

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-533298

(P2017-533298A)

(43) 公表日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09J 153/00	(2006.01)	C09J 153/00		4 J 0 0 2
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06		4 J 0 0 4
C09J 133/04	(2006.01)	C09J 133/04		4 J 0 4 0
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02	Z	
C08L 53/00	(2006.01)	C08L 53/00		
			審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 31 頁)
<hr/>				
(21) 出願番号	特願2017-515116 (P2017-515116)		(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成27年9月16日 (2015. 9. 16)			スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月21日 (2017. 4. 21)			ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/050356			アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(87) 国際公開番号	W02016/044378			- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成28年3月24日 (2016. 3. 24)			フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/052, 673			ム センター
(32) 優先日	平成26年9月19日 (2014. 9. 19)		(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)			弁理士 長谷川 芳樹
			(74) 代理人	100107456
				弁理士 池田 成人
			(74) 代理人	100128381
				弁理士 清水 義憲
			(74) 代理人	100162352
				弁理士 酒巻 順一郎
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系ブロックコポリマー接着剤

(57) 【要約】

接着剤組成物及び当該接着剤組成物を含有する物品が提供される。いくつかの実施形態では、接着剤組成物を、皮膚などの生体表面に隣接して配置できる。例えば、創傷包帯に使用できる、又は医療用具若しくは医療機器を患者に安定化及び／若しくは固定するために使用できる、物品が提供される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

20重量%～55重量%のAブロック、及び45重量%～80重量%のBブロックを含むアクリル系トリブロックコポリマーA-B-Aと、

5重量%～30重量%のAブロック、及び70重量%～95重量%のBブロックを含むアクリル系ジブロックコポリマーA-Bと、を含む接着剤組成物であって、

式中、各Aは、独立して、少なくとも50のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、

各Aは、独立して、少なくとも1つのポリ(メタ)アクリレートを含み、

各Bは、独立して、20以下のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、

各Bは、独立して、少なくとも1つのポリ(メタ)アクリレートを含み、

前記アクリル系ジブロックコポリマーの前記アクリル系トリブロックコポリマーに対する重量比は、65:35～90:10の範囲である、接着剤組成物。

【請求項 2】

前記アクリル系ジブロックコポリマーのAブロックが、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)を含む、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

前記ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)が、ポリ(メチルメタクリレート)である、請求項2に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

前記アクリル系ジブロックコポリマーのBブロックが、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

前記アルキル(メタ)アクリレートが、C₄～C₉アルキル又はC₄アルキル～C₈アルキルを有する、請求項4に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

前記ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)が、ポリ(n-ブチルアクリレート)、ポリ(イソオクチルアクリレート)、ポリ(2-オクチルアクリレート)、ポリ(イソノニルアクリレート)、又はポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)である、請求項5に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

前記アクリル系トリブロックコポリマーのAブロックのうちの少なくとも1つが、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

前記アクリル系トリブロックコポリマーのAブロックの両方が、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

前記ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)が、ポリ(メチルメタクリレート)である、請求項7又は8に記載の接着剤組成物。

【請求項 10】

前記アクリル系トリブロックコポリマーのBブロックが、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 11】

前記ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)がC₄アルキル～C₉アルキル又はC₄アルキル～C₈アルキルを有する、請求項10に記載の接着剤組成物。

【請求項 12】

前記ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)が、ポリ(n-ブチルアクリレート)、ポリ(イソオクチルアクリレート)、ポリ(2-オクチルアクリレート)、ポリ(イソノニルアクリレート)、又はポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)である、請求項11に

10

20

30

40

50

記載の接着剤組成物。

【請求項 13】

タッキファイヤーを更に含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 14】

基材と、前記基材に隣接して配設された接着剤層と、を含み、

前記接着剤層が、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の接着剤組成物を含む、物品。

【請求項 15】

前記接着剤層が、前記基材に付着される第 1 の表面と、生体表面に付着される第 2 の反対側の表面と、を有する、請求項 14 に記載の物品。

10

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2014 年 9 月 19 日出願の米国特許仮出願第 62 / 052673 号の利益を主張するものであり、その開示の全体を参照により本明細書に援用する。

【0002】

[技術分野]

本開示は、アクリル系ブロックコポリマー組成物を含む接着剤及び当該接着剤を含む物品に関する。

20

【0003】

[背景]

接着剤は多数の商業的用途を有する。ブロックコポリマーは、例えば、米国特許第 6,723,407 号 (Dollase et al.)、同第 5,711,940 号 (Kuentz)、同第 6,734,256 号 (Everaerts et al.)、及び同第 7,255,920 号 (Everaerts et al.) に開示されているものなどの接着剤に使用されている。

【0004】

米国特許出願公開第 2013 / 0079468 号 (Kanemura et al.) は、光学フィルムに好適な感圧性接着剤組成物を記載している。この接着剤は、「特定の

30

【0005】

様々な接着剤が知られているが、全ての接着剤が、皮膚のような生体表面への適用に適しているわけではない。

【0006】

[概要]

接着剤組成物及び当該接着剤組成物を含有する物品が提供される。いくつかの実施形態では、接着剤組成物を、皮膚のような生体表面に隣接して配置できる。例えば、創傷包帯に使用でき、又は医療用具若しくは医療機器を患者に安定化及び / 若しくは固定するために使用できる、物品が提供される。

40

【0007】

第 1 の態様では、

(a) 20 重量 % ~ 55 重量 % の A ブロック、及び 45 重量 % ~ 80 重量 % の B ブロックを含むアクリル系トリブロックコポリマー A - B - A と、

(b) 5 重量 % ~ 30 重量 % の A ブロック、及び 70 重量 % ~ 95 重量 % の B ブロックを含むアクリル系ジブロックコポリマー A - B と、を含んでよく、ここで、

50

各 A ブロックは、独立して、少なくとも 50 のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、

各 A ブロックは、独立して、少なくとも 1 つのポリ(メタ)アクリレートを含み、

各 B ブロックは、独立して、20 以下のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、

各 B ブロックは、独立して、少なくとも 1 つのポリ(メタ)アクリレートを含み、

アクリル系ジブロックコポリマーのアクリル系トリブロックコポリマーに対する重量比は、65:35~90:10 の範囲である。

【0008】

第2の態様では、基材と、基材に隣接して配置された接着剤層と、を含む物品が提供される。接着剤層は、上記接着剤を含有する。

【0009】

第3の態様では、上記接着剤を含有する創傷包帯が提供される。

【0010】

第4の態様では、上記の接着剤を使用して、医療用具を患者に固定又は安定化することを含む、接着剤を使用する方法が提供される。

【0011】

[詳細な説明]

接着剤組成物及び接着剤組成物を含有する物品が提供される。いくつかの実施形態では、接着剤組成物を、皮膚のような生体表面に隣接して配置できる。例えば、創傷包帯に使用でき、又は医療用具若しくは医療機器を患者に安定化及び/若しくは固定するために使用できる、物品が提供される。

【0012】

本開示全体を通して、「1つの(a)」、「1つの(an)」、及び「その(the)」などの単数形が、しばしば便宜上使用される。しかしながら、かかる単数形は、単数形のみが指定されているか又は文脈により明確に求められる場合を除き、複数形を含むことは理解されるべきである。

【0013】

「コポリマー」及びその共役(変形)はそれぞれ、1種を超える繰り返し単位を有するポリマーを指す。

【0014】

「ブロックコポリマー」及びその共役はそれぞれ、ポリマー「ブロック」として知られる複数のセグメントを有する直鎖状コポリマーを指す。各ブロックは、複数のモノマー単位を含み、異なるブロックは異なる種類のモノマー単位を含有する。隣接するブロック間の境界は、鮮明(モノマー単位の組成が突然変化する場合)、又は漸減(モノマー単位を含有するブロック間に、隣接するブロックの両方からの混合領域が存在する場合)となり得る。用語「ブロックコポリマー」は、その複数形態及び共役形態の両方を含み、ブロックの数を示す標準的な数字の接頭辞と共に記載されてもよい。それ故「ジブロックコポリマー」及び「トリブロックコポリマー」は、それぞれ2個及び3個のブロックを有するブロックコポリマーである。スターコポリマー、グラフトコポリマー、櫛型コポリマー、デンドリマー、及びその他の実質的に非線状構造を有する巨大分子は、本明細書でブロックコポリマーという用語が使用される場合のブロックコポリマーではない。

【0015】

「Da」は「ダルトン」(「Dalton」又はその複数形の「Daltons」)の略称であり、認められた分子量の単位である。略称Daは、桁数を示す典型的接頭辞によって修飾されてもよく、例えば、kDaは、キロダルトンの略である。

【0016】

「ホモポリマー」及びその共役はそれぞれ、単一の重合したモノマーで実質的に構成されたポリマー又はブロックコポリマーのブロックを指す。この文脈で使用する時、単一の重合したモノマーで実質的に構成されるとは、偶発量又は微量以下の他のモノマー(例

10

20

30

40

50

えば、不純物)が存在し得ることを意味する。

【0017】

「(メタ)アクリレート」及びその共役はそれぞれ、(メタ)アクリル酸のエステルを指す。(メタ)アクリレートは、多くの場合、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、又はアラルキル(メタ)アクリレートである。

【0018】

「(メタ)アクリル酸」及びその共役はそれぞれ、メタクリル酸及びアクリル酸のうちの1つ以上を指す。

【0019】

「アルキル」は、飽和一価炭化水素基を指す。アルキル基は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであることができる(例えば、アルキル基は、環状部分と直鎖状又は分枝状部分とを有し得る)。アルキル基は、任意の好適な数の炭素原子を有することができる。例えば、アルキル基は、 $C_1 \sim C_{22}$ であり得る。いくつかのアルキル基は、 C_1 以上、 C_2 以上、 C_3 以上、 C_4 以上、 C_6 以上、又は C_8 以上である。いくつかのアルキル基は、 C_{22} 以下、 C_{20} 以下、 C_{18} 以下、 C_{16} 以下、 C_{12} 以下、 C_{10} 以下、 C_9 以下、 C_8 以下、 C_6 以下、又は C_4 以下である。

【0020】

「アリール」は、環状芳香族一価炭化水素基を指す。アリール基は、任意の好適な数の炭素原子を有することができる。いくつかのアリール基は、 C_6 以上、 C_{10} 以上、又は C_{14} 以上である。いくつかのアリール基は、 C_{16} 以下、 C_{14} 以下、又は C_{10} 以下である。フェニルは、一般的なアリール基である。

【0021】

「アラルキル」は、アルキル構成成分に共有結合したアリール構成成分を有する一価の基を指す。アラルキル基は、分子、モノマー、又はポリマーに結合し、この結合は、アリール炭素又はアルキル炭素を介し得る。アラルキル基のアリール部分は、アリールの定義に関して上で言及したような、任意の好適な数の炭素原子を有し得る。同様に、アラルキル基のアルキル部分は、アルキルの定義に関して上で言及したような、任意の好適な数の炭素原子を有し得る。

【0022】

「化学的架橋剤」及びその共役はそれぞれ、1つ以上の既存又は成長中のポリマー鎖と共有結合を形成するための複数の反応部位を有する化学化合物を指す。化学的架橋剤は、典型的には、2つ、3つ、又はそれ以上のエチレン性不飽和基を有する。(メタ)アクリレートのような、エチレン性不飽和基を1つだけ有するモノマーは、例えば、連鎖移動反応によって架橋ポリマーを形成し得るが、化学的架橋剤ではない。

【0023】

「アクリル系ポリマー」は、その共役を含め、それぞれ、(メタ)アクリロイル基(式 $H_2C=CR-(CO)-$ 基を有し、式中、Rは水素又はメチルであり、メタクリロイル、アクリロイル基、又はその両方を指す)を有する1つ以上のモノマーの重合生成物で構成されるポリマー又はブロックを指す。好適なモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、N-トリアルキル(メタ)アクリルアミド、及びヒドロキシ置換アルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。アクリル系ポリマーは、重合又は部分重合形態の1つ以上の化学的架橋剤も含有し得る。アクリル系ポリマーの化学構造中には、他の材料(例えば、不純物)は、偶発量又は微量しか存在しない。

【0024】

「アクリル系ブロックコポリマー」は、その共役を含め、それぞれ、各ポリマーブロックがアクリル系ポリマーであるブロックコポリマーを指す。ブロックの数を示すために数字の接頭辞を使用してもよく、したがって「アクリル系ジブロックコポリマー」及び「アクリル系トリブロックコポリマー」は、それぞれ、2及び3個のブロックを有する。スチ

10

20

30

40

50

レンブロック、オレフィン系ブロック、又はビニルエステルブロックなどの他の種類のポリマーブロックは、アクリル系ブロックコポリマー中に存在しない。

【0025】

モノマー名の前の接頭辞「ポリ」は、特定のモノマーの重合形態から主に構成されるポリマー又はポリマーブロックを指す。この文脈において、「～から主に構成される」とは、ポリマー又はポリマーブロック中の繰り返し単位の少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも95%、又は少なくとも99%が、その特定のモノマーの重合形態であることを意味する。残りのポリマー又はポリマーブロックは、特定のモノマー以外のモノマーの重合形態を含んでもよい。

【0026】

用語「接着剤」及び「接着剤組成物」という用語は、互換的に用いられる。

【0027】

「独立して」は、複数回現れる要素を参照して使用されるとき、その要素が各回で同じでも異なってもよいことを意味する。例えば、要素Eが2回現れ、独立してX又はYとなり得る場合、要素Eの第1回目と第2回目は、それぞれ、XとX、XとY、YとX、又はYとY、となり得る。

【0028】

「エッジリフト」は、接着剤物品などの物品を被着体から分離することを指す。

【0029】

皮膚などの生体表面への付着を必要とする用途に使用するための接着剤は、他の用途に許容できない特性の組み合わせを有し得る。皮膚に使用される接着剤は、付着した物品からの容易な取り外しを可能にする低剪断を有し得る。ただし、多数の用途で使用するためには、接着剤は、十分な期間（例えば、1日～2週間以上）にわたって大きなエッジリフトなく物品を皮膚に接着するための十分な粘着性も有する必要がある。更に、皮膚又はその他の生体表面に使用するための接着剤は、取り外し後に皮膚又は生体表面上に許容できないレベルの残留物を残さないことが必要である。それ故、解決すべき1つの技術的問題は、上記に関して改善された特性を有する、皮膚に使用するための接着剤を配合することである。しかしながら、接着剤組成物、当該組成物を含む物品、及び当該組成物の使用方法は、その他の技術的問題も対応又は解決し得ることは理解されるべきである。それ故、受けようとする保護の範囲は、この技術的問題によって限定されるものではない。

【0030】

上記の問題は、特定のアクリル系トリブロックコポリマーと特定のアクリル系ジブロックコポリマーとを特定の比率で有する接着剤を使用することによって解決できる。具体的には、かかる接着剤は、

(a) 20重量%～55重量%のAブロック、及び45重量%～80重量%のBブロックを含むアクリル系トリブロックコポリマーA-B-Aと、

(b) 5重量%～30重量%のAブロック、及び70重量%～95重量%のBブロックを含むアクリル系ジブロックコポリマーA-Bと、を含んでよく、ここで、

各Aブロックは、独立して、少なくとも50のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、

各Aブロックは、独立して、少なくとも1つのポリ(メタ)アクリレートを含み、

各Bブロックは、独立して、20以下のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、

各Bブロックは、独立して、少なくとも1つのポリ(メタ)アクリレートを含み、

アクリル系ジブロックコポリマーのアクリル系トリブロックコポリマーに対する重量比は、65:35～90:10の範囲である。

【0031】

更に、かかる組成物を含む接着剤物品及び当該物品の使用手法もこの問題の解決手段である。

【0032】

10

20

30

40

50

上記の解決手段により、様々な予想外の効果及び利点を得ることができる。かかる効果の1つは、得られる接着剤組成物が、皮膚上に許容できない量の残留物を残すことなく取り外し可能でありながら、皮膚に対して十分な期間にわたって卓越した接着を有することができることである。更に、得られる接着剤組成物は、ステンレス鋼上で測定したときに、低い剪断保持時間を有し得る。低い剪断保持時間は、典型的には低い凝集力を有する接着剤に付随するのに対し、残留物が少量であることは、典型的には高い凝集力を有する接着剤に付随することから、接着剤組成物がこの特定の組み合わせを有し得ることは意外である。

【0033】

接着剤組成物は、1日～2週間以上の期間にわたって、大きなエッジリフトなく皮膚に付着できる。用途に応じて、この期間は、1日以上、2日以上、3日以上、4日以上、5日以上、6日以上、又は7日以上であり得る。いくつかの用途では、上記期間は、2週間以下、13日以下、12日以下、11日以下、10日以下、9日以下、又は7日以下である。いくつかの用途では、上記期間は1週間である。

10

【0034】

接着剤組成物は、包帯、創傷包帯、医療用具又は機器などの物品を、皮膚などの生体表面、並びにその他の表面に付着するのに有用となり得る。つまり、例えば、包帯、創傷包帯、接着テープなどのような、接着剤組成物を含む種々の接着剤含有物品が提供される。かかる付着物品は、例えば、接着剤が低剪断であるために、容易に取り外しできる。

20

【0035】

接着剤組成物は、アクリル系トリブロックコポリマーA-B-Aとアクリル系ジブロックコポリマーA-Bとを含み得る。各Aは、独立して、少なくとも50のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、独立して、少なくとも1つのポリ(メタ)アクリレートを含み得る。各Bは、独立して、20以下のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、独立して、少なくとも1つのポリ(メタ)アクリレートを含み得る。

30

【0036】

ガラス転移温度は、動的機械的測定から求めることができる。これらの測定は、レオメータを剪断配置で用いて実施できる。例えば、ポリマー試料を、平行板レオメータで、-50から200まで2/分の速度で加熱することによって、1ラジアン/秒の周波数で試験できる。貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')、及び $\tan \delta$ (G''/G')を、温度に対してプロットする。非常に低い温度(< -50)では、ポリマー材料全体がガラス状態であり、主に弾性である。約-50～約0又は約-50～約20の温度範囲で、貯蔵弾性率(G')の急激な低下が観察される。 $\tan \delta$ のピークは、Bブロックの T_g と関連して観察される。即ち、ピークは、Bブロックのガラス転移温度で発生する。約50を超えると、ポリマーフローの開始により、Aブロックのガラス転移温度を超えたときに、貯蔵弾性率が低下する。 $\tan \delta$ の急激な上昇は、Aブロックの T_g と関連して観察される。即ち、 $\tan \delta$ の急激な上昇は、Aブロックのガラス転移温度で起こる。

40

【0037】

アクリル系トリブロックコポリマーは、特定量のAブロックとBブロックとを含有し得る。例えば、アクリル系トリブロックコポリマー(A-B-A)は、20重量%～55重量%のAブロック含有量(即ち、両方のAブロックを合わせた総含有量)を有し得る。いくつかの場合、アクリル系トリブロックコポリマーのAブロック含有量は、少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも35重量%、少なくとも40重量%、又は少なくとも50重量%である。いくつかの場合、アクリル系トリブロックコポリマーのAブロック含有量は、55重量%以下、50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、35重量%以下、30重量%以下、又は25重量%以下である。

50

【0038】

アクリル系トリブロックコポリマーの2つのAブロックのそれぞれは、ほぼ同じ重量で

あり得る。即ち、アクリル系トリブロックコポリマーの2つのAブロックの重量比は、多くの場合、1 : 1である。しかしながら、他の重量比も使用できる。多くの場合、アクリル系トリブロックコポリマーの2つのAブロックの重量比は、0.65 : 1、0.7 : 1、0.75 : 1、0.8 : 1、0.85 : 1、0.9 : 1、又は0.95 : 1以上である。

【0039】

アクリル系トリブロックコポリマーのBブロック含有量は、45重量% ~ 80重量%であり得る。アクリル系トリブロックコポリマーのBブロック含有量は、少なくとも45重量%、少なくとも50重量%、少なくとも55重量%、少なくとも60重量%、少なくとも65重量%、少なくとも70重量%、又は少なくとも75重量%であり得る。アクリル系トリブロックコポリマーのBブロック含有量は、80重量%以下、75重量%以下、70重量%以下、65重量%以下、60重量%以下、55重量%以下、又は50重量%以下である。

10

【0040】

アクリル系トリブロックコポリマーは、25 kDa以上、例えば、30 kDa以上、35 kDa以上、40 kDa以上、45 kDa以上、又は50 kDa以上の数平均分子量 M_n を有し得る。アクリル系トリブロックコポリマーは、150 kDa以下、例えば、140 kDa以下、130 kDa以下、120 kDa以下、110 kDa以下、又は100 kDa以下の M_n を有し得る。したがって、いくつかの場合、アクリル系トリブロックコポリマーの M_n は、25 kDa ~ 150 kDa、例えば、30 kDa ~ 140 kDa、35 kDa ~ 140 kDa、35 kDa ~ 130 kDa、40 kDa ~ 130 kDa、40 kDa ~ 120 kDa、又は45 kDa ~ 120 kDaとなり得る。アクリル系トリブロックコポリマーの多分散指数 PDI は、典型的には1.5以下、例えば、1.3以下、1.2以下又は1.1以下であるが、これは特記のない限り要求されない。したがって、アクリル系トリブロックコポリマーの重量平均分子量 M_w は、25 kDa以上、例えば、30 kDa以上、35 kDa以上、40 kDa以上、50 kDa以上、又は55 kDa以上であり得る。アクリル系トリブロックコポリマーは、160 kDa以下、例えば、150 kDa以下、140 kDa以下、130 kDa以下、120 kDa以下、又は110 kDa以下の M_w を有し得る。アクリル系トリブロックコポリマーの M_w の代表的範囲は、25 kDa ~ 160 kDa、例えば、30 kDa ~ 150 kDa、35 kDa ~ 150 kDa、40 kDa ~ 140 kDa、40 kDa ~ 130 kDa、40 kDa ~ 120 kDa、50 kDa ~ 140 kDa、50 kDa ~ 130 kDa、50 kDa ~ 120 kDa、55 kDa ~ 120 kDa、又は50 kDa ~ 110 kDaであり得る。

20

30

【0041】

アクリル系ジブロックコポリマーは、特定量のAブロックとBブロックとを含有し得る。例えば、アクリル系ジブロックコポリマーは、5重量% ~ 30重量%のAブロック含有量を有し得る。いくつかの場合、アクリル系ジブロックコポリマーのAブロック含有量は、5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、又は25重量%以上であり得る。いくつかの場合、アクリル系ジブロックコポリマーのAブロック含有量は、30重量%以下、25重量%以下、20重量%以下、15重量%以下、又は10重量%以下であり得る。

40

【0042】

アクリル系ジブロックコポリマーのBブロック含有量は、70重量% ~ 95重量%であり得る。いくつかの場合、アクリル系ジブロックコポリマーのBブロック含有量は、70重量%以上、75重量%以上、80重量%以上、85重量%以上、又は90重量%以上であり得る。いくつかの場合、アクリル系ジブロックコポリマーのBブロック含有量は、95重量%以下、90重量%以下、85重量%以下、80重量%以下、75重量%以下、又は70重量%以下であり得る。

【0043】

アクリル系ジブロックコポリマーは、25 kDa以上、35 kDa以上、40 kDa以

50

上、45 kDa以上、又は50 kDa以上の特定の数平均分子量 M_n を有し得る。アクリル系ジブロックコポリマーの M_n は、100 kDa以下、85 kDa以下、80 kDa以下、75 kDa以下、70 kDa以下、65 kDa以下、又は60 kDa以下であり得る。アクリル系ジブロックコポリマーの M_n の代表的範囲としては、限定するものではないが、25 kDa~100 kDa、25 kDa~90 kDa、25 kDa~80 kDa、25 kDa~70 kDa、25 kDa~60 kDa、35 kDa~90 kDa、35 kDa~80 kDa、30 kDa~70 kDa、35 kDa~60 kDa、40 kDa~90 kDa、40 kDa~80 kDa、40 kDa~70 kDa、又は40 kDa~60 kDaが挙げられる。アクリル系ジブロックコポリマーの多分散指数は、典型的には1.5以下、例えば、1.3以下、1.2以下又は1.1以下であるが、これは特記のない限り要求されない。したがって、アクリル系ジブロックの重量平均分子量 M_w は、30 kDa以上、35 kDa以上、又は40 kDa以上であり得る。同様に、アクリル系ジブロックの M_w は、125 kDa以下、100 kDa以下、90 kDa以下、又は80 kDa以下であり得る。アクリル系ジブロックの M_w の代表的範囲は、30 kDa~125 kDa、30 kDa~100 kDa、30 kDa~90 kDa、30 kDa~80 kDa、40 kDa~125 kDa、40 kDa~100 kDa、又は40 kDa~90 kDaであり得る。

10

20

30

40

50

【0044】

アクリル系ジブロックコポリマー、アクリル系トリブロックコポリマー、又はアクリル系ジブロックコポリマー及びアクリル系トリブロックコポリマーの両方のAブロックは、Bブロックよりも大きい剛性を有することができる点で、硬質ブロックであり得る。したがって、AブロックはBブロックよりも高いガラス転移温度を有し得る。Aブロックは、熱可塑性であってもよく、構造強度、凝集強度、又はその両方を接着剤に提供し得る。

【0045】

アクリル系ジブロックコポリマー、アクリル系トリブロックコポリマー、又はアクリル系ジブロックコポリマー及びアクリル系トリブロックコポリマーの両方のBブロックは、Aブロックよりも大きい弾性を有することができる点で、軟質ブロックであり得る。したがって、BブロックはAブロックよりも低いガラス転移温度を有し得る。Bブロックは、弾性であり得る。

【0046】

様々な種類のポリマーをAブロック及びBブロックとして使用できるが、多くの場合、Aブロックはポリ(アルキルメタクリレート)などのポリ(メタクリレート)であり、Bブロックはポリ(アルキルアクリレート)などのポリ(アクリレート)である。

【0047】

様々なブロックのうちの1つ以上がホモポリマーであってもよい。例えば、アクリル系ジブロックコポリマーのAブロックは、ホモポリマーであってもよい。更に、アクリル系トリブロックコポリマーのAブロックのうちの1つはホモポリマーであってもよく、又はアクリル系トリブロックコポリマーのAブロックの両方がホモポリマーであってもよい。更に、アクリル系ジブロックコポリマー、アクリル系トリブロックコポリマー、又はアクリル系ジブロックコポリマー及びアクリル系トリブロックコポリマーの両方のBブロックは、ホモポリマーであってもよい。

【0048】

少なくとも50 のガラス転移温度を有する硬質Aブロックを提供するために、種々のポリマーブロックを、アクリル系ジブロックコポリマー、アクリル系トリブロックコポリマー、又はアクリル系ジブロックコポリマー及びアクリル系トリブロックコポリマーの両方のAブロックとして独立して使用できる。多くの場合、かかるAブロックは、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)、ポリ(アリール(メタ)アクリレート)、及びポリ(アラルキル(メタ)アクリレート)のうちの1つ以上を含む。最も一般的には、1つ以上のポリ(アルキル(メタ)アクリレート)が使用される。ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)のアルキル基は、必要なガラス転移温度を有するAブロックを形成する任意の好適なアルキル基、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、sec-ブ

チル、イソブチル、シクロヘキシル、イソボルニル、及び 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルのうちの 1 つ以上であることができる。いくつかの場合、 $C_1 \sim C_3$ アルキルを使用できる。いくつかの場合、(メタ)アクリレートは、メタクリレートである。典型的なメタクリレートとしては、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(エチルメタクリレート)、ポリ(n-プロピルメタクリレート)、ポリ(イソプロピルメタクリレート)、ポリ(n-ブチルメタクリレート)、ポリ(sec-ブチルメタクリレート)、ポリ(イソブチルメタクリレート)、ポリ(tert-ブチルメタクリレート)、ポリ(イソボルニルメタクリレート)、ポリ(n-ヘキシルメタクリレート)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(2-エチルヘキシルメタクリレート)、ポリ(n-オクチルメタクリレート)、ポリ(イソボルニル(メタ)アクリレート)、及びポリ(3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルメタクリレート)が挙げられる。ポリ(メチルメタクリレート)が最も一般的であるが、A ブロックが必要なガラス転移温度を有する限り、特定のポリマーは要求されない。

10

20

30

40

50

【0049】

つまり、得られるブロックが少なくとも 50 のガラス転移温度を有するという条件で、各 A ブロックは、任意の好適なモノマー又はモノマー混合物から調製できる。各 A ブロックの形成に使用されるモノマーは、多くの場合、アルキルメタクリレート(例えば、1 ~ 10 個の炭素原子又は 1 ~ 6 個の炭素原子のアルキル基を有するもの)、アリアルメタクリレート(例えば、5 又は 6 個の炭素原子を有するアリアル)、又はアラルキルメタクリレート(例えば、7 ~ 12 個の炭素原子又は 7 ~ 10 個の炭素原子のアラルキル基を有するもの)から選択される。モノマーの例としては、限定するものではないが、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニルメタクリレート、及びベンジルメタクリレートが挙げられる。多く実施形態で、各 A ブロックの形成に使用されるモノマーは、メチルメタクリレートである。

【0050】

いくつかの実施形態では、A ブロックは、アルキルメタクリレート及び 20 重量%までの 1 つ以上の追加のアクリルモノマー(例えば、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、又はヒドロキシ置換アルキル(メタ)アクリレート)を含むモノマー混合物から形成され得る。このような場合、A ブロックは、典型的には、A ブロック全体にランダムに分布した 1 つ以上の追加のアクリルモノマーを 20 重量%以下、10 重量%以下、5 重量%以下、又は 1 重量%以下含有するランダムコポリマーである。例えば、A ブロックは、80 ~ 99 重量%のアルキルメタクリレートと 1 ~ 20 重量%の追加のアクリルモノマー、又は 90 ~ 99 重量%のアルキルメタクリレートと 1 ~ 10 重量%の追加のアクリルモノマーを含有し得る。上記の 1 つ以上の追加モノマーは、典型的には極性であり、A ブロックのガラス転移温度及び凝集強度を調節するために A ブロックの 1 つ以上に追加できる。

【0051】

種々の A ブロックは、同じも異なってもよい。したがって、アクリル系トリブロックコポリマーの 2 つの A ブロックは、互いに同じでも異なってもよい。更に、アクリル系トリブロックコポリマーの 2 つの A ブロックのそれぞれは、アクリル系ジブロックコポリマーの A ブロックと同じでも異なってもよい。アクリル系トリブロックコポリマーの 2 つの A ブロックは、多くの場合、同じである。更に、アクリル系ジブロックコポリマーの A ブロックは、多くの場合、アクリル系トリブロックコポリマーの A ブロックと同じであるが、これは特記のない限り要求されない。アクリル系トリブロックコポリマーの 2 つの A ブロックが互いに同じであるか又はアクリル系ジブロックコポリマーの A ブロックと同じであるとき、種々の A ブロック間の相溶性が最大となり得る。

【0052】

Aブロックのいずれかのガラス転移温度は、少なくとも50 であるが、少なくとも60 、少なくとも80 、少なくとも100 、少なくとも120 又はそれ以上であることもできる。更に、Aブロックのガラス転移温度は、多くの場合、200 以下、190 以下、又は180 以下である。Aブロックのガラス転移温度の代表的範囲としては、50 ~ 200 、60 ~ 200 、80 ~ 200 、80 ~ 180 、又は100 ~ 180 が挙げられる。

【0053】

20 以下のガラス転移温度を有する軟質ブロックを提供するために、種々のポリマーをBブロックとして独立して使用できる。典型的には、かかるポリマーは、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)、ポリ(アリール(メタ)アクリレート)、ポリ(アラルキル(メタ)アクリレート)、又はポリ((メタ)アクリル酸)のうちの1つ以上を含む。多くの実施形態で、Bブロックは、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)である。特に、Bブロックは、多くの場合ポリ(アルキルアクリレート)である。アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基は、必要なガラス転移温度を有するBブロックを形成する任意の好適なアルキル基であってよい。いくつかの場合、上記アルキルは、1つ以上のC₂ ~ C₂₀アルキル、例えば、1つ以上のC₂ ~ C₁₆アルキル、1つ以上のC₄ ~ C₁₂アルキル、1つ以上のC₄ ~ C₉アルキル、又は1つ以上のC₄ ~ C₈アルキルであることができる。代表的な例としては、n-ブチル、プロピル(その任意の異性体を含む)、ヘキシル(その任意の異性体を含む)、オクチル(即ち、C₈アルキル)(その任意の異性体を含む)、又はノニル(即ち、C₉アルキル)(その任意の異性体を含む)のうちの1つ以上が挙げられる。任意のオクチル異性体を使用できるが、イソオクチル(即ち、1-メチルヘプチル)、2-オクチル、及び2-エチルヘキシルが一般的である。ビシクロ[2.2.2]オクチルも使用できる。任意のノニル異性体を使用できるが、イソノニルが一般的である。したがって、Bブロックは、多くの場合、ポリ(n-ブチルアクリレート)、ポリ(sec-ブチルアクリレート)、ポリ(イソブチルアクリレート)、ポリ(n-プロピルアクリレート)、ポリ(イソプロピルアクリレート)、ポリ(1-メチルヘプチルアクリレート)、ポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)、ポリ(イソオクチルアクリレート)、ポリ(2-オクチルアクリレート)、ポリ(イソノニルアクリレート)、又はポリ(ビシクロ[2.2.2]オクチルアクリレート)である。ポリ(n-ブチルアクリレート)が一般的である。

【0054】

つまり、得られるブロックが20 以下のガラス転移温度を有するという条件で、Bブロックは、任意の好適なモノマー又はモノマー混合物から調製できる。アルキルアクリレートの例としては、限定するものではないが、n-ブチルアクリレート、デシルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソノニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソトリデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-オクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、n-プロピルアクリレート、4-メチルヘプチルアクリレート、及びビシクロ[2.2.2]オクチルアクリレートが挙げられる。イソオクチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、及びラウリルメタクリレートのような、いくつかのメタクリレートを使用できる。多くの実施形態で、Bブロックの形成に使用されるモノマーは、n-ブチルアクリレートである。

【0055】

Aブロックと同様に、Bブロックは、上記の極性モノマーのような追加モノマーから調製できる。例えば、Bブロックは、80~99重量%のアルキルアクリレートと1~20重量%の追加のアクリルモノマー又は90~99重量%のアルキルアクリレートと1~1

10

20

30

40

50

0重量%の追加のアクリルモノマーを含むモノマー混合物から調製できる。

【0056】

アクリル系トリブロックコポリマー及びアクリル系ジブロックコポリマー中のBブロックは、同じ重合したモノマーの群から選択されてもよいが、種々のBブロックは、同じでも異なってもよい。したがって、アクリル系ジブロックコポリマーのBブロックは、アクリル系トリブロックコポリマーのBブロックと同じでも異なってもよい。多くの場合、アクリル系ジブロックコポリマーのBブロックは、アクリル系トリブロックコポリマーのBブロックと同じである。アクリル系トリブロックコポリマーのBブロックと同じアクリル系ジブロックコポリマーのBブロックを使用することで、種々のBブロックの相溶性が最大となり得る。

10

【0057】

Bブロックのガラス転移温度は、20以下であるが、10以下、5以下、0以下、-10以下、-20以下、-30以下、-40以下、-50以下、又は-75以下であってもよい。Bブロックのガラス転移温度の代表的範囲としては、-20~20、-20~10、-50~0、及び-50~10が挙げられる。

【0058】

アクリル系トリブロックコポリマー及びアクリル系ジブロックコポリマーは、任意の好適な技法によって合成できる。好適な技法としては、アニオン重合、ラジカル重合、官能基移動重合、及び開環重合が挙げられる。重合は「リビング」又は「制御/リビング」重合であってもよく、これは、十分に画定されたブロックコポリマー構造を生成するという利点を有し得る。具体例としては、原子移動ラジカル重合(ATRP)及び可逆的付加-開裂連鎖移動重合(RAFT)が挙げられる。

20

【0059】

リビング重合法は、非リビング又は疑似リビング重合法(例えば、イニファーターを使用する重合反応)を使用して調製されたブロックよりも、より立体規則的なブロック構造をもたらし得る。立体規則性は、高シンジオタクチック又はアイソタクチック構造によって証明でき、十分に制御されたブロック構造を生じ得る。かかる構造は、ブロックのガラス転移温度に影響し得る。例えば、リビング重合法を使用して合成したシンジオタクチックポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)は、非リビング重合法を使用して合成した同様のアタクチックPMMAよりも20~25も高いガラス転移温度を有し得る。したがって、ブロックコポリマーの種々のブロックのガラス転移温度は、ブロックコポリマーのモノマー含有量だけでなくブロックコポリマーの立体規則性にも依存し得る。立体規則性は、例えば、核磁気共鳴分光法を使用して検出することができる。約75%超の立体規則性を有する構造は、多くの場合、上記のようなリビング又は制御/リビング重合法を使用して得ることができる。種々のAブロック及びBブロックが必要なガラス転移温度を有する限り、アクリル系トリブロックコポリマー又はアクリル系ジブロックコポリマーのA又はBブロックのいずれについても、特定の度合の立体規則性又はタクティシティは要求されない。

30

【0060】

リビング重合も、ブロック間の移行が鮮明なブロックコポリマーを提供し得る。AブロックとBブロックとを有するブロックコポリマーは、AモノマーとBモノマーの両方の混合物を含有するAブロックとBブロックとの境界上の領域を有し得る。リビング重合法を使用する場合、かかる領域のサイズは最小となり得るか、又はなくなり得て、AブロックからBブロックへ、又はBブロックからAブロックへのより鮮明な移行を生じる。これは、AブロックとBブロックとの相分離が望ましい場合に有益となり、その理由は、A及びBのモノマー単位が混合した領域は、Aブロック及びBブロックのいずれとも相溶性があり、その結果相分離が低減するからである。他方、A及びBのモノマー単位の混合領域が極めて小さい鮮明な移行は、相分離を促進し得る。

40

【0061】

ブロックを形成するためにリビング重合法を使用する場合、モノマーは不活性希釈剤の

50

存在下で開始剤と接触させられ得る。不活性希釈剤は、熱伝達及び開始剤とモノマーとの混合を促進できる。典型的には、不活性希釈剤は、重合条件下で化学反応を起こさない1つ以上の分子である。任意の好適な不活性希釈剤を使用することができるが、飽和炭化水素、芳香族炭化水素、エーテル、エステル、ケトン、及びこれらの組み合わせが多くの場合、選択される。代表的な不活性希釈剤としては、限定するものではないが、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族及び脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、及びキシレンなどの芳香族炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの脂肪族及び環状エーテル；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトンが挙げられる。

【0062】

ブロックコポリマーをリビングアニオン重合法を用いて調製する場合、単純化した構造A-Mは、リビングAブロックを表すことができ、ここでMは典型的には、Li、Na、又はKなどの第I族金属から選択される開始剤フラグメントである。Aブロックは、アルキルメタクリレートのような(メタ)アクリレートモノマー(例えば、メチル(メタ)アクリレート)を含む第1のモノマー組成物の重合生成物であり得る。Bブロックの形成に使用されるモノマーを含む第2のモノマー組成物をA-Mに添加して、リビングジブロック構造A-B-Mを形成することができる。第1のモノマー組成物を追加投入し、その後リビングアニオン部位を、例えば、クエンチによって除去することで、トリブロック構造A-B-Aが得られる。あるいは、リビングジブロックA-B-M構造を、二官能性又は多官能性カップリング剤を用いてカップリングして、トリブロック構造のA-B-Aコポリマーを形成することができる。

【0063】

当技術分野において既知の任意の開始剤をリビングアニオン重合反応のために使用することができる。典型的な開始剤としては、有機モノリチウム化合物などのアルカリ金属炭化水素が挙げられ、その例としては、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、4-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウムなどが挙げられる。かかる開始剤は、開始剤の各分子が1つのアニオンを生成することから、一官能性開始剤と呼ぶことができる。一官能性開始剤は、リビングAブロック又はリビングBブロックの調製において有用であり得る。(メタ)アクリレートのリビングアニオン重合において、塩化リチウム、クラウンエーテル、又はリチオエトキシレートのうちの1つ以上のような、1つ以上の錯化配位子を添加することによって、アニオンの反応性を抑えることができる。

【0064】

リビングアニオン重合における開始剤は、多くの場合、開始剤のアニオンに通常関連する特徴的な色が残るようになるまで、モノマーに1滴ずつ添加される。あらかじめ滴下により添加することで、開始剤と反応する汚染物質を分解でき、それにより重合反応のより良好な制御をもたらす。次に、計算量の開始剤を加えて、所望の分子量のポリマーを製造することができる。任意の特定の分子量のポリマーに必要な開始剤の量は、既知量のモノマーを使用し、開始剤の各分子が1つのポリマー鎖を生成し、その全てが等しい長さになると仮定することによって、計算できる。この仮定は、多くのリビングアニオン重合でかなり正確である。

【0065】

ブロックコポリマーがリビングフリーラジカル重合法を用いて調製される場合、1つ以上のフリーラジカル開始剤を使用し得る。リビングフリーラジカル重合に有用なフリーラジカル開始剤、及びかかる重合の手順は既知であり、詳細な記述を、国際公開第97/18247号(Matyjaszewski et al.)及び国際公開第98/01478号(Le et al.)、並びにHandbook of Radical Polymerization(Matyjaszewski et al.)に見ることが

できる。

【0066】

使用する重合温度は、重合されるモノマー及び使用する重合法のタイプに依存する。多くの場合、重合に適切な反応温度は、 $-100 \sim 200$ の範囲である。リビングアニオン重合反応では、適切な温度は、多くの場合 $-80 \sim 20$ である。リビングフリーラジカル重合反応では、適切な反応温度は、多くの場合 $20 \sim 150$ である。

【0067】

開始剤、リビングラジカル、又はリビングアニオンを破壊し得る物質を排除するために、重合反応を、制御条件下で実施することができる。通常は、重合反応は、窒素、アルゴン、ヘリウム、又はこれらの組み合わせなどの不活性雰囲気中で実施されるが、これは全

10

【0068】

接着剤組成物は、重量基準で特定の比率のジブロックコポリマー対トリブロックコポリマーを含有し得る。例えば、具体的な用途に応じて、アクリル系ジブロックコポリマーのアクリル系トリブロックコポリマーに対する比は、 $65:35 \sim 80:20$ 、 $70:30 \sim 90:10$ 、 $70:30 \sim 80:20$ 、 $75:25 \sim 90:10$ 、又は $75:25 \sim 80:20$ であり得る。

【0069】

アクリル系ジブロックコポリマー及びアクリル系トリブロックコポリマーの相対量は、アクリル系ジブロックコポリマーとアクリル系トリブロックコポリマーとの総重量に対するアクリル系ジブロックコポリマー、アクリル系トリブロックコポリマー、又はその両方の重量パーセントとして表すこともできる。この方法で表した場合、アクリル系ジブロックコポリマーの量は、アクリル系ジブロックコポリマーとアクリル系トリブロックコポリマーとの総重量に対して、 65 重量%以上、 70 重量%以上、 80 重量%以上、又は 85 重量%以上であり得る。いくつかの場合、アクリル系ジブロックコポリマーの量は、アクリル系ジブロックコポリマーとアクリル系トリブロックコポリマーとの総重量に対して、 90 重量%以下、 85 重量%以下、 80 重量%以下、 75 重量%以下、又は 70 重量%以下であり得る。同様に、アクリル系トリブロックコポリマーの量は、アクリル系ジブロックコポリマーとアクリル系トリブロックコポリマーとの総重量に対して、 10 重量%以上、 15 重量%以上、 20 重量%以上、 25 重量%以上、又は 30 重量%以上であり得る。アクリル系トリブロックコポリマーの量は、アクリル系ジブロックコポリマーとアクリル系トリブロックコポリマーとの総重量に対して、 35 重量%以下、 30 重量%以下、 25 重量%以下、 20 重量%以下、又は 15 重量%以下でもあり得る。

20

30

【0070】

接着剤組成物は、典型的には、化学的架橋剤を含まない。それにもかかわらず、いくらかの共有結合性又は化学的架橋が、特に接着剤組成物が放射線、具体的には電離放射線、ガンマ線、電子線で処理された場合に、起こる可能性がある。接着剤組成物の使用目的に応じて、かかる処理は、例えば、滅菌プロセスの一部として、望ましい場合があり、又は必要である場合がある。

40

【0071】

種々の A ブロック及び B ブロックの化学的識別情報は、これらのブロックのガラス転移温度に関連する。一部には、A ブロックと B ブロックのガラス転移温度の違いから、A ブロックは、A ブロック相が B ブロック相から分離されるような、B ブロックとは十分に異なる溶解度パラメータを有する可能性がある。この相分離により、接着剤組成物は、適用可能な温度、特に周囲温度から約 150 までの温度で、多相モルホロジーを有する可能性がある。したがって、接着剤組成物は、軟質 B ブロックドメインのマトリックス中に硬質 A ブロックドメインの明確な領域を有する可能性があり、これはナノメートル又は数十ナノメートルオーダーのサイズのナノドメインとなり得る。最大限の連続性を有する軟質 B ブロックドメインのマトリックスは、アクリル系ジブロックコポリマーの B ブロックと

50

の相溶性が高いアクリル系トリブロックコポリマーのBブロックを選択することによって実現できる。したがって、アクリル系トリブロックコポリマーのBブロックは、多くの場合、アクリル系トリブロックコポリマーのBブロックと同じ化学的識別情報を有するように選択される。

【0072】

相分離したドメインは、アクリル系ジブロックコポリマー及びアクリル系トリブロックコポリマー中のAブロックとBブロックの相対量、並びにアクリル系ジブロックコポリマーのアクリル系トリブロックコポリマーに対する比に応じて異なるモルホロジーを有し得る。多相モルホロジーは、物理的架橋を生じる可能性があり、それによって、アクリル系ジブロックコポリマーのAブロックはアクリル系トリブロックコポリマーのAブロックと会合し、アクリル系ジブロックコポリマーのBブロックはアクリル系トリブロックコポリマーのBブロックと会合する。この物理的架橋は、非共有結合性相互作用によって架橋を形成し、共有化学結合の形成によるものではないという点で、化学的架橋とは異なる。物理的架橋の程度又は強さは、互いに相溶性が高く、及びアクリル系ジブロックコポリマーのAブロックとの相溶性が高いアクリル系トリブロックコポリマーのAブロックを選択することによって、最大となり得る。それ故、アクリル系トリブロックコポリマーのAブロックは、多くの場合、互いに同じ化学的識別情報を有するように選択され、また多くの場合、アクリル系ジブロックコポリマーのAブロックと同じ化学的識別情報を有するようにも選択される。

10

【0073】

接着剤組成物の物理的架橋の程度及び最終的な特性は、アクリル系トリブロックコポリマー及びアクリル系ジブロックコポリマーの種々のA及びBブロックの化学的識別情報に関連することに加え、アクリル系トリブロックコポリマー及びアクリル系ジブロックコポリマーの種々のA及びBブロックの相対的重量にも依存し得る。硬質Aブロックのナノドメインは、接着剤組成物の物理的架橋に関与し得る。特に、アクリル系トリブロックコポリマーの2つのAブロックは、アクリル系ジブロックコポリマーの物理的架橋剤として作用し得る。物理的架橋が大量であることは、接着剤組成物の凝集強度の増大と関係し得る。したがって、アクリル系トリブロックコポリマー、アクリル系ジブロックコポリマー、又はアクリル系トリブロックコポリマーとアクリル系ジブロックコポリマーの両方のAブロック含有量の増大は、接着剤組成物の凝集強度を増大する傾向がある。アクリル系トリブロックコポリマーの含有量の増大は、同じ効果を有する傾向がある。この理由から、アクリル系トリブロックコポリマー又はアクリル系ジブロックコポリマーのいずれかのAブロック含有量が、本明細書に記載の量よりも低い接着剤組成物（又は逆に、アクリル系ジブロックコポリマー又はアクリル系トリブロックコポリマーのいずれかのBブロック含有量が本明細書に記載の量よりも高い接着剤組成物）は、綺麗に除去できる（低残留物である）には不十分な凝集強度を有し得る。

20

30

【0074】

接着剤組成物のBブロックによって形成されるマトリックスは、接着剤組成物の粘着性に関与し得る。したがって、アクリル系トリブロックコポリマー、アクリル系ジブロックコポリマー、又はその両方のBブロック含有量が、本明細書に記載の量よりも低い（又は逆に、Aブロック含有量がより高い）接着剤組成物は、基材に適切に付着するには不十分粘着性を有し得る。物理的架橋の量の増大は粘着性を低減する傾向もあることから、アクリル系トリブロックコポリマーの量が本明細書に記載の量よりも高いときに同じ結果が起り得る。

40

【0075】

アクリル系ジブロックコポリマー若しくはアクリル系トリブロックコポリマーのA及びBブロックの重量比が指定範囲内でない場合、又はアクリル系ジブロックコポリマーのアクリル系トリブロックコポリマーに対する重量比が指定範囲内でない場合、接着剤組成物は所望の特性を有さない場合がある。例えば、アクリル系ジブロックコポリマーのアクリル系トリブロックコポリマーに対する重量比が90:10を超える場合、組成物は被着体

50

から綺麗に持ち上げられず、許容できない量の残留物を被着体上に残し得る。これは、特定の用途、例えば、被着体が皮膚又は別の生体表面である場合に問題となり得る。アクリル系ジブロックコポリマーのアクリル系トリブロックコポリマーに対する重量比が65:35未満の場合、接着剤組成物は剛性が大きすぎる傾向及び多数の用途にとって不十分な粘着性を有する傾向を示す。

【0076】

接着剤組成物は低剪断を有し得る。低剪断は定量的に定義することができ、例えば、0.5インチ×0.5インチのテープが接着剤組成物によってステンレス鋼に付着され、250gのおもりがテープに取り付けられたときにステンレス鋼上で特定の保持時間を有することとして定義できる。このような場合、許容可能な定量的剪断を保持時間、即ち、接着剤が250gの質量を破断まで支持する時間によって測定できる。かかる試験における許容可能な保持時間は、3,000分以下、2,500分以下、2,000分以下、1,500分以下、1,000分以下、750分以下、600分以下、500分以下、400分以下、300分以下、250分以下、200分以下、150分、又は100分以下であり得る。許容可能な保持時間はまた、少なくとも1分、少なくとも2分、少なくとも5分、少なくとも10分、少なくとも15分、少なくとも30分、少なくとも45分、少なくとも60分、少なくとも90分、少なくとも120分、少なくとも180分、少なくとも200分、少なくとも240分、少なくとも300分、又は少なくとも350分でもあり得る。低剪断は、定性的に定義することもできる。例えば、物品を被着体に固定するために接着剤が使用される場合、その物品は、手で容易に取り外すことができる。

10

20

【0077】

接着剤組成物は、少なくとも1種の可塑剤、少なくとも1種のタッキファイヤー、及び少なくとも1種の充填剤のうちの1つ以上を更に含み得る。可塑剤としては、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、糖誘導体、ポリ(エチレングリコール)、及びポリ(エチレングリコール)官能化有機分子が挙げられる。代表的な可塑剤としては、限定するものではないが、フタル酸エステル、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジメチルアジペート、モノメチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、ジブチルマレエート、ジイソブチルマレエート、ベンゾエート、テレフタレート、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソノニルエステル、エポキシ化植物油、アルキルスルホン酸フェニルエステル、N-エチルトルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-(n-ブチルベンゼンスルホンアミド、イソ酪酸酢酸スクロース、トリクレシルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリエチレングリコールジヘキサノエート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、トリエチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、トリオクチルシトレート、アセチルトリオクチルシトレート、トリヘキシルシトレート、アセチルトリヘキシルシトレート、ブチリルトリヘキシルシトレート、トリメチルシトレート、イソ酪酸酢酸スクロース、及びアセチル化モノグリセリドのうちの1つ以上が挙げられる。

30

【0078】

タッキファイヤーとしては、ロジン、炭化水素樹脂、テルペン、及びMQシリケート樹脂が挙げられる。代表的なタッキファイヤーとしては、ロジン、ロジン誘導体、テルペン、変性テルペン、C5脂肪族樹脂、C9芳香族樹脂、C5/C9脂肪族/芳香族樹脂、水素化炭化水素樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ポリ(-メチルスチレン)(AMS)樹脂、ポリ(スチレン)樹脂('Pure Monomer Resins'としても知られる)、(-メチルスチレン)とスチレン樹脂とのコポリマー、及びフェノール変性AMS樹脂、及びMQシリケート樹脂のうちの1つ以上が挙げられる。いくつかの好適なタッキファイヤーは、商品名KRISTALEX 1120、3100、5140及びPLASTOLYN 240、290(イーストマンケミカルカンパニー)、YSレジンSX 100(ヤスハラケミカル株式会社、広島)、NORSOLENE W-100(Total Petrochemicals and Refining, Inc.のCray

40

50

Valley Division (Houston, TX, USA))、SYLVARES 520、525、540、SA85、SA100、SA120、SA140、TP115P (アリゾナケミカル社 (Jacksonville, FL, USA)) 及び PICCOPLASTIC A5 Hydrocarbon Resin (イーストマンケミカルカンパニー (Kingsport, TN, USA)) で入手可能である。

【0079】

充填剤としては、任意の適切な不活性無機粒子を挙げることができる。代表的な充填剤としては、酸化アルミニウム三水和物、タルク、セラミック、岩、石炭、すりガラス、ガラスビーズ、粒子状プラスチック、非触媒金属、砂、シリカ、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウムのうちの1つ以上が挙げられる。

10

【0080】

可塑剤、タッキファイヤー、及び充填剤は、いずれかが組成物に含まれる場合、その総量は、接着剤組成物の45重量%以下、例えば、接着剤組成物の40重量%以下、接着剤組成物の35重量%以下、接着剤組成物の30重量%以下、接着剤組成物の25重量%以下、接着剤組成物の20重量%以下、接着剤組成物の15重量%以下、接着剤組成物の10重量%以下、接着剤組成物の5重量%以下、接着剤組成物の2重量%以下、又は接着剤組成物の1重量%以下であり得る。存在する場合、可塑剤、タッキファイヤー、及び充填剤の総量は、接着剤組成物の0.001重量%以上、0.005重量%以上、0.01重量%以上、0.05重量%以上、0.1重量%以上、0.5重量%以上、1重量%以上、1.5重量%以上、又は2重量%以上であり得る。

20

【0081】

したがって、代表的な接着剤組成物の構成成分は、アクリル系ジブロックコポリマー90%、アクリル系トリブロックコポリマー10%、タッキファイヤー、可塑剤又は充填剤なし～アクリル系トリブロックコポリマー42.25%、アクリル系ジブロックコポリマー22.75%、及びタッキファイヤー、可塑剤、及び充填剤の組み合わせ45%の範囲であり得る。

【0082】

接着剤物品は、基材と、本明細書に開示する接着剤組成物のような接着剤組成物とを含み得る。接着剤は、基材に隣接する接着剤層として配置される。接着剤層は、基材と接触していてもよく、又はプライマー層若しくは接着促進層などの別の層によって基材から分離されていてもよい。基材は、接着剤物品に好適な任意の基材、例えば、ポリマー基材、布地基材 (例えば、織布帛基材又は不織布基材)、セルロース系基材などであってよい。典型的な基材は、ポリウレタン基材、ポリエチレン基材、ポリエステル基材、セルロース基材、ポリアミド基材、及びポリエチレンテレフタレート基材のうちの1つ以上を含み得る。接着剤物品は、1種以上の局所投与可能な薬学的活性剤を更に含み得る。代表的な局所投与可能な薬学的活性剤としては、抗菌剤、抗真菌剤、抗炎症剤 (限定するものではないが、ステロイド系抗炎症剤及び非ステロイド系抗炎症剤 (NSAIDs) など)、ビタミン、有効オイル、保湿剤などが挙げられる。具体的な局所投与可能な薬学的活性剤としては、ヨウ素、ポビドンヨード、銀、サリチル酸又はその塩、アセチルサリチル酸又はその塩、クロルヘキシジン (例えば、グルコン酸クロルヘキシジン)、スルファセタミド及びその塩、エリスロマイシン、ネオマイシン、ポリミキシン、バシトラシン、レタパムリン、ムピロシン、ゲンタマイシン、マフェナイド、リドカイン、テトラサイクリン、安息香酸、シクロピロクスオラミン、ウンデシレン酸アルカノールアミド、ビホナゾール、クロトリマゾール、エコナゾール、ケトコナゾール、ミコナゾール、チオコナゾール、テルビナフィン、トルシクラート、トルナフタート、チモール、スルファセタミド、アーモンド油、アルガン油、アボカド油、カメリナ油、ヤシ油、ホホバ油、バラ油、ゴマ油、シア脂、麻実油、マカデミアナッツ油、ラノリン、ビタミン、例えば、ビタミンA、ビタミンAパルミテート、ビタミンB3、ビタミンC、並びにトコフェロール及びそのエステル、例えば、 α -トコフェロール及び α -トコフェロールアセテートが挙げられる。かかる局所投与可能な薬学的活性剤は、任意の好適な量、例えば、ジブロック及びトリブロック

30

40

50

コポリマーの総重量に基づいて、20重量%以下、15重量%以下、10重量%以下、5重量%以下、2重量%以下、又は1重量%以下で使用する。

【0083】

本明細書に記載の接着剤組成物を含有する接着剤物品は、例えば、医薬、獣医学、製薬、又は外科的処置に使用できる。例えば、接着剤物品を、創傷を治療するために創傷を覆って配置することができる。接着剤物品は、少なくとも部分的に対象者に（例えば、対象者の管腔に）挿入されるカテーテル、静脈注射用の針、又は動脈間注射用の針（inter-arterial）を安定させるために、カテーテル、静脈注射用の針、又は動脈間注射用の針（inter-arterial）を覆って配置することもできる。接着剤組成物は、医療用具を対象者の上又は対象者に対して固定するためにも使用できる。

10

【0084】

本明細書に記載の接着剤組成物を含む接着剤物品は、適用可能期間にわたって低い又は極小のエッジリフトを提供し得る。適用可能期間は、例えば、2週間以下、12日以下、10日以下、1週間以下、5日以下、3日以下、又は2日以下であり得る。適用可能期間はまた、1日以上、2日以上、3日以上、5日以上、又は1週間以上でもあり得る。代表的な適用可能期間としては、2週間、12日、10日、1週間、5日、3日、2日又は1日が挙げられる。エッジリフトが低い又は極小であることは、接着剤物品が、創傷包帯として、カテーテル、静脈注射若しくは動脈間注射（inter-arterial）用の針を安定させるため、又は医療用具を固定するために使用されるときに特に有用である。

20

【0085】

例示的な実施形態

本開示の例示的な実施形態は、本開示の趣旨及び範囲を逸脱することなく、様々な修正及び変更を採ってもよい。したがって、下記に説明される特定の実施形態は、限定的であることを意図しないことが理解されるべきである。

【0086】

実施形態1：

(a) 20重量%～55重量%のAブロック、及び45重量%～80重量%のBブロックを含むアクリル系トリブロックコポリマーA-B-Aと、

(b) 5重量%～30重量%のAブロック、及び70重量%～95重量%のBブロックを含むアクリル系ジブロックコポリマーA-Bと、を含む接着剤組成物であって、式中、各Aブロックは、独立して、少なくとも50のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、

30

各Aブロックは、独立して、少なくとも1つのポリ(メタ)アクリレートを含み、

各Bブロックは、独立して、20以下のガラス転移温度を有するポリマーブロックであり、

各Bブロックは、独立して、少なくとも1つのポリ(メタ)アクリレートを含み、

アクリル系ジブロックコポリマーのアクリル系トリブロックコポリマーに対する重量比は、65:35～90:10の範囲である、接着剤組成物。

実施形態2：上記アクリル系ジブロックコポリマーのAブロックがホモポリマーである、実施形態1に記載の接着剤組成物。

40

実施形態3：上記アクリル系ジブロックコポリマーのAブロックがポリ(アルキル(メタ)アクリレート)を含む、実施形態1又は2に記載の接着剤組成物。

実施形態4：上記アルキル(メタ)アクリレートがC₁～C₃アルキルを有する、実施形態3に記載の接着剤組成物。

実施形態5：上記アルキルがメチルである、実施形態4に記載の接着剤組成物。

実施形態6：上記アクリル系ジブロックコポリマーのAブロックがポリ(アルキルメタクリレート)を含む、実施形態1～5のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態7：上記ポリ(アルキルメタクリレート)がポリ(メチルメタクリレート)である、実施形態6に記載の接着剤組成物。

実施形態8：上記アクリル系ジブロックコポリマーのBブロックがホモポリマーである

50

、実施形態 1 ~ 7 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 9 : 上記アクリル系ジブロックコポリマーの B ブロックがポリ (アルキル (メタ) アクリレート) を含む、実施形態 1 ~ 8 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 10 : 上記アルキル (メタ) アクリレートが $C_2 \sim C_{16}$ アルキルを有する、実施形態 9 に記載の接着剤組成物。

【 0087 】

実施形態 11 : 上記 $C_2 \sim C_{16}$ アルキルが $C_4 \sim C_{12}$ アルキルである、実施形態 10 に記載の接着剤組成物。

実施形態 12 : 上記 $C_4 \sim C_{12}$ アルキルが $C_4 \sim C_8$ アルキルである、実施形態 11 に記載の接着剤組成物。

実施形態 13 : 上記 $C_4 \sim C_8$ アルキルが n - ブチルである、実施形態 12 に記載の接着剤組成物。

実施形態 14 : 上記 $C_4 \sim C_8$ アルキルが 2 - エチルヘキシルである、実施形態 12 に記載の接着剤組成物。

実施形態 15 : 上記 $C_4 \sim C_8$ アルキルがイソオクチルである、実施形態 12 に記載の接着剤組成物。

実施形態 16 : 上記アクリル系ジブロックコポリマーの B ブロックがポリ (アルキルアクリレート) を含む、実施形態 1 ~ 15 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 17 : 上記ポリ (アルキルアクリレート) がポリ (n - ブチルアクリレート) である、実施形態 16 に記載の接着剤組成物。

実施形態 18 : 上記ポリ (アルキルアクリレート) がポリ (イソオクチルアクリレート) 、ポリ (2 - オクチルアクリレート) 、又はポリ (イソノニルアクリレート) である、実施形態 16 に記載の接着剤組成物。

実施形態 19 : 上記ポリ (アルキルアクリレート) がポリ (2 - エチルヘキシルアクリレート) である、実施形態 16 に記載の接着剤組成物。

実施形態 20 : 上記アクリル系トリブロックコポリマーの A ブロックの少なくとも 1 つがホモポリマーである、実施形態 1 ~ 19 のいずれかに記載の接着剤組成物。

【 0088 】

実施形態 21 : 上記アクリル系トリブロックコポリマーの A ブロックが両方ともホモポリマーである、実施形態 1 ~ 20 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 22 : 少なくとも 1 つのアクリル系トリブロックコポリマーの A ブロックがポリ (アルキル (メタ) アクリレート) を含む、実施形態 1 ~ 21 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 23 : アクリル系トリブロックコポリマーの A ブロックが両方ともポリ (アルキル (メタ) アクリレート) を含む、実施形態 22 に記載の接着剤組成物。

実施形態 24 : 上記アルキル (メタ) アクリレートが $C_1 \sim C_3$ アルキルを有する、実施形態 22 又は 23 に記載の接着剤組成物。

実施形態 25 : 上記アルキルがメチルである、実施形態 24 に記載の接着剤組成物。

実施形態 26 : 上記アクリル系トリブロックの A ブロックが両方ともポリ (アルキルメタクリレート) を含む、実施形態 1 ~ 25 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 27 : 上記ポリ (アルキルメタクリレート) がポリ (メチルメタクリレート) である、実施形態 26 に記載の接着剤組成物。

実施形態 28 : 上記アクリル系トリブロックコポリマーの B ブロックがポリ (アルキル (メタ) アクリレート) を含む、実施形態 1 ~ 27 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 29 : 上記アルキル (メタ) アクリレートが $C_2 \sim C_{16}$ アルキルを有する、実施形態 28 に記載の接着剤組成物。

実施形態 30 : 上記 $C_2 \sim C_{16}$ アルキルが $C_4 \sim C_{12}$ アルキルである、実施形態 29 に記載の接着剤組成物。

【 0089 】

実施形態 31 : 上記 $C_4 \sim C_{12}$ アルキルが $C_4 \sim C_9$ アルキル又は $C_4 \sim C_8$ アルキル

10

20

30

40

50

ルである、実施形態 30 に記載の接着剤組成物。

実施形態 32 : 上記 C₄ ~ C₈ アルキルが n - ブチルである、実施形態 31 に記載の接着剤組成物。

実施形態 33 : 上記 C₄ ~ C₈ アルキルが 2 - エチルヘキシルアクリレートである、実施形態 31 に記載の接着剤組成物。

実施形態 34 : 上記 C₄ ~ C₉ アルキルがイソオクチルアクリレート、又はイソノニルアクリレート、又は 2 - オクチルアクリレートである、実施形態 31 に記載の接着剤組成物。

実施形態 35 : 上記アクリル系トリブロックコポリマーの B ブロックがポリ (アルキル (メタ) アクリレート) を含む、実施形態 1 ~ 34 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 36 : 上記ポリ (アルキル (メタ) アクリレート) がポリ (n - ブチルアクリレート) である、実施形態 35 に記載の接着剤組成物。

実施形態 37 : 上記ポリ (アルキルアクリレート) がポリ (イソオクチルアクリレート) 、ポリ (2 - オクチルアクリレート) 、又はポリ (イソノニルアクリレート) である、実施形態 35 に記載の接着剤組成物。

実施形態 38 : 上記ポリ (アルキルアクリレート) がポリ (2 - エチルヘキシルアクリレート) である、実施形態 35 に記載の接着剤組成物。

実施形態 39 : 上記接着剤組成物が化学的架橋剤を含まない、実施形態 1 ~ 38 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 40 : 上記アクリル系ジブロックの上記アクリル系トリブロックに対する重量比が 65 : 35 ~ 80 : 20 である、実施形態 1 ~ 39 のいずれかに記載の接着剤組成物。

【 0090 】

実施形態 41 : 上記アクリル系ジブロックの上記アクリル系トリブロックに対する重量比が 70 : 30 ~ 90 : 10 である、実施形態 1 ~ 39 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 42 : 上記アクリル系ジブロックの上記アクリル系トリブロックに対する重量比が 70 : 30 ~ 80 : 20 である、実施形態 1 ~ 39 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 43 : 上記アクリル系ジブロックの上記アクリル系トリブロックに対する重量比が 75 : 25 ~ 90 : 10 である、実施形態 1 ~ 39 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 44 : 上記アクリル系ジブロックの上記アクリル系トリブロックに対する重量比が 75 : 25 ~ 80 : 20 である、実施形態 1 ~ 39 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 45 : 上記アクリル系ジブロックコポリマーの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 65 重量 % 以上である、実施形態 1 ~ 39 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 46 : 上記アクリル系ジブロックコポリマーの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 70 重量 % 以上である、実施形態 1 ~ 39 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 47 : 上記アクリル系ジブロックコポリマーの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 80 重量 % 以上である、実施形態 1 ~ 39 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 48 : 上記アクリル系ジブロックコポリマーの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 85 重量 % 以上である、実施形態 1 ~ 39 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 49 : 上記アクリル系ジブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 90 重量 % 以下である、実施形態 1 ~ 39 又は 45 ~ 48 のいずれかに記載の接着剤組成物。

10

20

30

40

50

実施形態 50：上記アクリル系ジブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 85 重量% 以下である、実施形態 49 に記載の接着剤組成物。

【0091】

実施形態 51：上記アクリル系ジブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 80 重量% 以下である、実施形態 50 に記載の接着剤組成物。

実施形態 52：上記アクリル系ジブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 75 重量% 以下である、実施形態 51 に記載の接着剤組成物。

実施形態 53：上記アクリル系ジブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 70 重量% 以下である、実施形態 52 に記載の接着剤組成物。

実施形態 54：上記アクリル系トリブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 15 重量%、20 重量%、又はそれ以上である、実施形態 1～39 又は 45～52 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 55：上記アクリル系トリブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 25 重量% 以上である、実施形態 53 に記載の接着剤組成物。

実施形態 56：上記アクリル系トリブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 30 重量% 以下である、実施形態 1～55 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 57：上記アクリル系トリブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 25 重量% 以下である、実施形態 56 に記載の接着剤組成物。

実施形態 58：上記アクリル系トリブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 20 重量% 以下である、実施形態 57 に記載の接着剤組成物。

実施形態 59：上記アクリル系トリブロックの量が、上記アクリル系ジブロックと上記アクリル系トリブロックとの総重量に対して 15 重量% 以下である、実施形態 58 に記載の接着剤組成物。

実施形態 60：1 種以上の添加剤を更に含む、実施形態 1～59 のいずれかに記載の接着剤組成物。

【0092】

実施形態 61：上記 1 種以上の添加剤の少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つの A ポリマーブロック、少なくとも 1 つの B ポリマーブロック、又は少なくとも 1 つの A ポリマーブロック及び少なくとも 1 つの B ポリマーブロックと相溶性である、実施形態 60 に記載の接着剤組成物。

実施形態 62：少なくとも 1 種の可塑剤、少なくとも 1 種のタッキファイヤー、及び少なくとも 1 種の充填剤のうちの 1 つ以上を更に含む、実施形態 1～61 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 63：少なくとも 1 種の可塑剤を更に含む、実施形態 1～62 のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態 64：上記少なくとも 1 種の可塑剤が、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、糖誘導体、ポリ(エチレングリコール)、及びポリ(エチレングリコール)官能化有機分子のうちの 1 つ以上を含む、実施形態 63 に記載の接着剤組成物。

実施形態 65：上記少なくとも 1 種の可塑剤が、フタル酸エステル、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジメチルアジペート、モノメチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、ジブチルマレエート、ジイソブチルマレエート、ベンゾエー

10

20

30

40

50

ト、テレフタレート、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソノニルエステル、エポキシ化植物油、アルキルスルホン酸フェニルエステル、N-エチルトルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-(n-ブチルベンゼンスルホンアミド、イソ酪酸酢酸スクロース、トリクレシルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリエチレングリコールジヘキサノエート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、トリエチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、トリオクチルシトレート、アセチルトリオクチルシトレート、トリヘキシルシトレート、アセチルトリヘキシルシトレート、ブチリルトリヘキシルシトレート、トリメチルシトレート、及びアセチル化モノグリセリドのうちの1つ以上を含む、実施形態63又は64に記載の接着剤組成物。

10

実施形態66：少なくとも1種のタッキファイヤーを更に含む、実施形態1～65のいずれかに記載の接着剤組成物。

実施形態67：上記少なくとも1種のタッキファイヤーが、ロジン、ロジン誘導体、テルペン、変性テルペン、C5脂肪族樹脂、C9芳香族樹脂、C5/C9脂肪族/芳香族樹脂、水素化炭化水素樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ポリ(-メチルスチレン)(AMS)樹脂、ポリ(スチレン)樹脂('Pure Monomer Resins'としても知られる)、(-メチルスチレン)とスチレン樹脂とのコポリマー、及びフェノール変性AMS樹脂、及びMQシリケート樹脂のうちの1つ以上を含む、実施形態66に記載の接着剤組成物。

実施形態68：少なくとも1種の充填剤を更に含む、実施形態1～67のいずれかに記載の接着剤組成物。

20

実施形態69：上記少なくとも1種の充填剤が、少なくとも1種の不活性無機粒子と1種以上の不活性ポリマー粒子とを含む、実施形態68に記載の接着剤組成物。

実施形態70：上記少なくとも1種の充填剤が、酸化アルミニウム三水和物、タルク、セラミック、岩、石炭、すりガラス、ガラスビーズ、粒子状プラスチック、非触媒金属、砂、シリカ、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウムのうちの1つ以上を含む、実施形態68又は69に記載の接着剤組成物。

【0093】

実施形態71：少なくとも1種の可塑剤、少なくとも1種のタッキファイヤー、及び少なくとも1種の充填剤のうちの1つ以上が、接着剤組成物の0.001重量%を超え30重量%以下の量で存在する、実施形態62～70のいずれかに記載の接着剤組成物。

30

実施形態72：基材と、上記基材に隣接して配設された実施形態1～71のいずれかに記載の接着剤組成物と、を含む、物品。

実施形態73：上記基材がポリウレタンを含む、実施形態72に記載の物品。

実施形態74：上記基材が、ポリエチレンテレフタレートを含む、実施形態73に記載の物品。

実施形態75：皮膚に付着するように適応された、実施形態1～71のいずれかに記載の接着剤を含む創傷包帯、又は実施形態72～74のいずれかに記載の物品。

実施形態76：1種以上の局所投与可能な薬学活性剤を更に含む、実施形態1～71のいずれかに記載の接着剤、又は実施形態72～74のいずれかに記載の物品、又は実施形態75に記載の創傷包帯。

40

実施形態77：実施形態1～71のいずれかに記載の接着剤、又は実施形態72～74のいずれかに記載の物品、又は実施形態75に記載の創傷包帯を創傷に適用することを含む、創傷の治療方法。

実施形態78：カテーテルを安定化する方法であって、

実施形態1～71のいずれかに記載の接着剤、又は実施形態72～74のいずれかに記載の物品、又は実施形態75に記載の創傷包帯を、カテーテルを覆って適用することを含み、上記カテーテルが少なくとも部分的に患者に挿入される、方法。

実施形態79：静脈内又は動脈内注射用針を安定化する方法であって、

実施形態1～71のいずれかに記載の接着剤、又は実施形態72～74のいずれかに記

50

載の物品、又は実施形態 75 に記載の創傷包帯を静脈内又は動脈内注射用針を覆って適用することを含み、上記静脈内又は動脈内注射用針が少なくとも部分的に患者に挿入される、方法。

実施形態 80：医療用具を固定する方法であって、

上記医療用具を、実施形態 1～71 のいずれかに記載の接着剤、又は実施形態 72～74 のいずれかに記載の物品、又は実施形態 75 に記載の創傷包帯と接触させることと、上記医療用具を対象に固定することと、を含む方法。

【実施例】

【0094】

実施例内の全ての部、パーセント、比率などは、特に記載がない限り、重量によるものである。

【表 1】

材料

略称	説明及び供給元
LA2330	アクリル系トリブロックコポリマーA-B-Aで、式中、Aはポリ(メチルメタクリレート) (「PMMA」)、Bはポリ(n-ブチルアクリレート) (「PBA」)であり、PMMAが24重量%、ゲル透過クロマトグラフィーで測定したときの数平均分子量が97.5kDa、重量平均分子量が105.3kDa。クラレアメリカ社(Houston, TX)より、商品名「クラリティLA2330」で入手可能。
LA4285	アクリル系トリブロックコポリマーA-B-A(式中、AはPMMA、BはPBA)で、PMMAが51重量%、ゲル透過クロマトグラフィーで測定したときの数平均分子量が48kDa、重量平均分子量が57kDa。クラレアメリカ社(Houston, TX)より、商品名「クラリティLA4285」で入手可能。
LA2140	アクリル系トリブロックコポリマーA-B-Aで、式中、AはPMMA、BはPBAであり、PMMAが24重量%、ゲル透過クロマトグラフィーで測定したときの数平均分子量が60kDa、重量平均分子量が66kDa。クラレアメリカ社(Houston, TX)より、商品名「クラリティLA2140」で入手可能。
LA1114	アクリル系ジブロックコポリマーA-Bで、式中、AはPMMA、BはPBAであり、PMMAが7重量%、ゲル透過クロマトグラフィーで測定したときの数平均分子量が50kDa、重量平均分子量が60kDa。クラレアメリカ社(Houston, TX)より、商品名「クラリティLA1114」で入手可能。
トルエン	トルエン、Avantor Performance Materials(Center Valley, PA)より入手可能
YSレジンSX100	純スチレン樹脂の粘着付与樹脂、ヤスハラケミカル株式会社(広島)より商品名「YSレジンSX100」で入手可能。
SYLVALITE RE80HP	ロジンエステルタッキファイヤー、アリゾナケミカル(Jacksonville, FL)より商品名「SYLVALITE RE80HP」で入手できる。
SAIB	イソ酪酸酢酸スクロース、イーストマンケミカルカンパニー(Kingsport, TN)から入手可能な可塑剤
ESTANE 58309	熱可塑性ポリウレタンエラストマー、Lubrizol Advanced Materials, Inc. (Cleveland, OH)より商品名「ESTANE 58309」でペレット状態で入手可能。
3SAB 下塗り済み PETフィルム	50μm厚の下塗り済みポリエステルフィルム。三菱ポリエステルフィルム(Greer, South Carolina)より、商品名「3SAB PRIMED PET FILM」で入手可能。

【0095】

試料調製方法：被覆接着剤テープ（実施例及び比較例）

アクリル系ブロックコポリマーブレンドを、特定の試験に使用される任意のタッキファイヤー及びその他の添加剤と組み合わせた。ブロックコポリマー（及び含まれる場合にはタッキファイヤー又はその他の添加剤）を、下の表1～表6に記載した量で組み合わせた。得られた組成物をトルエンに溶解して固形分50重量%の溶液を生成し、この溶液をシリコーン紙剥離ライナー上にナイフコーティングした。コーティングをオープン中で70で10分間乾燥した。乾燥接着剤の層の最終的な厚さは、通常38μmであった。

【0096】

180°剥離接着試験（下記参照）及び剪断強度試験（下記参照）用の積層試料は、50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（即ち、3SAB PRIMED PET FILM）を乾燥接着剤の層に積層することによって調製した。

【0097】

皮膚接着試験（下記参照）用積層試料は、180°剥離接着試験用に調製した乾燥接着剤を、20μm厚のポリウレタンフィルムに積層することによって調製した。ポリウレタンフィルムは、ESTANE 58309 (Lubrizol (Wickliffe, OH)) を支持用のポリコート紙担体上に押出コーティングすることによって調製した。

【0098】

全ての試料テープは、恒温（25）恒湿（相対湿度50%）室で試験前の少なくとも

24時間コンディショニングした。

【0099】

試験法

180°剥離接着試験

180°剥離接着試験は、ASTM D3330 Method Eに記載の試験方法と同様であった。接着剤コーティングは、上記の試料調製方法に記載のように、3SAB PRIMED PET FILMに積層した。幅1インチ(約2.5cm)のテープを、積層した試料から切り取った。ステンレス鋼製試験基材を、試薬グレードのn-ヘプタン、続いてメチルエチルケトン及び清浄なリントフリーの吸収ティッシュで清浄にした。剥離ライナーを外し、テープを4.5lb(約2kg)ローラーでステンレス鋼製プレート上に圧下した。試料を1分間静置した後、IMASS 2000スリップ/ピール試験機(Instrumentors, Inc. (Strongsville, OH)より入手可能)を用いて、12インチ(約30cm)/分で剥離した。各接着剤組成物について、2点の試料テープを試験した。報告した剥離接着力値は、2点の試料テープの各々からの剥離接着値の平均とした。

10

【0100】

剪断強度試験

剪断強度試験は、ASTM D3654 Method Aに記載の試験方法と同様であった。接着剤コーティングは、上記の試料調製方法に記載のように、3SAB PRIMED PET FILMに積層した。幅0.5インチ(約1.3cm)のテープを、積層した試料から切り取った。4.5lb(約2kg)のローラーを用いて、清浄にしたステンレス鋼製パネル上に上記試料テープを圧下した。テープの非支持側端部にフックを取付け、パネルに付着した試料を0.5インチ(約1.3cm)×0.5インチ(約1.3cm)にトリミングした。試料を1分間静置した後、試験パネルを試験スタンドに置いた。250gの質量をフックに適用した。試料が破断するまでの時間を3回測定し、分単位の相加平均として報告した。

20

【0101】

皮膚接着試験

上記調製方法に記載のように、ESTANE 58309から調製した20µm厚のポリウレタンフィルムに接着剤コーティングを積層した。2.5cm×7.5cmのテープを、積層した試料から切り取った。試料テープ細片から剥離ライナーを外し、露出した接着剤を健康なヒトボランティアの前腕遠位に接触させて配置した。テープ細片を、4.5lb(約2kg)のローラーを用いて圧下した。着用48時間後に、試料テープのエッジリフトの目視評価を記録した。テープエッジリフトの採点に使用した目視評価基準は以下のとおりである：

30

テープエッジリフト：

- 0 = 試料面積のうち、皮膚から持ち上げられた部分なし
- 1 = 試料面積の< 1 ~ 25%が皮膚から持ち上げられた
- 2 = 試料面積の26 ~ 50%が皮膚から持ち上げられた
- 3 = 試料面積の51 ~ 75%が皮膚から持ち上げられた
- 4 = 試料面積の76 ~ 99%が皮膚から持ち上げられた
- 5 = 試料の100%が皮膚から持ち上げられた(即ち、試料が剥がれ落ちた)

40

48時間の保持時間の後、試料を、約90インチ(約230cm)/分の剥離速度で、皮膚から180°で剥離した。以下の目視評価の尺度を用いて、残留物の存在を記録した。

【0102】

残留物：

- 0 = 試料の下領域の0%で、皮膚に残留物が残った
- 1 = 試料の下領域の1 ~ 25%で、皮膚に残留物が残った
- 2 = 試料の下領域の26 ~ 50%で、皮膚に残留物が残った

50

3 = 試料の下領域の 51 ~ 75 % で、皮膚に残留物が残った

4 = 試料の下領域の 76 ~ 100 % で、皮膚に残留物が残った

実施例 EX - 1 ~ EX - 4 及び比較例 CE - 1 ~ CE - 3 は、表 1 にまとめたとおりの組成及び試験結果であった。

【表 2】

表 1

試料	アクリル系コポリマー、 重量比		鋼上での接着及び剪断		皮膚接着試験	
	LA2330	LA1114	180° 剥離接着力 (g/cm)	剪断強度 (分)	テープ エッジリフト	残留物
EX-1	0.3	0.7	127	2126	2	0
EX-2	0.2	0.8	202	463	2	0
EX-3	0.15	0.85	301	258	0	1
EX-4	0.1	0.9	208	15	0	2
CE-1	0.5	0.5	239	4814	5	0
CE-2	0.4	0.6	300	1816	5	0
CE-3	0.05	0.95	286	4	0	4

10

【0103】

実施例 EX - 5 ~ EX - 13 及び比較例 CE - 4 ~ CE - 7 は、ロジンエステルタッキファイヤー添加剤（アクリル系ブロックコポリマー 100 部に対する百分率（「pph」）を含み、組成及び試験データは、表 2 にまとめたとおりである。

20

【表 3】

表 2

試料	アクリル系コポリマー、 重量比		ロジンエステル タッキファイヤー、pph	鋼上での接着及び剪断		皮膚接着試験	
	LA2330	LA1114	SYLVILITE RE80HP	180° 剥離接着力 (g/cm)	剪断強度 (分)	テープ エッジリフト	残留物
EX-5	0.3	0.7	11.1	246	1094	2	0
EX-6	0.2	0.8	11.1	318	276	0	0
EX-7	0.1	0.90	11.1	227	19	0	2
EX-8	0.3	0.7	25	329	1387	2	0
EX-9	0.2	0.8	25	524	609	1	0
EX-10	0.1	0.90	25	302	22	0	2
EX-11	0.35	0.65	42.9	560	1200	1	0
EX-12	0.21	0.79	42.9	495	500	0	0
EX-13	0.14	0.86	42.9	515	175	0	0
CE-4	0.5	0.5	11.1	185	1199	5	0
CE-5	0.4	0.6	11.1	269	2177	5	0
CE-6	0.5	0.5	25	262	10000	5	0
CE-7	0.4	0.6	25	334	3386	5	0

30

【0104】

実施例 EX - 14 ~ EX - 21 及び比較例 CE - 8 ~ CE - 14 は、可塑剤添加剤を含み、その組成及び試験データは、表 3 にまとめたとおりである。

【表 4】

表3

試料	アクリル系コポリマー、 重量比		可塑剤、 pph	鋼上での接着及び剪断		皮膚接着試験	
	LA2330	LA1114	SAIB	180° 剥離接着力 (g/cm)	剪断強度 (分)	テープ エッジリフト	残留物
EX-14	0.3	0.7	11.1	325	211	2	0
EX-15	0.2	0.8	11.1	555	245	0	0
EX-16	0.13	0.87	11.1	631	54	1	1
EX-17	0.1	0.90	11.1	504	7	0	2
EX-18	0.3	0.7	25	633	238	1	0
EX-19	0.2	0.8	25	1010	104	0	0
EX-20	0.1	0.90	25	580	1	0	2
EX-21	0.35	0.65	42.9	652	265	1	0
CE-8	0.4	0.6	11.1	695	2000	3	0
CE-9	0.05	0.95	11.1	256	2	0	4
CE-10	0.5	0.5	25	626	2306	5	0
CE-11	0.4	0.6	25	665	3035	3	0
CE-12	1	0	42.9	338	10000	5	0
CE-13	0.71	0.29	42.9	674	854	5	0
CE-14	0.5	0.5	42.9	681	527	2	0

10

【0105】

実施例 EX-22～EX-26 及び比較例 CE-15～CE-16 は、タッキファイヤー樹脂添加剤を含み、その組成及び試験データは、表 4 にまとめたとおりである。

20

【表 5】

表4

試料	アクリル系コポリマー、 重量比		タッキファイヤー 樹脂、pph	鋼上での接着及び剪断		皮膚接着試験	
	LA2330	LA1114	YSレジ SX100	180° 剥離接着力 (g/cm)	剪断強度 (分)	テープ エッジリフト	残留物
EX-22	0.28	0.72	11.1	688	986	1	0
EX-23	0.22	0.78	11.1	858	416	0	0
EX-24	0.25	0.75	25.0	967	992	0	0
EX-25	0.15	0.85	17.0	911	758	0	0
EX-26	0.1	0.9	17.6	955	275	0	2
CE-15	0.36	0.64	17.6	951	4557	3	0
CE-16	0.47	0.53	17.6	807	6842	5	0

30

【0106】

実施例 EX-27～EX-29 は、表 5 に示す組成及び試験結果を有した。

【表 6】

表5

試料	アクリル系コポリマー、 重量比		鋼上での接着及び剪断		皮膚接着試験	
	LA4285	LA1114	180° 剥離接着力 (g/cm)	剪断強度 (分)	テープ エッジリフト	残留物
EX-27	0.20	0.80	171	7	0	0
EX-28	0.15	0.85	144	1	0	1
EX-29	0.1	0.90	157	6	0	1

40

【0107】

実施例 EX-30～EX-33 は、表 6 に示す組成及び試験結果を有した。

【表 7】

表 6

試料	アクリル系コポリマー、 重量比		鋼上での接着及び剪断		皮膚接着試験	
	LA2140	LA1114	180° 剥離接着力 (g/cm)	剪断強度 (分)	テープエッジ リフト	残留物
EX-30	0.3	0.7	249	1846	1	0
EX-31	0.2	0.8	355	294	1	0
EX-32	0.15	0.85	573	248	0	0
EX-33	0.1	0.9	442	54	0	1

【0108】

10

上の表に示すように、アクリル系ジブロック及びアクリル系トリブロックコポリマーを本明細書に記載の A 及び B ブロックの相対量で有し、ジブロック及びトリブロックコポリマーが本明細書に記載の比で存在する試料は、卓越した剥離及び剪断特性を有する。かかるポリマーは、ヒトの皮膚に適用したときのエッジリフト及び残留物試験でも、より優れた結果を有する。具体的には、かかる試料は、上記のパラメータ全てで許容可能な値を有する。これに対し、比較例は、上記のパラメータの少なくとも 1 つで、許容できない結果を与える。例えば、比較例 1 は、実施例 1 よりも高い接着力を有するにもかかわらず、許容できないエッジリフトを有する。更に、実施例 14 は許容可能な低剪断及びエッジリフトを有するが、比較例 8 (アクリル系ジブロックコポリマーとトリブロックコポリマーとの比率が必要範囲よりもわずかに外れる点のみが実施例 14 と異なる) は、実施例 8 の 100 倍近い剪断及び許容できない高いエッジリフトを有する。したがって、本明細書に記載のアクリル系ジブロックコポリマーとトリブロックコポリマーとの組み合わせを有する接着剤は、驚くべきことに、上記のパラメータ全てを許容可能なバランスで提供する。

20

【0109】

本明細書は、技術者の理解を助けるために特定の実施形態を詳細に記載しているが、当業者はこの記載の様々な代替物、変形、及び等価物を容易に理解するであろう。したがって、受けようとする保護は、添付の特許請求の範囲によってのみ限定され、本明細書に記載の特定の実施形態によって限定されないことが理解されるべきである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/050356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L53/00 C09J153/00
ADD.

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)

C08L C09J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 842 888 A1 (KOKUYO S & T CO LTD [JP]; KURARAY CO [JP]) 10 October 2007 (2007-10-10) claims 1-4; table 1 -----	1-15
X	EP 1 489 116 A1 (KURARAY CO [JP]) 22 December 2004 (2004-12-22) paragraphs [0010], [0011], [0013], [0017], [0018], [0041], [0042]; claims 1-10; example 2; table 2 -----	1-15
X	JP 2010 106230 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD; SEKISUI FULLER CO LTD) 13 May 2010 (2010-05-13) claims 1, 2; examples 1-6 ----- -/-	1-15

☒ 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

19 November 2015

Date of mailing of the international search report

26/11/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Madalinski, Maciej

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/050356

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/000819 A1 (TESA AG [DE]; DOLLASE THILO [DE]; HUSEMANN MARC [DE]; LUEHMANN BERND []) 3 January 2003 (2003-01-03) cited in the application page 14, line 17 - line 24; claims 1-15 page 17, line 20 - page 18, line 27 -----	1-15
X	EP 2 578 655 A1 (KURARAY CO [JP]) 10 April 2013 (2013-04-10) cited in the application paragraphs [0032], [0034], [0047], [0051]; claims 1-8; table 2 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/050356

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1842888	A1	10-10-2007	CA 2593757 A1 03-08-2006
			CN 1824719 A 30-08-2006
			EP 1842888 A1 10-10-2007
			JP 4679165 B2 27-04-2011
			JP 2006206624 A 10-08-2006
			KR 20060086274 A 31-07-2006
			US 2009202818 A1 13-08-2009
			WO 2006080181 A1 03-08-2006

EP 1489116	A1	22-12-2004	CA 2479281 A1 02-10-2003
			CN 1643014 A 20-07-2005
			EP 1489116 A1 22-12-2004
			ES 2549402 T3 27-10-2015
			US 2005182182 A1 18-08-2005
			WO 03080691 A1 02-10-2003

JP 2010106230	A	13-05-2010	JP 5563778 B2 30-07-2014
			JP 2010106230 A 13-05-2010

WO 03000819	A1	03-01-2003	DE 10129608 A1 28-05-2003
			EP 1446450 A1 18-08-2004
			EP 1474494 A1 10-11-2004
			US 2003096075 A1 22-05-2003
			US 2006235150 A1 19-10-2006
			WO 03000794 A1 03-01-2003
			WO 03000819 A1 03-01-2003

EP 2578655	A1	10-04-2013	CA 2800729 A1 08-12-2011
			CN 102947406 A 27-02-2013
			EP 2578655 A1 10-04-2013
			KR 20130108098 A 02-10-2013
			TW 201202385 A 16-01-2012
			US 2013079468 A1 28-03-2013
			WO 2011152514 A1 08-12-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ディターマン, マイケル, ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ツェ, キウ - ユエン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 チャタジー, ジュン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

F ターム(参考) 4J002 BP031 BP032 FD020 GJ01

4J004 AA10 AA17 AB01 CA01 CB01 CB03 CC02 EA06 FA08 FA09
4J040 DF031 DM001 JB09 KA26 KA31 KA42 LA02 NA02 PA23