

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5128960号
(P5128960)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月9日 (2012. 11. 9)

(51) Int. Cl. F I
C09J 133/14 (2006.01) C O 9 J 133/14
C09J 11/08 (2006.01) C O 9 J 11/08

請求項の数 25 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-556989 (P2007-556989)	(73) 特許権者	507285647
(86) (22) 出願日	平成18年2月27日 (2006. 2. 27)		ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル
(65) 公表番号	特表2008-531784 (P2008-531784A)		・ベスローテン・フェンノートシャップ
(43) 公表日	平成20年8月14日 (2008. 8. 14)		オランダ国 7201 エー・フェー・ズ
(86) 国際出願番号	PCT/NL2006/000102		トフェン, アンリ・デュナンヴェーク 2
(87) 国際公開番号	W02006/091088		エン
(87) 国際公開日	平成18年8月31日 (2006. 8. 31)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成21年1月27日 (2009. 1. 27)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	1028411	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成17年2月25日 (2005. 2. 25)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)	(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

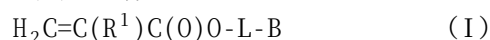
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感圧接着剤組成物、それを塗布する方法およびそれを調製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) a) アルキル (メタ) アクリレート、b) アリール (メタ) アクリレート、c) ビニルアルカノエートおよびd) ビニルラクタムから互いに独立して選択される少なくとも2つの単量体を含む共重合体と、ii) 溶剤とを主成分とする感圧接着剤組成物であって、このとき共重合体は架橋性のものであり、そしてこの共重合体は、1) 上で定義されたa) およびb) から選択される第一の単量体、前記第一の単量体はエポキシ基を含む側鎖を有する、2) 上で定義されたa) ~d) から選択される第二の単量体、前記第二の単量体はエポキシ基を含まない側鎖を有する、および3) 上で定義されたa) およびb) から選択される第三の単量体、前記第三の単量体はかさ高い側鎖を有する (メタ) アクリレート単量体である、の共重合によって形成される共重合体であり、前記 (メタ) アクリレート単量体は次の一般式 (I) を有し：



ここで、

R¹ はHまたはCH₃ であり；

Lは結合基を表し；

Bは1～5のC₅－C₈ 環を有する環系であり、ここで、環は互いに独立して脂肪族および芳香族であってもよく、場合により縮合されていて、そして場合により橋かけされていて、ここで、脂肪族環 (単数または複数) において1つの不飽和結合が存在していてもよく、各々の脂肪族環は場合により1～4の非隣接の酸素原子を含んでいてもよく、ここで、環

10

20

系の各々の環は、独立して、場合により枝分れした C_1-C_6 アルキル、場合により枝分れした C_1-C_6 アルコキシ、およびニトリルから選択される1～8の置換基 R^2 で置換されていてもよく、ここで、いずれの芳香族環（単数または複数）も、互いに独立して、上で定義された R^2 およびハロゲン原子から独立して選択される1以上の基で置換されていてもよく、

ここで、架橋性のエポキシ基を含む第一の（メタ）アクリル単量体とかさ高い側鎖を含む第三の（メタ）アクリル単量体との間のモル比M13は、架橋性のエポキシ基を含む第一の（メタ）アクリル単量体1モルに対して、かさ高い側鎖を含む第三の（メタ）アクリル単量体0.1～5モルの範囲であり、

かさ高い側鎖を含む（メタ）アクリル単量体はイソボルニル（メタ）アクリレートを含む、前記感圧接着剤組成物。

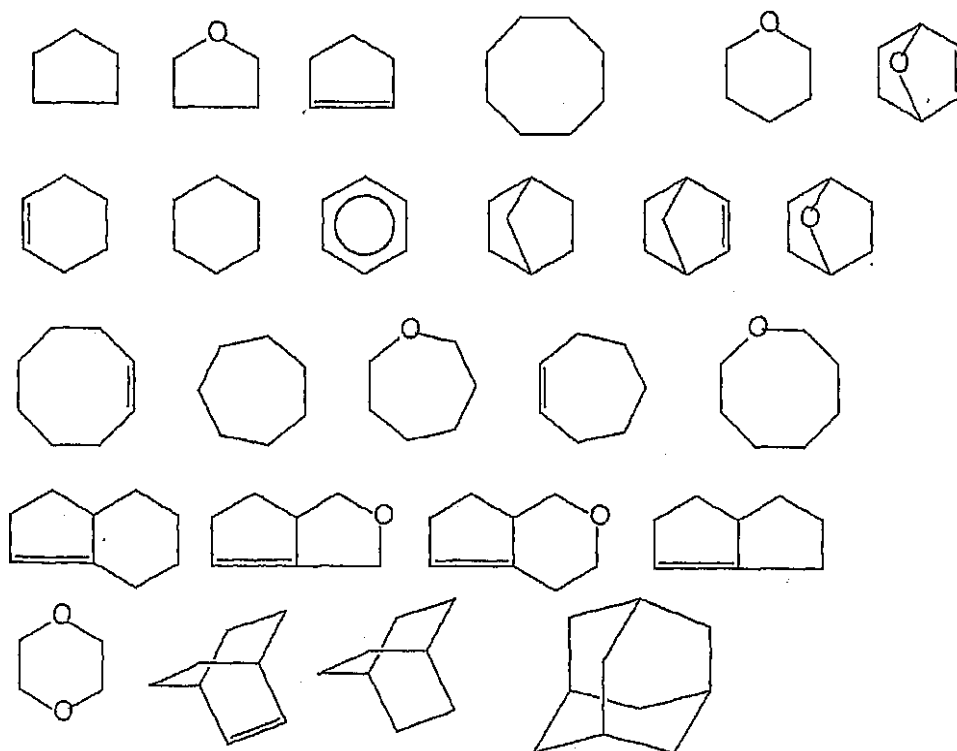
【請求項2】

モル比M13は0.2～1.5の範囲であることを特徴とする、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

かさ高い側鎖を含む第三の（メタ）アクリル単量体はさらに環系Bを有し、ここでBは、その主鎖が次のものから選択される環系である：

【化1】



ことを特徴とする、請求項1または2に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

かさ高い側鎖を含む（メタ）アクリル単量体の環系Bは、少なくとも1つの脂肪族環を含むことを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項5】

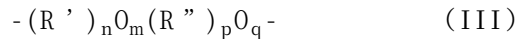
かさ高い側鎖を含む（メタ）アクリル単量体の環系Bは二環式脂肪族環系であることを特徴とする、請求項4に記載の接着剤組成物。

【請求項6】

かさ高い側鎖を含む（メタ）アクリル単量体はイソボルニル（メタ）アクリレートであることを特徴とする、請求項5に記載の接着剤組成物。

【請求項7】

Lは次の式（III）の結合基である、



ここで、各々の R' と各々の R'' は $-\text{CH}_2-$ および $-\text{CHR}^{20}-$ から独立して選択され、ここで、 R^{20} は $-\text{H}$ および $-\text{CH}_3$ から選択され、そして

n は0～5であり；

m と q は互いに独立して0または1であり；

p は0～3であり；

ただし、次の条件がある、

p が0であるとき、 q も0であり；

n が0であるとき、 m も0であり；そして

結合基 L の主鎖の炭素原子と酸素原子の総数は0～10である、

ことを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載の接着剤組成物。

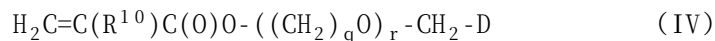
10

【請求項8】

第一の（メタ）アクリル単量体が共重合体の中に少なくとも1モル％で存在することを特徴とする、請求項1から7のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項9】

エポキシ基を含む第一の（メタ）アクリル単量体は次の一般式（IV）を有する、



ここで、

R^{10} は H または CH_3 であり；

q は0～6であり、 r は0または1であり、ただし q が0のとき r は0であり；

D はエポキシ環である；

ことを特徴とする、請求項8に記載の接着剤組成物。

20

【請求項10】

式（IV）の第一の（メタ）アクリル単量体は、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートから選択されることを特徴とする、請求項9に記載の接着剤組成物。

【請求項11】

接着剤組成物は粘着付与剤を、共重合体の重量に対して15～60重量％の割合で含有することを特徴とする、請求項1から10のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項12】

請求項1から11のいずれかに記載の接着剤組成物が、エポキシ基が架橋して且つ溶剤が除去される条件の下で基材の上に塗布されることを特徴とする、感圧接着剤組成物を塗布する方法。

30

【請求項13】

110℃よりも高い温度まで加熱が行われることを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

請求項1から11のいずれかに記載の感圧接着剤組成物を調製する方法であって、この接着剤組成物は、a) アルキル（メタ）アクリレート、b) アリール（メタ）アクリレート、c) ビニルアルカノエートおよびd) ビニルラクタムから互いに独立して選択される単量体を主成分とする共重合体を含み、このとき、少なくとも3つの単量体、特に、

40

1) 上で定義されたa) およびb) から選択される第一の単量体、前記第一の単量体はエポキシ基を含む側鎖を有する、

2) 上で定義されたa) ～d) から選択される第二の単量体、前記第二の単量体はエポキシ基を含まない側鎖を有する、および

3) 上で定義されたa) およびb) から選択される第三の単量体であって、上で定義された式（I）を有する単量体

が、これら単量体に適した溶剤の存在下で、110℃未満の温度において共重合され、それにより共重合体の溶液が生成し、ここで、共重合において用いられる第一の単量体と第三の単量体の比率 M_{13} は0.1～5の範囲である、前記調製方法。

【請求項15】

50

比率は0.2～1.5の範囲であることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

共重合は70～105℃の温度で行われることを特徴とする、請求項14または15に記載の方法。

【請求項17】

共重合は環系Bを有する第三の（メタ）アクリレート単量体を用いて行われ、このとき環系Bは少なくとも1つの脂肪族環を含むことを特徴とする、請求項14から16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】

第三の（メタ）アクリレート単量体としてイソボルニル（メタ）アクリレートが用いられることを特徴とする、請求項17に記載の方法。

10

【請求項19】

第一の（メタ）アクリル単量体としてグリシジル（メタ）アクリレートが用いられることを特徴とする、請求項14から18のいずれかに記載の方法。

【請求項20】

第一の（メタ）アクリル単量体は、第一、第二および第三の（メタ）アクリレート単量体の総量に対して少なくとも1モル%の量で用いられることを特徴とする、請求項14から19のいずれかに記載の方法。

【請求項21】

接着剤組成物は粘着付与剤を、共重合体の重量に対して15～60重量%の割合で含有することを特徴とする、請求項14から19のいずれかに記載の方法。

20

【請求項22】

請求項14から20のいずれかに記載の方法を用いて得られる感圧接着剤組成物。

【請求項23】

請求項1から9のいずれかに記載の感圧接着剤組成物の感圧接着剤としての使用。

【請求項24】

請求項13に記載の方法を用いて得られる感圧接着剤層。

【請求項25】

接着剤組成物は粘着付与剤を、共重合体の重量に対して15～60重量%の割合で含有することを特徴とする、請求項13に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、i) それぞれが、場合によって置き換えられるa) アルキル（メタ）アクリレート、b) アリール（メタ）アクリレート、c) ビニルアルカノエートおよびd) ビニルラクタムから互いに独立して選択される少なくとも2つの単量体を含む共重合体と、ii) 溶剤とを主成分とする感圧接着剤組成物に関し、このとき共重合体は架橋性のものである。

【0002】

上の序文（preamble）に従う感圧接着剤組成物は、相反する要件を満たさなければならない。PSAの最終的な強度はその分子量と相関するので、十分な架橋が達成されることが重要であるが、この架橋は所望の時点においてのみ起こるかもしれない、製造や輸送あるいは貯蔵をしている間には起こらないだろう。というのは、早期の架橋は粘性の増大をもたらし、それにより感圧接着剤（PSA）は硬化し、あるいはそれを取り扱うのが不可能になりさえするからである。

40

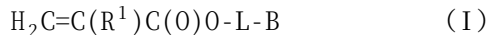
【0003】

本発明の目的は、所望の時点において改善された架橋が達成され、そして相反する要件をかなりの程度まで満たす安定した感圧接着剤組成物を提供することである。

この目的のため、本発明に従う接着剤組成物は、この共重合体が、1) 上で定義されたa) およびb) から選択される第一の単量体、前記第一の単量体はエポキシ基を含む側鎖を有する、2) 上で定義されたa) ～d) から選択される第二の単量体、前記第二の単量体は

50

エポキシ基を含まない側鎖を有する、および3) 上で定義されたa) およびb) から選択される第三の単量体、前記第三の単量体はかさ高い (bulky) 側鎖を有する (メタ) アクリレート単量体である、の共重合によって形成される共重合体であり、前記 (メタ) アクリレート単量体は次の一般式 (I) を有し：



ここで、

R^1 はHまたは CH_3 であり；

Lは結合基 (linker) を表し；

Bは1～5の C_5-C_8 環を有する環系であり、ここで、環は互いに独立して脂肪族および芳香族であってもよく、場合により縮合されていて、そして場合により橋かけされていて、ここで、脂肪族環 (単数または複数) において1つの不飽和結合が存在していてもよく、各々の脂肪族環は場合により1～4の非隣接の酸素原子を含んでいてもよく、ここで、環系の各々の環は、独立して、場合により枝分れした C_1-C_6 アルキル、場合により枝分れした C_1-C_6 アルコキシ、およびニトリルから選択される1～8の置換基 R^2 で置換されていてもよく、ここで、いずれの芳香族環 (単数または複数) も、互いに独立して、上で定義された R^2 およびハロゲン原子から独立して選択される1以上の基で置換されていてもよく、

ここで、架橋性のエポキシ基を含む第一の (メタ) アクリル単量体とかさ高い側鎖を含む第三の (メタ) アクリル単量体との間のモル比M13は0.1～5の範囲である、ということによって特徴づけられる。

【0004】

驚くべきことに、このような接着剤組成物は様々な要件を満たし、そして優れた架橋性を発揮することが見出された。さらに、また所望により、接着剤組成物の固体含有量は通常よりも高くてもよく、そのことにより顧客側で迅速な処理操作が可能となり、また溶剤の量が少なくしてすむので環境上の利益がもたらされる。本発明に従う接着剤組成物は貯蔵する間の許容可能な安定性を発揮し、公知の接着剤組成物が許容できない架橋を示す固体含有量においてでさえ、そうである。本発明に従う感圧接着剤組成物は共重合体の溶液であり、すなわち、溶剤は、その中に共重合体が溶解し、そしてゲルの形成が存在しないことによって示されるように架橋がほとんどまたは全く起こらない限りにおいて、溶解したままである溶剤である。「互いに独立して選択される」という用語は、(少なくとも) 2つの単量体が同じ区分から選択される (例えば、両者が区分a) から選択される) 可能性を含む。本願において、ハロゲン原子は塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素から選択され、好ましくは塩素である。結合基Lの長さの種類はあまり重要ではないが、一般に、長い結合基は好ましくない。10原子以下の主鎖の長さを有する結合基が好ましい。結合基が比較的長い場合、最適な安定性を得るためには、M13についてより小さな値が必要であろう。Lは単結合を表すものであってもよい。本願においてポリ (メタ) アクリレートに言及する場合、これはポリアクリレート、ポリメタクリレートまたはメタクリレート単量体とアクリレート単量体の共重合体を意味すると理解される。単量体に関して、(メタ) アクリレートは、所望により、アクリレート単量体またはメタクリレート単量体を示す。本発明に従うポリ (メタ) アクリレート (共重合体) は通常、55モル%以下のビニル単量体 (すなわち、0～55モル%のビニル単量体) を含むであろうが、しかし実際には、かなり少量 (例えば25モル%未満) のビニル単量体を含むか、あるいはビニル単量体を全く含まないだろう。適当なビニル単量体の例は、酢酸ビニルとn-ビニルピロリドンである。本発明に従う接着剤組成物における共重合体は通例として50,000～1,500,000Daの範囲の分子量Mzを有し、さらに通例としては275,000～1,500,000Daの分子量を有する。ここでMzは、実施例に開示されているように、ゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定されるような二重質量平均分子量である。本発明に従う接着剤組成物において、(エポキシ基を含まない) 第二の単量体は重要なものではなく、接着剤組成物に他の所望の特性 (例えば、高い接着強度) を付与するために存在する。第二の単量体について特定のものを選択することは特に重要ではないが、その存在は重要であり、とい

10

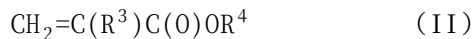
20

30

40

50

うのは第二の単量体が共重合体に低いTgを付与するからであり、これがなければ共重合体はPSAとして用いることができない。第二の単量体は共重合体の中の単量体の合計に対して、パーセントで、例えば少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも70モル%、例えば60～96モル%、より好ましくは70～90モル%の範囲で存在する。適当な第二の単量体は例えば、次の式(II)のものである、



しかし、この式のものに限定はされない。ここで、

R^3 はHまたは CH_3 であり、そして

R^4 はHであり、場合により枝分れ(C_{1-18})アルキル基であり、これは場合により1以上のヒドロキシ基で置換され、ここで1以上の非隣接の炭素原子はアミドまたは酸素原子で置換されてもよい。

10

【0005】

好ましくは、 R^4 の炭素原子の数は1～10であり、より好ましくは1～8であり、例えば1～6である。適当な化合物の例は、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、アクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、アクリルアミド、イソ-オクチルアクリレート、およびラウリルアクリレートである。

【0006】

エポキシ基を含む接着剤組成物はDuro-Tak 280-2630の商品名で商業的に入手できた。この共重合体は、メチルアクリレート、アクリル酸、2-エチルヘキシルアクリレートおよび0.93モル%のグリシジルメタクリレート(GMA)を含んでいた。エポキシ基は接着剤の良好な接着特性に寄与する。しかし、この接着剤組成物は不安定であること(数日以内あるいは製造する間にも起こるゲルの形成)が見出され、そして市場から引き下げられた。

20

【0007】

米国特許6,586,097号は、実施例5において架橋した微粒子の形態の共重合体を開示する。この化合物の接着剤としての使用も開示されているが、しかし実施例は何も示されていないように思われる。化合物は微小な粒子として存在し、それらの性質によって溶剤に溶解しない。実施例5の共重合体は感圧接着剤ではない。というのは、この共重合体のガラス転移温度(Tg)が61℃だからである。PSAであるためには、PSAは0℃以下のTgを有していなければならない(Chu, S. G「感圧接着剤技術の便覧」D. Satas, Ed., Chapter 8, Van Nostrand Reinhold Co., New York (1989)を参照されたい)。

30

【0008】

GB 2240548号は、構造用(二成分)エポキシ接着剤における添加剤として用いるための架橋性液晶三元共重合体を開示する。この三元共重合体は感圧接着剤において用いるには適していない。というのは、第二の単量体の比率が、PSAのガラス転移温度を与えるためには低すぎるからである。

【0009】

EP 0842960号は放射線硬化性液体樹脂組成物に関する。この公報の実施例100は、グリシジルメタクリレートとかさ高い単量体を含む三元共重合体を開示する。この三元共重合体は感圧接着剤において用いるには適していない。というのは、第二の単量体の比率が、PSAのガラス転移温度を与えるためには低すぎるからである。

40

【0010】

様々な製造業者が、架橋を誘起しうる接着剤組成物を供給している。そのような接着剤組成物は、単一成分系のものであると製造業者によってしばしば宣伝されている。使用者の立場からは、このことは正しい。使用者は接着剤組成物を所望の基材の上に、別の成分と混合することなく、直接塗布することができて、それに続いて架橋反応が行われる。しかしながら、そのような単一成分系は実際には、化学的に必須の不活性溶剤のほかに、少なくとも二つの活性成分、すなわち、架橋性ポリ(メタ)アクリレートと架橋させるための添加剤(架橋剤)とを含む混合物であるとみなすべきである。架橋を達成させるために

50

、公知の接着剤組成物におけるポリ（メタ）アクリレートは、金属イオンである添加剤をキレート化させることのできる側基を含む。このようにして、異なるポリ（メタ）アクリレート鎖の間の結合が形成される。言い換えると、架橋が達成される。キレートを形成することによる架橋は幾つかの不利な点を有する。例えば、これらの架橋は弱く、可逆性であり、また水やしばしば用いられるアルコールなどの溶剤のような周囲の条件に対して感受性が高い。

【0011】

好ましい態様によれば、モル比M13は0.2～1.5の範囲であり、そして好ましくは0.3～1の範囲である。

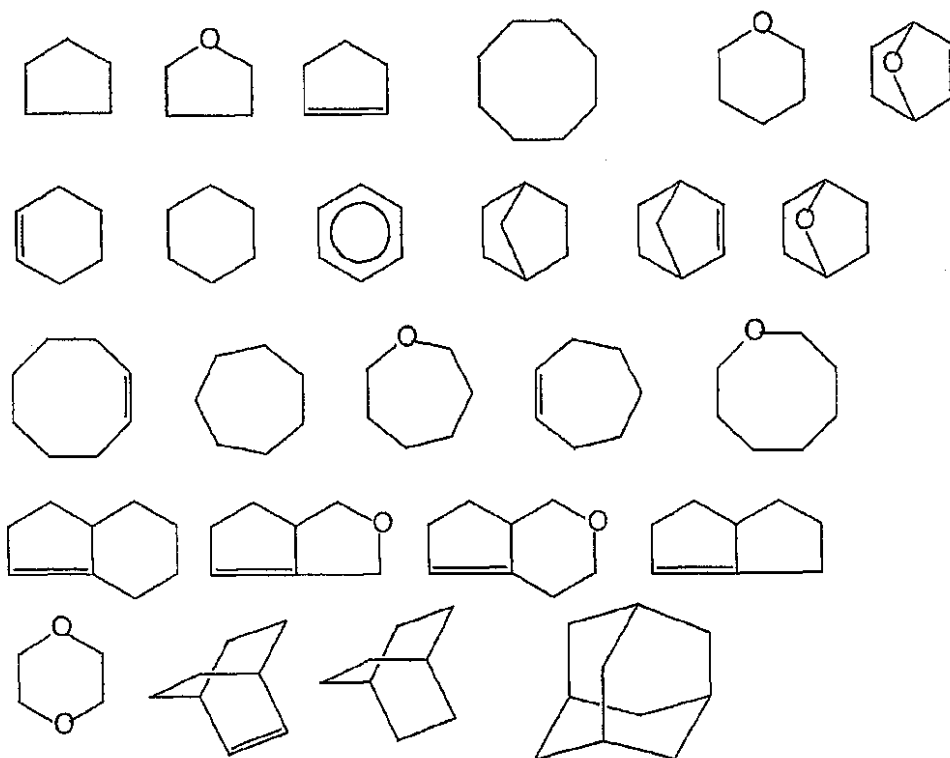
このような接着剤組成物は増大した保存寿命を有する。上で示されるモル比は特に、共重合体の中に高いモルパーセント（1モル%を超える）のエポキシ基を有する接着剤組成物や、50wt./wt.%を超えるような比較的高いパーセントの固体分（共重合体）を含む接着剤組成物について推奨される。顕著な安定性を得るためには、2.9以下の、そして特に1.45以下のモル比M13が、しばしば有利である。

【0012】

さらに好ましい態様によれば、かさ高い側鎖を含む第三の（メタ）アクリル単量体は環系Bを有し、ここでBは、その主鎖が次のものから選択される環系である：

【0013】

【化1】



【0014】

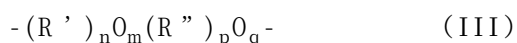
かさ高い側鎖を含む（メタ）アクリル単量体は好ましくは、少なくとも1つの脂肪族環を含む環系Bを有する。

このような環系を用いるとき、これは好ましくは二環式脂肪族環系であり、かさ高い側鎖は単純で効果的なやり方で与えられてもよい。

【0015】

このようなかさ高い側鎖を含む（メタ）アクリル単量体の中では、イソボルニル（メタ）アクリレートが好ましい。

好ましくは、Lは次の式（III）の結合基である、



ここで、各々のR' と各々のR'' は $-CH_2-$ および $-CHR^{20}-$ から独立して選択され、ここ

で、 R^{20} は $-H$ および $-CH_3$ から選択され、そして

n は 0 ～ 5 であり；

m と q は互いに独立して 0 または 1 であり；

p は 0 ～ 3 であり；

ただし、次の条件がある、

p が 0 であるとき、 q も 0 であり；

n が 0 であるとき、 m も 0 であり；そして

結合基 L の主鎖の炭素原子と酸素原子の総数は 0 ～ 10 であり、好ましくは 0 ～ 5 である。

【0016】

10

このようなスペーサーの長さは、GMAなどの商業的に重要なエポキシ基を含有する第一の単量体を保護するのに適している。結合基 L の主鎖の炭素原子と酸素原子の総数がゼロである（すなわち、 n と p が 0 である）場合、 L は単結合を表し、そして式 (I) においてかさ高い (bulky) 基は $C(O)O$ に直接結合される。

【0017】

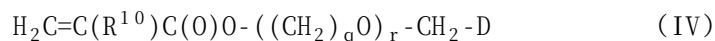
重要な態様は、第一の単量体が共重合体の中に少なくとも 1 モル % で存在することで特徴づけられる。

従って、優れた特性を示し、そして特に架橋した後は、周囲の条件に対して感受性をほとんど示さない接着剤組成物が提供される。これらのモルパーセントの第一の単量体（好ましくは（メタ）アクリル単量体）は、キレートの形成に依存しない接着剤組成物あるいは架橋を達成するための外部架橋剤を明白に必要としない接着剤組成物の形成を可能とする。言い換えれば、この接着剤組成物は、顧客の立場からのみならず、製造業者にとっても、純粋に単一の成分系のものである。製造業者は単純化された製造とプロセス制御の利益を享受する。後者のことは、この接着剤組成物の使用者にもあてはまる。

20

【0018】

第一の（メタ）アクリル単量体は好ましくは、エポキシ基を含む第一の（メタ）アクリル単量体が次の一般式 (IV) のものであることで特徴づけられる、



ここで、

R^{10} は H または CH_3 であり；

30

q は 0 ～ 6 であり、 r は 0 または 1 であり、ただし q が 0 のとき r は 0 であり；

D はエポキシ環である。

【0019】

好ましい態様によれば、式 (IV) の第一の（メタ）アクリル単量体は、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレート (GMA) から選択される。

本発明はまた、接着剤組成物を塗布する方法に関し、この方法は、上述のいずれかに従う接着剤組成物が、エポキシ基が架橋して且つ溶剤が除去される条件の下で基材 (substrate) の上に塗布されることで特徴づけられる。

【0020】

40

架橋のための条件は、選択される第一の単量体と第三の単量体に応じて、少なくとも 80 °C の温度まで適切に加熱することである。触媒が用いられるとき、この温度はもっと低いかもしれない。しかし、触媒を用いる場合、本発明の利益の一つ、すなわち上述の単一の成分系であることは、放棄される。しかしながら、本発明において、触媒の使用は除外されない。というのは、比較的高いパーセントのエポキシドを有する接着剤組成物が可能である場合も、本発明の利益を受けるからである。適当な触媒は、例えばベンジルジメチルアミン、ポリウムトリフルオリド、ピリジンおよびホスホニウム塩である。

【0021】

好ましくは、加熱は 110 °C よりも高い温度において行われ、それにより迅速で適切な架橋を達成することができる。

さらに、本発明は、本発明に従う感圧接着剤組成物を調製する方法であって、この接着

50

剤組成物は、場合によって置き換えられるa) アルキル（メタ）アクリレート、b) アリール（メタ）アクリレート、c) ビニルアルカノエートおよびd) ビニルラクタムから互いに独立して選択される単量体を主成分とする共重合体を含み、このとき、少なくとも3つの単量体、特に、

1) 上で定義されたa) およびb) から選択される第一の単量体、前記第一の単量体はエポキシ基を含む側鎖を有する、

2) 上で定義されたa) ～d) から選択される第二の単量体、前記第二の単量体はエポキシ基を含まない側鎖を有する、および

3) 上で定義されたa) およびb) から選択される第三の単量体であって、上で定義された式 (I) を有する単量体

10

が、これら単量体に適した溶剤の存在下で、110℃未満の温度において共重合され、それにより共重合体の溶液が生成し、ここで、共重合において用いられる第一の単量体と第三の単量体の比率M13は0.1～5の範囲である。

【0022】

この方法は、ポリ（メタ）アクリレートを主成分とする接着剤組成物を形成するための当分野で知られたやり方で行われ、これにおいて濃度と反応条件は、50,000～1,500,000の範囲、好ましくは100,000～1,500,000の範囲、より好ましくは275,000～1,500,000の範囲の分子量Mzを有する共重合体を得られるように選択される。適当な方法は、例えば米国特許3,769,254号に開示されている。

【0023】

20

好ましくは、比率M13は0.2～1.5の範囲であり、そして好ましくは0.3～1の範囲である。

好ましくは、共重合は70～105℃の温度、より好ましくは75～95℃の温度で行われる。

【0024】

最も適切な温度は特定の単量体および選択されるその量に依存し、そして適切な温度は慣例的な実験を用いて容易に決定することができる。架橋が起こる場合、それはゲルの形成によって確かめられるが、より低い温度を用いなければならない。温度は共重合体の形成のために十分なものでなければならない。

【0025】

30

この態様は、例えば第一および第三の単量体としてそれぞれグリシジルメタクリレートとイソボルニル（メタ）アクリレートを含む共重合体を、重合の際および／または貯蔵の間に望ましくない架橋を起こすことなく調製するのに特に適している。

【0026】

好ましくは、共重合は環系Bを有する第三の（メタ）アクリレート単量体を用いて行われ、このとき環系Bは少なくとも1つの脂肪族環を含み、そしてより好ましくは、感圧接着剤のために上で定義されたものである。簡潔にするために、本発明に従う方法の他の好ましい態様について、上で定義される感圧接着剤組成物について引用がなされる。

【0027】

様々な目的のために、本発明に従う接着剤組成物は、当分野で慣用される添加剤を含んでいてもよい。有利な場合として、接着剤組成物は粘着付与剤系を、共重合体の重量に対して5～70重量%、好ましくは15～60重量%の割合で適切に含有する。

40

【0028】

本発明はまた、本発明に従う方法を用いて得られる感圧接着剤組成物に関する。

最後に、本発明は、本発明に従う感圧接着剤組成物の感圧接着剤としての使用に関する。

【0029】

ここで、本発明を幾つかの実施例に関して説明する。

A) 調製

実施例 1：

50

2 リットルの反応器に、157.9 グラムのヘプタン、156.2 グラムの酢酸エチル、306.1 グラムの下記の単量体溶液および15.05 グラムの下記の開始剤溶液が装填された。N₂雰囲気の下で、反応器の内容物は82～85℃の反応器温度まで加熱された。開始後に、178.7 グラムの単量体溶液が57分間にわたって添加され、そして60.45 グラムの開始剤溶液（99.52gの酢酸エチル中の1.2gのAIBN（2,2'-アゾビスイソブチロニトリル））が87分間にわたって添加された。90分間の反応時間の後、90.1 グラムのヘプタンと45.05 グラムの酢酸エチルの混合物が、3時間にわたって添加された。溶剤の添加は、溶液の粘度を制御し、またそれにより重合の穏やかな進行が達成されて、（局所的または全体的な）温度の急上昇が避けられるのに役立つ。反応器の温度は全体で6時間維持された。Mz：935000 Da、M13 = 0.5であった。

10

【0030】

単量体の溶液は下記のものからなっていた：

【0031】

【表1】

	量 (グラム)	モル%	単量体の区分
単量体			
2-エチルヘキシルアクリレート	280	43	2
メチルアクリレート	96.9	32	2
アクリル酸	25.4	10	2
グリシジルメタクリレート	4.5	1	1
イソボルニルアクリレート	16	2	3
ブチルアクリレート	50	11	2
溶剤			
酢酸エチル	12		

20

30

注：単量体の区分は、本願において定義された第一、第二および第三の単量体を指す。

【0032】

実施例2：

2 リットルの反応器に、157.9 グラムのヘプタン、156.2 グラムの酢酸エチル、306.1 グラムの下記の単量体溶液および15.05 グラムの下記の開始剤溶液が装填された。N₂雰囲気の下で、反応器の内容物は82～85℃の反応器温度まで加熱された。開始後に、178.7 グラムの単量体溶液が57分間にわたって添加され、そして60.45 グラムの開始剤溶液（99.52gの酢酸エチル中の1.2gのAIBN）が87分間にわたって添加された。90分間の反応時間の後、90.1 グラムのヘプタンと4.05 グラムの酢酸エチルの混合物が、3時間にわたって添加された。反応器の温度は全体で6時間維持された。Mz：879000 Da、M13 = 0.33であった。

40

【0033】

単量体の溶液は下記のものからなっていた：

【0034】

【表 2】

	量 (グラム)	モル%	単量体 の区分
単量体			
2-エチルヘキシルアクリレート	280	43	2
メチルアクリレート	96.9	32	2
アクリル酸	25.4	10	2
グリシジルメタクリレート	4.5	1	1
ベンジルメタクリレート	16	3	3
ブチルアクリレート	50	11	2
溶剤			
酢酸エチル	12		

【0035】

20

実施例 3：

2 リットルの反応器に、157.9 グラムのヘプタン、156.2 グラムの酢酸エチル、306.1 グラムの下記の単量体溶液および15.05 グラムの下記の開始剤溶液が装填された。N₂雰囲気の下で、反応器の内容物は82～85℃の反応器温度まで加熱された。開始後に、178.7 グラムの単量体溶液が57分間にわたって添加され、そして60.45 グラムの開始剤溶液（99.52gの酢酸エチル中の1.2gのAIBN）が87分間にわたって添加された。90分間の反応時間の後、90.1 グラムのヘプタンと45.05 グラムの酢酸エチルの混合物が、3時間にわたって添加された。反応器の温度は全体で6時間維持された。Mz：934000Da、M13 = 0.33であった。

【0036】

30

単量体の溶液は下記のものからなっていた：

【0037】

【表 3】

	量 (グラム)	モル%	単量体の区分
単量体			
2-エチルヘキシルアクリレート	280	43	2
メチルアクリレート	96.9	32	2
アクリル酸	25.4	10	2
グリシジルメタクリレート	4.5	1	1
テトラヒドロフルフリルメタクリレート	16	3	3
ブチルアクリレート	50	11	2
溶剤			
酢酸エチル	12		

【0038】

実施例 4：

2 リットルの反応器に、91.5 グラムの酢酸ビニル、212 グラムの酢酸エチル、177 グラムの下記の単量体溶液および10 グラムの下記の開始剤溶液が装填された。N₂ 雰囲気の下で、反応器の内容物は82～85℃の反応器温度まで加熱された。開始後に、177 グラムの単量体溶液と150 グラムの酢酸エチルが90 分間にわたって添加され、そして80 グラムの開始剤溶液（97gの酢酸エチル中の3gのAIBN）が180 分間にわたって添加された。反応器の温度は全体で6 時間維持された。Mz：942000Da、M13 = 1.17であった。

【0039】

単量体の溶液は下記のものからなっていた：

【0040】

【表 4】

	量 (グラム)	モル%	単量体の区分
単量体			
2-エチルヘキシルアクリレート	100	16	2
アクリル酸	7.46	3	2
グリシジルメタクリレート	34.9	7	1
イソ・ボルニルアクリレート	45	6	3
ブチルアクリレート	166.8	38	2

【0041】

参考例 5（実施例 1～3 との比較）：

2 リットルの反応器に、157.9 グラムのヘプタン、156.2 グラムの酢酸エチル、306.1 グラムの下記の単量体溶液および15.05 グラムの下記の開始剤溶液が装填さ

れた。 N_2 雰囲気の下で、反応器の内容物は $82 \sim 85^\circ\text{C}$ の反応器温度まで加熱された。開始後に、 178.7 グラムの単量体溶液が 57 分間にわたって添加され、そして 60.45 グラムの開始剤溶液（ 99.52g の酢酸エチル中の 1.2g のAIBN）が 87 分間にわたって添加された。 90 分間の反応時間の後、 90.1 グラムのヘプタンと 45.05 グラムの酢酸エチルの混合物が、 3 時間にわたって添加された。反応器の温度は全体で 6 時間維持された。 $M_z: 1020000\text{Da}$ であった。

【0042】

単量体の溶液は下記のものからなっていた：

【0043】

【表5】

10

	量 (グラム)	モル%	単量体の区分
単量体			
2-エチルヘキシルアクリレート	280	42	2
メチルアクリレート	112.9	36	2
アクリル酸	25.4	10	2
グリシジルメタクリレート	4.5	1	1
ブチルアクリレート	50	11	2
溶剤			
酢酸エチル	12		

20

【0044】

参考例6（実施例4との比較）：

2 リットルの反応器に、 91.5 グラムの酢酸ビニル、 212 グラムの酢酸エチル、 177 グラムの下記の単量体溶液および 10 グラムの下記の開始剤溶液が装填された。 N_2 雰囲気の下で、反応器の内容物は $82 \sim 85^\circ\text{C}$ の反応器温度まで加熱された。開始後に、 177 グラムの単量体溶液と 150 グラムの酢酸エチルが 90 分間にわたって添加され、そして 80 グラムの開始剤溶液（ 97g の酢酸エチル中の 3g のAIBN）が 180 分間にわたって添加された。反応器の温度は全体で 6 時間維持された。反応の間にゲルがすでに形成された。

30

【0045】

単量体の溶液は下記のものからなっていた：

【0046】

【表 6】

	量 (グラム)	モル%	単量体の区分	
単量体				
2-エチルヘキシルアクリレート	120	18	2	
アクリル酸	7.46	3	2	10
グリシジルメタクリレート	34.9	7	1	
ブチルアクリレート	198	42	2	

注: 単量体として酢酸ビニルがさらに用いられたので、この表において合計のモル%は 100 に等しくはない。

【0047】

20

B) 安定性の調査

本願において、接着剤組成物が、雰囲気を排除した状態で 40℃において8週間後においてもゲルを形成しないとき、その接着剤組成物は安定しているとみなされる。ブルックフィールド粘度が、12rpmのLV3スピンドル（回転子）を装着したブルックフィールドシンクロレクチック粘度計（モデルLVT、Brookfield engineering laboratories、Stoughton、米国マサチューセッツ州）を用いて測定された。保存寿命の試験のために指定された条件の下で本発明に従う接着剤組成物の粘度の増大は5倍未満であり、これは非常に満足できるものであると考えられる。

【0048】

実施例 7

30

実施例 1 において調製された共重合体溶液が、粘着付与剤溶液（Foralyn 110、Eastman Chemicals、Kingsport、米国）と、乾燥共重合体：乾燥粘着付与剤の比率が 5：1（重量比）となるように混合された。この調製された試料は、40℃の温度において8週間放置された。試験の開始時と8週間後にブルックフィールド粘度が測定された。この期間の間に、粘度は 1000mPa・s から 2000mPa・s まで増大した。従って、この生成物は安定している。

【0049】

実施例 8

40

実施例 2 において調製された共重合体溶液が、粘着付与剤溶液と、乾燥共重合体：乾燥粘着付与剤の比率が 5：1（重量比）となるように混合された。この調製された試料は、40℃の温度において8週間放置された。試験の開始時と8週間後にブルックフィールド粘度が測定された。この期間の間に、粘度は 760mPa・s から 1800mPa・s まで増大した。従って、この生成物は安定している。

【0050】

実施例 9

実施例 1 において調製された共重合体溶液が、40℃の温度において8週間放置された。試験の開始時と8週間後にブルックフィールド粘度が測定された。この期間の間に、粘度は 1560mPa・s から 3800mPa・s まで増大した。従って、この生成物は安定している。

【0051】

50

実施例 1 0

実施例 3 において調製された共重合体溶液が、40℃の温度において8週間放置された。試験の開始時と8週間後にブルックフィールド粘度が測定された。この期間の間に、粘度は1000mPa・sから2400mPa・sまで増大した。従って、この生成物は安定している。

【0052】

実施例 1 1

実施例 3 において調製された共重合体溶液が、粘着付与剤溶液と、乾燥共重合体：乾燥粘着付与剤の比率が5：1（重量比）となるように混合された。この調製された試料は、40℃の温度において8週間放置された。試験の開始時と8週間後にブルックフィールド粘度が測定された。この期間の間に、粘度は800mPa・sから2000mPa・sまで増大した。従って、この生成物は安定している。

10

【0053】

実施例 1 2

実施例 3 において調製された共重合体溶液が、40℃の温度において8週間放置された。試験の開始時と8週間後にブルックフィールド粘度が測定された。この期間の間に、粘度は1000mPa・sから3100mPa・sまで増大した。従って、この生成物は安定している。

【0054】

実施例 1 3

実施例 4 において調製された共重合体溶液が、40℃の温度において8週間放置された。試験の開始時と8週間後にブルックフィールド粘度が測定された。この期間の間に、粘度は1300mPa・sから2500mPa・sまで増大した。従って、この生成物は安定している。

20

【0055】

実施例 1 4

参考例 5 において調製された共重合体溶液が、40℃の温度において8週間放置された。試験の開始時と8週間後にブルックフィールド粘度が測定された。この期間の間に、この生成物はゲル化した。従って、この生成物は安定していない。

【0056】

実施例 1 5

参考例 5 において調製された共重合体溶液が、粘着付与剤溶液と、乾燥共重合体：乾燥粘着付与剤の比率が5：1（重量比）となるように混合された。この調製された試料は、40℃の温度において8週間放置された。試験の開始時と8週間後にブルックフィールド粘度が測定された。この期間の間に、この生成物はゲル化した。従って、この生成物は安定していない。

30

【0057】

接着性試験実施例 1 6

実施例 1 において調製された共重合体溶液が、粘着付与剤溶液と、乾燥共重合体：乾燥粘着付与剤の比率が5：1（重量比）となるように混合された。得られた接着剤組成物は50μmのポリエステルフィルムの上に65g/m²の接着剤厚さでコーティングされた。これは、120℃の温度において5分間にわたって乾燥され、そして化学的に架橋された。

40

【0058】

得られたコーティングは、フィナット（Finat）法FTM1に従ってRVS、PEおよびPPの試験用基材上で、その接着特性について試験された。得られた結果を下の表に示す。

【0059】

【表 7】

試験基材	24時間の剥離力 N/2.5 cm
鋼	25
PE	10
PP	19

【0060】

用いられたフィナット試験法は、「感圧ラミネート」（供給者と使用者の技術マニュアル）に開示されている。この便覧は、<http://www.finat.com/test.htm> においても見いだすことができる。

10

【0061】

実施例 17

実施例 2 において調製された共重合体溶液が、粘着付与剤溶液と、乾燥共重合体：乾燥粘着付与剤の比率が 5 : 1（重量比）となるように混合された。得られた接着剤組成物は 50 μm のポリエステルフィルムの上に 65 g/m² の接着剤厚さでコーティングされた。これは、120℃の温度において5分間にわたって乾燥され、そして化学的に架橋された。

【0062】

得られたコーティングは、フィナットftm 1法に従ってRVS、PEおよびPPの試験用基材の上で、その接着特性について試験された。得られた結果を下の表に示す。

20

【0063】

【表 8】

試験基材	24時間の剥離力 N/2.5 cm
鋼	15
PE	10
PP	17

【0064】

実施例 18

実施例 3 において調製された共重合体溶液が、粘着付与剤溶液と、乾燥共重合体：乾燥粘着付与剤の比率が 5 : 1（重量比）となるように混合された。得られた接着剤組成物は 50 μm のポリエステルフィルムの上に 65 g/m² の接着剤厚さでコーティングされた。これは、120℃の温度において5分間にわたって乾燥され、そして化学的に架橋された。

【0065】

得られたコーティングは、フィナットftm 1法に従ってRVS、PEおよびPPの試験用基材の上で、その接着特性について試験された。得られた結果を下の表に示す。

【0066】

【表 9】

試験基材	24時間の剥離力 N/2.5 cm
鋼	9
PE	10
PP	15

40

【0067】

結合力試験実施例 19

実施例 16 において調製されたコーティングが、アフエラ（afera）法4102とフィナット法ftm 8に従って、その結合力（cohesion）特性について試験され、このとき後者は2

50

3℃においてではなく70℃において行われた。用いられたアフエラ試験法は「アフエラ試験法のマニュアル-2004年版」に開示されていて<http://www.atera.com/testm.html>. においても見いだすことができる。アフエラ法に従って測定して、試験コーティングは4時間よりも長い期間にわたって8kgの重量を保持することができた。フィナット法に従って測定して、試験コーティングは70℃の温度において150時間よりも長い期間にわたって1kgの重量を保持することができた。

【0068】

実施例20

参考例5において調製された共重合体溶液が、粘着付与剤溶液と、乾燥共重合体：乾燥粘着付与剤の比率が5：1（重量比）となるように混合された。得られた接着剤組成物は50μmのポリエステルフィルムの上に65g/m²の接着剤厚さでコーティングされた。これは、120℃の温度において5分間にわたって乾燥され、そして化学的に架橋された。

10

【0069】

次いで、この調製されたコーティングが、アフエラ法とフィナット70℃法に従って、その結合力特性について試験された。アフエラ法に従って測定して、試験コーティングは4時間よりも長い期間にわたって8kgの重量を保持することはできなかった。フィナット法に従って測定して、試験コーティングは70℃の温度において150時間よりも短い期間しか1kgの重量を保持することができなかった。

【0070】

C) 分子量の測定

20

試料の予備処理：

0.2～0.5グラムの接着剤組成物が秤量される。次いで、25mlのTHFが添加され、そして混合物は、均質な試料が残るまで揺動される。これは、Waters Styragel HTカラムの上に注入するために0.45μmのテフロン（登録商標）フィルターを通してろ過される。

【0071】

分子量の測定

一連のWaters HTカラム（HT2、HT3、HT4、HT5、HT6）が、下の表に示されるポリスチレンポリマーの標準液（Readycal, polymer standards service GmbH, Mainz, ドイツ）を用いて検量された。溶離剤：1ml/分でのTHF、カラムの温度：40℃、検出器の温度：35℃（Waters 2410 RI検出器）、注入容量：200μl。分子量を測定するために、標準液（下の表を参照）と同じ条件下で上記のように予備処理された試料が、カラムの上に塗布された。上で示したように、この適用における分子量の表示は、（ダルトンでの）Mz分子量と関係があり、Waters Millenniumソフトウェア V.32を用いて決定された。

30

【0072】

【表 10】

MP	MW	MN
2180000	2000000	1800000
1000000	960000	930000
659000	644000	623000
246000	226000	214000
128000	125000	123000
67500	65000	64000
32500	32000	31000
18100	17400	16600
9130	8620	8260
3770	3700	3470
1620	1560	1500
374	410	360

MP = ピーク平均分子量

MW = 重量平均分子量

MN = 数平均分子量

フロントページの続き

- (74)代理人 100120754
弁理士 松田 豊治
- (72)発明者 ヴァン・ヴァイクシュミッツ, ケルスティン・ウルスラ
オランダ国 6828 エー・エル・アーネム, ドリーコニンゲンストラート 19
- (72)発明者 フェルハーヘン, マーティーン・ヨハン
オランダ国 6822 アー・ハー・アーネム, アッカーストラート 19
- (72)発明者 ルトガー, マルティヌス
オランダ国 7206 エー・ヴェー・ズトフェン, ストークブランド 341
- (72)発明者 スミット, エヴェルト
オランダ国 8014 ヴェーイェー・ズウォーレ, タック・ファン・ポールトヴリエットヴァー
レ 9
- (72)発明者 ブルンスヴェルド, ヘリット・ヘンドリック
オランダ国 7201 ヘー・ペー・ズトフェン, フェールストラート 4

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 特開昭58-208361 (JP, A)
特開平08-067726 (JP, A)
特開2004-300405 (JP, A)
特表2006-509063 (JP, A)
特開2003-238910 (JP, A)

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