

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年6月12日(12.06.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/087814 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09J 153/02 (2006.01) C09J 193/00 (2006.01)  
C09J 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080506
- (22) 国際出願日: 2013年11月12日(12.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-268215 2012年12月7日(07.12.2012) JP
- (71) 出願人: クレイトン・ポリマーズ・ユー・エス・エル・エル・シー(KRATON POLYMERS U.S. LLC) [US/US]; 77084 テキサス州ヒューストン、パーク・ロウ・16400 Texas (US).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人: 益子 法士(MASUKO Norio) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5-9-1 3階 クレイトンポリマージャパン株式会社 クレイトンイノベーションセンターつくば内 Ibaraki (JP). 加藤 博(KATO Hiroshi) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5-9-1 3階 クレイトンポリマージャパン株式会社 クレイトンイノベーションセンターつくば内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人川口国際特許事務所 (KAWAGUTI & PARTNERS); 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町7番1号 上智紀尾井坂ビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2014/087814 A1

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION FOR PROTECTIVE FILM OF COATED SURFACE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 発明の名称: 塗装面の保護フィルム用粘着剤組成物およびその調製方法

(57) Abstract: [Problem] To provide: an adhesive composition that is for a protective film and that suppresses glue residue and surface contamination of a coated surface; and a method for preparing the adhesive composition. [Solution] The adhesive composition for a protective film of a coated surface contains 1-20 parts by weight of a predetermined polar adhesive resin compound for every 100 parts by weight of a predetermined block copolymer, and the solubility parameter of the polar adhesive resin compound calculated by means of Small's method using the constants of Hoy is 8.2-9.2 inclusive.

(57) 要約: 【課題】塗装面において表面汚染および糊残りを抑止する保護フィルム用粘着剤組成物およびその調製方法。【解決手段】塗装面の保護フィルム用粘着剤組成物であって、100重量部の所定のブロックコポリマーに対して1から20重量部の所定の極性粘着性樹脂化合物を含み、極性粘着性樹脂化合物のHoyの定数を用いてSmall法により算出した溶解度パラメータが、8.2以上9.2以下である。

## 明 細 書

発明の名称：

### 塗装面の保護フィルム用粘着剤組成物およびその調製方法

#### 技術分野

[0001] 本願発明は、粘着剤組成物およびその調製方法に関し、特に、塗装面において表面汚染を抑えることができる保護フィルム用粘着剤組成物およびその調製方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 金属や樹脂などの材料（板材など）は、その用途に応じてその表面を塗装することも多い。塗装された材料または板材のその塗装された表面（以下、「塗装面」または「塗膜」と言う）には、何らかの保護を施して、積載時や輸送時に傷がつかないようにしたり、光や熱や湿気などによる塗装面の変質・褪色を防ぐことが通常行われている。

[0003] 塗装面の保護は、例えば保護フィルムを貼付することで行うことができる。そうした保護フィルムについては従来から数多知られている。

[0004] 特許文献1は、芳香族アルケニル化合物単位が連続し芳香族アルケニル化合物単位を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン単位と芳香族アルケニル化合物単位がランダムに含まれる芳香族アルケニル-共役ジエン共重合体ブロックとからなる共重合体を含んだ粘着剤層を有する表面保護フィルムを開示している。

[0005] 特許文献2は、芳香族アルケニル化合物単位を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン単位と芳香族アルケニル化合物単位がランダムに含まれる芳香族アルケニル-共役ジエン共重合体ブロックとからなる共重合体を含んだ粘着剤層を有する表面保護フィルムを開示している。

#### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-001630号

特許文献2：特開2011-202146号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上述したような従来技術にかかる保護フィルムでは、必ずしも十分に塗装面を保護できない場合があることが知られている。
- [0008] 塗装された材料そのものや、塗装された材料を組み込んだ機械（例えば車輛）は、屋外や倉庫内にて保管されることも多々あるものである。また、そもそも塗装された材料が、屋外環境での使用を前提とする倉庫自体や建物、船舶、航空機などに用いられることも通常であって、そこでの塗装材料もまた養生・保護が必要になることもある。
- [0009] 一般に屋外や倉庫内の環境は、特に夏季・冬季には塗装面と保護フィルムにとって苛酷なものとなることが多い。高温多湿などの苛酷な環境に曝された塗装面と保護フィルムは、しばしば品質管理上の重大な問題を引き起こすことが知られている。例えば、そうした環境下では保護フィルム中の粘着剤層が変質（例えば、粘着剤層の粘着力が亢進）してしまうことがある。このような変質は、保護フィルムそのものだけでなく、保護されるべき塗装面の品質にも影響しうる。
- [0010] 上記文献に示されるように、従来から、粘着剤層の粘着力の亢進によって、「糊残り」と呼ばれる現象が起きることが知られている。これは保護シート・フィルムを接着面から引き剥がす際にその粘着剤の一部が接着面に残ってしまう現象である。当該技術分野においては、従来技術に係る保護シートやフィルムでは、苛酷環境下においてこうした糊残りが発生してしまう問題があることが知られている。
- [0011] 上記特許文献では、保護シート・フィルムを剥がした際の糊残りの低減を解決すべき課題として挙げているが、こうした従来技術にかかるシートやフィルムでは苛酷な環境下で必ず糊残りを防止できるとは言いがたい。
- [0012] 加えて本発明者らは、従来技術にかかる保護フィルムが、特定の条件下で塗装面上にさらなる問題を引き起こしてしまうことを発見していた。その問

題は「表面汚染 (surface pollution)」と称されるものであり、上記「糊残り」とは異なるものであって、塗装面に物理的な変形と化学的な変形とが同時期にあるいは連携して生じることで引き起こされる現象であると考えられている。物理的な変形は、塗装面とフィルムの粘着層の熱膨張の度合いが異なるがために起きると考えられる。また、化学的な変形は、塗装面と粘着層とのあいだの化学的相互作用に基づく分子移動に因るものと考えられている。

[0013] こうした表面汚染により、塗装面（例えば、苛酷な環境下に置かれることがある高価な車輛の塗装面）が変形してしまうと、その外観が損なわれ、ひいてはその塗装面を有する物品の商品価値に悪影響を与えることが問題視されてきている。

[0014] 図1A～1Eは、上記「表面汚染」のメカニズムを概略的に説明する図である。これらの図は、下地板100の上に塗装面102が配されている場合に、基層110と粘着層112とを具えた保護フィルムを貼付した場合を示したものである。なおここでは図としてのわかりやすさのため、厚さ方向に誇張して描いていることに留意されたい。

[0015] 図1Aでは、系に物理的な変形が生じる原因を模式的に描いている。外部環境から系が熱的影響を受けると、或る方向について熱膨張120が生じる。この熱膨張120の度合いは、互いに接触している塗装面102と粘着層112とで異なるために、点124に降伏応力がかかることにより変形した保護フィルムには撚れまたは皺122が生じ、粘着剤層112が（少なくとも部分的に）塗装面102から浮いてしまう。そのほかにも、下地板100または塗装面102自体に湾曲や凹凸があるような場合には、それが原因で保護フィルムが変形して撚れまたは皺が生じてしまうこともある。

[0016] 図1Bは、図1Aで物理的な変形が生じた塗装面について、保護フィルムを（部分的に）剥がした後の状態を描いたものである。変形点124の近傍の塗装面102には、変形により凸部130と凹部132が生じてしまっている。この凹凸の深さは例えば0.1～0.5 μm程度であるが、この程度の量の

変形であっても商品価値を損うため、当該技術分野においてはきわめて重大な問題である。

[0017] 図1Cでは、化学的相互作用に因る化学的な変形が生じる原因を模式的に描いている。なお簡単のため、図1C~1Eでは先に述べた物理的変形については省略している。詳しくは後述するが、化学的相互作用140によって、塗装面102のうちの保護フィルムの粘着層112が接触していた部分において隆起・陥没が発生しうることになる。

[0018] 図1Dおよび図1Eは、図1Cで化学的な変形が生じた塗装面について、保護フィルムを（部分的に）剥がした後の状態の異なった態様二種をそれぞれ描いたものである。なお簡単のため、図1Dおよび図1Eでは保護フィルムが剥がれた側の接着面だった部分の変形についてのみ描写している。図1Dでは、化学的相互作用によって、粘着層112が接触していた塗装面102の一部に陥没部150が生じている。補助線152は、粘着層112が接触していた範囲を模式的に示したものである。図1Eでは、（図1Dとは異なった条件下における）別の化学的相互作用によって、粘着層112が接触していた塗装面102の一部に隆起部154が生じている。陥没部150および隆起部154は、塗装面102の他の部分に較べて例えば0.1~0.5 μm程度凹凸し、品質上重大な問題をもたらしうる。

[0019] 以上に述べてきたこのような塗装面における糊残りや表面汚染といった重大な問題を、過度の生産・運用コストを要することなく、解決することができる新規な保護フィルム用接着剤組成物、およびそれを用いた保護フィルム、ならびにそれらの製造方法が当該技術分野において待望されている。

### 課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、研究を経て以下に述べる本願発明に想到したものである。

[0021] 或る実施形態においては、塗装面の保護フィルム用接着剤組成物であって、

100重量部のA-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、または $(A-B)_nX$ のいずれかひと

つ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーと、

1 から 20 重量部の極性粘着性樹脂化合物と  
を含み、かつ可塑化油を実質的に含まず、

構造式中の各Aは分子量がASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算のピーク分子量として3,000から60,000g/molの範囲である一種以上のモノアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、Bは、一種以上の共役ジエンと一種以上のモノアルケニルアレーンとの制御分散されたコポリマーブロックであり、nは2から30の範囲の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、

前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンの総量が、15～50重量パーセントの範囲であり、

各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10～45重量パーセントの範囲であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の、Hoyの定数を用いてSmall法により算出した溶解度パラメータが、8.2以上9.2以下であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の環球法（ASTM E-28）によって求められる軟化点が110℃以上である接着剤組成物が提供されうる。

[0022] また或る実施形態においては、塗装面を保護するための保護フィルムであって、

基層と、

接着剤組成物を含んだ接着層と  
を含み、

前記接着剤組成物が、

100重量部のA-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、または $(A-B)_nX$ のいずれかひとつ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーと、

1 から 20 重量部の極性粘着性樹脂化合物と  
を含み、かつ可塑化油を実質的に含まず、

構造式中の各Aは分子量がASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算

のピーク分子量として3,000から60,000の範囲である一種以上のモノアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、Bは、一種以上の共役ジエンと一種以上のモノアルケニルアレーンとの制御分散されたコポリマーブロックであり、nは2から30の範囲の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、

前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンの総量が、15~50重量パーセントの範囲であり、

各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10~45重量パーセントの範囲であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の、Hoyの定数を用いてSmall法により算出した溶解度パラメータが、8.2以上9.2以下であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の環球法（ASTM E-28）によって求められる軟化点が110℃以上である保護フィルムが提供されうる。

[0023] また或る実施形態においては、塗装面を保護するための保護フィルム用接着剤組成物を、ペレットの形態で製造するための方法であって、

100重量部のA-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、または $(A-B)_nX$ のいずれかひとつ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーと1から20重量部の極性粘着性樹脂化合物とをドライブレンドして、可塑化油を実質的に使用することなくドライブレンド物を得るステップと、

押出機中で前記ドライブレンド物を押出して、押出物を得るステップと、

水中ペレタイザーにより前記押出物をペレット化して、湿潤ペレットを得るステップと、

前記湿潤ペレットを乾燥して、前記接着剤組成物を含むペレットを得るステップと

を含み、

構造式中の各Aは分子量がASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算のピーク分子量として3,000から60,000の範囲である一種以上のモ

ノアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、Bは、一種以上の共役ジエンと一種以上のモノアルケニルアレーンとの制御分散されたコポリマーブロックであり、nは2から30の範囲の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、

前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンの総量が、15～50重量パーセントの範囲であり、

各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10～45重量パーセントの範囲であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の、Hoyの定数を用いてSmall法により算出した溶解度パラメータが、8.2以上9.2以下であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の環球法（ASTM E-28）によって求められる軟化点が110℃以上である方法が提供されうる。

[0024] また或る実施形態においては、表面汚染を防止するための、上記接着剤組成物の使用であって、

表面を有する製品を用意するステップと、

基層を有するシートを用意するステップと、

上記接着剤組成物を、前記基層に適用することで、前記基層上に接着層を形成するステップと、

前記シートを前記表面に貼付するステップと

を含む使用が提供されうる。

## 発明の効果

[0025] 本願発明の実施形態に係る保護フィルム用接着剤組成物またはそれを用いた保護フィルムより、塗装面における糊残りや表面汚染といった重大な問題を、過度の生産・運用コストを要することなく、解決することができる。

## 図面の簡単な説明

[0026] [図1A] 塗装面の表面汚染における物理的な変形が生じる原因を模式的に描いた図である。

[図1B] 図1Aで物理的な変形が生じた塗装面について、保護フィルムを剥がし



た後の状態を描いた図である。

[図1C]表面汚染における化学的な変形が生じる原因を模式的に描いた図である。

[図1D]図1Cで化学的な変形が生じた塗装面について、保護フィルムを剥がした後の状態を描いた図である。

[図1E]図1Cで別の化学的な変形が生じた塗装面について、保護フィルムを剥がした後の状態を描いた図である。

### 発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

[0028] [定義]

本願明細書において「材料」(material)とは、工業上一般に用いられる一以上の物質からなり、かつ表面を有する任意の形状のバルクのことを指す。材料はその形状に応じて、板材、板、または角材などと呼ばれることもある。

[0029] 「塗装面」(painting surfaceもしくはpainting)または「塗膜」(coating)という語は、材料の表面を塗装したときのその表面のことを便宜的に指すものである。材料の塗装は、当該技術分野において塗装に用いられる任意の物質(塗料)を使って行うことができる。塗装に用いられる物質としては例えば、車輛用の塗料が含まれ、例えばアクリルメラミン、アルキドメラミン、ポリエステル、フタル酸樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、シンナー、ラッカー、またはウレタンなどが含まれるがこれらに限定はされない。塗料にはその用途に応じて任意の添加剤を加えることもでき、例えば各種顔料(着色顔料、体質顔料、防錆顔料、機能性顔料など、すなわち例えばフタロシアニングリーン、チタン、紺青、酸化鉄、亜酸化鉛、硫化亜鉛など)、界面活性剤、ゲル化剤、殺菌剤、UV吸収剤などを含むことも可能であるし、これらに限定もされない。

[0030] 「下地」または「下地板」(substrate)とは、塗装面または塗膜の下の材

料のことを指す。下地としての材料には、当該技術分野で周知の任意の物質を含めることができ、例えば、金属またはそれらの合金（例えば、鉄、鋼、ステンレス鋼（SUS）、銅、銀、錫、ニッケル、クロム、アルミニウム、モリブデンなど）、樹脂（アクリラート、ポリカーボネート、エポキシ、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン、シリコーン、ポリ弗化樹脂など）、硝子、セラミック、あるいはカーボンファイバーなどが含まれうるが、これらに限定はされない。なお下地の表面は平面状であってもよいし曲面状であってもよく、それに応じて塗装面の形状も平面または曲面となってよい。「下地」を有する物品には、任意の物品が含まれ、例えば、車輛、光学部品、機械、装置、コンピュータ、板材、船舶、航空機、建築物、塀、またはそれらの部品が含まれうるが、これらに限定はされない。

[0031] 「保護フィルム」とは、材料の任意の表面を保護するために貼り付けるフィルムのことを指す。保護フィルムは、当該技術分野において知られる任意の手法、例えば共押出法や溶剤塗工法によって作成することができる。なお、「フィルム」という用語は、一般的な「薄い膜」とは限定解釈されるべきものではなく、当該技術分野においては任意の厚さのものが含まれうることに留意されたい。

[0032] 本願明細書において「表面汚染」（surface pollution）」とは、保護フィルムを貼付した塗装面の物理的または化学的な変形、またはそれらの変形による塗装面の外観の変化のことを言う。

[0033] 本願明細書において「糊残り」（adhesive residue）とは、保護フィルムを塗装面から剥したときに粘着層の少なくとも一部がその塗装面上に残る現象を言う。なお本願明細書においては、「糊残り」は「表面汚染」とは明確に区別される概念であることに留意されたい。例えば糊残りは、粘着剤自体の凝集力や、初期粘着強度と環境曝露処理後の粘着強度との比率を指標として評価することができる。

[0034] 分子が「極性」を有するとは、その分子内に電氣的な偏りがあることを言

う。より具体的には、その分子について「溶解度パラメーター」または「SP値」で表される特性に応じて決定される。

[0035] 本願明細書において「溶解度パラメータ」または「SP値 ( $\delta$ )」とは、Hildebrandの正則溶液の理論に基づき定められる、多成分系での各成分の活量を定めるパラメータである。溶解度パラメータには種々の計算法があるが、本願明細書では特に他に断りがなにかぎり、Hoyの定数を用いてSmall法により算出したものを言う。すなわち、溶解度パラメーター  $\delta$  [(cal/ml)<sup>1/2</sup>]は以下の式1で算出される。

$$\delta = d * (\sum G) / M \quad [1]$$

ここでdは密度[g/ml]であり、GはHoyの各官能基の分子引力定数[(cal・ml)<sup>1/2</sup>/mol]であり、Mは分子量[g/mol]である。この計算法についてより詳細には、以下の参考文献を参照されたい：K. L. Hoy, New values of the solubility parameters from vapor pressure data, J. Paint Techn., Vol. 4 2, No. 5 4 1, p. 7 6 (1 9 7 0); K. L. Hoy, The Hoy tables of solubility parameters, Union Carbide Corp., 1 9 8 5; K. L. Hoy, Solubility Parameters as a design parameter for water borne polymers and coatings. Preprints 1 4 th Int. Conf. Athene, 1 9 8 8.; K. L. Hoy, J. Coated Fabrics, 1 9, p. 5 3 (1 9 8 9). (この参照により本願に含まれる)

[0036] 「粘着性樹脂化合物」とは、粘着付与剤 (tackifier) である樹脂化合物のことを指す。より具体的には、粘着層を形成するため (粘着層に粘着性を与えるため) に当該技術分野において用いることができると考えられる樹脂化合物を言う。粘着性樹脂化合物には例えば、テルペノイドもしくはその誘導体、または脂肪族化合物 (例えば、脂環族化合物) が含まれるが、これらに限定はされない。テルペノイドもしくはその誘導体には例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂水素化物、水素添加テルペン樹脂、または芳香族変性テルペン樹脂が含まれるが、これらに限定はされない。

[0037] 「環式化合物」とは、分子中に一以上の環構造を有する化合物を指す。環

式化合物には例えば、脂肪族または芳香族の環を有する化合物を含めることができる。

[0038] 「脂環族化合物」とは、脂肪族構造を有する環式化合物を指す。脂環族化合物は例えば、脂環族飽和炭化水素化合物、脂環族部分飽和炭化水素化合物、または脂環族非飽和炭化水素化合物が含まれるが、これらに限定はされない。

[0039] ブロックコポリマーに関して本願明細書で使用されている場合、「分子量」という用語は、特に他に断わりが無ければ、ポリマーまたはコポリマーのブロックのg/mol単位での真の分子量を指す。本願明細書および特許請求の範囲において言及されている（見掛けの）分子量は、ASTM 3 5 3 6に従い行われるようなポリスチレン校正基準を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定することができる。GPCは周知の手法である。この手法においては、ポリマーは、分子サイズに従い分離され、最も大きい分子が最初に溶出される。クロマトグラフは、市販のポリスチレン分子量基準を用いて校正される。GPCを用いて測定され、このように校正されたポリマーの分子量が、スチレン換算（当量）の分子量である。スチレン当量分子量は、ポリマーのスチレン含有量およびジエンブロックのビニル含有量がわかれば、真の分子量に変換し得る。使用する検出器は、紫外線検出器と屈折率検出器の組合せが好ましい。本明細書中で表現されている分子量は、GPCトレースのピークで測定し、真の分子量に変換するが、これが一般に「最大分子量（ピーク分子量）」と呼ばれているものである。見掛けの分子量について言及しているときは、ブロックコポリマー組成物を考慮してその後の換算をしていない以外は、上記と同様の手法で測定したものであると理解されたい。

[0040] 「ビニル含量」（vinyl content）という用語は、（ブタジエンの場合）1, 2-付加反応を介して、または（イソプレンの場合）3, 4-付加反応を介して、重合された共役ジエンのコポリマー中のパーセンテージのことを言う。厳密には、純粋な「ビニル基」は1, 3-ブタジエンの1, 2-付加重合でのみ形成されるものではあるけれども、イソプレンの3, 4-付加反応（または他

のジエンにおけるこれに類似する付加反応) についても、ブロックコポリマー上で最終的に得られる特性は同様なものであることから、このように定義するものである。この反応の結果、ポリマー骨格にぶら下がる一置換のオレフィン基、すなわちビニル基が生じる。ポリマー中のビニル含量は周知の手法で求めることができ、例えばプロトンNMRの測定結果から求めることができる。

- [0041] 「ビニル基」とは、ポリマー鎖上からぶら下がるビニル基のことを言う。共役ジエンとしてブタジエンを用いる場合には、例えば縮合ブタジエン単位のうちの約20～80mol%が1,2-ビニル構造を有していることができ(その測定はプロトンNMR分析で行うことができる)、より好ましくは約30～70mol%が1,2-ビニル構造を有することができる。
- [0042] こうしたビニル含量は、加える分布剤(distribution agent)の相対量によって有効に制御可能である。よく知られているように、分布剤は二種の目的を以って使用される。すなわち、まずモノアルケニルアレーンと共役ジエンの制御された分布を調製すること、さらには共役ジエンの微細構造を制御することである。分布剤とリチウムの好ましい比率については、この参照により本願に含まれる米国再特許27,145号に教示されている。
- [0043] 「可塑化油(plasticizer oil)」または「可塑剤」とは、当該技術分野において材料の物性を変化させるために添加されることがある(油性)化合物を言い、例えば、パラフィン油、鉱物油、エステル油、炭化水素系合成潤滑油、ナフテン油、植物油、などが含まれる。
- [0044] 本願明細書において「軟化点」とは、特に他に断わりがないかぎり、ASTM E-28に基づく環球法で測定した軟化点を言う。
- [0045] 本願明細書において「含む」または「有する」(comprising、including、またはcontaining)とは、特に他に断わりがないかぎり、或る物または部品が、一つ以上の要素を包含する／持つことを指す。この語の概念は、内的付加も外的付加もいずれをも包摂するものである。
- [0046] 本願明細書において「制御された分布」とは、例えば分子構造が以下のい

ずれかの属性を有しているものと定義できる。すなわち第一の属性としては、モノアルケニルアレーンホモポリマーブロック（Aブロック）に隣接する末端領域が、共役ジエン単位に富んでいること。第二の属性としては、Aブロックに隣接していない一つ以上の領域が、モノアルケニルアレーン単位に富むものであること。第三の属性としては、分子構造全体にわたり比較的低いblockiness率を有していること、がある。

[0047] 本願明細書において「富む」（rich in）とは、ある成分についてその平均量よりも多い量を含んでいることを指し、好ましくは平均量よりも5パーセント以上多い量を含むことを表しうる。

[0048] 本願明細書において「blockiness率（ブロックキネス率）」とは、ポリマー鎖上の二つのモノアルケニルアレーンに隣接しているBブロックにおけるモノアルケニルアレーン単位の比率をいう。blockiness率は例えば、示唆走査熱量計（DSC）法やプロトン核磁気共鳴（H-NMR）法、または赤外もしくはUV-可視光吸収波長の測定などにより定量可能である。例えばblockiness率は、スチレンについてのものを計測することができる。上記の公知の手法については例えば、参考文献としてF. A. Bovey, High Resolution NMR of Macromolecules (Academic Press, New York and London, 1972), chapter 6.などが挙げられる。例えばスチレンblockiness率は、全スチレン単位に対するblockyなスチレンの量として計算できる。

[0049] [ブロックコポリマー]

本願発明の一実施形態においては、接着剤組成物が含む構造式A-B-A、(A-B)<sub>n</sub>、(A-B-A)<sub>n</sub>X、または(A-B)<sub>n</sub>Xのいずれかひとつ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーについて、構造式中の一種以上のモノアルケニルアレーンのポリマーブロックである各Aの分子量が、ASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算のピーク分子量として3,000から60,000g/molの範囲、好ましくは3,000から15,000g/molの範囲とすることができる。

[0050] また、上記ブロックコポリマーのモノアルケニルアレーンの総量は、15～50重量パーセントの範囲、より好ましくは15～45重量パーセントの

範囲とすることができる。

- [0051] また、上記ブロックコポリマーのうちの、一種以上の共役ジエンと一種以上のモノアルケニルアレーンとの制御分散されたコポリマーブロックであるBブロック中のモノアルケニルアレーンの量は、10～45重量パーセントの範囲、好ましくは10～40重量パーセントの範囲、より好ましくは10～25重量パーセントの範囲としてもよい。
- [0052] これらの範囲を下回る場合には、ポリマーの凝集力が低下することによる糊残り発生の問題や、加工性が悪化する問題が生じうる。また上回る場合には、低温時の接着強度が低下する問題や、加工性が悪化する問題が生じてしまいうる。
- [0053] またその実施形態の一態様においては、上記ブロックコポリマーの各Bブロックが、Aブロックに隣接し共役ジエンに富む末端領域と、Aブロックに隣接せずモノアルケニルアレーンに富むひとつ以上の領域とを有しているもの（すなわち、ブロックコポリマー中にモノアルケニルアレーンが制御分散されているもの）であってもよい。
- [0054] こうしたモノアルケニルアレーンとしては例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、およびこれらの混合物から選択されるビニル芳香族炭化水素を挙げることができるが、これらに限定はされない。
- [0055] またこうした共役ジエンとしては例えば、ブタジエン、イソプレン、オレフィン（エチレン-プロピレン、エチレン-ブチレンなど）が挙げられるが、これらに限定はされない。
- [0056] このようなモノアルケニルアレーンの制御分散構造の調製にあたっては、例えば以下の手法を用いることができる。すなわち、モノマー添加の制御と、溶媒成分にジエチルエーテルなどの添加剤（「分布剤（distribution agent）」とも称される）の使用とを組み合わせることで、二種のモノマーを特徴的に分布させるように重合することができる。

[0057] 上記実施形態の一態様においては、上記ブロックコポリマーの各Bブロックのモノアルケニルアレーンのblockiness率が40molパーセント未満、好ましくは10molパーセント未満であってもよい。

[0058] また或る実施形態においては、上記ブロックコポリマーのカップリング効率が、95パーセント以上であってもよい。

[0059] [極性粘着性樹脂化合物]

本願発明の一実施形態においては、接着剤組成物は、上述したブロックコポリマー100重量部に対し、極性粘着性樹脂化合物を1から20重量部、好ましくは1から15重量部、より好ましくは1から10重量部、さらに好ましくは1から5重量部含むことができる。極性粘着性樹脂化合物の量が20重量部を超える場合、接着力の経時亢進が大きくなり過ぎ、糊残りや表面汚染の問題を解決できなくなるおそれがありえる。極性粘着性樹脂化合物の量が1重量部未満、特には0.1重量部未満である場合は初期粘着強度が不足する問題が発生しうる。

[0060] 上記極性粘着性樹脂化合物は、Hoyの定数を用いてSmall法により算出した溶解度パラメータ（以下、原則「SP値」と略記する）が、8.2以上9.2以下の範囲、好ましくは8.5以上9.1以下の範囲、より好ましくは8.8以上9.1以下の範囲であってもよい。SP値が8.2未満の場合には、接着剤組成物と被着体との接着強度が低下する問題が生じてしまう。SP値が9.2を超える場合には、極性粘着性樹脂化合物の上記ブロックコポリマーとの相溶性が低下してしまい、接着剤組成物における粘着性樹脂化合物の保持性が悪化したり、被着体への糊残り・表面汚染の問題が生じてしまう問題がある。

[0061] 特定の理論に束縛されることを望むものではないが、極性粘着性樹脂化合物のSP値の所定の範囲と本願発明の実施形態の呈する顕著な表面汚染の抑止との関係は次のように考えることができる。接着剤組成物と塗料の化学的相互作用については、その接着剤組成物に含まれる極性粘着性樹脂化合物のSP値が8.2未満であると、極性粘着性樹脂化合物とブロックコポリマー（例えばSEBS）のEB相（SPは約7.8程度）との相溶性が強固になる。このため、極



性粘着性樹脂化合物の塗膜層側への移行が抑制される一方、塗膜成分の接着剤組成物の層側への移行が支配的になり、塗膜層が薄くなる（痩せる）と考えられる。

[0062] 逆に、極性粘着性樹脂化合物のSP値が9.2を超えるとすると、ブロックコポリマーとの相溶性が悪化することに加えて、塗膜成分（一般的にはアクリル／メラミン系またはポリエステル系であり、そのSP値は典型的には9.3～10.7程度である）とのSP値の差が小さくなる。このため、極性粘着性樹脂化合物の塗膜層側への移行が支配的になり、塗膜層が厚くなる（太る）場合がある。この現象を能く理解するため、改めて図1A～1Eも参照されたい。

[0063] 極性粘着性樹脂化合物のSP値が8.2～9.2の範囲であると、極性粘着性樹脂化合物側と塗膜層側の両側からの移行がバランスされるので、その結果として塗膜層が、薄くも厚くもならず、いわゆる表面汚染性抑制に対し優れた驚くべき特性を示すことになると考えられるのである。

[0064] 上記極性粘着性樹脂化合物は、その環球法（ASTM E-28）によって求められる軟化点が、110℃以上、好ましくは130℃以上であってよい。軟化点が110℃を下回ると、初期粘着強度が低下する問題が生じてしまいうる。

[0065] 上記極性粘着性樹脂化合物は、環式化合物であってもよく、また芳香族部分を含んでいてもよく、テルペノイドまたはその誘導体であってもよい。

[0066] 極性粘着性樹脂化合物としては例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂水素化物、水素添加テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、または脂環族化合物もしくは脂環族部分飽和炭化水素化合物が含まれてよいが、これらに限定はされない。本願発明の或る具体的な実施形態においては例えば、極性粘着性樹脂化合物として、これらに限定されるわけではないが、YSポリスターG150（テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル製）、YSポリスターS145（テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル製）、YSポリスターT160（テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル製）、YSレジント0125（芳香族変性テルペン樹脂、ヤスハラケミ

カル製)、YSレジンPX1150N(テルペン樹脂、ヤスハラケミカル製)、YSポリスターTH130(テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル製)、アルコンM135(脂環族部分飽和炭化水素樹脂、荒川化学製)、アルコンP125(脂環族飽和炭化水素樹脂、荒川化学製)、REGALITE R1125(脂環族飽和炭化水素樹脂、Eastman製)、といったものを使用することが可能であるが、これらに限定はされない。

[0067] 粘着性樹脂化合物としては、そのほかにも当該技術分野において知られる他の粘着付与剤(例えば、ロジンエステル)を含めることも場合によっては可能である。しかし本願発明の実施形態への適用にあたっては、その物性や不純物の多寡には留意する必要があることは言うまでもない。

[0068] [接着剤組成物が含むことができる他の成分]

本願発明の一実施形態においては、接着剤組成物が、その効果を発揮できるかぎりにおいて、当該技術分野において接着剤組成物に使用されうる任意の成分を含むことができる。そうした成分としては例えば、当該技術分野において知られている抗酸化剤(モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系、硫黄系、リン系の化合物など;例えばイルガノックス1010(BASF製)、イルガフォス168(BASF製)など)、還元剤、脱酸素剤、光安定剤、制酸剤、pH安定剤、表面処理剤、熱安定剤、着色剤、充填剤(タルク、炭酸カルシウム、カーボンブラックなど)、界面活性剤、ゲル化剤、殺生物剤、UV吸収剤(サリチル酸、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、シアノアクリラート、ヒンダードアミンなど)、ダスティング剤(ポリエチレン等のポリオレフィン、シリカ、タルク、または炭酸カルシウム粉末など、例えばアキュミストB-18(Honewell製)など)、難燃剤、またはポリリン酸が含まれるが、これらに限定はされない。接着剤組成物は好ましくは、ブロックコポリマー100重量部に対して、抗酸化剤を5重量部まで、より好ましくは1重量部まで、さらに好ましくは0.5重量部までの範囲で含むことができる。

[0069] 本願発明の一実施形態においては、接着剤組成物は、可塑化油を実質的に

含まない。一般に可塑化油はその性質上、塗装面における汚れの原因となりやすいものであり、本願発明の目的においては接着剤組成物中に実質的に含まれないことが好ましい。しかしながら、この「実質的に含まない」とは、生産プラントや材料などに回避不能な程度に混入する程度の量までをも排除することまでは意味しないことに留意されたい。

[0070] 上記接着剤組成物は例えば、ペレットの形態で製造することができる。ペレットの製造にあたっては例えば、次のような工程を経て行うことができる。所定のブロックコポリマーと極性粘着性樹脂化合物とをドライブレンドして、可塑化油を実質的に使用することなくドライブレンド物を得る工程；押出機中で前記ドライブレンド物を押出して、押出物を得る工程；水中ペレタイザーにより前記押出物をペレット化して、湿潤ペレットを得る工程；および前記湿潤ペレットを乾燥して、前記接着剤組成物を含むペレットを得る工程。

[0071] 湿潤またはドライペレットは、総組成物の0.1から10重量パーセントの量のダスティング剤により処理することも可能である。また、水中ペレタイザーによる処理にあたり、好ましくは、ペレットの凝集を避けるためにペレタイザー水に消泡剤および界面活性剤を添加することもできる。

[0072] [保護フィルムの基層]

本願発明の一実施形態においては、上述した接着剤組成物を含んだ保護フィルムが提供される。そうした保護フィルムは、塗装面の上に配されるように構成されており、基層と、接着剤組成物を含んだ粘着層とを有することができる。基層は、粘着層を支持する役割を主に担う。

[0073] 上記保護フィルムの基層としては、当該技術分野において使用可能と考えられているものであれば任意の材料を使用することができる。基層としては例えば、ポリオレフィン樹脂（例えばポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなど）や、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-メチルメタクリレートコポリマー、エチレン

-n-ブチルアクリレートコポリマー、ポリアミド、ポリアセタール、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、またはその混合物などを使用することができるが、これらに限定はされない。

[0074] 上記基層の厚さについては特に制限は無いが、例えば、1 mm以下、100  $\mu\text{m}$ 以下、10  $\mu\text{m}$ 以下、または1  $\mu\text{m}$ 以下の厚さとすることができる。保護フィルムが接着される塗装面の形状に応じて、適切な厚さを選択することが可能である。

[0075] 上記基層は透明または半透明なものであってもよく、あるいは必要に応じて任意の着色剤を用いることにより着色をすることも可能である。保護フィルムの用途に応じて、基層は、透湿性、半透湿性、または非透湿性であってもよく、あるいは多孔質また非孔質であってもよい。当該技術分野において知られた手法により、基層が吸収する光波長帯の選択をすることが可能である。

[0076] [保護フィルムの粘着層]

或る実施形態においては、上記保護フィルムの粘着層（接着層）は、上記接着剤組成物のみから構成するものであってもよいし、接着剤組成物を他の好適な成分と組み合わせるようにしてもよい。他の好適な成分としては例えば、他のブロックコポリマーを含めることができる。

[0077] 上述した目的を達成するための別の手法として例えば、接着剤組成物が、第一のブロックコポリマーおよび第二のブロックコポリマーをその総量が100重量部となるように含み、かつ上記極性粘着性樹脂化合物を例えば1～20重量部含むようにすることもできる。例えばこうした第二のブロックコポリマーは、成型加工性や諸物性に幅を持たせるために添加できるものである。

[0078] その第一のブロックコポリマーとしては例えば、上述した式A-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、または $(A-B)_nX$ のいずれかひとつ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーを含めることができる。

[0079] また第二のブロックコポリマーとしては例えば、式S-EB-Sまたは $(S-EB)_nX$ を

有するブロックコポリマーであって、構造式中における各Sは独立に主としてスチレンのポリマーブロックであり、EBは主としてブタジエンの水素化ポリマーブロックであり、nは2以上の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、前記ブロックコポリマーのポリ(スチレン)含量が13から21重量パーセントであり、前記ブロックコポリマーのEBブロックが、80パーセント以上の水素化率を有し、前記ブロックコポリマーの前駆体ポリ(ブタジエン)ブロック中のビニル含量が、60から85 mol%の範囲であるようなものを含めることができるが、これに限定はされない。

[0080] 第一のブロックコポリマーと第二のブロックコポリマーの重量比は例えば、1:99から99:1の範囲、10:90から90:10の範囲、20:80から80:20の範囲、30:70から70:30の範囲、40:60から60:40の範囲、または50:50とすることができるが、これらに限定はされない。

[0081] また他の実施形態においては、接着剤組成物には、ブロックコポリマーとして二種よりも多い種類を含めることも可能である。

[0082] 粘着層は、保護フィルムの用途に応じて、透明、半透明、または不透明であってよく、また任意の着色剤の添加により着色されたものであってもよい。当該技術分野において知られた手法により、粘着層が吸収する光波長帯の選択をすることが可能である。

[0083] 粘着層の厚さは特に限定されないが、例えば1  $\mu\text{m}$ 程度から100  $\mu\text{m}$ 程度の範囲とすることができる。

[0084] 上記保護フィルムは、例えば共押し出し法または溶剤塗工法によって作成することができる。

[0085] 溶剤塗工法としては例えば、上述したような手法により作成した接着剤組成物のペレットを、当該技術分野において知られる適切な溶媒（例えば、トルエン）に溶かし、基層に塗り固化させることで粘着層を形成する方法が含まれる。

[0086] 共押し出し法としては例えば、第一の押し出し機に粘着層を形成するための接着

剤組成物を供給し、および第二の押出機に基層を形成するための基層材料を供給し、第一の押出機および第二の押出機によりそれぞれ実質的に接着剤組成物および基層材料を溶融して、第一の押出機および第二の押出機と液圧連通しているダイへと同時に送って、粘着層および基層を含んだフィルムを共押し的に作成する方法が含まれるが、これに限定はされない。こうしたダイとしては例えば、マルチマニホールダイを使用できる。第一の押出機および第二の押出機による押出工程の下流においては、一般的にはフィルムの流延工程またはインフレーション工程を適用することができる。こうした工程について詳しくは例えば、Encyclopaedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Vol. 19, 1996, pp. 290-316 (この参照により本願に含まれる) といった当該技術分野における文献を参照されたい。

## 実施例

[0087] さらに本願発明の実施形態について、以下の実施例、参考例、および比較例を介して例示してゆくが、これらに限定されるものではないことに留意されたい。

[0088] [実施例1]

ブロックコポリマーAとして、 $(A-B)_nX$ 型構造の水添ブロックコポリマーであり、スチレン含量が35重量%、Bブロック中のスチレン含量が18重量%、Bブロック中のblockiness率が0重量%、Bブロックの水素化率が99%以上、Aブロックの分子量が7,200g/mol、全体の分子量が138,000g/mol、カップリング率が95%であるものを調製した。分子量のGPC測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置 (HLC-8220、東ソー社製)、Waters社製カラム、溶媒としてのテトラヒドロフランを用いて、測定条件として温度45℃、流速1.0ml/min.、試料濃度0.1%、注入量20 $\mu$ lで測定した。分子量の算出は分子量既知の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した上で、クロマトグラムからピーク分子量値を求めることによって行った。極性粘着性樹脂Cとして、YSポリスターT160 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル製、SP値:8.81、軟化点:160℃) を用意した。このブロ

ックコポリマーAを100重量部と、極性粘着性樹脂Cを1重量部と、公知の抗酸化剤aを0.2重量部とを、トルエン溶液に固形分濃度20%となるように溶解した。

[0089] 基層として、厚み50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを用意した。上記トルエン溶液を基層上に、フィルムコーター (PI-1210、テスター産業社製) を用いて塗布し、その後60 $^{\circ}$ Cで12時間乾燥させ、粘着層を有する保護フィルム例1を得た。乾燥後の粘着層の厚みは10 $\mu$ m程度であった。

[0090] [実施例2]

極性粘着性樹脂Bとして、YSポリスターS145 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル製、SP値:8.98、軟化点:145 $^{\circ}$ C) を用意した。ブロックコポリマーAを100重量部と、極性粘着性樹脂Bを10重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例2を得た。

[0091] [実施例3]

極性粘着性樹脂Aとして、YSポリスターG150 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル製、SP値:9.07、軟化点:150 $^{\circ}$ C) を用意した。ブロックコポリマーAを100重量部と、極性粘着性樹脂Aを5重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例3を得た。

[0092] [実施例4]

ブロックコポリマーBとして、(A-B)<sub>n</sub>X型構造の水添ブロックコポリマーであり、スチレン含量が42重量%、Bブロック中のスチレン含量が21重量%、Bブロック中のblockiness率が1重量%、Bブロックの水素化率が99%以上、Aブロックの分子量が10,600g/mol、全体の分子量が140,000g/mol、カップリング率が96%であるものを調製した。極性粘着性樹脂Fとして、YSレジンPX1150N (テルペン樹脂、ヤスハラケミカル製、SP値:8.26、軟化点:115 $^{\circ}$ C) を用意した。ブロックコポリマーBを100重量部と、極

性粘着性樹脂Fを20重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例4を得た。

[0093] [実施例5]

極性粘着性樹脂Dとして、YSレジンT0125（芳香族変性テルペン樹脂、ヤスハラケミカル製、SP値:8.73、軟化点:125℃）を用意した。ブロックコポリマーBを100重量部と、極性粘着性樹脂Dを15重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例5を得た。

[0094] [実施例6]

参考的なブロックコポリマーEとして、(A-C)<sub>n</sub>X型構造のスチレン系ブロックコポリマーであり、スチレン含量が18重量%、Cブロック中のスチレン含量が0重量%、Cブロックの水素化率が99%以上、Aブロックの分子量が6,000g/mol、全体の分子量が124,000g/mol、カップリング率が95%であるものを調製した。極性粘着性樹脂Eとして、アルコンM135（脂環族部分飽和炭化水素樹脂、荒川化学製、SP値:8.5、軟化点:135℃）を用意した。ブロックコポリマーAを50重量部と、ブロックコポリマーEを50重量部と、極性粘着性樹脂Eを10重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例6を得た。

[0095] [比較例7]

参考的な極性粘着性樹脂Hとして、YSポリスターK140（テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル製、SP値:9.32、軟化点:140℃）を用意した。ブロックコポリマーBを100重量部と、極性粘着性樹脂Hを5重量部と、公知の抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例7を得た。

[0096] [比較例8]

参考的な極性粘着性樹脂Iとして、ネオトール125P（フェノール変性ロジン樹脂、ハリマ化成製、SP値:7.76、軟化点:125℃）を用意した。ブロックコポリマーBを100重量部と、極性粘着性樹脂Iを10重量部と、公



知の抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例8を得た。

[0097] [比較例9]

参考的な極性粘着性樹脂Gとして、クリアロンP105（水添テルペン樹脂、ヤスハラケミカル製、SP値：8.36、軟化点：105℃）を用意した。ブロックコポリマーBを100重量部と、極性粘着性樹脂Gを15重量部と、公知の抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例9を得た。

[0098] [比較例10]

ブロックコポリマーBを100重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例10を得た。極性粘着性樹脂化合物は含めなかった。

[0099] [比較例11]

ブロックコポリマーBを100重量部と、極性粘着性樹脂Cを0.1重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例11を得た。

[0100] [比較例12]

ブロックコポリマーAを100重量部と、極性粘着性樹脂Cを40重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例12を得た。

[0101] [比較例13]

ブロックコポリマーAを100重量部と、極性粘着性樹脂Dを15重量部と、可塑化油としてダイアナプロセスオイルPW-90（パラフィン系オイル、出光興産製）を10重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例13を得た。

[0102] [比較例14]

参考的なブロックコポリマーDとして、A-B-A型構造の水添ブロックコポリマーであり、スチレン含量が60重量%、Bブロック中のスチレン含量が30

重量%、Bブロック中のblockiness率が2重量%、Bブロックの水素化率が99%以上、Aブロックの分子量が15,700g/mol、全体の分子量が134,000g/molであるものを調製した。このブロックコポリマーDを100重量部と、極性粘着性樹脂Aを15重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例14を得た。

[0103] [比較例15]

参考的なブロックコポリマーCとして、A-B-A型構造の水添ブロックコポリマーであり、スチレン含量が58重量%、Bブロック中のスチレン含量が26重量%、Bブロック中のblockiness率が1重量%、Bブロックの水素化率が99%以上、Aブロックの分子量が29,000g/mol、全体の分子量が255,000g/molであるものを調製した。このブロックコポリマーCを100重量部と、極性粘着性樹脂Fを15重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例1に準じて、保護フィルム例15を得た。

[0104] 上記例および下記例で使用したブロックコポリマーについて以下にまとめた。

[0105] [表1]

名称	ポリマー構造	スチレン含量	B又はCブロック中スチレン含量	B又はCブロック中ブロックネス	B又はCブロックの水素化率	Aブロックの分子量	ブロックコポリマー全体の分子量	カップリング率
		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(%)	(kg/mol)	(kg/mol)	(%)
ブロックコポリマーA	(A-B) <sub>n</sub> X	35	18	0	>99	7.2	138	95
ブロックコポリマーB	(A-B) <sub>n</sub> X	42	21	1	>99	10.6	140	96
ブロックコポリマーC	A-B-A	58	26	1	>99	29	255	-
ブロックコポリマーD	A-B-A	60	30	2	>99	15.7	134	-
ブロックコポリマーE	(A-C) <sub>n</sub> X	18	0	-	>99	6	124	95
ブロックコポリマーF	A-C-A	21	0	-	>99	10	138	-
ブロックコポリマーG	(A-C) <sub>n</sub> X	13	0	-	>99	6	201	95
ブロックコポリマーH	(A-C) <sub>n</sub> X	13	0	-	>99	5	145	66

[0106] 上記例および下記例で使用した極性粘着性樹脂について以下にまとめた。

[0107] [表2]

名称	商品名	種別	SP値	軟化点(°C)	芳香族部分の有無
極性粘着性樹脂A	YSポリスター-G150	テルペンフェノール	9.07	150	Yes
極性粘着性樹脂B	YSポリスター-S145	テルペンフェノール	8.98	145	Yes
極性粘着性樹脂C	YSポリスター-T160	テルペンフェノール	8.81	160	Yes
極性粘着性樹脂D	YSレジンTO125	芳香族変性テルペン	8.73	125	Yes
極性粘着性樹脂E	アルコンM135	脂環族部分飽和炭化水素	8.5	135	Yes
極性粘着性樹脂F	YSレジンPX1150N	テルペン	8.26	115	no
極性粘着性樹脂G	クリアロンP105	水添テルペン	8.36	105	no
極性粘着性樹脂H	YSポリスター-K140	テルペンフェノール	9.32	140	Yes
極性粘着性樹脂I	ネオトル125P	フェノール変性ロジン	7.76	125	Yes
極性粘着性樹脂J	YSポリスター-TH130	テルペンフェノール	8.81	130	Yes

## [0108] [第一の評価試験プロトコル]

得られた保護フィルムを、25mm幅の短冊状に切断して、アルキドメラミン系塗料で塗装した板に、圧着ゴムロール（東洋精機社製、速度50mm/sec、反復2回、ローラー加重2kg）を用いて圧着した。その後23℃、湿度50%の条件下で30分放置した。

[0109] 初期粘着強度を、180度剥離強度として、オートグラフ（AGS-J、島津製作所社製）を用い、200mm/分の速度を以って測定した。

[0110] 粘着強度の経時変化を測定するため、上記圧着したフィルムをさらにギヤオープンを用いて70℃の環境下で一週間放置した後に取り出し、23℃、湿度50%の環境下で12時間放置した。その後に、初期粘着強度と同様の条件で測定した。

[0111] 表面汚染性の評価をするため、塗膜板に保護フィルムを、意図的に気泡を入れるように皺を入れながら貼り付けた。その後ギヤオープンを用いて70℃の環境下で一週間放置した後に取り出し、23℃、湿度50%の環境下で12時間放置した。保護フィルムを引きはがした後、表面状態を目視で判定した。評価基準として、可視光を当てながら塗膜板の角度を変えたときに、気泡の端部の筋がまったく認識できない場合には「○」、一定の角度からのみ認識できた場合は「△」、どの角度からも認識できた場合は「×」とした。また、糊残りの有無を目視で判断し、糊残りがなかったものを「○」、あったものを「×」とした。さらに、ジッピング（zipping）の有無を目視で判断し、ジッピングがなかったものを「○」、あったものを「×」とした。

[0112] 例1～15の組成と評価結果をまとめたものを以下に示す。実施例1～6はいずれも驚くべきことに、初期粘着強度が十分であり、粘着強度が苛酷環境下での経時変化によっても亢進しすぎることがなく糊残りを抑止した。また実施例はいずれも優れて表面汚染を抑制した。こうした優れた特性の組み合わせは予期せざるものであった。

[0113] 対照的に、比較例はいずれかの特性に欠陥が見られた。例えば具体的には、比較例7～11および13～15では初期粘着強度が不足しており、また

比較例 1 2 では粘着強度が亢進し過ぎる問題が見られた。また比較例 7 ~ 9、1 2、および 1 3 では表面汚染の問題が重大であった。また、比較例 1 2 に糊残りとしippingが見られたのは、処理後の粘着強度の問題によると考えられる。比較例 1 3 に糊残りが見られたのは凝集力低下によるものと考えられる。

[0114] [表3]

組成 (phr)	例#														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ブロックポリマーA	100	100	100			50						100	100		
ブロックポリマーB				100	100		100	100	100	100					
ブロックポリマーC															100
ブロックポリマーD														100	
ブロックポリマーE						50									
極性粘着性樹脂A			5												15
極性粘着性樹脂B		10													
極性粘着性樹脂C	1										0.1	40			
極性粘着性樹脂D					15										
極性粘着性樹脂E						10							15		
極性粘着性樹脂F				20											15
極性粘着性樹脂G									15						
極性粘着性樹脂H							5								
極性粘着性樹脂I								10							
可塑化油 (PW-90)													10		
抗酸化剤a	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
初期粘着強度(N/25mm)	3.7	4.6	4.2	4.3	3.9	4.4	0.8	0.5	0.8	0.4	0.7	5.3	1.2	0.5	0.3
経時粘着強度(N/25mm)	4.8	5.9	5.3	5.8	5.2	5.6	1.8	2.2	3.3	0.7	2.2	13.7	0.6	1.3	0.5
表面汚染抑制	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	×	×	○	○
糊残り抑制	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
zipping抑制	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

[0115] 添加物などの条件を若干変えて、さらに以下の実施例、参考例、および比較例を試験した。

[0116] [実施例 1 6]

参考的なブロックコポリマーFとして、A-C-A型構造の水添ブロックコポリマーであり、スチレン含量が21重量%、Cブロック中のスチレン含量が0重量%、Cブロックの水素化率が99%以上、Aブロックの分子量が10,000g/mol、全体の分子量が138,000g/molであるものを調製した。極性粘着性樹脂Jとして、YSポリスターTH130（テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル製、SP値:8.81、軟化点:130℃）を用意した。ブロックコポリマーAを70重量部と、ブロックコポリマーFを30重量部と、極性粘着性樹脂Jを10重量部と、公知の抗酸化剤aを0.5重量部および抗酸化剤bを1.0重量部と、材料温度が180℃となるようにして、二軸押出機（回転数:240

rpm、スクリュウ温度:C1=140°C,C2=160°C,C3=180°C,C4=210°C,C5=220°C,C6=190°C,C7=150°C,ダイ=140°C)で混練した。混練後、混合物に公知のダスティング剤cを0.2重量部添加した。混合物をトルエン溶液に固形分濃度20%となるように溶解した。基層として、厚み50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用意した。上記トルエン溶液を基層上に、フィルムコーター(PI-1210、テスター産業社製)を用いて塗布し、その後60°Cで12時間乾燥させ、粘着層を有する保護フィルム例16を得た。乾燥後の粘着層の厚みは10 $\mu$ m程度であった。

[0117] [参考例17]

参考的なブロックコポリマーGとして、(A-C)<sub>n</sub>X型構造のスチレン系ブロックコポリマーであり、スチレン含量が13重量%、Cブロックの水素化率が99%以上、Aブロックの分子量が6,000g/mol、全体の分子量が201,000g/mol、カップリング率が95%であるものを調製した。ブロックコポリマーAを20重量部と、ブロックコポリマーGを80重量部と、極性粘着性樹脂Jを10重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部と、ダスティング剤cを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例16に準じて、保護フィルム例17を得た。

[0118] [比較例18]

ブロックコポリマーEを30重量部と、ブロックコポリマーFを70重量部と、極性粘着性樹脂Jを50重量部と、抗酸化剤aを0.5重量部および抗酸化剤bを1.0重量部と、ダスティング剤cを0.6重量部とを用い、そのほかは実施例16に準じて、保護フィルム例18を得た。

[0119] [比較例19]

参考的なブロックコポリマーHとして、(A-C)<sub>n</sub>X型構造のスチレン系ブロックコポリマーであり、スチレン含量が13重量%、Cブロックの水素化率が99%以上、Aブロックの分子量が5,000g/mol、全体の分子量が145,000g/mol、カップリング率が66%であるものを調製した。このブロックコポリマーHを100重量部と、極性粘着性樹脂Jを10重量部と、抗酸化剤aを0.5重量部および抗酸化剤bを1.0重量部と、ダスティング剤cを0.2重量部と

を用い、そのほかは実施例 16 に準じて、保護フィルム例 19 を得た。

[0120] [第二の評価試験プロトコル]

得られた保護フィルムを、25mm幅の短冊状に切断して、アルキドメラミン系塗料で塗装した板に、圧着ゴムロール（東洋精機社製、速度50mm/sec、反復2回、ローラー加重2kg）を用いて圧着した。その後23℃、湿度50%の条件下で24時間放置した。

[0121] 初期粘着強度を、180度剥離強度として、オートグラフ（AGS-J、島津製作所社製）を用い、200mm/分の速度を以って測定した。

[0122] 粘着強度の経時変化を測定するため、上記圧着したフィルムをさらにギヤオープンを用いて70℃の環境下で一週間放置した後に取り出し、23℃、湿度50%の環境下で24時間放置した。その後に、初期粘着強度と同様の条件で測定した。

[0123] 表面汚染性の評価をするため、塗膜板に保護フィルムを、意図的に気泡を入れるように皺を入れながら貼り付けた。その後ギヤオープンを用いて70℃の環境下で一週間放置した後に取り出し、23℃、湿度50%の環境下で12時間放置した。保護フィルムを引きはがした後、表面状態を目視で判定した。評価基準として、可視光を当てながら塗膜板の角度を変えたときに、気泡の端部の筋がまったく認識できない場合には「○」、一定の角度からのみ認識できた場合は「△」、どの角度からも認識できた場合は「×」とした。

[0124] さらに、引きはがしの際のフィルムのジッピング（zipping）の有無を目視で観察した。ジッピングが無ければ「○」、存在したときは「×」として評価した。なおジッピングとは、シール部位によって剥離強度差が大きく、剥離強度のバラツキが存在するという現象であり、これによっても表面汚染が起こると考えられる。

[0125] 例16～19の組成と評価結果をまとめたものを以下に示す。実施例16は、初期粘着強度が十分であり、粘着強度が苛酷環境下での経時変化によっても亢進しすぎることがなく糊残りを抑止し、かついずれも優れて表面汚染を抑制し、ジッピングも見られなかったという予期せざる優れた効果を呈し

た。

[0126] 比較例はいずれかの特性に欠陥が見られた。端的には、比較例 19 には全般に粘着強度が不足していた。比較例 18 は表面汚染とジッピングに関して劣悪であった。

[0127] [表4]

成分 (phr)	例#			
	16	17	18	19
ブロックコポリマーA	70	20		
ブロックコポリマーE			30	
ブロックコポリマーF	30		70	
ブロックコポリマーG		80		
ブロックコポリマーH				100
極性粘着性樹脂J	10	10	50	10
抗酸化剤a	0.5	0.2	0.5	0.5
抗酸化剤b	1.0		1.0	1.0
ダスティング剤c	0.2	0.2	0.6	0.2
初期粘着強度 (N/25mm)	4.5	4.3	4.8	0.4
経時粘着強度 (N/25mm)	4.6	4.5	9.9	0.8
表面汚染抑制	○	○	×	○
糊残り抑制	○	○	×	○
zipping抑制	○	○	×	○

[0128] 共押し出しによる製法に関し、さらに以下の実施例を試験した。

[0129] [実施例 20]

ブロックコポリマーAを50重量部と、ブロックコポリマーGを50重量部と、極性粘着性樹脂Jを10重量部と、公知の抗酸化剤aを0.2重量部とを、材料温度が180℃となるようにして、二軸押し出し機（回転数：240rpm、スクリュウ温度：C1=140℃、C2=160℃、C3=180℃、C4=210℃、C5=220℃、C6=190℃、C7=150℃、ダイ=140℃）で混練した。混練後、混合物に公知のダスティング剤cを0.2重量部添加して、粘着コンパウンドを得た。

[0130] 上記粘着コンパウンドを粘着層と、低密度ポリエチレン（ExxonMobil社製のLD105、MFR=2）を基層としてそれぞれ用いて、共押し出し機（Killion社製、マルチマニホールダイ使用）で、ダイ温度を232℃として、粘着層／基材層の厚みが、25μm／51μmとなるように製膜して、保護フィルム例20を得た。

## [0131] [実施例 2 1]

ブロックコポリマーAを100重量部と、極性粘着性樹脂Jを10重量部と、抗酸化剤aを0.2重量部と、ダスティング剤cを0.2重量部とを用い、そのほかは実施例20に準じて、保護フィルム例21を得た。

## [0132] [第三の評価試験プロトコル]

得られた保護フィルムを、25mm幅の短冊状に切断して、アルキドメラミン系塗料で塗装した板に、圧着ゴムロール（東洋精機社製、速度50mm/sec、反復2回、ローラー加重2kg）を用いて圧着した。その後23℃、湿度50%の条件下で24時間放置した。

[0133] 初期粘着強度を、180度剥離強度として、オートグラフ（AGS-J、島津製作所社製）を用い、200mm/分の速度を以って測定した。

[0134] 粘着強度の経時変化を測定するため、上記圧着したフィルムをさらにギヤオープンを用いて70℃の環境下で一週間放置した後に取り出し、23℃、湿度50%の環境下で24時間放置した。その後に、初期粘着強度と同様の条件で測定した。

[0135] 表面汚染性の評価をするため、塗膜板に保護フィルムを、意図的に気泡を入れるように皺を入れながら貼り付けた。その後ギヤオープンを用いて70℃の環境下で一週間放置した後に取り出し、23℃、湿度50%の環境下で12時間放置した。保護フィルムを引きはがした後、表面状態を目視で判定した。評価基準として、可視光を当てながら塗膜板の角度を変えたときに、気泡の端部の筋がまったく認識できない場合には「○」、一定の角度からのみ認識できた場合は「△」、どの角度からも認識できた場合は「×」とした。

[0136] さらに、引きはがしの際のフィルムの糊残りやジッピングの有無を目視で観察し、無ければ「○」、有った場合は「×」としてそれぞれ評価した。

[0137] 実施例20および21の組成と評価結果をまとめたものを以下に示す。実施例20および21は評価したすべての特性について優れた結果を示した。

[0138]



[表5]

成分 (phr)	例#	
	20	21
ブロックポリマーA	50	100
ブロックポリマーG	50	
極性粘着性樹脂J	10	10
抗酸化剤a	0.2	0.2
ダスティング剤c	0.2	0.2
初期粘着強度 (N/25mm)	4.1	3.9
経時粘着強度 (N/25mm)	5.3	5.2
表面汚染抑制	○	○
糊残り抑制	○	○
zipping抑制	○	○

[0139] 本願発明の実施形態にかかる接着剤組成物を使用することにより、過度の生産コストを要することなく、塗装面の保護に関してきわめて有用な結果を得ることができる。

[0140] [付記]

[付記 1]

塗装面の保護フィルム用接着剤組成物であって、

100重量部のA-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、または $(A-B)_nX$ のいずれかひとつ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーと、

1から20重量部の極性粘着性樹脂化合物とを含み、かつ可塑化油を実質的に含まず、

構造式中の各Aは分子量がASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算のピーク分子量として3,000から60,000の範囲である一種以上のモノアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、Bは、一種以上の共役ジエンと一種以上のモノアルケニルアレーンとの制御分散されたコポリマーブロックであり、nは2から30の範囲の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、

前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンの総量が、15～50重量パーセントの範囲であり、

各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10～45重量パーセン

トの範囲であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の、Hoyの定数を用いてSmall法により算出した溶解度パラメータが、8.2以上9.2以下であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の環球法（ASTM E-28）によって求められる軟化点が110℃以上である

ことを特徴とする、接着剤組成物。

[0141] [付記2]

前記極性粘着性樹脂化合物が、1から10重量部含まれる、付記1に記載の接着剤組成物。

[0142] [付記3]

前記極性粘着性樹脂化合物の溶解度パラメータが、8.5以上9.1以下である、付記1または2に記載の接着剤組成物。

[0143] [付記4]

前記極性粘着性樹脂化合物がテルペノイドまたはその誘導体である、付記1から3のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[0144] [付記5]

前記極性粘着性樹脂化合物が脂環族化合物である、付記1から3のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[0145] [付記6]

塗装面を保護するための保護フィルムであって、

基材と、

付記1から5のいずれか一項に記載の接着剤組成物とを含む、保護フィルム。

[0146] [付記7]

塗装面を保護するための保護フィルム用接着剤組成物を、ペレットの形態で製造するための方法であって、

100重量部のA-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、または $(A-B)_nX$ のいずれかひとつ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーと1から20重量部の極性

粘着性樹脂化合物とをドライブレンドして、可塑化油を実質的に使用することなくドライブレンド物を得るステップと、

押出機中で前記ドライブレンド物を押出して、押出物を得るステップと

、  
水中ペレタイザーにより前記押出物をペレット化して、湿潤ペレットを得るステップと、

前記湿潤ペレットを乾燥して、前記接着剤組成物を含むペレットを得るステップと

を含み、

構造式中の各Aは分子量がASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算のピーク分子量として3,000から60,000の範囲である一種以上のモノアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、Bは、一種以上の共役ジエンと一種以上のモノアルケニルアレーンとの制御分散されたコポリマーブロックであり、nは2から30の範囲の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、

前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンの総量が、15～50重量パーセントの範囲であり、

各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10～45重量パーセントの範囲であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の、Hoyの定数を用いてSmall法により算出した溶解度パラメータが、8.2以上9.2以下であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の環球法（ASTM E-28）によって求められる軟化点が110℃以上である

ことを特徴とする、方法。

[0147] [付記7]

表面汚染を防止するための、付記1から5のいずれか一項に記載の接着剤組成物の使用であって、

表面を有する製品を用意するステップと、

基層を有するシートを用意するステップと、  
付記 1 から 5 のいずれか一項に記載の接着剤組成物を、前記基層に適用  
することで、前記基層上に接着層を形成するステップと、  
前記シートを前記表面に貼付するステップと  
を含む、使用。

### 符号の説明

- [0148] 1 0 0 … 下地板  
1 0 2 … 塗装面  
1 1 0 … 保護フィルムの基層  
1 1 2 … 保護フィルムの粘着層  
1 2 0 … 熱膨張  
1 2 2 … 保護フィルムの撚れ部  
1 2 4 … 保護フィルムの変形点  
1 3 0 … 物理的変形による凸部  
1 3 2 … 物理的変形による凹部  
1 4 0 … 化学的相互作用による分子移動  
1 5 0 … 化学的変形による陥没部  
1 5 2 … 粘着層が接着していた範囲を示す補助線  
1 5 4 … 化学的変形による隆起部

## 請求の範囲

[請求項1]

塗装面の保護フィルム用接着剤組成物であって、

100重量部のA-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、または $(A-B)_nX$ のいずれかひとつ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーと、

1から20重量部の極性粘着性樹脂化合物とを含み、かつ可塑化油を実質的に含まず、

構造式中の各Aは分子量がASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算のピーク分子量として3,000から60,000g/molの範囲である一種以上のモノアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、Bは、一種以上の共役ジエンと一種以上のモノアルケニルアレーンとの制御分散されたコポリマーブロックであり、nは2から30の範囲の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、

前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンの総量が、15～50重量パーセントの範囲であり、

各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10～45重量パーセントの範囲であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の、Hoyの定数を用いてSmall法により算出した溶解度パラメータが、8.2以上9.2以下であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の環球法（ASTM E-28）によって求められる軟化点が110℃以上である

ことを特徴とする、接着剤組成物。

[請求項2]

前記極性粘着性樹脂化合物が、1から15重量部含まれる、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項3]

前記極性粘着性樹脂化合物が、1から10重量部含まれる、請求項2に記載の接着剤組成物。

[請求項4]

前記極性粘着性樹脂化合物の溶解度パラメータが、8.5以上9.1以下である、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項5]

前記極性粘着性樹脂化合物の溶解度パラメータが、8.8以上9.1

以下である、請求項 4 に記載の接着剤組成物。

- [請求項6] 前記極性粘着性樹脂化合物が、1 から 5 重量部含まれる、請求項 1 に記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 前記極性粘着性樹脂化合物の軟化点が 130℃以上である、請求項 1 に記載の接着剤組成物。
- [請求項8] 前記極性粘着性樹脂が環式化合物である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 前記極性粘着性樹脂化合物が芳香族部分を含む、請求項 8 に記載の接着剤組成物。
- [請求項10] 前記極性粘着性樹脂化合物がテルペノイドまたはその誘導体である、請求項 8 に記載の接着剤組成物。
- [請求項11] 前記極性粘着性樹脂化合物が、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂水素化物、水素添加テルペン樹脂、および芳香族変性テルペン樹脂からなる群から選択される、請求項 10 に記載の接着剤組成物。
- [請求項12] 前記極性粘着性樹脂化合物がテルペンフェノール樹脂である、請求項 11 に記載の接着剤組成物。
- [請求項13] 前記極性粘着性樹脂化合物が脂環族化合物である、請求項 1 に記載の接着剤組成物。
- [請求項14] 前記極性粘着性樹脂化合物が脂環族部分飽和炭化水素樹脂である、請求項 13 に記載の接着剤組成物。
- [請求項15] 前記ブロックコポリマーの各Bブロックが、Aブロックに隣接し共役ジエンに富む末端領域と、Aブロックに隣接せずモノアルケニルアレーンに富むひとつ以上の領域とを有する、請求項 1 に記載の接着剤組成物。
- [請求項16] 前記ブロックコポリマーの各Bブロックのモノアルケニルアレーンのblockiness率が40molパーセント未満であり、ここでモノアルケニルアレーンのblockiness率は、ポリマー鎖上の二つのモノアルケニ

ルアレーンに隣接しているBブロックにおけるモノアルケニルアレーン単位の比率である、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項17] 前記ブロックコポリマーの各Bブロックのモノアルケニルアレーンのblockiness率が10molパーセント未満である、請求項16に記載の接着剤組成物。

[請求項18] 前記ブロックコポリマーのカップリング効率が、95パーセント以上である、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項19] 前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンの総量が、15から45重量パーセントの範囲である、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項20] 各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10～40重量パーセントの範囲である、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項21] 各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10～25重量パーセントの範囲である、請求項20に記載の接着剤組成物。

[請求項22] 構造式中の各Aが、分子量が、ASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算のピーク分子量として3,000から15,000g/molの範囲である一種以上のモノアルケニルアレーンのポリマーブロックである、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項23] 前記ブロックコポリマーの共役ジエンブロックが、ブタジエンおよびイソプレンからなる群から選択される一種以上である、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項24] 前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンが、スチレンである、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項25] さらに最大5重量部の抗酸化剤を含む、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項26] 塗装面を保護するための保護フィルムであって、  
基材と、  
請求項1に記載の接着剤組成物と

を含む、保護フィルム。

[請求項27]

塗装面を保護するための保護フィルムであって、

基層と、

接着剤組成物を含んだ接着層と

を含み、

前記接着剤組成物が、

100重量部のA-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、または $(A-B)_nX$ のいずれかひとつ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーと、

1から20重量部の極性粘着性樹脂化合物と

を含み、かつ可塑化油を実質的に含まず、

構造式中の各Aは分子量がASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算のピーク分子量として3,000から60,000の範囲である一種以上のモノアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、Bは、一種以上の共役ジエンと一種以上のモノアルケニルアレーンとの制御分散されたコポリマーブロックであり、nは2から30の範囲の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、

前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンの総量が、15～50重量パーセントの範囲であり、

各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10～45重量パーセントの範囲であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の、Hoyの定数を用いてSmall法により算出した溶解度パラメータが、8.2以上9.2以下であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の環球法（ASTM E-28）によって求められる軟化点が110℃以上である

ことを特徴とする、保護フィルム。

[請求項28]

共押しによって作成されることを特徴とする、請求項27に記載の保護フィルム。

[請求項29]

溶剤塗工によって作成されることを特徴とする、請求項27に記載



の保護フィルム。

[請求項30] 請求項27に記載の保護フィルムによって保護された塗装面を有する、物品。

[請求項31] 自動車であることを特徴とする、請求項30に記載の物品。

[請求項32] 塗装面を保護するための保護フィルム用接着剤組成物を、ペレットの形態で製造するための方法であって、

100重量部のA-B-A、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、または $(A-B)_nX$ のいずれかひとつ以上の構造式を有する水添ブロックコポリマーと1から20重量部の極性粘着性樹脂化合物とをドライブレンドして、可塑化油を実質的に使用することなくドライブレンド物を得るステップと、

押出機中で前記ドライブレンド物を押出して、押出物を得るステップと、

水中ペレタイザーにより前記押出物をペレット化して、湿潤ペレットを得るステップと、

前記湿潤ペレットを乾燥して、前記接着剤組成物を含むペレットを得るステップと

を含み、

構造式中の各Aは分子量がASTM 3536に基づいて測定したスチレン換算のピーク分子量として3,000から60,000の範囲である一種以上のモノアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、Bは、一種以上の共役ジエンと一種以上のモノアルケニルアレーンとの制御分散されたコポリマーブロックであり、nは2から30の範囲の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、

前記ブロックコポリマー中のモノアルケニルアレーンの総量が、15～50重量パーセントの範囲であり、

各Bブロック中のモノアルケニルアレーンの量が、10～45重量パーセントの範囲であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の、Hoyの定数を用いてSmall法により算

出した溶解度パラメータが、8.2以上9.2以下であり、

前記極性粘着性樹脂化合物の環球法（ASTM E-28）によって求められる軟化点が110℃以上である

ことを特徴とする、方法。

[請求項33] 総組成物の0.1から10重量パーセントの量のダスティング剤により湿潤またはドライペレットを処理するステップをさらに含む、請求項32に記載の方法。

[請求項34] 表面汚染を防止するための、請求項1に記載の接着剤組成物の使用であって、

表面を有する製品を用意するステップと、

基層を有するシートを用意するステップと、

請求項1に記載の接着剤組成物を、前記基層に適用することで、前記基層上に接着層を形成するステップと、

前記シートを前記表面に貼付するステップと

を含む、使用。

[請求項35] 表面汚染が70℃の温度条件下で少なくとも7日間防止される、請求項34に記載の使用。

[図1A]

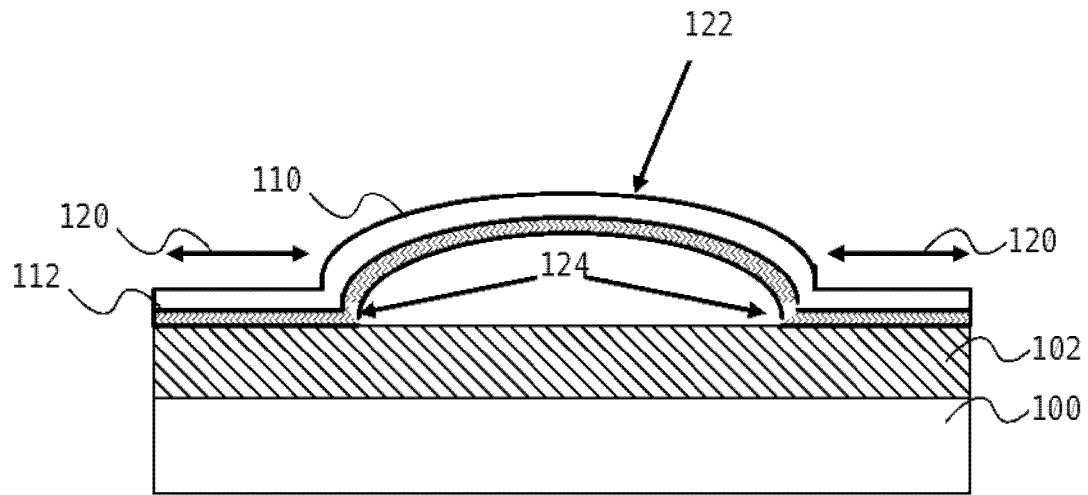


図 1 A

[図1B]

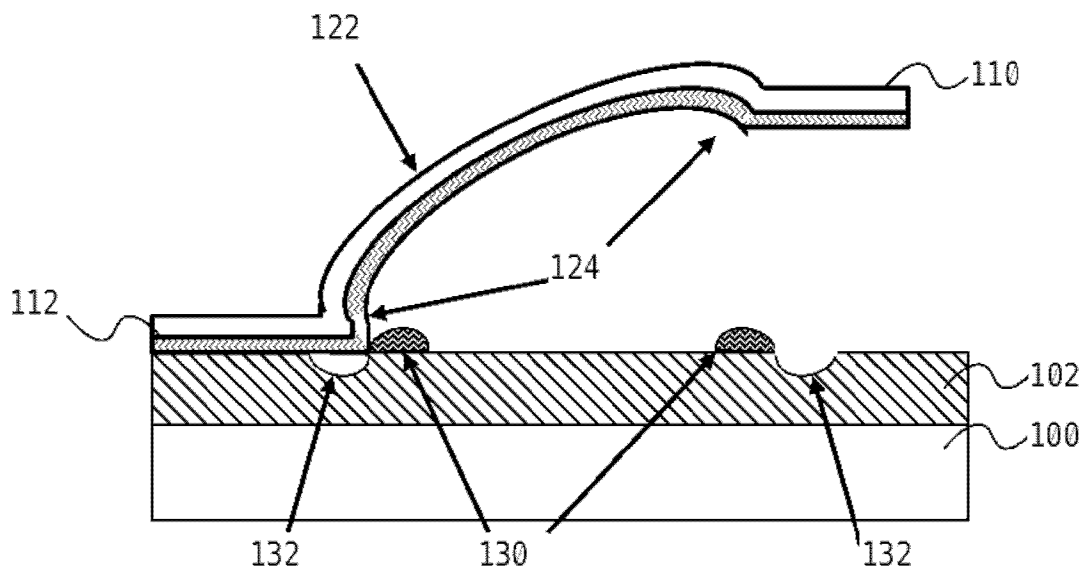


図 1 B

[図1C]

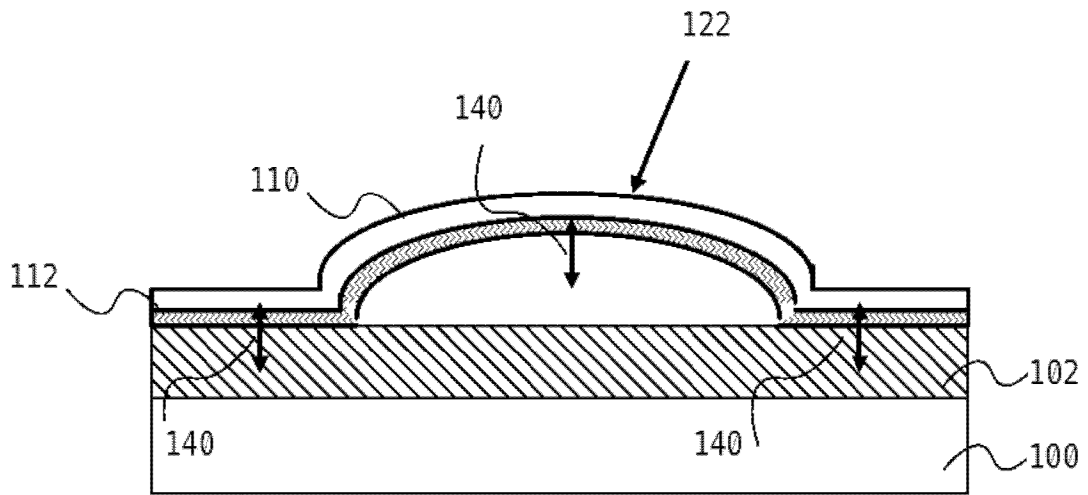


図 1 C

[図1D]

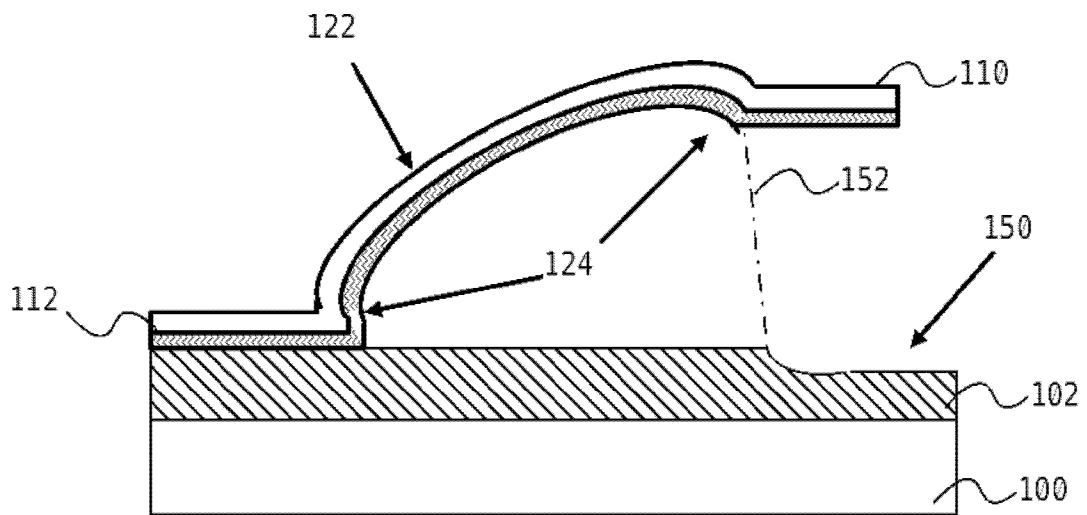
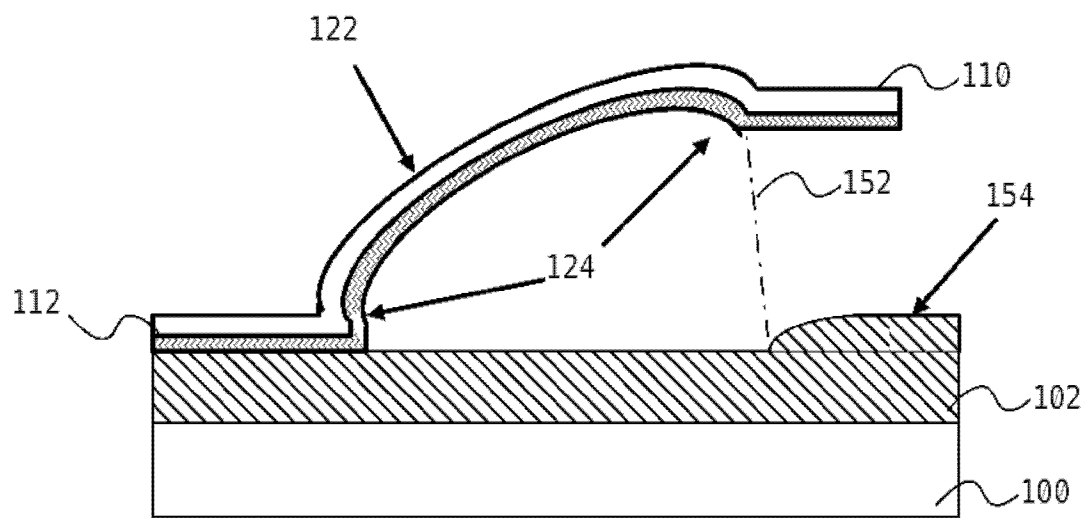


図 1 D

[図1E]



[図1E]

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/080506

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09J153/02(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J193/00(2006.01)i

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)  
C09J1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2010/029773 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd. et al.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; paragraphs [0082] to [0090], [0114] & TW 201016812 A & KR 10-2011-0058856 A & JP 4620806 B & JP 2011-57992 A & CN 102149779 A	1-35
A	JP 2012-111793 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0066] to [0080] (Family: none)	1-35
A	JP 2012-117013 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; paragraphs [0065] to [0075] (Family: none)	1-35

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 February, 2014 (07.02.14)	Date of mailing of the international search report 18 February, 2014 (18.02.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080506

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 2003-119435 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 23 April 2003 (23.04.2003), claims; paragraphs [0031] to [0033] (Family: none)	1-35
A	JP 2009-520042 A (Kraton Polymers Research B.V.), 21 May 2009 (21.05.2009), claims; paragraphs [0048] to [0052], [0056] & WO 2007/050654 A2 & US 2007/0092722 A1 & TWB 00I325436 & RU 2008117023 A & KR 10-1095593 B & KR 10-2008-0073709 A & JP 4837044 B & EP 1963454 A & CN 101313044 A & BRA PI0617677 & AT 542871 T	1-35

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09J153/02(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J193/00(2006.01)i		
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.Cl. C09J1/00-201/10		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 請求項の番号
A	WO 2010/029773 A1（積水化学工業株式会社 他1名）2010.03.18, 請求の範囲、[0082]-[0090] [0114] &TW 201016812 A &KR 10-2011-0058856 A &JP 4620806 B &JP 2011-57992 A &CN 102149779 A	1-35
A	JP 2012-111793 A（積水化学工業株式会社）2012.06.14, 特許請求の範囲、【0066】 - 【0080】 （ファミリーなし）	1-35
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 07.02.2014	国際調査報告の発送日 18.02.2014	
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） 澤村 茂実 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 9158



C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2012-117013 A (積水化学工業株式会社) 2012. 06. 21, 特許請求の範囲、【0065】 - 【0075】 (ファミリーなし)	1-35
A	JP 2003-119435 A (積水化学工業株式会社) 2003. 04. 23, 特許請求の範囲、【0031】 - 【0033】 (ファミリーなし)	1-35
A	JP 2009-520042 A (クレイトン・ポリマーズ・リサーチ・ベー・ベ ー) 2009. 05. 21, 特許請求の範囲、【0048】 - 【0052】 【0056】 &WO 2007/050654 A2 &US 2007/0092722 A1 &TWB 00I325436 &RU 2008117023 A &KR 10-1095593 B &KR 10-2008-0073709 A &JP 4837044 B &EP 1963454 A &CN 101313044 A &BRA PI0617677 &AT 542871 T	1-35