

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6704042号
(P6704042)

(45) 発行日 令和2年6月3日(2020.6.3)

(24) 登録日 令和2年5月13日(2020.5.13)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 J 175/04 (2006.01) C O 9 J 175/04

請求項の数 4 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2018-513799 (P2018-513799)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年1月14日 (2016.1.14)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2018-532011 (P2018-532011A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成30年11月1日 (2018.11.1)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/013372		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02017/052680		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成29年3月30日 (2017.3.30)		ム センター
審査請求日	平成31年1月10日 (2019.1.10)	(74) 代理人	100110803
(31) 優先権主張番号	62/221,197		弁理士 赤澤 太朗
(32) 優先日	平成27年9月21日 (2015.9.21)	(74) 代理人	100135909
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 野村 和歌子
		(74) 代理人	100133042
			弁理士 佃 誠玄
		(74) 代理人	100157185
			弁理士 吉野 亮平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐薬品性ポリウレタン接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族ポリイソシアネート成分と、ポリオール成分と、官能性酸含有化合物と、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、 $10 \sim 14 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ の範囲の全溶解度パラメーターを有し、

前記官能性酸含有化合物が、一般式 $(\text{HX})_2 \text{R}^1 \text{A}$

〔式中、

A は、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ (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、少なくとも 3 価を有する有機連結基であって、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、

前記感圧接着剤組成物が、25、及び周波数 1 ヘルツにて、1 MPa 未満の貯蔵弾性率 G' を有する、感圧接着剤組成物。

【請求項 2】

前記ポリオール成分が、 $3.5 \sim 6 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ の範囲の水素結合項を有する、請求項 1 に記載の感圧接着剤組成物。

【請求項 3】

25 で液体であるポリイソシアネートを含む脂肪族ポリイソシアネート成分と、
 オルト - 又はメタ - フタレートの繰返し単位と、少なくとも 4 個の炭素原子を含むア
 ルキレン基の繰返し単位とを含む、ポリオール成分と、

官能性酸含有化合物と、

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、

前記官能性酸含有化合物が、一般式 $(HX)_2R^1A$

[式中、

A は、 $-CO_2M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OPO(OM)_2$ 、 $-PO(OM)_2$ (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、少なくとも 3 価を有する有機連結基であって、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、

前記感圧接着剤組成物が、25、及び周波数 1 ヘルツにて、1 MPa 未満の貯蔵弾性
 率 G' を有する、感圧接着剤組成物。

【請求項 4】

脂肪族ポリイソシアネート成分が、脂肪族環状ポリイソシアネートを含む、請求項 3 に
 記載の感圧接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の概要】

一実施形態では、感圧接着剤組成物は、脂肪族ポリイソシアネート成分と、ポリオール
 成分と、官能性酸含有化合物と、の反応生成物を含むポリウレタンポリマーを含む。ポリ
 オール成分の全溶解度パラメーターは、 $10 \sim 14 (cal/cm^3)^{1/2}$ の範囲である。
 このポリオール成分は、典型的には、3.5 ~ 6 の範囲の水素結合を有している。こ
 のポリオール成分は、典型的には、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオ
 ール、ポリカーボネートポリオール、又はこれらの組み合わせを含む。ポリオール成分、
 脂肪族イソシアネート成分、又はこれらの組み合わせは、六員 (例えば、芳香) 環構造を
 少なくとも 1 つ含む。ポリオール成分、脂肪族イソシアネート成分、又はこれらの組み
 合わせは、炭素原子を少なくとも 4、5、又は 6 個有するアルキレン基を更に含む。

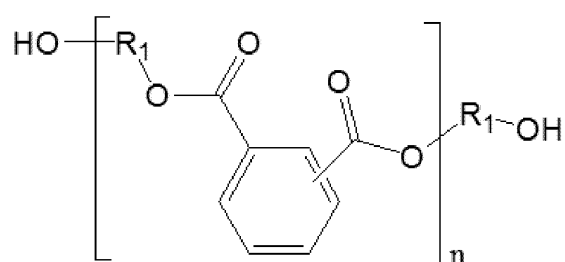
【0002】

一実施形態では、ポリウレタンポリマーは、脂肪族ポリイソシアネート成分と、ポリオ
 ール成分と、官能性酸含有化合物と、の反応生成物を含み、この反応生成物は、オルト -
 又はメタ - フタレートと炭素原子を少なくとも 4 個含むアルキレン基とが重合した単位を
 含む。

【0003】

一実施形態では、ポリオール成分は、下記構造

【化 1】



[式中、 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であり、エステル置換基 (ester group substituents) は、環のオルト - 位又はメタ - 位に結合する。] を有するポリエステルポリオールポリマーを含む。

【0004】

積層用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用テープを用いた基材の接合方法も記載される。

【図面の簡単な説明】

【0005】

本開示は、添付の図面に関連する開示の様々な実施形態の以下の詳細な説明を考慮することにより、より完全に理解することができる。

【0006】

【図1】両面接着テープの衝撃性能を評価するための試験構成を示す図である。

【0007】

[詳細な説明]

電子デバイス、特に携帯電子デバイス (例えば、ハンドヘルド又はウェアラブル電子デバイス) では、典型的には、レンズ接合接着テープ (多くの場合、両面感圧接着テープ) を使用して、カバーガラス (又はレンズ) をデバイスのフレームに接合させる。この用途のためには、携帯電子デバイスが通常の条件下で作動しているときだけでなく、外力によって変形された、又は損傷力を受けたとき (例えば、携帯電子デバイスを硬質面上に落とした場合) でも、感圧接着剤は、カバーガラスの接着を適切に維持するように高い接着力強度を有しているべきである。変形に関しては、ユーザーが電子デバイスをユーザーのポケット内に入れたまま椅子に座る際、又はユーザーの臀部が電子デバイスを押す場合の際、電子デバイスの構成要素は変形する場合がある。このような条件下では、感圧接着剤は、カバーガラスへの接着を維持するのに十分な接着強度 (しばしば耐リフティング性と呼ぶ) を有しているべきである。損傷力に関して、感圧接着剤は、落下時に大きな瞬間衝撃がポータブル電子デバイスに作用する場合でも、感圧接着剤が構成要素の接着を維持するように、十分な耐衝撃信頼性又は耐落下性を有しているべきである。

【0008】

ポリオール成分と、脂肪族ポリイソシアネート成分と、官能性酸含有化合物と、の反応生成物を含むある特定のポリウレタン接着剤組成物は、耐落下性と耐リフティング性能との稀有な組み合わせ並びに耐薬品性を示し、レンズ接合用途の接着剤として特に適する。

【0009】

いくつかの実施形態では、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 (例えば、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート) 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、芳香族ポリエステル) ジオールとして特徴づけられ得る。他の実施形態では、 (例えば、芳香族ポリエステル) ポリオールは、 (例えば、芳香族ポリエステル) トリオールとして特徴づけられ得る。更に他の実施形態では、 (例えば、芳香族ポリエステル) 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、5、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。

【0010】

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製造できる。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

10

20

30

40

50

、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製造され得る。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。

【0011】

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-ヘキサンジオール、1,7-ヘ
10
ブタンジオール、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-ヘキサンジオール、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、5、又は6個、及び典型的には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
20
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。

【0012】

いくつかの実施形態では、ポリオールは、 ϵ -カプロラクトン又は γ -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。

【0013】

他の実施形態では、ポリオールは、ブタンジオール-（1,4）及び/又はヘキサンジオール-（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ールカーボネートと、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
30
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である。また、上記のポリエステル又はポリラクトンと、ホスゲン、ジアリールカーボネート、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。しかしながら、かかるアルキレン基は、一般に、親水性基、特にエチレンオキシド単位及びプロピレンオキシド（例えば、繰り返し）単位などのエーテル基を含まない。理論に束縛されることを意図するものではないが、親水性基を有するポリオールの含有により、得られるポリウレタンの耐薬品性が損なわれると考えられる
40
。

【0014】

典型的な実施形態では、（例えば、芳香族ポリエステル）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、5、又は6個含むアルキレン基を含む。あるいは、（例えば、芳香族ポリエステル）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良く、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、5、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、60、70、80、90、又は95重量%は、前述のとおり炭素原子を少なくとも4、5、又は6個含むアルキレン基である
50

。

【0015】

ポリオールは、典型的にはポリマーである。（例えば、芳香族ポリエステル）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、芳香族ポリエステル）ポリオールの当量は、20000、10000、8000、7000、6000、5000、4000、3500、3000、2500、若しくは2000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、芳香族ポリエステル）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、

10

【0016】

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。

【0017】

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。

【0018】

20

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_1) 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、5、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。

【0019】

ポリオールは、K. L. Hoy, J. Coated Fabrics, Volume 19, 53 (1989) による報告のとおりของกลุ่ม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ように選択される。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。

30

【0020】

有利な実施形態では、ポリオールの全溶解度パラメーターは、少なくとも9.8、9.9、又は10 (cal/cm^3)^{1/2}である。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^3)^{1/2}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^3)^{1/2}以下である。

【0021】

ポリオールの水素結合は、典型的には、少なくとも3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、又は3.5 (cal/cm^3)^{1/2}であり、典型的には、6 (cal/cm^3)^{1/2}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は、5.5又は5.0 (cal/cm^3)^{1/2}以下である。いくつかの実施形態では、溶解度パラメーターの分散項は、約7～9 (cal/cm^3)^{1/2}の範囲であり得る。更に、溶解度パラメーターの極性項は、約4～6 (cal/cm^3)^{1/2}の範囲であり得る。

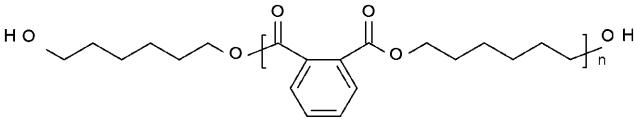
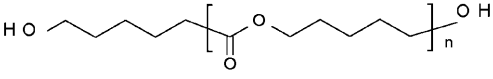
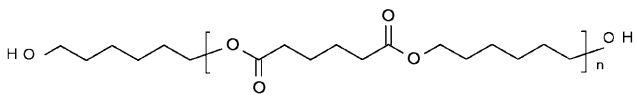
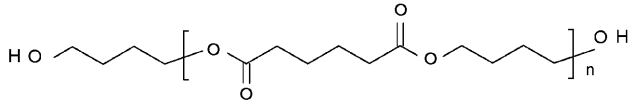
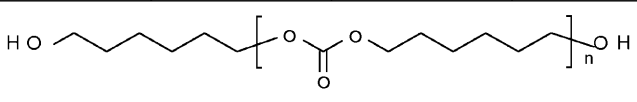
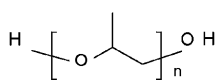
40

【0022】

以下の表には、特定の範囲を下回る溶解度を有するポリプロピレングリコールポリオールと比較して、上述の全溶解度パラメーター及び水素結合項を有するいくつかのポリオールを示す。

【表 1】

表A

ポリオール構造	溶解度パラメーター (cal/cm ³) ^{1/2}			
	全	分散項	極性項	水素結合項
 <p>商品名「PH-56」でStepan Companyから市販のポリエステルポリオール</p>				
PH-56	10.6	7.8	5.5	4.4
 <p>商品名「Capa 2200」でPerstorp UK Ltd.から市販のポリカプロラクトンポリオール</p>				
Capa 2200	10.0	8.1	4.6	3.6
 <p>商品名「PC-205P-56」でStepan Companyから市販のポリエステルポリオール</p>				
PC-205P-56	10.2	8.0	4.9	3.9
 <p>商品名「Fomrez 44-55」でChemtura Corporationから市販のポリエステルポリオール</p>				
Fomrez 44-55	10.4	7.9	5.3	4.2
 <p>商品名「Desmophen C2200」でBayer Materials Science LLCから市販のポリカーボネートポリオール</p>				
Desmophen C2200	10.5	8.0	5.2	4.3
 <p>商品名「PPG 2000」でBayer Materials Science LLCから市販のポリプロピレングリコール</p>				
PPG 2000	9.6	8.1	4.5	2.8

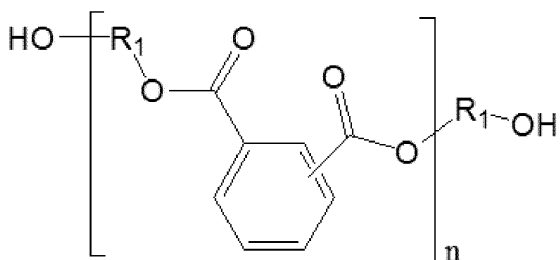
【 0 0 2 3 】

いくつかの有利な実施形態では、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。

【 0 0 2 4 】

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

【化 2】



10

20

30

40

50

[式中、 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、エステル置換基は、オルト - 位又はメタ - 位で環に結合している。] を有する。

【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態では、 n は 25、20、15、又は 10 以下である。

【 0 0 2 6 】

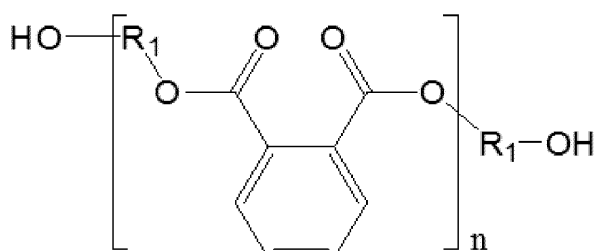
芳香族ポリエステルポリオールがオルト - 又はメタ - エステル部分を含む場合、ポリエステルポリオールは、例えば、0、5、又は 10 未満の低いガラス転移温度を有する傾向がある。更に、このような芳香族ポリエステルポリオールは、25 で（アモルファスの）粘性の液体である傾向がある。いくつかの実施形態では、芳香族ポリエステルポリオールは、80 において 10、000 又は 5、000 cP 未満の粘度を有する。

10

【 0 0 2 7 】

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 *Stepanpol*（商標）で *Stepan* から市販されており、以下の構造を有する。

【 化 3 】

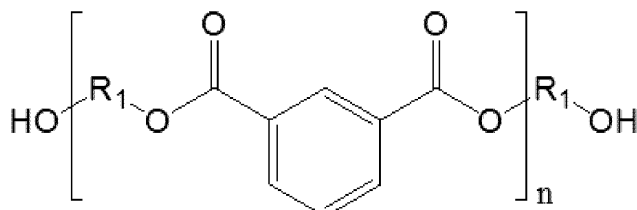


20

【 0 0 2 8 】

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 4 】



30

【 0 0 2 9 】

いくつかの有利な実施形態では、上記の芳香族ポリエステルジオール（複数可）は、主な（the primary）又は単独の（sole）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。他の実施形態では、前述の溶解度パラメーター（複数可）を有するその他の（例えば、脂肪族ポリエステル、ポリカプロラクトン、又はポリカーボネート）ジオール（複数可）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。

【 0 0 3 0 】

40

前述の溶解度パラメーター（複数可）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、55、60、65、70、75、80、85、90、95、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（複数可）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、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は 99 重量%の量で存在する。ポリオール成分は、鎖延長剤及び架橋剤などの別のポリオール又はその他のポリオールを 1、5、10、15、20、25、30、35、40、45、又は 50 重量%更に含んでもよい。芳香族ポリエステルジオール（複数可）によりもたらされる耐熱性及び/又は耐薬品性を維持するよう、前述の理由のため、その他のポリオール（複数可）が、親水性基、

50

特にエチレンオキサイド単位及びプロピレンオキサイド（例えば、繰り返し）単位などのエーテル基をほとんど含まないこと、又は全く含まないことが好ましい。

【0031】

いくつかの実施形態では、前述の溶解度パラメーターを有する（すなわち、ポリイソシアネート成分と反応させる前の）芳香族ポリエステルポリオール又はその他のポリオールのヒドロキシル価は、少なくとも5、10、25、30、又は40 mg KOH / gであり、いくつかの実施形態では、200、150、100、90、80、又は70 mg 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芳香族ポリエステルポリオールの含水量は、ポリオールの0.10又は0.05重量%以下である。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、芳香族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、5、4、3、2、又は1 mg KOH / g以下であり、又は換言すると、ポリオールの0.005、0.004、0.003、0.002、又は0.001重量%以下である。同様にして、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。

10

【0032】

脂肪族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及び多官能性脂肪族環状イソシアネート化合物が挙げられる。

【0033】

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。

20

【0034】

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-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添テトラメチルキシ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、BASF Corporationの商品名DDI（登録商標）1410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。

30

【0035】

いくつかの実施形態では、多官能性イソシアネートは、25で液体のポリイソシアネートを単独で含み、又は25で固体の、少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場合、多官能性脂肪族イソシアネートは25で固体である。

【0036】

いくつかの実施形態では、多官能性脂肪族イソシアネート化合物は、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート、又はこれらの混合物などの脂肪族環状イソシアネート化合物を含む。他の実施形態では、多官能性脂肪族イソシアネート化合物は、1,4メチレンジフェニルジイソシアネート（MDI）、m-テトラメチレンジイソシアネート（TMXDI）、又はこれらの混合物などの芳香族イソシアネート化合物と混合され得る。

40

【0037】

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（例えば、カプロラクトンポリマー）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、脂環式ポリイソシアネートとともに使用できる。他の実施形態では、芳香族ポリエステル又はポリカーボネート

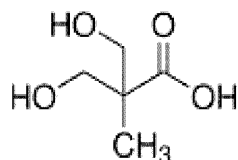
50

ポリオールを、脂肪族又は脂環式ポリイソシアネートとともに使用できる。

【0038】

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 $(HX)_2R^1A$ [式中、Aは $-CO_2M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OPO(OM)_2$ 、 $-PO(OM)_2$ (式中、MはHであるか、又はナトリウム、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性基であり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^1 は1～50、1～30、1～15、又は1～7個の炭素原子を含む、少なくとも3価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 $-CO_2M$ であり、XはO又はNHであり、及び R^1 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GEOSpecialty 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などのその誘導体) など] が挙げられる。

【化5】



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) 当たりの官能性酸性基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、 $0.001 \sim 37 \text{ mmol A} / 100 \text{ g PU}$ 、 $0.1 \sim 37 \text{ mmol A} / 100 \text{ g PU}$ 、 $1 \sim 37 \text{ mmol A} / 100 \text{ g PU}$ 、又は $1 \sim 25 \text{ mmol A} / 100 \text{ g PU}$ を含む得る。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。

【0039】

いくつかの実施形態では、本開示のポリウレタンは、少なくとも4、5、又は6個の炭素原子を含むアルキレン基を、少なくとも25、30、35、40、又は45 mol % 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、5、又は6個の炭素原子を含むアルキレン基を、65又は60 mol % 以下で含み、そのうちのいくらかは、ヘキサ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、ポリウレタンは、少なくとも4、5、又は6個の炭素原子を含むアルキレン基を、55又は50 mol % 以下含む。アルキレン基は、典型的には、上記のとおり、24、12、又は8個以下の炭素原子を有する。ポリウレタンは、上述の溶解度パラメーター (複数可) を有する芳香族ポリエステルポリオール及び/又は他のポリオールを含むポリオール成分と、少なくとも1つの多官能性脂肪族イソシアネート化合物と、少なくとも1つの官能性酸含有化合物と、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。

【0040】

ノニオン性水性ポリウレタン分散体は、典型的には、エチレンオキシド (繰り返し)

単位及びプロピレンオキサイド（繰り返し）単位を有するものなどのポリエーテル基を含む、モノアルコール及び／又はポリオールを利用する。ポリエーテル基は、水溶性基として機能する。このようなポリエーテル基の濃度は、典型的には、ポリウレタンの総重量に基づいて5～10重量％である。

【0041】

対照的に、本明細書に記載のポリウレタンは、ノニオン性水溶性基をほとんど又は全く（すなわち、ゼロ）含まない。したがって、ポリウレタンに含まれる、かかるノニオン性水溶性基は、5、4、3、2、1、0.5、0.1、又は0.05重量％未満である。更に、本明細書に記載のポリウレタンに含まれるポリエーテル基などのノニオン性水溶性基は、10、9、8、7、6、5、4、3、2、又は1重量％未満である。

10

【0042】

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。

【0043】

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。

【0044】

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。

20

【0045】

他の実施形態では、ポリウレタンポリマーは、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。

【0046】

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。

30

【0047】

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。

【0048】

ポリオール成分（複数可）をイソシアネート成分（複数可）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～約48時間の範囲である。

40

【0049】

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、

50

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。

【0050】

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。

【0051】

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20,000、30,000、40,000、又は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。いくつかの実施形態では、ポリウレタンは、20,000~500,000 g/mol、50,000~300,000 g/mol、又は100,000~200,000 g/molの分子量(Mw)を有する。

【0052】

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、化学的架橋剤を含み得る。一般に、任意の好適な架橋剤を使用することができる。代表的な架橋剤としては、ビスアミド、エポキシ、メラミン、多官能性アミン及びアジリジンなどの共有結合架橋剤、並びに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)などのイオン架橋剤が挙げられる。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。化学的架橋に代えて、又は化学的架橋に加えて、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。

【0053】

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」により、液体媒体の含む水が3、2、又は1重量%未満であることを意味する。

【0054】

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)シリカ及びガラスパブルなどの充填剤(例えば、無機酸化物)、粘着付与剤、接着促進剤、可塑剤、(例えば、化学的)起泡剤、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(impact resistance aids)、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。

【0055】

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、40、30、20、15、10、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。本実施形態では、接着剤組成物は、4、3、2、1、0.5、0.1、又は0.05重量%以下で粘着付与剤及び/又は可塑剤を含む。

【0056】

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R₁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。

10

【0057】

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充填剤を含まない。本実施形態では、接着剤組成物の充填剤の合計量は、接着剤組成物の固形分の10、9、8、7、6、5、4、3、又は2重量%以下である。いくつかの有利な実施形態では、接着剤組成物に含まれる充填剤は1、0.5、0.1、又は0.05重量%以下である。

【0058】

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充填剤をより多量に含み得る。

20

【0059】

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。

【0060】

（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さを増大させることができる。

【0061】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤は発泡体の形態（すなわち、ポリウレタンポリマー自体の密度よりも低い密度を有するポリマーマトリックスの形態）であり得る。発泡、又は密度の低下は、マトリックス中でのガス入り空隙の形成（例えば、発泡剤を用いて）、ポリマーマイクロスフィアの含有、又は非ポリマーマイクロスフィアの含有を含む多数の方法で達成することができる。いくつかの実施形態では、ポリマーマイクロスフィアは、ポリマーシェルと、加熱時に発泡する流体形態のコア材料と、を含む発泡性ポリマーマイクロスフィアを含むことができる。いくつかの実施形態では、予備発泡したポリマーマイクロスフィアを加えて、密度の低下を達成することができる。感圧接着剤における発泡により、その衝撃抵抗及び適合性は改善されることが、理解される。

30

【0062】

従来のコーティング技術を使用して、感圧接着剤をバックング上、又は剥離ライナー上にコーティングすることで、積層用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、変更することができる。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。コーティングの厚さは、感圧接着剤層に望ましい厚さに応じて、様々に変更することができる。

40

50

【0063】

感圧接着剤層の厚さは、典型的には、少なくとも5、10、15、20、又は25マイクロメートル(1mil)から、500マイクロメートル(20mils)以下の範囲の厚さ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、300、200、又は100マイクロメートル以下である。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。

【0064】

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リ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リング表面は、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の層は、バックリング表面とは反対側の面に配置される。第2の層は、本明細書に記載のとおりポリウレタン感圧接着剤も、又は異なる接着剤組成物も含み得る。可撓性基材は、本明細書において、従来的にテープバックリングとして利用される材料として、又は任意のその他の可撓性材料であり得る任意の材料として、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(本開示のポリウレタン、ネオプレンを含む)、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)が挙げられるが、これらに限定されない。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)、ポリエチレン(例えば、高密度又は低密度)、ポリビニルクロライド、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、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、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。

【0065】

基材は、本明細書に記載の感圧接着剤又は積層用テープにより接合され得る。基材は、バックリングについて上記のものと同一材料を含み得る。

【0066】

一つの接合方法は、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、積層用テープ、又は保護フィルム)と接触させることと、を含む。本実施形態では、感圧接着剤の反対側の面を、典型的には剥離ライナーにより覆う。

【0067】

他の実施形態では、方法は、感圧接着剤の反対側の面を第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。

【0068】

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/又は感圧接着剤を、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以下の温度に加熱し得る。いくつかの実施形態では、基材(複数可)と、周囲温度(例えば、25)での初期剥離接着力で基材(複数可)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。

【0069】

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(permanent)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

10

20

30

40

50

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。

【0070】

本明細書に記載の感圧接着剤、積層用テープ、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用テープは、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。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、及び耐薬品性を得ることができる。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とされる自動車、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。

10

【0071】

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用テープは、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。

20

【0072】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤又は積層用テープが、ガラス又はステンレス鋼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°剥離値は、（実施例における試験方法に更に記載のとおり）25にて24時間の放置時間後に、300mm/分の剥離速度で約5、10、15、又は20N/dmとなり得る。他の実施形態では、感圧接着剤又は積層用テープ（例えば、熱接着性）の180°剥離値は、例えば、少なくとも25、30、35、40、45、50、55、又は60N/dmと高いものになり得る。

【0073】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤又は積層用テープは、65及び90%の相対湿度にて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じ高レベルの接着力を示し得る。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（エージング（aged）剥離値から、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）。

30

【0074】

いくつかの実施形態では、感圧接着剤又は積層用テープは、70にて8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に溶解しない。

【0075】

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、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ものとして、25、及び周波数1ヘルツにて、1、0.9、0.8、0.7、0.6、又は0.5MPa未満である。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。

40

50

【 0 0 7 6 】

感圧接着剤のガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）によって測定され得るものとして、5 より低い。いくつかの実施形態では、ガラス転移温度は0 又は - 5 より低い。いくつかの実施形態では、ガラス転移温度は - 10、- 20、- 30、又は - 40 より低い。

【 0 0 7 7 】

いくつかの実施形態では、本開示の感圧接着剤（ポリオール成分と、脂肪族ポリイソシアネート成分と、官能性酸含有化合物と、の反応生成物であるポリウレタン接着剤組成物を含む。）の物性及び接着剤特性は、レンズ接合用途のための接着剤として特に適し得る。例えば、本開示の実施例で証明されるように、感圧接着剤は、少なくともアクリル感圧接着剤及び／又は芳香族イソシアネートから形成されるポリウレタン接着剤と比較して、比類なき高温剥離クリープ、高温耐リフティング性能、引張落下性能（tensile drop performance）、及び耐落下性を示すことができる。

10

【 0 0 7 8 】

いくつかの実施形態では、本開示のポリウレタン組成物は、プライマーとして使用され得る。これらの実施形態では、ポリウレタン組成物としては、化学架橋剤、例えば、共有結合架橋剤〔ビスアミド、エポキシ、及びメラミンなど〕、イオン性架橋剤〔多官能性アミン及びアジリジンなど〕、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）、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。これらの実施形態では、ポリウレタン組成物を有機溶媒（例えば、MEK）中又は混合溶媒中で希釈した（例えば、固形分2～20重量％）希釈液を形成することができる。この溶液を基材に適用し、乾燥させる。次に、乾燥させたプライマーに、感圧接着剤を適用することができる。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、感圧接着剤を、異なるポリウレタン又は異なるアクリル接着剤などの、異なる感圧接着剤とすることができる。

20

【実施例】

【 0 0 7 9 】

【表 2】

表 1. 材料

名称	説明	供給元
PH-56	ポリエステルポリオール、 $M_w = 2000$ 、 商品名 STEPANPOL PH-56	Stepan Company, Northfield, IL
DPR-5205-16A	30.5mgKOHのOH価を有するPA-HDOポリオール	Stepan Company, Northfield, IL
DPR-5205-16B	20.1mgKOHのOH価を有するPA-HDOポリオール	Stepan Company, Northfield, IL
MEK	メチルエチルケトン、溶媒	Avantor Performance Materials, Inc Center Valley, PA
DBTDA	ジブチルスズジアセテート	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO
Mondur MLQ	商品名 MONDUR MLQ のモノマージフェニルメタン ジイソシアネートの異性体混合物	Bayer Materials Science LLC, Pittsburgh, PA
VESTANAT TMDI	2,2,4-と、2,4,4-トリメチル-ヘキサメチレン ジイソシアネートとの混合物、商品名 VESTANAT TMDI	Evonik Corporation, Parsippany, NJ
Desmodur H	ヘキサメチレンジイソシアネート、商品名 Desmodur H	Bayer Materials Science LLC, Pittsburgh, PA
Desmodur I	イソホロンジイソシアネート、商品名 Desmodur I	Bayer Materials Science LLC, Pittsburgh, PA
TMXDI	m-テトラメチルキシレンジイソシアネート、 商標名 MONDUR MLQ	Allnex USA Inc, Alpharetta, GA
DMPA	ジメチロールプロピオン酸	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO
HA0135LV2	酸含有ジオール、商品名 DMPA ポリオール HA0135LV2	GEO Specialty Chemicals, Inc. Ambler, PA 19002-3420
AlAcAc	アルミニウム 2,4-ペンタンジオネート	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
OA	90%オレイン酸	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
Dualite E135-025D 予備発泡した ミクロスフィア	炭酸カルシウムでコーティングされた 中空ポリビニリデンクロライドコポリマーシェル	Chase Corporation - Dualite, 9 Furman Hall Court, Greenville, SC 29609
2,4-ペンタンジオン	2,4-ペンタンジオン	Alfa Aesar, Ward Hill, MA

【0080】

試験方法

耐薬品性試験の方法

調製した各接着剤転写テープサンプルからサンプルを調製するため、寸法 0.5 インチ × 0.5 インチ (1.27 cm × 1.27 cm) で試験ストリップを切り出した。次に、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、このサンプル試験ストリップが内側に固定されたペトリ皿を、室温 (約 23) で 15 分間放置した。次に、試験ストリップを、オレイン酸、又はイソプロピルアルコールと水との重量比 70 : 30 (IPA / H₂O) の混合物のいずれかに、70 にて 8 時間浸漬した。オレイン酸又は IPA / H₂O 混合物に対する接着剤サンプルの耐性を、以下の指針を用いて評価し記録した。

【表 3】

表 2. 耐薬品性評価基準

観察／基準	耐薬品性についての評価
接着剤サンプルは完全にペトリ皿から剥がれた、又は溶解した。	1
接着剤サンプルが端から部分的に剥がれた、又は溶解した。	3
接着剤サンプルは剥がれなかった、又は溶解しなかった。	5

【0081】

剥離接着強度

調製した各接着テープサンプルから、寸法 12.7 mm × 12.7 mm で、試験ストリップを切り出して、サンプルを調製した。各サンプルにつき 2 つの反復試験ストリップを調

製した。次に、試験ストリップの露出させた接着剤面を、実測値として幅 5.1 cm × 長さ 12.7 cm × 厚さ 0.12 cm のステンレス鋼 (SS) プレート (Chem Instruments, Incorporated (Fairfield, OH) から入手した 304 型、BA 仕上げ) の長さ方向に沿って接着し、2.0 kg のゴムローラーを 5 往復させた。テープの適用前に、ティッシュペーパー (商品名 KIMWIP E, Kimberly - Clark Corporation (Irving, TX) から入手可能) を使用して、プレートをアセトンで 1 回、次にヘプタンで 3 回拭き取り洗浄した。室温 (RT) 及び相対湿度 (RH) 50 % にて、1 時間なじませた (conditioned) 後、1000 N 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、300 mm/min のクロスヘッド速度、下部つかみ具で試験片を把持し、端部を上部つかみ具内とした試験片に対し 180° の角度にて、剥離接着強度を評価した。2 つの試験片の平均を N/mm で記録した。この数値を、RT で 1 時間放置後の SS 上の剥離として記録した。

【0082】

70 における静的剪断強度

接着剤の静的剪断強度を測定するには、500 g 荷重を用いて、70 に設定したオープン内で、ASTM 国際規格 D3654 / D3654 M - 06 (2011 年再承認) - Procedure A に従った。試験片を調製するには、0.5 インチ × 1 インチ (1.3 cm × 2.5 cm) の接着テープ片をステンレス鋼 (SS) パネル上に積層することによった。破損までの時間、すなわち、分銅が接着剤をパネルから引き離す時間を、分で記録した。10,000 分後に破損が観察されなかった場合、試験を停止し、10,000 + 分の値と記録した。

【0083】

剥離クリープ保持強度試験

試験片を調製するには、2.0 kg (4.5 lb) のゴムローラーを用いて、テープのストリップのうちの 1 つをステンレス鋼試験パネルに積層することによった。パネル上の接着剤の接触面積を、2.5 cm × 2.5 cm (1 インチ × 1 インチ) とした。試験片を最初に 1 時間なじませた後、すべて 70 のオープン内で、100 g の分銅で垂直に下方に 180° で掛吊し、剥離して、静的な 180 度剥離を得た。掛吊時間は、タイマーによって記録した。10,000 分後に破損が観察されなかった場合、試験を停止し、10,000 + 分の値と記録した。

【0084】

ポリマー分子量の測定

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。GPC 装置は、Waters Corporation (Milford, MA, USA) から入手したもので、高圧液体クロマトグラフィーポンプ (Model 1515 HPLC)、オートサンプラー (Model 717)、UV 検出器 (Model 2487)、及び屈折率検出器 (Model 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。

【0085】

乾燥させたポリマーサンプルを 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、ポリマー溶液のサンプルを調製した。得られたサンプルを GPC に注入し、35 に維持されたカラムを通して毎分 1 ミリリットルの速度で溶出させた。システムを、線形最小二乗解析を用いてポリスチレン標準で校正して、標準検量線を作成した。各サンプルに関し、この標準曲線と比較して重量平均分子量 (Mw) 及び多分散指数 (重量平均分子量を数平均分子量 (Mn) により除算したもの) を計算した。

【0086】

DSC測定

ガラス転移温度 (T_g) を得るには、TA DSC Q200 (New Castle, DE) 装置を用いた。約 7 ~ 10 mg の PU PSA フィルムサンプルを Tzero パンに封入した。サンプルを、- 70 にて等温で 5 分間なじませ、- 70 から 200 まで 5 / 分の速度で加熱した。

【0087】

引張落下試験 - 室温調湿

図 1 を参照。ポリカーボネート (PC) パネル (1 / 8 x 2 x 4 インチ、Precision Punch & Plastics Co. (Minnetonka, MN)) を 2 - プロパノールで 3 回洗浄した。洗浄した表面の表面エネルギーを、携帯型ゴニオメーター (FIBRO System AB (Sweden) から商品名「POCKET GONIOMETER PG-X」で入手可能) を使用して測定したところ、約 39 ~ 40 ダイン / cm であることが分かった。

【0088】

幅「T」= 2 mm 及び長さ 2 インチ (5.1 cm) の、両面感圧接着テープ 100 (又は比較例テープ材料) の 2 つのストリップを、図 1 に示すように、テープストリップがくぼみの端壁から「S」= 0.5 インチ (約 1.3 cm) となるように、特別注文のアルミニウム試験固定具 196 の下面のくぼみの幅の端から端まで長く適用した。試験固定具 196 は、幅「M」= 2 インチ (5.1 cm) x 長さ「N」= 4.5 インチ (13.97 cm) x 高さ「P」= 0.5 インチ (約 1.3 cm) とし、質量を 143 g とした。ポリカーボネートパネル 192 を試験固定具 196 のくぼみの中央に置き、各テープストリップ 100 と接触させて接合物品を得た。次に接合物品を、くぼみが上向きになるような位置にし、ポリカーボネートパネルの露出した表面上に 4 kg (8.8 lb.) の分銅を 15 秒間置き、その後、分銅を外し、接合物品を 24 時間、23 及び 50 % RH で静置した。次に、落下試験機 (Shinyei Corporation of America (New York, NY) から商品名「DT-202」で入手可能)、及び図 1 に示すようにポリカーボネート基材が下向きになる水平な配置 (すなわち、大きな矢印が下方向を示す。) の接合物品を使用して、引張モードで落下耐性に関して接合物品を評価した。接合物品を、40 cm 又は 70 cm のいずれかの高さから 1.2 cm の厚さの鋼板の上に落下させた。各々の高さで 2 つのサンプルを試験し、破損までの落下数を各サンプルについて記録した。引張落下試験における破損は、破断又は部分的な接合線の破損、又は、例えばポップオフ、粘着又は接着不良から生じる脱離の目視検査によって判定している。データ表における破損カウントは、少しでも目視で明らかに認められる破損前の、サンプル落下の数を表している。

【0089】

耐反発性試験

陽極酸化処理したアルミニウムストリップ (180 mm x 20 mm x 0.5 mm) を、シート素材 (Lawrence & Fredrick (Stremwood, IL) から商品名「5005 ALLOY H34 TEMPER MILL FINISH UNDRUN / UNSEALED ANODIZED ALUMINUM」で入手可能) から切断した。長さ 7.9 インチ (200 mm)、幅 1.19 インチ (30 mm)、及び厚さ 0.093 インチ (約 2 mm) のポリカーボネート基材を、Bayer Material Science AG (Germany) から商品名「MAKROLON 2405」で入手した。

【0090】

両面接着テープサンプル (幅 > 30 mm 及び長さ 200 mm、片側が剥離ライナーで保護されている。) を、ゴムローラーを使用して、陽極酸化処理されたアルミニウムストリップ上に積層した。アルミニウムストリップの 4 辺すべての周囲の余分なテープを、慎重に切り取った。剥離ライナーを剥がし、次に軽く指で押して、試験片の辺の一端を基材の

端と合わせながら中央に置き、試験片の接着面を基材上に押しつけた。アルミニウムストリップ面を上にし、積層試験片を圧延機上に置き、毎分12インチ（約30cm）で15ポンド（約6.8kg）の荷重で各方向に1回圧延した。試験片を恒温恒湿室（ 23 ± 2 ℃及び $50 \pm 1\%$ 相対湿度）で 24 ± 2 時間保管した。

【0091】

積層試験片の端を下向きにわずかに曲げ（基材側を下にして）、積層試験片を長さ190mmの曲げジグ内に置いた。試験サンプルと曲げジグを、70℃のオープン内に 24 ± 1 時間置いた。次に、サンプルと曲げジグをオープンから取り出し、30分間放冷した。次に鋼製定規を使用して、テープサンプルの最端部における、基材からの試験片の「リフティング（浮き）」を測定した。基材の上部表面から接着表面の底面までの距離を測定し、1mm単位まで値を記録した。

10

【0092】

実験

剥離接着強度、剪断、及び剥離クリープの試験用にサンプルを調製するに当たり、ポリウレタン接着剤溶液を、厚さ51マイクロメートルのポリエステルフィルムバックグ上にコーティングし、70℃のオープン内で15分間乾燥させて、接着厚さが約50マイクロメートルのシングルコート接着テープを準備した。

【0093】

落下、耐リフト、及び引張衝撃の試験のために、2層の転写テープを一緒に積層して、100µm接着剤サンプルを作製した。

20

【0094】

比較例1（CE1）：メカニカルスターラー、冷却器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、50.0gのヒドロキシル末端ポリエステルPH-56（ヒドロキシル価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、撹拌しながら2.8gのDBTDAの1wt% MEK溶液と、6.26gのModur MLQと、を加えた。2時間の反応後、20gのMEKを加え、系の粘度を低くした。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を加えて、固体含量を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。実施例E1のMw及び多分散度は、GPCによって求め、それぞれ85K及び1.98である。TgはDSCによって求め、 -0.1 ℃である。

30

【0095】

実施例2（E2）：メカニカルスターラー、冷却器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、30.0gのヒドロキシル末端ポリエステルPH-56（ヒドロキシル価56mg KOH/g）、1.83gのDMPA、及び10.0gのMEKを入れた。この溶液を75℃まで加熱した後、撹拌しながら3.0gのDBTDAの1重量% MEK溶液と、9.37gのModur MLQと、を加えた。2時間の反応後、20gのMEK及び20gのPH-56を加え、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、75℃で撹拌した。最後に、32gのMEKを加えて、固体含量を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。実施例E2のMw及び多分散度は、GPCによって求め、それぞれ76.1K及び2.26である。この溶液をMEKで5%まで更に希釈して、プライマー溶液として使用した。

40

【0096】

実施例3（E3）：メカニカルスターラー、冷却器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、87.5gのヒドロキシル末端ポリエステルDPR-5205-16A（ヒドロキシル価30.5mg KOH/g）、3.5gのHA0135LV2、20.0gのMEK、及び0.05gのDBTDAを入れた。この溶液を80℃まで20分間加熱して、均一な溶液を得、次に撹拌しながら7.49gのVESTANAT TMDIを加えた。2時間の反応後、20gのMEKを加え、系の粘度を低くした。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80℃に維持した。最

50

後に、27 gのMEKを加えて、固体含量を60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。実施例E3のMn、Mw、及び多分散度は、GPCによって求め、それぞれ22622、177967、及び7.86である。TgはDSCによって求め、-4.81である。

【0097】

実施例4(E4)：メカニカルスターラー、冷却器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、87.5 gのヒドロキシル末端ポリエステルDPR-5205-16A(ヒドロキシル価30.5 mg KOH/g)、3.5 gのHA0135LV2、20.0 gのMEK、及び0.05 gのDBTDAを入れた。この溶液を80℃まで20分間加熱して、均一な溶液を得、次に攪拌しながら5.99 gのDesmodur Hを加えた。2時間の反応後、30 gのMEKを加え、系の粘度を低くした。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80℃に維持した。最後に、68.5 gのMEKを加えて、固体含量を45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。実施例E4のMn、Mw、及び多分散度は、GPCによって求め、それぞれ39262、164066、及び4.178である。TgはDSCによって求め、-7.1である。

【0098】

実施例5(E5)：E4ポリマー溶液に、100部の乾燥E4ポリマーに基づいて、1 phrのAlAcAcを、この溶液を接着フィルムにキャストする直前に、加えた。1.7 phrの2,4-ペンタンジオンもこの溶液中加入して、コーティング前の溶液のゲル形成を防止した。

【0099】

実施例6(E6)：E4ポリマー溶液に、100部の乾燥E4ポリマーに基づいて、0.25 phrのビスアミドを、この溶液を接着フィルムにキャストする直前に、加えた。

【0100】

実施例7(E7)：E4ポリマー溶液に、100部の乾燥E4ポリマーに基づいて、Dualite(Greenville, SC)からの25 µm予備発泡したマイクロスフィア2.3 phrを加え、十分に混合した。

【0101】

比較例8(CE8)：メカニカルスターラー、冷却器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、87.5 gのヒドロキシル末端ポリエステルDPR-5205-16A(ヒドロキシル価30.5 mg KOH/g)、3.5 gのHA0135LV2、20.0 gのMEK、及び0.05 gのDBTDAを入れた。この溶液を80℃まで20分間加熱して、均一な溶液を得、次に攪拌しながら8.88 gのMondur MLQを加えた。2時間の反応後、20 gのMEKを加え、系の粘度を低くした。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80℃に維持した。最後に、26.5 gのMEKを加えて、固体含量を60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。実施例E8のMn、Mw、及び多分散度は、GPCによって求め、それぞれ15157、48880、及び3.22である。TgはDSCによって求め、-5.83である。

【0102】

実施例9(E9)：メカニカルスターラー、冷却器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、87.5 gのヒドロキシル末端ポリエステルDPR-5205-16A(ヒドロキシル価30.5 mg KOH/g)、3.5 gのHA0135LV2、20.0 gのMEK、及び0.05 gのDBTDAを入れた。この溶液を80℃まで20分間加熱して、均一な溶液を得、次に攪拌しながら8.70 gのTXMDIを加えた。2時間の反応後、20 gのMEKを加え、系の粘度を低くした。次に、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80℃に維持した。最後に、27 gのMEKを加えて、固体含量を60重量%以下に調節し、濁りのない透明なポリウレタ

ン P S A 溶液を得た。実施例 E 9 の M n、M w、及び多分散度は、G P C によって求め、それぞれ 1 3 4 8 9、4 6 3 8 0、及び 3 . 4 3 である。T g は D S C によって求め、1 . 3 4 である。

【 0 1 0 3 】

実施例 1 0 (E 1 0) : メカニカルスターラー、冷却器、及び窒素導入口を取り付けた樹脂製反応容器に、8 7 . 5 g のヒドロキシル末端ポリエステル D P R - 5 2 0 5 - 1 6 B (ヒドロキシル価 2 0 . 1 m g K O H / g)、3 . 5 g の H A 0 1 3 5 L V 2、2 0 . 0 g の M E K、及び 0 . 0 4 7 g の D B T D A を入れた。この溶液を 8 0 まで 2 0 分間加熱して、均一な溶液を得、次に攪拌しながら 4 . 6 6 g の H D I を加えた。2 時間の反応後、3 0 g の M E K を加え、系の粘度を低くした。約 1 0 時間、又は F T - I R に
10
より遊離 N C O 基が観察されなくなるまで、温度を 8 0 に維持した。最後に、4 5 g の M E K を加えて、固体含量を 5 0 重量 % 以下に調節し、濁りのない透明なポリウレタン P S A 溶液を得た。実施例 E 1 0 の M n、M w、及び多分散度は、G P C によって求め、それぞれ 3 8 5 3 9、2 0 8 0 3 1、及び 5 . 3 9 である。乾燥ポリウレタンポリマー 1 0 0 部に基づいて、0 . 2 5 p h r のビスアミドの架橋剤を、コーティングの直前に加えた。

【 0 1 0 4 】

実施例 1 1 (E 1 1) : E 1 0 ポリマー溶液に、1 0 0 部の乾燥 E 1 0 ポリマーに基づいて、1 p h r の A l A c A c を、この溶液を接着フィルムにキャストする直前に加えた。1 . 7 p h r の 2 , 4 - ペンタンジオンもこの溶液に加えて、コーティング前
20
の溶液のゲル形成を防止した。

【 0 1 0 5 】

実施例 1 2 (E 1 2) : E 1 0 ポリマー溶液に、1 0 0 部の乾燥 E 4 ポリマーに基づいて、0 . 2 5 p h r のビスアミドを、この溶液を接着フィルムにキャストする直前に加えた。

【 0 1 0 6 】

比較例 1 3 (C E 1 3) : これは 3 M から市販されているアクリル接着剤であり、比較例として含めた。

【 0 1 0 7 】

表 3 に、上記の実施例及び比較例の物性及び接着剤特性の一覧を示す。本発明における P U 組成物によって、アクリル接着剤と比較して、比類なき高温剥離クリープ及び耐リフ
30
ティング性能が得られた。E 4 と比較して、E 5、E 6、及び E 7 に見られるように、7 0 C の剪断は、化学架橋の追加によって改善された。

【 表 4 】

表 3. 実施例及び比較例の物性及び接着剤特性

サンプル ID#	イソシアネートの種類	-COOH [mmol/100g PU]	MW	DSC T _g (°C)	RTで1時間放置後のSS上の剥離(N/mm)	70°C 剪断(分)	70°C 剥離クリープ(分)	PMMA 上での70°C リフティング(mm)	85°C/85% RH リフティング(mm)
CE1	MDI	0	85K	-0.1	0.67	72	68		
CE8	MDI	5.49	49K	-5.8	0.56	10000+	666		
E9	TMXDI	5.50	46K	1.3	0.69	129	329		
E3	TMDI	5.57	178K	-4.8	0.70	1,342	366		
E4	HDI	5.66	164K	-7.1	0.82	8957	3882		
E5	HDI	5.66	164K		0.72	10000+	665		
E6	HDI	5.66	164K		1.04	10000+	2127	0	0
E7	HDI	5.66	164K		0.68	10000+	2544	0	0
E12	HDI	5.74	208K		0.64	5602	5292		
CE13	NA	-	NT	NT	0.53	10000+	250		

【 0 1 0 8 】

引張落下性能を、最初に、プライマー実施例 E 2 で下塗りした A 1 及び P C パネルにより評価した。プライマー溶液を手動でパネルに適用するには、表面が完全にコーティングされる最少量を用い、長方形のヘッドスワブ(T e x w i p e (登録商標)、(K e r n
50

ersville, NC, USA)からのClean Tips (登録商標) Swabs) によった。プライマーコーティングをRTで10分間乾燥させた後、テープを適用した。結果を表4に示す。脂肪族イソシアネートを有するポリウレタン接着剤、すなわちE3及びE4は、芳香族イソシアネートを有するものに比べて、すなわちE1、E8及びE9に比べて、はるかに良好に機能した。

【表5】

表4. プライマー実施例E2による引張落下試験の結果。結果は、明らかに目視で破損が認められる前の落下数として示してある。

サンプル	40 CM	70 CM	120 CM	200 CM
CE1	19			
CE8	30	12		
E9	30	15		
E3	30	30	20	
E4	30	30	30	18

10

【0109】

次に、引張落下性能もプライマーE2を用いずに評価した(表5)。プライマーを用いなくても、脂肪族イソシアネートを有するポリウレタン接着剤は、芳香族イソシアネートを有するポリウレタン接着剤及びまたアクリル接着剤の両方と比較して、比類なき耐落下性を示した。E6及びE7の比較で示されるように、発泡ミクロスフィアの含有により、落下性能が更に改善された。ポリオールのMwを増加させることによってまた、E4及びE12の比較で見られるように、落下性能が改善される。

20

【0110】

芳香族及び脂肪族イソシアネートを有するポリウレタン接着剤のためのプライマーを用いた場合と用いなかった場合とで、落下性能において同じ傾向が観察されたという驚くべき事実は、その差が、界面特性ではなくバルク物性に由来することを示唆している。E3がE8に比べて、わずかに高いTgにもかかわらず、より優れた落下性能を有しているため、Tgによっても、その差を完全に説明することができない。脂肪族イソシアネートを有するPUポリマーは、接着剤内において衝撃応力をより均等に配分させることができ、したがって高い界面及びバルク応力集中並びに初期の接合破損の可能性を低減すると思われる。

30

【表6】

表5. プライマーを用いていない引張落下試験の結果。結果は、明らかに目視で破損が認められる前の落下数として示してある。

サンプル	40 CM	70 CM	120 CM	200 CM
CE1	2			
E3	30	12		
E4	30	19		
E6	30	20		
E7	30	30	30	8
E12	30	30	30	3
CE13	2			

40

【0111】

本発明における組成物は、市販のアクリル接着テープと比較して優れた耐薬品性(表6を参照されたい。)を有する。

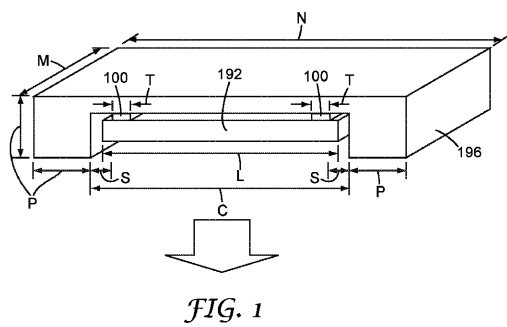
【表 7】

表6. 耐薬品性についての評価

サンプルID#	オレイン酸	IPA／H ₂ O
CE1	5	5
E4	5	5
E6	5	5
E5	5	5
E10	5	5
E11	5	5
E6	5	5
E7	5	5
CE13	1	3

10

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 チェン, チョン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ルー, ヨンシャン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 マ, ジンジン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 アンダーソン, ジョナサン ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 上坊寺 宏枝

- (56)参考文献 特表2003-524042(JP, A)
米国特許第00569237(US, A)
特開2010-006972(JP, A)
特表2013-533906(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10