

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6395815号
(P6395815)

(45) 発行日 平成30年9月26日 (2018. 9. 26)

(24) 登録日 平成30年9月7日 (2018. 9. 7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 133/06 (2006. 01)
C O 9 J 11/08 (2006. 01)
C O 8 F 2/44 (2006. 01)
C O 8 F 265/06 (2006. 01)C O 9 J 133/06
C O 9 J 11/08
C O 8 F 2/44
C O 8 F 265/06

C

請求項の数 21 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2016-513980 (P2016-513980)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月6日 (2014. 5. 6)
 (65) 公表番号 特表2016-523999 (P2016-523999A)
 (43) 公表日 平成28年8月12日 (2016. 8. 12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/036892
 (87) 国際公開番号 W02014/186169
 (87) 国際公開日 平成26年11月20日 (2014. 11. 20)
 審査請求日 平成29年3月30日 (2017. 3. 30)
 (31) 優先権主張番号 61/822, 989
 (32) 優先日 平成25年5月14日 (2013. 5. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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 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
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融加工可能な接着剤を調製するための方法であって、

a) $M_w > 30 \text{ kD}$ 及び 50 以上のガラス転移温度を有する高 T_g コポリマーであって、i. 高 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、

ii) 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、

iii) 任意に低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、

iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、及び

v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i) ~ v) の合計が 100 重量部である、高 T_g コポリマーを、20 以下のガラス転移温度を有する低 T_g コポリマーのためのモノマー混合物であって、i. 低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー、

ii. 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii. 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、及び

iv. 任意にビニルモノマー、を含み、i) ~ iv) の合計が 100 重量部である、前記モノマー混合物中に溶解する工程であって、前記混合物が、任意に水素化炭化水素粘着付与剤を含む、工程と、

b) 得られた前記混合物を重合する工程と、

10

20

- c) 工程 a) において存在しない場合、水素化炭化水素粘着付与剤を添加する工程と、
- d) 前記重合された混合物を熔融押出する工程と、
- e) 前記押出物を電子ビーム照射によって架橋する工程と、を含む、方法。

【請求項 2】

前記非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーが、塩基官能性極性モノマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記高 T_g コポリマーが、0.5 重量部未満の塩基性モノマー単位を含み、

前記低 T_g コポリマー成分のための前記モノマー混合物が、0.5 重量部未満の酸官能性モノマー単位を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記低 T_g コポリマーが、0.5 重量部未満の塩基性モノマー単位を含み、

前記高 T_g コポリマー成分が、0.5 重量部未満の酸官能性モノマー単位を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

100 重量部の前記低 T_g モノマー混合物及び高 T_g コポリマーに基づいて、0.1 ~ 20 重量部の水素化炭化水素粘着付与剤を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

100 重量部の低 T_g モノマー混合物及び高 T_g アクリレートコポリマーに基づいて、最大 40 重量部の前記高 T_g コポリマー、及び 60 重量部以上の前記低 T_g モノマー混合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記低 T_g モノマー混合物が、

i. 85 ~ 99.5 重量部の (メタ) アクリル酸エステルモノマー、

ii. 0.5 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii. 1 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、及び

iv. 0 ~ 5 部のビニルモノマーを含み、i) ~ iv) の合計が 100 重量部である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーが、塩基官能性モノマーであり、そのモル量が、前記酸官能性モノマーのモル量を超過する、請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記高 T_g コポリマーが、

i) 最大 100 重量部の高 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、

ii) 0 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、

iii) 任意に 0 ~ 50 重量部の低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、

iv) 任意に 0 ~ 15 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、及び

v) 任意に 0 ~ 5 重量部のビニルモノマー単位を含み、i) ~ v) の合計が 100 重量部である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

40

前記非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーが、塩基官能性モノマーであり、そのモル量が、前記酸官能性モノマーのモル量未満である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記高 T_g コポリマーが、断熱バッチ重合方法によって調製される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

重合の前記工程 b) が、光重合である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記混合物が、架橋剤を有しない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

50

前記組成物 1 キログラムあたり最低 0.05 モルの酸 / 塩基対を含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 15】

電子ビームで架橋された接着剤組成物であって、

a) $M_w > 30\text{ kD}$ 及び 50 以上のガラス転移温度を有する高 T_g コポリマーであって、

i. 高 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、

ii) 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、

iii) 任意に低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、

iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、及び

v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i) ~ v) の合計が 100 重量部である、高 T_g コポリマーと、

b) 20 以下のガラス転移温度を有する低 T_g コポリマーであって、

i. 低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー、

ii. 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii. 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、及び

iv. 任意にビニルモノマー、を含み、i) ~ iv) の合計が 100 重量部である、低 T_g コポリマーと、

c) 100 重量部の前記 a) 及び b) に基づいて、0.1 ~ 20 重量部の水素化炭化水素粘着付与剤と、を含む、接着剤組成物。

【請求項 16】

前記高 T_g コポリマーが、酸官能性モノマー単位を含み、

前記低 T_g コポリマーが、塩基性官能性極性モノマー単位を含む、請求項 15 に記載の接着剤組成物。

【請求項 17】

前記低 T_g コポリマーが、酸官能性モノマー単位を含み、

前記高 T_g コポリマーが、塩基性官能性極性モノマー単位を含む、請求項 15 に記載の接着剤組成物。

【請求項 18】

前記高 T_g コポリマーが、1 ~ 10 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、及び 0.5 重量部未満の塩基性モノマーを含有し、

前記低 T_g コポリマーが、1 ~ 10 重量部の塩基官能性エチレン性不飽和極性モノマー、及び 0.5 重量部未満の酸性モノマーを含む、請求項 15 に記載の接着剤組成物。

【請求項 19】

架橋剤を含有しない、請求項 15 に記載の接着剤組成物。

【請求項 20】

前記組成物 1 キログラムあたり最低 0.05 モルの酸 / 塩基対を含む、請求項 16 に記載の接着剤組成物。

【請求項 21】

前記組成物 1 キログラムあたり最低 0.05 モルの酸 / 塩基対を含む、請求項 17 に記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融加工可能な接着剤、及びそれから調製されるテープ物品に関する。本接着剤は、接着性及び貼着特性の総合バランス、並びに表面エネルギーの低い基材に対し非常に優れた接着性を呈することを特徴とする。

【背景技術】

【0002】

感圧テープは、家庭及び職場の実質上至る所に存在する。その最も単純な構成において

10

20

30

40

50

、感圧テープは、接着剤と裏材とを備え、その全体的な構造は、使用温度で粘着性を有し、適度な圧力のみを使用することによって様々な基材に接着して結合を形成する。この様式において、感圧テープは、完全で自己完結的な結合システムを構成する。

【0003】

感圧性テープ評議会によると、感圧性接着剤（PSA）は、以下を含む特性を有することが知られている：（１）強力かつ恒久的粘着、（２）指圧を超えない圧力での接着、（３）被着体への十分な保持力、及び（４）被着体から手際よく除去するのに十分な結合強度。PSAとして良好に機能することが見出されている材料としては、必須の粘弾性特性を呈し、粘着、剥離接着、及び剪断保持力の所望のバランスをもたらすように設計及び処方されたポリマーが挙げられる。PSAは、室温（例えば、20）で通常の粘着性があることを特徴とする。PSAは、べたっとしていること、又は表面に接着することのみであるため、組成物を抱持するわけではない。

10

【0004】

これらの要件は概して、A. V. Pocius, Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, 2nd Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002に記述されるように、粘着、接着（剥離強度）、及び貼着（剪断保持力）をそれぞれ測定するように設計される試験手段によって、評価される。これらの測定値は全体として、PSAを特徴付けるうえでしばしば使用される特性のバランスを構成する。

【発明の概要】

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、低ガラス転移温度（ T_g ）（メタ）アクリレートコポリマー成分、高 T_g （メタ）アクリレートコポリマー成分、及び好ましくは水素化炭化水素粘着付与剤を含む、接着剤組成物を提供する。2つのコポリマーは、電子ビームによって架橋され得る。本開示は、低表面エネルギー（LSE）基材の結合に特に有用であり、特に高温において高い剥離値を呈する、感圧性接着剤及び感圧性接着剤物品を提供する。

【0006】

本開示は、高 T_g （メタ）アクリレートコポリマー成分、低 T_g （メタ）アクリレートコポリマー、水素化炭化水素粘着付与剤を組み合わせる工程と、混合物を溶融押出する工程と、押出された混合物を電子ビームで架橋する工程と、を含む、溶融加工可能な接着剤を調製する方法を更に提供する。

30

【0007】

好ましい実施形態において、本開示は、高 T_g （メタ）アクリレートコポリマー成分、低 T_g コポリマーのためのモノマー混合物を組み合わせる工程と、混合物を重合する工程と、重合された混合物を溶融押出する工程と、押出された混合物を電子ビームで架橋する工程と、を含む、溶融加工可能な接着剤を調製する方法を更に提供する。

【0008】

高 T_g （メタ）アクリレートコポリマーは、 M_w 30kダルトン、好ましくは M_w 75kD、50の T_g を有し、

40

- i) 高 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー単位、
- ii) 任意に、しかしながら好ましくは、酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、
- iii) 任意に低 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー単位、
- iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、
- v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i) ~ v) の合計が100部である。

【0009】

低 T_g アクリレートコポリマー成分のためのモノマー混合物は、

- i. 低 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー単位、
- ii. 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、
- iii. 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、

50

i v . 任意にビニルモノマー単位、を含み、i) ~ i v) の合計が100部であり、モノマー混合物は、重合される時、 20 の T_g 、 M_w 100 k D、好ましくは M_w 1000 k Dを有する、(メタ)アクリレートコポリマーをもたらす。

【0010】

一実施形態において、非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位は、塩基官能性極性モノマーであり、低 T_g モノマー混合物は、塩基官能性極性モノマー単位(「極性モノマー」)を含み、高 T_g コポリマーは、塩基官能性極性モノマーを含有しない。別の実施形態において、低 T_g モノマー混合物は、塩基官能性極性モノマーを有しず、高 T_g コポリマーは、塩基官能性極性モノマーを有する。好ましい塩基官能性極性モノマーは、他方のコポリマー成分の酸官能性モノマー又はモノマー単位との酸・塩基相互作用を受けるものである。特に好ましい極性モノマーは、アミン官能性及びアクリルアミドモノマーである。

10

【0011】

いくつかの好ましい実施形態において、低 T_g (メタ)アクリレートコポリマー成分は、酸官能性モノマーを含み、高 T_g (メタ)アクリレートコポリマー成分は、塩基官能性モノマーを含む。他の好ましい実施形態において、高 T_g (メタ)アクリレートコポリマー成分は、酸官能性モノマーを含み、低 T_g (メタ)アクリレートコポリマー成分は、塩基官能性モノマーを含む。

【0012】

本開示の感圧性接着剤は、粘着、剥離接着、及び剪断保持力の所望のバランスを提供し、更に、Dahlquist基準に適合する、即ち、適用温度、典型的に、室温における接着剤の係数が、1 Hzの周波数において、 3×10^5 パスカル未満である。本開示の接着剤は、低表面エネルギー(LSE)基材への強力な結合を形成するために特に有用であり、更に、これらの基材上での高温における非常に優れた接着を呈する。

20

【0013】

本明細書で使用される際、「アルキル」は、直鎖、分枝鎖、及び環状アルキル基を含み、非置換及び置換アルキル基の両方を含む。別途記載のない限り、アルキル基は、一般には1~18個の炭素原子を含有する。本明細書で使用される際、「アルキル」の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソブチル、t-ブチル、イソプロピル、n-オクチル、2-オクチル、n-ヘプチル、エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル及びノルボルニル等が挙げられるが、これらに限定されない。別途注記がない限り、アルキル基は、一価又は多価であり得る。

30

【0014】

低表面エネルギー材料に対する接着は、アクリル系接着剤配合の分野で長年必要とされている。許容可能な性能レベルを提供する接着剤は存在するが、この要求を満たす、より多数の選択肢が目下必要とされている。更に、感圧性接着剤は、典型的には室温又は室温付近での接着用に配合される。

【0015】

使用温度がその T_g を超過する時、典型的なアクリル接着剤の接着は、急速に低下する。したがって、例えば、電子市場、自動車市場、及び産業市場において、多くの厳しい用途に対して、高温(100)であっても十分な接着を維持することができるアクリル系接着剤組成物に対するニーズも存在する。本発明者らは、高 T_g アクリルコポリマーを低 T_g コポリマーマトリックス内にブレンドし、弱く分離する相形態を形成することによって、特に高温でのLSE基材に対する全般接着力について、意外なほどの改善が達成されたことを発見している。

40

【発明を実施するための形態】

【0016】

本開示は、架橋された接着剤、好ましくは電子ビームで架橋された組成物を提供し、a) M_w 30 k Dを有する高 T_g コポリマーであって、

50

- i . 高 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、
- ii) 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、
- iii) 任意に低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、
- iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、
- v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i) ~ v) の合計が 100 部である、高 T_g コポリマーと、
- b) 低 T_g コポリマーであって、
 - i . 低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー、
 - ii . 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー、
 - iii . 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、
 - iv . 任意にビニルモノマー、を含み、i) ~ iv) の合計が 100 部である、低 T_g コポリマーと、
- c) 水素化炭化水素粘着付与剤と、を含む。

10

【0017】

高 T_g コポリマー及び低 T_g コポリマーの両方に関して、種々のモノマーの特定の組み合わせに対する高分子間 T_g の有用な予測因子は、Fox の式： $1/T_g = \sum W_i/T_{gi}$ の適用によって計算することができる。この等式において、 T_g は、混合物のガラス転移温度であり、 W_i は、混合物中の成分 i の重量分率であり、 T_{gi} は、成分 i のガラス転移温度であり、全てのガラス転移温度は、ケルビン (K) で計算される。本明細書で使用される際、「高 T_g モノマー」という用語は、単一重合される時に、50 の T_g を有する (メタ) アクリレートコポリマーを生成するモノマーを指す。高 T_g モノマーの高 T_g コポリマーへの組み込みは、Fox の式を使用して計算される際、得られるコポリマーのガラス転移温度を 50 、好ましくは 75 に上昇させるために十分である。代替的に、ガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量計 (DSC) 含む、様々な既知の方法で測定することができる。

20

【0018】

本開示の接着剤組成物は、一部分において、30 kD、及び 100 kD 未満、好ましくは 75 kD 未満の Mw を有する、高 T_g (コ) ポリマー成分を含む。高 T_g (コ) ポリマーは、Fox の式によって、又は DSC によって測定される際、50 、好ましくは 75 の T_g を有する。高 T_g コポリマーは、

- i) 高 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、
- ii) 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、
- iii) 任意に低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、
- iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、及び
- v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i) ~ v) の合計が 100 部である。

30

【0019】

高 T_g コポリマーは、100 重量%の高 T_g モノマー (複数を含む) を含み得る。他の実施形態において、高 T_g コポリマーは、Fox の式によって推定される際、各々、得られるコポリマーの T_g が、少なくとも 50 、好ましくは少なくとも 75 であるような量において、低 T_g コポリマー (上記) に関して説明されるように、追加のモノマー単位を含み得る。

40

【0020】

このため、高 T_g コポリマーは、

- i) 最大 100 重量部の高 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、
- ii) 0 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、
- iii) 0 ~ 50、好ましくは 1 ~ 25 重量部の任意に低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、
- iv) 0 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 重量部の任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、及び

50

v) 0 ~ 5、好ましくは 1 ~ 5 重量部の任意にビニルモノマー単位を含み得、i) ~ v) の合計が 100 部である。

【0021】

Fox の式によって、又は DSC によって推定される際、高 T_g コポリマーが、50、好ましくは 75 の T_g を有するように、高 T_g モノマー単位を (メタ) アクリル酸エステル (コ) ポリマーが含むことが望ましい。

【0022】

好適な高 T_g モノマーとしては、t - ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s - ブチルメタクリレート、t - ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3, 3, 5 トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、N - オクチルアクリルアミド、及びプロピルメタクリレート、又は組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0023】

好適な低 T_g モノマーは、本発明において好適である、1 つのエチレン性不飽和基、及び 0 未満 (ホモポリマーに応じて) のガラス転移温度を有し、例えば、n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2 - エチル - ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシ - ポリエチレングリコール - モノメタクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロフルフル - アクリレート、エトキシ - エトキシエチルアクリレート、及びエトキシ化 - ノニルアクリレートが挙げられる。特に好ましいのは、2 - エチル - ヘキシルアクリレート、エトキシ - エトキシエチルアクリレート、トリデシルアクリレート、及びエトキシ化ノニルアクリレートである。

【0024】

低 T_g コポリマーに関して説明されるように (以下)、他のモノマーを使用してもよい。

【0025】

本明細書における高 T_g (コ) ポリマーは、いかなる従来のフリーラジカル重合法によっても調製され得、これには、溶液、放射線照射、バルク、分散、乳化、及び懸濁プロセスが含まれる。得られる接着剤 (コ) ポリマーは、ランダム又はブロック (コ) ポリマーであり得る。

【0026】

接着剤コポリマーは、米国特許第 3, 691, 140 号 (Silver)、同第 4, 166, 152 号 (Baker)、同第 4, 636, 432 号 (Shibano)、同第 4, 656, 218 号 (Kinoshita)、及び同第 5, 045, 569 号 (Delgado) に開示されているような懸濁重合を介して調製され得る。

【0027】

乳化技術による重合は、乳化剤 (乳化作用剤又は界面活性剤と呼ばれる場合もある) を存在させる必要がある場合がある。本発明に有用な乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。好ましくは、乳化重合は、アニオン性界面活性剤 (複数を含む) の存在下で行われる。界面活性剤濃度の有用な範囲は、乳化感圧性接着剤のすべてのモノマーの総重量に基づいて約 0.5 ~ 約 8 重量パーセント、好ましくは約 1 ~ 約 5 重量パーセントである。

【0028】

代替的に、コポリマーは、溶媒重合、分散重合、及び無溶媒バルク重合の従来の技術が挙げられるが、これらに限定されない、技術によって重合することができる。モノマー混

10

20

30

40

50

合物は、モノマーを重合させるのに効果的なタイプ及び量の重合開始剤、特に熱反応開始剤又は光反応開始剤を含んでもよい。

【0029】

典型的な溶液重合法は、モノマー、好適な溶媒、及び場合により、連鎖移動剤を反応槽に加えること、フリーラジカル反応開始剤を添加すること、窒素でバージすること、並びに反応槽をバッチサイズ及び温度に応じて、反応が完了するまで、典型的には約1～約20時間、高温で、典型的には約40～100の範囲、に維持すること、によって実施される。溶媒の例は、メタノール、テトラヒドロフラン、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアセテート、エチルアセテート、トルエン、キシレン、及びエチレングリコールアルキルエーテルである。それらの溶媒は、単独で又はそれらの混合物として使用することができる。

10

【0030】

本発明に使用される高 T_g (コ)ポリマーの調製に有用な水溶性反応開始剤及び油溶性反応開始剤は、熱への曝露により、モノマー混合物の(共)重合を開始するフリーラジカルを発生する反応開始剤である。水溶性反応開始剤は、エマルジョン重合により(メタ)アクリレートポリマーを調製するのに好ましい。好適な水溶性反応開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、及びこれらの混合物、上記過硫酸塩と、メタ重亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムからなる群から選択されるものなどの還元剤との反応生成物などの酸化還元反応開始剤、並びに4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)及びその可溶性塩(例えば、ナトリウム、カリウム)からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい水溶性反応開始剤は、過硫酸カリウムである。好適な油溶性反応開始剤としては、いずれもE. I. du Pont de Nemours & Co. から入手可能な、VAZO (商標) 64 (2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)) 及びVAZO (商標) 52 (2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)) のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル及び過酸化ラウロイルのような過酸化物、並びにこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい油溶性熱反応開始剤は、(2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)) である。使用する場合、反応開始剤は、モノマー構成成分の100重量部を基準にして、約0.05重量部～約1重量部、好ましくは約0.1重量部～約0.5重量部で、感圧性接着剤中に含まれてもよい。

20

30

【0031】

典型的な光重合法では、モノマー混合物に、光重合開始剤(即ち、光反応開始剤)の存在下で紫外(UV)線を照射してもよい。有用な光反応開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル、Irgacure (商標) 651 光開始剤(BASF (Ludwigshafen, Germany)) として入手可能な2, 2-ジメトキシアセトフェノン、Esacure (商標) KB-1 光開始剤(Sartomer Co. (West Chester, PA)) として入手可能な2, 2-ジメトキシ-2-フェニル-1-フェニルエタノン、及びジメトキシヒドロキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換-ケトール、2-ナフタレン-スルホニルクロリドなどの芳香族スルホニル塩化物、並びに1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシ-カルボニル)オキシムなどの光学活性オキシムが挙げられる。これらのうちの特に好ましいものは、置換アセトフェノンである。

40

【0032】

好ましい光開始剤は、ノリッシュI開裂を起こして、アクリル二重結合に付加して開始することができるフリーラジカルを生成する光学活性化化合物である。追加の光開始剤は、コポリマーが形成された後に、コーティングされる混合物に添加することができる。

【0033】

重合可能な組成物及び光開始剤に活性化紫外線を照射して、モノマー成分(複数を含む)を重合してもよい。紫外線光源は、以下の2種類であり得る: 1) 280～400ナノ

50

メートルの波長範囲にわたって、略 10 mW/cm^2 以下（例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA) によって製造された Uvimap (商標) UM 365L-S 放射計を用いて、米国国立標準技術研究所 (the United States National Institute of Standards and Technology) によって承認された手順に従って測定される) を提供するバックライト等の比較的低い光強度供給源、及び 2) 略 10 mW/cm^2 超、好ましくは $15 \sim 450 \text{ mW/cm}^2$ の強度を提供する中圧水銀ランプ等の比較的高い光強度供給源。例えば、 600 mW/cm^2 の強度と約 1 秒の曝露時間をうまく使用することができる。強度は、約 $0.1 \sim 150 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは約 $0.5 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ 、より好ましくは約 0.5 10
 $5 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$ の範囲であり得る。かかる光開始剤は、好ましくは、ポリマー組成物 100 pbw あたり $0.1 \sim 1.0 \text{ pbw}$ の量で存在する。

【0034】

(コポリマーに対するモノマーの) 変換の程度は、照射中に重合混合物の屈折率を測定することによって監視することができる。

【0035】

米国特許第 4,619,979 号及び同第 4,843,134 号 (Kottnour ら) に説明される連続フリーラジカル重合法等の無溶剤重合法、米国特許第 5,637,646 号 (Ellis) に説明されるバッチ反応器を使用する本質的に断熱の重合法、米国特許第 5,804,610 号 (Hamer ら) に説明される、パッケージ化された接着剤前 20
 駆体を重合するために説明される方法を使用して、ポリマーを調製することもできる。好ましくは、高 T_g コポリマーは、参照することによって本明細書に組み込まれる米国特許第 5,637,646 号 (Ellis) に説明されるように、反応の進行中にバッチへ又はバッチから交換された任意のエネルギーの絶対値の合計が、重合が起こっている間に生じた対応する量の重合の反応により放出された総エネルギーの約 15% 未満である、断熱バッチ重合プロセスによって調製される。

【0036】

高 T_g コポリマーを生成するための重合方法は、最初のフリーラジカル重合において「デッドポリマー」、即ち、完全に重合された、フリーラジカル重合が不可能なポリマーを生成することが理解されよう。その後、低 T_g コポリマーのためのモノマー混合物は、現 30
 存する高 T_g コポリマー上へフリーラジカル重合しないが、2つのコポリマーは、その後、架橋され得る。

【0037】

本開示の組成物は、一部分において、低 T_g コポリマー成分、又は低 T_g コポリマー成分のためのモノマー混合物を含む。重合される時、コポリマーの T_g は、Fox の式によって推定されるか、又は DSC によって測定される際、 20 である。重合される時、低 T_g (メタ) アクリレートコポリマーは、 100 kD 以上、及び 1000 kD 以下の M_w を有する。

【0038】

低 T_g (メタ) アクリレート接着剤コポリマーを調製する際に有用な (メタ) アクリレートエステルモノマーは、非三級アルコールの単量体 (メタ) アクリルエステルであり、このアルコールは、 $1 \sim 18$ 個の炭素原子、好ましくは平均で $4 \sim 12$ 個の炭素原子を含有する。かかるモノマーの混合物を使用してもよい。

【0039】

(メタ) アクリレートエステルモノマーとして使用するために好適なモノマーの例としては、非第三級アルコール、例えば、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタ 50

ノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、イソオクチルアルコール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、1 - デカノール、2 - プロピルヘプタノール、1 - ドデカノール、1 - トリデカノール、1 - テトラデカノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロール等と、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとのエステルが挙げられる。いくつかの実施形態において、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ブチルアルコール若しくはイソオクチルアルコール、又はこれらの組み合わせとのエステルであるが、2つ以上の異なる(メタ)アクリレートエステルモノマーの組み合わせが好適である。

【0040】

いくつかの実施形態において、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、(メタ)アクリル酸と、2 - オクタノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロールなどの再生可能な資源由来のアルコールとのエステルである。

10

【0041】

いくつかの実施形態において、上で説明される(メタ)アクリレートエステルの一部は、参照することにより本明細書に組み込まれる、米国特許第8137807号(Lewandowskiら)に説明されるように、2 - アルキルアルカノール(ゲルベアルコール)由来の(メタ)アクリレートで置換されてよい。

【0042】

(メタ)アクリレートエステルモノマーは、低 T_g コポリマーの調製に使用される100部の総モノマー含量に基づいて、85 ~ 99.5重量部の量で存在する。好ましくは(メタ)アクリレートエステルモノマーは、低 T_g コポリマーの100部の総モノマー含量に基づいて、95 ~ 99重量部の量で存在する。

20

【0043】

ポリマーは、酸官能性モノマーを更に含んでよく、ここで酸官能性基は、カルボン酸などそれ自体酸であるか、又は、一部がアルカリ金属カルボン酸塩などのその塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。かかる化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、
- カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2 - スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

30

【0044】

それらの入手可能性のため、酸官能性コポリマーの酸官能性モノマーは一般に、エチレン性不飽和カルボン酸、即ち、(メタ)アクリル酸から選択される。更により強酸を所望の場合、酸性モノマーとしては、エチレン性不飽和スルホン酸及びエチレン性不飽和ホスホン酸が挙げられる。酸官能性モノマーは、存在する場合、一般に、低 T_g コポリマーの100重量部の総モノマーに基づいて、0.5 ~ 15重量部、好ましくは1 ~ 10重量部、最も好ましくは1 ~ 5重量部の量で使用される。

【0045】

本明細書で使用される際、「極性モノマー」という用語は、酸官能性モノマーを包含する。

40

【0046】

好適な極性モノマーの代表的な例としては、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；N - ビニルピロリドン；N - ビニルカプロラクタム；アクリルアミド；モノ - 又はジ - N - アルキル置換アクリルアミド；t - ブチルアクリルアミド；ジメチルアミノエチルアクリルアミド；N - オクチルアクリルアミド；2 - (2 - エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2 - エトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートを含むポリ(アルコキシアリル)(メタ)アクリレー

50

ト；ビニルメチルエーテルを含むアルキルビニルエーテル；及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい極性モノマーとしては、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びN - ビニルピロリドンからなる群から選択されるものが挙げられる。極性モノマーは、低 T_g コポリマーの100重量部の総モノマーに基づいて、0 ~ 15重量部、好ましくは1 ~ 10重量部の量で存在してもよい。

【0047】

いくつかの好ましい実施形態において、非酸官能性極性モノマーは、好ましいアミド及びアミン官能性モノマーを含む、塩基官能性モノマーである。

【0048】

例示的な塩基官能性モノマーとしては、N, Nジメチル（メタ）アクリルアミド（NNDMA）；N, N - ジエチル（メタ）アクリルアミド；N, Nジメチルアミノプロピルメタクリルアミド（DMA PMAm）；N, Nジエチルアミノプロピルメタクリルアミド（DEAPMAm）；N, Nジメチルアミノエチルアクリルアミド（DMAEAm）；N, Nジメチルアミノエチルメタクリルアミド（DMAEMA）；N, Nジエチルアミノエチルアクリルアミド（DEAEAm）；N, Nジエチルアミノエチルメタクリルアミド（DEAEMA）；N - ビニルホルムアミド、（メタ）アクリルアミド；N - メチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド；N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート（DMAEA）；N, N - ジエチルアミノエチルアクリレート（DEAEA）；N, N - ジメチルアミノプロピルアクリレート（DMAPA）；N, N - ジエチルアミノプロピルアクリレート（DEAPA）；N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）；N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート（DEAEMA）；N, N - ジメチルアミノエチルビニルエーテル（DMAEEVE）；N, N - ジエチルアミノエチルビニルエーテル（DEAEEVE）；及びこれらの混合物が挙げられる。その他の有用な塩基性モノマーとしては、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、三級アミノ官能性スチレン（例えば、4 - （N, N - ジメチルアミノ） - スチレン（DMAS）、4 - （N, N - ジエチルアミノ） - スチレン（DEAS））、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、アクリロニトリル、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0049】

使用される時、（メタ）アクリレートポリマーに有用なビニルモノマーとしては、ビニルエステル（例えば、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル）、スチレン、置換スチレン（例えば、 α - メチルスチレン）、ビニルハロゲン化物、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で使用される際、ビニルモノマーは、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー及び極性モノマーを含まない。かかるビニルモノマーは、一般に、低 T_g コポリマーの100重量部の総モノマーに基づいて、0 ~ 5重量部、好ましくは1 ~ 5重量部で使用される。

【0050】

かかる実施形態において、低 T_g コポリマー又はモノマー混合物成分から得られるコポリマーは、低 T_g コポリマーの100重量部の総モノマーに基づいて、

i . 85 ~ 99.5重量部の（メタ）アクリル酸エステル（低 T_g モノマー）、

ii . 0 ~ 15、好ましくは0.5 ~ 15重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー

、
iii . 0 ~ 15重量部、好ましくは1 ~ 10重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

iv . 0 ~ 5部のビニルモノマー、

を含み得る。

【0051】

ある特定の実施形態において、低 T_g コポリマーは、 > 50 のガラス転移温度を有する高 T_g モノマーを、前記高 T_g モノマーのホモポリマーに応じて含有してもよい。少量の高 T_g モノマーを低 T_g コポリマー成分中に組み込むことは、特に、高 T_g モノマーが両コポリマー成分に共通している時、相溶性を改善し、低 T_g コポリマー成分と高 T_g コ

10

20

30

40

50

ポリマー成分との間のミクロ相形態を安定させることが分かっている。代替的に、相溶性及び安定性は、組成物が、組成物 1 キログラムあたり最低 0.05 モルの酸ノ塩基対を含む時、2 つのコポリマー間の酸ノ塩基相互作用によって改善され得る。

【0052】

好適な高 T_g モノマーは、(メタ)アクリレートエステルであり、上記でより詳細に説明される。低 T_g コポリマーは、Foxの式によって推定される際、コポリマーの T_g が20であるように、共重合された高 T_g モノマーの量を含有し得る。一般に、コポリマーは、低 T_g モノマー成分中に1~20重量%、好ましくは1~10重量%の高 T_g モノマーを含有し得る。かかる高 T_g モノマーが含まれる場合、低 T_g コポリマーは、低 T_g コポリマーの100重量部の総モノマーに基づいて、

i a. 65~98.5重量部の(メタ)アクリル酸エステル(低 T_g モノマー)、

i b. 1~20重量部の高 T_g (メタ)アクリル酸エステルモノマー、

i i. 0~15、好ましくは0.5~15重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

i i i. 0~15重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

i v. 0~5部のビニルモノマー、

を含み得る。

【0053】

低 T_g コポリマーは、高 T_g コポリマーに関して説明されるように、溶液、放射線照射、バルク、分散、シロップ、乳化、無溶媒、及び懸濁プロセスを含む、いかなる従来のフリーラジカル重合法によっても調製され得る。得られる接着剤(コ)ポリマーは、ランダム又はブロック(コ)ポリマーであり得る。好ましくは、低 T_g コポリマー成分のためのモノマー混合物は、現存する高 T_g コポリマーと組み合わせられ、参照することにより本明細書に組み込まれる国際公開第9607522号及び米国特許第5,804,610号(Hamerら)に説明される、パッケージ化された前接着剤組成物を重合するために説明される方法を使用して重合される。

【0054】

所望に応じて、連鎖移動剤を、低 T_g (コ)ポリマー又は高 T_g (コ)ポリマーのいずれかのモノマー混合物に添加して、所望の分子量を有する(コ)ポリマーを得てもよい。連鎖移動は、好ましくは、高 T_g (コ)ポリマーの調製において使用される。高 T_g (コ)ポリマーの分子量が30k未満である時、高温における剥離性能が低減することが観察されている。更に、 M_w が約100k超である時、成分の非混和性は、組成物の粘着性が低減するようなものである。

【0055】

有用な連鎖移動剤の例としては、四臭化炭素、アルコール、メルカプタン、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。存在する場合、好ましい連鎖移動剤は、イソオクチルチオグリコレート及び四臭化炭素である。連鎖移動剤は、高 T_g (co)ポリマーが、30kD超、好ましくは100kD未満の M_w を有するような量で使用され得る。モノマー混合物は、使用する場合、100重量部の総モノマー混合物に基づいて、最大約5重量部、典型的に約0.01~約5重量部、好ましくは約0.5重量部~約3重量部の連鎖移動剤を更に含んでよい。

【0056】

いくつかの実施形態において、高 T_g コポリマーは、主に塩基官能性であり、低 T_g コポリマー(又はそのモノマー混合物)は、主に酸官能性である。主に酸官能性とは、酸官能性モノマーのモル量が、塩基官能性モノマーのモル量を超過することを意味する。主に塩基官能性とは、塩基官能性モノマーのモル量が、酸官能性モノマーのモル量を超過することを意味する。

【0057】

別の好ましい実施形態において、高 T_g (メタ)アクリレートコポリマー成分は、主に酸官能性であり、低 T_g (メタ)アクリレートコポリマー成分は、主に塩基官能性である

10

20

30

40

50

。

【 0 0 5 8 】

主に酸官能性であるコポリマーは、0.5重量部以下の塩基官能性モノマーを含み得る。主に塩基官能性であるコポリマーは、0.5重量部以下の酸官能性モノマーを含み得る。

。

【 0 0 5 9 】

上の実施形態のいずれにおいても、得られる混合物は、2つのコポリマーの酸・塩基相互作用から利益を得、その相溶性を増加させる。各実施形態の組成物は、好ましくは、組成物1キログラムあたり最低0.05モルの酸/塩基対を含む。

【 0 0 6 0 】

10

従来のアクリル系接着剤は、特定の種類の自動車塗料及び低エネルギー表面(LSE)などの、特定の基材には良好に付着しない。アクリル系接着剤の付着性を改善するための努力が、即ち、これらの種類の表面にもより強力に付着させるような開発がなされてきた。粘着付与は、一般に塩基性アクリルポリマーにより実施される。様々な種類の粘着付与剤として、フェノール変性テルペン、ポリビニルシクロヘキサン及びポリ(t-ブチルスチレン)などの樹脂、並びにロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステルなどのロジンエステルが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

ほとんどの従来の感圧アクリル系接着剤の高い溶解度パラメータ、及びこれらの接着剤と多くの粘着付与剤との間の特定の潜在的な相互作用の存在により、配合者に利用可能である粘着付与剤の選択は制限される。部類として、炭化水素系粘着付与剤、及び特に水素添加炭化水素樹脂は、それらの非極性の性質に起因して、アクリル系接着剤配合物への使用に好適ではないと考えられている。

20

【 0 0 6 2 】

しかしながら、出願人は、かかる水素化炭化水素粘着付与剤が、上記で説明される高 T_g コポリマー及び低 T_g コポリマーと組み合わせて効果的に使用され得ることを発見している。粘着付与剤は、系中に存在する部分的相分離を強化するのに十分な量で使用される。意外にも、出願人は、かかる粘着付与剤の不相溶性を利用して、感圧性接着剤組成物を製造できることを見出した。不相溶性の結果として、接着剤組成物のガラス転移が、高 T_g コポリマー及び低 T_g コポリマーの組み合わせと比較して、更に広がり、これは、LSE基材へのその全体の接着を結果的に更に改善することが結果的に観察される。一方、相溶性粘着付与剤(低 T_g アクリルポリマーとの良好な相溶性を有するもの)が、高 T_g コポリマーと低 T_g コポリマーとのブレンドに添加される場合、LSE基材への接着の顕著な低下が観察され、高 T_g コポリマー及び低 T_g コポリマーの相分離からの有利な効果が失われる。

30

【 0 0 6 3 】

水素化炭化水素粘着付与剤は、従来、アクリル系感圧性接着剤よりもゴム系接着剤において使用される。水素添加炭化水素粘着付与剤は、本明細書に開示される低表面エネルギー基材用のアクリレート系感圧性接着剤で特に有用であることが判明している。例示的な水素化炭化水素粘着付与剤としては、 C_9 及び C_5 水素化炭化水素粘着付与剤が挙げられる。 C_9 水素化炭化水素粘着付与剤の例としては、以下の商標名の下で販売されるものが挙げられる:「REGALITE S-5100」、「REGALITE R-7100」、「REGALITE R-9100」、「REGALITE R-1125」、「REGALITE S-7125」、「REGALITE S-1100」、「REGALITE R-1090」、「REGALREZ 6108」、「REGALREZ 1085」、「REGALREZ 1094」、「REGALREZ 1126」、「REGALREZ 1139」、及び「REGALREZ 3103」(Eastman Chemical Co., (Middelburg, Netherlands)によって販売);「PICCOTAC」及び「EASTOTAC」(Eastman Chemical Co.によって販売);「ARKON P-140」、「ARKON P

40

50

- 125」、「ARKON P-115」、「ARKON P-100」、「ARKON P-90」、「ARKON M-135」、「ARKON M-115」、「ARKON M-100」、及び「ARKON M-90」(Arakawa Chemical Inc. (Chicago, IL)によって販売)；並びに「ESCOREZ 500」(Exxon Mobil Corp. (Irving, TX)によって販売)。特に関心対象となるのは、水素化C9粘着付与剤である。

【0064】

水素化炭化水素粘着付与剤は、100部の低 T_g モノマー/高 T_g (コ)ポリマー混合物に対して、0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部、より好ましくは2~10重量部の量で使用される。粘着付与剤は、重合の前又は後だが、熔融押出の前に、高 T_g コポリマーと低 T_g モノマーとの混合物の混合物に添加され得る。

10

【0065】

低 T_g モノマー混合物成分、高 T_g コポリマー、及び任意に粘着付与剤は、光開始剤と組み合わせられ、均質になるまで混合され、更に重合される。重合されると、生成物は、高 T_g コポリマー及び低 T_g コポリマー、並びに粘着付与剤の混合物である。

【0066】

好ましくは、成分は、参照することにより本明細書に組み込まれる国際公開第9607522号(Hamerら)及び米国特許第5,804,610号(Hamerら)で説明されるパッケージ化されたプレ接着剤組成物を重合するために説明される方法において説明される方法を使用して組み合わせられ、光重合される。

20

【0067】

Hamerの方法において、反応槽又は容器を形成するために使用されるパッケージ材料は、好ましくは、接着剤組成物と組み合わせられる時、所望の接着剤特性に実質的に悪影響を及ぼさない材料で作製される。接着剤組成物及びパッケージ材料の混合物から生成されるホットメルトコーティングされた接着剤は、接着剤組成物単独から生成されるホットメルトコーティングされた接着剤と比較して、改善された接着剤特性を有し得る。

【0068】

本開示の一実施形態において、反応混合物は、パッケージ材料で実質的に包囲され、本開示の別の実施形態において、反応混合物は、パッケージ材料で完全に包囲される。本実施形態において、反応混合物がパッケージ材料で完全に包囲されることが意図されるが、生成におけるランダムな変更は、反応混合物がパッケージ材料で完全には包囲されていない、偶発的なパッケージ化されたプレ接着剤を生成し得る。なお他の実施形態において、反応混合物は、一対のシート間に配置される。

30

【0069】

パッケージ材料の少なくとも1つの成分(より好ましくは、パッケージ材料全体)は、好ましくは、接着剤の処理温度(即ち、接着剤組成物が流動し始める、ガラス転移温度 T_g)以下で熔融する。パッケージ材料は、好ましくは、200以下、好ましくは170以下の融点を有する。好ましい実施形態において、融点は、90~150の範囲である。

【0070】

パッケージ材料は、可撓性熱可塑性ポリマーフィルム、より好ましくは、無支持、非積層熱可塑性ポリマーフィルムであり得る。パッケージ材料は、好ましくは、エチレン酢酸ビニル、エチレンアクリル酸、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、又はアイオノマーフィルムから選択される。現在好ましい実施形態において、パッケージ材料は、エチレンアクリル酸又はエチレン酢酸ビニルのフィルムである。

40

【0071】

更なる処理の前に、パッケージが接着剤組成物から除去されない、タイプI接着剤組成物(以下で更に説明されるように)のための現在好ましいパッケージ材料は、Berry Plastics(Evansville, IN)から入手可能なVA24、エチレン酢酸ビニルフィルムである。他の好適なポリマーフィルムとしては、3M Compan

50

y (S t . P a u l , M N) によって生成される熱封止可能な線状低密度ポリエチレン (L L D P E) フィルムが挙げられる。

【 0 0 7 2 】

本開示の実践中のいくつかの実施形態において、約 0 . 0 1 m m ~ 約 0 . 2 5 m m の厚さの範囲のフィルムが使用され得る。厚さは、好ましくは、処理中に良好な強度を有しつつ、迅速に熱封止するために十分に薄く、かつ使用されるフィルム材料の量を最小化するフィルムを得るように、約 0 . 0 2 5 m m ~ 約 0 . 1 2 7 m m の範囲である。

【 0 0 7 3 】

パッケージ材料の量は、材料の種類及び所望の最終特性に依存する。パッケージ材料の量は、典型的に、反応混合物及びパッケージ材料の総重量の約 0 . 5 パーセント ~ 約 2 0 パーセントの範囲である。好ましくは、パッケージ材料は、2 重量パーセント ~ 1 5 重量パーセント、より好ましくは 3 パーセント ~ 5 パーセントである。

10

【 0 0 7 4 】

好適なパッケージ材料は、接着剤の望ましい特性に悪影響を及ぼさない限り、可撓性、操作性、視認性、又は他の有用なフィルム特性を増加させるように、可塑剤、安定化剤、染料、香料、充填剤、スリップ剤、粘着防止剤、難燃剤、帯電防止剤、マイクロ波サセプタ、熱伝導性粒子、導電性粒子、及び / 又はその他の材料を含有してもよい。

【 0 0 7 5 】

パッケージ材料は、使用する重合方法にとって適切でなければならない。例えば、光重合による場合、重合をもたらすために必要な波長の紫外線を十分に通すフィルム材料を使用する必要がある。

20

【 0 0 7 6 】

本開示はまた、パッケージ材料が、重合後に保持される (及びこのため、最終生成物の一部となる) 、即ち、「タイプ I 組成物」か、又は重合後、及びその後の処理の前に除去される、即ち、「タイプ II 組成物」、方法を提供する。2 つのタイプの組成物が、以下で更に別個に述べられる。2 つのタイプの生成物の説明は、特にホットメルト接着剤組成物を参照して行われる。

【 0 0 7 7 】

本開示は、パッケージ化された熱可塑性又は熱硬化性ホットメルト接着剤組成物を作製する方法を提供する。タイプ I 組成物に関して、パッケージ材料は、ホットメルト接着剤組成物及びパッケージ材料が、パッケージ材料の少なくとも 1 つの成分の溶融温度を上回って加熱され、ともに混合されて、流動可能なコーティング可能な溶融物を形成する時に、ホットメルト接着剤組成物の所望の接着剤特性に実質的に悪影響を及ぼさないように選択される。

30

【 0 0 7 8 】

1 つの好ましい実施形態において、反応混合物は、パッケージ材料で完全に包囲される。好ましくは、0 . 1 ~ 5 , 0 0 0 g の反応混合物が、パッケージ材料によって完全に包囲される。別の好ましい実施形態において、1 ~ 1 , 0 0 0 g の反応混合物が、パッケージ材料によって完全に包囲される。

【 0 0 7 9 】

40

本開示のなお別の実施形態において、反応混合物は、パッケージ材料によって実質的に包囲される。更なる実施形態において、反応混合物は、パッケージ材料の一对の 2 つの実質的に平行なシート間に配置される。

【 0 0 8 0 】

タイプ II 組成物において、パッケージ材料は、いかなる更なる処理、例えば、溶融、コーティング、又は単純に接着剤の適用も、接着剤のみを伴うように、重合後に除去される。タイプ I 組成物の場合の上で説明される接着剤及び反応混合物は、接着剤を調製するために使用される重合プロセス及び条件であるため、タイプ II 組成物に対して等しく好適である。

【 0 0 8 1 】

50

タイプⅠ組成物に関連して説明されるパッケージ材料もまた、好適である。しかしながら、パッケージ材料は、いずれの後重合処理の前にも除去されるため、パッケージ材料の選択肢は、ともに溶解される時、最終生成物の接着剤特性に実質的に悪影響を及ぼさない材料に限定されない。このため、多様なパッケージ材料が使用されてもよく、接着剤からの容易な除去を可能にする材料が好ましい。

【0082】

パッケージ材料から接着剤を除去する能力を増強するために、パッケージ材料には、剥離材料が提供され得る。パッケージ材料が後重合処理の前に除去される用途の例としては、湿気硬化型シーラント組成物が挙げられる。これらの接着剤組成物は、好ましくは、シーラント組成物の適用を可能にするように取り去られる、封止されたパウチの形態で調製されるであろう。他の例としては、光学的に透明な接着剤が挙げられる。

10

【0083】

本開示の一実施形態の実践において、2つの長さの熱可塑性フィルムは、液体形成充填封止機械上で底部及び側方縁部の各々がともに熱封止されて、開放端部のあるパウチを形成する。反応混合物は、ホースを通してポンプ注入されてパウチを充填し、次いで、パウチは、上部全体が熱封止されて、接着剤組成物を完全に包囲する。

【0084】

好ましくは、形成充填封止機械は、パウチを横切って上部及び底部を形成するためのインパルスシーラを具備する。かかるシーラは、封止する前にパウチを挟んで閉じる1組又は2組の顎部を有する。次いで、封止ワイヤが加熱されて封止が起こり、顎部が解放される前に封止部が冷却される。封止温度は、一般に、パウチの形成に使用されるフィルムの軟化点を上回り、かつ融点を下回る。

20

【0085】

封止処理中、封止前にパウチから大半の空気を抜くのが望ましい。少量の空気は、酸素量が重合プロセスを実質的に妨げるほど十分でない限り、許容可能である。取り扱いを簡単にするために、パウチが組成物で充填され次第、パウチを封止するのが望ましいが、全ての場合において即時封止が必要なわけではない。場合によっては、反応混合物は、パッケージ材料を変化させる可能性があり、充填から約1分以内、より好ましくは30秒以内、及び最も好ましくは15秒以内にパウチをクロス封止することが望ましい。

【0086】

反応混合物がパッケージ材料の強度を減少させる場合、反応混合物がパッケージ材料によって包囲された後、可能な限りすぐに、組成物を重合させることが好ましい。パウチを封止してから約24時間以内に組成物を重合することが好ましい。

30

【0087】

次いで、反応混合物（高 T_g 成分及び低 T_g 成分、並びに任意の粘着付与剤を含む）は、前述の方法のうちのいずれかによって、ポリマーパウチ内に接着剤組成物を形成するように重合することができる。

【0088】

本開示の別の実施形態において、反応混合物は、キャリアウェブ上へコーティングされ、シート材料で被覆され、透過性エネルギーで重合され、キャリアウェブ、シート材料、又は両方は、接着剤でホットメルトコーティング可能である。キャリアウェブ及びシート材料の両方が、ホットメルトコーティング可能である場合、得られる複合物は、ホットメルトコートに直接送給することができるか、又はより小さいストリップ若しくはピースに切断し、ホットメルトコートに送給することができる。キャリアウェブ又はシート材料のうちの1つのみが、接着剤でホットメルトコーティング可能である場合、コーティング不可能なエンティティは、接着剤がホットメルトコーティングされる前に除去される。コーティング不可能なエンティティが除去された後の取り扱いを容易にするために、重合された接着剤は、コーティング可能なエンティティが、コーティングされた接着剤の主表面を実質的に包囲するように、それ自体の上へ折り畳むことができる。次いで、接着剤ウェブは、ホットメルトコートの中へ送給することができるか、又はそれは、ホットメルトコー

40

50

ティングの前に、より小さいストリップ若しくはピースに切断することができる。

【0089】

キャリアウェブ又はシート材料のいずれかが、接着剤でコーティング可能ではない場合（例えば、以下で説明されるタイプII組成物の場合と同様に）、それは、必要に応じて、接着剤をそれから容易に除去することができるように処理されるべきである。かかる処理としては、シリコーン剥離コーティング、ポリフルオロポリエーテルコーティング、及びTeflon（商標）等のポリフルオロエチレンコーティングが挙げられる。

【0090】

キャリアウェブは、重合中に、コーティングされた反応混合物を支持するための十分な強度を提供するべきであるか、又はそれを、重合中に圧盤によって支持することができる。キャリアウェブは、終わりのないコンベヤベルトであり得るか、又はそれは、接着剤でロール状に巻くことができる可撓性材料であり得、キャリアウェブは、それ自体がシート材料である。終わりのないコンベヤベルトは、シリコーンエラストマー；ポリフルオロエチレン、ポリエステル、ナイロン、ポリカーボネートなどから作製されるもの等のポリマーフィルム；ステンレス鋼等の金属；ゴム；ガラス繊維；などから作製することができる。有用な可撓性材料は、ポリエステル、ナイロン、ポリカーボネート、ポリオレフィン、エチレンアクリル酸、エチレン酢酸ビニル、アイオノマーなどから作製されるもの等の紙及びポリマーフィルムが挙げられる。コーティング可能な可撓性材料としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びポリブタジエン等のポリオレフィン；エチレンアクリル酸；エチレン酢酸ビニル；及びアイオノマーが挙げられる。

【0091】

同様に、シート材料は、前述の可撓性材料、並びに、剥離材料で任意にコーティングされてもよい、ガラス、ポリマー、又は金属で作製される非可撓性プレートから作製することができる。反応混合物が、その後、光重合される場合、キャリアウェブ、シート材料、又は両方は、かかる光重合をもたらすように、化学線に対して十分に透明であるべきである。

【0092】

好ましくは、パッケージ材料は、パッケージ材料、及び反応混合物の重合から生成される接着剤のホットメルトコーティングされた混合物の接着剤特性に実質的に悪影響を及ぼさず、接着剤及びパッケージ材料のホットメルトコーティングされた混合物は、好ましくは、25 及び1ラジアン/秒でのねじり剪断で測定される時、約 10^3 ～約 10^7 Paの貯蔵弾性率を有する。

【0093】

次いで、得られる重合されたブレンドは、更に溶融加工されて、均質なブレンドを生成する。分散混合、分配混合、又は分散及び分配混合の組み合わせを提供する物理的ブレンド装置が、均質なブレンドの調製に有用である。物理的ブレンドのうち、バッチ方法及び連続方法の両方を使用することができる。バッチ方法の例として、BRABENDER（C.W.Brabender Instruments, Inc.（South Hackensack, N.J.）から入手可能なBRABENDER PREP CENTERを使用）又はBANBURY内部混合及びロールミリング（FARREL COMPANY（Ansonia, Conn.）から入手可能な装置を使用）が挙げられる。連続方法の例としては、単軸押出成形、二軸押出成形、ディスク押出成形、往復単軸押出成形、及びピンバレル単軸押出成形が挙げられる。連続方法としては、キャピティトランスファー要素（例えば、RAPRA Technology, Ltd.（Shrewsbury, England）から入手可能なCTM）及びピン混合要素、静的混合要素などの分配要素、並びに分散要素（例えば、「Mixing in Single-Screw Extruders」Mixing in Polymer Processing, Chris Rauwendaal編（Marcel Dekker Inc.: New York（1991）, pp. 129, 176～177及び185～186に説明されるMADDOCK混合要素又はSAXTON混合要素）の両方を利用することを挙げることが

できる。

【0094】

一般に、溶融された押出可能な組成物は、押出ダイ（例えば、コンタクト又はドロップダイ）に計量される。押出された組成物の形状は、ダイの出口開口の形状によって決定される。様々な形状が生成され得るが、押出された組成物は、典型的に、連続的又は不連続的なシートの形態で生成される。押出ダイは、ドロップダイ、コンタクトダイ、プロファイルダイ、環状ダイ、又はキャスティングダイであり得る（例えば、Extrusion Dies: Design & Engineering Computation, Walter Michaelis, Hanser Publishers, New York, N.Y., 1984において説明されるように（その全体として参照することにより本明細書に組み込まれる））。

10

【0095】

所望に応じて、押出物表面の一方又は両方の平滑さは、増加させることができ、厚さは、押出された組成物がダイを出た後、チルロールに対して押出物を押圧するためにニップロールを使用することによって低減される。押出されたシートの厚さは、好ましくは、約0.001mm～約5mm、より好ましくは0.005～0.5mmである。シートが薄すぎる場合、接着剤シートの取り扱いが困難になる傾向があり、一方、シートが厚すぎる場合、架橋が厚さの方向において不均一になり、これは、接着剤の信頼性を低減し得る。

【0096】

押出された組成物は、ライナと任意に組み合わせられてもよい。ライナのための好適な材料としては、シリコン剥離ライナ、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）、及びポリオレフィンフィルム（例えば、ポリエチレンフィルム）が挙げられる。ライナ及び押出された組成物は、一対のニップローラ間にとともに積層され得る。

20

【0097】

押出後、押出物は、接着剤を架橋するように、電子ビーム源からの放射に曝露され得る。架橋は、接着剤の結合強度を改善する。電子ビームのための照射条件は、押出された組成物上でラジカルを生成するために十分であることのみが必要であり、材料のタイプ及び厚さ、並びに所望される架橋の程度に依存するが、照射は、一般的に、少なくとも10keVの加速電界、及び少なくとも10kGyの線量で実行される。好ましくは、50～200keVの加速電界、及び30～1000kGyの線量である。

30

【0098】

電子ビーム硬化のための様々な手順が公知である。硬化は、電子ビームを供給するために使用される特定の機器に依存し、当業者は、使用される機器の線量校正モデルを定義することができる。商業的に入手可能な電子ビーム生成機器は、容易に入手可能である。例えば、放射処理は、Model CB-300電子ビーム生成装置（Energy Sciences, Inc. (Wilmington, Mass.) から入手可能）上で実施され得る。一般に、支持フィルム（例えば、ポリエステルテレフタレート支持フィルム）が、不活性チャンバ内に延在する。いくつかの実施形態において、両側（「閉鎖面」）上にライナ（例えば、剥離ライナ）を伴う未硬化材料の試料は、支持フィルムに取設され、約6.1メートル/分（20フィート/分）の固定速度で搬送され得る。いくつかの実施形態において、未硬化材料の試料は、一方のライナに適用され得、反対の表面（「開放面」）にはライナはない。未硬化材料は、片側から剥離ライナを通じて電子ビーム照射に曝露され得る。

40

【0099】

単一層積層接着剤タイプのテープの製造に関しては、電子ビーム装置に1回通すだけで十分であり得る。フォームテープ等のより厚い試料は、テープの断面全体に硬化勾配を呈する場合があり、それにより、未硬化材料を両面から電子ビーム照射に曝露させるのが望ましい場合がある。本開示の架橋方法は、架橋をもたらし、架橋剤、触媒、又は開始剤の使用を必要としない。このため、本開示の方法は、かかる架橋剤を「実質的に含ま

50

ない」組成物を硬化させるために使用することができる。

【0100】

好ましい実施形態において、溶融加工された接着剤組成物は、基材、裏材、若しくはライナ上に積層されるか、又はそうでなければ、コーティングされ、電子ビームによって架橋される。他の好ましい実施形態において、溶融加工された接着剤組成物は、基材、裏材、又はライナと共押出され、電子ビームによって架橋される。

【0101】

電子ビームの使用は、より低い温度での架橋を可能にし、溶融加工された組成物中に感熱性化学架橋剤を配合する必要性をなくし、より厚い接着剤層により均一な硬化を提供する。更に、架橋された接着剤は、化学架橋剤の残留物に汚染されない。

10

【0102】

電子ビームで架橋された接着剤組成物は、少なくとも60重量部、好ましくは70、より好ましくは80の低 T_g コポリマー成分、及び最大40重量部、好ましくは5~40重量部の高 T_g (コ)ポリマーを含み、高 T_g コポリマー成分及び低 T_g コポリマー成分の合計は、100重量部である。粘着付与剤は、成分の部分的相分離をもたらすのに十分な量で使用され、一般には、100重量部の高 T_g (コ)ポリマー成分及び低 T_g (コ)ポリマー成分に対して、0.1~15重量部、好ましくは0.1~10重量部の量で使用される。換言すると、高 T_g 、低 T_g コポリマー、及び粘着付与剤は、記載された量で組み合わせられ、電子ビームへの曝露によって架橋される。

【0103】

20

好ましくはないが、他の架橋添加剤が、接着剤組成物(高 T_g (コ)ポリマー及び低 T_g (コ)ポリマー、並びに粘着付与剤の組み合わせ)に添加されてもよい。主に2つの種類の架橋添加剤が代表的である。第1の架橋添加剤は、多官能性アジリジン、イソシアネート、及びエポキシなどの熱架橋添加剤である。アジリジン架橋剤の一例は、1,1'-イソフタロイル-ビス(2-メチルアジリジン(CAS No. 7652-64-4))である。かかる化学架橋剤は、重合後に接着剤に添加し、コーティングされた接着剤のオープン乾燥中に熱によって活性化させることができる。ポリ官能性(メタ)アクリレートは、低 T_g コポリマー成分に含まれ得、架橋剤として機能し得るが、追加の架橋剤が添加されてもよい。

【0104】

30

別の実施形態では、架橋反応を行うためにフリーラジカルに依存する化学的架橋剤を使用してもよい。例えば、過酸化物などの試薬は、ラジカル供給源として機能する。十分に加熱した場合、これらの前駆体は、ポリマーの架橋反応を生じさせるフリーラジカルを発生する。一般的なフリーラジカル生成試薬は、過酸化ベンゾイルである。フリーラジカル生成剤は少量のみ必要とされるが、一般に、架橋反応を完了させるためには、ビスアミド及びイソシアネート試薬に必要とされるものより、より高温を必要とする。

【0105】

第2の種類の架橋添加剤は、高強度の紫外線(UV)光によって活性化される感光性架橋剤である。アクリル系PSAに使用される2種の共通した感光性架橋剤は、ベンゾフェノン、及び米国特許第4,737,559号(Kellenら)に説明されているような共重合可能な芳香族ケトンモノマーである。溶液又はシロップコポリマーに後から添加し、紫外線光によって活性化することができる別の光架橋剤は、トリアジン、例えば、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ-フェニル)-s-トリアジンである。これらの架橋剤は、UV照射によって活性化される。いくつかの実施形態において、多官能性アクリレートが、結合強度を増加させるために使用され得る。多官能性アクリレートは、乳化重合に特に有用である。有用な多官能性アクリレート架橋剤の例としては、ジアクリレート、トリアクリレート、及びテトラアクリレート、例えば、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート、ポリブタジエンジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、及びプロポキシル化グリセリントリアクリレート、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

40

50

【 0 1 0 6 】

加水分解可能で、フリーラジカル共重合が可能な架橋剤、例えば、限定されないが、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (Gelbst, Inc. (Tullytown, PA) から入手可能)、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシランなどを含むモノエチレン性不飽和モノ、ジ、及びトリアルコキシシラン化合物もまた、有用な架橋剤である。

【 0 1 0 7 】

架橋剤の量及び同一性は、接着剤組成物の適用により調整される。典型的に、架橋剤は、接着剤組成物の総乾燥重量に基づいて5部未満の量で存在する。より具体的には、架橋剤は、100部の総コポリマー（複数を含む）及びモノマーに基づいて、0.01～5部、好ましくは0.05～1部の量で存在し得る。

10

【 0 1 0 8 】

低 T_g （コ）ポリマー成分と高 T_g （コ）ポリマー成分との組み合わせが、硬化又は乾燥後にミクロ相分離した感圧性接着剤をもたらす、ここで低 T_g コポリマーが連続相であり、高 T_g （コ）ポリマーが、約0.01マイクロメートル～約0.1マイクロメートルの寸法範囲の比較的一様な形状の封入物として存在することが観察されている。ミクロ相領域は、境界面における、部分的不相溶性成分の混合に起因する拡散境界によって分離される。ミクロ相分離により、高 T_g モノマー及び低 T_g モノマーがランダムに共重合した組成物と比較して、接着剤組成物のガラス転移が広がることも観察された。この効果について推定できるものの1つは、動的機械分析によるタンデルタ曲線のピーク強度の半分における、固定高さのピーク幅（FHPW）である。

20

【 0 1 0 9 】

意外にも、かかる組成物を含み、ミクロ相分離を呈する接着剤層を有する感圧性接着剤テープは、均質な構造を有する組成物、又はマクロ相分離を有するものと比較すると、LSE基材上での剥離接着力と剪断保持能の両方の実質的な改善を提供する。特に、高温における接着性が非常に改善された。かかる有利な相分離効果は、高 T_g （コ）ポリマーの M_w に依存したことが見出された。高 T_g （コ）ポリマーの M_w が30K未満である場合、相分離効果は、高温において良好な接着性能をもたらすのに十分ではなかった。

30

【 0 1 1 0 】

かかる組成物を含み、ミクロ相分離を呈する接着剤層を有する感圧性接着剤テープは、均質な構造を有する組成物、又はマクロ相分離を有するものと比較すると、剪断力等の他の接着剤特性について許容可能な値を維持しつつも、両方の剥離接着力の実質的な改善を提供する。

【 0 1 1 1 】

接着剤組成物の性能を向上させるために、他の添加剤を加えることができる。例えば、レベリング剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤（HALS）、酸素阻害剤、湿潤剤、レオロジー変性剤、消泡剤、殺生物剤、染料などを本明細書に包含することができる。これらの添加剤の全て及びその使用が、当該技術分野において公知である。これらの化合物のうちのいずれも、それらが接着剤特性に悪影響を及ぼさない限り、使用することが理解される。かかる任意の添加剤は、一般的に、溶融ブレンド工程において添加される。

40

【 0 1 1 2 】

UV吸収剤及びヒンダードアミン光安定剤は、本組成物に対する添加剤として有用である。UV吸収剤及びヒンダードアミン光安定剤は、最終硬化製品への紫外線の有害な影響を減少させるように作用し、それにより、耐候性、又はコーティングの亀裂、黄変、及び層間剥離に対する耐性を強化させる。好ましいヒンダードアミン光安定剤は、BASFからTinuvin（商標）144として入手可能な、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）[3,5-ビス（1,1-ジメチルエチル-4-ヒドロキシフェニル）メチル]ブチルプロパジオエートである。

50

【0113】

いくつかの実施形態において、組成物は充填剤を含有していてもよい。このような組成物は、組成物の総重量に基づいて少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも45重量%、最も好ましくは少なくとも50重量%の充填剤を含み得る。いくつかの実施形態において、充填剤の総量は、組成物の総重量に基づいて、多くとも90重量%、好ましくは多くとも80重量%、より好ましくは多くとも75重量%の充填剤である。

【0114】

充填剤は、当該技術分野において既知の多様な材料のうちの1つ以上から選択することができ、有機及び無機充填剤が挙げられる。無機充填剤粒子としては、シリカ、サブミクロンシリカ、ジルコニア、サブミクロンジルコニア、及び米国特許第4,503,169号(Randklev)に説明される種類の非ガラス質微小粒子が挙げられる。

10

【0115】

充填剤成分としては、ナノサイズのシリカ粒子、ナノサイズの金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。ナノ充填剤もまた、米国特許第7,090,721号(Craigら)、同第7,090,722号(Buddら)、同第7,156,911号(Kangasら)、及び同第7,649,029号(Kolbら)に説明される。

【0116】

充填剤は、本質的に、粒子状又は繊維状のいずれかであり得る。粒子状充填剤は、一般に、20:1以下、より一般的には10:1以下である長さ対幅の比率、即ち、縦横比を有するものとして定義され得る。繊維は、20:1より大きい、又はより一般的には100:1より大きい縦横比を有するものとして定義され得る。球形から楕円形、又はフレーク若しくはディスクのようなより平面的なものの範囲で、粒子の形状は多様であり得る。巨視的特性は、充填剤粒子の形状、具体的には形状の均一性に大きく依存し得る。

20

【0117】

いくつかの実施形態において、組成物は、好ましくは、約0.100マイクロメートル(すなわち、ミクロン)未満、より好ましくは0.075ミクロン未満の平均一次粒径を有するナノスケール粒子状充填剤(すなわち、ナノ粒子を含む充填剤)を含む。本明細書で使用するとき、用語「一次粒径」は、非会合型の単一粒子のサイズを指す。平均一次粒径は、硬化させた組成物の細長い試料を切断し、300,000倍で透過電子顕微鏡を使用して約50~100個の粒子の粒径を測定し、平均を計算することにより、判定することができる。充填剤は、単峰性又は多峰性(例えば、二峰性)の粒径分布を有することができる。ナノスケール粒子状物質は、典型的には、少なくとも約2ナノメートル(nm)、好ましくは少なくとも約7nmの平均一次粒径を有する。好ましくは、ナノスケールの粒子状物質は、約50nm以下、より好ましくは約20nm以下のサイズの平均一次粒径を有する。かかる充填剤の平均表面積は、好ましくは少なくとも約20平方メートル毎グラム(m²/g)、より好ましくは、少なくとも約50m²/g、最も好ましくは、少なくとも約100m²/gである。

30

【0118】

本発明の接着剤は、接着剤でコーティングされた材料を生成するための従来のコーティング技術を使用して、様々な可撓性及び非可撓性の裏材材料上にコーティングされてもよい。可撓性基材は、本明細書において、テープ裏材として従来利用される任意の材料として定義されるか、又は任意の他の可撓性材料であってよい。

40

【0119】

例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、及びエチルセルロース等のプラスチックフィルムが挙げられるが、これらに限定されない。発泡体裏材を使用することもできる。非可撓性基材の例としては、金属、金属化ポリマーフィルム、インジウムスズ酸化物でコーティングされたガラス及びポリエステル、PMMAプレート、ポリカーボネートプレート、ガラス、又はセラミックシート材料が挙げられるが、これらに限定されない。接着剤でコ

50

ーティングされたシート材料は、ラベル、テープ、サイン、カバー、標識インデックス、ディスプレイコンポーネント、タッチパネルなど等の接着剤組成物とともに利用されることが従来既知である任意の物品の形態を採ってもよい。微小複製された表面を有する可撓性裏材も企図される。

【0120】

上で説明される組成物は、電子ビーム架橋の前に従来の溶融コーティング技術を使用して基材上にコーティングされ、特定の基材に適するように修正される。例えば、これらの組成物は、ローラコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティング等の方法によって、様々な固体基材に適用することができる。これらの種々のコーティング方法は、基材上に厚さを変えて組成物を定置することを可能にするものであり、これにより組成物のより広範な使用を可能にする。コーティング厚さは変更することができるが、2～500ミクロン（乾燥厚さ）、好ましくは約25～250ミクロンのコーティング厚さが企図される。

【0121】

本開示の接着剤は、低表面エネルギー（LSE）基材への強力な結合を形成するために特に有用である。本明細書で使用される際、低表面エネルギー基材とは、1センチメートルあたり約45 dyne未満の表面エネルギーを有するものであり、より典型的には、1センチメートルあたり約40 dyne未満、最も典型的には、1センチメートルあたり約35 dyne未満の表面エネルギーを有するものである。かかる材料としては、ポリプロピレン、ポリエチレン（例えば、高密度ポリエチレン、即ち、HDPE）、ポリスチレン及びポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）が挙げられる。基材の表面上に存在する石油残留物などの残留物又は塗装などの被膜に起因して、他の基材も低表面エネルギー特性を有する場合がある。しかしながら、本接着剤が、低表面エネルギー基材に良好に結合したとしても、本発明の接着剤は、例えば、他のプラスチック、セラミック（例えば、ガラス）、金属等のより高い表面エネルギー基材にも、良好に結合することができることが判明しているため、本発明は低表面エネルギー基材に接着することに限定されない。

【0122】

固体表面の表面エネルギーは、James E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook, Chapter 59, Surface and Interfacial Properties, pp1011～1019等の標準的な参考テキストから判定され得るか、又はFox, H.W. and Zisman, W.A., J. Colloid Science, 5 (1950), p. 514; またZisman, W.A., 「Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution」, Chapter 1 in Contact Angle, Wettability, and Adhesion, R.F. Gould, ed., American Chemical Society, Washington DC., 1964によって説明される手順を使用して推定され得る。

【0123】

基材は、使用される具体的な用途に応じて選択される。例えば、接着剤は、シート製品（例えば、装飾用の図柄及び反射製品）、ラベルストック、及びテープ裏材に適用することができる。加えて、接着剤は、別の基材又は物体をパネル又は窓に取設することができるように、自動車用パネル、又はガラス窓等の基材上に直接適用されてもよい。

【0124】

接着剤はまた、後に永久基材への適用のために、少なくとも1層の接着剤の層が剥離ライナ上に配置される、感圧性接着剤転写テープの形態で提供することもできる。接着剤は、接着剤が永久裏材上に配置された、片面コーティング又は両面コーティングされたテープとして提供することもできる。

【0125】

裏材は、プラスチック（例えば、二軸延伸ポリプロピレンを含むポリプロピレン、ビニル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル）、不織布（例えば、紙、布、不織布スクリム）、金属箔、発泡体（例えば、ポリアクリル、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン）などから作製することができる。発泡体は、3M Co., Voltek, Sekisui、及び他の様々な供給元から商業的に入手可能である。発泡体は、発泡体の片面又は両面に接着剤を備える共押出シートとして形成され得るか、又は接着剤は、積層され得る。接着剤が発泡体に積層される時、発泡体又は他の種類の裏材のうちのいずれかに対する接着剤の接着性を改善させるために、表面を処理することが望ましい場合もある。かかる処理は、典型的には、接着剤、及び発泡体又は裏材の材料の性質に基づいて選択され、プライマー及び表面改質剤（例えば、コロナ処理、表面磨耗）が含まれる。更なるテープ構成としては、参照することにより本明細書に組み込まれる米国特許第5,602,221号（Bennettら）に説明されるものが挙げられる。

10

【0126】

片面テープの場合、典型的には、接着剤が配置された面とは反対側の裏材表面側の面が、好適な剥離材により被覆される。剥離材は既知であり、例えば、シリコン、ポリエチレン、ポリカルバメート、ポリアクリルなど等の材料が挙げられる。両面コーティングテープに関しては、本発明の接着剤が配置される面とは反対の裏材表面上に、別の接着剤層が配置される。他方の接着剤層は、本発明の接着剤とは異なってもよく（例えば、従来のアクリル系PSA）、あるいは、同一又は異なる処方を含む、本開示の接着剤と同じ接着剤であってもよい。両面コーティングテープは、典型的に、剥離ライナ上に担持される。

20

【0127】

いくつかの好ましい実施形態において、発泡体裏材は、参照することにより本明細書に組み込まれる、米国特許第6103152号、同第6797371号、及び同第7879441号（Gehlsenら）に説明されるような複数の発泡性高分子微小球を含む、アクリル発泡体である。Gehlsenの発泡体物品は、発泡性の押出可能な組成物を形成するように選択される、温度及び剪断速度を含むプロセス条件下で、ポリマー組成物及び複数の微小球（それらのうちの少なくとも1つは、発泡性高分子微小球である）を熔融混合すること、並びにダイを通じて組成物を押出することによって調製される。いくつかの実施形態において、発泡体の一方又は両方の主表面は、本開示の接着剤でコーティング又は積層されてもよい。いくつかの実施形態において、本開示の1つ以上の接着剤層は、発泡体裏材とともに共押出されてもよい。

30

【実施例】

【0128】

全ての量は、別途示されない限り、重量部として記載される。

【0129】

実施例で使用した材料及び供給元

- ・AA - アクリル酸；Alfa Aesar, Ward Hill, MA
- ・IBOA - イソボルニルアクリレート；San Esters Corp., New York, NY
- ・nndMA - N, N - ジメチルアクリルアミド；Alfa Aesar, Ward Hill, MA
- ・IOTG - イソオクチルチオグリコレート；Showa Denko Corp. Tokyo, Japan
- ・R1126 - Regalrez 1126 完全水素化炭化水素粘着付与剤；Eastman Chemical, Kingsport, TN
- ・P140 - Arkon P140 完全水素化炭化水素粘着付与剤；Arakawa Chemical (USA) Inc., Chicago, IL

40

【0130】

以下の材料は、BASF (Ludwigshafen, Germany) から入手した

50

。

- ・ 2 - E H A - 2 - エチルヘキシルアクリレート
- ・ I r g 6 5 1 - I r g a c u r e (商 標) 6 5 1 光開始剤
- ・ I r g 1 0 1 0 - - I r g a n o x (商 標) 1 0 1 0 光開始剤

【 0 1 3 1 】

以下の材料は、D u p o n t (W i l m i n g t o n , D E) から得た。

- ・ V a z o 5 2 - 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)
- ・ V a z o 6 7 - 2 , 2 ' アゾビス - (2 - メチルブチロニトリル)
- ・ V a z o 8 8 - 1 , 1 ' - アゾジシクロヘキサンカルボニトリル

【 0 1 3 2 】

以下の材料は、A r k e m a , K i n g (P r u s s i a , P A) から得た。

- ・ L u p e r s o l 1 0 1 - 2 , 5 - ビス (t e r t - ブチルペロキシ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン
- ・ L u p e r s o l 1 3 0 - 2 , 5 - ジ (t e r t - ブチルペロキシ) - 2 , 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン

【 0 1 3 3 】

試験方法

9 0 ° 剥離接着力 - 室温 (約 2 3)

9 0 ° の剥離角度における接着剤の剥離接着力試験を、A S T M 国際規格 D 3 3 3 0 、方法 F に説明される手順に従って実施した。

【 0 1 3 4 】

試験は、I M A S S S P - 2 0 0 0 滑り / 剥離試験器 (I M A S S , I n c . (A c c o r d , M A) から入手可能) 上で、4 3 1 . 8 m m / 分 (1 7 インチ / 分) 及び 7 . 8 m m / 分 (0 . 3 インチ / 分) の剥離速度で行った。

【 0 1 3 5 】

ポリプロピレン (P P) 試験パネル (Q U A D R A N T E n g i n e e r i n g P l a s t i c s P r o d u c t s U S A , I n c . (R e a d i n g , P A) から入手した 5 c m × 1 2 . 5 c m のパネル) を、イソプロピルアルコールで濡らしたティッシュで、手による圧で 8 ~ 1 0 回拭き取ることによって調製した。この手順を、溶媒で濡らした清潔なティッシュで、更に 2 回繰り返した。洗浄したパネルを風乾した。

【 0 1 3 6 】

試験標本は、1 . 3 c m × 2 0 c m (1 / 2 インチ × 8 インチ) のストリップの接着剤テープを P P 試験パネルに置き、2 0 N 2 . 0 k g (4 . 5 ポンド) (2 0 N) のゴムローラを 4 回転がすことによって調製した。試験標本は、以下の条件で調整した：2 3 及び 5 0 % の相対湿度において 4 時間。パネルからテープを剥離するのに必要とされる、2 回繰り返し実験に基づく平均力は、オンスで測定され、ニュートン / メートル (N / m) で表される。

【 0 1 3 7 】

剥離クリープ保持強度

試験標本は、2 . 5 c m × 2 . 5 c m (1 インチ × 1 インチ) のストリップの接着剤テープを P P 試験パネル (剥離試験について上で説明されるように洗浄した) 上に置き、2 . 0 k g (4 . 5 ポンド) (2 0 ニュートン) ゴムローラを 4 回転がすことによって調製した。試験標本は、以下の条件で調整した：2 3 及び 5 0 % 相対湿度で 1 2 時間、次いで、以下の重量で垂直に下方に 1 8 0 ° で掛吊し、剥離した：7 0 に設定されたオープンにおいて、A - 4 0 グラム B - 1 0 0 グラム。掛吊時間は、タイマによって記録した。

【 0 1 3 8 】

7 0 における静的剪断強度

接着剤の静的剪断強度は、2 5 0 g 荷重を使用して、7 0 に設定したオープン内で、A S T M 国際規格 D 3 6 5 4 、手順 A に従って測定した。試験試料は、1 . 3 c m × 2 . 5 c m (1 / 2 インチ × 1 インチ) の接着剤又はテープを P P パネル (剥離試験について

10

20

30

40

50

上で説明されるように洗浄した)上に積層することによって調製した。破損までの時間、即ち、分銅が接着剤をパネルから引き離す時間を分で記録した。10,000分後に破損が観察されなかった場合、試験を停止し、10,000+分の値を記録した。

【0139】

分子量測定

ポリマーの重量平均分子量は、従来のゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を使用して測定した。Waters Corporation(Milford, MA)から入手したGPC装置は、高圧液体クロマトグラフィーポンプ(モデル1515HPLC)、オートサンプラー(モデル717)、UV検出器(モデル2487)、及び屈折率検出器(モデル2410)を含んでいた。クロマトグラフは、2つの5マイクロメートルのPL gel MIXED-Dカラム(Varian Inc.(Palo Alto, CA)から入手可能)を具備していた。

10

【0140】

試験用のポリマー溶液は、ポリマーを、テトラヒドロフラン中に2重量%の濃度で溶解し、0.2マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレンフィルター(VWR International(West Chester, PA)から入手可能)を通して濾過することによって調製した。得られた溶液をGPCに注入し、35に維持したカラムを通して毎分1ミリリットルの速度で溶出させた。このシステムを、線形最少二乗分析を使用してポリスチレン標準で校正して、検量線を確立した。重量平均分子量(M_w)は、検量線から各試料に対して計算した。

20

【0141】

高Tgアクリルコポリマー(HTGP1-HTGP6)の調製

更に説明されるような種々のモノマーの重合は、316ステンレス鋼試験缶を具備するVent Size Package 2(VSP2)断熱反応装置(Fauske and Associates Inc, Burr Ridge ILから入手可能)を使用した、2工程反応によって行った。

【0142】

【表 1】

表 1 : 高 T g コポリマー重合のための組成物

高 Tg ポリマー	2-EHA (pbw)	IBOA (pbw)	AA (pbw)	nnDMA (pbw)	Irganox 1010 (pbw)	反応 1 Vazo 52 (pbw)	反応 2 Vazo 52 (pbw)	反応 2 Vazo 67 (pbw)	反応 2 Vazo 88 (pbw)	反応 2 Lupersol 101 (pbw)	反応 2 Lupersol 130 (pbw)
HTGP-1	--	97	3	--	0.1	0.002	0.018	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-2	--	97	3	--	0.1	0.002	0.018	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-3	15	80	5	--	0.1	0.006	0.018	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-4	--	90	--	10	0.1	0.001	0.018	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-5	--	95	--	5	0.1	0.002	0.012	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-6	--	97	--	3	0.1	0.002	0.012	0.004	0.006	0.006	0.008

【0143】

反応手順：

第 1 の重合の工程において、VSP 2 反応器試験缶を、0.1 pbw の Irganox 1010、3 pbw の連鎖移動剤 (IOTG)、0.02 pbw の MEHQ、及び示さ

10

20

30

40

50

れる量の V a z o 52 とともに、モノマー混合物、及び表 1 に示される量からなる 80 グラムの混合物で充填した。反応器を封止し、酸素でパージし、次いで、およそ 793 kPa (100 p s i g) の窒素圧で保持した。反応混合物を 60 に加熱した。反応は断熱的に進行した。反応が完了した時、混合物を 50 未満に冷却した。

【 0 1 4 4 】

第 1 の工程の 75 . 00 グラムの反応生成物に、表 1 に示される量の V a z o 52、V a z o 67、V a z o 88、L u p e r s o l 101、及び L u p e r s o l 130 を添加した (開始剤成分は、酢酸エチル中に溶解される 0 . 7 グラムの溶液として添加した) 。次いで、連鎖移動剤を添加した (工程 1 からの 1 / 2 の量) 。反応器を封止し、酸素でパージし、793 kPa (100 p s i g) の窒素圧で保持した。反応混合物を 60 に加熱した。反応は断熱的に進行した。

【 0 1 4 5 】

後の実施例及び比較実施例において使用される高 T_g ポリマーは、以下の表 2 に列記される。

【 0 1 4 6 】

【表 2】

表 2 : 高 T_g コポリマーの組成及び M_w 及び T_g

高 T _g ポリマー	2-EHA (pbw)	IBOA (pbw)	AA (pbw)	nnDMA (pbw)	M _w	*T _g (°C)
HTGP-1	--	97	3	--	33,190	75.0
HTGP-2	--	97	3	--	58,600	85.0
HTGP-3	15	80	5	--	21660	66.0
HTGP-4	--	90	--	10	97,040	78.1
HTGP-5	--	95	--	5	10,020	49.8
HTGP-6	--	97	--	3	8,035	51.7

* T_g は、DSC によって測定した。

【 0 1 4 7 】

低 T_g アクリルコポリマーの調製

低 T_g ポリマーは、国際公開第 9607522 号及び米国特許第 5,804,610 号 (H a m e r ら) に説明される方法に従って、紫外線放射によって開始されるポリマーパウチ内でのバルク重合によって調製した。使用した光開始剤は、C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s I n c o r p o r a t e d (T a r r y t o w n , N . Y) からの商標名 I R G A C U R E 651 の下で入手可能な 2,2 - ジメトキシル - 1,2 - ジフェニル - エタノンであった。低 T_g ポリマーの組成は、表 3 に列記する。

【 0 1 4 8 】

【表 3】

表 3 : 低 T_g アクリルコポリマーの組成

低 T _g ポリマー	2-EHA (pbw)	IBOA (pbw)	AA (pbw)	nnDMA (pbw)	IRGACURE 651 (pbw)	IOTG (pbw)	*T _g (°C)
LTGP-1	86.5	11	2.5	--	0.15	0.04	-49.2
LTGP-2	82.0	2.0	11.0	5.0	0.15	0.02	-44.2
LTGP-3	87.0	7.0	2.0	4.0	0.10	0.02	-49.4
LTGP-4	84.0	11.0	1.0	4.0	0.15	0.02	-46.4
LTGP-5	88.0	5.0	2.0	5.0	0.15	0.02	-50.3
LTGP-6	93.0	0	2.0	5.0	0.15	0.02	-55.2
LTGP-7	86	11	0	3	0.15	0.03	-48.6
LTGP-8	89	5	2	4	0.01	0.02	-54.1
LTGP-9	94	0	2	4	0.01	0.02	-56.3

* T_g は F o x の式に従って計算した。

【0149】

実施例及び比較実施例の調製：

手法1：低 T_g アクリルコポリマー、高 T_g ポリマー、及び粘着付与剤を、別個に、二軸押出機に添加し、次いで、ブレンド組成物に従って混合する。

【0150】

手法2：高 T_g ポリマーをアクリルモノマー中に溶解し、アクリルモノマーをポリマーパッケージ内の低 T_g コポリマーにバルク重合する（国際公開第9607522号及び米国特許第5,804,610（Hammerら）に説明される方法に従って、紫外線放射によって開始される）。次いで、二軸押出機において、高 T_g ポリマー及び低 T_g アクリルコポリマーのパッケージ化された混合物を粘着付与剤と組み合わせる。

10

【0151】

手法3：高 T_g ポリマー及び粘着付与剤をアクリルモノマー中に溶解し、アクリルモノマーをポリマーパッケージ内の低 T_g コポリマーにバルク重合する（国際公開第9607522号及び米国特許第5,804,610（Hammerら）に説明される方法に従って、紫外線放射によって開始される）。次いで、高 T_g ポリマー、低 T_g アクリルコポリマー、及び粘着付与剤のパッケージ化された混合物を直接二軸押出機に添加する。

【0152】

全押出機のスループットは、約10ポンド・時間（5kg/時間）（44ニュートン・時間）であった。スクリー速度は、200～300rpmであった。押出機は、混合セクション及び運搬セクションの順序で175（350°F）の温度で作動する、18m

20

【0153】

感圧性接着剤テープは、51ミクロン（2ミル）の透明剥離ライナ（Solutia Inc.（St. Louis, MO）からのCP Films（登録商標）T10）と、51ミクロンのポリエステルフィルム裏材（Mitsubishi Polyester Film, Inc.（Greer, SC）から入手可能なHOSTAPHAN 3SAB）との間に、接着剤組成物をホットメルト押出することによって調製した。ホットメルト押出条件もまた、最後の項で説明する。接着剤厚さは、51ミクロンである。接着剤層を、200KeV/6Mradの電子ビームで硬化し、T10剥離ライナは、放射源に面した。テープを23及び50%相対湿度で保存した。

30

【0154】

調製した各混合物に関して、接着剤組成物1kgあたりの酸・塩基相互作用の数は、以下の通りに計算した：1kgあたりの酸・塩基対モル数 = 1kgあたりの酸又は塩基モル数のより低い方

$$1\text{ kgあたりの酸モル数} = 1000 \times (A\%) \times (A\text{中の酸}\%) / \text{酸モノマーのFW}$$

$$1\text{ kgあたりの塩基モル数} = 1000 \times (B\%) \times (B\text{中の塩基}\%) / \text{塩基モノマーのFW}$$

式中、A及びBは、高 T_g コポリマー及び低 T_g コポリマーをそれぞれ表す。

【0155】

使用したアクリル酸（AA）の式量（FW）は、72g/molである。使用したN,Nジメチルアクリルアミド（NDMA）のFWは、99g/molである。

40

【0156】

実施例において使用した（メタ）アクリレートコポリマーの組成、分子量、及びガラス転移温度は、表4で要約する。

【0157】

【表 4】

表 4 :

実施例	低T _g ポリマー						高T _g ポリマー					
	2-EHA pbw	AA pbw	IBOA pbw	NN-DMA pbw	MW kD	Fox T _g C	2-EHA pbw	IBOA pbw	AA pbw	NN-DMA pbw	MW kD	DSC T _g C
1	86.5	2.5	11		550	-49.2		97	3		33.2	75.0
2	86.5	2.5	11		530	-49.2		97	3		33.2	75.0
3	86.5	2.5	11		400	-49.2		97	3		33.2	75.0
C1	86.5	2.5	11		700	-49.2	15	80	5		21.7	66.0
C2	86.5	2.5	11		415	-49.2	15	80	5		21.7	66.0
4	86.5	2.5	11		490	-49.2		90		10	97.0	78.0
5	86.5	2.5	11		420	-49.2		90		10	97.0	78.0
6	86.5	2.5	11		400	-49.2		90		10	97.0	78.0
7	86		11	3	480			97	3		33.2	75.0
8	84	1	11	4	615	-46.4		97	3		33.2	75.0
9	82	2	11	5	590	-44.2		97	3		33.2	75.0
10	87	2	7	4	710	-49.4		97	3		58.6	85.0
C3	86.5	2.5	11			-49.2		95		5	10.0	49.8
C4	86.5	2.5	11			-49.2		95		5	10.0	49.8
C5	86.5	2.5	11			-49.2		95		5	10.0	49.8
C6	86.5	2.5	11			-49.2		97		3	8.0	51.7
C7	86.5	2.5	11			-49.2		97		3	8.0	51.7
C8	86.5	2.5	11			-49.2		97		3	8.0	51.7
11	84	1	11	4	701	-46.4		97	3		33.2	75.0
12	82	2	11	5	643	-44.2		97	3		33.2	75.0
13	88	2	5	5	645	-50.3		97	3		33.2	75.0
14	93	2	0	5	679	-55.2		97	3		33.2	75.0
15	87	2	7	4		-49.4		97	3		33.2	75.0
16	89	2	5	4				97	3		33.2	75.0
17	94	2	0	4				97	3		33.2	75.0

【0158】

相対量の低T_gポリマー及び高T_gポリマー、並びに粘着付与剤を含む、接着剤組成物は、計算された数の酸・塩基相互作用とともに、表5に示される。

【0159】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5 :

実施例	低Tgポリマー pbw	高Tgポリマー pbw	粘着付与剤 pbw	混合手法	混合物のmol/kg				総酸/塩基対
					低Tgからの酸	高Tgからの酸	低Tgからの塩基	高Tgからの塩基	
1	100	11.11	8.33	1	0.291	0.039	0.000	0.000	0.000
2	100	11.11	8.33	2	0.291	0.039	0.000	0.000	0.000
3	100	11.11	8.33	3	0.291	0.039	0.000	0.000	0.000
C1	100	11.11	8.33	2	0.291	0.065	0.000	0.000	0.000
C2	100	11.11	8.33	3	0.291	0.065	0.000	0.000	0.000
4	100	11.11	8.33	1	0.291	0.000	0.000	0.094	0.094
5	100	11.11	8.33	2	0.291	0.000	0.000	0.094	0.094
6	100	11.11	8.33	3	0.291	0.000	0.000	0.094	0.094
7	100	11.11	8.33	2	0.000	0.039	0.254	0.000	0.039
8	100	11.11	8.33	2	0.116	0.039	0.338	0.000	0.155
9	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.423	0.000	0.271
10	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.338	0.000	0.271
C3	100	11.11	8.33	1	0.291	0.000	0.000	0.047	0.047
C4	100	11.11	8.33	2	0.291	0.000	0.000	0.047	0.047
C5	100	11.11	8.33	3	0.291	0.000	0.000	0.047	0.047
C6	100	11.11	8.33	1	0.291	0.000	0.000	0.028	0.028
C7	100	11.11	8.33	2	0.291	0.000	0.000	0.028	0.028
C8	100	11.11	8.33	3	0.291	0.000	0.000	0.028	0.028
11	100	11.11	8.33	2	0.116	0.039	0.338	0.000	0.155
12	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.423	0.000	0.271
13	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.423	0.000	0.271
14	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.423	0.000	0.271
15	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.338	0.000	0.271
16	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.338	0.000	0.271
17	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.338	0.000	0.271

【0160】

実施例の各々に対して作製されたテープの性能を、表 6 に要約する。

【0161】

10

20

30

40

【表 6】

表 6 :

実施例	剥離接着 N/m @432mm/分	剥離接着 N/m @7.6mm/分	剥離クリープ分 @70C、40g	剥離クリープ分 @70C、100g	剪断分@70C
1	458	202	15		9700
2	646	230	60		7546
3	446	180	100		6815
C1	628	76	12		1678
C2	616	76	11		450
4	588	296	>168		>10000
5	684	492	>168		>10000
6	596	490	>168		>10000
7	564	328	1440		2130
8	732	478	>2000		>10000
9	772	514	>2000		>10000
10	712	492		1845	>10000
C3	882	400	210		1438
C4	848	484	1440		267
C5	962	106	60		4
C6	750	464	1200		1018
C7	876	376	2160		103
C8	880	170	210		9
11	504	372		1008	>10000
12	634	416		3411	>10000
13	612	394		560	>10000
14	744	504		223	>10000
15	788	624		2120	>10000
16	776	564		259	>10000
17	820	630		446	>10000

10

20

30

【 0 1 6 2 】

本明細書は、以下の実施形態を提供する。

1. 溶融加工可能な接着剤を調製するためのプロセスであって、
 - a) $M_w > 30 \text{ kD}$ を有する、高 T_g コポリマーであって、
 - i. 高 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、
 - ii) 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、
 - iii) 任意に低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、
 - iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、
 - v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i) ~ v) の合計が 100 重量部である
 - 、高 T_g コポリマーを、
 - 低 T_g コポリマーであって、
 - i. 低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー、
 - ii. 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー、
 - iii. 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、
 - iv. 任意にビニルモノマー、を含み、i) ~ iv) の合計が 100 重量部である
 - 、低 T_g コポリマーのためのモノマー混合物中に溶解する工程であって、
 - 前記混合物が、水素化炭化水素粘着付与剤を任意に含む、工程と、
 - b) 前記得られた混合物を重合する工程と、
 - c) 工程 a) において存在しない場合、水素化炭化水素粘着付与剤を添加する工程と

40

50

- 、
- d) 前記重合された混合物を溶融押出する工程と、
 - e) 前記押出物を電子ビーム照射によって架橋する工程と、を含む、プロセス。
 - 2. 前記粘着付与剤が、工程 a) において存在する、実施形態 1 に記載のプロセス。
 - 3. 前記粘着付与剤が、工程 c) において添加される、実施形態 1 に記載のプロセス。
 - 4. 前記非酸官能性極性モノマーが、塩基官能性極性モノマーである、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のプロセス。
 - 5. 前記塩基官能性モノマーが、アミド官能性モノマーである、実施形態 4 に記載のプロセス。
 - 6. 前記高 T_g コポリマーが、酸官能性モノマー単位を含み、前記低 T_g コポリマー成分のための前記モノマー混合物が、塩基官能性モノマー単位を含み、前記接着剤が、組成物 1 キログラムあたり最低 0.05 モルの酸/塩基対を含む、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のプロセス。 10
 - 7. 前記高 T_g コポリマーが、0.5 重量部未満の塩基性モノマー単位を含み、前記低 T_g コポリマー成分のための前記モノマー混合物前記接着剤が、0.5 重量部未満の酸官能性モノマー単位を含む、実施形態 6 に記載のプロセス。
 - 8. 前記低 T_g コポリマーが、酸官能性モノマー単位を含み、前記高 T_g コポリマー成分が、塩基官能性モノマー単位を含み、組成物 1 キログラムあたり最低 0.05 モルの酸/塩基対を含む、実施形態 4 に記載のプロセス。
 - 9. 前記低 T_g コポリマーが、0.5 重量部未満の塩基性モノマー単位を含み、前記 T_g コポリマー成分が、0.5 重量部未満の酸官能性モノマー単位を含む、実施形態 8 に記載のプロセス。 20
 - 10. 100 重量部の前記低 T_g モノマー混合物及び高 T_g コポリマーに基づいて、0.1 ~ 20 重量部の水素化炭化水素粘着付与剤を含む、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載のプロセス。
 - 11. 100 重量部の低 T_g モノマー混合物及び高 T_g アクリレートコポリマーに基づいて、最大 40 重量部の前記高 T_g コポリマー、及び 60 重量部以上の前記低 T_g モノマー混合物を含む、実施形態 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載のプロセス。
 - 12. 前記高 T_g (メタ)アクリレートコポリマーが、 > 50 の T_g を有する、実施形態 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載のプロセス。 30
 - 13. 前記低 T_g モノマー混合物が、
 - i. 85 ~ 99.5 重量部の (メタ)アクリル酸エステルモノマー、
 - ii. 0.5 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、
 - iii. 1 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、及び
 - iv. 0 ~ 5 部のビニルモノマーを含み、i) ~ iv) の合計が 100 重量部である、実施形態 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載のプロセス。
 - 14. 前記非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーが、塩基官能性モノマーであり、そのモル量が、前記モル量又は前記酸官能性モノマーを超過する、実施形態 13 に記載のプロセス。
 - 15. 前記高 T_g コポリマーが、 40
 - i) 最大 100 重量部の高 T_g (メタ)アクリル酸エステルモノマー単位、
 - ii) 0 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、
 - iii) 0 ~ 50 重量部の任意に低 T_g (メタ)アクリル酸エステルモノマー単位、
 - iv) 0 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 重量部の任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、及び
 - v) 0 ~ 5、好ましくは 1 ~ 5 重量部の任意にビニルモノマー単位を含み、i) ~ v) の合計が 100 重量部である、実施形態 1 ~ 14 のいずれか 1 つに記載のプロセス。
 - 16. 前記非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーが、塩基官能性モノマーであり、そのモル量が、前記酸官能性モノマーのモル量未満である、実施形態 15 に記載のプロセ 50

ス。

17．前記重合された混合物が、裏材とともに共押出される、実施形態1～16のいずれか1つに記載のプロセス。

18．前記重合された混合物が、発泡体裏材とともに共押出される、実施形態17に記載のプロセス。

19．前記高 T_g コポリマーが、断熱バッチ重合プロセスによって調製される、実施形態1～18のいずれか1つに記載のプロセス。

20．前記重合の工程b)が、光重合である、実施形態1～19のいずれか1つに記載のプロセス。

21．前記混合物が、重合前に22で100～10,000cPsの粘度を有する、実施形態1～20のいずれか1つに記載のプロセス。 10

22．前記混合物が、架橋剤を有しない、実施形態1～21のいずれか1つに記載のプロセス。

23．前記重合された組成物が、裏材上へ押出される、実施形態1～22のいずれか1つに記載のプロセス。

24．前記重合された組成物が、発泡体裏材上へ押出される、実施形態1～23のいずれか1つに記載のプロセス。

25．前記組成物1キログラムあたり最低0.05モルの酸ノ塩基対を含む、実施形態1～24のいずれか1つに記載のプロセス。

26．電子ビームで架橋された接着剤組成物であって、 20

a) $M_w > 30kD$ を有する高 T_g コポリマーであって、

i．高 T_g (メタ)アクリル酸エステルモノマー単位、

ii) 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、

iii) 任意に低 T_g (メタ)アクリル酸エステルモノマー単位、

iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、

v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i)～v)の合計が100重量部である、高 T_g コポリマーと、

b) 低 T_g コポリマーであって、

i．低 T_g (メタ)アクリル酸エステルモノマー、

ii．任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii．任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

iv．任意にビニルモノマー、を含み、i)～iv)の合計が100重量部である、低 T_g コポリマーと、 30

c) 水素化炭化水素粘着付与剤と、を含む、接着剤組成物。

27．前記高 T_g コポリマーが、酸官能性モノマー単位を含み、前記低 T_g コポリマーが、塩基性官能性極性モノマー単位を含む、実施形態26に記載の接着剤組成物。

28．前記低 T_g コポリマーが、酸官能性モノマー単位を含み、前記高 T_g コポリマーが、塩基性官能性極性モノマー単位を含む、実施形態26に記載の接着剤組成物。

29．前記高 T_g コポリマーが、主に酸性であり、前記低 T_g コポリマーが、主に塩基性である、実施形態26に記載の接着剤組成物。 40

30．前記高 T_g コポリマーが、1～10重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、及び0.5重量部未満の塩基性モノマーを含有し、前記低 T_g コポリマーが、1～10重量部の塩基官能性エチレン性不飽和極性モノマー、及び0.5重量部未満の酸性モノマーを含む、実施形態29に記載の接着剤組成物。

31．架橋剤を含有しない、実施形態26～30のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

32．前記組成物1キログラムあたり最低0.05モルの酸ノ塩基対を含む、実施形態26～31のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

33．前記組成物1キログラムあたり最低0.05モルの酸ノ塩基対を含む、実施形態26～32のいずれか1つに記載の接着剤組成物。 50

34．前記組成物が、前記高 T_g コポリマー、前記低 T_g コポリマーのためのモノマー混合物を組み合わせること、前記混合物を重合すること、溶融混合工程において前記粘着付与剤を添加すること、前記混合物を溶融押出すること、及び電子ビームによって架橋することによって調製される、実施形態26～33のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

35．前記組成物1キログラムあたり最低0.05モルの酸/塩基対を含む、実施形態26～34のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

36．溶融加工可能な接着剤を調製するためのプロセスであって、

a) $M_w > 30 \text{ kD}$ を有する高 T_g コポリマーであって、

i．高 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー単位、

ii) 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、

iii) 任意に低 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー単位、

iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、

v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i)～v)の合計が100重量部である、高 T_g コポリマーを、

低 T_g コポリマーであって、

i．低 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー、

ii．任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii．任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

iv．任意にビニルモノマー、を含み、i)～iv)の合計が100重量部である、低 T_g コポリマーのためのモノマー混合物中に溶解する工程であって、

及び

水素化炭化水素粘着付与剤と組み合わせる工程と、

b) 前記重合された混合物を溶融押出する工程と、

c) 前記押出物を電子ビーム照射によって架橋する工程と、を含む、プロセス。

37．前記組成物1キログラムあたり最低0.05モルの酸/塩基対を含む、実施形態36に記載の接着剤組成物。

38．架橋された接着剤組成物であって、

a) $M_w > 30 \text{ kD}$ を有する高 T_g コポリマーであって、

i．高 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー単位、

ii) 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、

iii) 任意に低 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー単位、

iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、

v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i)～v)の合計が100重量部である、高 T_g コポリマーを、

b) 低 T_g コポリマーであって、

i．低 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー、

ii．任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii．任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

iv．任意にビニルモノマー、を含み、i)～iv)の合計が100重量部である、低 T_g コポリマーと、

c) 水素化炭化水素粘着付与剤と、を含み、前記組成物が、前記組成物1キログラムあたり最低0.05モルの酸/塩基対を含む、接着剤組成物。

39．前記高 T_g コポリマーが、酸官能性モノマー単位を含み、前記低 T_g コポリマーが、塩基性官能性モノマー単位を含む、実施形態38に記載の接着剤組成物。

40．前記低 T_g コポリマーが、酸官能性モノマー単位を含み、前記高 T_g コポリマーが、塩基性官能性モノマー単位を含む、実施形態38に記載の接着剤組成物。

41．電子ビームによって架橋される、実施形態38～40のいずれか1つに記載の架橋された接着剤組成物。

42．前記高 T_g コポリマーが、主に酸性であり、前記低 T_g コポリマーが、主に塩基性である、実施形態38に記載の接着剤組成物。

43．前記高 T_g コポリマーが、0.5重量部未満の塩基性モノマーを含有し、前記低 T_g コポリマーが、0.5重量部未満の酸性モノマーを含む、実施形態42に記載の接着剤組成物。

44．前記組成物が、前記高 T_g コポリマー、前記低 T_g コポリマーのためのモノマー混合物を組み合わせること、前記混合物を重合すること、熔融混合工程において前記粘着付与剤を添加すること、前記混合物を熔融押出すること、及び電子ビームによって架橋することによって調製される、実施形態38～43のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

45．熔融加工可能な接着剤を調製するためのプロセスであって、

a) $M_w > 30 \text{ kD}$ を有する、高 T_g コポリマーであって、

i．高 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー単位、

ii) 任意に酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、

iii) 任意に低 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー単位、

iv) 任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、

v) 任意にビニルモノマー単位、を含み、i)～v)の合計が100重量部である

、高 T_g コポリマーを、

低 T_g コポリマーであって、

i．低 T_g （メタ）アクリル酸エステルモノマー、

ii．酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii．任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、

iv．任意にビニルモノマー、を含み、i)～iv)の合計が100重量部である

、低 T_g コポリマーのためのモノマー混合物中に溶解する工程であって、

前記混合物が、水素化炭化水素粘着付与剤を任意に含む、工程と、

b) 前記得られた混合物を重合する工程と、

c) 工程a)において存在しない場合、水素化炭化水素粘着付与剤を添加する工程と

、

d) 前記重合された混合物を熔融押出する工程と、

e) 前記押出物を架橋する工程と、を含み、前記組成物が、前記組成物1キログラムあたり最低0.05モルの酸/塩基対を含む、プロセス。

46．前記接着剤が、電子ビームによって架橋される、実施形態45に記載のプロセス

。

47．前記粘着付与剤が、工程a)において存在する、実施形態45に記載のプロセス

。

48．前記粘着付与剤が、工程c)において添加される、実施形態45に記載のプロセス。

49．前記非酸官能性極性モノマーが、塩基官能性極性モノマーである、実施形態45～48のいずれか1つに記載のプロセス。

50．前記塩基官能性モノマーが、アミド官能性モノマーである、実施形態49に記載のプロセス。

51．前記高 T_g コポリマーが、酸官能性モノマー単位、及び0.5重量部未満の塩基性モノマー単位を含み、前記低 T_g コポリマー成分のための前記モノマー混合物が、塩基官能性モノマー単位、及び0.5重量部未満の酸官能性モノマー単位を含む、実施形態45～50のいずれか1つに記載のプロセス。

52．前記接着剤が、前記組成物1キログラムあたり最低0.05モルの酸/塩基対を含む、実施形態45～51のいずれか1つに記載のプロセス。

53．100重量部の前記低 T_g モノマー混合物及び高 T_g コポリマーに基づいて、0.1～20重量部の水素化炭化水素粘着付与剤を含む、実施形態45～52のいずれか1つに記載のプロセス。

54．最大40重量部の高 T_g アクリレートコポリマー、及び60重量部以上の低 T_g モノマー混合物を含む、実施形態45～53のいずれか1つに記載のプロセス。

55．前記高 T_g （メタ）アクリレートコポリマーが、 > 50 の T_g を有する、実施

10

20

30

40

50

形態 45 ~ 54 のいずれか 1 つに記載のプロセス。

56. 前記低 T_g モノマー混合物が、

i. 85 ~ 99.5 重量部の (メタ) アクリル酸エステルモノマー、

ii. 0 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii. 0 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー、及び

iv. 0 ~ 5 部のビニルモノマー、を含み、i) ~ iv) の合計が 100 重量部である、実施形態 45 に記載のプロセス。

57. 前記非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーが、塩基官能性モノマーであり、そのモル量が、前記モル量又は前記酸官能性モノマーを超過する、実施形態 45 ~ 56 のいずれか 1 つに記載のプロセス。

58. 前記高 T_g コポリマーが、

i) 最大 100 重量部の高 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、

ii) 0 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマー単位、

iii) 0 ~ 50 重量部の任意に低 T_g (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位、

iv) 0 ~ 15、好ましくは 1 ~ 5 重量部の任意に非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマー単位、及び

v) 0 ~ 5、好ましくは 1 ~ 5 重量部の任意にビニルモノマー単位、を含み、

i) ~ v) の合計が 100 重量部である、実施形態 45 に記載のプロセス。

59. 前記非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーが、塩基官能性モノマーであり、そのモル量が、前記酸官能性モノマーのモル量未満である、実施形態 57 に記載のプロセス。

60. 前記重合された混合物が、裏材とともに共押出される、実施形態 45 ~ 59 のいずれか 1 つに記載のプロセス。

61. 前記重合された混合物が、発泡体裏材とともに共押出される、実施形態 45 ~ 60 のいずれか 1 つに記載のプロセス。

62. 前記高 T_g コポリマーが、断熱バッチ重合プロセスによって調製される、実施形態 45 ~ 61 のいずれか 1 つに記載のプロセス。

63. 前記重合の工程 b) が、光重合である、実施形態 45 ~ 62 のいずれか 1 つに記載のプロセス。

64. 前記混合物が、重合前に 22 で 100 ~ 10,000 cPs の粘度を有する、実施形態 45 ~ 63 のいずれか 1 つに記載のプロセス。

65. 高 T_g コポリマー及び低 T_g コポリマーを含む実施形態 38 ~ 44 のいずれか 1 つに記載の架橋された接着剤層、並びに裏材層上に水素化炭化水素粘着付与剤を含む、接着剤物品。

66. 前記裏材層が、発泡体裏材層である、実施形態 65 に記載の接着剤物品。

67. 前記裏材の反対の表面上に配置された 2 つの接着剤層を含む、実施形態 66 の接着剤物品。

68. 少なくとも 1 つの剥離ライナを更に含む、実施形態 65 ~ 67 のいずれか 1 つに記載の接着剤物品。

フロントページの続き

- (72)発明者 ワン, シュジュン ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 チェン, ジョン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ジェイコブセン, ジョン アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ウィレット, ペギー エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ヤルツソ, デイヴィッド ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 キム, ソヨン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, フリーモント, ホワイト パーチ テラス 1500
, アpartment 302

審査官 吉岡 沙織

- (56)参考文献 特開2001-131250(JP,A)
特表2006-522856(JP,A)
特開昭52-108459(JP,A)
特表2007-503480(JP,A)
特開2003-292910(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J