

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6837443号
(P6837443)

(45) 発行日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(24) 登録日 令和3年2月12日(2021.2.12)

| | |
|--------------|------------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| C08L 33/14 | (2006.01) C08L 33/14 |
| C08G 59/68 | (2006.01) C08G 59/68 |
| C08L 101/06 | (2006.01) C08L 101/06 |
| C08L 63/00 | (2006.01) C08L 63/00 A |
| C08L 71/02 | (2006.01) C08L 71/02 |

請求項の数 5 (全 24 頁) 最終頁に続く

| | |
|--------------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2017-562737 (P2017-562737) |
| (86) (22) 出願日 | 平成28年5月13日 (2016.5.13) |
| (65) 公表番号 | 特表2018-522967 (P2018-522967A) |
| (43) 公表日 | 平成30年8月16日 (2018.8.16) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/US2016/032419 |
| (87) 國際公開番号 | W02016/195970 |
| (87) 國際公開日 | 平成28年12月8日 (2016.12.8) |
| 審査請求日 | 平成31年3月8日 (2019.3.8) |
| (31) 優先権主張番号 | 62/170,892 |
| (32) 優先日 | 平成27年6月4日 (2015.6.4) |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 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 55144 セント ポール, ハドソン ロード 25 O 1, スリーエム センター |
| (74) 代理人 | 100088155 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】 UV硬化性エポキシ／アクリレート接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a . 1 5 ~ 5 0 重量部のテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートコポリマー、
 b . 2 5 ~ 5 0 重量部のエポキシ樹脂成分、
 c . 5 ~ 1 5 重量部の液体ポリエーテルポリオール、及び
 d . 1 0 ~ 2 5 重量部の、フェノキシ樹脂、エチレン/ビニルアセテート(EVA)コポリマー(25において固体)、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、及び25において固体であるポリビニルアセタール樹脂からなる群より選択される、ヒドロキシ官能性フィルム形成ポリマーを含み、

a) ~ d) の合計は、100重量部であり、

e . a) ~ d) 100重量部に対して、0 . 1 ~ 1 重量部のカチオン性光開始剤を更に含む、硬化性組成物。

【請求項 2】

前記テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートコポリマーが、
 a) 4 0 ~ 6 0 重量%のテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートモノマー、
 b) 4 0 ~ 6 0 重量%のC1~C8アルキル(メタ)アクリレートエステルモノマー、
 c) 0 ~ 1 0 重量%のカチオン反応性の官能性(メタ)アクリレートエステルモノマーを含み、

a) ~ c) の合計は100重量%である、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

10

20

エポキシ樹脂のアクリレートポリマーに対する重量比が、1.1：1～5：1である、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】

前記エポキシ樹脂が、カチオン反応性(メタ)アクリレートエステル官能性モノマーを0.1～5重量%の量で含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

基材と、該基材の表面上にある、請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性組成物の層とを含む、接着剤物品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

(発明の分野)

本発明は、構造用及び半構造用結合接着剤、接着剤物品、並びに該接着剤及び物品の調製方法に関する。本発明は更に、構造用結合接着剤と共に結合する1種以上の構成成分を含有する製造物品に関する。

【0002】

(背景)

構造用結合テープは、1つ以上の基材を互いに結合させるのに有用である。多くの構造用結合テープは、2つの群、すなわち(1)熱硬化性構造用結合テープ、及び(2)紫外線(UV)光活性構造用結合テープのいずれかに属する。分類名が示すように、熱硬化性構造用結合テープは、テープの接着剤組成物を硬化するために、加熱を必要とする。UVi構造用結合テープは、紫外線で露光すると硬化が開始するが、硬化させるのに加熱は必要としない接着剤組成物を含有する。UVi構造用結合テープの硬化を加速するために加熱をしてもよい。

20

【0003】

典型的には、ある長さの構造用結合テープ、又はテープのダイカットピースをロールから取り出し、指圧によって第1の基材に貼り付ける。UVi構造用結合テープの場合、構造用結合テープをUV等の化学線で露光することができる。次に、第2の基材を、構造用結合テープの露光済表面と接触させ、しばらくの間、基材に圧力をかける。次に、熱硬化性構造用結合テープ、及び任意でUVi構造用結合テープを熱にさらし、その後この積層物を冷却する。その結果物が結合物品である。

30

【0004】

更に、従来のUVi構造用結合テープの配合物は、コールドフロー特性が高い。コールドフローとは、非高温下における材料のクリープ挙動の尺度である。従来の多くのUViテープ材料は、望ましくないことに、高いコールドフロー特性を有する。この特性により、材料がロール巻き取り張力及び積層重さの下で著しく流れてしまう。その結果、ロール及びダイカット部品の寸法安定性を維持するために、これらの材料が、冷蔵及び/又は専用の包装を必要とすることがある。

【0005】

加えて、現行の多くの構造用接着剤組成物は、該接着剤組成物を硬化するのに、加熱を必要とする。結合物品の製造プロセスでは、結合物品の更なる取り扱い及び/又は包装を可能にするために、結合物品を冷却工程に供する必要があることに加えて、接着剤組成物を硬化するために、結合物品を加熱工程に供する必要がある。加工過程の観点から、加熱工程を伴わない結合物品の製造プロセスが非常に望ましいであろう。

40

【0006】

当該技術分野では、低温結合性能を有し、かつ/又は異なる熱膨張係数を有する種々の基材を結合するのに使用できる接着剤組成物の配合から形成される、構造用接着剤、又は結合テープが必要とされている。加えて、当該技術分野では、テープが、その片側から光により活性化可能であるテープ構造を有する、UVi構造用結合テープが必要とされている。UVi構造用結合テープに関連する典型的な基材は、紫外線に対して不透明であり、

50

このため、結合 (the bond) が完全に組み立てられた後での、UVによる反応開始を妨げている。

【0007】

(概要)

本開示は、希な接着特性を有すると共に、コールドフロー特性が改善された、新規の構造用又は半構造用接着剤の発見により、上述した困難及び課題のいくつかに対処する。構造用結合接着剤は、望ましい強度及び接着特性を有する。接着剤は光活性化（すなわち、光源にさらされると硬化が開始する）し、硬化に加熱を必要としない。構造用結合接着剤は、多数の用途、特に、1つ以上の基材を共に結合するための接着剤に用いてもよい。

【0008】

「半構造用接着剤」は、少なくとも約0.75 MPa、より好ましくは少なくとも約1.0 MPa、最も好ましくは少なくとも約1.5 MPaの重なり剪断強度を有する硬化接着剤である。しかし、特に高い重なり剪断強度を有するそれら硬化接着剤は、構造用接着剤と称される。構造用接着剤は、少なくとも約3.5 MPa、より好ましくは少なくとも約5 MPa、最も好ましくは少なくとも約7 MPaの重なり剪断強度を有するそれら硬化接着剤である。

【0009】

多くの実施形態では、これらの接着剤は、1) 重なり剪断力の値が5 MPa超、2) 40 N超のへき開値（プラスチック対ガラス）、及び3) 本明細書に記載される試験方法を使用した際のクリープが、500%ひずみ未満のうちの少なくとも1つをもたらす。

【0010】

本発明では、硬化によって半構造用又は構造用接着剤をもたらす硬化性感圧接着剤について記載する。この感圧接着剤は、a) テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートコポリマー、b) エポキシ樹脂、c) ポリエーテルポリオール、d) ヒドロキシ官能性フィルム形成ポリマー、及びe) 光触媒を含む。

【0011】

(詳細な説明)

接着剤組成物は、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートコポリマー成分を部分的に含む。特に規定がない限り、THFアクリレート及びTHFメタクリレートは、THFAと略する。より詳細には、接着剤組成物は、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、C₁~C₈（メタ）アクリレートエステル、及び任意のカチオン反応性の官能性（メタ）アクリレートを含む。

【0012】

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートの他、コポリマーは、C₁~C₈アルキル（メタ）アクリレートエステルモノマーを更に含む。有用なモノマーとしては、全ての異性体を含む、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、及びオクチルアルコールのアクリレート及びメタクリレート、並びにこれらの混合物が挙げられる。アルコールは、C₃~C₆アルカノールから選択され、ある実施形態ではアルカノールのモル平均炭素数（carbon number molar average）がC₃~C₆であることが好ましい。この範囲であれば、コポリマーがエポキシ樹脂成分との十分な混和性を有し、重なり剪断力を含む、有用な、接着剤特性の全体的バランスを有するUViSBTを配合することが可能となるということが見出された。

【0013】

モル平均炭素数は、各アルカノール（C₁~₈アルカノール）のモル数に各アルカノールの炭素数を乗じて合計し、得られた値をアルカノールの全モル数で除することにより算出することができる。

[（アルカノールの物質量）×（アルカノールの炭素原子数）] / の
アルカノールの物質量数

【0014】

加えて、コポリマーはカチオン反応性モノマー、すなわちカチオン反応性官能基を有す

10

20

30

40

50

る(メタ)アクリレートモノマーを含有してよい。このようなモノマーの例としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、及びトリメトキシシリルプロピルアクリレート等のアルコキシシリルアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0015】

重合性組成物の安定性のために、コポリマーは、本質的に、存在していると紫外線硬化より前にエポキシ樹脂の重合を開始してしまう酸官能性モノマーを含有しない。同様の理由により、コポリマーは、アミン官能性モノマーを一切含有しないことが好ましい。更に、接着剤組成物のカチオン性硬化を抑制してしまうため、コポリマーは、十分に塩基性である部分を有するアクリルモノマーを一切含有しないことが好ましい。

10

【0016】

THFAコポリマーは、概して、次の重合モノマー単位を含む。

- a) 40~60重量%、好ましくは50重量%超60重量%以下(> 50 to 60 wt.%)のテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、
- b) 40~60重量%、好ましくは40~50重量%のC₁~C₈、好ましくはC₃~C₆のアルキル(メタ)アクリレートエステルモノマー、
- c) 0~10重量%、好ましくは1~5重量%のカチオン反応性の官能性モノマー、
なお、a)~c)の合計は100重量%である。

【0017】

20

接着剤組成物は、1種以上のTHFAアクリレートコポリマーを、接着剤の望ましい特性によって変動する量で含む。望ましくは、接着剤組成物は、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの総重量100部を基準として、15~50重量部、好ましくは25~35重量部の量で、1種以上のTHFAアクリレートコポリマーを含む。

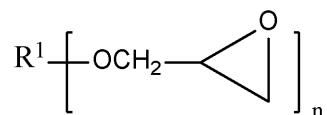
【0018】

接着剤は、1種以上のエポキシ樹脂を含む。本開示の組成物において有用なエポキシ樹脂又はエポキシドは、開環によって重合可能な少なくとも1つのオキシラン環を有する、すなわち、平均エポキシ官能価が1よりも大きい、好ましくは少なくとも2である、いずれの有機化合物であってもよい。エポキシドは、モノマー若しくはポリマーの、脂肪族、脂環式、複素環式、芳香族、水素化、又はこれらの混合物であり得る。好ましいエポキシドは、1分子あたり1.5個よりも多くのエポキシ基、好ましくは1分子あたり少なくとも2個のエポキシ基を含有する。有用な材料は、典型的には重量平均分子量が約150~約10,000、より典型的には約180~約1,000である。エポキシ樹脂の分子量は、通常、硬化接着剤が望ましい特性をもたらすように選択される。好適なエポキシ樹脂としては、末端エポキシ基を有する直鎖状ポリマー-エポキシド(例えば、ポリオキシアルキレングリコールのジグリジルエーテル)、骨格にエポキシ基を有するポリマー-エポキシド(例えば、ポリブタジエンポリエポキシ)、及びペンダントエポキシ基を有するポリマー-エポキシド(例えば、グリシジルメタクリレートポリマー又はコポリマー)、並びにこれらの混合物が挙げられる。エポキシド含有材料としては、次の一般式を有する化合物が挙げられる。

30

【0019】

【化1】



式中、R¹はアルキル、アルキルエーテル、又はアリールであり、nは1~6である。

【0020】

これらのエポキシ樹脂としては、例えば、多価フェノールを過剰なエピクロロヒドリン

40

50

と反応させることにより調製されるような芳香族グリシジルエーテル、脂環式グリシジルエーテル、水素添加グリシジルエーテル、及びこれらの混合物が挙げられる。そのような多価フェノールには、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、及び多核フェノールを挙げることができる。多核フェノールは、例えば *p*, *p*'-ジヒドロキシジベンジル、*p*, *p*'-ジヒドロキシジフェニル、*p*, *p*'-ジヒドロキシフェニルスルホン(*p,p'*-dihydroxyphenyl sulfone)、*p*, *p*'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1-ジナフチルメタン、並びにジヒドロキシジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルプロピルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルブチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルトリルエタン、ジヒドロキシジフェニルトリルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルジクロヘキシルメタン、及びジヒドロキシジフェニルシクロヘキサンの2, 2'、2, 3'、2, 4'、3, 3'、3, 4'、及び4, 4'異性体等である。

【0021】

また、多価フェノールホルムアルデヒド縮合生成物、及び反応性基としてエポキシ基又はヒドロキシ基だけを含有するポリグリシジルエーテルも有用である。有用な硬化性エポキシ樹脂は、例えば、Lee and Nevillによる「Handbook of Epoxy Resins」(McGraw-Hill Book Co., New York (1967))、及びEncyclopedia of Polymer Science and Technology (6, p. 322 (1986))を含む種々の刊行物にも記載されている。

【0022】

使用するエポキシ樹脂の選択は、意図する最終用途による。接着線においてより大きな延性が必要とされる場合には、可撓化された骨格を有するエポキシドが、望ましい場合がある。ビスフェノールAのジグリシジルエーテル及びビスフェノールFのジグリシジルエーテル等の材料は、これらの材料が硬化によって達成する望ましい構造接着剤特性をもたらすことができ、一方、これらのエポキシの水素添加したバージョンは、油性表面を有する基材との適合性に有用であり得る。

【0023】

本開示において有用な市販のエポキシドの例としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、Momentive Specialty Chemicals, Inc.による、EPON 828、EPON 1001、EPON 1004、EPON 2004、EPON 1510、及びEPON 1310の商標名にて入手可能なものの、並びにDow Chemical Co.による、D.E.R. 331、D.E.R. 332、D.E.R. 334、D.E.R. 439の商標名にて入手可能なもの)；ビスフェノールFのジグリシジルエーテル(Huntsman Corporationによる、ARALDITE GY 281の商標名にて入手可能)；ジグリシジルエポキシ官能性を有するシリコーン樹脂；難燃性エポキシ樹脂(例えば、Dow Chemical Co.による、DER 560の商標名にて入手可能な、臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂)；及び1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0024】

少なくとも1つのグリシジルエーテル末端部分、好ましくは飽和又は不飽和環状骨格を有するエポキシ含有化合物は、任意に反応性希釈剤として組成物に添加されてよい。反応性希釈剤は、加工の際の補助のため、例えば、硬化中と同様に組成物中の粘度を制御するため、硬化組成物を可撓化するため、及び組成物中の材料を相溶化するため等の種々の目的で添加してよい。

【0025】

そのような希釈剤の例としては、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、*p*-tert-ブチルフェニルグリシジルエ

10

20

30

40

50

ーテル、クレシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、トリメチロールエタンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、トリグリシジルp-アミノフェノール、N,N'-ジグリシジルアニリン、N,N,N',N'-テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、及び植物油のポリグリシジルエーテルが挙げられる。反応性希釈剤は、M o m e n t i v e S p e c i a l t y C h e m i c a l s , I n c . により、H E L O X Y 1 0 7 及びC A R D U R A N 1 0 の商標名にて市販されている。組成物は、望ましい重なり剪断力、剥離耐性、及び衝撃強度をもたらすのに役立つ強靱化剤を含有してよい。

【0026】

接着剤組成物は、望ましくは、エポキシ当量が約100～約1500である1種以上のエポキシ樹脂を含有する。より望ましくは、接着剤は、エポキシ当量が約300～約1200である1種以上のエポキシ樹脂を含有する。更により望ましくは、接着剤は、2種以上のエポキシ樹脂を含有し、少なくとも1種のエポキシ樹脂は、エポキシ当量が約300～約500であり、少なくとも1種のエポキシ樹脂は、エポキシ当量が約1000～約1200である。

【0027】

接着剤組成物は、1種以上のエポキシ樹脂を、構造用接着剤層の望ましい特性によって変動する量で含んでよい。望ましくは、接着剤組成物は、接着剤組成物中のモノマー／コポリマーの総重量100部を基準として、25～50重量部、好ましくは35～45重量部の量で、1種以上のエポキシ樹脂を含む。

【0028】

接着剤組成物は、接着剤組成物中のモノマー／コポリマーの総重量100部に対して、5～15部の量のより低いM_wの液体(25において)ヒドロキシ官能性ポリエーテル(ポリエーテルポリオール)を更に含む。

【0029】

この分類のヒドロキシ官能性ポリエーテル化合物の例としては、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレングリコール；ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレントリオール；並びにポリテトラメチレンオキシドグリコールが挙げられるが、これらに限定されない。ポリオキシアルキレンポリオールは、接着剤組成物の「オープンタイム」を増加可能するために、硬化反応を遅延させるのに特に好適である。本明細書で使用する場合、用語「オープンタイム」は、接着剤組成物を照射した後の期間であって、その間、接着剤組成物はそこへ結合すべき第2の基材に対して十分に未硬化である期間を意味する。

【0030】

望ましくは、接着剤組成物のオープンタイムは、約1.6J/cm²のエネルギー量の化学線で露光した後、少なくとも2分である。しかしながら、共に結合する基材の一方、又は両方が、構造用接着剤層を露光するべき化学線に対して半透明であると、その場合、化学線での露光は、両基材を接着剤により互いに貼り付けた後、半透明基材を通して実施され得るので、オープンタイムは妥当性を欠く。積層物の両基材が不透明である場合、化学線での接着剤への露光は、第2の基材を接着剤に貼り付けるより前に行われるであろう。この場合、構造用接着剤層の好適な加工性を可能にするには、少なくとも2分のオープンタイムが望ましい。

【0031】

本発明での使用に好適な市販のヒドロキシ官能性ポリ(アルキレンオキシ)(alkyleneoxy)化合物としては、P O L Y M E G(商標)シリーズのポリテトラメチレンオキシドグリコール(L y o n d e l l b a s e l l , I n c . (J a c k s o n , T e n n .)から入手可能)、T E R A T H A N E(商標)シリーズのポリテトラメチレンオキシドグリコール(I n v i s t a , N e w a r k , D e l . による)；B A S F C o r p . (C h a r l o t t e , N . C .)による、P O L Y T H F(商標)シリーズのポリテトラメチレンオキシドグリコール；A R C O L(商標)シリーズのポリオキシプロピレンポリオール(B a y e r M a t e r i a l S c i e n c e . (L o s A n g e l e s , C a

10

20

30

40

50

l i f .) による)、及びDow Automotive Systems (Auburn Hills, MI) による、VORANOL (商標) シリーズのポリエーテルポリオールが挙げられるが、これらに限定されない。

【0032】

接着剤層は、少なくとも1つの、望ましくは少なくとも2つのヒドロキシル基を有する、少なくとも1種のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマーを更に含有する。更に、用語「ヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー」は、同じくヒドロキシル基を含有する上記ポリエーテルポリオールを含まない。望ましくは、フィルム形成ポリマーは、アミノ及びメルカプト部分等の、その他の「活性水素」含有基を実質的に含まない。更に、フィルム形成ポリマーは、望ましくは、硬化中に化学線及び/又は熱にさらした際に化合物が分解しないように、熱的に、及び/又は光分解的に不安定であり得る基もまた、実質的に含まない。10

【0033】

ヒドロキシル含有フィルム形成ポリマーは、2つ以上の一級又は二級の脂肪族ヒドロキシル基(すなわちヒドロキシル基は非芳香族炭素原子に直接結合している)を含有する。いくつかの実施形態では、ヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマーは、ヒドロキシル価が少なくとも0.01である。ヒドロキシル基が、エポキシ樹脂と共にカチオン重合に参加すると考えられている。

【0034】

ヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマーを、フェノキシ樹脂、エチレン/ビニルアセテート(EVA)コポリマー(25において固体)、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、及び25において固体であるポリビニルアセタール樹脂から選択してよい。ヒドロキシル基は、末端に位置してよいし、ポリマー又はコポリマーから懸垂してもよい。20

【0035】

フィルム形成ポリマーを構造用接着剤組成物へ添加すると、動的な重なり剪断強度が改善すること、及び/又は接着剤層のコールドフローの程度が低下するということが見出された。

【0036】

ヒドロキシル含有フィルム形成ポリマーの1つの有用な分類は、ヒドロキシ含有フェノキシ樹脂である。特に、望ましいフェノキシ樹脂は、ジグリシジルビスフェノール化合物を重合することで生じるものである。典型的には、フェノキシ樹脂は、60,000未満、望ましくは約20,000~約30,000の範囲の数平均分子量を有する。本発明における使用に好適な市販のフェノキシ樹脂としては、Inchem Corp. (Rock Hill, S.C.) から入手可能なPAPHEN(商標)PKHP-200、及びSYNFACT(商標)8009、773240、8024、8027、8026、8071、及び8031等のSYNFACT(商標)シリーズのポリオキシアルキル化ビスフェノールA(Milliken Chemical(Spartanburg, S.C.)による)が挙げられるが、これらに限定されない。30

【0037】

ヒドロキシル含有フィルム形成ポリマーの、第2の有用な分類は、エチレン/ビニルアセテート(EVA)コポリマー樹脂である。EVA樹脂は少量の遊離ヒドロキシル基を含有し、EVAコポリマーは、カチオン重合の間に更に脱アセチル化されると考えられている。

【0038】

好適なエチレン/ビニルアセテートコポリマー樹脂としては、少なくとも約28重量パーセントのビニルアセテートを含有する、熱可塑性エチレンビニルアセテートコポリマー樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の一実施態様では、エチレン/ビニルアセテートコポリマーは、熱可塑性コポリマーであって、該コポリマーの少なくとも約28重量%のビニルアセテート、望ましくは少なくとも約40重量%のビニルアセテート4050

、より望ましくは少なくとも 50 重量% のビニルアセテート、更により望ましくは少なくとも 60 重量% のビニルアセテートを含有する熱可塑性コポリマーを含む。本発明の更なる実施形態では、エチレン / ビニルアセテートコポリマーは、該コポリマー中に、約 28 ~ 約 99 重量% のビニルアセテート、望ましくは約 40 ~ 90 重量% のビニルアセテート、より望ましくは約 50 ~ 約 90 重量% のビニルアセテート、更により望ましくは約 60 ~ 約 80 重量% のビニルアセテートの範囲の量で、ビニルアセテートを含有する。

【0039】

本発明で使用してよい市販のエチレン / ビニルアセテートコポリマーの例としては E . I . Du Pont de Nemours and Co . (Wilmington, Del .) による ELVAX (商標) 150、210、250、260、及び 265 を含む Elvax シリーズ、Celanese, Inc . (Irving, TX) による、ATEVA (商標) シリーズ；Bayer Corp . (Pittsburgh, Pa .) による、LEVAPREN (商標) 450、452、及び 456 (45 重量% のビニルアセテート) を含む LEVAPREN (商標) 400；各々 Lanxess Corp . による、LEVAPREN (商標) 500HV (50 重量% のビニルアセテート) ; LEVAPREN (商標) 600HV (60 重量% のビニルアセテート) ; LEVAPREN (商標) 700HV (70 重量% のビニルアセテート) ；及び LEVAPREN (商標) KA8479 (80 重量% のビニルアセテート) が挙げられるが、これらに限定されない。

【0040】

更なる有用なフィルム形成ポリマーとしては、Dow Chemical (Midland, MI) から入手可能な、ポリカプロラクトンポリオールのシリーズである、TONE (商標) 、Perstorp Inc . による CAPA (商標) シリーズのポリカプロラクトンポリオール、DESMOPHEN (商標) 631A75 等の、DESMOPHEN (商標) シリーズの飽和ポリエステルポリオール (Bayer Corporation (Pittsburgh, Pa .) から入手可能) が挙げられる。

【0041】

接着剤層は 1 種以上のヒドロキシル含有フィルム形成ポリマー樹脂を、構造用接着剤層の望ましい特性によって変動する量で含む。望ましくは、接着剤組成物は、1 種以上のヒドロキシル含有フィルム形成ポリマー樹脂を、接着剤組成物中のモノマー / コポリマーの総重量 100 部を基準として約 25 重量部以下の量で含む。より望ましくは、接着剤組成物は、1 種以上のフィルム形成ポリマー樹脂を、接着剤組成物中のモノマー / コポリマーの総重量 100 部を基準として約 10 ~ 約 25 重量部の量で含む。更により望ましくは、本発明の構造用結合テープの構造用接着剤層は、接着剤組成物中のモノマー / コポリマーの総重量 100 部を基準として 15 ~ 約 20 重量部の量で、1 種以上のフィルム形成ポリマー樹脂を含む。

【0042】

要約すれば、硬化性接着剤組成物は、

- a . 15 ~ 50 部の THFA (メタ) アクリレートコポリマー、
 - b . 25 ~ 50 部のエポキシ樹脂成分、
 - c . 5 ~ 15 部のポリエーテルポリオール、
 - d . 10 ~ 25 部のヒドロキシ官能性フィルム形成ポリマー
- a) ~ d) の合計は、100 重量部) 及び、
e . a) ~ d) 100 部に対して、0 . 01 ~ 1 部のカチオン性光開始剤を含む。

【0043】

多くの実施形態において、エポキシ樹脂の量は THFA コポリマーよりも多い。エポキシ樹脂のアクリレートポリマーに対する重量比は、1 . 1 : 1 ~ 5 : 1 である。

【0044】

接着剤組成物は、構造用接着剤層組成物の重量及び / 若しくはコストを低減する、粘度を調節する並びに / 若しくは更なる強度を付与する、又はより迅速若しくは均一な硬化を達成し得るよう本発明の接着剤組成物及び物品の熱伝導性を変更するために、約 50 重量

部以下(a) ~ d) 100重量部に対して)、望ましくは約10パーセント以下の種々の添加剤を更に含んでもよい。添加物は、例えば、充填剤、安定剤、可塑剤、粘着付与剤、流動性調整剤、硬化速度抑制剤、接着促進剤(例えば、シラン及びチタネット)、補助剤、耐衝撃性改良剤、膨張可能微小球、熱伝導性粒子、及び導電性粒子等、例えば、シリカ、ガラス、粘土、タルク、顔料、着色剤、ガラスピーブズ又はガラスバブル、及び酸化防止剤である。添加剤の性質及び量は、硬化性接着剤の透過性に干渉をしてはならない。

【0045】

接着剤組成物は、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートコポリマーと、エポキシ樹脂、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ官能性フィルム形成ポリマー、及びカチオン性光開始剤を組み合わせ、混合物を化学線、好ましくはUVを照射することにより光重合させることにより調製してよい。10

【0046】

いくつかの実施形態では、モノマー混合物を光又は熱開始剤を使用してフリーラジカル重合させることで、(メタ)アクリレートコポリマーを別個に調製する。コポリマーは、任意の従来のフリーラジカル重合法により調製してもよく、これには溶液、放射線照射、バルク、分散、乳化、無溶媒、及び懸濁プロセスが含まれる。得られる接着剤コポリマーは、ランダム又はブロック(コ)ポリマーであり得る。

【0047】

THFAコポリマーの調製において有用な熱開始剤は、熱に暴露すると、モノマー混合物の(共)重合を開始させるフリーラジカルを生成する開始剤である。好適な水溶性開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、及びこれらの混合物; 上述の過硫酸塩の反応生成物等の酸化還元反応開始剤、及びメタ重亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムからなる群から選択されるような還元剤; 並びに4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、及びその可溶性の塩(例えば、ナトリウム、カリウム)からなる群から選択されるものが挙げられる。好適な開始剤としては、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, 4-ジメチルペンタンニトリル))(両方ともE.I.duPont de Nemours Co.から入手可能)等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル及び過酸化ラウロイル等の過酸化物、並びにこれらの混合物からなる群から選択されるようなものもまた、挙げられる。好ましい油溶性熱開始剤は、(2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル))である。2030

【0048】

使用する場合、熱開始剤は、感圧接着剤中のモノマー成分の100重量部を基準にして、約0.05重量部~約1重量部、好ましくは約0.1重量部~約0.5重量部を占めてよい。

【0049】

有用な光開始剤としては、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光開始剤として入手可能(BASF(Ludwigsstadt, Germany))な2, 2-ジメトキシアセトフェノン、Esacure(商標)KB-1光開始剤として入手可能(Sartomer Co. (West Chester, PA))な2, 2ジメトキシ-2-フェニル-1-フェニルエタノン、及びジメトキシヒドロキシアセトフェノン等の置換アセトフェノン; 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ライド等の芳香族スルホニルクロライド; 並びに1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシ-カルボニル)オキシム等の光活性オキシムが挙げられる。これらのうちで特に好ましいものは、置換アセトフェノンである。40

【0050】

好ましい光開始剤は、ノリッシュI開裂を起こして、アクリル二重結合への付加により開始可能なフリーラジカルを生成する、光活性化合物である。かかる光開始剤は、好ましくは、モノマー混合物100部あたり0.1~1.0pbwの量で存在する。モノマー混50

合物及び光開始剤に活性化UV線を照射して、モノマー成分（複数含む）を重合させてよい。UV光源には2つの種類があり得る。すなわち、1)、280~400ナノメートルの波長範囲にわたって、概ね 10 mW/cm^2 以下（例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA) によって製造されたUvimap（商標）UM365L-S放射計を用いて、United States National Institute of Standards and Technologyによって承認された手順に従って測定した場合）をもたらす、バックライト等の比較的低強度の光源、及び2)概ね 10 mW/cm^2 超、好ましくは15~450mW/cm²の強度をもたらす中圧水銀ランプ等の比較的高強度の光源である。例えば、600mW/cm²の強度及び約1秒間の露光時間を成功裏に使用することができる。強度は約0.1~約150mW/cm²、好ましくは約0.5~約100mW/cm²、より好ましくは約0.5~約50mW/cm²の範囲で変動し得る。
10

【0051】

典型的な溶液重合法は、モノマー、好適な溶媒、及び任意の連鎖移動剤を反応槽に加えること、フリーラジカル開始剤を添加すること、窒素でバージすること、並びに反応槽を、バッチサイズ及び温度に応じて、反応が完了するまで、典型的には約1~24時間にわたって高温（典型的には約40~100の範囲の高温）に維持すること、によって実施される。溶媒の例は、メタノール、テトラヒドロフラン、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアセテート、エチルアセテート、トルエン、キシレン、及びエチレングリコールアルキルエーテルである。これらの溶媒は、単独で、又はこれらの混合物として使用することができる。
20

【0052】

重合は、シロップポリマーの構成成分の官能基と反応しないエチルアセテート、トルエン、及びテトラヒドロフラン等の好適な溶媒の存在下で、又は好ましくは非存在下で行うことができる。

【0053】

シロップポリマー技術は、モノマーを部分的に重合して、THFA（メタ）アクリレートコポリマー及び未重合モノマーを含むシロップポリマーを製造することを含む。接着剤組成物のその他の構成成分と混合され得るシロップポリマー組成物を、有用なコーティング粘度となるよう重合させ、任意で基材（テープバッキング等）上にコーティングし、更に重合させる。部分的重合は、1種以上の溶媒モノマー中に、THFA（メタ）アクリレート溶質コポリマーがある、コーティング可能な溶液を提供する。シロップ重合法を使用する場合は、合成後に、溶媒モノマーを完全に重合するための更なるフリーラジカル開始剤が必要であると理解されるであろう。
30

【0054】

無溶媒重合法、例えば、米国特許第4,619,979号及び同第4,843,134号（Kotnour et al.）に記載される連続フリーラジカル重合法；米国特許第5,637,646号（Ellis）に記載される、バッチ反応器を使用する実質的に断熱的な重合法；並びに米国特許第5,804,610号（Hamer et al.）に記載のパッケージ化プレ接着剤組成物の重合に関して記載される方法は、ポリマーを調製するためにも用いられ得る。参照することにより本明細書に組み込まれる米国特許第5,637,646（Ellis）に記載されているように、好ましくは、第1のコポリマーは、断熱バッチ重合プロセスにより調製される。反応過程の間、バッチへ又はバッチから交換される任意のエネルギーの絶対値の総量は、重合が起こっている間に生じている、重合に対応する反応量によって放出される総エネルギーの約15%未満であろう。
40

【0055】

好ましくは、構成成分は、参考することにより本明細書に組み込まれる国際公開第9607522号（Hamer et al.）及び米国特許第5,804,610号（Hamer et al.）に記載されるパッケージ化されたプレ接着剤組成物を重合するた
50

めに記載される方法において説明される方法を使用して組み合わされ、光重合される。

【0056】

Hamer の方法において、反応槽又は容器を形成するために使用されるパッケージ材料は、好ましくは、接着剤組成物と組み合される時、望ましい接着剤特性に実質的に悪影響を及ぼさない材料で調製される。接着剤組成物及びパッケージ材料の混合物から生成されるホットメルトコーティングされた接着剤は、接着剤組成物単独から生成されるホットメルトコーティングされた接着剤と比較して、改善された接着剤特性を有し得る。

【0057】

いくつかの実施形態では、反応混合物をキャリアウェブ上へとコーティングし、シート材料で覆い、そして重合させる。キャリアウェブ、シート材料、又はその両方は、接着剤によってホットメルトコーティング可能である。キャリアウェブ及びシート材料の両方が、ホットメルトコーティング可能である場合、得られる複合材は、ホットメルトコーダに直接送給することができるか、又はより小さいストリップ若しくはピースに切断し、ホットメルトコーダに送給することができる。キャリアウェブ又はシート材料のうちの 1 つのみが、接着剤でホットメルトコーティング可能である場合、コーティング不可能な構成要素 (entity) は、接着剤がホットメルトコーティングされる前に除去される。コーティング不可能な構成要素が除去された後の取り扱いを容易にするために、重合された接着剤は、コーティング可能な構成要素が、コーティングされた接着剤の主表面を実質的に包囲するように、それ自体の上へ折り畳むことができる。次いで、接着剤ウェブは、ホットメルトコーダの中へ送給することができるか、又はホットメルトコーティングの前に、より小さいストリップ若しくはピースに切断することができる。

【0058】

キャリアウェブ又はシート材料のいずれかが、接着剤によってホットメルトコーティング可能ではない場合、必要に応じて、該キャリアウェブ又はシート材料のいずれかは、接着剤がそこから容易に除去できるように処理されるべきである。かかる処理としては、シリコーン剥離コーティング、ポリフルオロポリエーテルコーティング、及び Teflon (登録商標) 等のポリフルオロエチレンコーティングが挙げられる。

【0059】

所望に応じて、連鎖移動剤をモノマー混合物に加え、望ましい分子量を有する THFA コポリマーを製造してよい。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。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及び四臭化炭素である。

【0060】

連鎖移動剤は、THFA コポリマーが接着剤の処理温度 (例えば 120) にて、0.75 ~ 3.0 のタンデルタを有する量で使用してよい。モノマー混合物は、100 重量部の総モノマー混合物を基準として、約 5 重量部以下、典型的に約 0.01 ~ 約 5 重量部、使用する場合、好ましくは約 0.05 重量部 ~ 約 0.5 重量部の連鎖移動剤を、更に含んでもよい。

【0061】

接着剤組成物の構成成分を、接着剤組成物中に存在する任意の光開始剤の分解を回避する程度に低い高温の好適な混合容器内で組み合わせ、混合してよい。混合時間は変動してよいが、接着剤組成物の構成成分は、望ましくは構成成分の均一混合物を形成するのに十分な期間混合される。

【0062】

混合後、接着剤組成物を、種々の異なった方法により最終形状へと形成してよい。例えば、接着剤組成物を、加熱ナイフコーダを使用して、剥離ライナー上へコーティングし、層を形成してよい。あるいは、接着剤組成物の構成成分を押出成形機内で組み合わせ (be compounded) 、次に、望ましいプロファイルを有するダイを通して押し出し、接着剤の成型ストリップ、すなわち、望ましい断面形状を有するストリップを製造してよい。更な

10

20

30

40

50

るアプローチでは、接着剤組成物を塊として押し出し、そして所定距離離した一対のモータ駆動チルドロールの間へ送り出し、続いて望ましい厚さへとカレンダー加工できる構造用接着剤層接着剤組成物 (structural adhesive layer adhesive composition) の平坦なシートを形成してもよい。

【0063】

バッチプロセスでは、接着剤組成物は種々の成分を1つ以上の好適な容器（望ましくは化学線に対して透明ではない容器）内で混合することにより調製される。液体のエポキシ及びヒドロキシル含有材料等の液体成分を、該成分を液化するのに十分な温度で、第1の容器内にてプレミックスしてよい。構成成分は、同時に又は任意の順序で連続的に添加してよい。しかしながら、全てのその他の構成成分を完全に混合した後にカチオン性光開始剤を添加することが望ましい。

10

【0064】

連続的なプロセスでは、接着剤組成物を押出成形機内で混合する。押出成形機は、例えば、下流ポート、静的ミキサー、及び適切なアウトプットオリフィス（すなわち、フィルムダイ、シートダイ、プロファイルダイ等）、並びに引き取りロール及び巻き取りロール（複数可）を適宜装着した2軸押し出し機である。引き取りラインスピードを、出力形状に応じ適宜調整してよい。

【0065】

組み合わせた接着剤組成物を、カチオン性光開始剤を使用して硬化してよい。好適な光開始剤としては、その両方が米国特許第5,709,948号に記載されているオニウム塩及びカチオン性有機金属塩、並びに例えば、米国特許第5,059,701号、同第5,191,101号、及び同第5,252,694号に記載されているような光活性化可能な有機金属錯塩が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0066】

有用なオニウム塩としては、アリールジアゾニウム塩等のジアゾニウム塩；ジアリールヨードニウム (diaryliodonium) 等のハロニウム塩；トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩；トリアリールセレノニウム塩等のセレノニウム塩；トリアリールスルホキソニウム塩等のスルホキソニウム塩；並びにその他の多岐にわたる分類のオニウム塩（トリアリールホスホニウム及びアルソニウム塩、並びにピリリウム及びチオピリリウム塩等）が挙げられる。

30

【0067】

好適な芳香族ヨードニウム錯塩は、より完全に、米国特許第4,256,828号に記載されている。本発明の一実施態様では、望ましい芳香族ヨードニウム錯塩は $[(Ar)_2I]^+ [PF_6]^-$ 又は $[(Ar)_2I]^+ [SbF_6]^-$ である。式中、Arは、同じか、異なり、各々は4~20個の炭素原子を有する芳香族基である。

【0068】

本発明において有用な芳香族ヨードニウム錯塩は、紫外線スペクトル領域で感光性である。しかしそれらの塩は既知の光分解性有機ハロゲン化合物に対する増感剤によって、スペクトルの近紫外線及び可視域に対して増感できる。例示的増感剤としては、米国特許第4,250,053号に記載されているような有色の芳香族多環式炭化水素が挙げられる。接着剤組成物中のエポキシ樹脂のカチオン性硬化に著しく干渉しないよう、好適な増感剤を選択しなければならない。

40

【0069】

好適なスルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のトリアリール置換塩、及びp-（フェニル（チオフェニル））ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートが挙げられ、これらは望ましいスルホニウム塩である。本発明において有用なその他のスルホニウム塩は、より完全に、米国特許第5,256,828号、及び同第4,173,476号に記載されている。本発明において有用な芳香族スルホニウム錯塩は、典型的には、紫外線スペクトル領域で感光性である。しかしそれらの塩は、米国特許第4,256,828号及び同第4,250,053号で記載さ

50

れたもの等の選択された一群の増感剤によって、スペクトルの近紫外線及び可視域に対し
て増感できる。

【0070】

増感剤を上述したオニウム塩と組み合わせて使用する場合、接着剤組成物中のエポキシ樹脂のカチオン性硬化に著しく干渉しないよう、増感剤を選択しなければならない。

【0071】

いくつかの実施形態では、増感剤を染料、又は1)コネクタ(connector)における接着剤の位置を特定し、2)硬化反応に参加し、更に3)硬化開始を反映して色変化をする指示薬として使用してよい。硬化性組成物中における色変化の指示薬として使用する場合、増感剤ではなく、光開始剤の m_{ax} に対応する照射波長で組成物を硬化してよい。
10 開始剤から初期に放出される酸は増感剤と反応し、色変化をもたらす。

【0072】

好適な増感剤としては、以下の範疇の化合物、すなわちケトン、クマリン染料(例えば、ケトクマリン)、キサンテン染料、アクリジン染料、チアゾール染料、チアジン染料、オキサジン染料、アジン染料、アミノケトン染料、ポルフィリン、芳香族多環式炭化水素、 p -置換アミノスチリルケトン化合物、アミノトリアリールメタン、メロシアニン、スクアリリウム染料及びピリジニウム染料が挙がると考えられる。ケトン(例えば、モノケトン又は α -ジケトン)、ケトクマリン、アミノアリールケトン、及び p -置換アミノスチリルケトン化合物が、好ましい増感剤である。高い感度を必要とする用途においては、
20 ジュロリジニル部分を含有する増感剤を使用するのが好ましい。深い硬化が必要な用途(例えば、コーティング又は強化繊維が類似波長の放射線を減衰する用途)では、光重合のための照射に望ましい波長において、約1,000未満、より好ましくは約100未満の減衰係数を有する増感剤を使用するのが好ましい。あるいは、適切な波長(複数可)にて脱色性を示す増感剤を使用してもよい。本反応では、増感剤は組成物を脱色し、次に、反応開始が材料の一層、又は複数の層を経て進行し得る。

【0073】

一例では、ケトン増感剤の好ましい分類は次の化学式:



を有し、式中、YはCO又はCR¹CR²であり、R¹及びR²は同一でも異なつてもよく、かつ水素、アルキル、アルカリル、又はアラルキルであり得、bは1又は0である。更にA及びBは同じか若しくは異なり得、かつ置換(1つ以上の非干渉置換基を有する)若しくは非置換のアリール基、アルキル基、アルカリル基若しくはアラルキル基であり得、又はA及びBが一緒になって環状構造を形成し得て、これは置換若しくは非置換の脂環式環、芳香環、芳香族複素環若しくは縮合芳香環であり得る。
30

【0074】

上記式の好適なケトンとしては、モノケトン(b=0)、例えば、2,2-、4,4-又は2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ジ-2-ピリジルケトン、ジ-2-フラニルケトン、ジ-2-チオフェニルケトン、ベンゾイン、フルオレノン、キノン、例えば、クロロキノン、及び2-アザ-3-カルボキシ-9-フルオレノン等、カルコン、ミヒラーケトン、2-フルオロ-9-フルオレノン、2-クロロチオキサントン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、1-又は2-アセトナフトン、9-アセチルアントラセン(acetylantracene)、2-、3-又は9-アセチルフェナントレン、4-アセチルビフェニル、ブロピオフェノン、n-ブチロフェノン、バレロフェノン、2-、3-又は4-アセチルビリジン、及び3-アセチルクマリン等が挙げられる。好適なジケトンとしては、アントラキノン、フェナントレンキノン、o-、m-及びp-ジアセチルベンゼン、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-及び1,8-ジアセチルナフタレン、1,5-、1,8-及び9,10-ジアセチルアントラセン等のアラルキルジケトンが挙げられる。好適な α -ジケトン(b=1及びX=CO)には、2,3-ブタンジオン、2,3-ペンタンジオン、2,3-ヘキサンジオン、3,4-ヘキサンジオン(hexanedione)、2,3-ヘプタンジオン、3,4-ヘプタンジオン、2,3-オクタンジオン、4,5-オク
40
50

タンジオン、ベンジル、2,2'-3,3'及び4,4'-ジヒドロキシリベンジル、フリル、ジ-3,3'-インドリルエタンジオン、2,3-ボルナンジオン(カンファー-キノン)、1,2-シクロヘキサンジオン、1,2-ナフタキノン、及びアセナフタキノン等が挙げられる。

【0075】

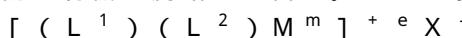
その他の好ましい増感剤としては、ローズベンガル、メチレンバイオレット、フルオレセイン、エオシンイエロー、エオシンY、エチルエオシン、エオシンブルーイッシュ、エリスロシンイエローイッシュブレンド、4',5'-ジプロモフルオレセインが挙げられる。

【0076】

オニウムカチオン性光開始剤のうち、熱安定性によりスルホニウム化合物が好ましい。

【0077】

本発明での使用に好適な光開始剤の別分類は、米国特許第5,059,701号、同第5,191,101号、及び同第5,252,694号に記載されているような光活性化可能な有機金属錯塩を含む。このような有機金属のカチオンの塩は、一般式：



を有し、式中、 M^m は周期族IVB、VB、VIB、VIIIB、及びVIIICの元素から選択された金属原子を表し、好ましくはCr、Mo、W、Mn、Re、Fe、及びCoであり、

L^1 は、0、1、又は2個の電子供与配位子を表し、該配位子は同一でも異なっていてもよく、各配位子は、置換及び非置換の脂環式及び環式の不飽和化合物、並びに置換及び非置換の炭素環式芳香族化合物及び複素環式芳香族化合物からなる群から選択されてよく、該配位子の各々は2~12個の電子を金属原子Mの価電子殻へ供与可能である。

【0078】

望ましくは、 L^1 は、置換及び非置換の³-アリル、5-シクロペントジエニル、7-シクロヘプタトリエニル化合物、並びに6-ベンゼン及び置換6-ベンゼン化合物(例えば、キシレン)及び2~4つの縮合環を有する化合物からなる群から選択される置換及び非置換の6-芳香族化合物からなる群から選択される。 L_1 の各々は、3~8つの電子を、 M^m の価電子殻へ供与可能である。

【0079】

L^2 は偶数の電子を供与する、0、又は1~3つの配位子を表す。配位子は同一でも異なっていてもよく、各配位子は、一酸化炭素、ニトロソニウム、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、並びにリン、ヒ素、及びアンチモンの誘導体からなる群から選択されてよい。ただし L^1 、及び L^2 により M^m に供与される総電子電荷は、錯体に対する実効残留正電荷であるeとなる。

eは1又は2の値を有する整数で、錯体力カチオンの残留電荷であり、

Xは、前述したように、ハロゲン含有錯体アニオンである。

【0080】

好適な市販のカチオン性開始剤としては、芳香族スルホニウム錯塩FX-512(商標)(Minnesota Mining and Manufacturing Company(St. Paul, Minn.))、CD-1012(商標)及びCD-1010(商標)(Sartomer(Exton, Pa.))；UVOX(商標)UVI-6976、芳香族スルホニウム錯塩(Dow Chemical(Midland, Mi.))；並びにIRGACURE(商標)261、カチオン性有機金属錯塩(BASF Corporation(Florham Park, NJ))が挙げられるが、これらに限定されない。

【0081】

接着剤組成物の硬化に使用するカチオン性光開始剤がメタロセン塩触媒である場合、任意で、米国特許第5,436,063号に記載されているような三級アルコールのオキサレートエステル等の促進剤を伴うが、これは任意である。使用してよいオキサレート共触

10

20

30

40

50

媒としては、米国特許第5,252,694号に記載されるようなものが挙げられる。促進剤は、組成物中に存在する樹脂（THFAコポリマー、エポキシ樹脂、ポリエーテルポリオール及びフィルム形成ポリマー）の総重量を基準にして、構造用接着剤層組成物の約0.01～約5重量%、望ましくは約0.1～約4重量%を占めてもよい。

【0082】

接着剤組成物は、光源及び露光の程度によって変動する量の1種以上のカチオン性光開始剤を含む。望ましくは接着剤組成物は、接着剤組成物の総重量100部を基準として0.1～1重量部の量の1種以上のカチオン性光開始剤を含む。より望ましくは、本発明の構造用結合テープの構造用接着剤層は、接着剤組成物の総重量100部を基準として約0.2～約0.5重量部の量の1種以上の光開始剤を含む。

10

【0083】

硬化した、部分的に硬化した、又は未硬化の接着剤組成物を基材上にコーティングし、接着剤物品を形成してよい。例えば、基材は、可撓性又は非可撓性とすることができる、そしてポリマー材料、ガラス若しくはセラミック材料、金属、又はこれらの組み合わせで形成することができる。いくつかの基材は、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はこれらのコポリマー）、ポリウレタン、ポリビニルアセテート、ポリ塩化ビニル、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、又はポリエチレンナフタレート）、ポリカーボネート、ポリメチル（メタ）アクリレート（PMMA）、エチレン/ビニルアセテートコポリマー、及びセルロース系材料（例えば、酢酸セルロース、セルローストリニアセテート、及びエチルセルロース）から調製したもの等のポリマーフィルムである。

20

【0084】

その他の基材は、金属箔、不織布材（例えば、紙、布、不織スクリム）、及び発泡体（例えば、ポリアクリル、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン）等である。いくつかの基材では、表面処理し、架橋組成物、架橋組成物、又はその両方への（to the crosslinked composition, crosslinked composition, or both）接着性を向上させることが望ましい場合がある。このような処理としては、例えば、プライマー層や表面改質層の適用（例えば、コロナ処理、又は表面磨耗）、又はそれらの両方が挙げられる。

【0085】

いくつかの実施形態では、接着剤物品は接着剤層中に埋め込まれた不織スクリムを含む。

30

【0086】

いくつかの実施形態では基材は、基材/接着剤層/剥離ライナーという構造の接着剤物品を形成する剥離ライナーである。接着剤層は、硬化、未硬化、又は部分的に硬化されていてよい。剥離ライナーは、典型的には、硬化性組成物に対する親和性が低い。例示的な剥離ライナーは、紙（例えば、クラフト紙）、又は他の種類のポリマー材料から作製可能である。いくつかの剥離ライナーは、シリコーン含有材料又はフルオロカーボン含有材料等の剥離剤の外層でコーティングされている。

【0087】

本開示は更に、硬化性組成物の層をその表面上に有する基材（すなわちワークピース）を提供する工程と、接着剤層を化学線（UV等）で露光して硬化を開始させる工程と、第1の基材を第2の基材（すなわちワークピース）へと貼り付ける工程と、更に任意で結合したワークピースを加熱する工程と、を含む、結合方法を提供する。

40

【実施例】

【0088】

【表1】

表1 材料

| | | |
|-----------------------------|--|----|
| ARCOL LHT 240 | Bayer MaterialScience LLC (Pittsburgh, PA)から入手したポリエーテルポリオール | |
| ロタダーAX8900 | Arkema Inc.(King of Prussia, PA)から入手したポリ(エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート) | |
| HYTEMP 4054 | Zeon Chemicals L.P.(Louisville, KY)から入手したポリアクリレートエラストマー | |
| EPON 1001F | Momentive Specialty Chemicals, Inc.(Columbus, OH)から入手したビスフェノールAのジグリシジルエーテルからなる固体エポキシ樹脂 | |
| EPON 828 | Momentive Specialty Chemicals, Inc.(Columbus, OH)から入手したビスフェノールAのジグリシジルエーテルからなる液体エポキシ樹脂 | |
| EPONEX 1510 | Momentive Specialty Chemicals, Inc.(Columbus, OH)から入手した水素添加ビスフェノールAのジグリシジルエーテルからなる液体エポキシ樹脂 | 10 |
| LEVAPREN 700HV | Lanxess Corporation (Pittsburgh, PA)から入手したエチレン/ビニルアセテートコポリマー | |
| PHENOXY PKHA | InChem Corporation (Rock Hill, SC)から入手したフェノキシ樹脂 | |
| UVI6976 | Aceto(Port Washington, NY)から入手した、プロピレンカーボネート中の50重量%のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート | |
| GPTMS | UCT, Inc.(Bristol, PA)から入手した、3-(グリンドキシプロピル)トリメトキシシラン | |
| HBA | San Esters(New York City, NY)から入手した4-ヒドロキシブチルアクリレート | |
| PAG210S | サンアプロ株式会社(日本、東京都)から入手した、独自の(proprietary)ホスフェートアニオンを有するトリアリールスルホニウム塩 | |
| プロピレン カーボネート | Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)から入手した溶媒 | |
| MA | BASF(Florham Park, NJ)から入手したメチルアクリレート | |
| 1,4- シクロヘキサン ジメタノール | Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)から入手した1,4-シクロヘキサンジメタノール | 20 |
| 1,6-ヘキサン ジオール | Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)から入手した1,6-ヘキサンジオール | |
| BA | BASF(Florham Park, NJ)から入手したブチルアクリレート | |
| GMA | Dow Chemical(Midland, MI)から入手したグリシジルメタクリレート | |
| IRGACURE 651 | BASF(Florham Park, NJ)から入手したベンジルジメチルケタール光開始剤 | |
| IOTG | Evans Chemetics LP(Teaneck, NJ)から入手したイソオクチルチオグリコレート | |
| 2-POEA | San Esters(New York City, NY)から入手したフェノキシエチルアクリレート(VISCOAT #192) | |
| IBOA | San Esters(New York City, NY)から入手したイソボルニルアクリレート(IBXA) | |
| THFA | San Esters(New York City, NY)から入手したテトラヒドロフルフリルアクリレート(V-150) | |
| E- コーティングされた スチール製パネル | ACT Laboratories Inc.(Hillsdale, MI)による、ED-5050Bコーティングを有するACT冷間圧延鋼(C710 C20 DTW、未研磨) | 30 |
| CRASTIN テストピース | DuPont(Wilmington, DE)から「LW9030 BK851」の商標名で入手した30%ガラス強化ポリブチレンテレフタレート(PBT) | |
| 強化ガラステスト ピース | Industrial Glass Products(Los Angeles, CA)から入手した透明強化ガラス | |
| エリスロシンB | Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)から入手した、有機溶媒溶解性(spirit soluble)エリスロシンB | |

【0089】

試験方法

動的重なり剪断力

E - コーティングされたスチール(「st1」)への接着性を、結合した試験片の重なり剪断強度を測定することによって決定した。複数の25mm × 50 . 8mmの基材片をイソプロピルアルコール及び水の1 : 1 (v : v) 溶液で拭き、風乾させた。12 . 7mm × 25mm部分の接着剤組成物の片側から剥離ライナーを除去し、該組成物を1つの片へと貼り付けた。第2の剥離ライナーを除去し、UVICURE Plus 積算放射計(EIT, Inc. (Sterling, VA))で測定しながら、該組成物をマイクロ波源(0 . 9 ~ 1 . 2 J / cm²、UVA, Hバルブ, Heraeus Noblelight America(Gaithersburg, MD))で露光した。第2の片を照射した試料へと貼り付け、こうして結合させた。6kgの静荷重を試験片に30 ~ 60秒加えることによって、積層物をウェットアウトさせた。試験に先だって、試験片を周囲温度及び湿度にて24時間硬化させた。

【0090】

動的重なり剪断力試験を、インストロン引張試験機型式5581 (Instron C 50

o r p . (C a n t o n , M A)) を使用して、周囲温度にて実施した。試験片をグリップに載せ、2.5 mm / 分でクロスヘッドを操作し、試験片に荷重をかけ、破壊した。破断応力を MPa 単位で記録した。

【 0 0 9 1 】

へき開試験

プラスチックのガラスに対する接着性を、結合した試験片のへき開強度を測定することによって決定した。22 mm × 28 mm × 4 mm の C R A S T I N 製のプラスチックテストピース、及び 127 mm × 50 mm × 4 mm 強化ガラスブラークを、イソプロピルアルコール及び水の 1 : 1 (v : v) 溶液で拭き、風乾させた。22 mm × 28 mm 部分の接着剤組成物から剥離ライナーを除去し、この部分をプラスチックのテストピースへと貼り付けた。1 ~ 3 kg の重量をテストピースに 30 秒間加えることによってウエットアウトさせた。第 2 の剥離ライナーを除去し、U V I C U R E P l u s 積算放射計 (E I T , I n c . (S t e r l i n g , V A)) で測定しながら、接着剤部分をマイクロ波源 (0.9 ~ 1.2 J / cm² 、 U V A , H バルブ, Heraeus Noblelight America (G a i t h e r s b u r g , M D)) で露光した。照射した試料を、強化ガラスブラークへと貼り付け、6 kg の重量を、結合した積層物へ 30 ~ 60 秒間加えることによってウエットアウトさせた。試験に先だって、積層物を周囲条件下にて 24 時間硬化させた。

【 0 0 9 2 】

硬化積層物を縦 (すなわち結合平面が縦向き) にして、インストロン引張試験機型式 565 (I N S T R O N C O R P . (C a n t o n , M A)) 内に設置した。70 mm のレバーアームを、結合平面に垂直にプラスチック製テストピースに取り付け、2.5 mm / 分の速度で上向き (結合平面に平行) に引いた。破断する際の最大値を N で記録した。

【 0 0 9 3 】

F T I R - A T R 測定

M C T / A 検出器及び S M A R T O M N I 一回反射型ゲルマニウム (G E) 減衰全反射 (A T R) アクセサリを伴う、 N I C O L E T N E X U S 670 I R 分光計 (Thermo Fisher Scientific Inc. (W a l t h a m , M A)) で、 A T R 測定を実施した。スペクトルは、 4000 ~ 650 cm⁻¹ の範囲にわたる分解能が 4 (データ間隔 = 2 cm⁻¹) で、 32 回の積算からなる。

【 0 0 9 4 】

指定の硬化プロファイルの前 (「初期」) と、後 (「露光済」) に、試料の A T R スペクトルを測定した。「 H バルブ、 24 時間、室温」の試料では、トップライナーを除去し、接着剤を、 H バルブを装着した F U S I O N L I G H T H A M M E R 10 (Heraeus Noblelight America (G a i t h e r s b u r g , M D)) により、 32 f p m で 2 パス、露光した。これは、 Power P u c k (登録商標) I I 放射計 (E I T , I n c . (S t e r l i n g , V A)) で測定すると、全露光量が、 U V A は 1 J / cm² 、 U V B は 1 J / cm² 、 U V C は 0.25 J / cm² 、 U V V は 1.1 J / cm² に相当する。剥離ライナーを再度貼り付け、続いて試料を A T R に先立って、室温 (約 21) にて 24 時間保持した。

【 0 0 9 5 】

各 A T R 測定のため、剥離ライナーをテープ試料の片側から剥離した。得られた接着剤表面を押圧し、スペクトル測定時間の間、良好に G e 結晶と接触させた。その後、試料を G e 結晶から剥離し、結晶を酢酸エチルで洗浄した。

【 0 0 9 6 】

同一組成物を、「初期」対「露光済」でスペクトルの比較することによって、 910 cm⁻¹ の吸光度の大きさを、エポキシ変換の指標としてモニタした。各試料について、 910 cm⁻¹ のピークが変化していない場合は、未硬化 (U) 、ピークが小さくなっているが、依然として認識できる場合は、部分的な硬化 (P) 、又は認識可能なピークが残存

10

20

30

40

50

していない場合は、硬化（C）と記した。テープの両面（前面及び背面）のスペクトルを取得し、分析した。なお、「前面」は直接的に照射した側であり、「背面」は厚みを通して露光された側である。

【0097】

クリープ性能試験

組成物のクリープ性能及び寸法安定性を、MCR302レオメータ（Anton Paar GmbH (Graz, Austria)）を使用して決定した。各組成物の0.6 mm厚試料を25mmの平行板の間に載せ、1Nの垂直力（ F_N ）を加えた。1000Paの一定応力を300秒間加え、次に、0Paの一定応力を600秒間加えた。組成物のクリープ特性（「コールドフロー」）を決定するために300秒の間のひずみ（ ϵ_{300} ）を記録し、%ひずみで得た。10

【0098】

アクリルコポリマーのレオロジー

アクリルコポリマーのガラス転移温度 T_g を、MCR302レオメータ（Anton Paar GmbH (Graz, Austria)）を、振動モードで使用して、決定した。試料を8mmの平行板に載せ、0.1Nの垂直力を加えた。最初に試料を、30から-50へと、10/分で冷却した。ひずみ（ ϵ ）は、1%から0.01%まで減少し、垂直力（ F_N ）は、0.1Nから0.5Nへと増加した。次に、-50から150へと10/分で加熱しながら試料を分析した。 $\tan(\delta)$ は0.01%から5%へと増加し、 F_N は0.5Nから0.05Nへと減少した。全実験において、振動周波数（F）は1Hzであった。 $\tan(\delta)$ の主たるピークと一致する温度を、 T_g として記録し、単位で得た。20

【0099】

アクリルコポリマー合成法

方法1

アクリルコポリマー混合物をKарim（米国特許第5721289号）の方法によって調製した。各組成物について、全アクリルモノマー及び0.04部のIRGACURE 651光開始剤をガラスジャー内で混合した。F1のみ、29部のEPON828、及び10部のEPON1001Fを、追加で、添加した。溶液を窒素でバージし、攪拌しながら、混合物の粘度が塗布に好適になるまで（500~5000cP）UVA光で露光した。100部の上記シロップ、0.2部のIRGACURE 651、及び任意の残っている構成成分（エポキシ及び/又はアルコール）の混合物を作製した。混合物を、0.050mmのシリコーンコートされたポリ（エチレンテレフタレート）剥離ライナー2つの間に、0.75mm厚でコーティングした。UVIRAD低エネルギーUV積算放射計（EIT, Inc. (Sterling, VA)）で測定しながら、この両面ライナー構造を、各側から、350BL蛍光性バルブからの1200mJ/cm²のUVAで照射した。その後の合成に先立って、剥離ライナーを除去した。30

【0100】

方法2

アクリルコポリマーをHamer（米国特許第5804610号）の方法によって調製した。アクリルモノマー、ラジカル光開始剤（IRGACURE 651）、及び連鎖移動剤（IOTG）を、アンバーガラスジャー内で混ぜ合わせ、手動でかき混ぜる（swirling by hand to mix）ことにより溶液を調製した。溶液を、熱融着したエチレンビニルアセテート系フィルムのコンパートメント内に、25gのアリコートとして分配し、16のウォーターバスに浸し、UV光（UVA = 4.7 mW cm⁻²、8分/片面）を使用して重合させた。40

【0101】

ホットメルト合成及びコーティング

組成物を、50又は250g対応の加熱混合ヘッド及び混練機素を装着したBRABE NDERミキサー（C.W. Brabender (Hackensack, NJ)）を使50

用して調製した。ミキサーを望ましい混合温度、120～150で稼動させ、混練機素を100 rpmで動作させた。最初にアクリルコポリマーを添加し、数分間混合した。固体エポキシ樹脂及びヒドロキシ官能性フィルム形成ポリマーを添加し、混合物全体が均一な分布となるまで混合した。液体エポキシ樹脂、ポリオール、及びシラン材料を、均一な分布となるまで、徐々に添加した。得られた混合物を数分間攪拌し、次に光酸発生剤を滴加した。混合物を数分間攪拌し、次に、アルミニウムパンへ移し、冷却した。材料の塊を2つの剥離ライナーの間に置き、液圧プレス(Carver Inc. (Wabash, IN))を使用して、95まで加熱しながら押圧し0.6 mm厚のフィルムにした。

【0102】

表3に列挙したアクリル混合物を、その後のホットメルト合成実験にて使用するために調製した。試料F1～F4を、アクリルコポリマー合成方法1に従って調製した。本方法は、Karim(米国特許第5721289号)による教示を示す。広くは、アクリルモノマー、エポキシ樹脂、及びラジカル光開始剤を組み合わせ、部分的に重合し、コーティング可能な粘度のシロップとし、このようにしてアクリル混合物を得た。試料F5及びF6を、アクリルコポリマー合成方法2に従って調製した。本方法は、Hamer(米国特許第5804610号)による教示を示す。広くは、アクリルモノマー、ラジカル光開始剤、及び連鎖移動剤を組み合わせ、アクリルを完全に硬化させ、このようにしてアクリル混合物を得た。

【0103】

【表2】

表3. 合成用アクリル混合物

| 組成物(重量%) | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 |
|-------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| 2-POEA | 43 | | | | | |
| IBOA | 14 | | | | | |
| BA | | 35 | 50 | 49 | 50 | 49 |
| THFA | | 23 | 50 | 49 | 50 | 49 |
| GMA | | | | 2 | | 2 |
| EPON 828 | 29 | 31 | | | | |
| EPON 1001F | 10 | 8 | | | | |
| 1,4-シクロヘキサンジメタノール | 2 | 4 | | | | |
| 1,6-ヘキサンジオール | 2 | | | | | |
| IRGACURE 651 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.2 | 0.2 |
| IOTG | | | | | 0.1 | 0.1 |

【0104】

表3のアクリル混合物を更に処理して、表4に列挙したエポキシアクリル組成物を得た。組成物を、Karim(米国特許第5721289号)及びWegelewska(米国特許出願公開第2002/0182955(A1)号)から改変した、ホットメルト合成手順によって調製した。広くは、アクリル混合物、すなわちエラストマー、エポキシ樹脂、ポリオール、熱可塑性樹脂、シラン、及び光酸発生剤を、加熱ミキサー内で混ぜ合わせ、剥離ライナーへ移し、押圧して、その後の評価/機械的試験に望ましい厚みとした。

【0105】

10

20

30

40

【表3】

表4.

| 組成物(重量%) | CE-A ^a | CE-B ^b | CE-C ^c | CE-D ^d | EX-1 | EX-2 | EX-3 | EX-4 |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|------|------|------|
| アクリル混合物 | F1 | F2 | ロタダ一 AX8900 | HYTEMP 4054 | F5 | F6 | F3 | F4 |
| アクリル混合物含量 | 97 | 97 | 22 | 22 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| EPON 828 | | | 38 | 39 | | | | |
| EPONEX 1510 | | | | | 19 | 19 | 19 | 19 |
| EPON 1001F | | | 7 | 7 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| ARCOL 240 LHT | | | 31 | 31 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| GPTMS | | | 1 | | 1 | 1 | 1 | 1 |
| LEVAPREN 700HV | | | | | 10 | 10 | 10 | 10 |
| PHENOXY PKHA | | | | | 10 | 10 | 10 | 10 |
| UVI6976 | 2.9 | 2.8 | 1.5 | 1.4 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 重なり剪断力(MPa) | | | | | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT (stl) | 0.3 | 1.0 | -- | -- | 8.5 | 6.5 | 10.8 | 6.0 |
| べき開(N) | | | | | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT | 71 | 12 | -- | -- | 151 | 161 | 187 | 158 |
| FTIR-ATR(前面/背面) ^e | | | | | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT | C/C | C/C | -- | P/U | C/C | C/C | C/C | C/C |

10

20

^a 米国特許第5 7 2 1 2 8 9号実施例10^b 米国特許第5 7 2 1 2 8 9号実施例4^c 米国特許出願公開第2 0 0 2 / 0 1 8 2 9 5 5 (A 1) 号 : 明細書の [0 0 7 3] ; 合成の際、組成物はマクロ相分離を示し、それ以上評価できなかった。^d 米国特許出願公開第2 0 0 2 / 0 1 8 2 9 5 5 (A 1) 号 : 実施例 A E - 1 ; 組成物は、コーティングの際剥離ライナーに浸透し、フィルム形成特性の乏しさを示した。^e A T Rは、指定の硬化プロファイル後の、硬化の均一性を評価した。各表面に関して、エポキシ変換を、硬化(C)、部分的な硬化(P)、又は未硬化(U)として記録した。

30

【0106】

異なる熱可塑性成分を組み込んだ、更なる組成物を調製した(表5)。組成物を上に詳述した手順と同一のホットメルト合成手順によって調製し、剥離ライナーへ移し、押圧して、その後の評価 / 機械的試験に望ましい厚みとした。驚くべきことに、これらの熱可塑性プラスチックを有するエポキシアクリレート組成物は、荷重下での低減したクリープ(未硬化で)、及び硬化後の有用な最終結合強度が維持されることを示した。

【0107】

【表4】

表5.

| 組成物(重量%) | EX-2 | EX-5 | EX-6 | CE-E |
|------------------------|------|------|------|------|
| アクリル混合物 | F6 | F6 | F6 | F6 |
| アクリル混合物含量 | 32 | 34 | 34 | 38 |
| EPONEX 1510 | 19 | 21 | 21 | 24 |
| EPON 1001F | 19 | 21 | 21 | 24 |
| ARCOL 240 LHT | 10 | 11 | 11 | 12 |
| GPTMS | 1 | 1 | 1 | 1 |
| LEVAPREN 700HV | 10 | 11 | | |
| PHENOXY PKHA | 10 | | 11 | |
| UVI 6976 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 重なり剪断力(MPa) | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT (stl) | 6.5 | 8.9 | 11.5 | 10 |
| へき開(N) | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT | 161 | 123 | 45 | 125 |
| クリープ(%ひずみ) | 167 | 474 | 482 | 1250 |

10

20

【0108】

荷重が加わる際の (loading) アクリル成分の効果を調査するために更なる組成物を調製した。組成物を上に詳述した手順と同一のホットメルト合成手順によって調製し、剥離ライナーへ移し、押圧して、その後の評価 / 機械的試験に望ましい厚みとした。

【0109】

【表5】

表6.

| 組成物(重量%) | EX-7 | EX-2 | EX-8 | CE-F | CE-G |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| アクリル混合物 | F6 | F6 | F6 | F6 | F6 |
| アクリル混合物含量 | 15 | 32 | 48 | 64 | 82 |
| EPONEX 1510 | 24 | 19 | 14 | 10 | 5 |
| EPON 1001F | 24 | 19 | 14 | 10 | 5 |
| ARCOL 240 LHT | 12 | 10 | 7 | 5 | 2 |
| GPTMS | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| LEVAPREN 700HV | 12 | 10 | 7 | 5 | 2 |
| PHENOXY PKHA | 12 | 10 | 7 | 5 | 2 |
| UVI 6976 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 重なり剪断力(MPa) | | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT(stl) | 5.2 | 6.5 | 5 | 2.6 | 0.6 |
| へき開(N) | | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT | 61 | 161 | 128 | 42 | 30 |

30

40

【0110】

表7に列挙したアクリル混合物を、その後のホットメルト合成実験にて使用するために調製した。それらを、アクリルコポリマー合成方法2に従って調製した。広くは、アクリルモノマー、ラジカル光開始剤、及び連鎖移動剤を組み合わせ、アクリルを完全に硬化させ、このようにしてアクリル混合物を得た。

【0111】

50

【表6】

表7. 異なるアクリル組成物

| 組成物(重量%) | F7 | F8 | F9 | F10 | F11 | F12 |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 2-POEA | 75 | | | | | |
| IBOA | 25 | | | | | |
| BA | | 70 | 49 | 49 | 75 | 75 |
| MA | | 20 | | | | |
| THFA | | | | 49 | 23 | 23 |
| EOEOEA | | | 49 | | | |
| GMA | | 10 | 2 | | 2 | |
| HBA | | | | 2 | | 2 |
| IRGACURE 651 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| IOTG | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

10

【0112】

アクリルコポリマー組成物を変化させて組成物を調製した(表8)。組成物を上に詳述した手順と同一のホットメルト合成手順によって調製し、剥離ライナーへ移し、押圧して、その後の評価 / 機械的試験に望ましい厚みとした。

20

【0113】

表7】

表8.

| 組成物(重量%) | EX-1 | EX-2 | CE-H | CE-I | CE-J | EX-9 | CE-K | CE-L | EX-10 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| アクリル混合物 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 | F10 | F11 | F12 | F6 |
| アクリル混合物含量 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| EPONEX 1510 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| EPON 1001F | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| ARCOL 240 LHT | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| GPTMS | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| LEVAPREN 700HV | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| PHENOXY PKHA | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| UVI 6976 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | |
| PAG210S | | | | | | | | | 0.5 |
| アクリルT _g (°C) | -24 | -23 | 25 | -23 | -44 | -24 | -33 | -34 | -23 |
| 重なり剪断力 (MPa) | | | | | | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT (stl) | 8.5 | 6.5 | 2.6 | 0.4 | 2.4 | 6.9 | 1.5 | 1.1 | 6.2 |
| べき開(N) | | | | | | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT | 151 | 161 | 71 | 20 | 65 | 126 | 48 | 35 | 156 |
| FTIR-ATR | | | | | | | | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT | C/C | C/C | C/C | P/P | C/C | C/C | C/C | C/C | C/C |

30

【0114】

増感剤 / 染料を組み込んで組成物を調製した(表9)。組成物を上に詳述した手順と同一のホットメルト合成手順によって調製し、剥離ライナーへ移し、押圧して、その後の評価 / 機械的試験に望ましい厚みとした。

40

【0115】

【表8】

表9.

| 組成物(重量%) | EX-10 | EX-11 |
|------------------------|-------|-------|
| アクリル混合物 | F6 | F6 |
| アクリル混合物含量 | 33 | 33 |
| EPONEX 1510 | 20 | 20 |
| EPON 1001F | 20 | 20 |
| ARCOL 240 LHT | 10 | 10 |
| GPTMS | 1 | 1 |
| LEVAPREN 700HV | 10 | 10 |
| PHENOXY PKHA | 10 | 10 |
| UVI 6976 | 0.5 | 0.5 |
| エリスロシンB | 0.03 | 0.01 |
| 重なり剪断力(MPa) | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT (stl) | 4.5 | 5.4 |
| FTIR-ATR(前面/背面) | | |
| H-バルブ, 24 hr, RT | C/C | C/C |

10

20

 フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | F I |
|--------------------------|----------------|
| C 0 9 J 133/14 (2006.01) | C 0 9 J 133/14 |
| C 0 9 J 163/00 (2006.01) | C 0 9 J 163/00 |
| C 0 9 J 171/02 (2006.01) | C 0 9 J 171/02 |
| C 0 9 J 201/06 (2006.01) | C 0 9 J 201/06 |
| C 0 9 J 11/06 (2006.01) | C 0 9 J 11/06 |
| C 0 9 J 7/30 (2018.01) | C 0 9 J 7/30 |
| C 0 9 J 4/02 (2006.01) | C 0 9 J 4/02 |

(74)代理人 100211018

弁理士 財部 俊正

(72)発明者 シェーファー, キャサリーン エス.

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 33427
スリーエム センター

(72)発明者 チャステック, トマス キュー.

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 33427
スリーエム センター

(72)発明者 アンダーソン, サイラス エー.

アメリカ合衆国, ワシントン州, ベリンハム, ウエスト コネチカット ストリート 28
20

審査官 中落 臣諭

(56)参考文献 特表2004-530745(JP,A)

米国特許出願公開第2002/0182955(US,A1)

特開平11-181361(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8