

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7477262号  
(P7477262)

(45)発行日 令和6年5月1日(2024.5.1)

(24)登録日 令和6年4月22日(2024.4.22)

(51)国際特許分類 F I  
 C 0 9 J 153/02 (2006.01) C 0 9 J 153/02  
 C 0 9 J 11/06 (2006.01) C 0 9 J 11/06  
 C 0 9 J 11/08 (2006.01) C 0 9 J 11/08  
 C 0 8 F 293/00 (2006.01) C 0 8 F 293/00

請求項の数 6 (全40頁)

(21)出願番号	特願2019-43794(P2019-43794)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	平成31年3月11日(2019.3.11)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(65)公開番号	特開2019-163453(P2019-163453 A)	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(43)公開日	令和1年9月26日(2019.9.26)	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
審査請求日	令和4年3月8日(2022.3.8)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
(31)優先権主張番号	特願2018-52179(P2018-52179)	(72)発明者	谷口 直樹 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
(32)優先日	平成30年3月20日(2018.3.20)	審査官	中村 英司
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

成分(A)を20質量%以上90質量%以下、成分(B)を10質量%以上80質量%以下含有するブロック共重合体組成物であって、

前記成分(A)が、1つのビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(Ar)と、少なくとも1つの1,3-ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(D)とを有し、重量平均分子量が30000以上150000以下であるブロック共重合体であり、

前記成分(B)が、少なくとも2つのビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(Ar)と、少なくとも1つの1,3-ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(D)とを有し、前記成分(A)の重量平均分子量に対して2.5倍以上3.4倍未満の重量平均分子量を有する成分(B-2)を含み、重量平均分子量が45000以上675000以下であるブロック共重合体であり、

前記成分(A)及び前記成分(B)中のビニル芳香族単量体単位の含有量が、7.0質量%以上13.6質量%以下であり、

前記成分(A)及び前記成分(B)中の1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率Hが、10モル%以上75モル%以下であり、

水素添加前における、前記成分(A)及び前記成分(B)の1,3-ブタジエン単量体単位のビニル結合量V(モル%)と、前記水素添加率Hが、下記の関係を満たし、

$$V < H < V + 3.0$$

前記ブロック共重合体組成物 100 質量部と、ジシクロペンタジエン系 C5 留分石油樹脂である粘着付与剤 200 質量部と、溶剤精製高粘度ナフテンと水素化中粘度パラフィンの混合物である軟化剤 80 質量部を含む粘接着剤組成物における、下記の測定条件により測定される最低粘着温度が -15 である、

室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

<最低粘着温度の測定条件>

前記粘着剤組成物のトルエン溶液を厚さ 38 μm のポリエステルフィルムに塗工厚さ 2.5 μm でコーティングし、トルエンを蒸発させた粘着テープを、室温で SUS 板に貼り付け、恒温槽内で 3 時間放置し、その後、引き剥がし速度 300 mm/min で 180 度剥離力を測定した。測定温度を 0、-5、-10、-15 としたときに、ジッピングを起こさずに剥離力を測定できた最低温度を最低粘着温度とする。

10

【請求項 2】

前記成分 (B) が、前記成分 (A) の重量平均分子量に対して 1.5 倍以上 2.5 倍未満の重量平均分子量を有する成分 (B-1) を含む、請求項 1 に記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

【請求項 3】

前記成分 (B) が、前記成分 (A) の重量平均分子量に対して 3.4 倍以上 4.5 倍以下の重量平均分子量を有する成分 (B-3) を含む、請求項 1 又は 2 に記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

【請求項 4】

前記成分 (B) が、下記成分 (B-1)、(B-2)、及び (B-3) からなる群より選択される少なくとも 1 種の成分を含み、前記成分 (B-1) の GPC 溶出曲線における面積比が、前記成分 (B-2) と前記成分 (B-3) の GPC 溶出曲線における面積比の合計より小さい、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

20

成分 (B-1)：前記成分 (A) の重量平均分子量に対して 1.5 倍以上 2.5 倍未満の重量平均分子量を有する成分

成分 (B-2)：前記成分 (A) の重量平均分子量に対して 2.5 倍以上 3.4 倍未満の重量平均分子量を有する成分

成分 (B-3)：前記成分 (A) の重量平均分子量に対して 3.4 倍以上 4.5 倍以下の重量平均分子量を有する成分

30

【請求項 5】

前記成分 (A) が、下記式 (A1) で表される構造及び / 又は下記式 (A2) で表される構造を含み、

前記成分 (B) が、前記成分 (A) の重量平均分子量に対して 1.5 倍以上 2.5 倍未満の重量平均分子量を有する成分 (B-1) と、前記成分 (A) の重量平均分子量に対して 2.5 倍以上 3.4 倍未満の重量平均分子量を有する成分 (B-2) と、前記成分 (A) の重量平均分子量に対して 3.4 倍以上 4.5 倍以下の重量平均分子量を有する成分 (B-3) とを含み、

前記成分 (B-1) が、下記式 (B1) で表される構造を有し、

前記成分 (B-2) が、下記式 (B2) で表される構造を有し、

前記成分 (B-3) が、下記式 (B3) で表される構造を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

40

$A_r - D \dots (A1)$

$(A_r - D)_X \dots (A2)$

$(A_r - D)_2 X \dots (B1)$

$(A_r - D)_3 X \dots (B2)$

$(A_r - D)_4 X \dots (B3)$

(上記各式中、Ar は、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを示し、D は、1,3-ブタジエン単量体を主体とする重合体ブロックを示し、X は、カップリング

50

剤の残基又は重合開始剤の残基を示す。)

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物と、粘着付与剤と、軟化剤とを含有し、

前記粘着付与剤の含有量が、前記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して、1 ~ 600 質量部であり、前記軟化剤の含有量が、前記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して、200 質量部以下である、粘接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、溶液型及びホットメルト型の、接着剤や粘着剤のベースポリマーとして、ビニル芳香族単量体 - 共役ジエン単量体系ブロック共重合体（例えば、SBS：スチレン - ブタジエン - スチレン - ブロック共重合体、SIS：スチレン - イソプレン - スチレン - ブロック共重合体）が広く使用されている。例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 においては、SBS を用いた接着剤組成物又は粘着剤組成物が開示されている。

しかしながら、これらの SBS や SIS を用いた接着剤組成物又は粘着剤組成物は、熔融粘度が高く、溶解性や塗工性と、粘着力等の粘接着剤特性とのバランスが不十分であるという問題点を有している。特に、室温での粘着力と低温度帯での粘着性が不十分である。

これらの改良方法として、特許文献 3 において、トリブロック共重合体と、ジブロック共重合体と、を含有する接着剤組成物が開示されている。

また、特許文献 4 においては、三分岐体、四分岐体を含有する粘接着剤組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特公昭 44 - 17037 号公報

【文献】特公昭 56 - 49958 号公報

【文献】特開昭 61 - 278578 号公報

【文献】国際公開第 2015 / 111669 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、本発明者が検討したところによると、特許文献 3 及び 4 に開示された接着剤組成物及び粘接着剤組成物では、上記各種特性の改良効果が不十分であり、依然として、室温での粘着力と低温度帯での粘着性に改善の余地があるという課題が残っている。

【0005】

そこで、本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑み、室温での粘着力及び低温度帯での粘着性に優れた粘接着剤組成物が得られるブロック共重合体組成物、及び当該ブロック共重合体組成物を含む粘接着剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の構造、組成、及び重量平均分子量を有する 2 種のブロック共重合体を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、以下の通りである。

【1】

10

20

30

40

50

成分(A)を20質量%以上90質量%以下、成分(B)を10質量%以上80質量%以下含有するブロック共重合体組成物であって、

前記成分(A)が、1つのビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(Ar)と、少なくとも1つの1,3-ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(D)とを有し、重量平均分子量が30000以上150000以下であるブロック共重合体であり、

前記成分(B)が、少なくとも2つのビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(Ar)と、少なくとも1つの1,3-ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(D)とを有し、前記成分(A)の重量平均分子量に対して2.5倍以上3.4倍未満の重量平均分子量を有する成分(B-2)を含み、重量平均分子量が45000以上675000以下であるブロック共重合体であり、

前記成分(A)及び前記成分(B)中のビニル芳香族単量体単位の含有量が、7.0質量%以上13.6質量%以下であり、

前記成分(A)及び前記成分(B)中の1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率Hが、10モル%以上75モル%以下であり、

水素添加前における、前記成分(A)及び前記成分(B)の1,3-ブタジエン単量体単位のビニル結合量V(モル%)と、前記水素添加率Hが、下記の関係を満たし、  

$$V < H < V + 3.0$$

前記ブロック共重合体組成物100質量部と、ジシクロペンタジエン系C5留分石油樹脂である粘着付与剤200質量部と、溶剤精製高粘度ナフテンと水素化中粘度パラフィンの混合物である軟化剤80質量部を含む粘接着剤組成物における、下記の測定条件により測定される最低粘着温度が-15\_\_である、

室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

<最低粘着温度の測定条件>

前記粘着剤組成物のトルエン溶液を厚さ38μmのポリエステルフィルムに塗工厚さ25μmでコーティングし、トルエンを蒸発させた粘着テープを、室温でSUS板に貼り付け、恒温槽内で3時間放置し、その後、引き剥がし速度300mm/minで180度剥離力を測定した。測定温度を0、-5、-10、-15としたときに、ジッピングを起こさずに剥離力を測定できた最低温度を最低粘着温度とする。

{ 2 }

前記成分(B)が、前記成分(A)の重量平均分子量に対して1.5倍以上2.5倍未満の重量平均分子量を有する成分(B-1)を含む、前記{ 1 }に記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

{ 3 }

前記成分(B)が、前記成分(A)の重量平均分子量に対して3.4倍以上4.5倍以下の重量平均分子量を有する成分(B-3)を含む、前記{ 1 }又は{ 2 }に記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

{ 4 }

前記成分(B)が、下記成分(B-1)、(B-2)、及び(B-3)からなる群より選択される少なくとも1種の成分を含み、前記成分(B-1)のGPC溶出曲線における面積比が、前記成分(B-2)と前記成分(B-3)のGPC溶出曲線における面積比の合計より小さい、前記{ 1 }~{ 3 }のいずれか一に記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

成分(B-1)：前記成分(A)の重量平均分子量に対して1.5倍以上2.5倍未満の重量平均分子量を有する成分

成分(B-2)：前記成分(A)の重量平均分子量に対して2.5倍以上3.4倍未満の重量平均分子量を有する成分

成分(B-3)：前記成分(A)の重量平均分子量に対して3.4倍以上4.5倍以下の重量平均分子量を有する成分

{ 5 }

前記成分 ( A ) が、下記式 ( A 1 ) で表される構造及び / 又は下記式 ( A 2 ) で表される構造を含み、

前記成分 ( B ) が、前記成分 ( A ) の重量平均分子量に対して 1 . 5 倍以上 2 . 5 倍未満の重量平均分子量を有する成分 ( B - 1 ) と、前記成分 ( A ) の重量平均分子量に対して 2 . 5 倍以上 3 . 4 倍未満の重量平均分子量を有する成分 ( B - 2 ) と、前記成分 ( A ) の重量平均分子量に対して 3 . 4 倍以上 4 . 5 倍以下の重量平均分子量を有する成分 ( B - 3 ) とを含み、

前記成分 ( B - 1 ) が、下記式 ( B 1 ) で表される構造を有し、

前記成分 ( B - 2 ) が、下記式 ( B 2 ) で表される構造を有し、

前記成分 ( B - 3 ) が、下記式 ( B 3 ) で表される構造を有する、前記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかーに記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物。

$A_r - D \dots (A1)$

$(A_r - D) X \dots (A2)$

$(A_r - D)_2 X \dots (B1)$

$(A_r - D)_3 X \dots (B2)$

$(A_r - D)_4 X \dots (B3)$

(上記各式中、 $A_r$  は、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを示し、 $D$  は、1, 3 - ブタジエン単量体を主体とする重合体ブロックを示し、 $X$  は、カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基を示す。)

[ 6 ]

前記 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかーに記載の室温以下の低温度帯で使用する粘接着剤用ブロック共重合体組成物と、粘着付与剤と、軟化剤とを含有し、

前記粘着付与剤の含有量が、前記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して、1 ~ 600 質量部であり、前記軟化剤の含有量が、前記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して、200 質量部以下である、粘接着剤組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、室温での粘着力及び低温度帯での粘着性に優れた粘接着剤組成物となるブロック共重合体組成物、及び当該ブロック共重合体組成物を含む粘接着剤組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】各々異なる重量平均分子量を有する成分である成分 ( B - 1 )、( B - 2 )、及び ( B - 3 ) の各ピーク間の変曲点を求め、変曲点垂直分割を行なった図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための形態 ( 以下、「本実施形態」という ) について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0011】

[ ブロック共重合体組成物 ]

本実施形態のブロック共重合体組成物は、成分 ( A ) を 20 質量% 以上 90 質量% 以下、成分 ( B ) を 10 質量% 以上 80 質量% 以下含有する。

成分 ( A ) は、1つのビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック (  $A_r$  ) と、少なくとも1つの1, 3 - ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック (  $D$  ) とを有し、重量平均分子量が 30000 以上 150000 以下であるブロック共重合体である。

成分 ( B ) は、少なくとも2つのビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック (  $A_r$  ) と、少なくとも1つの1, 3 - ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロッ

10

20

30

40

50

ク(D)とを有し、前記成分(A)の重量平均分子量に対して2.5倍以上3.4倍未満の重量平均分子量を有する成分(B<sub>2</sub>)を含み、重量平均分子量が45000以上675000以下であるブロック共重合体である。

成分(A)及び成分(B)中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、5.0質量%以上14.5質量%以下である。

本実施形態のブロック共重合体組成物は、上記の構成を備えることにより、室温での粘着力及び低温帯での粘着性に優れる。

【0012】

「ビニル芳香族単量体単位」とは、1つのビニル芳香族炭化水素化合物を重合させた結果生じる構造を示し、「1,3-ブタジエン単量体単位」とは、1つの1,3-ブタジエンを重合させた結果生じる構造を示す。

10

【0013】

「ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(A<sub>r</sub>)」とは、ビニル芳香族単量体単位を50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上含有する重合体ブロックを意味する。

また、「1,3-ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(D)」とは、1,3-ブタジエン単量体単位を、50質量%を超え、好ましくは70質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上含有する重合体ブロックを意味する。以下、各成分についてより詳細に説明する。

【0014】

20

(成分(A))

成分(A)は、1つのビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(A<sub>r</sub>)と、少なくとも1つの1,3-ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(D)とを有し、重量平均分子量が30000以上150000以下であるブロック共重合体である。

成分(A)中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、5.0質量%以上14.5質量%以下である。

【0015】

成分(A)の重量平均分子量は、30000以上150000以下である。

重量平均分子量が低いほど、熔融粘度が低く、タックが高く、粘着力が高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にあり、この観点から成分(A)の重量平均分子量は、140000以下であることが好ましく、130000以下であることがより好ましく、120000以下であることがさらに好ましく、110000以下であることがさらに好ましい。

30

また、分子量が高いほど保持力が高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にあり、この観点から成分(A)の重量平均分子量は、40000以上であることが好ましく、50000以上であることがより好ましく、60000以上であることがさらに好ましく、70000以上であることがさらに好ましい。

成分(A)の重量平均分子量は、実施例において記載する評価方法により求めることができる。

【0016】

40

成分(A)の構造は、特に限定されないが、下記式(A1)、(A2)、(A11)及び(A21)のいずれか1種以上で表される構造であることが好ましい。成分(A)がこのような構造を有することにより、優れた粘着力、及び低熔融粘度性を有するブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にある。

A<sub>r</sub>-D... (A1)

(A<sub>r</sub>-D)X... (A2)

D-A<sub>r</sub>-D... (A11)

(D-A<sub>r</sub>-D)X... (A21)

【0017】

上記各式中、A<sub>r</sub>は、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを示し、D

50

は、1, 3 - ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを示し、Xは、カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基を示す。

【0018】

(成分(B))

成分(B)は、少なくとも2つのビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(Ar)と、少なくとも1つの1, 3 - ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(D)とを有し、前記成分(A)の重量平均分子量に対して2.5倍以上3.4倍未満の重量平均分子量を有する成分(B<sub>2</sub>)を含み、重量平均分子量が45000以上675000以下であるブロック共重合体である。

成分(B)中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、5.0質量%以上14.5質量%以下である。

10

成分(B)は、2つ以上のビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを有することにより保持力を効果的に向上させる効果がある。

【0019】

成分(B)の重量平均分子量は、45000以上675000以下である。

重量平均分子量が低いほど、熔融粘度が低く、タックが高く、粘着力が高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にあり、この観点から成分(B)の重量平均分子量は、630000以下であることが好ましく、585000以下であることがより好ましく、540000以下であることがさらに好ましく、495000以下であることがさらに好ましい。

20

また、重量平均分子量が高いほど保持力が高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にあり、この観点から成分(B)の重量平均分子量は、60000以上であることが好ましく、75000以上であることがより好ましく、90000以上であることがさらに好ましく、105000以上であることがさらに好ましい。

【0020】

成分(B)の構造としては、特に限定されず、単一の構造のもののみからなっても、複数種類の構造を有するものの混合物であってもよい。

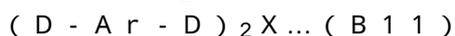
【0021】

成分(B)は、成分(A)の重量平均分子量に対して1.5倍以上2.5倍未満の重量平均分子量を有する成分(B<sub>1</sub>)をさらに含むことが好ましい。

30

上記重量平均分子量の範囲にある成分(B<sub>1</sub>)は低分子量成分である成分(A)の低粘度性を損なう度合いが少なく、保持力を効果的に向上させることができる。

成分(B<sub>1</sub>)は、製造プロセスの簡便性から、成分(A)をカップリングしたものが好ましい。そのため、成分(B<sub>1</sub>)の構造は、下記式(B1)及び/又は(B11)で表される構造であることが好ましい。



【0022】

上記各式中、Arは、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを示し、Dは、1, 3 - ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを示し、Xは、カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基を示す。

40

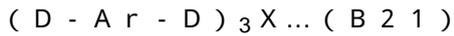
【0023】

成分(B)は、成分(A)の重量平均分子量に対して2.5倍以上3.4倍未満の重量平均分子量を有する成分(B<sub>2</sub>)を含む。上記重量平均分子量の範囲にある成分(B<sub>2</sub>)は、低分子量成分である成分(A)の低粘度性を損なう度合いが成分(B<sub>1</sub>)と比較して大きくなるものの、低粘度性を損なう度合い以上に、保持力を向上させる効果が大きい。つまり、高い保持力と低い粘度を両立させたい場合、成分(B<sub>1</sub>)の含有量を多量に増やすよりも成分(B<sub>2</sub>)を少量増やす方がバランスに優れる。

成分(B<sub>2</sub>)は、製造プロセスの簡便性から、成分(A)をカップリングしたものが好ましい。そのため、成分(B<sub>2</sub>)の構造は、下記式(B2)及び/又は(B21)で

50

表される構造であることが好ましい。



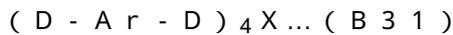
【0024】

上記各式中、Arは、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを示し、Dは、1,3-ブタジエン単量体を主体とする重合体ブロックを示し、Xは、カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基を示す。

【0025】

成分(B)は、成分(A)の重量平均分子量に対して3.4倍以上4.5倍以下の重量平均分子量を有する成分(B-3)を含むことが好ましい。上記重量平均分子量の範囲にある成分(B-3)は、成分(B-2)よりもさらに保持力と熔融粘度のバランスが向上する傾向にある。つまり、成分(B-3)は高分子量であるため熔融粘度は上昇するが、その上昇分よりも優れた保持力の向上効果を発揮する傾向にある。

成分(B-3)は製造プロセスの簡便性から、成分(A)をとカップリングしたものが好ましい。そのため、成分(B-3)の構造は、下記式(B3)及び/又は(B31)で表される構造であることが好ましい。



【0026】

上記各式中、Arは、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックを示し、Dは、1,3-ブタジエン単量体を主体とする重合体ブロックを示し、Xは、カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基を示す。

【0027】

成分(A)は、前記式(A1)で表されるブロック共重合体及び/又は前記式(A2)で表されるブロック共重合体を含み、成分(B)は、成分(A)の重量平均分子量に対して1.5倍以上2.5倍未満の重量平均分子量を有する成分(B-1)と、成分(A)の重量平均分子量に対して2.5倍以上3.4倍未満の重量平均分子量を有する成分(B-2)と、成分(A)の重量平均分子量に対して3.4倍以上4.5倍以下の重量平均分子量を有する成分(B-3)とを含み、成分(B-1)は、前記式(B1)で表される構造(ブロック共重合体)であり、成分(B-2)は、前記式(B2)で表される構造(ブロック共重合体)であり、成分(B-3)は、前記式(B3)で表される構造(ブロック共重合体)であることが好ましい。これにより、優れた粘着力、タックを示し、保持力と熔融粘度のバランスが優れる粘接着剤が得られる傾向にある。

【0028】

成分(A)が、前記式(A11)で表されるブロック共重合体及び/又は前記式(A21)で表されるブロック共重合体を含み、成分(B)が、成分(A)の重量平均分子量に対して1.5倍以上2.5倍未満の重量平均分子量を有する成分(B-1)と、成分(A)の重量平均分子量に対して2.5倍以上3.4倍未満の重量平均分子量を有する成分(B-2)と、成分(A)の重量平均分子量に対して3.4倍以上4.5倍以下の重量平均分子量を有する成分(B-3)とを含み、成分(B-1)が、前記式(B11)で表されるブロック共重合体であり、成分(B-2)が、前記式(B21)で表されるブロック共重合体であり、成分(B-3)が、前記式(B31)で表されるブロック共重合体であることが好ましい。これにより、優れた粘着力、タックを示し、保持力と熔融粘度のバランスが優れる粘接着剤が得られる傾向にある。

【0029】

なお、成分(B-1)、成分(B-2)、及び成分(B-3)が、成分(B)としてブロック共重合体組成物に含まれることは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」ともいう)の下記に示す所定の条件での分子量分布曲線のピークの位置の違いにより判断することができる。すなわち、GPCチャートにおいて、成分(A)の重量平均分子量の1.5倍以上2.5倍未満におけるピーク(成分(B-1))成分(A)

10

20

30

40

50

の重量平均分子量の2.5倍以上3.4倍未満におけるピーク(成分(B-2))、成分(A)の重量平均分子量の3.4倍以上4.5倍未満におけるピーク(成分(B-3))、を確認することにより、共重合体組成物中に含まれる成分(B-1)、成分(B-2)、及び成分(B-3)を確認することができる。

#### 【0030】

成分(B)の重量平均分子量は、実施例において記載する評価方法により求めることができる。

#### 【0031】

また、成分(B)の総面積に対する、成分(B-1)、成分(B-2)、及び成分(B-3)の面積比については、後述する実施例に記載の装置(ACQUITY APCシステム)及び条件にてGPC測定後、同じく実施例記載のシステム・ソフトにてGPC曲線各ピーク間変曲点でのベースラインまでの垂直分割を行うことにより求められる。

ここで、成分(B-1)、(B-2)、及び(B-3)の各ピーク間変曲点は、隣接するピーク間のもっとも垂直方向に低い最低点(谷ピーク)とする。また最低点が続く場合、その中間点とする。前述の変曲点により、所定の波形分離ソフトを用いて、垂直分割を行い、分割後、各重量平均分子量の算出、面積比算出をする。成分(B-1)、(B-2)、及び(B-3)の各ピーク間の変曲点を求め、変曲点垂直分割を行った図を、図1に示す。

#### 【0032】

成分(A)及び成分(B)中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、5.0質量%以上14.5質量%以下である。ビニル芳香族単量体単位の含有量が低いほど室温における粘着力、タックが高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にある。

また、ビニル芳香族単量体としてスチレンを選択する場合、スチレンのガラス転移点約100であることから、ブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物の粘度は100に近づくと急激に上昇する傾向がある。そのため、スチレンの含有量が低いほど100程度における粘度は急激に低下する。さらに室温以下の低温域においては、すでにガラス状態にあるビニル芳香族単量体単位の含有量が少ないほど、より低温まで粘接着剤が固化しないため粘着性を保つ。低温で粘接着剤が固化すると全く粘着力が発現しなくなるため、いかに低温まで粘着性を保つかということは、低温帯での使用が想定される用途においては特に重要である。本実施形態のブロック共重合体組成物を用いると、特に150以下の低温で優れた塗工性を有するホットメルト型粘接着剤組成物を得ることができる。これらの観点から、上記含有量は、14.2質量%以下であることがより好ましく、14.0質量%以下であることがさらに好ましく、13.8質量%以下であることがさらに好ましく、13.6質量%以下であることがさらに好ましい。一方で、ビニル芳香族単量体単位の含有量が高いほど保持力が高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にある。この観点から、上記含有量は、5.5質量%以上であることが好ましく、6.0質量%以上であることがより好ましく、6.5質量%以上であることがさらに好ましく、7.0質量%以上であることがさらに好ましい。成分(A)及び成分(B)のビニル芳香族単量体単位の含有量は、上記範囲内であれば互いに同一であっても異なってもよい。

#### 【0033】

〔成分(A)及び成分(B)を含む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、成分(A)を20質量%以上90質量%以下、成分(B)を10質量%以上80質量%以下含有する。

成分(A)は、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックが1つしか有しないため、非架橋末端を形成する。非架橋末端を多く含有するとタックが高く、粘着力が高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にある。また、成分(A)をカップリングして成分(B)を生成する場合、成分(A)は相対的に低い分子量の成分となるため、成分(A)の含有量が多い場合、粘度が低く、タック、粘着力が高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にある。これらの観点から、成分(

10

20

30

40

50

A)の含有量は、30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、55質量%以上であることがさらにより好ましく、60質量%以上であることがよりさらに好ましい。成分(A)の含有量が多すぎると架橋が十分に形成されず、保持力が低下する傾向にある。そのため、成分(A)の含有量は85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0034】

成分(B)は、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(Ar)を2つ以上有するため、架橋構造を形成する。そのため、成分(B)の含有量が多い場合、保持力が高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にある。かかる観点から成分(B)の含有量は、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることがさらに好ましく、30質量%以上であることがさらにより好ましい。また、成分(A)をカップリングして成分(B)を生成する場合、成分(B)は相対的に高い分子量の成分となるため、成分(B)の含有量が多い場合、熔融粘度が増加する傾向にある。そのため、成分(B)の含有量は75質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、65質量%以下であることがさらに好ましく、60質量%以下であることがさらにより好ましい。

10

#### 【0035】

成分(B)が、成分(B-1)、成分(B-2)及び成分(B-3)を含む場合、熔融粘度及び保持力のバランスを向上させる効果が高い観点から、成分(B-1)のGPC溶出曲線における面積比が、成分(B-2)と成分(B-3)のGPC溶出曲線における面積比の合計より小さいことが好ましい。

20

成分(B)が成分(B-1)、成分(B-2)、及び成分(B-3)をすべて含む場合、成分(B-1)のGPC溶出曲線における面積比は、成分(B)のGPC溶出曲線における総面積に対して、0.1以上0.4以下の範囲であり、成分(B-2)のGPC溶出曲線における面積比は成分(B)のGPC溶出曲線における総面積に対して、0.2以上0.5以下の範囲であり、成分(B-3)のGPC溶出曲線における面積比は成分(B)のGPC溶出曲線における総面積に対して、0.2以上0.5以下の範囲であることが好ましい。各成分の比が上記の範囲にある場合、熔融粘度、粘着力、タック、及び保持力のバランスが高いブロック共重合体組成物及び粘接着剤組成物が得られる傾向にある。

30

成分(B-1)のGPC溶出曲線における面積比が、成分(B-2)と成分(B-3)のGPC溶出曲線における面積比の合計より小さいものとするためには、本実施形態のブロック共重合体組成物を製造する際のカップリング反応工程における条件、例えば、カップリング剤の添加量、時間等を調整することが有効である。

#### 【0036】

成分(A)及び成分(B)中の重合体ブロック(Ar)を構成するビニル芳香族炭化水素化合物単位におけるビニル芳香族炭化水素化合物としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン及び*p*-ターシャルブチルスチレン等のアルキルスチレン；*p*-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン；ビニルナフタレン等が挙げられる。このなかでも、ビニル芳香族炭化水素としては、スチレンが好ましい。ビニル芳香族炭化水素化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

#### 【0037】

成分(A)及び(B)中の重合体ブロック(D)は、1,3-ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックである。1,3-ブタジエンを用いることによってイソプレンに比べて耐熱老化性及び耐光性に優れた粘接着剤となる。

#### 【0038】

〔成分(A)及び成分(B)の水素添加率(H)〕

成分(A)及び成分(B)が有する1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率Hは、10モル%以上80モル%未満であることが好ましい。水素添加率は高くなるほど熱安定

50

性に優れるようになる。かかる観点から、成分(A)及び成分(B)が有する1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率Hは、20モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましく50モル%以上であることがさらにより好ましく、60モル%以上であることがよりさらに好ましく、70モル%以上であることが特に好ましい。

また、水素添加率は低くなるほどポリマーのガラス転移点が低くなり、それに由来して各種低温特性が向上する傾向にある。例えば、ガラス転移点が低ければ、より低温まで柔軟性を保ち、耐衝撃性が高くなり、粘接着剤組成物とした際に、より低温まで粘接着性を保つ傾向にある。この観点から、成分(A)及び前記成分(B)が有する前記1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率Hは、75モル%以下であることが好ましく、70モル%以下であることがより好ましく、65モル%以下であることがさらに好ましく、60モル%以下であることがさらにより好ましい。

さらに、水素添加率が高くなるほど、1,3-ブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック全体の相溶性パラメータは低下する傾向にあるが、完全に水素添加してしまうと粘接着剤組成物とする際に混合する粘着付与剤との相溶性が悪化し、粘着性能が悪化する傾向にある。一般的に用いられている多くの種類の粘着付与剤との良好な相溶性を発現するためには、前記1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率Hは20モル%以上70モル%以下であることがより好ましく、30モル%以上60モル%以下であることがさらに好ましく、40モル%以上55モル%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0039】

前記成分(A)及び前記成分(B)中の1,3-ブタジエン単量体単位の二重結合の水素添加率は、実施例に記載の方法により測定することができる。

また、前記成分(A)及び前記成分(B)中の1,3-ブタジエン単量体単位の二重結合の水素添加率は、ブロック共重合体組成物を製造する際の、水添工程において、水素添加量、温度、圧力等の条件を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

#### 【0040】

〔成分(A)及び成分(B)中の水素添加前のビニル結合量(V)〕

水素添加前における、成分(A)及び成分(B)の1,3-ブタジエン単量体単位のビニル結合量V(モル%)と、水素添加率Hは、下記の関係を満たすことが好ましい。

$$V < H < V + 30$$

#### 【0041】

一般的に1,3-ブタジエンを重合すると、1,4-結合に基づく二重結合部位と1,2-結合(ビニル結合)に基づく二重結合部位が生成する。両結合を比較するとビニル結合の方が、反応性が高く、熱安定性や耐光性が悪い。水素添加率を、水素添加前におけるブロック共重合体が含有する1,3-ブタジエンに基づく上記ビニル結合量よりも高く調整することにより、1,2-結合(ビニル結合)に基づく二重結合部位を効果的に減らし、熱安定性や耐光性を効果的に向上させることができる。一方で、1,4-結合に基づく二重結合部位を水素添加すると相対的に柔軟性に欠けるオレフィン構造が生成されるため柔軟性が低下し好ましくない場合がある。

前記のように、 $H < V + 30$ (モル%)の範囲に水素添加率を調整することにより、柔軟性の低下を抑えることが可能である。なお、水素添加後において、水素未添加の1,2-結合、水素添加後の1,2-結合、水素未添加の3,4-結合、水素添加後の3,4-結合、水素未添加の1,4-結合、及び水素添加後の1,4-結合の結合様式で組み込まれている1,3-ブタジエン単量体単位の総質量に対する、水素未添加の1,2-結合、水素添加後の1,2-結合、水素未添加の3,4-結合及び水素添加後の3,4-結合で組み込まれている1,3-ブタジエン単量体単位の総質量の割合は、水素添加前の1,3-ブタジエン単量体単位のビニル結合量と等しい。したがって、水素添加前の1,3-ブタジエン単量体単位のビニル結合量は、水素添加後のブロック共重合体を用いて核磁気共鳴スペクトル解析(NMR)により測定でき、具体的には後述する実施例に記載の方法により測定できる。

10

20

30

40

50

本実施形態のブロック共重合体組成物中の 1, 3 - ブタジエン単量体単位のビニル結合量を調整するためには、例えば、エーテル類や第三級アミン類等を用いる方法が挙げられる。具体的には、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 $\alpha$ -メトキシテトラヒドロフラン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン等から選ばれる 1 種又は 2 種以上の混合物が使用される。これらは、1, 3 - ブタジエンモノマーを投入する前の段階で重合溶媒中に投入しておくことが好ましい。

#### 【0042】

〔ブロック共重合体組成物の製造方法〕

(重合反応及びカップリング反応)

本実施形態のブロック共重合体組成物の製造方法としては、例えば、不活性炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤として、スチレン等のビニル芳香族炭化水素化合物及び 1, 3 - ブタジエンを共重合させて、ブロック共重合体を得る重合工程と、得られたブロック共重合体とカップリング剤を反応させて、成分(A)及び成分(B)を得るカップリング工程と、を有する方法が挙げられる。この場合、例えば、カップリングしたブロック共重合体は成分(B)となり、カップリングせずに残ったブロック共重合体は成分(A)となる。なお、このカップリング反応においてカップリング剤の添加量を制御することにより、成分(A)と成分(B)の含有量を上記所定の範囲に調整することができる。また、本実施形態のブロック共重合体組成物は、成分(A)及び(B)を別々に重合しておき、後に混合する方法により得ることもできる。成分(A)及び(B)の重量平均分子量は、有機リチウム化合物等の重合開始剤量を制御することにより調整することができる。重合反応終了後、カップリング反応し、水、アルコール、酸等を添加して活性種を失活し、例えばスチームストリッピング等を行って重合溶媒を分離した後、乾燥することにより成分(A)及び(B)を得ることができる。

成分(A)及び(B)のブロック共重合体の重合方法としては、特に限定されないが、例えば、配位重合、アニオン重合又はカチオン重合等の重合方法が挙げられる。この中でも、構造の制御の容易さの観点から、アニオン重合が好ましい。アニオン重合によるブロック共重合体成分の製造方法としては、公知の方法を用いることができ、特に限定されないが、例えば、特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36975号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭56-28925号公報、特開昭59-166518号公報、特開昭60-186577号公報等に記載された方法が挙げられる。

成分(A)及び(B)の重合工程において使用する不活性炭化水素溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒が挙げられる。これらは 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

また、成分(A)及び(B)の重合工程において重合開始剤として使用する有機リチウム化合物としては、特に限定されず、公知の化合物を用いることができ、例えば、エチルリチウム、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-ブチルリチウム、フェニルリチウム、プロペニルリチウム、ヘキシルリチウム等が挙げられる。特に、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムが好ましい。有機リチウム化合物は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上の混合物を用いてもよい。多分岐ブロック共重合体を得るためのカップリング剤としては、公知のものを使用することができる。

#### 【0043】

2 官能のカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、ジクロロシラン、モノメチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシランなどの 2 官能性ハロゲン化シラン；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどの 2 官能性アルコキシシラン；ジクロロエタン、ジプロモエタン、メチレンクロライド、ジプロモメタンなどの 2 官能性ハロゲン化アルカン；ジク

ロロスズ、モノメチルジクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、モノエチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、モノブチルジクロロスズ、ジブチルジクロロスズなどの2官能性ハロゲン化スズ；ジブロモベンゼン、安息香酸、CO、2-クロロプロペンなどが挙げられる。

【0044】

3官能のカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、トリクロロエタン、トリクロロプロパンなどの3官能性ハロゲン化アルカン；メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシランなどの3官能性ハロゲン化シラン；メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどの3官能性アルコキシシラン；などが挙げられる。

10

【0045】

4官能のカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、四塩化炭素、四臭化炭素、テトラクロロエタンなどの4官能性ハロゲン化アルカン；テトラクロロシラン、テトラプロモシランなどの4官能性ハロゲン化シラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの4官能性アルコキシシラン；テトラクロロスズ、テトラプロモスズ、テトラブチルスズなどの4官能性スズ化合物などが挙げられる。

【0046】

5官能以上のカップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、1, 1, 1, 2, 2-ペンタクロロエタン, パークロロエタン、ペンタクロロベンゼン、パークロロベンゼン、オクタプロモジフェニルエーテル、デカプロモジフェニルエーテルなどが挙げられる。その他、エポキシ化大豆油、2~6官能のエポキシ基含有化合物、カルボン酸エステル、ジビニルベンゼンなどのポリビニル化合物を用いることもできる。カップリング剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いることもできる。このなかでも、特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

20

【0047】

成分(B)中の成分(B-1)、成分(B-2)、及び成分(B-3)のGPC溶出曲線における面積比は、上述したようにカップリング反応におけるカップリング剤の添加量、温度及び時間を調整することにより制御することができる。

具体的には、カップリング剤がアルコキシシラン化合物の場合には、反応温度が最高温度に達してからカップリング剤を添加するまでの時間を1~30分間とし、カップリング剤の反応時間を1~60分間とし、反応温度を55~100とし、カップリング剤の添加量を重合開始剤の総mol数に対するmol比で、0.025~0.30となるように調整する方法が挙げられる。また、カップリング剤がアルコキシシラン化合物以外の場合には、反応温度が最高温度に達してからカップリング剤を添加するまでの時間を1~30分間とし、カップリング剤の反応時間を1~35分間とし、反応温度を50~95とし、カップリング剤のする添加量を重合開始剤の総mol数に対するmol比で0.025~0.20となるように調整する方法が挙げられる。

30

【0048】

また、ブロック共重合体の成分(A)を重合する途中で失活剤を添加してもよい。この場合、比較的分子量の小さい成分(A)'が生成する。具体的には、ビニル芳香族単量体単位を重合後、1, 3-ブタジエン単量体単位の重合中の任意のところで完全に失活させないで50質量%以下を失活させる量の失活剤を添加して、一般式(Ar-D') (式中、D'は、重合中で失活させられることにより得られた、重合体ブロック(D)を示す。)によって表されるジブロック共重合体(A)'を生成してもよい。

40

一般式(Ar-D')によって表されるジブロック共重合体の含有量は、本実施形態のブロック共重合体組成物の総量に対して、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下である。

一般式(Ar-D')によって表されるジブロック共重合体(A)'を含むことにより、さらに溶解粘度が低下しやすい傾向にある。また、ジブロック共重合体(A)'は、重合体ブロック(Ar)の含有量が多いため、粘着力及び保持力をより向上させる傾向にある。

50

## 【0049】

(水素添加反応)

成分(A)及び成分(B)の、1,3-ブタジエンに由来する不飽和二重結合の一部又は全てを水素添加する場合、その水素添加方法は特に限定されるものではなく、水素添加触媒を用いた公知の技術を用いて行うことができる。

## 【0050】

水素添加触媒としては、特に限定されず公知の触媒を用いることができ、例えば、Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水素添加触媒；Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水素添加触媒；Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水素添加触媒が用いられる。

10

## 【0051】

具体的には、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水素添加触媒が使用できる。

## 【0052】

この中でも、好適な水素添加触媒としては、チタノセン化合物、還元性有機金属化合物、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

## 【0053】

チタノセン化合物としては、特に限定されないが、例えば、特開平8-109219号公報に記載されている化合物が挙げられる。具体的には、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格、あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上有する化合物が挙げられる。

20

## 【0054】

還元性有機金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、又は有機亜鉛化合物等が挙げられる。

## 【0055】

水素添加反応温度は、好ましくは0~200であり、より好ましくは30~150である。また、水素添加反応に使用される水素の圧力は、好ましくは0.1~15MPaであり、より好ましくは0.2~10MPaであり、さらに好ましくは0.3~5MPaである。さらに、水素添加反応時間は、好ましくは3分~10時間であり、より好ましくは10分~5時間である。

30

## 【0056】

水素添加反応は、バッチプロセス、連続プロセス、あるいはこれらの組み合わせのいずれであってもよい。

## 【0057】

水素添加反応を経て得られたブロック共重合体の溶液から必要に応じて触媒残渣を除去し、溶液を分離することで、ブロック共重合体組成物を得ることができる。溶媒の分離方法としては、特に限定されないが、例えば、水素添加後の反応液にアセトン又はアルコール等の水素添加ブロック共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、水素添加後の反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、水素添加後の反応液を加熱して溶媒を留去する方法等が挙げられる。

40

## 【0058】

また、本実施形態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を重合するために用いた全ビニル芳香族単量体単位量(100質量%)に対する重合体ブロック(Ar)量(質量%)、すなわちブロック率は、好ましくは90質量%以上であり、より好まし

50

くは95質量%以上であり、さらに好ましくは97質量%以上である。ブロック率が上記範囲内であることにより、仕上げ性に優れるブロック共重合体組成物が得られる傾向にあり、このブロック共重合体組成物を含有する粘着剤組成物は、粘着力及び保持力に優れる傾向にある。

【0059】

ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(Ar)量は、ブロック共重合体組成物をクロロホルムに溶解し、オスミニウム酸ノターシャルブチルヒドロパーオキサイド溶液を添加して、ブタジエン成分の二重結合を切断し、次に、メタノールを加え、ろ過し、ろ物をクロロホルムに溶解させ、得られた溶液を紫外分光光度計にて、ピーク強度(吸収波長:262nm)からブロックスチレン含有量を算出することにより得られる。

10

【0060】

本実施形態のブロック共重合体組成物の製造方法においては、必要に応じ、重合開始剤等に由来する金属類を脱灰する工程を採用することができる。また、本実施形態のブロック共重合体組成物の製造方法では、さらに、必要に応じ、酸化防止剤、中和剤、界面活性剤等を添加する工程を採用してもよい。

【0061】

酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、後述するものと同様のヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物等が挙げられる。

【0062】

中和剤としては、特に限定されないが、例えば、各種のステアリン酸金属塩、ヒドロタルサイト、安息香酸等が挙げられる。

20

【0063】

界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等が挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩等が挙げられる。また、ノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル等が挙げられる。さらに、カチオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0064】

上述のようにして製造できる本実施形態のブロック共重合体組成物は、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、スズから選ばれる原子を含む極性基含有官能基がブロック共重合体に結合した、いわゆる変性ブロック共重合体や、ブロック共重合体成分を無水マレイン酸等の変性剤で変性した変性ブロック共重合体を含んでもよい。このような変性ブロック共重合体は、成分(A)及び(B)成分に対し、公知の変性反応を行うことにより得られる。

30

【0065】

これらの官能基を付与する方法としては、特に限定されないが、例えば、重合開始剤、単量体、カップリング剤、又は重合停止剤に官能基を有する化合物を用いて、重合体に官能基を付加する方法が挙げられる。

【0066】

官能基を含む重合開始剤としては、N基を含有する重合開始剤が好ましく、例えば、ジオクチルアミノリチウム、ジ-2-エチルヘキシルアミノリチウム、エチルベンジルアミノリチウム、(3-(ジブチルアミノ)-プロピル)リチウム、ピペリジノリチウム等が挙げられる。

40

【0067】

また、官能基を含む単量体としては、上述した重合に用いる単量体に、水酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シラノール基、アルコキシシラン基を含む化合物が挙げられる。

この中でもN基を含有する単量体が好ましく、例えば、N,N-ジメチルビニルベンジルアミン、N,N-ジエチルビニルベンジルアミン、N,N-ジプロピルビニルベンジル

50

アミン、N,N-ジブチルビニルベンジルアミン、N,N-ジフェニルビニルベンジルアミン、2-ジメチルアミノエチルスチレン、2-ジエチルアミノエチルスチレン、2-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルスチレン、1-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン、N,N-ジメチル-2-(4-ビニルベンジロキシ)エチルアミン、4-(2-ピロリジノエチル)スチレン、4-(2-ピペリジノエチル)スチレン、4-(2-ヘキサメチレンイミノエチル)スチレン、4-(2-ホルホルノエチル)スチレン、4-(2-チアジノエチル)スチレン、4-(2-N-メチルピペラジノエチル)スチレン、1-(4-ビニルフェノキシ)メチル)ピロリジン、1-(4-ビニルベンジロキシメチル)ピロリジン等が挙げられる。

【0068】

さらに、官能基を含むカップリング剤及び重合停止剤としては、前述のカップリング剤の内、水酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シラノール基、アルコキシシラン基を含む化合物等が挙げられる。この中でもN基やO基を含有するカップリング剤が好ましく、例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、-カプロラクトン、-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N,N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0069】

上述のようにして本実施形態のブロック共重合体組成物を構成する成分(A)及び(B)のブロック共重合体を製造した後、後述する方法により、ブロック共重合体の単離、すなわち仕上げを行う。

【0070】

成分(A)及び(B)の重合工程を不活性化水素溶媒中で行った場合は、不活性化水素溶媒を除去してブロック共重合体を単離する。溶媒を除去する方法としては、例えば、スチームストリッピングが挙げられる。スチームストリッピングにより、含水クラムを得て、得られた含水クラムを乾燥することによりブロック共重合体を得ることができる。

【0071】

スチームストリッピングにおいては、クラム化剤として界面活性剤を用いることが好ましい。そのような界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、上記同様のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が挙げられる。これら界面活性剤は、ストリッピング帯の水に対して一般に0.1~3000ppm添加することができる。また、界面活性剤に加えて、Li, Na, Mg, Ca, Al, Zn等の金属の水溶性塩をクラムの分散助剤として用いることもできる。

【0072】

ブロック共重合体の重合工程及び前記スチームストリッピングを経て得られる、水中に分散したクラム状のブロック共重合体の濃度は、一般に0.1~20質量%(ストリッピング帯の水に対する割合)である。この範囲であれば運転上の支障をきたすことなく、良好な粒径を有するクラムを得ることができる。このブロック共重合体のクラムを脱水により含水率を1~30質量%に調整し、その後、含水率が1質量%以下になるまで乾燥を行うことが好ましい。

【0073】

前記クラムの脱水工程においては、ロール、バンバリー式脱水機、スクリュウ押出機式絞り脱水機等の圧縮水絞機での脱水を行ってもよく、あるいはコンベヤー、箱型の熱風乾燥機での脱水と乾燥を同時に行ってもよい。

【0074】

〔粘接着剤組成物〕

10

20

30

40

50

本実施形態の粘接着剤組成物は、上述したブロック共重合体組成物と、粘着付与剤と、軟化剤とを含有し、粘着付与剤の含有量は、ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して、1 ~ 600 質量部であり、軟化剤の含有量は、ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して、200 質量部以下である。これにより、室温での粘着力及び低温帯での粘着性に優れた粘接着剤組成物が得られる。粘接着剤組成物は、必要に応じて後述するその他の成分を含有してもよい。

#### 【0075】

なお、本実施形態の粘接着剤組成物中に、上述した成分(A)、成分(B)以外のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン-イソプレン系ブロック共重合体、水素添加スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、水素添加スチレン-イソプレン系ブロック共重合体などを添加する場合は、成分(A)、成分(B)以外のブロック共重合体と成分(A)及び成分(B)の合計含有量100質量部に対して、後述する粘着付与剤：1 ~ 600質量部と、後述する軟化剤：0 ~ 200質量部を含むものとする。

10

#### 【0076】

なお、粘接着剤組成物の用途に応じて、ブロック共重合体組成物中の成分(A)及び(B)の重量平均分子量を選択し、粘着付与剤及び軟化剤等の各成分の配合量を調整することが好ましい。

#### 【0077】

(粘着付与剤)

粘着付与剤は、得られる粘接着剤組成物の用途、要求性能によって、多種多様に選択することができる。粘着付与剤としては、特に限定されないが、例えば、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンのグリセロールエステル、変性ロジンのグリセロールエステル、天然ロジンのペンタエリスリトールエステル、変性ロジンのペンタエリスリトールエステル、水素添加ロジン、水素添加ロジンのペンタエリスリトールエステルなどのロジン系化合物；天然テルペンのコポリマー、天然テルペンの3次元ポリマー、芳香族変性テルペン脂、芳香族変性テルペン樹脂の水素添加誘導体、テルペンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂の水素添加誘導体、テルペン樹脂(モノテルペン、ジテルペン、トリテルペン、ポリペルテン等)、水素添加テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂の水素添加誘導体などのテルペン系化合物；脂肪族石油炭化水素樹脂(C5系樹脂)、脂肪族石油炭化水素樹脂の水素添加誘導体、芳香族石油炭化水素樹脂(C9系樹脂)、芳香族石油炭化水素樹脂の水素添加誘導体、ジシクロペンタジエン系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂の水素添加誘導体、C5/C9共重合系樹脂、C5/C9共重合系樹脂の水素添加誘導体、環状脂肪族石油炭化水素樹脂、環状脂肪族石油炭化水素樹脂の水素添加誘導体などの石油炭化水素系化合物、芳香族基含有樹脂を例示することができる。

20

これらの粘着付与剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。なお、C5/C9共重合系とは、C5留分とC9留分の混合物を原料として重合した共重合石油樹脂である。

30

#### 【0078】

粘着付与剤は、色調が無色~淡黄色であって、臭気を実質的に無く熱安定性が良好な液状タイプの粘着付与剤も使用できる。

40

#### 【0079】

以下、用途・性能に応じた好ましい粘着付与剤についてより具体的に説明する。

#### 【0080】

(水素添加誘導体の粘着付与剤)

着色の抑制や臭気の低さの観点から、粘着付与剤は、水素添加誘導体が好ましい。水素添加誘導体としては、特に限定されないが、例えば、芳香族変性テルペン樹脂の水素添加誘導体、テルペンフェノール樹脂の水素添加誘導体、水素添加テルペン樹脂の水素添加誘導体、脂肪族石油炭化水素樹脂(C5系樹脂)の水素添加誘導体、芳香族石油炭化水素樹脂(C9系樹脂)の水素添加誘導体、ジシクロペンタジエン系樹脂の水素添加誘導体、C5/C9共重合系樹脂の水素添加誘導体、環状脂肪族石油炭化水素樹脂の水素添加誘導体

50

が挙げられる。このなかでも特に芳香族石油炭化水素樹脂（C9系樹脂）の水素添加誘導体、ジシクロペンタジエン系樹脂の水素添加誘導体、水素添加テルペン樹脂の水素添加誘導体等が好ましい。このような水素添加誘導体の市販品としては、特に限定されないが、荒川化学社製のアルコンP及びMシリーズ（商品名）、出光興産社製のアイマープS及びPシリーズ、エクソンモービルケミカル社製のエスコレッツ5000シリーズ（商品名）、ヤスハラケミカル社製のクリアロンPシリーズ等が挙げられる。

#### 【0081】

（水素添加誘導体以外の粘着付与剤）

水素添加誘導体以外の粘着付与剤としては、特に限定されないが、例えば、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンのグリセロールエステル、変性ロジンのグリセロールエステル、天然ロジンのペンタエリスリトールエステル、変性ロジンのペンタエリスリトールエステル、水素添加ロジン、水素添加ロジンのペンタエリスリトールエステル；天然テルペンのコポリマー、天然テルペンの3次元ポリマー、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂；脂肪族石油炭化水素樹脂（C5系樹脂）、芳香族石油炭化水素樹脂（C9系樹脂）、ジシクロペンタジエン系樹脂、C5/C9共重合系樹脂、環状脂肪族石油炭化水素樹脂が挙げられる。この中でも、脂肪族石油炭化水素樹脂（C5系樹脂）、芳香族石油炭化水素樹脂（C9系樹脂）、C5/C9共重合系樹脂、環状脂肪族石油炭化水素樹脂、テルペン樹脂、天然及び変性ロジンエステル、並びに、それらの混合物が好ましい。市販品としては、脂肪族石油炭化水素樹脂（C5系樹脂）としては、日本ゼオン社製のクイントン100シリーズ（商品名）、エクソンモービルケミカル社製のエスコレッツ1000シリーズ、クレイバレー製のWINGTACKシリーズ（商品名）、芳香族石油炭化水素樹脂（C9系樹脂）、C5/C9共重合系樹脂としては、イーストマンケミカル社製のPICCOTACシリーズ（商品名）、エクソンモービルケミカル社製のエスコレッツ2000シリーズ（商品名）、三井化学社製のFTRシリーズ（商品名）、テルペン系樹脂、天然及び変性ロジンエステルとしては、アリゾナケミカル社製のSYLVALITEシリーズ、SYLVARESシリーズ（商品名）、PINOVA社製のPICCOLYTEシリーズ（商品名）等が挙げられる。

#### 【0082】

（脂肪族系粘着付与剤）

高い粘着性、高い保持力を有する粘接着剤組成物を得ること、及び経済性の観点からは、粘着付与剤として、脂肪族系粘着付与剤を用いることが好ましい。脂肪族系粘着付与剤としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族石油炭化水素樹脂（C5系樹脂）、脂肪族石油炭化水素樹脂（C5系樹脂）の水素添加誘導体、C5/C9共重合系樹脂、C5/C9共重合系樹脂の水素添加誘導体が挙げられる。

なお、脂肪族系粘着付与剤とは、脂肪族炭化水素基の含有量が、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上であり、さらにより好ましくは88質量%以上であり、よりさらに好ましくは95質量%以上である粘着付与剤をいう。脂肪族炭化水素基の含有量が上記範囲内であることにより、粘着性、保持力及び経済性がより向上する傾向にある。

#### 【0083】

脂肪族系粘着付与剤は、脂肪族基及び重合可能な不飽和基を有するモノマーを単独重合又は共重合させることにより製造することができる。

脂肪族基及び重合可能な不飽和基を有するモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、C5又はC6シクロペンチル又はシクロヘキシル基を含む天然及び合成のテルペンが挙げられる。また、共重合において用い得るその他のモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、シス-1,3-ペンタジエン、トランス-1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、テルペン、テルペン-フェノール樹脂などが挙げられる。

#### 【0084】

10

20

30

40

50

(芳香族系粘着付与剤)

高い接着力、高い塗工性を有する粘接着剤組成物を得るという観点からは、粘着付与剤として、芳香族系粘着付与剤を用いることが好ましい。芳香族系粘着付与剤としては、特に限定されないが、例えば、芳香族石油炭化水素樹脂(C9系樹脂)及びC5/C9共重合系樹脂が挙げられる。

なお、芳香族系粘着付与剤とは、芳香族系炭化水素基の含有量が、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上であり、さらにより好ましくは88質量%以上であり、よりさらに好ましくは95質量%以上である粘着付与剤をいう。芳香族系炭化水素基の含有量が上記範囲内であることにより、粘着力、塗工性がより向上する傾向にある。

【0085】

芳香族系粘着付与剤は、芳香族基及び重合可能な不飽和基をそれぞれ有するモノマーを単独重合又は共重合させることにより製造することができる。芳香族基及び重合可能な不飽和基をそれぞれ有するモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、スチレン、  
-メチルスチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、TERT-ブチルスチレン、クロロスチレン、インデンモノマー(メチルインデンを含む)が挙げられる。また、共重合において用い得るその他のモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、シス-1,3-ペンタジエン、トランス-1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、テルペン、テルペン-フェノール樹脂などが挙げられる。

【0086】

(ブロック共重合体のガラス相(例えば、重合体ブロック(Ar))及び/又は非ガラス相(例えば、重合体ブロック(D))のブロックと親和性のある粘着付与剤)

高い接着力、接着力の経時変化抑制あるいはクリープ性能(値が小さい方が良好)の観点から、本実施形態の粘接着剤組成物中に、ブロック共重合体の非ガラス相のブロック(通常は中間ブロック)に親和性のある粘着付与剤を20~75質量%、且つブロック共重合体のガラス相のブロック(通常は外側ブロック)に親和性のある粘着付与剤を3~30質量%含有することがより好ましい。ここでブロック共重合体とは、成分(A)、(B)を含む意味である。

【0087】

ブロック共重合体のガラス相のブロックに親和性のある粘着付与剤としては、特に限定されないが、例えば、分子間に芳香族環を有する樹脂が好ましい。このような樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ビニルトルエン、スチレン、  
-メチルスチレン、クマロン、又はインデンを構成単位として含有する単独重合体又は共重合体などの芳香族基含有樹脂が挙げられる。さらに、これらの中で、  
-メチルスチレンを有するKrisstalexやPlastolyn(イーストマンケミカル社製、商品名)が好ましい。

【0088】

ブロック共重合体のガラス相のブロックに親和性のある粘着付与剤の含有量は、粘接着剤組成物100質量%に対して、好ましくは3~30質量%であり、より好ましくは5~20質量%であり、さらに好ましくは6~12質量%である。

【0089】

高い初期接着力、高い濡れ性、粘接着剤組成物の低い熔融粘度、及び高い塗工性等の観点から、粘着付与剤として、アロマ含有率が3~12質量%である石油樹脂を用いることが好ましい。

このような石油樹脂としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族石油炭化水素樹脂(C5系樹脂)、脂肪族石油炭化水素樹脂(C5系樹脂)の水素添加誘導体、芳香族石油炭化水素樹脂(C9系樹脂)、芳香族石油炭化水素樹脂(C9系樹脂)の水素添加誘導体、ジシクロペンタジエン系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂の水素添加誘導体、C5/C9共重合系樹脂、C5/C9共重合系樹脂の水素添加誘導体、環状脂肪族石油炭化水素樹脂、環状脂肪族石油炭化水素樹脂の水素添加誘導体が挙げられる。

10

20

30

40

50

当該石油樹脂のアロマ含有率は、好ましくは3～12質量%であり、より好ましくは4～10質量%である。この中でも水素添加された石油樹脂が好ましい。

【0090】

粘着付与剤の含有量は、ブロック共重合体組成物100質量部に対して、1～600質量部であり、得られる粘接着剤組成物の用途、要求性能によって、多種多様に選択することができる。

【0091】

一つの様態として、粘着付与剤の含有量は、ブロック共重合体組成物100質量部に対して、好ましくは120～380質量部であり、より好ましくは150～350質量部であり、さらに好ましくは170～330質量部である。粘着付与剤の含有量が上記範囲内であることにより、優れた溶解性、塗工性、吐出安定性、均一な光沢を有し、荒れやムラ、例えばなみうち、曇り、スジ、梨地等のない表面肌を有する粘接着剤組成物が得られる傾向にあり、例えば比較的塗工温度が低く、低粘度性能が要求される衛材用粘接着剤等には好適である。

10

さらに、成分(A)及び/又は成分(B)として水素添加ブロック共重体を含むブロック共重合体組成物を用いた粘接着剤組成物は、より高温の保持力、熱安定性、臭気抑制に優れ、例えば紙おむつのウエストギャザー部等の強凝集力が必要な部位や、加工機・塗工機に時期間滞留する可能性が高い生産プロセスにおいて好適である。

【0092】

また他の様態として、粘着付与剤の含有量は、ブロック共重合体組成物100質量部に対して、好ましくは50～350質量部であり、より好ましくは50～300質量部であり、さらに好ましくは50～250質量部である。粘着付与剤の含有量が上記範囲内であることにより、粘着性、保持力のバランスに優れる粘接着剤組成物が得られる傾向にあり、例えば比較的粘着性の要求されるテープ・ラベル用途に好適である。さらに、成分(A)及び/又は成分(B)として水素添加ブロック共重体を含むブロック共重合体組成物を用いた粘接着剤組成物は、より高温の保持力、耐光性、臭気抑制に優れ、例えば強粘着用途や長期間比較的粘着性の要求されるテープ・ラベル用途に好適である。

20

【0093】

(軟化剤)

「軟化剤」とは、粘接着剤組成物の硬度を下げ、粘度を低下させる働きを有するものをいう。軟化剤としては、特に限定されないが、例えば、オイル類；可塑剤；合成液体オリゴマー；並びに、それらの混合物が挙げられる。

30

【0094】

以下、用途・性能に応じた好ましい軟化剤についてより具体的に説明する。

【0095】

粘接着剤組成物の粘度低下、粘着性向上、低硬度化の観点から、軟化剤としては、オイル類を用いることができる。オイル類としては、特に限定されないが、例えば、公知のパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル及びこれらの混合オイル等が挙げられる。

【0096】

40

粘接着剤組成物を経皮吸収製剤として使用する場合、経皮吸収性と保存安定性の向上、粘接着剤組成物中への薬物溶解性を高める観点から、軟化剤として可塑剤を使用することができる。(液状)可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、流動パラフィン；ミリスチン酸イソプロピル、ラウリン酸エチル、パルミチン酸イソプロピル等の炭素数12～16の高級脂肪酸と炭素数1～4の低級1価アルコールからなる脂肪酸エステル；炭素数8～10の脂肪酸；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類；オリーブ油、ヒマシ油、スクアレン、ラノリン等の油脂類；酢酸エチル、エチルアルコール、ジメチルデシルスルホキシド、デシルメチルスルホキシド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルラウリルアミド

50

、ドデシルピロリドン、イソソルピトール、オレイルアルコール、ラウリン酸等の有機溶剤；液状の界面活性剤；エトキシ化ステアシルアルコール、グリセリンエステル、ミリスチン酸イソトリデシル、N - メチルピロリドン、オレイン酸エチル、オレイン酸、アジピン酸ジイソプロピル、パルミチン酸オクチル、1, 3 - プロパンジオール、グリセリン等が挙げられる。これらの中から常温で液状の化合物が使用される。可塑剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0097】

可塑剤の中でも、グリセリンエステルが好ましく、好ましくは8～10の脂肪酸とグリセリンとのエステルである中鎖脂肪酸トリグリセリドがより好ましい。中鎖脂肪酸トリグリセリドとしては、例えば、トリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリルが挙げられる。

10

【0098】

粘接着剤組成物及び粘着テープをテーピングテープなどの医療用粘着テープとして使用する場合、可塑剤として、流動パラフィンとその他の液状可塑剤とを組み合わせる使用することが好ましい。

【0099】

液状可塑剤の含有量は、粘接着剤組成物の総量に対して、好ましくは3質量%以上30質量%以下であり、より好ましくは3質量%以上20質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以上10質量%以下である。液状可塑剤の含有量が3質量%以上であることにより、経皮吸収性及び保存安定性がより向上し、粘接着剤組成物中への薬物溶解性がより向上する傾向にある。また、液状可塑剤の含有量が30質量%以下であることにより、粘接着剤組成物の凝集力がより向上する傾向にある。

20

【0100】

粘接着剤組成物をより柔らかくしたい場合、ブリード性改善の観点から、合成液体オリゴマーを用いることができる。合成液体オリゴマーとしては、特に限定されないが、例えば、スチレンオリゴマー、ブタジエンオリゴマー、イソプレンオリゴマー、ブテンオリゴマー等が挙げられる。

【0101】

このような軟化剤の市販品としては、特に限定されないが、例えば、出光興産社製のダイアナフレシアS32（商品名）、ダイアナプロセスオイルPW-90（商品名）、プロセスオイルNS100（商品名）プロセスオイルNS90S（商品名）、Kukdong Oil & Chem社製のWhite Oil Broom350（商品名）、DNオイルK P-68（商品名）、BPケミカルズ社製のEnerperM1930（商品名）、Crompton社製のKaydol（商品名）、エツソ社製のPrimol352（商品名）、PetroChina Company社製のKN4010（商品名）等が挙げられる。

30

【0102】

また、軟化剤の含有量は、ブロック共重合体組成物100質量部に対して、0～200質量部であり、得られる粘接着剤組成物の用途、要求性能によって、多種多様に選択することができる。

【0103】

一つの様態として、軟化剤の含有量は、ブロック共重合体組成物100質量部に対して、好ましくは50～190質量部であり、より好ましくは70～180質量部であり、さらに好ましくは80～150質量部であり、さらに好ましくは90～140質量部である。軟化剤の含有量が上記範囲内であることにより、優れた溶解性、塗工性、吐出安定性、表面肌を有する粘接着剤組成物が得られる傾向にあり、例えば比較的塗工温度が低く、低粘度性能が要求される衛材用粘接着剤等に好適である。さらに、成分(A)及び/又は成分(B)として水素添加ブロック共重合体を含むブロック共重合体組成物を用いた粘接着剤組成物は、より高温の保持力、熱安定性、臭気抑制に優れ、例えば紙おむつのウエストギャザー部等の強凝集力が必要な部位や、加工機・塗工機に時期間滞留する可能性が高い生産プロセスにおいて好適である。

40

50

## 【 0 1 0 4 】

また他の様態として、軟化剤の含有量は、ブロック共重合体組成物 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 0 ~ 1 7 0 質量部であり、より好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 質量部であり、さらに好ましくは 1 5 ~ 1 4 0 質量部であり、さらにより好ましくは 2 0 ~ 1 3 0 質量部である。

軟化剤の含有量が上記範囲内であることにより、粘着性、保持力のバランスに優れる粘接着剤組成物が得られる傾向にあり、例えば比較的粘着性の要求されるテープ・ラベル用途に好適である。さらに、成分 ( A ) 及び / 又は成分 ( B ) として水素添加ブロック共重合体を含むブロック共重合体組成物を用いた粘接着剤組成物は、より高温の保持力、耐光性、臭気抑制に優れ、例えば強粘着用途や長期間比較的粘着性の要求されるテープ・ラベル用途に好適である。

10

## 【 0 1 0 5 】

(その他の成分)

本実施形態の粘接着剤組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、成分 ( A ) 及び ( B ) 以外の重合体、ワックス、光安定剤等の安定剤、及びその他の添加剤を含んでもよい。

## 【 0 1 0 6 】

<酸化防止剤>

酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、n - オクタデシル - 3 - ( 4 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル ) プロピオネート、2, 2 ' - メチレンビス ( 4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )、2, 2 ' - メチレンビス ( 4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール )、2, 4 - ビス [ ( オクチルチオ ) メチル ] - 0 - クレゾール、2 - t - ブチル - 6 - ( 3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル ) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2, 4 - ジ - t - アミル - 6 - [ 1 - ( 3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル ) エチル ] フェニルアクリレート、2 - [ 1 - ( 2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t e r t - ペンチルフェニル ) ] アクリレート等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトールテトラキス ( - ラウリルチオプロピオネート ) 等のイオウ系酸化防止剤；トリス ( ノニルフェニル ) ホスファイト、トリス ( 2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。

20

30

## 【 0 1 0 7 】

酸化防止剤の市販品としては、例えば、住友化学工業 ( 株 ) 製のスミライザー G M ( 商品名 )、スミライザー T P D ( 商品名 ) 及びスミライザー T P S ( 商品名 )、チバスペシャリティケミカルズ社製のイルガノックス 1 0 1 0 ( 商品名 )、イルガノックス H P 2 2 2 5 F F ( 商品名 )、イルガフォス 1 6 8 ( 商品名 ) 及びイルガノックス 1 5 2 0 ( 商品名 )、城北化学社製の J F 7 7 ( 商品名 ) が挙げられる。これら安定化剤は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

## 【 0 1 0 8 】

酸化防止剤の含有量は任意であるが、好ましくは粘接着剤組成物 1 0 0 質量部に対して 5 質量部以下である。

40

## 【 0 1 0 9 】

<成分 ( A ) 及び成分 ( B ) 以外の重合体>

成分 ( A ) 及び成分 ( B ) 以外の重合体としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン系共重合体、ビニル芳香族系共重合体、その他ゴムが挙げられる。なお、本明細書において、「成分 ( A ) 及び成分 ( B ) 以外の」とは、成分 ( A ) 及び成分 ( B ) のいずれにも該当しないことを意味する。

## 【 0 1 1 0 】

ポリオレフィン系共重合体としては、特に限定されないが、例えば、アタクチックポリプロピレン、エチレン - エチルアクリレート共重合体、 - オレフィン系重合体等が挙げられる。

50

## 【0111】

ビニル芳香族系共重合体としては、特に限定されないが、例えば、スチレン - エチレン系ブロック共重合体、スチレン - ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン - プロピレン系ブロック共重合体、スチレン - イソプレン系ブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - イソプレン系ブロック共重合体、スチレン - ブタジエン / イソプレン系ブロック共重合体、水素添加スチレン - ブタジエン系ブロック共重合体、水素添加スチレン - イソプレン系ブロック共重合体、水素添加スチレン - ブタジエン - イソプレン系ブロック共重合体、水素添加スチレン - ブタジエン / イソプレン系ブロック共重合体等であって、成分(A)及び成分(B)以外の重合体が挙げられる。ビニル芳香族系共重合体は、ビニル芳香族系熱可塑性樹脂であってもビニル芳香族系エラストマーであってもよい。

10

## 【0112】

成分(A)及び成分(B)以外のビニル芳香族系共重合体の含有量は、成分(A)及び成分(B)以外のブロック共重合体と成分(A)及び成分(B)の合計100質量部に対して、好ましくは10~80質量部であり、より好ましくは10~70質量部であり、さらに好ましくは10~60質量部であり、よりさらに好ましくは20~50質量部である。

## 【0113】

その他ゴムとしては、特に限定されないが、例えば、天然ゴム；イソプレン - イソブチレンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、スチレン - イソプレンゴム、プロピレン - ブチレンゴム、エチレン - プロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、ポリペンテナマーゴムのような合成ゴムが挙げられる。

20

## 【0114】

以下、用途・性能に応じた好ましい成分(A)及び(B)以外の重合体についてより具体的に説明する。

## 【0115】

[水素添加ビニル芳香族系共重合体]

粘接着剤組成物を剥がしたときの糊残りの低減、接着強度の経時変化抑制、クリープ性(値が小さい方が良好)、熱安定性、耐光性等が必要な場合には、前記成分(A)及び(B)以外の重合体として、水素添加ビニル芳香族系共重合体を用いることができる。

水素添加ビニル芳香族系共重合体としては、特に限定されないが、例えば、S - EB - S(S:ポリスチレンブロック、EB:エチレン/ブチレン共重合体ブロック)等の構造を有する水素添加スチレン - ブタジエン系ブロック共重合体；S - EP - S(S:ポリスチレンブロック、EP:エチレン/プロピレン共重合体ブロック)等の構造を有する水素添加スチレン - イソプレン系ブロック共重合体、又は、S - E - EP - S(S:ポリスチレンブロック、E:エチレンブロック、EP:エチレン/プロピレン共重合体ブロック)等の構造を有する水素添加スチレン - ブタジエン - イソプレン系ブロック共重合体等が挙げられる。

30

## 【0116】

当該水素添加ビニル芳香族系共重合体のスチレン含有量は、水素添加ビニル芳香族系共重合体100質量%に対して、好ましくは10質量%~45質量%である。

## 【0117】

また、当該水素添加ビニル芳香族系共重合体中の共役ジエン中の不飽和基の水素添加率は、好ましくは30モル%以上であり、より好ましくは50モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上であり、よりさらに好ましくは85モル%以上である。

40

## 【0118】

[イソプレン系ブロック共重合体]

粘接着剤組成物として、高い接着性あるいはゲル化の抑制等が必要な場合には、前記成分(A)及び(B)以外の重合体として、イソプレン単量体単位を有するイソプレン系ブロック共重合体を用いることができる。

イソプレン系ブロック共重合体としては、特に限定されないが、例えば、(S - I)<sub>n</sub>、(S - I)<sub>n</sub> - S、(S - I)<sub>n</sub>Y(S:ポリスチレンブロック、I:ポリイソブレンプロ

50

ック、Y：多官能性カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基）等の構造を有するスチレン-イソプレン系ブロック共重合体； $(S-I-B)_n$ 、 $(SI-B)_n-S$ 、 $(S-I-B)_nY$ （S：ポリスチレンブロック、I：ポリイソプレンブロック、B：ポリブタジエンブロック、Y：多官能性カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基、nは1以上の整数、好ましくは1～5の整数）、又は、 $(S-I/B)_n$ 、 $(S-I/B)_n-S$ 、 $(S-I/B)_nY$ （S：ポリスチレンブロック、I/B：イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック、Y：カップリング剤の残基又は重合開始剤の残基、nは1以上の整数、好ましくは1～5の整数）等の構造を有するスチレン-ブタジエン-イソプレン系ブロック共重合体が挙げられる。これらはラジアル構造を有することがより好ましい。

【0119】

10

[アイオノマー]

粘接着剤組成物として、高い低温塗工性、クリープ（値が小さい方が良好）、高強度あるいは高伸度等が必要な場合には、前記成分(A)及び(B)以外の重合体を、アイオノマーの状態で使用してもよい。

アイオノマーとしては、特に限定されないが、例えば、金属イオンにより中和されるかまたは部分的に中和されたカルボキシレート、スルホネート若しくはホスホネートを含む単独重合体又は共重合体が好ましい。アイオノマーの含有量は、粘接着剤組成物の総量に対して、好ましくは5質量%以下である。

【0120】

[ポリオレフィン系共重合体]

20

粘接着剤組成物として、高温貯蔵安定性、高伸度あるいはブロック共重合体組成物中の粘着付与剤量を低減する（組成物中の55質量%以下、さらに45質量%以下）等が必要な場合には、前記成分(A)及び(B)以外の重合体として、ポリオレフィン系共重合体を用いることが好ましい。

ポリオレフィン系共重合体としては、特に限定されないが、例えば、 $\alpha$ -オレフィンとオレフィンの共重合体、又はプロピレンホモポリマーが好ましい。これらのポリマーの融点（条件：DSC測定、5℃/分）は、好ましくは110℃以下であり、より好ましくは100℃以下であり、さらに好ましくは60℃～90℃である。これらのポリマーは熱可塑性樹脂であってもエラストマーであってもよい。これらのポリマーの分子量分布は、好ましくは1～4であり、より好ましくは1～3である。

30

【0121】

また、加工性の観点より、 $\alpha$ -オレフィンを用いたコポリマー、又はプロピレンホモポリマーを2種以上併用することがより好ましい。具体的には、重量平均分子量が30000～60000のポリマーと、重量平均分子量が60000～90000のポリマーを併用することが好ましく、重量平均分子量が35000～55000のポリマーと、重量平均分子量が60000～80000のポリマーを併用することがより好ましい。また、これらを用いた粘接着剤組成物中の液状成分（オイル等）は、好ましくは20質量%以上であり、より好ましくは25質量%以上である。

【0122】

[共役ジエン系ゴム]

40

粘着テープ用の粘接着剤組成物として、自背面粘着力や皮膚粘着力を改善する場合には、前記成分(A)及び(B)以外の重合体として、共役ジエン系ゴムを用いることができる。

共役ジエン系ゴムとしては、特に限定されないが、例えば、イソプレン-イソブチレンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム、プロピレン-ブチレンゴムが挙げられる。このなかでも、効果の高さの観点から、ポリイソブレンゴムがより好ましい。

【0123】

共役ジエン系ゴムの含有量は、粘接着剤組成物の総量に対して、好ましくは3質量%以上25質量%以下であり、より好ましくは5質量%以上20質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以上15質量%以下である。共役ジエン系ゴムの含有量が3質量%以上

50

であることにより、自背面粘着力や皮膚貼着力がより向上する傾向にある。また、共役ジエン系ゴムの含有量が25質量%以下であることにより、凝集力がより向上し、糊残りがより抑制される傾向にある。

【0124】

[オレフィン系エラストマー]

粘接着剤組成物として、伸度等が必要な場合には、オレフィン系エラストマーを併用することが好ましい。オレフィン系エラストマーとしては、特に限定されないが、例えば、 $-10$ 以下に $T_g$ を有するものが好ましい。また、クリープ性能(値が小さい方が良好)の観点から、ブロックを有するオレフィン系エラストマーがより好ましい。

【0125】

(ワックス)

粘接着剤組成物には、必要に応じて、ワックスを含有してもよい。ワックスとしては、特に限定されないが、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、低分子量ポリエチレンワックス等を添加することができる。

【0126】

粘接着剤組成物として、低い熔融粘度、特に $140$ 以下での低い熔融粘度が必要な場合には、パラフィンワックス、微晶質ワックス、及びフィッシャー-トロプシュワックスから選択される少なくとも一種のワックスを併用することが好ましい。

【0127】

ワックスの含有量は、好ましくは $2 \sim 10$ 質量%であり、より好ましくは $5 \sim 10$ 質量%である。また、前記ワックスの融点は、好ましくは $50 \sim 110$ であり、より好ましくは $65 \sim 110$ であり、さらに好ましくは $70 \sim 110$ であり、よりさらに好ましくは $75 \sim 110$ である。また、このときに併用する粘着付与剤の軟化点は、好ましくは $70$ 以上であり、より好ましくは $80$ 以上である。このとき、得られる粘接着剤組成物の $G'$ (測定条件: $25$ 、 $10 \text{ rad/s}$ )は、好ましくは $1 \text{ Mpa}$ 以下である。また、粘接着剤組成物の結晶化温度は、好ましくは $7$ 以下である。

【0128】

(光安定剤)

粘接着剤組成物には、必要に応じて、光安定剤を含有してもよい。光安定剤としては、特に限定されないが、例えば、 $2-(2'-\text{ヒドロキシ}-5'-\text{メチルフェニル})$ ベンゾトリアゾール、 $2-(2'-\text{ヒドロキシ}-3',5'-\text{t-ブチルフェニル})$ ベンゾトリアゾール、 $2-(2'-\text{ヒドロキシ}-3',5'-\text{ジ-t-ブチルフェニル})-5$ -クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤； $2$ -ヒドロキシ- $4$ -メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系光安定剤等を挙げるることができる。

【0129】

(微粒子充填剤)

本実施形態の粘接着剤組成物には、その他の添加剤として、微粒子充填剤をさらに含むことができる。微粒子充填剤は、一般に使用されているものであればよく、特に限定されることはない。微粒子充填剤としては、特に限定されないが、例えば、雲母、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、ケイソウ土、尿素系樹脂、スチレンビーズ、焼成クレー、澱粉等を例示できる。これらの形状は、好ましくは球状であり、その寸法(球状の場合は直径)については特に限定されるものではない。

【0130】

[粘接着剤組成物の特性]

本実施形態の粘接着剤組成物の性能は、後述する実施例において示される条件により作製される粘着テープを用い、実施例中に示された測定条件に従って測定することができる。

【0131】

[粘接着剤組成物の製造方法]

本実施形態の粘接着剤組成物は、公知の方法により、上述したブロック共重合体組成物

10

20

30

40

50

と、粘着付与剤と、軟化剤と、必要に応じてその他の添加剤と、を混合することにより製造することができる。混合方法としては、特に限定されないが、例えば、ブロック共重合体組成物、粘着付与剤、軟化剤とを、混合機又はニーダー等で、加熱しながら均一混合する方法が挙げられる。

#### 【0132】

混合する際の温度は、好ましくは130 ~ 210 であり、より好ましくは140 ~ 200 であり、さらに好ましくは150 ~ 190 である。混合する際の温度が130 以上であることにより、ブロック共重合体組成物を十分に溶融し、分散が良好となる傾向にある。また、混合する際の温度が210 以下であることにより、架橋剤や粘着付与剤の低分子量成分の蒸発、粘接着特性の劣化の防止ができる傾向にある。

10

#### 【0133】

また、混合時間は、好ましくは5分~90分であり、より好ましくは10分~80分であり、さらに好ましくは20分~70分である。混合時間が5分以上であることにより、各成分を均一に分散できる傾向にある。また、混合時間が90分以下であることにより、架橋剤や粘着付与剤の低分子量成分の蒸発、粘接着特性の劣化の防止、ブロック共重合体の劣化の防止ができる傾向にある。

#### 【0134】

##### 〔粘接着剤組成物の塗布方法〕

粘接着剤組成物を塗布する方法は、目的とする製品を得ることができる限り、特に制限されるものではなく、例えば、粘接着剤組成物を溶媒に溶かし、溶液塗工する方法や粘接着剤組成物を溶融させて塗工するホットメルト塗工法等で塗工する方法が挙げられる。

20

#### 【0135】

このなかでも、環境汚染や塗工の容易性からホットメルト塗工法が好ましい。ホットメルト塗工法は、接触塗布及び非接触塗布に大別される。「接触塗布」とは、ホットメルト接着剤を塗布する際、噴出機を部材やフィルムに接触させる塗布方法をいう。また、「非接触塗布」とは、ホットメルト接着剤を塗布する際、噴出機を部材やフィルムに接触させない塗布方法をいう。接触塗布方法としては、特に限定されないが、例えば、ダイコーター塗工、スロットコーター塗工及びロールコーター塗工等が挙げられる。また、非接触塗布方法としては、特に限定されないが、例えば、螺旋状に塗布できるスパイラル塗工、波状に塗布できるオメガ塗工やコントロールシーム塗工、面状に塗布できるスロットスプレー塗工やカーテンスプレー塗工、点状に塗工できるドット塗工、線上に塗工できるビード塗工などが挙げられる。

30

#### 【0136】

また、本実施形態の粘接着剤組成物は、スパイラル塗工に適している。「スパイラル塗工」とは、間欠または連続塗工で、エアーでらせん状に非接触塗布する方法である。ホットメルト接着剤を、スプレー塗工にて広い幅で塗工できることは、使い捨て製品を製造するには極めて有用である。広い幅で塗工できるホットメルト接着剤は、ホットエアーの圧力を調整することにより、塗工幅を狭く制御できる。

ホットメルト接着剤が広い幅で塗工困難であると、十分な接着面積を得るために数多くのスプレーノズルが必要になり、尿取りライナーのような比較的小さな使い捨て製品、複雑な形状の使い捨て製品を製造するにも不適である。従って、本実施形態の粘接着剤組成物は、広い幅でスパイラル塗工が可能であるため、使い捨て製品用として好適である。

40

#### 【0137】

本実施形態の粘接着剤組成物は、150 以下の塗工性が良好であり、使い捨て製品の製造に有用である。ホットメルト接着剤を高温で塗工すると、使い捨て製品の基材であるポリオレフィン（好ましくは、ポリエチレン）フィルムが溶融したり、熱収縮したりするので、使い捨て製品の外観が大きく損なわれる。一方、本実施形態の粘接着剤組成物を、ホットメルト接着剤に用い、150 以下で塗工すると、使い捨て製品の基材であるポリオレフィン（好ましくは、ポリエチレン）フィルムや不織布の外観が殆ど変化せず、製品の外観が損なわれない。

50

## 【 0 1 3 8 】

本実施形態の粘接着剤組成物は、高速塗工適性に優れており、短時間で使い捨て製品を製造するために好適である。高速で搬送される基材にホットメルト接着剤を塗工する場合、接触式の塗工方法では、摩擦による基材の破断が発生することがある。本実施形態の粘接着剤組成物は、非接触塗工の一種であるスパイラル塗工に適しているため、高速塗工向きであり、使い捨て製品の生産効率を向上させることが可能である。さらに、高速塗工に適した本実施形態のホットメルト接着剤は、塗工パターンが乱れることもない。

## 【 0 1 3 9 】

本実施形態の粘接着剤組成物は、熱安定性が良好であり、100～200の高温タンク内で均一に溶解され、相分離することがない。熱安定性に乏しいホットメルト接着剤は、高温タンク内で容易に成分が相分離する。相分離は、タンクフィルター、輸送配管詰まりの原因ともなる。

10

## 【 0 1 4 0 】

## 〔用途〕

本実施形態の粘接着剤組成物は、室温での粘着力が特に良好である。このような特徴を生かして、各種粘着テープ・ラベル類、感圧性薄板、感圧性シート、表面保護シート・フィルム、各種軽量プラスチック成型品固定用裏糊、カーペット固定用裏糊、タイル固定用裏糊、接着剤等に利用できる。特に粘着テープ用、粘着シート・フィルム用、粘着ラベル用、表面保護シート・フィルム用、衛材用の粘接着剤用として好適である。

さらに、本実施形態の粘接着剤組成物は、特に低温度帯での粘着性に優れる。そのため寒冷地での使用性を要求される封筒封緘用粘着剤、ビジネスフォーム用の粘接着剤として好適に用いることができる。さらにまた、冷蔵庫・冷凍庫内での使用性を要求される食品用ラベル用の粘接着剤として好適に用いることができる。

20

## 【実施例】

## 【 0 1 4 1 】

以下、具体的な実施例と比較例を挙げて本発明について詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において、重合体の特性や物性の測定は、下記の方法により行った。

## 【 0 1 4 2 】

## 〔(1)：ブロック共重合体組成物の特性〕

## &lt;(1-1) ビニル芳香族単量体単位(スチレン)の含有量&gt;

一定量のブロック共重合体組成物をクロロホルムに溶解し、紫外分光光度計(島津製作所製、UV-2450)にて測定し、ビニル芳香族化合物成分(スチレン)に起因する吸収波長(262nm)のピーク強度から検量線を用いてビニル芳香族単量体単位(スチレン)の含有量を算出した。

30

## 【 0 1 4 3 】

## &lt;(1-2) 重量平均分子量&gt;

成分(A)及び成分(B)の重量平均分子量は、後述の測定条件に基づき、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線(標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成)を使用して、クロマトグラム(成分A)のピークの分子量に基づいて、求めた。

40

まず、分子量20,000以上の範囲でピークトップ分子量が最も低く、且つブロック共重合体組成物の総ピーク面積に対して、後述のピーク分割によって算出される面積比が0.1以上を有する単独ピークを成分(A)とし、それより高い分子量範囲のピークすべてを成分(B)とした。成分(A)、成分(B)の各重量平均分子量は、後述のシステム・ソフトにてGPC曲線各ピーク間変曲点でのベースラインまでの垂直分割により求めた。ここで、成分(A)、成分(B)のピーク間変曲点は、隣接するピーク間のもっとも垂直方向に低い最低点(谷ピーク)とした。また、最低点連続する場合、その中間点とした。前述の変曲点により、上述のシステム・ソフト内の波形分離機能を用いて、垂直分割を行い、分割後、各重量平均分子量及び面積比を算出した。

## 【 0 1 4 4 】

50

(測定条件)

G P C ; A C Q U I T Y A P C システム (日本ウォーターズ株式会社製)

システム (測定・解析) ソフト ; E m p o w e r 3

検出器 ; R I

屈折率単位フルスケール ; 5 0 0  $\mu$  R I U

出力フルスケール ; 2 0 0 0 m V

サンプリングレート ; 1 0 ポイント数 / s e c

カラム ; A C Q U I T Y A P C X T 1 2 5 ( 4 . 6 m m  $\times$  1 5 0 m m ) ; 1 本

A C Q U I T Y A P C X T 2 0 0 ( 4 . 6 m m  $\times$  1 5 0 m m ) ; 1 本

A C Q U I T Y A P C X T 9 0 0 ( 4 . 6 m m  $\times$  1 5 0 m m ) ; 1 本

A C Q U I T Y A P C X T 4 5 0 ( 4 . 6 m m  $\times$  1 5 0 m m ) ; 1 本

溶媒 ; T H F

流量 ; 1 . 0 m L / 分

濃度 ; 0 . 1 m g / m L

カラム温度 ; 4 0

注入量 ; 2 0  $\mu$  L

【 0 1 4 5 】

< ( 1 - 3 ) 重量平均分子量比 >

重量平均分子量比 (成分 ( B ) / 成分 ( A ) ) は、上記で求めた成分 ( A ) 及び成分 ( B ) の重量平均分子量から算出した。

【 0 1 4 6 】

< ( 1 - 4 ) 成分 ( A ) 及び成分 ( B ) の含有量 >

上記 ( 1 - 2 ) で測定した溶出曲線の総ピーク面積に対する、成分 ( A ) の面積の割合を成分 ( A ) の含有量とした。また、上記 ( 1 - 2 ) で測定した溶出曲線の総ピーク面積に対する、分子量が成分 ( A ) よりも高い分子量範囲のピークすべての面積の割合を成分 ( B ) の含有量とした。

【 0 1 4 7 】

< ( 1 - 5 ) 成分 ( B - 1 )、( B - 2 )、及び ( B - 3 ) の含有量、重量平均分子量、成分 ( A ) に対する重量平均分子量比 >

成分 ( B ) 中において、成分 ( A ) の重量平均分子量に対し 1 . 5 倍以上 2 . 5 倍未満にあるピークトップがあるピークを成分 ( B - 1 )、成分 ( A ) の重量平均分子量に対し 2 . 5 倍以上 3 . 4 倍未満にあるピークトップがあるピークを成分 ( B - 2 )、成分 ( A ) の重量平均分子量に対し 3 . 4 倍以上 4 . 5 倍未満にあるピークトップがあるピークを成分 ( B - 3 ) とし、上記 ( 1 - 2 ) で測定した溶出曲線の総ピーク面積に対する、各成分のピーク面積の割合を各成分の含有量とした。

成分 ( B - 1 )、成分 ( B - 2 ) 及び成分 ( B - 3 ) のピーク面積、及び重量平均分子量並びに重量平均分子量比については、上述の装置、及び条件にて G P C 測定後、同じく上述のシステム・ソフトにて G P C 曲線各ピーク間変曲点でのベースラインまでの垂直分割により求められる。

ここで、成分 ( B - 1 )、( B - 2 )、及び ( B - 3 ) の各ピーク間変曲点は、隣接するピーク間のもっとも垂直方向に低い最低点 ( 谷ピーク ) とした。また、最低点が連続する場合、その中間点とした。前述の変曲点により、上述のシステム・ソフト内の波形分離機能を用いて、垂直分割を行い、分割後、各重量平均分子量、各重量平均分子量比、及びピーク面積を算出した。

【 0 1 4 8 】

< ( 1 - 6 ) 1 , 3 - ブタジエン単量体単位中の平均ビニル結合量 >

水素添加前のブロック共重合体組成物を用い、赤外分光光度計 (日本分光社製、 F T / I R - 2 3 0 ) を用いて、ハンプトン法により算出した。

【 0 1 4 9 】

< ( 1 - 7 ) 水素添加率 >

10

20

30

40

50

ブロック共重合体中の1,3-ブタジエン単量体単位の二重結合の水素添加率は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて、下記の条件で測定した。まず、水素添加反応後の反応液に、大量のメタノールを添加することで、ブロック共重合体を沈殿させて回収した。次いで、ブロック共重合体をアセトンで抽出し、抽出液を真空乾燥し、<sup>1</sup>H-NMR測定のサンプルとして用いた<sup>1</sup>H-NMR測定の条件を以下に記す。

## 【0150】

(測定条件)

測定機器 : JNM-LA400 (JEOL製)  
 溶媒 : 重水素化クロロホルム  
 測定サンプル : ポリマーを水素添加する前後の抜き取り品  
 サンプル濃度 : 50 mg/mL  
 観測周波数 : 400 MHz  
 化学シフト基準 : TMS (テトラメチルシラン)  
 パルスディレイ : 2.904 秒  
 スキャン回数 : 64 回  
 パルス幅 : 45°  
 測定温度 : 26

10

## 【0151】

( (2) 粘接着剤組成物の物性の測定 )

(粘接着剤組成物の作製)

各実施例及び比較例のブロック共重合体組成物100質量部と、粘着付与剤としてクイントンR100 (日本ゼオン(株)製)200質量部と、軟化剤としてプロセスオイルNS-90S (出光興産(株)製)80質量部と、安定剤として2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート1質量部と、を混合し、180、50 rpm、30分間、加圧型ニーダー(型式:DR0.5-3MB-E、株式会社モリヤマ)で熔融混練し、均一なホットメルト型粘接着剤組成物を得た。

20

## 【0152】

(粘着テープの作製)

熔融させた粘接着剤組成物を室温まで冷却し、これをトルエンに溶かし、トルエン溶液とした。得られたトルエン溶液をアプリケーションでポリエステルフィルムにコーティングし、その後、室温で30分間、70のオーブンで7分間保持し、トルエンを完全に蒸発させて、粘着テープを作製した。なお、塗工厚さは25 μm (基材厚さ38 μm)とした。

30

## 【0153】

&lt;粘接着剤組成物の粘着特性(1)(プローブタック)&gt;

参考例1、実施例2~6、参考例7~8、実施例9~10、参考例11及び比較例1~2の粘接着剤組成物を用いて、上記(粘着テープの作製)のように30mm長×30mm幅の粘着テープを作製した。作製した粘着テープを、プローブタック試験機(NTS-4800/テスター産業(株)社製)の10g荷重(筒形)天面に粘着面が下向きになるように貼り付けた。粘着面に対し、下方から直径5mmの円柱(SUS製)を、浮き上がる状態で1秒接着させた。その後、円柱を引きはがした際の剥離力(N/5mm)を測定した。接着及び引きはがし速度は10mm/秒で行った。

40

## 【0154】

&lt;粘接着剤組成物の粘着特性(2)(粘着力)&gt;

参考例1、実施例2~6、参考例7~8、実施例9~10、参考例11及び比較例1~2の粘接着剤組成物を用いて、上記(粘着テープの作製)のように25mm幅の粘着テープを作製した。作製した粘着テープを、SUS板(SUS304)に貼り付け、引き剥がし速度300mm/minで180度剥離力(N/10mm)を測定した。

## 【0155】

&lt;粘接着剤組成物の粘着特性(3)(保持力)&gt;

50

参考例 1、実施例 2～6、参考例 7～8、実施例 9～10、参考例 11 及び比較例 1～2 の粘接着剤組成物を用いて、上記（粘着テープの作製）のように 15 mm 幅の粘着テープを作製した。作製した粘着テープを測定用のサンプルとし、SUS板（SUS304）に対し、接触面積：15 mm × 25 mm で貼り付けた。その後、粘着テープに対して、50 で、垂直方向に 1 kg の荷重を与えて粘着テープがずれ落ちるまでの保持時間（分）を測定した。

下記の判断基準に基づいて各サンプルの保持力を判定した。実用上、粘接着剤の用途によって、保持力が求められる場合と必要とされない場合があるため、保持力の判定基準は、粘着テープのように保持力が求められる用途に適するか否かにおいた。なお、保持力の評価が低くても、ラベルの粘着層のように貼り付いていればよく、強度が求められない用途には粘接着剤として使用可能である。

10

## 【0156】

○：保持時間が 20 分以上（特に高い保持力を要求される用途にも用いることができる）  
 ○：保持時間が 10 分以上 20 分未満（一般的な保持力を要求される用途に用いることができる）

×：保持時間が 10 分未満（保持力が必要な用途には適さない）

## 【0157】

## &lt;最低粘着温度&gt;

参考例 1、実施例 2～6、参考例 7～8、実施例 9～10、参考例 11 及び比較例 1～2 の粘接着剤組成物を用いて、上記（粘着テープの作製）のように 25 mm 幅の粘着テープを作製した。作製した粘着テープを測定用のサンプルとし、室温（23）で SUS板（SUS304）に貼り付けたのち、0 に設定した恒温槽の中にサンプルを設置した。恒温槽内で 3 時間以上放置したのち、恒温槽内で引き剥がし速度 300 mm/min で 180 度剥離力を測定した。同様の試験を -5、-10、-15 でも行い、ジッピングを起こさずに剥離力を測定できた最低の温度を、そのサンプルの最低粘着温度とした。

20

## 【0158】

## 〔水素添加触媒の調製〕

後述する実施例及び比較例において、水素添加ブロック共重合体組成物を作製する際に用いる水素添加触媒を、下記の方法により調製した。

攪拌装置を具備する反応容器を窒素置換しておき、これに、乾燥及び精製したシクロヘキサンを 1 L 仕込んだ。次に、ビス（5-シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド 100 mmol を添加した。これを十分に攪拌しながら、トリメチルアルミニウム 200 mmol を含む n-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させた。これにより水素添加触媒が得られた。

30

## 【0159】

## 〔ブロック共重合体の調製〕

## &lt;参考例 1&gt;

攪拌機及びジャケット付きの容量 10 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン 4778 g、及び予め精製したスチレン 62 g を仕込み、TMEDA（テトラメチルエチレンジアミン）を n-ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.35（質量で 1.22 g）となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を 52 に加温した。次に、n-ブチルリチウム 1.92 g を含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

40

## 【0160】

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度 55 に達してから 5 分後、1,3-ブタジエン 1138 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を継続した。1,3-ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度 89 に達してから 3 分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランを n-ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.10（質量で 0.62 g）となるように添加し、25 分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は 81 であった。カップリング剤添加より 25

50

分後に、メタノール 0.62 g を加えて反応を失活させた。

【0161】

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物 100 質量部当たり、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 30 分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分(A)及び成分(B)中の 1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率は 50.1 モル%であった。

【0162】

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して 0.3 質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物 1 を得た。

【0163】

<実施例 2>

攪拌機及びジャケット付きの容量 10 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン 4778 g、及び予め精製したスチレン 118 g を仕込み、TMEDA を n-ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.35 (質量で 1.22 g) となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を 52 に加温した。次に、n-ブチルリチウム 1.92 g を含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度 56 に達してから 5 分後、1,3-ブタジエン 1082 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を続けた。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度 89 に達してから 3 分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランを n-ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.10 (質量で 0.62 g) となるように添加し、25 分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は 81 であった。カップリング剤添加より 25 分後に、メタノール 0.62 g を加えて反応を失活させた。

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物 100 質量部当たり、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 30 分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分(A)及び成分(B)中の 1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率は 49.9 モル%であった。

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して 0.3 質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物 2 を得た。

【0164】

<実施例 3>

攪拌機及びジャケット付きの容量 10 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン 4778 g、及び予め精製したスチレン 145 g を仕込み、TMEDA を n-ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.35 (質量で 1.22 g) となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を 52 に加温した。次に、n-ブチルリチウム 1.92 g を含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度 57 に達してから 5 分後、1,3-ブタジエン 1055 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を続けた。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度 89 に達してから 3 分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランを n-ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.10 (質量で 0.62 g) となるように添加し、25 分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は 81 であった。カップリング剤添加より 25 分後に、

メタノール 0.62 g を加えて反応を失活させた。

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物 100 質量部当たり、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 30 分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分 (A) 及び成分 (B) 中の 1, 3 - ブタジエン単量体単位の水素添加率は 49.8 モル%であった。

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して 0.3 質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物 3 を得た。

【0165】

<実施例 4>

攪拌機及びジャケット付きの容量 10 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン 4778 g、及び予め精製したスチレン 156 g を仕込み、TMEDA を n - ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.35 (質量で 2.39 g) となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を 52 に加温した。次に、n - ブチルリチウム 3.76 g を含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度 58 に達してから 5 分後、1, 3 - ブタジエン 1044 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度 89 に達してから 3 分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランを n - ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.10 (質量で 1.22 g) となるように添加し、25 分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は 81 であった。カップリング剤添加より 25 分後に、メタノール 1.22 g を加えて反応を失活させた。

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物 100 質量部当たり、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 30 分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分 (A) 及び成分 (B) 中の 1, 3 - ブタジエン単量体単位の水素添加率は 50.0 モル%であった。

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して 0.3 質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物 4 を得た。

【0166】

<実施例 5>

攪拌機及びジャケット付きの容量 10 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン 4778 g、及び予め精製したスチレン 156 g を仕込み、TMEDA を n - ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.35 (質量で 1.22 g) となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を 52 に加温した。次に、n - ブチルリチウム 1.92 g を含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度 58 に達してから 5 分後、1, 3 - ブタジエン 1044 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度 89 に達してから 3 分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランを n - ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.10 (質量で 0.62 g) となるように添加し、25 分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は 81 であった。カップリング剤添加より 25 分後に、メタノール 0.62 g を加えて反応を失活させた。

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒

10

20

30

40

50

を、ブロック共重合体組成物 100 質量部当たり、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 30 分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分 (A) 及び成分 (B) 中の 1, 3 - ブタジエン単量体単位の水素添加率は 50.0 モル%であった。

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して 0.3 質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物 5 を得た。

【0167】

<実施例 6 >

攪拌機及びジャケット付きの容量 10 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン 4778 g、及び予め精製したスチレン 156 g を仕込み、TMEDA を n - ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.35 (質量で 0.86 g) となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を 52 に加温した。次に、n - ブチルリチウム 1.35 g を含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度 58 に達してから 5 分後、1, 3 - ブタジエン 1044 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度 89 に達してから 3 分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランを n - ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.10 (質量で 0.44 g) となるように添加し、25 分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は 81 であった。カップリング剤添加より 25 分後に、メタノール 0.44 g を加えて反応を失活させた。

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物 100 質量部当たり、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 30 分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分 (A) 及び成分 (B) 中の 1, 3 - ブタジエン単量体単位の水素添加率は 49.9 モル%であった。

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物 100 質量部に対して 0.3 質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物 6 を得た。

【0168】

<参考例 7 >

攪拌機及びジャケット付きの容量 10 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン 4778 g、及び予め精製したスチレン 156 g を仕込み、TMEDA を n - ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.35 (質量で 1.22 g) となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を 52 に加温した。次に、n - ブチルリチウム 1.92 g を含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度 58 に達してから 5 分後、1, 3 - ブタジエン 1044 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度 89 に達してから 3 分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランを n - ブチルリチウムの総 mol 数に対する mol 比が 0.10 (質量で 0.62 g) となるように添加し、25 分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は 81 であった。カップリング剤添加より 25 分後に、メタノール 0.62 g を加えて反応を失活させた。

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物 100 質量部当たり、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 7 分間行った。得られたブロック共重合

10

20

30

40

50

体組成物中の、成分(A)及び成分(B)中の1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率は12.2モル%であった。

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物100質量部に対して0.3質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物7を得た。

【0169】

<参考例8>

攪拌機及びジャケット付きの容量10Lのステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン4778g、及び予め精製したスチレン156gを仕込み、TMEDAをn-ブチルリチウムの総mol数に対するmol比が0.35(質量で1.22g)となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を52に加熱した。次に、n-ブチルリチウム1.92gを含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

10

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度58に達してから5分後、1,3-ブタジエン1044gを含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度89に達してから3分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランをn-ブチルリチウムの総mol数に対するmol比が0.10(質量で0.62g)となるように添加し、25分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は81であった。カップリング剤添加より25分後に、メタノール0.62gを加えて反応を失活させた。

20

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物100質量部当たり、Ti基準で50ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を45分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分(A)及び成分(B)中の1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率は75.3モル%であった。

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物100質量部に対して0.3質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物8を得た。

30

【0170】

<実施例9>

攪拌機及びジャケット付きの容量10Lのステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン4778g、及び予め精製したスチレン156gを仕込み、TMEDAをn-ブチルリチウムの総mol数に対するmol比が0.35(質量で1.22g)となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を52に加熱した。次に、n-ブチルリチウム1.92gを含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度58に達してから5分後、1,3-ブタジエン1044gを含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度89に達してから3分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランをn-ブチルリチウムの総mol数に対するmol比が0.20(質量で1.25g)となるように添加し、25分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は81であった。カップリング剤添加より25分後に、メタノール0.29gを加えて反応を失活させた。

40

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物100質量部当たり、Ti基準で50ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を30分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分(A)及び成分(B)中の1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率は49.9モル%であった。

50

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物 1 0 0 質量部に対して 0 . 3 質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物 9 を得た。

【 0 1 7 1 】

< 実施例 1 0 >

攪拌機及びジャケット付きの容量 1 0 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン 4 7 7 8 g、及び予め精製したスチレン 1 6 3 g を仕込み、T M E D A を n - ブチルリチウムの総 m o l 数に対する m o l 比が 0 . 3 5 ( 質量で 1 . 2 2 g ) となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を 5 2 に加温した。次に、n - ブチルリチウム 1 . 9 2 g を含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

10

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度 5 8 に達してから 5 分後、1 , 3 - ブタジエン 1 0 3 7 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を続けた。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度 8 9 に達してから 3 分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランを n - ブチルリチウムの総 m o l 数に対する m o l 比が 0 . 1 0 ( 質量で 0 . 6 2 g ) となるように添加し、2 5 分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は 8 1 であった。カップリング剤添加より 2 5 分後に、メタノール 0 . 6 2 g を加えて反応を失活させた。

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物 1 0 0 質量部当たり、T i 基準で 5 0 p p m 添加し、水素圧 0 . 8 M P a、平均温度 8 5 で水素添加反応を 3 0 分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分 ( A ) 及び成分 ( B ) 中の 1 , 3 - ブタジエン単量体単位の水素添加率は 5 0 . 1 モル%であった。

20

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物 1 0 0 質量部に対して 0 . 3 質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物 1 0 を得た。

【 0 1 7 2 】

< 参考例 1 1 >

攪拌機及びジャケット付きの容量 1 0 L のステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン 4 7 7 8 g、及び予め精製したスチレン 1 6 6 g を仕込み、T M E D A を n - ブチルリチウムの総 m o l 数に対する m o l 比が 0 . 4 8 ( 質量で 1 . 6 7 g ) となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を 5 2 に加温した。次に、n - ブチルリチウム 1 . 9 2 g を含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

30

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度 5 8 に達してから 5 分後、1 , 3 - ブタジエン 1 0 3 4 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を続けた。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度 8 9 に達してから 3 分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランを n - ブチルリチウムの総 m o l 数に対する m o l 比が 0 . 1 0 ( 質量で 0 . 6 2 g ) となるように添加し、2 5 分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は 8 1 であった。カップリング剤添加より 2 5 分後に、メタノール 0 . 6 2 g を加えて反応を失活させた。

40

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物 1 0 0 質量部当たり、T i 基準で 5 0 p p m 添加し、水素圧 0 . 8 M P a、平均温度 8 5 で水素添加反応を 3 0 分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分 ( A ) 及び成分 ( B ) 中の 1 , 3 - ブタジエン単量体単位の水素添加率は 5 1 . 8 モル%であった。

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物 1 0 0

50

質量部に対して0.3質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物11を得た。

【0173】

<比較例1>

攪拌機及びジャケット付きの容量10Lのステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン4778g、及び予め精製したスチレン193gを仕込み、TMEDAをn-ブチルリチウムの総mol数に対するmol比が0.35(質量で1.22g)となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を52に加熱した。次に、n-ブチルリチウム1.92gを含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

10

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度59に達してから5分後、1,3-ブタジエン1007gを含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度89に達してから3分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランをn-ブチルリチウムの総mol数に対するmol比が0.10(質量で0.62g)となるように添加し、25分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は81であった。カップリング剤添加より25分後に、メタノール0.62gを加えて反応を失活させた。

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物100質量部当たり、Ti基準で50ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を30分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分(A)及び成分(B)中の1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率は50.0モル%であった。

20

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物100質量部に対して0.3質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物12を得た。

【0174】

<比較例2>

攪拌機及びジャケット付きの容量10Lのステンレス製オートクレーブを、洗浄、乾燥、窒素置換し、シクロヘキサン4778g、及び予め精製したスチレン198gを仕込み、TMEDAをn-ブチルリチウムの総mol数に対するmol比が0.48(質量で1.67g)となるように添加し、ジャケットに温水を通水して内容物を52に加熱した。次に、n-ブチルリチウム1.92gを含むシクロヘキサン溶液を添加し、スチレンの重合を開始した。

30

スチレンの重合により液温が上昇して、反応温度が最高温度59に達してから5分後、1,3-ブタジエン1002gを含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を継続した。ブタジエンがほぼ完全に重合して、反応温度が最高温度89に達してから3分後に、カップリング剤としてテトラエトキシシランをn-ブチルリチウムの総mol数に対するmol比が0.10(質量で0.62g)となるように添加し、25分間カップリング反応させた。この間の平均反応温度は81であった。カップリング剤添加より25分後に、メタノール0.62gを加えて反応を失活させた。

40

さらに、得られたブロック共重合体組成物に、上記のようにして調製した水素添加触媒を、ブロック共重合体組成物100質量部当たり、Ti基準で50ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を30分間行った。得られたブロック共重合体組成物中の、成分(A)及び成分(B)中の1,3-ブタジエン単量体単位の水素添加率は52.0モル%であった。

得られたブロック共重合体組成物の溶液に、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、上記ブロック共重合体組成物100質量部に対して0.3質量部添加し、充分混合した。その後溶媒を加熱除去しブロック共重合体組成物13を得た。

50

【 0 1 7 5 】

得られた各参考例 1、実施例 2 ~ 6、参考例 7 ~ 8、実施例 9 ~ 10、参考例 11 及び各比較例 1 ~ 2 の物性値を表 1 に示す。

【 0 1 7 6 】

以上のようにして得られた各参考例 1、実施例 2 ~ 6、参考例 7 ~ 8、実施例 9 ~ 10、参考例 11 及び各比較例 1 ~ 2 の特性を上記方法により評価した。さらに、上述した粘着テープの作製方法により粘着テープを得た。得られた粘着テープを上記方法により評価した。それらの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 7 】

【表 1】

共重合体組成物	参考例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	参考例	実施例	実施例	実施例	参考例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2
ビニル芳香族単量体単位 の 含有量(質量%) 水素添加前 の	5.2	9.8	12.1	13	13	13	13	13	13.1	13.6	13.8	16.1	16.5
	34.2	33.6	33.3	33.1	33.1	33	33.1	33.1	32.8	33	42.2	33.2	42.2
共役ジエン単量体単位 の 平均ビニル結合量V(モ ル%)	50.1	49.9	49.8	50	50	49.9	12.2	75.3	49.9	50.1	51.8	50	52
	10.3	10.4	10	5.6	9.9	14.1	9.9	9.9	9.8	9.9	9.8	9.8	9.9
重量均分 分子量 (万)	21.8	21.9	21.1	11.9	21	29.9	21.1	21.1	21	21.1	20.9	20.9	20.9
	31.1	31.2	30	16.9	29.9	42.6	29.9	30	29.8	30	29.8	29.8	29.9
	39	39.2	37.7	21.2	37.5	53.4	37.6	37.6	37.4	37.5	37.5	37.5	37.7
含有量 (質量%)	62.2	64.9	63.1	62	62.3	63.5	62.3	62.4	30.1	62	63.5	62.2	63.4
	4	4.2	4.2	3.9	4	4.2	4	4	17.1	4.1	4	4	4
	18.3	17.8	17.9	18.1	18.2	17.5	18.3	18.2	29.3	18.2	17.9	18.2	18
	15.5	13.1	14.8	16	15.5	14.8	15.4	23.5	15.7	14.6	14.6	15.6	14.6

【 0 1 7 8 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	参考例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	参考例 7	参考例 8	実施例 9	実施例 10	参考例 11	比較例 1	比較例 2
	共重合体 組成物													
配合量 (質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘着付与剤 (クイアントン R100)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
軟化剤 (プロセス オイル NS-90S)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
粘着力 (N/10mm)	14.1	13.5	13.3	13.4	13.1	13.1	13.1	12.1	14.1	14.1	13	13	10.9	10.5
タック (N/5mmφ)	3.1	3.1	3	3.3	3	3	3.5	2.9	2.4	3.1	3	3	2.9	2.9
保持力	x	x	△	x	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○
最低粘着温度 (°C)	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-10	-15	-15	-15	-5	-5

10

20

30

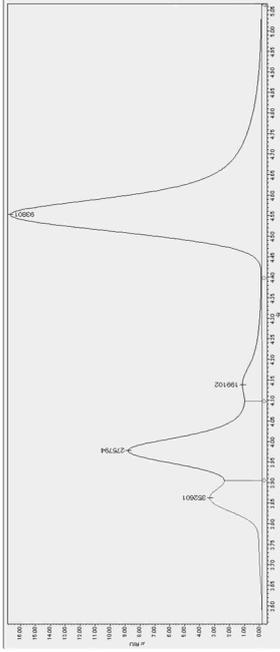
40

【0179】

参考例 1、実施例 2 ~ 6、参考例 7 ~ 8、実施例 9 ~ 10、参考例 11 においては、12.0 N / 10 mm 以上の非常に優れた粘着力が発現することがわかった。また最低粘着温度が -10 以下であり、非常に優れた低温粘着性を示すことがわかった。

50

【図面】  
【図 1】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2015/111669(WO, A1)  
特開平07-238132(JP, A)  
再公表特許第2011/122288(JP, A1)  
特開2001-064474(JP, A)  
特開2019-173004(JP, A)  
特開2019-195928(JP, A)  
国際公開第2015/178259(WO, A1)  
国際公開第2017/010562(WO, A1)  
米国特許出願公開第2009/0062457(US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08F 293/00  
C08L 53/02  
C09J 153/02  
C09J 11/06  
C09J 11/08