

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4933459号
(P4933459)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02 Z

C O 9 J 163/00 (2006.01)

C O 9 J 163/00

C O 9 J 133/00 (2006.01)

C O 9 J 133/00

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-558188 (P2007-558188)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月2日(2006.3.2)
 (65) 公表番号 特表2008-531824 (P2008-531824A)
 (43) 公表日 平成20年8月14日(2008.8.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/007321
 (87) 国際公開番号 W02006/094079
 (87) 国際公開日 平成18年9月8日(2006.9.8)
 審査請求日 平成21年2月26日(2009.2.26)
 (31) 優先権主張番号 60/658,119
 (32) 優先日 平成17年3月3日(2005.3.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性感圧接着剤テープ、物品および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱硬化性感圧接着剤テープであって、

第1の厚さを有するとともに第1の熱硬化性感圧接着剤を含む第1の接着剤層であって、

前記第1の熱硬化性感圧接着剤が光重合性アクリル成分と熱硬化性エポキシ樹脂成分と
 ブラック着色顔料とを含む第1の出発材料の光重合反応生成物であり、

前記第1の熱硬化性感圧接着剤が前記ブラック着色顔料なしに硬化した時には黒色では
 ないものであり、

前記第1の出発材料が、前記第1の熱硬化性感圧接着剤が実質的に硬化した後に前記第
 1の熱硬化性感圧接着剤に黒色を有させるのに十分な量の前記ブラック着色顔料を含む、
 第1の接着剤層と、

第2の厚さを有するとともに第2の熱硬化性感圧接着剤を含む第2の接着剤層であって、

前記第2の熱硬化性感圧接着剤が光重合性アクリル成分と熱硬化性エポキシ樹脂成分と
 を含む第2の出発材料の光重合反応生成物であり、

前記第2の熱硬化性感圧接着剤が前記第2の熱硬化性感圧接着剤に黒色を有させるのに
 十分なブラック着色顔料を含んでいないかぎり、前記第2の熱硬化性感圧接着剤は硬化し
 た時に黒色ではないものであり、

前記第2の熱硬化性感圧接着剤が、前記第2の熱硬化性感圧接着剤が実質的に硬化した

10

20

後に前記第 2 の接着剤に黒色を有させる量の前記ブラック着色顔料を含まない、第 2 の接着剤層と、

を含み、

前記第 1 の熱硬化性感圧接着剤が実質的に硬化した後に前記第 1 の熱硬化性感圧接着剤に黒色を有させるのに前記十分な量のブラック着色顔料を含んでいる状態であっても、前記第 1 の接着剤層が、前記第 1 の出発材料の実質的な光重合を可能にするのに十分に薄い前記第 1 の出発材料の層から製造され、

前記第 2 の出発材料が、前記第 2 の熱硬化性感圧接着剤が硬化した後に前記第 2 の熱硬化性感圧接着剤に黒色を有させるのに十分な量の前記ブラック着色顔料を含んでいたならば、前記第 2 の接着剤層が、前記第 2 の出発材料の実質的な光重合を妨げるのに十分に厚い前記第 2 の出発材料の層から製造され、

10

前記第 1 の接着剤層が前記第 2 の接着剤層の主面に接着される、
熱硬化性感圧接着剤テープ。

【請求項 2】

前記第 1 の出発材料中の前記ブラック着色顔料含有率が前記第 1 の出発材料の少なくとも約 0.125 重量%であり、前記第 2 の出発材料中の前記ブラック着色顔料含有率が前記第 1 の出発材料の 0.0 ~ 0.1 重量%の範囲内である、請求項 1 に記載のテープ。

【請求項 3】

前記第 2 の接着剤層に接着されたミラーボタンまたはヒンジプレートと組み合わせられている、請求項 1 又は 2 に記載のテープ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に黒色表面を有する熱硬化性感圧接着剤（PSA）テープおよびこうしたテープを含む物品ならびにこうしたテープを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多くの異なるタイプの接着剤テープが多くの異なるタイプの基材を互いに接着させるために様々な方法で用いられてきた。例えば、米国特許第 5,086,088 号明細書には、アクリルエステルおよび極性共重合性モノマーを含む光重合性プレポリマーまたはモノマーシロップと、光重合性基を含まないエポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物と、エポキシ樹脂のための熱活性化硬化剤と、光開始剤と、光架橋剤とを含む感圧熱硬化性接着剤が開示されている。更に、米国特許第 6,348,118 号明細書にも、ガラスに部品を接着させる方法であって、感圧接着剤シート材料を前記部品と前記ガラスに接着させるように、前記部品と前記ガラスとの間に前記感圧接着剤シート材料を配置することを含む方法が開示されている。開示された接着剤シート材料は、（a）アルキルアルコールの少なくとも 1 種のアクリル酸エステルと少なくとも 1 種の共重合性モノマーとを含むモノマー混合物または部分的に前重合されたシロップと、（b）エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物と、（c）エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物のための熱活性化硬化剤と、（d）光開始剤と、（e）顔料とを含む出発材料の光重合反応生成物を含む。

30

40

【0003】

本発明はこうした接着剤技術の改善を提供する。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の 1 つの態様によると、熱硬化性感圧接着剤テープが提供される。本テープは、互いに接着された 2 つの接着剤層を含み、それらの各々は厚さを有するとともに熱硬化性感圧接着剤を含み、この感圧接着剤は出発材料の光重合反応生成物である。接着剤層ごとの出発材料は、少なくとも 1 種の光重合性アクリル成分（例えば、紫外線による）と熱硬化性（例えばヒートキュア性）エポキシ成分とを含む。アクリル成分は、例えば、アルキ

50

ルアルコール（例えば非第三級アルコール）の少なくとも１種のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを含む部分的に重合された組成物（例えば前もって重合されたシロップ）および／またはモノマー混合物を含むことが可能である。エポキシ成分は、例えば、硬化性エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物を含むことが可能である。硬化性エポキシ樹脂は熱硬化性エポキシ樹脂であることが可能であるか、またはエポキシ樹脂の混合物は熱硬化性エポキシ樹脂を含むことが可能である。接着剤層の一方または両方のための出発材料は熱硬化性エポキシ樹脂を含むことが可能である。熱硬化性エポキシ樹脂を用いる時、熱活性化硬化剤を利用可能な出発材料に含めることが可能である。エポキシ成分は、幾つかの光重合性基を含むことが可能であるか、または光重合性基を全く含まないことが可能である。２つの接着剤層のための出発材料は同じかまたは異なるアクリル成分および／またはエポキシ成分を有することが可能である。

10

【０００５】

２つの接着剤層の両方に用いられる熱硬化性感圧接着剤は、ブラック着色顔料の存在なしで完全に硬化した時に黒色ではない。接着剤層の１つ（すなわち、第１の接着剤層）のために用いられる熱硬化性感圧接着剤（すなわち、第１の接着剤）はブラック着色顔料（例えば、カーボンブラック）を含み、この第１の接着剤のための出発材料は、第１の接着剤が実質的に硬化した後に黒色を第１の接着剤にもたせるのに十分な量のブラック着色顔料を含む。他の接着剤層（すなわち第２の接着剤層）のために用いられる熱硬化性感圧接着剤（すなわち、第２の接着剤）のための出発材料は、ブラック着色顔料（例えば、カーボンブラック）を全く含まないか、または第２の接着剤が実質的に硬化した後に黒色を第２の接着剤にもたせる量のブラック着色顔料を少なくとも含まない。ここで用いられる際、実質的に硬化した、は、接着剤が完全に硬化されているか、または得られた接着剤層が２つの所望の基材を互いに構造的に接着させる際に用いるために適するように少なくとも十分に硬化されていることを意味する。

20

【０００６】

本テープは第２の接着剤層の１つの主面に接着された第１の接着剤層を有する。任意に、もう１つの接着剤層、すなわち第３の接着剤層を第２の接着剤層の反対側主面に接着することが可能である。ここで、この他の接着剤層は、他の接着剤層が実質的に光重合され、黒色を有するのに十分なブラック着色顔料を有する点で第１の接着剤層と同じかまたは似ている。

30

【０００７】

第１の接着剤層は、第１の接着剤が実質的に硬化した後に黒色を第１の接着剤にもたせるのに十分な量のブラック着色顔料を出発材料が含んでいる状態であっても、出発材料、少なくともアクリル成分の実質的な光重合（例えば、紫外線（UV）による）を可能にするのに十分に薄い出発材料の層から製造される。ここで用いられる実質的な光重合は、実用的な問題として完全な重合、または得られた光重合層を所望の熱硬化性感圧接着剤テープの中で用いることを可能にするのに必要な重合の少なくとも程度に関連する。本発明によると、ブラックという用語は、ダークグレーからブラックまでの色の範囲を意味することが可能である。本明細書で用いられるカラーブラックは、 32 以下または好ましくは 30 以下の L^* 鏡面除外数を有すると見ることが可能である。第２の接着剤層は、前記第２の接着剤が硬化した後に黒色を前記第２の接着剤にもたせるのに十分な前記ブラック着色顔料を前記出発材料が含んでいたならば、出発材料、少なくともアクリル成分の実質的な光重合（例えばUV線による）を妨げる（すなわち、完全に妨げるか、得られた光重合層を所望の熱硬化性感圧接着剤テープ中で効果的に用いることを止めさせるのに十分に少なくとも妨げる）のに十分に厚い厚さを有する出発材料の層から製造される。

40

【０００８】

本発明のもう１つの態様によると、少なくとも１つの基材に接着された上述した接着剤テープを含む物品が提供される。本テープは、第１の接着剤層によって画成された側および第２の接着剤層によって画成された別の側を有することが可能であり、剥離ライナは、テープの少なくとも１つの側または別の側あるいは両側を保護するために配置される。不

50

透明基材または半透明基材（例えばミラーボタンまたはヒンジプレート）をテープの第２の接着剤層に接着することが可能である。テープは、不透明基材または半透明基材（例えばミラーボタンまたはヒンジプレート）の形状を取った周囲を有することが可能であり、多くの基材をテープの第２の接着剤層上の別個の位置で接着することが可能である。テープの第１の接着剤層は、例えば窓（例えば、自動車、船艇、航空機、宇宙船などの車両の例えばウィンドシールド）などの透明基材に接着することが可能である。ここで用いられる透明基材は、可視光線に対して光学的にクリアまたは少なくとも部分的に透明である基材を意味する。すなわち、前記基材は、第１の接着剤層が前記基材を通して黒色であるか否かを観察者が見ることができの十分に透明である（例えば、可視光の少なくとも約１５％、または少なくとも約３０％を前記基材を通して透過させることを可能にするのに十分な透明性）。

10

【０００９】

第１の接着剤層の厚さは、約３～約１２ミルの範囲内、約４～約８ミルの範囲内または約５～約６ミルの範囲内であることが可能である。第２の接着剤層の厚さは、約１５～約３０ミルの範囲内であることが可能であるか、または約２０～約２５ミルの範囲内であることも可能である。第１の接着剤の出発材料中のブラック着色顔料含有率は、出発材料の少なくとも約０．１２５重量％であるべきであり、約５重量％以下またはもっと多くてもよい。第１の接着剤の出発材料中のブラック着色顔料含有率は、出発材料の好ましくは少なくとも約０．２５～約０．７５重量％以上の範囲内であることが可能である。第２の接着剤の出発材料中のブラック着色顔料含有率は、出発材料の０．０重量％～約０．１重量

20

【００１０】

本発明の追加の態様によると、熱硬化性感圧接着剤テープを製造する方法が提供される。本方法は、

光重合性第１の出発材料の第１の出発材料層を形成する工程と、

光重合性第２の出発材料の第２の出発材料層を形成する工程と、

第１の厚さを有するとともに第１の熱硬化性感圧接着剤を含む第１の接着剤層を製造するために前記第１の出発材料層を光重合（例えば、紫外線（ＵＶ）による）させる工程と、第２の厚さを有するとともに第２の熱硬化性感圧接着剤を含む第２の接着剤層を製造するために前記第２の出発材料層を光重合（例えば、紫外線（ＵＶ）による）させる工程と、前記第１の接着剤層を前記第２の接着剤層の主面に接着する工程と、を含む。

30

【００１１】

第１の出発材料は、光重合性アクリル成分（例えば、上述した成分のような）と熱硬化性エポキシ成分（例えば、上述した成分のような）とブラック着色顔料（例えばカーボンブラック）とを含む。第２の出発材料は、光重合性アクリル成分（例えば、上述した成分のような）と熱硬化性エポキシ成分（例えば、上述した成分のような）とを含む。第１の出発材料と第２の出発材料は同じかまたは異なるアクリル成分および／またはエポキシ成分を有することが可能である。いずれかの出発材料または両方の出発材料のエポキシ成分は熱硬化性であることが可能である。第１の接着剤は、ブラック着色顔料の存在なしで硬化（例えば、熱硬化により）された時に黒色ではない。第１の出発材料は、第１の接着剤が実質的に硬化した後に黒色を第１の接着剤にもたせるのに十分な量のブラック着色顔料を含む。第２の接着剤は、第２の接着剤が十分なブラック着色顔料を含まずに硬化（例えば、熱硬化により）された時に黒色ではない。第２の出発材料はブラック着色顔料（例えばカーボンブラック）を全く含まないか、または第２の接着剤が実質的に硬化した後に黒色を第２の接着剤にもたせる量のブラック着色顔料を少なくとも含まない。ここで用いられる際、実質的に硬化した、は、接着剤が完全に硬化されているか、または得られた接着剤層が２つの所望の基材を互いに構造的に接着させる際に用いるために適するように少なくとも十分に硬化されていることを意味する。

40

50

【 0 0 1 2 】

第 1 の出発材料層は、前記第 1 の接着剤が実質的に硬化した後に黒色を前記第 1 の接着剤にもたせるのに十分な量のブラック着色顔料を前記第 1 の出発材料が含んでいる状態であっても、少なくともアクリル成分の実質的な光重合（例えば、紫外線（UV）による）を可能にするのに十分に薄い。ここで用いられる実質的な光重合は、実用的な問題として完全な重合、または得られた光重合層を所望の熱硬化性感圧接着剤テープの中で用いることを可能にするのに必要な重合の少なくとも程度に関連する。第 2 の出発材料層は、前記第 2 の接着剤が硬化した後に黒色を前記第 2 の接着剤にもたせるのに十分な前記ブラック着色顔料を前記第 2 の出発材料が含んでいた場合、前記第 2 の出発材料、少なくともアクリル成分の実質的な光重合（例えば UV 線による）を妨げる（すなわち、完全に妨げるか、または得られた光重合層を所望の熱硬化性感圧接着剤テープ中で効果的に用いることを止めさせるのに十分に少なくとも妨げる）のに十分に厚い厚さを有する。

10

【 0 0 1 3 】

本方法は、第 1 の接着剤層と第 2 の接着剤層の少なくとも一方または両方を保護するために剥離ライナを配置することを含む。本方法は、互いに接着されるように第 1 の接着剤層と第 2 の接着剤層を貼合わせることを含むことが可能である。更に、各出発材料層は、対応する光重合中に透明な且つ好ましくは光学的にクリアな 2 つのライナの間に配置されることが可能である。

【 0 0 1 4 】

本発明の更なる態様によると、アセンブリを製造する方法であって、上述したようにテープを製造する工程と、不透明基材または半透明基材を前記第 2 の接着剤層に接着する工程とを含む方法が提供される。前記第 2 の接着剤層に接着される基材は、例えば、ミラーボタンまたはヒンジプレートであることが可能である。こうしたアセンブリにより、テープは、不透明基材または半透明基材（例えばミラーボタンまたはヒンジプレート）の形状を取った周囲を有することが可能であるか、または多くの基材をテープの第 2 の接着剤層上の別個の位置で接着させることが可能である。テープの第 1 の接着剤層は、例えば窓（例えば、自動車、船艇、航空機、宇宙船などの車両の例えばウィンドシールド）などの透明基材に接着させることが可能である。ここで用いられる透明基材は、可視光線に対して光学的にクリアまたは少なくとも部分的に透明である基材を意味する。すなわち、基材は、第 1 の接着剤層が基材を通して黒色であるか否かを観察者が見ることができると十分に透明である（例えば、可視光の少なくとも約 15 %、または少なくとも約 30 % を基材を通して透過させることを可能にするのに十分な透明性）。

20

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 5 】

米国特許第 5, 0 8 6, 0 8 8 号明細書および米国特許第 6, 3 4 8, 1 1 8 号明細書で開示されたテープのような熱硬化性感圧接着剤テープは、自動車ウィンドシールドの内面へのリアビューミラーブラケットまたはボタンのような基材を互いに接着させるために用いられてきた。これらのテープは、典型的には厚さ 20 ~ 25 ミルであり、紫外線（UV）光重合された感圧アクリル成分と熱硬化性エポキシ成分とを有する。自動車ウィンドシールドは、通常は、例えば、従来のオートクレープの装置および処理を用いて高温高圧でポリビニルブチラル（PVB）の中間熱可塑性接着剤層によって互いに接着されたガラスの 2 枚のシートの貼合せ物である。ミラーボタンは、典型的には、ウィンドシールドをオートクレープ処理する前に、このテープの PSA 特性によりウィンドシールドに典型的には初期に接着される。その後、テープのエポキシ成分は、ミラーボタンとウィンドシールドとの間の実質的な結合を提供するためにオートクレーププロセス中に熱硬化される。最終熱硬化の前に、テープは典型的には黒色である。熱硬化プロセス中にエポキシ相とアクリル相との間で起きると考えられる相分離のゆえに、最終熱硬化後に、テープは中程度の灰色またはより明るい色に変わる。黒色は、より明るい色より美的に望ましいと考えられてきた。こうしたテープの使用をより受入れ可能にするための 1 つの方法は、接着剤表面を覆うためにウィンドシールドの表面に黒色フリットを被着させることであろう。し

40

50

かし、こうしたフリットの使用は、ウィンドシールドガラスを弱くすることが知られており、従って、望ましくない。

【 0 0 1 6 】

本発明の前には、黒色熱硬化性感圧接着剤テープの製造の技術評価は、黒色を達成するのに十分な顔料を装填されたこうしたテープの全厚（例えば約 20 ミル以上）を適切に UV 光重合させることができないゆえに悲観的であった。驚くべきことに、最終熱硬化後ですえ主面の一方または両方上で黒色を示すようにこうした熱硬化性感圧接着剤テープを製造できることが見出された。これを実行するために、高度に顔料入りの出発材料から製造された比較的薄い（例えば 5 ミル）接着剤単板は、従来通り低い顔料レベル（すなわち、全厚の UV 光重合を大幅に抑制しないために十分低い量）を有していた出発材料から製造された比較的厚い（例えば 20 ミル）接着剤層の一方側または両側に貼合わせる。高度に顔料入りの単板が遙かにより薄いので、UV 線は接着剤層の中心に到達することができ、出発材料を実質的に UV 硬化または光重合させる。高度に顔料入りの出発材料が 1 層テープに関して標準厚さで被覆されている場合、接着剤層の中心は適切に UV 光重合されない。より高い顔料量が UV 線の非常に多くを吸収し、よって十分な UV エネルギーが接着剤層の中心に到達し、接着剤層を硬化させることを妨げるからである。

【 0 0 1 7 】

図 1 を参照すると、窓 14（例えば、車両のウィンドシールド）の表面に基材 12（例えばミラーボタン）を接着させている本発明の一実施形態による熱硬化性感圧接着剤（PSA）テープ 10 を示している。テープ 10 は第 2 の接着剤層 18 の主面に接着された第 1 の接着剤層 16 を含む。それらの各々は厚さを有するとともに熱硬化性感圧接着剤を含み、この感圧接着剤は出発材料の光重合反応生成物である。こうした接着剤の例は、米国特許第 5,086,088 号明細書および米国特許第 6,348,118 号明細書において見られる。これらの特許は本明細書に引用して援用する。接着剤 16 および 18 ごとの出発材料は、紫外線で光重合可能であるアクリル成分と熱硬化性エポキシ成分とを含む。アクリル成分は部分重合された組成物（例えば、予め重合されたシロップ）および/またはアルキルアルコール（例えば、非第三級アルコール）の少なくとも 1 種のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを含むモノマー混合物を含む。アクリル成分は共重合性モノマー（例えば、中程度に極性の共重合性モノマー）と光開始剤も含む。エポキシ成分は、熱硬化性エポキシ樹脂または熱硬化性エポキシ樹脂と少なくともエポキシ樹脂のための熱活性化硬化剤またはキュア薬剤を含むエポキシ樹脂の混合物を含む。2 種の接着剤層 16 および 18 のための出発材料は同じかまたは異なるアクリル成分およびエポキシ成分を有する。

【 0 0 1 8 】

第 1 の接着剤層 16 は、第 1 の接着剤が実質的に熱硬化した後に黒色を第 1 の接着剤にもたせるのに十分な量のブラック着色顔料をたとえ第 1 の出発材料が含んでいるとしても、アクリル成分の実質的な UV 光重合を可能にするのに十分に薄い第 1 の出発材料の層から製造される。第 2 の接着剤層 18 は、第 2 の接着剤が硬化した後に黒色を第 2 の接着剤にもたせるのに十分なブラック着色顔料を出発材料が含んでいたならば、出発材料の実質的な UV 光重合を妨げるのに十分に厚い厚さを有する第 2 の出発材料の層から製造される。

【 0 0 1 9 】

本発明によると、ブラックという用語は、ダークグレーから黒までの色の範囲を意味する。本明細書で用いられるカラーブラックは、以下で示した顔料濃度および/または L* 鏡面数を有すると見ることとも可能である。

【 0 0 2 0 】

顔料限界：	L* 鏡面除外限界
第 1 の接着剤層：	黒色
最小：0.125%	32
最大：5%	1

10

20

30

40

50

好ましい

最小：0.25% 30

最大：0.75% 8

第2の接着剤層 黒でない色

最小：0.0% 90

最大：0.1% 33

【0021】

単独で提供されることに加えて、基材12および14の一方または両方に接着されたテープ10を含む物品またはアセンブリの形を取ってテープ10を提供することが可能である。第2の接着剤層18の反対側主面に接着された、第1の接着剤層16と同じかまたは第1の接着剤層16に似ている追加の接着剤層または第3の接着剤層（図示していない）もテープ10に与えることが可能である。こうした3層構造は、テープと合わせて接着される基材の両方が透明基材である時に望ましい場合がある。テープ10は、第1の接着剤層16によって画成される1つの側または主面20および第2の接着剤18によって画成される反対側または反対側主面22を有する。テープ10を単独でまたは基材12または14の1つのみと合わせて販売する場合、従来の剥離ライナ（図示していない）を配置して、露出されたままである（すなわち、基材12または14に接着されていない）側20および22のいずれかを保護する。図1で示したように、テープ10はミラーボタン基材12の形状を取った周囲を有する。

【0022】

熱硬化性感圧接着剤テープ10は、第1の出発材料の第1の出発材料層を形成する工程と、第2の出発材料の第2の出発材料層を形成する工程と、第1の接着剤層16を製造するために前記第1の出発材料層をUV光重合させる工程と、第2の接着剤層18を製造するために前記第2の出発材料層をUV光重合させる工程と、2つの層16および18を主面で互いに接着する工程とによって製造される。各出発材料層は、上で引用した特許で開示されたものなどの従来の方法および技術を用いて形成させることが可能である。

【0023】

こうした従来のプロセスは、上方と下方の光学的にクリアなプロセスライナ（例えば、厚さ2ミルのシリコン被覆ポリエステルライナ）、摩擦張力をプロセスライナに提供する張力制御スプリング付き巻出スタンド、所望の厚さを達成するために調節可能である空隙付きノッチバーコーターおよび調節可能な低強度UV線の2つのバンクを用いることが可能である。このプロセスにおいて、下方プロセスライナは、バーコーターの空隙を通り抜けるため、およびUV線のバンクを通り抜けるように懸架される。接着剤出発材料は下方プロセスライナの上に被着され、ノッチバーコーターにおいて回転バンクを形成させる。上方プロセスライナは、下方ライナの上でノッチバーコーターを巻き付け、バーコーターの空隙を通り抜け、出発材料を上方ライナと下方ライナとの間に挟む。2つのプロセスライナはUV線のバンクを通して出発材料を搬送する。ここで、出発材料、特にアクリル成分のUV重合が起きる。UV線の1つのバンクは挟まれた出発材料の上および下に配置される。UV線は300NM～400NMの間の放出の90%および351nmでのピーク、約2ミリワット/平方センチメートルの強度を有し、全エネルギーは、上で約650ミリジュール/平方センチメートルおよび下で650ミリジュール/平方センチメートルである。ゴム被覆被動ニップロールは、ノッチバーコーターの空隙およびUV線のバンクを通してプロセスライナを引っ張るために用いられる。

【実施例】

【0024】

実施例1および6のための基本溶液

75部のn-ブチルアクリレート、25部のNビニルカプロラクタムおよび0.04部の光開始剤（「イルガキュア（Irgacure）」651という商品名でニューヨーク州タリータウンのチバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション（Ciba Specialty Chemicals Corporation）（Tarrytown

、NY))から入手できる、-ジメトキシ- -フェニルアセトフェノン)を混合し、紫外線黒色ランプを照射して約1500cpsの粘度を有するシロップを形成させることによりプレミックス組成物を調製した。

【0025】

約49 に加熱しつつ30分にわたり高速で設定されたプロベラミキサにより42.6部のプレミックス組成物、3.2部の2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、29.8部の液体エポキシ樹脂(「エボン(Epon)」828という商品名でテキサス州ヒューストンのレゾリューション・パフォーマンス・プロダクツLLC(Resolution Performance Products LLC(Houston, TX))から入手できるビスフェノールA-エピクロルヒドリン)および16部の固体エポキシ(「エボン(Epon)」1101F)樹脂(フェノール, 4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス-, 2, 2-((1-メチルエチリデン)ビス(4, 1-フェニレンオキシメチレン))ビス(オキシラン)を有するポリマーを混合して均一混合物を形成させることにより接着剤組成物を調製した。その後、連続混合しつつ混合物を約32 に冷却し、以下のものを添加し約30分間混合した: 0.02部の1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1.1部の微粉化エポキシ促進剤(「クレゾル(Curezol)」2MZ-Azinという商品名でペンシルバニア州アレントアウンのエアープロダクツ・アンド・ケミカルズ(Air Products and Chemicals Inc. (Allentown, PA))から入手できる(2, 4-ジアミノ-(2'-メチルイミダゾールイル-(1'))エチル-S-トリアジン)、0.05部の酸化防止剤(「イルガノックス(Irganox)」1010という商品名でチバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション(Ciba Specialty Chemicals Corp.)から入手できるベンゼンプロパン酸)、3.6部のジシアンジアミド、0.6部のシラン(デグッサ・コーポレーション(Degussa Corp.)から製品番号G6720で入手できるトリメトキシ(3-(オキシニルメトキシ)プロピル)-シラン)および0.35部のブラック顔料分散液(「ペンカラー(Penncolor)」9B117という商品名でペンシルバニア州ドイレスタウンのペン・カラー(Penn Color, Inc. (Doylestown, PA))から入手できるアクリルキャリア中のカーボンブラック顔料約15%を有する分散液)、2.7部のヒュームドシリカ(「カボシル(Cabosil)」M-5という商品名でマサチューセッツ州ビレリカのキャボット・コーポレーション(Cabot Corporation(Billerica, MA))から入手できるヒュームドシリカ)および0.07部の「イルガキュア(Irgacure)」651光開始剤を添加し、32 で30分にわたり混合した。連続混合しつつ均一混合物を約27 に冷却し、その後、濾過した。

【0026】

実施例2、3、4、5のための基本溶液

約49 に加熱しつつ30分にわたり高速で設定されたプロベラミキサによりn-ブチルアクリレートとN-ビニルカプロラクタムの50/50混合物30.7部、22.35部のブチルアクリレート、23.84部の液体エポキシ樹脂(「エボン(Epon)」828という商品名でテキサス州ヒューストンのレゾリューション・パフォーマンス・プロダクツLLC(Resolution Performance Products LLC(Houston, TX))から入手できるビスフェノールA-エピクロルヒドリン)および13.2部の固体エポキシ(「エボン(Epon)」1101F)樹脂(フェノール, 4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス-, 2, 2-((1-メチルエチリデン)ビス(4, 1-フェニレンオキシメチレン))ビス(オキシラン)を有するポリマーを混合して均一混合物を形成させることにより接着剤組成物を調製した。その後、連続混合しつつ混合物を約32 に冷却し、以下のものを添加し約30分間混合した: 0.025部の1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1.4部の非微粉化エポキシ促進剤(「クレゾル(Curezol)」2MZ-Azineという商品名でペンシルバニア州アレントアウンのエアープロダクツ・アンド・ケミカルズ(Air Products and

10

20

30

40

50

Chemicals Inc. (Allentown, PA))から入手できる(2, 4-ジアミノ-(2'-メチルイミダゾールイル-(1'))エチル-S-トリアジン)、0.05部の酸化防止剤(「イルガノックス(Irganox)」1010という商品名でチバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション(Ciba Specialty Chemicals Corp.)から入手できるベンゼンプロパン酸)、3.7部のジシアンジアミド、0.30部のブラック顔料分散液(「ペンカラー(Penncolor)」9B117という商品名でペンシルバニア州ドイレスタウンのペン・カラー(Penn Color, Inc. (Doylestown, PA))から入手できるアクリルキャリア中のカーボンブラック顔料約15%を有する分散液)、4.2部のヒュームドシリカ(「カボシル(Cabosil)」M-5という商品名でマサチューセッツ州ビレリカのキャボット・コーポレーション(Cabot Corporation (Billerica, MA))から入手できるヒュームドシリカ)および0.15部の「イルガキュア(Irgacure)」651光開始剤を添加し、32で30分にわたり混合した。連続混合しつつ均一混合物を約27に冷却し、その後、濾過した。

【0027】

1グラムの「ペンカラー(Penncolor)」9B117および2.5グラムの紛状カーボンブラックを100グラムの実施例1に関する基本溶液に添加し、その後、均一に分散するまで混合することにより、実施例1に関する溶液を完成させた。

【0028】

1グラムの「ペンカラー(Penncolor)」9B117を100グラムの実施例2、3、4、5に関する基本溶液に添加し、その後、均一に分散するまで混合することにより、実施例2に関する溶液を完成させた。

【0029】

2グラムの「ペンカラー(Penncolor)」9B117を100グラムの実施例2、3、4、5に関する基本溶液に添加し、その後、均一に分散するまで混合することにより、実施例3に関する溶液を完成させた。

【0030】

1グラムの「ペンカラー(Penncolor)」9B117および2.5グラムの紛状カーボンブラックを100グラムの実施例2、3、4、5に関する基本溶液に添加し、その後、均一に分散するまで混合することにより、実施例4に関する溶液を完成させた。

【0031】

実施例5に関する溶液は、追加の顔料のない実施例2、3、4、5に関する基本溶液であった。

【0032】

実施例6に関する溶液は、追加の顔料のない実施例1および6に関する基本溶液であった。

【0033】

組成物をガス抜きし、2つのシリコーン剥離被覆ポリエステルフィルムの間被覆し、米国特許第6,348,118号明細書の実施例に記載された通りウェブの上下から紫外線を約3分にわたり照射して、黒色テープを形成させた。接着剤を硬化させるために用いられた全エネルギーは約1300ミリジュール/平方センチメートル(mJ/cm^2)である。実施例1、2、3および4を厚さ5ミルで被覆した。実施例5および6を厚さ25ミルで被覆した。

【0034】

サンプルの調製

実施例1~4からのテープの各々をミネソタ州セントポールのスリーエム・カンパニー(3M Company (St. Paul, MN))によって販売されている厚さ20ミルの9214「ストラクチャル・ボンディング・テープ(Structural Bonding Tape)」の層に貼合わせた。その後、これらの2層テープを清浄なスモールフットミラーボタンにくっつけられた第2の層(より厚く/より少ない顔料)により

10

20

30

40

50

清浄なスモールフットミラーボタンに貼合わせた。その後、テープを貼合わされたミラーボタンを2インチ×5インチの清浄な強化ガラス板の錫側に第1の層(より薄い/より多い顔料)により接着させた。ボタンの被着の前にガラス板を90℃に前もって暖めた。70 p s i gで設定された2インチのシリンダーを有する空気圧プレスを用いて、テープを貼合わされたミラーボタンを暖かいガラス板に接着させた。その後、ミラーボタン/ガラス板アセンブリをピーク温度での30分と合わせて約141℃および170 p s i gでオートクレーブ処理して接着剤のエポキシ相を硬化させた。サンプルを試験の前に周囲温度で一晩状態調節した。

【0035】

実施例5および6に関するテープを9214「ストラクチャル・ボンディング・テープ(Structural Bonding Tape)」の20ミルの層に貼合わさなかったことを除き、実施例5および6に関するサンプルの調製は実施例1~4と同じであった。

【0036】

試験

トルク試験

しっかり取り付けられたミラーボタン/ガラス板アセンブリに1端で、および「インストロン(Instron)」力測定装置に他端で装着された12インチのレバーアームを用いてトルクの測定値を得た。クロスヘッド速度は6インチ/分であった。フィート・ポンドでのピーク力を記録した。くっつけられたボタン上に加えられた力は、ボタンがガラスにくっつけられていたので平面内であった。また、破壊モードについて、接着剤が接着剤層内で破壊し、ミラーボタンとガラスの両方の上に材料を残す破壊モードを凝集(C)として付記し、接着剤の大部分がボタン上に残り、薄い残留膜のみがガラス上に残る破壊モードをガラスから接着剤(A~G)として付記した。試験結果を表1に示している。

【0037】

開裂試験

開裂試験はミラーボタンが如何にうまくガラス板に接着しているかの目安である。試験サンプルを上述したように調製し、室温および相対湿度40~60%で少なくとも24時間にわたり状態調節した。ミラーボタンをくっつけられたガラス板を「インストロン(Instron)」引張試験機にクランプされている試験固定具内に取り付けた。取り付け端を有する長さ70mmのレバーアームは、バックミラーがウィンドシールド上でレバーアームにくっつく仕方から逆さまな方式でミラーボタン上に滑るように設計されている。レバーアームを引張試験機の顎内にクランプし、2.5ミリメートル/分の速度で上方に動かす。破断点最大値、すなわち、ミラーボタンがガラス板から束縛を脱する時、その力をポンドで記録する。トルク試験のためと同じ基準を用いて破壊のモードも観察する。

【0038】

色試験

目視主観的色試験を3つのレベルスケールで行った。レベルは、グレー、ダークグレーおよびブラックであった。

【0039】

D-65光源および10度の角度を用いるX-Rite SP-60「スフェア(Sphere)」分光光度計を用いて色測定値も測定した。鏡面効果を含め、そして鏡面効果を除いてL*値を記録した。鏡面効果を除いた時、光沢の効果は減少し、それは好ましい方法である。

【0040】

X-Rite色測定のためのサンプルをシリコンコーター紙に貼合わせ、その後、常圧炉内で285℃で35分にわたり硬化させた。室温に冷却後、L*測定を行った。

【0041】

【表 1】

表 1				
実施例	カーボンブラック (重量%)	色	トルク (フィート・ポンド)	破壊モード
1	2.60	ブラック	25.3	凝集
2	0.19	ダークグレー	45.3	A-G
3	0.34	ブラック	42.5	A-G
4	2.60	ブラック	31.5	A-G
5	0.05	グレー	50.4	A-G
6	0.05	グレー	35.2	凝集

10

【0042】

【表 2】

表 1 - A	L* 鏡面除外	L* 鏡面包含	
実施例			
1	21.58	30.17	
2	26.17	31.68	
3	23	29.4	
4	22	28.5	
5	39.23	42.2	
6	Na	Na	

20

【0043】

実施例 7 ~ 13

30

用いられた促進剤が微粉化 2 M Z - A z i n e であり、カーボンブラック分散液（「ペンコ (Pennco)」9 B 1 1 7) の量が組成物の全重量を基準にして 0.23%、1.5%、2.5% および 3.5% であったことを除き、実施例 7 ~ 13 に関するテープを実施例 2、3、4、5 に関する基本溶液に関する手順により調製し、5 ミルおよび 25 ミルの厚さで被覆した。顔料含有率、すなわち、カーボンブラックのみを表 2 に示しており、第 1 の層厚さ、アクリル硬化正否、色評価およびトルク試験も含まれている。25 ミルの厚さを有するテープをもう 1 つの接着剤層に貼合わせずに試験した。5 ミルのテープを厚さ 20 ミルの 9 2 1 4 「ストラクチャル・ボンディング・テープ (Structural Bonding Tape)」に貼寄せた。これらの 2 層サンプルをガラスに接着する時、第 1 の層（より薄い / より多い顔料）をガラスにくっつけ、第 2 の層（より厚い / より少ない顔料）をミラーボタンにくっつける。

40

【0044】

実施例 11 および 13 の 25 ミルテープは不完全なアクリル硬化を示し、それらのテープの色もトルクも試験しなかった。実施例 1 ~ 6 の手順に従いオートクレーブ処理後のすべての他の実施例のトルクを試験した。100°F / 100 RH に関して試験されたサンプルを照射の前に室温で 24 時間最初に状態調節した。その後、これらのサンプルをトルク試験の前に 100°F および 100% 相対湿度で 24 時間にわたり状態調節した。

【0045】

【表 3】

表 2						
実施例	%カーボン ブラック	第 1 の層 厚さ	アクリル 硬化	色	RT トルク	100F/100RH トルク
7	0.045%	25 ミル	成功	グレー	47.6	30.0
8	0.22%	5 ミル	成功	ダークグレー	41.1	26.5
9	0.22%	25 ミル	成功	ダークグレー	24.8	Na
10	0.37%	5 ミル	成功	ブラック	37.4	26.9
11	0.37%	25 ミル	失敗	na	na	na
12	0.51%	5 ミル	成功	ブラック	34.4	25
13	0.51%	25 ミル	失敗	na	na	na

10

【0046】

実施例 14 ~ 19

顔料分散液量が 2.8% (0.42%カーボンブラック) または 3.8% (0.57%カーボンブラック) のいずれかであったことを除き、実施例 14 ~ 19 に関する溶液およびテープを 2、3、4、5 に関する基本溶液に関する手順により調製した。目標厚さは顔料量ごとに 5、8 および 10 ミルであった。但し、実厚さは表 3 に示したように厚い。9214「ストラクチャル・ボンディング・テープ (Structural Bonding Tape)」に貼合わせることによりテープを調製し、テープのトルクおよび開裂を試験し、結果を表 3 に示している。テープのすべては色が本質的に黒であった。

20

【0047】

【表 4】

表 3				
実施例	顔料含有率 (%)	厚さ (ミル) 目標/実際	トルク (フィート・ポンド) /破壊モード	開裂 (ポンド)
14	0.42	5/7	36.7/TFG*	185/C**
15	0.42	8/9	33/TFG	161/C
16	0.42	10/12	36.4/TFG	156/C
17	0.57	5/7	36.7/TFG	137/C
18	0.57	8/9	38.5/TFG	133/C
19	0.57	10/12	25/TFG	101/C

30

*「TFG」=ガラス上に残る薄膜。ミラーボタン上に残る大部分の接着剤

**「C」=凝集破壊モード= (例えば、185/C=凝集破壊による 185 ポンドの力)

40

【0048】

【表 5】

表 3 - A	L*鏡面除外	L*鏡面包含
実施例		
14	22.58	28.7
15	21.75	28.55
16	22.2	28.8
17	21.3	27.5
18	21.1	27.9
19	21	28

10

【0049】

実施例 20 ~ 25

カーボンブラック分散液の量を表 4 に示したように変えたことを除き、実施例 2、3、4、5 に関する基本溶液に関する手順および実施例 3 の詳細により実施例 20 ~ 25 に関する溶液およびテープを調製した。全アクリル硬化エネルギーも変え、最終テープのトルク、開裂、応力、歪み、弾性率および色を試験した。

【0050】

応力、歪みおよび弾性率は 2002 年に承認された ASTM D - 412 - 98a に準拠して「インストロン (Instron)」/ 引張試験機を用いて決定した。色は X - Rite SP - 60 を用いて測定し、単位は L*鏡面効果除外および L*鏡面効果包含の両方で報告した。

20

【0051】

【表 6】

表 4									
実施例	顔料分散液 (%)	顔料含有率 (%)	全エネルギー mj/sq cm	トルク ft-lbs	RT 開裂 (lbs)	応力 (psi)	歪み %	弾性率 (ksi)	
20	4.5	0.65	1300	36	107	1219	69	10.9	
21	3.5	0.51	1550	39	127	1302	73	10.9	
22	4.5	0.65	1800	38	111	1251	63	10.9	
23	2.5	0.37	1800	43	169	1346	75	12.8	
24	3.5	0.51	1550	40	148	1336	84	10.5	
25	2.5	0.37	1300	44	169	1348	84	11.4	

30

L*データは X - Rite SP - 60 球面分光光度計により測定した。

【0052】

40

【表 7】

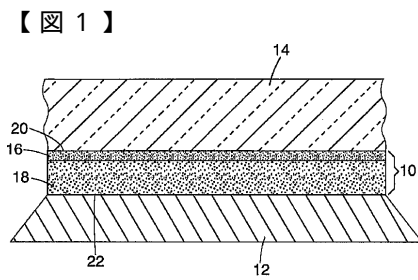
表 4 - A	L * 鏡面除外	L * 鏡面包含	
実施例			
20	20.8	27.7	
21	20.5	28.3	
22	20.2	27.9	
23	22.3	28.9	
24	21	28.1	
25	21.3	28.6	

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 3 】

【図 1】本発明の一実施形態によるアセンブリの断面図である。

**Fig. 1**

フロントページの続き

(72)発明者 ディーツ, ピーター ティー .
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 国際公開第2004/035665(WO, A1)
特表平11-502542(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10