

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-515049

(P2014-515049A)

(43) 公表日 平成26年6月26日(2014.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 153/00 (2006.01)	C09J 153/00	2H149
C09J 133/08 (2006.01)	C09J 133/08	4J004
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z	4J026
C08F 297/00 (2006.01)	C08F 297/00	4J040
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-501229 (P2014-501229)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成24年3月22日 (2012.3.22)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成25年11月11日 (2013.11.11)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/030038		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02012/129362		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成24年9月27日 (2012.9.27)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/466, 988		ム センター
(32) 優先日	平成23年3月24日 (2011.3.24)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162640
			弁理士 柳 康樹
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 難燃接着剤

(57) 【要約】

難燃性を有する感圧性接着剤は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーと、少なくとも10重量%のハロゲン不含難燃剤と、を含む。この接着剤は、粘着付与樹脂、可塑剤及びこれらに類するものなどの追加の任意添加剤を含有し得る。この接着剤は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーとハロゲン不含難燃剤とを溶剤中か又は無溶剤プロセスによるかのいずれかでブレンドすることにより、調製される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーと、
少なくとも 10 重量%のハロゲン不含難燃剤と、を含み、
難燃感圧性接着剤である、接着剤。

【請求項 2】

前記感圧性接着剤が光学的に透明である、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 3】

少なくとも 1 つの追加の添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの添加剤が、粘着付与樹脂、抗酸化剤、無機充填剤、紫外線安定剤、可塑剤、柔軟剤又はこれらの組み合わせを含む、請求項 3 に記載の接着剤。

【請求項 5】

前記(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーが(メタ)アクリレートジブロック、トリブロック又はスターブロックコポリマーを含む、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 6】

前記(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーが、
(メタ)アクリレートを含む第 1 のモノエチレン系不飽和モノマーからそれぞれ誘導された少なくとも 2 個の A エンドブロックポリマー単位(各 A エンドブロックは少なくとも 50 のガラス転移温度を有する)と、

(メタ)アクリレート又はビニルエステルを含む第 2 のモノエチレン系不飽和モノマーから誘導された少なくとも 1 個の B ミッドブロックポリマー単位(各 B ミッドブロックは 20 以下のガラス転移温度を有する)と、

を含むトリブロックコポリマーを含み、前記第 1 のモノエチレン系不飽和モノマー又は前記第 2 のモノエチレン系不飽和モノマーのうちの少なくとも 1 つは、(メタ)アクリレートモノマーを含む、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 7】

前記(メタ)アクリレート系トリブロックコポリマーが、(ポリメチルメタクリレート) - (ポリアルキルアクリレート) - (ポリメチルメタクリレート) コポリマーを含む、請求項 6 に記載の接着剤。

【請求項 8】

前記ポリアルキルアクリレートブロックが、1 ~ 20 個の炭素原子を含有するアルキル基を有する少なくとも 1 つのアクリレートモノマーからなるポリマーを含む、請求項 7 に記載の接着剤。

【請求項 9】

前記光学的に透明な難燃感圧性接着剤が、少なくとも 90 % の % 透過率と、10 % 未満の曇度と、を有する、請求項 2 に記載の接着剤。

【請求項 10】

前記光学的に透明な難燃感圧性接着剤が、約 0.16 ~ 2.0 の範囲の黄変度 b^* を有する、請求項 9 に記載の接着剤。

【請求項 11】

前記難燃感圧性接着剤が、ポリウレタン又は熱可塑性フッ素樹脂を含む裏材上にコーティングされた場合に、垂直燃焼試験 F A R 25.853 a に合格する、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 12】

前記ハロゲン不含難燃添加剤がリン酸エステルを含む、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 13】

接着剤を調製する方法であって、

(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーを供給することと、
ハロゲン不含難燃剤を供給することと、

10

20

30

40

50

前記（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーと前記ハロゲン不含難燃剤とをブレンドして感圧性接着剤を形成することと、を含み、

前記ハロゲン不含難燃剤が、接着剤の少なくとも 10 重量 % を構成する、方法。

【請求項 14】

前記感圧性接着剤が光学的に透明である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも 1 つの添加剤を前記接着剤に供給してブレンドすることを更に含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

ブレンドすることがホットメルトブレンドすることを含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

ホットメルトブレンドすることが、前記（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーと前記ハロゲン不含難燃剤とを押出成形機に入れ、得られたホットメルトブレンドを押し出すことを含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーを供給することが、（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーの溶剤溶液を供給することを含み、ブレンドすることが溶剤ブレンドすることを含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 19】

前記感圧性接着剤を基材上にホットメルトコーティングすることを更に含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

前記感圧性接着剤を基材上に溶剤コーティングすることを更に含む、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

〔本開示の分野〕

本開示は、一般に接着剤及びテープの分野、特に、難燃性を有する感圧性接着剤及びテープの分野に関する。

【0002】

〔背景〕

接着剤は、種々の、標識、保持、保護、封止、及び遮蔽目的のために用いられている。接着剤テープは、一般に、裏材、又は基材、及び接着剤を含む。接着剤の 1 種、感圧接着剤は、多くの用途にとりわけ有用である。

【0003】

感圧性接着は、当業者には、室温で（1）攻撃的及び永久的粘着力、（2）指圧以下の圧力による粘着力、（3）被着体を保持する十分な能力、及び（4）被着体からきれいに取り外すのに十分な貼着力、を含む特定の特性を有することが周知である。感圧性接着としてよく機能を果たすことがわかっている材料は、粘着力、引き剥がし粘着力、及び剪断強度の望ましいバランスをもたらすのに必要な、粘弾特性を示すように設計され、配合されたポリマーである。感圧性接着剤の調製に最も一般的に用いられるポリマーは、天然ゴム、合成ゴム（例えば、スチレン/ブタジエンコポリマー（SBR）及びスチレン/イソプレン/スチレン（SIS）ブロックコポリマー）、種々の（メタ）アクリレート（例えば、アクリレート及びメタクリレート）コポリマー、及びシリコンである。これらの部類の材料はそれぞれ、利点と不利点を有する。

【0004】

感圧性接着性ポリマー材料の一部類は、（メタ）アクリレートブロックコポリマーである。これらのポリマーは、ブロック状に配列されたアクリレート及び/又はメタクリレートポリマーセグメントを含有する。これらのポリマー及びこれらから製造される感圧性接

10

20

30

40

50

着剤物品の調製は、米国特許第6,806,320号(Everaerts et al.)、同第6,734,256号(Everaerts et al.)、同第7,084,209号(Everaerts et al.)及び同第7,255,920号(Everaerts et al.)、並びに、国際公開第2009/146227号(Joseph et al.)及び同第2009/111433号(Tse et al.)に記載されている。

【0005】

難燃添加剤は、材料をより難燃性にするために材料に添加されてきている。難燃添加剤が添加されてきた材料としては、米国特許第5,952,408号(Lee et al.)の熱可塑性樹脂、米国特許第4,526,917号(Axelrod)の樹脂、特開第2006045418号(Hamada et al.)の布帛及び電線被覆材、並びに、米国特許第5,061,745号(Wittmann et al.)の高衝撃ポリカーボネート成形化合物が挙げられる。加えて、難燃接着剤及び感圧性接着剤は、接着性マトリックスに難燃添加剤を添加することにより調製されてきている。これらの接着剤の例としては、アクリル系ポリマーにおける金属水和物化合物の使用に関する米国特許出願公開第2007/0059521号(Nakamura)、ハロゲン不含膨張性難燃感圧性接着剤及びテープに関する米国特許第5,851,663号(Parson et al.)、金属酸化物、金属水和物、ハロゲン化材料及び液体臭化リンを含有する難燃感圧性接着剤に関する米国特許出願公開第2009/0291291号(Epple)、アクリル系ポリマー、ジプロモスチレン及びビニルリン酸を含有する難燃接着剤に関する米国特許第6,114,426号(Burack et al.)、並びに、変性アクリル系樹脂と、ハロゲン不含樹脂から調製されるテープ裏材と、を含有し、ハロゲン不含感圧性接着テープに関する米国特許出願公開第2010/0009181号(Umemoto et al.)が挙げられる。

【0006】

[概要]

難燃性を有する接着剤、特に感圧性接着剤、並びに、難燃性を有する接着剤の製造方法を本明細書に開示する。この接着剤は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーと、少なくとも10重量%のハロゲン不含難燃剤と、を含む。この接着剤は、難燃感圧性接着剤である。この接着剤は、粘着付与樹脂、可塑剤及びこれらに類するものなどの追加の任意添加剤を含有し得る。

【0007】

難燃性を有する接着剤の製造方法も開示される。これらの方法は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーを供給することと、ハロゲン不含難燃剤を供給することと、この(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーとこのハロゲン不含難燃剤とをブレンドして感圧性接着剤を形成することと、を含む。このハロゲン不含難燃剤は、接着剤の少なくとも10重量%を構成する。(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーとハロゲン不含難燃剤とをブレンドすることは、溶剤を含む又は溶剤を含まないプロセスにより行われ得る。

【0008】

[詳細な説明]

接着剤、特に感圧性接着剤の利用は、増加している。接着剤の利用が増加している領域としては、医学、電子及び光学産業、並びに、消費者製品及び公共交通が挙げられる。これらの産業の要件は、特殊機能を有する接着剤を必要としている。例えば、粘着、剥離接着及び剪断強度について従来の特性を超越する追加的な機能をもたらす感圧性接着剤のような接着剤が必要とされている。新しい部類の材料は、接着剤に対する次第に要求が厳しくなっている性能要件を満たすことが望ましい。性能要件としては、光学的透明性及び難燃性が挙げられる。光学的透明性は、多くの場合、接着剤層が光学物品及びデバイスの構成要素であることから求められることが多く、難燃性は、生命及び財産を守るために延焼を防止する又は低減させるのに求められる。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

様々な技術を使用して、難燃接着剤を調製することができる。多くの場合、難燃添加剤を接着剤に添加して、接着剤に難燃性を付加する。通常使用される難燃添加剤の多くは、ハロゲン含有しており、例えば、ポリ塩化ビフェニル及びポリ臭化ジフェニルエーテルが挙げられる。しかしながら、ハロゲン含有材料は環境にとって好ましくないと次第に考えられるようになり、接着剤におけるこれらの使用は次第に避けられるようになっている。また、難燃添加剤の使用は、接着剤の光学的特性に悪影響を与える恐れがある。

【 0 0 1 0 】

接着剤の通常の望ましい特性（剥離強度、剪断保持力及び粘着性）の他に様々な望ましい特性を有する、感圧性接着剤のような接着剤が本明細書に開示される。これらの接着剤は難燃性であり、一部の実施形態では光学的に透明でもある。この難燃性は、ハロゲン含有難燃添加剤を使用せずに得られる。エラストマー性ポリマー（（メタ）アクリレート系ブロックコポリマー）の選択とハロゲン不含難燃剤の使用により、難燃性と光学的透明性の組み合わせを得られる。

10

【 0 0 1 1 】

特に断りがないかぎり、本明細書及び添付の「特許請求の範囲」で使用される構造のサイズ、量、及び物理的特性を表わす数字はすべて、いずれの場合においても「約」なる語によって修飾されているものとして理解されるべきである。それ故に、そうでないことが示されない限り、前述の明細書及び添付の「特許請求の範囲」で示される数値パラメータは、当業者が本明細書で開示される教示内容を用いて、目標対象とする所望の特性に応じて、変化し得る近似値である。終点による数の範囲の記述は、その範囲内（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）及びその範囲内の任意の範囲に包含される全ての数を含む。

20

【 0 0 1 2 】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用するとき、その内容に別段の明確な指示がない限り、「a」、「an」、及び「the」という単数形には、複数の指示物を有する実施形態が包含される。例えば、「層」は、1つ又は2つ又はそれ以上の層を有する実施形態を包含する。本明細書及び添付の「特許請求の範囲」で使用されるとき、用語「又は」は、その内容によって別段の明確な指示がなされていない場合は、一般に「及び／又は」を含む意味で用いられる。

30

【 0 0 1 3 】

用語「接着剤」は、本明細書で使用する時、2つの被着体を共に接着するのに有用なポリマー組成物を指す。接着剤の例は、感圧性接着剤である。

【 0 0 1 4 】

感圧性接着ポリマーは、当業者には、（1）攻撃的及び永久的粘着力、（2）指圧以下の圧力による粘着力、（3）被着体を保持する十分な能力、及び（4）被着体からきれいに取り外すのに十分な粘着力を含む特性を有することが周知である。感圧接着剤として十分な機能を有することが示されている材料は、粘着力、剥離粘着力、及び剪断保持力の望ましいバランスを得るうえで必要な粘弾性を示すように設計及び配合されたポリマーである。特性の適正なバランスを得ることは単純なプロセスではない。

40

【 0 0 1 5 】

用語「ハロゲン含有」又は「ハロゲン不含」は、材料、特に接着剤添加剤に関する。ハロゲン不含接着剤は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子のようなハロゲン原子を本質的に含まない。ハロゲン含有接着剤は、少なくとも一部の水素原子がハロゲン原子に置換されている。

【 0 0 1 6 】

特に断りがない限り、「光学的に透過」は、可視光スペクトル（約400～約700nm）の少なくとも一部にわたって高い光透過率を有する物品、フィルム又は接着剤のことを指す。用語「透過フィルム」は、厚さを有するフィルムを指し、フィルムが基材上に配置されるとき、（基材上に又は基材に隣接して配置された）画像は、透過フィルムの厚さ

50

を通して目に見える。多くの実施形態では、透過フィルムは、画像透明度を実質的に損失せず、画像をフィルムの厚さを通して見ることを可能にする。いくつかの実施形態において、透過フィルムはマット又は光沢仕上げを有する。

【0017】

特に指示がない限り、「光学的に透明」は、可視光線スペクトル（約400～約700nm）の少なくとも一部において高い光透過性を有し、低い曇り度を呈する、接着剤又は物品を指す。

【0018】

用語「（メタ）アクリレート」は、アルコールのモノマー性アクリル酸又はメタクリル酸エステルを指す。アクリレート及びメタクリレートモノマー又はオリゴマーは、本明細書で「（メタ）アクリレート」と総称される。用語「（メタ）アクリレート系」は、ブロックコポリマーのようなポリマーを説明するのに用いられる場合には、（メタ）アクリレートモノマーから調製されるポリマーを指す。これらのポリマーは、（メタ）アクリレートモノマーのみを含有してもよく、あるいは、これらは、（メタ）アクリレートと共反応性であるモノマーを含有してもよい。

【0019】

本明細書で使用される用語「ポリマー」は、ホモポリマー又はコポリマーであるポリマー材料を指す。本明細書で使用される用語「ホモポリマー」は、1種類のモノマーの反応生成物であるポリマー材料を指す。本明細書で使用される用語「コポリマー」は、少なくとも2種類の異なるモノマーの反応生成物であるポリマー材料を指す。本明細書で使用される用語「ブロックコポリマー」は、少なくとも2種類の互いに異なるポリマーブロックを共有結合させることにより形成されたコポリマーを指す。2種類のポリマーブロックは、Aブロック及びBブロックと称される。典型的には、Aブロックは、AブロックとBブロックとの間の相分離によって、より剛性の低いBブロックから形成される圧倒的量の連続相内に別個の強化性「ナノドメイン」を提供し、エラストマーの粘着性を強化する。本明細書で使用される用語「相分離」は、柔らかいBブロック相からなるマトリックス内の、別個の強化性Aブロックドメイン（すなわち、ナノドメイン）の存在を指す。光学的透明を示すために、相分離したナノドメインは、可視光線の波長（約400～約700nm）よりも小さくなるべきである。

【0020】

用語「粘着付与樹脂」、「粘着付与剤」及び「粘着付与作用剤」は、本明細書では互換的に使用される。

【0021】

用語「可塑化樹脂」、「可塑化剤」及び「可塑剤」は本明細書では互換的に使用される。

【0022】

「アルキル」なる用語は、飽和炭化水素であるアルカンのラジカルである1価の基のことを指す。アルキルは、直鎖、分枝鎖、環状又はそれらの組み合わせであることができ、通常、1～20個の炭素原子を有する。幾つかの実施形態において、アルキル基は、1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を含有する。アルキル基の例としては、限定するものではないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、エチルヘキシル、n-ラウリル、イソデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル及びオクタデシルが挙げられる。

【0023】

用語「アリール」は、芳香族及び炭素環である一価の基を指す。アリールは、芳香環と結合又は縮合した1～5個の環を有し得る。他の環構造は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであり得る。アリール基の例としては、限定するものではないが、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、アンスリル、ナフチル、アセナフチル、アントラキノニ

10

20

30

40

50

ル、フェナンスリル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル、及びフルオレニルが挙げられる。

【0024】

用語「アルキレン」は、アルカンのラジカルである二価の基のことを指す。アルキレンは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。多くの場合、アルキレンは炭素原子を1～20個有する。幾つかの実施形態において、アルキレンは、1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を含有する。アルキレンのラジカル中心は、同一炭素原子上（即ち、アルキリデン）、又は異なる炭素原子上に存在し得る。

【0025】

用語「ヘテロアルキル」は、チオ、オキシ、又は-NR-（式中、Rはアルキルである）が結合した、少なくとも2個のアルキレン基を含む1価の基を指す。ヘテロアルキルは、直鎖、分枝状、環状、アルキル基によって置換される、又はこれらの組み合わせであってよい。一部のヘテロアルキルは、例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ のようなヘテロ原子が酸素であるボロキシアルキレンである。

【0026】

用語「アリーレン」は、炭素環式かつ芳香族である、二価の基を指す。この基は、連結している、縮合している、又はこれらの組み合わせである1～5個の環を含有する。その他の環は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであることができる。一部の実施形態では、アリーレン基は最大で5個、最大で4個、最大で3個、最大で2個、又は1個の芳香環を有する。例えば、アリーレン基はフェニレンであり得る。

【0027】

用語「ヘテロアリーレン」は、炭素環式及び芳香族であり、硫黄、酸素、窒素、又はフッ素、塩素、臭素、若しくはヨウ素のような、ハロゲンのようなヘテロ原子を含有する二価の基を指す。

【0028】

用語「アラルキル」は、式 $-\text{R}^a-\text{Ar}^a$ （式中、 R^a はアリールであり、 Ar^a はアリールである）（すなわち、アルキレンはアリールに結合している）の1価の基を指す。

【0029】

用語「フリーラジカル重合可能」及び「エチレン性不飽和」は互換的に用いられ、フリーラジカル重合機序を介して重合できる炭素-炭素二重結合を含有する反応性基を指す。

【0030】

接着剤が本明細書において開示される。この接着剤は典型的には層、多くの場合、連続相を含む。この接着剤層は例えば、転写テープのような独立層であってもよく、あるいは、この接着剤は裏材又は基材上にコーティングされて接着性物品を形成してもよい。

【0031】

本開示の接着剤は、（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーと、少なくとも10重量%のハロゲン不含難燃剤と、を含む。この接着剤は、難燃感圧性接着剤である。一部の実施形態では、この接着剤はまた光学的に透過又は光学的に透明である。

【0032】

この感圧性接着剤層は、少なくとも2個のAブロックポリマー単位と少なくとも1個のBブロックポリマー単位との反応生成物（すなわち、少なくとも2個のAブロックポリマー単位が少なくとも1個のBブロックポリマー単位に共有結合している）を含む（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーを含有する。各Aブロック（少なくとも50のTgを有する）は、アルキルメタクリレート、アラルキルメタクリレート、アリールメタクリレート又はこれらの組み合わせを含有する第1モノマー組成物の反応生成物である。Bブロック（20以下のTgを有する）は、アルキル（メタ）アクリレート、ヘテロアルキル（メタ）アクリレート、ビニルエステル又はこれらの組み合わせを含有する第2モノマー組成物の反応生成物である。ブロックコポリマーは、ブロックコポリマーの重量を基準として、20～50重量%のAブロックと、50～80重量%のBブロックと、を含有す

10

20

30

40

50

る。

【0033】

リビングアニオン重合法を使用したブロックコポリマー調製法は、例えば、米国特許第6,734,256号(Everaerts et al)、同第7,084,209号(Everaerts et al)、同第6,806,320号(Everaerts et al)、及び同第7,255,920号(Everaerts et al.)に詳しく記載されている。この重合法は、例えば、米国特許第6,630,554号(Hamada et al.)及び同第6,984,114号(Kato et al.)、並びに、日本特許出願公開公報平11-第302617号(Uchiumi et al.)及び同平11-第323072号(Uchiumi et al.)に詳しく記載されている。好適なブロックポリマーは、株式会社クラレ(Tokyo, Japan)から商品名LA POLYMER又はKURARITYで購入することができる。LA2140E、LA2250、LA2330及びLA410Lなどの、これらのブロックコポリマーの一部は、ポリ(メチルメタクリレート)エンドブロック及びポリ(n-ブチルアクリレート)ミッドブロックとのトリブロックコポリマーである。米国特許第7,255,920号(Everaerts et al.)に記載のブロックコポリマーは、これらのブロックコポリマーが光学的に透明であるので、特に好適である。

10

【0034】

感圧性接着剤層中のブロックコポリマーは、トリブロックコポリマーであり得る(すなわち、(A-B-A)構造)又はスターブロックコポリマー(すなわち、(A-B)_n-構造、式中、nは少なくとも3の整数である)。スターブロックコポリマー(そこから各種枝が延びる中心点を有する)は、放射状コポリマーとも呼ばれる。

20

【0035】

各Aブロックポリマー単位、並びに、各Bブロックポリマー単位は、ホモポリマー又はコポリマーであり得る。Aブロックは通常エンドブロックであり(すなわち、Aブロックはコポリマー材料の末端を形成する)、Bブロックは通常ミッドブロックである(すなわち、Bブロックはコポリマー材料の中間部分を形成する)。Aブロックは典型的には、熱可塑性材料である硬いブロックであり、Bブロックは典型的には、エラストマー性材料である軟らかいブロックである。

【0036】

本発明で使用するとき、用語「熱可塑性」は、加熱した際に流動し、冷却して室温に戻した際にその最初の状態に戻るポリマー材料を意味する。本発明で使用するとき、用語「エラストマー性」は、その最初の長さの少なくとも2倍まで延伸することができ、解放した際にほぼその最初の長さまで縮むポリマー物質を意味する。

30

【0037】

Aブロックは、Bブロックよりも剛性である傾向がある(すなわち、AブロックはBブロックよりもガラス転移温度が高い)。本明細書で使用するとき、用語「ガラス転移温度」又は「T_g」は、ポリマー材料がガラス状(例えば、脆弱性、強靱性及び剛性)からゴム状(例えば、可撓性及びエラストマー性)に移行する温度を指す。T_gは、例えば、示差走査熱量測定法(DSC)又は動的機械分析(DMA)のような技術を使用して、測定することができる。AブロックのT_gは少なくとも50であり、一方、BブロックのT_gは20以下である。Aブロックは、(メタ)アクリレートブロックコポリマーに構造的強度及び凝集力をもたらす傾向がある。

40

【0038】

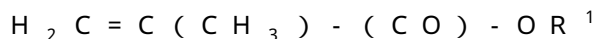
このブロックコポリマーは通常、約25～約150の範囲の温度では、規則的な多相形態を有する。AブロックはBブロックとは十分に異なる溶解度パラメーターを有するため、Aブロック相とBブロック層は通常分離される。ブロックコポリマーは、より軟らかくエラストマー性のBブロックのマトリックス内でのAブロックドメイン(例えば、ナノドメイン)を強化する、異なる領域を有することができる。すなわち、ブロックコポリマーは、多くの場合、実質的に連続するBブロック相内に、別個の、分離性の不連続なA

50

ブロック相を有する。

【0039】

各 A ブロックは、式 I の少なくとも 1 つのメタクリレートモノマーを含有する第 1 モノマー混合物の反応生成物である：



式 I

式中、 R^1 は、アルキル（すなわち、式 I によるモノマーはアルキルメタクリレートであり得る）、アラルキル（すなわち、式 I によるモノマーはアラルキルメタクリレートであり得る）、又はアリアル基（すなわち、式 I によるモノマーはアリアルメタクリレートであり得る）である。好適なアルキル基は、多くの場合、1～6 個の炭素原子を有する。アルキル基が 2 個より多い炭素原子を有する場合、アルキル基は分枝状又は環状であることができる。好適なアラルキル基（すなわち、アラルキルは、アリアル基で置換されたアルキル基である）は、多くの場合、7～12 個の炭素原子を有し、一方、好適なアリアル基は、多くの場合、6～12 個の炭素原子を有する。

10

【0040】

式 I による代表的なモノマーとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート及びベンジルメタクリレートが挙げられる。

20

【0041】

式 I のモノマーに加えて、A ブロックは、最大で 10 重量% 極性モノマー（例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド又はヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート）を含有することができる。これらの極性モノマーを使用して、例えば、A ブロックの、Tg（すなわち、Tg はしかしながら少なくとも 50 を維持する）と凝集力を調整することができる。更に、これらの極性モノマーは、所望する場合、化学的又はイオン性架橋のための反応部位として機能することができる。

【0042】

本明細書で使用する時、用語「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を指す。本明細書で使用する時、用語「（メタ）アクリルアミド」は、アクリルアミド及びメタクリルアミドの両方を指す。（メタ）アクリルアミドは、アルキル置換基が 1～10 個、1～6 個又は 1～4 個の炭素原子を有する N-アルキル（メタ）アクリルアミド又は N,N-ジアルキル（メタ）アクリルアミドであり得る。代表的な（メタ）アクリルアミドとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド及び N-オクチルアクリルアミドが挙げられる。

30

【0043】

本明細書で使用する時、用語「ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート」は、ヒドロキシ置換アルキル基が 1～10 個、1～6 個又は 1～4 個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートを指す。代表的なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート及び 3-ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられる。

40

【0044】

ブロックコポリマーの A ブロックは、同一であるか又は異なり得る。一部のブロックコポリマーでは、各 A ブロックは、ポリ（メチルメタクリレート）である。より具体的な例では、ブロックコポリマーは、各エンドブロックがポリ（メチルメタクリレート）であるトリブロック又はスターブロックコポリマーであり得る。

【0045】

各 A ブロックの重量平均分子量（Mw）は通常、少なくとも約 5,000 g/mol である。一部のブロックコポリマーでは、A ブロックの重量平均分子量は、少なくとも約 8,

50

0 0 0 g / モル又は少なくとも約 1 0 , 0 0 0 g / モルである。A ブロックの重量平均分子量は通常、約 3 0 , 0 0 0 g / モル未満又は約 2 0 , 0 0 0 g / モル未満である。A ブロックの重量平均分子量は例えば、約 5 , 0 0 0 ~ 約 3 0 , 0 0 0 g / モル、約 1 0 , 0 0 0 ~ 約 3 0 , 0 0 0 g / モル、約 5 , 0 0 0 ~ 約 2 0 , 0 0 0 g / モル、又は約 1 0 , 0 0 0 ~ 約 2 0 , 0 0 0 g / モルであり得る。

【0046】

各 A ブロックの T g は、少なくとも 5 0 である。一部の実施形態は、A ブロックの T g は、少なくとも 6 0 、少なくとも 8 0 、少なくとも 1 0 0 、又は少なくとも 1 2 0 である。T g は、多くの場合、2 0 0 以下、1 9 0 以下、又は 1 8 0 以下である。例えば、A ブロックの T g は、5 0 ~ 2 0 0 、6 0 ~ 2 0 0 、8 0 ~ 2 0 0 、1 0 0 ~ 2 0 0 、8 0 ~ 1 8 0 、又は 1 0 0 ~ 1 8 0 であり得る。

10

【0047】

B ブロックは、アルキル(メタ)アクリレート、ヘテロアルキル(メタ)アクリレート、ビニルエステル又はこれらの組み合わせを含有する第 2 モノマー組成物の反応生成物である。本明細書で使用する時、用語「アルキル(メタ)アクリレート」は、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートを指す。本明細書で使用する時、用語「ヘテロアルキル(メタ)アクリレート」は、ヘテロアルキルアクリレート又はヘテロアルキルメタクリレートを指し、このヘテロアルキルは、少なくとも 2 個の炭素原子と、少なくとも 1 個の側鎖ヘテロ原子(例えば、イオウ又は酸素)と、を有する。

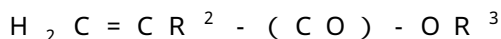
【0048】

代表的なビニルエステルとしては、ビニルアセテート、ビニル 2 - エチル - ヘキサノエート、及びネオデカン酸ビニルが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0049】

代表的なアルキル(メタ)アクリレート及びヘテロアルキル(メタ)アクリレートは、多くの場合、式 I I を有する。



式 I I

式中、R² は水素又はメチルであり、R³ は C₃ - 1 8 アルキル又は C₂ - 1 8 ヘテロアルキルである。R² が水素である(すなわち、式 I I によるモノマーがアクリレートである)場合、R³ 基は直鎖、分枝鎖、環式又はこれらの組み合わせであり得る。R² がメチルであり(すなわち、式 I I によるモノマーがメタクリレートであり)、かつ、R³ が 3 又は 4 個の炭素原子を有する場合、R³ 基は直鎖であり得る。R² がメチルであり、かつ、R³ が少なくとも 5 個の炭素原子を有する場合、R³ 基は直鎖、分枝鎖、環式又はこれらの組み合わせであり得る。

30

【0050】

式 I I による好適なモノマーとしては、限定されるものではないが、n - ブチルアクリレート、デシルアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート、イソアミルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、n - ヘキシルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソノニルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソトリデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、2 - メトキシエチルアクリレート、2 - メチルブチルアクリレート、4 - メチル - 2 - ペンチルアクリレート、n - オクチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、n - オクチルメタクリレート、ヘキサデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート及びオクタデシルアクリレートが挙げられる。

40

【0051】

式 I I によるモノマーから調製された(メタ)アクリレートブロック(市販されていない又は直接重合できない)は、エステル化又はエステル交換反応によりもたらしことができる。例えば、市販の(メタ)アクリレートを加水分解し、次にアルコールでエステル化

50

して、関心のある(メタ)アクリレートを得ることができる。このプロセスでは、Bブロック内にいくらかの残留酸が残る場合がある。あるいは、高級アルキル(メタ)アクリレートエステルは、低級アルキル(メタ)アクリレートエステルから、低級アルキル(メタ)アクリレートを高級アルキルアルコールと直接エステル交換することによって誘導することができる。

【0052】

Bブロックは、このBブロックのT_gが20以下である限り、最大で約30重量%の極性モノマーを含むことができる。極性モノマーとしては、限定するものではないが、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド(例えば、N-アルキル(メタ)アクリルアミド及びN,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド)、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、及びN-ビニルラクタム(例えば、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタム)が挙げられる。極性モノマーは、BブロックのT_g又は凝集力を調整するためにBブロックに含むことができる。更に、これらの極性モノマーは、所望する場合、化学的又はイオン性架橋のための反応部位として機能することができる。

10

【0053】

Bブロックは典型的には、20以下のT_gを有する。一部の実施形態では、Bブロックは、10以下、0以下、-5以下、又は-10以下のT_gを有する。T_gは、多くの場合、-80以上、-70以上、又は-50以上である。例えば、BブロックのT_gは、-70~20、-60~20、-70~10、-60~10、-70~0、-60~0、-70~-10、又は60~-10であり得る。

20

【0054】

Bブロックは、エラストマー性の傾向がある。本発明で使用する時、用語「エラストマー性」は、その最初の長さの少なくとも2倍まで延伸することができ、解放した際にはほぼその最初の長さまで縮むポリマー物質を意味する。一部の感圧性接着剤組成物では、追加のエラストマー性材料が添加される。この添加されたエラストマー性材料は、感圧性接着剤組成物の光学的透明性又は接着特性(例えば、貯蔵弾性率)に悪影響を与えるべきではない。Bブロックの化学物質は、ブロックコポリマーの粘着性に影響を与え得る(例えば、動的機械分析を用いて測定した際に、低いゴム状平坦貯蔵弾性率を有するブロックコポリマーほど、粘着性が高い傾向がある)。

30

【0055】

一部の実施形態では、式IIによるモノマーは、アルキル基が4~18個、4~10個、4~6個、又は4個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートである。一部の例では、モノマーはアクリレートである。アクリレートモノマーは、これらのメタクリレート対応物よりも剛性が低い傾向がある。例えば、Bブロックは、ポリ(n-ブチルアクリレート)であり得る。

【0056】

Bブロックの重量平均分子量は通常、少なくとも約30,000g/molである。一部のブロックコポリマーでは、Bブロックの重量平均分子量は、少なくとも約40,000g/mol又は少なくとも約50,000g/molである。この重量平均分子量は一般に約200,000g/mol以下である。Bブロックの重量平均分子量は通常、150,000g/mol以下、約100,000g/mol以下、又は約80,000g/mol以下である。一部のブロックポリマーでは、Bブロックの重量平均分子量は、約30,000g/mol~約200,000g/mol、約30,000g/mol~約100,000g/mol、約30,000g/mol~約80,000g/mol、約40,000g/mol~約200,000g/mol、約40,000g/mol~約100,000g/mol、又は、約40,000g/mol~約80,000g/molである。

40

【0057】

Bブロックは、ホモポリマーとして約60,000g/mol以下の平均絡み合い分子量を有するポリマー材料である。本明細書で使用する時、用語「平均絡み合い分子量」は

50

、ポリマー材料のランダムコイルにおける絡み合い間の平均距離の指標であり、絡み合い間の平均分子量を指す。Bブロックの重量平均分子量が平均絡み合い分子量よりも大きい場合、Bブロックポリマーは絡み合う。一部のBブロックでは、平均絡み合い分子量は、約50,000g/モル以下、又は約40,000g/モル以下である。絡み合い分子量は、Bブロックを調整するために使用されるモノマーの選択により変更することができる。例えば、ポリ(n-ブチルアクリレート)は、ポリ(イソ-オクチルアクリレート)よりも低い絡み合い分子量を有する傾向がある。

【0058】

このブロックコポリマーは、通常、ブロックコポリマーの重量を基準として、20～50重量%のAブロックと、50～80重量%のBブロックと、を含有する。例えば、このコポリマーは、20～40重量%のAブロックと60～80重量%のBブロック、25～40重量%のAブロックと60～75重量%のBブロック、30～40重量%のAブロックと60～70重量%のBブロック、20～35重量%のAブロックと65～80重量%のBブロック、25～35重量%のAブロックと65～75重量%のBブロック、又は、30～35重量%のAブロックと65～70重量%のBブロックを含有し得る。Aブロックの量が多いほど、ブロックコポリマーの凝集力が増加する傾向がある。Aブロックの量が多過ぎると、ブロックコポリマーの粘着性は許容できないほど低くなる恐れがある。更に、Aブロックの量が多過ぎると、ブロックコポリマーの形態は、Bブロックが連続相を形成する所望の構成から反転して、Aブロックが連続相を形成する構成になってしまう恐れがあり、ブロックコポリマーは感圧性接着剤材料よりもむしろ熱可塑性材料の特性を有してしまう。

【0059】

ブロックコポリマーは、飽和ポリマーの主鎖を有する。したがって、これらのポリマー材料は、屋外曝露(例えば、紫外線により引き起こされる、並びに、酸化により引き起こされる)分解に対して耐性である傾向がある。難燃添加剤が不在でもこれらのポリマーがそれ自体いくらか難燃性であることも判明した。例えば、同様の分子量であるがブロックコポリマーではない(メタ)アクリレートポリマーと比較して、この(メタ)アクリレートブロックコポリマーは比熱発生が低く、これにより難燃性がもたらされる。

【0060】

良好に制御されたブロック及びブロックコポリマー構造をもたらす任意の技術をブロックコポリマーの調製に使用することができる。本明細書で使用するときに、「良好に制御された」は、ブロック又はブロックコポリマーが以下の特徴のうちの少なくとも1つを有することを意味する：分子量が制御されている、多分散性が低い、ブロックが良好に画定されている、又は、ブロックが高純度を有する。

【0061】

一部のブロック及びブロックコポリマーは、分子量が良好に制御されている。すなわち、AブロックとBブロックを合成した際に、理論分子量に近い分子量が得られる。本明細書で使用するときに、「理論分子量」は、それぞれのブロックを形成するために使用されるモノマー及び反応開始剤のモル充填量を基準にした計算上の分子量を意味する。リビングポリマーに関して、「重合度」又は「DP」は、典型的なポリマーの主鎖におけるモノマー反復単位の数を指す。DPは、モノマーのモル数を反応開始剤のモル数で除算することにより、計算することができる。理論分子量は、ブロックホモポリマーを調製するために使用されるモノマー単位の分子量とDPを乗算したものと等しい、あるいは、ブロックコポリマーを調製するために使用されるモノマー単位の平均式量とDPを乗算したものと等しい。この重量平均分子量(Mw)は、多くの場合、理論分子量の約0.8～約1.2倍、あるいは、理論分子量の約0.9～約1.1倍である。したがって、選択された分子量を有するブロック及びブロックコポリマーを調製することができる。

【0062】

ブロック及びブロックコポリマーは通常、多分散性が低い。本発明で使用するときに、用語「多分散性」は、分子量分布の尺度であり、ポリマーの数平均分子量(Mn)で除算し

10

20

30

40

50

た重量平均分子量 (M_w) を指す。すべてが同じ分子量のものである材料は 1.0 の多分散性を有し、一方、1 種を超える分子量を有する材料は 1.0 を超える多分散性を有する。多分散度は、例えば、ゲル透過クロマトグラフィーを使用して決定することができる。一部のブロック及びブロックコポリマーは、多くの場合、2.0 以下、1.5 以下、又は 1.2 以下の多分散度を有する。

【0063】

一部のブロックコポリマーでは、A ブロックを含有するナノドメインと B ブロックを含有する連続相との間の境界はきちんと画定されている (すなわち、境界は、先細になる構造 A ブロックと B ブロックの両方に使用されるモノマーから誘導される構造 - を本質的に含まない)。先細になる構造は、A ブロック相及び B ブロック相の混合を増大させ、感圧性接着剤の全体的な凝集力を低下させ得る。

10

【0064】

幾つかの A ブロック及び B ブロックは、高純度を有する。例えば、A ブロックは、B ブロックの調製中に使用されるモノマーから誘導されたセグメントを本質的に含まないものであり得る。同様に、B ブロックは、A ブロックの調製中に使用されるモノマーから誘導されたセグメントを本質的に含まないものであり得る。

【0065】

一般に、重合法は、イニファーターを使用しない。イニファーターは、特に光誘導重合反応において問題となり得る残渣を残す。例えば、チオカルバメート (イニファーターにて一般に使用される) が存在すると、得られたブロックコポリマーが屋外曝露分解をより起こしやすい場合がある。屋外曝露分解は、チオカルバメート残留物中の相対的に弱い炭素 - イオウ結合に起因し得ると考えられている。例えば、元素分析又は質量分析を使用すると、チオカルバメートの存在を検出することができる。

20

【0066】

良好に制御されたブロック及びブロックコポリマー構造を製造する傾向のある技術としては、リビングフリーラジカル重合法、リビングアニオン重合法及び官能基移動重合法を挙げることができる。リビングフリーラジカル重合反応の具体例としては、原子移動重合反応及び可逆的付加開裂連鎖移動重合反応が挙げられる。

【0067】

本発明で使用する時、用語「リビング重合」は、伝搬する種が停止又は移動のいずれも生じない、重合法、こと、又は反応を意味する。100% 転化後、追加のモノマーを加えると、追加の重合が生じ得る。リビングポリマーの分子量は、伝搬する種の数が増えないため、転化率に応じて直線的に増大する。このような重合は、多くの場合、ブロックコポリマーを調製するために使用することができる。

30

【0068】

リビング重合法は通常、非リビング又は疑似リビング重合法 (例えば、イニファーターを使用する重合反応) を使用して調製されたブロックよりも、より立体規則性のブロック構造をもたらす。高度にシンジオタクチックな構造又はアイソタクチックな構造で示される立体規則性により、良好にコントロールされたブロック構造がもたらされる傾向があり、かつブロックのガラス転移温度に影響を与える傾向がある。例えば、リビング重合法を使用して合成したシンジオタクチックポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) は、従来の (すなわち、非リビングの) 重合法を使用して合成した同様の PMMA よりも約 20 ~ 約 25 高いガラス転移温度を有することができる。立体規則性は、例えば、核磁気共鳴分光法を使用して検出することができる。約 75% 超の立体規則性を有する構造は多くの場合、リビング重合法を使用して得ることができる。

40

【0069】

リビング重合法がブロックを形成するために使用される場合、モノマーは、不活性希釈剤の存在下で反応開始剤と接触させられる。不活性希釈剤は、熱伝達及び反応開始剤とモノマーとの混合を促進できる。任意の好適な不活性希釈剤を使用することができるが、飽和炭化水素、芳香族炭化水素、エーテル、エステル、ケトン、又はこれらの組み合わせが

50

多くの場合、選択される。代表的な希釈剤としては、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、石油エーテル及びこれらに類するものなどの飽和脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素；トルエンなどの芳香族炭化水素；並びに、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びこれらに類するものなどの脂肪族エーテル及び環状エーテル；エチルアセテート及びブチルアセテートなどのエステル；並びにアセトン、メチルエチルケトン及びこれらに類するものなどのケトンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0070】

リビングアニオン重合法を用いてブロックコポリマーを調製する場合、単純化構造 A - M はリビング A ブロックを表し、式中、M は、Li、Na 又は K のような I 族金属から選択された反応開始剤構成体である。A ブロックは、式 I によるメタクリレートモノマーを含む第 1 モノマー組成物の重合生成物である。B ブロックを形成するために使用されるモノマーを含む第 2 モノマー組成物（例えば、この第 2 モノマー組成物は式 II によるモノマーを含むことができる）は、A - M に添加して、リビングジブロック構造 A - B - M の形成をもたらすことができる。式 I によるモノマーを含む第 1 モノマー組成物の別の電荷の添加及びそれに続くリビングアニオン部位の脱離は、トリ構造 A - B - A の形成をもたらすことができる。あるいは、リビングジブロック A - B - M 構造は、二官能性又は多官能性カップリング剤を使用してカップリングして、トリ構造 A - B - A コポリマー又は (A - B)_n スターブロックコポリマーを形成することができる。

【0071】

当技術分野において既知の任意の反応開始剤をリビングアニオン重合反応のために使用することができる。典型的な反応開始剤としては、有機モノリチウム化合物（例えば、エチルリチウム、n - プロピルリチウム、イソ - プロピルリチウム、n - ブチルリチウム、sec - ブチルリチウム、第 3 オクチルリチウム、n - デシルリチウム、フェニルリチウム、2 - ナフチルリチウム、4 - ブチルフェニルリチウム、4 - フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム及びこれらに類するもの）などのアルカリ金属炭化水素が挙げられる。このような一官能性反応開始剤は、リビング A ブロック又はリビング B ブロックの調製において有用であり得る。（メタ）アクリレートのリビングアニオン重合において、塩化リチウム、クラウンエーテル、又はリチオエトキシレートなどの材料から選択される錯化配位子を添加することにより、アニオンの反応性を抑える。

【0072】

リビングアニオン重合反応に好適な二官能性反応開始剤としては、1, 1, 4, 4 - テトラフェニル - 1, 4 - ジリチオブタン；1, 1, 4, 4 - テトラフェニル - 1, 4 - ジリチオイソブタン；並びにナフタレンリチウム、ナフタレンナトリウム、ナフタレンカリウム、及びこれらの同族体が挙げられるが、これらに限定されない。その他の好適な二官能性反応開始剤としては、アルキルリチウムのジビニル化合物との付加反応により調製されるようなジリチウム化合物が挙げられる。例えば、アルキルリチウムは、1, 3 - ビス（1 - フェニルエテニル）ベンゼン又は m - ジイソプロペニルベンゼンと反応することができる。

【0073】

リビングフリーラジカル重合法を使用してブロックコポリマーが調製される場合、他の反応開始剤又は複数の反応開始剤の組み合わせを使用することができる。リビングフリーラジカル重合反応及びこれらの反応に好適な反応開始剤の説明については、国際公開第 97/18247 号 (Matyjaszewski et al.) 及び国際公開第 98/01478 号 (Lee et al.) を参照されたい。

【0074】

リビングアニオン重合反応のためには、通常、反応開始剤のアニオンによる特徴的な色が観察されるうちは、一滴ずつ反応開始剤をモノマーに添加することが望ましい。次に、計算量の反応開始剤を加えて、所望の分子量のポリマーを製造することができる。あらかじめ滴下により添加することで、反応開始剤と反応する汚染物質が破壊され、重合反応をより良好に制御できる。

10

20

30

40

50

【0075】

使用する重合温度は、重合させられるモノマー及び使用する重合法のタイプに依存する。一般に、反応は、約 - 100 ~ 約 100 の温度で行うことができる。リビングアニオン重合反応については、多くの場合、温度は約 - 80 ~ 約 20 である。リビングラジカル重合反応については、多くの場合、温度は約 20 ~ 約 150 である。リビングフリーラジカル重合反応は、リビングアニオン重合反応よりも温度変化に対してより感受性が低い傾向がある。

【0076】

一般的に、反応開始剤又はリビングアニオンを破壊し得る物質を排除するために、重合反応は、コントロールされた条件下で実施される。通常は、重合反応は、窒素、アルゴン、ヘリウム、又はこれらの組み合わせなどの不活性雰囲気中で実施される。反応がリビングアニオン重合の場合、無水条件が必要となり得る。

【0077】

典型的には、(メタ)アクリレートブロックコポリマーは、ホットメルト処理可能である。これは、これらが感知できるほどのポリマー分解無しに(例えば、押出成形機又は同様の装置を通過するような)ホットメルト処理にかけることができることを意味する。(メタ)アクリレートブロックコポリマーは、約 150 よりも高い温度にて熔融流動することができる。ブロックコポリマーの熔融流動温度は、ブロックコポリマーのAブロックとBブロックとの間の相溶性(すなわち、混和性)のレベルを調整することにより、調整することができる。例えば、Aブロックの組成物は、強度と所望のガラス温度をもたらし第1モノマー単位と、ブロックコポリマーの熔融流動温度を変更する第2モノマー単位と、を含むように選択することができる。好適な第2モノマー単位としては、シクロヘキシルメタクリレートのようなシクロアルキルメタクリレート及びこれに類するものなどが挙げられる。任意の有用な、第1モノマーと第2モノマーの相対量を使用することができる。

【0078】

熔融流動もまた、AブロックとBブロックの重量を変更することにより調整することができる。例えば、熔融流動温度は、ブロックの重量を増加することにより増加でき、ブロックの重量を低減することにより低減できる。

【0079】

Aブロック及びBブロックは様々な温度で様々な互いに対して相互作用し、有用な温度制御特性をもたらし。低温(例えば、Aブロックのガラス転移温度よりも低いBブロックのガラス転移温度よりも高い温度)では、様々なブロックが、相分離する傾向を有する。Aブロックナノドメインは、低弾性の連続Bブロック相内で剛性及び強度をもたらし。

【0080】

(メタ)アクリレート系コポリマーは、上記のように光学的に透過又は光学的に透明であり得る。光学的透過性は、Aブロックナノドメインのサイズに依存し得る。光学的透過性については、ナノドメインは可視光線の波長(約 400 ~ 約 700 nm)よりも小さいことが望ましい。ナノドメインは多くの場合、約 150 nm未満又は約 100 ナノメートル未満の平均サイズを有する。ナノドメインのサイズは、例えば、Aブロックの量を変化させることにより、又はブロックコポリマー内のAブロックを形成するために使用するモノマー組成物を変更することによって、変更することができる。両方の相の屈折率が調和しない限り、大きなドメインサイズは光散乱を引き起こす傾向がある。

【0081】

本開示の接着剤はまた、ハロゲン不含難燃剤を含む。様々なハロゲン不含難燃剤を使用することができる。有機リン化合物は特に好適である。好適な有機リン化合物の例としては、リン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩エステル及びホスフィン酸が挙げられる。リン酸エステルの具体例としては、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、クレシルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、レゾルシ

10

20

30

40

50

ノール（ビス）ジフェニルホスフェート及びビスフェノール A ビス（ジフェニルホスフェート）が挙げられる。ポリリン酸塩エステル具体例としては、アンモニウムポリホスフェート、アンモニウムメラミン変性ポリホスフェート及び被覆アンモニウムポリホスフェートが挙げられる。本明細書で使用する時、「被覆アンモニウムポリホスフェート」は、樹脂でのコーティング又はカプセル化により耐水性が改善されたアンモニウムポリホスフェートを指す。ホスフィン酸の具体例は、ジイソオクチルホスフィン酸である。特に好適なハロゲン不含難燃添加剤としては、レゾルシノール（ビス）ジフェニルホスフェート、ビスフェノール A ビス（ジフェニルホスフェート）、並びに、Monsanto Company (St. Louis, MO) から SANTI C I Z E R S - 1 5 4 として市販されているトリアリールホスフェートエステルが挙げられる。

10

【0082】

典型的には、ハロゲン不含難燃添加剤は、接着剤の難燃性を補助するのに十分な量で添加される。一部の実施形態では、ハロゲン不含難燃添加剤は、（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーと粘着付与樹脂（存在する場合）の合計重量を基準として少なくとも 10 重量%の量で添加される。一部の実施形態では、（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーと粘着付与樹脂（存在する場合）の合計重量を基準として少なくとも 15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、33 重量%、35 重量%、又は更には 40 重量%、50 重量%、又は 60 重量%である。ハロゲン不含難燃添加剤の多くは典型的には接着剤に対して可塑化効果を有するので、接着剤の凝集力の低下を防止するために添加量を制限することが望ましいものであり得る。一般に、ハロゲン不含難燃添加剤は、（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーと粘着付与樹脂（存在する場合）の合計重量を基準として 70 重量%未満の量で添加される。

20

【0083】

本開示の接着剤は、少なくとも 1 つの粘着付与樹脂も含み得る。様々な粘着付与樹脂が好適である。好適な粘着付与樹脂としては、例えば、テルペンフェノール樹脂、ロジン、ロジンエステル、水素添加ロジンのエステル、合成炭化水素樹脂、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好適な粘着付与剤の例としては、商品名 FORAL で Eastman Chemicals (Kingsport, TN) 又は Hercules, Inc. (Wilmington, DE) のいずれかから市販されているようなものが挙げられるが、これらに限定されない。例えば、フォーラル 85、フォーラル 85 E、及びフォーラル 85 LB (LB とは、低臭素を意味する) は、ロジン酸のグリセロールエステルである。フォーラル 105 及びフォーラル 105 E は、ロジン酸のペンタエリスリトールエステルである。FORAL AX 及び FORAL AX - E は、ロジン酸である。他の好適な粘着付与樹脂としては、例えば、Arakawa Chemical, USA (Chicago, IL) から商品名 SUPER ESTER で、Arizona Chemical (Panama City, FL) から商品名 SYLVALITE 又は SYLVATAC で、並びに、Eastman Chemicals (Kingsport, TN) から商品名 PERMALYN で、市販されている様々なロジン酸のグリセロールエステルが挙げられる。例としては、限定するものではないが、SUPER ESTER W - IOO、SUPER ESTER A - 75、SUPER ESTER W - IOO、SUPER ESTER KE - 100、SUPER ESTER KE - 300、SYLVALITE RE 88、SYLVALITE RE 100、SYLVATAC RE 4265、SYLVATAC RE 429 及び PERMALYN 5095 - C が挙げられる。粘着付与樹脂 SUPER ESTER KE - 100 及び SUPER ESTER KE - 300 は、光学的に透明であると考えられている。特に好適な粘着付与樹脂としては、SUPER ESTER KE - 100、SUPER ESTER A - 75 及び FORAL 85 E が挙げられる。

30

40

【0084】

粘着付与樹脂（存在する場合）の量は、その粘着付与樹脂を含有する接着剤の望ましい使用、並びに、その接着剤の量及びその接着剤の他の成分の構成といった多くの要因に応

50

じて変わる。典型的には、粘着付与樹脂は、存在する（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーの重量100重量部を基準として、1～100重量部の量で存在する。より典型的には、粘着付与樹脂は、存在する（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーの100重量を基準として、10～80重量部、20～60重量部又は25～50重量部の量で存在する。

【0085】

感圧性接着剤組成物の所望の性質に悪影響を与えない限り、他の添加剤を感圧性接着剤組成物に添加することができる。場合によっては、添加剤は、ブロックコポリマーのA又はBブロックと相溶性であるように選択される。相のガラス転移温度を移動させる場合、添加剤は相（例えば、Aブロック又はBブロック）に相溶性である（添加剤と相は同じTgを有さないものとみなす）。これらの種類の添加剤の例としては、粘着付与作用剤及び可塑剤が挙げられる。粘着付与作用剤又は粘着付与剤は、上記で詳細に説明してある。また、上述のように、多くの場合、ハロゲン不含難燃剤はまた可塑剤としても機能することができ、したがって、追加の可塑剤を添加することが必要ではない又は望ましくない場合がある。

10

【0086】

追加の添加剤としては、抗酸化剤、充填剤（例えば、無機充填剤）、紫外線安定剤、柔軟剤又はこれらの添加剤の組み合わせが挙げられる。

【0087】

好適な抗酸化剤の例としては、ヒンダードフェノール又はイオウ含有有機金属塩のいずれかに基づくものが挙げられる。ヒンダードフェノールとしては、置換基（1個又は複数）が、2～30個の炭素原子を有する分枝鎖炭化水素ラジカル（例えば、三級ブチル又は三級アミル）であるオルト置換又は2,5-ジ-置換フェノールが挙げられる。他の有用なヒンダードフェノールとしては、置換基がアルコキシ基であり、このアルコキシのアルキル基がメチル、エチル、3-置換プロピオン酸エステルなどの基である、パラ置換フェノールが挙げられる。イオウ含有有機金属塩としては、ジブチルジチオカルバメートのニッケル誘導体が挙げられる。市販の抗酸化剤の代表例としては、Cibaから入手可能な商品名「IRGANOX 1076」及びAmerican Cyanamid Co.から入手可能な商品名「CYANOX LTDP」の、ヒンダードフェノールが挙げられる。

20

30

【0088】

接着剤はまた、1つ以上の充填剤を含有し得る。充填剤は典型的にはTgを変えないが、貯蔵弾性率を変え得る。好適な充填剤の例としては、有機充填剤と無機充填剤の両方が挙げられる。有機充填剤の例としては、例えば、木粉又はデンプンが挙げられる。より典型的には、無機充填剤が使用される。好適な無機充填剤の例としては、炭酸カルシウム、粘土、タルク、シリカ及び限られた量のカーボンブラックが挙げられる。様々な濃度の充填剤を使用して、本開示の接着剤配合物のコストを著しく減らすことができる。低濃度は接着剤の性質にほとんど影響しない可能性があるが、一方、高濃度は強靱性、硬さ及び変形耐性をかなり増加させ得る。ベントナイト粘土又は商品名「CAB-O-SIL」（Cabot Corporation）で販売されているヒュームドシリカのような非常に細かい粒径の充填剤を使用して、溶液の粘度を増加させる又は揺変性溶液特性を付与することができる。また、接着剤が光学的に透過又は光学的に透明であることが望ましい場合には、充填剤の選択、充填剤の濃度及び充填剤の粒子サイズは、接着剤の光学特性に悪影響を与えないように選択すべきである。

40

【0089】

好適なUV安定剤の例としては、紫外吸収剤（UVA）及びヒンダードアミン光安定剤（HALS）が挙げられる。Ciba（Tarrytown, NY）から入手可能なTINUVIN P、213、234、326、327、328、及び571のようなベンゾトリアゾールUVA、Ciba（Tarrytown, NY）から入手可能なTINUVIN 400及び405のようなヒドロキシルフェニルトリアジン、Ciba（Tarr

50

y t o w n , N Y) から入手可能な T I N U V I N 1 2 3、1 4 4、6 2 2、7 6 5、7 7 0 のような H A L S、及び C i b a (T a r r y t o w n , N Y) から入手可能な酸化防止剤 I R G A N O X 1 0 1 0、1 1 3 5 及び 1 0 7 6 はとりわけ有用である。C i b a (T a r r y t o w n , N Y) から入手可能な U V A、H A L S、及び酸化防止剤を含有する製品である材料 T I N U V I N B 7 5 もまた好適である。

【0090】

柔軟剤を使用して、例えば、粘度の調節、加工性の改善（例えば、押出成形に好適な接着剤組成物の作製）、低温での接着性増加をもたらすガラス転移温度の低下、又は結合力と接着強度との間のバランスの調整を行うことができる。多くの場合、低い揮発性を有し、電磁スペクトルの可視領域で透過であり、並びに色及び/若しくは臭いが無い又は実質的に色及び/若しくは臭いが無いように、柔軟化剤を選択する。任意の柔軟化剤が接着剤組成物に含まれる場合、典型的には、20重量%以下、15重量%以下、10重量%以下、又は5重量%以下の量で存在する。多くの接着剤組成物に好適な柔軟化剤として、芳香族類（例えば、ナフタレン類）又はパラフィン類などの石油系炭化水素、液状ポリブチレン樹脂又は水素添加液状ポリイソブレンなどの液状ゴム又はそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。好適なポリブチレン樹脂は、I N E O S O l i g o m e r s (L e a g u e C i t y , T X) から商品名 I N D O P O L で、及び L I P O C h e m i c a l s , I n c . (P a t e r s o n , N J) から商品名 P A N A L A N E (例えば、P A N A L A N E H 3 0 0 E) で市販される。柔軟剤が添加される実施形態では、1つの柔軟剤、又は複数の柔軟剤の組み合わせが接着剤組成物に含まれてよい。

10

20

【0091】

例えば、剥離強度、剪断保持力及び粘着性といった、感圧性接着剤のような接着剤に通常関連する性質の他に、本開示の接着剤は、追加の望ましい性質を有する。これらの性質としては難燃性が挙げられ、一部の実施形態では、望ましい光学的性質は例えば、光学的に透過である又は光学的に透明であることである。

【0092】

様々な試験プロトコルが、例えば、接着剤といった材料の難燃性を判定するために開発されてきた。プロトコルの選択は、例えば、接着剤の目的用途といった様々な要因に依存する。典型的には、接着剤は、接着性物品として試験され、すなわち、接着剤は試験のために裏材又は基材上にコーティングされる。

30

【0093】

好適な試験プロトコルとしては、垂直燃焼試験 F A R 2 5 . 8 5 3 a が挙げられる。この試験は下記の実施例の項で詳細に説明される。本開示の難燃感圧性接着剤の多くの実施形態は、T H V - 5 0 0 又はポリウレタン裏材上にコーティングされた場合、この試験に合格する。しかしながら、この試験に合格しない本開示の難燃感圧性接着剤の実施形態でも、異なる試験プロトコルに合格することは可能であり得、したがって、特定の用途に好適な難燃感圧性接着性であり得る。

【0094】

難燃接着剤の一部の実施形態は、光学的に透過又は光学的に透明である。上述のように、「光学的に透過」は、可視光スペクトル（約400～約700nm）の少なくとも一部にわたって高い光透過率を有する物品、フィルム又は接着剤のことを指す。同様に、上述のように、「光学的に透明」は、可視光線スペクトル（約400～約700nm）の少なくとも一部において高い光透過性を有し、低い曇度を呈する、接着剤又は物品を指す。視感透過率及び曇度の両方は、例えば、A S T M - D 1 0 0 3 - 9 5 を使用して決定することができる。加えて、視感透過率及び曇度の値を直接生じるサンプルを試験するための分光光度計は、市販されている。このような器具の例としては、例えば、B Y K - G a r d e n e r , I n c . から市販されている T C S P l u s 分光光度計が挙げられる。

40

【0095】

光学的透過性又は光学的透明性は、様々な技術により制御することができる。これらの技術としては、例えば、（メタ）アクリレート系ブロックコポリマーの選択、ハロゲン不

50

含難燃剤の選択、粘着付与剤、可塑剤、抗酸化剤、充填剤及び紫外線安定剤のような接着剤中に存在する任意の添加剤の選択が挙げられる。存在する任意の添加剤の粒径は、特に重要であり得る。

【0096】

光学的透過性又は透明性は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーに依存し得る。Aブロックナノドメインのサイズは特に重要である。このナノドメインは多くの場合、約150ナノメートル未満又更には約100ナノメートル未満の平均サイズを有する。ナノドメインのサイズは、例えば、Aブロックの量により、又は、ブロックコポリマーにおけるAブロックのモノマー組成物により、制御することができる。両方の相(Aブロック相とBブロック相)の屈折率が調和しない限り、大きなドメインサイズは光散乱を引き起こす傾向がある。

10

【0097】

光学的に透明な難燃感圧性接着剤の実施形態は、典型的には少なくとも90%の透過率と10%未満の曇度を有する。光学的に透明な難燃感圧性接着剤の実施形態は、典型的には少なくとも95%の透過率と5%未満の曇度を有する。加えて、難燃性で光学的に透明な感圧性接着剤の一部の実施形態は、約0.16~2.0の範囲の黄変度 b^* を有する。

【0098】

特定の光学的性質は、 L^* 、 a^* 及び b^* の色尺度を使用して画定され得ることが理解されよう。 L^* 、 a^* 及び b^* 値は、CIE(国際照明委員会)の方法に基づいており、入射光の波長、選択された標準光源のスペクトルパワー及びCIE標準観測者の等色関数に応じた試験材料の透過又は反射を用いて色尺度を判定する。 L^* 、 a^* 及び b^* 値を判定するためのCIE手順は、ASTM E308及びASTM E1164に詳細が説明されている。ASTM E308は、CIE系を用いて対象物の色を算出するための標準的技法を説明しており、ASTM E1164は、対象物色評価のための分光光度データを得るための標準的技法を説明している。本明細書に引用する L^* 、 a^* 及び b^* 値は、可視光スペクトル内での透過、CIE標準光源C(日光を意味する)及び2度のCIE標準観測者の等色関数を用いて判定されたものである。

20

【0099】

特定の対象物についての L^* 、 a^* 及び b^* の色尺度は、三次元色空間における特定の色領域を説明するための座標としての役割を果たす。 a^* 及び b^* は、色の色相及び彩度を説明する。例えば、正の a^* 値は赤色領域に存在し、一方、負の a^* 値は緑色領域に位置する。正の b^* 値は黄色領域に存在し、負の b^* 値は青色領域に存在する。 a^* 及び b^* 値のサイン(正又は負)が光学体の色相を判定する一方で、色絶対値は具体的な色相の彩度を判定する。

30

【0100】

絶対値の増加は、彩度の値が高いことに対応する。 L^* 座標は、光学体の強度又は輝度に関する。大きな正の L^* 値は白色領域に対応し、一方、ゼロに近い小さな正の L^* 値は黒色領域に対応する。光学体の a^* 及び b^* 色尺度がゼロに近い場合、これは中立又は灰色の色領域に対応する。したがって、灰色の外観を得るには、 a^* 及び b^* 色尺度は約5以下の絶対値を有すべきである。より好ましくは、 a^* 及び b^* 色尺度は約3以下の絶対値を有すべきである。

40

【0101】

L^* 、 a^* 及び b^* 色尺度は小数の位まで正確に測定できるが、色尺度の間の感知できるほどの違いは通常、人間の目により認識できるものである。人間の目は、対象物の色の变化又は「色合い」に気付くことにより、色尺度の違いを認識する。典型的には、人間の目は、違いの絶対値が約1以上である場合にのみ色尺度間の違いを認識する。したがって、第1の材料の色尺度と対応する第2の材料の色尺度が異なると考えられる場合には、2つの対応する色尺度の間の違いの絶対値は、約1以上、より好ましくは約2以上であるべきである。

【0102】

50

本開示の接着剤は、様々な技術により調製され得る。この接着剤は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーと、少なくとも10重量%のハロゲン不含難燃剤と、をブレンドすることにより、調製される。このブレンドは、溶剤中で又は無溶剤ブレンドとしてのいずれかで調製され得る。上記のように、1つ以上の粘着付与樹脂、抗酸化剤、充填剤、紫外線安定剤、可塑剤又はこれらの組み合わせなどの追加の成分が、この接着剤ブレンドに添加され得る。

【0103】

一部の実施形態では、接着剤ブレンドは溶剤中で調製される。この溶剤は、単一の溶剤又は異なる複数の溶剤の混合物を含み得る。典型的には、異なる複数の溶剤が使用される場合、それらの溶剤は互いに相溶性である。(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーと、ハロゲン不含難燃剤少なくとも10重量%と、を含有する溶剤混合物は、様々な異なる方法で調製され得る。複数の成分をそれぞれ溶剤に溶解及び混合させてもよく(溶液の混合)、1つの成分を溶剤に溶解させ、他の成分を添加及び溶解させてもよく(成分の溶液への添加)、あるいは、2つの成分を無水状態で互いに混合し、その後、溶剤を添加することにより溶解させることもできる。上記のように、「溶剤」は、単一の溶剤を意味してもよく、あるいは、複数の溶剤の混合物であってもよい。

【0104】

(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーを溶解させるために、ブロックコポリマーのAブロックとBブロックの両方に良好な溶剤である溶剤が選択される。好適な溶剤の例としては、ケトン(例えば、アセトン及びメチルエチルケトン)、エーテル(例えば、エチルエーテル及びテトラヒドロフラン)、エステル(例えば、酢酸エチル)、アルカン(例えば、ヘキサン、ヘプタン及び石油エーテル)、芳香族(例えば、ベンゼン及びトルエン)、並びに、これらの組み合わせが挙げられる。一部の実施形態では、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン及びメチルエチルケトンは特に望ましい溶剤である。

【0105】

ハロゲン不含難燃剤を溶解させるためには、上記に列挙した溶剤のうちのいずれかが好適である。一部の実施形態では、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン及びメチルエチルケトンは特に望ましい溶剤である。同様に、接着剤ブレンドに添加される任意の追加の添加剤(例えば、粘着付与樹脂など)は、溶液として(溶剤中に既に溶解させて)又は無水状態で添加することができる。

【0106】

接着剤溶液ブレンドは、この溶液ブレンドを作るのに使用される添加物の順序にかかわらず、典型的には、約30重量%~約70重量%の固形分を含有し、すなわち、固体成分(ポリマー、難燃剤、添加剤など)の乾燥重量は溶液の総重量の30~70%を構成する。

【0107】

接着性物品を作るためには、溶剤を含む接着剤ブレンドを基材上にコーティングする。基材は、例えば、テープ裏材、物品の表面、又は、剥離ライナーであり得る。好適なテープ裏材の例としては、例えば、紙及びポリマー紙が挙げられる。紙の例として、粘土コーティング紙及びポリエチレンコーティング紙が挙げられる。ポリマーフィルムの例としては、セルロースアセテートブチラート；セルロースアセテートプロピオネート；セルローストリアセテート；ポリメチルメタクリレートなどのポリ(メタ)アクリレート；ポリエチレンテレフタレート、及びポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；ナフタレンジカルボン酸系のコポリマー又はブレンド；ポリエーテルスルホン；ポリウレタン；ポリカーボネート；ポリ塩化ビニル；シンジオタクチックポリスチレン；環状オレフィンコポリマー；並びに、キャスト及び二軸延伸ポリプロピレンなどのポリエチレン及びポリプロピレンといったポリオレフィン、並びに、熱可塑性フッ素樹脂ポリマーなどの、1種以上のポリマーを含むフィルムが挙げられる。基材は、ポリエチレンでコーティングされたポリエチレンテレフタレートのような、単層又は多層を含んでよい。基材は、下塗り又は処理して、その表面の1つ以上にいくつかの所望の特性を付与してよい。そのような処理の

例としては、コロナ、火炎、プラズマ及び化学処理が挙げられる。特に好適なテープ裏材は、ポリエチレンテレフタレート（PET）から、ポリウレタンから、又は熱可塑性フッ素樹脂ポリマーから、調製される。特に好適な裏材の材料は、DYNELON（Oakdale, MN）から市販されている熱可塑性フッ素樹脂THV 500、並びに、Lubrizol（Cleveland, OH）から市販されているポリエーテル型熱可塑性ポリウレタンESTANE 58244及びESTANE 58277である。

【0108】

他の実施形態では、基材は、物品の表面である。様々な物品の表面が好適であり、剛性（例えば、金属プレート、ガラスプレートなど）又は可撓性（例えば、布地、織布及び不織布ウェブ、発泡体、カーペット、金属箔及びこれらに類するものなど）であってもよい。

10

【0109】

基材はまた剥離ライナーであってもよい。任意の好適な剥離ライナーを用いてもよい。代表的な剥離ライナーとしては、紙（例えば、クラフト紙）、又はポリマー材料（例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンのようなポリオレフィン、エチレン酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル等）から調製されたものが挙げられる。少なくともいくつかの剥離ライナーは、シリコン含有材料又はフルオロカーボン含有材料のような剥離剤の層でコーティングされる。代表的な剥離ライナーとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にシリコン剥離コーティングを有するCP Film（Martinsville, Va.）から、商品名「T-30」及び「T-10」として市販されているライナーが挙げられるが、これらに限定されない。ライナーは、その表面に微細構造を有することができ、それは接着剤に付与されて、接着剤層の表面上に微細構造を形成する。次いで、ライナーを取り除いて、微細構造化表面を有する接着剤層を露出してもよい。

20

【0110】

一部の実施形態では、接着剤は光学的に透明又は光学的に透明であるので、得られる物品は光学素子であることができ、あるいは、光学素子を調整するために使用することができる。本明細書で使用するとき、用語「光学素子」は、光学効果又は光学用途を有する物品を指す。光学素子は、例えば、電子ディスプレイ、建築用途、輸送用途、投影用途、フォトリソグラフィ用途、及びグラフィックス用途で用いることができる。好適な光学素子としては、スクリーン又はディスプレイ、陰極線管、偏光器、反射器等が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0111】

任意の好適な光学フィルムを物品で用いることができる。本明細書で使用するとき、用語「光学フィルム」は、光学効果を生じさせるために用いることができるフィルムを指す。光学フィルムは、典型的には、単層又は多層であってもよいポリマー含有フィルムである。光学フィルムは可撓性であり、任意の好適な厚さであってもよい。光学フィルムは、電磁スペクトルの幾つかの波長（例えば、電磁スペクトルの可視紫外又は赤外領域の波長）に対して、少なくとも部分的に透過性、反射性、反射防止性、偏光性、光学的透明性、又は拡散性であることが多い。代表的な光学フィルムとしては、可視ミラーフィルム、着色ミラーフィルム、日射反射フィルム、赤外反射フィルム、紫外線反射フィルム、輝度強化フィルム及び二重輝度強化フィルムのような反射偏光フィルム、吸収偏光フィルム、光学的に透明なフィルム、薄色フィルム、並びに反射防止フィルムが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0112】

いくつかの実施形態では、光学フィルムはコーティングを含む。一般に、コーティングを用いて、フィルムの機能を高める、又はフィルムに更なる機能を提供することができる。コーティングの例としては、例えば、ハードコート、防曇コーティング、耐引っ掻きコーティング、プライバシーコーティング、又はこれらの組み合わせが挙げられる。耐久性の高いハードコート、防曇コーティング、及び耐引っ掻きコーティングのようなコーティ

50

ングは、例えば、タッチスクリーンセンサ、ディスプレイスクリーン、グラフィックス用途等のような用途において望ましい。プライバシーコーティングの例としては、例えば、視界をぼんやりさせるための、ぼやけた (blurry) 若しくは濁ったコーティング、又は視野角を制限するためのルーバー付フィルムが挙げられる。

【0113】

いくつかの光学フィルムは、多層のポリマー含有材料 (例えば、染料を含む又は含まないポリマー)、又は多層の金属含有材料及びポリマー材料のように、多層を有する。いくつかの光学フィルムは、異なる屈折率を有するポリマー材料の交互層を有する。他の光学フィルムは、ポリマー層と金属含有層を交互に有する。代表的な光学フィルムは、以下の特許に記載されている。米国特許第 6,049,419 号 (Wheatley et al.)、同第 5,223,465 号 (Wheatley et al.)、同第 5,882,774 号 (Jonza et al.)、同第 6,049,419 号 (Wheatley et al.)、米国再発行特許第 34,605 号 (Schrenk et al.)、米国特許第 5,579,162 号 (Bjornard et al.)、及び同第 5,360,659 号 (Arends et al.)。

10

【0114】

溶剤を含む接着剤ブレンドは、例えば、ナイフコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、ロッドコーティング、カーテンコーティング、及びエアナイフコーティングなどの適切なプロセスによって、コーティングすることができる。接着剤ブレンドはまた、スクリーン印刷又はインクジェット印刷のような既知の方法により印刷してもよい。接着剤コーティングは典型的に、乾燥させて溶剤を除去する。いくつかの実施形態において、コーティングは、炉 (例えば強制空気炉) によって供給されるような高温にさらし、接着剤の乾燥を促進する。

20

【0115】

接着剤ブレンドはまた、ホットメルト混合のような無溶剤プロセスで調製されてもよい。様々なホットメルト混合設備を使用する様々なホットメルト混合技術が、本開示の感圧性接着剤を調製するために好適である。バッチ及び連続混合設備の両方が使用されてもよい。バッチ方法の例としては、BRABENDER (例えば、C.W. Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJ から市販されている BRABENDER PREP CENTER) 又は BANBURY 内部混合ロールミル設備 (例えば、Farrel Co.; Ansonia, CN から入手可能な設備) を使用するものが挙げられる。連続方法の例としては、一軸押出成形、二軸押出成形、ディスク押出成形、往復一軸押出成形、及びピンバレル一軸押出成形が挙げられる。連続方法は、分配要素、ピン混合要素、静的混合要素、及び分散要素、例えば MADDOCK 混合要素及び SAXTON 混合要素を利用できる。単一ホットメルト混合装置が使用されてもよく、あるいはホットメルト混合設備の組み合わせが使用されて、本開示のホットメルト配合物及び感圧性接着剤を調製してもよい。いくつかの実施形態では、1つを超えるホットメルト混合設備を使用するのが望ましい場合がある。例えば、1つの押出成形機 (例えば、一軸押出成形機) を用いて、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーをホットメルト処理することができる。この押出成形機の生産物は、第2の押出成形機、例えば、追加の構成成分を伴うホットメルト混合のために二軸押出成形機に送られることができる。

30

40

【0116】

ホットメルト混合の生産物が基材にコーティングされて、接着剤層を形成する。バッチ装置が使用される場合、ホットメルト配合物は装置から取り出され、ホットメルトコーター又は押出成形機内に設置され、基材にコーティングされることができるホットメルト配合物を調製するために押出成形機が使用される場合、配合物は、連続成形方法において基材に直接押出されて、接着剤層を形成することができる。好適な基材の例は、溶剤を含むコーティング方法での使用について上述されている。連続成形方法では、接着剤は、フィルムダイから引き出され、その後、移動プラスチックウェブ又は他の好適な基材と接触さ

50

ることができる。接着剤がテープの一部である場合、基材は、テープ裏材であってよい。いくつかの方法では、テープ裏材材料は、フィルムダイから接着剤と共に共押出され、多層構造は次いで冷却されて、単一コーティングことでテープが形成される。接着剤が転写テープである場合、接着剤層は、自立フィルムであってよく、基材は、剥離ライナー又は他の剥離基材であってよい。形成した後、接着剤層又はフィルムを、直接法（例えば、冷却ロール又は水浴）及び間接法（例えば、空気又はガス衝突）の両方を用いて急冷することにより、固化させてもよい。

【0117】

無溶剤及び溶剤を含む混合法とコーティング法の組み合わせも使用され得る。例えば、溶剤を含む接着剤ブレンドを調製し、乾燥し、ホットメルトコーティングすることができる。同様に、ホットメルト接着剤ブレンドを1つ以上の溶剤に溶解させ、コーティングすることができる。

10

【0118】

溶剤を含むコーティング法又は無溶剤コーティング法のいずれかを使用してコーティングされた接着剤層の厚さは、接着性物品の望まれる使用などの様々な因子に依存する。典型的には、接着剤層の厚さは、約5マイクロメートル(μm)超、約10 μm 超、約15 μm 超、又は更には約20 μm 超である傾向がある。厚さは、多くの場合、約1000 μm 未満、約250 μm 未満、約200 μm 未満、又は更には約175 μm 未満である。例えば、厚さは、約5～約1000 μm 、約10～約500 μm 、約25～約250 μm 、又は約50～約175 μm であり得る。

20

【0119】

本開示は、以下の実施形態を含む。

【0120】

これらの実施形態は、接着剤である。第1の実施形態は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーと、少なくとも10重量%のハロゲン不含難燃剤と、を含む接着剤であって、難燃感圧性接着剤である接着剤を含む。

【0121】

実施形態2は、感圧性接着剤が光学的に透明である、実施形態1に記載の接着剤である。

【0122】

実施形態3は、少なくとも1つの追加の添加剤を更に含む、実施形態1又は2に記載の接着剤である。

30

【0123】

実施形態4は、少なくとも1つの添加剤が、粘着付与樹脂、抗酸化剤、無機充填剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、柔軟剤又はこれらの組み合わせを含む、実施形態3に記載の接着剤である。

【0124】

実施形態5は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーが(メタ)アクリレートジブロック、トリブロック又はスターブロックコポリマーを含む、実施形態1～4のいずれか1つに記載の接着剤である。

40

【0125】

実施形態6は、(メタ)アクリレート、スチレン又はこれらの組み合わせを含む第1モノエチレン系不飽和モノマーからそれぞれ誘導された少なくとも2個のAエンドブロックポリマー単位(各Aエンドブロックは少なくとも50のガラス転移温度を有する)と、(メタ)アクリレート又はビニルエステルを含む第2モノエチレン系不飽和モノマーから誘導された少なくとも1個のBミッドブロックポリマー単位(各Bミッドブロックは20

以下のガラス転移温度を有する)と、を含むトリブロックコポリマーを(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーが含み、第1モノエチレン系不飽和モノマー又は第2モノエチレン系不飽和モノマーのうちの少なくとも1つは、(メタ)アクリレートモノマーを含む、実施形態1～5のいずれか1つに記載の接着剤である。

50

【0126】

実施形態7は、(メタ)アクリレート系トリブロックコポリマーが、(ポリメチルメタクリレート) - (ポリアルキルアクリレート) - (ポリメチルメタクリレート)コポリマーを含む、実施形態6に記載の接着剤である。

【0127】

実施形態8は、ポリアルキルアクリレートブロックが、1~20個の炭素原子を含有するアルキル基を有する少なくとも1つのアクリレートモノマーからなるポリマーを含む、実施形態7に記載の接着剤である。

【0128】

実施形態9は、光学的に透明な難燃感圧性接着剤が、少なくとも90%の%透過率と、10%未満の曇度と、を有する、実施形態2に記載の接着剤である。

【0129】

実施形態10は、光学的に透明な難燃感圧性接着剤が、少なくとも95%の%透過率と、5%未満の曇度と、を有する、実施形態2に記載の接着剤である。

【0130】

実施形態11は、光学的に透明な難燃感圧性接着剤が約0.16~2.0の範囲の黄変度 b^* を有する、実施形態2、9又は10のいずれか1つに記載の接着剤である。

【0131】

実施形態12が、難燃感圧性接着剤が、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン又は熱可塑性フッ素樹脂物質を含む裏材上にコーティングされた場合に、垂直燃焼試験FAR 25.853aに合格する、実施形態1~11のいずれか1つに記載の接着剤である。

【0132】

実施形態13は、ハロゲン不含難燃添加剤が有機リン化合物を含む、実施形態1~12のいずれか1つに記載の接着剤である。

【0133】

実施形態14は、有機リン化合物が、リン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル、ポリリン酸エステル、ホスフィン酸又はこれらの組み合わせを含む、実施形態13に記載の接着剤である。

【0134】

実施形態15は、有機リン化合物が、レゾルシノール(ビス)ジフェニルホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)又はトリアリールホスフェートエステルを含む、実施形態14に記載の接着剤である。

【0135】

実施形態の一部は、接着剤を調製する方法である。実施形態16は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーを供給することと、ハロゲン不含難燃剤を供給することと、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーとハロゲン不含難燃剤とをブレンドして感圧性接着剤を形成することと、を含む接着剤の調製方法であって、ハロゲン不含難燃剤が接着剤の少なくとも10重量%を構成する方法を含む。

【0136】

実施形態17は、感圧性接着剤が光学的に透明である、実施形態16に記載の方法である。

【0137】

実施形態18は、少なくとも1つの添加剤を接着剤に供給してブレンドすることを更に含む、更に含む実施形態16又は17に記載の方法である。

【0138】

実施形態19は、少なくとも1つの追加の添加剤が、粘着付与樹脂、抗酸化剤、無機充填剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、柔軟剤又はこれらの組み合わせを含む、実施形態18に記載の方法である。

【0139】

10

20

30

40

50

実施形態 20 は、ブレンドすることがホットメルトブレンドすることを含む、実施形態 16 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0140】

実施形態 21 は、ホットメルトブレンドすることが、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーとハロゲン不含難燃剤とを押出成形機に入れ、得られたホットメルトブレンドを押し出し成形することを含む、実施形態 20 に記載の方法である。

【0141】

実施形態 22 は、感圧性接着剤が少なくとも 1 つの溶剤を更に含み、ブレンドすることが溶剤ブレンドすることを含む、実施形態 16 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の方法である。

10

【0142】

実施形態 23 は、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーを供給することが、(メタ)アクリレート系ブロックコポリマーの溶剤溶液を供給することを含む、実施形態 22 に記載の方法である。

【0143】

実施形態 24 は、感圧性接着剤を基材上にホットメルトコーティングすることを更に含む、実施形態 20 に記載の方法である。

【0144】

実施形態 25 は、感圧性接着剤を基材上に溶剤コーティングすることを更に含む、実施形態 22 に記載の方法である。

20

【実施例】

【0145】

以下の実施例はあくまで例示を目的としたものにすぎず、付属の「特許請求の範囲」に対して限定的であることを意図するものではない。特に断りがないかぎり、以下の実施例及び明細書の残りの部分に記載される部、比率(%)、比などはすべて重量基準のものである。以下の実施例においてはこれらの略語が使用される：g = グラム、mg = ミリグラム、min = 分、hr = 時間、sec = 秒、mL = ミリリットル、L = リットル、s = 秒、rpm = 回転毎分、cm/min = センチメートル毎分、ft/min = フィート毎分、kJ = キロジュール、mil = 1000 分の 1 インチ。使用した溶剤類及びその他の試薬類は、特段の規定がない限り、Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin) より入手した。

30

【0146】

【表 1】

略記又は商品名	説明
ABC-1	アクリル系ブロックコポリマー-1、ポリ(メチルメタクリレート)硬質ブロックポリマーブロック単位(Aブロック)とポリ(n-ブチルアクリレート)軟質ブロックポリマー単位(Bブロック)とを備え、重量平均分子量は約70,000グラム/モルであり、24重量%が、Kuraray America, Inc. から「LA2140E」として市販されているポリ(メチルメタクリレート)である、A-B-A構造を有するアクリル系ブロックコポリマー
ABC-2	アクリル系ブロックコポリマー-2、ポリ(メチルメタクリレート)硬質ブロックポリマーブロック単位(Aブロック)とポリ(n-ブチルアクリレート)軟質ブロックポリマー単位(Bブロック)とを備え、重量平均分子量は約120,000グラム/モルであり、24重量%が、Kuraray America, Inc. から「LA410L」として市販されているポリ(メチルメタクリレート)である、A-B-A構造を有するアクリル系ブロックコポリマー
ABC-3	アクリル系ブロックコポリマー-3、ポリ(メチルメタクリレート)硬質ブロックポリマーブロック単位(Aブロック)とポリ(n-ブチルアクリレート)軟質ブロックポリマー単位(Bブロック)とを備え、重量平均分子量は約60,000グラム/モルであり、33重量%が、Kuraray America, Inc. から「LA2250」として市販されているポリ(メチルメタクリレート)である、A-B-A構造を有するアクリル系ブロックコポリマー
ABC-4	アクリル系ブロックコポリマー-4、下記に合成例1で調製されるインボルニルメタクリレート-co-2オクチルアクリレート-co-インボルニルメタクリレートのトリブロック(BOMA/p-2OA/pBMOAアクリル系トリブロックコポリマー
Tack-1	粘着付与剤-1、Arakawa Chemical(USA), Inc. から「SUPER ESTER A-75」として市販されているロジン酸のグリセロールエステル
Tack-2	粘着付与剤-2、Eastman Chemical Company(USA)から「FORAL-85E」として市販されているロジン酸のグリセロールエステル
Tack-3	粘着付与剤-3、Arakawa Chemical(USA), Inc. から「PINECRYSTAL KE-100」として市販されている水素化ロジンエステル
FR-1	難燃剤-1、ビスフェノール-A-ビス(ジフェニルホスフェート)、ICL-IP America, Inc. から市販されている難燃剤
FR-2	難燃剤-2、SANTICIZER-154, Ferro Corp. から市販されている難燃剤
FR-3	難燃剤-3、SANTICIZER-143、変性トリアリールホスフェートエステル、Ferro Corp. から市販されている難燃剤
FR-4	難燃剤-4、SANTICIZER-141、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、Ferro Corp. から市販されている難燃剤
FR-5	難燃剤-5、DIOPA、ジイソオクチルホスフィン酸
SBC	スチレンブロックコポリマー、Kraton Polymers(Houston, TX)から市販されているポリスチレン容量が13%であるスチレンとエチレン/ブチレンに基づくKRATON G1657 Mトリブロックコポリマー
フィルム-1	HOSTAPHAN 3SAB, Mitsubishi Polyester Film Inc. (Greer, SC)から市販されている下塗り済みPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム
フィルム-2	ESTANE 58244-Lubrizol Corporation(Cleveland, OH)から市販されているエーテル系熱可塑性ポリウレタン材料テープ裏材
フィルム-3	3M, Dyneon(St. Paul, MN)から市販されているTHV 500テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンテープ裏材フィルム
アルミニウムバネ	Erickson Metals(Minnesota, Inc.)から市販されているAl 2024バネ
ガラス繊維バネ	剥離接着試験用のガラス繊維バネ、BMS 4-17 Type 6(Triumph Composite Systems, Inc. から入手可能)、
GMDバネ	C&D Zodiac Aerospace(5701 Bolsa Avenue Huntington Beach, CA 92647 USA)から入手可能なCMD-50-50バネ
炭素繊維バネ	剥離接着試験用炭素繊維バネ、BMS 4-20 Type 2(Triumph Composite Systems, Inc. から入手可能)
IBOMA	Sartomer(Exton, PA)から市販されているインボルニルメタクリレート
2OA	Monomer-Polymer and Dajac Labs(Trevose, PA)から市販されている2-オクチルアクリレート

10

20

30

40

50

略語表

【 0 1 4 7 】

試験方法

垂直燃焼試験

この試験方法は、F . A . R . Section 25 . 853 (1990年7月) の遵守を示すための基準及び手順に基づいているが、試料 (サンプル) を指定されている 50 % ± 5 % の代わりに 50 % ± 10 % の相対湿度にて最短で 24 時間にわたって調湿した点

で F . A . R . S e c t i o n 2 5 . 8 5 3 (1 9 9 0 年 7 月) とは異なる。

【 0 1 4 8 】

サンプルを 21.1 ± 2.8 ($70^{\circ}\text{F} \pm 5^{\circ}\text{F}$) に、 $50\% \pm 10\%$ の相対湿度にて最短で 24 時間にわたって調湿した。2 つの長い端部と 1 つの狭い端部が垂直の向きでしっかりと保持され、基材により支持されず、基材に取り付けられていないように、試料を U 字型金属フレームに乗せた。試料の露出領域は、少なくとも 50.8mm (2 インチ) の幅及び約 304.8mm (12 インチ) の長さであった。

【 0 1 4 9 】

サンプルをブンゼンバーナーの炎に当てた。サンプルの下側の先端は、バーナーの上端から約 19.1mm (3 / 4 インチ) 上にあった。実施例に指定されているように、サンプルの下側の先端の中心線に炎を 12 秒にわたって又は 60 秒にわたって当てた。火炎持続時間、燃焼長さ、燃焼している粒子が消炎する時間、及び、あるのであれば、燃焼している粒子の滴下数を記録した。燃焼長さは、火炎にさらされたサンプルの元の端部から火炎に当たったことに起因する試験試料に対する損傷の最も遠い痕 (例えば、部分的又は完全になくなった、焦げた又は脆くなった領域が挙げられるが、すすが付いた、染みが付いた、曲がった又は変色した領域や、材料が縮んだ又は溶けて熱から遠くに移動した領域は例として挙げられない) のある点までの距離であった。

【 0 1 5 0 】

F . A . R . S e c t i o n 2 5 . 8 5 3 (1 9 9 0 年 7 月) の副段落 (a) (1) (i) 「 60 秒炎に当てる 」 は、平均燃焼長さが 152.4mm (6 インチ) を超えないこと、炎の供給源を除去した後の平均火炎持続時間が 15 秒を超えないこと、並びに、滴が落下後平均 3 秒超火炎に滴下し続けないことを求めている。F . A . R . S e c t i o n 2 5 . 8 5 3 (1 9 9 0 年 7 月) の副段落 (a) (1) (i i) 「 12 秒炎に当てる 」 は、平均燃焼長さが 203mm (8 インチ) を超えないこと、炎の供給源を除去した後の平均火炎持続時間が 15 秒を超えないこと、並びに、滴が落下後平均 5 秒超火炎に滴下し続けないことを求めている。

【 0 1 5 1 】

剥離接着試験

この試験は、基材から 180° の角度で剥離するのに必要とされる力を測定する。この試験は、下記の基材を使用し、参照文献 A S T M 試験方法 A S T M D 3330 / D 3330 M - 04 を用いて、実施例において調製された調湿済みテープで行った。

【 0 1 5 2 】

ガラスからの剥離接着：

12.7 ミリメートル (12.7mm) 幅のテープをガラスプレートに接着し、テープ上に置いた 2kg のローラーをテープの上で 1 回転させることにより、試験サンプルを調製した。このテープを 12 インチ / 分 (305 ミリメートル / 分 (mm / min)) のプレート速度にて張力試験機で試験した。各実施例につき 2 枚のサンプルを試験した。オンス毎インチ (oz / in) 単位で平均値を測定し、ニュートン毎デシメートル (N / dm) に変換した。

【 0 1 5 3 】

アルミニウムパネル、ガラス繊維パネル及び炭素繊維パネルからの剥離接着：

25.4mm (1 インチ) 幅のテープを基材 (アルミニウムパネル、ガラス繊維パネル又は炭素繊維パネル) に接着し、 2kg のローラーをテープの上で 20 回転させることにより、試験サンプルを調製した。24 時間の $23 / 50\% \text{ RH}$ での保圧時間後、このテープを 12 インチ / 分 (305 ミリメートル / 分 (mm / min)) のプレート速度にて張力試験機で試験した。各実施例につき 3 枚のサンプルを試験した。オンス毎インチ (oz / in) 単位で平均値を測定し、ニュートン毎デシメートル (N / dm) に変換した。

【 0 1 5 4 】

剪断強度試験

この試験は、数分間の接着テープの静的剪断強度を測定する。この試験は、下記の変種を使用し、参考文献ASTM試験方法ASTM D-3654/D 3654M 06を用いて、実施例において調製された調湿済みテープで行った。テープの端部をステンレス鋼プレートに接着し、垂線から90°の角度に保留し、おもりをテープの遊離端部に取り付けた。試験は、室温(RT)又は高温(70)のいずれかにて行った。

【0155】

70 剪断試験：実施例で調製された調湿テープから試験サンプルを調製した。12.7mm(0.5インチ)幅テープを、パネルに25.4mm(1インチ)重なるように、ステンレス鋼プレート的一端に接着し、2kgのローラーをテープのその部分の上2回転させた。0.5kgのおもりをテープの遊離端部に取り付け、70 に設定した炉の中でパネルを垂線から90°の角度にて吊るした。テープがパネルから剥がれる時間を分単位で測定し、破損までの時間及び破損の様子を記録した。可能な破損の様子は、接着剤がテープ裏材のパネルからきれいに剥がれる「接着性(a)」、又は、接着剤が裂けて接着剤の一部がテープ上に残され、一部がテープ裏材上に残される「凝集(c)」である。破損が10,000分経過しても生じない場合には試験を打ち切り、結果は「10,000分」として記録した。データは、3回の測定値の算術平均として報告した。

10

【0156】

RT剪断試験：試験サンプルを記録し、70 剪断試験についてと同じやり方(但し、1kgのおもりをテープに取り付け、試験パネルは調湿された気象室(23 / 50%相対湿度)で吊るした)で試験した。

20

【0157】

マイクロスケール燃焼熱量試験法

この試験は、ASTM D7309-07法Aプロトコルに従って行った。使用した装置は、Govmark MCCモデルMCC-2であった。一般的方法は、1~5mgのサンプルを窒素環境で1 / 秒の速度で加熱することを伴う。20%の酸素と80%の窒素の環境で900 に保持した燃焼チャンバーにおいて分解生成物を完全に酸化させた。分解ガスの熱放出は、サンプルを完全に分解するために使用された酸素の質量から判定した。各サンプルについて3回の実行の数値を求め、結果を平均した。データから以下のパラメーターを計算した：熱放出容量 c (J/g-°K) - これは、比熱放出率の最大値を発熱率で除算したものである；比熱放出の最大値 Q_{max} (W/g) - 温度範囲における最大値；熱放出温度(K) - 比熱放出の最大値の温度；並びに、比熱放出 h_c (kJ/g) - 全温度範囲における真熱放出。

30

【0158】

光透過性及び曇度の測定

この試験は、ASTM法1003に従って行った。接着剤コーティングの光透過性及び曇度は、TCS Plus Spectrophotometer、モデル8870(BYK-Gardner, Inc.)を使用して測定した。CIE標準発光体Aを使用した。75mm×50mmの寸法を有するガラス顕微鏡スライド上に接着剤を押し付け、ゴムローラーで加圧することにより、剥離ライナー上の接着剤コーティングをスライドに移した。透過性及び色の測定のため、次に剥離ライナーを外してガラス顕微鏡スライド上に接着剤組成物を残した。分光光度計内にサンプルがない測定を参照(参照：透過率=100%、 $b^* = 0$ 及び曇度=0%)として使用して、%視感透過率、 b^* パラメーター及び%曇度を記録した。

40

【0159】

引張試験方法

2.54センチメートル×1.27センチメートル(1インチ×0.5インチ)の切片を引張試験機(Instron Co.(Canton, MA)からのInstron Model 4501)の2つの掴み具の間に配置した。これらの掴み具を12"/分(305ミリメートル/分(mm/min))の速度で離していき、切片を破断するのに必要な力(psi単位で測定し、キロパスカルに変換)及び破断時のひずみ(%)を記録し

50

た。

【0160】

合成例

SE-1. アクリル系トリコポリマーIBOMA-2OA-IBOMAの作製

以下のリビングフリーラジカル重合法を用いて、イソボルニルメタクリレート-co-2-オクチルアクリレート-co-イソボルニルメタクリレートのアクリル系トリコポリマーを調製した。

【0161】

工程1: 分子量85,000のポリ-2-OAミッドブロックマクロ反応開始剤:

阻害物質除去樹脂を充填したカラム(Alfa Aesar)に300gの2-OAを2回通過させ、回収した。180gのトルエンを有する丸底フラスコに283gの精製済み2-OAを加え、このフラスコをゴム隔膜で封止し、30分にわたって窒素で泡立たせた。0.115gの臭化銅(II)と0.15gのM₆Tren(ATRP Solutions INC.)を9gのジメチルホルミド(dimethyl formide)に溶解させ、封止し、5分にわたって窒素で泡立たせた。4mLのこの溶液を次に注射器により先の封止した丸底フラスコに移した。1.1gの1,4-ジブロモアジペートと0.38gのエチルヘキサンすず(II)(Aldrich)を4gのトルエンに溶解させ、封止し、5分にわたって窒素で泡立たせた。3mLのこの溶液を次に注射器により先の大きな丸底フラスコに移した。この丸底フラスコを次に油浴を用いて70℃に加熱し、この温度にて48時間にわたって保持した。NMRを用いてモノマー転化率を測定したところ、約90%であることが判明した。ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)分析は、84,800グラム/モルの分子量を確認した。ロータリーエバポレーターを使用して、溶剤及び残りのモノマーを除去して、マクロ反応開始剤生成物を得た。

10

20

【0162】

工程2: IBOMAでのミッドブロックp2OAの末端キャッピング

工程1で作製されたマクロ反応開始剤150gを60gのトルエンに、上記工程1で調製された臭化銅(II)溶液0.6gと共に溶解させた。これを大きな封止済みフラスコにおいて調製し、これを次に20分にわたって窒素で泡立たせた。阻害物質除去樹脂のカラム(Alfa Aesar)に200gのIBOMAを2回通過させ、回収した。封止した容器において120gの精製済みIBOMAを1.7gのエチルヘキサン酸すず(II)と混合し、20分にわたって窒素で泡立たせた。20gのこの溶液を注射器によりマクロ反応開始剤を含有する封止済み容器に移し、このフラスコを65℃にて24時間にわたって加熱した。GPCにより、106,000グラム/モルのポリマー分子量であることが分かった。¹H-NMR分析により、トリブロックコポリマー中の2-OAとIBOMAの比が約85:15であったことが示された。冷メタノール中への沈殿によりトリブロックコポリマーを分離し、回収し、真空炉で一晩乾燥させた。

30

【0163】

マイクロスケール燃焼熱量試験スクリーニング

上述のマイクロスケール燃焼熱量試験を使用して、様々なポリマー材料サンプルをスクリーニングにかけた。結果を表Aに示す。サンプルA及びC~Fは、そのまま使用した。サンプルBは、0.65gのABC-2と0.35gのFR-1を1グラムのトルエンに溶解させることにより作製した。2~5mgのサンプルを固体材料から切り出した(サンプルA及びC~F)。サンプルBについては、溶液の2~5mgの液滴を剥離ライナー上に約51マイクロメートル(2mil)の厚さにコーティングし、110℃にて30分にわたって乾燥させて、2~5mgの固体サンプルを得た。

40

【0164】

【表 2】

表 A

サンプル	サンプル組成	熱放出容量、 $\eta_c(\text{J/g-K})$	比熱放出の最大値、 $Q_{\max}(\text{W/g})$	熱放出温度、 $T_{\max}(\text{K})$	比熱放出、 $h_c(\text{kJ/g})$
A	ABC-2	403	408	670	24.5
B	ABC-2/FR-1 (65/35)	353	359	582	20.2
C	ABC-1	413	401	662	23.4
D	ABC-3	382	391	661	22.1
E	FR-1	357	345	594	23.2
F	SBC	1031	1053	735	36.0

10

【0165】

アクリル系ブロックコポリマー接着剤をコーティングしたテープの調製：

実施例 1～24 及び比較実施例 C1～C15：

接着剤溶液を作り、その溶液を溶剤コーティングすることにより、一連の接着剤コーティングを調製した。その後の一般手順は、次の通りである：

【0166】

アクリル系ブロックコポリマー（ABC-1、ABC-2 又は ABC-3）のペレットを粘着付与剤（Tack-1、Tack-2 又は Tack-3）と共に又は粘着付与剤無しで、並びに、ハロゲン不含難燃剤（FR-1）と共に又はハロゲン不含難燃剤無しでトルエンに溶解させて、ローラーミル上のジャーにおいて室温にて一晚転回させることにより、50 重量％の濃度の固形分を有する溶液を得た。組成を下記の表 1 に示す。すべての溶液は、ナイフコーターにより裏材に、約 51 マイクロメートル（2 mil）の乾燥コーティング厚さ为目标にしてコーティングした。強制通風炉において 70℃にて 15 分にあたってコーティングを乾燥させ、その後、一定温度（23℃）及び一定湿度（RH 50％）の部屋に保存した。

20

【0167】

【表 3 - 1】

表 1

接着剤の 実施例	アクリル系 ブロックコポリマー (重量部)	使用した粘着付与剤 (重量部)	使用した難燃剤 (重量部)	テープの 実施例	裏材
1	ABC-1 (67)	なし	FR-1 (33)	1-1	フィルム-3
1	ABC-1 (67)	なし	FR-1 (33)	1-2	フィルム-2
2	ABC-1 (37)	Tack-1 (30)	FR-1 (33)	2-1	フィルム-3
2	ABC-1 (37)	Tack-1 (30)	FR-1 (33)	2-2	フィルム-2
3	ABC-2 (70)	Tack-1 (10)	FR-1 (20)	3-1	フィルム-3
3	ABC-2 (70)	Tack-1 (10)	FR-1 (20)	3-2	フィルム-2
4	ABC-2 (70)	Tack-1 (20)	FR-1 (10)	4-1	フィルム-3
5	ABC-2 (72)	Tack-1 (20)	FR-1 (5)	5-1	フィルム-3
6	ABC-2 (67)	なし	FR-1 (33)	6-1	フィルム-3
7	ABC-2 (67)	なし	FR-4 (33)	7-1	フィルム-3
8	ABC-2 (67)	なし	FR-3 (33)	8-1	フィルム-3
9	ABC-2 (60)	Tack-1 (10)	FR-1 (30)	9-1	フィルム-2
10	ABC-2 (60)	Tack-1 (20)	FR-1 (20)	10-1	フィルム-2
11	ABC-2 (59)	なし	FR-1 (41)	11-1	フィルム-3
12	ABC-2 (50)	なし	FR-1 (50)	12-1	フィルム-3
13	ABC-2 (50)	Tack-1 (30)	FR-1 (20)	13-1	フィルム-2
14	ABC-2 (40)	Tack-1 (40)	FR-1 (20)	14-1	フィルム-2
15	ABC-2 (70)	Tack-1 (10)	FR-1 (20)	15-1	フィルム-3
15	ABC-2 (70)	Tack-1 (10)	FR-1 (20)	15-2	フィルム-2
16	ABC-2 (67)	なし	FR-1 (33)	16-1	フィルム-3
17	ABC-2 (70)	Tack-2 (10)	FR-1 (20)	17-1	フィルム-3
18	ABC-2 (50)	Tack-2 (30)	FR-1 (20)	18-1	フィルム-3
19	ABC-2 (70)	Tack-3 (10)	FR-1 (20)	19-1	フィルム-3

【 0 1 6 8 】

10

20

30

【表 3 - 2】

(表 1 の続き)

接着剤の実施例	アクリル系 ブロックポリマー (重量部)	使用した粘着付与剤 (重量部)	使用した難燃剤 (重量部)	テープの 実施例	裏材
20	ABC-2 (60)	Tack-3 (20)	FR-1 (20)	20-1	フィルム-3
21	ABC-2 (50)	Tack-3 (30)	FR-1 (20)	21-1	フィルム-3
22	ABC-2 (40)	Tack-3 (40)	FR-1 (20)	22-1	フィルム-3
23	ABC-4 (50)	なし	FR-1 (50)	23-1	フィルム-3
24	ABC-4 (50)	なし	FR-2 (50)	24-1	フィルム-3
C1	ABC-1 (100)	なし	なし	C1-1	フィルム-3
C2	ABC-2 (100)	なし	なし	C2-1	フィルム-3
C3	ABC-2 (70)	Tack-1 (30)	なし	C3-1	フィルム-3
C3	ABC-2 (70)	Tack-1 (30)	なし	C3-2	フィルム-2
C4	ABC-2 (60)	Tack-1 (40)	なし	C4-1	フィルム-2
C5	ABC-2 (50)	Tack-1 (50)	なし	C5-1	フィルム-2
C6	ABC-3 (100)	なし	なし	C6-1	フィルム-3
C7	ABC-3 (67)	なし	FR-2 (33)	C7-1	フィルム-3
C8	ABC-3 (67)	なし	FR-5 (33)	C8-1	フィルム-3
C9	ABC-3 (70)	Tack-1 (30)	なし	C9-1	フィルム-3
C9	ABC-3 (70)	Tack-1 (30)	なし	C9-2	フィルム-2
C10	ABC-2 (70)	Tack-2 (30)	なし	C10-2	フィルム-3
C11	ABC-2 (50)	Tack-2 (50)	なし	C11-1	フィルム-3
C12	ABC-2 (70)	Tack-3 (30)	なし	C12-1	フィルム-3
C13	ABC-2 (60)	Tack-3 (40)	なし	C13-1	フィルム-3
C14	ABC-2 (50)	Tack-3 (50)	なし	C14-1	フィルム-3
C15	ABC-2 (40)	Tack-3 (60)	なし	C15-1	フィルム-3

【0169】

実施例 25 ~ 27 及び比較実施例 C18 ~ C21 :

ホットメルトコーティングにより、一連の接着剤コーティングを調製した。その後の一般手順は、次の通りである :

【0170】

一定量の、150 g のアクリル系ブロックポリマー、粘着付与剤、ハロゲン不含難燃剤及び酸化防止剤を円錐形二軸押出成形機に入れた。組成を下記の表 2 に示す。177 ~ 204 (350 °F ~ 400 °F) の範囲の温度で、領域 1 から領域 10 までモーターについては 1127 の圧力及びスクリーについては 300 r p m の圧力下にある配合領域において、これらの組成物を混合及び溶融させた。熱及び機械の同時混合下での 3 分の配合の後、圧力をそれぞれモーターについては 376 r p m に、スクリーについては 100 r p m に落とした。接着剤を次に、100 r p m の圧力下及び 240 c m / 分 (8 f t / 分) のライン速度でコーティングニップの中にポンプ吸引して、2 枚のシリコンライナーの間の 51 マイクロメートル (2 m i l) の厚さの接着剤層を得た。テープサンプル

ルを調製した際に、接着剤層をフィルム裏材に積層した。

【 0 1 7 1 】

【 表 4 】

表 2

接着剤の 実施例	アクリル系 ブロックコポリマー (重量部)	使用した粘着付与剤 (重量部)	使用した難燃剤 (重量部)	テープの 実施例	裏材
25	ABC-2 (70)	Tack-1 (10)	FR-1 (20)	25-1	フィルム-2
26	ABC-2 (70)	Tack-3 (10)	FR-1 (20)	26-1	フィルム-2
27	ABC-2 (70)	Tack-2 (10)	FR-1 (20)	-----	-----
C18	ABC-2 (100)	なし	なし	-----	-----
C19	ABC-2 (70)	Tack-1 (30)	なし	-----	-----
C20	ABC-2 (70)	Tack-3 (30)	なし	-----	-----
C21	ABC-2 (70)	Tack-2 (30)	なし	-----	-----

10

【 0 1 7 2 】

アクリル系ブロックコポリマー接着テープの難燃性：

上述の垂直燃焼試験法を使用して、上記で調製した裏材上にコーティングされた接着剤層のサンプルを難燃性について試験した。試験された構造は、裏材（テープ）上にコーティングされた接着剤層か又はテープがパネルに積層されている構造かのいずれかであった。表 3 は、溶剤コーティングして、記載のように 1 2 秒又は 6 0 秒のいずれかの試験時間で燃焼させたサンプルについての垂直燃焼試験のデータを含み、表 4 は、ホットメルトコーティングして、1 2 秒の試験時間で燃焼させたサンプルについての垂直燃焼試験のデータを含む。

20

【 0 1 7 3 】

【表 5 - 1】

実施例	燃焼試験 時間 (秒)	構造	火炎持続 時間(秒)	燃焼長さ (in(cm))	粒子燃焼 時間 (秒)	燃焼している 粒子の滴下数
1-1A	60	テープ1-1	0	6(15.2)	1-2	3
1-1B	60	テープ1-1/CMDパネル	0	2 3/8(6.0)	滴下無し	0
1-2A	12	テープ1-2	0	2 3/8(6.0)	1-2	0
1-2B	12	テープ1-2/炭素繊維パネル	0	2(5.1)	滴下無し	3
1-2C	12	テープ1-2/CMDパネル	0	1 3/8(3.5)	滴下無し	0
2-1A	60	テープ2-1	0	6 7/8(17.5)	滴下無し	0
2-2A	12	テープ2-2	0	3(7.6)	1-5	0
2-2B	12	テープ2-2/炭素繊維パネル	1	1 5/8(4.1)	滴下無し	0
2-2C	12	テープ2-2/CMDパネル	0	1 1/2(3.8)	滴下無し	0
3-1A	60	テープ3-1	0	5 3/4(14.6)	滴下無し	0
3-1B	60	テープ3-1/CMDパネル	0	1 7/8(4.8)	滴下無し	0
3-2A	12	テープ3-2	0	3.125(7.9)	1-2	2
4-1A	60	テープ4-1	0	11 1/8(28.3)	1	>10
4-1B	60	テープ4-1/CMDパネル	0	1 3/4(4.4)	0	0
5-1A	60	テープ5-1	0	7 1/8(18.1)	0	0
5-1B	60	テープ5-1/CMDパネル	0	1 3/8(3.5)	0	0
6-1A	60	テープ6-1	0	6(15.2)	滴下無し	2
6-1B	60	テープ6-1/CMDパネル	0	2 1/4(5.7)	滴下無し	0
7-1A	60	テープ7-1	0	6(15.2)	3	0
8-1A	60	テープ8-1	0	6.5(16.5)	滴下無し	0
9-1A	12	テープ9-1	0	1.875(4.8)	1-2	3
10-1A	12	テープ10-1	0	1.125(2.9)	滴下無し	0
11-1A	60	テープ11-1	0	5(12.7)	2	1
12-1A	60	テープ12-1	0	4.875(12.4)	0	0
13-1A	12	テープ13-1	0	3 1/2(8.9)	1-2	5
14-1A	12	テープ14-1	0	3(7.6)	滴下無し	0
15-1A	60	テープ15-1	2	5 1/8(13.0)	滴下無し	0
15-1B	60	テープ15-1/CMDパネル	0	2 1/8(5.4)	滴下無し	0
15-2A	12	テープ15-2	0	2 7/8(7.3)	1	2
16-1A	60	テープ16-1	0	6 1/2(16.5)	1	1

10

20

30

40

表 3

【 0 1 7 4】

【表 5 - 2】

実施例	燃焼試験 時間 (秒)	構造	火炎持続 時間(秒)	燃焼長さ (in(cm))	粒子燃焼 時間 (秒)	燃焼している 粒子の滴下数
16-1B	60	テ-プ16-1/CMDハバネル	0	2 1/2(6.4)	0	0
17-1A	60	テ-プ17-1	0	8(20.3)	1	2
18-1A	60	テ-プ18-1	0	8 1/2(21.6)	1	2
18-1B	60	テ-プ18-1/CMDハバネル	0	1 1/2(3.8)	0	0
19-1A	60	テ-プ19-1	0	7 1/4(18.4)	1	3
20-1A	60	テ-プ20-1	0	8(20.3)	滴下無し	0
20-1B	60	テ-プ20-1/CMDハバネル	0	4 1/8(10.5)	滴下無し	0
21-1A	60	テ-プ21-1	0	5 3/4(14.6)	1	1
21-1B	60	テ-プ21-1/CMDハバネル	0	2 5/8(6.7)	滴下無し	0
22-1A	60	テ-プ22-1	0	7 1/4(18.4)	滴下無し	0
23-1A	60	テ-プ23-1	0	6 1/2(16.5)	0	0
23-1B	60	テ-プ23-1/CMDハバネル	0	2(5.1)	0	0
24-1A	60	テ-プ24-1	0	6 3/4(17.1)	3	4
C16	60	フィラム-3	0	6.56(16.7)	滴下無し	
C1-1A	60	テ-プC1-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	1-2	>10
C2-1A	60	テ-プC2-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	1-2	0
C3-1A	60	テ-プC3-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	滴下無し	0
C3-2A	12	テ-プC3-2	0	6.0(2.375)	滴下無し	0
C4-1A	12	テ-プC4-1	0	3.125(7.9)	1-2	2
C5-1A	12	テ-プC5-1	0	3 1/2(8.9)	1-2	2
C6-1A	60	テ-プC6-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	2-3	>10
C7-1A	60	テ-プC7-1	0	5.5(14.0)	滴下無し	0
C8-1A	60	テ-プC8-1	0	5(12.7)	滴下無し	
C9-1A	60	テ-プC9-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	滴下無し	0
C9-2A	12	テ-プC9-2	0	3 3/8(8.6)	0	1
C10-1A	60	テ-プC10-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	1	1
C11-1A	60	テ-プC11-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	1	9
C12-1A	60	テ-プC12-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	滴下無し	0
C13-1A	60	テ-プC13-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	1	6
C14-1A	60	テ-プC14-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	1	5
C15-1A	60	テ-プC15-1	無し-その間に完全に燃焼	完全に燃焼	2	10

10

20

30

40

(表3の続き)

【 0 1 7 5 】

【表 6】

表 4

実施例	構造	火炎持続時間(秒)	燃焼長さ (in(cm))	滴下	燃焼粒子
25-1A1	テープ25-1	0	3(7.6)	多数	なし
25-1A2	テープ25-1	0	3.25(8.3)	多数	3
25-1B1	テープ25-1/CMDパネル	0	1.88(4.8)	0	0
25-1B2	テープ25-1/CMDパネル	1	1.50(3.8)	0	0
25-1C1	テープ25-1/炭素繊維パネル	0	1.94(4.9)	0	0
25-1C2	テープ25-1/炭素繊維パネル	0	2.13(5.4)	0	0
26-1A1	テープ26-1	0	3.25(8.3)	多数	3
26-1A2	テープ26-1	1	2.375(6.0)	多数	0
26-1B1	テープ26-1/CMDパネル	2	1.38(3.5)	0	0
26-1B2	テープ26-1/CMDパネル	0	1.75(4.4)	0	0
26-1C1	テープ26-1/炭素繊維パネル	0	1.94(4.9)	0	0
26-1C2	テープ26-1/炭素繊維パネル	0	2.13(5.4)	0	0
C17A	フィルム-2	2.5	7.88(20.0)	1	0
C17B	フィルム-2	0	4(10.2)	1	0

10

【0176】

20

アクリル系ブロックコポリマー接着テープの接着性：

接着試験用の試験サンプルは、フィルム1が裏材として使用されたことを除いて上述のテープサンプルと同様に、調製した。このサンプルを、上記試験方法に記載のように、剪断強度（RT及び70 の両方）、並びに、ガラス、アルミニウム、ガラス繊維及び炭素繊維パネルからの剥離接着について試験した。溶剤コーティングしたサンプルについてのデータを下記の表5に示し、ホットメルトコーティングしたサンプルについてのデータを下記の表6に示す。

【0177】

【表 7】

表 5

接着剤の 実施例	剪断強度(分)		180° 剥離接着 (N/dm(oz/in))			
	RT	70℃	ガラス	Al 2024	ガラス繊維	炭素繊維
1	10000	3(c)	44(40)	NT	NT	NT
2	102(c)	0	132(121)	NT	NT	NT
3	10000	1986(c)	20(18)	41(37)	34(31)	53(48)
4	10000	566(a)	62(57)	NT	NT	NT
5	10000	599(a)	66(60)	NT	NT	NT
9	10000	14(c)	41(37)	47(43)	35(32)	27(25)
10	10000	157(c)	55(50)	42(38)	45(41)	35(32)
13	10000	81(c)	69(63)	69(63)	46(42)	57(52)
14	10000	35(c)	103(94)	97(89)	77(71)	73(67)
15	10000	175(c)	26(24)	60(55)	14(13)	36(33)
17	10000	653(c)	38(35)	22(20)	27(25)	35(32)
18	10000	56(c)	57(52)	49(45)	25(23)	43(39)
19	10000	715(c)	45(41)	33(30)	18(16)	33(30)
20	10000	386(c)	60(55)	57(52)	47(43)	62(57)
21	10000	91(c)	89(81)	84(77)	72(66)	84(77)
22	10000	82(c)	147(134)	126(115)	85(78)	90(82)
C3	10000	667(c)	42(38)	70(64)	67(61)	74(68)
C4	10000	1132(a)	51(47)	88(81)	73(67)	89(81)
C5	10000	671(c)	149(136)	130(119)	92(84)	99(90)
C9	10000	2068(a)	25(23)	71(65)	36(33)	56(51)
C10	10000	727(a)	24(22)	27(25)	11(10)	2(2)
C11	10000	3918(c)	25(23)	10(9)	4(4)	2(2)
C12	10000	6573(c)	61(56)	69(63)	51(47)	61(56)
C13	10000	3729(c)	101(92)	102(93)	64(58)	56(51)
C14	10000	5259(c)	19(17)	19(17)	24(22)	29(26)
C15	10000	10000	8(7)	14(13)	7(6)	6(5)

N T = 未試験

【 0 1 7 8 】

【表 8】

表 6

接着剤の 実施例	剪断強度(分)		180° 剥離接着 (N/dm(oz/in))			
	RT	70℃	ガラス	Al 2024	ガラス繊維	炭素繊維
25	10000	10000	55(50)	42(38)	26(24)	36(33)
26	10000	10000	56(51)	49(45)	49(45)	53(49)
27	10000	10000	14(13)	(3)	2(2)	3(3)
C18	10000	10000	53(48)	30(28)	26(24)	31(28)
C19	10000	10000	56(51)	41(37)	25(23)	49(45)
C20	10000	10000	65(59)	47(43)	41(37)	48(44)
C21	10000	10000	56(51)	48(44)	38(35)	41(37)

【 0 1 7 9 】

接着剤コーティングの経時変化：

上記のように調製された接着剤コーティングを 2 組の条件のうちの 1 つで経時変化させた：168 時間にわたって 70 、及び、168 時間にわたって 50 / 95 % 相対湿度。経時変化させた後、接着剤コーティングのサンプルを 24 時間にわたって C T H 室 (23 / 50 % R H) に置き、その後、R T 及び 70 剪断試験を行った。溶剤コーティングしたサンプルを表 7 に示し、ホットメルトコーティングしたサンプルを表 8 に示す。

【 0 1 8 0 】

【 表 9 】

表 7

接着剤の 実施例	経時変化 試験条件	剪断強度(分)		180° 剥離接着 (N/dm(oz/in))			
		RT	70℃	ガラス	Al 2024	ガラス繊維	炭素繊維
3	初期	10000	4030	23(21)	18(16)	51(47)	61(56)
19		10000	2540	25(23)	23(21)	54(49)	66(60)
C3		10000	1370	43(39)	46(42)	69(63)	81(74)
C12		10000	7700	58(53)	50(46)	78(71)	87(79)
3	70℃/168h	10000	4600	21(19)	47(43)	50(46)	53(48)
19		10000	5400	23(21)	51(47)	54(49)	64(58)
C3		10000	2700	42(38)	58(53)	41(37)	53(48)
C12		10000	10000	58(53)	71(65)	56(51)	62(57)
3	50℃/95% RH/168h	10000	10000	27(25)	54(49)	53(48)	56(51)
19		10000	7200	42(38)	50(46)	64(58)	53(48)
C3		10000	2040	38(35)	49(45)	44(40)	49(45)
C12		10000	10000	33(30)	56(51)	67(61)	58(53)

10

【 0 1 8 1 】

【 表 1 0 】

表 8

接着剤の 実施例	経時変化 試験条件	剪断強度(分)		180° 剥離接着 (N/dm(oz/in))			
		RT	70℃	ガラス	Al 2024	ガラス繊維	炭素繊維
25	初期	10000	10000	31(28)	24(22)	62(57)	66(60)
26		10000	10000	36(33)	34(31)	73(67)	73(67)
C20		10000	10000	39(36)	20(18)	62(57)	81(74)
C21		10000	10000	31(28)	19(17)	46(42)	79(72)
25	70℃/168h	10000	10000	32(29)	51(47)	39(36)	62(57)
26		10000	10000	39(36)	57(52)	46(42)	48(44)
C20		10000	10000	37(34)	44(40)	38(35)	39(36)
C21		10000	10000	43(39)	53(48)	12(11)	46(42)
25	50℃/95% RH/168h	10000	10000	55(50)	42(38)	46(42)	71(65)
26		10000	10000	56(51)	45(41)	60(55)	43(39)
C20		10000	10000	56(51)	44(40)	30(27)	48(44)
C21		10000	10000	65(59)	46(42)	34(31)	32(29)

30

【 0 1 8 2 】

アクリル系ブロックコポリマー接着剤の光学的特性：

選択されたコーティング済み接着剤サンプルの光学的特性を上記の試験方法に従って試験した。結果を表 9 に示す。

40

【 0 1 8 3 】

【表 1 1】

表 9

接着剤の 実施例	透過率 (%)	ヘイズ (%)	b*
1	91.7	1.6	0.18
3	91.6	1.3	0.19
6	91.3	3.0	0.10
9	91.5	1.5	0.28
10	91.4	1.2	0.31
13	91.3	1.5	0.35
14	91.0	1.4	0.50
15	91.5	4.4	0.23
16	91.7	1.1	0.14
17	92.8	1.4	0.21
18	88.6	4.0	1.07
19	92.3	1.1	0.16
20	92.1	0.9	0.17
21	92.0	0.8	0.21
22	91.9	0.6	0.18
25	91.9	1.9	0.56
26	92.3	1.2	0.23
27	89.3	10.8	0.63
C3	91.7	1.0	0.33
C5	91.5	1.3	0.30
C9	91.5	4.3	0.32
C10	90.2	1.9	0.80
C11	88.1	1.8	2.33
C12	92	0.7	0.17
C13	92.3	1.0	0.15
C14	92.1	0.7	0.17
C15	91.8	0.8	0.23
C18	92.5	1.7	0.24
C19	91.7	1.4	0.51
C20	92.42	1.0	0.22
C21	92.8	1.5	0.21

10

20

30

40

【0184】

アクリル系ブロックコポリマー接着剤の機械的特性：

選択されたコーティング済み接着剤サンプルの機械的特性を上記の試験方法に従って試験した。結果を表10に示す。

50



【 0 1 8 5 】

【 表 1 2 】

表 1 0

接着剤の 実施例	伸び(%)	引張強度 (kPa)
C3	600. 5	3, 913
3	670. 5	3, 620
C12	586. 5	3, 530
19	663. 5	3, 720
C19	708. 0	6, 630
25	773. 5	5, 843
C20	795. 5	7, 250
26	816. 5	5, 650

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/030038
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 133/04(2006.01)i, C09J 7/00(2006.01)i, C09J 7/02(2006.01)i, C09J 11/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i</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) C09J 133/04; C08K 3/20; B32B 3/00; C09J 193/04; C08J 9/06; C08K 3/26; C09J 153/00; B32B 27/00; C08G 18/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: methacrylate, methacrylate endblock, pressure sensitive adhesive, retarding agent, halogen-free		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010-0113636 A1 (VAN RHEENEN PAUL et al.) 06 May 2010 See ABSTRACT: paragraphs [0008], [0054], [0058], [0060]-[0063]; TABLE 1 and claims 1, 4	1-20
A	US 2008-0011419 A1 (EVERAERTS, ALBERT I. et al.) 17 January 2008 See ABSTRACT: paragraphs [0043], [0065]-[0070], [0100] and claims 1, 7, 19	1-20
A	US 2006-0084755 A1 (GOOD, DAVID J. et al.) 20 April 2006 See ABSTRACT: paragraphs [0008], [0036], [0038] claims 1, 7, 8, 11, 12, 13, 16, 20, 26, 27, 30, 31, 32, 35	1-20
A	US 6022914 A (NOWAK, PETRA et al.) 08 February 2000 See ABSTRACT: column 5 lines 44-60 and claim 1	1-20
A	U S2004-0126542 A1 (FUJIWARA, SHUZO et al.) 01 July 2004 See ABSTRACT: paragraphs [0026], [0027], [0038] and claim 1	1-20
A	WO 2009-146227 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 03 December 2009 See ABSTRACT: page 32 line 11- line12, line 22- line 27, page 34 line 10 - line 20, page 35 line 15- line 20 and claim 1	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 2012 (19.10.2012)		Date of mailing of the international search report 23 OCTOBER 2012 (23.10.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer PARK, JONG IL Telephone No. 481-5175 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/030038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010-0113636 A1	06.05.2010	BR P10904445A2 CN 101781440 A EP 2182024 A2 EP 2182024 A3 JP 2010-106253 A KR 10-2010-0048884 A KR20100048884A TW 201022350 A US 8124664 B2	21.09.2010 21.07.2010 05.05.2010 20.04.2011 13.05.2010 11.05.2010 11.05.2010 16.06.2010 28.02.2012
US 2008-0011419 A1	17.01.2008	AT 448283 T BR P10513813A CN 1989216 A CN 1989216 B CN 1989216 C0 DE 602005017634 D1 EP 1773961 A1 EP 1773961 B1 EP 2108687 A1 EP 2287266 A1 JP 2008-508394 A JP 2008-508394 T JP 2012-117071 A KR 10-1128371 B1 KR20070040803A MX 2007000860 A US 2008-0024521 A1 US 2008-0138557 A1 US 7255920 B2 US 7494708 B2 US 8039104 B2 WO 2006-023143 A1	15.11.2009 13.05.2008 27.06.2007 22.12.2010 27.06.2007 24.12.2009 18.04.2007 11.11.2009 14.10.2009 23.02.2011 21.03.2008 21.03.2008 21.06.2012 28.03.2012 17.04.2007 18.04.2007 02.02.2006 12.06.2008 14.08.2007 24.02.2009 18.10.2011 02.03.2006
US 2006-0084755 A1	20.04.2006	CN 1775887 A CN 1775887 C0 DE 602005025579 D1 EP 1650282 A1 EP 1650282 B1 JP 2006-117932 A	24.05.2006 24.05.2006 10.02.2011 26.04.2006 29.12.2010 11.05.2006
US 06022914A A	08.02.2000	EP 0775736 A2 EP 0775736 A3 EP 0775736 B1 JP 09-176591 A JP 2007-297640 A	28.05.1997 08.04.1998 12.02.2003 08.07.1997 15.11.2007
US 2004-0126542 A1	01.07.2004	CN 1249186 C0 CN 1478840 A CN 1478840 C0	05.04.2006 03.03.2004 05.04.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2012/030038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009-146227 A1	03.12.2009	EP 1386941 A1	04.02.2004
		JP 2004-058431 A	26.02.2004
		KR 10-0777881 B1	27.11.2007
		KR20040030243A	09.04.2004
		GN 102099433 A	15.06.2011
		EP 2291481 A1	09.03.2011
		JP 2011-522088 A	28.07.2011
		KR 10-2011-0010810 A	07.02.2011
		KR20110010810A	07.02.2011
		US 2011-0135922 A1	09.06.2011

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
G 0 2 B 5/30 (2006.01) G 0 2 B 5/30

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 トラン, ス - ヴァン ティー .
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 アロシャイナ イービー レスフルール, マリー
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ロス, リチャード ビー .
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ピュン, ユウミ
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 プレビス, アンソニー アール .
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ハリソン, ピーター ジェイ .
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 クラッパー, ジェイソン ディー .
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ジン, ナイヨン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 パーティ, ヴィヴェク
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 シャルマ, ニーラジュ
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

F ターム(参考) 2H149 AA01 AB01 FA66 FD09 FD12 FD25
4J004 AA10 AB01 AB03 CA06 CC02 FA08
4J026 HA11 HA25 HA32 HA38 HB11 HB25 HB38 HB45 HE02
4J040 BA202 DF041 DF051 DM001 HD21 KA26 KA29 KA31 KA36 KA42
LA10 PA30