

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6169103号
(P6169103)

(45) 発行日 平成29年7月26日(2017.7.26)

(24) 登録日 平成29年7月7日(2017.7.7)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 33/14 (2006.01) CO8L 33/14
CO8L 33/24 (2006.01) CO8L 33/24
CO8K 7/28 (2006.01) CO8K 7/28

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-549165 (P2014-549165)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成24年12月17日(2012.12.17)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2015-503638 (P2015-503638A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成27年2月2日(2015.2.2)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/070033		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02013/096170		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成25年6月27日(2013.6.27)		ム センター
審査請求日	平成27年10月22日(2015.10.22)	(74) 代理人	100088155
(31) 優先権主張番号	61/579, 154		弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日	平成23年12月22日(2011.12.22)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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】 熱成形性架橋アクリル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

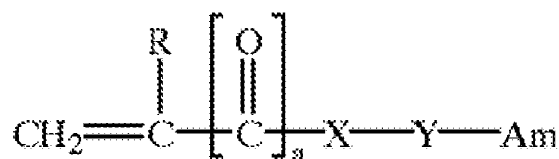
(a) 第1のモル分率の酸官能性ポリマー部分を含む第1の(メタ)アクリルポリマーと、第2のモル分率の、前記酸官能性ポリマー部分とイオン性架橋を形成可能な部分を含む第2の(メタ)アクリルポリマーと、を含むイオン性架橋ポリマーマトリックス、及び

(b) 2～50重量%の中空ガラス微小球、を含む、熱可逆性混合物であって、

第1のモル分率及び第2のモル分率が、前記ポリマーマトリックス内の繰り返し単位の合計モル数を基準とし、

前記第2の(メタ)アクリルポリマーが、以下の式の塩基性モノマーから誘導される塩基性ポリマー部分を含む、熱可逆性混合物。

【化 1】

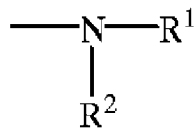


(式中、a は、0 又は 1 であり、R は、H - 及び C H₃ - から選択され、X は、- O - 及び - N H - から選択され、Y は、二価結合基であり、Am は、以下の式の三級アミン断片

10

20

であり、
【化 2】



R¹ 及び R² は、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、及びアレニル基から選択されるか、複素環を形成している。）

【請求項 2】

請求項 1 に記載の混合物を含む芯材に結合された第 1 の スキン層 を含む、成形性複合物。

10

【請求項 3】

請求項 2 に記載の成形性複合物を含む、成形された複合物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(分野)

本開示は、熱成形性アクリル組成物に関する。本組成物は、熱可逆性架橋を含むアクリルを生じるイオン性架橋剤を含有する。

20

【0002】

(要約)

一態様では、本開示は、(a) 少なくとも 1 つの (メタ) アクリルポリマーと、第 1 のモル分率の酸官能性ポリマーと、第 2 のモル分率の、酸官能性ポリマーとイオン性架橋を形成可能な部分と、を含む、イオン性架橋ポリマーマトリックスであって、第 1 のモル分率及び第 2 のモル分率が、ポリマーマトリックス内の繰り返し単位の合計モル数に基づく、イオン性架橋ポリマーマトリックスと、(b) 2 ~ 50 重量%の微小球と、を含む、熱可逆性混合物を提供する。いくつかの実施形態では、少なくとも 1 つの (メタ) アクリルポリマーは、酸官能性ポリマーと、酸官能性ポリマーとイオン性架橋を形成可能な部分と、から誘導される、第 1 の (メタ) アクリルポリマーを含む。いくつかの実施形態では、少なくとも 1 つの (メタ) アクリルポリマーは、酸官能性ポリマーを含む第 1 の (メタ) アクリルポリマーと、酸官能性ポリマーとイオン性架橋を形成可能な部分を含む第 2 のポリマーと、を含む。

30

【0003】

いくつかの実施形態では、第 2 のポリマーは (メタ) アクリルポリマーである。いくつかの実施形態では、酸官能性ポリマーとイオン性架橋を形成可能な部分は、非求核性アミン官能性モノマーから誘導されるポリマーからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、反応性モノマーは、置換アジリジンからなる群から選択される。

【0004】

いくつかの実施形態では、酸性官能性モノマーは、エチレン性不飽和カルボン酸からなる群から選択される。いくつかの実施形態では、酸性官能性ポリマーは、(メタ) アクリル酸モノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーとの混合物を含む。いくつかの実施形態では、(メタ) アクリル酸エステルモノマーは、アルキル基に 2 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル (メタ) アクリレートである。

40

【0005】

いくつかの実施形態では、本開示の混合物は、少なくとも 1 . 5 重量%の微小球を含む。いくつかの実施形態では、微小球はガラス微小球である。いくつかの実施形態では、微小球は膨張性ポリマー微小球である。

【0006】

別の態様では、本開示は、前述の混合物のいずれかを含む芯材に結合された第 1 の スキ

50

ン層を含む、成形性複合物を提供する。いくつかの実施形態では、成形性複合物は、芯材に結合された第2のスキン層を更に含み、第1のスキン層と第2のスキン層とは、芯材により分離される。いくつかの実施形態では、第1のスキン層は金属を含む。いくつかの実施形態では、第1のスキン層は熱可塑性ポリマーを含む。

【0007】

別の態様では、本開示は、前述の成形性複合物のいずれかを含む、成形された複合物 (formed composite) を提供する。いくつかの実施形態では、成形された複合物は冷間成形されたものである。いくつかの実施形態では、成形された複合物は熱成形されたものである。

【0008】

上記の本開示の概要は、本発明のそれぞれの実施形態を説明することを目的としたものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、その説明文から、また「特許請求の範囲」から明らかとなるであろう。

【0009】

(詳細な説明)

感圧接着性 (PSA) フォームテープは、取り付け用に使用されている。通常、フォームテープは、ストリップ又は打ち抜き形に切断され、取り付けられる部品に接着される。この方法は、部品の結合表面が実質的に平面である場合、例えば、自動車のドアにボディサイドモールディングを結合する際に、うまく機能する。しかしながら、このようなテープを、複雑な形状を有する表面上又は角部周辺にしわ又は空気の閉じ込みなく配置することは、困難である。厚いフォームテープは、フォームテープのストリップ又はシートを適用する際に、曲面上に隙間なく被覆を得るといふこれらの問題のために、複雑な形状の全面結合には使用されない。

【0010】

局面及び複合局面などの非平面を有する部品を結合する場合、フォームテープのストリップ又は打ち抜いた正方形を接合面の一部に適用する。しかしながら、このような方法は時間がかかり、フォームテープに適した表面積では十分な結合をもたらさないことがある。更に、別個の分散した打ち抜き形を使用して部品を結合すると、テープの適用範囲に隙間が生じ、水分、埃、及びノイズの侵入を許す。

【0011】

一般に、結合される部品の表面に合った輪郭を有するフォームテープの連続層によって複雑な形状を結合できれば、全体的な結合強さ及びシール性 (例えば、隙間の最小化又は除去) を向上させることができる。本発明者は、本開示の熱可逆性混合物から誘導される熱成形性フォームテープの平坦な断片と、実質的に平面の部品とを組み合わせることにより、複雑な形状の物品に対するフォームテープの全面被覆を達成できることを発見している。その後、熱及び圧力を使用して、部品及びフォームテープを同時に所望の複雑な形状に形成し、複合構造 (すなわち、フォームテープ及び部品) を成形することができる。

【0012】

一般に、本開示の熱可逆性混合物は、少なくとも1つの酸官能性ポリマー、微小球、及びイオン性架橋剤を含む。いくつかの実施形態では、2つ以上の酸官能性ポリマー、例えば、高分子量アクリルポリマー及び低分子量アクリルポリマーを使用してもよい。

【0013】

好適な酸官能性ポリマーには、1つ以上の (メタ) アクリレートエステル及び1つ以上の酸性モノマーを含むモノマー混合物の重合生成物を含むコポリマーが挙げられる。所望の特性に応じて、モノマー混合物中に他の共重合性モノマーも含まれ得る。

【0014】

本明細書で使用される「(メタ) アクリレート」は、アクリレートエステルとメタクリレートエステル的一方及び/又は両方を指す。それ故、例えばブチル (メタ) アクリレートは、ブチルアクリレート及び/又はブチルメタクリレートを指す。いくつかの実施形態

10

20

30

40

50

では、少なくとも1種の(メタ)アクリレートエステルは、アルキル(メタ)アクリレートである。いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアルキル(メタ)アクリレートのアルキル基は、例えば、2~14個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアルキル(メタ)アクリレートのアルキル基は、8個の炭素原子を含有し、例えば、イソオクチル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートである。

【0015】

いくつかの実施形態では、酸性モノマー成分は、1つ以上のエチレン性不飽和カルボン酸を含む。一般に、任意の既知のエチレン性不飽和カルボン酸、又はエチレン性不飽和カルボン酸の混合物を使用することができる。代表的なエチレン性不飽和カルボン酸には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、及び γ -カルボキシエチルアクリレートが挙げられる。いくつかの実施形態では、エチレン性不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されてもよい。他の好適な酸性モノマーには、例えば、異性体のビニル安息香酸及び不飽和スルホン酸又はホスホン酸が挙げられる。好適なモノマーは、潜在的な又は保護された酸部分も含むことができる。前記酸性基は、モノマーの重合後に適切な試薬で保護基を除去することにより活性化され得る。

【0016】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアクリルポリマーの調製に使用されるモノマー混合物は、少なくとも80重量パーセント(重量%)、例えば、少なくとも85重量%、少なくとも90重量%、又は更には少なくとも97重量%の1つ以上のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを含む。いくつかの実施形態では、モノマー混合物は、20重量%以下、例えば、15重量%以下、10重量%以下、又は更には3重量%以下のエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを含有する。いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアクリルポリマーの調製に使用されるモノマー混合物は、2~20重量%、例えば、3~20重量%、3~15重量%、又は更には3~10重量%のエチレン性不飽和カルボン酸モノマーを含む。

【0017】

いくつかの実施形態では、1つの酸官能性ポリマーを、イオン性架橋の形成をもたらす部分と混合してもよい。いくつかの実施形態では、2つ以上の酸官能性ポリマーを配合し、架橋部分と混合してもよい。いくつかの実施形態では、第2の酸官能性ポリマー中のカルボン酸の重量%に対する第1の酸官能性ポリマー中のカルボン酸の重量%の割合は、1以上7以下、例えば、1以上4以下、1以上2以下である。これらの割合は、80pbwの他のモノマー/20pbwの酸官能性モノマーを、97pbwの他のモノマー/3pbwの酸官能性モノマーと混合したとする仮定に基づく。

【0018】

いくつかの実施形態では、第2の酸官能性ポリマー中の非酸性モノマーの重量%に対する第1の酸官能性ポリマー中の非酸性モノマーの重量%の割合は、1以上1.25以下、例えば、1以上1以下である。全体的な配合割合は、酸含有量の低いポリマーが100~40部であるのに対し、酸含有量の高いポリマーが0~60部の範囲であり得る。いくつかの実施形態では、少なくとも1つの酸官能性ポリマーは、高分子量アクリルポリマーであってもよい。高分子量アクリルコポリマーは、少なくとも約150,000グラム/モル(g/モル)の数平均分子量(M_n)を有する。いくつかの実施形態では、高分子量アクリルコポリマーは、少なくとも約450,000g/モルの重量平均分子量(M_w)を有する。

【0019】

いくつかの実施形態では、高分子量アクリルコポリマーは、約150,000g/モル~約600,000g/モルに及ぶ M_n (及び/又は少なくとも約450,000g/モル~約2,000,000g/モルの M_w)を有する。いくつかの実施形態では、第1のアクリルコポリマーは、約160,000g/モル~約350,000g/モルに及ぶ M

10

20

30

40

50

n （及び／又は少なくとも約480,000g/mol～約1,000,000g/molの M_w ）を有し、いくつかの実施形態では、約170,000g/mol～約300,000g/molの M_n （及び／又は少なくとも約500,000g/mol～約900,000g/molの M_w ）を有する。

【0020】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つのアクリルポリマーは、低分子量アクリルポリマーであってもよい。いくつかの実施形態では、低分子量アクリルコポリマーは、約70,000g/mol未満の数平均分子量（ M_n ）を有する。いくつかの実施形態では、低分子量アクリルコポリマーは、約100,000g/mol未満の重量平均分子量（ M_w ）を有する。いくつかの実施形態では、低分子量アクリルコポリマーは、約10,000g/mol～約70,000g/molに及ぶ数平均分子量（ M_n ）（及び／又は約14,000g/mol～約100,000g/molの M_w ）を有する。いくつかの実施形態では、低分子量アクリルコポリマーは、約15,000g/mol～約60,000g/molに及ぶ数平均分子量（ M_n ）（及び／又は約20,000g/mol～約84,000g/molの M_w ）を有し、いくつかの実施形態では、約20,000g/mol～約55,000g/molの M_n （及び／又は約28,000g/mol～約77,000g/molの M_w ）を有する。低分子量アクリルコポリマーは、結果として得られる組成物の所望の特性に応じて異なる量で存在するであろう。

【0021】

いくつかの実施形態では、全体的な配合割合は、低分子量ポリマーが0～60部であるのに対し、高分子量ポリマーが100～40部の範囲であり得る。本開示のポリマーは、ホットメルト法を使用して処理される。望ましくは、本開示のポリマーは、粘弾性感圧接着性ポリマーである。

【0022】

本開示の熱可逆性混合物のいくつかの実施形態では、本開示のポリマーに微小球が組み込まれている。一般に、任意の既知の微小球を使用することができる。いくつかの実施形態では、剛性の非ポリマー微小球、例えば、中空ガラス微小球を使用してもよい。好適なガラス微小球には、3M Companyから入手可能なもの（例えば、商品名「3M K-series」（例えば、K15、K20、K25、及びK37）、「3M S-series」（例えば、S15、S22、及びS38）として入手可能）が挙げられる。いくつかの実施形態では、微小球は、表面処理（例えば、カップリング剤など）により変性され得る。

【0023】

いくつかの実施形態では、ポリマー微小球、例えば、膨張及び熱膨張性ポリマー微小球を使用してもよい。代表的なポリマー微小球には、Akzo Nobelから商品名「EXPANCEL」として入手可能なもの、及びMatsumoto Yushi-Seiyaku Companyから商品名「MICROPEARL」として入手可能なものが挙げられる。いくつかの実施形態では、微小球は、非膨張又は部分膨張状態で添加されてもよい。熱成形工程などの次工程において、このような微小球は、隙間を埋めて、粗さなどの表面凹凸を含む表面を湿潤させるのに役立つように、更に膨張され得る。

【0024】

いくつかの実施形態では、本開示の混合物は、2～50重量%の微小球を含む。いくつかの実施形態では、本開示の混合物は、少なくとも1.5重量%の微小球を含む。

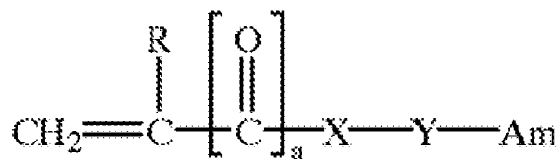
【0025】

本開示の熱可逆性混合物は、イオン性架橋剤を含む。一般に、溶融処理法に対応する任意の既知のイオン性架橋剤を使用することができる。いくつかの実施形態では、イオン性架橋剤の種類及び量は、熱可逆性混合物が周囲条件で感圧接着性を保持するように選択される。いくつかの実施形態では、イオン性架橋剤の種類及び量は、熱可逆性混合物が周囲条件で剛性の非感圧性複合物であるように選択される。いくつかの実施形態では、イオン性架橋剤は、塩基性ポリマーである。塩基性ポリマーは、少なくとも1つの塩基性モノマ

ーから誘導される。好ましい塩基性モノマーは、例えば、以下の式(Ⅰ)などの、非求核性アミン官能性モノマーである。

【0026】

【化1】



10

式中、

a は、0 又は 1 であり、

R は、H - 及び C H 3 - から選択され、

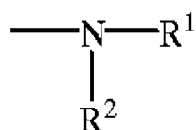
X は、- O - 及び - N H - から選択され、

Y は、二価結合基であり、好ましくは利用しやすいように約 1 ~ 約 5 個の炭素原子を含み、

Am は、以下の基などの、三級アミン断片である。

【0027】

【化2】



20

式中、R¹ 及び R² は、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、及びアレニル基から選択される。上述の基において R¹ 及び R² は更に複素環を形成してもよい。あるいは、Am は、置換又は非置換の、ピリジニル又はイミダゾリルであってもよい。全ての実施形態では、Y、R¹ 及び R² はまた、O、S、N などのヘテロ原子を含んでもよい。

【0028】

代表的な塩基性モノマーには、N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド (DMA PMAm)、N, N - ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド (DEA PMAm)、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート (DMA EA)、N, N - ジエチルアミノエチルアクリレート (DEA EA)、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリレート (DMA PA)、N, N - ジエチルアミノプロピルアクリレート (DEA PA)、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMA EMA)、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート (DEA EMA)、N, N - ジメチルアミノエチルアクリルアミド (DMA EAm)、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリルアミド (DMA EMAm)、N, N - ジエチルアミノエチルアクリルアミド (DEA EAm)、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリルアミド (DEA EMAm)、N, N - ジメチルアミノエチルビニルエーテル (DMA EVE)、N, N - ジエチルアミノエチルビニルエーテル (DEA EVE)、及びこれらの混合物が挙げられる。他の有用な塩基性モノマーとしては、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、三級アミノ官能化スチレン (例えば、4 - (N, N - ジメチルアミノ) - スチレン (DMA S)、4 - (N, N - ジエチルアミノ) - スチレン (DEA S))、及びこれらの混合物が挙げられる。

30

40

【0029】

好ましくは、塩基性ポリマーは、少なくとも 1 つの塩基性モノマー及び少なくとも 1 つの非塩基性共重合性モノマーから誘導されるコポリマーである。いくつかの実施形態では、このような塩基性コポリマーは、ホットメルト接着性 (例えば、感圧性ホットメルト接着性、又は熱活性ホットメルト接着性) を有する。他のモノマーは、塩基性コポリマーが塩基性度を保持する限り (すなわち、更に酸で滴定ができる)、塩基性モノマー (例えば

50

、酸性モノマー、ビニルモノマー、及び（メタ）アクリレートモノマー）で重合することができる。しかしながら、最も好ましくは、共重合性モノマーは、酸性モノマーを実質的に含まない（すなわち、共重合性モノマーは、約5重量%以下の酸性モノマーを含むが、最も好ましくは、共重合性モノマーは、酸性モノマーを含まない）。

【0030】

好ましくは、塩基性コポリマーは、塩基性（メタ）アクリレートコポリマーである。この実施形態では、塩基性（メタ）アクリレートコポリマーは、少なくとも1つの式Iのモノマーから誘導される。

【0031】

いくつかの実施形態では、イオン性架橋剤は、塩基性反応性部分である。好適な塩基性反応性部分には、その内容全体を参照によって本明細書に引用する、米国特許第7,652,103号に記載されるようなアジリジン架橋剤が挙げられる。代表的なアジリジン架橋剤には、置換アジリジンが挙げられる。

【0032】

本開示の熱成形性混合物は、無機充填剤、非晶性又は結晶性熱可塑性樹脂、及び流動制御剤などの、当業者に既知の添加剤も含むことができる。流動制御剤には、例えば、ヒュームドシリカが挙げられる。非晶性又は結晶性熱可塑性樹脂には、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリプロピレン、アクリルブロックコポリマー、及びメタロセンポリエチレンが挙げられる。

【0033】

本開示の熱成形性混合物は、（事前の光開始剤の添加を伴う）UVにより、又は電子ビーム照射により、更に永久的に架橋されることができる。これらの架橋方法は、イオン性架橋に関与する官能基には一般に影響を及ぼさない。放射線の線量及びプロファイルは、高温でのイオン性架橋の軟化によるフォームテープ又は複合物の大規模な熱成形性を依然として維持しながら、静的剪断抵抗を高め、特定の熱及び圧力条件下でポリマーの短距離流動を制限するために、独立して変更することができる。

【0034】

本開示の熱成形性混合物は、例えば、成形性複合物などの、様々な用途において有用である。成形性複合物には、感圧接着テープ、特に圧着フォームテープなどの材料が挙げられる。これらの成形性複合物は、芯材に結合された第1のスキン層を含み、芯材は、前述の熱成形性混合物のいずれかを含む。いくつかの実施形態では、成形性複合物は、芯材に結合された第2のスキン層も含み、第1のスキン層と第2のスキン層とは、芯材により分離されるか、又は第1のスキン層及び第2のスキン層は、それらの間に芯材を有する。いくつかの実施形態では、第1のスキン層は金属を含む。いくつかの実施形態では、第1のスキン層は熱可塑性ポリマーを含む。

【0035】

本開示の成形性複合物は、成形された複合物を生成するために使用され得る。いくつかの実施形態では、成形された複合物は冷間成形されたものである。いくつかの実施形態では、成形された複合物は熱成形されたものである。

【0036】

以下は、本開示の様々な実施形態、及び実施形態の組み合わせである。

1.

（a）

少なくとも1つの（メタ）アクリルポリマーと、

第1のモル分率の酸官能性ポリマーと、

第2のモル分率の、酸官能性ポリマーとイオン性架橋を形成可能な部分と、を含む、イオン性架橋ポリマーマトリックスであって、

第1のモル分率及び第2のモル分率が、ポリマーマトリックス内の繰り返し単位の合計モル数に基づく、イオン性架橋ポリマーマトリックスと、

（b）2～50重量%の微小球と、を含む、熱可逆性混合物。

2. 少なくとも1つの(メタ)アクリルポリマーが、酸官能性ポリマーと、酸官能性ポリマーとイオン性架橋を形成可能な部分と、から誘導される第1の(メタ)アクリルポリマーを含む、実施形態1に記載の混合物。

3. 少なくとも1つの(メタ)アクリルポリマーが、酸官能性ポリマーを含む第1の(メタ)アクリルポリマーと、酸官能性ポリマーとイオン性架橋を形成可能な部分を含む第2のポリマーと、を含む、実施形態1に記載の混合物。

4. 第2のポリマーが(メタ)アクリルポリマーである、実施形態3に記載の混合物。

5. 酸官能性ポリマーとイオン性架橋を形成可能な部分が、非求核性アミン官能性モノマーから誘導されるポリマーからなる群から選択される、実施形態3又は4に記載の混合物。

6. 反応性モノマーが、置換アジリジンからなる群から選択される、実施形態2に記載の混合物。

7. 酸性官能性モノマーが、エチレン性不飽和カルボン酸からなる群から選択される、実施形態1～6のいずれか1つに記載の混合物。

8. 酸性官能性ポリマーが、(メタ)アクリル酸モノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーとの混合物を含む、実施形態1～7のいずれか1つに記載の混合物。

9. (メタ)アクリル酸エステルモノマーが、アルキル基に2～14個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートである、実施形態8に記載の混合物。

10. 少なくとも1.5重量%の微小球を含む、実施形態1～9のいずれか1つに記載の混合物。

11. 微小球がガラス微小球である、実施形態1～10のいずれか1つに記載の混合物。

12. 微小球が膨張性ポリマー微小球である、実施形態1～9のいずれか1つに記載の混合物。

13. 永久的架橋を有する少なくとも一部の架橋ポリマーマトリックスを更に含む、実施形態1～12のいずれか1つに記載の混合物。

14. 実施形態1～13のいずれか1つに記載の混合物を含む芯材に結合された第1のスキン層を含む、成形性複合物。

15. 芯材に結合された第2のスキン層を更に含み、第1のスキン層と第2のスキン層とが、芯材により分離される、実施形態14に記載の成形性複合物。

16. 第1のスキン層が金属を含む、実施形態14又は15に記載の成形性複合物。

17. 第1のスキン層が熱可塑性ポリマーを含む、実施形態14又は15に記載の成形性複合物。

18. 実施形態14～17のいずれか1つに記載の成形性複合物を含む、成形された複合物。

19. 成形された複合物が冷間成形されたものである、実施形態18に記載の成形された複合物。

20. 成形された複合物が熱成形されたものである、実施形態18に記載の成形された複合物。

【実施例】

【0037】

10

20

30

40

【表 1】

表 1 :

サンプル記号	説明	供給元
2-EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	一般に入手可能
IOA	イソオクチルアクリレート	一般に入手可能
AA	アクリル酸	一般に入手可能
EVA	エチレンビニルアセテート	一般に入手可能
IOTG	チオグリコール酸イソオクチル (連鎖移動剤)	一般に入手可能
GB-K37	K37/2000ガラスバブル	3M Company St. Paul, Minnesota
IC-A	IOA-アジリジン液体イオン性架橋剤	米国特許第7,652,103号に 記載されるような化合物IV
IC-B	EUDRAGIT E100イオン性架橋剤 (DMAEMA/PMMAコポリマー)	Rohm GmbH & Co. Darmstadt, Germany

10

【0038】

IC-Aイオン性架橋剤は、IOA及び2-メチルアジリジンから調製され、米国特許第7,652,103号(2010年1月26日に発行された「Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives with Aziridine Crosslinking Agents」、Kavanaghら)の表1の化合物IVに相当する。

20

【0039】

実質的に平面のフォームシートは、1つ以上のアクリルコポリマー、微小球、及びイオン性架橋剤をBRABENDERミキサーで混合することにより調製した。混合中のモータトルクを監視するためにミキサーを装備した。モータトルクは、調製時の試料の粘度の間接的指標として使用され、トルクの上昇は粘度の上昇を示す。

【0040】

30

実施例1(EX-1)は、米国特許第5,804,610号の実施例1に記載の方法に従って調製されたIOTG連鎖移動剤を0.03重量%有する、35.0グラム(g)のEVAパウチ入り(EVA-pouched)2-EHA及びAAの95/5コポリマー(すなわち、95重量%の2-EHA及び5重量%のAA)から調製した。アクリル接着剤組成物を125に加熱し、10.0gのGB-K37ガラス微小球を添加した。微小球をアクリル接着剤と十分に混合した後、0.40gのIC-Aイオン性架橋剤を添加した。イオン性架橋剤を添加すると、IC-Aのアジリジン部分が有効なポリマー結合アクリル酸基の一部と高速反応することにより、ポリマー鎖のイオン会合が発生したことを示して、モータトルクが上昇した。このように生成した二級アミン部分は、他のポリマー結合酸性基と更なるイオン性架橋を形成した。測定モータトルクが一定値に達した後、合成されたイオン性架橋接着剤組成物をミキサーから取り出し、200で作動する、約1mmの間隙にシム調整された、CARVER液圧プレスにおいて、厚さ2.0ミル(0.05mm)のPTFEの2枚のシート間で混合物の連続部分を加圧し、組成物の複数の試料を調製した。得られた厚さ約0.8mm(30ミル)のフォームシートをEX-1として識別し、次の熱成形試験用に保管した。シートの重量組成(投入材料に基づく)は、アクリレート樹脂が77.1%、ガラスバブルが22.0%、架橋剤が0.88%であった。

40

【0041】

実施例EX-2は、実施例EX-1の手順に従って、45gのEVAパウチ入り2-EHA及びAAの95/5コポリマー、5gのGB-K37微小球、及び0.6gのIC-Aイオン性架橋剤を使用して調製した。シートの重量組成(投入材料に基づく)は、アク

50

リレート樹脂が 88.9%、ガラスバブルが 9.88%、架橋剤が 1.19%であった。

【0042】

実施例 EX-3 は、実施例 EX-1 の手順に従って、49 g の EVA パウチ入り 2-EHA 及び AA の 95/5 コポリマー、及び 0.6 g の IC-A イオン性架橋剤を使用して調製した。更に、ガラス微小球を 1.5 g の膨張性熱可塑性微小球に置き換えた。合成されたイオン性架橋接着剤組成物を液圧プレスで加圧すると、微小球が膨張し、膨張した微小球を含む厚さ 0.8 mm (30 ミル) の低密度フォームシートが生成された。

【0043】

実施例 EX-4 は、EVA パウチ化入り 95/5 接着剤を、0.03 重量%の IOTG 連鎖移動剤を含む 50 g の EVA パウチ入り 90/10 の 2-EHA/AA コポリマーに置き換えた以外は、実施例 EX-1 の手順に従って調製した。0.35 g の IC-A イオン性架橋剤を添加すると、モータトルクの上昇によって示されるように、急速にイオン性架橋が生じた。このガラスバブル未使用の試験の結果は、約 0.20 mm (8 ミル) にシム調整されたプレスを使用し、上記のようなバルク材料を加圧することにより得られた、厚さ約 0.10 mm の強靱で透明なゴム状ポリマーシートであった。

【0044】

実施例 EX-5 は、実施例 EX-1 の手順に従って、35.0 g の 90/10 アクリルコポリマー、及び 10.0 g の GB-K37 微小球を使用して調製した。イオン性架橋剤 IC-A は、1.6 g の IC-B イオン性架橋剤に置き換えられた。ポリマーイオン性架橋剤の添加により、測定モータトルクが直ちに上昇した。温度を 140 を超えて上昇させると、モータトルク (材料粘度) の急激な低下により、熱可逆性イオン性架橋が実証された。合成されたイオン性架橋接着剤組成物をミキサーから取り出し、200 で作動する、約 1 mm の間隙にシム調整された、CARVER 液圧プレスにおいて、厚さ 0.05 mm (2.0 ミル) の PTFE の 2 枚のシート間で一部を加圧した。得られた厚さ約 0.8 mm (30 ミル) のフォームシートを EX-5 として識別し、次の熱成形試験用に保管した。シートの重量組成 (投入材料に基づく) は、アクリレート樹脂が 75.1%、ガラスバブルが 17.7%、架橋剤が 2.82%であった。

【0045】

実施例 EX-6 は、90/10 アクリルコポリマーを、実施例 EX-1 で使用した 95/5 アクリルコポリマーに置き換えた以外は、EX-5 と同じであった。加圧シートの重量組成 (投入材料に基づく) は、アクリレート樹脂が 75.1%、ガラスバブルが 17.7%、架橋剤が 2.82%であった。

【0046】

実施例 EX-7 は、実施例 EX-1 の手順に従って、35.0 g の EVA パウチ入り 2-EHA 及び AA の 95/5 コポリマー、10.0 g の GB-K37 微小球、及び 2.8 g の IC-B イオン性架橋剤を使用して調製した。シートの重量組成 (投入材料に基づく) は、アクリレート樹脂が 73.2%、ガラスバブルが 20.9%、架橋剤が 5.86%であった。

【0047】

10

20

30

【表 2】

表 2 :

実施例	アクリル		微小球		イオン性架橋剤	
	2-EHA/AA	g	種類	g	種類	G
EX-1	95/5	35.0	GB-K37	10.0	IC-A	0.4
EX-2	95/5	45	GB-K37	5.0	IC-A	0.6
EX-3	95/5	49	F100D EMS	1.5	IC-A	0.6
EX-4	90/10	50	NA		IC-A	0.35
EX-5	90/10	35.0	GB-K37	10.0	IC-B	1.6
EX-6	95/5	35.0	GB-K37	10.0	IC-B	1.6
EX-7	95/5	35.0	GB-K37	10.0	IC-B	2.8

【0048】

EX-1、EX-5、及びEX-6の複数の加圧試料を調製し、これらの試料の一部をPSAフィルム（AR-7アクリル接着剤、3M Company）に片側又は両側で洗浄積層した（wash and-laminated）。

【0049】

熱成形試験

フォーム試料の接着性を高めるために、アクリルアミド系プライマーで片側に前処理した325mm×275mm×厚さ0.5mmの平坦なポリプロピレンフィルム基板に、様々なフォームテープ試料を手動で積層した。得られたフォーム/フィルム積層体を、幅76mm、長さ14mm、深さ20mmのアルミニウム金属ブロック状の押込み金型上で熱成形した。積層体のフォーム側は、金型表面と反対方向であり、熱成形工程中、シリコン処理ポリエチレンフィルムライナーにより保護された。加圧/真空熱成形機（Model 2024、Labform Hydro-Trim Corporation（W. Nyack, NY）製）を使用して、熱成形を行った。

【0050】

試験の熱成形条件は、最初にポリプロピレンシート単体（すなわち、フォーム層なし）を使用することにより設定され、その後、試験フォームの断熱特性を補正するために若干変更された。参照例（むき出しのポリプロピレン）は、190、30秒間で熱成形された。最高圧は6.55バール（0.655メガパスカル）、最低圧は659トル（0.088メガパスカル）であった。フィルム/フォーム積層体は、ブロック金型に対してフォーム側をライナー保護した状態で、204、40秒間で熱成形可能であった。厚さ1.1mmの市販のアクリルフォームテープ（3M Companyの5344アクリルフォームテープ）を使用した比較例も、204、40秒間で熱成形された。結果を表3に要約する。

【0051】

10

20

30

40

【表 3】

表 3 :

熱成形試験	フォーム芯の実施例	架橋剤	追加接着剤／構成	コメント
1	PPフィルム	NA	NA	良好な分解能
2	5344テープ	NA	NA	不十分な分解能
3	EX-1	IC-A	なし(自己接着フォーム)	良好な分解能
4	EX-6	IC-B	なし(自己接着フォーム)	良好な分解能
5	EX-6	IC-B	片側(金型側)にAR-7	良好な分解能
6	EX-7	IC-B	片側(金型側)にAR-7	良好な分解能
7	EX-5	IC-B	片側(金型側)にAR-7	良好な分解能

10

【0052】

単独のアクリルポリマーを使用しても良好な結果が得られたが、本発明者は、高分子量及び低分子量アクリルポリマーの配合物が、いくつかの用途に好ましいことがある更なる利点を提供することを更に発見した。例えば、いくつかの実施形態では、単独の高分子量アクリルポリマーを使用した場合より、ガラスバブルをより大量に配合することができた。更に、配合戦略を用いることにより、ポリマー配合物の熔融流動特性を加工窓に合うように調整することができる。

20

【0053】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更及び改変は、当業者には明らかであろう。

フロントページの続き

- (72)発明者 ワイド, ロバート ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ジェネン, ジェイ エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特表2010-530468(JP,A)
特開平04-366104(JP,A)
特開2009-035602(JP,A)
特開2002-322447(JP,A)
特表2010-519347(JP,A)
特開2013-039724(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 33/00
C09J 133/00
CAplus/REGISTRY(STN)