

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5840198号
(P5840198)

(45) 発行日 平成28年1月6日(2016.1.6)

(24) 登録日 平成27年11月20日(2015.11.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 133/02	(2006.01)	C O 9 J 133/02
C O 9 J 133/06	(2006.01)	C O 9 J 133/06
C O 9 J 11/04	(2006.01)	C O 9 J 11/04
C O 9 C 1/28	(2006.01)	C O 9 C 1/28
C O 9 C 3/08	(2006.01)	C O 9 C 3/08

請求項の数 1 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-506169 (P2013-506169)
(86) (22) 出願日	平成23年4月7日(2011.4.7)
(65) 公表番号	特表2013-525541 (P2013-525541A)
(43) 公表日	平成25年6月20日(2013.6.20)
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/031507
(87) 国際公開番号	W02011/133331
(87) 国際公開日	平成23年10月27日(2011.10.27)
審査請求日	平成26年4月7日(2014.4.7)
(31) 優先権主張番号	61/325,921
(32) 優先日	平成22年4月20日(2010.4.20)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	505005049
	スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100088155
	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】 反応性表面改質ナノ粒子を含有する感圧性接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) アクリル系コポリマーであって、少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマーと、前記アクリル系コポリマーの合計重量に基づいて少なくとも0.5重量パーセントの少なくとも1つのビニルカルボン酸と、の反応生成物を含む、アクリル系コポリマーと、

(b) 前記アクリル系コポリマーの100重量部あたり0.5~8重量部の表面改質シリカナノ粒子と、を含む、感圧性接着剤組成物であって、

ここで、前記表面改質シリカナノ粒子が、シリカ表面と、前記シリカ表面に共有結合した複数のシラン表面改質基と、を有するナノ粒子を含み、

少なくとも25モルパーセントの前記複数のシラン表面改質基が、反応性シラン表面改質基を含み、

少なくとも一部の前記表面改質シリカナノ粒子の少なくとも1つの前記複数のシラン表面改質基が、(メタ)アクリルオキシアルキル基を含む、感圧性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、反応性シラン表面改質剤で表面改質されたナノ粒子を含有する感圧性接着剤に関する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0002】

簡潔には、一態様では、本開示は、アクリル系コポリマーを含む感圧性接着剤組成物を提供し、このアクリル系コポリマーは、少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマーと、このアクリル系コポリマーの合計重量に基づいて少なくとも0.5重量パーセントの少なくとも1つのビニルカルボン酸と、の反応生成物と、このアクリル系コポリマーの100重量部あたり包括的に0.5~8重量部の表面改質シリカナノ粒子と、を含む。この表面改質シリカナノ粒子は、シリカ表面と、このシリカ表面に共有結合した複数のシラン表面改質基と、を有するナノ粒子を含む。シラン表面改質基の一部は非反応性であってもよいが、複数のシラン表面改質基の少なくとも25モルパーセントは、反応性シラン表面改質基を含む。

10

【0003】

一部の実施形態では、このアクリル系コポリマーは、少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマーと、このアクリル系コポリマーの合計重量に基づいて包括的に5重量パーセント以下の、例えば、1.5~3重量パーセントの、ビニルカルボン酸と、の反応生成物を含む。一部の実施形態では、少なくとも1つのビニルカルボン酸は、アクリル酸である。

【0004】

一部の実施形態では、この少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマーは、イソオクチル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートからなる群から選択される。一部の実施形態では、このアクリル系コポリマーは、第一(メタ)アクリレートモノマーと第二(メタ)アクリレートモノマーとの反応生成物を含む。一部の実施形態では、第二(メタ)アクリレートモノマーは、無極性である。

20

【0005】

一部の実施形態では、この感圧性接着剤は、例えば、炭化水素粘着付与剤、例えば、水素添加炭化水素粘着付与剤といった、粘着付与剤を更に含む。

【0006】

一部の実施形態では、本組成物は、アクリル系コポリマーの100重量部あたり包括的に2~6重量部の、例えば、3~5重量部の、表面改質シリカナノ粒子を含む。一部の実施形態では、この反応性シラン表面改質剤は、(メタ)アクリルオキシアルキル-トリアルコキシ-シラン、例えば、3-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシ-シラン、を含む。

30

【0007】

一部の実施形態では、少なくとも5モルパーセントの複数のシラン表面改質基は、非反応性シラン表面改質基を含む。一部の実施形態では、反応性表面改質基と非反応性シラン表面改質基のモル比は、少なくとも50:50である。一部の実施形態では、非反応性シラン表面改質基は、C4~C12の、アルキル又はアリール基、例えば、トリメトキシフェニルシラン、を含む。

【0008】

一部の実施形態では、表面改質シリカナノ粒子は、実質的に球状である。一部の実施形態では、表面改質シリカナノ粒子は、透過型電子顕微鏡手順により測定された場合に、包括的に50nm未満の、例えば、9~25nmの、平均粒径を有する。

40

【0009】

一部の実施形態では、この接着剤は、まずメチルエチルケトンを用いて、次にn-ヘプタンを用いて洗浄した、研磨済みステンレス鋼プレートを用いる静的剪断試験手順により測定された場合に、少なくとも300分の剪断時間を有する。一部の実施形態では、この接着剤は、まずメチルエチルケトンを用いて、次にn-ヘプタンを用いて洗浄した、研磨済みステンレス鋼プレートを用いる静的剪断試験手順により測定された場合に、少なくとも2000分の剪断時間を有する。一部の実施形態では、この接着剤は、イソプロピルアルコールと蒸留水の混合物(1:1)を用いて洗浄したポリプロピレン基材を使用したと

50

きの90°角度剥離接着強度手順により測定された場合に、少なくとも3 N / 12.7 mmの90°剥離力を有する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】感圧性接着剤中の反応性表面改質シリカナノ粒子の量の関数としての、ポリプロピレンからの90°剥離力に対するステンレス鋼上の静的剪断のプロット。

【図2】反応性表面改質基対非反応性表面改質基のモル比の関数としての、ポリプロピレンからの90°剥離力に対するステンレス鋼上の静的剪断のプロット。

【発明を実施するための形態】

【0011】

一般に、接着剤、例えば、アクリル系接着剤などの、感圧性接着剤(PSA)はよく知られている。接着剤の性能を変更するための粘着付与剤、可塑剤及び充填剤などの添加剤の使用もまた既知である。しかしながら、接着剤配合物の個々の構成成分は公知であり得るが、特定の、所望される最終用途に必要とされる条件を達成する特定の構成成分の組み合わせとそれらの相対的な量との選択は、依然として重要な課題である。

【0012】

硬化性樹脂などの樹脂中での表面改質ナノ粒子の使用もまた既知である。反応性表面改質ナノ粒子がPSA中に組み込まれ得ることも提案されてきている。しかしながら、任意の他の可能な接着剤のように、具体的なナノ粒子及び表面改質剤を選択することと、このような表面改質ナノ粒子を組み込んでいる特定の接着剤を配合することは、依然として重

【0013】

一般に、本開示は、反応性シラン官能基で表面改質されたシリカナノ粒子を含む感圧性接着剤を提供する。これらの反応性表面改質ナノ粒子は、アクリル系接着剤中に分散される。

【0014】

一般に、このアクリル系接着剤は、第一アルキル(メタ)アクリレートとビニルカルボン酸との混合物の反応生成物を含むアクリル系コポリマーを含む。本発明で使用する場合、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及び/又はメタアクリレートを意味する。例えば、ブチル(メタ)アクリレートとは、ブチルアクリレート及び/又はブチルメタクリ

【0015】

第一アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基は、4~18個の炭素原子を含有する。一部の実施形態では、このアルキル基は少なくとも5個の炭素原子を含有する。一部の実施形態では、このアルキル基は8個以下の炭素原子を含有する。一部の実施形態では、第一アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基は8個の炭素原子を有し、例えば、イソオクチル(メタ)アクリレート及び/又は2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートである。

【0016】

本開示の一部の実施形態で有用であり得る代表的なビニルカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、及び - カルボキシエチルアクリレートが挙げられる。一般に、本開示のアクリル系コポリマーは、アクリル系コポリマーの合計重量に基づいて、少なくとも0.5重量%、一部の実施形態では少なくとも1.5重量%、又は更には少なくとも2重量%のビニルカルボン酸を含む。一部の実施形態では、このアクリル系コポリマーは、10重量%以下の、一部の実施形態では6重量%以下の、5重量%以下の、又は更には3重量%以下の、ビニルカルボン酸を含む。一部の実施形態では、このアクリル系コポリマーは、このアクリル系コポリマーの合計重量に基づいて、包括的に1~5重量%の、例えば、1.5~3重量%の、ビニルカルボン酸を含む。

【0017】

一部の実施形態では、この混合物は、1つ以上の追加のアルキル(メタ)アクリレートを含んでもよい。一部の実施形態では、この追加のアルキル(メタ)アクリレートは、無極性(メタ)アクリレートである。代表的な無極性アクリレートとしては、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート及びイソホリルアクリレート(isophoryl acrylate)が挙げられる。

【0018】

一部の実施形態では、本開示のPSAは、粘着付与剤及び可塑剤などの一般的な添加剤を含んでもよい。一般に、粘着付与剤は、それらが添加されるアクリル系コポリマーと相溶性を有し、アクリル系コポリマーのガラス転移温度(T_g)よりも高いT_gを有する材料である。対照的に、可塑剤はアクリル系コポリマーと相溶性を有するが、アクリル系コポリマーのT_gよりも低いT_gを有する。実際のT_gはアクリル系コポリマーの配合に応じて変動するが、アクリル系コポリマーのT_gは、典型的には-20 未満、例えば、-30 未満、-40 未満、又は更には-50 未満である。

【0019】

一部の実施形態では、本開示の接着剤は、少なくとも1つの粘着付与剤を含む。例えば、一部の実施形態では、一部の粘着付与剤は、ポリプロピレン及びポリエチレンなどの低表面エネルギー基材に対する接着性を改善する。代表的な高T_g粘着付与剤としては、例えば、脂肪族又は芳香族の改質C₅~C₉炭化水素といった炭化水素樹脂、テルペン及びロジンエステルが挙げられる。代表的な低T_g粘着付与剤としては、テルペンフェノール系樹脂、テルペン、例えば、脂肪族又は芳香族の改質C₅~C₉炭化水素(例えば、C₉炭化水素粘着付与剤)といった炭化水素樹脂、及びロジンエステルが挙げられる。

【0020】

一部の実施形態では、水素添加炭化水素粘着付与剤が好ましいものであり得る。一部の実施形態では、部分水素添加炭化水素粘着付与剤が好ましいものであり得る。代表的な水素添加炭化水素粘着付与剤としては、Eastman Chemical Co. (Middelburg, Netherlands)から商品名REGALITE(例えば、REGALITE S-5100、R-7100、R-9100、R-1125、S-7125、S-1100及びR-1090)、REGALREZ(例えば、REGALREZ 6108、1085、1094、1126、1126、1139及び3103)、PCCOTAC及びEASTOTACで入手可能なもの、Arakawa Chemical Inc. (Chicago, Illinois)から商品名ARKON(例えば、ARKON P-140、P-125、P-115、P-100、P-90、M-135、M-115、M-100及びM-90)で入手可能なもの、並びに、Exxon Mobil Corp. (Irving, Texas)から商品名ESCOREZ(例えば、ESCOREZ 500)で入手可能なものといった、C₉及びC₅炭化水素が挙げられる。

【0021】

一部の実施形態では、本開示の接着剤は、このアクリル系コポリマーの合計重量に基づいて、5~40重量部の粘着付与剤を含む。例えば、一部の実施形態では、この接着剤は、このアクリル系コポリマーの合計重量に基づいて、5~30又は更には15~25重量部の粘着付与剤を含む。

【0022】

一般に、粘着付与剤の添加は、剥離接着力を増加させるが、粘着付与剤の存在はまた貼着力を低下させる傾向も有し、結果として剪断性能の低下を生じる。アクリル酸などの極性の架橋性モノマーの包含は、貼着及び剪断強度を増強するために付与され得るが、極性の架橋性モノマーの使用はまた剥離強度を低下させる傾向を有する。本発明者らは、驚くべきことに、反応性表面改質ナノ粒子が、特に低表面エネルギー基材において、剥離性能を有意に低下させることなく、貼着強度及び剪断性能を改善するために使用できることを発見した。

【0023】

10

20

30

40

50

本明細書で使用するとき、「低表面エネルギー基材」は、低極性と、 50 mN/m (ダイン/cm) 以下の、例えば、 45 mN/m 以下の、 43 mN/m 以下の、 40 mN/m 以下の、又は更には 30 mN/m 以下の、臨界表面張力と、を呈する表面を有する基材である。臨界表面張力は、Owens et al. による the Journal of Applied Polymer Science, v. 13 p. 1741~1747 (1969) の記述の通りに測定され得る。代表的な基材及びこれらのおよその臨界表面張力としては、ポリ塩化ビニル (39 mN/m)、ポリ酢酸ビニル (37 mN/m)、ポリスチレン (36 mN/m)、低密度ポリエチレン (31 mN/m)、ポリプロピレン (29 mN/m)、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエステル及びこれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0024】

一般に、「表面改質ナノ粒子」は、ナノメートルスケールコアの表面に貼着された表面処理剤を含む。一部の実施形態では、コアは実質的に球状である。本明細書で使用するとき、「実質的に球状」は、粒子の短軸に対する長軸比が $1:1.5$ であり、およそ等軸であることを示す。一部の実施形態では、このナノ粒子コアは、真珠の首飾り状の形状をとる。

【0025】

一部の実施形態では、コアは主要粒径が比較的均一である。一部の実施形態では、コアは狭い粒径分布を有する。一部の実施形態では、多峰性サイズ分布が使用され得る。一部の実施形態では、コアは実質的に完全に縮合している。一部の実施形態では、コアは非晶質である。一部の実施形態では、コアは等方性である。一部の実施形態では、粒子は実質的に非凝集性である。一部の実施形態では、粒子は、例えばヒュームドシリカ又は焼成シリカとは対称的に、実質的に非凝集性である。

20

【0026】

本明細書で使用するとき、「集塊した」とは、通例、電荷又は極性により互いに保持し合っている主要粒子の弱い結合を表現する。集塊した粒子は、通常、例えば、集塊した粒子が液体に分散する際に遭遇した剪断力により、より小さな塊に分解され得る。

【0027】

広くは、「凝集した」及び「凝集体」とは、例えば、化学的残基処理、化学的共有結合、又は化学的イオン結合でしばしば互いに結合し合った主要粒子が強く会合していることを意味する。凝集体をより小さな塊へと更に分解すること、非常に困難である。通常、凝集した粒子は、例えば、凝集した粒子が液体に分散する際に遭遇した剪断力により、より小さな塊に分解されない。

30

【0028】

本明細書で使用されるとき、用語「シリカナノ粒子」は、シリカ表面を有するナノメートルスケールのコアを有するナノ粒子を指す。これには、実質的にすべてのシリカ、並びにシリカ表面を有する他の無機(例えば、金属酸化物)又は有機コアを含むナノ粒子コアが挙げられる。一部の実施形態では、コアは金属酸化物を含む。任意の既知の金属酸化物が使用できる。代表的な金属酸化物として、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、バナジア、クロミア、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化亜鉛、セリア、及びこれらの混合物が挙げられる。一部の実施形態では、コアは、非金属酸化物を含む。

40

【0029】

一般に、ナノサイズのシリカ粒子は、 100 nm 未満の、より好ましくは 60 nm 未満の、例えば、 50 nm 未満の、 30 nm 未満の、更には 25 nm 未満の、平均コアサイズを有する。一部の実施形態では、ナノサイズのシリカ粒子は、少なくとも 5 nm の、より好ましくは少なくとも 9 nm の、例えば、少なくとも 15 nm の、平均コアサイズを有する。

【0030】

滴定や光散乱技術などの他の方法を使用してもよいが、本明細書において言及される粒径測定は、透過型電子顕微鏡(TEM)に基づく。この方法を使用して、ナノ粒子のTE

50

M画像を収集し、画像分析を使用して各粒子の粒径を決定する。次に、いくつかの所定の個々の粒径範囲内にある粒径を有する粒子の数を数えることによって、計数ベースの粒径分布が決定される。数平均粒径を次に計算する。1つのこのような方法は、2010年2月11日出願の米国特許仮出願第61/303,406号(「多峰性ナノ粒子分布(Multimodal Nanoparticle Dispersions)」、Thunhorst et al.)に記載されており、本明細書では「透過型電子顕微鏡手順」として言及される。

【0031】

透過型電子顕微鏡手順粒径と粒径分布を測定するために、ナノ粒子ゾルを、1又は2滴のゾルを取ってそれを20mLの脱イオン蒸留水と混合することによって希釈する。希釈した試料を10分間超音波処理し(超音波洗浄器、Mettler Electronics Corp.(Anaheim, CA))、1滴の希釈した試料を、カーボン/ホルムパール・フィルム付きの200メッシュCu TEMグリッド(製品01801、Ted Pella, Inc(Redding, CA))上に置き、周囲条件で乾燥させる。

【0032】

乾燥した試料を、透過型電子顕微鏡(TEM)(HITACHI H-9000NAR、日立株式会社(東京、日本))を使用して、300kVで、各試料中の粒径に応じて1万倍~5万倍の倍率で撮像する。画像は、CCDカメラ(ULTRASCAN 894、Gatan, Inc.(Pleasanton, CA))でGatan Digital Micrographソフトウェアを使用して取得する。各画像は、校正されたスケール・マーカーを有する。

【0033】

粒径は、各粒子の中心を通る単一線を使用して測定され、したがって、測定は、粒子が球状であるという仮定に基づく。特定の粒子が非球状である場合、測定線は粒子の最長軸に通す。それぞれの場合に、個々の粒子に対して、ASTM E122テスト方法で規定された測定数を超える数の測定を、誤差レベル5nmで行う。

【0034】

市販のシリカとしては、Nalco Chemical Company(Naper ville, Illinois)から入手可能なもの(例えば、NALCO 1040、1042、1050、1060、2326、2327及び2329)、Nissan Chemical America Company(Houston, Texas)から入手可能なもの(例えば、SNOWTEX-ZL、-OL、-O、-N、-C、-20L、-40及び-50)、株式会社アドマテックス(日本)から入手可能なもの(例えば、SX009-MIE、SX009-MIF、SC1050-MJM及びSC1050-MLV)、Grace GmbH & Co.KG(Worms, Germany)から入手可能なもの(例えば、商品名LUDOX、例えば、P-W50、P-W30、P-X30、P-T40及びP-T40ASで入手可能なもの)、H.C.Stark(Leverkusen, Germany)から入手可能なもの(例えば、商品名LEVASIL、例えば、50/50%、100/45%、200/30%、200A/30%、200/40%、200A/40%、300/30%及び500/15%で入手可能なもの)、並びに、Bayer Material Science AG(Leverkusen, Germany)から入手可能なもの(例えば、商品名DISPERCOLL S(例えば、5005、4510、4020及び3030)で入手可能なもの)が挙げられる。

【0035】

本開示で使用されるナノ粒子は、表面処理される。一般に、シリカナノ粒子の表面処理剤は、ナノ粒子のシリカ表面に共有結合によって化学的に付着することができる第一官能基を有する有機化学種であり、付着した表面処理剤は、ナノ粒子の1つ又は複数の特性を変化させる。

【0036】

表面処理剤は、多くの場合、ナノ粒子の表面に付着することができる一以上の第一官能基を含む。例えば、アルコキシ基は、シリカナノ粒子の表面上のシラノール基と反応して

10

20

30

40

50

表面処理剤とシリカ表面との間に共有結合を形成することができる共通の第一官能基である。複数のアルコキシ基を有する表面処理剤の例としては、トリアルコキシアルキルシラン（例えば、3 - （トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート）とトリアルコシリアルシラン（例えば、トリメトキシフェニルシラン）が挙げられる。一部の実施形態では、表面処理剤は、コアに付加するために、3つ以下の官能基を有する。

【0037】

一部の実施形態では、表面処理剤は、1つ以上の更なる所望の特性を与える1つ以上の追加の官能基を更に含む。例えば、一部の実施形態では、付加官能基を、表面改質ナノ粒子と、この組成物の1つ以上の付加的な構成要素、例えば、アクリル系コポリマーとの間に望ましい相溶度をもたらすために選択してもよい。一部の実施形態では、樹脂システムのレオロジーを調整、例えば、粘度を増減するように、又は、非ニュートンレオロジーの挙動、例えば、チキソトロピー（ずり減粘）を与えるように、追加の官能基を選択してよい。

10

【0038】

本開示のPSA配合では、少なくとも一部の表面改質ナノ粒子は、反応性である。したがって、少なくとも一部の表面改質ナノ粒子については、このナノ粒子を表面改質するために使用される表面処理剤のうちの少なくとも1つは、この感圧性接着剤組成物中の他の物質のうちの1つ以上と反応（例えば、共重合）可能な第二官能基を含む。

【0039】

アクリル系コポリマーの成分と反応させるのに有用な代表的な反応性表面改質剤としては、（メタ）アクリルオキシアルキル - トリアルコキシ - シラン（すなわち、アクリルオキシアルキル - トリアルコキシ - シラン、メタクリルオキシアルキル - トリアルコキシ - シラン）及び（メタ）アクリルオキシアルキル - （アルキル）ジアルコキシ - シラン及びこれらの組み合わせが挙げられる。一部の実施形態では、このアクリルオキシアルキル基のアルキル基は、1～6個の炭素原子、例えば、2～4個の炭素原子を含有する。一部の実施形態では、このアルキル基は、エチル及びプロピルからなる群から選択される。一部の実施形態では、このアルコキシ基は、1～3個の炭素原子を含む。一部の実施形態では、このアルコキシ基は、メトキシ及びエトキシからなる群から選択される。代表的な（メタ）アクリルオキシアルキル - トリアルコキシ - シランとしては、3 - メタクリルオキシプロピル - トリメトキシシラン、3 - メタクリルオキシプロピル - トリエトキシシラン及び3 - アクリルオキシプロピル - トリメトキシシランが挙げられる。代表的な（メタ）アクリルオキシアルキル - （アルキル）ジアルコキシ - シランとしては、3 - （（メタ）アクリルオキシ）プロピル - （メチル）ジメトキシシラン及び3 - （（メタ）アクリルオキシ）プロピル - （メチル）ジエトキシシランが挙げられる。

20

30

【0040】

このアクリル系コポリマー内にこのナノサイズシリカ粒子を分散させる前に、市販の表面処理剤を用いて、このナノサイズシリカ粒子を表面処理することができる。一部の実施形態では、好ましい表面処理剤としては、3 - メタクリルオキシプロピル - トリメトキシ - シラン（MP TMS）及びフェニル - トリメトキシ - シラン（PTMS）が挙げられる。一般に、この表面処理剤は、ナノサイズシリカ粒子を安定化させ、その結果、安定な、実質的に均質な分散がPSA組成物内に達成される。本明細書で使用するとき、「安定」は、樹脂に分散させた、例えば、室温（約 23 ± 2 ）及び大気圧で、かつ極度の電磁場が存在しない標準的周囲条件下で、約24時間といった一定時間を耐えた後に凝集しない表面処理ナノサイズシリカ粒子分散体を意味する。

40

【0041】

一部の実施形態では、少なくとも25モルパーセントの表面改質剤は反応性であり、すなわち、25～100モルパーセントの表面改質剤は反応性表面改質剤である。一部の実施形態では、少なくとも一部の表面改質剤は非反応性であり、例えば、一部の実施形態では少なくとも5モルパーセントの表面改質剤は非反応性表面改質剤である。一部の実施形態では、反応性表面改質基と非反応性表面改質基のモル比は、少なくとも25：75であ

50

り、一部の実施形態では少なくとも50：50である。一部の実施形態では、反応性表面改質基と非反応性表面改質基のモル比は、90：10以下であり、一部の実施形態では、80：20以下、例えば、約75：25である。

【0042】

試験方法。

【実施例】

【0043】

【表 1】

表 1：実施例の調製に使用された材料の説明

成分	説明	供給元
AA	アクリル酸モノマー	BASF (Germany)
2-EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	BASF (Germany)
HDDA	1, 6ヘキサンジオールジアクリレート	Sartomer (France)
PI-1	2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (OMNIRAD BDK)	iGm Resins (Waalwijk, Netherlands)
	炭化水素樹脂粘着付与剤 (REGALREZ 6108)	Eastman Chemical Co. (Kingsport, Tennessee)
SNP-15S	15nm*の平均粒径(球状)を有する水性 コロイドシリカゾル (LEVASIL 200A)	H. C. Starck (Leverkusen, Germany)
SNP-55S	55nm*の平均粒径(球状)を有する水性 コロイドシリカゾル (LEVASIL 50/50)	H. C. Starck (Leverkusen, Germany)
SNP-50R	水性コロイドシリカゾル(真珠の首飾り状)** (SNOWTEX ST-PS-M)	Nissan America Chemical Cooperation (Houston)
MPTMS	3-メタクリルオキシプロピレートトリメトキシシラン; 反応性表面改質剤 (GF 31)	Wacker Chemie AG (Munich, Germany)
PTMS	フェニルトリメトキシシラン: 非反応性 表面改質剤 (Z 6124)	Dow Corning (Wiesbaden, Germany)

* 平均粒径の報告値は、電子顕微鏡写真から得られたと言われている。

** 動的光散乱により測定すると18~25nmの直径と80~100nmの長さを有する真珠の首飾り状粒子として記載。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

基材。これらの接着剤を以下の基材を用いて試験した。基材 1 (「StS」) は、まずメチルエチルケトンを用い、次に n - ヘプタンを用いて洗浄した研磨済みステンレス鋼であった。基材 2 (「PE」) は、Eastman Chemical Co. (King sport, TN) から商品名「VORIDIAN POLYETHYLENE 1550P」で入手可能なポリエチレンペレットから調製された 330 マイクロメートル (13 ミル) 厚さのポリエチレンフィルムであった。このフィルムをアルミニウムプレート (150 mm x 50 mm x 2 mm) 上に固定し、ポリエチレンフィルムの滑らかな側で試験を行った。基材 3 (「PP」) は、Rocholl GmbH (Germany) から商品名 Kunststoffprüfkörper natur「Fabrikat Simona DWST」 (150 mm x 50 mm x 2 mm) で入手可能なポリプロピレンプレートであった。この試験パネルは、イソプロピルアルコールと蒸留水の混合物 (1 : 1) を用いて、洗浄した。洗浄したパネルをティッシュを使用して乾燥させた。

10

【 0 0 4 5 】

試験方法

90° 角度剥離接着強度手順。90° 剥離接着力は、以下の方法で測定したが、これは試験方法 FINAT No. 2 に従うものである。25 及び相対湿度 (RH) 50 % にて、この試験を実施した。

【 0 0 4 6 】

幅 12.7 mm 及び長さ 175 mm のストリップを、コーティングされた感圧性接着剤試料から縦方向に切り取った。裏材をストリップから除去し、ストリップを接着剤側を下にして軽く指圧して清潔な試験板の上に設置した。標準的な FINAT 試験ローラー (2 kg) を各方向に毎秒約 10 mm の速度で一回通過させて、接着剤と基材表面との間を密着させた。ストリップを試験板に適用した後、試験前に試験板を室温で 24 時間放置した。引張試験機の底部ジョーの中に固定されている水平支持体の中に試験板及びストリップを取り付けた。試験機 (Zwick/Roell Z2020 (Ulm, Germany)) を毎分 300 mm (ミリメートル) のジョー分離速度に設定した。試験結果を 12.7 mm ニュートン単位毎であらわす。引用符付きの剥離値は、90° 剥離測定値の平均である。

20

【 0 0 4 7 】

静的剪断試験手順。この静的剪断試験では、70 の温度にて 0.5 kg の一定荷重をテープ及び基材の表面と平行方向に印加しつつ、感圧性接着テープが基材に接着し続ける能力を測定する。ステンレス鋼を以下の方法で用いて静的剪断を測定したが、これは、試験を、1 kg 荷重を用いて室温以外で行なうのではなく、0.5 kg 荷重を用いて 70 で行ったことを除き、試験方法 FINAT No. 8 に従っている。

30

【 0 0 4 8 】

幅 25 mm 及び長さ 100 mm 超過のストリップを、感圧性接着剤試料から縦方向に切り取った。所定重量を保持するために、ストリップの一端にループを用意した。ループの反対端を用いてストリップをパネルの縁部に取り付けた。ストリップは精密にかつ気泡が入らないように取り付け、25 x 25 mm の接着領域を得た。標準的な FINAT 試験ローラー (2 kg) を各方向に毎秒約 10 mm の速度で一回通過させて、接着剤と基材表面との間を密着させた。室温での 24 時間の加圧保持時間後、試験試料を固定具に移し、テープのループ端部を試験パネルに対して 178° の角度で下方に伸ばし、基材が垂直に対して 2° の角度に配置されるように配置した。試験パネルを剪断スタンドに配置し、70 の具体的な試験温度にて 10 分の期間の後、0.5 kg の指定荷重を試料のループに配置した。タイマーをスタートさせた。試験は破損した時点で中止し、試験結果は分で示された。引用符付きの静的剪断値は 3 回の剪断測定値の平均である。試験は 10,000 分後に中止した。したがって、破損しなかった試料は 10,000+ として報告されている。

40

【 0 0 4 9 】

50

分散体調製手順。表面改質ナノサイズシリカの分散体を硬化樹脂中に調整した。このナノサイズシリカ粒子は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,899,948(B2)号に記載のように、表面処理することができ、硬化性樹脂内に分散させることができる。表面処理及び分散の好ましい方法は、以下に要約するように、実施例3の第32段31~42行に記載されている。

【0050】

所望量の表面改質剤をメトキシプロパノールに添加し、混合する。このアルコール溶液をシリカゾルに攪拌させながらゆっくりと添加し(1~2分)、約80の温度にて約16時間にわたって維持する。このゾルを2-EHAと混合し、この改質有機ゾルをオープンで85~90にて4時間にわたって加熱することにより、表面改質シリカゾルを溶媒交換する。

10

【0051】

当業者により理解されるように、このような手順は、ナトリウム及びアンモニウム安定化シリカゾルなどの本明細書記載のもののような非常に様々なシリカゾルで 사용할 ことができる。また、エタノール、n-プロパノール及びノ又はイソプロパノールなどの他の溶媒は、メトキシプロパノールの代わりに又はメトキシプロパノールと共に使用することができる。このプロセスも、反応性及び非反応性の表面改質剤の両方の非常に様々な表面改質剤にとって好適である。このプロセスはまた、表面改質ナノ粒子を分散させる樹脂により限定されない。最後に、プロセス修正もまた用いられ得る。例えば、一部の実施形態では、より低い温度及び真空の使用が所望され得る。例えば、表面改質シリカゾルは、ゾルを例えば2-EHAと混合することにより溶媒交換することができ、この改質有機ゾルは次に、真空を適用し、完了までオープンで40~60にて加熱することにより、処理することができる。

20

【0052】

PSA調製手順。まず、重合性モノマーと光開始剤をガラス容器内で組み合わせ、30分にわたって攪拌した。第一に、この混合物を窒素ガス流で10分にわたって起泡することにより、この混合物を不活性化した。この不活性化混合物を次に、紫外線により、約8%の程度及び3500センチポアズ(cps)のBrookfield粘度まで重合させた。重合した時点で、空気をこのシロップに導入して、重合を停止させた。

【0053】

30

第二に、下記の各実施例に同定されるように、追加の材料をこの部分重合シロップに添加し、30分にわたって攪拌して、コーティング組成物を生成した。このコーティング組成物を、2つの片面がシリコーン処理された剥離ライナー(HOSTAPHAN 2SLK、75マイクロメートル、三菱から)の間にコーティングし、次に、続いて、硬化手順により3メートルの長さを有する紫外線硬化ステーションを通過させた。

【0054】

硬化手順。上部から、すなわち、剥離ライナーで覆われた液体前駆体層に向かう方向で、並びに、底部から、すなわち、基材に向かう方向で、硬化を実行させた。両方向に提供される強度を等しいレベルに設定した。放射線は、300~400nmの波長で蛍光ランプにより提供したが、最大値は351nmであった。上部及び底部から累積的に照射された放射線総強度及び3つの領域の各長さは、以下の通りであった：領域1、長さ37.5cm、総強度2.3mW/cm²；領域2、長さ162.5cm、総強度0.88mW/cm²；並びに領域3、長さ100cm、総強度4.95mW/cm²。

40

【0055】

比較例CE-1、CE-2及びCE-3。粘着付与していない接着剤と粘着付与した接着剤の両方の中で従来の架橋剤を使用する場合の、通常理解されている剪断と剥離強度のトレードオフを実証するために、比較例を調製した。PSA調製手順により接着剤を調製した。2-EHA(97.5%)とAA(2.5%)と0.04pphのPI-1光開始剤を用いて、シロップを調製した。次に、追加の0.16pphのpl-1光開始剤をこの得られた透明なシロップに添加した。加えて、表2に要約したように、様々な量の従来

50

の架橋剤（HDDA）及び炭化水素粘着付与剤樹脂（REGALREZ 6108）をこのシロップに添加した。次に、これらの試料を硬化手順により硬化させた。

【0056】

90°角度剥離接着強度手順及び静的剪断試験手順を用いて、これらの硬化済み試料を試験した。結果を表2に要約する。

【0057】

【表2】

表2：比較例CE-1、CE-2及びCE-3の接着剤性能

実施例	HDDA (pph)	粘着付与剤 (pph)	静的剪断 (分)	90° 剥離(N/12.7mm)		
				StS	PE	PP
CE-1	0.08	0	10,000+	5.4	2.2	3.3
CE-2	0.16	0	10,000+	4.1	1.8	2.7
CE-3	0.08	20	70	9.3	3.5	5.1

10

【0058】

表2に示しているように、HDDAなどの従来の架橋剤の量を増加させると、各基材についての90°剥離接着力が減少した。粘着付与剤の添加はすべての基材について剥離接着を増加させたが、剪断強度は劇的に低下させた。

【0059】

比較例CE-4及びCE-5。非反応性シラン表面改質剤のみで表面改質したナノ粒子の効果を実証するために、比較例を調製した。PSA調製手順により粘着付与接着剤を調製した。2-EHA（97.7%）とAA（2.3%）と0.04pphのPI-1光開始剤を用いて、シロップを調製した。次に、追加の0.16pphのPI-1光開始剤及び20pphの炭化水素粘着付与剤樹脂（REGALREZ 6108）をこの得られた透明なシロップに添加した。シリカナノ粒子（SNP-15Sシリカゾル）を非反応性シラン表面改質剤（PTMS）で表面改質し、表3に要約しているようにシロップに添加した。これらの得られた試料を硬化手順により硬化させた。

20

【0060】

90°角度剥離接着強度手順及び静的剪断試験手順により、これらの硬化済み試料を試験した。結果を表3に要約する。両方の試料が、通常所望される滑らかな剥離ではなくひっかかる（shocky）剥離を呈した。加えて、これらの試料は架橋剤を含まず、乏しい剪断結果が得られた。

30

【0061】

【表3】

表3：非反応性表面改質ナノ粒子を含有する比較例CE-4及びCE-5の粘着付与性能

実施例	シリカ			静的剪断 (分)	90° 剥離(N/12.7mm)		
	ゾル	サイズ(nm)	pph		StS	PE	PP
CE-4	SNP-15S	15	4	5	14.8	3.1	2.8
CE-5	SNP-15S	15	5	6	14.2	3.3	2.6

40

【0062】

比較例CE-6並びに実施例EX-1及びEX-2。

PSA調製手順により粘着未付与接着剤を調製した。2-EHAとAAと0.04pphのPI-1光開始剤を用いて、シロップを調製した。次に、追加の0.16pphのPI-1光開始剤をこの得られた透明なシロップに添加した。75モルパーセントの反応性シラン表面改質剤（MP-TMS）及び25モルパーセントの非反応性（PTMS）シラン表面改質剤を用いてSNP-15Sシリカゾルから表面改質ナノ粒子を調製した。この表面改質ナノ粒子を次にシロップに添加し、得られた試料を硬化手順により硬化させた。

【0063】

50

90°角度剥離接着強度手順及び静的剪断試験手順により、これらの硬化済み試料を試験した。結果を表4に要約し、図1に示す。

【0064】

【表4】

表4：表面改質ナノ粒子を増量した粘着未付与接着剤性能（比較例CE-6並びに実施例EX-1及び実施例EX-2）

実施例	2-EHA	AA	SM-np* (pph)	静的剪断 (分)	90° 剥離(N/12.7mm)
					PP
CE-6	97.5%	2.5%	0	0	6.1
EX-1	97.4%	2.6%	3.4	5,260	3.7
EX-2	97.4%	2.6%	4.3	10,000+	2.9

10

* 75モル%のMPTMS及び25モル%のPTMSで表面改質したナノ粒子

【0065】

比較例CE-7並びに実施例EX-3、EX-4、EX-5及びEX-6。

PSA調製手順により粘着未付与接着剤を調製した。2-EHA(97.5%)とAA(2.5%)と0.04pphのPI-1光開始剤を用いて、シロップを調製した。次に、追加の0.16pphのPI-1光開始剤をこの得られた透明なシロップに添加した。表5に要約するように、様々な比率の反応性シラン表面改質剤(MPTMS)及び非反応性(PTMS)シラン表面改質剤を用いてSNP-15Sシリカゾルから表面改質ナノ粒子を調製した。この表面改質ナノ粒子(3.5pph)を次にシロップに添加し、得られた試料を硬化手順により硬化させた。

20

【0066】

90°角度剥離接着強度手順及び静的剪断試験手順により、これらの硬化済み試料を試験した。結果を表5に要約し、図2に示す。

【0067】

【表5】

表5：反応性表面改質剤を増量した粘着未付与接着剤性能（比較例CE-7並びに実施例EX-4～EX-6）

実施例	シリカ ゾル	サイズ (nm)	モル%		静的剪断 (分)	90° 剥離(N/12.7mm)		
			MPTMS	PTMS		StS	PE	PP
CE-7	なし	—	—	—	4	23.2	4.1	2.9
EX-3	SNP-15S	15	25	75	110	6.8	3.6	2.5
EX-4	SNP-15S	15	50	50	3350	7.4	3.5	2.6
EX-5	SNP-15S	15	75	25	10,000+	4.9	2.3	3.3
EX-6	SNP-15S	15	100	0	10,000+	4.5	1.8	2.5

30

【0068】

比較例CE-8並びに実施例EX-7～EX-11。

PSA調製手順により粘着付与接着剤を調製した。表6に要約しているように、0.04pphのPI-1光開始剤と様々な量の2-EHA及びAAを用いて、シロップを調製した。この工程に続いて、追加の0.16pphのPI-1光開始剤及び20pphの炭化水素粘着付与剤樹脂(REGALREZ 6108)をこの得られた透明なシロップに添加した。加えて、75モル%のMPTMS反応性表面改質剤と25モル%のPTMS非反応性表面改質剤を用いて、SNP-15Sシリカゾルから表面改質ナノ粒子を調製した。これらの表面改質ナノ粒子を表6に要約している量でシロップに添加した。次に、この試料を、実施例EX-8を除き、硬化手順により硬化させた。実施例EX-8については、紫外線硬化条件は以下のように調整した：領域1、総強度2.73mW/cm²；領域2、総強度3.25mW/cm²；及び領域3、総強度4.95mW/cm²。

40

【0069】

90°角度剥離接着強度手順及び静的剪断試験手順により、これらの硬化済み試料を試

50

験した。

【 0 0 7 0 】

【表 6】

表 6：CE-8 及び実施例 EX-7～EX-11 の粘着付与接着剤性能

実施例	2-EHA	AA	SM-np* (pph)	静的剪断 (分)	90° 剥離(N/12.7mm)		
					StS	PE	PP
CE-8	97.5	2.5	0	0	—	—	—
EX-7	98.5	1.5	4	144	8.5	6.2	4.5
EX-8	97.5	2.5	4	202	8.9	3.3	3.5
EX-9	97	3	4	2170	10.6	2.7	3.7
EX-10	97.75	2.25	5	6210	8.1	3.3	4.5
EX-11	97.5	2.5	5	10,000+	8.4	3.4	4.8

10

* 75 モル % の MPTMS 及び 25 モル % の PTMS で表面改質したナノ粒子。

【 0 0 7 1 】

(実施例 EX - 12 ~ EX - 14)。

PSA 調製手順により、実施例 EX - 6 と同様の粘着未付与接着剤を調製した。2 - EHA (97.5 %) と AA (2.5 %) と 0.04 pph の PI - 1 光開始剤を用いて、シロップを調製した。次に、追加の 0.16 pph の pl - 1 光開始剤をこの得られた透明なシロップに添加した。加えて、表 7 に要約しているように、100 モル % の MPTMS 反応性表面改質剤を用いて、様々なシリカゾルから表面改質ナノ粒子を調製した。これらの表面改質ナノ粒子 (3.5 pph) をシロップに添加した。次に、これらの試料を硬化手順により硬化させた。

20

【 0 0 7 2 】

90° 角度剥離接着強度手順及び静的剪断試験手順により、これらの硬化済み試料を試験した。結果を表 7 に要約する。比較例 CE - 6 及び実施例 EX - 6 についての結果も包含する。

【 0 0 7 3 】

【表 7】

表 7：比較例 CE-6 並びに実施例 EX-6 及び EX-12～EX-14 の粘着未付与接着剤性能

30

実施例	シリカ ゾル	サイズ (nm)	シリカ形状	静的剪断 (分)	90° 剥離(N/12.7mm)		
					StS	PE	PP
CE-6	なし	—	—	4	23.2	4.1	2.9
EX-6	SNP-15S	15	球状	10,000+	4.5	1.8	2.5
EX-12	SNP-55S	55	球状	10	10.2	3.0	3.2
EX-13	SNP-15S/ SNP-55S	15, 55	球状	90	6.6	2.3	3.3
EX-14	SNP-50R	50	真珠の首飾り状	343	5.8	2.1	3.2

【 0 0 7 4 】

本発明の様々な改変及び変更が、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく当業者には明らかとなるであろう。

40

【 図 1 】

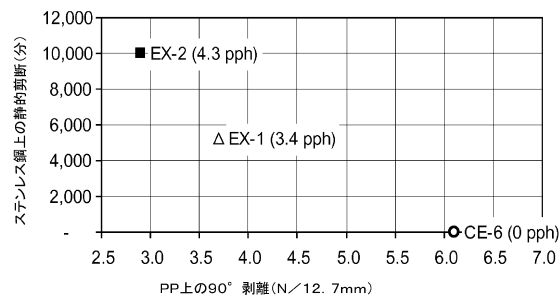


FIG. 1

【 図 2 】

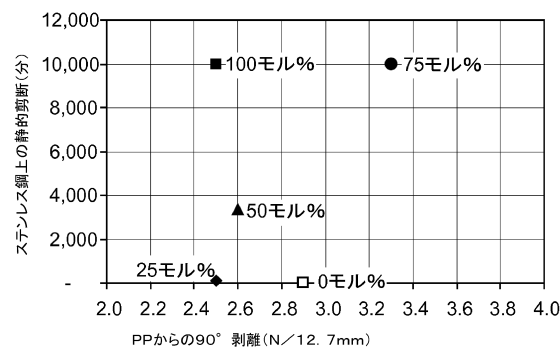


FIG. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 9 C 3/10 (2006.01) C 0 9 C 3/10
 C 0 9 C 3/12 (2006.01) C 0 9 C 3/12

(72)発明者 メヘニッチ, シルク, ディー.
 ドイツ, 4 1 4 5 3 ノイス, カール シュルツ シュトラーセ 1
 (72)発明者 エッカート, アドリアン エス.
 ドイツ, 8 2 2 2 9 ゼーフェルト, エスベ ブラッツ, スリーエム エスベ エーゲー
 (72)発明者 トレーサー, ステフン
 ドイツ, 4 1 4 5 3 ノイス, カール シュルツ シュトラーセ 1
 (72)発明者 エルドガン ハーグ, ベルマ
 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

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 5 5 7 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0