

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6983766号
(P6983766)

(45) 発行日 令和3年12月17日 (2021. 12. 17)

(24) 登録日 令和3年11月26日 (2021. 11. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006. 01)
 C O 9 J 133/00 (2006. 01)
 C O 9 J 11/06 (2006. 01)
 C O 9 J 7/38 (2018. 01)
 C O 8 F 220/20 (2006. 01)

C O 8 J 5/18 C E Y
 C O 9 J 133/00
 C O 9 J 11/06
 C O 9 J 7/38
 C O 8 F 220/20

請求項の数 13 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-515529 (P2018-515529)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月15日 (2016. 9. 15)
 (65) 公表番号 特表2019-500432 (P2019-500432A)
 (43) 公表日 平成31年1月10日 (2019. 1. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/051877
 (87) 国際公開番号 W02017/058528
 (87) 国際公開日 平成29年4月6日 (2017. 4. 6)
 審査請求日 令和1年9月11日 (2019. 9. 11)
 (31) 優先権主張番号 62/233, 455
 (32) 優先日 平成27年9月28日 (2015. 9. 28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 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 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74) 代理人 100171701
 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 開裂可能な架橋剤を含むパターン化されたフィルム物品及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) i. 式 - O - C (R ₂) (R ₃) - O - (式中、R ₂ 及び R ₃ は独立して、水素、アルキル、又はアリアルである) を有する少なくとも 1 つの基との架橋を有するアクリルコポリマー、及び

ii. 光酸発生剤

を含む組成物の層を有する基材を準備することと、

b) 事前に選択されたパターン状に前記層を照射して、前記架橋の少なくとも一部を開裂させることと、

を含み、

前記コポリマーは、4 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 つ以上の非環状アルキル (メタ) アクリレートモノマーから誘導される重合単位を含み、

前記照射工程は、前記光酸発生剤を開裂させ、それによって酸及び前記架橋の一部の開裂を触媒する初期酸を放出し、

前記コポリマーの非照射部分は、式：

- [M ^{エステル}] _a - [M ^酸] _b - [M ^{極性}] _c - [M ^{ビニル}] _d - [M ^{不安定}] _e -
 [M ^{x 結合}] _g -

(式中、[M ^{エステル}] は、(メタ) アクリレートエステルモノマー単位を表し、下付き文字 a は、その重量パーセントを表し、

[M ^酸] は、酸官能性モノマー単位を表し、下付き文字 b は、その重量パーセントを表

し、

[M 極 性] は、極性モノマー単位を表し、下付き文字 c は、その重量パーセントを表し、

、

[M ビニル] は、ビニルモノマー単位を表し、下付き文字 d は、その重量パーセントを表し、

[M 不 安 定] は、不安定架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字 e は、その重量パーセントを表し、

[M × 結 合] は、開裂不可能な架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字 g は、その重量パーセントを表す)

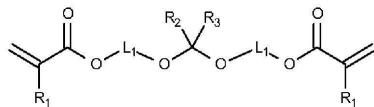
のものである、パターン化されたフィルム物品の製造方法。

10

【請求項 2】

前記アクリルコポリマーは、式：

【化 1】



の共重合したモノマー単位

(R₁ は、水素又はメチルであり、

R₂ 及び R₃ は独立して、水素、アルキル、又はアリールであり、

L₁ は、二価の結合基である)

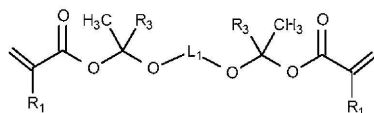
を含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

前記アクリルコポリマーは、式：

【化 2】



の共重合したモノマー単位

(R₁ は、水素又はメチルであり、

R₃ は独立して、水素、アルキル、又はアリールであり、

L₁ は、二価の結合基である)

を含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 4】

前記ポリマーは、4 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 つ以上のアルキル (メタ) アクリレートモノマーから誘導される重合単位を少なくとも 50 重量 % 含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記アクリルコポリマーは、0 . 1 ~ 20 重量 % の開裂可能な架橋性モノマー単位を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 6】

前記照射されたコポリマーは、式：

- [M エステル]_a - [M 酸]_b - [M 極 性]_c - [M ビニル]_d - [M 不 安 定]_e .
f - [M 残 留 部]_f - [M × 結 合]_g - のもの

(式中、[M エステル] は、(メタ) アクリレートエステルモノマー単位を表し、下付き文字 a は、その重量パーセントを表し、

[M 酸] は、酸官能性モノマー単位を表し、下付き文字 b は、その重量パーセントを表し、

[M 極 性] は、極性モノマー単位を表し、下付き文字 c は、その重量パーセントを表し、

、

50

[M^{ビニル}] は、ビニルモノマー単位を表し、下付き文字 d は、その重量パーセントを表し、

[M^{不安定}] は、不安定架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字 e - f は、残留している不安定架橋単位の残りの量の重量パーセントを表し、

[M^{残留部}] は、前記不安定架橋剤から誘導されるモノマー単位の残留部を表し、f は、その重量パーセントを表し、

[M^{×結合}] は、開裂不可能な架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字 g は、その重量パーセントを表す)
である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記基材は、アパーチャマスクを通した照射によって、事前に選択されたパターン状に照射される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

式 - O - C (R₂) (R₃) - O - (式中、R₂ 及び R₃ は独立して、水素、アルキル、又はアリールである) を有する少なくとも 1 つの基との架橋を有するアクリルコポリマーの層を含むパターン化されたフィルム物品であって、

前記パターンは、前記接着剤コポリマー中の高架橋密度領域及び低架橋密度領域を含み、

前記コポリマーは、4 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 つ以上の非環状アルキル (メタ) アクリレートモノマーから誘導される重合単位を含み、

前記アクリル接着剤コポリマー中の架橋密度は、前記高架橋密度領域と前記低架橋密度領域との間で少なくとも 5 % 異なり、

高架橋密度領域中の前記コポリマーは、式：

- [M^{エステル}]_a - [M^酸]_b - [M^{極性}]_c - [M^{ビニル}]_d - [M^{不安定}]_e - [M^{×結合}]_g -

(式中、[M^{エステル}] は、(メタ) アクリレートエステルモノマー単位を表し、下付き文字 a は、その重量パーセントを表し、

[M^酸] は、酸官能性モノマー単位を表し、下付き文字 b は、その重量パーセントを表し、

[M^{極性}] は、極性モノマー単位を表し、下付き文字 c は、その重量パーセントを表し、

[M^{ビニル}] は、ビニルモノマー単位を表し、下付き文字 d は、その重量パーセントを表し、

[M^{不安定}] は、不安定架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字 e は、その重量パーセントを表し、

[M^{×結合}] は、開裂不可能な架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字 g は、その重量パーセントを表す)
のものである、パターン化されたフィルム物品。

【請求項 9】

前記コポリマーは、4 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 つ以上のアルキル (メタ) アクリレートモノマーから誘導される重合単位を少なくとも 50 重量 % 含む、請求項 8 に記載のパターン化されたフィルム物品。

【請求項 10】

前記コポリマーは、前記コポリマーの前記高架橋密度領域中に 0 . 1 ~ 20 重量 % の開裂可能な架橋性モノマーを含む、請求項 8 又は 9 に記載のパターン化されたフィルム物品。

【請求項 11】

前記コポリマーは、式：

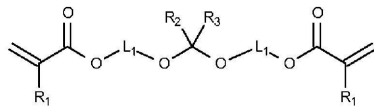
10

20

30

40

【化 3】



の共重合した開裂可能な架橋性モノマー

(R 1 は、水素又はメチルであり、

R 2 及び R 3 は独立して、水素、アルキル、又はアリールであり、

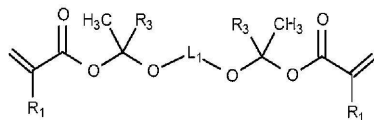
L 1 は、二価の結合基である)

を含む、請求項 8 ～ 1 0 のいずれか一項に記載のパターン化されたフィルム物品。

【請求項 1 2】

前記コポリマーは、式：

【化 4】



の共重合した開裂可能な架橋性モノマー

(R 1 は、水素又はメチルであり、

R 3 は独立して、水素、アルキル、又はアリールであり、

L 1 は、二価の結合基である)

を含む、請求項 8 ～ 1 0 のいずれか一項に記載のパターン化されたフィルム物品。

【請求項 1 3】

低架橋密度領域中の前記コポリマーは、式：

- [M エステル]_a - [M 酸]_b - [M 極性]_c - [M ビニル]_d - [M 不安定]_e -
_f - [M 残留部]_f - [M × 結合]_g のもの

(式中、[M エステル] は、(メタ) アクリレートエステルモノマー単位を表し、下付き文字 a は、その重量パーセントを表し、

[M 酸] は、酸官能性モノマー単位を表し、下付き文字 b は、その重量パーセントを表し、

[M 極性] は、極性モノマー単位を表し、下付き文字 c は、その重量パーセントを表し、

[M ビニル] は、ビニルモノマー単位を表し、下付き文字 d は、その重量パーセントを表し、

[M 不安定] は、不安定架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字 e - f は、残留している前記単位の残りの量の重量パーセントを表し、

[M 残留部] は、前記不安定架橋剤から誘導されるモノマー単位の残留部を表し、f は、その重量パーセントを表し、

[M × 結合] は、開裂不可能な架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字 g は、その重量パーセントを表す)

である、請求項 8 ～ 1 2 のいずれか一項に記載のパターン化されたフィルム物品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[発明の分野]

本開示は、パターン化されたフィルム物品、及びその製造方法に関する。

【0002】

[背景]

当技術分野では、接着剤層がパターンコーティングされている、又は 2 種以上の接着剤がパターン状に配置されている、多くのパターン化された物品が記載されている。

【0003】

10

20

30

40

50

米国特許出願公開第2006/0234014号(Liu et al.)は、異なる接着特性を有する2種の異なる接着剤を含む不正開封防止(tamper evident)接着物品を記載している。第1の接着剤は、証印などのパターン状に配置されている。基材から接着物品が剥離されると、不正開封の証拠が見て分かるようになる。

【0004】

米国特許第4889234号(Sorensen et al.)は、永久接着剤で完全に覆われたエリアと、同じ接着剤でより少ない範囲が覆われたエリアとのパターン化された接着剤を有する、接着ラベルを記載している。このパターン化された接着剤は、再シール可能な作業形態を可能にする。

【0005】

10

米国特許第6495229号(Carte et al.)は、バックング層及びその上のパターン化された感圧性接着剤コーティングを含む、接着物品を記載している。接着剤のないエリアは、バックングの表面積の25%未満である。

【0006】

米国特許第6899775号(Hill et al.)は、プリントパターンの内外で接着性が異なるインクデザイン層を有するプレプリントパターンを有する基材の印刷を記載している。プリントパターンはインク受容性であり、デザイン層のインクはプリントパターンに良好に接着して像を形成するが、プリントパターンの外側の基材部分ではインクは像を形成しない。

【0007】

20

[概要]

本開示は、パターン化された接着フィルム物品を含むパターン化されたフィルム物品であって、パターンが、高架橋密度接着剤コポリマーの要素及び低架橋密度接着剤コポリマーの領域を含む、物品を提供する。

【0008】

一態様では、本開示は、パターン化された物品の製造方法であって、架橋されたコポリマーの層を選択的に照射して、照射された領域中の架橋の一部を開裂させ、低架橋密度接着剤コポリマーの領域をもたらす、方法を提供する。架橋密度が異なる領域が存在する結果として、特定の用途に合わせて特性を調整することができ、かつ、パターン化の結果として機械的特性及び接着特性の両方の特性が異方性であり得る、パターン化されたフィルムが提供される。

30

【0009】

一実施形態では、架橋されたコポリマー及び光酸発生剤(PAG)を含む組成物が、基材上にコーティングされ、選択的に照射又は加熱される。それらの照射された領域は、光酸発生剤を光分解し、初期酸(incipient acid)を放出させ、これが架橋の一部の開裂を触媒する。

【0010】

一実施形態では、架橋されたコポリマー及び熱酸発生剤(TAG)を含む組成物が、基材上にコーティングされ、選択的に/空間的に(spatially)加熱される。加熱された領域は、TAGを熱分解し、初期酸を放出させ、これが架橋の一部の開裂を触媒する。

40

【0011】

別の実施形態では、基材に、事前に選択されたパターン状に光酸発生剤をコーティングしてもよい。その後、この物品に、架橋された接着剤コポリマーの層を設ける。複合材物品が照射されると、パターン化された光酸発生剤は初期酸を放出し、これが架橋の開裂を触媒し、低架橋密度接着剤コポリマーの領域が生じる。

【0012】

本開示のコポリマーは、開裂可能な架橋性モノマーから誘導される重合単位を含む。開裂可能な架橋性モノマーは、少なくとも2つのフリーラジカル重合性基及び式-O-C(R₂)(R₃)-O-(式中、R₂及びR₃は独立して、水素、アルキル、又はアリールである)を有する少なくとも1つの基を含む。組成物は、50以下のT_gを有する。

50

【 0 0 1 3 】

一部の実施形態では、組成物は、25 及び1 Hzで 3×10^5 Paを超える貯蔵弾性率を有し、非粘着性ポリマーと特徴付けることができる。他の実施形態では、組成物は、感圧性接着剤である。

【 0 0 1 4 】

開裂可能な架橋性モノマーから誘導される重合モノマー単位の少なくとも一部が開裂すると、組成物は、少なくとも1つの物理的特性の変化を示す。例えば、組成物は、ポリマーゲル含量の減少、貯蔵弾性率の低下、又は剥離接着力の増大を示し得る。選択的照射によって、コポリマーの接着特性を調整することができる。

【 0 0 1 5 】

別の実施形態では、組成物は、ポリマー及び断片を含む。断片は、ポリマー鎖に結合したフリーラジカル重合性基及びペンダント水酸基の反応生成物を含む。組成物は、50以下の T_g を有する。

【 0 0 1 6 】

本明細書に記載の組成物（すなわち、開裂前及び/又は後の）を含む物品、並びに組成物の製造方法及び物品の製造方法もまた記載される。

【 0 0 1 7 】

一実施形態では、コポリマーは、i)フリーラジカル重合性溶媒モノマー、及びii)10 以下の T_g を有する1つ以上のアルキル（メタ）アクリレートモノマーから誘導される重合単位を含む溶質（メタ）アクリルポリマー、を含むシロップから得られ、

シロップが少なくとも1つの開裂可能な架橋性モノマーを含むか、又は（メタ）アクリル溶質ポリマーが、少なくとも1つの開裂可能な架橋性モノマー、少なくとも2つのフリーラジカル重合性基、及び式 $-O-C(R^2)(R^3)-O-$ （式中、 R_2 及び R_3 は独立して、水素、アルキル、又はアリールである）を有する少なくとも1つの基から誘導される重合単位を含む。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図1】実施例8aの剥離接着力データのプロットである。

【図2】実施例8bの剥離接着力データのプロットである。

【図3】実施例9の剥離接着力データのプロットである。

【図4】実施例10の剥離接着力データのプロットである。

【図5】実施例11の剥離接着力データのプロットである。

【 0 0 1 9 】

〔 詳細な説明 〕

「シロップ組成物」は、1種以上の溶媒モノマー中の溶質ポリマーの溶液を指し、この組成物は、25 で100~8,000 cPsの典型的な粘度を有する。シロップは、溶媒モノマーより高い粘度を有する。

【 0 0 2 0 】

「アルキル」という用語は、直鎖状、分枝状及び環状のアルキル基を含み、非置換及び置換アルキル基の両方を含む。別段の指示がない限り、アルキル基は、典型的には1~20個の炭素原子を含む。本明細書で使用する時、「アルキル」の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソブチル、t-ブチル、イソプロピル、n-オクチル、2-オクチル、n-ヘプチル、エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル、イソボルニル及びノルボルニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。特に指示のない限り、アルキル基は、一価であっても多価であってもよい。

【 0 0 2 1 】

ヘテロアルキルという用語は、少なくとも1つのカテナリ（catenary）炭素原子（すなわち鎖内のもの）が、O、S又はNなどのカテナリヘテロ原子で置き換えられている、直前で定義されたアルキル基を指す。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

「アリール」という用語は、芳香環から誘導される置換基を指し、非置換及び置換アリール基の両方を含む。「アリール」の例としては、フェニル、ハロゲン化フェニルなどが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

ある基が本明細書で記載した式中に 2 つ以上存在する場合、特に規定しない限り、各基は「独立して」選択される。

【 0 0 2 4 】

コポリマーを含む組成物が以下に記載される。ポリマーは、開裂可能な架橋性モノマーから誘導される重合単位を含む。コポリマーの選択的照射により、照射された領域中に、非照射領域と比べて架橋密度が低下した領域が生じる。

10

【 0 0 2 5 】

分解可能な架橋剤とも称される開裂可能な架橋剤は、一般に、他のフリーラジカル重合性モノマーと共重合して架橋ポリマーネットワークを形成することができる架橋剤である。従来の架橋剤とは異なり、開裂可能な架橋剤はまた、共有結合の位置で開裂して別個の断片になることもできる。本明細書で活性化とも呼ばれるそのような開裂は、一般に、架橋された組成物を、熱及び/又は(例えば紫外)化学線などのエネルギー源に曝露することによって達成される。

【 0 0 2 6 】

本明細書に記載の組成物は、少なくとも 2 つのフリーラジカル重合性基及び式 - O - C (R ₂) (R ₃) - O - (式中、R ₂ 及び R ₃ は独立して、水素、(例えば C ₁ ~ C ₆) アルキル、及びアリールである) を有する少なくとも 1 つの基を含む、開裂可能な架橋性モノマーから誘導される重合単位を含む。アルキル基及びアリール基は、任意に置換基を含んでもよい。アルキル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、又はヘキシルの場合など、直鎖状であっても分枝状であってもよい。典型的な実施形態では、R ₂ 及び R ₃ の少なくとも一方又は両方は独立して、水素又はメチルである。

20

【 0 0 2 7 】

架橋性モノマーのフリーラジカル重合性基は通常、(メタ)アクリルポリマーの重合中に他のモノマーと共重合し、それにより、開裂可能なモノマーから誘導される重合単位は(メタ)アクリルポリマーの主鎖中に組み込まれる。フリーラジカル重合性基は、(メタ)アクリルアミド (H ₂ C = C H C O N - 及び H ₂ C = C H (C H ₃) C O N -) 及び (メタ)アクリレート (C H ₂ C H C O O - 及び C H ₂ C (C H ₃) C O O -) などの(メタ)アクリルを含むエチレン性不飽和末端重合性基である。フリーラジカル重合性基の少なくとも 50 重量%が(メタ)アクリレート基である場合、そのポリマーは(メタ)アクリルポリマーと特徴付けることができる。他のエチレン性不飽和重合性基としては、ビニルエーテル (H ₂ C = C H O C H -) を含むビニル (H ₂ C = C -) が挙げられる。

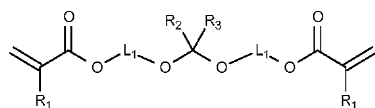
30

【 0 0 2 8 】

一部の実施形態では、開裂可能な架橋性モノマーは 1 つの - O - C (R ₂) (R ₃) - O - を有する。そのような実施形態では、開裂可能な架橋性モノマーは典型的には、式：

【 化 1 】

40



(式中、

R ₁ は、水素又はメチルであり、

R ₂ 及び R ₃ は独立して、水素、(例えば C ₁ ~ C ₆) アルキル、又はアリールであり、

、

L ₁ は、二価の結合基である) を有する。

【 0 0 2 9 】

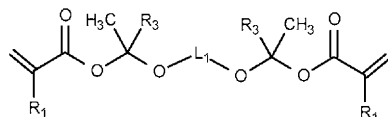
50

アルキル基及びアリール基は、任意に置換基を含んでもよい。二価の結合基 L_1 は典型的には、500、250、100、75又は50 g/mol以下の分子量を有する。一部の実施形態では、二価の結合基 L_1 は、(例えば $C_1 \sim C_6$) アルキレン基である。一部の実施形態では、 L_1 は、 C_2 又は C_3 アルキレン基である。

【0030】

他の実施形態では、開裂可能な架橋性モノマーは、2つの $-O-C(R_2)(R_3)-O-$ 基を有する。そのような実施形態では、開裂可能な架橋性モノマーは典型的には、式：

【化2】



10

(式中、 R_1 、 R_3 及び L_1 は前述のものと同じである)を有する。

【0031】

開裂可能な基は、アセタール基又はケタール基と特徴付けてもよい。代表的な開裂可能な架橋性モノマーとしては、例えば、2,2-ジ(2-アクリルオキシエトキシ)プロパン；(ブタン-1,4-ジイルビス(オキシ))ビス(エタン-1,1-ジイル)ジアクリレート)；ビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)アセタール；ビス(2-ヒドロキシエチルアクリレート)アセタール；アセトンビス(2-ヒドロキシプロピルメタクリレート)ケタール；及びアセトンビス(2-ヒドロキシプロピルアクリレート)ケタールが挙げられる。他の開裂可能な架橋性モノマーは合成することができる。

20

【0032】

開裂可能な(例えばアセタール又はケタール)架橋性モノマーの濃度は、少なくとも0.05、0.1、0.2重量%であり、通常、組成物の50重量%までの範囲とすることができる。組成物が、粘着付与剤、可塑剤、及び/又は充填剤などの非重合成分を含まない場合、ここに記載されている濃度はまた、(メタ)アクリルポリマー中のそのような重合単位の濃度とも等しい。典型的な実施形態では、開裂可能な(例えばアセタール又はケタール)架橋性モノマーの濃度は、組成物の少なくとも0.5又は1又は2又は3又は4又は5重量%である。そのような架橋性モノマーの濃度が増加するにつれて、開裂前の剥離接着力(ステンレス鋼に対して180°)は減少し得る。よって、開裂前に組成物がPSAである実施形態では特に、開裂可能な架橋性モノマーの濃度は、典型的には、組成物の25又は20又は15重量%以下である。組成物は、1種の開裂可能な架橋性モノマー、又はそのような開裂可能な架橋性モノマーの2種以上の組み合わせを含み得る。組成物が開裂可能な架橋性モノマーの組み合わせを含む場合、総濃度は通常、直前に記載した範囲内に入る。

30

【0033】

ポリマー及び/又はPSA組成物は、少なくとも1種の開裂可能な架橋性モノマー及び少なくとも1種の他の(開裂不可能な)モノマーのコポリマーである。コポリマーの T_g は、構成モノマーの T_g 及びその重量パーセントを基準として、Foxの式を使用して推定することができる。ポリマー及び/又はPSA組成物は、50以下の T_g を有する。

40

【0034】

一部の実施形態では、ポリマーは、1~14個の炭素原子、好ましくは平均4~12個の炭素原子を含有する(例えば非第三級)アルコールから誘導される1種以上の(メタ)アクリレートエステルモノマーから誘導される重合単位を含む(メタ)アクリルポリマー及び/又はPSAである。(メタ)アクリルポリマー及び/又はPSA組成物はまた、(メタ)アクリルエステルモノマー((メタ)アクリル酸エステルモノマー及びアルキル(メタ)アクリレートモノマーとも呼ばれる)などの(例えばアクリルポリマー及び接着剤に一般的な)1種以上のモノマーも、酸官能性エチレン性不飽和モノマー、非酸官能性極

50

性モノマー、及びビニルモノマーなどの１種以上の他のモノマーと任意に組み合わせて、含み得る。

【００３５】

モノマーの例としては、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、２－メチル－１－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、２－メチル－１－ペンタノール、３－メチル－１－ペンタノール、２－エチル－１－ブタノール、３，５，５－トリメチル－１－ヘキサノール、３－ヘプタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、イソオクチルアルコール、２－エチル－１－ヘキサノール、１－デカノール、２－プロピル－ヘプタノール、１－ドデカノール、１－トリデカノール、１－テトラデカノールなどの非第三級アルコールと、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとのエステルが挙げられる。一部の実施形態では、好ましい（メタ）アクリレートエステルモノマーは、（メタ）アクリル酸とイソオクチルアルコールとのエステルである。

10

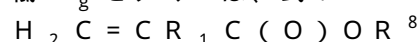
【００３６】

ポリマー及び／又はＰＳＡ組成物は、モノマーが重合して（すなわち単独で）ホモポリマーを形成する場合、１０以下の T_g を有する１種以上の低 T_g モノマーを含む。いくつかの実施形態では、低 T_g モノマーは、反応してホモポリマーを形成する場合、０以下、－５以下又は－１０以下の T_g を有する。これらのホモポリマーの T_g は、多くの場合、－８０以上、－７０以上、－６０以上又は－５０以上である。これらのホモポリマーの T_g は、例えば、－８０～２０、－７０～１０、－６０～０又は－６０～－１０の範囲であり得る。

20

【００３７】

低 T_g モノマーは、式：



（式中、 R_1 はＨ又はメチルであり、 R^8 は、１～２４個の炭素を有するアルキル、又は２～２０個の炭素及び酸素若しくは硫黄から選択される１～６個のヘテロ原子を有するヘテロアルキルである）を有し得る。アルキル基又はヘテロアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。

【００３８】

30

例示的な低 T_g モノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、*n*－プロピルアクリレート、*n*－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*－ブチルアクリレート、*n*－ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*－ヘキシルアクリレート、２－メチルブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、４－メチル－２－ペンチルアクリレート、*n*－オクチルアクリレート、２－オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソトリデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート及びドデシルアクリレートが挙げられる。

【００３９】

低 T_g ヘテロアルキルアクリレートモノマーとしては、例えば、２－メトキシエチルアクリレート及び２－エトキシエチルアクリレートが挙げられる。

40

【００４０】

一部の実施形態では、ポリマー及び／又はＰＳＡ組成物は、４～２４個の炭素原子を有する非環状アルキル（メタ）アクリレートモノマーを有する少なくとも１種の低 T_g モノマーを含む。一部の実施形態では、（メタ）アクリルポリマー及び／又はＰＳＡは、６～２４個の炭素原子を有する（例えば分枝状）アルキル基を有する少なくとも１種の低 T_g モノマーを含む。一部の実施形態では、低 T_g モノマーは、７又は８個の炭素原子を有する（例えば分枝状）アルキル基を有する。例示的モノマーとしては、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、*n*－オクチル（メタ）アクリレート、２－オクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、及び

50

ラウリル（メタ）アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0041】

一部の実施形態では、（例えば低 T_g ）モノマーは、（メタ）アクリル酸と再生可能資源に由来するアルコールとのエステルである。材料が再生可能資源由来であるかどうかを判定するのに適した技術は、米国特許出願公開第2012/0288692号に記載されているように、ASTM D6866-10に従った ^{14}C 分析によるものである。「生物由来成分（bio-base content）」を導くASTM D6866-10の適用は、放射性炭素年代測定法と同じ概念で構築されるが、年代方程式（age equation）は使用しない。分析は、現代の参照標準（modernreference standard）の有機放射性炭素（ ^{14}C ）の量に対する、未知サンプル中の同炭素の量の比率を導くことにより行われる。この比率は、単位「pMC」（パーセントモダンカーボン：percent modern carbon）を用いて百分率として報告される。

10

【0042】

再生可能資源に由来する1つの好適なモノマーは、2-オクチル（メタ）アクリレートであり、これは、従来技術によって、2-オクタノール、並びにエステル、酸及びハロゲン化アシルなどの（メタ）アクリロイル誘導体から調製することができる。2-オクタノールは、ヒマシ油（又はそのエステル若しくはハロゲン化アシル）由来のリシノール酸を水酸化ナトリウムで処理し、続いて副産物のセバシン酸から蒸留することによって調製してもよい。再生可能であり得る他の（メタ）アクリレートエステルモノマーは、エタノール、2-メチルブタノール及びジヒドロシトロネロールから誘導されるものである。

20

【0043】

一部の実施形態では、（メタ）アクリルポリマー及び/又はPSA組成物は、ASTM D6866-10、方法Bを使用して少なくとも25、30、35、40、45、又は50重量%の生物由来成分を含む。他の実施形態では、（例えば感圧性）接着剤組成物は、少なくとも55、60、65、70、75、又は80重量%の生物由来成分を含む。更に他の実施形態では、組成物は、少なくとも85、90、95、96、97、99又は99重量%の生物由来成分を含む。

【0044】

一部の実施形態では、ポリマー及び/又はPSA組成物は、 10 を超える、典型的には少なくとも 15 、 20 又は 25 、好ましくは少なくとも 50 の T_g を有する高 T_g モノマーを含む。好適な高 T_g アルキル（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、*t*-ブチルアクリレート、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、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*s*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、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（Aldrichによれば 110 ）、ノルボルニル（メタ）アクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、*N*-オクチルアクリルアミド及びプロピルメタクリレート、又は組み合わせが挙げられる。

30

【0045】

アルキル（メタ）アクリレートモノマーは、典型的には、組成物の少なくとも50、55、60、65、又は75重量%の量で（メタ）アクリルポリマー中に存在する。

40

【0046】

一部の実施形態では、PSA組成物は、少なくとも50、55、60、65、70、75、80、85、90又は95重量%又はそれ以上の低 T_g （例えばアルキル）（メタ）アクリレートモノマーを含む。高 T_g モノマーが感圧性接着剤に含まれる場合、接着剤はこのような高 T_g （例えばアルキル）（メタ）アクリレートモノマーを少なくとも5、10、15、20～30重量部含む得る。

【0047】

あるいは、（メタ）アクリルポリマーは、より少ない低 T_g アルキル（メタ）アクリレ

50

ートモノマーを含んでもよい。例えば、(メタ)アクリルポリマーは、全体のアルキル(メタ)アクリレートモノマーが少なくとも50、55、60、65、又は75重量%となるように、高T_gアルキル(メタ)アクリレートモノマーと組み合わせて、少なくとも25、30、35、40、又は45重量%の低T_gアルキル(メタ)アクリレートモノマーを含んでもよい。

【0048】

(メタ)アクリルポリマー及び/又はPSA組成物は、酸官能性モノマー(高T_gモノマーの部分集合)を任意に含んでもよく、ここで酸官能性基は、カルボン酸などそれ自体が酸であってもよく、又はアルカリ金属カルボン酸塩など一部がその塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

【0049】

入手が容易なため、酸官能性モノマーは一般にエチレン性不飽和カルボン酸、すなわち(メタ)アクリル酸から選択される。更により強い酸が所望される場合、酸性モノマーとしては、エチレン性不飽和スルホン酸及びエチレン性不飽和ホスホン酸が挙げられる。酸官能性モノマーは、一般に、100重量部の全モノマーを基準として、0.5~15重量部、好ましくは0.5~10重量部の量で使用される。

【0050】

(メタ)アクリルポリマー及び/又はPSA組成物は、非酸官能性極性モノマーなどの他のモノマーを任意に含んでもよい。

【0051】

好適な極性モノマーの代表的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート; N-ビニルピロリドン; N-ビニルカプロラクタム; アクリルアミド; モノ-又はジ-N-アルキル置換アクリルアミド; t-ブチルアクリルアミド; ジメチルアミノエチルアクリルアミド; N-オクチルアクリルアミド; ポリ(アルコキシアルキル)(メタ)アクリレート、例えば2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど; アルキルビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテルなど; 並びにこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。好ましい極性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びN-ビニルピロリドンからなる群から選択されるものが挙げられる。非酸官能性極性モノマーは、100重量部の全モノマーを基準として、0~10、15若しくは20重量部又は0.5~10重量部の量で存在し得る。

【0052】

使用される場合、(メタ)アクリレートポリマーにおいて有用なビニルモノマーとしては、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)、スチレン、置換スチレン(例えば、-メチルスチレン)、ハロゲン化ビニル、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で使用するとき、ビニルモノマーは、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー及び極性モノマーを除外する。そのようなビニルモノマーは、一般に、100重量部の全モノマーを基準として、0~10重量部、好ましくは1~5重量部で使用される。

【0053】

記載されている開裂可能な架橋性モノマーから誘導される重合単位を含む組成物は、一般に活性化されるまで安定であり、このことは、開裂可能な架橋性モノマーは、活性化されるまで本質的に架橋されたまま断片化されないことを意味する。室温~120°F(2

10

20

30

40

50

5 ~ 49) の範囲及び 50 % 相対湿度という典型的な貯蔵条件での組成物の貯蔵寿命は、一般に、組成物の目的用途を可能にするのに十分なものである。貯蔵寿命は、典型的には、少なくとも約 1 か月、約 6 か月、又は約 1 年である。

【0054】

開裂可能な架橋剤の活性化は、後述するように、熱、(例えば紫外)化学線、又はこれらの組み合わせなどの外部エネルギー源を適用することによって起こる。

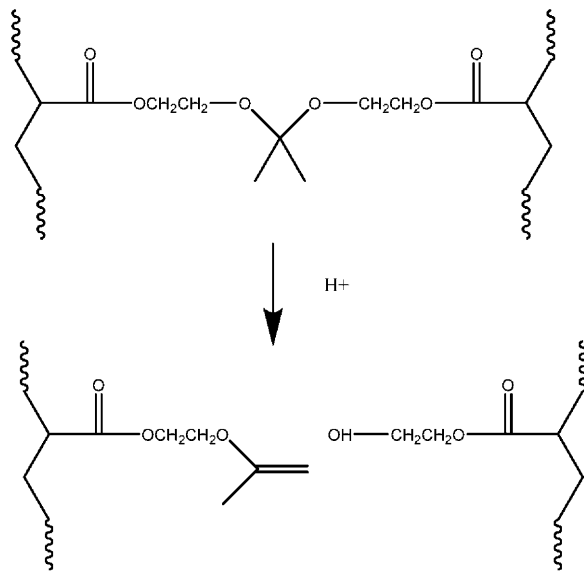
【0055】

活性化されると、(メタ)アクリルポリマーは断片を含む。断片は、(メタ)アクリルポリマー鎖に結合したフリーラジカル重合性(例えば(メタ)アクリレート)基及びペンダント水酸基の反応生成物を含む。開裂可能なモノマーの活性化中に形成する断片には、フリーラジカルが存在せず、またエチレン性不飽和も存在しないことがある。よって、断片には、互いに反応するための官能性がない。更に、断片には、組成物中に存在する任意の他の(メタ)アクリルポリマーの重合単位又は任意の他の成分と反応するための官能性がない。そのため、開裂可能な架橋剤の断片(すなわち開裂した架橋剤)を含有する組成物は、比較的安定である。更に、全断片の分子量の合計は、断片化前の組成物の分子量と本質的に同じである。

【0056】

理論に拘束されるものではないが、架橋は酸に触媒される脱離反応によって開裂し、開裂した架橋の一方の末端に水酸基、他方の末端に不飽和基が生じると考えられる。開裂によって生成物の複雑な混合物が生じ、少量の水の存在下では、加水分解生成物が大部分を占めることが理解されるであろう。調製例 1 (CCD-1) の架橋剤を使用して、開裂を以下の通り説明することができる。

【化 3】



【0057】

十分な量の低 T_g (記載の通り) モノマー並びに / 又は可塑剤及び粘着付与剤などの他の添加剤を含むため、本明細書に記載の組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの活性化前に、50 以下のガラス転移温度「 T_g 」を有する。本明細書で使用するとき、 T_g は、出願人の同時係属中の出願である 2014 年 4 月 24 日出願の米国特許出願公開第 61 / 983532 号に記載されている試験方法に従って、動的機械分析を利用して得られる値を指す。一部の実施形態では、組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの活性化前に 45、40、35、30、25、又は 20 以下の T_g を有する。一部の実施形態では、組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの活性化前に 15、10、5、0、又は -0.5 以下の T_g を有する。一部の実施形態では、組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの活性化後に、より低い T_g を示し得る。 T_g の低下は、少なくとも 0.5 又は 1.0 の絶対値を有し得る。一部の実施形態では、 T_g の低下は、少なくとも 2、3、

4、5、6、7、8 又はそれ以上の絶対値を有し得る。一部の実施形態では、 T_g の低下は約 10 以下である。

【0058】

一部の実施形態では、組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの活性化前及び後に、感圧性接着剤である。この実施形態では、適用温度、典型的には室温（例えば 25）での感圧性接着剤の貯蔵弾性率（ G' ）は、1 Hz の周波数で 3×10^5 Pa 未満である。本明細書で使用する時、貯蔵弾性率（ G' ）は、実施例に記載されている試験方法に従って動的機械分析を利用して得られる値を指す。一部の実施形態では、組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの活性化前に、 2×10^5 Pa、 1×10^5 Pa、 9×10^4 Pa、 8×10^4 Pa、 7×10^4 Pa、 6×10^4 Pa、 5×10^4 Pa、 4×10^4 Pa、又は 3×10^4 Pa 未満の貯蔵弾性率を有する。一部の実施形態では、組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの活性化後に、 2.0×10^4 Pa 又は 2.5×10^4 Pa 未満の貯蔵弾性率（ G' ）を有する。

10

【0059】

他の実施形態では、組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの活性化前には非粘着性ポリマーフィルムであり感圧性接着剤ではないが、組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの活性化後に感圧性接着剤である。この実施形態では、適用温度（例えば 25）での感圧性接着剤の貯蔵弾性率は、開裂可能な架橋性モノマーの開裂前には 1 ヘルツ（Hz）の周波数で 3×10^5 Pa 以上であるが、架橋性モノマーの開裂後には、適用温度（例えば 25）で、1 Hz の周波数で 3×10^5 Pa 未満である。

20

【0060】

更に他の実施形態では、組成物は、開裂可能な架橋性モノマーの開裂前及び後の両方で、非粘着性フィルムであり感圧性接着剤ではない。この実施形態では、適用温度（例えば 25）での貯蔵弾性率は、活性化の前後で、1 Hz で 3×10^5 Pa 以上である。

【0061】

開裂可能な架橋性モノマーから誘導される重合モノマー単位の少なくとも一部が開裂すると、組成物は、ゲル含量、貯蔵弾性率、剥離接着力などの接着特性、並びに破断時最大力（peak force at break）及び破断時ひずみ（strain at break）などの引張特性などの、少なくとも 1 つの物理的特性の変化を示す。

【0062】

一部の実施形態では、開裂可能な架橋性モノマーから誘導される重合モノマー単位の少なくとも一部が開裂すると、ポリマーのゲル含量は減少する。一部の実施形態では、実施例に記載されている試験方法に従って測定される場合のゲル含量は、典型的には、開裂可能な架橋性モノマーの活性化前に少なくとも 90%、95 又は 100% である。（活性化前のゲル含量 - 活性化後のゲル含量）と定義されるゲル含量の減少は、典型的には、少なくとも 5%、10 又は 15% である。多くの実施形態で、組成物は活性化後に十分な凝集力を有することが望ましい。この実施形態では、ポリマーのゲル含量が活性化後に少なくとも 80% 又は 90% となるように、開裂可能な架橋剤の濃度及び活性化条件を選択することが望ましい。仮接着用途などの他の実施形態では、ポリマーのゲル含量の減少は、50、60、70、又は 80% 又はそれ以上であり得る。

30

40

【0063】

架橋密度の低下は、照射領域及び非照射領域又はパターン化されたコーティングのパターン要素において、測定されるゲル含量の変化によって推測することができる。すなわち、5% の架橋の減少は、測定されるゲル分率の減少によって推測され得る。架橋密度は、Flory - Rehner 式又は Mooney - Rivlin 式を使用する膨潤法を含む、当技術分野において既知の手段によって直接測定してもよい。ゲル分率は、出願人の同時係属中の出願である 2014 年 4 月 24 日に出願の米国特許出願公開第 61 / 983532 号に記載されている試験方法に従って決定することができる。

【0064】

一部の実施形態では、適用温度（例えば 25）及び 1 Hz での貯蔵弾性率は、開裂可

50

能な架橋性モノマーから誘導される重合モノマー単位の少なくとも一部が開裂すると、低下する。一部の実施形態では、貯蔵弾性率は、少なくとも1,000、2,000、3,000、4,000、又は5,000 Pa 低下する。弾性率の比較的小幅な低下は、例えば、PSAの接着特性をわずかに調整（例えば増強）するために有用である。一部の実施形態では、貯蔵弾性率は、少なくとも10,000、20,000、30,000、40,000、50,000、又は60,000 Pa 低下する。更に他の実施形態では、貯蔵弾性率は、少なくとも75,000、100,000、又は150,000 Pa 低下する。弾性率の大幅な低下は、例えば、接着を大幅に調整（例えば増強）するために有用である。更に他の実施形態では、貯蔵弾性率は、少なくとも100,000、150,000、200,000、250,000、300,000、350,000、400,000、450,000、500,000、550,000又は600,000 Pa 低下する。弾性率の更に大幅な低下は、例えば、初めは非粘着性のフィルムが、架橋性モノマーが開裂したらPSAになる場合に有用である。（活性化前の貯蔵弾性率 - 活性化後の貯蔵弾性率）/ 活性化前の貯蔵弾性率 × 100%と定義される貯蔵弾性率の変化は、少なくとも5、10、15、又は20%であり得、50、60、70%又はそれ以上の範囲であってもよい。

【0065】

一部の実施形態では、実施例に記載されている試験方法に従って測定される場合の剥離接着力（例えばステンレス鋼又はガラスに対する）は、開裂可能な架橋性モノマーから誘導される重合モノマー単位の少なくとも一部が開裂したら、増大する。一部の実施形態では、（活性化前の剥離接着力 - 活性化後の剥離接着力）と定義される剥離接着力の増強は、少なくとも1、2、3、4、又は5 N/dmであり得、例えば15、16、17、18、19、又は20 N/dmまでの範囲であり得る。

【0066】

一部の実施形態では、PSA組成物は、開裂可能な架橋剤の活性化後に、（ステンレス鋼に対する）高いせん断値、すなわち、70 で10,000分を超えるせん断値を示す。注目すべきことに、PSAは、活性化前に、従来の架橋剤と同等の浸潤特性を示し、例えば、実施例に記載されている試験方法に従って測定される場合の浸潤性（wet-out）は5、4、3、又は2 sec/in²未満である。

【0067】

更に他の実施形態では、実施例に記載されている試験方法に従って測定される場合の引張特性は、開裂可能な架橋性モノマーから誘導される重合モノマー単位の少なくとも一部が開裂すると、変化する。例えば、破断時最大力が低下し得る。一部の実施形態では、（活性化前の最大力 - 活性化後の最大力）と定義される最大力の低下は、少なくとも100、200、300、400、500、600 g又はそれ以上であり得る。一部の実施形態では、（活性化前の破断時ひずみ - 活性化後の破断時ひずみ）と定義される破断時ひずみは、少なくとも50、75又は100%又はそれ以上であり得る。一部の実施形態では、活性化後の破断時ひずみは、少なくとも150%、200%、又は250%、又はそれ以上であり、これは、柔軟性の向上を示す。

【0068】

（メタ）アクリルポリマー及び/又はPSAは、開裂可能な架橋剤に加えて、開裂可能な架橋剤ではない少なくとも1種の他の架橋剤を任意に含んでもよい。よって、開裂不可能な架橋剤によって形成される架橋（又は架橋ネットワーク）は、開裂可能な架橋剤が活性化する際に断片化しない。

【0069】

一部の実施形態では、（例えば感圧性）接着剤は、開裂不可能な多官能性（メタ）アクリレート架橋性モノマーを含む。有用な多官能性（メタ）アクリレートの例としては、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート及びテトラ（メタ）アクリレート、例えば1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ

10

20

30

40

50

）アクリレート及びプロポキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレートなど、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

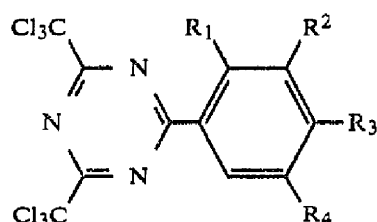
【0070】

一般に、多官能性（メタ）アクリレートは、元のモノマー混合物の一部ではなく、（メタ）アクリルポリマーの形成後にシロップに後で添加される。使用される場合、多官能性（メタ）アクリレートは、典型的に、100重量部の全モノマー含量に対して少なくとも0.05、0.10、0.15、0.20から1、2、3、4、又は5重量部までの量で使用される。

【0071】

他の実施形態では、（メタ）アクリルポリマー及び／又はPSAは、開裂不可能な塩素化トリアジン架橋化合物を更に含み得る。トリアジン架橋剤は、式：

【化4】



（式中、このトリアジン架橋剤の R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は独立して、水素又はアルコキシ基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうちの1～3個は水素である）を有し得る。アルコキシ基は、典型的には、12個以下の炭素原子を有する。有利な実施形態において、アルコキシ基は独立してメトキシ又はエトキシである。1つの代表的な種は、2,4,6-ビス（トリクロロメチル）-6-（3,4-ビス（メトキシ）フェニル）-トリアジンである。このようなトリアジン架橋化合物は、米国特許第4,330,590号に更に記載されている。

【0072】

一部の実施形態では、（メタ）アクリルポリマー及び／又はPSAは、開裂可能な架橋性モノマー由来の架橋を主に（全架橋の50%、60%、70%、80%、又は90%を超える）含むか、又は前述の架橋だけを含む。そのような実施形態では、組成物は、他の開裂不可能な架橋性モノマー、特に、1,6-ヘキサジオールジアクリレート（HDDA）などのマルチ（メタ）アクリレート架橋剤を含まなくてもよい。

【0073】

開裂可能な架橋剤の活性化は、光酸発生剤を添加し、組成物を（例えば紫外）化学線に曝露することによって達成される。化学線への曝露によりポリマーが硬化する場合、開裂を引き起す曝露条件は、一般に、（メタ）アクリルポリマーの重合に利用されるものとは異なる、それより低い波長帯域幅である。この差は典型的には少なくとも約25nmである。

【0074】

有利な実施形態では、開裂可能な架橋剤の活性化は、酸、光酸発生剤（「PAG」）、又は熱酸発生剤（「TAG」）によって触媒される。よって、これらを含むことにより、架橋性モノマーの化学線への曝露時間を減らすことができ、又は熱で活性化される開裂の時間及び温度を低減することができる。光酸発生剤は、典型的には、組成物の少なくとも0.005又は0.01重量%、かつ典型的には10重量%以下の量で使用される。一部の実施形態では、濃度は、組成物の5、4、3、2、1、又は0.5重量%以下である。

【0075】

光エネルギーを照射されると、イオン性光酸発生剤は、断片化反応を起こし、開裂可能な架橋性モノマーの開裂を触媒するルイス酸又はブレンステッド酸1分子以上を放出する。有用な光酸発生剤は、熱的に安定であり、コポリマーと熱的に誘発される反応を起こすことはなく、組成物中で容易に溶解又は分散する。好ましい光酸発生剤は、初期酸（inci

10

20

30

40

50

pient acid) が 0 以下の pK_a 値を有するものである。光酸発生剤は、既知であり、K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, vol. III, SITA Technology Ltd., London, 1991 を参照することができる。更に、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Supplement Volume, John Wiley and Sons, New York, year, pp 253 - 255 を参照することもできる。

【0076】

本発明のイオン性光開始剤の陽イオン部分として有用な陽イオンには、有機オニウム陽イオン、例えば、それらの記載が参照により本明細書に援用される米国特許第 4,250,311 号、同第 3,708,296 号、同第 4,069,055 号、同第 4,216,288 号、同第 5,084,586 号、同第 5,124,417 号、同第 5,554,664 号に記載されているものが含まれ、これらには、脂肪族又は芳香族の IVA 族 V II A 族 (CAS 式) を中心とするオニウム塩、好ましくは、I -、S -、P -、Se -、N - 及び C - を中心とするオニウム塩、例えば、スルホキソニウム、ヨードニウム、スルホニウム、セレノニウム、ビリジニウム、カルボニウム及びホスホニウムから選択されるものなど、最も好ましくは、I - 及び S - を中心とするオニウム塩、例えば、スルホキソニウム、ジアリールヨードニウム、トリアリールスルホニウム、ジアリールアルキルスルホニウム、ジアルキルアリールスルホニウム、及びトリアルキルスルホニウムから選択されるものなどが含まれ、ここで「アリール」及び「アルキル」は、定義の通りであり、独立して選択される置換基を 4 つまで有する。アリール部分又はアルキル部分の置換基は、好ましくは、30 個未満の炭素原子及び N、S、非過酸化物の O、P、As、Si、Sn、B、Ge、Te、Se から選択される 10 個までのヘテロ原子を有する。例として、ヒドロカルビル基、例えばメチル、エチル、ブチル、ドデシル、テトラコサニル、ベンジル、アリル、ベンジリデン、エテニル及びエチニルなど；ヒドロカルビルオキシ基、例えばメトキシ、ブトキシ及びフェノキシなど；ヒドロカルビルメルカプト基、例えばメチルメルカプト及びフェニルメルカプトなど；ヒドロカルビルオキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル及びフェノキシカルボニルなど；ヒドロカルビルカルボニル基、例えばホルミル、アセチル及びベンゾイルなど；ヒドロカルビルカルボニルオキシ基、例えばアセトキシ及びシクロヘキサンカルボニルオキシなど；ヒドロカルビルカルボンアミド基、例えばアセトアミド及びベンズアミドなど；アゾ；ボリル；ハロ基、例えばクロロ、プロモ、ヨード、及びフルオロなど；ヒドロキシ；オキソ；ジフェニルアルシノ；ジフェニルスチルビノ (diphenylstilbino)；トリメチルゲルマノ；トリメチルシロキシ；並びに芳香族基、例えばシクロペンタジエニル、フェニル、トリル、ナフチル、及びインデニルなどが挙げられる。スルホニウム塩の場合、置換基をジアルキル又はジアリールスルホニウム陽イオンで更に置換することが可能であり、この例として、1,4 - フェニレンビス (ジフェニルスルホニウム) が挙げられるであろう。

【0077】

有用なオニウム塩光酸発生剤としては、ジアゾニウム塩、例えばアリールジアゾニウム塩など；ハロニウム塩、例えばジアリールヨードニウム (diarlyiodonium) 塩など；スルホニウム塩、例えばトリアリールスルホニウム塩、例えばトリフェニルスルホニウムトリフレートなど；セレノニウム塩、例えばトリアリールセレノニウム塩など；スルホキソニウム塩、例えばトリアリールスルホキソニウム塩など；並びに他の多種多様なクラスのアリウム塩、例えばトリアリールホスホニウム及びアルソニウム塩、並びにピリリウム及びチオピリリウム塩などが挙げられる。

【0078】

イオン性光酸発生剤としては、例えば、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート (Hampford Research Inc. (Stratford, CT) の FP5034 (商標))、トリアリールスルホニウム塩の混合

10

20

30

40

50

物（ジフェニル（４－フェニルチオ）フェニルスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドヘキサフルオロアンチモネート）（Synasia（Metuchen, NJ）からSyna PI-6976（商標）として入手可能）、（４－メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフレート、ビス（４－tert-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（４－tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（４－tert-ブチルフェニル）ヨードニウムテトラフェニルボレート、ビス（４－tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトシレート、ビス（４－tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフレート、（〔４－（オクチルオキシ）フェニル〕フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート）、（〔４－（オクチルオキシ）フェニル〕フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート）、（４－イソプロピルフェニル）（４－メチルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（Bluestar Silicones（East Brunswick, NJ）からRhodorsil 2074（商標）として入手可能）、ビス（４－メチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート（IGM Resins（Bartlett, IL）からOmnicat 440（商標）として入手可能）、４－（２－ヒドロキシ－１－テトラデシクロキシ）フェニル〕フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（Chitec Technology Corp.（Taipei, Taiwan）からCT-548（商標）として入手可能）、ジフェニル（４－フェニルチオ）フェニルスホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビス（ヘキサフルオロホスフェート）、ジフェニル（４－フェニルチオ）フェニルスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドヘキサフルオロアンチモネート、並びに、PF₆及びSbF₆塩がそれぞれSyna PI-6992（商標）及びSyna PI-6976（商標）の商品名でSynasia（Metuchen, NJ）から入手可能なこれらのトリアリールスルホニウム塩のブレンドが挙げられる。

【0079】

組成物中に熱酸発生剤（TAG）が含まれる場合、開裂可能な架橋性モノマーの熱で活性化される開裂の時間及び温度は、低減され得る。更に、熱により発生する酸の生成は、TAGの化学構造によって制御することができる。一部の実施形態では、接着剤配合物に含まれるTAGの量は、約０．０１重量％～約０．１重量％の範囲である。

【0080】

熱エネルギーに曝露されると、TAGは、断片化反応を起こし、ルイス酸又はブレンステッド酸１分子以上を放出する。有用なTAGは、活性化温度まで熱的に安定である。好ましいTAGは、初期酸が０以下のpK_a値を有するものである。有用な熱酸発生剤は、１５０以下、好ましくは１４０以下の活性化温度を有する。本明細書で使用するとき、「活性化温度」は、接着剤配合物中のTAGによる初期酸の熱による放出が起こる温度である。典型的には、TAGは、約５０～約１５０の範囲の活性化温度を有する。

【0081】

有用なTAGの分類としては、例えば、スルホン酸のアルキルアンモニウム塩、例えばトリエチルアンモニウムp-トルエンスルホネート（TEAPTS）を挙げることができる。別の好適なTAGの分類は、その開示が参照により本明細書に援用される米国特許第６，６２７，３８４号（Kim, et al.）に開示されているものであり、この特許には、隣接するスルホネート脱離基を有する環状アルコールが記載されている。好適な熱酸発生剤の分類としては、それらの開示が参照により本明細書に援用される米国特許第７，５１４，２０２号（Ohsawa et al.）及び同第５，９７６，６９０号（Williams et al.）に記載されているものも挙げることができる。

【0082】

場合により、光酸発生剤とともに光増感剤又は光促進剤を含むことは、本発明の範囲内

である。光増感剤又は光促進剤を使用することにより、本発明の潜在性触媒及び光酸発生剤を用いる放射線感受性組成物の波長感度は変わる。このことは、光酸発生剤が入射放射線を強力には吸収しない場合に特に有利である。光増感剤又は光促進剤を使用することにより、放射線感受性は増加し、より短い曝露時間及び/又はより低出力の放射線源の使用が可能になる。

【0083】

(メタ)アクリルコポリマーは、溶媒重合、分散重合、無溶媒バルク重合、並びに紫外光、電子ビーム及びガンマ線を使用するプロセスを含む放射線重合が挙げられるが、これらに限定されない様々な技術によって重合することができる。モノマー混合物は、モノマーを重合させるのに有効な種類及び量の重合開始剤、特に熱開始剤又は光開始剤を含み得る。

10

【0084】

典型的な溶液重合法は、モノマー、適切な溶媒、及び任意選択の連鎖移動剤を反応槽に加えること、フリーラジカル反応開始剤を添加すること、窒素でパージすること、並びに反応槽をバッチサイズ及び温度に応じて、反応が完了するまで、典型的には約1~20時間、高温(例えば約40~100)にて維持することによって実施される。典型的な溶媒の例としては、メタノール、テトラヒドロフラン、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、トルエン、キシレン及びエチレングリコールアルキルエーテルが挙げられる。これらの溶媒は、単独で、又はこれらの混合物として使用することができる。

20

【0085】

有用な開始剤としては、熱又は光への曝露の際に、モノマー混合物の(共)重合を開始するフリーラジカルを生成するものが挙げられる。開始剤は、典型的には、全モノマー単位又は重合単位の約0.0001~約3.0重量部、好ましくは約0.001~約1.0重量部、より好ましくは約0.005~約0.5重量部の範囲の濃度で用いられる。

【0086】

好適な開始剤としては、アゾ化合物、例えばE. I. du Pont de Nemours Co. から入手可能なVAZO64(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))、VAZO52(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル))及びVAZO67(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))など;過酸化物、例えば過酸化ベンゾイル及び過酸化ラウロイルなど、並びにこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい油溶性熱開始剤は、(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))である。使用される場合、開始剤は、感圧性接着剤中のモノマー成分100重量部を基準にして、約0.05~約1重量部、好ましくは約0.1~約0.5重量部含まれ得る。

30

【0087】

ポリマーは、様々な方法で架橋することができるペンダント不飽和基を有する。これらの方法には、熱又は光開始剤を添加し、その後コーティングした後に熱又は化学線に曝露させることが含まれる。ポリマーはまた、電子ビームへの曝露又はガンマ線照射により架橋されてもよい。

40

【0088】

よって、(メタ)アクリルポリマーは、熱及び/又は化学(例えばUV)線への曝露によって架橋することができる。(メタ)アクリルポリマーはまた、熱及び/又は化学(例えばUV)線への曝露によって開裂して断片にすることができる。しかしながら、開裂のための曝露条件は通常、重合のための曝露条件とは異なる(より高温及び/又はより低い波長帯域幅)。

【0089】

(メタ)アクリルポリマーを調製する1つの方法として、モノマーを部分的に重合させて、溶質(メタ)アクリルポリマー及び未重合溶媒モノマーを含むシロップ組成物を製造することが挙げられる。未重合溶媒モノマーは、典型的には、溶質(メタ)アクリルポリ

50

マーを製造するために利用されるものと同じモノマーを含む。(メタ)アクリルポリマーの重合中にモノマーの一部が消費された場合、未重合溶媒モノマーは、溶質(メタ)アクリルポリマーを製造するために利用されるものと同じモノマーの少なくとも一部を含む。更に、(メタ)アクリルポリマーが形成されたら、同じモノマー又は他のモノマーをシロップに添加することができる。部分重合により、1種以上のフリーラジカル重合性溶媒モノマー中の(メタ)アクリル溶質ポリマーのコーティング可能な溶液が得られる。その後、部分重合組成物を好適な基材にコーティングし、更に重合させる。

【0090】

一部の実施形態では、開裂可能な架橋性モノマーは、(メタ)アクリルポリマーを形成するために利用されるモノマーに添加される。あるいは、又はこれに加えて、(メタ)アクリルポリマーが形成された後に、開裂可能な架橋性モノマーをシロップに添加してもよい。架橋剤の(メタ)アクリレート基と(メタ)アクリルポリマーを形成するために利用される他の(例えば(メタ)アクリレート)モノマーとは、優先的に重合し、開裂可能な基を有するアクリル主鎖を形成する。

【0091】

シロップ法は、溶媒又は溶液重合法を上回る利点をもたらす、つまり、シロップ法ではより高い分子量の材料が得られる。これらのより高い分子量が、鎖の絡み合い量を増加させ、よって凝集力が増大する。また、架橋間の距離を高分子シロップポリマーによって大きくすることができ、このことは表面への浸潤性を増大させる。

【0092】

(メタ)アクリレート溶媒モノマーの重合は、光開始剤の存在下でシロップ組成物をエネルギーに曝露することによって達成できる。エネルギーにより活性化される開始剤は、例えば、イオン化放射線を使用して重合を開始する場合には必要ないことがある。典型的には、光開始剤は、シロップ100重量部に対して、少なくとも0.0001重量部、好ましくは少なくとも0.001重量部、より好ましくは少なくとも0.005重量部の濃度で用いることができる。

【0093】

シロップ組成物の好ましい調製方法は、光により開始されるフリーラジカル重合である。光重合法の利点は、1)モノマー溶液を加熱する必要がないこと、及び2)活性化光源のスイッチを切ると光開始が完全に停止することである。コーティング可能な粘度を達成するための重合は、モノマーからポリマーへの変換が約30%までになるように実施され得る。重合は、所望の変換及び粘度が達成されたときに、光源を取り外すこと及び溶液中に空気(酸素)をバブリングしてフリーラジカルの伝播を停止させることによって、終了させることができる。溶質ポリマーを、非モノマー溶媒中で従来通りに調製し、高い変換率(重合度)に進めてもよい。溶媒(モノマー又は非モノマー)が使用される場合、溶媒を、シロップ組成物の形成の前後のどちらかで(例えば、真空蒸留により)除去してもよい。許容できる方法ではあるが、高度に変換された官能性ポリマーを伴うこの手順は、追加の溶媒除去工程が必要であり、別の材料(非モノマー溶媒)が必要とされる場合があり、モノマー混合物中の高分子量で高度に変換された溶質ポリマーの溶解には、相当な時間を必要とする場合があるため、好ましくない。

【0094】

重合は、好ましくは、シロップ組成物の成分の官能基と反応しない酢酸エチル、トルエン及びテトラヒドロフランなどの溶媒の非存在下で実施される。溶媒は、ポリマー鎖への様々なモノマーの組み込み率に影響を及ぼし、ポリマーが溶液からゲル化又は沈殿するため、一般に低分子量をもたらす。したがって、(例えば、感圧性)接着剤は、非重合性有機溶媒を含まなくてもよい。

【0095】

有用な光開始剤には、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル;商品名IRGACURE 651又はESACURE KB-1光開始剤(Sartomer Co., West Chester, PA)で入手可

10

20

30

40

50

能な 2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン光開始剤及びジメチルヒドロキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン; 2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換 - ケトール; 2 - ナフタレン - スルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド; 並びに 1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (O - エトキシ - カルボニル) オキシムなどの光活性オキシムが挙げられる。これらのうちで特に好ましいものは、置換アセトフェノンである。

【0096】

好ましい光開始剤は、ノリッシュⅠ開裂を起こして、アクリル二重結合への付加により開始可能なフリーラジカルを生成する、光活性化化合物である。光開始剤は、ポリマーが形成された後でコーティングされる混合物に添加することができる、すなわち、光開始剤はシロップ組成物に添加することができる。そのような重合性光開始剤は、例えば米国特許第 5, 902, 836 号及び同第 5, 506, 279 号 (Gaddam et al.) に記載されている。

10

【0097】

そのような光開始剤は、好ましくは、全シロップ含量 100 重量部に対して 0.1 重量部 ~ 1.0 重量部の量で存在する。したがって、光開始剤の吸光係数 (extinction coefficient) が低い場合、比較的厚いコーティングを達成することができる。

【0098】

シロップ組成物及び光開始剤に活性化 UV 線を照射して、モノマー成分を重合することができる。UV 光源には 2 つの種類がありうる。すなわち、1) 280 ~ 400 ナノメートルの波長範囲にわたって、通常 10 mW/cm^2 以下 (例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA) 製の UV IMAP UM365L-S 放射計のように、米国国立標準技術研究所 (United States National Institute of Standards and Technology) によって認可された手順に従って測定される場合) を供給する、ブラックライトなどの比較的低強度の光源、及び 2) 通常 10 mW/cm^2 を超える、好ましくは $15 \sim 450 \text{ mW/cm}^2$ の強度を供給する、中圧水銀ランプなどの比較的高強度の光源である。シロップ組成物を完全に又は部分的に重合させるために化学線を使用する場合、高い強度及び短い曝露時間が好ましい。例えば、 600 mW/cm^2 の強度、及び約 1 秒間の曝露時間を使用して成功することができる。強度は、 $0.1 \sim 150 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$ の範囲とすることができる。

20

30

【0099】

一部の実施形態では、この重合工程の間に PAG 及び開裂可能な架橋剤の活性化が最小になるか又は存在しないように、より高い波長の UV 照射 (例えば、 $400 \text{ nm} \sim 315 \text{ nm}$ の波長を有する UVA 線) を使用して光開始剤を活性化させ、モノマー成分を重合させる場合に PAG が UV 吸収をほとんど又は全く示さない、光開始剤と光酸発生剤の組み合わせを選択することが好ましい。その後、より低い波長の高エネルギー UV 照射 (例えば、 $280 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の波長を有する UVC 線) で、重合した材料を照射すると、PAG を活性化することができ、重合したネットワーク中の開裂可能な架橋剤を開裂させることができる。

40

【0100】

変換の程度は、前述のように照射中に重合媒質の屈折率を測定することによって、監視することができる。有用なコーティング粘度は、30% まで、好ましくは 2% ~ 20%、より好ましくは 5% ~ 15%、最も好ましくは 7% ~ 12% の範囲の変換率 (すなわち、利用可能な重合したモノマーの百分率) で達成される。溶質ポリマーの分子量 (重量平均) は、少なくとも $100,000 \text{ g/mol}$ 、 $500,000 \text{ g/mol}$ 、又はそれ以上である。

【0101】

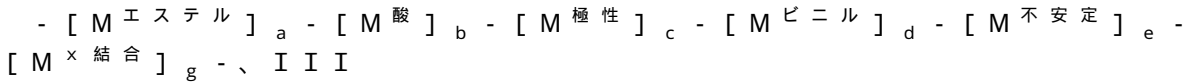
本明細書に記載の (メタ) アクリルポリマーを調製する場合、70 未満 (好ましくは

50

50 以下)の温度で、24時間未満、好ましくは12時間未満、より好ましくは6時間未満の反応時間で、光開始重合反応が事実上完了するまで、すなわち、モノマー成分が枯渇するまで進むことが好都合である。これらの温度範囲及び反応速度では、望ましくない早期重合及びゲル化対策として安定化させるためにアクリル系にしばしば添加されるフリーラジカル重合阻害剤は必要ない。更に、阻害剤の添加により、その系に残留し、シロップ組成物の望ましい重合及び架橋された感圧性接着剤の形成を阻害する、外来材料が添加される。フリーラジカル重合阻害剤は、処理温度が70 以上で反応時間が6～10時間を超える場合に必要とされることが多い。

【0102】

得られるコポリマーは、照射(PAGを用いる)又は加熱(TAGを用いる)し、架橋を開裂する前、下記式：



(式中、

$[M_{\text{エステル}}]$ は、(メタ)アクリレートエステルモノマー単位を表し、下付き文字aは、その重量パーセントを表し、

$[M_{\text{酸}}]$ は、酸官能性モノマー単位を表し、下付き文字bは、その重量パーセントを表し、

$[M_{\text{極性}}]$ は、極性モノマー単位を表し、下付き文字cは、その重量パーセントを表し、

$[M_{\text{ビニル}}]$ は、ビニルモノマー単位を表し、下付き文字dは、その重量パーセントを表し、

$[M_{\text{不安定}}]$ は、式I又はIIの不安定架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字eは、その重量パーセントを表し、

$[M_{\text{×結合}}]$ は、開裂不可能な架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字gは、その重量パーセントを表す)

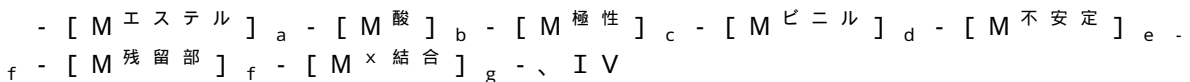
で表され得る。

【0103】

照射前、コポリマーは、高架橋密度領域において25 及び1Hzで 3×10^5 Paを超える貯蔵弾性率を有することが望ましい。パターン化されたフィルム物品において、アクリルコポリマーのゲル含量は、高架橋密度領域と低架橋密度領域との間で少なくとも5%異なる。

【0104】

照射後、架橋の一部は開裂し、コポリマーは、下記式：



(式中、

$[M_{\text{エステル}}]$ は、(メタ)アクリレートエステルモノマー単位を表し、下付き文字aは、その重量パーセントを表し、

$[M_{\text{酸}}]$ は、酸官能性モノマー単位を表し、下付き文字bは、その重量パーセントを表し、

$[M_{\text{極性}}]$ は、極性モノマー単位を表し、下付き文字cは、その重量パーセントを表し、

$[M_{\text{ビニル}}]$ は、ビニルモノマー単位を表し、下付き文字dは、その重量パーセントを表し、

$[M_{\text{不安定}}]$ は、式I又はIIの不安定架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字e - fは、残留している前記不安定架橋単位の残りの量の重量パーセントを表し、

$[M_{\text{残留部}}]$ は、式I又はIIの不安定架橋剤から誘導されるモノマー単位の残留部を表し、fは、その重量パーセントを表し、

10

20

30

40

50

[M × 結合] は、開裂不可能な架橋剤から誘導されるモノマー単位を表し、下付き文字 g は、その重量パーセントを表す) で表され得る。

【 0 1 0 5 】

本開示は更に、不安定又は開裂可能な架橋性モノマーの結果としての架橋密度を有する式 I I I の未照射コポリマーのパターン要素と、低下した架橋密度を有し、開裂した架橋剤のモノマー単位を含む式 I V の照射後コポリマーのパターン要素と、を含む、パターン化された接着物品を提供する。

【 0 1 0 6 】

感圧性接着剤は、1 種以上の従来の添加剤を任意に含有してもよい。好ましい添加剤としては、粘着付与剤、可塑剤、染料、酸化防止剤、UV 安定剤、並びに (例えばヒュームド) シリカ及びガラスバブルなどの (例えば無機) 充填剤が挙げられる。一部の実施形態では、粘着付与剤は使用されない。粘着付与剤が使用される場合、濃度は、(例えば硬化した) 接着剤組成物の 5 又は 1 0 、 1 5 又は 2 0 重量 % 又はそれ以上の範囲とすることができる。

【 0 1 0 7 】

様々な種類の粘着付与剤としては、フェノール変性テルペン及びロジンエステル、例えば「Nuroz」、「Nutac」(Newport Industries)、「Permalyn」、「Staybelite」、「Foral」(Eastman) という商品名で入手可能なロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステルが挙げられる。ナフサ分解生成物により、典型的に C 5 及び C 9 モノマーから得られる炭化水素樹脂粘着付与剤も入手可能であり、商品名「Piccotac」、「Eastotac」、「Regalrez」、「Regalite」(Eastman)、「Arkon」(荒川化学工業株式会社)、「Norsolene」、「Wingtack」(Cray Valley)、「Nevtack」、LX (Neville Chemical Co.)、「Hikotac」、「Hikorez」(Kolon Chemical)、「Novares」(Rutgers Nev.)、「Quintone」(Zeon)、「Escorez」(Exxonmobile Chemical)、「Nures」、及び「H-Rez」(Newport Industries) として入手可能である。これらのうち、ロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステル、例えば商品名「Nuroz」、「Nutac」及び「Foral」として入手可能なものは、生物由来材料と見なされる。

【 0 1 0 8 】

(メタ) アクリルポリマー及び P S A 組成物は、特定の基材に適するように修正した従来のコーティング技術を使用して、基材上にコーティングすることができる。例えば、これらの組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング及びダイコーティングなどの方法によって、様々な固体基材に適用することができる。組成物は、溶融物からコーティングすることもできる。これらの様々なコーティング方法によって、組成物を様々な厚さで基材上に配置することが可能となり、それによって組成物のより広範な使用が可能となる。コーティングの厚さは、約 2 5 ~ 1 5 0 0 マイクロメートル (乾燥膜厚) と様々であってよい。典型的な実施形態では、コーティングの厚さは、約 5 0 ~ 2 5 0 マイクロメートルの範囲である。

【 0 1 0 9 】

基材が剥離ライナーである場合、架橋ポリマー組成物は、自立性ポリマーフィルムであってもよい。基材は、例えば、シート、繊維、又は造形物などの任意の好適な形態をとり得る。

【 0 1 1 0 】

組成物を適用及び活性化する方法は、組成物の所望される用途に応じて変わる。有利な実施形態では、組成物の活性化は、組成物を基材に適用した後に起こる。しかしながら、

10

20

30

40

50

代替の実施形態では、組成物の活性化は、組成物を基材に適用する前、又は基材への適用と同時に起こる。

【0111】

P S Aを、従来のコーティング技術を使用して様々な柔軟性及び非柔軟性バックング材料にコーティングして、接着剤被覆材料を製造することができる。柔軟性基材は、本明細書において、テープバックングとして従来から利用されている、又は任意の他の柔軟性材料であってもよい、任意の材料と定義される。例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、ポリメチル（メタ）アクリレート（P M M A）、酢酸セルロース、三酢酸セルロース及びエチルセルロースなどのプラスチックフィルムが挙げられるが、これらに限定されない。発泡体バックングを使用してもよい。一部の実施形態では、バックングは、ポリ乳酸（P L A）などの生物由来材料で構成される。

10

【0112】

P S Aは、後で永久基材へ適用するために接着剤の少なくとも1つの層が剥離ライナー上に配置されている、感圧性接着剤転写テープの形態で提供することもできる。接着剤はまた、接着剤が永久バックング上に配置されている片面被覆又は両面被覆テープとして提供することもできる。

【0113】

バックングはまた、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス、セラミック材料などの合成若しくは天然材料の糸から形成される織布、又は天然若しくは合成繊維若しくはこれらのブレンドのエアレイドウェブなどの不織布などの布地から調製することもできる。バックングはまた、金属、金属化ポリマーフィルム、又はセラミックシート材料から形成されていてもよく、ラベル、テープ、標識、カバー、マーキング表示などの感圧性接着剤組成物とともに利用されることが従来知られている任意の物品の形態をとることができる。

20

【0114】

バックングは、プラスチック（例えば二軸配向ポリプロピレンを含むポリプロピレン、ビニル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル）、不織布（例えば紙、布、不織布スクリム）、金属箔、発泡体（例えばポリアクリル、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン）などから製造することができる。発泡体は、3 M C o .、V o l t e k、S e k i s u i、及びその他の様々な供給元から市販されている。発泡体は、発泡体の片面又は両面に接着剤を備える共押出シートとして形成することができ、又は接着剤を発泡体に積層してもよい。接着剤を発泡体に積層する場合、発泡体又は任意の他の種類のバックングに対する接着剤の接着性を向上させるために、表面を処理することが望ましい場合がある。このような処理は、典型的には、接着剤、及び発泡体又はバックングの材料の性質に基づいて選択され、プライマー及び表面改質（例えばコロナ処理、表面磨耗）を含む。

30

【0115】

一部の実施形態では、バックング材料は、少なくとも90パーセントの可視光透過率を有する透明フィルムである。透明フィルムは、グラフィックを更に含んでもよい。この実施形態では、接着剤もまた、透明であってもよい。

40

【0116】

一部の実施形態では、コポリマーと光酸発生剤との混合物を基材上にコーティングし、マスクを使用して選択的に照射して、事前に選択された照射パターンを付与する。別の実施形態では、基材に光酸発生剤のコーティング、及び別個のコポリマー層を提供し、マスクを使用して選択的に照射して、事前に選択された照射パターンを付与する。別の実施形態では、P A G層を、事前に選択されたパターン状に基材上に堆積し、その後コポリマーの層を堆積する。

【0117】

パターンは、マスクによって接着剤コポリマーに付与することができる。パターン転写プロセスの間、マスク上のパターンは、接着剤コポリマー及びP A Gの層を有する基材上

50

に投影される。これにより、マスクパターンは接着剤コポリマーに転写され、そこでパターンは、未照射領域における高架橋密度及び照射領域における低架橋密度の要素又は特徴を有する。

【0118】

本発明の方法は、アパーチャマスクを使用して接着剤コポリマーをパターン化し、パターンは、アパーチャマスク中の1つ以上のアパーチャによって画定される。アパーチャマスクは、例えば、ポリイミド又はポリエステルなどのポリマー材料から形成することができる。ポリマーマスクは、典型的には、約0.05mm～約500mmの厚さを有する。場合によっては、アパーチャマスクにポリマー材料を使用することは、アパーチャマスクの作製が容易であること、アパーチャマスクのコストが低減されること、及びその他の利点を含めて、他の材料と比べて利点をもたらし得る。ポリマーアパーチャマスクは柔軟性であり、一般に、しわ又は永久曲げの偶発的な形成による損傷を受けにくい。加えて、ポリマーアパーチャマスクは一般に、基材に対して損傷を与えにくい。柔軟性ポリマーアパーチャマスクの使用は、米国特許第6,821,348号(Baude et al.)並びに米国特許出願公開第03/0150384号(Baude et al.)及び同第03/0151118号(Baude et al.)並びに米国特許出願公開第2006/0128165号(Theiss et al.)において論じられている。

10

【0119】

しかしながら、例えば、ケイ素、金属、又は結晶性材料などの非ポリマー材料もアパーチャマスクに使用することができ、場合によっては好ましい。

20

【0120】

マスクアパーチャの配置及び形は、使用者が所望する選択的照射の形及びレイアウトに応じて幅広く変化する。1つ以上のアパーチャを、0.1～10ミリメートル、好ましくは1～5ミリメートルの幅及び長さ(独立して)を有するように形成することができる。2つのアパーチャ間の距離(ギャップ)は、約0.1～10ミリメートル未満であり得る。

【0121】

パターンは、当技術分野において既知の手段によってアパーチャマスクに付与することができる。肉眼レベルの特徴(gross feature)は、単純に、所望のサイズ、形及び間隔の穴をマスクに開けることによって付与することができる。レーザーアブレーション技術を使用して、アパーチャマスクにおいてアパーチャのより微細なパターンを画定することができる。

30

【0122】

アパーチャマスクは、パターン化しようとする架橋されたコポリマーのコーティングを有する基材に近接して位置していてもよい。照射されると、組成物の曝露部分(すなわち、マスク中の1つ以上のアパーチャによって画定される部分)は、架橋開裂の結果として、架橋密度が低下した領域を生じる。組成物の非曝露部分(すなわち、アパーチャマスクに覆われた部分)は、照射されず、架橋密度は実質的に変化しない。

【0123】

接着剤層に付与されるパターンは、必ずしも規則的な繰り返し配列を指すわけではなく、同じ又は異なるサイズ及び形を有する特徴のランダムな配列を意味し得る。パターンは、コーティングされた基材の一方又は両方の主軸に沿って繰り返してもよい。照射されたエリアによって画定されるパターン要素は、コーティングされた基材の一方の端部から反対側の端部まで連続する線であってもよい。こうした線は、直線、波線又はジグザグ形であってもよい。こうした線は、交差して網状又は格子状パターンを形成していてもよい。パターン要素は、接着剤コーティングの非照射エリアに囲まれた円、半円、三角形、正方形、長方形、又は他の幾何学的形を画定する照射されたエリアを含めて、不連続であってもよい。反対に、同じパターン要素を、照射エリアに囲まれた非照射エリアによって画定してもよく、ここで照射エリアは、非照射エリアよりも低い架橋密度を有する。パターン要素が規則的に繰り返す限り、そうした繰り返し要素は、基材の主軸又は端部に対して任

40

50

意の角度で配向させることができる。

【 0 1 2 4 】

別の実施形態では、PAGを、好適な基材上にパターンコーティングし、その後、接着剤コポリマーの層を設けてもよい。照射されると、PAGは初期酸を放出し、これは接着剤コポリマーのマトリックス中に拡散し、不安定な架橋を開裂させる。PAGは、印刷及びインクジェット技術を含む当技術分野において既知の手段によってパターンコーティングすることができる。別の、しかしあまり好ましくない実施形態では、基材を、任意に緩衝化された有機又は無機酸を用いてパターンコーティングし、その後、架橋接着剤コポリマーの層と接触させ得る。接触したら、酸は架橋ポリマーマトリックス中に拡散し、架橋を加水分解する。これにより、パターン化された接着物品が得られる。この実施形態では、接着剤コポリマー及びパターン化された酸を接触させると必ず開裂が開始する。

10

【 0 1 2 5 】

同様に、パターン化された物品は、不安定な架橋を有するコポリマー及び熱酸発生剤を使用して調製することができる。PAGと同様に、コポリマーをTAGと一緒に配合し、選択的に加熱してパターン又は高架橋密度及び低架橋密度の領域を付与することができる。パターン化は、例えば、加熱されパターン化されたダイ、ローラー、又は圧盤を用いて付与することができる。別の実施形態では、基材に、事前に選択されたパターン状に熱酸発生剤のコーティングを設け、パターン化された光酸発生剤にアクリルコポリマーの層を設け、コーティングされた物品を加熱してTAGを熱分解し、初期酸を放出し、それにより初期酸がコポリマーの架橋開裂を触媒し得る。

20

【 0 1 2 6 】

(照射又は加熱の結果としての)パターン要素によって画定される総面積は、接着剤コーティングの表面積の1～99%であり得る。一般に、照射面積は、接着剤コーティングの表面積の少なくとも10～90%である。

【 0 1 2 7 】

本発明の目的及び利点を以下の実施例で更に例示する。これらの実施例において列挙される特定の材料及び量、並びにその他の条件及び詳細は、本発明を過度に制限しないように使用されるべきである。

【 実施例 】

【 0 1 2 8 】

30

【 表 1 】

材料

略称	化学名	供給元
IOA	イソオクチルアクリレート	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
2-EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
IBOA	イソボルニルアクリレート	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
AA	アクリル酸	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
HDDA	ヘキサンジオールジアクリレート	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
CDAC	開裂可能なジアクリレート架橋剤2,2-ジ(2-アクリルオキシエトキシ)プロパン	下記の調製を更に参照。
I651	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン, 「IRGACURE 651という商品名で入手可能」	BASF, Florey Park, NJ
D1173	2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 「DAROCURE 1173という商品名で入手可能」	BASF, Florey Park, NJ
TPST	トリフェニルスルホニウムトリプレート	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
MEHQ	4-メトキシフェノール	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
2HEA	2-ヒドロキシエチルアクリレート	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
DMP	2,2-ジメトキシプロパン	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
BDH4	pH4の緩衝液-BDH(商標)Reference Standard Buffers という商品名で入手可能	VWR, Radnor, PA
RL1	剥離ライナー1, 0.003インチ(76マイクロメートル)の厚さのシリコン 処理ポリエステルライナー, RF02Nという商品名で入手可能.	SKC Hass, Seoul, SK
RL2	剥離ライナー 2, 0.003インチ(76マイクロメートル)の厚さのシリコン 処理ポリエステルライナー, RF52Nという商品名で入手可能.	SKC Hass, Seoul, SK

40

【 0 1 2 9 】

剥離接着強度(角度180度)

50

2つの剥離ライナーの間で調製された約0.002インチ(51マイクロメートル)の厚さを有するコーティングされたサンプルを使用して、以下のように剥離接着強度を測定した。第1の剥離ライナーを取り外し、露出したコーティング表面を0.002インチ(51マイクロメートル)の厚さのポリエステルフィルムに積層し、ゴムローラーを使用して手で伸ばした。いくつかのサンプルは、剥離ライナーを所定位置に置いて照射した。他のサンプルは、第2の剥離ライナーを取り外した後に照射した(完全曝露)。完全曝露したサンプルについて、露出した照射表面に剥離ライナーを前述のように積層した。他のサンプルでは、第2のライナーを取り外し、照射前にマスクフィルムを適用した(パターン化曝露)。前述のようにポリエステルフィルムを適用して対照サンプルも調製し、照射を行わずに評価した。次に、サンプルストリップを幅25.4ミリメートル及び長さ6センチメートルの寸法で切断し、剥離ライナー又はマスクフィルムを取り外し、剥離試験機(Model SP-2100 Slip/Peel Tester、IMass Incorporated(Accord, MA)から入手可能)を使用して剥離接着力を測定した。ストリップの露出表面を、事前にイソプロパノールで拭いたステンレス鋼試験板に貼り付け、2キログラムのゴムローラーを使用して伸ばした。次に、サンプルを貼り付けたステンレス鋼板を機器のプラットフォームに取り付けた。サンプルストリップの一端を、180度の角度で折り、試験機の水平剥離アームに取り付けた。接着剤を試験板に適用してから1分後に剥離試験を開始し、サンプルを12インチ/分(30.5センチメートル/分)又は90インチ/分(305センチメートル/分)の速度で剥離した。平均剥離力をオンス/インチ幅で記録し、ニュートン/デシメートルで報告した。各サンプルについて、報告した値は3つのサンプルストリップの平均である。加えて、剥離距離に対する力の剥離プロファイルを記録して、活性化された接着フィルムにおいて得られたパターンを示す。

【0130】

せん断強度(70 における)

2つの剥離ライナーの間で調製された約0.002インチ(51マイクロメートル)の厚さを有するコーティングされたサンプルを使用して、以下のように70 でのせん断強度を測定した。第1の剥離ライナーを取り外し、露出したコーティング表面を0.002インチ(51マイクロメートル)の厚さのポリエステルフィルムに積層し、ゴムローラーを使用して手で伸ばした。次に、第2の剥離ライナーを取り外し、照射に完全に曝露した。次に、露出した照射表面に剥離ライナーを前述のように積層した。

【0131】

サンプルストリップを幅25.4ミリメートル及び長さ6センチメートルの寸法で切断し、剥離ライナーを取り外し、2キログラムのゴムローラーを使用して、事前にイソプロパノールで清浄に拭いたステンレス鋼板にストリップを手で貼り付け、各ストリップの25.4ミリメートル×12.7ミリメートルの部分が試験板と密着するようにした。各ストリップの残りの部分を、金属のフックに巻きつけ、ストリップ自身に折り返し、その後、2回ステーブルで留めた。サンプルストリップを付けた試験板を、ラック内に垂直に置いた。1キログラムの重りを金属のフックからつり下げ、ラックを70 のオープン中に入れた。サンプルが試験板から離れるまでに経過した時間を、分単位で記録した。各サンプルについて2つの試験片を試験し、破壊までの平均時間を報告した。10,000分を超えたサンプルは試験を中止し、+10,000分と記録した。

【0132】

引張強度及び伸び

2つの剥離ライナーの間で調製された約0.012インチ(300マイクロメートル)の厚さを有するコーティングされたサンプルを使用して、以下のように引張伸びを測定した。いくつかのサンプルは、第2の剥離ライナーを取り外した後に照射した(完全曝露)。完全曝露したサンプルについて、露出した照射表面に剥離ライナーを前述のように積層した。他のサンプルでは、第2のライナーを取り外し、照射前にマスクフィルムを適用した(パターン化曝露)。次に、サンプルストリップを長さ5.0センチメートル及び幅1

センチメートルの寸法で切断し、剥離ライナーを両面から取り外し、又は他の例では剥離ライナー及びマスクフィルムを取り外した。試験ストリップの各端部の両面を、3M Scotch (商標) Heavy Duty Shipping Packaging Tape で覆い、ストリップの中央3センチメートルが露出したままになるようにした。次に、テープを貼ったストリップを、3センチメートルのギャップ設定で、TAXT Plus Texture Analyzer (Texture Technologies Corporation (Scarsdale, NY)) の引張クランプに置いた。次にクランプを5ミリメートル/秒の速度で引き離し、破断時応力及びひずみを記録した。各サンプルについて2つの試験片を測定し、平均値を報告した。

【0133】

開裂可能なジアクリレート架橋剤 (CDAC) の調製

785グラム (6.76モル、3当量) の2-ヒドロキシエチルアクリレート及び0.429グラム (2.25ミリモル、0.001当量) のp-トルエンスルホン酸 (一水和物) の混合物に、235グラム (2.25モル、1当量) の2,2-ジメトキシプロパン、0.236グラムのMEHQ及び1.12リットルのシクロヘキサンを添加した。一定の空気流をフラスコに通し、混合物を80 に加熱し、そこで10時間維持した。共沸蒸留でメタノールを回収した (約160ミリリットルを回収した)。溶液に空気を数日間通して、溶媒を除去した。次に、反応混合物を約400ミリリットルの酢酸エチルで希釈し、200ミリリットルの炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液で抽出し、続いて水/ブラインで数回洗浄した。約7リットルの水で洗浄した後、サンプルを濃縮し、¹H NMR分析は1%未満の残留2-ヒドロキシエチルアクリレートが残留していることを示した。残留している反応生成物混合物を減圧濃縮し、¹H NMR分析で残留している酢酸エチルが0.05%未満であることが示されるまで、この混合物に空気を数日間通した。合計429グラム (64%収率) の開裂可能なジアクリレート架橋剤2,2-ジ (2-アクリロキシエトキシ) プロパン生成物が得られた。

【0134】

組成物1~6及び比較組成物1の調製

プレ接着剤シロップ調製

表1の選択アクリルモノマーをそれぞれ共重合させ、表2の実施例1の以下の配合物例を使用して、サンプルフィルムに配合した。84.4グラムのIOA、6.03グラムのAA及び0.04グラムのI-651を、透明なガラスジャー内で磁気攪拌棒を使用して混合した。ジャーの蓋にある開口部から挿入した管を通して窒素ガスを導入することによって混合物を脱気し、少なくとも5分間激しくバブリングした。窒素流量を減少させた後、ジャーの内容物を穏やかに混合し、コーティングに適していると考えられる粘度を有するプレ接着剤シロップが形成するまでUV-A光に曝露した。次に窒素供給を空気に切り換え、これを少なくとも5分間ジャーに導入した。UV-A光源は、360ナノメートルのピーク発光を有するブラックライト蛍光灯であった。次に、更なる光開始剤及び架橋剤を、下記の通り各シロップサンプルに添加した。

【0135】

プレ接着剤シロップのコーティング及び硬化

更なる0.16グラムのIRGACURE 651光開始剤を、実施例1のプレ接着剤シロップに添加し、光開始剤が溶解するまで混合し、その後、0.24グラムのHDDA、9.0グラムのCDAC、及び0.04gのTPSTを添加した。次に、得られたプレ接着剤シロップを、ノッチバーコーター及び200マイクロメートルのギャップ設定を使用して、RL1及びRL2シリコン処理PET剥離ライナー (SKC HASS (Seoul, SK)) 間にコーティングし、コーティング厚さを約50マイクロメートルとした。ピーク発光が350ナノメートルのブラックライト蛍光灯を使用して、コーティングされた組成物の両面を500ミリジュール/平方センチメートルの総UV-Aエネルギーに曝露した。

10

20

30

40

【表 2】

表 1：組成物

組成物番号	IOA%	2EHA	AA	IBOA	総I651	総D1173	HDDA	CDAC	TPST
比較組成物1	63.5		4.5	22.7	0.20		9.07	0	0.03
1	84.4		6.03	0	0.24		0.29	9.0	0.04
2	81.9		5.85	0	0.23		0.28	11.7	0.04
3	83.5		6.2			0.20	0.06	10	0.04
4	85.7		6.4			0.20	0.0	7.65	0.03
5		60.6		30	0.20		0.20	9	
6		45		45		0.2	0.2	9.57	0.03

【0136】

10

剥離及びせん断特性に対する開裂可能なジアクリレート架橋剤の効果

実施例 1～2 及び比較例 1

パターン化曝露サンプルについて、2つの剃刀の刃を平行な配置に保持したカッターを使用して、RL1シートから約10センチメートルの長さの一連の平行な線を切り取ることによってマスクフィルムを調製し、1.5ミリメートルの線幅及び間隔を有するマスクフィルムを得た。これを、UV照射前にサンプル上に置いた。D-バルブアークランプを使用したFusion Processor UVランプシステム(Heraeus Noblelight(Gaithersburg, MD))の下を通過させることによって、サンプルを照射した。UV照射後、マスクフィルムを取り外し、PSAの表面を、12インチ/分の剥離速度を使用して上記の試験方法において記述した通り、剥離接着強度及びせん断強度に関して評価した。

20

【0137】

下記の表2の結果により、分解可能な(開裂可能な)架橋成分(例えばCDAC)と分解不可能な(開裂不可能な)架橋成分(例えばHDDA)との組み合わせを使用することによって、要求に応じて活性化して、剥離接着強度及び高温せん断強度特性の良好なバランスを示すPSAを提供することができる組成物が得られることが示される。この効果の程度は、UV照射により曝露(活性化)される面積%とともに、組成物中で用いられる分解可能な(開裂可能な)架橋成分の量によって制御される。下記の実施例1及び2では、1.5ミリメートル離して間隔をおいた1.5ミリメートル線幅のアーチャマスクを使用してパターン化曝露を実施して、約50%の照射面積を得た。比較例1並びに実施例1及び2に関して、70度のせん断強度値は、実施例1及び2で架橋レベルが低下したにもかかわらず、UV照射後に10,000分を超えた。

30

【表 3】

表 2：剥離接着力及びせん断強度に対するCDACの効果

実施例	組成物	角度180度の剥離(SS) (N/dm)			70°Cせん断(SS) (分)
		照射量			照射量
		0ジュール/cm ² 曝露なし	1.5ジュール/cm ² パターン化曝露	1.5ジュール/cm ² 完全曝露	1.5ジュール/cm ² 完全曝露
比較1	比較1	6.2	N.T.	4.0	+10,000
1	1	4.0	19.9	37.0	+10,000
2	2	3.2	13.7	20.2	+10,000

40

【0138】

剥離特性に対するパターン形状及び開裂可能なジアクリレート架橋剤の効果

実施例 3～6 及び比較例 2～4

2つの剃刀の刃を平行な配置に保持したカッターを使用して、RL1シートから約10センチメートルの長さの一連の平行な線を切り取ることによって、線のパターン形状を有するマスクフィルムを上記実施例で記述した通り調製した。所望の直径のオウルパンチ(owl punch)を使用して、六角形の配置で点のパターン形状を有するマスクフィルムを調製した。これらのマスクフィルムを、UV照射前に組成物3のサンプル上に置いた。マスクフィルムを用いなかった比較例、又はパターンを含まないマスクフィルムを用いた比較

50

例もまた評価した。これらの寸法を使用して曝露した面積％を算出した。D - バルブアークランプを使用した Fusion Processor UVランプシステム (Heraeus Noblelight (Gaithersburg, MD)) の下を通過させることによって、サンプルをUV照射した。UV照射後、マスクフィルムを取り外し、PSAの表面を、上記の試験方法において記述した通り、剥離接着強度及びせん断強度に関して評価した。剥離接着力試験は、線と平行な (ウェブ下流 (downweb)) 方向に 12 インチ / 分 (30.5 センチメートル / 分) で行った。

【0139】

下記の表3の結果により、分解可能な (開裂可能な) 架橋成分 (例えば CDAC) と分解不可能な (開裂不可能な) 架橋成分 (例えば HDDA) との組み合わせを含有する組成物をUV照射に曝露した場合に、剥離接着強度を増大させることができることが示される。本発明の組成物は、要求に応じて活性化して、剥離接着強度の増大を示す PSA をもたすことができる。様々なマスクフィルムパターンを使用することにより、予測可能な方法で増大量を制御する手段が得られる。加えて、ウェブ横断方向に測定した実施例3の剥離接着強度は、26.3 ニュートン / デシメートルであり、この平均された特性は、ウェブ下流方向及びウェブ横断方向の両方で同等であることが示された。

【表4】

表3：組成物3を用いた剥離接着強度に対するパターン形状の効果

実施例	放射量 (ジュール/cm ²)	マスク	曝露面積 (%)	角度180度の剥離(SS) ウェブ下流方向(N/dm)
比較2	0	なし 曝露なし	100	4.4
比較3	2	なし 完全曝露	100	31.5
比較4	2	RL1 曝露なし (パターンなし)	0	4.2
3	2	RL1 1.2mm 線／間隔	45	22.0
4	2	RL1 3.5mm 線／間隔	45	23.5
5	2	RL1 3mm直径の円	25	13.6
6	2	RL1 6mm直径の円	25	14.6

【0140】

剥離プロファイルに対するパターン形状及び開裂可能なジアクリレート架橋剤の効果
実施例8a及び8b

2つの剃刀の刃を平行な配置に保持したカッターを使用して、RL1シートから約10センチメートルの長さの一連の平行な線を切り取ることによってマスクフィルムを調製し、3.5ミリメートルの線幅及び間隔を有するマスクフィルムを得た。これを、UV照射前に組成物4のフィルムサンプル上に置いた。D - バルブアークランプを用いた Fusion Processor UVランプシステムを使用して、前述の通りサンプルをUV照射して、2ジュール / 平方センチメートルの照射量を得た。UV照射後、マスクフィルムを取り外し、PSAの表面を、上記の試験方法において記述した通り、剥離接着強度に関して評価した。剥離接着力試験は、線と平行な (ウェブ下流) 方向及び線に垂直な (ウェブ横断) 方向の両方向に 12 インチ / 分 (30.5 センチメートル / 分) で行った。剥離強度接着プロファイルを図1及び2に示す。

【0141】

実施例8a及び8bに関する図1及び2に示す結果により、剥離接着強度が線状のパタ

ーンを反映していることが示される。ウェブ下流方向に移動するとき、照射された面積は一定であり、剥離力は一定のままである。ウェブ横断方向に移動するとき、照射された面積は曝露領域と非曝露領域との間で変わり、剥離力も同様に変わる。更に、剥離接着強度がより高い領域（すなわち、曝露面積）は、剥離接着強度がより低い領域（すなわち非曝露面積）と寸法がほぼ同じであり、線幅及び間隔がほぼ同じであることと一致する。

【 0 1 4 2 】

実施例 9

以下の変更を行って実施例 8 を繰り返した。線幅は 7 ミリメートルであり、線間隔は 3 . 5 ミリメートルであり、剥離速度は 9 0 インチ / 分（ 2 2 9 センチメートル / 分）であった。線は、ウェブ横断方向にパターン化した。剥離接着力は、垂直（ウェブ横断）方向に評価した。図 3 で分かるように、また実施例 8 b と同様に、ウェブ横断方向に移動するとき、照射された面積は曝露領域と非曝露領域との間で変わり、剥離力も同様に変わる。更に、剥離接着強度がより高い領域（すなわち曝露面積）は、剥離接着強度がより低い領域（すなわち非曝露面積）の寸法のほぼ 2 倍であり、それぞれ約 7 . 0 ミリメートル及び 3 . 5 ミリメートルの線幅及び間隔と一致する。

【 0 1 4 3 】

実施例 1 0

以下の変更を行って実施例 8 を繰り返した。マスクフィルムは、形が横 5 1 m m 及び縦 3 3 m m の矩形であり、上部に 1 1 m m、右側及び左側に 3 m m、並びに底部に 3 m m の狭い境界エリアを有していた。境界を曝露し、広い方の内部エリア（横 4 5 m m 及び縦 1 9 m m の矩形）は曝露しなかった。剥離接着力を、この矩形の寸法を横断して評価した。図 4 で分かるように、剥離プロファイルの初期の部分は、完全に曝露された領域からの剥離を反映し、より高い剥離接着強度を示す。データは、基準の 1 インチ（ 2 5 . 4 m m ）幅に対して正規化した。試験が進むにつれて、剥離プロファイルは、主に曝露されなかった領域からの剥離を反映し、より低い剥離接着強度を示す。試験の最終部分は、完全に曝露された領域からの剥離を再び反映し、より高い剥離接着強度を示す。加えて、剥離プロファイルから得られる寸法は、非曝露面積の寸法とほぼ同じであり、剥離接着強度が曝露面積に直接比例すること、及びマスクされたパターンがサンプルに正確に転写されることを示す。

【 0 1 4 4 】

実施例 1 1

以下の変更を行って実施例 8 を繰り返した。マスクフィルムは、六角形の配置で点のパターン形状を有し、点の直径は 6 ミリメートルであり、中心間の間隔は 1 2 m m であった。剥離接着強度は、平行な（ウェブ下流）方向に評価した。実施例 8 a のように、ウェブ下流方向に移動するとき、照射された面積は一定であり、剥離力は一定のままである。更に、剥離接着強度がより高い領域（すなわち、曝露面積）は、剥離接着強度がより低い領域（すなわち非曝露面積）と寸法がほぼ同じであり、点の直径が一定であること及び点間の間隔が一定であることと一致する。点のサイズが均一であること、及びパターンが両方向に同じであることから、ウェブ横断方向プロファイルは、ウェブ下流方向プロファイルとほぼ同じになると予想される。

【 0 1 4 5 】

ウェブ横断方向に移動するとき、照射された面積は曝露領域と非曝露領域との間で変わり、剥離力も同様に変わる。更に、剥離接着強度がより高い領域（すなわち、曝露エリア）は、剥離接着強度がより低い領域（すなわち非曝露エリア）と寸法がほぼ同じであり、線幅及び間隔がほぼ同じであることと一致する。剥離接着力のプロットを図 5 に示す。

【 0 1 4 6 】

触媒を印刷したライナーを用いたパターン化された接着剤活性化

本発明の活性化可能な接着剤シート内に高粘着性及び低粘着性のパターンを付与する別の方法は、活性化触媒のパターンをライナー上に印刷し、その後、印刷したライナーを接着剤シートと接触させることである。約 0 . 0 0 2 インチ（ 5 1 マイクロメートル）の厚

さを有するコーティングされたサンプルを、表 2 に記載の通り 2 つの剥離ライナー間に調製した。第 1 の剥離ライナーを取り外し、露出したコーティング表面を 0 . 0 0 2 インチ (5 1 マイクロメートル) の厚さのポリエステルフィルムに積層し、ゴムローラーを使用して手で伸ばした。第 2 の剥離ライナーを取り外し、乾燥した緩衝組成物 (B D H) をその上にパターン化しコーティングした R L 1 剥離ライナーに、ゴムローラーを使用して手で積層した。

【 0 1 4 7 】

下記の表 4 中の実施例 1 2 及び 1 3 は、R L 1 剥離ライナー上の乾燥酸緩衝媒体 (B D H B u f f e r S o l u t i o n p H 4 、 V W R I n t e r n a t i o n a l) の印刷パターンを使用したこの方法を示す。この緩衝液の液滴を六角形配列状に堆積させ、その後、2 4 時間乾燥させて、下記の表 4 に記載されている点密度の近似値を得た。次に、組成物 5 の活性化可能な接着剤シートからライナーを取り外し、露出したフィルムを、触媒の点を含む印刷ライナーに積層し、6 5 C で 3 週間、エージングさせた。エージング後、ライナーを取り外し、接着剤シートのストリップを、1 2 i n / m i n の剥離速度で試験方法 2 に概説されている手順に従って剥離モードで試験した。表 4 において、触媒プリンターライナーが存在すること及びこのライナー上の活性化触媒点の密度の両方によって、剥離性能は大幅に向上することが認められ、接着剤はこの方法によって本質的に活性化されることが示唆される。

【表 5】

表 4 . 触媒印刷ライナーを用いて活性化した接着剤シートの剥離性能

実施例	触媒点密度 (点の個数 / i n ²)	65Cでのエージング (週)	ステンレス鋼での180度剥離 (N / d m)
GE4	0	0	2.2
GE5	0	3	15.9
EX12	10	3	27.6
EX13	100	3	35.1

【 0 1 4 8 】

UV マスクを用いたパターン化フィルム活性化

パターン化 UV 曝露を使用して特定のフィルム挙動 (パターン化された P S A 挙動に加えて) を標的とする能力を実証するために、表 2 の手順に従って、組成物 6 の高弾性かつ高度に架橋されたフィルムを生成した。次に、D - バルブアークランプを使用した F u s i o n P r o c e s s e r UV ランプシステム (H e r a e u s N o b l e l i g h t (G a i t h e r s b u r g , M D)) の下で、線状のマスクを使用して、このフィルムを 2 J / c m ² の UV 照射に曝露してフィルムに対する曝露をパターン化した。1 m m 間隔又は 3 . 5 m m 間隔の切断刃のいずれかを使用して、R L 1 ライナーから平行な線状のマスクを再び切断した。下記の表 5 中の比較例 6 及び 7 は、調製フィルム 6 の初期フィルム及び完全曝露フィルム (すなわち、マスクもパターン化もされない曝露) の伸長挙動を示す。完全曝露の後、ネットワーク架橋を分解するために、比較例 7 はその後、より大きい破断前のひずみ % を示す。

【 0 1 4 9 】

しかしながら、線状のマスクを使用して曝露及びネットワーク架橋分解のエリアをパターン化する場合、大きく異なるひずみ挙動が観察される。特に、線状の UV 曝露を、引張試験の伸長方向と垂直な方向にマスクする場合、破断前のひずみの程度は、完全曝露したサンプルよりも更に大きい。更に、曝露の線の太さを幅 3 . 5 m m から 1 m m に減少させると、破断前に観察されるひずみの量は更に増加する。これらの結果により、開裂可能な架橋及びパターン化された刺激を使用してネットワーク構造をパターン化してこれらの架橋を切断する方法を使用して、要求に応じてフィルムの重要な特徴を操作することに成功し得ることが示唆される。

【表 6】

表 5. UVマスク曝露により活性化されたフィルムシートの引張性能

実施例	UV照射量 (J/cm ²)	マスク／パターン	伸長方向：マスク方向	破断時ひずみ%	破断時応力 (MPa)
CE6	0	なし	NA	81	7.58
CE7	2	なし	NA	176.5	3.22
Ex14	2	3.5mm線	平行	91.2	2.80
Ex15	2	3.5mm線	垂直	233.0	1.03
Ex16	2	1mm線	平行	105.9	1.62
Ex17	2	1mm線	垂直	284.1	0.99

【図 1】

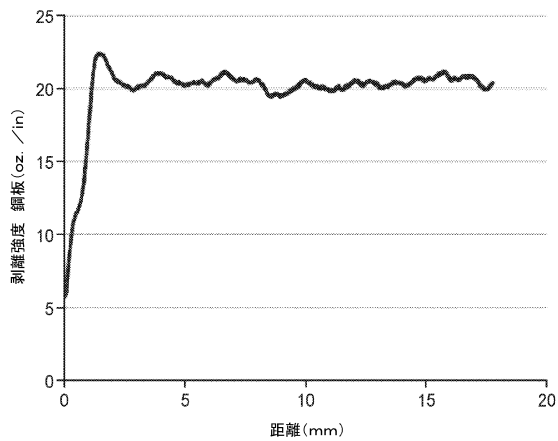


FIG. 1

【図 2】

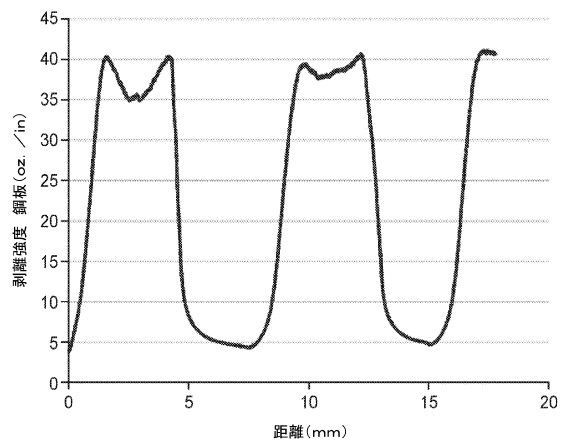


FIG. 2

【 図 3 】



FIG. 3

【 図 4 】

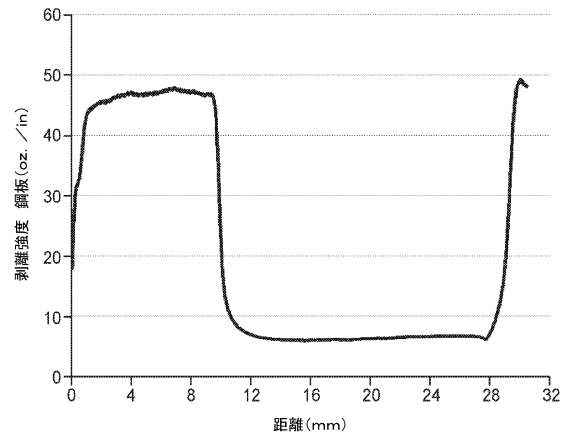


FIG. 4

【 図 5 】

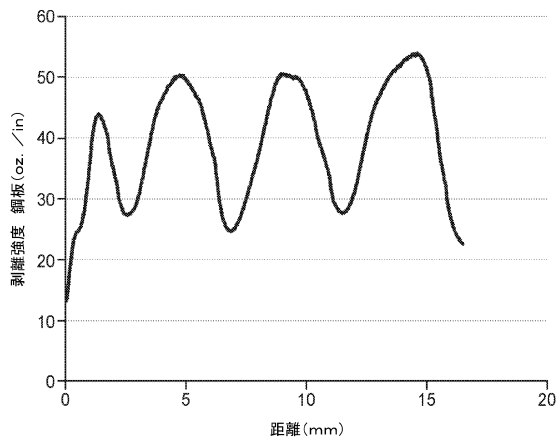


FIG. 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 F	8/12 (2006.01)	C 0 8 F 8/12
C 0 8 J	3/28 (2006.01)	C 0 8 J 3/28
C 0 9 J	7/20 (2018.01)	C 0 9 J 7/20

- (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 ヴォーゲル, デニス イー.
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 フォーノフ, アン, 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 デイヴィス, アンドリュー アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ウェスト ディーロス ストリート 2 5
, アpartment ビー
- (72)発明者 ガッドム, バブ, エヌ.
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 松浦 裕介

- (56)参考文献 特開2002-296782(JP,A)
特表2017-519849(JP,A)
特開2006-003844(JP,A)
特開2000-199951(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0029057(US,A1)
米国特許出願公開第2014/0158296(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

I P C	C 0 8 J	3 / 0 0	-	3 / 2 8
	C 0 8 J	9 9 / 0 0		
	C 0 8 J	5 / 0 0	-	5 / 0 2
	C 0 8 J	5 / 1 2	-	5 / 2 2
	C 0 8 C	1 9 / 0 0	-	1 9 / 4 4
	C 0 8 F	6 / 0 0	-	2 4 6 / 0 0
	C 0 8 F	3 0 1 / 0 0		
	C 0 9 J	1 / 0 0	-	5 / 1 0
	C 0 9 J	9 / 0 0	-	2 0 1 / 1 0
	G 0 3 C	3 / 0 0		
	G 0 3 F	7 / 0 0 4	-	7 / 0 4
	G 0 3 F	7 / 0 6		
	G 0 3 F	7 / 0 7 5	-	7 / 1 1 5
	G 0 3 F	7 / 1 6	-	7 / 1 8