(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3772203号
(P3772203)
(45)発行日　平成18年5月10日(2006.5.10)　(24)登録日　平成18年2月24日(2006.2.24)

(51)Int.Cl.		F I
C07C 233/49	(2006.01)	C07C 233/49
C07C 233/52	(2006.01)	C07C 233/52
C08F 20/58	(2006.01)	C08F 20/58
C08F 20/60	(2006.01)	C08F 20/60
C08F 226/06	(2006.01)	C08F 226/06

請求項の数 7　(全 26 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-511815
(86)(22)出願日　平成6年9月16日(1994.9.16)
(65)公表番号　特表平9-504023
(43)公表日　平成9年4月22日(1997.4.22)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/010620
(87)国際公開番号　WO1995/010552
(87)国際公開日　平成7年4月20日(1995.4.20)
審査請求日　平成13年7月24日(2001.7.24)
(31)優先権主張番号　08/136,576
(32)優先日　平成5年10月13日(1993.10.13)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
ミネソタ　マイニング　アンド　マニュファクチャリング　カンパニー
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（番地なし）
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

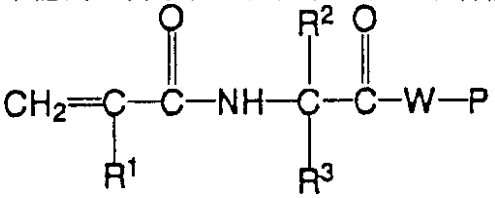
最終頁に続く

(54)【発明の名称】アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記式で表されるアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン：



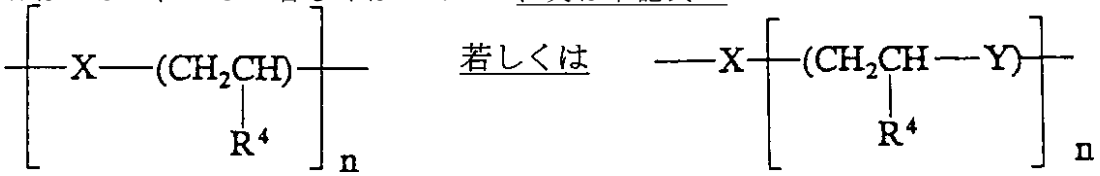
IV

上式中、

R^1は水素又はメチルである；

R^2及びR^3は独立に、炭素原子数１～１４のアルキル基、炭素原子数３～１４のシクロアルキル基、及び環原子数５～１２のアリール基であるか、又はR^2及びR^3はそれらが結合している炭素原子と一緒に環原子数４～１２の炭素環式環を形成している；

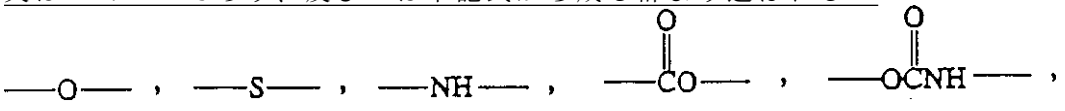
Wは－Ｏ－、－Ｓ－若しくは－ＮＨ－、又は下記式：

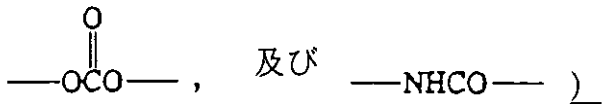


若しくは

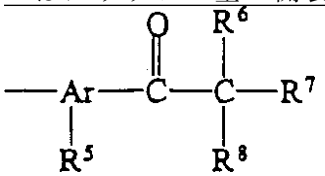
（上式中、ｎは１～４の数であり、R^4は水素又はメチル基であり、Ｘは－Ｏ－、－Ｓ－

又は－ＮＨ－であり、及びＹは下記式から成る群より選ばれる：

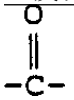




で表される二価結合基であり、並びに
Ｐはノリッシュ型Ｉ開裂しうる放射線感受性アリールケトン基であって、下記式：



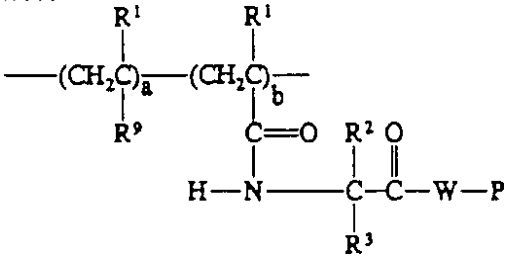
（上式中、
Ａｒは炭素原子数１～６の低級アルキル基により置換されうる炭素原子数６～１２のアリーレン基である；
R^5は水素、C_1～C_{12}アルキル基、C_1～C_{12}アルコキシ基及びフェニル基から成る群より選ばれる；
各R^6、R^7及びR^8は独立に、ヒドロキシル基、C_1～C_{12}アルキル基、C_1～C_{12}アルコキシ基、ジ（C_1～C_{12}）アミノ基及びフェニル基から成る群より選ばれる；但しR^6、R^7及びR^8の少なくとも１つはヒドロキシル基、C_1～C_{12}アルコキシ基又はC_1～C_{12}アミノ基から成る群より選ばれるか、又はR^6、R^7及びR^8のいずれか２つが一緒になったものはアルキレン基－（C_pH_{2p}）－又はアルキレンジオキシ基－Ｏ－（C_pH_{2p}）－Ｏ－（ｐは２又は３の整数）であり、更にそれらが結合している炭素原子と一緒になって５又は６員環を形成しているか、又はR^6、R^7及びR^8のいずれか２つは、それらが結合している炭素原子と一緒になってカルボニル基



を形成することができる；但し、残りのR^6、R^7又はR^8は、ヒドロキシル基、C_1～C_{12}アルコキシ基、C_1～C_2アミノ基、及びアリール基から成る群より選ばれ；及びＡｒはフェニレン、ナフチレニレン及びビフェニレンから成る群より選ばれる）
で表される。

【請求項２】
１種以上のエチレン性不飽和モノマーと請求項１に記載のアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤とを含んで成る重合していてもよい光重合性組成物。

【請求項３】
下記式で表される単位を含んで成る高分子光開始剤を含む請求項２に記載の光重合した組成物：



上式中、R^1、R^2、R^3、Ｗ及びＰは請求項１に記載した定義と同一である；R^9は重合性

組成物中のエチレン性不飽和モノマーの特性により決定される１種以上の基である；並びに、ａ及びｂは１０００～５，０００，０００の数平均分子量及び０．０００１～０．５の値を有するモル比ｂ／（ａ＋ｂ）を直鎖ポリマーに与えるのに十分な数である。

【請求項４】

１種以上のエチレン性不飽和モノマーと請求項３に記載の単位を含む高分子光開始剤とを含んで成る任意に塗布可能なシロップである光重合性組成物。

【請求項５】

（１）６０～９９．９５重量部の一価脂肪族アルコールのアクリル酸エステル、前記アルコールは平均４～１２個の炭素原子を有する；

（２）０～３９．９５重量部のエチレン性不飽和モノマー、前記モノマーのホモポリマーは５０℃を超えるガラス転移温度（T_g）を有する；及び

（３）０．０１～１０．０重量部の請求項１に記載のアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤；

（４）０～５．０重量部の多官能性不飽和モノマー、好ましくはヘキサンジオールジアクリレート；及び

（５）０～５．０重量部の熱又は光活性化作用のある放射線により活性化されるエチレン性不飽和を含まないラジカル源；

を含む全部で１００重量部の光重合して感圧接着剤となる光重合性組成物。

【請求項６】

任意に感圧接着テープである、上記請求項２～５のいずれか１項に記載の組成物の層を有する支持体。

【請求項７】

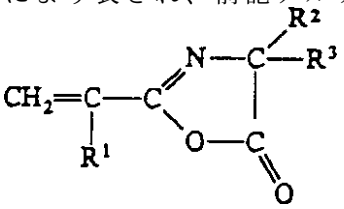
（ａ）１００モル％のヒドロキシル、チオール又はアミン官能性アリールケトンと５０～１５０モル％の１種以上の二置換アルケニルアズラクトンとの混合物を提供する工程；

（ｂ）ヒドロキシル、チオール又はアミン官能性アリールケトンをアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンに転化させるために、前記混合物を０℃～１００℃の温度に十分な時間保つ工程；及び

（ｃ）任意に、生成したアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンを単離する工程；

を含んで成る請求項１に記載のアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンを製造する方法であって、前記ヒドロキシル、チオール又はアミン官能性アリールケトンが任意に式Ｈ－Ｗ－Ｐ（Ｗ及びＰは請求項１に記載した定義と同一である）

により表され、前記アルケニルアズラクトンが下記式：



上式中、R^1、R^2及びR^3は請求項１に記載した定義と同一である；

により表され、前記アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンを少なくとも１種のエチレン性不飽和モノマーと重合させ、架橋ポリマーを提供する工程を更に含んでいてもよく、またはアルケニルアズラクトンを共重合性エチレン性不飽和モノマーと予備重合させる工程を更に含んでいてもよいアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

発明の属する分野

本発明はラジカル重合性エチレン性不飽和化合物の重合用光開始剤として有用な新規化合物に関する。本発明は更にエチレン性不飽和化合物と共重合可能である光開始剤、及びこの光開始剤を含む光重合性組成物に関する。本発明はこの光開始剤の製造方法にも関する

。更に、本発明は感圧接着剤及び本発明の光開始剤を用いて製造されるテープ製品に関する。

発明の背景

ラジカル重合性化合物の重合を引き起こすための光開始剤の使用は広く公知であり、そして種々の光開始剤が市販入手できる。組成物中に使用する特定の光開始剤の選択は、一般に、光開始剤の溶解性、反応速度、活性化波長及び使用目的（例えば、保護コーティング、粘弾性製品等としての使用）に基づいて行われる。

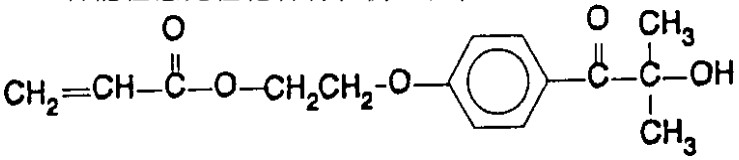
ごく最近までは、光開始剤を含むモノマー組成物が活性化放射線に暴露された際に、光開始剤は、組成物中に多官能性モノマーが存在しなくても、組成物中のモノマーの重合を誘発させ、基本的に直鎖の熱可塑性ポリマーにする放射線感受性化合物であった。これらの開始剤には、アクロイン及びそれらの誘導体、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル及びα－メチルベンゾイン、有機スルフィド、例えば、ジフェニルスルフィド、ジフェニルジスルフィド、デシルフェニルスルフィド及びテトラメチルチウラムモノスルフィド、Ｓ－アシルジチオカルバメート、例えば、Ｓ－ベンゾイル－Ｎ，Ｎ－ジメチルジチオカルバメート、並びにα－置換アセトフェノン、例えば、α，α－ジメチル－α－ヒドロキシアセトフェノン、α，α－ジエトキシアセトフェノン等が含まれる。開始剤は一般に光重合性組成物の合計量の約０．０１～５．０重量％の範囲の量で使用される。

感光性化合物は、光重合性組成物中に混合された場合に組成物の架橋を引き起し、それに伴って組成物の凝集強さを高めることが知られている。これらの光活性化合物の例には、ハロゲン化スルホニル、例えば、β－ナフタレンスルホニルクロリド；ハロゲン化芳香族化合物、例えば、α－クロロメチルナフタレン；及びトリクロロメチル－ｓ－トリアジン、例えば２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－（４－メトキシスチリル）－ｓ－トリアジン等が含まれる。これらの感光性化合物はモノマー含有組成物の重合及び架橋に使用するのに非常に効果的ではあるが、重合及び架橋を開始する原因である塩素ラジカルによる水素の引抜きによって副生成物として塩酸が発生する。発生した塩酸の腐食性は、ある用途にとってこれらの感光性架橋剤を不満足なものにする。

塩酸を発生させることなく、組成物に含まれているモノマーの架橋を引き起こすことができる感光性化合物がヨーロッパ特許出願明細書第０　２８１　９４１号に開示されている。この明細書には、下記一般式で表される共反応性光開始剤が開示されている：

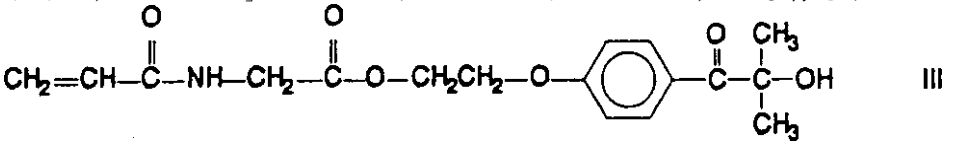
RG-A-IN　　I

上式中、ＩＮは光開始剤構造を、Ａはスペーサー基を、及びＲＧは官能基を表す。この非常に範囲が広い式Ｉには、アクリロイルオキシ官能性感光性化合物及びアクリルアミドアシル官能性感光性化合物、例えば、



II

２－プロペン酸２－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチルプロパノイル）フェノキシ］エチルエステル（式II）（これは２－ヒドロキシ－１－［４－（２－アクリロイルオキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン）とも称されている）及び



III

２－プロペノイルアミノエタン酸２－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチルプロパノイル）フェノキシ］エチルエステル（式III）等が含まれる。

アクリロイルオキシ官能性感光性化合物（式II）は、RADCURE '86, Conf. Proc., 10th, 4/43-4/55（１９８６年９月８～１１日）に記載されており、またその製造法は米国特許

第４，９９２，００４号に記載されており、前記特許明細書には、理論収量の６０％で塩化アクリロイルとの反応によって２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン（イリノイ州シカゴ所在のCiba-Geigy社製のIrgacure（商標）2959）から化合物IIが製造されることが教示されている。
化合物IIIのようなアクリルアミドアセチル官能性感光性化合物は、ヨーロッパ特許出願明細書２８１，９４１号の有用な種々の基の中からの適切な組み合わせにより単純に式ＲＧ－Ａ－ＩＮと表されるものに含まれ、この式はスペーサー基Ａとして未置換（CH_2）単位のみを記載している。
特開平２－２４８４８２号には、光開始剤として１－アクリロイルオキシ－２－［４－（４－クロロベンゾイル）ベンゾイルオキシ］エタン水素引抜き型光架橋剤を用いての印刷回路板の高速製造を可能にするスクリーン印刷に適する光硬化性感圧接着剤（ＰＳ　Ａ）が開示されている。このような組成物は１００分未満の剪断強さを有する接着剤を生じる。
特開平２－２３５９０８号には、２－ヒドロキシ－１－［４－（２－アクリロイルオキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン［式II］のようなエチレン性不飽和開裂型光重合開始剤、慣用的な光重合開始剤、及びヘキサンジオールのような多官能性架橋剤等の組成物の使用による感圧接着剤が開示されている。ＰＳＡは、主に慣用的な多官能性架橋剤による優れた剪断作用を有する。このような慣用的な多官能性架橋剤が存在しない場合には、ＰＳＡは弱い剪断作用を示すことが期待される。

発明の要約

本発明は、重合性エチレン性不飽和組成物、好ましくはアクリル組成物、例えば感圧接着剤組成物中において光開始剤として有用であり、そして対応するアクリロイルオキシ官能性光開始剤よりも加水分解的に安定であり、且つより大きなラジカルホモ成長速度を有する新規アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンを提供する。更に、これらの光開始剤の使用によって、慣用的な多官能性架橋剤の有無に関わらず重合した場合に、優れた剪断強さを有する組成物が得られる。
また、本発明は、理論収量の７０％を超える量でアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンを製造する方法を提供するものであり、この方法は以下の工程を含んで成る：（ａ）ヒドロキシル、チオール又は第１級アミン官能性アリールケトンを提供する工程、次いで、（ｂ）前記ヒドロキシル、チオール、又は第１級アミン官能性アリールケトンをアルケニルアズラクトンと反応させる工程。
更に本発明は、（ａ）１種以上の光重合性エチレン性不飽和化合物、（ｂ）アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤、及び（ｃ）任意に、エチレン性不飽和官能基を有しない光開始剤、を含んで成る光架橋性組成物を提供する。これらの組成物は、慣用的な架橋したＰＳＡよりも架橋同士間で高分子量を有する「ＰＳＡ」を提供する。光架橋性組成物及び光架橋した組成物はテープ及び積層構造に使用できる感圧接着剤を提供する。
本発明は、アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤、平均４～１２個の炭素原子を有する一価アルコールのアクリル酸エステルの少なくとも１種、及びそのホモポリマーが５０℃を超えるガラス転移温度を有するエチレン性不飽和モノマーの少なくとも１種との重合生成物を含んで成る感圧接着剤及びそれから製造される製品をも提供する。
本明細書において：
「アクリルアミド（acrylamido）」及び「アクリルアミド（acrylamide）」なる用語を互換的に使用する；
「アルキル」なる用語は、１～２０個の炭素原子を含む直鎖、環式鎖、又は枝分かれ鎖の炭化水素から１個の水素原子が除去された後に残る一価基を意味する；
「低級アルキル」又は「低級アルコキシ」なる用語は、C_1～C_6アルキル又はC_1～C_6アルコキシを意味する；
「アリール」なる用語は、６～１２個の炭素原子及び任意にＳ、Ｎ及び非過酸化物酸素か

ら成る群より選ばれた３個以下のヘテロ原子を有する芳香族炭化水素から１個の水素原子を除去した後に残る一価基を意味し、置換基が低級アルキル（C_1～C_6）基及び低級アルコキシ（C_1～C_6）基から選ばれた３個以下の基であることが可能な置換芳香族化合物が含まれる；

「アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン」なる用語は、２－（Ｎ－アクリルアミド）－２，２－二置換アセトキシ官能性アリールケトン、２－（Ｎ－アクリルアミド）－２，２－二置換チオールアセトキシ官能性アリールケトン、２－（Ｎ－アクリルアミド）－２，２－二置換アセタミド官能性アリールケトンのいずれかを意味する；

「アレーニル」なる用語は、アルキル基及びアリール基の両方を含む芳香族炭化水素から１個の水素原子を除去した後に残る一価残基を意味する；

「アリーレン」なる用語は、６～１２個の炭素原子及び任意にＳ、Ｎ及び非過酸化物酸素から成る群より選ばれた３個以下のヘテロ原子を有する芳香族炭化水素から２個の水素原子を除去した後に残る二価基を意味し、置換基が低級アルキル基及び低級アルコキシ基から選ばれた３個以下の基であることが可能な置換芳香族化合物が含まれる；

「アクリル」、「アクリロイル」、「アクリロイルオキシ」、「アクリルアミド」及び「アクリルアミドアシル」なる用語は、対応する「メタクリル」、「メタクリロイル」、「メタクリロイルオキシ」、「メタクリルアミド」及び「メタクリルアミドアシル」をも包含する；

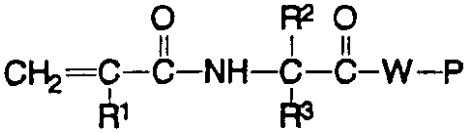
「二置換アセチル」なる用語は、アミド基とカルボニル基との間の炭素原子が、２個のアルキル基により置換されているか又は１個のアルキル基と１個のアリール基とにより置換されているアセチル基を意味する；

「基」なる用語は、置換を可能にする化学種であるか、又は所望生成物を阻害しない慣用的な置換基、例えばアルコキシ、フェニル、ハロ（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、シアノ、ニトロ等により置換されていてよい化学種である。

新規ケトンが重合反応に直接関わり、そしてその残基がポリマー構造中に混和するように、この新規ケトンはエチレン性不飽和置換基を含み、このことによって光開始性を保つ。アクリル系感圧接着剤組成物が対応するアクリロイルオキシ官能性光開始剤よりも大きなラジカル成長速度を有するアクリルアミドアセチル官能性光開始剤を開示している先行技術文献はない。

発明の詳細な説明

本発明の新規アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンは下記一般式IVにより表される：



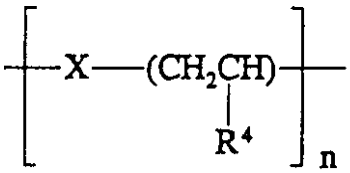
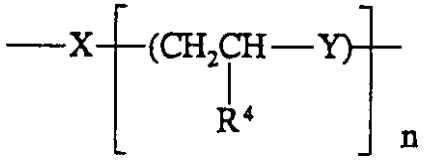
IV

上式中、

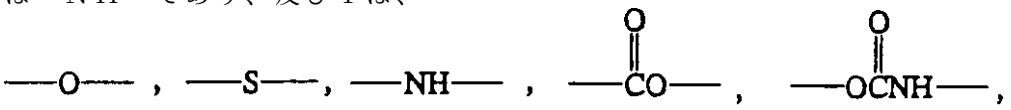
R^1は水素又はメチルである；

R^2及びR^3は独立に、炭素原子数１～１４のアルキル基、炭素原子数３～１４のシクロアルキル基、環原子数５～１２のアリール基、炭素原子数６～１６のアレーニル基であり、前記アリール基及びアレーニル基はＳ、Ｎ及び非過酸化物酸素から選ばれた３個以下のヘテロ原子を有するか、又はR^2及びR^3はそれらが結合している炭素原子と一緒に環原子数４～１２の炭素環式環を形成している；

Ｗは－Ｘ－又はアクリルアミドアセチル官能基のカルボニル基と感光性アリールケトン基Ｐとを連結している二価結合基であり；Ｗは好ましくは下記式から成る群より選ばれた結合基である：

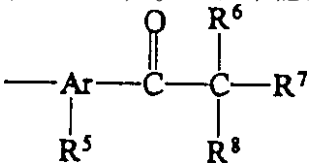

及び


上式中、ｎは１～４の数であり、R^4は水素又はメチル基であり、Ｘは－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－であり、及びＹは、



である；

Ｐはノリッシュ型Ｉ開裂しうる放射線感受性アリールケトン基であることができる（アリールケトンの基本的な光化学は、J. G. Calvert及びJ. N. Pitts, Jr.による"Photochemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York（１９６６年）第３７７～３８９頁に論じられている）。Ｐは下記式で表される放射線感受性基から選ばれることが好ましい：



上式中、

Ａｒは炭素原子数１～６の低級アルキル基により置換されうる炭素原子数６～１２のアリーレン基であり、Ａｒはフェニレン、ナフタレニレン及びビフェニレンから選ばれることが好ましい；

R^5は水素、C_1～C_{12}アルキル基、C_1～C_{12}アルコキシ基及びフェニル基から成る群より選ばれる；

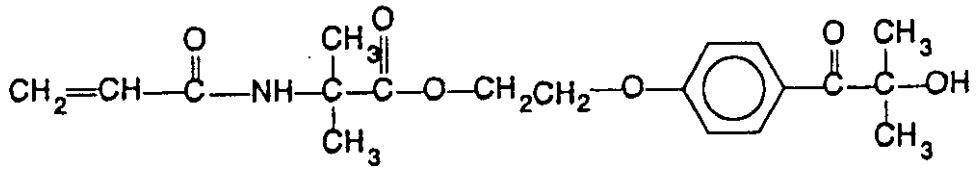
R^6、R^7及びR^8は独立に、ヒドロキシル基、C_1～C_{12}アルキル基、C_1～C_{12}アルコキシ基、ジ（C_1～C_{12}）アミノ基及びアリール基から成る群より選ばれる；但しR^6、R^7及びR^8の少なくとも１つはヒドロキシル基、C_1～C_{12}アルコキシ基及びC_1～C_{12}アミノ基から成る群より選ばれたものであるか、又はR^6、R^7及びR^8のいずれか２つが一緒になったものはアルキレン基－（C_pH_{2p}）－又はアルキレンジオキシ基－Ｏ－（C_pH_{2p}）－Ｏ－（ｐは２又は３の整数）であることが可能であり、それらが結合している炭素原子と一緒になって５又は６員環を形成しているか、又はR^6、R^7及びR^8のいずれか２つは、それらが結合している炭素原子と一緒になってカルボニル基



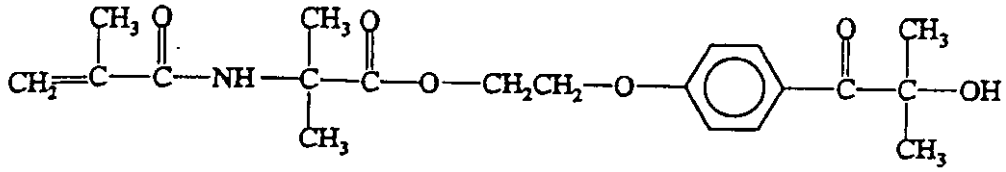
を形成することができる；但し、残りのR^6、R^7又はR^8は、ヒドロキシル基、C_1～C_{12}アルコキシ基、C_1～C_{12}アミノ基、及びアリール基から成る群より選ばれる。

本発明の下記式IVで表されるアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤には、

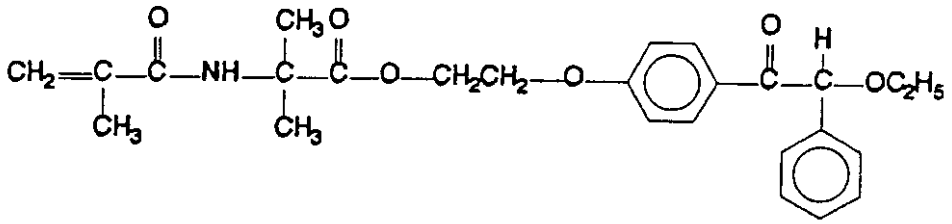
1.



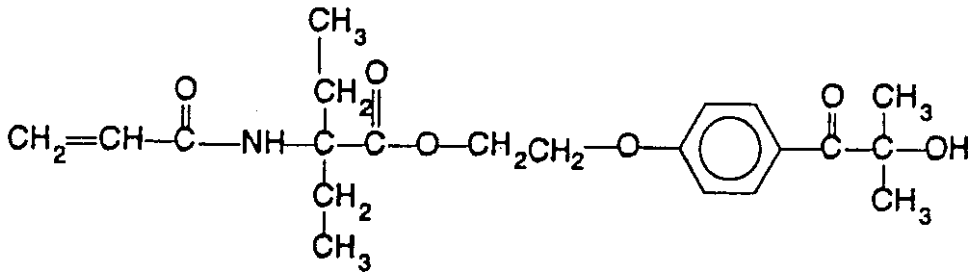
2.



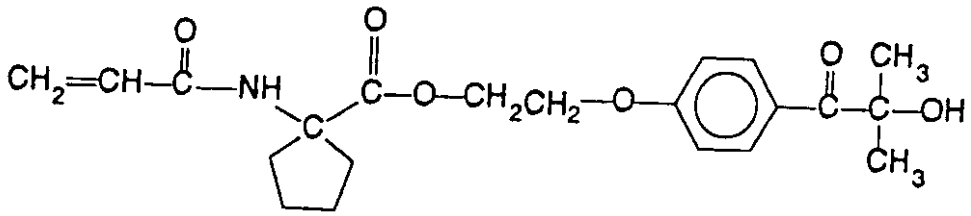
3.



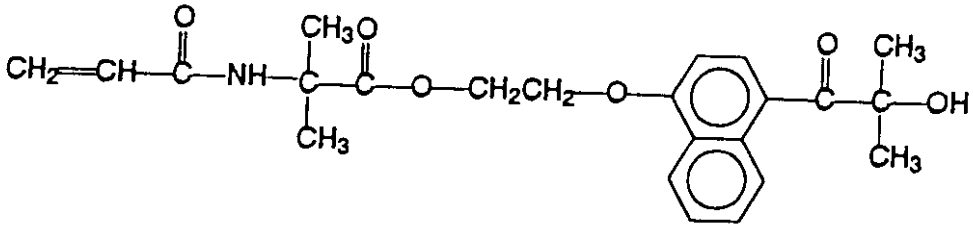
4.



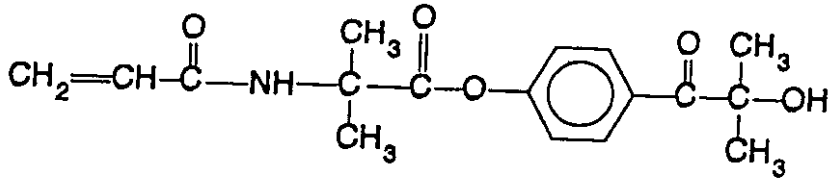
5.



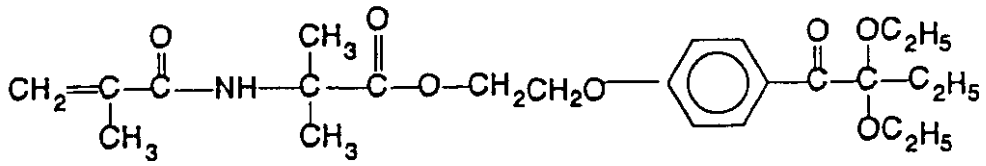
6.



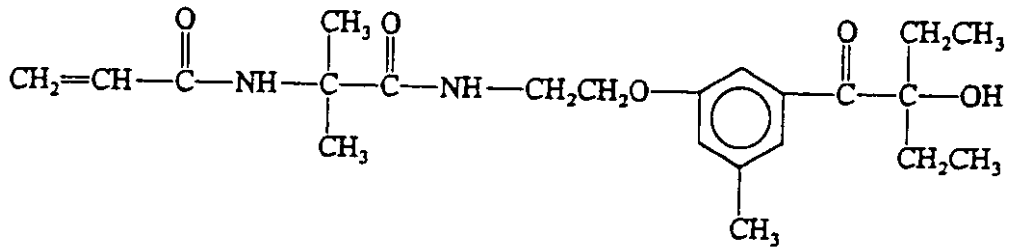
7.



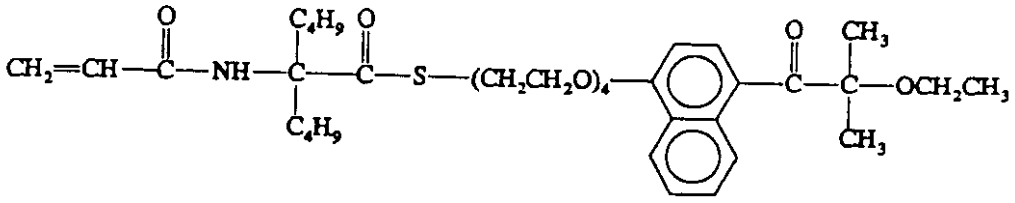
8.



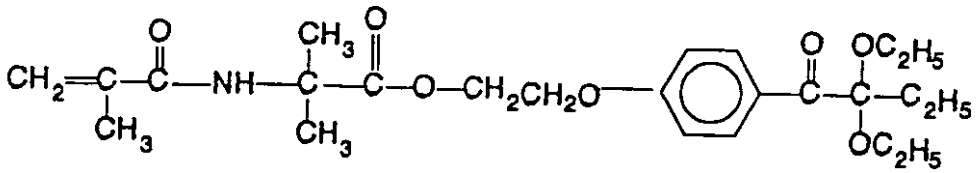
9.



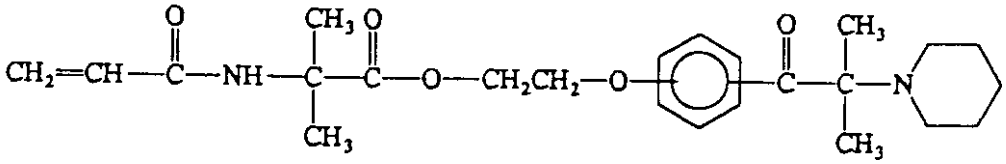
10.



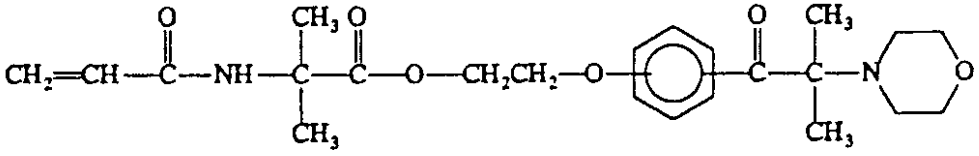
11.



12.

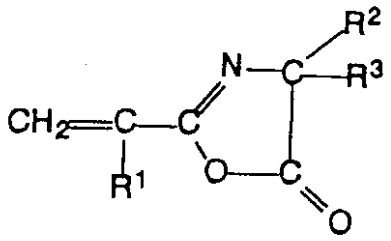


13.



が含まれる。

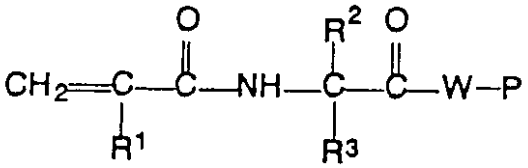
本発明のアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤は、式Ｈ－Ｗ－Ｐ（Ｗ及びＰは上記した定義と同一である）で表されるヒドロキシ、チオール又はアミン官能性アリール光開始剤と当量の４，４－二置換アルケニルアズラクトンとの以下の反応スキームに従う反応により好ましくは調製される：



アルケニルアズラクトン
（式Ｖ）

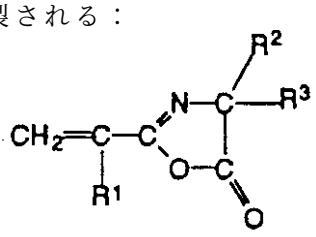


ヒドロキシル、チオール、又は
アミン官能性アリールケトン
（式VI）

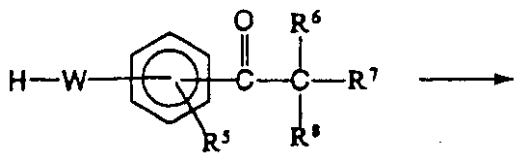


アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤
（式VII）

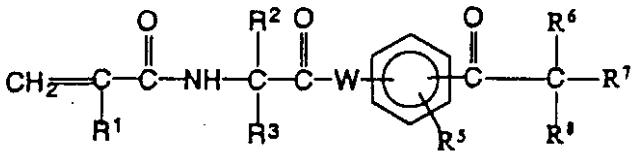
上式中R^1、R^2、R^3、W及びPは上記した定義と同一である。
アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンの１種は、アズラクトンとヒドロキシ、チオール又はアミン官能性アリールケトンとの以下の反応スキームに従う反応によって調製される：



アルケニルアズラクトン
（式Ｖ）



ヒドロキシ、チオール又はアミン
官能性アセトフェノン光開始剤
（式VIII）



アクリルアミドアシル官能性アセトフェノン光開始剤
（式IX）

上式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8及びWは上記の定義と同一である。
アルケニルアズラクトンとヒドロキシ、チオール又はアミン官能性アリールケトンとの反応は、

（ａ）二環式アミジン、例えば、１，５－ジアゾビシクロ［４．３．０］ノン－５－エン（ＤＢＮ）、１，８－ジアゾビシクロ［５．４．０］ウンデク－７－エン（ＤＢＵ）、及び１，５，７－トリアゾビシクロ［４．４．０］デク－５－エン（ＴＢＤ）等（これらの化合物に関する更なる情報は米国特許第４，８７４，８２２号に記載されている）；及び（ｂ）三価のリンを含んで成る化合物、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、１，２－ビス（ジ－ｎ－プロピルホスフィノ）エタン、１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、ジエチルメトキシホスフィン及びトリフェニルホスフィン等；
から選ばれる効果的な量の触媒の存在中で行われる。

本発明の方法に使用する開始剤の量は、（アルケニルアズラクトンを基準にして）約０．０５モル％～約１０モル％又はそれ以上の範囲で変わる。しかしながら、殆どの場合に、妥当な反応速度を与えるためには０．５～５モル％の量が十分である。

本発明の光開始剤の調製に使用する式Ｖにより表されるアルケニルアズラクトンは当業者に公知であって、４，４－ジメチル－２－エテニル－２－オキサゾリン－５－オン（２－ビニル－４，４－ジメチルアズラクトンとしても知られている）、４，４－ジメチル－２－イソプロペニル－２－オキサゾリン－５－オン、２－エテニル－４－メチル－４－フェニル－２－オキサゾリン－５－オン、２－エテニル－４，４－ペンタメチレン－２－オキサゾリン－５－オン、４，４－ジフェニル－２－イソプロペニル－２－オキサゾリン－５－オン、及び２－エテニル－４－エチル－４－メチル－２－オキサゾリン－５－オン等が含まれる。他は譲受人等の米国特許第４，７７７，２７６号及び同第４，３０４，７０５号に開示されている。

本発明のアクリルアミドアセチル官能性ケトンを調製することができる式VIのヒドロキシ、チオール、及びアミン官能性アリールケトンは、Krepski等によるTetrahedron Letters、第２４巻、第３８号、第４０７５～４０７８頁（１９８３年）に記載されているような当業者に公知の方法により調製できる。式VIにより表されるアリール系光開始剤の幾つかは、例えば２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン（イリノイ州シカゴ所在のCiba-Geigy社からIrgacure（商標）2959として入手可能）のように市販入手可能である。

本発明の方法を実施するのに好ましい条件は、無溶剤中で反応物と触媒とを混合し、次いで室温（約２２℃）で反応させることである。しかしながら、これらの条件は、当業者に明らかなようにある場合において変更されてよい。例えば、発熱反応の場合には室温より低い反応温度が都合良く、非常に反応が遅い場合であるか又は固体反応物の場合には室温より高い反応温度が都合良い。一般に、本発明の方法を実施するには約０℃～約１００℃の反応温度を用いてよい。また、ある場合には、反応を容易にするため又は反応を媒介するために無反応性溶剤又は希釈剤を使用してよい。「無反応性」なる用語は、溶剤が、アズラクトン、ヒドロキシ、チオール又はアミン官能性分子のいずれとも反応しうる官能基を含まないことを意味する。適切な無反応性有機溶剤には、例えば、エチルアセテート、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド等、又はこれらの組み合わせが含まれる。多くの場合に、効果的な量（例えば、アズラクトン、チオール又はアミン官能性光開始剤の合計重量を基準にして０．００００５～５．０重量％）の酸化防止剤又はヒンダードフェノールのようなラジカル開始剤を反応混合物又は最終的なアクリルアミド官能性生成物に添加することも都合良い。

多くの場合に、アルケニルアズラクトンとヒドロキシ、チオール又はアミン官能基との化学量論比が１：１になるように本発明の方法を実施し、これらの基の全てをアクリルアミド基に転化することが好ましく、ヒドロキシ、チオール又はアミン当量を基準にしたアズラクトンの当量にほぼ等しい量（例えば、５０～１５０モル％）を使用することも本発明の範囲に含まれると見なされる。

当業者に明らかなように、式VIのヒドロキシ、チオール又はアミン官能性化合物を式IVの

アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンに転化させるのに要する反応時間は広範囲で変化するであろう。反応時間は、式VIの官能基の性質、アズラクトンの置換基、使用する触媒の種類、触媒の量、反応物の濃度及び反応温度等の幾つかの因子に依存する。アルケニルアズラクトンとヒドロキシ、チオール又はアミン官能性分子との反応の進行度は、赤外分光法による１８００ｃｍ$^{-1}$（約５．５μｍ）付近のアズラクトンカルボニル伸縮振動吸収の消失によって容易に監視される。競合する副反応の無いこと及びアクリルアミド当量の推定値は^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析法によって簡単に決定される。

本発明の光重合性組成物は１種以上の光重合性エチレン性不飽和モノマーとアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤とを含んで成る。この組成物は、紙、プラスチック、木材、金属、ガラス及びセラミックを含む種々の支持体上への使用に適するフィルム及びコーティングの製造にとって有用である。この組成物中に使用するのに適する光重合性モノマーは、ラジカル重合性エチレン性不飽和モノマーのいずれかから選ばれるものであり、このようなものの例には、１種以上のビニル系芳香族モノマー、例えばスチレン、α－メチルスチレン、２－及び４－ビニルピリジン等；α，β－不飽和カルボン酸及びそれらの誘導体、例えばアクリル酸、メクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェネチルアクリレート、ベンジルメタクリレート、β－シアノエチルアクリレート、無水マレイン酸、ジエチルイタコネート、アクリルアミド、メタクリロニトリル、Ｎ－ブチルアクリルアミド等；カルボン酸ビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニル２－エチルヘキサノエート等；ハロゲン化ビニル、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン等；ビニルエーテル、例えば、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル等；Ｎ－ビニル化合物、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカルバゾール等；ビニルケトン、例えば、メチルビニルケトン等；ビニルアルデヒド、例えば、アクロレイン、メタクロレイン等；ヒドロキシ官能性ビニルモノマー、例えば、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリルアミド、２－ヒドロキシエチルマレイミド、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリセロールモノアクリレート又はメタクリレート及びジエチレングリコールモノメタクリレート等が含まれる。

所望であれば、更に凝集強さを付与するために、本発明のアクリルアミド官能性二置換アセチルアリール光開始剤含有組成物中に、多官能性アクリレート、例えば、エチレングリコールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、プロポキシレート化ビスフェノールＡジアクリレート及びジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びペンタエリスリトールトリアクリレート等のような多不飽和モノマーを用いることもできる。この組成物に有用なものには不飽和オリゴマー及びポリマーがあり、例えば、アクリレート化ポリエステル、ポリエーテル及びシリコーンポリマーが含まれる。好ましい多不飽和モノマーはヘキサンジオールジアクリレートである。共重合性多不飽和モノマーは、この重合性組成物中に、０～５．０ｐｂｗ（重量部）、好ましくは０．０１～５．０ｐｂｗ、より好ましくは０．０１～２．０ｐｂｗ、最も好ましくは０．０１～０．５ｐｂｗの範囲で存在することができる。

本発明の好ましい架橋性組成物において、０．０５重量部程度の多不飽和モノマーの使用によって、高い剪断強さを得るのに要するアクリルアミド官能性二置換アセチルアリール光開始剤の量が約０．０５重量部以下まで減少する。

本発明の光開始剤の重合開始作用を著しく損なうことのない量の公知の熱阻害剤及び酸化防止剤、例えばヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体、ピロガロール、チオフェノール、ニトロ化合物又はβ－ナフトール等の添加によって本発明の光重合性組成物を安定化させることができる。このような添加の主な目的はこの系の調整時の早期重合を防ぐことである。

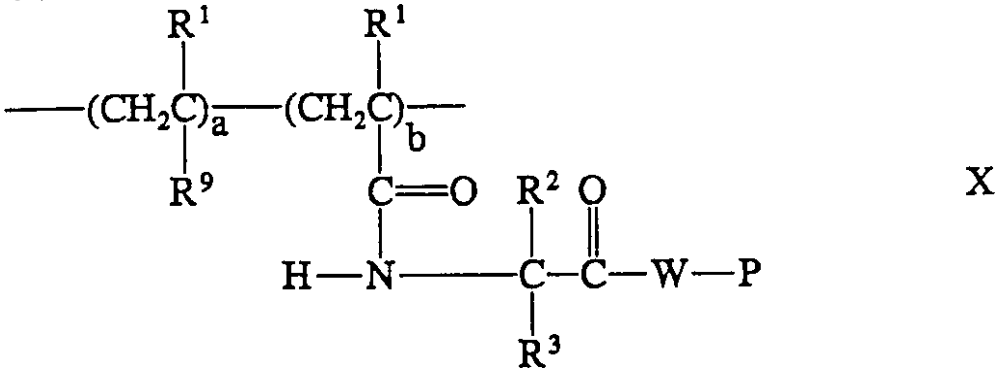
使用目的に依存して、本発明の組成物は、例えば可塑剤、粘性付与剤、艶消剤、殺菌剤、

充填剤、潤滑剤、界面活性剤、顔料、染料、及び他の薬剤等を含むことができる。使用するこれらの物質の量は、最終的な硬化組成物に所望の特性を付与するように選ばれる。添加すべき量は使用目的によって変化する。

本発明のアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤及びエチレン性不飽和モノマーはホモ重合又は共重合して、光活性化作用のある放射線への暴露により架橋しうる直鎖生成物となる。「光活性化作用のある放射線」なる用語は、２００～６００ｎｍ、好ましくは２８０～４５０ｎｍ、より好ましくは３００～４５０ｎｍの範囲の波長を有する放射線を意味する。適切な放射線源には、太陽光、炭素アーク、水銀蒸気アーク、ブラックライトランプ、蛍光灯、アルゴン及びキセノングローランプ、閃光灯火装置及び投光照明等が含まれる。特に有効な強度には、０．１～１５０mW／ｃｍ^{2}の範囲、好ましくは０．５～１００mW／ｃｍ^{2}の範囲、より好ましくは０．５～５０mW／ｃｍ^{2}の範囲が含まれる。光開始剤の濃度、個々のアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤及び組成物の深さに依存して、組成物を重合させるために必要な暴露は約１秒間又はそれ未満から約１０分間又はそれ以上の時間に及ぶ。

第１の方法において、エチレン性不飽和モノマー及び本発明の新規光開始剤並びに好ましくは慣用的な光開始剤（発明の背景に記載したようなもの、好ましくはIrgacure（商標）2959（Ciba-Geigy社製））は、部分的に重合し、塗布可能な粘度を有するシロップとなることができる。このようなシロップはペンデント光開始基を有する直鎖ポリマーを含んで成る。これは直鎖ポリマーを導く熱的方法によるか又は枝分かれポリマーを導く光活性化作用のある放射線への暴露によって達成される。

このようなポリマーは重合体光開始剤として使用できるものであり、下記一般式により表される：



X

上式中、R^1、R^2、R^3、W及びPは上記の定義と同一である；

R^{9}は重合性組成物中のエチレン性不飽和モノマーの性質により決定されるような１種以上の有機基であり、好ましくはR^{9}は１～２０個の炭素原子を有するアルコキシ基及びアルコキシカルボニル基、アリール基並びにアレーニル基から成る群より選ばれる（これらの基は上記の定義と同一である）；及び、ａ及びｂの各々は直鎖ポリマーに約１０００～５，０００，０００の数平均分子量、約０．０００１～０．５のモル比ｂ／（ａ＋ｂ）を与えるのに十分な数である。

第２の方法において、エチレン性不飽和モノマー及び本発明の新規光開始剤を含んで成るモノマー組成物をペンデント光開始基を有するポリマーに重合せしめることができる。これは、共重合性基を含まない慣用的なラジカル源を組成物中に含有させ、次いで、これを、熱又はアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤を活性化させるのとは異なる波長の光活性化作用のある放射線により活性化させることにより達成される。

式Ｘの重合体光開始剤を製造するための第３の方法は、式Ｖのアルケニルアズラクトンと共重合性エチレン性不飽和モノマーとを重合させる工程と、次いで生成したコポリマーを式VIのヒドロキシ、チオール又はアミノ基置換光開始剤と反応させ、式Ｘの重合体光開始剤を得る工程とを含んで成る。

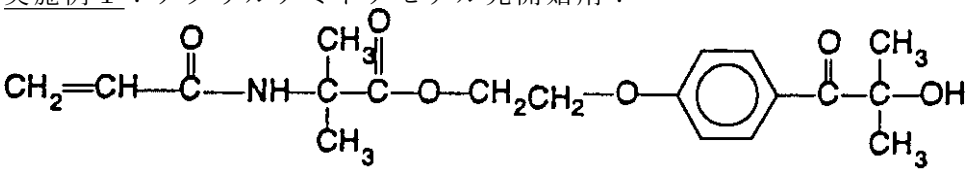
ペンデント光開始基を含み、且つ好ましくは－７０～１５０℃の範囲のＴ$_g$を有する式Ｘのようなポリマーを、アクリルシロップ（１種以上のアクリルモノマーから調製した部分

的に重合した材料）か、又は少なくとも１種のエチレン性不飽和モノマーのいずれかに添加することによって、所望の高い性能特性を有する架橋性感圧接着剤と重合しうる組成物を提供することができる。
本発明の好ましい光架橋性組成物の１００重量部（ｐｂｗ）は、
（１）１種以上の平均４～１２個の炭素原子を有する一価脂肪族アルコールのアクリル酸エステル、６０～９９．９５ｐｂｗ；
（２）そのホモポリマーが５０℃を超えるガラス転移温度（T_g）を有するエチレン性不飽和モノマー、０～３９．９５ｐｂｗ；
（３）アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン光開始剤、０．０１～１０．０ｐｂｗ；
（４）多官能性アクリレート、０～５．０ｐｂｗ；及び
（５）熱又は光活性化作用のある放射線により活性化されるエチレン性不飽和により置換されていないラジカル源、０～５．０ｐｂｗ；
を含んでなる。
感圧接着剤（ＰＳＡ）は一般に、その最も単純な構成において接着剤と裏地とを含んで成る感圧テープの構成材料であり、その全体構造は使用温度（一般に室温）において粘着性且つ接着性であり、僅かに中位の圧力（一般に指圧）を用いるだけで種々の支持体に接着する。この態様において、感圧接着テープは完全な自蔵式接着システムを構成する。
本発明において、標準的な粘着性をもち、且つ感圧接着性であるテープは、絶縁、取付け、封止、修繕、固定、マスキング、ラベル貼り、結合、締結、貼合わせ、保護及び補強のような種々の機能を果たす非常に用途の広い製品である。このテープは片面塗布テープ又は両面塗布テープ（支持体の両面上にＰＳＡがある）であることも可能であり、支持体に適用できるものである。
可撓性裏地上に塗布された場合には、光架橋性組成物又は光架橋した組成物は望ましい加水分解安定性を有する感圧接着性を提供することができる。慣用的な剥離材層をこのテープ構成に含められることによって、これを感圧接着剤テープのロールとして提供できる。更に、本発明の感圧接着剤を２つの支持体同士の間に挟んで積層構造を提供することができる。支持体の少なくとも一方はＰＳＡに対して非接着性又は剥離性であることができる。
試験方法
本発明の接着テープを評価するために以下の試験方法を用いてよい。
静的剪断強さ
下記実施例中に記載したような接着フィルムを幅１．２７ｃｍのストリップに切断し、次いで長さ１．２７ｃｍのテープが、固定された平らなステンレス鋼プレートにちょうど接触するように接着フィルムの接着性により接着させた。試験前に、２５℃で１０００ｇの重りを接着領域に１５分間置いた。次いで、テープが接着したプレートを室温（ＲＴ）で放置するか又は７０℃に予熱した空気循環炉内に入れ、１５分後に、剥離力が生じないようにパネルを垂直から２°傾けながら、テープの自由端に５００ｇ又は１０００ｇの重りを吊り下げた。重りが落下するまでの時間（分単位）を「ＲＴ（１０００ｇ）又は７０℃（５００ｇ）での静的剪断強さ」とした。破壊が起こらなかった場合に試験を１０，０００分で中止した。表中にはこれを１０，０００＋分と示した。
剥離接着強さ
試験テープが幅１．２７ｃｍであったこと、及び試験テープをガラス又はステンレス鋼表面に接着させた直後に試験したことを除き、剥離接着強さをＡＳＴＭ　Ｄ－３３３０－７８のように評価した。結果をニュートン／デシメーター（Ｎ／ｄｍ）単位で記載した。
ゲル化率分析［ＡＳＴＭ　Ｄ－３６１６－８２］
米国特許第５，１１２，８８２号第１０段第１８行～第１１段第２行に記載されているようにゲル分析を行った。
本発明の目的及び利点を以下の実施例により更に説明するが、これらの実施例に列挙した個々の材料及びそれらの量並びに他の条件及び詳細は本発明を著しく制限するものである

と解釈されるべきでない。他に記載がない限り、全ての部数は重量部であり、また全ての温度は摂氏で表されている。

実施例

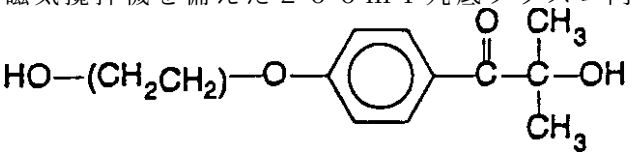
実施例１：アクリルアミドアセチル光開始剤：



化合物Ｎｏ．１

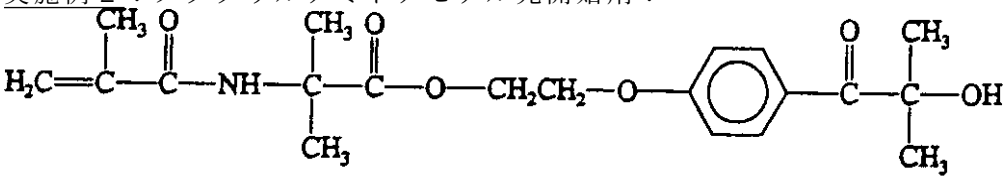
の調製

磁気攪拌機を備えた２００ｍｌ丸底フラスコ内に、２２．４ｇ（０．１モル）の



２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン（Ciba-Geigy社からIrgacure（商標）2959として入手可能）、１４．２ｇ（０．１０２モル）の２－ビニル－４，４－ジメチル－２－オキサゾリン－５－オン（ＶＤＭ）（ニュージャージー州プリンストン所在のSNPE Inc. から入手可能）、及び５０ｍｌのアミルアセテートを装入した。混合物を攪拌しながら０．７６ｇの１，８－ジアゾビシクロ［５．４．０］ウンデク－７－エン（ＤＢＵ）（ワイオミング州ミルウォーキー所在のAldrich Chemical Co.から入手可能）を添加した。反応成分が溶液状になるにしたがって熱が発生し、完全な溶液となった後に攪拌を中止した。混合物を室温に冷却し、生成した固形物を濾過により集めた。回収した固形物を約４０℃の減圧炉内で乾燥させた後に、３２．６ｇの反応生成物を得た（理論収量の８９．８％）。この物質は８４．５～８５．５℃の融点（未補正）を有していた。元素分析、赤外分光分析並びに^{1}Ｈ及び^{13}Ｃ核磁気共鳴によってこの物質が表題の化合物であることを確認した。

実施例２：メタクリルアミドアセチル光開始剤：

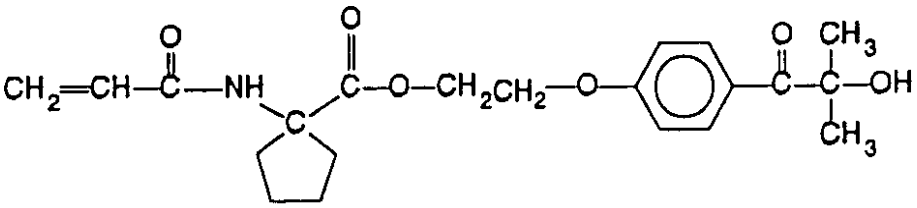


化合物Ｎｏ．２

の調製

ＶＤＭの代わりに２－イソプロペニル－４，４－ジメチル－２－オキサゾリン－５－オン（ＩＤＭ；Taylor等によるJ. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.第９巻、第１８７頁、１９７１年に記載されているように調製した）を使用したことを除き、実施例１の方法を用いた。反応を０．５モルのスケールで行った。約４０℃の減圧炉内で乾燥させた後に、１４１．６ｇの反応生成物を得た（理論収量の７５％）。この物質は６９～７１℃の融点（未補正）を有していた。^{1}Ｈ及び^{13}Ｃ核磁気共鳴によってこの物質が表題の化合物であることを確認した。

実施例３：アクリルアミドアセチル光開始剤：



化合物Ｎｏ．３

の調製

工程１：２－エテニル－４，４－ペンタメチレン－２－オキサゾリン－５－オン

還流冷却器及び磁気攪拌機を備えた５００ｍｌ丸底フラスコ内に、９．１５ｇ（０．０５モル）の１－アクリルアミドシクロペンタンカルボン酸（Heilmann等によるSynthetic Communications第１７巻、第７号、第８４３～８６２頁（１９８７年）に記載されている方法に従って調製した）、１０．３２ｇ（０．０５モル）の脱水剤であるＮ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド（Aldrich Chemical Co.製）及び１５０ｍｌの塩化メチレンを装入し、次いで混合物を１８時間攪拌した。得られたスラリーを濾過し、反応時に生成したＮ，Ｎ’－ジシクロヘキシルウレアを除去し、次いで減圧下室温で塩化メチレンを除去した。得られたアズラクトンを更に精製することなく工程２に使用した。

工程２：工程１からの生成物とIrgacure（商標）2959との縮合以下の成分を用いて実施例１の方法を繰り返した：

ａ）工程１のアズラクトン、

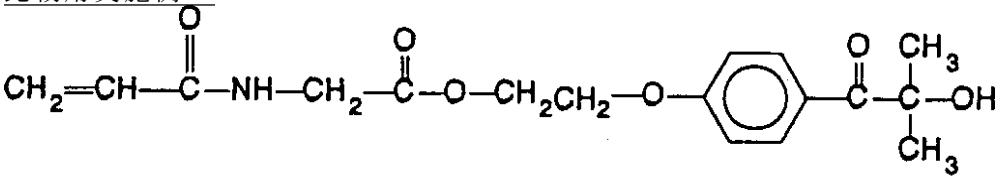
ｂ）１１．２ｇ（０．０５モル）のIrgacure（商標）2959、

ｃ）４０ｍｌのアミルアセテート、及び

ｄ）５滴のＤＢＵ。

表題のアクリルアミドアセチル光開始剤を１７．５ｇ（理論収量の９０．０％）得た。１１９～１２１℃の未補正融点を有していた。赤外分光分析、元素分析、^{1}Ｈ及び^{13}Ｃ核磁気共鳴（ＮＭＲ）分光分析によって、この物質が表題の化合物（化合物Ｎｏ．３）であることを確認した。

比較用実施例１



比較用化合物Ａ

磁気攪拌機及び還流冷却器を備えた５００ｍｌ丸底フラスコ内に、６．４６ｇ（０．０５モル）のＮ－アクリロイルグリシン（KulkarniらによるJ. Polymer Sci.第５４巻、第４９１頁（１９６１年）の方法に従って調製した）、１０．７５ｇ（０．０４８モル）のIrgacure（商標）2959、９．９０ｇ（０．０４８モル）のＮ，Ｎ－ジシクロヘキシルカルボジイミド、１５０ｍｌの塩化メチレン及び０．５７ｇ（０．００５モル）のトリフルオロ酢酸を装入した。混合物を室温（約２２℃）で７５時間攪拌した。沈殿した固形物を濾過によって除去し、次いで濾液を減圧下濃縮し、油とした。室温で７日間静置した後に、この油は固化した。この固形物をエチルアセテートから再結晶させ、６０℃の減圧炉内で乾燥させた、９３～９４℃の未補正融点を有する９．０ｇ（Irgacure（商標）2959に基づく理論収量の５６．０％）を得た。この物質の試料をエチルアセテート／ペンタンから再結晶させた後に、その未補正融点は９４．５～９５．５℃であった。元素分析、^{1}Ｈ－及び^{13}Ｃ－ＮＭＲ分光分析によって、この物質が表題の化合物であることを確認した。

実施例４：イソオクチルアクリレート／アクリル酸及びアクリルアミドアセチル光開始剤（化合物１）ターポリマー（ポリマーＩ）の調製

９ｇの９０／１０重量部のイソオクチルアクリレートとアクリル酸、１ｇの化合物１、１００ｇのエチルアセテート、０．１ｇの四臭化炭素（連鎖移動剤）及び０．１ｇの過酸化ベンゾイルをボトル内に装入した。このボトルを窒素で１０分間パージした。ボトルに蓋をかぶせ、６０℃の水槽内に置き、およそ２０～２４時間攪拌した。溶液の粘度は増大し、ポリマーの赤外スペクトルはビニルモノマーの消失を示した。溶剤をロータリーエバポレーターで除去した。混合物をメタノール中で沈殿させ、次いで一定重量になるまで減圧下乾燥させた。

実施例５：イソボルニルアクリレート／アクリル酸及びアクリルアミドアセチル光開始剤（化合物１）ターポリマー（ポリマーII）の調製

９ｇの９０／１０重量部のイソボルニルアクリレート及びアクリル酸、１ｇの化合物１、１００ｇのエチルアセテート、０．１部の四臭化炭素（連鎖移動剤）及び０．１ｇの過酸化ベンゾイルをボトル内に装入した。このボトルを窒素で１０分間パージし、蓋をかぶせ、６０℃の水槽内に置き、およそ２０～２４時間攪拌した。溶液の粘度は増大し、ポリマーの赤外スペクトルはビニルモノマーの消失を示した。溶剤をロータリーエバポレーターで除去した。混合物をメタノール中で沈殿させ、一定重量になるまで減圧下乾燥させた。

実施例６：イソオクチルアクリレート－アクリルアミド官能性開始剤（ポリマーIII）の調製

９２．５ｇのイソオクチルアクリレート及び７．５ｇのビニルジメチルアズラクトン、１００ｇのエチルアセテート、０．１ｇの四臭化炭素（連鎖移動剤）及び０．１ｇの過酸化ベンゾイルをボトルに装入した。このボトルを窒素で１０分間パージし、蓋をかぶせ、６０℃の水槽内に置き、およそ２０～２４時間攪拌した。溶液の粘度は増大し、ポリマーの赤外スペクトルは炭素－炭素二重結合の消失を示した。反応ボトルに１１．９７ｇのIrgacure（商標）2959及び０．７ｇの１，８－ジアゾビシクロ［５．４．０］ウンデク－７－エンを装入した。反応混合物を窒素雰囲気下で６０℃に加熱した。反応の進行を赤外分光法により追った。反応の終了時に溶剤をロータリーエバポレーターで除去した。混合物をメタノール中で沈殿させ、ペンデント光開始基を有する沈殿したポリマーを一定重量になるまで減圧下乾燥させた。

実施例７：イソボルニルアクリレート－アクリルアミド官能性開始剤（ポリマーIV）の調製

９２．５ｇのイソボルニルアクリレート及び７．５ｇのビニルジメチルアズラクトン、１００ｇのエチルアセテート、０．１ｇの四臭化炭素（連鎖移動剤）及び０．１ｇの過酸化ベンゾイルをボトルに装入した。このボトルを窒素で１０分間パージした。このボトルに蓋をかぶせ、６０℃の水槽内に置き、およそ２０～２４時間攪拌した。溶液の粘度は増大し、ポリマーの赤外スペクトルは炭素－炭素二重結合の消失を示した。反応ボトルに１１．９７ｇのIrgacure（商標）2959及び０．７ｇの１，８－ジアゾビシクロ［５．４．０］ウンデク－７－エンを装入した。反応混合物を窒素雰囲気下６０℃で加熱した。反応の進行を赤外分光法により追った。反応の終了時に溶剤をロータリーエバポレーターで除去した。混合物をメタノール中で沈殿させ、ペンデント光開始基を有する沈殿したポリマーを一定重量になるまで減圧下で乾燥させた。

実施例８：感圧接着剤の製造

以下の成分を含むモノマー混合物を調製した：

９０ｐｂｗのイソオクチルアクリレート（ＩＯＡ）

１０ｐｂｗのアクリル酸（ＡＡ）

０．０４ｐｂｗの２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン（ＫＢ－１（商標））（Sartomer社から入手可能）。

モノマー混合物の一部に０．３～１．０重量％の化合物１、実施例１のジメチル置換アクリルアミドアセチル官能性光開始剤又は０．３～０．７重量％の比較用化合物Ａ、比較用実施例のジヒドロアクリルアミドアシル官能性光開始剤を添加した。一列に並んだ４０ワットの蛍光ブラックライトを使用し、不活性（窒素）雰囲気中で各部分を部分的に塊状光重合させ、約１５００ｃｐｓの粘土（ブルックフィールド粘度）の塗布可能なシロップを

得た。
各コーティングシロップを４０μｍポリ（エチレンテレフタレート）フィルム（ＰＥＴ）上に４０μｍの厚さでナイフ塗布した。コーティングを一列に並んだブラックライト電球（約３００～４００ｎｍ）に暴露した。コーティングを約２．２ｍＷ／ｃｍ^{2}の強度に約２．０分間照射した。各コーティングの照射線量は約２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}であった。種々の感圧接着剤の特性を表Ｉに記載した。

表　Ｉ

光開始剤	重量％	剥離接着強さ(a)（Ｎ／dm）	25℃での剪断保持強さ(b)
			分
化合物No. 1	0.3	80	5997
	0.7	66	6876
	1.0	66	10,000＋
比較用化合物Ａ	0.3	67	384
	0.4	66	2509
	0.7	66	4303

（ａ）１８０℃のガラスを使用し、２３０ｃｍ／分の剥離速度で剥離接着強さを測定した。

（ｂ）ステンレス鋼プレートに接着させた（１／２インチ×１／２インチ）１．２７ｃｍ×１．２７ｃｍの接着剤領域を使用し、２５℃で１０００ｇの重りを吊り下げることにより剪断保持強さを決定した。

表Ｉのデータから分かるように、本発明の光開始剤（化合物Ｎｏ．１）を用いて製造した感圧接着剤は、ジヒドロアクリルアミドアセチル光開始剤（比較化合物Ａ）を用いて製造した接着剤の剥離接着強さと同じ程度の剥離接着強さを有し、化合物Ｎｏ．１を用いて製造した接着剤の剪断保持強さは２５℃において１０，０００分を超える一方で、比較用化合物Ａを用いて製造した接着剤の剪断保持強さは２５℃において４５００分に満たない。
実施例９：以下の重量部の各成分の混合物を最初に部分的に重合させることによって一連の感圧接着テープを製造した：
９０ｐｂｗのイソオクチルアクリレート、
１０ｐｂｗのアクリル酸、
１．３０ｐｂｗの化合物Ｎｏ．１。
一列に並んだ４０ワットの蛍光ブラックライトを使用し、不活性（窒素）雰囲気中で部分的に光重合させ、塗布可能なシロップを得た。混合物を４０μｍポリ（エチレンテレフタレート）フィルム（ＰＥＴ）上に異なる厚さでナイフ塗布した。コーティングを一列に並んだブラックライト電球に暴露した。コーティングを異なる照射線量で照射した。反応条件及び種々の感圧接着テープの特性を表IIに記載した。

表 II

試料No.	酸素(ppm)	エネルギー(mJ／cm²)	厚さ(μm)	剥離接着強さ(N／dm)	剪断保持強さ(分)	ゲル(%)	揮発分[b](%)	I[a](mW／cm²)	時間(秒)
1.	96	298	45	80	10,000＋	86	0.77	2.65	111
2.	114	298	90	104	10,000＋	86	1.15	2.65	111
3.	119	279	47	82	10,000＋	83	0.62	2.65	104
4.	111	279	88	104	10,000＋	83	1.22	2.65	104
5.	113	279	120	130	10,000＋	87	1.01	2.65	104
6.	138	265	47	82	10,000＋	83	0.92	2.65	99
7.	210	251	90	101	10,000＋	88	1.14	2.65	93
8.	114	237	48	84	10,000＋	77	0.85	2.65	89
9.	114	237	89	104	10,000＋	88	1.34	2.65	89

剪断保持強さは、25℃で1kgの荷重をかけた1.27cm×1.27cmの試料について室温で測定した3つの値の平均値である。

[a] I＝強度

[b] 揮発分は 120℃3時間乾燥させた後に重量を計量し決定した。

表IIのデータは、接着剤の厚さが増加すると剥離接着強さが増加することを示している。表IIの全ての接着剤は酸素濃度によらず１０，０００＋の剪断強さを示す。

実施例１０：本発明の光開始剤と多官能性アクリレートの両方を用いて製造した感圧接着剤

以下の成分を含むモノマー混合物を調製した：

９０ｐｂｗのイソオクチルアクリレート（ＩＯＡ）

１０ｐｂｗのアクリル酸（ＡＡ）

０．０４ｐｂｗのＫＢ－１。

モノマー混合物の一部に表IIIに示したように０～０．５ｐｂｗの化合物Ｎｏ．１を添加した。実施例８に記載したように、各部分を部分的に重合させ、コーティングシロップと

した。各シロップに表IIIに示されるように０．１６ｐｂｗのＫＢ－１及び０～０．３ｐｂｗのヘキサンジオールジアクリレート（ＨＤＤＡ）を添加し、そして各シロップを塗布し、次いで以下のような照射により硬化させた：
高濃度窒素雰囲気（酸素濃度２５０ｐｐｍ）下においてＰＳＡの全部を無溶剤シリコーン紙剥離ライナー上で硬化させた。厚さ１２５μｍ（５ミル）のＰＳＡを、３５５ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギーを用いる紫外線照射により１５０秒間を要して硬化させた。表IIIの全試料に対して次の３つの平均強度を用いた：１．０ｍＷ／ｃｍ^{2}で５０秒間、２．１ｍＷ／ｃｍ^{2}で９５秒間、及び３６ｍＷ／ｃｍ^{2}で５秒間。アセトンで１回洗浄し、次いで５０／５０イソプロパノール／水混合液で３回洗浄したステンレス鋼から剥離強さを決定した。３０．５ｃｍ／分での９０°剥離法を用いて全ての剥離強さを決定した。全ての試験に対して幅１．２７ｃｍの試料に厚さ１２５μｍ（５ミル）のアルマイト裏地を使用した。アセトンで１回洗浄し、次いで５０／５０イソプロパノール／水混合液で３回洗浄したステンレス鋼支持体から静的剪断強さを測定した。２．５４ｃｍ×１．２７ｃｍの試料を作製し、室温で１０００ｇの重りを使用し、７０℃で５００ｇの重りを使用した。接着破壊が起こるまでの時間を記録した。静的剪断用試料の全てに対して厚さ１２５μｍ（５ミル）のアルマイト裏地を使用した。１２０℃で３時間を要して乾燥させた後に揮発分を重量計量により決定した。

表　Ⅲ

試料 No.	化合物 No. 1 phr	HDDA phr	室温での剪断保持強さ（分）	70℃での剪断保持強さ（分）	72時間剥離接着強さ（N／dm）	揮発分（％）
1	0.1	0	10,000＋	712	149	0.88
2	0.2	0	10,000＋	10,000＋	187	0.84
3	0.3	0	10,000＋	10,000＋	175	0.80
4	0.5	0	10,000＋	10,000＋	152	0.69
5	0.8	0	10,000＋	10,000＋	152	0.80
6	1.1	0	5,329	10,000＋	181	0.83
7	0	0.02	10,000＋	1,444	167	0.84
8	0	0.05	7,676	97	168	0.85
9	0	0.10	10,000＋	126	169	0.83
10	0	0.15	10,000＋	432	171	0.97
11	0	0.20	10,000＋	156	184	0.95
12	0	0.25	10,000＋	353	169	0.93
13	0	0.30	10,000＋	765	160	0.86
14	0.01	0.02	8,986	40	189	1.17
15	0.01	0.05	10,000＋	144	206	1.15
16	0.01	0.10	10,000＋	107	183	1.14
17	0.05	0.02	10,000＋	380	167	1.08
18	0.05	0.05	10,000＋	10,000＋	194	1.13
19	0.05	0.10	10,000＋	10,000＋	199	1.04
20	0.10	0.02	10,000＋	10,000＋	200	0.87
21	0.10	0.05	10,000＋	10,000＋	159	0.88
22	0.10	0.10	10,000＋	10,000＋	166	0.74
23	0.20	0.02	10,000＋	10,000＋	210	0.79
24	0.20	0.05	10,000＋	10,000＋	152	0.75
25	0.20	0.10	10,000＋	10,000＋	160	0.76
26	0.50	0.02	10,000＋	10,000＋	161	0.71
27	0.50	0.05	10,000＋	10,000＋	178	0.74
28	0.50	0.10	10,000＋	10,000＋	148	0.77

表IIIのデータは、０．０２～０．３０ｐｂｗのＨＤＤＡ（試料７～１３）を含み、且つ化合物Ｎｏ．１を含まない組成物は１，４４４分を超える７０℃での剪断強さを有する接着剤を与えなかった。表IIIのデータは、ＨＤＤＡを含まない場合には、化合物Ｎｏ．１を０．１ｐｂｗ未満含む組成物を用いて１０，０００分又はそれ以上の７０℃剪断強さを有する感圧接着剤は得られなかったが（試料１）、０．０５ｐｂｗのＨＤＤＡを含む場合には、化合物Ｎｏ．１を僅か０．０５ｐｂｗ含む組成物は１０，０００分を超える７０℃

での剪断強さを有する接着剤を得た（試料１８）。試料１８の接着剤は優れた７２時間剥離強さをも有していた。

実施例１１

以下の成分の混合物を最初に部分的に重合させ、シロップにすることにより一連の感圧接着剤を製造した：

９０ｐｂｗのイソオクチルアクリレート、

１０ｐｂｗのアクリル酸、

０．０４ｐｂｗの２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン（ＫＢ－１）（Sartomer社から入手可能）。

５ｇの重合体開始剤（実施例４のポリマーＩ又は実施例５のポリマーII）を各シロップに添加し、完全に混合した。この混合物を４０μｍポリ（エチレンテレフタレート）（ＰＥＴ）フィルム上に５０μｍの厚さでナイフ塗布した。このコーティングを横に並んだブラックライトランプに照射した。各コーティングは、１９３ｐｐｍの酸素濃度で２．４ｍＷ／ｃｍ^{2}の強度で１０４秒間の間に、２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射線量を受けた。種々の感圧接着剤の特性を表IVに記載した。剥離接着強さ及び剪断保持強さを実施例８のように測定した。

表　Ⅳ

重合体光開始剤	重量％	剥離接着強さ（Ｎ／dm）	剪断保持強さ 25℃	70℃
ポリマーⅠ	5	68	10,000＋	4890
ポリマーⅡ	5	58	10,000＋	6810

表IVのデータは部分的に重合したアクリルシロップへの重合体光開始剤の添加、及びその後の光化学的硬化が、高い性能特性を有する感圧接着剤を与えることを示している。

実施例１２：感圧接着剤の製造

以下の成分の混合物を部分的に重合させることにより一連の感圧接着テープを製造した：

９０ｐｂｗのイソオクチルアクリレート（ＩＯＡ）

１０ｐｂｗのアクリル酸（ＡＡ）

０．０４ｐｂｗの２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン。

一列に並んだ４０ワット蛍光ブラックライトを用いて不活性（窒素）雰囲気中で部分重合させ、約１５００ｃｐｓの粘度の塗布可能なシロップを得た。重合体光開始剤（実施例６のポリマーIII又は実施例７のポリマーIV）を各シロップに添加した。慣用的なナイフ塗布機を使用して二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に各混合物を５０μｍの厚さで塗布した。実施例１１の方法を用いて塗布したフィルムを硬化させた。

表　V

ポリマー	重量部（ｇ）	チャンバー内の酸素濃度（ppm）	剥離接着強さ（Ｎ／dm）	剪断保持強さ（分）
Ⅲ	2	195	74	1207
Ⅲ	5	197	68	4400
Ⅲ	10	202	69	6808
Ⅳ	2	207	70	2005
Ⅳ	5	194	72	6452
Ⅳ	10	199	69	8426

各テープは６８～７４Ｎ／ｄｍ（グラスからの剥離速度２３０ｃｍ／分での１８０°剥離により測定）の範囲の剥離接着強さを有し、８４２６分以下の２５℃剪断強さを有していた。

実施例１３：

本実施例は、メタクリルアミドアセチル光開始剤（実施例２の化合物ｎｏ．２）を慣用的な光開始剤（ＫＢ－１）及びジアクリレート添加剤（ＨＤＤＡ）と組み合わせて使用することを教示する。実施例１０に記載した部分的に重合したシロップを用いて各試料を調製し、次いで追加のＫＢ－１光開始剤（０．１２重量％）を各シロップに溶解させた。コーティング、次いで高い転化率、即ち９８％を超える転化率で重合させることを実施例１０に記載したように行い、そして次の２つの照射条件を用いた：ブラックライトのみ（試行１～３では、２００ｐｐｍの酸素濃度中で、２．４ｍＷ／ｃｍ^{2}の強度を用いて１４７秒間照射する２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}で行った）、及びブラックライトの後に中間圧力水銀灯（試行４～６では、１６．９ｍＷ／ｃｍ^{2}の強度を用いて８秒間照射する７０ｍＪ／ｃｍ^{2}で行った）に暴露した。２．５４ｃｍ×１．２７ｃｍ（１．０インチ×０．５インチ）の接着領域を用い、７０℃で５００ｇの荷重をかけ、下表Ⅵに記載したような剪断保持データを得た。これらの値は、ジアクリレート接着剤の存在する場合及び存在しない場合の化合物２の有効性を確認するのに役立つ。

表 VI

試行 No.	化合物 No. 2	HDDA	ブラックライトのみの場合の剪断保持時間（分）	ブラックライト＋水銀灯 剪断保持時間（分）	ブラックライト＋水銀灯 剥離接着強さ（N／dm）
1	0.40	－	142	10,000＋	158
2	0.80	－	7584	10,000＋	144
3	1.20	－	10,000＋	51 p.o.*	139
4	0.05	0.10	17	434	157
5	0.10	0.10	27	10,000＋	148
6	0.20	0.10	33	10,000＋	157

* p.o.＝ポップ－オフ破壊（pop-off failure）

試行１～３のデータは、約１．２０％の濃度の化合物Ｎｏ．２が高い剪断保持性能にとって必要であり、試行４～６のデータは、ＨＤＤＡ及び高強度でのポストブラックライト照射が用いられる場合に、化合物Ｎｏ．２の濃度を０．１０％程度の少量に減らせることを表している。

実施例１４：

本実施例は、実施例２の化合物Ｎｏ．２の使用及び高強度照射によるだけで低揮発分の高性能感圧接着剤を得ることができることを教示する。

１．３重量％の化合物Ｎｏ．２を実施例８のモノマー溶液に添加し、次いで塗布可能な粘度に達するまでこの溶液をブラックライトに暴露することにより以下の試行を行った。得られたシロップをポリエステル上にナイフ塗布し、次いで、中圧Ｈｇランプからの高強度光に暴露させる前に、塗布したシロップをポリエステルカバーシート（厚さ５０μｍ）で覆った。

表 VIII

試行	全被暴量（mJ）	揮発分（％）	剪断保持時間（分）	剥離接着強さ（N／dm）	I [a]（mW／cm²）	時間（秒）
1	408	11.6	--	--	16.9	24
2	816	1.2	10,000＋	108	16.9	48
3	1224	1.1	10,000＋	105	16.9	72
4	1632	1.0	10,000＋	107	16.9	96

[a] Ｉ＝強度

試行１では、過剰量の未重合モノマーの形態にある揮発性のために、許容できない感圧接着テープが製造された。しかしながら、高強度照射を長時間にした場合には、試行２～４は十分に許容できる揮発分を有し、テープ能を確認した。

本発明の範囲及び目的から離れることなく、本発明の種々の修飾及び変更は当業者により明らかになるであろうし、本発明は本明細書に記載した例示的態様に不当に限定されるべきでないことが理解されるべきである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C09J	***4/06***	***(2006.01)***	C09J	4/06
C09J	***7/02***	***(2006.01)***	C09J	7/02

(72)発明者 ベイブ，ガッダム エヌ.
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 （番地なし）
(72)発明者 ヒールマン，スティーブン エム.
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 （番地なし）
(72)発明者 スミス，ハウエル ケー. ザ セカンド
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 （番地なし）
(72)発明者 ウィンスロウ，ルイス イー.
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 （番地なし）
(72)発明者 ベネット，グレゴリー エス.
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（番地なし）
(72)発明者 チェン，ケジアン
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（番地なし）

審査官 吉良 優子

(56)参考文献 特開平２－２６４７５２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２５４１０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－８１３４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C233/49
C07C233/52
C08F 20/58
C08F 20/60
C08F226/06
C09J 4/06
C09J 7/02
CA(STN)
REGISTRY(STN)