

(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
2020年12月30日(30.12.2020)



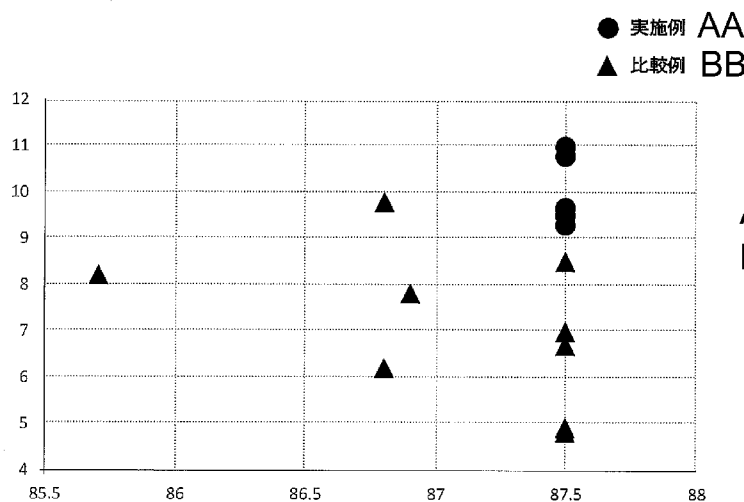
(10) 国際公開番号

WO 2020/262309 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 125/02 (2006.01) C09J 133/14 (2006.01)
C09J 125/16 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/024429
- (22) 国際出願日: 2020年6月22日(22.06.2020)
- (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 2019-117570 2019年6月25日(25.06.2019) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲ 高 ▼ 橋 庸 祐 (TAKAHASHI, Yosuke). 松永 幸治 (MATSUNAGA, Koji). 金谷 浩貴 (KANAYA, Hirotaka). 川辺 邦昭(KAWABE, Kuniaki).
- (74) 代理人: 特許業務法人鷺田国際特許事務所 (WASHIDA & ASSOCIATES); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウエスト8階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE PROCESSED ARTICLE

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物および粘着性加工品



AA Example
BB Comparative example

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an adhesive composition from which a thin-film-shaped adhesive layer having sufficient adhesiveness and high transparency can be obtained. To achieve the above purpose, the present invention pertains to an adhesive composition containing: (A) 47-99 parts by mass of a (meth)acrylic resin which satisfies (A-1) and (A-2); (B) 0.5-50 parts by mass of a (co)polymer which satisfies all of (B-1) to (B-5); and (C) 0.5-3 parts by mass of a crosslinking agent. (A-1) a structural unit derived from a (meth)acrylate having a C1-C12 alkyl group and a (meth)acrylate containing a hydroxyl group is contained, (A-2) Tg is -80 °C to 0 °C, (B-1) 20 mol% or more of a structural unit derived from isopropenyl toluene is contained, (B-2) the softening point is 90 °C to 130 °C, (B-3) Tg is 40 °C to 80 °C, (B-4) 10 mass% or less of a compound having a molecular weight of 400 or less is contained, and

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(B-5) Mn is 750-1000, Mz is 1200-2000, and Mw/Mn is 1.5 or less.

(57) 要約：本発明は、十分な粘着性を有し、かつ透明性が高い薄膜状の粘着層を得ることができる粘着性組成物を提供することを目的とする。上記目的を達成するための本発明は、47～99質量部の(A-1)および(A-2)を満たす(メタ)アクリル樹脂(A)、0.5～50質量部の(B-1)～(B-5)をすべて満たす(共)重合体(B)、0.5～3質量部の架橋剤(C)を含有する粘着剤組成物に関する。(A-1)C1～12以下のアルキル基を有する(メタ)アクリレートと、水酸基を含有する(メタ)アクリレートと、に由来する構造単位を含有する(A-2)Tgが-80℃～0℃(B-1)20モル%以上の、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位を含有する。(B-2)軟化点が90～130℃(B-3)Tgが40～80℃(B-4)分子量400以下の化合物の含有率が10質量%以下(B-5)Mnが750～1000、Mzが1200～2000、Mw/Mnが1.5以下

明 細 書

発明の名称：粘着剤組成物および粘着性加工品

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤組成物および粘着性加工品に関する。

背景技術

[0002] 粘着剤（感圧接着剤ともいう）は、簡便に使用でき、かつ、プラスチック、紙類、金属、ガラスなどの種々の対象物への接着性を有するため、テープ、ラベル、シートおよび両面テープなどの粘着性加工品における粘着層として利用されている。上記粘着剤として使用される組成物（粘着剤組成物）としては、アクリル樹脂またはスチレン樹脂（スチレン系ブロックコポリマーなど）をベースポリマーとする組成物が一般的に使用されている。

[0003] 特に、アクリル樹脂をベースポリマーとする粘着剤組成物は、透明性に優れ、かつ、紙類、金属、ガラスなどの極性を有する被着体への粘着性に優れることが知られている。

[0004] 一方で、電子機器などの薄型化に伴い、内部の部材を張り合わせる両面テープにも薄膜化が求められつつある。そのため、粘着剤組成物には、より薄い粘着層としたときにも、より十分な粘着性および密着性を有することが望まれる。

[0005] 上記の要求に対し、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、および石油系樹脂などの粘着付与樹脂をアクリル粘着剤組成物に添加して、粘着剤組成物の粘着性をより高める方法が提案されている。たとえば、特許文献1には、ロジン系樹脂などの、（メタ）アクリル系ポリマーとの相溶性が低い粘着付与樹脂をアクリル粘着剤組成物に添加することで、常温および高温での接着力をともに発揮させ得ることが記載されている。特許文献1には、上記粘着付与樹脂を、粘着剤組成物のフィルム化したときのヘイズ値が15～95%となるように添加すると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭64－16882号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1には、上記ロジン系樹脂などの粘着付与樹脂の添加により、粘着剤組成物の粘着性をより高め得ると記載されている。しかし、特許文献1にも記載されているように、上記粘着付与樹脂を添加すると、粘着剤組成物の透明性が低下してしまう。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、十分な粘着性を有し、かつ透明性が高い薄膜状の粘着層を得ることができる粘着性組成物、および当該粘着性組成物を加工してなる粘着性加工品を提供することを、その目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決することを見出した。すなわち本発明は以下の[1]～[6]に関する。

[1] 47質量部以上99質量部以下の(メタ)アクリル樹脂(A)、0.5質量部以上50質量部以下の(メタ)アクリル樹脂(A)とは異なる(共)重合体(B)、および、0.5質量部以上3質量部以下の架橋剤(C)を含有し(ただし、(メタ)アクリル樹脂(A)、(共)重合体(B)および架橋剤(C)の含有量の合計を100質量部とする。)、

前記(メタ)アクリル樹脂(A)は、下記(A-1)および(A-2)を満たし、かつ、

前記(共)重合体(B)は、下記(B-1)～(B-5)をすべて満たす、
粘着剤組成物。

(A-1) 炭素数が1以上12以下のアルキル基を有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位と、水酸基を含有する(メタ)アクリレートに由

来する構造単位と、を含有する。

(A-2) 示差走査熱量計 (DSC) で測定されたガラス転移温度 (T_g) が -80°C 以上 0°C 以下の範囲にある。

(B-1) その構造単位の全量に対して 20 モル% 以上の、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位を含有する。

(B-2) JIS K 2207 に準拠して測定された軟化点が 90°C 以上 130°C 以下の範囲にある。

(B-3) 示差走査熱量計 (DSC) で測定されたガラス転移温度 (T_g) が 40°C 以上 80°C 以下の範囲にある。

(B-4) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されたポリスチレン換算の、分子量 400 以下の化合物の含有率が 10 質量% 以下である。

(B-5) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されたポリスチレン換算の、数平均分子量 (M_n) が 750 以上 1000 以下の範囲にあり、 z 平均分子量 (M_z) が 1200 以上 2000 以下の範囲にあり、かつ、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比である分散度 (M_w/M_n) が 1.5 以下である。

[2] 前記 (共) 重合体 (B) は、下記 (B-6) を満たす、[1] に記載の粘着性組成物。

(B-6) その構造単位の全量に対して 1 モル% 以上 80 モル% 以下の、スチレン、 α -メチルスチレン、インデン、ビニルトルエンおよび炭素数 4 または 5 の不飽和脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれるモノマーに由来する構造単位を含有する。

[3] テープ、ラベル、シートまたは両面テープである、[1] または [2] に記載の粘着性組成物を加工してなる粘着性加工品。

[4] 厚みが $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下である粘着層を有する、[3] に記載の粘着性加工品。

[5] JIS K 7361 に準拠して測定された全光線透過率が 87 % 以

上である、〔３〕または〔４〕に記載の粘着性加工品。

〔６〕被着体にＳＵＳを用いて１８０°ピール試験により測定された粘着力が９Ｎ／２５ｍｍ以上である、〔３〕～〔５〕のいずれかに記載の粘着性加工品。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、十分な粘着性を有し、かつ透明性が高い薄膜状の粘着層を得ることができる粘着性組成物、および当該粘着性組成物を加工してなる粘着性加工品が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図１]図１は、実施例１および比較例１～比較例３の、全光線透過率と、粘着層の膜厚が１０μｍのときの粘着力との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態は、（メタ）アクリル樹脂（Ａ）、（共）重合体（Ｂ）、および架橋剤（Ｃ）を含有する粘着性組成物に関する。なお、本明細書において、（メタ）アクリルとは「アクリルまたはメタクリル」を意味し、（メタ）アクリレートとは「アクリレートまたはメタクリレート」を意味し、（共）重合体とは「単独重合体または共重合体」を意味する。

[0013] [（メタ）アクリル樹脂（Ａ）]

（メタ）アクリル樹脂（Ａ）は、アクリル系モノマーまたはメタクリル系モノマーの（共）重合体である。

[0014] （メタ）アクリル樹脂（Ａ）は、以下の要件（Ａ－１）および（Ａ－２）を満たす。

[0015] （Ａ－１）炭素数が１以上１２以下のアルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位と、水酸基を含有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位と、を含有する。

（Ａ－２）示差走査熱量計（ＤＳＣ）で測定されたガラス転移温度（Ｔ_g）が－８０℃以上０℃以下の範囲にある。

[0016] （要件（Ａ－１）について）

要件（A－1）は、本実施形態に関する粘着性組成物の粘着性を高めるための要件である。

[0017] 具体的には、（メタ）アクリル樹脂（A）が、炭素数が1以上12以下のアルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位を含有すると、（メタ）アクリル樹脂（A）のガラス転移温度（ T_g ）が高くなり、粘着性組成物の粘着性がより高まる。

[0018] 上記観点からは、上記炭素数が1以上12以下のアルキル基を有する（メタ）アクリレートは、炭素数が1以上10以下のアルキル基を有する（メタ）アクリレートであることが好ましく、炭素数が2以上8以下のアルキル基を有する（メタ）アクリレートであることがより好ましい。なお、上記アルキル基は直鎖状であってもよいし、分岐を有してもよい。

[0019] 上記炭素数が1以上12以下のアルキル基を有する（メタ）アクリレートの例には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸2－エチルヘキシル、および（メタ）アクリル酸デシル、および（メタ）アクリル酸ラウリルなどが含まれる。

[0020] （メタ）アクリル樹脂（A）は、その構造単位の全量に対する、上記炭素数が1以上12以下のアルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位の含有量が、50モル%以上99モル%以下であることが好ましく、55モル%以上95モル%以下であることがより好ましく、60モル%以上90モル%以下であることがさらに好ましい。

[0021] また、（メタ）アクリル樹脂（A）が、水酸基を含有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位を含有すると、架橋剤（C）による架橋点が増えるため、粘着性組成物の架橋密度が高まって高分子量化しやすくなる。このような粘着性組成物は、圧着されても被着体表面に追従し難く、圧着時の粘

着性の低下が生じにくい。

[0022] 上記水酸基を含有する（メタ）アクリレートの例には、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロプルおよびN-メチロール（メタ）アクリルアミドなどが含まれる。これらのうち、上記観点からは、上記水酸基を含有する（メタ）アクリレートは、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルであることが好ましい。

[0023] （メタ）アクリル樹脂（A）は、その構造単位の全量に対する、上記水酸基を含有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位の含有量が、0.1モル%以上5モル%以下であることが好ましく、0.2モル%以上3モル%以下であることがより好ましく、0.3モル%以上2モル%以下であることがさらに好ましい。

[0024] なお、（メタ）アクリル樹脂（A）は、上記炭素数が1以上12以下のアルキル基を有する（メタ）アクリレートまたは水酸基を含有する（メタ）アクリレートとは異なる、架橋を形成し得る官能基を有するモノマー（またはオリゴマー）に由来する構造単位を有する共重合体であってもよい。上記架橋を形成し得る官能基を有するモノマーの例には、（メタ）アクリル酸、および（メタ）アクリルアミドなどが含まれる。

[0025] また、（メタ）アクリル樹脂（A）は、必要に応じて上記以外のビニル系単量体に由来する構造単位を有する共重合体としてもよい。そのようなビニル系単量体の例には、スチレン、および酢酸ビニルなどが含まれる。

[0026] （要件（A-2）について）

要件（A-2）は、本実施形態に関する粘着性組成物の粘着性を、より広い温度範囲で好適に発揮させるための要件である。

[0027] 具体的には、（メタ）アクリル樹脂（A）が、示差走査熱量計（DSC）で測定されたガラス転移温度（ T_g ）が -80°C 以上 0°C 以下の範囲にある共重合体であると、薄膜状の粘着層とした粘着性組成物に広い温度範囲で粘着性を発現させることができる。上記観点からは、（メタ）アクリル樹脂（A）は、ガラス転移温度（ T_g ）が -70°C 以上 -5°C 以下の範囲にあるこ

とが好ましく、 -60°C 以上 -10°C 以下の範囲にあることがより好ましい。

[0028] (メタ)アクリル樹脂(A)のガラス転移温度(T_g)は、重合するモノマーやその比率を変えることによって上記範囲に調整することができる。

[0029] 本発明において、(メタ)アクリル系樹脂(A)のガラス転移温度(T_g)は、次のFOXの式により求められる理論計算値から算出することができる。

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$$

(式中、 T_g は、アクリル系樹脂(A)のガラス転移温度(K)であり、 W_1 、 W_2 、 $\dots$ 、 W_n は、各モノマーの重量分率であり、 T_{g1} 、 T_{g2} 、 $\dots$ 、 T_{gn} は、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度である)

上記計算に用いるホモポリマーのガラス転移温度は、文献に記載されている値を用いることができる。

[0030] (合成法)

(メタ)アクリル樹脂(A)は、上記各構造単位の方法となるモノマー(またはオリゴマー)を用いて、公知の重合方法により合成することができる。上記重合方法は、バルク重合、溶液重合、および懸濁重合などを含むラジカル重合であれば特に限定されない。これらのうち、(メタ)アクリル樹脂(A)のガラス転移温度(T_g)その他の特性の制御が容易であり、所望の特性を有する(メタ)アクリル樹脂(A)を合成しやすいため、溶液重合が好ましい。

[0031] 重合時には、重合開始剤を用いてもよい。上記重合開始剤の例には、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ラウロイルパーオキサイド

、 t -ブチルパーオキシネオヘキサノエート、過酸化ジ- t -ブチル、アゾジシクロヘキシルカルボニトリル、 α , α -アゾジイソ酪酸ジメチル、コハク酸過酸化物、ジクメン過酸化物、およびジクロル過酸化ベンゾイルなどが含まれる。

[0032] 上記溶液重合に用いる溶媒の例には、酢酸エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、およびメチルエチルケトンなどが含まれる。

[0033] [(共)重合体(B)]

(共)重合体(B)は、(メタ)アクリル樹脂(A)とは異なる(共)重合体であり、かつ、下記(B-1)～(B-5)をすべて満たす(共)重合体である。

[0034] (B-1) その構造単位の全量に対して20モル%以上の、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位を含有する。

(B-2) JIS K2207に準拠して測定された軟化点が90℃以上130℃以下の範囲にある。

(B-3) 示差走査熱量計(DSC)で測定されたガラス転移温度(T_g)が40℃以上80℃以下の範囲にある。

(B-4) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されたポリスチレン換算の、分子量400以下の化合物の含有率が10質量%以下である。

(B-5) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されたポリスチレン換算の、数平均分子量(M_n)が750以上1000以下の範囲にあり、 z 平均分子量(M_z)が1200以上2000以下の範囲にあり、かつ、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比である分散度(M_w/M_n)が1.5以下である。

[0035] (要件(B-1)について)

要件(B-1)は、本実施形態に関する粘着性組成物の透明性を低下させずに粘着性を高めるための要件である。

[0036] この理由は定かではないものの、(共)重合体(B)が、その構造単位の全量に対して20モル%以上のイソプロペニルトルエン(o-イソプロペニルトルエン、m-イソプロペニルトルエン、p-イソプロペニルトルエンの同位体を含む)に由来する構造単位を含有すると、(メタ)アクリル樹脂(A)と(共)重合体(B)とが相溶しやすくなり、(共)重合体(B)が(メタ)アクリル樹脂(A)中に微分散しやすくなるためだと考えられる。イソプロペニルトルエンに由来する構造単位を含む(共)重合体(B)は、溶解度パラメーター(SP値)が8.7~8.9となり、(メタ)アクリル樹脂のSP値(8.6~9.1)とのSP値差が小さくなるため、(メタ)アクリル樹脂(A)と相溶しやすいと推定される。

[0037] (共)重合体(B)は、その構造単位の全量に対する、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位の含有量が、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、85モル%以上であることがさらに好ましい。上記イソプロペニルトルエンに由来する構造単位の含有量の上限は特に限定されないものの、100モル%以下とすることができ、98モル%以下であることが好ましく、96モル%以下であることがより好ましく、95モル%未満であることがより好ましい。

[0038] (要件(B-2)について)

要件(B-2)は、本実施形態に関する粘着性組成物の粘度を、基材への塗布性に優れる程度にするための要件である。

[0039] 具体的には、(共)重合体(B)の示差走査熱量計(DSC)で測定された軟化点が90℃以上130℃以下の範囲にあると、特に溶媒を含む粘着性組成物が適度な粘度を有するため、粘着性組成物の基材への塗布をより容易に行うことができる。上記観点からは、(共)重合体(B)は、軟化点が95℃以上125℃以下の範囲にあることが好ましく、100℃以上120℃以下の範囲にあることがより好ましく、105℃以上115℃以下の範囲にあることがさらに好ましい。

[0040] 上記(共)重合体(B)の軟化点は、共重合するモノマー種や分子量、分

子量分布を調整することによって上記範囲に調整することができる。

[0041] (要件 (B-3) について)

要件 (B-3) は、本実施形態に関する粘着性組成物の耐熱性を高めつつ、透明性および粘着性の両者を好適な範囲に調整するための要件である。

[0042] 具体的には、(共)重合体 (B) の J I S K 2 2 0 7 に準拠して測定されたガラス転移温度 (T_g) が 40°C 以上であると、粘着性組成物の耐熱性がより高まる。また、(共)重合体 (B) のガラス転移温度 (T_g) が 80°C 以下であると、粘着性組成物の透明性および粘着性の両者が好適な範囲となりやすい。上記観点からは、(共)重合体 (B) は、ガラス転移温度 (T_g) が 45°C 以上 78°C 以下の範囲にあることが好ましく、 50°C 以上 75°C 以下の範囲にあることがより好ましく、 55°C 以上 70°C 以下の範囲にあることがさらに好ましい。

[0043] 上記 (共)重合体 (B) のガラス転移温度 (T_g) は、共重合するモノマー種や分子量、分子量分布を調整することによって上記範囲に調整することができる。

[0044] 本発明において、(共)重合体 (B) のガラス転移温度 (T_g) は、上述した F O X の式により求められる理論計算値から算出することができる。

[0045] (要件 (B-4) について)

要件 (B-4) は、本実施形態に関する粘着性組成物の粘着性および耐熱性をより高めるための要件である。

[0046] 具体的には、(共)重合体 (B) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されたポリスチレン換算の分子量 400 以下の化合物の含有率が 10 質量%以下であると、極低分子量成分の含有率が低くなるため、粘着性組成物の粘着性を維持したまま、耐熱性をより高めることができる。上記観点からは、(共)重合体 (B) は、上記分子量 400 以下の化合物の含有率が 8 質量%以下であることが好ましく、 6 質量%以下であることがより好ましい。上記分子量 400 以下の化合物の含有率の下限は特に限定されないものの、 0 質量% (測定限界) 以上とすることができる。

[0047] 分子量400以下の化合物の含有率は、テトラヒドロフランを溶媒とするGPC法（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法）によりポリスチレン換算にて測定された積分分子量分布曲線において、分子量400以下の曲線とベースラインとの間の領域の面積を積分により算出することによって測定することができる。

[0048] 上記（共）重合体（B）の分子量400以下の化合物の含有率は、（共）重合体（B）を加熱温度250℃以下で減圧蒸留することによって上記範囲に調整することができる。

[0049] （要件（B-5）について）

要件（B-5）は、本実施形態に関する粘着性組成物の透明性を低下させずに粘着性を高めるための要件である。

[0050] 具体的には、（共）重合体（B）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定された、ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）が750以上1000以下の範囲にあり、 z 平均分子量（ M_z ）が1200以上2000以下の範囲にあり、かつ、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比である分散度（ M_w/M_n ）が1.5以下である。要件（B-5）を満たす（共）重合体（B）は、分子量が比較的小さいため、粘着性組成物の基材への濡れ性を高めて、粘着性組成物の粘着性を高めるものと推定される。また、要件（B-5）を満たす（共）重合体（B）は、分子量のばらつきが小さいため、（メタ）アクリル樹脂（A）と相溶しやすく、透明性がより高い粘着性組成物を得ることができるものと推定される。

[0051] 上記観点からは、（共）重合体（B）は、上記数平均分子量（ M_n ）が770以上980以下であることが好ましく、790以上950以下であることがより好ましく、800以上900以下であることがさらに好ましい。

[0052] また、上記観点からは、（共）重合体（B）は、上記 z 平均分子量（ M_z ）が1300以上1900以下であることが好ましく、1400以上1800以下であることがより好ましい。

[0053] また、上記観点からは、（共）重合体（B）は、上記重量平均分子量（ M_w ）が1500以上2500以下であることが好ましく、1700以上2300以下であることがより好ましい。

w) と数平均分子量 (M_n) との比である分散度 (M_w/M_n) が 1.45 以下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い。上記 M_w/M_n の下限値は特に限定されないものの、1 以上とすることができる。

[0054] 上記 (共) 重合体 (B) の数平均分子量 (M_n)、 z 平均分子量 (M_z)、および重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比である分散度 (M_w/M_n) は、共重合するモノマー種や減圧蒸留することによって上記範囲に調整することができる。

[0055] (その他の要件について)

(共) 重合体 (B) は、さらに下記 (B-6) を満たす (共) 重合体であることが好ましい。

[0056] (B-6) 1 モル%以上 80 モル%以下の、スチレン、 α -メチルスチレン、インデン、ビニルトルエンおよび炭素数 4 または 5 の不飽和脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれるモノマーに由来する構造単位を含有する。

[0057] これらのモノマーに由来する構造単位は、(メタ) アクリル樹脂 (A) に対する (共) 重合体 (B) の相溶性を高めることにより粘着性組成物の透明性を維持しつつ、(共) 重合体 (B) の分子量分布 (M_w/M_n) を上記範囲に調整させやすくすることができる。

[0058] 上記炭素数 4 または 5 の不飽和脂肪族炭化水素化合物の例には、石油精製、分解時に副生する、炭素数 4 または 5 の不飽和脂肪族炭化水素化合物を主成分として含む、 C_4 留分および C_5 留分などが含まれる。

[0059] 上記 C_4 留分および C_5 留分は、常圧下における沸点範囲が通常 $-15 \sim +45^\circ\text{C}$ の留分である。上記 C_4 留分および C_5 留分は、1-ブテン、イソブテン、2-ブテン、1,3-ブタジエン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-ペンテン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、およびシクロペンタジエンなどの重合性モノマーを含んでいる。

[0060] 上記 C_4 留分および C_5 留分は、製油所などにおける原油等の常圧蒸留 (トッピング) に際して副生するガス留分を含む軽質油留分、石油のクラッキング

グまたはリフォーミング処理工程において副生する同様な軽質油留分、および石油化学工場における石油ナフサ分解などにおいて得られるガスを含む軽質油留分などを含む石油留分をそのまま使用してもよいし、または蒸留、抽出その他の処理を加えて所望の留分として使用してもよい。

[0061] 上記観点からは、(共)重合体(B)は、その構造単位の全量に対する、スチレン、 α -メチルスチレン、インデン、ビニルトルエンまたは炭素数4または5の不飽和脂肪族炭化水素化合物に由来する構造単位の含有量が、2モル%以上60モル%以下であることが好ましく、4モル%以上40モル%以下であることがより好ましく、5モル%以上20モル%以下であることがさらに好ましい。

[0062] (その他のモノマーについて)

(共)重合体(B)は、必要に応じて、上述したイソプロペニルトルエンなど以外の、その他のモノマーに由来する構造単位を有する共重合体としてもよい。上記その他のモノマーに由来する構造単位を含有する共重合体とすることで、(共)重合体(B)の軟化点およびガラス転移温度(T_g)などの調整が容易となる。

[0063] 上記その他のモノマーの例には、ビニル芳香族化合物、および炭素数4または5以外の不飽和脂肪族炭化水素化合物などが含まれる。

[0064] 上記ビニル芳香族化合物の例には、芳香環に置換基を有する置換スチレン、および芳香環に置換基を有する置換 α -メチルスチレンなどを含むスチレン系モノマーが含まれる。上記芳香環が有する置換基の例には、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上20以下のアルコキシ基、炭素数6以上20以下のアリール基、およびハロゲン原子などが含まれる。上記ビニル芳香族化合物は、芳香環に1つの上記置換基を有してもよいし、芳香環に2つ以上の上記置換基を有してもよい。

[0065] 上記置換スチレンの具体例には、メチルスチレン(α -メチルスチレンを除く)、エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n

ーオクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、および3,4-ジクロロスチレンなどが含まれる。

[0066] (合成法)

(共)重合体(B)は、イソプロペニルトルエンと、任意に共重合されるその他のモノマーとを用いて、公知の重合方法により合成することができる。上記重合は、カチオン重合であることが好ましく、フリーデルークラフツ触媒の存在化で行われることがより好ましい。

[0067] 上記フリーデルークラフツ触媒は、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ジクロロモノエチルアルミニウム、四塩化チタン、四塩化スズ、三弗化ホウ素、および、三弗化ホウ素のエーテル錯体またはフェノール錯体などの各種錯体などを含む、公知のフリーデルークラフツ触媒であれば特に限定されない。これらのうち、三弗化ホウ素のフェノール錯体が好ましい。上記フリーデルークラフツ触媒の使用量は、原料モノマーの合計100質量部に対して0.05質量部以上5質量部以下とすることができ、0.1質量部以上2質量部以下であることが好ましい。

[0068] 重合反応は、重合反応時に生じる反応熱の除去、反応液粘度の抑制、分子量の調整などの観点から、原料モノマーの濃度が10～60質量%程度になるように溶媒を用いて行うことが好ましい。上記溶媒の例には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、およびオクタンなどを含む脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサンなどを含む脂環族炭化水素、ならびに、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、およびメシチレンなどを含む芳香族炭化水素などが含まれる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0069] 上記重合は、反応器内において、原料モノマーを、上記触媒の存在下、上記溶媒中で重合反応させて行うことができる。上記重合は、1段で行うこともできるが、複数段に分けて行うことが好ましい。このときの重合温度は、原料組成や目的とする分子量領域等によって異なるが、-50～+50℃で

あることが好ましい。また、このときの反応時間は、10分～10時間であることが好ましい。重合終了後は、塩基性水溶液、またはメタノールなどのアルコールなどを含む塩基性化合物、を用いて触媒を分解した後、水洗し、未反応の原料および溶媒などをストリッピングや蒸留することによって除き、目的の(共)重合体(B)を得ることができる。

[0070] 上記未反応の原料および溶媒などの除去は、たとえば、常圧蒸留、減圧蒸留、水蒸気蒸留などを含む物質毎の蒸気圧の差を利用して濃縮する操作、ならびに、オープンカラムおよびフラッシュカラムなどを含むシリカゲルなどの充填剤に対する親和性や分子サイズの差を利用して濃縮する方法により行うことができる。これらのうち、熱分解抑制や濃縮効率の観点から減圧蒸留が好ましい。上記減圧の範囲は特に限定されない。一方で、(共)重合体(B)の熱分解を抑制する観点からは、加熱温度は250℃以下であることが好ましく、230℃以下であることがより好ましく、210℃以下であることがさらに好ましい。

[0071] [架橋剤(C)]

架橋剤(C)は、(メタ)アクリル樹脂(A)を架橋して、本実施形態に関する粘着性組成物の粘着性をより高める。

[0072] 架橋剤(C)の例には、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、およびレソルシンジグリシジルエーテルなどを含むエポキシ系化合物、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトルエンジイソシアネート3付加物、およびポリイソシアネートなどを含むイソシアネート系化合物、トリメチロールプロパントリーβ-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリーβ-アジリジニルプロピオネート、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-

アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパントリーβ-(2-メチルアジリジン)プロピオネートなどを含むアジリジン系化合物、ならびにヘキサメトキシメチロールメラミンなどを含むメラミン系化合物などが含まれる。架橋剤(C)は、一種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0073] 架橋剤(C)は、架橋剤(C)中の(メタ)アクリル樹脂(A)と結合できる官能基数(架橋剤(C)がブロックイソシアネートを含むときは、ブロック剤の解離により生成する官能基数を含む。)が、(メタ)アクリル樹脂(A)が有する官能基数よりも多くなならない程度に配合されることが好ましいが、架橋反応により新たな官能基が生じるときや、架橋反応の進行が遅いときなどは、より多量を配合されてもよい。

[0074] [含有量比]

本実施形態に関する粘着性組成物は、(メタ)アクリル樹脂(A)、(共)重合体(B)および架橋剤(C)の含有量の合計を100質量部とすると、47質量部以上99質量部以下の(メタ)アクリル樹脂(A)、0.5質量部以上50質量部以下の(共)重合体(B)、および、0.5質量部以上3質量部以下の架橋剤(C)を含有する。

[0075] 上記(メタ)アクリル樹脂(A)の含有量が47質量部以上であると、より多量の(メタ)アクリル樹脂(A)が粘着性組成物に含有されることになり、粘着性組成物の架橋密度がより高くなってより高分子量化するため、粘着性組成物が圧着時に被着体の表面に追従することによる粘着性の低下が生じにくい。上記(メタ)アクリル樹脂(A)の含有量が99質量部以下であると、より多量の(共)重合体(B)および架橋剤(C)が粘着性組成物に含有されることになるため、粘着性組成物の粘着性をより高めることができる。上記観点から、上記(メタ)アクリル樹脂(A)の含有量は、57.2質量部以上94質量部以下であることが好ましく、62.5質量部以上88.5質量部以下であることがより好ましい。

[0076] 上記（共）重合体（B）の含有量が0.5質量部以上であると、粘着性組成物の粘着性をより高めることができる。上記（共）重合体（B）の含有量が50質量部以下であると、粘着性組成物の透明性をより高めることができる。上記観点から、上記（共）重合体（B）の含有量は、5質量部以上40質量部以下であることが好ましく、10質量部以上35質量部以下であることがより好ましい。

[0077] 上記架橋剤（C）の含有量が0.5質量部以上であると、粘着性組成物が凝集しやすく、圧着後に被着体の表面に粘着性組成物が残留する、いわゆる糊残りが生じにくい。上記架橋剤（C）の含有量が3質量部以下であると、より多量の（メタ）アクリル樹脂（A）が粘着性組成物に含有されることになり、粘着性組成物の架橋密度がより高くなってより高分子量化するため、粘着性組成物が圧着時に被着体の表面に追従することによる粘着性の低下が生じにくい。上記観点から、上記架橋剤（C）の含有量は、1質量部以上2.8質量部以下であることが好ましく、1.5質量部以上2.5質量部以下であることがより好ましい。

[0078] なお、本実施形態に関する粘着性組成物は、ロジン樹脂またはテルペン樹脂を実質的に含まないことが好ましい。ロジン樹脂またはテルペン樹脂は、粘着性組成物を着色または変色させてしまう。なお、上記着色などを抑制するためにロジン樹脂またはテルペン樹脂を水添した水添樹脂ものを粘着性組成物に使用することがあるが、これらは粘着性の保持力を低下させやすい。さらには、ロジン樹脂またはテルペン樹脂は酸価を有するため、これらを含む粘着性組成物を金属に付着させると、当該金属を腐食させてしまうおそれがある。

[0079] なお、「実質的に含まない」とは、粘着性組成物の全質量に対するロジン樹脂またはテルペン樹脂の含有量が0.1質量%以下であることを意味する。

[0080] [製造方法]

本実施形態に関する粘着性組成物は、上述した（メタ）アクリル樹脂（A

）、（共）重合体（B）および架橋剤（C）を、上述した含有量に応じた配合量で、任意に使用される溶媒とともに混合して、調製することができる。

[0081] 上記溶媒の例には、酢酸エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、およびメチルエチルケトンなどが含まれる。

[0082] [用途]

本実施形態に関する粘着性組成物は、テープ、ラベル、シートおよび両面テープなどの粘着性加工品として、粘着性が要求される各種用途に使用することができる。

[0083] 具体的には、上記粘着性加工品は、基材層と粘着層とを有し、上記粘着層が本実施形態に関する粘着性組成物からなる。

[0084] 上記粘着層の厚みは特に限定されないものの、所望の粘着性を上記粘着性加工品に付与し、かつ、粘着性加工品の生産性への影響を低くする観点からは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0085] 上記基材は特に限定されないが、透明性が要求される用途に上記粘着性加工品を使用するときは、透明である樹脂フィルムが好ましい。

[0086] 上記粘着性加工品は、上記粘着性組成物からなる粘着層を有することから、高い透明性を有することができる。たとえば、基材を透明なPETフィルムとしたときに、上記粘着性加工品は、JIS K 7361に準拠して測定された全光線透過率が87%以上である粘着性加工品とすることができる。

[0087] 上記粘着性加工品は、上記粘着性組成物からなる粘着層を有することから、高い粘着性を有することができる。たとえば、上記粘着性加工品は、J被着体にSUSを用いて 180° ピール試験により測定された粘着力が $9\text{ N}/25\text{ mm}$ 以上である粘着性加工品とすることができる。

[0088] 上記粘着性加工品は、基材の表面に上記粘着性組成物を塗布し、塗布された上記粘着性組成物を乾燥させて各成分を架橋させることにより、作製することができる。

[0089] 上記塗布方法は特に限定されず、ロールコーター法、リバースロールコーター法、グラビアロール法、バーコート法、コンマコーター法、およびダイコーター法などの公知の方法で塗布すればよい。上記乾燥条件も特に限定されず、80～200℃で10秒～10分間乾燥することが好ましく、80～170℃で15秒～5分間乾燥することがより好ましい。

実施例

[0090] 以下、実施例および比較例を用いて本発明を説明するが、本発明は何ら以下の実施例に限定されるものではない。

[0091] [物性の測定]

<構造単位の含有率>

(共)重合体(B1)～(共)重合体(B3)の構造単位の含有割合(モル%)は、以下の条件で測定した ^{13}C -NMRスペクトルの解析により求めた。

装置：ブルカーバイオスピン社製AVANCE III cryo-500型核磁気共鳴装置

測定核： ^{13}C (125 MHz)

測定モード：シングルパルスプロトンブロードバンドデカップリング

パルス幅：45° (5.00 μ 秒)

ポイント数：64 k

測定範囲：250 ppm (−55～195 ppm)

繰り返し時間：5.5秒

積算回数：128回

測定溶媒：オルトジクロロベンゼン／ベンゼン- d_6 (4／1 (体積比))

試料濃度：60 mg／0.6 mL

測定温度：120℃

ウィンドウ関数：exponential (BF：1.0 Hz)

ケミカルシフト基準： δ シグナル29.73 ppm

[0092] <軟化点>

(共)重合体(B1)～(共)重合体(B3)の軟化点は、JIS K 2207に準拠し、環球法により測定した。

[0093] <ガラス転移温度(T_g)>

(メタ)アクリル樹脂(A)および(共)重合体(B1)～(共)重合体(B3)のガラス転移温度(T_g)は、これらの樹脂を簡易密閉パンに封入し、窒素気流下、-100℃から200℃まで、10℃/分の速度で昇温させた際のDSC曲線をJIS K 7121に準拠して解析して求めた。

[0094] <数平均分子量(M_n)、z平均分子量(M_z)、重量平均分子量(M_w/M_n)、および分子量400以下の化合物の含有率>

(メタ)アクリル樹脂(A)および(共)重合体(B1)～(共)重合体(B3)の数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、z平均分子量(M_z)及び分子量分布(M_w/M_n)は、GPC測定から求めた。測定は以下の条件で行った。そして、市販の単分散標準ポリスチレンを用いた検量線から、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、z平均分子量(M_z)を求め、M_w/M_nを算出した。また分子量400以下の化合物の含有率は、得られた分子量分布を積分して算出した。

装置：GPC HLC-8320 (東ソー株式会社製)

溶剤：テトラヒドロフラン

カラム：TSK gel G7000×1、TSK gel G4000×2、TSK gel G2000×1 (何れも東ソー社製)

流速：1.0 ml/分

試料：20 mg/mL テトラヒドロフラン溶液

温度：40℃

[0095] [(メタ)アクリル樹脂(A)の合成]

以下のモノマーを用いて、(メタ)アクリル樹脂(A)を合成した。

[0096] アクリル酸2-エチルヘキシル(2EHA)

アクリル酸エチル(EA)

酢酸ビニル (V A)

アクリル酸 (A A)

アクリル酸ヒドロキシエチル (H E A)

[0097] ((メタ) アクリル樹脂 (A 1) の合成)

攪拌機を設置した温度調節可能な反応器に、重合溶媒としての350質量部の酢酸エチル、および40質量部のトルエンを仕込み、窒素置換し、昇温した。75℃に昇温した後、反応器に、316質量部の2EHA、43質量部のEA、50質量部のVA、9質量部のAA、2質量部のHEA、および重合開始剤としての2質量部のベンゾイルパーオキシドを混合した溶液を連続的に添加し、5時間反応させた。5時間後、120質量部のトルエンで希釈して、固形分45%の(メタ)アクリル樹脂(A1)を含む酢酸エチル／トルエン溶液を得た。

[0098] 得られた溶液から溶媒を揮発させて得た(メタ)アクリル樹脂(A1)のガラス転移温度(T_g)を測定したところ、-60℃であった。

[0099] [(共)重合体(B)の合成]

((共)重合体(B1)、(共)重合体(B4)および(共)重合体(B6)の合成)

攪拌翼を備えた実容量1270mlのオートクレーブの1段目に、イソプロペニルトルエン、石油ナフサの熱分解によって得られるC₅留分および脱水精製したトルエンの混合物(モノマーの合計／トルエン=1／1(容量比))と、脱水精製したトルエンで10倍に希釈したボロントリフロライドフェノラート錯体(フェノール1.7倍当量)と、を連続的に供給し、5℃で重合反応させた。イソプロペニルトルエンとC₅留分との質量比(イソプロペニルトルエン／C₅留分)は90／10とし、モノマーおよびトルエンの混合物の供給量は1.0リットル／時間、希釈した触媒の供給量は105ミリリットル／時間とした。

[0100] 当該反応混合物を2段目のオートクレーブに移送し、5℃で重合反応を続けさせた。そして、1段目と2段目のオートクレーブ中での合計滞留時間が

2時間になった時点で、連続的に反応混合物をオートクレーブから排出し、滞留時間の3倍となった時点で1リットルの反応混合物を採取して重合反応を終了させた。重合終了後、採取した反応混合物に1規定のNaOH水溶液を添加し、触媒残さを脱灰させた。さらに、得られた反応混合物を多量の水で5回洗浄した後、エバポレーターで溶媒および未反応モノマーを減圧留去して、イソプロペニルトルエン・C₅留分の共重合体である、(共)重合体(B4)を得た。(共)重合体(B4)は、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位の含有量が93モル%、軟化点が100℃、ガラス転移温度(T_g)が50℃、数平均分子量(M_n)が700、z平均分子量(M_z)が1500、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比である分散度(M_w/M_n)が1.43であり、分子量400以下の化合物の含有率が13%であった。

[0101] 上記(共)重合体(B4)を薄膜蒸留装置(DN60型、株式会社旭製作所製)の上部に取り付けたガラス製容器に入れた後、200℃に加熱した。その後、2ミリリットル/分で通液し、回転数180rpm、真空度0.02Paで濃縮し、下部に取り付けたガラス製ナスフラスコでイソプロペニルトルエン・C₅留分の共重合体である、(共)重合体(B1)を回収した。(共)重合体(B1)は、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位の含有量が93モル%、軟化点が110℃、ガラス転移温度(T_g)が65℃、数平均分子量(M_n)が850、z平均分子量(M_z)が1600、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比である分散度(M_w/M_n)が1.35であり、分子量400以下の化合物の含有率が3%であった。

[0102] また、薄膜蒸留装置の後工程として取り付けした凝縮器により低沸点成分を凝集させて、イソプロペニルトルエン・C₅留分の共重合体である、(共)重合体(B6)を回収した。(共)重合体(B6)は、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位の含有量が93モル%、軟化点は測定されず、ガラス転移温度(T_g)が-5℃、数平均分子量(M_n)が380、z平均分子量(M_z)が400、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比

である分散度 (M_w/M_n) が 1.03 であり、分子量 400 以下の化合物の含有率が 62% であった。

[0103] (共)重合体 (B2) の合成)

オートクレーブの1段目および2段目における重合温度を 20℃、希釈した触媒の供給量を 50 ミリリットル/時間とした以外は (共)重合体 (B4) の合成と同じ方法で、イソプロペニルトルエン・C₅留分の共重合体である、(共)重合体 (B2) を得た。(共)重合体 (B2) は、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位の含有量が 97 モル%、軟化点が 102℃、ガラス転移温度 (T_g) が 65℃、数平均分子量 (M_n) が 850、 z 平均分子量 (M_z) が 1650、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比である分散度 (M_w/M_n) が 1.41 であり、分子量 400 以下の化合物の含有率が 6% であった。

[0104] (共)重合体 (B3) の合成)

石油ナフサの熱分解によって得られる C₅留分を供給せず、オートクレーブの1段目および2段目における重合温度を 25℃、希釈した触媒の供給量を 30 ミリリットル/時間とした以外は (共)重合体 (B4) の合成と同じ方法で、イソプロペニルトルエンの単独重合体である、(共)重合体 (B3) を得た。(共)重合体 (B3) は、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位の含有量が 100 モル%、軟化点が 102℃、ガラス転移温度 (T_g) が 60℃、数平均分子量 (M_n) が 770、 z 平均分子量 (M_z) が 1400、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比である分散度 (M_w/M_n) が 1.31 であり、分子量 400 以下の化合物の含有率が 7% であった。

[0105] (共)重合体 (B5) の合成)

希釈した触媒の供給量を 90 ミリリットル/時間とした以外は (共)重合体 (B4) の合成と同じ方法で、イソプロペニルトルエン・C₅留分の共重合体である、(共)重合体 (B5) を得た。(共)重合体 (B5) は、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位の含有量が 93 モル%、軟化点が 11

0℃、ガラス転移温度（ T_g ）が70℃、数平均分子量（ M_n ）が900、 z 平均分子量（ M_z ）が2400、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比である分散度（ M_w/M_n ）が1.67であり、分子量400以下の化合物の含有率が8%であった。

[0106] （（共）重合体（B7）の合成）

イソプロペニルトルエンおよび石油ナフサの熱分解によって得られる C_5 留分の代わりに、 α -メチルスチレンおよびスチレンを、質量比（ α -メチルスチレン／スチレン）が60／40となる量で供給し、オートクレーブの1段目および2段目における重合温度を7℃、希釈した触媒の供給量を120ミリリットル／時間とした以外は（共）重合体（B4）の合成と同じ方法で、イソプロペニルトルエンの単独重合体である、（共）重合体（B7）を得た。（共）重合体（B7）は、 α -メチルスチレンに由来する構造単位の含有量が55モル%、軟化点が97℃、ガラス転移温度（ T_g ）が55℃、数平均分子量（ M_n ）が840、 z 平均分子量（ M_z ）が3000、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比である分散度（ M_w/M_n ）が1.98であり、分子量400以下の化合物の含有率が14%であった。

[0107] （共）重合体（B1）～（共）重合体（B7）の、組成、軟化点、ガラス転移温度（ T_g ）、数平均分子量（ M_n ）、 z 平均分子量（ M_z ）、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比である分散度（ M_w/M_n ）、および分子量400以下の化合物の含有率を、表1に示す。なお、表1中、「IPT」とは、イソプロペニルトルエンを表す。

[0108] [表1]

（共）重合体		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
組成		IPT/ C_5 留分	IPT/ C_5 留分	IPT	IPT/ C_5 留分	IPT/ C_5 留分	IPT/ C_5 留分	α -メチルスチレン/ スチレン
		IPT:93mol%	IPT:97mol%	IPT:100mol%	IPT:93mol%	IPT:93mol%	IPT:93mol%	α -メチルスチレン:55mol%
軟化点	℃	110	102	102	100	110	—	97
T_g	℃	65	65	60	60	70	-5	55
M_n	—	850	850	770	700	900	380	840
M_z	—	1600	1650	1400	1500	2400	400	3000
M_w/M_n	—	1.35	1.41	1.31	1.43	1.67	1.03	1.98
分子量400以下の 化合物の割合	%	3	6	7	13	8	62	14

[0109] [架橋剤 (C)]

架橋剤 (C 1) として、三井化学株式会社製 タケネート D-101E (イソシアネート系化合物、「タケネート」は同社の登録商標) を使用した。

[0110] [粘着性加工品の作製および評価]

上記 (メタ) アクリル樹脂 (A 1) を含む酢酸エチル/トルエン溶液と、(共) 重合体 (B 1) ~ (共) 重合体 (B 7) のいずれかと、架橋剤 (C) と、を、溶液中に含有する (メタ) アクリル樹脂 (A 1) と (共) 重合体 (B 1) ~ (共) 重合体 (B 3) のいずれかと架橋剤 (C) との比率が、表 2 に記載の質量比になるように室温で混合し、粘着性組成物の酢酸エチル/トルエン溶液を得た。

[0111] 得られた粘着性組成物の酢酸エチル/トルエン溶液を、乾燥後の膜厚が 10 ~ 50 μm になるように剥離紙に塗布し、100℃で10分間乾燥した後、塗布面にPETフィルム 25 μm を圧着させ、粘着シートを作製した。50℃、3日間放置し、粘着性組成物を十分に架橋させた。

[0112] <全光線透過率の測定>

粘着層の膜厚が 50 μm である上記粘着シートの上記剥離紙をはがして粘着層を露出させ、厚みが 25 μm のPETフィルムを上記露出した粘着層に圧着させて試験片を得た。試験片の構成は、PETフィルム/粘着層/PETフィルム = 25 / 50 / 25 μ である。その後、JIS K7361に準拠して、上記試験片の全光線透過率を測定した。

[0113] <粘着力の測定>

粘着層の膜厚が 15 μm または 30 μm である上記粘着シートを幅 25 mm、長さ 150 mm に切断して、試験片とした。上記試験片の上記剥離紙をはがして粘着層を露出させ、23℃の雰囲気下において、ステンレス板 (SUS) に上記露出した粘着層を接触させて、2 kg 質量のゴムロールを 2 往復させて上記試験片を圧着した。20分間放置後、JIS Z0237に準拠し、300 mm/分の速さで 180°ピール強度を測定した。

[0114] 作製した粘着性加工品を構成する粘着性組成物の配合、ならびに粘着性加

工品の全光線透過率および粘着力を、表 2 および表 3 に示す。

[0115] [表2]

項目			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
配合	(メタ) アクリル樹脂	A1	67	67	67	78	78
	(共) 重合体	B1	32	—	—	20	—
		B2	—	32	—	—	20
		B3	—	—	32	—	—
	架橋剤	C1	1	1	1	2	2
評価	全光線透過率	[%]	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
	粘着力 (粘着層膜厚 15 μ m、 被着体 : SUS)	[N/25mm]	10.8	11.0	9.7	9.3	9.5
	粘着力 (粘着層膜厚 30 μ m、 被着体 : SUS)	[N/25mm]	13.0	13.0	11.7	11.3	11.0

[0116] [表3]

項目			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
配合	(メタ) アクリル樹脂	A1	98	67	67	67	67	67	78	78	78
	(共) 重合体	B4	—	32	—	—	—	16	20	—	—
		B5	—	—	32	—	—	—	—	20	—
		B6	—	—	—	32	—	16	—	—	—
		B7	—	—	—	—	32	—	—	—	20
	架橋剤	C1	2	1	1	1	1	1	2	2	2
評価	全光線透過率	[%]	87.5	87.5	86.8	87.5	85.7	87.5	87.5	86.9	86.8
	粘着力 (粘着層膜厚 15 μ m、 被着体 : SUS)	[N/25mm]	4.9	8.5	9.8	4.8	8.2	6.7	7.0	7.8	6.2
	粘着力 (粘着層膜厚 30 μ m、 被着体 : SUS)	[N/25mm]	5.5	10.9	12.3	5.4	10.0	8.2	9.0	10.2	8.0

[0117] 実施例 1～実施例 5 および比較例 1～比較例 9 の、全光線透過率と、粘着層の膜厚が 15 μ m のときの粘着力との関係を、図 1 に示す。

[0118] 表 2、表 3 および図 1 から明らかなように、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位を含有する (共) 重合体を含有しない粘着性組成物よりも、上記 (共) 重合体を含む粘着性組成物のほうが、粘着力が高かった。また、要件 (B-1)～(B-5) をすべて満たす (共) 重合体を含有する粘着性組成物は、要件 (B-1)～(B-5) のいずれかを満たさない (共) 重合体を含有する粘着性組成物よりも、粘着力および透明性の両方が高くなっていた。

[0119] 本出願は、2019 年 6 月 25 日出願の日本国出願番号 2019-117570 号に基づく優先権を主張する出願であり、当該出願の特許請求の範囲

、明細書および図面に記載された内容は本出願に援用される。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明によれば、透明性および粘着性がいずれも高い粘着性組成物が提供される。本発明は、特に粘着性組成物の透明性が要求される各種用途において好適に実施することができる。

請求の範囲

[請求項1] 47質量部以上99質量部以下の(メタ)アクリル樹脂(A)、0.5質量部以上50質量部以下の(メタ)アクリル樹脂(A)とは異なる(共)重合体(B)、および、0.5質量部以上3質量部以下の架橋剤(C)を含有し(ただし、(メタ)アクリル樹脂(A)、(共)重合体(B)および架橋剤(C)の含有量の合計を100質量部とする。)、

前記(メタ)アクリル樹脂(A)は、下記(A-1)および(A-2)を満たし、かつ、

前記(共)重合体(B)は、下記(B-1)～(B-5)をすべて満たす、

粘着剤組成物。

(A-1) 炭素数が1以上12以下のアルキル基を有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位と、水酸基を含有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位と、を含有する。

(A-2) 示差走査熱量計(DSC)で測定されたガラス転移温度(T_g)が -80°C 以上 0°C 以下の範囲にある。

(B-1) その構造単位の全量に対して20モル%以上の、イソプロペニルトルエンに由来する構造単位を含有する。

(B-2) JIS K2207に準拠して測定された軟化点が 90°C 以上 130°C 以下の範囲にある。

(B-3) 示差走査熱量計(DSC)で測定されたガラス転移温度(T_g)が 40°C 以上 80°C 以下の範囲にある。

(B-4) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されたポリスチレン換算の、分子量400以下の化合物の含有率が10質量%以下である。

(B-5) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されたポリスチレン換算の、数平均分子量(M_n)が750以上

1000以下の範囲にあり、 z 平均分子量 (M_z) が1200以上2000以下の範囲にあり、かつ、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比である分散度 (M_w/M_n) が1.5以下である。

[請求項2] 前記(共)重合体(B)は、下記(B-6)を満たす、請求項1に記載の粘着性組成物。

(B-6) その構造単位の全量に対して1モル%以上80モル%以下の、スチレン、 α -メチルスチレン、インデン、ビニルトルエンおよび炭素数4または5の不飽和脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれるモノマーに由来する構造単位を含有する。

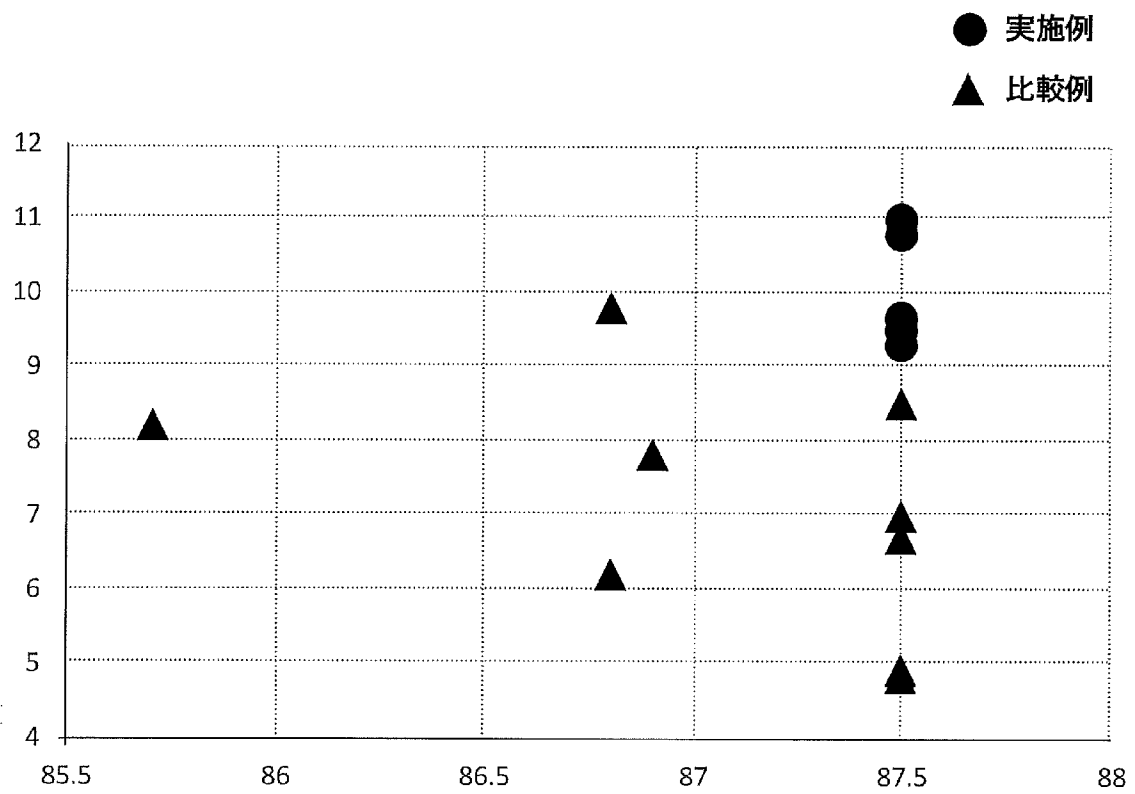
[請求項3] テープ、ラベル、シートまたは両面テープである、請求項1または2に記載の粘着性組成物を加工してなる粘着性加工品。

[請求項4] 厚みが5 μm 以上50 μm 以下である粘着層を有する、請求項3に記載の粘着性加工品。

[請求項5] JIS K7361に準拠して測定された全光線透過率が87%以上である、請求項3または4に記載の粘着性加工品。

[請求項6] 被着体にSUSを用いて180°ピール試験により測定された粘着力が9 N/25 mm以上である、請求項3～5のいずれか1項に記載の粘着性加工品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 125/02 (2006.01) i; C09J 125/16 (2006.01) i; C09J 133/14 (2006.01) i; C09J 7/38 (2018.01) i

FI: C09J133/14; C09J125/16; C09J7/38; C09J125/02

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)

C09J1/00-5/10; C09J7/00-7/50; C09J9/00-201/10; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; G02F3/00-3/20

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 1-60677 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 07.03.1989 (1989-03-07) claims, page 1, right column, lines 8-11, page 2, lower right column, lines 3-12, page 3, upper right column, line 12 to lower right column, line 14, page 5, upper left column, lines 1-7, example 6, tables 1, 2	1-6
A	JP 3-221509 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 30.09.1991 (1991-09-30) claims, page 2, upper left column, lines 8-13, page 3, upper left column, lines 17-18, page 4, upper left column, line 7 to upper right column, line 14, examples 1-3	1-6
A	JP 1-121305 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 15.05.1989 (1989-05-15) claims, page 1, left column, line 18 to right column, line 3, page 2, lower left column, line 11 to lower right column, line 7, page 4, upper right column, line 10 to lower left column, line 9, example 5, table 1	1-6



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
13 August 2020 (13.08.2020)

Date of mailing of the international search report
25 August 2020 (25.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024429

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/046686 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 04.04.2013 (2013-04-04) claims 1, 3, 5-7, 10, paragraphs [0001], [0024]-[0037], [0049]-[0055], examples 1-15	1-6
A	JP 6-184249 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 05.07.1994 (1994-07-05) claim 1, paragraphs [0013], [0018]-[0020], [0035], [0043], examples 1-7, tables 1-3	1-6
A	JP 59-168011 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 21.09.1984 (1984-09-21) claims, page 3, upper right column, line 19 to lower right column, line 11, page 4, lower left column, line 19 to page 5, upper left column, line 2, page 5, upper left column, line 17 to upper right column, line 17, examples 1, 6, table 1	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/024429

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 1-60677 A	07 Mar. 1989	(Family: none)	
JP 3-221509 A	30 Sep. 1991	(Family: none)	
JP 1-121305 A	15 May 1989	(Family: none)	
WO 2013/046686 A1	04 Apr. 2013	US 2014/0370316 A1 claims 1, 3, 5-7, 10, paragraphs [0001], [0027]-[0041], [0056]-[0063], examples 1-15 CN 103842459 A KR 10-2014-0054354 A	
JP 6-184249 A	05 Jul. 1994	US 5428109 A claim 1, column 2, line 53 to column 3, line 10, column 4, lines 11-23, column 5, lines 42-49, column 6, lines 39- 42, examples 1-7, tables 1-3 EP 604120 A1 KR 10-1994-0014717 A	
JP 59-168011 A	21 Sep. 1984	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 125/02(2006.01)i; C09J 125/16(2006.01)i; C09J 133/14(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i FI: C09J133/14; C09J125/16; C09J7/38; C09J125/02														
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）） C09J1/00-5/10; C09J7/00-7/50; C09J9/00-201/10; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; G02F3/00-3/20														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020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	JP 1-60677 A（荒川化学工業株式会社）07.03.1989（1989-03-07） 特許請求の範囲,1頁右欄8-11行,2頁右下欄3-12行,3頁右上欄12行-右下欄14行,5 頁左上1行-7行,実施例6,第1表,第2表	1-6												
A	JP 3-221509 A（三井石油化学工業株式会社）30.09.1991（1991-09-30） 特許請求の範囲,2頁左上欄8-13行,3頁左上欄17-18行,4頁左上欄7行-右上欄14行, 実施例1-3	1-6												
A	JP 1-121305 A（荒川化学工業株式会社）15.05.1989（1989-05-15） 特許請求の範囲,1頁左欄18行-右欄3行,2頁左下欄11行-右下欄7行,4頁右上欄10 行-左下欄9行,実施例5,第1表	1-6												
A	WO 2013/046686 A1（三井化学株式会社）04.04.2013（2013-04-04） [請求項1],[請求項3],[請求項5]-[請求項7],[請求項10],[0001],[0024]-[0037], [0049]-[0055],実施例1-15	1-6												
A	JP 6-184249 A（三井石油化学工業株式会社）05.07.1994（1994-07-05） [請求項1],[0013],[0018]-[0020],[0035],[0043],実施例 1-7,表1-3	1-6												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 参考文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"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	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 13.08.2020	国際調査報告の発送日 25.08.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤田 雅也 4Z 8381 電話番号 03-3581-1101 内線 3480													

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	JP 59-168011 A (三井石油化学工業株式会社) 21.09.1984 (1984 - 09 - 21) 特許請求の範囲, 3頁右上欄19行-右下欄11行, 4頁左下欄19行-5頁左上欄2行, 5頁左 上欄17行-右上欄17行, 実施例1, 6, 第1表	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/024429

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	1-60677	A	07.03.1989	(ファミリーなし)	
JP	3-221509	A	30.09.1991	(ファミリーなし)	
JP	1-121305	A	15.05.1989	(ファミリーなし)	
WO	2013/046686	A1	04.04.2013	US 2014/0370316 A1 Claims1,3,5-7,10,[0001], [0027]-[0041],[0056]- [0063],Examples1-15 CN 103842459 A KR 10-2014-0054354 A	
JP	6-184249	A	05.07.1994	US 5428109 A Claim1,Column2 line53- Column3 line10,Column4 lines11-23,Column5 lines42-49,Column6 lines39-42,Examples1-7,TABLES1-3 EP 604120 A1 KR 10-1994-0014717 A	
JP	59-168011	A	21.09.1984	(ファミリーなし)	