(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3986087号
(P3986087)
(45)発行日　平成19年10月3日(2007.10.3)　(24)登録日　平成19年7月20日(2007.7.20)

(51)Int.Cl.　F I
C08G 59/34 (2006.01)　C08G 59/34
C08G 59/68 (2006.01)　C08G 59/68

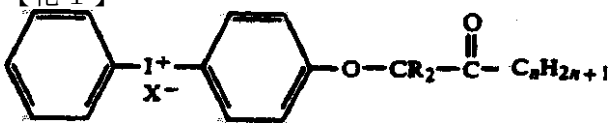
請求項の数 1　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願平9-538600
(86)(22)出願日　平成9年4月25日(1997.4.25)
(65)公表番号　特表2000-509094(P2000-509094A)
(43)公表日　平成12年7月18日(2000.7.18)
(86)国際出願番号　PCT/EP1997/002235
(87)国際公開番号　WO1997/041170
(87)国際公開日　平成9年11月6日(1997.11.6)
審査請求日　平成15年11月6日(2003.11.6)
(31)優先権主張番号　60/017,045
(32)優先日　平成8年4月26日(1996.4.26)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590002105
シエル・インターナシヨナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴエー
オランダ国、ザ・ハーグ・２５９６・ハー・エル、カレル・フアン・ビユランドトラーン・３０
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(72)発明者　クリベツロ，ジエイムズ，ビンセント
アメリカ合衆国、ニユー・ヨーク・１２０６５、クリフトン・パーク、カールトン・ロード・７５６
(72)発明者　エリクソン，ジエイムズ・ロバート
アメリカ合衆国、テキサス・７７４５０、ケイテイ、チヤペル・グレン・２０７１５
最終頁に続く

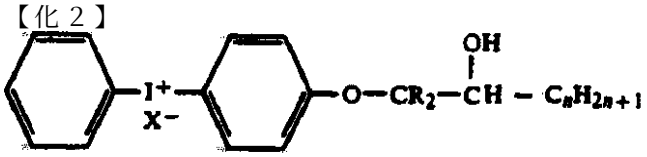
(54)【発明の名称】紫外線硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ヒドロキシル基がポリマー分子の一端に付着しており、ポリマー中のエチレン性不飽和部位がエポキシ化されているモノヒドロキシル化エポキシ化ポリジエンポリマー、および一般式（Ｉ）で示されるジアリールハライド塩
【化１】



（Ｉ）

及び一般式（ＩＩ）で示されるジアリールハライド塩
【化２】



（Ⅱ）

（式中、Ｘは強プロトン酸の複合金属ハライドアニオンまたは複合ハライドアニオン；Ｒは水素、アリール、アルキルまたはアルキルハライド；およびｎは少なくとも１の整数を表す）
からなる群より選択される光重合開始剤を含んでなる紫外線硬化性組成物を調製する方法であって、式（Ｉ）または（ＩＩ）で示される光重合開始剤、ヒドロキシル基がポリマー

分子の一端に付着しており、ポリマー中のエチレン性不飽和部位がエポキシ化されているモノヒドロキシル化エポキシ化ポリジエンポリマー、および任意の他の成分を非水性溶媒及び高せん断力装置を使用せずに混合することを含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、モノヒドロキシル化エポキシ化ポリジエンポリマーおよび光重合開始剤を含んでなる紫外線硬化性組成物に関する。本発明は、さらに、紫外線硬化性組成物を調製する方法；紫外線硬化組成物および紫外線硬化組成物を含んでなる物品に関する。

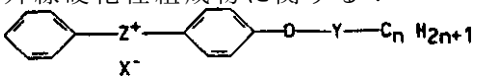
紫外線硬化性組成物は、エポキシ化モノヒドロキシル化ポリジエンポリマーからなる接着剤、封止剤（シーラント；sealant）、被膜および他の種類のフィルム、繊維、または薄部品において有用である。

紫外線硬化性接着剤および封止剤組成物中におけるエポキシ化モノヒドロキシル化ポリジエンの使用がＷＯ９６／１１２１５に記載されている。ポリマーが粘着付与剤のような他の成分と組み合わされて、接着剤および封止剤製品に適するようになる。組成物に光重合開始剤が含まれて、組成物の紫外線硬化（架橋）が促進される。前記特許出願の実施例に記載されているように、成分は非水性溶媒、通常ＴＨＦ中に分散され、次に接着剤フィルムが溶液から注型された。容易に相溶性にならず溶解または微分散しないために光重合開始剤（トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）の接着剤混合物中への混合が困難であったため非水性溶媒は必要である。非水性溶媒の不存在下では硬化が非効果的であり、効果的紫外線硬化を得るためにＴＨＦが必要であった。

多くの用途にとって、非水性溶媒の使用は、環境の危険性、ならびに非水性溶媒除去および非水性溶媒そのもののコスト故に、望ましくない。この問題を解決するための一つの可能な方法は、効果的に硬化した接着剤、封止剤または他の組成物が調製されるように光重合開始剤を分散するための強度の混合を必要とする、これらの成分を混合するための非水性溶媒不使用方法である。本発明は、高せん断力装置の必要なく薄いフィルムをつくるのに同じ結果を達成する。

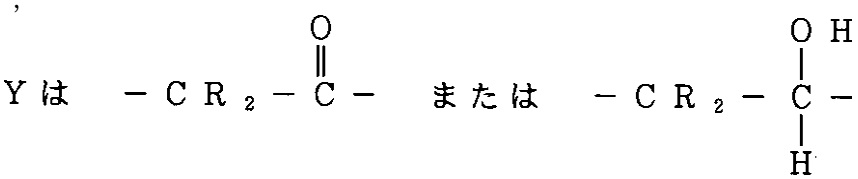
驚くべきことに、今や、従来技術に関する問題の一つまたはそれ以上を解決する、紫外線硬化性組成物およびそれを調製するための非水性溶媒不使用方法が発見された。

すなわち、本発明は、モノヒドロキシル化エポキシ化ポリジエンポリマー、および一般式（Ｉ）で示されるジアリールハライド塩の群より選択される光重合開始剤を含んでなる紫外線硬化性組成物に関する：



（Ｉ）

式中、Ｘは強プロトン酸の複合金属ハライドアニオンまたは複合ハライドアニオンであり；

Ｙは  である。

式中、Ｒは水素、アリール、アルキルまたはハライド；

Ｚはヨウ素、臭素または塩素；および

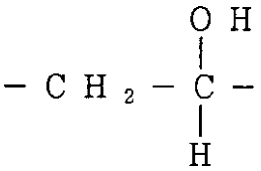
ｎは少なくとも１の整数を表す。

式（Ｉ）において、Ｚは好ましくはヨウ素である。

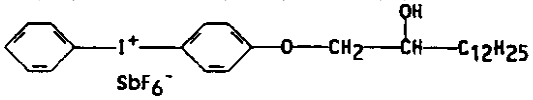
Ｒのいずれかまたは両方が好ましくは水素、または典型的には１０個までの炭素原子、好ましくは６個までの炭素原子、より好ましくは１～４個の炭素原子を含むアルキルである。

最も好ましくは、Ｒの両方が水素である。

Ｙは好ましくは、



である。
また、式（Ｉ）において、ｎは好ましくは１～２５、より好ましくは５～２０、いっそう好ましくは１０～１５の範囲の整数である。
一つの態様において、Ｘは好ましくは複合金属ハライドアニオンであり、ここで金属は、元素周期表の３～１５族（新ＩＵＰＡＣ表記）、より好ましくは１３、１４または１５族（Ｐを含む）から選択される。ハライドは好ましくは、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒまたはＩから選択され、より好ましくはＦである。
好ましい複合金属ハライドの例としては、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-およびSbF_6^-が挙げられる。特に好ましい複合金属ハライドはSbF_6^-である。
もう一つの態様によれば、Ｘは好ましくは、強プロトン酸の複合ハライドアニオンである。特に好ましい強プロトン酸の複合ハライドアニオンには、ClO_4^-、$CF_3SO_3^-$、FSO_3^-、$CCl_3SO_3^-$および$C_4F_9SO_3^-$がある。
特に好ましい光重合開始剤は、Ｓａｒｔｏｍｅｒ　Ｃｏｍｐａｎｙから商品名ＣＤ－１０１２で市販されているジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートである。
ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートは式（ＩＩ）で示される：



（ＩＩ）

本発明の組成物中に存在する光重合開始剤は、典型的に、組成物全体の０．０１～１０重量％、好ましくは０．０３～１．０重量％、より好ましくは０．１～０．３重量％である。典型的には、光重合開始剤は、組成物の残りの部分と相溶性であり、好ましくは組成物の残りの部分に可溶性である。有用な光重合開始剤は、米国特許第５，０７９，３７８号に記載されているものを含む。
本発明の紫外線硬化性組成物の利点は、組成物が非水性溶媒を含まず、高せん断力装置での強い混合を必要としないことである。
すなわち、本発明は、紫外線硬化性接着剤、封止剤、被膜、または他の組成物、および、少なくとも二つの重合エチレン性不飽和炭化水素モノマーを含んでなり、その少なくとも一つがエポキシ化に適した不飽和を形成するジエンモノマーで組成物の結合剤として用いられるものであるエポキシ化モノヒドロキシル化ポリジエンポリマーからそのような組成物を製造する方法に関する。
好ましいエポキシ化モノヒドロキシル化ポリマーは、少なくとも二つの共役ジエン、好ましくはイソプレンとブタジエン、および任意に、ヒドロキシル基がポリマー分子の一端に付着しているビニル芳香族炭化水素からなるブロックコポリマーである。これらのポリマーは、水素化されても不飽和であってもよい。
この組成物中に組み込まれる光重合開始剤は、組成物（ポリマーブレンド）の他の成分を含む混合物中に溶解または容易に分散することができ、紫外線照射により非常に優れた硬化の結果が得られる。
エチレン性不飽和を含むポリマーは、一緒またはそれ以上のオレフィン、好ましくはジオレフィンを、そのものとして、または一種またはそれ以上のアルケニル芳香族炭化水素モノマーと共に共重合することにより調製することができる。コポリマーは、もちろん、ランダム、テーパー（ｔａｐｅｒｅｄ）、ブロックまたはそれらの組み合わせ、また、線形、星形あるいは放射形であってよい。
通常、溶液アニオン性技術が用いられる場合、共役ジオレフィンのコポリマー、任意にビニル芳香族炭化水素とのコポリマーが、重合すべきモノマーを、ＩＡ族金属、好ましくはリチウム、それらのアルキル、アミド、ナフタリド、ビフェニルまたはアントラセニル誘

導体のようなアニオン重合開始剤と同時にまたは連続的に接触させることにより調製される。モノヒドロキシル化ポリジエンは、共役ジエン炭化水素をこれらリチウム開始剤を用いてアニオン重合することにより合成される。この方法は、米国特許第４，０３９，５９３号、および再発行特許第２７，１４５号に記載されているように良く知られている。重合は、各リチウム部位にリビングポリマー主鎖を形成するモノリチウム開始剤を用いて開始される。典型的に、そのような重合は、エチレンオキシドでの停止によりキャップされて末端ヒドロキシル基が提供される。これらポリマーを形成するための特定の方法がＷＯ９６／１１２１５に詳細に記載されている。

アニオン重合が可能な共役ジオレフィンは、１，３－ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、メチルペンタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、３，４－ジメチル－１，３－ヘキサジエンおよび４，５－ジエチル－１，３－オクタジエンのような４～２４個の炭素原子を含む共役ジオレフィンを含む。好ましい共役ジオレフィン（ジエン）は、４～１２個の炭素原子を含み、より好ましくは４～６個の炭素原子を含む。イソプレンとブタジエンは、その低コストおよび入手容易性故に、本発明で用いるのに最も好ましい共役ジエンモノマーである。

共重合することのできるアルケニル（ビニル）芳香族炭化水素は、ビニルアリール化合物、例えば、スチレン、種種のアルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、ビニルナフタレン、およびアルキル置換ビニルナフタレンを含む。好ましくは、アルケニル芳香族炭化水素は、スチレン及び／又はアルキル置換スチレンであり、より好ましくはスチレンである。アルキルまたはアルコキシ置換基は、典型的に、１～６個の炭素原子、好ましくは１～４個の炭素原子を含む。分子当たりのアルキルまたはアルコキシ置換基の数は、存在する場合、１～３の範囲であり得、好ましくは１である。

本発明の最も好ましいモノヒドロキシル化ポリジエンポリマーは構造式（Ｉ）で示される：

$$(HO)_x-A-S_z-B-(OH)_y \qquad (I)$$

式中、ＡおよびＢは、共役ジオレフィンモノマーのホモポリマーブロック、共役ジオレフィンモノマーのコポリマーブロック、またはジオレフィンモノマーおよびモノアルケニル芳香族炭化水素モノマーのコポリマーブロックであってよいポリマーブロックである。これらのポリマーは、少なくとも一つのビニル芳香族炭化水素、好ましくはスチレンを６０重量％まで含んでよい。通常、Ａブロックが、Ｂブロックが有するよりも、より高度に置換された芳香族二重結合をより高濃度で有することが好ましい。すなわち、Ａブロックは、Ｂブロックよりも、ブロック質量単位当たりジ、トリ、またはテトラ置換不飽和部位（脂肪族二重結合）をより高濃度で有する。これにより、大部分の容易なエポキシ化がＡブロックで起こるポリマーが形成される。Ａブロックは、数平均分子量が１００～６０００ｇ／モル、好ましくは５００～４０００ｇ／モル、最も好ましくは１０００～３０００ｇ／モルであり、Ｂブロックは数平均分子量が１０００～１５０００ｇ／モル、好ましくは２０００～１００００ｇ／モル、最も好ましくは３０００～６０００ｇ／モルである。Ｓは数平均分子量が１００～１００００ｇ／モルであるビニル芳香族炭化水素ブロックである。ｘまたはｙは１、他方は０である。ｚは０または１である。好ましくは、ｙは１である。ＡまたはＢブロックのいずれかは、任意の開始、望ましくない共重合速度またはキャッピングの困難性を補うために、異なる組成の数平均分子量５０～１０００のポリマーのミニブロックでキャップされてよい。これらのモノヒドロキシル化ポリジエンポリマーは、ポリマー１ｇ当たり０．１～７．０ミリ当量（ｍｅｑ）のエポキシド官能基、好ましくはポリマー１ｇ当たり０．５～５ｍｅｑのエポキシド官能基を含むようにエポキシ化されてよい。

前記記載中のジブロックが好ましい。そのようなジブロックの全数平均分子量は１５００～１５０００ｇ／モル、好ましくは３０００～７０００ｇ／モルであってよい。ジブロック中のブロックのいずれかが、前述のようにあるランダム重合したビニル芳香族炭化水素を含むことができる。例えば、Ｉがイソプレンを表す場合、Ｂはブタジンを表し、Ｓはスチレンを表し、スラッシュ（／）はランダムコポリマーブロックを表し、ジブロックは以

下の構造を有することができる。
Ｉ－Ｂ－ＯＨ　Ｉ－Ｂ／Ｓ－ＯＨ　Ｉ／Ｓ－Ｂ－ＯＨ　Ｉ－Ｉ／Ｂ－ＯＨ　または
Ｂ／Ｉ－Ｂ／Ｓ－ＯＨ　Ｂ－Ｂ／Ｓ－ＯＨ　Ｉ－ＥＢ－ＯＨ　Ｉ－ＥＢ／Ｓ－ＯＨまたは
Ｉ－Ｓ／ＥＢ－ＯＨ　Ｉ／Ｓ－ＥＢ－ＯＨ　ＨＯ－１－Ｓ／Ｂ　ＨＯ－Ｉ－Ｓ／ＥＢ
式中、ＥＢは水素化ブタジエン、－ＥＢ／Ｓ－ＯＨはヒドロキシル源がスチレン繰り返し単位に結合していることを意味し、－Ｓ／ＥＢ－ＯＨはヒドロキシル源が水素化ブタジエン繰り返し単位に結合していることを意味する。この後者の場合、－Ｓ／ＥＢ－ＯＨは、エチレンオキシドでキャッピングする前に、スチレンが先細りする傾向を償うために、Ｓ／ＥＢ「ランダムコポリマー」ブロックのミニＥＢブロックによるキャッピングを必要とする。これらのジブロックは、対応するトリブロックポリマーよりも低い粘度を示し製造がより容易である点において有利である。ヒドロキシルがブタジエンブロックに結合していることが好ましい、何故ならば、エポキシ化はイソプレンを用いてより好ましく進行し、ポリマー上の官能基間が分離するからである。しかしながら、任意に、ヒドロキシルがイソプレンブロックに結合してもよい。この手順は、負荷保持能がより低い、より界面活性剤らしい分子を生成する。イソプレンブロックも水素化してよい。
ここで用いるのに、特定のトリブロックコポリマーも好ましい。そのようなトリブロックは、通常、ポリマーガラス転移温度、極性物質との相溶性、強度、および室温粘度を増加するためにスチレンブロックまたはランダム共重合スチレンを含む。これらトリブロックは、以下の特定の構造を含む：
Ｉ－ＥＢ／Ｓ－ＥＢ－ＯＨ　Ｉ－Ｂ／Ｓ－Ｂ－ＯＨ　Ｉ－Ｓ－ＥＢ－ＯＨ　Ｉ－Ｓ－Ｂ－ＯＨ　または
Ｉ－Ｉ／Ｓ－Ｉ－ＯＨ　Ｉ－Ｓ－Ｉ－ＯＨ　Ｂ－Ｓ－Ｂ－ＯＨ　Ｂ－Ｂ／Ｓ－Ｂ－ＯＨ
または
Ｉ－Ｂ／Ｓ－Ｉ－ＯＨ　Ｉ－ＥＢ／Ｓ－Ｉ－ＯＨ　または
Ｉ－Ｂ－Ｓ－ＯＨ　Ｉ－ＥＢ－Ｓ－ＯＨ　ＨＯ－Ｉ－ＥＢ－Ｓ
スチレンブロックが外側である前記最後の列に特定したポリマーの後者群は、式（ＩＩ）により表される：
$(HO)_x-A-B-S-(OH)_y$　　（ＩＩ）
式中、Ａ、Ｂ、Ｓ、ｘおよびｙは先に記載の通り。これらのポリマーおよび先に示した他のトリブロックは、複数部位においてモノヒドロキシル化ポリマー中にエポキシ官能基のブロックを導入するのに特に有利である。
ベースポリマーのエポキシ化は、予備生成またはその場で生成することのできる有機過酸との反応により行うことができる。適当な予備生成過酸は過酢酸、過蟻酸および過安息香酸を含む。その場での生成は、過酸化水素および、蟻酸のような低分子量脂肪酸を用いて行うことができる。これらおよび他の方法は、米国特許第５，２２９，４６４号および第５，２４７，０２６号により詳細に記載されている。また、タングステン触媒使用相間移動エポキシ化は、Ｊ．Ｖ．ＣｒｉｖｅｌｌｏおよびＢ．Ｙａｎｇ著、ポリマー・サイエンス（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ），Ｐｔ　Ａ，３３　１８８１（１９９５年）に記載のように行うことができる。これらのポリジエンポリマーのエポキシ化の量は、ポリマー１グラム当たりエポキシ基（オキシラン酸素）約０．１～約７ミリ当量の範囲であり、過剰硬化を避けるために低水準が望ましい。７ｍｅｑ／ｇを超えると、エポキシ化ポリマーの剛直性、架橋密度、コスト、製造困難性、および極性が、ポリマーが何の利点も提供しないようなものになってしまう。エポキシ化の好ましい量は、約０．５～約５ｍｅｑ／ｇ、エポキシ化の最も好ましい量は、約１．０～３ｍｅｑ／ｇである。最も好ましい量は、望ましくない過剰硬化に対して最良の紫外線硬化速度のバランスを提供し、ポリジエン系接着剤と共に一般的に用いられる種々の調製成分との相溶性がより良く維持される。
線形ポリマー、またはモノ－、ジ－、トリブロックなどのようなポリマーの非集合線形セグメント、カップリングする前の星形ポリマーのアームの分子量は、適度に検量されたゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により都合よく測定される。アニオン重合した線形ポリマーの場合、ポリマーは本質的に単分散状態（重量平均分子量／数平均分子量比が１

に近い）であり、観察される狭い分子量分布の「ピーク」分子量の報告に都合良く、十分に記載できる。通常、ピーク値は、数平均と重量平均との間である。ピーク分子量は、クロマトグラフ上に示される最も豊富な種の分子量である。多分散ポリマーについては、数平均および重量平均分子量は、クロマトグラフから計算され使用されるべきである。ＧＰＣのカラムにおいて用いる材料については、スチレン－ジビニルベンゼンゲルまたはシリカゲルが通常使用されており、優れた分子量結果を示す。テトラヒドロフランは本明細書中に記載した種類のポリマーにとって優れた非水性溶媒である。屈折率検出器を用いることができる。アニオン性ポリマーについては、ＮＭＲを用いる末端基分析により数平均分子量を決めることが都合良いことも多い。

任意に、これらのブロックドポリマーを部分的に水素化することができる。水素化は、米国再発行特許第２７，１４５号に記載のように選択的に行うことができる。これらのポリマーおよびコポリマーの水素化は、米国特許第５，０３９，７５５号に記載のように、ラネーニッケルのような触媒、白金などの貴金属、可溶性遷移金属触媒およびチタン触媒の存在下での水素化を含む充分に確立された種々の方法により行うことができる。ポリマーは、種々のジエンブロックを有することができ、これらのジエンブロックは、米国特許第５，２２９，４６４号に記載のように選択的に水素化することができる。部分的不飽和ヒドロキシル化ポリマーは、本発明のエポキシ化ポリマーを生成するための更なる官能基付与に有用である。部分的不飽和は、エポキシ化に適当な０．１～７ｍｅｑの脂肪族二重結合がポリマー上に残る程度が好ましい。この実施態様において、より好ましくはエポキシ化に適当な０．５～５ｍｅｑ、特に１．０～３．０ｍｅｑの脂肪族二重結合がポリマー上に残るものと評価される。さらに、エポキシ化プロセスが１００％より低い効率で用いられる場合、脂肪族二重結合の好ましい合計量は典型的には好ましいエポキシ化の量よりも高いと評価される。

エポキシ化が水素化の前に行われる場合、全ての残りの脂肪族二重結合が水素化されることが好ましい。

組成物中に、接着剤の粘着性を向上させるために低分子量ポリジエンモノ－オールを含むことが非常に有利である。そのようなモノ－オールは、数平均分子量が２，０００～３０，０００ｇ／モルであり、好ましくは、モノヒロドキシル化水素化ポリブタジエンまたはポリイソプレンのように末端ＯＨを有する水素化ポリジエンポリマーである。好ましいモノ－オールは、数平均分子量が２，０００～１０，０００ｇ／モルのものを含む。ポリジエンは、典型的に、４～２４個の炭素原子を有する一種またはそれ以上のジエンモノマーから誘導される。好ましくは４～１２個の炭素原子、より好ましくは４～６個の炭素原子を含み、特にイソプレンまたはブタジエンである。

被覆（コーティング）組成物については、組成物中に低分子量ポリジエンジオールを含むことが非常に有利である。そのようなジオールは、典型的に、低分子量ポリジエンモノ－オールについて前述したものと同じ範囲内の数平均分子量を有する。

１分子当たりのヒドロキシル基の平均数は、典型的に１．６～２．４、好ましくは１．８～２．２、より好ましくは１．９～２．０である。

本発明の組成物は、典型的に、紫外線または電子線照射により硬化される。広く種々の電磁線波長を利用する照射線硬化を利用することができる。アルファ、ベータ、ガンマ、Ｘ線および高エネルギー電子線のようなイオン化放射線、または紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波および無線周波のような非イオン化放射線が用いることができる。この照射をいかに実行するかについての完全な記載が米国特許第５，２２９，４６４号にみられる。

ＷＯ９６／１１２１５の実施例に記載のように、実質的に放射線硬化性の組成物を提供するために、ポリマーおよび粘着付与樹脂と共に非水性溶媒中に光重合開始剤を分散させることができる。本発明の方法は、非水性溶媒を用いることなくこれを達成する。光重合開始剤はポリマーブレンドに非常に相溶性があり、通常、可溶性または自然分散性なので溶媒は必要無い。特別の加工技術の問題やそのための出費なしに、本発明により優れた硬化フィルムをつくることができる。

遊離基硬化と組み合わせて照射線誘発カチオン性硬化を行うこともできる。遊離基硬化は、更なる遊離基光重合開始剤および光増感剤の添加によりさらに高めることができる。

本発明の方法の材料は、感圧接着剤、封止剤（包装接着剤、接触接着剤、ラミネート接着剤、耐候性張り替えテープおよび取り付けテープ、構造接着剤、自動車接着剤およびアセンブリー接着剤を含む）、被膜、インク、ラベル、および印刷プレート、ならびにフィルム用途において有用である。特定の用途のために適当な特性の組み合わせ（接着性、凝集性、耐久性、低コストなど）を有する生成物を得るために、本発明のポリマーと種々の成分とを調製者が組み合わせることが必要である。これらの用途の大部分において、適切な製剤は、樹脂、可塑剤、充填剤、顔料、反応性希釈剤、オリゴマー、およびポリマー、非水性溶媒、安定化剤およびアスファルトのような他の成分の種々の組み合わせも含む。

ポリマーと相溶性の接着促進または粘着付与樹脂を、ポリマー１００部当たり２０～４００部添加することが一般的である。一般的な粘着付与樹脂は、軟化点が約９５℃であるピペリレンおよび２－メチル－２－ブテンのジエンオレフィンコポリマーである。この樹脂は、Ｗｉｎｇｔａｃｋ９５の名で市販されており、米国特許第３、５７７，３９８号に教示のように、約６０％のピペリレン、１０％のイソプレン、５％のシクロペンタジエン、１５％の２－メチル－２－ブテンおよび１０％の二量体を含む混合物のカチオン性重合により調製される。樹脂コポリマーがピペリレン２０～８０重量％および２－メチル－２－ブテン８０～２０重量％を含む他の粘着付与樹脂を用いることができる。粘着付与樹脂は、通常、ＡＳＴＭ法Ｅ２８により定められる約２０℃～１５０℃のリングおよびボール軟化点を有する。水素化炭化水素樹脂が特に有用である。これらの水素化樹脂は、Ｈｅｒｃｕｌｅｓにより供給されるＲｅｇａｌｒｅｚ　１０１８、１０８５、１０９４、１１２６および１１３９、およびＲｅｇａｌｉｔｅ　９１、１０１、１２５およびＴ１４０、Ａｒａｋａｗａにより供給されるＡｒｋｏｎ　Ｐ７０、Ｐ９０、Ｐ１１５およびＰ１２５、およびＥｘｘｏｎにより供給されるＥｓｃｏｒｅｚ　５３００樹脂シリーズのような同様の他の樹脂などを含む。Ｗｉｎｇｔａｃｋ、Ｒｅｇａｌｒｅｚ、Ｒｅｇａｌｉｔｅ、ＡｒｋｏｎおよびＥｓｃｏｒｅｚは登録商標である。

製剤中に用いる特定のポリマーと相溶性であるなら、芳香族樹脂を粘着付与剤として用いることもできる。有用な樹脂は、クマロン－インデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニルトルエン－αメチルスチレンコポリマーおよびポリインデン樹脂を含む。

本発明の任意の成分は、熱劣化、酸化、皮膜形成および着色を抑制するか、又は遅延させる安定化剤である。安定化剤は、典型的に、調製中の熱劣化および酸化、組成物の使用および高温貯蔵に対してポリマーを保護するために市販の化合物に添加される。

接着剤は、多くの場合、保護環境（二つの基材の一体に接着する）で使用される粘着性組成物の薄層である。従って、不飽和エポキシ化ポリマーは、しばしば、十分な安定性を有し、そのために酸化または光安定性にあまり関係無く最高の粘着性が得られるように樹脂の種類および濃度が選択され、顔料は通常用いられない。しかしながら、高い実際の接着性のために、水素化エポキシ化ポリマーが、しばしば水素化粘着付与樹脂と組み合わされて用いられる。

封止剤は隙間充填剤である。従って、それらは、二つの基材間の空間を充填するようにかなり厚い層中に用いられる。二つの基材は、しばしば、互いに相対的に動くので、封止剤は通常、この動きに耐えることのできる低モジュラス組成物である。封止剤はしばしば風雨にさらされるので、水素化エポキシ化ポリマーは、通常、適切な環境安定性を提供するように用いられる。樹脂および可塑剤は、低いモジュラスを維持し、汚れ取り込みを最少にするように選択される。充填剤および顔料は、適切な耐久性および色を提供するように選択される。封止剤はかなり厚い層中に適用されるので、それらの非水性溶媒含量は、収縮が最少になるようにできるだけ低くすべきである。

実施例

以下の実施例において、本発明の向上した方法および組成物を利用する試験組成物の特性を示すように幾つかの接着試験を行う。各接着剤サンプルについて得られる共有硬化（ｃｏｖａｌｅｎｔ　ｃｕｒｅ）の程度を、放射線硬化接着剤についてＪ．Ｒ．Ｅｒｉｃｋｓ

onにより開発され、最初に項目「Ｅｘｐｅｒｉｍｅｎｔａｌ Ｔｈｅｒｍｏｐｌａｓｔｉｃ Ｒｕｂｂｅｒｓ ｆｏｒ Ｅｎｈａｎｃｅｄ Ｒａｄｉａｔｉｏｎ Ｃｒｏｓｓｌｉｎｋｉｎｇ ｏｆ Ｈｏｔ Ｍｅｌｔ ＰＳＡ’ｓ」、ＴＡＰＰＩ、１９８５年、Ｈｏｔ Ｍｅｌｔ Ｓｙｍｏｓｉｕｍ Ｐｒｏｄｅｅｄｉｎｇｓ，１９８５年６月に記載されたポリマーゲル含量試験を用いて測定した。本実施例について行った方法は、公開された方法と実質的に同じであるが、最初に公開された方法に僅かの改良および補正を施してある。磨いたステンレススチールからの１８０°剥離は、Ｐｒｅｓｓｕｒｅ Ｓｅｎｓｉｔｉｖｅ Ｔａｐｅ Ｃｏｕｎｃｉｌ Ｍｅｔｈｏｄ Ｎｏ．１を用いて決めた。剥離を行う前に優れた濡れを確保するために３０分または６０分間の保持時間をおいた。大きな値は、基材から試験テープを剥離したときの高強度を意味する。ＴＬＭＩ Ｌｏｏｐ Ｔａｃｋ Ｔｅｓｔｅｒを用いてループ粘着性（Ｌｏｏｐ Ｔａｃｋ（ＬＴ））を決めた。ＡＳＴＭ Ｄ２９７９によりポリケンプローブ粘着性（Ｐｏｌｙｋｅｎ Ｐｒｏｂｅ Ｔａｃｋ（ＰＰＴ））を決めた。ＬＴおよびＰＰＴの高い値は強い粘着力を示す。保持力（ＨＰ）は、標準的試験表面から、２°抗剥離の標準的負荷（Ｐｒｅｓｓｕｒｅ Ｓｅｎｓｉｔｉｖｅ Ｔａｐｅ Ｃｏｕｎｃｉｌ Ｍｅｔｈｏｄ Ｎｏ．７）下、所定の温度で、テープの標準面積（２．５４ｃｍ×２．５４ｃｍ（１インチ×１インチ））を引き剥がすのに必要な時間である。長時間は、高い接着力および凝集力を示す。せん断接着破壊試験（Ｓｈｅａｒ Ａｄｈｅｓｉｏｎ Ｆａｉｌｕｒｅ Ｔｅｓｔ（ＳＡＦＴ））はＨＰに類似しているが、破壊が発生する温度を記録する点が異なる。ＳＡＦＴは、１時間当たり２２．２℃（４０°Ｆ）の速度の上昇割合で炉内で行われる。高温値は、高い凝集力および接着力を示す。

第１の実施例において用いられるポリマー１は、数平均分子量５５００のエポキシ化線形モノヒドロキシジエンポリマーである。ポリマーは、第１のブロックが水素化エポキシ化ポリイソプレンからなり第２のブロックが水素化ポリブタジエンであるジブロックポリマーである。第２のブロックは、末端第１ヒドロキシル基を有する。第２のブロックと第１のブロックとの間の数平均分子量比は２／１である。ポリマーは、１グラム当たり１．４ｍｅｑのエポキシド官能基量を有し、１グラム当たり０．１７ｍｅｑのヒドロキシル基を有する。ポリマー２は、数平均分子量が３９５０でありヒドロキシル官能基量が０．２５ｍｅｑ／ｇである線形モノヒドロキシジエンポリマーである。モノ－オールは、末端第１ヒドロキシル基を有する。前述の相溶性光重合開始剤を用いた。それは、付着した$C_{12}H_{25}$アルキル基を有するジアリールヨードニウムヘキサンフルオロアンチモネートである。粘着付与剤は、Ｈｅｒｃｕｌｅｓ製水素化粘着付与樹脂であるＲｅｇａｌｒｅｚ １０８５である。従来量の酸化防止剤であるＩｒｇａｎｏｘ １０１０が含まれる。

比較例Ａ

エポキシ化ポリジエンモノ－オールポリマー、ポリジエンモノ－オールポリマー、Ｒｅｇａｌｒｅｚ １０８５粘着付与樹脂および光重合開始剤ＵＶＩ－６９７４（トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）からなる先の接着剤は、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）と一緒に混合しなければＵＶ硬化性でない。ＴＨＦが無ければ、比較的高密度の光重合開始剤は、接着剤中で層分離し、容器の底に沈み、裸眼により容易に不溶性ビーズ状の物質として見分けることができる。有効なＵＶ硬化の欠如は、接着剤の凝集力の不足により明らかであった。本質的に、接着剤は粘ちょうな液状（にわか状物）であり、指粘着試験を行うと、粘着剤は指に簡単に移動した。ＵＶ照射後のこの性能は全く許容できないものである。ＴＨＦの認識された役割は、光重合開始剤を溶解し、接着剤フィルムを適用した後蒸発し、それにより乾燥接着剤フィルム中に光重合開始剤を細かく分散させる。次にフィルムはうまくＵＶ硬化された。また、光重合開始剤は、非常に高いせん断力による混合または超音波処理により、非水性溶媒の存在下に接着剤中に直接分散し、次に、うまくＵＶ硬化することができた。

実施例１

本発明のＵＶ硬化性組成物、特に表１Ａに示す感圧接着剤（ＰＳＡ）製剤を、単に低せん断力混合装置を用いて、非水性溶媒を用いずに調製した。ＰＳＡを５および２０ｍｍの厚

さで、照射中に二つのフィルム温度で評価し、９３℃（２００°Ｆ）での９６時間溶融安定性を決めた。これらの評価処理を表１Ｂに要約する。処理Ａは、他の三つの処理を比較する対照処理である。

表１Ａ ― ＰＳＡ製剤

成　分	重量％
ポリマー１	２４．４
ポリマー２	２５．４
Ｒｅｇａｌｒｅｚ　１０８５（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ製）	４９．８
ＣＤ－１０１２　（Ｓａｒｔｏｍｅｒ製）	０．２５
Ｉｒｇａｎｏｘ　１０１０　（Ｃｉｂａ製）	０．１５

表１Ｂ ― 処理一覧

処　理	Ａ	Ｂ	Ｃ	Ｄ
フィルムの厚さ、ｍｍ	５	２０	５	５
照射中のフィルム温度、℃	１２１	１２１	９３	１２１
９６時間溶融老化温度、℃	２３	２３	２３	９３

以下の手順を用いて表１Ａの組成に従い接着剤（４００ｇバッチ）を調製した。光重合開始剤であるＣＤ－１０１２を除く全ての成分を、ステンレススチールビーカーに添加し、１３５℃の炉内で１時間加熱した。ビーカーを除去し、冷たいホットプレートに乗せ、成分を、温度が９３℃になるまで４羽パドル攪拌器で中間速度で混合した。光開始剤を添加し、温度を９３℃に維持するようにホットプレートを用いて３０分間混合した。ＰＳＡは、顕微鏡試験で５００倍の倍率の明視野において透明であることがわかった。

熱いＰＳＡを二つの部分に分けた。第１の部分は、１００ｇであり、２００ｍｌ縦型パイレックスビーカーに注いだ。ビーカーをアルミニウムホイルで覆い、９３℃の空気炉に９６時間入れた。スチールビーカー中の残りの部分をホイルで覆い、室温で９６時間維持した。Ｂｏｌｉｎ　Ｒｈｅｏｍｅｔｅｒを用いて９６時間老化後の各部分の粘度挙動を得た。

９３℃の適用温度で手で適用して、室温および９３℃老化ＰＳＡ部分を、１ｍｍポリエステルフィルム上に注ぎ、約５ｍｍまたは２０ｍｍの接着剤を得た。４つの処理の各々について２つの注型を行った（Ａ～Ｄ）。試験フィルムを、９３℃または１２１℃の炉内に２分間置き、除去し、直ちに、一つの「Ｈ」バルブ（ｂｕｌｂ）によって作動するＦｕｓｓｉｏｎ　Ｌａｂ　Ｃｏａｔｅｒを用いて照射した。接着剤を入射光に面するように照射を行った。Ｌｉｇｈｔｂｕｇ放射線計により測定して１２５ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量が得られるようにコンベア速度（１分当たり４３ｍ）を選択した。

処理Ｂのものを除く全てのサンプルが直に接触硬化を示した。Ｂのゲルを除いて全ての試験を、照射試験フィルムを暗所にて室温で約２４時間老化した後に開始した。Ｂについてのゲル含量試験は、照射後約４８時間に開始した。反復試験のために試験片を両方の注型から得た。実際の硬化フィルム厚さを、マイクロメーターを用いて各注型について決めた。硬化前および後の両方において、全てのフィルムは透明に見えた。

表１Ｃは、試験の各々について得られる平均値、および平均への９５％信頼性限界を示している。平均値に関する９５％信頼限界は、有効な試験観察に付随する試験誤差を用いて計算した。

表１Ｃ－ＰＳＡ試験結果、平均値

処理	A	B	C	D	反復試験片番号	平均値に関する95%信頼限界
接着剤フィルム厚の測定値、mm	4.50	17.7	4.40	4.45	2	± 0.21*
完全硬化試験	完全硬化	表面硬化	完全硬化	完全硬化	2	-
ポリマーゲル含量、%	88.0	60.5**	90.0	86.0	2	± 1.6
転動ボール粘着性、ＣＭ	3.16	-	3.36	2.30	5	± 0.20
Polyken Probe Tack, kg	1.16	-	0.95	1.34	5	± 0.23
TLMI loop Tack, N/m (oz/in)	780 (71.3)	-	905 (82.7)	905 (82.7)	3	(± 12.1)
スチールからの180° 剥離、Nm(pli)	683 (3.90)	-	779 (4.45)	753 (4.30)	2	(± 0.83)
スチールへの23℃保持力、6.45cm^2 (in^2) ×2kg、時間	>648	-	>648#	>648#	2	± 0
Mylarへのせん断接着破壊温度 (SAFT)、6.45cm^2 (in^2) ×500g、℃	>143	-	>130	>157#	3	± 46
Mylarへの95℃保持力、6.45cm^2 (in^2) ×500g、時間	>71	-	>71	>71	2	± 0

* ：この信頼区間は処理Ｂには適用されない。フィルムの上側硬化層は、非硬化液状層の上に浮いており、マイクロメーター測定の信頼性を落とす。

** ：Ｂについて示すゲル値は、硬化表面層および非硬化底部層の両方から得られた平均を表す。処理Ｂフィルムは、ポリエステル界面における未硬化液状接着剤なので標準的ＰＳＡ性能試験によってテストすることができなかった。

：反復試験片の一つは、統計的に外れており、除いた。処理ＤについてのＳＡＦＴの平均値の信頼限界は±５６である。

処理Ｂは、他の３つの処理と明らかに大きく異なる。１７．７ｍｍフィルムを十分に硬化するには、ＣＤ－１０１２光重合開始剤の濃度は高すぎ、またはＵＶ光強度は低すぎた。フィルムの上側層は硬化したが、下側層は未硬化液状として維持した。硬化層は液状層上に「浮いて」いるので、ポリマーゲル含量を除いていかなる定量試験も不可能であった。観察された６０．５％ゲル含量は、硬化表面層が照射後４８時間でおよそ１２ｍｍの厚さ

であったことを示している。
対照条件（処理Ａ）下に試験したＰＳＡ製剤は、優れた性能結果を示した。それは優れたゲル生成、強い粘着力、剥離、保持力、およびＳＡＦＴ値を有していた。照射中に９３℃のフィルム温度で行った処理Ｃは、同じ優れた結果を提供した。９３℃の保持タンク中に９６時間おいた処理Ｄも、Ａのような優れた結果を示したが、Ｄは僅かに優れた転動ボール粘着性（ｒｏｌｌｉｎｇ　ｂａｌｌ　ｔａｃｋ）を示した。粘度挙動は、室温に保持された接着剤と比較して粘度が僅か約５０％しか増加しなかったので、９３℃で９６時間未硬化接着剤を保持しても、熱誘発反応はほとんど起きないことを示している。
この実施例に示されるデータは、ＵＶ硬化エポキシ化モノヒドロキシル化ジエンポリマー／ジエンモノ－オール系接着剤においてＣＤ－１０１２光重合開始剤を用いて、優れたＰＳＡ特性が得られることを示している。ＣＤ－１０１２光重合開始剤は、組成物中に容易に混合される。５ｍｍフィルムは容易に硬化したが、より厚いフィルムの硬化はより困難であった。照射中に９３℃のフィルム温度では、より高い温度を用いての硬化と同様に十分な硬化が起こる。より低いフィルム温度は、同様に作用することが予測される。９３℃での溶融安定性が良好であり、それは、この温度で作用する製造単位の保持タンク中の接着剤のポットライフについて問題がないことを示している。硬化およびフィルム特性は、この処理により影響を受けない。９３℃は、市販の用途に必要とされる以上の高温であると考えられる。
接着剤を、４０～８０℃の温度で市販のコーターを用いて塗布すると、所望であれば、照射直前に熱ロールを通すことによりフィルム温度は９３℃まで上昇することができる。また、紫外線ヒーターの使用のような他の手段により加熱を達成することができる。
実施例２
ＰＳＡのＥ、Ｆ、Ｇ、ＨおよびＩ（表２Ａ）は本発明の実施例である。それらは、単純な攪拌器を用いて調製することもできた。ＰＳＡのＪ、ＫおよびＬは、本発明の実施例ではなく、Ｂｒａｎｓｏｎ　４５０Ｓｏｎｉｆｉｅｒを用いて調製することができた。ポリマー３（表２Ａ）は、数平均分子量が６０７０で、１グラム当たりエポキシド官能基量が１．６ｍｅｑである以外はポリマー１と同じである。ポリマー４（表２Ａ）は、数平均分子量が３９００である以外はポリマー２と同じである。

表２Ａ－感圧接着剤

PSA	E	F	G	H	I	J	K	L
ポリマー3 (エポキシ化モノーオール)	99.4 g	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
ポリマー4 (モノーオール)	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
Regalite R91	198.7	-	-	-	-	198.7	-	-
Arkon P90	-	198.7	-	-	-	-	198.7	-
Regalrez 1085	-	-	198.7	-	-	-	-	-
Escorez 5380	-	-	-	198.7	-	-	-	-
Wingtack 95					198.7	-	-	198.7
SarCat CD-1012	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-
Cyracure UVI-6974 *	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0
Irganox 1010	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

＊：ＵＶＩ－６９７４は５０％活性である。これは、５０％の混合トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート塩および５０％炭酸プロピレンからなる。

ＣＤ－１０１２光重合開始剤を除く接着剤Ｅ、Ｆ、Ｇ、ＨおよびＩの全ての成分は、クウォート缶に秤量し、缶を１４９℃炉で約１時間加熱した。各缶を除去し、手で攪拌し、炉にさらに１／２時間戻した。炉からの最終的除去時に直ちに、各部分的製剤を、温度が約９３℃まで冷却されるまで攪拌翼を備える実験室攪拌器具で混合した。この混合工程は、粗ポリマー／増粘樹脂混合物を流体の均質混合物に変える。必要なＣＤ－１０１２の半分

を添加し、部分的製剤を、ＣＤ－１０１２が溶解するまで約１５分間攪拌した。必要なＣＤ－１０１２の残りを添加し、完全な製剤を温度を８８℃～９９℃に維持しつつさらに３０分間攪拌した。４００ｇバッチを室温まで冷却し、蓋で覆い、１週間以内に使用した。

接着剤Ｊ、ＫおよびＬの４００ｇバッチを調製するために、以下の手順を用いた。ＵＶＩ－６９７４の２．５ｇおよびポリマー４の４７．５９をビンに秤量し、１２１℃の炉内で３０分間加熱し、手で混合し、最後にＢｒａｎｓｏｎ　４５０　Ｓｏｎｉｆｉｅｒで、それぞれ１分間音波処理を、各処理時間の間に約２分の冷却時間を設けて２回行うことにより、ポリマー４中の５０ｇの５重量％ＵＶＩ－６９７４光重合開始剤マスターバッチを調製した。接着剤Ｊ、ＫおよびＬの成分、より少ない光重合開始剤、およびポリマー４の一部を、クウォート缶に秤量し、缶を１４９℃で炉内で約１時間加熱した。次に各缶を除去し、手で攪拌し、さらに炉に１／２時間戻した。炉からの最終的除去後、各部分的製剤を、温度が約９３℃まで冷却されるまで攪拌翼を備える実験室攪拌器具で混合した。次に、光重合開始剤マスターバッチ４０ｇを添加し、バッチ温度を８８℃～１０４℃に維持しつつさらに３０分間攪拌した。混合完了時に、各バッチを１２１℃炉内に各バッチを置いて材料をきわめて流動的に維持した。少しずつ、５０ｇの部分をビンに注ぎ、１～１．５分間音波処理し、次に、きれいな缶に移し、そこに特定バッチの全ての部分を集めた。連続モードで運転しているＢｒａｎｓｏｎ　４５０　Ｓｏｎｉｆｉｅｒで、接着剤１ｍｌ当たりの電力が約２．８ワットになるように音波処理を行った。収集された材料を実験室攪拌器で５分間再混合した。バッチを室温まで冷却し、蓋で覆い、１週間以内に使用した。

接着剤Ｅ－Ｌを、ＣｈｅｍＩｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　ＨＬＣＬ－１０００ホットメルトコーターおよびラミネーターを用いてＡｋｒｏｓｉｌ　ＳＢＬ８０ＳＣ　Ｓｉｌｏｘ　ＦＩＵ／Ｏ熱硬化剥離ライナー上に、５ｍｍ厚になるように被覆した。４９℃の適用温度が必要であった。各フィルムのサンプルを、予備加熱炉内で２分間温め、除去し、次に直ちに熱いうちに、Ｅｙｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ　ＰＬ－１卓上ベンチトップＵＶ硬化装置を用いて紫外線硬化した。４００ｍＪ／ｃｍ^{2}を必要とするＰＳＡ　Ｉの場合を除いてＵＶ照射量は１８０ｍＪ／ｃｍ^{2}であった。照射量は、Ｅｙｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔにより提供されるＥＩＴ　ＵＶＩＭＡＰ手動照射量計により検量して決めた。硬化後、接着剤をＰｉｌｃｈｅｒ　Ｈａｍｉｌｔｏｎの２ｍｍ厚未処理ポリエステルフィルムに重ね、試験前に室温で５～１５日間老化させた。本発明の接着剤Ｅ、Ｆ、Ｇ、ＨおよびＩを、接着剤Ｊ、ＫおよびＬ（光重合開始剤の分散に音波処理を必要とするもの）、二つの溶媒系アクリル接着剤、および二つの市販張り替え（ｔｒａｎｓｆｅｒ）テープに対して試験した。市販の張り替えテープは、剥離ライナーに巻きついた５ｍｍ厚の接着剤からなる。これらのテープは、アクリル組成物を溶媒被覆し、乾燥し、硬化することにより製造されるアクリルテープであると考えられる。市販のテープを試験するために、それらを２ｍｍ厚未処理ポリエステルフィルムに重ねた。表２Ｂに示す試験結果は、全体の接着剤Ｅ、Ｆ、Ｇ、ＨおよびＩが、音波処理法により製造された接着剤と同様の、またはアクリル接着剤もしくは市販の張り替えテープ接着剤と同様の特性を与えることを示している。

表２Ｂ－比較特性

PSA	E	F	G	H	I	J	K	L	アクリル1	アクリル2	比較テープ1	比較テープ2
照射中のフィルム温度、℃	50	93	93	93	93	93	93	93	-	-	-	-
ポリマーゲル含量%	95	93	84	87	79	91	90	90	-	-	-	-
ループ粘着性、N/m(Pli)	1085 (6.2)	945 (5.4)	910 (5.2)	630 (3.6)	473 (2.7)	1155 (6.6)	1015 (5.8)	438 (2.5)	788 (4.5)	998 (5.7)	595 (3.4)	368 (2.1)
プローブ粘着性、kg	1.64	1.42	1.43	0.94	1.64	1.27	1.46	1.27	1.46	1.23	1.05	1.38
ステンレススチールからの180°剥離	4.4	5.0	4.8	3.2	6.5	4.7	4.2	5.3	4.8	5.4	4.7	5.0
ガラスからの180°剥離	4.5	3.9	4.2	3.0	5.4	4.4	4.1	5.4	7.1	6.4	5.3	5.7
ポリメチルメタクリレートからの180°剥離	4.6	4.4	4.5	3.1	6.3	4.4	4.0	5.3	5.9	5.2	4.2	4.6
ポリカーボネートからの180°剥離	4.6	4.4	4.5	2.5	6.1	4.9	4.3	5.0	6.1	6.3	4.7	4.5
高密度ポリエチレンからの180°剥離	1.6	1.6	2.1	0.7	3.7	2.5	2.1	3.1	0.8	0.7	0.5	0.2
ステンレススチールへの23℃保持力、6.45cm^2 (1in^2) ×２ｋｇ、時間	> 112	> 112	> 112	> 100	71	> 112	> 112	> 112	> 113	> 113	> 112	> 112

表２Ｂ（続き）

ステンレススチールへの95℃保持力、6.45cm^2 (1in^2) ×500g、時間	> 100	> 100	> 100	> 100	-	> 100	> 100	> 100	-	> 100	> 100
ステンレススチールへのせん断接着破壊温度、6.45cm^2 (1in^2) ×500g、時間	> 204	> 204	> 204	> 204	102	> 204	> 204	194	145	> 204	> 204

実施例３

ポリマー３の１００ｇおよびＣＤ－１０１２光重合開始剤の０．２５ｇの混合物を温め、

中間速度での実験室攪拌器を用いて約９３℃で３０分間混合することにより単純被覆組成物を調製する。被覆物の一部をペトリ皿に注いで２０ｍｍのフィルムを得た。フィルムを再度９３℃まで温め、次に、直ちに、Ｆｕｓｉｏｎ　Ｌａｂ　Ｐｒｏｃｅｓｓｏｒの単一「Ｈ」バルブにより発せられる２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射した。５分以内に、フィルムを、木製スプリントで調べ、全体が完全に硬化され固体被覆フィルムが得られたことがわかった。被覆物のもう一つの部分を別のペトリ皿に注ぎ５０ｍｍの液状被膜を得、それを加熱し、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量で照射した。それは、完全に硬化するのが早すぎ、固体被膜または薄い部分を提供することができなかった。

実施例４

ポリマー３の６０．２ｇ、ポリマー５の３９．８ｇおよびＣＤ－１０１２光重合開始剤の０．２５ｇの混合物を温め、中間速度での実験室攪拌器を用いて約９３℃で３０分間混合することにより単純被覆、印刷プレートまたは繊維組成物を調製した。ポリマー５は、数平均分子量が３５３０で１グラム当たりのヒドロキシル官能基量が０．５３ｍｅｑである水素化ポリブタジエンジオールポリマーである。ヒドロキシル基は第１級であり、末端に位置し、ポリマーの各端部に一つある。被覆物の一部をペトリ皿に注いで２０ｍｍのフィルムを得た。フィルムを再度９３℃まで温め、次に、直ちに、Ｆｕｓｉｏｎ　Ｌａｂ　Ｐｒｏｃｅｓｓｏｒの単一「Ｈ」バルブにより発せられる２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射した。５分以内に、フィルムを、木製スプリントで調べ、全体が完全に硬化され固体被覆フィルムが得られたことがわかった。被覆物のもう一つの部分を別のペトリ皿に注ぎ５０ｍｍの液状被膜を得、それを加熱し、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量で照射した。それは、完全に硬化するのが早すぎ、固体材料を提供することができなかった。

実施例５

実施例２の方法に従って単純に混合することにより表５Ａに示す感圧接着剤を調製した。これらの接着剤は、モノ－オールポリマー４に対するエポキシ化ポリマー３の相対比が異なり、複数の濃度の粘着付与樹脂Ｒｅｇａｌｉｔｅ　９１を用いる。

表５Ａ－感圧接着剤

	RR1 重量	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
ポリマー3	22.71	18.92	15.14	29.88	19.92	37.05	30.88	24.70
ポリマー4	37.05	30.88	24.70	29.88	19.92	22.71	18.92	15.14
Regalite 91	39.84	49.80	59.76	39.84	59.76	39.84	49.8	59.76
SarCat CD-1012	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1010	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

接着剤ＲＲ－１～ＲＲ－８を、ＣｈｅｍＩｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　ＨＬＣＬ－１０００ホットメルトコーターおよびラミネーターを用いてＡｋｒｏｓｉｌ　ＳＢＬ８０ＳＣ　Ｓｉｌｏｘ　ＦＩＵ／Ｏ熱硬化剥離ライナー上に、５mm厚になるように被覆した。４９℃の適用温度が必要であった。各フィルムのサンプルを、炉内で５０℃で２分間温め、次に直ちに、Ｅｙｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ　ＰＬ－１卓上ベンチトップＵＶ硬化装置を用い

て紫外線硬化した。ＵＶ照射量は１８０ｍＪ／ｃｍ^{2}であった。照射量は、Ｅｙｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔにより提供されるＥＩＴ　ＵＶＩＭＡＰ手動照射量計により検量して決めた。硬化後、接着剤をｐｉｌｃｈｅｒ　Ｈａｍｉｌｔｏｎの２ｍｍ厚未処理ポリエステルフィルムに重ね、試験前に室温で５～１５日間老化させた。
全ての接着剤が、表５Ｂおよび５Ｃに示すような優れた硬化性およびＰＳＡ特性を示した。

表５Ｂ－接着剤５ｍｍでのＰＳＡ特性

	RR1	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
ポリマーゲル含量%	85	90	82	92	95	95	96	98
ループ粘着性、N/m(pli)	823 (4.7)	1208 (6.9)	1663 (9.5)	735 (4.2)	1330 (7.6)	683 (3.9)	1103 (6.3)	595 (3.4) c
プローブ粘着性、kg	0.86	1.31	1.61	0.74	1.62	0.62	1.33	1.58
ステンレススチールからの180° 剥離	3.5	4.9	9.6	2.6	9.6	2.5	4.7	8.6
ガラスからの180° 剥離	2.9	4.6	7.7	2.3	7.8	2.6	4.5	6.2
ポリメチルメタクリレートからの180° 剥離	3.6	4.8	6.9	2.6	9.3	2.6	4.6	7.4
ポリカーボネートからの180° 剥離	3.3	4.8	6.6	2.6	8.0	2.8	4.5	6.7
高密度ポリエチレンからの180° 剥離	1.2	2.2	5.2	0.6	5.2	0.4	1.8	1.4
ステンレススチールへの23℃保持力、6.45cm^2 (1in^2) ×2kg、時間	> 114	47.7	96.6	> 114	> 114	> 160	> 160	> 160
ステンレススチールへの95℃保持力、6.45cm^2 (1in^2) ×500g、時間	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160
ステンレススチールへのせん断接着破壊温度、6.45cm^2 (1in^2) ×500g、時間	204	192	159	> 204	153	> 204	> 204	> 204

Ｃはフィルムの凝集破壊を表す。

40 30 20 10

表５Ｃ－接着剤１．５ｍｍでのＰＳＡ特性

	RR1	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
ポリマーゲル含量%	83	87	71	84	87	95	87	94
ループ粘着性、N/m(pli)	525 (3.0)	875 (5.0)	1138 (6.5)	438 (2.5)	245 (1.4)	508 (2.9)	893 (5.1)	123 (0.7)
プローブ粘着性、kg	0.77	0.79	1.13	0.51	0.76	0.47	0.58	0.57
ステンレススチールからの180°剥離	2.2	4.4	7.1 c	2.3	6.1	2.1	3.5	2.4
ガラスからの180°剥離	2.2	3.1	6.4 c	1.8	2.1 c	1.6	3.6	1.8
ポリメチルメタクリレートからの180°剥離	3.0	3.7	6.5 c	2.2	6.8 c	2.3	3.6	1.9
ポリカーボネートからの180°剥離	1.4	4.2	6.3 c	2.3	3.5	2.2	3.7	1.5
高密度ポリエチレンからの180°剥離	0.5	1.3	3.1	0.2	1.0	0.1	1.0	0.8
ステンレススチールへの23℃保持力、6.45cm^2 (lin^2) ×2kg、時間	> 118	> 118	> 118	> 118	> 114	> 114	> 114	> 114
ステンレススチールへの95℃保持力、6.45cm^2 (lin^2) ×500g、時間	> 112	> 112	> 112	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160
ステンレススチールへのせん断接着破壊温度、6.45cm^2 (lin^2) ×500g、時間	> 204	> 204	200	> 204	> 204	> 204	> 204	> 204

Ｃはフィルムの凝集破壊を表す。

実施例６

実施例２の方法に従って単純に混合することにより表６Ａに示す感圧接着剤を調製した。これらの接着剤は、モノーオールポリマー４に対するエポキシ化ポリマー３の相対比が異なり、複数の濃度の粘着付与樹脂Ａｒｋｏｎ　Ｐ９０を用いる。

表６Ａ―感　圧　接　着　剤

	ＡＰ１ 重量％	ＡＰ２	ＡＰ３	ＡＰ４	ＡＰ５	ＡＰ６	ＡＰ７	ＡＰ８
ポリマー3	22.71	18.92	15.14	29.88	19.92	37.05	30.88	24.70
ポリマー4	37.05	33.88	24.70	29.88	19.92	22.71	18.92	15.14
Arkon P90	39.84	49.80	59.76	39.84	59.76	39.84	49.8	59.76
SarCat CD-1012	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1010	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

接着剤ＡＰ１～ＡＰ８を、ＣｈｅｍＩｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　ＨＬＣＬ－１０００ホットメルトコーターおよびラミネーターを用いてＡｋｒｏｓｉｌ　ＳＢＬ８０ＳＣ　Ｓｉｌｏｘ　ＦＩＵ／Ｏ熱硬化剥離ライナー上に、５ｍｍ厚になるように被覆した。４９℃の適用温度が必要であった。各フィルムのサンプルを、炉内で５０℃で２分間温め、次に直ちに、Ｅｙｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ　ＰＬ－１卓上ベンチトップＵＶ硬化装置を用いて紫外線硬化した。ＵＶ照射量は１８０ｍＪ／ｃｍ^{2}であった。硬化後、接着剤をｐｉｌｃｈｅｒ　Ｈａｍｉｌｔｏｎの２ｍｍ厚未処理ポリエステルフィルムに重ね、試験前に室温で５～１５日間老化させた。

全ての接着剤が、表６Ｂに示すような優れた硬化性およびＰＳＡ特性を示した。

実施例７

攪拌法を用いてＰＳＡ製剤ＰＬ１を製造した。

表６Ｂ－接着剤５ｍｍでのＰＳＡ特性

	AP1	AP2	AP3	AP4	AP5	AP6	AP7	A8
ポリマーゲル含量%	88	86	85	94	95	96	97	93
ループ粘着性、N/m (pli)	840 (4.8)	1348 (7.7)	945 (5.4) c	665 (3.8)	263 (1.5) c	718 (4.1)	735 (4.2)	70 (0.4)
プローブ粘着性、kg	0.82	1.30	> 1.64	0.75	1.44	0.66	1.06	0.32
ステンレススチールからの180° 剥離	3.3	5.3	9.4	2.8	7.0	2.6	4.4	5.3
ガラスからの180° 剥離	3.0	5.4	7.7	2.7	2.5	2.2	4.6	1.7
ポリメチルメタクリレートからの180° 剥離	3.4	5.7	7.0	3.2	7.8	2.6	4.3	6.3
ポリカーボネートからの180° 剥離	3.2	6.0	6.8	3.0	7.2	2.9	4.2	5.7
高密度ポリエチレンからの180° 剥離	1.2	2.7	5.7	0.7	1.0	0.4	2.1	0.4
ステンレススチールへの23℃保持力、6.45cm^2 (1in^2) ×2kg、時間	82	93	> 118	> 118	> 118	> 118	> 118	> 118
ステンレススチールへの95℃保持力、6.45cm^2 (1in^2) ×500g、時間	> 117	> 117	> 112	> 112	> 112	> 112	> 112	> 112
ステンレススチールへのせん断接着破壊温度、6.45cm^2 (1in^2) ×500g、時間	> 204	172	136	> 204	153	> 204	> 204	193

Ｃはフィルムの凝集破壊を表す。

表７Ａ－感　圧　接　着　剤

成　分	重量％
ポリマー３（エポキシ化ポリマー）	１９．７２
ポリマー５（モノーオール　ポリマー）	２５．１０
Ｒｅｇａｌｉｔｅ　９１	５４．７８
ＳａｒＣａｔ　ＣＤ－１０１２	０．２５
Ｉｒｇａｎｏｎｏｘ　１０１０	０．１５

ＰＬ１接着剤を、スロットダイおよびＥｙｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ卓上硬化用装置を用いてパイロットコーターライン上に連続的に被覆およびＵＶ照射した。接着剤を８０℃でＡｋｒｏｓｉｌ　ＳＢＬ８０ＳＳＣ剥離ライナー上に、ライン速度９．１４４ｍ／分（３０フィート／分）でスロットにより被覆し、２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量で照射した。次に、２ｍｍコロナ処理ポリエステルフィルムをＵＶ硬化接着剤に連続的に重ね、ラミネートを再び巻き取り、室温で保存した。接着剤ラミネートの一部にＰＬ１を５．０ｍｍの厚さに被覆し、第２の部分を１．５ｍｍの厚さに被覆した。
被覆後１週間で、接着剤の特性を試験した。

表７Ｂ―接　着　特　性

試　験	5mm	1．5mm
ポリマーゲル含量％	78	79
ループ粘着性、Ｎ／ｍ（Ｐｌｉ）	1383 (7.9)	1050 (6.0)
プローブ粘着性、ｋｇ	2.1	0.8
ステンレススチールからの１８０° 剥離	5.6	5.3
ステンレススチールへの２３℃ 保持力、６．４５ｃｍ^2（１ｉｎ^2）、×２ｋｇ、時間	＞720	＞720
ステンレススチールへの９５℃ 保持力、６．４５ｃｍ^2（１ｉｎ^2）、×５００ｇ、時間	＞120	＞120
ステンレススチールへのせん断接着破壊温度、６．４５ｃｍ^2（１ｉｎ^2）、×５００ｇ、時間	＞168	＞168

被覆後４ケ月に、５ｍｍの被覆を、熱可塑性ポリオレフィンへの結合の困難性を含む、種々の基材への１８０°剥離について試験した。表７Ｃに示すように優れた結果がこの接着剤から得られた。

表７Ｃ―１８０°剥離試験

基　材	剥離、Ｎ／ｍ（ｐｌｉ）
ポリメチルメタクリレート	９４５（５．４）
ポリプロピレン	９６３（５．５）
高密度ポリエチレン	４９０（２．８）
ポリカーボネート	９６３（５．５）
ガラス	８９３（５．１）
ステンレススチール	９１０（５．２）
ＤＥＦＬＥＸ８８０ 熱可塑性ポリオレフィン	８０５（４．６）
ＨＩＭＯＮＴ　ＲＴＡ　３２６３ 熱可塑性ポリオレフィン	９４５（５．４）

フロントページの続き

審査官　松岡　徹

(56)参考文献　米国特許第０５０７３６４３（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０５０７９３７８（ＵＳ，Ａ）
国際公開第９６／０１１２１５（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 59/00 - 59/72