(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3592715号
(P3592715)
(45)発行日　平成16年11月24日(2004.11.24)　(24)登録日　平成16年9月3日(2004.9.3)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C09J 7/02	C09J 7/02
C09J 5/00	C09J 5/00
C09J 7/00	C09J 7/00
C09J 133/04	C09J 133/04

請求項の数 3　(全 25 頁)

(21)出願番号	特願平7-512662
(86)(22)出願日	平成6年10月13日(1994.10.13)
(65)公表番号	特表平9-504325
(43)公表日	平成9年4月28日(1997.4.28)
(86)国際出願番号	PCT/US1994/011563
(87)国際公開番号	WO1995/011945
(87)国際公開日	平成7年5月4日(1995.5.4)
審査請求日	平成13年10月15日(2001.10.15)
(31)優先権主張番号	08/145,423
(32)優先日	平成5年10月29日(1993.10.29)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　590000422
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　５５１４４－１０００，セント　ポール，スリーエム　センター
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100087871
弁理士　福本　積
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】微細構造化面を有する感圧接着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

微細構造化面を有する感圧接着剤の連続層を少なくとも一つの面にコーティングした支持体を含んでなるコーティングされた支持体であって、前記微細構造化面が一連の形状を含んでなり、且つ前記形状の横アスペクト比が0.1～10の範囲であり、前記形状の間隔アスペクト比が１～1.1の範囲であり、各形状の高さが25～250μｍであるコーティングされた支持体。

【請求項２】

微細構造化面を有する感圧接着剤の連続層を少なくとも一つの面にコーティングした支持体を含んでなるコーティングされた支持体であって、前記微細構造化面が一連の形状を含んでなり、且つ前記形状の横アスペクト比が0.2～５の範囲であり、前記形状の間隔アスペクト比が１～1.1の範囲であり、各形状の高さが25～250μｍであるコーティングされた支持体。

【請求項３】

微細構造化面を有する感圧接着剤の連続層を少なくとも一つの面にコーティングした支持体を含んでなるコーティングされた支持体であって、前記微細構造化面が一連の形状を含んでなり、且つ前記形状の横アスペクト比が0.2～５の範囲であり、前記形状の間隔アスペクト比が１～1.1の範囲であり、各形状の高さが25～125μｍであるコーティングされた支持体。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、微細構造化面を有するテープ及びトランスファー被膜を含む感圧接着剤（PSA）塗布物品並びにこのような微細構造化面を有する感圧接着性物品の製造方法に関する。感圧接着性物品の性能は、感圧接着剤の微細構造及びレオロジー特性を独立的に変化させることにより変更できる。

発明の背景

長時間にわたって種々のターゲット支持体に粘着し、しかも支持体を損傷したりその表面を損なったりすることなく反復剥離性を維持することが予想される感圧接着剤である配置可能な感圧接着剤には、数多くの商業的用途がある。例えば、マスキングテープ、付箋や事務用メモ、保護フィルム及びメディカルテープは、全てそれぞれ金属、紙、プラスチック及び皮膚に迅速に付着するが、これらの種々のターゲット支持体から、特定のターゲット支持体の表面に粘着剤を残したり、その表面を損傷したりすることなくスムーズに剥離もできなければならない。

再配置可能な感圧接着剤の製造及び処方については、いくつかの手法が検討された。再配置可能な接着剤を提供する一つの手段は、接着剤接触面積を減少させることによるものであり、基材に不連続又はパターン化フィルムを配置することにより達成することができる。PCT国際出願WO85/04602（Newing等）は、キャリア又は基材の少なくとも一方の面の少なくとも一部分に、複数の不連続接着セグメントをパターン状に、キャリア材料の総表面積の約10～約30％を被覆するように含んでなる感圧接着性物品を記載している。これらのセグメントは、平均高さが約15～約35ミクロン、幅約50～400ミクロンである。使用される感圧接着剤塗膜は、American Society of Testing Materials（ASTM）D－3330－81に準じて、このような接着剤をこの基準規格に規定されているようにして塗布し評価したときに、180°剥離が約0.5～約2.0ポンド／インチ（8.75～35N/dm）でなければならない。最後に、Newing等の教示は、合体又は塗膜が連続であると、これらの接着剤の再配置可能性が阻害されるので、「・・・適用する接着剤を一度に流延することは、常に避けなければならない・・・・」と明確に述べている。

米国特許第4,587,152号（Gleichenhagen等）は、基材又はキャリア上のベースに直径600ミクロン以下のキャロット状（球の形をした帽子）結合部位の規則的不連続パターンを印刷することにより作製した再剥離性触圧接着剤シート様構造体を記載している。このような結合部位は、構造粘性及びチキソトロピーがキャロット形状を維持するのに十分な大きさである接着剤を含んでなる。Gleichenhagen等も、請求の範囲に記載の再剥離性シートの粘着性は、キャロットの高さ、形状分布、頻度及びベース直径を変化させることにより変更できることを教示している。さらに、接着性は、使用される粘着剤の粘弾性を制御（即ち、接着剤は、「・・・低剪断強度を有する極めて軟質で非常に粘着性があるものから高剪断強度を有する硬質でわずかな粘着性を有するものまで）することによっても変化してもよいことも強調されている。これらのレオロジー特性は、熱又は照射により接着剤を架橋することによりさらに高めたり、制御したりしてもよい。

米国特許第5,194,299号（Fry）は、一表面に、不連続非反復性接着剤塗膜を、島状に分離して、表面の約10～約85％占めるようにして担持して含んでなる再配置可能な感圧接着性シート材料を記載している。スプレーコーティングにより適用するこれらの島は、ベースでの高さが約10～約150ミクロンであり、直径が約20～約500ミクロンであり、通常手段でシート材料に連続的に塗布したときに、紙支持体又は被着体からきれいに除去できないであろう感圧接着剤組成物を含んでなる。また、Fryは、請求の範囲に記載のシート材料の剥離特性は、不連続被膜における感圧接着剤からなる島の集団密度及び／又はスプレーコーティングに選択される接着剤の固有の粘着性を制御することにより変化してもよいことを認識している。

米国特許第4,889,234号（Sorenson等）は、粘着レベルがラベルへの接着剤の被覆面積、接着剤の塗布パターン、使用される材料の全面塗布接着剤特性によって変化される不連続パターン接着性ラベル構造体を開示している。これらの変数は、独立的に単一ラベル構造内で調整して、ラベルの所定の部分で剥離力の差を設けることができるようにしてもよい

。Sorenson等は、100％被覆（即ち、連続塗膜）剥離力〔ステンレス鋼支持体に対する90°剥離試験において、溶媒型引きはがし可能な感圧接着剤についての約0.7ポンド／インチ（12.75N/dm）から溶媒系高強度粘着剤についての約６ポンド／インチ（105N/dm）にいたる量〕により、請求の範囲に記載の構造体に有用な接着剤材料を選択することの臨界性を教示している。この開示において言及すべき点としては、Pressure Sensitive Tape Councilにより規定されているように、連続100％被膜塗膜の形態で引きはがし可能な感圧接着剤材料は、剥離力が約２ポンド／インチ（35N/dm）以下である点である。

永続的再配置可能な感圧接着剤を提供するさらなる手法には、連続平面塗膜を架橋させて、粘着性を減少させ且つ長期にわたって、粘着剤の湿潤又流動を制御することが含まれる。米国特許第4,599,265号（Esmay）は、多種多様な通常のターゲット支持体からの剥離性を維持する低粘着性アクリレート除去可能な感圧接着テープを開示している。Esmayは、テープの粘着層の光架橋及び低レベルの極性モノマー（アクリル酸等の強極性モノマー３重量％以下）を、側鎖長が８～12炭素原子であるアルキルアクリレートと一緒に共重合体接着剤に使用することにより、低粘着性、最小粘着力増加及び高凝集強さを除去可能な接着剤に付与できることを教示している。

米国特許第4,693,935号（Mazurek）は、ポリシロキサン成分をグラフトしたビニルポリマー主鎖を有する共重合体を含んでなる連続感圧接着剤コーティング組成物を開示している。PSA塗膜の露出面は、最初はターゲット支持体上に位置させることができるが、いったん付着すると接着性が高まって強力な結合が形成される。

ヨーロッパ特許出願第279,579B1号（Tanuma等）は、一実施態様において、「巨視的に不均一な接着面を有する」連続粘着層を含んでなる感圧接着性シートを記載している。種々のターゲット支持体上への初期及び長期再付着性の両方を示すように処方したこれらの感圧接着剤構造体は、この不均一接着層により生じる粘着層と被着体との間の部分接触と、接着剤への架橋構造を導入して長期にわたって接着剤の流動性や流動から生じる接着性の上昇を制限することとの組み合わせによりこれらの引きはがし可能特性を達成する。この出願に係るによる不均一接着剤層は、種々のプレス、成形及びエンボス加工法により付与される。

発明の簡単な説明

種々のターゲット支持体に付着させたときに初期再配置可能性を示すとともに、微細構造化パターンを独立的に変化及び選択すること並びに微細構造化感圧接着剤の化学的性質及びレオロジー特性により、意図する用途に応じて減少、一定又増加の長期粘着性を示す連続塗布無充填微細構造化感圧接着性物品が必要とされている。

さらに、このような微細構造化感圧接着性物品の製造方法も必要とされている。

本発明は、微細構造化面を有する連続感圧接着剤層を担持した感圧接着テープ及びトランスファー被膜を含む物品であって、前記微細構造化面が一連の形状を含んでなり、且つ前記形状の横アスペクト比が約0.1～約10の範囲である物品に関する。前記形状寸法（高さ、幅及び長さ）のうちの少なくとも２つは、微視的でなければならない。形状寸法（高さ、幅及び長さ）の３つ全てが微視的であってもよい。微細構造化パターン接着剤は、種々のターゲット支持体に付着させたときに初期再配置可能性を示すとともに、微細構造化パターンを独立的に変化及び選択すること並びに微細構造化感圧接着剤の化学的性質及びレオロジー特性により、意図する用途に応じて減少、一定又増加の長期粘着性を示す。

本発明の別の態様によれば、

（ａ）微細構造化成形用具を準備する工程と；

（ｂ）エンボス加工性感圧接着剤の連続層を塗布した基材を含んでなる接着テープの接着剤層を微細構造化成形用具によりエンボス加工する工程であって、前記接着剤層が微細構造化成形用具のパターンを受容することができ且つ微細構造化成形用具からとったときに微細構造化面を保持することができるものである工程と；

（ｃ）微細構造化成形用具を接着剤層から分離して微細構造化感圧接着テープを形成する工程と、

を含んでなる微細構造化感圧接着テープの第一の製造方法が提供される。

本発明の別の態様によれば、
（ａ）微細構造化成形用具を準備する工程と；
（ｂ）微細構造化成形用具に対して感圧接着剤層を塗布する工程であって、前記感圧接着剤層が微細構造化成形用具のパターンを受容することができ且つ微細構造化成形用具から除去したときに微細構造化パターンを保持することができるものである工程と；
（ｃ）微細構造化成形用具と接触している感圧接着剤層の表面に基材を適用する工程と；
（ｄ）微細構造化成形用具と感圧接着剤層とを分離して微細構造化粘着テープを形成する工程と、
を含んでなる微細構造化感圧接着テープの第二の製造方法が提供される。
本発明の別の態様によれば、
（ａ）感圧接着剤剥離微細構造化面と、前記微細構造化側よりも剥離特性の小さい平面とを有する微細構造化基材を準備する工程と；
（ｂ）基材の微細構造化面に感圧接着剤層を塗布する工程と；
（ｃ）微細構造化基材と接触している感圧接着剤層の表面を微細構造化基材の平面に付着させる工程と；
（ｄ）基材の微細構造化面を接着層の微細構造化面から除去して微細構造化感圧接着テープを形成する工程と、
を含んでなる微細構造化感圧接着テープの第三の製造方法が提供される。
本発明の別の態様によれば、
（ａ）感圧接着剤剥離微細構造化面と、前記微細構造化側よりも剥離特性の小さい平面とを有する微細構造化基材を準備する工程と；
（ｂ）エンボス加工性感圧接着剤層を基材の平面に塗布する工程と；
（ｃ）微細構造化基材と接触している感圧接着剤層の表面と、基材の微細構造化面とを接触させて感圧接着剤層をエンボス加工する工程と；
（ｄ）微細構造化基材と感圧接着剤層とを分離して微細構造化感圧接着テープを得る工程と、
を含んでなる微細構造化感圧接着剤テープの第四の製造方法が提供される。
本発明の別の態様によれば、
（ａ）微細構造化成形用具を準備する工程と；
（ｂ）エンボス加工性感圧接着剤の連続層を塗布した剥離ライナーを含んでなる接着剤トランスファー被膜の接着剤層を微細構造化成形用具によりエンボス加工する工程であって、前記接着剤層が微細構造化成形用具のパターンを受容することができ且つ微細構造化成形用具からとったときに微細構造化面を保持することができるものである工程と；
（ｃ）微細構造化成形用具とトランスファー被膜とを分離して微細構造化感圧接着剤トランスファー被膜を形成する工程と、
を含んでなる微細構造化感圧接着剤トランスファー被膜の第一の製造方法が提供される。
本発明の別の態様によれば、
（ａ）微細構造化成形用具を準備する工程と；
（ｂ）微細構造化成形用具に対して感圧接着剤層を塗布する工程であって、前記接着層が微細構造化成形用具のパターンを受容することができ且つ微細構造化成形用具からとったときに微細構造化パターンを保持することができるものである工程と；
（ｃ）微細構造化成形用具と接触している接着剤層の表面に剥離ライナーを適用する工程と；
（ｄ）微細構造化成形用具と接着剤層とを分離して微細構造化粘着剤トランスファー被膜を形成する工程と、
を含んでなる微細構造化感圧接着剤トランスファー被膜の第二の製造方法が提供される。
本発明の別の態様によれば、
（ａ）エンボス加工性感圧接着剤の連続層を塗布した第一剥離ライナーを準備する工程と；
（ｂ）第一剥離ライナーと接触している感圧接着剤層の表面を微細構造化第二剥離ライナ

ーによりエンボス加工して微細構造化粘着剤トランスファー被膜を形成する工程と、
を含んでなる微細構造化感圧接着剤トランスファー被膜の第三の製造方法が提供される。
本発明の別の態様によれば、
（ａ）微細構造化面と平面とを有し、両面とも剥離性を有する微細構造化ライナーを準備する工程と；
（ｂ）前記ライナーの微細構造化面に感圧接着剤層を塗布する工程と；
（ｃ）微細構造化ライナーと接触していない感圧接着層の表面を微細構造化ライナーの平面に付着させる工程と；
（ｄ）前記ライナーの微細構造化面と平面の両方を感圧接着剤層から除去して、微細構造感圧接着剤トランスファー被膜を形成する工程と、
を含んでなる微細構造化感圧接着剤トランスファー被膜の第四の製造方法が提供される。
定義
本明細書では、以下の用語を使用する。
本明細書で使用される用語「微視的」とは、形状を測定するのに視面から見るときに、肉眼に対して光学的補助を必要とするに十分に小さな形状を意味する。一つの基準が、Modern Optic Engineering、W.J.Smith、McGraw－Hill社、1966年、第104頁～第105頁に見られる。ここでは、視力は、「・・・・定義され、認識できる最小文字の角サイズにより測定される」としている。正常な視力は、認識できる最小文字が網膜上のアークの５分の高低角に対するときであると考えられる。典型的な作業距離250mm（10インチ）では、これが、横寸法が0.36mm（0.0145インチ）である。
本明細書で使用される用語「微細構造」とは、形状の少なくとも２つの寸法が微視的である形状物の構成を意味する。形状の局部及び／又は断面図は微視的でなければならない。感圧接着性物品の機能は、突起形状物と窪み形状物とからなっていてもよい微細構造の形態に臨界的に依存する。
本明細書で使用される用語「突起状形状」とは、微細構造化成形用具の本体、微細構造化ライナー、微細構造化基材又は微細構造化粘着層から突出している形状を意味する。
本明細書で使用される用語「窪み状形状」とは、微細構造化成形用具の本体、微細構造化ライナー、微細構造化基材又は微細構造化感圧接着剤層内に突出している形状を意味する。
本明細書で使用される用語「エンボス加工性」とは、感圧接着剤層がその表面の一部分をとりわけ機械的手段によりレリーフ状に隆起されることができることを意味する。
本明細書で使用される用語「湿潤」とは、表面上に広がり且つ密着することを意味する。
本明細書で使用される用語「脱湿潤」とは、表面との密着からの収縮を意味する。
本明細書で使用される用語「再配置可能な接着剤」とは、特定のターゲット支持体に適用後に、一連の剥離力に対して、支持体を損傷することなく、支持体に残留物を残すことなく、且つ基材又はライナーを損傷することなく除去できる接着剤を意味する。
本明細書で使用される用語「永久再付着性接着剤」とは、一定のターゲット支持体に対する粘着性が適用条件下で経時的に実質的に変化しない再配置可能な接着剤を意味する。
本明細書で使用される用語「一時的再付着性接着剤」とは、最初は再配置可能であるが、経時的、圧力又は温度により粘着性が増加し、もはや再配置可能でなくなるものを意味する。
本明細書で使用される用語「自己脱結合接着剤」とは、適用（圧力）条件により制御された初期付着性を示し、付着性レベルが経時的に減少する接着剤を意味する。
本明細書で使用される、用語「ライナー」と互いに交換できる用語「剥離ライナー」は、感圧接着剤表面に密着して配置した後、続いて接着剤塗膜を損傷することなく除去できる薄い可撓性シートを意味する。
本明細書で使用される用語「微細構造化ライナー」とは、微細構造化面を有するライナーを意味する。
本明細書で使用される用語「基材」とは、感圧接着剤と密着して配置した後、続いて接着剤被膜を損傷することなく除去することができない薄い可撓性シートを意味する。

本明細書で使用される用語「微細構造化基材」とは、微細構造化面を有する基材を意味する。
本明細書で使用される用語「ターゲット支持体」とは、意図する目的で感圧接着剤被膜を適用する表面を意味する。
本明細書で使用される用語「テープ」とは、基材に適用した粘着剤被膜を意味する。
本明細書で使用される用語「トランスファー被膜」とは、基材により支持されていない感圧接着剤層を意味する。
図面
第１図は、本発明の感圧接着テープの第一の製造方法と本発明の感圧接着剤トランスファー被膜の第一の製造方法の両方を示す。
第２図は、本発明の感圧接着テープの第二の製造方法と本発明の感圧接着剤トランスファー被膜の第二の製造方法の両方を示す。
第3a図～第3c図は、本発明の感圧接着テープの第三の製造方法と本発明の感圧接着剤トランスファー被膜の第四の製造方法の両方を示す。
第4a図～第4c図は、本発明の感圧接着テープの第四の製造方法を示す。
第5a図～第5c図は、本発明の感圧接着剤トランスファー被膜の第三の製造方法を示す。
第６図は、凸状半球微細構造化面の走査電子顕微鏡写真を示す。
第７図は、突起形状のキューブコーナーを有する微細構造化成形用具の上平面図を示す。
第８図は、第７図の断面図であり、突起状のキューブコーナーを有する微細構造化成形用具を示す。
第９図は、窪み状キューブコーナーを有する微細構造化成形用具の断面図である。
本発明の詳細な説明
本発明者等は、本発明のテープの粘着層及びトランスファー被膜を構成する感圧接着剤の微細構造化パターンとレオロジー特性とを適当に組み合わせることにより、再配置可能特性を制御する手段が提供され、したがって一時的再配置可能か、永久的再配置可能か、自己脱結合性である感圧接着性物品を製造できることを見出した。
一時的再配置可能な感圧接着テープ及びトランスファー被膜の場合には、感圧接着性物品の構造化面が、圧力を加えて接着剤被膜とターゲット支持体とがしっかりと接触するまでか、熱への暴露及び／又は接着剤組成物の固有的な表面湿潤及びレオロジー特性により接着剤層が流れてターゲット支持体と連続接触するまでその形状を保持することが望ましい。
永久再配置可能な感圧接着テープ及びトランスファー被膜の場合には、接着性物品の微細構造化面が、特定の用途に要求される温度及び圧力範囲で無制限にその形状を保持する（即ち、ターゲット支持体との接触部の不連続性を保持する）ことが望ましい。
脱結合感圧接着テープ及びトランスファー被膜の場合には、接着性物品の微細構造化面がその用途で無制限にその形状を保持し、そして温度及び圧力の使用及び接着剤層における弾性回復力により、接着剤をターゲット支持体に加圧適用した後に制御された形状回復を示すことができることが望ましい。
感圧接着剤組成物に関して、ホットメルト接着剤、放射線硬化性接着剤、溶媒型接着剤及び水性接着剤には、それぞれ一連の異なる要件が存在する。唯一の一般的な要件は、塗布したときに感圧接着剤が、微細構造化成形用具、基材又はライナーから付与される微細構造化面を受容し；微細構造化成形用具、基材又はライナーを感圧接着剤から分離する間この面を保持し；そして特定用途により必要とする期間微細構造化面を保持することである。
微細構造化テープの製造方法
第１図に示す本発明の第一の方法では、微細構造化成形用具〔４〕を使用して、基材〔１〕上に塗布した平面〔2a〕を有する感圧接着剤〔２〕の連続層をエンボス加工することを含む。このような微細構造化成形用具〔４〕によりエンボス加工される感圧接着剤層〔２〕の厚さは、最終用途の要件によって異なることができる。感圧接着剤層〔２〕は、エンボス加工後に連続構造化接着剤〔2b〕が存在するように十分に厚くなければならない。典

型的には、接着剤層〔２〕を、厚さ約10～約250μｍ、好ましくは約25～約150μｍで塗布する。
微細構造化成形用具〔４〕を、接着剤表面〔2a〕に対して、所望の接着剤及び微細構造面に応じて、所望の形状を付与して微細構造化面〔2b〕を有する連続接着剤層を形成するのに十分な時間並びに十分な温度及び圧力（典型的には、温度約20～約150℃で約0.1秒～５分）で適用する。次に、加圧を停止し、試料を冷却させる。続いて、金型を接着剤層から分離して、特定の微細構造化成形用具〔４〕の形状及びパターンを実質的に複製している微細構造化接着剤表面〔2b〕を得る。
第２図に示した第二の方法は、感圧接着剤〔５〕からなる層を微細構造化成形用具〔４〕上に塗布又は押し出すことを含む。次に、微細構造化成形用具〔5a〕と接触しない接着剤層の表面（即ち、露出面）を、支持体〔１〕（この場合は、基材）にトランスファーして、微細構造化感圧接着テープを形成する。感圧接着剤層〔５〕を微細構造成形用具〔４〕から確実にきれいに分離するために、接着剤表面〔5a〕の基材への接着性は、微細構造化接着剤表面〔5b〕の成形用具〔４〕への接着性よりも大きくなければならない。
第3a図～第3c図に示した第三の方法は、感圧接着剤層〔６〕を粘着剤溜〔７〕から基材〔８〕（主面の一方を予め微細構造化したもの）の微細構造化面〔8a〕に塗布するか、押し出すことを含む。第3a図において、基材〔８〕の微細構造化面〔8a〕は、接着剤層の微細構造化面〔6b〕を、低表面エネルギー剥離塗膜で処理することによるか、基材の微細構造化面〔8a〕の固有剥離特性により剥離できなければならない。第3b図において、接着剤層〔6a〕の露出面を、次に基材〔８〕の非微細構造化（即ち、平面）側〔8b〕に付着させて、接着剤層〔６〕を基材の平面〔8b〕にトランスファーし、接着剤層〔６〕として現れた微細構造化接着剤表面〔6b〕を基材の微細構造化面〔8a〕から分離する（第3c図）。この平面基材面〔8b〕と接着剤〔6a〕の平面との結合の傾向又はそれとの親和性が、微細構造化基材面〔8a〕と微細構造化接着剤表面〔6b〕との結合の傾向又はそれとの親和性よりも大きくて、微細構造化粘着テープの表面での微細構造をきれいに除去したり、微細構造を複製するのが容易でなければならない。この方法に準じて最終的な接着性物品を得るのに好ましい手段は、自体の上に最初に塗布した構造体を内巻きに巻き取る（第3b図）。このテープロールにおける圧縮力と、接着剤層〔６〕の基材〔８〕の平面〔8b〕に対するより大きな接着性により、テープを巻き出すと（第3c図）、微細構造化接着剤層〔６〕が基材〔８〕の平面側〔8b〕にきれいにトランスファーされる。
第4a図～第4c図に示されている第４の方法は、接着剤層〔９〕を、本発明の第三の方法において上記したのと同様に製造又は入手した微細構造化基材〔10〕上に塗布することを含む（第4a図）。しかしながら、この方法における接着剤層〔９〕は、接着剤溜〔11〕から平面基材面〔10a〕に塗布し、基材の微細構造化面〔10b〕と接触させて配置する。第4b図において、接着剤層〔９〕を、剥離性微細構造化基材面〔10b〕との接触によりエンボス加工する。したがって、接着剤層は、プロセス及び保存条件に存在する熱及び圧縮力下で流動してこの接触条件下で微細構造の形状を複製することができる組成でなければならない。ここでも、この第四の方法により製造される微細構造接着テープの接着剤層〔９〕をエンボス加工するための好ましい手段は、自体の上に塗布した基材を巻きとってロールを形成することである（第4b図）。第4c図において、微細構造化面〔9b〕の接着剤を、次に基材の微細構造化面〔10b〕から分離して、露出微細構造化接着剤表面〔9b〕を得る。
微細構造化トランスファー被膜の製造方法
微細構造化接着トランスファー被膜は、第一法及び第二法の接着テープの代わりに剥離ライナーを用いることにより作製できる。即ち、接着剤トランスファー被膜の第一の製造方法、微細構造化接着テープの第一の製造方法の適用において、及び第１図に示すように、接着剤層〔２〕を、まず基材ではなくライナーである支持体〔１〕に塗布した後、接着剤層〔2a〕の表面を、微細構造化成形用具〔４〕によりエンボス加工し且つそれから剥離して、微細構造化接着剤表面〔2b〕を形成する。
微細構造化トランスファー被膜の第二の製造方法において、及び第２図に示すように、微細構造化テープの第二の製造方法を、単に支持体〔１〕（この場合には、基材の代わりに

剥離ライナー）を、微細構造化成形用具〔４〕上に塗布した接着剤層〔５〕の露出面〔5a〕に適用することにより微細構造化接着剤トランスファー被膜を製造するように変更する。

これらの方法の両方により、剥離ライナー〔１〕が接着剤層〔２〕及び〔５〕の非エンボス加工面に付着し、且つ接着剤層の微細構造化面が露出しているトランスファー被膜が得られる。次に、別の剥離ライナーを、接着剤層〔２〕又は〔５〕の微細構造化面〔2b〕又は〔5b〕上に配置できるが、但し、この場合、剥離表面が接着剤による湿潤を促進しないこと及び／又は粘着剤のレオロジー特性が実質的な変形なしに微細構造化を保持するようなものであることが必要である。

万一、感圧接着剤層の微細構造化面が、剥離ライナーが微細構造化パターンを保持又は保護する必要があるトランスファー被膜が望ましいならば、上記方法は、パターンを付与するのに使用される微細構造化成形用具を微細構造化ライナーを備えた粘着剤に交換することによりさらに変更できる。即ち、上記したようなテープ及びトランスファー被膜と同様に最終物品から金型を剥離する代わりに、これらのトランスファー被膜の製造方法により、上記構造を接着剤層に付与するのに使用する金型をさらに含んでなる物品が得られる。

微細構造化感圧接着剤トランスファー被膜の第三の製造方法において、及び第5a図に示すように、微細構造化ライナー〔８〕を用いて、このような被膜の第一の製造方法に適合した別の剥離ライナー〔13〕により運ばれている溜〔11〕から塗布した接着剤層〔12〕上に微細構造をエンボス加工する。ライナーの微細構造化面〔8a〕を、ローラー、プラテン又はライナーの微細構造化面〔8a〕を接着剤層面〔12a〕に圧縮する他の手段により接着剤層〔12〕にエンボス加工する。もし利用する剥離ライナーが可撓性であるならば、第5b図に示すように、２つの剥離ライナー〔８〕と〔13〕との間に接着剤層〔12〕を巻き取ってロール状にすることにより微細構造化面は付与できる。上記で説明した内巻きテープロールの実施態様と同様に、接着剤層〔12〕と微細構造化ライナー〔８〕との間の密着とそれらの間にかけられる圧縮力が、これらの接着剤層に微細構造化面を付与するのに十分である。ロールを第5c図に示すように巻きだすときに、用途や接着剤トランスファー被膜の要件に応じてどちらかの剥離ライナーを除去して接着剤層の所望の面（平面〔12b〕か微細構造化面〔12c〕）を露出してもよい。

第3a図～第3c図に示すように、微細構造化成形用具ではなく微細構造化剥離ライナー〔８〕の微細構造化面〔8a〕上に接着剤層〔６〕を塗布することにより、微細構造化トランスファー被膜の第四の製造方法を同様に行うことができる。もし微細構造化ライナー〔８〕の両面〔8a〕及び〔8b〕が剥離性を有するならば、第3a図の塗布ライナーをそれ自体に巻き取って第3b図に示すようなロールを形成できる。第3c図に示すように、ロールの巻き出しとともに、微細構造化接着剤トランスファー被膜が表面〔6a〕及び／又は〔6b〕を剥離し且つターゲット支持体に適用できる。また、第二剥離ライナーを、巻取りの前に、接着剤層〔６〕の露出表面〔6a〕に適用してもよい。

また、感圧接着剤層の両面に、同一又は異なる微細構造を有する感圧接着剤トランスファー被膜を、これらの方法を変更又は組み合わせることにより形成することもできる。例えば、第一の方法を、接着剤層を微細構造化ライナーに塗布後微細構造化成形用具により接着剤層の露出面をエンボス加工することにより変更できる。別の実施態様では、このようなトランスファー被膜は、同一又は異なる微細構造化パターンを有する微細構造化成形用具又はライナーを用いて層の両面を同時又は順次エンボス加工することにより微細構造化したエンボス加工性接着剤層から作製できる。このような物品は、各支持体への結合が初期に再配置可能でなければならないターゲット支持体を取付けたり、接合したりするのに有用なことがある。各ターゲット支持体への長期接着性は、選択される微細構造及び各ターゲット支持体に対する接着剤層のレオロジー特性に応じて設定できる。

微細構造化成形用具

微細構造化整形用具は、感圧接着剤被膜に構造の付与又は仕上げを行ったり、且つプロセスで連続的に再使用できる手段である。微細構造化成形用具は、平面スタンピングプレスの形態であっても、可逆性若しくは非可撓性ベルト又はローラの形態であってもよい。さ

らに、微細構造化成形用具は、一般的に微細構造化接着剤パターンをエンボス加工、塗布、流延又はプラテンプレスすることにより形成し、且つ完成した微細構造化接着性物品の一部分にはならない道具であると考えられる。
微細構造化成形用具を形成するための広範な方法が、当該技術分野において公知である。これらの方法としては、例えばホトリソグラフィー、エッチング、放電加工、イオンミリング、微細機械加工及び電鋳法が挙げられるが、これらには限定されない。また、微細構造化成形用具は、不規則形状及びパターンを含む種々の微細構造化表面を、架橋性液状シリコーンゴム、放射線硬化性ウレタン等からなる群から選択されるもの等の成形性材料を用いて複製することによるか、種々の微細構造を電鋳により窪み状又は突起状レプリカ中間体又は最終エンボス加工成形用具を形成することにより複製することによっても作製できる。また、ランダムや不規則な形状及びパターンを有する微細構造化金型は、化学的エッチング、サンドブラスト、ショットピーニング又は成形性材料への離散構造化粒子の埋め込みにより形成できる。さらに、微細構造化成形用具のいずれも、米国特許第5,122,902号（Benson）（本出願の譲受人に譲渡）に教示されている方法に準じて変更又は修正できる。最後に、微細構造化成形用具は、粘着層からきれいに分離できなければならない。

微細構造化基材及びライナー

典型的に、微細構造化基材及びライナーは、微細構造を接着剤に伝えるプロセスに耐えることができるとともに、微細構造化接着剤層からきれい取り去ることができる十分な構造的一体性を有するエンボス加工性又は成形性材料からなる群から選択される材料から作製できる。微細構造化ライナーを構成できる好ましい材料には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエテル、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル及びポリフッ化ビニリデン等のプラスチックからなる群から選択されるものだけでなく、このようなプラスチックを塗布又は積層した紙や他の支持体などがあるが、これらには限定されない。これらのエンボス加工性塗布紙又は熱可塑性フィルムは、シリコン化したり、剥離特性を向上させる処理に附したりすることがある。本発明のテープ及びトランスファー被膜の製造方法の説明のところに記載したように、用いられる方法及び最終物品の要件に応じて、基材又はライナーの一方又は両面は、剥離性を有しなければならない。
微細構造化ライナー及び基材は、多数のソースから市販されている。このようなものの具体例としては、例えばP/S Substrates社、Schoeller Technical Papers社及びP.W.A.Kunstoff社から市販されているもの等の種々の密度の微細構造化ポリエチレン及びポリプロピレン塗布紙ライナーが挙げられるが、これらには限定されない。

微細構造化面の形状

微細構造化成形用具、ライナー、基材並びに最後には本発明の微細構造化感圧接着テープ及びトランスファー被膜は、複数の突出形状を有する。ここで使用される用語「突出形状」とは、それぞれ突起（凸）形状及び窪み（凹）形状を有する微細構造化接着剤を提供する突起形状と窪み形状の両方を含む。これらの形状は、一般的に微細構造技術に精通している者によって「窪み状（negative）」又は「突起状（positive）」構造と称されている。各形状は、接着剤の厚さを最小限とし、対称パターンの微細構造化接着剤パターンサイズの密度の増加及び接着性レベルを制御するために、典型的には高さが約2.5μm（0.0001″）～約375μm（0.015″）、好ましくは約25μm（0.001″）～約250μm（0.010″）、最も好ましくは約25μm（0.001″）～約125μm（0.005″）でなければならない。
微細構造化成形用具、基材若しくはライナー及びそれから作製される微細構造化感圧接着性物品における形状は、異なることができる。形状としては、例えば半球体、プリズム（正方形プリズム、長方形プリズム、円筒形プリズム及び他の類似多角形形状）、ピラミッド、楕円及び溝からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらには限定されない。突起又は窪み形状、即ち、それぞれ凸型半球体又は凹型半球体を用いることができる。好ましい形状には、パターン密度、付着性能及び微細構造化パターン形成又は現像の容易性の面から、半球体、ピラミッド（キューブコーナー、四面体等）及び「V」溝からなる群から選択されるものなどがある。例示した形状は完全に非切頭形であるが、切頭形状も本発明の物品には適当であると思われる。微細構造化ライナーの形状は、系統的に形成し

てもよいし、ランダムに形成してもよい。
形状の横寸法の限界は、突起形状の高さか窪み形状の深さに対する接着剤の連続層の平面に平行な形状の最大顕微鏡的寸法の比として定義される横アスペクト比（LAR）を使用することにより説明できる。LARが大きすぎると、微細構造化の利点が得られない短いスクワット形状となる。LARが小さすぎると、感圧接着剤の低い曲げ弾性率（及びしたがって形状の低曲げ剛性）のために直立しない高くて狭い形状となるであろう。即ち、LARが小さすぎると典型的な感圧接着剤のレオロジー特性とならず、一方、LARが大きすぎると、従来の感圧接着テープの範囲に近づく。LARの典型的な限界は約0.1～約10であり，最も好ましくは約0.2～約５である。
最も近接する形状間距離は、中心間最近接距離とLARについて定義した形状の最大横方向顕微鏡的寸法との比により与えられる間隔アスペクト比（SAR）で規定できる。SARがとることができる最小値は、１（隣接形状の側面が接触しているのに相当する）である。この値は、形状の上の方向にテーパーが付いている半球体及びピラミッド等の形状に最も有効である。ロッド、正方形プリズム、長方形プリズム、逆円錐形、半球体及びピラミッド等のテーパーの付いていない形状や逆にテーパーが付いている形状については、SARが１を超えるようにして、形状の上面の周囲が接触せず且つ新しい平面を形成するようにしなければならない。SARの典型的な上限は、1.9であり、より望ましい上限は1.5であり、最も好ましい上限は1.1である。
もしSARが大きすぎると、突起形状は表面より上の残部のPSAを支持できないことがある。これにより、形状寸法だけを用いて算出したよりもPSAとターゲット支持体との間の接触がより広い領域で生じる。即ち、突起形状間に「ランド」を含んでなる接着剤が垂れるか屈曲し、ターゲット表面と接触することになる。窪み形状間に表面を含んでなる接着剤は、高SARでこのように大きな連続平面を含んでなり、形状が剥離力の変化には無関係となる。突起形状又は窪み形状のどちらの場合も、極端な場合には、SARが大きいと実質的に平面な接着剤となる。
非対称パターンは、複数のSARにより定義できる。複数のSARの場合、全てのSARは、上記であげた制限に準じなければならない。
例えば、一つのSARは、テープ又はトランスファー被膜の縦方向における形状幅と最近接距離の両方に関するものでよく、これは、SAR_{md}と称することができる。同様の方法で、テープ又はトランスファー被膜の横（又は横断）方向における形状幅及び最近接距離の両方に関する横方向比（SAR_{ed}）を定義できる。縦方向に走る平行Ｖ溝等の一つの横方向顕微鏡的寸法を有するパターンの場合には、幅と最近接距離の両方が無限大となり、SAR_{md}が１となる。
形状を含んでなる塗膜又はライナーの表面積率は、平面とは異なり、概略下式で与えられる：
被覆面積率＝100/（SAR_{md}×SAR_{ed}）
Ｖ溝等の一次元形状については、SAR_{md}＝１、SAR_{ed}値が１、1.1、1.5及び1.9の場合には、被覆面積率がそれぞれ100%、91%、67%及び53%となる。縦方向及び横方向に等しく間隔をあけて配置した半球体、ピラミッド等の対称二次元形状については、SAR_{md}はSAR_{ed}と等しく、SAR値が１、1.1、1.5及び1.9であると、被覆面積率がそれぞれ100%、83%、44%及び28%となる。SAR_{md}がSAR_{ed}と等しくない一般的な非対称の場合では、被覆面積値は、場合に応じて上記式を用いて算出しなければならない。しかしながら、上記で説明した何れか一つの方向におけるSARの値についての限定が適用される。上記式は指針であり、正確には、凹角形状やランダム形状又はサイズの同一表面上における異なるサイズ及び形状の混合等の極めて非均一なパターンには適用されないことに留意しなければならない。

微細構造化感圧接着剤の一般的な性質

平滑（平面）な接着剤が、平面ターゲット支持体への接着性において経時的変化を受ける場合には、少なくとも２つの影響が生じる可能性がある。これらのうちの一つは、接着剤表面のターゲット支持体に対する化学的親和性の変化である。これは、界面の方向又は界

面から離れる方向への高分子鎖の移動により生じる。これらの影響の第二は、ナノメータースケールでポリマーが流動して、支持体の表面の凸凹を受容することである。このスケールでの表面湿潤の増強は、現在のところ光学的には検出できない。
微細構造化接着剤の接着性の時間への依存性は、第三の影響及びおそらく第四の影響が上記２つの影響とともに作用することによる可能性がある。この第三の影響は、２つの材料の表面親和性と接着剤における弾性拡幅力との間のバランスに反応した構造形状の変化である。この形状変化は、本発明の微細構造に関しては、マイクロメーターのオーダーのサイズスケールについて生じるであろう。第四の影響は、ターゲット支持体にシールされる窪み形状内に空気がトラップされることである。このトラップされた空気は、粘着剤表面をターゲット支持体表面から遠ざけ、表面湿潤を損なう。これと同様の機構により、空気をポケットにトラップするように不注意に平滑な支持体にローリングした平面粘着剤においても接着性が損なわれることに留意しなければならない。
特定の突出形状について突起状を選択するか窪み状を選択するかによって、得られる微細構造化接着剤面の引きはがし粘着力特性に影響を及ぼす。突起状半球体及び突起状ピラミッド等の一定の突起形状は、初期接触部（例えば、ピラミッドの先端）は、断面が残りの突出形状よりも小さいようにターゲット支持体に接触させる。これらの場合には、接着剤の選択が微細構造化接着剤被膜の長期特性を決定する上で臨界的である。もし微細構造化接着剤被膜とターゲット支持体との間の付着力が、被膜を支持体に適用したときに変形する微細構造化接着剤の部分の弾性回復力よりも強いような性質を有する接着剤を選択するならば、経時的に湿潤が増加してそれに応じて引きはがし付着力レベルが増加する。また、もしターゲット支持体と接触している粘着剤部分と支持体との間の接着力が、粘着剤被膜の微細構造化部分の弾性回復力と釣り合うような性質を有する粘着剤を選択するならば、湿潤はほぼ一定のままであり、それに対応して引きはがし粘着力レベルは、経時的に大きくは変化しないであろう。
最後に、もし微細構造化感圧接着剤被膜と支持体との間の接着力が被膜を支持体に適用したときに変形する微細構造化接着剤の部分の弾性回復力よりも弱いような性質を有する感圧接着剤を選択するならば、湿潤が経時的に減少し、それに対応して引きはがし付着力レベルが減少することがある。
円筒状突出形やキューブ状突出形（キューブの全面が支持体と接触する）等の非テーパー付き突起形状では、接触点での横方向寸法（断面）及びベースだけでなく突出形状の全長も同じであるので、経時的に接着性が増加するとは思われない。
窪み状半球又はピラミッド突出形状では、上記したように、引きはがし粘着力が経時的に顕著に増加する微細構造化面が形成されない。これらの窪み状突出形状は、初期のの段階では支持体に接触しない突出形状における粘着剤が、経時的にターゲット支持体を完全には湿潤せず、したがって引きはがし粘着力が経時的に認められるには増加しないような粘着剤分布を有する。
感圧接着剤
本発明の目的に有用な感圧接着剤には、微細構造化成形用具、基材又はライナーによりエンボス加工された後や、微細構造化成形用具、基材又はライナー上に塗布し、続いてそこから除去した後にも微細構造化面を保持することができるものなどがある。使用される特定の感圧接着剤は、微細構造化感圧接着性物品を製造するのに使用される微細構造化法や、最終製品に要求される短期及び長期剥離特性に依存する。最後に、有用な微細構造化感圧接着剤層は、接着テープ又はトランスファー被膜を最終的に利用する前に輸送、貯蔵及び取扱いを行うに十分な時間微細構造化面を保持できなければならない。
エンボスプロセスを使用するときには、微細構造化成形用具、基材又はライナーにより設定されるパターンにより連続接着剤表面上に微細構造が付与される。即ち、エンボスプロセス条件下で流動し軟化し、且つ微細構造化面を付与するのに熱を必要とするならば冷却したときに、微細構造化パターンを維持する感圧接着剤が必要である。特に、これによく適したものには、米国特許第3,635,752号及び第4,136,071号（Korpman）、第3,880,953号及び第3,953,692号（Downey）に記載されている粘着付与接着剤等のスチレン－イソプレ

ン－スチレン、スチレン－ブタジエン－スチレン及びスチレン－エチレン－／ブチレン－スチレンブロック共重合体からなる群から選択されるものを含む熱可塑性ブロック共重合体感圧接着剤であるが、これらには限定されない。より好ましくは、米国特許第4,554,324号（Husman等）に記載のもの等のグラフト化高ガラス転移温度（Tg）ポリマーセグメント（用途温度よりも高いが、処理温度よりもかなり低いTg）で変性したアクリルポリマー粘着剤をエンボス加工できる。Husman等は、強化高Tgポリマー成分をアクリレート鎖に付加又はグラフトすることにより、ソフトアクリレート主鎖を化学変性して凝集強さと、高粘着性と、低溶融粘度との必要なバランスが得られるホットメルト加工性アクリレートPSAを記載している。これらの高Tgペンダント成分により、組成物の溶融粘度を顕著に増加することなくより低温で接着剤の凝集強度を高めるガラス状ドメインを形成することにより「物理的架橋」が提供される。これら両方の種類の接着剤は、形態学的性質又はそれらの高Tgセグメントにより、熱可塑性挙動を示して、加工温度で軟化し、冷却したときに硬化する。高Tgポリマー成分は、典型的にはTgが約20℃を超え、分子重量が約2000～30000の範囲である。これらの高Tgポリマー成分により形成されるガラス状ドメインは、プロセス条件下で流体様となり、冷却したときに凝集してガラス状ドメインを再形成し、熱可逆性物理的架橋部位としての役割を果たす。

本発明のエンボスプロセスに有用な感圧接着剤組成物は、最終用途並びに微細構造化テープ及びトランスファー被膜を作製するのに利用される製造方法又は条件に応じて、溶液、エマルジョン若しくは分散液又はホットメルト塗膜の形態でよい。好ましくは、無溶媒型及び／又はホットメルト塗布性感圧接着剤組成物が用いられる溶媒型又は水性感圧接着剤組成物をエンボス加工法のいずれかに用いるならば、粘着層を乾燥工程に附して、エンボス加工前にキャリア液体の全て又は大部分を除去しなければならない。

微細構造化成形用具、基材又はライナー上に感圧接着剤を塗布することを含む方法により製造される微細構造化感圧接着テープ及びトランスファー被膜は、種々の接着剤処方及び塗布法を用いてもよい。この方法の主要な制限は、塗膜が、微細構造化成形用具、基材又はライナーのパターンに流動し且つ微細構造化成形用具、基材又はライナーにおける空気と容器に置換するように、粘着剤の粘度を十分に低く維持することである。上記した粘着付与ブロック共重合体粘着剤及び高Tgマクロモノマー変性アクリルポリマー感圧接着剤等のホットメルト加工できる感圧接着剤は、微細構造化ライナー上に直接押出しできる。もしこの塗布法を使用するならば、押出ダイ温度は、これらの接着剤のガラスドメインを軟化させて接着剤をライナーの微細構造化形状に流動させるに程度に十分に高くなければならない。接着剤は、塗膜が接着剤の熱可塑性成分のガラス転移温度より下の温度に到達するとすぐに凝集強度が高くなる。

また、濃厚溶液、エマルジョン又は分散液から流延される他の種類の感圧接着剤組成物も、これらの方法に準じて微細構造化成形用具、基材及びライナー上に塗布できる。このような接着剤組成物としては、例えば有機溶媒系アクリル樹脂、水性アクリル樹脂、シリコーン系接着剤、天然ゴム系接着剤及び熱可塑性樹脂系接着剤からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらには限定されない。有機溶媒系又は水性接着剤組成物を用いるときには、微細構造化成形用具、基材又はライナー上への塗布後に乾燥工程に附して、塗膜からキャリア液体を蒸発させなければならない。これらの場合において、微細構造化ライナーの多少変形したパターンが接着剤塗膜に付与される。適当なキャリア液体は、接着剤及びライナーに不活性であり、且つ塗膜及び乾燥に悪影響を及ぼさないものである。このようなキャリア液体としては、例えば水及びエチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶液並びにそ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、これらには限定されない。粘着剤溶液の濃度に応じて、接着剤層の微細構造化面は、乾燥収縮により、成形用具、基材又はライナーの微細構造とは異なるであろう。したがって、溶液、エマルジョン又は分散液から流延される接着剤から得られる微細構造化面の収縮を最小限とするために、接着剤が微細構造化ライナーの形状に流動するに十分低い粘度がえられる限り、キャリア液体の濃度をできるだけ低くしなければならない。

最後に、微細構造化成形用具ライナー又は基材の形状に追従するに十分に塗布可能な粘度

を有する光開始剤を含有する予備重合放射線硬化性アクリレート感圧接着剤シロップは、上記方法に準じて微細構造化成形用具、基材又はライナー上に塗布できる。酸素を含有しないか、酸素をほとんど含有しない雰囲気を維持しながら、このような光重合性シロップは、微細構造化成形用具、ライナー又は基材上に塗布後、米国特許第4,181,752号（Martens等）に記載のようにして紫外線を照射することにより硬化してもよい。このようにして作製される微細構造化感圧接着性物品の主要な要件は、塗布工程後に、接着剤層を紫外光源に照射できなければならないことである。この要件を満たすために、接着剤の露出面が存在しない限り、微細構造化プロセスに用いられる基材、ライナー又は微細構造化成形用具の少なくとも一つは、紫外線を透過して微細構造化接着剤層に紫外線を照射できるものでなければならない。

感圧接着剤のレオロジー特性

本発明の微細構造化感圧接着剤の剥離特性は、使用される接着剤配合物の表面パターン及び化学的性質に依存することとは別に、接着剤のレオロジー特性の調整によっても制御できる。架橋度は、感圧接着剤被膜の長期流動及び被着体のさらなる湿潤を選択的に制御することにより感圧接着剤レオロジーを調整するための一つの手段である。本発明の微細構造化感圧接着剤は、熱又は放射線により架橋して共有的に架橋網状構造を形成し、接着剤の流動性を変更することができる。別法として、上記した熱可塑性粘着付与ブロック共重合体及び高Tgマクロモノマー変性アクリルポリマー感圧接着剤の物理的架橋特性を使用することもできる。これらの熱可塑性塗膜は、放射線、好ましくは電子線照射してさらに架橋するか、高Tgポリマーセグメントの割合い及び／又は分子量に応じて配合して、これらの接着剤のガラス状ドメインに応じて長期の接着剤の流動程度を制御できる。

数多くの用途において、PSAの物理的架橋（ポリマー系に共反応熱可塑性成分を存在させることにより）で十分であるが、微細構造化感圧接着剤を、PSA塗膜を永久（化学的）架橋させる種々のプロセスに附することができる。

架橋剤を、全ての種類の接着剤配合物に添加できるが、塗布及び加工条件に応じて、硬化を熱又は放射線エネルギーによるか、湿気により活性化できる。架橋剤の添加が望ましくない場合には、もし必要ならば、電子線を照射して微細構造化接着剤を架橋できる。

架橋度は、特定の性能要件を満足するように制御できる。例えば、初期接着性が低く、その後接着剤が増加しなければならないPSA塗膜の場合には、化学的架橋剤は必要とせず、低度の物理的「架橋」が必要とされる。永久再配置可能な接着剤の場合には、ある程度の化学的架橋が望ましいことがあるが、接着剤の粘着性に悪影響を及ぼさないためには、低く保たなければならない。しっかりと架橋した接着剤は、ゴム状弾性が増加し、したがって経時的にターゲット支持体から分離し易くなる。

PSAは、任意にさらに一種以上の添加剤を含んでなる。重合法、塗布法、最終用途等に応じて、開始剤、フィラー、可塑剤、粘着付与剤、連鎖移動剤、繊維状強化剤、織布、不織布、発泡剤、酸化防止剤、安定剤、難燃剤、増粘剤及びそれらの混合物から選択される添加剤を使用できる。

基材は、従来テープ基材として利用されているいずれの材料でもよいし、他の可撓性材料でもよく、基材に関する唯一の制限は、基材が本発明の方法の一部で使用される熱エンボスプロセスにより劣化したり変形したりしない程度の十分な熱安定性を有することである。このような基材には、ポリ（プロピレン）、ポリ（エチレン）、ポリ（塩化ビニル）、ポリエステル〔例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）〕、duPont社製Kapton（商標）等のポリアミドフィルム、セルロースアセテート及びエチルセルロースからなる群から選択されるものがあるが、これらには限定されない。また、基材は、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス又はセラミック材料から選択される材料（これらには限定されない）を含む合成又は天然材料の糸から形成した織布でもよいし、天然若しくは合成繊維又はこれらのブレンドの気流式ウエブ等の不織布でもよい。さらに、基材は、金属、金属化高分子フィルム及びセラミックシート材料からなる群から選択される材料から形成されてもよい。

本発明の物品及び方法で用いられるPSA組成物は、そのまま、押出し、同時押出し若しくはホットメルト法、通常の塗布装置を用いてロールコーティング、ナイフコーティング、

カーテンコーティング等により基材に塗布できる。
試験法
引きはがし付着力
〔基準:ASTM D3330－78 PSTC－１（1975年11月）〕
引きはがし付着力は、試験パネルから塗布した可撓性シート材料を引きはがすのに必要とする力であり、特定の引きはがし角度及び速度で測定したものである。実施例においては、この力は、塗布シートの１デシメートル当りのニュートン（N/dm）で表される。相対湿度50％、22℃の条件で試料を平衡化した後、試料をガラス試験表面に適用後、その直後及び経時的（24時間保持）引きはがし粘着力を測定した。手順は、以下の通りであった：
1.幅12.7mmの塗布シートを、透明なガラス板の水平面に、少なくとも12.7線cmしっかりと接触させて適用した。このストリップを適用するのに2kg硬質ゴムローラーを使用した。
2.塗布ストリップの自由端をそれ自体ほぼ接触するまで折り返して、引きはがし角が180°となるようにした。自由端を、粘着テステースケールに取り付けた。
3.ガラス試験板を、板をスケールから一定速度2.3m/分で移動させて離すことができる引張試験機のジョーにクランプした。
4.テープがガラス表面から剥離されたときのスケールの読み取り値（ニュートン）を記録した。データは、試験中に観察した一連の数の平均値で示した。
湿潤率
この手法により、粗面化接着剤の平滑透明な支持体上への湿潤を検討する。この手法で使用するハードウエアは、立体顕微鏡（SZH－ZB、オリンパス社製）、顕微鏡に取り付けたビデオカメラ（4815型、Cohu社製）、同軸縦型イルミネーター（TL2型、オリンパス社製）及びコンピュータが画像を取込み且つデジタル化できるようにするビデオデジタル化ボード（PCVISIONplus（商標）、Imaging Technologies社製）を取付けたコンピュータ（Vectra（商標）QS/20、ヒューレットパッカード社製）からなる。このような画像は、続いて保存し、市販のソフトウエアパッケージ（JAVA（商標）、Jandel社製）により解析できる。同軸縦型イルミネーターは、レンズ（即ち、光学軸）を介して光を送って対象物を照らすものである。この光は、顕微鏡の平面対物レンズの端部に取り付けた円形ポラライザーを通過する。実際の手順は、以下の通りである。
1.接着テープをガラス（又は他の光学的に透明且つ平坦な）表面上に再現可能な方法で適用する。
2.ラミネートを、接着剤／ガラス界面が立体顕微鏡を介して見れるように位置させる。
3.ガラスが光学軸に対して垂直となるように試料を調整する。
4.円形ポラライザーを調節して光強度とコントラストを調整する。
5.画像解析ソフトウエアを用いて、画像を取込み、デジタル化する。
6.ソフトウエアの受光のグレー値を、湿潤部に相当するグレー値（即ち、輝度レベル）のみを受光するように設定する。
7.総画像面積に対する総湿潤面積の百分率を分析する。
この手法では、両方とも経時的に接着剤試料の湿潤パターンを監視し、経時的に単一結合試料の湿潤率を測定できる。下表に示した湿潤率値は、適用後に種々の時間経過後に接着剤／ガラス支持体の同一位置でとった画像から得たものである。
略語及び商品名
以下の略語及び商品名を、本明細書で使用する。
IOA:イソオクチルアクリレート
AA:アクリル酸
PS/マクロマー：末端メタクリレート基を有するポリスチレン
ACMAS:アクリルアミドシロキサン
MW:数平均分子量
微細構造化成形用具の製造
実施例１－10K ACMAS及び35K ACMAS成形材料の製造
両末端にエチレン性不飽和基を有するジアミノ官能ポリシロキサンを、以下で説明する米

国特許第5,091,483号（Mazurek等）に記載の方法により製造した。温度計、機械式攪拌機、滴下漏斗及び乾燥アルゴン導入口を備えた500ml3つ口丸底フラスコに、予めアルゴンで10分間パージしたビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン7.74gとオクタメチルシクロテトラシロキサン（D_4）36gとを入れた。このフラスコの内容物を油浴で80℃に加熱した後、微量（約0.03～0.05g）の無水３－アミノプロピルジメチルテトラメチルアンモニウムシラノレート触媒をスパチュラでフラスコ内容物に添加した。反応混合物を80℃で攪拌したところ、攪拌30分後にかなり粘性となった。気相クロマトグラフィー（VPC）により、末端ブロッカーが完全に消失していることが分かった。得られた反応混合物（アミノプロピル末端基を有する数平均分子量が1,500であるポリシロキサンと、環状シロキサンと、活性触媒とからなる）に、アルゴンでパージした$D_4$310gを６時間かけて滴下したところ、さらに粘度が上昇した。反応フラスコの内容物を、80℃で一晩維持した。150℃で30分間加熱することにより触媒を分解し、そして生成物を、もはや揮発物が留去されなくなるまで圧力0.1mm、140℃でストリッピングして（約30分間）、無色透明粘性油310g（理論収率の88％）を得た。酸滴定により求めた生成物の数平均分子量は、10,000であった。末端ブロッカーとD_4との比を変化させる以外はこの方法により、数平均分子量が35,000であるシリコーンジアミンも調製した。

上記説明に準じて調製したアミノプロピル末端ポリジメチルシロキサン100g（0.01モル）と、米国特許第4,777,276号（Rasmussen等）に記載のようにして調製したビニルジメチルアズラクトン（VDM）2.78g（0.02モル）とを室温で十分に混合することにより、両末端にアクリルアミド基（ACMAS）を有し且つ数平均分子量が約10,000であるポリジメチルシロキサンを調製した。反応が進行するにつれて、反応混合物の粘度が増加した。VDMでのキャッピング前後に二官能ポリシロキサンの数平均分子量を前駆体の酸滴定により測定し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により確認した。同様にして、35,000MW ACMASを調製した。

実施例２

本実施例では、実施例１で調製した微細構造化成形用具製造用ACMAS材料の配合と、本発明の粘着剤に微細構造を付与するのに使用される微細構造化成形用具の製造について示す。10,000MW ACMAS（5.0g）を35,000MW ACMAS（5.0g）及び２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン（商品名Darocur（商標）1173、EM Industries社製）0.02gと混合し、微細構造化面に対して厚さ2mmに塗布した。塗膜の非構造化面をポリエステルフィルムで被覆した後、混合物に、紫外線を2.6mW/cm^2（Sylvania Blacklight）で10分間照射し、金型を微細構造化面から分離した。

以下の微細構造化面を用いて、以下の微細構造化成形用具を製造した。

実施例３－凸半球（突起形状）

表面形状として凸半球を有する微細構造化成形用具を、米国特許第4,025,159号（McGrath）に準じて作製したガラス微小球埋め込みライナーから以下の方法により作製した。約50～80μmのガラス微小球を、紙に担持した厚さ25μmのポリエチレン層に標準法により直径の約40％まで埋め込んだ。ガラス微小球をポリエチレンから剥離して、第６図の上平面図に示すような非周期凹半球微細構造化ポリエチレンライナーを残した。次に、ポリエチレンライナーをガラス板に取付け、ガラス板の縁にガスケットを付けた。実施例２に記載の液状シリコーンゴムの層をポリエチレンライナーに塗布及び硬化し、硬化シリコーン微細構造化成形用具をポリエチレンライナーから分離することにより、凸状（即ち、突起状）微細構造を有する微細構造化成形用具を作製した。微細構造化成形用具の突起形状物は、平均形状物高さが約50μm、横アスペクト比（LAR）約2.5、間隔アスペクト比（SAR）約1.5であった。

実施例４－突起形状のキューブコーナー

米国特許第4,558,258号（Hoopman）に記載の方法に準じてキューブコーナー（即ち、三角形ピラミッド）突起状パターンを金属板に微細機械加工することにより、第７図の上平面図に示したような微細構造化原型を製造した。次に、標準法を用いて、微細構造化原型のニッケル電鋳レプリカ（即ち、窪み形状物を有する）を形成した。実施例２に記載のよう

な液状シリコーンゴム層を微細構造化ニッケルレプリカ上に塗布及び硬化し、硬化微細構造化成形用具を電鋳レプリカから分離することにより、表面に突起形状のキューブコーナーを有する微細構造化成形用具を作製した。得られた微細構造化成形用具の突起形状物（第８図の断面図に示したようなもの）は、平均形状物高さが約62.5μｍであり、横アスペクト比（LAR）が約２であり、間隔アスペクト比（SAR）が約１であった。

実施例５－窪み形状のキューブコーナー

実施例２に記載のような液状シリコーンゴム層を、実施例４のニッケル電鋳を複製することにより形成した突起形状第二ニッケル電鋳レプリカ上に塗布及び硬化することにより、表面に窪み形状のキューブコーナーを有する微細構造化成形用具を作製した。第二ニッケル電鋳から硬化シリコーン材料を分離した後、窪み形状（第９図の断面図に示したようなもの）は、平均形状深さ62.5μｍ、横アスペクト比（LAR）約２及び間隔アスペクト比（SAR）約１である微細構造化成形用具を形成した。

以下の微細構造化ライナーを作製し、微細構造化PSAの製造に使用した。

実施例６－Ｖ形溝

以下の方法により、微細構造化成形用具としても使用された微細構造化ライナーのロールを連続法により作製した:V形溝（形状物高さ＝50μｍ、横アスペクト比（LAR）＝２、間隔アスペクト比（SAR）＝１）を有する微細構造化ロールを、微細加工用具を用いて機械加工性支持体に作製した。次に、実施例２の液状シリコーンゴムを未プライマー処理ポリエステルフィルムに塗布し、シリコーンゴムを微細構造化ロールにより同時エンボス加工し、高強度紫外光を照射して硬化した。この工程により、微細構造化ロールの表面形状を複製した微細構造化ライナーを得た。

実施例７－凹形半球

実施例３に記載の凹形微細構造化ポリエチレンライナーの微細構造化面上に紫外線硬化性エポキシシリコーン剥離層を堆積させることにより、表面に窪み半球形状を有する微細構造化ライナーを作製した。微細構造化ライナーの窪み形状は、平均形状深さ約50μｍ、横アスペクト比（LAR）約2.5及び間隔アスペクト比（SAR）約1.5であった。

接着剤組成物の調製

実施例８－ポリスチレンマクロマーの調製

平均分子量10,000のメタクリレート末端ポリスチレンポリマーモノマーを米国特許第4,554,324号（Husman等）に準じて作製した。このモノマーについて、以下説明する。機械式攪拌、ガス導入口、冷却器、添加漏斗及び温度計を備えた火炎乾燥５リットルガラス製５つ口フラスコを、乾燥アルゴンでパージし、そして予めポリスチレンリチウムから蒸留したシクロヘキサン2100gを入れた。シクロヘキサンを50℃に加熱し、第二ブチルリチウム1.17モル濃度シクロヘキサン（23.4ミリモル）溶液20mlを、シリンジによりフラスコに添加した。精製スチレンモノマー（175g）を一度にフラスコに添加して、発熱反応を生じさせた。冷却により温度を74℃未満に保持した後、次の１時間の間、冷却混合物を約50℃に保持した。その後、混合物を40℃に冷却し、予め水酸化ナトリウムを通過させた塩化エチレンを、ポリスチリルリチウムの赤色が淡黄色に変化するまで激しく攪拌しながら導入した。そこですぐに、反応を、酢酸1.4g（23.4ミリモル）で停止させた。反応混合物を乾燥空気で飽和し、２－イソシアネナトエチルメタクリレート10.9g（70.2ミリモル）とジオクタン酸錫触媒４滴を添加し、得られた混合物を60℃まで加熱し、この温度で14時間保持した。

その後、混合物を冷却し、ポリマーをメタノール30リットルで沈澱させ、真空乾燥して、数平均分子量9,600、重量平均分子量10,464、及び通常のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した多分散度1.09であるメタクリレート末端ポリスチレンモノマー170g（収率97％）を得た。

実施例９－「硬質」感圧接着剤の調製

イソオクチルアクリレート84重量部、アクリル酸６重量部及び実施例８のメタクリレート末端ポリスチレン重合性単量体10重量部からなる共重合体からなる高ガラス転移温度（Tg）グラフトポリマーセグメントを高濃度で有する熱可塑性感圧接着剤（即ち、「硬質」感

圧接着剤）を、米国特許第4,554,324号（Husman等）に記載のようにして調製した。
ガラス反応瓶に、イソオクチルアクリレート14.8g、アクリル酸1.2g、実施例３のメタクリレート末端ポリスチレンマクロマー2.0g、カーボンテトラブロミド0.5gとイソオクチルアクリレート99.5gからなる原液2.0g、酢酸エチル30g、及び2,2'－アゾビス（イソブチロニトリル）ラジカル開始剤（“VAZO"64、E.I.DuPont社製）0.06gを入れた。反応瓶を、窒素でパージし、シールし、55℃の水浴で24時間混転した。
実施例10－「軟質」感圧接着剤の調製
イソオクチルアクリレート92重量部と、アクリル酸４重量部と、実施例８のメタクリレート末端ポリスチレン重合体単量体４重量部との共重合体からなる高Tgグラフトポリマーセグメントを低濃度で有する熱可塑性感圧接着剤（即ち、「軟質」感圧接着剤）を、実施例９と同様に調製した。
実施例11－粘着付与ブロック共重合体感圧接着剤の調製
固形分40重量％溶液を形成するのに十分な量のトルエン中で、スチレン－イソプレン－スチレン（ABA）ブロック共重合体Shell Chemical社から市販されているKraton（商標）D1107）60重量部と固形粘着付与樹脂（Wingtack Plus（商標）、環球軟化点93～100℃、比重25℃で0.93、分子量1100の芳香族炭化水素変性石油樹脂、Goodyear Tire and Rubber社から入手できる）40重量部とを混合することにより、熱可塑性感圧接着剤を調製した。
実施例12－水性アクリル感圧接着剤の調製
水性アクリル感圧接着剤を、米国再発行特許第24,906号（Ulrich）の実施例５のエマルジョン重合法に準じて調製した。蒸留水104重量部と、アルキル化アリールポリエーテルソジウムスルホネートの28％溶液８重量部（Union Carbide Chemicals and Plastics社からTriton X－200（商標）として市販されている）と、イソオクチルアクリレート95重量部と、アクリル酸５重量部と、第三ドデシルメルカプタン0.08重量部との混合物を、窒素でパージし、攪拌しながら30℃にした。次に、過硫酸カリウム0.2部と、重硫酸ナトリウム0.067部とを添加した。重合した後、アクリルポリマー（テトラヒドロフラン溶液としての固有粘度:1.05～1.35）を、エマルジョンから回収し、固形分44.2重量％となるように、ヘプタンとプロピルアルコールの80/20混合物に溶解した。
実施例13－紫外線硬化性感圧接着剤の調製
微細構造化成形用具、ライナー及び／又は基材に対して放射線硬化することにより微細構造化PSAテープを製造するのに使用される放射線硬化性感圧接着剤を、以下のようにして調製した：イソオクチルアクリレート90部と、アクリル酸10部と、2,2－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン（Escacure（商標）－KB－１、Sartomer社より入手）0.04部との混合物を、不活性化し、紫外線（UV）照射下（300～400nm放出90％及び最大351nmであり、放射線強度約１～2mW/cm^{2}の40ワット蛍光ブラックランプ）、約７％の転化率に部分光重合して、約3,000cPsの塗布性シロップを得た。微細構造化成形用具、ライナー又は基材に塗布する前に、Escacure（商標）－KB1 0.1部及び1,6－ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）0.1部を、シロップに添加して十分混合した。
エンボス加工接着剤試料の調製及び引きはがし付着力
実施例14
実施例９の「硬質」熱可塑性接着剤からなる連続層を、37.5μｍ（0.0015インチ）のプライマー処理ポリエステルフィルム上に、ナイフコーターを用いて厚さ62.5μｍ（0.0025インチ）に塗布し、塗膜を、オーブン中60℃で10分間乾燥した。塗布した接着剤を、Carver Laboratory Press Model Aを利用して、実施例５のキューブコーナー微細構造化シリコーン成形用具（窪み形状のキューブコーナー）を用いて、120℃、圧力15,000psiで30分間エンボス加工した。エンボス加工中、シリコーン成形用具と接触している接着剤塗膜を、２枚の金属板の間に配置し、耐熱フォーム層によりクッションを与え、且つアルミニウムスペーサーで包囲して過度の圧力がかかるのを防止した。冷却後、微細構造化感圧接着テープ試料を、成形用具から分離し、切断して25mm幅ストリップとし、ガラスターゲット支持体に対する直後及び経時的180°引きはがし粘着力試験を上記したようにして行っ

た。これらの試験の結果を、表１に示す。

実施例15

テープ試料に実施例10の「軟質」熱可塑性接着剤を塗布した以外は、実施例14と同様にして微細構造化感圧接着テープ試料を製造し、試験した。これらの試験結果を、表１に示す。

実施例16

テープ試料を実施例４の微細構造化成形用具（突起状キューブコーナー）によりエンボス加工した以外は、実施例14と同様にして微細構造化感圧接着テープ試料を製造し、試験した。これらの試験結果を、表１に示す。

実施例17

テープ試料に実施例10の「軟質」熱可塑性感圧接着剤を塗布した以外は、実施例16と同様にして微細構造化感圧接着テープ試料を製造し、試験した。これらの試験結果を、表１に示す。

比較例Ｃ－１

実施例９の熱可塑性接着剤からなる連続層をナイフコーターを用いて厚さ37.5μｍ（0.0015インチ）のプライマー処理ポリエステル上に乾燥厚さ62.5μｍ（0.025インチ）に塗布することにより、比較感圧接着テープ試料を作製した。塗布した平面接着剤をオーブン中60℃で10分間乾燥し、冷却し、切断して25㎜幅ストリップにし、ガラスターゲット支持体に対する直後及び経時的180°引きはがし付着力試験を上記したようにして行った。これらの試験の結果を、表２に示す。

比較例Ｃ－２

テープ試料に実施例10の「軟質」熱可塑性感圧接着剤を塗布した以外は、比較例Ｃ－１と同様にして比較感圧接着テープ試料を製造し、試験した。これらの試験結果を、表１及び表２に示す。

表１

例	キューブコーナー	接着剤	引きはがし付着力(N/dm)	
	（＋／－）	（硬質／軟質）	直後	24 時間後
14	＋	硬質	43.8	4.4
15	＋	軟質	50.3	48.2
16	－	硬質	15.3	4.4
17	－	軟質	17.5	15.3
C-1		硬質	61.3	81.0
C-2		軟質	74.4	63.5

「＋」は、突起状キューブコーナーを示す。

「－」は、窪み状キューブコーナーを示す。

「硬質」は、実施例９の８４／６／１０ＩＯＡ／ＡＡ／ＰＳマクロマー熱可塑性感圧接着剤を示す。

「軟質」は、実施例１０の９２／４／４ＩＯＡ／ＡＡ／ＰＳマクロマー熱可塑性感圧接着剤を示す。

表１に示すデータの解析から、微細構造化感圧接着剤において、２つの主要な力である、接着剤の支持体に対する接着力及び回復弾性力が対抗することが分かる。ターゲット支持

体と小さな接触面積を有するより硬質でより弾性のある接着剤（例えば、実施例16）は自己結合性である傾向があり、経時的に引きはがし付着力が減少することを示している。一方、同じ微細構造化パターンを有するより軟質の接着剤の剥離力は、実施例17におけるように永続性再配置可能性を示す。

突起状形状物（即ち、突出しているキューブコーナー）を有する接着剤の場合には、もっと著しい変化が観察される。実施例15の軟質接着剤では、永久再配置可能性を示すが、ターゲット支持体との接触面積が大きいことから、実施例17よりも初期付着性及び経時的引きはがし付着力より高レベルである。同じ構造でエンボス加工した実施例14の硬質接着剤は、初期付着力が大きいが、付着力が経時的に減少し、24時間後には極めて低くなる。このように、レオロジーと微細構造化表面パターンの両方を制御することにより、本発明の粘着剤、一連の初期再配置可能性と経時的付着力特性を有する接着剤塗膜を得ることができる。

実施例18及び19

これらの実施例は、異なる引きはがし付着力範囲で機能する永久再配置可能性を有する微細構造化感圧接着テープを、同一微細構造について接着剤組成を変化させることにより作製できることを示している。実施例18において、実施例３の微細構造化成形用具（突起状半球）を使用した以外は、実施例14と同様にして微細構造化粘着テープ試料を作製し、試験した。実施例19では、実施例10の「軟質」接着剤を使用した以外は、実施例18と同様にして作製した。凸状半球形状物を有するこれらの試料のガラスからの直後及び経時的引きはがし試験の結果を、表２に示す。湿潤率も、軽い力（0.85ニュートン）とより大きな力（20ニュートン）を加えてガラス表面に適用した後、種々の時間間隔で測定し、記録した。結果を、表３に示す。

実施例20

テープ試料に、実施例11の粘着付与ブロック共重合体熱可塑性感圧接着剤を塗布し、Ｖ溝微細構造化面を有する実施例６の微細構造化成形用具（微細構造化ライナー）を用いてエンボス加工した以外は、実施例14と同様にして微細構造化感圧接着テープ試料を作製した。ガラスターゲット支持体に対する初期付着力と経時的180°引きはがし付着力の両方を測定し、結果を表２に示した。

比較例Ｃ－３

テープ試料に実施例11の熱可塑性感圧接着剤を乾燥厚さ50μｍ（0.002インチ）に塗布した以外は、比較例Ｃ－１と同様にして比較接着テープを作製した。ガラスターゲット支持体に対する初期付着力と経時的180°引きはがし付着力の両方を測定し、結果を表２に示した。

実施例21

以下の実施例では、経時的に付着力が増加する微細構造化感圧接着テープを示す。実施例12の水性感圧接着剤を実施例６と同様にして作製した微細構造化ライナーにナイフコーターを用いて乾燥厚さ50μｍ（0.002インチ）に流延することにより、微細構造化感圧接着テープを作製した。試料をオーブン中60℃で10分間乾燥後、接着剤を、GBCデスクトップラミネーターを用いてプライマー処理ポリエステルフィルムに積層した。続いて、感圧接着テープ試料を、微細構造化ライナーから除去し、ガラスターゲット支持体に適用した。ガラスからの直後及び経時的剥離試験の結果を、表２に示す。また、軽い力（0.85ニュートン）を加えてガラス試験表面に適用した後、種々の時間間隔で湿潤率を測定し、結果を表３に示した。

比較例Ｃ－４

テープ試料に実施例12の水性感圧接着剤を乾燥厚さ50μｍ（0.002インチ）に塗布した以外は、比較例Ｃ－１と同様にして比較感圧接着テープを作製した。ガラスターゲット支持体に対する初期付着力と経時的180°引きはがし付着力の両方を測定し、結果を表２に示した。

実施例22

実施例７の微細構造化ライナーとプライマー処理ポリエステルフィルムとの間に実施例13

の放射線硬化性接着剤を塗布し、この構成物にフィルムを介して抵強度UV光を５分間照射することにより、微細構造化感圧接着テープを作製した。続いて、感圧接着テープ試料を、微細構造化ライナーから除去し、ガラスターゲット支持体に適用した。初期及び経時的180°引きはがし付着力の両方を測定し、結果を表２に示した。また、軽い力（0.85ニュートン）を加えてガラス試験表面に適用した後、種々の時間間隔で湿潤率を測定し、結果を表３に示した。

比較例Ｃ－５

テープ試料に実施例13の放射線硬化性感圧接着剤を厚さ100μｍ（0.004インチ）に塗布した以外は、比較例Ｃ－１と同様にして比較感圧接着テープを作製し、試験した。初期及び経時的180°引きはがし付着力を測定し、結果を表２に示した。

実施例23

以下の実施例では、微細構造化面と接触しているエンボス加工接着剤に室温で圧縮力を加えることによる微細構造化感圧接着テープの製造方法を示す。ポリエステル基材上に実施例12の水性粘着剤からなる層をナイフコーターを用いて厚さ37.5μｍ（0.0015インチ）に塗布し、オーブン中で未構造化テープを乾燥し、実施例６のＶ溝微細構造化ライナーを接着剤層の露出表面を適用することにより、微細構造化感圧接着テープを作製した。この5cm×5cmラミネートの上面に、死荷重73.5ニュートンを16時間かけて、この圧縮力下室温で接着表面をエンボス加工した。ガラスターゲット支持体に対する初期付着力と経時的180°引きはがし付着力の両方を測定し、結果を表２に示した。

表２

例	微細構造	感圧接着剤（実施例番号）	引きはがし付着力(N/dm) 直後	24時間後	変化率(%)
18	半球形（窪み状）	硬質熱可塑性(9)	11.4	8.3	-27%
C-1	平面	硬質熱可塑性(9)	61.3	81.0	+32%
19	半球形（窪み状）	軟質熱可塑性(10)	22.8	19.7	-14%
C-2	平面	軟質熱可塑性(10)	74.4	63.5	-15%
20	V-溝	ブロック共重合体(11)	33.3	52.1	+56%
C-3	平面	ブロック共重合体(11)	106.4	114.3	+7%
21	V-溝	水性(12)	18	41.6	+131%
C-4	平面	水性(12)	35.5	58.9	+66%
22	半球形（突起状）	UV硬化性(13)	129.4	139.4	+8%
C-5	平面	UV硬化性(13)	122.6	170.1	+39%
23	V-溝	水性(12)	23.0	30.6	+33%

表３

浸潤率

例	読み取り値１（初期）	読み取り値２（分）	読み取り値３（分）	読み取り値４（分）
18*	35.4%	34.0% (30)	37.3% (105)	30.5% (310)
19*	38.0%	43.5% (30)	46.1% (105)	47.8% (310)
18**	58.3%	59.8% (30)	59.8% (120)	58.3% (455)
19**	75.3%	71.9% (30)	74.8% (120)	72.2% (455)
21*	43.0%	55.3% (30)	63.8% (90)	68.4% (210)
22*	38.4%	35.5% (120)	36.1% (315)	33.5% (1380)

例	読み取り値５（分）	読み取り値６（分）
18*	34.1% (1240)	**********
19*	51.6% (1240)	**********
18**	50.0% (1440)	**********
19**	69.1% (1440)	**********
21*	72.3% (450)	83.9% (1440)
22*	**********	*********

「＊」は、低力（０．８５ニュートン）加えた場合の試験での湿潤率を示す。
「＊＊」は、高力（２０ニュートン）加えた場合の試験での湿潤率を示す。

実施例18（硬質接着剤を用いた窪み状半球）において、剥離力が経時的に減少する。平面接着剤の類似物である比較例Ｃ－１は、経時的に付着力が増加する。表３のデータから、本実施例に関して、高力及び低力ロールダウン試料は、経時的に湿潤率がわずかに減少することが明らかである。したがって、自体微細構造形状によるものである弾性回復力、付着力の弾性率の増加及び凹半球体内にトラップされた空気が本実施例における他の効果を

支配している。
実施例19（軟質感圧接着剤を用いた窪み状半球）においても、剥離力が経時的に減少する。平面接着剤の類似物である比較例Ｃ－２も、引きはがし付着力が経時的に減少する。表３のデータから、本実施例に関して、高力ロールダウン試料は、経時的に湿潤率がわずかに減少することが明らかである。低力試料は、経時的に湿潤率が増加するが、１日後に得られる湿潤率値は、高力をかけた場合の初期及び最終湿潤率よりも小さい。理論に縛られることを望まないが、ガラスに適用したこの接着剤／形状寸法の組み合わせについて、平衡湿潤率が52％～69％に存在すると思われる。これはより軟質な粘着剤であるが、この場合も、微細構造形状、弾性率及びトラップされた空気により、初期状態と異なる平衡率から回復する。
実施例20（ブロック共重合体接着剤を用いたＶ溝）では、剥離力が実質的に経時的に増加する。比較例Ｃ－３の平面粘着剤は、経時的な付着力の増加がそれほど著しくない。
実施例21（水性接着剤を用いたＶ溝）では、剥離力も実質的に経時的に増加する。平面粘着剤の類似物である比較例Ｃ－４も、付着力が経時的に実質的に増加する。表３のデータから、この実施例に関して、低力ロールダウン試料では、湿潤率が実質的に経時的に増加することが分かる。この系において、化学的親和性、ナノスケール湿潤及びミクロスケール湿潤は、全て経時的に湿潤率が増加するように働く。溝を付けた微細構造により、トラップされた空気は接着剤表面とターゲット支持体との間の界面から逃げるので、トラップされた空気はここでは要因ではない。
実施例22（UV硬化接着剤を用いたＶ溝）では、剥離力は経時的にわずかに増加する。平面接着剤の類似物である比較例Ｃ－５は、付着力が経時的に実質的に増加する。表３のデータから、この実施例に関して、低力ロールダウン試料では、湿潤率が経時的にわずかに減少することが分かる。この処方に関して、紫外線による接着剤の光架橋が回復力を増加する傾向を示し、これが経時的に湿潤を減少するように働くと結論できる。しかしながら、この効果は、平面制御により立証されたように付着力を増加する傾向がある化学的親水性及び／又はナノスケールフロー効果により支配される。この実施例でも、トラップされ空気は、要因ではない。
実施例23（水性接着剤を用いたＶ溝）では、剥離力は経時的に増加するが、平面類似物である比較例Ｃ－４の程度までではない。別法により作製した同様に処方し微細構造化した実施例21のテープ試料は、この実施例と比較したときに、経時的により大きな引きはがし付着力の増加を示している。
種々の修正及び変更が、当業者には、本発明の範囲及び精神から逸脱することなく明らかになるであろう。また、本発明は、本明細書の記載の実施態様には不当に限定されるべきでないことは理解されなければならない。

【図１】

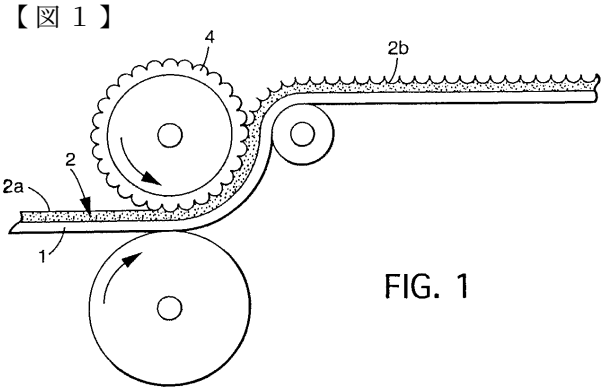


FIG. 1

【図２】

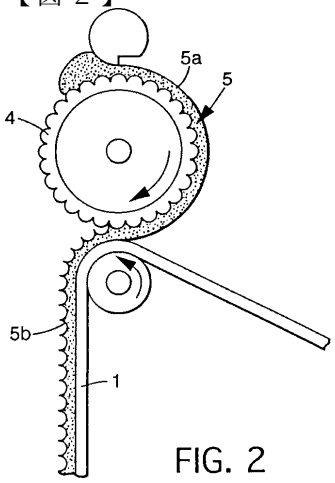


FIG. 2

【図３ａ】

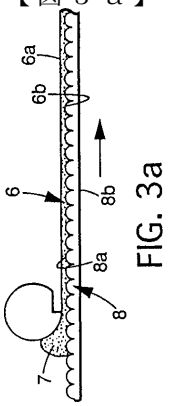


FIG. 3a

【図３ｂ】

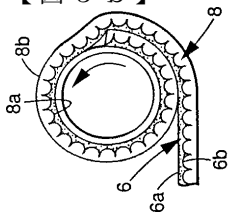


FIG. 3b

【図３ｃ】

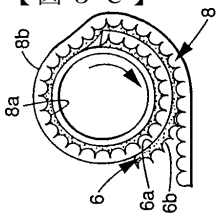


FIG. 3c

【図４ａ】

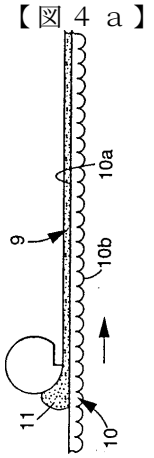


FIG. 4a

【図４ｂ】

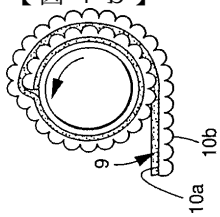


FIG. 4b

【図４ｃ】

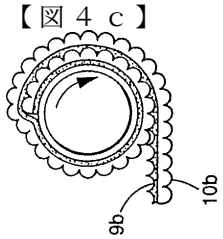


FIG. 4c

【図５ａ】

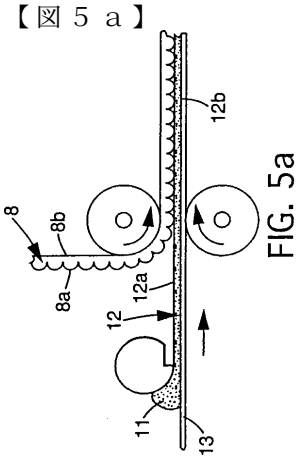


FIG. 5a

【図９】

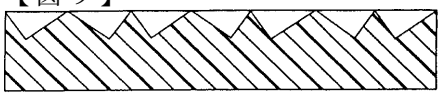


FIG. 9

【図５ｂ】

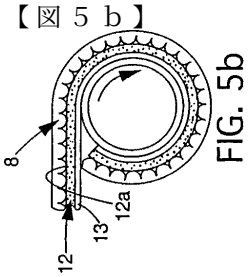


FIG. 5b

【図７】

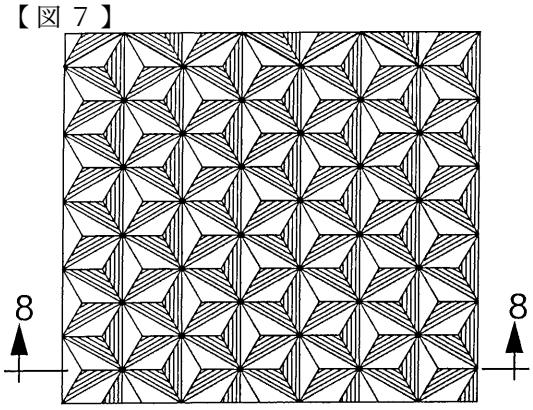


FIG. 7

【図８】

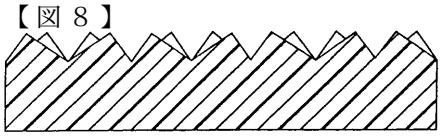


FIG. 8

【図５ｃ】

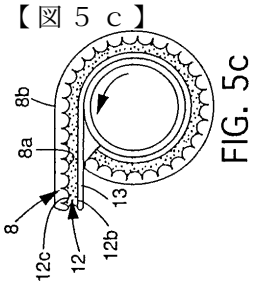


FIG. 5c

【図６】

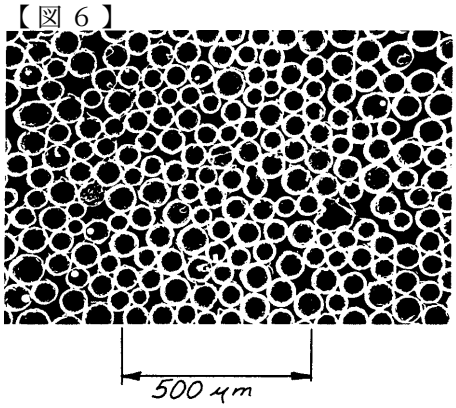


FIG.6

フロントページの続き

(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 マツレク，メジスロウ エイチ.
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 ガルケウィッツ，ロバート ケー.
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 ベンソン，ジェラルド 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）

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 実開平０３－０６７０４３（ＪＰ，Ｕ）
特開昭６３－１９３９８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２４３６７７（ＪＰ，Ａ）
独国特許出願公開第０３４１７７４６（ＤＥ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09J 7/02,5/00,7/00,133/04