

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

**特表2007-518865
(P2007-518865A)**

(43) 公表日 平成19年7月12日(2007.7.12)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02	Z 4 J 004
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	4 J 040
C09J 133/00 (2006.01)	C09J 133/00	
C09J 163/00 (2006.01)	C09J 163/00	
C09J 5/00 (2006.01)	C09J 5/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2006-551198 (P2006-551198)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成17年1月21日 (2005.1.21)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成18年9月20日 (2006.9.20)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/001560	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02005/073330	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開日	平成17年8月11日 (2005.8.11)		
(31) 優先権主張番号	04075136.4		
(32) 優先日	平成16年1月22日 (2004.1.22)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】構造接着用接着テープ

(57) 【要約】

例えば自動車両などの構成部品を接着するための接着テープ。この接着テープは、対向する第一および第二主面を有する孔の開いていないまたは孔の開いた金属層を含み、この第一および第二主面のそれぞれがこの第一および第二主面上で接着面を画定する接着剤層を有する。この第一および第二主面上の接着剤層は、感圧接着剤の領域と活性化可能な接着剤組成物の領域とを備える。これら領域のそれぞれが接着剤層の表面の一部を画定する。自動車両の構成部品を接着する方法。この方法は、(i) 接着すべき構成部品間に接着テープを供給する工程であって、この接着テープが対向する第一および第二主接着面を備え、その第一および第二主接着面のそれぞれが感圧接着剤の領域と活性化可能な接着剤組成物の領域とを備える接着剤層によって画定され、これら領域のそれぞれが接着剤層の表面の一部を画定する、工程と、(ii) 上記活性化可能な接着剤組成物の領域を架橋する工程とを含む。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

構成部品接着用の接着テープであって、対向する第一および第二主面を有する金属層を含み、前記第一および第二主面のそれぞれが前記第一および第二主面上で接着面を画定する接着剤層を有し、前記第一および第二主面上の前記接着剤層が感圧接着剤の領域と活性化可能な接着剤組成物の領域とを備え、前記領域のそれぞれが接着剤層の表面の一部を画定する、接着テープ。

【請求項 2】

前記金属層がアルミニウム、亜鉛、および鉄からなる群から選択される金属を含む、請求項 1 に記載の接着テープ。

10

【請求項 3】

前記金属層が孔を開けられており、前記感圧接着剤の領域を支持する、請求項 1 または 2 に記載の接着テープ。

【請求項 4】

構成部品接着用の接着テープであって、対向する第一および第二主面を有する孔の開けられた層を含み、前記第一および第二主面のそれぞれが前記第一および第二主面上に接着面を画定する接着剤層を有し、前記第一および第二主面上の前記接着剤層が感圧接着剤の領域と活性化可能な接着剤組成物の領域とを備え、前記領域のそれぞれが接着剤層の表面の一部を画定する、接着テープ。

【請求項 5】

前記第一主面上の前記接着剤層中の活性化可能な接着剤組成物の前記領域が、前記第二主面上の前記接着剤層中の活性化可能な接着剤組成物の前記領域の向かい側にある、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の接着テープ。

20

【請求項 6】

前記感圧接着剤の領域および前記活性化可能な接着剤組成物の領域が一緒になって前記接着剤層の全表面を画定する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の接着テープ。

【請求項 7】

前記活性化可能な接着剤組成物は熱に曝されると架橋することができる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の接着テープ。

30

【請求項 8】

前記活性化可能な接着剤組成物の前記領域が感圧接着剤のマトリックス内に斑点を形成するか、または前記感圧接着剤の領域が活性化可能な接着剤組成物のマトリックス内に斑点を形成する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の接着テープ。

【請求項 9】

前記感圧接着剤および活性化可能な接着剤組成物の領域が細片のパターンを画定する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の接着テープ。

【請求項 10】

前記感圧接着剤がアクリル感圧接着剤を含み、かつ / または前記活性化可能な接着剤がエポキシ樹脂を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の接着テープ。

40

【請求項 11】

(i) 接着すべき構成部品間に接着テープを供給する工程であって、前記接着テープが対向する第一および第二主接着面を含み、前記第一および第二主接着面のそれぞれが感圧接着剤の領域と活性化可能な接着剤組成物の領域とを備える接着剤層によって画定され、前記領域のそれぞれが接着剤層の表面の一部を画定する、工程と、(i i) 前記活性化可能な接着剤組成物の領域を架橋する工程とを含む、構成部品の接着方法。

【請求項 12】

前記接着テープが請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の接着テープである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記構成部品が自動車両の構成部品である、請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、立体継手製造用接着テープ、具体的には活性化可能な接着剤、一般には熱硬化性接着剤を含む接着テープに關し、自動車両における構成部品の接着方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

構造接着剤は構造用材料を接着するように設計される。一般に構造接着剤を用いて形成される接着は、一方または他方の基材を損傷することなしには元に戻すまたは壊すことができない。或る用途では構造接着を生み出すのに例えば少なくとも1または2 MPaの低い接着強度で十分であることもあるが、一般に構造接着剤はASTM D-1002-94によって測定される~7 MPa (~1000 psi) を超えるオーバーラップせん断強さを有する結合を形成することができる。構造接着剤を用いて機械的に固定した接合と比較して接合の剛性、疲労、または衝撃特性の少なくとも一つを改良することができる。構造接着剤は、金属、木材、および高強度複合材料を接着して負荷構造物を構築する場合にしばしば用いられる。一般に構造接着剤は、高温で湿気のある環境または高温で乾燥した環境においてその初期破壊荷重のかなりの割合を支えることが可能であると考えることができる。構造接着剤はまた、時には耐久型接着剤またはエンジニアリング用接着剤と呼ばれる。構造接着剤の強度および耐久性は、架橋性または熱硬化性接着剤、すなわち構造接着剤に特有の恒久的接着を形成するために架橋状態まで硬化することができる組成物を用いて達成されることが多い。他の種類の構造接着剤には、その接着剤を加熱すると活性化反応を起こすことなく恒久的接着を形成する熱可塑性接着剤または熱で活性化可能な接着剤が挙げられる。エポキシは構造接着剤化学の中で最も広く使用される種類の一つであるが、アクリラート、ポリウレタン、フェノール樹脂、および他の種類、ならびに様々な化学の組合せが非常に効果的に用いられてきた。

【0003】

構造接着剤は、自動車（例えば乗用車、トラックなど）のような自動車両および航空機において、ならびに建築用途（例えば建物）において構成部品の構造接着に用いられてきた。自動車両では、例えば構造接着剤は、フレームに側板などのパネルを接着するために、ならびに車両の車体に例えばドアハンドル、ミラーなどを接着するために用いられてきた。構造接着剤は車体の構成部品に余分の剛性、疲労、および衝撃性能を与えるためにしばしば用いられ、同一の基材の厚さに対して溶接、ロウ付け、リベット締めなどの他の接合方法から得ることができるものよりも高い強度、剛性、または疲労特性が必要となる場合、ストライカピンの補強などの接着補強材、ドアハンドルの補強、車両の他の種類の補強プラケットの接着に用いることができる。

【0004】

構造接着剤の欠点は、一般に未硬化の状態、すなわち架橋する前では接着性がないか、または限られていることである。その結果、構成部品を接着する場合、接着剤が硬化するまでそれぞれの構成部品を留め金で固定し支えることが必要な場合がある。特にこれは、構成部品を接着するときそれらが直立した姿勢である場合、あるいは圧縮締め、リベット締め、またはスポット溶接、あるいは固定の他の方法による追加の支えを施す見込みがない状況にある場合である。この問題に対して当業界では様々な方法で取り組んできた。例えば感圧接着剤と構造接着剤のハイブリッドシステムが、感圧接着剤および構造接着剤の特徴を組み合わせた接着剤システムを実現するために開示されている。例えばEP 942

054号明細書は、感圧接着剤と、硬化可能または活性化可能な接着剤との層を含むハイブリッドシステムを開示している。

【0005】

米国特許第5,593,759号明細書は、感圧接着剤の薄い層を片側または両側に備えた部分硬化した構造接着剤のコアを有する接着テープを開示している。このテープは、周囲の条件下で一時的な接着を作り出すことができるように室温で粘着性である。この構

10

20

30

40

50

造接着剤を活性化させると、構造接着剤に特有の最終接着強度が生み出される。

【0006】

米国特許第5,086,088号明細書は、金属面と構成部品の構造接着用の、または金属継目のシーリング用のアクリル酸エステル／エポキシ樹脂感圧熱硬化性接着剤を開示している。この接着剤は、油性金属面を含めた金属面および塗面に対するすぐれた接着性と、高せん断および剥離強度ならびにすぐれた貯蔵性とを実現するように配合されている。

【0007】

米国特許第5,585,178号明細書は、2種類の異なる接着剤を含み、かつそれらの接着剤の一方が横に連続的に延在し、他方が非連続的に延在している接着剤層を備えた接着テープを開示している。実施形態の一つではこれらの接着剤の一方が感圧接着剤であり、他方が硬化性接着剤であることができる。

【0008】

米国特許第6,565,969号明細書は、接着剤物品および接着剤物品の製造方法を開示しており、その接着剤物品は、少なくとも一方の主面に感圧接着剤層を有する接着性の層を備え、この接着性の層が熱硬化性材料、熱可塑性材料、またはハイブリッド材料を含み、かつこの感圧接着剤層はその接着剤物品を接着させる前、室温で少なくとも約3ヶ月間貯蔵した後に感圧接着特性を実質上保持し、かつこの接着剤物品が接着後に室温でASTM D-1002-94に従って測定される少なくとも約6.9MPaのオーバーラップせん断強さを有する。

【0009】

特開平3-14888号公報は、不織布またはフィルム上に硬化性接着剤の裏当て部分と、そのシートの同じ面に感圧接着剤の部分とを備えた接着シートを開示している。この硬化性接着剤部分および感圧接着剤部分は、そのシートの片面のみまたは両面に存在することができる。これにより、その接着シートが標準状態で接着することが可能になり、硬化性接着剤部分を活性化させるとその接着強度を増すことが可能になることを開示している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

感圧接着剤と構造接着用接着剤のハイブリッド構成物を用いた様々な溶液が当業界で開示されているにもかかわらず、解決すべき課題、特に自動車両の構成部品の接着に関して課題が残っている。例えば、自動車両が衝突に巻き込まれた場合、接着した構成部品が車両から移動し、それによって衝突の近くの誰かに危険が生じる恐れがある。したがって得られる構造接着の衝撃強度を向上させることは望ましいはずである。さらに自動車両の製造においては接着される構成部品は、しばしばそれら構成部品の圧締めを必要とする直立した姿勢にある。だが当業界では感圧接着剤と硬化性接着剤のハイブリッド構成物を用いてこの問題を解決しようと考えてきた。しかし硬化性接着剤は熱硬化性接着剤であることが多く、その硬化性接着剤により、十分に強い接着が生み出されるまでその熱周期の間、感圧接着剤はそれら構成部品を引き続き一体に保持することができず、その結果、濡れを増進させ、接着を高め、油の吸収または排除を容易にする粘度の低下を示すことが多い。さらに自動車産業では構成部品、特に金属構成部品が油で覆われていることがあり、それは、硬化性接着剤を活性化させる間、感圧接着剤が構成部品を一体に保持する能力を低減させる恐れがある。

【0011】

したがってすぐれた衝撃強度を提供し、かつ／または構造接着剤の活性化段階の間ずっと圧締めすることなく構成部品を一体に保持することができるさらに進んだ構造接着剤を見出すことが望ましいはずである。また一般にはこのような接着剤が、テープの形態であり、かつ費用効果の高い方法で便利に製造できることが望ましいであろう。望ましくはこの接着テープは、自動車産業で使用される製造手順に適合するはずであり、特に構成部品

10

20

30

40

50

を油性面と接着させることもできるはずである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、一態様において自動車両の構成部品を接着するための接着剤物品を提供する。この接着剤物品は、テープの形態であってもよく、対向する第一および第二主面を有する孔の開いていないまたは孔を開けた金属層を含み、その第一および第二主面のそれぞれが第一および第二主面上に接着面を画定する接着剤層を有してもよい。本明細書中で用いる孔あきという用語は、その層を貫通して形成されている複数個の孔を意味する。このような孔あき層は、例えばメッシュ状、ネット状、ふるい状、または他の透かし細工フィルム状構造であることができる。その第一および第二主面上の接着剤層は、感圧接着剤の領域と活性化可能な接着剤組成物の領域とを備える。これら領域のそれぞれが、接着剤層の表面の一部を画定する。

10

【0013】

この接着テープを用いて、その活性化可能な接着剤組成物を活性化させる間、特にその活性化可能な接着剤組成物が熱により活性化される場合、圧締めを必要とせずに構成部品を一体に保持することができることが分かった。具体的には金属層の使用は、高荷重下でさえその活性化可能な接着剤の活性化の間、すぐれた接着強度を与えることが分かった。さらに活性化可能な接着剤組成物の領域と感圧接着剤の領域からなる構造は、活性化可能な接着剤のみで生み出される接着と比較して衝撃抵抗が改良された接着を実現することができる。この効果は、金属箔の使用とは無関係であり、特に自動車両の構成部品を接着する場合に利点を与える。したがってその接着の衝撃強度のみに关心がある場合、その感圧接着剤と活性化可能な接着剤との領域を備える層を作るのに金属箔を省くことができる。このような層は、それら構成部品を接着するに先立って除去される剥離性ライナーにより両面で支えることができる。別法では金属箔の代わりに紙、プラスチックフィルムの織物または不織布などの別の支持材を用いることもできる。

20

【0014】

したがって更なる態様において本発明は、自動車両の構成部品を接着する方法を提供する。この方法は、(i)接着すべき構成部品間に接着テープを供給する工程であって、この接着テープが対向する第一および第二主接着面を備え、その第一および第二主接着面のそれが感圧接着剤の領域と活性化可能な接着剤組成物の領域とを備える接着剤層によって画定され、それら領域のそれがその接着剤層の表面の一部分を画定する、工程、および(ii)活性化可能な接着剤組成物の領域を架橋する工程を含む。

30

【0015】

本発明に関して用いられる用語「感圧接着剤」とは、圧力を加えると接着結合を形成する接着剤を意味する。一般にはこの感圧接着剤は、周囲温度、すなわち20~40で圧力を加えたとき少なくとも0.5 MPa、好ましくは少なくとも1.0 MPaのせん断強度(ASTM D-1002-94)を形成することができる望ましいはずである。

【0016】

用語「活性化可能な接着剤」とは、接着、特に永久的接着を形成するために活性化を必要とする接着剤組成物を意味する。「活性化」とは、その接着剤組成物を熱に曝すか、または例えば紫外線、可視光線、または電子ビームを照射して結合を形成させることを意味する。一般にはASTM D-1002-94に従って測定される少なくとも2 MPa、好ましくは少なくとも6.9 MPa、より好ましくは少なくとも15 MPaのせん断強さを有する構造接着力が形成されるべきである。この活性化可能な接着剤組成物は感圧接着特性を有しても有しなくてもよいが、存在する場合、それらは油性基材上にその状態で保たれてはならず、また一般にはそれらの特性は永久または構造接着の形成に使用される一般的な活性化の周期を通じてその状態に保たれないはずである。

40

【0017】

本発明を、本発明の幾つかの実施形態を代表する略図に関して例示するが、本発明をこ

50

れらに限定するつもりはない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

一実施形態において本発明に関連する接着テープは金属層を含む。この金属層は、孔なしであってもよく（例えば接着テープの初めから終りまで連続層として延出する）、またはその金属箔は孔を開けられてもよい（例えば接着テープの主面に並行な一方または両方の直交軸に沿って不連続に延出する）。この金属層の2つの反対側の主面上で接着テープは、その接着テープの両主面上に接着面を画定する接着剤層を有する。本発明によればこの接着剤層の接着面は、感圧接着剤の領域および活性化可能な接着剤の領域によって画定される。したがって感圧接着剤が活性化可能な接着剤の層上に不連続または連続的なやり方で配列されるのではなく、活性化可能な接着剤および感圧接着剤の領域はその接着テープの長さ全体にわたって延出する単一層の状態で配列される。またこの孔あき層が構造上特定の用途に適した金属以外の材料（例えば高強度プラスチックなど）から作られることが望ましい場合もある。

【0019】

感圧接着剤の領域は、そのテープが圧力を加えることによって2つの構成部品の接着に用いることができる粘着表面を与える。一般にはこの感圧接着剤は粘着性であるはずであり、5～200、一般には10と150の間の温度範囲でこれらの構成部品を接着することができる。この活性化可能な接着剤は、活性化されると接着テープによって接着されるそれら構成部品の最終接着強度を与えることになる。活性化の間、特性には重複部分が存在し、感圧接着剤は、例えば温度の上昇による活性化のせいで強度が低下しつつあり、活性化可能な接着剤は強度が増加しつつある。

【0020】

一般にはその感圧接着剤の領域と活性化可能な接着剤組成物の領域が一緒になって、その接着剤層の全表面を画定する。感圧接着剤の領域によって作られる接着面の量は、一般には最終接着強度および活性化可能な接着剤の活性化の間の保持力などの接着テープの所期の特性を得るために設計される。当業者は、定型化された実験によりその最適量を容易に決めることができる。一般には感圧接着剤の領域によって作られる接着面の量は、10と90%の間、好ましくは30と70%の間である。感圧接着剤の領域および活性化可能な接着剤の領域は、様々な形状、寸法、および配置で与えることができる。例えば一実施形態ではこの感圧接着剤および活性化可能な接着剤組成物の領域は、互いに並行かつ隣接して設けられる複数の細片または帯として与えることができる。別法では活性化可能な接着剤の斑点を、その斑点を囲む感圧接着剤のマトリックス中に設けることもできる。思うにこの配置の逆も同様に採用することができ、それによって感圧接着剤の斑点が活性化可能な接着剤のマトリックス中に設けられる。この斑点の寸法および形状は、その接着テープの所望の特性を得るために設計することができる。例えば斑点は、円形を有してもよく、長方形、正方形、六辺形であってもよく、または三角形として設けることもできる。

【0021】

本発明に関して接着テープを用いて得ることができる衝撃抵抗の改良は、一般には設計上なされる選択に左右されることになる。例えばそれぞれの領域の形状および寸法が、一般にその得られる衝撃抵抗のレベルに影響することになる。しかし設計上の選択は、所期の衝撃抵抗を得るために当業者により定型的な実験を用いて容易に決めることができる。

【0022】

接着テープの両主面は、感圧接着剤と活性化可能な接着剤の領域からなる接着剤層によって画定される接着面を有する。その接着テープの製造の便宜上、その接着テープの両主面上の接着剤面は同じように設計されるべきであるが、これら接着剤領域の配置、形状、寸法、および配列は両主面で同じである必要はない。したがって特定の実施形態では片側の感圧接着剤の領域が反対側の感圧接着剤領域と逆であることになり、活性化可能な接着剤についてもまた同様である。

【0023】

10

20

30

40

50

この接着剤層の厚さは、一般には0.1mmと2.0mmの間、好ましくは0.3mm～1.0mmの間である。感圧接着剤と活性化可能な接着剤組成物の領域は、同じ厚さでも異なる厚さのものでもよい。

【0024】

本発明の実施形態の一つによれば接着剤テープは金属層を含む。この金属層は、孔なし層として与えられても孔あき層として与えられてもよい。孔あき層として与えられる場合、好ましくは金属層は、その金属層が感圧接着剤の領域に存在し、一方その活性化可能な接着剤が設けられる領域には存在しないように配列される（例えば図4参照）。したがってこのような実施形態では、接着テープをその接着テープの厚さに沿った断面で見た場合、感圧接着剤の領域においてはその感圧接着剤は金属層によって中断されることになる。活性化可能な接着剤の領域においてはその活性化可能な接着剤はそのように中断されないことになる。このような配置は、活性化可能な接着剤部分において接着される面間にいかなる付加的な界面も生じない点で得られる最終の構造接着の強度を最適化するのに好都合な場合がある。

【0025】

この金属層は、例えば金属箔、フィルム、ウェブ、網、メッシュなどであることができる。この金属層は、任意の金属または金属の組合せのものであることができる。好適な金属には、例えば合金を含めたアルミニウム、鉄、鋼、銅、亜鉛、スズなどの1種または複数種を挙げることができる。この金属層の選択は、一般には接着される構成部品の性質によってまたコストを考慮して決まることがある。一般に接着すべき構成部品の一つが金属であるかまたは金属性表面を有する場合、その金属層の金属は、起こりうる腐食の問題を避けるように、または基材の腐食を積極的に抑制するように選択されるべきである。この金属層の厚さは、一般には接着テープがその望ましい可撓性を維持するように選択されるべきである。好都合にはこの金属層は、0.01mmと0.3mmの間、好ましくは0.05mmと0.1mmの間の厚さを有するはずである。

【0026】

この金属層は、それとの感圧接着剤および／または活性化可能な接着剤組成物の接着を改良するために1種または複数種の下塗層で処理する、かつ／またはそれを備えることができる。処理の例には、化学エッティング、例えばアルミニウムに対する酸またはアルカリ処理、ならびに陽極酸化、例えばクロム酸、硫酸、またはリン酸陽極酸化と、火炎処理、レーザー処理、プラズマ処理、および金属または非金属層に対する接着剤の表面付着を向上させるための照射技術とが挙げられる。耐久性の向上および接着力の改良を施すために金属に化成皮膜を形成することもまた採用することができ、これらの方法には機械的表面処理、メカノケミカル表面処理、あるいはピロシリ（Pyrosil）（登録商標）で販売されている火炎加工技術、またはドイツイエーナ、プラッシングストラッセ 27B

D-07745のスーラ・インスツルメンツ・GmbH (Sura Instruments GmbH, Prussingstrasse 27B D-07745 Jena, Germany)によって提供されるアルミニウム車両修理用途用の火炎加工技術により塗工されるシランの使用などのフレームケミカル表面処理を挙げることができる。表面活性化用および表面保護用下塗層の例には、シラン、エポキシ、フェノール樹脂、および他の配合物の薄膜と、有機および無機塗料と、ヘンケル・コーポレーション（Henkel Corporation）によりアロジン（Aloidine）（登録商標）2040の名称で販売されているチタニアおよび／またはジルコニア前処理剤ならびに他の類似の処理剤などの不動態化層の塗布とが挙げられる（例えばDr. Wolff A. Roland (Dr. Wolff A. Roland)著、金属の仕上（Metal Finishing）、1993年12月、p. 57を参照されたい）。好適な技術については、例えばRF・ウェグマン（RF Wegman）著「接着結合のための表面調製技術（Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding）」（ニュージャージー州ノイズ、USA ISBN 08155-198-1）、およびRC・スノグレン（RC Snogren）著の表面調製ハンドブ

ック (Hand book of Surface Preparation) (ニューヨーク州のパルマートン・パブリッシング・カンパニー・インコーポレーテッド (Palmerton Publishing Co. Inc., NY)、議会図書館 #73-91040)、およびJ・ディーン・ミンフォード (J Dean Minford) 著のアルミニウム技術およびデータハンドブック (マーセル・デッカー (Marcel Dekker)、ISBN 0-8247-8817-6) に概略が述べられている。

【0027】

本発明の別の実施形態によれば金属層を省くことができる。一般に金属層のない接着テープは、活性化可能な接着剤を活性化させている間、特に熱で活性化させている間、構成部品を一体に保持する能力が低いはずである。しかし金属層のない接着テープは、依然として衝撃抵抗を向上させる利点を与える。金属層が存在しない場合、それを例えれば、紙、不織布、製織布、またはプラスチックフィルムなどの別の支持層で置き換えることができる。別法ではテープの両接着面が感圧接着剤の領域と活性化可能な接着剤の領域とを含有する単一接着剤層によって画定されるように支持層を使用しなくても良い。

【0028】

本発明によれば接着テープは、さらにその接着テープの接着面を保護する剥離性ライナーを備えることができる。接着テープをロール上に供給するとき、接着面を、その主面の両面に剥離面を有する1枚の剥離性ライナーによって保護することができる。接着テープがシートの形態で提供される場合、一般には接着テープの両主面に剥離性ライナーを設けることが望ましい。剥離性ライナーとしては感圧接着剤の表面を保護するのに適した剥離性ライナーのどれも用いることができる。一般にはこのような剥離性ライナーは、シリコーン剥離面を有する紙またはプラスチックフィルム、あるいは例えば塗工が行われる製造ライン内などのシリコーンの使用が望ましくない用途ではシリコーンを含有しない表面エネルギーの低い高分子フィルムであることになる。好適なシリコーンを含有しない剥離性ライナーには、例えばフルオロポリマー系剥離性ライナーまたはポリオレフィン類がある。

【0029】

接着テープは、剥離性ライナー上に感圧接着剤の領域を形成し、その剥離性ライナーの残りの部分に活性化可能な接着剤組成物を塗布して感圧接着剤と活性化可能な接着剤の両領域で画定された接着剤層を得ることによって製造することができる。接着テープ中に金属層を有することが望ましい場合、こうして得られた接着剤層を金属層の両面に貼り合わせることができる。両面に貼り合わせる接着剤層は異なる配置のものであってもよく、または異なる組成の感圧および活性化可能な接着剤から構成されてもよいことを当業者は理解するはずである。別法では金属層を使用する場合、その接着テープは、感圧接着剤の領域を剥離性ライナー上ではなく金属層上に設け、次にその後その金属層の残りの部分に活性化可能な接着剤組成物を塗布することによって製造することもできる。また剥離性ライナーまたは金属層のその残りの部分に活性化可能な接着剤組成物を塗布する場合、感圧接着剤の領域が活性化可能な接着剤組成物で汚染されるのを避けるために、一般にはその剥離性ライナーまたは金属層上の感圧接着剤の領域を別の剥離性ライナーで覆うのが望ましいはずである。

【0030】

感圧接着剤の領域を適切な塗工技術によって剥離性ライナーまたは金属層上に塗布することもでき、あるいはその領域を感圧接着剤の一部を除去する打抜または別の方法により形成し、それによって続いて活性化可能な接着剤組成物で満たすことができる領域（例えば盲穴）を形成することもできる。

【0031】

さらに、孔あき金属層を有する接着テープが望ましい場合、感圧接着剤層をその金属層の両面に貼り合わせても塗布してもよい。次いでその主面の両面に感圧接着剤層を有する金属層を打抜あるいは別の方法で孔を開け、その感圧接着剤層と金属層の一部を除去することができる。次いでこうして作られた間隙を活性化可能な接着剤組成物で満たすことが

10

20

30

40

50

できる。

【0032】

感圧接着剤(PSA)

本発明で使用するのに適した感圧接着剤は、感圧接着剤を識別するために当業界で用いられている下記の特徴づけまたは定義のいずれかに従うことができる。

【0033】

感圧接着剤を識別する一つのよく知られている手段は、ドルクエストの判定基準である。この判定基準は、参照により本明細書中に援用される「感圧接着剤技術ハンドブック(Hand book of Pressure Sensitive Adhesive Technology)」(ドナタス・サタス(Donatas Satas)編、2版、172頁、ヴァン・ノストランド・ラインホールド、ニューヨーク州ニューヨーク(Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y.)、1989年)に記載のように感圧接着剤を、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ を超える1秒クリープコンプライアンスを有する接着剤として定義する。別法では、モジュラスは第一近似としてはクリープコンプライアンスの逆数であるので感圧接着剤を $1 \times 10^6 \text{ dyne / cm}^2$ 未満のヤング率を有する接着剤として定義することもできる。10

【0034】

感圧接着剤を識別する別のよく知られている手段は、参照により本明細書中に援用される感圧テープ協議会(Pressure Sensitive Tape Council)により定められた「感圧テープ工業において使用される用語の解説(Glossary of Terms Used in the Pressure Sensitive Tape Industry)」(1985年8月)に記載のように、それが室温で攻撃的かつ永久的に粘着し、指または手を超える圧力を必要とせず単に接触しただけで様々な異なる表面に堅固に付着することである。20

【0035】

好適な感圧接着剤の別の適切な定義は、それが、25における弾性率と振動数の関係のグラフ上に記された点、すなわち約0.1ラジアン/秒の振動数(0.017Hz)で約 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5 \text{ dyne / cm}^2$ の弾性率の範囲と、約100ラジアン/秒の振動数(17Hz)で約 $2 \times 10^6 \sim 8 \times 10^6 \text{ dyne / cm}^2$ の弾性率の範囲とにより画定される区域内の室温貯蔵弾性率を有することである(例えば、ドナタス・サタス編「感圧接着剤技術ハンドブック」2版、ヴァン・ノストランド・ラインホールド、ニューヨーク州ニューヨーク(1989年)の173頁の図8~16を参照されたい)。30

【0036】

本発明に関連して用いられる感圧接着剤は、好ましくはアクリル系感圧接着剤であるが、他の感圧接着剤もまた考えられ使用することができる。このような感圧接着剤には、例えば、D・サタス(D.Satas)編、感圧接着剤技術ハンドブック(Hand book of Pressure Sensitive Adhesive Technology)(3版)(サタス・アンド・アソシエーツ、米国ロードアイランド州ウォリック(Satas and Associates, Warwick RI / USA)、1989年)の550~556頁および423~442頁にそれぞれ開示されているシリコーンをベースとするものまたはポリオレフィンをベースとするものが挙げられる。40

【0037】

この感圧接着剤領域に有用な適切な感圧接着剤の特定の例には、ポリ(メタ)アクリラート、ポリビニルエーテル、天然ゴム、ポリイソブレン、およびポリブタジエンなどのジエンゴム、ポリイソブチレン、ポリクロロブレン、ブチルゴム、ブタジエン-アクリロニトリルポリマー、熱可塑性エラストマー、スチレン-イソブレンおよびスチレン-イソブレン-スチレン(SIS)プロックコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー、およびスチレン-ブタジエンポリマーなどのプロックコポリマー、ポリ-アルファ-オレフィン、非晶質ポリオレフィン、シリコーン、エチレンビニルアセタート、エチルアクリラート、およびエチルメタクリラートなどのエチレン含有コポリマー、ポリウレタン、50

ポリアミド、エポキシ、ポリビニルピロリドンおよびビニルピロリドンコポリマー、ポリエステル、上記の混合物またはブレンド物の一般的な組成をベースとする接着剤が挙げられるがこれらには限定されない。感圧接着剤組成物は、これらには限定されないが粘着付与剤、可塑剤、充填剤、酸化防止剤、安定剤、顔料、拡散材、硬化剤、繊維、フィラメント、および溶剤を含めた添加剤を含有することができる。

【0038】

低表面エネルギーまたは油性表面を有する基材と接着するために用いることができる接着剤には、例えば、E P 1 3 1 8 1 8 1号明細書に開示されている、例えば1種または複数種のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルと或る種のビニルエステルとのアクリル系コポリマーをベースとする感圧接着剤、あるいは(i)1種または複数種のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、ルイス塩基の官能基を有する1種または複数種の共重合可能なモノマー、および任意選択で1種または複数種の架橋剤を含む前駆体組成物から得られる反応生成物と、(ii)1種または複数種の粘着付与樹脂とを含有する感圧接着剤組成物について開示するE P 1 2 4 5 6 5 6号明細書に開示されている感圧接着剤が挙げられる。10

【0039】

さらに、油性表面との接着に特に有用である可能性のある感圧接着剤が、国際公開第95/13331号パンフレットに開示されている。国際公開第95/13331号パンフレットに開示されている感圧接着剤は、20

(a)一価アルコールのアクリル酸エステルであって、そのホモポリマーが0未満のT_gを有するアクリル酸エステル25~97重量部、20

(b)非極性のエチレン不飽和性モノマーであって、そのホモポリマーが10.50以下の溶解パラメーターおよび15を超えるT_gを有するモノマー3~75重量部、および20

(c)極性のエチレン不飽和性モノマーであって、そのホモポリマーが10.50以下の溶解パラメーターおよび15を超えるT_gを有するモノマー0~5重量部、の重合生成物を含む。20

【0040】

一般にはこのアクリル酸エステル、非極性のエチレン不飽和性モノマー、および極性のエチレン不飽和性モノマーの相対量は、1.5±0.2mg/in²の油が付いた表面に対するその感圧接着剤の90°剥離接着強さが、国際公開第95/13331号パンフレットに記載の試験手順B-I Iに従って測定して室温で10秒の膨潤時間後に0を超えるように選択される。その溶解パラメーターおよびT_gの測定値もまた、上記PCT出願中に開示されている。好適な極性および非極性モノマーの例は、上記PCT出願中に記載されている。30

【0041】

好適な市販の感圧接着剤には、スリーエム・カンパニー(3M company)から呼称VHBで市販されているものが挙げられる。

【0042】

活性化可能な接着剤組成物

一般にこの活性化可能な接着剤組成物は、活性化すると構造接着を形成する組成物である。その構造接着は、ASTM D1876に概略が述べられている方法に従って試験した場合に、好ましくは少なくとも50N/25mm、より好ましくは少なくとも100N/25mmのT剥離強さを有する。この接着剤組成物は、熱に曝すことによって、またはその組成物に光、例えば可視光線、紫外線を照射することによって、または電子ビームを照射することによって活性化することができる。活性化するとこの接着剤組成物は架橋または硬化することができる。すなわち、いわゆる熱硬化性接着剤またはその接着剤組成物は溶融し、それによって表面を濡らし、冷却したとき接着を形成することができる。さらにこの接着剤組成物は、いわゆるハイブリッド材料からなることもできる。40

【0043】

10

20

30

40

50

本明細書中で用いられる用語「熱硬化性」とは、接着時の化学変化および材料の硬さの増加をもたらす硬化反応を受ける材料を指す。本明細書中で用いられる用語「熱硬化」とは、硬化した熱硬化性材料を指す。熱硬化性材料は、一般に熱、あるいは紫外線、可視光線、または赤外線などの化学線、あるいはマイクロ波またはX線のエネルギーを加えることによって接着することができる。

【0044】

本明細書中で用いられる用語「熱可塑性」とは、加熱時に物理的变化を受ける材料を指す。すなわちこの材料は接着時に流動し、冷却するとその元の非流動状態に戻る。熱可塑性材料は一般に加熱によって接着する。

【0045】

用語「ハイブリッド材料」とは、少なくとも2種類の成分の組合せである材料を指し、この少なくとも2種類の成分は溶融相（この溶融相はその少なくとも2種類の成分の組合せが液体の場合である）中で相溶性であり、その少なくとも2種類の成分は相互貫入高分子網目構造または半相互貫入高分子網目構造を形成し、少なくとも一方の成分は熱を加えた後、または光を当てるなどの他の硬化手段によって不融性（すなわちその成分は溶解または溶融することができない）になる。ハイブリッド材料については下記でより詳細に記述することにする。ハイブリッド材料は、一般に熱、あるいは紫外線、可視光線、または赤外線などの化学線、あるいはマイクロ波またはX線のエネルギーを加えることによって接着することができる。

【0046】

ハイブリッド材料は、本発明の目的では本明細書中で定義する熱硬化性および熱可塑性材料の種類から互いに除外される。換言すれば熱硬化性材料と幾種類かの任意選択の添加剤および熱可塑性材料と幾種類かの任意選択の添加剤は、それらが本明細書中で定義されるハイブリッド材料の定義に合致しない場合、非ハイブリッド材料とみなすことにする。

【0047】

熱硬化性材料

好適な熱硬化性材料には、エポキシド、ウレタン、シアノ酸エステル、ビスマレイミド、ニトリルフェノール樹脂を含めたフェノール樹脂、およびこれらの組合せが挙げられる。

【0048】

エポキシド

好適なエポキシドには、少なくとも2個の1,2-環状エーテルを含有するものが挙げられる。このような化合物は、飽和または不飽和でもよく、脂肪族、芳香族、または複素環式でもよく、あるいはそれらの組合せを含んでもよい。好適なエポキシドは、室温で固体または液体であることができる。

【0049】

少なくとも2個のエポキシド基を含有する化合物（すなわちポリエポキシド）が好ましい。エポキシド化合物の組合せを使用することができ、その混合物の全エポキシド官能基が少なくとも2である限り1個の官能基を有するエポキシドを組み合わせて用いることができる。高分子エポキシドには、末端エポキシ基を有する鎖状ポリマー（例えばポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル）、骨格オキシラン単位を有するポリマー（例えばポリブタジエンポリエポキシド）、およびペンダントエポキシ基を有するポリマー（例えばメタクリル酸グリシジルポリマーまたはコポリマー）が挙げられる。エポキシド官能基のほかに官能基を有するが、それが本質的にそのエポキシド官能基と反応しない材料、例えばエポキシドとアクリル官能基の両方を含有する材料もまた本発明の範囲内にある。

【0050】

種々様々な市販のエポキシドが入手可能であり、リー（Lee）およびネヴィル（Neville）による「エポキシ樹脂ハンドブック（Handbook of Epoxy Resins）」、ニューヨークのマグローヒル・ブック・カンパニー（McGraw

10

20

30

40

50

Hill Book Company, New York) (1967年)、およびP·F·ブルーインズ(P·F·Bruins)による「エポキシ樹脂技術(Epoxy Resin Technology)」、ニューヨークのジョン・ワイリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons, New York) (1968年)、およびC·A·メイ(C·A·May)編「エポキシ樹脂:化学と技術(Epoxy Resins: Chemistry and Technology)、2版」、ニューヨークのマーセル・デッカー・インコーポレーテッド(Mercel Dekker, Inc., New York) (1988年)中に列挙されている。本発明において使用することができる芳香族ポリエポキシド(すなわち、少なくとも1個の芳香環構造、例えばベンゼン環と少なくとも2個のエポキシド基とを含有する化合物)には、ビスフェノール-A型またはビスフェノール-F型樹脂およびそれらの誘導体、芳香族ポリグリシジルアミン(例えばベンゼンアミン、ベンゼンジアミン、ナフチレンアミン、またはナフチレンジアミンのポリグリシジルアミン)、フェノールホルムアルデヒドレゾールのポリグリシジルエーテル、またはノボラック樹脂などの多価フェノールのポリグリシジルエーテルと、レゾルシノールジグリシジルエーテルと、フルオレン型樹脂のポリグリシジル誘導体と、芳香族カルボン酸のグリシジルエステル、例えばフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリト酸トリグリシジルエステル、およびピロメリト酸テトラグリシジルエステル、およびこれらの混合物とが挙げられる。好ましい芳香族ポリエポキシドは、テキサス州ヒューストンのシェル・ケミカル・インコーポレーテッド(Shell Chemical Inc., Houston, Tex)から、例えば商品名「エポン(EPON)828」および「エポン1001F」で市販されているビスフェノール-Aのジグリシジルエーテルの系列、ならびにシェル・ケミカル・インコーポレーテッド(Shell Chemical Inc., Pemis, The Netherlands)から商品名「エピコート(Epikote)232」および「エピコート1001」で入手できるビスフェノール-Aおよびビスフェノール-Fのジグリシジルエーテルとそれらのブレンドの系列などの多価フェノールのポリグリシジルエーテルである。他の有用な市販の芳香族エポキシドには、ミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカル(Dow Chemical, Midland, Mich.)から入手できるビスフェノールエポキシドの「RER」系列およびエポキシノボラック樹脂の「DEN」系列、テキサス州ヒューストンのシェル・ケミカル・インコーポレーテッドから商品名「エポンHPT樹脂1079」で入手できるフルオレンビスフェノールのジグリシジルエーテル、ニューヨーク州ブルースターのチバ・パフォーマンス・ポリマーズ(Ciba Performance Polymers, Brewster, N.Y.)から商品名「MY 0500」で市販されているp-アミノフェノールのトリグリシジル誘導体、およびニューヨーク州ブルースターのチバ・パフォーマンス・ポリマーズから商品名「MY 720」で市販されているメチレンジアニリンのテトラグリシジル誘導体が挙げられる。難燃性エポキシド、例えばミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカルから商品名「DER 580」で市販されている難燃性臭素化ビスフェノール-Aジグリシジルエーテルもまた使用することができる。本明細書中で熱硬化性材料に関して用いられる用語「誘導体」とは、基幹分子の熱硬化結合を妨げない付加的な置換基を有するその基幹分子を指す。

【0051】

本発明で有用な代表的な脂肪族環状ポリエポキシド(すなわち、脂肪族化合物としてもまた知られている1個または複数個の飽和炭素環および少なくとも2個のエポキシド基を含有する環式化合物)には、ビニルシクロヘキセンジオキシド(「ERL-4206」)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシラート(「ERL-4221」)、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシラート(「ERL-4201」)、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジパート(「ERL-4289」)、およびジペンテンジオキシド(「ERL-4269」)など、商品名

10

20

30

40

50

「E R L」でコネチカット州ダンベリーのユニオン・カーバイド・コーポレーテッド(Union Carbide Corp., Danbury, Conn.)から市販されている脂環式エポキシドの系列が挙げられる。

【0052】

代表的な脂肪族ポリエポキシド(すなわち炭素環がなく、かつ少なくとも2個のエポキシド基を含有する化合物)には、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ブタンと、グリセロール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテルと、リノール酸二量体のジグリシジルエステルと、エポキシ化ポリブタジエン(例えばペンシルヴァニア州フィラデルフィアのエフ・エム・シー・コーポレーション(FMC Corp., Philadelphia, Pa)から「オキシロン(OXIRON)2001」またはペンシルヴァニア州フィラデルフィアのエルフ・アトケム(Elf Atochem, Philadelphia, Pa)から「ポリ・ビーディー(Poly bd)」の商品名で入手できるもの)と、エポキシ化脂肪族ポリウレタンと、エポキシシリコーン、例えば脂環式エポキシドまたはグリシジルエーテル基を有するジメチルシロキサンとが挙げられる。

【0053】

フィルム形態で市販されている好適なエポキシド系の接着性の層の例には、呼称「AF」を有するもの、すなわち「AF 42」、「AF 111」、「AF 126-2」、「AF 163-2」、「AF 3109-2」、「AF 191」、「AF 2635」、「AF 3002」、「AF 3024」、および「AF 3030 FST」を含めて商品名「スリーエム・スコッチ・ウェルド構造接着剤フィルム(3M Scotch-Weld Structural Adhesive Film)」でミネソタ州セントポールのミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー(「3M」)(Minnesota Mining and Manufacturing Company("3M"), St. Paul, Minn.)から入手できるものが挙げられる。

【0054】

一実施形態では熱硬化性の活性化可能な接着剤は、室温で固体の可融性エポキシドプレポリマー(B段階樹脂とは異なり溶融し流動することができる)を含み、より好ましくはさらに室温で固体または液体であってもよい第二のエポキシド成分を含む。好適な固体の可融性エポキシドプレポリマーには、室温で固体である上記のものが挙げられる。

【0055】

活性化可能な接着剤組成物の具体例は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのみを含む、あるいはビスフェノールAまたはビスフェノールFまたはこれらのブレンドのジグリシジルエーテルを組み合わせて含む固体の可融性エポキシドプレポリマーを含むことができる。この活性化可能な接着剤組成物は、幾種類かの任意選択の成分を添加した後に室温で固体であり、より好ましくはそのエポキシド材料(单一または複数種のエポキシドを含む)は室温で固体である。

【0056】

ウレタン材料

本明細書中で用いる用語「ウレタン材料」とは、少なくとも2個のイソシアナート基(-N=C=O)を含有する本明細書中で「イソシアナート」と呼ぶ化合物と、少なくとも2個の活性水素含有基を含有する化合物との反応生成物から作られるポリマーに適用される。活性水素含有基の例には、第一アルコール、第二アルコール、フェノール、および水、ならびに第一および第二アミン(これらはイソシアナートと反応して尿素結合を形成する)が挙げられる。種々様々なイソシアナート末端材料および適切な共反応物がよく知られており、多くが市販されている(例えば、ガンター・アーテル(Gunter Oertel)著「ポリウレタンハンドブック」ハンサー出版社、ミュンヘン(Hanser Publishers, Munich)(1985年)参照)。

【0057】

10

20

30

40

50

ウレタン材料をベースにして貯蔵安定性のある接着性の層を調製するには、ブロック化されているイソシアナー^tまたは活性水素含有化合物のどちらかを用いることが好ましい。本明細書中で用いる用語「ブロック化」とは、第二の化合物（すなわち「ブロック基」）と反応しており、そのブロック基が、例えば加熱により、または水などとの更なる反応により取り除かれるような時までその反応性官能基が利用できないような化合物を指す。ブロックトイソシアナー^tの例には、フェノール、メチルエチルケトキシム、およびエプシロン-カプロラクタムと共に反応したものが挙げられる。ブロック化した活性水素含有化合物の例には、アルデヒドまたはケトンブロックトイミン（ケチミンとして知られる）、アルデヒドブロックトイミノアルコール（オキサゾリジンとして知られる）、および塩化ナトリウムなどの塩で錯体化されたアミンが挙げられる。

10

【0058】

ブロックトイソシアナー^tを使用する場合、好適な共反応物の例には、ポリ（オキシブロピレン）グリコール、エチレンオキシドキャップトポリ（オキシブロピレン）グリコール、およびポリ（オキシテトラメチレン）グリコールなどのポリエステルポリオールと、ジアミノポリ（オキシブロピレン）グリコールと、芳香族アミン末端ポリ（ブロピレンエーテル）グリコールと、スチレン-アクリロニトリルグラフトポリオールと、ポリ（オキシエチレン）ポリオールと、ポリグリコールアジパート、ポリエチレンテレフタラートポリオール、およびポリカプロラクトンポリオールなどのポリエステルポリオールと、ポリブタジエンポリオール、水素化ポリブタジエンポリオール、ポリチオエーテルポリオール、シリコーンカルビノールポリオール、ポリブチレンオキシドポリオール、アクリルポリオール、カルボキシ官能性ポリブロピレンオキシドポリオール、カルボキシ官能性ポリエステルポリオールと、芳香族アミン末端ポリ（テトラヒドロフラン）とが挙げられる。好適なウレタン樹脂には、日本国東京の旭電化工業株式会社（Asahi Denka Kogyo K.K. Tokyo, Japan）から商品名「アデカ樹脂（Adeka Resin）QR-9276」で入手できるものなどのブロックトイレタンと、ドイツ国デュースブルクのラトガーズ・ベークライト・GmbH（Rutgers Bakelite GmbH, Duisburg, Germany）から商品名「ルタポクス（Ruta pox）VE2306」で入手できるものなどのウレタン変性エポキシドとが挙げられる。

20

【0059】

30

シアナー^tエステル材料

好適なシアナー^tエステル材料（モノマーおよびオリゴマー）は、本明細書に参照により援用される米国特許第5,143,785号明細書に記載のものを含めて2個以上のOCN官能基を有するものである。好適なシアナー^tエステル化合物の例には、1,3-および1,4-ジシアナトベンゼン、2-tert-ブチル-1,4-ジシアナトベンゼン、2,4-ジメチル-1,3-ジシアナトベンゼン、2,5-ジ-tert-ブチル-1,4-ジシアナトベンゼン、テトラメチル-1,4-ジシアナトベンゼン、4-クロロ-1,3-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、2,2-または4,4-ジシアナトビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジシアナトビフェニル、1,3-または1,4-または1,5-または1,6-または1,8-または2,6-または2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、ビス（4-シアナトフェニル）メタン、ビス（3-クロロ-4-シアナトフェニル）メタン、ビス（3,5-ジメチル-4-シアナトフェニル）メタン、1,1-ビス（4-シアナトフェニル）エタン、2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン、2,2-ビス（3,5-ジブロモ-4-シアナトフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-シアナトフェニル）-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス（4-シアナトフェニル）エーテル、ビス（4-シアナトフェノキシ）ベンゼン、ビス（4-シアナトフェニル）ケトン、ビス（4-シアナトフェニル）チオエーテル、ビス（4-シアナトフェニル）スルホン、トリス（4-シアナトフェニル）ホスファイト、およびトリス（4-シアナトフェニル）ホスファートが挙げられる。フェノール-ホルムアルデヒド予備縮合物を

40

50

ハロゲン化シアニドと反応させることによって得られるポリシアナー化合物もまた適している。

【0060】

他の好適な材料には、米国特許第3,962,184号明細書に記載のフェノール樹脂から誘導されるシアン酸エステル、米国特許第4,022,755号明細書に記載のノボラック樹脂から誘導されるシアナート化(cyanated)ノボラック樹脂、米国特許第4,026,913号明細書に記載のビスフェノール型ポリカーボナートオリゴマーから誘導されるシアナート化ビスフェノール型ポリカーボナートオリゴマー、米国特許第3,595,900号明細書に記載のシアナト末端ポリアリーレンエーテル、米国特許第4,740,584号明細書に記載のオルト水素原子を含まないジシアナートエステル、米国特許第4,709,008号明細書に記載のジおよびトリシアナートの混合物、米国特許第4,528,366号明細書に記載の多環式脂肪族化合物を含有する多環芳香族シアナート、米国特許第3,733,349号明細書に記載のフルオロカーボンシアナート、ならびに米国特許第4,195,132号明細書および同第4,116,946号明細書に記載の他のシアナート組成物が挙げられ、これらのすべての特許は参照により本明細書に援用される。市販されている材料の例は、ニューヨーク州ブルースターのチバ・パフォーマンス・ポリマーズから商品名「クオートレックス(Quatrex)7187」で入手できるシアナートエステルである。

10

20

30

40

【0061】 フェノール材料

好適なフェノール樹脂は、全般的にはポリマーの科学と工学の百科事典(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、11巻、ニューヨークのジョン・ワイリー・アンド・サンズ・インコーポレーテッド(John Wiley & Sons, Inc. (New York)) (1988年)、45~92頁に記載されている。フェノール系樹脂は、全般的にはアルフォンサス・V・ポシウス(Alphonse V. Pocius)著、接着および接着剤の技術：序論、ハンサー出版社(ニューヨーク)(Hanser Publishers (New York))、(1997年)、185~188頁に記載されている。木材单板からホットプレス積層品を調製するのに適したシートに含浸させるのに使用することができる好ましいフェノール樹脂が、参照により本明細書に援用される米国特許第1,960,176号明細書中で考察されている。好適なフェノール材料は、レゾールフェノール樹脂およびノボラックフェノール樹脂を含めてフェノール類とホルムアルデヒド類の反応生成物として製造されるものである。フェノール類の例には、フェノール、レゾルシノール、パラ置換フェノール、クレゾール、およびビスフェノールAとビスフェノールAのモノグリシジルエーテルとの反応生成物が挙げられる。例示的なフェノール系の接着性の層には、薄葉紙1部に対して樹脂約2部の比率で熱硬化性フェノール樹脂を含浸させた薄葉紙が挙げられ、ノースカロライナ州ハイポイントのダイノ・オーバーレイズ・インコーポレーテッド(Dyno Overlays Inc., High Point, N.C.)から商品名「フェノリック・グルー・フィルム(Phenolic Glue Film)」で市販されている。

40

【0062】

レゾールフェノール樹脂は、アルカリ触媒され、ホルムアルデヒド対フェノールのモル比が1:1以上であることを特徴とする。一般にはこのホルムアルデヒド対フェノールのモル比は、約1:1~約3:1の範囲内である。レゾールフェノール樹脂を調製するための好適なアルカリ触媒の例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、有機アミン、または炭酸ナトリウムが挙げられる。

【0063】

ノボラックフェノール樹脂は、酸触媒され、ホルムアルデヒド対フェノールのモル比が1:1未満であることを特徴とする。一般にはこのホルムアルデヒド対フェノールのモル比は、約0.4:1~約0.9:1の範囲内である。ノボラックフェノール樹脂を調製す

50

るために使用される酸触媒の例には、硫酸、塩酸、リン酸、シュウ酸、またはp-トルエンスルホン酸が挙げられる。ノボラックフェノール樹脂は一般に熱硬化性樹脂ではなく熱可塑性樹脂であると考えられているが、これらは他の化学薬品（例えばヘキサメチレンテトラアミン）と反応して熱硬化樹脂を形成することができる。有用な市販のレゾールまたはノボラック樹脂の例には、イリノイ州ブルーアイランドのビーティーエル・スペシャルティ・レジンズ・コーポレーション（B T L S p e c i a l t y R e s i n s C o r p o r a t i o n , B l u e I s l a n d , I l l ）の「ヴァルカム（V a r c u m ）」、オハイオ州コロンバスのアシュランド・ケミカル・カンパニー（A s h l a n d C h e m i c a l C o m p a n y , C o l u m b u s , O h i o ）の「アロフェン（A r o f e n e ）」、コネチカット州ダンベリーのユニオン・カーバイド・コーポレーテッドの「ベーカライト（B a k e l i t e ）」、およびミズーリ州セントルイスのモンサント・ケミカル・カンパニー（M o n s a n t o C h e m i c a l C o m p a n y , S t . L o u i s , M o . ）の「レジノックス（R e s i n o x ）」が挙げられる。好適なニトリルフェノール材料には、ノボラックフェノール樹脂系材料中にブタジエン-ニトリルエラストマーを混在させることによって製造されるものが挙げられる。フィルムの形態で市販されている好適なニトリルフェノール系の接着性の層の例には、ミネソタ州セントポールのミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー（「3 M 」）から商品名「スリーエム・スコッチ・ウェルド構造接着剤フィルム」で入手でき、呼称「A F 」、すなわち「A F 1 0 」、「A F 3 0 」、「A F 3 1 」、および「A F 3 2 」を有するものが挙げられる。

10

20

30

40

【 0 0 6 4 】

ビスマレイミド材料

N , N ' - ビスマレイミドモノマーおよびプレポリマーとしてもまた知られている好適なビスマレイミド材料の例には、1 , 2 - エタンジアミン、1 , 6 - ヘキサンジアミン、トリメチル - 1 , 6 - ヘキサンジアミン、1 , 4 - ベンゼンジアミン、4 , 4 ' - メチレン - ビス（ベンゼンジアミン）、2 - メチル - 1 , 4 - ベンゼンジアミン、3 , 3 ' - メチレン - ビス（ベンゼンジアミン）、3 , 3 ' - スルホニル - ビス（ベンゼンジアミン）、4 , 4 ' - スルホニル - ビス（ベンゼンジアミン）、3 , 3 ' - オキシ - ビス（ベンゼンジアミン）、4 , 4 ' - オキシ - ビス（ベンゼンジアミン）、4 , 4 ' - メチレン - ビス（シクロヘキサンジアミン）、1 , 3 - ベンゼンジメタンジアミン、1 , 4 - ベンゼンジメタンジアミン、および4 , 4 ' - シクロヘキサン - ビス（ベンゼンジアミン）のN , N ' - ビスマレイミド類、およびこれらの混合物が挙げられ、他のN , N ' - ビス - マレイミド類およびそれらの調製方法は米国特許第3 , 5 6 2 , 2 2 3号明細書、第3 , 6 2 7 , 7 8 0号明細書、第3 , 8 3 9 , 3 5 8号明細書、および第4 , 4 6 8 , 4 9 7号明細書中に記載されており、これらのすべての特許は参照により本明細書に援用される。市販のビスマレイミド材料の代表例には、テキサス州ヒューストンのシェル・ケミカル・インコーポレーテッドから4 , 4 ' - ビスマレイミドジフェニルメタン（「コンプリミド（C O M P I M I D E ）樹脂M D A B 」）および2 , 4 ' - ビスマレイミドトルエン（コンプリミド樹脂T D A B ）などの商品名「コンプリミド」で入手できる材料の系列、ならびにカリフォルニア州サンディエゴのデキスター / クォンタム（D e x t e r / Q u a n t u m , S a n D i e g o , C a l i f . ）から商品名「Q - ボンド（Q - B o n d ）」で入手できる材料の系列が挙げられる。

50

【 0 0 6 5 】

熱硬化性材料の硬化剤

熱硬化性の接着性の層は、好ましくは熱硬化性材料と、硬化剤または複数種の硬化剤とを含む。用語「硬化剤」は広義に用いられ、硬化剤と通常みなされている材料だけでなく、硬化性材料の反応を触媒または促進する材料、ならびに硬化剤と、触媒または促進剤との両方として働くことができる材料を含む。2種類以上の硬化剤を組み合わせて用いることもまた可能である。

【 0 0 6 6 】

本発明で使用する好ましい熱活性硬化剤は潜在熱反応性を示す。すなわちこれらは本質的に高温（好ましくは少なくとも80℃の温度）で反応するか、または光化学線への露光などの活性化の工程後にのみ低温で反応する。これは、硬化剤を活性化させることなく室温（約23.0±0.3℃）または穏やかに暖めた状態で（すなわちその硬化剤の反応温度未満の温度で）その接着剤組成物を簡単に混合し塗布することを可能にする。当業者ならば熱硬化性材料のそれぞれの種類にどの硬化剤が適しているかが容易に分かるはずである。

【0067】

エポキシド重合にとって好適な硬化剤には、多塩基酸およびそれらの無水物と、窒素含有硬化剤と、アルミニウム、ホウ素、アンチモン、およびチタンのクロロ、ブロモ、およびフルオロ含有ルイス酸と、プロトン酸またはルイス酸の光化学活性発生剤と、上記のフェノール材料とが挙げられる。多塩基酸およびそれらの無水物の例には、シュウ酸、フタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アルキル置換コハク酸、酒石酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水リンゴ酸、無水ナディック酸、無水ピロメリト酸、および重合酸、例えばドデセン二酸、10,12-エイコサジエン二酸などの少なくとも10個の炭素原子を含有するものなどのジ、トリ、およびより高級なカルボン酸が挙げられる。

【0068】

窒素含有硬化剤には、例えばジシアソニアミド、イミダゾール（例えばフタル酸ヘキサキス（イミダゾール）ニッケル）、イミダゾラート、ジヒドラジド（例えばアジピン酸ジヒドラジドおよびイソフタル酸ジヒドラジド）、尿素、およびメラミン、ならびにカプセル化脂肪族アミン（例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、シクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、ピペリジン、テトラメチルピペラミン、N,N-ジブチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、1,2-ジアミノ-2-メチル-プロパン、2,3-ジアミノ-2-メチル-ブタン、2,3-ジアミノ-2-メチル-ペンタン、2,4-ジアミノ-2,6-ジメチル-オクタン、ジブチルアミン、およびジオクチルアミン）が挙げられる。本明細書中で用いる用語「カプセル化」とは、熱が加えられるまでアミンが硬化剤として作用するのを妨げる材料によってそのアミンが囲われていることを意味する。ポリマーに担持されたアミンまたはイミダゾールもまた使用することができる。ピリジン、ベンジルアミン、ベンジルジメチルアミン、およびジエチルアニリンもまた、熱活性硬化剤として有用である。

【0069】

窒素含有硬化剤の例には、ペンシルヴァニア州アレンタウンのエア・プロダクツ（Air Products, Allentown, Pa）から商品名「アミキュア（Amicure）CG-1200」、「アミキュア（AMICURE）CG-1400」、「アンカミン（Ancamine）2337」、「アンカミン2441」、「アンカミン2014」で市販されているもの、日本国東京の旭電化工業株式会社から商品名「アンカミン（Ancamine）4338S」および「アンカミン4339S」で市販されているもの、ニュージャージー州メープルシェードのシー・ヴィ・シー・スペシャルティ・ケミカルズ（CVC Specialty Chemicals, Maple shade, NJ）から商品名「オミキュア（Omicure）U-52」および「オミキュア U-410」で市販されているもの、ならびに「オミキュア」系列の他の材料、カリフォルニア州メンローパークのランデック（Landec, Menlo Park, Calif.）から商品名「インテリマー（Intellimer）7001」、「インテリマー7002」、「インテリマー7004」、および「インテリマー7024」で市販されているもの、商品名「キュアゾル（Curezol）」で入手できる材料の系列として日本国の四国化成（Shikoku Fine Chemicals, Japan）から市販され、エア・プロダクツから販売されているもの、商品名「アジキュア（Ajicure）」で入手できる材料の系列としてニュージャージー州ティーネックのアジノモト・カンパニー・インコーポレーテッド（Ajinomoto Company Inc., Teaneck, N.J.）から市販されているものが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0070】

アルミニウム、ホウ素、アンチモン、およびチタンのクロロ、プロモ、およびフルオロ含有ルイス酸の例には、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三フッ化ホウ素、五フッ化アンチモン、四フッ化チタンなどが挙げられる。好ましくはこれらのルイス酸は、熱硬化性材料の潜在性を高めるためにブロック化することができる。代表的なブロックトルイス酸には、 $B F_3$ -モノエチルアミン、および参照により本明細書に援用される米国特許第4,503,211号明細書に記載の $H S b F_5 X$ のアダクト（式中、Xは、ハロゲン、--OH、または--OR¹、ただしR¹は脂肪族または芳香族アルコール、アニリン、またはこれらの誘導体の残基である）が挙げられる。

【0071】

エポキシド重合用の好適な光化学活性硬化剤には、酸を発生して重合を触媒する陽イオン光触媒が挙げられる。用語「酸」はプロトン酸またはルイス酸のいずれかを含むことができるることを理解されたい。これらの陽イオン光触媒には、オニウム陽イオンと、金属またはメタロイドのハロゲン含有錯陰イオンとを有するメタロセン塩が挙げられる。他の有用な陽イオン光触媒には、有機金属錯陽イオンと、金属またはメタロイドのハロゲン含有錯陰イオンとを有するメタロセン塩が挙げられ、これらはさらに米国特許第4,751,138号明細書（例えば6欄65行から9欄45行）に記載されている。有用な光触媒の他の例には、有機金属塩およびオニウム塩、例えば米国特許第4,985,340号明細書（例えば4欄65行から14欄50行）ならびに欧州特許出願第306,161号明細書および第306,162号明細書に記載のものが挙げられる。さらに他の陽イオン光触媒には、その金属が周期律IVB、V13、VIB、V1113、およびVIIIB族の元素から選択される有機金属錯体のイオン塩が挙げられ、これは欧州特許出願第109,581号明細書に記載されている。好適な光化学活性硬化剤は、ニューヨーク州ホーソンのチバ・ガイギー（Ciba-Geigy, Hawthorne, N.Y.）から商品名「イルガキュア（Irgacure）261」で市販されている硬化剤が挙げられる。

【0072】

ウレタン材料用の好適な硬化剤には、エポキシド用として記述した窒素含有硬化剤（これはブロックトイソシアナートのイソシアナート基と反応してその脱ブロック反応後に尿素を与えることができる）、ならびに例えば脱ブロック化したイソシアナートと反応することができるヒドロキシル（例えばフェノール）またはチオール官能基を含有する材料が挙げられる。プロトン酸またはルイス酸の光化学活性発生剤を用いてこれらの反応を促進することができる。

【0073】

シアナートエステル材料用の好適な硬化剤には、エポキシド用として記述した窒素含有硬化剤、ならびに熱または光化学作用で活性化することができる硬化剤が挙げられる。このような硬化剤の例には、シクロペンタジエニル基（C₅H₅）およびシクロペンタジエニル基の誘導体を含有する有機金属化合物が挙げられる。好適な硬化剤には、ジカルボニルシクロペンタジエニル鉄二量体（[C₅H₅Fe(CO)₂]₂）、ジカルボニルペンタメチルシクロペンタジエニル鉄二量体（[C₅(CH₃)₅Fe(CO)₂]₂）、トリカルボニルメチルシクロペンタジエニルマンガン（C₅H₄(CH₃)Mn(CO)₃）、トリカルボニルシクロペンタジエニルマンガン（C₅H₅Mn(CO)₃）が挙げられ、これらのすべてがマサチューセッツ州ニューベリーポートのストレム・ケミカル・カンパニー（Strem Chemical Company, Newburyport, Mass.）から入手できる。他の好適な硬化剤には、メシチレンシクロペンタジエニル鉄陽イオンのヘキサフルオロリン酸塩（C₅H₅（メシチレン）Fe⁺PF₆⁻）、およびメシチレンシクロペンタジエニル鉄陽イオンのトリフルオロメタンスルホン酸塩（C₅H₅（メシチレン）Fe⁺(CF₃SO₃⁻)）が挙げられ、これらの両方が参照により本明細書に援用される米国特許第4,868,288号明細書に記載されている。

【0074】

フェノール材料用およびニトリルフェノール材料用の好適な硬化剤には、ヘキサメチレ

10

20

30

40

50

ンテトラミン（ホルムアルデヒドの潜在供給源）、ならびに有機酸（例えばリン酸、パラトルエンスルホン酸、およびサリチル酸）と金属酸化物（例えば酸化亜鉛および酸化マグネシウム）の組合せが挙げられる。

【0075】

ビスマレイミド材料用の好適な硬化剤には、エポキシド用として記述した窒素含有硬化剤、ならびにアリルフェノールの潜在供給源が挙げられる。

【0076】

熱可塑性材料

代替実施形態では活性化可能な接着剤組成物は、熱可塑性材料をベースとすることができる。好適な熱可塑性材料には、例えばポリエステル、エチレンビニルアセタート（EV A）、ポリウレタン、ポリアミド、ポリオレフィン、およびこれらの誘導体が挙げられる。熱可塑性材料に関して本明細書中で用いる用語「誘導体」とは、架橋または重合反応にとって反応性でない付加的な置換基を有する基幹分子を指す。熱可塑性材料は、本質的には一般に硬化剤を必要としない。

10

【0077】

ハイブリッド材料

ハイブリッド材料は、少なくとも2種類の成分の組合せであり、この少なくとも2種類の成分は溶融相中で相溶性（この溶融相はその少なくとも2種類の成分を組み合わせたものが液体の場合である）であり、その少なくとも2種類の成分は相互貫入高分子網目構造または半相互貫入高分子網目構造を形成し、少なくとも一方の成分は加熱の後または光を当てるなどの他の硬化手段によって不融性（すなわちその成分は溶解または溶融することができない）になる。第一成分は架橋性材料であり、第二成分は（a）熱可塑性材料、（b）熱可塑性材料を形成することができるモノマー、オリゴマー、またはポリマー（および任意の必要な硬化剤）、（c）熱硬化性材料、すなわち熱硬化性材料を形成することができるモノマー、オリゴマー、またはプレポリマー（および任意の必要な硬化剤）である。この第二成分は、第一成分と反応性でないように選択される。しかしその架橋性材料と、例えばその接着後のハイブリッド材料の凝集強度を増すための第二成分とのいずれか一方または両方と反応性であることができる第三成分を加えることが望ましい場合もある。

20

【0078】

好適な第一成分には熱硬化性材料、例えば前述の熱硬化性材料、ならびに前述のアクリル樹脂およびウレタンなどの架橋性エラストマーが挙げられる。

30

【0079】

好適な熱可塑性第二成分には前述の熱可塑性材料が挙げられる。その場で、すなわちどのような著しい架橋反応も受けることなく熱可塑性材料を形成することができるモノマー、オリゴマー、またはポリマー（および任意の必要な硬化剤）を用いて形成することができる適切な熱可塑性プラスチックは、当業者にとって容易に明らかなはずである。第二成分（a）を組み込んだハイブリッド材料の例は、例えばPCT/E P 98/06323号パンフレット、米国特許第5,709,948号明細書、および米国特許出願第09/070,971号明細書に記載されており、これらのすべてが参照により本明細書に援用される。第二成分（b）を組み込んだハイブリッド材料の例は、例えば米国特許第5,086,088号明細書に記載されており、参照により本明細書に援用される。米国特許第5,086,088号明細書の実施例1は、その場で形成される熱可塑性材料の例を示している。

40

【0080】

好適な熱硬化性の第二成分には前述の熱硬化性材料が挙げられる。第二成分（c）を組み込んだハイブリッド材料の例は、例えば米国特許第5,494,981号明細書に記載されており、参照により本明細書に援用される。

【0081】

特に好ましい活性化可能な接着剤組成物は、米国特許第6,506,494号明細書に開示されているエポキシ系組成物である。したがってこの実施形態では活性化可能な接着

50

剤組成物は、

A、活性潜在硬化剤系に曝すと硬化されて硬化エポキシ樹脂にすることができるエポキシ樹脂と、

B、(a)熱可塑性ポリマー材料からなるカプセル壁を有する、周囲温度で安定な非浸透性の多数のマイクロカプセル内に実質上コアとして含有されたジシアンジアミドおよびその誘導体から選択される潜在ハードナーを含む少なくとも1種類のエポキシ樹脂混和性の第一硬化剤、および(b)金属イミダゾラート化合物である潜在性促進剤を含む少なくとも1種類のエポキシ樹脂の潜在第二硬化剤を含むそのエポキシ樹脂を硬化するのに十分な量の潜在硬化剤系と、

を含む。この金属イミダゾラートは、式

10

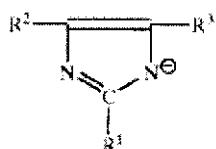
$M L_m$

の化合物であることができ、

式中、Mは、Ag(I)、Cu(I)、Cu(II)、Cd(II)、Zn(II)、Hg(II)、Ni(II)、およびCo(II)の群から選択され、

Lは、式

【化1】



20

のイミダゾラート（式中、R¹、R²、およびR³は、水素原子、アルキルラジカル、またはアリールラジカルから選択される）であり、

またmは、活性化したときそのエポキシ樹脂を硬化するのに十分な量の、その硬化性エポキシ樹脂内に均一に混ぜ合わされているMの原子価であり、その硬化性エポキシ樹脂内ではマイクロカプセル壁が第一硬化剤を第二硬化剤から隔離している。

【0082】

30

接着テープの使用法

本発明と関連するこの接着テープを用いて自動車両の構成部品間の構造接着を実現することができる。自動車両の例には、例えば乗用車、バス、トラック、バンなどの道路上で運転するもの、ならびにボート、船、航空機などの他の自動車両が含まれる。それにもかかわらずこの接着テープはまた、例えば産業用機械装置、家具、道路標識、路側の街頭備品、板ガラス、またはスーパーマーケットの棚などの他の構造材料において構造接着を生み出すのにも用いることができる。

【0083】

本発明と関連するこの接着テープは様々な形状に設計することができ、その幾つかを別添の図について例示する。図1は、この接着テープの第一の実施形態の上面図を示す。接着テープ10は、感圧接着剤11および活性化可能な接着剤12の隣接し並行する帯または細片を備える。

【0084】

図2は、接着テープ20が感圧接着剤21のマトリックス中に活性化可能な接着剤組成物の斑点を含む代替の実施形態を示す。図3は、図1に示す接着テープの線A-Bに沿った断面図を示す。この図から分かるとおり接着テープ10は、両面に感圧接着剤11および活性化可能な接着剤組成物12の細片によって画定される接着層を備えた金属箔15を含む。

【0085】

別法ではこの金属層は、図4に示すように孔あき金属箔35として設けることもできる

40

50

。接着テープ30は、感圧接着剤領域32aと32bの間にのみ金属箔35を含む。活性化可能な接着剤組成物の領域31は金属箔35によって中断されず、したがって一方の正面からもう一方の正面までテープの厚さを貫通している。

【0086】

本発明を次の実施例を参照してさらに例示するが、本発明をこれらに限定するものではない。

【実施例】

【0087】

試験用アセンブリの調製

側面衝突試験を除くすべての試験に用いられる試験用アセンブリの調製用には熱浸漬亜鉛メッキスチールパネル（米国ミシガン州ヒルズデールのエー・シー・ティー・ラボラトリーズ・インコーポレーテッド（A C T L a b o r a t o r i e s I n c , H i l l s d a l e , M i c h i g a n , U . S . A . ）からH D G 7 0 G 7 0 Uとして入手できる）を選んだ。これらスチールパネルをまずM E K（メチルエチルケトン）溶媒で満たした槽に浸漬し、次いでこれらの鋼の表面を紙タオルまたはリントフリー布のどちらかで清潔にした。次にパネルを室温（ 23 ± 2 ）で30分間乾燥させてから接着剤シートでそれらを組み立てた。

【0088】

側面衝突試験用アセンブリの調製用には1.6mm厚のアルミニウムパネル（米国オハイオ州クリーブランドのキー・パネル・ラボ・プロダクツ（Q - P a n e l L a b P r o d u c t s , C l e v e l a n d , O h i o , U . S . A . ）から2024T3として入手できる）を選んだ。これらアルミニウムパネルをまず一定の表面状態が得られるまでスリーエム・スコッチライト（3 M S c o t c h b r i t e ）（登録商標）7447で処理した。続いて紙タオルまたはリントフリー布のどちらかを用いてイソプロピルアルコールでこれを拭き取った。次にパネルを室温（ 23 ± 2 ）で30分間乾燥させてから接着剤シートでそれらを組み立てた。

【0089】

試験方法

A、未硬化接着剤材料の試験

耐熱性

上記接着剤シート（ $25.4\text{ mm} \times 25.4\text{ mm}$ ）を2枚の厚さ0.8mm（0.30インチ）の亜鉛熱浸漬メッキスチールパネルの間に置いた。これらの試験用アセンブリをそれぞれ手で押して一体にし、試験の前に23および相対湿度50%で24時間コンディショニングした。

【0090】

米国材料試験協会（A m e r i c a n S o c i e t y o f T e s t i n g a n d M a t e r i a l s ）（A S T M ）D - 6 4 6 3 - 9 9 に記載の手順に従ってこの試験用アセンブリを垂直に保持し、せん断力がテープに働くように荷重を一つの試験パネルの一端に吊るした。この荷重（それぞれの実施例で指定される）は可変であり、kg重の単位で測定した。この試験用アセンブリを180に保ったエアオープン内に置いた。試験パネルに荷重を吊るしたらすぐに保持時間の測定を開始した。接着が破壊するまでの時間を測定し、min（分）の単位で記録した。

【0091】

B、硬化後の接着材料の試験

動的オーバーラップせん断強さ

それぞれの実施例および比較例で記述する接着剤シート（ $25.4\text{ mm} \times 12.7\text{ mm}$ ）を2枚の厚さ0.8mm（0.30インチ）の亜鉛熱浸漬メッキスチールパネルの間に置いた。これらの試験用アセンブリをそれぞれ手で押して一体にし、試験の前に23および相対湿度50%で24時間コンディショニングした。

【0092】

10

20

30

40

50

次いでこの試験用アセンブリを強制エアオーブン内に置き、温度を次のプログラム化したプロファイルに従って180まで上昇させた。すなわち、

- ・オーブン温度を一定の比率で1分の間に40まで上昇させ、40で1分間保ち、
- ・さらにこのオーブン温度を10分の間に180までさらに上昇させ、180で20分間保ち、

・次いでこのオーブン温度を5分の間に40まで下降させ、接着剤の硬化周期を完了した。

【0093】

この硬化後の試験用アセンブリを試験に先立って23および相対湿度50%で24時間コンディショニングした。10

動的オーバーラップせん断強さ試験は、自動車技術者協会(Society of Automotive Engineers)(SAE)試験法J1523(またはASTM D1002)に従って行った。この試験用積層品を、引張試験機を用いてクロスヘッド速度50mm/分(2インチ/分)でせん断モードで引き離した。この試験は、縦方向(MD)およびクロスウェブ方向(CD)に向きを調整したそれぞれの試料について同じやり方で行った。

【0094】

試験を各方向について3回繰返し、それらの結果を平均した。結果をPSI(平方インチ当たりポンド)の単位で記録した。

【0095】

T - 剥離接着強さ

それぞれの実施例および比較例で記述する接着剤シート(25.4mm×76.2mm)を2枚の厚さ0.8mm(0.30インチ)の亜鉛熱浸漬メッキスチールパネルの間に置いた。これらの試験用アセンブリをそれぞれ手で押して一体にし、試験の前に23および相対湿度50%で24時間コンディショニングした。20

【0096】

この試験用アセンブリを強制エアオーブン内に置き、温度を次のプログラム化したプロファイルに従って180まで上昇させた。すなわち、

- (1) オーブン温度を一定の比率で1分の間に40まで上昇させ、40で1分間保ち、

(2)さらにこのオーブン温度を10分の間に180まで上昇させ、180で20分間保ち、30

(3)次いでこのオーブン温度を5分の間に40まで下降させ、接着剤の硬化周期を完了した。

【0097】

この硬化後の試験用アセンブリを試験に先立って23および相対湿度50%で24時間コンディショニングした。

T - 剥離接着強さは、試験法ASTM 1876に従って行った。この硬化後の試験用アセンブリを、引張試験機を用いてクロスヘッド速度50mm/分(2インチ/分)でT - 剥離測定にかけた。この試験は、縦方向(MD)およびクロスウェブ方向(CD)に向きを調整したそれぞれの試料について同じやり方で行った。40

試験を各方向について3回繰返し、それらの結果を平均した。結果をPIW(幅1インチ当たりポンド)の単位で記録した。

【0098】

衝撃抵抗

中央に直径16mmの孔を有する剥離性ライナー(25mm×40mm)で被覆した接着剤シート(25mm×25mm)を2枚の厚さ1.6mmのアルミニウム2024T3パネルの間に置いた。

【0099】

これらの試験用アセンブリをそれぞれ手で押して一体にし、23および相対湿度5050

%で24時間コンディショニングしてから試験した。

次いでこの試験用アセンブリを強制エアオーブン内に置き、温度を次のプログラム化したプロファイルに従って180まで上昇させた。すなわち、

(1) オーブン温度を一定の比率で1分の間に40まで上昇させ、40で1分間保ち、

(2) さらにこのオーブン温度を10分の間に180まで上昇させ、180で20分間保ち、

(3) 次いでこのオーブン温度を5分の間に40まで下降させ、接着剤の硬化周期を完了した。

【0100】

この硬化後の試験用アセンブリを試験に先立って23および相対湿度50%で24時間コンディショニングした。

【0101】

衝撃試験は、ゼネラル・モーターズ技術標準(General Motors Engineering Standard)GM 9751Pに従って行ったが、試験用アセンブリの調製において中央に直径16mmの孔を有する25mm×40mmの剥離性ライナーを加えるという若干の修正を伴った。

この修正の結果、回転せん断衝撃において試験される接合箇所は201.06mm²の接触面積を与える直径16mmであった。この接合サイズに対する高衝撃性接着剤の典型的な衝撃抵抗は一般に約5.75Jである。

【0102】

使用材料

アクリル感圧接着剤

実施例に使用するアクリル感圧接着剤(PSA)は、すべてスリーエム・カンパニー(米国ミネソタ州セントポール)から市販されている。

【0103】

VHB 9473は、0.25mmの平均テープ厚および0.10mmのライナー厚を有する堅く透明なアクリル転写テープである。この接着剤は、弱い酸およびアルカリ、大部分の油、グリース、圧媒液、および他の一般的な芳香族および脂肪族炭化水素、ならびにケトン溶剤に冒されにくいはずである。ASTM D-3330に従って測定される鋼に対するその180°剥離接着は平均して14.2N/10mmであり、その結果、RTにおいて3.23平方センチメートルのオーバーラップを用いてFINT試験番号8に従って測定される静的せん断強さは破断時間>10.000+分となる。

【0104】

VHB 9469は、0.13mmの平均テープ厚および0.10mmのライナー厚を有する堅く透明なアクリル転写テープである。この接着剤は、弱い酸およびアルカリ、大部分の油、グリース、圧媒液、および他の一般的な芳香族および脂肪族炭化水素、ならびにケトン溶剤に冒されにくいはずである。ASTM D-3330に従って測定される鋼に対するその180°剥離接着は平均して13.1N/10mmであり、その結果、RTにおいて3.23平方センチメートルのオーバーラップを用いてFINT試験番号8に従って測定される静的せん断強さは破断時間>10.000+分となる。

【0105】

VHB 9472LEは、0.13mmの平均テープ厚および0.10mmのライナー厚を有する透明で高強度のアクリル転写テープである。この型の特殊アクリル接着剤は油性表面に対するすぐれた接着値を示す。室温における滞留時間15分後のASTM D-3330によるステンレススチールからの一般的な90°剥離接着値(単位N/cm)は平均して11.9N/cmである。

【0106】

VHB 4910は、1.10mmの平均テープ厚および0.08mmの厚さの赤色フィルムライナーを有する透明なアクリル発泡テープである。この発泡密度は平均して96

10

20

30

40

50

0 k / g m^3 である。滞留時間 72 時間による RT における鋼に対するその 90° 剥離接着は、 26 N / 10 mm の一般値を有する。

【0107】

VHB 4950 は、 1.0 mm の平均テープ厚および 0.13 mm の厚さのライナーを有する白色アクリル発泡テープである。この発泡密度は平均して 800 k / g m^3 である。滞留時間 72 時間による RT における鋼に対するその 90° 剥離接着は、 44 N / 10 mm の一般値を有する。

【0108】

エポキシフィルム接着剤

この緑色の構造接着フィルム SAF (登録商標) 6045 は変性エポキシフィルム接着剤であり、スリーエム・カンパニー (米国ミネソタ州セントポール) から市販されている。
10

【0109】

SAF (登録商標) 6045 は公称厚 0.3 を有し、その未硬化接着剤の固形物 % は約 $98 + \%$ である。

その試料を 165 において 15 分間プラス 10 分間のオープンランプで硬化させた後、
23 で最初に測定される一般的なオーバーラップせん断強さの値はその基材に左右され、 15.3 MPa と 19.0 MPa の間にある。

【0110】

実施例 1

スリーエム・カンパニー (米国ミネソタ州セントポール) から VHB 9473 として市販されている厚さ 0.25 mm を有するアクリル感圧接着剤 (PSA) 転写テープの 1 メートル幅のウェブを、2枚の孔なしのシリコーン処理した紙ライナー (上側ライナーおよび下側ライナー) 間に置いた。こうして調製したシートを、その上側ライナーおよび転写テープが完全に切断され、下側ライナーのみが無傷で残るような深さまでダウンウェブ方向へ多数の切れ目を与えるように回転打抜法により溝を付けた。このダウンウェブ方向の切れ目は 6.4 mm ($1/4$ インチ) の間隔で与えた。

【0111】

次いで一つおきの PSA 細片 (およびその随伴する上側ライナー) を除去し捨てた。
6.4 mm ($1/4$ インチ) の間隔をあいて配置された PSA テープの 6.4 mm ($1/4$ インチ) 幅の細片を支える孔なしの下側ライナーが残った。残っている各 PSA 細片は、その PSA 細片の上面と同じ寸法を有する上側ライナーの残っている細片によってその上面を保護された。
30

【0112】

次いでこのウェブを 2 本のロール間を通過させてわずかに圧縮した。

【0113】

次いでこれら PSA テープの細片間の空間を、米国ミネソタ州セントポールのスリーエム・カンパニーから SAF 6045 として市販されている熱硬化性エポキシ構造接着剤組成物で満たした。このエポキシ組成物は、温度約 90 において約 394 Pa-s の粘度を有した。
40

【0114】

ホットメルトナイフコーナーを用いて加熱した構造接着剤をこれら PSA 細片間の隙間に詰めた。上記で調製したウェブを、PSA 細片がダウンウェブ方向に向いた状態でコーナーに供給した。コーナーの間隙は、下側ライナー、PSA 細片、およびその上側ライナーを合わせた厚さにほぼ等しい厚さに設定した。したがってこれら PSA 細片間の空間は構造接着剤で満たされるが、構造接着剤はライナーを有する PSA 細片の上面にはほとんど塗布されない。この結果、PSA 細片間の空間は、構造接着剤で完全に満たされる、すなわち得られた縞模様の接着剤複合物の上面がほぼ平らになるように満たされる。

【0115】

次いで孔の開いていないライナー上に支持された縞模様の接着剤複合物を残して、残っ
50

ている上面ライナーの細片を P S A の上面から除去した。次いで第二の孔の開いていないライナーをこの複合シートの上面に置いた。この複合接着剤テープは約 3 0 0 μm (1 0 ~ 1 4 ミル) の厚さであった。P S A を備えたウェブの表面積部分は 5 0 % であり、構造接着剤は 5 0 % を構成した。

【 0 1 1 6 】

次いでこの接着剤複合物を上記試験法に記載の方法に従って試験した。試験結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 7 】

実施例 2

別の型のアクリル感圧接着剤テープ、すなわち米国ミネソタ州セントポールのスリーエム・カンパニーからの感圧接着剤テープ V H B 4 9 1 0 を使用したことを除いてこの実施例を繰り返した。

【 0 1 1 8 】

得られた縞模様の接着剤複合物は、約 1 1 0 0 μm (4 0 ~ 4 5 ミル) の厚さであった。P S A を備えたウェブの表面積部分は 5 0 % であり、構造接着剤は 4 0 % を構成した。

【 0 1 1 9 】

試験結果を表 2 にまとめる。

【 0 1 2 0 】

実施例 3

別の型のアクリル感圧接着剤テープ、すなわち米国ミネソタ州セントポールのスリーエム・カンパニーから得た感圧接着剤テープ V H B 4 9 5 0 を使用したことを除いてこの実施例を繰り返した。

この接着剤複合物は、約 1 1 8 0 μm (4 5 ~ 4 8 ミル) の厚さであった。P S A を備えたウェブの表面積部分は 5 0 % であり、構造接着剤は 5 0 % を構成した。試験結果を表 2 にまとめる。

【 0 1 2 1 】

実施例 4

孔の開いていない上側ライナーおよび孔の開いていない下側ライナーによって保護したアクリル発泡感圧接着剤テープ (V H B 4 9 5 0) の孔の開いていないシートを回転打抜工程にかけた。下側ライナーが元の設定のまま残るようにライナー - P S A - ライナー構造に直径 9 . 6 mm (3 / 8 インチ) の円を切り込んだ。次いでこれらのくりぬいた「プラグ」を除去した。

【 0 1 2 2 】

次いでこの工程で形成されたそれらの孔をホットメルト法により実施例 1 で述べた構造接着材料 (S A F 6 0 4 5) で満たした。P S A を備えたウェブの表面積部分は 5 5 % であり、構造接着剤は 4 5 % を構成した。この複合物は、約 1 2 0 0 μm (4 5 ~ 4 8 ミル) の厚さであった。試験結果を表 2 にまとめる。

【 0 1 2 3 】

実施例 5 ~ 6

実施例 5 ~ 6 は、1 2 . 5 μm (0 . 5 ミル) 厚のアルミニウム箔の中間層がテープ中に埋め込まれたアクリル感圧接着剤テープを出発ウェブとして使用したことを除いて基本的には実施例 4 と同じように調製した。この感圧接着剤テープは、V H B 9 4 6 9 として入手できる (米国ミネソタ州セントポールのスリーエム・カンパニーから) 。

【 0 1 2 4 】

実施例 5 および 6 は、両方とも P S A マトリックス中に構造接着剤の複数の点またはプラグを含んだ。この構造接着剤「プラグ」中にはアルミニウム箔は存在しなかった。実施例 5 では構造接着剤の「点」は直径 6 . 4 mm (1 / 4 インチ) を有し、複合物の全表面積の 2 0 % を占めた。実施例 6 では構造接着剤の「点」は直径 6 . 4 mm (1 / 4 インチ) を有し、複合物の全表面積の 4 0 % を占めた。これら複合物は厚さ約 3 0 0 μm (1 0 . 5 ~ 1 4 . 5 ミル) であった。

10

20

30

40

50

試験結果を表2にまとめる。

【0125】

実施例7～8

実施例7および8もまた、12.5 μm(0.5ミル)厚のアルミニウム箔を含むアクリル感圧接着剤(PSA)テープを用いて調製した。実施例7および8は、両方とも実施例1で述べた一般的な幾何形状の感圧接着剤(PSA)と構造接着剤の交互の細片パターンを使用した。PSA細片は実施例7では幅15.9mmであり、実施例8では幅20.6mmであった。構造接着剤が占める面積は、それぞれ60%および80%であった。これら複合物は厚さ約300μm(10.5～14.5ミル)であった。

試験結果を表2にまとめる。

10

【0126】

比較例1

構造接着剤単体。すぐれた構造接着を形成するが、耐熱性を有しなかった。

【0127】

【表1】

20

表1

実施例	類型	表面積%		使用したPSAテープ
		感圧接着剤	構造接着剤	
1	縞	50	50	3M VHB 9473
2	縞	50	50	VHB 4910
3	縞	50	50	VHB 4950
4	斑点	55	45	VHB 4950
5	斑点	80	20	VHB 9469
6	斑点	60	40	VHB 9469
7	縞	40	60	VHB 9469
8	縞	20	80	VHB 9469
C1	N/A	0	100	SAF 6045

30

N/A=適用せず

【0128】

【表2】

表2

実施例	耐熱性		オーバーラップせん断 (psi)			T剥離接着 (psi)		
	荷重 (kg/in ²)	保持 時間 (分)	CD	MD	平均	CD	MD	平均
1	1.0	20	1134	1387	1260	29.1	25.1	27.1
2	0	5	792	428	610	33.5	25.2	29.4
3	0	5	957	565	761	28.1	22.4	25.3
4	0	5	994	901	947	28.5	26.7	27.6
5	2.0	>1440	757	651	704	13.5	15.4	14.5
6	1.5	>1440	1052	1141	1097	22.1	24.1	23.1
7	1.0	>1440	1215	1833	1524	32.1	28.0	30.1
8	0.5	>1440	1313	1941	1627	32.8	37.5	35.2
C1	-	-	-	-	-	-	-	-

【0129】

表2に示す試験結果は、実施例1～4と実施例5～8の間のわずかな違いが、実施例5～8の耐熱性能の顕著な向上であることを意味する。実施例5～8はすべて埋め込まれたアルミニウム箔を有し、一方実施例1～4はアルミニウム箔なしで作製した。これは金属層の存在が耐熱性能を著しく改良することを示す。

【0130】

実施例9

VHB 9473の細片が9.6mm(3/8インチ)幅であり、構造接着剤が全表面積のわずか40%を占めたことを除いて実施例1を繰り返した。次いでこの複合物の2枚の層を、それら構造接着剤の細片がアルミニウム箔の他方の面ではそれら構造接着剤の細片のちょうど向かい側にあるようにアルミニウム箔の両面に貼り合わせた。PSAの細片もまたPSAの他の細片のちょうど向かい側にあり、こうして孔なしのアルミニウム箔中間層を有する縞模様の複合物を形成した。

この複合物は厚さ約600μm(20.5～28.5ミル)であった。この接着剤複合物の幾何形状を表3にまとめる。実施例9の接着剤複合物もまた、上記試験法に記載の方法に従って試験した。試験結果を表4にまとめる。

【0131】

実施例10

感圧接着剤(PSA)の細片が12.7mm(4/8インチ)幅であり、構造接着剤が全表面積のわずか50%を占めたことを除いて実施例9を繰り返した。この複合物は厚さ約600μm(20.5～28.5ミル)であった。この接着剤複合物の幾何形状を表3にまとめる。

実施例10の接着剤複合物もまた、上記試験法に記載の方法に従って試験した。試験結果を表4にまとめる。

【0132】

10

20

30

40

50

実施例 1 1

感圧接着剤の細片が 15 . 8 mm (5 / 8 インチ) 幅であり、構造接着剤が全表面積のわずか 60 % を占めたことを除いて実施例 9 を繰り返した。この複合物は厚さ約 600 μm (20 . 5 ~ 28 . 5 ミル) であった。この接着剤複合物の幾何形状を表 3 にまとめる。

実施例 1 1 の接着剤複合物もまた、上記試験法に記載の方法に従って試験した。試験結果を表 4 にまとめる。

【 0 1 3 3 】**実施例 1 2 ~ 1 4**

複合物をアルミニウム箔の両面に貼り付ける場合に構造接着剤の細片が感圧接着剤の細片の反対側にあるような配置、すなわち千鳥配列の幾何形状配置に複合物を配置したことを除いて実施例 9 ~ 1 1 を繰り返した。この複合物は厚さ約 600 μm (20 . 5 ~ 28 . 5 ミル) であった。この接着剤複合物の幾何形状を表 3 にまとめる。

【 0 1 3 4 】

実施例 1 2 ~ 1 4 の接着剤複合物もまた、上記試験法に記載の方法に従って試験した。試験結果を表 4 にまとめる。

【 0 1 3 5 】**【 表 3 】**

10

20

表 3

30

実施例	類型	表面積%		使用したPSAテープ
		感圧接着剤	構造接着剤	
9	縞、向かい合わせ	60	40	VHB 9473
10	縞、向かい合わせ	50	50	VHB 9473
11	縞、向かい合わせ	40	60	VHB 9473
12	縞、千鳥状	60	40	VHB 9473
13	縞、千鳥状	50	50	VHB 9473
14	縞、千鳥状	40	60	VHB 9473

【 0 1 3 6 】

【表4】

表4

実施例	耐熱性		オーバーラップせん断(psi)			T剥離接着(piw)
	荷重 (kg/in ²)	保持時間 (分)	CD	MD	平均	
9	1.5	>1440	630	1090	860	24.1
10	1.25	>1440	977	1419	1198	25.1
11	1.0	>1440	1291	1710	1501	30.5
12	1.5	>1440	186	178	182	13.3
13	1.25	>1440	172	255	214	14.8
14	1.0	>1440	889	859	874	17.9

【0137】

実施例15

出発ウェブとして 12.5 μm (0.5ミル) 厚のアルミニウム箔の中間層がテープ中に埋め込まれたアクリル転写感圧接着剤テープ(ミネソタ州セントポールのスリーエム・カンパニーから市販されているVHB 9472 LE)の孔なしシートを回転打抜工程にかけた。孔の開いていない上側ライナーと孔の開いていない下側ライナーでテープを保護した。

【0138】

下側ライナーが元の設定のまま残るようにライナー-PSA-ライナー構造に直径5.0 mmの円を切り込んだ。次いで直径5.0 mmの孔を残してこれらの切り抜いた円状のものを除去した。次いでこの工程で形成された孔をホットメルト法により実施例1で述べた構造接着材料(SAF 6045)で満たした。孔の中心から孔の中心までは六方稠密形を用いて10 mmの間隔になるように配置した。PSAを備えたウェブの表面積部分は68%であり、構造接着剤は32%を構成した。この複合物は約550 μmの厚さであった。

側面衝突試験の結果を表6にまとめる。

【0139】

比較例2

3M構造接着剤フィルム SAF 6045 単体。

SAF 6045は変性エポキシフィルム接着剤であり、スリーエム・カンパニー(米国ミネソタ州セントポール)から市販されている。

側面衝突試験の結果を表6にまとめる。

【0140】

10

20

30

40

【表5】

表5

	直径mm	「点」間の 距離mm	表面積% 感圧接着剤	表面積% 構造接着剤
15	5	10	68	32
C2	N/A	N/A	0	100

N/A=適用せず

10

【0141】

【表6】

表6

実施例	衝撃抵抗 kJ/m ²
15	8.2
C2	2.0

20

【0142】

側面衝突試験に関する結論

G M 9 7 5 1 Pに基づくこの若干修正を加えた側面衝突試験の結果は、せん断モードにおける衝撃性能の著しい改良を実証している。

30

【図面の簡単な説明】

【0143】

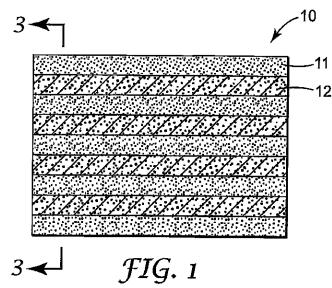
【図1】接着テープの2つの異なる実施形態の上面図である。

【図2】接着テープの2つの異なる実施形態の上面図である。

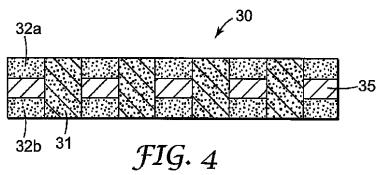
【図3】図1に示すテープの線A-Bに沿った断面図である。

【図4】接着テープの別の実施形態の断面図である。

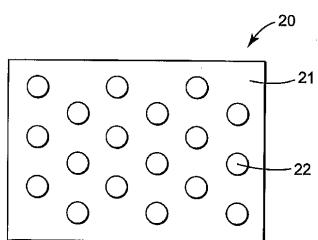
【図1】



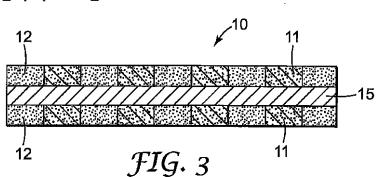
【図4】



【図2】



【図3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern'l Application No PCT/US2005/001560									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J/02 B32B7/04											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09J B32B											
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched											
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 5 585 178 A (CALHOUN CLYDE D ET AL) 17 December 1996 (1996-12-17) cited in the application column 5, line 49 - column 6, line 17; figure 1 column 10, lines 21-29</td> <td style="padding: 2px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DATABASE WPI Section Ch, Week 198550 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1985-313261 XP002285241 & JP 60 217283 A (TERAOKA MFG LTD) 30 October 1985 (1985-10-30) abstract</td> <td style="padding: 2px;">1-11 -/-</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5 585 178 A (CALHOUN CLYDE D ET AL) 17 December 1996 (1996-12-17) cited in the application column 5, line 49 - column 6, line 17; figure 1 column 10, lines 21-29	1	X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198550 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1985-313261 XP002285241 & JP 60 217283 A (TERAOKA MFG LTD) 30 October 1985 (1985-10-30) abstract	1-11 -/-
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	US 5 585 178 A (CALHOUN CLYDE D ET AL) 17 December 1996 (1996-12-17) cited in the application column 5, line 49 - column 6, line 17; figure 1 column 10, lines 21-29	1									
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198550 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1985-313261 XP002285241 & JP 60 217283 A (TERAOKA MFG LTD) 30 October 1985 (1985-10-30) abstract	1-11 -/-									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.									
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed											
Date of the actual completion of the international search 8 April 2005		Date of mailing of the International search report 18/04/2005									
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5016 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Frison, C									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter	nter	al Application No
PCT/US2005/001560		

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198839 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1988-274258 XP002285242 & JP 63 199634 A (NICHIBAN KK) 18 August 1988 (1988-08-18) abstract	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

		Int'l Application No	
		PCT/US2005/001560	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5585178	A 17-12-1996	US 5738939 A	14-04-1998
JP 60217283	A 30-10-1985	JP 1030877 B JP 1545522 C	22-06-1989 28-02-1990
JP 63199634	A 18-08-1988	JP 2521457 B2	07-08-1996

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,L,U,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シッケル, バーナーダス ジェイ.

イギリス国, バークシャー アールジー 12 8エイチ ティー, ブラックネル, カイン ロード

(72)発明者 ブランディス, フランク エー.

カナダ国, オンタリオ エヌ6エー 4ティー1, ロンドン, オックスフォード ストリート イースト 1840

(72)発明者 チエン, ペイ - ジュン

カナダ国, オンタリオ エヌ6エー 4ティー1, ロンドン, オックスフォード ストリート イースト 1840

F ターム(参考) 4J004 AA10 AA13 AB01 AB05 CA08 CC06 CC07 CE03 EA05 FA08
4J040 DF001 DF021 EB031 EC001 EC021 EC031 EC041 EC051 EC061 EC071
EF001 EH021 JA09 JB02 JB09 NA16 PA23