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

特許第4154512号
(P4154512)

(45)発行日　平成20年9月24日(2008.9.24)　(24)登録日　平成20年7月18日(2008.7.18)

(51)Int.Cl.		F I		
C09J 125/00	(2006.01)	C09J	125/00	
C09J 133/06	(2006.01)	C09J	133/06	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J	7/02	Z

請求項の数 4　(全 23 頁)

(21)出願番号	特願平8-531799
(86)(22)出願日	平成8年4月9日(1996.4.9)
(65)公表番号	特表平11-504054
(43)公表日	平成11年4月6日(1999.4.6)
(86)国際出願番号	PCT/US1996/004965
(87)国際公開番号	WO1996/033246
(87)国際公開日	平成8年10月24日(1996.10.24)
審査請求日	平成15年4月8日(2003.4.8)
(31)優先権主張番号	08/425,812
(32)優先日	平成7年4月20日(1995.4.20)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者
スリーエム　カンパニー
アメリカ合衆国，　ミネソタ　５５１４４－１０００，　セント　ポール，　スリーエム　センター
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】粘着付与アクリル接着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）（ａ）アルキル基が４乃至２０個の炭素原子を含む非第三アルキルアルコールのアクリルエステルまたはメタクリルエステルの少なくとも１種を含む重合性成分、２５乃至９５重量部、および、

（ｂ）酸、アミド、酸無水物又はラクタムから選ばれる強い水素結合能力を有する共重合可能な極性コモノマーの少なくとも１種、少なくとも５重量部、

を含み、（ａ）および（ｂ）の合計が１００重量部である出発原料の重合反応生成物、並びに、

（Ｂ）成分（ａ）および（ｂ）の合計の１００重量部あたり１乃至７５重量部の粘着付与剤、

を含む、接着剤であって、

前記粘着付与剤は、少なくとも５０％のビニル芳香族単量体及び０～４０％のオレフィン連鎖移動剤を含む炭化水素供給原料から生成される無色透明の水素化樹脂を含み、

前記粘着付与剤は、

（ｉ）供給原料中のモノマーの重量を基準として８０～９５％の保持された芳香族性を有し、

（ｉｉ）６５乃至１２０℃の軟化点を有し、

（ｉｉｉ）１８００未満のＭｚを有し、

（ｉｖ）７０００を超える分子量の画分を有せず、

（ｖ）２．５未満の多分散を有し、そして、
（ｖｉ）重合及び続いて行なう水素化工程の後に、核磁気共鳴（ＮＭＲ）によって測定して少なくとも２０％の芳香族プロトンを有する、接着剤。
【請求項２】
前記粘着付与剤は以下の特性
（ｉ）９８℃の軟化点、
（ｉｉ）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分子量、
Ｍｗ（重量平均）　５２０
Ｍｎ（数平均）　３３０
Ｍｗ／Ｍｎ（多分散）１．６
Ｍｚ（ｚ・平均）　９００
（ｉｉｉ）供給原料中のモノマーの重量パーセントを基準として９５％の保持された芳香族性、
（ｉｖ）重合及び続いて行なう水素化工程の後に、核磁気共鳴（ＮＭＲ）によって測定して２７％の芳香族プロトン、
（ｖ）５１℃のガラス転移温度（ＤＳＣ中点）、
（ｖｉ）トルエン中１０％溶液のセイボルト色度２８、
（ｖｉｉ）老化ガードナーカラー（１７５℃で５時間後に測定）５、
（ｖｉｉｉ）溶触ガードナーカラー１未満、
（ｉｘ）１７５℃で５時間後に測定して１７５℃の揮発度１．２重量パーセント、を有する請求項１記載の接着剤。
【請求項３】
テープ裏材料または剥離ライナーおよび請求項１又は２記載の接着剤の層を含むシート材料。
【請求項４】
基材と請求項１又は２記載の接着剤とを含む構造体であって、前記基材は熱可塑性オレフィンポリマー、熱可塑性ウレタンポリマー、自動車用塗料又はジエンモノマーゴムである、構造体。
【発明の詳細な説明】
発明の分野
本発明は、粘着アクリル接着剤および粘着感圧アクリル接着剤に関する。
発明の背景
ホットメルト接着剤、熱活性化接着剤、感圧接着剤などのアクリル接着剤は、金属、塗装面、プラスチックなどの様々な支持体に接着するための接着剤であることが当業者には知られている。アクリル接着剤および特に感圧アクリル接着剤は、透明性および優秀な耐老化性について知られている。アクリル感圧接着剤の調製は、米国特許第Ｒｅ２４，９６０号（Ｕｌｒｉｃｈ）、第４，１８１，７５２号（Ｍａｒｔｅｎｓ　ｅｔ　ａｌ．）、第４，９５２，６５０号（Ｙｏｕｎｇ　ｅｔ　ａｌ．）、第４，５６９，９６０号（Ｂｌａｋｅ）などを含む多数の情報源に記載されている。アクリル接着剤には多用性はあるが、ある種の自動車用ペイント面および低エネルギーオレフィン面などの一般にはアクリル接着剤が十分に付着しないある種の支持体がある。これらの種類の表面に対して、アクリル接着剤の接着力を改善するため、すなわち、より強い粘着力を発現させるために、改善する努力が成されており、基剤であるアクリルポリマーに粘着付与することが実践されている。各種の粘着付与樹脂には、フェノール改質テルペン、ポリビニルシクロヘキサンやポリ（ｔ－ブチルスチレン）などの炭化水素樹脂、ロジンのグリセロールエステルやロジンのペンタエリトリトールエステルなどのロジンエステルが挙げられる。
大半の感圧アクリル接着剤の溶解パラメータが高く、こうした接着剤と多くの粘着付与樹脂の間には特異的な潜在相互作用が存在するため、配合者が利用できる粘着付与樹脂は限られている。あるクラスとして、炭化水素を基剤とする粘着付与樹脂および特に水素化炭化水素樹脂は、一般的には非極性的な特徴のために極性アクリル接着剤配合に使用するに

は不適切である。
ロジン酸を基剤とする粘着付与樹脂および選択されるフェノール改質テルペンおよびα－ピネンを基剤とする樹脂は各種のアクリル感圧接着剤に十分な効果がある。ただし、この限られた範囲の粘着付与樹脂をアクリル接着剤に使用することに関する問題は依然として残る。粘着付与アクリル感圧接着剤の配合は、変色したり黄色であることが多い。こうした粘着付与アクリル感圧接着剤の黄色の外観は、これらの粘着付与樹脂の多くに固有の別個の黄色の色合いの直接的な結果である。老化時および光線への暴露時に、この変色は、樹脂の着色度が軽度の場合でさえも、強く発色することがある。一般に、粘着付与剤を用いないアクリル接着剤は、優秀な耐老化性を有する。
粘着付与アクリル感圧接着剤は、曇って見えることがあり、多くのアクリル感圧接着剤組成物に見られる特徴的な透明度が損失していることを示す。曇りは、粘着付与樹脂およびアクリルポリマーの制限されたまたは不完全な相溶性の指標である。相溶性が低下すると、粘着力の低下や剥離接着強さの低下によって明らかなように、老化時の接着特性が悪化する恐れがある。ある例では、アクリルモノマー、ポリマー、オリゴマーおよびそれらの混合物を有する接着剤組成物に粘着付与樹脂を添加すると、透明で相溶性になることもある。ただし、溶剤を除去したり、接着剤を硬化した後または老化時に、接着剤は、曇ってしまい、粘着付与剤とアクリルを基剤とするポリマーがある程度不相溶性を示すことがある。
粘着付与アクリル接着剤の明澄性および安定性におけるこれらの損失に加えて、粘着付与樹脂がバルクアクリル重合反応時に存在する場合には、その他の有害作用を観察することができる。粘着付与樹脂の構造によっては、粘着付与樹脂を硬化することの望ましくない硬化には、粘着付与樹脂が連鎖移動反応剤または連鎖静止反応剤として作用する場合には、重合反応の阻害もしくは遅延および／または最終ポリマー構造の変更が挙げられる。こうした硬化は、これらの粘着付与樹脂の存在下で重合されるアクリレートの性能および安定性に悪い影響を与えかねない。連鎖停止反応によって、残留揮発性材料が不必要に多くなることもある。
米国特許第４，２４３，５００および第４，３１１，７５９号（Ｇｌｅｎｎｏｎ）には、一官能価のアクリレート、単量体に溶解される本質的に飽和される粘着付与樹脂、非結晶性エラストマー材料、および照射に反応する開始剤を含む粘着付与感圧接着剤が記載されている。
米国特許第５，０２８，４８４号（Ｍａｒｔｉｎ　ｅｔ　ａｌ．）には、光重合アクリレート中で５乃至５０部のポリ（ｔ－ブチル）スチレン粘着付与樹脂を使用する方法が開示されている。このアクリレートは、４乃至１２個の炭素原子をアルキル基に有し、０乃至１５部の極性単量体または０乃至３０部の適度に極性のある単量体と共重合させることができる。
米国特許第４，９８８，７４２（Ｍｏｏｎ　ｅｔ．ａｌ）には、水素化ロジンエステル粘着付与樹脂を使用してアクリルポリマーを粘着付与する方法が開示されている。米国特許第４，７２６，９８２号には（Ｔｒａｙｎｏｒ　ｅｔ　ａｌ．）、アクリル酸エステルおよびＮ－ビニルラクタムを含む粘着付与架橋アクリルコポリマーが開示されている。欧州特許出願第０，３４２，８０８号には、水素化ロジンエステルで粘着付与されるアクリルポリマーが記載されている。米国特許第５，１３０，３７５号（Ｂｅｒｎａｒｄ　ｅｔ　ａｌ．）には、反応性ロジンを基剤とする粘着付与剤をしようしてアクリル感圧接着剤の特性を改質し、高い温度性能および強い剥離強さを有するよう改善された接着剤を生成する方法について記載されている。放射線硬化時に、粘着付与剤はポリマー骨格と架橋またはグラフトする。
欧州特許出願第１９６，８４４号（Ｊａｃｏｂ　ｅｔ　ａｌ．）には、粘着付与剤エマルションを用いてアクリルラテックスを粘着付与する方法が開示されている。この粘着付与剤は、Ｃ－５または$(C-5)_2$を１０乃至６０重量パーセントの芳香族単量体に優先的に組み合わせる。
欧州特許出願第３８３，４９７号には、分子量２，０００未満であり、かつ、少なくとも

４０重量パーセントのブチルアクリレートを含むアクリルポリマーの粘着付与成分に対して３５乃至８５パーセントの芳香族顔料を有する非水素化炭化水素樹脂を使用することが記載されている。米国特許第５，０１３，７８４号、第５，０９５，０６５号、および第５，１６４，４４１号ならびにＰＣＴ特許出願第ＷＯ９０／１５１１１号および第ＷＯ９１／１８０７０号（すべてＥｘｘｏｎに譲渡）には、剥離接着強さを強化し高い凝集性を有する粘着付与アクリルコポリマーラテックスを製造するための組成物および工程が記載されている。これらの工程の説明では、粘着付与剤は、単量体中に溶解され、重合反応時に存在する。粘着付与剤は、炭化水素ロジンまたはポリテルペンのいずれかである水素化樹脂として定義される。周囲温度での単量体の溶解度は、粘着付与剤を選択するための基準として使用されるが、再修正性ポリマーの粘着付与剤の相溶性に関しては言及されていない。炭化水素は、約５００乃至５，０００の平均分子量および少なくとも１０重量パーセントの芳香族含有量を有する樹脂として定義される。剥離試験および剪断試験は、乾燥後まもなくと、長期間ではない老化試験の後に実施し、それによって粘着付与剤の相溶性傾向が明らかにできることが開示されている。また、明澄性の必要条件が、乾燥した接着剤については記載されていない。すなわち、粘着性ではあるが曇った接着剤は許容されていることになろう。優秀な老化特性および光安定性を有する透明で粘着性があるアクリル接着剤組成物現在も必要とされているところである。

さらに、極性アクリル接着剤および、こうした混合物に典型的なに耐性がある水素化炭化水素粘着付与樹脂を含む安定した透明な粘着付与組成物も必要である。

また、粘着付与樹脂がバルク重合、特に、アクリレート（メタアクリレート）およびその他の遊離基重合性単量体の放射線重合に実質的に干渉しない粘着付与アクリル接着剤組成物も必要とされている。

発明の大要

本発明は、（Ａ）（ａ）アルキル基が４乃至２０個の炭素原子を含む非第三アルキルアルコールの少なくとも１つのアクリルエステルまたはメタクリルエステルを含む２５乃至１００重量部の重合性成分、および、

（ｂ）少なくとも１種の補強単量体を含み、成分（ａ）と相溶性があり、（ａ）および（ｂ）の合計が１００重量部として０乃至７５重量部の重合性成分を含む出発材料の重合反応生成物、並びに、（Ｂ）成分（ａ）および（ｂ）の合計の１００重量部あたり１乃至７５重量部の粘着付与剤を含む接着剤を提供する。成分（Ｂ）は、前記出発材料に存在しても良いし存在しなくても良い。粘着付与剤は、炭化水素供給原料から生成される無色透明の水素化樹脂であり、この粘着付与剤は、

（ｉ）供給原料中のモノマーの重量を基準として５０％を超えて保持された芳香族性、

（ｉｉ）６５乃至１２０℃の軟化点、

（ｉｉｉ）１８００未満のＭｚ、および、

（ｉｖ）実質的に７０００を超えない分子量の画分を有する。

本発明の別の特徴および利益は、以下の説明に記載されており、その説明から明らかになることもあれば、本発明を実践することによって修得できることもあろう。本発明の目的およびその他の利益は、記載される説明およびその請求の範囲に特に指摘される方法および物品によって理解し、会得することができよう。

以下の一般的な説明および以下の詳細な説明は、例示的で説明的であり、請求されるような本発明にさらに説明を加えることを意図するものである。

本発明の詳細な説明

本発明の接着剤は、供給原料の単量体の量に基づいて５０パーセント、好ましくは７０パーセント、より好ましくは８０パーセントを超えて保持される芳香族性を有する無色透明の水素化芳香族炭化水素粘着付与樹脂で粘着付与されるアクリルポリマーである。保持された芳香族性の好ましい範囲は70～95％であり、より好ましくは80～95％である。

有用な粘着付与剤は、約５００乃至１８００、好ましくは約６００乃至１５００，最も好ましくは約６５０乃至１２００のＺ平均分子量を有する。本発明の非常に好ましい実施例では、粘着付与樹脂は、約７００乃至１１００のＺ平均分子量を有する。Ｚ平均分子量は

、１５００未満、より好ましくは１２００未満、最も好ましくは１０００未満が好ましい。
有用な粘着付与樹脂は、２．５未満、好ましくは２．１未満、最も好ましくは１．９未満の多分散性（Ｍｗ／Ｍｎ）を有する狭い分子量分布も有する。分子量特性は、以下の式に従って、ポリスチレン検量基準を用いて、次に、ポリイソブチレン検量基準に変換することによってゲル透過クロマトグラフィーによって決定される。
（１）　ｌｏｇ（$Mw_{ポリイソブチレン}$）＝１．１×ｌｏｇ（$Mw_{ポリスレチン}$）－０．５１７
この手続きは、ＥＯ－Ａ－９１－０７４７２（Ｌｕｖｉｎｈ）に詳細に説明されており、本文に参照として取り入れた。
これらの粘着付与樹脂の軟化点（ＡＳＴＭ　Ｅ－２８によって決定されるようなＲｉｎｇおよびＢａｌｌの軟化点）は、一般に、約４０℃乃至１２０℃、好ましくは６５℃乃至約１００℃の範囲内である。
水素化した後の樹脂は、透明で本質的に無色である。好ましくは、それらが無色透明（ウォータホワイト）である。「無色透明（ウォータホワイト）」の樹脂は、約２未満の溶融ガードナー色度を有する樹脂であるべきであると定義されている。特に好ましい樹脂は、１未満の溶融ガードナーカラーを有する。
この樹脂は、トルエン中に２４セイボルト（１０％溶液）を超える水素化後に、初期着色を呈することも好ましい。
有用な粘着付与樹脂は、主に芳香族単量体の触媒重合によって生成することができる水素化石油炭化水素樹脂である。重合化および水素化後、これらの芳香族単量体は、核磁気共鳴（ＮＭＲ）によって測定されるように少なくとも２０パーセントの芳香族プロトン、好ましくは２４パーセントの芳香族プロトンを保持する。芳香族性は、一般的に許容される手続きによるプロトンＮＭＲ（^{1}H－ＮＭＲ）分析によって測定する。「保持された芳香族性」とは、水素化樹脂のプロトンＮＭＲによる芳香族性の水素化前の重合樹脂の芳香族性に対する比率である。この手続きは、ＷＯ－Ａ－９１－０７４４２に詳しく記載されている。
粘着付与樹脂は、以下の手続きによって調製することができる。
（ａ）フリーデル－クラフツ重合条件下で約１３５℃乃至２２０℃の沸点を有し、少なくとも４０重量パーセントのビニル芳香族単量体含有量を含む蒸気分解留出物およびその画分を、連鎖移動剤の０乃至４０重量パーセントの重合混合物の存在下で重合する。
（ｂ）少なくとも７５パーセントの芳香族性が保持されるように（ａ）の生成物を接触水素化する。
粘着付与樹脂は、好ましくは、中間留分またはＨＣＤとして識別された石油画分、および０乃至４０重量パーセントの連鎖移動剤の触媒重合によって調製されることが好ましい。
樹脂は、一般には、以下の成分を含むビニル芳香族蒸気から生成されることが好ましい。

成分	一般的範囲	一般的中間留分
スチレン	１－１５	８
スチレンのアルキル誘導体	１５－４０	２５
インデン	５－２０	１０
インデンのアルキル誘導体	３－１５	１０
非反応性成分	１５－７６	４７

こうした蒸気は、十分なビニル芳香族含量を含むかそれを含むように改質される限り、約１３５℃乃至２２０℃の沸点を有する蒸気分解石油留出物またはその画分から誘導することができる。例えば、本質的に純粋なスチレン成分をスチレン以外のこの性状に適合する市販の石油留出物生成物を添加することができる。この方法では、重量パーセントで１１，４５のスチレン、３１．６パーセントのスチレンのアルキル誘導体、１７．１％のイン

デン、５％のインデンのアルキル誘導体および３４．９％の非反応性成分を含むビニル芳香族蒸気が、適切な樹脂供給源であることが確認された。
炭化水樹脂の重合は、一般に、米国特許第４，０７８，１３２（Ｌｅｐｅｒｔ）の記載に従って達成することができ、本文に参照として取り入れた。この記載に従って、脂肪族オレフィンは、重合時に連鎖移動剤として軟化点を低下し、かつ、分子量分布を狭くするために導入される。この文献では、実質的に非芳香族不飽和熱可塑性樹脂の調製に対処できるが、その中に記載されている説明では、中間留分を含む蒸気を供給するか、ビニル芳香族単量体を含む蒸気を供給し芳香族性の高い先駆物質樹脂を生成するように適用できるので、水素化した場合には、本文に記載される芳香族粘着付与剤を提供できる。供給蒸気は、少なくとも全重合単量体の少なくとも４０パーセント、好ましくは少なくとも５０パーセントのビニル芳香族単量体を含むべきである。
米国特許第４，０７８，１３２号は、特に、－２０℃乃至１００℃、好ましくは３０℃乃至８０の重合温度で、塩化アルミニウム（$AlCl_3$）などのフリーデル－クラフツ触媒の存在下で、かつ、好ましくはイソアミレン、ジメートまたはそれらの混合物である枝分れ鎖反応性オレフィン連鎖移動剤の存在下で実施する場合に適切である。ほとんどの枝分れ鎖反応性オレフィン化合物は、米国特許第４，０７８，１３２号に記載されているような適切な量で使用する場合に効果的である。イソアミレンなどのある種の化合物物は、より反応性を有し、軟化点および分子量分布を調節するために少量で使用すると好都合である。反応性連鎖移動剤の有用な量は、一般には、中間留分またはビニル芳香族供給蒸気の全重量に基づいて、一般には、１０乃至２０重量パーセント、好ましくは１０乃至１５重量パーセントの範囲である。本文に参照として取り入れた米国特許第４，５１４，５５４号（Ｈｕｇｈｅｓ　ｅｔ　ａｌ．）に記載される処理条件は、イソアミレンを含む石油画分供給原料の重合の説明も含む。
水素化は、一般に、本文に参照として取り入れた米国特許第４，６２９，７６６号（Ｍａｌａｔｅｓｔａ　ｅｔ　ａｌ．）の記載に従って達成することができるが、その他の従来の水素化手段も使用することができる。一般に、２００℃乃至３００℃の温度は、１０乃至３００ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力で用いられ、ニッケル、パラジウム、コバルト、ルテニウム、白金およびロジウムなどの第ＶＩＩＩ族の金属、タングステン、クロムおよびモリブデンなどの第ＶＩ金属、マンガンおよび銅などの第ＶＩＩ金属などの水素化触媒または水素処理触媒を使用する。これらの金属は、単独または２つ以上の金属を組み合わせたり、金属形態で、あるいは活性化形態で使用することができ、直接またはアルミナはシリカアルミナなどの固形支持体上で使用することができる。好ましい触媒は、米国特許第４，６２９，７６６号に記載されているように、１２０乃至３００平方メートル／グラムの範囲の新鮮な触媒表面積を有し、１０重量パーセントのニッケルおよび１０乃至２５重量パーセントのタングステンを含むγ－アルミナ支持体上に硫化ニッケル－タングステンを含む触媒である。水素化は、一般に、２０乃至３００気圧（２．０３×１０^{5}乃至３．０９×１０^{7}ニュートン／平方メートル）、好ましくは１５０乃至２５０気圧（１．５２×１０^{7}乃至２．５３×１０^{7}ニュートン／平方メートル）の水素を用いて実効する。芳香族樹脂の水素化に関する別の説明については、米国特許第３，９２６，８７８号およびＷＯ－Ａ－９１／０７４７２に記載されている。
水素化は、好ましくは、少なくとも７５パーセントの芳香族性、好ましくは８０パーセントの芳香族性、より好ましくは８５パーセントの芳香族性、最も好ましくは９０パーセントの芳香族性を保持するように効果的な触媒を用いて、核温度、圧力、回数で実施する。水素化処理の最適化は、上述の工程に従って経験的に実現すればよい。
本発明の接着剤は、約２５乃至１００重量部の少なくとも１つのアルキルアクリレート単量体、および０乃至７５重量部の補強コモノマーを含む出発原料から調製される。
本発明の実践に有用なアクリレートモノマーは、約０℃未満、好ましくは約２０℃未満のホモポリマーガラス転移温度を有するものである。有用なアルキルアクリレートモノマーは、４乃至２０個、好ましくは４乃至１８個、最も好ましくは４乃至１４個の炭素原子をアルキル部分に有する非第三アルキルアルコールの一官能価のアクリル酸（メタクリル酸

）である。有用なアルキルアクリレートモノマーの例には、あくまでも一例として、ｎ－ブチルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレート、ｎ－デシルアクリレート、ｎ－ドデシルアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられる。
好ましくは、約１５℃を超える、好ましくは２５℃を超えるホモポリマーガラス転移温度（Ｔｇ）を有するモノエチレン不飽和補強コモノマーをアクリレートモノマーと共重合する。有用な共重合モノマーには、あくまでも一例として、アクリル酸（メタクリル酸）、イタコン酸、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ，Ｎ，－ジメチルアクリルアミドなどの置換アクリルアミド（メタクリルアミド）、アクリロニトリル、２－カルボキシエチルアクリレート、無水マレイン酸およびそれらの混合物などが挙げられる。その他の適切な極性モノマーには、アルキル置換基の炭化水素に対するエステル基の相対量が多く、単量体がより高級なアルキル置換アクリレートおよびビニルエステルよりも高い溶解パラメータを有する一官能価の不飽和モノマーが挙げられる。このような単量体の例には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネートなどが挙げられる。イソボルニルアクリレートなどの非極性単量体も使用することができる。
補強コモノマーを使用する場合、アルキルアクリレートは、約２５乃至９９重量部の量の組成で存在し、補強コモノマーは、１乃至７５重量部の量で存在し、全重量は１００である。各タイプの有用な量は、接着剤の所望の特性によって異なる。１５℃のＴｇを有する多量の例えば約４０乃至７５重量部の単量体は、熱活性接着剤組成物を提供するが、少量の例えば４０重量部未満の場合には、感圧接着剤組成物を提供することができる。一般に、出発原料は、単量体およびコモノマーの１００重量部あたり、２重量部のコモノマーを、好ましくは、少なくとも重量部のコモノマーを含むことが好ましい。感圧接着剤の場合、コモノマーの好ましい範囲は、１００重量部のモノマーおよびコモノマーあたり約１乃至３０重量部である。コモノマーがアクリル酸またはメタクリル酸である感圧接着剤の場合、好ましい範囲は、１００重量部の単量体およびコモノマーあたり１乃至１５重量部である。
本文に使用するように、コポリマーという用語は、ターポリマーやテトラポリマーなどを含むことを意図する。極性コポリマーには、酸、アミド、無水物、ラクタム、ニトリルなどの強い水素結合能力を有するモノマーや、および低級アルキル（１乃至３個の炭素原子）アクリレートおよび低級（１乃至３個の炭素原子）ビニルエステルなどの適度に極性のあるコモノマーを含む。
炭化水素樹脂（すなわち、粘着付与剤）は、約１乃至７５ｐｐｈ（アルキルアクリレートモノマーおよびいずれかの任意のコポリマーの１００部あたりの重量部）の量で使用することができる。一般に、炭化水素樹脂は、約２乃至５０ｐｐｈの量で接着剤に存在する。好ましくは、炭化水素樹脂は、約３乃至４５ｐｐｈ、好ましくは約５乃至約３０ｐｐｈの量で存在する。
本発明を実施するには、粘着付与樹脂は、少なくとも１つのアルキルアクリレートモノマーおよび極性コモノマーを含むコポリマーであるアクリル接着剤と組み合わせるときに特に有用である。一般に、より高いホモポリマーガラス転移温度を有するコモノマー、特にアクリル酸などの極性コモノマーを添加すると、接着剤の凝集性が高まるため、剪断強さも増加する。市販の水素化炭化水素粘着付与樹脂は、水素結合極性モノマーを有する極性モノマーまたはアクリルモノマーとは相溶性がないことが多く、このような粘着付与接着剤は、一般に剪断強さが弱く、接着剤が一定の期間を超えて老化すると、支持体に対する接着力が低下する。本発明の接着剤は、好ましくは、透明で本質的に無色である。
本発明を実施するには、アクリルポリマーは、あくまでも一例として、紫外線、電子ビーム、γ放射線を用いる工程を含むエマルション重合、溶剤重合、バルク重合、放射線重合などの従来の技術などの技術によって重合化することができる。出発原料は、重合開始剤、特に、熱開始剤または光開始剤のタイプを、重合可能な成分（ａ）および（ｂ）を重合化するのに効果的な量で含むことができる。

溶剤重合は、当業者に広く知られており、米国特許第Ｒｅ．２４，９６０号（Ｕｌｒｉｃｈ）および第４，５５４，３２４号（Ｈｕｓｍａｎ　ｅｔａｌ）などの各種の情報源に記載されている。要するに、この手続きは、単量体、酢酸エチルなどの適切な溶剤、および任意の連鎖移動剤を反応容器に入れて、遊離基開始剤を添加、窒素でパージし、バッチサイズおよび温度によって異なるが、高温すなわち約４０乃至１００℃で反応が完了するまで約１乃至２０時間反応容器を維持することによって実施する。適切な遊離基開始剤には、ＤｕＰｏｎｔ　Ｃｏｍｐａｎｙから市販の商品指定ＶＡＺＯなどが市販されている。具体的な例としては、Ｖａｚｏ™６４（２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）Ｖａｚｏ™５２が挙げられる。適切な開始剤には、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシドなどのヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドやシクロヘキサンペルオキシドなどのペルオキシドも含む。炭化水素樹脂は、重合前に単量体に添加してもよいし、重合後に接着剤混合物に添加してもよい。

エマルション重合は、米国特許第Ｒｅ．２４，９０６号にも説明されているが、単量体を反応容器内で乳化剤を有する蒸留水および適切な開示剤に添加し、窒素でパージし、一般には、約２５乃至８０℃の温度で、反応が完了するまで加熱する。さらに、炭化水素樹脂は、重合前に単量体に添加してもよいし、重合後に接着剤混合物に添加しても良い。

本発明の接着剤は、バルク重合によって調製することもできるが、この方法では、単量体、粘着付与樹脂および遊離基開始剤を含む接着剤組成物をポリマーフィルムなどの平坦な支持体に塗布し、酸素が少ない雰囲気中、すなわち１０００ｐｐｍ未満、好ましくは５００ｐｐｍ未満で、重合が実質的に完了するまで、すなわち、残りの単量体が、１０％、好ましくは５％になるまでエネルギー源に暴露する。

あるいは、雰囲気が酸素を十分に含まない状態は、例えばポリマーフィルムなどで組成物を封入することによって提供することができる。ある実施例では、フィルムを重合前に被覆接着剤組成物の上部に被せることができる。別の実施例では、接着剤組成物を任意にシールすることができるパウチに入れてから、熱や紫外線などのエネルギーに照射して接着剤を生成させることができる。次に接着剤を使用するパウチから小出ししても良いし、パウチをホットメルトコーターに供給して支持体上で被覆しテープまたはその他の接着剤被覆支持体を形成しても良い。後者の場合、パウチ材料はパウチ内の接着剤でホットメルト被覆可能であることが望ましく、パウチ材料は接着剤の所望の最終特性に有害な影響を与えない。

好ましくは、接着剤組成物は、実質的に無溶剤である。本文で使用するように、「実質的に無溶剤である」とは、大量の溶剤を使用せずに、すなわち、５重量パーセント未満、好ましくは２重量パーセント未満のコーティング組成物で調製された接着剤であるが、全く付加的な溶剤を添加しないことがより好ましい。接着剤の調製には、接着剤として使用されるモノマーの重合に使用される工程の他、接着剤を用いて製造されたテープなどの仕上げ物品を形成するコーティング工程中の工程も含む。用語「溶剤」とは、水および工程時に揮発化される産業に使用される従来の有機溶剤の両方を意味する。これらの有機溶剤には、例えば、トルエン、ヘプタン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、およびそれらの混合物が挙げられる。

どちらも参照として本文に取り入れたものであるが、米国特許第４，６１９，９７９号（Ｋｏｔｎｏｕｒ　ｅｔ　ａｌ．）および第４，８４３，１３４号（Ｋｏｔｎｏｕｒ　ｅｔ　ａｌ．）に記載される連続的な遊離基開始方法などのその他の重合方法を利用して本発明の接着剤を調製することもできる。

本発明の接着剤は、ホットメルト接着剤および／または熱活性化接着剤となるように、上述の重合方法のいずれかで配合することができる。熱活性化接着剤は、実質的に室温では粘着性がないが、加熱すると粘着性を有する接着剤である。

本発明の好ましい実施では、炭化水素粘着付与樹脂をアクリレートモノマーまたはアクリルシロップに溶解する。本文に使用するように、シロップとは塗布可能な粘度まですなわち使用する塗布方法によって異なるが、好ましくは約３００乃至１０，０００センチポワズ以上に増粘した混合物のことであり、単量体を部分的に重合化してシロップを形成した

混合物およびシリカなどの充填剤で増粘した単量体混合物も含む。好ましくは、本発明のシロップは、当業者によって知られ、かつ、熱エネルギーまたは紫外線などの放射線エネルギーによって活性化される遊離基開始剤によって単量体を部分的に重合することによって生成される。ある例では、別の単量体をシロップに添加する他、光開始剤およびその他のアジュバントも添加することが好ましいことがある。効果的な量の少なくとも１つの遊離基開始剤をアクリレートモノマーまたはシロップに添加する。次に、混合物を透明なポリエステルフィルムなどの支持体上に被覆するが、これは剥離コーティングで任意に被覆することができ、窒素が豊富な雰囲気中で紫外線に暴露し、感圧接着剤を生成する。あるいは、被覆接着剤に第２の剥離被覆ポリエステルフィルムを重ねて酸素を排出しても良い。好ましくは、紫外線は、約３５０ｎｍでのピークおよび約２０ミリワット／平方センチメートル（ｍＷ／ｃｍ^2）を有する約２８０乃至４００ナノメートル（ｎｍ）の多数の発光スペクトルを有する紫外線ランプによって提供される。それに続く第２のエネルギー源に接着剤を暴露することで、接着剤を架橋したりさらに硬化したりすることができる。こうしたエネルギー源には、熱電子ビーム、γ線および水銀アークランプなどの強力紫外線ランプを含む。本発明の紫外線組成物は、特に、紫外線による重合に適切であるが、この理由は、有用な炭化水素粘着付与樹脂が、組成物に取り込まれた後に、接着剤の曇りまたは不透明度によって明らかになるような相分離を起こさず、重合工程を阻害（すなわち、完全に停止）したり遅延して、望ましくない高い残基モノマー／揮発性オリゴマー含有物を得る黄色などの色を呈しないからである。

別の実施例では、接着剤組成物は、熱活性化開始剤を用いる。この組成物は、剥離処理フィルム上に塗布し、第２の剥離処理フィルムで被覆することができ、組成物は熱媒液に入れられ、重合するのに十分な温度に加熱される。

有用な遊離基開示剤には、熱開始剤および光活性開始剤を含む。熱遊離基開始剤の例には、溶剤重合について上述された開始剤を含む。好ましい実施例では、開始剤は光開始剤であり、あくまでも一例として、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノンなどの置換アセトフェノン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル、アニソインメチルエーテルなどの置換ベンゾインエーテル、２－メチル－２－ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換αケトールなどが挙げられる。コポリマー光開始剤も有用である。光開始剤は、１００重量部の単量体および任意のコモノマー（ｐｐｈ）あたり約０．００１重量部乃至約０．５ｐｐｈの量で使用することができるが、その量は光開始剤のタイプおよび分子量によって異なる。好ましい量は、０．１ｐｐｈ乃至約１ｐｐｈである。

感圧接着剤を架橋して剪断強さをより大きくすることもできる。放射線硬化の場合、有用な架橋剤には、米国特許第４，３７９，２０１号（Ｈｅｉｌｍａｎ）で開示されるような多官能価のアクリレートがあり、あくまでも一例として、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、１，２－エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレートおよびそれらの混合物、米国特許第４，３２９，３８４号（Ｖｅｓｌｅｙ　ｅｔ　ｅｌ．）、第４，３３０，５９０号（Ｖｅｓｌｅｙ）、第４，３９１，６８７号（Ｖｅｓｌｅｙ）に開示されたような光活性トリアジン、米国特許第４，７３７，５５９号（Ｋｅｌｌｅｎ　ｅｔ　ａｌ．）に開示されているような共重合可能な芳香族ケトンコモノマー、オルガノシラン、ベンゾフェノン、イソシアネート、ならびにビスアミドが挙げられる。

架橋剤は、一般に、約０．００２ｐｐｈ乃至５ｐｐｈ、好ましくは約０．０１ｐｐｈ乃至０．５ｐｐｈの量で含まれる。使用される量は、官能価および架橋剤の分子量や接着剤に所望される特性によよって異なる。

本文に参照として取り入れた米国特許第４，５５１，３２４（Ｈｕｓｍａｎ　ｅｔ　ａｌ．）に開示される共重合マクロマーなどの物理架橋剤も使用することができる。マクロマーの有用な量は、約１ｐｐｈ乃至２０ｐｐｈ、好ましくは、２ｐｐｈ乃至１０ｐｐｈである。

その他のアジュバントも、接着剤の所望の最終特性に影響しない限りは、所望の特性に作用するのに必要な量で組成物に含まれ得る。有用なアジュバントには、染料、含量、シリ

カ、疎水性シリカ、セルロース、繊維、ガラスまたはポリマービーズ、ポリマー粒子、電気伝導性粒子または熱伝導性粒子が挙げられる。
感圧接着剤は、接着剤が剥離ライナー上にストリップ形態で提供される転写テープとして、キャリヤー層が接着剤の２層の間に介在する両面被覆テープとして、または、接着剤が永久裏材料上に提供される感圧接着テープとして供給することができる。剥離ライナーには、例えば、紙、ポリマーフィルム、少なくとも広い面上で処理され、好ましくは、両方の広い面上でシリコーン、ペルフルオロポリエーテル、ＴＥＦＬＯＮ™などの処理された織布または不織布が挙げられる。永久テープ裏材料には、あくまでも一例として、紙、アクリルフォーム、ポリエチレンフォーム、ウレタンフォームなどのフォームシート、ポリマーフィルムおよびシート、金属ホイル、織布または不織布なとが挙げられる。両面被覆テープに用いるキャリヤー層には、永久テープ裏材料を含むが、テープの各面に異なる接着剤を有しても良い。例えば、本発明の感圧接着剤をキャリヤー層の片側に配置し、第２の接着剤をキャリヤー層のもう一方の側に配置する。第２の接着剤は、感圧接着剤と同じ種類でも、異なる種類で良く、例えば、アクリル、合成ゴム、天然ゴム、またはシリコーン感圧接着剤、ホットメルト接着剤、熱硬化性接着剤などが挙げられよう。本発明のテープは、接着剤転写テープを裏材料またはキャリヤーに積層することによって製造しても良いし、接着剤組成物をキャリヤーの裏材料上に塗布し、その場所を硬化しても良い。
フォーム様感圧接着剤テープが望ましい場合には、単量体またはシロップは微小球であっても良い。有用な微小球は、約５乃至２００μｍ、好ましくは約１０乃至８０μｍの直径を有するサイズを有することができる。適切な市販の微小球には、Ｋｅｍａ　Ｎｏｒｄ　Ｐｌａｓｔｉｃｓから「Ｅｘｐａｎｃｅｌ」の商品名で販売されている発泡性微小球やＭａｔｓｕｍｏｔｏ　Ｙｕｓｈｉ　Ｓｅｉｙａｋｕから「Ｍｉｃｒｏｐｅａｒｌ」の商品名で販売されている微小球が挙げられる。この微小球は、加熱時に発泡し、発泡形態で接着剤組成物に取り込まれるか、未発泡形態で接着剤組成物に添加してその後で加熱し、フォーム様のテープを提供することができる。ガラスまたはセラミック微小球も使用することができる。微小球の有用な量は、感圧接着剤組成物の２容量パーセント乃至７５容量パーセントである。
フォーム様テープは、本文に参照として取り入れた米国特許第４，４１５，６１５号（Ｅａｍａｙ　ｅｔ　ａｌ．）に記載される感圧接着剤組成物を泡立てることによっても提供することができる。
あるいは、本発明の感圧接着剤テープは、米国特許第４，８９４，２５９号（Ｋｕｌｌｅｒ）、第４，８１８，６１０号（Ｚｉｍｍｅｒｍａｎ　ｅｔ　ａｌ．）、第４，８９５，７３８号（Ｚｉｍｍｅｒｍａｎ　ｅｔ　ａｌ．）に開示されるような方法によって多層テープに形成することもできる。
本発明の接着剤は、熱可塑性オレフィン、熱可塑性ウレタン、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム、ウェザーストリップ、自動車本体側面成形、自動車用塗面、その他のプラスチック面および金属などの低エネルギー面を含む各種の異なる面に十分に付着するために有用である。接着剤を支持体に塗布すれば、ラベル、医療用接着テープ、化粧テープ、外科様テープなどを製造することもできる。
本発明の接着剤は、室温で３日間の熟成後少なくとも１１Ｎ／ｄｍの９０度剥離接着強さによって示されるように、自動車用塗料に特に有用である。
以下の非限定的な例は、本発明を詳細に示すのにさらに役立つ。
試験方法
静的剪断強さ試験１
１．２７ｃｍ×２．５４ｃｍの感圧接着剤テープのストリップを２０ｍｉｌ（０．５１ｍｍ）の厚さで約２．５４ｃｍ×５．０８ｃｍの寸法のアルマイトパネルに積層した。第２の同じサイズのパネルを２．５４ｃｍ重ねて、パネルの端が相互から反対方向に延在するようにテープ上に配置した。次にサンプルを、サンプルのパネルに対する全接触面積が１．２７ｃｍ×２．５４ｃｍになるように６，８ｋｇの鋼ロールで延ばした。第２のパネルに使用した支持体は、ステンレス鋼（ＳＳ）または剥離接着強さ試験で後述するような塗

料のタイプを示す塗層パネルのいずれかであった。用意したパネルを室温すなわち２１℃で少なくとも１時間放置した。次にパネルを７０℃のオーブンに入れて、剥離状態破壊を防止するために垂直線から２度離隔して配置し、５００ｇの重りをサンプルの自由端につり下げた。重りをつけたサンプルがパネルから脱落するのに必要な時間を分単位で記録した。１０，０００分以内に破壊が起きなかった場合には、試験をそこで終了し、結果を１０，０００＋分として記録した。

静的剪断強さ試験２

この試験は、ＡＳＴＮ　Ｄ３６５４Ｍ－８８に従って実施した。１．２７ｃｍの幅および６ｃｍの長さを有する試験サンプルをステンレス鋼パネルに最低限の圧力で試験パネルに約２ｃｍ重ねて貼り付けた。テープの自由端は剥離面によって一時的に支持されていた。サンプルの上で２ｋｇの硬質ゴムカバー付き鋼ロールを６度通過させて延ばし、サンプルをトリムして１２．７ｍｍ×１２．７ｍｍがステンレス鋼と重なるようにした。次に、ステンレス鋼を垂直線から２度離隔した角度で試験スタンドに取付け（これによって接着テープがステンレスパネルから剥がれるのを防止する）、１ｋｇの負荷をテープの自由端に加えた。破壊時間は、分単位で記録した。１０，０００吻合に試験を終了した。破壊が早く生じた場合には、接地区破壊状態を記録した。

９０度剥離接着強さ

感圧接着シートを５ｍｉｌ（０．１２７ｍｍ）の厚さのアルマイトシートに積層した。１．２７ｃｍ×１１．４ｃｍの寸法のテープのストリップをシートから切断し、以下の下塗／透明自動車塗料組成物の１つを用いて塗装される金属支持体に貼り付けた。

ＲＫ－８１００、ＤｕＰｏｎｔ　Ｃｏ．から市販。

Ｅ－１７６、ＢＡＳＦから市販。

ＵＣＣ－１０００、ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから市販。

ＲＫ－３９３９、ＤｕＰｏｎｎｔ　Ｃｏ．から市販。

ＲＫ－８００４、ＤｕＰｏｎｔ　Ｃｏ．から市販。

次にストリップの上を６．８ｋｇの硬質ゴムロールを用いて全４回転させた。試験の前に以下の条件でサンプルを老化した。

Ａ－室温で５秒。

Ｂ－室温で２０分。

Ｃ－室温で３日。

Ｄ－７０℃で５日。

老化後、パネルをテープが９０度の角度で３０．５ｃｍ／分および１．２ｃｍ分引き剥がされるように、Ｉｎｓｔｒｏｎ™引張試験装置に取り付けた。結果は、０．５インチあたりのポンドで測定し、ニュートン／デシメートル（Ｎ／ｄｍ）に変換した。

１８０度剥離接着強さ

この試験は、ＡＳＴＭ　Ｄ３３３０－８７に従って実施した。１，２７ｃｍの幅および約２０ｃｍ長さのテープのストリップを試験パネルの一端に貼り付けた。その他の端は、ストリップが試験パネルに接触しないように、保持した。次に、このストリップを２ｋｇの硬質ゴムで被覆された鋼ロールで延伸して、時間をいろいろ変更して放置した。使用される試験パネルおよび放置時間は、各例で指定した。次に、テープの自由端を２つ折りにして、１８０度剥離強さをポリプロピリン表面からの３０ｃｍ／分の剥離速度またはガラス表面からの２２８ｃｍ／分の剥離速度で測定した。次に、剥離強さを記録した。別途記載がない限り、すべての破壊状態は、試験支持体から接着性であった。

炭化水素樹脂

これらの例に使用される芳香族炭化水素粘着付与樹脂は、上述の開示内容に従って調製し、表２に示す特性に特徴づけた。

表２

軟化点	９８℃
ゲル透過クロマトグラフィー分子量	
Ｍｗ（重量）	５２０
Ｍｎ（平均数）	３３０
Ｍｗ／Ｍｎ（多分散性）	１．６
Ｍｚ（Ｚ平均）	９００
芳香族性（１）、％	２７
ガラス転移温度（ＤＳＣ中点）	５１℃
セイボルト色度（トルエン中の１０％溶液）	２８
老化ガードナーカラー（溶媒中５０％溶液）、１７５℃で５時間	５
溶融ガードナー色度	＜１
ワックス曇り点（２）	７０℃
揮発度、重量パーセント（５時間、１７５℃）	１．２

（１）％芳香族プロトン（芳香族単量体を基準に約９５パーセント）

（２）２０Ｅｓｃｏｒｅｎｅ　ＥＶＡ　ＵＬ７７５０、４０樹脂、４０パラフィンワックス（６５Ｃ・ＭＰ）

例１

感圧接着剤組成物を５４部のイソオクチルアクリレート（ＩＯＡ）、３６部のブチルアクリレート（ＢＡ）、１０部のアクリル酸（ＡＡ）および０．４部のベンジルジメチルケタール（Ｓａｒｔｏｍｅｒ　Ｃｏ．から市販のＥｓａｃｕｒｅ™ＫＢ－１）を閉鎖容器ないで混合し、窒素でパージすることによって調製した。窒素のパージを続行しながら、組成物にも一部黒色テープでテーピングして約０．１５ミリワット／平方センチメートルの強度を提供する紫外線不可視光線（Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ　Ｃｏ．から市販のＧＥ　Ｆ１５Ｔ８　ＢＬ）で照射し、工業標準規格の分類Ｇで測定し、約３０００センチポワズと概算される塗布可能な粘度を有するシロップを生成した。このシロップに別の０．１６部のベンジルジメチルケタール、０．１５部の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、２０部の炭化水素樹脂（上述）および０．０６部の１，６－ヘキサンジオールジアクリレート

を添加した。混合後、混合物をシリコン剥離コーティングで被覆させた透明ポリエステルフィルム上に約０．０７６ミリメートルの厚さにナイフ塗布してから、３００乃至４００ｎｍの発光スペクトルの９０％を有し窒素不活性化室（５０ｐｐｍの酸素）で約３５０ｎｍの最大値を有する傾向不可視光線に暴露した。この工程の結果、感圧接着転写テープが得られた。ランプを被覆ウェブの上方および下方で使用したが、光度は２．２分間に対しては１．２ｍＷ／ｃｍ^2（Ｇ単位）であり、４．４分間に対しては２．２ｍＷ／ｃｍ^{2}であった。

フォームシート材料は、米国特許第４，４１５，６１５号（Ｅｓｍａｙ　ｅｔ　ａｌ．）

に記載されているように調製し、ポリアミド樹脂を下塗りした。次に、感圧接着剤転写テープをフォームシート材料に加熱積層した。
感圧接着材被覆フォームシート材料を、上述の９０度剥離接着強さ試験に関する手続きに従って試験し、結果を表３に示した。感圧接着剤の物理的外観も揮発物の量（Vol.）と同様に記載した。
例２－４
例２は、例１と同様に調製したが、１００ｐｐｈの炭化水素樹脂を接着剤に使用した点では異なっていた。例３および例４は、例１および例２と同様に調製したが、各々にトリアジンを含まず、０．１ｐｐｈの１，６－ヘキサンジオールジアクリレートおよび０．１ｐｐｈのトリメチロールプロパントリアクリレートを添加した点で異なる。すべてのサンプルをフォームシート材料に積層し、例１に記載したように調製し、試験した。
比較例Ｃ１－Ｃ７
比較例Ｃ１－Ｃ３は、例１と同様に調製し、比較例Ｃ４－Ｃ７は例３と同様に調製したが、粘着付与樹脂を除去するか、以下の市販の樹脂を使用した点では異なっていた。
Ｃ１－粘着付与樹脂を含まず。
Ｃ２－２０部のＲｅｇａｌｒｅｚ™６１０８（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ，Ｉｎｃ．から市販）。
Ｃ３－２０部のＲｅｇａｌｒｅｚ™３１０２（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ，Ｉｎｃ．から市販）。
Ｃ４－粘着付与剤を含まず。
Ｃ５－２０部のＦｏｒａｌ™８５（Ｈｅｒｃｕｌｅｓ，Ｉｎｃ．から市販）。
Ｃ６－２０部のＲｅｇａｌｒｅｚ™６１０８。
Ｃ７－２０部のＲｅｇａｌｒｅｚ™３１０２。

表３――試験データ

例	外観	[1]Vol. 重量%	[2]剥離接着強さ-N/dm 30.48cm/分 A	B	C	D	[2]剥離接着強さ-N/dm 1.27cm/分 A	B	C	D
1	透明	1.6	179	294	396	588	151	203	326	333
2	透明	1.1	130	168	214	637	63	91	249	364
C1	透明	0.5	88	109	158	609	32	39	105	354
C2	不透明/白	1.2	77	84	193	581	39	39	70	354
C3	不透明/白	1	81	116	129	571	46	60	77	354
3	透明	1.8	175	186	399	627	151	245	298	371
4	透明	1.2	121	175	245	641	67	119	200	364
C4	透明	0.6	84	112	172	571	35	60	109	326
C5	透明/黄色	3.8	210	231	533	574	60	112	294	343
C6	不透明/白	1.4	77	109	98	606	42	49	105	350
C7	不透明/白	1.2	88	88	168	--	46	60	119	350

[1]Vol.――揮発物については、２時間、１２１℃で加熱する前と後に重量測定して重量パーセントで表した。

[2]剥離接着強さ試験の塗面は、ＲＫ－８０１０であった。

表３に示すデータは、本発明の紫外線硬化感圧接着剤は、透明であり、揮発物の量を増加

せずに塗装支持体に対する剥離接着強さが改善されたことを示す。

例５

感圧接着剤は、例３に記載したように調製した（２０ｐｐｈ炭化水素樹脂粘着付与剤、上述）が、単量体成分が４６．２５部のＩＯＡ、４６．２５部のＢＡ、および７．５部のＡＡであった点では異なる。接着剤は、例１に記載したように調製されたフォームに加熱積層し、各種の自動車塗装支持体上で試験した。試験結果は、表４に示した。

比較例８

感圧接着テープを例５に記載されたように調製したが、２０部の炭化水素樹脂を含まない点で異なっていた。試験結果は、表４に示す。

表４――自動車用塗料上の試験

試験支持体	試験	例５	比較例８
Ｅ－１７６	９０度剥離接着強さ-N/dm-A	242	84
	９０度剥離接着強さ-N/dm-B	336	133
	９０度剥離接着強さ-N/dm-C	525	216
ＵＣＣ	９０度剥離接着強さ-N/dm-A	221	95
	９０度剥離接着強さ-N/dm-B	573	133
	９０度剥離接着強さ-N/dm-C	501	221
RK-3939	９０度剥離接着強さ-N/dm-A	371	154
	９０度剥離接着強さ-N/dm-B	448	224
	９０度剥離接着強さ-N/dm-C	511	529
Ｅ－１７６	静的剪断力――158F での分数	10,000+	10,000+
ＳＳ	静的剪断力――158F での分数	10,000+	10,000+
無し	揮発物－％	1.19	0.8

表４に示すデータは、本発明の感圧接着剤が炭化水素樹脂を含まない組成物と比較して各種支持体に対して優れた接着剤の付着を呈することを示す。

例６

接着剤組成物を４５部のイソオクチルアクリレート（ＩＯＡ）、１０部のアクリル酸、および０．０４ｐｐｈベンジルジメチルケタール光開始剤（Ｓａｒｔｏｍｅｒ Ｃｏ．から市販のＫＢ－１）をジャー内で混合することによって調製した。ジャーを窒素でパージしてから、窒素を引き続き散布しながら、混合物を不可視光線紫外線ランプ（Ｇｅｎｅｒａｌ Ｅｌｅｃｔｒｉｃ Ｃｏ．から市販のＧＥ Ｆ－１５Ｔ８ＢＬ）に、０．１５mW／cm^2の工業標準規格Ｇ分類に従った強度で暴露し、約３０００センチポワズであると概算される粘度を有するシロップを生成した。シロップに、以下の成分、すなわち、４５部のブチルアクリレート、０．１ｐｐｈの１．，６ヘキサンジオールジアクリレート、０．１ｐｐｈのトリアクリレート（Ｒａｄｃｕｒｅから入手したＯＴＡ－４８０）、１６ｐｐｈの炭化水素粘着付与剤（上述）、別の０．１６ｐｐｈのベンジルジメチルケタール光開始剤を添加し、すべての成分が溶解するまで約２０時間、ロールミルで混合し、透明な溶液を生成した。コーティング直前に、０．４ｐｐｈの$SnCl_2$／プロピレングリコール（重量比は８０／２０）の溶液を添加し、ロールミルで約３０分間混合した。組成物を約０．０６ミリメートルの厚さにナイフ塗布し、シリコーン剥離コーティングで被覆して感圧接着剤を形成する２つの透明なポリエステルフィルムの間に塗布したが、光強度のプロ

フィルが、２．４３分間で０．７５mW／ｃｍ^2、２．４３分間で１．６mW／ｃｍ^2、２．４４分間で２．８mW／ｃｍ^{2}であった点は、異なる。感圧シート材料を調製し、例１と同様に試験した。揮発物（Ｖｏｌ．）は、２％未満であると測定された。剥離接着強さをＲＫ－８００４塗料支持体上で測定したところ、試験結果は以下のようになった。

剥離接着強さ@30.48cm/分 -N/dm			剥離接着強さ@1.27cm/分 -N/dm		
A	B	C	A	B	C
231	368	385	91	270	263

例７

粘着付与溶液接着剤を以下の方法で調製した。178.43グラムの酢酸エチルを凝縮器、付加漏斗、半月形ポリウレタンテトラフルオロエチレンブレードを有するガラス撹拌ロッド、および機械的撹拌装置を装着した１リットルの分割樹脂フラスコに加えた。加熱は、可変電圧源に接続されたマントルヒーターによって提供した。また、１０４．５グラムのイソオクチルアクリレート（ＩＯＡ）、９９．０グラムのｎ－ブチルアクリレート（ＢＡ）、１６．５グラムのアクリル酸（ＡＡ）、２．１９グラムの４－アクリロベンゾフェノン（「ＡＢＰ」－－酢酸エチル中の２５％溶液）および１．０１グラムのＶＡＺＯ™６４（２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）、ＤｕＰｏｎｔから市販の開始剤）を含む５５グラムの混合物のアクリレートモノマーを添加した。この溶液を１５０ＲＰＭで撹拌した。

この溶液を加熱して還流し、残りのアクリレート単量体混合物を６０分間かけて付加漏斗を通じてフラスコに滴下した。すべてのアクリレート単量体を添加した後、溶液を３時間還流させてから、溶液の撹拌速度を３５０ＲＰＭに増加した。室温まで冷却し、室温での酢酸中のポリマーの内部粘度を室温で０．５ｇ／ｄｌの濃度で測定した。内部濃度は、０．５ｄｌ／ｇだった。

次に、粘着付与溶液接着剤を、上述の炭化水素樹脂の１００部あたり２０部のアクリレート（アルキルアクリレートおよびコモノマー）をこの溶液に添加することによって調製した。次に、粘着付与溶液接着剤を透明な塩化ポリビニルフィルム（３Ｍ　Ｃｏ．から市販のＳｃｏｔｃｈｃａｌ™＃３３３４）上に塗布し、オーブンで乾燥して約４０μｍの乾燥コーティング厚さを得た。この乾燥接着剤コーティングを約１００ｍＪ／ｃｍ^{2}の線量を用いて強力紫外線（中圧水銀ランプ、不活化していない）を暴露することによって架橋した。テープサンプルを、２ｋｇの硬質ゴム被覆金属ロール（３回通過）を用いて塗装された金属試験パネル（Ｅ－１７６、ＢＡＳＦから市販の下塗り／透明塗装用自動車用ペイント）に貼り付けて、上述のように、１８０度剥離接着強さを３０ｃｍ／秒の剥離速度で試験した。これらの結果は、表５からわかる。

比較例Ｃ９およびＣ１０

比較例Ｃ９を調製し、塗布、例７に従って試験したが、例７の炭化水素樹脂の代わりに、水素化樹脂を基剤とする粘着付与樹脂（Ｄｏｒａｌ™８５、Ｈｅｒｃｕｌｅｓ、Ｉｎｃから市販の水素化ウッドロジン）を用いた点では異なる。比較例１０は、同様に調製し、被覆し、試験したが、粘着付与樹脂を用いずに、溶液接着剤組成物を添加した。これらの結果は、表５からわかる。

表５

剥離接着強さ

（放置時間および老化条件は、Ｎ／ｄｍ単位）

	２０分	３日	７日
例	室温	室温	７０℃
７	８９．８	９９．５	１２９．８
Ｃ９	６９．７	７６．０	１１８．４
Ｃ１０	５３．１	６６．０	９８．９

これらの結果は、例７の粘着付与接着剤組成物がこの極性アクリレート接着剤組成物において優秀な老化剥離特性を示すことを明確に示すものである。さらに、例７は、粘着付与されていない比較例１０と同様の透明性を有するが、例Ｃ９は若干黄色がかっていた。

例８－１０および顧客例１１

粘着付与水分散性感圧接着剤組成物を米国特許第４，５６９，９６０号（Ｂｌａｋｅ）の方法に従って、１００部の溶液重合させた７５：２５のｎ－ブチルアクリレート：アクリル酸コポリマー、８５部の燐酸エステル（Ｒｈｏｄａｆａｃ™ＰＥ－５１０、Ｒｈｏｎｅ－Ｐｕｌｅｃから市販の酸を含まない複合有機燐酸エステル）および３．６部のアルカリ金属水酸化物（水酸化カリウム）から調製した。いろいろな量の上述の炭化水素樹脂および部分的に水素化したロジン粘着付与剤（Ｆｏｒａｌ™ＡＸ、Ｈｅｒｃｕｌｅｓから市販－－比較例Ｃ１１）を表６に指定したようにこれらの接着剤組成物に添加した。これらの粘着付与組成物は、５０乃至６０μｍの厚さで８，１ｋｇ／連のＣｒｉｓｔｅｘ™ティッシュペーパー（Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｐａｐｅｒ　Ｃｏ．から市販）上にナイフコーターを用いて塗布した。テープサンプルは、約２．５×１０．２ｃｍの寸法にしたものを用意し、上述のように、ステンレス鋼（ＳＳ）およびポリエステル布（ＰＥＴ、Ｓｔａｎｄａｒｄ　ＴｅｘｔｉｌｅｓからＷｒａｐＴｅｌＴ™として市販）試験支持体に対する瞬間１８０度剥離接着強さについて試験した。

さらに、これらのサンプルに工業用洗濯試験を行った。洗濯試験は、以下のように実施した。テープサンプルを３０分間、２００ｍｌの脱イオン水（ｐＨ＝１０．０）に８０℃の１グラムの布用洗剤を溶解した溶液に入れた。洗濯されたサンプルを、選択後のサンプルに見られる接着剤残分の量によって、１（不良）乃至５（優秀）に等級分けした。「５」の等級は、接着剤残分が洗濯された場合にのみ付与することにしたが、「１」の等級は接着剤の溶解が明らかでない場合を示すこととした。中間の等級は、テープまたは紙の繊維がある程度凝集していることを示す。

表６

例	粘着付与剤（重量部）	剥離接着強さ（SS, N/dm）	剥離接着強さ（PET, N/dm）	水分散性
8		12.3	64.1	11.6
5				
9		24.6	81.0	15.3
5				
10		36.9	83.2	10.4
5				
C11		24.6*	49.9	10.3
5				

*Ｆｏｒａｌ™ＡＸ

これらの結果は、本発明の水分散性粘着付与感圧接着剤による優秀な性能を明らかに示す。剥離接着強さおよび水分散性は、ロジン粘着付与配合物以上に高められる。さらに、これらの結果は、水素化炭化水素粘着付与樹脂のこの独自の組み合わせが、非常に極性の高いアクリレート感圧接着剤組成物により優秀な特性および相溶性を提供することをさらに示す証拠である。

例１１および比較例Ｃ１２－１９

以下のサンプルは、アクリレート感圧接着配合物に使用される市販の合成炭化水素の他のクラスに対して本発明の粘着付与剤の化学的に不活性であることを示す。これらのすべての例では、９０／１０ＩＯＡ／ａａ単量体混合物は、例１の紫外線重合方法を用いてバルク重合したが、全く架橋剤（すなわち、トリアジンまたは１．６－ヘキサンジオールジアクリレート）を使用しなかった点では異なっていた。比較例１２、粘着付与樹脂を一切使用しなかったが、表７に指定される２０部の粘着付与剤を例１１および比較例Ｃ１３－１９の単量体混合物に重合前に添加した。架橋剤は、例が分子量の違いに関するポリエスチレン標準に対してテトラヒドロフラン中でゲル透過クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって分析することができるように、使用しなかった。サンプルは、重合後に透明性についても検査した。結果については以下の表７に示す。すべてのサンプルは、重合前に透明であった。

表７

例	使用粘着付与剤	ＧＰＣからのＭｚ	光透明性
１１	炭化水素樹脂	725,000	透明、無色
Ｃ１２	無し	1,800,000	透明
Ｃ１３	Foral™85	180,000	透明、薄黄色
Ｃ１４	Regalrez™1018[1]	1,360,000	曇り
Ｃ１５	Regalrez™1094[2]	1,200,000	不透明
Ｃ１６	Regalrez™3102[3]	1,250,000	不透明
Ｃ１７	Regalrez™6108[4]	1,530,000	不透明
Ｃ１８	Escorez™5380[5]	1,700,000	曇り
Ｃ１９	Escorez™5300[6]	1,825,000	不透明

[1]１６乃至２０℃の軟化点（リングおよびボール）を有する非常に無色透明の炭化水素粘着付与樹脂、Ｈｅｒｃｕｌｅｓ，Ｉｎｃ．から市販。

[2]９０乃至９８℃の軟化点（リングおよびボール）を有する非常に無色透明の炭化水素粘着付与樹脂、Ｈｅｒｃｕｌｅｓ，Ｉｎｃ．から市販。

[3]９８乃至１０６℃の軟化点（リングおよびボール）を有する非常に無色透明の炭化水素粘着付与樹脂、Ｈｅｒｃｕｌｅｓ，Ｉｎｃ．から市販。

[4]１０４乃至１１２℃の軟化点（リングおよびボール）を有する非常に無色透明の炭化水素粘着付与樹脂、Ｈｅｒｃｕｌｅｓ，Ｉｎｃ．から市販。

[5]７０乃至９０℃の軟化点（リングおよびボール）および５０％のトルエン溶液中で１より大きいガードナー色度を有する水素化シクロジエン粘着付与樹脂、Ｅｘｘｏｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏ．から市販。

[6]１０５℃の軟化点（リングおよびボール）および５０％のトルエン溶液中で１より大きいガードナー色度を有する水素化シクロジエン粘着付与樹脂、Ｅｘｘｏｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏ．から市販。

これらの結果は、その他の合成粘着付与剤（比較例１４－１９）がこのより高い極性アクリル接着剤では乏しい相溶性を有し、重合後には不混和になったことを示す。Ｒｅｇａｌ

ｒｅｚ™１０１８およびＲｅｇａｌｒｅｚ™１０９４の粘着付与剤は、完全に水素化され、Ｒｅｇａｌｒｅｚ™３１０２およびＲｅｇａｌｒｅｚ™６１０８の粘着付与剤は、部分的に水素化された。

例１２－１４

９６：４のイソオクチルアクリレート：メタクリル酸懸濁感圧接着剤を０．５重量パーセントの懸濁液安定剤を用いて、本文に参照として取り入れた米国特許第４，９５２，６５０（Ｙｏｕｎｇ　ｅｔ　ａｌ．）の例５に従って調製した。この懸濁感圧接着剤の一部に、１０、２０および３０ｐｐｈの炭化水素樹脂を使用して粘着付与し、例１２、１３、１４をそれぞれ生成した。すべての例は、許容可能な皮膚に対する瞬間および老化接着力を示した。

例１５および比較例Ｃ２０

１０部の炭化水素樹脂（例１５）およびＦｏｒａｌ™（比較例２０）で粘着付与された９３．５／６．５のＩＯＡ／ＡＡ接着剤組成物を３７．７μｍ（１．５ｍｉｌ）の下塗りＰＥＴ裏材料上に１００μｍの厚さで塗布し、硬化し、０．１５重量パーセントのトリアジン（２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－（３，４－ジメトキシフェニル）－ｓ－トリアジン架橋剤および低強度の紫外線（５１０ｍＨ／ｃｍ^{2}ＰＲ単位および３．２ｍＷ／ｃｍ^{2}の平坦な強度プロフィル）を用いて架橋した。架橋後は、これらの接着剤を５０μｍ（２ｍｉｌ）のアルミニウムホイル裏材料に移行した。このサンプルを上述に指定したように、さまざまな支持体（ＳＳ＝ステンレス鋼、ＰＣ＝ポリカーボネート、ＰＰ＝ポリプロピレン）から選択して、９０度剥離接着強さ試験および剪断接着強さ試験を行った。１ｋｇの負荷を室温（ＲＴ）剪断試験の結果に用い、５００グラムの負荷を７０℃の剪断結果について用いた。試験結果は、以下の表８に示す。

表８

使用試験	例１５（N/dm）	例Ｃ２０
初期剥離、ＳＳ	７２．９	７３．１
３日室温剥離、ＳＳ	１３５．９	１０９．７
３日７０℃剥離、ＳＳ	１４６．７	１２９．６
初期剥離、ＰＣ	７９．０	７６．６
３日室温剥離、ＰＣ	８７．１	８５．８
３日７０℃剥離、ＰＣ	４７．７	８５．８
初期剥離、ＰＰ	５１．９	４７．９
３日室温剥離、ＰＰ	６１．１	６０．２
３日７０℃剥離、ＰＰ	５４．５	６４．１
ＲＴ剪断、ＳＳ（分）	１０，０００＋	１，２５５*
７０℃剪断、ＳＳ（分）	３，４１３*	２３*

*ＰＳＡの凝集破壊

表８は、本発明の粘着付与組成物が、異なる表面上での剥離接着強さの改善という点に関して言えば、水素化ロジンエステルを基剤とする粘着付与剤に少なくとも適合することを示す。炭化水素樹脂がバルク重合時に存在する場合、飛躍的に剪断強さが増加することは、驚くべき結果である。この剪断強さの強化は、このタイプ重合にこの種の炭化水素はごく限られた場合にしか干渉しないものと思われる。

例１６－１７および比較例Ｃ２１－Ｃ２２

この例の組み合わせは、補強コモノマーとしてイソボルニルアクリレート（ＩＢＡ）を含有する配合物中で熱活性粘着付与アクリル接着剤組成物を調製した結果を示す。２つの溶液ポリマーは、５０／１０／４０／０．２のＩＯＡＳ／ＡＡ／ＩＢＡ／ＡＢＰ（比較例２１）および５０／１０／４０／０．２のＢＡ／ＢＢ／ＩＢＡ／ＡＢＰ（比較例Ｃ２２）単量体組成物を米国特許Ｒｅ２４，９０６号（Ｕｌｒｉｃｈ）の方法に従って、エチルアセテート中で３０％の固形分で重合することによって生成した。

重合は、０．３重量パーセント（単量体に基づいて）のＶＡＺＯ™６４で開始され、反応は、約２０時間、５５℃で不活性雰囲気中で実施された。比較例Ｃ２１の一部を１００部あたり２０部の炭化水素樹脂（固形分に基づく）で粘着付与したところ、例１６の粘着付与アクリル接着剤が得られた。同様に、例１７は、比較例Ｃ２２の一部を１００部あたり２０部の炭化水素樹脂で粘着付与することによって調製した。

４サンプルすべてを、３８．１ミクロンの下塗りポリエステル（ＰＥＴ）上に塗布して、オーブン乾燥させた。約２５．４ミクロンの乾燥接着剤厚さが得られた。すべてのテープサンプルは透明であり、本質的に粘着性がなかった。ＡＢＰ（４－アクリロキシ－ベンゾフェノン）を接着剤に取り入れて紫外線で架橋したが、紫外線硬化はしなかった。

１．２５ｃｍ幅の接着テープストリップは、これらの組成物の各々から調製され、テープストリップは、１８０度剥離接着強さおよび剪断接着強さを試験するためにステンレス鋼に加熱積層された。資料は、ラミネーターの加熱ニップを通じて熱／試験パネル構造を処理することによって９０および１１０℃で加熱積層した（ニップ下の平均残留時間は２乃至３秒）。剥離接着強さ試験については、２２８ｃｍ／分の剥離速度で行ったが、静的剪断試験は、試験パネルと１．２５ｃｍ×１．２５ｃｍの重なりを有するサンプルとテープサンプルの自由端に取り付けられ１ｋｇの負荷を必要とした。

９０℃では、裏材料を引き剥がす剥離試験によって証明されたように、粘着付与された例１６および１７だけしか十分に貼り付けることができなかった。この温度で貼り付けられた粘着付与していない比較例Ｃ２１およびＣ２２について試験したところ、約１．１Ｎ／ｄｍの１８０度剥離値が得られた。積層温度が約１１０℃に上昇するまでは、比較例Ｃ２１およびＣ２２は、このレベルの剥離接着強さが得られなかった（すなわち、ＰＥＴ裏材料は剥離した）。

静的剪断力は、粘着付与した例および粘着付与しなかった例についても測定した。例１６－１７および比較例Ｃ２１－Ｃ２２については、剪断破壊は観察されず、試験は１０，０００分後に中止した。これらの実験結果は、炭化水素樹脂粘着付与剤が熱活性接着剤組成物中で十分に使用することができることをあきらかに示すものである。粘着付与熱かつ性接着剤は、光学的に透明性を維持し、粘着付与されていないアクリル接着剤組成物に典型的な剪断強さを維持するが、この貼り付け温度は、剥離性能に悪影響を与えずに、好都合に低下させることができる。

当業者には、さまざまな変更および変更態様が本発明の精神および範囲から逸脱せずに成され得ることは理解されよう。したがって、本発明は、本発明の変更および変更態様を、請求の範囲およびそれに相当するものの範囲内にあるという条件で含むことを意図するものである。

フロントページの続き

(72)発明者　エブラーツ，アルバート　アイ.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７
(72)発明者　パーゲット，マーク　ディー.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７
(72)発明者　モンチロビーチ，ブラッドリー　エス.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７

審査官　菅原　洋平

(56)参考文献　特開昭６４－０６０６７７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３０８０７９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０６６２８０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９６／００５２４８（WO，Ａ１）
特表平０８－５００１３８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09J 1/00 - 201/10