

(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2015-518504

(P2015-518504A)

(43) 公表日 平成27年7月2日(2015.7.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 33/14 (2006.01)	CO8L 33/14	4J002
CO8F 20/36 (2006.01)	CO8F 20/36	4J004
CO8L 33/16 (2006.01)	CO8L 33/16	4J040
CO8K 5/29 (2006.01)	CO8K 5/29	4J100
CO8K 5/33 (2006.01)	CO8K 5/33	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-504590 (P2015-504590)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成25年3月15日 (2013. 3. 15)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成26年12月2日 (2014. 12. 2)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/031847		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02013/151739		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成25年10月10日 (2013. 10. 10)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/619, 560		ム センター
(32) 優先日	平成24年4月3日 (2012. 4. 3)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光塩基発生剤を含む架橋性組成物

(57) 【要約】

本開示は、ペンダント光塩基官能基、及びアミン反応性官能基を有する架橋剤を有する、(メタ)アクリレートコポリマー成分を含む、架橋性組成物を提供する。光への暴露に応じ、ペンダント光塩基は光により分解され、コポリマーを架橋するペンダントアミン基を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 多官能性アミン反応性成分、及び
 b) ポリアミン光塩基発生剤成分、を含み、
 c) 成分 a) 及び b) のうちの少なくとも 1 つは (メタ) アクリレートコポリマーである、架橋性組成物。

【請求項 2】

前記ポリアミン光塩基発生剤成分の光塩基発生基が、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、O-カルバモイルヒドロキシアミン、O-カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、N-アリールホルムアミド、又は 4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンである、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

10

【請求項 3】

UV 照射への暴露時に、前記 b) ポリアミン光塩基発生剤成分の光塩基発生基が、光分解により開裂し、前記 a) 多官能性アミン反応性成分のアミン反応性官能基を架橋するアミン基を生成する、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

【請求項 4】

多官能性アミン反応性成分が、ペンダントアミン反応性官能基を有する (メタ) アクリレートコポリマー成分であり、前記ポリアミン光塩基発生剤成分は非高分子である、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

【請求項 5】

20

前記ペンダントアミン反応性官能基を有する (メタ) アクリレートコポリマー成分が、総モノマー 100 重量部に基づき、

i. 45 ~ 99.5 重量部の非第三級アルコールの (メタ) アクリル酸エステルと、
 ii. アミン反応性官能基を有する 0.5 ~ 15 重量部のエチレン性不飽和モノマーと

、
 iii. 0 ~ 10 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、
 iv. 0 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、
 v. 0 ~ 5 部のビニルモノマーと、
 vi. 0 ~ 5 部の多官能性 (メタ) アクリレートと、
 を含む、請求項 4 に記載の架橋性組成物。

30

【請求項 6】

前記ペンダントアミン反応性官能基を有する (メタ) アクリレートコポリマー成分が、0 重量% の多官能性 (メタ) アクリレートモノマー単位を有する、請求項 4 に記載の架橋性組成物。

【請求項 7】

アミン反応性官能基を有する (メタ) アクリレートコポリマーが、式：

$$\sim [M^{e s t e r}]_a [M^{a c i d}]_b [M^{F G}]_f [M^{p o l a r}]_d [M^{m u l t i}]_e \sim$$

(式中、

$[M^{e s t e r}]$ は (メタ) アクリレートモノマー単位を表し、 $[M^{a c i d}]$ は酸官能性モノマー単位を表し、 $[M^{F G}]$ はアミン反応性官能基を有するモノマー単位を表し、 $[M^{p o l a r}]$ は非酸極性モノマー単位を表し、 $[M^{m u l t i}]$ は多官能性 (メタ) アクリレートモノマー単位を表し、添字 a、b、f、d 及び e は、コポリマー中の各モノマー単位の重量部を表す) のものである、請求項 4 に記載の架橋性組成物。

40

【請求項 8】

前記 (メタ) アクリレートポリマーのアミン反応性官能基が、カルボキシル、オキサゾリニル、アズラクトン、アセチル、アセトニル、アセトアセチル、エステル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、アシルハロゲン化物、及び環状無水物基から選択される、請求項 4 に記載の架橋性組成物。

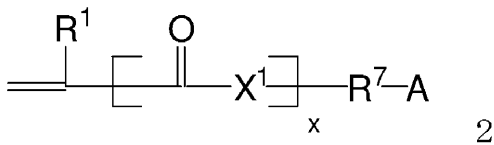
【請求項 9】

前記ペンダントアミン反応性官能基を有する (メタ) アクリレートコポリマー成分が、

50

式：

【化 1】



(式中、

X^1 は、 $-O-$ 又は $-NR^1-$ であり、ここで、 R^1 は、 H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^1 は H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^7 は、単結合又は (ヘテロ) ヒドロカルビル連結基であり、

A は、前記ポリアミンポリマーのアミノ基と反応性である官能基であり、

x は 0 又は 1 である) のモノマーから誘導されるモノマー単位を含む、請求項 4 に記載の架橋性組成物。

【請求項 10】

A が、カルボキシル、オキサゾリニル、アズラクトン、アセチル、アセトニル、アセトアセチル、エステル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、アシルハロゲン化物、及び環状無水物基から選択されるアミン反応性機能性である、請求項 9 に記載の架橋性組成物。

【請求項 11】

前記ポリアミン光塩基発生剤成分の光塩基発生基が、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、 O -カルバモイルヒドロキシアミン、 O -カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、 N -アリールホルムアミド、又は 4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンである、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

【請求項 12】

前記ポリアミン光塩基発生剤が、式：

$(R^5 - NR^6)_x - R^7$ (式中、 R^5 は光活性基であり、 R^6 は水素又はアルキル基であり、 R^7 は多価アルキル又はアリール基であり、 x は少なくとも 2 である) のものである、請求項 4 に記載の架橋性組成物。

【請求項 13】

R^5 が、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、 O -カルバモイルヒドロキシアミン、 O -カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、 N -アリールホルムアミド、又は 4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンから選択される、請求項 12 に記載の架橋性組成物。

【請求項 14】

前記光塩基発生剤が、ジアミンのビス-ベンジルカルバメート、ビス-ホルマール、又はビス-オキシムエステルである、請求項 4 に記載の架橋性組成物。

【請求項 15】

前記光塩基発生剤が、ジアミンのビス- o -ニトロベンジルカルバメートである、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

【請求項 16】

前記ジアミンが、アルキル又はアリールジアミンである、請求項 15 に記載の架橋性組成物。

【請求項 17】

前記ポリアミンが、少なくとも 2 つの一級又は二級アミノ基を有する、請求項 5 に記載の架橋性組成物。

【請求項 18】

前記ポリアミン光塩基発生剤の光塩基発生基が、ポリアミンの o -ニトロベンジルカルバメートである、請求項 4 に記載の架橋性組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 19】

前記多官能性アミン反応性成分が、ペンダントアミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマー成分であり、前記ポリアミン光塩基発生剤が、ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーを含む、請求項1に記載の架橋性組成物。

【請求項 20】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、総モノマー100重量部にに基づき、

i . 45 ~ 99 . 5重量部の非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルと、

ii . ペンダントアミン光塩基発生基を有する0 . 5 ~ 15重量%のエチレン性不飽和と、

iii . 0 ~ 10重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、

iv . 0 ~ 10重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、

v . 0 ~ 5部のビニルモノマーと、

vi . 0 ~ 5部の多官能性(メタ)アクリレートと、

を含む、請求項19に記載の架橋性組成物。

【請求項 21】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、0重量%の多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を有する、請求項19に記載の架橋性組成物。

【請求項 22】

アミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、式：

~ [M^{e s t e r}]_a [M^{a c i d}]_b [M^{F G}]_f [M^{P o l a r}]_d [M^{m u l t i}]_e ~ (式中、

[M^{e s t e r}] は(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、[M^{a c i d}] は酸官能性モノマー単位を表し、[M^{F G}] はアミン反応性官能基を有するモノマー単位であり、[M^{P o l a r}] は非酸極性モノマー単位を表し、[M^{m u l t i}] は多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、添字 a、b、f、d 及び e は、コポリマー中の各モノマー単位の重量部を表す)のものである、請求項19に記載の架橋性組成物。

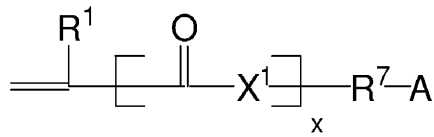
【請求項 23】

前記(メタ)アクリレートポリマーのアミン反応性官能基が、カルボキシル、オキサゾリニル、アズラクトン、アセチル、アセトニル、アセトアセチル、エステル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、アシルハロゲン化物、及び環状無水物基から選択される、請求項19に記載の架橋性組成物。

【請求項 24】

前記アミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、式：

【化 2】



(式中、

X¹ は、- O - 又は - N R¹ - であり、ここで、R¹ は、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

R¹ は H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

R⁷ は、単結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

A は、前記アクリレート P B G のアミノ基と反応性である官能基であり、

x は 0 又は 1 である) のモノマー単位を含む、請求項19に記載の架橋性組成物。

【請求項 25】

10

20

30

40

50

A が、カルボキシル、オキサゾリニル、アズラクトン、アセチル、アセトニル、アセトアセチル、エステル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、アシルハロゲン化物、及び環状無水物基から選択されるアミン反応性機能性である、請求項 24 に記載の架橋性組成物。

【請求項 26】

前記(メタ)アクリレートコポリマーの光塩基発生基であって、前記ポリアミン光塩基発生剤成分の光塩基発生基が、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、O-カルバモイルヒドロキシアミン、O-カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、N-アリールホルムアミド、又は4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンである、請求項 19 に記載の架橋性組成物。

10

【請求項 27】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、式：
 $\sim [M^{e s t e r}]_a [M^{P B G}]_b [M^{a c i d}]_c [M^{p o l a r}]_d [M^{m u l t i}]_e \sim$ (式中、

$[M^{e s t e r}]$ は(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、 $[M^{P B G}]$ は光塩基モノマー単位を表し、 $[M^{a c i d}]$ は酸官能性モノマー単位を表し、 $[M^{p o l a r}]$ は非酸極性モノマー単位を表し、 $[M^{m u l t i}]$ は多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、添字 a ~ e は、粘着剤コポリマー中の各モノマー単位の重量部を表す)のものである、請求項 19 に記載の架橋性組成物。

【請求項 28】

20

式：

$\sim [M^{e s t e r}]_a [M^{A M I N E}]_b * [M^{a c i d}]_c [M^{p o l a r}]_d [M^{m u l t i}]_e \sim$ (式中、

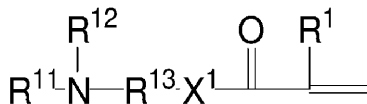
$[M^{e s t e r}]$ は(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、 $[M^{a c i d}]$ は酸官能性モノマー単位を表し、 $[M^{A M I N E}]$ はペンダントアミン基を有するモノマー単位を表し、 $[M^{p o l a r}]$ は非酸極性モノマー単位を表し、 $[M^{m u l t i}]$ は多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、添字 a、b*、c、d 及び e は、粘着剤コポリマー中の各モノマー単位の重量部を表す)の、請求項 22 に記載の光により分解された(メタ)アクリレートコポリマー。

【請求項 29】

30

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、一般式：

【化 3】



(式中、

R^{11} は光への暴露の際にアミン基を生成する光解離性基を含み、

R^{12} は H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

40

R^{13} は、二価アルキレン又はアリーレンを含む(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

X^1 は -O-、-S- 又は -NR¹- であり、及び

R^1 は H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである)の共重合されたモノマー単位を含む、請求項 19 に記載の架橋性組成物。

【請求項 30】

R^{11} が、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、O-カルバモイルヒドロキシアミン、O-カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、N-アリールホルムアミド、又は4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンである、請求項 29 に記載の架橋性組成物。

【請求項 31】

50

5 ~ 10 重量部の光塩基モノマー単位を含む、請求項 19 に記載の架橋性組成物。

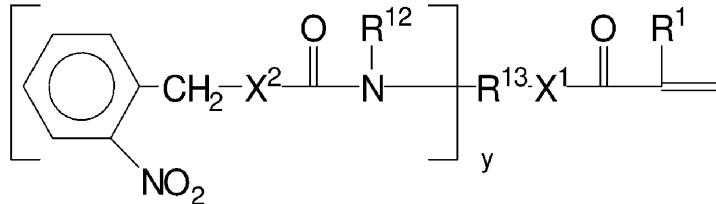
【請求項 32】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、アミン光塩基官能性モノマー単位、(メタ)アクリレートモノマー単位、任意選択的に酸官能性モノマー単位、任意選択的に非酸官能性極性モノマー単位、任意選択的にビニルモノマー単位、及び任意選択的に多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位のフリーラジカル重合により調製される、請求項 19 に記載の架橋性組成物。

【請求項 33】

前記光塩基発生剤モノマー単位が、式：

【化 4】



V I I

(式中、

R^{12} は水素又はアルキルであり、

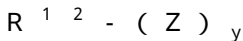
R^1 は H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

X^1 及び X^2 は独立して $-O-$ 、 $-NR^1-$ 又は $-S-$ であり、

R^{13} は多価アルキル又はアリールであり、 y は少なくとも 1 である)、のオルト-ニトロベンジルカルバメートである、請求項 19 に記載のコポリマー。

【請求項 34】

式



(式中、 R^{12} は、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、 Z はアミン反応性基であり、 y は 2 以上であり、(メタ)アクリレートコポリマーはペンダントアミン光塩基発生基を有する)の多官能性アミン反応性成分を含む、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

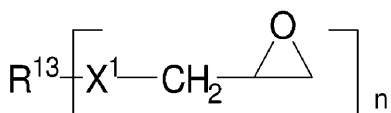
【請求項 35】

Z が、カルボキシル、オキサゾリニル、アズラクトン、アセチル、アセトニル、アセトアセチル、エステル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、アシルハロゲン化物、及び環状無水物基から選択される、請求項 34 に記載の架橋性組成物。

【請求項 36】

前記多官能性アミン反応性成分が、式：

【化 5】



(式中、

R^{13} は、価数 n を有するアルキレン又はアリーレンであり、

X^1 は、 $-O-$ 又は $-NR^1-$ であり、ここで、 R^1 は、H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

n は、2 ~ 6 である)のものである、請求項 34 に記載の架橋性組成物。

【請求項 37】

前記ポリアミン光塩基発生剤成分が、総モノマー 100 重量部にに基づき、

i . 45 ~ 99.5 重量部の非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルと、

ii . ペンダントアミン光塩基発生基を有する 0.5 ~ 15 重量部のエチレン性不飽和

10

20

30

40

50

と、

- i i i . 0 ~ 1 0 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、
- i v . 0 ~ 1 0 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、
- v . 0 ~ 5 部のビニルモノマーと、
- v i . 0 ~ 5 部の多官能性(メタ)アクリレート；

を含むペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーを含む、請求項34に記載の架橋性組成物。

【請求項38】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、0重量%の多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を有する、請求項34に記載の架橋性組成物。

10

【請求項39】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、式：
 $\sim [M^{e s t e r}]_a [M^{P B G}]_b [M^{a c i d}]_c [M^{p o l a r}]_d [M^{m u l t i}]_e \sim$ (式中、

$[M^{e s t e r}]$ は(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、 $[M^{P B G}]$ は光塩基モノマー単位を表し、 $[M^{a c i d}]$ は酸官能性モノマー単位を表し、 $[M^{p o l a r}]$ は非酸極性モノマー単位を表し、 $[M^{m u l t i}]$ は多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、添字 a ~ e は、粘着剤コポリマー中の各モノマー単位の重量部を表す)のものである、請求項34に記載の架橋性組成物。

20

【請求項40】

式：

$\sim [M^{e s t e r}]_a [M^{A M I N E}]_{b^*} [M^{a c i d}]_c [M^{p o l a r}]_d [M^{m u l t i}]_e \sim$ (式中、

$[M^{e s t e r}]$ は(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、 $[M^{a c i d}]$ は酸官能性モノマー単位を表し、 $[M^{A M I N E}]$ はペンダントアミン基を有するモノマー単位を表し、 $[M^{p o l a r}]$ は非酸極性モノマー単位を表し、 $[M^{m u l t i}]$ は多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、添字 a、 b^* 、c、d 及び e は、粘着剤コポリマー中の各モノマー単位の重量部を表す)の、請求項34に記載の光により分解された(メタ)アクリレートコポリマー。

30

【請求項41】

5 ~ 1 0 重量%の光塩基モノマー単位を含む、請求項34に記載の架橋性組成物。

【請求項42】

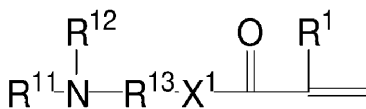
前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、アミン光塩基官能性モノマー単位、(メタ)アクリレートモノマー単位、任意選択的に酸官能性モノマー単位、任意選択的に非酸官能性極性モノマー単位、任意選択的にビニルモノマー単位、及び任意選択的に多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位のフリーラジカル重合により調製される、請求項34に記載の架橋性組成物。

【請求項43】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、一般式：

40

【化6】



(式中、

R^{11} は光への暴露の際にアミン基を生成する光解離性基を含み、

R^{12} は H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

R^{13} は、二価アルキレン又はアリーレンを含む(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

50

X^1 は - O - 、 - S - 又は - NR¹ - であり、及び

R^1 は H 又は C₁ ~ C₄ アルキルである) の共重合されたモノマー単位を含む、請求項 3 4 に記載の架橋性組成物。

【請求項 4 4】

R^{11} が、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、*o*-カルバモイルヒドロキシアミン、*o*-カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、*N*-アリールホルムアミド、又は 4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンである、請求項 4 3 に記載の架橋性組成物。

【請求項 4 5】

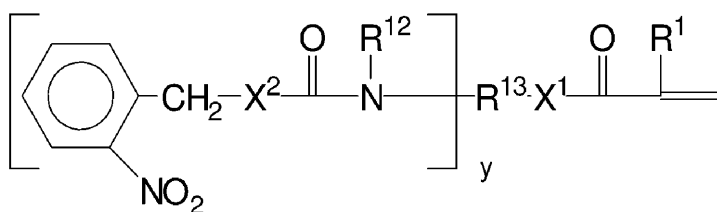
前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーの光塩基発生基が、ベンジルカルバメート、ホルマール、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、*o*-カルバモイルヒドロキシアミン、*o*-カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、 β -ラクタム、*N*-(2-アリルエテニル)アミド、アリールアジド、*N*-アリールホルムアミド、又は 4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンである、請求項 3 4 に記載の架橋性組成物。

10

【請求項 4 6】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーの光塩基発生剤モノマー単位が、式：

【化 7】



20

V I I

式中、

R^{12} は水素又はアルキルであり、

R^1 は H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

X^1 及び X^2 は独立して - O - 、 - NR¹ - 又は - S - であり、

30

R^{13} は多価アルキル又はアリールであり、 y は少なくとも 1 である) のオルト-ニトロベンジルカルバメートである、請求項 3 4 に記載のコポリマー。

【請求項 4 7】

5 ~ 10 重量%の光塩基モノマー単位を含む、請求項 3 4 に記載の架橋性組成物。

【請求項 4 8】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーが、アミン光塩基官能性モノマー単位、(メタ)アクリレートモノマー単位、任意選択的に酸官能性モノマー単位、任意選択的に非酸官能性極性モノマー単位、任意選択的にビニルモノマー単位、及び任意選択的に多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位のフリーラジカル重合により調製される、請求項 3 4 に記載の架橋性組成物。

40

【請求項 4 9】

アミン反応性官能基及びアミン光塩基発生基の両方を有する(メタ)アクリレートコポリマーを含む、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

【請求項 5 0】

前記(メタ)アクリレートコポリマーが、総モノマー 100 重量部にに基づき、

v i i i . 45 ~ 99 重量部の非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルと、

i x . ペンダントアミン光塩基発生基を有する 0 . 5 ~ 15 重量部のエチレン性不飽和モノマー単位と、

x . ペンダントアミン反応性官能基を有する 0 . 5 ~ 15 重量%のエチレン性不飽和モノマー単位と、

50

x i . 0 ~ 1 0 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、
 x i i . 0 ~ 1 0 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、
 x i i i . 0 ~ 5 部のビニルモノマーと、
 x i v . 0 ~ 5 部の多官能性（メタ）アクリレートと、
 を含む、請求項 4 9 に記載の架橋性組成物。

【請求項 5 1】

前記ペンダントアミン光塩基発生基を有する（メタ）アクリレートコポリマーが、式：
 $\sim [M^{e s t e r}]_a [M^{P B G}]_b [M^{a c i d}]_c [M^{p o l a r}]_d [M^{m u l t i}]_e [M^{F G}]_f \sim$ （式中、

$[M^{e s t e r}]$ は（メタ）アクリレートモノマー単位を表し、 $[M^{P B G}]$ は光塩基
 モノマー単位を表し、 $[M^{a c i d}]$ は酸官能性モノマー単位を表し、 $[M^{p o l a r}]$
 は非酸性極性モノマー単位を表し、 $[M^{m u l t i}]$ は多官能性（メタ）アクリレートモノ
 マー単位を表し、 $[M^{F G}]_f$ はアミン反応性官能基を有するモノマー単位を表し、添
 字 a ~ f は粘着剤コポリマー中の各モノマー単位の重量部を表す）のものである、請求項
 4 9 に記載の架橋性組成物。

10

【請求項 5 2】

裏材上に請求項 1 に記載の架橋された粘着剤を含む、粘着性物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、化学放射線により光活性化することで架橋される（メタ）アクリレートコポリ
 マー組成物に関する。それらから製造された感圧接着剤及びテープ製品は、接着及び凝
 集特性の全体的バランス、並びに優れた耐荷重性を示すことを特徴とする。

【背景技術】

【0002】

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、感圧性テープは、接着剤及び裏材を備え、全体の構造は使用温度において粘着性があ
 り、固着を形成するのに適度な圧力のみで種々の基材に接着する。この様式において、感
 圧性テープは、完全に自己完結的な固着システムを構成する。

【0003】

30

感圧テープ協議会によると、感圧接着剤（P S A）は以下の特性を有することが知られ
 ている。すなわち、（1）強力かつ永久的な粘着性、（2）指圧以下での接着、（3）被
 着体に対する十分な保持力、及び（4）被着体からきれいに剥離されるだけの十分な凝集
 強さ、である。P S Aとして良好に機能することが判明している材料としては、必須の粘
 弾性特性を示し、粘着、剥離接着、及びせん断保持力の所望の均衡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。P S Aは、通常は、室温（例えば、20）で粘
 着性であることを特徴とする。P S Aは、単に表面に対するべたつき又は接着性によるた
 めのみで組成物を抱持するわけではない。

【0004】

これらの必須要件は、一般的に、A . V . P o c i u s i n A d h e s i o n a
 n d A d h e s i v e s T e c h n o l o g y : A n I n t r o d u c t i o n ,
 2^{n d} E d . , H a n s e r G a r d n e r P u b l i c a t i o n , C i n c i
 n n a t i , O H , 2 0 0 2 において記載されるとおり、粘着性、付着性（剥離強度）、
 及び凝集性（せん断保持力）を測定するために設計された試験により評価される。これら
 の測定値は共に作用し、P S Aを特性評価する際にしばしば用いられる特性を均衡を取っ
 て構成する。

40

【0005】

長年にわたる感圧テープの使用の拡大に伴い、性能に要求される水準はより高くなって
 いる。例えば、当初は室温での中程度の荷重を支えるための適用を目的としていたせん断
 保持力は、操作温度や荷重の観点から様々な用途に対応させるために現在では大幅に増加

50

している。いわゆる高性能感圧テープは、荷重を高温で10,000分間支持することができるテープである。せん断保持力の増強は、通常、PSAを架橋することで達成されるが、その際、前述の特性バランスを保持させるために、高度の粘着と付着を保持させるには、相当の注意を払う必要がある。

【0006】

アクリル系接着剤においては2つの主な架橋機序が存在する。すなわち、他のモノマーとの多官能エチレン系不飽和基のフリーラジカル共重合、又はアクリル酸などの官能性モノマーによる共有結合又はイオン架橋である。もう1つの方法は、共重合可能なベンゾフェノンなどの紫外線架橋剤、又は多官能性ベンゾフェノンやトリアジンなどの後添加型光架橋剤を使用するものである。これまで、例えば多官能性アクリレート、アセトフェノン、ベンゾフェノン及びトリアジンなどの様な、様々な異なる材料が架橋剤として使用されてきた。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

前述の架橋剤はしかし、次の欠点のうちの1つ以上を含むいくつかの欠点をもっている：高揮発性、特定のポリマー系との不適合性、腐食性、又は毒性副産物の生成、好ましくない色生成、架橋反応を開始するための別の光能動的化合物の必要性、及び酸素に対する高い感度。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

本開示は、

a) 多官能性アミン反応性成分、及び

b) ポリアミン光塩基発生剤成分、

を含む架橋性組成物を提供し、成分a)及びb)のうちの少なくとも1つは(メタ)アクリレートコポリマーである。

【0009】

光への暴露に応じ、ポリアミン光塩基発生剤成分のペンダント光塩基基は断片化又は光分解され、多官能性アミン反応性成分のアミン反応性基と反応するアミン基を生成し、2つの成分を架橋する。架橋性組成物は、シングル及びダブルコーティングされた接着テープなどの接着品の構成時に、並びに基材を共に固定する際に感圧接着剤として使用することもできる。

30

【0010】

本開示の感圧性接着剤は、粘着力、剥離粘着力、及びせん断保持力を所望のバランスで与え、更にダルクスト基準を満たす、すなわち、適用温度(一般的に室温)での接着剤の弾性率が、1Hzの周波数で 3×10^{-6} ダイン/cm未満のものである。

【0011】

「アルキル」は、1~約28個、好ましくは1~12個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状、環式又は非環式(acyclic)、飽和一価炭化水素、例えばメチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、ペンチル、及び同類のものを意味する。

40

【0012】

「アルキレン」とは、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレン等の、1~約12個の炭素原子を有する直鎖状の飽和した二価の炭化水素、又は3~約12個の炭素原子を有する分岐鎖状の飽和した二価の炭化水素ラジカルを意味する。

【0013】

「ヘテロアルキル」は、未置換及び置換アルキル基の両方と共に、S、P、Si、O及びNから独立して選択される1個以上のヘテロ原子を有する直鎖、分枝鎖及び環状アルキル基の両方を含む。別途記載のない限り、ヘテロアルキル基は、典型的には、1~20個の炭素原子を含有する。「ヘテロアルキル」は、以下に記載の「1個以上のS、N、O、

50

P又はSi原子を含有するヒドロカルビル」の部分集合である。本明細書で使用するときに、「ヘテロアルキル」の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、3、6-ジオキサヘプチル、3-(トリメチルシリル)-プロピル、4-ジメチルアミノブチル及びこれらに類するものが挙げられるが、これらに限定されない。特に記載しない限り、ヘテロアルキル基は、一価であっても多価であってもよく、すなわち、一価ヘテロアルキルであっても多価ヘテロアルキレンであってもよい。

【0014】

「アリール」は、6~18個の環原子を含有する芳香族であり、任意の縮合環を含有してもよく、これは、飽和であっても、不飽和であっても、芳香族であってもよい。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フェナントリル、及びアントラシルが挙げられる。ヘテロアリールは、窒素、酸素、又は硫黄等の1~3個のヘテロ原子を含有するアリールであり、縮合環を含有してもよい。ヘテロアリール基のいくつかの例は、ピリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンゾチアゾリルである。特に記載しない限り、アリール及びヘテロアリール基は、一価であっても多価であってもよく、すなわち、一価アリールであっても多価アリーレンであってもよい。

10

【0015】

「(ヘテロ)ヒドロカルビル」は、ヒドロカルビルアルキル及びアリール基、並びにヘテロヒドロカルビルヘテロアルキル及びヘテロアリール基を含み、後者は、エーテル又はアミノ基等の1つ以上のカテナリー酸素ヘテロ原子を含む。ヘテロヒドロカルビルは、所望により、エステル、アミド、尿素、ウレタン、及びカーボネート官能基などの1つ以上のカテナリー(鎖内)官能基を含有してもよい。別途記載のない限り、非ポリマー(ヘテロ)ヒドロカルビル基は、典型的に、1~60個の炭素原子を含有する。このようなヘテロヒドロカルビルのいくつかの例には、本明細書で使用するときに、上記「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載したものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、4-ジフェニルアミノブチル、2-(2'-フェノキシエトキシ)エチル、3、6-ジオキサヘプチル、3、6-ジオキサヘキシル-6-フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【発明を実施するための形態】

【0016】

本開示は、
 a) 多官能性アミン反応性成分、及び
 b) ポリアミン光塩基発生剤成分、
 を含む架橋性組成物を提供し、成分a)及びb)のうちの少なくとも1つは(メタ)アクリレートコポリマーである。

30

【0017】

第1の実施形態では、本開示は架橋性組成物を提供し、多官能性アミン反応性成分は、ペンダントアミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマー成分であり、ポリアミン光塩基発生剤成分は非高分子である。

40

【0018】

ペンダントアミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマー成分は、(メタ)アクリレートモノマー単位、アミン反応性官能性モノマー単位、任意選択的に酸官能性モノマー単位、任意選択的に非酸官能性、極性モノマー単位、任意選択的にビニルモノマー単位、及び任意選択的に多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を含む、共重合されたモノマー単位(interpolymerized monomer units)からなるコポリマーを含み得る。より詳細には、酸官能性(メタ)アクリレートコポリマーは、

1) 40~99.5重量部、好ましくは85~99.5重量部の(メタ)アクリル酸エステルモノマー単位、

2) 0.5~15重量部のアミン反応性官能性モノマー単位、

50

- 3) 0 ~ 10 重量部、好ましくは 0 ~ 5 重量部の酸官能性モノマー単位、
 4) 0 ~ 15 重量部の、第 2 の非酸官能性極性モノマー単位、
 5) 0 ~ 15 部のビニルモノマー単位、及び
 6) 0 ~ 5 重量部の多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位、を含んでよく、
 ここで、モノマー単位の合計は 100 重量部となる。

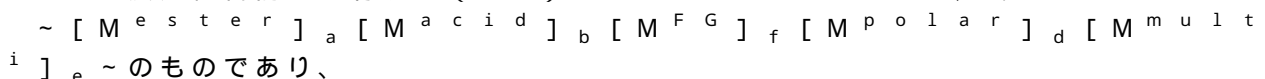
【0019】

(メタ)アクリレートポリマーのアミン反応性官能基は、光塩基発生剤成分により生成されたアミンと共有結合を形成する任意の官能基であってよく、カルボキシル、オキサゾリニル、アズラクトン、アセチル、アセトニル、アセトアセチル、エステル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、アシルハロゲン化物、及び環状無水物基から選択される。

10

【0020】

アミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマーは、式：



[M^{e s t e r}] は(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、[M^{a c i d}] は、酸官能性モノマー単位を表し、[M^{F G}] はアミン反応性官能基を有するモノマー単位を表し、[M^{p o l a r}] は非酸極性モノマー単位を表し、[M^{m u l t i}] は多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、添字 a、b、f、d 及び e は、コポリマー中の各モノマー単位の重量%を表す。

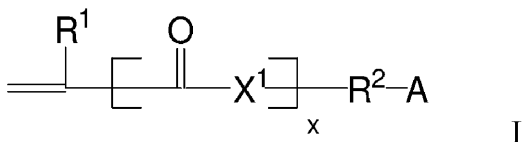
20

【0021】

ペンダントアミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマー成分は、式：

【0022】

【化1】



(式中、

X¹ は、-O- 又は -NR¹- であり、ここで、R¹ は、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

30

R¹ は H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

R² は単結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

A は光塩基発生剤成分により生成されたアミノ基と反応性である官能基であり、

x は 0 又は 1 である) のモノマーから誘導されるモノマー単位(上に M^{F G} と表記)を含む。より詳細には、「A」は、カルボキシル、オキサゾリニル、アズラクトン、アセチル、アセトニル、アセトアセチル、エステル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、アシルハロゲン化物、及び環状無水物基から選択され得る。

【0023】

一部の実施形態では、式 I の化合物は(メタ)アクリロイル化合物であり、別の実施形態ではアルケニル化合物である。

40

【0024】

好ましくは、R² は、エチレン性不飽和重合性基(例えば、アルケニル又は(メタ)アクリル基)を反応性官能基 A に連結する単結合又はヒドロカルビル連結基であり、好ましくは炭素原子を 1 ~ 6 個有するアルキレン基、炭素原子を 5 ~ 10 個有する 5 又は 6 員シクロアルキレン基、又は炭素原子を 6 ~ 16 個有する二価芳香族基であり、A は、光発生剤のポリアミンポリマーのアミン基と反応させることができる反応性官能基である。

【0025】

有用な反応性官能基「A」には、カルボキシル、オキサゾリニル、アズラクトン、アセチル、アセトニル、アセトアセチル、エステル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル

50

、アシルハロゲン化物、及び環状無水物基が含まれる。好ましくは、アミン - 反応性官能基 A は、光塩基の生成後に反応がなされるよう、光発生剤のポリアミンポリマーのアミン基と約 50 以下、好ましくは 25 以下の温度にて反応させるために選択される。

【0026】

アズラクトン基により置換された式 I の官能性化合物の例としては、2 - エテニル - 1、3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - エテニル - 4 - メチル - 1、3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - イソプロペニル - 1、3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - イソプロペニル - 4 - メチル - 1、3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - エテニル - 4、4 - ジメチル - 1、3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - イソプロペニル - 4、4 - ジメチル - 1、3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - エテニル - 4 - メチル - 4 - エチル - 1、3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - イソプロペニル - 3 - オキサ - 1 - アザ [4 . 5] スピロデカ - 1 - エン - 4 - オン；2 - エテニル - 5、6 - ジヒドロ - 4 H - 1、3 - オキサジン - 6 - オン；2 - エテニル - 4、5、6、7 - テトラヒドロ - 1、3 - オキサゼピン - 7 - オン；2 - イソプロペニル - 5、6 - ジヒドロ - 5、5 - ジ (2 - メチルフェニル) - 4 H - 1、3 - オキサジン - 6 - オン；2 - アクリロイルオキシ - 1、3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - (2 - アクリロイルオキシ) エチル - 4、4 - ジメチル - 1、3 - オキサゾリン - 5 - オン；2 - エテニル - 4、5 - ジヒドロ - 6 H - 1、3 - オキサジン - 6 - オン；及び 2 - エテニル - 4、5 - ジヒドロ - 4、4 - ジメチル - 6 H - 1、3 - オキサジン - 6 - オンが挙げられる。

10

【0027】

アセトアセチル基により置換された式 I の官能性化合物の例としては、2 - (アセトアセトキシ) エチルメタクリレートが挙げられる。

20

【0028】

カルボキシル基により置換された式 I の官能性化合物の例としては、(メタ) アクリル酸、3 - (メタ) アクリロイルオキシ - プロピオン酸、4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 酪酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 安息香酸、3 - (メタ) アクリロイルオキシ - 5 - メチル安息香酸、4 - (メタ) アクリロイルオキシメチル - 安息香酸、フタル酸モノ - [2 - (メタ) アクリロイルオキシ - エチル] エステル、2 - ブタン酸 (butynoic acid)、及び 4 - ペンタン酸 (pentynoic acid) が挙げられる。

30

【0029】

イソシアネート基により置換された式 I の官能性化合物の例としては、2 - イソシアナトエチル (メタ) アクリレート、3 - イソシアナトプロピル (メタ) アクリレート、4 - イソシアナトシクロヘキシル (メタ) アクリレート、4 - イソシアナトスチレン、2 - メチル - 2 - プロペノイルイソシアネート、4 - (2 - (メタ) アクリロイルオキシエトキシカルボニルアミノ) フェニルイソシアネート、アリル 2 - イソシアナトエチルエーテル、及び 3 - イソシアナト - 1 - プロペンが挙げられる。

【0030】

エポキシ基により置換された式 I の官能性化合物の例としては、グリシジル (メタ) アクリレート、チオグリシジル (メタ) アクリレート、3 - (2、3 - エポキシプロポキシ) フェニル (メタ) アクリレート、2 - [4 - (2、3 - エポキシプロポキシ) フェニル] - 2 - (4 - (メタ) アクリロイルオキシ - フェニル) プロパン、4 - (2、3 - エポキシプロポキシ) シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2、3 - エポキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート、及び 3、4 - エポキシシクロヘキシル (メタ) アクリレートが挙げられる。

40

【0031】

アシルハロゲン化物基により置換された式 I の官能性化合物の例としては、(メタ) アクリロイルクロリド、- クロロ (メタ) アクリロイルクロリド、(メタ) アクリロイルオキシ塩化アセチル、5 - ヘキサノイルクロリド、2 - (アクリロイルオキシ) プロピオニルクロリド、3 - (アクリロイルチオキシ) プロピオニルクロリド、及び 3 - (N - ア

50

クリロイル - N - メチルアミノ) プロピオニルクロリドが挙げられる。

【0032】

有用なアミン反応性モノマーには、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸無水物、イタコン酸無水物、3-(メタ)アクリロイルオキシフタル酸無水物、及び2-(メタ)アクリロキシシクロヘキサジカルボン酸無水物などの、無水物基により置換されたモノマーが含まれる。

【0033】

アミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマーは、0.5~15重量部、好ましくは1~5重量部のアミン反応性モノマー単位を含み得る。

【0034】

酸官能性(メタ)アクリレート接着剤コポリマーの調製に有用な(メタ)アクリレートエステルモノマーは、非第三級アルコールの単量体(メタ)アクリル酸エステルであり、そのアルコールは1~32個の炭素原子、好ましくは平均で4~12個の炭素原子を含有する。

【0035】

(メタ)アクリレートエステルモノマーとして用いるのに好適なモノマーの例としては、非第三級アルコール、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3、5、5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロール、及びこれらに類するものと、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとのエステルが挙げられる。いくつかの実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ブチルアルコール若しくはイソオクチルアルコール、又はこれらの組み合わせとのエステルであるが、2つ以上の異なる(メタ)アクリレートエステルモノマーの組み合わせが好適である。幾つかの実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、2-オクタノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロールなどの再生可能な資源に由来するアルコールを伴う(メタ)アクリル酸のエステルである。

【0036】

粘着剤コポリマーは、一般的に、40~99.5、好ましくは85~99.5重量部、最も好ましくは、95~99重量部の(メタ)アクリル酸エステルモノマー単位を含む。

【0037】

一部の実施形態では、(メタ)アクリル酸エステルモノマー成分には、高 T_g のモノマーを含有させることが望ましい。「高 T_g モノマー」により、少なくとも25、好ましくは、少なくとも50の T_g を有するモノマーのホモポリマーを意味する。本発明に有用な、好適な高 T_g モノマーの例としては、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、N-オクチルアクリルアミド、及びプロピルメタクリレート、又はこれらの組み合わせが挙げられるがこれに限定されない。

【0038】

高 T_g モノマーが含まれるとき、(メタ)アクリレートエステル成分は、30重量部以下、好ましくは20重量部以下の(メタ)アクリレートエステルモノマー成分を含み得る。得られるコポリマーの T_g は、当該技術分野において既知であるFoxの式により見積

10

20

30

40

50

もることできる。

【0039】

一部の実施形態では、(メタ)アクリル酸エステルモノマー成分は、2-アルキルアルカノールの(メタ)アクリレートエステルを含み得る。2-アルキルアルカノールの平均炭素mol数は12~32である。Guerbetアルカノールから誘導される(メタ)アクリル酸モノマーは、一般に使用されるPSAアクリレート(コ)ポリマーを上回る、独特で、かつ改良された特性を有する(コ)ポリマーを形成する能力を有する。これらの特性としては、非常に低い T_g 、アクリルポリマーに関する低い溶解度パラメーター、及び非常に柔軟性のあるエラストマーを生成する低い貯蔵弾性率が挙げられる。この特性の組み合わせにより、現行のアクリル酸PSA組成物と比較して、表面エネルギーの低い基材に対する付着性が増加したPSAが提供される。Guerbetモノマーを含有させる場合、(メタ)アクリレートエステル成分には、最大30重量%、好ましくは最大20重量%の(メタ)アクリレートエステルモノマー成分を含有させることができる。他の実施形態では、(メタ)アクリレートエステル成分は、最大99.5部のGuerbetモノマーを含有し得る。このようなGuerbet(メタ)アクリレートエステルは、出願人の同時係属米国特許出願第2011-0237725号(Lewandowski et al.)に記載されており、これらの文献は参照により本明細書に援用される。

10

【0040】

コポリマーは、場合により酸官能性モノマーを含み、ここで酸官能基は、カルボン酸等の本来的な酸であるか、又は一部がアルカリ金属カルボン酸塩等の塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、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、及びこれらの混合物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。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、オレイン酸、-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホ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、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

20

【0041】

入手し易いことから、酸官能性コポリマーの酸官能基性モノマーは一般に、エチレン性不飽和カルボン酸類、すなわち(メタ)アクリル酸類から選択される。更により強い酸を所望する場合、酸性モノマーとしては、エチレン性不飽和スルホン酸及びエチレン性不飽和ホスホン酸が挙げられる。

30

【0042】

一部の実施形態では、(メタ)アクリレートコポリマーは、酸官能性モノマー単位を全く含有しない。光塩基発生基の光分解に由来する初期(incipient)アミン基は、イオン結合により酸性基を架橋し得る。更に、酸性基は、架橋剤のアミン反応性官能基と逆行して反応し、これにより架橋反応が遅延される。

【0043】

存在する場合、酸官能性モノマーは、一般的に、粘着剤コポリマー中の総モノマー100部に対し0.5~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の量で使用される。本明細書で使用するとき、用語「極性モノマー」からは、酸官能性モノマーは除外される。

40

【0044】

(メタ)アクリレートコポリマーは、場合により更に極性モノマーを含み得る。好適な極性モノマーの代表的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート; N-ビニルピロリドン; N-ビニルカプロラクタム; アクリルアミド; モノ-又はジ-N-アルキル置換アクリルアミド; t-ブチルアクリルアミド; ジメチルアミノエチルアクリルアミド; N-オクチルアクリルアミド; 2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートを含むポリ(アルコキシアシル) (メタ)アクリレート; ビニ

50

ルメチルエーテルを含むアルキルビニルエーテル；及びこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。好ましい極性モノマーとしては、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びN - ビニルピロリドンからなる群から選択されるものが挙げられる。

【0045】

極性モノマーは、100重量部の（メタ）アクリレートエステルモノマーに対し、0～15重量部、好ましくは0.1～10重量部、最も好ましくは0.5～5重量部の量で存在し得る。極性モノマーは、組成物のその他の成分と非反応性であるように選択される。

【0046】

（メタ）アクリレートコポリマーは、場合により、更にその他のビニルモノマーを含み得る。使用する場合、（メタ）アクリレートポリマーに有用なビニルモノマーとしては、ビニルエステル（例えば、酢酸ビニル及びビニルプロピオネート）、スチレン、置換スチレン（例えば、 α -メチルスチレン）、ビニルハロゲン化物、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で使用するとき、ビニルモノマーは、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー、極性モノマーを含まない。このようなビニルモノマーは、存在する場合、粘着剤コポリマーの総モノマー100重量%に対し、一般的に0～15重量%、好ましくは1～5重量%で使用される。

10

【0047】

コーティングされた粘着剤組成物の凝集強度を増強させるため、多官能性（メタ）アクリレートは、場合により重合性モノマーのブレンドに組み込むこともできる。有用な多官能性（メタ）アクリレートの例には、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、及びテトラ（メタ）アクリレート、例えば、1,6 - ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、及びプロポキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。多官能性（メタ）アクリレートの量及び同一性は、接着剤組成物の用途に応じて調整される。

20

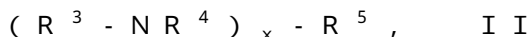
【0048】

典型的には、多官能性（メタ）アクリレートは、粘着剤コポリマーの総乾燥重量に対し5重量部未満で存在する。より詳細には、多官能性（メタ）アクリレートは、コポリマーの総モノマー100部に対し0.01～5部、好ましくは0.05～1部の量で存在させることができる。

30

【0049】

第1の実施形態では、架橋性組成物は、式：



の非高分子ポリアミン光塩基発生剤である（式中、

R^3 は、光活性基であり、 R^4 は、水素又はアルキル基であり、 R^5 は、多価アルキル又はアリール基を含むヒドロカルビル基であり、 x は少なくとも2である）。より好ましい R^3 は、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、O - カルバモイルヒドロキシアミン、O - カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、N - アリールホルムアミド、又は4 - （オルト - ニトロフェニル）ジヒドロピリジンから選択

40

【0050】

光塩基発生剤（PBG）群の使用は、架橋の速度を制御することによって当該技術分野における問題を解決するものである。（メタ）アクリレートコポリマーは、アミン反応性官能基を有する多官能性化合物により架橋され得ることが判明している。しかしながら、その高反応性に起因し、架橋反応は非常に迅速でかつ制御不能なものであり、アミン官能性（メタ）アクリレートコポリマー及びアミン反応性架橋剤を混合することによりゲル化が生じ得る。光塩基発生剤（PBG）の使用によって、紫外線照射の際に遊離アミンが生じる。非高分子ポリアミン光塩基発生剤が（メタ）アクリレートコポリマーとともに配合される場合、混合物は非常に安定的なものになり、ゲル化を全く生じさせずに加工（例え

50

ば、コーティング)するのが容易である。この配合物にUV照射することで、アミン反応性官能基を有する架橋剤と反応させることにより架橋を形成することのできる未結合のペンダントアミンを生成することができる。

【0051】

光塩基発生基は、光照射により直接的に又は間接的にペンダントアミン基を生成する基であるならば特には限定されない。本発明に有用な光塩基発生剤は、典型的には約270~420nm、の光への暴露に応じアミンを遊離させる任意の重合可能なモノマーであるが、他の波長も適当となり得る。光塩基発生剤は、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、O-カルバモイルヒドロキシアミン、O-カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、N-アリールホルムアミド、又は4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンを含む基を含有する。

10

【0052】

より詳細には、好適なO-カルバモイルヒドロキシルアミンには、式 $[R^6R^7OC(=O)NR^8]_yR^9$

の化合物が含まれる(式中、 R^6 及び R^7 は独立してアルキル、アリール、又はアシルであり、 R^8 は水素又はアルキルであり、 R^9 は多価アルキル又はアリールであり、 y は少なくとも2である)。

【0053】

好適なO-カルバモイルオキシムには、式 $[R^{14}R^{15}C(=N)OC(=O)NR^8]_yR^9$ の化合物が含まれる(式中、 R^{14} 及び R^{15} は独立して水素、アルキル、又はアリールであり、 R^8 はアルキル又はアリールであり、 R^9 は価数 y を有するアルキレン又はアリーレンであり、 y は少なくとも2である)。

20

【0054】

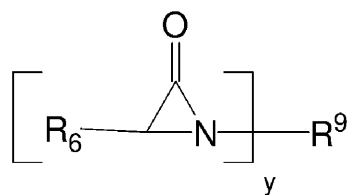
好適なスルホンアミドには、式 $[ArS(=O)_2NR^8]_yR^9$ の化合物が含まれる(式中、 Ar はアリール基であり、 R^8 は水素又はアルキルであり、 R^9 は多価アルキル又はアリールであり、 y は少なくとも2である)。

【0055】

好適な -ラクタムには、式(III)：

【0056】

【化2】



III

30

の化合物が含まれる(式中、 R^6 はアルキル又はアリールであり、 R^9 は多価アルキル又はアリールであり、 y は少なくとも2である)。

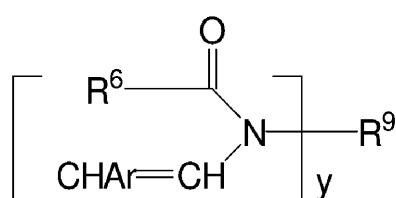
【0057】

好適なN-(2-アリールエテニル)アミドは、構造IV：

40

【0058】

【化3】



IV

50

の化合物を含む(式中、Arはアリール基であり、R⁶はアルキル又はアリールであり、R⁹は多価アルキル又はアリールであり、yは少なくとも2である)。例えばホルムアミド及び他のアリール置換アミドなどの他のアミドも適当である。

【0059】

上記に述べた式では、アリールは一般的にフェニルである。上記の式に関し、アルキル基は直鎖又は分枝鎖形態のものであってよく、又は環状構造を有してもよく、一般的に1~15個の炭素原子、より一般的には1~6個の炭素原子を有する。アルキル基は、適宜、置換されないか、又は1以上の利用可能な位置において置換される。置換基は、例えばハロ、アリール、又はアルキルであってよい。同様に、アリール基も置換されないか、又は1以上の利用可能な位置において、例えばハロ、アリール又はアルキルによって置換されてよい。

10

【0060】

具体的には、好ましい光塩基発生剤には、ビス-2-ヒドロキシ-2-フェニルアセトフェノンN-シクロヘキシルカルバメート[すなわち、 $(C_6H_5C(=O)CH(C_6H_5)OC(=O)NH)_2C_6H_{10}$]、ビス-o-ニトロベンジルN-シクロヘキシルカルバメート[$o-NO_2C_6H_5CH_2OC(=O)NH)_2C_6H_{10}$]、ビス-N-シクロヘキシル-2-ナフタレンスルホンアミド[$C_{10}H_7SO_2NH)_2C_6H_{10}$]、ビス-3,5-ジメトキシベンジルN-シクロヘキシルカルバメート[$(CH_3O)_2C_6H_5CH_2OC(=O)NH)_2C_6H_{10}$]、及びビス-N-シクロヘキシルp-トルエンスルホンアミド[$p-CH_3C_6H_5SO_2NH)_2C_6H_{10}$]が含まれる。

20

【0061】

光塩基発生化合物の調製法は当該技術分野では周知のものである。例えば、適当なベンジルカルバメートは、適当な触媒の存在下でジイソシアネートをベンジルアルコールと反応させることによって調製することができる。すなわち、ジベンゾインイソホロンジカルバメートは、適当な溶媒中、一般的には加熱を行って、DBDTLなどの適当な触媒の存在下で、ベンゾインをイソホロンジイソシアネートと反応させることによって調製される。適当な溶媒としては、エーテル及びテトラヒドロフランが挙げられる。この塩基発生剤の光活性化によりイソホロンジアミンが得られる。光塩基発生剤の調製についての教示に関し、参照することにより本明細書に全体が援用されるJ. Cameron et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 113, no. 11, 4303~4313 (1991)、J. Cameron et al., J. Polym. Mater. Sci. Eng., 64, 55 (1991)、並びにJ. Cameron, et al., J. Org. Chem., 55, 5919~5922 (1990)を参照されたい。ビス-オルト-ニトロベンジルN-, N'-シクロヘキシルカルバメートは、加熱したトルエン溶液中で、シクロヘキシルジイソシアネート及び2-ニトロベンジルアルコールを反応が完了するまで反応させることにより調製することができる。これについては、米国特許第5,650,261号(ウィンケル(Winkel))を参照されたい。当該特許を光塩基発生剤及びその調製法の教示に関して本明細書に援用する。スルホンアミドの合成は周知のものであり、一般的にスルホニルクロリドとアミンとの反応を行う。すなわち、N-, N'-シクロヘキシルビス-p-トルエンスルホンアミドは、適当な溶媒中、加熱下でp-トルエンスルホニルクロリドとシクロヘキシルジアミンとを反応させることによって調製される。

30

40

【0062】

光塩基発生剤は、M. Shirai et al. Photochemical Reactions of Quaternary Ammonium Dithiocarbamates as Photobase Generators and Their Use in The Photoinitiated Thermal Crosslinking of Poly(glycidylmethacrylate), Journal of Polymer Science, Part A: Polymer

50

Chemistry, vol. 39, pp. 1329 ~ 1341 (2001) and M. Shirai et al., 「Photoacid and photobase generators: chemistry and applications to polymeric materials」, Progress in Polymer Science, vol. 21, pp. 1 ~ 45, XP-002299394, 1996に更に記載されている。

【0063】

光塩基発生剤の使用により、塩基の光化学的製造から残留生成物が生じうる。光塩基発生剤は、化学放射に曝露されると光分解してポリアミンと残留化合物を生じる。例えば、ジアミンのビス-ベンジルカルバメートは光分解して、ジアミンと、「光塩基発生剤の残留物」としてのフェニルケトンを生じる。オキシムエステルはケトンを生じる。このような残留物は少量で存在し、通常、得られる組成物に所望される粘着特性に干渉しない。この残留物は、赤外線、紫外線及びNMR分光法、ガス若しくは液体クロマトグラフィー、質量分析、又はこれらの技術の組み合わせなどの従来 of 分析技術によって検出することができる。したがって、本発明は、硬化組成物と、光塩基発生剤由来の検出可能な量の残留物とを含み得る。

10

【0064】

有用な光塩基発生剤は、ジ及びトリ以上のアミンを含むポリアミンから誘導され得る。有用なポリアミンは、一般式 $R^9 - (NR^6H)_y$ のものである（式中、 R^6 はH又はアルキルであり、 R^9 は多価アルキレン又はアリーレンであり、 y は少なくとも2である）。

20

【0065】

有用なポリアミンは、少なくとも2つのアミノ基を有するポリアミンから誘導することもでき、2つのアミノ基は、一級、二級、又はこれらの組み合わせであってよい。例としては、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、9,9-ビス(3-アミノプロピル)フルオレン、2-(4-アミノフェニル)エチルアミン、1,4-ブタンジオールビス(3-アミノプロピル)エーテル、 $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ 、1,8-ジアミノ-p-メンタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンの、1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンが挙げられる。

30

【0066】

有用なポリアミンの例としては、第一級、第二級、又はそれらの組み合わせである少なくとも3個のアミノ基を有するポリアミンが挙げられ、 $H_2N(CH_2CH_2NH)_2H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2NH)_3H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2NH)_4H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2NH)_5H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2NH)_2H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2NH)_3H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_2H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_2H$ 、 $H_2N(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ 、 $C_6H_5NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ 、及び $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ が挙げられる。

40

【0067】

最も好ましいジ又はポリアミンとしては、脂肪族ジアミン又は脂肪族ジ若しくはポリアミン、より具体的には、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカレンジアミンなどの2個の第一級アミノ基を有する化合物が挙げられる。

【0068】

化学放射線の照射下では、式IIの光塩基発生剤は、光分解によりポリアミン($R^9 - (NR^6H)_y$ (式中、 R^6 はH又はアルキルであり、 R^9 は多価アルキレン又はアリーレンであり、 y は少なくとも2である))及び光塩基発生剤の残渣を生成する。遊離したアミンは、多官能性アミン反応性成分の反応性官能基に求核性を与えて系を架橋する。

50

【0069】

アミン反応性(メタ)アクリレートコポリマーを架橋するために、アミン反応基当量が、式I Iの化合物におけるアミン基当量に対して少なくとも25%、好ましくは少なくとも50%、及び最大約100%となるような量で式I Iの化合物を準備することもできる。

【0070】

第2の実施形態では、本開示は、多官能性アミン反応性成分がペンダントアミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマー成分であり、ポリアミン光塩基発生剤成分がペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーである、架橋性組成物を提供する。ペンダントアミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコ

10

【0071】

第2の実施形態では、ペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーは、(メタ)アクリル酸モノマー単位、光塩基官能性モノマー単位、任意選択的に酸官能性モノマー単位、任意選択的に非酸官能性、極性モノマー単位、任意選択的にビニルモノマー単位及び任意選択的に多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を含む、共重合されたモノマー単位からなるコポリマーを含み得る。

【0072】

より具体的には、光塩基官能性(メタ)アクリレートコポリマーは、

- 1) 45~99.5重量部、好ましくは85~99.5重量部の(メタ)アクリル酸エステルモノマー単位、
- 2) 0.5~15重量部の光塩基発生剤モノマー単位、
- 3) 0~10重量部、好ましくは0~5重量部の酸官能性モノマー単位、
- 4) 0~15重量部の、第2の非酸官能性極性モノマー単位、
- 5) 0~15部のビニルモノマー単位、及び
- 6) 0~5重量部の多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位、を含んでよく、ここで、モノマー単位の合計は100重量部となる。

20

【0073】

光塩基発生剤コポリマーは、一般式

$\sim [M^{e s t e r}]_a [M^{P B G}]_b [M^{a c i d}]_c [M^{P o l a r}]_d [M^{m u l t i}]_e \sim$ を有する(式中、 $[M^{e s t e r}]$ は(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、 $[M^{P B G}]$ は光塩基モノマー単位を表し、 $[M^{a c i d}]$ は酸官能性モノマー単位を表し、 $[M^{P o l a r}]$ は非酸極性モノマー単位を表し、 $[M^{m u l t i}]$ は多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、添字a~eは、上記の通り、粘着剤コポリマー中の各モノマー単位の重量%を表す)。コポリマーはブロック又はランダムコポリマーであり得る。

30

【0074】

十分な波長の光に暴露することで、上記のコポリマーの光塩基発生基は光分解によりペンダントアミンを生成する。すなわち、 $M^{P B G}$ を共重合されたモノマー単位は、 $M^{A M I N E}$ モノマー単位を光分解することで、一般式

$\sim [M^{e s t e r}]_a [M^{A M I N E}]_{b^*} [M^{P B G}]_{b-b^*} [M^{a c i d}]_c [M^{P o l a r}]_d [M^{m u l t i}]_e \sim$ のコポリマーを生成する(式中、 $[M^{A M I N E}]$ は、光塩基発生基の光分解により誘導されるペンダントアミン基を有する、共重合されたモノマー単位である。添字「 b^* 」は、粘着剤コポリマー中のモノマー単位の重量部を表す。当然のことながら、添字 b^* は添字b以下となり、一部の光塩基発生基は残存し得る。ペンダントアミン基は、アミン反応性官能基を有する架橋剤との付加反応又は縮合反応によりコポリマーを架橋することができる。

40

【0075】

エステル、酸、極性、及び多官能性モノマー単位は、上記の、アミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマーについて記載のものから選択される。

50

【0076】

第2の実施形態では、架橋性組成物は、放射線への暴露に応じアミンを生成するペンダント光塩基発生基を有する、共重合されたモノマー単位を更に含む。上記の通り、光塩基発生剤（PBG）群の使用は、架橋の速度を制御することによって当該技術分野における問題を解決するものである。（メタ）アクリレートコポリマーは、アミン反応性官能基を有する多官能性化合物により架橋され得ることが判明している。しかしながら、その高反応性に起因し、架橋反応は非常に迅速でかつ制御不能なものであり、アミン官能性（メタ）アクリレートコポリマー及びアミン反応性架橋剤を混合することによりゲル化が生じ得る。光塩基発生剤（PBG）の使用によって、紫外線照射の際に遊離アミンが生じる。光塩基発生剤モノマー単位を含有するコポリマーが（メタ）アクリレートコポリマーとともに配合される場合、混合物は非常に安定的なものになり、ゲル化を全く生じさせずに加工（例えば、コーティング）するのが容易である。この配合物にUV照射することで、アミン反応性官能基を有する架橋剤と反応させることにより架橋を形成することのできる未結合のペンダントアミンを生成することができる。

10

【0077】

光塩基発生基は、光照射により直接的に又は間接的にペンダントアミン基を生成する基であるならば特には限定されない。本発明に有用な光塩基発生剤は、典型的には約270～420nm、の光への暴露に応じアミンを遊離させる任意の重合可能なモノマーであるが、他の波長も適当となり得る。光塩基発生剤は、オキシムエステル、ベンジルカルバメート、ベンゾインカルバメート、O-カルバモイルヒドロキシアミン、O-カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、N-アリールホルムアミド、又は4-(オルト-ニトロフェニル)ジヒドロピリジンを含む基を含有する。

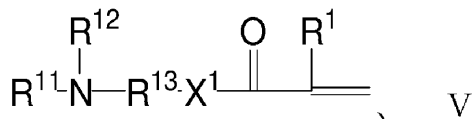
20

【0078】

（メタ）アクリレートコポリマー成分は、ペンダントアミン光塩基発生剤単位を有するモノマー単位を更に含む。ペンダントアミン光塩基発生剤を有する（メタ）アクリレートコポリマーには、一般式：

【0079】

【化4】



30

のモノマーの共重合単位を含む（式中、

R^{11} は光への暴露の際にアミン基を生成する光解離性基を含み、

R^{12} はH又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

R^{13} は、二価アルキレン又はアリーレンを含む（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

X^1 は -O-、-S- 又は -NR¹- であり、及び

R^1 はH又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである）のモノマー単位を含む、請求19に記載の架橋性組成物。

40

【0080】

粘着剤コポリマーは、0.5～15重量部、好ましくは5～10重量部の光塩基発生剤モノマー単位を含む。

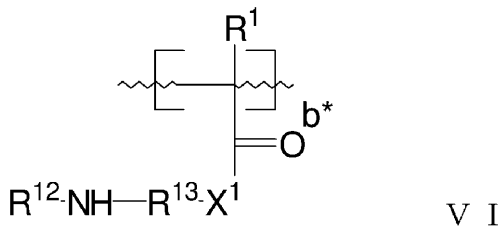
【0081】

この式は光塩基発生剤モノマー単位を表すものであり、重合されたモノマー単位は、式

：

【0082】

【化5】



の光分解により遊離されるペンダントアミンを有するものと理解される（ R^{12} はH又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

R^{13} は、二価アルキレン又はアリーレンを含む（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

X^1 は - O - 又は - NR^2 - であり、

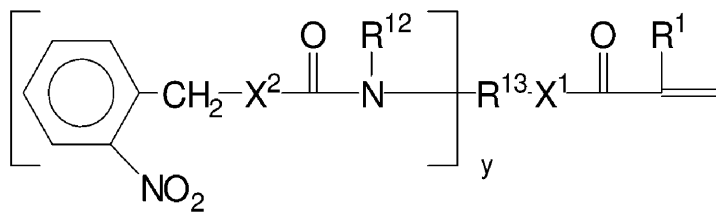
R^1 はHであるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、添字 b^* はコポリマー中のモノマー単位の重量分画であり、すなわち、コポリマー中の総モノマー100部に対し0.5～15重量部である）。

【0083】

有用なオルト-ニトロベンジルカルバマートは、式：

【0084】

【化6】



の化合物を含む（式中、

R^{12} は水素又はアルキルであり、

R^1 はH又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

X^1 及び X^2 は独立して - O - 、 - NR^1 - 又は - S - であり、

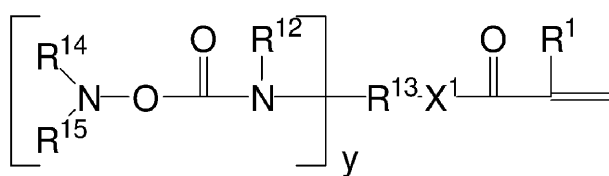
R^{13} は多価アルキル又はアリールであり、 y は少なくとも1である）。フェニル基を1つ以上の低級アルキル及び/又はアルコキシ基により更に置換してもよいことは理解されるであろう。

【0085】

より詳細には、好適なO-カルバモイルヒドロキシルアミンには、式：

【0086】

【化7】



の化合物が含まれる（式中、

R^{14} 及び R^{15} は独立してアルキル又はアリールであり、

R^{12} は水素又はアルキルであり、

R^1 はH又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

X^1 は - O - 、 - NR^1 - 又は - S - であり、

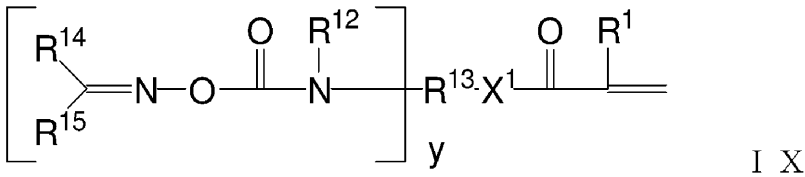
R^{13} は多価アルキル又はアリールであり、 y は少なくとも1である）。

【0087】

好適なO-カルバモイルオキシムは、式：

【0088】

【化8】



10

の化合物を含む（式中、

R¹⁴及びR¹⁵は独立してアルキル又はアリールであり、R¹²は水素又はアルキルであり、R¹はH又はC₁～C₄アルキルであり、R¹³は多価アルキル又はアリールであり、X¹は-O-、-NR¹-又は-S-であり、

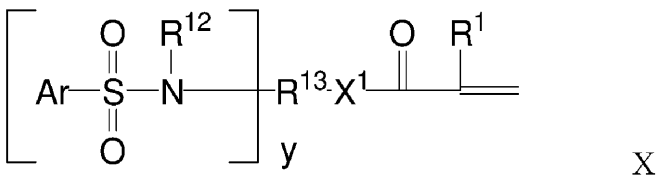
yは少なくとも1である）。

【0089】

好適なスルホンアミドは、式：

【0090】

【化9】



20

の化合物を含む（式中、Arはアリール基であり、

R¹²は水素又はアルキルであり、R¹はH又はC₁～C₄アルキルであり、R¹³は多価アルキル又はアリールであり、X¹は-O-、-NR¹-又は-S-であり、

yは少なくとも1である）。

30

【0091】

例えばホルムアニリド及び他のアリール置換アミドなどの他のアミドも適当である。上記に述べた式では、アリールは一般的にフェニルである。上記の式に関し、アルキル基は直鎖又は分枝鎖形態のものであってよく、又は環状構造を有してもよく、一般的に1～15個の炭素原子、より一般的には1～6個の炭素原子を有する。アルキル基は、適宜、置換されないか、又は1以上の利用可能な位置において置換される。置換基は、例えばハロ、アリール、又はアルキルであってよい。同様に、アリール基も置換されないか、又は1以上の利用可能な位置において、例えばハロ、アリール又はアルキルによって置換されてよい。

40

【0092】

重合可能な光塩基発生剤は、反応性イソシアネート官能基を有する重合可能なエチレン性不飽和化合物を、共反応性アミン又はヒドロキシル官能基を有する光解離性の化合物と反応させることにより調製することもできる。例えば、重合可能な光塩基発生剤は、重合可能なエチレン性不飽和イソシアネート官能性化合物を反応性イソシアネート反応性官能基を有する光解離性の化合物と反応させることにより調製することもできる。光解離性の化合物のイソシアネート共反応性官能基は、アルコール又はアミン官能基を含み得る。

【0093】

50

好ましいイソシアネート・モノマーには、2-イソシアナトエチルメタクリレート及び2-イソシアナトエチルアクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸のイソシアナトアルキルエステル、メタクリロイルイソシアネートなどのアクリロイルイソシアネート、並びに米国特許第5,130,347号(Mittra)に記載のものなどのその他のエチレン性不飽和イソシアネートモノマーを含む。これらのイソシアネート官能性モノマーのうち、2-イソシアナトエチルメタクリレート(IEM)は入手しやすさの点から好ましい。当業者には、重合可能な光塩基モノマーの調製には数多くの求電子及び求核官能基対を使用できることは明白であろう。

【0094】

好適なベンジルカルバマートは、好適な触媒の存在下で、イソシアネート官能性(メタ)アクリレート(イソシアナトアルキル(メタ)アクリレートなど)を好適なベンジルアルコールと反応させることにより調製することができる。したがって、o-ニトロベンジルカルバマート(メタ)アクリレート光塩基モノマーは、典型的には加熱しながら、好適な触媒の存在下で、未希釈の状態では好適な溶媒中で2-ニトロベンジルアルコールをイソシアナトアルキル(メタ)アクリレートと反応させることにより調製することもできる。適当な溶媒としては、エーテル及びテトラヒドロフランが挙げられる。この塩基発生剤の光活性化により、ペンダントアルキルアミン基を有するコポリマーが提供される。

10

【0095】

光塩基発生剤の使用により、塩基の光化学的製造から残留生成物が生じ得る。化学放射線への暴露に応じ、光塩基発生剤は、前述のとおり光分解によりペンダントアミン官能性コポリマー及び残渣化合物を生成する。例えば、アミンのペンダントベンジルカルバマートを有するモノマー単位は、光分解によりペンダントアミン基と、「光塩基の発生剤の残渣」としてフェニルケトンを生成する。オキシムエステル、O-カルバモイルヒドロキシアミン、O-カルバモイルオキシム、及びベンゾインカルバマートは、残渣としてケトン生成し得る。ベンジルカルバマートは、残渣としてベンジルアルコールを生成する。オルト-ニトロベンジルカルバマートは、残渣としてオルト-ニトロソベンズアルデヒドを生成する。芳香族スルホンアミドは、もともと残基としてスルホニル基に結合していた芳香族炭化水素部分を生成する。このような残留物は少量で存在し、通常、得られるコポリマーに所望される粘着特性に干渉しない。この残留物は、赤外線、紫外線及びNMR分光法、ガス若しくは液体クロマトグラフィー、質量分析、又はこれらの技術の組み合わせなどの従来の分析技術によって検出することができる。したがって、本発明は、硬化した(メタ)アクリル酸粘着剤コポリマーと、光塩基発生剤由来の検出可能な量の残留物とを含み得る。

20

30

【0096】

光塩基性(メタ)アクリレートコポリマーを架橋するために、アミン反応基当量が、(メタ)アクリレートコポリマーにおけるアミン基当量に対して少なくとも25%、好ましくは少なくとも50%、及び最大約100%となるような量で式XIの化合物を準備することもできる。

【0097】

第3の実施形態では、本開示は、多官能性アミン反応性成分が複数のアミン反応性官能基を有する非高分子性成分であり、ポリアミン光塩基発生剤成分がペンダントアミン光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーである、架橋性組成物を提供する。ペンダントアミン光塩基基を有する(メタ)アクリレートコポリマー成分は、第2の実施形態について上記されるものである。

40

【0098】

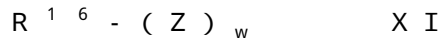
光塩基発生基を有する(メタ)アクリレートコポリマーのための複数のアミン反応性官能基を有する非高分子性成分は、ケトン、アルデヒド、エステル、アシルハロゲン化物、イソシアネート、エポキシド、無水物、又はアズラクトン基を含む。好ましくは、アミン反応性官能基は、コーティング及び乾燥操作中に架橋反応が行われるよう、約50以下の温度、好ましくは25以下の温度にて、光塩基コポリマーにより生成されるアミン基

50

と反応させるために選択される。

【0099】

このような架橋剤は一般式 X I :



を有し得る(式中、 R^{16} は、(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、Z はアミン反応性基であり、w は 2 であり、好ましくは 2 ~ 4 である。 R^{16} 基は、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、ヘテロアルキレン基、アラルキレン基、又はこれらの組み合わせであってよい。

【0100】

一実施形態では、アミン反応性 Z 基はエポキシ基であってよく、脂肪族及び芳香族ポリエポキシドを含む。脂肪族ポリエポキシドの代表例としては、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシラート、3, 4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、2-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)-5, 1"-スピロ-3", 4"-エポキシシクロヘキサン-1, 3-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジパート、リノール酸二量体ジグリシジルエステル、1, 4-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ブタン、4-(1, 2-エポキシエチル)-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、グリセロール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、又はブタンジオールなどの脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテルが挙げられる。本発明の組成物に利用することのできる芳香族ポリエポキシドの代表例としては、芳香族カルボン酸のグリシジルエステル、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、及びピロメリット酸テトラグリシジルエステル、及びこれらの混合物、N-グリシジルアミノベンゼン、例えば、N, N-ジグリシジルベンゼンアミン、ビス(N, N-ジグリシジル-4-アミノフェニル)メタン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノ)ベンゼン、及びN, N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシベンゼンアミン、及びこれらの混合物、多価フェノールのポリグリシジル誘導体、例えば、2, 2-ビス-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン、多価フェノールのポリグリシジルエーテル、例えば、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、及びトリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ノボラックのポリグリシジルエーテル(酸触媒の存在下での一価又は多価フェノールとアルデヒドとの反応生成物)、及び参照により本明細書に援用される米国特許第3, 018, 262号及び米国特許第3, 298, 998号に記載の誘導体、並びにHandbook of Epoxy Resins by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)に記載の誘導体、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0101】

一実施形態では、アミン反応性官能基 Z はイソシアネート基であってよい。好適なポリイソシアネートとしては、少なくとも2つの遊離イソシアネート基を含有する有機化合物が挙げられる。式 $R^{16} (NCO)_2$ のジイソシアネートが、好ましく用いられる(式中、 R^{16} は、4 ~ 20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、6 ~ 20個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6 ~ 20個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基又は7 ~ 20個の炭素原子を有するアラリファチック(araliphatic)炭化水素基を示す)。

【0102】

ジイソシアネートの例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジ

10

20

30

40

50

イソシアネート (HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン (IPDI)、4,4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン (HMDI)、4,4'-ジイソシアナト-2,2-ジシクロヘキシル-プロパン、1,4-ジイソシアナトベンゼン、2,4-ジイソシアナトトルエン (TDI)、2,6-ジイソシアナトトルエン、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン (MDI)、m-及びp-キシレンジイソシアネート、 C_6H_4 、 C_6H_2 -テトラメチル-m-及びp-キシリレンジイソシアネート、及びこれらの化合物の混合物が挙げられる。好適なポリイソシアネートには、1,3,5-トリイソシアナトシクロヘキサン-s-トリオン、トリメチルヘキシレンジイソシアネート、イソシアヌレート並びにHDI及びMDIのビウレット誘導体などのトリイソシアネートも含有される。

10

【0103】

一実施形態では、アミン反応性官能基Zは、アズラクトン基であり得る。報告されているビス(アズラクトン)の一覧を包含する、レビュー「Polyazlactones」J. K. Rasmussen, et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Volume 11, 1988, pp. 558~571の表1を参照することができる。その他のポリアズラクトン官能性材料は、参照により本明細書に援用される米国特許第7,556,858号(Rasmussen et al.)に記載される。

20

【0104】

一実施形態では、アミン反応性官能基Zは、アルデヒド又はケトン基であってよい。例には、グリオキサール又はグルタルアルデヒドなどのビス及びポリアルデヒドが含まれる。

【0105】

一部の実施形態では、架橋剤は、ポリアシル化合物であってよく、式中、Zはエステル、酸、酸ハロゲン化物又は無水物基である。エステル及び酸は、反応性が低減されることにより好ましさに劣る。エステル、ハロゲン化物、酸、及び無水物に相当するものなど好適なジアシル化合物の代表例としては、アゼライン、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、1,5-ペンタ-2-エン二酸、アジピン酸、2-メチレンアジピン酸、3-メチルイタコン酸、3,3-ジメチルイタコン酸、セバシン酸、スベリン酸、ピメリン酸、コハク酸、ベンジルコハク酸、スルホコハク酸、グルタル酸、2-メチレングルタル酸、2-スルホグルタル酸、3-スルホグルタル酸、ジグリコール酸、二乳酸、3,3'-(エチレンジオキシ)ニプロピオン酸、ドデカン二酸、2-スルホドデカン二酸、デカン二酸、ウンデカンニカルボン酸、ヘキサデカンニカルボン酸、二量体化脂肪酸(16~20個の炭素原子、例えば、オレイン酸及びリノール酸並びに同様物などを含有する、オレフィン性不飽和モノカルボン酸の二量体化により得られるものなど)、1,2-、1,4-、及び1,6-シクロヘキサンニカルボン酸、ノルボルネンニカルボン酸、ビシクロオクタンニカルボン酸、及びその他の脂肪族、ヘテロ脂肪族、飽和脂環式又は飽和ヘテロ脂環式ニカルボン酸、及び同様物、並びにこれらの混合物。上記のスルホン酸の塩(例えば、アルカリ金属塩)も使用することができる。

30

40

【0106】

光塩基(メタ)アクリレートコポリマーを架橋するための式XIの化合物は、(メタ)アクリレートコポリマー中のアミン基当量に対し、アミン反応基Zの当量数が少なくとも25%、好ましくは少なくとも50%、及び最大約100%となるような量で提供され得る。

【0107】

第4の実施形態では、本開示は架橋性組成物を提供し、多官能性アミン反応性成分及びポリアミン光塩基発生剤成分は、ペンダントアミン光塩基発生基及びペンダントアミン反応性官能基を有する(メタ)アクリレートコポリマーを含む、単一の成分である。

【0108】

50

このような実施形態では、(メタ)アクリレートコポリマーは、総モノマー100重量部に対し、

i . 45 ~ 99重量部の非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルと、

ii . ペンダントアミン光塩基発生基を有する0.5 ~ 15重量部のエチレン性不飽和モノマー単位と、

iii . ペンダントアミン反応性官能基を有する0.5 ~ 15重量部のエチレン性不飽和モノマー単位と、

iv . 0 ~ 10重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、

v . 0 ~ 10重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、

vi . 0 ~ 5部のビニルモノマーと、

vii . 0 ~ 5部の多官能性(メタ)アクリレートと、

を含む。

10

【0109】

(メタ)アクリレートコポリマーは、

$\sim [M^{ester}]_a [M^{PBG}]_b [M^{acid}]_c [M^{polar}]_d [M^{multi}]_e [M^{FG}]_f \sim$ とあらわすことができる(式中、

$[M^{ester}]$ は(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、 $[M^{PBG}]$ は光塩基モノマー単位を表し、 $[M^{acid}]$ は酸官能性モノマー単位を表し、 $[M^{polar}]$ は非酸性極性モノマー単位を表し、 $[M^{multi}]$ は多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、 $[M^{FG}]_f$ はアミン反応性官能基を有するモノマー単位を表し、添字a ~ fは粘着剤コポリマー中の各モノマー単位の重量部を表す)。

20

【0110】

当業者は、アミン光塩基発生基及びアミン反応性官能基の両方を有する非高分子性化合物が有用であり得ることも認識する。

【0111】

各実施形態では、(メタ)アクリレートコポリマー成分は、熱又は光開始剤などの反応開始剤の存在下で、成分モノマーをエネルギーに暴露することで、調製することができる。重合は、(メタ)アクリレートコポリマー成分の官能基と非反応性である酢酸エチル、トルエン及びテトラヒドロフランなどの好適な溶媒の存在下で、又は好ましくは非存在下で実施することができる。

30

【0112】

本組成物は、熱反応開始剤又は光反応開始剤のいずれとも重合し得る。任意の従来のフリーラジカル反応開始剤を使用して反応を開始させるラジカルを生成させることができる。好適な熱開始剤の例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、シクロヘキサニルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ヒドロペルオキシド、例えば、tert-ブチルヒドロペルオキシド、及びクメンヒドロペルオキシド、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボネート、2, 2, -アゾビス(イソブチロニトリル)、及びt-ブチルペルベンゾエートなどの過酸が挙げられる。市販の熱反応開始剤の例としては、VAZO(商標)67(2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))、VAZO(商標)64(2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル))、及びVAZO(商標)52(2, 2'-アゾビス(2, 2-ジメチルバレロニトリル))を含む商品名VAZOとしてDuPont Specialty Chemical(Wilmington, Del.)から入手可能な反応開始剤、並びにElf Atochem North America, Philadelphia, Pa.からLucidol(商標)70として入手可能な反応開始剤が挙げられる。

40

【0113】

有用な光開始剤には、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル、Irgacure(商標)651光開始剤(Ciba Specialty Chemicals)又はEsacure(商標)KB-1光開始剤(Sartomer Co.(West Chester, PA))として入手可能な2, 2

50

- ジメトキシアセトフェノン等の置換アセトフェノン、及びジメトキシヒドロキシアセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン等の置換-ケトール、2-ナフタレン-スルホニルクロリド等の芳香族スルホニルクロリド、並びに1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(0-エトキシ-カルボニル)オキシム等の光活性オキシムが含まれる。これらの中で特に好ましいのは、置換アセトフェノンである。

【0114】

有用な光開始剤には、光塩基発生基のトリガーとなる周波数とは異なりかつ別個の周波数吸光度スペクトルを有するものが含まれることは理解されたい。光開始剤及び光塩基発生基の吸光度スペクトルが重なり合う場合にはモノマー重合の開始により、光塩基発生基の光分解が同時に開始され、意図するよりも早い時期にゲル化が生じることになる。有用な例として、ニトロベンジル光塩基発生基は、260~345nmの範囲で吸収及び光分解する。この範囲外に最大吸光度を有する、350~450の吸収範囲を有する *Irgacure* (商標) 819などの光開始剤を選択することもできる。異なる組み合わせの光塩基発生基及び光開始剤を使用することもできる。

10

【0115】

これらの熱及び光開始剤は、モノマー100pbw当たり約0.0001~約3.0pbw、好ましくは約0.001~約1.0pbw、及びより好ましくは約0.005~約0.5pbwの範囲の濃度で採用することができる。

【0116】

米国特許第4,619,979号及び同第4,843,134号(*Kotnour et al.*)に記載されている連続フリーラジカル重合法のような無溶媒重合法;米国特許第5,637,646号(*Ellis*)に記載されているバッチ反応器を使用する本質的に断熱の重合法;並びに米国特許第5,804,610号(*Hamer et al.*)に記載されている、パッケージ化されたプレ接着剤組成物を重合するために記載された方法を使用して、ポリマーを調製することもできる。

20

【0117】

シロップ重合法により、硬化性組成物を調製することもできる。「シロップポリマー組成物」は、溶質ポリマーが1つ以上の溶媒モノマー中に存在する溶液を指し、組成物は22にて500~10,000cPsの粘度を有する。本明細書では、(メタ)アクリレートモノマー、酸官能性モノマー、任意選択的に極性モノマー及びビニルモノマーから構成されるものの光塩基発生剤モノマーは含まないモノマー混合物が組み合わせられ、熱又は光開始剤を使用して部分的に重合される。(メタ)アクリレート溶質コポリマー及び未反応の溶媒モノマーを含む得られるシロップポリマーを、次に光塩基発生剤モノマー及び光開始剤と組み合わせる。続いて、紫外線により処理することで、溶媒モノマー(光塩基性モノマーを含む)を同時に重合させ、光塩基発生基を光分解して、ペンダントアミンを生成する。別の方法としては、光開始剤が第1の周波数範囲で溶媒モノマーの重合を開始し、かつ続いて第2の周波数範囲で光塩基発生剤が重合されるよう、重複しない吸光度を有する光開始剤及び光塩基発生基を選択することもできる。

30

【0118】

必要に応じて、連鎖移動剤をモノマー混合物に加えて、所望の分子量を有するコポリマーを作製することもできる。連鎖移動剤は、組成物のその他の成分とは非反応性、すなわち他の成分と付加又は縮合しないものであるように選択すべきである。

40

【0119】

有用な連鎖移動剤の例としては、四臭化炭素、アルコール、メルカプタン及びこれらの混合物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。特に有用な非反応性連鎖移動剤の部類には、*Moad, C.L., Moad, G., Rizzardo, E., and Thang, S.H. Macromolecules, 1996, 29, 7717~7726*、並びに参照により本明細書に援用される、出願人らの同時係属出願 *U.S.S.N. 13/169306* 号に記載のメタクリレート二量体及び三量体が含まれる。存在する場合、好ましい連鎖移動剤は、イソオクチルチオグリコレート、メ

50

タクリレート二量体及び三量体、並びに四臭化炭素である。モノマー混合物は、使用する場合、総モノマー混合物100重量部を基準として、最高約5重量部、典型的に約0.01~約5重量部、好ましくは約0.5重量部~約3重量部の連鎖移動剤を更に含んでよい。

【0120】

感圧接着剤はまた、1つ以上の従来添加剤を含有してよい。好ましい添加剤としては、粘着付与剤、可塑剤、染料、酸化防止剤、及びUV安定剤が挙げられる。そのような添加剤は、それらが感圧接着剤の優れた特性に影響を及ぼさない場合に使用され得る。

【0121】

粘着付与剤を使用する場合、総粘着剤ポリマー100重量部に対し最大約100重量%、好ましくは75重量%未満、及びより好ましくは50重量%未満が好適であり得る。実施形態によっては、粘着付与剤は使用されない。(メタ)アクリレートポリマー分散体と共に使用するのに好適な粘着付与剤としては、ロジン酸、ロジンエステル、例えば、ロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステル、テルペンフェノール樹脂、水素添加炭化水素樹脂を含む炭化水素樹脂、及びクマロンインデン樹脂が挙げられる。粘着付与剤の種類及び量は、接触性、固着範囲、固着強度、耐熱性及び固有接着などの特性に影響を及ぼすことができる。

10

【0122】

本発明の接着剤組成物には、所望される場合、可塑剤を含有させてもよい。可塑剤は接着剤を軟化し、結果として基材は接着剤によってより濡れ易くなる。更に、可塑剤の使用は剥離性及びせん断性を含む、接着剤特性を改善し得る。可塑剤は疎水性のオイル、親水性のオイル又はこれらの組み合わせであってよい。可塑剤は、接着剤組成物の約0.1~約20重量%の範囲の量で、好ましくは約0.5~約10重量%の範囲の量で添加することができる。

20

【0123】

有用な可塑剤はアクリル系感圧接着剤と相溶性であり、一度アクリル系感圧接着剤と混合すると、感圧接着剤から相分離しないようなものである。「相分離」又は「相分離する」とは、可塑化接着剤組成物中の純可塑剤に対し、示差走査熱量計(DSC)によって検知可能な、溶融又はガラス転移温度等の、熱遷移が全く見つからないことを意味する。可塑化された接着剤からの又は接着剤中での、可塑剤のある程度の移動(組成物の平衡に又は温度の影響に起因する軽度の分離など)は許容され得るが、可塑剤は接着剤と可塑剤との間に相分離が生じる程には移動しない。可塑剤と接着剤との相溶性は、可塑剤の化学的な性質及び接着剤のモノマー含量にも依存し得る。

30

【0124】

非水性組成物用に、油性種、フタル酸塩(例えば、ジオクチルアジパート、及びビス2-エチルヘキシルアジパート)、クエン酸塩(例えば、トリヘキシルシトレート及びトリオクチルシトレート)、アジパート(例えば、ジオクチルフタル酸、及びビス2-エチルヘキシルフタル酸)並びにマレイン酸塩(例えば、ジブチルマレアート)を使用することもできる。

【0125】

接着剤物品は、可撓性裏張り等の好適な支持体上に接着剤又は接着剤前駆体組成物をコーティングすることによって調製され得る。可撓性裏材に含めることができる材料の例としては、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン(アイソタクチックポリプロピレンを含む)、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(カプロラクタム)、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並びにこれらに類するものが挙げられる。本発明において有用な市販の裏材には、クラフト紙(Monadnock Paper, Inc. から入手可能)、セロハン(Flexel Corp. から入手可能)、Tyvek(商標)及びTypar(商標)(DuPont, Inc. から入手可能)等のスパンボンドポリ(エチレン)及びポリ(プロピレ

40

50

ン)、並びに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)等のポリ(エチレン)及びポリ(プロピレン)から得られる多孔質膜が含まれる。

【0126】

裏材はまた、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、合成繊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。裏張りはまた、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、マーキング印などの、感圧接着剤組成物が利用されていることがかねてから既知であるあらゆる物品の形態を取ってもよい。

10

【0127】

上記組成物は、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って様々な固体基材に塗布することができる。これらの種々のコーティング法は、組成物を様々な厚さで基材上に定置することを可能にし、それにより組成物をより広い範囲で使用することを可能にする。コーティングの厚さは変化しうる。

【実施例】

【0128】

本明細書で使用するとき、すべての割合(%)は別途記載のない限り重量によるものである。核磁気共鳴(NMR)分析は、500MHz Ultrashield Plus instrument(Bruker AXS Inc., Madison, WI)で実施した。赤外線(IR)分光法及び分析は、Nexus 670 FT-IR E.S.P. instrument(Thermo Nicolet Corp., Madison, WI.)で実施した。

20

【0129】

試験方法

180°剥離接着試験法(剥離)

実施例において記載されるとおり、0.5インチ幅×7インチ長さ(12.2cm幅×17.8cm長さ)の粘着剤被覆テープを、100cm×250cmのガラス又はステンレス鋼プレートに載せ、試験サンプルを作製した。試験前にはイソプロパノールを用い拭き取りを行いプレートを洗浄した。テープをパネル上に巻き出し、2kgのローラーを2回通過させた。滑り/剥離試験機(Instrumentors Inc., Strongsville, OH)で試験を実施した。剥離角度180°かつプラテン速度12インチ毎分(0.305m/分)で、10秒かけてプレートからテープを取り外した。テープを取り外すのに必要とされた力を0.5インチ(1.27cm)毎のオンスとして測定し、ニュートン/デシメーター(N/dm)に変換した。各粘着剤に対し試験を2回行い平均を結果とする。

30

【0130】

室温(RT)下、静的せん断強度試験(せん断力)

イソプロパノールにより洗浄しておいたステンレス鋼パネルの端部上に、粘着剤被覆テープの0.5インチ×2インチ(1.27cm×5.08cm)のストリップを配置し、試験サンプルを作製した。テープは0.5インチ×1インチ(1.27cm×2.54cm)だけパネルに重なりあっており、テープの取り付けられていないパネル部分としては1インチ×0.5インチ(2.54cm×1.27cm)を残した。テープをパネル上に巻き出し、2kgのローラーを2回通過させた。テープの自由端部に1000g重量を付加し、破壊が生じるまで、すなわち、プレートから重りが落下するまでサンプルを垂直に吊るすか、又は10,000分間経過時点で試験を終了するかした。破壊までにかかった時間を記録し、破壊が生じなかった場合には10,000分間と記録した。破壊(破壊)

40

50

の様相は、粘着剤の内部が分離し、パネル及びテープ裏材の両方に残留物が残る、凝集 (C)、並びに実質的に後に残らずにテープ裏材からもパネルからも粘着剤が剥離される、粘着剤 (A)、あるいは破壊なし (-) としても記録した。各接着剤に対し 2 又は 3 回の試験の平均を結果とする。

【0131】

高温下 (70)、静的せん断強度試験 (せん断力)

テープ端部には 500 g 重量を付加し、70 に設定したオープン内で、破壊が生じるか又は試験が終了するまでサンプルを吊るしたことを除き、室温下せん断力試験と同様に試験サンプルを作製した。

【0132】

2 - ({ [(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル } アミノ) エチル 2 - メチルアクリレート (NBMA) の調製

4 オンスのガラス製広口びん中で、14.4 g (94 mmol) の 2 - ニトロベンジルアルコール (Alfa Aesar (Ward Hill, MA))、14.6 g (94 mmol) のイソシアナトエチルメタクリレート (Aldrich (Milwaukee, WI)) 及び 1 滴のジラウリン酸ジブチル錫 (Alfa Aesar) を混合し、組成物を調製した。この瓶を密閉し、70 のオープン内に 2 時間置いた。赤外線 (IR) 分光法 (Nexus 670 FT-IR E.S.P., Thermo Nicolet Corp., Madison, WI) による反応混合物の分析により、 2250 cm^{-1} には吸光がなかったことが示され、イソシアネート官能基は実質的に残存していないことが示唆された。冷却した反応混合物に 40 mL のトルエンを加え、広口瓶を冷蔵庫内に一晩配置した。翌日、形成された白色結晶を濾去し、乾燥して 26.9 g の 2 - ({ [(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル } アミノ) エチル 2 - メチルアクリレート (NBMA) を得た。NMR 及び IR 分光法解析により、生成物の構造を確認した。

【0133】

ビスニトロベンジルカルバメート (BNBC) の調製

4 オンスのガラス製広口びん中で、6.1 g (40 mmol) の 2 - ニトロベンジルアルコール、2, 2, 4 - 及び 2, 4, 4 - 異性体 (TCI America, Portland, OR) の混合物を有する 4.2 g (20 mmol) のトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、並びに 1 滴のジラウリン酸ジブチル錫を混合し、組成物を調製した。この瓶を密閉し、70 のオープン内に 2 時間置いた。IR 分光法による反応混合物の分析により、 2250 cm^{-1} には吸光がなかったことが示され、イソシアネート官能基は実質的に残存していなかったことが示唆された。生成物 (粘稠な淡黄色の油) の NMR 及び IR 分光法分析は、ビスニトロベンジルカルバメートの構造と一致した。

【0134】

トリスニトロベンジルカルバメート (TNBC) の調製

4 オンスのガラス製広口びん中で、5.1 g (33 mmol) の 2 - ニトロベンジルアルコール、6.0 g (11 mmol) のトリイソシアネート (Tolonate HDT (Perstorp, Cranbury, NJ)) 及び 1 滴のジラウリン酸ジブチル錫を混合し、組成物を調製した。この瓶を密閉し、70 のオープン内に 2 時間置いた。IR 分光法による反応混合物の分析により、 2250 cm^{-1} には吸光がなかったことが示され、イソシアネート官能基は実質的に残存していなかったことが示唆された。生成物 (粘稠な淡黄色の油) の NMR 及び IR 分光法分析は、トリスニトロベンジルカルバメートの構造と一致した。

【0135】

2 - ビニル - 4, 4 - ジメチル - 5 - オキサゾロン (VDM) の調製

S. M. Heilmann et al., Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 22, 3149 ~ 3160 (1984) に記載の手順にしたがって、反応性モノマー、2 - ビニル - 4, 4 - ジメチル - 5 - オキサゾロンを調製した。

10

20

30

40

50

【0136】

付加断片化連鎖移動剤 (AFM) の調製

米国特許第4,547,323号 (Carlson, G.M.) の実施例1に記載の手順にしたがって、並びにMoad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; and Thang, S.H. *Macromolecules*, 1996, 29, 7717~7726における記載の通りに、メチルメタクリレートオリゴマー混合物を調製した。

【0137】

(実施例1)

160gの酢酸エチルを入れた16オンスの広口アンバー瓶に、70gのIOA (イソ-オクチルアクリレート)、16.6gのIBoA (イソボルニルアクリレート)、0.88gのGMA (グリシジルメタクリレート)、1.91gのNBMA、及び88mgの反応開始剤 (2,2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル (Vazo 67)、DuPont, Wilmington, DE) を加え、組成物を調製した。広口瓶に15分間窒素を吹き込み、蓋をして、60 に設定したlaundrometer (Atlas, Inc. Athens, GA) 内に2日間配置した。得られる粘着剤ポリマー溶液を室温に冷却した。

【0138】

(実施例2~4)

下塗りしたPETフィルム (Mitsubishi Hostaphan (商標) 3S ABポリエステルフィルム、Mitsubishi Polyester Film Inc., Greer, SC) の下塗り面上に、実施例1の粘着剤ポリマー溶液をナイフコーティングした。100 に設定したオープンに被覆フィルムを少なくとも約30分間配置し、約2~3mil (約50~75 μ m) 厚の粘着剤層を有する感圧性粘着剤被覆フィルムを形成した。表1に示す通りのUV暴露量 (照射量) で、粘着剤被覆フィルムを紫外線 (Sylvania Blacklight F40/3508L) に暴露した。フィルムを粘着剤テープに裁断し、ガラスに対する剥離粘着力 (剥離)、並びに室温下 (RT) 及び70 下でのステンレス鋼に対する静的せん断強度 (せん断力) について試験した。結果を表1に示す。

【0139】

【表1】

表1

実施例	UV照射量 (mJ/cm ²)	剥離 (N/dm)	室温下でのせん断		70°C下でのせん断	
			(分)	破壊	(分)	破壊
2	1300	44	4238	C	+10,000	--
3	545	71	7	C	1	C
4	なし	0	2	C	1	C

【0140】

(実施例5)

組成物に、GMAの代わりに0.88gのVDMを使用したことを除き、実施例1に記載の通りに粘着剤ポリマー溶液を調製した。

【0141】

(実施例6~9)

実施例5の粘着剤ポリマー溶液を使用し、かつ粘着剤フィルムは、石英UV Hバルブを有するUVランプ (Fusion UV Systems INC., Gaitherburg, MD) に、表2に示す照射量で曝露したことを除き、実施例2~4に記載のとおり感圧粘着剤テープを作製し、試験した。剥離及びせん断試験の結果も表2に示す。

。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 2 】

【 表 2 】

表 2

実施例	UV照射量 (mJ/cm ²)	剥離 (N/dm)	室温下でのせん断		70℃下でのせん断	
			(分)	破壊	(分)	破壊
6	200	32	244	C	+10,000	--
7	400	21	+10,000	--	+10,000	--
8	600	20	+10,000	--	+10,000	--
9	なし	150	2	C	0	--

10

【 0 1 4 3 】

(実施例 1 0)

GMAは加えず、1.91gではなく0.96gのNBMAを使用したことを除き、実施例1に記載の通りに粘着剤ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液を室温に冷却した後、0.39gのエポキシ官能性架橋剤(3,4エポキシシクロヘキシルメチル3,4エポキシシクロヘキシルカルボキシラート(ERL 4221), Polysciences (Warrington, PA))を広口瓶に加えた。広口瓶に蓋をし、ローラーミル上で約1時間混合した。

【 0 1 4 4 】

(実施例 1 1 ~ 1 5)

実施例10の粘着剤ポリマー溶液を使用し、粘着剤被覆フィルムを表3に示すUV照射量で曝露したことを除き、実施例6~9に記載のとおり粘着剤テープを作製し、試験した。剥離及びせん断試験結果も表3に示す。

20

【 0 1 4 5 】

【 表 3 】

表 3

実施例	UV照射量 (mJ/cm ²)	剥離 (N/dm)	室温下でのせん断		70℃下でのせん断	
			(分)	破壊	(分)	破壊
11	1200	26	+10,000	--	+10,000	--
12	800	28	+10,000	--	+10,000	--
13	400	44	+10,000	--	+10,000	--
14	200	45	119	C	14	C
15	なし	133	1	C	1	C

30

【 0 1 4 6 】

(実施例 1 6 ~ 1 9)

広口アンバー瓶中で、表4に示す重量%量でIOA、AA(アクリル酸、Alfa Aesar)、及びVDMを混合し、実施例16の組成物を調製した。反応物(IOA、AA、及びVDM)を合計すると、ポリマー材料の100%となる。100重量%のポリマー材料に対し、0.1重量%の光開始剤(2-ジメトキシ-2-ジフェニルエタノン(IRGACURE 651)、Ciba Specialty Chemicals、Tarrytown, NY)及び0.015重量% IOTG(イソ-オクチルチオグリコレート、Aldrich)を広口瓶に加え、混合した。2枚のpEVAフィルム(0.065mm厚EVAフィルム(VA-24)、Flint Hills Resources (Wichita, KS))の端部をヒートシールすることによりパウチを形成した。パウチの重量は約1.4gであった。気泡が混入しないよう注意し、気泡は除去しながら組成物のうち28gをパウチに入れた。パウチをシールし、17に設定した一定温度の水浴に浸漬し、組成物を重合させるために、両面に対し8分間紫外線を照射した(Sylvania Blacklight 350nm)。パウチ中に収容されている重合粘着剤

40

50

を生成物として得た。

【0147】

広口アンバー瓶中で、表4に示す量でIOA、BA（ブチルアクリレート、Aldrich）、IBoA、HBAGE（4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、日本化成株式会社、日本、東京）及びNBMAを混合し、実施例17～19の組成物を調製した。ポリマー反応物質（IOA、BA、IBoA、HBAGE、NBMA）100重量%に対し、0.2%の光開始剤（ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキド（IRGACURE 819）（Ciba Specialty Chemicals）、及び0.1%のAFMをジャーに加え、混合した。組成物をパウチ中に密封し、パウチに、出力強度の中央値を430nmに有する高強度可視青色光（Sylvania Super Blue F40T12）を照射したことを除き実施例16と同様に重合させた。

10

【0148】

【表4】

表4

実施例	% IOA	% BA	% IBOA	% AA	% VDM	% HBAGE	% NBMA
16	90	0	0	7	3	0	0
17	45	42.5	5	0	0	5	2.5
18	45	45	0	0	0	5	5
19	46	45	5	0	0	2.5	1.5

20

【0149】

（実施例20～26）

実施例17、18、及び19の接着剤を入れたパウチを混合して、表5に示す感圧接着剤組成物を調製した。パウチを、高温ミキサー（Half Size Mixer, C. W. Brabender, Hackensack, NJ）で100毎分回転で145にて5分間混合した。次に混合チャンバを100に冷却し、混合パドルを逆回転させて、冷却させた粘着剤材料を排出及び回収した。実施例22～26では、ミキサー中で粘着剤溶解物に粘着付与剤樹脂を加え、更に10分間混合した後、排出及び冷却した。使用した粘着付与剤樹脂は、水素化ロジンエステル（Foral 85E; Eastman Chemical Co.; Kingsport TN）及び炭化水素樹脂（Escorez 2520; Exxon Mobile Chemical Co.; Houston, TX）であった。

30

【0150】

PETフィルム（Hostaphan（商標）3SABフィルム）の下塗り処理した表面と、シリコン処理した剥離ライナ（Silphan S36, Siliconature SPA, Godegardi Sant' Urbano, Italy）との間に約1.5gの粘着剤材料を配置し、粘着剤構成体を作製した。この構成体を、プレート温度を80に設定した加熱したプレス機（Carver, Inc. (Wabash, IN)）プレートの間に配置した。構成体は、粘着剤材料が約0.2mmの厚さになるまで圧縮した。剥離ライナを取り外し、表5に示すと通りのUV照射を提供する石英UV Hバルブを使用して、被覆粘着剤フィルムにUVランプ下を通過させた。次に、粘着剤フィルムを0.5"×6"（1.27cm×15.2cm）のストリップに切断し、ステンレス鋼上でせん断力について（70下）、並びにステンレス鋼上で剥離力について試験した。結果を表5に示す。

40

【0151】

【表 5】

表 5

実施例	粘着剤/g	Foral 85E (g)	Escorez (g)	UV照射量 (mJ/cm ²)	70°C下でのせん断 (分)	剥離 (N/dm)
20	実施例17/27	0	0	0	3	NM
21	実施例17/27	0	0	1200	+10,000	18
22	実施例17/14	12.6	1.4	1200	+10,000	27
23	実施例18/18.76	8.4	0.84	1200	+10,000	3
24	実施例18/14	12.6	1.4	1200	+10,000	11
25	実施例19/18.76	8.4	0.84	1200	+10,000	12
26	実施例19/14	12.6	1.4	1200	7	NM

10

NM : 測定せず

【0152】

(実施例27~37)

実施例16の粘着剤のパウチ、BNBC又はTNBCのいずれか、並びに所望により粘着付与剤樹脂を表6に示す通りの量で使用したことを除き、実施例22~26のとおりに感圧粘着剤組成物を調製した。BNBC、TNBC、及び所望により粘着付与剤樹脂を粘着剤溶解物に加え、更に10分間混合した後、組成物を排出した。

20

【0153】

【表 6】

表 6

実施例	粘着剤 (g)	BNBC (g)	TNBC (g)	Foral (g)	Escorez (g)	UV照射量 (mJ/cm ²)	70°C下でのせん断 (分)	剥離 (N/dm)
27	27	0.5	0	0	0	0	5	NM
28	27	0.5	0	0	0	900	28	NM
29	27	0.5	0	0	0	1200	54	NM
30	27	0	0.35	0	0	900	41	NM
31	27	0	0.35	0	0	1200	282	NM
32	27	0	1.0	0	0	1500	+10,000	50
33	20.7	0	1.0	6.44	0.84	1200	11	NM
34	27	0	1.0	0	0	600	1680	30
35	27	0	1.0	0	0	1200	+10,000	23
36	27	0	1.0	0	0	1500	+10,000	27
37	20	0	0.7	8.68	1.12	1500	+10,000	53

30

NM : 測定せず

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2013/031847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J4/00 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) C09J C08F		
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.
X	DE 102 37 950 A1 (TESA AG [DE]) 11 March 2004 (2004-03-11) claim cllaim 5 -----	1-52
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 25 July 2013		Date of mailing of the international search report 01/08/2013
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 Friederich, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/031847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10237950	A1	11-03-2004	
		AU 2003266248 A1	08-04-2004
		DE 10237950 A1	11-03-2004
		EP 1532182 A1	25-05-2005
		ES 2277147 T3	01-07-2007
		JP 2005536620 A	02-12-2005
		US 2006052475 A1	09-03-2006
		WO 2004026922 A1	01-04-2004

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K 5/20 (2006.01)	C 0 8 K 5/20	
C 0 8 K 5/435 (2006.01)	C 0 8 K 5/435	
C 0 8 K 5/3435 (2006.01)	C 0 8 K 5/3435	
C 0 9 J 7/02 (2006.01)	C 0 9 J 7/02	Z
C 0 9 J 133/14 (2006.01)	C 0 9 J 133/14	
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), 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, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 フォーノフ, アン アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72) 発明者 カルーソ デイリー, メアリー エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72) 発明者 クラッパー, ジェイソン ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72) 発明者 ヤート, セルカン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72) 発明者 クレブスキー, ラリー アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72) 発明者 ガッドム, パブ エヌ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

F ターム(参考) 4J002 BG071 EP006 ES016 ET006 EU046 EV286 FD146 GJ01

4J004 AA10 AB01 AB07

4J040 DF061 EH012 GA13 JA09 JB08 JB09 KA13 LA06

4J100 AE18Q AK31Q AK32Q AK38Q AL03Q AL04P AL04Q AL05Q AL08P AL08Q

AL10Q AQ15Q BA14Q BA15Q BA19Q BA34Q BA38Q BA41Q BA42Q BA51Q

BC04Q BC08P BC43Q BC54Q BC79P BC80Q BD10Q CA03 CA04 CA05

CA06 DA36 EA01 FA03 JA05