

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6952038号
(P6952038)

(45) 発行日 令和3年10月20日(2021.10.20)

(24) 登録日 令和3年9月29日(2021.9.29)

(51) Int.Cl.

F 1

C09J 201/00	(2006.01)	C09J 201/00
B29C 64/106	(2017.01)	B29C 64/106
B29C 64/264	(2017.01)	B29C 64/264
B29C 64/268	(2017.01)	B29C 64/268
B29C 64/245	(2017.01)	B29C 64/245

請求項の数 14 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-534056 (P2018-534056)
(86) (22) 出願日	平成28年12月23日 (2016.12.23)
(65) 公表番号	特表2019-507206 (P2019-507206A)
(43) 公表日	平成31年3月14日 (2019.3.14)
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/068465
(87) 國際公開番号	W02017/117035
(87) 國際公開日	平成29年7月6日 (2017.7.6)
審査請求日	令和1年12月19日 (2019.12.19)
(31) 優先権主張番号	62/272,479
(32) 優先日	平成27年12月29日 (2015.12.29)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	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	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(74) 代理人	100171701 弁理士 浅村 敏一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】接着剤の付加製造法及び接着物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学線透過性基材の表面に当接させて配置された化学線重合性接着剤前駆体組成物を得ることと、

前記化学線重合性接着剤前駆体組成物の第1の部分を、前記化学線透過性基材を通して第1の照射線量で照射することと、

前記化学線重合性接着剤前駆体組成物の第2の部分を、前記化学線透過性基材を通して第2の照射線量で照射することと、

前記照射後に前記接着剤と接触して残存している前記接着剤前駆体組成物の少なくとも一部を、気体、真空、流体、又はそれらの組合せを使用して除去することと、を含み、前記第1の部分と前記第2の部分は互いに隣接しているか又は重なり合っており、前記第1の照射線量と前記第2の照射線量は同じではなく、これにより、前記化学線透過性基材の表面に垂直な軸線において厚みが変化する一体型接着剤が形成される、

接着剤の製造方法。

【請求項 2】

前記一体型接着剤の厚みは、前記基材の前記表面に当接させて配置された前記前駆体組成物の厚みの一部である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記第1の線量の照射時間は前記第2の線量の照射時間とは異なる、請求項1又は請求項2に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記第1の線量の化学線強度は前記第2の線量の化学線強度とは異なる、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記第1の部分を照射することは前記第2の部分を照射することと同時に行われる、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記接着剤を事後硬化させることを更に含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記接着剤前駆体組成物は、アクリレート、2成分系アクリレート及びエポキシ系、2成分系アクリレート及びウレタン系、又はこれらの組合せを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記化学線は、発光ダイオード（L E D）を備えたデジタル光プロジェクタ（D L P）、ランプを備えたD L P、レーザを備えたレーザ走査デバイス、バックライトを備えた液晶ディスプレイ（L C D）パネル、ランプを備えたフォトマスク、又はL E Dを備えたフォトマスクによって提供される、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記形成された接着剤を第2の基材に移すことを更に含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記化学線重合性接着剤前駆体組成物は少なくとも1種の溶媒を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

主表面を有する基材と、

請求項1～10のいずれか一項に記載の方法によって製造される接着剤であって、前記基材の前記主表面上に配置され、前記基材の前記主表面に垂直な軸線において厚みが変化する、接着剤と、

を備える、接着物品。

【請求項 12】

前記接着剤は、あるパターンで前記基材上に配置されている、請求項11に記載の接着物品。

【請求項 13】

前記接着剤は、感圧性接着剤（P S A）、構造接着剤、構造ハイブリッド接着剤、ホットメルト接着剤、又はこれらの組合せである、請求項11又は請求項12に記載の接着物品。

【請求項 14】

前記接着剤は少なくとも1種の無機充填材を更に含む、請求項11～13のいずれか一項に記載の接着物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、接着剤の付加製造に関する。

【背景技術】**【0002】**

様々な産業において、デバイスの構成要素は、感圧性接着剤、ホットメルト接着剤、又は構造接着剤などの接着剤を使用して、1つに接合される。デバイスが小さくなるほど、接着剤の精度が高くなる。通常、かかる接着剤は、接着剤の層を所望の形状にダイカッティングして、又は接着剤組成物をシリンジから分注して用意される。

10

20

30

40

50

【発明の概要】**【0003】**

本開示は、接着剤の付加製造に関する。

【0004】

デバイスが小型化されるにつれ、接着剤をより高い精度で送り込む必要性が高まる。更に、例えばくさび形状や厚みに変化がある何らかの形状など、接着剤のダイカッティングによって用意できない接着剤の特定の形状が存在する。接着剤を製造するための更なる方法の必要性が存在することが見出されている。

【0005】

第1の態様では、接着剤の製造方法が提供される。この方法は、化学線(actinic radiation)透過性基材の表面に当接させて配置された化学線重合性接着剤前駆体組成物を得ることと、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第1の部分を、化学線透過性基材を通して第1の照射線量で照射することと、を含む。この方法は更に、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第2の部分を、化学線透過性基材を通して第2の照射線量で照射することを含む。第1の部分及び第2の部分は互いと隣接しているか又は重なり合っており、第1の照射線量及び第2の照射線量は同じではない。この方法は、化学線透過性基材の表面に垂直な軸線において厚みが変化する一体型接着剤を形成する。

10

【0006】

第2の態様では、接着物品が提供される。接着物品は、主表面を有する基材と、基材の主表面上に配置された一体型接着剤と、を含む。接着剤は、基材の主表面に垂直な軸線において厚みが変化する。

20

【0007】

本開示の上記の発明の概要は、それぞれの開示される態様又は本開示のあらゆる実施を記載することを意図するものではない。以下の説明では、例示的な実施形態をより具体的に例示する。本出願を通していくつかの箇所において、例を列挙することによって指針が示されるが、それらの例は様々な組合せで使用することができる。いずれの場合にも、記載された列挙は、代表的なグループとしての役割のみを果たすものであり、排他的な列挙として解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】**【0008】**

30

【図1】本開示による例示的な接着剤の概略斜視図である。

【0009】

【図2A】図1の接着剤を形成するための第1の露光画像の概略平面図である。

【0010】

【図2B】図1の接着剤を形成するための第2の露光画像の概略平面図である。

【0011】

【図2C】図1の接着剤を形成するための第3の露光画像の概略平面図である。

【0012】

【図3】図1の接着剤の写真である。

【0013】

40

【図4】本開示による2つの追加の例示的な接着剤の概略斜視図である。

【0014】

【図5】本開示による高さの異なる例示的な接着剤の配列の概略斜視図である。

【0015】

【図6】本開示による直径の異なる例示的な接着剤の配列の概略斜視図である。

【0016】

【図7】本開示による突条の配列を有する例示的な接着剤の概略斜視図である。

【0017】

【図8】本開示によるデジタルデバイスのスクリーン用の例示的な接着剤の概略斜視図である。

50

【0018】

【図9】本開示による216マイクロメートルの幅を有する例示的な接着剤の線の顕微鏡画像の図である。

【0019】

【図10】本開示に従って使用される例示的な照射源の概略断面図である。

【0020】

【図11A】本開示に従って使用される別の例示的な照射源の概略断面図である。

【図11B】本開示に従って使用される別の例示的な照射源の概略断面図である。

【0021】

【図12】本開示に従って使用される更なる例示的な照射源の概略断面図である。

10

【0022】

【図13】本開示に従って使用される更に別の例示的な照射源の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】**【0023】**

本開示は、一体型接着剤などの接着剤の付加製造の方法を提供する。一体型接着剤は、様々な形状又は厚みを有する。本開示は更に、様々な屈折率を有する一体型接着剤を提供する。

【0024】

以下の定義された用語の用語集に関して、異なる定義が特許請求の範囲又は本明細書の他の箇所において与えられていない限り、これらの定義が本出願全体に適用されるものとする。

20

【0025】**用語集**

明細書及び特許請求の範囲の全体を通して特定の用語が使用されており、大部分は周知であるが、いくらか説明を必要とするものもある。本明細書において使用する場合、以下のようであると理解されたい。

【0026】

本明細書及び添付の実施形態において使用するとき、単数形「a」、「an」及び「the」は、特に内容による明確な指示がない限り、複数の対象を含む。本明細書及び添付の実施形態において使用するとき、用語「又は」は一般に、特に内容による明確な指示がない限り、その「及び／又は」を含む意味で用いられる。

30

【0027】

本明細書で使用するとき、末端値による数値範囲での記述には、その範囲内に包含されるあらゆる数値が含まれる（例えば1～5には1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及び5が含まれる）。

【0028】

特に指示がない限り、本明細書及び実施形態で使用する量又は成分、特性の測定値などを表す全ての数は、いずれの場合も用語「約」によって修飾されていると理解されるものとする。したがって、特に指示がない限り、前述の明細書及び添付の実施形態の列挙において示す数値パラメータは、本開示の教示を利用して当業者が得ようとする所望の特性に依存して変化し得る。最低でも、各数値パラメータは少なくとも、報告される有効桁の数に照らして通常の丸め技法を適用することにより解釈されるべきであるが、このことは請求項記載の実施形態の範囲への均等論の適用を制限しようとするものではない。

40

【0029】

用語「含む（comprises）」及びその変化形は、これらの用語が本明細書及び特許請求の範囲において現れる場合、限定的な意味を有しない。

【0030】

単語「好ましい」及び「好ましくは」は、特定の状況下で特定の利益を提供することが可能な、本開示の実施形態を指す。しかしながら、同じ又は他の状況下で、他の実施形態が好ましい場合もある。更には、1つ以上の好ましい実施形態の記述は、他の実施形態が

50

有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を排除することを意図するものではない。

【0031】

用語「化学線」は、光化学反応を起こすことができる電磁放射線を指す。

【0032】

用語「線量」は、化学線の強度及び時間から導出される化学線への暴露のレベルを意味する。例えば、同じ波長では、線量は、化学線の時間と強度を乗算したものである。

【0033】

用語「一体型」は、互いと共に全体を構成している複数の部品から成っていることを意味する。

10

【0034】

用語「(コ)ポリマー」は、単一のモノマーを含有するホモポリマー及び2つ以上の異なるモノマーを含有するコポリマーの両方を含むものである。

【0035】

用語「(メタ)アクリル酸」又は「(メタ)アクリレート」は、アクリル酸及びメタクリル酸(又はアクリレート及びメタクリレート)の両方を含むものである。アクリレート及びメタクリレートのモノマー、オリゴマー、又はポリマーは、本明細書において集合的に「アクリレート」と呼ばれる。

【0036】

用語「脂肪族基」は、飽和又は不飽和の直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。この用語は、例えば、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基を包含するものとして使用される。

20

【0037】

用語「アルキル基」は、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組合せである飽和炭化水素基を意味し、典型的には、1~20個の炭素原子を有する。一部の実施形態では、アルキル基は、1~18、1~12、1~10、1~8、1~6、又は1~4個の炭素原子を含む。アルキル基の例としては、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ヘプチル、ドデシル、オクタデシル、アミル、2-エチルヘキシルなどが挙げられるが、これらに限定されない。用語「アルキレン基」は、二価アルキル基を指す。

【0038】

30

用語「脂環式基」は、脂肪族基の特性に似た特性を有する環状炭化水素基を意味する。

用語「芳香族基」又は「アリール基」は、単核又は多核芳香族炭化水素基を意味する。

【0039】

接着剤に関する用語「パターン」は、接着剤に少なくとも1つの開口を画定する接着剤の設計を指す。

【0040】

用語「溶媒」は、別の物質を溶解して溶液を形成する物質を指す。

【0041】

用語「全モノマー」は、重合反応生成物中及び任意選択的な追加の材料中の両方を含む、接着剤組成物中の全てのモノマーの組合せを指す。

40

【0042】

本明細書全体を通して、「1つの実施形態」、「特定の実施形態」、「1つ以上の実施形態」、又は「実施形態」への言及は、用語「実施形態」の前に用語「例示的な」を含むか否かに関わらず、その実施形態に関する記載された特定の特徴、構造、材料、又は特性が、本開示の特定の例示的な実施形態のうちの少なくとも1つの実施形態に含まれていることを意味する。それゆえ、本明細書全体を通じた様々な箇所での、「1つ以上の実施形態では」、「一部の実施形態では」、「特定の実施形態では」、「一実施形態では」、「多くの実施形態では」、又は「実施形態では」などの表現の出現は、必ずしも本開示の特定の例示的な実施形態のうちの同じ実施形態に言及しているわけではない。更に、特定の特徴、構造、材料、又は特性は、1つ以上の実施形態において任意の好適な方法で組み

50

合わされてもよい。

【0043】

ここで、本開示の様々な例示的な実施形態について記載する。本開示の例示的な実施形態には、本開示の趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な修正及び改変を加えてもよい。したがって、本開示の実施形態は、以下に記載の例示的な実施形態に限定されるものではないが、特許請求の範囲に記載されている限定及びそれらの任意の均等物により支配されるものであることを理解すべきである。

【0044】

第1の態様では、方法が提供される。この方法は、化学線透過性基材の表面に当接させて配置された化学線重合性接着剤前駆体組成物を得ることと、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第1の部分を、化学線透過性基材を通して第1の照射線量で照射することと、を含む。この方法は更に、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第2の部分を、化学線透過性基材を通して第2の照射線量で照射することを含む。第1の部分及び第2の部分は互いと隣接しているか又は重なり合っており、第1の照射線量及び第2の照射線量は同じではない。この方法は、化学線透過性基材の表面に垂直な軸線において厚みが変化する、一体型接着剤を形成する。

【0045】

図1を参照すると、第1の態様による方法で製造した一体型接着剤が図示されている。一体型接着剤100は、相互接続された六角形の第1の配列102と、隣接する相互接続された六角形の第2の配列104と、相互接続された六角形の第1の配列102及び相互接続された六角形の第2の配列104の各々を取り囲む複数の壁を有するフレーム106と、を含む。例えば、フレーム106は、相互接続された六角形の第1の配列102を相互接続された六角形の第2の配列104から分離する、フレーム壁107を含む。一体型接着剤100は、本明細書において開示する任意の接着剤から成ることができる。

【0046】

一体型接着剤100を形成するための例示的な方法は、化学線重合性接着剤前駆体組成物を化学線透過性基材の表面に当接させて置くことと、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第1の部分を、化学線透過性基材を通して第1の照射線量で照射することと、を含む。第1の部分は、露光画像を化学線透過性基材に隣接させて配置することによって画定でき、この場合、画像は、限定するものではないが例えば、コンピュータ制御デジタル光プロジェクタ(DLP)、液晶ディスプレイLCD)、若しくはレーザ走査システム、又はフォトマスク、などによって提供されるパターンを含む。パターンは、パターンを除く露光画像の全領域で化学線の通過を阻止する(例えば、光源とフォトマスクの組合せの場合)か、又はパターンの形状になった化学線を提供する(例えば、レーザ又はピクセルの配列の場合)かのいずれかである。露光画像がフォトマスクを含む場合、露光画像の配置は典型的には、フォトマスクを化学線透過性基材に隣接させた物理的な配置である。一方、露光画像が(例えば、デジタル投影又はレーザ走査を介した)パターンの形状になった化学線を含む場合、露光画像の配置は典型的には照射源の配置であり、照射源は化学線透過性基材の方に向けられている。化学線重合性接着剤前駆体組成物の第1の部分が化学線透過性基材を通して第1の照射線量で照射されるとき、化学線重合性接着剤前駆体組成物から接着剤が第1の部分の形状で少なくとも部分的に重合される。化学線が基材に接触している接着剤前駆体組成物に最初に達すると、接着剤が基材の表面上で重合し、基材表面に垂直な方向へと重合を続ける。一般に、照射線量が高くなるほど、化学線重合性接着剤前駆体組成物の更に奥まで(基材表面に垂直に)化学線が進み、最終的に得られる接着剤はより厚くなる。

【0047】

図2A～図2Cに進むと、3つの露光画像が図示されている。図2Aは、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第1の部分の照射を可能にするために使用される例示的な第1の露光画像200aの平面図を提供する。露光画像200aは、図1に図示した一体型接着剤に関して上記した特徴の各々を、すなわち、相互接続された六角形の第1の配列202と

10

20

30

40

50

、隣接する相互接続された六角形の第2の配列204と、相互接続された六角形の第1の配列202及び相互接続された六角形の第2の配列204の各々を取り囲む複数の壁を有するフレーム206と、を含む。フレーム206は更に、相互接続された六角形の第1の配列202を相互接続された六角形の第2の配列204から分離する、フレーム壁207を含む。

【0048】

この方法は更に、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第2の部分を、化学線透過性基材を通して第2の照射線量で照射することを含む。化学線重合性接着剤前駆体組成物の第2の部分を照射するために、(例えば、第1の露光画像に対して上述したように)化学線透過性基材に隣接して第2の露光画像が配置される。図2Bは、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第2の部分の照射を可能にするために使用される例示的な第2の露光画像200bの平面図を提供する。露光画像200bは、第1の露光画像200aに含まれる特徴のうちの選択された部分、すなわち、相互接続された六角形の第2の配列204と、相互接続された六角形204の第2の配列を取り囲む複数の壁を有するフレーム206と、フレーム壁207と、を含む。したがって、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第2の部分が化学線透過性基材を通して第2の照射線量で照射されるとき、化学線重合性接着剤前駆体組成物から接着剤が第2の部分の形状で少なくとも部分的に重合される。この場合、六角形の第1の配列202以外は第2の露光画像200bが第1の露光画像200aのパターンの全てに重なるため、第2の部分を照射する結果、六角形の第1の配列202を除く接着剤の全ての領域の厚みが増すことになる。この理由は、第1の照射及び第2の照射の後で、六角形の第1の配列202が曝露されることになる照射線量は、接着剤の残部が曝露された総照射線量よりも低くなるからである。10

【0049】

特定の実施形態では、この方法は更に、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第3の部分を、化学線透過性基材を通して第3の照射線量で照射することを含む。化学線重合性接着剤前駆体組成物の第3の部分を照射するために、(例えば、第1の露光画像に対して上述したように)化学線透過性基材に隣接して第3の露光画像が配置される。図2Cは、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第3の部分の照射を可能にするために使用される例示的な第3の露光画像200cの平面図を提供する。露光画像200cは、第1の露光画像200aに含まれる特徴のうちの選択された部分、すなわち、複数の壁を有するフレーム206と、フレーム壁207と、を含む。したがって、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第3の部分が化学線透過性基材を通して第3の照射線量で照射されるとき、化学線重合性接着剤前駆体組成物から接着剤が第3の部分の形状で少なくとも部分的に重合される。この場合、第3の露光画像200cが第1の露光画像200aの及び第2の露光画像200bのパターンのフレーム領域と重なるため、第3の部分を照射する結果、フレーム206及びフレーム壁207の厚みが増すことになる。この理由は、第1の照射、第2の照射、及び第3の照射の後で、第1のフレーム206及びフレーム壁207が曝露されることになる照射線量は、接着剤の残部が曝露された総照射線量よりも高くなるからである。20

【0050】

図1に図示したものと同じパターンを有する一体型接着剤の写真が、図3に提供されている。一体型接着剤300は、アクリル酸、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の混合物と、IRGACURE TPO光開始剤及び2,6ジ-tert-ブチル-4-メチル-フェノールと、TINOPAL OB COとの重合反応生成物から形成され、相互接続された六角形の第1の配列302と、隣接する相互接続された六角形の第2の配列304と、相互接続された六角形の第1の配列302及び相互接続された六角形の第2の配列304の各々を取り囲む複数の壁を有するフレーム306と、を含む。例えば、フレーム306は、相互接続された六角形の第1の配列302を相互接続された六角形の第2の配列304から分離する、フレーム壁307を含む。この撮影された実施形態では、相互接続された六角形の第1の配列302は高さ0.05ミリメートル(mm)であり、相互接続された六角形の第2の配列304は高さ0.10mmであり、4050

フレーム306(フレーム壁307を含む)は高さ0.15mmである。一体型接着剤300の様々な部分の高さの差は、隣接するか又は重なり合う領域を照射する3つの照射線量を使用して達成される。

【0051】

ここで図4を参照すると、2つの例示的な一体型接着剤(400a及び400b)が示されている。第1の一体型接着剤400aは、第1の厚み409を有する第1の部分410から第2の厚み413を有する第2の部分412までの、高さの段差変化を示している。段差変化は、境界面411において生じる。例えば、第1の部分410は0.5mmの厚みを有してもよく、第2の部分412は1.0mmの厚みを有してもよい。特定の実施形態では、第1の一体型接着剤400aは、化学線重合性接着剤前駆体組成物から、2つの異なる照射線量を使用して、それぞれ第1の部分410及び第2の部分412の形状に形成されてもよい。第1の一体型接着剤400aは、化学線透過性基材の表面に当接させて配置された化学線重合性接着剤前駆体組成物から形成された第1の部分410及び第2の部分412の両方と一体である、主表面408を含む。第1の部分410及び第2の部分412の厚み(411及び413)は、化学線重合性接着剤前駆体組成物が重合された化学線透過性基材の表面に垂直な距離を表す。10

【0052】

第1の一体型接着剤400aでの大きな高さの段差変化とは対照的に、第2の一体型接着剤400bは、緩やかな斜面のように見えるより僅かな高さの変化を有するが、これは複数の小さい段差変化で構成されている。より具体的には、第2の一体型接着剤400bは、第1の厚み415を有する第1の部分414と、第2の厚み419を有する第2の部分418と、組み合わさって第1の部分414に隣接する端部から第2の部分418に隣接する端部まで漸増する厚みを有する少なくとも10個の別個の部分から成る、第3の部分416と、を含む。特定の実施形態では、第2の一体型接着剤400bは、化学線重合性接着剤前駆体組成物から、少なくとも12種類の異なる照射線量を使用して形成することができる。第2の一体型接着剤400bは、化学線透過性基材の表面に当接させて配置された化学線重合性接着剤前駆体組成物から形成された第1の部分414、第2の部分418、及び第3の部分416の全てと一体である、主表面417を含む。第2の一体型接着剤400bの様々な部分の厚みは、化学線重合性接着剤前駆体組成物が重合された化学線透過性基材の表面に垂直な距離を表す。20

【0053】

図5を参照すると、それぞれ円錐形状を有する一体型接着剤の配列が示されている。第1の一体型接着剤500aは最大径520a及び円錐頂点高さ522aを有し、第2の一体型接着剤500bは第2の最大径520b及び円錐頂点高さ522bを有し、第3の一体型接着剤500cは第3の最大径520c及び円錐頂点高さ522cを有し、第4の一体型接着剤500dは第4の最大径520d及び円錐頂点高さ522dを有し、第5の一体型接着剤500eは第5の最大径520e及び円錐頂点高さ522eを有する。円錐形状の一体型接着剤の各々は、同一の方法で化学線重合性接着剤前駆体組成物から形成することができる。例えば、上で検討した第2の一体型接着剤400bと同様に、各錐体は、錐体の基部(524a～524e)から錐体の点(526a～526e)まで緩やかな斜面のよう見える僅かな高さの変化を有するが、これは複数の小さい段差変化で構成されている。実際には、複数の円(それぞれ同じ位置に中心が位置している)がそれぞれ照射され、この場合、後続の各円は先行する円よりも小さい直径を有し、この結果、円錐の形状で化学線重合性接着剤前駆体組成物の重合が行われる。錐体500a～500eの様々な部分の厚みは、化学線重合性接着剤前駆体組成物が重合された化学線透過性基材の表面に垂直な距離を表し、錐体の点(526a～526e)は基材の表面から遠位に配置されている。40

【0054】

図6を参照すると、それぞれ円筒形状を有する接着剤の配列が示されている。第1の接着剤600aは最大径620aを有し、第2接着剤600bは第2の最大径620bを有50

し、第3の接着剤600cは第3の最大径620cを有し、第4の接着剤600dは第4の最大径620dを有し、第5の接着剤600eは第5の最大径620eを有する。円筒形状の接着剤の各々は、同一の方法で化学線重合性接着剤前駆体組成物から形成することができる。例えば、複数の別個の円形パターンが同時に照射される、化学線透過性基材の表面に当接させて配置された化学線重合性接着剤前駆体組成物の1回の照射中に、直径の異なる複数の円筒を形成することができる。

【0055】

図7を参照すると、例示的な一体型接着剤が示されている。一体型接着剤700は、基層730と、間隔を空けた複数の突条734とを含み、間隔を空けた突条734の幅は、基層730の一端731から基層730の他端733に向かって減少する。例えば、間隔を空けた突条734の幅は、約550マイクロメートル～約40マイクロメートルまで変化し得る。一体型接着剤700は、化学線重合性接着剤前駆体組成物から、2つの異なる照射線量を使用して形成することができる。一体型接着剤700の基層730は、複数の突条734の全てと一体であり、第1の照射線量の間に化学線透過性基材の表面に当接させて配置された化学線重合性接着剤前駆体組成物から形成される。間隔を空けた複数の突条734の厚みは、第2の照射線量で化学線重合性接着剤前駆体組成物が重合された化学線透過性基材の表面に垂直な距離を表す。複数の突条734の幅は、第2の照射線量の間に照射されるパターンに基づいて達成される。

【0056】

図8に進むと、例示的な一体型接着剤800が示されている。デジタルデバイスクリーン用のカバーガラス850も図示されている。カバーガラス850は、光学的に透明なガラススクリーン851と、ガラススクリーン851の主表面853の周囲を囲むガラススクリーン851上にスクリーン印刷された黒色インクのベゼル852と、を含む。ベゼル852は、センサ、カメラ、スピーカ、マイクロフォン、等のうちの1つ以上を収容するように構成された、複数の開口854を画定している。一体型接着剤800は、デジタルデバイススクリーン用の光学的に透明な接着剤を含む。一体型接着剤800は、基層840とスペーサ部844とを備える。基層840は、センサ、カメラ、スピーカ、マイクロフォン、等のうちの1つ以上を収容するように構成された、複数の開口842を画定している。スペーサ部844は、カバーガラス850のベゼル852とカバーガラス850のガラススクリーン851の主表面853との間の開いた容積を満たすように構成されている。一体型接着剤800は、化学線重合性接着剤前駆体組成物から、2つの異なる照射線量を使用して形成することができる。一体型接着剤800の基層840は、スペーサ部844と一緒に、第1の照射線量の間に化学線透過性基材の表面に当接させて配置された化学線重合性接着剤前駆体組成物から形成される。開口842は、第1の照射線量の間に照射されるパターンに基づいて達成される。スペーサ部844の厚みは、第2の照射線量で化学線重合性接着剤前駆体組成物が重合された化学線透過性基材の表面に垂直な距離を表す。使用時には、一体型接着剤800はカバーガラス850に嵌め合わされて、カバーガラスをデジタルデバイスに接着するのを助ける。

【0057】

図9を参照すると、例示的な接着剤の線の顕微鏡画像の図が示されている。顕微鏡画像は、本明細書において開示された接着剤を形成する方法によって達成可能な精度のレベルを証明している。より具体的には、200マイクロメートルの幅を有するように設計された接着剤の線は、実際に測定された幅が216マイクロメートルであった。泡は、未重合の前駆体組成物を吹き飛ばした後で残った、この組成物が滴下したものである。

【0058】

図10を参照すると、本開示による方法は、化学線透過性基材1010の表面1011に当接させて配置された化学線重合性接着剤前駆体組成物1016を得ることと、（例えば、LED又はランプ1066と、複数の反射体1062、1063、及び1064を備えるデジタル光プロジェクタ（DLP）1065と、を備える照射源1000を使用して）化学線重合性接着剤前駆体組成物の第1の部分を、化学線透過性基材1010を通して

10

20

30

40

50

第1の照射線量で照射することと、を含む。この方法は更に、化学線重合性接着剤前駆体組成物1016の第2の部分を、化学線透過性基材1010を通して第2の照射線量で照射することを含む。第1の部分及び第2の部分は互いに隣接しているか又は重なり合っており、第1の照射線量及び第2の照射線量は同じではない。この方法は、化学線透過性基材1010の表面1011に垂直な軸線において厚みが変化する（例えば、1017bと比較したときの1017a）、一体型接着剤1017を形成する。

【0059】

前駆体組成物の個々の層が厚み（すなわちz方向）全体にわたってそれぞれ硬化する、フォトリソグラフィ及び他の付加製造方法とは異なり、本開示による方法では、一体型接着剤の厚みは、基材の表面に当接させて配置された前駆体組成物の厚みの一部である。特定の実施形態では、基材の表面に当接させて配置された前駆体組成物の厚みに対する一体型接着剤の厚みの比は、10：90、又は15：85、又は20：80、又は25：75、又は30：70、又は40：60、又は50：50、又は60：40、又は70：30、又は80：20、又は90：10である。10

【0060】

有利には、本開示の方法は、化学線の範囲及び線量によって個々の接着剤の特定の形状が決定される調整可能な化学線源を採用することにより、いくつかの独自の形状を有する個々の接着剤を容易に製造する能力を提供する。例えば、デジタル光プロジェクタ、レーザ走査デバイス、及び液晶ディスプレイの全てを、化学線重合性接着剤前駆体組成物の硬化を引き起こす化学線の面積及び強度を変化させるように制御できる。20

【0061】

同一の形状を繰り返し生成する必要がある場合、1つのフォトマスク又は一連のフォトマスクを利用でき、これは他の照射源よりもコスト効果が高い。

【0062】

上で指摘したように、接着剤のダイカッティングでは、楔形状の又は厚みにはらつきのある他の形状の接着剤を、容易に形成することができない。同様に、ダイカッティングは、高さの勾配又は他の独自の形状を有する接着剤の形成には向いていない。本開示は、多種多様な形状及び勾配を有する接着剤を提供するだけでなく、同一基材上で接着剤の複数の異なる形状及び高さも提供する。30

【0063】

化学線透過性基材がポリマー材料を含む場合、化学線透過性基材は、限定するものではないが例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、シクロオレフィンフィルム、ポリ（メチルメタクリレート）、又はこれらの組合せから選択されるポリマー材料を含んでよい。特定の実施形態では、基材は、剥離ライナー、フルオロポリマーフィルム、又は剥離コーティングを含むガラスを含む。剥離ライナーは、ポリエチレンテレフタレート及びシリコーン、又はポリプロピレン及びシリコーンを含む。化学線透過性基材がガラスを含む場合、基材は通常、ホウケイ酸ナトリウムガラス、ソーダ石灰ガラス、及び石英ガラスから選択されるガラスを含む。

【0064】

一部の実施形態では、基材は、多層構造、例えば、限定するものではないが、ポリマーシート、接着層、及びライナーを含む多層構造を含む。任意選択的に、多層構造は、一体型接着剤が表面に配置されるコーティングを含む。特定の実施形態では、基材はデバイスである。例示的なデバイスとしては、有機発光ダイオード、センサ、又はソーラデバイスが挙げられる。40

【0065】

特定の実施形態では、第1の線量の照射時間は第2の線量の照射時間とは異なり、一方、他の実施形態では、第1の線量の化学線強度は第2の線量の化学線強度よりも低い。同様に、特定の実施形態では、第1の線量の化学線強度は第2の線量の化学線強度よりも高く、一方、他の実施形態では、第1の線量の化学線強度は第2の線量の化学線強度よりも低い。50

【0066】

第1の照射線量と第2の照射線量が同一でない場合には、化学線透過性基材に垂直な軸線において厚みが変化する一体型接着剤が形成される。特定の実施形態では、第1の線量の照射時間は、第2の線量の照射時間よりも、短いか又は長い。特定の実施形態では、第1の線量の化学線強度は、第2の線量の化学線強度よりも、低いか又は高い。特定の実施形態では、第1の部分の照射は、第2の部分の照射の前に、第2の部分の照射と同時に、又はこれらの組合せで行われる。

【0067】

特定の実施形態では、化学線透過性基材は容器の床部であり、照射はこの床部の下方からこの床部を通るように方向付けられる。例えば、再び図10を参照すると、側壁1015と床部(すなわち、化学線透過性基材)1010とを備える容器1014が提供されている。化学線重合性接着剤前駆体組成物1016は、容器1014の床部1010の主表面1011上に配置されており、照射は、床部1010の下方に位置する照射源1000から床部1010を通るように方向付けられる。同様に、図11A及び図11Bを参照すると、側壁1115と床部(すなわち、化学線透過性基材)1110とを備える容器1114が提供されている。図12を参照すると、側壁1215と床部(すなわち、化学線透過性基材)1210とを備える容器1214が提供されている。図13を参照すると、側壁1315と床部(すなわち、化学線透過性基材)1310とを備える容器1314が提供されている。

【0068】

特定の実施形態では、この方法は更に、接着剤(例えば、第1の接着剤、第2の接着剤、及び/又は一体型接着剤等)と接触して残存している化学線重合性接着剤前駆体組成物を除去することを含む。照射後に重合されていない前駆体組成物の除去には、重力、気体、真空、流体、又はこれらの任意の組合せの使用が含まれていてよく、例えば、照射後に接着剤と接触して残存している接着剤前駆体組成物の少なくとも一部を流し出すこと、又は、エアナイフ若しくはノズルを使用して接着剤前駆体組成物の少なくとも一部を吹き飛ばすことである。任意選択的に、余分な接着剤前駆体組成物を除去するのに好適な流体としては、溶媒が挙げられる。接着剤が事後硬化されることになる場合、事後硬化時に接着剤の所望の形状及びサイズに接着剤材料が追加されるのを最小限にするか又は防止するために、残存している前駆体組成物を接着剤と接触している状態から除去することが特に望ましい場合がある。

【0069】

本開示による方法によって製造され得る接着剤のタイプは、特に限定されない。限定するものではないが例えば、接着剤は、感圧性接着剤(PSA)、構造接着剤、構造ハイブリッド接着剤、ホットメルト接着剤、又はこれらの組合せであり得る。例えば、接着剤は、アクリレート、2部アクリレート及びエポキシ系、2部アクリレート及びウレタン系、又はこれらの組合せを含む、化学線重合性接着剤前駆体組成物から調製されることが多い。特定の実施形態では、化学線重合性接着剤前駆体組成物は、100%重合性前駆体組成物であり、一方、他の実施形態では、化学線重合性接着剤前駆体組成物は、限定するものではないが例えば、C4~C12アルカン(例えばヘプタン)、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、又はイソプロパノール)、エーテル、及びエステルなどの、少なくとも1種の溶媒を含む。

【0070】

アクリル系ポリマーは、例えば、1~18個の炭素原子を有する非三級アルコールのアクリル酸エステルとすることができます。一部の実施形態では、アクリル酸エステルは、4~12個の炭素原子を有する炭素-炭素鎖を含み、ヒドロキシル酸素原子を末端に有し、この鎖は、分子内の炭素原子の総数の少なくとも半分を含有する。

【0071】

特定の有用なアクリル酸エステルは、粘着性、伸縮可能、及び弾性の接着剤に重合可能である。非三級アルコールのアクリル酸エステルの例としては、2-メチルブチルアクリ

10

20

30

40

50

レート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、4 - メチル - 2 - ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、sec - プチルアクリレート、n - プチルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、n - オクチルアクリレート、n - デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、及びイソノニルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。非三級アルコールの好適なアクリル酸エステルとしては、例えば、2 - エチルヘキシルアクリレート及びイソオクチルアクリレートが挙げられる。

【0072】

接着剤の強度を高めるために、アクリル酸エステルは、高極性基を有する1種以上のモノエチレン性不飽和モノマーと共に重合されていてもよい。そのようなモノエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - 置換アクリルアミド（例えば、N , N -ジメチルアクリルアミド）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ヒドロキシアルキルアクリレート、シアノエチルアクリレート、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、及び無水マレイン酸が挙げられる。一部の実施形態では、これらの共重合性モノマーは、接着剤が通常の室温で粘着性であるように、接着剤マトリックスの20重量%未満の量で使用される。場合によっては、最大でN - ビニルピロリドンの50重量%において、粘着性が保たれ得る。

【0073】

とりわけ有用なのは、それぞれアクリレートコポリマー中のモノマーの総重量に対して、少なくとも6重量%のアクリル酸を含むアクリレートコポリマー、他の実施形態では少なくとも8重量%、又は少なくとも10重量%のアクリル酸を含むアクリレートコポリマーである。接着剤は、他の有用な共重合性モノエチレン性不飽和モノマー、例えばアルキルビニルエステル、塩化ビニリデン、スチレン、及びビニルトルエンを少量含んでもよい。

【0074】

特定の実施形態では、本開示による接着剤は、2部アクリレート及びエポキシ系を含む。例えば、好適なアクリレート - エポキシ組成物が、米国出願公開第2003 / 0236362号（Blue等）に詳細に記載されている。特定の実施形態では、本開示による接着剤は、2部アクリレート及びウレタン系を含む。例えば、好適なアクリレート - ウレタン組成物が、米国特許第4,950,696号（Palazzotto等）に詳細に記載されている。

【0075】

接着剤の凝集強度の向上はまた、1,6 - ヘキサンジオールジアクリレートなどの架橋剤によって、米国特許第4,330,590号（Vesley）及び同第4,329,384号（Vesley等）に教示されているような光活性トリアジン架橋剤を用いて、又は、C1 - 4アルキル基を有する低級アルコキシル化アミノホルムアルデヒド縮合物などの熱活性化架橋剤、例えばヘキサメトキシメチルメラミン若しくはテトラメトキシメチル尿素若しくはテトラブトキシメチル尿素を用いて、達成することもできる。架橋は、電子ビーム（すなわち「e - ビーム」）線、ガンマ線、又はX線を組成物に照射することによって達成されてもよい。ビスマミド架橋剤を溶液中でアクリル系接着剤と共に使用してもよい。

【0076】

典型的な光重合法では、光重合開始剤（すなわち光開始剤）の存在下で、モノマー混合物に例えば紫外線（UV）光線などの化学線を照射することができる。好適な例示的な光開始剤は、BASF（Ludwigshafen, Germany）から商品名IRGACURE及びDAROCURで入手可能な光開始剤であり、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（IRGACURE 184）、2,2 - ジメトキシ - 1,2 - ジフェニルエタン - 1 - オン（IRGACURE 651）、ビス（2,4,6 - トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（IRGACURE 819）、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

10

20

30

40

50

ン] (IRGACURE 2959)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン (IRGACURE 369)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン] (IRGACURE 907)、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン]ESACURE ONE (Lamberti S.p.A., Gallarate, Italy)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (DAROCUR 1173)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosフインオキシド (IRGACURE TPO)、及び2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート (IRGACURE TPO-L) を含む。更なる好適な光開始剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテル、芳香族塩化スルホニル、光活性オキシム、及びこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。使用時、光開始剤は典型的には、総モノマー100重量部あたり約0.01~5.0部、又は0.1~1.5部の量で存在する。
10

【0077】

接着剤の事後硬化は、熱開始剤を用いて任意選択的に開始される。好適な熱開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビソイソブチロニトリル (VAZ064、E.I.du Pont de Nemours Co.から入手可能)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル) (VAZ052、E.I.du Pont de Nemours Co.から入手可能)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、(1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)及びその可溶性塩(例えば、ナトリウム、カリウム)、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ペルオキシニ炭酸ジセチル、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、過酸化ジクミル、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸塩とメタ重亜硫酸ナトリウム又は重亜硫酸ナトリウムとの組合せ、過酸化ベンゾイル+ジメチルアニリン、クメンヒドロペルオキシド+ナフテン酸コバルト、並びにこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。使用時、熱開始剤は典型的には、総モノマー100重量部あたり約0.01~約5.0部、又は0.1~0.5部の量で存在する。
20

【0078】

アクリルポリマー(特に接着剤)には、他のモノマーとの多官能性エチレン性不飽和基のフリーラジカル共重合、及びアクリル酸などの官能性モノマーによる共有架橋又はイオン架橋を含む、いくつかの架橋機序が存在する。好適な共有架橋剤としては、ビス-アジリジン、例えば、1,1'-イソフタロイルビス(2-メチルアジリジン)が挙げられる。
30

【0079】

別の方法は、共重合性ベンゾフェノンなどのUV架橋剤又は多官能性ベンゾフェノン及びトリアジンなどの後添加型光架橋剤の使用である。一般には様々な異なる材料が架橋剤として使用されており、例えば、多官能性アクリレート、アセトフェノン、ベンゾフェノン及びトリアジンである。特定の実施形態では、化学線重合性接着剤前駆体組成物の少なくとも1つの放射線感受性架橋剤は、共重合(II)型光架橋剤を含む。本発明での使用に適した共重合(II)型光架橋剤は、本記載を踏まえて、当業者によって容易に特定されよう。1つの例示的な実施形態では、共重合(II)型光架橋剤は、接着剤を調製するために使用される混合物中に存在する他のモノマーと共に重合され得る。代替の例示的な実施形態では、本発明で使用する共重合(II)型光架橋剤は、架橋ポリマー、好ましくは
40

アクリレート架橋ポリマーに共重合され、接着剤とは別個であり得る。

【0080】

特定の実施形態では、接着剤は、任意選択的に架橋ポリマーを含む。本発明で使用する架橋ポリマーの形成に適した組成物は、本開示を踏まえて当業者によって容易に特定されよう。本発明で使用する架橋ポリマーの調製に有用な例示的な組成物としては、例えば、アクリルモノマー、ビニルエステルモノマー、アクリルアミドモノマー、アルキル(メタ)アクリルアミドモノマー、ジアルキルアクリルアミド、スチレンモノマー、及びこれらの任意の組合せ又は混合物から成る群から選択されるモノマーを含むモノマー混合物を含むものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0081】

したがって、本明細書で使用する架橋ポリマーは、アクリレート、ビニルエステル、アクリルアミド、アルキルアクリルアミド、ジアルキルアクリルアミド、又はスチレン(コ)ポリマーであってもよく、これらは、アルキル(メタ)アクリルアミドモノマー、ジアリール(メタ)アクリルアミドモノマー、スチレンモノマー(特に、例えばブトキシ-スチレンモノマーなどの低T_gスチレンモノマー)、ビニルエステルモノマー、及びこれらの任意の組合せ又は混合物などのモノマーを特に含む。好ましい態様では、架橋ポリマーは、アクリレート架橋ポリマーである。

【0082】

接着剤は任意選択的に、少なくとも1種の直鎖又は分枝鎖アルキル(メタ)アクリレートモノマーを含むモノマー混合物から調製され、このアルキル(メタ)アクリレートモノマーの直鎖又は分枝鎖アルキル基は、好ましくは1~24個、より好ましく4~20個、更により好ましくは6~15個、より一層好ましくは6~10個の炭素原子を含む。直鎖又は分枝鎖アルキル(メタ)アクリレートモノマーは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソ-ペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、イソ-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、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、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-プロピルヘプチルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、及びこれらの任意の組合せ又は混合物から成る群から、任意選択的に選択される。より好ましくは、本明細書で使用するアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、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、ブチルアクリレート、及びこれらの任意の組合せ又は混合物から成る群から選択される。更により好ましくは、本発明で使用するアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、イソ-オクチルアクリレートを含む(又は、から成る)。

【0083】

特定の実施形態によれば、架橋ポリマーの調製に使用される(予備重合)モノマー混合物中に、ビニルエステル(コ)モノマー、好ましくはベルサト酸(versatic acid)(コ)モノマーのビニルエステルが典型的には0~50部のコモノマーの量で存在してもよく、この場合これは、典型的にはアクリレートモノマーと(共)重合する。好適なベルサト酸(コ)モノマーのビニルエステルとしては、市販されているモノマーVeova 10が挙げられ、Momentive, Columbus, OHから市販されている。典型的には、ビニルエステルコモノマーは、アクリレート架橋ポリマー100重量部あたり、0.5~40重量部、1.0~30重量部、5~25重量部、10~20重量部、又は更には15~20重量部の範囲の量で使用される。

【0084】

存在する場合、架橋ポリマーは、典型的には、総モノマー100重量部あたり、0.5~30重量部、0.5~20重量部、1.0~10重量部、又は更には2.0~8.0重量部の量で存在する。

【0085】

存在する場合、放射線感受性架橋剤は、典型的には、コポリマー100重量部あたり少

10

20

30

40

50

なくとも 0.05 重量部、又は、総モノマー 100 重量部あたり少なくとも 0.10 重量部、例えば、総モノマー 100 重量部あたり、0.06 ~ 1 重量部、0.11 ~ 1 重量部、0.16 ~ 1 重量部、0.18 ~ 0.70 重量部、若しくは更には 0.20 ~ 0.50 重量部の量で存在する。

【0086】

一部の実施形態では、任意選択的に 1 種以上の非光架橋性（コ）ポリマーが含まれている。好適な非光架橋性（コ）ポリマーとしては、例えば、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、及びポリアクリロニトリル、並びにこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。典型的には、総モノマー 100 重量部あたり、1 種以上の非光架橋性（コ）ポリマーが、約 0.1 ~ 約 2.5 重量部の量で存在する。

10

【0087】

接着剤組成物の凝集強度を高めるために、化学線重合性接着剤前駆体組成物に多官能性（メタ）アクリレートを組み込んでもよい。多官能性（メタ）アクリレートは、典型的には低レベルで、乳化又はバルク重合に特に有用である。好適な多官能性（メタ）アクリレートとしては、例えば、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、及び 1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートなどのテトラ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、プロポキシル化グリセリントリ（メタ）アクリレート、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0088】

20

使用される場合、多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、総モノマー 100 重量部に対して、最大 0.05 部又は最大 0.1 部の量で存在する。使用される場合、多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、総モノマー 100 重量部に対して、少なくとも 0.001 重量部又は少なくとも 0.005 部の量で存在する。特定の実施形態では、多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、総モノマー 100 重量部に対して、0.001 部 ~ 0.1 部、他の実施形態では 0.005 部 ~ 0.05 部の量で存在する。

【0089】

特定の実施形態では、任意選択的に 1 種以上の従来のアジュバントが含まれている。好適なアジュバントとしては、例えば、放射線架橋性添加剤、増粘剤、微粒子充填材（例えば、ガラスバブル、ガラスピーブーズ、ナノ粒子、微小球等のような無機充填材）、酸化防止剤、着色剤、阻害剤、蛍光染料、香り、又はこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。化学線の浸透深さを制限するために、化学線重合性接着剤前駆体組成物の少なくとも特定の実施形態では、1 種以上の吸収調節剤（例えば、染料、蛍光染料、顔料、微粒子充填材等）が用いられる。更に、前駆体組成物の重合の範囲を化学線に曝露される前駆体組成物の領域に限定するために、化学線重合性接着剤前駆体組成物中に、1 種以上の阻害剤（例えば、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT））が任意選択的に含まれている。特定の実施形態では、含まれる微小球は、無機又は合成樹脂製の中空微小球である。無機の中空微小球は好ましくは、米国特許第 3,365,315 号に記載されているような、ガラス製の微小球又は微小バブルである。米国特許第 2,797,201 号には、有機樹脂微小球について記載されている。特定の実施形態では、放射線架橋性添加剤は、少なくとも 1 種のビス（ベンゾフェノン）を含む。

30

【0090】

40

任意選択的に、化学線重合性接着剤前駆体組成物中には、1 種以上の粘着付与剤が存在してもよい。好適な粘着付与剤としては、典型的には、テルペンフェノール、ロジン、ロジンエステル、水素化ロジンのエステル、合成炭化水素樹脂、ポリテルペン類、芳香族変性ポリテルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、アルファピネン系樹脂、ベータピネン系樹脂、リモネン系樹脂、脂肪族炭化水素系樹脂、芳香族変性炭化水素系樹脂、芳香族炭化水素樹脂などの炭化水素樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂、又はこれらの組合せが挙げられる。特定の実施形態では、粘着付与剤は、テルペン樹脂、炭化水素樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂、又はこれらの組合せである。好適な合成炭化水素樹脂としては、例えば、脂肪

50

族C 5炭化水素、芳香族C 9炭化水素、前述のうちいずれかの部分水素化型、前述のうちいずれかの完全水素化型、及びこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。

【0091】

様々な種類の粘着付与剤としては、商品名NUROZ、NUTAC (Newport Industries)、PERMALYN、STAYBELITE、FORAL (Eastman) で入手可能である、ロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステルなどの、フェノール変性テルペン、及びロジンエステルが挙げられる。典型的にはナフサ分解生成物によってC₅及びC₉モノマーから得られる炭化水素樹脂粘着付与剤も利用可能であり、PICCOTAC、EASTOTAC、REGALREZ、REGALITE (Eastman)、ARKON (Arakawa)、NORSOLENE、WINGTACK (Cray Valley)、NEVTAC LX (Neville Chemical Co.)、HIKOTACK、HIKOREZ (Kolon Chemical)、NOVARES (Ruetgers N.V.)、QUINTONENE (Zeon)、SCOREZ (Exxon Mobile Chemical)、NURES 及びH-REZ (Newport Industries) の商品名で入手可能である。
10

【0092】

使用される場合、少なくとも1種の粘着付与剤は、典型的には、総モノマー100重量部あたり10重量部を超える量、又は総モノマー100重量部あたり20重量部を超える若しくは30重量部を超える若しくは40重量部を超える量、例えば、総モノマー100重量部あたり40重量部～70重量部の量で存在する。
20

【0093】

多くの実施形態では、本方法は、形成された1以上の接着剤（例えば、第1の接着剤、第2の接着剤、一体型接着剤等）を事後硬化すること、例えば、化学線、e-ビーム、又は熱を用いて事後硬化することを含む。このような実施形態では、初期照射中に接着剤を特定の用途に必要な程度まで完全に硬化させる必要がないため、放射变数を重合に集中させて所望の形状及びサイズを形成することができる。

【0094】

有利には、化学線は、発光ダイオード(LED)を備えたデジタル光プロジェクタ(DLP)、ランプを備えたDLP、レーザを備えたレーザ走査デバイス、バックライトを備えた液晶ディスプレイ(LCD)パネル、ランプを備えたフォトマスク、又はLEDを備えたフォトマスクによって提供される。ランプは白熱電球、フラッシュランプ、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、マイクロ波駆動ランプから選択される。化学線源の結果として、接着剤は様々な屈折率を有する。より具体的には、本開示の例示的な方法に従って調製された接着剤の断面を観察すると、個別のLED、又はDLPのピクセル、又はレーザの通過、又はLCDのピクセル、又はフォトマスクの階調によってもたらされる対応する硬化の変化に起因する、様々な屈折率が明らかになる。より具体的には、図10にはLED又はランプを備えたDLPの概略図が提供されており、図11a及び図11bにはランプ又はLEDを備えたフォトマスクの概略図が提供されており、図12にはバックライトを備えたLCDパネルの概略図が提供されており、図13にはレーザを備えたレーザ走査デバイスの概略図が提供されている。
30
40

【0095】

再び図10を参照すると、LED又はランプ1066(1066はLED又はランプのいずれかを表す)を備えたDLP1065を備える、本開示の例示的な方法で使用するための照射源1000の概略図が提供されている。DLP1065は、複数の個別に動かせる反射体、例えば第1の反射体1062、第2の反射体1063、及び第3の反射体1064を含む。各反射体は、LED又はランプ1066からの照射を、化学線透過性基材1010の主表面1011上に配置された組成物1016の所定の位置へと向けるような、特定の角度で配置されている。使用時には、LED又はランプ1066からの照射の強度及び継続時間は、1つ以上の接着剤1017及び1019を形成する際に、基材1010

の主表面 1011 に垂直な方向における組成物 1016 の硬化（例えば重合）の深さに影響を与えることになる。例えば、一体型接着剤 1017 のある部分 1017b は、同じ一体型接着剤 1017 の別の部分 1017a よりも大きい厚みを有する。このことは、部分 1017b を、部分 1017a が照射されるよりも高い線量で照射することによって達成され得る。一方、接着剤 1019 は、その幅にわたって同じ線量を受けるため、その幅にわたって单一の厚みを有する。DLP を採用する利点は、個々の反射体を（例えば、コンピュータ制御を用いて）容易に調節可能であり、このため設備の大きな改変を要することなく必要に応じて照射位置及び線量が変えられ、これにより結果的に形成される接着剤の形状が変えられることである。DLP は当技術分野で周知であり、限定するものではないが例えれば、米国特許第 5,658,063 号 (Nasserbakht)、同第 5,905,545 号 (Poradish)、同第 6,587,159 号 (Dewald)、同第 7,164,397 号 (Pettitt)、同第 7,360,905 号 (Davis)、同第 8,705,133 号 (Lieb)、及び同第 8,820,944 号 (Vasquez) に記載されている装置である。¹⁰ 好適な DLP が、例えれば Texas Instruments (Dallas, TX) から市販されている。上で示されたように、DLPと共に、LED か又はランプのいずれかを採用してもよい。好適なランプとしては、フラッシュランプ、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、及び / 又はマイクロ波駆動ランプを挙げることができる。当業者は、特定の重合性組成物の重合を開始するのに必要な化学線を提供するために好適な LED か又はランプ光源、例えれば Luminus Inc. (Sunnyvale, CA) から入手可能な UV LED CBT-39-UV を選択することができる。²⁰

【0096】

図 11A 及び図 11B を参照すると、本開示の例示的な方法で使用するための、LED 又はランプ 1166 (1166 は LED 又はランプのいずれかを表す) を備えた少なくとも 1 つのフォトマスク 1170a 及び 1170b を備える照射源 1100 を含む概略図が提供されている。1 つ又は複数のフォトマスク 1170a 及び 1170b の少なくとも一部にわたって照射を拡散させるために、LED 又はランプ 1166 と共に、凸面 1168 を有するレンズ 1167 が使用される。図 11A に示すように、第 1 のフォトマスク 1170a を使用して、LED 又はランプ 1166 からの照射を、化学線透過性基材 1110 の主表面 1111 上に配置された組成物 1116 の所定の位置へと向ける。使用時には、LED 又はランプ 1166 からの照射の強度及び継続時間は、1 つ以上の接着剤 1117 及び 1119 を形成する際に、基材 1110 の主表面 1111 に垂直な方向における組成物 1116 の硬化（例えば重合）の深さに影響を与えることになる。例えば、一体型接着剤 1117 のある部分 1117b は、同じ一体型接着剤 1117 の別の部分 1017a よりも大きい厚みを有する。このことは、2 つ以上のフォトマスクを使用することによって達成され得る。例えれば、図 11A を参照すると、複数の部分 1171a が設けられているフォトマスク 1170a が示されており、この部分を通して、組成物 1116 を硬化させるように照射を方向付けることができる。ここで図 11B を参照すると、1 つの部分 1171b が設けられている第 2 のフォトマスク 1170b が示されており、この部分を通して、組成物 1116 を更に硬化させるように照射を方向付けることができる。³⁰ 図示した実施形態では、部分 1117b は部分 1117a よりも大きな厚みを有するが、その理由は、照射が 2 回、すなわち第 1 のフォトマスク 1170a を使用して 1 回、第 2 のフォトマスク 1170b を使用して 1 回行われ、この結果、部分 1117b の照射が部分 1117a よりも高い線量を有するからである。一方、接着剤 1119 は、第 1 のフォトマスク 1170a のみを通した照射への曝露により、その幅にわたって同じ線量を受けるため、その幅にわたって单一の厚みを有する。図 11A 及び図 11B のフォトマスクは不透明な部分及び透明な部分を有するものとして示されているが、当業者は、階調を含むフォトマスクを使用して、組成物の異なる位置での硬化の勾配を実現できることを理解するであろう。好適なフォトマスクが市販されており、例えれば、Infinite Graphics (Minneapolis, MN) による NanoSculpt Photomasks⁴⁰

である。DLPの使用と同様に、フォトマスクと共に、LED又はランプのいずれかを採用してもよい。

【0097】

図12を参照すると、本開示の例示的な方法で使用するための、デジタルフォトマスク1272（例えば、バックライト1266を備えたLCD）を備える照射源1200の概略図が提供されており、バックライトはLED又はランプ1266（1266はLED又はランプのいずれかを表す）を備える。デジタルフォトマスク1272の少なくとも一部にわたって照射を拡散させるために、バックライト1266と共に、凸面1268を有するレンズ1267が使用される。使用時には、バックライト1266からの照射の強度及び継続時間は、1つ以上の接着剤1217及び1219を形成する際に、基材1210の主表面1211に垂直な方向における組成物1216の硬化（例えば重合）の深さに影響を与えることになる。例えば、一体型接着剤1217のある部分1217bは、同じ一体型接着剤1217の別の部分1217aよりも大きい厚みを有する。このことは、部分1217bを、部分1217aが照射されるよりも高い線量で照射することによって達成され得る。一方、接着剤1219は、その幅にわたって同じ線量を受けるため、その幅にわたって単一の厚みを有する。デジタルフォトマスクを採用する利点は、個々のピクセルを（例えば、コンピュータ制御を用いて）容易に調節可能であり、このため設備の大きな改変を要することなく必要に応じて照射位置及び線量が変えられ、これにより結果的に形成される接着剤の形状が変えられることである。好適なLCDが市販されており、例えば、シャープ株式会社（大阪、日本）から入手可能なLCD LQ043T1DG28がある。

【0098】

図13を参照すると、本開示の例示的な方法で使用するための、レーザ1366を備えたレーザ走査デバイス1362を備える照射源1300の概略図が提供されている。レーザ走査デバイス1362は、少なくとも1つの個別に動かせるミラーを含む。各ミラーは、レーザ1366からの照射を、化学線透過性基材1310の主表面1311上に配置された組成物1316の所定の位置へと向けるような、特定の角度で配置されている。使用時には、レーザ1366からの照射の強度及び継続時間は、1つ以上の接着剤1317及び1319を形成する際に、基材1310の主表面1311に垂直な方向における組成物1316の硬化（例えば重合）の深さに影響を与えることになる。例えば、一体型接着剤1317のある部分1317bは、同じ一体型接着剤1317の別の部分1317aよりも大きい厚みを有する。このことは、部分1317bを、部分1317aが照射されるよりも高い線量で照射することによって達成され得る。一方、接着剤1319は、その幅にわたって同じ線量を受けるため、その幅にわたって単一の厚みを有する。レーザ走査デバイスを採用する利点は、個々のミラーを（例えば、コンピュータ制御を用いて）容易に調節可能であり、このため設備の大きな改変を要することなく必要に応じて照射位置及び線量が変えられ、これにより結果的に形成される接着剤の形状が変えられることである。好適なレーザ走査デバイスが市販されており、例えば、Sino-Galvo(Beijing)Technology Co., LTD（北京、中国）によるJS2808 Galvanometer Scannerがある。当業者は、特定の重合性組成物の重合を開始するのに必要な化学線を提供するために好適なレーザ、例えばCoherent Inc.（Santa Clara, CA）によるCUBE 405-100C Diode Laser Systemを選択することができる。

【0099】

このように、本開示の上記の照射源はいずれも、本明細書で開示されている実施形態の装置の各自で使用するのに適している。これらの照射源の利点は、それらが1つ以上の所定の位置において1つ以上の所定の照射の線量を提供するように容易に構成されて、サイズ及び形状、特に基材に垂直な厚みに変化のある接着剤の製造が可能になることである。

【0100】

多くの実施形態では、本方法は、形成された接着剤を第2の基材に移すことを更に含む

10

20

30

40

50

。好適な基材は、例えば、ガラス、ポリマー材料、セラミック、又は金属を含むが、これらに限定されない。基材は、電子デバイスの内部など、接着剤の最終用途に含まれることになる基材であることが多い。

【0101】

本開示による方法が実施される温度は特に限定されない。室温（例えば摂氏20～25度）で液状である化学線重合性接着剤前駆体組成物を使用する方法では、簡潔にするために、方法の様々なステップのうちの少なくともいくつかが室温で実施されるのが典型的である。室温で固体形態である化学線重合性接着剤前駆体組成物を使用する方法では、方法の様々なステップのうちの少なくともいくつかを、化学線重合性接着剤前駆体組成物が液体形態となるように、室温よりも高い温度で実施してもよい。方法全体を通じて、又は、接着剤の形成、未重合の化学線重合性接着剤前駆体組成物の除去、及び／若しくは接着剤の任意選択的な事後硬化などのステップを通じて、高温を用いることができる。一部の実施形態では、方法の特定の部分が異なる温度で実施され、一方、一部の他の実施形態では、方法全体が1つの温度で実施される。好適な高温としては、例えば、25度を超えて摂氏150度まで、摂氏130度まで、摂氏110度まで、摂氏100度まで、摂氏90度まで、摂氏80度まで、摂氏70度まで、摂氏60度まで、摂氏50度まで、又は摂氏40度までが挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、本方法は、摂氏20度以上～摂氏150度以下、摂氏30度以上～摂氏150度以下、摂氏25度以上～摂氏100度以下、又は摂氏25度以上～摂氏70度以下の温度で実施される。使用する温度は、典型的には、この方法で使用される材料（例えば、基材、装置部品等）が熱的に安定なままである最高温度のうちの最も低いものによってのみ制限される。10

【0102】

接着剤は、それが2つの材料を1つに首尾よく接着することを試験することによって接着剤であると判定される。典型的には、このような試験は、形成された接着剤を2つの基材（一方又は両方がポリマー製、紙製、ガラス製、セラミック製、又は金属製であり得る）の間に配置し、この物品を一方の基材の縁で持ち上げ、物品に第2の基材が付着したままであるか否かを観察することを含む。20

【0103】

第2の態様では、接着物品が提供される。接着物品は、主表面を有する基材と、基材の主表面上に配置された一体型接着剤と、を含む。接着剤は、基材の主表面に垂直な軸線において厚みが変化する。接着剤は、第1の態様を参照して上で詳細に記載したような方法によって調製される。典型的には、化学線重合性接着剤前駆体組成物の照射線量が2つ以上ある結果、接着剤は様々な屈折率を有する。30

【0104】

接着剤は、上述したように、感圧性接着剤（PSA）、構造接着剤、構造ハイブリッド接着剤、ホットメルト接着剤、又はこれらの組合せのいずれかである。例えば、特定の実施形態では、接着剤は、アクリレート、エポキシ、又はこれらの組合せを含む。

【0105】

好適な基材は、例えば、ポリマー材料、ガラス、セラミック、又は金属を含むが、これらに限定されない。一部の実施形態では、基材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、シクロオレフィンフィルム、ポリ（メチルメタクリレート）、又はこれらの組合せから選択されるポリマー材料を含む。基材は任意選択的に、接着剤が後に別の材料又はデバイスに移される場合などに、剥離材料を含む。ただし接着剤の最終用途によっては、接着剤は基材に永久的に付着されてもよい。一部の実施形態では、接着剤は有利には、あるパターンで基材上に配置される（例えば、2つ以上の個別の接着剤、及び／又は自体に1つ以上の開口を画定する接着剤）。40

【0106】

例示的な実施形態

【0107】

実施形態1は、化学線透過性基材の表面に当接させて配置された化学線重合性接着剤前50

駆体組成物を得ることと、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第1の部分を、化学線透過性基材を通して第1の照射線量で照射することと、を含む、接着剤の製造方法である。この方法は更に、化学線重合性接着剤前駆体組成物の第2の部分を、化学線透過性基材を通して第2の照射線量で照射することを含む。第1の部分及び第2の部分は互いに隣接しているか又は重なり合っており、第1の照射線量及び第2の照射線量は同じではない。この方法は、化学線透過性基材の表面に垂直な軸線において厚みが変化する一体型接着剤を形成する。

【0108】

実施形態2は、一体型接着剤の厚みは、基材の表面に当接させて配置された前駆体組成物の厚みの一部である、実施形態1に記載の方法である。

10

【0109】

実施形態3は、基材の表面に当接させて配置された前駆体組成物の厚みに対する一体型接着剤の厚みの比は10:90である、実施形態1又は実施形態2に記載の方法である。

【0110】

実施形態4は、基材の表面に当接させて配置された前駆体組成物の厚みに対する一体型接着剤の厚みの比は30:70である、実施形態1~3のいずれかに記載の方法である。

【0111】

実施形態5は、化学線透過性基材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、シクロオレフィンフィルム、ポリ(メチルメタクリレート)、又はこれらの組合せから選択されるポリマー材料を含む、実施形態1~4のいずれかに記載の方法である。

20

【0112】

実施形態6は、基材は、剥離ライナー、フルオロポリマーフィルム、又は剥離コーティングを含むガラスを含む、実施形態1~5のいずれかに記載の方法である。

【0113】

実施形態7は、基材は多層構造を含む、実施形態1~6のいずれかに記載の方法である。

【0114】

実施形態8は、多層構造は、ポリマーシート、接着層、及びライナーを含む、実施形態7に記載の方法である。

30

【0115】

実施形態9は、多層構造は、一体型接着剤がその表面に配置されるコーティングを含む、実施形態7又は実施形態8に記載の方法である。

【0116】

実施形態10は、基材はデバイスである、実施形態1~実施形態9のいずれかに記載の方法である。

【0117】

実施形態11は、デバイスは有機発光ダイオード、センサ、又はソーラデバイスである、実施形態10に記載の方法である。

【0118】

実施形態12は、剥離ライナーは、ポリエチレンテレフタレート及びシリコーン、又はポリプロピレン及びシリコーンを含む、実施形態6の方法である。

40

【0119】

実施形態13は、基材は、ホウケイ酸ナトリウムガラス、ソーダ石灰ガラス、及び石英ガラスから選択されるガラスを含む、実施形態1~6のいずれかに記載の方法である。

【0120】

実施形態14は、第1の線量の照射時間は第2の線量の照射時間とは異なる、実施形態1~13のいずれかに記載の方法である。

【0121】

実施形態15は、第1の線量の化学線強度は第2の線量の化学線強度よりも低い、実施

50

形態 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の方法である。

【 0 1 2 2 】

実施形態 1 6 は、第 1 の線量の化学線強度は第 2 の線量の化学線強度よりも高い、実施形態 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の方法である。

【 0 1 2 3 】

実施形態 1 7 は、第 1 の部分を照射することは第 2 の部分を照射する前に行われる、実施形態 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の方法である。

【 0 1 2 4 】

実施形態 1 8 は、第 1 の部分を照射することは第 2 の部分を照射することと同時に行われる、実施形態 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の方法である。

10

【 0 1 2 5 】

実施形態 1 9 は、化学線透過性基材は容器の床部であり、照射はこの床部の下方からこの床部を通るように方向付けられる、実施形態 1 ~ 1 8 のいずれかに記載の方法である。

【 0 1 2 6 】

実施形態 2 0 は、照射後に接着剤と接触して残存している接着剤前駆体組成物の少なくとも一部を流し出すことを更に含む、実施形態 1 ~ 1 9 のいずれかに記載の方法である。

【 0 1 2 7 】

実施形態 2 1 は、照射後に接着剤と接触して残存している接着剤前駆体組成物の少なくとも一部を、気体、真空、流体、又はこれらの組合せを使用して除去することを更に含む、実施形態 1 ~ 2 0 のいずれかに記載の方法である。

20

【 0 1 2 8 】

実施形態 2 2 は、接着剤を事後硬化させることを更に含む、実施形態 1 ~ 2 1 のいずれかに記載の方法である。

【 0 1 2 9 】

実施形態 2 3 は、前記事後硬化は化学線又は熱を用いることを含む、実施形態 2 2 に記載の方法である。

【 0 1 3 0 】

実施形態 2 4 は、接着剤は、感圧性接着剤 (P S A) 、構造接着剤、構造ハイブリッド接着剤、ホットメルト接着剤、又はこれらの組合せである、実施形態 1 ~ 2 3 のいずれかに記載の方法である。

30

【 0 1 3 1 】

実施形態 2 5 は、接着剤前駆体組成物は、アクリレート、2 部アクリレート及びエポキシ系、2 部アクリレート及びウレタン系、又はこれらの組合せを含む、実施形態 1 ~ 2 4 のいずれかに記載の方法である。

【 0 1 3 2 】

実施形態 2 6 は、接着剤前駆体組成物はアクリレートを含む、実施形態 1 ~ 2 5 のいずれかに記載の方法である。

【 0 1 3 3 】

実施形態 2 7 は、接着剤前駆体組成物は光開始剤を含む、実施形態 1 ~ 2 6 のいずれかに記載の方法である。

40

【 0 1 3 4 】

実施形態 2 8 は、光開始剤は、1 - ヒドロキシシクロヘキシリルフェニルケトン、2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスфинオキシド、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、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタノン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンから選択される、実施形態 2 7 に記載の方法である。

【 0 1 3 5 】

50

実施形態 29 は、化学線は、発光ダイオード（ＬＥＤ）を備えたデジタル光プロジェクタ（ＤＬＰ）、ランプを備えたＤＬＰ、レーザを備えたレーザ走査デバイス、バックライトを備えた液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）パネル、ランプを備えたフォトマスク、又はＬＥＤを備えたフォトマスクによって提供される、実施形態 1～28 のいずれかに記載の方法である。

【0136】

実施形態 30 は、ランプは、フラッシュランプ、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、及び／又はマイクロ波駆動ランプから選択される、実施形態 29 に記載の方法である。

【0137】

実施形態 31 は、形成された接着剤を第 2 の基材に移すことを更に含む、実施形態 1～30 のいずれかに記載の方法である。 10

【0138】

実施形態 32 は、第 2 の基材は、ガラス、ポリマー材料、セラミック、又は金属を含む、実施形態 31 の方法である。

【0139】

実施形態 33 は、接着剤は 2 つの材料を 1 つに接着する、実施形態 1～32 のいずれかに記載の方法である。

【0140】

実施形態 34 は、接着剤は P S A を含む、実施形態 1～33 のいずれかに記載の方法である。 20

【0141】

実施形態 35 は、接着剤は様々な屈折率を有する、実施形態 1～34 のいずれかに記載の方法である。

【0142】

実施形態 36 は、化学線重合性接着剤前駆体組成物は 100 % 重合性前駆体組成物である、実施形態 1～35 のいずれかに記載の方法である。

【0143】

実施形態 37 は、化学線重合性接着剤前駆体組成物は少なくとも 1 種の溶媒を含む、実施形態 1～36 のいずれかに記載の方法である。

【0144】

実施形態 38 は、溶媒は、ヘプタン、アルコール、エーテル、エステル、又はこれらの組合せから選択される、実施形態 37 に記載の方法である。 30

【0145】

実施形態 39 は、方法は、摂氏 20 度以上～摂氏 150 度以下の温度で実施される、実施形態 1～38 のいずれかに記載の方法である。

【0146】

実施形態 40 は、主表面を有する基材と、基材の主表面上に配置された一体型接着剤と、を含む接着物品である。接着剤は、基材の主表面に垂直な軸線において厚みが変化する。

【0147】

実施形態 41 は、接着剤はあるパターンで基材上に配置されている、実施形態 40 に記載の接着物品である。 40

【0148】

実施形態 42 は、基材は、ポリマー材料、ガラス、セラミック、又は金属を含む、実施形態 40 又は実施形態 41 に記載の接着物品である。

【0149】

実施形態 43 は、基材は剥離ライナーを含む、実施形態 40～42 のいずれかに記載の接着物品である。

【0150】

実施形態 44 は、接着剤は基材に永久的に付着される、実施形態 40～42 のいずれか

50

に記載の接着物品である。

【0151】

実施形態45は、基材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、シクロオレフィンフィルム、ポリ(メチルメタクリレート)、又はこれらの組合せから選択されるポリマー材料を含む、実施形態40～44のいずれかに記載の接着物品である。

【0152】

実施形態46は、接着剤は、感圧性接着剤(PSA)、構造接着剤、構造ハイブリッド接着剤、ホットメルト接着剤、又はこれらの組合せである、実施形態40～45のいずれかに記載の接着物品である。

10

【0153】

実施形態47は、接着剤はアクリレート、エポキシ、又はこれらの組合せを含む、実施形態40～46のいずれかに記載の接着物品である。

【0154】

実施形態48は、接着剤は2つの材料を1つに接着する、実施形態40～47のいずれかに記載の接着物品である。

【0155】

実施形態49は、接着剤はPSAを含む、実施形態40～48のいずれかに記載の接着物品である。

【0156】

20

実施形態50は、接着剤は少なくとも1種の無機充填材を更に含む、実施形態40～49のいずれかに記載の接着物品である。

【0157】

実施形態51は、接着剤は様々な屈折率を有する、実施形態40～50のいずれかに記載の接着物品である。

【実施例】

【0158】

これらの実施例は単に例示を目的としたものであり、添付した特許請求の範囲を過度に限定することを意図しない。本開示の広い範囲を記載する数値範囲及びパラメータは、近似値であるが、特定の実施例に記載される数値は、可能な限り正確に報告される。しかし、いずれの数値も、それらの対応する試験測定値において見出される標準偏差から必然的に生じる、特定の誤差を本質的に含む。最低でも、各数値パラメータは少なくとも、報告される有効桁の数に照らして通常の丸め技法を適用することにより解釈されるべきであるが、このことは特許請求の範囲の範囲への均等論の適用を制限しようとするものではない。

30

【0159】

材料の概要

特に記載のない限り、実施例及び本明細書のその他の箇所における全ての部、百分率、比、等は、重量によるものである。表1は、下記の実施例において使用される材料の役割及び供給元を示す。

40

【表1】

表1材料

機能	略称	説明	供給元
モノマー1	iOA	イソオクチルアクリレート	3M, St Paul, MN
モノマー2	AA	アクリル酸	Sigma-Aldrich, St Louis, MO
モノマー3	iBOA	イソボルニルアクリレート	大阪有機化学工業株式会社 (OSAKA Organic Chemical Industry LTD)、大阪、日本
モノマー4	SR440	イソオクチルアクリレート	Sartomer Americas, Exton, PA
モノマー5	SR420	3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシリアクリレート	Sartomer Americas, Exton, PA
モノマー6	MA0735	メタクリルPOSS (ポリオクタヘドリルシリセスキオキサン) ケージ混合物	Hybrid Plastics Inc. Hattiesburg, MS
架橋剤1	HDDA	1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	Sartomer Americas, Exton, PA
開始剤1	IRGACURE TPO	2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキシド	BASF Corporation, Florham Park, NJ
開始剤2	IRGACURE TPO-L	2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
阻害剤	BHT	2, 6ジ-tert-ブチル-4-メチル-フェノール	Sigma-Aldrich, St Louis, MO
吸収調節剤1	UVITEX OB	ベンゾキサゾール, 2, 2' - (2, 5-チオフェンジイル) ビス [5- (1, 1-ジメチルエチル)]	Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY
吸収調節剤2	TINOPAL OB CO	ベンゾキサゾール, 2, 2' - (2, 5-チオフェンジイル) ビス [5- (1, 1-ジメチルエチル)]	BASF Corporation, Florham Park, NJ
溶媒1	Acetone	アセトン	EMD Chemicals Inc, Gibbstown, NJ
溶媒2	n-Heptane	n-ヘプタン	VWR Analytical, Radnor, PA
液状接着剤	UV B-Stage	3M UV B-Stage Adhesive 1051	3M, St Paul, MN

10

20

30

40

【0160】

実験装置

【0161】

実験装置1 : Asiga, Anaheim Hills, California, USA から入手可能な Asiga Picoplus 39 3Dプリンタを使用し、ビルトプラットフォーム及び樹脂トレイを取り外して、第1の実験装置を構築した。このプリンタは、化学線源として 405 nm の LED を備えたデジタル光プロジェクタを使用する。

【0162】

実験装置2 : Asiga, Anaheim Hills, California, US

50

A から入手可能な Asiga Pico 2 3D プリンタを使用し、ビルドプラットフォーム及び樹脂トレイを取り外して、第2の実験装置を構築した。このプリンタは、化学線源として 385 nm の LED を備えたデジタル光プロジェクタを使用する。

【0163】

OAI Instruments, San Jose, CA による UV Intensity Analyzer, Model 356 を使用して、プリンタの投影面における投影画像の強度を測定した。400 nm 広帯域センサを Analyzer に取り付け、センサ表面をプリンタの矩形の試験画像上の中に配置した。実験装置 1 では化学線強度の測定値は 12.3 mW/cm² であり、実験装置 2 では強度の測定値は 22.4 mW/cm² であった。

10

【0164】

実施例 1

【0165】

125 mL のアンバーガラス製ジャーに、87.5 g のイソオクチルアクリレート (IOA)、12.5 g のアクリル酸 (AA)、0.1 g のヘキサンジオールアクリレート (HDDA) を投入し、次いで 1.5 g の IRGACURE TPO-L、0.1 g の 2,6ジ-tert-ブチル-4-メチル-フェノール (BHT)、及び 0.1 g のベンゾキサゾール、2,2'--(2,5-チオフェンジイル)ビス[5-(1,1-ジメチルエチル)] (UVITEX OB) を加えた。ジャーを封止し、SCILOGEX, Rock Hill, CT から入手可能な実験室用ベンチトップローラ MX-T6-S 上でほぼ 10 RPM で 2 時間回転させた。これを組成物 1 と称した。

20

【0166】

厚さ 5 mil (127マイクロメートル) の透明な PET 剥離ライナーである、SKC Haas、ソウル、大韓民国から入手可能な RF12N の一片を、約 3 インチ (7.62 cm) × 4 インチ (10.16 cm) のサイズにカットした。次いで、3M Sandblast Stencil 507, 3M, St Paul, MN として入手可能な接着剤付きの緑色のゴムの一片をカットして、2.25 インチ (5.72 cm) × 1.25 インチ (3.18 cm) のサイズの矩形の内側開口部を有する、約 3 インチ (7.62 cm) × 2 インチ (5.08 cm) のサイズの矩形を形成した。次いで、この矩形を剥離ライナーに接着し、約 1.5 mL の組成物を剥離ライナー上のこの矩形のゴムに囲まれた領域内に滴下した。次いでこの組立体を実験装置 1 の光学窓上に置き、本質的に図 10 に描写された構成を形成した。

30

【0167】

次いで、線、円、及びアルファベット文字の第 1 の組並びに線、円、及びアルファベット文字の第 2 の組から成る画像を、実験装置 1 の制御ソフトウェアにロードした。第 1 の露光ステップでは、線、円、及びアルファベット文字の第 1 の組及び第 2 の組の両方を、剥離ライナーを通して組成物中に 10 秒間投影した。次いで第 2 の露光ステップでは、線、円、及びアルファベット文字の第 2 の組の画像のみを、この画像の第 1 の露光と同じ位置で、ライナーを通して組成物中に 10 秒間投影した。

【0168】

40

次いで組立体を実験装置 1 から取り外し、液体を流し出し、ゴムの矩形を取り外し、圧縮空気及び円形のエアノズルを用いて残りの液体を吹き飛ばした。ライナー上に、線、円、及びアルファベット文字の画像の形状の接着性の形体が見られた。これらの形体を同じ剥離ライナーの第 2 片で覆って、Asiga, Anaheim Hills, California, USA から入手可能な Asiga Flash UV 事後硬化チャンバ内で 10 分間硬化させた。この事後硬化チャンバは、5.5 インチ (13.97 cm) × 5.75 インチ (14.61 cm) のベースプレートから約 2 インチ (5.08 cm) に配置構成された、365 nm のピーク波長を有する 9 W 蛍光電球を 4 つ内蔵していた。OAI Instruments, San Jose, CA による、400 nm 広帯域センサを備えた UV Intensity Analyzer, Model 356 を使用して、

50

UV強度を測定した。ベースプレート全体にわたって、約 5.3 mW/cm^2 のUV強度が見られた。

【0169】

線、円、及びアルファベット文字の第1の組に対応する領域における接着剤の厚みの測定値は230ミクロンであり、一方、線、円、及びアルファベット文字の第2の組に対応する領域における厚みの測定値は350ミクロンであった。これらはいずれも、計算の結果約800ミクロンであったライナー上に配置された液体組成物の厚みの一部であった。

【0170】

接着剤に指で触ると、これらの形体の触感には粘着性があり、感圧性接着剤のように指に付着した。これが凝集性に関しては成功していないこと、及び接着剤から材料が糸を引き得ることが観察された。10

【0171】

実施例2

【0172】

60mLのアンバーガラス製ジャーに、21.9gのIOA、21.9gのイソボルニルアクリレート(iBOA)、及び12.5gのAA、0.156gのHDDAを投入し、次いで0.75gのIRGACURE TPO、0.05BHT、及び0.1gのベンゾキサゾール，2,2'-（2,5-チオフェンジイル）ビス[5-(1,1-ジメチルエチル)](Tinopal OB CO)を加えた。ジャーを封止し、実験室用ベンチトップローラ上でほぼ10RPMで2時間回転させた。これを組成物2と称した。20

【0173】

実施例1のようにゴムの矩形を有する剥離ライナーの一片を用意し、剥離ライナー上のこの矩形のゴムで囲まれた領域内に、1.5mLの組成物2を滴下した。次いでこの組立体を実験装置2の光学窓上に置き、本質的に図10に描写された構成を形成した。

【0174】

図1に描写された形状のコンピュータモデルを実験装置2の制御ソフトウェアにロードし、ソフトウェアは、図2A、図2B、及び図2Cに描写した3つの露光画像を生成した。第1の露光工程では、図2Aに描写された画像を、剥離ライナーを通して組成物中に2.5秒間投影した。次いで第2の露光ステップでは、図2Bに描写した画像を、図2Aに描写した画像の露光と同じ位置で、剥離ライナーを通して組成物中に2.5秒間投影した。次いで第3の露光ステップでは、図2Cに描写した画像を、図2A及び図2Bに描写した画像の露光と同じ位置で、剥離ライナーを通して組成物中に2.5秒間投影した。30

【0175】

次いで組立体を実験装置2から取り外し、液体を流し出し、ゴムの矩形を取り外し、圧縮空気及び円形のエアノズルを用いて残りの液体を吹き飛ばした。ライナー上に、図1の画像の形状の接着性の形体が見られた。

【0176】

接着剤を覆わないままで、Asiga Flash UV事後硬化チャンバ内で10分間事後硬化させた。

【0177】

接着性の形体の厚みを、株式会社キーエンス、大阪、日本から入手可能なキーエンス走査型レーザ顕微鏡、Model VK-X200を使用して測定した。図1を参照すると、相互接続された六角形の第1の配列102に対応する接着剤の厚みの測定値は50ミクロンであり、相互接続された六角形の第2の配列104に対応する接着剤の厚みの測定値は77ミクロンであり、フレーム106に対応する接着剤の厚みの測定値は108ミクロンであった。40

【0178】

接着剤に指で触ると、その触感には粘着性があり、感圧性接着剤のように指に付着した。接着剤が良好な凝集性を有し、糸を引かないことが観察された。接着剤を顕微鏡用ガラススライドに押し付けたところ、良好に接着した。次いでライナーを取り外し、接着剤50

をガラススライド上に残し、一枚の紙片をガラススライド上の接着剤に押し付けこれに接着した。

【0179】

実施例3

【0180】

実施例1のようにゴムの矩形を有する剥離ライナーの一片を用意し、剥離ライナー上のこの矩形のゴムで囲まれた領域内に、二重硬化（UV / 熱）液状接着剤である3M UV B - stage Adhesive 1051を約2mL注ぎ込んだ。3M UV B - Stage Adhesive 1051の層の厚みを計算した結果、約1mmであった。次いでこの組立体を実験装置1の光学窓上に置き、本質的に図10に描写された構成を形成した。
10

【0181】

次いで、線、円、及びアルファベット文字の組から成る画像を、実験装置1の制御ソフトウェアにロードした。単一の露光ステップにおいて、線、円、及びアルファベット文字の組を、剥離ライナーを通して組成物中に20秒間投影した。

【0182】

次いで組立体を実験装置1から取り外し、余剰の3M UV B - stage Adhesive 1051を流し出し、残った液状接着剤をアセトンを用いて洗い落とした。

【0183】

ライナー上に露光された画像の形状の感圧性接着剤が残っているのが見られた。デジタルキャリパを用いて接着剤の厚みを測定したところ、750ミクロンであった。
20

【0184】

次いで、感圧性接着剤を厚さ2mmの一片のアルミニウムシート上に押し付けた。この感圧性接着剤をポリカーボネートプラスチックシートで覆い、次いでオーブン内で摂氏110度で10分間硬化させた。

【0185】

接着剤が硬化し、ポリカーボネートプラスチックシートをアルミニウムシートに結合させるのが観察された。

【0186】

実施例4
30

【0187】

125mLのアンバーガラス製ジャーに、52.4gのイソオクチルアクリレート（SR440）、3.96gの3,3,5-トリメチルシクロヘキシリアルアクリレート（SR420）、3.0gのメタクリルPOSS（ポリオクタヘドリルシリセスキオキサン）ケージ混合物（MA0735）を投入し、次いで0.6gのIRGACURE TPO-L、及び12.0gのn-ヘプタンを加えた。この混合物を、磁気攪拌バー及びプレートを使用して室温で約30分間攪拌した。これを組成物4と称した。

【0188】

実施例1のようにゴムの矩形を有する剥離ライナーの一片を用意し、剥離ライナー上のこの矩形のゴムで囲まれた領域内に、1.5mLの組成物4を滴下した。次いでこの組立体を実験装置2の光学窓上に置き、本質的に図10に描写された構成を形成した。
40

【0189】

図1に描写された形状のコンピュータモデルを実験装置2の制御ソフトウェアにロードし、ソフトウェアは、図2A、図2B、及び図2Cに描写した3つの露光画像を生成した。第1の露光工程では、図2Aに描写された画像を、剥離ライナーを通して組成物中に5.0秒間投影した。次いで第2の露光ステップでは、図2Bに描写した画像を、図2Aに描写した画像の露光と同じ位置で、剥離ライナーを通して組成物中に5.0秒間投影した。次いで第3の露光ステップでは、図2Cに描写した画像を、図2A及び図2Bに描写した画像の露光と同じ位置で、剥離ライナーを通して組成物中に5.0秒間投影した。

【0190】

50

次いで組立体を実験装置 2 から取り外し、液体を流し出し、ゴムの矩形を取り外し、圧縮空気及び円形のエアノズルを用いて残りの液体を吹き飛ばした。ライナー上に、図 1 の画像の形状の接着性の形体が見られた。

【 0 1 9 1 】

接着剤は覆わないままで、ヘプタンを 15 分間蒸発させた。次いで接着剤を A s i g a F l a s h UV 事後硬化チャンバ内で 10 分間事後硬化させた。

【 0 1 9 2 】

キーエンス走査型レーザ顕微鏡を使用して接着性の形体の厚みを測定した。図 1 を参照すると、相互接続された六角形の第 1 の配列 102 に対応する接着剤の厚みの測定値は 44 ミクロンであり、相互接続された六角形の第 2 の配列 104 に対応する接着剤の厚みの測定値は 115 ミクロンであり、フレーム 106 に対応する接着剤の厚みの測定値は 155 ミクロンであった。10

【 0 1 9 3 】

接着剤に指で触れると、その触感には粘着性があり、感圧性接着剤のように指に付着した。接着剤が良好な凝集性を有し、糸を引くのが最小限であることが観察された。接着剤を顕微鏡用ガラススライドに押し付けたところ、良好に接着した。次いでライナーを取り外し、接着剤をガラススライド上に残し、一枚の紙片をガラススライド上の接着剤に押し付けこれに接着した。

【 0 1 9 4 】

本明細書では特定の例示的な実施形態について詳細に説明してきたが、当業者には上述の説明を理解した上で、これらの実施形態の改変形態、変形形態、及び均等物を容易に想起できることが、理解されるであろう。更には、本明細書で参照される全ての刊行物及び特許は、個々の刊行物又は特許を参照により組み込むことが、詳細かつ個別に指示されている場合と同じ程度で、それらの全容が参照により組み込まれる。様々な例示的な実施形態について説明してきた。これらの実施形態及び他の実施形態は、以下の特許請求の範囲に含まれる。20

【 図 1 】

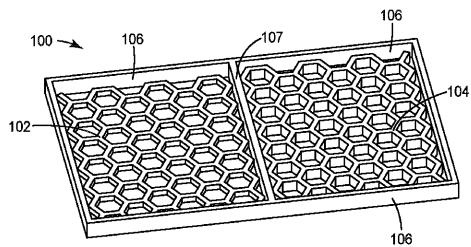


FIG. 1

【図2A】

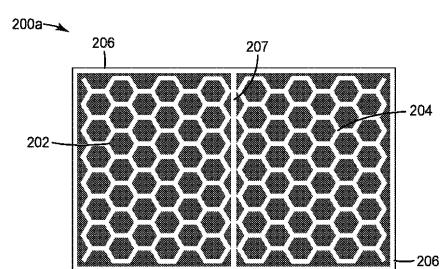


FIG. 2A

【図2B】

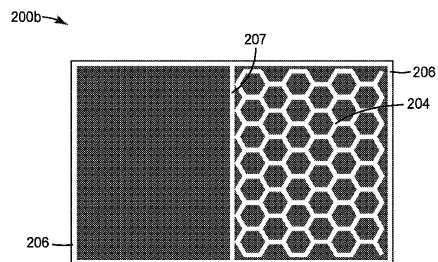


FIG. 2B

【図2C】

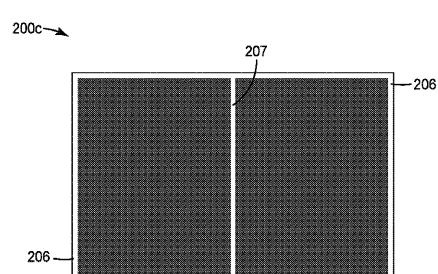


FIG. 2C

【図3】

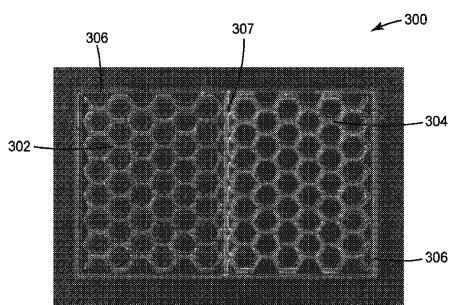


FIG. 3

【 図 5 】

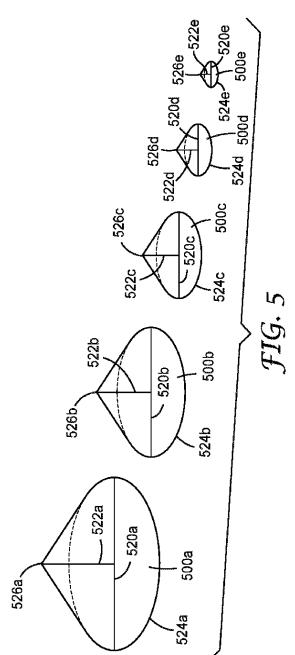


FIG. 5

【 4 】

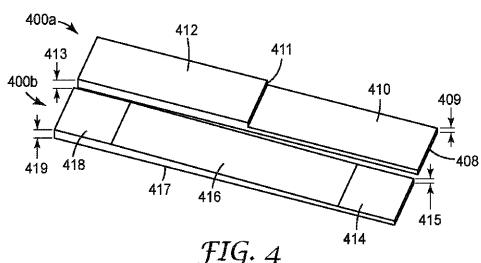
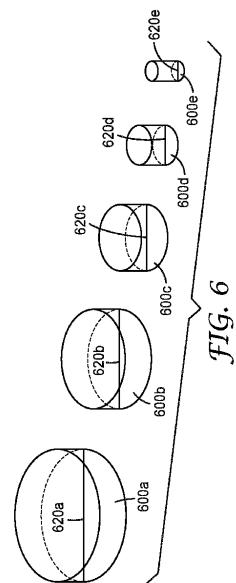
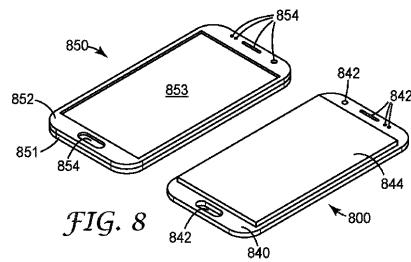


FIG. 4

【図6】



【図8】



【図9】

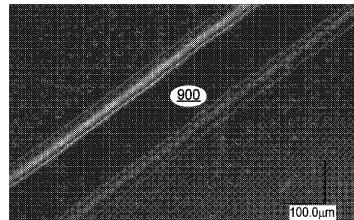
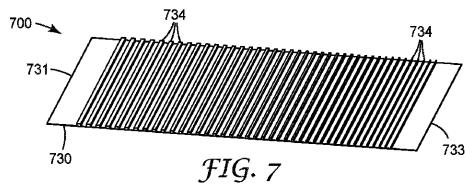


FIG. 9

【図7】



【図10】

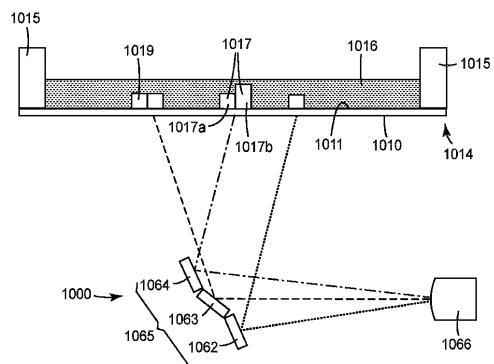


FIG. 10

【図11A】

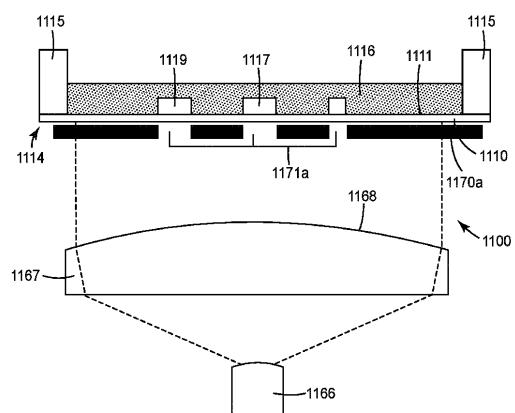


FIG. 11A

【図 1 1 B】

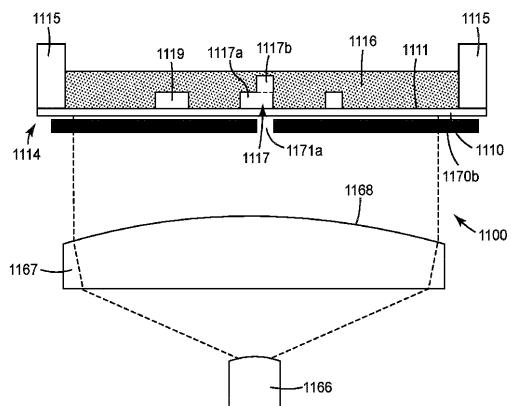


FIG. 11B

【図 1 2】

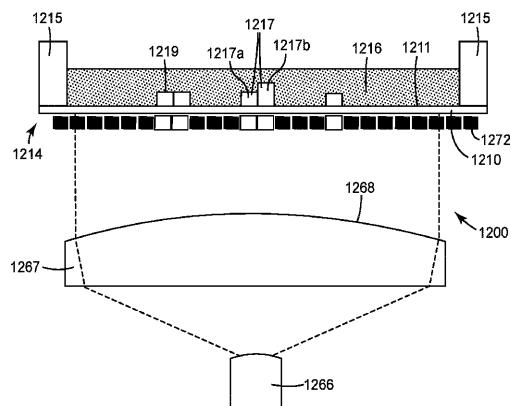


FIG. 12

【図 1 3】

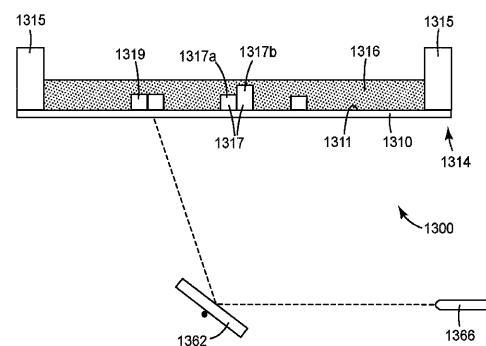


FIG. 13

フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
B 3 3 Y 70/00 (2020.01) B 3 3 Y 70/00

- (72)発明者 カーステン フランケ
アメリカ合衆国,ミネソタ 55104,セント ポール,ラフォンド アベニュ 1152
- (72)発明者 ジョーセフ シー.ディングルデイン
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,スリーエム センター
- (72)発明者 ジェイ エー.エッシュ
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,スリーエム センター
- (72)発明者 ロバート エル.ダブリュ.スマスソン
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,スリーエム センター
- (72)発明者 ジェイシュリ セス
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,スリーエム センター
- (72)発明者 オレスター ベンソン,ジュニア
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,スリーエム センター
- (72)発明者 カレン ジェイ.カルバリー
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,スリーエム センター
- (72)発明者 アレクサンダー ジェイ.ハフマン
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,スリーエム センター
- (72)発明者 サーカン ユルト
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,スリーエム センター
- (72)発明者 セタレ ニクネスハド
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,スリーエム センター
- (72)発明者 マイケル エー.クロップ
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,スリーエム センター
- (72)発明者 ジョン ピー.ベートツォルド
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,スリーエム センター

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特開2004-300333(JP,A)
特開昭60-072927(JP,A)
特開2008-032940(JP,A)
特開2010-077389(JP,A)
特表平08-511577(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 2 9 C 6 4 / 0 0 - 6 4 / 4 0
B 3 3 Y 7 0 / 0 0