

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-526644

(P2024-526644A)

(43)公表日 令和6年7月19日(2024.7.19)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 201/10 (2006.01)	C 0 9 J 201/10	4 J 0 4 0
C 0 9 J 11/08 (2006.01)	C 0 9 J 11/08	
C 0 9 J 11/04 (2006.01)	C 0 9 J 11/04	
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 183/04 (2006.01)	C 0 9 J 183/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全35頁) 最終頁に続く		
(21)出願番号 特願2024-500239(P2024-500239)	(71)出願人 501305888	
(86)(22)出願日 令和4年7月6日(2022.7.6)	ボスティク エス アー	
(85)翻訳文提出日 令和6年3月1日(2024.3.1)	フランス国 コロンブ 9 2 7 0 0 リュ	
(86)国際出願番号 PCT/FR2022/051353	デスティエンヌ ドルブ 4 2 0	
(87)国際公開番号 WO2023/281215	(74)代理人 110002077	
(87)国際公開日 令和5年1月12日(2023.1.12)	園田・小林弁理士法人	
(31)優先権主張番号 2107428	(72)発明者 マメリ, ファディル	
(32)優先日 令和3年7月8日(2021.7.8)	フランス国 6 0 2 8 0 ヴネット, ザ	
(33)優先権主張国・地域又は機関 フランス(FR)	ック デュ ボワ ドゥ プレザンス, リ	
(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(72)発明者 ラルーシュ, ラウセーヌ	
最終頁に続く	フランス国 6 0 2 8 0 ヴネット, ザ	
	ック デュ ボワ ドゥ プレザンス, リ	
	ュ デュ シャン カイヨー, 1 0 1,	
	最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 シリル末端ポリマーを含む新規架橋性組成物および対応する自己接着性物品

(57)【要約】

1)

- 加水分解性アルコキシシラン基を含む少なくとも1種のポリマー(A);
- 少なくとも1種の粘着付与樹脂(B);
- 好ましくは疎水性である、少なくとも1種の焼成シリカ(C);
- 少なくとも1種の架橋触媒(D); および
- シルセスキオキサン樹脂(E)

を含む、架橋性接着性組成物。

2) 架橋状態の前記接着性組成物からなる自己接着性層でコーティングされた支持体層を含む、自己接着性物品。

3) 15 ~ 200 の範囲の温度で加熱することにより前記組成物を架橋することを、前記物品の製造方法、およびそれを使用する接着接合方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 加水分解性アルコキシシラン基を含む少なくとも 1 種のポリマー (A) ;
- 少なくとも 1 種の粘着付与樹脂 (B) ;
- 少なくとも 1 種の焼成シリカ (C) ;
- 少なくとも 1 種の架橋触媒 (D) ; および
- シルセスキオキサン樹脂 (E)

を含むことを特徴とする、架橋性接着性組成物。

【請求項 2】

ポリマー (A) が、少なくとも 1 種、好ましくは少なくとも 2 種の式 (I) :

10

- $\text{Si}(\text{R}^4)_p(\text{OR}^5)_{3-p}$ (I)

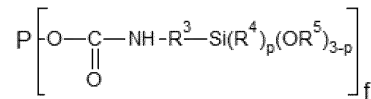
[式中、

- R^4 は、1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状または分枝状のアルキルラジカルを表し、いくつかの R^4 ラジカルが存在する場合、これらのラジカルは同一であるか、または異なる可能性があり；
- R^5 は、1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状または分枝状のアルキルラジカルを表し、いくつかの R^5 ラジカルが存在する場合、これらのラジカルは同一であるか、または異なる可能性があり、2 つの OR^5 基が 1 つの同じ環に關与し得る可能性があり；
- p は、0、1、または 2 に等しい、好ましくは 0 または 1 に等しい整数である] の加水分解性基を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の接着性組成物。

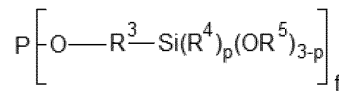
20

【請求項 3】

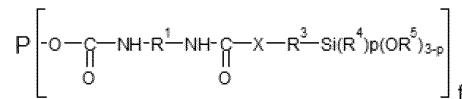
ポリマー (A) が、式 (I I)、(I I I)、または (I V) :



(II)



(III)



(IV)

30

[式中、

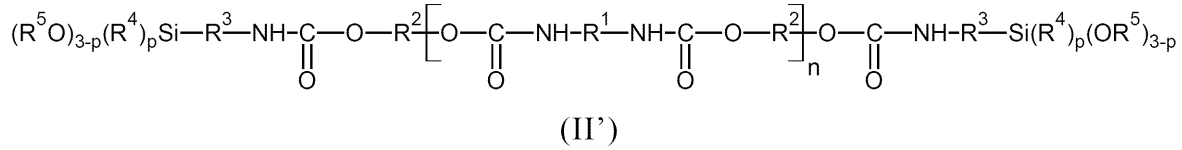
- P は、1 個または複数のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、またはケイ素を任意選択で含み、好ましくは $100 \text{ g/mol} \sim 48600 \text{ g/mol}$ 、より特定すると $300 \text{ g/mol} \sim 18600 \text{ g/mol}$ 、またはさらには $500 \text{ g/mol} \sim 12600 \text{ g/mol}$ の範囲の数平均モル質量を示す、飽和または不飽和の直鎖状または分枝状のポリマーラジカルを表し、
- R^1 は、芳香族または脂肪族の直鎖状、分枝状または環状であり得る、5 ~ 15 個の炭素原子を含む 2 価の炭化水素ラジカルを表し、
- R^3 は、1 ~ 6 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子を含む、直鎖状または分枝状の 2 価のアルキレンラジカルを表し、
- X は、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^7-$ または $-\text{S}-$ から選択される 2 価のラジカルを表し、
- R^7 は、1 ~ 20 個の炭素原子を含み、1 個または複数のヘテロ原子も含み得る、直鎖状または分枝状のアルキルラジカルを表し、

50

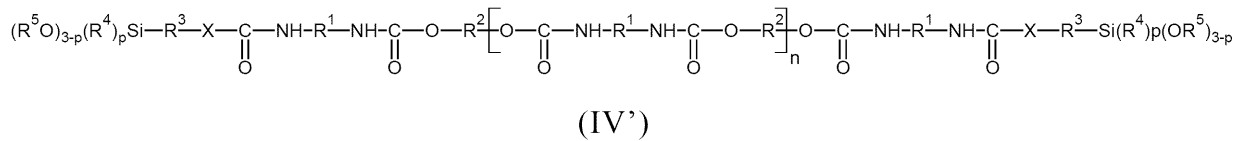
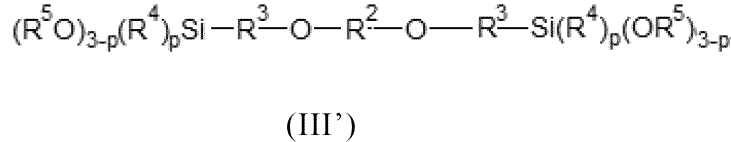
- f は、1～6の範囲、好ましくは2～5の範囲、好ましくは2～4の範囲、より好ましくは2～3の範囲の整数である]のうちの1つに相当することを特徴とする、請求項2に記載の接着性組成物。

【請求項4】

ポリマー(A)が、式(II')、(III')、または(IV'):



10



20

[式中、

- R² は、1個または複数のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、またはケイ素を任意選択で含み、好ましくは100g/mol～48600g/mol、より特定すると300g/mol～18600g/mol、またはさらには500g/mol～12600g/molの範囲の数平均モル質量を示す、飽和または不飽和の直鎖状または分枝状の2価の炭化水素ラジカルを表し、

- n は0以上の整数である]のうちの1つに相当することを特徴とする、請求項3に記載の接着性組成物。

30

【請求項5】

粘着付与樹脂(B)が、

- (i) フリーデル-クラフツ触媒の存在下でのテルペン炭化水素とフェノールとの重合によって得られる樹脂；

- (ii) -メチルスチレンの重合を含む方法によって得られる樹脂であって、前記方法がフェノールとの反応を含むことも可能である、樹脂；

- (iii) 天然由来のロジンまたは変性ロジン(例えば、マツのガムから抽出されたロジン、樹木の根から抽出されたウッドロジン、および水素化、二量体化、重合、またはモノアルコールもしくはポリオール、例えばグリセロールもしくはペンタエリスリトールでエステル化されたそれらの誘導体)；

40

- (iv) 石油画分から生じる約5、9、または10個の炭素原子を有する不飽和脂肪族炭化水素の混合物の水素化、重合、または共重合(芳香族炭化水素との)によって得られる樹脂；

- (v) テルペン樹脂(フリーデル-クラフツ触媒の存在下でのテルペン炭化水素、例えばモノテルペン(またはピネン)の重合から一般に生じる)；

- (vi) 天然テルペンをベースとする共重合体(例えば、スチレン/テルペン、-メチルスチレン/テルペン、およびビニルトルエン/テルペン)；あるいは

- (vii) 100で100Pa.s未満の粘度を有するアクリル樹脂から選択されることを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の接着性組成物。

50

【請求項 6】

焼成シリカ (C) が疎水性であることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の接着性組成物。

【請求項 7】

疎水性焼成シリカ (C) が、焼成シリカをポリジメチルシロキサンで処理することによって得られることを特徴とする、請求項 6 に記載の接着性組成物。

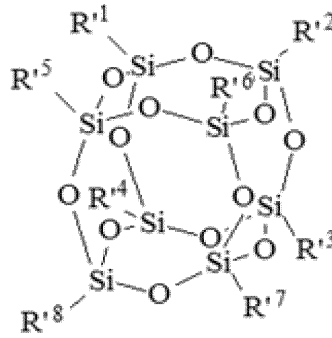
【請求項 8】

焼成シリカ (C) が、少なくとも $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の BET 比表面積を有することを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の接着性組成物。

10

【請求項 9】

シルセスキオキサン樹脂 (E) が、以下の一般式 (V) :



20

(V)

[式中、 $R'^1 \sim R'^8$ の各々は、互いに独立して、

- 水素原子、

- 直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルコキシラジカル、 $1 \sim 30$ 個の炭素原子を含む直鎖状または分枝状のアルキルラジカル、 $2 \sim 30$ 個の炭素原子を含むアルケニルラジカル、 $6 \sim 30$ 個の炭素原子を含む芳香族ラジカル、 $3 \sim 30$ 個の炭素原子を含むアリルラジカル、 $3 \sim 30$ 個の炭素原子を含む環状脂肪族ラジカル、および $1 \sim 30$ 個の炭素原子を含むアシルラジカルからなる群から選択されるラジカル、ならびに

30

- $-OSiR'^9R'^{10}$ 基であって、 R'^9 および R'^{10} が各々、互いに独立して、水素原子、または直鎖状もしくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル、直鎖状もしくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、フェニル、 $C_3 \sim C_6$ アリルラジカル、環状 $C_3 \sim C_8$ 脂肪族ラジカル、および $C_1 \sim C_4$ アシルラジカルからなる群から選択されるラジカルを表す、 $-OSiR'^9R'^{10}$ 基；

から選択される基を表し、ただし、

- $R'^1 \sim R'^8$ ラジカルの中の少なくとも 1 つのラジカルが $C_1 \sim C_4$ アルコキシラジカルであり；

40

- $R'^1 \sim R'^8$ ラジカルの中の少なくとも 1 つのラジカルがフェニルラジカルである

] に相当することを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の接着性組成物。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の接着性組成物であって、

- 3 重量% ~ 90 重量% の少なくとも 1 種のポリマー (A) ；

- 8 重量% ~ 80 重量% の少なくとも 1 種の粘着付与樹脂 (B) ；

- 1 重量% ~ 10 重量% の焼成シリカ (C) ；

- 0.01 重量% ~ 10 重量% の架橋触媒 (D) ；および

- 0.1 重量% ~ 20 重量% のシルセスキオキサン樹脂 (E) ；

を含み、これらの重量百分率は、前記組成物の総重量を基準にして示されていることを特

50

徴とする、接着性組成物。

【請求項 1 1】

自己接着性層でコーティングされた支持体層を含む自己接着性物品において、前記自己接着性層が、架橋状態の請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の接着性組成物からなることを特徴とする、自己接着性物品。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の自己接着性物品の製造方法において、

- (a) 運搬面にコーティングすることにより、前記組成物を適用すること；
 - (b) 1 5 ~ 2 0 0 の範囲の温度で加熱することにより、前記組成物を架橋すること；および次いで
 - (c) 架橋接着性組成物の層を、支持体層上または非粘着性保護フィルム上に積層するかまたは移動させること
- を含むことを特徴とする、製造方法。

10

【請求項 1 3】

架橋する工程 b) が 1 5 ~ 4 5 の範囲の温度、好ましくは常温、とりわけ 1 8 ~ 2 5 、特に 2 3 で行われることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の自己接着性物品の製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 1 に記載の自己接着性物品を使用する接着接合方法において、以下の工程：

- a) 非粘着性保護層が存在する場合、そのような層を除去すること；
 - b) 製品の表面に自己接着性物品を適用すること；および
 - c) 前記物品に圧力をかけること
- を含むことを特徴とする、方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明の主題は、少なくとも 1 種の加水分解性アルコキシシラン基を含むポリマーをベースとする新規架橋性接着性組成物である。本発明は、自己接着性物品、特に、架橋状態の前記組成物からなる自己接着性層でコーティングされた支持体層を含む自己接着性支持体にも関する。最後に、本発明は、前記物品の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 2】

感圧接着剤 (P S A) は、それでコーティングされた支持体層に、常温での即時粘着性を付与する物質である。しばしば「タック」という用語で示されるこの即時粘着性により、前記自己接着性支持体は、穏やかかつ短時間の圧力の影響下で、全ての種類の基材に瞬時に接着することが可能になる。

【0 0 0 3】

通常、剥離試験によって評価されるその接着性により、前記自己接着性支持体はその後、接着性シールによって前記基材に堅固に取り付けられる。

【0 0 0 4】

P S A は、自己接着性物品、例えば、永久的または一時的な接着接合作業中であるかを問わず、情報 (例えば、バーコード、名称、または価格) を提示する目的で、および / または装飾目的で物品に付けられる自己接着性ラベルの製造に広く使用されている。

40

【0 0 0 5】

P S A は、多様な用途の自己接着性テープの製造においても使用されている。例えば、日常生活で広く使用されている透明接着テープ以外に、段ボール包装の形成および組立て；建設業における塗装作業のための表面の保護；建物または建築物の建設における様々な要素、例えばパネル、レンガ、突起物の取付けおよび保持；特に輸送業における、平らな、または特定の断面を有する金属、プラスチック、またはガラス部品、例えば電気ケーブル、プラスチックフィルム、窓ガラス、金属板、銘刻文字、ロゴ、座席の部品、ダッシュ

50

ボード、プラスチックまたは布地の壁、流体の循環用の導管またはパイプの取付けおよび保持；建築分野における、適合されたカーペットの両面接着テープによる接着接合を挙げることができる。

【0006】

自己接着性物品（例えば、自己接着性ラベルおよび/またはテープ）の製造の目的で、PSAは一般に、以下に「単位面積当たりの重量」という用語で示される量（一般に g/m^2 で示される）の割合で、大きなサイズの支持体層（適切な場合、印刷可能なもの）の表面全体に、連続コーティングプロセスによって適用する。支持体層は、例えば紙、または一つもしくは複数の層を有するポリマー材料からなるフィルムである。支持体層を覆う自己接着性組成物の層は、それ自体を、例えばシリコンフィルムからなる非粘着性の保護層（しばしば剥離ライナーとして公知である）で覆うことができる。得られる多層システムは一般に、最大で幅2 mおよび直径1 mの大型リールの形態で巻き取ることによって包装し、これを保管および輸送することができる。

10

【0007】

これらの多層システムは次に、支持体層の印刷可能な面に所望の情報および/または装飾要素を印刷し、その後、所望の形状およびサイズに切断することを含む変形プロセスによって、最終ユーザーが適用することができる自己接着性着ラベルに変換することができる。非粘着性の保護層は、接着性層を変性することなく容易に除去され得、接着性層は支持体層に付いたままである。その非粘着性の保護層から分離した後、ラベルは、手作業で、または自動包装ラインのラベル貼り機を用いて、コーティングする物品に適用する。

20

【0008】

これらの多層システムは、必要であれば、その最終的な用途、例えばエレクトロニクス産業において、産業での用途であるか一般大衆用であるかを問わず、多様なサイズおよび多様な形状の部品の組立てに有用な特定の形状の切断または予備切断を伴って、所定の幅および長さのロールとして切断および包装することによって、自己接着性テープに変換することもできる。

【0009】

PSAは、その高い常温タックにより、自己接着性ラベルおよび/またはテープを、コーティングされる基材（または物品）に（例えば、ラベルに関してはボトルに、あるいはテープに関しては形成される包装ボードに）迅速に保持するまたは取り付けることを可能にし、高い工業生産率の達成に好適である。

30

【0010】

ラベルおよび/またはテープの基材への接着性が、取付けをもたらす接着シールが広い範囲内で変化し得る温度に曝される（したがって、ラベルおよび/またはテープでコーティングされた物品と同様に）場合にも維持されることが望ましい、PSAの用途の分野が存在する。例としては、エンジンの近くに位置する動力車（または他の車両）のある特定の部品、または包装中に高温の液体を受け取るように設計された包装材料、あるいは製造ラインからの出発時に高温でラベリングされる物品（例えば、タイヤ）上にラベルを配置することを挙げることができる。また、例えば飛行機または他の車両の内装トリムの場合のように、良好な耐熱性が必要である部品の組立てに自己接着性テープを使用することも挙げることができる。

40

【0011】

この分野の用途によく使用されるPSAは、非常に大きい数平均分子量（ M_n ）のアクリレート型のポリマー（または共重合体）を含む。後者は、水性エマルジョンまたは有機溶液の形態で提供される。しかしながら、このようなPSAを支持体層上にコーティングすることは、エマルジョンを乾燥する追加の工程か、または有機溶媒の蒸発に関連する工業的な健康および安全性の問題を考慮した特定のプラントのいずれかを提供する必要があるという事実により、工業的なレベルでは困難である。いずれの場合も、アクリル樹脂の不愉快な臭いに関連する欠点も考慮しなければならない。

【0012】

50

特許US6486229には、粘着付与樹脂、光重合開始剤、およびマルチブロック放射状スチレン-ブタジエン共重合体を含むUV架橋性ホットメルト接着性組成物が記載されており、そのブタジエンブロックは高含有量のペンダントビニル基を有する。この組成物は、非架橋状態で支持体層にコーティングし、次に紫外線照射に曝露することにより架橋する。こうして得られた自己接着性支持体は、高温での良好な粘着が必要とされるテープおよびラベルの用途に特に好適である。国際出願WO2004/011559には、アクリル共重合体、光重合開始剤、および多官能性(メタ)アクリレートを含む、コーティングすることができるアクリル組成物が記載されている。この組成物は、紫外線照射に曝露することにより架橋して、高性能PSAを生成することもできる。

【0013】

しかしながら、紫外線照射によりPSAを得るこれらの技術は、UVランプに関連する工業的な健康の問題およびこれらのランプの短い寿命に伴うコストから生じる欠点を示す。さらに、PSAの単位面積当たりの重量が高い、例えば単位面積当たりの重量が 150 g/m^2 を超える自己接着性支持体の場合、架橋性接着性層の厚さ全体にわたってUV照射を透過させることが困難であるため、広い温度範囲、特に高温での接着性の維持を確保することが困難である。最後に、UV照射への曝露により架橋することの別の欠点は、組成物がUV照射にそれ以上曝露されなくなるとすぐに架橋が停止し；したがって、架橋反応は、コーティングされた支持体層が製造ラインから出た後、例えば保管中に継続することができず終了することである。

【0014】

特にBostik S.A.の3件の特許出願：WO09/106699、EP2336208、およびWO2020/128200により、加熱によって架橋可能なアルコキシシラン末端を有するポリウレタン(またはポリエーテル)をベースとする接着性組成物が既に公知である。これらの接着性組成物は、溶媒および水を有利に含まない。それらを支持体上にコーティングし、 $50 \sim 150$ の温度に加熱すると、水分の存在下で化学的架橋反応も行われた後に、接着性(または剥離)およびタックの必要とされる特性を示す自己接着性支持体が生成することになる。この架橋反応により、シロキサン結合を含む三次元ポリマーネットワーク構造を有し、自己接着性支持体の基材への取付けをもたらす接着シールが形成されることになる。したがって、前記自己接着性支持体は、自己接着性ラベルおよび/またはテープの製造に使用され得る。

【0015】

Bostik SAの特許出願WO12/090151には、アルコキシシラン末端を有するポリウレタン(またはポリエーテル)をベースとする接着性組成物を架橋する方法が記載されており、この方法は、温度が $50 \sim 200$ であり、相対湿度が好ましくは約50%の値で制御される、温度湿度制御チャンバー内でCaroll型のガイド手段を用いる。

【0016】

Bostik SAの特許出願FR3013993には、反応性プレポリマー、特にアルコキシシラン末端を有するプレポリマーを含む接着性組成物を適用する方法が記載されており、前記方法は、適用ノズルを用いて $50 \sim 200$ の間の温度で支持体に前記組成物を高温適用する上流で、誘導ケーブルに電気を供給することにより前記組成物をラインで加熱することを含む。

【0017】

本発明の目的は、アルコキシシラン末端を有するポリマーをベースとする架橋性接着性組成物を架橋することにより、自己接着性物品、特に自己接着性支持体の製造プロセスを簡易にすることである。

【0018】

本発明の別の目的は、アルコキシシラン末端を有するポリマーをベースとする架橋性接着性組成物を提供することであり、これにより、自己接着性物品、特に自己接着性支持体を、より低い温度、特に 50 未満の温度、さらには常温で架橋することによって製造す

10

20

30

40

50

ることが可能になる。

【0019】

本発明の別の目的は、アルコキシシラン末端を有するポリマーをベースとする架橋性接着性組成物を提供することであり、これにより、自己接着性物品、特に自己接着性支持体を、相対湿度を制御または調節することなく架橋することによって製造することが可能になる。

【0020】

本発明の別の目的は、常温および/または周囲湿度で、短縮された時間で架橋する架橋性接着性組成物を提供することである。

【0021】

本発明の別の目的は、支持体にコーティングし、次いで架橋した後に、接着性およびタックの好適な特性を有する感圧接着剤をもたらす架橋性接着性組成物を提供することである。

【0022】

本発明の別の目的は、こうして得られた自己接着性支持体の基材への取付けをもたらす接着シールが、PSAの単位面積当たりの重量が高い場合を含め、広い温度範囲にわたって必要とされる粘着を維持することである。

【0023】

本発明の別の目的は、接着シールが改良された機械的強度を示すことである。

【0024】

これらの目的は、以下に記載する接着性組成物および自己接着性支持体によって、完全または部分的に達成され得ることが現在見出されている。

【発明を実施するための形態】

【0025】

架橋性接着性組成物：

したがって、第1に、本発明の主題は架橋性接着性組成物であって、

- 加水分解性アルコキシシラン基を含む少なくとも1種のポリマー（A）；
- 少なくとも1種の粘着付与樹脂（B）；
- 少なくとも1種の焼成シリカ（C）；および
- 少なくとも1種の架橋触媒（D）

を含むことを特徴とする、架橋性接着性組成物である。

【0026】

現在、前記架橋性組成物は、常温および周囲湿度で、かなり短縮された架橋時間をもたらすことが見出されている。したがって、前記架橋性組成物は、その支持体層へのコーティングとその架橋の後、より低い温度で加熱する工程を使用し、かつ高い相対湿度を必要としないプロセスの最後に、または加熱する工程および/もしくは湿度を制御する工程を必要としないプロセスの最後に、自己接着性支持体を有利にもたらすことができる。

【0027】

さらに、前記自己接着性支持体は、基材、例えばステンレス鋼上での接着性（または剥離）の適合特性も示し、これにより、前記基材に堅固に取り付けることが可能となる。前記支持体の基材への取付けをもたらす接着シールは、125の一定温度でのせん断試験における改良された耐性により、全く驚くべきことにはるかに良好な温度粘着を保持する。

【0028】

最後に、架橋状態の架橋性接着性組成物からなる自己接着性層は、破断応力の測定によって定量化される、より大きな機械的強度を有利に有する。

【0029】

ポリマー（A）：

本発明の意味において、「加水分解性アルコキシシラン基を含むポリマー（A）」という用語は、少なくとも1種、好ましくは少なくとも2種の式（I）：

10

20

30

40

50



[式中、

- R^4 は、1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状または分枝状のアルキルラジカルを表し、いくつかの R^4 ラジカルが存在する場合、これらのラジカルは同一であるか、または異なる可能性があり；
- R^5 は、1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状または分枝状のアルキルラジカルを表し、いくつかの R^5 ラジカルが存在する場合、これらのラジカルは同一であるか、または異なる可能性があり、2 つの OR^5 基が 1 つの同じ環に關与し得る可能性があり；
- p は、0、1、または 2 に等しい、好ましくは 0 または 1 に等しい整数である] の加水分解性基を含むポリマーを意味すると理解される。

10

【 0 0 3 0 】

加水分解性アルコキシシラン基は、好ましくは前記ポリマーの末端に位置する。しかしながら、鎖の中間の位置は除外されない。ポリマー (A) は、接着性組成物の適用前に架橋されない。接着性組成物は、その架橋が可能となる条件下で適用される。

【 0 0 3 1 】

したがって、ポリマー (A) は、多少粘性のある液体の形態で一般に提供されるシリル変性ポリマーである。好ましくは、ポリマー (A) は、特に 2 3 において、1 0 ~ 2 0 0 Pa . s の範囲、好ましくは 2 0 ~ 1 7 5 Pa . s の範囲の粘度を示し、前記粘度は、例えば、2 3 および相対湿度 5 0 % において Brookfield 型の方法に従って測定される (S 2 8 針) 。

20

【 0 0 3 2 】

ポリマー (A) は、好ましくは 2 種の式 (I) の基を含むが、3 ~ 6 種の式 (I) の基を含むこともできる。

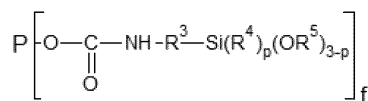
【 0 0 3 3 】

好ましくは、ポリマー (A) は、5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 g / m o l の範囲、より好ましくは 7 0 0 ~ 2 0 0 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量 (M n) を示す。ポリマーの数平均分子量 (M n) は、当業者に周知の方法、例えば N M R およびポリスチレン型の標準物質を用いたサイズ排除クロマトグラフィーによって計算または測定され得る。

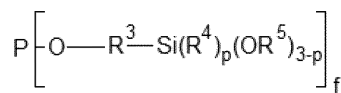
【 0 0 3 4 】

本発明の一実施形態によれば、ポリマー (A) は、式 (I I) 、 (I I I) 、または (I V) :

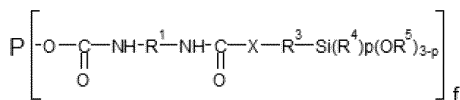
30



(II)



(III)



(IV)

40

[式中、

- R^4 、 R^5 、および p は、上記の式 (I) 中と同じ意味を有し、
- P は、1 個または複数のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、またはケイ素を任意選択で含み、好ましくは 1 0 0 g / m o l ~ 4 8 6 0 0 g / m o l 、より特定すると 3 0

50

0 g / m o l ~ 1 8 6 0 0 g / m o l、またはさらには 5 0 0 g / m o l ~ 1 2 6 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量 (M n) を示す、飽和または不飽和の直鎖状または分枝状のポリマーラジカルを表し、

- R¹ は、芳香族または脂肪族の直鎖状、分枝状、または環状であり得る、5 ~ 1 5 個の炭素原子を含む 2 価の炭化水素ラジカルを表し、

- R³ は、1 ~ 6 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子を含む、直鎖状または分枝状の 2 価のアルキレンラジカルを表し、

- X は、- N H -、- N R⁷ -、または - S - から選択される 2 価の基を表し、

- R⁷ は、1 ~ 2 0 個の炭素原子を含み、1 個または複数のヘテロ原子も含み得る、直鎖状または分枝状のアルキルラジカルを表し、

- f は、1 ~ 6 の範囲、好ましくは 2 ~ 5 の範囲、好ましくは 2 ~ 4 の範囲の整数であり、より好ましくは 2 ~ 3 の範囲の整数である] のうちの 1 つに相当する。

【 0 0 3 5 】

好ましくは、上の式 (I I)、(I I I)、および / または (I V) において、P は、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルポリウレタン、ポリオレフィンポリウレタン、ポリアクリレートポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、およびブロックポリエーテル / ポリエステルポリウレタンから非限定的に選択されるポリマーラジカルを表す。

【 0 0 3 6 】

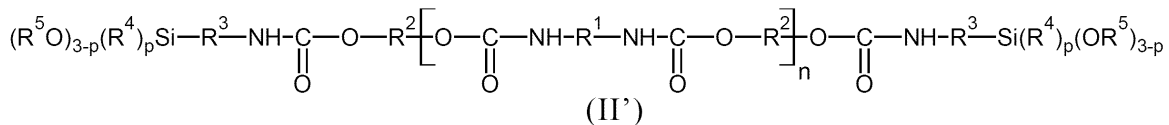
例えば、文献 E P 2 4 6 8 7 8 3 には、P がポリウレタン / ポリエステル / ポリエーテルブロックを有するポリマーラジカルを表す式 (I I) のシリル変性ポリマーが記載されている。

【 0 0 3 7 】

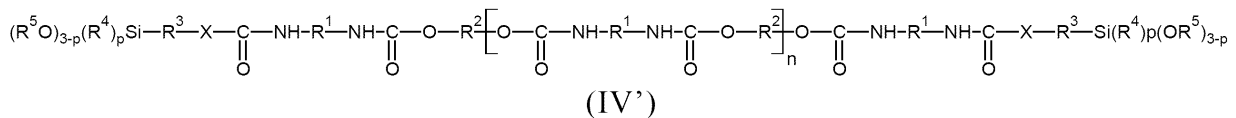
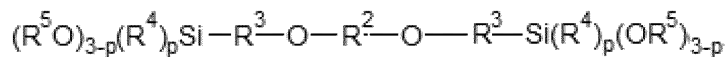
一実施形態によれば、シリル変性ポリマーは、シリル変性ポリウレタン、シリル変性ポリエーテル、およびそれらの混合物から選択される。

【 0 0 3 8 】

特定の実施形態によれば、シリル変性ポリマー (A) は、式 (I I ')、(I I I ')、または (I V ') :



30



40

[式中、

- R¹、R³、R⁴、R⁵、X、R⁷、および p は、上記の式 (I I)、(I I I)、および (I V) 中と同じ意味を有し、

- R² は、1 個または複数のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、またはケイ素を任意選択で含み、好ましくは 1 0 0 g / m o l ~ 4 8 6 0 0 g / m o l、より特定すると 3 0 0 g / m o l ~ 1 8 6 0 0 g / m o l、またはさらには 5 0 0 g / m o l ~ 1 2 6 0 0 g / m o l の範囲の数平均分子量 (M n) を示す、飽和または不飽和の直鎖状または分枝

50

状の 2 価の炭化水素ラジカルを表し、

- n は 0 以上の整数である] のうちの 1 つに相当する。

【 0 0 3 9 】

上で規定された式 (I I ')、(I I I ')、または (I V ') のシリル変性ポリマーにおいて、 R^2 ラジカルが 1 個または複数のヘテロ原子を含む場合、前記ヘテロ原子は鎖末端に存在しない。換言すると、シリル変性ポリマーの隣接する酸素原子に結合した 2 価の R^2 基ラジカルの自由原子価は、それぞれ炭素原子から生じる。したがって、 R^2 ラジカルの主鎖は、2 つの末端の各々において炭素原子で終端し、そして前記炭素原子が自由原子価を示す。

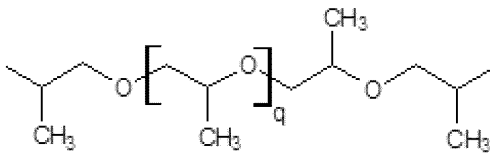
【 0 0 4 0 】

一実施形態によれば、シリル変性ポリマー (A) は、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリシロキサンポリオール、およびポリオレフィンポリオール、ならびにそれらの混合物から選択されるポリオールから得られ、より好ましくは、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアクリレートジオール、ポリシロキサンジオール、ポリオレフィンジオール、およびそれらの混合物から選択されるジオールから得られる。上記の式 (I I ')、(I I I ')、および (I V ') のポリマーの場合、そのようなジオールは、式 $H O - R^2 - O H$ で表され得、式中、 R^2 は式 (I I ')、(I I I ')、または (I V ') 中と同じ意味を有する。

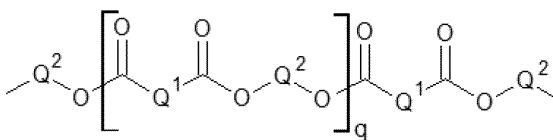
【 0 0 4 1 】

例えば、式 (I I ')、(I I I ')、および (I V ') に存在することができる型のラジカルのうち、以下の 2 価のラジカルを挙げることができ、下のその式は、2 つの自由原子価を示す：

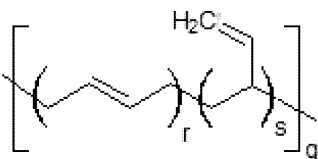
- ポリプロピレングリコールの誘導体：



- ポリエステルジオールの誘導体：



- ポリブタジエンジオールの誘導体：



- ポリアクリレートジオールの誘導体：

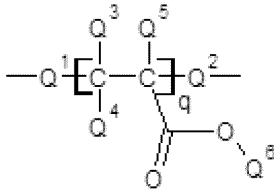
10

20

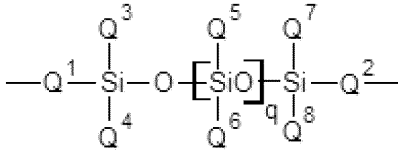
30

40

50



- ポリシロキサンジオールの誘導体：



10

【0042】

上の式において、ラジカルおよび添え字の意味は以下の通りである：

- q は、 R^2 ラジカルの数平均分子量が $100 \text{ g/mol} \sim 48600 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $300 \text{ g/mol} \sim 18600 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $500 \text{ g/mol} \sim 12600 \text{ g/mol}$ の範囲となるような整数を表し、
- r および s は、 R^2 ラジカルの数平均分子量 (M_n) が $100 \text{ g/mol} \sim 48600 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $300 \text{ g/mol} \sim 18600 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $500 \text{ g/mol} \sim 12600 \text{ g/mol}$ の範囲となるような、ゼロまたはゼロではない整数を表し、 $r + s$ の合計はゼロ以外であると理解され、
- Q^1 は、好ましくは $1 \sim 18$ 個の炭素原子、より好ましくは $1 \sim 8$ 個の炭素原子を示す、飽和または不飽和の直鎖状または分枝状の脂肪族または芳香族の2価のアルキレンラジカルを表し、
- Q^2 は、好ましくは $2 \sim 36$ 個の炭素原子、より好ましくは $1 \sim 8$ 個の炭素原子を示す直鎖状または分枝状の2価のアルキレンラジカルを表し、
- Q^3 、 Q^4 、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 、および Q^8 は、互いに独立して、水素原子、または好ましくは、 $1 \sim 12$ 個の炭素原子、好ましくは $2 \sim 12$ 個の炭素原子、より好ましくは $2 \sim 8$ 個の炭素原子を示すアルキル、アルケニルもしくは芳香族ラジカルを表す。

20

30

【0043】

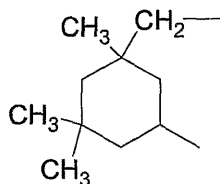
本発明による組成物の一実施形態によれば、シリル変性ポリマー(A)は、式(II')、(III')、および(IV')に現れる R^2 ラジカルが、ポリエーテルラジカル、好ましくはポリ(オキシアルキレン)ラジカルを表し、より好ましくはさらに、上に示された式に相当するポリプロピレングリコールから誘導されるラジカルを表すようなものである。

【0044】

一実施形態によれば、 R^1 は、以下の2価のラジカルのうちの1つから選択され、下のその式は2つの自由原子価を示す：

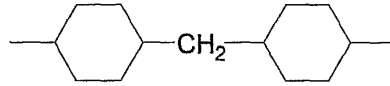
40

a) イソホロンジイソシアネート(IPDI)から誘導される2価のラジカル：



b) ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H12MDI)から誘導される2価のラジカル

50

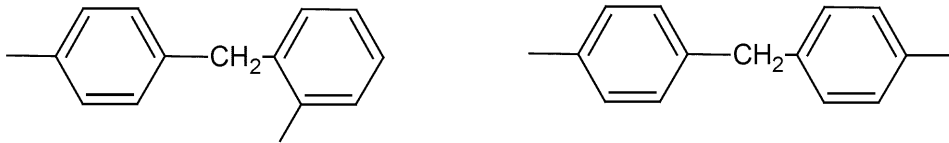


c) トルエンジイソシアネート (TDI) から誘導される 2 価のラジカル



10

d) ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) の 4, 4' および 2, 4' 異性体から誘導される 2 価のラジカル

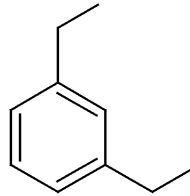


20

e) ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) から誘導される 2 価のラジカル

- (CH₂)₆ -

f) m-キシリレンジイソシアネート (m-XDI) から誘導される 2 価のラジカル。



30

【 0 0 4 5 】

式 (II) または (II') のポリマーは、文献 EP 2 3 3 6 2 0 8 および WO 2 0 0 9 / 1 0 6 6 9 9 に記載された方法に従って得られ得る。当業者であれば、異なる種類のポリオールを使用する場合に、これらの 2 つの文献に記載された製造方法をどのように適応させるかを知っているであろう。式 (II) に相当するポリマーのうち、

- Geniosil (登録商標) STP - E 1 0 (Wacker から入手可能) : ジメトキシ型の 2 つの基 (I) を含み、数平均分子量 8 8 8 9 g / mol を示し、R³ はメチル基を表す、ポリエーテル (n は 0 に等しく、p は 1 に等しく、R⁴ および R⁵ はメチル基を表す) ;

40

- Geniosil (登録商標) STP - E 3 0 (Wacker から入手可能) : 数平均分子量 1 4 4 9 3 g / mol を有し、ジメトキシ (メチル) シリルメチルカルバメートからなる 2 つの末端基を有するポリプロピレングリコールであり、すなわち式 (II') において、n は 0 に等しく ; p は 1 に等しく ; R⁴ および R⁵ はメチル基を表し、R³ はメチル基を表す ;

- Desmoseal (登録商標) S X P 2 6 3 6 (Bayer から入手可能) : トリメトキシ型の 2 つの基 (I) を含み、数平均分子量 1 5 0 3 8 g / mol を示し、R³ は n - プロピレン基を表す、ポリウレタン (n は 0 以外であり、p は 0 に等しく、R⁵

50

はメチル基を表す)
を挙げることができる。

【0046】

式(III)または(III')のポリマーは、例えば文献1829928に記載された方法に従って、ポリエーテルジアリルエーテルのヒドロシリル化によって得られる。式(III)に相当するポリマーのうち、

- ジメトキシ型の2つの基(I)を含み、14000~16000g/molの範囲の数平均分子量を有する、ポリエーテル(pは1に等しく、R⁴およびR⁵はメチル基を表す)に相当する、ポリマーMS S A X(登録商標)350(カネカから入手可能)；

- ジメトキシ型の2つの基(I)を含み、16000~18000g/molの数平均分子量を示し、R³はエチル基を表す、ポリエーテル(pは1に等しく、R⁴およびR⁵はメチル基を表す)に相当する、ポリマーMS S A X(登録商標)260(カネカから入手可能)；

- ジメトキシ型の2つの基(I)を含み、約22000g/molの範囲の数平均分子量を有する、ポリエーテル(pは1に等しく、R⁴はメチル基を表す)に相当する、ポリマーMS S 3 0 3 H(カネカから入手可能)

を挙げることができる。

【0047】

式(IV)または(IV')のポリマーは、例えば、ポリオールを1種または複数のジオシアネートと反応させ、その後アミノシランまたはメルカプトシランと反応させることによって得ることができる。式(IV)または(IV')のポリマーを調製するための方法は、文献EP2583988に記載されている。当業者であれば、異なる種類のポリオールを使用する場合に、この文献に記載された製造方法をどのように適応させるかを知っているであろう。式(IV)または(IV')に相当するポリマーのうち、

- Spur+(登録商標)1050MM(Momentiveから入手可能)：トリメトキシ型の2つの基(I)を含み、数平均分子量16393g/molを示し、R³はn-プロピル基を表す、ポリウレタン(nは0以外であり、pは0に等しく、R⁵はメチル基を表す)；

- Spur+(登録商標)Y-19116(Momentiveから入手可能)：トリメトキシ型の2つの基(I)を含み、15000~17000g/molの範囲の数平均分子量を示し、R³はn-プロピル基を表す、ポリウレタン(nは0以外であり、R⁵はメチル基を表す)を挙げることができる。

【0048】

本発明の好ましい実施形態によれば、接着性組成物は、式(II)および/もしくは(II')の少なくとも1種のシリル変性ポリマー(A)、または式(III)および/もしくは(III')の少なくとも1種のシリル変性ポリマーを含む。

【0049】

本発明の非常に特に好ましい実施態様によれば、ポリマー(A)は、式(II')のシリル変性ポリマーであり、式中、nは0に等しく、R²はポリエーテル、好ましくはポリ(オキシアルキレン)ジオール、より特定するとさらにはポリプロピレングリコールから誘導される2価のラジカルである。

【0050】

粘着付与樹脂(B)：

本発明による架橋性接着性組成物は、少なくとも1種の粘着付与樹脂(B)も含む。

【0051】

前記樹脂は、シリル変性ポリマー(A)と相容性のある任意の樹脂であり得る。

【0052】

「相容性のある粘着付与樹脂」という用語は、ポリマー(A)と50%/50%の割合(特に、重量による)で混合したときに、実質的に均一な混合物を与える粘着付与樹脂を示すと理解される。

10

20

30

40

50

【0053】

樹脂(B)は、

- (i) フリーデル - クラフツ触媒の存在下でのテルペン炭化水素およびフェノールの重合によって得られる樹脂；
 - (ii) -メチルスチレンの重合を含む方法によって得られる樹脂であって、前記方法がフェノールとの反応を含むことも可能である、樹脂；
 - (iii) 天然由来のロジンまたは変性ロジン（例えば、マツのガムから抽出されたロジン、樹木の根から抽出されたウッドロジン、および水素化、二量体化、重合、またはモノアルコールもしくはポリオール、例えばグリセロールもしくはペンタエリスリトールでエステル化されたそれらの誘導体）；
 - (iv) 石油画分から生じる約5、9、または10個の炭素原子を有する不飽和脂肪族炭化水素の混合物の水素化、重合、または共重合（芳香族炭化水素との）によって得られる樹脂；
 - (v) テルペン樹脂（フリーデル - クラフツ触媒の存在下でのテルペン炭化水素、例えばモノテルペン（またはピネン）の重合から一般に生じる）；
 - (vi) 天然テルペンをベースとする共重合体（例えば、スチレン/テルペン、-メチルスチレン/テルペン、およびビニルトルエン/テルペン）；あるいは
 - (vii) 100 で100 Pa・s未満の粘度を有するアクリル樹脂；
- およびさらにはこれらの樹脂の混合物から有利に選択される。

10

【0054】

20

このような樹脂は市販されており、上で規定された種類(i)、(ii)、(iii)、および(iv)の樹脂うち、以下の製品を挙げるができる。

- 種類(i)の樹脂：約870 Daの数平均分子量(Mn)を有する、DRTから入手可能なDertophene（登録商標）1510；約630 Daに等しい数平均分子量(Mn)を有する、同社から入手可能なDertophene（登録商標）H150；約1200 Daの数平均分子量(Mn)を有する、Arizona Chemicalから入手可能なSylvarez（登録商標）TP95；
- 種類(ii)の樹脂：フェノールの作用なしで -メチルスチレンを重合することによって得られる、900 Daの数平均分子量(Mn)を有する、Cray Valleyから入手可能なClearack（登録商標）W100；約1740 Daの数平均分子量(Mn)を有し、その生成の方法はフェノールの添加も含む、これもArizona Chemicalから入手可能なSylvarez（登録商標）510；
- 種類(iii)の樹脂：ロジンとペンタエリスリトールのエステルであり、Arizona Chemicalから入手可能であり、約1700 Daの数平均分子量(Mn)を有する、Sylvalite（登録商標）RE100；
- 種類(iv)の樹脂：約550 g/molの数平均分子量(Mn)を有する、Eastmanから入手可能なPicco（登録商標）AR100。

30

【0055】

好ましい代替の形態によれば、樹脂(B)として、種類(i)または(iv)の樹脂から選択される樹脂が使用される。

40

【0056】

焼成シリカ(C)：

焼成シリカ（「ヒュームドシリカ」とも呼ばれる）は、非常に低い見掛け密度を有し、非常に高い比表面積を有する、非常に微細なシリカ粒子（ナノメートルのオーダーのもの）の形態で提供される。焼成シリカは、水素および酸素の存在下で、ケイ素化合物、例えば四塩化ケイ素（それ自体はケイ素と塩素から調製される）を熱分解することによって得られ得る。

【0057】

焼成シリカは、その構成粒子の表面のシラノール(Si-OH)基の存在により、最初は親水性である。このシラノール基を様々な反応物、一般にシリコン油、例えばポリジ

50

メチルシロキサン (PDMS) と反応させることにより、焼成シリカを疎水性にすることができる。

【0058】

好ましくは、焼成シリカ (C) は、疎水性焼成シリカである。

【0059】

一実施形態によれば、疎水性焼成シリカ (C) は、焼成シリカをポリジメチルシロキサンで処理することによって得られる。

【0060】

一実施形態によれば、焼成シリカ (C) は、少なくとも $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくはさらに $80 \sim 290 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の BET 比表面積を有する。BET 比表面積は、例えば 2010 年 9 月の ISO 9277 規格に従って、Brunauer、Emmett、および Teller (BET) の方法に基づく吸着等温線を決定することにより、当業者に周知の方法で測定される。

【0061】

別の実施形態によれば、焼成シリカ (C) は、例えばローラー圧縮機から、または特許 EP 0280851 に記載される方法から、圧縮処理によって得られる。見掛け密度は、1983 年 8 月の ISO 787/11 規格に従って測定される、タンピングされた見掛け密度の測定によって定量化され、これは概して $50 \sim 200 \text{ g} / \text{l}$ にわたる範囲内にある。

【0062】

このような焼成シリカ、特に疎水性焼成シリカは、例えば Evonik の Aerosil (登録商標) 系の製品など、市販されている。

【0063】

疎水性焼成シリカ (C) の例として、Aerosil (登録商標) R202 を特に挙げることができ、その BET 比表面積は $100 \pm 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、タンピングされた見掛け密度は約 $60 \text{ g} / \text{l}$ であり、これはポリジメチルシロキサンで処理することにより疎水性にされている。Aerosil (登録商標) R202 の構成粒子は、サイズが約 16 nm である。

【0064】

架橋触媒 (D) :

本発明による組成物に使用することができる架橋触媒 (D) は、当業者に公知のシラノール縮合用の任意の触媒であり得る。そのような触媒の例として、チタンの有機誘導体、例えばチタンアセチルアセトネート (DuPont から Tyzor (登録商標) AA75 の名称で市販されている)、アルミニウム、例えばアルミニウムキレート (King Industries から K-KAT (登録商標) 5218 の名称で市販されている)、またはアミン、例えば 1,8-ジアゾピシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エンすなわち DBU を挙げることができる。

【0065】

シルセスキオキサン樹脂 (E) :

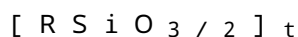
成分 (A)、(B)、(C)、および (D) 以外に、本発明による架橋性接着性組成物は、シルセスキオキサン樹脂 (E) を任意選択で含むこともできる。

【0066】

本発明の好ましい代替態様によれば、本発明による架橋性接着性組成物は、少なくとも 1 種のこのようなシルセスキオキサン樹脂を含む。

【0067】

シルセスキオキサン樹脂は、Si-O-Si 結合を有する多面体構造またはポリマー構造をとることができる有機ケイ素化合物である。これらは一般に、以下の一般式 :



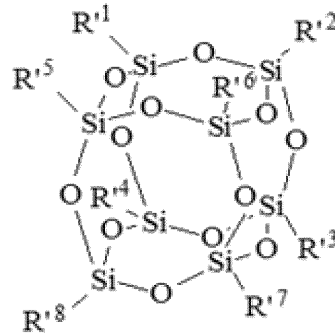
を有し、式中、同一または異なる性質の R は有機ラジカルを表し、t は、6 から 12 まで変化し得る整数であり、t は、好ましくは 6、8、10、または 12 に等しい。

【0068】

一実施形態によれば、シルセスキオキサン（E）は、多面体構造を有する（すなわち、「多面体オリゴマーシルセスキオキサン（Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane）」のPOSS）。

【0069】

好ましくは、シルセスキオキサン樹脂（E）は、以下の一般式（V）：



(V)

10

[式中、 $R'^1 \sim R'^8$ の各々は、互いに独立して、

20

- 水素原子、

- 直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルコキシラジカル、1 ~ 30 個の炭素原子を含む直鎖状または分枝状のアルキルラジカル、2 ~ 30 個の炭素原子を含むアルケニルラジカル、6 ~ 30 個の炭素原子を含む芳香族ラジカル、3 ~ 30 個の炭素原子を含むアリル基、3 ~ 30 個の炭素原子を含む環状脂肪族ラジカル、および 1 ~ 30 個の炭素原子を含むアシルラジカルからなる群から選択されるラジカル、ならびに

- R'^9 および R'^{10} が各々、互いに独立して、水素原子、または直鎖状もしくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルキル、直鎖状もしくは分枝状の $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、フェニル、 $C_3 \sim C_6$ アリルラジカル、環状 $C_3 \sim C_8$ 脂肪族ラジカル、および $C_1 \sim C_4$ アシルラジカルからなる群から選択されるラジカルを表す、 $-OSiR'^9$ R'^{10} 基

30

から選択される基を表し、ただし、

- $R'^1 \sim R'^8$ ラジカルの中の少なくとも 1 つのラジカルは $C_1 \sim C_4$ アルコキシラジカルであり；

- $R'^1 \sim R'^8$ ラジカルの中の少なくとも 1 つのラジカルはフェニルラジカルである

] に相当する。

【0070】

特に、シルセスキオキサン（E）は、ジメチルメトキシフェニルシロキサン（CAS 番号 = 68957-04-0）である。

【0071】

40

シルセスキオキサンは、特に特許出願 WO 2008 / 107331 に記載されている公知の化合物である。一部は市販もされており、例えば Dow から Dow Corning（登録商標）3074 および Dow Corning（登録商標）3037（CAS 番号 = 68957-04-0）の名称で販売されている製品である。

【0072】

他の添加剤：

本発明による架橋性接着性組成物は、吸湿剤、可塑剤、抗酸化剤、顔料、染料、接着促進剤、UV 安定剤、難燃性添加剤、およびさらには充填剤、例えばカーボネートベースの充填剤、例えば炭酸カルシウムタイプの充填剤からなる群から選択される 1 種または複数の添加剤を含むことができる。

50

【0073】

吸湿剤（または乾燥剤）は、例えば、500g/モル未満の分子量を有する非ポリマー性の加水分解性アルコキシシラン誘導体から、好ましくはトリメトキシシラン誘導体およびトリエトキシシラン誘導体から選択され得る。このような薬剤は、典型的には、組成物が使用される前の保管および輸送中の組成物の貯蔵寿命を延長することができる。例えば、
- メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（例えば、MomentiveからSilquest（登録商標）A-174の商品名で入手可能）、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン（例えば、WackerからGeniosil（登録商標）XL33の名称で入手可能）、ビニルトリメトキシシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、またはフェニルトリメトキシシランを挙げることができる。

10

【0074】

吸湿剤は、それが存在する場合、本発明による組成物の総重量に対して、例えば0.1重量%～3重量%または1重量%～2重量%を表すことができる。

【0075】

本発明による組成物は、可塑剤も含むことができる。

【0076】

使用することができる可塑剤の例として、接着剤の分野で一般に使用される任意の可塑剤、例えば、フタレート、ベンゾエート、トリメチロールプロパンエステル、トリメチロールエタンエステル、トリメチロールメタンエステル、グリセロールエステル、ペンタエリスリトールエステル、ナフテン鉱油、アジベート、シクロヘキサジカルボキシレート、流動パラフィン、天然油（任意選択でエポキシ化されたもの）、ポリプロピレン、ポリブチレン、水素化ポリイソブレン、およびそれらの混合物を使用してもよい。

20

【0077】

フタレートのうち、例えば、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジイソドデシル、フタル酸ジベンジル、またはフタル酸ブチルベンジルを挙げることができる。

【0078】

ベンゾエートのうち、例えば、ネオペンチルグリコールジベンゾエート（例えば、LanxessからUniplex（登録商標）512の名称で入手可能）、ジプロピレングリコールジベンゾエート（例えば、EastmanからBenzoflex（登録商標）9-88SGの名称で入手可能）、ジエチレングリコールジベンゾエートとジプロピレングリコールジベンゾエートの混合物（例えばKalama ChemicalからK-Flex（登録商標）850Sの名称で入手可能）、またはさらにはジエチレングリコールジベンゾエートと、ジプロピレングリコールジベンゾエートと、トリエチレングリコールジベンゾエートとの混合物（例えばEastmanからBenzoflex（登録商標）2088の名称で入手可能）を挙げることができる。

30

【0079】

ペンタエリスリトールエステルのうち、例えば、ペンタエリスリチルテトラバレレート（例えば、PerstorpからPevalen（商標）の名称で入手可能）を挙げることができる。

40

【0080】

シクロヘキサジカルボキシレートのうち、例えば、ジイソノニル1,2-シクロヘキサジカルボキシレート（例えば、BASF社からHexamol1 Dinch（登録商標）の名称で入手可能）および1,4-ビス(2-エチルヘキシル)1,4-シクロヘキサジカルボキシレート（例えばConnect ChemicalsからDEHCHの名称で入手可能）を挙げることができる。

【0081】

本発明による組成物中の可塑剤の総含有量は、前記組成物の総重量に対して、0重量%～30重量%、好ましくは1重量%～30重量%、実際にさらには、例えば1重量%～15重量%の範囲とすることができる。

50

【 0 0 8 2 】

本発明による組成物は、抗酸化剤（UV安定剤という用語でも示される）も含むことができる。

【 0 0 8 3 】

抗酸化剤は、熱または光の作用により形成されやすい酸素との反応により生じる劣化から組成物を保護するために導入することができる化合物である。これらの化合物は、フリーラジカルを捕捉する一次抗酸化剤を含むことができる。一次抗酸化剤は、単独で、または他の二次抗酸化剤もしくはUV安定剤と組み合わせて使用され得る。

【 0 0 8 4 】

例えば、BASFにより販売されているIrganox（登録商標）1010、Irganox（登録商標）B561、Irganox（登録商標）245、Irganox（登録商標）1076、またはIrgafos（登録商標）168を挙げるができる。

【 0 0 8 5 】

本発明による組成物の総重量を基準にして、0.1重量%～3重量%、好ましくは1重量%～3重量%の範囲の抗酸化剤の量が、一般に使用される。

【 0 0 8 6 】

一実施形態によれば、本発明による架橋性接着性組成物は、

- 3重量%～90重量%、好ましくは5重量%～80重量%、優先的には10重量%～70重量%、特に20重量%～60重量%、有利には36重量%～56重量%の、加水分解性アルコキシシラン基を含む少なくとも1種のポリマー（A）、
- 8重量%～80重量%、特に15重量%～80重量%、好ましくは20重量%～70重量%、優先的には25重量%～70重量%、とりわけ30重量%～60重量%、有利には40重量%～60重量%の少なくとも1種の粘着付与樹脂（B）、
- 1重量%～10重量%、好ましくは2重量%～8重量%、有利には2重量%～6重量%の焼成シリカ（C）、および
- 0.01重量%～10重量%、好ましくは0.01重量%～5重量%、優先的には0.05重量%～4重量%、有利には0.1重量%～3重量%、特に0.5重量%～2重量%の架橋触媒（D）

を含み、これらの重量百分率は、前記組成物の総重量を基準にして示されている。

【 0 0 8 7 】

本発明の好ましい代替態様によれば、架橋性接着性組成物がシルセスキオキサン樹脂（E）を追加的に含む場合、後者の量は、前記組成物の総重量を基準にして、0.1重量%から20重量%、好ましくは1重量%から20重量%、優先的には2重量%から15重量%、有利には3重量%から12重量%で変化し得る。

【 0 0 8 8 】

本発明による架橋性接着性組成物は、

- 空気を排除して、好ましくは不活性雰囲気下で、ポリマー（A）、粘着付与樹脂（B）、および適切な場合には他の任意選択の添加剤を混合して、部分（PA）を形成する工程；次いで
- 架橋触媒（D）と、存在する場合にはシルセスキオキサン樹脂（E）とを混合して、部品（PB）を形成する工程；次いで
- 50～180、好ましくは100～150の温度で、均質混合物（PC）が得られるまで、部分（PA）中に焼成シリカ（C）を組み込む工程；ならびに最後に
- （PC）を（PB）と混合する工程を含む方法によって調製され得る。

【 0 0 8 9 】

自己接着性物品：

本発明の別の主題は、自己接着性層でコーティングされた支持体層を含む自己接着性物品において、前記自己接着性層が、架橋状態の本発明による接着性組成物からなることを特徴とする、自己接着性物品である。

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

50

本発明の意味において、「自己接着性物品」という用語は、追加の糊または接着剤を使用することなく、手または装置のアイテムを用いた圧力の作用のみによって、表面に接着により結合され得る任意の物品を含む。

【0091】

自己接着性物品は、感圧自己接着性物品である。

【0092】

自己接着性層でコーティングされた支持体層は、「自己接着性支持体」という用語でも示される。

【0093】

これらの物品は、特に、型、ロゴ、画像、または情報を一緒にする、維持する、取り付ける、組み立てる、または単純に固定する、露出させるために、接着により結合する表面に適用する目的を有する。これらの物品は多くの分野、例えば医療分野、衣類、包装、動力車（例えば、ロゴの取付け、レタリング、内装防音、内装トリム、車室内の結合）、または建築（例えば、遮音および断熱、窓の組立て）で使用することができる。これらは、その最終用途に応じて、例えばテープの形態、例えば工業的使用のためのテープ、自作作業用もしくは作業場での固定用のテープ、片面もしくは両面テープ、またはラベル、包帯、手当用品、パッチ、もしくはグラフィックフィルムの形態で作り上げることができる。

10

【0094】

一実施形態によれば、自己接着性物品は、自己接着性多層システム、特に、片面または両面とすることができる自己接着性ラベルまたはテープである。

20

【0095】

支持体層に使用することができる材料は、例えば、任意の種類 of 剛性または可撓性の支持体とすることができる。例えば、発泡体、フェルト、不織布支持体、プラスチック、膜、紙、または1つもしくは複数の層を有するポリマー材料のフィルム、特に非粘着性の保護紙もしくはプラスチックフィルムのタイプの支持体を挙げることができる。

【0096】

支持体層は、例えば、ポリオレフィン、例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、および直鎖状超低密度ポリエチレンを含む、ポリエチレン；ポリプロピレンおよびポリブチレン；ポリスチレン；天然または合成ゴム；ビニル共重合体、例えば可塑化されていてもいなくてもよいポリ塩化ビニル、およびポリ（酢酸ビニル）；オレフィン共重合体、例えばエチレン/メタクリレート共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、およびエチレン/プロピレン共重合体；アクリルポリマーおよび共重合体；ポリウレタン；ポリエーテル；ポリエステル；ならびにこれらの混合物から選択される材料で作製される。好ましくは、支持体層は、アクリルポリマー、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）（配向、無配向、もしくは二軸配向であってもよい）、ポリイミド、ポリウレタン、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、または紙をベースとする。

30

【0097】

一実施形態によれば、本発明による接着性組成物から得られる自己接着性物品は、接着性層でコーティングされた永久的支持体層を含む。好ましくは、接着性層は、好ましくはシリコーン処理された非粘着性の保護紙またはプラスチックフィルムで追加的にコーティングされる。

40

【0098】

別の実施形態によれば、本発明による接着性組成物から得られる自己接着性物品は、好ましくはシリコーン処理された第1の非粘着性保護紙またはプラスチックフィルムからなる非永久的支持体層を含み、前記層は接着性層でコーティングされ、接着性層はそれ自体、第2の非粘着性保護紙またはプラスチックフィルムでコーティングすることもできる。この実施形態は、接着接合による窓の組立てに特に好適であり、より詳細には、二重または三重ガラスからなる剛性パネルを窓のフレームと組み立てるのに特に好適である。この実施形態によれば、前記非永久的支持体層は、窓を組み立てる目的で自己接着性物品を使

50

用するときに使用者により除去されて、その機械的特性、特に破断強度が本発明に従って特に改良された架橋接着性層のみが露出されることが意図されている。

【0099】

非粘着性保護フィルムの代替として、接着性層でコーティングされていない永久的支持体層の裏面が、非粘着性表面、例えばシリコン処理保護層を有することができる。

【0100】

別の実施形態によれば、永久的支持体層は、その面の両方に、同一であっても異なってもよい接着性組成物でコーティングされ、2つの接着性組成物のうちの少なくとも一方は本発明によるものであり、有利には「両面」テープの製造をもたらす。

【0101】

好ましくは、支持体層は、10マイクロメートル～50mmの範囲、より好ましくは100マイクロメートル～20mmの範囲、好ましくは20マイクロメートル～10mmの範囲、より好ましくは20マイクロメートル～1mmの範囲の厚さを示す。

【0102】

ある特定の特殊な場合において、支持体層にコーティングする工程中の接着性層の付着を向上させるために、支持体層に表面処理を行う必要がある。

【0103】

したがって、本発明による自己接着性物品は、2つの基材を接着により結合することができる。自己接着性物品を適用することが意図される基材（「接着により結合される基材」で示される）は、可撓性であっても剛性であってもよい。特に、基材は、上記の支持体層と同じ可撓性の特性を示して、例えば上記のようなリールの形態で巻き取って包装することができる。

【0104】

代替的に、接着により結合される基材は剛性のものとしてすることができる。この場合、基材は、例えば上記のようなリールの形態で巻き取って包装することができない。接着により結合される基材は、例えば、コンクリート、紙、ポリオレフィンタイプの基材、ガラス、セラミック、および金属、特にアルミニウムから選択することができる。

【0105】

架橋状態の本発明による接着性組成物からなり、本発明による自己接着性物品において支持体層を覆う自己接着性層は、好ましくは10 μ m～5000 μ mの範囲の非常に多様な厚さを有することができる。

【0106】

10 μ m～100 μ m、好ましくは20 μ m～50 μ mの範囲の厚さは、自己接着性ラベルの場合に特に好ましいのに対し、はるかにより幅広い間隔の3 μ m～5000 μ mの範囲の厚さは、自己接着性テープで見られ得る。

【0107】

一実施形態によれば、自己接着性物品は、非粘着性保護層（剥離ライナー）を追加的に含む。

【0108】

一実施形態によれば、前記非粘着性層は、接着性組成物の架橋後に、接着剤層に付ける。

【0109】

支持体層は、その2つの面のうち接着性層でコーティングされていない面において、非粘着性保護層、例えばシリコンフィルムで覆われ得る。このようにして、自己接着性物品は、シリコン処理された面への接着性層の接着がないことにより、それ自体に巻き取り、その後全く問題なくほどくことができる。

【0110】

自己接着性物品の製造方法：

本発明の別の主題は、上で規定された自己接着性物品の製造方法において、

- (a) 運搬面にコーティングすることにより、前記組成物を適用すること；

10

20

30

40

50

- (b) 15 ~ 200 の範囲の温度で加熱することにより、前記組成物を架橋すること；および次いで

- (c) 架橋接着性組成物の層を、支持体層上または非粘着性保護フィルム上に積層するまたは移動させること

を含むことを特徴とする、製造方法である。

【0111】

「運搬面」は、本発明の意味において、非粘着性層で覆われたベルトコンベア、または非粘着性保護フィルム（剥離ライナー）、または支持体層のいずれかを意味すると理解されるべきである。

【0112】

運搬面が非粘着性保護フィルムである場合、本発明による自己接着性物品の製造方法は、架橋接着性層を支持体層上に移動させる工程（c）を含むことができる。

【0113】

運搬面が支持体層または非粘着性保護フィルムである場合、本発明による自己接着性物品の製造方法は、接着性層を非粘着性保護フィルム上に積層する工程（c）も含むことができる。

【0114】

本発明の好ましい代替形態によれば、上述の方法の工程（c）は、適切であれば、支持体層が構成される材料の分解温度または軟化点未満の温度に架橋接着性層を冷却した後に、架橋接着性層を可撓性支持体層（プラスチックフィルムとすることができる）上に移動させることからなる。

【0115】

一実施形態によれば、本発明による自己接着性物品の製造方法は、本発明による接着性組成物の第2の層を支持体層上にコーティングする工程（d）と、その後の、15 ~ 200、好ましくは15 ~ 45、好ましくは常温、とりわけ18 ~ 25の範囲、特に23の温度に加熱することにより、工程（d）においてコーティングされた接着性組成物を架橋する工程（e）とを追加的に含む。この実施形態によれば、両面自己接着性物品が得られる。

【0116】

コーティングする工程（a）は、公知のコーティングデバイス、例えばリップノズルまたはカーテンタイプのノズルにより、あるいはローラーを用いて行うことができる。これは、 $3 \text{ g/m}^2 \sim 5000 \text{ g/m}^2$ 、特に $10 \text{ g/m}^2 \sim 5000 \text{ g/m}^2$ の範囲とすることができる、接着性組成物の単位面積当たりの重量を用いる。

【0117】

自己接着性ラベルの製造に必要な接着性組成物の単位面積当たりの重量は、 $10 \text{ g/m}^2 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $20 \text{ g/m}^2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ の範囲とすることができる。自己接着性テープの製造に必要なものは、1面当たり 3 g/m^2 から 5000 g/m^2 、好ましくは 15 g/m^2 から 250 g/m^2 にわたるはるかに広い範囲内で変化することができる。

【0118】

架橋する工程（b）は、本発明の好ましい代替形態によれば、15 ~ 45の範囲の温度、好ましくは常温、とりわけ18 ~ 25、特に23で行われる。

【0119】

一実施形態によれば、コーティングされた接着性組成物は、さらに、架橋する工程（b）の間に、その水分レベルによって特徴付けられる湿潤雰囲気中、特に、水分子が気体 1 m^3 当たり10 ~ 200 g存在する気体環境中での処理に追加的に供される。

【0120】

好ましくは、湿潤雰囲気は、分子の2% ~ 100%が水分子であり、好ましくは分子の3% ~ 50%、より好ましくは3% ~ 10%が水分子である雰囲気である。

【0121】

10

20

30

40

50

水分含有率は、単位体積当たりの水の百分率で表され、これは水分子の数を単位体積中の分子の総数で割ったものに相当する。この度合いは線形の性質であるため、水分含有率は、例えばPID (Proportional-Integral-Derivative) 型のモニターを使用することにより、容易に測定およびモニタリングされる。重量百分率は、分子の総数に対する水分子の数の百分率を0.622倍することにより計算され得る。様々な環境における水分含有率に関する一般的な情報は、W. Wagnerらによる「International Steam Tables - Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97」に記載されている。

【0122】

10

架橋する工程(b)は、本発明のさらに別の好ましい代替形態によれば、湿度を制御せずに、非常に特定すると周囲雰囲気湿度、特に空気1m³当たり20~60gの水、好ましくは40~60g/m³の絶対湿度で行う。

【0123】

この架橋する工程(b)は、特に、接着性組成物の加水分解性アルコキシシラン末端基を有するポリマー鎖の間に、大気の水分子の作用下で、三次元ポリマーネットワークの形成をもたらすシロキサン型の結合を生成する効果を有する。こうして架橋した接着性組成物は、特に、感圧接着剤であり、これは、感圧接着剤でコーティングされた支持体層に望ましい接着性および望ましいタックを与える。

【0124】

20

好ましくは、コーティングは、支持体層または非粘着性保護層上に均一に行うが、コーティングは、最終的な自己接着性物品の所望の形状に適合させることもできる。

【0125】

一実施形態によれば、接着性組成物でのコーティングは、支持体層の2つの面の少なくとも一部分上で行う。支持体層の2つの面をコーティングする場合、接着性組成物は、2つの面で同一であっても異なってもよく、単位面積当たりの重量は、2つの面で同一であっても異なってもよい。

【0126】

本発明の一実施形態によれば、自己接着性物品は、支持体層の1面の少なくとも一部分または2つの面の少なくとも一部分において接着性層を含み、前記接着性層は、任意選択で、非粘着性保護層でコーティングされている。一実施形態によれば、自己接着性物品は、2つの接着性層の各々において2つの非粘着性保護層を含む。この場合、2つの保護層は、同一のもしくは異なる材料で作製することができ、および/または同一のもしくは異なる厚さを有することができる。

30

【0127】

最後に、本発明の主題は、上で規定された自己接着性物品を使用する接着接合方法において、以下の工程：

- a) 非粘着性保護層が存在する場合、そのような層を除去すること；
 - b) 製品の表面に自己接着性物品を適用すること；および
 - c) 前記物品に圧力をかけること
- を含むことを特徴とする、方法である。

40

【0128】

工程b)において、自己接着性物品は、物品の自己接着性部分(自己接着性層によって形成される)が製品の表面に面するように適用する。

【0129】

自己接着性物品が両面物品である実施形態によれば、接着接合方法は、製品の第2の表面を、製品の第1の表面に接着により結合した物品に適用するか、または製品の第1の表面に接着により結合した物品を、製品の第2の表面に適用するかのいずれかの工程を追加的に含む。

【0130】

50

以下の実施例は、単に本発明の説明として提示するものであり、本発明の範囲を限定するものとして解釈するべきではない。

【実施例】

【0131】

例A (WO2020/128200による比較例) :

Geniosil (登録商標) STP-E30をベースとする熱架橋性接着性組成物

A1. 組成物の調製

表1に示される組成物は、まず粘着付与樹脂Picco (登録商標) AR100を減圧下でガラス反応器に導入し、約160 に加熱することにより調製する。次に、樹脂が完全に溶融したら、Geniosil (登録商標) STP-E30を添加する。

【0132】

混合物を減圧下で15分間攪拌し、次に70 に冷却する。触媒 (K-KAT (登録商標) 5218) およびシルセスキオキサンDow Corning (登録商標) 3074を次いで導入する。混合物を減圧下で攪拌しながらさらに10分間維持する。

【0133】

A2. 常温での架橋時間の測定 :

例Aの組成物を、NF T46-002規格に規定されるH2型の試験片に対応する型に充填するように適用し、その厚さは4mmであり、その中央部は、長さ25mmにわたって4x2mmの長方形断面を示す。

【0134】

前記型を常温 (約23) で放置し、組成物の挙動を観察する。完全な架橋に必要な時間は24時間である。

【0135】

A3. 引張試験による破断応力および破断点伸びの測定 :

測定の原理は、デバイスの可動ジョーが100mm/分に等しい一定速度で移動する引張試験デバイスで、架橋接着性組成物からなる上で規定したH2型の試験片を引張り、試験片が破断する瞬間にかけられた応力 (MPa単位) およびさらに試験片の伸び (%単位) を記録することにある。

【0136】

得られた測定結果を表1に示す。

【0137】

A4. 60g/m²に等しい単位面積当たりの重量の割合で架橋組成物でコーティングされたPET支持体層の調製 :

厚さ50μm、寸法20cm x 40cmのポリエチレンテレフタレート (PET) の長方形シートを支持体層として使用する。

【0138】

A1の箇所で得られた組成物を100 に近い温度に予熱し、カートリッジに導入し、そこからビーズを押し出し、これをシートの幅に平行にシートの縁部近くに堆積させる。

【0139】

その後、このビーズに含まれる組成物をシートの表面全体に広げ、実質的に一定の厚さの均一な層を得る。これを行うためにフィルムスプレッター (フィルムアプリケーションとしても公知である) を使用し、シートの縁部から反対側の縁部まで動かす。60g/m²の単位面積当たりの重量に相当する組成物の層をこうして堆積させ、これはおおよそ60μmのオーダーの厚さを表す。

【0140】

こうしてコーティングしたPETシートを次に、組成物の架橋のため、120 のオープン内で湿潤雰囲気 (相対湿度4%) 下に5分間置き、次いで長方形であり同じ寸法のシリコンフィルムのシートからなる非粘着性保護層上に積層する。

【0141】

得られた3重層を、以下に記載する試験に供する。

10

20

30

40

50

【0142】

A4.1 常温での剥離：

接着性は、FINAT Technical Handbook、第6版、2001年に公表されているFINAT No. 1法に記載されている通り、ステンレス板上での180°剥離試験により評価する。FINATは、自己接着性ラベル製造業者および加工業者の国際連盟である。この試験の原理は以下の通りである。

【0143】

長方形のストリップ(2.54cm×15cm)の形態の試験片を、上で得られた3重層から切り出す。

【0144】

この試験片を常温で、周囲雰囲気(約23℃および湿度50%)下で7時間保管する。次に、非粘着性保護層の対応する部分を除去した後、ステンレス鋼板からなる基材に、その長さの2/3にわたって付ける。

【0145】

得られた組立体を常温(約23℃)で20分間放置する。次にこれを引張試験デバイスに入れ、このデバイスは、自由なままである長方形のストリップの端部から開始して、角度180°で毎分300mmの分離速度でストリップの剥離または取外しを行うことができる。機器は、これらの条件下でのストリップの取外しに必要とされる力を測定する。

【0146】

対応する結果をN/2.54cm単位で表し、表1に示す。

【0147】

A4.2 50℃で7日間保管後の剥離：

前述の試験を繰り返すが、ただし、試験片を長方形ストリップの形態で切り出した後、後者を温度50℃で、湿度50%の雰囲気中で7日間保管し、その後、ステンレス鋼板に取り付ける。

【0148】

対応する結果をN/2.54cm単位で表し、表1に示す。

【0149】

A4.3 瞬間接着性(ループ試験としても公知である)：

即時粘着性すなわちタックは、FINAT No. 9法に記載されている瞬間接着性「ループ」試験によって評価され、この原理は以下の通りである。

【0150】

長方形のストリップ(25mm×175mm)の形態の試験片を、上で得られた架橋組成物でコーティングされたPET支持体層から切り出す。

【0151】

非粘着性保護層の全てを除去した後、このストリップの両端部をループを形成するように接合し、その接着性層を外側に向ける。接合された両端を、往復オプションで垂直軸に沿って300mm/分の変位速度を与えることができる引張試験デバイスの可動ジョーに置く。垂直位置に置かれたループの下部をまず、一辺の長さが約25mmの正方形の領域にわたって、25mm×30mmの水平ガラスシートと接触させる。この接触が起こると、ジョーの変位方向が逆になる。タックは、ループがシートから完全に外れるのに必要な力の最大値である。

【0152】

結果をN/(2.54cm)²単位で表し、表1に示す。

【0153】

A4.4 125℃でのせん断強度時間：

上で得られたPET支持体層の高温での接着性の維持を、125℃での静的せん断に対する接着シールの抵抗時間を決定する試験によって評価する。この試験について、FINAT No. 8法を参照する。原理は以下の通りである。

【0154】

10

20

30

40

50

長方形のストリップ（25 mm × 75 mm）の形態の試験片を、上で得られた3重層から切り出し、常温（23℃、湿度50%）で24時間保管する。

【0155】

非粘着性保護層の全てを除去した後、接着ストリップの端部に位置する一辺の長さが25 mmの正方形部分をガラス板に付ける。

【0156】

こうして得られた試験板を、適当な支持体により、125℃のオープン中に実質的に垂直に導入し、長さ50 mmのストリップの接着により結合していない部分は、板の下に配置する。熱平衡後、ストリップの自由なままである部分を1 kgの錘に接続し、デバイス全体を試験期間中常に125℃のオープン内に保持する。

10

【0157】

この錘の影響下で、ストリップの板への付着をもたらす接着シールは、せん断応力に供される。この応力をより効果的にモニタリングするために、試験板を垂直に対して2°の角度をなすように実際に置く。

【0158】

終了時に、この応力の影響下で接着シールが破損した後、ストリップが板から外れる時間を記録する。

【0159】

時間単位で表された結果を表1に示す。

【0160】

A4.5 試験片を50℃で7日間保管した後の125℃でのせん断強度時間：

前述の試験を繰り返すが、ただし、試験片を長方形ストリップの形態で切り出した後、後者を温度50℃で、湿度50%の雰囲気中で7日間保管し、その後、ガラス板に取り付ける。

20

【0161】

時間単位で表された結果を表1に示す。

【0162】

例Bおよび例C：Geniosil（登録商標）STP-E30をベースとする比較接着性組成物

A1の箇所で示した例Aの組成物の調製を繰り返すが、ただし、

30

- 例Bでは：シルセスキオキサンを導入せず、
- 例Cでは：シルセスキオキサンを導入せず、触媒を添加して次に10分間攪拌した後、Aerosil（登録商標）R202を導入し、再び約10分間攪拌を行う。

【0163】

A2、A3、およびA4の箇所に示す、常温での架橋時間の測定、ならびにさらに125℃での引張試験およびせん断強度の試験を繰り返す。表1に示す結果が得られる。

【0164】

本発明による実施例1および実施例2：Geniosil（登録商標）STP-E30をベースとする常温で架橋可能な接着性組成物

A1の箇所に示す例Aの組成物の調製を繰り返すが、ただし、触媒およびシルセスキオキサンを添加して次に10分間攪拌した後、Aerosil（登録商標）R202を導入し、再び約10分間攪拌を行う。

40

【0165】

A2およびA3の箇所に示す、常温での架橋時間の測定および引張試験を繰り返す。表1に示す結果が得られる。実施例2では、例Bと比較して、常温での架橋時間がかなり減少する（2分の1未満）ことが観察される。加えて、実施例2では、例Bと比較して、破断応力が著しく増加することが観察される。実際、シルセスキオキサン樹脂（E）または焼成シリカ（C）を別々に添加すると、破断応力が減少する（例Aおよび例C）。したがって、シルセスキオキサン樹脂（E）と焼成シリカ（C）の組合せの添加で観察される破断応力の増加は、このように全く予想外であり、これらの成分の間の相乗効果を示す。

50

【 0 1 6 6 】

A 4 の箇所を示す自己接着性 P E T 支持体層の調製も繰り返すが、ただし、コーティングされた P E T シートを、架橋のために常温（約 2 3 ）で 7 時間放置し、その後、非粘着性保護層上に積層する。得られた 3 重層を、その後、A 4 . 1 ~ A 4 . 5 の箇所に記載した試験に供し、表 1 に示す結果が得られる。

【 0 1 6 7 】

実施例 1 および実施例 2 では、例 A の結果と実質的に同一である剥離結果（常温で、または 5 0 で 7 日間保管後）が観察される。

【 0 1 6 8 】

これらの 2 つの実施例で得られた瞬間接着性（すなわちタック）の値は、例 A の値より低い 10 が、自己接着性支持体に完全に好適である。

【 0 1 6 9 】

最後に、結果は、シルセスキオキサン樹脂（E）（例 A）の添加が 1 2 5 におけるせん断強度の改良（例 B との比較）をもたらすのに対し、焼成シリカ（C）（例 C）の添加は 1 2 5 におけるせん断強度に事実上影響を及ぼさないことを示している。一方、実施例 1 および実施例 2 の自己接着性 P E T 層で測定された 1 2 5 におけるせん断強度の値は、例 A、例 B および例 C の値よりもはるかに優れた温度粘着を示す。したがって、シルセスキオキサン樹脂（E）と焼成シリカ（C）の組合せの添加により、驚くべきことに、1 2 5 におけるせん断強度を改良することが可能となり、これらの成分は相乗的に作用する。加えて、実施例 1 および実施例 2 の自己接着性 P E T 層は、5 0 で 7 日間保管した後でも、1 2 5 におけるせん断強度のこれらの特性を保持する。 20

30

40

50

表 1

成分		重量/重量%単位での含有量				
		例 A	例 B	例 C	実施例 1	実施例 2
(A)	Geniosil(登録商標) STP-E30	42.4	44.7	42.4	40.84	40.19
(B)	Picco(登録商標) AR100	51.6	54.3	51.6	49.71	48.94
(C)	Aerosil(登録商標) R202	-	-	5	3.5	5.0
(D)	K-KAT(登録商標) 5218	1	1	1	0.98	0.98
(E)	Dow Corning(登録商標) 3074	5	-	-	4.97	4.89
常温での架橋時間(時間)		24	18	5.67	ND	7
常温での剥離(N/2.54 cm)		19	ND	ND	21	20
50°Cで7日後の剥離 (N/2.54 cm)		22	ND	ND	21	20
瞬間接着 (N/(2.54 cm) ²)		36	ND	ND	23	18
125°Cでのせん断強度時間 (時間)		24	16	15.5	70	40
50°Cで7日後の125°Cでの せん断強度時間(時間)		25	ND	ND	70	42
破断応力(MPa 単位)		0.16	0.28	0.11	ND	0.39
破断点伸び(%単位)		326	ND	ND	ND	300

ND = 決定せず

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/FR2022/051353
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J 201/10</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/38</i> (2018.01)i; <i>C08G 65/336</i> (2006.01)i; <i>C08K 9/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 171/02</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/08</i> (2006.01)i 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; C08J; C08K; C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019147925 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 05 September 2019 (2019-09-05) claim 1 claim 10 paragraph [0056] - paragraph [0057] paragraph [0065] - paragraph [0074]	1-14
A	EP 2615147 A1 (KANEKA CORP [JP]) 17 July 2013 (2013-07-17) claim 1 paragraph [0112] - paragraph [0119] page 15; table 1	1-14
A	JP 2014001319 A (AICA KOGYO CO LTD) 09 January 2014 (2014-01-09) paragraph [0026] table 1	1-14
A	EP 1095981 A1 (CEMEDINE CO LTD [JP]) 02 May 2001 (2001-05-02) paragraph [0029] table 2	1-14
<input checked="" 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 13 October 2022		Date of mailing of the international search report 03 November 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Costantini, Nicola Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2022/051353

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0336431 A2 (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND [JP]) 11 October 1989 (1989-10-11) claims 1-8 page 7, line 57 - page 8, line 14 page 8, line 29 - line 33 page 8, line 50 - line 53 page 9, line 3 - line 6 page 9, line 18 - line 27	1-14
A	WO 2020128200 A1 (BOSTIK SA [FR]) 25 June 2020 (2020-06-25) cited in the application claims 1-15	1-14
A	WO 2015195391 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 23 December 2015 (2015-12-23) claims 1,7-9,22,28 page 27, line 18 - page 42	1-14

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2022/051353

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2019147925	A	05 September 2019	JP	6967999	B2	17 November 2021
				JP	2019147925	A	05 September 2019
EP	2615147	A1	17 July 2013	CN	103108934	A	15 May 2013
				EP	2615147	A1	17 July 2013
				JP	5844264	B2	13 January 2016
				JP	WO2012033030	A1	20 January 2014
				US	2013225745	A1	29 August 2013
				US	2016032159	A1	04 February 2016
				WO	2012033030	A1	15 March 2012
JP	2014001319	A	09 January 2014	JP	6013035	B2	25 October 2016
				JP	2014001319	A	09 January 2014
EP	1095981	A1	02 May 2001	AU	5598999	A	26 April 2001
				CA	2287622	A1	25 April 2001
				DE	69914914	T2	23 December 2004
				EP	1095981	A1	02 May 2001
				JP	3638430	B2	13 April 2005
				JP	H11302527	A	02 November 1999
				US	6306966	B1	23 October 2001
				US	RE41805	E	05 October 2010
EP	0336431	A2	11 October 1989	AU	3258689	A	12 October 1989
				CA	1338924	C	25 February 1997
				DE	68920614	T2	06 July 1995
				EP	0336431	A2	11 October 1989
				ES	2070136	T3	01 June 1995
				US	5631082	A	20 May 1997
WO	2020128200	A1	25 June 2020	CN	113412291	A	17 September 2021
				EP	3898748	A1	27 October 2021
				FR	3090679	A1	26 June 2020
				JP	2022514367	A	10 February 2022
				US	2022049143	A1	17 February 2022
				WO	2020128200	A1	25 June 2020
WO	2015195391	A1	23 December 2015	TW	201604259	A	01 February 2016
				US	2017321088	A1	09 November 2017
				WO	2015195391	A1	23 December 2015

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051353

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	C09J201/10 C09J7/38 C09J175/08	C08G65/336 C08K9/06 C09J171/02
ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09J C08J C08K C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 2019 147925 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 5 septembre 2019 (2019-09-05) revendication 1 revendication 10 alinéa [0056] - alinéa [0057] alinéa [0065] - alinéa [0074] -----	1-14
A	EP 2 615 147 A1 (KANEKA CORP [JP]) 17 juillet 2013 (2013-07-17) revendication 1 alinéa [0112] - alinéa [0119] page 15; tableau 1 -----	1-14
A	JP 2014 001319 A (AICA KOGYO CO LTD) 9 janvier 2014 (2014-01-09) alinéa [0026] tableau 1 -----	1-14
		-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
13 octobre 2022	03/11/2022	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Costantini, Nicola	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n° PCT/FR2022/051353

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 095 981 A1 (CEMEDINE CO LTD [JP]) 2 mai 2001 (2001-05-02) alinéa [0029] tableau 2 -----	1-14
A	EP 0 336 431 A2 (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND [JP]) 11 octobre 1989 (1989-10-11) revendications 1-8 page 7, ligne 57 - page 8, ligne 14 page 8, ligne 29 - ligne 33 page 8, ligne 50 - ligne 53 page 9, ligne 3 - ligne 6 page 9, ligne 18 - ligne 27 -----	1-14
A	WO 2020/128200 A1 (BOSTIK SA [FR]) 25 juin 2020 (2020-06-25) cité dans la demande revendications 1-15 -----	1-14
A	WO 2015/195391 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 23 décembre 2015 (2015-12-23) revendications 1,7-9,22,28 page 27, ligne 18 - page 42 -----	1-14

10

20

30

40

1

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (avril 2005)

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051353

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2019147925 A	05-09-2019	JP 6967999 B2 JP 2019147925 A	17-11-2021 05-09-2019
EP 2615147 A1	17-07-2013	CN 103108934 A EP 2615147 A1 JP 5844264 B2 JP WO2012033030 A1 US 2013225745 A1 US 2016032159 A1 WO 2012033030 A1	15-05-2013 17-07-2013 13-01-2016 20-01-2014 29-08-2013 04-02-2016 15-03-2012
JP 2014001319 A	09-01-2014	JP 6013035 B2 JP 2014001319 A	25-10-2016 09-01-2014
EP 1095981 A1	02-05-2001	AU 5598999 A CA 2287622 A1 DE 69914914 T2 EP 1095981 A1 JP 3638430 B2 JP H11302527 A US 6306966 B1 US RE41805 E	26-04-2001 25-04-2001 23-12-2004 02-05-2001 13-04-2005 02-11-1999 23-10-2001 05-10-2010
EP 0336431 A2	11-10-1989	AU 3258689 A CA 1338924 C DE 68920614 T2 EP 0336431 A2 ES 2070136 T3 US 5631082 A	12-10-1989 25-02-1997 06-07-1995 11-10-1989 01-06-1995 20-05-1997
WO 2020128200 A1	25-06-2020	CN 113412291 A EP 3898748 A1 FR 3090679 A1 JP 2022514367 A US 2022049143 A1 WO 2020128200 A1	17-09-2021 27-10-2021 26-06-2020 10-02-2022 17-02-2022 25-06-2020
WO 2015195391 A1	23-12-2015	TW 201604259 A US 2017321088 A1 WO 2015195391 A1	01-02-2016 09-11-2017 23-12-2015

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 9 J 175/04 (2006.01)

F I

C 0 9 J 175/04

テーマコード (参考)

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,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,
CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,J
M,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY
,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,T
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ボスティク エスアー

(72)発明者

ボルダ , ジャン - マリー

フランス国 6 0 2 8 0 ヴネット , ザック デュ ボワ ドゥ プレザンス , リュ デュ シャン カ
イヨー , 1 0 1 , ボスティク エスアー

F ターム (参考)

4J040 BA192 BA202 DF002 DN032 EF051 EF281 EK031 GA31 HA306 JA09
JB09 KA14 KA26 KA42 LA06 MA02 MA04 MA05 MA10 MB02 NA02
NA06 NA12 NA15 NA21 PA30