

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6243440号
(P6243440)

(45) 発行日 平成29年12月6日(2017.12.6)

(24) 登録日 平成29年11月17日(2017.11.17)

(51) Int.Cl.

C08L 33/06 (2006.01)

F 1

C08L 33/06

請求項の数 1 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2015-542685 (P2015-542685)
(86) (22) 出願日	平成25年11月5日 (2013.11.5)
(65) 公表番号	特表2015-535030 (P2015-535030A)
(43) 公表日	平成27年12月7日 (2015.12.7)
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/068429
(87) 國際公開番号	W02014/078123
(87) 國際公開日	平成26年5月22日 (2014.5.22)
審査請求日	平成28年9月2日 (2016.9.2)
(31) 優先権主張番号	61/728,027
(32) 優先日	平成24年11月19日 (2012.11.19)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/776,907
(32) 優先日	平成25年3月12日 (2013.3.12)
(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】架橋性及び架橋された組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紫外線に曝露された架橋性組成物の反応生成物を含み、

前記架橋性組成物が、

1) a) 100,000ダルトン以上の重量平均分子量を有する第1の(メタ)アクリレート共重合体、及び、b) 100,000ダルトン以上の重量平均分子量を有する第2の(メタ)アクリレート共重合体、を含む、少なくとも2つの異なる(メタ)アクリレート共重合体と、

2) 前記架橋性組成物中の固形分の総重量を基準として少なくとも20重量%に相当する量の粘着付与剤と、を含み、

前記第1の(メタ)アクリレート共重合体が、(i)アルキル(メタ)アクリレートと、(ii)酸性基、又は塩基性基を有する第1の極性単量体と、(iii)第1の単量体混合物中の単量体の総モル数を基準として0から0.3モル%の範囲の量存在し、紫外線に曝露された際には架橋性である芳香族ケトン基を有する、必要により用いられる、UV架橋性単量体と、を含む第1の単量体混合物の、反応生成物であり、

前記第2の(メタ)アクリレート共重合体が、(i)アルキル(メタ)アクリレートと、(ii)第2の極性単量体であって、第1の極性単量体が酸性基を有する場合には塩基性基を有し、第1の極性単量体が塩基性基を有する場合には酸性基を有する第2の極性単量体と、(iii)第2の単量体混合物中の単量体の総モル数を基準として少なくとも1モル%に相当する範囲の量存在し、紫外線に曝露された際には架橋性である芳香族ケトン

10

20

基を有するUV架橋性单量体と、を含む第2の单量体混合物の、反応生成物であり、

キログラムで表した前記(メタ)アクリレート共重合体の総重量を、前記(メタ)アクリレート共重合体中のUV架橋剤の総モル数で割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である、架橋した組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、その開示内容全体が参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許仮出願第61/728027号(2012年11月19日出願)並びに61/776907号(2013年3月12日出願)の利点を請求する。

【0002】

(発明の分野)

架橋性、この架橋性組成物を紫外線に曝露することによって架橋された組成物、これらの組成物を含有する物品、及びそれらの物品を作製する手法を説明する。

【0003】

[背景技術]

感圧性テープは、家庭及び職場の実質上至る所に存在する。最も単純な構成では、感圧性テープは、支持体層、及び支持体層に付与された接着層を含む。感圧テープ協議会によると、感圧接着剤(PSA)は以下の特性を有することが知られている。すなわち、(1)強力かつ永久的な粘着性、(2)指圧以下の接着、(3)被着体に対する充分な保持力、及び(4)被着体からきれいに剥離されるだけの充分な凝集強さ、である。PSAとして良好に機能することが判明している材料としては、必須の粘弾性特性を示し、粘着、剥離接着、及び剪断保持力の所望の均衡をもたらすように設計及び処方された重合体が挙げられる。PSAは、通常は、室温(例えば、20)で粘着性であることを特徴とする。単に粘着性がある、又は表面に接着するだけの材料は、PSA(感圧接着剤)には含まれない。感圧接着剤という用語は更に粘弾性を有している材料を指している。

【0004】

感圧接着剤のこのような要求事項は、A.V.Pocius著Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction,(2nd Ed., Hanser Gardner Publication,Cincinnati, OH)に記載されているように、粘着、接着(剥離強度)、及び凝集力(剪断保持力)を個別に測定する試験によって、一般的には評価される。これらの測定値は共に作用し、PSAを特性評価する際にしばしば用いられる特性を、均衡を取って構成する。

【0005】

感圧接着剤の重要な分類のひとつに(メタ)アクリレート共重合体をエラストマー材として含むものがある。(メタ)アクリレート共重合体は単独、又は粘着付与剤と組み合わせて、望ましい接着性を提供するように使用することができる。粘着付与剤は、例えば、接着剤組成物のレオロジーと順応性を変える、接着剤組成物の表面エネルギーを変える、及び接着剤組成物の溶解プロセス特性を変えるために添加することができる。

【0006】

[概要]

架橋性組成物、架橋された組成物、これらの組成物を含有する物品、及び物品を作製する手法を提供する。架橋性組成物は、2つの異なる(メタ)アクリレート共重合体と粘着付与剤を含有する。少なくとも1つの(メタ)アクリレート共重合体は、紫外線への曝露によって重合体材料内で架橋形成をもたらすベンダント芳香族基を有している。架橋された組成物は感圧接着剤として機能することができる。粘着付与剤が多量に含有されている場合でも、感圧接着剤は典型的に高い凝集力と剪断保持能力を呈する。

【0007】

10

20

30

40

50

第1の態様では、架橋性組成物は1)少なくとも2つの異なる(メタ)アクリレート共重合体と2)粘着付与剤を含有している。(メタ)アクリレート共重合体は、第1の(メタ)アクリレート共重合体と第2の(メタ)アクリレート共重合体を含む。第1の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有する任意のUV架橋性単量体を含む第1の単量体混合物の反応生成物である。第1の単量体混合物の任意のUV架橋性単量体は、第1の単量体混合物の単量体全モルを基準として、0から0.3モル%の範囲の量で存在する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、100,000ダルトンと等しいか、又はそれより大きい重量平均分子量を有する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有するUV架橋性単量体を含む第2の単量体混合物の反応生成物である。第2の単量体混合物のUV架橋性単量体は、第2の単量体混合物の単量体全モルを基準として、少なくとも1モル%に相当する量で存在する。(メタ)アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものと、(メタ)アクリレート共重合体を合成するために使用されたUV架橋性単量体の全モルで割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である。粘着付与剤は、架橋性組成物の固形物の総重量を基準として、少なくとも20重量%に相当する量で存在する。

【0008】

第2の態様では、物品が用意される。物品は、基材と基材に対して隣接するように配置された架橋性組成物のコーティングを含む。架橋性組成物は上記と同じである。

【0009】

第3の態様では、架橋された組成物が用意される。架橋された組成物は紫外線に曝露された架橋性組成物の反応生成物を含む。架橋性組成物は上記と同じである。

【0010】

第4の態様では、物品が提供される。物品は、基材と基材に対して隣接するように配置された架橋された組成物のコーティングを含む。架橋された組成物は紫外線に曝露された架橋性組成物の反応生成物を含む。架橋性組成物は上記と同じである。

【0011】

第5の態様では、物品の製造方法を提供する。この方法は、基材を提供し、基材に近接するように架橋性組成物を配置し、そして架橋性組成物を紫外線に曝露して架橋性組成物を形成する。架橋性組成物は上記と同じである。

【0012】

[詳細な説明]

架橋性組成物、架橋された組成物、これらの組成物を含有する物品、及び物品を作製する手法を提供する。2種類の(メタ)アクリレート共重合体と粘着付与剤を含む、架橋性組成物を使用して、紫外線曝露に際して架橋された組成物を形成する。架橋された組成物は感圧接着剤として機能することができる。架橋性組成物は、ホット・メルト加工法において使用されることに適している。

【0013】

粘着付与剤は多くの既知の感圧接着剤組成物に添加されている。粘着付与剤は感圧接着剤の性能や多能性を改善することが可能であるが、粘着付与剤が多くなるとラジカルをもとにした架橋メカニズムの有効性を低減させことがある。架橋反応が光活性物質(例えば光架橋剤)が紫外線(UV)に曝露されて開始される際に、粘着付与剤によって紫外線が減衰すること、及び重合鎖(例えば、エラストマー材の重合鎖)が架橋できる前に粘着付与剤と架橋性材料が反応することの両方で、有効性が減少することがある。結果として、粘着付与剤の存在によって、接着組成物の凝集力と剪断保持力を著しく減少させる可能性がある。

【0014】

粘着付与剤を含む感圧接着剤組成物の欠陥は、本明細書に規定されている架橋性組成物、及び架橋された組成物によって対処される。架橋性組成物は、第1の(メタ)アクリレート共重合体、複数のUV架橋基を含む第2の(メタ)アクリレート共重合体、及び粘着

10

20

30

40

50

付与剤を含有する。第2の(メタ)アクリレート共重合体の分子量が十分に大きく、かつ十分に多いUV架橋基を有する際には、粘着付与剤が多量に存在する場合でも良好な凝集力と剪断保持力を持つ接着剤を提供できる。有利な点として、架橋性組成物は基材上に架橋性コーティングとしてホット・メルト処理することが可能である。架橋性コーティングは、その後紫外線への曝露によって架橋されたコーティングに変性させることができる。

【0015】

第1の態様では、架橋性組成物は1)少なくとも2つの異なる(メタ)アクリレート共重合体と2)粘着付与剤を含有している。(メタ)アクリレート共重合体は、第1の(メタ)アクリレート共重合体と第2の(メタ)アクリレート共重合体を含む。第1の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有する任意のUV架橋性単量体を含む第1の単量体混合物の反応生成物である。第1の単量体混合物の任意のUV架橋性単量体は、第1の単量体混合物の単量体全モルを基準として、0から0.3モル%の範囲の量で存在する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、100,000ダルトン(100キロダルトン、100kDa、又は100キログラム/モル)と等しいか、又はそれよりも大きい重量平均分子量を有する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有するUV架橋性単量体を含む第2の単量体混合物の反応生成物である。第2の単量体混合物のUV架橋性単量体は、第2の単量体混合物の単量体全モルを基準として、少なくとも1モル%に相当する量で存在する。2種の(メタ)アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものを、(メタ)アクリレート共重合体を合成するために使用されたUV架橋性単量体の全モルで割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である。粘着付与剤は、架橋性組成物の固形物の総重量を基準として、少なくとも20重量%に相当する量で存在する。

10

20

【0016】

本明細書で使用する場合、用語「(メタ)アクリレート」は、メタクリレート、又はアクリレートを指す。多くの実施例では、(メタ)アクリレートはアクリレートである。

【0017】

本明細書では、「高分子材料」と「重合体」という語は、ホモポリマー、コポリマー(共重合体)、ターポリマー、及びその混合物を言及する際に互換的に使用している。「共重合体」という語は、2種類、又はそれ以上の異なる単量体を使用した重合体を指している。粘着付与剤は、本明細書に開示されている(メタ)アクリレート共重合体と比較すると低分子量であり、この文脈では重合体として扱われない。

30

【0018】

用語「及び/又は(及び/若しくは)」が、「A及び/又は(及び/若しくは)B」という表現で使用されるとき、A単独、B単独、又はA及び(若しくは)Bの組み合わせを意味する。

【0019】

用語「の範囲内で」は、範囲内のすべての値、及び範囲両端の値を含むことを意味する。

【0020】

架橋性組成物の第1の(メタ)アクリレート共重合体は、第2の(メタ)アクリレート共重合体の存在下で架橋した際にエラストマー材を形成する。第1の(メタ)アクリレート共重合体は、少なくとも1つのアルキル(メタ)アクリレート単量体を含む第1の単量体混合物の反応生成物である。アルキル基は直鎖(例えば、炭素数1から32、又は炭素数1から20)、分枝状(例えば、炭素数3から32、又は炭素数3から20)、環式(例えば、炭素数3から32、又は炭素数3から20)、又はその組み合わせのどれでもかまわない。

40

【0021】

代表的なアルキル(メタ)アクリレートとして、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリ

50

リレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n - ペンチル(メタ)アクリレート、2 - メチルブチル(メタ)アクリレート、n - ヘキシリ(メタ)アクリレート、シクロヘキシリ(メタ)アクリレート、4 - メチル - 2 - ペンチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシリ(メタ)アクリレート、2 - メチルヘキシリ(メタ)アクリレート、n - オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2 - オクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n - デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、2 - プロピルヘプチル(メタ)アクリレート、イソトリデシル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、2 - オクチルデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、及びヘプタデカニル(メタ)アクリレートを含むが、この限りではない。代表的な分枝状アルキル(メタ)アクリレートのいくつかとして、PCT国際公開第2011/119363号(Clapperr)に記載されている炭素数12から32のゲルベアルコールの(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【0022】

アルキル(メタ)アクリレートの量としては、第1の単量体混合物の単量体の少なくとも75モル%であることが多い。例として、第1の単量体混合物に含まれるアルキル(メタ)アクリレートの量は、第1の単量体混合物の総モル数を基準にして、少なくとも80モル%、少なくとも85モル%、少なくとも90モル%、又は少なくとも95モル%含有してもよい。

【0023】

第1の単量体混合物は、1つ以上の任意の極性単量体を含有する場合が多い。本明細書で使用されるとき、用語「極性単量体」は、単一のエチレン性不飽和基及び極性基を有する単量体を意味する。極性基は、多くの場合、ヒドロキシリ基、酸性基、1級アミド基、2級アミド基、3級アミド基、アミノ基、又はエーテル基(すなわち、少なくとも1つの、式-R-O-R-(式中、各Rは1~4個の炭素原子を有するアルキレンである)であるアルキレン-オキシ-アルキレン基を含む基)である。極性基は塩の形態でもかまわない。例えば、酸性基はアニオンの形態で、かつカチオン性の対イオンを有することができる。多くの実施形態でカチオン性対イオンは、アルカリ金属イオン(例えば、ナトリウム、カリウム、又はリチウムイオン)、アルカリ土類イオン(例えば、カルシウム、マグネシウム、又はストロンチウムイオン)、アンモニウムイオン、又は1つ以上のアルキル基又はアリール基で置換されたアンモニウムイオンである。種々のアミド基、又はアミノ基は、カチオンの形態をとることが可能で、かつアニオン性の対イオンを有することができる。多くの実施形態で、アニオン性対イオンは、ハロゲン、アセテート、ギ酸、硫酸、リン酸、又はそれに類するものである。

【0024】

代表的なヒドロキシリ基を持つ極性単量体として、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、及び4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート)、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド又は3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド)、エトキシ化ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(例えば、CD570、CD571、及びCD572の商品名でSartomer(Exton, PA, USA)社から入手可能な単量体)、及びアリルオキシ置換ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば、2 - ヒドロキシ - 2 - フェノキシプロピル(メタ)アクリレート)などが含まれるが、この限りではない。

【0025】

代表的な酸性基を持つ単量体として、例えばカルボン酸単量体、ホスホン酸単量体、スルホン酸単量体、それらの塩、又はそれらの組み合わせを挙げることができる。代表的な酸性単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラ

10

20

30

40

50

コン酸、マレイン酸、オレイン酸、 - カルボキシエチルアクリレート、2 - (メタ) アクリルアミドエタンスルホン酸、2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びこれらの系統が挙げられるが、これらに限定されない。多くの実施形態では、極性単量体は(メタ)アクリル酸である。

【0026】

1級アミド基を有する代表的な極性単量体には(メタ)アクリルアミドが含まれる。2級アミド基を有する代表的な極性単量体として、N - メチル(メタ)アクリルアミド、N - エチル(メタ)アクリルアミド、N - イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N - tert - オクチル(メタ)アクリルアミド、又はN - オクチル(メタ)アクリルアミドなどのN - アルキル(メタ)アクリルアミドが挙げられるが、これらに限定されない。3級アミド基を有する代表的な極性単量体としては、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニル - 2 - ピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリン、並びにN , N - ジアルキル(メタ)アクリルアミド、例えばN , N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N , N - ジエチル(メタ)アクリルアミド、N , N - ジプロピル(メタ)アクリルアミド、及びN , N - ジブチル(メタ)アクリルアミドが挙げられるが、これらに限定されない。
10

【0027】

アミノ基を有する極性単量体として、種々のN , N - ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、及びN , N - ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。例としては、N , N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N , N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N , N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N , N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N , N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N , N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N , N - ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、及びN , N - ジエチルアミノプロピルアクリルアミドが挙げられるが、これらに限定されない。
20

【0028】

エーテル基を有する代表的な極性単量体としては、エ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)アクリレート、及び2 - エトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシリ化アルキル(メタ)アクリレート、並びに、ポリ(エチレンオキシド)(メタ)アクリレート、及びポリ(プロピレンオキシド)(メタ)アクリレートなどのポリ(アルキレンオキシド)(メタ)アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。ポリ(アルキレンオキシド)アクリレートは、しばしばポリ(アルキレングリコール)(メタ)アクリレートと呼ばれる。これらの単量体は、ヒドロキシリ基又はアルコキシ基などの任意の好適な末端基を有してもかまわない。例えば、末端基がメトキシ基である場合、単量体は、メトキシポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレートと呼ぶことができる。
30

【0029】

多くの実施形態では、第1の単量体混合物は酸性基、又は塩基性基を有する極性単量体を含む。塩基性基を有する単量体は、しばしば1級アミド基、2級アミド基、又はアミノ基を有する、窒素含有単量体であることが多い。

【0030】

極性単量体は、架橋された組成物(例えば、架橋された組成物のコーティング)の基材への接着性を高め、かつ架橋された組成物の凝集力を高めるよう、しばしば第1の単量体混合物に含まれる。使用する場合には、極性単量体は第1の単量体混合物の単量体の総モル数を基準にして最大25モル%の量とする。多くの実施形態では、極性単量体は第1の単量体混合物の総モル数を基準にして最大20モル%、15モル%、又は10モル%の量含まれる。第1の単量体混合物は、少なくとも1モル%、少なくとも2モル%、少なくとも3モル%、少なくとも4モル%、又は少なくとも5モル%の極性単量体を含有することがある。例として、極性単量体は、第1の単量体混合物の総モル数を基準にして、0から25モル%の範囲、1から25モル%の範囲、1から20モル%の範囲、1から15モル%の範囲、1から10モル%の範囲、又は2から10モル%の範囲で存在してもよい。
40
50

【0031】

第1の単量体混合物の単量体と親和性のある（例えば、相溶性のある）任意の他の単量体を含むことができる。他の単量体の例として、種々のアリール（メタ）アクリレート（例えば、フェニル（メタ）アクリレート）、ビニルエーテル、ビニルエステル（例えば、酢酸ビニル）、オレフィン性単量体（例えば、エチレンプロピレン、又はブチレン）、スチレン、スチレン誘導体（例えば、アルファ-メチルスチレン）、及びこれらの系統が挙げられる。更に他の単量体の例として、アリール置換アルキル（メタ）アクリレート又は2-ビフェニルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及び2-フェノキシエチル（メタ）アクリレートといった、アルコキシ置換アルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。多くの実施例では、（メタ）アクリレートはアクリレートである。第1の単量体混合物には通常は複数の（メタ）アクリロイル基、又は複数のビニル基を有する単量体は一般的には含まれない。10

【0032】

第1の単量体混合物は、必要に応じて、紫外線に曝露した際に架橋することができる芳香族基を有するUV架橋性単量体を含むことができる。この芳香族基はしばしば芳香族ケトン基である。紫外線に曝露されたとき、芳香族基は、他の高分子鎖、又は同じ高分子鎖の他の部分から水素原子を引き抜くことができる。この引き抜きによって、高分子鎖同士の、又は高分子鎖内での架橋が起こる。架橋性の芳香族基はしばしば芳香族ケトン基である。多くの実施形態では、芳香族基は、ベンゾフェノンの誘導体（すなわち、ベンゾフェノン含有基）である。すなわち、UV架橋性単量体は多くの場合、ベンゾフェノン系単量体である。UV架橋性単量体は、4-(メタ)アクリルオイルオキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリルオイルオキシエトキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリルオイルオキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリルオイルオキシ-4'-プロモベンゾフェノン、4-(メタ)アクリルオイルオキシエトキシ-4'-プロモベンゾフェノン及びこれらの系統が挙げられるが、これらに限定されない。20

【0033】

UV架橋性単量体は、第1の単量体混合物に、単量体の総モル数を基準にして最大0.3モル%（すなわち0から0.3モル%）存在することが多い。この量は重合反応が紫外線照射によって開始される場合には限定されることが多い。すなわち、UV架橋性単量体は、重合反応中に好ましくないゲル化を起こすことがある。いくつかの例では、UV架橋性単量体は、第1の単量体混合物の総モル数を基準にして、最大0.2モル%、最大0.1モル%、又は最大0.05モル%存在してもよい。30

【0034】

第1の単量体混合物は、75から100モル%のアルキル（メタ）アクリレート、0から25モル%の極性単量体、及び0から0.3モル%のUV架橋性単量体を含むものがある。いくつかの例では、第1の単量体混合物は、75から99モル%のアルキル（メタ）アクリレート、1から25モル%の極性単量体、及び0から0.3モル%のUV架橋性単量体を含む。また他の例では、第1の単量体混合物は、85から99モル%のアルキル（メタ）アクリレート、1から15モル%の極性単量体、及び0から0.3モル%のUV架橋性単量体を含む。更に他の例として、第1の単量体混合物は、90から99モル%のアルキル（メタ）アクリレート、1から10モル%の極性単量体、及び0から0.3モル%のUV架橋性単量体を含む。これらの量は第1の単量体混合物の総モル数を基にしている。40

【0035】

第1の単量体混合物に加えて、第1の（メタ）アクリレート共重合体を調製するのに用いられる第1の反応混合物は、一般的に重合を開始するフリーラジカル反応開始剤を含んでいる。フリーラジカル重合開始剤は、光開始剤、熱反応開始剤、又はその両方であってよい。熱反応開始剤としては、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)であるVAZO 67、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)であるVAZO 64、50 2

, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルペントンニトリル)であるVAZO 52、及び1, 1' - アゾビス(シクロヘキセンカルボニトリル)であるVAZO 88を含む、商品名VAZOでE. I. DuPont de Nemours Co. (Wilmington, DE, USA)から市販されているもの等の種々のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化シクロヘキサン、過酸化ラウロイル、ジ-tert-過酸化アミル、tert-ブチル過酸化ベンゾエート、過酸化ジクミル、及び商品名LUPERSOLでAtofina Chemical, Inc. (Philadelphia, PA)から市販されている過酸化物(例えば、2, 5 - ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2, 5 - ジメチルヘキサンであるLUPERSOL 101、及び2, 5 - ジメチル-2, 5 - ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3 - ヘキシンであるLUPERSOL 130)、tert-アミルヒドロペルオキシド、及びtert-ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド、並びにこれらの混合物等の種々の過酸化物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0036】

多くの実施形態において、光開始剤が使用される。いくつかの代表的な光開始剤は、ベンゾインエーテル(例えば、ベンゾインメチルエーテル、若しくはベンゾインイソプロピルエーテル)又は置換ベンゾインエーテル(例えば、アニソインメチルエーテル)である。他の光開始剤の例として、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン又は2, 2 - ジメトキシ-2 - フェニルアセトフェノン(BASF Corp. (米国、NJ、Florham Park)から商品名IRGACURE 651で、又はSartomer (米国、PA、Exton)から商品名ESACURE KB-1で市販されている)などの置換アセトフェノンがある。更に別の代表的な光開始剤は、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ライドなどの芳香族スルホニルクロライド、及び、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)オキシムなどの光活性オキシムである。他の好適な光開始剤として、(商品名IRGACURE 184として市販されている)1 - ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン、(商品名IRGACURE 819として市販されている)ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルフオスフィンオキサイド、(商品名IRGACURE 2959として市販されている)1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2 - ヒドロキシ-2 - メチル-1 - プロパン-1 - オン、(商品名IGUNACURE 369として市販されている)]2 - ベンジル-2 - ジメチルアミノ-1 - (4 - モルフォリノフェニル)ブタノン、(商品名IGUNACURE 907として市販されている)2 - メチル-1 - [4 - (メチルチオ)フェニル]-2 - モルフォリノプロパン-1 - オン、及び(商品名DAROCUR 1173としてCiba Speciality Chemicals Corp. (Tarrytown, NY, USA)から市販されている)2 - ヒドロキシ-2 - メチル-1 - フェニル]プロパン-1 - オンが挙げられる。

【0037】

第1の反応混合物は必要に応じて、得られる(メタ)アクリレート共重合体の分子量を制御するために更に連鎖移動剤を含んでもよい。使用できる連鎖移動剤の例として、4臭化炭素、アルコール(例えば、エタノール、及びイソプロパノール)、メルカプタン、又はチオール(例えば、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン、エタンチオール、イソオクチルチオグリコレート、2 - エチルヘキシルチオグリコレート、2 - エチルヘキシリメルカブトプロピオネート、エチレングリコールビスチオグリコレート)、及びそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。連鎖移動剤を使用する場合には、重合性混合物は、単量体の総重量を基準にして、連鎖移動剤を最大0.5重量%含んでもよい。例えば、第1の反応混合物は0.005から0.5重量%、0.01から0.5重量%、0.01から0.2重量%、又は0.01から0.1重量%の連鎖移動剤を含んでもよい。

【0038】

10

20

30

30

40

40

50

有機溶媒の存在の有無にかかわらず、第1の反応混合物の重合反応を行うことができる。重合可能な混合物中に有機溶媒が含まれる場合、その量は、しばしば所望の粘度を提供するように選択される。適切な有機溶媒の例としては、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、ヘプタン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、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が挙げられるがこれに限定されない。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。多くの実施形態においては、有機溶媒はほとんど存在しないか、全く使用しないで、重合を実施する。すなわち、第1の反応混合物は有機溶媒を含まないか、最小限の量しか含まない。使用する際には、有機溶媒は第1の反応混合物の総重量を基準にして、10重量%未満、5重量%未満、4重量%未満、3重量%未満、2重量%未満、又は1重量%未満の量で存在する。使用された場合には、有機溶媒は重合反応の終了時に一般的には取り除かれる。

【0039】

(メタ)アクリレート共重合体を生成する既知のどの手法を使用しても良いが、いくつかの実施形態では、後に取り除かれる必要のある有機溶媒の使用を最小限とすることが好みしい。好適な手法として、酸素を取り除くためにバージされた高分子パウチ内で、第1の(メタ)アクリレートを生成するものがある。この手法は、米国特許第5,804,610号(Hamer et al.)及び第6,294,249号(Hamer et al.)に更に記載されているが、ホット・メルト加工法を用いて、第1の(メタ)アクリレート共重合体を逐次的に架橋性組成物の他の構成要素と組み合わされる際に特に有利である。

【0040】

この重合方法では、第1の反応混合物の存在下で溶解せず、かつ紫外線を透過することができる封止材料(例えば、高分子パウチ)内に、第1の反応混合物の種々の構成要素を封止することができる。封止材料は、融点が、第1の(メタ)アクリレート共重合体が流動性を持つ温度であるか、又は処理温度以下であるものが選択される。封止材料は融点がしばしば200以下、175以下、又は150以下である。封止材料はしばしばエチレン-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、又はイオノマー材料からなる可撓性熱可塑性高分子フィルムで作製されている。高分子フィルムはしばしば少なくとも0.01ミリメートル、少なくとも0.02ミリメートル、又は少なくとも0.03ミリメートルの厚さを有する。厚さはしばしば最大0.30ミリメートル、最大0.25ミリメートル、最大0.20ミリメートル、最大0.15ミリメートル、又は最大0.10ミリメートルである。架橋性組成物に加わる封止材料の量を最小限にするために、より薄いフィルムがしばしば求められる。封止材料の量は、一般的には、封止材料と第1の反応混合物を合わせた総重量の少なくとも0.5重量%である。例えば、この量はしばしば少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、又は少なくとも3重量%の場合もある。量は、封止材料と第1の反応混合物の総重量を基準として、最大20重量%、最大15重量%、最大10重量%、又は最大5重量%としてもよい。いくつかの実施形態では、量は、封止材料と第1の反応混合液の総重量を基準として1から20重量%、1から10重量%、又は2から10重量%の範囲内にあってもよい。

【0041】

封止材料はしばしば2枚の熱可塑性樹脂フィルムの下部、及び両方の横の端を熱封止されたものからなる高分子パウチの形態をしている。第1の反応混合物は高分子パウチ内に配置され、高分子パウチの上部にわたって熱封止することで、反応混合物を完全に封入することができる。高分子パウチを封止する前に、できるだけ空気を取り除いておくことが一般的には望ましい。少量の空気は、その量が重合反応に実質的に抵触しない限り、問題ない。

【0042】

第1の反応混合物の重合は紫外線に曝露した際に起こる。適した紫外線源はしばしば、発光スペクトルの少なくとも60%、少なくとも65%、少なくとも70%、又は少なく

10

20

30

40

50

とも 75 % が 280 から 400 ナノメートルの領域にあり、かつ 0.1 から 25 mW / cm² の範囲内の強度を有している。反応混合液の温度はしばしば、封止された高分子パウチを、5 から 50 の範囲、5 から 40 の範囲、5 から 30 の範囲、又は 5 から 20 の範囲に調整された水浴、又は熱交換液体に浸すことによって制御される。

【0043】

重合反応の結果得られる生成物は、ランダム共重合体である、第 1 の (メタ) アクリレート共重合体である。この高分子物質は重量平均分子量がしばしば、少なくとも 100,000 ダルトン、少なくとも 200,000 ダルトン、少なくとも 300,000 ダルトン、少なくとも 400,000 ダルトン、少なくとも 500,000 ダルトン、又は少なくとも 600,000 ダルトンと等しい。重量平均分子量は最大 2,000,000 ダルトン、最大 1,500,000 ダルトン、又は最大 1,000,000 ダルトンであってもよい。重量平均分子量は第 1 の反応混合物に含有される連鎖移動剤の量を変化させることで、変えることができる。10

【0044】

第 1 の (メタ) アクリレート共重合体は、一般的にガラス転移温度が 20 以下、10 以下、0 以下、-10 以下、-20 以下、-30 以下、-40 以下、又は -50 以下である。ガラス転移温度は示差走査熱量計を用いて測定することができる。

【0045】

架橋性組成物内の第 1 の (メタ) アクリレート共重合体の量はしばしば、(メタ) アクリレート共重合体の総重量 (例えば、第 1 の (メタ) アクリレート共重合体の量と第 2 の (メタ) アクリレート共重合体の量の和) を基準として、80 から 98 重量 % となるようになる。例えば、架橋性組成物は、少なくとも 80 重量 %、少なくとも 85 重量 %、少なくとも 90 重量 %、又は少なくとも 95 重量 % の第 1 の (メタ) アクリレート共重合体を含んでもよい。第 1 の (メタ) アクリレート共重合体の量は、架橋性組成物内の (メタ) アクリレート共重合体の総重量を基準として、最大 98 重量 %、最大 97 重量 %、最大 96 重量 %、最大 95 重量 %、最大 94 重量 %、最大 93 重量 %、最大 92 重量 %、最大 91 重量 % 又は最大 90 重量 % であってもよい。20

【0046】

第 1 の (メタ) アクリレート共重合体に加えて、架橋性組成物は、第 1 の (メタ) アクリレート共重合体と組成の異なる第 2 の (メタ) アクリレート共重合体を更に含有する。特に、第 2 の (メタ) アクリレート共重合体は、(1) アルキル (メタ) アクリレート、置換アルキル (メタ) アクリレート、又はそれらの混合物、に加えて (2) 紫外線によって架橋する芳香族基を有する UV 架橋性単量体を含有する第 2 の単量体混合物の反応組成物である。前記 UV 架橋性単量体は、第 2 の単量体混合物の単量体の総モル数を基準として、少なくとも 1 モル % に相当する量で存在する。30

【0047】

第 2 の単量体混合物に適したアルキル (メタ) アクリレートは、上記の第 1 の単量体混合物で使用されるものと同じである。第 2 の単量体混合物は、第 2 の単量体混合物の単量体の総モル数を基準としたときに、アルキル (メタ) アクリレートを最大 99 モル % 含んでもかまわない。例えば、第 2 の単量体混合物は、最大 98 モル %、最大 95 モル %、最大 90 モル %、最大 85 モル %、最大 80 モル %、又は最大 75 モル % のアルキル (メタ) アクリレートを含有してもよい。40

【0048】

第 2 の単量体混合物の UV 架橋性単量体は、上記の第 1 の単量体混合物の任意の単量体と同じである。第 1 の (メタ) アクリレート共重合体に UV 架橋性単量体が含まれている場合でも、第 2 の (メタ) アクリレート単量体にはそれより多い量存在する。より具体的には、UV 架橋性単量体は、第 2 の単量体混合物の単量体の総モル数を基準として、少なくとも 1 モル % に相当する量で存在する。例えば、UV 架橋性単量体は第 2 の単量体混合物中の単量体の総モル数を基準として、少なくとも 2 モル %、少なくとも 3 モル %、少なくとも 4 モル %、又は少なくとも 5 モル % 存在してもよい。UV 架橋性単量体の量は、第50

2の単量体混合物の総モル数を基準にして、最大10モル%又はそれ以上、最大8モル%、又は最大6モル%存在してもよい。いくつかの実施形態では、UV架橋性単量体の量は、第2の単量体混合物の単量体の総モル数を基準として、1から10モル%の範囲、2から10モル%の範囲、3から10モル%の範囲、4から10モル%の範囲、又は5から10モル%の範囲にある。

【0049】

UV架橋性単量体は、紫外線に曝露した際に光架橋剤として機能する芳香族架橋性基を有する。芳香族基はしばしば、ベンゾフェノン誘導体のような芳香族ケトン基であり、他の高分子鎖や、同じ高分子鎖の別の部分から水素原子を抜き取ることができる。第2の(メタ)アクリレート共重合体が第1の(メタ)アクリレート共重合体の存在下で紫外線に曝露された場合、この水素の引き抜きは第1の(メタ)アクリレート化合物との架橋を起こし、かつエラストマー材を生成する。UV架橋性単量体の例として、4-(メタ)アクリルオイルオキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリルオイルオキシエトキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリルオイルオキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリルオイルオキシエトキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリルオイルオキシエトキシ-4'-ブロモベンゾフェノン、4-(メタ)アクリルオイルオキシエトキシ-4'-ブロモベンゾフェノン及びこれらの系統のベンゾフェノンを含む単量体が挙げられるが、これらに限定されない。

【0050】

アルキル(メタ)アクリレートとUV架橋性単量体に加えて、第2の単量体混合物は、上記の第1の単量体混合物において示された単量体を適宜含むことができる。例えば、第2の単量体混合物は極性単量体を含むことができる。第1の単量体混合物で使用を記述した極性単量体はどれでも第2の単量体混合物に使用できる。使用する場合には、極性単量体は第2の単量体混合物の単量体の総モル数を基準にして最大25モル%の量まで可能である。多くの実施形態では、極性単量体は第2の単量体混合物の総モル数を基準にして最大20モル%、15モル%、又は10モル%の量含まれる。第2の単量体混合物は、しばしば、少なくとも1モル%、少なくとも2モル%、少なくとも3モル%、少なくとも4モル%、又は少なくとも5モル%の極性単量体を含有する。例として、極性単量体は、第2の単量体混合物の総モル数を基準にして、0から25モル%の範囲、1から25モル%の範囲、1から20モル%の範囲、1から15モル%の範囲、1から10モル%の範囲、又は2から10モル%の範囲で存在してもよい。

【0051】

多くの実施形態では、第2の単量体混合物は酸性基、又は塩基性基を有する極性単量体を含む。塩基性基を有する単量体は、しばしば1級アミド基、2級アミド基、又はアミノ基を有する、窒素含有単量体である。

【0052】

いくつかの実施形態では、第1の(メタ)アクリレート共重合体及び第2の(メタ)アクリレート共重合体において相補的極性単量体を使用することが有利である。例えば、第1の単量体混合物に酸性基を有する単量体を含ませる一方で、第2の単量体混合物には塩基性基を有する単量体を含有させることができる。反対に、第1の単量体混合物に塩基性基を有する単量体を含ませる一方で、第2の単量体混合物には酸性基を有する単量体を含有させることができる。いくつかの実施形態では、酸性基を持つ極性単量体は(メタ)アクリル酸単量体であり、かつ塩基性基を持つ極性単量体はアミド、又はアミノ基を有する。このような相補的極性単量体が存在することで、2つの(メタ)アクリレート共重合体間の相互作用を増加させ、第2の(メタ)アクリレート共重合体による効果的な第1の(メタ)アクリレート共重合体の架橋が促進される。更に、相補的極性単量体が存在することによって、2つの(メタ)アクリレート共重合体間の誘因的相互作用(酸塩基の又は水素結合の相互作用)によって、架橋された組成物の凝集力を高められる。

【0053】

第2の単量体混合物の単量体と親和性のある(例えば、相溶性のある)単量体を含むこ

10

20

30

40

50

とができる。他の種々の単量体の例として、アリール(メタ)アクリレート(例えば、フェニル(メタ)アクリレート)、ビニルエーテル、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル)、オレフィン性単量体(例えば、エチレンプロピレン、又はブチレン)、スチレン、スチレン誘導体(例えば、アルファ-メチルスチレン)、及びこれらの系統が挙げられる。第2の単量体混合物には通常は複数の(メタ)アクリロイル基、又は複数のビニル基を有する単量体は含まれない。更に他の単量体の例として、アリール置換アルキル(メタ)アクリレート又は2-ビフェニルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、及び2-フェノキシエチル(メタ)アクリレートといった、アルコキシ置換アルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。多くの実施例では、(メタ)アクリレートはアクリレートである。第1の単量体混合物には通常は複数の(メタ)アクリロイル基、又は複数のビニル基を有する単量体は含まれない。

【0054】

代表的な第2の単量体混合物は第2の単量体混合物に含まれる単量体の総モル数を基準として最大99モル%のアルキル(メタ)アクリレート、及び少なくとも1モル%のUV架橋単量体を含む。例えば、第2の単量体混合物は最大99モル%のアルキル(メタ)アクリレート、及び1から10モル%のUV架橋単量体含有することができる。更により具体的な例として、第2の単量体混合物は、65から99モル%のアルキル(メタ)アクリレート、1から10モル%のUV架橋性単量体、及び0から25モル%の極性単量体を含む。

【0055】

他の代表的な第2の単量体混合物は第2の単量体混合物に含まれる単量体の総モル数を基準として最大98モル%のアルキル(メタ)アクリレート、少なくとも1モル%の極性単量体、及び少なくとも1モル%の架橋性単量体を含む。更により具体的な例として、第2の単量体混合物は、65から98モル%のアルキル(メタ)アクリレート、1から25モル%の極性単量体、及び1から10モル%の架橋性単量体を含む。より更により具体的な例として、第2の単量体混合物は、75から98モル%のアルキル(メタ)アクリレート、1から15モル%の極性単量体、及び1から10モル%の架橋性単量体を含む。より更により具体的な例として、第2の単量体混合物は、80から97モル%のアルキル(メタ)アクリレート、1から10モル%の極性単量体、及び2から10モル%の架橋性単量体を含む。

【0056】

第2の単量体混合物から第2の(メタ)アクリレート共重合体を重合させるために、第2の反応混合物を調製する。第2の反応混合物は一般的に第2の単量体混合物にフリーラジカル反応開始剤を加えたものを含む。第1の(メタ)アクリレート共重合体が存在しない状態での第2の(メタ)アクリレート共重合体の早すぎる架橋を阻止するために、フリーラジカル反応開始剤は一般的に光開始剤よりも熱反応開始剤が選択される。すなわち、熱反応開始剤を用いて、未反応の架橋性基を持つ第2の(メタ)アクリレート共重合体を形成する。未反応の架橋性基は次に第1の(メタ)アクリレート共重合体存在下で紫外線に曝露した際に反応する。第1の反応混合物における使用の際に記載した熱反応開始剤、又はそれら熱反応開始剤の組み合わせのいずれも第2の反応混合物に使用することが可能である。熱反応開始剤はしばしばアゾ系化合物、過酸化物化合物、又はこれら化合物の1つ以上の混合物のいずれかである。

【0057】

他の構成要素を第2の反応混合物に添加して、第2の(メタ)アクリレート共重合体を生成することもできる。いくつかの実施形態では、第1の反応混合物での使用に際して上記に記述したような連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤の量は、単量体の総重量を基準として、最大3重量%、最大2重量%、最大1重量%、又は最大0.5重量%としてもよい。例えば、第2の反応混合物は0.005から3重量%、0.01から3重量%、0.01から3重量%、0.01から2重量%、又は0.01から1重量%の連鎖移動剤を含んでよい。

【0058】

10

20

30

40

50

更に、好ましければ、第2の反応混合物の粘性率を制御するために、有機溶媒を添加してもよい。多くの実施形態では、有機溶媒は存在しないか（すなわち第2の反応混合物に有機溶媒が含まれない）又は、最小限の量しか有機溶媒は添加されない。有機溶媒の量は一般的に第2の反応混合物の10重量%以下、8重量%以下、5重量%以下、3重量%以下、又は1重量%以下である。第2の反応混合物に使用された有機溶媒は、一般的には、重合反応の終了後取り除かれる。好適な有機溶媒は、第1の反応混合物に使用するために上記に記述したものを含む。

【0059】

第2の反応混合物の重合は、適した方法であればどのようなものでもよい。重合は単一工程でも、又は複数の工程でも実施してよい。すなわち、単量体のすべて、若しくは一部、並びに／又は熱反応開始剤を適した反応槽に導入し、重合してよい。いくつかの実施形態では、最初に単量体及び熱反応開始剤を導入して、部分的に重合を行う。重合は残りの単量体及び／又は熱反応開始剤を添加した後、完了する。複数の重合過程を経ることで、重合生成物の多分散性を抑制することができ（例えば、低分子量の鎖の量を低減できる）、反応の熱の発生を最小限にする、又は制御することを可能にし、かつ重合の過程で反応に寄与する単量体の種類と量を調整することを可能にする。いくつかの実施形態では、第2の（メタ）アクリレート共重合体に米国特許第5,986,011号（Elliott et al.）及び第5,637,646号（Elliott）に記載されている断熱的工程を使用してもかまわない。

【0060】

ランダム共重合体である、第2の（メタ）アクリレート共重合体の重量平均分子量は100,000ダルトンより大きいか、又は等しい。いくつかの実施形態では、重量平均分子量は、200,000ダルトンより大きいか、若しくは等しい、400,000ダルトンより大きいか、若しくは等しい、500,000ダルトンより大きいか、若しくは等しい、550,000ダルトンより大きいか、若しくは等しい、又は600,000ダルトンより大きいか、若しくは等しい、650,000ダルトンより大きいか、若しくは等しい。平均分子量はしばしば最大2,000,000ダルトン、最大1,500,000ダルトン、最大1,000,000ダルトン、又は最大900,000ダルトンであってもよい。

【0061】

架橋性組成物内の第2の（メタ）アクリレート共重合体の量はしばしば、（メタ）アクリレート共重合体の総重量（例えば、第1の（メタ）アクリレート共重合体の重量と第2の（メタ）アクリレート共重合体の重量の和）を基準として、2から20重量%の範囲となるようにする。例えば、架橋性組成物は、少なくとも2重量%、少なくとも4重量%、少なくとも6重量%、少なくとも8重量%、又は少なくとも10重量%の第2の（メタ）アクリレート共重合体を含んでもよい。第2の（メタ）アクリレート共重合体の量は、架橋性組成物内の（メタ）アクリレート共重合体の総重量を基準として、最大20重量%、最大18重量%、最大16重量%、最大14重量%、又は最大12重量%であってもよい。

【0062】

（メタ）アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものを、（メタ）アクリレート共重合体を合成するために使用されたUV架橋性単量体の全モルで割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である。別の言い方をすれば、第1の（メタ）アクリレート共重合体の重量、及び第2の（メタ）アクリレート共重合体の重量を足した総重量を、第1の（メタ）アクリレート共重合体、及び第2の（メタ）アクリレート共重合体を生成するために使用されたUV架橋単量体の総モル数の和で割ったものは1モルあたり150キログラム以下である。これは（メタ）アクリレート共重合体の架橋密度の逆数である。この値が小さいほど、架橋の量が大きくなる。架橋の量が大きいほど、凝集力を増大させる効果がある。この値は、しばしば、1モルあたり140キログラム以下、1モルあたり130キログラム以下、1モル当たり120キログラム以下、1モルあたり11

10

20

30

40

50

0 キログラム以下、1 モルあたり 100 キログラム以下、1 モルあたり 90 キログラム以下、又は 1 モルあたり 80 キログラム以下である。

【 0063 】

第 1 の (メタ) アクリレート共重合体と第 2 の (メタ) アクリレート共重合体に加えて、架橋性組成物も粘着付与剤を含有している。一般的に、粘着付与剤は 2 つの (メタ) アクリレート共重合体と混和性があるように選択される。固体又は液体粘着付与剤のいずれかを使用してよい。固体粘着付与剤は、一般には、10,000 グラム / モル以下の数平均分子量 (Mn)、及び約 70 を超える軟化点を有する。液体粘着付与剤は、約 0 ~ 約 70 の軟化点を有する粘稠な物質である。

【 0064 】

適切な粘着付与樹脂としては、ロジン酸及びそれらの誘導体（例えば、ロジンエステル）などのロジン系樹脂；ポリテルペン（例えば、ピネン系樹脂、ピネン系樹脂、及びリモネン系樹脂）及び芳香族修飾ポリテルペン樹脂（例えば、フェノール修飾ポリテルペン樹脂）などのテルペン樹脂；クマロン - インデン樹脂；並びに C5 - 系炭化水素樹脂、C9 - 系炭化水素樹脂、C5 / C9 - 系炭化水素樹脂、及びジシクロペニタジエン系樹脂などの石油系炭化水素樹脂が挙げられる。添加される場合、これらの粘着付与樹脂は、それらの感圧接着剤組成物への色の寄与を低下するために、水素添加することができる。所望する場合、様々な粘着付与剤の組み合わせを使用することができる。多くの実施形態では、粘着付与剤はロジンエステル、又はロジンエステルを含有する。

【 0065 】

ロジンエステルである粘着付与剤は、様々なロジン酸及びアルコールの反応生成物である。これらとしては、ロジン酸のメチルエステル、ロジン酸のトリエチレングリコールエ斯特ル、ロジン酸のグリセロールエ斯特ル、及びロジン酸のペニタエリスリトールエ斯特ルが挙げられるがこれに限定されない。これらのロジンエ斯特ルは、安定性を改善し、かつそれらの感圧接着剤組成物への色貢献を低減するために、部分的に又は完全に水素添加することができる。ロジン樹脂粘着付与剤は、例えば、Eastman Chemical Company (Kingsport, TN, USA) から商品名 PERMALYN 、 STAYBELITE 、及び FORAL で、並びに Newport Industries (London, England) から商品名 NUROZ 及び NUTAC で市販されている。完全に水素添加されたロジン樹脂は、例えば、Eastman Chemical Company から商品名 FORAL AX-E で市販されている。部分的に水素添加ロジン樹脂は、例えば、Eastman Chemical Company から商品名 STAYBELITE-E で市販されている。

【 0066 】

炭化水素樹脂である粘着付与剤は、様々な石油系原材料から調製することができる。これらの原材料は、脂肪族炭化水素（主として、トランス - 1,3 - ペンタジエン、シス - 1,3 - ペンタジエン、2 - メチル - 2 - ブテン、ジシクロペニタジエン、シクロペニタジエン、及びシクロペニテンの混合物などとして存在するいくつかの他の単量体を含む C5 单量体）、芳香族炭化水素（主として、ビニルトルエン、ジシクロペニタジエン、インデン、メチルスチレン、スチレン、及びメチルインデンの混合物などとして存在するいくつかの他の単量体を含む C9 单量体）、又はこれらの混合物とすることができる。C5 单量体に由来する粘着付与剤は、C5 系 (C5-based) 炭化水素樹脂と呼ばれる一方で、C9 单量体に由来するものは、C9 系炭化水素樹脂と呼ばれる。いくつかの粘着付与剤は、C5 单量体と C9 单量体との混合物、又は C5 系炭化水素粘着付与剤と C9 系炭化水素粘着付与剤のブレンドに由来する。これらの粘着付与剤は、C5 / C9 系炭化水素粘着付与剤と呼ぶことができる。これらの樹脂のうちのいずれかは、それらの色及び熱安定性を改良するために部分的に又は完全に水素添加することができる。

【 0067 】

C5 系炭化水素樹脂は、Eastman Chemical Company から商品名 PICCOTAC 及び EASTOTAC で、Cray Valley (Exton, P

10

20

30

40

50

A, USA) から商品名 WINGTACK で、Neville Chemical Company (Pittsburg, PA, USA) から商品名 NEVTAC LX で、並びに Kolon Industries, Inc. (South Korea) から商品名 HIKOREZ で市販されている。C5 系炭化水素樹脂は、Eastman Chemical から様々な程度の水素添加で商品名 EASTOTACK で市販されている。

【0068】

C9 系炭化水素樹脂は、Eastman Chemical Company から商品名 PICCO、KRISTLEX、PLASTOLYN、及び PICCOTAC、及び ENDEX で、Cray Valley (Exton, PA, USA) から NORSOLENE で、Ruetgers N.V. (Belgium) から商品名 NOVAREZ で、並びに Kolon Industries, Inc. (South Korea) から商品名 HIKOTAC で市販されている。これらの樹脂は、部分的な又は完全な水素添加とすることができる。水素添加の前に、C9 系炭化水素樹脂は、プロトン核磁気共鳴によって測定されるように、しばしば約 40% 芳香族である。水素添加された C9 系炭化水素樹脂は、例えば、Eastman Chemical から、50~100 パーセント (例えば、50 パーセント、70 パーセント、90 パーセント、及び 100 パーセント) 水素添加された商品名 REGALITE 及び REGALREX で市販されている。部分的な水素添加樹脂は、典型的にはいくつかの芳香環を有する。

【0069】

種々の C5 / C9 系炭化水素粘着付与剤は、Arakawa (Germany) から商品名 ARKON で、Zeon Corporation (Japan) から商品名 QUINTONE で、Exxon Mobile Chemical (Houston, TX) から商品名 ESCOREZ で、又は Newport Industries (London, England) から商品名 NURES 及び H-REZ で市販されている。

【0070】

粘着付与剤はそのいずれにおいても、架橋性組成物の固体物の総重量を基準として、少なくとも 20 重量 % に相当する量で存在してかまわない。ここで言う「固体」という用語は水と架橋性組成物内の有機溶媒以外のすべての材料を指す。固体の大部分は、第 1 の (メタ) アクリレート共重合体、第 2 の (メタ) アクリレート共重合体及び粘着付与剤である。いくつかの実施形態では、粘着付与剤の量は、架橋性組成物内の固体の総重量を基準として、少なくとも 25 重量 %、少なくとも 30 重量 %、又は少なくとも 35 重量 % である。粘着付与剤の量は、架橋性組成物内の固体の総重量を基準として、最大 60 重量 % 若しくはそれ以上、最大 55 重量 %、最大 50 重量 %、最大 45 重量 %、又は最大 40 重量 % であってもよい。いくつかの実施形態では、粘着付与剤は、架橋性組成物内の固体の総重量を基準として、20 から 60 重量パーセント、30 から 60 重量パーセント、20 から 50 重量パーセント、30 から 50 重量パーセント、20 から 45 重量パーセント、又は 20 から 40 重量パーセントの範囲の量で存在する。

【0071】

更に任意の構成要素を架橋性組成物を添加してもよい。例えば、熱安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、可塑剤、増粘剤、充填剤、顔料、染料、着色剤、撓変性剤、反応補助剤、ナノ粒子、纖維、及びこれらの組み合わせが挙げられる。そのような添加剤が存在する場合には、架橋性組成物の固体に対して、通常は総量で 10 重量 % 以下、5 重量 % 以下、3 重量 % 以下、又は 1 重量 % 以下である。

【0072】

第 1 の (メタ) アクリレート共重合体、第 2 の (メタ) アクリレート共重合体、及び粘着付与剤は混合されて、架橋性組成物を形成する。これらの構成要素を混合するには、適切であればどのような方法を用いてもよい。混合方法は、有機溶媒が存在しても、存在していないてもかまわない。多くの実施形態では、架橋性組成物は、有機溶媒がまったく存在しないか、あるいは実質的に存在しない状態で生成するのが有利である。架橋性組成物に言及する際に述べられている、「実質的に存在しない」とは、架橋性組成物の総重量を

10

20

30

40

50

基準として、架橋性組成物の総量が90重量%を超えており、95重量%を超えており、97重量%を超えており、98重量%を超えており、又は99重量%を超えていることを意味する。

【0073】

多くの実施形態では、混合方法は、種々の構成要素を溶融状態で混合することを含む。そのような混合方法は、ホット・メルト混合法、又はホット・メルト混和法、と呼ばれることがある。バッチ混合装置及び連続混合装置の両方を使用することができる。架橋性組成物の構成要素の混合をするためのバッチ方法の例としてB R A B E N D E R (例えは、C . W . Brabender Instruments , Inc . (South Hackensack , NJ , USA) から市販されているB R A B E N D E R P R E P C E N T E R) 、又はFarrel Co . (Ansonia , CN , USA) から市販されているB A N B U R Y 内部混合及びロールミリング装置を含む。連続混合法の例としては、単軸スクリュー押出法、2軸スクリュー押出法、ディスク押出法、往復単軸スクリュー押出法、及びピン・バレル・単軸スクリュー押出法が含まれる。連続方法は、分配要素、ピン混合要素、静的混合要素、及び分散要素、例えはM A D D O C K 混合要素及びS A X T O N 混合要素を利用できる。

【0074】

架橋性組成物を調製するために、ホット・メルト混合装置を1基、又は複数基使用してもかまわない。いくつかの実施形態では、1つを超えるホット・メルト混合設備を使用するのが望ましい場合がある。例えは、単軸スクリュー押出機のような第1の押出機は、熱可塑性パウチ内に収納された第1の(メタ)アクリレート共重合体のホット・メルト・プロセスに使用することができる。第1の押出機から吐出された成果物は、2軸スクリュー押出機のような第2の押出機に送り込むことで、第1の(メタ)アクリレート共重合体を、第2の(メタ)アクリレート共重合体、粘着付与剤、又はその両方とホット・メルト混合させることができる。

【0075】

ホット・メルト混合プロセスの成果物は、架橋性組成物の混合物である。この混合された架橋性組成物は基材にコーティングして施すことができる。バッチ装置が用いられた場合には、ホット・メルト混合された架橋性組成物を装置から取り出し、基材にコーティングするためにホット・メルト塗布機、又は押出機に投入してよい。押出機が使用される場合には、ホット・メルト混合された架橋性組成物は、コーティングを形成するために、直接基材に押し出される。

【0076】

押出コーティングにおいては、一般的には、基材に付与される。そして、別の様においては、物品が提供される。物品は、基材と基材に対して隣接するように配置された架橋性組成物のコーティングを含む。架橋性組成物は上記と同じであり、第1の(メタ)アクリレート共重合体、第2の(メタ)アクリレート共重合体、及び粘着付与剤を含む。ここで言う「隣接した」という用語は第2の層の近傍に位置付けられた第1の層のことである。第1の層と第2の層は接触していてもよいし、それぞれの層から別の層によって離れていてもよい。例えは、基材が架橋性組成物と接触している場合、又は、基材に対する架橋性組成物の接着性を向上させるプライマー層若しくは表面改質層のような別の層によって基材が架橋性組成物と離れている場合において、基材は、架橋性組成物に近接して配置されているとされる。一般的に架橋性組成物は基材の主表面にコーティングとして施され、物品は架橋性組成物がコーティングされた基材のことである。

【0077】

「架橋性組成物のコーティング」という表現は、「架橋性組成物コーティング」という表現と互換的に用いられる。同様に「架橋された組成物のコーティング」という表現は、「架橋された組成物コーティング」という表現と互換的に用いられる。

【0078】

適切な基材ならば、どんな基材でも物品に使用してよい。例えは、基材は可撓性、又は

10

20

30

40

50

非可撓性のいずれでもよく、かつ高分子材料、ガラス、若しくはセラミック素材、金属、又はそれらの組み合わせのいずれでもよい。いくつかの基材は、ポリオレフィン（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、又はそれらの共重合体）ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、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、又はポリエチレンナフタレート）、ポリカーボネート、ポリメチル（メタ）アクリレート（PMMA）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、並びにセルロース誘導体材料（例えば、酢酸セルロース、セルローストリニアセテート、及びエチルセルロース）などから作製された重合体のフィルムである。他の基材は、金属箔、不織布材（例えば、紙、布、不織布スクリム）、泡状素材（例えば、ポリアクリリック、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン）、及びその系統である。いくつかの基材においては、表面を処理して、架橋された組成物、架橋された組成物、又はその両方に対しての接着を向上させることが好ましい。そのような処理には、例えば、プライマー層の適用、表面改質層（例えば、コロナ処理、若しくは表面擦過）又はその両方が含まれる。

【0079】

幾つかの実施形態では、基材は剥離ライナである。剥離ライナは一般的に架橋性組成物、又は架橋された組成物に対し低い親和力を持つ。代表的な剥離ライナは、紙（例えば、クラフト紙）、又は他の種類の高分子材料から作製できる。剥離ライナには、シリコーン含有材料、又はフッ化炭素含有材料のような離型剤の最外層がコーティングされているものもある。

【0080】

架橋性組成物コーティングは、紫外線に曝露された際に効果的に架橋しうるのに適した厚みを有することができる。多くの実施形態において、それぞれの架橋性組成物コーティングは、500マイクロメートル（20ミル）以下、250マイクロメートル（10ミル）以下、125マイクロメートル（5ミル）以下、100マイクロメートル（4ミル）以下、75マイクロメートル（3ミル）以下、又は50マイクロメートル（2ミル）以下の厚さを有する。厚さは、多くの場合、少なくとも12.5マイクロメートル（0.5ミル）又は少なくとも25マイクロメートル（1ミル）である。例えば、架橋性組成物コーティングの厚さは、2.5マイクロメートル（0.5ミル）から500マイクロメートル（20ミル）の範囲、5マイクロメートル（0.5ミル）から250マイクロメートル（10ミル）の範囲、12.5マイクロメートル（0.5ミル）から125マイクロメートル（5ミル）の範囲、25マイクロメートル（1ミル）から75マイクロメートル（3ミル）の範囲、又は25マイクロメートル（1ミル）から50マイクロメートル（2ミル）の範囲であってよい。

【0081】

他の態様においては、架橋された組成物、及び架橋された組成物を含む物品が提供される。架橋された組成物は紫外線に曝露された架橋性組成物の反応生成物である。物品は、基材と基材に対して隣接するように配置された架橋された組成物のコーティングを含む。基材、及び架橋された組成物を作製するのに使用される架橋性組成物は上記と同じである。好適な紫外線源は上記と同じである。

【0082】

架橋された組成物は一般的に感圧接着剤である。ゆえに、架橋された組成物のコーティングを有する物品は感圧接着剤層を有し、そのような物品に一般的な多くの使用法において使用される。感圧性層に近接する基材は、個々の使用法によって選択することができる。例えば、基材はシート素材でもよく、その結果として物品は、装飾用図柄材、又は反射用製品を提供できる。他の例では、基材はラベル紙（結果として得られる物品は接着層のあるラベル）、又はテープの裏打ち（結果として得られる物品は接着テープ）であってよい。更に他の例では、基材は剥離ライナで、かつ結果として得られる物品は転写テープであってよい。転写テープは、感圧接着剤層を他の基材や表面に転写するのに用いることができる。他の基材や表面として、例えば、パネル（例えば、自動車のパネルのような金属パネル）、又はガラスが含まれる。

10

20

30

40

50

【0083】

いくつかの物品は接着テープである。接着テープは、架橋性組成物をテープ裏打ちの片面に付与した片面接着テープ、又は架橋性組成物をテープ裏打ちの両面に付与した両面接着テープになりうる。2つの感圧接着剤層の少なくとも1つは上記の架橋性組成物である。両面粘着剤テープはしばしば剥離ライナを有している。

【0084】

架橋された組成物内の粘着付与剤は高濃度にもかかわらず、70における剪断強さは、以下の例に記載されたテスト手法によって測定された場合、しばしば10,000分以上である。これは、少なくとも部分的には、第2の(メタ)アクリレート共重合体(例えば、100,000ダルトンより大きい、又は同じの)の比較的大きい分子量によるものである。凝集力は第2の(メタ)アクリレート共重合体の分子量が大きくなるとともに大きくなる傾向にある。更に、高剪断強さは、第2の(メタ)アクリレート共重合体にペンダントUV架橋性基が比較的多量にあること(例えば、第2の単量体混合物の単量体の総モル数を基準として少なくとも1モル%)、(メタ)アクリレート共重合体にUV架橋基が十分な量あること(例えば、(メタ)アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものとUV架橋剤の(メタ)アクリレート共重合体の総モル数で割ったものが1モルあたり150キログラム以下)、かつ、第1の(メタ)アクリレート共重合体と第2の(メタ)アクリレート共重合体が架橋するのに十分な紫外線の露出があることが寄与している。

【0085】

更に別の態様では、物品の調製方法が提供される。この方法は、基材を提供し、基材に近接するように架橋性組成物を配置し、そして架橋性組成物を紫外線に曝露して架橋性組成物を形成する。架橋性組成物は少なくとも2種類の異なる(メタ)アクリレート共重合体、及び粘着付与剤を含有している。(メタ)アクリレート共重合体は、第1の(メタ)アクリレート共重合体と第2の(メタ)アクリレート共重合体を含む。第1の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有する任意のUV架橋性単量体を含む第1の単量体混合物の反応生成物である。第1の単量体混合物の任意のUV架橋性単量体は、第1の単量体混合物の単量体全モルを基準として、0から0.3モル%の範囲の量で存在する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、100,000ダルトンと等しいか、又はそれより大きい重量平均分子量を有する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有するUV架橋性単量体を含む第2の単量体混合物の反応生成物である。第2の単量体混合物のUV架橋性単量体は、第2の単量体混合物の単量体全モルを基準として、少なくとも1モル%に相当する量で存在する。(メタ)アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものと、(メタ)アクリレート共重合体を合成するために使用されたUV架橋性単量体の全モルで割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である。粘着付与剤は、架橋性組成物の固形物の総重量を基準として、少なくとも20重量%に相当する量で存在する。

【0086】

この手法の多くの実施形態では、架橋性組成物を溶融状態で押し出すことによって、架橋性組成物を基材に近接した位置に配置する。架橋性組成物の種々の構成要素が、押し出される前にホット・メルトとして一緒に混合される。すなわち、押出機から排出されるホット・メルトの混合された架橋性組成物が基材にコーティングされる。架橋性組成物の押出コーティングは、紫外線に曝露されることで架橋することができる。そのような手法によって、良好な凝集力と剪断保持力を提供する架橋反応からコーティング工程を分離させることができる。

【0087】

コーティング工程は架橋をほとんど持たないか全く持たない(メタ)アクリレート共重合体を用いて実施することができる。そのような重合体の材料は、典型的なホット・メルト処理条件下で流動することができる。ホット・メルト処理は、有機溶媒を全く使用しな

10

20

30

40

50

いか、又は最小限しか使用しないため有利である。ゆえに、そのような処理手法は、環境の観点からも好ましい。

【0088】

架橋された組成物を下記の例に記載されたゲル量試験によって分析した際に、架橋の量が十分で少なくともいくらかの不溶性のゲルとなるようになるまで、架橋工程（例えば、コーティングされた架橋性組成物を紫外線に曝露）は継続される。不溶性のゲルのパーセントは、しばしば、架橋した組成物の少なくとも20重量%、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%、少なくとも35重量%、又は少なくとも40重量%である。

【0089】

架橋された組成物の架橋の量は第1の（メタ）アクリレート共重合体と第2の（メタ）アクリレート共重合体の相対量を変化させることによって、変えることができる。この相対量を変化させることで、架橋性組成物内のUV架橋性基の量を増やしたり減らしたりできる。架橋の度合いは、UV架橋性基を持つ、単一の（メタ）共重合体を含有する組成物と比較して容易に調整することができる。組成などにおいて、架橋の量を変化させるには、一般的には相違するUV架橋性基の量を有する（メタ）共重合体を準備する必要が生じる。

【0090】

架橋性組成物、架橋された組成物、これらの組成物を含有する物品、及び物品を作製する手法の様々な実施形態を提供する。

【0091】

第1の実施形態においては、架橋性組成物は1)少なくとも2つの異なる（メタ）アクリレート共重合体と2)粘着付与剤を含有している。（メタ）アクリレート共重合体は、第1の（メタ）アクリレート共重合体と第2の（メタ）アクリレート共重合体を含む。第1の（メタ）アクリレート共重合体は、a)アルキル（メタ）アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有する任意のUV架橋性单量体を含む第1の单量体混合物の反応生成物である。第1の单量体混合物の任意のUV架橋性单量体は、第1の单量体混合物の单量体全モルを基準として、0から0.3モル%の範囲の量で存在する。第2の（メタ）アクリレート共重合体は、100,000ダルトンと等しいか、又はそれより大きい重量平均分子量を有する。第2の（メタ）アクリレート共重合体は、a)アルキル（メタ）アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有するUV架橋性单量体を含む第2の单量体混合物の反応生成物である。第2の单量体混合物のUV架橋性单量体は、第2の单量体混合物の单量体全モルを基準として、少なくとも1モル%に相当する量で存在する。（メタ）アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものを、（メタ）アクリレート共重合体を合成するために使用されたUV架橋性单量体の全モルで割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である。粘着付与剤は、架橋性組成物の固形物の総重量を基準として、少なくとも20重量%に相当する量で存在する。

【0092】

第2の実施形態においては、第1の実施形態の架橋性組成物において、架橋性組成物内の（メタ）アクリレート共重合体の総重量を基準として、第1の（メタ）アクリレート共重合体が80から98重量%の範囲の量で存在し、かつ第2の（メタ）アクリレート共重合体が2から20重量%の範囲の量で存在している。

【0093】

第3の実施形態では、第1、又は第2の実施形態における架橋性組成物において、第2の（メタ）アクリレート共重合体の重量平均分子量が500,000ダルトンを超えてい

【0094】

第4の実施形態においては、1から3のいずれかひとつの実施形態における架橋性組成物について、架橋性单量体がベンゾフェノンを含有する单量体である。

【0095】

10

20

30

40

50

第5の実施形態においては、第1から第4のいずれかひとつの実施形態における架橋性組成物について、第1の単量体混合物が更に極性単量体を含んでいる、第2の単量体混合物が更に極性単量体を含んでいる、又はその両方である。

【0096】

第6の実施形態においては、第1から第5のいずれかひとつの実施形態における架橋性組成物について、第1の単量体混合物中のUV架橋単量体が第1の単量体混合物の単量体の総モル数を基準として0.01から0.3の範囲にある。

【0097】

第7の実施形態においては、第1から第6のいずれかひとつの実施形態における架橋性組成物について、粘着付与剤がロジンエステルを含む。

10

【0098】

第8の実施形態においては、第1から第7のいずれかひとつの実施形態における架橋性組成物について、第1の単量体混合物が75から100モル%のアルキル(メタ)アクリレート、0から25モル%の極性単量体、及び0から0.3モル%のUV架橋単量体を含む。

【0099】

第9の実施形態では、第1から第8のいずれかひとつの実施形態における架橋性組成物について、第2の単量体混合物が65から99モル%のアルキル(メタ)アクリレート、0から25モル%の極性単量体、及び1から10モル%の架橋単量体を含む。

【0100】

第10の実施形態では、第1から第9のいずれかひとつの実施形態における架橋性組成物について、架橋性組成物中の固体の総重量を基準として、架橋性組成物が20から60重量%の粘着付与剤を含む。

20

【0101】

第11の実施形態においては、物品は、基材と、基材に隣接するように配置された架橋性組成物のコーティングよりなる。架橋性組成物は、1)少なくとも2つの異なる(メタ)アクリレート共重合体と2)粘着付与剤を含有している。(メタ)アクリレート共重合体は、第1の(メタ)アクリレート共重合体と第2の(メタ)アクリレート共重合体を含む。第1の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有する任意のUV架橋性単量体を含む第1の単量体混合物の反応生成物である。第1の単量体混合物の任意のUV架橋性単量体は、第1の単量体混合物の単量体全モルを基準として、0から0.3モル%の範囲の量で存在する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、100,000ダルトンと等しいか、又はそれより大きい重量平均分子量を有する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有するUV架橋性単量体を含む第2の単量体混合物の反応生成物である。第2の単量体混合物のUV架橋性単量体は、第2の単量体混合物の単量体全モルを基準として、少なくとも1モル%に相当する量で存在する。(メタ)アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものと、(メタ)アクリレート共重合体を合成するために使用されたUV架橋性単量体の全モルで割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である。粘着付与剤は、架橋性組成物の固形物の総重量を基準として、少なくとも20重量%に相当する量で存在する。

30

【0102】

第12の実施形態においては、第11の実施形態の物品において、架橋性組成物内の(メタ)アクリレート共重合体の総重量を基準として、第1の(メタ)アクリレート共重合体が80から98重量%の範囲の量で存在し、かつ第2の(メタ)アクリレート共重合体が2から20重量%の範囲の量で存在している。

40

【0103】

第13の実施形態においては、第11、又は第12の実施形態における物品において、第2の(メタ)アクリレート共重合体の重量平均分子量が500,000ダルトンを超える。

50

ている。

【0104】

第14の実施形態においては、第11から第13のいずれかひとつの実施形態における物品について、架橋性单量体がベンゾフェノンを含有する单量体である。

【0105】

第15の実施形態においては、第11から第14のいずれかひとつの実施形態における物品について、第1の单量体混合物が更に極性单量体を含んでいる、第2の单量体混合物が更に極性单量体を含んでいる、又はその両方である。

【0106】

第16の実施形態においては、第11から第15のいずれかひとつの実施形態における物品について、第1の单量体混合物中のUV架橋单量体が第1の单量体混合物の单量体の総モル数を基準として0.01から0.3の範囲にある。 10

【0107】

第17の実施形態においては、第11から第16のいずれかひとつの実施形態における物品について、粘着付与剤がロジンエステルを含む。

【0108】

第18の実施形態においては、第11から第17のいずれかひとつの実施形態における物品について、第1の单量体混合物が75から100モル%のアルキル(メタ)アクリレート、0から25モル%の極性单量体、及び0から0.3モル%のUV架橋单量体を含む。 20

【0109】

第19の実施形態では、第11から第18のいずれかひとつの実施形態における物品について、第2の单量体混合物が65から99モル%のアルキル(メタ)アクリレート、0から25モル%の極性单量体、及び1から10モル%の架橋单量体を含む。

【0110】

第20の実施形態では、第11から第19のいずれかひとつの実施形態における物品について、架橋性組成物中の固体の総重量を基準として、架橋性組成物が20から60重量%の粘着付与剤を含む。

【0111】

第21の実施形態では、架橋された組成物は紫外線に曝露された架橋性組成物の反応生成物を含む。架橋性組成物は、1)少なくとも2つの異なる(メタ)アクリレート共重合体と2)粘着付与剤を含有している。(メタ)アクリレート共重合体は、第1の(メタ)アクリレート共重合体と第2の(メタ)アクリレート共重合体を含む。第1の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有する任意のUV架橋性单量体を含む第1の单量体混合物の反応生成物である。第1の单量体混合物の任意のUV架橋性单量体は、第1の单量体混合物の单量体全モルを基準として、0から0.3モル%の範囲の量で存在する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、100,000ダルトンと等しいか、又はそれより大きい重量平均分子量を有する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有するUV架橋性单量体を含む第2の单量体混合物の反応生成物である。第2の单量体混合物のUV架橋性单量体は、第2の单量体混合物の单量体全モルを基準として、少なくとも1モル%に相当する量で存在する。(メタ)アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものを、(メタ)アクリレート共重合体を合成するために使用されたUV架橋性单量体の全モルで割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である。粘着付与剤は、架橋性組成物の固形物の総重量を基準として、少なくとも20重量%に相当する量で存在する。 30 40

【0112】

第22の実施形態においては、第21の実施形態の架橋された組成物において、架橋性組成物内の(メタ)アクリレート共重合体の総重量を基準として、第1の(メタ)アクリレート共重合体が80から98重量%の範囲の量で存在し、かつ第2の(メタ)アクリレ 50

ート共重合体が 2 から 20 重量 % の範囲で存在している。

【 0 1 1 3 】

第 23 の実施形態では、第 21、又は第 22 の実施形態における架橋された組成物において、第 2 の(メタ)アクリレート共重合体の重量平均分子量が 500,000 ダルトンを超えていいる。

【 0 1 1 4 】

第 24 の実施形態においては、第 21 から第 23 のいずれかひとつの実施形態における架橋された組成物について、架橋性単量体がベンゾフェノンを含有する単量体である。

【 0 1 1 5 】

第 25 の実施形態においては、第 21 から第 24 のいずれかひとつの実施形態における架橋された組成物について、第 1 の単量体混合物が更に極性単量体を含んでいる、第 2 の単量体混合物が更に極性単量体を含んでいる、又はその両方である。

10

【 0 1 1 6 】

第 26 の実施形態においては、第 21 から第 25 のいずれかひとつの実施形態における架橋された組成物について、第 1 の単量体混合物中の UV 架橋単量体が第 1 の単量体混合物の単量体の総モル数を基準として 0.01 から 0.3 の範囲にある。

【 0 1 1 7 】

第 27 の実施形態においては、第 21 から第 26 のいずれかひとつの実施形態における架橋された組成物について、粘着付与剤がロジンエステルを含む。

【 0 1 1 8 】

20

第 28 の実施形態においては、第 21 から第 27 のいずれかひとつの実施形態における架橋された組成物について、第 1 の単量体混合物が 75 から 100 モル % のアルキル(メタ)アクリレート、0 から 25 モル % の極性単量体、及び 0 から 0.3 モル % の UV 架橋単量体を含む。

【 0 1 1 9 】

第 29 の実施形態では、第 21 から第 28 のいずれかひとつの実施形態における架橋された組成物について、第 2 の単量体混合物が 65 から 99 モル % のアルキル(メタ)アクリレート、0 から 25 モル % の極性単量体、及び 1 から 10 モル % の架橋単量体を含む。

【 0 1 2 0 】

第 30 の実施形態では、第 21 から第 29 のいずれかひとつの実施形態における架橋された組成物について、架橋性組成物中の固体の総重量を基準として、架橋性組成物が 20 から 60 重量 % の粘着付与剤を含む。

30

【 0 1 2 1 】

第 31 の実施形態においては、第 21 から第 30 のいずれかひとつの実施形態における架橋された組成物について、架橋された組成物が感圧接着剤である。

【 0 1 2 2 】

第 32 の実施形態においては、物品は、基材と、基材に隣接するように配置された架橋された組成物のコーティングを含む。架橋された組成物は紫外線に曝露された架橋性組成物の反応生成物を含む。架橋性組成物は、1) 少なくとも 2 つの異なる(メタ)アクリレート共重合体と 2) 粘着付与剤を含有している。(メタ)アクリレート共重合体は、第 1 の(メタ)アクリレート共重合体と第 2 の(メタ)アクリレート共重合体を含む。第 1 の(メタ)アクリレート共重合体は、a) アルキル(メタ)アクリレート、及び b) 紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有する任意の UV 架橋性単量体を含む第 1 の単量体混合物の反応生成物である。第 1 の単量体混合物の任意の UV 架橋性単量体は、第 1 の単量体混合物の単量体全モルを基準として、0 から 0.3 モル % の範囲の量で存在する。第 2 の(メタ)アクリレート共重合体は、100,000 ダルトンと等しいか、又はそれより大きい重量平均分子量を有する。第 2 の(メタ)アクリレート共重合体は、a) アルキル(メタ)アクリレート、及び b) 紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有する UV 架橋性単量体を含む第 2 の単量体混合物の反応生成物である。第 2 の単量体混合物の UV 架橋性単量体は、第 2 の単量体混合物の単量体全モルを基準として、少なくとも 1 モル % に

40

50

相当する量で存在する。(メタ)アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものを、(メタ)アクリレート共重合体を合成するために使用されたUV架橋性単量体の全モルで割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である。粘着付与剤は、架橋性組成物の固形物の総重量を基準として、少なくとも20重量%に相当する量で存在する。

【0123】

第33の実施形態においては、第32の実施形態における物品について、架橋された組成物が感圧接着剤である。

【0124】

第34の実施形態においては、第32あるいは第33の実施形態における物品について
、物品が接着テープである。10

【0125】

第35の実施形態においては、第32あるいは第33の実施形態における物品について
、基材が剥離ライナで物品が転写テープである。

【0126】

第36の実施形態においては、第32から第35のいずれかの実施形態の物品において
、架橋性組成物内の(メタ)アクリレート共重合体の総重量を基準として、第1の(メタ)
アクリレート共重合体が80から98重量%の範囲の量で存在し、かつ第2の(メタ)
アクリレート共重合体が2から20重量%の範囲の量で存在している。20

【0127】

第37の実施形態においては、第32から第36のいずれかの実施形態の物品において
、第2の(メタ)アクリレート共重合体の重量平均分子量が500,000ダルトンを超
えている。

【0128】

第38の実施形態においては、32から37のいずれかひとつの実施形態における物品
について、架橋性単量体がベンゾフェノンを含有する単量体である。

【0129】

第39の実施形態においては、第32から第38のいずれかひとつの実施形態における
物品について、第1の単量体混合物が更に極性単量体を含んでいる、第2の単量体混合物
が更に極性単量体を含んでいる、又はその両方である。30

【0130】

第40の実施形態においては、第32から第39のいずれかひとつの実施形態における
物品について、第1の単量体混合物中のUV架橋単量体が第1の単量体混合物の単量体の
総モル数を基準として0.01から0.3の範囲にある。

【0131】

第41の実施形態においては、第32から第40のいずれかひとつの実施形態における
物品について、粘着付与剤がロジンエステルを含む。

【0132】

第42の実施形態においては、第32から第41のいずれかひとつの実施形態における
物品について、第1の単量体混合物が75から100モル%のアルキル(メタ)アクリレ
ート、0から25モル%の極性単量体、及び0から0.3モル%のUV架橋単量体を含む
。40

【0133】

第43の実施形態では、第32から第42のいずれかひとつの実施形態における物品に
について、第2の単量体混合物が65から99モル%のアルキル(メタ)アクリレート、0
から25モル%の極性単量体、及び1から10モル%の架橋単量体を含む。

【0134】

第44の実施形態では、第32から第43のいずれかひとつの実施形態における物品に
について、架橋性組成物中の固体の総重量を基準として、架橋性組成物が20から60重量
%の粘着付与剤を含む。50

【0135】

第45の実施形態においては、物品の作製方法である。この方法は、基材を提供し、基材に近接するように架橋性組成物を配置し、そして架橋性組成物を紫外線に曝露して架橋性組成物を形成する。架橋性組成物は、1)少なくとも2つの異なる(メタ)アクリレート共重合体と2)粘着付与剤を含有している。(メタ)アクリレート共重合体は、第1の(メタ)アクリレート共重合体と第2の(メタ)アクリレート共重合体を含む。第1の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有する任意のUV架橋性単量体を含む第1の単量体混合物の反応生成物である。第1の単量体混合物の任意のUV架橋性単量体は、第1の単量体混合物の単量体全モルを基準として、0から0.3モル%の範囲の量で存在する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、100,000ダルトンと等しいか、又はそれより大きい重量平均分子量を有する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は、a)アルキル(メタ)アクリレート、及びb)紫外線に曝露した際に架橋する芳香族基を有するUV架橋性単量体を含む第2の単量体混合物の反応生成物である。第2の単量体混合物のUV架橋性単量体は、第2の単量体混合物の単量体全モルを基準として、少なくとも1モル%に相当する量で存在する。(メタ)アクリレート共重合体の総重量をキログラムであらわしたものを、(メタ)アクリレート共重合体を合成するために使用されたUV架橋性単量体の全モルで割ったものは、1モルあたり150キログラム以下である。粘着付与剤は、架橋性組成物の固形物の総重量を基準として、少なくとも20重量%に相当する量で存在する。

【0136】

第46の実施形態においては、第45の実施形態における手法について、架橋された組成物が感圧接着剤である。

【0137】

第47の実施形態においては、第45あるいは第46の実施形態における手法について、物品が接着テープである。

【0138】

第48の実施形態においては、第45あるいは第46の実施形態における手法について、基材が剥離ライナで物品が転写テープである。

【0139】

第49の実施形態においては、第45から第48のいずれかの実施形態の手法において、架橋性組成物内の(メタ)アクリレート共重合体の総重量を基準として、第1の(メタ)アクリレート共重合体が80から98重量%の範囲の量で存在し、かつ第2の(メタ)アクリレート共重合体が2から20重量%の範囲の量で存在している。

【0140】

第50の実施形態においては、第45から第49のいずれかの実施形態の手法において、第2の(メタ)アクリレート共重合体の重量平均分子量が500,000ダルトンを超えている。

【0141】

第51の実施形態においては、第45から第50のいずれかひとつ実施形態における手法について、架橋性単量体がベンゾフェノンを含有する単量体である。

【0142】

第52の実施形態においては、第45から第51のいずれかひとつ実施形態における手法について、第1の単量体混合物が更に極性単量体を含んでいる、第2の単量体混合物が更に極性単量体を含んでいる、又はその両方である。

【0143】

第53の実施形態においては、第45から第52のいずれかひとつ実施形態における手法について、第1の単量体混合物中のUV架橋単量体が第1の単量体混合物の単量体の総モル数を基準として0.01から0.3の範囲にある。

【0144】

第54の実施形態においては、第45から第53のいずれかひとつ実施形態における

10

20

30

40

50

手法について、粘着付与剤がロジンエステルを含む。

【0145】

第55の実施形態においては、第45から第54のいずれかひとつの実施形態における手法について、第1の単量体混合物が75から100モル%のアルキル(メタ)アクリレート、0から25モル%の極性単量体、及び0から0.3モル%のUV架橋単量体を含む。

【0146】

第56の実施形態では、第45から第55のいずれかひとつの実施形態における手法について、第2の単量体混合物が65から99モル%のアルキル(メタ)アクリレート、0から25モル%の極性単量体、及び1から10モル%の架橋単量体を含む。

10

【0147】

第57の実施形態では、第45から第56のいずれかひとつの実施形態における手法について、架橋性組成物中の固体の総重量を基準として、架橋性組成物が20から60重量%の粘着付与剤を含む。

【0148】

第58の実施形態では、第45から第57のいずれかひとつの実施形態における手法について、架橋性基材の配置が架橋性組成物を押し出すことを含む。

【0149】

第59の実施形態では、第45から第58のいずれかひとつの実施形態における手法について、第1の(メタ)アクリレート共重合体、第2の(メタ)アクリレート共重合体、及び粘着付与剤がホット・メルト処理条件を用いて混合される。

20

【0150】

第60の実施形態では、第45から第59のいずれかひとつの実施形態における手法について、第2の(メタ)アクリレート共重合体は断熱プロセスによって作製される。

【0151】

第61の実施形態では、第1から第10のいずれかひとつの実施形態における手法について、第1の反応混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含むか、又は第1の反応混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む。

30

【0152】

第62の実施形態では、第11から第20のいずれかひとつの実施形態における物品について、第1の反応混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含むか、又は第1の反応混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む。

【0153】

第63の実施形態では、第21から第31のいずれかひとつの実施形態における架橋された組成物について、第1の反応混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含むか、又は第1の反応混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む。

40

【0154】

第64の実施形態では、第32から第44のいずれかひとつの実施形態における物品について、第1の反応混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含むか、又は第1の反応混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む。

【0155】

第65の実施形態では、第45から第60のいずれかひとつの実施形態における手法に

50

について、第1の反応混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含むか、又は第1の反応混合物が更に塩基性基を有する極性単量体を含む、及び第2の単量体混合物が更に酸性基を有する極性単量体を含む。

【0156】

[実施例]

試験方法

分子量分布の測定

化合物の分子量分布は、従来のゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて特性評価した。Waters Corporation(Milford, MA, USA)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)を備えていた。クロマトグラフに、2つの5マイクロメートルのPegel MIXED-Dカラム(Variian Inc.(Palo Alto, CA, USA)から入手可能)を取り付けた。

【0157】

重合体又は乾燥重合体材料を0.5%(重量/体積)の濃度にてテトラヒドロフランに溶解させ、VWR International(West Chester, PA, USA)から入手可能である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を通して濾過することにより、重合体溶液のサンプルを調製した。得られたサンプルを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、最小2乗法フィッティング分析を用いてポリスチレン標準で較正して、検量線を確立した。重量平均分子量(M_w)及び多分散指数(重量平均分子量を数平均分子量で除算したもの)をこの標準検量線に対して各サンプルについて計算した。

【0158】

粘着剪断力の測定

実施例で調製された幅12.7ミリメートルの接着剤テープを用いて剪断試験を実施した。ステンレス鋼パネルを、アセトンで拭き取ることによって洗浄し、乾燥させた。接着テープの12.7mm × 25.4mm部分はパネルとしっかりと接触し、各接着テープの一方の端部は自由になるように(すなわち、パネルに接着していなかった)接着テープをパネルに貼付した。接着テープの自由になっている端に500グラムの重りを取り付け、パネルが重りのついている延長自由端と180度をなすように、パネルを棚に保持した。70で試験を実施し、試験パネルから各接着テープが分離するまでの経過時間を剪断力として分で記録した。各接着テープサンプルについて、2回の剪断試験を実施し、結果を平均した。

【0159】

剥離に対する接着抵抗力の測定

実施例で調整された接着テープについて、剥離に対する接着抵抗力を測定した。ステンレス鋼パネルを、アセトンで拭き取ることによって洗浄し、乾燥させた。幅12.7mmで長さ10~12cmであると測定された接着テープを、2kgの硬質ゴムローラを2回転がすことによってパネルに接着した。接着テープの自由端を、除去角度が180°になるように折り返し、接着試験スケール(スリップ/ピールテスター モデル3M90、Instruments Inc. Strongsville, OH, USAから入手)の水平アームに取り付けた。ステンレス鋼パネルを、スケールから12インチ/分(30.5センチメートル/分)の速度で離れるプラットフォームに取り付けた。剥離テストは接着テープがパネルに貼り付けられてからすぐに開始された。剥離時のピーク力及び最小力の平均値として、試験中ニュートン単位で目盛を読み取った。そして、この測定値は接着テープサンプルの幅あたりオンス(0.5インチあたりオンス、oz / 0.5 in. (1.3センチメートルあたりニュートン、N / 1.3 cm))に変換された。引き剥がし試験は各サンプルについて3回実施し、平均して、引き剥がし力値を得た。

10

20

30

40

50

【0160】**ゲル含有量の測定**

1.5インチ×1.5インチ(3.8センチメートル×3.8センチメートル)の接着テープのサンプル(テープ裏打ち上に接着層)を正方形のダイを使用して切り抜き、重量を測り、あらかじめ重量を測定しておいた長方形のメッシュ(4インチ×2.5インチ(10センチメートル×6.4センチメートル))の中心に接着した。メッシュはMCNI CHOLS Quality Wire Mesh(正方形網、304ステンレス鋼製、網構造、325メッシュ、0.0014インチ(0.0036センチメートル)ワイヤー、0.0017インチ(0.0043センチメートル)空孔)であった。メッシュのはみ出た部分は内側に折り曲げて、メッシュ内のテープを覆い、かつ固定するようにした。テープを内側にして折り曲げられたメッシュを、ガラス容器に入れられた30ミリリットルのトルエンに24時間浸潤させた。接着材のメッシュを容器から取り出し、オーブンで120度で30分乾燥し、試料の質量を再度測定した。同一のサイズ(1.5インチ×1.5インチ(3.8センチメートル×3.8センチメートル))のテープ裏打ち(Mitsubishi 3SAB)に対して、同じ手法を繰り返し、接着層のゲル化した不溶性の割合(パーセント・ゲル量)を以下の式を使用して計算した。

$$(1 - ((\text{Tape} + \text{Mesh initial}) - (\text{Tape} + \text{Mesh final})) / ((\text{Tape} + \text{Mesh Initial}) - (\text{Mesh}))) \times 100$$

【0161】**使用材料**

表1は調製例、比較例、及び実施例に使用した材料を含む。供給元を明示していない材料に関しては、一般的に複数の供給元から入手可能である。

【0162】

10

20

【表1】

表1：材料のリスト

化学名	供給元	
アクリル酸イソオクチル(IOA)	Aldrich(St. Louis, MO, USA)	
アクリル酸(AA)	Alfa Aesar(Heysham, England)	
イソオクチルチオグリコレート(IOTG)	Aldrich(St. Louis, MO, USA)	
エチレングリコールビスチオグリコレート(EGBTG)	Evans Chemetics(Teaneck NJ, USA)	
アクリルオイルオキシベンゾフェノン(ABP)	Temel et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 219, 26~31(2011)に記載されているのと同様の方法で調製した。	10
アクリルオイルオキシエチルベンゾフェノン	米国特許第7,838,110B2号 (Zhu et al.)に記載されているのと同様の方法で調製した。	
2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(IRGACURE 651)(I-651)	BASF(Florham Park, NJ, USA)	
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルベンタノニトリル)(VAZO 52)	DuPont(Wilmington, DE, USA)	
1, 1'-アゾビス(シアノシクロヘキサン)(VAZO 88)	DuPont(Wilmington, DE, USA)	
2, 5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2, 5-ジメチルヘキサン(LUPERSOL 101)	Atofina Chemical, Inc. (Philadelphia, PA, USA)	
2, 5-ジメチル-2, 5-ジー-(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン(LUPERSOL 130)	Atofina Chemical, Inc. (Philadelphia, PA, USA)	20
ヒドロキノンモノメチルエーテル(MeHQ)	Aldrich(St. Louis, MO, USA)	
ロジンエステル(FORAL 3085)	Pinova(Brunswick, GA, USA)	
酸化防止剤(IRGANOX 1010)	BASF(Florham Park, NJ, USA)	
アクリルアミド(Acm)	Dia-Nitrix(Tokyo, Japan)	
N, N-ジメチルアクリルアミド(NNDMA)	Aldrich(St. Louis, MO, USA)	
イソプロピルアルコール(IPA)	Aldrich(St. Louis, MO, USA)	
酢酸エチル(EtOAc)	Aldrich(St. Louis, MO, USA)	
2-エチルアクリル酸ヘキシル(2EHA)	BASF(Florham Park, NJ, USA)	

【0163】

30
調製例 P 1、P 2、P 3、P 18 及び P 19：第1の(メタ)アクリレート共重合体 B 1 ~ B 5

調製例 1 として、190 グラムのアクリル酸イソオクチル、10 グラムのアクリル酸、0.04 グラムのイソオクチルチオグリコレート(IOTG)、及び 0.3 グラムの光開始剤(IRGACURE 651)を、良好な溶解が得られるよう攪拌プレート上で混合し、硬化性組成物を調製した。硬化性組成物のために、0.065 ミリメートル厚の透明なポリ(エチレン酢酸ビニル)フィルム(PVA フィルム)をヒートシールして 18 センチメートル × 5 センチメートルのサイズの、端の開いた容器を準備した。ポリ(エチレン酢酸ビニル)フィルムは Flint Hills Resources(Wichita, KS, USA)から商品名 VA - 24 を入手した。容器には約 26 グラムの硬化性組成物を導入した。空気は開放端部より追い出し、J. J. Elmer Corp. (St. Louis, MO, USA) 製の Midwest Pacific Impulse Sealer を用いて密閉した。密閉した容器を 17 の一定温度に保たれた水浴に浸漬し、それぞれの面を紫外線(365 nm, 4 mW/cm²)に 8 分間曝露することで、硬化性組成物は重合した。

【0164】

調製例 P 2、P 3、P 18、及び P 19 は、上記調製例 P 1 と同様の手法で調製された。それぞれの硬化性組成物の内容は、下の表 2 に示されている。

【0165】

【表2】

表2：第1の(メタ)アクリレート共重合体の調製処方

準備的 実施例	第1の(メタ) アクリレート共重合体	IOA (重量%)	2-EHA (重量%)	AA (重量%)	ABP (重量%)	IOTG (重量%)	I-651 (重量%)
P1	B1	94.8	—	5.0	—	0.02	0.15
P2	B2	94.7	—	5.0	0.1	0.02	0.15
P3	B3	95.1	—	4.48	0.2	0.03	0.15
P18	B4	—	94.7	5.0	0.15	0.02	0.15
P19	B5	94.7	—	5.0	0.15	0.03	0.15

【0166】

10

調製例4：第2の(メタ)アクリレート共重合体PC1

以下の構成要素を8オンス(0.2リットル)のガラス容器に導入した：82.91グラムのアクリル酸イソオクチル(IOA)、5.0グラムのアクリル酸(AA)、3.20グラムの23.4重量%4-アクリロイルオキシベンゾフェノン(ABP)(酢酸エチル中)、0.10グラムのIRGANOX 1010、3.40グラムの5.95重量%イソオクチルチオグリコレート(IOTG)(IOA中)、及び0.82グラムの2.44重量%ヒドロキノンモノメチルエーテル(MeHQ)(IOA中)。構成要素が溶解するまで混合物を攪拌した。そして、1.44グラムの0.25重量%固形分のVAZO 52(IOA中)をガラス容器内に加えた。最終の溶液の一部(80グラム)をステンレス鋼反応槽に移した。

20

反応混合液は酸素を取り除き、61まで昇温、断熱状態で高分子化した。反応温度は126でピークに達し、80以下にまで冷却されたのち、減圧された。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の単量体は56.34パーセントであった。

【0167】

以下の構成要素を4オンス(0.1リットル)のガラス容器に導入した。5.0グラムのIOTG、1.0グラムのVAZO 52、0.10グラムのVAZO 88、0.05グラムのLUPERSOL 101、0.15グラムのLUPERSOL 130、及び43.70グラムの酢酸エチル。すべての固形分が溶解するまで、反復型ミキサーで溶液を振とうした。そして、0.7グラムのこの酢酸エチル溶液及び6.73グラムの23.4重量%ABP(酢酸エチル中)をステンレス鋼反応槽に導入し、反応混合物内で攪拌した。反応混合液は酸素を取り除き、59まで昇温、断熱状態で高分子化した。反応温度は142でピークに達し、その温度に等温的に60分間保たれた。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の単量体は8.81パーセントであった。調製例4(P4)の生成物を、高分子架橋剤1(PC1)と呼ぶことにする。

30

【0168】

調製例5：第2の(メタ)アクリレート共重合体PC2

以下の構成要素を5リットルステンレス鋼反応槽に加えた。2132グラムのアクリル酸イソオクチル(IOA)、125.0グラムのアクリル酸(AA)、50.0グラムの4-アクリロイルエトキシベンゾフェノン(AeBP)、2.50グラムのIRGANOX 1010、100グラムの20重量%イソオクチルチオグリコレート(IOTG)(IOA中)、20.50グラムの2.44重量%ヒドロキノンモノメチルエーテル(MeHQ)(IOA中)、及び18.05グラムの0.25重量%固形分VAZO 52(IOA中)をステンレス鋼反応槽に加え、機械的に攪拌した。混合物は酸素を取り除き、61まで昇温、窒素で6psi(0.04MPa)まで昇圧され、断熱反応条件下で高分子化した。温度は123でピークに達した。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の単量体は63.5パーセントであった。

40

【0169】

以下の構成要素を4オンス(0.1リットル)のガラス容器に導入した。20.0グラムのIOTG、1.0グラムのVAZO 52、0.1グラムのVAZO 88、0.05グラムのLUPERSOL 101、0.15グラムのLUPERSOL 130、及

50

び 28 . 25 グラムの酢酸エチル。すべての固体分が溶解するまで、反復型ミキサーで溶液を振とうした。そして、25 . 0 グラムのこの酢酸エチル溶液、並びに 25 グラムの I O A 75、及び 25 グラムの酢酸エチルと混合した 75 . 0 グラムの A e B P をステンレス鋼反応槽に導入し、反応混合物内で機械的に攪拌した。反応混合液は酸素を取り除き、59 まで昇温、断熱状態で高分子化した。反応は、137 でピークに達した。そして混合物を 160 まで熱し、等温的にその温度に 60 分間保持された後、残留单量体を真空中で部分的に取り除いた。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の单量体は 8 . 38 パーセントであった。調製例 5 (P 5) の生成物を、高分子架橋剤 2 (P C 2) と呼ぶことにする。

【0170】

10

調製例 6 : 第 2 の (メタ) アクリレート共重合体 P C 3

以下の構成要素を 8 オンス (0 . 2 リットル) のガラス容器に導入した： 92 . 92 グラムのアクリル酸イソオクチル (I O A)、5 . 0 グラムのアクリル酸 (A A)、3 . 50 グラムの 50 重量% 4 - アクリロイルエトキシベンゾフェノン (A e B P) (酢酸エチル中)、0 . 10 グラムの I R G A N O X 1010 酸化防止剤、0 . 85 グラムの 5 . 9 重量% イソオクチルチオグリコレート (I O T G) (I O A 中)、及び 0 . 82 グラムの 2 . 44 重量% ヒドロキノンモノメチルエーテル (M e H Q) (I O A 中)。構成要素が溶解するまで混合物を攪拌した。そして、0 . 48 グラムの 0 . 25 重量% 固形分 (I O A 中) の V A Z O 52 をガラス容器内に加えた。最終の溶液の一部 (80 グラム) をステンレス鋼反応槽に移した。反応混合液は酸素を取り除き、61 まで昇温、断熱状態で高分子化した。温度は 125 でピークに達した。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の单量体は 53 . 80 パーセントであった。

20

【0171】

以下の構成要素を 4 オンス (0 . 1 リットル) のガラス容器に導入した。1 . 25 グラムの I O T G、1 . 0 グラムの V A Z O 52、0 . 10 グラムの V A Z O 88、0 . 05 グラムの L U P E R S O L 101、0 . 15 グラムの L U P E R S O L 130、及び 47 . 45 グラムの酢酸エチル。すべての固体分が溶解するまで、反復型ミキサーで溶液を振とうした。そして、0 . 7 グラムのこの酢酸エチル溶液及び 4 . 55 グラムの 50 重量% A e B P (酢酸エチル中) をステンレス鋼反応槽に導入し、反応混合物内で攪拌した。反応混合液は酸素を取り除き、59 まで昇温、断熱状態で高分子化した。温度は 142 でピークに達し、その温度で等温的に 60 分間保持された後、反応容器から取り出された。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の单量体は 8 . 97 パーセントであった。調製例 6 (P 6) の生成物を、高分子架橋剤 3 (P C 3) と呼ぶことにする。

30

【0172】

調製例 7 : 第 2 の (メタ) アクリレート共重合体 P C 4

以下の構成要素を 5 リットルステンレス鋼反応槽に加えた。2209 . 5 グラムのアクリル酸イソオクチル (I O A)、125 . 0 グラムのアクリル酸 (A A)、50 . 0 グラムの 4 - アクリロイルエトキシベンゾフェノン (A e B P)、2 . 50 グラムの I R G A N O X 1010 酸化防止剤、3 . 13 グラムの 20 重量% イソオクチルチオグリコレート (I O T G) (I O A 中)、20 . 50 グラムの 2 . 44 重量% ヒドロキノンモノメチルエーテル (M e H Q) (I O A 中)、及び 18 . 05 グラムの 0 . 25 重量% 固形分 V A Z O 52 をステンレス鋼反応槽に加え、機械的に攪拌した。混合物は酸素を取り除き、61 まで昇温、窒素で 6 p s i (0 . 04 M P a) まで昇圧され、断熱反応条件下で高分子化した。° 温度は 136 でピークに達した。反応容器が 50 まで温度を下げた後、減圧した。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の单量体は 57 . 56 パーセントであった。

40

【0173】

以下の構成要素を 4 オンス (0 . 1 リットル) のガラス容器に導入した。0 . 63 グラムの I O T G、1 . 0 グラムの V A Z O 52、0 . 1 グラムの V A Z O 88、0 . 0

50

5 グラムの L U P E R S O L 1 0 1 、 0 . 1 5 グラムの L U P E R S O L 1 3 0 、 及び 4 8 . 0 7 グラムの酢酸エチル。すべての固形分が溶解するまで、反復型ミキサーで混合物を振とうした。そして、得られた 2 5 . 0 グラムの酢酸エチル溶液及び 7 5 . 0 グラムの A e B P をステンレス鋼反応槽に導入し機械的に攪拌した。反応槽を再び密閉し、窒素バージ下で反応槽の内容物を 5 9 まで加熱した。温度まで達したら、容器を 6 p s i (0 . 0 4 M P a) まで加圧した。反応は断熱的に進み、温度は 1 3 1 でピークに達した。そして、反応混合物を等温的にその温度に 6 0 分間保った。そして、真空下で反応混合物から残留单量体を一部取り除いた。残った高分子を反応槽から取り出し、3 ポンド (1 キログラム) のシリコーンで被覆された箱に導入した。調製例 7 (P 7) の生成物を、高分子架橋剤 4 (P C 4) と呼ぶことにする。

10

【 0 1 7 4 】

調製例 8 : 第 2 の (メタ) アクリレート共重合体 P C 5

以下の構成要素を 8 オンス (0 . 2 リットル) のガラス容器に導入した： 9 3 . 2 4 グラムのアクリル酸イソオクチル (I O A) 、 5 . 0 グラムのアクリル酸 (A A) 、 4 . 0 グラムの 5 0 重量 % 4 - アクリロイルエトキシベンゾフェノン (A e B P) (酢酸エチル中) 、 0 . 1 0 グラムの I R G A N O X 1 0 1 0 、 0 . 3 4 グラムの 5 . 9 重量 % イソオクチルチオグリコレート (I O T G) (I O A 中) 、 及び 0 . 8 2 グラムの 2 . 4 4 重量 % ヒドロキノンモノメチルエーテル (M e H Q) (I O A 中) 。構成要素が溶解するまで混合物を攪拌した。そして、 0 . 4 8 グラムの 0 . 2 5 重量 % 固形分 (I O A 中) の V A Z O 5 2 をガラス容器内に加えた。最終の溶液の一部 (8 0 グラム) をステンレス鋼反応槽に移した。反応槽を密閉し、加熱中は、酸素を追い出して、窒素でバージした。 6 1 の温度に達した後、窒素バージを止め、容器を 6 0 p s i (0 . 4 M P a) まで窒素で加圧した。温度は 1 3 2 でピークに達した。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の单量体は 5 7 . 9 7 パーセントであった。

20

【 0 1 7 5 】

以下の構成要素を 4 オンス (0 . 1 リットル) のガラス容器に導入した。 0 . 5 グラムの I O T G 、 1 . 0 グラムの V A Z O 5 2 、 0 . 1 0 グラムの V A Z O 8 8 、 0 . 0 5 グラムの L U P E R S O L 1 0 1 、 0 . 1 5 グラムの L U P E R S O L 1 3 0 、 及び 4 8 . 2 0 グラムの酢酸エチル。すべての固形分が溶解するまで、反復型ミキサーで溶液を振とうした。それから 0 . 7 グラムの酢酸エチル溶液、及び 4 . 2 グラムの 5 0 重量 % A e B P (酢酸エチル中) をステンレス鋼反応槽に加え、木製の舌圧子で攪拌した。反応槽を再び密閉し、酸素を追い出して窒素でバージし、反応槽を 5 9 の温度まで昇温した。窒素バージを止め、容器を 6 0 p s i (0 . 4 M P a) まで加圧した。混合物は断熱的に高分子化し、温度は 1 5 0 でピークに達した。混合物を等温的にその温度に 6 0 分間保持した。反応混合物を反応槽から 8 オンス (0 . 2 リットル) 容器に取り出した。調製例 8 (P 8) の生成物を、高分子架橋剤 5 (P C 5) と呼ぶことにする。

30

【 0 1 7 6 】

調製例 9 : 第 2 の (メタ) アクリレート共重合体 P C 6

以下の構成要素を 5 リットルステンレス鋼反応槽に加えた。 2 0 8 4 . 2 0 グラムのアクリル酸イソオクチル (I O A) 、 1 2 5 . 0 グラムのアクリル酸 (A A) 、 1 0 0 . 0 グラムの 4 - アクリロイルエトキシベンゾフェノン (A e B P) 、 2 . 5 0 グラムの I R G A N O X 1 0 1 0 酸化防止剤、 3 . 5 0 グラムの 2 0 重量 % イソオクチルチオグリコレート (I O T G) (I O A 中) 、 2 0 . 5 0 グラムの 2 . 4 4 重量 % ヒドロキノンモノメチルエーテル (M e H Q) (I O A 中) 、 及び 1 8 . 0 5 グラムの 0 . 2 5 重量 % 固形分 V A Z O 5 2 (I O A 中) ステンレス鋼反応槽に加え、機械的に攪拌した。混合物は酸素を取り除き、 6 1 まで昇温、窒素で 6 p s i (0 . 0 4 M P a) まで昇圧され、断熱反応条件下で高分子化した。温度は 1 3 6 でピークに達した。反応容器が 5 0 まで温度を下げた後、減圧した。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の单量体は 5 3 . 2 2 重量 % であった。

40

【 0 1 7 7 】

50

以下の構成要素を4オンス(0.1リットル)のガラス容器に導入した。0.70グラムのIOTG、1.0グラムのVAZO 52、0.1グラムのVAZO 88、0.05グラムのLUPERSOL 101、0.15グラムのLUPERSOL 130、及び48.0グラムの酢酸エチル。すべての固体分が溶解するまで、反復型ミキサーで溶液を振とうした。そして、得られた25.0グラムのこの酢酸エチル溶液及び150.0グラムのAeBPをステンレス鋼反応槽に導入し機械的に攪拌した。混合物から酸素を追い出して窒素でバージし、59まで昇温して断熱的に高分子化させた。反応温度は154でピークに達し、その温度に等温的に60分間保たれた。そして、真空下で反応混合物から残留单量体を一部取り除いた。残った高分子を反応槽から取り出し、3ポンド(1キログラム)のシリコーンで被覆された箱に導入した。調製例9(P9)の生成物を、高分子架橋剤6(PC6)と呼ぶこととする。
10

【0178】

調製例10：第2の(メタ)アクリレート共重合体PC7

以下の構成要素を8オンス(0.2リットル)のガラス容器に導入した：90.52グラムのIOA、5.0グラムのAA、4.00グラムの50重量% AeBP(酢酸エチル中)、0.10グラムのIRGANOX 1010、3.40グラムの5.9重量% IOTG(IOA中)、及び0.82グラムの2.44重量% MeHQ(IOA中)。構成要素が溶解するまで混合物を攪拌した。そして、0.48グラムの0.25重量% 固形分(IOA中)のVAZO 52をガラス容器内に加えた。最終の溶液の一部(80グラム)をステンレス鋼反応槽に移した。反応槽を密閉し、加熱中は、酸素を追い出して、窒素でバージした。61の温度に達した後、窒素バージを止め、容器を60psi(0.4MPa)まで窒素で加圧した。温度は132でピークに達した。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の单量体は55.21パーセントであった。
20

【0179】

以下の構成要素を4オンス(0.1リットル)のガラス容器に導入した。1.0グラムのVAZO 52、0.10グラムのVAZO 88、0.10グラムのLUPERSOL 101、0.30グラムのLUPERSOL 130、及び48.50グラムの酢酸エチル。すべての固体分が溶解するまで、反復型ミキサーで溶液を振とうした。それから0.7グラムの酢酸エチル溶液、及び1.13グラムの5.9重量% IOTG(IOA中)4.2グラムの50重量% AeBP(酢酸エチル中)をステンレス鋼反応槽に加え、木製の舌圧子で攪拌した。反応槽を再び密閉し、酸素を追い出して窒素でバージし、反応槽を59の温度まで昇温した。窒素バージを止め、容器を60psi(0.4MPa)まで加圧した。混合物は断熱的に高分子化し、温度は127でピークに達した。混合物を等温的にその温度に60分間保持した。反応混合物を反応槽から8オンス(0.2リットル)容器に取り出した。調製例10(P10)の生成物を、高分子架橋剤7(PC7)と呼ぶこととする。
30

【0180】

調製例11：第2の(メタ)アクリレート共重合体PC8

以下の構成要素を8オンス(0.2リットル)のガラス容器に導入した：92.92グラムのIOA、5.0グラムのAA、4.00グラムの50重量% AeBP(酢酸エチル中)、0.10グラムのIRGANOX 1010、0.90グラムの11.1重量% IOTG(IOA中)、及び0.82グラムの2.44重量% MeHQ(IOA中)。構成要素が溶解するまで混合物を攪拌した。そして、0.48グラムの0.25重量% 固形分(IOA中)のVAZO 52をガラス容器内に加えた。最終の溶液の一部(80グラム)をステンレス鋼反応槽に移した。反応槽を密閉し、加熱中は、酸素を追い出して、窒素でバージした。61の温度に達した後、窒素バージを止め、容器を60psi(0.4MPa)まで窒素で加圧した。温度は130でピークに達した。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の单量体は55.71パーセントであった。
40
50

【0181】

以下の構成要素を4オンス(0.1リットル)のガラス容器に導入した。1.0グラムのVAZO 52、0.10グラムのVAZO 88、0.15グラムのLUPERSOL 101、0.25グラムのLUPERSOL 130、及び48.50グラムの酢酸エチル。すべての固体分が溶解するまで、反復型ミキサーで溶液を振とうした。それから0.7グラムの酢酸エチル溶液、及び0.30グラムの11.1重量% IOTG(IOA中)、4.20グラムの50重量%AeBP(酢酸エチル中)をステンレス鋼反応槽に加え、木製の舌圧子で攪拌した。反応槽を再び密閉し、酸素を追い出して窒素でバージし、反応槽を59°の温度まで昇温した。窒素バージを止め、容器を60psi(0.4MPa)まで加圧した。混合物は断熱的に高分子化し、温度は135°でピークに達した。混合物を等温的にその温度に60分間保持した。反応混合物を反応槽から8オンス(0.2リットル)容器に取り出した。調製例11(P11)の生成物を、高分子架橋剤8(PC8)と呼ぶことにする。

【0182】

調製例12：第2の(メタ)アクリレート共重合体PC9

以下の構成要素を8オンス(0.2リットル)のガラス容器に導入した：93.00グラムのIOA、5.0グラムのAA、4.00グラムの50重量%4-アクリロイルエトキシベンゾフェノン(AeBP)(酢酸エチル中)、0.10グラムのIRGANOX 1010、0.78グラムの7.69重量%IOTG(IOA中)、及び0.82グラムの2.44重量%MeHQ(IOA中)。構成要素が溶解するまで混合物を攪拌した。そして、0.48グラムの0.25重量%固体分(IOA中)のVAZO 52をガラス容器内に加えた。最終の溶液の一部(80グラム)をステンレス鋼反応槽に移した。反応槽を密閉し、加熱中は、酸素を追い出して、窒素でバージした。61°の温度に達した後、窒素バージを止め、容器を60psi(0.4MPa)まで窒素で加圧した。温度は130°でピークに達した。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の単量体は45.31パーセントであった。

【0183】

以下の構成要素を4オンス(0.1リットル)のガラス容器に導入した。1.0グラムのVAZO 52、0.10グラムのVAZO 88、0.20グラムのLUPERSOL 101、0.20グラムのLUPERSOL 130、及び48.50グラムの酢酸エチル。すべての固体分が溶解するまで、反復型ミキサーで溶液を振とうした。それから0.7グラムの酢酸エチル溶液、及び0.30グラムの11.1重量% IOTG(IOA中)、4.20グラムの50重量%AeBP(酢酸エチル中)をステンレス鋼反応槽に加え、木製の舌圧子で攪拌した。反応槽を再び密閉し、酸素を追い出して窒素でバージし、反応槽を59°の温度まで昇温した。窒素バージを止め、容器を60psi(0.4MPa)まで窒素で加圧した。混合物は断熱的に高分子化し、温度は150°でピークに達した。混合物を等温的にその温度に60分間保持した。反応混合物を反応槽から8オンス(0.2リットル)容器に取り出した。調製例12(P12)の生成物を、高分子架橋剤9(PC9)と呼ぶことにする。

【0184】

調製例13：第2の(メタ)アクリレート共重合体PC10

以下の構成要素を8オンス(0.2リットル)のガラス容器に導入した：93.00グラムのIOA、5.0グラムのAcM、0.10グラムのIRGANOX 1010、0.78グラムの7.69重量%IOTG(IOA中)、5.00グラムのイソプロパノール、6.00グラムの50重量%AeBP(酢酸エチル中)、及び0.82グラムの2.44重量%MeHQ(IOA中)。構成要素が溶解するまで混合物を攪拌した。そして、0.48グラムの0.25重量%固体分(IOA中)のVAZO 52をガラス容器内に加えた。最終の溶液の一部(80グラム)をステンレス鋼反応槽に移した。反応槽を密閉し、加熱中は、酸素を追い出して、窒素でバージした。61°の温度に達した後、窒素バージを止め、容器を60psi(0.4MPa)まで窒素で加圧した。温度は125°でピークに達した。

8 でピークに達した。反応混合物から試料は取り出され、混合物の総重量を基準として未反応の単量体は 73.03 パーセントであった。

【0185】

以下の構成要素を 4 オンス (0.1 リットル) のガラス容器に導入した。1.0 グラムの V A Z O 52、0.10 グラムの V A Z O 88、0.20 グラムの L U P E R S O L 101、0.20 グラムの L U P E R S O L 130、及び 48.50 グラムの酢酸エチル。すべての固体が溶解するまで、反復型ミキサーで溶液を振とうした。それから 0.7 グラムの酢酸エチル溶液、及び 0.26 グラムの .11.1 重量% I O T G (I O A 中) 2.20 グラムの 50 重量% A e B P (酢酸エチル中) をステンレス鋼反応槽に加え、木製の舌圧子で攪拌した。反応槽を再び密閉し、酸素を追い出して窒素でバージし、反応槽を 59 の温度まで昇温した。窒素バージを止め、容器を 60 p s i (0.4 M P a) まで加圧した。混合物は断熱的に高分子化し、温度は 146 でピークに達した。混合物を等温的にその温度に 60 分間保持した。反応混合物を反応槽から 8 オンス (0.2 M P a) 容器に取り出した。調製例 13 (P 13) の生成物を、高分子架橋剤 10 (P C 10) と呼ぶこととする。
10

【0186】

調製例 14 : 第 2 の (メタ) アクリレート共重合体 P C 11

以下の構成要素を 1 リットルのアンバーガラス容器に加えた：180 グラムの I O A、10.0 グラムの A c m、10.00 グラムの 50 重量% A e B P (酢酸エチル中)、1.0 グラムの 23.0 重量% の I O T G の酢酸エチル溶液、2.0 グラムの 20 重量% V A Z O 67 (酢酸エチル中)、及び 287 グラムの酢酸エチル。この瓶を毎分 1.5 リットルの窒素ガスで最低 120 秒バージして残留の酸素を取り除いた後、キャップをして密閉した。密閉した瓶を洗濯堅牢度試験水浴に設置し、60 に加熱、反応中は機械的に回転させた。反応を 18 ~ 24 時間にわたって行った後、洗濯堅牢度試験水浴から取り外して、室温まで冷却した。揮発物は強制空気オーブンで揮発させた。調製例 14 (P 14) の生成物を、高分子架橋剤 11 (P C 11) と呼ぶこととする。
20

【0187】

調製例 15 : 第 2 の (メタ) アクリレート共重合体 P C 12

以下の構成要素を 1 リットルのアンバーガラス容器に加えた：180 グラムの I O A、10.0 グラムの N N D M A、10.00 グラムの 50 重量% A e B P (酢酸エチル中)、1.0 グラムの 9.20 重量% の I O T G の酢酸エチル溶液、2.0 グラムの 20 重量% V A Z O 67 (酢酸エチル中)、及び 287 グラムの酢酸エチル。この瓶を毎分 1.5 リットルの窒素ガスで最低 120 秒バージして残留の酸素を取り除いた後、キャップをして密閉した。密閉した瓶を洗濯堅牢度試験水浴に設置し、60 に加熱、反応中は機械的に回転させた。反応を 18 ~ 24 時間にわたって行った後、洗濯堅牢度試験水浴から取り外して、室温まで冷却した。揮発物は強制空気オーブンで揮発させた。調製例 15 (P 15) の生成物を、高分子架橋剤 12 (P C 12) と呼ぶこととする。
30

【0188】

調製例 16 : 第 2 の (メタ) アクリレート共重合体 P C 13

以下の構成要素を 1 リットルのアンバーガラス容器に加えた：180 グラムの I O A、10.0 グラムの A c m、10.00 グラムの 50 重量% A e B P (酢酸エチル中)、1.0 グラムの 6.00 重量% の I O T G の酢酸エチル溶液、2.0 グラムの 20 重量% V A Z O 67 (E t O A c 中)、及び 287 グラムの酢酸エチル。この瓶を毎分 1.5 リットルの窒素ガスで最低 120 秒バージして残留の酸素を取り除いた後、キャップをして密閉した。密閉した瓶を洗濯堅牢度試験水浴に設置し、60 に加熱、反応中は機械的に回転させた。反応を 18 ~ 24 時間にわたって行った後、洗濯堅牢度試験水浴から取り外して、室温まで冷却した。揮発物は強制空気オーブンで揮発させた。調製例 16 (P 16) の生成物を、高分子架橋剤 13 (P C 13) と呼ぶこととする。
40

【0189】

調製例 17 : 第 2 の (メタ) アクリレート共重合体 P C 14

以下の構成要素を1リットルのアンバーガラス容器に加えた：180グラムのIOA、10.0グラムのNNDMA、10.00グラムの50重量% AeBP（酢酸エチル中）、1.0グラムの3.00重量%のIOTGの酢酸エチル溶液、2.0グラムの20重量% VAZO67（酢酸エチル中）、及び287グラムの酢酸エチル。この瓶を毎分1.5リットルの窒素ガスで最低120秒バージして残留の酸素を取り除いた後、キャップをして密閉した。密閉した瓶を洗濯堅牢度試験水浴に設置し、60に加熱、反応中は機械的に回転させた。反応を18～24時間にわたって行った後、洗濯堅牢度試験水浴から取り外して、室温まで冷却した。揮発物は強制空気オープンで揮発させた。調製例17（P17）の生成物を、高分子架橋剤14（PC14）と呼ぶことにする。

【0190】

10

【表3】

表3：第2の（メタ）アクリレート共重合体の処方

調製実施例	第2の（メタ）アクリレート共重合体	IOA (重量%)	AA (重量%)	ACM (重量%)	NNDMA (重量%)	AeBP (重量%)	ABP (重量%)	IOTG (pph)	MW (kg/mol)
P4	PC1	92	5.0	—	—	—	3	0.3	104
P5	PC2	90	5.0	—	—	5	—	1.2	31
P6	PC3	90	5.0	—	—	5	—	0.075	464
P7	PC4	90	5.0	—	—	5	—	0.045	642
P8	PC5	90	5.0	—	—	5	—	0.03	855
P9	PC6	85	5.0	—	—	10.0	—	0.045	600
P10	PC7	90	5.0	—	—	5	—	0.3	137
P11	PC8	90	5.0	—	—	5	—	0.15	267
P12	PC9	90	5.0	—	—	5	—	0.09	377
P13	PC10	90	—	5.0	—	5	—	0.09	295
P14	PC11	90	—	5.0	—	5	—	0.115	1060
P15	PC12	90	—	—	5.0	5	—	0.046	1180
P16	PC13	90	—	5.0	—	5	—	0.030	995
P17	PC14	90	—	—	5.0	5	—	0.015	1230

【0191】

20

比較例1～10（CE1～CE10）：粘着付与無し接着剤処方

30

第1と第2の（メタ）アクリレート共重合体を小型2軸押し出し機を使用してホット・メルト混合し、15センチメートル（6インチ）幅のドロップ・ダイを使用して剥離ライナ上にコーティングした。ダイ及び押出機の押出温度は300°F（149）に保持した。塗布機の線速度を定速毎分2メートル（毎分5フィート）に維持した。サンプルは別途記載がない限りすべて50マイクロメートル（2ミル）の厚みに標準ポリクラフトコート紙剥離担体にコーティングした。試料をMitsubishi 3SAB PETフィルム（Mitsubishi, Greer, SC, USA）に転写し、American Ultraviolet Co. (Murray Hill, NJ, USA) 製のUV処理装置を用いて定められた量のUV-C照射でUV硬化を行った。処理装置は2台の中圧水銀アーク灯を有しており、それぞれ200Watts/in（79Watts/cm）の出力レベルで動作する。線速度を変えてUV-Cのスペクトル領域において望ましい量の照射量を達成した。

【0192】

40

【表4】

表4：粘着付与無し接着剤処方と性能

実施例	第1の(メタ) アクリレート 共重合体		第2の(メタ) アクリレート 共重合体		FORAL 3085	UV硬化 照射量 (UV-C)	剥離 力	70°C 剪断保持力 (分)	ゲル 含有量 (%)
	種類	(重量%)	種類	(重量%)	(重量%)	(mJ/cm ²)	(oz./0.5in. (N/1.3cm))		
CE1	B1	100	—	0	0	30	26.5(7.37)	2	11
CE2	B1	100	—	0	0	60		2	
CE3	B2	100	—	0	0	30	22.3(6.20)	+10,000	73
CE4	B2	100	—	0	0	60		+10,000	
CE5	B1	95	PC1	5	0	30	18.7(5.20)	+10,000	78
CE6	B1	95	PC1	5	0	60		+10,000	
CE7	B1	97	PC2	3	0	30		+10,000	
CE8	B1	97	PC2	3	0	60		+10,000	
CE9	B1	94	PC2	6	0	30		+10,000	
CE10	B1	94	PC2	6	0	60		+10,000	

【0193】

表4の比較例において、第2の(メタ)アクリレート共重合体を含まない試料、及び第1の(メタ)アクリレート共重合体にUV架橋性基を含まない試料は、低い剪断力性能に示されるように凝集力がほとんど無い。しかし、顕著な量のUV架橋性基を含む第2の(メタ)アクリレート共重合体の試料(CE5～CE10)とともに、第1の(メタ)アクリレート共重合体がUV架橋性基を有している試料の場合(CE3～CE4)も非常に優れた凝集力、及び剪断力性能を示す。これらのどのサンプルも粘着付与剤を含有しない。

【0194】

実施例1～14と比較例11～22(CE11～CE22)：粘着付与した接着剤処方
下記表5の実施例は表4のものと同様に調製されたが、処方に粘着付与剤(FORAL
3085)が添加された。粘着付与剤は(メタ)アクリレート共重合体とともに直接押出機に投入された。押出機及びコーティング条件、基材、並びに硬化装置はすべて前記実験と同じである。

【0195】

表5で「架橋剤モルあたりkg」と表記されている架橋密度の逆数は、以下の式を用いて算出された。

$$(W_1 + W_2) \div \{ [(W_1 \cdot X_1 / 100) / M \times 1 + (W_2 \cdot X_2 / 100) / M \times 2] \cdot 1000 \}$$

【0196】

この式において、

W1は第1の(メタ)アクリレート共重合体の質量をグラムで表したもの。

W2は第2の(メタ)アクリレート共重合体の質量をグラムで表したもの。

X1は第1の(メタ)アクリレート共重合体内のUV架橋単量体の重量%。

X2は第2の(メタ)アクリレート共重合体内のUV架橋単量体の重量%。

M×1は第1の(メタ)アクリレート共重合体内のUV架橋単量体の分子量をグラム/モルであらわしたもの。

M×2は第2の(メタ)アクリレート共重合体内のUV架橋単量体の分子量をグラム/モルであらわしたもの。

【0197】

10

20

30

40

【表5-1】

表5：粘着付与有り接着剤处方と性能

実施例	第1の(メタ) アクリレート共重合体	第2の(メタ) アクリレート共重合体	FORAL 3085	UV硬化照射量 紫外線-C	コーティング厚さ (マイクロメートル)	70°C 剪断保持力	ゲル 含有量	Kg(メタ) アクリレート共重合体 UV架橋剤1モルあたり
	種類 (重量%)	種類 (重量%)	(重量%)	(mJ/cm ²)	(mil(μm))	(分)	(%)	
CE11	B2	66.7	-	0	33.3	30	2(50)	37
CE12	B2	66.7	-	0	33.3	60	2(50)	40
CE13	B3	62.5	-	0	37.5	27	2(50)	221
CE14	B3	62.5	-	0	37.5	35	2(50)	453
CE15	B1	64.7	PC2	2.0	33.3	30	2(50)	4
CE16	B1	64.7	PC2	2.0	33.3	60	2(50)	2
CE17	B1	62.7	PC2	4.0	33.3	30	2(50)	52
CE18	B1	62.7	PC2	4.0	33.3	60	2(50)	165
CE19	B1	58.7	PC2	8.0	33.3	60	2(50)	34
CE20	B1	58.7	PC2	8.0	33.3	60	2(50)	143
CE21	B1	64.7	PC3	2.0	33.3	30	2(50)	37
CE22	B1	64.7	PC3	2.0	33.3	60	2(50)	49
E1	B1	62.7	PC3	4.0	33.3	30	2(50)	456
E2	B1	62.7	PC3	4.0	33.3	60	2(50)	517
E3	B1	58.7	PC3	8.0	33.3	30	2(50)	+10,000
E4	B1	58.7	PC3	8.0	33.3	60	2(50)	+10,000
E5	B1	62.7	PC4	4.0	33.3	30	2(50)	+10,000
E6	B1	62.7	PC4	4.0	33.3	60	2(50)	+10,000
E7	B2	62.7	PC3	4.0	33.3	30	2(50)	+10,000
E8	B2	62.7	PC3	4.0	33.3	60	2(50)	+10,000
E9	B3	60.9	PC5	1.6	37.5	27	3(75)	166
E10	B3	60.9	PC5	1.6	37.5	35	3(75)	+10,000
E11	B3	59.4	PC5	3.1	37.5	27	3(75)	4522
E12	B3	59.4	PC5	3.1	37.5	35	3(75)	+10,000

10

20

【0198】

【表5-2】

(表5の続き)

実施例	第1の(メタ) アクリレート共重合体	第2の(メタ) アクリレート共重合体	FORAL 3085	UV硬化照射量 紫外線-C	コーティング厚さ (マイクロメートル)	70°C 剪断保持力	ゲル 含有量	Kg(メタ) アクリレート共重合体 UV架橋剤1モルあたり
	種類 (重量%)	種類 (重量%)	(重量%)	(mJ/cm ²)	(mil(μm))	(分)	(%)	
E13	B3	59.4	PC6	3.1	37.5	27	3(75)	+10,000
E14	B3	59.4	PC6	3.1	37.5	35	3(75)	+10,000
E15	B1	58.7	PC7	8.0	33.3	30	2(50)	+10000
E16	B1	58.7	PC7	8.0	33.3	60	2(50)	+10000
E17	B1	58.7	PC8	8.0	33.3	60	2(50)	+10000
E18	B1	58.7	PC9	8.0	33.3	30	2(50)	+10000
E19	B1	58.7	PC9	8.0	33.3	60	2(50)	+10000
E20	B4	58.7	PC10	8.0	33.3	30	2(50)	+10000
E21	B4	58.7	PC10	8.0	33.3	60	2(50)	+10000
E22	B1	58.7	PC7	8.0	33.3	30	3(75)	+10000
E23	B1	58.7	PC7	8.0	33.3	60	3(75)	+10000
E24	B1	58.7	PC8	8.0	33.3	30	3(75)	+10000
E25	B1	58.7	PC8	8.0	33.3	60	3(75)	+10000
E26	B1	58.7	PC9	8.0	33.3	30	3(75)	+10000
E27	B1	58.7	PC9	8.0	33.3	60	3(75)	+10000
E28	B4	58.7	PC10	8.0	33.3	30	4(100)	+10000
E29	B4	58.7	PC10	8.0	33.3	60	4(100)	+10000
E30	B5	60.9	PC11	1.6	37.5	27	2(50)	2368
E31	B5	60.9	PC11	1.6	37.5	35	2(50)	5905
E32	B5	60.9	PC11	1.6	37.5	27	4(100)	6675
E33	B5	59.4	PC13	3.1	37.5	27	2(50)	+10000
E34	B5	59.4	PC12	3.1	37.5	27	2(50)	6211
E35	B5	59.4	PC12	3.1	37.5	35	2(50)	+10000
E36	B5	59.4	PC12	3.1	37.5	27	4(100)	+10000
E37	B5	59.4	PC14	3.1	37.5	27	2(50)	+10000

30

40

【0199】

比較例11から14は第1の(メタ)アクリレート共重合体にUV架橋性基を有するが、第2の(メタ)アクリレート共重合体を含まない。これらの試料は剪断力性能が低い。

【0200】

比較例15から20は第1の(メタ)アクリレート共重合体、及び第2の(メタ)アクリレート共重合体両方を有する。第2の(メタ)アクリレート共重合体は分子量が31kDaしかない。第2の(メタ)アクリレート共重合体のみがUV架橋性基を有する。

【0201】

比較例21から22は第1の(メタ)アクリレート共重合体、及び第2の(メタ)アクリレート共重合体を有するが、第2の(メタ)アクリレート共重合体を含まない。

50

リレート共重合体両方を有する。架橋密度が低すぎる（すなわち（メタ）アクリレート共重合体の総重量をUV架橋性単量体のモル数で割ったものがモルあたり150キログラムを超えていたる）。

【0202】

実施例1から37は第1の（メタ）アクリレート共重合体、及び第2の（メタ）アクリレート共重合体両方を含む。第2の（メタ）アクリレート共重合体の分子量は少なくとも137,000ダルトンに等しい。実施例1から6、15から19、及び22から27は第2の（メタ）アクリレート共重合体にのみUV架橋性基が含まれている。第2の（メタ）アクリレートのアクリル架橋剤の分子量を増加させると、かつ／又は処方中の第2の（メタ）アクリレート共重合体の量を増加させると、剪断力性能が向上する。実施例7から14、20から21、及び28から37は第1と第2の（メタ）アクリレート共重合体の両方にUV架橋性基が含まれている。十分な量の第2の（メタ）アクリレートのアクリルの架橋剤と紫外線が使用されれば、これらのサンプルは優れた剪断力性能を示した。10

フロントページの続き

- (72)発明者 クリアン , アニッシュ
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 クラッパー , ジェイソン , ディー .
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 ベーリング , ロス , イー .
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 リーマン , メーガン , ピー .
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 , デーヴィッド , 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 ガダム , バブ , エヌ .
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 エリス , マーク , エフ .
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

審査官 藤井 熱

- (56)参考文献 特開昭60-099183(JP,A)
特開2006-144017(JP,A)
特表2010-508386(JP,A)
国際公開第2011/019520(WO,A1)
国際公開第2011/112508(WO,A1)
特開2012-140497(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L	3 3 / 0 0	-	3 3 / 2 6
C 09 J	1 / 0 0	-	5 / 1 0
C 09 J	9 / 0 0	-	2 0 1 / 1 0
C 08 F	2 / 0 0	-	2 / 6 0
C 08 F	2 2 0 / 0 0	-	2 2 0 / 7 0
C 09 J	7 / 0 0	-	7 / 0 4