

(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2017-190465

(P2017-190465A)

(43) 公開日 平成29年10月19日(2017. 10. 19)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 9 J 153/00 (2006.01)	C 0 9 J 153/00	4 J 0 4 0
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L 公開請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2017-142661 (P2017-142661)	(71) 出願人	000001085
(22) 出願日	平成29年7月24日 (2017. 7. 24)		株式会社クラレ
			岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地
		(72) 発明者	山下 隆
			東京都千代田区大手町一丁目 1 番 3 号 株
			式会社クラレ内
		(72) 発明者	小野 友裕
			茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会
			社クラレ内
		F ターム (参考)	4J040 BA191 BA201 DB011 DB021 DF021
			DK011 DN031 DN032 JA04 JB09
			KA23 KA26 LA01

(54) 【発明の名称】 アクリル系ブロック共重合体を含むエアゾール用粘着剤組成物及びエアゾール

(57) 【要約】

【課題】ノンVOCを使用でき、高い粘着性能を有するエアゾール用粘着剤組成物及びエアゾールを提供する。

【解決手段】アクリル系ブロック共重合体 (I) 及び粘着付与樹脂を含むエアゾール用粘着剤組成物であり、前記アクリル系ブロック共重合体 (I) が、アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック (A 1) 1 個と (メタ) アクリル酸エステル単位を主体とし重合体ブロック (A 1) とは構造の異なる重合体ブロック (B 1) 2 個が互いに結合したブロック構造を少なくとも 1 つ有し、重量平均分子量 (Mw) が 1 2 0, 0 0 0 ~ 2 8 0, 0 0 0 であり、分子量分布 (Mw/Mn) が 1. 5 未満であり、アクリル系ブロック共重合体 (I) 中の重合体ブロック (B 1) の総含有量が 5 ~ 2 2 質量%である、エアゾール用粘着剤組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル系ブロック共重合体（I）及び粘着付与樹脂を含むエアゾール用粘着剤組成物であり、前記アクリル系ブロック共重合体（I）が、アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック（A 1）1 個と（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とし重合体ブロック（A 1）とは構造の異なる重合体ブロック（B 1）2 個が互いに結合したブロック構造を少なくとも 1 つ有し、重量平均分子量（Mw）が 1 2 0, 0 0 0～2 8 0, 0 0 0 であり、分子量分布（Mw/Mn）が 1. 5 未満であり、アクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（B 1）の総含有量が 5～2 2 質量%である、エアゾール用粘着剤組成物。

10

【請求項 2】

粘着付与樹脂が、ロジン、ロジン誘導体、水素添加ロジン誘導体、テルペン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、（水添）石油系樹脂、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂、水素化芳香族コポリマー、フェノール系樹脂及びクマロンーインデン系樹脂のうち少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載のエアゾール用粘着剤組成物。

【請求項 3】

アクリル系ブロック共重合体（I）の重量平均分子量（Mw）が 1 3 0, 0 0 0～2 5 0, 0 0 0 である、請求項 1 又は 2 に記載のエアゾール用粘着剤組成物。

【請求項 4】

アクリル系ブロック共重合体（I）が、下記の式（1）で表されるアクリル系トリブロック共重合体である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のエアゾール用粘着剤組成物。

20



[式（1）中、重合体ブロック（A 1）の両端に存在する 2 つの重合体ブロック（B 1）は互いに構造が同じであるか又は異なっている。]

【請求項 5】

アクリル系ブロック共重合体（I）中の、重合体ブロック（A 1）がアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする重合体ブロックからなり、重合体ブロック（B 1）がメタクリル酸アルキルエステル単位を主体とする重合体ブロックからなる、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のエアゾール用粘着剤組成物。

【請求項 6】

アクリル系ブロック共重合体（I）中の、重合体ブロック（A 1）がアクリル酸 n-ブチル単位を主体とする重合体ブロックからなり、重合体ブロック（B 1）がメタクリル酸メチルを主体とする重合体ブロックからなる、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のエアゾール用粘着剤組成物。

30

【請求項 7】

さらにアクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック（A 2）1 個と（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とし重合体ブロック（A 2）とは構造の異なる重合体ブロック（B 2）1 個が結合した、分子量分布（Mw/Mn）が 1. 5 未満のアクリル系ジブロック共重合体（I I）を含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のエアゾール用粘着剤組成物。

40

【請求項 8】

アクリル系ジブロック共重合体（I I）中の、重合体ブロック（A 2）がアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする重合体ブロックからなり、重合体ブロック（B 2）がメタクリル酸アルキルエステル単位を主体とする重合体ブロックからなる、請求項 7 に記載のエアゾール用粘着剤組成物。

【請求項 9】

アクリル系ジブロック共重合体（I I）中の、重合体ブロック（A 2）がアクリル酸 n-ブチル単位を主体とする重合体ブロックからなり、重合体ブロック（B 2）がメタクリル酸メチルを主体とする重合体ブロックからなる、請求項 7 又は 8 に記載のエアゾール用粘着剤組成物。

50

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のエアゾール用粘着剤組成物、溶媒及び噴射剤を含むエアゾール。

【請求項 11】

エアゾール用粘着剤組成物と溶媒との合計量に対する、溶媒の割合が、85質量%未満である、請求項 10 に記載のエアゾール。

【請求項 12】

溶媒がノン VOC を含むことを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載のエアゾール。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

本発明は特定のアクリル系ブロック共重合体を含むエアゾール用粘着剤組成物及びエアゾールに関する。

【背景技術】**【0002】**

粘着剤組成物は、一般的には、基材に溶融押出、吹込、溶媒コーティング、スプレー又はエアゾールスプレーを介して適用される。取扱上の利便性などから、噴霧可能な粘着剤（エアゾール型粘着剤）が開発されており、このような粘着剤は、通常粘着剤成分としてのベースポリマー、噴射剤、ベースポリマーを溶解できる有機溶剤及びその他の添加剤を含んでいる。

20

【0003】

従来のエアゾール型粘着剤は、例えば特許文献 1、2 に見られるように、スチレンーブタジエンゴム（SBR）などのゴム状エラストマーをベースポリマーとし、トルエン、ヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アルコール等の有機溶剤に均一に分散させ、プロパン、ジメチルエーテル等の噴射剤と共に使用している。固形分濃度が高いことが特徴であり、長期間の保存が可能で、噴霧時に糸引き等の不具合も回避できている。

【0004】

しかしながら、上記有機溶剤型のエアゾールにおいて、塩素系有機溶剤による環境破壊や、トルエン、ヘキサンなどの石油系溶剤の人体に対する有害性が近年問題視されている。これらの問題は、主に粘着剤の溶媒として用いられている揮発性有機溶媒が大きな原因であり、粘着剤中に含まれる揮発性有機溶媒の使用量を削減することが望まれている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特公昭 45-22239 号公報

【特許文献 2】特公昭 63-45713 号公報

【特許文献 3】特公平 7-25859 号公報

【特許文献 4】特開平 11-335432 号公報

【特許文献 5】特開平 6-93060 号公報

40

【特許文献 6】特開 2003-105300 号公報

【非特許文献】**【0006】**

【非特許文献 1】Macromol.Chem.Phys.201(2000)1108-1114

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明は、日本接着剤工業会が定める 4 VOC（トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン）を含まずに、環境に親和的、すなわち 40 CFR（米国連邦規制基準）§ 51.100（s）に従ってノン VOC と見なされている有機溶媒を使用し、高い粘着性能

50

を有するエアゾール用粘着剤組成物及びエアゾールを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち本発明は、

〔1〕アクリル系ブロック共重合体（I）及び粘着付与樹脂を含むエアゾール用粘着剤組成物であり、前記アクリル系ブロック共重合体（I）が、アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック（A1）1個と（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とし重合体ブロック（A1）とは構造の異なる重合体ブロック（B1）2個が互いに結合したブロック構造を少なくとも1つ有し、重量平均分子量（Mw）が120,000～280,000であり、分子量分布（Mw/Mn）が1.5未満であり、アクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（B1）の総含有量が5～22質量%である、エアゾール用粘着剤組成物；

〔2〕粘着付与樹脂が、ロジン、ロジン誘導体、水素添加ロジン誘導体、テルペン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、（水添）石油系樹脂、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂、水素化芳香族コポリマー、フェノール系樹脂及びクマロンーインデン系樹脂のうち少なくとも1つを含む、上記〔1〕のエアゾール用粘着剤組成物；

〔3〕アクリル系ブロック共重合体（I）の重量平均分子量（Mw）が130,000～250,000である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のエアゾール用粘着剤組成物；

〔4〕アクリル系ブロック共重合体（I）が、下記の式（1）で表されるトリブロック共重合体である上記〔1〕～〔3〕のいずれかのエアゾール用粘着剤組成物



〔式（1）中、重合ブロック（A1）の両端に存在する2つの重合体ブロック（B1）は互いに構造が同じであるか又は異なっている。〕；

〔5〕アクリル系ブロック共重合体（I）中の、重合体ブロック（A1）がアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする重合体ブロックからなり、重合体ブロック（B1）がメタクリル酸アルキルエステル単位を主体とする重合体ブロックからなる、上記〔1〕～〔4〕のいずれかのエアゾール用粘着剤組成物；

〔6〕アクリル系ブロック共重合体（I）中の、重合体ブロック（A1）がアクリル酸n-ブチル単位を主体とする重合体ブロックからなり、重合体ブロック（B1）がメタクリル酸メチルを主体とする重合体ブロックからなる、上記〔1〕～〔5〕のいずれかのエアゾール用粘着剤組成物；

〔7〕さらにアクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック（A2）1個と（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とし重合体ブロック（A2）とは構造の異なる重合体ブロック（B2）1個が結合した、分子量分布（Mw/Mn）が1.5未満のアクリル系ジブロック共重合体（II）を含む、上記〔1〕～〔6〕のいずれかのエアゾール用粘着剤組成物；

〔8〕アクリル系ジブロック共重合体（II）中の、重合体ブロック（A2）がアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする重合体ブロックからなり、重合体ブロック（B2）がメタクリル酸アルキルエステル単位を主体とする重合体ブロックからなる、上記〔7〕のエアゾール用粘着剤組成物；

〔9〕アクリル系ジブロック共重合体（II）中の、重合体ブロック（A2）がアクリル酸n-ブチル単位を主体とする重合体ブロックからなり、重合体ブロック（B2）がメタクリル酸メチルを主体とする重合体ブロックからなる、上記〔7〕又は〔8〕のエアゾール用粘着剤組成物；

〔10〕上記〔1〕～〔9〕のいずれかのエアゾール用粘着剤組成物、溶媒及び噴射剤を含むエアゾール；

〔11〕エアゾール用粘着剤組成物と溶媒との合計量に対する、溶媒の割合が、85質量%未満である、上記〔10〕のエアゾール；

〔12〕溶媒がノンVOCを含むことを特徴とする上記〔10〕又は〔11〕のエアゾール；

10

20

30

40

50

に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、日本接着剤工業会が定める4VOC（トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン）を含まずに、環境に親和的、すなわち40CFR（米国連邦規制基準）§51.100（s）に従ってノンVOCと見なされている有機溶媒を使用でき、高い粘着性能を有するエアゾール用粘着剤組成物及びエアゾールを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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。

【0011】

＜エアゾール用粘着剤組成物＞

本発明のエアゾール用粘着剤組成物には、アクリル系ブロック共重合体（I）が含まれる。アクリル系ブロック共重合体（I）は、アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック（A1）1個と（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とし重合体ブロック（A1）とは構造の異なる重合体ブロック（B1）2個が互いに結合したブロック構造を少なくとも1つ有し、重量平均分子量（Mw）が120,000～280,000であり、分子量分布（Mw/Mn）が1.5未満であり、アクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（B1）の総含有量が5～22質量%である。

【0012】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）は、重合体ブロック（A1）1個と重合体ブロック（B1）2個が互いに結合したトリブロック共重合体、或いは上記ブロック共重合体に更に1個又は2個以上の重合体ブロックが結合したテトラブロック以上のブロック共重合体であってもよい。これらの中でも、アクリル系ブロック共重合体（I）は、製造の容易性、取扱性などの点から、ブロック数7以下のブロック共重合体であることが好ましく、ブロック数5以下のブロック共重合体であることがより好ましく、ブロック数3のトリブロック共重合体であることが更に好ましい。

【0013】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）として好ましく用いられるトリブロック共重合体としては、アクリル酸エステル系重合体ブロック（A1）をA1、（メタ）アクリル酸エステル系重合体ブロック（B1）をB1で示すと、下記一般式（1）で表される。



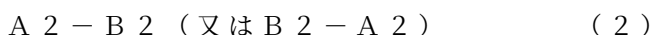
【0014】

上記一般式（1）で表されるトリブロック共重合体では、両端に存在する2つの重合体ブロック（B1）は、重合体ブロック（A1）と構造が異なっていれば、互いに同じであってもよいし、又は異なってもよい。

【0015】

本発明のエアゾール用粘着剤組成物には、さらにアクリル系ジブロック共重合体（II）が含まれていてもよい。アクリル系ジブロック共重合体（II）は、アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック（A2）1個と（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とし重合体ブロック（A2）とは構造の異なる重合体ブロック（B2）1個が結合したアクリル系ジブロック共重合体である。

アクリル系ジブロック共重合体（II）は、重合体ブロック（A2）をA2、重合体ブロック（B2）をB2で示すと、下記の式（2）で表される。



【0016】

本発明において、「重合体ブロック（B1）が重合体ブロック（A1）とは構造が異な

る」とは、重合体ブロック（A 1）と重合体ブロック（B 1）とで、それぞれの重合体ブロックを構成しているモノマー単位の種類が異なるか、モノマー単位組成が異なるか、その立体規則性が異なっていることなどによって、重合体ブロック（A 1）と重合体ブロック（B 1）との構造が互いに異なっていることを意味する。

また、本発明において、「重合体ブロック（B 2）が重合体ブロック（A 2）とは構造が異なる」とは、重合体ブロック（A 2）と重合体ブロック（B 2）とで、それぞれの重合体ブロックを構成しているモノマー単位の種類が異なるか、モノマー単位組成が異なるか、その立体規則性が異なっていることなどによって、重合体ブロック（A 2）と重合体ブロック（B 2）との構造が互いに異なっていることを意味する。

【0017】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）における重合体ブロック（A 1）と重合体ブロック（B 1）の組み合わせ及びアクリル系ジブロック共重合体（I I）における重合体ブロック（A 2）と重合体ブロック（B 2）の組み合わせとしては、例えば、

（i）重合体ブロック（A 1）〔重合体ブロック（A 2）〕がアクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロックであり、重合体ブロック（B 1）〔重合体ブロック（B 2）〕がメタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロックである場合；

（i i）重合体ブロック（A 1）〔重合体ブロック（A 2）〕がアクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロックであり、重合体ブロック（B 1）〔重合体ブロック（B 2）〕が重合体ブロック（A 1）〔重合体ブロック（A 2）〕とは種類の異なるアクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロックである場合；

（i i i）重合体ブロック（A 1）〔重合体ブロック（A 2）〕がアクリル酸エステルの単独重合体よりなる重合体ブロックであり、重合体ブロック（B 1）〔重合体ブロック（B 2）〕がメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの共重合体よりなる重合体ブロックである場合；

（i v）重合体ブロック（A 1）〔重合体ブロック（A 2）〕が2種類以上のアクリル酸エステルの共重合体よりなる重合体ブロックであり、重合体ブロック（B 1）〔重合体ブロック（B 2）〕がメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの共重合体よりなる重合体ブロックである場合；

（v）2つの重合体ブロック（B 1）のうちの1つがメタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロックであり、もう1つが重合体ブロック（A 1）とは種類の異なるアクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロックである場合；

などの種々の態様を挙げることができる。

【0018】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（A 1）、及びアクリル系ジブロック共重合体（I I）中の重合体ブロック（A 2）は、いずれも、アクリル酸エステルに由来する構造単位を主体とするアクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロックである。なお、ここで言う「主体とする」とは、重合体ブロック（A 1）及び重合体ブロック（A 2）それぞれにおけるアクリル酸エステル由来の構造単位の含有量が50質量%以上であることをいう。

アクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（A 1）、及びアクリル系ジブロック共重合体（I I）中の重合体ブロック（A 2）を構成するアクリル酸エステル単位は、アルキル基に置換基を有していてもよいアクリル酸アルキルエステル及び／又は環状アルキル基に置換基を有していてもよいアクリル酸環状アルキルエステルに由来する構造単位であることが好ましい。上記アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸環状アルキルエステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、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n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-（N，N-ジメチルアミノ）エチル、アクリル酸トリフルオロメ

10

20

30

40

50

チル、アクリル酸トリメトキシシリルプロピルなどを挙げることができる。上記アクリル酸エステルは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0019】

これらの中でも、得られるエアゾール用粘着剤組成物の粘着特性の観点から、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n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ステアシルなどの炭素数が4以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-（N，N-ジメチルアミノ）エチル、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸トリメトキシシリルプロピルなどのアルキル基に置換基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましい。上記アクリル酸エステルは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

10

【0020】

さらに、得られるエアゾール用粘着剤組成物の耐水性などの観点から、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル及びアクリル酸ステアシルがより好ましく、アクリル酸n-ブチルが更に好ましい。上記アクリル酸エステルは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0021】

アクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（A1）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）中の重合体ブロック（A2）において、重合体ブロック（A1）及び重合体ブロック（A2）それぞれにおけるアクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量は50質量%以上であり、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%であってもよい。重合体ブロック（A1）及び重合体ブロック（A2）それぞれにおけるアクリル酸エステル単位の割合が50質量%未満であると、得られるエアゾール用粘着剤組成物の接着力やタックなどの粘着特性を損なう傾向となり、本発明の目的を達成することが困難になる。

20

【0022】

アクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（A1）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）中の重合体ブロック（A2）には本発明の効果を損なわない範囲で他のモノマーが含まれていてもよい。上記他のモノマーとしては、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sec-ブチル、メタクリル酸イソブチル、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2-メトキシエチル、メタクリル酸2-（N，N-ジメチルアミノ）エチル、メタクリル酸トリフルオロメチル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸2-メトキシペンチル、メタクリル酸2-（N，N-ジメチルアミノ）ペンチル、メタクリル酸パーフルオロペンチル、メタクリル酸2-トリメトキシシリルペンチルなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N，N-ジメチルメタクリルアミド、N，N-ジエチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジエチルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸などのカルボキシル基を有するビニル系モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル系モノマー；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系モノマー；エチレン、プロピレンなどのオレフィン； ϵ -カプロラクトン、バレロラクトンなどのラクトンなどが挙げられる。これらのモノマーを用いる場合は、重合体ブロック（A1）又は重合体ブロック（A2）における含有量が、好ましくは50質量%以下、よ

30

40

50

り好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下の量で使用される。

【0023】

また、アクリル系ブロック共重合体(I)中の重合体ブロック(A1)及びアクリル系ジブロック共重合体(II)中の重合体ブロック(A2)は、必要に応じて、分子側鎖中又は分子主鎖末端に水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、トリメトキシシリル基などの官能基を有していてもよい。

【0024】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体(I)中の重合体ブロック(B1)及びアクリル系ジブロック共重合体(II)中の重合体ブロック(B2)は、いずれも、(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位を主体とする(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロックである。なお、ここで言う「主体とする」とは、重合体ブロック(B1)及び重合体ブロック(B2)それぞれにおける(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量が50質量%以上であることをいう。

アクリル系ブロック共重合体(I)中の重合体ブロック(B1)及びアクリル系ジブロック共重合体(II)中の重合体ブロック(B2)を構成する(メタ)アクリル酸エステル単位は、アルキル基に置換基を有していてもよい(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び/又は環状アルキル基に置換基を有していてもよい(メタ)アクリル酸環状アルキルエステルに由来する構造単位であることが好ましい。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸環状アルキルエステルの具体例としては、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sec-ブチル、メタクリル酸イソブチル、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2-メトキシエチル、メタクリル酸2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル、メタクリル酸トリフルオロメチル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸2-メトキシペンチル、メタクリル酸2-(N, N-ジメチルアミノ)ペンチル、メタクリル酸パーフルオロペンチル、メタクリル酸2-トリメトキシシリルペンチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、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n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸トリメトキシシリルプロピルなどを挙げることができる。上記(メタ)アクリル酸エステルは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0025】

これらの中でも、得られるエアゾール用粘着剤組成物の耐熱性の観点から、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sec-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアルキル基の炭素数が1~4である(メタ)アクリル酸アルキルエステル；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、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどの環構造を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0026】

さらに、耐熱性、熱安定性、モノマーの入手容易性の観点から、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sec-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチルなどのようなアルキル基の炭素数が1~4であるメタクリル酸アルキルエステル；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などの環構造を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましく、特にメタクリル酸メチルが一層好ましい。

【0027】

アクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（B1）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）中の重合体ブロック（B2）において、重合体ブロック（B1）及び重合体ブロック（B2）それぞれにおける（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量は50質量%以上であり、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%であってもよい。重合体ブロック（B1）及び重合体ブロック（B2）それぞれにおける（メタ）アクリル酸エステル単位の割合が50質量%未満であると、得られるエアゾール用粘着剤組成物の耐熱性が劣る傾向となり、本発明の目的を達成することが困難となる。

【0028】

アクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（B1）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）中の重合体ブロック（B2）には本発明の効果を損なわない範囲で他のモノマーが含まれていてもよい。上記他のモノマーとしては、例えば、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸などのカルボキシル基を有するビニル系モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル系モノマー；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系モノマー；エチレン、プロピレンなどのオレフィン； ϵ -カプロラクトン、バレロラクトンなどのラクトンなどが挙げられる。これらのモノマーを用いる場合は、重合体ブロック（B1）又は重合体ブロック（B2）における含有量が、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下の量で使用される。

【0029】

本発明のエアゾール用粘着剤組成物の物性、特に粘着特性（接着力、凝集力、タックなど）は、アクリル系ブロック共重合体（I）及び／又はアクリル系ジブロック共重合体（II）の分子量、特にアクリル系ブロック共重合体（I）の分子量に大きく支配される。アクリル系ブロック共重合体（I）及び／又はアクリル系ジブロック共重合体（II）の分子量は、エアゾール用粘着剤組成物の用途などに応じて適したものを採用する必要がある。一般的には、アクリル系ブロック共重合体（I）の分子量が大きくなるほど、エアゾール用粘着剤組成物の接着力、凝集力、タックなどの特性が向上する。かかる点から、本発明では、アクリル系ブロック共重合体（I）として、重量平均分子量（Mw）が120,000以上のものを用いることが必要であり、特に接着力、凝集力、タックなどの粘着特性をバランス良く備えるエアゾール用粘着剤組成物が得られる点から、アクリル系ブロック共重合体（I）の重量平均分子量（Mw）が130,000以上であることが好ましい。また、エアゾール用粘着剤組成物の粘度の点から、アクリル系ブロック共重合体（I）の重量平均分子量（Mw）は、280,000以下のものを用いることが必要であり、250,000以下であることが好ましい。

【0030】

アクリル系ジブロック共重合体（II）としては、接着力、凝集力、タック、粘度などの特性のバランスが良好になることから、重量平均分子量（Mw）は10,000以上が好ましく、40,000以上がより好ましい。また、200,000以下が好ましく、90,000以下がより好ましい。

【0031】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（A1）の分子量は、特に限定されないが、得られる本発明のエアゾール用粘着剤組成物の接着力、凝集力などの粘着特性の点から、重合体ブロック（A1）の重量平均分子量（Mw）は90,000以上が好ましく、110,000以上がより好ましい。また、270,000以

下が好ましく、230,000以下がより好ましい。

【0032】

本発明で用いるアクリル系ジブロック共重合体（II）中の重合体ブロック（A2）の分子量も、特に限定されないが、得られる本発明のエアゾール用粘着剤組成物の接着力、凝集力などの粘着特性の点とエアゾール用粘着剤組成物の粘度の点から、重合体ブロック（A2）の重量平均分子量（Mw）は9,000以上が好ましく、30,000以上がより好ましい。また、190,000以下が好ましく、80,000以下がより好ましい。

【0033】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）中の重合体ブロック（B1）の分子量は、特に限定されないが、得られるエアゾール用粘着剤組成物の耐熱性、凝集力などの粘着特性の点から、重合体ブロック（B1）の重量平均分子量（Mw）は、いずれも、6,000以上が好ましく、7,500以上がより好ましい。また、60,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましい。

【0034】

本発明で用いるアクリル系ジブロック共重合体（II）中の重合体ブロック（B2）の分子量は、特に限定されないが、得られるエアゾール用粘着剤組成物の耐熱性、凝集力などの粘着特性の点とエアゾール用粘着剤組成物の粘度の点から、重合体ブロック（B2）の重量平均分子量（Mw）は、いずれも、1,000以上が好ましく、2,000以上がより好ましい。また、20,000以下が好ましく、12,000以下がより好ましい。

【0035】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）は、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比で示される分子量分布（Mw/Mn）が1.5未満である。また、1.4以下であることが好ましく、1.3以下であることがより好ましい。

さらに、本発明で用いるアクリル系ジブロック共重合体（II）も、分子量分布（Mw/Mn）が1.5未満であることが好ましく、1.4以下であることがより好ましく、1.3以下であることがさらに好ましい。

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）の分子量分布（Mw/Mn）がいずれも1.5未満であって、両ブロック共重合体の分子量分布が狭いことにより、得られるエアゾール用粘着剤組成物の接着力、凝集力、タックなどの粘着特性がより向上し、かつ低分子量成分による基材への汚染が少なくなる。

なお、本明細書における重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）及び分子量分布（Mw/Mn）は、GPC（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換算分子量で求めたものを意味し、その詳細は実施例に記載するとおりである。

【0036】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）では、接着力、タックなどの点で一層優れるエアゾール用粘着剤組成物が得られる点から、アクリル系ブロック共重合体（I）における重合体ブロック（B1）の総含有量は5質量%以上であり、7質量%以上が好ましく、9質量%以上がより好ましい。また、22質量%以下であり、20質量%以下が好ましく、18質量%以下がより好ましい。

【0037】

本発明で用いるアクリル系ジブロック共重合体（II）中の重合体ブロック（B2）の含有量は特に制限されないが、接着力、タックなどの点で一層優れるエアゾール用粘着剤組成物が得られる点から、アクリル系ジブロック共重合体（II）における重合体ブロック（B2）の含有量は1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、4質量%以上がさらに好ましい。また、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

【0038】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）は高い紫外線耐性を持っており、酸化及び変色しやすいスチレンブタジエンゴム及びニトリルエアゾールと比較して、変色しないという利点を有する。

【0039】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）の製法は特に制限されず、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.5未満であり、上記特性を備えるブロック共重合体を製造できれば、いずれの方法で製造したものであってもよい。これらの中でも、1.5未満の狭い分子量分布（ M_w/M_n ）を有するアクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）は、アニオン重合法又は原子移動ラジカル重合法（ATRP）、特にアニオン重合法により円滑に製造することができる。

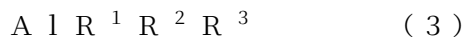
【0040】

上記アニオン重合法としては、分子量分布（ M_w/M_n ）の狭い重合体を製造でき、かつ目的のアクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）を高い純度で製造できることから、例えば、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又はアルカリ土類金属の塩などの鉱酸塩の存在下でアニオン重合する方法（特許文献3参照）、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法（特許文献4参照）、有機希土類金属錯体を重合開始剤としてアニオン重合する方法（特許文献5参照）などが挙げられる。

上記アニオン重合による場合は、より分子量分布の狭い重合体を製造でき、残存モノマーが少なく、かつ分子構造が高シンジオタクチックなものとなり、生成するブロック共重合体のガラス転移温度（ T_g ）が高くなるなどの利点がある。かかる点から、本発明では、アクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）としてアニオン重合によって得られるブロック共重合体が好ましく用いられる。これらの中でも、極低温ではなくて比較的高い温度でアニオン重合を行うことができ、それによりブロック共重合体を製造する際の環境負荷（主に重合温度を制御するための冷凍機代）が少なく済む点から、有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合して得られるアクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）が好ましく用いられる。

【0041】

本発明で用いるアクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）をアニオン重合によって製造するに当っては、例えば、上記特許文献4などに記載されているように、有機リチウム化合物、及び下記の一般式（3）；



（式中、 R^1 は置換基を有してもよい炭化水素基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリアルオキシ基を示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して置換基を有してもよい炭化水素基、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアリアルオキシ基を示すか又は R^2 と R^3 が結合し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てもよい。）で表される有機アルミニウム化合物の存在下に、必要に応じてN、N'、N''、N'''、N''''ーペンタメチルジエチレントリアミンやその他の3級アミン；1，2ージメトキシエタンや1，2ークラウンー4等のクラウンエーテルなどのエーテルを更に用いて、アクリル系ブロック共重合体（I）又はアクリル系ジブロック共重合体（II）中の各重合体ブロックを形成するアクリル酸エステルモノマー又は（メタ）アクリル酸エステルモノマーを逐次重合させる方法などを採用することができる。

【0042】

アクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）の製造に用い得る上記有機リチウム化合物としては、例えばnーブチルリチウム、secーブチルリチウム、tertーブチルリチウム等のアルキルリチウム類；フルオレニルリチウム、αー

メチルスチレンオリゴマーに基づくモノアニオンのリチウム塩等のアリアルリチウム類；
1，1-ジフェニルヘキシルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、1，1-ジフェニル
-3-メチルペンチルリチウム等のアラルキルリチウム類；トリメチルシロキシリチウム
；リチウムエチルイソブチレートなどを挙げることができる。

【0043】

また、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、例えば、トリメ
チルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリs-ブ
チルアルミニウム、トリt-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn
-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)
アルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジメチル
(2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジメチル(2，6-
ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジエチル(2，6-ジ-tert-ブチル-4-メ
チルフェノキシ)アルミニウム、ジエチル(2，6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミ
ニウム、ジイソブチル(2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム
、ジイソブチル(2，6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジ-n-オクチル
(2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジ-n-オクチル(2，
6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、メチルビス(2，6-ジ-tert-ブチ
ル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、メチルビス(2，6-ジ-tert-ブチル-4-
ブチルフェノキシ)アルミニウム、エチル[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、エチルビス(2，6-ジ-tert-ブチル-4-メ
チルフェノキシ)アルミニウム、エチルビス(2，6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アル
ミニウム、エチル[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、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、n-オクチルビス(2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム
、n-オクチルビス(2，6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、n-オクチル
[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、
メトキシビス(2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、メトキ
シビス(2，6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、メトキシ[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、エトキシビス(2
，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、エトキシビス(2，6-
ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、エトキシ[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、イソプロポキシビス(2，6-ジ-
tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソプロポキシビス(2，6-ジ-
tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソプロポキシ[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、tert-ブトキシビス(2，6-ジ-
tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、tert-ブトキシビス(2，6-ジ-tert-
ブチルフェノキシ)アルミニウム、tert-ブトキシ[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、トリス(2，6-ジ-tert-ブチル-4-
メチルフェノキシ)アルミニウム、トリス(2，6-ジフェニルフェノキシ)アルミニウ
ム」などのトリフェノキシアルミニウムなどを挙げることができる。上記有機アルミニウ
ム化合物のうちでも、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
ミニウムが、重合中における副反応の抑制、取り扱いの容易さなどの点から好ましく用い
られる。

【0044】

一方、原子移動ラジカル重合法(ATRP)としては、有機ハロゲン化物又はハロゲン

化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属化合物、含窒素化合物の存在下で重合する方法が挙げられる（特許文献6、非特許文献1参照）。原子移動ラジカル重合法の開始剤としては、有機ハロゲン化物を用いるのが好ましく、特にハロゲン原子がベンジル位、又はカルボニル基のα位に存在する構造を有する有機ハロゲン化物が好ましい。上記有機ハロゲン化物としては、例えば、ブロモメチルベンゼン、1-ブロモエチルベンゼン、1-ブロモイソプロピルベンゼン、ビス（ブロモメチル）ベンゼン、ビス（1-ブロモエチル）ベンゼン、ビス（1-ブロモイソプロピル）ベンゼン、2-ブロモプロピオン酸メチル、2-ブロモプロピオン酸エチル、2-ブロモプロピオン酸ブチル、2-ブロモイソ酪酸メチル、2-ブロモイソ酪酸エチル、2-ブロモイソ酪酸ブチル、ブロモジフェニル酢酸メチル、ブロモジフェニル酢酸エチル、ブロモジフェニル酢酸ブチル、2, 3-ジブロモコハク酸ジメチル、2, 3-ジブロモコハク酸ジエチル、2, 3-ジブロモコハク酸ジブチル、2, 4-ジブロモグルタル酸ジメチル、2, 4-ジブロモグルタル酸ジエチル、2, 4-ジブロモグルタル酸ジブチル、2, 5-ジブロモアジピン酸ジメチル、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル、2, 5-ジブロモアジピン酸ジブチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジメチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジエチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジブチル、2, 7-ジブロモスベリン酸ジメチル、2, 7-ジブロモスベリン酸ジエチル、2, 7-ジブロモスベリン酸ジブチル、クロロメチルベンゼン、1-クロロエチルベンゼン、1-クロロイソプロピルベンゼン、ビス（クロロメチル）ベンゼン、ビス（1-クロロエチル）ベンゼン、ビス（1-クロロイソプロピル）ベンゼン、2-クロロプロピオン酸メチル、2-クロロプロピオン酸エチル、2-クロロプロピオン酸ブチル、2-クロロイソ酪酸メチル、2-クロロイソ酪酸エチル、2-クロロイソ酪酸ブチル、2, 3-ジクロロコハク酸ジメチル、2, 3-ジクロロコハク酸ジエチル、2, 3-ジクロロコハク酸ジブチル、2, 5-ジクロロアジピン酸ジメチル、2, 5-ジクロロアジピン酸ジエチル、2, 5-ジクロロアジピン酸ジブチル、2, 6-ジクロロピメリン酸ジメチル、2, 6-ジクロロピメリン酸ジエチル、2, 6-ジクロロピメリン酸ジブチル、2, 7-ジクロロスベリン酸ジメチル、2, 7-ジクロロスベリン酸ジエチル、2, 7-ジクロロスベリン酸ジブチル、ヨードメチルベンゼン、1-ヨードエチルベンゼン、1-ヨードイソプロピルベンゼン、ビス（ヨードメチル）ベンゼン、ビス（1-ヨードエチル）ベンゼン、ビス（1-ヨードイソプロピル）ベンゼン、2-ヨードプロピオン酸メチル、2-ヨードプロピオン酸エチル、2-ヨードプロピオン酸ブチル、2-ヨードイソ酪酸メチル、2-ヨードイソ酪酸エチル、2-ヨードイソ酪酸ブチル、ヨードジフェニル酢酸メチル、ヨードジフェニル酢酸エチル、ヨードジフェニル酢酸ブチル、2, 3-ジヨードコハク酸ジメチル、2, 3-ジヨードコハク酸ジエチル、2, 3-ジヨードコハク酸ジブチル、2, 4-ジヨードグルタル酸ジメチル、2, 4-ジヨードグルタル酸ジエチル、2, 4-ジヨードグルタル酸ジブチル、2, 5-ジヨードアジピン酸ジメチル、2, 5-ジヨードアジピン酸ジエチル、2, 5-ジヨードアジピン酸ジブチル、2, 6-ジヨードピメリン酸ジメチル、2, 6-ジヨードピメリン酸ジエチル、2, 6-ジヨードピメリン酸ジブチル、2, 7-ジヨードスベリン酸ジメチル、2, 7-ジヨードスベリン酸ジエチル、2, 7-ジヨードスベリン酸ジブチルなどが挙げられる。中でもブロメチルベンゼン、1-ブロモエチルベンゼン、1-ブロモイソプロピルベンゼン、2-ブロモプロピオン酸エチル、2-ブロモイソ酪酸エチル、ビス（ブロモメチル）ベンゼン、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジエチルが、原料の入手性の点から好ましい。

10

20

30

40

【0045】

上記した遷移金属化合物としては、銅、ルテニウム、鉄、ニッケルなどの化合物が挙げられる。これらの中でも、反応速度と副反応抑制の観点から、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などの銅化合物が好ましい。中でも、塩化第一銅、臭化第一銅が、反応速度と副反応抑制の観点から特に好ましい。

【0046】

また、上記した含窒素化合物としては、2, 2'-ビピリジル、N, N, N', N'-テトラメチルジエチレントリアミン（TMEDA）、N, N, N', N'', N'''-ペ

50

ンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)、N, N, N', N', N'', N',
'', N'''-ヘキサメチルトリエチレントトラアミン (HMTETA) などが挙げら
れる。中でも、PMDETA、HMTETAが反応速度や副反応抑制の観点から好ましい
。

【0047】

本発明のエアゾール用粘着剤組成物は、接着力、凝集力、タックなどの粘着特性をバラ
ンス良く兼ね備えるようにするために、アクリル系ブロック共重合体 (I) : アクリル系
ジブロック共重合体 (II) = 100 : 0 ~ 100 : 500 の質量比で含有することが好
ましく、100 : 0 ~ 100 : 300 の質量比で含有することがより好ましく、100 :
10 ~ 100 : 200 の質量比で含有することがさらに好ましい。アクリル系ジブロック
共重合体 (II) を用いない場合は、エアゾール用粘着剤組成物の粘度が高くなりやすい
傾向にあり、一方、アクリル系ジブロック共重合体 (II) の含有量が500質量部を超
えるとエアゾール用粘着剤組成物の凝集力が低下しやすい傾向にある。

10

【0048】

(粘着付与樹脂)

本発明で用いるエアゾール用粘着剤組成物には、粘着付与樹脂が含まれる。本発明のエ
アゾール用粘着剤組成物に粘着付与樹脂が含まれることにより、接着性、タック、相溶性
が向上する。

【0049】

上記粘着付与樹脂としては、従来から粘着剤において用いられている粘着付与樹脂のい
ずれもが使用でき特に限定されないが、例えば、ロジン系樹脂 (ロジン、ロジン誘導体、
水素添加ロジン誘導体など)、テルペン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、(水添) 石油
系樹脂、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂、水素化芳香族コポリマー、フェノール系樹脂
、クマロン-インデン系樹脂などを挙げることができる。

20

【0050】

本発明においてロジン系樹脂とは、松から得られる琥珀色、無定形の天然樹脂のことで
あり、その主成分はアビエチン酸とその異性体の混合物である。また、このアビエチン酸
又はその異性体の持つ反応性を利用して、エステル化、重合、水添等の変性をしたものも
上記ロジン樹脂に含まれる。例えば、未変性ロジン (例えば、トールロジン、ガムロジン
、及びウッドロジンなど)、重合ロジン、不均化ロジン、水素添加ロジン、マレイン酸変
性ロジン、フマル酸変性ロジン、並びにこれらのエステル (例えば、グリセリンエステル
、ペンタエリスリトールエステル、メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、
及びエチレングリコールエステルなど) 及びこれらを更に水素添加 (以下、水添とも称す
る) 等変性したものが挙げられ、特に耐熱性及び耐着色性の観点から水素添加ロジンエス
テルが好適に用いられる。

30

【0051】

本発明においてテルペン系樹脂とは、テルペン系単量体を含む原料を重合して得られる
オリゴマーである。また、このようにして得られたオリゴマーを水添等変性したオリゴマ
ーも上記テルペン系樹脂に含まれる。テルペンとは一般的に、イソプレン (C_5H_8) の
重合体を意味し、モノテルペン ($C_{10}H_{16}$)、セスキテルペン ($C_{15}H_{24}$)、ジ
テルペン ($C_{20}H_{32}$) 等に分類される。上記テルペン系単量体とは、これらを基本骨
格として有する単量体であり、例えば、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、リモネン
、ミルセン、アロオシメン、オシメン、 α -フェランドレイン、 α -テルピネン、 γ -テ
ルピネン、テルピノーレン、1, 8-シネオール、1, 4-シネオール、 α -テルピネネ
オール、 β -テルピネネオール、 γ -テルピネネオール、サビネン、パラメンタジエン類
、カレン類等が挙げられる。また、テルペン系単量体を含む原料には、テルペン系単量体
と共重合可能な他の単量体、例えばベンゾフラン (C_8H_6O) 等のクマロン系単量体；
スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエン、2-フェニル-2
-ブテン等のビニル芳香族化合物；フェノール、クレゾール、キシレノール、プロピルフ
ェノール、ノリルフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、メトキシフェノール、プロ

40

50

モフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのフェノール系単量体等が含まれていてもよい。上記テルペン系単量体と共重合可能な他の単量体を含む原料を重合して得られるオリゴマーとしては、テルペンフェノール樹脂等が挙げられる。また、このようにして得られたオリゴマーを水添等変性したものもテルペン系樹脂に含まれる。

【0052】

本発明において（水添）石油系樹脂とは、 C_5 留分、 C_9 留分及び C_{10} 留分の精製成分、 C_9 留分の精製成分又はこれら留分若しくは精製成分の混合物からなる原料を重合することにより得られるオリゴマーである。また、このようにして得られたオリゴマーを水添等変性した水添石油系樹脂も上記（水添）石油系樹脂に含まれる。なお、 C_5 留分には、通常、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン及びシクロペンテン等が含まれ、 C_9 留分には、通常、スチレン、アリルベンゼン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 β -メチルスチレン及びインデン等が含まれる。また、 C_{10} 留分には少量の C_8 留分及び C_{11} 留分が含まれる場合がある。

上記（水添）石油系樹脂は、 C_5 留分又はその精製成分を原料にした C_5 樹脂、 C_9 留分又はその精製成分を原料にした C_9 樹脂、 C_5 留分又はその精製成分と C_9 留分又はその精製成分との混合物を原料にした、 C_5 - C_9 共重合樹脂に大別される。これらの中でも、特に耐熱性、耐着色性の観点から水添石油系樹脂が好適に用いられる。

【0053】

本発明においては、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂、水素化芳香族コポリマー、フェノール系樹脂等の芳香族炭化水素系樹脂は、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 β -メチルスチレン、ジビニルトルエン、2-フェニル-2-ブテン、メトキシスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロロスチレン、インデン、メチルインデン、フェノール、クレゾール、キシレノール、プロピルフェノール、ノリルフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、メトキシフェノール、プロモフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はこれらの混合物からなる原料を重合することにより得られるオリゴマーである。また、このようにして得られたオリゴマーを水添等変性したものも含まれる。その他、クマロン-インデン系樹脂なども挙げられる。これらの中でも、特に相溶性、耐熱性及び耐着色性の観点からスチレン系樹脂が好適に用いられる。

【0054】

上記粘着付与樹脂は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。上記粘着付与樹脂が2種以上含まれている場合には、接着力やタックのバランスに優れる点で望ましい。また、上記粘着付与樹脂の軟化点については、高い接着力を発現する点から、50～160℃のものが好ましい。

【0055】

本発明のエアゾール用粘着剤組成物における粘着付与樹脂の含有量は、エアゾール用粘着剤組成物の用途、被着体の種類などに応じて適宜選択することができるが、凝集力、接着力、スプレー塗工性が良好となる点から、アクリル系ブロック共重合体（I）及びアクリル系ジブロック共重合体（II）の合計100質量部に対して、粘着付与樹脂を0.1～200質量部の割合で含有することが好ましく、3～180質量部の割合で含有することがより好ましく、5～150質量部の割合で含有することが更に好ましい。

【0056】

（可塑剤）

本発明で用いるエアゾール用粘着剤組成物には、必要に応じて各種の可塑剤が含まれていてもよい。可塑剤を含有することによって、粘着特性とスプレー塗工性のバランスをとりやすい傾向にある。

【0057】

上記可塑剤としては、例えば、ジ*n*-ブチルフタレート、ジ*n*-オクチルフタレート、ビス（2-エチルヘキシル）フタレート、ビス（2-エチルヘキシル）テレフタレート、ジ*n*-デシルフタレート、ジイソデシルフタレートなどのフタル酸エステル類；ビス（2

10

20

30

40

50

ーエチルヘキシル) アジペート、ジイソデシルアジペート、ジ n -オクチルアジペートなどのアジピン酸エステル類；ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ n -ブチルセバケートなどのセバシン酸エステル類；ビス(2-エチルヘキシル)アゼレートなどのアゼライン酸エステル類；アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステル類；塩素化パラフィンなどのパラフィン類；ポリプロピレングリコールなどのグリコール類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油などのエポキシ変性植物油類；トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどのリン酸エステル類；トリフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類；アジピン酸と1, 3-ブチレングリコールとのエステル化物、安息香酸とジプロピレングリコールのエステル化物などのエステルオリゴマー類；低分子量ポリブテン、低分子量ポリイソブチレン、低分子量ポリイソプレンなどの低分子量重合体；ポリアクリル酸 n -ブチル、ポリアクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリルオリゴマー；ダイアナプロセスオイルPWシリーズ(出光興産株式会社製)、SUNPURE LW70及びPシリーズ(日本サン石油株式会社製)などのパラフィン系オイル；SUNPURE N90及びNX90、SUNTHENEシリーズ(日本サン石油株式会社製)などのナフテン系オイル；JSO AROMA 790(日本サン石油株式会社製)、Vivatic 500(H&R社製)などのアロマ系オイル等が挙げられる。上記可塑剤は単独で使用しても、又は2種以上併用してもよい。

【0058】

可塑剤を含有させる場合に、その含有量は、エアゾール用粘着剤組成物に含まれる可塑剤以外の他の成分の合計100質量部に対して、100質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。

【0059】

また、本発明のエアゾール用粘着剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合体、添加剤(酸化防止剤、紫外線安定剤、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、腐食防止剤等)が含まれていても良い。上記他の重合体及び添加剤は、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。

【0060】

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、上記エアゾール用粘着剤組成物に含まれるアクリル系ブロック共重合体(I)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。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からなるジブロック共重合体及びトリブロック共重合体が好ましい(ただし、アクリル系ブロック共重合体(I)及びアクリル系ジブロック共重合体(II)は除く。)

【0061】

上記酸化防止剤としては、一般的に知られているフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤フェノール又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0062】

上記紫外線吸収剤などの紫外線安定剤は、光誘起劣化の物理的及び化学的プロセスに介在し得る化学化合物である。代表的な紫外線安定剤としては、ベンゾトリアゾール化合物、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3- α -クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール又はこれらの組み合わせが挙げられる。他の代表的なベンゾトリアゾールとしては、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ- α -クミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾチアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3- α -クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール又はこれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0063】

上記腐食防止剤は、組成物と、貯蔵ドラム又は収容容器といった金属との化学反応に介在することができる化学化合物である。代表的な腐食防止剤としては、スルホン酸塩、モルホリン、ベンゾトリアゾール、様々なアミン、安息香酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸四級アンモニウム、珪酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、アセチレン系誘導体、モリブデン酸ナトリウム、ホルムアミド又はこれらの組み合わせなど、当業者に周知の他のものが挙げられる。

20

【0064】

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、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；カーボンブラック等が挙げられる。これらのフィラーが含まれていると、得られるエアゾール用粘着剤組成物に耐久性が付与される。無機充填剤又はカーボンブラックが含まれていると、得られるエアゾール用粘着剤組成物に耐熱性、耐候性が付与される。

30

【0065】

上記添加剤は、それぞれの機能に応じて、添加量の好適な範囲は異なるが、本発明のアクリル系ブロック共重合体(I)及びアクリル系ジブロック共重合体(II)の合計量100質量部に対し、5質量部未満であることが好ましく、3質量部未満であることがより好ましく、2質量部未満であることがさらに好ましい。例えば着色剤などは0.05質量部未満であることが好ましく、更には0.005質量部未満であることが更に好ましい。

【0066】

本発明のエアゾール用粘着剤組成物は、粘着剤として用いられることから、必要に応じて、ガラス転移温度が調整される。ガラス転移温度はDMA(動的機械分析)を用いて測定することができる。ガラス転移温度は、アクリル系ブロック共重合体(I)又はアクリル系ジブロック共重合体(II)で使用されるモノマー単位、粘着付与樹脂や可塑剤の種類及び／又は量により調整できる。

40

【0067】

<溶媒>

本発明のエアゾールは、前記エアゾール用粘着剤組成物とともに溶媒を含むことが好ましい。溶媒は、エアゾール用粘着剤組成物を溶解又は分散するために使用される。溶解又は分散した状態とは、明瞭な微粒子又はゲル形成のない、実質的に均一で透明又は乳白色の溶液であることを意味し、遠心分離や長期保管時に相分離が生じない。

【0068】

本発明のエアゾール用粘着剤組成物と溶媒との合計量に対する溶媒の割合は85質量%

50

未満であることが好ましく、80質量%未満であることがより好ましく、75質量%未満であることがスプレー塗工性の観点からさらに好ましい。

【0069】

上記溶媒の代表例としては、ハロゲン化溶媒、脂肪族化合物、脂環式物質、芳香族化合物、アルコール、エステル、水、ケトン又はこれらの混合物が挙げられ、特に、酢酸メチル、アセトン、酢酸tert-ブチル、エタノール、ジアセトンアルコール、トルエン、シクロヘキサン、ヘキサン、ペンタン、2-メチルペンタン又はこれらの組み合わせが挙げられる。中でも40CFR（米国連邦規制基準）§51.100（s）に従ってノンVOCと見なされている有機溶媒を含むことが好ましい。さらに、日本接着剤工業会が定める4VOC（トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン）を含まないことが環境面からより好ましく、酢酸メチル、アセトンがさらに好適に用いられる。

10

【0070】

<噴射剤>

本発明のエアゾールはさらに噴射剤を含むことが好ましい。噴射剤は、収容されたエアゾール用粘着剤組成物を収容容器の外に噴射するために使用される。噴射剤の代表例としては、液化ガス、圧縮ガス又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0071】

上記液化ガスは、当業者に周知のものが用いられる。代表的な液化ガスとしては、ジメチルエーテル、C₁～C₄アルカン（例えば、プロパン、イソブタン、ブタン、シクロブタン又はこれらの組み合わせ）、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン又はこれらの組み合わせが挙げられる。組み合わせて用いる場合は、プロパン、イソブタン、n-ブタン、ジメチルエーテル、テトラフルオロエタン及び1,1-ジフルオロエタンから選ばれる2種以上の組み合わせが好ましい。

20

【0072】

上記圧縮ガスは、当業者に周知のものが用いられる。代表的な圧縮ガスとしては、二酸化炭素、窒素、亜酸化窒素、圧縮空気又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0073】

本発明のエアゾールでは、溶媒と噴射剤との合計量は、エアゾール用粘着剤組成物、溶媒及び噴射剤の総質量に対して40～90質量%であることが好ましく、50～85質量%であることがより好ましく、60～80質量%であることがスプレー塗工性と環境面の双方の観点からより好ましい。

30

【0074】

本発明のエアゾールは、例えばスチールなどの金属製のエアゾール缶、ガラス瓶などの耐圧容器に充填して用いられる。このような耐圧容器は、任意の形状及び寸法を有することができ、必要に応じて、容器内壁とエアゾール用粘着剤組成物との間に、エポキシ樹脂等からなるコーティングを容器内壁に施してもよい。

【0075】

本発明のエアゾールを使用するに当たっては、本発明のエアゾール用粘着剤組成物をエアゾール容器に充填しておき、エアゾール型スプレーとしての従来公知の使用方法にてスプレーした時にスプレーパターン面積の広い、すなわち十分に霧化したエアゾールスプレー状態で被着体に塗工することができる。上記被着体の具体例としては、紙、厚紙、布、プラスチック、ビニル、ゴム、ガラス、ガラスマット、ガラスウール、炭素フィルター、コンクリート、セラミックス、写真、ポスター、金属、鋼、金属箔、ウレタンフォーム、木材、合板、繊維板又はこれらを組み合わせた材料が挙げられる。

40

【0076】

更に本発明のエアゾールは、塗工に際し、手、指に接着剤が付着することはなく、短時間に広い面積に接着剤を均一に塗工することができ、粘着すべき材料を容易に貼り合せることができるという利点を有している。

【0077】

本発明のエアゾールはスプレー中に可能な限り多くのエアゾール用粘着剤組成物を送達

50

することが望ましい。しかしながら、霧化した状態で噴霧されやすくするためには、エアゾール用粘着剤組成物、溶媒及び噴射剤を含む総質量に対して、エアゾール用粘着剤組成物が5質量%以上含まれることが好ましく、15質量%以上がより好ましい。また、35質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

【実施例】

【0078】

以下に本発明を実施例、比較例などにより具体的に説明するが、本発明は以下の例により何ら限定されない。なお、以下に示す製造例1～9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、モノマーやその他の化合物の反応系への移送及び供給は窒素雰囲気下で行った。

10

【0079】

以下の例において、重合体（ブロックを形成する重合体）及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 ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）はGPCによりポリスチレン換算分子量で求めた。GPCで用いた測定装置及び条件は次のとおりである。

[GPC測定の装置及び条件]

- ・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「TSK gel GMHXL」、「G4000HXL」及び「G5000HXL」を直列に連結
- ・溶離剤：テトラヒドロフラン
- ・溶離剤流量：1.0 ml/分
- ・カラム温度：40℃
- ・検出方法：示差屈折率（RI）

20

【0080】

また、以下の例において、ブロック共重合体における各重合体ブロックの構成割合は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によって求めた。 $^1\text{H-NMR}$ 測定で用いた測定装置及び条件は次のとおりである。

[$^1\text{H-NMR}$ 測定の装置及び条件]

- ・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

30

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、3.6 ppm及び4.0 ppm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（ $-\text{O}-\text{CH}_3$ ）及びアクリル酸エステル単位のエステル基（ $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ）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。

【0081】

以下の実施例及び比較例において得られたエアゾール用粘着剤組成物のスプレー塗工性及び粘着特性（タック感）は、SUS板上に噴霧することで得られる粘着面を用いて以下のようにして測定した。

【0082】

[スプレー塗工性]

後述の方法により得られたエアゾール缶を用いてSUS板上に噴霧することで、スプレー塗工性を評価した。微細なミストを示した場合を「a」、ミストを示さなかった場合を「b」とした。

40

【0083】

[タック感]

後述の方法により、SUS板上に得られたスプレー塗工物の表面に、室温で親指を押しつけ引き剥がす時の抵抗をタック感として3段階（1, 2, 3）で官能評価し、これを粘着特性の指標とした。ここでは、数字の大きいほど粘着特性（タック感）が高く、「3」はタック感良好、「2」はタック感有りとし、「1」はタック感無しで粘着剤として不向きとした。粘着剤としては「3」が適している。

50

【0084】

《製造例1》[アクリル系トリブロック共重合体(I-1)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1408 gと1, 2-ジメトキシエタン32. 7 gを加え、続いて、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24. 5 mmolを含有するトルエン溶液48. 6 gを加え、さらにsec-ブチルリチウム4. 08 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. 39 gを加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル32. 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n-ブチル410 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45. 3 gを加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール15 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(I-1)445 gを得た。得られたアクリル系トリブロック共重合体(I-1)の重量平均分子量(Mw)を上述の方法でGPC測定により求めた。また、上述した¹H-NMR測定により、アクリル系トリブロック共重合体(I-1)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総含有量を求めた。

【0085】

《製造例2》[アクリル系トリブロック共重合体(I-2)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1409 gと1, 2-ジメトキシエタン32. 7 gを加え、続いて、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24. 5 mmolを含有するトルエン溶液48. 6 gを加え、さらにsec-ブチルリチウム2. 55 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. 50 gを加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル22. 7 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434 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. 4 gを加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール15 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(I-2)440 gを得た。得られたアクリル系トリブロック共重合体(I-2)の重量平均分子量(Mw)を上述の方法でGPC測定により求めた。また、上述した¹H-NMR測定により、アクリル系トリブロック共重合体(I-2)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総含有量を求めた。

【0086】

《製造例3》[アクリル系トリブロック共重合体(I-3)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1409 gと1, 2-ジメトキシエタン32. 7 gを加え、続いて、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24. 5 mmolを含有するトルエン溶液48. 6 gを加え、さらにsec-ブチルリチウム3. 15 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. 85 gを加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル32. 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n-ブチル410 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 45.3 g を加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール 15 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 (I-3) 445 g を得た。得られたアクリル系トリブロック共重合体 (I-3) の重量平均分子量 (Mw) を上述の方法で GPC 測定により求めた。また、上述した $^1\text{H-NMR}$ 測定により、アクリル系トリブロック共重合体 (I-3) 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総含有量を求めた。

【0087】

《製造例 4》 [アクリル系トリブロック共重合体 (I-4) 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 1409 g と 1, 2-ジメトキシエタン 32.7 g を加え、続いて、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 24.5 mmol を含有するトルエン溶液 48.6 g を加え、さらに sec-ブチルリチウム 2.43 mmol を含有する sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 1.43 g を加えた。

10

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 32.4 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°C に冷却し、アクリル酸 n-ブチル 390 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 -30°C 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 42.0 g を加え、一晚室温にて攪拌した。

20

(5) メタノール 15 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 (I-4) 445 g を得た。得られたアクリル系トリブロック共重合体 (I-4) の重量平均分子量 (Mw) を上述の方法で GPC 測定により求めた。また、上述した $^1\text{H-NMR}$ 測定により、アクリル系トリブロック共重合体 (I-4) 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総含有量を求めた。

【0088】

《製造例 5》 [アクリル系トリブロック共重合体 (I-5) 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 1302 g と 1, 2-ジメトキシエタン 65.1 g を加え、続いて、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 60.3 mmol を含有するトルエン溶液 120.0 g を加え、さらに sec-ブチルリチウム 7.50 mmol を含有する sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 4.34 g を加えた。

30

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 53.9 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 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°C に冷却し、アクリル酸 n-ブチル 360 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 -30°C 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 53.9 g を加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール 20 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 (I-5) 440 g を得た。得られたアクリル系トリブロック共重合体 (I-5) の重量平均分子量 (Mw) を上述の方法で GPC 測定により求めた。また、上述した $^1\text{H-NMR}$ 測定により、アクリル系トリブロック共重合体 (I-5) 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総含有量を求めた。

40

【0089】

《製造例 6》 [アクリル系トリブロック共重合体 (I-6) 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 1409 g と 1, 2-ジメトキシエタン 32.7 g を加え、続いて、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 24.5

50

mmol を含有するトルエン溶液 48.6 g を加え、さらに sec-ブチルリチウム 4.35 mmol を含有する sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 2.55 g を加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 43.5 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°C に冷却し、アクリル酸 n-ブチル 360 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 -30°C 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 61.5 g を加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール 15 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 (I-6) 450 g を得た。得られたアクリル系トリブロック共重合体 (I-6) の重量平均分子量 (Mw) を上述の方法で GPC 測定により求めた。また、上述した $^1\text{H-NMR}$ 測定により、アクリル系トリブロック共重合体 (I-6) 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総含有量を求めた。

【0090】

《製造例 7》 [アクリル系トリブロック共重合体 (I-7) 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 1409 g と 1, 2-ジメトキシエタン 32.7 g を加え、続いて、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 24.5 mmol を含有するトルエン溶液 48.6 g を加え、さらに sec-ブチルリチウム 3.15 mmol を含有する sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 1.85 g を加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 58.1 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°C に冷却し、アクリル酸 n-ブチル 349 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 -30°C 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 58.1 g を加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール 15 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 (I-7) 450 g を得た。得られたアクリル系トリブロック共重合体 (I-7) の重量平均分子量 (Mw) を上述の方法で GPC 測定により求めた。また、上述した $^1\text{H-NMR}$ 測定により、アクリル系トリブロック共重合体 (I-7) 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総含有量を求めた。

【0091】

《製造例 8》 [アクリル系トリブロック共重合体 (I-8) 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 1409 g と 1, 2-ジメトキシエタン 32.7 g を加え、続いて、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 24.5 mmol を含有するトルエン溶液 48.6 g を加え、さらに sec-ブチルリチウム 1.58 mmol を含有する sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 0.92 g を加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 21.6 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°C に冷却し、アクリル酸 n-ブチル 415 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 -30°C 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 28.2 g を加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール 15 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 (I-8) 440 g を得た。得られたアクリル系トリブロック共重合体 (I-8) の重量平均分子量 (Mw) を上述の方法で GPC 測定に

より求めた。また、上述した¹H-NMR測定により、アクリル系トリブロック共重合体（I-8）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総含有量を求めた。

【0092】

《製造例9》[アクリル系ジブロック共重合体（II-1）の製造]

（1）3L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1204gと1，2-ジメトキシエタン87.5gを加え、続いて、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27.3mmolを含有するトルエン溶液54.3gを加え、さらにsec-ブチルリチウム10.9mmolを含有するsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液6.41gを加えた。

10

（2）続いて、これにメタクリル酸メチル40.2g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567g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20.0gを添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を15kg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（II-1）540gを得た。得られたアクリル系ジブロック共重合体（II-1）の重量平均分子量（Mw）を上述の方法でGPC測定により求めた。また、上述した¹H-NMR測定により、アクリル系ジブロック共重合体（II-1）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。

20

【0093】

上記製造例1～9で得られたアクリル系トリブロック共重合体（I-1）～（I-8）、アクリル系ジブロック共重合体（II-1）のブロック構造、重量平均分子量（Mw）、分子量分布（Mw/Mn）、アクリル系トリブロック共重合体及びアクリル系ジブロック共重合体中のPMMA総含有量を表1に示す。なお、表1中、PMMAはメタクリル酸メチル単位100質量%からなる重合体ブロック、PnBAはアクリル酸n-ブチル単位100質量%からなるブロックを意味する。

【0094】

【表1】

30

	ブロック構造	重量平均分子量Mw	分子量分布Mw/Mn	PMMA総含有量(wt%)
I-1	PMMA-PnBA-PMMA	140000	1.09	16.2
I-2	PMMA-PnBA-PMMA	200000	1.11	11.0
I-3	PMMA-PnBA-PMMA	159000	1.10	16.3
I-4	PMMA-PnBA-PMMA	203000	1.11	16.2
I-5	PMMA-PnBA-PMMA	72000	1.09	23.4
I-6	PMMA-PnBA-PMMA	111000	1.09	22.5
I-7	PMMA-PnBA-PMMA	157000	1.10	25.0
I-8	PMMA-PnBA-PMMA	297000	1.12	10.9
II-1	PMMA-PnBA	66000	1.09	6.7

【0095】

また、実施例および比較例では、粘着付与樹脂および可塑剤として、以下のものを使用した。

40

（粘着付与樹脂）

- ・商品名「Ysertack311」Euro Yser製、ロジンエステル
- ・商品名「Ysertack316」Euro Yser製、ロジンエステル
- ・商品名「FORAL 85E」Eastman製、水添ロジンエステル
- ・商品名「FORAL 105E」Eastman製、水添ロジンエステル
- ・商品名「FORAL AX-E」Eastman製、ロジン酸
- ・商品名「YS polyster T160」ヤスハラケミカル株式会社製、テルペンフェノール樹脂
- ・商品名「YS resin SX100」ヤスハラケミカル株式会社製、芳香族炭化水素系樹脂
- ・商品名「Kristalex F100」Eastman製、芳香族炭化水素系樹脂

50

- ・商品名「Arkon P100」荒川化学工業株式会社製、水添石油系樹脂
- ・商品名「Arkon M100」荒川化学工業株式会社製、水添石油系樹脂
(可塑剤)
- ・商品名「DOP」新日本理化株式会社製、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート
- ・商品名「DOTP」Eastman製、ビス(2-エチルヘキシル)テレフタレート
- ・商品名「Micryl 105」Polychem製、ポリn-ブチルアクリレートオリゴマー

【0096】

なお、本発明のエアゾール用粘着剤組成物と溶媒とを組み合わせた質量に対する溶媒の割合は、ポリマー、粘着付与樹脂、可塑剤、溶媒の総和の中の溶媒の割合を示す。全質量に対する溶媒と噴射剤の合計の割合は、ポリマー、粘着付与樹脂、可塑剤、溶媒と噴射剤の総和の中の溶媒と噴射剤の総和の割合を示す。なお、本発明で用いたアセトン、酢酸メチルはノンVOC成分であり、液化プロパン、ペンタン、シクロヘキサン、2-メチルペンタンはVOC成分である。

【0097】

[実施例1]

製造例1で得られたアクリル系トリブロック共重合体(I-1)23.8質量部、粘着付与樹脂として水素添加ロジンエステル(商品名「FORAL 85E」、Eastman製)9.5質量部、及びアセトン66.7質量部を共にサンプル瓶の中に入れ、栓をし、振とう機にて一晩振とうしてエアゾール用粘着剤組成物を調製した。得られたエアゾール用粘着剤組成物72.5gをエアゾール缶に入れ、エアゾールのバルブをクリンプして缶を密閉した。密封したエアゾール缶中に噴射剤として液化プロパン27.5gを過給した。エアゾール用粘着剤組成物と溶媒とを組み合わせた質量に対する溶媒の割合は66.7質量%、全質量に対する溶媒と噴射剤の合計の割合は75.8質量%であった。

【0098】

得られたエアゾール缶を用いてSUS板上に噴霧することで、スプレー塗工性を室温で試験したところ、微細なミスト状を示し、得られた塗工物のタック感は良好であった。

【0099】

[実施例2~29]

エアゾール用粘着剤組成物の配合を表2A及び表2Bに記載の配合にそれぞれ変更する以外は実施例1と同様に、エアゾール用粘着剤組成物を調製した。得られたエアゾール用粘着剤組成物72.5gをエアゾール缶に入れ、エアゾールのバルブをクリンプして缶を密閉した。密封したエアゾール缶中に噴射剤として液化プロパン27.5gを過給した。得られたエアゾール缶を用いてSUS板上に噴霧することで、スプレー塗工性を室温で試験したところ、微細なミスト状を示し、得られた塗工物のタック感は良好であった。

【0100】

[比較例1、2]

エアゾール用粘着剤組成物の配合を表2Bに記載の配合にそれぞれ変更する以外は実施例1と同様に、エアゾール用粘着剤組成物を調製した。得られたエアゾール用粘着剤組成物72.5gをエアゾール缶に入れ、エアゾールのバルブをクリンプして缶を密閉した。密封したエアゾール缶中に噴射剤として液化プロパン27.5gを過給した。得られたエアゾール缶を用いてSUS板上に噴霧することで、スプレー塗工性を室温で試験したところ、微細なミスト状を示したが、得られた塗工物のタック感の実施例に劣る感覚であった。

【0101】

[比較例3]

エアゾール用粘着剤組成物の配合を表2Bに記載の配合にそれぞれ変更する以外は実施例1と同様に、エアゾール用粘着剤組成物を調製した。得られたエアゾール用粘着剤組成物72.5gをエアゾール缶に入れ、エアゾールのバルブをクリンプして缶を密閉した。密封したエアゾール缶中に噴射剤として液化プロパン27.5gを過給した。得られたエアゾール缶を用いてSUS板上に噴霧することで、スプレー塗工性を室温で試験したところ、

ろ、微細なミスト状を示したが、得られた塗工物のタック感は比較例 1, 2 よりも劣る感覚であった。

【0102】

[比較例 4]

エアゾール用粘着剤組成物の配合を表 2 B に記載の配合にそれぞれ変更する以外は実施例 1 と同様に、エアゾール用粘着剤組成物を調製した。得られたエアゾール用粘着剤組成物 72.5 g をエアゾール缶に入れ、エアゾールのバルブをクランプして缶を密閉した。密封したエアゾール缶中に噴射剤として液化プロパン 27.5 g を過給した。得られたエアゾール缶を用いて SUS 板上に噴霧することで、スプレー塗工性を室温で試験したところ、うまくミスト状にならず、均一にスプレー塗工できなかった。

10

【0103】

【表 2 A】

		実施例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
粘着剤組成物	ポリマー	アクリル系トリマビマ共重合体 (I-1)	A-1																
		アクリル系トリマビマ共重合体 (I-2)	23.8																
		アクリル系トリマビマ共重合体 (I-3)		23.8															
		アクリル系トリマビマ共重合体 (I-4)			23.8														
		アクリル系トリマビマ共重合体 (I-5)				23.8													
		アクリル系トリマビマ共重合体 (I-6)																	
		アクリル系トリマビマ共重合体 (I-7)																	
		アクリル系トリマビマ共重合体 (I-8)																	
	ロジンエステル	アクリル系トリマビマ共重合体 (II-1)					4.0	11.9	15.9			9.5							
		Ysertack311																	
		Ysertack316																	
		FORAL 85E	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	5.6	14.8									
		FORAL 105E										9.5							
		FORAL AX-E											9.5						
		YS polyester T160												9.5					
		YS resin SX100																	
		芳香族炭化水素系樹脂																	
水添石油系樹脂	Kristalex F100																		
	Arkon P100																		
	Arkon M100																1.6		
	DOP																		
	DOTP																		
可塑剤	Micryl 105	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	
	アビスン																		
	酢酸メチル																		
	ベンダン																		
溶媒	シクロヘキサン																		
	2-メチルペンタン																		
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
性能	スプレー塗工性	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	
	粘度	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	エポキシ樹脂組成物	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	
溶媒の割合 (質量%)																			
溶媒と硬剤との割合 (質量%)		75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8	

【表 2 B】

実施例																	比較例																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
18																	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	1	2	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
粘着剤組成物	ポリマー	アクリル系トリアロワ共重合体(I-1)																A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25	A-26	A-27	A-28	A-29	B-1	B-2	B-3	B-4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		アクリル系トリアロワ共重合体(I-2)																23.8	23.8	23.8	23.8	23.7	23.7	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
		アクリル系トリアロワ共重合体(I-3)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		アクリル系トリアロワ共重合体(I-4)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		アクリル系トリアロワ共重合体(I-5)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		アクリル系トリアロワ共重合体(I-6)																											23.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
		アクリル系トリアロワ共重合体(I-7)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		アクリル系トリアロワ共重合体(I-8)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		アクリル系トリアロワ共重合体(II-1)																															23.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		Ysertack311																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
樹脂	リンエステル	Ysertack316																	4.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
		FORAL 85E																4.8	4.8	4.8	8.3	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		FORAL 105E																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		FORAL AX-E																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		テルペンフェニール系樹脂																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		芳香族炭化水素系樹脂																4.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		Kristalex F100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		Arkon P100																			1.2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
		Arkon M100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		DOP																				0.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
可塑剤	DOTP	DOTP																					0.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		Mircyl 105																					0.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		アセリン																66.7	66.7	66.7	66.4	66.4	66.4	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		酢酸メチル																						16.7	66.7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
		ベンゾ																							16.7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
		ジロヘキサン																								16.7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
		2-メチルペンタン																										16.7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
		合計																100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		性能	スプレー塗工性																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
				知覚感																3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

10

20

30

40

50

【0105】

上記実施例において示したように、本発明のアクリル系ブロック共重合体を含むエアゾール用粘着剤組成物は、各種溶媒に可溶性であり、スプレー塗工性も良好であり、タック感も良好であった。一方、比較例1, 2のように、本発明の範囲外であり、分子量の小さいアクリル系トリブロック共重合体を含むエアゾール用粘着剤組成物を用いた場合は、スプレー塗工性は良好であるが、タック感が劣ることがわかる。また、比較例3のように、分子量は本発明の範囲内にあるものの、アクリル系トリブロック共重合体(I)中の重合体ブロック(B1)の含有量が本発明の範囲よりも高いアクリル系トリブロック共重合体を含むエアゾール用粘着剤組成物を用いた場合も、スプレー塗工性は良好であるが、タック感が更に劣ることがわかる。また、比較例4のように、(B1)の含有量は本発明の範囲内にあるものの分子量が本発明の範囲よりも大きいアクリル系トリブロック共重合体を含むエアゾール用粘着剤組成物を用いた場合は、スプレー塗工性を確保できないことがわかる。

10

【0106】

以上から、本発明の特定のアクリル系トリブロック共重合体を含むエアゾール用粘着剤組成物、溶媒及び噴射剤を含むエアゾールにおいては、スプレー塗工性、粘着特性(タック感)の両方に優れた性能を発現することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0107】

本発明によれば、日本接着剤工業会が定める4VOC(トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン)を含まずに、環境に親和的、すなわち40CFR(米国連邦規制基準)§51.100(s)に従ってノンVOCと見なされている有機溶媒を使用し、高い粘着性能を有するエアゾール用粘着剤組成物及びエアゾールを提供することができる。

20