

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 2 月 9 日 (09.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/013631 A1

- (51) 国際特許分類: **C09J 153/02**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011255
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本エラストマー株式会社 (JAPAN ELASTOMER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原 正裕 (FUJIWARA, Masahiro) [JP/JP]; 〒8797763 大分県大分市大字下戸次 5 1 5-3 Oita (JP). 仲道 幸則 (NAKAMICHI, Yukinori) [JP/JP]; 〒8700829 大分県大分市椎迫 4 組 1 の 3 Oita (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1076013 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 1 3 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 粘接着剤組成物

(57) Abstract: A pressure-sensitive adhesive composition comprising a block copolymer composition (A) which comprises a block copolymer (a) comprising at least two polymer blocks formed mainly from a monoalkenylaromatic compound and at least one polymer block formed mainly from a conjugated diene compound and a block copolymer (b) comprising a polymer block formed mainly from a monoalkenylaromatic compound and a polymer block formed mainly from a conjugated diene compound, wherein the block copolymer (a) has a peak molecular weight as determined by GPC, in terms of standard polystyrene, of 60,000 to 110,000, the polymer blocks formed mainly from a monoalkenylaromatic compound have a peak molecular weight of 10,000 to 30,000 and a molecular weight distribution, Mw/Mn, of from 1.0 to 1.6, the content of the block copolymer (b) is 50 to 90 wt.%, the content of all units derived from a monoalkenylaromatic compound is 40 to 50 wt.%, excluding 40 wt.%, the conjugated diene units have a vinyl bond content less than 20%, and the 15% toluene solution of the composition (A) has a viscosity (25°C) of 10 to 40 cP.

/ 続葉有 /

WO 2006/013631 A1



(57) 要約:

本発明は、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなるブロック共重合体（a）と、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックよりなるブロック共重合体（b）からなり、ブロック共重合体（a）のGPCピーク分子量が標準ポリスチレン換算で6万～11万、モノアルケニル芳香族化合物主体の重合体ブロックのピーク分子量が1万～3万かつ分子量分布 M_w/M_n が1.0～1.6であり、ブロック共重合体（b）の含有量が、50～90重量%であり、全モノアルケニル芳香族化合物含有量が40重量%を超え50重量%以下、共役ジエン部分のビニル結合量が20%未満、15%トルエン溶液粘度（25℃）が10～40cPであるブロック共重合体組成物（A）を含有する粘接着剤組成物に関する。

明 細 書

粘接着剤組成物

技術分野

- [0001] 本発明は粘接着剤組成物に関する。特に、低温加工性が優れ、かつ外観、粘接着剤性能、耐熱性に極めて優れる粘接着剤組成物に関する。

背景技術

- [0002] 近年、省エネルギー、省資源、環境負荷低減などの観点から、ホットメルト型の粘接着剤が広く利用されるようになっており、ホットメルト型粘接着剤のベースポリマーとして、モノアルケニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体(SBS、SIS等)が広く用いられている。しかしながら、これらブロック共重合体を使用して得られる粘接着剤組成物については、保持力、タック性能、加工性のバランスが不十分でありこれらの改良が望まれてきた。そ

の改良方法として例えば特開昭61-278578号公報には、トリブロック共重合体とジブロック共重合体よりなる粘接着剤組成物が開示されている。更に特開昭63-248817号公報では、特定の2官能性カップリング剤(特定のジハロゲン化合物)でカップリングさせて得られるブロック共重合体よりなる粘接着剤組成物が開示されている。

- [0003] 特許文献1:特開昭61-278578号公報

- [0004] 特許文献1:特開昭63-248817号公報

- [0005] しかしながら、最近、ホットメルト粘接着剤に対する要求性能は高度化、複雑化しており、例えば、紙おむつ、ナプキン等の衛生材料関係に使用される粘接着剤においては、外観、衛生性や加工性の観点から、透明性、耐熱変色性、臭気及び低粘度化等、多岐にわたる性能の発現が要求されてきている。また、粘接着剤塗工技術の改良やそれに伴う最終製品の生産性向上要求から、粘接着剤組成物の低粘度化が、さらには被着体の強度保持という観点からより低温での塗工性に優れるホットメルト型粘接着剤が要求されてきている。

- [0006] しかしながら、例えばSBSでは、共役ジエン連鎖中にビニル結合を有しているために一般的に耐熱性が劣り、例えば高温で粘接着剤を低粘度化して加工性を高めよう

とした場合、熱変色したり、ゲル化、熱分解等による粘接着剤組成物の外観を損ねたり、粘接着剤性能の低下を生じることがある。一方、そのような熱変色、熱劣化を抑制するために粘接着剤組成物を低温で加工する場合、熔融粘度が高く、加工が困難となる。さらに加工性が問題となった場合、その改良のために軟化剤を多く添加する方法やブロック共重合体の配合量を少なくする方法がとられる場合があるが、これらは、粘接着剤性能のバランスの低下を招いたり、軟化剤のブリードを生じたりして、粘接着剤組成物の外観、衛生性の低下を生じることが多い。また、単にSBSの分子量を低下させた場合、得られる粘接着剤の熱変色性や加工性改良は可能ではあるが、粘接着剤性能が極端に低下することになり好ましくはない。

発明の開示

[0007] 本発明は、このような従来の粘接着剤組成物に関する課題を解決し、特に、低温加工性が優れ、かつ外観、粘接着剤性能、耐熱性に極めて優れる粘接着剤組成物を提供することを目的とする。

[0008] 本発明者らは前記課題を解決するために、鋭意検討を重ねた結果、ある特定のモノアルケニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体組成物を含有する粘着剤組成物が、低温加工性に極めて優れ、上記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記粘着剤組成物を提供することにより上記目的を達成した。

[0009] (A)ブロック共重合体組成物を含有する粘接着剤組成物であって、

ブロック共重合体組成物(A)はモノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなるブロック共重合体(a)と、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなるブロック共重合体(b)からなり、

ブロック共重合体(a)のGPC測定によるピーク分子量が標準ポリスチレン換算で6万〜11万であり、

ブロック共重合体組成物(A)を構成する、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックのピーク分子量が1万〜3万、分子量分布 M_w/M_n が1.0〜1.

6であり、

ブロック共重合体組成物(A)中における全モノアルケニル芳香族化合物含有量が40重量%を超え50重量%以下であり、

ブロック共重合体組成物(A)におけるブロック共重合体(b)の含有量が、50〜90重量%であり、

ブロック共重合体組成物(A)中の共役ジエン部分のビニル結合量が20%未満であり、

ブロック共重合体組成物(A)の25℃における15%トルエン溶液粘度が10〜40cPである、粘接着剤組成物。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明を構成する(A)成分は、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなるブロック共重合体(a)と、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなるブロック共重合体(b)とからなるブロック共重合体組成物である。

[0011] モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックとは、モノアルケニル芳香族化合物単独重合体ブロックまたはモノアルケニル芳香族化合物を50重量%以上含有する実質的にモノアルケニル芳香族化合物を主成分とする共重合体ブロックを示す。また、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとは、共役ジエン化合物単独重合体ブロックまたは共役ジエン化合物を50重量%以上含有する実質的に共役ジエン化合物を主成分とする共重合体ブロックを示す。共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックが例えばモノアルケニル芳香族化合物-共役ジエン化合物の共重合体である場合、共重合体ブロック中のモノアルケニル芳香族化合物は均一に分布してもまた不均一(例えばテーパー状)に分布してもよい。均一に分布した部分及び／又は不均一に分布した部分は各ブロックに複数個共存してもよい。

[0012] ブロック共重合体(a)、(b)に使用されるモノアルケニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、第三級ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、1, 1

ージフェニルエチレンなどの単量体が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

[0013] 一方、共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエンなどの単量体が挙げられ、中でも1, 3-ブタジエン及びイソプレンが好ましく、1, 3-ブタジエンが最も好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

[0014] また、ブロック共重合体組成物(A)に含まれる全結合モノアルケニル芳香族化合物含有量は、ブロック共重合体組成物の生産性・耐ブロッキング性及び得られる粘接着剤組成物の保持力性能、耐熱性の観点から、40重量%を超え、また、得られる粘接着剤組成物のタック性能の観点から、50重量%以下である。好ましくは40重量%を超え48重量%以下のものである。

[0015] 本発明のブロック共重合体組成物(A)を構成するブロック共重合体(b)の含有量は、得られる粘接着剤組成物の熔融粘度、及びタック等の粘接着剤性能の観点から50重量%以上であり、得られるブロック共重合体組成物の機械的強度、ゴム弾性、耐ブロッキング性、また、得られる粘接着剤組成物の保持力性能の観点から90重量%以下である。ブロック共重合体(b)の含有量としては、55-85重量%が好ましく、60-80重量%がより好ましい。

[0016] 本発明においてはさらにブロック共重合体組成物(A)を構成するブロック共重合体(b)の含有量[b]は、得られるブロック共重合体組成物の生産性、耐ブロッキング性及び得られる粘接着剤組成物の保持力性能、タック等の粘接着剤性能の観点から、下記式を満たすことがより好ましい。

$$5[S]-175 \leq [b] \leq 5[S]-130$$

([S]はブロック共重合体組成物(A)中の全モノアルケニル芳香族化合物含有量。)

[0017] ブロック共重合体(a)のピーク分子量は、得られるブロック共重合体(A)のゴム弾性的性質、機械的強度及び得られる粘接着剤組成物の保持力性能の観点から標準ポリスチレン換算で60,000以上、得られる粘接着剤組成物の熔融粘度、耐熱性、分散性や加工性の観点から標準ポリスチレン換算で110,000以下である。好ましい範囲としては65,000-105,000である。

- [0018] ブロック共重合体組成物を構成するモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックのピーク分子量は、得られる粘接着剤組成物の保持力性能の観点から、10,000以上、粘着性能、低温での熔融粘度の観点から30,000以下である。好ましい範囲としては10,000〜25,000、より好ましくは12,000〜23,000である。
- [0019] また、ブロック共重合体組成物を構成するモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布は、耐ブロッキング性及び得られる粘接着剤組成物の粘着力、保持力性能の観点から、1.0〜1.6である。より好ましい範囲は1.0〜1.3、さらに好ましくは1.0〜1.2である。
- [0020] また、本発明のブロック共重合体組成物の共役ジエン部分のビニル結合量は、耐熱性乃ち加熱時の熔融粘度変化、加熱時の変色性の観点から、20%未満である。より好ましい範囲としては18%未満、さらに好ましくは16%未満である。
- [0021] 本発明のブロック共重合体組成物(A)の25℃における15%トルエン溶液粘度は得られる粘接着剤組成物の粘着力、保持力等の粘接着剤性能の観点から10cP以上であり、得られる粘接着剤組成物の熔融粘度、加工性、耐熱性の観点から40cP以下である。25℃における15%トルエン溶液粘度は、12〜35cPが好ましく、より好ましくは15〜32cpである。
- [0022] 本発明を構成するブロック共重合体(a)および(b)からなるブロック共重合体組成物(A)は、例えば不活性炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤としてスチレンを重合させ、次いで、得られた重合体とブタジエンを重合させ、さらに場合によりこれらの操作を繰り返す方法により、2種類のスチレンブタジエンブロックコポリマー(a)および(b)を別々に重合して、混合させる事により得られる。その際、分子量は有機リチウム化合物量を制御することにより調整される。組成物(A)の混合方法は、重合反応終了後混合し、水、アルコール、酸などを添加して活性種を失活、或いは重合反応終了後、ブロック共重合体(a)、(b)の溶液を別々に失活し、混合後、混合溶液を例えばスチームストリッピングなどを行って重合溶媒を分離し、乾燥することにより得ることができる。また、ブロック共重合体(a)、(b)の溶液について個別に重合溶媒を分離、乾燥して得られたポリマーをロール等でブレンドして得ることもできる。
- [0023] 本発明を構成するブロック共重合体(a)、および(b)からなるブロック共重合体組成

物(A)は、上記とは別の手法によっても得ることができる。即ち、上記と同様な手法で(b)成分を重合した後、重合系内に適当なカップリング剤を有機リチウム化合物に対して、所定量添加することにより得られる共重合体生成物を(a)成分とし、同一反応系内で所望の組成物を得る。この手法を用いると、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック部分の分子量及び分子量分布が(a)成分と(b)成分で全く同じになるため、ブロック共重合体組成物の凝集力が向上し、非常に優れた粘着性能を示す。

[0024] また、本発明を構成するブロック共重合体は、共役ジエンに由来する不飽和二重結合の一部又は全てを水素添加されていてもよい。その水素化方法は特に限定されるものではなく、公知の技術を用いて行われる。

[0025] 本発明で使用される不活性炭化水素溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などの炭化水素溶媒が使用できる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。

[0026] また本発明で使用される有機リチウム化合物としては、公知の化合物、例えばエチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウム、プロペニルリチウム、ヘキシルリチウムなどがあげられる。中でもn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムが好ましい。有機リチウム化合物は1種のみならず、2種以上の混合物としても用いられる。その使用量は、所望のピーク分子量が得られるような範囲で選択される。

[0027] また、ブロック共重合体(a)、(b)において、例えば共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックがモノアルケニル芳香族化合物と共役ジエン化合物のランダム共重合体ブロックである場合、モノアルケニル芳香族化合物を重合させた後、モノアルケニル芳香族化合物と共役ジエン化合物を同時に仕込み重合させる方法やモノアルケニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の一部を同時に重合させ、次いで共役ジエン化合物を追添する方法等も用いられる。さらには、重合開始前、及び／又は重

合反応中に極性化合物を添加してモノアルケニル芳香族化合物連鎖分布を調整することが可能である。極性化合物としては、例えば、エーテル類や第三級アミン類など、具体的には、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 α -メトキシテトラヒドロフラン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなどから選ばれる1種または2種以上の混合物が使用される。さらには、アルカリ金属第三級アルコキシドを使用することも可能である。アルカリ金属第三級アルコキシドとしては、例えばカリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-アミルアルコキシド、ナトリウム-*t*-アミルアルコキシド、カリウムイソペンチルオキシドなどがあげられる。

[0028] また、ブロック共重合体(a)、(b)中の共役ジエン化合物のビニル結合量を調整するために、例えば、エーテル類や第三級アミン類など、具体的には、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 α -メトキシテトラヒドロフラン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなどから選ばれる1種または2種以上の混合物が使用されるが、特に高度な耐熱性が必要な場合、ビニル結合量は20%未満が好ましい。

[0029] 本発明を構成するブロック共重合体(a)が、ブロック共重合体(b)をカップリング反応することによって得られる場合、カップリング剤としては、例えば2官能性のエポキシ化合物、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランのようなアルコキシケイ素化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチルのようなエステル化合物、ジビニルベンゼンなどのようなビニルアレン類、ジクロルジメチルシラン、フェニルメチルジクロロシランのようなハロゲン化ケイ素化合物、ジクロルジメチルスズ、テトラクロロスズのようなスズ化合物、テトラクロロシランのようなケイ素化合物、などがあげられる。これらの中でも、粘接着剤性能の観点から2官能性カップリング剤が好適に用いられ、さらに、粘接着剤組成物の加熱変色性の観点から、非ハロゲン系カップリング剤を用いることが好ましい。

[0030] また、本発明を構成するブロック共重合体においては、前記のカップリング剤化合物は単独で使用してもよいし、2種以上の混合物で使用してもよい。

[0031] 本発明の粘接着剤組成物に用いることができる成分(B)としては、得られる粘着剤

組成物の用途、要求性能によって、多種多様に選択される。例えば、クマロン系樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂、フェノール系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、水添脂環族系炭化水素樹脂、水添テルペン系樹脂、水添ロジン系樹脂等の公知の粘着付与剤樹脂が挙げられ、これらの粘着付与剤樹脂は2種以上の混合使用も可能である。また、粘接着剤組成物の耐加熱変色性を強く要求される場合、不飽和部が水素添加された粘着付与剤樹脂が好ましい。

- [0032] 本発明における粘着付与性樹脂の配合量は前記ブロック共重合体100重量部あたり、得られる粘接着剤組成物のタック性能の観点及び粘着力、保持力性能の観点から、20～600重量部、好ましくは50～400重量部使用される。
- [0033] さらに本発明の組成物においては、軟化剤((C)成分)を使用することができる。軟化剤の種類は制限されるものではなく、公知のパラフィン系やナフテン系のプロセスオイル及びこれらの混合オイルを使用することができる。粘接着剤組成物の色調を重視する場合、パラフィン系オイルがより好ましい。
- [0034] その使用量は、前記ブロック共重合体100重量部あたり、得られる粘接着剤組成物の保持力性能やオイルブリード等の外観性の観点から、0～300重量部の範囲内で使用される。
- [0035] 本発明の粘着剤組成物において、必要により酸化防止剤を添加することができ、さらなる熱安定性の向上、耐熱変色性の向上をはかることも可能である。酸化防止剤としては、例えば、2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-O-クレゾール、2, 4-ビス(n-ドデシルチオメチル)-O-クレゾール、2, 4-ビス(フェニルチオメチル)-3-メチル-6-tert-ブチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]-メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-ter

t-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)-エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等のヒンダードフェノール系化合物、ペンタエリストール-テトラキス-(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネートなどのイオウ系化合物、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルフォスファイト)、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどのリン系化合物などが挙げられる。これらは単独又は2種以上混合して使用できる。これらの添加量は用途により任意であるが、好ましくは粘着剤組成物100重量部に対して5重量部以下である。

- [0036] 更に、本発明の粘着剤組成物においては光安定剤を使用することも可能である。光安定剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系化合物や、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル]イミノ]ヘキサメチレン[[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル]イミノ]]などのヒンダードアミン系化合物、2-ヒドロキシ4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物などが挙げられる。

- [0037] かかるベンゾトリアゾール系化合物やヒンダードアミン系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を本発明の組成物に組み合わせることにより、その耐光性を一層改善することができる。

[0038] 上記の安定剤以外に、本発明の粘着剤組成物には、必要により、ベンガラ、二酸化チタンなどの顔料、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子量ポリエチレンワックスなどのワックス類、無定形ポリオレフィン、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソプレン-イソブチレンゴム、ポリペンタナマーゴム、本発明以外のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン-イソプレン系ブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレン系ブロック共重合体などの合成ゴムを添加してもよい。

[0039] 本発明の粘着剤組成物は、公知の混合機、ニーダーなどで、加熱下で均一混合する方法で調整される。

[実施例]

[0040] 以下、実施例及び比較例を参照して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。なお、各種測定は下記の方法に従った。

[0041] (A) ブロック共重合体の分析

A-1) ブロック共重合体の全スチレン含有量:

紫外線分光光度計(日立UV200)を用いて、262nmの吸収強度より算出した。

A-2) ブタジエン部のビニル結合含有量:

赤外線分光光度計(パーキンエルマー製モデル1710)を用いて測定し、ハンプトン法(「Analytical Chem.」、21、943('43)」に記載)により測定した。

A-3) ブロック共重合体のピーク分子量及びブロック共重合体(a)とブロック共重合体(b)の組成比:

GPC(装置はウォーターズ社製、カラムは、ポリマーラボラトリー社製のMINIMIXを3本の組み合わせ。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃、流速0.4ml/分、試料濃度0.1重量%、注入量40 μ lである。)のクロマトグラムより、ピーク分子量及びブロック共重合体の組成比を求めた。なお、ピーク分子量は、以下の標準ポリスチレン(ウォーターズ社製。1.54 $\times 10^6$ 、4.1 $\times 10^5$ 、1.10 $\times 10^5$ 、3.5

$\times 10^4$ 、 8.5×10^3 、 1.8×10^3) 検量線からの換算値である。

A-4) スチレンブロック重合体のピーク分子量、及びMw/Mn:

四酸化オスミウムと α -ブチルヒドロパーオキシドによる酸化分解法[「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス」第1巻、第429頁(1946年)に記載]に従って得られたスチレン重合体ブロックをGPC(装置は、ウォーターズ製であり、カラムは昭和電工製のShodex-K803, K802, K801の組み合わせ。溶媒にはクロロホルムを用い、測定条件は、温度35℃、流速1.0ml/分、試料濃度0.05重量%、注入量100 μ lである。)を用いて測定した。

A-5) 15%トルエン溶液粘度:

15%トルエン溶液粘度は、キャノン-フェンスケ粘度管を用いて、25℃の温度に管理された恒温槽中で測定した。

A-6) 耐ブロッキング性:

耐ブロッキング性は、直径75mmの塩ビパイプにエチレンビスステアリルアマイドを1000ppm添加したポリマー組成物を300g充填し、3kgの荷重をかけ、50℃中24時間放置後、荷重を除去して1時間室温静置後塩ビパイプを取り除く。その後、該円筒状サンプルをTENSILON-UTM-III型引張試験器(東洋測器社製)を用いて、500mm/minの速度で圧縮し、破壊される時の荷重を測定する。

[0042] (B) 粘接着剤組成物の物性の測定

粘接着剤組成物の物性測定は該組成物を熔融状態に取り出し、アプリケーターでポリエステルフィルムに厚さ50 μ mになるようにコーティングし、粘着テープサンプルを作成し、タック、粘着力、保持力を以下の方法で測定した。

B-1) ループタック:

250mm長 $\times$ 15mm幅のループ状の試料を用い、PE板への接触面積:15mm $\times$ 50mm、接着時間3sec、接着及び引き剥がし速度:500mm/minで測定した。

B-2) 粘着力:

25mm幅の試料をポリエチレン板に貼り付け、引き剥がし速度300mm/minで180℃剥離力を測定した。

B-3) 保持力:

保持力は、ステンレス板及びPE板に25mm×25mmの面積が接するように粘着テープを貼り付け、60℃において1kgの荷重を与えて粘着テープがずれ落ちるまでの時間を測定した。

B-4) 粘着剤組成物の耐熱変色性:

粘着剤組成物の耐熱変色性は、180℃のギアオープンに入れて表1示す時間、加熱した後の色調を調べた。

B-5) 粘着剤組成物の熔融粘度:

粘着剤組成物の熔融粘度は、表1に示す温度でブルックフィールド型粘度計により測定した。

B-6) 粘着剤組成物の耐熱性(熔融粘度変化):

粘着剤組成物を180℃のギアオープンに表1に示す時間入れて、熔融粘度を測定した。

実施例 1

[0043] 本発明の実施例で使用したブロック共重合体は、次のようにして製造した。

ジャケットと攪拌機をついた40Lのステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン17, 600g、テトラヒドロフラン4. 8g、スチレン1470gを仕込み、ジャケットに温水を通して内容物を約55℃に設定した。この後、*n*-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(純分5. 5g)を添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンがほぼ完全に重合してから3分後に、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)1730gを添加し重合を継続し、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度約90℃に達してから4分後に、カップリング剤としてビスフェノール類のジグリシジルエーテル化合物を*n*-ブチルリチウムに対し0. 33当量添加し、カップリング反応させた。スチレンを仕込んだ直後から、この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。

得られたブロック共重合体の溶液を抜き出し、水を20gを添加、攪拌後、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを3. 2g、2, 4-ビス(*n*-オクチルチオメチル)-*O*-クレゾールを1. 0g添加し、得られた該溶液をスチームストリッピングすることにより、溶媒を除去し含水クラムを得た。引き続き、

熱ロールにより脱水乾燥させ、ブロック共重合体組成物サンプルを得た。

このようにして得られたブロック共重合体組成物100gを、粘着付与性樹脂として、脂環族飽和炭化水素樹脂であるアルコンM100(荒川化学社製:商品名)を250g、軟化剤としてダイアナプロセスオイルPW-90(出光興産社製:商品名)を60g、熱安定剤としてスミライザーGM(住友化学社製:商品名)を1g配合し、180℃×2時間、1リットルの攪拌機付き容器で熔融混練しホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

実施例 2

- [0044] スチレン、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)仕込量、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液の添加量を変えた以外は実施例1と同様の処方で重合して得たブロック共重合体ポリマー溶液に、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度に達してから4分後に、カップリング剤としてジメトキシジメチルシランをn-ブチルリチウムに対し0.28当量添加し、カップリング反応させた。この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。得られたブロック共重合体の溶液を実施例1と同様の方法により、溶媒除去、乾燥させ、ブロック共重合体組成物を得て、実施例1と同様に配合し、ホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

実施例 3

- [0045] ジャケットと攪拌機をついた40Lのステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン17,600g、テトラヒドロフラン4.8g、スチレン685gを仕込み、ジャケットに温水を通して内容物を約55℃に設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(純分2.9g)を添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンがほぼ完全に重合してから3分後に、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)1830gを添加し重合を継続し、ブタジエンがほぼ完全に重合してから4分後に、スチレン685gを添加し完全に重合を終了させ、ブロック共重合体(a)を得た。この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。得られたブロック共重合体(a)の溶液を抜き出し、水を20gを添加、攪拌後、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを3.2g、2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-O-クレゾールを1.0g添加した。また、ジャケットと攪拌機をついた40Lのステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン17,600g、テトラヒドロフラン4.8g、スチレン1370gを仕込み、ジャケ

ットに温水を通して内容物を約55℃に設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(純分5.8g)を添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンがほぼ完全に重合してから3分後に、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)1830gを添加し完全に重合終了させ、ブロック共重合体(b)を得た。この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。得られたブロック共重合体(a)の溶液を抜き出し、水を20gを添加、攪拌後、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを3.2g、2, 4-ビス(n-オクチルチオメチル)-O-クレゾールを1.0g添加した。

次いで、ブロック共重合体(a)溶液とブロック共重合体溶液(b)を33/67でブレンドした。得られたブロック共重合体組成物溶液を実施例1と同様の方法により、溶媒除去、乾燥させ、ブロック共重合体組成物を得て、実施例1と同様に配合し、ホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

比較例1

- [0046] スチレン、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)仕込量、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液の添加量を変えた以外は実施例1と同様の処方で重合して得たブロック共重合体ポリマー溶液に、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度に達してから4分後に、カップリング剤としてジメトキシジメチルシランをn-ブチルリチウムに対し0.35当量添加し、カップリング反応させた。スチレンを仕込んだ直後から、この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。得られたブロック共重合体の溶液を実施例1と同様の方法により、溶媒除去、乾燥させ、ブロック共重合体組成物を得て、実施例1と同様に配合し、ホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

比較例2

- [0047] スチレン、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)仕込量、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液の添加量を変えた以外は実施例1と同様の処方で重合して得たブロック共重合体ポリマー溶液に、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度に達してから4分後に、カップリング剤としてビスフェノール類のジグリシジルエーテル化合物をn-ブチルリチウムに対し0.64当量添加し、カップリング反応させた。この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。得られたブロック共重合体の溶液を実施例1と同様の方法により、溶媒除去、乾燥させ、ブロック共重合体組成物を得て、実施例1と同様に配合し、

ホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

比較例3

- [0048] ジャケットと攪拌機をついた40Lのステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン17, 600g、テトラヒドロフラン4. 8g、スチレン970gを仕込み、ジャケットに温水を通して内容物を約55℃に設定した。この後、*n*-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(純分6. 7g)を添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンがほぼ完全に重合してから3分後に、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)1890gとスチレン240gを添加し重合を継続し、ほぼ完全に重合して最高温度に達してから4分後に、カップリング剤としてジメトキシジメチルシランを*n*-ブチルリチウムに対し0. 27当量添加し、カップリング反応させた。この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。得られたブロック共重合体の溶液を実施例1と同様の方法により、溶媒除去、乾燥させ、ブロック共重合体組成物を得て、実施例1と同様に配合し、ホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

比較例4

- [0049] スチレン、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)仕込量、*n*-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液の添加量を変えた以外は実施例1と同様の処方で重合して得たブロック共重合体ポリマー溶液に、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度に達してから4分後に、カップリング剤としてビスフェノール類のジグリシジルエーテル化合物を*n*-ブチルリチウムに対し0. 23当量添加し、カップリング反応させた。この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。得られたブロック共重合体の溶液を実施例1と同様の方法により、溶媒除去、乾燥させ、ブロック共重合体組成物を得て、実施例1と同様に配合し、ホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

比較例5

- [0050] ジャケットと攪拌機をついた40Lのステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン17, 600g、テトラヒドロフラン4. 8g、N, N, N', N'テトラメチルエチレンジアミンを1. 66g、スチレン1340gを仕込み、ジャケットに温水を通して内容物を約55℃に設定した。この後、*n*-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(純分5. 1g)を添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンがほぼ完全に重合してから3分後に、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)1860gを添加し重合を継続し、ブタジエンがほぼ完全に重

合して最高温度約90℃に達してから4分後に、カップリング剤としてビスフェノール類のジグリシジルエーテル化合物をn-ブチルリチウムに対し0.33当量添加し、カップリング反応させた。スチレンを仕込んだ直後から、この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。得られたブロック共重合体の溶液を実施例1と同様の方法により、溶媒除去、乾燥させ、ブロック共重合体組成物を得て、実施例1と同様に配合し、ホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

参考例

- [0051] スチレン、ブタジエン(1,3-ブタジエン)仕込量、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液の添加量を変えた以外は実施例1と同様の処方で重合して得たブロック共重合体ポリマー溶液に、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度に達してから4分後に、カップリング剤としてジメチルジクロシランをn-ブチルリチウムに対し0.4当量添加し、カップリング反応させた。この間、攪拌機により系内を連続的に攪拌した。得られたブロック共重合体の溶液を実施例1と同様の方法により、溶媒除去、乾燥させ、ブロック共重合体組成物を得て、実施例1と同様に配合し、ホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

得られた各ブロック共重合体組成物の構造及びそれらを配合した粘接着剤組成物の物性を表1に示した。本発明で規定される特定の構造を有するハンドリング性に優れたブロック共重合体組成物を用いることにより、熔融粘度が低く低温加工性に優れ、且つ粘接着剤性能特に保持力とのバランスに優れ、さらに耐熱性にも極めて優れた粘接着剤組成物が得られることがわかる。

[表1]

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	参考例
スチレン含量(重量%)	46	44	43	35	42	41	43	42	44
15%TV(cP)	22	30	20	50	35	21	32	28	28
ピーク分子量(万)	10.0	10.1	9.0	14.2	8.7	7.5	13.1	9.8	9.4
ブロック共重合体(a)									
ブロック共重合体組成物中の									
ブロック共重合体(b)組成比									
ブロックスチレン分子量(万)	72	75	67	70	40	77	80	70	63
ブロック共重合体(a)	1.8	1.75	1.6	1.9	1.4	0.85	2.0	1.6	1.6
ブロック共重合体(b)	1.8	1.75	1.5	1.9	1.4	0.85	2.0	1.6	1.6
ブロックスチレンのMw/Mn									
ブロック共重合体(a)	1.11	1.09	1.18	1.13	1.11	1.09	1.12	1.08	1.11
ブロック共重合体(b)	1.11	1.09	1.10	1.13	1.11	1.09	1.12	1.08	1.11
ビニル結含量(%)	14	14	14	14	14	14	14	25	14
カップリング剤種	*2. エポキシ化合物	ジメチルジメチルシラン	—	ジメチルジメチルシラン	*2. エポキシ化合物	ジメチルジメチルシラン	*2. エポキシ化合物	*2. エポキシ化合物	ジメチルジメチルシラン
耐ブロッキング性(kg)	1.5	2.1	2.0	4.8	*1. F.F	3.7	3.4	2.2	1.9
溶解粘度(cP)	2400	2850	2200	4800	3420	1980	3310	2770	2750
140℃	1160	1310	1020	2210	1670	920	1520	1300	1260
160℃	590	690	540	1130	790	470	810	720	670
180℃	290	410	340	560	210	530	470	380	290
ルーブタック(gf)	1250	1280	1190	1300	780	980	1260	1270	1210
粘着力(gf/10mm)	16.7	17.0	14.7	19.1	21.5	10.1	17.8	15.8	17.2
保持力(min)									
加熱変色性	0hr	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	淡茶色
24hr	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	茶色
48hr	淡黄色	淡黄色	淡黄色	黄色	黄色	淡黄色	黄色	黄色	濃茶色
加熱時溶解粘度変化	0hr	590	540	1130	790	470	810	720	670
24hr	580	680	520	1620	960	480	980	970	670
48hr	590	730	560	3140	1210	480	1320	1520	720

ブロック共重合体組成物

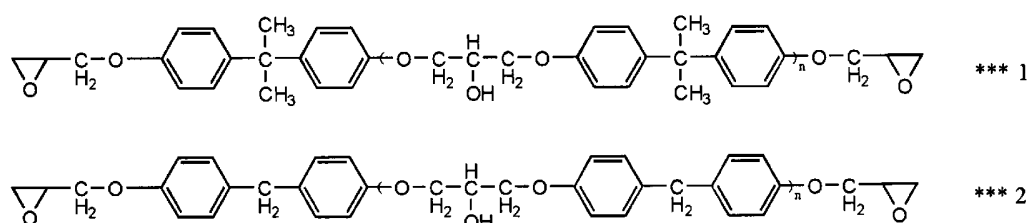
粘着剤組成物物性

* 1. F. F. :耐ブロッキング性測定時、圧縮時、荷重なしに壊れた。

* 2. エポキシカップリング剤：

ビスフェノール類のジグリシジルエーテル化合物(n0体98%以上)

下記構造式の1と2を1:1で混合したもの



[0052] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0053] 本出願は、2003年2月7日出願の日本特許出願(特願2003-030484)、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明によれば、従来の粘接着剤組成物に関する課題を解決し、特に、低温加工が容易で、かつ外観、粘接着剤性能、耐熱性に極めて優れる粘接着剤組成物を提供することができる。

請求の範囲

- [1] (A)ブロック共重合体組成物を含有する粘接着剤組成物であって、
ブロック共重合体組成物(A)はモノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなるブロック共重合体(a)と、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックよりなるブロック共重合体(b)からなり、
ブロック共重合体(a)のGPC測定によるピーク分子量が標準ポリスチレン換算で6万〜11万であり、
ブロック共重合体組成物(A)を構成する、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックのピーク分子量が1万〜3万、分子量分布 M_w/M_n が1.0〜1.6であり、
ブロック共重合体組成物(A)中における全モノアルケニル芳香族化合物含有量が40重量%を超え50重量%以下であり、
ブロック共重合体組成物(A)におけるブロック共重合体(b)の含有量が、50〜90重量%であり、
ブロック共重合体組成物(A)中の共役ジエン部分のビニル結合量が20%未満であり、
ブロック共重合体組成物(A)の25℃における15%トルエン溶液粘度が10〜40cPである、粘接着剤組成物。
- [2] ブロック共重合体組成物(A)におけるブロック共重合体(b)の含有量が55〜85重量%である請求の範囲第1項記載の粘接着剤組成物。
- [3] ブロック共重合体組成物(A)におけるブロック共重合体(b)の含有量が60〜80重量%である請求の範囲第1項記載の粘接着剤組成物。
- [4] ブロック共重合体組成物(A)を構成する、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布 M_w/M_n が1.0〜1.2である請求の範囲第1項〜第3項のいずれかに記載の粘接着剤組成物
- [5] ブロック共重合体(a)が、非ハロゲン系カップリング剤を用いてブロック共重合体(b)

)をカップリング反応することによって得られるブロック共重合体である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

[6] 共役ジエン化合物がブタジエンである請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

[7] ブロック共重合体組成物(A)100重量部に対し(B)粘着付与性樹脂20～600重量部、(C)軟化剤1～300重量部を含有してなる請求の範囲第1項記載の粘接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09J153/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09J153/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-26747 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 February, 1991 (05.02.91), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 5-263056 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 6-107745 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 April, 1994 (19.04.94), Claims & WO 94/05717 A1 & US 5583182 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 August, 2004 (30.08.04)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-140544 A (Johnson & Johnson), 24 November, 1977 (24.11.77), Claims & JP 52-140545 A & US 4080348 A & US 4136071 A	1-7
A	JP 60-226580 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 November, 1985 (11.11.85), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 5-93176 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 April, 1993 (16.04.93), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 7-506747 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 27 July, 1995 (27.07.95), Claims & WO 93/23488 A1 & US 5342685 A & EP 641369 A1	1-7
A	JP 6-228522 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 August, 1994 (16.08.94), Claims (Family: none)	1-7
E,X	JP 2004-238548 A (Nippon Elastomer Kabushiki Kaisha), 26 August, 2004 (26.08.04), Claims; Par. Nos. [0031] to [0039] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C09J153/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C09J153/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 3-26747 A (日本ゼオン株式会社) 1991. 0 2. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 5-263056 A (旭化成工業株式会社) 1993. 1 0. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 6-107745 A (日本ゼオン株式会社) 1994. 0 4. 19, 特許請求の範囲	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 08. 2004

国際調査報告の発送日

14. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4 V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&WO 94/05717 A1 &US 5583182 A	
A	J P 52-140544 A (ジョンソン・エンド・ジョンソン) 1977. 11. 24, 特許請求の範囲 &J P 52-140545 A &US 4080348 A &US 4136071 A	1-7
A	J P 60-226580 A (日本合成ゴム株式会社) 1985. 11. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 5-93176 A (旭化成工業株式会社) 1993. 04. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 7-506747 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー) 1995. 07. 27, 請求の範囲 &WO 93/23488 A1 &US 5342685 A &EP 641369 A1	1-7
A	J P 6-228522 A (日本ゼオン株式会社) 1994. 08. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
E, X	J P 2004-238548 A (日本エラストマー株式会社) 2004. 08. 26, 特許請求の範囲, 【0031】-【0039】 (ファミリーなし)	1-7