

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-500404

(P2018-500404A)

(43) 公表日 平成30年1月11日(2018.1.11)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	4 J O 4 O
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
C09J 11/02 (2006.01)	C09J 11/02	
C09J 121/00 (2006.01)	C09J 121/00	
C09J 107/00 (2006.01)	C09J 107/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2017-525069 (P2017-525069)	(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成27年11月5日 (2015.11.5)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ
(85) 翻訳文提出日	平成29年5月9日 (2017.5.9)		フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/059138	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(87) 國際公開番号	W02016/077131	(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(87) 國際公開日	平成28年5月19日 (2016.5.19)	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(31) 優先権主張番号	14193191.5	(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎
(32) 優先日	平成26年11月14日 (2014.11.14)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】後硬化性ゴム系感圧性接着剤

## (57) 【要約】

本開示は、a ) ゴム系エラストマー材を含む (コ) ポリマー材と、b ) 多官能性アジリジン硬化剤と、c ) 酸発生剤とを含む感圧性接着剤の硬化性前駆体を目的とする。本開示はまた、かかる感圧性接着剤を製造する方法及びその使用を目的とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a ) ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材と、
- b ) 多官能性アジリジン硬化剤と、
- c ) 酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体。

## 【請求項 2】

前記ゴム系エラストマー材が、天然ゴム、合成ゴム、熱可塑性エラストマー材、非熱可塑性エラストマー材、熱可塑性炭化水素エラストマー材、非熱可塑性炭化水素エラストマー材、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の硬化性前駆体。

10

## 【請求項 3】

前記ゴム系エラストマー材が、ハロゲン化ブチルゴム、特にプロモブチルゴム及びクロロブチルゴム；ハロゲン化イソブチレン-イソブレンコポリマー；ブロモ-イソブチレン-イソブレンコポリマー；クロロ-イソブチレン-イソブレンコポリマー；ブロックコポリマー；オレフィン系ブロックコポリマー；ブチルゴム；合成ポリイソブレン；エチレン-オクチレンゴム；エチレン-プロピレンゴム；エチレン-プロピレンランダムコポリマー；エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム；ポリイソブチレン；ポリ(アルファ-オレフィン)；エチレン-アルファ-オレフィンコポリマー；エチレン-アルファ-オレフィンブロックコポリマー；スチレン系ブロックコポリマー；スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-エチレン/ブタジエン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-ブタジエンランダムコポリマー；オレフィン系ポリマー及びコポリマー；エチレン-プロピレンランダムコポリマー；エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の硬化性前駆体。

20

## 【請求項 4】

前記多官能性アジリジン硬化剤が、少なくとも 2 つのアジリジン官能基、特に 2 つ又は 3 つのアジリジン官能基を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体。

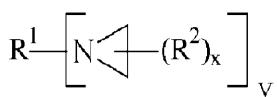
30

## 【請求項 5】

前記多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体。

30

## 【化 1】



( I )

[式中、

 $\text{R}^1$  は(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

$\text{R}^2$  は、H 又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$  芳香族基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_1$  芳香族基、又は  $\text{C}_6 \sim \text{C}_7$  芳香族基； $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  アルケニル基； $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  アルキニル基； $\text{C}_7 \sim \text{C}_{15}$  アルキルアリール基； $\text{C}_7 \sim \text{C}_{15}$  アリールアルキル基又は  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$  シクロアルキル基であり、ここで、水素原子は O、CO、N 又は S から選択される原子又は原子の群で置換されていてよく、好ましくは、 $\text{R}^2$  は、H、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、又はフェニル基であり、

40

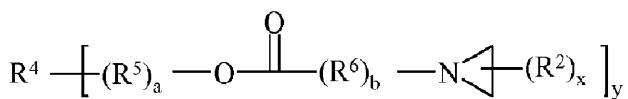
 $\times$  は、0、1 又は 2 であり、 $y$  は、少なくとも 1、好ましくは 1 ~ 4、又は 2 ~ 3 である。]

## 【請求項 6】

50

前記多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式を有する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体。

【化 2】



( I V )

[ 式中、

$\text{R}^4$  は、価数  $y$  を有する(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

10

$\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  は独立に、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

$\text{R}^2$  は、H 又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$  アルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$  芳香族基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{11}$  芳香族基、又は  $\text{C}_6 \sim \text{C}_7$  芳香族基であり、好ましくは、 $\text{R}^2$  は、H、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、又はフェニル基であり、

$y$  は、少なくとも 1、好ましくは 1～4、又は 2～3 であり、

$x$  は、0、1 又は 2 であり、

a 及び b はそれぞれ独立に、0～6、0～4、又は 0～2 である。]

【請求項 7】

前記酸発生剤が、熱酸発生剤、光酸発生剤、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体。

20

【請求項 8】

前記酸発生剤が、第四級ブロックされた超酸、アミンブロックされた超酸、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される熱酸発生剤である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体。

【請求項 9】

前記酸発生剤が、有機金属錯体のイオン性塩及びオニウム塩、特にヨードニウム塩又はスルホニウム塩、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される光酸発生剤である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体。

【請求項 10】

前記感圧性接着剤が、少なくとも 1 つの炭化水素粘着付与剤を更に含み、前記炭化水素粘着付与剤が、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、1000 ppm 未満の揮発性有機化合物(VOC)値を有する、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体。

30

【請求項 11】

前記感圧性接着剤は、可塑剤を更に含み、前記可塑剤は好ましくは、ポリイソブチレンからなる群から選択され、前記可塑剤、特に前記ポリイソブチレン可塑剤は好ましくは、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、1000 ppm 未満の揮発性有機化合物(VOC)を有する、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体。

40

【請求項 12】

a) 前記感圧性接着剤の重量に対して、20重量%～80重量%、25重量%～70重量%、又は 30重量%～60重量% の、ゴム系エラストマー材を含む前記(コ)ポリマーマーと、

b) 前記感圧性接着剤の重量に対して、0.1重量%～30重量%、0.5重量%～25重量%、1重量%～20重量%、2重量%～15重量%、又は 4重量%～12重量% の多官能性アジリジン硬化剤と、

c) 前記感圧性接着剤の重量に対して、0.01重量%～10重量%、0.05重量%～8重量%、0.1重量%～6重量%、0.2重量%～4重量%、又は 0.4重量%～4重量% の酸発生剤と、

50

d ) 任意に、前記感圧性接着剤の重量に対して、5重量%～60重量%、5重量%～50重量%、10重量%～45重量%、15重量%～40重量%、又は20重量%～40重量%の前記炭化水素粘着付与剤と、

e ) 任意に、前記感圧性接着剤の重量に対して、1重量%～40重量%、2重量%～30重量%、4重量%～30重量%、5重量%～25重量%、又は5重量%～20重量%の可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤と、

f ) 任意に、前記感圧性接着剤の重量に対して、1重量%～30重量%、1～25重量%、2重量%～20重量%、2～15重量%、又は2重量%～10重量%の、好ましくは膨張性微小球及びガラス中空ガラス微小球からなる群から選択される、充填材と、を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の硬化性前駆体。

10

#### 【請求項13】

請求項1～12のいずれか一項に記載の硬化性前駆体を硬化させることにより得られる硬化した感圧性接着剤であって、硬化させる工程が好ましくは、感圧性接着剤の前記硬化性前駆体中に酸を放出させることにより実施される、硬化した感圧性接着剤。

#### 【請求項14】

前記硬化させる工程が、感圧性接着剤の前記硬化性前駆体に、前記酸発生剤が感圧性接着剤の前記硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、前記トリガーエネルギーは、好ましくは熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくはUV照射である、請求項13に記載の硬化した感圧性接着剤。

20

#### 【請求項15】

実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、5000ppm未満、3000ppm未満、2000ppm未満、又は1500ppm未満の揮発性有機化合物（VOC）値を有する、請求項1～14のいずれか一項に記載の感圧性接着剤の硬化性前駆体又は硬化した感圧性接着剤。

#### 【請求項16】

感圧性接着剤を基材に適用する方法であって、

a )

i . ゴム系エラストマー材を含む（コ）ポリマー材と、

i i . 多官能性アジリジン硬化剤と、

i i i . 任意に、酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体を提供する工程と、

30

b ) 感圧性接着剤の前記硬化性前駆体を、前記基材の表面の少なくとも一部に適用する工程と、

c ) 感圧性接着剤の前記硬化性前駆体を、酸をこの中に放出させることにより、硬化させる工程と、を含む、方法。

#### 【請求項17】

前記硬化させる工程が、感圧性接着剤の前記硬化性前駆体に、前記酸発生剤が感圧性接着剤の前記硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、前記トリガーエネルギーは、好ましくは熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくはUV照射である、請求項16に記載の方法。

40

#### 【請求項18】

前記硬化させる工程が、感圧性接着剤の前記硬化性前駆体を酸供給源に接触させることにより実施され、前記酸供給源は好ましくは、酸含有組成物、酸含有層、酸含有プライミング組成物、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、請求項16に記載の方法。

#### 【請求項19】

請求項1～15のいずれか一項に記載の感圧性接着剤の硬化性前駆体又は硬化した感圧性接着剤の、平坦でない又は不規則な基材に対する接着のための使用。

#### 【請求項20】

50

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の感圧性接着剤の硬化性前駆体又は硬化した感圧性接着剤の、工業用途、特に内装用途、特に建設市場用途、電子用途、及び自動車用途、特に自動車産業向けのボディ用テープ式シール用途のための使用。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、2014年11月14日に出願された欧州特許出願第14193191.5号の利益を主張するものであり、その開示内容の全てが本明細書に参照により組み込まれる。

10

【0002】

(技術分野)

本開示は、概して、接着剤の分野、より詳細には、感圧性接着剤(PSA)の分野に関する。本開示はまた、かかる感圧性接着剤を製造する方法及びその使用方法に関する。

【0003】

(背景)

接着剤は、様々なマーキング、保持、保護、封止、及び遮蔽目的のために使用されている。接着テープは、一般に、バッキング又は基材、及び接着剤を含む。多くの用途に特に好まれる1つのタイプの接着剤は、感圧性接着剤に代表されるものである。

【0004】

感圧性テープは、家庭及び職場の実質上至る所に存在する。その最も簡単な構成においては、感圧性テープは接着剤とバッキングとを備え、その全体的な構造は使用温度で粘着性を有し、適度な圧力のみによって各種の基材に接着して接合を形成する。このようにして、感圧性テープは、完全で自己完結的な接合システムを構成する。

20

【0005】

感圧性接着剤(PSA)は当業者によく知られており、Pressure-Sensitive Tape Councilによると、PSAは以下を含む特性を有することが知られる：(1)強力で及び永続的な粘着力、(2)指圧以下の圧力による接着力、(3)被着体に留まる十分な能力、及び(4)十分な凝集強度。PSAとして良好に機能することが見出されている材料としては、必要な粘弾性特性を呈し、粘着、剥離接着、及び剪断保持力の所望のバランスをもたらすように設計及び処方されたポリマーが挙げられる。PSAは、室温(例えば、20)で通常の粘着性があることを特徴とする。PSAは、単にべたっとしていること、又は表面に接着するという理由から組成物を抱持するわけではない。

30

【0006】

これらの要件は概して、A.V.Pocius in Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, 2nd Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002に記述されるように、粘着、接着(剥離強度)、及び貼着(剪断保持力)をそれぞれ測定するように設計される試験手段によって、評価される。これらの測定値は全体として、PSAを特徴付ける上でしばしば使用される特性のバランスを構成する。

40

【0007】

長年にわたる感圧性テープの使用的拡大に伴い、性能に要求される水準はより高くなっている。例えば、当初は室温で中程度の荷重を支えるための適用を目的としていた剪断保持力は、使用温度及び荷重における数多くの適用に対応するために大幅に増加した。例えば自動車インテリア又はエクステリアのパネル取り付け及び成形、あるいは建築業界において、様々な組立品及び製造用途用の取り付けデバイスとして使用される場合、感圧性接着剤は、更に、粗い表面又は不規則な表面に良好な接着能力を提供することが必要となる。また、多くの用途において、感圧性接着剤に対して、高温、典型的には70~90の範囲で荷重を支えることを求められ、このためには高い凝集強度が求められる。いわゆ

50

る高性能感圧性テープとは、高温で10000分にわたって荷重を支えることができるものを指す。剪断保持力の向上は、通常PSAを架橋することで達成されるが、その際、高度の粘着と接着を保持し、前述の特性調和を保持するためには相当の注意を払う必要がある。

#### 【0008】

感圧性接着剤に関する性能要件の向上に加え、特に、揮発性有機化合物（VOC）低減の規制が、例えば、建設市場又は自動車若しくは電子産業における多様な内装用途（労働衛生及び労働安全性）にとって、ますます重要となってきている。既知のアクリレート系の感圧性接着剤は典型的に、相当量の低分子量の有機残留物を含有しているが、こうした残留物には、重合のプロセスから生じる未反応のモノマー、重合開始剤の残留物、原材料からの混入物、又は製造プロセス中に形成される分解物のようなものがある。これらのVOCと認められる低分子量残渣は、接着テープの外に拡散することもあり、場合により有害となり得る。一般的に、既知のアクリレート系感圧性接着剤はまた、架橋されていない場合、凝集強度の欠如や過度に流動する傾向が見られることが欠点となる。このような側面は、特にホットメルト法によって製造された場合に、架橋されていないアクリレート系感圧性接着剤の用途及び加工性を特に問題のあるものとする可能性がある。

#### 【0009】

感圧性接着剤の製造プロセスにおいて有機溶媒の使用を減らすことは、全体的なVOCレベルを下げるための直接的な手段の一つとして、急速に取り上げられるようになってきている。国際特許出願公開第WO01/44400号（Yang）に記載されているような、有機汚染物質に対して特定の不純物除去剤を使用することは、VOCのレベル低下を実現するための他の代替的方法である。しかしながら、従来技術から既知の、全体的VOCレベルを減らすための解決方法は、製造プロセスを複雑にし、生産コストの上昇を伴うことも少なくない。

#### 【0010】

よって、接着テープ業界において、良好な接着、良好な凝集特性、及び低いVOCレベルを組み合わせることが課題として認識されている。特定の基材、特に不規則な表面の基材に対するPSAの接着性を最適化するためには、良好な表面ウェッティングが必要である。

#### 【0011】

部分的な解決策が当該技術分野で報告されており、これによると、非架橋又は非常に低架橋の接着剤を表面に塗布してから、後硬化を行い、これによって、適切な表面ウェッティングが得られた後に、凝集強度を高めることができる。この状況では、例えば米国特許第5,721,289号（Karim et al.）に記載されている、いわゆる「準構造化テープ」が使用されている。これらの系は、後硬化性エポキシ官能基に基づいており、特に、トリガーエネルギーとしてUV照射により活性化される超酸（superacid）を使用することが必要となる。しかしながら、これらの既知の系は、水分に対する望ましくない反応性を呈し、UV誘発のカチオン性硬化又はエポキシ官能基の架橋に必要な超酸が分解してヒドロニウムイオンになるため、エポキシの開環重合が非効果的になる。他の既知の後硬化性系は、例えば欧州特許（A1）-0798354号に記述されるいわゆる「DICCY化学」に基づくものであり、これはエポキシ-アミン硬化反応が熱によってトリガーされるものである。しかしながら、これらの系は、硬化又は架橋工程が完了するまで硬化反応を持続させるために、連続的な加熱を必要とする。米国特許出願第2011/0076493-（A1）号（Kavanaghら）及び同第2011/0178248-（A1）号（Kavanaghら）は、アジリジン架橋剤を含む前接着剤組成物を開示している。

#### 【0012】

一般的に知られている硬化系又は架橋系においては、多くの場合、使用可能な特性を有する感圧性接着剤の製造における、工業的に利用できる解決策が提供されていない。感圧性接着剤を製造するために当該技術分野において既知の硬化系又は架橋系を伴う技術的な

10

20

30

40

50

利点と競合することなしに、平坦でない又は不規則な基材に対して、接着特性と凝集特性の優れた多用途なバランスを備える一方で、全体のVOCレベルの低減が確保される感圧性接着剤に対するニーズが依然として存在する。

#### 【0013】

本発明の感圧性接着剤及び方法の他の利点は、以下の説明から明らかとなるであろう。

#### 【0014】

##### (概要)

一態様によれば、本開示は、

- a ) ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材と、
- b ) 多官能性アジリジン硬化剤と、
- c ) 酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体に関する。

10

#### 【0015】

別の一態様において、本開示は、基材と、基材の表面の少なくとも一部に適用された上述の感圧性接着剤の硬化性前駆体とを含み、これにより、感圧性接着剤の硬化性前駆体層を形成する、複合アセンブリに関する。

#### 【0016】

本開示の更に別の一態様によれば、感圧性接着剤を基材に適用する方法が提供され、この方法は：

a )

i . ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材と、

20

i i . 多官能性アジリジン硬化剤と、

i i i . 任意に、酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体を提供する工程と、

b ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、基材の表面の少なくとも一部に適用する工程と、  
c ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、酸をこの中に放出させることにより、硬化させる工程と、を含む。

#### 【0017】

更に別の一態様において、本開示は、平坦でない又は不規則な基材への結合のための、上述の感圧性接着剤の硬化性前駆体の使用に関する。更に別の一態様において、本開示は、工業用途、特に自動車用途、特にボディにテープ状にシールして用いるために、上述した感圧性接着剤の硬化性前駆体を使用することに関する。

30

#### 【0018】

##### (詳細な説明)

第1の態様によれば、本開示は、

- a ) ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材と、
- b ) 多官能性アジリジン硬化剤と、
- c ) 酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体に関する。

#### 【0019】

本開示の文脈において、驚くべきことに、上述の感圧性接着剤の硬化性前駆体は、特に平坦でない又は不規則な基材において、接着特性と凝集特性の優れた多用途なバランスを備えて提供される後硬化感圧性接着剤を製造するのに並外れて好適であることが見出された。本開示による感圧性接着剤の硬化性前駆体は、オンデマンドの後硬化、すなわち、その場で活性化及び遅延硬化を実施するのに特に好適である。本開示の文脈において、本明細書で使用するための酸発生剤は、多官能性アジリジン硬化剤のカチオン性(開環)重合のための酸触媒の活性化可能な潜在的供給源として作用し、これにより、本開示による感圧性接着剤の前駆体を硬化させる。

40

#### 【0020】

理論に束縛されるものではないが、この感圧性接着剤の内部強度を構築するのに使用される硬化メカニズムには、ゴム系エラストマー材と、多官能性アジリジンモノマー単位の酸触媒カチオン性開環重合により得られたアジリジンネットワークとが関与する相互浸透

50

ネットワークの形成が関与すると考えられる。

【0021】

また更に理論に束縛されるものではないが、多官能性アジリジン硬化剤と酸発生剤の特定の組み合わせが、未硬化状態での感圧性接着剤の前駆体に、特に平坦でない又は不規則な基材に対する優れた表面ウェッティング特性をもたらし、これは最終的に、感圧性接着剤の前駆体の硬化から得られる感圧性接着剤の優れた接着特性及び凝集特性をもたらすことになると考えられる。

【0022】

本開示の感圧性接着剤の硬化性前駆体は、その場で硬化されてもよく、これにより、所望の基材又は物品上に直接、優れた特性を備えて提供される感圧性接着剤を生成することができる。

10

【0023】

本開示の硬化性前駆体組成物の使用及び方法は、例えば後硬化性エポキシ官能基、又はいわゆる「DICY化学」に基づくもののような従来の後硬化組成物に比べて、数多くの利点をもたらす。これらの利点には、硬化性組成物の水分に対する非反応性、並びに、硬化が完了するまでトリガーエネルギー源を連続的に提供する必要なしに、好適なトリガーエネルギー（例えば熱エネルギー又は化学線照射）による短い反応開始により硬化性前駆体の後硬化を実施できることが挙げられるが、これらに限定されない。

【0024】

本開示の感圧性接着剤の硬化性前駆体は、全体の VOC レベルの低減の観点から、優れた特性及び性能を備える感圧性接着剤を製造することもできる可能性がある。

20

【0025】

加えて、この硬化した感圧性接着剤は、高い凝集強度、高温剪断強度、及び優れた応力緩和特性を呈する。本開示による感圧性接着剤、すなわち、硬化した状態の感圧性接着剤は、有利な粘着バランス、剥離接着力、及び剪断保持力を提供し、更に D a h l q u i s t 基準（すなわち、適用温度、典型的には室温での接着剤係数が、1 Hz の周波数で  $3 \times 10^6$  ダイン / cm 未満）に適合する。

【0026】

本開示による感圧性接着剤は、例えば、自動車本体側面成形、ウェザーストリップ、道路標識、商業看板、建造物、電気キャビネット、シェルモールド、機械部品、接続箱、太陽光電池モジュールのバックシートソリューションを接着させるための特定の使用を見出しえる。特に有利な一態様において、本開示の感圧性接着剤は、ポリオレフィン表面及び透明コーティング表面などの、低表面エネルギー基材に対して、優れた接着特性を提供することができる。より具体的には、本明細書に開示の感圧性接着剤は、自動車クリアコート表面に有利に固着し得る。そのため、本開示による感圧性接着剤は、（産業）内装用途、更に具体的には、建設市場用途、自動車用途、又は電子用途に特に好適であり得る。自動車用途の文脈においては、本明細書に記載されているように感圧性接着剤は、接着のための特定の使用、例えば、自動車ボディサイド成形物、ウェザーストリップ、ルーフライニング又はバックミラーを見出しえる。本開示による感圧性接着剤はまた、有利な低いフオギング特性を備えることもでき、そのような特性は、特に電子用途に好適である。

30

【0027】

本開示の文脈では、「低表面エネルギー基材」という表現は、1 cmあたり  $34$  ダイン未満の表面エネルギーを有する基材を指すように意図される。そのような材料の中で挙げられるものは、ポリプロピレン、ポリエチレン（例えば、高密度ポリエチレン、即ち HDPE）、及びポリプロピレンのブレンド（例えば、PP / E P D M、T P O）である。表面エネルギーは、典型的には、例えば、A S T M D 7 4 9 0 - 0 8 に記載されているように接触角の測定により決定される。

40

【0028】

本開示の文脈において、用語「硬化」は、所定の架橋を意味するものではなく、むしろ、相互貫入ポリマーネットワーク構造、例えば、ゴム系エラストマー材ネットワークと、

50

多官能性アジリジンモノマー単位の酸触媒カチオン性開環重合により得られたアジリジンポリマーネットワークとが関与する相互貫入ネットワークの形成を指すことを意味する。

【0029】

本開示の文脈において、当業者には周知のように、用語「酸発生剤」は、例えばカチオン性（開環）重合を実施する酸触媒の潜在的供給源であり、かつ好適なトリガーエネルギー（例えば熱エネルギー又は化学線照射）に曝露されることにより活性化可能なものを指すことが意図される。

【0030】

本開示の文脈では、「ゴム系エラストマー材」という表現は、任意の非アクリル系エラストマー材を指すことを意味する。このような材料としては、天然及び合成ゴム類が挙げられる。

10

【0031】

公知であるいづれのゴム系エラストマー材も、本開示の文脈において使用され得る。本明細書に用いる好適なゴム系エラストマー材は、本開示を踏まえて当業者によって容易に特定され得る。

【0032】

本明細書に用いるゴム系エラストマー材の非限定例としては、天然ゴム、合成ゴム、熱可塑性エラストマー材、非熱可塑性エラストマー材、熱可塑性炭化水素エラストマー材、非熱可塑性炭化水素エラストマー材、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物が挙げられる。

20

【0033】

特定の態様によれば、本明細書で使用されるゴム系エラストマー材は、ハロゲン化ブチルゴム、特に、プロモブチルゴム及びクロロブチルゴム；ハロゲン化イソブチレン-イソブレンコポリマー；プロモ-イソブチレン-イソブレンコポリマー；クロロ-イソブチレン-イソブレンコポリマー；ブロックコポリマー；オレフィン系ブロックコポリマー；ブチルゴム；合成ポリイソブレン；エチレン-オクチレンゴム；エチレン-プロピレンゴム；エチレン-プロピレンランダムコポリマー；エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム；ポリイソブチレン；ポリ（アルファ-オレフィン）；エチレン-アルファ-オレフィンコポリマー；エチレン-アルファ-オレフィンブロックコポリマー；スチレン系ブロックコポリマー；スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-エチレン/ブタジエンスチレンブロックコポリマー；スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-ブタジエンランダムコポリマー；オレフィン系ポリマー及びコポリマー；エチレン-プロピレンランダムコポリマー；エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。

30

【0034】

本開示の感圧性接着剤の好ましい態様によれば、本明細書で使用されるゴム系エラストマー材は、ハロゲン化イソブチレン-イソブレンコポリマー；特にプロモ-イソブチレン-イソブレンコポリマー、クロロ-イソブチレン-イソブレンコポリマー；オレフィン系ブロックコポリマー、特にエチレン-オクチレンブロックコポリマー、エチレン-プロピレン-ブチレンコポリマー；スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。

40

【0035】

更に別の好ましい態様によれば、本明細書で使用されるゴム系エラストマー材は、ハロゲン化イソブチレン-イソブレンコポリマー；特にプロモ-イソブチレン-イソブレンコポリマー、クロロ-イソブチレン-イソブレンコポリマー；オレフィン系ブロックコポリマー、特にスチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせ及び混合物からなる群から選択される。

50

## 【0036】

本開示による硬化性前駆体は更に、多官能性アジリジン硬化剤を更に含む。本明細書における使用に好適な多官能性アジリジン硬化剤は、本記述を踏まえて、当業者によって容易に特定されるであろう。同様に、本明細書で使用するための多官能性アジリジン硬化剤は、特に限定されるものではない。本明細書における使用に好適な、多官能性アジリジン硬化剤は、例えば、米国特許公開第(A1)-2011/0178248号(Kavanaghら)に記述されており、その内容は参照により本明細書に組み込まれる。

## 【0037】

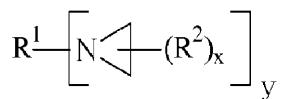
例示的な一態様において、この多官能性アジリジン硬化剤は、少なくとも2つのアジリジン官能基を含み、特に2つ又は3つのアジリジン官能基を含む。

10

## 【0038】

本開示の特定の態様によれば、本明細書で使用するための多官能性アジリジン硬化剤は、次の式を有する：

## 【化1】



(I)

[式中、

20

$R^1$  は(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

$R^2$  は、H又はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>芳香族基、C<sub>6</sub>~C<sub>1</sub>芳香族基、又はC<sub>6</sub>~C<sub>7</sub>芳香族基；C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル基；C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキニル基；C<sub>7</sub>~C<sub>15</sub>アルキルアリール基；C<sub>7</sub>~C<sub>15</sub>アリールアルキル基又はC<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキル基であり、ここで、水素原子はC<sub>1</sub>又はFで置換されていてよく、及び/又は、ここで、最大約5つの炭素原子がO、CO、N又はSの原子又は原子の群で置換されていてよく；好ましくは、 $R^2$ は、H、CH<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、又はフェニル基であり、

xは、0、1又は2であり、

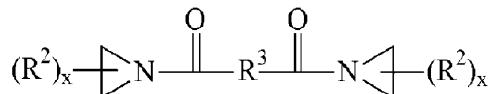
30

yは、少なくとも1、好ましくは1~4、又は2~3である。]

## 【0039】

本開示の別の特定の態様によれば、本明細書で使用するための多官能性アジリジン硬化剤は、次の式を有する：

## 【化2】



(II)

[式中、

40

$R^3$  は(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

$R^2$  は、H又はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>芳香族基、C<sub>6</sub>~C<sub>1</sub>芳香族基、又はC<sub>6</sub>~C<sub>7</sub>芳香族基であり、好ましくは、 $R^2$ は、H、CH<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、又はフェニル基であり、

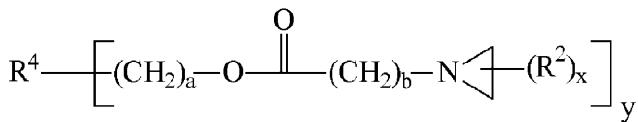
xは、0、1又は2である。]

## 【0040】

本開示の別の特定の態様によれば、本明細書で使用するための多官能性アジリジン硬化剤は、次の式を有する：

50

## 【化3】



( I I I )

[式中、

 $R^4$  は、価数  $y$  を有する(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

$R^2$  は、H 又は  $C_1 \sim C_{1,2}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_8$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基、 $C_1 \sim C_2$  アルキル基、 $C_6 \sim C_{1,2}$  芳香族基、 $C_6 \sim C_1$  芳香族基、又は  $C_6 \sim C_7$  芳香族基であり、好ましくは、 $R^2$  は、H、 $CH_2$ 、 $C_2H_5$ 、又はフェニル基であり、

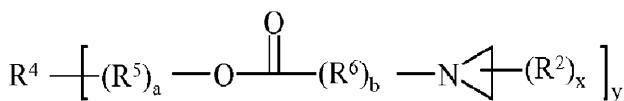
 $y$  は、少なくとも 1、好ましくは 1 ~ 4、又は 2 ~ 3 であり、 $x$  は、0、1 又は 2 であり、

a 及び b はそれぞれ独立に、0 ~ 6、0 ~ 4、又は 0 ~ 2 である。]

## 【0041】

本開示の更に別の特定の態様によれば、本明細書で使用するための多官能性アジリジン硬化剤は、次の式を有する：

## 【化4】



( I V )

[式中、

 $R^4$  は、価数  $y$  を有する(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 $R^5$  及び  $R^6$  は独立に、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

$R^2$  は、H 又は  $C_1 \sim C_{1,2}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_8$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基、 $C_1 \sim C_2$  アルキル基、 $C_6 \sim C_{1,2}$  芳香族基、 $C_6 \sim C_1$  芳香族基、又は  $C_6 \sim C_7$  芳香族基であり、好ましくは、 $R^2$  は、H、 $CH_2$ 、 $C_2H_5$ 、又はフェニル基であり、

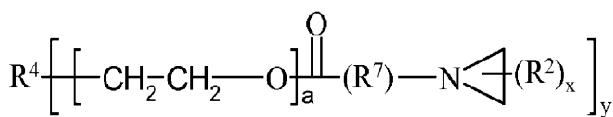
 $y$  は、少なくとも 1、好ましくは 1 ~ 4、又は 2 ~ 3 であり、 $x$  は、0、1 又は 2 であり、

a 及び b はそれぞれ独立に、0 ~ 6、0 ~ 4、又は 0 ~ 2 である。]

## 【0042】

本開示の更に別の特定の態様によれば、本明細書で使用するための多官能性アジリジン硬化剤は、次の式を有する：

## 【化5】



( V )

[式中、

 $R^4$  は、価数  $y$  を有する(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

$R^7$  は、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、特に  $C_2 \sim C_{1,2}$  アルキル基、 $C_2 \sim C_8$  アルキル基、 $C_2 \sim C_6$  アルキル基、又は  $CH_2 - CHR' - O$  基 ( $R'$  は H 又は  $C_3H_3$ ) であり、

$R^2$  は、H 又は  $C_1 \sim C_{1,2}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_8$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基、 $C_1 \sim C_2$  アルキル基、 $C_6 \sim C_{1,2}$  芳香族基、 $C_6 \sim C_1$  芳香族基、又は  $C_6 \sim C_7$  芳香族基であり、好ましくは、 $R^2$  は、H、 $CH_2$ 、 $C_2H_5$ 、又はフェニル基であり、

y は、少なくとも1、好ましくは1～4、又は2～3であり、

x は、0、1又は2であり、

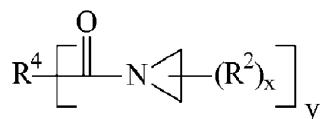
a は、0～100、1～50、1～20、又は1～10である。】

#### 【0043】

本開示の更に別の特定の態様によれば、本明細書で使用するための多官能性アジリジン硬化剤は、次の式を有する：

10

#### 【化6】



(V I )

[式中、

$R^4$  は、価数yを有するヒドロカルビル基であり、

$R^2$  は、H 又は  $C_1 \sim C_{1,2}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_8$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基、 $C_1 \sim C_2$  アルキル基、 $C_6 \sim C_{1,2}$  芳香族基、 $C_6 \sim C_1$  芳香族基、又は  $C_6 \sim C_7$  芳香族基であり、好ましくは、 $R^2$  は、H、 $CH_2$ 、 $C_2H_5$ 、又はフェニル基であり、

20

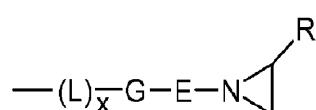
y は、少なくとも1、好ましくは1～4、又は2～3であり、

x は、0、1又は2である。】

#### 【0044】

本開示の更に別の特定の態様によれば、本明細書で使用するための多官能性アジリジン硬化剤は、次の式を有する：

#### 【化7】



30

(V I I )

[式中、

R は、H、 $C_1 \sim C_{1,2}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{1,2}$  アルケニル、 $C_2 \sim C_{1,2}$  アルキニル、 $C_7 \sim C_{1,5}$  アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{1,5}$  アリールアルキル又は  $C_3 \sim C_{1,2}$  シクロアルキルを表し、ここで、水素原子はC1又はFで置換されていてよく、及び/又は、ここで、最大約5つの炭素原子がO、CO、N又はSから選択される原子又は原子の群で置換されていてよく、

40

E は、 $C_1 \sim C_{1,8}$  分枝状又は非分枝状炭化水素鎖（但し、最大約5つの炭素原子がO、CO、N又はSから選択される原子又は原子の群により置換されていてよい。）を表し、

G は、 $C(O)O$ 、 $C(O)NR$ 、 $C(O)$ 、 $C(O)C(O)$ 、 $C(O)(CH_2)_mC(O)$  ( $m = 1 \sim 10$ )、 $C(S)NR$  又は  $CH_2$  から選択される群を表し、

L は、O、S又はNR ( $X = 0$  又は1) を表す。】

#### 【0045】

式(V I I)に従う多官能性アジリジン硬化剤は、例えば、米国特許第3,453,242号又は米国特許第5,569,691号又は米国特許第6,383,279(B1)号に記載されており、その内容は本明細書に参照により組み込まれる。

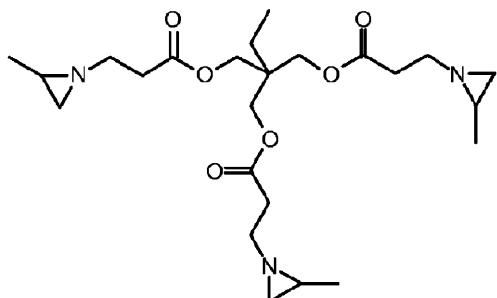
50

【 0 0 4 6 】

本開示の更に別の特定の態様によれば、本明細書で使用するための多官能性アジリジン硬化剤は、次の式を有する：

A )

【化 8】

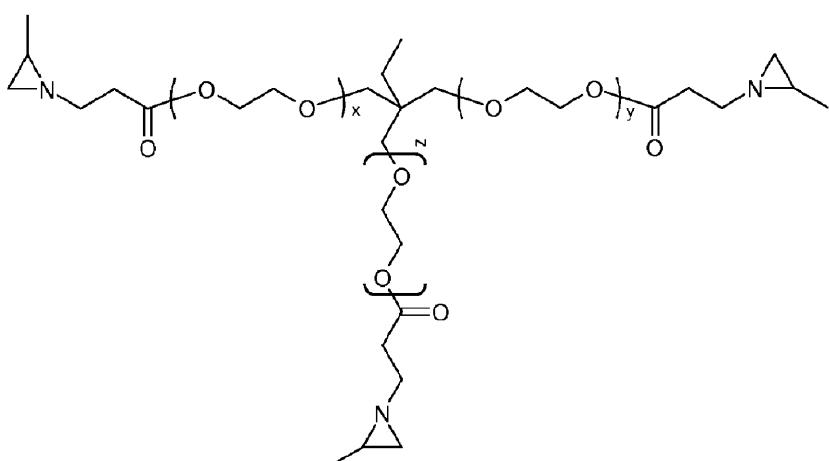


10

、又は

B )

【化 9】



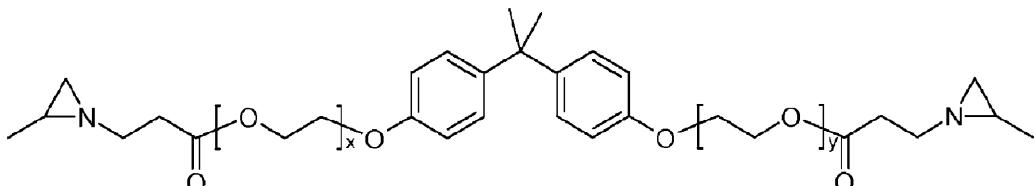
20

(「式中、 $x + y + z = 14$ 」)

又は

( )

【化 1 0】



$$x+y = 4$$

40

【 0 0 4 7 】

本開示による硬化性前駆体は、酸発生剤を更に含む。本明細書における使用に好適な酸発生剤は、本記述を踏まえて、当業者によって容易に特定されるであろう。同様に、本明細書で使用するための酸発生剤は、特に限定されるものではない。本明細書における使用に好適な酸発生剤は、例えば、米国特許第5,089,536号(Palazzotto)、米国特許公開第A1-2011/0178248号(Kavanaghら)、及び米国特許5,721,289号(Karimら)に記述されており、これらは参考により本明細書に組み込まれる。

50

## 【0048】

典型的な一態様において、酸発生剤は、熱酸発生剤、光酸発生剤、及びこれらの組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。当業者には明らかなように、一部の酸発生剤は、熱酸発生剤と光酸発生剤の両方として作用し得る。

## 【0049】

理論に束縛されるものではないが、酸発生剤により発生する（超）酸が、モノマー単位として作用する多官能性アジリジン硬化剤の開環単独重合を開始させると考えられる。

## 【0050】

好適な熱酸発生剤は例えば、第四級ロックされた超酸、アミンロックされた超酸、及びこれらの組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。本明細書で使用するための代表的な第四級ロックされた超酸は、第四級ロックされた SbF<sub>6</sub>、第四級ロックされたトリフルオロメタンスルホン酸、及びこれらの任意の組み合わせである。代表的な好適な熱酸発生剤は例えば、King Industries から商品名 K-Pure CXC 及び TAG シリーズとして市販されている。

10

## 【0051】

特定の態様において、本明細書で使用するための酸発生剤は、第四級ロックされた SbF<sub>6</sub>、第四級ロックされたトリフルオロメタンスルホン酸、第四級ロックされたフルオロスルホン酸、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。

20

## 【0052】

好適な光酸発生剤は例えば、有機金属錯体のイオン性塩及びオニウム塩、特にスルホニウム及びヨードニウム塩からなる群から選択される。本明細書で使用するための代表的な有機オニウム塩は、アニオン BC<sub>2</sub>F<sub>20</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> のヨードニウム塩又はスルホニウム塩又はフェニルヨードニウム塩、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物である。代表的な好適な光酸発生剤は例えば、Bluestar Silicones から商品名 Rhodorsil 2074、Wako Chemicals から商品名 WPI 113 (ヨードニウム塩)、Hampford Research Inc. から商品名 FP 5386、あるいは BASF から商品名 CGI 1907 又は Irgacure 290 (スルホニウム塩) として市販されている。

30

## 【0053】

本開示の感圧性接着剤は少なくとも 1 つの炭化水素粘着付与剤を任意に更に含んでいてよく、その炭化水素粘着付与剤は、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、1000 ppm 未満、800 ppm 未満、600 ppm 未満、400 ppm 未満、又は 200 ppm 未満の揮発性有機化合物 (VOC) 値を好ましくは有する。

## 【0054】

より好ましくは、本明細書において用いるための炭化水素粘着付与剤は、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、1500 ppm 未満、1000 ppm 未満、800 ppm 未満、600 ppm 未満、又は 500 ppm 未満の揮発性フォギング化合物 (FOG) 値を有する。

40

## 【0055】

好ましくは、本明細書において用いるための炭化水素粘着付与剤は、実験セクションに記載されたオープン気体放出試験法による重量損失分析によって測定した場合、1 重量 % 未満、0.8 重量 % 未満、0.6 重量 % 未満、0.5 重量 % 未満、0.4 重量 % 未満、0.3 重量 % 未満、0.2 重量 % 未満、又は 0.1 重量 % 未満の気体放出値を有する。

## 【0056】

典型的には、従来の感圧性接着剤組成物に含まれる任意の炭化水素粘着付与剤を、好ましくは上に詳しく述べた VOC 及び / 又は FOG レベル要件を満たす場合に、本開示の文脈において用いてよい。有用な炭化水素粘着付与剤は、典型的に重合性材料と相溶性を有

50

するように選択される。本明細書に用いる好適な炭化水素粘着付与剤は、本開示を踏まえて当業者によって容易に特定され得る。

#### 【0057】

固体又は液体の炭化水素粘着付与剤は、いずれを添加してもよいが、固体の炭化水素粘着付与剤が好ましい。固体粘着付与剤は、一般に、10,000グラム／モル以下の数平均分子量( $M_w$ )、及び約70超の軟化点を有する。液体粘着付与剤は、約0～約120の軟化点を有する粘着性物質である。

#### 【0058】

好適な粘着付与樹脂として、ポリテルペン（例えば、アルファピネン系樹脂、ベータピネン系樹脂、及びリモネン系樹脂）及び芳香族変性ポリテルペン樹脂（例えば、フェノール変性ポリテルペン樹脂）などのテルペン樹脂；クマロン-インデン樹脂；及びC5系炭化水素樹脂、C9系炭化水素樹脂、C5/C9系炭化水素樹脂などの石油系炭化水素樹脂、及びジシクロペントジエン系樹脂を挙げることができる。これら粘着付与樹脂が添加される場合、感圧性接着剤組成物に対するそれらの色の寄与を低減するために、これら粘着付与樹脂に水素添加してもよい。所望により様々な粘着付与剤の組み合わせを、好ましくは上に詳しく述べたVOC及び／又はFOGレベル要件を満たす場合に、使用することができる。

10

#### 【0059】

炭化水素樹脂である粘着付与剤は、様々な石油系原材料から調製することができる。これらの原料は、脂肪族炭化水素（主に、トランス-1,3-ペントジエン、シス-1,3-ペントジエン、2-メチル-2-ブテン、ジシクロペントジエン、シクロペントジエン、及びシクロヘキセンの混合物等の、いくつかの他のモノマーの存在を伴うC5モノマー）、芳香族炭化水素（主に、ビニルトルエン、ジシクロペントジエン、インデン、メチルスチレン、スチレン、及びメチルインデンの混合物等の、いくつかの他のモノマーの存在を伴うC9モノマー）、又はこれらの混合物であり得る。C5モノマーに由来する粘着付与剤は、C5系(C5-based)炭化水素樹脂と呼ばれる一方で、C9モノマーに由来するものは、C9系炭化水素樹脂と呼ばれる。いくつかの粘着付与剤は、C5モノマーとC9モノマーとの混合物、又はC5系炭化水素粘着付与剤とC9系炭化水素粘着付与剤のブレンドに由来する。これらの粘着付与剤は、C5/C9系炭化水素粘着付与剤と呼ぶことができる。これらの樹脂のうちのいずれも、それらの色、それらの熱安定性、又はそれらのプロセス互換性を改善するために、部分的に又は完全に水素添加することができる。

20

30

#### 【0060】

C5系炭化水素樹脂は、Eastman Chemical Companyから商品名PICCOTAC及びEASTOTACで、Cray Valleyから商品名WINTACKで、Neville Chemical Companyから商品名NEVTLXで、及びKolon Industries, Inc.から商品名HIKOREZで市販されている。C5系炭化水素樹脂は、Eastman Chemicalから様々な程度の水素添加で商品名EASTOTACKで市販されている。

30

#### 【0061】

C9系炭化水素樹脂は、Eastman Chemical Companyから商品名PICCO、KRISTLEX、PLASTOLYN、PICCOTAC、並びにENDEXで、Cray Valleyから商品名NORSOLENEで、Ruetgers N.V.から商品名NOVAREZで、並びにKolon Industries, Inc.から商品名HIKOTACで市販されている。これらの樹脂は、部分的に又は完全に水素添加が可能である。水素添加の前に、C9系炭化水素樹脂は、プロトン核磁気共鳴によって測定した場合、多くの場合、その約40パーセントが芳香族である。水素添加C9系炭化水素樹脂は、例えば、Eastman Chemicalから商品名REGALITE及びREGALREZで市販されており、これらは50～100パーセント（例えば、50パーセント、70パーセント、90パーセント、及び100パーセント）水素添加されている。部分的な水素添加樹脂は、典型的にはいくつかの芳香環を有する。

40

50

## 【0062】

種々のC5/C9系炭化水素粘着付与剤は、Arakawaから商品名ARKONで、Zeonから商品名QUINTONEで、Exxon Mobile Chemicalから商品名SCOREZで、並びにNewport Industriesから商品名NURES及びH-REZ(Newport Industries)で市販されている。本開示の文脈では、本明細書に用いる好適な炭化水素粘着付与剤は、Exxon Mobile Chemicalから商品名SCOREZで市販されているC5/C9系炭化水素粘着付与剤から有利に選択され得る。

## 【0063】

本開示の感圧性接着剤の好ましい態様によると、本明細書に用いる炭化水素粘着付与剤は、脂肪族炭化水素樹脂、脂環式炭化水素樹脂、芳香族変性脂肪族及び脂環式樹脂、芳香族樹脂、水素添加炭化水素樹脂、テルペン及び変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル、並びにこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から選択される。

10

## 【0064】

本開示の有利な態様では、粘着付与樹脂は、C5系炭化水素樹脂、C9系炭化水素樹脂、C5/C9系炭化水素樹脂、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から選択される。別の有利な態様では、粘着付与樹脂は、水素添加テルペン樹脂、水素添加ロジン樹脂、水素添加C5系炭化水素樹脂、水素添加C9系炭化水素樹脂、水素添加C5/C9系炭化水素樹脂、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。

20

## 【0065】

炭化水素粘着付与剤のいずれも、例えば、感圧性接着剤の重量に対して、最大60重量%の量で使用され得る。いくつかの態様では、粘着付与剤は、感圧性接着剤の重量に対して、最大55重量%、最大50重量%、又は最大45重量%の量で使用され得る。粘着付与剤の量は、例えば、感圧性接着剤の重量に対して、5重量%～60重量%、5重量%～50重量%、10重量%～45重量%、又は15重量%～45重量%の範囲となり得る。

## 【0066】

有利な態様によれば、本開示による感圧性接着剤は、場合により追加される成分として、可塑剤を更に含んでいてよい。任意の可塑剤、典型的には従来の感圧性接着剤組成物内で既知の可塑剤が、本開示の文脈において用いられ得る。

30

## 【0067】

有用な可塑剤は、典型的には、重合性材料及び場合により追加される添加剤などの組成物中のその他の成分と混和性を有するように選択される。本明細書に用いる好適な可塑剤は、本開示を踏まえて当業者によって容易に特定され得る。本明細書において用いることができる可塑剤の典型的な例は、ポリイソブチレン、鉱物油、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム、液体炭化水素樹脂、様々なポリアルキレンオキシド(例えば、ポリエチレンオキシド又はプロピレンオキシド)、アジピン酸エステル、ギ酸エステル、リン酸エステル、安息香酸エステル、フタル酸エステル、スルホンアミド、ナフテン系のオイル、並びにそれらを任意で組み合わせたもの若しくは混合したものからなる群から選択される可塑剤を含むが、それらに限定されない。

40

## 【0068】

本開示の特定の態様によると、可塑剤は、ポリイソブチレン、鉱物油、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム、液体炭化水素樹脂、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から選択される。本開示の好ましい態様においては、本明細書において用いるための可塑剤は、ポリイソブチレン可塑剤の群から選択される。

50

## 【0069】

有利なことに、本明細書において用いるための可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤は、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定された場合、1000 ppm未満、800 ppm未満、600 ppm未満、400 ppm未満、又は

200 ppm未満の揮発性有機化合物（VOC）値を有する。

【0070】

更に有利なことに、本明細書において用いるための可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤は、実験セクションに記載された重量減少試験法による熱重量分析によって測定した場合、2500 ppm未満、2000 ppm未満、1500 ppm未満、1000 ppm未満、800 ppm未満、600 ppm未満、又は500 ppm未満の揮発性フォギング化合物（FOG）値を有する。

【0071】

また更に有利なことに、本明細書において用いるための可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤は、実験セクションに記載されたオープン気体放出試験法による重量減少分析によって測定した場合、1重量%未満、0.8重量%未満、0.6重量%未満、0.5重量%未満、0.4重量%未満、0.3重量%未満、0.2重量%未満、又は0.1重量%未満の気体放出値を有する。

10

【0072】

本開示の文脈においては、本明細書において用いるための好適な可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤は、BASF社よりOPPANOL Bシリーズの商品名で市販されているものの中から有利に選択され得る。

【0073】

可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤が存在する場合には、感圧性接着剤の重量に対して、例えば最大40重量%の量で用いられ得る。一部の態様においては、ポリイソブチレン可塑剤は、感圧性接着剤の重量に対して、最大で35重量%、最大で30重量%、最大で25重量%の量で用いられ得る。ポリイソブチレン可塑剤の量は、感圧性接着剤の重量に対して、例えば1重量%～40重量%、2重量%～30重量%、又は5重量%～30重量%、又は10重量%～25重量%の範囲であり得る。

20

【0074】

いくつかの態様では、本開示の感圧性接着剤は、更に任意成分として、充填材を含んでもよい。そのような充填材は、例えば、感圧性接着剤の機械的安定性を増大させるために有利に使用されてもよく、また剪断及び剥離力抵抗を増大させることも可能である。

【0075】

当業者に一般に知られている任意の充填材を、本開示の文脈において使用することができる。本明細書において使用することができる充填材料の典型的な例としては、膨張パライト、微小球、膨張性微小球、セラミック球、ゼオライト、粘土充填剤、ガラスピーブス、中空無機ビーズ、シリカ系充填材、疎水性シリカ系充填材、親水性シリカ系充填材、ヒュームドシリカ、纖維、特にガラス纖維、炭素纖維、グラファイト纖維、シリカ纖維、セラミック纖維、電気伝導性及び/又は熱伝導性粒子、ナノ粒子、特にシリカナノ粒子、並びにこれらの任意の組み合わせからなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0076】

本開示の好ましい態様では、感圧性接着剤は、微小球、膨張性微小球、好ましくはペンタン充填膨張性微小球、ガス空洞体、ガラスピーブス、ガラス微小球、グラスバブル、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から選択される少なくとも1つの充填材を更に含む。より好ましくは、本明細書に用いる少なくとも1つの充填材料は、膨張性微小球、グラスバブル、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から選択される。

40

【0077】

本明細書で使用するための充填材料は、任意の好適な量で、感圧性接着剤の硬化性前駆体中に存在し得る。いくつかの例示的な態様において、充填材料の量は、感圧性接着剤の硬化性前駆体の重量に対して、30重量部以下、25重量部以下、又は更には20重量部以下である。いくつかの他の例示的な態様において、この量は典型的に、感圧性接着剤の硬化性前駆体の重量に対して、少なくとも1重量部、又は少なくとも3重量部である。

50

## 【0078】

したがって、いくつかの例示的な態様において、充填材は、感圧性接着剤の硬化性前駆体の重量に対して、1～20重量部、3～15重量部、又は5～13重量部の範囲の量で存在する。いくつかの他の例示的な態様において、充填材の量は、感圧性接着剤の硬化性前駆体の重量に対して、1～20重量部、2～15重量部、又は2～10重量部の範囲の量である。

## 【0079】

本開示を踏まえて当業者には明らかとなるように、他の添加剤を任意に感圧性接着剤に含めて、任意の所望される特性を達成してよい。かかる添加剤としては、更なる粘着付与剤、顔料、強靱化剤、強化剤、難燃剤、抗酸化剤、及び様々な安定剤が挙げられるが、それらに限定されない。添加剤は、典型的には、所望の最終特性を得るのに十分な量で添加される。

10

## 【0080】

特定の態様によると、先行する請求項のいずれかに従う硬化性前駆体は：

a) 感圧性接着剤の重量に対して、20重量%～80重量%、25重量%～70重量%、又は30重量%～60重量%のゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材と、

b) 感圧性接着剤の重量に対して、0.1重量%～30重量%、0.5重量%～25重量%、1重量%～20重量%、2重量%～15重量%、又は4重量%～12重量%の多官能性アジリジン硬化剤と、

c) 感圧性接着剤の重量に対して、0.01重量%～10重量%、0.05重量%～8重量%、0.1重量%～6重量%、0.2重量%～4重量%、又は0.4重量%～4重量%の酸発生剤と、

20

d) 任意に、感圧性接着剤の重量に対して、5重量%～60重量%、5重量%～50重量%、10重量%～45重量%、15重量%～40重量%、又は20重量%～40重量%の炭化水素粘着付与剤(複数可)と、

e) 任意に、感圧性接着剤の重量に対して、1重量%～40重量%、2重量%～30重量%、4重量%～30重量%、5重量%～25重量%、又は5重量%～20重量%の可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤と、

f) 任意に、感圧性接着剤の重量に対して、1重量%～30重量%、1重量%～25重量%、2重量%～20重量%、2重量%～15重量%、又は2重量%～10重量%の、好ましくは膨張性微小球及びガラス中空ガラス微小球からなる群から選択される、充填材と、を含む。

30

## 【0081】

有利な態様によると、本開示による硬化性前駆体は、感圧性接着剤発泡体(層)の前駆体である。

## 【0082】

本開示の文脈では、「ポリマー発泡体」という用語は、ポリマー系材料を指すように意図され、その材料は、空隙を、典型的には、少なくとも5容積%、典型的には10容積%～55容積%又は10容積%～45容積%の量で含む。空隙は、気体によって形成された気泡などの既知の方法のうちのいずれかによって得ることができる。あるいは、空隙は、中空ポリマー粒子、中空ガラス微小球、中空セラミック微小球などの中空充填材の組み込みから得られてもよい。別の他の態様によると、空隙は、熱膨張性微小球、好ましくはペンタン充填膨張性微小球の組み込みから得られてもよい。本明細書で使用するための熱膨張性微小球は、ポリマーが押出ダイを通過するときに膨張してもよい。膨張性微小球を含有するポリマー混合物はまた、その膨張温度より低い温度で押出され、後の工程においてテープを微小球の膨張温度より高い温度に曝すことにより膨張させてもよい。あるいは、空隙は、化学的発泡剤の分解により得ることができる。

40

## 【0083】

本明細書に用いるためのポリマー発泡体層は、例えば、100～6000μm、200～4000μm、500～2000μm、又は800～1500μmからなる厚みを有す

50

る。本記述を踏まえて当業者には明白であるように、ポリマー発泡体層の好ましい厚みは、目的とする用途次第である。

【0084】

ポリマー発泡体層は、典型的には、 $0.30\text{ g/cm}^3 \sim 1.5\text{ g/cm}^3$ 、 $0.45\text{ g/cm}^3 \sim 1.10\text{ g/cm}^3$ 、 $0.50\text{ g/cm}^3 \sim 0.95\text{ g/cm}^3$ 、 $0.60\text{ g/cm}^3 \sim 0.95\text{ g/cm}^3$ 、又は $0.70\text{ g/cm}^3 \sim 0.95\text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する。この密度は、空隙又は気泡を含めることによって達成される。典型的には、ポリマー発泡体層は、少なくとも5体積%、例えば15体積%～45体積%、又は20体積%～45体積%の空隙を含むであろう。

【0085】

ポリマー発泡体層内の空隙又は気泡は、当該技術分野で説明されている既知の方法のいずれかで作り出すことができ、気体若しくは発泡剤の使用、及び／又は中空ポリマー粒子、中空ガラス微小球、中空セラミック微小球又は膨張性微小球、好ましくはペンタン充填膨張性微小球などの中空フィラーをポリマー発泡体層用の組成物中への組み込みを含む。

【0086】

(コ) ポリマー材は、当業者によく知られている任意の従来のカチオン又はアニオン重合法によって調製してよい。

【0087】

当業者には明らかなように、本開示による感圧性接着剤の硬化性前駆体は、結果として得られる硬化済み感圧性接着剤の予見される特性に応じて、様々な追加の添加剤を更に含み得る。例示的な追加の添加剤には、1つ以上の可塑剤、UV安定剤、帯電防止剤、着色剤、酸化防止剤、殺真菌剤、殺菌剤、有機及び／又は無機充填材粒子、顔料、加工剤並びにこれらの任意の組み合わせが挙げられるがこれらに限定されない。本明細書で使用するための追加の添加剤は、有利なように、非重合性添加剤である。当業者には明らかなように、本明細書で使用するための追加の添加剤は、適切なタイミングで、かつ適切な重合性又は前重合性マトリックス中に含めることができる。

【0088】

感圧性接着剤の硬化性前駆体を調製する一つの例示的な方法は、多官能性アジリジン硬化剤と、酸発生剤と、任意に少なくとも1つの炭化水素粘着付与剤と、任意に可塑剤と、任意に充填材と、一般に混合／配合されるゴム系エラストマー材を提供する工程を含む。好ましくは、ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材は、ホットメルト混合物として、多官能性アジリジン硬化剤、酸発生剤、及び任意に炭化水素粘着付与剤、可塑剤及び充填材と配合される。

【0089】

溶液又はホットメルト混合物のいずれかとしての、感圧性接着剤の硬化性前駆体組成物を、従来のコーティング技法を使って簡単に、可撓性パッキング材料などの好適な基材にコーティングして、その後、任意に乾燥又は冷却して、接着剤コーティングされたシート材料を製造する。感圧性接着剤の硬化性前駆体は、調製後すぐにコーティングするのが好ましい。可撓性パッキング材料は、テープパッキング、光学フィルム又は任意の他の可撓性材料として従来利用されている任意の材料であってよい。当業者に明らかであるだろうが、パッキング材料は、転写テープの作製を可能にする、例えばシリコーンコーティングなどの剥離コーティングを更に含んでいてよい。

【0090】

接着剤物品は、可撓性パッキングなどの好適な支持体上に、感圧性接着剤の硬化性前駆体組成物をコーティングすることによって作製され得る。可撓性パッキングに含まれ得る材料の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン(アイソタクチックポリプロピレンなど)などのポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(カブロラクタム)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリラクチド、セルロースアセテート、及びエチルセルロースなどが挙げられる。本発明で有用な市販のパッキング材料としては、クラフト紙(

10

20

30

40

50

Monadnock Paper, Inc. から入手可能) ; セロハン (Flexel Corp. から入手可能) ; スパンボンドポリ (エチレン) 及びポリ (プロピレン) 、例えば、Tyvek (商標) 及びTypar (商標) (DuPont, Inc. から入手可能) ; 並びにポリ (エチレン) 及びポリ (プロピレン) から得られる多孔質フィルム、例えば、Teslin (商標) (PPG Industries, Inc. から入手可能) 及びCellguard (商標) (Hoechst-Celanese から入手可能) が挙げられる。

#### 【0091】

バッキングはまた、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス、セラミック材料などの合成若しくは天然材料の糸から形成される織布、又は天然、合成纖維若しくはこれらのブレンドのエアレイドウェブなどの不織布などの布地から製造されてもよい。また、バッキングは、金属、金属化ポリマー、フィルム、又はセラミックシート材料から形成されてもよく、ラベル、テープ、印、カバー、マーキングの印などの、感圧性接着剤組成物が利用されていることが従来知られている任意の物品の形態であってもよい。

10

#### 【0092】

上記前駆体組成物は、特定の基材に適するように調節された従来のコーティング技術を使用して基材にコーティングされる。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、スピンドルコーティング、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のような方法により、様々な固体基材に適用され得る。これらの種々のコーティング方法は、基材上に厚さを変えて組成物を定位することを可能にするものであり、これにより組成物のより広範な使用を可能にする。コーティングの厚さは、前述のように異なっていてよい。

20

#### 【0093】

別の態様によれば、本開示は、上述の硬化性前駆体を硬化させることにより得られる硬化感圧性接着剤に関する。この文脈において、硬化させる工程は、好ましくは、感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出させることにより実施される。

30

#### 【0094】

本開示による硬化感圧性接着剤の好ましい態様においては、硬化させる工程は、感圧性接着剤の硬化性前駆体に、酸発生剤が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、ここで、このトリガーエネルギーは好ましくは、熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくはUV照射である。

#### 【0095】

本開示の更に別の態様において、基材と、基材の表面の少なくとも一部に適用された上述の感圧性接着剤の硬化性前駆体とを含み、これにより、感圧性接着剤の硬化性前駆体層を形成する、複合アセンブリが提供される。

#### 【0096】

複合アセンブリの別の実施によれば、感圧性接着剤の硬化性前駆体の層は、好ましくは、酸が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に放出されることにより、硬化される。

40

#### 【0097】

本開示による複合アセンブリの好ましい態様において、この硬化させる工程は、感圧性接着剤の硬化性前駆体に、酸発生剤が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、ここで、このトリガーエネルギーは好ましくは、熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくはUV照射である。

#### 【0098】

複合アセンブリの有利な態様によれば、感圧性接着剤の硬化性前駆体の層は、ポリマー発泡体層の形態をとる。この有利な態様によれば、適用の問題、変形の問題、及びエネルギー分布といった複合アセンブリ全体の特性 / 要件は、このポリマー発泡体層を適切に処方設計することにより、有利に対処することができ、一方、接着性 (迅速な接着) などの

50

他の特性は、他の非発泡体の感圧性接着剤層（一般にスキン層とも呼ばれる）を処方設計することによって調整することができる。

**【0099】**

特定の態様では、本開示の感圧性接着剤アセンブリは、感圧性接着剤発泡体層に隣接して、及び好ましくは基材と感圧性接着剤発泡体層との間に第2の感圧性接着剤層を更に含む多層の感圧性接着剤アセンブリの形態である。

**【0100】**

いくつかの態様では、本開示の多層感圧性接着剤アセンブリが、第2の感圧性接着剤層に隣接する感圧性接着剤発泡体層の側に対向する感圧性接着剤発泡体層の側の感圧性接着剤発泡体層に隣接することが好ましい、第3の感圧性接着剤層を更に含み、それにより3層の多層感圧性接着剤アセンブリを形成することが有利であり得る。10

**【0101】**

本開示の一態様による3層の多層感圧性接着剤アセンブリは、有利にも、スキン／コア／スキンの多層感圧性接着剤アセンブリの形態をとってよく、その場合、感圧性接着剤発泡体層は多層感圧性接着剤アセンブリのコア層であり、第2の感圧性接着剤層は多層感圧性接着剤アセンブリの第1のスキン層であり、第3の感圧性接着剤層は多層感圧性接着剤アセンブリの第2のスキン層である。

**【0102】**

第2の感圧性接着剤層及び／又は第3の感圧性接着剤層は、当該技術分野で公知の任意の組成を有してもよい。したがって、本開示の多層感圧性接着剤アセンブリで用いるこうした種々の層の組成は、特に限定されない。20

**【0103】**

特定の態様では、第2の感圧性接着剤層及び／又は第3の感圧性接着剤層は、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリアミン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリイソブチレン、ポリスチレン、ポリビニル、ポリビニルピロリドン、天然ゴム、合成ゴム、及びこれらの任意の組み合わせ、コポリマー、若しくは混合物からなる群から選択されるポリマー系材料を含む。

**【0104】**

典型的な態様によると、第2の感圧性接着剤層及び／又は第3の感圧性接着剤層は、感圧性接着剤の硬化性前駆体の製造に使用するための上述したゴム系エラストマー材と同じか、異なっているか又は類似し得るゴム系エラストマー材から選択されるポリマー系材料を含む。30

**【0105】**

別の典型的な態様では、第2の感圧性接着剤層及び／又は第3の感圧性接着剤層は、ポリアクリレート、ポリウレタン、及びこれらの任意の組み合わせ、コポリマー、若しくは混合物からなる群から選択されるポリマー系材料を含む。更に別の典型的な態様によると、第2の感圧性接着剤層及び／又は第3の感圧性接着剤層は、ポリアクリレート、及びこれらの任意の組み合わせ、コポリマー、若しくは混合物からなる群から選択されるポリマー系材料を含む。

**【0106】**

本開示の感圧性接着剤アセンブリの好ましい態様によると、第2の感圧性接着剤層及び／又は第3の感圧性接着剤層は、それらのモノマー主成分が、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル（メタ）アクリレートエステル、好ましくは1～32個、1～20個、又は更には1～15個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を有する、好ましくは非極性の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル（メタ）アクリレートエステルを含むポリアクリレートからなる群から選択されるポリマー系材料を含む。40

**【0107】**

本明細書で使用するとき、「アルキル（メタ）アクリレート」及び「アルキル（メタ）アクリレートエステル」という用語は、互換的に使用される。「（メタ）アクリレート」という用語は、アクリレート、メタクリレート、又はその両方を指す。「（メタ）アクリ

10

20

30

40

50

ル」という用語は、メタクリル、アクリル、又はその両方を指す。「(メタ)アクリル系」材料とは、式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - (\text{CO}) -$  [式中、Rが水素又はメチルである]の基である、(メタ)アクリロイル基を有する1つ以上のモノマーから調製されるものを指す。

#### 【0108】

「アルキル」という用語は、飽和炭化水素である、一価の基を指す。アルキルは、直鎖(linear)、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであり得、典型的には、1個～32個の炭素原子を有する。一部の実施形態では、アルキル基は、1個～25個、1個～20個、1個～18個、1個～12個、1個～10個、1個～8個、1個～6個、又は1個～4個の炭素原子を含有する。アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、2-オクチル、及び2-プロピルヘプチルが挙げられるが、これらに限定されない。

10

#### 【0109】

本開示の感圧性接着剤アセンブリの好ましい態様によると、第2の感圧性接着剤層及び/又は第3の感圧性接着剤層は、それらのモノマー主成分が、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、イソ-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、イソ-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソ-オクチル(メタ)アクリレート、2-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-プロピルヘプチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニルアクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、オクタデシルアクリレート、ノニルアクリレート、ドデシルアクリレート、イソホリル(メタ)アクリレート、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から選択される直鎖状又は分枝鎖状のアルキル(メタ)アクリレートエステルを含むポリアクリレートからなる群から選択されるポリマー系材料を含む。

20

#### 【0110】

より好ましい態様では、本明細書で使用するための直鎖又は分枝状アルキル(メタ)アクリレートエステルは、イソ-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-プロピルヘプチル(メタ)アクリレート、2-オクチル(メタ)アクリレート、ブチルアクリレート、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から；より好ましくは、イソ-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-オクチルアクリレート、及び2-プロピルヘプチルアクリレートからなる群から選択される。

30

#### 【0111】

有利には、本開示による複合アセンブリは、接着剤物品であり、ここで、その基材は好ましくは可撓性パッキング層である。別の有利な態様では、基材は非剥離性基材である。

40

#### 【0112】

特に好ましい態様によれば、本明細書で使用される基材は、平坦でない表面を備える。本開示の文脈において、「平坦でない表面」及び「不規則な表面」という表現は互換可能に使用され、典型的には、不連続及び/又は非平坦及び/又は非水平の表面を指すことを意味する。本開示全体を通して、「平坦でない表面」という表現は、好ましくは、空洞(cavities)、孔(holes)、開口(apertures)、オリフィス(orifices)、へこみ(pits)、穴(openings)、間隙(gaps)、溝(troughs)、エッジ(edges)、くぼみ(depressions)、隆起(elevations)、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの構造を典型的に備える表面を指すことを意図する。

#### 【0113】

50

本開示の代替態様によると、本明細書で使用するための平坦でない表面は、曲線状の表面、湾曲した表面、ねじれた表面、傾斜した表面、弓状の表面、弧状の表面、及びこれらの任意の組み合わせの群から選択される。特定の態様において、平坦でない表面は、車体の円弧部品、特に円弧パネルからなる群から選択される。

#### 【0114】

これに関連して、P S A 発泡体テープを平坦でない又は不規則な表面に貼付することは、接着テープの追従性 (conformability) が限られることから、課題として認識されている。いくつかの特殊用途、例えば自動車産業向けのボディ用テープ式シール及びウェザーストリップテープ用途において、特に車体の小半径及びスポット溶接又はその他の表面構造のような重要なトポロジーでは、被着されたテープが、かなり矛盾する 2 つの要件を兼ね備える必要があることから、テープ貼付の成功はかなり困難である。一方で、テープは高い変形力に耐えなければならず、したがって、高い応力緩和能力及び良好な凝集力が要求される。他方では、同じ特異なテープが平坦でない又は不規則な表面に対して十分な追従性 (conformability) を提供する必要があり、したがって、卓越した表面ウェッティング能力がテープに要求される。

10

#### 【0115】

本明細書に使用するためのその他の平坦でない表面は、本開示を踏まえて当業者によって容易に特定され得る。平坦でない表面を備える基材を形成するための材料は特に限定されない。平坦でない表面を備える基材を形成するために使用される代表的な主要材料は、典型的には、金属、プラスチック、強化プラスチック、複合材料、ガラス材料、クリア塗料、木材、コーティング材、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。

20

#### 【0116】

本開示の文脈において、例えばヒト又は動物の身体の部分のような生きた基材に設けられた平坦でない表面は、典型的には除外される。平坦でない表面を備える代表的な基材は、典型的には、自動車製造業、航空宇宙製造業、又は建設業に存在し得る。

#### 【0117】

有利な態様によると、上記の感圧性接着剤又は上記の感圧性接着剤アセンブリは、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、500 ppm未満、3000 ppm未満、2000 ppm未満、1500 ppm未満の揮発性有機化合物 (VOC) 値を有する。

30

#### 【0118】

有利な態様によると、感圧性接着剤の硬化性前駆体又は硬化した感圧性接着剤又は上述した複合アセンブリは、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、4000 ppm未満、3000 ppm未満、2500 ppm未満、2000 ppm未満、又は1500 ppm未満の揮発性フォギング化合物 (FOC) 値を有する。

#### 【0119】

本開示は更に、感圧性接着剤を基材に適用する方法を目的とし、この方法は、

a )

i . ゴム系エラストマー材を含む (コ) ポリマー材と、

i i . 多官能性アジリジン硬化剤と、

i i i . 任意に、酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体を提供する工程と、

40

b ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、前記基材の表面の少なくとも一部に適用する工程と、

c ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、酸をこの中に放出させることにより、硬化させる工程と、を含む。

#### 【0120】

他の一態様によれば、本開示は、感圧性接着剤を基材に適用する方法を目的とし、この方法は、

50

a )

i . ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材と、

i i . 多官能性アジリジン硬化剤と、

i i i . 任意に、酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体を提供する工程と、

b ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、酸をこの中に放出させることにより、部分的に硬化させる工程と、

c ) 部分的に硬化した感圧性接着剤を、基材の表面の少なくとも一部に適用する工程と、

d ) 部分的に硬化した感圧性接着剤を、基材上で完全に硬化させる工程と、を含む。 10

## 【0121】

上述のように、感圧性接着剤を基材に適用する方法の好ましい態様において、硬化させる工程は、感圧性接着剤の硬化性前駆体に、酸発生剤が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、このトリガーエネルギーは好ましくは、熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくはUV照射である。

## 【0122】

上述のように、感圧性接着剤を基材に適用する方法の別の実施において、硬化させる工程は、感圧性接着剤の硬化性前駆体を酸供給源に接触させることにより実施される。

## 【0123】

本明細書における使用に好適な酸供給源は、本開示を踏まえて当業者によって容易に特定され得る。好適な酸供給源の例は、例えば、酸含有組成物、酸含有層、酸含有プライミング組成物、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。 20

## 【0124】

本開示の更に別の態様において、感圧性接着剤の硬化性前駆体を製造する方法が提供され、この方法は、

a ) ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材と、

b ) 多官能性アジリジン硬化剤と、

c ) 酸発生剤と、を含む組成物を提供する工程を含む。

## 【0125】

本開示の更に別の態様において、硬化した感圧性接着剤を製造する方法が提供され、この方法は、 30

a )

i . ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材と、

i i . 多官能性アジリジン硬化剤と、

i i i . 任意に、酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体を提供する工程と、

b ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、酸をこれの中に放出させることにより、硬化させる工程と、を含む。 40

## 【0126】

上述のように、硬化した感圧性接着剤を製造する方法の好ましい態様において、硬化させる工程は、感圧性接着剤の硬化性前駆体に、酸発生剤が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、このトリガーエネルギーは好ましくは、熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくはUV照射である。

## 【0127】

上述のように、硬化した感圧性接着剤を製造する方法の別の実施において、硬化させる工程は、感圧性接着剤の硬化性前駆体を酸供給源に接触させることにより実施される。

## 【0128】

本明細書における使用に好適な酸供給源は、本開示を踏まえて当業者によって容易に特 50

定され得る。好適な酸供給源の例は、例えば、酸含有組成物、酸含有層、酸含有プライミング組成物、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。

#### 【0129】

特定の実施においては、硬化した感圧性接着剤を製造する方法は、上述したように、

a) ゴム系エラストマー材と、多官能性アジリジン硬化剤と、任意に、酸発生剤と、任意に、少なくとも1つの炭化水素粘着付与剤と、任意に可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤、及び任意に、充填材とが配合され、充填材は好ましくは膨張性微小球及びガラスパブルの群から選択され、これにより、感圧性接着剤の硬化性前駆体を形成する工程と、

b) 任意に、感圧性接着剤の硬化性前駆体を、酸をこれの中に放出させることにより、硬化させる工程と、を含む。

10

#### 【0130】

本開示による硬化した感圧性接着剤を製造する方法の例示的な一態様によれば、その方法は、溶媒を用いない方法である。溶媒を用いない方法は、感圧性接着剤の製造方法の加工工程時、溶媒を実質的に添加しないことを示すことを本明細書では意味する。

#### 【0131】

ある特定の態様においては、感圧性接着剤の製造方法は、ホットメルト加工工程、好ましくは連続ホットメルト混合加工工程、より好ましくはホットメルト押出し加工工程、特に2軸スクリュー ホットメルト押出し加工工程を含む。

#### 【0132】

本開示の文脈において、上述した方法に使用される感圧性接着剤の硬化性前駆体、ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材、多官能性アジリジン硬化剤、及び任意の酸発生剤は、本開示の別の態様による感圧性接着剤の硬化性前駆体に関して上述されたものと同じである。

20

#### 【0133】

本開示の感圧性接着剤は、接着剤コーティングした物品を製造するために、様々な基材上でコーティング／適用することができる。基材は、可撓性又は非可撓性であってよく、そしてポリマー材料、ガラス又はセラミック材料、金属、又はこれらの組み合わせで形成することができる。適切な高分子基材としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート又はポリエチレンナフタレート)、ポリカーボネート、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)、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から調製されるものなどの高分子フィルムが挙げられるがこれに限定されない。発泡体パッキングが使用され得る。その他の基材の例として、ステンレス鋼などの金属、金属又は金属酸化物をコーティングした高分子材料、金属又は金属酸化物をコーティングしたガラスなどが挙げられるが、これらに限定されない。

30

#### 【0134】

本開示の感圧性接着剤は、ラベル、テープ、標識、カバー、マーキングの印、表示構成要素、タッチパネル、及び同様のものなどの、従来から知られている任意の物品に使用されてもよい。微細複製された表面を有する可撓性パッキング材料も想到される。

40

#### 【0135】

感圧性接着剤は、特定の基材に対して適宜改善された任意の従来のコーティング技法を使用して、基材にコーティング／適用することができる。例えば、感圧性接着剤は、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、スピンドルコーティング、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、多様な固体基材に適用／コーティングされ得る。これらの様々なコーティング法は、基材上に厚さを変えて感圧性接着剤を定位することを可能にするものであり、これによりアセンブリはより広い範囲で使用できるようになる。

#### 【0136】

感圧性接着剤を貼付することができる基材は、特定の用途に応じて選択される。例えば、感圧性接着剤は、特にその第2及び／又は第3の感圧性接着剤層によって、シート製品

50

(例えば、装飾用グラフィック及び反射性製品)、ラベル素材、及びテープパッキングに適用されてよい。加えて、感圧性接着剤は、金属パネル(例えば、自動車パネル)又はガラス窓などの他の基材上に直接貼付されてもよく、それにより更に別の基材又はオブジェクトをこうしたパネル又は窓に取り付けることができるようにもよい。したがって、本開示の感圧性接着剤は、自動車製造業(例えば、外装品又はウェザーストリップの取り付けのため)、建設業、又はソーラーパネル建設業において特定の用途を見出すことができる。

#### 【0137】

そのため、本開示による感圧性接着剤は、(産業)内装用途、更に具体的には、建設市場用途、自動車用途、又は電子用途に特に好適である。自動車用途との関係においては、本明細書に記載している感圧性接着剤は、例えば、自動車本体側面成形、ウェザーストリップ、又はバックミラーを接着させる特定の使用に使われてもよい。

10

#### 【0138】

したがって、本開示は更に、上述した感圧性接着剤の硬化性前駆体又は硬化した感圧性接着剤を、工業用途、特に内装用途、特に建設市場用途、電子用途、及び自動車用途、特に自動車産業向けのボディ用テープ式シール用途のために使用することを更に目的とする。

20

#### 【0139】

更に別の態様において、本発明は、平坦でない又は不規則な基材への結合のための、上述の感圧性接着剤の硬化性前駆体又は硬化した感圧性接着剤の使用に関する。

#### 【0140】

更に別の一態様において、本発明は、ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材を含む硬化した感圧性接着剤を調製するための、多官能性アジリジン硬化剤と酸発生剤の組み合わせの使用に関する。

#### 【0141】

事項1は、

- a ) ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材と、
- b ) 多官能性アジリジン硬化剤と、
- c ) 酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体である。

#### 【0142】

30

事項2は、ゴム系エラストマー材が、天然ゴム、合成ゴム、熱可塑性エラストマー材、非熱可塑性エラストマー材、熱可塑性炭化水素エラストマー材、非熱可塑性炭化水素エラストマー材、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から選択される、事項1に記載の硬化性前駆体である。

#### 【0143】

事項3は、ゴム系エラストマー材が、ハロゲン化ブチルゴム、特にプロモブチルゴム及びクロロブチルゴム；ハロゲン化イソブチレン-イソブレンコポリマー；ブロモ-イソブチレン-イソブレンコポリマー；クロロ-イソブチレン-イソブレンコポリマー；ブロックコポリマー；オレフィン系ブロックコポリマー；ブチルゴム；合成ポリイソブレン；エチレン-オクチレンゴム；エチレン-プロピレンゴム；エチレン-プロピレンランダムコポリマー；エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム；ポリイソブチレン；ポリ(アルファ-オレフィン)；エチレン-アルファ-オレフィンコポリマー；エチレン-アルファ-オレフィンブロックコポリマー；スチレン系ブロックコポリマー；スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-エチレン/ブタジエンスチレンブロックコポリマー；スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンブロックコポリマー；スチレン-ブタジエンランダムコポリマー；オレフィン系ポリマー及びコポリマー；エチレン-プロピレンランダムコポリマー；エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、事項1又は2に記載の硬化性前駆体である。

40

#### 【0144】

50

事項4は、ゴム系エラストマー材が、スチレン系ブロックコポリマー；特に、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン/ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-ブタジエンランダムコポリマー；ハロゲン化イソブチレン-イソブレンコポリマー；特にプロモ-イソブチレン-イソブレンコポリマー、クロロ-イソブチレン-イソブレンコポリマー；オレフィン系ブロックコポリマー、特にエチレン-オクチレンブロックコポリマー、エチレン-プロピレン-ブチレンコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、事項1～3のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【0145】

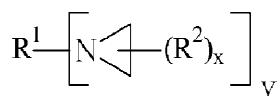
10

事項5は、多官能性アジリジン硬化剤が、少なくとも2つのアジリジン官能基、特に2つ又は4つのアジリジン官能基、より特に3つ又は4つのアジリジン官能基を含む、事項1～4のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【0146】

事項6は、多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式を有する、事項1～5のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【化11】



20

(I)

[式中、

 $\text{R}^1$ は(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

$\text{R}^2$ は、H又は $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 8}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 4}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 2}$ アルキル基、 $\text{C}_{6\sim 12}$ 芳香族基、 $\text{C}_{6\sim 11}$ 芳香族基、又は $\text{C}_{6\sim 7}$ 芳香族基； $\text{C}_{2\sim 12}$ アルケニル基； $\text{C}_{2\sim 11}$ アルキニル基； $\text{C}_{7\sim 15}$ アルキルアリール基； $\text{C}_{7\sim 15}$ アリールアルキル基又は $\text{C}_{3\sim 12}$ シクロアルキル基であり、ここで、水素原子はC1又はFで置換されていてよく、及び/又は、ここで、最大約5つの炭素原子がO、CO、N又はSから選択される原子又は原子の群で置換されていてよく、好ましくは、 $\text{R}^2$ は、H、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、又はフェニル基であり、

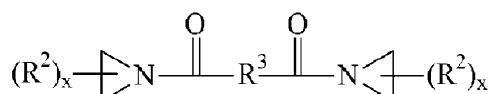
 $\times$ は、0、1又は2であり、 $y$ は、少なくとも1、好ましくは1～4、又は2～3である。]

## 【0147】

30

事項7は、多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式で表される、事項1～6のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【化12】



40

(II)

[式中、

 $\text{R}^3$ は(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

$\text{R}^2$ は、H又は $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 8}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 4}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 2}$ アルキル基、 $\text{C}_{6\sim 12}$ 芳香族基、 $\text{C}_{6\sim 11}$ 芳香族基、又は $\text{C}_{6\sim 7}$ 芳香族基であり、好ましくは、 $\text{R}^2$ は、H、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、又はフェニル基であり、

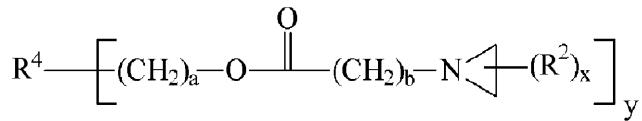
 $x$ は、0、1又は2である。]

50

## 【0148】

事項8は、多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式で表される、事項1～7のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【化13】



( I I I )

10

[式中、

 $R^4$ は、価数yを有する(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 $R^2$ は、H又はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>アルキル基、C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>芳香族基、C<sub>6</sub>～C<sub>1</sub>芳香族基、又はC<sub>6</sub>～C<sub>7</sub>芳香族基であり、好ましくは、 $R^2$ は、H、CH<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、又はフェニル基であり、

yは、少なくとも1、好ましくは1～4、又は2～3であり、

xは、0、1又は2であり、

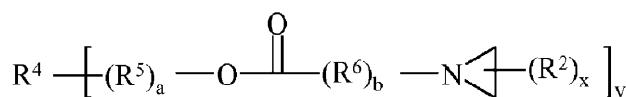
a及びbはそれぞれ独立に、0～6、0～4、又は0～2である。]

## 【0149】

20

事項9は、多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式で表される、事項1～8のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【化14】



( I V )

30

[式中、

 $R^4$ は、価数yを有する(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 $R^5$ 及び $R^6$ は独立に、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり； $R^2$ は、H又はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>アルキル基、C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>芳香族基、C<sub>6</sub>～C<sub>1</sub>芳香族基、又はC<sub>6</sub>～C<sub>7</sub>芳香族基であり、好ましくは、 $R^2$ は、H、CH<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、又はフェニル基であり、

yは、少なくとも1、好ましくは1～4、又は2～3であり、

xは、0、1又は2であり、

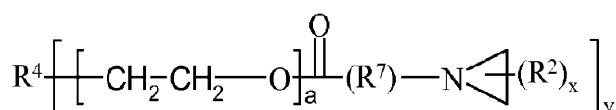
a及びbはそれぞれ独立に、0～6、0～4、又は0～2である。]

## 【0150】

40

事項10は、多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式を有する、事項1～9のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【化15】



( V )

[式中、

 $R^4$ は、価数yを有する(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

50

$R^7$  は、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、特に  $C_2 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_2 \sim C_8$  アルキル基、 $C_2 \sim C_6$  アルキル基、又は  $CH_2 - CHR' - O -$  基 ( $R'$  は H 又は  $CH_3$ ) であり。

$R^2$  は、H 又は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_8$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基、 $C_1 \sim C_2$  アルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$  芳香族基、 $C_6 \sim C_1$  芳香族基、又は  $C_6 \sim C_7$  芳香族基であり、好ましくは、 $R^2$  は、H、 $CH_2$ 、 $C_2H_5$ 、又はフェニル基であり。

y は、少なくとも 1、好ましくは 1 ~ 4、又は 2 ~ 3 であり、

x は、0、1 又は 2 であり、

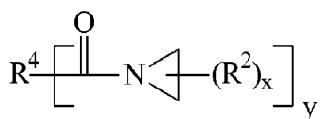
a は、0 ~ 100、1 ~ 50、1 ~ 20、又は 1 ~ 10 である。]

10

## 【0151】

事項 11 は、多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式で表される、事項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【化 16】



(V I)

20

[式中、

$R^4$  は、価数 y を有するヒドロカルビル基であり、

$R^2$  は、H 又は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_8$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基、 $C_1 \sim C_2$  アルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$  芳香族基、 $C_6 \sim C_1$  芳香族基、又は  $C_6 \sim C_7$  芳香族基であり、好ましくは、 $R^2$  は、H、 $CH_2$ 、 $C_2H_5$ 、又はフェニル基であり、

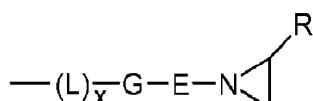
y は、少なくとも 1、好ましくは 1 ~ 4、又は 2 ~ 3 であり；

x は、0、1 又は 2 である。]

## 【0152】

事項 12 は、多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式で表される、事項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【化 17】



(V I I)

30

[式中、

R は、H、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル、 $C_2 \sim C_{12}$  アルキニル、 $C_7 \sim C_{15}$  アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{15}$  アリールアルキル又は  $C_3 \sim C_{12}$  シクロアルキルを表し、ここで、水素原子は C1 又は F で置換されていてよく、及び / 又は、ここで、最大約 5 つの炭素原子が O、CO、N 又は S から選択される原子又は原子の群で置換されていてよく、

E は、 $C_1 \sim C_{18}$  分枝状又は非分枝状炭化水素鎖 (但し、最大約 5 つの炭素原子が O、CO、N 又は S から選択される原子又は原子の群により置換されていてよい。) を表し、

G は、 $C(O)O$ 、 $C(O)NR$ 、 $C(O)$ 、 $C(O)C(O)$ 、 $C(O)(CH_2)$ 、 $_mC(O)$  ( $m = 1 \sim 10$ )、 $C(S)NR$  又は  $CH_2$  から選択される群を表し、

L は、O、S 又は NR を表し、 $x = 0$  又は 1 である。]

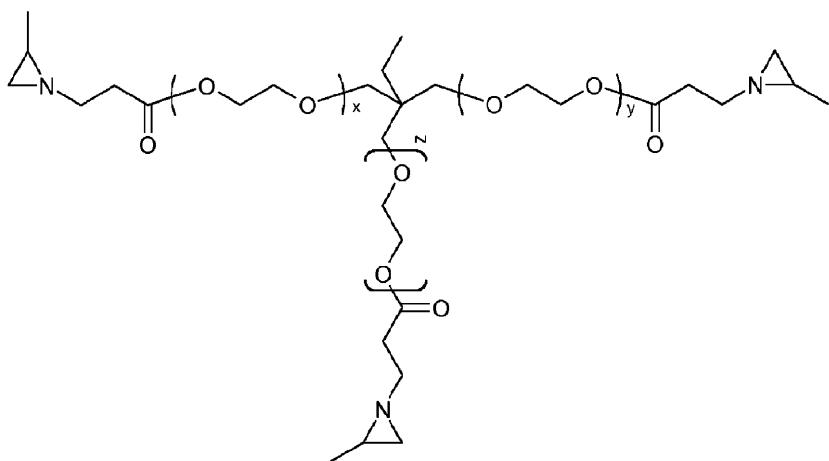
## 【0153】

40

50

事項 13 は、多官能性アジリジン硬化剤が、下記の式で表される、事項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

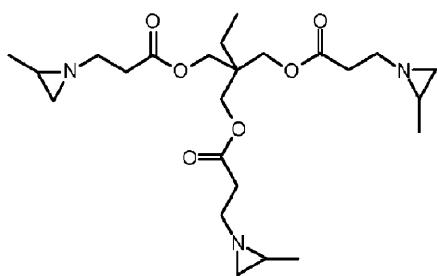
## 【化 18】



10

[ 式中、 $x + y + z = 14$  ] 又は

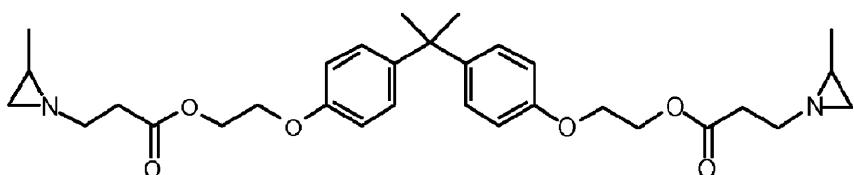
## 【化 19】



20

、又は

## 【化 20】



30

## 【0154】

事項 14 は、酸発生剤が、熱酸発生剤、光酸発生剤、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、事項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【0155】

事項 15 は、酸発生剤が、有機金属錯体のイオン性塩及びオニウム塩、特にヨードニウム塩又はスルホニウム塩及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される光酸発生剤である、事項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【0156】

事項 16 は、酸発生剤が、アニオン  $B_{2-4}F_{2-10}$ 、 $SbF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$  及び  $C_8F_{17}SO_3^-$  のヨードニウム塩又はスルホニウム塩又はフェニルヨードニウム塩、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される光酸発生剤である、事項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

## 【0157】

40

50

事項 17 は、酸発生剤が、第四級ブロックされた超酸、アミンブロックされた超酸、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される熱酸発生剤である、事項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

【0158】

事項 18 は、酸発生剤が、第四級ブロックされた SbF<sub>6</sub>、第四級ブロックされたトリフルオロメタンスルホン酸、第四級ブロックされたフルオロスルホン酸、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される熱酸発生剤である、事項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

【0159】

事項 19 は、感圧性接着剤が少なくとも 1 つの炭化水素粘着付与剤を更に含み、ここで、炭化水素粘着付与剤が、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、1000 ppm 未満の揮発性有機化合物 (VOC) 値を有する、事項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

【0160】

事項 20 は、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、炭化水素粘着付与剤が、800 ppm 未満、600 ppm 未満、400 ppm 未満、又は 200 ppm 未満の揮発性有機化合物 (VOC) 値を有する、事項 19 に記載の硬化性前駆体である。

【0161】

事項 21 は、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、炭化水素粘着付与剤が、1500 ppm 未満の揮発性フォギング化合物 (FOG) 値を有する、事項 19 又は 20 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

【0162】

事項 22 は、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、炭化水素粘着付与剤が、1000 ppm 未満、800 ppm 未満、600 ppm 未満、又は 500 ppm 未満の揮発性フォギング化合物 (VOC) 値を有する、事項 21 に記載の硬化性前駆体である。

【0163】

事項 23 は、実験セクションに記載されたオープン気体放出試験法による重量損失分析によって測定した場合、炭化水素粘着付与剤が、1 重量 % 未満、0.8 重量 % 未満、0.6 重量 % 未満、0.5 重量 % 未満、0.4 重量 % 未満、0.3 重量 % 未満、0.2 重量 % 未満、又は 0.1 重量 % 未満の気体放出値を有する、事項 19 ~ 22 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

【0164】

事項 24 は、炭化水素粘着付与剤が、脂肪族炭化水素樹脂、脂環式炭化水素樹脂、芳香族変性脂肪族及び脂環式樹脂、芳香族樹脂、水素添加炭化水素樹脂、テルペン及び変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から選択される、事項 19 ~ 23 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

【0165】

事項 25 は、感圧性接着剤が可塑剤を更に含み、その可塑剤が、好ましくは、ポリイソブチレン、鉛油、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム、液状炭化水素樹脂、及びこれらの任意の組み合わせ若しくは混合物からなる群から選択される、事項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

【0166】

事項 26 は、感圧性接着剤が、ポリイソブチレン可塑剤からなる群から選択される可塑剤を更に含む、事項 1 ~ 25 のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

【0167】

事項 27 は、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤が、1000 ppm 未満、800 ppm

10

20

30

40

50

m未満、600 ppm未満、400 ppm未満、又は200 ppm未満の揮発性有機化合物（VOC）値を有する、事項25又は26のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

#### 【0168】

事項28は、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤が、2500 ppm未満、2000 ppm未満、1500 ppm未満、1000 ppm未満、800 ppm未満、600 ppm未満、又は500 ppm未満の揮発性フォギング化合物（FOG）値を有する、事項25～27のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

#### 【0169】

事項29は、実験セクションに記載されたオープン気体放出試験法による重量損失分析によって測定した場合、可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤が、1重量%未満、0.8重量%未満、0.6重量%未満、0.5重量%未満、0.4重量%未満、0.3重量%未満、0.2重量%未満、又は0.1重量%未満の気体放出値を有する、事項25～28のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

#### 【0170】

事項30は、感圧性接着剤が、好ましくは、微小球；膨張性微小球、好ましくはペンタン充填膨張性微小球；ガス空洞；ガラスピーブ；ガラス微小球；ガラスバブル及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物から、より好ましくは、膨張性微小球、ガラスバブル、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される少なくとも1つの充填材を更に含む、事項1～29のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

#### 【0171】

事項31は、少なくとも1つの充填材が、膨張性微小球、ガラスバブル、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、事項30に記載の硬化性前駆体である。

#### 【0172】

事項32は、

a) 感圧性接着剤の重量に対して、20重量%～80重量%、25重量%～70重量%、又は30重量%～60重量%のゴム系エラストマー材を含む（コ）ポリマー材料と、

b) 感圧性接着剤の重量に対して、0.1重量%～30重量%、0.5重量%～25重量%、1重量%～20重量%、2重量%～15重量%、又は4重量%～12重量%の多官能性アジリジン硬化剤と、

c) 感圧性接着剤の重量に対して、0.01重量%～10重量%、0.05重量%～8重量%、0.1重量%～6重量%、0.2重量%～4重量%、又は0.4重量%～4重量%の酸発生剤と、

d) 任意に、感圧性接着剤の重量に対して、5重量%～60重量%、5重量%～50重量%、10重量%～45重量%、15重量%～40重量%、又は20重量%～40重量%の炭化水素粘着付与剤と、

e) 任意に、感圧性接着剤の重量に対して、1重量%～40重量%、2重量%～30重量%、4重量%～30重量%、5重量%～25重量%、又は5重量%～20重量%の可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤と、

f) 任意に、感圧性接着剤の重量に対して、1重量%～30重量%、1重量%～25重量%、2重量%～20重量%、2重量%～15重量%、又は2重量%～10重量%の充填材、好ましくは膨張性微小球及びガラス中空ガラス微小球からなる群から選択される充填材と、を含む事項1～31のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

#### 【0173】

事項33は、感圧性接着剤発泡体の前駆体である、事項1～32のいずれか一項に記載の硬化性前駆体である。

#### 【0174】

事項34は、事項1～33のいずれか一項に記載の硬化性前駆体を硬化させることによ

10

20

30

40

50

り得られる硬化した感圧性接着剤であって、硬化させる工程は好ましくは、感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出させることにより実施される、硬化した感圧性接着剤である。

#### 【0175】

事項35は、硬化させる工程は、感圧性接着剤の硬化性前駆体に、酸発生剤が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、このトリガーエネルギーは好ましくは、熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくはUV照射である、事項34に記載の硬化した感圧性接着剤である。

#### 【0176】

事項36は、基材と、基材の表面の少なくとも一部に適用された事項1～33のいずれか一項に記載の感圧性接着剤の硬化性前駆体とを含み、これにより、感圧性接着剤の硬化性前駆体の層を形成する、複合アセンブリである。

#### 【0177】

事項37は、感圧性接着剤の硬化性前駆体の層は、好ましくは、酸が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に放出されることにより硬化される、事項36に記載の複合アセンブリである。

#### 【0178】

事項38は、硬化させる工程は、感圧性接着剤の硬化性前駆体に、酸発生剤が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、このトリガーエネルギーは好ましくは、熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくはUV照射である、事項37に記載の複合アセンブリである。

#### 【0179】

事項39は、感圧性接着剤の硬化性前駆体の層は、ポリマー発泡体層の形態をとる、事項36～38のいずれか一項に記載の複合アセンブリである。

#### 【0180】

事項40は、感圧性接着剤発泡体層に隣接して、好ましくは基材と感圧性接着剤発泡体層との間に、第2の感圧性接着剤層を更に含む、事項39に記載の複合アセンブリである。

#### 【0181】

事項41は、第2の感圧性接着剤層に隣接する感圧性接着剤発泡体層の側に対向する感圧性接着剤発泡体層の側の感圧性接着剤発泡体層に隣接することが好ましい、第3の感圧性接着剤層を更に含む、事項40に記載の複合アセンブリである。

#### 【0182】

事項42は、接着剤物品であり、基材は好ましくは剥離性基材であり、より好ましくは剥離性可撓性バッキング層である事項36～41のいずれか一項に記載の複合アセンブリである。

#### 【0183】

事項43は、基材が非剥離性基材である、事項36～41のいずれか一項に記載の複合アセンブリである。

#### 【0184】

事項44は、基材が平坦でない表面を備えている、事項36～43のいずれか一項に記載の複合アセンブリである。

#### 【0185】

事項45は、上記平坦でない表面が、空洞(cavities)、孔(holes)、開口(apertures)、オリフィス(orifices)、ヘコみ(pits)、穴(openings)、間隙(gaps)、溝(troughs)、エッジ(edges)、くぼみ(depressions)、及びこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの構造を備える、事項44に記載の複合アセンブリである。

#### 【0186】

10

20

30

40

50

事項 4 6 は、上記平坦でない表面が、曲線状の表面、湾曲した表面、ねじれた表面、傾斜した表面、弓状の表面、弧状の表面、及びこれらの任意の組み合わせの群から選択される、事項 4 4 又は 4 5 に記載の複合アセンブリである。

#### 【 0 1 8 7 】

事項 4 7 は、実験セクションに記載された重量損失試験法による熱重量分析によって測定した場合、5000 ppm未満、3000 ppm未満、2000 ppm未満、又は1500 ppm未満の揮発性有機化合物（VOC）値を有する、事項 1 ~ 4 6 のいずれか一項に記載の感圧性接着剤の硬化性前駆体又は硬化した感圧性接着剤又は複合アセンブリである。

#### 【 0 1 8 8 】

事項 4 8 は、感圧性接着剤を基材に適用する方法であり、この方法は、

a )

i . ゴム系エラストマー材を含む（コ）ポリマー材料と、

i i . 多官能性アジリジン硬化剤と、

i i i . 任意に、酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体を提供する工程と

b ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、基材の表面の少なくとも一部に適用する工程と、  
c ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、酸をこの中に放出させることにより、硬化させる工程と、を含む。

#### 【 0 1 8 9 】

事項 4 9 は、感圧性接着剤を基材に適用する方法であり、この方法は、

a )

i . ゴム系エラストマー材を含む（コ）ポリマー材と、

i i . 多官能性アジリジン硬化剤と、

i i i . 任意に、酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体を提供する工程と

b ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、酸をこの中に放出させることにより、部分的に硬化させる工程と、

c ) 部分的に硬化した感圧性接着剤を、基材の表面の少なくとも一部に適用する工程と

d ) 部分的に硬化した感圧性接着剤を、基材上で完全に硬化させる工程と、を含む。

#### 【 0 1 9 0 】

事項 5 0 は、硬化させる工程が、感圧性接着剤の硬化性前駆体に、酸発生剤が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、このトリガーエネルギーは好ましくは、熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくは UV 照射である、事項 4 8 又は 4 9 に記載の方法である。

#### 【 0 1 9 1 】

事項 5 1 は、硬化させる工程が、感圧性接着剤の硬化性前駆体を酸供給源に接触させることにより実施され、酸供給源は好ましくは、酸含有組成物、酸含有層、酸含有プライミング組成物、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、事項 4 8 又は 4 9 に記載の方法である。

#### 【 0 1 9 2 】

事項 5 2 は、感圧性接着剤の硬化性前駆体を製造する方法であり、この方法は、

a ) ゴム系エラストマー材を含む（コ）ポリマー材と、

b ) 多官能性アジリジン硬化剤と、

c ) 酸発生剤と、を含む組成物を提供する工程を含む。

#### 【 0 1 9 3 】

事項 5 3 は、硬化した感圧性接着剤を製造する方法であって、この方法は、

a )

i . ゴム系エラストマー材を含む（コ）ポリマー材と、

10

20

30

40

50

i i . 多官能性アジリジン硬化剤と、

i i i . 任意に、酸発生剤と、を含む感圧性接着剤の硬化性前駆体を提供する工程と

b ) 感圧性接着剤の硬化性前駆体を、酸をこれの中に放出させることにより、硬化させる工程と、を含む。

#### 【0194】

事項54は、硬化させる工程が、感圧性接着剤の硬化性前駆体に、酸発生剤が感圧性接着剤の硬化性前駆体中に酸を放出するのに十分なトリガーエネルギーを与えることによって実施され、このトリガーエネルギーは好ましくは、熱エネルギー又は化学線照射の群から選択され、より好ましくはUV照射である、事項53に記載の方法である。

10

#### 【0195】

事項55は、硬化させる工程が、感圧性接着剤の硬化性前駆体を酸供給源に接触させることにより実施され、酸供給源は好ましくは、酸含有組成物、酸含有層、酸含有プライミング組成物、及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される、事項53に記載の方法である。

#### 【0196】

事項56は、事項52～55のいずれか一項に記載であり、この方法は、

a ) ゴム系エラストマー材と、多官能性アジリジン硬化剤と、任意に、酸発生剤と、任意に、少なくとも1つの炭化水素粘着付与剤と、任意に、可塑剤、特にポリイソブチレン可塑剤、及び任意に、充填材とを配合し、充填材は、好ましくは膨張性微小球及びガラスバブルの群から選択され、これにより、感圧性接着剤の硬化性前駆体を形成する工程と、

20

b ) 任意に、感圧性接着剤の硬化性前駆体を、酸をこれの中に放出させることにより、硬化させる工程と、を含む。

#### 【0197】

事項57は、溶媒を用いない方法である、事項56に記載の方法である。

#### 【0198】

事項58は、ホットメルト加工工程、好ましくは連続ホットメルト混合加工工程、より好ましくはホットメルト押出加工工程、特に2軸スクリュー ホットメルト押出加工工程を含む、事項56又は57に記載の方法である。

30

#### 【0199】

事項59は、平らでない若しくは不規則な基材への結合のための、事項1～32のいずれか一項に記載の感圧性接着剤の硬化性前駆体、又は、事項33若しくは34に記載の硬化した感圧性接着剤の使用である。

#### 【0200】

事項60は、ゴム系エラストマー材を含む(コ)ポリマー材を含む硬化した感圧性接着剤を調製するための、多官能性アジリジン硬化剤と酸発生剤との組み合わせの使用である。

#### 【0201】

事項61は、事項1～33のいずれか一項に記載の感圧性接着剤の硬化性前駆体、又は、事項34若しくは35に記載の硬化した感圧性接着剤の、工業用途、特に内装用途、特に建設市場用途、電子用途、及び自動車用途、特に自動車産業向けのボディ用テープ式シール用途のための使用である。

40

#### 【実施例】

#### 【0202】

以下の実施例により本発明が更に説明される。これらの実施例は単に例示のためのものに過ぎず、添付の「特許請求の範囲」を制限することを意味しない。

#### 【0203】

適用される試験方法：

T G A 試験方法

T G A (熱重量分析) 測定は、Texas Instruments 製 Q 5 0 0 0 I R

50

装置を用いて行う。サンプルを白金皿に秤量し、オートサンプラーを用いて装置のオープンに置く。オープンの窒素の流量は、25 mL / 分で、秤量部の窒素の流量は、10 mL / 分である。温度は30°で平衡化し、15分間保持される。その後、60° / 分の傾きで90°まで昇温する。次に、90°の温度を30分間保持する。次の工程で、60° / 分の傾きで120°まで昇温する。次に、120°の温度を60分間保持する。90°で30分間( VOC 分析)及び120°で60分間( FOG 分析)の重量減少を記録する。

#### 【0204】

10° / 分の傾きで800°まで昇温し、試験を終了する。次に、温度を600°で平衡化し、オープンを空気でバージし、10° / 分の傾きで900°まで昇温する。

#### 【0205】

##### オープンガス放出試験方法

本発明の硬化性前駆体から作製された試験サンプルのガス放出の測定は、4 cm × 4 cm の寸法を有する試験サンプル片を切断し、それをアルミニウムカップに入れることによって実施される。この工程の前に、0.1 mg の範囲の精度でアルミニウムカップを先に秤量する。次いで、秤量した試験サンプルを強制エアオープンに120°で2時間置く。サンプルをオープンから一旦取り出し、周囲温度(23° + / - 2°)で30分間放冷し、詰めたアルミニウムカップを再度秤量する。オープン乾燥前後のサンプルの重量損失を計算し、%単位で記録する。

#### 【0206】

##### A S T M D 3 7 5 9 に準拠した引張 / 伸び試験

周囲室温(23° + / - 2° 及び相対湿度50% + / - 5%)で試験を行い、試験サンプルを試験前の24時間この温度で調整する。硬化性前駆体から得られた試験サンプルは、次の寸法を有する - 12.7 mm の幅で試料長さ 50 mm。要求されたサンプル幅で平行距離にある2つの片刃かみそり刃を有するカッターを使用して試験サンプルの切断を行う。次の工程において、試験サンプルを 40 mW / cm<sup>2</sup> で 30 秒間 UV 硬化させ、次いでマスキングテープをその外側の対向する端に巻きつける。次に、各試験サンプルを、試験前に試験サンプルに更なるテンションを付与しないようにしながら、Zwick 引張試験機の上側ジョウと下側ジョウに固定する。引張試験機のクロスヘッドスピードを 300 mm / min に設定し、サンプル試験を試験サンプルが断裂したときに完了したものとして記録する。試験サンプル当たり 3 回の試験を行い、平均値を計算する。

#### 【0207】

##### 100 m / 分におけるT - Block 形状を使用した引張試験

周囲室温(23° + / - 2° 及び相対湿度50% + / - 5%)で試験を実施する。まず、アルミニウムのT - Block 表面を Scotch Brite 4774 清掃用スポンジで粗面化し、その後、高純度イソプロピルアルコールで洗浄する。次に、洗浄したアルミニウム T - Block 試験表面を、市販の 3M Primer P94 で更に前処理して、試験中に弾け飛ぶ(pop-off) アルミニウムの破損を防止する。ライナーをまず試験標本の片側から除去する。次に、第1のアルミニウム T - Block を試験標本の露出した接着剤面上に置き、はみ出た接着剤をアルミニウム T - Block の縁部で切断する。その後試験標本のもう片側にあるライナーを除去し、次に、第2の、同様に洗浄し下塗りしたアルミニウム T - Block を、開放した接着剤面上に置く。次に、15秒間の 300 N + / - 5 N の力を、作製した試験サンプルに加える。周囲室温(23° + / - 2° 及び相対湿度55% + / - 5%)での少なくとも24時間の滞留時間の後、100 mm / 分で引張試験を実施することによって、試験サンプルを Zwick 引張試験機中で試験する。次に、完全応力 - 歪曲線、併せて接着エネルギー及び最大力を収集した。

#### 【0208】

##### 100 m / 分での OLS (重ね剪断(Overlapshear)) ジオメトリにおける引張試験 (A S T M D 8 9 7 に従う)

100 mm / 分のクロスヘッド速度で Zwick / Roell Z020 型の引張試験機(Zwick GmbH & Co. KG (Ulm, Germany) から入手可能)を使

10

20

30

40

50

用して、ASTM D 897に従って重ね剪断強度を決定する。試験アセンブリ作製においては、本開示の感圧性接着剤アセンブリを使用し、300N (+/- 5N)で15秒間これらの重ね剪断試験アセンブリを押圧して、2つのアルミニウム試験パネル(b点として後述する)を幅10mm及び長さ25mmの重なった接合部において接合する。次に試験アセンブリを調湿し、その後、23 (+/- 2) 及び湿度50% (+/- 5%)で24時間試験する。

#### 【0209】

試験に使用する試験パネル／基材：

a) アルミニウムT - Block：幅10mmのドリル穴のある寸法25mm x 25mm及び高さ25mmのAlMg3 (Int. 5754)、T - Profile；材料厚さ3mm。アルミニウムT - Blockを以下のように洗浄する。まず、アルミニウムT - Block表面をScotch-Brite 4774スポンジ(3M Deutschl and GmbH (Germany)から市販)で粗面化し、次に、高純度イソプロピルアルコールで洗浄する。洗浄したアルミニウムT - Block試験表面を、市販の3M Primer P94で更に前処理する。

b) ASTM B211に準拠した、50mm x 25mm x 1mmの寸法を有するアルミニウム試験パネル。OLS試験アセンブリの作製の前に、アルミニウムパネルを、Scotch-Brite 4774 (3Mにより市販)で粗面化し、その後、イソプロピルアルコールで一度拭う。紙ティッシュを使用して乾燥を行う。洗浄したアルミニウム試験パネル表面を、次に、市販の3M Primer P94で更に前処理する。

10

20

20

30

40

50

#### 【0210】

原材料：

実施例では、以下の原材料を使用する。

Kraton D1340 : Kratonポリマーから得られる多形非対称SIS星型ブロックコポリマーである。

Irgacure PAG290 : テトラキス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)ボラニド；トリス(4-(4-アセチルフェニル)スルホニルフェニル)スルホニウム、光酸発生剤、BASF GmbH (Ludwigshafen, Germany)から市販されている。

Escorez 5615 : 脂肪族／芳香族炭化水素樹脂、ExxonMobilから市販されている。

Oppanol B12N : Mw = 51000 g/molのポリイソブチレン、BASF GmbH (Ludwigshafen, Germany)から市販されている。

アジリジン硬化剤1 : CX-100トリメチロールプロパントリス(2-メチル-1-アジリジンプロピオネート)、三官能性アジリジン硬化剤であり、DSM Neo Resins BV (Waalwijk, Netherlands)から市販されている。

アジリジン硬化剤2 : 後述のように合成されたエトキシリ化(4EO)ビスフェノールAビス[3-(2-メチアジリジノ)-プロパノエート]

アジリジン硬化剤3 : 後述のように合成されたアジリジノアルキルカルバマト-ポリエーテル

3M Glass bubbles (K37) : は、直径85μmの中空ガラスバブルであり、3M (Germany)から入手可能である。

Aerosil R-972は、疎水性ヒュームドシリカ粒子であり、Evonik (Germany)から入手可能である。

酸化カルシウム : 安定剤であり、Sigma Aldrich (Seelze, Germany)から市販されている。

Irganox 1010 : 熱安定剤であり、BASF GmbH (Ludwigshafen, Germany)から市販されている。

Primer 94 (P94) : 感圧性接着剤用接着促進剤、3M Deutschl and GmbH (Germany)から市販されている。

A C X 7 0 6 5 : 黒色アクリル発泡体テープ 1 2 0 0  $\mu\text{m}$ 、 T E S A S E ( Germany ) から市販されている。

#### 【 0 2 1 1 】

アジリジン硬化剤 2 の調製 :

丸底フラスコに、エトキシル化 ( 4 E O ) ビスフェノール A ジアクリレート ( 5 0 0 g = 1 9 2 7 m e q . C = C 、例えば、 S a r t o m e r S R 6 0 1 E ) を入れる。トリエチルアミンを 6 . 2 5 g ( 8 . 6 m L に相当) 加え、この混合物を攪拌する。この透明な溶液に、周囲室温 ( 2 3 + / - 2 ) 及び湿度 5 0 % ( + / - 5 % ) で、連続的に攪拌しながら、 2 - メチルアジリジン ( 1 3 7 . 5 g = 2 4 0 8 . 4 m m o l ) を滴下で加える。温度は最初 2 3 ~ 2 4 であるが、 2 - メチルアジリジンを約 2 0 % 加えると、温度は約 4 1 に上昇する。反応混合物の温度を 3 5 ~ 4 0 に維持するため、氷浴を使用する。添加時間は合計約 4 時間である。その後、この反応混合物を周囲室温で 4 8 時間攪拌する。この反応時間の後には、反応混合物の 1 H N M R スペクトルにおいて確認できるアクリレート二重結合の痕跡はない。過剰量の 2 - メチルアジリジンをトリエチルアミンと共に、 4 0 及び 0 . 1 m b a r で真空蒸留により除去する。透明な無色の油が収率 9 9 % ( 6 0 2 g ) で得られ、動粘度は、 2 3 及び 5 0 ~ 1 0 0 1 / s において 1 . 5 P a \* s である。

10

#### 【 0 2 1 2 】

アジリジン硬化剤 3 の調製 - アジリノアルキルカルバマト - ポリエーテル :

獨国特許出願公開第 1 7 4 5 8 1 0 号の教示に従って調製され、数平均モル質量が 6 1 0 0 g / m o l であり、テトラヒドロフラン単位に対するエチレンオキシドの組み込み比が 1 : 3 . 6 であり、 8 . 2 重量部の環状オリゴマー - ポリエーテルを含み、アジリノ基で官能化した後に水で 5 回洗浄したアジリジノポリエーテル 5 0 0 重量部を、中間乾燥をせずに 3 0 0 重量部のヘキサンで覆い、 2 0 で攪拌する。上相 ( ヘキサン相 ) を除去し、残留物を新たに 3 0 0 重量部のヘキサンで覆う。このプロセスを 7 回繰り返し、次いでヘキサン相と水相を分離する。ヘキサン相の後処理の後、 0 . 2 5 重量 % の環状オリゴマー - ポリエーテルを含有する 4 5 0 重量部のビス - アジリジノポリエーテルが得られる。

20

#### 【 0 2 1 3 】

硬化性前駆体の配合及び試験サンプルの調製

30

硬化性前駆体の調製 :

硬化性前駆体の配合を、 3 7 0 c m <sup>3</sup> の混練容積を有する B r a b e n d e r P l a s t o g r a p h 3 5 0 E H T 混練機 ( B r a b e n d e r G m b H ( D u i s b u r g , Germany ) により市販されている ) を使用してホットメルト法で行う。第 1 の工程において、選択されたゴム系エラストマー材、炭化水素粘着付与剤樹脂、及び可塑剤を、 1 4 0 で 3 0 r p m の一定の混練速度で、均質な質量が得られるまで慎重に添加する。第 2 の工程において、酸化防止剤 I r g a n o x 1 0 1 0 を添加して、ホットメルトプロセス中の材料劣化を低減する。次いで、それぞれのアジリジン硬化剤を K 3 7 ガラスバブルの半分と予備混合し、次いで混練機に加える。最後の工程において、 I r g a c u r e 2 9 0 及び残りの K 3 7 ガラスバブルを添加する。次いで、硬化性前駆体化合物を均質なブレンドが達成されるまで約 5 分間混合する。硬化性前駆体化合物のホットメルトプロセスが完了した後、水熱プレス ( タイプ番号 T P 4 0 0 , F o r t u n e ( H o l l a n d ) により市販されている ) を使用して 2 つのシリコーン処理をしたライナーの間で混合物をプレスして、 1 2 0 0 m m のサンプル厚さを得る。これにより混合物をまず 1 0 k N の圧縮空気圧で 1 3 0 においてプレスし、次いで 4 0 k N のより高い圧縮空気圧を用いて 1 3 0 で更に 5 分間プレスする。

40

#### 【 0 2 1 4 】

UV トリガー

感圧性接着剤の硬化性前駆体の硬化は、 U V - A ランプ ( 型 U V A ランプ 2 5 0 ( D r . H o n l e ( P l a n e g g , Germany ) から市販されている ) を用いて行う。トリガー時間は 4 0 m W / c m <sup>2</sup> で 3 0 秒である。光の曝露の後、サンプルを 2 4 時間 ~

50

72時間周囲室温(23 + / - 2、相対湿度50% + / - 5%)で、ネットワークの構築が完了したと想定されるまで保存する。

### 【0215】

#### 感圧性接着剤の作製に使用する硬化性前駆体の配合

硬化した感圧性接着剤を作製するために使用する硬化性前駆体の配合物(C1及びCP1～CP10)を表1に示す。表1は、比較例1(後にC1と称する)も含む。比較例C1は、酸発生剤を用いず、多官能性アジリジン硬化剤を用いない硬化性前駆体である。

### 【表1】

(CP)	K-D 1340 (部)	E5615 (部)	B12N (部)	I-1010 (部)	I-290 (部)	K37 (部)	Azir-1 (部)	Azir-2 (部)	Azir-3 (部)	Ca酸化物 (部)	R972 (部)
C1	45	40	15	1.35		12					
CP1	45	40	15	1.35		12		10			
CP2	45	40	15	1.35	2	12		10			
CP3	45	40	15	1.35	2	12	10				
CP4	45	40	15	1.35	2	12	5	5			
CP5	45	40	15	1.35	2	12	2	8			
CP6	45	40	15	1.35	1	12	10				
CP7	45	40	15	1.35	1	12	10			0.06	
CP8	45	40	15	1.35	1	12			10		
CP9	45	40	15	1.35	1.2	12	5		5		
CP10	45	40	15	1.35	1.2	12	10				4

表1

### 【0216】

UV硬化した硬化性前駆体化合物CP7～CP10の重ね剪断ジオメトリにおける引張り試験並びにT-blockジオメトリを用いた引張り試験のためには、溶媒溶液から作製された接着スキンが、硬化した硬化性前駆体化合物の両面に積層するのに必要とされる。接着スキンの組成物のまとめを下表2に挙げる。

### 【表2】

スキン接着剤	Kraton D 1340 (g)	Escorez 5615 (g)	Opanol B12N (g)	Irganox 1010 (g)	トルエン (g)
S1	45.5	44	7.4	1.35	150

表2

### 【0217】

溶媒からの接着スキンの調製及び感圧性接着剤の各硬化性前駆体から調製された硬化した接着剤に対するスキンの積層

表2に示された原料(合計98.25グラム)をガラスジャーに計量導入し、次いで150gのトルエンを添加する。ジャーを金属の蓋で覆い、回転ロール上に置く。次に、全ての成分が溶解するまで、混合物を2日間回転させる。溶液をナイフコータを用いてシリコーン処理した紙ライナー上にコーティングする。ウェット膜は300μm厚である。PSAコーティングを110度3分間アニールする前に、トルエンを室温(23 + / - 2)で20分間フィルムから蒸発させる。このプロセスに続いて、100g/sqmのコーティング重量を有する接着性スキン接着剤が得られる。次いで、スキン接着剤を、ハンドローラーを利用して硬化性前駆体の硬化した接着剤ストリップ上に積層する。

### 【0218】

#### 試験結果：

#### 引張／伸び試験

全ての硬化性前駆体CP1～CP10及び比較例C1の引張／伸び試験の結果を以下の表3に示す。

10

20

30

40

【表3】

硬化性前駆体	UVAの前 F1(200mmでの N/cm <sup>2</sup> )	UVA暴露後 (30秒及び24時間の滞留時間) F1(200mmでのN/cm <sup>2</sup> )	UVAの前 F2(400mmでの N/cm <sup>2</sup> )	UVA暴露後 (30秒及び24時間の滞留時間) F2(400mmでのN/cm <sup>2</sup> )
C1	46.2	20.7	74.2	51.1
CP1	21.0	18.8	56.1	46.3
CP2	31.8	82.4	74.0	109.2
CP3	21.2	50.5	58.6	84.6
CP4	21.1	55.2	58.6	86.2
CP5	17.5	83.5	50.7	108.4
CP6	16.1	51.2	45.2	87.5
CP7	14.6	29.3	35.4	54.0
CP8	26.7	44.5	43.7	59.4
CP9	18.7	48.6	40.1	67.9
CP10	26.3	59.7	51.3	85.2

表3

## 【0219】

全ての硬化性前駆体サンプルC P 2 ~ C P 1 0において、サンプルのUVトリガー後の後硬化効果を明らかに確認することができる。予測されたように、比較例C 1はこの効果を示さない。同じことは光酸発生剤を含まない硬化性前駆体サンプルC P 1にも適用される。このサンプルの引張／伸び値の低下は、サンプルに含まれるサンプルをより柔らかくするアジリジンの結果である。

## 【0220】

## OLS及びT-bloc引張結果

C P 7 ~ C P 1 0の対向面の両方に積層された接着スキンS 1を有する硬化性前駆体C P 7 ~ C P 1 0から作製した感圧性接着剤のOLS引張試験の結果を以下の表4に示す。この表では、未硬化及び硬化後の感圧性接着剤について、2mm、4mm及び最大の伸びにおいて生じた力が示されている。

【表4】

硬化性前駆体	F(2mm)/N (未硬化)	F(2mm)/N (硬化30秒UVA+ 室温で24時間の 滞留時間)	F(4mm)/N (未硬化)	F(4mm)/N (硬化30秒UVA+ 室温で24時間の 滞留時間)	F(最大)/N (未硬化)	F(最大)/N (硬化30秒UVA+ 室温で24時間の 滞留時間)
CP7	31.8	39.2	41.8	53.7	135.9	195.0
CP8	30.9	39.5	39.4	55.1	74.7	104.7
CP9	28.9	39.4	43.7	52.3	200.5	248.6
CP10	36.6	55.4	56.3	69.6	194.8	213.7

表4

## 【0221】

両面に接着スキンS 1を含む硬化性前駆体C P 7 ~ C P 1 0から作製された感圧性接着剤については、感圧性接着剤の後硬化効果が明らかに見られることができ、これは、選択されたアジリジン硬化剤／アジリジン硬化剤混合物に無関係である。

## 【0222】

C P 7 ~ C P 1 0の対向面の両方に積層された接着スキンS 1を有する硬化性前駆体C P 7 ~ C P 1 0から作製した感圧性接着剤のT-bloc引張試験の結果を以下の表5に示す。この表では、硬化後及び未硬化の感圧性接着剤の2mm、4mm及び最大の伸びにおいて生じた力が示されている。

【表5】

硬化性前駆体	F(2mm)／N (未硬化)	F(2mm)／N (硬化30秒UVA+ 室温で24時間の 滞留時間)	F(4mm)／N (未硬化)	F(4mm)／N (硬化30秒UVA+ 室温で24時間の 滞留時間)	F(最大)／N (未硬化)	F(最大)／N (硬化30秒UVA+ 室温で24時間の 滞留時間)
CP7	127.0	137.9	124.7	145.3	180.5	208.7
CP8	137.5	190.7	114.3	197.5	143.2	198.3
CP9	115.5	158.8	141.0	176.4	188.6	265.4
CP10	141.0	176.4	133.3	185.0	142.1	211.5

表5

【0223】

表4の結果と同様に、T - Blockジオメトリの機械的引張試験の結果も、感圧性接着剤の後硬化効果を明らかに示している。

【0224】

#### オープンガス放出結果

選択された硬化性前駆体が低VOCの感圧性接着剤を得るために貢献する場合、オープンガス放出試験により実験室規模で迅速な評価が可能となる。この試験の結果を以下の表6に示しており、0.1gの精度で重量損失(g)として記録している。次いで、サンプルの初期重量に対する重量損失をppmに換算する。

【表6】

硬化性前駆体	UVトリガー前、 120°Cで2時間後 (ppm)	UVトリガー後、 120°Cで2時間後 (ppm)
C1	711+/-154	491+/-454
CP2	1324+/-681	1593+/-723
CP3	2446+/-277	2107+/-26

表6:選択された硬化性前駆体のオープンガス放出値

【0225】

#### TGA試験結果

いくつかの硬化性前駆体及び比較例C1の熱重量分析(TGA)を実施する。結果を以下の表7に示す。90で30分後の重量損失をVOC値と称する一方で、120で60分後の重量損失は各試験サンプルのFOG値を表す。

【表7】

硬化性前駆体	重量損失30分90°C (ppm)	重量損失60分120°C (ppm)
C1	1060.2	923.9
CP2	960.9	681.0
CP7	1261.2	973.3
CP8	959.5	1092.1
CP9	488.1	366.4
ACX 7065	1984	5653

表7:選択された硬化性前駆体及び比較例C1のTGA結果

【0226】

硬化性前駆体9は、そのVOC及びFOG値に関して、表7に示された全ての他のサンプルよりも著しく低く、このことは、アジリジン硬化剤1とアジリジン硬化剤3の混合物により、アジリジン硬化剤を全く含まない(C1)、又は選択されたアジリジン硬化剤のうち一つしか含まない他のサンプルと比べて有利な結果がもたらされることを示している。比較のため、アクリル発泡体テープACX7065(Tesa(Germany)から市販されている)について熱重量分析も実施する。表7に示されているように、アクリルテープのTGA値は、ゴム系硬化性前駆体のいずれよりも高い。

10

20

30

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2015/059138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08K3/24 C08K5/3412 C09J121/00  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08K C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/242985 A1 (AXELGAARD JENS [US] ET AL) 2 December 2004 (2004-12-02) the whole document -----	1-20
A	US 2011/178248 A1 (KAVANAGH MAUREEN A [US] ET AL) 21 July 2011 (2011-07-21) the whole document -----	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 January 2016

04/02/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Trauner, H

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2015/059138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2004242985	A1 02-12-2004	US 2004242985	A1	02-12-2004
		WO 2006001953	A2	05-01-2006
-----	-----	-----	-----	-----
US 2011178248	A1 21-07-2011	CN 102127183	A	20-07-2011
		EP 2526159	A1	28-11-2012
		JP 2013517373	A	16-05-2013
		KR 20120127455	A	21-11-2012
		US 2011178248	A1	21-07-2011
		US 2013150478	A1	13-06-2013
		WO 2011090984	A1	28-07-2011
-----	-----	-----	-----	-----

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 メッヒヤーニッヒ, シルケ

ドイツ, 41453 ノイス, カール・シュルツ・シュトラーセ 1

(72)発明者 リヒター, マレイケ

ドイツ, 41453 ノイス, カール・シュルツ・シュトラーセ 1

(72)発明者 ビバー, ピエール アール.

ドイツ, 41453 ノイス, カール・シュルツ・シュトラーセ 1

(72)発明者 シュテークマイヤー, ペトラ

ドイツ, 41453 ノイス, カール・シュルツ・シュトラーセ 1

Fターム(参考) 4J040 CA001 CA011 CA111 GA18 HC21 HD18 HD45 JB09 KA13 KA14

KA16 MA02 NA12 NA16 NA19