

(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/057049 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 53/02 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01) *C09J 11/08* (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01) *C09J 153/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077411
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 16 日(16.09.2016)
- (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 2015-194871 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野澤 淳(NOZAWA, Atsushi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 橋本 貞治(HASHIMOTO, Sadaharu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1

0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BLOCK COPOLYMER COMPOSITION AND HOT MELT ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ブロック共重合体組成物およびホットメルト粘接着剤組成物

(57) Abstract: Provided is a block copolymer composition containing a block copolymer A that is represented by formula (I) and has a branched chain, wherein: the Mw/Mn of the block copolymer A is 1.20 or less; the content of the block copolymer A in the block copolymer composition is 10 mass% or more; the content of a block copolymer B being an Ar²-D² diblock body in the block copolymer composition is 60 mass% or less and the Mw/Mn is 1.15 or less; the content of an aromatic monovinyl monomer unit in the block copolymer composition lies in the range of 12-30 mass%; the Mw of the entire block copolymer composition lies in the range of 300,000 to 800,000; and the melt index of the entire block copolymer composition lies in the range of 2 g/10 min to 20 g/10 min. (I): (Ar¹-Dr¹)_mX

(57) 要約: 下記式 (I) で表わされる、分岐鎖を有するブロック共重合体 A を含有するブロック共重合体組成物であって、ブロック共重合体 A の Mw/Mn が 1.20 以下であり、ブロック共重合体組成物中のブロック共重合体 A の含有量が 10 質量%以上であり、Ar²-D²ジブロック体であるブロック共重合体 B のブロック共重合体組成物中の含有量は 60 質量%以下であり、かつ、Mw/Mn が 1.15 以下であり、ブロック共重合体組成物中の芳香族モノビニル単量体単位の含有量が 12 質量%~30 質量%の範囲内であり、ブロック共重合体組成物全体の Mw が 30 万~80 万の範囲内であり、ブロック共重合体組成物全体のメルトインデックスが 2 g/10 分~20 g/10 分の範囲内であるブロック共重合体組成物を提供する。(Ar¹-Dr¹)_mX (I)

WO 2017/057049 A1

明 細 書

発明の名称：

ブロック共重合体組成物およびホットメルト粘接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を得ることができるブロック共重合体組成物に関するものである。

背景技術

[0002] ホットメルト粘接着剤は、短時間で固化することから、種々の製品を効率的に接着させることが可能であり、しかも、溶剤を必要としないことから、人体への安全性が高い粘接着剤であるので、様々な分野で用いられている。

[0003] ホットメルト粘接着剤においては、種々の熱可塑性樹脂がベースポリマーとして用いられうることが知られている。例えば、ベースポリマーとしてスチレン-イソプレンブロック共重合体を用いることが知られている。

[0004] また、特許文献1には、ホットメルト粘着剤を主用途とするものではないが、粘着性、凝集強さ、接着性および低応力剥離の要件を満たす再剥離可能なテープ等の製造に用いられる感圧接着剤を提供することを目的として、分子量の異なる2種類以上のジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体を感圧接着剤のベースポリマーとして用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表平8-505897号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、ホットメルト粘接着剤には、種々の特性が要求されるが、その特性として加熱時に所望の流動性を示すホットメルト性および高温環境下に晒された後にも糊残りなく剥離可能となる耐熱安定性が挙げられる。

しかしながら、特許文献1にはブロック共重合体をホットメルト性および

耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤の調製に用いることについて記載がない。

また、特許文献 1 に記載のブロック共重合体を用いたホットメルト粘接着剤組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性が不十分であるといった問題がある。

[0007] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を得ることができるブロック共重合体組成物を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、ジブロック体を分岐鎖として有する分岐構造を有するブロック共重合体および線状ジブロック体であるブロック共重合体の分子量分布および含有量、ならびに組成物全体の芳香族モノビニル単量体単位の含有量、重量平均分子量およびメルトリンデックス等を所定の範囲とする特定の構成を導入することにより、ホットメルト性および耐熱安定性の両者に優れたホットメルト粘接着剤組成物を得ることができるブロック共重合体組成物が得られることを見出した。

本発明は、この知見に基づいて完成するに至ったものである。

[0009] かくして、本発明によれば、下記一般式 (I) で表わされる、 $A r^1 - D^1$ ジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体 A を含有するブロック共重合体組成物であって、ブロック共重合体 A の分子量分布 (M_w / M_n) が 1.20 以下であり、ブロック共重合体組成物中のブロック共重合体 A の含有量が 10 質量%以上であり、ブロック共重合体組成物中の下記一般式 (II) で表される $A r^2 - D^2$ ジブロック体であるブロック共重合体 B のブロック共重合体組成物中の含有量は 60 質量%以下であり、かつ、分子量分布 (M_w / M_n) が 1.15 以下であり、ブロック共重合体組成物中の芳香族モノビニル単量体単位の含有量が 12 質量%~30 質量%の範囲内であり、ブロック共重合体組成物全体の重量平均分子量 (M_w) が 300000~800000 の範囲内であり、ブロック共重合体組成物全体のメルトリンデッ

クス（G条件）が2 g／10分～20 g／10分の範囲内であることを特徴とするブロック共重合体組成物が提供される。

[0010] $(Ar^1-D^1)_m X$ (I)

[0011] Ar^2-D^2 (II)

[0012] (式(I)および(II)中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ芳香族モノビニル重合体ブロックであり、 D^1 および D^2 は、それぞれ共役ジエン重合体ブロックであり、 m は3以上の整数であり、 X は多官能性カップリング剤の残基である。)

[0013] 上記ブロック共重合体組成物は、多官能性カップリング剤が分子中にラジカル重合性基を2個以上有する化合物であることが好ましい。

[0014] 本発明によれば、上述のブロック共重合体組成物100質量部と、粘着付与性樹脂25質量部～400質量部と、架橋剤0.01質量部～50質量部と、可塑剤0質量部～200質量部と、を含有することを特徴とするホットメルト粘接着剤組成物が提供される。

発明の効果

[0015] 本発明は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を得ることができるブロック共重合体組成物を提供できるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明は、ブロック共重合体組成物およびホットメルト粘接着剤組成物に関するものである。

以下、本発明のブロック共重合体組成物およびホットメルト粘接着剤組成物について詳細に説明する。

[0017] A. ブロック共重合体組成物

本発明のブロック共重合体組成物は、下記一般式(I)で表わされる、 Ar^1-D^1 ジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体Aを含有するブロック共重合体組成物であって、ブロック共重合体Aの分子量分布(M_w/M_n)が1.20以下であり、ブロック共重合体組成物中のブロック共重

合体Aの含有量が10質量%以上であり、ブロック共重合体組成物中の下記一般式(11)で表される $A_r^2-D^2$ ジブロック体であるブロック共重合体Bのブロック共重合体組成物中の含有量は60質量%以下であり、かつ、分子量分布(M_w/M_n)が1.15以下であり、ブロック共重合体組成物中の芳香族モノビニル単量体単位の含有量が12質量%~30質量%の範囲内であり、ブロック共重合体組成物全体の重量平均分子量(M_w)が300000~800000の範囲内であり、ブロック共重合体組成物全体のメルトインデックス(G条件)が2g/10分~20g/10分の範囲内であることを特徴とするものである。

[0018] $(A_r^1-D^1)_m X$ (1)

[0019] $A_r^2-D^2$ (11)

[0020] (式(1)および(11)中、 A_r^1 および A_r^2 は、それぞれ芳香族モノビニル重合体ブロックであり、 D^1 および D^2 は、それぞれ共役ジエン重合体ブロックであり、 m は3以上の整数であり、 X は多官能性カップリング剤の残基である。)

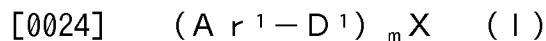
[0021] 本発明によれば、ブロック共重合体Aとして、3以上の $A_r^1-D^1$ ジブロック体を分岐鎖として有するものを所定量以上含有することにより、ブロック共重合体組成物は、加熱時の流動性を向上させることができ、ホットメルト性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を与えることができる。また、ブロック共重合体Aは、3以上の $A_r^1-D^1$ ジブロック体を分岐鎖として有するため、カップリング剤によりカップリングされていない線状ジブロック体であるブロック共重合体Bと比較し高分子量なブロック共重合体となる。また、ブロック共重合体Aの分子量分布は1.20以下と狭い。これにより、ブロック共重合体組成物は、耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を与えることができる。

[0022] 本発明のブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体Aを少なくとも含有するものである。

以下、本発明のブロック共重合体組成物の各構成について説明する。

[0023] 1. ブロック共重合体 A

本発明におけるブロック共重合体 A は、下記一般式 (1) で表わされる、 $A_{r^1}-D^1$ ジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体であり、芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r^1} および共役ジエン重合体ブロック D^1 からなる $A_{r^1}-D^1$ ジブロック体を、多官能性カップリング剤でカップリングさせた構造を有するものである。



[0025] (式 (1) 中、 A_{r^1} は、芳香族モノビニル重合体ブロックであり、 D^1 は、共役ジエン重合体ブロックであり、 m は 3 以上の整数であり、 X は多官能性カップリング剤の残基である。)

[0026] (1) 芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r^1}

ブロック共重合体 A の芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r^1} は、芳香族モノビニル単量体単位を主たる構成単位とする重合体ブロックである。芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r^1} の芳香族モノビニル単量体単位を構成するために用いられる芳香族モノビニル単量体としては、ラジカル重合性基を 1 個有する芳香族ビニル化合物であれば特に限定されないが、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、4-ブロモスチレン、2-メチル-4, 6-ジクロロスチレン、2, 4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらのなかでも、芳香族モノビニル単量体としては、スチレンを用いることが好ましい。これらの芳香族モノビニル単量体は、芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r^1} において、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0027] ブロック共重合体 A の芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r^1} は、芳香族モノビニル単量体単位以外の単量体単位を含んでいても良い。芳香族モノビニル

ル重合体ブロック A_{r1} に含まれ得る芳香族モノビニル単量体単位以外の単量体単位を構成する単量体としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン（2-メチル-1, 3-ブタジエン）などの共役ジエン単量体、 α , β -不飽和ニトリル単量体、不飽和カルボン酸または酸無水物単量体、不飽和カルボン酸エステル単量体、非共役ジエン単量体が例示される。芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r1} における芳香族モノビニル単量体単位以外の単量体単位の含有量は、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、実質的に0質量%であることが特に好ましい。

[0028] ブロック共重合体Aの芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r1} の重量平均分子量 ($M_w(A_{r1})$) は、7000~18000の範囲内とすることができ、7500~17000の範囲内であることが好ましく、8000~16000の範囲内であることがより好ましい。 $M_w(A_{r1})$ が小さすぎると、得られるホットメルト粘接着剤組成物が接着剤としての保持力が低いものとなるおそれがあり、大きすぎると、ホットメルト粘接着剤組成物の熔融粘度が著しく高くなるおそれがある。

[0029] なお、本発明において、重合体ブロック、ジブロック体およびブロック共重合体組成物等の重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、高速液体クロマトグラフィの測定による、ポリスチレン換算の値として求めるものとする。

重量平均分子量および数平均分子量の測定は、より具体的には、流速0.35 ml/分のテトラヒドロフランをキャリアとする高速液体クロマトグラフィによりポリスチレン換算分子量として求めることができる。装置は、東ソー社製HLC8220、カラムは昭和電工社製Shodex（登録商標）KF-404HQを3本連結したもの（カラム温度40℃）、検出器は示差屈折計および紫外検出器を用い、分子量の校正はポリマーラボラトリー社製の標準ポリスチレン（500から300万）の12点で実施することができる。

[0030] (2) 共役ジエン重合体ブロック $D1$

ブロック共重合体Aの共役ジエン重合体ブロックD¹は、共役ジエン単量体単位を主たる構成単位とする重合体ブロックである。共役ジエン重合体ブロックD¹の共役ジエン単量体単位を構成するために用いられる共役ジエン単量体としては、共役ジエン化合物であれば特に限定されないが、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの中でも、共役ジエン単量体としては、1, 3-ブタジエンおよび／またはイソプレンを用いることが好ましく、イソプレンを用いることが特に好ましい。共役ジエン重合体ブロックD¹をイソプレン単位で構成することにより、得られるホットメルト粘着剤組成物が、接着性と柔軟性に優れるものとなる。これらの共役ジエン単量体は、共役ジエン重合体ブロックD¹において、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

さらに、共役ジエン重合体ブロックD¹の不飽和結合の一部に対し、水素添加反応を行ってもよい。

[0031] ブロック共重合体Aの共役ジエン重合体ブロックD¹は、共役ジエン単量体単位以外の単量体単位を含んでいても良い。共役ジエン重合体ブロックD¹に含まれ得る共役ジエン単量体単位以外の単量体単位を構成する単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、 α , β -不飽和ニトリル単量体、不飽和カルボン酸または酸無水物単量体、不飽和カルボン酸エステル単量体、非共役ジエン単量体が例示される。共役ジエン重合体ブロックD¹における共役ジエン単量体単位以外の単量体単位の含有量は、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、実質的に0質量%であることが特に好ましい。

[0032] ブロック共重合体Aの共役ジエン重合体ブロックD¹のビニル結合含有量（全共役ジエン単量体単位において、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合が占める割合）は、特に限定されないが、通常1モル%～20モル%の範囲内であり、1モル%～15モル%の範囲内であることが好ましく、1モル

%～10モル%の範囲内であることがより好ましい。このビニル結合含有量が高すぎると、得られるホットメルト粘接着剤組成物が硬質すぎるものとなり、接着力に劣るものとなるおそれがある。

[0033] ブロック共重合体Aの共役ジエン重合体ブロックD¹の重量平均分子量 ($M_w(D^1)$) は、特に限定されないが、20000～140000の範囲内とすることができ、25000～120000の範囲内であることが好ましく、30000～100000の範囲内であることがより好ましい。 $M_w(D^1)$ が小さすぎると、得られるホットメルト粘接着剤組成物が、初期粘着力が低いものとなるおそれがあり、大きすぎると、比較的低温での熔融粘度が高いものとなるおそれがある。

[0034] (3) A^{r1}-D¹ジブロック体

ブロック共重合体Aに分岐鎖として含まれるA^{r1}-D¹ジブロック体は、任意のカップリング剤を用いて製造されたものであってもよく、また、カップリング剤を用いずに製造されたものであってもよい。すなわち、A^{r1}-D¹ジブロック体は、各重合体ブロック中または各重合体ブロック間に、カップリング剤の残基を含んでいてもよく、また、カップリング剤の残基を含まないものであってもよい。ただし、得られるブロック共重合体組成物を用いたホットメルト粘接着剤組成物を耐熱性および透明性に優れたものとする観点からは、A^{r1}-D¹ジブロック体は、カップリング剤を用いずに製造されたものであり、各重合体ブロック中および各重合体ブロック間にカップリング剤の残基を含まないものであることが好ましい。

[0035] ブロック共重合体Aに分岐鎖として含まれるA^{r1}-D¹ジブロック体の重量平均分子量 ($M_w(A^{r1}-D^1)$) および分子量分布 (M_w/M_n) は、特に限定されないが、例えば、後述する「2. ブロック共重合体B」の項に記載のブロック共重合体Bの重量平均分子量および分子量分布と同様とすることができる。

[0036] ブロック共重合体Aに分岐鎖として含まれるA^{r1}-D¹ジブロック体の数、すなわち、ブロック共重合体Aの分岐数を示すmの値としては、3以上で

あれば特に限定されず、異なる数で $A_{r1}-D1$ ジブロック体が結合したブロック共重合体 A が混在していてもよい。本発明において、 m は、ブロック共重合体 A およびブロック共重合体組成物の重量平均分子量および分子量分布等に応じて適宜設定されるものであるが、通常、 $3 \sim 15$ の範囲内の整数であり、好ましくは、 $3 \sim 10$ の範囲内の整数である。上記 m の値が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を形成可能だからである。

[0037] (4) 多官能性カップリング剤の残基

ブロック共重合体 A の多官能性カップリング剤残基 X を形成するカップリング剤としては、 $A_{r1}-D1$ ジブロック体と結合し、 3 以上の $A_{r1}-D1$ ジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体を与えることができるものであればよい。

多官能性カップリング剤としては、例えば、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン等のハロゲン化シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン等のシラン化合物；テトラクロロすず等のハロゲン化すず等のすず化合物；ポリカルボン酸エステル、エポキシ化大豆油等のエポキシ化合物；分子中にラジカル重合性基を 2 個以上有する化合物等を挙げることができる。

また、分子中にラジカル重合性基を 2 個以上有する化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルアントラセン、ジビニルナフタレン、ジビニルズレン等の芳香族ジビニル化合物、トリビニルベンゼン等の芳香族トリビニル化合物、テトラビニルベンゼン等の芳香族テトラビニル化合物等の 2 個以上のラジカル重合性基および芳香族環を有するラジカル重合性芳香族化合物、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどの 2 個以上のラジカル重合性基および脂肪族基を有するラジカル重合性脂肪族化合物等を挙げることができる。

本発明においては、多官能性カップリング剤が、分子中にラジカル重合性基を 2 個以上有する化合物であることが好ましく、なかでも、ラジカル重合

性芳香族化合物であることが好ましく、特に、芳香族ジビニル化合物であることが好ましく、なかでも特にジビニルベンゼンであることが好ましい。カップリング剤が上述の化合物であることで、3以上の $A_{r^1}-D^1$ ジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体Aを安定的に得ることができるからである。

[0038] (5) ブロック共重合体A

ブロック共重合体Aの重量平均分子量($M_w A$)は、300000~800000の範囲内とすることができ、330000~750000の範囲内であることが好ましく、350000~700000の範囲内であることが好ましい。上記重量平均分子量が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を形成可能だからである。

[0039] ブロック共重合体Aの分子量分布(M_w/M_n)は、1.20以下である必要があり、1.00~1.18の範囲内であることが好ましく、1.00~1.16の範囲内であることが好ましい。上記分子量分布が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を形成可能だからである。

[0040] ブロック共重合体Aの芳香族モノビニル単量体単位含有量(ブロック共重合体Aを構成する全単量体単位に対して芳香族ビニル単量体単位が占める割合)は、特に限定されないが、例えば、後述する「3. ブロック共重合体組成物」の項に記載の「ブロック共重合体組成物中の芳香族モノビニル単量体単位の含有量」と同様とすることができる。

[0041] ブロック共重合体Aのブロック共重合体組成物中の含有量は、10質量%以上であることが必要であり、30質量%~99質量%の範囲内であることが好ましく、60質量%~99質量%の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を形成可能だからである。

[0042] なお、本発明のブロック共重合体組成物を構成するブロック共重合体Aは、実質的に単一の構成を有する1種のブロック共重合体Aのみからなるものであってもよいし、実質的に異なる構成を有する2種以上のブロック共重合体Aによって構成されたものであってもよい。

[0043] 2. その他の成分

ブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体Aを少なくとも有するものであるが、本発明の効果を妨げない程度において、ブロック共重合体A以外の共重合体成分を含むことができる。

[0044] このようなブロック共重合体A以外の共重合体成分としては、例えば、下記一般式(11)で表される $A_r^2-D^2$ ジブロック体であるブロック共重合体Bを挙げることができる。

[0045] $A_r^2-D^2$ (11)

[0046] (式(11)中、 A_r^2 は、芳香族モノビニル重合体ブロックであり、 D^2 は、共役ジエン重合体ブロックである。)

[0047] このようなブロック共重合体Bを構成する芳香族モノビニル重合体ブロック A_r^2 および共役ジエン重合体ブロック D^2 については、上記「1. ブロック共重合体A」の項に記載の芳香族モノビニル重合体ブロック A_r^1 および共役ジエン重合体ブロック D^1 と同様の内容とすることができるので、ここでの説明は省略する。

なお、ブロック共重合体Bに含まれる芳香族モノビニル重合体ブロック A_r^2 、共役ジエン重合体ブロック D^2 および $A_r^2-D^2$ ジブロック体は、通常、ブロック共重合体Aに含まれる芳香族モノビニル重合体ブロック A_r^1 、共役ジエン重合体ブロック D^1 および $A_r^1-D^1$ ジブロック体と同一のものが用いられるが、相違してもよい。

なお、後述の本発明のブロック共重合体組成物の製造方法によれば、 A_r^2 、 D^2 および $A_r^2-D^2$ ジブロック体が、 A_r^1 、 D^1 および $A_r^1-D^1$ ジブロック体と同一のものとなりうる。

[0048] ブロック共重合体Bを構成する $A_r^2-D^2$ ジブロック体は、任意のカップ

リング剤を用いて製造されたものであってもよく、また、カップリング剤を用いずに製造されたものであってもよいが、各重合体ブロック中および各重合体ブロック間にカップリング剤の残基を含まないものであることが好ましい。

[0049] ブロック共重合体Bの重量平均分子量 ($M_w B$) は、30000～150000の範囲内とすることができ、35000～130000の範囲内であることが好ましく、40000～110000の範囲内であることが好ましい。上記重量平均分子量が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘着剤組成物を形成可能だからである。

[0050] ブロック共重合体Bの分子量分布 (M_w/M_n) は、1.15以下である必要があり、1.00～1.13の範囲内であることが好ましく、1.00～1.10の範囲内であることが好ましい。上記分子量分布が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘着剤組成物を形成可能だからである。

[0051] ブロック共重合体Bの芳香族モノビニル単量体単位含有量（ブロック共重合体Bを構成する全単量体単位に対して芳香族ビニル単量体単位が占める割合）は、特に限定されないが、上記「1. ブロック共重合体A」の項に記載のブロック共重合体Aの芳香族モノビニル単量体単位含有量と同様とすることができる。

[0052] ブロック共重合体Bのブロック共重合体組成物中の含有量は、60質量%以下であることが必要であり、0質量%～40質量%の範囲内であることが好ましく、0質量%～20質量%の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘着剤組成物を形成可能だからである。

[0053] なお、本発明のブロック共重合体組成物を構成するブロック共重合体Bは、実質的に単一の構成を有する1種のブロック共重合体Bのみからなるもの

であってもよいし、実質的に相異なる構成を有する2種以上のブロック共重合体Bによって構成されたものであってもよい。

[0054] ブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体Aおよびブロック共重合体B以外の共重合体成分として、下記一般式(ⅠⅠⅠ)で表わされる、ブロック共重合体Cを含有するものであってもよい。

[0055] $(A r^3 - D^3)_n X^3$ (ⅠⅠⅠ)

[0056] (式(ⅠⅠⅠ)中、 $A r^3$ および D^3 は、それぞれ、芳香族モノビニル重合体ブロックおよび共役ジエン重合体ブロックであり、 n は1～2の整数であり、 X^3 は多官能性カップリング剤の残基である。)

[0057] このようなブロック共重合体Cを構成する芳香族モノビニル重合体ブロック $A r^3$ 、共役ジエン重合体ブロック D^3 および多官能性カップリング剤の残基 X^3 については、上記「1. ブロック共重合体A」の項に記載の芳香族モノビニル重合体ブロック $A r^1$ 、共役ジエン重合体ブロック D^1 および多官能性カップリング剤の残基 X と同様の内容とすることができるので、ここでの説明は省略する。

なお、ブロック共重合体Cに含まれる芳香族モノビニル重合体ブロック $A r^3$ 、共役ジエン重合体ブロック D^3 、 $A r^3 - D^3$ ジブロック体および多官能性カップリング剤の残基 X^3 は、通常、ブロック共重合体Aに含まれる芳香族モノビニル重合体ブロック $A r^1$ 、共役ジエン重合体ブロック D^1 、 $A r^1 - D^1$ ジブロック体および多官能性カップリング剤の残基 X と同一のものが用いられるが、相違してもよい。

[0058] ブロック共重合体Cに含まれる $A r^3 - D^3$ ジブロック体の数、すなわち、ブロック共重合体Cの分岐数を示す n の値としては、1または2の整数であれば特に限定されず、相異なる数で $A r^3 - D^3$ ジブロック体が結合したブロック共重合体Cが混在していてもよい。本発明において、 n は、ブロック共重合体Cおよびブロック共重合体組成物の重量平均分子量および分子量分布等に応じて適宜設定されるものである。

なお、 n が1の場合には、ブロック共重合体Cは、 $A r^3 - D^3 - X^3$ の直線

構造となる。

[0059] ブロック共重合体Cの重量平均分子量 ($M_w C$) は、60000～300000の範囲内とすることができ、70000～260000の範囲内であることが好ましく、なかでも80000～220000の範囲内であることが好ましい。上記重量平均分子量が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘着剤組成物を形成可能だからである。

[0060] ブロック共重合体Cの分子量分布 (M_w/M_n) は、1.00～1.13の範囲内とすることができ、1.00～1.10の範囲内であることが好ましい。上記分子量分布が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘着剤組成物を形成可能だからである。

[0061] ブロック共重合体Cの芳香族モノビニル単量体単位含有量（ブロック共重合体Cを構成する全単量体単位に対して芳香族ビニル単量体単位が占める割合）は、特に限定されないが、上記「1. ブロック共重合体A」の項に記載のブロック共重合体Aの芳香族モノビニル単量体単位含有量と同様とすることができる。

[0062] ブロック共重合体Cのブロック共重合体組成物中の含有量は、0質量%～50質量%の範囲内とすることができ、0質量%～35質量%の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘着剤組成物を形成可能だからである。

[0063] なお、本発明のブロック共重合体組成物を構成するブロック共重合体Cは、実質的に単一の構成を有する1種のブロック共重合体Cのみからなるものであってもよいし、実質的に相異なる構成を有する2種以上のブロック共重合体Cによって構成されたものであってもよい。

[0064] 3. ブロック共重合体組成物

ブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体Aを少なくとも有し、本発

明の効果を妨げない範囲においてブロック共重合体Bおよびブロック共重合体Cを含むものであってもよいが、さらに、ブロック共重合体A～C以外のブロック共重合体Dを含んでいてもよい。

そのようなブロック共重合体Dとしては、例えば、芳香族モノビニル単量体単位の含有量がブロック共重合体Aと異なる等、ブロック共重合体Aと異なる構成を有するブロック共重合体を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

ブロック共重合体Dのブロック共重合体組成物中の含有量は、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を形成可能だからである。

[0065] ブロック共重合体組成物中の芳香族モノビニル単量体単位の含有量、すなわち、ブロック共重合体Aおよび場合によって含有されるブロック共重合体B～Dを含む本発明のブロック共重合体組成物において、当該ブロック共重合体の合計量に対して芳香族モノビニル単量体単位が占める割合、つまり、ブロック共重合体組成物のブロック共重合体成分全体に対して芳香族モノビニル単量体単位が占める割合（以下の記載において、「全体の芳香族モノビニル単量体単位含有量」という場合がある）は、12質量%～30質量%の範囲内である必要があり、13.5質量%～28質量%の範囲内であることが好ましく、15質量%～26質量%の範囲内であることがより好ましい。全体の芳香族モノビニル単量体単位含有量が小さすぎると、得られるホットメルト粘接着剤組成物が接着剤としての保持力に劣るものとなり、大きすぎると、得られるホットメルト粘接着剤組成物が硬質すぎるものとなり、接着力に劣るものとなる。

この全体の芳香族モノビニル単量体単位含有量は、ブロック共重合体組成物を構成する各ブロック共重合体の芳香族モノビニル単量体単位の含有量を勘案し、各ブロック共重合体の配合量を調節することにより、容易に調節す

ることが可能である。なお、ブロック共重合体組成物を構成する全ての重合体成分が、芳香族モノビニル単量体単位および共役ジエン単量体単位のみにより構成されている場合であれば、Rubber Chem. Technol., 45, 1295 (1972)に記載された方法に従って、ブロック共重合体をオゾン分解し、次いで水素化リチウムアルミニウムにより還元すれば、共役ジエン単量体単位部分が分解され、芳香族モノビニル単量体単位部分のみを取り出せるので、容易に全体の芳香族モノビニル単量体単位含有量を測定することができる。

[0066] ブロック共重合体全体の重量平均分子量 (M_w)、すなわち、ブロック共重合体A、ならびに任意成分である、ブロック共重合体B、ブロック共重合体Cおよびブロック共重合体Dを含むブロック共重合体組成物全体の重量平均分子量 (M_w) は、300000～800000の範囲内であることが必要であり、320000～750000の範囲内であることが好ましく、340000～700000の範囲内であることが好ましい。上記重量平均分子量が上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を形成可能だからである。

また、このブロック共重合体組成物全体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わされる分子量分布は、特に限定されないが、通常1.01～2.50の範囲内であり、1.02～2.20の範囲内であることが好ましく、1.03～2.0の範囲内であることがより好ましい。

[0067] ブロック共重合体組成物全体のメルトインデックス (G条件) は、ASTM D1238 (G条件、200℃、5kg) に準拠して測定される値として、2g/10分～20g/10分の範囲内であることが必要であり、4g/10分～18g/10分の範囲内であることが好ましく、6g/10分～16g/10分の範囲内であることが好ましい。メルトインデックスが上述の範囲内であることにより、ブロック共重合体組成物は、ホットメルト性お

よび耐熱安定性に優れたホットメルト粘接着剤組成物を形成可能だからである。

[0068] 本発明のブロック共重合体組成物の製造方法としては、上記各成分を含むブロック共重合体組成物を得ることができる方法であれば特に限定されない。

このような製造方法としては、例えば、先ず、重合活性末端を有する共役ジエン重合体ブロック D^1 が芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r^1} に直接結合した $A_{r^1}-D^1$ ジブロック体を調製し、次いで、 $A_{r^1}-D^1$ ジブロック体の一部をカップリングさせて3以上の分枝をもつブロック共重合体とすることによって、3以上の $A_{r^1}-D^1$ ジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体 A を得る方法が好ましい。

すなわち、好ましい製造方法は、有機リチウム開始剤と芳香族モノビニル単量体とを接触させて、重合活性末端を有する芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r^1} を生成し、次いで、共役ジエン単量体を添加して、重合活性末端を有する共役ジエン重合体ブロック D^1 が芳香族モノビニル重合体ブロック A_{r^1} に直接結合した $A_{r^1}-D^1$ ジブロック体を生成せしめ、次いで、少なくとも多官能性カップリング剤を添加して、 $A_{r^1}-D^1$ ジブロック体の一部を上記式(1)で表わされるブロック共重合体 A に変えることを特徴とする方法である。

[0069] 次に、本発明のブロック共重合体組成物を製造する上記の好ましい方法について、工程を追って、さらに詳しく説明する。

(イ) 先ず、有機リチウム開始剤を用いて溶媒中で芳香族モノビニル単量体を重合せしめる。有機リチウム開始剤としては、芳香族モノビニル単量体および共役ジエン単量体の重合を開始し得る公知のものが使用でき、その具体例としてはメチルリチウム、 n -プロピルリチウム、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウムなどの有機モノリチウム開始剤が挙げられる。これらの中でも n -ブチルリチウムが好ましい。有機リチウム開始剤の使用量は、当業者に周知の方法で、所望する重合体の分子量に応じて計算により求め

られる。

[0070] 重合溶媒は、有機リチウム開始剤に不活性なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、開鎖炭化水素溶剤、環式炭化水素溶剤またはこれらの混合溶剤が使用される。

開鎖炭化水素溶剤としては *n*-ブタン、イソブタン、*n*-ヘキサンまたはこれらの混合物；1-ブテン、イソブチレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンまたはこれらの混合物、1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテンまたはこれらの混合物；*n*-ペンタン、イソペンタン、*neo*-ペンタンまたはこれらの混合物；ならびに1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテンまたはこれらの混合物などの炭素数4～6の開鎖アルカンおよびアルケンを例示することができる。

また、環式炭化水素溶剤の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；およびシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素を挙げることができる。

重合温度の制御および芳香族モノビニル重合体ブロックA *r*¹およびブロック共重合体組成物全体の分子量分布の制御の点からは、炭素数4～6の開鎖炭化水素溶剤と環式炭化水素溶剤とを好ましくは質量比5：95～50：50の範囲、より好ましくは質量比10：90～40：60の範囲の混合溶剤として用いればよい。

[0071] 本発明においては、上記芳香族モノビニル単量体の重合を極性化合物の存在下に行うこともできる。極性化合物の使用により、重合開始速度を調整し、また、芳香族モノビニル重合体ブロックA *r*¹の分子量分布を調整することができる。極性化合物としては、比誘電率（25℃）が2.5～5.0の芳香族もしくは脂肪族エーテルまたは第3級アミンが好ましく使用できる。このような極性化合物の具体例としては、ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族エーテル；およびトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンなどの第3級モノアミン類；テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチル

エチレンジアミンなどの第3級ポリアミン類が挙げられる。これらの極性化合物は1種または2種以上が組合せ使用される。極性化合物の使用量は、好ましくは有機リチウム開始剤1モル当り0.001～50モル、さらに好ましくは0.005～10モルの範囲である。

- [0072] 芳香族モノビニル単量体の重合方法は特に限定されず、芳香族モノビニル単量体の全量と開始剤の全量を一括重合系に仕込んで反応させるバッチ重合、これらを連続的に重合系に供給しつつ反応させる連続重合、単量体と開始剤の一部を用いて所定の転化率まで重合を行わせた後残りの単量体と開始剤を添加して重合を継続する方法などの、通常用いられる方法のいずれを用いてもよい。重合は、通常0℃～90℃、好ましくは20℃～80℃の範囲で実施される。反応温度の制御が困難な場合には還流型凝縮器を設置した反応容器を用い還流冷却による温度制御を行うことが好ましい。
- [0073] (ロ) 次に、上記のように生成せしめた重合活性末端を有する芳香族モノビニル重合体ブロックA^{r1}が存在する重合系に共役ジエン単量体を添加して重合を行わせ、重合活性末端を有する共役ジエン重合体ブロックD¹が芳香族モノビニル重合体ブロックA^{r1}に結合したA^{r1}-D¹ジブロック体を生成せしめる。共役ジエン単量体は反応熱を制御するために連続的に添加してもよい。
- [0074] (ハ) 共役ジエン単量体の重合反応終了後、多官能性カップリング剤を重合系に添加することにより、上記活性末端を有するA^{r1}-D¹ジブロック体を結合して、上記式(1)で表わされる3以上のA^{r1}-D¹ジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体Aを生成せしめる。当該多官能性カップリング剤としては、上記「1. ブロック共重合体A」の項に記載のカップリング剤を用いることができる。このとき、カップリング反応を促進する作用をもつ化合物を添加することもできる。
- [0075] 本発明においては、カップリング剤の使用量が重要である。カップリング剤の使用量は、カップリング剤の種類により変わるが、ブロック共重合体Aの分岐鎖としてのA^{r1}-D¹ジブロック体の数が所定の数となるように適宜

選定される。

その使用量は有機リチウム開始剤 1 モル当り通常 0.001 モル～20 モル、好ましくは 0.01 モル～10 モル、より好ましくは 0.02 モル～6 モルの範囲で選ばれる。

この使用量によって、ブロック共重合体 A がブロック共重合体組成物中に 10 質量%～99 質量%の範囲内、好ましくは 30 質量%～99 質量%の範囲内、より好ましくは 60 質量%～99 質量%の範囲内程度生成する。

カップリング剤の使用量が少なすぎるかまたは多すぎる場合、ブロック共重合体 C に該当する 2 つの分枝をもつブロック共重合体 $(A_{r^1}-D^1)_2X$ (ただし、 $A_{r^1}-D^1$ 、 X は上記に同じ) が多量に副生し易く、3 以上の $A_{r^1}-D^1$ ジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体 A がほとんど得られない。

[0076] カップリング剤の適切な使用量は、目的とするブロック共重合体 A の分岐鎖の数等に応じて計算で求めることができるが、実際上は有機リチウム開始剤またはカップリング剤の失活などの問題があるため、予備実験を行うことにより最適値を求めるのがよい。必要に応じて、カップリング率を調整するためにメタノールなどの反応停止剤を用いることができる。

[0077] (二) カップリング反応終了後、必要に応じて水、アルコール、酸などを添加して重合活性種を失活させ、酸化防止剤を添加した後、公知の重合体分離法 (例えば、スチームストリッピングなど) により重合体を分離し、乾燥工程を経て目的とするブロック共重合体 A を少なくとも含有する本発明のブロック共重合体組成物が得られる。

なお、この場合、ブロック共重合体組成物は、通常、未カップリング反応のジブロック体成分であるブロック共重合体 B を含有するものとなる。

[0078] なお、本発明のブロック共重合体組成物は、上記製造方法により一括して製造することができるが、ブロック共重合体 A を用意し、別途調製した、ブロック共重合体 B、ブロック共重合体 C および D と任意に混合することにより製造してもよい。

[0079] B. ホットメルト粘接着剤組成物

本発明のホットメルト粘接着剤組成物は、上述のブロック共重合体組成物 100 質量部と、粘着付与性樹脂 25 質量部～400 質量部と、架橋剤 0.01 質量部～50 質量部と、可塑剤 0 質量部～200 質量部と、を含有することを特徴とするものであり、上述のブロック共重合体組成物、粘着付与性樹脂および架橋剤を少なくとも含み、必要に応じてさらに可塑剤を含むものである。

[0080] 本発明によれば、上述のブロック共重合体組成物を有することにより、ホットメルト粘接着剤組成物は、ホットメルト性および耐熱安定性に優れたものとなる。

[0081] 以下、本発明のホットメルト粘接着剤組成物の各成分について詳細に説明する。

なお、ブロック共重合体組成物は、上記「A. ブロック共重合体組成物」の項に記載の同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

[0082] 1. 粘着付与樹脂

本発明で使用する粘着付与樹脂としては、従来公知の粘着付与樹脂が使用できる。具体的には、粘着付与樹脂としては、ロジン；不均化ロジン、二量化ロジンなどの変性ロジン類；グリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールとロジンまたは変性ロジン類とのエステル化物；テルペン系樹脂；脂肪族系、芳香族系、脂環族系または脂肪族－芳香族共重合系の炭化水素樹脂またはこれらの水素化物；フェノール樹脂；クマロン－インデン樹脂などが挙げられる。特に好ましく用いられる粘着付与樹脂は、本発明で用いる重合体成分と相溶性のよい脂肪族系または脂肪族－芳香族共重合系の炭化水素樹脂である。

なお、粘着付与樹脂は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] 粘着付与樹脂の配合量は、ブロック共重合体組成物 100 質量部当り、25 質量部～400 質量部の範囲内であることが必要であり、好ましくは 50

質量部～350質量部の範囲内、より好ましくは60質量部～300質量部の範囲内である。

[0084] 2. 架橋剤

本発明で用いられる架橋剤としては、通常、粘接着剤組成物に使用されている架橋剤は全て使用することができる。代表的な架橋系としては過酸化物架橋系、硫黄架橋系および光架橋系が挙げられる。

[0085] 過酸化物架橋系は過酸化物系架橋剤を含む。過酸化物系架橋剤としては、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-*t*-ブチルペルオキシヘキシン、1,3-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、*t*-ブチルベンゾエートなどが挙げられる。また、過酸化物架橋系は、これらの過酸化物系架橋剤に加えて、一般に加硫助剤として、トルメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルイタコネート、トリアリルトリメリテートなどの多官能性不飽和化合物が併用される。

[0086] 硫黄架橋系は硫黄系架橋剤を含む。硫黄系架橋剤としては、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、*N*, *N'*-ジチオービス(ヘキサヒドロ-2*H*-アゼピノン-2)、含りんポリスルフィド、高分子多硫化物などの硫黄化合物；さらに、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなどを挙げるができる。さらに、硫黄架橋系は、これらの硫黄系架橋剤に加えて、ステアリン酸；グアニジン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チ

アゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、ザンテート系などの硫黄加硫促進剤を併用することができる。

[0087] 光架橋系は、化学線に感応して、過度の停止反応を生じることなく1つまたは複数のモノマーの重合を開始する遊離基を生成する任意の単一化合物、または化合物の組み合わせとすることができる。知られている種類の光架橋系としては、特にキノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、アリルケトン、過酸化物、ビミダゾール、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシアルキルフェニルアセトホン、ジアルコキシアクトフェノン、トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド誘導体、アミノケトン、ベンゾイルシクロヘキサノール、メチルチオフェニルモルフォリノケトン、モルフォリノフェニルアミノケトン、アルファハロゲノアセトフェノン、オキシスルホニルケトン、スルホニルケトン、オキシスルホニルケトン、スルホニルケトン、ベンゾイルオキシムエステル、チオキサントロン、カンフォルキノン、ケトコウウマリン、ミヒラーケトンなどの遊離基光開始剤を使用することができる。あるいは、光架橋系は、その1つが放射線によって活性化された増感剤により誘発された場合に遊離基を与える化合物の混合物であってもよい。該光架橋系は、可視または紫外線に感応するのが好ましい。

[0088] 架橋剤の配合量は、ブロック共重合体組成物100質量部当り、0.01質量部～50質量部の範囲内であることが必要であり、好ましくは0.01質量部～20質量部の範囲内、より好ましくは0.01質量部～10質量部の範囲内である。

[0089] 3. 可塑剤

可塑剤としては、特に限定されないが、室温（23℃）で液状の有機化合物が好適に用いられる。可塑剤の種類は、ブロック共重合体組成物に対して相溶性を示すものである限りにおいて特に限定されず、具体的には、通常ホットメルト粘接着剤組成物に添加される、芳香族系、パラフィン系またはナフテン系のプロセスオイル；ポリブテン、ポリイソブチレンなどの液状重合体などを使用することができ、これらのなかでも、パラフィン系プロセス

オイルまたはナフテン系プロセスオイルが特に好適である。なお、可塑剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 可塑剤の配合量は、ブロック共重合体組成物100質量部当り、0質量部～200質量部の範囲内であることが必要であり、好ましくは1質量部～150質量部の範囲内、より好ましくは2質量部～100質量部の範囲内であるときに粘度特性が良好で且つブリードも少なく好適である。

[0091] 4. ホットメルト粘接着剤組成物

本発明のホットメルト粘接着剤組成物は、上述したような必須成分以外の重合体を含有していてもよい。このような重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエン単独重合体、（スチレンーブタジエン）ランダム共重合体、（スチレンーイソプレン）ランダム共重合体などの芳香族ビニルー共役ジエンランダム共重合体、ポリスチレンなどの芳香族ビニル単独重合体、イソブチレン系重合体、アクリル系重合体、エステル系重合体、エーテル系重合体、ウレタン系重合体、ポリ塩化ビニルなどの室温（23℃）で弾性を有する重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明のホットメルト粘接着剤組成物において、これらの重合体の配合量は、ブロック共重合体組成物100質量部当たり、20質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。

[0092] また、本発明のホットメルト粘接着剤組成物には、必要に応じ酸化防止剤を添加することができる。その種類は特に限定されず、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス[3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、オクタデシル-3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、2，6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールなどのヒンダードフェノール系化合物；ジラウリルチオプロピオネートなどのチオジカルボキシレートエステル類；トリス（ノニルフェニル）ホスファイトなどの亜リン酸塩類；を使用することができる。

酸化防止剤の配合量は、特に限定されないが、ブロック共重合体組成物1

00質量部当り、通常10質量部以下であり、好ましくは0.5質量部～5質量部である。なお、酸化防止剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0093] また、本発明のホットメルト粘接着剤組成物には、さらに、ワックス、熱安定剤、紫外線吸収剤、充填剤など、その他の配合剤を添加することができる。なお、本発明のホットメルト粘接着剤組成物は、溶剤を含まない、無溶剤の組成物であることが好ましい。

[0094] 本発明のホットメルト粘接着剤組成物を得るにあたり、ブロック共重合体組成物とその他の成分とを混合する方法は特に限定されず、例えば、それぞれの成分を溶剤に溶解し均一に混合した後、溶剤を加熱などにより除去する方法、各成分をニーダーなどで溶融混合する方法を挙げることができる。混合をより効率的に行う観点からは、これらの方法のなかでも溶融混合が好適である。なお、溶融混合を行う際の温度は、特に限定されるものではないが、通常100℃～200℃の範囲である。

[0095] 本発明のホットメルト粘接着剤組成物の用途（粘接着する対象）は、特に限定されず、ホットメルト接着を適用できる各種の接着に用いることができるものであるが、なかでも、フィルム状の基体に粘接着剤組成物を溶融塗布した、いわゆるテープの粘接着剤として特に好適に使用されるものである。例えば、本発明のホットメルト粘接着剤組成物は、加熱により溶融された後、基体に溶融塗布し、粘接着剤組成物が完全に固化する前に、基体を構成する材料と同一または相異なる材料からなる被着体を圧着して接着することができる。

本発明のホットメルト粘接着剤組成物は、ホットメルト性が良好であることからこのようなテープの製造における不良品率の削減および生産性の向上に寄与するものである。しかも、得られるテープは、接着剤としての耐熱安定性に優れたものとなる。

本発明のホットメルト粘接着剤組成物は、使い捨て紙おむつ、衛生ナプキンなどの衛生用品；冷凍食品、生鮮食品、菓子などの食品梱包；自動車部品

、機械部品などの部材梱包；テレビ、オーディオ製品、冷蔵庫などの電気製品梱包；伝票、書籍、カタログなどの製本用途；クラフト製袋、ポリプロピレン製袋、ポリエチレン製袋などの製袋用途；コート類のスソ止め、皮革や生地の貼り合わせ、芯地の接着などの衣料用途；などに適用できる。

[0096] 本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0097] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、各例中の部および％は、特に断りのない限り、質量基準である。

[0098] 各種の測定については、以下の方法に従って行った。

[0099] 〔重量平均分子量および分子量分布〕

流速0.35 ml/分のテトラヒドロフランをキャリアとする高速液体クロマトグラフィによりポリスチレン換算分子量として求めた。装置は、東ソー社製HLC8220、カラムは昭和電工社製Shodex KF-404HQを3本連結したもの（カラム温度40℃）、検出器は示差屈折計および紫外検出器を用い、分子量の校正はポリマーラボラトリー社製の標準ポリスチレン（500から300万）の12点で実施した。

[0100] 〔ブロック共重合体組成物中の各ブロック共重合体の含有量〕

上記の高速液体クロマトグラフィにより得られたチャートの各ブロック共重合体に対応するピークの面積比から求めた。

[0101] 〔ブロック共重合体組成物（全体）のスチレン単位含有量〕

プロトンNMRの測定に基づき求めた。

[0102] 〔ブロック共重合体組成物のメルトインデックス〕

ASTM D1238（G条件、200℃、5kg）に準拠して測定した。

[0103] [実施例 1]

1. ブロック共重合体組成物の調製

50 リットルの耐圧反応器を用い、*n*-ブタン/シクロヘキサン=30/70の割合の混合溶剤18.75 kg、ジブチルエーテル（比誘電率3.06/25℃）50 ミリモル、開始剤*n*-ブチルリチウム110 ミリモルを存在させ、30℃で1時間、まずスチレン1.0 kgを添加して重合し、続いてイソプレン7.0 kgを添加し、反応温度が50℃から60℃の間になるように還流冷却により温度制御しながら約1時間半重合した。次いで、カップリング剤としてジビニルベンゼン（DVB）を開始剤に対し6倍当量を添加して2時間カップリング反応を行った。こののち、反応混合物に重合停止剤としてメタノールを50 ml、酸化防止剤として2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールを40 g加えてよく混合し、得られた混合溶液を少量ずつ85～95℃に加熱された温水中に滴下して溶剤を揮発させた。得られたポリマーを粉碎し、85℃で熱風乾燥してブロック共重合体組成物を得た。

このブロック共重合体組成物全体のスチレン含有量は12.5質量%、ポリスチレン換算重量平均分子量（*M_w*）は540,000であり、メルトインデックス（G条件）は、19 g/10分であり、ブロック共重合体Aの分子量分布（*M_w*/*M_n*）は1.11であり、ブロック共重合体組成物中のブロック共重合体Aの含有量は96質量%であり、ブロック共重合体Bの分子量分布（*M_w*/*M_n*）は1.01であり、ブロック共重合体組成物中のブロック共重合体Bの含有量は2質量%であった。

ブロック共重合体Cとして含まれる2分枝体の含有量は、ブロック共重合体組成物中に2質量%であった。

[0104] 2. ホットメルト粘接着剤組成物の調製

上記ブロック共重合体組成物100部を攪拌翼型混練機に投入し、これに粘着付与樹脂（アルコンM-100；脂環族系炭化水素樹脂、荒川化学工業（株）製）100部、可塑剤としてのナフテン系プロセスオイル（シェルフ

レックス 371、シェル化学製) 20部、架橋剤(イルガキュア 651、BASF製) 1部、および酸化防止剤(イルガノックス 1010、チバガイギー(株)製) 1.5部を添加して系内を窒素ガスで置換したのち、160℃～180℃で2時間混練して粘接着剤組成物を調製した。

この方法により調製されたホットメルト粘接着剤組成物を、10g採取し180℃における溶融粘度(単位: $\text{mPa} \cdot \text{s}$)を、ローターNo. 27を使用して、サーモセル型ブルックフィールド粘度計により測定した際の粘度の値が300000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下の場合には「○」、300000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上の場合には「×」とした。

[0105] [ホットメルト粘接着剤組成物の架橋性]

ホットメルト粘接着剤組成物を、メタルハライドランプ下、1.0 J/cm²照射した後、粘着剤組成物を高速液体クロマトグラフィにより、架橋性を評価し、得られたチャートのうちブロック共重合体組成物のうち20%以上が架橋により高分子量化した場合には「○」、20%以下である場合には、「×」とした。結果を下記表1に示す。

[0106] [ホットメルト粘接着剤組成物の糊残り]

ホットメルト粘接着剤組成物を、23℃の条件下で、2kgのゴムローラーを用いて300mm/分の速度で圧着することにより、ポリプロピレン板に貼り付け、貼り付け後100℃で24h経過したものを測定試料とした。この測定試料について、23℃での剥離接着強さ(N/m)を、PSTC-1(米国粘着テープ委員会による180°剥離接着試験)に準じて、測定機器としてテスター産業社製の高速剥離試験機「TE-701-S」を用いて、剥離速度を15m/分で剥離した。剥離後のポリプロピレンを目視して、糊残りが視認できるものを糊残り「あり」と評価し「×」とし、糊残りが視認できないものを糊残り「なし」と評価し「○」とした。

結果を下記表1に示す。

[0107] [実施例2～5]

スチレンとイソプレンの全体量を同じとし、全体のスチレン含有量を表1

に示す量とした以外は、実施例 1 と同様な手法によりブロック共重合体組成物を調製し、その特性を評価した。さらに、実施例 1 と同様にそれぞれのブロック共重合体組成物からホットメルト粘接着剤組成物を調製し、その特性を評価した。結果を下記表 1 に示す。

[0108] [比較例 1]

開始剤 n -ブチルリチウム 80 ミリモルとし、スチレンとイソプレンの全体量を同じとし、全体のスチレン含有量を表 2 に示す量とした以外は、実施例 1 と同様な手法によりブロック共重合体組成物を調製し、その特性を評価した。さらに、実施例 1 と同様にそれぞれのブロック共重合体組成物からホットメルト粘接着剤組成物を調製した。しかしながら、粘度が高過ぎ、架橋性および糊残り試験については評価することができなかった。結果を下記表 2 に示す。

[0109] [比較例 2、3]

開始剤 n -ブチルリチウム 150 ミリモルとし、スチレンとイソプレンの全体量を同じとし、全体のスチレン含有量、カップリング剤種およびカップリング剤の添加量を表 2 に示す量とした以外は、実施例 1 と同様な手法によりブロック共重合体組成物を調製し、その特性を評価した。さらに、実施例 1 と同様にそれぞれのブロック共重合体組成物からホットメルト粘接着剤組成物を調製し、その特性を評価した。結果を下記表 2 に示す。

[0110] [比較例 4]

開始剤 n -ブチルリチウム 50 ミリモルを存在させ、30℃で 1 時間、まずスチレン 0.5 kg を添加して重合し、続いて開始剤 n -ブチルリチウム 60 ミリモル添加したのち、スチレン 0.9 kg を添加して、30℃で 1 時間反応させ、続いてイソプレン 6.6 kg を添加し、反応温度が 50℃から 60℃の間になるように還流冷却により温度制御しながら約 1 時間半重合した以外は、実施例 1 と同様な手法によりブロック共重合体組成物を調製し、その特性を評価した。さらに、実施例 1 と同様にそれぞれのブロック共重合体組成物からホットメルト粘接着剤組成物を調製し、その特性を評価した。

結果を下記表2に示す。

[0111] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
多岐構造	あり	あり	あり	あり	あり
n-ブチルリチウム(mol)	110	110	110	110	110
カップリング剤					
種類	DVB	DVB	DVB	DVB	DVB
添加量(カップリング剤(モル)/開始剤(モル))	6	6	6	6	6
ブロック共重合体A					
分子量分布(Mw/Mn)	1.11	1.10	1.10	1.11	1.10
含有量(%)	96	95	94	90	94
ブロック共重合体B					
分子量分布(Mw/Mn)	1.01	1.01	1.01	1.02	1.02
含有量(%)	2	3	3	7	3
ブロック共重合体C					
分子量分布(Mw/Mn)	1.01	1.01	1.01	1.02	1.02
含有量(%)	2	2	3	3	3
ブロック共重合体組成物					
全体のスチレン含有量(%)	12.5	14	16	18	25
重量平均分子量(Mw)($\times 10^{-3}$ g/mol)	540	544	597	460	441
メルトインデックス(g/10min)	19	20	2.7	7.8	14.4
評価結果					
ホットメルトでの粘着剤製造	○	○	○	○	○
架橋性(UV:1.0J/cm ² 高分子量生成20%以上)	○	○	○	○	○
高温放置後(100°C, 24h)剥離試験時の糊残り試験	○	○	○	○	○

[0112]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
多岐構造	あり	あり	なし	あり
n-ブチルリチウム(mol)	80	150	150	1回目:50 2回目:60
カップリング剤				
種類	DVB	テトラメチン シラン	ジメチルジク ロシラン	DVB
添加量(カップリング剤(モル)/開始剤(モル))	6	0.25	0.16	6
ブロック共重合体A				
分子量分布(Mw/Mn)	1.16	1.02	-	1.22
含有量(%)	88	83	-	92
ブロック共重合体B				
分子量分布(Mw/Mn)	1.10	1.01	1.01	1.18
含有量(%)	7	12	67	4
ブロック共重合体C				
分子量分布(Mw/Mn)	1.10	1.01	1.01	1.18
含有量(%)	5	5	33	4
ブロック共重合体組成物				
全体のスチレン含有量(%)	10.5	14.3	25	17
重量平均分子量(Mw)(($\times 10^{-3}$) g/mol)	957	242	124	450
メルトインデックス(g/10min)	0.1>	9	20	25
評価結果				
ホットメルトでの粘着剤製造	×	○	○	○
架橋性(UV:1.0J/cm ² 高分子量生成20%以上)	-	×	×	○
高温放置後(100°C,24h)剥離試験時の糊残り試験	-	×	×	×

[0113] 表1および表2から、以下のようなことがわかる。すなわち、本発明のブロック共重合体組成物を用いてなるホットメルト粘着剤組成物（実施例1～5）は、加熱時の流動性を評価するホットメルトでの粘着剤製造評価が良好であり、耐熱安定性を評価する糊残り評価も良好であった。一方、比較例1～4のブロック共重合体組成物を用いた場合には、ホットメルト性および耐熱安定性の両者が良好となるものは得られなかった。

請求の範囲

[請求項1]

下記一般式 (I) で表わされる、 $A r^1-D^1$ ジブロック体を分岐鎖として有するブロック共重合体Aを含有するブロック共重合体組成物であって、

ブロック共重合体Aの分子量分布 (M_w/M_n) が1.20以下であり、

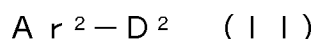
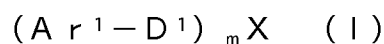
ブロック共重合体組成物中のブロック共重合体Aの含有量が10質量%以上であり、

ブロック共重合体組成物中の下記一般式 (II) で表される $A r^2-D^2$ ジブロック体であるブロック共重合体Bのブロック共重合体組成物中の含有量は60質量%以下であり、かつ、分子量分布 (M_w/M_n) が1.15以下であり、

ブロック共重合体組成物中の芳香族モノビニル単量体単位の含有量が12質量%～30質量%の範囲内であり、

ブロック共重合体組成物全体の重量平均分子量 (M_w) が300000～800000の範囲内であり、

ブロック共重合体組成物全体のメルトインデックス (G条件) が2g/10分～20g/10分の範囲内であることを特徴とするブロック共重合体組成物。



(式 (I) および (II) 中、 $A r^1$ および $A r^2$ は、それぞれ芳香族モノビニル重合体ブロックであり、 D^1 および D^2 は、それぞれ共役ジエン重合体ブロックであり、 m は3以上の整数であり、 X は多官能性カップリング剤の残基である。)

[請求項2]

多官能性カップリング剤が、分子中にラジカル重合性基を2個以上有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のブロック共重合体組成物。

[請求項3] 請求項1または請求項2に記載のブロック共重合体組成物100質量部と、
粘着付与性樹脂25質量部～400質量部と、
架橋剤0.01質量部～50質量部と、
可塑剤0質量部～200質量部と、
を含有することを特徴とするホットメルト粘接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L53/02(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i,
C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J153/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L, C08F293-297, C09J

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 99/58605 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 November 1999 (18.11.1999), claims; page 13, line 1 to page 14, line 6; page 15, line 14 to page 17, line 3; page 20, lines 21 to 29; examples (Family: none)	1 2, 3
Y	JP 10-130349 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 May 1998 (19.05.1998), claims; paragraphs [0001], [0023], [0032], [0038] & US 6291583 B1 claims; column 1, lines 10 to 23; column 5, lines 47 to 56; column 7, line 55 to column 8, line 5; column 9, lines 2 to 54 & WO 1998/018840 A1 & EP 943636 A1	2

☒ 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 October 2016 (19.10.16)

Date of mailing of the international search report
13 December 2016 (13.12.16)

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/JP2016/077411

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-269148 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 15 October 1996 (15.10.1996), claims; paragraphs [0002], [0039] & US 5736612 A claims; column 1, lines 13 to 18; column 5, lines 55 to 62 & EP 723981 A1 & DE 69601092 C & CN 1137537 A & KR 10-0415344 B	2
X Y	WO 2010/074267 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; paragraphs [0049], [0106], [0121] & US 2011/0257337 A1 claims; paragraphs [0049], [0110], [0129] & EP 2371921 A1 & CN 102264854 A	1 2,3
X Y	JP 3-26747 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 February 1991 (05.02.1991), claims; page 3, upper right column to page 4, upper left column; page 4, lower right column to page 5, lower left column; page 6, lower left column; examples & US 5075377 A claims; examples; column 2, line 45 to column 3, line 53; column 4, line 40 to column 5, line 34; column 6, lines 65 to 67 & EP 404185 A2 & DE 69007344 T	1 2,3
Y	JP 2004-10719 A (Kuraray Co., Ltd.), 15 January 2004 (15.01.2004), claims; paragraph [0005] (Family: none)	3
Y	JP 2002-527568 A (Kraton Polymers Research B.V.), 27 August 2002 (27.08.2002), claims; paragraphs [0032] to [0035], [0049] to [0056] & WO 2000/022062 A1 claims; page 7, lines 9 to 29; page 9, line 25 to page 11, line 8 & EP 1123362 A1 & DE 69920248 D	3
Y	JP 9-500156 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 07 January 1997 (07.01.1997), claims; pages 7, 10 & WO 1995/002640 A1 claims; page 3, lines 1 to 7; page 3, line 31 to page 4, line 16; page 7, lines 20 to 26 & EP 708802 A1 & DE 69413823 C & CN 1127008 A	2,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077411

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-21078 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L53/02(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J153/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L, C08F293-297, C09J

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 99/58605 A1 (日本ゼオン株式会社) 1999.11.18, 特許請求の範囲、13頁1行-14頁6行、15頁14行-17頁3行、20頁21行-29行、実施例 (ファミリーなし)	1 2, 3
Y	JP 10-130349 A (日本ゼオン株式会社) 1998.05.19, 特許請求の範囲、[0001][0023][0032][0038] & US 6291583 B1(claims, column1 line10-23, column5 line47-56, column7 line55-column8 line5, column9 line2-54) & WO 1998/018840 A1 & EP 943636 A1	2

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

19.10.2016

国際調査報告の発送日

13.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9279

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 8-269148 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートス ハツペイ・ベー・ヴェー) 1996. 10. 15, 特許請求の範囲、[0002][0039] & US 5736612 A(claims, column1 line13-18, column5 line55-62) & EP 723981 A1 & DE 69601092 C & CN 1137537 A & KR 10-0415344 B	2
X	WO 2010/074267 A1 (日本ゼオン株式会社) 2010. 07. 01, 請求の範囲、	1
Y	[0049][0106][0121] & US 2011/0257337 A1(claims. [0049][0110] [0129]) & EP 2371921 A1 & CN 102264854 A	2, 3
X	JP 3-26747 A (日本ゼオン株式会社) 1991. 02. 05, 特許請求の範囲、	1
Y	3 頁右上欄－4 頁左上欄、4 頁右下欄－5 頁左下欄、6 頁左下欄、 実施例 & US 5075377 A(claims, examples, column2 line45-column3 line53, column4 line40-column5 line34, column6 line65-67) & EP 404185 A2 & DE 69007344 T	2, 3
Y	JP 2004-10719 A (株式会社クラレ) 2004. 01. 15, 特許請求の範囲、 [0005] (ファミリーなし)	3
Y	JP 2002-527568 A (クレイトン・ポリマーズ・リサーチ・ベー・ベ ー) 2002. 08. 27, 特許請求の範囲、[0032]-[0035][0049]-[0056] & WO 2000/022062 A1(claims, p. 7 line9-29, p. 9 line25-p. 11 line8) & EP 1123362 A1 & DE 69920248 D	3
Y	JP 9-500156 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートス ハツペイ・ベー・ヴェー) 1997. 01. 07, 特許請求の範囲、7 頁、1 0 頁 & WO 1995/002640 A1(claims, p. 3 line1-7, p. 3 line31-p. 4 line16, p. 7 line20-26) & EP 708802 A1 & DE 69413823 C & CN 1127008 A	2, 3
A	JP 2012-21078 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2012. 02. 02, 特許請 求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 3