

(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2007-510035

(P2007-510035A)

(43) 公表日 平成19年4月19日(2007.4.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 157/00 (2006.01)	C09J 157/00	4D075
C09J 4/00 (2006.01)	C09J 4/00	4J004
C09J 11/00 (2006.01)	C09J 11/00	4J040
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z	
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 3O1T	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-538034 (P2006-538034)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成16年10月8日 (2004.10.8)		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18年6月22日 (2006.6.22)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/033243		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(87) 国際公開番号	W02005/044940		1000, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成17年5月19日 (2005.5.19)		センター
(31) 優先権主張番号	10/698, 201	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成15年10月31日 (2003.10.31)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 感圧接着剤を調製する方法

(57) 【要約】

本発明は、感圧接着剤を調製する方法であって、(i) 1個のエチレン性不飽和基を有する1種以上のラジカル重合性モノマーおよび少なくとも1種のラジカル重合開始剤を含む本質的に溶媒のない混合物を提供する工程、(ii) 前記混合物を部分的に重合させて、20で1,000~125,000 mPa・sのブルックフィールド粘度および重合の前のモノマーの初期質量に対して30~60重量%のモノマーのポリマーへの転化率を示す部分重合済み混合物を提供する工程、(iii) 前記部分重合済み混合物に1種以上のラジカル放射線重合開始剤を添加して、放射線硬化性前駆体を提供する工程、(iv) 前記放射線硬化性前駆体を基材に被着させる工程および(v) 前記放射線硬化性前駆体を化学線に供することにより前記放射線硬化性前駆体を更に重合させて、前記感圧接着剤を提供する工程を含む方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

感圧接着剤を調製する方法であって、

(i) 1 個のエチレン性不飽和基を有する 1 種以上のラジカル重合性モノマーと少なくとも 1 種のラジカル重合開始剤とを含む本質的に溶媒を含まない混合物を提供する工程、

(ii) 前記混合物を部分的に重合させて、20 で 1, 000 ~ 125, 000 mPa・s のブルックフィールド粘度および重合の前のモノマーの初期質量に対して 30 ~ 60 重量 % のモノマーのポリマーへの転化率を示す部分重合済み混合物を提供する工程、

(iii) 前記部分重合済み混合物に 1 種以上のラジカル放射線重合開始剤を添加して、放射線硬化性前駆体を提供する工程、

10

(iv) 前記放射線硬化性前駆体を基材に被着させる工程および

(v) 前記放射線硬化性前駆体を化学線に供することにより前記放射線硬化性前駆体を更に重合させて、前記感圧接着剤を提供する工程

を含む方法。

【請求項 2】

前記混合物の前記部分重合を本質的に断熱の重合条件下で行う、請求項 1 に記載の方法

【請求項 3】

前記放射線硬化性前駆体は、20 で 1, 000 ~ 150, 000 mPa・s のブルックフィールド粘度を示す、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

前記 1 種以上のラジカル重合開始剤は熱活性化性重合開始剤である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記 1 種以上の熱活性化性ラジカル重合開始剤は、有機過酸化物と、有機ヒドロ過酸化物と、アゾ基含有化合物とを含む群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 1 種以上のラジカル重合開始剤は 1 種以上のモノマーの質量に対して 0.0005 ~ 0.5 重量 % の量で存在する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記 1 種以上のラジカル放射線重合開始剤はタイプ I 光開始剤およびタイプ II 光開始剤を含む群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記 1 種以上のラジカル放射線重合開始剤は前記放射線硬化性前駆体の質量に対して 0.25 ~ 10 重量 % の量で存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

モノマーのポリマーへの転化によって得られる前記部分重合済み混合物中の前記ポリマーは 2 ~ 3 の多分散性 M_w / M_n を特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法

【請求項 10】

モノマーのポリマーへの転化によって得られた前記放射線硬化性前駆体中の前記ポリマーは 2 ~ 3 の多分散性 M_w / M_n を特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法

40

【請求項 11】

前記放射線硬化性前駆体の更なる重合を非不活性雰囲気内で行う、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記放射線硬化性前駆体は 1 種以上の熱活性化性発泡剤を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

50

前記放射線硬化性前駆体は１種以上の粘着性付与剤を含む、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１４】

前記放射線硬化性前駆体を更に重合させて、前記モノマーの少なくとも９５％がポリマーに転化される、請求項１～１３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１５】

前記基材は、紙、テキスタイル、不織物、ポリマー、金属または木基材を含む群から選択される、請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１６】

前記混合物は被覆または印刷によって前記基材に被着される、請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法。 10

【請求項１７】

１個のエチレン性不飽和基を有する１種以上のラジカル重合性モノマーおよび少なくとも１種のラジカル重合開始剤を含む本質的に溶媒を含まない混合物を重合の前の前記モノマーの初期質量に対して３０～６０重量％のモノマーのポリマーへの転化率まで重合させ、前記部分予備重合済み混合物に１種以上のラジカル放射線重合開始剤を添加することにより得ることができる放射線硬化性前駆体であって、２０℃で１，０００～１５０，０００ｍPa・sのブルックフィールド粘度を示す放射線硬化性前駆体。

【請求項１８】

前記モノマーの質量に対して３０～６０重量％の転化率まで前記モノマーを重合させることにより得られた前記ポリマーは２～３の多分散 M_w / M_n を有する、請求項１７に記載の放射線硬化性前駆体。 20

【請求項１９】

１種以上の熱活性化性非カプセル化発泡剤および／またはカプセル化微小球を含む、請求項１６～１８のいずれか１項に記載の放射線硬化性前駆体。

【請求項２０】

１種以上の粘着性付与剤を含む、請求項１７～１９のいずれか１項に記載の放射線硬化性前駆体。

【請求項２１】

感圧接着剤の層を少なくとも１層含む裏付感圧接着剤テープまたは裏なし感圧接着テープであって、前記感圧接着剤が請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法によって得ることができる裏付感圧接着剤テープまたは裏なし感圧接着剤テープ。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、感圧接着剤を調製する方法であって、接着剤の、被覆可能な部分的に重合された放射線硬化性前駆体を提供する工程および基材に前駆体を被着させ、後で更に重合させる工程を含む方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

感圧接着剤は、必要な形状に打抜いてもよいプレキュア接着剤テープとして基材に被着させることが可能である。この技術は多くの技術的利用のために便利であり、特に通常は現場（*in-situ*）硬化工程を全く必要としない一方で、この技術は以下の理由で他の技術的利用において不利な場合がある。 40

【０００３】

・両面被覆接着剤テープは、接着剤テープを被着させると捨てなければならない１つ以上の剥離ライナーの使用を通常は必要とする。所望の形状に接着剤テープを打抜く時、過剰のテープも捨てなければならない。

・特に電子工業において、接着させるべき基材の形状は、より小さく且つより複雑になる傾向があり、接着剤テープの打抜がより難しく技術的に要求が厳しくなる傾向がある。 50

【 0 0 0 4 】

米国特許第 4 , 1 8 1 , 7 5 2 号明細書には、通常は粘着性の感圧接着剤を調製する方法であって、主要部分として、炭素原子数 4 ~ 1 4 のアルキルアルコールの少なくとも 1 種のアクリル酸エステルおよび、前記アクリル酸エステルと共重合する少なくとも 1 種のモノマーを含む適宜の放射線感光済み無溶媒液体混合物を予備重合条件に供して、前記モノマーの約 5 ~ 1 0 % がポリマーに転化された比較的粘性の部分重合済み混合物またはシロップを形成し、厚さ約 1 . 9 c m 以下の厚さの基材に前記部分重合済み混合物を被着させ、照射された部分重合済み混合物について $0 . 1 \sim 7 \text{ m W } / \text{ c m }^2$ の比率で近紫外領域の放射線に部分重合済み混合物を供することを含む方法が開示されている。

【 0 0 0 5 】

米国 ' 7 5 2 特許の部分重合済み混合物の更なる重合は、種々の実際的用途のために不利である N_2 、 CO_2 、 He または Ar などの不活性雰囲気内で行われる。米国 ' 7 5 2 特許において用いられる部分重合済み混合物を形成する方法は、典型的には約 1 0 % 未満のモノマーのポリマーへの低い転化率でのみ部分重合済み混合物の被覆可能な粘度を提供する。モノマーのポリマーへの低い転化率のゆえに、部分重合済み混合物の更なる重合は、例えば、部分重合済み混合物を被着させる基材を損傷させうる比較的高いエネルギー密度で UV 照射を加える必要がある。モノマーのポリマーへの転化率が高まれば、部分重合済み混合物の粘度は非常に高くなる傾向があり、混合物を被覆不能にする。モノマーのポリマーへの転化率が高まれば、得られた部分重合済み混合物がゲル化するおよび / または不均質になる傾向があることも見出された。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、感圧接着剤を調製する方法であって、部分的に予備重合された被覆可能な放射線硬化性前駆体を調製し、以前の既知法の欠陥を示さないか、またはこうした欠陥を限られて程度にのみ示す有利な特性を有する感圧接着剤に後で更に重合させることを含む方法を提供することである。本発明のもう 1 つの目的は、非不活性雰囲気内で重合させることが可能である感圧接着剤の被覆可能な放射線硬化性前駆体を提供することである。本発明の更なる目的は、本発明の以下の詳細な説明から容易に捕らえることが可能である。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、感圧接着剤を調製する方法であって、

- (i) 1 個のエチレン性不飽和基を有する 1 種以上のラジカル重合性モノマーと少なくとも 1 種のラジカル重合開始剤とを含む本質的に溶媒のない混合物を提供する工程、
 - (i i) 前記混合物を部分的に重合させて、 20 で $1,000 \sim 125,000 \text{ m P a } \cdot \text{ s}$ のブルックフィールド粘度および重合の前のモノマーの質量に対して $30 \sim 60$ 重量 % のモノマーのポリマーへの転化率を示す部分重合済み混合物を提供する工程、
 - (i i i) 前記部分重合済み混合物に 1 種以上のラジカル放射線重合開始剤を添加して、放射線硬化性前駆体を提供する工程、
 - (i v) 前記放射線硬化性前駆体を基材に被着させる工程および
 - (v) 前記放射線硬化性前駆体を化学線に供することにより前記放射線硬化性前駆体を更に重合させて、前記感圧接着剤を提供する工程
- を含む方法に関する。

【 0 0 0 8 】

本発明は、本発明の方法の工程 (i) ~ (i i i) を実施することにより得ることができ放射線硬化性前駆体に更に関連する。放射線硬化性前駆体において含まれる $30 \sim 60$ 重量 % の前記モノマーのポリマーへの転化率によって得られるポリマーは $2 \sim 3$ の間の多分散 $= M_w / M_n$ を有する。

【 0 0 0 9 】

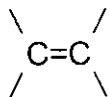
本発明は、本発明の方法によって得ることができる感圧接着剤の層を少なくとも1層有する裏地を含む感圧接着剤テープに更に関連する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の方法の第1の工程(i)において、エチレン性不飽和基

【化1】



10

を含む1種以上のラジカル重合性モノマーおよび少なくとも1種のラジカル重合開始剤を含む本質的に溶媒を含まない混合物が提供される。

【0011】

適するエチレン性不飽和基の例には、ビニル、ビニレン、アリルおよび特に(メタ)アクリレート基が挙げられる。

【0012】

本発明において有用である1個のエチレン性不飽和基を含むモノマーは、こうしたモノマーの極性を考慮して、あるいはそれぞれのモノマーをラジカル重合させることによって得られるホモポリマーのガラス転移温度を考慮して区別することが可能である。

20

【0013】

極性モノマーという用語は中程度の極性モノマーと強い極性のモノマーの両方を含む。極性(すなわち水素結合能力)は、「強い」、「中程度に」および「弱い」などの用語の使用によってしばしば表現される。これらの溶解度および他の溶解度の用語を記載している参考文献には、ペンシルバニア州フィラデルフィアの米国材料試験協会(American Society for Testing and Materials)(Philadelphia, Pennsylvania)、セワード(G. G. Seward)編「ペイント試験マニュアル(Paint Testing Manual)」、第3版および「溶解度に対する三次元アプローチ(A Three-Dimensional Approach to Solubility)」, ペイント技術ジャーナル(Journal of Paint Technology), 38巻, 496号, 頁269~280が挙げられる。

30

【0014】

弱い極性モノマーの適する例には、例えば、非第三アルキルアルコールの直鎖または分岐一官能性不飽和アクリレートまたはメタクリレートが挙げられ、そのアルキルは4~15個、特に4~14個の炭素原子を有する。本発明において用いられるこれらのより低級のアクリルアクリレートの例には、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-メチルブチルアクリレート、イソノニルアクリレート、n-ノニルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、ドデシルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレートおよび2-アクリル酸-2-((ブチルアミノ)カルボニル)オキシエチルエステルが挙げられるが、それらに限定されない。好ましいより低級のアクリレートエステルおよびメタクリレートエステルには、イソオクチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレートおよびドデシルアクリレートが挙げられる。

40

50

【0015】

本発明において適する強い極性のモノマーには、例えば、アクリル酸、メタクリル酸およびアクリルアミドが挙げられる。例えば、N - ビニルピロリドンまたはN - ビニルカプロラクタムなどのN - ビニルラクタム、アクリロニトリル、アクリロイルモルホリンおよびジメチルアミノプロピルメタクリレートは中程度の極性のポリマーに関する例である。

【0016】

本発明において適する1個のエチレン性不飽和基および0 未満の対応するホモポリマーのガラス転移温度を有する低T_gモノマーには、例えば、n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレートおよびエトキシ化ノニルアクリレートが挙げられる。2 - エチルヘキシルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、トリデシルアクリレートおよびエトキシ化ノニルアクリレートは特に好ましい。

10

【0017】

本発明において適する1個のエチレン性不飽和基および50 以上の対応するホモポリマーのガラス転移温度を有する高T_gモノマーには、例えば、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、イソボルニルアクリレート、アクリロイルモルホリン、イソボルニルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレートおよびアクリルアミドが挙げられる。N - ビニルピロリドンおよびアクリロイルモルホリンは特に好ましい。

20

【0018】

混合物は、好ましくは少なくとも2種、より好ましくは少なくとも3種のモノマーを含む。それぞれのモノマーは、1個のエチレン性不飽和基、特に(メタ)アクリレート基を有する。混合物は、1個のエチレン性不飽和基、特に(メタ)アクリレート基を含む1種以上のより弱い極性のモノマーの混合物の質量に対して好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも50重量%を構成する。

【0019】

好ましい実施形態において、混合物は、最終感圧接着剤の凝集力および特に金属基材への最終感圧接着剤の粘着力を改善するために1種以上の極性共重合性(メタ)アクリレートモノマーを含む。

30

【0020】

混合物が1個のエチレン性不飽和基、特に(メタ)アクリレート基を有する1種以上の強い極性の共重合性モノマーを含む場合、こうしたモノマーの量は、混合物の質量に対して好ましくは約25重量%未満、より好ましくは約15重量%未満、特に好ましくは0.1 ~ 15重量%、最も好ましくは0.5 ~ 15重量%である。

【0021】

混合物が1種以上の中程度の極性の共重合性モノマーを含む場合、こうしたモノマーの量は、混合物の好ましくは約40%未満、より好ましくは約5 ~ 40重量%である。

40

【0022】

もう1つの好ましい実施形態において、混合物は、1個のエチレン性不飽和基、特に(メタ)アクリレート基を有する少なくとも1種の低T_gモノマーおよび1個のエチレン性不飽和基、特に(メタ)アクリレート基を有する少なくとも1種の高T_gモノマーを含む。こうした1種以上の低T_gモノマーの質量対こうした1種以上の高T_gモノマーの質量の比は、好ましくは1 ~ 20、より好ましくは1 ~ 10である。

【0023】

混合物は有効量の1種以上のラジカル重合開始剤を更に含む。ラジカル重合開始剤および開始剤の量ならびに重合条件は混合物の部分重合を行うように選択され、よって重合の前のモノマーの質量に対して30 ~ 60重量%のモノマーのポリマーへの必要な転化率お

50

よび 20 で 1, 000 ~ 125, 000 mPa・s の部分硬化済み混合物の粘度を提供する。上および下で用いられる「ラジカル重合開始剤」という用語は、熱的に活性化されうるか、または特に UV 線などの化学線によって活性化されうる開始剤を含む。

【0024】

混合物が本質的に断熱の重合条件下で工程 (i i) において好ましくは部分的に予備重合されるので、混合物は、好ましくは 1 種以上の熱活性化性ラジカル重合開始剤を含む。適する熱活性化性ラジカル重合開始剤には、ラジカルを発生させる有機過酸化物、有機ヒドロ過酸化物およびアゾ基開始剤が挙げられる。有用な有機過酸化物には、過酸化ベンゾイル、ジ - t - アミルペルオキシド、t - ブチルペルオキシベンゾエートおよびジクミルペルオキシドなどの化合物が挙げられるが、それらに限定されない。有用な有機ヒドロ過酸化物には、t - アミルヒドロペルオキシドおよび t - ブチルヒドロペルオキシドなどの化合物が挙げられるが、それらに限定されない。有用なアゾ基開始剤には、「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 52 (2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルペンタンニトリル))、
10 「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 64 (2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロパンニトリル))、
「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 67 (2, 2' - アゾビス (2 - メチルブタンニトリル)) および「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 88 (2, 2' - アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル)) などの「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) (デュポン (D u P o n t) によって製造された化合物) が挙げられるが、それらに限定されない。

【0025】

上および下で用いられる「本質的に断熱の重合」という用語は、部分重合済み混合物を提供するために 30 ~ 60 重量 % の転化率への混合物の重合が起きる反応系への一切のエネルギー交換または反応系からの一切のエネルギー交換の絶対値の合計が、混合物の重合中に発散される全エネルギーの約 15 % 未満であることを意味する。数学的に表現すると、本質的に断熱の基準は、

【数 1】

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_{j=1}^N |q_j q(t)| dt \leq f \cdot \int_{x_1}^{x_2} \Delta H_p(x) dx$$

30

式中、

f は約 0 . 15 であり、

H_p は重合熱であり、

x はモル % によるモノマーの転化率 ($C_0 - C$) / C_0 であり、

C は部分重合工程後のモノマーの濃度であり、

C_0 はモノマーの初期濃度であり、

X_1 は放射線硬化性前駆体への混合物の重合の開始時のポリマー率であり、

40

X_2 は放射線硬化性前駆体への混合物の重合の終了時のポリマー率であり、

t は時間であり、

t_1 、 t_2 は、放射線硬化性前駆体への混合物の重合反応のそれぞれ開始時間および終了時間であり、

$q_j(t)$ は、 $j = 1, 2, \dots, N$ であるとき、反応系へのエネルギーフローのすべての N 源から周囲から反応系に伝達されるエネルギーの比率である。

【0026】

上および下で用いられるモノマーという用語は、1 個のエチレン性不飽和基を有するモノマー、2 個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーおよび本発明の重合反応においてそれらと共重合可能である更なるモノマーを意味する。

50

【0027】

本発明の好ましい方法において、部分硬化済み混合物を提供するために30～60重量%のモノマーのポリマーへの転化率までの混合物の断熱重合が起きる反応系は好ましくはバッチ反応器である。バッチ式反応とは、部分硬化済み混合物が重合の終わりに容器から排出され、反応中に連続的に排出されない容器内で混合物の重合反応が起きることを意味する。エチレン性不飽和基を含む1種以上のモノマー、1種以上のラジカル重合開始剤ならびに任意に更なるモノマーおよび添加剤は、反応の前に一度に、反応させつつ経時的に工程において、あるいは反応させつつ時間にわたって連続的に容器に投入することが可能であり、重合反応は放置して、必要な時間の長さにわたって進めて、30～60重量%の1種以上のモノマーのポリマーへの所望の転化率を達成する。

10

【0028】

必要ならば、重合反応の後且つ排出の前に更なるモノマーまたは添加剤をバッチに混ぜ込むことが可能である。混合物の重合が完了した時、30～60重量%の反応性モノマーのポリマーへの転化率が得られ、得られた放射線硬化性前駆体は反応容器から排出される。

【0029】

断熱重合のために適する典型的なバッチ反応器は、多くのタイプのラジカル重合のために一般に用いられるステンレススチールなどの、混合物の部分重合のために適する材料から製作された压力容器を含む。典型的には、压力容器は、原材料を投入するため、生成物を取り出すため、緊急圧力逃がしのため、不活性ガスで反応器を加圧するため、反応器ヘッドスペース上で真空引きするためなどの開口を有する。典型的には、容器はジャケットにおいて部分的に取り囲まれ、ジャケットを通して、熱媒液（水など）を通過させ反応器の内容物を加熱し冷却する。典型的には、容器は攪拌羽根が取り付けられている容器に挿入されたモータ駆動シャフトなどの攪拌メカニズムを含む。商用バッチ反応装置は、典型的には約10～約20,000ガロン（37.9～75,708リットル）の範囲内で大きさを決められ、ユーザーによって注文建造できるか、またはニューヨーク州ロチェスターのファウドラー（Pfau dler U.S., Inc. (Rochester, New York)）などの販売業者から購入することが可能である。

20

【0030】

特に混合物の重合がラジカル重合開始剤の偶発的な過剰投入/誤投入のゆえに万一にも必要とされるより速くまたは必要とされるより更に進行した場合に生じる温度で断熱反応のために適する反応容器が混合物の重合中に高い蒸気圧を確実に封じ込めることを可能にするために極度の注意を払わなければならない。容器圧力を危険なまでに高めうる気体生成物を形成することとなる温度で混合物が重合中に確実に分解しないようにすることも非常に重要である。当業者が容易に実施することができる小規模な断熱熱量実験を用いて、特定の開始剤に関する暴走特性を決定することが可能である。例えば、両方ともイリノイ州バーリッジのファウス・アンド・アソシエーツ（Fauske and Associates, Inc. (Burr Ridge, Illinois)）から入手できる「リアクティブ・システム・スクリーニング・ツール（Reactive System Screening Tool）」（RSST）または「ベント・サイジング・パッケージ（Vent Sizing Package）」（VSP）は、暴走反応の特性と過酷性を調査できる装置である。

30

40

【0031】

エチレン性不飽和基を含む1種以上のモノマーおよび1種以上のラジカル重合開始剤を混合して混合物を提供する時、混合物が実質的に反応し（本質的に断熱の条件のために典型的には約0.1/分を上回る温度上昇の速度）始める温度がある。反応している1個のエチレン性不飽和基を含むモノマー、こうしたモノマーの濃度、用いられている特定のラジカル重合開始剤、用いられているこうした開始剤の量および例えば混合物中のポリマーまたはいずれかの溶媒などの更なるあらゆる成分または添加剤の量を含む要素に応じて異なるこの温度は「暴走開始温度（runaway onset temperatur

50

e)」として本明細書で定義される。例として、放射線硬化性重合開始剤の量を増やすにつれて、反応混合物における開始剤の暴走開始温度は下がる。暴走開始温度より低い温度で、重合が進む量は実用上無視できる。暴走開始温度で、反応禁止剤の不在および本質的に断熱の反応条件の存在を想定して、ラジカル重合は意味をなす速度で進み始め、温度は上方に加速し始め、暴走反応 (runaway reaction) を始める。

【0032】

本発明によると、所望の温度および転化率に重合を持っていくのに十分な量のラジカル重合開始剤が用いられる。余りに多すぎる開始剤を用いる場合、過剰の低分子量ポリマーが生成し、よって分子量分布を広げる。すなわち、多分散 $= M_w / M_n$ を高める。低分子量成分は最終的に得られる感圧接着剤の性能を落とす。余りに少なすぎる開始剤を用いる場合、重合は認めうるほどに進まず、反応は停止するか、または非実用的な速度で進むのいずれかである。用いられる個々のラジカル重合開始剤の量は、開始剤の効率、開始剤の分子量、エチレン性不飽和基を含むモノマーの分子量、こうしたモノマーの反応熱、含められる他のラジカル重合開始剤のタイプおよび量などに応じて異なる。1種以上のラジカル重合開始剤の全量は、混合物中の1種以上のモノマーの全重量を基準にして典型的には約0.0005重量%～約0.5重量%の範囲内、好ましくは約0.001重量%～約0.1重量%の範囲内である。

10

【0033】

2種以上のラジカル重合開始剤を反応において用いる時、本質的に断熱の反応中に第1の開始剤が消耗するにつれて（対応する上昇する反応温度を伴って）、第1の開始剤が消耗しつつある時に第2の開始剤が熱活性化されるように第2の開始剤を選択してもよい。すなわち、第1の開始剤が消耗するにつれて、反応は反応混合物中の第2の開始剤のための暴走開始温度に反応混合物をもっていく。1種の開始剤が完全に消耗する前にもう1種の開始剤が活性化（その暴走開始温度に達する）するような重なりは好ましい。重なりがないと、シリーズ中の次の開始剤の暴走開始温度に混合物を持っていく外部加熱なしでは、重合速度が落ちるか、または本質的に停止しうる。外部加熱のこの使用は、外部加熱のゆえに反応混合物中の不均一温度分布に関する可能性を増すことにより本発明プロセスの利点の1つを駄目にする。

20

【0034】

バッチにおける個々のラジカル重合開始剤のための暴走開始温度に向けて温度が上昇するまで、こうした開始剤は本質的に休止状態であり、認めうるほどに分解してラジカルを形成しない。反応温度が反応混合物の暴走開始温度に向けて上昇するまで、および/または外部熱が加えられるまで、こうした開始剤は休止状態のままである。

30

【0035】

1種のラジカル重合開始剤の消耗およびもう1種の暴走開始温度への到達の連続は、反応系における熱ラジカル重合開始剤の実質的にいかなる数に対しても温度が上昇するにつれて継続することが可能である。限界的には、異なるラジカル重合開始剤の本質的に無限数の連続は、重合および対応する断熱温度上昇を引き起こすために連続的に隣接ラジカル重合開始剤の間の活性温度範囲のほぼ完全な重なりで用いることができよう。この場合、用いられる各ラジカル重合開始剤の量は、分子量分布を有害に広げないように実質的に無限小である必要がある。

40

【0036】

実際的には、原材料取り扱いの必要を最少にするために、断熱重合の所望量を達成するとともに必要なポリマー特性を得るために妥当な最少の開始剤数を用いるべきである。混合物の重合の特定の反応サイクル中に典型的には1～5種の異なるラジカル重合開始剤（より典型的には1～3種）が用いられる。約30重量%～約60重量%のポリマーへのエチレン性不飽和基を含む1種以上のモノマーの必要な転化率は、好ましくは1反応サイクルで得られるが、2以上の後続反応サイクルにおいてポリマーへのモノマーの必要な転化率まで混合物の重合を行うことも可能である。

【0037】

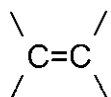
50

本質的に断熱の重合中にシリーズでの連続の開始剤の間の重なりを推定するために、標準重合モデル化技術（すなわち、レイ（W. H. Ray）「重合反応器の数学的モデル化について（On the mathematical modelling of polymerization reactors）」, J. Macromol. Sci. Macromol. Chem., C(8), 1, 1972）を用いることが可能である。十分な重なり、特に好ましい最少重なりおよび最大重なりを伴った2種以上のラジカル重合開始剤の選択は、EP第0,866,810B1、頁11、列41～頁13、列54で詳しく論じられている。適するラジカル重合開始剤を選択するためにこうした参考文献で開示された基準は本発明にも適用可能であり、上に述べられた一節は本明細書に引用して援用する。

10

【0038】

混合物は、混合物の質量に対して0～3重量%の量で2個以上のエチレン性不飽和基【化2】



20

を含む1種以上のモノマー化合物を任意に含んでもよい。

【0039】

2個以上のエチレン性不飽和基を含む適するモノマー化合物の例には、1,6-ヘキサジオールジアクリレートなどの $C_2 \sim C_{12}$ 炭化水素ジオールジアクリレート、ヘキサジオールジビニルエーテルなどの $C_4 \sim C_{14}$ 炭化水素ジビニルエーテルおよびトリメチロールプロパントリアクリレートなどの $C_3 \sim C_{12}$ 炭化水素トリオールトリアクリレートが挙げられる。2以上のアクリレート官能性モノマー、特に、ジアクリレート官能性モノマーまたはトリアクリレート官能性モノマーは好ましい。

【0040】

本発明の好ましい実施形態において、2以上の不飽和エチレン官能性、特に2または3の（メタ）アクリレート官能性を有するモノマーの混合物中の量は、混合物の質量に対して3.0重量%未満、より好ましくは2.0重量%未満である。2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを混合物に含めると、混合物の重合によって得られる部分硬化済み混合物の粘度を高める傾向がある架橋をもたらす。部分硬化済み混合物は、20で好ましくは1,000～125,000 mPa・s、より好ましくは1,000～100,000 mPa・s、特に好ましくは1,000～50,000 Pa・sのブルックフィールド粘度を有する。工程(iii)で得られた放射線硬化性前駆体を印刷によって基材に被着させようとする場合、部分硬化性混合物は、20で好ましくは1,000～25,000 mPa・s、より好ましくは2,000～20,000 mPa・sのブルックフィールド粘度を有する。

30

40

【0041】

これを考慮して、2個以上のエチレン性不飽和基を有する1種以上のモノマーの量は、混合物の質量に対して好ましくは0～3重量%である。

【0042】

混合物は、混合物の重合によって得られたポリマーの分子量または他のポリマー特性を制御するために1種以上の連鎖移動剤も含んでよい。本明細書で用いられる「連鎖移動剤」という用語は「テロゲン」も含む。本発明の方法において用いるために適する連鎖移動剤には、四臭化炭素、ヘキサプロモメタン、プロモトリクロロメタン、2-メルカプトエタノール、t-ドデシルメルカプタン、イソオクチルチオグリコレート、3-メルカプト-1,2-プロパジオール、クメンおよびそれらの混合物からなる群から選択された連

50

鎖移動剤が挙げられるが、それらに限定されない。特定の連鎖移動剤の反応性および所望の連鎖移動の量に応じて、混合物の全重量を基準にして典型的には0～1重量%の連鎖移動剤、好ましくは0～約0.5重量%の連鎖移動剤が用いられる。

【0043】

放射線硬化性前駆体の粘度は、例えば、ロジンエステル、合成炭化水素およびテルペン樹脂を含む粘着性付与剤ならびに可塑剤などのそれぞれオリゴマー非反応性添加剤またはポリマー非反応性添加剤を含めることによって更に調節することが可能である。

【0044】

混合物の質量に対する1種以上の粘着性付与剤の量は、混合物の質量に対して50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、特に好ましくは0.5～35重量%であることが可能である。

10

【0045】

1個以上のエチレン性不飽和基を含むそれぞれオリゴマー添加剤またはポリマー添加剤を含めることも可能である。このタイプのそれぞれオリゴマー添加剤またはポリマー添加剤は市販されている。本発明において有用であるそれぞれオリゴマー添加剤またはポリマー添加剤は、好ましくは少なくとも50の環球式軟化点を示す。ドイツ国ルートヴィヒスハーフェンのバスフ(Ludwigshafen, Germany)から入手できるアクリルエステル樹脂AC樹脂528は、架橋性基を含む市販樹脂に関する例である。

【0046】

本発明の混合物は、形成されるポリマーならびに1個のエチレン性不飽和基を含むモノマーおよび任意に2個以上のエチレン性不飽和基を含むモノマーまたは他の重合性モノマーがすべて混和性である真の塊重合として重合反応が起きることが可能であるように好ましくは本質的に無溶媒である。しかし、場合によって、モノマーは(共)重合させるために溶媒を必要とすることがある。例えば、アクリルアミドは、アクリルアミドをイソオクチルアクリレートと混和性にするために少量の溶媒に溶解させてもよい。従って、本発明によるプロセスは、行われるラジカル重合において非反応性である溶媒の使用を本発明の範囲内に含む。こうした溶媒は、混合物の全重量を基準にして通常は約20重量%未満、より好ましくは約10重量%未満、特に好ましくは0～5重量%を構成する。有用な溶媒は、トルエン、ヘキサン、ペンタンおよび酢酸エチルなどの有機溶媒に限定されないが、それらを含む混合物に混和性である溶媒である。溶媒は、重合の終わりでのポリマーの粘度を下げて、排出またはその後の加工を容易にするように本発明によるプロセスを強化することも可能である。しかし、必要でないかぎり、溶媒の添加は好ましくない。溶媒の濃度が低い時にはより低い程度であるけれども、溶媒は溶液重合と同じ欠点を提起しうるからである。

20

30

【0047】

混合物は、1個のエチレン性不飽和基を含む1種以上のモノマーおよび1種以上のラジカル重合開始剤に加えて、消泡剤、熱安定剤、酸化防止剤、静電防止剤、増粘剤、充填剤、顔料、染料、着色剤、チキソトロップ剤、導電粒子、伝熱粒子、加工助剤、ナノ粒子、繊維およびそれらのいずれかの組み合わせを限定されることなく含む更なる成分および添加剤を含んでもよい。

40

【0048】

1種以上の潜在的な更なる添加剤の量は、例えば、放射線硬化性前駆体の粘度などの放射線硬化性前駆体の特性および/または最終的に得られた感圧接着剤の特性に悪影響を及ぼさないように選択される。

【0049】

本発明の方法の第2の工程(ii)において、混合物は、重合前のモノマーの初期質量に対して30～60重量%のポリマーへの1種以上の反応性モノマーの転化率まで重合させる。

【0050】

断熱で行われる場合、混合物の重合は、好ましくは次の通り進む。1個のエチレン性不

50

飽和基を含む 1 種以上のモノマーおよび任意に 2 個以上のエチレン性不飽和基を含む 1 種以上のモノマーおよび / または更なる共重合性モノマーを所望の量で反応器に投入する。反応器の温度は、反応性モノマーの実質的な熱重合が起きないように十分に冷却するとともに、また、ラジカル重合開始剤がバッチに添加された時に実質的に重合が起きないように十分に冷却しなければならない。また、反応器が乾いていること、特に重合熱のゆえに温度が上昇するにつれて反応器の圧力を危険なほどに潜在的に上げうる好ましくない揮発性溶媒（反応器クリーニング溶媒など）が全くないことを確実にするために注意を払うべきである。開始剤、任意の連鎖移動剤、任意のポリマー、任意の架橋剤、任意の溶媒なども反応器に投入する。

【0051】

10

上で記載したようにバッチにすべての成分を添加した後、以下で記載するように混合物を暖める前に（またはバッチを暖めつつ任意に同時に）、バッチの酸素をパーズする。脱酸素手順はラジカル重合の当業者に周知されている。例えば、脱酸素は、バッチ中を窒素などの不活性ガスを泡立てて、溶解した酸素を追い出すことにより実行することが可能である。

【0052】

脱酸素を完了した後、反応器内のヘッドスペースを反応中に温度が上昇するにつれて反応混合物の沸騰を抑えるために典型的には窒素などの不活性ガスで必要なレベルに加圧する。不活性ガスの圧力は、重合が進行している間、反応装置の起きうる小さい漏れを通して酸素が重合混合物に入るのも防ぐ。

20

【0053】

反応器上のジャケットによって提供された加熱から、混合物の温度は典型的にはバッチ内で本質的に均一な温度を有するのに十分なバッチ内混合により暴走開始温度まで上昇するか、またはバッチ内で本質的に均一な温度を有するのに十分なバッチ内混合により暴走開始温度より約 1 ～ 約 5 高い範囲内にある。バッチ温度コントローラは、典型的には暴走開始温度でバッチを維持するために一時的に設定される。一旦ジャケット温度が暴走開始温度でバッチを保持するために必要に応じて低下し始めると、これは、重合が始まったことを示している。反応は、バッチが暴走開始温度に持って行かれる時直ちに進行しない場合がある。反応性モノマーと合わせて典型的に出荷される（出荷および取り扱い中に望まない重合を防ぐ）反応禁止剤、他の微量不純物または混合物中になお溶解された一切の酸素を消耗するのに時間を要する場合があるからである。ジャケット温度が低下すると直ぐに、反応器ジャケット温度コントロールシステムは、本質的に断熱の反応条件を促進するために、反応のゆえにバッチ温度が上昇するにつれてバッチ温度を追跡するように設定される。本発明によるプロセスの実施技術において、混合物の反応熱から反応器壁を暖めるのに対してジャケットから反応器壁を暖めるためにバッチ温度より約 1 ～ 約 10 高いジャケット温度を有することが有益であり、反応系をより断熱にすることが見出された。完全な断熱性はおそらく達成可能ではないという事実が認められる。典型的には反応媒体から内部攪拌機羽根およびシャフトならびに反応器内の混合バッフルまで伝達される少量の熱が存在するからである。本発明の実施技術において、攪拌機シャフトおよび羽根、バッフル、温度プローブなどを加熱することに対する熱損失の影響は無視できることが見出された。

30

40

【0054】

代替加熱アプローチは、約 0.1 / 分～約 0.5 / 分の速度でバッチを暖めるためにジャケットから投入された熱により暴走開始温度を超えてバッチを穏やかに暖め、反応サイクルを通して加熱を続けることである（バッチ温度より約 1 ～ 約 10 高いジャケット温度による上の加熱アプローチに似ている）。上の加熱アプローチのように、反応サイクルを通じた連続加熱は反応装置の熱損失を相殺するとともに本質的に断熱の反応条件を維持するように機能する。本発明の実施技術において、上で記載された最初の加熱アプローチは好ましい。反応がバッチからバッチまでより再現可能な生成物を作るように思われる同じ温度で常に開始することを確実にするからである。

50

【 0 0 5 5 】

混合物の重合は、典型的には1反応サイクルにおいて30～60重量%の反応性モノマーのポリマーへの必要な転化率に達する。但し、2以上の後続反応サイクルを行うことも可能である。重合反応が終わりに近づいた時、反応温度は頂点に達して下降気味になる。それはラジカル重合開始剤の消耗および熱重合からの反応性モノマーの僅かな反応のゆえである。必要ならば、重合反応は、例えば反応器に酸素を注入することによりこの時点で停止させることが可能である。

【 0 0 5 6 】

本発明の第3の工程(i i i)において、1種以上のラジカル放射線重合開始剤を部分重合済み混合物に添加して、放射線硬化性前駆体を提供する。上および下で用いられる「ラジカル放射線重合開始剤」という用語は、例えば、光源、特にUV光源またはe-ビーム源などのある種の化学線によって活性化させることができるラジカル重合開始剤を含む。光源、特にUV光源による活性化は好ましい。光によって活性化させることができるラジカル放射線重合開始剤はラジカル光開始剤と呼ばれることが多い。1種以上の光開始剤を含む放射線硬化性前駆体は好ましい。

10

【 0 0 5 7 】

本発明において適するラジカル光開始剤は、好ましくはタイプI光開始剤とタイプII光開始剤の両方を含む。

【 0 0 5 8 】

タイプI光開始剤は、照射すると一分子結合開裂反応を本質的に行い、よってラジカルを発生させると定義される。適するタイプI光開始剤は、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、 α -ジアルコキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシアルキルフェノンおよびアシルホスフィンオキシドからなる群から選択される。適するタイプI光開始剤は、例えば、「エサキュア(Esacure)」KIP100としてイタリア国ガララテのランベルチ・スパ(Lamberti SPA (Gallarate, Italy))から、「イルガキュア(Irgacure)」651または「イルガキュア(Irgacure)」819としてドイツ国ローテルタルのチバ・ガイギー(Ciba Geigy (Lautertal, Germany))から市販されている。

20

【 0 0 5 9 】

タイプII光開始剤は、光開始剤が共開始剤として機能する第2の化合物と励起状態で相互作用して、ラジカルを発生させる二分子反応を本質的に行うと定義される。適するタイプII光開始剤は、ベンゾフェノン、チオキサントン、アミノケトンおよびチタノセンを含む群から選択される。適する共開始剤は、好ましくは、アミノ官能性モノマー、オリゴマーまたはポリマーを含む群から選択され、アミノ官能性モノマーおよびオリゴマーは好ましい。第一アミン、第二アミンおよび第三アミンの3種を用いることが可能であり、第三アミンは好ましい。適するタイプII光開始剤は、例えば、「エサキュア(Esacure)」TZTとしてイタリア国ガララテのランベルチ・スパ(Lamberti SPA (Gallarate, Italy))から、あるいは2-メチルベンゾフェノンまたは3-メチルベンゾフェノンとして米国ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ(Aldrich CO. (Milwaukee, WI))から、または「ゲノキュア(Genocure)」PMPとしてスイス国チューリッヒのラーン(Rahn AG (Zurich, Switzerland))から市販されている。

30

40

【 0 0 6 0 】

適するアミン共開始剤は、例えば「ゲノマー(GENOMER)」5275としてスイス国チューリッヒのラーン(Rahn AG (Zurich, Switzerland))から市販されている。

【 0 0 6 1 】

1種以上のラジカル放射線重合開始剤および任意に1種以上の共開始剤の全量は、前駆体の質量に対して典型的には約0.5重量%～約10重量%の範囲内、好ましくは約1重量%～約8重量%の範囲内である。

50

【0062】

必要ならば、1個のエチレン性不飽和基を含む1種以上のモノマーおよび任意に更なる共重合性モノマーは、基材への塗布の前に放射線硬化性前駆体に添加して、前駆体の粘度を下げてよく、および/または混合物および未反応モノマーのプレ重合中のポリマーへのモノマーの転化によって得られたポリマーの比を所望のレベルに調節してもよい。放射線硬化性前駆体は、20で1,000~150,000 mPa・s、好ましくは2,000~125,000 mPa・s、より好ましくは2,000~75,000 mPa・s、特に好ましくは2,000~50,000 mPa・sのブルックフィールド粘度を有する。放射線硬化性前駆体を印刷によって基材に被着させる場合、放射線硬化性前駆体は、20で好ましくは1,000~30,000 mPa・s、より好ましくは2,000~25,000 mPa・sのブルックフィールド粘度を有する。印刷可能な放射線硬化性前駆体は好ましい。

10

【0063】

前駆体の粘度は、混合物の部分重合において、重合の前のモノマーの初期質量に対して約30~60重量%にポリマーへの反応性モノマーの転化率を変えることにより調節することが可能である。粘度は、以下で明記されているように更なる成分および添加剤を前駆体に含めることにより調整することが可能である。

【0064】

2個以上のエチレン性不飽和基を含む1種以上のモノマーを放射線硬化性前駆体を含めて、最終的に得られる感圧接着剤の凝集強度を高めることも可能である。それぞれ1個のエチレン性不飽和基または2個以上のエチレン性不飽和基を含むモノマーおよび任意に更なる反応性モノマーの量は、放射線硬化性前駆体の質量に対して好ましくは0~5重量%である。放射線硬化性前駆体に添加されるモノマーの量は、放射線硬化性前駆体中のモノマーの転化によって得られるポリマーおよび未反応モノマーの質量の合計に対するモノマーの転化によって得られるポリマーの質量の比が好ましくは25重量%以上、より好ましくは30重量%以上であるように好ましくは選択される。

20

【0065】

例えば、ポリマー、粘着性付与剤、消泡剤、熱安定剤、酸化防止剤、静電防止剤、増粘剤、充填剤、顔料、染料、着色剤、チキソトロップ剤、導電粒子、伝熱粒子、加工助剤、ナノ粒子、繊維およびそれらのいずれかの組み合わせなどの更なる成分および添加剤を前駆体を含めてもよい。好ましい添加剤は消泡剤を含み、消泡剤は印刷された前駆体を消泡するために必要な時間を短縮するために前駆体の質量に対して0.01~10重量%の間の量で、より好ましくは0.05~5重量%の間の量で含めることが可能である。特に好ましい添加剤は、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、合成炭化水素樹脂およびそれらの組み合わせなどの粘着性付与剤を含む。粘着性付与剤は、前駆体の質量に対して50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、特に好ましくは0.5~35重量%の量で含めることが可能である。本発明の放射線硬化性前駆体は、好ましくは1種以上の熱活性化性非封入発泡剤および/または封入熱膨張性微小球を含む。

30

【0066】

非封入発泡剤は加熱すると分解し、よって例えば、 N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O または NH_3 などのガスを遊離する。本発明において有用な非封入発泡剤には、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、 N,N' -ジメチル- N,N' -ジニトロテレフタルアミド、 N,N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、アゾジカルボン酸バリウム；ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンシルホニルヒドラジド、 p,p' -オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジドなどのヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホニルアジド、 p -トルエンシルホニルアジドなどのアジド化合物、および p -トルエンシルホニルヒドラ

40

50

ジドなどのセミカルバジド化合物が挙げられる。

【0067】

好ましい発泡剤は、ポリオール、ウレア化合物、アクリルアミドおよび/またはオクタン酸Znなどの有機亜鉛化合物などの促進剤で任意に変性することができるアゾジカルボンアミドである。アゾジカルボンアミドおよび促進剤変性アゾジカルボンアミドは、ガスが150~200の最高速度で遊離される最高発泡温度を典型的に示す。

【0068】

更なる好ましい発泡剤は、脂肪族アルコール、水または過酸化物などの促進剤により任意に変性することができるヒドラジド化合物である。ヒドラジド化合物および促進剤変性ヒドラジド化合物は、典型的には100~160の最高発泡温度を示す。

10

【0069】

更なる好ましい発泡剤は、ウレア化合物または例えばオクタン酸Znなどの有機亜鉛化合物などの促進剤により任意に変性することができるセミカルバジド化合物である。セミカルバジド化合物および促進剤変性セミカルバジドは、典型的には180~230の最高発泡温度を示す。

【0070】

熱膨張性微小球は、軟質熱可塑性高分子シェルと、加熱すると膨張する液体および/または気体を含むコアとを含む。好ましくは、コア材料は高分子シェルの軟化温度より低い沸点を有する有機物質である。適するコア材料の例には、プロパン、ブタン、ペンタン、イソブタン、ネオペンタンおよびそれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0071】

高分子シェルのための熱可塑性樹脂の選択は、得られた発泡済み感圧接着剤の機械的特性に影響を及ぼす。従って、発泡済み感圧接着剤の特性は、膨張性微小球の適切な選択を通して、または膨張性微小球の異なるタイプの混合物を用いることによって調節してもよい。例えば、高引張強度および高凝集強度を必要とする場合、特にアクリロニトリル含量が樹脂の少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、なおより好ましくは少なくとも70重量%であるアクリロニトリル含有樹脂は有用である。一般に、引張強度と凝集強度の両方はアクリロニトリル含量の増加につれて高くなる。場合によって、たとえ発泡済み感圧接着剤が感圧接着剤より低い密度を有するとしても、感圧接着剤単独より高い引張強度および凝集強度を有する発泡済み感圧接着剤を調製することが可能である。これは、高強度低密度の感圧接着剤結合を調製する能力を提供する。

30

【0072】

シェルとして用いてもよい適する熱可塑性樹脂の例には、ポリアクリレートなどのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、アクリレート-アクリロニトリルコポリマーおよびメタクリレート-アクリル酸コポリマーが挙げられる。塩化ビニリデン-メタクリレートコポリマー、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル-塩化ビニリデン-メタクリロニトリル-メチルアクリレートコポリマーおよびアクリロニトリル-塩化ビニリデン-メタクリロニトリル-メチルメタクリレートコポリマーなどの塩化ビニリデン含有ポリマーも用いてよいが、高強度が必要である場合に好ましくない。一般に、高強度が必要である場合、微小球シェルは、好ましくは20重量%以下の塩化ビニリデン、より好ましくは15重量%以下の塩化ビニリデンを有する。塩化ビニリデン単位を実質的にもたない微小球は高強度用途のためになおより好ましい。

40

【0073】

アクリロニトリル樹脂を含むシェルおよびコア中に1種以上の炭化水素を有する膨張性微小球は好ましい。

【0074】

適する市販の膨張性微小球の例には、「エクспанセル(Expancel)」(登録商標)820DU40(最高膨張温度約115~125、密度25kg/m³)、「エクспанセル(Expancel)」(登録商標)461DU40(最高膨張温度約137~145、密度20kg/m³)、「エクспанセル(Expancel)」(

50

登録商標) 091DU40 (最高膨張温度約 183 ~ 193、密度 14 kg/m³) および「エクспанセル (Expancel)」(登録商標) 095DU120 (最高膨張温度約 195 ~ 210、密度 14 kg/m³) が挙げられる。指定された「エクспанセル (Expancel)」(登録商標) 膨張性微小球はスウェーデン国のアクゾノーベル (Akzo Nobel) から市販されている。適する市販の膨張性微小球の更なる例は、「アドバンセル (Advancedell)」- EM という商品名で日本国の積水化学工業株式会社から入手できる。

【0075】

本発明の放射線硬化性前駆体は、0 ~ 50 重量%の間、より好ましくは 0 ~ 20 重量%、特に好ましくは 0 ~ 5 重量%の 1 種以上の非カプセル化発泡剤および / または膨張性微小球を含む。1 種以上の非カプセル化発泡剤および / または膨張性微小球の量は得られる感圧接着剤の所望の特性に基づいて選択される。一般に、非カプセル化発泡剤および / または膨張性微小球の濃度が高ければ高いほど、得られる感圧接着剤の密度は低い。1 種以上の非カプセル化発泡剤および / または膨張性微小球の使用は、例えば、感圧接着剤層が空隙、引掻きまたは他の凸凹を示す平坦でない表面を有する基材を接着する場合に有利である。感圧接着剤は、発泡剤が膨張すると、こうした表面の凸凹へ押し付けられ、よって基材の間の接着を改善する。感圧接着剤層は基材の間の結合の縁でも膨張し、よってこうした縁を密封する。

10

【0076】

非カプセル化発泡剤からの発泡ガスの遊離および / または膨張性微小球の膨張は、例えば、高強度放射線源を用いる、および / またはそれぞれ低い最高発泡温度または低い最高膨張温度を有する発泡剤および / または膨張性微小球を用いる場合、放射線硬化性前駆体の放射線硬化中に部分的にまたは完全に行ってもよい。硬化した感圧接着剤を熱後処理に供することにより、非カプセル化微小球を活性化することも可能である。熱後処理の適用は通常は好ましい。

20

【0077】

1 種以上の膨張性微小球を含む放射線硬化性前駆体は好ましい。それぞれ放射線硬化性前駆体または感圧接着剤の層の膨張がより均一で均質である傾向があるからである。

【0078】

感圧接着剤層を 1 つの基材のみに被着させる場合、こうした層の厚さのみが、発泡剤を活性化する時に増加する。この場合、接着剤層の厚さの本質的に均一な増加をもたらす傾向があるカプセル化発泡剤を用いることが特に好ましい。

30

【0079】

例えば 300 μm を上回る、特に 500 μm を上回る厚さと、発泡剤を膨張させることにより得られる泡様構造とを有する感圧接着剤層はハイデュティ用途のために有利である。

【0080】

他の好ましい添加剤は、前駆体の粘度を調節するために前駆体の質量に対して 0.1 ~ 10 重量%の間、より好ましくは 0.5 ~ 5 重量%の量の量で添加してもよい例えばそれぞれ親水性および / または疎水性のヒュームドシリカまたはガラス微小球などの充填剤を含む。

40

【0081】

本発明の放射線硬化性前駆体は、好ましくは本質的に溶媒を含まない。すなわち、例えば、メタノール、アセトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロナフタレン、シランまたはトルエンなどのいかなる不活性溶媒も本質的に含まない。しかし、基材の湿潤を改善するために前駆体の質量に対して好ましくは 5 重量%未満、より好ましくは 3 重量%未満、特に好ましくは 0 ~ 25 重量%の少量の 1 種以上のこうした不活性溶媒を前駆体を含むことは好ましくないけれども可能である。

【0082】

1 種以上の潜在的な更なる化合物および添加剤の量は、放射線硬化性前駆体の粘度など

50

の放射線硬化性前駆体の特性および／または最終的に得られた感圧接着剤の特性に悪影響を及ぼさないように選択される。こうした更なる化合物および添加剤が存在する場合、これらの量は、前駆体の質量に対して好ましくは0～20重量％、より好ましくは0.1～15重量％である。

【0083】

必要ならば、放射線硬化性前駆体は完全に混合され、後で本発明の第4の工程(iv)で基材に被着させる。

【0084】

前駆体の低い粘度のゆえに、前駆体は被覆または印刷によって基材に被着させることが可能である。ナイフ塗布、グラビア塗布、カーテン塗布、エアナード塗布およびロール塗布などの多様な塗布方法を用いることが可能である。前駆体の粘度が1,000～30,000 mPa・sである場合、前駆体は、好ましくは、スクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、オフセット印刷またはタンポン印刷などの印刷方法によって基材に被着させることが可能である。スクリーン印刷は好ましい。当業者は、例えば、特定の前駆体の粘度値を考慮して、スクリーン印刷の場合に印刷スクリーンの例えばメッシュサイズなどの印刷パラメータを容易に調節することが可能である。1,000～28,000 Pa・s、より好ましくは2,000～25,000 Pa・sの20でのブルックフィールド粘度を有する印刷可能な前駆体は好ましい。

10

【0085】

前駆体は、いかなる形状および表面構造のいかなる基材にも被着させることが可能である。適する基材材料には、紙、テキスタイル、不織物、ポリマー、木材または金属材料が挙げられるがこれらに限定されない。前駆体の塗布性または印刷性のゆえに、前駆体は、接着させるべき基材の形状がより小さく、且つより複雑になる傾向がある例えば電子産業において好ましく用いることが可能である。感圧接着剤テープまたは感圧接着剤フィルムを提供するために前駆体を用いる場合、前駆体は裏地、キャリアウェブまたは剥離ライナー上に被覆される。塗布用途のために、前駆体は、好ましくは1,000～100,000 Pa・s、より好ましくは1,000～75,000 Pa・s、特に好ましくは1,000～50,000 Pa・sの20でのブルックフィールド粘度を示す。

20

【0086】

基材に塗布後、前駆体は、化学照射、好ましくはUV照射に供することにより工程(v)において更に重合させる。

30

【0087】

いかなる源からのおよびいかなるタイプの化学線も本発明の前駆体を硬化させるために用いることが可能である。ここで、光源はe-ビーム源より好ましい。光は平行線または発散ビームの形を取ることが可能である。ラジカルを発生させる多くの光開始剤が紫外線(UV)範囲で吸収最大を示すので、光源は、好ましくは、こうした放射線の有効量を放出するように選択される。適する光源には、炭素アークランプ、水銀ランプ、紫外線発光燐光体を含む蛍光ランプ、アルゴングローランプおよび写真投光ランプが挙げられる。少なくとも80 mW/cm²、より好ましくは少なくとも120 mW/cm²のランプ出力密度を有する高強度光源は好ましい。

40

【0088】

本発明の前駆体に化学線、特にUV線を照射する時、前駆体はラジカル重合メカニズムを介して硬化される。上および下において、それぞれ1個のエチレン性不飽和基を含むモノマーのポリマーへの転化率および任意に2個以上のエチレン性不飽和基を含むモノマーなどの他の共重合性モノマーのポリマーへの転化率が少なくとも95%、より好ましくは少なくとも97.5%、特に好ましくは少なくとも98.5%、最も好ましくは少なくとも99%である時、本発明の前駆体は「完全に硬化された」と呼ばれる。

【0089】

完全に硬化すると、本発明の前駆体は感圧接着剤になる。

【0090】

50

あらゆる実用的な目的のために関連した程度にまで、得られた感圧接着剤材料の特性に悪影響を及ぼさずに本発明の前駆体を周囲雰囲気などの非不活性雰囲気、例えば酸素含有雰囲気内で硬化させることが可能であることが驚くべきことに見出された。前駆体の塗布を容易にし、塗布が不活性保護ガス雰囲気を維持する必要性によって妨げられないので、これは相当に実用的であり、経済的に重要である。

【0091】

部分重合済み混合物における30～60重量%のモノマーのポリマーへの高い転化率のゆえに、前駆体は、低いエネルギー密度または比較的低いエネルギー密度（すなわち表面積当たりのエネルギー）を加えることにより感圧接着剤にまで完全に硬化させることが可能である。以下の実施例1において42%のポリマーへの反応性モノマーの転化率を有するアクリレート系前駆体の厚さ50 μ mの層を800mJ/cm²のエネルギー密度を加えることにより完全に硬化させた一方で、約6%のポリマーへの反応性モノマーの転化率を有する比較例1の前駆体の厚さ50 μ mの層は完全な硬化を提供するために約2000mJ/cm²のエネルギー密度を必要とした。高い硬化エネルギー密度によって導入された熱エネルギーは、前駆体および/または基材に、特にそれぞれ前駆体または得られた感圧接着剤の表面積に熱的損傷を与える場合がある。

10

【0092】

加えられるエネルギー密度は、放射線硬化性前駆体の厚さ50 μ mの層を硬化させるために好ましくは600～1000mJ/cm²、より好ましくは700～900mJ/cm²である。

20

【0093】

1個のエチレン性不飽和基を有する1種以上のラジカル重合性モノマーおよび少なくとも1種のラジカル重合開始剤を含む本質的に溶媒のない混合物をモノマーの初期質量に対して30～60重量%のポリマーへのモノマーの転化率まで重合させ、こうした部分重合済み混合物に1種以上のラジカル放射線重合開始剤を添加することにより得ることができる放射線硬化性前駆体であって、1,000～150,000Pa·sの20でのブルックフィールド粘度を示す放射線硬化性前駆体は有利な特性を有し、本発明の主題でもある。

【0094】

放射線硬化性前駆体は、重合の前のモノマーの初期質量に対して30～60重量%のモノマーのポリマーへの高い転化率および1,000～150,000Pa·sの被覆可能な粘度を示す。この有利な組み合わせが転化の前のモノマーの初期質量に対して30～60重量%の転化率まで混合物を部分的に重合させることにより得られるポリマーの低い多分散 $=M_w/M_n$ から主として生じることが本発明者らによって推測される。ポリマーの多分散性は、好ましくは2～3、より好ましくは2～2.8である。4～14個の炭素原子を含むアルキルアルコールの少なくとも1種のアクリル酸エステルと、このアクリル酸エステルと共重合する少なくとも1種のモノマーとをその主要部分として含む米国特許第4,181,752号明細書で開示された混合物を、当該参考文献で開示された方法により約10%以下のポリマーへのモノマーの転化率まで部分的に重合させることにより得られるポリマーは、典型的には約10の単分散性 M_w/M_n を示す。

30

40

【0095】

その高い転化率および被覆性のゆえに、放射線硬化性前駆体は、例えば感圧接着剤テープを製造するために有利に用いることが可能である。放射線硬化性前駆体は、裏地または剥離ウェブにそれぞれ被覆することが可能であるか、または印刷することが可能である。ポリマーへのモノマーの高い転化率のゆえに、それぞれ裏地、剥離ウェブおよび/または感圧接着剤層の表面の熱損傷を安全に避けることができるように、比較的低いエネルギー密度は感圧接着剤まで前駆体を硬化させるのに十分である。

【0096】

本発明による前駆体は、異なる硬化方法を用いることにより化学線によって、特に好ましくはUV光照射によって工程(v)においてラジカル硬化させることが可能である。

50

【0097】

「2工程」硬化方法または「閉面」硬化方法とも呼ばれる第1の方法において、前駆体は例えば第1の基材の表面に被着させ、部分的に硬化させる。この結果、前駆体に加えられる照射の線量は、前駆体を完全に硬化させるのに要する線量の一部のみである。初期部分硬化工程中の化学線、より好ましくはUV線の線量は、好ましくは50～80%の間、より好ましくは60～80%の反応性モノマーのポリマーへの転化率を提供するように選択される。この状態において、部分硬化済み前駆体は巨視的なコールドフロー挙動を示す。コールドフローは、以下の実験節で規定された測定の方法によって測定される。初期照射の線量は、好ましくは、23で3日の滞留時間後に以下の試験節に記載されたこうした方法によりフロー抵抗を測定した時、部分硬化済み前駆体が少なくとも20%、好ましくは少なくとも25%、特に好ましくは少なくとも30%の放射線硬化性前駆体のサンプルの直径の%変化を示すように選択される。

10

【0098】

初期照射工程後、第2の基材は部分硬化済み前駆体を有する第1の基材に被着させ、第2の基材は、好ましくは第1の基材に押し付けて接触させる。その後、前駆体に更なる化学線および/または特にUV線を照射して、前駆体を完全に硬化させる。

【0099】

上述した「2工程」硬化方法または「閉面」硬化方法において、別法として感圧接着剤の前駆体を両方の基材の表面上に被着させることも可能である。

【0100】

20

「閉面」硬化方法において、基材の少なくとも一方は、基材を合わせて組み立てた後に部分硬化済み前駆体を更に硬化させることができるように、硬化のために用いられる化学照射、つまり特にUV照射のために少なくともある程度は透明である必要がある。化学照射、特にUV照射のための透明度は、基材のそれぞれの材料の吸収係数、基材の厚さおよび照射のスペクトル組成および強度を含む種々のパラメータに応じて異なる。当業者は、前駆体を1分未満以内、より好ましくは45秒未満以内、特に好ましくは30秒未満以内で完全に硬化させるように、これらのパラメータおよび基材の少なくとも一方の材料を選択するであろう。少なくともある程度透明な基材を通過した後、経験則として化学照射、特にUV照射の強度が好ましくは衝突照射の強度に対して好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも60%であることが観察された。

30

【0101】

UV透明基材として用いるために適する材料には、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル（ポリカーボネートを含む）、ポリアクリレート、ポリウレタンなどのUV透明ポリマー材料およびガラスが挙げられる。

【0102】

本発明の「閉面」硬化方法において、タイプI光開始剤またはタイプII光開始剤/共開始剤系の両方を用いてもよく、タイプI光開始剤またはタイプII光開始剤/共開始剤系の組み合わせを用いることも可能である。タイプI光開始剤の使用は好ましい。

【0103】

本発明の「閉面」硬化方法は、高い静的剪断値および高いT剥離値によって特徴付けられる高性能感圧接着剤結合を提供する傾向がある。前駆体を部分的にのみ硬化させ、前駆体が良好な浸潤特性をもたらす巨視的フロー挙動を示しつつ基材を結合する接着メカニズムによって、感圧接着剤結合のこれらの有利な特性を支持することが可能であることが本発明者らによって推測されている。

40

【0104】

「1工程」硬化方法または「開面」硬化方法とも呼ばれる本発明の前駆体を硬化させる第2の方法において、アセンブリの第1の基材の表面に第1の工程において前駆体を被着させ、化学線、好ましくはUV線を前駆体に照射することにより完全に硬化させて感圧接着剤を提供する。その後、第2の工程において、第2の基材を第1の基材上の感圧接着剤の露出面に結合してもよい。

50

【0105】

「1工程」硬化方法または「開面」硬化方法において前駆体は好ましくは少なくとも1種のタイプⅠ光開始剤および少なくとも1種のタイプⅡ光開始剤/共開始剤系を含むことが本発明者らによって見出された。

【0106】

上述したように前駆体を完全に硬化させた後、得られた感圧接着剤をポスト硬化処理に供して、それぞれ感圧接着剤を架橋させてもよい、または感圧接着剤の架橋密度を高めてもよい。ポスト硬化処理は、好ましくは、例えばe-ビーム硬化を含むか、または感圧接着剤がアミノアクリレートなどの潜熱硬化剤を含む場合、加熱による。熱後処理も利用して、上述したように感圧接着剤中に含まれる発泡剤を活性化させる。

10

【0107】

本発明の前駆体は、それぞれ裏付(支持体付き)であることが可能であるか、または裏無し(支持体なし)であることが可能である感圧接着剤テープおよびフィルムを提供するために特に適合する。

【0108】

転写テープとも呼ばれる裏無し感圧接着剤フィルムは、剥離ライナーまたは剥離ウェブ上に前駆体を被覆し、後で硬化させることにより得ることが可能である。転写テープを単一のシートまたは細片の形で用いる時、転写テープは、転写テープをロールに巻取る時に1個の剥離ライナーが通常は十分でありながら典型的には2個の剥離ライナーによって保護される。適する剥離ライナーは、例えば、シリコーン処理紙、シリコーン処理ポリエス

20

テル、ポリエチレンまたはフルオロケミカルで処理されたポリマーフィルムである。ロールの形を取った裏無しフィルムを用いる時、剥離ライナーは、好ましくは両側で剥離特性を示し、裏側は典型的には前側より低い粘着性を示す。

【0109】

感圧接着剤転写フィルムは、好ましくは25~200 μm 、より好ましくは30~200 μm の厚さを示す。

【0110】

本発明の前駆体は、キャリア層または裏地の1方または両方の主面に被着させてもよく、よって片面被覆感圧接着剤テープまたは両面被覆感圧接着剤テープをそれぞれ形成する。異なる感圧接着剤層を裏地の1つの主面に被着させる時のみ本発明の前駆体をキャリア

30

層または裏地の他の主面に被着させることも可能である。

【0111】

キャリア層または裏地は連続または不連続であってもよく、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネートまたはポリメタクリレートなどの種々の剛性の高分子フィルム、紙、不織物、布地、スクрим、メッシュ、積層物(例えば、ポリエチレンテレフタレートに積層されたポリエチレンまたはポリウレタン発泡体あるいはポリエチレンテレフタレートにジグ溶接されたポリエチレンまたはポリウレタン発泡体など)、ワンパートメカニカルファスナー(例えば米国特許第5,077,870号明細書に記載されている)または金属を含む材料の群から選択してもよい。キャリア層の厚さは、典型的には25~3,000 μm 、好ましくは25~1000 μm で異なる。必要ならば、キャリア材料

40

を化学プライマで処理して、またはコロナ処理して、前駆体および/または得られた感圧接着剤のキャリア材料に対する接着を強化してもよい。

【0112】

それぞれ片面被覆接着剤テープまたは両面被覆接着剤テープ中で用いられる感圧接着剤層の厚さは、好ましくは10~250 μm 、より好ましくは15~200 μm である。

【0113】

例えばロールの形を取ったか、あるいはシートまたは細片の形を取った両面被覆感圧接着剤テープを貯蔵する時、これらを典型的には剥離ライナーによりフィルムの両側で保護する。裏無しフィルムのために上述した剥離ライナーを両面被覆フィルムのために用いることも可能である。キャリアフィルムの露出主面が十分な剥離特性を示すか、または剥離

50

処理されている場合、剥離ライナーを必要とせずに片面被覆感圧接着剤テープをロールに巻取ってもよい。

【0114】

本発明の方法により得られた感圧接着剤は、剪断および引き剥がし接着力の有利な値の組み合わせなどの有利な特性を有する。本発明の方法により調製された感圧接着剤および感圧接着剤テープは新規であり、本発明の主題である。

【0115】

本発明の接着剤およびテープは、接着、接合、シーリング、防音、防振、絶縁および取付けなどの用途のために用いることが可能である。

【0116】

本発明を以下の実施例によって更に説明する。以下の実施例は本発明を限定せずに本発明を例示することを意図している。しかし、最初に、実施例において用いられた手順および試験を記載する。示されたすべての百分率は特に明記がない限り重量%である。

【0117】

実施例および比較例において用いられた材料

【0118】

多官能性モノマー

「サートマー (Sartomer)」SR502、欧州 (フランス国パリ) のクレイ・バレー (Cray Valley) (サートマー (Sartomer)) から入手できるエトキシ化 (9) トリメチロールプロパントリアクリレート

【0119】

光開始剤

「エサキュア (Esacure)」TZT

タイプ2光開始剤、80重量%の2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノンおよび20重量%のベンゾフェノンを含む。「エサキュア (Esacure)」TZTとしてランベルチ・スパ (Lamberti SPA) (イタリア国ガララテの (Gallarate, Italy)) から入手できる。

【0120】

「ゲノキュア (Genocure)」PMP

アミノケトン、タイプII光開始剤、「ゲノキュア (GENOCURE)」PMPとしてラーン (Rahn AG) (スイス国チューリッヒ (Zurich, Switzerland)) から入手できる。

【0121】

「ゲノマー (GENOMER)」5275

アクリレート化オリゴアミン樹脂、 $M_w = 10,000$ 、「ゲノマー (GENOMER)」5275としてラーン (Rahn AG) (スイス国チューリッヒ (Zurich, Switzerland)) から入手できる。「エサキュア (Esacure)」TZTのための共開始剤

【0122】

「エサキュア (Esacure)」KIP100

タイプ1光開始剤、70重量%のポリ [2, ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパン - 1 - オン] および30重量%の2, ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンを含み、「エサキュア (Esacure)」KIP100としてランベルチ・スパ (Lamberti SPA) (イタリア国ガララテ (Gallarate, Italy)) から入手できる。

【0123】

「イルガキュア (IRGACURE)」(登録商標) 651、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、チバ・ガイギー (Ciba Geigy) から入手できる。

【0124】

「イルガキュア (IRGACURE)」(登録商標) 819、ビス (2, 4, 6 - トリメ

10

20

30

40

50

チルベンゾイル)フェニル-ホスフィンオキシド、チバ・ガイギー(Ciba Geigy)から入手できる。

【0125】

熱開始剤

「バゾ(VAZO)(登録商標)52」、(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル))、デュポン(DuPont)から入手できる。

【0126】

添加剤

「レガルレス(REGALREZ)」6108、水素添加合成炭化水素樹脂、イーストマン・ケミカルズ(Eastman Chemicals)(オランダ国ミドルブルグ(Middleburg, The Netherlands))から入手できる。 10

「シルバレス(SYLVARES)」TP2019、熱可塑性テルペンフェノール樹脂、アリゾナ・ケミカル(Arizona Chemical)(オランダ国アルメア(Almere, The Netherlands))から入手できる。

「シルバレス(SYLVARES)」TR A25、低分子量テルペンフェノール樹脂、アリゾナ・ケミカル(Arizona Chemical)(オランダ国アルメア(Almere, The Netherlands))から入手できる。

SP553、熱可塑性テルペンフェノール樹脂、スケネクタディ(Schenectady)(米国ニューヨーク州(New York, US))から入手できる。

「アエロジル(AEROSIL)」200-親水性ヒュームドシリカ、デグッサ(Degussa AG)(ドイツ国デュッセルドルフ(Duesseldorf, Germany))から入手できる。 20

Byk057-無シリコン高分子消泡剤、BYKキミー(BYK Chemie GmbH)(ドイツ国ウェセル(Wesel, Germany))から入手できる。

「エクспанセル(Expancel)」820DU40-膨張性微小球、非膨張粒子サイズ10~16 μ m、最高膨張温度115~125、密度25kg/cm³、スウェーデン国スツバルのアクゾノーベル(Akzo Nobel(Sundsvall, Sweden))から入手できる。

【0127】

試験方法

30

I. 部分重合済み混合物について

粘度(ブルックフィールド)

ブルックフィールド粘度は、ブルックフィールド粘度計(モデルLV)を用い、20, 000~200, 000mPa・sの範囲内の粘度についてスピンドル#2、20~20, 000mPa・sの範囲内の粘度についてスピンドル#3、100~10, 000mPa・sの範囲内の粘度についてスピンドル#4を用いてASTM D4016-02に準拠して20の温度で測定した。6~600rpmの速度を用いた。

【0128】

ゲル透過クロマトグラフィ(GPC)

ゲル透過クロマトグラフィは、屈折率検出器(タイプ410)が装着されたモデル600Eゲル透過クロマトグラフ(ウォーターズ(Waters)(米国マサチューセッツ州ミルフォード(Milford(MA/USA)))から入手できる)を用いて行った。検出器の応答はポリスチレン標準を用いて校正した。 40

【0129】

テトラヒドロフラン(THF)を溶媒として用い、0.901/分の速度で3つのカラム(ジビニルベンゼンで架橋させたポリスチレンの10 μ m粒子を含む詰め物が充填された混合床タイプB)に通した(各々のカラムは7.5mmの直径および3mの長さを有する)。カラム温度は40であった。サンプル濃度はTHF中で25重量%であった。

【0130】

重量平均分子量 M_w 、および数平均分子量 M_n ならびに M_w/M_n として定義される多分散 50

を計算した。

【 0 1 3 1 】

モノマーのポリマーへの転化率

重合の程度、すなわちモノマーのポリマーへの転化の量は、2つの方法、ガスクロマトグラフィ（GC）または%固形分測定の内1つによって測定した。異なる2つのGC法を用いた。1個のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしてイソオクチルアクリレート（IOA）のみを用いた時に1つのGC法を用いたのに対して、IOAとアクリル酸（AA）モノマーの両方が混合物中に存在した時は異なるGC法を用いた。

【 0 1 3 2 】

GC測定方法

a 1) IOAのみ

未反応イソオクチルアクリレートの重量%を測定するために「ヒューレットパッカード（Hewlett-Packard）」モデル5890ガスクロマトグラフを以下の条件で用いた。

カラム - タイプ：ステンレススチール

長さ：12フィート（3.658m）

内径：1/8インチ（0.3175cm）

ペンシルバニア州ベルホンテ（Bellfonte, PA）のスペルコ（Supelco Co.）によって製造された充填物（液相20%SP2100、固体支持体80/100メッシュ「スペルコポート（Supelcoport）」）

オープン温度 - 210（等温）

検出器 - 熱伝導（TCD）

感度設定：高

インジェクタ温度 - 250

検出器温度 - 300

サンプルサイズ - 3 μ l

ランタイム - 5分

キャリアガス - ヘリウム

【 0 1 3 3 】

内部標準スパイキング化合物（ISSC）と呼ばれる、検出されるべきモノマー（例えばイソオクチルアクリレート）および似た検出器応答と似てない溶出時間を有することが測定された物質を含む内部標準溶液をバイアル中で調製する。試験されるモノマーの標準の濃度およびISSCの濃度は適する溶媒中で両方ともに1.00重量%である。

【 0 1 3 4 】

標準を注入する。その後、標準のクロマトグラムの検出器応答に対する時間プロットにおける検体ピーク下の面積およびISSCピーク下の面積を測定する。その後、2種の化合物のための相対検出器応答ファクタを決定するための計算を行う。

【 0 1 3 5 】

未知残留モノマーのサンプルのアリコートに適する溶媒で10重量%に希釈して、サンプルの粘度を下げる。溶媒で希釈する前にISSCをサンプルの重量の5%に等しい重量で混合物に添加する。サンプルを注入する。

【 0 1 3 6 】

その後、希釈されたサンプルのクロマトグラムの検出器応答に対する時間プロットにおける検体ピーク下の面積およびISSCピーク下の面積を測定する。その後、測定した面積および前に決定した相対応答ファクタを用いてサンプル中の残留モノマーレベルを決定するために計算を行う。

【 0 1 3 7 】

未反応イソオクチルアクリレートの測定された重量%を と指定する時、モノマーのポリマーへの転化率は1 - （または が%で報告される場合、100% - ）である。

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

50

a 2) I O A および A A

未反応イソオクチルアクリレート (I O A) および未反応アクリル酸 (A A) の重量 % を測定するために「ヒューレットパッカード (H e w l e t t - P a c k a r d) 」モデル 5 8 9 0 ガスクロマトグラフを以下の条件で用いた。

カラム - タイプ : キャピラリー

長さ : 1 5 メートル

内径 : 0 . 5 3 ミリメートル

液相 : H P - F F A P (ヒューレットパッカード (H e w l e t t - P a c k a r d) 製)

フィルム厚さ : 3 マイクロメートル

スプリットフロー : 5 0 で 8 0 m l / 分

オープン温度プログラム

初期温度 - 5 0 初期時間 - 0 . 5 分

【 0 1 3 9 】

【 表 1 】

	速度 (°C/分)	最終温度 (°C)	最終時間 (分)
レベル1	20	100	0
レベル2	30	250	2

10

20

【 0 1 4 0 】

検出器 - 水素炎イオン化 (F I D)

インジェクタ温度 - 2 5 0

検出器温度 - 3 0 0

サンプルサイズ - 1 μ l

ランタイム - 5 分

キャリアガス - ヘリウム - 5 0 で 1 0 m l / 分

【 0 1 4 1 】

未知残留モノマーレベルのサンプルのアリコートのアセトンで 1 0 重量 % に希釈して、サンプルの粘度を下げる。

【 0 1 4 2 】

アセトン中に既知濃度で残留モノマー (例えば、イソオクチルアクリレート、アクリル酸) 含む外部標準溶液をバイアル内で調製する。標準中のモノマーの濃度を未知残留モノマーの希釈されたサンプル中のモノマーの予想濃度近くで選択する。

【 0 1 4 3 】

その後、標準溶液と希釈されたサンプルの等体積を同じ条件下で注入する。標準溶液および希釈されたサンプルのクロマトグラムの検出器応答に対する時間プロットにおける検体ピーク下の面積を測定する。その後、サンプル中のモノマーの残留レベルを決定するために計算を行った。

40

【 0 1 4 4 】

未反応イソオクチルアクリレートの測定された重量 % を と指定する時、モノマーのポリマーへの転化率は 1 - である。

【 0 1 4 5 】

a 3) 他の反応性モノマー

当業者は、I O A および A A 以外の反応性モノマーを含む混合物に関するモノマーのポリマーへの転化率を測定するために上の節 a 1) および a 2) で規定された試験方法を容易に修正することが可能である。

【 0 1 4 6 】

50

% 固形分の測定方法

D I N 5 3 2 1 6 / I S O 3 2 5 1 「不揮発分の決定 (D e t e r m i n a t i o n o f N o n - V o l a t i l e C o n t e n t) 」に準拠して決定される。

【 0 1 4 7 】

揮発性モノマーのみを用いて混合物を調製した場合、部分重合済み混合物中に存在する % 固形分は、こうした混合物におけるモノマーのポリマーへの % 転化率に等しい。

【 0 1 4 8 】

混合物が揮発性モノマーとポリマー、オリゴマーおよび/または無機充填剤などの他の不揮発性材料との組み合わせ、例えば、および/または溶媒などの非反応性揮発性成分との組み合わせを含む場合、% 固形分は、こうした混合物におけるモノマーのポリマーへの % 転化率に等しくない。

10

【 0 1 4 9 】

これらの状況下で、部分重合済み混合物におけるモノマーのポリマーへの重量による % 転化率は、こうした混合物中の重量当たりの % 固形分を測定することにより として得られる。

【 0 1 5 0 】

初期混合物がモノマー、例えば非反応性ポリマーなどの非反応性固形分および例えば溶媒などの非反応性揮発性添加剤を含む場合、測定される重量による % 固形分は、

【 数 2 】

20

$$\delta = \frac{m_0 - m + m_s}{m_0 + m_s + m_v}$$

である。

m_0 は反応の前のモノマーの初期質量

m は部分重合済み混合物中のモノマーの質量

m_s は非反応性固形分の質量

m_v は非反応性揮発分の質量

30

【 0 1 5 1 】

転化率 $(m_0 - m) / m_0$ は、

【 数 3 】

$$\frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{\delta (m_0 + m_s + m_v) - m_s}{m_0}$$

として重量による % 固形分の測定された値 から得られる。

40

【 0 1 5 2 】

当業者は、それぞれ他の揮発性または不揮発性添加剤が重合の前の初期混合物中に存在する場合、こうした計算を容易に修正することが可能である。

【 0 1 5 3 】

固有粘度 (I . V .)

「キャノン - フェンスキー (C a n o n - F e n s k e) 」粘度計を用いて A S T M D 2 8 5 7 / D 4 6 0 3 に準拠して行う。

【 0 1 5 4 】

I I . 放射線硬化性前駆体について

粘度 (ブルックフィールド)

50

ブルックフィールド粘度は、ブルックフィールド粘度計（モデルLV）を用い、20,000～200,000 mPa・sの範囲内の粘度についてスピンドル#2、20～20,000 mPa・sの範囲内の粘度についてスピンドル#3、100～10,000 mPa・sの範囲内の粘度についてスピンドル#4を用いてASTM D4016-02に準拠して20℃の温度で測定した。6～600 rpmの速度を用いた。

【0155】

部分的に硬化された放射線硬化性前駆体の流動抵抗

2つの剥離ライナーによって覆われた接着剤の放射線硬化性前駆体の部分的に硬化した層の直径48 mmの円形クーポンを基材の平坦な表面上に置いた。

【0156】

部分的に硬化した放射線硬化性接着剤上に規定長さの時間にわたって分銅を置いた。部分的に硬化した放射線硬化性前駆体の流動を目視検査によって定性的に決定した。500 gの分銅を23℃で3日にわたり用いた。

【0157】

部分的に硬化した放射線硬化性前駆体の流動をサンプルの直径の変化として定量的に測定した。結果を前記クーポンの直径の%変化として報告している。

【0158】

III. 感圧接着剤について

こうして調製された接着剤の特性を標準試験法によって評価した。試験を2つの異なる主タイプのサンプル上で行った。

【0159】

パートA. サンドイッチ構造に関する試験

接着剤前駆体を調製し、ポリエステルフィルム上に被覆し硬化させて感圧接着剤（PSA）テープを形成した。その後、テープを第2のポリエステルフィルムに直ちに積層し、放置して23℃で5日にわたり相対湿度50%で静置した後、接着剤結合の強度を試験した。

【0160】

23℃でのT-引き剥がし粘着力

ナイフコータを用いて感圧接着剤の放射線硬化性前駆体を厚さ175 μmのポリエステルフィルムに被着させて、厚さ50 μmの層をもたらし、スクリーン印刷インキの乾燥および硬化のために一般に用いられる英国ノッチングラムのナノグラフ（Nanograph Ltd.（Nottingham, UK））から入手できる「ナノグラフLtd. UVドライヤー（Nanograph Ltd. - UV Dryer）」タイプ90-0220-T8として入手できるUV照射源を用いて硬化させた。「メリネックス（Melinex）」ST726としてデュポン（DuPont）から入手できるポリエステルフィルムを両側にアクリレートプライマで下塗りし、受けとったままに用いた。接着剤前駆体の層上に入射するエネルギーの量は、「ウビマップ（UVIMAP）」（登録商標）UM365HSとして米国バージニア州スターリングのエレクトロニック・インストルメンテーション・アンド・テクノロジー（Electronic Instrumentation and Technology（Sterling, VA/USA））から市販されている光測定装置を用いて測定した時に800 mJ/cm²（特に示されない限り）であった。その後、感圧接着剤の前駆体の層を有するポリエステルフィルムを10 m/分のライン速度でUVランプ下に通過させた。ランプ下でのサンプルの滞留時間は、前駆体を完全に硬化させるのに十分な約2秒であった。

【0161】

その後、こうして作られた硬化した感圧接着剤の層を追加のポリエステルフィルム（上のような「メリネックス（Melinex）」ST726）に直ちに積層し、硬化した感圧接着剤層がサンドイッチタイプ構造を形成するポリエステルの2層の間にあるようにした。この構造を23℃および相対湿度50%で5日にわたり状態調節した。

【0162】

10

20

30

40

50

その後、305 mm / 分の顎分離速度で引張試験機を用いて T - 引き剥がし粘着力試験を試験方法 ASTM (米国材料試験協会 (American Society for Testing and Materials)) D 1 8 7 6 - 6 1 T に準拠して行った。2 枚のポリエステルシートを分離するのに要する力を N / cm で記録した。試験を 3 回繰り返し、結果を平均した。

【 0 1 6 3 】

8 5 での T - 引き剥がし接着力

試験を 8 5 で保持された強制空気炉内で行ったことを除き、この試験を 2 3 での T - 引き剥がし接着力のために記載された方式と同じ方式で行った。

【 0 1 6 4 】

1 8 0 ° 引き剥がし接着力 (2 3)

感圧接着剤の前駆体をポリエステルフィルムに被着させ、上の 2 3 での試験方法 T - 剥離下で記載されたように完全に硬化させた。こうして調製された接着剤テープを第 2 のポリエステルフィルムに積層して、サンドイッチを形成し、上の 2 3 での T - 剥離下で上述したように 2 3 および相対湿度 5 0 % で状態調節した。

【 0 1 6 5 】

両面被覆感圧接着剤テープを用いて試験するべきポリエステル積層物をアルミニウム板に片側で接着させた。

【 0 1 6 6 】

その後、サンプルを FINAT 試験方法 No . 1 (FINAT = Federation International des Fabricants et Transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur Paraplast et autres Supports, The Hague, Netherlands) に準拠して試験した。結果を N / cm で記録した。試験を三回繰り返し、結果を平均した。

【 0 1 6 7 】

8 5 での 1 8 0 ° 剥離

試験を 8 5 で保持された強制空気炉内で行ったことを除き、試験を上のように行った。

【 0 1 6 8 】

静的剪断 (7 0)

2 つのポリエステル細片を 2 . 5 4 cm (垂直) × 1 . 2 7 cm (水平) の面で互いに接着させるように、試験サンプルを積層 (2 kg のロールを用いる) によって調製した。FINAT 試験方法 8 (1 9 9 5) に準拠して 5 日の状態調節時間後に静的剪断試験を行った。

【 0 1 6 9 】

試験を 7 0 で保持された強制空気炉内で行った。0 . 5 kg の荷重を直ちに接着剤テープに加え、結合破壊までの時間を分で記録した。試験を繰り返し、2 つの結果を平均した。

【 0 1 7 0 】

パート B . 片面被覆接着剤テープに関する試験

放射線硬化性前駆体を調製し、ポリエステルフィルム上に被覆し硬化させて、片面被覆 PSA テープを形成した。露出接着剤表面を剥離ライナーで覆い、放置して試験の前に 2 3 および相対湿度 5 0 % で 1 週間 にわたり静置した。その後、ライナーを除去し、その後、テープを第 2 の基材に接着させ、結合強度を 2 4 時間の公称滞留時間後に試験した。

【 0 1 7 1 】

種々の基材からの 9 0 ° 剥離

感圧接着剤の放射線硬化性前駆体をポリエステルフィルムに被着させ、上の 2 3 での試験方法 T - 剥離下で上述したように完全に硬化させた。こうして調製された接着剤テープを以下から選択された規定基材に積層した。

10

20

30

40

50

- a . ポリプロピレン (P P)
- b . アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (A B S) および
- c . ステンレススチール (S S)

【 0 1 7 2 】

サンプルを F I N A T 試験方法 No . 1 (F I N A T = F e d e r a t i o n I n t e r n a t i o n a l d e s F a b r i c a n t s e t T r a n s f o m a t e u r s d A d h e s i f s e t T h e r m o c o l l a n t s s u r P a r i e r s e t a u t r e s S u p p o r t s , T h e H a g u e , N e t h e r l a n d s) に準拠して 2 4 時間の滞留時間後に試験した。結果を N / c m で記録した。試験を三回繰り返し、結果を平均した。

10

【 0 1 7 3 】

種々の基材からの 2 3 での 1 8 0 ° 剥離

感圧接着剤の放射線硬化性前駆体をポリエステルフィルムに被着させ、上の 2 3 での試験方法 T - 剥離下で上述したように完全に硬化させた。こうして調製された接着剤テープを以下から選択された規定基材に積層した。

- a . ポリプロピレン - 「フェロ (F e r r o) 」 (4 0 % タルクおよび二酸化チタン充填熱安定化ポリプロピレン (米国エバンスビルのフェロ (F E R R O C o r p o r a t i o n (E v a n s v i l l e , U S A)) から入手できる)
- b . ポリプロピレンおよび
- c . A B S

20

【 0 1 7 4 】

サンプルを P S T C - 1 0 1 A 試験方法に準拠して 2 4 時間の滞留時間後に試験した。結果を N / c m で記録した。試験を三回繰り返し、結果を平均した。

【 0 1 7 5 】

2 3 での 1 8 0 ° 高速剥離

1 8 0 ° 剥離試験を上述したように行っただが、 3 0 5 m m / 分 (標準) でなく 2 0 0 0 m m / 分の試験速度で行った。

【 0 1 7 6 】

静的剪断 (2 3)

2 つのポリエステル細片を 2 . 5 4 c m (垂直) × 1 . 2 7 c m (水平) の面で互いに接着させるように、試験サンプルを積層 (2 k g のロールを用いる) によって調製した。F I N A T 試験方法 8 (1 9 9 5) に準拠して 5 日の状態調節時間後に静的剪断試験を行った。試験を 2 3 で行った。1 . 0 k g の荷重を直ちに接着剤テープに加え、結合破壊までの時間を分で記録した。試験を繰り返し、2 つの結果を平均した。

30

【 0 1 7 7 】

あるいは、A B S 基材 (静的剪断 A B S として更に示されたもの) 上に接着剤テープを (2 k g のロールを用いて) 被着させることにより試験サンプルを調製して、2 . 5 4 c m (垂直) × 1 . 2 7 c m (水平) の面で結合を得た。F I N A T 試験方法 8 に準拠して 5 ~ 1 0 分の状態調節時間後に静的剪断試験を行った。実施例で規定された荷重を用いて試験を 2 3 で行った。結合破壊までの時間を分で記録した。試験を繰り返し、2 つの結果を平均した。

40

【 実施例 】

【 0 1 7 8 】

実施例 1

部分重合済み混合物の調製

2 リットルのガラスバッチ断熱反応器に 5 0 0 g のイソオクチルアクリレート (I O A) 、 5 . 6 g のアクリル酸 (A A) 、 0 . 0 0 4 3 g の「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 5 2 (2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルペンタンニトリル)) および連鎖移動剤として 0 . 9 0 g のイソオクチルチオグリコレート (I O T G) を投入した。混合物を次の通り断熱で重合させた。

50

【0179】

混合物を50℃で保持しつつ、溶液を通して60分にわたり窒素を泡立てて、混合物および反応器ヘッドスペース（反応混合物によって占められていない反応器の容積）から酸素を追い出した。反応器を窒素で約2psigまたはkPaに加圧し、密封した。反応器の攪拌機を約250rpmで回転させつつ、反応器上でジャケットを通して循環している温度制御された水によって混合物の温度を55℃に上げた。

【0180】

一旦重合が始まってしまうと、ジャケットを通して循環している水の温度をバッチ温度より5℃上に追跡させるように温度制御システムを設定して断熱反応条件を促進させた。

【0181】

反応に入ってから約3分後、最終酸素パージとして反応器圧力を抜き、その後、窒素で再加圧した。

【0182】

反応に入ってから約5分後、バッチ温度は約95℃に達し、ジャケット制御システムはバッチ温度上昇に遅れを取らないようにすることができなかった。この時点で、ジャケットを排出し、反応温度を上昇させておいた。5分後、反応温度は120℃でピークに達し、その時点で、冷却を反応器のジャケットに適用した。

【0183】

サンプルを反応混合物から採取した。ポリマーの固有粘度（I.V.）は0.36dl/gであり、固形分は42重量%であった。部分重合済み混合物のブルックフィールド粘度は4,000mPa・sであった。分子量特性分析は「試験方法」下で上述したようにゲル透過クロマトグラフィ（GPC）によって行った。重量平均分子量（ M_w ）および多分散（または M_w/M_n ）を記録した。この部分重合済み混合物を以下の表で断熱シロップ1（AS-1）と呼んでいる。実施例および比較例で用いられた部分重合済み混合物（=断熱シロップ）の化学組成および特性を以下の表1でまとめている。

【0184】

放射線硬化性前駆体の調製

今記載した方法によって調製された断熱シロップ1（以後「AS-1」と呼ぶ、100重量部）を以下の成分と組み合わせ、約10分にわたり混合した。放射線硬化性前駆体のブルックフィールド粘度は13,000mPa・sであった。放射線硬化性前駆体の化学組成および粘度を以下の表2でまとめている。

a. 1重量部の「エサキュア（Esacure）」TZT、タイプ2光開始剤、80重量%の2,4,6-トリメチルベンゾフェノンおよび20重量%のベンゾフェノンを含み、「エサキュア（Esacure）」TZTとしてランベルチ・スパ（Lamberti SPA）（イタリア国ガララテ（Gallarate, Italy））から入手できる。

b. 2重量部の「ゲノマー（GENOMER）」5275、アクリレート化オリゴアミン樹脂、 $M_w = 10,000$ 、「ゲノマー（GENOMER）」5275としてラーン（Rahn AG（スイス国チューリッヒ（Zurich, Switzerland）））から入手できる。「エサキュア（Esacure）」TZTのための共開始剤

c. 4重量部の「エサキュア（Esacure）」KIP100、タイプ1光開始剤、70重量%のポリ[2,ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン-1-オン]および30重量%の2,ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、「エサキュア（Esacure）」KIP100としてランベルチ・スパ（Lamberti SPA）（イタリア国ガララテ（Gallarate, Italy））から入手できる。

d. 1.5重量部の「サートマー（SARTOMER）」SR502、エトキシ化（9）トリメチロールプロパントリアクリレート

【0185】

放射線硬化性前駆体の被覆および硬化

ナイフコータを用いて放射線硬化性前駆体を厚さ175μmのポリエステルフィルム（

10

20

30

40

50

「メリネックス (Melinex)」ST726としてデュポン (DuPont) から入手できる。両側にアクリレートプライマで下塗りされたもの) に被着させて、厚さ $50\mu\text{m}$ の層をもたらしした。

【0186】

その後、スクリーン印刷インキの乾燥および硬化のために一般に用いられる英国ノッチングラムのナノグラフ (Nanograph Ltd. (Nottingham, UK)) から入手できる「ナノグラフ Ltd. UVドライヤー (Nanograph Ltd. - UV Dryer)」タイプ90-0220-T8として入手できるUV照射源を用いて放射線硬化性前駆体を硬化させた。その後、感圧接着剤の前駆体の層を有するポリエステルフィルムを 10m/分 のライン速度で上述したUVランプ下に通過させた。ランプ下でのサンプルの滞留時間は約2秒であり、それは前駆体を完全に硬化させるのに十分であった。接着剤前駆体の層上に入射するエネルギーの量は、「ウビマップ (UVIMAP)」(登録商標) UM365HSとして米国バージニア州スターリングのエレクトロニック・インストルメンテーション・アンド・テクノロジー (Electronic Instrumentation and Technology (Sterling, VA/USA)) から市販されている光測定装置を用いて測定した時に 800mJ/cm^2 (特に示されない限り) であった。

10

【0187】

硬化した感圧接着剤の特性の試験

感圧接着剤のための「試験方法」パートAに記載されたように調製されたサンドイッチ構造として実施例1を試験した。実施例1の感圧接着剤のポリエステルサンドイッチのT-引き剥がし粘着性力を23と85の両方で、静的剪断を70でおよび 180° 引き剥がし粘着性力を23と85の両方で試験した。感圧接着剤の試験結果を表3でまとめている。

20

【0188】

試験結果は、周囲条件で良好な感圧接着剤性能を示し、高温 (85°C) で比較的低い性能を示している。

【0189】

実施例2～3

それぞれ断熱シロップAS-2およびAS-3と呼ばれる部分重合済み混合物の調製において用いられるイソオクチルトリグリコレート (IOTG、連鎖移動剤) の量を減らして、形成されるポリマーの分子量を高めたことを除き、実施例1と同じ方式で実施例2および3を調製した。断熱シロップのポリマーの分子量の変化は表1で見ることが可能である。

30

【0190】

それぞれ断熱シロップAS-2およびAS-3を実施例1に記載された種類と量の光開始剤と合わせて混合して、放射線硬化性前駆体を形成した。得られた前駆体を実施例1と同じ方式で被覆し硬化させて、感圧接着剤をもたらしした。

【0191】

接着剤試験の結果を表3でまとめている。実施例2および3は、実施例1と比べて遙かに改善された高温性能を実証している。

40

【0192】

実施例4～6

分子量を比較的一定に保ち、%固形分を高めることを可能にするために断熱シロップの調製のための反応成分を選択したことを除き、実施例1と本質的に同じ方式で実施例4～6を調製した。これを開始剤の量を増やすことにより実行した。断熱シロップAS-4、AS-5およびAS-6に関する%固形分の増加を表1で見ることが可能である。

【0193】

こうして調製された断熱シロップを実施例1と同じ量の同じ光開始剤と合わせて混合し、同じ条件下で被覆し硬化させた。

50

【 0 1 9 4 】

片面被覆感圧接着剤テープを「メリネックス (Melinex)」ST726 ポリエステルフィルムの第2の層に接着させて、サンドイッチ構造をもたらし、それを上の感圧接着剤のための「試験方法」に関するパートA下で記載された手順により5日後に試験した。接着剤試験の結果を表3にまとめている。

【 0 1 9 5 】

試験結果は、特に0.4を上回る固有粘度 (I. V.) および31%を上回る固形分含量を有する材料に関して非常に良好な高温引き剥がし粘着力値を示している。

【 0 1 9 6 】

【表2】

10

表1：工程 (i i) で得られた部分重合済み混合物 (断熱シロップ) の組成および特性

断熱 シロップ	IOA 重量%	AA 重量%	IOTG 重量%	Vazo (登録商標) 52重量%	I. V.	M _w (10 ³)	多分 散性 ρ	重量% 固形分	粘度 mPa·s
AS-1	90	10	0.178	0.0008	0.36	170.7	2.1	42	4,000
AS-2	90	10	0.060	0.0008	0.57	323.2	2.29	42	12,000
AS-3	90	10	0.041	0.0008	0.75	482.7	3.41	44	61,000
AS-4	90	10	0.081	0.0004	0.52	283.1	2.11	31	4,300
AS-5	90	10	0.081	0.0008	0.50	268.2	2.13	46	13,500
AS-6	90	10	0.081	0.0016	0.48	273.9	2.29	59	100,000

20

【 0 1 9 7 】

表1において、IOAおよびAAに関する重量%はモノマーの質量の合計に関連し、合計して100%になるのに対して、IOTGおよびVazo 52に関する重量%は混合物の質量に関連する。

30

【 0 1 9 8 】

【表3】

表2：工程 (i i i) で得られた放射線硬化性前駆体の組成

実施例	断熱 シロップ部	Sartomer SR 502部	Esacure TZT部	Esacure KIP 100部	Genomer 5275部	粘度 mPa s
1	AS-1, 100	1.5	1	4	2	5,600
2	AS-2, 100	1.5	1	4	2	19,800
3	AS-3, 100	1.5	1	4	2	72,000
4	AS-4, 100	1.5	1	4	2	5,500
5	AS-5, 100	1.5	1	4	2	21,000
6	AS-6, 100	1.5	1	4	2	112,000

40

【 0 1 9 9 】

50

【表 4】

表 3：硬化した感圧接着剤－サンドイッチ構造の特性

実施例	T-引き剥がし 接着力 (23℃), N/cm	T-引き剥がし 接着力 (85℃), N/cm	静的剪断 (70℃), 分	180° 引き剥がし 接着力 (23℃), N/cm	180° 引き剥がし 接着力 (85℃), N/cm
1	5.0	0.6	> 10,000	15.6	0.8
2	5.0	1.6	> 10,000	14.8	2.6
3	5.7	2.1	> 10,000	15.7	8.4
4	4.5	0.7	90	13.3	3.0
5	5.5	1.6	> 10,000	16.6	3.6
6	4.1	0.95	> 10,000	17.6	3.9

10

【0200】

実施例 7～13

実施例 7～13 は、アクリル酸（AA）（実施例 7～11）の量を変え、第 3 のアクリルモノマーであるイソボルニルアクリレート（IBOA）（実施例 12～13）を含めて、どのように塗料組成物を調製することができるかを示している。対応する断熱シロップ AS-7～AS-13 の化学組成および特性を表 4 でまとめている。

20

【0201】

断熱シロップを調製し、その後、光開始剤と合わせて配合して、放射線硬化性前駆体を形成した。これらの実施例において、断熱シロップを次のものと合わせて配合した。

- a. 1 重量部の「エサキュア（Esacure）」TZT、タイプ 2 光開始剤、80 重量 % の 2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノンおよび 20 重量 % のベンゾフェノンを含み、「エサキュア（Esacure）」TZT としてランベルチ・スパ（Lamberti SPA）（イタリア国ガララテ（Gallarate, Italy））から入手できる。
- b. 4 重量部の「エサキュア（Esacure）」KIP100、タイプ 1 光開始剤、70 重量 % のポリ[2, ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパン - 1 - オン] および 30 重量 % の 2, ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンを含み、「エサキュア（Esacure）」KIP100 としてランベルチ・スパ（Lamberti SPA）（イタリア国ガララテ（Gallarate, Italy））から入手できる。
- c. 1.5 重量部の「サートマー（Sartomer）」SR502、エトキシ化（9）トリメチロールプロパントリアクリレート

30

【0202】

実施例 1～6 で 2 部の量で用いられた二官能性アミンオリゴマーである「ゲノマー（GENOMER）」材料を省いた。二官能性アミンオリゴマーは経時的に継続した架橋を促進することが知られている。従って、二官能性アミンオリゴマーなしで調製された、得られた接着剤前駆体は長い期間にわたって安定な感圧特性を有することを意図した感圧接着剤を調製するためにより適する。放射線硬化性前駆体の化学組成を表 5 でまとめている。

40

【0203】

これらの放射線硬化性前駆体を実施例 1 で用いられたのと同じ方法によって被覆し硬化させた。

【0204】

その後、得られた感圧接着剤テープを上記の感圧接着剤のための「試験方法」のパート B

50

により片面感圧接着剤テープとして試験した。行われた試験は、23で3種の基材（ステンレススチール、ABSおよびポリプロピレン）からの90°引き剥がし接着力を含む。23での静的剪断試験も行った。

【0205】

硬化した感圧接着剤に関する試験の結果を表6でまとめており、イソボルニルアクリレート（IBA）を含む材料が例えばポリプロピレン（PP）およびアクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）などの低表面エネルギー高分子材料上で用いるために適すること示している。

【0206】

【表5】

10

表4：部分硬化済み混合物（断熱シロップ）の組成および特性

断熱 シロップ	IOA 重量%	AA 重量%	IBOA 重量%	IOTG 重量%	Vazo (登録商標) 52重量%	I. V.	M _w (10 ³)	多分散性 ρ	重量% 固形分	粘度 mPa·s
AS-7	100	0	0	0.081	0.0008	0.40	256	2.6	42	3,100
AS-8	97.5	2.5	0	0.081	0.0008	0.44	251	2.27	45	3,800
AS-9	95.0	5.0	0	0.081	0.0008	0.45	248	2.32	42	4,100
AS-10	92.5	7.5	0	0.081	0.0008	0.49	260	2.43	46	9,800
AS-11	87.5	12.5	0	0.081	0.0008	0.48	275	2.38	46	32,000
AS-12	82.6	0.75	16.65	0.081	0.0016	0.41	245	2.11	54	11,000
AS-13	69.0	3.0	28.0	0.081	0.0016	0.40	206	2.21	55	8,500

20

【0207】

表4において、IOA、AAおよびIBOAに関する重量%はモノマーの質量の合計に関連し、合計して100%になるのに対して、IOTGおよびVazo52に関する重量%は混合物の質量に関連する。

30

【0208】

【表 6】

表 5：放射線硬化性前駆体の組成

実施例	断熱 シロップ部	Sartomer SR 502部	Esacure T2T部	Esacure KIP 100部	粘度 mPa・s
7	AS-7	1.5	1	4	3,000
8	AS-8	1.5	1	4	3,600
9	AS-9	1.5	1	4	4,050
10	AS-10	1.5	1	4	9,700
11	AS-11	1.5	1	4	32,000
12	AS-12	1.5	1	4	10,500
13	AS-13	1.5	1	4	8,200

10

【0209】

20

【表 7】

表 6：感圧接着剤（片面被覆テープ）の特性

実施例	90°引き剥がし 接着力 (SS), 23°C, N/cm	90°引き剥がし 接着力 (ABS), 23°C, N/cm	90°引き剥がし 接着力 (PP), 23°C, N/cm	静的剪断 23°C, 分
7	0.5	0.6	0.51	0.1
8	2.6	2.8	2.1	0.4
9	3.2	3.8	1.4	12
10	2.9	2.6	0.6	124
11	4.6	2.0	0.15	> 10,000
12	4.1	4.5	1.96	6
13	4.2	4.2	0.31	800
15	9.7	4.8	0.5	5,000

30

40

【0210】

実施例 14

実施例 5 の放射線硬化性前駆体をデグッサ (Degussa AG) (ドイツ国デュッセルドルフ (Duesseldorf, Germany)) から入手できる親水性ヒュームドシリカである 3.5 部の「アエロジル (AEROSIL)」200 および BYK キミー (BYK Chemie GmbH) (ドイツ国ウェセル (Wesel, Germany)) から入手できる無シリコン高分子消泡剤である 0.75 重量部の Byk 057 と合わせて最初に配合した。両方の量は実施例 5 の成分に加わるものであり、断熱シロップ AS-5、100 重量部を基準にしている。

50

【0211】

スクリーン上の接着剤前駆体の発泡を防ぐためにByk057を添加し、スクリーン印刷のために適する高い粘度を提供するために「アエロジル(AEROSIL)」250を添加した。その後、100メッシュ平坦スクリーンを用いるチエン(Thieme GmbH & Co Kg)(ドイツ国テニンゲン(Teningen, Germany))から入手できる平台印刷機タイプ10~20と合わせて接着剤前駆体を用いた。湿り厚さ45~50 μm の放射線硬化性前駆体の平坦連続被膜をポリエステルシート(「メリネックス(Melindex)(登録商標)」ST726)に被着させた。

【0212】

「タイプ(Type)」90-0220-T8としてナノグラフ(Nanograp Ltd.)(英国ノッthingham(Nottingham, UK))から入手できるUVドライヤーを用いて放射線硬化性前駆体の層を硬化させた。両方のランプを全出力で用いた。「ウビマップ(UVIMAP)」(登録商標)UM365HSとして米国バージニア州スターリングのエレクトロニック・インストルメンテーション・アンド・テクノロジー(Electronic Instrumentation and Technology(EIT)(Sterling, VA/USA))から市販されている光測定装置である「ウビマップ(UVIMAP)」(登録商標)光測定装置を用いて光照射を800 mJ/m^2 に調節した。ドライヤーを通過するウェブの速度は9.5 $\text{m}/\text{分}$ であった。

【0213】

実施例15

100部の断熱シロップAS-13を1.5部のSR502、1部のTZT、4部のKIP100および24重量部の「レガルレス(REGALREZ)」(登録商標)6108(水素添加合成炭化水素樹脂、イーストマン・ケミカルズ(Eastman Chemicals)(オランダ国ミドルブルグ(Middleburg, The Netherlands))から入手できる)と組み合わせた。この組成物を均質になるまで混合した。こうして調製された接着剤前駆体は11,200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有していた。接着剤を実施例1のように被覆し硬化させた。

【0214】

感圧接着剤の特性を放射線硬化性前駆体のための「試験方法」のパートBにより試験した。試験結果を表6でまとめている。

【0215】

実施例16

実施例11の接着剤前駆体(100重量部)を「エクスパンセル(Expancel)」820DU40としてアクゾノーベル(Akzo Nobel)から市販されている膨張性高分子微小球5重量部と混合した。その後、前駆体を100 μm の厚さで被覆し、実施例11のように硬化させた。

【0216】

その後、UV硬化後に接着剤層を130で4分にわたり加熱し、約300 μm への硬化した接着剤本体の厚さの増加をもたらした。

【0217】

その後、2つの基材を合わせて結合するためにテープを用いた。

【0218】

実施例17~19

これらの実施例のために、実施例12の接着剤前駆体(AS-12、100重量部)を1.3部の「イルガキュア(Irgacure)」(登録商標)819、0.5部の「ゲノキュア(Genocure)」PMP、3.5部の「ゲノマー(Genomer)」5275および3部の「サートマー(Sartomer)」SR502と混合した。テルペンフェノール粘着性付与剤を表7に示したように添加した。

【0219】

キャリアとしてデュポン(DuPont)から入手できる「メリネックス(Melindex)

10

20

30

40

50

e x)」505を用いたことを除き、実施例1のために用いられたのと同じ方法によって放射線硬化性前駆体を被覆し硬化させた。

【0220】

その後、接着剤厚さ約50 μ mの得られた感圧接着剤テープを片面感圧接着剤として試験した。接着剤試験の結果を表8でまとめている。

【0221】

実施例17～19は、種々の粘着性付与剤を含めることによって低エネルギー表面への良好な接着剤特性を有する塗料組成物を調製できることを示している。

【0222】

【表8】

10

表7：AS-12から製造された硬化性前駆体に添加された粘着性付与剤

実施例	Sylvares TP-2019部	Sylvares TR A25部	SP 553部
17	7	/	/
18	/	/	7
19	/	6	6

20

【0223】

【表9】

表8：粘着性付与剤入り感圧接着剤（片面被覆テープ）の特性

	実施例17	実施例18	実施例19
180° 剥離 (ABS), 23°C, N/cm	12.0	11.6	7.8
180° 剥離 (PP-Ferro), 23°C, N/cm	10.3	10.2	6.7
180° 剥離 (PP), 23°C, N/cm	11.1	10.58	7.4
180° 高速剥離 (PP), 23°C, N/cm	4.9	6.0	13.3
静的剪断ABS, 23°C, 500g, 分	186	188	49
静的剪断ABS, 23°C, 250g, 分	985	935	266

30

【0224】

実施例20

実施例12の放射線硬化性前駆体（AS-12、100重量部）を1.4部の「イルガキュア（Irgacure）」（登録商標）819、0.5部の「ゲノキュア（Genocure）」PMP、5部の「ゲノマー（Genomer）」5275および3部の「サートマー（Sartomer）」SR502と混合した。

40

【0225】

こうして得られた接着剤前駆体を実施例1のように被覆し（キャリア「メリネックス（Melinex）」505）硬化させた。

【0226】

こうして得られた片面感圧接着剤の特性を試験し、結果を表9で記録している。低エネルギー表面への良好な接着剤特性が観察された。

【0227】

【表 10】

表 9：感圧接着剤（片面被覆テープ）の特性

	実施例20
180° 剥離 (ABS), 23°C, N/cm	9.4
180° 剥離 (PP-Ferro), 23°C, N/cm	8.4
180° 剥離 (PP), 23°C, N/cm	9.1
180° 高速剥離 (PP), 23°C, N/cm	4.2
静的剪断ABS, 23°C, 500g, 分	212
静的剪断ABS, 23°C, 250g, 分	1114

10

【0228】

比較例 1

部分重合済み混合物（アクリルシロップ P 1）の調製

以下の方法による無溶媒モノマー混合物の部分重合によってポリマー/モノマーシロップを調製した。

20

【0229】

イソオクチルアクリレートおよびアクリル酸を 89 重量部対 11 重量部の重量比で組み合わせ、酸素の存在しない状態で 0.1 重量%の「イルガキュア (Irgacure)」(登録商標) 651 光開始剤を用いて UV 開始重合に供した。開始のために用いられた UV ランプの切換えと酸素の導入をすることにより約 6 重量%の転化率で反応を止めた。こうして調製されたこの部分重合済みポリマー/モノマー混合物は 3.1 の固有粘度 (I.V.) および 6,000 mPa・s のブルックフィールド粘度を有していた。この材料を以下の表で P 1 と呼ぶ。

【0230】

放射線硬化性前駆体の調製

30

上述したように調製されたシロップ (P 1) 100 重量部を実施例 1 のような種類と量の UV 開始剤と組み合わせた。

a. 1 重量部の「エサキュア (Esacure)」TZT、タイプ 2 光開始剤、80 重量%の 2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノンおよび 20 重量%のベンゾフェノンを含み、

「エサキュア (Esacure)」TZT としてランベルチ・スパ (Lamberti SPA) (イタリア国ガララテ (Gallarate, Italy)) から入手できる。

b. 2 重量部の「ゲノマー (GENOMER)」5275、アクリレート化オリゴアミン樹脂、 $M_w = 10,000$ 、「ゲノマー (GENOMER)」5275 としてラーン (Rahn AG (スイス国チューリッヒ (Zurich, Switzerland))) から入手できる、「エサキュア (Esacure)」TZT のための共開始剤。

40

c. 4 重量部の「エサキュア (Esacure)」KIP100、タイプ 1 光開始剤、70 重量%のポリ [2, ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパン - 1 - オン] および 30 重量%の 2, ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンを含み、「エサキュア (Esacure)」KIP100 としてランベルチ・スパ (Lamberti SPA) (イタリア国ガララテ (Gallarate, Italy)) から入手できる。および

d. 1.5 重量部の「サートマー (SARTOMER)」SR502、エトキシ化 (9) トリメチロールプロパントリアクリレート

【0231】

接着剤結合が作られた後、これらの材料を更なる架橋を受けさせるつもりだったので、

50

「ゲノマー (G E N O M E R) 」二官能性アミンオリゴマーを２部のレベルで含めた。

【 0 2 3 2 】

放射線硬化性前駆体の硬化

特に $800 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の硬化エネルギーを用いて放射線硬化性前駆体を実施例 1 の方法によって被覆し硬化させた。結果は、凝集強度のない不完全に硬化した接着剤層であった。

【 0 2 3 3 】

$800 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ から $2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ まで放射線の量を増やすことにより、放射線硬化性前駆体の層をより完全に硬化させることができた。UV ランプの照射の時間を長くすることにより放射線硬化性前駆体が受けた放射線の量を増やした。 $2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ を用いて放射線硬化性前駆体を硬化させるには約 6 秒を必要とした。これは、被覆可能な前駆体から硬化した感圧接着剤材料を効率的に作ることが必要な加工業者およびユーザーにとっては非常に実用的でない硬化時間である。こうした長い滞留時間は、被覆された基材を燃焼させる熱の大幅な発生も引き起こす。

【 0 2 3 4 】

より長い照射により接着剤を硬化させようと試みた時、特に、接着剤の表面が過硬化され、接着剤層全体を通した硬化が不均一であったことが観察された。

【 0 2 3 5 】

得られた不均質に硬化した接着剤を特にサンドイッチ構造のための感圧接着剤に関する「試験方法」のパート B により試験した。

【 0 2 3 6 】

結果は、先ず、接着剤前駆体を合理的に硬化させるために $2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ を必要としたことを示している。これは、85 で劣った T - 剥離性能を提供する過硬化した感圧接着剤表面をもたらした。

【 0 2 3 7 】

比較例 2

部分重合済み混合物 (アクリルシロップ P 2) の調製

以下の手順による溶媒中の重合によって完全に重合したアクリル感圧接着剤ポリマーを調製した。90 g のイソオクチルアクリレート (I O A)、10 g のアクリル酸 (A A)、43.2 g の 1 - メトキシプロパノール - 2 (「ソルベノン (S o l v e n o n) 」 (登録商標) P M 6 4) および 8 g のヘプタンの混合物を 0.200 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) (「バゾ (V A Z O) 5 2 」としてデュポン (D u P o n t) から入手できる) と組み合わせた。45 で保持された水浴内で 16 時間にわたり不活性雰囲気内で混合物を重合させた。得られた感圧接着剤は完全に重合されており (ポリマーへの転化率が 99 重量 % を上回る)、約 45 重量 % の固形分含量を有していた。得られたポリマーは 0.46 の固有粘度 (I . V .) を有していた。溶媒を 120 で真空蒸留により溜去して 99.5 重量 % の固形分含量をもたらした。

【 0 2 3 8 】

その後、この感圧接着剤 50 重量部をイソオクチルアクリレート (I O A) とアクリル酸 (A A) の混合物 (90 対 10 重量部の重量比) 50 重量部と組み合わせて、50 重量 % の固形分含量を有するポリマー / モノマーシロップを形成させた。

【 0 2 3 9 】

その後、P 2 と呼ばれるこのシロップ型材料を、比較例 1 のように以下のものと組み合わせた。

- a. 1 重量部の「エサキュア (E s a c u r e) 」T Z T、タイプ 2 光開始剤、80 重量 % の 2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノンおよび 20 重量 % のベンゾフェノンを含み、「エサキュア (E s a c u r e) 」T Z T としてランベルチ・スパ (L a m b e r t i S P A) (イタリア国ガララテ (G a l l a r a t e , I t a l y)) から入手できる。
- b. 2 重量部の「ゲノマー (G E N O M E R) 」5275、アクリレート化オリゴアミン樹脂、 $M_w = 10,000$ 、「ゲノマー (G E N O M E R) 」5275 としてラーン (R

10

20

30

40

50

a h n A G (スイス国チューリッヒ (Z u r i c h , S w i t z e r l a n d)) から入手できる、「エサキュア (E s a c u r e) 」T Z T のための共開始剤。

c . 4 重量部の「エサキュア (E s a c u r e) 」K I P 1 0 0 、タイプ 1 光開始剤、7 0 重量%のポリ [2 , ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパン - 1 - オン] および 3 0 重量%の 2 , ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、「エサキュア (E s a c u r e) 」K I P 1 0 0 としてランベルチ・スバ (L a m b e r t i S P A) (イタリア国ガララテ (G a l l a r a t e , I t a l y)) から入手できる。および

d . 1 . 5 重量部の「サートマー (S A R T O M E R) 」S R 5 0 2 、エトキシ化 (9) トリメチロールプロパントリアクリレート

10

【 0 2 4 0 】

こうして調製された接着剤前駆体を本発明の放射線硬化性前駆体を重合させるために用いたのと同じ硬化条件に供した。その後、感圧接着剤を比較例 1 と同じ手順によって試験した。静的剪断挙動は接着剤の凝集破壊を著しくもたらした。

【 0 2 4 1 】

比較例 3 および 4

それぞれ比較例 1 および 2 で用いられた断熱シロップを若干異なった方式で配合して、片面接着剤テープを作るためにより適する前駆体をもたらした。これらの例において、「ゲノマー (G E N O M E R) 」の量を 0 . 5 重量部に減らして、硬化後の大幅な架橋を抑えた。

20

【 0 2 4 2 】

感圧接着剤の特性を表 1 0 で示している。これらの材料も本発明の材料より劣っている。特に、比較例 3 は再び比較例 1 に匹敵する過硬化表面を有し、低い剥離強度を有していた。比較例 4 は多少低い性能の接着剤特性を得ることができることを示した。しかし、一般に、P 2 と呼ばれるシロップを用いる比較例 2 と 4 の両方は複雑であり、ポリマー/モノマーシロップを製造するために複雑な多工程プロセスのゆえに調製するのが実用的ではない。

【 0 2 4 3 】

【 表 1 1 】

30

表 1 0 : 比較例の部分重合済み混合物 (シロップ) の組成

実施例	IOA 重量%	AA 重量%	I. V.	M _w (10 ³)	多分散 ρ	粘度 mPa s	重量% 固形分
P1	89	11	3.1	2,510	4.51	6,000	6
P2	90	10	0.46	255	2.51	14,500	50

【 0 2 4 4 】

40

【表 1 2】

表 1 1 : 比較例の放射線硬化性前駆体の組成

実施例	シロップ 重量部	SR 502 pbw	TZT pbw	KIP 100 pbw	Genomer 5275 pbw	ブルックフィールド 粘度 mPa・s
C1	P1, 100	1.5	1	4	2	7, 200
C2	P2, 100	1.5	1	4	2	---
C3	P1, 100	1.5	1	4	0.5	6, 300
C4	P2, 100	1.5	1	4	0.5	---

10

【 0 2 4 5】

【表 1 3】

表 1 2 : 硬化した接着剤の特性 (サンドイッチ構造として試験)

実施例	硬化 エネルギー 密度 mJ/cm ²	T-剥離 23°C, N/cm	T-剥離 85°C, N/cm	180° 引き 剥がし接着力 23°C, N/cm	180° 引き 剥がし接着力 85°C, N/cm	静的剪断 70°C, 分
C1	2, 000	1.1	0.28	2.8	0.15	> 10, 000
C2	800	1.8	0.15	15.0	1.6	400 (co)

20

co=凝集破壊 (接着層の分離)

30

【 0 2 4 6】

【表 1 4】

表 1 3 : 硬化した感圧接着剤の特性 (片面テープとして試験)

実施例	硬化エネルギー 密度 mJ/cm ²	90° 引き剥がし 接着力 SS, N/cm	90° 引き剥がし 接着力 ABS, N/cm	静的剪断 23°C, 分
C3	2, 000	0.8	1.0	> 10, 000
C4	800	2.1	1.8	158

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/US2004/033243
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J133/08 C09D4/00 C08F220/12 C08F220/18		
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) IPC 7 C09J C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 232 365 B1 (WEISS DOUGLAS E ET AL) 15 May 2001 (2001-05-15) column 5, line 62; examples 1-298	21
X	US 4 181 752 A (CLEMENS, LAWRENCE M ET AL) 1 January 1980 (1980-01-01) cited in the application the whole document	21
A	US 5 721 289 A (KARIM ET AL) 24 February 1998 (1998-02-24) the whole document	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; border: 1px solid black; padding: 2px;">3 February 2005</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; border: 1px solid black; padding: 2px;">11/02/2005</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; border: 1px solid black; padding: 2px;">Gold, J</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US2004/033243

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6232365	B1	15-05-2001	EP 1112289 A1	04-07-2001
			JP 2002520450 T	09-07-2002
			WO 0004055 A1	27-01-2000
US 4181752	A	01-01-1980	NONE	
US 5721289	A	24-02-1998	AU 3832295 A	31-05-1996
			CA 2203400 A1	17-05-1996
			DE 69521056 D1	28-06-2001
			DE 69521056 T2	24-01-2002
			EP 0789720 A1	20-08-1997
			JP 10508636 T	25-08-1998
			WO 9614349 A1	17-05-1996

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 0 5 D 7/24 3 0 1 P

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 エリス, マーク エフ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ゴープ, ジークフリート アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 グレイチェン, アンドレアス エイチ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 クエスター, フランク

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4D075 AC25 AC45 BB16X BB30Z BB42Z BB46Z BB52Z CA12 DA04 DA06

DB01 DB18 DB20 DB21 DB36 DB43 DB48 DB50 DC40 EA09

EA21 EA35 EB22 EB52 EB56 EC07 EC37 EC41 EC54

4J004 AA01 AA10 AA17 AB01 AB06 CC02 CC03

4J040 DF041 DF051 FA011 FA131 FA231 HB41 HC14 JB07 KA11 KA12

KA13 KA26 KA37 LA01 MA02 MA08 MA09 MA10 MB02 PA23

PA32 QA01 QA07