

(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7月23日(23.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/149385 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 293/00 (2006.01) *C09D 153/00* (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01)

端 和裕(KAWABATA Kazuhiro); 〒4300834 静岡県浜松市南区松島町 7 0 0 番地 積水フーラー株式会社内 Shizuoka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/001386

(22) 国際出願日: 2020年1月16日(16.01.2020)

(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 2019-005254 2019年1月16日(16.01.2019) JP

(71) 出願人: 積水フーラー株式会社 (SEKISUI FULLER COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南二丁目 1 6 番 2 号 Tokyo (JP).

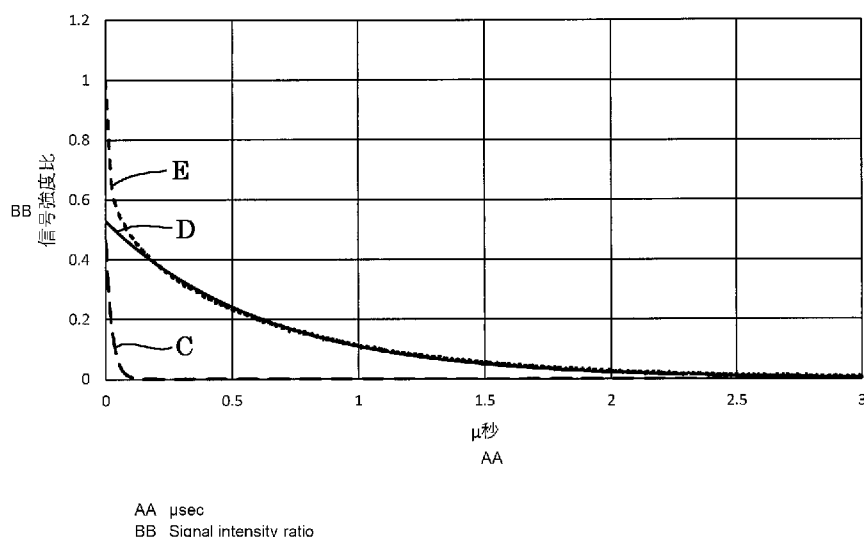
(72) 発明者: 桑原 章滋 (KUWABARA Shoji); 〒4300834 静岡県浜松市南区松島町 7 0 0 番地 積水フーラー株式会社内 Shizuoka (JP). 川

(74) 代理人: 山本 拓也 (YAMAMOTO Takuya); 〒5450011 大阪府大阪市阿倍野区昭和町 1 丁目 2 1 番 2 2 号 徳山ビル 2 0 1 号 Osaka (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, 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,

(54) Title: CROSSLINKABLE BLOCK COPOLYMER AND COATING AGENT

(54) 発明の名称: 架橋性ブロック共重合体及びコーティング剤



(57) **Abstract:** The present invention provides: a crosslinkable block copolymer that makes it possible to form a tough, tackless coating film; and a coating agent that uses the crosslinkable block copolymer. This crosslinkable block copolymer is characterized by including a polymer block B and a polymer block A that is bonded to both ends of polymer block B and contains a crosslinkable monomer unit. The crosslinkable block copolymer is also characterized in that, after crosslinking, when the non-linear least squares method is used to perform a two-component relaxation curve fitting on a decay curve that is obtained by applying the solid echo technique to ^1H pulse NMR (20 MHz) at 40°C, the shorter spin-spin relaxation time $T_2(1)$ is 18 – 35 μ sec, and the component ratio A_1 of the relaxation curve that includes said spin-spin relaxation time $T_2(1)$ is 40%–70%.

[続葉有]

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))

(57) 要約: 本発明は、強靱で且つタックレスな皮膜を形成することが可能である架橋性ブロック共重合体及びこれを用いたコーティング剤を提供する。本発明の架橋性ブロック共重合体は、重合体ブロックBと、上記重合体ブロックBの両末端のそれぞれに結合し且つ架橋性を有するモノマー単位を含有する重合体ブロックAとを含み、架橋させた後において、40℃での¹HパルスNMR (20MHz)においてSolid echo法により得られる減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせたとき、短い方のスピンスピン緩和時間T₂(1)が18~35μ秒であり、上記スピンスピン緩和時間T₂(1)を有する緩和曲線の成分比A₁が40~70%であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： 架橋性ブロック共重合体及びコーティング剤

技術分野

[0001] 本発明は、架橋性ブロック共重合体及びコーティング剤に関する。

背景技術

[0002] アクリル系ブロック共重合体は、成形性及び柔軟性に優れていることから、コーティング分野への展開がなされ、実用化されている（特許文献1及び2）。

[0003] 近年では、ウェアラブルデバイスやフレキシブルディスプレイをはじめとした装置の可動部へのコーティング性が要求されており、コーティング剤には、特に繰り返し行われる屈曲性及び伸縮性に対する耐性が要求される。

[0004] これらの要求をクリアするためには、化学的架橋によって強靱な皮膜を形成することが考えられる。

[0005] 特許文献1には、多環式脂肪族炭化水素基を有するビニルモノマーに由来する構造単位を有するAブロックと、ビニルモノマーに由来する構造単位を有するBブロックとを有し、前記Aブロックの平均ガラス転移温度が25℃以上であり、前記Bブロックの平均ガラス転移温度が前記Aブロックの平均ガラス転移温度よりも低く、前記Aブロックの平均ガラス転移温度と前記Bブロックの平均ガラス転移温度との差が50℃以上であるブロック共重合体が提案されている。

[0006] 特許文献2には、メタアクリル酸メチルからなるメタアクリル系重合体ブロック（a）45～67重量％と、アクリル酸ブチルからなるアクリル系重合体ブロック（b）55～33重量％からなるブロック共重合体（A）を成型してなる金属板被覆用フィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：WO2018/016407

特許文献2：特許第4 7 3 3 8 5 8号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1及び2において開示されているブロック共重合体は、皮膜強度が低いという問題点を有していると共に、粘着性を有しており、埃や塵などが付着し易いという問題点も有している。

[0009] 本発明は、強靱で且つタックレスな皮膜を形成することが可能である架橋性ブロック共重合体及びこれを用いたコーティング剤を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 架橋性ブロック共重合体は、

重合体ブロックBと、

上記重合体ブロックBの両末端のそれぞれに結合し且つ架橋性を有するモノマー単位を含有する重合体ブロックAとを含み、

架橋させた後において、40℃での¹HパルスNMR（20MHz）においてSolid echo法により得られる減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせたとき、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ が18～35μ秒であり、上記スピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ を有する緩和曲線の成分比 A_1 が40～70%であることを特徴とする。

[0011] 架橋性ブロック共重合体は、重合体ブロックBの両末端に重合体ブロックAが結合してなるA-B-A型の架橋性ブロック共重合体であって、

上記重合体ブロックAは、架橋性を有するモノマー単位を含み、

上記架橋性ブロック共重合体を架橋させた後において、40℃での¹HパルスNMR（20MHz）においてSolid echo法により得られる減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせたとき、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ が18～35μ秒であり、上記スピンスピン緩和時間 T_2 を有する緩和曲線の成分比 A_1 が40～70%であることを特徴とする。

[0012] [架橋性ブロック共重合体]

本発明の架橋性ブロック共重合体は、重合体ブロックBの両末端に重合体ブロックAが結合してなるA-B-A型トリブロック共重合体である。

[0013] 架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックAを構成しているモノマーとしては、特に限定されず、ラジカル重合、カチオン重合又はアニオン重合などの重合反応し得るモノマーが挙げられ、エチレン性不飽和結合を有するモノマーが好ましい。

[0014] 重合体ブロックAを構成しているモノマーのうち、後述する架橋性を有するモノマー以外のモノマー、即ち、架橋性を有しないモノマー（以下、「架橋性基を含有しないモノマー」又は「非架橋性モノマー」ということがある）としては、例えば、ビニル系モノマー、（メタ）アクリル系モノマー、（メタ）アクリルアミド系モノマーなどが挙げられ、ラジカル重合反応性に優れているので、（メタ）アクリル系モノマー及び（メタ）アクリルアミド系モノマーが好ましい。なお、（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

[0015] ビニル系モノマーとしては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-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*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-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、3,4-ジクロロスチレンなどのスチレン系モノマーなどが挙げられる。なお、ビニル系モノマーは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0016] （メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレー

ト、イソオクチル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）メタクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレートなどのアクリレートなどが挙げられる。（メタ）アクリレート系モノマーは、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上するので、（メタ）アクリレートが好ましく、イソボルニル（メタ）アクリレート及びブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレートがより好ましく、イソボルニルアクリレート及び4-*tert*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレートがより好ましく、イソボルニルアクリレート及び4-*tert*-ブチルシクロヘキシルアクリレートがより好ましい。なお、（メタ）アクリル系モノマーは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

（メタ）アクリレートは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。

[0017] （メタ）アクリルアミド系モノマーとしては、例えば、*N*, *N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド、*N*, *N*-ジエチル（メタ）アクリルアミド、*N*-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、*N*-フェニル（メタ）アクリルアミド、*N*-ベンジル（メタ）アクリルアミド、*N*-イソボルニル（メタ）アクリルアミド、*N*-シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、*N*-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、*N*-ジシクロペンタニル（メタ）アクリルアミド、*N*-ジシクロペンテニル（メタ）アクリルアミド、*N*-アダマンチル（メタ）アクリルアミド、*N*, *N*-ジフェニル（メタ）アクリルアミド、*N*-(メタ)アクリロイルモルフォリンなどが挙げられ、*N*-(メタ)アクリロイルモルフォリンが好ましく、*N*-アクリロイルモルフォリンがより好ましい。なお、（メタ）アクリルアミド系モノマーは

、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0018] 重合体ブロックAを構成している架橋性を有しないモノマー単位は、飽和脂肪族環構造を有するモノマー単位を含有していることが好ましく、イソボルニル（メタ）アクリレート単位、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート単位及びN-（メタ）アクリロイルモルフォリン単位からなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマー単位を含有することが好ましい。重合体ブロックAを構成している架橋性を有しないモノマーが、飽和脂肪族環構造を有するモノマー単位を含有していると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上する。なお、飽和脂肪族環構造とは、炭素原子が環状に結合した構造をもつ炭素環式構造のうち、芳香族性を有しない構造をいう。飽和脂肪族環構造には、窒素原子や酸素原子などのヘテロ原子が含まれていてもよい。

[0019] 飽和脂肪族環構造を有するモノマーとしては、例えば、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、N-イソボルニル（メタ）アクリルアミド、N-シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、N-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、N-ジシクロペンタニル（メタ）アクリルアミド、N-アダマンチル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリロイルモルフォリンなどが挙げられる。なお、飽和脂肪族環構造を有するモノマーは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0020] 重合体ブロックAを構成しているモノマー単位中において、架橋性を有しないモノマー単位の含有量は、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上するので、60質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がより好ましく、98質量%以上が特に好ましい。重合体ブロックAを構成しているモノマー単位中において、架橋性を有しないモノマー単位の含有量は、架橋性ブロック共

重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上するので、99.9質量%以下が好ましく、99.8質量%以下がより好ましく、99.7質量%以下が特に好ましい。

[0021] 重合体ブロックAを構成しているモノマー単位中において、飽和脂肪族環構造を有するモノマー単位の含有量は、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上するので、60質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がより好ましい。重合体ブロックAを構成しているモノマー単位中において、飽和脂肪族環構造を有するモノマー単位の含有量は、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上するので、99.9質量%以下が好ましく、99.8質量%以下がより好ましく、99.7質量%以下がより好ましい。

[0022] 重合体ブロックAは、架橋性を有するモノマー単位を含有している。重合体ブロックAが架橋性を有するモノマー単位を含有していることによって、重合体ブロックA及び重合体ブロックBの極性を互いに相違させることによって層分離構造を発現させていると共に、重合体ブロックAに積極的に架橋構造を導入させることによって、架橋性ブロック共重合体は架橋後において強靱な皮膜を形成する。

[0023] 架橋性を有するモノマー（架橋性モノマー）とは、紫外線、電子線などの放射線の照射、加熱、湿気（水）、酸、塩基及び／又は架橋剤との反応などの架橋処理によって化学結合を形成して架橋可能な架橋性基を有するモノマーをいう。架橋性を有するモノマーとしては、放射線の照射によって化学結合を形成して架橋可能な架橋性基を有するモノマー（放射線架橋性モノマー）が好ましく、紫外線の照射によって化学結合を形成して架橋可能な架橋性基を有するモノマー（紫外線架橋性モノマー）がより好ましい。「架橋性」とは、紫外線、電子線などの放射線の照射、加熱、湿気（水）、酸、塩基及び／又は架橋剤との反応などの架橋処理によって化学結合を形成して架橋可能であることをいう。

[0024] 架橋性基としては、特に限定されず、例えば、ヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、グリシジル基、オキセタニル基、トリメトキシシリル基、イソシアネート基、アミノ基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、ベンゾフェノン基、ベンゾイン基、チオキサントン基などが挙げられ、グリシジル基、ベンゾフェノン基、ベンゾイン基及びチオキサントン基が好ましく、グリシジル基、ベンゾフェノン基がより好ましい。なお、（メタ）アクリロイルは、メタクリロイル又はアクリロイルを意味する。（メタ）アクリロキシは、メタクリロキシ又はアクリロキシを意味する。重合体ブロックAを構成するモノマーが、架橋性基としてベンゾフェノン基を有する架橋性を有するモノマーを含むと、架橋性ブロック共重合体を架橋させて形成される皮膜は、より優れた強靱性及びタックレス性を有する。

[0025] 架橋性を有するモノマーとしては、特に限定されず、例えば、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、4-（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン、4-〔2-（（メタ）アクリロイルオキシ）エトキシ〕ベンゾフェノン、4-（メタ）アクリロイルオキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、4-（メタ）アクリロイルオキシ-4'-ブromoベンゾフェノン、4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ-4'-ブromoベンゾフェノンなどが挙げられ、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、4-（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン及び4-〔2-（（メタ）アクリロイルオキシ）エトキシ〕ベンゾフェノンが好ましい。架橋性基を有するモノマーは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。なお、（メタ）アクリロイルオキシは、メタクリロイルオキシ又はアクリロイルオキシを意味する。

[0026] 重合体ブロックAを構成しているモノマー中において、架橋性を有するモノマー単位の含有量は、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上するので、40質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下

が特に好ましい。重合体ブロックAを構成しているモノマー中において、架橋性を有するモノマー単位の含有量は、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上するので、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.3質量%以上が特に好ましい。

[0027] 重合体ブロックAは、後述する重合体ブロックBの両末端に結合しており、架橋性ブロック共重合体は、A-B-A型のトリブロック構造を有している。重合体ブロックBの両末端に結合している2個の重合体ブロックAは、同一である必要はなく相違していてもよい。即ち、重合体ブロックBの両末端に結合している2個の重合体ブロックAは、これを構成しているモノマー単位の種類及び含有量は同一であっても相違していてもよいし、分子量が同一であっても相違していてもよい。

[0028] 重合体ブロックAを構成している重合体の分子量は、2000以上が好ましく、7000以上がより好ましく、10000以上がより好ましい。重合体ブロックAを構成している重合体の分子量は、100000以下が好ましく、80000以下がより好ましく、30000以下がより好ましい。重合体ブロックAを構成している重合体の分子量が2000以上であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。重合体ブロックAを構成している重合体の分子量が100000以下であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0029] 重合体ブロックBの両末端に結合している2個の重合体ブロックAの分子量の比は、2.0以下が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.2以下が特に好ましい。分子量の比が上記範囲内であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後において、重合体ブロックAと重合体ブロックBとの間で層分離構造を良好に形成することができ、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。なお、分子量の比は、2個の重合体ブロックA、Aの分子量のうち、大きい分子量を小さい分子量で除した値をいう。

[0030] なお、本発明において、重合体ブロックAを構成している重合体の分子量は、重合体ブロックA部分重合物のピークトップ分子量と、架橋性ブロック

共重合体のピークトップ分子量から重合体ブロックAー重合体ブロックB部分重合物のピークトップ分子量を引いた値とをいう。

[0031] 架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックBを構成しているモノマーは、架橋性を有しないこと（非架橋性であること）が好ましい。即ち、架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックBを構成しているモノマーは、架橋性基を有しないモノマー（以下「非架橋性モノマー」ということがある）であることが好ましい。重合体ブロックBを構成しているモノマーが架橋性を有していないと、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0032] 架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックBを構成しているモノマーとしては、特に限定されず、ラジカル重合、カチオン重合又はアニオン重合などの重合反応し得るモノマーが挙げられ、エチレン性不飽和結合を有するモノマーが好ましい。

[0033] 重合体ブロックBを構成しているモノマーとしては、例えば、ビニル系モノマー、（メタ）アクリル系モノマー、（メタ）アクリルアミド系モノマーなどが挙げられ、ラジカル重合反応性に優れているので、（メタ）アクリル系モノマー及び（メタ）アクリルアミド系モノマーが好ましい。なお、（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

[0034] ビニル系モノマーとしては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-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*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-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、3,4-ジクロロスチレンなどのスチレン系モノマーなどが挙げられる。なお、ビニル系モノマーは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0035] （メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレ

ート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）メタクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸などが挙げられ、（メタ）アクリレートが好ましく、アルキル（メタ）アクリレートがより好ましい。なお、（メタ）アクリル系モノマーは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基の炭素数は、2以上が好ましく、4以上がより好ましい。アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基の炭素数は、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下がより好ましい。アルキル基の炭素数が2以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。アルキル基の炭素数が12以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0036] （メタ）アクリルアミド系モノマーとしては、例えば、*N*, *N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド、*N*, *N*-ジエチル（メタ）アクリルアミド、*N*-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、*N*-フェニル（メタ）アクリルアミド、*N*-ベンジル（メタ）アクリルアミド、*N*-イソボルニル（メタ）アクリルアミド、*N*-シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、*N*-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、*N*-ジシクロペンタニル（メタ）アクリルアミド、*N*-ジシクロペンテニル（メタ）アクリルアミド、

ミド、N-アダマンチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジフェニル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリロイルモルフォリンなどが挙げられ、N-（メタ）アクリロイルモルフォリンが好ましく、N-アクリロイルモルフォリンがより好ましい。なお、（メタ）アクリルアミド系モノマーは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0037] 重合体ブロックBを構成しているモノマーと、重合体ブロックAを構成しているモノマーのうちの架橋性を有しないモノマーとは、同一であっても相違していてもよい。

[0038] 重合体ブロックBを構成している重合体の分子量は、5000以上が好ましく、20000以上がより好ましく、30000以上がより好ましい。重合体ブロックBを構成している重合体の分子量は、300000以下が好ましく、240000以下がより好ましく、140000以下が特に好ましい。重合体ブロックBを構成している重合体の分子量が5000以上であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。重合体ブロックAを構成している重合体の分子量が300000以下であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0039] なお、本発明において、重合体ブロックBを構成している重合体の分子量は下記の要領で算出された値をいう。リビング重合を活性化しうる構造（例えば、交換連鎖反応部位など）を1分子当たり1個有する化合物を用いて重合された架橋性ブロック共重合体の場合、重合体ブロックBを構成している重合体の分子量は、重合体ブロックA-重合体ブロックB部分重合物のピークトップ分子量から、重合体ブロックA部分重合物のピークトップ分子量を引いた値をいう。リビング重合を活性化しうる構造（例えば、交換連鎖反応部位など）を1分子当たり2個有する化合物を用いて重合された架橋性ブロック共重合体の場合、重合体ブロックBを構成している重合体の分子量は、架橋性ブロック共重合体のピークトップ分子量から重合体ブロックA部分重合物のピークトップ分子量を引いた値をいう。

- [0040] 架橋性ブロック共重合体において、重合体ブロックAの総含有量は、31質量%以上が好ましく、33質量%以上がより好ましく、35質量%以上がより好ましい。重合体ブロックAの総含有量が上記範囲内であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。
- [0041] 架橋性ブロック共重合体において、重合体ブロックAの総含有量は、59質量%以下が好ましく、57質量%以下がより好ましく、55質量%以下が特に好ましい。重合体ブロックAの総含有量が上記範囲内であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。
- [0042] 架橋性ブロック共重合体において、重合体ブロックBの含有量は、41質量%以上が好ましく、43質量%以上がより好ましく、45質量%以上がより好ましい。重合体ブロックBの含有量が上記範囲内であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。
- [0043] 架橋性ブロック共重合体において、重合体ブロックBの含有量は、69質量%以下が好ましく、67質量%以下がより好ましく、65質量%以下が特に好ましい。重合体ブロックBの含有量が上記範囲内であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。
- [0044] 架橋性ブロック共重合体において、重合体ブロックAの分子量と重合体ブロックBの分子量との比（重合体ブロックAの分子量／重合体ブロックBの分子量）は、0.10以上が好ましく、0.15以上がより好ましく、0.20以上が特に好ましい。架橋性ブロック共重合体において、重合体ブロックAの分子量と重合体ブロックBの分子量との比（重合体ブロックAの分子量／重合体ブロックBの分子量）は、0.60以下が好ましく、0.50以下がより好ましく、0.35以下が特に好ましい。重合体ブロックAの分子量と重合体ブロックBの分子量との比が0.10以上であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上する。重合体ブロックAの分子量と重合体ブロックBの分子量との比が0.60以下であると、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上する。なお、重合体ブロックAの重量平均分子量は、重合体ブロッ

ク B の両末端に結合している重合体ブロック A の分子量の相加平均値をいう。

[0045] 架橋性ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、10000 以上が好ましく、40000 以上がより好ましく、45000 以上がより好ましく、50000 以上がより好ましい。架橋性ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、500000 以下が好ましく、400000 以下がより好ましく、300000 以下がより好ましく、200000 以下がより好ましい。重量平均分子量 (M_w) が10000 以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜は、より優れた強靱性を有する。重量平均分子量 (M_w) が500000 以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜は、より優れたタックレス性を有する。

[0046] 架橋性ブロック共重合体の分散度 (重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n) は、3.0 以下が好ましく、2.5 以下がより好ましく、2.0 以下が特に好ましい。分散度が3.0 以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜は、より優れた強靱性及びタックレス性を有する。

[0047] 架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックを構成している重合体の分子量、並びに、重量平均分子量及び数平均分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 法によって測定されたポリスチレン換算した値である。具体的には、架橋性ブロック共重合体 0.01 g を採取し、採取した架橋性ブロック共重合体を試験管に供給した上で、試験管に THF (テトラヒドロフラン) を加えて架橋性ブロック共重合体を 500 倍に希釈し、フィルタリングを行って、測定試料を作製する。

[0048] この測定試料を用いて GPC 法によって、架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックを構成している重合体の分子量、並びに、架橋性ブロック共重合体の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n を測定することができる。

[0049] 架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックを構成している重合体の分子量、並びに、架橋性ブロック共重合体の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n は、例えば、下記測定装置及び測定条件にて測定することができる。

測定装置 Waters社製 ACQUITY APCシステム

測定条件 カラム：Waters社製 HSP gel (TM) HR MB-M

移動相：テトラヒドロフラン使用 0.5 mL/分

検出器：RI検出器

標準物質：ポリスチレン

SEC温度：40℃

[0050] 架橋性ブロック共重合体において、40℃での¹HパルスNMR (20MHz)にてSolid echo法により得られる減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせたとき、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ (以下、単に「緩和時間 $T_2(1)$ 」ということがある)は、18μ秒以上が好ましく、20μ秒以上が好ましい。架橋性ブロック共重合体において、40℃での¹HパルスNMR (20MHz)にてSolid echo法により得られる減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせたとき、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ は、35μ秒以下が好ましく、30μ秒以下が好ましい。スピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ が18μ秒以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。スピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ が35μ秒以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上する。

[0051] 架橋性ブロック共重合体において、上記2個の緩和曲線の緩和時間のうち、長い方の緩和時間 $T_2(2)$ (以下、単に「緩和時間 $T_2(2)$ 」ということがある)は、500μ秒以上が好ましく、600μ秒以上がより好ましい。架橋性ブロック共重合体において、上記2個の緩和曲線の緩和時間のうち、長い方の緩和時間 $T_2(2)$ は、1000μ秒以下が好ましく、800μ秒以下がより好ましい。スピンスピン緩和時間 $T_2(2)$ が500μ秒以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。スピンスピン緩和時間 $T_2(2)$ が1000μ秒以下であると、架橋性

ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0052] 架橋性ブロック共重合体を架橋して得られるブロック共重合体において、40℃での¹HパルスNMR（20MHz）にてSolid echo法により得られる減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせたとき、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ は、18μ秒以上であり、20μ秒以上が好ましい。架橋性ブロック共重合体を架橋して得られるブロック共重合体において、40℃での¹HパルスNMR（20MHz）にてSolid echo法により得られる減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせたとき、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ は、35μ秒以下であり、30μ秒以下が好ましい。スピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ が18μ秒以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。スピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ が35μ秒以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上する。

[0053] 架橋性ブロック共重合体を架橋して得られるブロック共重合体において、上記2個の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、長い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(2)$ は、500μ秒以上が好ましく、600μ秒以上がより好ましい。架橋性ブロック共重合体を架橋して得られるブロック共重合体において、上記2個の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、長い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(2)$ は、1000μ秒以下が好ましく、800μ秒以下がより好ましい。緩和時間 $T_2(2)$ が500μ秒以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。緩和時間 $T_2(2)$ が1000μ秒以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0054] 架橋前後における架橋性ブロック共重合体において、緩和時間 $T_2(2)$ の変化率は、12%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、8%以下が特に好ましい。緩和時間 $T_2(2)$ の変化率が12%以下であると、架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックAがより選択的に架橋され、架橋性ブロッ

ク共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0055] なお、架橋前後における架橋性ブロック共重合体の緩和時間 $T_2(2)$ (2) の変化率 (以下、単に「 $T_2(2)$ の変化率」ということがある) は、下記式に基づいて算出された値をいう。

$T_2(2)$ の変化率 (%)

$$= 100 \times (\text{架橋性ブロック共重合体 (架橋前) のスピンスピン緩和時間 } T_2(2) - \text{架橋性ブロック共重合体の架橋後のブロック共重合体のスピンスピン緩和時間 } T_2(2)) / \text{架橋性ブロック共重合体 (架橋前) のスピンスピン緩和時間 } T_2(2)$$

[0056] 更に、架橋性ブロック共重合体において、40℃での ^1H パルスNMR (20MHz) においてSolid echo法により得られる減衰曲線を後述の要領でフィッティングして得られた2成分の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ を有する緩和曲線の成分比 A_1 は、35%以上であり、38%以上が好ましく、40%以上がより好ましい。架橋性ブロック共重合体において、40℃での ^1H パルスNMR (20MHz) においてSolid echo法により得られる減衰曲線を後述の要領でフィッティングして得られた2成分の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ を有する緩和曲線の成分比 A_1 は、65%以下が好ましく、60%以下がより好ましく、55%がより好ましい。成分比 A_1 が35%以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上する。成分比 A_1 が65%以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0057] 架橋性ブロック共重合体において、40℃での ^1H パルスNMR (20MHz) においてSolid echo法により得られる減衰曲線を後述の要領でフィッティングして得られた2成分の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、長い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(2)$ を有する緩和曲線の成分比 A_2 は、35%以上が好ましく、40%以上がより好ましく、45%以上が

特に好ましい。架橋性ブロック共重合体において、40℃での¹HパルスNMR（20MHz）においてSolid echo法により得られる減衰曲線を後述の要領でフィッティングして得られた2成分の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、長い方のスピンスピン緩和時間 T_2 （2）を有する緩和曲線の成分比 A_2 は、65%以下が好ましく、62%以下がより好ましく、60%以下が特に好ましい。成分比 A_2 が35%以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。成分比 A_2 が65%以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上する。

[0058] 更に、架橋性ブロック共重合体を架橋して得られるブロック共重合体において、40℃での¹HパルスNMR（20MHz）においてSolid echo法により得られる減衰曲線を後述の要領でフィッティングして得られた2成分の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、短い方のスピンスピン緩和時間 T_2 （1）を有する緩和曲線の成分比 A_1 は、40%以上であり、42%以上が好ましく、44%以上がより好ましい。架橋性ブロック共重合体を架橋して得られるブロック共重合体において、40℃での¹HパルスNMR（20MHz）においてSolid echo法により得られる減衰曲線を後述の要領でフィッティングして得られた2成分の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、短い方のスピンスピン緩和時間 T_2 （1）を有する緩和曲線の成分比 A_1 は、70%以下であり、65%以下が好ましく、58%以下がより好ましい。成分比 A_1 が40%以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上する。成分比 A_1 が70%以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0059] 架橋性ブロック共重合体を架橋して得られるブロック共重合体において、40℃での¹HパルスNMR（20MHz）においてSolid echo法により得られる減衰曲線を後述の要領でフィッティングして得られた2成分の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、長い方のスピンスピン緩和

時間 $T_2(2)$ を有する緩和曲線の成分比 A_2 は、30%以上が好ましく、35%以上がより好ましく、42%以上がより好ましい。架橋性ブロック共重合体を架橋して得られるブロック共重合体において、40℃での ^1H パルスNMR(20MHz)においてSolid echo法により得られる減衰曲線を後述の要領でフィッティングして得られた2成分の緩和曲線のスピンスピン緩和時間のうち、長い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(2)$ を有する緩和曲線の成分比 A_2 は、60%以下が好ましく、58%以下がより好ましく、56%以下がより好ましい。成分比 A_2 が30%以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。成分比 A_2 が60%以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上する。

[0060] 架橋性ブロック共重合体を架橋させて得られるブロック共重合体が、緩和時間 $T_2(1)$ と、緩和時間 $T_2(1)$ を有する緩和曲線の成分比 A_1 とが上述の範囲を満たすことによって、硬質成分と軟質成分とが所定の割合で存在しており、架橋性ブロック共重合体を架橋させて得られるブロック共重合体は、良好な層分離構造を発現すると共に、上記硬質成分が適度な硬さを有していることから、架橋性ブロック共重合体を架橋させて得られるブロック共重合体は、優れた強靱性を有する皮膜を形成する。

[0061] 架橋性ブロック共重合体は、A-B-A型トリブロック共重合体であり、硬質成分は、重合体ブロックA及びBのうちのガラス転移温度の高い重合体ブロックによって主に構成される一方、軟質成分は、重合体ブロックA及びBのうちのガラス転移温度の低い重合体ブロックによって主に構成される。

[0062] 硬質成分を主に重合体ブロックAによって構成し且つ軟質成分を主に重合体ブロックBによって構成すると共に、重合体ブロックAに積極的に架橋構造を導入することによって、架橋性ブロック共重合体に適度な硬さを付与しつつ、架橋性ブロック共重合体を架橋させて得られるブロック共重合体の重合体ブロックA及びB間の極性差に起因した層分離構造を良好に形成することができ、架橋性ブロック共重合体を架橋させて得られるブロック共重合体

は、優れた強靱性を有する皮膜を形成することができ好ましい。

[0063] 重合体ブロックAを構成する架橋性を有しないモノマーとしてイソボルニル（メタ）アクリレート及び4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレートのうちの少なくとも一種のモノマーを含有させることによって、硬質成分を高い比率で重合体ブロックAから構成することができ、架橋性ブロック共重合体を架橋させて得られるブロック共重合体はより優れた強靱性を有する皮膜を形成する。重合体ブロックAを構成する架橋性を有しないモノマーとしてN-（メタ）アクリロイルモルフォリンを含有することによって、架橋性ブロック共重合体を架橋させて得られるブロック共重合体はより優れた強靱性を有する皮膜を形成する。

[0064] 架橋性ブロック共重合体の40℃での¹HパルスNMR（20MHz）による減衰曲線の測定方法、得られた減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングする方法、及び、緩和曲線に基づいてスピンスピン緩和時間及び成分比を定める方法を説明する。

[0065] ¹HパルスNMR測定装置を用いる。¹HパルスNMR測定装置は、測定試料中に存在する全プロトンに対し永久磁石による低周波数（数10MHz）下でパルス状のラジオ波を照射して核磁気共鳴を引き起こし、その応答（スピンスピン緩和時間）を観測する測定装置である。

[0066] 架橋前の架橋性ブロック共重合体又は架橋後のブロック共重合体をNMRチューブの底部にそれぞれ約0.2gずつ測り取り、¹HパルスNMR測定装置にセットし、以下の条件にて測定を行って減衰曲線を得る。なお、¹HパルスNMR測定装置として、ブルカー社から商品名「minispec mq 20」にて市販されている測定装置を用いることができる。

[0067] 周波数：20MHz

測定温度：40℃

測定条件：Solid-echo法

scans：64

Recycle delay：1s

D e t e c t i o n M o d e : M a g n i t u d e
a c q u i s i t i o n s c a l e s : 3 m s

- [0068] 上記架橋後のブロック共重合体は、次の要領で作製する。離型処理されたポリエチレンテレフタレートシート上に、架橋前の架橋性ブロック共重合体を厚みが $20\mu\text{m}$ となるように塗工する。次に、架橋性ブロック共重合体をゲル分率が $50\sim 90$ 質量%となるように架橋させて、架橋後のブロック共重合体を作製する。
- [0069] 例えば、架橋性ブロック共重合体に紫外線照射装置を用いてUV-C照射強度約 $48\text{mW}/\text{cm}^2$ 、UV-C積算光量 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件下にて紫外線を照射して架橋性ブロック共重合体を架橋させて、架橋後のブロック共重合体を作製する。なお、紫外線照射装置としては、例えば、ヘレウス（旧フュージョンUVシステムズ）社から商品名「L i g h t H a m m e r 6」（Hバルブ使用）にて市販されている紫外線照射装置を用いることができる。照度計としては、例えば、E I T I n s t r u m e n t M a r k e t s社から商品名「U V P o w e r P u c k II」にて市販されている照度計を用いることができる。
- [0070] 次に、解析用ソフトウェアを用いて、上述の要領で測定された架橋前の架橋性ブロック共重合体又は架橋後のブロック共重合体の減衰曲線を2成分の緩和曲線に分解する。2個の緩和曲線ともワイブル係数を1（指数関数）とし、非線形最小二乗法を用いてフィッティングを行う。即ち、下記式におけるスピンスピン緩和時間 T_2 および成分比 A を算出する。その際、 $[SSR/err]$ の $[err]$ が0又は1判定であり、2成分フィッティング後のデータが実測減衰曲線と十分に近似であることを確認する。なお、「 $\wedge$ 」は、累乗を意味する。
- $$f(t) = A_1 \times \exp \{-1/W(1)(t/T_2(1))^{\wedge}W(1)\} + A_2 \times \exp \{-1/W(2)(t/T_2(2))^{\wedge}W(2)\}$$
- [0071] スピンスピン緩和時間のうちの短い方のスピンスピン緩和時間をスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ とし、長い方のスピンスピン緩和時間をスピ

ンスピン緩和時間 $T_2(2)$ とする。スピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ を有する緩和曲線の成分比を A_1 とし、スピンスピン緩和時間 $T_2(2)$ を有する緩和曲線の成分比を A_2 とする。 $W(1)$ 及び $W(2)$ を各緩和曲線のワイブル係数（いずれも1）とする。なお、解析用ソフトウェアとして、ブルカー社から商品名「TD-NMR Analyzer」にて市販されている解析用ソフトウェアを用いることができる。

[0072] 架橋性ブロック共重合体及びこれの架橋後のブロック共重合体において、硬質成分を主に形成する重合体ブロックを構成するモノマーのガラス転移温度を高くする程、スピンスピン緩和時間 T_2 を短くすることができる。硬質成分を主に形成する重合体ブロックを構成するモノマーのガラス転移温度を低くする程、スピンスピン緩和時間 T_2 を長くすることができる。軟質成分を主に形成する重合体ブロックを構成するモノマーのガラス転移温度を高くする程、スピンスピン緩和時間 T_2 を短くすることができる。軟質成分を主に形成する重合体ブロックを構成するモノマーのガラス転移温度を低くする程、スピンスピン緩和時間 T_2 を長くすることができる。

[0073] 架橋性ブロック共重合体及びこれの架橋後のブロック共重合体において、硬質成分を主に形成する重合体ブロックの含有量を多くする程、成分比 A_1 を高くすることができる。軟質成分を主に形成する重合体ブロックの含有量を多くする程、成分比 A_1 を低くすることができる。

[0074] 架橋性ブロック共重合体において、硬質成分を主に形成する重合体ブロック中における非架橋性モノマーの含有量は、30.0質量%以上が好ましく、32.0質量%以上がより好ましく、35.0質量%以上がより好ましく、39.6質量%以上がより好ましい。架橋性ブロック共重合体において、硬質成分を主に形成する重合体ブロック中における非架橋性モノマーの含有量は、59.6質量%以下が好ましく、57.0質量%以下がより好ましく、55.0質量%以下がより好ましく、50.0質量%以下がより好ましい。硬質成分を主に形成する重合体ブロック中における非架橋性モノマーの含有量は、30.0質量%以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して

形成される皮膜のタックレス性が向上する。硬質成分を主に形成する重合体ブロック中における非架橋性モノマーの含有量は、59.6質量%以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。

[0075] 架橋性ブロック共重合体において、軟質成分を主に形成する重合体ブロック中における非架橋性モノマーの含有量は、40.4質量%以上が好ましく、45.0質量%以上がより好ましく、50.0質量%以上がより好ましい。架橋性ブロック共重合体において、軟質成分を主に形成する重合体ブロック中における非架橋性モノマーの含有量は、70.0質量%以下が好ましく、65.0質量%以下がより好ましく、60.0質量%以下がより好ましい。軟質成分を主に形成する重合体ブロック中における非架橋性モノマーの含有量は、40.4質量%以上であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜の強靱性が向上する。軟質成分を主に形成する重合体ブロック中における非架橋性モノマーの含有量は、70.0質量%以下であると、架橋性ブロック共重合体を架橋して形成される皮膜のタックレス性が向上する。

[0076] 次に、架橋性ブロック共重合体の製造方法を説明する。架橋性ブロック共重合体は、汎用の重合方法を用いて製造することができるが、リビング重合を用いて製造することが好ましい。

[0077] リビング重合は、例えば、リビングラジカル重合、リビングカチオン重合、リビングアニオン重合が挙げられるが、高い汎用性と重合反応の安全性の点からリビングラジカル重合が好ましい。

[0078] リビングラジカル重合法としては、例えば、イニフーター重合、ニトロキシド介在重合（NMP）、遷移金属触媒による原子移動ラジカル付加重合（ATRP）、ジチオエステル化合物による可逆的連鎖移動重合（RAFT）、有機テルル化合物による重合（TERP）、有機化合物触媒による可逆移動触媒重合（RTCP）、可逆配位媒介重合（RCMP）などが挙げられる。

[0079] 特に、可逆的連鎖移動重合（RAFT）は、（１）モノマー汎用性が高いこと、（２）酸素及び光に対して極端な反応性低下を生じないこと、（３）極端な低温又は高温でなくとも反応が進行することから簡便な重合反応環境で実施可能で高い生産性を有すること、（４）金属及びハロゲンなどの毒物を使用しないこと、（５）十分な分子量を有する架橋性ブロック共重合体を製造できることから好ましい。

[0080] 可逆的連鎖移動重合（RAFT）を実施するために用いられるジチオエステル化合物としては、交換連鎖反応性を有するジチオエステル化合物であれば、特に限定されず、例えば、ジチオベンゾエート化合物、トリチオカーボネート化合物、ジチオカルバメート化合物、キサントート化合物などが挙げられ、トリチオカーボネート化合物が好ましい。

[0081] トリチオカーボネート化合物としては、特に限定されないが、例えば、2-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパン酸、4-{[(2-カルボキシエチル)スルファニルチオカルボニル]スルファニル}プロパン酸、4-シアノ-4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタン酸、4-[(2-カルボキシエチルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]-4-シアノペンタン酸などの交換連鎖反応部位を1個のみ有するトリチオカーボネート化合物、S,S'-ジベンジルトリチオカーボネート、ビス{4-[エチルー(2-ヒドロキシエチル)カルバモイル]ベンジル}トリチオカーボネート、1,4-ビス{[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]メチル}ベンゼンなどの交換連鎖反応部位を2個有するトリチオカーボネート化合物など挙げられ、交換連鎖反応部位を1個のみ有するトリチオカーボネート化合物が好ましく、2-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパン酸及び4-{[(2-カルボキシエチル)スルファニルチオカルボニル]スルファニル}プロパン酸がより好ましく、2-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパン酸がより好ましい。

[0082] トリチオカーボネート化合物を用いて製造される架橋性ブロック共重合体

において、トリチオカーボネート化合物の化学構造に起因して、架橋性ブロック共重合体中におけるトリチオカーボネート化合物残基の導入位置が異なる。トリチオカーボネート化合物が1個のトリチオカーボネート基に対し1個の交換連鎖反応部位のみを有している場合、トリチオカーボネート化合物残基は、架橋性ブロック共重合体を構成している重合体ブロックの末端に導入される。一方、トリチオカーボネート化合物が1個のトリチオカーボネート基に対し2個の交換連鎖反応部位を有している場合、トリチオカーボネート化合物残基は、架橋性ブロック共重合体を構成している重合体ブロックの内部に導入される。そして、交換連鎖反応部位を1個のみ有するトリチオカーボネート化合物を用いて可逆的連鎖移動重合（RAFT）によって製造された架橋性ブロック共重合体は、熱や光によってトリチオカーボネート化合物残基が分解しても、架橋性ブロック共重合体構造自体は分解されないことから、熱安定性及び紫外線架橋反応性に更に優れている。

[0083] 架橋性ブロック共重合体は、上述の通り、ジチオエステル化合物による可逆的連鎖移動重合（RAFT）により製造されることが好ましい。可逆的連鎖移動重合（RAFT）の重合形態としては、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などが挙げられ、溶液重合が好ましい。なお、架橋性ブロック共重合体を溶液重合によって製造する場合、架橋性ブロック共重合体をコーティング剤とするためには、系内の溶剤を脱処理する必要がある。

[0084] 架橋性ブロック共重合体を製造するには多段階重合が行われる。例えば、交換連鎖反応部位を1個のみ有するジチオエステル化合物を用いて可逆的連鎖移動重合（RAFT）を行う場合、先ず、重合体ブロックAを構成するモノマーを、ジチオエステル化合物を用いて（ジチオエステル化合物の存在下にて）十分に重合させて、重合体ブロックA部分重合物を得る（1段階目重合）。次に、重合反応系内に重合体ブロックBを構成するモノマーを供給して十分に重合させ、重合体ブロックA－重合体ブロックB部分重合物を得る（2段階目重合）。更に、重合反応系内に重合体ブロックAを構成するモノマーを供給して十分に重合させて、重合体ブロックBの両末端に重合体ブロ

ックAが結合してなるA-B-A型トリブロック共重合体である架橋性ブロック共重合体を得ることができる。

[0085] 又、交換連鎖反応部位を2個有するジチオエステル化合物を用いて可逆的連鎖移動重合(RAFT)を行う場合(特に、S, S-ジベンジルトリチオカーボネートのようなジチオエステル構造を1個のみ有するジチオエステル化合物を用いて可逆的連鎖移動重合(RAFT)を行う場合)、重合体ブロックAを構成するモノマーを、ジチオエステル化合物を用いて(ジチオエステル化合物の存在下にて)十分に重合させて、重合体ブロックA部分重合物を得る(1段階目重合)。次に、重合反応系内に重合体ブロックBを構成するモノマーを供給し重合する(2段階目重合)ことによって、重合体ブロックA部分重合物の中間部に重合体ブロックBを形成し、A-B-A型トリブロック共重合体である架橋性ブロック共重合体を得ることができる。1, 4-ビス{[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]メチル}ベンゼンのようなジチオエステル構造を2個有するジチオエステル化合物を用いて可逆的連鎖移動重合(RAFT)を行う場合、重合体ブロックBを構成するモノマーを、ジチオエステル化合物を用いて(ジチオエステル化合物の存在下にて)十分に重合させて、重合体ブロックB部分重合物を得る(1段階目重合)。次に、重合反応系内に重合体ブロックAを構成するモノマーを供給し重合する(2段階目重合)ことによって、重合体ブロックB部分重合物の両末端部に重合体ブロックAを形成し、A-B-A型トリブロック共重合体である架橋性ブロック共重合体を得ることができる。

[0086] 重合体ブロックAを生成するための原料となるモノマー中において、架橋性を有しないモノマーの含有量は、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上するので、60質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がより好ましく、98質量%以上が特に好ましい。重合体ブロックAを生成するための原料となるモノマー中において、架橋性を有しないモノマーの含有量は、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上するので、99.

9質量%以下が好ましく、99.8質量%以下がより好ましく、99.7質量%以下が特に好ましい。

[0087] 重合体ブロックAを生成するための原料となるモノマー中において、架橋性を有するモノマーの含有量は、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性及びタックレス性が向上するので、40質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が特に好ましい。重合体ブロックAを生成するための原料となるモノマー中において、架橋性を有するモノマーの含有量は、架橋性ブロック共重合体の架橋後に形成される皮膜の強靱性が向上するので、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.3質量%以上が特に好ましい。

[0088] ジチオエステル化合物を用いて製造された架橋性ブロック共重合体は、その化学構造に由来する着色や、硫黄原子に由来する独特の臭気を有する場合がある。このような着色及び臭気の低減又は除去を目的として、架橋性ブロック共重合体中のジチオエステル化合物残基の低減又は除去処理、及び、架橋性ブロック共重合体中に混入している残存ジチオエステル化合物の低減又は除去処理を行うことが好ましい。ジチオエステル化合物残基又は残存ジチオエステル化合物の低減又は除去処理方法としては、例えば、熱による処理、紫外線による処理、過剰のラジカル開始剤による処理、求核試薬や還元剤による処理、酸化剤による処理、金属触媒による処理、ジエン化合物とのヘテロDieckmann反応による処理などが挙げられる。上記処理によって、ジチオエステル化合物残基又は残存ジチオエステル化合物の低減又は除去処理されたとしても架橋性ブロック共重合体の奏する作用効果に変化はない。

[0089] 上記架橋性ブロック共重合体は、必要に応じて光酸発生剤などの添加剤を添加することによってコーティング剤として好適に用いることができる。

[0090] 架橋性ブロック共重合体は、架橋処理が施されることによって、重合体ブロックA中に含まれる架橋性を有するモノマー単位の架橋性基が架橋構造を

形成し、重合体ブロック A 中に架橋構造が導入される。架橋構造が導入されたブロック共重合体は、優れた強靱性を及びタックレス性を有する皮膜を形成する。

[0091] 架橋性ブロック共重合体を架橋して得られる皮膜のプローブタックは、3 N 以下が好ましく、2 N 以下がより好ましく、1 N 以下が特に好ましい。

[0092] なお、架橋性ブロック共重合体を架橋して得られる皮膜のプローブタックは下記の要領で測定された値をいう。

[0093] 先ず、50 μ m の厚みを有するポリエチレンテレフタレートフィルム上に架橋性ブロック共重合体溶液を溶媒除去後の架橋性ブロック共重合体の厚みが20 μ m となるように塗工する。

[0094] 架橋性ブロック共重合体を架橋させて皮膜を形成する。得られた皮膜のゲル分率が50～90質量%となるように架橋性ブロック共重合体の架橋を調整する。

[0095] なお、例えば、架橋性を有するモノマーが、紫外線の照射によって化学結合を形成する架橋性基を有するモノマー（紫外線架橋性モノマー）である場合、紫外線照射装置を用いて、UV-C 照射強度：約48 mW/cm²、UV-C 積算光量：60 mJ/cm²にて紫外線（UV-C）を照射する。紫外線照射装置としては、例えば、ヘレウス（旧フュージョンUVシステムズ）社から商品名「Light Hammer 6」（Hバルブ使用）にて市販されている紫外線照射装置を用いることができる。照度計としては、例えば、ELIT Instrument Markets社から商品名「UV Power Puck II」にて市販されている照度計を用いることができる。

[0096] 得られた皮膜を一辺が20 mmの平面正形状に切り出して試験片を作製する。プローブタック測定装置を用いて、試験片のプローブタックをプローブ荷重20 g（100 g/cm²）及び接触時間1秒の測定条件下にて任意の10箇所にて測定する。10点のデータのうち、最大値、2番目に高い値、2番目に低い値及び最小値の4点を排除し、残った6点のプローブタックの相加平均値を皮膜のプローブタック（N）とする。

[0097] 又、皮膜のゲル分率は、次の要領により測定された値をいう。皮膜0.2 gをガラス瓶に供給する。テトラヒドロフラン30 gをガラス瓶に供給し、常温にて24時間放置し、架橋後のブロック共重合体を膨潤させた。

[0098] 膨潤させた架橋後のブロック共重合体を200メッシュの金網でろ過し、80℃に昇温した恒温槽にて架橋後のブロック共重合体を金網ごと乾燥させた。乾燥後の架橋後のブロック共重合体の質量Y gを測定し、下記の要領に従ってゲル分率を算出する。

$$\text{ゲル分率 (質量\%)} = 100 \times Y / 0.2$$

[0099] コーティング剤は、その物性を損なわない範囲内において、紫外線重合開始剤、可塑剤、酸化防止剤、着色剤、難燃剤及び帯電防止剤などの添加剤が含まれていてもよい。

発明の効果

[0100] 本発明の架橋性ブロック共重合体は、架橋することによって、強靱性及びタックレス性に優れた皮膜を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0101] [図1]実施例1で得られた架橋性ブロック共重合体の減衰曲線及びこの減衰曲線を2成分緩和曲線フィッティングさせて得られた緩和曲線を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0102] 以下に、本発明を実施例を用いてより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例

[0103] (実施例1～13及び比較例1～4)

攪拌機、冷却管、温度計及び窒素ガス導入口を備えたセパラブルフラスコに、非架橋性モノマーとしてイソボルニルアクリレート、N-アクリロイルモルフォリン、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート及びn-ブチルアクリレートと、架橋性モノマーとして4-アクリロイルオキシベンゾフェ

ノン、4-〔2-（アクリロイルオキシ）エトキシ〕ベンゾフェノン及び4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルと、トリチオカーボネート化合物として2-〔（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル〕プロパン酸及び4-〔〔（2-カルボキシエチル）スルファニルチオカルボニル〕スルファニル〕プロパン酸と、溶剤として酢酸エチルとをそれぞれ表1及び2に示した配合量ずつ供給し、攪拌して反応液を作製した。

[0104] セパラブルフラスコ内を窒素ガスで置換した後、ウォーターバスを用いて反応液を60℃に保持した。次に、セパラブルフラスコ内の反応液に重合開始剤として2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）を表1及び2に示した配合量供給して可逆的連鎖移動重合（RAFT）を開始した。反応液を6時間に亘って60℃に保持し、重合体ブロックA部分重合物を得た。重合体ブロックA部分重合物のピークトップ分子量及び重量平均分子量を表1及び2に示した。

[0105] 重合体ブロックA部分重合物を含む反応液に、非架橋性モノマーとしてn-ブチルアクリレート及びエチルアクリレートと、架橋性モノマーとして4-アクリロイルオキシベンゾフェノンと、溶剤として酢酸エチルとをそれぞれ表1及び2に示した配合量ずつ供給した。反応液を6時間に亘って60℃に保持して可逆的連鎖移動重合（RAFT）を行い、重合体ブロックA-重合体ブロックB部分重合物を得た。重合体ブロックA-重合体ブロックB部分重合物のピークトップ分子量及び重量平均分子量を表5及び表6に示した。

[0106] 重合体ブロックA-重合体ブロックB部分重合物を含む反応液に、非架橋性モノマーとしてイソボルニルアクリレート、N-アクリロイルモルフォリン、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート及びn-ブチルアクリレートと、架橋性モノマーとして4-アクリロイルオキシベンゾフェノン、4-〔2-（アクリロイルオキシ）エトキシ〕ベンゾフェノン及び4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルと、溶剤として酢酸エチルとをそれぞれ表1及び2に示した配合量供給した。反応液を6時間に亘って60℃

に保持して可逆的連鎖移動重合（RAFT）を行って架橋性ブロック共重合体を作製した。架橋性ブロック共重合体の含有量が50質量%となるように反応液に酢酸エチルを加えて架橋性ブロック共重合体溶液を得た。架橋性ブロック共重合体は、重合体ブロックBの両末端に重合体ブロックAが結合してなるA-B-A型トリブロック共重合体であった。架橋性ブロック共重合体のピークトップ分子量、重量平均分子量及び分散度を表5及び表6に示した。架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックAの総含有量及び重合体ブロックBの含有量を表5及び表6に示した。

[0107]（比較例5）

攪拌機、冷却管、温度計及び窒素ガス導入口を備えたセパラブルフラスコに、非架橋性モノマーとしてn-ブチルアクリレート及びイソボルニルアクリレートと、架橋性モノマーとして4-アクリロイルオキシベンゾフェノンと、トリチオカーボネート化合物として2-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパン酸と、溶剤として酢酸エチルとをそれぞれ表3に示した配合量ずつ供給し、攪拌して反応液を作製した。

[0108] セパラブルフラスコ内を窒素ガスで置換した後、ウォーターバスを用いて反応液を60℃に保持した。次に、セパラブルフラスコ内の反応液に重合開始剤として2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）を表3に示した配合量供給して可逆的連鎖移動重合（RAFT）を開始した。反応液を6時間に亘って60℃に保持して可逆的連鎖移動重合（RAFT）を行って架橋性ランダムポリマーを得た。架橋性ランダムポリマーの含有量が50質量%となるように反応液に酢酸エチルを加えて架橋性ランダムポリマー溶液を得た。架橋性ランダムポリマーのピークトップ分子量、重量平均分子量及び分散度を表3に示した。

[0109]（比較例6）

攪拌機、冷却管、温度計及び窒素ガス導入口を備えたセパラブルフラスコに、非架橋性モノマーとしてn-ブチルアクリレートと、トリチオカーボネート化合物として1,4-ビス{[(ドデシルスルファニルチオカルボニル

）スルファニル〕メチル}ベンゼンと、溶剤として酢酸エチルとをそれぞれ表4に示した配合量ずつ供給し、攪拌して反応液を作製した。

[0110] セパラブルフラスコ内を窒素ガスで置換した後、ウォーターバスを用いて反応液を60℃に保持した。次に、セパラブルフラスコ内の反応液に重合開始剤として2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を表4に示した配合量供給して可逆的連鎖移動重合(RAFT)を開始した。反応液を6時間に亘って60℃に保持し、重合体ブロックB部分重合物を得た。重合体ブロックB部分重合物のピークトップ分子量及び重量平均分子量を表4に示した。

[0111] 重合体ブロックB部分重合物を含む反応液に、非架橋性モノマーとしてN-アクリロイルモルフォリンと、架橋性モノマーとして4-アクリロイルオキシベンゾフェノンと、溶剤として酢酸エチルとをそれぞれ表4に示した配合量ずつ供給した。反応液を6時間に亘って60℃に保持して可逆的連鎖移動重合(RAFT)を行い、架橋性ブロック共重合体を作製した。架橋性ブロック共重合体の含有量が50質量%となるように反応液に酢酸エチルを加えて架橋性ブロック共重合体溶液を得た。架橋性ブロック共重合体は、重合体ブロックBの両末端に重合体ブロックAが結合してなるA-B-A型トリブロック共重合体であった。架橋性ブロック共重合体のピークトップ分子量、重量平均分子量及び分散度を表4に示した。架橋性ブロック共重合体の重合体ブロックAの総含有量及び重合体ブロックBの含有量を表4に示した。

[0112] (コーティング剤の作製)

実施例1、2及び4～13、並びに、比較例1～4及び6の架橋性ブロック共重合体溶液及び比較例5の架橋性ランダムポリマー溶液を何ら処理することなくコーティング剤として用いた。

[0113] 実施例3の架橋性ブロック共重合体溶液100質量部に光酸発生剤(UVカチオン発生剤)としてトリアリールスルホニウム塩系光酸発生剤(サンアプロ社製 商品名「CPI-200K」)2質量部を添加して均一に混合してコーティング剤を得た。

[0114] 実施例及び比較例で得られた架橋性ブロック共重合体及びこの架橋性ブロ

ック共重合体を架橋させたブロック共重合体について、上述の要領で減衰曲線を測定し、この減衰曲線に基づいて、スピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ 及び $T_2(2)$ 、並びに、成分比 A_1 及び A_2 を得た。緩和時間 $T_2(2)$ の変化率(%)も算出した。架橋後のブロック共重合体及びランダムポリマーのゲル分率を表3～6に記載した。

[0115] 実施例1で得られた架橋性ブロック共重合体の減衰曲線及びこの減衰曲線を2成分緩和曲線フィッティングさせて得られた緩和曲線を示したグラフを図1に示した。なお、縦軸は、「減衰曲線の最大強度を1としたときの信号強度比」である。緩和曲線の成分比 A_1 は、スピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ を有する緩和曲線のY軸の切片の値から読み取ることができる。緩和曲線の成分比 A_2 は、スピンスピン緩和時間 $T_2(2)$ を有する緩和曲線のY軸の切片の値から読み取ることができる。

[0116] 実施例及び比較例で得られた架橋性ブロック共重合体及び架橋性ランダムポリマーを架橋して形成される皮膜のプローブタックを上述の要領で測定し、その結果を表3～6に記載した。皮膜のゲル分率を表3～6の「プローブタック測定時のゲル分率」の欄に記載した。

[0117] 実施例及び比較例で得られた架橋性ブロック共重合体及び架橋性ランダムポリマーについて、架橋前後の破断応力及び破断伸度を下記の要領で測定し、その結果を表3～6に示した。

[0118] (破断応力及び破断伸度)

離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に、架橋性ブロック共重合体溶液又は架橋性ランダムポリマー溶液を溶媒除去後の架橋性ブロック共重合体又は架橋性ランダムポリマーの厚みが $50\mu\text{m}$ となるように塗工する。ポリエチレンテレフタレートフィルムをオーブンに供給して 80°C にて3分間に亘って加熱して酢酸エチルを除去し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗工膜が積層されてなる2枚の塗工フィルムを作製した。1枚の塗工フィルムから縦 100mm ×横 50mm の平面長方形の塗工試験片を切り出した。

[0119] 紫外線照射装置（ヘレウス（旧フュージョンUVシステムズ）社製 商品名「Light Hammer 6」（Hバルブ使用））を用いて、UV-C照射強度：約48 mW/cm²、UV-C積算光量：100 mJ/cm²にて紫外線（UV-C）を残り1枚の塗工フィルムの塗工膜に照射して、ポリエチレンテレフタレート上に皮膜が積層されてなる皮膜フィルムを作製した。皮膜フィルムから縦100 mm×横50 mmの平面長方形の皮膜試験片を切り出した。

[0120] 塗工試験片及び皮膜試験片の縦方向の両端部25 mmずつをマスキングして、塗工試験片の塗工膜及び皮膜試験片の皮膜を一辺50 mmの平面正方形に露出させた。塗工試験片及び皮膜試験片からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、応力-歪曲線測定用のサンプルを作製した。応力-歪曲線測定用のサンプルをオートグラフ（島津製作所社製 商品名「AGS-X100N」）を用いて引張速度500 mm/minにて引張試験を行なった。応力-歪曲線測定用のサンプルが破断したときの試験力（N）及び変位（mm）を読み取り、破断応力及び破断伸度を下記式に基づいて算出した。

破断応力（N/mm²）

＝試験力（N）／〔応力-歪曲線測定用のサンプル厚み（μm）×50（mm）〕

破断伸度（％）＝変位（mm）×2

[0121]

[表1]

			実施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8		
架橋性ブロック共 重合体の重合組成 【質量部】	1段階目重合 重合体ブロックA	非架橋性モノマー	イソボルニルアクリレート	19.9	24.9	19.6	19.6	19.6	9.6	19.9	0	
			N-アクリロイルモルフォリン	0	0	0	5	5	10	5	0	
		4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	19.9	
		n-ブチルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		4-アクリロイルオキシベンゾフェノン	0.1	0.1	0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.1	0.1	
	紫外線架橋性モノマー	4-[2-(アクリロイルオキシ)エトキシ]ベンゾフェノン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		4-ヒドロキシブチルアクリレートグリンジルエーテル	0	0	0.4	0	0	0	0	0	0	
		2-[(ドデシルスルホニアニルチオカルボニル) スルホアニル]プロパン酸	0.3	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.3	
		トリオカ-ボネート化合物										
		4-[[[(2-カルボキシエチル)スルホアニルチオカルボニル] スルホアニル]プロパン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2段階目重合 重合体ブロックB	重合開始剤	2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	
			溶剤	23.3	25	23.3	23.3	23.3	25	23.3	23.3	23.3
		非架橋性モノマー	n-ブチルアクリレート	60	50	60	50	25	60	50	60	60
			エチルアクリレート	0	0	0	0	25	0	0	0	0
4-アクリロイルオキシベンゾフェノン			0	0	0	0	0	0	0	0	0	
3段階目重合 重合体ブロックA	溶剤	酢酸エチル	10	50	10	10	10	50	10	10		
		イソボルニルアクリレート	19.9	24.9	19.6	19.6	19.6	9.6	19.9	0		
	非架橋性モノマー	N-アクリロイルモルフォリン	0	0	0	5	5	10	5	0		
		4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	19.9		
		n-ブチルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0		
紫外線架橋性モノマー	溶剤	4-アクリロイルオキシベンゾフェノン	0.1	0.1	0	0.4	0.4	0.4	0.1	0.1		
		4-[2-(アクリロイルオキシ)エトキシ]ベンゾフェノン	0	0	0	0	0	0	0	0		
		4-ヒドロキシブチルアクリレートグリンジルエーテル	0	0	0.4	0	0	0	0	0		
		酢酸エチル	2.5	25	2.5	2.5	2.5	25	2.5	2.5		

[0122]

[表2]

			実施例							比較例			
			9	10	11	12	13	1	2	3	4		
架橋性ブロック共 重合体の重合組成 【質量部】	1段階目重合 重合体ブロックA	非架橋性モノマー	インボルニルアクリレート	19.95	19.9	16.9	19.9	19.9	14.9	29.9	20	0	
			N-アクリロイルモルフオリン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		n-ブチルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	3		
		4-アクリロイルオキシベンゾフェノン	0.05	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0	0	0.2	
	2段階目重合 重合体ブロックB	紫外線架橋性モノマー	4-[2-(アクリロイルオキシ)エトキシ]ベンゾフェノン	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	
			4-ヒドロキシブチルアクリレートグリジリエーテル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			2-[(ドデシルスルホニアニルチオカルボニル)スルホアニル]プロパン酸	0.3	0.2	0.3	0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
			4-[[{(2-カルボキシエチル)スルホアニルチオカルボニル]スルホアニル]プロパン酸	0	0	0	0.25	0	0	0	0	0	
			2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	
3段階目重合 重合体ブロックA	非架橋性モノマー	酢酸エチル	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	70	23.3	7.3			
		n-ブチルアクリレート	60	60	66	60	60	70	40	59.8	93.6		
		エチルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		4-アクリロイルオキシベンゾフェノン	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0		
		酢酸エチル	10	10	10	10	10	3	10	26			
	紫外線架橋性モノマー	インボルニルアクリレート	19.95	19.9	16.9	19.9	19.9	14.9	29.9	20	0		
		N-アクリロイルモルフオリン	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		n-ブチルアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	3		
		4-アクリロイルオキシベンゾフェノン	0.05	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0	0.1	0	0.2	
	紫外線架橋性モノマー	4-[2-(アクリロイルオキシ)エトキシ]ベンゾフェノン	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0		
		4-ヒドロキシブチルアクリレートグリジリエーテル	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
		酢酸エチル	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.7	2.5	2.5			

[0123]

[表3]

架橋性ランダム共重合体の 重合組成 [質量部]	ランダム重合	非架橋性モノマー	n-ブチルアクリレート	比較例5
		架橋性モノマー	イソボルニルアクリレート	60
		紫外線架橋性モノマー	4-アクリロイルオキシベンゾフェノン	39.8
		トリチオカーボネート化合物	2-[(トデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパノール	0.2
		重合開始剤	2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)	0.3
評価結果	架橋性ランダム共重合体	重合開始剤	2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)	0.07
		溶剤	酢酸エチル	25
		架橋性ランダム共重合体		100
		光酸発生剤		0
		架橋性ランダム共重合体	ピークトップ分子重量平均分子重量	93124
	架橋性ランダム共重合体		分散度	98327
			成分比A ₁ (%)	1.24
			成分比A ₂ (%)	56.7
			スピン-スピン緩和時間T ₂ (1)(μ秒)	43.2
			スピン-スピン緩和時間T ₂ (2)(μ秒)	48.7
	¹ H NMR		成分比A ₁ (%)	250.8
			成分比A ₂ (%)	57.5
			スピン-スピン緩和時間T ₂ (1)(μ秒)	42.4
			スピン-スピン緩和時間T ₂ (2)(μ秒)	41.5
			T ₂ (2)の変化率	213.7
	ブローブタック(N)		ゲル分率(質量%)	14.8%
			ブローブタック(N)	81.7
			ブローブタック測定時のゲル分率(質量%)	8.4
			破断応力(N/mm ²)	79.2
			破断伸び(%)	0.05
引張試験	架橋前後	架橋前		0.3
		架橋後		62
		架橋前後		592

[0124]

[表4]

			比較例6
架橋性ブロック共重合体の重合組成【質量部】	1段階目重合重合体ブロックB	非架橋性モノマー トリチオカーボネート化合物 重合開始剤 溶剤	n-ブチルアクリレート 1, 4-ビス[[[ドシスルファニルチオカルボニル]スルファニル]メチル]ベンゼン 2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 酢酸エチル
	2段階目重合重合体ブロックA	非架橋性モノマー 紫外線架橋性モノマー 溶剤	N-アクリロイルモルフォリン 4-アクリロイルオキシベンゾフェノン 酢酸エチル
	架橋性ブロック共重合体		
	コーティング剤【質量部】		
	架橋発生剤		
	架橋性ブロック共重合体中の重合体ブロックAの総含有量(質量%)		0
	架橋性ブロック共重合体中の重合体ブロックBの含有量(質量%)		40
	ピークトップ分子量	重合体ブロックB部分重合体 架橋性ブロック共重合体	60 64640 94611
	各重合体ブロックを構成している重合体の分子量	1段階目重合重合体ブロックB 2段階目重合重合体ブロックA	84640 29971
	重量平均分子量	重合体ブロックB部分重合体 架橋性ブロック共重合体	76819 101782
評価結果	分散度		1.68
	架橋性ブロック共重合体	成分比A ₁ (%)	37.6
		成分比A ₂ (%)	62.4
		スピーン-スピン緩和時間T ₂ (1)(μ秒)	11.8
		スピーン-スピン緩和時間T ₂ (2)(μ秒)	939.9
	¹ HバブルNMR	成分比A ₁ (%)	38.1
		成分比A ₂ (%)	61.9
		スピーン-スピン緩和時間T ₂ (1)(μ秒)	11.5
		スピーン-スピン緩和時間T ₂ (2)(μ秒)	879.5
	T ₂ (2)の変化率		6.4%
	ゲル分率(質量%)		21.0
	ブローブタック(N)		5.8
	ブローブタック測定時のゲル分率(質量%)		3.3
	引張試験	架橋前	5.4
		架橋後	6.4
		架橋前	328
		架橋後	246

[0125]

[表5]

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
評価結果	コーティング剤	100	100	100	100	100	100	100	100
	[質量部]	0	0	2	0	0	0	0	0
	架橋性ブロック共重合体	40	50	40	50	50	40	50	40
	光酸発生剤	60	50	60	50	50	60	50	60
	架橋性ブロック共重合体中の重合体ブロックAの総含有量(質量%)	15345	18285	15158	10351	9917	7721	19235	14973
	架橋性ブロック共重合体中の重合体ブロックBの含有量(質量%)	82054	73060	82070	40726	40918	43796	75438	79224
	架橋性ブロック共重合体	99190	90465	99102	53137	52589	53133	93668	93580
	ピークトップ分子量	15345	18285	15158	10351	9917	7721	19235	14973
	各重合体ブロックを構成している重合体の分子量	66709	54775	66912	30375	31001	36075	56203	64251
		17136	17405	17032	12411	11671	9337	18230	14356
		15699	18313	15314	10600	10568	7826	18983	14712
	重量平均分子量	84314	75343	84545	43038	42766	45835	73083	81765
		108865	97604	109269	56341	54740	55247	96014	100315
	分散度	1.81	2.13	1.67	1.59	1.52	1.40	2.01	1.87
評価結果	成分比A ₁ (%)	43.0	55.8	41.7	64.3	63.0	40.1	65.2	40.3
	成分比A ₂ (%)	57.0	44.2	58.3	35.7	37.0	59.9	34.8	59.7
	架橋性ブロック共重合体	21.0	18.1	23.0	19.2	19.2	19.5	18.0	27.4
	スピナーズピン緩和時間T ₂ (1)(μ秒)	685.2	540.5	668.4	277.5	318.2	616.7	525.0	658.0
	スピナーズピン緩和時間T ₂ (2)(μ秒)	47.1	59.5	44.9	66.8	67.9	43.6	69.6	45.2
	成分比A ₁ (%)	52.9	40.5	55.1	33.2	32.1	56.4	30.4	54.8
	成分比A ₂ (%)	23.6	19.3	25.9	18.3	18.1	20.2	19.6	30.1
	架橋後のブロック共重合体	636.7	524.7	630.1	241.1	268.7	525.5	502.3	611.7
	スピナーズピン緩和時間T ₂ (1)(μ秒)	7.1	2.9	5.7	13.1	15.6	14.8	4.3	7.0
	スピナーズピン緩和時間T ₂ (2)(μ秒)	71.1	67.2	74.3	89.3	85.0	75.6	65.3	62.9
	T ₂ (2)の変化率	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	ゲル分率(質量%)	65.1	56.0	63.8	87.0	73.2	50.5	58.9	59.2
	ブローブタック(N)	2.5	2.8	1.2	3.6	3.6	3.3	4.7	2.3
	ブローブタック測定時のゲル分率(質量%)	4.0	4.3	2.8	5.3	5.0	4.7	6.1	3.6
	破断耐力(N/mm ²)	599	477	518	493	478	502	653	637
	引張試験	537	454	505	458	421	488	607	587
	破断伸び度(%)								
	架橋前								
	架橋後								
	架橋前								
	架橋後								

[0126]

[表6]

		実施例										比較例			
		9	10	11	12	13	1	2	3	4					
評価結果	コーティング剤 [質量部]														
	架橋性ブロック共重合体	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	光酸発生剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	架橋性ブロック共重合体中の重合体ブロックAの総含有量(質量%)	40	40	34	40	40	30	60	40	6.4					
	架橋性ブロック共重合体中の重合体ブロックBの含有量(質量%)	60	60	66	60	60	70	40	60	93.6					
	ピークトップ分子量	14699	21496	12169	15073	14863	11807	18598	14825	3278					
	各重合体ブロックを構成している 重合体の分子量	重合体ブロックA-重合体ブロックB部分重合物	81396	119558	83942	79957	80530	92998	60939	82318	127415				
		架橋性ブロック共重合体	97054	146082	98080	97871	97752	110199	83227	97884	131372				
		1段階目重合 重合体ブロックA	14699	21496	12169	15073	14883	11807	18598	14825	3278				
		2段階目重合 重合体ブロックB	66697	98062	71773	64884	65647	81191	42341	67493	124137				
重量平均分子量	3段階目重合 重合体ブロックA	15658	26524	14138	17914	17222	17201	22288	15566	3957					
	重合体ブロックA部分重合物	14505	20039	11779	15739	15131	11615	17392	14821	3198					
	重合体ブロックA-重合体ブロックB部分重合物	85372	120664	86763	84154	82764	95229	60752	83804	140756					
	架橋性ブロック共重合体	104397	164371	107038	110653	104478	126246	84927	103223	147343					
評価結果	分散度	1.79	2.25	1.86	1.93	1.83	1.91	2.01	1.62	1.65					
	架橋性ブロック共重合体	成分比A ₁ (%)	42.8	40.6	36.2	41.8	41.8	31.9	68.5	40.9	1.0				
		成分比A ₂ (%)	57.2	59.4	63.8	58.2	58.2	68.1	31.5	59.1	99.0				
		スピナーズピン緩和時間T ₁ (1)(μ秒)	22.3	20.1	33.0	22.3	20.9	32.7	17.6	22.5	167.3				
		スピナーズピン緩和時間T ₂ (2)(μ秒)	676.0	865.4	695.4	674.0	679.3	697.0	428.2	659.6	977.2				
	¹ HバレルSNMR	成分比A ₁ (%)	46.8	44.8	40.3	45.9	45.2	35.9	72.3	44.0	4.8				
		成分比A ₂ (%)	53.2	55.2	59.7	54.1	54.8	64.1	27.7	56.0	95.2				
		スピナーズピン緩和時間T ₁ (1)(μ秒)	24.7	24.6	34.5	24.2	22.9	38.3	17.3	22.5	163.1				
		スピナーズピン緩和時間T ₂ (2)(μ秒)	633.5	809.2	657.5	626.4	630.0	669.0	353.4	562.5	884.8				
	引張試験	T ₂ (2)の変化率	6.3%	6.5%	5.5%	7.1%	7.3%	4.0%	17.5%	14.7%	9.5%				
ゲル分率(質量%)		51.5	82.1	77.3	70.8	69.9	78.8	53.2	80.2	92.4					
ブローブタック(N)		1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	6.4	1以下	1以下	7.7					
ブローブタック測定時のゲル分率(質量%)		50.1	79.4	70.0	63.8	62.6	75.8	50.2	75.1	91.3					
引張試験	破断応力(N/mm ²)	架橋前	2.4	4.5	2.3	2.4	2.4	0.6	7.3	1.4	測定不可				
		架橋後	3.7	6.1	3.7	4.0	3.7	2.4	7.7	2.7	0.3				
		架橋前	578	726	633	584	608	559	11	459	測定不可				
		架橋後	554	681	586	550	551	692	14	344	608				

産業上の利用可能性

[0127] 本発明によれば、強靱で且つタックレスな皮膜を形成することが可能である架橋性ブロック共重合体及びこれを用いたコーティング剤を提供すること

ができる。

[0128] (関連出願の相互参照)

本出願は、2019年1月16日に提出された日本国特許出願第2019-5254号に基づく優先権を主張し、この出願の開示はこれらの全体を参照することにより本明細書に組み込まれる。

符号の説明

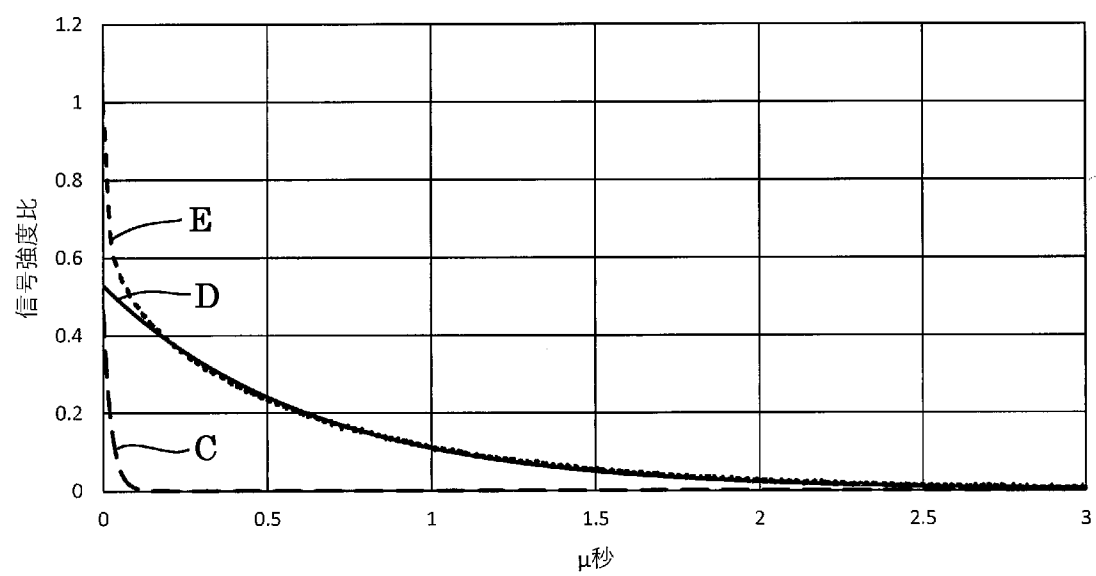
- [0129] C 減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせて得られる緩和曲線のうち、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ を有する緩和曲線
- D 減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせて得られる緩和曲線のうち、長い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(2)$ を有する緩和曲線
- E 減衰曲線

請求の範囲

- [請求項1] 重合体ブロックBと、
上記重合体ブロックBの両末端のそれぞれに結合し且つ架橋性を有するモノマー単位を含有する重合体ブロックAとを含み、
架橋させた後において、40℃での¹HパルスNMR（20MHz）においてSolid echo法により得られる減衰曲線を非線形最小二乗法を用いて2成分緩和曲線フィッティングさせたとき、短い方のスピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ が18～35μ秒であり、上記スピンスピン緩和時間 $T_2(1)$ を有する緩和曲線の成分比 A_1 が40～70%であることを特徴とする架橋性ブロック共重合体。
- [請求項2] 重合体ブロックAは、飽和脂肪族環構造を有するモノマー単位を含有していることを特徴とする請求項1に記載の架橋性ブロック共重合体
- [請求項3] 飽和脂肪族環構造を有するモノマー単位は、イソボルニル（メタ）アクリレート単位及び4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート単位からなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマー単位を含有することを特徴とする請求項2に記載の架橋性ブロック共重合体。
- [請求項4] 重合体ブロックAを構成しているモノマー単位中において、飽和脂肪族環構造を有するモノマー単位の含有量は、30.0～59.6質量%であることを特徴とする請求項2に記載の架橋性ブロック共重合体。
- [請求項5] 重合体ブロックAは、N-（メタ）アクリロイルモルフォリン単位を更に含有することを特徴とする請求項3に記載の架橋性ブロック共重合体。
- [請求項6] 架橋性を有するモノマー単位は、放射線架橋性モノマー単位を含むことを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の架橋性ブロック共重合体。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の架橋性ブロック共重合体を含む
ことを特徴とするコーティング剤。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/001386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F293/00 (2006.01) i, C09D133/04 (2006.01) i, C09D153/00 (2006.01) i
FI: C08F293/00, C09D153/00, C09D133/04

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.Cl. C08F293/00, C09D133/04, C09D153/00

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)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-55630 A (TESA AG) 26.02.2003 (2003-02-26), entire text	1-7
A	JP 2008-38116 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 21.02.2008 (2008-02-21), entire text	1-7
A	US 2008/0233348 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 25.09.2008 (2008-09-25), entire text, all drawings	1-7
A	JP 2012-229354 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 22.11.2012 (2012-11-22), entire text, all drawings	1-7
A	JP 2013-57058 A (KAWAMURA INSTITUTE OF CHEMICAL RESEARCH) 28.03.2013 (2013-03-28), entire text	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

11.03.2020

Date of mailing of the international search report

24.03.2020

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/JP2020/001386

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 2015/30207 A1 (KURARAY CO., LTD.) 05.03.2015 (2015-03-05), entire text	1-7
A	WO 2017/14154 A1 (KURARAY CO., LTD.) 26.01.2017 (2017-01-26), entire text	1-7
A	WO 2017/217363 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 21.12.2017 (2017-12-21), entire text	1-7
A	WO 2018/13330 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 18.01.2018 (2018-01-18), entire text, all drawings	1-7
A	WO 2018/16407 A1 (OTSUKA CHEM CO., LTD.) 25.01.2018 (2018-01-25), entire text	1-7
A	JP 2018-504509 A (HENKEL IP & HOLDING GMBH) 15.02.2018 (2018-02-15), entire text, all drawings	1-7
A	US 2018/0112021 A1 (AVERY DENNISON CORPORATION) 26.04.2018 (2018-04-26), entire text, all drawings	1-7
A	WO 2018/181251 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 04.10.2018 (2018-10-04), entire text, all drawings	1-7
P, A	WO 2019/98153 A1 (KURARAY CO., LTD.) 23.05.2019 (2019-05-23), entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/001386

JP 2003-55630 A	26.02.2003	US 2003/0096111 A1 entire text EP 1270699 A2
JP 2008-38116 A	21.02.2008	(Family: none)
US 2008/0233348 A1	25.09.2008	(Family: none)
JP 2012-229354 A	22.11.2012	(Family: none)
JP 2013-57058 A	28.03.2013	US 2014/0235748 A1 entire text EP 2746308 A2 CN 103781812 A
WO 2015/30207 A1	05.03.2015	US 2016/0208149 A1 entire text EP 3040351 A1 CN 105492474 A KR 10-2016-0049531 A TW 201514213 A
WO 2017/14154 A1	26.01.2017	US 2018/0208700 A1 entire text EP 3327053 A1 CN 107849203 A KR 10-2018-0030853 A TW 201710312 A
WO 2017/217363 A1	21.12.2017	(Family: none)
WO 2018/13330 A1	18.01.2018	JP 2019-520465 A EP 3481872 A1 CN 109476774 A
WO 2018/16407 A1	25.01.2018	KR 10-2019-0005913 A CN 109476797 A TW 201815857 A
JP 2018-504509 A	15.02.2018	US 2016/0168298 A1 entire text, all drawings EP 3233940 A1 CN 107207653 A
US 2018/0112021 A1	26.04.2018	EP 3532520 A1 KR 10-2019-0058591 A CN 110099939 A
WO 2018/181251 A1	04.10.2018	(Family: none)
WO 2019/98153 A1	23.05.2019	TW 201922824 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 293/00(2006.01)i; C09D 133/04(2006.01)i; C09D 153/00(2006.01)i FI: C08F293/00; C09D153/00; C09D133/04		
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）） C08F293/00; C09D133/04; C09D153/00		
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 1971-2020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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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 2003-55630 A (テサ・アクチエンゲゼルシャフト) 26.02.2003 (2003-02-26) 全文	1-7
A	JP 2008-38116 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 21.02.2008 (2008-02-21) 全文	1-7
A	US 2008/0233348 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 25.09.2008 (2008-09-25) 全文全図	1-7
A	JP 2012-229354 A (日立化成工業株式会社) 22.11.2012 (2012-11-22) 全文全図	1-7
A	JP 2013-57058 A (一般財団法人川村理化学研究所) 28.03.2013 (2013-03-28) 全文	1-7
A	WO 2015/30207 A1 (株式会社クラレ) 05.03.2015 (2015-03-05) 全文	1-7
A	WO 2017/14154 A1 (株式会社クラレ) 26.01.2017 (2017-01-26) 全文	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、一般的な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 “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 11.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020
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） 藤井 勲 4J 9121 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2017/217363 A1 (東亜合成株式会社) 21.12.2017 (2017 - 12 - 21) 全文	1-7
A	WO 2018/13330 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 18.01.2018 (2018 - 01 - 18) 全文全図	1-7
A	WO 2018/16407 A1 (大塚化学株式会社) 25.01.2018 (2018 - 01 - 25) 全文	1-7
A	JP 2018-504509 A (ヘンケル アイピー アンド ホールディング ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 15.02.2018 (2018 - 02 - 15) 全文全図	1-7
A	US 2018/0112021 A1 (Avery Dennison Corporation) 26.04.2018 (2018 - 04 - 26) 全文全図	1-7
A	WO 2018/181251 A1 (東亜合成株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 全文全図	1-7
P, A	WO 2019/98153 A1 (株式会社クラレ) 23.05.2019 (2019 - 05 - 23) 全文	1-7

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/JP2020/001386

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2003-55630	A	26.02.2003	US	2003/0096111	A1
				全文		
				EP	1270699	A2
JP	2008-38116	A	21.02.2008	(ファミリーなし)		
US	2008/0233348	A1	25.09.2008	(ファミリーなし)		
JP	2012-229354	A	22.11.2012	(ファミリーなし)		
JP	2013-57058	A	28.03.2013	US	2014/0235748	A1
				全文		
				EP	2746308	A2
				CN	103781812	A
WO	2015/30207	A1	05.03.2015	US	2016/0208149	A1
				全文		
				EP	3040351	A1
				CN	105492474	A
				KR	10-2016-0049531	A
				TW	201514213	A
WO	2017/14154	A1	26.01.2017	US	2018/0208700	A1
				全文		
				EP	3327053	A1
				CN	107849203	A
				KR	10-2018-0030853	A
				TW	201710312	A
WO	2017/217363	A1	21.12.2017	(ファミリーなし)		
WO	2018/13330	A1	18.01.2018	JP	2019-520465	A
				EP	3481872	A1
				CN	109476774	A
WO	2018/16407	A1	25.01.2018	KR	10-2019-0005913	A
				CN	109476797	A
				TW	201815857	A
JP	2018-504509	A	15.02.2018	US	2016/0168298	A1
				全文全図		
				EP	3233940	A1
				CN	107207653	A
US	2018/0112021	A1	26.04.2018	EP	3532520	A1
				KR	10-2019-0058591	A
				CN	110099939	A
WO	2018/181251	A1	04.10.2018	(ファミリーなし)		
WO	2019/98153	A1	23.05.2019	TW	201922824	A