(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3545414号

(P3545414)

(45)発行日　平成16年7月21日(2004.7.21)　(24)登録日　平成16年4月16日(2004.4.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08F 2/50	C08F 2/50
C08F 20/10	C08F 20/10
// C09D 4/00	C09D 4/00
C09J 4/00	C09J 4/00
C09J 7/00	C09J 7/00

請求項の数 6　(全 25 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-507356
(86)(22)出願日	平成7年7月28日(1995.7.28)
(65)公表番号	特表平10-503802
(43)公表日	平成10年4月7日(1998.4.7)
(86)国際出願番号	PCT/US1995/009502
(87)国際公開番号	WO1996/005249
(87)国際公開日	平成8年2月22日(1996.2.22)
審査請求日	平成14年7月9日(2002.7.9)
(31)優先権主張番号	08/282,058
(32)優先日	平成6年7月29日(1994.7.29)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者
ミネソタ　マイニング　アンド　マニュファクチャリング　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター（番地なし）
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　西舘　和之
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】架橋結合された粘弾性高分子材料に硬化可能なシロップ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記成分：

ａ）１）95～99.9999重量部の、少なくとも１種のフリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマー、および、

２）0.0001～５重量部の、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマー、

を含む、65～99.9重量％の溶媒モノマー混合物、

ｂ）１）95～99.9999重量％の、１種以上のフリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマーから誘導された部分単位、および、

２）0.0001～５重量％の、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマーから誘導された部分単位、

を含み、少なくとも500,000の分子量を有する0.1～35重量％の溶質ポリマー、

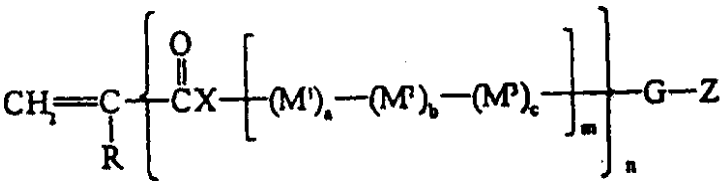
ｃ）前記成分ａ）及びｂ）の合計重量100重量部に対して０～５重量部のフリーラジカル性重合可能なポリエチレン性不飽和モノマー、および

ｄ）前記成分ａ）及びｂ）の合計重量100重量部に対して、0.0001～３重量部の飽和、エネルギー活性化重合開始剤、

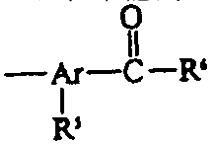
を含む、架橋結合された粘弾性高分子材料に硬化可能なシロップ。

【請求項２】

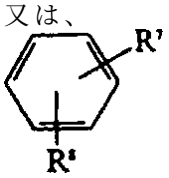
前記輻射線感応性グループを有するエチレン性不飽和モノマーが下記式：



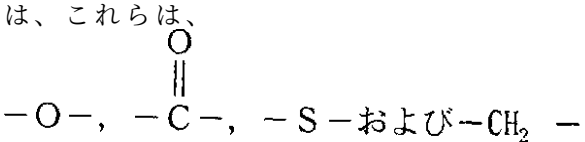
〔但し、上式中、
ＲはＨ又はC_1～C_3アルキルグループであり、
ＸはＯ又はNHであり、
ｎは０又は１であり、
ｍは０又は１～５の整数であり、
a,bおよびｃは、互いに独立に、０又は１であり、
M^1はCH_2又はSiR^1R^2であり、
M^2はCR^3R^4又はSiR^1R^2であり、
M^3はO,NH,C（Ｏ）,C（Ｏ）O,C（Ｏ）NH、又はOC（Ｏ）NHであり、
R^1およびR^2は、互いに独立に、Ｈ又はC_1～C_4アルキルグループであり、
R^3およびR^4は、互いに独立に、H,1～14個の炭素原子を有するアルキルグループ、３～14個の炭素原子を有するシクロアルキルグループ、５～12個の環形成原子を有するアリールグループ、又は６～26個の炭素原子並びに０～３個のS,Nおよび非過酸化物性Ｏからなる異種原子を有するアレーニルグループであるか、或いはR^3およびR^4は、それらが結合している炭素原子とともに４～12個の環形成原子を含む炭素環状環を形成しており、
Ｇは共有結合、（CH_2）$_d$、又は（CH_2）$_d$Ｏ（但し、$_d$は１～４の整数である）であり、
Ｚは、下記式：



を有する輻射線感応性水素引き抜き性グループであり、
上式中、Arは６～12炭素原子を有する置換されたアレーン（芳香族炭化水素）であり、
R^5は水素、C_1～C_{12}アルキルグループ、C_1～C_{12}アルコキシグループ、又はフェニルグループであり、そして、
R^6は、C_1～C_6アルキルグループ、３～14個の炭素原子を有するシクロアルキルグループ、又は、

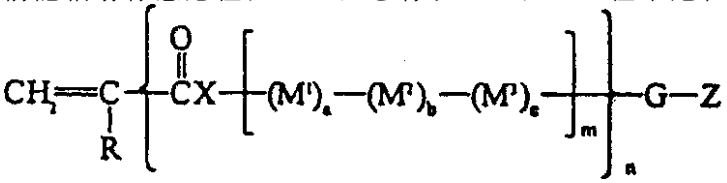


であり、
上式中、R^7およびR^8は、互いに独立に、水素、C_1～C_{12}アルキルグループ、C_1～C_{12}アルコキシグループ、又はフェニルグループから群からなる選ばれ、但し、R^5およびR^7（又はR^8）がＺのカルボニルグループに対して、ともにオルソ位置にあるときは、これらは、

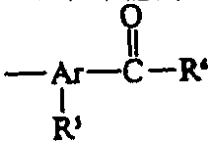


の一つであることができる〕
を有するものである、請求の範囲第１項に記載のシロップ。
【請求項３】
前記シロップが、0.001～1.0重量部の前記飽和エネルギー活性化重合開始剤、又は、0.01～0.30重量部の、前記フリーラジカル性重合が可能なポリエチレン不飽和モノマーを含む、請求の範囲第１項に記載のシロップ。

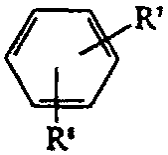
【請求項４】
下記成分：
ａ）１）95～99.9999重量部の、少なくとも１種のフリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマー、および、
２）0.0001～５重量部の、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマー、
を含む、65～99.9重量％の溶媒モノマー混合物、
ｂ）１種以上のフリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマーから誘導された部分単位を含み、少なくとも500,000の分子量を有する0.1～35重量％の溶質ポリマー、
ｃ）前記成分ａ）及びｂ）の合計重量100重量部に対して0.0075～５重量部のフリーラジカル性重合可能なポリエチレン性不飽和モノマー、および
ｄ）前記成分ａ）及びｂ）の合計重量100重量部に対して、0.0001～３重量部の飽和、エネルギー活性化重合開始剤、
を含む、架橋結合された粘弾性高分子材料に硬化可能なシロップ。
【請求項５】
前記輻射線感応性グループを有するエチレン性不飽和モノマーが下記式：



〔但し、上式中、
ＲはＨ又はC_1～C_3アルキルグループであり、
ＸはＯ又はNHであり、
ｎは０又は１であり、
ｍは０又は１～５の整数であり、
a,bおよびｃは、互いに独立に、０又は１であり、
M^1はCH_2又はSiR^1R^2であり、
M^2はCR^3R^4又はSiR^1R^2であり、
M^3はO,NH,C（Ｏ）,C（Ｏ）O,C（Ｏ）NH、又はOC（Ｏ）NHであり、
R^1およびR^2は、互いに独立に、Ｈ又はC_1～C_4アルキルグループであり、
R^3およびR^4は、互いに独立に、H,1～14個の炭素原子を有するアルキルグループ、３～14個の炭素原子を有するシクロアルキルグループ、５～12個の環形成原子を有するアリールグループ、又は６～26個の炭素原子並びに０～３個のS,Nおよび非過酸化物性Ｏからなる異種原子を有するアレーニルグループであるか、或いはR^3およびR^4は、それらが結合している炭素原子とともに４～12個の環形成原子を含む炭素環状環を形成しており、
Ｇは共有結合、（CH_2）$_d$、又は（CH_2）$_d$Ｏ（但し、$_d$は１～４の整数である）であり、
Ｚは、下記式：



を有する輻射線感応性水素引き抜き性グループであり、
上式中、Arは６～12炭素原子を有する置換されたアレーン（芳香族炭化水素）であり、
R^5は水素、C_1～C_{12}アルキルグループ、C_1～C_{12}アルコキシグループ、又はフェニルグループであり、そして、
R^6は、C_1～C_6アルキルグループ、３～14個の炭素原子を有するシクロアルキルグループ、又は、



であり、
上式中、R^7およびR^8は、互いに独立に、水素、C_1～C_{12}アルキルグループ、C_1～C_{12}アルコキシグループ、又はフェニルグループからなる群から選ばれ、但し、R^5およびR^7（又はR^8）がＺのカルボニルグループに対して、ともにオルソ位置にあるとき
は、これらは、

$$-O-,\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-,\ -S-\text{および}-CH_2-$$

の一つであることができる〕
を有するものである、請求の範囲第４項に記載のシロップ。
【請求項６】
前記シロップが、0.001～1.0重量部の前記飽和エネルギー活性化重合開始剤、又は、0.01～0.30重量部の、前記フリーラジカル性重合が可能なポリエチレン不飽和モノマーを含む、請求の範囲第４項に記載のシロップ。
【発明の詳細な説明】
本出願は、現在係属中の、1994年７月29日に出願された米国特許出願第08/282,058号の一部継続出願である。
発明の背景
1.発明の分野
本発明は、エチレン性不飽和モノマーのブレンドから調製され、常温および高温において高い剪断応力を有する粘弾性高分子材料に係るものである。また、本発明は、この材料を製造する方法にも係るものである。
2.背景の説明
アクリル酸アルキルおよび極性共重合性モノマーを光重合することにより製造された感圧性接着剤（PSAs）が、米国特許第RE 24,906号、4,181,755号、4,364,972号および4,243,500号などにより、当業者に知られている。アクリル基本PSAsは、金属および塗装されたスチールの表面のような高エネルギー（すなわち極性）物質に対して良好な接着剤を有しているが、しかし一般には、ポリエチレンおよびポリプロピレンのような低エネルギー（すなわち非極性）物質に対しては低い接着性を示す。
溶媒加工されたアクリルPSA組成物は、多官能性架橋剤を添加することにより架橋結合することができる。この多官能性架橋剤は、前記ポリマー中に存在する反応性グループと反応する。特開昭58（1983）－046236号を参照されたい。この公報中において、優れた接着性を有する溶媒加工され、架橋結合されたアクリルPSAが開示されており、これは、（ａ）（１）1,000～30,000の分子量を有し、イソシアネートグループと反応し得る1.7～5.0個の官能性グループを有するアクリル共重合体と、（２）ジイソシアナートとを、前記イソシアナート基の共反応性官能性グループに対する比が約2.1になるように反応させて調製されたポリイソシアナートと、（ｂ）イソシアナートグループと反応することができる官能性グループを有する接着性共重合体との反応生成物である。しかし、すべての溶媒加工技法と同時に、濃厚な接着剤の調製は、溶媒が、接着剤中において泡を形成し、また溶媒蒸気の大気中への放散は望ましくないことなので、困難である。
環境汚染を防止するために、揮発性溶媒の使用を必要としない製造方法に大きな関心が寄せられている。上記方法におけるPSAテープの製造における初期段階は、ベルギー特許第675,420号に記載された方法である。この方法において、柔軟な担体に、アクリルモノマー、又はこのモノマーと、それと共重合可能な化合物との混合物と、必要により、増粘剤および／又は反応開始剤とが塗布され、前記モノマーを、紫外線を用いて、担体上で直接重合する。

PSA組成物を熱溶融塗布すると、溶媒処理の必要がなくなる。接着剤組成物を熱溶融加工するためには、この組成物は、塗布工程において、未架橋反応物でなければならない。しかしながら、PSAが、バランスのとれた特性（すなわち、剥離性および剪断接着性）を具備するためには、この組成物が架橋されなければならない。この熱融着塗布方法において、通常この架橋反応は高エネルギー放射線（例えば、Ｅ－ビーム又は高輻射強度紫外線）に露出することによって行われる。高輻射強度紫外線照射が用いられる場合には、一般にベンゾフェノンのような光活性架橋結合剤を、組成物に添加する。しかし、PSA組成物の厚さの大きな部分は、この方法では硬化することができない。

より効果の高い光架橋反応方法は、塗布前に重合体主鎖中に水素引き抜き性部分を含ませることを含んでいる。このような重合体は、熱溶融塗布することができ、次に、既知の照射技法により硬化することができる。この方法は、米国特許第4,737,599号により代表され、この特許には、皮膚に対して良好な接着性を有するPSAが記載されている。この方法は、すぐ上に述べた高輻射強度照射方法よりもはるかに有効なものである。

アクリルPSAの接着強度は、光開始剤とともに光活性架橋剤を利用することにより、その効果に悪影響することなく増大させることができる。米国特許第4,181,752号、4,329,384号、4,330,590号、4,391,687号および5,202,361号を参照されたい。有用な光活性架橋剤としては、種々のアルデヒド類、キノン類、および、特に発色団置換ハロメチル－ｓ－トリアジン類（何故ならば、これらは、望ましい短い反応時間および非ハロメチル－含有剤よりも幾分大きな酸素に対する許容度を有しているからである）があげられるが、しかし、これらの使用は、重合の間にHClの反応を生ずることがある。

米国特許第5,180,756号に記載されている紫外線（UV）硬化性組成物が記載されており、この組成物は、20～99%（重量）のエチレン性不飽和モノマーの共重合体、１～80%（重量）のエチレン性不飽和モノマー、および０～20%（重量）の１種以上のポリエチレン性不飽和化合物を含むものである。

２－〔４－（２－ヒドロキシ－2,2－ジメチル－１－オキソプロピル）フェノキシ〕エチル２－プロペノエートのような共重合可能な光開始剤および、それを、エチレン性不飽和化合物の重合に用いることが、米国特許第4,922,004号に記載されている。

特開平２〔1990〕－248482号には、（ａ）30～50重量部（pbw）の、アクリル酸アルキルエステル、極性グループを有する共重合可能なエチレン性不飽和モノマー、および光増感性グループ（例えば、２－アクリロイルオキシベンゾフェノン又は１－アクリロイルオキシ－２－〔４－（４－クロロベンゾイル）ベンゾイルオキシ〕エタン）の共重合体、（ｂ）40～60重量部のアーリルオキシアクリルモノマー例えば、アクリル酸フェノキシエチル又は、アクリル酸ノニルフェノキシエチル、および（ｃ）粘着付与剤、を反応させることにより得られた光硬化性PSAが記載されている。この組成物は、高圧水銀ランプからの全投与量300～800mJ/cm^{2}のエネルギーを用いて硬化される。このような高輻射強度紫外線照射は、100分より低い剪断応力値を有する接着剤を製造するものと思われる。

同様に、DE 4203183C1（ドイツ）は、PSA層を製造する方法を開示しており、この方法は、光開始剤と、それとは別に調製され、溶剤を含まない飽和UV－反応性ポリアクリレートとを含むモノマー混合物を濃縮する工程、この濃縮された混合物を基体上に塗布する工程、および塗布された基体を照射する工程を含むものである。前記別に調製された重合体は、側鎖を有し、この側鎖は、照射されたときに、架橋反応に参加するものである。この単一側は、約200,000の分子量を有する市販ポリマーを、重合せしめられるべきモノマー混合物に添加することを包含している。

アクリル系モノマーを化学線照射することにより調製されたPSA類の剪断応力値は、ポリアクリル系架橋剤の添加により向上させることができる。例えば米国特許第4,379,201号を参照されたい。このようなPSA類は、ネットワーク構造を含み、加工条件に敏感なものである。

放射線硬化により、優れた性能を有する濃厚な高分子量PSA組成物を調製し得る組成物は、未だ開示されていない。

発明の開示

要約して述べるならば、本発明は、架橋結合された粘弾性高分子材料に硬化可能なシロップ、好ましくは塗布可能な粘度を有するシロップを提供するものであって、このシロップの一態様は、下記成分：
ａ）95～99.9999重量部、好ましくは97～99.995重量部の少なくとも１種のフリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマー、および0.0001～５重量部（pbw）の、好ましくは0.005～３重量部の、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマー、
を含む、65～99.9重量％、好ましくは約90～99重量％の溶媒モノマー混合物、
ｂ）95～99.9999重量％の、１種以上のフリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマーから誘導された部分単位、および、0.0001～５重量％の、輻射線感応性水素引き抜きグループを有するエチレン性不飽和モノマーから誘導された部分単位、
を含み、少なくとも500,000の分子量を有する0.1～35重量％、好ましくは約１～10重量部の溶質ポリマー、
ｃ）前記成分ａ）,b）の合計量100重量部に対し、０～５重量部（pbw）、好ましくは0.01～0.30重量のフリーラジカル性重合可能なポリエチレン性不飽和モノマー、および
ｄ）前記成分ａ）,b）の合計量100重量部に対し、0.0001～３重量部、好ましくは0.001～1.0重量部の飽和、エネルギー活性化重合開始剤（すなわち、エチレン性不飽和グループを含まないエネルギー活性化重合開始剤）、
を含むものである。
本発明のシロップの他の態様は、下記成分：
ａ）１）95～99.9999重量部の、少なくとも１種のフリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマー、および、
２）0.0001～５重量部の、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマー、
を含む、65～99.9重量％の溶媒モノマー混合物、
ｂ）１種以上のフリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマーから誘導された部分単位を含み、少なくとも500,000の分子量を有する0.1～35重量％の溶質ポリマー、
ｃ）前記成分ａ）及びｂ）の合計重量100重量部に対して0.0075～５重量部のフリーラジカル性重合可能なポリエチレン性不飽和モノマー、および
ｄ）前記成分ａ）及びｂ）の合計重量100重量部に対して、0.0001～３重量部の飽和、エネルギー活性化重合開始剤、
を含む、架橋結合された粘弾性高分子材料に硬化可能なシロップである
また、本発明のシロップから、架橋結合された粘弾性高分子材料を製造する方法は、下記工程：
ａ）少なくとも１種のフリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマー、および、0.0001～５重量部、好ましくは0.005～３重量部の、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマーを含む溶媒モノマー混合物、および、0.0001～３重量部、好ましくは0.001～0.5重量部の飽和、エネルギー活性化重合開始剤、好ましくは飽和輻射線活性化重合開始剤、を含む組成物を調製し、
ｂ）前記組成物をエネルギー、好ましくは放射線エネルギーに露出して、前記モノマー混合物を部分的に重合し、それによって塗布可能なシロップを調製し、
ｃ）前記シロップに、前記モノマー混合物に最初に含まれていたモノマーの合計量100重量部をもとにして、0.0001～３重量部、好ましくは0.001～0.5重量部の飽和、エネルギー活性化重合開始剤、好ましくは飽和輻射線エネルギー活性化重合開始剤、０～３重量部の、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマー、および０～５重量部、好ましくは0.01～0.30重量部のフリーラジカル性重合可能なポリエチレン性不飽和モノマー、を添加し、そして、
ｄ）得られたシロップを、前記開始剤および前記輻射線感応性水素引き抜き性グループを活性化するエネルギーに露出して、架橋結合された粘弾性高分子材料を形成する工程を含むものである。

本願には、上記シロップから製造された架橋結合された粘弾性高分子材料もまた記載されている。このシロップは、必要により、照射される前に基体上に塗布することができ、このような製造物もまた本願に記載されている。

本発明の塗布可能なシロップは、粘弾性高分子材料に重合可能であり、この材料は、直接架橋結合され得るものであり、又は、溶融塗布され（例えば、ポリエチレン性不飽和モノマーが全く存在しないとき）、次に、架橋結合され得るものである。この粘弾性高分子材料は、好ましくは常温および高温の両方において、高い剪断応力を有するPSAである。このシロップは、溶媒モノマー混合物中の溶質ポリマーを含む。このポリマーは、好ましくは、きわめて高い分子量、好ましくは少なくとも500,000、より好ましくは少なくとも750,000、さらに好ましくは少なくとも1,000,000、最も好ましくは少なくとも1,500,000の分子量を有するものである。ポリマーおよびモノマーの一方、又は両方は、少なくとも１個の輻射線感応性水素引き抜き性グループを含み、このグループは、紫外線照射に露出されたとき、活性化し、硬化することができる。この硬化生成物は、架橋結合された粘弾性高分子材料である。

本発明のシロップのポリマーは側鎖を有し、この側鎖は、紫外線により活性化される輻射線感応性水素引き抜き性グループを有し、架橋結合された粘弾性高分子生成物（すなわち、本質的に１つの架橋結合されたマクロ分子であって、相互貫入しているネットワークを形成していない）を生成するものである。

もとのモノマー混合物中に、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマーが存在しない場合、前述の輻射線感応性水素引き抜き性グループを有する側鎖を有するポリマー、又は、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するモノマーが、それから粘弾性高分子材料が形成される前に、すなわちモノマー混合物のモノマー（１種又は複数種）の重合の前に、シロップに添加されなければならない。しかしながら、溶質ポリマーは、その使用場所で（in situ）、すなわち溶媒モノマー混合物から直接に調製されることが好ましい。このことにより別に調製されたポリマーをモノマー混合物中に、可溶性化する必要がなくなり、かつきわめて大きな分子量のポリマーが形成され、可溶性化されることが可能になる。

本発明方法のシロップから製造された架橋結合された粘弾性高分子材料を、PSA、振動加湿材料、転写接着剤、構造接着剤、保護層などとして使用することができる。本発明のシロップが塗布可能な粘度を有することができ、また、従って硬化前に基体に塗布することができ、それによって、前記粘弾性高分子材料の１以上の層を有する物品を、簡単に製造することが可能であることは、有利なことである。特に断らない限り本願に対し下記の定義が適用される。

「グループ」又は「化合物」又は「モノマー」又は「ポリマー」は、特に断らない限り、所望の製品に干渉しない慣用の置換基により置換することができる化学種（chemical species）を意味し、また、

「（メタ）アクリル」は、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、およびメタクリルアミド化合物、並びに、アクリレート又はメタクリレートグループにより置換されたアルキルおよびアリール化合物を意味する。

好ましい実施態様の詳細な説明

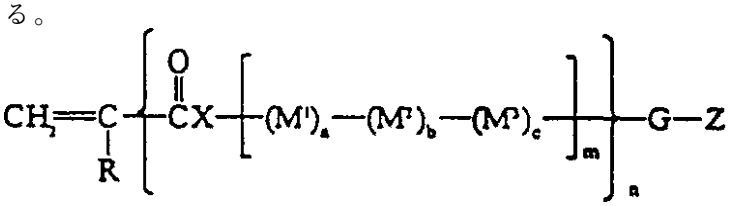
本発明のシロップは、65～99.9重量％、好ましくは、約90～95重量％、より好ましくは約93～97重量％の溶媒モノマー混合物、および0.1～35重量％、好ましくは約１～10重量％、より好ましくは約３～７重量％の溶質ポリマーを含むものである。

本発明のシロップにおいて、溶質ポリマーおよび溶媒モノマー混合物は、実質部において、フリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマーに基づくものである。輻射線感応性水素引き抜き性グループを全く含んでいないエチレン性不飽和モノマーは、モノマー混合物の95～99.9999重量部、好ましくは97～99.995重量部を占めるものである。また、溶質ポリマーの95～99.999％（重量）を占める部分単位は、このようなモノマーから誘導されるものである。好ましいフリーラジカル性重合が可能なエチレン性不飽和モノマーは、（メタ）アクリル酸およびそのよく知られた多数の誘導体である。

このようなモノマーの中でも、特に好ましいのは、モノエチレン性不飽和モノマーであって、これは、約０度より低いガラス転移温度（Tg）を有するポリマー（以下これを「Ａモノマー」と記す）に単独重合が可能なものである。これらのモノマーは、本発明のシロップの溶媒モノマー混合物の好ましくは約50～99.9999重量部、より好ましくは約60～95重量部、を構成する。Ａモノマーの通常の例としては、一価アルコール類の（メタ）アクリル酸エステルがあげられる。これらの中で好ましいものは、非３級アルコール類、特に、１級アルコールの一官能性エステルである。これら（メタ）アクリル酸エステルのうち、このエステルのアルキル部分が４～約12炭素原子を含むものが、特に有用であることが見出された。このようなモノマーは、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸デシル、およびアクリル酸ドデシルを包含するが、しかしこれらに限定されるわけではない。

約50℃より高いTgを有するポリマーに単独重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー（以下「Ｂモノマー」と記す）は、また、本発明の組成物のモノマー混合物のフリーラジカル性重合が可能なエチレン性不飽和部分中に含まれることができる。Ｂポリマーが存在するときは、Ｂポリマーは、モノマー混合物の好ましくは、約0.1～約50重量部、より好ましくは、約５～約40重量部を構成するものである。有用なＢモノマーの例としては、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、置換された（メタ）アクリルアミド、すなわち、N,N－ジメチルアクリルアミドおよびＮ－オクチルアクリルアミド、など、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、アクルロニトリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸アビトール、およびアクリル酸ジシクロペンタジエニルなどが包含されるが、しかしこれらに限定されるわけではない。

輻射線感応性水素引き抜き性グループを含み、かつ、前記フリーラジカル性重合が可能なエチレン性不飽和モノマーと共重合可能なエチレン性不飽和モノマー（以下「Ｃモノマー」と記す）は、本発明のシロップの溶媒モノマー混合物の0.0001～５重量部、好ましくは0.005～３重量部を構成することができる。輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するモノマーは、（ポリマーの側鎖の形成に反して）ポリマー主鎖の架橋結合を促進するものと思われる。好ましいＣモノマーは、下記式を有するエチレン性不飽和化合物を包含する。



但し、上式中、

ＲはＨ又はC_1～C_3アルキルグループ、好ましくはＨまたはメチルグループであり、

ＸはＯ又はNHであり、

ｎは０又は１であり、

ｍは０又は１～５の整数であり、

a,bおよびｃは、互いに独立に、０又は１であり、

M^1はCH_2又はSiR^1R^2であり、

M^2はCR^3R^4又はSiR^1R^2であり、

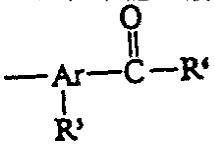
M^3はO,NH,C（Ｏ）,C（Ｏ）O,C（Ｏ）NH、又はOC（Ｏ）NHであり、

R^1およびR^2は、互いに独立に、Ｈ又はC_1～C_4アルキルグループであり、

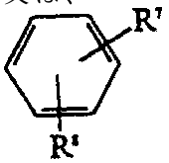
R^3およびR^4は、互いに独立に、H,1～14個の炭素原子を有するアルキルグループ、３～14個の炭素原子を有するシクロアルキルグループ、５～12個の環形成原子を有するアリールグループ、又は６～26個の炭素原子並びに０～３個のS,Nおよび非過酸化物性Ｏ異種原子を有するアレーニルグループであるか、或いはR^3およびR^4は、それらが結合している炭素原子とともに４～12個の環形成原子を含む炭素環状環を形成しており、

Ｇは共有結合、$(CH_2)_d$、又は$(CH_2)_dO$（但し、ｄは１～４の、好ましくは１～２の整数である）であり、

Ｚは、下記一般式：



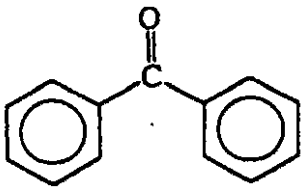
の輻射線感応性水素引き抜き性グループであり、
上式中、Arは６～12炭素原子を有する置換されたアレーン（芳香族炭化水素）、好ましくはベンゼントリイルグループであり、
R^5は水素、C_1～C_{12}アルキルグループ、C_1～C_{12}アルコキシグループ、又はフェニルグループであり、そして、
R^6は、C_1～C_6アルキルグループ、３～14個の炭素原子を有するシクロアルキルグループ、又は、



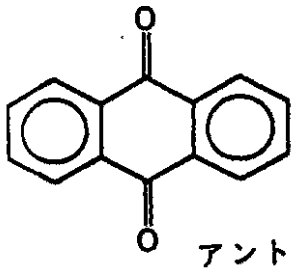
であり、
上式中、R^7およびR^8は、互いに独立に、水素、C_1～C_{12}アルキルグループ、C_1～C_{12}アルコキシグループ、又はフェニルグループから群からなる選ばれ、但し、R^5およびR^7（又はR^8）がＺのカルボニルグループに対して、ともにオルソ位置にあるときは、これらは、

$$-O-,\ -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-,\ -S-\text{および}-CH_2-$$

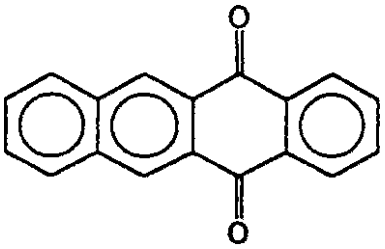
の一つであることができる。
上式中、ｍが０ではないときは、M^1およびM^2がともにSiR^1R^2でないことが好ましい。
前記式Ｉ、により包含されるこれら水素引き抜き性Ｃモノマーのなかには、Ｚが、下記式の化合物（又はその置換誘導体）の一つから誘導されたグループ（構成部分）であるものが包含される。



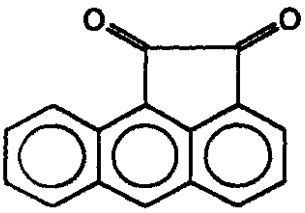
ベンゾフェノン



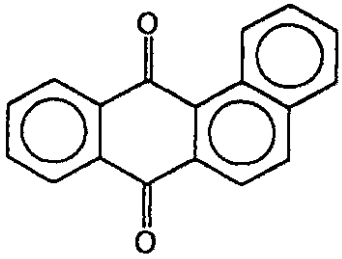
アントラキノン



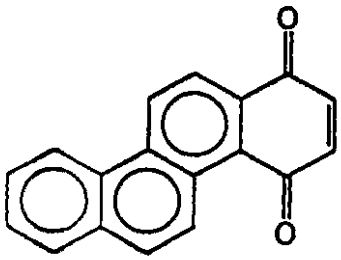
5，12－ナフタセンキノン



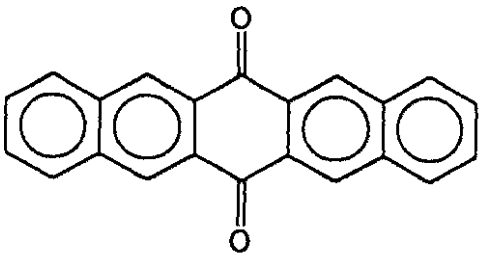
アセアントレンキノン



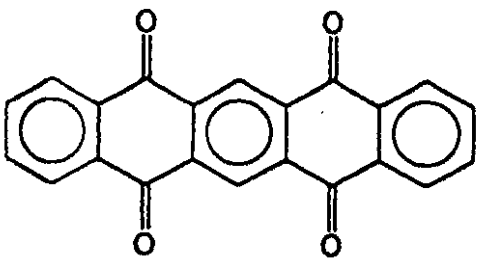
ベンズ(A)アントラセン－７，12－ジオン



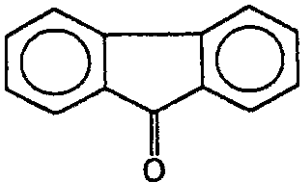
１，４－クリセンキノン



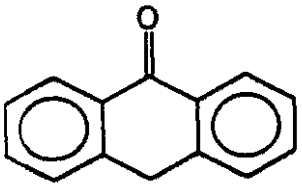
6，13－ペンタセンキノン



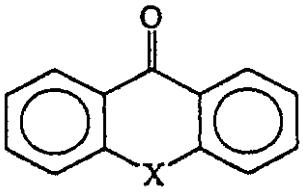
5，7，12，14－ペンタセンテトロン



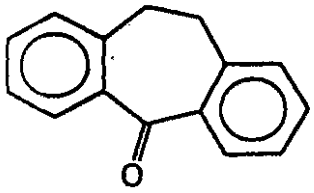
9－フルオレノン



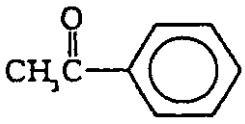
アントロン



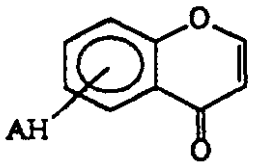
X＝O（キサントン），
S（チオキサントン）、又は
NH（アクリドン）



ジベンゾスベロン



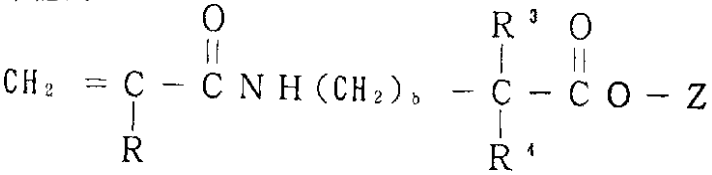
アセトフェノン



クロモン

上記構造の多くにおいて、Gに対する結合が、架橋カルボニルグループに対してパラ位置にあることが好ましい。

下記式：



を有するＣモノマー（および、Ｚとカルボニルグループの間の酸素原子が他の原子又はグループによって置換されている関連化合物）の合成法は、本願の譲受人の係属中の出願（代理人ドケットNo.51911 PCTIA）に記載されている。

一般に、これらの化合物は、２－アルケニルアズラクトンと親核性グループにより置換された炭素環化合物（例えば、上記の化合物）とを反応させることにより調製することができる。その他の種々のＣモノマーは、第１官能性グループを有するエチレン性不飽和化合物（以下「Ｄ化合物」と記す）と、輻射線感応性水素引き抜き性グループおよび第２官能性グループを有する化合物（以下「Ｅ化合物」と記す）と反応させることによって製造することができる。上記２つの官能性グループは、互いに反応し得るものである。好ましいＤおよびＥ化合物は、36個以下の炭素原子、および必要により、１以上の酸素および／又は窒素原子と、少なくとも１つの反応性官能性グループとを有するエチレン性不飽和脂肪族、脂環式、および芳香族化合物である。前記第１および第２官能性グループが反応したとき、これらは、共有結合を形成し、Ｄ化合物とＥ化合物とを結合する。

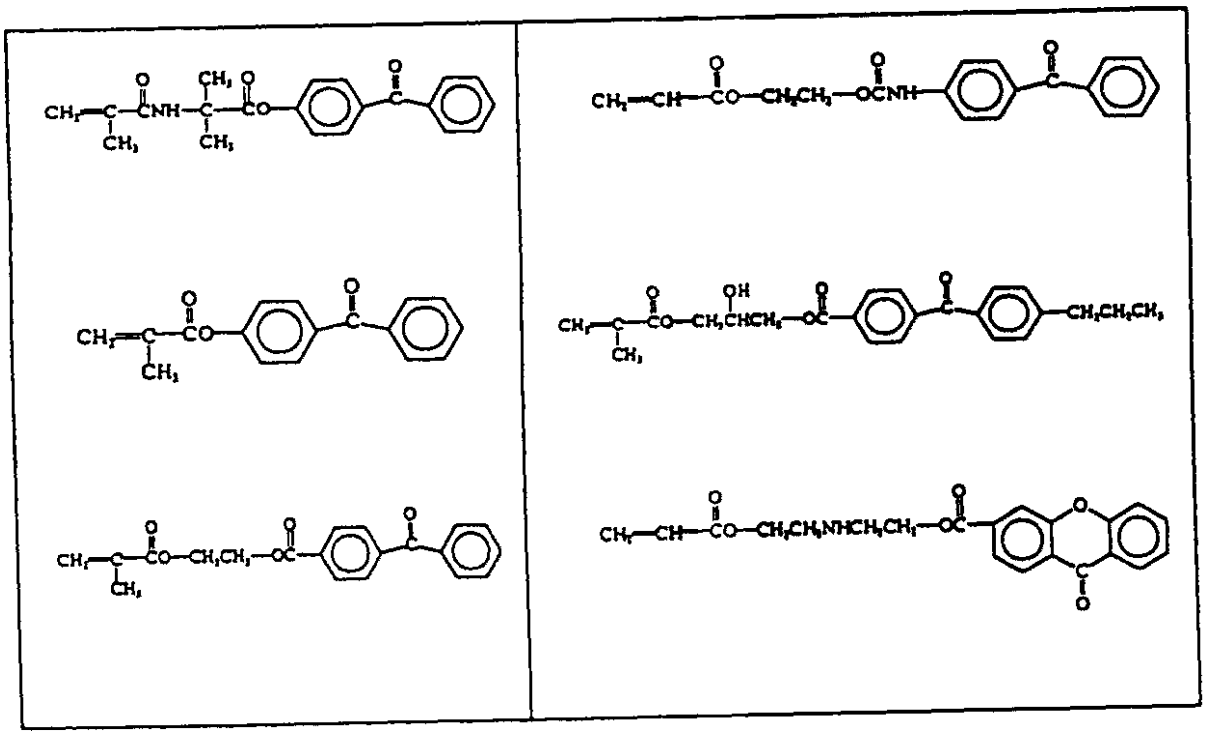
有用な上記官能性グループの実例は、ヒドロキシル、２級アミノ、アズラクチル、オキサゾリニル、アセチルアセトニル、カルボキシル、イソシアナト、エポキシ、アジリジニル、ハロゲン化アシル、ビニロキシ、および環状無水物グループを包含する。これらの中で好ましいものは、イソシアナト、ヒドロキシル、カルボキシルおよびビニロキシグループである。Ｄ又はＥ化合物が、イソシアナトグループを含む場合、他の化合物が、２級アミノ又はヒドロキシルグループを有することが好ましく、Ｄ又はＥ化合物が、ヒドロキシルグループを含む場合、他方の化合物はカルボキシル、イソシアナト、エポキシ、無水物、又はアズラクチルグループを有することが好ましく、Ｄ又はＥ化合物が、カルボキシルグループを有するときは、他方の化合物は、ヒドロキシル、アミノ、エポキシ、ビニロキシ、又はオキサゾリニルグループを有することが好ましく、また、Ｄ又はＥ化合物が、ビニロキシグループを有する場合、他方の化合物は、カルボキシルグループを有することが好ましい。

有用なＤ化合物の代表的実例には、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチルおよび（メタ）アクリル酸２－（２－ヒドロキシエトキシ）エチルなどのような（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル類；（メタアクリル酸３－アミノプロピルおよび４－アミノスチレンなどのような（メタ）アクリル酸アミノアルキル類;2－エチル－1,3－オキサゾリン－５－オンおよび２－プロペニル－4,4－ジメチル－1,3－オキサゾリン－５－オンなどのようなアズラクチル－置換化合物；（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸４－カルボキシベンジルなどのようなカルボキシ－置換化合物類；（メタ）アクリル酸イソシアナトエチルおよび（メタ）アクリル酸４－イソシアナトシクロヘキシルなどのようなイソシアナト－置換化合物類；（メタ）アクリル酸グリシジルなどのようなエポキシ－置換化合物類;N－アクリロイルアジリジンおよび１－（２－プロペニル）－アジリジンなどのようなアジリジニル－置換化合物類、並びに（メタ）アクリロイル酸クロライドなどのようなアシルハロゲン化物類が包含される。

Ｅ化合物の代表的実例には、（４－ヒドロキシフェニル）－フェニルメタノン、（４－アミノフェニル）フェニルメタノン、４－ヒドロキシ－フェニル－４－メトキシフェニルメタノン、２－ヒドロキシフェニル－2,4－ジメトキシフェニルメタノン、４－イソシアナトフェニル－４－フェニルメタノン、２－ヒドロキシキサントン、２－ヒドロキシチオキサントン、および４－ヒドロキシキサントンなどのような官能グループ置換水素引き抜き性化合物類が包含される。

ＤおよびＥ化合物から調製されたＣモノマーの実例は、下記表１に示されている。当業者は、列記されたＣモノマーの各々について用いられる出発材料、及びその他のＣモノマーを他の互いに反応し得るＤおよびＥ化合物の使用によりいかにして調製できるかを認知するものと思われる。

表１．Ｃモノマーの実例



飽和エネルギー活性化重合開始剤（すなわちＣモノマーとは異なるフリーラジカル源）が、溶媒モノマー成分から本発明のシロップのポリマー成分の形成において用いられることが好ましい。これらのエネルギー活性化源は熱により、又は紫外線照射により活性化するものであってもよい。熱活性化源の実例としては、過酸化ベンゾイル、過安息香酸ｔ－ブチル、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビス（イソブチロニトリル）およびメチルエチルケトパーオキサイドなどがあげられる。有用な紫外線照射－活性化開始剤は、ベンゾインメチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルなどのようなベンゾインエーテル類;2,2－ジエトキシアセトフェノン（これは光開始剤Irgacure 651（商標）（Ciba－Geigy Corp,Ardsley,NYとして市販されている））、2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノン（これは光開始剤Esacure KB－１（商標）（Sartomer Co.,West Chester,PA）として市販されている）、およびジメトキシキドロキシアセトフェノンなどのような置換アセトフェノン類;2－メチル－２－ヒドロキシプロピオフェノンなどのような置換α－ケトール類;2－ナフタレンスルホニルクロライドなどのような芳香族フルホニルクロライド類；並びに１－フェニル－1,2－フルパンジオン－２－（Ｏ－エトキシカルボニル）オキシムなどのような光活性オキシム類などを包含する。これらの中で特に好ましいものは、置換アセトフェノン類である。フリーラジカルの飽和エネルギー活性化源は、溶媒モノマー混合物100重量部当たり、0.0001～約３重量部、好ましくは約0.001～約1.0重量部、さらに好ましくは約0.005～約0.5重量部の量で存在することができる。

飽和エネルギー活性化重合開始剤が存在し、適当なエネルギーの導入により活性化されたとき、この重合開始剤は、フリーラジカル性重合可能なエチレン性不飽和モノマー（すなわち、ＡおよびＢモノマー）の重合を開始させる。輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマー（すなわちＣモノマー）も存在するときには、これらのモノマーもまた、ポリマーの主鎖中に結合することができ、その結果、前記主鎖からぶら下がる輻射線感応性水素引き抜き性グループを形成する。

飽和熱－活性化開始剤が、少なくとも１種のＣモノマーを含むモノマー混合物とともに用いられる場合、シロップは熱のみに、又は熱および紫外線照射に露出され、モノマー混合物の重合を開始させるようにすることができる。

不飽和α－開裂性モノマーおよび／又は多不飽和モノマーの含有によって、それぞれ、α－開裂性グループ又は不飽和グループを含む側鎖グループを有するポリマーを形成させこ

とができる。これらのグループは次に、当業者に既知の手段により活性化され、さらに重合することを可能にするが、この活性化は通常モノマー－ポリマー組成物（すなわちシロップ）が基体に塗布された後に行われる。

１種以上のフリーラジカル性重合可能なポリエチレン性不飽和モノマーが、モノマー混合物中に含まれていてもよく、或は、好ましくは、シロップに添加されていてもよい。このようなモノマー（単数又は複数）の使用により、本発明の粘弾性高分子材料の製造に必要な、輻射線感応性水素引き抜き性グループ含有エチレン性不飽和モノマーの量を減少させることが可能になる。使用可能なポリエチレン性不飽和モノマーの実例は、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロルプロパントリアクリレート、1,6－ヘキサメチレンジオールジアクリレート、ペンタエリトリトール、ジ－、トリ－およびテトラ－アクリレート、および1,12－ドデカンジオールジアクリレートなどのようなポリアクリル系－官能性モノマー類；アリルメタクリレート、２－アリロキシカルボニルアミドエチルメタクリレート、および２－アリルアミノエチルアクリレートなどのようなオレフィン－アクリル系－官能性モノマー類;2－アクリルアミド－2,2－ジメチル酢酸アリル；ジビニルベンゼンその他が包含されるが、しかしこれらに限定されるわけではない。

所望により、本発明のシロップに、微細球状粒子を添加してもよい。微細球状粒子が用いられるときには、得られる粘弾性高分子材料は、泡状の外観を有する。これらの微細球状粒子は、ガラスおよびポリマーなどの材料から製造することができる。

ガラス微細球状粒子は、米国特許第4,223,067号に記載されているように、約５～200mm、好ましくは約20～約80mmの平均直径を有することができる。このような微細球状粒子は、本発明の粘弾性高分子材料の５～65%（容積）の量で用いられ得る。好ましくは、粘弾性高分子材料の塗布層は、ガラス微細球状粒子の直径の、少なくとも３倍の厚さ、好ましくは少なくとも７倍の厚さを有するものである。

或は、５～200mmの平均直径を有する中空ポリマー微細球状粒子を、塗布の前に、約15～約75%（容積）の量で、本発明のシロップ中にブレンドしてもよい。このようなポリマー微細球状粒子が用いられる場合、これらは、未膨張状態でシロップに添加され、次に膨張するように加熱されてもよい。しかしながら、添加前にそれらを膨張させることが、一般に好まれている。その理由は、この添加前の膨張が、この中空微細球状粒子が、最終製品において、少なくとも粘弾性高分子材料の薄い層により、実質的にとりかこまれることを確実にすることを助勢するからである。有用なポリマー微細球状粒子は、米国特許第3,615,972号、4,075,238号および4,287,308号に記載されている。中空ポリマー微細球状粒子は、Expancel（商標）（Eka Nobel Inc.,Marietta,GA）の名称で市販されている。膨張した状態において、前記粒子は、約0.02～0.036g/cm^3の比重を有する。

特に有用な補助剤は、ヒュームドシリカ、特に米国特許第4,710,536号および4,749,590号に記載されている疎水性シリカである。本発明の他の実施態様において、粘弾性高分子材料の層は、少なくとも10m^2/gの表面積を有する疎水性シリカを、約２～約15重量部の量で含むことができる。

本発明のシロップにブレンドし得る他の有用な補助剤は、充填剤、染料、顔料、可塑剤、繊維状補強剤、織物又は不織布、発泡剤、抗酸化剤、安定剤、難燃剤、粘着付与剤、導電性粒子、および粘度調整剤などを包含する。所望により、連鎖移動剤を添加して、溶質ポリマーの分子量を、所望値未満に保持することができる。当業者は、このような補助剤の量が、その所望最終用途に応じて、約0.1～50%（重量）の範囲で変動し得ることを認知するものと思われる。

粘弾性高分子フィルムを、溶媒モノマー混合物から（このモノマーの塗布量を急速に重合して、ポリマー／モノマー混合物にすることにより）、直接に調製することができるけれども、モノマー混合物の粘度を、塗布により好適なレベルに増大することが好まれている。このことは、モノマー（単数又は複数）を、このモノマーの約0.1～35%（重量）、好ましくは約１～10%（重量）、より好ましくは約３～７%（重量）が重合するまでエネルギー源に、露出することによって容易に達成される。このエネルギー源が熱である場合に

は、フリーラジカルの熱活性化開始剤が、組成物中に含まれていてもよい。エネルギー源は、紫外線であるときには、フリーラジカルの輻射線活性化源を用いることができるが、しかしそれは、モノマー混合物のモノマーが適宜の輻射線に露出されたとき、フリーラジカルを生成する輻射線感応性グループを含んでいる場合には、必ずしも必要ではない。しかし、このような状況におけるフリーラジカルの輻射線活性化源の使用が好ましい。

本発明の組成物（すなわちシロップ）は、好ましくは１種以上のフリーラジカル重合が可能なエチレン性不飽和モノマーと、０～３重量部の１種以上の上記Ｃモノマーとを混合し、次にこれらのモノマー単数又は（複数）を、溶質モノマーを形成するように重合することによって、使用場所において（in situ）調製されることが好ましい。これらのモノマーは、いかなる順序で添加されてもよい。シロップを形成するためのモノマー混合物中に、Ｃモノマーが含まれていない場合（すなわち、溶質ポリマーおよび溶媒モノマー混合物のいずれにも輻射線感応性水素引き抜き性グループが存在しない場合）、これらのグループのいずれかを、粘弾性高分子物質の形成前に、シロップ中に添加しなければならない。このことは、溶質ポリマーの形成後に、Ｃポリマーを組成物に添加することにより、或はシロップに、第２ポリマー（別にシロップから作られたもの）を添加することによってなされる。この第２ポリマーは、それにぶら下がっている上記輻射線感応性水素引き抜き性グループを有する部分単位を有するものである。所望により、その後に補助剤を混合物中にブレンドしてもよい。

上記の組成物の使用場所における（in situ）調製により、きわめて分子量の大きなポリマーの製造および可溶化が可能になる。このようなポリマーは好ましくは、少なくとも500,000の、より好ましくは少なくとも750,000の、さらにより好ましくは少なくとも1,000,000の、最も好ましくは少なくとも1,500,000の分子量を有するものである。このような高分子量を有する別に作られたポリマーの可溶化は、きわめて困難なことである。従って、上述の使用場所における（in situ）調製方法は、本発明の組成物の製造に好ましい方法である。

塗布可能な粘度を有するシロップは、基体、好ましくは柔軟な担体ウエブに、ローラー塗布法、浸漬塗布法、ナイフ塗布法および押し出し塗布法などの従来の塗布手段のいずれかを用いて、塗布することができる。基体はさらに、基体とシロップとの間に、又は基体の、シロップが塗布される側とは反対の即に、剥離被覆層を有していてもよい。

シロップが調製されたとき、それから、種々の方法によって架橋結合された粘弾性高分子材料を製造することができる。しかしこれらの方法の各々において、シロップ中の残余のモノマー（単数又は複数）は、水素引き抜き性グループを活性化し、架橋結合を形成する輻射線に露出することによって重合する。

前記残余のモノマー（単数又は複数）から粘弾性高分子材料を製造する一つの方法は、シロップを、高および低輻射強度紫外線の両方により照射することである。低輻射強度輻射線とは、10mW/cm^{2}以下のものと定義される。この輻射強度は、United States National Institute of Standards and Technology（米国国家標準技術局）により承認された方法により、好ましくは、Electronic Instrumentation & Technology,Inc.,Sterling VAにより製造された。輻射線メーター（radiometer）UVIMAP UM 365 L－S（商標）を用いて測定される。この測定は、好ましくは波長領域200～600mm、より好ましくは、280～400mmにおいて行われる。高輻射強度輻射線とは、10mW/cm^{2}をこえるもの、好ましくは15～450mW/cm^{2}のものと定義される。このような輻射線が用いられたとき、粘弾性高分子材料をシロップから直接形成することができる。

粘弾性高分子材料を製造するための他の方法には、シロップを、低輻射強度輻射線のみに露出する方法が包含される。高性能粘弾性高分子材料を製造するシロップの配合は、特定架橋結合材（すなわちＣモノマー）、および使用された特定輻射線により活性化される能力に依存して定まる。一般に、Ｃモノマーから誘導される部分単位のパーセンテージ（重量）が0.2%以上であり、かつＣモノマーがポリエチレン性不飽和モノマー（例えば、多官能性アクリレート）と組み合わせられて用いられる場合、この低輻射強度輻射線露出は、バランスのよいPSA特性を有する粘弾性材料の製造に十分なものである。しかし、Ｃモ

ノマーから誘導される部分単位のパーセンテージ（重量）が、0.2%未満の場合、さらに加工することが好ましい。特に、低輻射強度光線への露出の次に、高輻射強度輻射線への露出が行われ、バランスのよい特性を有する架橋結合された粘弾性高分子材料が形成されるようにすることが好ましい。

重合は、窒素雰囲気のような不活性（すなわち無酸素）雰囲気中で行われることが好ましい。酸素に対する許容度は、シロップ中に、米国特許第4,303,485号に教示されているような、酸化可能な錫化合物を含有させることによって増大させることができる。上記米国特許の教示事項は本願に参照包含される。

本発明のシロップは、光活性塗布層を、紫外線に対して実質上透明であるが、しかし酸素を透過しないプラスチックフィルムによって被覆し、この組成物に、水素引き抜き性グループおよび飽和光開始剤の最大吸収に対応する波長領域の光を発光する紫外線ランプを用いて、前記フィルムを通して、照射することによって、空気中において硬化することができる。中圧、水銀ランプおよび低輻射強度蛍光ランプを包含する数種の異なる市販ランプを用いることができる。これらのランプの輻射強度は、被覆皮膜の表面における輻射強度が、20mW/cm^{2}未満、好ましくは0.5～6mW/cm^{2}に規定され、また、その最大波長は、200～600mm、好ましくは280～400mmに規定されることが好ましい。重合の最大効率および速度は、輻射線源の発光特性と、使用された光活性化合物の吸収活性との間の関係により定められる。

本発明のシロップ中の飽和エネルギー活性化開始剤が、加熱活性化される場合、シロップが、シロップ中のモノマーおよび／又はポリマー中に存在する水素引き抜き性グループを活性化する波長の輻射線に露出する前、又は同時のいずれかにおいて、熱に露出させることが好ましい。

本発明のシロップ中のエネルギー活性化開始剤が、飽和紫外線活性化開始剤である場合、このシロップが、先ず、前記飽和開始剤を活性化する波長の輻射線に、前記モノマーが塗布可能な粘度に重合されるまで、露出され、このシロップを基体に塗布し得るようにすることが好ましい。この塗布された組成物を、Ｃモノマーの少なくとも水素引き抜き性グループが、10mW/cm^2（全照射量30～800mJ/cm^{2}に対応）未満の輻射強度において感応性を示す波長の輻射線に露出し、それによって前記モノマーをさらに重合し、かつポリマー鎖を架橋結合する。

重合の程度は、接着剤層の屈折率を測定することによりモニターすることができる。屈折率は、重合度の程度の高感度尺度である。この方法は、通常、重合動力学において応用されているものである。例えば、Plymerization at Advandced Degrees of Conversion,G.P.GladyshevおよびK.M.Gibov,Keter Press,Jerusalem（1970）に示されたこの方法に関するディスカッションを参照されたい。

本発明の架橋結合された粘弾性高分子材料がPSAである場合、それはバランスのよい特性（すなわち、接着性、粘着性、伸縮性および弾性の良好な組み合わせ）を示す。このことは、粘弾性高分子材料の架橋結合特性からの結果であると信じられる。本発明における架橋結合は、ジアクリレートの濃度の増大が、静的剪断強度の増大なしに、剥離接着強度の付随的減少をもたらすようなジアクリレートによって形成される従来のメカニズムの架橋結合とは、全く異なっている。

本発明のシロップから作られた少なくとも１つの硬化された層を有する多層テープもまた本発明の範囲内にある。このようなテープは、それに積層された異種感圧性接着層のうすい層を有し、本発明の接着剤が、裏打ち層として又は芯層として用いられるようなものであってもよい。この追加層（単数又は複数）は、当業者において既知の従来の接着剤のいずれからなるものであってもよいが、しかし、（メタ）アクリル接着剤が好まれている。このような多層構造は米国特許第4,818,610号、4,894,259号、および4,895,738号に記載の方法により作製することができる。上記米国特許の教示事項は、本願に参照包含される。より好ましくは、追加接着剤層は、少なくとも１つの（メタ）アクリル酸アルキルモノマーおよび、約50℃より高いTgを有するポリマーに単独重合が可能な共重合可能なモノマーのポリマーを包含する。

本発明の粘弾性高分子材料の層が、ポリウレタン、ポリクロロプレン、ポリアクリル発泡体又はポリエチレン発泡体上に形成されているような多層構造のテープもまた可能である。このようなテープは、しばしば、きわめて高い結合強度を得るために使用される。このような構造に関する上記以外の情報は、例えば、米国特許第3,565,247号、3,993,833号、および4,415,615号に見出すことができ、その教示事項は、本願に参照包含される。
本発明の塗布皮膜が硬化されたとき、これらの皮膜は、好ましくは２～95%（重量）、より好ましくは30～90%（重量）、最も好ましくは50～80%（重量）の範囲内のゲル含有率（すべての可溶性粘着付与樹脂および他の添加剤について調整ずみ）を有する。
本発明の組成物は、また、米国特許第4,415,615号に記載されているような多孔質PSA膜を製造するために用いることができる。この米国特許の教示事項は、本願に参照包含される。
本発明の目的および利点を、下記実施例によりさらに説明する。これらの実施例に記載されている特定材料およびその量、並びにその他の条件および詳細は、本発明を不当に制限するために使用されるべきではない。
実施例
本発明のシロップから作られたPSAテープを評価するために、下記のテストが、用いられた。
A.静的剪断強度
ステンレススチール基体を、アセトンにより１回洗浄し、50:50水－イソプロパノール溶液により３回洗浄した。
実施例に記載の接着フィルムを、2.54cm×1.27cmの小片に切断し、前記ステンレススチール片に約４時間接着した。接着サンプルの各々には0.13mmの陽極酸化アルミニウム裏打ちが用いられた。
各サンプルを、室温（RT）に、又は、70℃に予備加熱された空気循環オーブン中に置いた。サンプルを垂直から２度傾けて剥離力を除き、テープの自由端に重りを吊り下げた。各サンプルについて、２回のテストを実施し、その平均値を下記の実施例において報告した。重りが落ちた時間（分）をもって、室温（1000g）又は70℃（500g）における静的剪断強度を示した。このテストは、切断が発生しないときは、10,000分後に中止した。
B.剥離強度
特に断らない限り、測定は、30cm/分における90℃剥離モードを使用して行われた。
ステンレススチール片をアセトンで１回、50:50　W－イソプロパノール溶液で３回洗浄した。各接着フィルムを、テスト前に３日間ステンレススチール裏打ち材に接着した。各サンプルは、約1.3cmの幅を有し、0.13mmの陽極酸化アルミニウム裏打ち材（幅約1.6cm）を有していた。
実施例１～７及びC1～C4　アクリロキシベンゾフェノン
一群のガラスジャーに、90重量部のアクリル酸イソオクチル（以下「IOA」と記す、これは当業界に既知の方法により製造されたもの）、10重量部のアクリル酸（以下「AA」と記す）、100部当り0.04部（pph）の2,2,－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノン（Ciba－Geigy）、および種々に変えられた量のアクリロキシベンゾフェノン（以下「ABP」と記す、これは、文献中に既知の方法により製造されたもの）を入れた。各ジャー内を、窒素により置換し、その内容物を、低輻射強度紫外線に露出して、前記モノマーを部分重合し、塗布可能な混合物（すなわち約3000cPの粘度を有する組成物）を形成した。次に各混合物に、0.16pphの2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノンおよび種々の量の1,6－ヘキサメチレンジオールジアクリレート（以下「HDDA」と記す）を追加した。
各混合物を、ポリエチレンにより被覆され、シリコーンにより処理された剥離内張り紙（種々の供給源から入手可能）上に、0.13mmの厚さに塗布した。次に、硬化室の酸素レベルを、250±20ppmに維持しながら、各塗布された混合物を、低輻射強度輻射線に約145秒間露出した。この時間の初期三分の一における輻射線強度は1.9mW/cm^2（前述のNIST標準に従って測定）であり、残余の時間においては、4.2mW/cm^{2}の輻射強度であった。塗布され

た混合物の若干を、112mW/cm^{2}の平均輻射強度を有する高輻射強度輻射線に約５秒間露出した。

表２．ABP

実施例 No.	添加量 ABP (pph)	添加量 HDDA (pph)	高強度輻射線照射の有無	剪断強度（分） RT	剪断強度（分） 70℃	剥離強度 (N/dm)
C1	0	0.1	なし	10,000＋	158	170
C2	0.2	0	なし	6	4	88
1	0.2	0.05	なし	10,000＋	10,000＋	230
2	0.3	0.05	なし	10,000＋	10,000＋	230
3	0.045	0.05	なし	5110	116	210
C3	0	0.1	あり	10,000＋	141	200
C4	0.1	0	あり	830	21	190
4	0.25	0.05	あり	10,000＋	10,000＋	180
5	0.126	0.05	あり	10,000＋	10,000＋	190
6	0.0075	0.05	あり	10,000＋	512	210
7	0.025	0	あり	10,000＋	10,000＋	160

HDDA又はABPのみが個々に、低輻射強度輻射線とともに用いられたとき（実施例C1およびC2）、その場合には室温法および高温法において、高い剪断強度と、高い剥離強度とを有するPSAは得られない。ABPとHDDAとが、低輻射強度輻射線のみとの組み合わせで用いられたとき（実施例１および２）、このときは、バランスのよい特性を有するPSAが得られた。実施例３には、高輻射強度輻射線が用いられない場合、強剪断強度を有するPSAが所望のときには、低レベルのABSは好ましくないことを示されている。

HDDAのみ、又は少量（例えば約0.1pphまで）のABPが個々に、低および高両輻射強度輻射線とともに用いられるとき（実施例C3およびC4）、この場合には、バランスのとれた特性を有するPSAは得られない。しかし、HDDAおよびABPが低および高輻射強度輻射線の組み合わせとともに用いられるとき（実施例４および５）には、あまりに少量のABPが用いられる場合（実施例６）を除き、バランスのとれた特性を有するPSAが得られる。中程度の量のABPが、低および高両輻射強度輻射線とともに用いられるときには良好な剪断強度を有するPSAを得ることができるが、しかし、このようなPSAは、HDDAを含む同様のPSA（実施例７）よりも低い剥離強度を有する。従って、ABPを、HDDAのような多不飽和モノマーと組み合わせて用いることが一般に好ましい。

実施例８～15　アクリルアミドベンゾフェノン

250ミリリットルの丸底フラスコに、6.95g（0.05モル）の２－ビニル4,4－ジメチルアズラクトン（SNPE,Inc;Princeton,NJ）、9.90g（0.05モル）の４－ヒドロキシベンゾフェノン（Aldrich Chemical Co,Milwaukee,WI）、および50ミリリットルの酢酸エチルを入れた。この溶液を室温において、磁力撹拌しながらこれに0.38g（0.00025モル）の1,8－ジアザビンクロ〔5,4,0〕ウンデク－７－エン（Aldrich Chemical Co）を添加した。この溶液は直ちに黄色に変色し、30分以内に不溶性粉末状自己固体が形成した。この固体を濾過により捕集し、冷酢酸エチルにより洗浄し、真空乾燥した。全量12.45g（収率75%）が捕集

された。そのサンプルは、113～131.5℃の溶融温度を有していることが認められた。IRおよびNMR分光分析を用いて生成物を同定したところ、それは、４－〔２－（Ｎ－プロパノイル）アミノ－２－メチルプロパノイルオキシ〕ベンゾフェノン（以下、アクリロアミドベンゾフェノン又はAcBPと記す）であった。

一群のガラスジャーに、90pbwのIOA,10pbwのAA,0.04pphの2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノン、および種々に変化させた量の上述のAcBPを入れた。各ジャー内を窒素で置換し、その内容物を低輻射強度輻射線に露出し、前記モノマーを部分的に重合し、塗布可能な混合物を形成した。次に、各混合物に、0.1pphの追加2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノンを添加した。

各混合物をポリエチレン被覆シリコーン処理剥離内張り紙上に、0.13mmの厚さに塗布した。次に硬化室中の酸素レベルを220±20ppmに保持しながら、各塗布された混合物を、低輻射強度輻射線に、約105秒間、平均強度4.6mW/cm^{2}において露出した。被覆された混合物の若干を、高樹脂強度輻射線に、347mJ/cm^{2}の追加エネルギーが付与されるまで露出した。

表３．AcBP

実施例 No.	AcBP(pph) モノマーに添加	AcBP(pph) シロップに添加	高強度輻射線照射の有無	剪断強度（分） RT	剪断強度（分） 70℃	剥離強度 (N/dm)
8	0.1	0	なし	54	2	159
9	0.3	0	なし	111	9	157
10	0	0.1	なし	109	9	147
11	0	0.3	なし	159	12	170
12	0.1	0	あり	10,000＋	2418(*)	129
13	0.3	0	あり	10,000＋	10,000＋	149
14	0	0.1	あり	10,000＋	10,000＋	160
15	0	0.3	あり	10,000＋	2888(*)	155

〔註〕(*)…急切断

表３のデータは、高剪断強度を有するAcBP－含有PSAは、高輻射強度輻射線が、低輻射強度輻射線と組み合わせて用いられたときにのみ調製できるということを示している。バランスのよい特性を有するPSAは、もとのモノマー混合物中に比較的大量のAcBPを含ませるか、又は比較的少量のAcBPを既製シロップに添加することにより得ることができる。バランスのよい特性を有するPSAを得るためには、HDDAのような多不飽和モノマーを含ませないことが必要である。

実施例16～24　粘着付与されたアクリレート中のアクリルアミドベンゾフェノン

一群のガラスジャーに、81pbwのIOA,1.5pbwのアクリル酸イソボルニル（以下IBAと記す）、0.04pphの2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノンおよび種々に変化させた量のAcBPを入れた。各ジャー内を窒素で置換し、その内容物を低輻射強度紫外線に露出し、前記モノマーを部分的に重合し、塗布可能な混合物を形成した。各混合物に、0.20pphの追加2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノン、種々の量のHDDA、および種々の量の粘着付与剤、Regalrez6108（商標、Hercules Co,Wilmington,DE）を添加した。

各混合物を、ポリエチレン被覆シリコーン処理剥離内張り紙上に、厚さが0.13mmになるよ

うに塗布した。次に硬化室の酸素レベルを100±20ppmに保持しながら、各塗布された混合物を低輻射強度幅斜線に、約100秒間、4.8mW/cm^{2}の平均強度において露出した。また、塗布された混合物を高輻射強度輻射線（すなわち71mW/cm^2）に12秒間露出した。

ステンレススチール上の剥離テストに加えて、ポリプロピレン（PP）基体上における剥離テストも行った。（サンプルをステンレススチールに接着させるために用いられた方法と同じ方法が、サンプルをポリプロピレンに接着させるためにも用いられた。）各ポリプロピレン基体を、接着剤の塗布の前に、ヘプタンにより３回洗浄した。さらに、テストの前に、20分間の放置時間をおいた。

表４

実施例 No.	AcBP (pph)	HDDA (pph)	粘着付与剤 (pph)	剪断強度（分） RT	剪断強度（分） 70℃	剥離強度 (N/dm) ステンレススチール	剥離強度 (N/dm) PP
16	0.10	0	20	18	1	73.6	76.4
17	0.10	0.04	20	54	3	66.5	72.9
18	0.10	0.12	20	3412	381	65.1	78.1
19	0.16	0	20	34	1	68.3	98.4
20	0.16	0.04	20	146	7	67.9	103
21	0.16	0.12	20	10,000＋	10,000＋	77.1	92.5
22	0.16	0	30	55	1	69.4	81.6
23	0.16	0.04	30	1983	137	78.1	82.3
24	0.16	0.12	30	10,000＋	10,000＋	71.5	75.0

表４のデータは、粘着付与剤含有系においては、高静的剪断強度値を高めるためには、高レベルのAcBPおよびHDDAが必要であることを示している。

実施例25～28　多官能性アクリレートとの組み合わせたアクリルアミドベンゾフェノン

１群のガラスジャーに、90pbwのIOA,10pbwのAA,0.04pphの2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－エタノン、15pphのKE 311（商標、Arakawa Chemical Co.,Chicago,IL）粘着付与剤、0.05pphのHDDA、および種々に変化させた量のAcBPを入れた。各ジャー内を窒素により置換し、その内容物を低幅輻射強度紫外線に露出し、前記モノマーが部分的に重合し、塗布可能な混合物が生成するようにした。各混合物に、0.16pphの2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノンおよび種々に変化させた量のHDDAを追加した。

各混合物を、ポリエチレン被覆シリコーン処理剥離内張り紙上に、0.13mmの厚さに塗布し、硬化室の酸素レベルを約100ppmに維持しながら、各塗布された混合物を低輻射強度輻射線に、約105秒間4.6mW/cm^{2}の平均輻射強度で露出した。その後に、843mJ/cm^{2}の高輻射強度露出を、102mW/cm^{2}の平均輻射強度において施した。

テスト方法は前記と同様であったが、但しステンレススチール剥離テストを、接着フィルムが基体に貼着されてから20分後に行った。

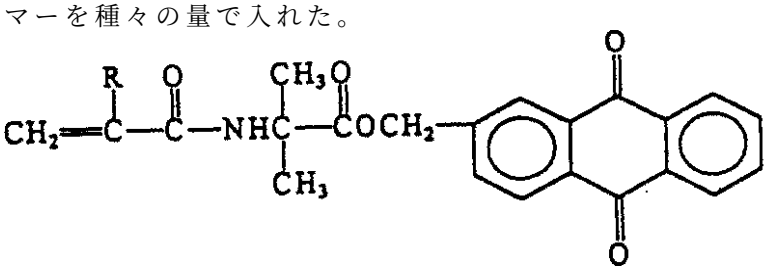
表５．AcBPおよびHDDA

実施例 No.	AcBP (pph)	シロップに添加されたHDDA	ステンレススチール剥離強度 (N/dm)	剪断強度値（分） RT	剪断強度値（分） 70℃
25	0.10	0.05	75.7	10,000＋	10,000＋
26	0.10	0.10	76.7	10,000＋	10,000＋
27	0.40	0.05	86.2	5490 (*)	10,000＋
28	0.40	0.10	80.2	10,000＋	10,000＋

〔註〕(*) …急切断

実施例29～48

一群のガラスジャー中に、90pbwのIOA,10pbwのAA、および0.04pphの2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノンを入れた。これらのジャーの若干に、下記式のＣモノマーを種々の量で入れた。



但し、上式において、実施例29～38においては、ＲはＨであり、実施例38～48においては、ＲはCH_3であった。（その他のジャー中には、前記Ｃモノマーは、ジャーの内容物が部分的に重合し、シロップを形成した後まで添加されなかった。）各ジャー内を窒素で置換し、内容物を低輻射強度紫外線に露出し、前記モノマーが部分的に重合し、塗布可能な混合物を形成するようにした。各混合物に0.12pphの2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノン、0.05pphのHDDA、および予じめＣモノマーが添加されていない前記ジャーについては、種々の量のＣモノマーを追加した。

各混合物を、エチレン被覆シリコーン処理剥離内張り紙上に、0.13mmの厚さに塗布し、硬化室の酸素レベルを約250ppmに維持しながら、各塗布された混合物を低輻射強度輻射線に、約100秒間、2.0mW/cm^2の平均輻射強度で露出した。剪断強度および剥離強度の両方の測定を行った。その後、280mJ/cm^2の高輻射強度露出を、18mW/cm^2の平均輻射強度で施し、その剥離強度を再度測定した。

テスト方法は前記と同じであったが、但し、ステンレススチール剥離テストを、接着フィルムが基体に貼着されてから20分後に行った。

表６

実施例No.	Cモノマー(pbw)		剪断強度（分）		剥離強度(N/dm)	
	モノマー混合物に添加	シロップに添加	RT	70℃	低輻射強度放射線のみ	低および高輻射強度放射線
29	0.0075	—	4571	48	139	146
30	0.05	—	10,000＋	524	139	123
31	0.10	—	10,000＋	10,000＋	132	129
32	0.15	—	10,000＋	10,000＋	101	109
33	0.20	—	10,000＋	10,000＋	103	90
34	—	0.0075	10,000＋	177	147	167
35	—	0.05	10,000＋	156	143	161
36	—	0.10	10,000＋	117	134	150
37	—	0.15	10,000＋	124	142	156
38	—	0.20	10,000＋	395	127	135
39	0.0075	—	10,000＋	66	127	149
40	0.05	—	10,000＋	10,000＋	137	151
41	0.10	—	10,000＋	10,000＋	126	119
42	0.15	—	10,000＋	10,000＋	110	103
43	0.20	—	10,000＋	10,000＋	81	80
44	—	0.0075	10,000＋	95	156	157
45	—	0.05	10,000＋	127	152	156
46	—	0.10	10,000＋	305	144	151
47	—	0.15	10,000＋	106	124	127
48	—	0.20	10,000＋	100	132	140

表６のデータは、輻射線感応性水素引き抜き性グループを有するエチレン性不飽和モノマー（すなわちＣモノマー）をモノマー混合物に添加したときの方が、シロップに添加したときよりも、より良好な高温剪断強度値を有する接着剤が得られるということを示している。しかしながら、良好な低温剪断強度値を有する接着剤は、Ｃモノマーをシロップに添加したときに得ることができる。

実施例49～60　熱開始剤

ガラスビンに90gのIOA,10gのAA,5gの2,2'－アゾビス（イソブチロニトリル）（商標:VAZO 64、フリーラジカル開始剤としてDu Pont,Wilmington,DEより市販）を入れた。このビン

内を窒素で置換し、封止し、その後に、60℃の浴中に入れ24時間振動した。固有粘度が0.82dl/gの比較（すなわちコントロール）シロップが回収された。
IOA,AAおよび種々のＣモノマーを含むシロップを上記のようにして調製した。これらのシロップの各々を、厚さ37μｍのポリエステル基体上に塗布し、その乾燥厚さを50μｍとした。被覆皮膜を、３種の電球、すなわちＨ電球（200～350nm）、Ｑ電球（330～450nm）およびＶ電球（350～470nm）の一つからの約200mJの先に露出することによってPSAに硬化した。
得られたPSAサンプルを、一定温度および湿度においてテストした。剪断強度テストは、前記と同様に行われた。剥離強度テストは、30.5cm/分のテスト速度を用いて、角度180度において行われた。その結果を下記表７に示す。

表７

実施例 No.	Ｃモノマー	電球	剪断強度（分） RT	剪断強度（分） 70℃	180度 剥離強度 (N/dm)
49	a	H	10,000＋	10,000＋	31.5
50	a	Q	10,000＋	10,000＋	21.2
51	a	V	10,000＋	10,000＋	18.2
52	b	H	10,000＋	10,000＋	9.5
53	b	Q	10,000＋	10,000＋	33.8
54	b	V	10,000＋	10,000＋	18.5
55	c	H	10,000＋	10,000＋	27.0
56	c	Q	10,000＋	10,000＋	35.7
57	c	V	10,000＋	10,000＋	26.4
58	d	H	10,000＋	10,000＋	27.9
59	d	Q	10,000＋	10,000＋	8.2
60	d	V	10,000＋	10,000＋	22.7

〔註〕　a＝ABP　　b＝AcBP
c＝実施例29～38からのＣモノマー
d＝実施例39～48からのＣモノマー

（125μｍの接着剤厚を有するテープは、表７に示されたものと同様の剪断強度を示した。）
表７のデータは、熱開始により、in situ調製されたポリマーを含むシロップから作られたPSAは、室温および高温の両方において優れた剪断特性を有することを示している。
実施例61
３－〔２－（Ｎ－２－プロペニル）アミノ－２－メチルプロパノイルオキシ〕アセトフェノン（AcAc）

27.2g（0.20モル）の３－ヒドロキシアセトフェノン（Aldrich Chemical Co）、27.8g（0.20モル）のビニルジメチルアズラクトン（SNPE,Inc.）、および0.50g（3.3ミリモル）のDBUの混合物を90℃で18時間加熱した。その生成物を、水性エタノールから再結晶して、30.7g（55%）のアクリルアミドを、115～117℃の融点を有する白色固体として調製した。そのIRおよびNMRスペクトルは、所望生成物に基体されているそれと一致した。

実施例62～67　AcAcのテスト

一群のガラスジャーに、90pbwのIOA,10pbwのAA、および0.04pphの2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノン（Ciba－Geigy Corp.,Ardsley,NY）を入れた。上記ジャーの若干に、種々の量のAcAcを添加した。その他のジャーには、当該ジャーの内容物が部分的に重合し、シロップを形成した後まで、ABP又はAcBPを添加しなかった。各ジャー内を窒素により置換し、その内容物に、低輻射強度紫外線に露出して前記モノマーが部分的に重合し、塗布可能な混合物を形成するようにした。各混合物に0.12pphの2,2－ジメトキシ－２－フェニル－１－フェニルエタノンを追加した。

各混合物を実施例８～15と同様にして塗布し重合した。

表 8

実施例 No.	AcAc（pbw）		剪断強度（分）	
	モノマーに添加	シロップに添加	RT	70℃
62	0.1	---	1105	25
63	0.3	---	1948	34
64	0.5	---	2595	49
65	---	0.1	4129	90
66	---	0.3	1883	105
67	---	0.5	10K＋	4162

本発明の範囲および要旨から逸脱しない種々の改変および変更は、当業者にとって明らかになると思われる。本発明は、上記の代表的実施態様に不当に限定されるべきではない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　ＦＩ
　Ｃ０９Ｊ　7/02　　Ｃ０９Ｊ　7/02　　Ｚ

(72)発明者　ベネット，グレゴリー　エス.
　　アメリカ合衆国，ウィスコンシン　５４０１６，ハドソン，ハットン　ヒル　サークル　８０６
(72)発明者　ウィンスロー，ルイス　イー.
　　アメリカ合衆国，ミネソタ　５５０８２，スティルウォーター，クレストウッド　テラス　３１４
(72)発明者　バブ，ガダム　エヌ.
　　アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１２５，ウッドベリー，ヒリンドン　ロード　９４４６

審査官　▲吉▼澤　英一

(56)参考文献　特表平９－５０４０２３（ＪＰ，Ａ）
　　特表平６－５０４８０９（ＪＰ，Ａ）
　　国際公開第９４／１３７５０（WO，Ａ１）
　　特開平３－２０５４１５（ＪＰ，Ａ）
　　特開平２－３０６９５５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
　　C08F　2/00-2/60,20/10