

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4416333号

(P4416333)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 133/00 (2006.01)

C O 9 J 133/00

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02

Z

C O 9 J 11/00 (2006.01)

C O 9 J 11/00

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-606688 (P2000-606688)
 (86) (22) 出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)
 (65) 公表番号 特表2002-540244 (P2002-540244A)
 (43) 公表日 平成14年11月26日 (2002.11.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/006063
 (87) 国際公開番号 W02000/056828
 (87) 国際公開日 平成12年9月28日 (2000.9.28)
 審査請求日 平成18年3月20日 (2006.3.20)

(73) 特許権者 590000422
 スリーエム カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (72) 発明者 マイケル・ピー・ダニエルズ
 アメリカ合衆国55077ミネソタ州イン
 バー・グローブ・ハイツ、バンクロフト・
 ウェイ7244番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿潤表面接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

湿潤または湿った表面を有する基材、および基材の湿潤または湿った表面に接着する湿潤粘着性感圧接着剤を含む製品であって、湿潤粘着性感圧接着剤が、

(a) ホモ重合した際に 10 未満の Tg を有する 30 ~ 70 重量部の (メタ) アクリレートエステルモノマー、

(b) 70 ~ 30 重量部の親水性酸性モノマー、および

(c) (a) + (b) 100部を基準にして 10 ~ 100 部の非反応性可塑剤の重合生成物を含む製品。

【請求項 2】

(a) (i) ホモ重合した際に 10 未満の Tg を有する 30 ~ 70 重量部の (メタ) アクリレートエステル、

(i i) 70 ~ 30 重量部の親水性酸性モノマー、および

(i i i) 成分 (i) + (i i) の合計 100部を基準にして 10 ~ 100 部の不揮発性非反応性可塑剤

を含む無溶剤重合性混合物を組み合わせるステップと、

(b) 無溶剤重合性混合物を重合して、湿潤基材表面に接着する感圧接着剤を形成するステップと、

を含む湿潤粘着性感圧接着剤を調製する方法。

【請求項 3】

10

20

(a)(i) ホモ重合した際に 10 未満の T_g を有する 30 ~ 70 重量部の (メタ) アクリレートエステル、

(ii) 70 ~ 30 重量部の親水性酸性モノマー、および

(iii) 成分 (i) + (ii) の合計 100 部を基準にして 10 ~ 100 部の不揮発性非反応性可塑剤

を含む無溶剤重合性混合物を組み合わせるステップと、

(b) 包装材料中に重合性混合物を包むステップと、

(c) 包まれた重合性混合物を十分な放射線に暴露して重合性混合物を重合し、湿潤基材表面に接着する感圧接着剤を形成するステップと、

を含む湿潤粘着性感圧接着剤を調製する方法。

10

【請求項 4】

(a)(i) ホモ重合した際に 10 未満の T_g を有する 30 ~ 70 重量部 (メタ) アクリレートエステル、および

(ii) 70 ~ 30 重量部の親水性酸性モノマーを含むプレポリマーシロップを調製するステップと

(b) プレポリマーシロップを成分 (i) + (ii) の合計 100 部を基準にして 10 ~ 100 部の非反応性可塑剤と組み合わせて、混合物 / 配合物を形成するステップと、

(c) 包装材料中に混合物 / 配合物を包むステップと、

(d) 包まれた重合性混合物を十分な放射線に暴露して重合性混合物を重合し、湿潤基材表面に接着する感圧接着剤を形成するステップと、

20

を含む湿潤粘着性感圧接着剤を調製する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

この発明は、感圧接着剤、より具体的には湿潤表面への接着に有用な結合形成を提供する可塑剤添加感圧接着剤に関する。

【0002】

発明の背景

湿潤または湿った表面に接着する感圧接着剤、いわゆる「湿潤粘着性 (wet-stick)」接着剤は、選ばれた工業、商業、および消費者用途において有用である。医薬品およびその他の医療分野では、このような湿潤粘着性接着剤は、典型的に創傷などの湿った皮膚表面、あるいは湿気を帯びやすい身体領域に、テープ、包帯、ドレッシング、およびドレープなどの製品を接着するのに使用される。湿潤粘着性接着剤は、道路材料、交通管制標識、および船舶または自動車コーティングおよび表面などの屋外または外部用途にも利用される。結露のために水分に曝されたり、水または氷に浸漬される食品容器およびその他の製品のためのラベルも湿潤粘着性接着剤で被覆されなくてはならない。

30

【0003】

(メタ) アクリレート感圧接着剤は、多くのテープおよびラベル用途で魅力的な材料である。(メタ) アクリレートは、それらの光学的透明度、酸化抵抗性、および固有の粘着性で知られている。固有に粘着性の (メタ) アクリレート感圧接着剤 (すなわち粘着付与樹脂などの添加剤を必要としない物質) は、典型的に主として非三級アルコールのアクリル酸エステルモノマーから調合される。このようなモノマーの例としては、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、およびドデシルアクリレートが挙げられる。これらの (メタ) アクリレートモノマーが重合した際、ホモポリマーは 0 未満のガラス転移温度 (T_g) を有する。この低い T_g が、室温で粘着性を示す (メタ) アクリレート物質に必要な特性である。このような (メタ) アクリレートポリマーは性質が疎水性であり、変性なしには湿潤粘着性接着剤としては概して不向きである。

40

【0004】

(メタ) アクリレートポリマーの親水性を増大させる一手段は、(メタ) アクリレートモ

50

ノマーをアクリル酸、メタクリル酸、 α -カルボキシエチルアクリレート、イタコン酸、スルフォエチルアクリレートなどの親水性酸性コモノマーと共重合することである。これらの親水性酸性コモノマーを少量（約1～約15重量%）添加することで、PSAの内部または凝着強度も向上できる。しかしこのポリマー強化の増大は、（メタ）アクリレートコポリマーを含有する親水性酸性コモノマーの粘着性を低下させる。

【0005】

より高い酸性コモノマーレベルでは、（メタ）アクリレートコポリマーはそれらの粘着性を劇的に失って、高度に親水性になることができる。水に曝すと、水分はこれらの高度に酸性で低粘着性の組成物が、医療用途で湿潤粘着性接着剤として使用するのに適した粘着性物質に転換するのを助ける。水を蒸発させると、これらの接着剤はそれらの感圧粘着性失う。このような組成物は、水溶性または水分散性接着剤としても有用であることができる。水分散性または水溶性（メタ）アクリレートコポリマーは、乾燥紙ロールを紙継ぎするのに使用されるリパルピング可能な接着剤として配合でき、紙リサイクル操作を受けると接着剤結合性を失って、完全に分解するようにデザインできる。

10

【0006】

高レベルの酸性コモノマーを使用する場合は、溶剤、水性反応媒体、またはこれらのモノマーの共重合を促進する添加剤なしには、これらの物質を効果的に共重合することが困難である。相溶化反応媒体不在でこれらのモノマーを共重合する試みは、酸性コモノマーの重合によって形成されたガラス状領域と、重合した（メタ）アクリレートモノマーを含むより柔軟な領域とが優位を占める不均一な物質に帰結することが多い。したがって高レベルの酸性コモノマーを有する（メタ）アクリレートコポリマーは、伝統的に溶剤または水ベースの重合方法を使用して製造されている。

20

【0007】

しかしこのような重合方法には、いくつかの欠点がある。溶剤ベースの工程は、溶剤使用に伴う環境および安全性への配慮からますます望ましくないものになっている。さらに水ベースの重合方法を使用することで溶剤の使用が避けられるが、水ベースのシステムは被覆後、接着剤から水を除去するのに必要なエネルギー量、そしてこのような水ベース物質の水分感受性基材上へのコーティングに伴う問題のために、状況によっては満足のものになっていない。

【0008】

発明の要約

簡単に述べると本発明の一態様では、

（a）ホモ重合した際に約10未満のT_gを有する約30～約70重量部の（メタ）アクリレートエステルモノマー、

（b）約70～約30重量部の親水性酸性コモノマー、および

（c）成分（a）+（b）の合計100部を基準にして約10～100部の非反応性可塑剤

の無溶剤重合生成物を含み、湿潤基材表面に接着する湿潤粘着性感圧接着剤が提供される。

30

【0009】

有利なことに本発明の感圧接着剤は性質が親水性であるが、技術分野で述べられたような問題がない。これまで未知であった本発明の接着剤は、粘着性で親水性の感圧接着剤である。

40

【0010】

さらに別の態様では、

（a）（i）ホモ重合した際に約10未満のT_gを有する約30～約70重量部の（メタ）アクリレートエステルモノマー、

（ii）約70～約30重量部の親水性酸性コモノマー、および

（iii）成分（a）+（b）の合計100部を基準にして約10～100部の非反応性可塑剤

50

を含む無溶剤重合性混合物を組み合わせるステップと、

(b) 無溶剤重合性混合物を重合して湿潤基材表面に接着する感圧接着剤を形成するステップと、

を含む濡れ基材表面接着のための感圧接着剤を調製する方法が提供される。

【0011】

別の態様では、

(a) (i) ホモ重合した際に約10 未満のTgを有する約30～約70重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー、

(ii) 約70～約30重量部の親水性酸性モノマー、および

(iii) (a) + (b) 100部を基準にして約10～100部の非反応性可塑剤

10

を含む無溶剤重合性混合物を組み合わせるステップと、

(b) 無溶剤重合性混合物を包装材料内に包むステップと、

(c) 包まれた重合性混合物を無溶剤重合性混合物を重合するのに十分な放射線に暴露して、湿潤基材表面に接着する感圧接着剤を形成するステップと、

を含む湿潤基材表面に接着する感圧接着剤を調製する方法が提供される。

【0012】

本発明の別の態様では、

(a) (i) ホモ重合した際に約10 未満のTgを有する約30～約70重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー、および

(ii) 約70～約30重量部の親水性酸性モノマー

20

を含むポリマーシロップを調製するステップと、

(b) プレポリマーシロップを成分(i) + (ii) の合計100部を基準にして約10～100部の非反応性可塑剤と組み合わせて、重合性混合物を形成するステップと、

(c) 重合性混合物を重合性混合物を重合するのに十分な放射線に暴露して、湿潤基材表面に接着する感圧接着剤形成するステップと、

を含む湿潤基材表面への接着のための感圧接着剤を調製する方法が提供される。

【0013】

本発明の特有の利点は、溶剤または水なしに、非相溶性の親水性酸性モノマーを疎水性(メタ)アクリレートモノマーに共重合する性能である。本発明の重合方法は、有機溶剤使用が環境および安全性から望ましくないことを解決する。さらに本発明の方法は、水ベースのシステムの使用を避けることで、塗布後、接着剤からの水除去に必要なエネルギー量を減少させる。さらに水分感受性の基材上に、このような水ベースの物質をコーティングすることに伴う問題が避けられる。有利なことに可塑剤存在下での重合により、コポリマーのガラス化が防止され、モノマーのより完全な転換が提供される。

30

【0014】

これらの無溶剤重合方法は、接着剤中、およびそれらの加工において有機溶剤または水などの水性反応媒体の使用を低下させ、あるいは除外するために開発された。無溶剤接着システムは、実質的に100%固形分のシステムである。通常このようなシステムは、約5%以下の有機溶剤または水、より典型的には約3%以下の有機溶剤または水を有する。最も典型的にはこのようなシステムは、有機溶剤および水を含まない。有利なことに有機溶剤および水の使用を減少させることで、それらに伴う特別な取扱いおよび加工上の配慮も減少する。

40

【0015】

本願明細書中の用法では、

「感圧接着剤」または「PSA」は、(1) 乾燥および永久粘着性、(2) 指先の圧力以下での接着、(3) 基材を保持する十分な性能、および(4) 基材からきれいに除去されるのに十分な凝着強度の特性を有する粘弾性物質を指す。

【0016】

「湿潤粘着性接着剤」とは、水を注いだ基材に接着した際に感圧接着剤特性を示す物質を指す。湿潤粘着性接着剤は、乾燥条件下で感圧接着剤特性を示しても示さなくても良い。

50

【 0 0 1 7 】

「（メタ）アクリレートモノマー」は、好ましくは約 4 ～ 1 2 個の炭素原子を有する非三級アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。

【 0 0 1 8 】

「親水性酸性モノマー」は、カルボン酸、スルホン酸またはホスホン酸官能性を有し、（メタ）アクリレートモノマーと共重合性の水溶性でエチレン性不飽和のフリーラジカル的に反応性のモノマーである。

【 0 0 1 9 】

「相溶性」とは、

- 1) 規定量で混合した際に、湿潤粘着性接着剤組成物からの著しい相分離を示さず、
- 2) 湿潤粘着性接着剤組成物に混合されると、老化後に湿潤粘着性接着剤組成物から顕著に相分離せず、
- 3) 可塑化組成物が上で定義したような感圧特性を示すように、湿潤粘着性接着剤組成物のために流体力学改質剤として機能し、
- 4) コモノマーの 9 8 % 重合を越える高い転換重合を促進する可塑剤を指す。

10

【 0 0 2 0 】

「非反応性」とは、モノマーと共反応できるフリーラジカル的に反応性のエチレン性不飽和基、またはこれらのモノマーの重合を顕著に阻害する官能基を含有しない可塑剤を指す。

20

【 0 0 2 1 】

「不揮発性」とは、発明の湿潤粘着性接着剤組成物中に存在すると、3 % 未満の V O C （揮発性有機含量）を生成する可塑剤を指す。V O C 含量は、A S T M D 5 4 0 3 - 9 3 により、被覆された組成物を送風オープン内で 1 0 0 ± 5 に 1 時間暴露して、類似的に求められる。可塑化感圧接着剤組成物から可塑剤の 3 % 未満が失われれば、可塑剤は「不揮発性」とみなされる。

【 0 0 2 2 】

「無溶剤」とは、実質的に 1 0 0 % 固形分システムの湿潤粘着性接着剤重合性混合物を指す。通常このような重合性混合物は約 5 % 以下の有機溶剤または水、より典型的には約 3 % 以下の有機溶剤または水を有する。最も典型的にはこのような重合性混合物は、有機溶剤および水を含まない。

30

【 0 0 2 3 】

好ましい実施態様の説明

概して本発明の湿潤粘着性感圧接着剤は、

- (a) ホモ重合した際に約 1 0 未満の T g を有する約 3 0 ～ 約 7 0 重量部の（メタ）アクリレートエステルモノマー、
- (b) 約 7 0 ～ 約 3 0 重量部の親水性酸性モノマー、および
- (c) (a) および (b) を基準にして約 1 0 ～ 約 1 0 0 部の非反応性可塑剤の無溶剤重合生成物を含み、湿潤基材表面に接着する。

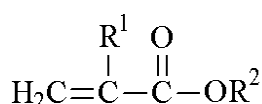
【 0 0 2 4 】

（メタ）アクリレートモノマー

本発明の湿潤粘着性接着剤は、アルキル基が好ましくは約 4 ～ 約 1 2 個、より好ましくは約 4 ～ 約 8 個の炭素原子を含む非三級アルキルアルコールの（メタ）アクリレートエステル、およびそれらの混合物から成る群より選択される少なくとも 1 つの単官能性不飽和モノマーを含有する。好ましい（メタ）アクリレートモノマーは、一般式（ I ）

40

【 化 2 】



50

式 (I)

(式中、 R^1 は H または CH_3 であり、後者は (メタ) アクリレートモノマーがメタクリレートモノマーである場合に相当する。 R^2 は直鎖または分枝鎖炭化水素基から広く選択され、1 個以上のヘテロ原子を含有しても良い。炭化水素基中の炭素原子の数は、好ましくは約 4 ~ 約 12 個、そしてより好ましくは約 4 ~ 約 8 個である。) を有する。

【 0025 】

本発明で有用な適切な (メタ) アクリレートモノマーの例としては、 n - ブチルアクリレート、デシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2 - メチルブチルアクリレート、4 - メチル - 2 - ペンチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。特に好ましいのは、 n - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、およびそれらの混合物である。

【 0026 】

親水性酸性コモノマー

有用な親水性酸性コモノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、およびそれらの混合物から選択されるもの挙げられるが、これに限定されるものではない。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、
- カルボキシエチルアクリレート、2 - スルフォエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸など、およびそれらの混合物から選択されるもの挙げられる。それらの入手可能性および (メタ) アクリレート感圧接着剤の強化における有効性から、特に好ましい親水性酸性モノマーは、エチレン性不飽和カルボン酸、最も好ましくはアクリル酸である。

【 0027 】

(メタ) アクリレートモノマーおよび親水性酸性モノマーと共重合性の少量のモノマーが使用できる。このようなモノマーの例としては、(メタ) アクリルアミド、ビニルエステル、および N - ビニルラクタムが挙げられる。

【 0028 】

本発明の共重合性混合物は、合計 100 重量部を基準にして、約 30 ~ 約 70 重量部の少なくとも 1 つの (メタ) アクリレートモノマーと、約 70 ~ 約 30 重量部の親水性酸性コモノマーを含む。好ましくは本発明の共重合性混合物は、約 35 ~ 約 65 重量部の少なくとも 1 つの (メタ) アクリレートモノマー、および約 65 ~ 約 35 重量部の親水性酸性コモノマーを含む。より好ましくは本発明の共重合性混合物は、約 40 ~ 約 60 重量部の少なくとも 1 つの (メタ) アクリレートモノマー、および約 60 ~ 約 40 重量部の親水性酸性コモノマーを含む。

【 0029 】

湿潤粘着性接着剤組成物中の各コモノマーの割合は、性能を最適化するように選択できる。例えばより高いレベルの酸性コモノマーは、湿潤粘着性接着剤組成物の全体的な T_g を上昇できる。しかし上昇した T_g (および弾性率) は、より高いレベルの可塑剤を必要とするかもしれない。所望の最終用途次第で、より高いまたはより低いレベルの可塑剤が有利なこともある。例えば高い凝着強度が所望される場合、典型的により低いレベルの可塑剤が使用される。乾燥粘着性または低い剥離抵抗性が所望される場合、より高いレベルの可塑剤が有利なこともある。

【 0030 】

可塑剤

本発明の湿潤粘着性接着剤組成物中で使用するために選択される可塑剤は、いくつかの特性を有する。前述のように (メタ) アクリレートモノマーおよび親水性酸性コモノマーは、固有に非相溶性の共反応物質であり、溶剤または水性反応媒体なしには顕著に共重合し

10

20

30

40

50

ない。したがってこれらの共反応物質のため、重合中に重合媒体の役割を果たす相溶性可塑剤が存在することが重要である。

【 0 0 3 1 】

可塑剤は、重合した湿潤粘着性接着剤組成物とも相溶性である。可塑剤はレオロジーも変化させて、コポリマーを湿潤粘着性接着剤特性を有する物質に転換させるので、可塑剤はコポリマーと相溶性であるべきである。組成物からのあらゆる顕著な可塑剤しみまたは移行は、湿潤粘着性接着剤特性の損失を引き起こすことができる。

【 0 0 3 2 】

有用な可塑剤は湿潤粘着性接着剤組成物と相溶性であるので、可塑剤がひとたびモノマーまたは湿潤粘着性接着剤組成物に混合されると、可塑剤は相分離しない。「相分離」または「相分離する」とは、湿潤粘着性接着剤組成物中の純粋な可塑剤について、示差走査熱量測定 (DSC) により融解またはガラス転移温度などの検出可能な熱転移が見られないことを意味する。組成物平衡または温度影響による軽度の分離などの湿潤粘着性接着剤組成物からのあるいは組成物中の可塑剤のいくらかの移行は許容できるが、可塑剤は湿潤粘着性接着剤組成物と可塑剤との間に相分離する程度までは移行しない。湿潤粘着性接着剤組成物との可塑剤相容性は、可塑剤およびモノマーの化学的性質によっても決定できる。例えばポリエーテル主鎖 (ポリエチレングリコールなど) をベースとするポリマー可塑剤は、特にアクリル酸などの酸性モノマーがより高いレベルで使用される場合に、ポリエステル可塑剤よりも相溶性であることが観察される。

【 0 0 3 3 】

これらと同じ理由で、可塑剤は不揮発性でもある。可塑剤はわずかに相溶性の (メタ) アクリレートモノマーおよび親水性酸性モノマーのために重合媒体の役割りを果たすように、重合反応条件下で残存して安定でなくてはならない。湿潤粘着性接着剤特性を保持するためにも可塑剤は残存しなくてはならず、重合した湿潤粘着性接着剤組成物から顕著に蒸発してはならない。

【 0 0 3 4 】

さらに可塑剤は、(メタ) アクリレートモノマーおよび親水性酸性モノマーから形成したコポリマーの重合に反応し、または干渉するのを防止するために非反応性である。したがってアクリレート官能性、メタクリレート官能性、スチレン官能性、またはその他のエチレン性不飽和のフリーラジカル的に反応性の官能性基を有する可塑剤は使用されない。非反応性可塑剤は、重合反応、および/または可塑剤が連鎖移動または連鎖停止剤の役割りを果たす場合に起きる、最終ポリマー構造変更の阻害または遅延も低減させる。このような望ましくない効果は、これらの可塑剤の存在下で重合した物質の性能および安定性に悪影響を及ぼすことができる。連鎖停止は、望ましくない程度に高い残留揮発性物質 (すなわちモノマーのより低い転換) にも帰結する。

【 0 0 3 5 】

特に有用な可塑剤としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレングリコールなどの約 150 ~ 約 5,000、好ましくは約 150 ~ 約 1,500 の量平均分子量を有するポリアルキレンオキシドと、PYCAL94 (ICI Chemicals から市販されるポリエチレンオキシドのフェニルエーテル) などのアルキルまたはアリール官能性を持たせたポリアルキレンオキシドと、Benzoflex400 (Velsicol Chemicals から市販されるポリプロピレングリコールジベンゾエート) などのベンゾイル官能性を持たせたポリエーテルと、ポリエチレンオキシドのモノメチルエーテルと、それらの混合物とが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

可塑剤は、約 10 ~ 100 pph ((メタ) アクリレートモノマーおよび親水性酸性モノマー 100 部あたりの重量部) の量で使用できる。典型的には可塑剤が、約 15 ~ 100 pph の量で接着剤中に存在する。好ましくは可塑剤は、約 30 ~ 100 pph 量の存在する。必要な可塑剤の量は、重合性混合物中で使用される (メタ) アクリレートモノマーと親水性酸性モノマーのタイプおよび割合、そして組成物中で使用される可塑剤の

10

20

30

40

50

化学クラスおよび分子量によって左右される。

【 0 0 3 7 】

開始剤

フリーラジカル開始剤は、好ましくは(メタ)アクリレートモノマーと酸性モノマーとの共重合を助けるために添加される。使用される開始剤のタイプは、重合過程に左右される。重合性混合物モノマーの重合に有用な光開始剤としては、ベンゾインメチルエーテルまたはベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換ベンゾインエーテル、2-ナフタレン塩化スルホニルなどの芳香族塩化スルホニル、および1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシムなどの光活性化オキシドが挙げられる。市販の光開始剤の例は、IRGACURE 651 (Ciba-Geigy Corporation から市販される2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン)である。概して光開始剤は、共重合性モノマーの重量を基準にして約0.005~1重量%の量で存在する。適切な熱開始剤の例としては、AIBN(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))、tert-ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド、およびベンゾイルペルオキシドやシクロヘキサネルオキシドなどのペルオキシドが挙げられる。

10

【 0 0 3 8 】

連鎖移動剤

任意に組成物は、連鎖移動剤も含んで重合した組成物の分子量を調節しても良い。連鎖移動剤はフリーラジカル重合を制御する物質であり、概して技術分野で既知である。適切な連鎖移動剤としては、カーボンテトラブロマイドなどのハロゲン化炭化水素と、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン、エタンチオール、イソオクチルチオグリコーレート(IOTG)、2-エチルヘキシルチオグリコーレート、2-エチルヘキシルメルカプトプロピオネート、2-メルカプトイミダゾール、および2-メルカプトエチルエーテルなどのイオウ化合物と、それらの混合物とが挙げられる。

20

【 0 0 3 9 】

有用な連鎖移動剤の量は、連鎖移動剤の所望の分子量およびタイプに左右される。連鎖移動剤は、典型的に全モノマー100部あたり約0.001部~約10重量部、そして好ましくは約0.01部~約0.5部、そして最も好ましくは約0.02部~約0.20部の量で使用される。

30

【 0 0 4 0 】

無溶剤重合工程

米国特許番号第4,619,979号、および第4,843,134号で述べられた連続フリーラジカル重合方法、米国特許番号第5,637,646号で述べられたバッチ反応器を使用した実質的に断熱的な重合方法、および米国特許番号第5,804,610号で述べられた包まれた重合性混合物を重合するための方法などの無溶剤重合方法もポリマーを調製するのに利用しても良い。

【 0 0 4 1 】

この後者の方法の好ましい一実施態様では、(メタ)アクリレートモノマー、親水性酸性モノマー、可塑剤、開始剤、および任意の連鎖移動剤を含む0.1~500gの重合性混合物が、包装材料で完全に囲まれる。別の好ましい実施態様では、3~100gの重合性混合物が包装材料で囲まれる。発明の別の実施態様では、重合性混合物は包装材料で実質的に囲まれる。さらに別の実施態様では、重合性混合物は包装材料のシート表面、あるいは2枚の実質的に平行な一対のシート間に配置される。発明の別の実施態様では、重合性混合物は、長さ:断面積の平方根の比が少なくとも30:1である中空型材の包装材料によって、実質的にまたは完全に囲まれる。

40

【 0 0 4 2 】

包装材料は、接着剤と組み合わせた際に、所望の接着剤特性に実質的に悪影響を与えない材料から製造される。接着剤と包装材料の混合物から製造されたホットメルト被覆された接着剤は、接着剤単独から製造されたホットメルト被覆された接着剤に比べて、改善され

50

た接着剤特性を有するかもしれない。

【 0 0 4 3 】

包装材料は、好ましくは接着剤の加工温度（すなわち接着剤が流れる温度）以下で熔融する。包装材料は好ましくは 200 以下、好ましくは 170 以下の融点を有する。好ましい実施態様では、融点は 90 ~ 150 の範囲である。包装材料は、可撓性の熱可塑性ポリマーフィルムであっても良い。包装材料は好ましくはエチレン - 酢酸ビニル、エチレン - アクリル酸、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、またはイオノマーフィルムから選択される。好ましい実施態様では、包装材料はエチレン - アクリル酸またはエチレン - 酢酸ビニルフィルムである。

【 0 0 4 4 】

包装材料の量は、材料のタイプおよび所望の最終特性に左右される。包装材料の量は、典型的に重合混合物および包装材料の総重量の約 0.5 % ~ 約 20 % の範囲である。好ましくは包装材料は、2 % ~ 15 重量 %、そしてより好ましくは 3 % ~ 5 % の間である。このような包装材料は、接着剤の所望の特性に悪影響を与えない限り、可塑剤、安定剤、染料、香料、充填剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、帯電防止剤、マイクロ波受容体、熱伝導性粒子、導電性粒子、および / またはその他の材料を含有して、フィルムの可撓性、取り扱い性能、可視性、またはその他の有用な特性を増大させても良い。

【 0 0 4 5 】

包装材料は、使用される重合方法に適しているべきである。例えば光重合では、重合をもたらすのに必要な波長の紫外線に十分に透過性のフィルム材料を使用することが必要である。

【 0 0 4 6 】

伝達エネルギーは、紫外線、可視光線、熱線、または熱伝導から選択されても良い。伝達エネルギーは好ましくは紫外線または熱伝導である。好ましくは少なくとも 80 % の接着剤前駆体が接着剤に転換される。より好ましくは少なくとも 90 % の接着剤前駆体が接着剤に転換される。

【 0 0 4 7 】

熱重合は、組成物を重合するのに十分な時間、包まれた組成物を約 40 ~ 100 の間の温度で熱交換媒体中に浸漬してもたらしることができる。熱交換媒体は、水、過フルオロ化液体、グリセリン、またはプロピレングリコールなどの強制または衝突気体または液体であっても良い。熱重合に必要な熱は、金属プラテン、熱金属ロール、またはマイクロ波エネルギーによって提供されても良い。

【 0 0 4 8 】

重合が起きる温度は、開始剤の活性化温度によって左右される。例えば DuPont Company から市販される開始剤 VAZO 64 を使用した重合は約 65 で実施できる一方、これも DuPont Company から市販される VAZO 52 は約 45 で使用できる。

【 0 0 4 9 】

制御された温度の適切な液体熱交換媒体中で、重合を実行することが好ましい。適切な液体熱交換媒体は、所望の反応温度に加熱された水である。市販の熱交換流体も使用できる。熱重合に関するより詳しい情報は、その内容を本願明細書に引用した「Thermal Free-Radical Cure Adhesives and Articles Made Thereby」と題された、1994 年 4 月 26 日に提出された米国特許出願通し番号第 08 / 234, 468 号にある。

【 0 0 5 0 】

重合は、米国特許番号第 4, 181, 752 号で述べられたように紫外線 (UV) に暴露させても、もたらしすることができる。好ましい実施態様では重合は、60 % を越え、好ましくは 75 % を越える発光スペクトルが 280 ~ 400 (nm) の間で、強度が約 0.1 ~ 約 25 mW / cm² である UV 暗光により実行される。

【 0 0 5 1 】

光重合中に、包まれた重合性混合物の周囲に冷却空気を吹き付けたり、包まれた重合性混合物を冷却プラテンの上に転がしたり、あるいは包まれた重合性混合物を水浴または熱交換液体に浸漬したりして、重合温度を調節することが望ましい。好ましくは包まれて重合した性混合物は、水温約 5 ～ 90 、好ましくは約 30 未満の水浴に浸漬される。水または液体の攪拌は、反応中にホットスポットを避けるのを助ける。

【0052】

包まれて重合した湿潤粘着性接着剤組成物を使用して、接着剤およびその包装材料を容器内に入れ、接着剤およびその包装材料を溶融して、塗布可能なホットメルト接着剤を製造しても良い。このホットメルト接着剤を使用して、溶融した接着剤およびその包装材料をシート物質または別の適切な基材にコーティングすることで、感圧接着剤シートを形成できる。シート物質は、好ましくはテープ裏材料または剥離ライナーから選択される。好ましくは重合した接着剤は、包まれた接着剤を溶融するのに十分な温度のホットメルトコーターに、包まれた接着剤を入れて十分に混合して混合物を形成し、それを基材上に被覆してホットメルト被覆される。このステップは、加熱した押出機、バルクタンク溶融器、メルトオンデマンド、またはハンドヘルドホットメルト接着剤ガンの中で都合良く行える。

10

【0053】

例えば被覆可能なホットメルト接着剤をフィルムダイから出して、引き続いて接着剤を移動するプラスチックウェブまたはその他の適切な基材に接触させてデリバリできる。関連したコーティング方法は、フィルムダイから塗布可能なホットメルト接着剤を押出し、裏材料物質を同時押出して、層状生成物を冷却して接着剤テープを形成することを伴う。その他の形成方法としては、塗布可能なホットメルト接着剤を急速に移動するプラスチックウェブまたはその他の適切な予備成形基材に直接接触させることが挙げられる。この方法を使用して接着剤配合物は、回転式ロッドダイなどの可撓性のダイリップを有するダイを使用して、移動する予備成形ウェブに塗布される。これらの連続方法のいずれかによって形成された後、接着剤フィルムまたは層は、直接的方法（例えば冷却ロールまたは水浴）および間接的方法（例えば空気または気体衝突）の双方を使用して急冷により固化できる。

20

【0054】

包まれた接着剤組成物は、接着剤がホットメルトコーティングされた後に活性化されても良い、有効量の架橋剤をさらに含んでも良い。典型的には量は、（メタ）アクリレートモノマーおよび親水性酸性コモノマー 100 部を基準にして約 0.01 ～ 約 5.0 部の範囲である。架橋剤は重合した接着剤にホットメルトコーティング前、またはその最中に添加でき、あるいはそれは重合性混合物に添加できる。重合性混合物に添加される場合、架橋剤は接着剤中の別個の化学種として無処置のままであることができ、あるいはそれはモノマーと共重合できる。架橋は好ましくはホットメルトコーティング後に開始され、架橋は好ましくは紫外線、あるいはガンマ線または電子ビームなどのイオン化放射線によって開始される（イオン化放射線の場合、別個の架橋剤の使用は任意である）。重合後およびホットメルトコーティング前に添加できる好ましい架橋剤としては、米国特許番号第 4,329,384 号、および第 4,330,590 号が述べるような、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートおよびトリメチロールプロパンリアクリレートなどの多官能性（メタ）アクリレートと、2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-（4-メトキシフェニル）-s-トリアジンおよび 2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-（3,4-ジメトキシフェニル）-s-トリアジンなどの置換トリアジンが挙げられる。好ましい架橋剤の別のクラスは、米国特許番号第 4,737,559 号で開示されたものなどのオルト芳香族ヒドロキシル基を含まない共重合性モノエチレン性不飽和芳香族ケトンコモノマーである。特定例としては、パラ-アクリロキシベンゾフェノン、パラ-アクリロキシエトキシベンゾフェノン、パラ-N-（メチルアクリロキシエチル）-カルバモイルエトキシベンゾフェノン、パラ-アクリロキシアセトフェノン、オルト-アクリルアミドアセトフェノン、アクリレート化アントラキノンなどが挙げられる。

30

40

【0055】

50

適切な架橋剤のさらに別のクラスは、(3M Companyに譲渡された)PCT特許出願WO97/07161、および米国特許番号第5,407,971号で述べられる多官能性で放射線活性化できる架橋剤である。これらの架橋剤の一例は、1,5-ビス(4-ベンゾイルペンゾキシ)ペンタンである。他に適切なものは、その内容を本願明細書に引用した米国特許番号第4,181,752号で開示されるようなアントラキノン、ベンゾフェノン、およびそれらの誘導体などの水素引抜性カルボニルである。

【0056】

アクリレートコポリマーは、例えば中圧水銀灯からの紫外線に暴露することで架橋できる。紫外線によって活性化される架橋剤が、重合に使用されるのとは異なる波長のエネルギーによって主に活性化されることが好ましい。例えば重合のために低強度の暗光を使用して、引き続く架橋には水銀灯を使用しても良い。

10

【0057】

ステップはインラインで実行し、すなわち重合性混合物を包装材料で囲んで、重合してホットメルト被覆してテープを形成し任意に架橋しても良く、あるいはステップは、別の時点および場所で個々に実施しても良い。例えば包まれた初期重合した混合物を一時点で重合して、別の時点で押出し架橋しても良い。

【0058】

別の好ましいバルク重合方法では、本発明の湿潤粘着性(メタ)アクリレート感圧接着剤は、その内容を本願明細書に引用した米国特許番号第4,181,752号で述べられた技術に従って、光活性化重合方法によって調製される。溶剤不在下で、(メタ)アクリレートモノマー、親水性酸性モノマー、可塑剤、および光開始剤が共に混合され、約500cps~約50,000cpsの範囲の粘度に部分的に重合されて塗布可能なシロップが得られる。代案としては(メタ)アクリレートモノマー、親水性酸性モノマー、可塑剤をヒュームド親水性シリカなどのチキソトロップ剤と混合して、塗布可能な厚さを達成しても良い。次に架橋剤およびあらゆるその他の成分が、初期重合したシロップに添加される。代案としては、これらの成分(架橋剤を除き)を初期重合前にモノマー混合物に直接添加することもできる。

20

【0059】

得られる組成物は(紫外線透過性でも良い)基材上に被覆され、例えば窒素雰囲気などの不活性(すなわち酸素のない)雰囲気中で、紫外線に暴露して重合される。適切な基材の例としては、剥離ライナー(例えばシリコン剥離ライナー)およびテープ裏材料(下塗りしたまたは下塗りしない紙またはプラスチックでも良い)が挙げられる。十分に不活性な雰囲気は、上述の特許で述べられるように、重合性コーティングの層を実質的に紫外線透過性のプラスチックフィルムで覆って、空気中のフィルムを通して紫外線ランプを使用して照射しても達成できる。代案としては重合性コーティングを覆う代わりに、被酸化性のスズ化合物を重合性シロップに添加して、米国特許番号第4,303,485号で述べられたようにシロップの酸素耐性を増大させても良い。紫外光源は好ましくは、発光の90%が280~400nmの間(より好ましくは300~400nmの間)で、最大が351nmである。

30

【0060】

重合性混合物は、架橋剤または架橋剤の組み合わせも含有して、接着剤の剪断強度を増大させても良い。有用な架橋剤としては、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4-ジメトキシフェニル)-s-トリアジン、およびその内容を本願明細書に引用した米国特許番号第4,329,384号、および第4,330,590号で開示されたものなどの発色団置換ハロ-s-トリアジンなどの置換トリアジンが挙げられる。その他の有用な架橋剤としては、トリメトールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリートトラ-アクリレート、1,2-エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、および1,12-ドデカノールジアクリレートなどの多官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーが挙げら

40

50

れる。(メタ)アクリレート官能基の分子量が異なる様々なその他の架橋剤もまた有用であろう。概して架橋剤はモノマーを組み合わせた重量を基準にして、約0.005~1重量%の量で存在する。

【0061】

その他の添加剤

その他の添加剤は重合性混合物に含まれ、あるいは配合またはコーティング時に添加して、接着剤の特性を変化できる。このような添加剤または充填剤としては、顔料と、ガラスまたはポリマーバブルあるいはビーズ(発泡であってもなくても良い)と、繊維と、補強剤と、疎水性または親水性シリカと、強化剤と、難燃剤と、抗酸化剤と、ポリエステル、ナイロン、およびポリプロピレンなどの微粉碎したポリマー粒子と、安定剤とが挙げられる。添加剤は所望の最終特性を得るのに十分な量で添加される。

10

【0062】

湿潤または湿った表面に接着する本発明の湿潤粘着性感圧接着剤は、多くの工業、商業、および消費者用途において有用である。例えばこれらの湿潤粘着性接着剤は、創傷などの湿った皮膚表面、あるいは湿気を帯びやすい身体領域に接着するテープ、包帯、ドレッシング、およびレープなどの医療用途で有用である。また湿潤粘着性接着剤は、道路材料、交通管制標識、および船舶または自動車コーティングおよび表面などの屋外または外部用途にも利用される。さらに結露のために水分に曝されたり、水または氷に浸漬される食品容器およびその他の製品のためのラベルも湿潤粘着性接着剤で被覆されなくてはならない。

20

【0063】

発明の範囲の制限を意図しない以下の実施例によって、この発明をさらに例証する。実施例では、特に断りのない限りあらゆる部、割合、および百分率は重量による。以下の試験方法を使用して、実施例で製造された湿潤粘着性接着剤組成物を評価し、特徴づけた。あらゆる物質は、特に断りのない限り例えばAldrich Chemicals(ウィスコンシン州ミルウォーキー)から市販される。

【0064】

実施例

試験方法

引きはがし粘着力

30

引きはがし粘着力は、接着剤被覆された可撓性のシート物質を試験パネルから除去するのに必要な力である。引きはがし粘着力は、特定の除去角度と速度で測定される。以下の手順に従って測定された3N/dm以上の範囲の引きはがし粘着力は、概して本発明に従った湿潤粘着性接着剤として許容可能とみなされる。以下の実施例では、この引きはがし粘着力は、被覆されたシートのニュートン/デシメートル幅(N/dm)で表される。

【0065】

手順は次の通りであった。

一片(1.27cm幅)の接着剤被覆されたシートを清潔な試験プレートの水平表面に、双方の表面が直線で少なくとも5cmしっかり接触するようにして適用した。2kgのハンドゴムローラーを1回通過させて、ストリップをプレートにラミネートした。被覆されたストリップの自由端を、それ自体にほとんど接触するようにして二つ折りにし、除去角度が180°になるようにした。自由端を接着試験スケールに付着した。30cm/分の定速でプレートをスケールから遠ざけるように移動できる引張り試験機のジョーに、ガラス試験プレートをクランプした。ガラス表面からテープが剥がれるに従って、読み取りをニュートンで記録した。データを試験中に観察された数値の範囲の平均で報告した。

40

【0066】

コンプライアンス試験方法

コンプライアンス値は、その内容を本願明細書に引用した米国特許番号第4,737,559号で述べられたクリープコンプライアンス手法の修正版を使用して得ることができる。剥離ライナーを試験材料のサンプルから除去する。露出した接着剤表面を縦方向に、そ

50

れ自身に折り返し、あるいはそれ自体にラミネートして「サンドイッチ」構造すなわち裏材料／接着剤／裏材料を製造する。長方形ダイを使用して、等面積の2枚の試験サンプルを切断する。1枚の試験サンプルを試験サンプルの長軸をプレートの短軸の中心にのせて、剪断クリープレオメータの静止プレートの中心にのせる。剪断クリープレオメータの小型非静止プレートを静止プレート上の第1のサンプルの中心にのせる。第2の試験サンプルを小型非静止プレートの上面の中心にのせ、第1の試験サンプルの軸方向に一致させる。第2の試験サンプルに大型静止プレートをのせて、非静止プレートのみが動けるようにアセンブリ全体を固定する。位置ずれを測定する電子装置を非静止プレート的一端に取り付ける。プレートの反対側には、おもり（例えば500g）を取り付ける小型フックがあり、サンプルに位置ずれを起こす応力を提供する。次に式、

$$J = 2$$

（式中、Aは試験サンプルの一面の面積であり、hは接着剤塊の厚さ（すなわち試験するサンプルのマトリックスの厚さの2倍）であり、Xは位置ずれであり、fはひもに付着した質量に起因する力である。）を使用してコンプライアンスを計算する。Aが cm^2 で表される場合、hは cm 、Xは cm でfはダインであり、コンプライアンス値は $\text{cm}^2/\text{ダイン}$ で示される。

【0067】

In Vivo バイオ接着

湿潤粘着性アクリレート接着剤をin vivo バイオ接着についても試験した。テープサンプルを秤量し、次にメスビーグル犬の乾燥した上歯肉組織に軽く圧力をかけてそっと配置した。普通通りにイヌに摂食、飲水させた。24時間後、サンプルを歯肉表面から除去した。各サンプルについて、除去抵抗性評点を割り当てた（1 = 容易な除去、9 = 最も除去抵抗性）。除去したサンプルを秤量し、サンプルの初期重量に対する重量増加（%）として水取り込みを記録して、水取り込みについても測定した。

【0068】

用語集

2EHA：2-エチルヘキシルアクリレート

AA：アクリル酸

BRIJ30：ポリオキシエチレン（4）ラウリルエーテル（ICI Americas, Inc. から市販される）

BRIJ52：ポリオキシエチレン10オレイルエーテル（ICI Americas, Inc. から市販される）

IOA：イソオクチルアクリレート

IOTG：イソオクチルチオグリコーレート

IRG651：IRGACURE 651、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン光開始剤（Ciba Geigy Co. から市販される）

IRG184：IRGACURE 184、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤（Ciba Geigy Co. から市販される）

IRG1076：IRGANOX 1076、オクタデシル8（3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール）プロピオネート抗酸化剤（Ciba Geigy Co. から市販される）

LA：ラウリルアクリレート

MPEG550：CARBOWAX MPEG550、およそ550の分子量を有するメトキシポリエチレングリコール（Union Carbide Corp. から市販される）

PPG1000：およそ1000の分子量を有するポリプロピレングリコール（Aldrich Chemical から市販される）

pph：百分率

PYCAL94：ポリエチレンオキシド可塑剤のフェニルエーテル（ICI CHEMICALS, Inc. から市販される）

10

20

30

40

50

TMN - 3 : T E R G I T O L TMN - 3、312の分子量を有するポリエチレンオキシドの2, 6, 8 - トリメチル - 4 - ノノキシエーテル (Union Carbide Corp. から市販される)

TRITON X35 : TRITON非イオン性界面活性剤X - 35、3 - エチレンオキシド反復単位を有するポリエチレンオキシドのオクチルフェノキシエーテル (Union Carbide Corp. から市販される)

TRITON X114 : TRITON非イオン性界面活性剤X - 35、7 - 8エチレンオキシド反復単位を有するポリエチレンオキシドのオクチルフェノキシエーテル (Union Carbide Corp. から市販される)

【0069】

実施例1～13 - 包まれて重合したアクリレート湿潤粘着性接着剤組成物の調製 包まれて重合したアクリレート湿潤粘着性接着剤組成物は、以下の方法に従って包まれて重合され、被覆されて試験された。64 μ mの厚さを有し、6モル%のビニル酢酸含量のヒートシール可能なエチレンビニル酢酸フィルム2枚のシート (VA24、イリノイ州ショームバーグの Consolidated Thermoplastics Co. から市販される) を外側端と底でヒートシールして、およそ5cm幅の寸法の長方形パウチを形成した。表1に示す (メタ) アクリレートモノマー、親水性酸性コモノマー、可塑剤、開始剤、および連鎖移動剤を含む重合性混合物を調製して、各混合物の20mlをシリンジを通じてパウチのシールしていない端からデリバリした。次に充填したパウチのシールしていない端をヒートシールして、19gの重合性混合物を含有する5cm \times 8.9cmのパウチを形成した。

【0070】

パウチを約16に保持される水浴に入れて、強度約3.5mW/cm²の紫外線に8.5分間暴露した (UV暴露時間)。発光の約90%が300～400ナノメートル (nm) でピーク発光が351nmのランプから、放射線を供給した。

【0071】

【表1】

表1

実施例	アクリレート (部)	アクリル酸 (部)	可塑剤 (部)	IOTG (部)	IRG184 (部)	IRG1076 (部)
1	IOA(50)	50	PYCAL94(43)	0.07	0.15	0.2
2	LA(50)	50	PYCAL94(43)	0.07	0.15	0.2
3	IOA(50)	50	MPEG550(43)	0.07	0.15	0.2
4	LA(50)	50	MPEG550(43)	0.07	0.15	0.2
5	IOA(50)	50	BRIJ30(43)	0.07	0.15	0.2
6	IOA(50)	50	BRIJ52(43)	0.07	0.15	0.2
7	IOA(50)	50	TRITONX35(43)	0.07	0.15	0.2
8	IOA(50)	50	TRITONX114(43)	0.07	0.15	0.2
9	IOA(50)	50	TMN-3(43)	0.07	0.15	0.2
10	2EHA(50)	50	PYCAL94(43)	0.07	0.15	0.2
11	2EHA(50)	50	MPEG550(43)	0.07	0.15	0.2
12	2EHA(50)	50	BRIJ30(43)	0.07	0.15	0.2
13	2EHA(50)	50	TRITONX35(43)	0.07	0.15	0.2

【0072】

次に各混合物の2個のパウチをBrabender Prep Center (カナダ国オンタリオ州ミシソーガの Brabender Technologie Inc. から

市販される)で、30ccのボールを使用しボール温度を約130 に設定して混合した。混合された組成物を一晩室温に冷却させ、次にストリップに切断して、一軸押出機(Randcastle Microtruder、ニュージャージー州シーダーグローブのRandcastle Extrusion Systemsから市販される)中に供給した。押出機のパレルを3つのゾーンで約120 ~ 約150 の温度に加熱して、2インチ幅コーティングダイを150 の温度に加熱した。組成物を(引きはがし粘着力およびコンプライアンス試験のために)50μmの厚さ、(in vivo バイオ接着試験のために)375μmの厚さで、シリコン剥離コーティングで両面を処理された剥離ライナーに被覆した。引きはがし粘着力およびコンプライアンス試験の目的で、被覆された組成物を12.5μmの厚さを有する下塗りしたポリエステル裏材料に移動してテープサンプルを調製した。in vivo 試験のためには、375μm厚さのコーティングを長方形パッチ(0.5cm×1.8cm)に切断して、ビーグル犬の上の歯肉組織に過剰な唾液をガーゼパッドで拭ってから適用した。

10

【0073】

ポリプロピレン試験プレートに対して上述のように、これらのサンプルの「濡れ」および「乾燥」引きはがし粘着力およびコンプライアンスを測定した。「濡れ」引きはがし粘着力およびコンプライアンス測定は、基材への適用直前またはコンプライアンスの場合は試験直前に、最初に接着剤組成物表面を水に30秒間接触させてから実施した。これらの試験結果を表2に示す。

【0074】

20

【表2】

表2

実施例	引きはがし粘着力-乾燥(N/dm)	引きはがし粘着力-濡れ(N/dm)	コンプライアンス-乾燥($\times 10^{-5} \text{ cm}^2$ /ダイン)	コンプライアンス-濡れ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2$ /ダイン)
1	46	61.3	1.3	9.7
2	39.4	59.1	0.3	1.8
3	46	78.8	0.5	2.1
4	39.4	30.6	0.5	2.4
5	24.1	74.4	0.5	1.7
6	0	10.9	0.2	0.2
7	0	147	0.2	1.3
8	10.9	123	0.5	0.7
9	13.1	144	0.3	1.1
10	30.6	59.1	0.5	1.1
11	54.7	59.1	0.5	2.4
12	24.1	85.4	0.5	2.5
13	0	129	0.3	1.5

30

40

【0075】

In vivo バイオ接着試験も上述の方法に従って375μmの被覆されたサンプルで実施した。これらの試験結果を表3に示す。

【0076】

【表3】

表3

実施例	<i>In Vivo</i> 除去抵抗性	<i>In Vivo</i> 水取り込み (%)
1	6	30
2	4.5	30
3	1.5	63
4	0.5	87
5	4.5	25
6	4	30
7	6	15
8	9	20
9	7	18
10	3	22
11	1	50
12	9	-2
13	6	18

10

【0077】

20

実施例14～16および比較例C1 - 包まれて重合したアクリレート湿潤粘着性接着剤組成物の抗酸化剤なしでの調製

実施例14～16は、IRGANOX 1076抗酸化剤が添加されず、光開始剤がIRGACURE 651に代えられたこと以外は、実施例1～13と同じ方法を使用して包まれて重合された。比較例C1は、従来のアクリル感圧接着剤調合物であり、基準組成物の役割りを果たす。これらの組成物については表4に示す。

【0078】

【表4】

表4

実施例	アクリレート (部)	アクリル酸 (部)	可塑剤 (部)	IOTG (部)	IRG651 (部)
14	IOA(50)	50	PYCAL94 (43)	0.07	0.15
15	IOA(50)	50	MPEG550 (43)	0.07	0.15
16	IOA(50)	50	PPG1000 (43)	0.07	0.15
C1	IOA(90)	10	なし	0.07	0.15

30

40

【0079】

包まれて重合された接着剤を溶融加工し、シリコン処理された剥離ライナー上に50μmの厚さに被覆して、コーティングを25μmの厚さの二軸延伸ポリプロピレン裏材料に移動して、様々な非生物学的試験プレートに対する「乾燥」および「濡れ」引きはがし粘着力試験のためのテープサンプルを形成した。「濡れ」試験は、試験プレート表面に水を注いで、次にテープサンプルを水表面に15秒間重ねて、次に水を通して5cm幅×3.75cm直径のゴムローラーで構造物を試験パネルに押しつけて実施した。引き剥がし試験は表面への適用の30分以内に実施した。これらの試験結果を表5に示す。

50

【 0 0 8 0 】

【表 5】

表 5

表面	引きはがし粘着力(N/dm)							
	14 乾燥	14 濡れ	15 乾燥	15 濡れ	16 乾燥	16 濡れ	C1 乾燥	C1 濡れ
アルミニウム E&D	39	1.3	40.3	13.6	73.6	60.6	36.6	6.6
アルミニウム クロム	27.1	42.2	31.5	78.8	22.5	81	34.1	33.1
304-2B ステンレス鋼	51.7	41.8	54.5	74.4	122	72	43.8	13.8
ポリプロピレン	3.1	14.9	4.6	13.8	1.8	32.8	14	13.1
HDPE	2.2	31.7	8.8	14	1.1	14.7	10.1	7.2
Filon FRP	12.7	36.8	6.6	16.9	1.8	28	0	0
ポリカー ボネート	14.4	45.5	14.2	10.9	2.6	69.8	24.7	40.1
フォード 白色ペイント	17.1	42.5	15.1	43.3	3.7	63.3	12	25.2
フラウホフ 白色ペイント	10.5	85.4	17.7	16.2	1.8	30.4	0	0
NiZn	23.4	50.1	27.8	47.1	5.9	78.2	19	17.5
ガラス (ソーダ石灰)	31.5	8.5	36.6	0.9	48.6	21.7	26.9	3.5

【 0 0 8 1 】

実施例 17 ~ 23 - 抗酸化剤なしで溶剤から被覆される包まれて重合したアクリレート湿潤粘着性接着剤組成物の調製

実施例 17 ~ 23 は、IRGANOX 1076 抗酸化剤を添加しなかったこと以外は、実施例 1 ~ 13 と同じ方法を使用して包まれて重合された。これらの組成物を表 6 に示す。組成物をパウチから取り出して、イソプロパノール溶剤に溶解して湿潤粘着性アクリレート接着剤組成物の 30% 溶液を形成した。次に溶液をシリコン処理された剥離ライナー上にナイフコーティングして、200 °F のオーブンで 30 分間乾燥して、50 μm の厚さを有する接着剤コーティングを形成した。たて方向 75 デニールおよびよこ方向 150 デニールを有する織布アセテート裏材料を被覆された組成物に押しつけて圧迫し、次に構造物を 2.5 cm 幅のテープサンプルに切断して、乾燥したおよび湿潤ヒト皮膚試験表面からの引きはがし粘着力を試験した。テープサンプルを湿潤皮膚表面に適用する前に、湿潤タオルを試験皮膚表面に 15 分間のせて皮膚表面を湿らせた。試験サンプルを適用の 15 分以内に引き剥がした。これらの引きはがし粘着力の試験結果を表 6 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 6】

表 6

実施例	IOA (部)	アクリル 酸 (部)	MPEG55 0 (部)	IOTG (部)	IRG184 (部)	引き剥がし 粘着力－ 乾燥皮膚 (N/dm)	引き剥がし 粘着力－ 湿潤皮膚 (N/dm)
17	50	50	42.86	0.07	0.14	1.4	2.3
18	57.14	42.86	42.86	0.07	0.14	2.2	3.5
19	64.29	35.71	42.86	0.07	0.14	3.1	9.3
20	61.54	38.46	53.85	0.07	0.14	4.6	10.8
21	58.33	41.67	66.67	0.07	0.14	2.6	4.6
22	53.85	46.15	53.85	0.07	0.14	5.5	8.8
23	57.50	42.50	50.02	0.07	0.14	8.1	10.1

10

【 0 0 8 3 】

この発明の範囲と精神を逸脱することなく、この発明の様々な修正と変更ができることは当業者には明らかであり、この発明は上述の例証のための実施態様によって不当に制限されないものとする。あらゆる出版物および特許は、個々の出版物または特許の内容を具体的かつ個別に本願明細書に引用したものとする。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 イェン・レイン・チェン
アメリカ合衆国 5 5 1 1 2 ミネソタ州ニュー・ブライトン、アシュリー・テラス 2 6 2 0 番
- (72)発明者 アルベルト・イー・エフェレルツ
アメリカ合衆国 5 5 1 2 8 ミネソタ州オークデイル、ヘルモ・アベニュー・ノース 2 4 0 1 番
- (72)発明者 スティーブン・イー・クランプ
アメリカ合衆国 5 5 1 1 9 ミネソタ州メイブルウッド、スターリング・ストリート・サウス 4 6 6 番
- (72)発明者 ジェイムズ・ケイ・ヤング
アメリカ合衆国 5 5 1 1 5 ミネソタ州マートメディ、ホームウッド・アベニュー 5 2 1 番

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開昭 6 0 - 0 7 2 9 7 4 (J P , A)
特開平 0 2 - 3 0 2 4 8 6 (J P , A)
特表平 1 0 - 5 0 5 3 8 2 (J P , A)
欧州特許出願公開第 0 0 6 7 0 3 3 8 (E P , A 1)
独国特許出願公開第 0 4 4 3 2 3 6 8 (D E , A 1)
特開平 1 1 - 0 9 2 7 4 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09J