

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4558997号
(P4558997)

(45) 発行日 平成22年10月6日 (2010. 10. 6)

(24) 登録日 平成22年7月30日 (2010. 7. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 175/02	(2006. 01)	C O 9 J 175/02
C O 9 J 5/06	(2006. 01)	C O 9 J 5/06
C O 9 J 7/04	(2006. 01)	C O 9 J 7/04
C O 9 J 171/02	(2006. 01)	C O 9 J 171/02
C O 9 J 183/10	(2006. 01)	C O 9 J 183/10

請求項の数 2 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2001-502490 (P2001-502490)
 (86) (22) 出願日 平成11年6月7日 (1999. 6. 7)
 (65) 公表番号 特表2003-501530 (P2003-501530A)
 (43) 公表日 平成15年1月14日 (2003. 1. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/012687
 (87) 国際公開番号 W02000/075210
 (87) 国際公開日 平成12年12月14日 (2000. 12. 14)
 審査請求日 平成18年6月6日 (2006. 6. 6)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (72) 発明者 デイビッド・ジェイ・キニング
 アメリカ合衆国 5 5 1 2 5 ミネソタ州ウッ
 ドベリー、シャーウッド・サークル 6 7 7
 8 番

最終頁に続く

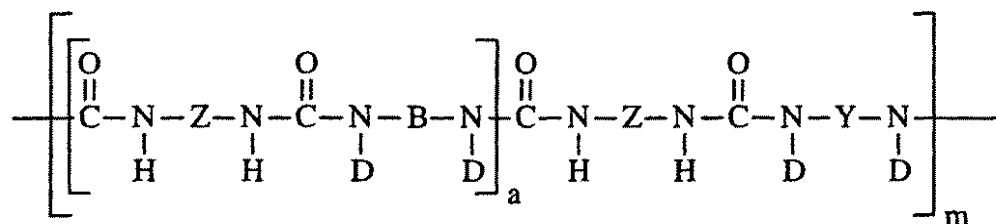
(54) 【発明の名称】 ポリウレア系接着剤、それから製造される物品、ならびにそれを製造および使用する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレア系ポリマーを含んでなる接着剤組成物であって、
 前記ポリウレア系ポリマーが、主鎖中に尿素結合を含むセグメント化コポリマーを含み、
 該コポリマーが、式 I :

【化 1】



(I)

〔式中、

各 B は、独立して、ポリオキシアルキレンであり、

各 D は、独立して、水素、アルキル基、シクロアルキル基およびフェニル基からなる群より選択され、

各 Z は、独立して、アリーレン、アラルキレン、アルキレン、シクロアルキレンまたは

ポリオキシアルキレンあるいはこれらの混合物であり、

各 Y は、独立して、ポリオキシアルキレンであり、

m は、ゼロより大きい整数であり、そして

a は、ゼロまたはゼロより大きい整数である。]

で表される繰り返し単位を有し、

該ポリウレア系ポリマーが、シロキサン単位を含まず、

前記接着剤組成物が、感圧接着剤組成物および熱活性化可能な接着剤組成物のうちの一つである、

接着剤組成物。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の粘着付与剤をさらに含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、一般的には、接着剤の分野に関し、詳細には、ポリウレアをベースとする感圧接着剤および熱活性化可能な接着剤に関する。

【0002】

発明の背景

接着剤は、様々なマーキング、保持、保護、シーリングおよびマスキングの目的に使用されてきた。接着テープには、一般に、バックングまたは基材と、接着剤とが含まれている。接着剤の一つのタイプである感圧接着剤 (PSA) は、多くの用途に対してとりわり好ましい。

【0003】

次の性質：(1) 乾燥粘着性および永久粘着性、(2) 指圧以下での接着性、(3) 被着体への十分な固着能力、ならびに(4) 被着体からきれいに引き剥がすのに十分な凝集強度を含めて、PSA が室温において特定の性質を有することは当業者によく知られていることである。PSA として良好に機能することが明らかにされた物質は、必要な粘弾性を呈するように設計および配合されたポリマーであり、粘着性、剥離接着性、および剪断強度の所望のバランスが得られる。PSA を調製するために最もよく使用されるポリマーは、天然ゴム、合成ゴム (例えば、スチレン/ブタジエンコポリマー (SBR) およびスチレン/イソプレン/スチレン (SIS) ブロックコポリマー)、ならびに種々の(メタ)アクリレート (例えば、アクリレートおよびメタクリレート) コポリマーである。もともと粘着性のあるいくつかの(メタ)アクリレートを除いて、これらのポリマーは、典型的には、感圧性を付与するために適切な粘着付与樹脂とブレンドされる。

【0004】

しかしながら、(メタ)アクリレートの欠点の一つとして、(メタ)アクリレートには、多くの場合、残留(すなわち、未反応)モノマーおよび最終接着剤組成物中の他の低分子量不純物が含まれていることが挙げられる。残留モノマーおよび低分子量不純物は、医療用途およびエレクトロニクス用途のような特定の用途で問題を生じる可能性がある。医療用途およびエレクトロニクス用途では、残留モノマーおよび不純物は、例えば、望ましくない臭気を生じたり、接触する基材/物品 (例えば、ハードディスクドライブ) の汚染原因になったりする可能性がある。

【0005】

それほど多くの報告はなされていないが、Allport and Mohajer in Block Copolymers, D.C. Allport and W.H. Janes Ed., (1973) pp. 443 - 92 に記載のポリエーテル/ポリウレタンポリマーのようなポリウレタン系ポリマーをベースとする PSA がある。米国特許第 3,718,712 号 (Tushaus) および同第 3,767,040 号 (Tushaus) をも参照されたい。しかしながら、ポリウレタン系ポリマーを使用した場合、バランスのとれた粘弾性を得ることは困難であった。PSA を調製する際にそれらがめったに使

10

20

30

40

50

用されないのはこのことが原因であると思われる。例えば、米国特許第5,591,820号(Kydonieusら)では、ポリウレタン系接着剤が弱弾性体または高粘度液体として機能することが指摘されている。前者の弱弾性体は、適用された表面から引き剥がすことにより徐々に劣化する。後者の高粘度液体は、典型的には、表面から引き剥がすと残留物を残し、その凝集強度は小さすぎて多くの用途で加わる応力に耐えられない。

【0006】

ポリウレタン系ポリマーは、典型的には、イソシアネート官能性物質とヒドロキシ官能性物質とを反応させることにより調製される。PSAを配合するために使用されるポリウレタン系ポリマーのいくつかの例としては、米国特許第3,437,622号(Dahl)に記載のポリマーが挙げられる。しかしながら、ポリウレタン系ポリマーは、ウレタン結合を形成するために典型的には触媒または外部熱源を必要とするため、必ずしも望ましいわけではない。例えば、米国特許第5,591,820号(Kydonieusら)を参照されたい。

10

【0007】

さらに、多くのポリウレタン系ポリマーは、PSAとして適切な凝集強度をもたせるために架橋しなければならない。ポリウレタン系ポリマーを架橋するために使用される一般的な方法が二つ存在する。一つの方法は、共有結合を形成することにより化学的に架橋することである。しかしながら、剥離接着力および粘着力が悪影響を受けるほど得られる物質のモジュラスが大きくならないように、化学架橋度を注意深く制御しなければならない。さらに、接着剤の早期ゲル化およびPSAの限られたポットライフもまた、PSAの凝集強度を強化するために化学架橋を用いる場合に問題となる可能性がある。

20

【0008】

文献に記載されている一般的な化学架橋法は、接着剤組成物中に架橋網状構造が構築されるように多価成分を使用する方法である。例えば、架橋網状構造は、ポリウレタンポリマー鎖間にウレタン結合または尿素結合を導入することによって形成することが可能である。尿素結合は、典型的には、例えばポリアミンを用いて物質中に導入される。例えば、特開平7-102233号(積水化学工業株式会社)および特開昭62-297375号(花王株式会社)を参照されたい。報告によると、得られる物質の中には、部分硬化状態または最終組成物でPSA特性を有するものがある。

30

【0009】

例えば、米国特許第4,803,257号(Goel)には、フェノール系薬剤で保護されたポリイソシアネートとポリアミン硬化剤との混合物を含んでなるポリウレタン接着剤(すなわち、構造用特性または半構造用特性を有する)が記載されている。組成物には任意にポリエポキシドが含まれていてもよい。部分硬化状態において、この組成物はPSAの性質に類似した性質を呈すると言われている。組成物は室温で硬化して十分な構造接着強度に達する。

【0010】

また、米国特許第3,437,622号および同第3,761,307号(Dahl)には、PSAを作製するのに好適なポリウレタンポリマーの調製法が記載されている。これは特定のアミンで架橋することができる。好適なアミンは、陰性基(Cl、Br、I、OHなど)により立体的にまたは他の様式で封鎖されたアミノ基を有するジアミンまたはポリアミンであるとの教示がなされている。これらの陰性基は、隣接アミノ基の反応性を低下させる。架橋させる場合、イソシアネートが広範にわたりアミノ基と反応する前にポリオールとイソシアネートとが反応してポリウレタンポリマーを形成することができるよう十分に程度にアミノ基が非反応性であることが要求される。

40

【0011】

ポリウレタン系ポリマーを架橋させる第二の方法は、物理架橋である。そのようなポリマーを物理架橋する場合、典型的には、例えばアミン連鎖延長剤を用いてポリウレタン系ポリマー鎖中にウレアセグメントが導入される。しかしながら、ポリウレア系ポリマーは、PSA中に配合するための候補化合物としてはさらに可能性が低い。なぜなら、ポリウレ

50

ア中のウレア基の化学的性質に起因して、ポリウレアは対応するポリウレタンよりもかなり高いモジュラスを有するからである。従って、ポリウレアは、より弾性的な傾向を示し、それから調製される接着剤は、特定用途に望まれうる性質である適切な剥離接着性および粘着性をもっていない可能性がある。例えば、Chen, Z. et al., “フーリエ変換赤外分光法の透過スペクトルによるポリウレタンおよびポリウレアの研究,” Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng 1993, 9 (3), pp. 58 - 62 および Chen, Z., “セグメント化されたポリウレタンおよびポリウレアの相分離に及ぼす尿素結合およびウレタン結合の影響に関する研究,” Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng 1990, 6 (5), pp. 66 - 71 を参照されたい。ポリウレアのモジュラスを高くすると、P S A 中にポリウレアを配合しようとする場合、特に、多くの用途に対して適切な剥離接着性を有する P S A 中にポリウレアを配合しようとする場合、問題を生じる。おそらく、こうした外見上の困難が原因で、ポリウレアをベースとする P S A についての報告は非常に少ない。従って、ポリウレア系ポリマー、特に、シリコンポリウレア系ポリマーは、典型的には、米国特許第 5, 866, 222 号 (Set h r a) に記載されているように、剥離材として使用される。

10

【0012】

ポリウレア系ポリマーは、ポリウレタン系ポリマーの代替物になる。ポリウレアは、イソシアネート官能性物質をアミン官能性物質と反応させることによって調製可能である。有利なことに、ポリウレア系ポリマーは、典型的には、それを調製するための触媒や外部熱源を必要としない。

20

【0013】

ポリウレア系 P S A に関する数少ない報告の中で、P S A として有用なオルガノシロキサン - ポリウレアブロックコポリマーが Le i r ら (欧州特許第 0 250 248 A 2 号) によって報告されている。そこに記載されているオルガノシロキサン - ポリウレアブロックコポリマーは、二官能性オルガノポリシロキサンアミンとジイソシアネートとの縮合重合により調製される。この反応には任意の二官能性アミン連鎖延長剤が含まれていてもよい。これらのコポリマーは、粘着性を付与した場合、P S A 組成物として有用であると記されている。

【0014】

しかしながら、Le i r らの方法では、独特なジアミノポリシロキサンを調製することが必要である。また、Le i r らの教示によると、オルガノシロキサン - ポリウレアブロックコポリマーに対してほぼ等重量のシリコン粘着付与剤樹脂を使用してそれらを含む P S A が作製される。しかしながら、そのように高度に粘着性の付与された組成物を使用するのは望ましくないこともある。なぜなら、粘着付与剤には、一般に、特定の用途で問題の生じる可能性のある低分子量不純物が比較的多量に含まれているからである。さらに、ある種のそのような粘着付与剤は、一般に、比較的高価なものになりがちである。

30

【0015】

P S A を調製するためにポリウレタン系ポリマーを使用することのもう一つの欠点は、これらのポリマーに好適な粘着付与剤を見いだすのに困難を伴う場合が多いことである。例えば、米国特許第 3, 767, 040 号 (T u s h a u s) には、環状テルペンアルコールと芳香族イソシアネートとから合成されるある種の独特な粘着付与剤を使用してポリウレタン系 P S A を提供することが教示されている。しかしながら、そこに記載されている粘着付与剤は、P S A を提供するために前記特許に特に記載されている粘着付与剤を除いて、天然ゴムやスチレン - ブタジエンゴムの場合には有効でないことが判明したと T u s h a u s は教示している。

40

【0016】

接着剤の化学、特に、P S A の化学として以上のものとは異なる化学が望まれる。特に、そのような接着剤を調製するときの配合のラチチュードを広げるための化学が望まれる。さらに、ポリウレアはポリウレタンなどよりも優れた利点を提供するので、ポリウレアに

50

基づくさらなる化学、特に、L e i rらにより報告されたP S Aのように高度に粘着性を付与することが必要とならない化学、およびP S Aを調製するために使用されるポリマー中にそれほど大量のシリコンが含まれない化学を取り入れるように、既存のP S Aの化学を発展させることが望ましいであろう。

【 0 0 1 7 】

発明の概要

本発明の接着剤組成物は、感圧接着剤および熱活性化可能な接着剤を調製する者に広い配合ラチチュードを提供する。この接着剤組成物は、ポリウレア系ポリマーから調製されることの利点を生かしている。例えば、本発明のP S A組成物の多くは、従来のP S Aを調製するときに一般に必要なとされるほど高い粘着付与レベルを必要としない。

10

【 0 0 1 8 】

一実施形態では、本発明の接着剤組成物には、ステンレス鋼基材の代わりにガラス基材を使用するように変更が加えられたA S T M D 3330 - 90に準拠して試験したときに約10 . 0 N / d mよりも大きい剥離接着力を呈するようにするのに100重量部のポリウレア系ポリマーあたり約45重量部よりも多い粘着付与剤を必要としないポリウレア系ポリマーが含まれている。より詳細には、この組成物は、ステンレス鋼基材の代わりにガラス基材を使用するように変更が加えられたA S T M D 3330 - 90に準拠して試験したときに約20 . 0 N / d mよりも大きい剥離接着力を呈する。

【 0 0 1 9 】

また、特定の剪断強度を呈するように接着剤を配合することが望ましい場合もある。一実施形態では、組成物は、A S T M D 3654 - 88に準拠して試験したときに約1分よりも大きい剪断強度を呈する。より特定の実施形態では、組成物は、A S T M D 3654 - 88に準拠して試験したときに約10分よりも大きい剪断強度を呈する。より特定した場合には、組成物は、A S T M D 3654 - 88に準拠して試験したときに約100分よりも大きい剪断強度を呈する可能性がある。

20

【 0 0 2 0 】

組成物は、様々な添加剤を含有することが可能である。例えば、組成物は、酸含有物質をさらに含有することが可能である。

【 0 0 2 1 】

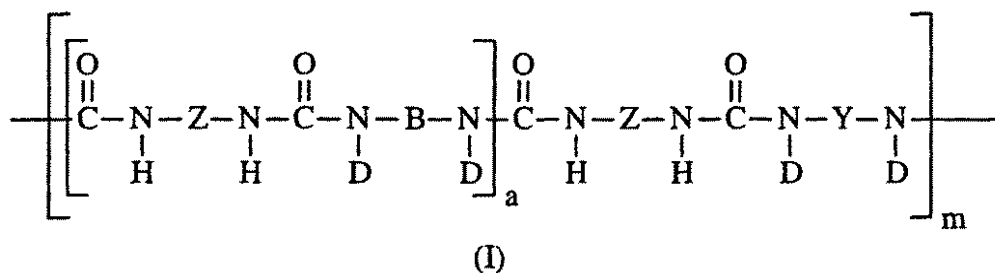
組成物はまた、粘着付与剤をさらに含有することが可能である。粘着付与剤は、100重量部のポリウレア系ポリマーあたり約45重量部までの粘着付与剤の量で存在させることが可能である。しかしながら、このほか、粘着付与剤は、100重量部のポリウレア系ポリマーあたり約45重量部よりも多い粘着付与剤の量で存在させることが可能である。

30

【 0 0 2 2 】

特定の一実施形態では、ポリウレア系コポリマーには、式I：

【 化 3 】



40

〔 式中、

各Bは、独立して、多価基であり（例えば、Bはポリオキシアルキレンである。）、
各Dは、独立して、水素、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、複素環を形成するようにBを含む環構造を完成させる基、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

50

各 Z は、独立して、多価基であり、

各 Y は、独立して、ポリオキシアルキレンであり（例えば、Y は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、およびポリテトラメチレンオキシドからなる群より選択される。）

m は、ゼロより大きい整数であり、そして

a は、ゼロまたはゼロより大きい整数である。]

で表される繰り返し単位を有するセグメント化コポリマーが含まれる。

【0023】

他の特定の一実施形態では、ポリウレア系ポリマーには、ポリマーの主鎖中のセグメント間の結合のうち少なくとも約 0.5 モル分率が尿素結合であるセグメント化コポリマーが含まれる。より好ましくは、このポリマーには、ポリマーの主鎖中のセグメント間の結合のうち少なくとも約 0.75 モル分率が尿素結合であるセグメント化コポリマーが含まれる。さらに好ましくは、ポリウレア系ポリマーには、ポリマーの主鎖中のセグメント間の結合のうち少なくとも約 0.95 モル分率が尿素結合であるセグメント化コポリマーが含まれる。

【0024】

他の特定の一実施形態では、ポリウレア系ポリマーには、ポリウレア系ポリマーの全重量を基準にして約 75 重量%未満のポリシロキサンセグメントが含まれる。より好ましくは、ポリウレア系ポリマーには、ポリウレア系ポリマーの全重量を基準にして約 50 重量%未満のポリシロキサンセグメントが含まれる。

【0025】

接着剤組成物は、個々の配合にもよるが、感圧接着剤であっても熱活性化可能な接着剤であってもよい。熱活性化可能な接着剤組成物の特定の一実施形態には、ポリウレア系ポリマーと、任意に、少なくとも 1 種の粘着付与剤とが含まれ、この組成物は、ステンレス鋼基材の代わりにガラス基材を使用して熱活性化可能な組成物をガラス基材に結合させるのに十分な熱を使用するステップを追加するように変更が加えられた ASTM D 3330-90 に準拠して試験したときに約 10.0 N/dm よりも大きい剥離接着力を呈する。

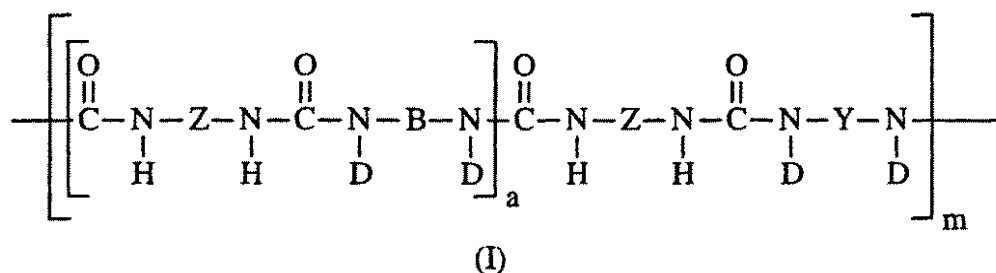
【0026】

接着剤組成物の好ましい一実施形態には、ポリウレア系ポリマーと、任意に、少なくとも 1 種の粘着付与剤とが含まれ、このポリウレア系ポリマーには、ポリウレア系ポリマーの全重量を基準にして約 75 重量%未満のポリシロキサンセグメントが含まれる。そして、この接着剤組成物は、感圧接着剤組成物および熱活性化可能な接着剤組成物のうちの一つである。特に有用な接着剤組成物となるのは、接着剤組成物が感圧接着剤組成物のときである。

【0027】

接着剤組成物の他の好ましい一実施形態には、ポリウレア系ポリマーと、任意に、少なくとも 1 種の粘着付与剤とが含まれ、このポリウレア系コポリマーには、式 I :

【化 4】



〔式中、

各 B は、独立して、多価基であり、

各Dは、独立して、水素、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、複素環を形成するようにBを含む環構造を完成させる基、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

各Zは、独立して、多価基であり、

各Yは、独立して、ポリオキシアルキレンであり、

mは、ゼロより大きい整数であり、そして

aは、ゼロより大きいまたはゼロに等しい整数である。]

で表される繰り返し単位を有するセグメント化コポリマーが含まれる。そして、この接着剤組成物は、感圧接着剤組成物および熱活性化可能な接着剤組成物のうちの一つである。特に有用な接着剤組成物となるのは、接着剤組成物が感圧接着剤組成物のときである。

10

【0028】

本発明の接着剤組成物は、様々な用途に使用することが可能である。例えば、接着剤組成物は、バックリングと、その少なくとも一部分上にコーティングされた接着剤組成物とを含んでなる接着テープに使用することが可能である。そのような接着テープの場合、ポリウレアバックリングを使用することが好ましい場合がある。接着テープにはまた、接着剤とは反対側のバックリングの面上でバックリングの少なくとも一部分上にコーティングされた剥離材がさらに含まれていてもよい。

【0029】

本発明の接着剤組成物を調製する方法には、

少なくとも1種のポリイソシアネートを提供するステップと、

少なくとも1種のポリアミンを提供するステップと、

少なくとも1種のポリイソシアネートを少なくともポリアミンと反応させてポリウレア系ポリマーを形成するステップと、

任意にポリウレア系ポリマーに粘着付与剤を添加するステップと、

が含まれる。この方法にはさらに、接着剤組成物を基材上にホットメルトコーティングするステップが含まれていてもよい。これは、少なくとも1種のポリイソシアネートと少なくとも1種のポリアミンとを反応押出により反応させるときに特に有用であると思われる。このほか、この方法にはさらに、接着剤組成物を基材上に溶剤コーティングするステップが含まれていてもよい。本発明の方法では、ポリウレア系ポリマーをウェブ上で重合することが可能である。

20

30

【0030】

好ましい実施形態の詳細な説明

要約すると、本発明の接着剤は、ポリウレアをベースとする。この接着剤は、感圧接着剤または熱活性化可能な接着剤になるように配合することができる。

【0031】

本発明の「感圧接着剤」(PSA)は、室温において次の性質：(1)乾燥粘着性および永久粘着性、(2)指圧以下での接着性、(3)被着体への十分な固着能力、ならびに(4)被着体からきれいに引き剥がすのに十分な凝集強度を有する。本発明の組成物を用いると、広範にわたるPSA特性が得られる。

【0032】

「熱活性化可能な接着剤」は、室温において実質的に非粘着性であるが、加熱すると粘着性になる。熱活性化可能な系は、PSA系とは異なり、表面への結合のために圧力および/または熱の組み合わせに依拠している。

40

【0033】

特定の実施形態では、本発明の接着剤は、結合後に優れた剥離接着力を有し、ASTM試験に記載のステンレス鋼基材の代わりにガラス基材を使用するようにしたASTM D 3330-90に準拠して試験したときに、好ましくは約1.0N/dmよりも大きい180°剥離接着力、より好ましくは約10.0N/dmよりも大きい180°剥離接着力、最も好ましくは約20.0N/dmよりも大きい180°剥離接着力を呈する。また、組成物が熱活性化可能な接着剤である場合、熱活性化可能な接着剤組成物を所望の剥離接

50

着力の値でガラス基材に結合させるのに十分な熱を使用するステップを追加するように ASTM D 3330-90 に変更を加える。

【0034】

特定の実施形態では、本発明の接着剤は、ASTM D 3654-88 に準拠して試験したときに、結合後、好ましくは約 1 分よりも大きい剪断強度、より好ましくは約 10 分よりも大きい剪断強度、最も好ましくは約 100 分よりも大きい剪断強度を呈する。また、組成物が熱活性化可能な接着剤である場合、熱活性化可能な接着剤組成物を所望の剥離着力の値でステンレス鋼基材に結合させるのに十分な熱を使用するステップを追加するように ASTM D 3654-88 に変更を加える。

【0035】

有利なことに、本発明の接着剤は、従来の接着剤の化学に代わる化学を提供する。本発明の接着剤は、多くの利点を提供するポリウレアをベースとする。例えば、隣接するポリマー鎖上のウレア基間の物理的引力により、ウレア基の使用されている接着剤に増大された凝集強度が付与される。従って、有利なことに、ポリマーの化学架橋に必要にならない。さらに、例えば、ポリウレタン系ポリマーと比較した場合、ポリウレア系ポリマーの重合には触媒も外部熱源も必要でないという点で、本発明の接着剤に使用されるポリウレア系ポリマーの調製は、比較的単純である。

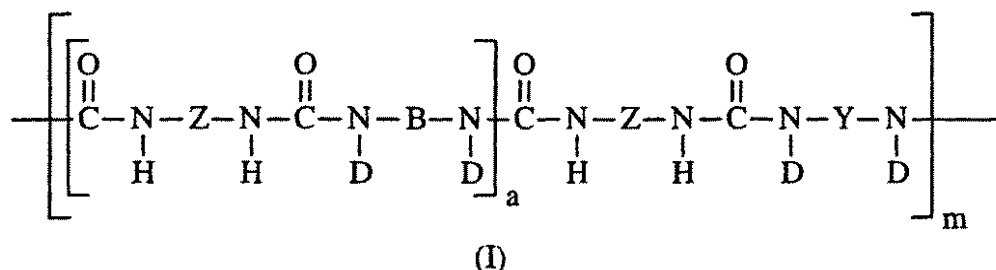
【0036】

一般的には、本発明のポリウレア系ポリマーは、ポリマーの主鎖中に尿素結合がかなりの比率で含まれているセグメント化コポリマーである。しかしながら、ポリマーの主鎖中のセグメント間の結合のうち少なくとも約 0.5 モル分率（すなわち、ポリマーの主鎖中のセグメント間の全結合単位のモル数に対する分率）が尿素結合であるセグメント化コポリマーを含むポリウレア系ポリマーが本発明の好ましいポリウレア系ポリマーであると考えられる。より好ましくは、ポリマーの主鎖中のセグメント間の結合のうち、少なくとも約 0.75 モル分率、さらにより好ましくは少なくとも約 0.95 モル分率は、尿素結合である。最も好ましくは、コポリマーの主鎖中のセグメント間の結合は、本質的にすべて尿素結合である。残りの結合は、任意の好適な化学結合であってよく、例としては、ウレタン結合などが挙げられる。しかしながら、再び述べることになるが、コポリマーの主鎖中のセグメント間の結合の実質的にすべてが尿素結合であることが好ましい。

【0037】

本発明の好ましいポリウレア系ポリマーは、式 I :

【化 5】



の繰り返し単位で一般に表されるセグメント化コポリマーである。

【0038】

式中、各 B は、独立して、多価基である。例えば、B は、アリーレン（例えば、フェニレン）、アラルキレン、アルキレン、シクロアルキレン、ポリシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン）、ポリオキシアルキレン（例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、およびポリオキシテトラメチレン）、またはそれらの混合物であってよい。しかしながら、最も好ましくは、B には、シロキサン単位が本質的に含まれない。

【0039】

各 D は、独立して、水素、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、複素環を形成す

10

20

30

40

50

るようにBを含む環構造を完成させる基、およびそれらの混合物からなる群より選択される。好ましくは、Dがアルキル基である場合、アルキル基は、約1～約18個の炭素原子、より好ましくは約1～約12個の炭素原子、最も好ましくは約1～約10個の炭素原子である。

【0040】

各Yは、独立して、ポリオキシアルキレン（例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、またはそれらの混合物）である。

【0041】

各Zは、独立して、多価基であり、ポリマーまたはオリゴマーであってもよい。Zは、アリーレン（例えば、フェニレン）、アラルキレン、アルキレン、シクロアルキレン、ポリシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン）、またはポリオキシアルキレン（例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、およびポリオキシテトラメチレン）のセグメント、およびそれらの混合物をベースとすることができる。また、好ましくは、Zは、約1～約20個の炭素原子、より好ましくは約6～約20個の炭素原子を有する。例えば、Zは、2,6-トリレン、4,4'-メチレンジフェニレン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレン、テトラメチル-m-キシレン、4,4'-メチレンジシクロヘキシレン、3,5,5-トリメチル-3-メチレンシクロヘキシレン、1,6-ヘキサメチレン、1,4-シクロヘキシレン、2,2,4-トリメチルヘキシレン、あるいはポリマーまたはオリゴマーのアルキレン基、アラルキレン基、またはオキシアルキレン基ならびにそれらの混合物から選択することができる。Zがポリマーまたはオリゴマーの物質である場合、例えば、ウレタン結合が含まれていてもよい。

【0042】

文字「a」は、ゼロまたはゼロより大きい整数である。

【0043】

文字「m」は、ゼロより大きい整数であり、好ましくは約10より大きい整数である。

【0044】

ポリウレア系ポリマーは、少なくとも1種のポリアミンを少なくとも1種のポリイソシアネートと反応させることにより誘導可能である。これらの反応物について以下でさらに詳細に説明する。

【0045】

ポリイソシアネート

ポリイソシアネートは、アミン官能性物質と反応させた場合、尿素結合を提供する。ポリイソシアネートは、少なくとも2個のイソシアネート官能基を有する。一般的には、本発明ではジイソシアネートを使用する。しかしながら、特に、ポリウレア系ポリマーを架橋させることが望まれる場合、3個以上のイソシアネート官能基を有するポリイソシアネートを使用することができる。

【0046】

本発明の方法に有用な好ましいジイソシアネートは、式II:

【化6】



(II)

〔式中、Zは先に定義した通りである。〕

で表される。

【0047】

しかしながら、ポリアミンと反応することのできる任意のジイソシアネートを本発明に使用することができる。そのようなジイソシアネートとしては、例えば、限定されるものではないが、芳香族ジイソシアネート（例えば、2,6-トルエンジイソシアネート、2,

5 - トルエンジイソシアネート、2, 4 - トルエンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、メチレンビス(o - クロロフェニルジイソシアネート)、メチレンジフェニレン - 4, 4' - ジイソシアネート、ポリカルボジイミド変性メチレンジフェニレンジイソシアネート、(4, 4' - ジイソシアナト - 3, 3', 5, 5' - テトラエチル)ジフェニルメタン、4, 4' - ジイソシアナト - 3, 3' - ジメトキシビフェニル(o - ジアニシジンジイソシアネート)、5 - クロロ - 2, 4 - トルエンジイソシアネート、および1 - クロロメチル - 2, 4 - ジイソシアナトベンゼン)、芳香族 - 脂肪族イソシアネート(例えば、m - キシレンジイソシアネートおよびトラメチル - m - キシレンジイソシアネート)、脂肪族ジイソシアネート(例えば、1, 4 - ジイソシアナトブタン、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、1, 12 - ジイソシアナトドデカン、および2 - メチル - 1, 5 - ジイソシアナトペンタン)、および脂環式ジイソシアネート(例えば、メチレンジシクロヘキシレン - 4, 4' - ジイソシアネート、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、2, 2, 4 - トリメチルヘキシルジイソシアネート、およびシクロヘキシレン - 1, 4 - ジイソシアネート)、ならびに2個のイソシアネート官能基を末端に有する他の化合物(例えば、アルキル、ポリオキシアアルキル、ポリエステル、ポリブタジエンなど)(例えば、トルエン - 2, 4 - ジイソシアネート末端ポリプロピレンオキシドグリコールのジウレタン)が挙げられる。

10

【0048】

特に好ましいジイソシアネートとしては、2, 6 - トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニレン - 4, 4' - ジイソシアネート、ポリカルボジイミド変性メチレンジフェニルジイソシアネート、4, 4' - ジイソシアナト - 3, 3' - ジメトキシビフェニル(o - ジアニシジンジイソシアネート)、トラメチル - m - キシレンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキシレン - 4, 4' - ジイソシアネート、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、2, 2, 4 - トリメチルヘキシルジイソシアネート、およびシクロヘキシレン - 1, 4 - ジイソシアネートが挙げられる。さらに特に好ましいのは、トラメチル - m - キシレンジイソシアネート、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、およびメチレンジシクロヘキシレン - 4, 4' - ジイソシアネートである。

20

30

【0049】

トリイソシアネートとしては、ビウレット、イソシアヌレート、アダクトなどから生成されるような多官能性イソシアネートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。いくつかの市販のポリイソシアネートとしては、Bayer; Pittsburgh, PAから市販されているDESMODURシリーズおよびMONDURシリーズならびにDow Plastics; Midland, MIから市販されているPAPIシリーズが挙げられる。好ましいトリイソシアネートとしては、Bayerから入手可能な商品名DESMODUR N - 3300およびMONDUR 489のトリイソシアネートが挙げられる。

【0050】**ポリアミン**

少なくとも2個のアミン官能基を有する任意の好適な化合物を、本発明用のポリアミンとして使用することができる。例えば、この化合物は、ジアミン、トリアミンなどであってよい。本発明に有用なポリアミンとしては、例えば、ポリオキシアアルキレンポリアミン、アルキレンポリアミン、ポリシロキサンポリアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ポリアミンの混合物をポリアミン成分として使用することも可能である。

40

【0051】

例えば、一実施形態では、ポリアミン成分には、ポリオキシアアルキレンポリアミンとポリシロキサンポリアミンとの混合物が含まれる。しかしながら、ポリシロキサンポリアミンを使用する場合、ポリシロキサンと多くの反応物との相溶性が一般により低いので、ポリ

50

シロキサンポリアミンを他の反応物と重合させることが困難なこともある。さらに、P S Aに必要な所望の粘弾性を得ることが困難なこともある。従って、本発明のポリウレア系ポリマーには、好ましくは、ポリウレア系ポリマーの全重量を基準にして約75重量%未満のポリシロキサン、より好ましくは約50重量%未満のポリシロキサンが含まれる。ポリシロキサンポリアミンから誘導されるセグメントが本質的に含まれていないポリウレア系ポリマーが最も好ましい。

【0052】

ポリオキシアルキレンポリアミン

ポリオキシアルキレンポリアミンは、例えば、ポリオキシエチレンポリアミン、ポリオキシプロピレンポリアミン、ポリオキシテトラメチレンポリアミン、またはそれらの混合物であってよい。ポリオキシエチレンポリアミンは、高蒸気透過性媒体が望まれるような医療用途向けの接着剤を調製するときにとりわけ有用になる場合がある。ポリオキシエチレンポリアミンはまた、吸水性が望まれるような医療用途向けの接着剤を調製するときにとりわけ有用になる場合がある。

10

【0053】

多くのポリオキシアルキレンポリアミンが市販されている。例えば、ポリオキシアルキレンジアミンは、D - 230、D - 400、D - 2000、D - 4000、DU - 700、ED - 2001およびEDR - 148などの商品名で入手可能である(Huntsman Chemical; Houston, TXから商品系列名JEFFAMINEとして入手可能である)。ポリオキシアルキレントリアミンは、T - 3000およびT - 5000などの商品名で入手可能である(Huntsman Chemical; Houston, TXから入手可能である)。

20

【0054】

アルキレンポリアミン

任意の好適アルキレンポリアミンを本発明に使用することができる。そのようなアルキレンポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、2 - メチルピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、トリス(2 - アミノエチル)アミン、3, 3' - ジニトロベンジジン、4, 4' - メチレンビス(2 - クロロアニリン)、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ビフェニルジアミン、2, 6 - ジアミノピリジン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、メタレンジアミン、m - キシレンジアミン、イソホロレンジアミン、およびジピペリジルプロパンが挙げられる。また、多くのアルキレンポリアミンが市販されている。例えば、アルキレンジアミンは、DYTEK AおよびDYTEK EPなどの商品名で入手可能である(DuPont Chemical; Wilmington, DEから入手可能である)。

30

【0055】

ポリシロキサンポリアミン

また、本発明のポリウレア系ポリマーを調製するために、任意の好適なポリシロキサンポリアミンを使用することが可能である。ポリシロキサンポリアミン成分は、得られるポリマーの剪断強度/引張弾性率を調節する手段を提供することが可能である。一般的には、高分子量ポリシロキサンポリアミン(例えば、約10,000よりも大きい重量平均分子量を有するポリシロキサンポリアミン)は、より小さいモジュラスのポリマーを提供し、一方、低分子量ポリシロキサンポリアミン(例えば、約10,000よりも小さい重量平均分子量を有するポリシロキサンポリアミン)は、より大きいモジュラスのポリマーを提供する。

40

【0056】

ポリシロキサンポリアミンを使用する場合、好ましいのは、ポリジオルガノシロキサンジアミンである。ポリジオルガノシロキサンジアミンは、例えば、Shin-Etsu Silicones of America, Inc.; Torrance, CA、および

50

Hue ls America, Piscataway, NJから入手可能である。それらはまた、米国特許第5,214,119号(Leirら)の記載に従って調製することも可能である。

【0057】

ポリウレア系ポリマーの調製

本発明の組成物および構成物は、溶媒法、無溶媒法(例えば、表面上または金型中での反応押出または重合のような連続無溶媒法)またはこれらの方法の組み合わせにより作製することができる。

【0058】

本発明のポリウレア系ポリマーの調製に好適な方法のいくつかは、反応器中で少なくとも1種のポリアミンと少なくとも1種のポリイソシアネートとを反応させてポリウレア系ポリマーを形成することを含む。次に、ポリウレア系ポリマーを反応容器から取り出すことができる。このほか、反応物を連続的に混合してこの反応物を表面上(例えば、剥離ライナー上もしくは基材上)または金型中に配置し、そして混合物を所定の位置で重合することによって、重合を行うことができる。

10

【0059】

本発明の組成物の性質は、ポリウレア系ポリマーの分子量、構造、および化学組成に由来するものである。例えば、当業者は、特定用途向けの最適材料が、イソシアネート対アミン比、ポリイソシアネートおよびポリアミンの構造、反応物の添加順序、混合機構、混合速度、反応器温度、反応器の構成およびサイズ、ならびに添加される任意の充填剤、添加剤、または改質剤の存在、さらには他の因子の関数であると期待することができる。このほか、無溶媒法を使用する場合、反応器処理量、滞留時間、および滞留時間分布は、得られるポリウレア系ポリマー生成物の分子量および構造に影響を及ぼす可能性がある。これらの変数を用いることにより、当業者は、得られるポリウレア系ポリマーの分子量、構造、および化学組成を広範にわたって変化させることができるので、様々な用途に合わせて性質を調節することができる。

20

【0060】

ポリアミン反応物とポリイソシアネート反応物との均質混合を行うことのできる任意の反応器およびそれから得られる反応生成物は、本発明に使用するのに好適である。反応は、例えば、機械的または磁氣的攪拌機を備えたフラスコなどを用いるバッチ法として行うことが可能である。このほか、連続法で反応を行うことも可能である。

30

【0061】

反応物は、同時にまたは逐次的にかつ任意の順序で反応器に添加することができる。例えば、ポリイソシアネートは、反応器に添加される最初の成分であってよい。次に、反応器の下流にポリアミンを添加することができる。このほか、ポリアミンを反応器に導入した後、ポリイソシアネートを添加することができる。

【0062】

同様に、添加剤を添加することにより反応物の反応が実質的に影響されないかぎり(すなわち、なんら妨害されないかぎり)、種々の添加剤を任意の順序で添加することができる。例えば、ポリイソシアネート反応物との反応性を有する添加剤は、添加剤がポリイソシアネートとポリアミンとの反応を妨害する場合、典型的には、ポリイソシアネートとポリアミンとの反応の終了後まで反応器に添加されることはないであろう。

40

【0063】

一般的には、イソシアネート対アミン比は、好ましくは約0.9~約1.1、最も典型的には約1.0である。イソシアネート対アミン比がこの好ましい範囲外にある場合、所望の接着剤の性質、特に所望のPSAの性質を得るために、組成物を化学架橋することが必要な場合がある。

【0064】

ポリイソシアネート成分およびポリアミン成分は、ポリウレア系ポリマーが本質的に粘性であるように選択することが可能である。すなわち、ポリウレア系ポリマーは、組成物

50

に粘着付与剤樹脂を添加する必要性を生じることなく、P S A特性を有することが可能である。粘着付与剤樹脂は、多くの場合、様々な不純物を含有し、不純物が低分子量である可能性もある。従って、それらの使用を低減するかまたは回避することが特定用途では有利な場合がある。例えば、痕跡量の低分子量化合物が問題になる可能性のある医療用途およびエレクトロニクス用途では、本質的に粘着性であるポリウレア系ポリマーが好ましいと思われる。

【0065】

本質的に粘着性であるポリウレア系ポリマーを調製するために、ポリウレア系ポリマーが、 10^5 パスカル程度であるダールクイスト基準値よりも小さい引張弾性率を持つように、反応物（例えば、ポリアミン成分およびポリイソシアネート成分）を選択する。そのようなポリウレア系ポリマーは本質的に粘着性であるが、例えば、P S A特性を所望の方法で改変するために（例えば、P S Aの剥離接着力および粘着力を増大させるために）、所望により、粘着付与剤樹脂を組成物に随意に添加することが可能である。

10

【0066】

粘着付与剤

本発明の接着剤組成物を調製するために任意の好適な粘着付与剤を使用することが可能である。粘着付与剤の必要性および量は、一般に、ポリウレア系ポリマーが本質的に粘着性であるかまたどんな接着剤特性（例えば、P S Aまたは熱活性化可能な接着剤）が望まれるかに基づいて決定される。ポリウレア系ポリマーが本質的に粘着性である場合、本発明の接着剤組成物を得るのに粘着付与剤が必要でない可能性もある。

20

【0067】

一般的には、粘着付与剤を使用する場合、粘着付与剤は、ポリウレア系ポリマーとの相溶性、好ましくは、ポリマーのセグメントの少なくとも1つ（ポリマーまたはオリゴマーである）との相溶性をもたなければならない。「相溶性」粘着付与剤とは、粘着付与剤とポリウレア系ポリマーとの混合時にポリウレア系ポリマーからの粘着付与剤の巨視的相分離が人間の肉眼で観察されないことにより確認されるような実質的に均質な混合物を形成する粘着付与剤である。

【0068】

様々な粘着付与剤の化学が当業者に知られている。例えば、粘着付与剤の化学は、非シリケート（例えば、テルペンフェノール）、シリケートなどに基づくものであってよい。テルペンフェノール系粘着付与剤は、商品名NIREZとしてArizona Chemical; Panama City, FLから入手可能である。シリケート系粘着付与剤は、商品名MQとしてGE Silicones; Waterford, NYから入手可能である。

30

【0069】

粘着付与剤を使用する場合、粘着付与剤は、所望の接着剤特性を得るのに十分な量で添加される。例えば、ポリウレア系ポリマーに感圧接着性を付与するために粘着付与剤を使用することが可能である。P S Aを調製するために使用される粘着付与剤の量は、典型的には、ポリウレア系ポリマーの重量を基準にして100部あたり約80部以下である。より好ましくは、ポリウレア系ポリマーの重量を基準にして100部あたり約65部以下、さらにより好ましくは100部あたり約45部以下である。より多量の粘着付与剤を特定のポリウレア系ポリマーと併用する場合、室温でP S A特性を得るのは困難なこともある。同様に、粘着付与剤をより少量で特定のポリウレア系ポリマーと併用する場合、室温でP S A特性を得るのは困難なこともある。そのような組成物は、表面に組成物を接着させるために加熱が必要なこともある。言い換えると、これらの組成物は熱活性化可能な接着剤である可能性がある。

40

【0070】

添加剤

本発明の組成物にはまた、任意に、種々の充填剤および他の改質剤が含まれていてもよい。ヒュームドシリカ、繊維（例えば、ガラス繊維、金属繊維、無機繊維、または有機繊維

50

）、カーボンブラック、ガラスまたはセラミックスのビーズ／バブル、粒子（例えば、金属粒子、無機粒子、または有機粒子）、ポリアラミド（例えば、商品名 K E V L A R とし て D u P o n t C h e m i c a l C o m p a n y ; W i l m i n g t o n , D E から入手可能なポリアラミド）などのような充填剤は、そのような添加剤が組み込まれた場合に最終組成物に望まれる性質が悪影響を受けないかぎり、100部のポリウレア系ポリマーあたり約50部までの量で添加することができる。染料、不活性流体（例えば、炭化水素油）、可塑剤、顔料、難燃剤、安定剤、酸化防止剤、相溶化剤、抗微生物剤（例えば、酸化亜鉛）、導電体、伝熱体（例えば、酸化アルミニウム粒子、窒化ホウ素粒子、窒化アルミニウム粒子、およびニッケル粒子）などのような他の添加剤は、一般に、組成物の全体積の約1～約50%の量でブレンドすることができる。

10

【0071】

このほか、ポリウレア系接着剤組成物をさらに物理架橋してもよい。例えば、ポリウレア系ポリマーの尿素結合との物理的相互作用を引き起こすために、酸含有高分子物質を組成物に添加してもよい。一般的には、ごく少量（例えば、100部のポリウレア系ポリマーを基準にして約20部未満の量、さらには1部程度の少ない量またはそれ未満の量）で接着剤組成物の物理架橋を促進させることが可能である。これらの高分子物質は、接着剤の剥離接着力に悪影響を及ぼすことなく接着剤の剪断強度を有意に増大させることが可能である。好適な酸含有高分子物質としては、例えば、イソオクチルアクリレート／アクリル酸のコポリマー、PCT公開第WO 98/13,135号に記載の他のコポリマーが挙げられる。

20

【0072】

ポリウレア系ポリマーの適用

接着剤は容易に基材に適用される。例えば、シート製品（例えば、化粧シート、反射シート、およびグラフィカルシート）、ラベル素材、およびテープバックングに接着剤を適用することができる。基材は、所望の用途にもよるが、任意の好適なタイプの材料であってよい。典型的には、基材には、不織布、紙、ポリマーフィルム（例えば、ポリプロピレンフィルム（例えば、二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）フィルム）、ポリエチレンフィルム、ポリウレアフィルム、またはポリエステルフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム））、あるいは剥離ライナー（例えば、シリコーン処理ライナー）が含まれる。

30

【0073】

従って、本発明に係る接着剤は、例えば、テープを作製するために利用することができる。テープを作製するために、接着剤は、好適なバックングの少なくとも一部分上にコーティングされる。所望により、バックングの反対側の面に剥離材（例えば、低接着性バックサイズ）を適用することができる。両面テープを作製する場合、接着剤は、バックングの両面の少なくとも一部分上にコーティングされる。

【0074】

本発明の接着剤は、当業者に周知の方法を用いて基材に適用することができる。例えば、熔融押出法を用いてポリアミン成分とポリイソシアネート成分とを反応させて適用することにより接着剤を形成することができる。

40

【0075】

接着剤は、連続法またはパッチ法によりフィルムまたはコーティングに成形することができる。パッチ法の例では、フィルムまたはコーティングを接着させる基材と、接着剤のフィルムまたはコーティングを剥離することのできる表面との間に接着剤の一部分を配置して複合構造体を形成する。次に、冷却後に所望の厚さの接着剤のコーティングまたはフィルムが形成されるようにするのに十分な温度および圧力で複合構造体を圧縮することができる。このほか、二つの剥離表面間で接着剤を圧縮して冷却することにより、ラミネート用途に有用な接着剤転写テープを作製することができる。

【0076】

連続成形法では、フィルムダイから接着剤を引き出し、続いて、引き出された接着剤を、

50

移動するプラスチックウェブまたは他の好適な基材に接触させる。関連する連続法では、接着剤および同時押出されるバックング材料をフィルムダイから押し出し、この層状物品を冷却することにより、接着テープを作製する。他の連続成形法では、高速で移動するプラスチックウェブまたは他の好適なプレフォーム基材に接着剤を直接接触させる。この方法を使用する際、接着剤は、ロータリーロッドダイのようにフレキシブルダイリップを有するダイを用いて、移動するプレフォームウェブに適用される。これらの連続法のいずれかで成形した後、直接法（例えば、チルロールまたは水浴）および間接法（例えば、空気またはガスの吹き付け）の両方を用いて急冷することにより、接着剤のフィルムまたは層を固化させることができる。

【 0 0 7 7 】

10

接着剤はまた、溶媒を利用する方法によってコーティングすることもできる。例えば、ナイフコーティング法、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、ロッドコーティング法、カーテンコーティング法、およびエアナイフコーティング法のような方法によって接着剤をコーティングすることができる。その後、コーティングされた溶媒ベースの接着剤を乾燥させて溶媒を除去する。好ましくは、コーティングされた溶媒ベースの接着剤を、オープンから供給されるような高温に暴露することにより、接着剤の乾燥を促進させる。

【 0 0 7 8 】

実施例

これらの実施例は、単に例示を目的としたものにすぎず、添付の特許請求の範囲を限定することを意図したものではない。実施例中および明細書の残りの部分に記載されている部、パーセント、比などはいずれも、特に記載のない限り、重量基準である。

20

【 0 0 7 9 】

試験方法

以下の試験方法を用いて、以下の実施例で作製したポリウレアセグメント化コポリマーベースの組成物の特性付けを行った。

【 0 0 8 0 】

180°剥離接着力

この剥離接着力試験は、ASTM D 3330 - 90に記載の試験方法に類似したものであるが、ASTM試験に記載のステンレス鋼基材の代わりにガラス基材を使用するようにした（本発明の目的に合わせた変更であり、「ガラス基材剥離接着力試験」とも記す）。試験される組成物が熱活性化可能な接着剤である場合、熱活性化可能な接着剤組成物を所望の剥離接着力の値でガラス基材に結合させるのに十分な熱を使用するステップを追加するようにASTM D 3330 - 90に変更を加えた。

30

【 0 0 8 1 】

ポリエステルフィルム上のポリウレア系接着剤コーティングを1.27cm×15cmストリップに裁断した。次に、ストリップ上で2kgローラーを1回通過させて、10cm×20cmの清浄な溶媒洗浄されたガラスクーボンに各ストリップを接着させた。結合された集成体を約1分間にわたり室温に保持し、そしてIMASS滑り/剥離試験機（Instrumentors Inc., Strongsville, OHから市販されているModel 3M90）を用いて5秒間のデータ収集時間にわたって2.3m/分（90インチ/分）の速度で180°剥離接着力の試験を行った。2サンプルを試験した。剥離接着力の報告値は、2サンプルのそれぞれから得られた剥離接着力の平均である。

40

【 0 0 8 2 】

剪断強度

この剪断強度試験は、ASTM D 3654 - 88に記載の試験方法に類似したものである。

【 0 0 8 3 】

ポリエステルフィルム上のポリウレア系接着剤コーティングを1.27cm（0.5インチ）×15cm（6インチ）ストリップに裁断した。各ストリップの1.27cm×1.

50

27cm部分を、テープの一方の端部が自由端となるようにパネルにしっかりと接触させた。コーティング付きストリップが接合されたパネルを、ラック中に保持した。その際、パネルと、延在するテープの自由端とが、178°の角度をなすようにするとともに、コーティング付きストリップの自由端から重りを垂下させて1kgの力を加えることにより自由端を牽引した。剥離力を打ち消すように180°より2°小さい角度を使用することにより、剪断強度力だけを確実に測定し、試験されるテープの保持力をより正確に決定するように試みた。各実施例のテープが試験パネルから分離されるまでの経過時間を、剪断強度として記録した。本明細書中に報告されている剪断強度破壊はすべて（接着剤が10,000分未満で破壊した場合）、接着剤の凝集破壊であった。接着剤がより早い時間で破壊されないかぎり、10,000分で各試験を中止した（記載どおり）。

10

【0084】

【表1】

略号の表

商品名または他の略号	内容説明
JEFFAMINE DU700	Huntsman; Houston, TX から市販されている分子量約700のポリオキシプロピレンジアミンの尿素縮合物
TMXDI	Cytec Industries; West Patterson, NJ から市販されているテトラメチル-m-キシレンジイソシアネート
DYTEK A	DuPont; Wilmington, DE から市販されている有機ジアミン
DESMODUR W H12MDI （「H-MDI」とも記す）	Bayer; Pittsburgh, PA から市販されているメチレンジシクロヘキシレン-4,4'-ジイソシアネート
JEFFAMINE D400	Huntsman; Houston, TX から市販されている分子量約400のポリオキシプロピレンジアミン
JEFFAMINE D2000	Huntsman; Houston, TX から市販されている分子量約2,000のポリオキシプロピレンジアミン
JEFFAMINE ED2001	Huntsman; Houston, TX から市販されている分子量約2,000のポリオキシアルキレンジアミン
NIREZ 2019	Arizona Chemical; Panama City, FL から市販されているテルペンフェノール粘着付与剤樹脂
PET	38μmの厚さを有するポリエチレンテレフタレートのアミノ化ポリブタジエン下塗りポリエステルフィルム
SP 553	Schenectady International, Inc.; Schenectady, NY から市販されているテルペンフェノール粘着付与剤樹脂
PICAFYN A100	Hercules, Inc.; Wilmington, DE から市販されているテルペンフェノール粘着付与剤樹脂
PDMS ジアミン	米国特許第5,214,119号の実施例2の記載に従って調製した分子量約5,000のポリジメチルシロキサンジアミン
MQ 樹脂	GE Silicones; Waterford, NY から商品名SR545として市販されているトルエン中固形分60%のMQシリケート樹脂
ACP	PCT 公開第WO 98/13,135号に記載されているような酸含有高分子物質、特に、80/20 イソオクチルアクリレート/アクリル酸コポリマーPSA
PHR	100部のポリウレア系ポリマーあたりの部

20

30

40

【0085】

50

実施例 1

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 20.0 g の JEFFAMINE DU700 および 44.8 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、これに 5.20 g の TMXDI を添加した。1 時間攪拌した後、0.16 g の DYTEK A および 0.71 g の DESMODUR WH12MDI を溶液に添加して 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0086】

得られた溶液を PET 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μm のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力および剪断強度の値を表 1 に記す。

【0087】

実施例 2

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中で、12.0 g の JEFFAMINE D400、55.6 g の 2 - プロパノール、および 8.0 g の JEFFAMINE D2000 を混合して均一溶液を形成した。混合しながら、これに 8.02 g の TMXDI を添加した。1 時間攪拌した後、0.01 g の DYTEK A および 0.05 g の DESMODUR WH12MDI を溶液に添加して 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0088】

得られた溶液を PET 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μm のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力および剪断強度の値を表 1 に記す。

【0089】

実施例 3

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 20.0 g の JEFFAMINE DU700 および 45.0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、これに 5.01 g の TMXDI を添加した。1 時間攪拌した後、0.46 g の DESMODUR WH12MDI を溶液に添加して 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0090】

得られた溶液を PET 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μm のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力および剪断強度の値を表 1 に記す。

【0091】

【表 2】

表 1

実施例	剥離接着力 (N/dm)	剪断強度 (分)
1	3.4	290
2	15.1	10,000
3	23.5	54

【0092】

実施例 4

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中で、40.0 g の JEFFAMINE ED2001、1.47 g の DYTEK A、および 116.7 g の 2 - プロパノールを混合して均一溶液を形成した。この溶液に 8.53 g の DESMODUR WH12MDI を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0093】

46.6 g のトルエン中に 20.0 g の NIREZ 2019 を含有する粘着付与剤溶液

10

20

30

40

50

をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 μmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度、および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0094】

実施例5

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に40.0gのJEFFAMINE D2000および116.7gの2-プロパノールを入れて均一溶液を形成した。この溶液に1.44gのDYTEK Aおよび8.56gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0095】

35.0gのトルエン中に15.0gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 μmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0096】

実施例6

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に42.5gのJEFFAMINE D2000および116.0gの2-プロパノールを入れて均一溶液を形成した。この溶液に0.57gのDYTEK Aおよび6.94gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0097】

46.6gのトルエン中に20.0gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 μmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0098】

実施例7

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に20.0gのJEFFAMINE D2000および60.2gの2-プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に1.18gのTMXDIを添加した。1時間攪拌した後、0.99gのDYTEK Aおよび3.64gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0099】

18.07gのトルエン中に7.75gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 μmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0100】

実施例8

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に20.0gのJEFFAMINE D2000および62.8gの2-プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に1.57gのTMXDIを添加した。1時間攪拌した後、1.36gのDYTEK Aおよび4.03gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0101】

25.16gのトルエン中に10.78gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 μmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0102】

10

20

30

40

50

実施例 9

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 20.0 g の J E F F A M I N E E D 2 0 0 1 および 62.0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に 1.05 g の T M X D I を添加した。1 時間攪拌した後、1.19 g の D Y T E K A および 4.07 g の D E S M O D U R W H 1 2 M D I を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0103】

24.5 g のトルエン中に 10.5 g の N I R E Z 2 0 1 9 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を P E T 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表 2 に記す。

【0104】

実施例 10

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中で、149.6 g の J E F F A M I N E D 2 0 0 0、26.4 g の J E F F A M I N E E D 2 0 0 1、0.54 g の D Y T E K A および 467.0 g の 2 - プロパノールを混合して均一溶液を形成した。混合しながら、これに 23.46 g の D E S M O D U R W H 1 2 M D I を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0105】

374.0 g のトルエン中に 160.0 g の N I R E Z 2 0 1 9 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を P E T 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力および粘着付与剤レベルの値を表 2 に記す。

【0106】

実施例 11

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中で、25.0 g の P D M S ジアミン、25.0 g の J E F F A M I N E E D 2 0 0 1、および 126.0 g の 2 - プロパノールを混合して均一溶液を形成した。混合しながら、これに 4.02 g の D E S M O D U R W H 1 2 M D I を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0107】

15.7 g のトルエン中に 27.01 g の M Q 樹脂を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を P E T 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力および粘着付与剤レベルの値を表 2 に記す（破壊モードは凝集剥離であった）。

【0108】

実施例 12

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 20.0 g の J E F F A M I N E E D 2 0 0 1 および 62.0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に 1.56 g の T M X D I を添加した。1 時間攪拌した後、1.44 g の D Y T E K A および 3.95 g の D E S M O D U R W H 1 2 M D I を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0109】

31.5 g のトルエン中に 13.5 g の N I R E Z 2 0 1 9 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を P E T 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力および剪断強度の値を表 2 に記す。

【0110】

実施例 13

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 40.5 g の J E F F A M I N E D 2 0 0 0 および 116.0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。この溶液に 1.26 g

10

20

30

40

50

のDYTEK Aおよび8.23gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0111】

70.0gのトルエン中に30.0gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70で10分間乾燥させることにより、厚さ25μmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0112】

実施例14

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に20.0gのJEFFAMINE D2000および63.0gの2-プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に1.18gのTMXDIを添加した。1時間攪拌した後、1.20gのDYTEK Aおよび4.08gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0113】

30.90gのトルエン中に13.23gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70で10分間乾燥させることにより、厚さ25.4μmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0114】

実施例15

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中で、158.4gのJEFFAMINE D2000、17.6gのJEFFAMINE ED2001、0.50gのDYTEK Aおよび467.0gの2-プロパノールを混合して均一溶液を形成した。混合しながら、これに23.50gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0115】

327.0gのトルエン中に140.0gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70で10分間乾燥させることにより、厚さ25μmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0116】

実施例16

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中で、140.8gのJEFFAMINE D2000、35.2gのJEFFAMINE ED2001、0.58gのDYTEK Aおよび467.0gの2-プロパノールを混合して均一溶液を形成した。混合しながら、これに23.42gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0117】

374.0gのトルエン中に160.0gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70で10分間乾燥させることにより、厚さ25μmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0118】

実施例17

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中で、5.5gのJEFFAMINE D2000、16.5gのJEFFAMINE ED2001、0.14gのDYTEK Aおよび59.0gの2-プロパノールを混合して均一溶液を形成した。混合しながら、これに2.86gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0119】

40.8 gのトルエン中に17.5 gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0120】

実施例18

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に44.00 gのJEFFAMINE D2000および116.0 gの2-プロパノールを入れて均一溶液を形成した。この溶液に6.00 gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。23.3 gのトルエン中に10.0 gのPICAFYN A100を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

10

【0121】

実施例19

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に44.00 gのJEFFAMINE D2000および116.0 gの2-プロパノールを入れて均一溶液を形成した。この溶液に6.00 gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

20

【0122】

70.0 gのトルエン中に30.0 gのSP 553を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0123】

実施例20

直径25 mm同方向回転二軸スクリュウ押出機(Berstorf Corporation; Charlotte, NCから入手可能である)のゾーン1に66.59 g/分の速度でJEFFAMINE D2000を供給し、ゾーン2に9.05 g/分の速度でDESMODUR WH12MDIを供給した。押出機の温度プロファイルは、ゾーン1 - 20、ゾーン2 - 75、ゾーン3 - 100、ゾーン4 - 125、ゾーン5および6 - 150 であり、エンドキャップおよびメルトポンプの温度も150 であった。スクリュウの回転速度は、毎分200回転であった。

30

【0124】

合計1.35 kgのポリマーを押出機から回収して冷却させた。次に、このポリマーの20.0 gサンプルを66.7 gの2-プロパノールに溶解させた。26.7 gのトルエン中に8.00 gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。

40

【0125】

1日混合した後、この溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表2に記す。

【0126】

【表3】

表2

実施例	粘着付与剤 レベル (PHR)	剥離接着力 (N/dm)	剪断強度 (分)
4	40	70.5	71
5	30	2.2	7,543
6	40	61.3	68
7	30	40.3	10,000
8	40	62.4	5,721
9	40	71.7	10,000
10	80	45.1	*
11	50	29.5	*
12	50	76.9	10,000
13	60	20.8	2,367
14	50	20.6	10,000
15	70	69.1	13
16	80	45.1	*
17	70	28.3	31
18	20	26.8	10
19	60	75.6	12
20	40	17.5	15

10

20

* = 試験せず

【 0 1 2 7 】

実施例 2 1

粘着付与剤の量を 2 倍にして、実施例 5 と同じポリマー溶液の調製を繰り返した。磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 4 0 . 0 g の J E F F A M I N E D 2 0 0 0 および 1 1 6 . 0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。この溶液に 1 . 4 4 g の D Y T E K A および 8 . 5 6 g の D E S M O D U R W H 1 2 M D I を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

30

【 0 1 2 8 】

7 0 . 0 g のトルエン中に 3 0 . 0 g の N I R E Z 2 0 1 9 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を P E T 上にキャストして 7 0 で 1 0 分間乾燥させることにより、厚さ 2 5 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表 3 に記す。

【 0 1 2 9 】

実施例 2 2

粘着付与剤の量を 2 倍にして、実施例 7 と同じポリマー溶液の調製を繰り返した。磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 2 0 . 0 g の J E F F A M I N E D 2 0 0 0 および 6 0 . 2 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に 1 . 1 8 g の T M X D I を添加した。1 時間攪拌した後、0 . 9 9 g の D Y T E K A および 3 . 6 4 g の D E S M O D U R W H 1 2 M D I を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

40

【 0 1 3 0 】

3 6 . 1 g のトルエン中に 1 5 . 4 8 g の N I R E Z 2 0 1 9 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を P E T 上にキャストして 7 0 で 1 0 分間乾燥させることにより、厚さ 2 5 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表 3 に記す。

【 0 1 3 1 】

50

実施例 2 3

より低レベルの粘着付与剤を使用して、実施例 2 2 と同じポリマー溶液の調製を繰り返した。磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 20.0 g の JEFFAMINE D2000 および 60.2 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に 1.18 g の TMXDI を添加した。1 時間攪拌した後、0.99 g の DYTEK A および 3.64 g の DESMODUR WH12MDI を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0132】

30.10 g のトルエン中に 12.91 g の NIREZ 2019 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を PET 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表 3 に記す。

【0133】

実施例 2 4

より高レベルの粘着付与剤を使用して、実施例 8 と同じポリマー溶液の調製を繰り返した。磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 20.0 g の JEFFAMINE D2000 および 63.0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に 1.57 g の TMXDI を添加した。1 時間攪拌した後、1.36 g の DYTEK A および 4.03 g の DESMODUR WH12MDI を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0134】

37.7 g のトルエン中に 16.18 g の NIREZ 2019 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を PET 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表 3 に記す。

【0135】

実施例 2 5

より高レベルの粘着付与剤を使用して、実施例 1 1 と同じポリマー溶液の調製を繰り返した。磁気攪拌機を備えたガラス反応器中で、149.6 g の JEFFAMINE D2000、26.4 g の JEFFAMINE ED2001、0.54 g の DYTEK A および 467.0 g の 2 - プロパノールを混合して均一溶液を形成した。混合しながら、これに 23.46 g の DESMODUR WH12MDI を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0136】

327.0 g のトルエン中に 140.0 g の NIREZ 2019 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を PET 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表 3 に記す。

【0137】

実施例 2 6

より高レベルの粘着付与剤を使用して、実施例 1 4 と同じポリマー溶液の調製を繰り返した。磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 20.0 g の JEFFAMINE D2000 および 63.0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に 1.18 g の TMXDI を添加した。1 時間攪拌した後、1.20 g の DYTEK A および 4.08 g の DESMODUR WH12MDI を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【0138】

37.10 g のトルエン中に 15.88 g の NIREZ 2019 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を PET 上にキャストして 70 で 10 分間乾燥させることにより、厚さ 25 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接

10

20

30

40

50

着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表 3 に記す。

【 0 1 3 9 】

実施例 2 7

より低レベルの粘着付与剤を使用して、実施例 1 4 と同じポリマー溶液の調製を繰り返した。磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 2 0 . 0 g の J E F F A M I N E D 2 0 0 0 および 6 2 . 0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に 1 . 1 8 g の T M X D I を添加した。1 時間攪拌した後、1 . 2 0 g の D Y T E K A および 4 . 0 8 g の D E S M O D U R W H 1 2 M D I を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【 0 1 4 0 】

2 4 . 7 g のトルエン中に 1 0 . 5 8 g の N I R E Z 2 0 1 9 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を P E T 上にキャストして 7 0 ° で 1 0 分間乾燥させることにより、厚さ 2 5 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度および粘着付与剤レベルの値を表 3 に記す。

【 0 1 4 1 】

【表 4】

表 3

実施例	粘着付与剤 レベル (PHR)	剥離接着力 (N/dm)	剪断強度 (分)
21	60	0.1	10,000
22	60	31.7	10,000
23	50	38.5	10,000
24	60	36.1	10,000
25	70	62.0	10
26	60	12.3	10,000
27	40	49.4	10,000

【 0 1 4 2 】

実施例 2 8

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 4 4 . 0 g の J E F F A M I N E D 2 0 0 0 および 1 1 6 . 0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。この溶液に 6 . 0 0 g の D E S M O D U R W H 1 2 M D I を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【 0 1 4 3 】

4 6 . 7 g のトルエン中に 2 0 . 0 g の N I R E Z 2 0 1 9 を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液を P E T 上にキャストして 7 0 ° で 1 0 分間乾燥させることにより、厚さ 2 5 μ m のコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度、粘着付与剤レベル、および架橋剤レベルの値を表 4 に記す。

【 0 1 4 4 】

実施例 2 9

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に 2 0 . 0 g の J E F F A M I N E D 2 0 0 0 および 5 6 . 0 g の 2 - プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に 1 . 1 8 g の T M X D I を添加した。1 時間攪拌した後、0 . 4 6 g の D Y T E K A および 2 . 4 3 g の D E S M O D U R W H 1 2 M D I を添加し、得られた混合物を 1 日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

【 0 1 4 5 】

2 2 . 5 0 g のトルエン中に 9 . 6 3 g の N I R E Z 2 0 1 9 を含有する粘着付与剤溶

液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度、粘着付与剤レベル、および架橋剤レベルの値を表4に記す。

【0146】

実施例30

磁気攪拌機を備えたガラス反応器中に20.0gのJEFFAMINE D2000および58.0gの2-プロパノールを入れて均一溶液を形成した。混合しながら、この溶液に2.07gのTMXDIを添加した。1時間攪拌した後、0.78gのDYTEK Aおよび2.11gのDESMODUR WH12MDIを添加し、得られた混合物を1日混合した。この混合中に溶液の粘度が上昇した。

10

【0147】

23.30gのトルエン中に9.96gのNIREZ 2019を含有する粘着付与剤溶液をポリマー溶液に添加した。得られた溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度、粘着付与剤レベル、および架橋剤レベルの値を表4に記す。

【0148】

実施例31

実施例28に記載の粘着性の付与されたPSA溶液に、1.16gのエチルアセテートに溶解された0.50gのACPを添加した。1日混合した後、この溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度、粘着付与剤レベル、および架橋剤レベルの値を表4に記す。

20

【0149】

実施例32

実施例28に記載の粘着性の付与されたPSA溶液に、5.83gのエチルアセテートに溶解された2.50gのACPを添加した。1日混合した後、この溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度、粘着付与剤レベル、および架橋剤レベルの値を表4に記す。

【0150】

30

実施例33

実施例28に記載の粘着性の付与されたPSA溶液に、11.67gのエチルアセテートに溶解された5.00gのACPを添加した。1日混合した後、この溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度、粘着付与剤レベル、および架橋剤レベルの値を表4に記す。

【0151】

実施例34

実施例29に記載の粘着性の付与されたPSA溶液に、2.81gのエチルアセテートに溶解された1.20gのACPを添加した。1日混合した後、この溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度、粘着付与剤レベル、および架橋剤レベルの値を表4に記す。

40

【0152】

実施例35

実施例30に記載の粘着性の付与されたPSA溶液に、2.90gのエチルアセテートに溶解された1.25gのACPを添加した。1日混合した後、この溶液をPET上にキャストして70 で10分間乾燥させることにより、厚さ25 µmのコーティングを作製した。この接着剤の剥離接着力、剪断強度、粘着付与剤レベル、および架橋剤レベルの値を表4に記す。

50

【 0 1 5 3 】

【表 5】

表 4

実施例	粘着付与剤 レベル (PHR)	架橋剤 レベル (PHR)	剥離接着力 (N/dm)	剪断強度 (分)
28	40	---	108.4	3
29	40	---	72.6	284
30	40	---	63.5	9
31	40	1	158.8	5
32	40	5	86.9	10,000
33	40	10	77.2	10,000
34	40	5	60.2	2320
35	40	5	44.2	200

10

【 0 1 5 4 】

実施例 3 6

実施例 5 で調製したものと同一接着剤配合物を P E T 上にコーティングし、2 k g ロールを 8 回通過させてガラスプレートに適用し、さらなる圧力を加えることなく 3 0 分間にわたり 1 2 0 に保持した。制御された温度 (2 2) および湿度 (相対湿度 5 0 %) の環境下で 3 0 分間かけてサンプルを冷却させ、サンプルが周囲温度に達するようにした。熱活性化可能な接着剤であるこの接着剤の剥離接着力および粘着付与剤レベルの値を、比較のために実施例 5 の値と一緒に表 5 に示す。

20

【 0 1 5 5 】

実施例 3 7

実施例 2 1 で調製したものと同一接着剤配合物を P E T 上にコーティングし、2 k g ロールを 8 回通過させてガラスプレートに適用し、さらなる圧力を加えることなく 3 0 分間にわたり 1 2 0 に保持した。制御された温度 (2 2) および湿度 (相対湿度 5 0 %) の環境下で 3 0 分間かけてサンプルを冷却させ、サンプルが周囲温度に達するようにした。熱活性化可能な接着剤であるこの接着剤の剥離接着力および粘着付与剤レベルを、比較のために実施例 2 1 の値と一緒に表 5 に示す。

30

【 0 1 5 6 】

【表 6】

表 5

実施例	粘着付与剤 レベル (PHR)	高温(120°C)保 持 (分)	剥離接着力 (N/dm)
5	30	0	2.2
36	30	30	38.9
21	60	0	0.1
37	60	30	66

40

【 0 1 5 7 】

比較例 1 A および 1 B

米国特許第 5 , 4 6 1 , 1 3 4 号の実施例 2 1 に記載のポリシロキサンポリウレアエラストマーを用いて P S A テープを作製した。ただし、7 0 部のトルエンと 3 0 部の 2 - プロパノールとの混合物 (重量基準) を用いてエラストマーを調製し、このエラストマーを様

50

々なレベルのMQ樹脂粘着付与剤と一緒にPSA溶液に配合した。得られたエラストマーは、分子量21,213のシリコーンジアミンとH-MDIとの1:1コポリマー（モル基準）であった。75部のトルエンと25部の2-プロパノールとの混合物（重量基準）をPSA溶液用の溶媒系として使用し、エラストマーを様々なレベルのMQ樹脂粘着付与剤とブレンドした。PSA溶液の最終固形分含有率は25%であった。これらの接着剤の剥離接着力および剪断強度の値を比較表1に記す。

【0158】

比較例2Aおよび2B

米国特許第5,461,134号の実施例23に記載のポリシロキサンポリウレアエラストマーを用いてPSAテープを作製した。ただし、70部のトルエンと30部の2-プロパノールとの混合物（重量基準）を用いてエラストマーを調製し、このエラストマーを様々なレベルのMQ樹脂粘着付与剤と一緒にPSA溶液に配合した。得られたエラストマーは、分子量36,380のシリコーンジアミンとH-MDIとの1:1コポリマー（モル基準）であった。75部のトルエンと25部の2-プロパノールとの混合物（重量基準）をPSA溶液用の溶媒系として使用し、エラストマーを様々なレベルのMQ樹脂粘着付与剤とブレンドした。PSA溶液の最終固形分含有率は20%であった。これらの接着剤の剥離接着力および剪断強度の値を比較表1に記す。

【0159】

【表7】

比較表1

比較例	ジアミン 分子量	MQ樹脂レベル (PHR)	剥離接着力 (N/dm)	剪断強度 (分)
1A	21,200	45	2.9	645
1B	21,200	100	40.3	274
2A	36,380	45	7.6	897
2B	36,380	100	43.1	1,214

【0160】

本発明の様々な修正態様および変更態様は、添付の特許請求の範囲に規定された本発明の精神および範囲から逸脱することなく、当業者には自明なものとなるであろう。

フロントページの続き

- (72)発明者 チャールズ・エム・レアー
アメリカ合衆国 5 5 1 0 8 ミネソタ州ファルコン・ハイツ、ウエスト・ホイト・アベニュー 1 4 6
3 番
- (72)発明者 オードリー・エイ・シャーマン
アメリカ合衆国 5 5 1 0 6 ミネソタ州セント・ポール、イースト・フォース・ストリート 1 7 4 6
番
- (72)発明者 メハーディル・ディ・ダスター
アメリカ合衆国 5 5 1 0 8 ミネソタ州セント・ポール、ノース・ハムライン・アベニュー 1 1 2 1
番、アパートメント 3 3

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特表平 0 8 - 5 0 4 8 5 3 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 4 3 7 0 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 5 5 6 0 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 0 3 0 2 9 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 5 2 7 1 8 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 4 3 7 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09J