

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6005671号
(P6005671)

(45) 発行日 平成28年10月12日 (2016. 10. 12)

(24) 登録日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 293/00 (2006. 01) C O 8 F 293/00
C O 9 J 133/06 (2006. 01) C O 9 J 133/06
C O 8 F 2/46 (2006. 01) C O 8 F 2/46
C O 9 J 153/00 (2006. 01) C O 9 J 153/00

請求項の数 15 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-558363 (P2013-558363)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成24年3月7日 (2012. 3. 7)		ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
(65) 公表番号	特表2014-513166 (P2014-513166A)		Henkel AG & Co. KGaA
(43) 公表日	平成26年5月29日 (2014. 5. 29)		A
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/053831		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(87) 国際公開番号	W02012/126724		Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany
(87) 国際公開日	平成24年9月27日 (2012. 9. 27)		
審査請求日	平成27年3月6日 (2015. 3. 6)		
(31) 優先権主張番号	11158823. 2		
(32) 優先日	平成23年3月18日 (2011. 3. 18)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋性光開始基を含むブロックコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ブロック A が、(メタ) アクリレートモノマーを含み、かつ 15 未満のガラス転移温度を有し、ブロック B が、(メタ) アクリレートモノマーを含み、かつ 25 より高いガラス転移温度を有する、ポリマー鎖中にチオ化合物を含まない少なくとも 2 つの異なるブロックを含むブロックコポリマーであって、一方のブロックが鎖に化学的に結合した少なくとも 1 つの光開始剤を含み、ブロック A が tert - ブチル (メタ) アクリレートを含んでなることを特徴とするブロックコポリマー。

【請求項 2】

光開始剤が、ベンゾイルフェノキシ基またはアセトフェノン基および付加的に (メタ) アクリレート基または他の重合性基を含む物質から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のブロックコポリマー。

【請求項 3】

1 つのポリマー鎖あたり 1 ~ 10 個の光開始基が含まれることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のブロックコポリマー。

【請求項 4】

光開始剤がブロック A に結合していることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のブロックコポリマー。

【請求項 5】

ブロックコポリマーが 20000 ~ 300000 g / mol の分子量 (M_N) を有する

10

20

ことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のブロックコポリマー。

【請求項 6】

ブロック A が全分子量の 98 ~ 70 重量%を構成する、または、70 ~ 25 重量%のブロック A を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のブロックコポリマー。

【請求項 7】

ブロック A および / またはブロック B が ATRP により重合可能なさらなるモノマーを含み、該モノマーがビニルエーテル、ビニルエステル、フマル酸エステル、スチレンおよびその誘導体ならびにアクリロニトリルから好ましくは選択される(メタ)アクリレート

10

【請求項 8】

ブロックコポリマーが 1 つのブロックに他の官能基を含む、好ましくはオレフィン基、エポキシ基、OH 基、COOH 基、リン酸基、ホスホン酸基、および / またはスルホン酸基を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のブロックコポリマー。

【請求項 9】

5 個以下のブロックを、好ましくは AB、ABA または BAB ブロックポリマーとして含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のブロックコポリマー。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の少なくとも 1 つのポリマーを含む感圧接着剤であって、前記接着剤が好ましくは 130 で 10000 mPa s ~ 450000 mPa s の粘度を有するホットメルト接着剤であることを特徴とする感圧接着剤。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の少なくとも 1 つのポリマーを含む感圧接着剤であって、前記接着剤が好ましくは 25 で 200 mPa s ~ 5000 mPa s の粘度を有する溶剤型接着剤であることを特徴とする感圧接着剤。

【請求項 12】

接着剤が任意に添加剤を含む、好ましくは粘着付与剤、安定剤、酸化防止剤、溶剤、可塑剤および / または他の放射線反応性化合物を含むことを特徴とする、請求項 10 または 11 に記載の感圧接着剤。

30

【請求項 13】

接着剤が支持体上に接着層を好ましくは $5 \sim 50 \text{ g} / \text{m}^2$ の量で形成することを特徴とする、請求項 10 または 11 に記載の感圧接着剤。

【請求項 14】

接着剤が放射線、好ましくは EB または UV により架橋することを特徴とする、請求項 13 に記載の感圧接着剤。

【請求項 15】

ポリマーを ATRP により調製することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のブロックコポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射線により架橋結合可能なポリマーのような光開始基を含むアクリルブロックコポリマーに関する。さらに、本発明はそのような架橋結合可能なブロックコポリマーを含む感圧接着剤を含む。

【背景技術】

【0002】

アクリルモノマーおよび他の共重合性モノマーに基づくブロックコポリマーは、EP 1268591 に開示されている。開示された生成物は種々のブロックコポリマー構造を有し、とりわけ、その 1 つのブロックはメタクリル酸アリルを反応単位として含み得る。し

50

かしながら、存在する構造の主要部分は、物質を取り囲む溶剤における２つのブロックの全く異なる溶解性を特徴とするＡＢジブロックコポリマーを含む。この文献で開示されるゲル状ポリマーは、ポリマーおよび液状または溶融状態で塗布されるべき接着剤に有用ではない。

【０００３】

ＥＰ２１８１１３１には、ＯＨ基を含まなければならないペンタブロックコポリマーが開示されている。このようなポリマーは、このようなＯＨ基に反応性である他の成分により架橋することができる。内部架橋結合基を含むポリマーは開示されていない。

【０００４】

ＥＰ１３００４２７には、ポリマー鎖に光開始基を含むアクリルモノマーのコポリマーが開示されている。統計学的重合方法が用いられるため、このような基は鎖に沿って配置される。特定構造のブロックコポリマーは開示されていない。

10

【０００５】

ＥＰ１５９５９３０には、ポリマー鎖に光開始基を含むアクリルモノマーのブロックコポリマーが開示されている。このポリマー鎖はチオエーテルセグメントを含む。チオエーテルまたはチオエステルは、最終生成物に残留すべきでない臭いのきつい物質である。さらに、開示されたポリマーは、公知のフリーラジカル重合により製造される。くし型または星形構造のポリマーが開示されている。

【０００６】

ＵＳ７８２９６０６には、アクリルモノマーおよび長鎖アクリレートモノマーを含む放射線硬化性ホットメルト接着剤が開示されている。アクリルブロックコポリマーは開示されていない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】欧州特許出願第１２６８５９１号明細書

【特許文献２】欧州特許出願第２１８１１３１号明細書

【特許文献３】欧州特許出願第１３００４２７号明細書

【特許文献４】欧州特許出願第１５９５９３０号明細書

【特許文献５】米国特許第７８２９６０６号明細書

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

ブロックコポリマーは、とりわけ接着剤用に用いられる。このような場合、接着剤を液状または溶融状態で塗布することが有用である。ポリマーを溶解するための溶剤の使用は既知であるが、固体層を形成するために環境的側面から有害である溶剤の蒸発が必要となる。多くの場合、液体非反応性ポリマーは、ポリマー主鎖として密着性および接着強度が低すぎることにに関して要求を満たさない。架橋結合により分子量が増すことは知られており、架橋結合物質を加えることによりこれを達成することができる。しかしこれは、ポリマーの特性が貯蔵中に変化しないよう、未反応基が存在しない成分の適切な混合および反応を必要とする。さらに、統計学的架橋結合ポリマーは、その特性において制限されることが知られている。そのようなポリマーは、ポリマー鎖によりその特性を変更させることは難しいため、接着剤に含まれる添加剤により特性を改善しなければならない。

40

【０００９】

本発明の課題は、高粘性または低温で溶融可能なブロックコポリマーを提供することである。そのようなブロックコポリマーは、放射線により架橋結合することのできる官能基を少なくとも１つのブロックに包含すべきである。ブロックコポリマー自身は、架橋結合後に維持される周囲温度で弾性挙動を示すべきである。コポリマーは接着剤から移動し得るまたは蒸発し得るチオ物質を含むべきでない。

【００１０】

50

別の課題は、液状または熔融状態で塗布することができ、かつ、放射線により架橋結合した後に感圧接着剤層を提供する感圧接着剤を提供することである。本発明の別の課題は、放射線により架橋結合した感圧接着剤の層で被覆されたテープを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の課題は、ブロックAが、そのコポリマーが15 未満のガラス転移温度を有する(メタ)アクリレートモノマーを含み、ブロックBが、そのコポリマーが25 より高いガラス転移温度を有する(メタ)アクリレートモノマーを含む、ポリマー鎖中にチオ化合物を含まない少なくとも2つの異なるブロックを含むブロックコポリマーであって、一方のブロックが鎖に化学的に結合した少なくとも1つの光開始剤を含むことを特徴とするブロックコポリマーにより解決される。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のブロックコポリマーは、(メタ)アクリレートモノマーから製造される。このようなモノマーおよびそれらの特性は公知である。(メタ)アクリレートモノマーは、コポリマーとしてそれらが異なるガラス転移温度(T_g 、DSCにより測定、DIN ISO 11357)を示すように選択することができる。本発明によれば、このポリマーは異なる T_g を有する異なる組成の少なくとも2つのブロックを含むべきである。これは、異なるブロックのモノマー選択により達成することができる。このような選択は、当業者が有する知識にしたがって行い得るものである。このポリマーは異なるラジカル重合法により調製することができる。好ましい実施態様においては、ブロックコポリマーをATRPにより製造することができる。

20

【0013】

ブロックAおよびブロックBのいずれにおいても重合されるモノマーは、(メタ)アクリレート、例えば1~40個の炭素原子を有する直鎖、分枝若しくは脂環式アルコールのアルキル(メタ)アクリレート、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート；アリール(メタ)アクリレート、例えば、ベンジル(メタ)アクリレートまたはフェニル(メタ)アクリレートなど(それぞれ、無置換または1~4個の置換アリール基を有してよい)；他の芳香族置換(メタ)アクリレート、例えば、ナフチル(メタ)アクリレート；5~80個の炭素原子を有するエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはそれらの混合物のモノ(メタ)アクリレート、例えば、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、メトキシ(メトキシ)エトキシエチルメタクリレート、1-ブトキシプロピルメタクリレート、シクロヘキシルオキシメチルメタクリレート、ベンジルオキシメチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、アリールオキシメチルメタクリレート、1-エトキシブチルメタクリレート、1-エトキシエチルメタクリレート、エトキシメチルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートおよびポリ(プロピレングリコール)メチルエーテル(メタ)アクリレートの群から選択される。

30

40

【0014】

前記(メタ)アクリレートに加えて、重合すべき組成物に、ATRPにより前記(メタ)アクリレートと共重合し得るさらなる不飽和モノマーを含めることができる。これらの不飽和モノマーとしては、特に、1-アルケン、例えば1-ヘキセン、1-ヘプテン、分枝アルケン、例えばビニルシクロヘキサン、3,3-ジメチル-1-プロペン、3-メチル-1-ジイソブチレン、4-メチル-1-ペンテン、アクリロニトリル、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、スチレン、ビニル基においてアルキル置換基により置換されたス

50

チレン、例えば - メチルスチレンおよび - エチルスチレン、環において1つ以上のアルキル置換基により置換されたスチレン、例えばビニルトルエンおよびp - メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブロモスチレンおよびテトラブロモスチレン；複素環化合物、例えば2 - ビニルピリジン、3 - ビニルピリジン、2 - メチル - 5 - ビニルピリジン、3 - エチル - 4 - ビニルピリジン、2, 3 - ジメチル - 5 - ビニルピリジン、ビニルピリミジン、9 - ビニルカルバゾール、3 - ビニルカルバゾール、4 - ビニルカルバゾール、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、ビニルオキサラン、ビニルフラン、ビニルチオフェン、ビニルチオラン、ビニルチアゾール、ビニルオキサゾールおよびイソプレニルエーテル；マレイン酸誘導体、例えば無水マレイン酸、マレイミド、メチルマレイミドおよびジエン、例えばジビニルベンゼン、およびヒドロキシ官能性化合物および/またはアミノ官能性化合物および/またはメルカプト官能性化合物が挙げられる。さらに、これらのコポリマーは、コポリマーが1つの置換基においてヒドロキシ官能性および/またはアミノ官能性および/またはメルカプト官能性を有するように調製される。このようなモノマーとしては、ビニルピペリジン、1 - ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリドン、2 - ビニルピロリドン、N - ビニルピロリジン、3 - ビニルピロリジン、N - ビニル - カプロラクタム、N - ビニルブチロラクタム、水素化ビニルチアゾールおよび水素化ビニルオキサゾールが挙げられる。

【0015】

コポリマーは、重合中に官能性モノマーとして導入することのできるアルキル基、エポキシ基などの他のさらなる基をさらに含んでよい。あるいは、重合後に続く反応により生じ得るCOOH若しくはOHなどの他の基が存在していてもよい。このような官能基は両方のブロックに導入しても、片方のブロックのみに導入してもよい。

【0016】

また、本発明によれば、一方のブロックは、さらなる官能基として光開始基を含む化学結合したモノマーを包含する。このモノマーは、ブロック中に統計学的に分布し得る。しかしながら、光開始剤モノマーを次のブロックに隣接するブロックの始まりまたは終わりに組み込むこともできる。

【0017】

好ましくは、光開始剤(PI)はラジカル重合によりポリマー鎖に結合すべきである。このため、光開始剤は1つのアクリレート若しくはメタクリレートまたは他の不飽和基およびUV活性基を含むべきである。UV活性基は、一般的に、ノリッシュ型Iまたはノリッシュ型II開裂剤として知られている。このような基は、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ヒドロキシアルキルフェノン、フェニルシクロヘキシルケトン、アントラキノン、チオキサントン、トリアジンまたはフルオレノン誘導体などの芳香族ケトンとしての構造を有し得る。

【0018】

このような重合性光開始剤は、(メタ)アクリル基若しくはフェニル - (2 - プロペン)基を含むアセトフェノンまたはベンゾフェノン誘導体から選択することができる。重合性不飽和二重結合はアセトフェノン基またはベンゾフェノン基に直接結合することができ、両基はスペーサーにより分けられる。そのようなスペーサーは、500 g/mol以下の、好ましくは300 g/mol以下の分子量を有するべきである。スペーサーは、カルボキシル基、エステル基、ポリエーテル基またはポリウレタン基を含み得る。このような光開始剤モノマーの例は、US 7745505、US 4148987またはUS 3214492に開示されている。これらの光開始剤は商業的に入手可能である。

【0019】

PI - モノマーの量は、少なくとも約1つの光開始基がブロックに結合する量、好ましくは1つのポリマー鎖に1 ~ 10個の光開始基が含まれる量で選択される。本発明の好ましい実施態様において、光開始剤はブロックAに結合し、別の実施態様において、光開始剤はブロックBに結合する。

【0020】

ポリマーは、少なくとも2個のブロックA Bを含まなければならないが、本発明は、他の構造、例えばA B C、A B A、B A B、 $(A B)_n A$ または $(A B)_n Z$ 〔式中、 n は2～10の数をもつ； Z は多官能性中心基であり； C は異なる組成のブロックである〕も含むであろう。好ましい構造はA B、A B A、 $(A B)_n A$ (n は2～4である)である。このブロックは異なるガラス転移温度を示すべきである(これはモノマー組成の選択により達成できる)。ブロックAは15未満、好ましくは0未満の T_g を有し、ブロックBは25より高い、好ましくは50より高い T_g を有すべきである。 T_g は、各ブロックと同一のモノマー組成を有するコポリマーのDSCにより測定することができる。好ましくは、Bはスチレンおよび/またはメチルメタクリレートモノマーを含む。好ましくは、Aは少なくともC4～C12のアルキル基を有するアルキルアクリレートを含む。

10

【0021】

ブロックコポリマーの分子量は20000～300000 g/mol (M_n 、数平均分子量、PMM A標準に対してGPCにより決定される)である。分子量分布は重合パラメータにより選択することができる。分子量分布は、1.3～6.0の範囲、好ましくは1.5を超える範囲、より好ましくは3.0を超える範囲を含む。

【0022】

好ましい実施態様におけるブロックの化学的組成に加えて、ブロックBはブロックコポリマーの2～30重量%を構成し(98～70重量%のブロックA)、別の実施態様においてブロックBはブロックコポリマーの30～75重量%を構成する。

【0023】

本発明のブロックコポリマーは、逐次重合、好ましくはATRPにより調製することができる。この方法は任意の所望するハロゲン非含有溶剤中で行うことができる。トルエン、キシレン、水；アセテート(好ましくは酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル)；ケトン(好ましくはエチルメチルケトン、アセトン)；エーテル；脂肪族化合物(好ましくはペンタン、ヘキサン、バイオディーゼル)が好ましくは挙げられ、低分子量ポリプロピレングリコールまたはフタル酸エステルなどの可塑剤も好ましい。ATRPに有用な二官能性開始剤として、ハロゲン含有物質が知られており、例えばCl、BrもしくはI含有エステル、ケトンおよび/またはフェニル誘導体を使用することができる。重合を開始または移動させるためのチオ含有物質は避けるべきである。特に、得られるコポリマーはイオウ含有化合物を含まない。重合は大気圧下、大気圧より低い圧力下または大気圧より高い圧力下で行うことができる。重合温度も重要ではない。しかしながら、一般的には-20～200の範囲、好ましくは0～130の範囲、特に好ましくは40～120の範囲である。溶液重合に加えて、ATRPはエマルジョン重合、ミニエマルジョン重合、マイクロエマルジョン重合、懸濁重合またはバルク重合でも行うことができる。ATRPによるこのようなブロックコポリマーを製造するためのパラメータや方法は一般的に知られている。重合後、ポリマーをさらに加工することができ、例えば溶剤非含有コポリマーを調製することができる。

20

30

【0024】

本発明の別の対象は、接着剤が放射線により架橋可能な前記ブロックコポリマーを組み込んだ感圧接着剤(P S A)である。このようなP S Aは、コポリマーに加えて、例えば、密着強度、粘度、軟化点または安定性などの所望する性能特性を達成するために添加することのできる他の成分または添加剤を含み得る。これらの接着剤は、可塑剤、安定剤、接着剤の老化挙動を改善するための酸化防止剤、顔料またはフィラー、粘性を高めるロジン、放射線反応性希釈剤または溶剤を含んでよい。一実施態様において、本発明はホットメルト接着剤としてのアクリルブロックコポリマーを含み、別の実施態様において接着剤は溶剤型接着剤である。

40

【0025】

可塑剤は、好ましくは粘度調整のために使用され、本発明の感圧接着剤に、一般的に0～25重量%、好ましくは0または15重量%以下の濃度で含まれる。適当な可塑剤としては、薬用ホワイトオイル、ナフテン系鉱油、フタル酸塩、アジピン酸塩、ポリプロピレ

50

ン、ポリブテン、ポリイソブレンオリゴマー、水素化ポリイソブレンおよび／またはポリブタジエンオリゴマー、液体ポリエステル、安息香酸エステル、植物油または動物油およびそれらの誘導体が挙げられる。水素化可塑剤は、パラフィン系炭化水素油、ポリイソブチレン、ナフテン系油、薬用ホワイトオイルから選択され；他の適当な可塑剤は、分子量1000～6000 g/molの一価若しくは多価アルコールおよびグリセロールエステルであり、好ましくは炭化水素化合物に基づく可塑剤および油が選択される。このような可塑剤は、接着剤と完全に相溶性であるように選択される。

【0026】

本発明にしたがって添加剤として使用するのに適する安定剤、特にUV安定剤または酸化防止剤は、亜リン酸塩、フェノール、高分子量の立体障害フェノール、多官能性フェノール、イオウおよびリン含有フェノールを包含する。本発明において適する化合物は、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンメチルエーテルまたはフェノチアジンである。これらはホットメルトPSAに、一般的には、0.1～3.0%重量%の量で添加される。この選択および特性は当業者に知られている。

【0027】

接着剤組成物は、天然樹脂または合成樹脂をさらに含み得る。天然樹脂は植物由来または動物由来の樹脂である。樹脂の例としては、シェラックおよびコロホニー、ゴム樹脂またはウッド樹脂が挙げられる。元々天然の樹脂だけでなく、不均化、二量化、水素化、重合化、エステル化、塩形成により得られるものであれ、例えばマレイン酸などの不飽和化合物の添加により得られるものであれその誘導体も使用することができる。合成樹脂は一般的に重合または重縮合により得られる。これらは、通常、1500 g/mol未満の分子量を有する。合成樹脂の例としては、炭化水素、テルペン、クマロン/インデン、フラン、アルキド、アルデヒド、ケトン、フェノール、グリセロールエステル、ポリエステル、エポキシ、尿素、メラミン、ポリアミドおよびイソシアネート樹脂が挙げられる。炭化水素、テルペン、クマロン/インデン、フラン、アルデヒドおよびケトン樹脂が好ましい。添加量は、接着剤の総量の約0～50重量%であり、好ましくは5～40重量%である。

【0028】

PSA接着剤は、0～5重量%の少なくとも1つの光開始剤および／または光増感剤をさらに含み得る。基本的に、相溶性のある（すなわち、PSAにより少なくとも1つの実質的に均質な混合物を形成する）商業的に入手可能な光開始剤を本発明のために使用することができる。光開始剤は、光の不存在下安定であり、かつ放射線への暴露においてラジカル重合またはイオン重合を開始する非常に多くのエネルギーを吸収する物質若しくは物質の混合物である。

【0029】

0～20重量%のワックスをPSAに任意に添加することができる。この量は、一方で粘度が必要な範囲まで低下し、一方で接着性が悪影響を及ぼすことのないよう制限される。ワックスは天然由来であっても動物由来であってもよい。適当な天然ワックスは、植物ワックス、動物ワックス、鉱物ワックスまたは石油化学系ワックスである。好ましい実施態様はワックスを含まない。

【0030】

特定の目的のために、染料、顔料またはフィラーを接着剤に加えることができる。しかしながら、この場合、これらの添加剤が接着剤への放射線の浸入および重合反応を阻害することのないようにしなければならない。

【0031】

別の実施態様においては、コポリマーを溶剤に溶解させる。単独の溶剤を使用することもでき、混合物を使用してもよい。このような溶媒は、好ましくは重合工程に有用であるとして上述した適当な溶剤である。130℃未満の沸点を有し、接着剤層から蒸発し得る溶剤が特に好ましい。溶剤の量は、接着剤の10～50重量%の範囲である。この実施態様に有用な添加剤は上述した添加剤と同じである。

10

20

30

40

50

【0032】

特定の実施態様において、ホットメルト接着剤は50～100重量%の少なくとも1つ
の本発明に従うブロックコポリマーおよび50～0重量%の添加剤を含むべきである。好ま
しくは、0.1～3重量%の酸化防止剤および/または5～50重量%の少なくとも1
つの粘着付与剤が含まれる。ブロックコポリマーが20重量%を超えるブロックBを含む
場合、接着剤前駆物質が少なくとも1つの可塑剤を25重量%以下の量で含むことが好ま
しい。別の好ましい形態は、ポリマーに結合しないさらなる光開始剤を含まない。

【0033】

別の実施態様において、接着剤は50～90重量%の少なくとも1つのブロックコポリ
マー、および0～50重量%の添加剤および10～50重量%の溶剤からなる。好ましく
は、0.1～3重量%の酸化防止剤および/または5～40重量%の少なくとも1つの粘
着付与剤が含まれ、特に好ましくは、溶剤はエステル、ケトンおよび/または130 未
満の沸点を有するアルコールから選択される。

【0034】

本発明の接着剤は、公知の方法により製造することができる。ブロックコポリマーは、
官能性モノマー、粘着付与剤および酸化防止剤などの他の所望する添加剤と混合およびブ
レンドすることができ、粘性または固体化合物を加熱および溶融することによりこれを担
持させることができる。混合操作は透明な混合物が形成されるまで行うべきである。封入
された空気を真空を適用することにより除去することができる。反応性接着剤を架橋し得
るいかなる放射線も避けるべきである。このような方法は当該分野で既知である。

【0035】

本発明のホットメルト接着剤は、放射線への暴露前に適度な低粘度を有していなければ
ならない。130 で、粘度は通常10000 mPa s～45000 mPa s (ブルッ
クフィールド粘度計、スピンドル27、EN ISO 2555)の範囲であり、好まし
くは2000～10000 mPa sの範囲である。PSAは放射線不存在下で貯蔵さ
れる。溶剤型PSAとしての実施態様は、25 で測定した200～5000 mPa sの
粘度を有するべきである。

【0036】

本発明の別の対象は、PSAの層により被覆された柔軟性平坦基材である。この層は放
射線により架橋結合される。本発明のホットメルト感圧接着剤は、低い加工温度で低粘度
を有する。この接着剤は溶融状態で基材へ塗布することができる。基材は、例えばポリマ
ーフィルム、不織布、剥離ライナー若しくは剥離布から選択することができるが、例えば
ラベルやシールとしてポリマーフィルム物質を好ましくは使用する。基材材料は、典型的
には単層若しくは多層の熱可塑性ポリマーシートである。さらに、他の層を組み込むこと
もでき、基材に印刷することもできる。基材の例として、熱可塑性ポリエステルまたはポ
リオレフィン製のフィルムを使用することができる。基材の少なくとも1つの面に本発明
のPSAから構成されるコーティングを塗布し、次いでこの層を放射線(例えばEBまた
はUV放射線)により架橋結合させる。このような放射線放出源は、例えば連続照明、閃
光、UV放出LEDまたはEB源として知られている。

【0037】

接着剤の層は、約5～300 g/m²の量で塗布する。この層は、硬化後粘着性表面を
示す。基材の未被覆表面に対して固定またはローラーで延ばすことができ、または表面に
離型シートを使用することができる。

【0038】

本発明の好ましい実施態様として、持続性粘着性接着剤フィルムまたはテープを製造す
ることができる。本発明の別の実施態様は、粘着ラベルを製造するための使用である。こ
の場合、ラベルを本発明の接着剤で被覆し、放射線により架橋結合させる。得られる粘着
表面を抗粘着性剥離フィルムで覆うことができる。このようにして粘着ラベルを得ること
ができる。

【0039】

本発明のブロックコポリマーは、改善された溶融特性、低溶融温度および低粘度を示す。本発明のブロックコポリマーはいかなるチオ化合物も含まない。これらは放射線により架橋結合することができ、さらなる低分子量架橋剤を必要としない。このようなコポリマーは、接着剤の特定の特性を改良するためのさらなる他の助剤を含み得るホットメルト接着剤として使用することができる。このようなホットメルト接着剤はポリマーフィルム基材に塗布することができる。このようなホットメルト接着剤は架橋結合され、接着剤から移動することのできる低分子量化合物を含まないように調製することができる。実用的な適用分野は、本発明の P S A により被覆されたフィルム、テープまたはラベルである。

【 0 0 4 0 】

溶剤型接着剤として用いられる接着剤は、公知の方法、例えば噴霧処理または印刷処理においてローラー、ブレード、ノズルにより塗布することができる。特に、接着剤の薄層を塗布することができる。塗布後、溶剤は蒸発し、この工程は加熱により、または表面にガスを吹き付けることにより促進することができる。層が形成された後、上述したように接着剤を架橋させることができる。

【実施例】

【 0 0 4 1 】

下記の実施例は本発明のさらなる説明のために挙げるものであって、ここに開示される特徴に本発明を限定するものではない。

【 0 0 4 2 】

実施例 1

(ポリマー 1、ポリマー 2 ~ 4 の製造は同じ方法で行った)

機械的攪拌機、窒素入口および圧力弁を備えた 5 L ガラス製反応器に 4 5 0 g のアセトン、モノマー混合物 (E H A 4 0 0 g、t B A 4 9 g、P I 8 . 9 g、B A 4 0 0 g、M A 1 5 0 g)、4 . 5 g の P M D E T A および 1 . 8 g の酸化第一銅を加えた。ドライアイスの添加により混合物を脱気し、ポンプ注入 - 窒素による洗い流しサイクルを繰り返した。脱気した混合物に 2 . 4 g のエチル - (2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオネート) を加え、混合物に 7 M M A (7 5 g) およびアセトン (3 2 0 g) を一気に加える前に 6 0 で 1 4 時間攪拌し、さらに 5 時間攪拌した。次いで、溶液中に空気を通し室温まで冷却することにより重合をクエンチした。高活性漂白土 (2 0 g、T o n s i l) で攪拌しデブスフィルター S e i t z K 7 0 0 によりろ過することにより、第 1 段階において残留触媒複合体を除去した。酢酸 (4 . 5 g) および亜鉛粉 (1 . 8 g) を溶液に加え、1 5 分間攪拌し、残った亜鉛をデブスフィルター K 7 0 0 によりろ過することにより、残留銅を除去した。

【 0 0 4 3 】

実施例 2 (剥離) :

残留溶剤を除去し、含まれる t e r t - ブチルエステルを開裂させるために、ポリマー溶液 1 ~ 4 を予熱した減圧押出機 (Z S K 3 0、内部温度 3 0 0) で押出し、ほぼ無色 ~ わずかに茶色の粘着性固体として遊離酸を含むポリマーを得た。

【 0 0 4 4 】

組成物

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

【表 1】

実施例:		ポリマー 1	ポリマー 2	ポリマー 3	ポリマー 4
モノマー 1A	EHA	400 g	400 g	380 g	360 g
モノマー 2A	tBA	49 g	49 g	95 g	140 g
モノマー 3A	PI	8.9 g	8.9 g	8.7 g	8.5 g
モノマー 4A	BA	400 g	400 g	380 g	360 g
モノマー 5A	MA	150 g	150 g	140 g	130 g
開始剤	PMDETA	2.4 g	2.4 g	2.4 g	2.4 g
モノマー 5B	MMA	75 g	100 g	75 g	75 g
MN (第1段階)		約77000	約74000	約67000	約78000
MN (最終生成物)		80000	80000	85000	90000
D		1.6	1.6	3.6	4.0

MA = メチルアクリレート、BA = n-ブチルアクリレート、tBA = tert-ブチルアクリレート、EHA = 2-エチルヘキシルアクリレート、PI = ベンゾフェノン-アクリレート、MMA = メチルメタクリレート
PMDETA = N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン

【 0 0 4 6 】

約 1 5 0 で、コポリマーを炭化水素粘着付与剤 (F o r a l 8 5) と 9 0 : 1 0 または 9 5 : 5 の比率で混合した。約 1 3 0 で塗布し得る透明接着剤を得た。この接着剤を、5 0 g / m²の量でシリコンライナーに 1 3 0 の温度で塗布した。次いで、このポリマーフィルムに 9 0 m J / c m² U V C 照射を施し、硬化フィルムを P E T フィルム (5 0 μ m) に移した。その後、2 5 で粘着性を有するフィルムを得た。このフィルムを 2 4 時間貯蔵した。

【 0 0 4 7 】

せん断強度、引きはがし粘着力およびせん断保持力破損温度 (S A F T) について、サンプルを試験した。

【 0 0 4 8 】

ポリマー 3 を 4 0 重量 % の酢酸エチルに溶解させた。この溶液をシリコンペーパーに塗布し、溶剤を蒸発させ、接着剤層に上述したように U V 照射を施した。接着剤を P E T フィルム (5 0 g / m²) に移した。接着剤の特性を試験した。

【 0 0 4 9 】

試験結果

【 0 0 5 0 】

【表 2】

接着剤組成物	せん断保持力	引きはがし粘着力 (20分)	引きはがし粘着力 (24時間)	SAFT
ポリマー 1 + 5% 樹脂	168時間	11.6 N/ mm ²	14.2 N/mm ²	154℃
P.1 + 10%	57	10.9	16.6	144
P.2 + 10% 樹脂	>120	10.5	16.1	142
P.3 + 10%	>120	11.2	16.7	190
P.4 + 10%	>120	10.9	17.9	200
ポリマー 1	168	8.8	13.1	200
ポリマー 2	168	10.2	13.6	153
ポリマー 3	>120	12.6	9.9	200
ポリマー 4	>120	12.9	15	200
P.3/酢酸エチル	>120			195

>120は、この時間で破損することなく試験を終えたことを意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

< ゲル浸透性クロマトグラフィー (G P C) >

数平均分子量 M_N および多分散性 (P D I) を、P M M A 標準を用いて、ゲル浸透性クロマトグラフィーにより測定した。溶離液は、0 . 1 体積 % のトリフルオロ酢酸を含む T H F であった。

【 0 0 5 2 】

< せん断保持力 >

せん断保持力は、下記のような適合する手法 F i n a t T M 0 4 に従って測定した。

せん断保持力は、1 5 分間試験パネルを湿潤した後塗布された 2 5 x 2 5 m m の領域上、1 k g のせん断負荷により測定した。すべての試験を 7 0 で行った。サンプルが落下する時間または試験を止めた時間を記録した。一般的に、1 6 8 時間が非常に良好であるとみなされる。

10

【 0 0 5 3 】

< 引きはがし粘着力 >

引きはがし粘着力は、下記のような適合する手法 F i n a t T M 0 2 に従って測定した。

基材ステンレス鋼と接着剤フィルム間の引きはがし粘着力を、1 8 0 で下記のような適合する試験方法に従って測定した。

ステンレス鋼を 2 0 分間または 2 4 時間湿潤した後、引きはがし粘着力を測定し、N / 2 5 m m において結果を得た。

20

【 0 0 5 4 】

< せん断保持力破損温度 (S A F T) >

S A F T 接着性は、下記のような適合する手法 F i n a t T M 0 5 に従って測定した。

S A F T 測定は、2 5 x 2 5 m m の結合させた試験片を、1 k g のせん断負荷下、4 0 のオープンに入れることにより行った (負荷をかける前、室温で 1 5 分間湿潤した) 。その後、オープンの温度を毎分 0 . 5 ずつ上げ、接着が破損した温度を記録した。接着が破損しなかった場合 2 0 0 で自動的に試験を終了した (この時点でオープンは冷え始める) 。このような高温は支持基材を破損する場合がある。

フロントページの続き

(73)特許権者 390009128

エボニック レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
 Evonik Roehm GmbH
 ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キルシェンアレー (番地なし)
 Kirschenallee, D - 64293 Darmstadt, Germany

(74)代理人 100081422

弁理士 田中 光雄

(74)代理人 100084146

弁理士 山崎 宏

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 ピーター・ディ・パラス

英国エスエル・6・オーエルディ、メイデンヘッド、タブロウ、コンウェイ・ロード59番

(72)発明者 マリア・ゼニドゥ

アメリカ合衆国08822ニュージャージー州フレミントン、ノース・ブレイス7ビー番

(72)発明者 ケルスティン・ファン・ヴィーク

ドイツ40211デュッセルドルフ、デュッセルターラーシュトラッセ48パー番

(72)発明者 ジーモン・クラウゼ

ドイツ63743アシャッフエンブルク、シュベッサートシュトラッセ21番

(72)発明者 シュテファン・ヒルフ

ドイツ63128ディーツェンバッハ、コンラート・アデナウアー・アレー18番

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開平03-050282(JP,A)

特開平06-336583(JP,A)

特開2004-026911(JP,A)

特表2004-505166(JP,A)

特表2004-514016(JP,A)

特表2006-506505(JP,A)

国際公開第2006/104097(WO,A1)

国際公開第2007/122995(WO,A1)

特表2009-544830(JP,A)

特開2011-026551(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 251/00 - 289/00

C08F 291/00 - 297/08

C09J 1/00 - 5/10

C09J 9/00 - 201/10

C08F 2/00 - 2/60

C08L 51/00 - 51/10