

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7101183号

(P7101183)

(45)発行日 令和4年7月14日(2022.7.14)

(24)登録日 令和4年7月6日(2022.7.6)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 175/04 (2006.01)

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 11/06 (2006.01)

C 0 9 J 11/06

C 0 9 J 7/38 (2018.01)

C 0 9 J 7/38

C 0 8 G 18/48 (2006.01)

C 0 8 G 18/48 0 3 3

C 0 8 G 18/42 (2006.01)

C 0 8 G 18/42

請求項の数 14 (全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-546925(P2019-546925)

(86)(22)出願日 平成30年2月13日(2018.2.13)

(65)公表番号 特表2020-512435(P2020-512435  
A)

(43)公表日 令和2年4月23日(2020.4.23)

(86)国際出願番号 PCT/US2018/017951

(87)国際公開番号 WO2018/160350

(87)国際公開日 平成30年9月7日(2018.9.7)

審査請求日 令和3年2月12日(2021.2.12)

(31)優先権主張番号 62/464,855

(32)優先日 平成29年2月28日(2017.2.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(31)優先権主張番号 62/523,887

(32)優先日 平成29年6月23日(2017.6.23)

最終頁に続く

(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 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, スリー  
エム センター

(74)代理人 100130339

弁理士 藤井 憲

(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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐薬品性を有するポリウレタン接着剤

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリイソシアネート成分とポリオール成分との反応生成物を含むポリウレタンポリマーを含む感圧接着剤組成物であって、

前記ポリオール成分が、10未満の親水性-親油性バランスを有するポリオール成分を含み、

前記ポリウレタンが、0.5重量%~10重量%の、ポリエチレングリコールポリマーに由来し、12を超えるHLBを有する親水性重合単位を含み、

前記ポリウレタンポリマーが、エチレン性不飽和基を更に含む、感圧接着剤組成物。

## 【請求項 2】

前記ポリオール成分、イソシアネート成分、又はこれらの組み合わせが、少なくとも1つの六員環構造を含む、請求項1に記載の感圧接着剤組成物。

## 【請求項 3】

前記ポリオール成分、イソシアネート成分、又はこれらの組み合わせが、少なくとも4、5、又は6個の炭素原子を有するアルキレン基を含む、請求項1又は2に記載の感圧接着剤組成物。

## 【請求項 4】

前記ポリイソシアネート成分が、25で液体であるポリイソシアネートを含む、請求項1~3のいずれか一項に記載の感圧接着剤。

## 【請求項 5】

前記ポリオール成分が、C 3 6 ベースのポリエステルポリオールを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の感圧接着剤。

【請求項 6】

前記エチレン性不飽和基の少なくとも一部が、ペンダントである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の感圧接着剤。

【請求項 7】

前記エチレン性不飽和基が、少なくとも 2 つのヒドロキシル基と、少なくとも 2 つのエチレン性不飽和基とを含むモノマーの反応生成物である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の感圧接着剤。

【請求項 8】

前記ポリウレタンポリマーが、一般式  $(HX)_2 R^1 A$  [式中、A は、 $-CO_2 M$ 、 $-OSO_3 M$ 、 $-SO_3 M$ 、 $-OPO(OM)_2$ 、 $-PO(OM)_2$  (式中、M は H 又はカチオンである) から選択される官能性酸基であり、X は O、S、NH、又は NR (式中、R は 1 ~ 4 個の炭素原子を含むアルキレン基である) であり、 $R^1$  は、3 以上の価数を有する有機連結基であり、1 ~ 50 個の炭素原子を含み、場合により、1 個以上の 3 級窒素、エーテル酸素、又はエステル酸素原子を含み、イソシアネート反応性水素含有基を含まない] によって表される官能性酸含有化合物の反応生成物を更に含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の感圧接着剤。

【請求項 9】

前記ポリウレタンが、 $0.001 \sim 37 \text{ mmol}$  の A /  $100 \text{ g PU}$  を含む、請求項 8 に記載の感圧接着剤。

【請求項 10】

前記ポリウレタンが、前記ポリウレタンのいずれかのエチレン性不飽和基の架橋前に、 $75,000 \text{ g/mol} \sim 200,000 \text{ g/mol}$  の範囲の重量平均分子量を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の感圧接着剤。

【請求項 11】

マルチ - (メタ) アクリレート架橋剤、酸反応性化合物、又はこれらの組み合わせを更に含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の感圧接着剤。

【請求項 12】

前記架橋剤が、ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーである、請求項 11 に記載の感圧接着剤。

【請求項 13】

前記架橋剤が、アルキレンオキシド繰り返し単位を含む、請求項 11 又は 12 に記載の感圧接着剤。

【請求項 14】

前記接着剤が、

65 及び相対湿度 90 % にて 72 時間の放置時間後に、室温下、 $300 \text{ mm/分}$  の剥離速度において少なくとも  $15 \text{ N/dm} \sim 200 \text{ N/dm}$  のガラスに対する  $180^\circ$  剥離強度を有する、及び / 又は

オレイン酸又は 70 % のイソプロピルアルコール水溶液中、70 で 72 時間後に 3 ~ 5 の耐薬品性評価を有する、

請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の感圧接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

ポリイソシアネート成分とポリオール成分との反応生成物を含むポリウレタンポリマーを含む感圧接着剤組成物が記載される。ポリオール成分は、10 未満の親水性 - 親油性バランス (「HLB」) を有する。

【0002】

一実施形態では、ポリウレタンは、 $0.5 \sim 10$  重量 % の、12 超の HLB を有する親水

10

20

30

40

50

性重合単位、例えば、ポリエチレングリコールポリマーの反応生成物を更に含む。

【 0 0 0 3 】

別の実施形態では、ポリウレタンは、ペンダントエチレン性不飽和基を含む。

【 0 0 0 4 】

更に別の実施形態では、ポリウレタンは、親水性重合単位及びペンダントエチレン性不飽和基の両方を含む。

【 0 0 0 5 】

積層テープ及び保護フィルムなどの物品、並びにかかる感圧接着剤及び積層テープを用いた基材の接合方法も記載される。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 6 】

本ポリウレタン組成物は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との反応生成物を含む。

【 0 0 0 7 】

ポリオール成分は、ヒドロキシル末端基を少なくとも 2 個含む芳香族及び / 又は脂肪族ポリエステル若しくはポリカプロラクトンポリオールを含む。(例えば、ポリエステル)ポリオールが、ヒドロキシル基を平均して 2 個有する場合、(例えば、ポリエステル)ジオールとして特徴付けられ得る。他の実施形態では、(例えば、ポリエステル)ポリオールは、(例えば、ポリエステル)トリオールとして特徴付けられ得る。更に他の実施形態では、(例えば、ポリエステル)ポリオールは、ジオールとトリオールとの混合物を含んでよく、ヒドロキシル基の数は、平均して 2 個より多く、ただし 3 個未満である。その他のポリオールは、ヒドロキシル末端基を 4 個、5 個、又は 6 個有する。ポリエステルポリオールは、例えば、ポリオール成分と酸成分とのエステル化反応によって得ることができる。酸成分の例としては、コハク酸、メチルコハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 12 - ドデカン二酸、1, 14 - テトラデカン二酸、ダイマー酸、2 - メチル - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、2 - エチル - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、及びこれらの酸無水物が挙げられる。

【 0 0 0 8 】

芳香族ポリエステルポリオールは、当該技術分野で既知のとおり、芳香族ジカルボン酸を脂肪族ジオールと重合させることにより調製できる。一実施形態では、芳香族ジカルボン酸は、典型的には大量のイソフタル酸又はフタル酸を含む。ポリエステルポリオールは、場合により、少量のテレフタル酸などのその他の芳香族ジカルボン酸から調製され得る。更に、ポリエステルポリオールは、場合により、少量の、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、及び 2, 5 - ノルボルナンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸から調製され得る。これらのジカルボン酸は、典型的には酸無水物の形態である。

【 0 0 0 9 】

芳香族又は脂肪族(例えば、ポリエステル又はポリカーボネート)ポリオールの調製に利用される脂肪族ジオールは、典型的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、2, 4 - ジメチル - 2 - エチルヘキサン - 1, 3 - ジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - イソブチル - 1, 3 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジオール、及びオクタデカンジオールなどの直鎖又は分岐鎖アルキレン基を含む。典型的な実施形態では、芳香族又は脂肪族ポリエステルポリオールの調製に利用される少なくとも 1 種の脂肪族ジオールは、炭素原子を少なくとも 4 個、5 個、又は 6 個、及び典型的には

10

20

30

40

50

24個以下又は36個以下含む、直鎖又は分岐鎖アルキレン基（例えば、下式中、 $R_1$ ）を含む。いくつかの実施形態では、直鎖又は分岐鎖アルキレン基は、12個以下、又は8個の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、直鎖アルキレン基が好ましい。

#### 【0010】

いくつかの実施形態では、ポリオールは、 $\epsilon$ -カプロラクトン又は $\gamma$ -バレロラクトンなどの環状エステルモノマーを開環重合させることにより得ることができる、ポリカプロラクトンポリオールである。ポリカプロラクトンポリオールは、炭素原子を5個有するアルキレン基を含む。

#### 【0011】

他の実施形態では、ポリオール成分は、ブタンジオール-（1，4）及び/又はヘキサジオール-（1，6）などの脂肪族ジオールを、ホスゲンと、ジフェニルカーボネートなどのジアリアルカーボネートと、又はエチレン若しくはプロピレンカーボネートなどの環状カーボネートと、反応させることにより得ることができる、ポリカーボネートポリオールを更に含んでもよい。また、上記のポリエステル又はポリラクトンと、ホスゲン、ジアリアルカーボネート、又は環状カーボネートとから得られるポリエステルカーボネートも好適である。ポリエステル又はポリカーボネートポリオールの調製は、一般に、前述のとおり、少なくとも1種の脂肪族ジオールを使用することを含む。脂肪族ジオール及び（例えば、芳香族）ポリエステル又はポリカーボネートポリオールのアルキレン基は、ハロゲン置換基などの疎水性置換基を含み得る。1つの例示的なポリカーボネートポリオールは、商品名「Desmophen C2200」でBayer Materials Science LLCから入手可能である。

#### 【0012】

典型的な実施形態では、（例えば、ポリエステル）ポリオールの調製には、単一の脂肪族ジオールが使用される。本実施形態では、脂肪族ジオールは、前述のとおり炭素原子を少なくとも4個、5個、又は6個含むアルキレン基を含む。あるいは、（例えば、ポリエステル）ポリオールの調製には、2種以上の脂肪族ジオールを使用してもよく、かかるジオールのうちの少なくとも1種は、前述のとおり炭素原子を少なくとも4個、5個、又は6個含むアルキレン基を含む。脂肪族ジオールの混合物を使用する場合、ジオールの全量（又は全 $R_1$ アルキレン基）の少なくとも50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、又は95重量%は、前述のとおり炭素原子を少なくとも4個、5個、又は6個含むアルキレン基である。

#### 【0013】

ポリオールは、典型的にはポリマーである。（例えば、ポリエステル）ポリオールは、典型的には、約250～約30000の範囲の当量（ヒドロキシル基当たりの分子量）である。いくつかの実施形態では、（例えば、ポリエステル）ポリオールの当量は、2000以下、1000以下、800以下、700以下、600以下、500以下、400以下、350以下、300以下、250以下、若しくは200以下であるか、又は500～30000、2000～20000、2000～10000、又は2000～4000である。ジオールの場合では、（例えば、ポリエステル）ポリオールの分子量は、上記当量の2倍である。トリオールの場合では、（例えば、ポリエステル）ポリオールの分子量は、上記当量の3倍である。いくつかの実施形態では、ポリマーポリオールは、4000g/mol未満、3500g/mol未満、又は3000g/mol未満の分子量を有する。

#### 【0014】

一実施形態では、脂肪族ポリエステルポリオールは、（ $R_1$ ）アルキレン基と末端エステル基とを含む、又はエステル結合により結合した1つ以上の（ $R_1$ ）アルキレン基と末端エステル基とを含む、繰り返し単位を含み得る。

#### 【0015】

別の実施形態では、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、（ $R_1$ ）アルキレン基と末端カーボネート基とを含む、又はカーボネート結合により結合した1つ以上の（ $R_1$ ）アル

キレン基と末端カーボネート基とを含む、繰り返し単位を含み得る。

【0016】

別の実施形態では、芳香族ポリエステルポリオールは、(脂肪族ジオールの)(R<sub>1</sub>)アルキレン基にエステル結合により結合した(ジカルボン酸の)芳香族(例えば、フタレート)基を含む繰り返し単位を含み得る。本実施形態では、六員環の、炭素原子を少なくとも4個、5個、又は6個有するアルキレン基に対する比は、約1:1であり、約1.5:1~1:1.5の範囲であり得る。

【0017】

ポリオールは、典型的には、K. L. Hoy, J. Coated Fabrics, Volume 19, 53 (1989) による報告のとおり原子団寄与法(group contribution methods)により計算されるある特定の溶解度パラメーターを有する。この計算は、Norgwyn Montgomery Software, Inc. (North Wales, Pa.) のMolecular Modeling Pro Plusプログラムを使用して実施した。

【0018】

ポリオールは、典型的には、少なくとも9.0、9.5の、いくつかの実施形態では少なくとも10(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の全溶解度パラメーターを有する。ポリオールの全溶解度パラメーターは、典型的には14(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以下である。いくつかの実施形態では、全溶解度パラメーターは、13、12.5、12、11.5、又は11(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以下である。

【0019】

ポリオールの水素結合溶解度パラメーターは、典型的には、少なくとも2.0であり、いくつかの実施形態では、少なくとも2.5、3.0、又は3.5(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>であり、典型的には、6(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以下である。いくつかの実施形態では、ポリオールの水素結合溶解度パラメーターは、5.5以下又は5.0(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>である。いくつかの実施形態では、分散溶解度パラメーターは、約7~9(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の範囲であり得る。いくつかの実施形態では、分散溶解度パラメーターは、少なくとも8であり得る。更に、極性溶解度パラメーターは、約2~6(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の範囲であり得る。いくつかの実施形態では、極性溶解度パラメーターは、少なくとも3であり得る。

【0020】

以下の表は、今述べた溶解度パラメーターを有する例示的なポリオールを示す。

【表1】

表A

ポリオール構造	溶解度パラメーター(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>			
	合計	分散	極性	水素結合
商品名「PH-56」でStepan Companyから入手可能なポリエステルポリオール	10.6	7.8	5.5	4.4
商品名「Capa 2200」でPerstorp UK Ltd.から入手可能なポリカプロラクトンポリオール	10.0	8.1	4.6	3.6
商品名「PC-205P-56」でStepan Companyから入手可能なポリエステルポリオール	10.2	8.0	4.9	3.9
商品名「Fomrez 44-55」でChemtura Corporationから入手可能なポリエステルポリオール	10.4	7.9	5.3	4.2
商品名「Priplast 1838」でCrodaから入手可能なポリエステルポリオール	9.3	8.4	3.4	2.1
商品名「Priplast 1900」でCrodaから入手可能なポリエステルポリオール	10.0	8.1	4.7	3.6

【0021】

いくつかの実施形態では、今述べたポリエステルポリオールは、ポリプロピレングリコールよりも疎水性が高い。疎水性を特徴付ける1つの方法は、親水性-親油性バランス(「HLB」)である。化合物のHLBを決定するための様々な方法が記載されているが、特に断らない限り、本明細書で使用される場合、HLBは、Griffinの方法によって得られた値を指す(Griffin WC: "Calculation of HLB Values")。

lues of Non-Ionic Surfactants," Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1954): 259を参照)。この計算は、Norgwyn Montgomery Software, Inc. (North Wales, Pa.)のMolecular Modeling Pro Plusソフトウェアプログラムを利用して実行した。

【0022】

Griffinの方法によれば、 $HLB = 20 * Mh / M$  (式中、Mhは、分子の親水性部分の分子質量であり、Mは、分子全体の分子質量)である。親水性部分及びその分子質量は、核磁気共鳴などの様々な技術によって決定することができる。この計算により、0 ~ 20のスケールでの数値結果が得られ、「0」は非常に親油性がある。したがって、10の数値結果は、同様に親水性及び親油性があると見なされる。

10

【0023】

Griffinの方法は、典型的には、ポリマーポリオールなどのポリマー材料の場合に、単一分子又は繰り返し単位のHLBを算出するために使用される。ポリマー界面活性剤が繰り返し単位の混合物を含む場合、HLBは、個々の繰り返し単位のHLBの合計に各分子の重量分率で乗じたもので算出することができる。

【0024】

例えば、30個の繰り返し単位を有するポリプロピレングリコールは、10のHLBを有し得るが、芳香族ポリエステルポリオール「PH-56」は、10未満、すなわち9のHLBを有する。

20

【0025】

脂肪族ポリエステルポリオールはまた、ポリプロピレングリコールよりも低いHLBを有してもよい。例えば、脂肪族ポリエステルポリオール「Priplast 1900」は、8のHLBを有する。他の実施形態では、脂肪族ポリエステルポリオールは、7未満、6未満、又は5未満のHLBを有し得る。例えば、脂肪族ポリエステルポリオール「Priplast 1838」は、4のHLBを有する。いくつかの実施形態では、脂肪族ポリエステルポリオールのHLBは、水素化ポリブタジエン、ヒマシ油、又は「Priplast 3196」よりも大きい。したがって、HLBは、2又は3よりも大きい。

【0026】

ポリオール成分がポリオールの混合物を含有する場合、HLBは、各ポリオールのHLBをその重量分率で乗じたものを合計することによって決定することができる。例えば、ポリオール成分が「Priplast 1900」と「Priplast 1838」との1:1重量比を含む場合、ポリオール成分のHLBは4である。

30

【0027】

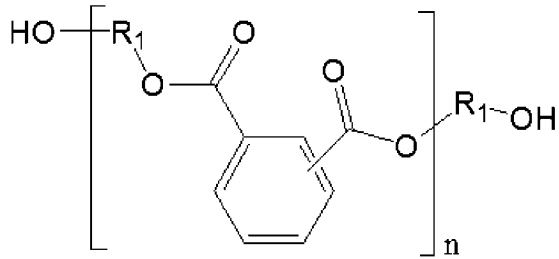
いくつかの望ましい実施形態では、芳香族オルト-又はメタ-ジカルボン酸(無水物)成分と脂肪族ジオール成分とを反応させることにより得ることのできる、芳香族ポリエステルポリオールが利用される。したがって、ポリオール成分は、オルト-又はメタ-フタレートが重合した単位を含み、並びに炭素原子を少なくとも4個含むアルキレン基が重合した単位を含む。

【0028】

一実施形態では、ポリエステルポリオール(イソフタル酸又はフタル酸から調製)は下記構造

40

## 【化 1】



〔式中、 $\text{R}_1$ は、独立して、炭素原子を少なくとも4個含むアルキレン基であり、 $n$ は、少なくとも2、3、4、又は5であり、エステル基置換基は、環のオルト - 位又はメタ - 位に結合している〕を有する。

10

## 【0029】

いくつかの実施形態では、 $n$ は25、20、15、又は10以下である。

## 【0030】

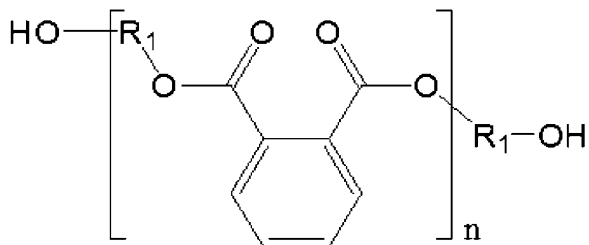
芳香族ポリエステルポリオールがオルト - 又はメタ - エステル部分を含むとき、ポリエステルポリオールは、例えば、0、5、又は10未満などの低いガラス転移温度を有する傾向がある。更に、このような芳香族ポリエステルポリオールは、25にて（非晶質の）粘稠な液体となる傾向がある。いくつかの実施形態では、芳香族ポリエステルポリオールの粘度は、80にて10,000 cP又は5,000 cP未満である。

20

## 【0031】

オルト - フタル酸から誘導された芳香族ポリエステルポリオールは、商品名Stepanol（商標）でStepanから市販されており、以下の構造を有する。

## 【化 2】

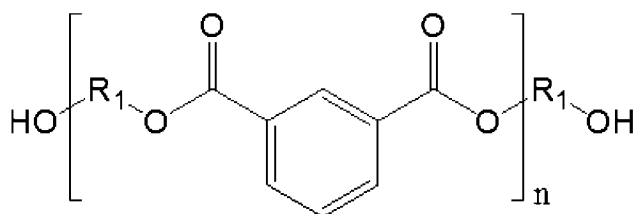


30

## 【0032】

芳香族ポリエステルポリオールがイソテレフタル酸から誘導される場合、ポリエステルポリオールは以下の構造を有し得る。

## 【化 3】



40

## 【0033】

他の実施形態では、ポリオールは、（例えば、C36）ダイマー系ポリエステルポリオールであってもよい。このようなポリオールは、低濃度の芳香族基、典型的にはポリオールの1質量%未満の芳香族基を更に含んでもよい。

## 【0034】

いくつかの望ましい実施形態では、上記の芳香族又は脂肪族ポリエステルジオールは、主な又は単独のヒドロキシル官能性反応物質と、ポリウレタンの単独のポリオールである。

50

他の実施形態では、前述の溶解度パラメーターを有するその他のポリエステル及び／又はポリカプロラクトンジオールは、主な又は単独のヒドロキシル官能性反応物質と、ポリウレタンの単独のポリオールである。

#### 【0035】

前述の溶解度パラメーターを有するポリオール（例えば、ジオール）は、ポリウレタンの主なポリオールであり、かかるポリオールは、ポリオール成分の全量の少なくとも50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、又は99重量%の量で存在する。いくつかの実施形態では、芳香族ポリエステルジオールは、ポリウレタンの主なポリオールであり、ポリオール成分の全量の少なくとも50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、又は99重量%の量で存在する。他の実施形態では、脂肪族ポリエステルジオールは、ポリウレタンの主なポリオールであり、ポリオール成分の全量の少なくとも50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、又は99重量%の量で存在する。

#### 【0036】

いくつかの実施形態では、（すなわち、ポリイソシアネート成分と反応させる前の）ヒドロキシル価は、少なくとも5mg KOH/g、10mg KOH/g、25mg KOH/g、30mg KOH/g、又は40mg KOH/gであり、いくつかの実施形態では、200mg KOH/g、150mg KOH/g、100mg KOH/g、90mg KOH/g、80mg KOH/g、又は70mg KOH/g以下である。いくつかの実施形態では、その他のポリオールのポリエステルポリオールの含水量は、ポリオールの0.10重量%又は0.05重量%以下である。いくつかの実施形態では、ポリエステルポリオール又はその他のポリオールのガードナー色は、3、2、又は1以下である。いくつかの実施形態では、ポリエステルポリオール又はその他のポリオールの酸価は、5mg KOH/g、4mg KOH/g、3mg KOH/g、2mg KOH/g、又は1mg KOH/g以下であり、又は換言すると、ポリオールの0.005重量%、0.004重量%、0.003重量%、0.002重量%、又は0.001重量%以下である。同様に、いくつかの実施形態では、ポリウレタンポリマーは、上記のとおり、低濃度で酸も含み得る。

#### 【0037】

ポリオール成分は、別のポリオール又はその他のポリオール、特に親水性ポリオール及び／又は酸基を有するポリオールを、0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、又は50重量%更に含んでもよい。鎖延長剤及び化学的架橋剤として機能するポリオールもまた、任意に利用されてもよい。

#### 【0038】

いくつかの実施形態では、ポリウレタンは親水性重合単位を含む。このような親水性重合単位は、少なくとも12、13、14、15、16、17、18、19、又は20のHLBを有するものとして特徴付けられてもよい。少量のこのような親水性基は、環境老化（environmental aging）結果を改善することができ、すなわち、接着剤は、65及び90%の相対湿度で800時間の経時変化後、2%、1.5%、又は1%未満のヘイズを示す。いくつかの実施形態では、ポリウレタンは、少なくとも0.5重量%、1.0重量%、又は1.5重量%の重合親水性単位を含む。重合親水性単位の量は、典型的には、ポリウレタンの全重合単位の10重量%未満、9重量%未満、8重量%未満、7重量%未満、6重量%未満、又は5重量%未満である。いくつかの実施形態では、ポリウレタンは、4重量%以下、3.5重量%以下、又は3重量%以下の重合親水性単位を含む。

#### 【0039】

いくつかの実施形態では、重合親水性単位は、ポリエチレングリコールポリマーに由来する。ポリエチレングリコールポリマーは、ポリエチレングリコールホモポリマー、又はエ

10

20

30

40

50

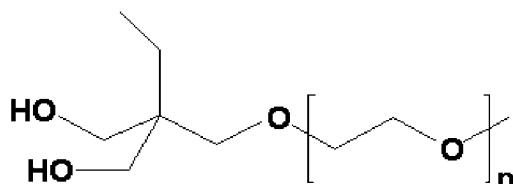


チレングリコールとモノマーとのコポリマー（例えば、プロピレンオキシド）であってもよい。コポリマーは、典型的には、少なくとも 50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、又は 90 重量%のエチレングリコールの重合単位を含む。

【0040】

1つの好適なポリエチレングリコールポリマーは、商品名 Ymer（商標）N-120 で Persitorp から市販されている。このようなポリマーの構造は、以下のとおりである。

【化4】



10

【0041】

このような材料は、一般に、水性ポリウレタン分散液用の非イオン性分散剤として利用される。しかしながら、本明細書に記載されるポリウレタンは、主に疎水性であり、したがって、IPA / 水の耐薬品性によって証明されるように、ポリウレタン水溶性又は水分散性を付与するのに十分な濃度の親水性基を含まない。ポリエチレングリコールポリマーが2つのヒドロキシル基を含む末端基を有する場合、ポリマーは、得られるポリウレタンがペンダントポリエチレングリコールポリマー単位を含むようにポリマー主鎖に組み込むことができる。対照的に、両端に末端基を有するポリエチレングリコールポリマーは、ペンダントではなく、ポリマー主鎖中に存在するポリエチレングリコールポリマー単位をもたらす。

20

【0042】

他の市販のエチレンオキシド / プロピレンオキシドブロックコポリマーは、商品名「Pluronic」で BASF から入手可能である。

【0043】

いくつかの実施形態では、（例えば、ペンダント）重合親水性単位又はポリエチレングリコールポリマーは、少なくとも 200 g / モル、300 g / モル、400 g / モル、又は 500 g / モルの分子量を有する。いくつかの実施形態では、重合親水性単位又はポリエチレングリコールポリマーは、2000 g / モル又は 1500 g / モル以下の分子量を有する。

30

【0044】

いくつかの実施形態では、ポリウレタンの調製中に、1つ以上のヒドロキシ基及び1つ以上のエチレン性不飽和基を含む化合物が利用される。ヒドロキシル基は、ポリイソシアネートと反応して、エチレン性不飽和基をポリウレタン中に組み込む。いくつかの実施形態では、単一のヒドロキシル基及び単一のエチレン性不飽和基を有する化合物、例えばヒドロキシエチルアクリレート（HEA）を利用することができる。この実施形態では、イソシアネート基がポリウレタンポリマー主鎖に結合され、ジイソシアネートの反対側の末端部は、化合物のヒドロキシル基に結合し、末端エチレン性不飽和基をもたらす。他の実施形態では、化合物は、少なくとも2つのヒドロキシ基及び少なくとも2つのエチレン性不飽和基を有し、例えばビスフェノール A グリセロールジメタクリレート（BAGDM）である。この実施形態では、化合物はポリオール（すなわち、ジオール）として機能し、それによってポリウレタン主鎖に組み込まれる。エチレン性不飽和基は、ポリウレタン主鎖に対してペンダントである。

40

【0045】

1つ以上のヒドロキシ基及び1つ以上のエチレン性不飽和基を含む様々な化合物を、ポリウレタンの調製中に利用することができる。このような化合物は、脂肪族又は芳香族であり得る。Nagase Chemtex Corporation, Osaka, Japan

50

n から入手可能な他の代表的な化合物としては、例えば、D A - 2 1 2 として入手可能なエポキシアクリレート形態の 1 , 6 ヘキサンジオール、D A - 2 1 4 L として入手可能なエポキシアクリレート形態の 1 , 4 ヘキサンジオールが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

ポリイソシアネート成分は、様々な多官能性イソシアネート化合物を含み得る。このような多官能性イソシアネート化合物の例としては、多官能性脂肪族イソシアネート化合物、多官能性脂肪族環状イソシアネート化合物、及び多官能性芳香族イソシアネート化合物が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

多官能性脂肪族イソシアネート化合物の例としては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1 , 2 - プロピレンジイソシアネート、1 , 3 - ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、及び 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

10

【 0 0 4 8 】

多官能性脂肪族環状イソシアネート化合物の例としては、1 , 3 - シクロペンテンジイソシアネート、1 , 3 - シクロヘキサンジイソシアネート、1 , 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化テトラメチルキシリレンジイソシアネート、及びバイオベースの多官能性脂肪族環状イソシアネート、例えば、B A S F C o r p o r a t i o n の商品名 D D I ( 登録商標 ) 1 4 1 0 の 2 - ヘプチル - 3 , 4 - ビス ( 9 - イソシアナトノニル ) - 1 - ペンチルシクロヘキサンが挙げられる。

20

【 0 0 4 9 】

多官能性芳香族イソシアネート化合物の例としては、フェニレンジイソシアネート、2 , 4 - トリレンジイソシアネート、2 , 6 - トリレンジイソシアネート、2 , 2 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4 , 4 ' - トルイジンジイソシアネート、4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、4 , 4 ' - ジフェニルジイソシアネート、1 , 5 - ナフタレンジイソシアネート、及びキシリレンジイソシアネートが挙げられる。

30

【 0 0 5 0 】

いくつかの実施形態では、多官能性イソシアネートは、2 5 で液体のポリイソシアネートを単独で含み、又は 2 5 で固体の、微量のポリイソシアネートとともに含む。他の実施形態では、例えばポリオールが脂肪族ポリオールであるとき、多官能性イソシアネートは 2 5 で固体である。

【 0 0 5 1 】

いくつかの実施形態では、多官能性イソシアネート化合物は、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート化合物を含む。他の実施形態では、多官能性イソシアネート化合物は、例えば、1 , 4 メチレンジフェニルジイソシアネート ( M D I ) 、m - テトラメチレンジイソシアネート ( T M X D I ) 、又はこれらの混合物などのオルト - 又はメタ - 芳香族イソシアネート化合物を含む。( 例えば、環状 ) 脂肪族及び芳香族多官能性イソシアネート化合物の混合物も使用できる。

40

【 0 0 5 2 】

いくつかの実施形態では、脂肪族ポリエステルポリオール又は脂肪族ポリカーボネートポリエステルポリオールを、芳香族又は環状脂肪族ポリイソシアネートとともに利用することができる。

【 0 0 5 3 】

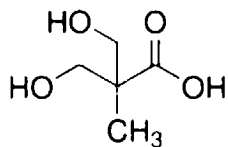
いくつかの実施形態では、ポリウレタン接着剤組成物は、上記のポリイソシアネートと、ポリオール成分と、式 ( H X ) 2 R 1 A [ 式中、A は - C O 2 M 、 - O S O 3 M 、 - S O 3 M 、 - O P O ( O M ) 2 、 - P O ( O M ) 2 ( 式中、M は H であるか、又はナトリウム

50

、カリウム、及びカルシウムなどのカチオンである)から選択される官能性酸基でありXは、O、S、NH、又はNR(式中、Rは1~10、又は1~4個の炭素原子を含むアルキレン基である)であり、R<sup>1</sup>は1~50、1~30、1~15、又は1~7個の炭素原子を含む、3以上の価数を有する有機連結基であり、場合により、1個以上の3級窒素、エーテル酸素、又はエステル酸素原子を含み、イソシアネート反応性水素含有基を含まない]によって表される官能性酸含有化合物と、の反応生成物を含む。いくつかの実施形態では、Aは-CO<sub>2</sub>Mであり、XはO又はNHであり、及びR<sup>1</sup>は炭素原子を1~7個有する直鎖又は分岐鎖アルキレンである。例示的な官能性酸含有化合物としては、ジヒドロキシカルボン酸、ジヒドロキシスルホン酸、ジヒドロキシホスホン酸、及びそれらの塩[以下に記載のジメチロールプロピオン酸(DMPA)(又はGEO Specialty Chemicals, Inc.による、商品名DMPA(登録商標)ポリオールHA-0135、DMPA(登録商標)ポリオールHA-0135LV2、DMPA(登録商標)ポリオールHC-0123、及びDMPA(登録商標)ポリオールBA-0132などの誘導体)など]が挙げられる。

10

#### 【化5】



20

#### 【0054】

いくつかの実施形態では、ポリウレタン中の官能性の酸の量は、ポリウレタン100g(100g PU)当たりの官能性酸基Aのミリモル濃度(mmol A)という観点で記載され得る。この観点から、ポリウレタンは、0.001~37mmolのA/100g PU、0.1~37mmolのA/100g PU、1~37mmolのA/100g PU、又は1~25mmolのA/100g PUを含み得る。ポリウレタン中に少量の酸官能基を組み込むと、接着剤特性に加え、材料の、例えば極性化学物質に対する耐薬品性が、(酸官能基を含まない本開示のポリウレタンと比較して)更に改善され得るものと考えられる。

#### 【0055】

いくつかの実施形態では、ポリウレタンは、少なくとも4個、5個、又は6個の炭素原子を含むアルキレン基を、少なくとも25mol%、30mol%、35mol%、40mol%、又は45mol%含む。いくつかの実施形態では、ポリウレタンは、少なくとも4個、5個、又は6個の炭素原子を含むアルキレン基を65mol%又は60mol%以下で含み、そのうちのいくらかは、ヘキサンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートなどの長鎖アルキレン基を含むポリイソシアネートの使用によりもたらされる。他の実施形態では、ポリイソシアネート成分が、主な又は単独の芳香族ポリイソシアネートを含む場合、ポリウレタンは少なくとも4個、5個、又は6個の炭素原子を含むアルキレン基を約55mol%又は50mol%以下含む。アルキレン基は、典型的には、上記のとおり、36個、24個、12個、又は8個以下の炭素原子を有する。ポリウレタンは、前述の溶解度パラメーターを有する芳香族ポリエステルポリオール及び/又はその他のポリオールを含むポリオール成分と、少なくとも1種の多官能性イソシアネート化合物とを反応させることにより得られる。このような組成物は、場合により、ポリウレタンの望ましい耐熱性及び/又は耐薬品性を損なわないその他の成分を含み得る。

30

40

#### 【0056】

いくつかの実施形態では、芳香族ポリエステルポリオールは、水酸基当量(OH基)のNCOイソシアネート当量(NCO基)に対する比が約1:1となるよう、イソシアネート成分と反応する。得られるポリウレタンのヒドロキシル含量は、約0.5重量%以下である。

#### 【0057】

50

他の実施形態では、ポリウレタンポリマーは、化学量論的に過剰量 (stoichiometric excess) の有機ポリイソシアネートを反応させることにより調製できる。NCOのOHに対するモル比は、典型的には、約 1.3 対 1 又は 1.2 対 1 又は 1.1 対 1 である。

【0058】

本実施形態では、NCO末端基は、典型的には多官能性ポリオールと更に反応する。好適な多官能性ポリオールは、例えば、分岐鎖アジペートグリコール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、及びトリペンタエリスリトールなどの2つ以上のヒドロキシル基を含み得る。

【0059】

他の実施形態では、ポリウレタンポリマーは、化学量論に過剰当量のポリオールを反応させることにより調製できる。OHのNCOに対するモル比は、典型的には、約 1.3 対 1 又は 1.2 対 1 又は 1.1 対 1 である。

【0060】

本実施形態では、OH末端基は、典型的には、多官能性ポリイソシアネートと更に反応する。好適な多官能性ポリイソシアネートは、2個以上のイソシアネート基を含むことができ、それには、例えば、BayerのDesmodur N-3300、Desmodur N-3390、及びDesmodur N-3400が挙げられる。

【0061】

ウレタン結合に加え、ポリウレタンは、望ましい耐熱性及び/又は耐薬品性を損なわないものであれば、当該技術分野で既知の追加の基を含有し得る。典型的な実施形態では、ポリウレタンは、(末端)シリル基を含有しない。

【0062】

ポリオール成分をイソシアネート成分と反応させる場合、反応温度は、選択されたそれぞれの反応物質及び選択された触媒により、典型的には約 60 ~ 約 90 の範囲となる。反応時間は、典型的には約 2 時間 ~ 約 48 時間の範囲である。

【0063】

ポリウレタン組成物は、典型的には、当該技術分野で既知の触媒により調製される。触媒の量は、ポリウレタンの約 0.5 重量部以下の範囲とすることができる。いくつかの実施形態では、触媒の量は、ポリウレタンの約 0.001 重量% ~ 約 0.05 重量% の範囲である。有用な触媒の例としては、スズII及びIV塩 [第一スズオクトエート及びジブチルスズジラウレートなど]、3級アミン化合物 [トリエチルアミン及びビス(ジメチルアミノエチル)エーテルなど]、モルホリン化合物 [ベータ, ベータ'-ジモルホリノジエチルエーテルなど]、ビスマスカルボキシレート、亜鉛-ビスマスカルボキシレート、鉄(III)クロライド、カリウムオクトエート、カリウムアセテートからなる群より選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0064】

ポリウレタンの粘度の調節には溶媒を使用できる。この目的で加えるのに有用な溶媒の例(典型的には揮発性有機化合物である)としては、ケトン(例えば、メチルエチルケトン、アセトン)、3級アルコール、エーテル、エステル(例えば、エチルアセテート)、アミド、炭化水素、塩化炭化水素、クロロカーボン、及びこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。

【0065】

得られるポリウレタンは、典型的には、実施例に記載の試験方法により測定したときに、少なくとも 50,000 g/mol の分子量 (Mw) を有する。ポリウレタンの分子量 (Mw) は、典型的には、500,000 g/mol、300,000 g/mol 以下であり、又はいくつかの実施形態では、275,000 g/mol、若しくは 250,000 g/mol 以下である。

【0066】

いくつかの実施形態では、ポリウレタンは、30,000 g/mol ~ 500,000 g/mol

10

20

30

40

50

モル、50,000 g / モル ~ 300,000 g / モル、又は75,000 g / モル ~ 200,000 g / モルの分子量 (Mw) を有する。ポリウレタンのエチレン性不飽和基の架橋後、分子量 (Mw) は更に高くなる可能性があり、より良好な耐薬品性を示すことができる。いくつかの実施形態では、本開示のポリウレタン接着剤は、任意に、化学的架橋剤を含み得る。概して、任意の好適な化学的架橋剤を使用できる。例示的な化学的架橋剤としては、ビスアミド、エポキシ (例えば、Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc, Japan から商品名「TETRAD-X」として入手可能なN, N', -テトラグリシジル-m-キシレンジアミン)、メラミン、多官能性アミン及びアジリジン (例えば、Poly Aziridine, LLC, Medford, NJ から商品名「PZ-28」として入手可能なプロピレンイミン三官能性ポリアジリジン)、及び金属酸化物及び有機金属キレート剤 (例えば、アルミニウムアセチルアセトネート) などのイオン性架橋剤などの共有架橋剤が挙げられる。

10

#### 【0067】

ポリウレタンが官能性酸含有化合物から調製され、それによって酸性基を更に含む場合、ポリウレタン接着剤は、Stahl, USA, Calhoun, GA から市販されているようなカルボジイミド (例えば、ポリカルボジイミド) 架橋剤を更に含んでもよい。このようなカルボジイミド架橋剤及び他の酸反応性化合物は、酸性基を含むポリウレタンが存在しない場合であっても、酸捕捉剤として機能することができる。これらの反応は、カルボジイミドに対して (例えば、カルボン酸) 酸基を付加して尿素結合を形成することを伴う。上記の他の化学的架橋剤は、酸捕捉剤としても機能し得る。いくつかの実施形態では、接着剤組成物は、少なくとも0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、又は0.5重量%のカルボジイミド及び/又は他の酸反応性化合物を更に含む。カルボジイミド及び/又は他の酸反応性化合物の濃度は、典型的には、接着剤組成物の5重量%、4重量%、3重量%、又は2重量%以下である。

20

#### 【0068】

ポリウレタンポリマーは、高温及び高湿度条件下で安定であることが好ましい。しかしながら、ポリウレタンポリマーは、水との反応による化学的分解の影響を受けやすい。ポリウレタンポリマーの加水分解は、アルコール及び酸を生成することができる。酸は、加水分解プロセスを更に触媒して、化学分解プロセスを加速させることができる。酸反応性化合物、特にカルボジイミド (例えば、ポリカルボジイミド) 及びエポキシ化合物を含むことにより、そのような化学的分解を低減することができる。この実施形態では、これらの材料は酸トラップとして特徴付けることができる。酸トラップは、酸を減少させるだけでなく、加水分解中に生成される酸基を再架橋することもできる。

30

#### 【0069】

ポリウレタンが上記のようにエチレン性不飽和 (例えば (メタ) アクリレート) 基を更に含む場合、ポリウレタン接着剤は、ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーなどのマルチ (メタ) アクリレート架橋剤を更に含んでもよい。ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーは、商業的に、例えば、Sartomer から商品名「CN 900 シリーズ」で入手可能である。オリゴマーウレタン (メタ) アクリレートはまた、アルキレン又は式  $\text{O} \text{C} \text{N} - \text{R} - \text{N} \text{C} \text{O}$  の芳香族ジイソシアネートとポリオールとの初期反応によっても調製することができる。ほとんどの場合、ポリオールは、式  $\text{H} \text{O} - \text{R}_4 - \text{O} \text{H}$  のジオールであり、式中、 $\text{R}_3$  は  $\text{C}_2 \sim 100$  アルキレン基又はアリーレン基であり、 $\text{R}_4$  は  $\text{C}_2 \sim 100$  アルキレン基又はアルコキシ基である。その場合、中間生成物はウレタンジオールジイソシアネートであり、これは次にヒドロキシアシル (メタ) アクリレートと反応を起こし得る。好適なジイソシアネートとしては、2, 2, 4 - トリメチルヘキシレンジイソシアネートなどのアルキレンジイソシアネートが挙げられる。供給元によって報告されている、様々なウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーの物理的性質は、以下のとおりである。

40

【表 2】

商品名	60℃での粘度、cps	引張強度、psi	伸び、%	T <sub>g</sub> 、℃
CN983	5150	8400	4	92
CN9782	42,000	1100	365	-32
CN9178	2,000	160	61	-7
CN9031	20,000	200	270	-3
CN966	4,240	430	238	-33

## 【0070】

報告された引張強度、伸び、及びガラス転移温度（T<sub>g</sub>）特性は、上記のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーから調製されたホモポリマーに基づいている。いくつかの実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、室温（25）未満のT<sub>g</sub>を有する。いくつかの実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーのT<sub>g</sub>は、0 未満、-5 未満又は-10 未満である。T<sub>g</sub>は、典型的には少なくとも-50 である。ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが室温（25）未満のT<sub>g</sub>を有するとき、架橋後に高温での剥離接着力を維持することができる。いくつかの実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの引張強度は、5,000 psi、4,000 psi、3,000 psi、又は2,000 psi 未満である。引張強度は、典型的には、少なくとも500 psi、100 psi、又は150 psi である。いくつかの実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの伸びは、少なくとも25%又は50%、典型的には500%以下又は400%以下である。いくつかの実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの粘度は低く、60 で1000~5,000 cps の範囲とすることができる。他の実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの粘度は中程度であり、60 で5,000超~25,000 cps の範囲とすることができる。更に他の実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの粘度は、60 で25,000 cps 超であり、最大50,000 cps ; 60,000 cps ; 70,000 cps 又は80,000 cps の範囲であり得る。いくつかの実施形態では、2つ以上のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの組み合わせが利用される。一実施形態では、第1のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、前述したように25 未満のT<sub>g</sub>を有し、第2のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、より高いT<sub>g</sub>（例えば、少なくとも50 又は75 から最高100 以上の範囲）を有する。いくつかの実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、好ましくは脂肪族である。

## 【0071】

いくつかの実施形態では、マルチ（メタ）アクリレート架橋剤は、親水性架橋剤として特徴付けることができる。親水性マルチ（メタ）アクリレート架橋剤の含有は、以下の実施例13及び14によって示されるような、より過酷な試験条件下で、良好な耐薬品性（例えば、等級「5」）を提供することができる。いくつかの実施形態では、親水性架橋剤は、12を超えるHLBを有し得る。このような架橋剤は、典型的には、2つ又は3つの（メタ）アクリレート基及びアルキレンオキシド繰り返し単位を含む。アルキレン繰り返し単位は、典型的には、式-[L-O]<sub>n</sub>-を有し、式中、Lは直鎖又は分岐鎖アルキレンである。マルチ（メタ）アクリレート架橋剤は、一般に、少なくとも3つ又は4つの連続したアルキレンオキシド繰り返し単位を含む。いくつかの実施形態では、マルチ（メタ）アクリレート架橋剤は、少なくとも5個、6個、7個、8個、9個、又は10個の連続したアルキレンオキシド繰り返し単位を含む。いくつかの実施形態では、連続したアルキレンオキシド繰り返し単位の数、又は25、又は20、又は15以下である。

## 【0072】

いくつかの実施形態では、架橋剤は、エチレンオキシド繰り返し単位のみを含む。他の実施形態では、架橋剤は、プロピレンオキシド繰り返し単位のみを含む。更に他の実施形態では、架橋剤は、ブチレンオキシド繰り返し単位のみを含む。更に他の実施形態では、架橋剤は、このようなアルキレンオキシド繰り返し単位の様々な組み合わせを含んでもよい

10

20

30

40

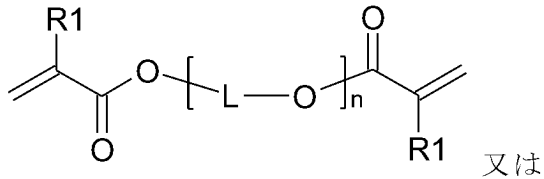
50

。例えば、マルチ（メタ）アクリレート架橋剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド繰り返し単位の両方の組み合わせを含んでもよい。

【 0 0 7 3 】

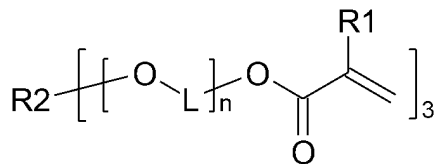
いくつかの実施形態では、マルチ（メタ）アクリレート架橋剤は、脂肪族であってよく、一般式によって表され：

【 化 6 】



10

【 化 7 】



式中、R 1 は、H 又はメチルであり、R 2 は、三価の有機残基であり、L は、独立して、直鎖又は分枝鎖 C 2 ~ C 6 アルキレンであり、n は 3 ~ 3 0 である。

20

【 0 0 7 4 】

いくつかの実施形態では、R 2 は、少なくとも 3 個、4 個、5 個、又は 6 個の炭素原子、典型的には 1 2 個以下の炭素原子を含む炭化水素残基である。いくつかの実施形態では、R は炭化水素残基であり、任意に、1 つ以上の酸素、硫黄、又は窒素原子を更に含む。

【 0 0 7 5 】

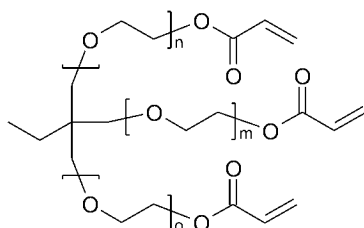
ポリエチレン及びポリプロピレングリコールジアクリレートは、典型的には分子の混合物を含み、ここでは、n は上記に指定された範囲を平均する。

【 0 0 7 6 】

いくつかの実施形態では、エチレンオキシド繰り返し単位、プロピレンオキシド繰り返し単位、又はこれらの混合物などの 4 個 ~ 5 個の連続するアルキレンオキシド繰り返し単位を含むトリ（メタ）アクリレートモノマーが利用される。連続するアルキレンオキシド繰り返し単位の数、1 5 以下、又は 1 4 以下、又は 1 3 以下であってよく、いくつかの実施形態では、1 2 以下、又は 9 以下、又は 1 0 以下であってよい。代表的なモノマーとしては、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートモノマーが挙げられ、アクリレートは以下の式を有し、

30

【 化 8 】



40

式中、n、m、又は o のうちの少なくとも 1 つは、3 又は 4 である。n + m + o の合計は、典型的には、少なくとも 5、6、7、8、9、又は 1 0 であり、いくつかの実施形態では、3 0 以下である。

【 0 0 7 7 】

n、m 及び o の合計が約 1 5 である、このような式の 1 つの代表的なモノマーは、S a r t o m e r から商品名「S R 9 0 3 5」で入手可能である。n、m 及び o の合計が約 2 0

50

である、このような式の別の代表的なモノマーは、Sartomerから商品名「SR415」で入手可能である。

【0078】

他の実施形態では、マルチ（メタ）アクリレート架橋剤は、エトキシ化ビスフェノールジアクリレート架橋剤の場合など、芳香族として特徴付けられてもよい。

【0079】

様々な市販のマルチ（メタ）アクリレート架橋剤を、以下の表に記載する。

【表3】

商品名	エトキシ化のモル数	25℃での粘度、cps	官能基
SR502 エトキシ化トリメチロールプロパン	9	130	3
SR499 エトキシ化トリメチロールプロパン	6	80	3
SR9038	30	680	2
SR602 エトキシ化ビスフェノール	10	610	2

10

【0080】

含まれる架橋剤の量は、所望の架橋度と、特定の系における架橋剤の相対的有効性などの十分に理解されている因子に左右される。化学的架橋剤を使用したポリウレタンの架橋は、熱開始などの任意の従来法を用い開始できる。いくつかの実施形態では、本開示のポリウレタン接着剤は、ポリウレタンの総重量に基づいて0.1～5重量%又は0.1～1重量%のビスアミド架橋剤を含み得る。あるいは、又は更に、いくつかの実施形態では、本開示のポリウレタン接着剤は、ポリウレタンの総重量に基づいて0.1～5重量%又は0.1～2重量%のアルミニウムアセチルアセトネート架橋剤を含み得る。化学的架橋剤を加えることで、接着剤の剪断力及び粘着力に加え、耐薬品性及び高温でのクリープ耐性を更に強化可能であるものと考えられる。

20

【0081】

化学的架橋に代えて、又は化学的架橋に加えて、エチレン性不飽和基及び/又はマルチ（メタ）アクリレート架橋剤を更に含む本開示のポリウレタンは、（光開始剤を添加して又は非添加で）、ポリウレタンを線、電子線、又は紫外線に暴露することによって架橋することもできる。この実施形態では、ポリウレタンは化学的架橋剤（又はその残基）を含まなくてもよい。

30

【0082】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のポリウレタン接着剤は、上記のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー及び/又は親水性多官能性（メタ）アクリレートモノマーなどの、0.1重量%～2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、又は10重量%のマルチ（メタ）アクリレート架橋剤を含む。

【0083】

架橋は、ポリウレタン接着剤のゲル含有量（実施例に記載の試験方法に従って決定される）を増加させることができる。例えば、（例えば、マルチ（メタ）アクリレート）架橋剤が存在しない場合、ゲル含有量は、5%～10%の範囲であってもよい。しかしながら、（例えば、マルチ（メタ）アクリレート架橋剤）が存在する場合、ゲル含有量は、典型的には、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、又は50%を超え、最大60%又は70%範囲である。

40

【0084】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤は、非水性有機溶媒に溶解させた、本明細書に記載のポリウレタンポリマーを含む。有機溶媒含量は、典型的には約2重量%～98重量%の範囲である。「非水性」とは、液体媒体の含む水が3重量%、2重量%、又は1重量%未満であることを意味する。

【0085】

ポリウレタンに加え、感圧接着剤組成物は、場合により、（例えば、ヒュームド）シリカ及びグラスバブルなどのフィラー（例えば、無機酸化物）、粘着付与剤、接着促進剤、可

50



塑剤、（例えば、化学的）発泡剤、チキソトロップ剤、紫外線安定剤、抗酸化剤、静電気防止剤、着色剤、衝撃抵抗助剤、並びに難燃剤（例えば、ホウ酸亜鉛）などの１種以上の添加剤を含み得る。

【００８６】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤組成物は、接着力を調節するための粘着付与剤及び／又は可塑剤を含む。本実施形態では、接着剤組成物の粘着付与剤及び／又は可塑剤の合計量は、典型的には、全接着剤組成物の５０重量％以下、４０重量％以下、３０重量％以下、２０重量％以下、１５重量％以下、１０重量％以下、又は５重量％以下である。他の実施形態では、感圧接着剤組成物は、粘着付与剤及び／又は可塑剤をほとんど又は全く（すなわち、ゼロ）含まない。この実施形態では、接着剤組成物は、４重量％以下、３重量％以下、２重量％以下、１重量％以下、０．５重量％以下、０．１重量％以下、又は０．０５重量％以下で粘着付与剤及び／又は可塑剤を含む。

10

【００８７】

接着剤組成物が、粘着付与剤及び／又は可塑剤をほとんど又は全く含まない場合、感圧接着剤特性（例えば、粘着力、剥離接着力）は、一般にポリウレタン（例えば、芳香族若しくは脂肪族ポリエステル又はポリカーボネートポリオール）の $R_1$ 基による。理論に束縛されることを意図するものではないが、粘着力及び剥離接着力は、長鎖の分岐鎖アルキレン基を使用することにより、及び／又は架橋を低減することにより増大させることができる。反対に、粘着力及び剥離接着力は、短鎖の分岐鎖アルキレン基を使用することにより、又は架橋を増やすことにより低減させることができる。接着力は、長鎖又は短鎖アルキレン基を有するその他の脂肪族ポリオールを加えることにより調節することもできる。

20

【００８８】

感圧接着剤組成物が透明であることを望む場合、接着剤は、典型的には接着剤組成物の透明性を損なう恐れがある、１００nmより大きい粒径を有するフィラーを含まない。本実施形態では、接着剤組成物のフィラーの合計量は、接着剤組成物の固形分の１０重量％以下、９重量％以下、８重量％以下、７重量％以下、６重量％以下、５重量％以下、４重量％以下、３重量％以下、又は２重量％以下である。いくつかの有利な実施形態では、接着剤組成物は１重量％以下、０．５重量％以下、０．１重量％以下、又は０．０５重量％以下でフィラーを含む。

【００８９】

しかしながら、他の実施形態では、感圧接着剤は、ヒュームドシリカなどの無機酸化物フィラーをより多量に含み得る。

30

【００９０】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤は、チタニア及びカーボンブラックを含む、顔料及び染料などの着色剤を含む。このような顔料及び染料の濃度は、全組成物の約２０重量％以下の範囲とすることができる。

【００９１】

（例えば、ヒュームド）シリカ及びチタニアなどの無機酸化物を含有させることで、接着剤組成物の引張強度を増大させることができる。

【００９２】

従来のコーティング技術を使用してポリウレタン組成物をパッキング又は剥離ライナーに対しコーティングすることで、積層テープを形成できる。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り適用できる。コーティングの厚さは、変更してもよい。組成物は、以降のコーティングに望ましい任意の濃度にされ得るものの、典型的には、ポリウレタンポリマー固形分が、有機溶媒中、少なくとも２０重量％又は２５重量％とされる。いくつかの実施形態では、コーティングは、約６０重量％より多い固形ポリウレタンを含む。望ましい濃度は、かかるコーティング組成物を更に希釈することにより、又は一部乾燥させることにより達成することもできる。コーティング厚さは、感圧接着剤層に望ましい厚さに応じて、様々に変更

40

50

することができる。

【0093】

感圧接着剤層の厚さは、典型的には、少なくとも10ミクロン、15ミクロン、20ミクロン、又は25ミクロン(1mil)から、最大で500ミクロン(20mil)とすることができる。いくつかの実施形態では、感圧接着剤層の厚さは、400ミクロン、300ミクロン、200ミクロン、又は100ミクロン以下である。感圧接着剤は、単層又は多層でコーティングすることができる。

【0094】

従来のコーティング技術を使用して、感圧接着剤組成物を様々な可撓性及び非可撓性バックキング材料上にコーティングして、片面又は両面感圧接着テープを調製することもできる。このテープには、剥離材料又は剥離ライナーを更に含ませることができる。例えば、片面テープの場合、接着剤が配置されている面と反対側のバックキング表面は、典型的には、好適な剥離材料によりコーティングされる。剥離材料は既知であり、例えば、シリコーン、ポリエチレン、ポリカーバメート、及びポリアクリル酸などの材料を含む。両面テープの場合、接着剤の第2層は、バックキング表面とは反対面に配置される。第2層は、本明細書に記載のとおり又は異なる接着剤組成物などのポリウレタン感圧接着剤も含み得る。

【0095】

可撓性基材は、本明細書において、テープバックキ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、ポリマーフィルム、織布、又は不織布；金属箔、発泡体(例えば、ポリアクリル酸、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン)、及びこれらの組み合わせ(例えば、金属化ポリマーフィルム)が挙げられる。ポリマーフィルムとしては、例えば、ポリプロピレン(例えば、二軸配向フィルム)、ポリエチレン(例えば、高密度又は低密度フィルム)、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、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(PMMA)、ポリビニルブチラル、ポリイミド、ポリアミド、フルオロポリマー、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が挙げられる。織布又は不織布は、セルロース(例えば、ティッシュ)、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス、及びセラミック材料などの合成材料又は天然材料の繊維又はフィラメントを含む。

【0096】

基材は、本明細書に記載の感圧接着剤又は積層テープにより接合され得る。基材は、バックキングについて記載したのと同じ材料を含み得る。

【0097】

ある接合方法は、第1の基材を準備することと、第1の基材を感圧接着剤(例えば、積層テープ、又は保護フィルム)に接触させることと、を含む。本実施形態では、感圧接着剤の反対面は典型的には剥離ライナーにより覆われている。

【0098】

他の実施形態では、方法は、感圧接着剤の反対面を第2の基材に接触させることを更に含む。第1及び第2の基材は、金属、無機材料、有機ポリマー材料、又はこれらの組み合わせなどの前述の様々な材料を含み得る。

【0099】

いくつかの接合方法では、基材、感圧接着剤、又はこれらの組み合わせを加熱し、貯蔵弾性率( $G'$ )を低減させることにより、(例えば、剥離)接着力が改善され得る。基材及び/又は感圧接着剤は、最高30℃、又は35℃、又は40℃、又は45℃、又は50℃、又は55℃、又は60℃、又は65℃、又は70℃の温度に加熱され得る。いくつかの実施形態では、基材と、周囲温度(例えば、25℃)での初期剥離接着力で基材に接合させた接着剤とを、オープン内で所望の温度に加熱する。他の実施形態では、基材及び/又は感圧接着剤を、ホットエアーガンにより加熱する。

【0100】

ポリウレタンがエチレン性不飽和基を更に含む場合、エチレン性不飽和基は、ポリウレタ

10

20

30

40

50

ン又は架橋剤のエチレン性不飽和基を架橋する（例えば、放射線硬化によって）ことができる。これは、感圧接着剤の対向する表面を第2の基材に接触させる前に、及び／又は感圧接着剤の対向する表面を第2の基材に接触させた後に生じ得る。

【0101】

感圧接着剤が、使用中に重合される（例えば放射線硬化によって）未架橋エチレン性不飽和基を更に含む場合、感圧接着剤、積層テープ、又は保護フィルムは、一般に、不透明（例えば、黒色）容器にパッケージ化されて、（例えば、可視）光への曝露によって引き起こされ得る早期架橋を防止する。

【0102】

本明細書に記載の透明接着剤組成物を、取り外し可能な、又は取り外ししない表面保護フィルムとして使用する透明フィルム上に配置することもできる。いくつかの実施形態では、感圧接着剤及び透明フィルムの可視光透過率は少なくとも90%である。

10

【0103】

本明細書に記載の感圧接着剤、積層テープ、及び保護フィルムは、電子機器、電化製品、自動車、及び一般工業製品の領域での使用に好適である。いくつかの実施形態では、感圧接着剤及び積層テープは、家庭用電化製品、自動車、コンピューター（例えば、タブレット類）、及び各種ハンドヘルド機器（例えば、電話類）に組み込むことができる、（例えば、照光式）ディスプレイに使用できる。

【0104】

本開示の接着剤組成物を周囲温度（25℃）にて固体基材に積層して、良好な高温安定性／湿度安定性、及び耐薬品性を提供することができる。本開示の接着剤組成物は、耐油性（例えば、オレイン酸）及び耐アルコール性に優れていることから、高温／多湿下及び化学的環境下で接着接合強度を維持することが重要視される自動車、航空宇宙産業、エレクトロニクス、及びアプライアンス市場などの各種用途での使用が期待される。

20

【0105】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の感圧接着剤及び積層テープは、携帯電話（スマートフォンを含む）、ウェアラブル（例えば、腕時計型）デバイス、カーナビゲーションシステム、グローバルポジショニングシステム、デプスファインダー、コンピューター用モニター、ノートブック及びタブレットコンピューターディスプレイなどの、液晶ディスプレイ（「LCD」）及び発光ダイオード（「LED」）ディスプレイといった、照光式ディスプレイデバイスの内部構成要素及び外部構成要素の接合に好適である。

30

【0106】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤又は積層テープが、ガラス又はステンレス鋼（例えば、フロート）に対して示す接着力は、低レベルとなり得る。例えば、室温での180℃剥離強度は、（実施例における試験方法に更に記載のとおり）65℃及び90%相対湿度にて72時間の放置時間後に、300mm/分の剥離速度で少なくとも0.5N/dm、1N/dm、2N/dm、3N/dm、4N/dm、5N/dm、10N/dm、又は15N/dmから最大20N/dmの範囲となり得る。他の実施形態では、感圧接着剤又は積層テープ（例えば、熱接着性）の180℃剥離強度は、例えば、少なくとも25N/dm、50N/dm、75N/dm、100N/dm、125N/dmから最大220N/dmの範囲のより高いものになり得る。

40

【0107】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤又は積層テープは、65℃及び90%相対湿度にて72時間の放置時間後など、高温多湿に暴露した後でも、ガラス又はステンレス鋼に対し同様の高レベルの接着を示し得る。いくつかの実施形態では、接着力の増大は、300%、250%、200%、150%、100%、90%、80%、又は70%以下である老化後（aged）剥離強度から、室温で24時間の時点での値を減算し、室温で24時間の時点での値を除算し、100%を乗じることにより求められる）。他の実施形態では、感圧接着剤又は積層テープは、85℃及び90%相対湿度にて72時間の放置時間後など、高温多湿に暴露した後でも、ガラス又はステンレス鋼に対しより低いレベルの接着を示し得

50

る。

【0108】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤又は積層テープは、70 にて72時間後にオレイン酸及び/又は70%イソプロピルアルコール水溶液中に溶解しない。

【0109】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤組成物の貯蔵弾性率 $G'$ は、25、及び周波数1ヘルツにて、1MPa、0.9MPa、0.8MPa、0.7MPa、0.6MPa、又は0.5MPa未満であるとして動的機械分析（実施例において更に記載されるもの）により測定され得る。貯蔵弾性率は温度の上昇とともに低下する。いくつかの実施形態では、感圧接着剤組成物の貯蔵弾性率 $G'$ は、35及び周波数1ヘルツにて0.6又は0.5未満である。いくつかの実施形態では、感圧接着剤組成物の貯蔵弾性率 $G'$ は、45及び周波数1ヘルツにて0.5又は0.4未満である。いくつかの実施形態では、感圧接着剤組成物の貯蔵弾性率 $G'$ は、55及び周波数1ヘルツにて0.4又は0.3未満である。いくつかの実施形態では、感圧接着剤組成物の貯蔵弾性率 $G'$ は、65及び周波数1ヘルツにて0.3又は0.2未満である。感圧接着剤の貯蔵弾性率 $G'$ は、70、又は65、又は60、又は55、又は50、又は45未満の温度下、周波数1ヘルツにて0.3未満である。

10

【0110】

感圧接着剤のガラス転移温度は25未満であるとして動的機械分析により測定され得る。いくつかの実施形態では、ガラス転移温度は20又は15未満である。いくつかの実施形態では、ガラス転移温度は0超である。いくつかの実施形態では、ガラス転移温度は0、-10、-20、-30、又は-40未満である。

20

【0111】

いくつかの実施形態では、本開示のポリウレタンは、プライマーとして使用され得る。これらの実施形態では、ポリウレタンを有機溶媒（例えば、MEK）又は混合溶媒に希釈した（例えば、固形分2重量%～20重量%）希釈液を形成する。この溶液を基材に対し塗布し、乾燥させる。次に、乾燥させたプライマーに対し感圧接着剤を塗布することができる。感圧接着剤は、本明細書に記載のポリウレタン感圧接着剤であり得る。あるいは、感圧接着剤は、異なるポリウレタン又は異なるアクリル系接着剤などの異なる感圧接着剤とすることができる。上記のポリイソシアネート、ポリオール、及び官能性酸含有化合物の反応生成物である本開示のポリウレタンは、プライマーとしての使用に特に適したものであり得る。

30

【実施例】

【0112】

本開示の利点及び実施形態を、以下の実施例により更に例示するが、これらの実施例に記載の特定の材料及びこれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に限定するものと解釈してはならない。これらの実施例において、すべての百分率、割合及び比は、別途記載しない限り、重量に基づく。

【0113】

すべての材料が、特に記載がないか又は明らかでない限り、例えばSigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WIから市販されているか、又は当業者に公知である。

40

【0114】

次の略語を以下の実施例で使用し、すなわち、g = グラム、hr = 時間、kg = キログラム、min = 分、mol = モル、cm = センチメートル、mm = ミリメートル、mL = ミリリットル、L = リットル、MPa = メガパスカル、及びwt = 重量である。

【表 4】

## 材料

名称	説明、供給源
PH-56	Stepan Company, Northfield, ILから商品名「STEPANPOL PH-56」で入手した、ポリエステルポリオールMw=2000
DESMODUR H	Covestro, Pittsburgh, PAから商品名「DESMODUR H」で入手したヘキサメチレンジイソシアネート
MONDUR MLQ	Covestro, Pittsburgh, PAから商品名「MONDUR MLQ」で入手したモノマージフェニルメタンジイソシアネート
MEK	Avantor Performance Materials, Inc., Center Valley, PAから入手したメチルエチルケトン溶媒
DBTDA	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MOから入手した、ジブチルスズジアセテート触媒
DMPA(登録商標)ポリオールHA-0135 LV2	GMO Specialty Chemicals, Ambler, PAから入手した酸含有ポリオール
DMPA	GMO Specialty Chemicals, Ambler, PAから入手したジメチロールプロピオン酸
YMER N120	Perstorp, Malmo, Swedenから商品名「YMER N120」で入手したPEG変性ジオール
PRIPLAST 1838	Croda Inc, Edison, NJから商品名「PRIPLAST 1838」で入手した、非晶質の、Mnが2000である、C36ダイマー系ポリエステルポリオール
PRIPLAST 1900	Croda Inc, Edison, NJから商品名「PRIPLAST 1900」で入手した、非晶質の、Mnが2000である、C36ダイマー系ポリエステルポリオール
PRIPLAST 1901	Croda Inc, Edison, NJから商品名「PRIPLAST 1901」で入手した、非晶質の、Mnが2000である、C36ダイマー系ポリエステルポリオール。
PRIPLAST 3180	Croda Inc, Edison, NJから商品名「PRIPLAST 3180」で入手した、非晶質の、Mnが2000である、C36ダイマー系ポリエステルポリオール。PRIPLAST 3180は、PRIPLAST 1900の低色バージョンである。
DESMODUR W	Covestro, Pittsburgh, PAから商品名「DESMODUR W」で入手した、モノマー脂環式ジイソシアネート
DESMODUR I	Covestro, Pittsburgh, PAから商品名「DESMODUR I」で入手した、モノマー脂環式ジイソシアネート
TMXDI	Allnex Inc, Brussels, Belgiumから商品名「TMXDI」で入手した、META-テトラメチルキシリレンジイソシアネート
BAGDM	Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MOから入手した、ビスフェノールAグリセレートジメタクリレート
K-KAT XC-B221	King Industries, Norwalk, CTから商品名「K-KAT XC-B221」で入手したビスマス触媒
IRGACURE 184	BASF America, Florham Park, NJから商品名「IRGACURE 184」で入手した、ホスフィンオキシド、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)
KBM-403	Shin-Etsu Silicones of America, Inc, Akron, OHから商品名「KBM-403」で入手した、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
Irgacure(登録商標)TPO-L	BASF America, Florham Park, NJから商品名「Irgacure(登録商標)TPO-L」で入手した、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート
SR415	Sartomer, Exton, PAからの20モルのエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート
CN983	Sartomer, Exton, PAからの脂肪族ポリエステル系ウレタンジアクリレートオリゴマー
CN9782	Sartomer, Exton, PAからの二官能性芳香族ウレタンアクリレートオリゴマー
NTX12514	Sartomer, Exton, PAからの二官能性脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー
CN9178	Sartomer, Exton, PAからの二官能性脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー
A-174	Alfa Aesar, Ward Hill, MAからの3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン
XR-5580	Stahl USA, Peabody, MAから商品名「Permutex(登録商標)XR-5580」で入手した、ポリカルボジイミド化合物
J9	Nippa Corp., Osaka, Japanから入手した、シリコンでコーティングしたポリエステル剥離ライナー
RF02N	SKC Haas Display Films Co. Ltd., Cheonan, South Koreaから入手した、シリコンでコーティングしたポリエステル剥離ライナー
RF52N	SKC Haas Display Films Co. Ltd., Cheonan, South Koreaから入手した、シリコンでコーティングしたポリエステル剥離ライナー

## 【0115】

## 試験方法

## ポリウレタン分子量を決定する方法

化合物の分子量分布を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて特定した。Waters Corporation(Milford, MA, USA)から入手したGPC計装は、高圧液体クロマトグラフィーポンプ(モデル1515HPLC)、オートサンプラー(モデル717)、UV検出器(モデル2487)及び屈折率検出器(モデル2410)を備えていた。クロマトグラフには、Varian Inc.(Palo Alto, CA, USA)から市販の5マイクロメートルのPL gel MIXED-Dカラム

を2個取り付けた。乾燥させたポリマー試料を1.0% (重量/体積) の濃度でテトラヒドロフランに溶解させて、VWR International (West Chester, PA, USA) から市販の0.2マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレンフィルターを通して濾過し、ポリマー溶液の試料を調製した。得られた試料をGPCに注入し、35に維持してカラムを通過させて1分当たり1mLの流量で溶出した。線形最小二乗法により、ポリスチレン標準でシステムを校正して、標準曲線を作成した。各試料に関し、この標準曲線と比較して重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び多分散指数 (重量平均分子量を数平均分子量 ( $M_n$ ) により除算したもの) を計算した。

#### 【0116】

初期剥離接着強度を決定する方法

接着テープ試料試験ストリップは、イーザーライナー、典型的にはRF02Nを除去し、接着剤上に2mil (50マイクロメートル) のPETフィルムを積層し、次いで、試験ストリップを25.6mm x 12.7mmに切り取ることによって、調製した。各接着剤タイプ/パネルのために2つの複製物を調製した。密着ライナーを除去した後、露出した接着剤表面をフロートガラス基材の長さに沿って接着し、5回圧延した。室温 (25) で50%相対湿度 (RH) にて24時間コンディショニングした後、試験試料を65及び90%RHで72時間保持し、次いで、接着試験前に24時間、一定温度 (25) の室内に戻した。1000Nロードセルを取り付けた引張試験機 (MTS Insight, MTS Systems, Corporation, Eden Prairie, MN から入手可能) を使用して、1分当たり300mmのクロスヘッド速度、下部つかみ具及び上部つかみ具で把持した試験片に対し180°の角度にて、剥離接着強度を評価した。

#### 【0117】

耐薬品性試験の方法

調製した各接着剤転写テープ試料から試料を調製するため、寸法0.5インチ x 0.5インチ (1.27cm x 1.27cm) で試験ストリップを切り出した。実施例1~12では、剥離ライナーを接着剤転写テープの両面から取り外し、テープを2枚のスライドガラスの間に接着した (テープの厚さに対応する縁部が露出するように)。接着剤転写テープによって接着されたスライドガラスを、室温 (RT、約23) で15分間放置し、ペトリ皿に置いた。実施例13~14では、片面上の剥離ライナーを取り外し、試験ストリップをペトリ皿の底面に固定 (固着) した。試験ストリップの第2の露出面上の剥離ライナーを取り外した (上面及び縁部が露出するように)。取り付けられた試料試験ストリップを入れたペトリ皿を、室温 (RT、約23) で15分間放置した。次に、試料 (接着剤又は試験ストリップを含むスライドガラス) を、オレイン酸、Banana Boat日焼け止め剤、又はイソプロピルアルコール (IPA) と水との重量比75:25 (IPA/H<sub>2</sub>O) の混合物のいずれかに、70にて72時間浸漬した。オレイン酸又はIPA/H<sub>2</sub>O混合物に対する接着剤試料の耐性を、以下の指針を用いて評価し記録した。試料は、72時間後に膨潤、変色、又は気泡が発生しなかった場合に「5」として評価し、バルクがなお透明であるが、試料が縁領域の周りにわずかな曇りを有していたときに「3」と評価し、試料に膨潤、変色及び気泡が観察された場合は「1」と評価した。

#### 【0118】

ヘイズ測定の方法

ヘイズ測定を、透過モードのHunter Lab (Reston, VA) Ultrascan Pro機器を使用して行った。試料を、およそ長さ5cm x 長さ10cmに切断した。キャリアライナーの1つを取り外し、試料を、1mm厚のガラス板の透明な断片に積層した。次に、もう一方のライナーを取り外し、試料をUltrascan Pro内に置き、試料及びガラスアセンブリの透過率を測定した。

#### 【0119】

ゲル含有量試験のための方法

試験される乾燥接着剤の既知の重量を、予め計量されたスクリーンバスケット上に置いた。ポリマー及びスクリーンを酢酸エチル中に浸し、24時間浸漬させた。浸漬後、スクリ

10

20

30

40

50

ーン上の任意の残りのポリマーをより清浄な溶媒で洗浄し、70 で20分間乾燥させた。乾燥後、試料を再度秤量して、スクリーン上に残ったポリマーの重量を得た。安定した乾燥重量が得られるまで、この手順を繰り返した。ゲル含有量は、浸漬後のスクリーン上に残っているポリマーの重量を、ポリマーの元の重量で除算し、100を乗じたものとして算出した。

#### 【0120】

環境老化試験のための方法

環境老化試料を調製するために、イーザーライナー(RF02N)を最初に剥がし、2milの厚さのPETフィルムで置き換えた。次いで、試料を2×4インチサイズの小片に切断し、それらの接着片の密着ライナー(J9など)を除去し、試料をスライドガラス上に積層した。室温で24時間放置した後、試料を85 及び湿度85%のオープンに一定時間移した。以下の観察のいずれかが見出された場合、例えば、接着フィルムが曇り(1%超)、気泡が発生し、接着剤が重力(いわゆる滑り)によってその元の位置から滑り落ちる場合、及びPET/ガラスの縁部からしみ出してしまう場合には、損傷として記録した。

#### 【0121】

比較例A(CExA)

機械的攪拌機、凝縮器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、50.0gのヒドロキシシル基を末端にもつポリエステルPH-56(ヒドロキシ価56mg KOH/g)と、10.0gのMEKと、を入れた。この溶液を75 に加熱した後、攪拌しながら2.8gのDBTDAの1wt%MEK溶液と、6.256gのMODUR MLQと、を添加した。2時間の反応後、20gのMEKを添加し、系を希釈した(系の粘度を低下させた)。約10時間、又はFT-IRにより遊離NCO基が観察されなくなるまで、温度を75 に維持した。最後に、26.5gのMEKを添加して、固形分を50重量%以下に調節し、濁りのない透明なポリウレタンPSA溶液を得た。CExAのMw及び多分散性は、それぞれ、上記のGPCによって測定したところ、それぞれ、85K及び1.98であった。

#### 【0122】

溶液を、ナイフと剥離ライナーとの間に0.4mmの間隙を有する剥離ライナー(RF02N)上にナイフコーティングして、接着剤コーティングを形成した。コーティングを70 のオープン内で1時間乾燥させた後、密着剥離ライナー(RF52N)を接着面上に積層させた。このPU接着剤の乾燥厚さは、約120マイクロメートルであった。

#### 【0123】

実施例1(Ex1)

機械的攪拌機、凝縮器、熱電対、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、100.0gのヒドロキシシル基を末端に有するポリエステルPH-56(ヒドロキシ価57mg KOH/g)、1.0gのDMPA-0135LV2、1.0gのYMER N120、及び30.0gのMEKを添加した。溶液を攪拌しながら70 まで加熱した後、0.05gのDBTDA及び9.23gのDESMODUR Hを添加した。次いで、反応が完了するまで温度を80±2 に維持した。反応中、所望の量のMEKを系に添加して、系を希釈した(すなわち、系の粘度を低下させた)。イソシアネート基が存在しなくなれば、反応が完了し、これを、2274cm<sup>-1</sup>付近でのNCOピークの消失について、FT-IRを使用してモニターした。最後に、固形分40重量%の透明な粘稠溶液を得た。GPCデータは上記のようにして得た：すなわち、Mn=60858、Mw=148224、Mp=96178及びPd=2.43であった。

#### 【0124】

溶液を、ナイフと剥離ライナーとの間に0.4mmの間隙を有する剥離ライナー(RF02N)上にナイフコーティングして、接着剤コーティングを形成した。コーティングを70 のオープン内で1時間乾燥させた後、密着剥離ライナー(RF52N)を接着面上に積層させた。このPU接着剤の乾燥厚さは、約100マイクロメートルであった。

## 【 0 1 2 5 】

## 実施例 2 ( E x 2 )

機械的攪拌機、凝縮器、熱電対、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、106.0 g のヒドロキシル基を末端に有するポリエステル P H - 5 6 ( ヒドロキシル価 5 7 m g K O H / g )、1.8 g の Y M E R N 1 2 0、及び 30.0 g の M E K を添加した。溶液を攪拌しながら 70 まで加熱した後、0.05 g の D B T D A 及び 9.39 g の D E S M O D U R H を添加した。次いで、反応が完了するまで温度を  $80 \pm 2$  に維持した。反応中、所望の量の M E K を系に添加して、系を希釈した ( すなわち、系の粘度を低下させた )。イソシアネート基が存在しなくなれば、反応が完了し、これを、 $2274 \text{ cm}^{-1}$  付近での N C O ピークの消失について、F T - I R を使用してモニターした。最後に、固形分 40 重量 % の透明な粘稠溶液を得た。G P C データは上記のようにして決定した：すなわち、 $M_n = 53233$ 、 $M_w = 106654$ 、 $M_p = 89260$ 、及び  $P_d = 2.0$  であった。

10

## 【 0 1 2 6 】

溶液を、ナイフと剥離ライナーとの間に 0.4 mm の間隙を有する剥離ライナー ( R F 0 2 N ) 上にナイフコーティングして、接着剤コーティングを形成した。コーティングを 70 のオープン内で 1 時間乾燥させた後、密着剥離ライナー ( R F 5 2 N ) を接着面上に積層させた。この P U 接着剤の乾燥厚さは、約 100 マイクロメートルであった。

## 【 0 1 2 7 】

## 実施例 3 ( E x 3 )

機械的攪拌機、凝縮器、熱電対、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、100.0 g のヒドロキシル基を末端に有するポリエステル P H - 5 6 ( ヒドロキシル価 5 7 m g K O H / g )、0.29 g の D M P A、5.18 g の Y M E R N 1 2 0、及び 30.0 g の M E K を添加した。溶液を攪拌しながら 70 まで加熱した後、0.06 g の D B T D A 及び 9.44 g の D E S M O D U R H を添加した。次いで、反応が完了するまで温度を  $80 \pm 2$  に維持した。反応中、所望の量の M E K を系に添加して、系を希釈した ( すなわち、系の粘度を低下させた )。イソシアネート基が存在しなくなれば、反応が完了し、これを、 $2274 \text{ cm}^{-1}$  付近での N C O ピークの消失について、F T - I R を使用してモニターした。最後に、固形分 40 重量 % の透明な粘稠溶液を得た。G P C データは上記のようにして決定した：すなわち、 $M_n = 42072$ 、 $M_w = 81940$ 、 $M_p = 68480$ 、及び  $P_d = 1.95$  であった。

20

30

## 【 0 1 2 8 】

溶液を、ナイフと剥離ライナーとの間に 0.4 mm の間隙を有する剥離ライナー ( R F 0 2 N ) 上にナイフコーティングして、接着剤コーティングを形成した。コーティングを 70 のオープン内で 1 時間乾燥させた後、密着剥離ライナー ( R F 5 2 N ) を接着面上に積層させた。この P U 接着剤の乾燥厚さは、約 100 マイクロメートルであった。

## 【 0 1 2 9 】

## 実施例 4 ( E x 4 )

機械的攪拌機、凝縮器、熱電対、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、100.0 g の P R I P L A S T 1 8 3 8 ( ヒドロキシル価 5 6 m g K O H / g )、2.9 g の Y M E R N 1 2 0、30.0 g の M E K 及び 0.29 g の B A G D M 並びに 0.04 g のブチル化ヒドロキシトルエンを添加した。溶液を攪拌しながら 80 まで加熱した後、0.06 g の D B T D A 及び 13.05 g の T M X D I を添加した。次いで、反応が完了するまで、温度を  $80 \pm 2$  に維持した。反応中、所望の量の M E K を系に添加して、系を希釈した ( すなわち、系の粘度を低下させた )。イソシアネート基が存在しなくなれば、反応が完了し、これを、 $2274 \text{ cm}^{-1}$  付近での N C O ピークの消失について、F T - I R を使用してモニターした。最後に、固形分 40 重量 % の透明な粘稠溶液を得た。G P C データは上記のようにして決定した：すなわち、 $M_n = 21036$ 、 $M_w = 110502$ 、 $M_p = 31589$ 、及び  $P_d = 5.25$  であった。

40

## 【 0 1 3 0 】

50



100 gの上記ポリウレタンポリマー溶液、0.05 gのKBM-403、0.12 gのIRGACURE 184、及び0.5 gのXR-5580を混合することによって、コーティング溶液を調製した。得られた溶液をローラー上で更に1時間混合し、均質なコーティング溶液を得た。

#### 【0131】

溶液を、ナイフと剥離ライナーとの間に0.4 mmの間隙を有する剥離ライナー(RF02N)上にナイフコーティングして、接着剤コーティングを形成した。コーティングを70のオープン内で1時間乾燥させた後、密着剥離ライナー(J9)を接着面上に積層させた。次いで、接着剤を、300~400 nmから最大351 nmで約10分間のスペクトル出力を有する低強度の紫外線(1 J/cm<sup>2</sup>の総エネルギー)に曝露した。得られたPU接着剤の乾燥厚さは、約120マイクロメートルであった。

10

#### 【0132】

##### 実施例5 (Ex 5)

機械的攪拌機、凝縮器、熱電対、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、100.0 gのPRIPLAST 1838(ヒドロキシル価56 mg KOH/g)、100 gの57 mg KOH/gのヒドロキシル価を有するPRIPLAST 1900、6.0 gのYMER N120、30.0 gのMEK及び0.59 gのBAGDM並びに0.072 gのブチル化ヒドロキシトルエンを添加した。溶液を攪拌しながら80まで加熱した後、0.06 gのK-DBTDA及び30.99 gのTMXDIを添加した。次いで、FT-IRによりNCOピーク強度が観察されなくなるまで、温度を80±2に維持した。次いで、1.75 gの2-メチル-1,3-プロパンジオールを鎖延長のために添加した。反応中、所望の量のMEKを系に添加して、系を希釈した(すなわち、系の粘度を低下させた)。イソシアネート基が存在しなくなれば、反応を完了し、これを、2274 cm<sup>-1</sup>付近でのNCOピークの消失について、FT-IRを使用してモニターした。最後に、固形分40重量%の透明な粘稠溶液を得た。GPCデータは上記のようにして決定した:すなわち、Mn=29000、Mw=94173、Mp=41792、及びPd=3.35であった。

20

#### 【0133】

100 gの上記ポリウレタンポリマー溶液、0.05 gのKBM-403、0.12 gのIRGACURE 184、及び0.5 gのXR-5580を混合することによって、コーティング溶液を調製した。得られた溶液をローラー上で更に1時間混合し、均質なコーティング溶液を得た。

30

#### 【0134】

溶液を、ナイフと剥離ライナーとの間に0.4 mmの間隙を有する剥離ライナー(RF02N)上にナイフコーティングして、接着剤コーティングを形成した。コーティングを70のオープン内で1時間乾燥させた後、密着剥離ライナー(J9)を接着面上に積層させた。次いで、接着剤を、300~400 nmから最大351 nmで約10分間のスペクトル出力を有する低強度の紫外線(1 J/cm<sup>2</sup>の総エネルギー)に曝露した。得られたPU接着剤の乾燥厚さは、約120マイクロメートルであった。

#### 【0135】

40

##### 実施例6 (Ex 6)

機械的攪拌機、凝縮器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、205 gのPRIPLAST 1838(ヒドロキシル価56 mg KOH/g)、5.9 gのYMER N120、0.59 gのBAGM、及び50.0 gのMEKを添加した。溶液を攪拌しながら80まで加熱した後、0.12 gのK-KAT XC B221及び27.84 gのDESMODUR Wを添加した。次いで、温度を80±2に維持して、アクリレート含有ポリウレタンを得た。反応中、所望の量のMEKを系に添加して、系を希釈した(すなわち、系の粘度を低下させた)。イソシアネート基が存在しなくなれば、反応が完了し、これを、2274 cm<sup>-1</sup>付近でのNCOピークの消失について、FT-IRを使用してモニターした。最後に、固形分50重量%の透明な粘稠溶液を得た。GPCデータは上

50

記のようにして決定した：すなわち、 $M_n = 23323$ 、 $M_w = 123304$ 、 $M_p = 40131$ 、及び  $P_d = 5.28$  であった。

#### 【0136】

100 g の上記ポリウレタンポリマー溶液、0.05 g の KBM-403、及び 0.12 g の IRGACURE 184 を混合することによって、コーティング溶液を調製した。得られた溶液をローラー上で更に 1 時間混合し、均質なコーティング溶液を得た。

#### 【0137】

溶液を、ナイフと剥離ライナーとの間に 0.4 mm の間隙を有する剥離ライナー (RF02N) 上にナイフコーティングして、接着剤コーティングを形成した。コーティングを 70 のオープン内で 1 時間乾燥させた後、密着剥離ライナー (J9) を接着面上に積層させた。次いで、接着剤を、300 ~ 400 nm から最大 351 nm で約 10 分間のスペクトル出力を有する低強度の紫外線 ( $1 \text{ J/cm}^2$  の総エネルギー) に曝露した。得られた PU 接着剤の乾燥厚さは、約 120 マイクロメートルであった。

#### 【0138】

以下の表 1 は、Ex1 ~ Ex6 及び CExA ポリウレタンポリマー溶液の調製に使用される成分の量を要約する。

【表 5】

表 1.

成分	CExA	Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6
DESMODUR MLQ	11.12						
DESMODUR H		8.30	8.01	8.22			
TMXDI					11.22	12.95	
DESMODUR W							11.63
PH-56	88.88	89.90	90.45	87.02			
PRIPLAST 1838					86.03	41.78	85.66
PRIPLAST 1900						41.78	
DMPA-HA0135LV2		0.90					
YMER N120		0.90	1.54	4.51	2.50	2.50	2.47
DMPA				0.25			
BAGDM					0.25	0.25	0.25
2-メチル-1,3-プロパンジオール						0.73	

#### 【0139】

Ex1 ~ Ex6 及び CExA 試料を上記の方法を用いてヘイズについて試験した。ヘイズ試験の前に、試料を、65 で 90 % の RH にて、所定の期間環境老化させた。以下の表 2 は、Ex1 ~ Ex6 及び CExA の試料のヘイズデータを要約する。

【表 6】

表 2.

実施例	環境老化時間 (時間)								
	0	24	72	96	168	336	480	648	800
CExA	2.30	0.91	N/M	0.62	1.20	1.01	0.62	N/M	N/M
Ex1	0.63	N/M	0.65	N/M	0.65	0.66	0.68	0.7	1.6
Ex2	0.69	N/M	0.67	N/M	0.67	0.68	0.81	0.70	1.25
Ex3	0.20	N/M	0.20	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
Ex4	0.08	N/M	N/M	0.07	N/M	0.23	0.31	N/M	0.345
Ex5	0.125	N/M	N/M	0.12	N/M	0.08	0.085	N/M	N/M
Ex6	0.68	1.03	1.14	N/M	1.2	N/M	1.06	N/M	1.3

\* N/M は、「測定せず」を意味する。

#### 【0140】

Ex1 ~ Ex6 及び CExA の試料を、上記の方法を用いて剥離接着強度、及び耐薬品性について試験した。以下の表 3 は、Ex1 ~ Ex6 及び CExA の試料の剥離接着強度及

び耐薬品性のデータをまとめている。

【表 7】

表 3.

実施例	剥離速度 (cm/分)	初期剥離接着力 (N/dm)	耐薬品性評価		
			オレイン酸	BB日焼け止め剤	IPA/水(75/25)
CE1	30	92	5	3	1
EX1	30	101	5	5	3
EX2	30	106	5	5	3
EX3	30	121	5	3	5
EX4	6	32	5	5	5
EX5	6	70	5	5	5
EX6	30	43	5	5	5

10

【 0 1 4 1 】

実施例 7 ( E x 7 )

8 オンスの褐色のジャー中で、実施例 6 に記載されるような 1 0 0 g のポリウレタンポリマー溶液 ( M E K 中の 5 0 重量 % 固形分 )、0 . 6 g の I r g a c u r e 1 8 4 ( M E K 中の 1 0 重量 % )、0 . 5 g の K B M - 4 0 3 ( M E K 中の 1 0 重量 % )、及び 1 . 0 g の X R - 5 5 8 0 ( 供給時に 5 0 重量 % ) を一緒に混合した。混合物を密封し、ローラーミキサー上に一晩置いた。

【 0 1 4 2 】

20

実施例 8 ( E x 8 )

8 オンスの褐色のジャー中で、実施例 6 に記載されるような 8 0 g のポリウレタンポリマー溶液、0 . 8 g の I r g a c u r e 1 8 4 ( M E K 中の 1 0 重量 % )、0 . 4 g の K B M - 4 0 3 ( M E K 中の 1 0 重量 % )、4 . 0 g の C N 9 7 8 2 ( M E K 中の 5 0 重量 % )、及び 0 . 8 g の X R - 5 5 8 0 ( 供給時に 5 0 重量 % ) を一緒に混合した。混合物を密封し、ローラーミキサー上に一晩置いた。

【 0 1 4 3 】

実施例 9 ( E x 9 )

8 オンスの褐色のジャー中で、実施例 6 に記載されるような 8 0 g のポリウレタンポリマー溶液、0 . 8 g の I r g a c u r e 1 8 4 ( M E K 中の 1 0 重量 % )、0 . 4 g の K B M - 4 0 3 ( M E K 中の 1 0 重量 % )、1 . 6 g の C N 9 8 3 ( M E K 中に 5 0 重量 % )、4 . 0 g の C N 9 7 8 2 ( M E K 中の 5 0 重量 % )、及び 0 . 8 g の X R - 5 5 8 0 ( 供給時に 5 0 重量 % ) を一緒に混合した。混合物を密封し、ローラーミキサー上に一晩置いた。

30

【 0 1 4 4 】

実施例 1 0 ( E x 1 0 )

8 オンスの褐色のジャー中で、実施例 6 に記載されるような 8 0 g のポリウレタンポリマー溶液、0 . 8 g の I r g a c u r e 1 8 4 ( M E K 中の 1 0 重量 % )、0 . 4 g の K B M - 4 0 3 ( M E K 中の 1 0 重量 % )、4 . 0 g の C N 9 1 7 8 ( M E K 中の 5 0 重量 % )、及び 0 . 8 g の X R - 5 5 8 0 ( 供給時に 5 0 重量 % ) を一緒に混合した。混合物を密封し、ローラーミキサー上に一晩置いた。

40

【 0 1 4 5 】

実施例 7 ~ 1 0 の溶液を、ナイフと剥離ライナーとの間に 0 . 4 m m の間隙を有する剥離ライナー ( R F 0 2 N ) 上にナイフコーティングして、接着剤コーティングを形成した。コーティングを 7 0 のオープン内で 1 時間乾燥させた後、密着剥離ライナー ( J 9 ) を接着面上に積層させた。この P U 接着剤の乾燥厚さは、約 1 0 0 マイクロメートルであった。積層接着テープを、L i g h t H a m m e r ( 商標 ) 6 H i g h P o w e r 6 インチ U V C u r i n g S y s t e m ( 旧 F u s i o n U V S y s t e m s , I n c . , G a i t h e r s b u r g , M D 、 現 H e r a e u s N o b l e l i g h t F u s i o n U V I n c . ) を 2 5 f p m で 1 回通過させながら、窒素下で 1 0 0 % の

50

出力（H電球）にて紫外線硬化した。初期剥離接着強度を、50%のRH及び室温（25）で24時間コンディショニングした後に試験し、また環境老化後に試験し（85及び85%のRHで24時間放置）、次いで接着試験前に24時間室温に戻したことを除いて、前述の試験方法に従って、初期剥離接着強度を試験した。試験結果を表4に列挙する。  
【表8】

表4:

実施例	追加の架橋剤	剥離接着力(N/dm)		ゲル含有量
		25℃／(損傷モード)	85℃／(損傷モード)	
7	なし	0.8(接着性)	0.08(凝集性)	8.8
8	CN9782	1.1(接着性)	0.2(凝集性)	13.6
9	CN983及びCN9782	0.96(接着性)	0.15(接着性)	31.9
10	CN9178	0.76(接着性)	0.15(接着性)	33.0

10

## 【0146】

## 実施例11(Ex11)

機械的攪拌機、凝縮器、熱電対、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、160.0gのPRIPLAST 1838（ヒドロキシル価56mg KOH/g）、40gの57mg KOH/gのヒドロキシル価を有するPRIPLAST 1900、6.0gのYMER N120、30.0gのMEK及び0.74gのBAGDM並びに0.072gのブチル化ヒドロキシルエンを添加した。溶液を攪拌しながら80℃まで加熱した後、0.12gのDBTDA及び30.60gのTMXDIを添加した。次いで、FT-IRによりNCOピーク強度変化が観察されなくなるまで、温度を80±2℃に維持した。次いで、1.5gの2-メチル-1,3-プロパンジオールを鎖延長のために添加した。反応中、所望の量のMEKを系に添加して、系を希釈した（すなわち、系の粘度を低下させた）。イソシアネート基が存在しなくなれば、反応が完了し、これを、2274cm<sup>-1</sup>付近でのNCOピークの消失について、FT-IRを使用してモニターした。最後に、固形分45重量%の透明な粘稠溶液を得た。GPCデータは上記のようにして決定した：すなわち、Mn=34249、Mw=173596、及びPd=4.98であった。

20

## 【0147】

8オンスの褐色のジャー中で、上記で調製した88.9gのポリウレタンポリマー（MEK中に45重量%の固形分）、0.8gのIrgacure 184（MEK中の10重量%）、0.4gのA-174（MEK中の10重量%）、4.0gのCN9178（MEK中の50重量%）、及び1.0gのXR-5580（供給時に50重量%）を一緒に混合した。混合物を密封し、ローラーミキサー上に一晩置いた。

30

## 【0148】

## 実施例12(Ex12)

8オンスの褐色のジャー中で、実施例11に記載されるように調製した88.9gのポリウレタンポリマー、0.8gのIrgacure 184（MEK中の10重量%）、0.4gのA-174（MEK中の10重量%）、4.0gのCN9178（MEK中の50重量%）、及び2.0gのXR-5580（供給時に50重量%）を一緒に混合した。混合物を密封し、ローラーミキサー上に一晩置いた。

40

## 【0149】

## 実施例13(Ex13)

8オンスの褐色のジャー中で、実施例11に記載されるように調製した88.9gのポリウレタンポリマー溶液、0.8gのIrgacure 184（MEK中の10重量%）、0.4gのA-174（MEK中の10重量%）、4.0gのCN9178（MEK中の50重量%）、及び3.2gのXR-5580（供給時に50重量%）を一緒に混合した。混合物を密封し、ローラーミキサー上に一晩置いた。

## 【0150】

実施例11～13の溶液を剥離ライナー上にコーティングし、実施例7～10について記

50

載したのと同じ方法で硬化させた。試料を環境老化試験に供した。結果を表 5 に列挙する。

【表 9】

表 5

実施例	XR-5580の%	85℃／85%湿度での環境老化	損傷モード
11	1.5	150時間	滑り
12	2.5	275時間	滑り
13	4.0	380時間	滑り

【0151】

5 ガロンのペイル内に、実施例 12 に従って調製したポリウレタンポリマー 4000 g (MEK 中に 45 重量%の固形分)、180 g の CN9178 (MEK 中に 50 重量%の固形分)、50.2 g の Irgacure 184 (MEK 中に 10 重量%)、18 g の A-174 (MEK 中に 10 重量%)、90 g の XR-5580 (供給される 50 重量%の固形分)と、追加の MEK 368 g を添加し、最終溶液をローラーミキサー上に一晩置いて、40.4% 固形分の均質なコーティング溶液を得た。接着剤溶液を濾過し、16 rpm、20 rpm、及び 24 rpm の流速で 20.4 cm (8 インチ) 幅のスロットタイプコーティングダイにポンプ圧送した。スロットコーティングダイは、RF02N のイージーライナーの移動ウェブ上を 5 フィート / 分で移動する基材上に、20.4 cm 幅のコーティングを均一に分布させた。次に、ギャップ乾燥機及びオープン乾燥機を通過した後、コーティングを乾燥させた。コーティングを乾燥させた後、密着コーティングライナー (J9) を接着剤コーティング上に積層した。RF02N と J9 ライナーとの間の接着剤を、100% 出力で動作する H 電球を利用して、Fusion UV Systems Inc. から入手可能な VPS / 1600 ランプを取り付けた UV チャンバに通した。UV チャンバを窒素でパージした。窒素の流量を 11 scfm (311 リットル / 分) で固定した。接着剤コーティングの厚さは、それぞれ、100 ミクロン (流量 16 rpm)、125 ミクロン (流量 20 rpm)、及び 150 ミクロン (24 rpm 流量) で測定した。試料の剥離接着力、ゲル含有量、及び耐薬品性を以下のように測定した。

【表 10】

表 6:

実施例	剥離接着力 (N/dm)		ゲル含有量
	25℃／損傷モード	85℃／損傷モード	
実施例 12-4mil	0.92 (接着性)	0.19 (接着性)	51.6
実施例 12-5mil	0.80 (接着性)	0.19 (凝集性)	53.5
実施例 12-6mil	0.96 (接着性)	0.18 (接着性)	52.1

【表 11】

表 7

実施例	耐薬品性評価		
	オレイン酸／C	BB 日焼け止め剤	IPA／水 (75／25)
EX-12	5	5	5
EX12-6mil	4	5	5

【0152】

実施例 14 (EX14)

機械的攪拌機、凝縮器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、150 g の PRIPLAST 1901 (ヒドロキシル価 55 mg KOH / g)、6.0 g の Ymer 120、0.74 g の BAGM、及び 50.0 g の MEK を添加した。溶液を攪拌しながら 80 °C まで加熱した後、0.12 g の DBTDA 及び 28.78 g の TMXDI を添加した。温度を 80 ± 2 °C に維持して、所望の NCO 含有量を有するポリウレタンプレポリマーを含有するアクリレートを得た。次いで、50.9 g の Priplast 3180

( 5 8 . 9 m g K O H / g のヒドロキシル価 ) 及び 1 . 0 g の 2 - メチル - 1 , 3 - ブロパンジオールをそれぞれ添加した。反応中、所望の量の M E K を系に添加して、粘度を希釈した。イソシアネート基が存在しなくなれば、反応が完了し、これを、2 2 7 4 c m - 1 付近での N C O ピークの消失について、F T - I R を使用してモニターした。最後に、固形分 5 0 重量 % の透明な粘稠溶液を得た。G P C データは上記のようにして決定した：すなわち、M n = 3 7 8 2 9、M w = 1 2 7 8 8 7、M p = 5 5 0 7 2、及び P d = 3 . 3 8 であった

#### 【 0 1 5 3 】

8 オンスの褐色のジャー中で、1 0 0 g の上記ポリウレタンポリマー溶液、3 . 0 g の T P O - L ( M E K 中に 1 0 重量 % )、0 . 5 g の K B M - 4 0 3 ( M E K 中に 1 0 重量 % )、1 . 9 g の S R 4 1 5、及び 1 . 5 g の X R - 5 5 8 0 ( 供給時に 5 0 重量 % ) を一緒に混合した。混合物を密封し、ローラーミキサー上に一晩置いた。

#### 【 0 1 5 4 】

実施例 1 4 の溶液を、ナイフと剥離ライナーとの間に 0 . 4 m m の間隙を有する剥離ライナー ( R F 0 2 N ) 上にナイフコーティングして、接着剤コーティングを形成した。コーティングを 7 0 のオープン内で 3 0 分間乾燥させた後、剥離ライナー ( J 9 ) を接着面上に積層させた。この接着剤の乾燥厚さは、約 1 0 0 マイクロメートルであった。積層接着テープを、L i g h t H a m m e r ( 商標 ) 6 H i g h P o w e r 6 インチ U V C u r i n g S y s t e m ( 旧 F u s i o n U V S y s t e m s , I n c . , G a i t h e r s b u r g , M D、現 H e r a e u s N o b l e l i g h t F u s i o n U V I n c . ) を 2 5 f p m で 1 回通過させながら、窒素下で 1 0 0 % の出力 ( H 電球 ) にて紫外線硬化した。接着剤の耐薬品性を、表 8 に報告する。

#### 【 表 1 2 】

表 8

実施例	耐薬品性評価				
	オレイン酸 / C	BB 日焼け止め剤	H <sub>2</sub> O	IPA	IPA / 水 ( 7 5 / 2 5 )
EX14	5	5	5	5	5

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 G 18/40 (2006.01) C 0 8 G 18/40 0 1 8

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(31)優先権主張番号 62/596,367

(32)優先日 平成29年12月8日(2017.12.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(74)代理人 100171701  
弁理士 浅村 敬一

(72)発明者 ル, ヨンシャン  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 ハオ, エンカイ  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 シア, ジアンファイ  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 チエ, リリー  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 アモス, デイビッド ティー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 ホー, チャーリー チア - ティ  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 ボルスキ, ローレン エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 ロス, リチャード ビー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特許第 5 8 6 7 3 7 1 ( J P , B 2 )  
特開 2 0 1 7 - 1 9 3 6 0 9 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 6 / 1 1 8 3 9 9 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 7 - 1 9 3 6 5 6 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)  
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7 , 7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4