

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6388578号
(P6388578)

(45) 発行日 平成30年9月12日(2018.9.12)

(24) 登録日 平成30年8月24日(2018.8.24)

(51) Int.Cl.	F 1
C09J 171/00 (2006.01)	C09J 171/00
C09J 175/04 (2006.01)	C09J 175/04
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06
C09J 7/30 (2018.01)	C09J 7/30
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00

D 請求項の数 13 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2015-519232 (P2015-519232)
(86) (22) 出願日	平成25年7月5日(2013.7.5)
(65) 公表番号	特表2015-526547 (P2015-526547A)
(43) 公表日	平成27年9月10日(2015.9.10)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2013/064284
(87) 國際公開番号	W02014/006189
(87) 國際公開日	平成26年1月9日(2014.1.9)
審査請求日	平成28年7月1日(2016.7.1)
(31) 優先権主張番号	12305816.6
(32) 優先日	平成24年7月6日(2012.7.6)
(33) 優先権主張国	歐州特許庁(EP)

(73) 特許権者	501305888 ボスティク エス. アー. フランス国 93211 ラ プレーヌ サン ドゥニ アヴニュ デュ ブレジダ ン ウィルソン 253
(74) 代理人	100092277 弁理士 越場 隆
(74) 代理人	100155446 弁理士 越場 洋
(72) 発明者	グバール, ダヴィド フランス国 60200 コンピエーニュ リュ ドゥ ラ ユイティエンム ディ ヴィジョン 24

審査官 澤村 茂実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】湿った環境中の結合のための接着剤組成物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 μ m 以上の水性媒体の層厚で被覆された少なくとも一つの表面へ少なくとも一つの接着剤組成物の使用であって、

上記接着剤組成物は少なくとも一つの基材と少なくとも一つの接着剤層とを有し、この接着剤層が下記の (a) ~ (d) を含む接着剤組成物を硬化させて得られたものであることを特徴とする使用 (比率は接着剤組成物の総重量をベースにした比率) :

(a) 20 ~ 85 重量 % の下記 (i) ~ (iii) の中から選択される少なくとも一つのシリル - 含有ポリマー :

(i) 1 つの分子当たり 1 . 9 ~ 2 . 1 個のシリル官能基を有するシリル - 含有ポリエーテル、

(ii) シリル - 含有ポリウレタン、

(iii) ポリウレタン - ポリエーテルおよびポリウレタン - ポリエステル・ブロックを有するシリル - 含有ポリウレタンおよびこれらの混合物、

(b) 25 ~ 80 重量 % の少なくとも一種の相溶性のある接着樹脂、

(c) 0 . 01 ~ 3 重量 % の少なくとも一種の触媒、

(d) 5 重量 % 以下の溶媒。

【請求項 2】

上記のシリル - 含有ポリマーの少なくとも 90 重量 % が、1 分子当たり 1 . 9 ~ 2 . 1 個のシリル官能基を有するシリル - 含有ポリエーテル、シリル - 含有ポリウレタン、ポリ

10

20

ウレタン - ポリエーテルおよびポリウレタン - ポリエステル・ブロックを有するシリル - 含有ポリウレタンおよびこれらの混合物の中から選択される請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

粘着樹脂が、フェノール変性テルペン樹脂、炭化水素樹脂、エステルガム樹脂、アクリル酸樹脂およびこれらの混合物の中から選択される請求項 1 または 2 に記載の使用。

【請求項 4】

上記基材が保護用非粘着層である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 5】

上記の水性媒体が水、海水、雨水および体液の中から選択される請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の使用。

10

【請求項 6】

1 μm 以上 の水性媒体で被覆された上記表面が皮膚表面、バスルームまたは台所器具の表面、配管、パイプ、水槽用具、ボート、屋根、橋梁、壁材の中から選択される請求項 1 に記載の使用。

【請求項 7】

物品の修理、および / または、漏れの予防、および / または、物品表面の補強、および / または、多重積層物品の製造、および / または、接着による積層での請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 8】

1 μm 以上 の水性媒体の層厚で被覆された一つの表面へ少なくとも一つの基材と接着剤層とを有する粘着物品の結合方法であって、

20

上記接着剤層は下記の (a) ~ (d) :

(a) 20 ~ 85 重量 % の下記 (i) ~ (iii) の中から選択される少なくとも一つのシリル - 含有ポリマー :

(i) 1 つの分子当たり 1 . 9 ~ 2 . 1 個のシリル官能基を有するシリル - 含有ポリエーテル、

(ii) シリル - 含有ポリウレタン、

(iii) ポリウレタン - ポリエーテルおよびポリウレタン - ポリエステル・ブロックを有するシリル - 含有ポリウレタンおよびこれらの混合物、

(b) 25 ~ 80 重量 % の少なくとも一種の相溶性のある粘着樹脂、

30

(c) 0 . 01 ~ 3 重量 % の少なくとも一種の触媒、

(d) 5 重量 % 以下の溶媒、

を含む接着剤組成物を硬化させて得られたものであり (比率は接着剤組成物の総重量をベースにした比率) 、

下記 (a) ~ (c) の段階を有することを特徴とする方法 :

(a) 粘着物品が保護用非粘着層を有する場合には、粘着物品からこの保護用非粘着層を除外し、

(b) 粘着物品を表面上に取り付け、

(c) 粘着物品に圧力を加える。

【請求項 9】

40

上記の (a) 、 (b) または (c) の少なくとも一つの段階を水中で実行する請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

上記表面が皮膚表面、バスルームまたは台所器具の表面、配管、パイプ、水槽用具、ボート、屋根、橋梁、壁材の中から選択される請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法を含む、物品の修理、および / または、漏れの予防、および / または、対象表面を補強、および / または、多重積層物品の製造、および / またはおよび / または、接着による積層方法。

【請求項 12】

50

粘着物品上へ圧力を加える時に表面と接着剤の層との間に閉じ込められた実質的に全ての水および／または空気分子を除く請求項8～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

剥離強度が時間の経過とともに低下しない請求項8～12のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、湿った環境中で結合（ボンディング）させるための接着剤組成物の使用に関するものである。本発明はさらに、湿った環境中で結合させる方法にも関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

感圧接着剤（Pressure-Sensitive Adhesive）またはPSAは、それが塗布された基材（下地または担体、キャリヤともよばれる）にわずかな圧力を加えた時に室温で表面に瞬間にタックを与える物質である。

【0003】

上記基材は一つ以上の層を有する紙またはポリマー材料のフィルムで構成できる。基材を覆った接着剤の層自体は例えばシリコン処理されたフィルムから成る保護用の非粘着層（「リリース・ライナー」とよばれる）で被覆できる。必要に応じて基材の背面上または面上に非粘着層を作る／存在させることもできる。テープではこれが普通の形である。この背面側の非粘着層によって基材と接着剤層の背面とが接触したときに接着する問題なしに接着剤層でコーティングされた基材を巻き取ることができる。例えば、基材は両面に非粘着層または表面を有するリリース・ライナーにすることができる。この形状では基材に接着剤層をコーティングでき、コーティングされた基材を巻き取り、巻き戻すことができる。粘着物品を巻き戻すと、接着剤層を有する基材が得られる。この粘着物品を被接着物に取り付けた後、基材を除去すると、結合された物品には接着剤層のみが残り、基材は無くなる。これが「転写テープ」の普通の形である。こうして得られる多層システムは一般に直径が2m、幅が1mの大きいリールの形に巻き取られ、包装され、保存され、輸送される。

20

【0004】

一般に、PSAは溶剤相中に接着剤組成物を溶かしたものである。この溶媒の目的は接着剤生産時の接着剤の混合、ハンドリングまたはポンプ輸送を良くし、溶媒を蒸発させて接着剤層を薄い層に容易にコーティングできるようにすることにある。しかし、溶媒の使用は厳しく制限されており、その規制は厳しくなっている。

30

【0005】

最近では水をベースにした接着剤が開発されている。これによって溶媒に関連する問題は解決されたが、蒸発段階に関連する課題は残ったままである。すなわち、コーティングされた接着剤組成物から水を蒸気させるのに必要なエネルギーが極めて大きいため、この方法はエネルギー需要に関して満足できるものではなく、環境の観点で不満が残っている。

40

【0006】

最近では溶媒を含まない溶媒フリーな技術をベースにした接着剤が開発されている。この接着剤には「ホットメルト感圧（Hot Melt Pressure-Sensitive）接着剤」（HMPSA）という名前をつけられる。このHMPSAは一般に熱可塑性ポリマー、特にエラストマーのブロックコポリマーから成り、通常は粘着樹脂（タッキファイア）および可塑剤を含んでいる。

【0007】

用途によっては湿った環境、例えば湿った霧氷気中や水中で結合を行うことができる感圧接着物品を必要としている。また、湿った表面上に結合できる感圧接着物品を必要とす

50

る用途もある。

【0008】

そうした用途の中では下記用途を挙げることができる：

- 1) 医療用途、例えば包帯、ブリストー、創傷当て材、電極パッド、石膏等、
- 2) 衣服の用途、例えば雨天用衣服、水中活動用衣服、
- 3) マスキングフィルム、レタリング、移し絵、グラフィックアート用P S A フィルム、P S A プロット品、
- 4) 建築用途、特に湿った気候用、雨の環境が常時または頻繁である用途用の建築物または建築接合部品、例えば橋梁、屋根材、壁材、給水塔、製造プラント、湿地帯、水処理センター、水族館、バスルーム、台所、その他、
- 5) 車両部品が常時または永久的に湿気環境に曝される運輸分野、例えばバス、トラック、営業用車両、ボート、船舶、航空機の製造または修理等の用途、
- 6) ガスまたは液体の運搬、例えばパイプ。

【0009】

湿った環境の液体としては天然水、滞留水または流水、海水、雨水、洗浄水組成物、消毒水組成物、遊泳プールの水、下水、消防用水、ガス、オイルまたは電気を流す任意の装置または機械用の冷却水を挙げることができる、

【0010】

体液は有意な量の水を含むので湿った環境と見なすことができる。体液の例としては汗、唾液、血液、尿、大便、リンパ液を挙げることできる。

【0011】

湿った表面としては皮膚の表面、湿った区域に存在する表面、例えば屋根、バスルームまたは台所の表面、または、湿った気候中に存在する任意の表面を挙げることができる。

【0012】

結合は永久結合または着脱可能な結合にすることができる、高いまたは低いタックを有することができ、高い耐剪断抵抗性を有することもできる。結合が時間の経過とともに増加する必要とする場合もある。

【0013】

ある種の用途では高い剥離強度、例えば5N/cm以上の剥離強度で特徴づけられる結合を必要とし、他の用途では低い剥離強度、例えば0.75～5 N/cmの間、好ましくは0.80～5N/cmの間、より好ましくは0.90～1N/cmの間、より好ましくは1～5N/cmの間の剥離強度で特徴づけられる結合を必要とする。

【0014】

特許文献1（米国特許第US 6,296,730号明細書）には水性環境用の接着剤組成物が記載されている。この接着剤組成物は低毒性溶媒に溶かした樹脂-可塑剤-変性アクリロニトリル-ブタジエンエラストマーから成る。

【0015】

特許文献2（米国特許第US 8,028,353号明細書）にはプール用の発泡体装置が記載されている。この発泡体はホットメルト接着剤、溶媒ベースの接着剤、水ベースの接着剤またはUV-硬化型ポリマーの中から選択される接着剤層を有する。

【0016】

特許文献3（欧州特許第EP 1715015号公報）には1分子当たり0.3～0.7当量の加水分解可能なシリル基を含んだオキシアルキレンポリマーと、粘着付与剤樹脂と、硬化触媒とから成る感圧接着剤組成物が記載されている。

【0017】

特許文献4（米国特許公開第US 2010/0147443号明細書）には、一つのポリマー層が防水層を形成可能な発泡剤から成る少なくとも一つの接着剤層を有する接着テープが記載されている。この接着剤層は溶媒をベースにしたポリマーから調製される。

【0018】

特許文献5（米国特許公開第US 2011/0166285号明細書）には、10%～50重量%のシラ

10

20

30

40

50

ン-末端基を有するポリマーと、0.5~20重量%の(メタ)アクリレートブロック共ポリマーと、85~40重量%の充填材および添加剤とを含む組成物が記載されている。この組成物は本発明の組成物とは異なっている。さらに、この組成物は充填材の量が常に高く、パテの形をしている。これは本発明の目的物ではない。

【0019】

特許文献6(国際公開第WO 2005/044888号公報)には、シリル基含有のポリウレタンから成形された接着性成形物が記載されているが、この特許文献6に記載の組成物は本発明の組成物とは相違している。さらに、結合方法も異なっている。すなわち、上記の成形物は表面上に圧力で取り付けられ、それによって架橋と結合とが同時に実行される。

【0020】

特許文献7(国際公開第WO 2009/106699号公報)には2つのアルコキシランタイプの末端基を有するポリウレタンをベースにした熱架橋性接着剤組成物が記載されている。

【0021】

特許文献8(欧州特許第EP 2 336 208号公報)には2つの加水分解可能なアルコキシラン-タイプの末端基を有するポリエーテルをベースにした熱架橋性接着剤組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献1】米国特許第US 6,296,730号明細書

20

【特許文献2】米国特許第US 8,028,353号明細書

【特許文献3】欧州特許第EP 1715015号公報

【特許文献4】米国特許公開第US 2010/0147443号明細書

【特許文献5】米国特許公開第US 2011/0166285号明細書

【特許文献6】国際公開第WO 2005/044888号公報

【特許文献7】国際公開第WO 2009/106699号公報

【特許文献8】欧州特許第EP 2336208号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

30

しかし、特許文献7(国際公開第WO 2009/106699号公報)および特許文献8(欧州特許第EP 2336208号公報)には湿った環境中で結合するための接着剤組成物の使用については記載がない。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明の第1の対象は、下記(a)~(d)：

(a) 20~85重量%の下記(i)~(iii)の中の中から選択される少なくとも一つのシリル基を有するポリマー：

(i) 1つの分子当たり1.9~2.個のシリル官能基を有するシリル含有ポリエーテル、

(ii) シリル-含有ポリウレタン、

40

(iii) ポリウレタン-ポリエーテルおよびポリウレタン-ポリエステル・ブロックを有するシリル-含有ポリウレタンおよびその混合物、

(b) 25~80重量%の少なくとも一種の相溶性粘着樹脂、

(c) 0.01~3重量%の少なくとも一種の触媒、

(d) 5重量%以下の溶媒、

から成る接着剤組成物(比率は接着剤組成物の総重量に対する比率)の、湿った環境中の少なくとも一つの表面を少なくとも一つの物品上へ結合するための使用にある。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の一実施例の概念図。

50

【図2】本発明の他の実施例の概念図。

【図3】本発明のさらに他の実施例の概念図。

【図4】2つの表面を結合する本発明の他の実施例の概念図。

【発明を実施するための形態】

【0026】

上記の湿った環境中の結合は下記の中から選択するのが好ましい：

- 1) 湿度レベルが5%以上である少なくとも一つの表面の結合、
- 2) 水溶性媒体の層で覆われた少なくとも一つの表面の結合、
- 3) 少なくとも20%の相対湿度で特徴づけられる雰囲気中の少なくとも一つの表面の結合。

10

【0027】

本発明の一実施例では、上記の使用が少なくとも一つの基材と、一つの表面上の接着剤の層とから成る粘着物品の結合のための使用であり、上記接着剤の層は上記接着剤組成物を硬化することによって得られる。

【0028】

接着剤組成物のシリル-含有ポリマーの少なくとも90重量%は、1分子当たりのシリル官能基の数が1.9~2.1個であるシリル-含有ポリウレタン、シリル-含有ポリエーテル、ポリウレタン-ポリエーテルおよびポリウレタン-ポリエステル・ブロックを有するシリル-含有ポリウレタンおよびこれらの混合物の中から選択するのが好ましい。

【0029】

本発明の一つの実施例では、粘着樹脂はフェノール変性テルペン樹脂、炭化水素樹脂、エステルガム樹脂、アクリル酸樹脂およびこれらの混合物の中から選択される。

20

【0030】

本発明の一つの実施例では、基材は保護用非粘着層、好ましくはシリコン処理されたフィルムである。

【0031】

本発明の一つの実施例では、湿った環境は天然水、滞留水または流水、海水、雨水、湿地帯、特に、任意用途の複合水、例えば遊泳プール水、下水水、消防水、ガス、オイルまたは電気を使う任意の装置または機械の冷却水、洗浄水組成物、消毒水組成物、体液、例えば汗、唾液、血液、尿、大便またはリンパ液の中から選択される。

30

【0032】

本発明の一つの実施例では、上記の湿った表面が皮膚表面、バスルームまたは台所器具の表面、配管、パイプ、水槽用具、ボート、屋根、橋梁、壁材の中から選択される。

【0033】

本発明の一つの実施例では、上記接着剤組成物は物品の修理、および/または、漏れの予防、および/または、物品表面の補強、および/または、多重積層物品の製造、および/または、接着による積層で使用される。

【0034】

本発明の他の対象は、少なくとも一つの基材と接着剤の層とを有する粘着物品の一つの表面への結合方法であって、上記の接着剤の層が上記接着剤組成物を硬化することによって得られ、下記(a)~(c)：

40

- (a) 保護用非粘着層を取り外し(この層がある場合)、
- (b) 物品を表面上に取り付け、
- (c) 物品に圧力を加える、

の段階を有し、上記(a)または(b)または(c)の少なくとも一つの段階が湿った環境中で実行されるか、上記表面と結合した上記物品を湿った環境と接触させる追加の段階(d)をさらに含むことを特徴とする方法にある。

【0035】

本発明の一つの実施例では、上記の(a)、(b)または(c)の少なくとも一つの段階を水中、好ましくは海水中で実行する。

50

【0036】

結合方法の一つの実施例では、上記表面が湿度レベルが5%以上である表面および水溶性媒体の層で覆われた表面の中から選択され、および／または、湿った環境が少なくとも20%の相対湿度であることで特徴づけられる雰囲気である。

【0037】

本発明の別の対象は、粘着物品を表面上へ結合させる方法、物品の修理、および／または、漏れの予防、および／または、対象表面の補強、および／または、多重積層物品の製造、および／または、接着による積層方法にある。

【0038】

物品上へ圧力を加えた時に、表面と接着剤の層との間に閉じ込められた実質的に全ての水および／または空気分子が除られるのが好ましい。 10

【0039】

本発明の一つの実施例では、剥離強度が時間の経過とともに低下せず、好ましくは時間の経過とともに増加する。

【0040】

本発明の一つの利点は、湿った環境中で結合できる、および／または、湿った環境に耐久性のある結合を形成できる接着剤組成物が提供される点にある。

本発明の他の利点は、湿った環境中での結合が可能な、有意な量の溶媒を含まない接着剤組成物が提供される点にある。

本発明の他の効果は、湿った環境中で0.75N/cm以上の剥離強度、好ましくは0.80N/cm以上、より好ましくは0.90N/cm以上、より好ましくは1N/cm以上の剥離強度を有する結合力が得られる粘着物品が提供される点にある。 20

本発明の他の利点は、湿った環境中でも長期にわたって結合を維持できる点にある。

本発明の他の利点は、湿った環境中でも剥離強度が時間の経過とともに増加する粘着物品が提供される点にある。

【0041】

本発明の上記以外の特徴および利点は、本発明の具体例を示す下記の説明から明らかになるであろう。しかし、本発明が下記具体例に限定されるものではない。

【0042】

本発明の第一の対象は、少なくとも一つのシリル-含有ポリマーと、少なくとも一つの相溶性粘着樹脂と、少なくとも一つの触媒とを含む接着剤組成物の、湿った環境中で一つの表面を物品に結合させるための使用にある。 30

【0043】

本発明の一つの実施例では、接着剤組成物は、基本的に下記で詳細に説明するポリマーの中から選択される少なくとも一つシリル-含有ポリマーと、少なくとも一つの相溶性のある粘着樹脂と、少なくとも一つの触媒とから成る。

【0044】

本発明の一つの実施例では、接着剤組成物は少なくとも2つの物品の少なくとも2つの表面を結合するのに用いられる。

【0045】

本発明では「結合 (bonding)」という用語で「接着」、「固定 (gluing)」、「接着結合」または「接着剤による固定」を意味する。 40

【0046】

「湿った環境中で表面を物品に結合する」という表現は以下のいずれかを含む：

(1)下記の段階を含み、その少なくとも一つの段階は湿った環境中で実行される結合方法：

- (a) 保護用非粘着層を取り外し(この層がある場合)、
- (b) 物品を表面上に取り付け、
- (c) 物品に圧力を加える。

または、

50

(2) 下記の段階を有する結合方法 :

- (a) 湿った環境中では実行しない保護用非粘着層を取り外す段階 (この層がある場合)
- 、
- (b) 湿った環境中では実行しない物品を被結合表面上に取り付ける段階、
- (c) 湿った環境中で実行する物品に圧力を加える段階、
- (d) 湿った環境中で上記表面を接着剤の層と接触させる段階。

【0047】

本発明の一つの実施例では、湿った環境は湿った表面および湿った雰囲気の中から選択されている。

【0048】

「湿った環境」とは相対湿度少なくとも20%であることが特徴づけられる雰囲気を意味する。変形例では分子の少なくとも50%が水分子である雰囲気を意味する。

【0049】

湿度レベルまたは相対湿度は水の体積百分率として表され、それは水の分子数を単位体積中の全分子数で割ったものに対応する。湿度のスケールには直鎖性があるので、湿度レベルは標準的 P . I . D (Proportional-Integral-Derivativeな) 制御装置を用いて表示、調節できる。重量百分率は標準空気について全分子数をベースにした水分子の百分率に0.622の係数をかけて計算できる。各種の環境での湿度レベルについてのアカデミック且つ全体的な情報は「W. Wagner et al., in "International Steam Tables _ Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97"」に記載されている。

【0050】

「湿式表面 (wet surface)」という用語は本来的に湿っている表面か、少なくとも部分的に水性媒体中に含浸されているか、水性媒体がコーティングされている表面を意味する。少なくとも部分的に水性媒体中に浸されている表面とは、その表面を作っている材料が水によって少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%、より好ましくは少なくとも20重量%、有利には少なくとも50重量%が水を含むことを意味する。

【0051】

少なくとも部分的に水性媒体でコーティングされている表面とは、その表面が水性媒体の層で被覆されていることを意味する。この実施例では表面は耐水性でもよい。水性媒体の層は少なくとも約1ミクロン以上^の層厚を有することができる。水性媒体の中では水、例えば天然水、海水または雨水、体液 (例えば汗、唾液、血液、尿、大便またはリンパ液) を挙げることができる。

【0052】

湿式表面の中ではヒト、動物または植物の皮膚 (表面) 、バスルームまたは台所器具の表面、配管、パイプ、水槽表面、船舶、屋根、橋梁、壁材、車両を挙げることができる。

【0053】

湿った雰囲気とは、分子の少なくとも20%、好ましくは、分子の少なくとも30%、好ましくは少なくとも50%、より好ましくは分子の少なくとも70%、さらに好ましくは分子の少なくとも90%が水分子である雰囲気を意味する。本発明の一つの実施例では、湿った雰囲気は分子のほぼ100%が水分子である雰囲気である。

【0054】

本発明の一つの実施例では、湿った雰囲気は天然水、滞留水または流水、海水、雨水、湿地帯、特に遊泳-プール水、下水、消火水等の任意の用途の混合水、ガス、オイルまたは電気を流す装置または機械のための冷却水、洗浄水組成物、消毒水組成物、体液 (例えば汗、唾液、血液、尿、大便またはリンパ液) の中から選択される。

【0055】

本発明の一つの実施例では、上記接着剤組成物が、少なくとも一つの基材と、接着剤組成物を硬化することによって得られる接着剤層とを有する粘着物品を他の物品の表面上結合に使用される。

10

20

30

40

50

【0056】

「粘着物品 (self-adhesive article)」という用語は、追加の接着剤を使わずに、表面上へ手または機械で圧力を加えるだけで結合ができる任意物品を意味する。この「粘着物品」は感圧接着物品 (Pressure Sensitive Adhesive article) も意味する。これらの物品の目的は、他の表面上に形状物、ロゴ、写真または情報を付け、維持、固定または単に動けなくするために、P S A 表面を露出させ、粘着性を使用することにある。この粘着物品は多くの現場、例えば医療、衣類、包装、自動車または建築現場で使用できる。これらの物品は最終用途に応じてウェブ、テープ、開じたセルまたは閉じたセルを有する発泡体等の基材、金属または複合体で作られたテープ材、例えば工業用テープ、D I Y テープ、片面または両面テープ、单層または多層基材、織物、押出成形品、積層ウェブ、ラベル、包帯、創傷テープ、プリスター、電極、石膏、パッチで、P S A 塗布テープ、道路標識ラベル、グラフィックアート用 P S A フィルムの形にすることができます。

10

【0057】

基材は永久的な基材でも着脱可能な基材でもよい。基材が着脱可能な基材である場合、基材はリリース・ライナーとよばれる保護用非粘着層であるのが好ましい。

【0058】

物品が着脱可能な基材 (リリース・ライナーとよばれる) から成る場合には、表面上に一旦結合した後は、結合された物品には接着剤の層のみが残る。この形状は両面テープを作るのに用いられることが多い。

20

【0059】

粘着物品は基材の片側または両側に接着剤の層を有することができる。基材の両側が硬化した接着剤組成物でコーティングされている場合、両側の接着剤組成物は同じものでも異なるものでもよいが、少なくとも片側には本発明の接着剤組成物でコーティングされる。

30

【0060】

粘着物品はラベル、テープ、パッチまたは包帯の形にすることができます。本発明の一つの実施例では、接着剤組成物は物品の修理、例えば穴またはひび割れを有する物品または裂け目の修理に使用できる。本発明の接着剤組成物はプラント移植術またはヒトまたは動物の治療にも使用できる。本発明の一つの実施例では、本発明の接着剤組成物は漏れの防止または修理に使用できる。漏れはガスまたは液体の漏れにすることができます。本発明の接着剤組成物はさらに、パイプまたは配管のような物品表面の補強にも使用できる。本発明の一つの実施例では、接着剤組成物は接着のために層を重ねる、例えば多重積層物品の製造で用いられる。

【0061】

[図1]～[図4]は本発明のいくつかの実施例を示したものである。

[図1]の粘着物品は接着剤組成物2と基材3とから成り、乾式環境下で表面1上へ取り付られる。結合後の表面の層1、2、3の様子は正面図を示す[図B]および側面を示す[図B']に示してある。次いで、結合された表面を[図C]に示す湿った雰囲気4中に置くか、[図D]に示す水5中に入れる。

40

【0062】

本発明の一つの実施例では、被表面が湿った表面で、雰囲気が乾燥した雰囲気または湿った雰囲気である。[図2]は水6の層の存在によって示された被結合表面1が湿った表面である場合を示している。この表面1上に接着剤組成物2と基材3とから成る粘着物品が取り付けられる。水6は物品上に圧力を加えることで追い出される。結合された表面は[図B](正面図)および[図B'](側面図)に示してある。

【0063】

本発明の一つの実施例では、被結合表面が湿った雰囲気中にある。例えば、表面が液体中、例えば水中に浸されている。[図3]では被結合表面1は既に湿った環境中にあり、例えば水5中にある(図A)。粘着物品は接着剤組成物2と基材3とから成り、表面1上に取り付けられる。結合は湿った環境中で実行される。この図では水中に浸された状態で

50

行われる。結合後に得られた結合表面は [図 B] (正面図) および [図 B'] (側面図) に示してある。

【 0 0 6 4 】

本発明の一つの実施例では、物品に含まれる基材がリリース・ライナーである。このリリース・ライナーは物品を取り付ける時に除去される。

【 0 0 6 5 】

[図 4] は基材 3 がリリース・ライナーである本発明の一実施例を示している。

[図 4] に示した段階の中の少なくとも 1 つの段階は湿った環境中で実行される。例えば、表面 1 が湿った表面であるか、表面 7 が湿った表面である、 ([図 2] に示した場合) および / または、結合を湿った雰囲気中で実行する ([図 3] に示した場合) または結合後の表面を湿った環境中に置く ([図 1] に示した場合) にすることができる。 10

【 0 0 6 6 】

[図 4] で、粘着物品は接着剤層 2 と基材 3 とを有し、表面 1 上へ押圧される。得られた結合表面は [図 B] (正面図) および [図 B'] (側面図) に示してある。次いで、リリース・ライナーである基材 3 を接着剤層から取り外すと表面 1 に結合した接着剤層 2 が得られる。 [図 C] は正面図、 [図 C'] は側面図である。次いで、 [図 C] (または [図 C']) の集合体接着剤層 2 を利用して表面 7 を結合する。得られた 2 つの結合表面 1 と 7 は [図 D] (正面図) および [図 D'] (側面図) に示してある。

【 0 0 6 7 】

[図 4] に示した実施例は多くの現場、例えば自動車工業または建設工業での取り付け、例えば木材パネル、カーペットまたは台座 (plinths) の取り付けで実行できる。この実施例では、上記物品は、結合前は接着剤層とリリース・ライナーとから成るが、取り付け後は物品が接着剤層のみから成る。結合済みの物品は 2 つの表面の間に存在する。 20

【 0 0 6 8 】

接着剤の層は硬化 (cured) された接着剤組成物である。「硬化」とは特定の使用状態で要求される機能に十分なモル比で「架橋」することを意味する。

【 0 0 6 9 】

本発明の一つの実施例では、接着剤組成物は下記から成る :

(1) 20 ~ 85 重量 % 、好ましくは 30 ~ 75 重量 % の少なくとも一種のシリル-含有ポリマー、 30
(2) 25 ~ 80 重量 % 、好ましくは 25 ~ 70 重量 % の少なくとも一種の粘着樹脂、
(3) 0.01 ~ 3 重量 % 、好ましくは 0.1 ~ 2 重量 % の少なくとも一種の触媒。

【 0 0 7 0 】

本発明の一つの実施例では、接着剤組成物が下記から成る :

(1) 20 ~ 85 重量 % 、好ましくは 30 ~ 75 重量 % の少なくとも一種のシリル-含有ポリマー、
(2) 25 ~ 80 重量 % 、好ましくは 25 ~ 70 重量 % の少なくとも一種の粘着樹脂、
(3) 0.01 ~ 3 重量 % 、好ましくは 0.1 ~ 2 重量 % の少なくとも一種の触媒。

【 0 0 7 1 】

本発明の接着剤組成物は 5 重量 % 以下の溶媒、好ましくは 3 重量 % 以下の溶媒、好ましくは 1 重量 % 以下の溶媒、より好ましくは 0.5 重量 % 以下の溶媒を含む。 40

【 0 0 7 2 】

「溶媒」とは 20 ~ 150 の沸点を有する溶媒を意味する。この溶媒はシリル-含有ポリマー中に存在できる。

【 0 0 7 3 】

接着剤組成物は揮発性の有機系溶剤を 5 重量 % 以下含むのが好ましい。揮発性の有機系溶剤の中では低沸点の炭化水素、ケトン、アルコールまたはエスティルから作られたものを挙げることができる。溶媒の量を少なくすることで製造業者またはユーザが安全に製造および / または使うことができ、溶媒の使用に対する非常に厳しい規制、特に環境問題からの規制に対応した接着剤組成物を提供することができる。 50

【0074】

既に述べたように、本発明の接着剤組成物は少量の溶媒、一般には材料の総重量をベースにした量の5重量%以下の量の溶媒で、30以上 の温度、好ましくは70以上、より好ましくは90以上の温度で塗布することができる。本発明の接着剤組成物は、平均分子量が100~250,000グラム/モル、好ましくは200~80,000グラム/モル、より好ましくは500~60,000グラム/モルで且つ0.01~4モル/kg、好ましくは0.1~3.5モル/kgのシリル化された(silylated)官能基を含む化学構造を有する少なくとも5重量%のオリゴマーまたはポリマーまたは大きい分子を含むのが好ましい。

【0075】

本発明の一つの実施例では、上記のシリル化された官能基が少なくとも部分的に硬化した後の、PSA挙動を示す接着剤の層のガラス板上のループタックは少なくとも0.75N/cm、好ましくは少なくとも0.80N/cm、より好ましくは少なくとも0.90N/cm、より好ましくは少なくとも1N/cmであるのが好ましい。

10

【0076】

本発明の一つの実施例では、上記の接着剤の層は少なくとも5N/cm、好ましくは少なくとも6N/cm、より好ましくは少なくとも7N/cm、より好ましくは少なくとも8N/cmのループタックを有する。

【0077】

本発明の一つの実施例では、本発明の接着剤組成物は0.75~8N/cmの間、好ましくは0.8~7N/cmの間、より好ましくは0.90~6N/cmの間、より好ましくは1~5N/cmの間のループタックを有する。

20

【0078】

上記のループタック値は、物品を表面上に結合した直後、および/または、物品を表面上に結合してから数時間後、および/または、物品を表面上に結合してから数日後に得られる。

【0079】

本発明の一実施例では、接着剤組成物が本質的に下記から成る(比率は接着剤組成物の総重量をベースにした比率) :

(a) 20~85重量%の下記(i)~(iii)の中から選択される少なくとも一種のシリル-含有ポリマー :

30

(i) 1分子当たり1.9~2.1個のシリル基を有するシリル-含有ポリエーテル、

(ii) シリル-含有ポリウレタン、

(iii) ポリウレタン-ポリエーテルおよびポリウレタン-ポリエステル・ブロックおよびこれらの混合物を有するシリル-含有ポリウレタン、

(b) 25~80重量%の少なくとも一種の相溶性粘着樹脂、

(c) 0.01~3重量%の少なくとも一種の触媒、

(d) 5重量%以下の溶媒。

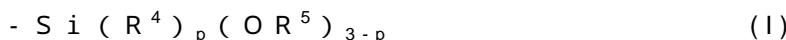
【0080】

シリル-含有ポリマー

上記ポリマーは有意量の溶媒を含まない(一般には溶媒は材料の総重量の5重量%以下)シリル-含有ポリマーである。「シリル-含有ポリマー」とは平均分子量が100~250,000グラム/モル、好ましくは200~80,000グラム/モル、より好ましくは500~60,000グラム/モルで、0.1~4モル/kgのシリル化された官能基を有する化学構造を有するオリゴマーまたはポリマーまたは大きい分子を意味する。シリル化された官能基はポリマーの末端にグラフトされているか、ポリマー鎖の任意の位置にグラフトされていてもよい。「シリル化された官能基」とは下記の式(I)を意味する:

40

【0081】



(ここで、

R^4 および R^5 は、各々が1~4つの炭素原子を有する直鎖、分枝鎖のアルキル基を表し

50

、互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R⁴ (または R⁵) が存在する場合には互いに同一でも異なっていてもよく、

ρ は 0 、 1 または 2 に等しい整数である)

【 0 0 8 2 】

樹脂の数平均モル質量は、ポリスチレン標準品を較正に使用した当業者に周知のゲル透過クロマトグラフ (Gel-Permeation Chromatography, G P C) 法に従って測定できる。

【 0 0 8 3 】

本発明の一つの実施例では、シリル-含有ポリマーはシリル-含有ポリエーテル、シリル-含有ポリウレタン、ポリウレタン-ポリエーテルおよびポリウレタン-ポリエステル・ブロックを有するシリル-含有ポリウレタンおよびこれらの混合物の中から選択される。 10

【 0 0 8 4 】

シリル-含有ポリエーテルは 1 分子当たり 1.9 ~ 2.1 個のシリル官能基、好ましくは 1 分子当たり 1.95 ~ 2.05 個のシリル官能基、理想的には 1 分子当たり 2 個のシリル官能基を有するのが好ましい。

【 0 0 8 5 】

シリル-含有ポリウレタンは 1 分子当たり 1.9 ~ 2.1 個のシリル官能基、好ましくは 1 分子当たり 1.95 ~ 2.05 個のシリル官能基、理想的には 1 分子当たり 2 個のシリル官能基を有するのが好ましい。

【 0 0 8 6 】

ポリウレタン-ポリエーテルおよびポリウレタン-ポリエステルを有するシリル-含有ポリウレタンは、 1 分子当たり 1.9 ~ 2.1 個のシリル官能基、好ましくは 1 分子当たり 1.95 ~ 2.05 個のシリル官能基、理想的には 1 分子当たり 2 個のシリル官能基を有するのが好ましい。 20

【 0 0 8 7 】

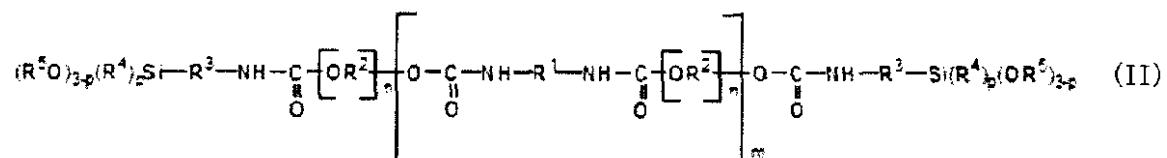
本発明の好ましい変形例では、本発明の接着剤組成物中の上記のシリル-含有ポリマーの少なくとも 90 重量 % 、好ましくは少なくとも 95 重量 % 、より好ましくは少なくとも 98 重量 % が、 1 分子当たり 1.9 ~ 2.1 個のシリル官能基に有するシリル-含有ポリエーテル、シリル-含有ポリウレタン、ポリウレタン-ポリエーテルおよびポリウレタン-ポリエステル・ブロックを有するシリル-含有ポリウレタンおよびこれらの混合物の中から選択される。さらに好ましくは、本発明の接着剤組成物中のシリル-含有ポリマーは 1 分子当たり 1.9 ~ 2.1 個のシリル官能基を有するシリル-含有ポリエーテル、シリル-含有ポリウレタン、ポリウレタン-ポリエーテルおよびポリウレタン-ポリエステル・ブロックを有するシリル-含有ポリウレタンおよびこれらの混合物の中からだけ選択される。 30

【 0 0 8 8 】

本発明の一つの実施例では、接着剤組成物は特許文献 7 (国際公開第 WO 2009/106699 号公報) および特許文献 8 (欧州特許第 EP 2336208 号公報) に記載のタイプのシリル-含有ポリウレタン (P 4) である。

【 0 0 8 9 】

本発明の一つの実施例では、接着剤組成物は下記の式 (II) を有するシリル-含有ポリウレタン (P 4) から成る : 40



【 0 0 9 0 】

(ここで、

R¹ は 5 ~ 15 の炭素原子を有する芳香族または脂肪族の直鎖、分岐鎖または環式の炭化水素ベースの二価基を表し、

R² は 1 ~ 4 つの炭素原子を有する直鎖または分岐鎖の二価アルキレン基を表し、

50

R³は1～3つの炭素原子を有する直鎖の二価アルキレン基を表し、

R⁴およびR⁵は各々が1～5つの炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル基を表し、互いに同一でも異なっていてもよく、複数のR⁴（またはR⁵）が存在する場合、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、

nは式-[OR²]_nのポリエーテル・ブロックの数平均分子量を300Da～30kDaにする整数であり、

mは式（II）のポリマーの数平均分子量を600Da～60kDaにする整数であり、

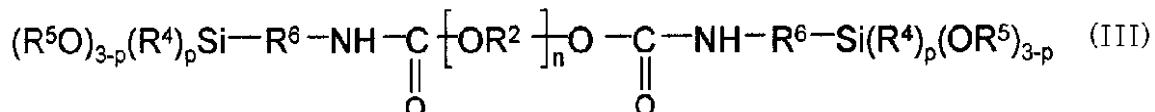
pは0、1または2に等しい整数である）

【0091】

特許文献8（欧州特許第EP 2336208号公報）に記載のシリル-含有ポリエーテル（P3）

10

本発明の他の実施例では、接着剤組成物は下記の式（III）を有するシリル-含有ポリエーテル（P3）から成る：



【0092】

（ここで、

R²は1～4つの炭素原子を有する直鎖または分岐鎖の二価アルキレン基を表し、

R⁶は1～6つの炭素原子を有する直鎖の二価アルキレン基を表し、

R⁴およびR⁵は各々が1～4つの炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル基を表し、互いに同一でも異なっていてもよく、複数のR⁴（またはR⁵）が存在する場合、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、

nは式（III）のポリマーの数平均分子量を20kDa～40kDaの間にする整数であり、

pは0、1または2に等しい整数である）

【0093】

シリル-含有ポリウレタン（P1）

本発明の一つの実施例では、シリル-含有ポリマーは下記プロセスで得られるシリル-含有ポリウレタン（P1）である：

30

（a1）ポリエーテル・ポリオール（A1）から成るアルコールの混合物を化学量論より過剰な量のジイソシアネート（B1）と反応させて、少なくとも2つの末端-NCO基を有するポリウレタン-ポリエーテル・ブロック（C1）を作り、

（b1）上記工程で得られた生成物（C1）を化学量論量または過剰量の、または-アミノシラン（D1）と反応させる。

【0094】

さらに、第2工程（b1）で、アミノシラン（D1）が第1工程（a1）の終わりに残っているジイソシアネート（C）と定量的に反応してイソシアネートのシラン誘導体を形成する。この誘導体はシリル-含有ポリマーの架橋反応に寄与する。この誘導体はシリル-含有ポリマーと反応してシロキサン結合を有する三次元ネットワークを形成する。

40

【0095】

ポリウレタン-ポリエーテルおよびポリウレタン-ポリエステル・ブロックを有するシリル-含有ポリウレタン（P2）

本発明の一つの実施例では、シリル-含有ポリマーはポリウレタン-ポリエーテルおよびポリウレタン-ポリエステル・ブロックシリル-含有ポリウレタン（P2）である。このシリル-含有ポリウレタン（P2）は下記のプロセスで得られる：

（a2）ポリエーテル・ポリオール（A2）から成るアルコールの混合物を化学量論量より過剰量のジイソシアネート（B2）と反応させて、少なくとも2つの末端-NCO基を有するポリウレタン-ポリエーテル・ブロック（C2）を形成し、

（b2）上記工程で得られたポリウレタン（C2）を化学量論量より過剰量のポリエステ

50

ル・ポリオール (D 2) と反応させて、各々が末端-OH基を有するポリウレタン・ポリエステル・ブロック中に少なくとも2つの末端ブロックを有するポリウレタン・ポリエーテルとポリウレタン・ポリエステル・ブロックを有するポリウレタン (E 2) を形成し、(c 2) 上記工程の末端-OH基を有するポリウレタン (E 2) を化学量論量のイソシアネートシラン (F 2) と反応させる。

【0096】

(P 1) および (P 2) を製造するための工程 (a 1) および (a 2)

ポリエーテル・ポリオール (A 1) および (A 2) は脂肪族および芳香族のポリエーテルポリオールの中から選択するのが好ましい。より好ましくは、その平均分子質量は0.5~20kDaで、そのヒドロキシル官能性 (functionality) は2~4.6である。このヒドロキシル官能性 (functionality) は1モルのポリエーテル・ポリオール当たりのヒドロキシル官能基の平均数である。

【0097】

脂肪族ポリエーテル・ポリオール (A 1) および (A 2) の例としては下記のオキシアルキル誘導体を挙げることができる：

(1) ジオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチル・グリコール；

(2) トリオール、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサン-1,2,6-トリオール；

(3) テトロール、例えばペンタエリスリトール。

これらは市販されている。

【0098】

本発明の一つの実施例では、ポリエーテルポリオール (A 1) または (A 2) はジオールモノマーの縮合で得られるポリエーテルまたはジオールモノマーの縮合で得られるポリエーテルと30重量%以下のトリオールモノマーの縮合で得られるポリエーテルとの混合物の中から選択する。

【0099】

本発明の一つの実施例では、ポリエーテルポリオール (A 1) または (A 2) は2つまたは3つのヒドロキシル官能基を有するポリプロピレングリコール (PPG) の中から選択される。その例としては下記を挙げることができる：

(1) Voranol (登録商標) EP 1900：分子量が約3800Daで、ヒドロキシル指数 I_{OH} が28mg KOH/gの二官能 PPG、

(2) Voranol (登録商標) CP 755：分子量が約700Daで、ヒドロキシル指数 I_{OH} が237mg KOH/gの三官能 PPG、

両方ともダウ社から入手できる。

【0100】

本発明の好ましい実施例では、ポリエーテル・ポリオール (A 1) または (A 2) は多分子度 (polymolecularity) が1~4のポリプロピレングリコールの中から選択される。多分子度 (polymolecularity) とは重量平均分子質と数平均分子量との間の比である。この種のポリプロピレングリコールはバイエル社から商品名ACCLAIM (登録商標) で市販されている。例としては下記を挙げることができる：

(1) PPG ACCLAIM (登録商標) 6300：分子量が約6000Daで、ヒドロキシル指数 I_{OH} が28.3mg KOH/gの三官能性 PPG、

(2) ACCLAIM (登録商標) 8200N：分子量が約8000Daで、ヒドロキシル指数 I_{OH} が13.5mg KOH/gの二官能 PPG、

(3) ACCLAIM (登録商標) 12200：分子量が約12000Daで、ヒドロキシル指数 I_{OH} が10mg KOH/gの二官能 PPG、

(4) ACCLAIM (登録商標) 18200：分子量が約18000Daで、ヒドロキシル指数 I_{OH} が6.5mg KOH/gの二官能 PPG、

【0101】

10

20

30

40

50

最初の段階の(a 1)または(a 2)で使用するポリエーテルポリオール(A 1)または(A 2)を含む組成物は、60~500Daの分子質量を有するジオールおよびポリアミンの中から選択される一種以上の連鎖延長剤をさらに含むことができる。

【 0 1 0 2 】

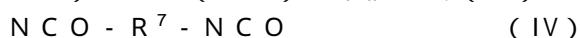
この種のジオールの例としてはエチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジエチレンギリコール、ジプロピレンギリコール、3-メチル-15-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-エチル-13-ヘキサンジオール、N,N-ビス(ヒドロキシ-2-プロピル)アニリン、3-メチル-15-ペンタンジオールを挙げることができる。

【 0 1 0 3 】

上記ポリアミンの例としては、エチレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチルトルエンジアミンを挙げることができる。

【 0 1 0 4 】

ポリウレタン製造の最初の段階(a 1)または(a 2)で使用されるジイソシアネート(B 1)または(B 2)は下記の式(IV)を有する

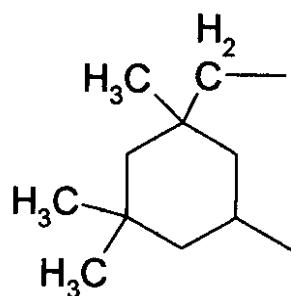


(ここで、R⁷は5~15の炭素原子を有する脂肪族または芳香族の炭化水素二価基を表し、この基は直鎖、分岐鎖または環式にすることができる)

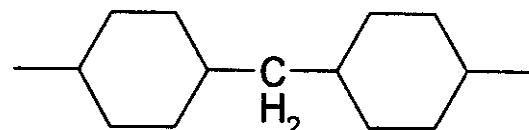
【 0 1 0 5 】

本発明の一つの実施例では、R⁷は2つの遊離原子価を有する下記の二価基の中から選択される：

(1) イソホロン由来の二価基：

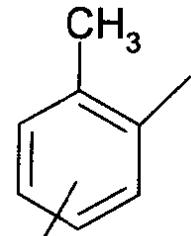


(2)



(3) (CH₂)₆ - (ヘキサメチレン基)

(4)



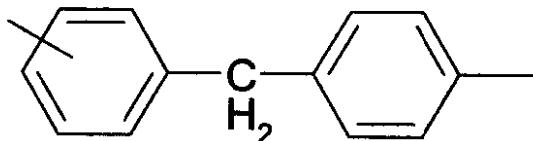
(5)

10

20

30

40



【0106】

この種のジイソシアネートは市販されている。

式(IV)のジイソシアネート(B1)または(B2)のR⁷は脂肪族基であるのが好ましく、イソホロン・ジイソシアネート(IPDI)が特に好ましい。

10

【0107】

上記方法の第1段階(a1)または(a2)では式(IV)のポリエーテル・ポリオール(A1)または(A2)が過剰量のジイソシアネート(B1)または(B2)と反応する。このことは段階(a1)または(a2)の両方の反応物の量が、連鎖延長剤として使われるジオールおよび/またはジアミン中に存在する-OH、-NH₂および/またはNH群の当量数によって増加する-OH基(ポリエーテル・ポリオール中に存在する)の当量数と比較して、-NCO基(ジイソシアネート中に存在する)の当量数に対して過剰量であること意味する。

【0108】

これらの量は、当量比-NCO/OHが1.3~5であることに対応するのが好ましい。この比は-NCO基の当量数を両方の反応物(ジイソシアネートと、連鎖延長剤を含むポリエーテルポリオールの混合物)の対応する量による-OH、-NH₂および/または-NH官能基の当量で割ったものに等しいものとして定義される。反応装置に送られる反応物の量はこの比を基礎として決定され、ポリエーテル・ポリオールに関してはヒドロキシル指数I_{OH}を基礎として決定される。ヒドロキシル指数I_{OH}は1グラムのポリエーテル・ポリオール当たりのヒドロキシル官能基の数であり、本明細書ではヒドロキシル官能基の投与物中のKOHのミリグラムの当量数で表される。

20

【0109】

ジイソシアネート(B1)または(B2)が脂肪族のジイソシアネートの場合には、段階(a1)または(a2)は触媒の存在下で実施するのが好ましい。触媒は有機金属塩、例えば鉛、コバルト、鉄、ニッケル、チタン、ビスマス、亜鉛、錫の有機金属塩または複合体、例えばジブチル錫ジラウレート(DBTL)、チタンテトライソプロピレートまたはビスマス/亜鉛カルボキシレートの中から選択するのが好ましい。

30

【0110】

段階(a1)または(a2)の反応装置に予め入れた所定量のポリエーテル・ポリオール(A1)または(A2)中に適当な量のジイソシアネート(B1)または(B2)を導入する。この段階は50~100の温度で実行するのが好ましい。

【0111】

(P1) 製造プロセスでの段階(b1)

段階(b1)では、段階(a1)で得られたポリウレタン(C1)を式(V)の、または-アミノシラン(D1)と反応させる：



(ここで、

R⁸およびR⁹は、水素原子または直鎖、分岐鎖または環式のC1~C10脂肪族、芳香族炭化水素基を表し、互いに同一でも異なっていてもよく、

R¹⁰は、直鎖、分岐鎖のC1~C10アルキル基を表すか、R¹¹またはR¹²と同じ意味を表し、

R¹¹およびR¹²は、直鎖または分岐鎖のC1~C8アルコキシ基またはC1~C8アシ

40

50

ロキシ基を表し、互いに同一でも異なっていてもよく、
q および r は、0 または 1 に等しく互いに同一でも異なっていてもよい)

【0112】

商用的に利用可能である タイプ (q = r = 0 に対応) または タイプ (q = r = 1 に
対応) のアミノシラン (D1) を使用するのが好ましい。

【0113】

下記を満たす式 (V) のアミノシラン (D1) を使用するのが好ましい：

R⁸が水素原子またはC1 - C6アルキル基またはC3 - C6シクロアルキルを表し、

R⁹が水素原子を表し、

R¹⁰がメチル、エチル、メトオキシ、エトオキシの中から選択され、

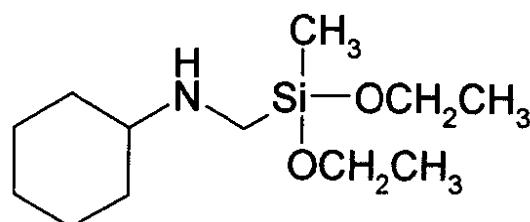
R¹¹およびR¹²がメトオキシまたはエトオキシ群を表す。

10

【0114】

例としては下記を挙げることができる：

(1) 245.5gのモル質量を有する下記の式 (VII) を有する -アミノシラン：

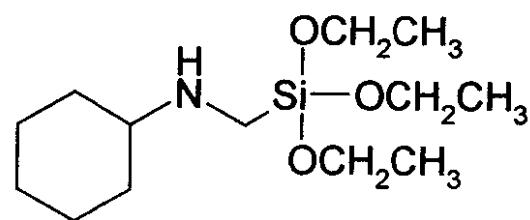


20

(Wacker Chemie AG社からGeniosil (登録商標) XL 924で入手可能)

【0115】

(2) 275.5gのモル質量を有する下記の式 (VIII) を有する -アミノシラン：



30

(Wacker Chemie AG社からGeniosil (登録商標) XL 926で入手可能)

【0116】

(3) 235gのモル質量を有する式 nBu-NH-(CH₂)₃-Si(OMe)₃を有する
-アミノシラン (Evonik Degussa Company社からDynasylan (登録商標) 1189で入手可能
)

(4) 179.3gのモル質量を有する式 NH₂-(CH₂)₃-Si(OMe)₃を有する -ア
ミノシラン (Momentive Company社からSilquest (登録商標) A-1110で入手可能)

(5) 221.1gのモル質量を有する式 NH₂-(CH₂)₃-Si(OEt)₃を有する -ア
ミノシラン (Momentive Company社からSilquest (登録商標) A-1110で入手可能)

40

【0117】

本発明の好ましい実施例では、アミノシラン (D1) は -アミノシラン (式 (V) で
q = r = 1 に対応) である。

【0118】

好ましくは、R¹⁰、R¹¹およびR¹²の各々がエトオキシ基を表す式 (V) の -アミノ
シランを使用することで対応するシリル - 含有ポリウレタン (P1) の湿度に対する安定
性が改良する。

【0119】

段階 (a1) で得られたポリウレタン (C1) と反応するアミノシラン (D1) の量は
- NCOモル数 / (D1) のモル数の当量比が 0.95 ~ 1 に対応するように決める。

50

【0120】

実際には、反応装置に導入するアミノシラン（D1）の対応量は、段階（a1）で得られるポリウレタン（C1）中に含まれる-NCO基のモル数から計算される。このモル数は計算するか、および/または、ポリウレタン（C1）の分析で求める。これはポリウレタン（C1）の末端の-NCO基と段階（a1）で反応しなかったイソシアネートモノマー（B1）の-NCO基とから成る。過剰量のアミノシラン（D1）を使用するので、段階（a1）の重縮合反応で反応しなかったイソシアネートモノマー（B1）の官能基を含めて、段階（a1）で製品中に存在する全てのNCO官能基が確実に反応する。

【0121】

段階（b1）は40～100の温度で実行するのが好ましい。段階（b1）の終わりにシリル-末端のポリウレタン（P1）が得られる。

【0122】

(P2)を製造するプロセスの段階（b2）

段階（a2）の終わりに得られる-NCO末端基を有するポリウレタン-ポリエーテル・ブロック（C2）を、上記プロセスの段階（b2）に従って、ポリエステル・ポリオール（D2）と反応させる。

ポリエステル・ポリオール（D2）は脂肪族または芳香族のポリエステル・ポリオールおよびこれらの混合物の中から選択される。その平均分子質量は1～10kDa、より好ましくは2～6kDaであるのが好ましく、そのヒドロキシル官能性は2～4にことができる。

【0123】

例としては下記を挙げることができる：

(1)ひまし油等の天然起源のポリエステル・ポリオール；

(2)下記の縮合で得られるポリエステル・ポリオール：

(2-1)一種以上の脂肪族化合物（直鎖、分岐鎖または環式）または芳香族のポリオール、例えばエタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ブテンジオール、スクロース、グルコース、ソルビトール、ペニタエリスリトール、マンニトール、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンおよびこれらの混合物の縮合

(2-2)一種以上のポリカルボン酸またはそのエステルまたは無水物誘導体、例えば1,6-ヘキサン二酸、ドデカン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、1,18-オクタデカン二酸、フタル酸、コハク酸およびそれらの酸の混合物、マレイン酸または無水フタル酸のような不飽和無水物またはカプロラクトンのようなラクトンの縮合。

それらの製品の多くは市販されている。

【0124】

(P2)を製造するプロセスで使用されるポリエステル・ポリオール（D2）の中では、ヒドロキシル官能性が2に等しい下記の製品を挙げることができる：

(1)KURARAY(登録商標)P-1010(クラレ社から入手可能)(アジピン酸と6-メチル-15-ペンチルジオールの縮合で得られるポリオール、1000Daの分子量を有し、ヒドロキシル数は112、室温で液体)

(2)TONE(登録商標)0240(ユニオン・カーバイドから入手可能)(約2000Daの分子量を有し、I_{OH}は56に等しく、約50の融点を有するポリカプロラクトン)

(3)DYNACOLL(登録商標)7381(約3500Daの分子量を有し、I_{OH}は30に等しく、約65の融点を有する)

(4)DYNACOLL(登録商標)7360(アジピン酸とヘキサンジオールの縮合で得られる)(約3500Daの分子量を有し、I_{OH}は30に等しく、約55の融点を有する)

(5)DYNACOLL(登録商標)7330(約3500Daの分子量を有し、I_{OH}は30に等しく、約85の融点を有する)

(6)DYNACOLL(登録商標)7363(アジピン酸とヘキサンジオールとの縮合で得られる)(約5500Daの分子量を有し、I_{OH}は21に等しく、約57の融点を有する)

10

20

30

40

50

上記のDYNACOLL（登録商標）はEVONIK社から入手可能。

【0125】

使用するポリオール（D2）は、ポリカプロラクトン、ひまし油または1,3-プロパンジオール、タンジオールおよび/または1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸および/またはフタル酸との縮合で得られるポリエステル・ポリオールであるのが好ましい。

【0126】

段階（b2）で使用するポリエステル・ポリオールの-OH官能性は2～3であるのが好ましく、特に官能性は2であるのが好ましい。

【0127】

段階（b2）でポリウレタン（C2）は官能基当量として過剰量のポリエステル・ポリオール（D2）と反応する。反応物の量は-NCO/-OH当量比が0.10～0.80に対応するのが好ましい。この当量比は上記定義のものである。反応装置に送られる反応物の量はこの比を基礎として決定され、ポリエステル・ポリオールに関しては上記ポリエーテル・ポリオールで定義したヒドロキシル指数 I_{OH} も加えて決定される。 10

【0128】

段階（b2）で使用するポリエステル・ポリオールの融点は有意な結晶化度に対応する55以上であるのが好ましい。それによって、得られるポリウレタンの「グリーン強度」が改良される。

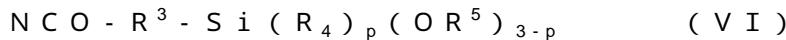
【0129】

段階（b2）で、適当な量のポリエステル・ポリオール（D2）を、予め反応装置に入れた所定量のポリウレタン（C2）中に導入するのが好ましい。反応は70～110の温度で行うのが好ましい。 20

【0130】

(P2)を製造するプロセスの段階(c2)

段階（c2）では段階（b2）の終了時に得られる-OH末端基を有するポリウレタン（E2）を式（V1）のイソシアネートシラン（F2）と反応させる：



（ここで、

R^3 は1～3つの炭素原子を有する直鎖アルキレン二価基を表し、

R^4 および R^5 は各々が2～4つの炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のアルキル基を表し、互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^4 （または R^5 ）が存在する場合にはそれらは互いに同一でも異なっていてもよく、 30

p は0、1または2に等しい整数である）

【0131】

式（V1）のイソシアネートシランは市販されている。その例としては商品名Geniosil（登録商標）GF 40で市販の-イソシアネート-n-プロピル-トリメトキシシランまたは商品名Geniosil（登録商標）XL-42で市販の-イソシアネート-メチル-ジメトキシメチルシランを挙げることができる（両方ともWacker Company社から入手可能）。

【0132】

段階（c2）で使用するイソシアネートシラン（F2）およびOH末端基を有するポリウレタン（E2）の量は、-NCO/-OH当量比が0.95～1.05に対応するのが好ましい。段階（c2）は約100の温度で実施するのが好ましい。段階（c2）の終了時にシリル-含有ポリウレタン（P2）が得られる。 40

【0133】

粘着樹脂

接着剤組成物に含まれる粘着樹脂（タック付与樹脂）において、「相溶性のある樹脂粘着」とはシリル-含有ポリマーと重量比率50%/50%において実質的に均一なブレンド物を与える粘着樹脂を意味する。

【0134】

本発明の一つの実施例では、粘着樹脂は軟化点が150以下、好ましくは130以下、よ 50

り好ましくは120 以下であるのが好ましい。

【0135】

本発明の一つの実施例では、粘着樹脂は下記の中から選択される：

- (i) フェノール変性テルペン樹脂、
- (ii) 炭化水素樹脂、
- (iii) ロジンエステル樹脂、
- (iv) アクリル樹脂。

【0136】

本発明の一つの実施例では、フェノール変性テルペン樹脂は110 ~ 130 の軟化点を有する。本発明の一つの実施例では、炭化水素樹脂は70 ~ 120 の軟化点を有する。本発明の一つの実施例では、ロジンエステル樹脂は90 ~ 110 の軟化点を有する。シリル-含有ポリマーおよび/または粘着樹脂の軟化点はASTM E28規格に従って測定できる。本発明の一つの実施例では、フェノール変性テルペン樹脂はフリーデルクラフト (Friedel-Crafts) 触媒の存在下でテルペン炭化水素とフェノールを重合して得られる。

10

【0137】

本発明の一つの実施例では、炭化水素樹脂は下記の中から選択される：

(1) []-メチル-スチレンの重合 (フェノールとの反応を含むことが多い) で得られる樹脂

(2) 石油カットに由来する約5、9または10個の炭素原子を有する不飽和脂肪族炭化水素混合物の水素化、重合または(芳香族炭化水素との)共重合によって得られる樹脂(無水マレイン酸がグラフトされてもよい)、

20

(3) 一般にフリーデルクラフト触媒の存在下で、モノテルペン(またはピネン)のようなテルペン炭化水素の重合で得られるテルペン樹脂、

(4) 天然テルペンベースのコポリマー、例えばスチレン-テルペン、-ビニールトルエン・テルペンおよびビニルトルエン-テルペン

【0138】

本発明の一つの実施例では、ロジンエステル樹脂は、天然起源または変性されたロジン、例えば松ヤニから抽出したロジン、植物の根から抽出したウッドロジンおよび水素化、ダイマー化、重合またはモノアルコールまたはポリオール、例えばグリセリンでエステル化したその誘導体の中から選択される。

30

【0139】

本発明の一つの実施例では、上記の非アクリル樹脂(i)、(ii)または(iii)の分子量は10,000 Da以下、好ましくは2,000Da以下、より好ましくは1,000Da以下である。

【0140】

「アクリル酸樹脂」とはポリマー鎖中で(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクリレートのモノマーが有意量、好ましくは少なくとも5重量/重量% (w/w)、より好ましくは、少なくとも10重量/重量% (w/w)、より好ましくは少なくとも20重量/重量% (w/w)、より好ましくは少なくとも30重量/重量% (w/w) であるポリマーまたはオリゴマーと定義される。

40

【0141】

本発明の一つの実施例では、(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクリレートモノマーはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-ヘプチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、メタクリル酸グリシジル、アルキルクロトネート、酢酸ビニル、ジ-n-ブチルマレート、ジ-オクチルマレート、アセトアセトキシルメタクリレート、アセトアセトキシルアクリレート、アセトアセトキシプロピルメタクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド

50

、ヒドロキシエチルメタクリラート、ヒドロキシエチルアクリレート、アリルメタクリレート、メタクリレート、テトラヒドロフルフィリルアクリレート、テトラヒドロフルフィリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-2-メトオキシメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、イソボミルアクリレート、イソボミルメタクリレート、カプロラクトンアクリレート、カプロラクトンメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコール(400)アクリレート、ポリプロピレングリコール(400)メタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、N-ビニル・ピロリドンまたはN-ビニルラクタムの中から選択される。

10

【0142】

(メタ)アクリル酸モノマーは20個以下の炭素原子を有するのが好ましく、(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクリレートモノマーはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ブチル、2-エチルヘキシルアクリレートの中から選択するのが好ましい。

【0143】

本発明の一つの実施例では、アクリル樹脂は少なくとも一つの(メタ)アクリル酸官能基または鎖部分と、少なくとも一つの炭化水素鎖とを有するポリマーの中から選択され、このポリマーはコポリマー、グラフト、反応性、ブロックポリマーの形にすることができる。

【0144】

20

これらの樹脂は100で測定した粘度が100Pa.s以上、150で測定した粘度が100Pa.s以下であるのが好ましい。

【0145】

タイプ(iv)の樹脂は少なくとも一つの炭化水素モノマーと少なくとも一つのアクリレートモノマーの反復単位から成ることができる。この炭化水素モノマーはスチレン、-ビニールトルエン、ビニルトルエン、インデン、メチルインデン、ジビニルベンゼン、ジシクロペニタジエンおよびメチル・ジシクロペニタジエン、石油化学工業から入手可能なC5-およびC5-およびC9-芳香族流中に含まれる重合可能なモノマーから成る群の中から選択される。これらの炭化水素モノマーは一般にルイス酸触媒を使用したカチオン重合によっては種々の比率で重合される。アクリレートモノマーは一般式R_a-CH=CR_b-COOR_cを有する(ここで、R_a、R_b、R_cは互いに独立して水素、脂肪族基および芳香族基から成る群の中から選択される)。

30

【0146】

アクリレートモノマーは下記から成る群の中から選択される:アクリル酸メチル、アクリル酸、メタクリル酸、エチルメタクリレート、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-ヘプチルメタクリレート、2-メチルヘプチル(メタ)アクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、イソ-ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、イソボミル(メタ)アクリレート、ラウリルメタクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、ステアリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、アルキルクロトネート、酢酸ビニル、ジ-n-ブチルマレート、ジ-オクチルマレート、アセトアセトオキシルメタクリレート、アセトアセトオキシエチルアクリレート、アセトアセトオキシプロピルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、アリルメタクリレート、テトサヒドロフルフィリルメタクリレート、テトサヒドロフルフィリルアクリレート、メタクリル酸シクロヘキシル、シクロヘキシル

40

50

アクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エトキシエチル・アクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、イソデシルアクリレート、2-メトオキシアクリレート、2-メトオキシメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、(2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、カプロラクトンアクリレート、カプロラクトンメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタアクリレート、プロピレングリコール(400)アクリレート、ポリプロピレングリコール(400)ベンジルメタアクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ナトリウム1-アリルオキシ-2-ヒドロイルプロピルスルホネート、アクリロニトリルおよびこれらの混合物。

10

【0147】

炭化水素モノマーは芳香族モノマーまたは石油化学製品由来のC9-芳香族流の重合可能なモノマー、石油化学製品由来のC5-ピペリレンまたはC5-イソブレン流のジシクロペンタジエンまたは重合可能なモノマーの群の中から選択するのが好ましい。

【0148】

アクリレートモノマーはアクリル酸および2-エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸ブチルであるのが好ましい。

【0149】

これら樹脂の軟化点は室温から180 度、重量平均分子量は200 ~ 25000ダルトンで、酸価は0 ~ 300mg KOH/gであるのが好ましい。好ましい樹脂は分子量が10,000ダルトン以下、好ましくは2,000Da以下、最も好ましくは1,000Da以下で、軟化点が150 度以下、好ましくは120 度以下、最も好ましくは70 ~ 120 度、酸価が150mg KOH/g以下、より好ましくは100 mg KOH/g以下、最も好ましくは10 ~ 100mg KOH/g以下である。

20

【0150】

本発明の一つの実施例では、接着剤組成物中に1つの樹脂だけが存在する。この場合、アクリル酸樹脂の分子量は300,000以下、好ましくは100,000以下、最も好ましくは20,000以下である。

【0151】

非アクリル酸樹脂は、重合反応の一部として、または、モノマーまたはポリマーへのグラフト基または官能基として、実質的な量でない量の少量のアクリル官能基を含むことができる。

30

【0152】

この種の樹脂は市販され、また、文献に記載されており、例としては下記の製品を挙げることができる：

タイプ(i)の樹脂：

1) DERTOPHEN (登録商標) 1510 (分子量Mn = 約870Da、DRT社から入手可能)

2) DERTOPHEN (登録商標) H150 (分子量Mn = 約630Da、DRT社から入手可能)

3) DERTOPHEN (登録商標) T (分子量Mn = 約500Da、DRT社から入手可能)

4) SYLVAREZ (登録商標) TP 2 040HME (Arizona Chemical社から入手可能)

5) SYLVAREZ (登録商標) TP 95 (分子量Mn = 約1200Da、Arizona Chemical社から入手可能)

40

【0153】

タイプ(ii)の樹脂：

1) NORSOLENE (登録商標) W110 (数平均分子量 = 1000Da、軟化点 = 110 度、フェノールとの反応がない -メチルスチレンの重合によって得られる。Cray Valley社から入手可能)

2) NORSOLENE (登録商標) W80 (NORSOLENE (登録商標) W110と同じ構造であるが、軟化点が80 度以下となる分子量を有する)

【0154】

タイプ(iii)の樹脂：

1) SYLVALITE (登録商標) RE 100 (ペンタエリスリトールロジンエステル、分子量Mn =

50

約1700Da、Arizona Chemical社から入手可能)

【0155】

タイプ(iv)の樹脂:

1) KOLON(登録商標)PX95(Kolon Industries Incから入手可能)または少なくとも1つの(メタ)アクリル酸官能基または鎖部分を有する米国特許第US 7,332,540号明細書に記載の樹脂(式1、第14欄、表3)。このポリマーはコポリマー、グラフトポリマー、反応ポリマーまたはブロックポリマーの形でもよい)

2) Acronal(登録商標)4F(ブチル・アクリレートモノマーの重合で得られる、BASF社(ドイツ)から入手可能)

3) AcResin(登録商標)DS3500(アクリル酸ブチルとアクリル酸モノマーとの共重合で得られる、BASF社(ドイツ)から入手可能)

【0156】

触媒

本発明組成物で使用可能な硬化触媒はシラノール縮合のために当業者に公知の任意の触媒にすることができる。こうした触媒の例としてはチタニウム・アセチルアセトネット(デュポン社からTYZOR(登録商標)AA75で市販)のようなチタンの有機誘導体、アルミニウム・キレート(King Industries社からK-KAT(登録商標)5218で市販)のようなアルミニウム有機誘導体、アミン、例えば1,8-ジアゾビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンまたはDBU)を挙げることができる。

【0157】

他の成分

本発明の接着剤組成物は、シリル-含有ポリマーと一緒に、任意成分として、HMPAの製造でよく使われている熱可塑ポリマー、例えばエチレン酢酸ビニル(EVA)またはスチレン・ブロック共ポリマーをさらに含むことができる。

本発明の硬化性組成物は乾燥剤として加水分解可能なアルコキシシラン誘導体、好ましくはトリメトキシシラン誘導体を3重量%以下の量で含むことができる。この乾燥剤を用いることで本発明の組成物の使用前の貯蔵、運搬中の寿命を延ばすことができる。例としてはUS Momentive Performance Materials Inc社からSILQUEST(登録商標)A-174の名称で入手可能なガンマ-メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0158】

本発明組成物はさらに、可塑剤、例えばジイソノニルフタレート(DINP)または安息香酸エステル、パラフィン系およびナフテン系オイル(例えばESSO社のPRIMOL(登録商標)352)、ポリエチレンホモポリマーのワックス(例えばHoneywell社のAC(登録商標)617)、ポリエチレン/酢酸ビニルコポリマーのワックスまたは顔料、着色剤または充填剤をさらに含むことができる。

【0159】

本発明の接着剤組成物は30重量%以下、好ましく20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下の充填剤を含むのが好ましい。

【0160】

本発明接着剤組成物で使用可能な充填剤の中では鉱物充填剤、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、砂鉱、アルミナ、酸化アルミニウム三水和物、珪酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、珪酸ソーダ、ケイ酸カリウム、雲母および珪石を挙げることができる。

【0161】

最後に、本発明の組成物は0.1~3重量%の一種以上の安定剤(または酸化防止剤)を含むのが好ましい。この安定剤は熱または光の作用で生じる酸素との反応に起因する劣化から組成物を保護するために導入される。この安定剤はCIBA社のIrganox(登録商標)1076またはIRGANOX(登録商標)1010のような遊離基を閉じ込める置換フェノールの一次酸化防止剤を含むことができる。この一次酸化防止剤は単独で使用するか、他の二次抗酸化剤

10

20

30

40

50

または紫外線安定剤と一緒に使用できる。

【0162】

本発明接着剤組成物は下記段階から成る方法で調製できる：

- 1) 空気を含まない雰囲気、好ましくは不活性雰囲気下に50～170 の温度、好ましくは100～170 の温度でシリル-含有ポリマーと粘着樹脂とを混合する段階、
- 2) この混合物を50～90 、有利には約70 の温度に冷却する段階、
- 3) 前記混合物に触媒（必要に応じてさらに乾燥剤およびオプション成分）を入れる段階。

【0163】

「基材」または「担体」とは、その少なくとも一部が粘着物品の接着剤組成物によってコーティングされるか、積層される支持体を意味する。この基材は任意の形状にすることができるが、接着剤層がコーティングされる（結合のための表面に取り付けることができる）少なくとも一つのほぼ平らな表面を有する。基材は粘着物品の各種最終用途に適した化学特性および／または機械特性が全く同じまたは異なる2つの全く同じまたは異なる表面を有することができる。

【0164】

基材は、PSA物品、例えばテープまたはラベル物品を作るのに必要な任意の材料をベースにすることができる。この基材のベース材料としては例えばポリプロピレン、ポリエチレン、紙の他に、この種の物品でハンドリング可能な任意のプラスチックまたは繊維ウェブ、構造物、金属繊維またはガラス繊維ベースの材料を使うことができる。

【0165】

本発明の一つの実施例では、基材はポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）またはポリウレタン（PU）をベースにした担体である。

本発明の一つの実施例では、接着剤層に粘着した基材の片面（前面）および他の面（背面）を非粘着層（例えばシリコン処理された材料の層）で被覆できる。この場合、得られる粘着物品は非粘着層が存在するので基材を容易に巻き取ることができる。非粘着層は接着剤層に付着しないので、非粘着層と接着剤層との間で接着剤が移動することはない。本発明の他の実施例では、基材の一つの面（背面）が非粘着処理される。この基材は基材が非粘着層で被覆された場合と同じ利点を有する。

【0166】

本発明の一つの実施例では、支持体はグリッド（格子）またはメッシュの形または不織布材料である。この場合、接着剤層は支持体の片面上に存在できる。これらの支持体は多孔質であるので塗布中に支持体の内部まで接着剤組成物が浸透でき、その結果、支持体の繊維が接着剤組成物で完全に被覆される。この場合、接着剤層上または接着剤組成物上にリリース・ライナーを配置するのが好ましい。

【0167】

本発明の他の実施例では、基材がリリース・ライナーである。このリリース・ライナーはそれが表面上に取り付けられる前に除去される。リリース・ライナー（保護用非粘着層ともよばれる）はシリコン処理されたフィルムまたは紙で作るのが好ましい。この層は例えば架橋したポリジメチルシロキサン-ベースの材料である。本発明の一つの実施例では、リリース・ライナーは2つの異なる表面を有することができる。この表面は2つの異なる材料で作ることができる。本発明の一つの実施例では、粘着物品の基材がリリース・ライナーだけから成る。この場合、粘着物品の取り付けが終わると、基材は無くなる。この形のテープは一般に「転写テープ」とよばれる。

【0168】

本発明の一つの実施例では、基材の両側に同じまたは2つの異なる接着剤組成物がコーティングされ、その少なくとも一つは本発明の接着剤組成物である。

基材には任意の表面処理、例えば特に濡れ性を良くするためのコロナ処理、研磨処理、予備コーティング処理を施すことができる。

【0169】

10

20

30

40

50

そうした材料は例えば下記から作ることができる：

(1) Estane (登録商標) 58309NAT022 (ポリウレタン材料 (B.F. Goodrich, Cleveland, Ohio))、

(2) Rucothane (登録商標) ポリウレタンまたはHytreFM 4056 (エラストマーのポリエステル、DuPont, Wilmington, Del.) 、

(3) Pebax (登録商標) 2533または3533 (ポリエーテル・ブロック・アミド、Arkema, Paris, France) 。

【0170】

基材上への接着剤組成物のコーティングは連続的または半連続的に行うのが好ましい。

粘着物品は下記段階から成る方法で製造できる：

10

(a) 接着剤組成物を20~160 の所定温度でコンディショニングし、

(b) 段階 (a) で得られた接着剤組成物を担体表面上にコーティングし、

(c) コーティングされた担体表面を20~200 の温度に加熱してコーティングされた接着剤組成物を硬化させ、

必要な場合にはさらに、

(d) 硬化された接着剤の層を基材上へラミネートする。

【0171】

担体表面にコーティングする段階 (b) は公知の任意のコーティング装置、例えばリップダイまたはカーテンコーティングタイプのダイ、ロールを使用して実行される。接着剤組成物の塗布量は単位面積当たり3~2000g/m²、好ましくは5~500g/m²、より好ましくは10~250g/m²である。

20

【0172】

担体表面は接着剤組成物を支持するのに適している。担体表面はリリース・ライナーまたはキャリヤ・フィルムまたはウエブにすることができる。

【0173】

本発明の一つの実施例では、担体表面はシリコン処理された面である。コーティングは連続的または半連続的であるのが好ましい。

【0174】

本発明の一つの実施例では、コーティングされた接着剤組成物はその湿度レベルによって特徴付けられる湿った雰囲気の処理を受ける。この湿った雰囲気は分子の5~100%が水分子、好ましくは分子の10~90%、より好ましくは15~70%が水である雰囲気であるのが好ましい。段階 (c) の硬化に必要とされる時間は単位面積当たりの基材に塗布した接着剤組成物の重量、加熱温度および湿度に応じて1秒~10分で変えることができる。

30

【0175】

この硬化段階は大気中の湿度下でポリマー鎖間にシロキサン-タイプの結合を作つて三次元のポリマーネットワークを作る役目をする。こうして硬化した接着剤組成物が感圧接着剤層であり、それが塗布された基材に所望の付着性およびタックを与える。

【0176】

コーティングは基材上または非粘着支持体上に均一に形成するのが好ましいが、最終物品の所望形状に適した形状に塗布することもできる。

40

【0177】

本発明の一つの実施例では、接着剤組成物のコーティングは、基材の両面上に実行される。基材の両面にコーティングする場合、接着剤組成物は同じものでも別のものでもよく、両面の付着量を同じまたは異ならせることもできる。

【0178】

本発明の他の実施例では、粘着物品は基材の片面または両面の少なくとも一部の上に接着剤の層を有し、この接着剤の層は必要に応じてリリース・ライナーで被覆することができる。本発明の一つの実施例では、粘着物品は接着剤組成物を取り囲んだ2つのリリース・ライナーを有する。この場合、両方のリリース・ライナーは同じまたは異なる材料で作ることができ、および/または、互いに同じまたは異なる層厚を有することができる。

50

【0179】

この発明の他の対象は、少なくとも一つの基材と接着剤層とを有する粘着物品を一つの表面上へ結合する方法にあり、この接着剤層は上記で開示した本発明の接着剤組成物を硬化して得られ、下記の工程：

- (a) 保護用非粘着層を取り外す（保護用非粘着層がある場合）
- (b) 粘着物品を表面上に取付け、
- (c) 粘着物品上に圧力を加える。

から成り、(a)、(b)または(c)の少なくとも一つの段階は湿った環境中で実行されるか、上記表面を物品と接触させる追加の段階(d)を湿気のある環境中で実行する。

【0180】

10

本発明の一つの実施例では、本発明方法の全ての段階を湿った環境中で実行する。

本発明の一つの実施例では、保護用非粘着層を湿った環境の外側で除去する。

本発明の一つの実施例では、段階(a)、(b)および(c)を湿った環境の外側で実行し、その後に粘着物品と結合される表面を湿った環境中に置く。

【0181】

本発明方法で物品上に圧力を加えることで表面と物品の接着剤層との間に閉じ込められている実質的に全ての水および/または空気分子を取り除くことができるのが好ましい。表面と物品の接着剤層との間に閉じ込められている水および/または空気分子を除去することは公知の任意の方法で実行できる。当業者は公知の方法で公知の手段、例えば手またはブレードを使用して接着剤層を結合される表面上へ滑らかに付けることができる。

20

【0182】

本発明の一つの実施例では、結合が時間の経過とともに剥離強度が低下しないことで特徴づけられる。

本発明の一つの実施例では、剥離強度が時間の経過とともに増加する。

本発明方法は上記のいずれか一つのコンディション（状態）に従って実行できる。

【0183】

本発明の結合は剥離強度が時間の経過とともに低下しない、好ましくは剥離強度が時間の経過とともに増加することで特徴づけられる。例えば、剥離強度は液浸時間の経過で低下せず、液浸時間の経過とともに剥離強度が増加するのが好ましい。

【実施例】

30

【0184】

実施例1（本発明）：

下記組成物から得られる接着剤の層を有する粘着物品：

- 1) 53.7重量%のタイプP4のシリル-含有ポリマー、
- 2) 44.7重量%の粘着樹脂 DERTOPHEN (登録商標) H150、
- 3) 1.1重量%の触媒 K-KAT (登録商標) 5218、
- 4) 0.8重量%の安定剤。

【0185】

実施例1の接着剤組成物で使用されるタイプP4のシリル-含有ポリマーは下記の方法に従って調製した：

40

ガラス製反応装置に下記を導入する：

- 1) 961.2g (0.1165モル) のポリイソプロポキシジオール ACCLAIM (登録商標) 8200、
- 2) 12.99g (0.0582モル) イソホロンジイソシアネート (IPDI) (NCO / OH官能基の数の比が0.5に等しいことに対応する)、
- 3) 120ppmのビスマス/亜鉛ネオデカノエートタイプの触媒 (Borchers社からBorchi Kat (登録商標) VP 0244の名称で市販されている)。

【0186】

IPDIのNCO官能基が完全に反応するまで上記混合物を窒素下に85℃で3時間、一定速度で攪拌下する。

次いで、得られたヒドロキシル-末端を有するポリウレタンに24.6g (0.1165モル) の [

50

ガンマ]-イソシアネート-n-プロピルトリメトキシシランを加え、NCO官能基が完全に消えるまで混合物を85に維持する。

得られたタイプP4のシリル-含有ポリマーは55Pa.sの粘度(20rpmで回転するNo.7スピンドルを用い、23でブルックフィールド粘度計を使用して測定)を有し、数平均分子量は約1.3、多分散性指数は約20kDaである。

【0187】

実施例2(比較例) :

ホットメルト感圧粘着物品(HMPSA)

このHMPSA物品は下記のHMPSA組成物から得た接着剤層を有する:

- 1) スチレン含量が18~21重量%で、ジブロック含量が30%以上であるSISコポリマー 10
33重量%、
- 2) 環-球(ring-and-ball)軟化点が約100であるペンタエリスリトール・エステルガム 48重量%、
- 3) ナフテン系鉱油 18重量%、
- 4) 安定剤 1重量%。

実施例2のHMPSA組成物は130~200の間の温度でバッチまたは半バッチミキサを用いてその各成分を混合して調製した。この混合方法は当業者に周知である。

【0188】

実施例3(比較例) :

下記から成る接着剤組成物から得た接着剤層を有する溶媒ベースの粘着物品:

- 1) 31.5重量%の2-エチルヘキシリーアクリレートモノマー、
- 2) 2.1重量%のアクリル酸、
- 2) 1.4重量%のメラミン・ホルムアルデヒド、
- 3) 65重量%の酢酸エチル。

【0189】

上記の2-エチルヘキシリーアクリレートモノマー、アクリル酸モノマーおよびメラミンホルムアルデヒドはAldrich France社から入手した。

実施例3の接着剤組成物は以下の方法で調製した。

加熱マントル、窒素供給弁、攪拌機および還流冷却器を備えた重合反応装置を窒素でバージし、加熱マントルを80にセットし、最初の溶剤(酢酸エチル)(全溶媒量の約70%)を導入した。攪拌機は125回転/分にセットした。最初のモノマーとしてのモノマー混合物を少量(全モノマー量の約15%)を加え、10分間攪拌し、反応装置の内容物を還流加熱した。キックオフ(70)後、ロットを15分間、攪拌下に維持した。モノマー導入速度は3g/分にセットし、ロットの温度は70~80で維持した。全部のモノマーを装置に加えたか後、反応装置の内容物を1時間、攪拌下に維持した。次いで、触媒(メラミン・ホルムアルデヒド)を加えた。最後の供給物として溶媒を加え、溶媒中のポリマー含量が35重量%になるようにした。その後、反応装置を冷却し、排出した。

【0190】

実施例4(比較例) :

DOW CORNING社から入手した280A接着剤組成物

この接着剤組成物はポリジメチルシリコサンゴムと分散樹脂とによって特徴づけられる。この接着剤組成物はシリコーンベースの感圧接着剤である。

【0191】

実施例5(比較例) :

UV-硬化性のアクリルベースのPSA物品

この物品は下記から成る接着剤組成物から得た接着剤層を有する:

- 1) 90重量%の2-エチルヘキシリーアクリレート、
- 2) 7重量%のアクリル酸、
- 3) 1重量%の架橋剤としてのヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、
- 4) 1重量%の安定剤、

10

20

30

40

50

5) 1重量%の光重合開始剤としてのベンゾフェノン。

この接着剤組成物は各成分を混合して得られる。室温で測定した粘度は約6000mPa.sである。

【0192】

実施例6(本発明) :

下記の接着剤組成物から得られる接着剤層を有する粘着物品 :

1) 51.2重量%のシリル-含有ポリマー (Momentive社から市販のタイプP1のSPUR (登録商標) 1050mM

2) 46重量%粘着樹脂DERTOPHENE (登録商標) H150、

3) 2重量%の触媒K-KAT (登録商標) 5218、

4) 0.8重量%の安定剤。

【0193】

実施例7(本発明) :

下記接着剤組成物から得られる接着剤層を有する粘着物品 :

1) 51.2重量%のバイエルから市販のDesmoseal (登録商標) XP 2636 (1分子当たり約2つのシリル官能基を有するタイプP3のシリル-含有ポリマー)

2) 46重量%の粘着樹脂DERTOPHENE (登録商標) H150、

3) 2重量%の触媒K-KAT (登録商標) 5218、

4) 0.8重量%の安定剤。

【0194】

実施例8(本発明) :

下記接着剤組成物から得られる接着剤層を有する粘着物品 :

1) 51.2重量%の実施例1で使用したタイプP4のシリル-含有ポリマー、

2) 32.2重量%の粘着樹脂Kolon (登録商標) PX 95、

3) 13.8重量%の液体の粘着樹脂AcResin (登録商標) DS3500、

4) 2重量%の触媒K-KAT (登録商標) 5218、

5) 0.8重量%の安定剤。

【0195】

実施例1か8の組成物を硬化し、基材上へ塗布して粘着物品を得る。

【0196】

実施例1、6、7、8の接着剤組成物のラミネーション :

支持体層として40cm×20cmの寸法を有する層厚が50μmのポリエチレンテレフタレート(PET)で作られた四角いフィルムを使用した。予め得られた接着剤組成物を100近くの温度に予熱し、カートリッジに導入し、カートリッジからビードを押し出し、支持体層の端部近くにその幅と平行に塗布した。このビードに含まれる接着剤組成物を、塗布装置(コーティング)のリップノズルを支持体層の片側から反対側へ移動させて、支持体の全面上に拡げてほぼ一定の層厚の一様な層にした。このためにフィルム・スプレッダー(ドクターブレードともいわれる)が使用した。こうして塗布した組成物の層は単位面積当たり約50g/mの量に対応する(層厚=約50μm)。付着量は[表1]に示した。次に、接着剤組成物で被覆されたPETシートを130度のスチームが供給されるオープン中に入れて5分架橋した。次いで、得られたシートを同じ寸法を有するシリコン処理された保護フィルムから成る非粘着層上に積層した。

【0197】

実施例2の接着剤組成物のラミネーション :

このHMPSA組成物は標準スロットダイコータを用いて150~170度の温度でコーティングした。接着剤を層厚が50μmのPETシート上に直接に塗布した後、カレンダー加工リリースライナーをその上に積層した。

【0198】

実施例3、4の接着剤組成物のラミネーション :

重合後、マイヤーバーおよびハンドコーティングを使用して目標付着量を得るのに必要な所

10

20

30

40

50

定塗布速度でP E Tシート上に湿式塗布した。塗布後に室温で10分間、換気エリア中に保存し、その後、溶剤ベースの製品に適したオープン中で、120 °で、5分間乾燥した。その後、粘着表面上にリリース・ライナーを取り付けて製品とした。全ての積層品は最低1週間貯蔵した後に、23 °、相対湿度50%で、気候ルーム中で試験した。実施例4の場合には、シリコーンベースの接着剤との相互作用を避けるためにフッ素化処理したリリース・ライナーを選択した。

【0199】

実施例5の接着剤組成物のラミネーション：

調製後、ドクターブレードを用いて接着剤組成物をリリース・ライナー（P E T）上に23 °で約15m/分の速度で約50 μmの層厚にコーティングした。ラミネーション後、紫外線照射法を用いて硬化段階を実行した。UV球は18mW/m²の強度を有し、50g/mで、ライン端で十分な硬化ができるのに十分なバルブ強度を有する。

【0200】

下記の剥離試験は下記に定義の各種の異なる状態下でサンプル製品をコンディショニングした後に実行した：

「乾式取付（dry applied）」：

この試験では湿った環境の外側で接着剤の層からリリース・ライナーを取り外し、湿った環境の外側で上記接着剤の層を表面（試験用ガラス板）上に取り付けた。その後、接着剤の層と結合された表面を水中に20分または24時間漬けた。

「湿式取付（wet applied）」：

この試験では、粘着物品および表面を水中下に浸す。リリース・ライナーを接着剤の層から取り外し、接着剤の層を水中下にある表面上へ直ちに取り付ける。接着剤の層に結合された表面を20分または24時間、水中下に置く。

「湿式湿式取付（wet wet applied）」：

この試験では、粘着物品および表面を水中に浸す。リリース・ライナーは接着剤の層から水中で取り外す。その後、接着剤の層を表面上へ取り付ける前に20秒間待つ。それから、この接着剤の層を水中にある表面上へ取り付ける。接着剤の層と結合された表面を20分、24時間または7日間、水中下に置く。

【0201】

上記のコンディショニングは天然水中および海水中で実行した。海水は海の塩組成で用意した（Aquarium System社のInstant Ocean（登録商標）、塩分 = 1.023）。

上記のコンディショニングを各種表面上：ガラス板、H D P E（高密度ポリエチレン）シート、研磨ステンレス鋼の表面上で実行した。

【0202】

各種浸漬時間後の表面上での180°剥離試験

付着性はFINAT Technical Manual、6th edition、2001に記載のFINAT法No.1に従って表面上での180°剥離試験で評価した。このFINATはSelf-adhesive Label Manufacturers and Convertersのための国際連盟である。この試験の原理は以下のとおりである。

【0203】

硬化した組成物でコーティングされたP E T基材から長方形のストリップ（25mm × 175m）の形をしたサンプルを切り出す。各サンプルを準備した後、上記のコンディショニング条件「乾燥取付」、「湿式取付」または「湿式湿式取付」のいずれか一つの状態下に置く前に、23 °の温度および50%相対湿度で保存する。上記コンディショニング（20分、24時間または7日）の終わりに、過剰な水を除くための特別な注意をせずに、表面を水から出す。それから組立体（表面と接着剤層）を引張試験機にセットし、長方形ストリップの自由端から毎分300mmの分離速度で180°の角度で剥離または非結合（debonding）させる。ストリップを非結合させる（debond）のに必要な力を引張試験機で測定する。

【0204】

対応する結果（N/cmで表示）は、[表1]（表面としてのガラス板上、天然水中）、[表2]（表面としてのガラス板上、海水中）および[表3]（各種表面と天然水中）に

10

20

30

40

50

示した。付着量はg/m²で表示した。

【0205】

【表1】

表面としてのガラス板での天然水中での剥離試験の結果 (N/cm)

実施例	剥離試験 (20分)			剥離試験 (24時間)			剥離試験 (7日)
	乾式取付	湿式取付	湿式湿式取付	乾式取付	湿式取付	湿式湿式取付	湿式湿式取付
1 (g/m ²)	11.8 (52.8)	4 (51.5)	8.8 (54.3)	10.9 (54)	8.4 (53.6)	8.8 (54.3)	10.4 (57.2)
2 (g/m ²)	12.3 (50)	11.4 (50)	11.4 (50)	6.7 (50)	3.2 (50)	3.5 (50)	2.8 (50)
3 (g/m ²)	4.7 (51.8)	0.6 (54)	1.4 (48.3)	2.2 (51.6)	0.3 (50.4)	0.08 (47.8)	0.4 (49.5)
4 (g/m ²)	6.4 (50)	3.5 (50)	3.2 (52.9)	5.4 (50)	1.8 (50)	3.2 (52.9)	4.5 (56.6)
5 (g/m ²)	5.2 (50)	1.4 (50)	0.5 (50)	1.7 (50)	1.1 (50)	0.5 (50)	1.0 (50)
6 (g/m ²)			0.8 (45.9)			6.7 (53.2)	16.8 (50.7)
7 (g/m ²)			1.2 (67.1)			4.1 (69.5)	11.7 (67.9)
8 (g/m ²)			1.2 (51.8)			1.9 (54.8)	3.1 (52.8)

【0206】

【表1】は、実施例1(本発明)の接着剤組成物は高い剥離強度を有する粘着物品を提供し、液浸時間を増加させても剥離強度は全体的に低下しないことを示している。事実、「湿式湿式取付」状態での剥離強度は20分後の8.8N/cmから7日後の10.4まで時間の経過とともに増加している。

【0207】

実施例6および7(本発明)の接着剤組成物は、「湿式取付」状態で、それぞれ20分後の0.8N/cmから7日後の16.8へ、そして20分後の1.2N/cmから7日後の11.7N/cmへと、液浸時間の増加とともに剥離強度が増加する粘着物品を提供する。

【0208】

【表1】はホットメルト接着(実施例2)の剥離強度は「湿式取付」状態で、20分後の11.4N/cmから24時間後の3.5N/cmそして7日後の2.8N/cmへと、時間の経過とともに大幅に低下することを示している。

【0209】

実施例3の接着剤組成物の剥離強度は相対的に低く、時間の経過とともに低下し、さらに、この接着剤組成物は有意量の溶媒を含む。

【0210】

実施例4の接着剤組成物は、「湿式湿式取付」状態で、時間の経過とともに剥離強度が低下しないが、この接着剤組成物は有意量の溶媒を含んでおり、環境面の見解から満足できない。

【0211】

10

20

30

40

50

[表1]の実施例5の接着剤組成物の剥離強度は「湿式取付」下で20分後および24時間後に0.8N/cm以下となる。これらの値は粘着物品の値としては低すぎる。

本発明の組成物は有意量の溶媒を含まず、天然の水の環境下で結合した時に剥離強度が有意に増加をする。

【0212】

表面としてのガラス板上での海水中での剥離試験

[表2]は表面としてガラス板上での海水中での「湿式取付」コンディショニング条件下での粘着物品のテスト結果を示している。

【0213】

【表2】

10

表面としてのガラス板上での海水中での剥離試験の結果 (N/cm)

	剥離試験 (20分)	剥離試験 (24時間)	剥離試験 (7日間)
実施例	湿式湿式取付	湿式湿式取付	湿式湿式取付
3 (g/m ²)	0.08 (56.3)	0.5 (58.2)	0.2 (59.2)
4 (g/m ²)	0.6 (48.9)	2 (50.1)	2.8 (50.9)
6 (g/m ²)	1 (48.9)	8.4 (49.4)	18.2 (57.6)
7 (g/m ²)	2.8 (62.8)	4.8 (65.3)	8 (73.3)

【0214】

[表2]は、本発明(実施例6と7)の接着剤組成物は相対的に高い剥離強度を有する粘着物品を提供するということを示している。剥離強度は海水中への液浸時間が増加するにつれて増加する。

20

【0215】

剥離強度は20分後の1N/cmから7日後(実施例6)の18.2N/cmへ、そして20分後の2.8N/cmから7日後(実施例7)の8N/cmへ経過とともに増加している。

30

【0216】

[表2]は実施例3の接着剤組成物の剥離強度は、海水中での「湿式取付」下で20分後、24時間後、そして7日後でも0.8N/cm以下であることを示している。この値は粘着物品の値としては低すぎる。

【0217】

実施例4の接着剤組成物の海水中でのコンディショニング後の剥離強度は、本発明(実施例6と7)の接着剤組成物の剥離強度以下である。さらに、実施例4の接着剤組成物は有意量の溶媒を含む。

40

本発明の組成物は、海水環境下で結合した時に剥離強度が有意に増加する。

【0218】

各種表面上での天然水中での剥離試験

実施例6(本発明)の接着剤組成物を使用し、ガラス表面の代わりに、他の材料(例えばH D P E(高密度ポリエチレン)および研磨したステンレス鋼表面)で別の剥離試験を実行した。天然水中でのコンディショニングは上記「湿式湿式取付」と同じ状態で行った。H D P E板はRocholl GMBH社から入手した。研磨ステンレス鋼表面はAFERA EN 1939規格に従ったものである。結果(N/cmで表示)は[表3]に示した。

50

【0219】

【表3】

他の材料表面上での実施例6の接着剤組成物の剥離試験

表面	ガラス	H D P E	研磨ステンレス鋼
剥離試験 (20分) (g/m ²)	0.8 (45.9)	4.2 (48.3)	4 (50.1)
剥離試験 (24時間) (g/m ²)	6.7 (53.2)	5.3 (55.6)	8.2 (53.9)
剥離試験 (7日間) (g/m ²)	16.8 (50.7)	4.6 (51.6)	7.4 (52)

【0220】

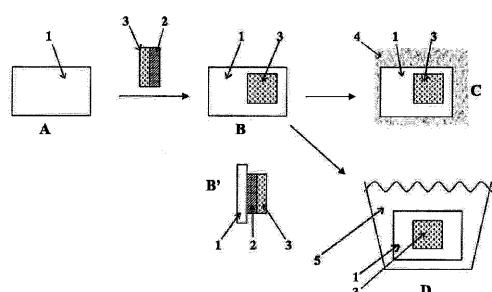
【表3】は本発明の接着剤組成物のH D P E上での剥離強度が、結合物品の液浸後20分後の4.2N/cmから7日後の4.6N/cmに増加し、そして、研磨ステンレス鋼上では結合物品の液浸後20分後のされた記事の液浸の後20分後の4N/cmから7日後の7.4N/cmへ増加することを示している。

【0221】

水中環境に結合を実行した場合、本発明物品の剥離強度は、どのような表面を用いた場合でも時間の経過とともに全体的に増加する。

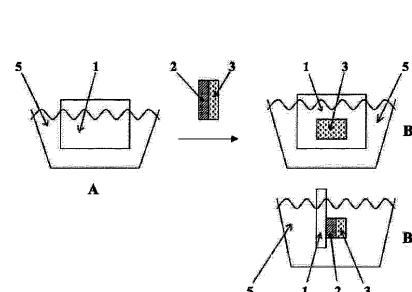
【図1】

Figure 1



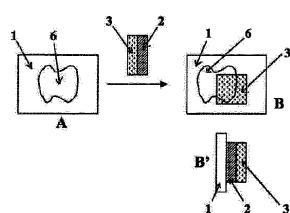
【図3】

Figure 3



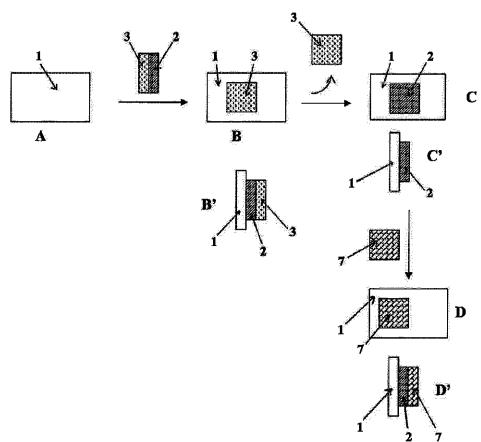
【図2】

Figure 2



【図4】

Figure 4



フロントページの続き

(56)参考文献 特表2004-521992(JP, A)
特開2011-127120(JP, A)
国際公開第2012/090151(WO, A1)
特開2004-002875(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10
B32B 27/00