

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4943611号  
(P4943611)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int. Cl. F I  
 C O 9 J 133/06 (2006.01) C O 9 J 133/06  
 C O 9 J 133/14 (2006.01) C O 9 J 133/14

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2001-533919 (P2001-533919)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成12年8月10日 (2000.8.10)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2003-535921 (P2003-535921A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成15年12月2日 (2003.12.2)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/021817		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02001/030933		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成13年5月3日 (2001.5.3)		ム センター
審査請求日	平成19年8月3日 (2007.8.3)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	PCT/US99/25276		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成11年10月28日 (1999.10.28)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	09/605,500	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成12年6月28日 (2000.6.28)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高屈折率感圧接着剤

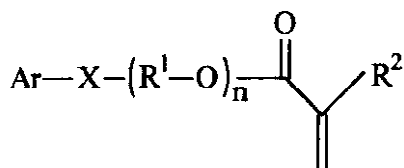
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族モノマーを単独で重合したもの、又は、炭素数4~12の非第三級アルキルアルコールのモノマーアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のアクリルモノマー及び前記芳香族モノマーと共重合可能な少なくとも1種の極性モノマーの存在下で前記芳香族モノマーを重合したものを含み、感圧接着剤であり、屈折率が少なくとも1.50である組成物であって、

前記芳香族モノマーが以下の式

【化1】



(式中、

Arはナフチル基であり、

Xは、酸素または硫黄のいずれかであり、

nは0~3であり、

R<sup>1</sup>は、炭素数2~12の非置換直鎖または分岐アルキレン連結基であり、

R<sup>2</sup>は、HまたはC H<sub>3</sub>のいずれかである。)の少なくとも一種の芳香族モノマーを含み

前記極性モノマーが、エチレン系不飽和カルボン酸、エチレン系不飽和スルホン酸、エチレン系不飽和燐酸、アクリルアミド、N, N - ジアルキル置換アクリルアミド、N - ビニルラクタム、及びN, N - ジアルキルアミノアルキルアクリレート、並びにそれらの混合物からなる群から選択される、

組成物。

【請求項 2】

n は 0 または 1 である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の組成物で被覆された基材。

【請求項 4】

前記基材の材料は、紙、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、酢酸セルロース、エチルセルロース、三酢酸セルロース、織布、エアレイドウェブ、金属、金属化ポリマーフィルム、およびセラミックシート材料からなる群から選択される請求項 3 に記載の基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は感圧接着剤に関する。より詳しくは、本発明は屈折率が高い感圧接着剤に関する。

【0002】

発明の背景

感圧接着剤(「PSA」)は、室温で永続的粘着性を示す接着剤として本明細書において定義する。この特性によって、感圧接着剤は、軽い指圧のみを加えると強く接着することが可能となる。PSAは、特性のバランス、すなわち、密着性、凝集力、伸縮性および弾性のバランスを有する。密着性は、表面への即時密着性と圧力を加えると発生する密着強度の両方を指す(「剥離強度」として測定されることが多い)。凝集力は、「剪断強度」、すなわち、剪断力を受けた時に破壊に対する被着PSAの耐性を指す。伸縮性は低応力下で伸びる能力を指す。弾性は、材料が引き延ばされた時に収縮力を示し、力が開放された時に縮む特性を指す。

【0003】

感圧接着剤は、光学製品における用途を含む多くの多様な用途を有する。特定の光学用途の場合、接着剤の屈折率(RI)と接着剤を被着させる基材の屈折率とを一致させることが有用である。この屈折率一致は、グレアおよび反射率を低下させることにより構造物の光学的特性を強化する。グレアは、450~650ナノメートルの範囲にわたる平均反射率として本明細書において定義し、反射率は、表面上に入射する放射束の一部が、底が前記表面であるとともに入射放射線を含む同一半球に戻されるプロセスとして本明細書において定義される(Handbook of Optics, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill, Inc., 1995を参照すること)。多くの場合、基材は1.48~1.65の範囲内の屈折率を有するポリマー材料である。例えば、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)は1.489のRIを有し、ポリカーボネートは1.585のRIを有し、ポリエチレンテレフタレート(PET)は1.64のRIを有する。

【0004】

既知のPSAは約1.47以下のRIを有する。これらのPSAを光学用途において用いる場合、グレアおよび反射率が発生しうる。

【0005】

従って、屈折率が高い感圧接着剤が必要とされている。

【0006】

発明の概要

10

20

30

40

50

本発明は、少なくとも1.48の屈折率を有する感圧接着剤を提供する。これらの感圧接着剤は、基材が同様に高屈折率を有する光学用途のために特に適する。本発明の感圧接着剤は、有利には、グレアと反射率を減少させる屈折率一致を見込んでいる。

【0007】

本発明の感圧接着剤は、置換または非置換芳香族部分を含む少なくとも一種のモノマーを含む。

【0008】

本発明の一つの態様は、(a)アルキル基が約1～約12個の炭素原子、好ましくは約4～約8個の炭素原子を含む非第三アルコールのモノマーアクリル酸エステルまたはモノマーメタクリル酸エステルからなる群から選択された少なくとも一種のモノマーと、(b)置換または非置換芳香族部分を含む少なくとも一種のモノマーとの反応生成物を含む感圧接着剤である。

10

【0009】

本発明のもう一つの態様は、(b)置換または非置換芳香族部分を含む少なくとも一種のモノマーと、(c)成分(b)と共重合可能な少なくとも一種の極性ポリマーとの反応生成物を含む感圧接着剤である。

【0010】

本発明のなもう一つの態様は、(a)アルキル基が約1～約12個の炭素原子、好ましくは約4～約8個の炭素原子を含む非第三アルコールのモノマーアクリル酸エステルまたはモノマーメタクリル酸エステルからなる群から選択された少なくとも一種のモノマーと、(b)置換または非置換芳香族部分を含む少なくとも一種のモノマーと、(c)成分(a)および(b)のモノマーと共重合可能な少なくとも一種の極性モノマーとの反応生成物を含む感圧接着剤である。

20

【0011】

本発明の感圧接着剤は、場合により、他のモノマー、架橋剤および添加剤を含んでもよい。

【0012】

本発明のもう一つの実施形態は、本発明の感圧接着剤が被覆された基材である。

【0013】

例証的实施形態の詳しい説明

30

本発明は、少なくとも1.48の屈折率を有する感圧接着剤に関する。本感圧接着剤は、好ましくは少なくとも1.50の屈折率を有する。

【0014】

本発明の感圧接着剤は高い屈折率を有し、しかも感圧接着剤に関連した四つの特性、すなわち、密着性、凝集力、伸縮性および弾性の良好なバランスを有する。

【0015】

屈折率は、電磁放射線が約583.9ナノメートル(nm)の波長のナトリウム黄色光であるとして、自由空間中の電磁放射線の速度対、材料中の電磁放射線の速度の比であると理解される当該材料の絶対屈折率(例えば、モノメートル)として本明細書で定義する。屈折率は公知の方法で測定することができ、一般にアッペ屈折計を用いて測定される。

40

【0016】

本発明の感圧接着剤は、置換されているか、あるいは置換されていない少なくとも一種の芳香族モノマーを含むアクリレート接着剤である。感圧接着剤は、非第三アルコールのモノマーアクリル酸エステルまたはモノマーメタクリル酸エステルからなる群から選択された少なくとも一種のアクリルモノマーおよび/または少なくとも一種の極性モノマーをさらに含んでもよい。本発明の感圧接着剤は、場合により、接着剤の特性を改善するために添加してよい架橋剤などの他のモノマー、および粘着性付与剤または可塑剤などの他の添加剤を含む。

【0017】

アクリルモノマー

50

本発明の感圧接着剤中で有用なアクリルモノマーは、一般に約 0 ~ 約 93 重量部の範囲で存在する。有用なアクリルモノマーは、アルキル基が約 1 ~ 約 12 個の炭素原子、好ましくは約 4 ~ 約 8 個の炭素原子を含む非第三アルキルアルコールのモノマーアクリル酸エステルまたはモノマーメタクリル酸エステルおよびそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも一種のモノマーを含む。

【0018】

適するアクリルモノマーには、アクリル酸またはメタクリル酸と 1 - ブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、1 - メチル - 1 - ブタノール、1 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、3, 5, 5 - トリメチル - 1 - ヘキサノール、3 - ヘプタノール、2 - オクタノール、1 - デカノール、1 - ドデカノールなどおよびそれらの混合物などの非第三アルキルアルコールとのエステルからなる群から選択されたモノマーが挙げられるが、それらに限定されない。こうしたモノマーアクリル酸エステルまたはモノマーメタクリル酸エステルは技術上知られており、市販されている。

10

【0019】

芳香族モノマー

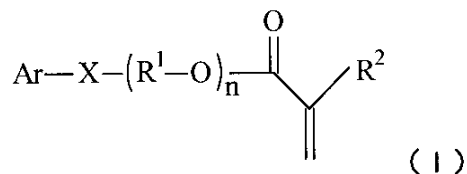
以下の芳香族モノマーは、好ましくはすべてが 50 以下のホモポリマーガラス転移温度を有する高屈折率アクリルモノマーである。これらの芳香族モノマーは、単独で、あるいは他のアクリルモノマーの存在下で重合させた時に、芳香族モノマーを用いずに入手できるよりも高い RI をもつ PSA を生じさせる。モノマーの比を調節することにより、少なくとも 1.48 の RI をもつ PSA を製造することが可能である。

20

【0020】

本発明の芳香族モノマーは、以下の一般式 (I) によって表される。

【化 3】



30

式中、Ar は、Br<sub>y</sub> および (R<sup>3</sup>)<sub>z</sub> からなる群から選択された置換基で置換されているか、あるいは置換されていない芳香族基であり、ここで y は、芳香族基に結合された臭素置換基の数を表し、それは 0 ~ 3 の整数であり、R<sup>3</sup> は炭素数 2 ~ 12 の直鎖または分岐アルキルであり、z は、芳香族環に結合された R<sup>3</sup> 置換基の数を表し、それは 0 ~ 1 の整数であり、但し、y と z の両方が 0 であることはなく、X は、酸素または硫黄のいずれかであり、n は 0 ~ 3 であり、好ましくは n は 0 または 1 であり、R<sup>1</sup> は、炭素数 2 ~ 12、好ましくは炭素数 2 ~ 8 の非置換直鎖または分岐アルキレン連結基であり、R<sup>2</sup> は、H または CH<sub>3</sub> のいずれかである。

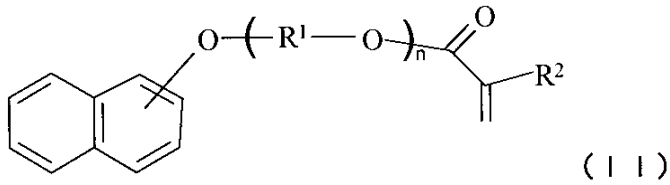
40

【0021】

芳香族モノマーの一つの実施形態において、X は酸素である。芳香族モノマーのこの実施形態内で、モノマーの群は、Ar がナフチルであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および n が上で定義された通りである式 (II) のモノマーを含む。

【化 4】

50



10

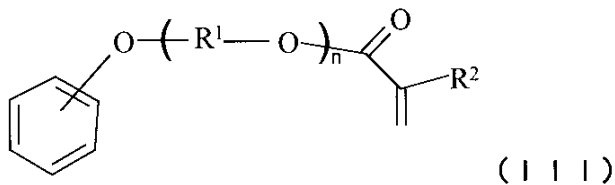
ナフチル基は、上述したように置換されているか、あるいは置換されていない。ナフチル芳香族モノマーの群内で、もう一つの群は、Arが1-ナフチルまたは2-ナフチルである群である。

## 【0022】

Xが酸素である芳香族モノマーの実施形態内で、モノマーのもう一つの群は、Arがフェニルであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびnが上で定義された通りである式(III)のモノマーを含む。

## 【化5】

20



30

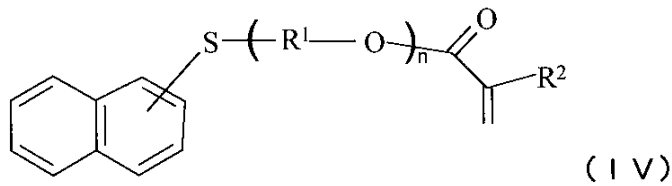
フェニル基は、上述したように置換されているか、あるいは置換されていない。フェニル芳香族モノマーの置換された群内で、好ましくは、フェニルはジブromoで置換されている。臭素で置換された群内で、フェニルモノマーは、2-アルキル置換または4-アルキル置換であってもよい。

## 【0023】

芳香族モノマーの別の実施形態において、Xは硫黄である。芳香族モノマーのこの実施形態内で、モノマーの群は、Arがナフチルであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびnが上で定義された通りである式(IV)のモノマーを含む。

40

## 【化6】



10

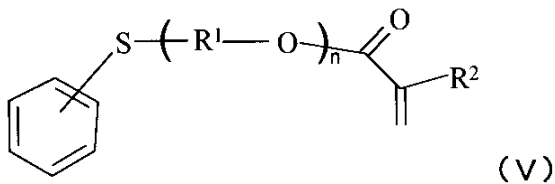
ナフチル基は、上述したように置換されているか、あるいは置換されていない。ナフチル芳香族モノマーの群内で、別の群は、Arが1-ナフチルまたは2-ナフチルである群である。

【0024】

Xが硫黄である芳香族モノマーの実施形態内で、モノマーのもう一つの群は、Arがフェニルであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびnが上で定義された通りである式(V)のモノマーを含む。

【化7】

20



30

フェニル基は、上述したように置換されているか、あるいは置換されていない。フェニル芳香族モノマーのこの群内で、好ましくは、フェニルはジブプロモで置換されている。もう一つの群において、フェニルモノマーは、2-アルキル置換または4-アルキル置換であってもよい。

【0025】

本発明において適する芳香族モノマーの特定の例には、6-(4,6-ジブプロモ-2-イソプロピルフェノキシ)-1-ヘキシルアクリレート、6-(4,6-ジブプロモ-2-s-ブチルフェノキシ)-1-ヘキシルアクリレート、2,6-ジブプロモ-4-ノニルフェニルアクリレート、2,6-ジブプロモ-4-ドデシルフェニルアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)-1-エチルアクリレート、2-(2-ナフチルオキシ)-1-エチルアクリレート、6-(1-ナフチルオキシ)-1-ヘキシルアクリレート、6-(2-ナフチルオキシ)-1-ヘキシルアクリレート、8-(1-ナフチルオキシ)-1-オクチルアクリレート、8-(2-ナフチルオキシ)-1-オクチルアクリレート、2-フェニルチオ-1-エチルアクリレートおよびフェノキシエチルアクリレートが挙げられるが、それらに限定されない。

40

【0026】

極性モノマー

極性モノマーは、感圧接着剤の凝集強度を高めるために用いることが可能である。一般に

50

、極性モノマーは、一般に、約0～約12重量部、好ましくは約2～約8重量部の範囲で存在する。有用な極性モノマーには、エチレン系不飽和カルボン酸、エチレン系不飽和スルホン酸、エチレン系不飽和燐酸およびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。こうした化合物の例には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、B-カルボエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレートなどおよびそれらの混合物からなる群から選択された化合物が挙げられるが、それらに限定されない。

【0027】

他の有用な共重合性極性モノマーには、アクリルアミド、N,N-ジアルキル置換アクリルアミド、N-ビニルラクタム、N,N-ジアルキルアミノアルキルアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。説明のための例には、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレートなどおよびそれらの混合物からなる群から選択されたモノマーが挙げられるが、それらに限定されない。

10

【0028】

好ましい極性モノマーには、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、アクリロニトリル、メタクリトニトリルおよびそれらの混合物が挙げられる。

20

【0029】

架橋剤

PSAの剪断強度または凝集強度を高めるために、架橋添加剤をPSAに配合してよい。

【0030】

架橋添加剤の二つの主要タイプが一般に用いられる。第1の架橋添加剤は、多官能性アジリジンなどの熱架橋添加剤である。一つの例は、1,1'-(1,3-フェニレンジカルボニル)-ビス-(2-メチルアジリジン)(CAS番号7652-64-4)であり、それを本明細書で「ビスアミド」と呼ぶ。こうした化学的架橋剤は、重合後に溶媒系PSAに添加することが可能であり、そして被覆された接着剤のオープン乾燥中に熱によって活性化することが可能である。

30

【0031】

もう一つの実施形態において、架橋反応を行うためにラジカルに依存する化学的架橋剤を用いてよい。例えば、過酸化物などの試薬はラジカル源として機能する。これらの前駆物質は、十分に加熱された時に、ポリマーの架橋反応を引き起こすラジカルを発生させる。一般的なラジカル発生剤は過酸化ベンゾイルである。ラジカル発生剤は少量しか必要としないが、一般に、架橋反応を完了させるためにビスアミド試薬のために必要とされる温度より高い温度を必要とする。

【0032】

化学的架橋剤の第2のタイプは、高強度紫外線(UV)によって活性化される感光性架橋剤である。ホットメルトアクリルPSAのために用いられる一般的な二種の感光性架橋剤は、米国特許第4,737,559号に記載されたようなベンゾフェノンおよび共重合性芳香族ケトンモノマーである。溶液ポリマーに後添加されるとともにUV光によって活性化されるもう一つの光架橋剤はトリアジン、例えば、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ-フェニル)-s-トリアジンである。これらの架橋剤は、中圧水銀ランプまたはUVバックライトなどの人工源から発生するUV線によって活性化される。

40

【0033】

メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(ペンシルバニア州タリータウンのゲレスト(Gelbst, Inc.)製)、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびビニルトリ

50

フェノキシシランなどに限定されないが、それらを含むモノエチレン系不飽和モノ - 、ジ - およびトリ - アルコキシシラン化合物などの加水分解性ラジカル共重合性架橋剤も有用な架橋剤である。

【 0 0 3 4 】

多官能性アクリレートは、塊状重合または乳化重合のために有用である。有用な多官能性アクリレート架橋剤の例には、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート、ポリブタジエンジアクリレート、ポリウレタンジアクリレートおよびプロポキシ化グリセリントリアクリレートおよびそれらの混合物などのジアクリレート、トリアクリレートおよびテトラアクリレートが挙げられるが、それらに限定されない。

10

【 0 0 3 5 】

架橋剤は、一般に100重量部の接着剤固形物に対して0から約1重量部まで存在する。

【 0 0 3 6 】

架橋は、ガンマ線またはe-ビーム線などの高エネルギー電磁放射線を用いて達成してもよい。この場合、架橋剤は不要でありうる。

【 0 0 3 7 】

連鎖移動剤

本発明は、場合により、連鎖移動剤をさらに含んでよい。有用な連鎖移動剤の例には、四臭化炭素、メルカプタン、アルコールおよびそれらの混合物からなる群から選択されたものが挙げられるが、それらに限定されない。

20

【 0 0 3 8 】

他のモノマー

他のモノマーは、感圧接着剤を非粘着性にしない量で、性能を改善したり、コストを削減したりするために添加してよい。こうした他のモノマーの例には、ビニルエステル、酢酸ビニル、2-ドロキシエチルアクリレートおよびスチレンなどが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

添加剤

共重合後、得られたアクリレートまたはメタクリレートコポリマーに他の添加剤をブレンドしてよい。PSAの最終の粘着性および剥離特性の最適化を助けるために、例えば、適合性の粘着性付与剤および/または可塑剤を添加してよい。こうした粘着性改良剤の使用は、Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology, edited by Donatas Satas (1982)に記載されているように技術上一般的である。有用な粘着性付与剤の例には、ロジン、ロジン誘導体、ポリテルペン樹脂およびクマロン-インデン樹脂などが挙げられるが、それらに限定されない。本発明の接着剤に添加してよい可塑剤は、多様な市販材料から選択してよい。各場合に、添加された可塑剤はPSAと適合性でなければならない。代表的な可塑剤には、ポリオキシエチレンアリアルエーテル、ジアルキルアジペート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、トルエンスルホンアミド、ジプロピレングリコールジベンゾエート、ポリエチレングリコールジベンゾエート、ポリオキシプロピレンアリアルエーテル、ジプトキシエトキシエチルホルマール、およびジプトキシエトキシエチルアジペートが挙げられる。粘着性付与剤を用いる時、それらは、好ましくは、コポリマー100重量部当たり約150重量部を超えない量で添加され、可塑剤はコポリマー100重量部当たり約50重量部以下の量で添加してよい。

30

40

【 0 0 4 0 】

重合方法

本発明において有用な接着剤は、従来のラジカル重合法によって重合することが可能である。適する重合法には、溶液重合、懸濁重合、乳化重合および塊状重合が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

基材

50

本発明のPSAは、PSA被覆シート材料を製造するために従来のコーティング技術を用いて様々な可撓性および非可撓性裏当て材料上に被覆してよい。可撓性基材は、テープ裏当て材として従来から利用されているあらゆる材料として本明細書において定義されるか、あるいは他のあらゆる可撓性材料の基材であってもよい。その例には、紙と、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、ポリメチル（メタ）アクリレート（PMMA）、酢酸セルロース、三酢酸セルロースおよびエチルセルロースなどのプラスチックフィルムとが挙げられるが、それらに限定されない。さらに、可撓性基材には、コットン、ナイロン、レーヨン、ガラスまたはセラミック材料などの合成材料または天然材料の糸から形成される織布に限定されないが、それらが挙げられ、あるいは可撓性基材は、エアレイド（air laid）ウェブあるいは天然繊維または合成繊維あるいはこれらのブレンドなどの不織布であってもよい。非可撓性基材の例には、金属、金属化ポリマーフィルム、またはセラミックシート材料が挙げられるが、それらに限定されない。PSA被覆シート材料は、ラベル、テープ、標識、カバーおよびマーキングインデックスなどの、PSA組成物と合わせて利用されることが従来から知られているあらゆる物品の形を取ってよい。

10

#### 【0042】

##### 被着方法

本発明のPSAは、ロールコーティング、ナイフコーティングまたはカーテンコーティングなどの従来の種々のコーティング技術を用いて被覆してよい。PSAは、押出、共押出あるいは従来の適するコーティングデバイスを用いることによるホットメルト技術によって変性せずに被覆してもよい。プライマーを用いてよいが、プライマーは必ずしも必要とは限らない。得られたコーティングは、硬化も架橋も不要である。しかし、耐溶剤性などの強化を必要とする場合、架橋は、放射線硬化（電子ビームまたは紫外線）または化学的架橋などの技術上周知の標準方法によって行ってよい。

20

#### 【0043】

##### 実施例

以下の非限定的な実施例および試験方法を用いて本発明をさらに説明する。すべての部、百分率および比は、特に明記しないかぎり重量による。

#### 【0044】

##### 【表1】

30

## 成分表

略号	名称	供給業者
BA	n-ブチルアクリレート	ニュージャージー州パーシッパニーのバスフ (BASF Corporation)
AA	アクリル酸	ニュージャージー州パーシッパニーのバスフ (BASF Corporation)
PEA	フェノキシエチルアクリレート	ペンシルバニア州ウエストチェスターのサートマー (Sartomer Co.)
IOA	イソオクチルアクリレート	ニュージャージー州オールドブリッジのシーピーエスケミカル (CPS Chemical Co.)
IRGACURE <sup>®</sup> 651	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	ニューヨーク州ホーソンのチバガイギー (Ciba-Geigy)
TPO (Lucirin TPO)	ジフェニル (2,4,6-トリメチルベンゾイル) 酸化ホスフィン	ノースカロライナ州シャーロットのバスフ (BASF Corporation)
EB 9220	六官能性芳香族ウレタンアクリレート	ジョージア州スミルナのユーシーピーケミカルズ (UCB Chemicals Corp.)
	2-イソプロピルフェノールおよび 2-s-ブチルフェノール	ニューヨーク州スケネクタディのスケネクタディインターナショナル (Schenectady International)
	臭素	ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチケミカル (Aldrich Chemical Inc.)
	酢酸エチル	
	水性ヒドロ亜硫酸ナトリウム	
	水性炭酸ナトリウム	
	活化ナトリウム	
	6-クロロヘキサノール	
	t-ブチルメチルエーテル	
	HCl	
	6-ヨードヘキサノール	
	トルエン	
	ヒドロキノン	
	p-トルエンスルホン酸	
	4-ノニルフェノール	
	フェノチアジン	
	1-ナフトール	
	エチレンカーボネート	
	トリエチルアミン	
	塩化アクリロイル	

10

20

30

40

【 0 0 4 5 】

【 表 2 】

## 成分表の続き

略号	名称	供給業者
	パラートルエンスルホン酸	
	4-メトキシフェノールまたは メチルヒドロキノン	
	2-(フェニルチオ)エタノール	
NPAL	トリス (N-ニトロソ-N-フェニル ヒドロキシルアミン) アルミ ニウム塩	ミシシッピ州パスカゲーラの ケミファーストファインケミカ ルズ (ChemFirst Fine Chemicals)
VAZO <sup>®</sup> 67	2,2'-アゾビス (2-メチルプタ ンニトリル)	デラウェア州ウィルミントンの デュポン・ヌムール (E. I. DuPont De Nemours and Company)
	N,N'-ビス-1,2-プロピレンイ ソフタルアミド	Xian Modern Chemistry Research Institute of China, Xi'an, China
RHODOCAL DS-10 <sup>®</sup>	ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム	ニュージャージー州克蘭ベリ ーのローヌ・プーランノースアメ リカ (Rhône-Poulenc North American Chem.)
	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	ニュージャージー州フィルスバ ーグのジェーティー・ベーカー (J. T. Baker Co.)

10

20

## 【 0 0 4 6 】

## 試験方法

実施例の P S A 被覆可撓性シート材料を評価するために用いた試験方法は工業標準試験である。標準試験は、ペンシルバニア州フィラデルフィアの米国材料試験協会および感圧テープ評議会 ( P S T C ) の種々の刊行物に記載されている。

30

## 【 0 0 4 7 】

剪断強度 ( A S T M D 3 6 5 4 - 7 8 ; P S T C - 7 )

剪断強度は、接着剤の凝集性または内部強度の指標である。剪断強度は、規定圧力で取り付けられた標準平坦表面に平行の方向に標準平坦表面から接着剤細片を引きちぎるのに要する力の量に基づく。剪断強度は、一定標準荷重の応力下でステンレススチール試験パネルから接着剤被覆シート材料の標準面積を引きちぎるのに要する時間 ( 分 ) に関して測定される。

## 【 0 0 4 8 】

各接着剤被覆細片の 1 2 . 7 m m × 1 2 . 7 m m 部分がステンレススチールパネルと強く接触しているようにステンレススチールパネルに被着された接着剤被覆細片上で、細片テープの一端部分を自由にして試験を行った。被覆細片が取り付けられたパネルをラック内に入れ、その後被覆細片の自由端から吊り重りとして加えられた 1 k g の力の適用により張力をかけられ伸びたテープ自由端とパネルが 1 7 8 度の角度を形成するようにした。1 8 0 度を下回る 2 度を用いて一切の剥離力をうち消し、よって試験されているテープの保持力をより正確に決定する試みに当たって剪断力のみを確実に測定するようにする。各テープ実施例が試験パネルから分離するのに経過した時間を剪断強度として記録する。特に断りのない限り、本明細書において報告されたすべての剪断破損は接着剤の凝集破壊である。

40

50

## 【0049】

引き剥がし接着力 (ASTM D3330-78、PSTC-1(11/75))

引き剥がし接着力は、特定の角度および除去速度で測定される被覆可撓性シート材料を試験パネルから除去するのに要する力である。実施例において、この力を被覆シート幅100mm当たりのニュートン(N/100mm)で表現している。従った手順は次の通りである。

1：少なくとも12.7直線cmが強く接触するようにして、幅12.7mmの被覆シートを清浄なガラス試験板の水平表面に貼合わせる。2kgの硬質ゴムロールを用いて細片を貼合わせる。

2：被覆細片の自由端をそれ自体殆ど触れさせて二つに折り畳み、除去角度が180度になるようにする。自由端を接着力試験機天秤に取り付ける。

3：2.3m/分の一定速度で天秤から板を引き離すことが可能である引張試験機の顎でガラス試験板を掴む。

4：テープがガラス表面から引き剥がされるにつれてニュートンでの天秤の読みを記録する。試験中に観察された数の範囲の平均としてデータを報告する。

## 【0050】

屈折率の測定

日本の東京のエルマ(Erma Inc.)によって製造され、フィッシャーサイエンティフィック(Fisher Scientific)によって販売されているアッペ屈折計を用いて、感圧接着剤および硬化させたフィルムの屈折率を測定した。

## 【0051】

モノマーの調製

1.6-(4,6-ジブromo-2-イソプロピルフェノキシ)-1-ヘキシルアクリレート(DBiPPHA)の合成

メカニカルスターラー、凝縮器、窒素キャップ、添加漏斗および温度プローブが装備された12リットル丸底フラスコ内で、1400gの2-イソプロピルフェノールを4630gの脱イオン水と混合した。混合物をメカニカルミキサーで攪拌し、約10分にわたり窒素でパージした。添加漏斗を通して3417gの臭素を混合物に滴下した。氷浴を用いて温度を約30以下に維持した。臭素の添加後に、反応混合物を室温で1時間にわたり攪拌した。出発材料である2-イソプロピルフェノールおよび一臭素化物質の消失を監視することによりガスクロマトグラフによって反応完了を決定した。

## 【0052】

反応が完了すると、4075gの酢酸エチルを添加した。混合物を15分にわたり攪拌し、その後放置して分相させた。底(水)層を除去し、2765gの13重量%ヒドロ硫酸ナトリウム水溶液を添加した。混合物をよく攪拌し、その後放置して分相させた。底(水)層を除去し、2842gの15重量%炭酸ナトリウム水溶液を添加した。混合物をよく攪拌し、その後放置して分相させた。底(水)層を除去し、ロータリーエバポレータを用いて溶媒を上層から取り除いた。この手順によって、約2556gの4,6-ジブromo-2-イソプロピルフェノール(DBiPP)が生じた。

## 【0053】

冷却浴内で、12リットル四つ口丸底フラスコにメカニカルスターラー、凝縮器、温度プローブおよび添加漏斗を装備した。4902gの脱イオン水および408gの沃化ナトリウムに加えて800gの4,6-ジブromo-2-イソプロピルフェノール(DBiPP)をフラスコに添加した。添加漏斗を用いて、温度を25未満に維持しつつ435gの50%水酸化ナトリウム溶液を添加した。その後、冷却浴を取り外し、反応混合物を還流するように加熱した(100)。清浄な添加漏斗を用いて、744gの6-クロロヘキサノールを1時間30分にわたり添加した。反応をさらに2時間にわたり混合し、その時点でガスクロマトグラフ(GC)分析によって、0.3%の出発DBiPPが未反応のままであったことが示された。溶液を冷却し、室温(22~25)で一晩放置した。

## 【0054】

4196 gの酢酸エチルを反応フラスコに添加し、10分にわたり混合した(t-ブチルメチルエーテルまたは適する他の有機溶媒を用いてよい)。混合物を放置して分相させた。底水層を真空によって除去し、pHを11で記録した。980 gの脱イオン水中の27 gの37% HClの溶液を用いて洗浄工程を再び繰り返した。除去した水相のpHは1であった。980 gの3%(w/w)炭酸ナトリウム水溶液を用いて三度洗浄工程を繰り返した。再び、水相を除去し、pHを11で記録した。塩化ナトリウム(982 g)の4.7%(w/w)水溶液で最終洗浄を行った。水層を再び真空によって除去した。有機相を濾過し、水アスピレータを用いてロータリーエバポレータで濃縮した。濃縮物をマグネチックスターラーで攪拌しつつ真空ポンプを用いて残留溶媒を除去した。1250 gの黄色液を得た。ロール膜エバポレータを用いる連続蒸留によって黄色液を精製した。最初に、6-クロロヘキサノールおよび6-ヨードヘキサノールを130 油浴および5~20マイクロメートルHg真空の条件で除去した。その後、130 油浴および1マイクロメートルHg真空の条件を用いてロール膜エバポレータで残留物を連続的に蒸留した。832 gの無色透明アルキル化製品{6-(4,6-ジブromo-2-イソプロピルフェノキシ)-1-ヘキサノール}を回収した。場合により、ワイブド膜エバポレータをロール膜エバポレータの代わりに使用できることをここで指摘することができる。

10

## 【0055】

5リットル四つ口丸底フラスコにメカニカルスターラー、Dean Starkトラップ、凝縮器および温度プローブを装備した。600 gの6-(4,6-ジブromo-2-イソプロピルフェノキシ)-1-ヘキサノール、2805 gのトルエン、それぞれ200 ppmまでのメチルヒドロキノンおよびヒドロキノン、15.2 gのp-トルエンスルホン酸および131 gのアクリル酸をフラスコに投入した。攪拌しながらこの混合物を還流するように加熱して、水を共沸させた。還流6時間後に、30 mlの水を除去し、GC分析に基づいて6-(4,6-ジブromo-2-イソプロピルフェノキシ)-1-ヘキサノールの99.2%を6-(4,6-ジブromo-2-イソプロピルフェノキシ)-1-ヘキシルアクリレートに転化させた。その後、溶液を冷却し、放置して一晩混合した。

20

## 【0056】

828 gの0.27% HCl溶液を反応フラスコに添加し、5分にわたり混合した。混合物を放置して分相させ、底水相(pH=1)を真空によって除去した。炭酸ナトリウムの8.9%(w/w)水溶液903 gを添加することにより洗浄を繰り返した。相分離後に水相を除去した。5.1%(w/w)塩化ナトリウム水溶液867 gを用いて三度目の洗浄を行った。水相を再び真空によって除去した。有機相を濾過し、水アスピレータを用いてロータリーエバポレータで濃縮した。濃縮物をマグネチックスターラーで攪拌しつつ真空ポンプを用いて残留溶媒を除去した。650 gの曇った淡黄色液を得た。その後、175 油浴および1マイクロメートルHg真空の条件を用いてロール膜エバポレータ内での連続蒸留によって黄色液を精製して、無色透明製品が生じた。NMR分析によって、蒸留前98.8%純度および蒸留製品6-(4,6-ジブromo-2-イソプロピルフェノキシ)-1-ヘキシルアクリレート(DBiPPHA)で99%より高い純度が示された。

30

## 【0057】

2.6-(4,6-ジブromo-2-s-ブチルフェノキシ)-1-ヘキシルアクリレート(DBsBPHA)の合成  
2-イソプロピルフェノールでなく2-s-ブチルフェノールの化学量論当量で出発して類似のモノマー6-(4,6-ジブromo-2-s-ブチルフェノキシ)-1-ヘキシルアクリレート(DBsBPHA)を同じやり方で調製した。

40

## 【0058】

3.2,6-ジブromo-4-ノニルフェニルアクリレート(DBpNPA)の合成  
三つ口丸底フラスコ内で44 g(0.2モル)の4-ノニルフェノールを180 gの脱イオン水と混合した。混合物をメカニカルスターラーで攪拌した。反応溶液を窒素でよくパージした。反応温度を約30 に保って66 g(0.41モル)の臭素をフラスコに滴下した。添加の完了後に、反応を室温で0.5時間にわたり攪拌した。GCを用いて反応の

50

進行を監視した。フェノールは異性体の混合物であったので、追加の臭素 11 g を添加して、すべての出発材料を反応させた。

【0059】

攪拌しながら 160 g の酢酸エチルを添加し、混合物を放置して分相させた。底（水）層を除去した。23 g の水中の 3.5 g のヒドロ亜硫酸ナトリウムのプレミックスおよび 26 g の水中の 3.9 g の塩化ナトリウムのプレミックスで有機層を逐次洗浄した。洗浄ごとに、水性プレミックスを有機層と合わせてよく攪拌し、放置して分相させ、その後除去した。最終洗浄後、溶媒をロータリーエバポレータで取り除いて、黄色油が生じた。

【0060】

蒸留ヘッドおよび短いヴィグロウカラムを用いて黄色油を蒸留した。製品を 1.0 mmHg およびヘッド温度 165 ~ 170 で蒸留した。淡黄色液の収量は 66 g (87%) であった。GC および NMR による分析によって、物質が 2,6-ジブromo-4-ノニルフェノールであることを確認した。

10

【0061】

メカニカルスターラー、温度プローブおよび添加漏斗が装備された三口丸底フラスコ内で、30.5 g (0.08 mol) の 2,6-ジブromo-4-ノニルフェノール、64 g の t-ブチルメチルエーテル、9.8 g (0.096 mol) のトリエチルアミンおよび 0.005 g のフェノチアジンを混合した。8.4 g (0.092 mol) の塩化アクリロイルを滴下した。氷水浴を用いて反応温度を 20 未満に保った。GC によって完全な反応転化が示された。

20

【0062】

45.6 g の脱イオン水を添加し、混合物を攪拌し、そして放置して分相させた。下方水相を除去した。8.7 g の脱イオン水中の 0.2 g の濃 HCl のプレミックス、9 g の脱イオン水中の 1.7 g の炭酸ナトリウムのプレミックスおよび 9 g の脱イオン水中の 0.8 g の NaCl のプレミックスで有機層を逐次洗浄した。水性プレミックスを有機層と混合し、放置して分相させ、その後捨てた。その後、有機溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレータを用いて溶媒を除去した。この方法によって、32 g (92%) の淡黄色油が生成し、それを GC および NMR による分析によって特性分析した。

【0063】

4,2,6-ジブromo-4-ドデシルフェニルアクリレート (DBpDDPA) の合成  
4-ノニルフェノールの代わりに化学量論当量の 4-ドデシルフェノールを用いたことを除き、反応を上で略述したように行った。

30

【0064】

5,2-(1-ナフチルオキシ)-1-エチルアクリレート (1-NOEA) の合成  
5リットル三口丸底フラスコに温度プローブ、メカニカルスターラーおよび凝縮器を装備した。400 g の 1-ナフトール、269 g のエチレンカーボネートおよび 281 g のトリエチルアミンをフラスコに添加した。中程度の攪拌を用いてバッチを 95 に加熱し、CO<sub>2</sub> が発生しはじめた。バッチをこの温度で 12 時間にわたり保持し、サンプルを取り、残留 1-ナフトールを GC によって決定した。残留 1-ナフトールが 3% 未満になるまでバッチの加熱を 95 で継続した。

40

【0065】

その後、反応を室温に冷却し、1470 g の t-ブチルメチルエーテルおよび 56 g のトリエチルアミンを添加した。0.15 g のヒドロキノンおよび 0.15 g のヒドロキノンモノメチルエーテルを開始剤として添加した。よく攪拌した反応に、289 g の塩化アクリロイルを 2 ~ 4 時間にわたって添加し、バッチ温度を 25 ~ 30 の間に保った。添加の完了後に、中程度の攪拌を用いてバッチを室温で 1 時間にわたり攪拌した。サンプルを取り、GC を行って反応の完了 (残留 2-(1-ナフチルオキシ)-1-エタノール 1% 未満) を決定した。

【0066】

その後、バッチを室温に冷却し、その後最初に 400 g の脱イオン水および 11 g の HCl

50

1で、次に水溶液中の15%炭酸ナトリウム250gで、その後20%塩化ナトリウム溶液250gで洗浄した。ロータリーエバポレータを用いて残留溶媒を除去した。製品は暗色低粘度(80cp未満)液(570g)であった。

【0067】

ジャケット温度110、凝縮器温度30、フィード温度40、ローター速度300rpmおよび真空1マイクロメートルの条件で、連続高真空ロール膜エバポレータ(イリノイ州ジョリエットのユーアイシー(UIC Inc.)製)を用いて粗モノマーを精製した。蒸留すると80~85%の製品スプリットが生じた。製品である1-NOEA(475g)は淡黄色からオレンジ色の液体であり、<sup>13</sup>C NMRによって特性分析し、95%を超える純度を確認した。

10

【0068】

6.6-(1-ナフチルオキシ)-1-ヘキシルアクリレート(1-NOHA)の合成  
1リットル三口丸底フラスコにメカニカルスターラー、温度プローブおよび凝縮器を装備した。50gの1-ナフトール、312gの脱イオン水、5.2gの沃化ナトリウムおよび55.4gの水酸化ナトリウム(水中の50%溶液)を添加した。混合物を還流するように加熱した。還流反応に、添加漏斗を通して94.7gの6-クロロ-1-ヘキサノールを2時間にわたり滴下した。還流での加熱を添加の完了後にさらに1時間にわたり続けた。GC分析によると、1%未満の残留出発材料が示された。

【0069】

その後、反応を室温に冷却した。366gのt-ブチルメチルエーテルを添加した。反応混合物を攪拌し、その後分液漏斗に注ぎ、放置して分相させた。水相を除去し、125gの脱イオン水中の6.9gの濃HClで、その後125gの脱イオン水中の6.1gのNaClで有機相を洗浄した。ロータリーエバポレータを用いて残留溶媒を製品から取り除いた。

20

【0070】

ポット温度220~260、ヘッド温度200~230、0.1~0.2mmHgで製品を蒸留した。この手順によって淡褐色で多少粘性の液体63.5gが生成した。GCによると、その液体は98%を超える純度の6-(1-ナフチルオキシ)-1-ヘキサノールであった。この材料を次の合成工程において用いた。

【0071】

メカニカルスターラー、温度プローブおよびDean-Starkトラップが装備された1リットル三口フラスコに、60gの6-(1-ナフチルオキシ)-1-ヘキサノール、226gのトルエン、2.5gのパラトルエンスルホン酸、21.2gのアクリル酸、0.027gのヒドロキノンおよび0.03gの4-メトキシフェノールを投入した。混合物を還流するように加熱し、Dean-Starkトラップ内で生成した水を集めた。3時間後、薄層クロマトグラフィーによると、反応が完了(すなわち、出発材料が残っていない)していることが示された。

30

【0072】

その後、反応を室温に冷却し、132gの脱イオン水を添加した。混合物を分液漏斗に入れ、振とうし、放置して分相させた。水相を除去し、44gの脱イオン水中の0.3gの濃HClで、その後44gの脱イオン水中の1.3gの炭酸ナトリウムで、その後44gの脱イオン水中の1.4gの塩化ナトリウムで有機相を洗浄した。ロータリーエバポレータを用いて残留溶媒を取り除いた。粗製品残留物を5%酢酸エチル/95%ヘプタンで分離させるフラッシュシリカゲルカラムに通した。製品分画(fractions)を集め、ロータリーエバポレータを用いて残留溶媒を取り除いた。放置すると、淡い緑色を帯びた油製品が結晶化して、融点37~39のくすんだ白色結晶45gが生じた。GCおよび<sup>13</sup>C NMR分析によると、製品が99%を超える純度の6-(1-ナフチルオキシ)-1-ヘキシルアクリレート(1-NOHA)であることが確認された。

40

【0073】

7.2-フェニルチオエチルアクリレート(PTEA)の合成

50

スターラー、ヴィグロウカラムおよび蒸留ヘッド/レシーバーが装備された500ml三口丸底フラスコに、50g(0.32モル)の2-(フェニルチオ)エタノール、139.5g(1.62モル)のメチルアクリレート、0.22gの二酢酸ジブチル錫、0.015gのNPALおよび0.015gの4-メトキシフェノールを投入した。反応フラスコを100℃に加熱してメタノールとメチルアクリレートの共沸混合物を蒸留除去した。蒸留が終わった時に150gのメチルアクリレートをフラスコに添加した。この添加手順を更に2回繰り返した。

#### 【0074】

反応混合物のガスクロマトグラフィー分析によると、1%未満の未反応2-(フェニルチオ)エタノールが示された。その後、反応混合物を50℃に冷却し、残留メチルアクリレートを真空蒸留によって除去した。製品である2-フェニルチオエチルアクリレート(50g)は黄色液であり、97%を超える純度であることが<sup>13</sup>C NMRによって特性決定された。

#### 【0075】

##### PSAの調製

本発明のPSAを溶液重合法、乳化重合法または塊状重合法によって製造することが可能である。これらの重合法に関する手順をそれぞれ方法A、方法Bおよび方法Cとして以下に記載する。

#### 【0076】

##### 方法A - 溶液重合

溶液重合法によって比較例C-1および実施例1~14を調製した。すべての成分を容量120gのガラス瓶に量り取った。1リットル/分の流速で窒素を35秒にわたりパージすることにより瓶の内容物から酸素を抜いた。瓶を密封し、57℃の回転水浴内に24時間にわたり入れて、本質的に完全な重合を行った。ポリマー溶液を37マイクロメートル(1.5ミル)のポリエステルフィルム上に被覆して、25マイクロメートル(約1ミル)の乾燥コーティング厚さを生じさせた。被覆したフィルムを平衡状態に保ち、その後、剪断および接着力試験方法によって記載されたように約23℃および50%相対湿度の条件下で試験した。平衡状態に保ったフィルムを利用して屈折率を測定した。

#### 【0077】

##### 方法B - 乳化重合

乳化重合法(方法B)を用いて実施例15および16を調製した。すべての成分を500mlのビーカーに添加し、水相と有機層が均質になるまで混合した。その後、混合物をWaring Blender内で2分にわたり均質化して、重合用の乳化液を調製した。容量120gのガラス瓶内に乳化液を入れた。1リットル/分の流速で窒素を約2分にわたりパージすることにより瓶の内容物から酸素を抜いた。瓶を密封し、60℃の回転水浴内に24時間にわたり入れて、本質的に完全な重合を行った。重合後、チーズクロスを通してラテックスを濾過し、被覆および評価の前に凝塊を除去した。ポリマーラテックスを37マイクロメートル(1.5ミル)のポリエステルフィルム上に被覆して、25マイクロメートル(約1ミル)の乾燥コーティング厚さを生じさせた。被覆したフィルムを平衡状態に保ち、その後、剪断および接着力試験方法によって記載されたように約23℃および50%相対湿度の条件下で試験した。平衡状態に保ったフィルムを利用して屈折率を測定した。

#### 【0078】

##### 方法C - 塊状重合

塊状重合法(方法C)を用いて実施例17~29および比較例C-2を調製した。CBR<sub>4</sub>(全モノマー重量の0.2%)およびIRGACURE(商標)651(全モノマー重量の0.1%)が添加されている250mlのガラス瓶内でモノマー成分を混合した。瓶の内容物を完全に混合し、1リットル/分の流速で窒素を2分にわたりパージすることにより瓶の内容物から酸素を抜いた。ナイフコーターを用いて、38マイクロメートル(1.5ミル)の下塗りされたポリエステルフィルムと剥離ライナーとの間に約50~80マ

10

20

30

40

50

イクロメートル（約2～3ミル）の厚さに混合物を被覆した。蛍光バックライト（約680ミリジュール/cm<sup>2</sup>）下で紫外線を用いて約10分にわたり、生じたコーティングを重合させた。被覆したフィルムを平衡状態に保ち、その後、剪断および接着力試験方法によって記載されたように約23および50%相対湿度の条件下で試験した。平衡状態に保ったフィルムを利用して上述したように屈折率を測定した。

【0079】

比較例C-1（BA/AA 92.5/7.5）

16.65gのブチルアクリレート、1.35gのアクリル酸、42gのアセトンおよび0.036gのVAZO（商標）67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aに記載されたように重合させた。測定%固形物は28.0%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

10

【0080】

実施例1（BA/AA/1-NOHA 72.5/7.5/20）

13.05gのブチルアクリレート、3.6gの1-NOHA、1.35gのアクリル酸、42gのアセトンおよび0.036gのVAZO（商標）67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aに記載されたように重合させた。測定%固形物は26.9%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0081】

実施例2（BA/AA/1-NOHA 52.5/7.5/40）

9.45gのブチルアクリレート、7.2gの1-NOHA、1.35gのアクリル酸、42gのアセトンおよび0.036gのVAZO（商標）67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aにより記載されたように重合させた。測定%固形物は26.4%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

20

【0082】

実施例3（BA/AA/1-NOEA 72.5/7.5/20）

13.05gのブチルアクリレート、3.6gの1-NOEA、1.35gのアクリル酸、42gのアセトンおよび0.036gのVAZO（商標）67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aに記載されたように重合させた。測定%固形物は28.29%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0083】

実施例4（BA/AA/1-NOEA 52.5/7.5/40）

9.45gのブチルアクリレート、7.2gの1-NOEA、1.35gのアクリル酸、42gのアセトンおよび0.036gのVAZO（商標）67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aに記載されたように重合させた。測定%固形物は29.8%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

30

【0084】

実施例5（BA/AA/1-NOEA 85.5/7.5/7）

15.39gのブチルアクリレート、1.26gの1-NOEA、1.35gのアクリル酸、42gのアセトンおよび0.036gのVAZO（商標）67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aに記載されたように重合させた。測定%固形物は27.5%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

40

【0085】

実施例6（BA/AA/1-NOEA 82.5/7.5/10）

14.85gのブチルアクリレート、1.8gの1-NOEA、1.35gのアクリル酸、42gのアセトンおよび0.036gのVAZO（商標）67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aに記載されたように重合させた。測定%固形物は27.5%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0086】

実施例7（BA/AA/1-NOEA 79.5/7.5/13）

14.31gのブチルアクリレート、2.34gの1-NOEA、1.35gのアクリル

50

酸、42 gのアセトンおよび0.036 gのVAZO(商標)67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aに記載されたように重合させた。測定%固形物は27.6%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0087】

実施例8(BA/AA/DBpNPA 72.5/7.5/20)

13.05 gのブチルアクリレート、3.6 gのDBpNPA、1.35 gのアクリル酸、42 gのアセトンおよび0.036 gのVAZO(商標)67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aに記載されたように重合させた。測定%固形物は29.0%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0088】

実施例9(BA/AA/DBpNPA 52.5/7.5/40)

9.45 gのブチルアクリレート、7.2 gのDBpNPA、1.35 gのアクリル酸、42 gのアセトンおよび0.036 gのVAZO(商標)67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aに記載されたように重合させた。測定%固形物は28.0%であった。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0089】

実施例10(BA/AA/DBiPPHA 68/2/30)

11.42 gのブチルアクリレート、5.04 gのDBiPPHA、0.34 gのアクリル酸、42.7 gの酢酸エチル、0.432 gのイソプロピルアルコールおよび0.025 gのVAZO(商標)67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aにより記載されたように重合させた。被覆直前に0.1重量%のN,N'-ビス-1,2-プロピレンイソフタルアミド架橋剤を添加した。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0090】

実施例11(BA/AA/DBiPPHA 38/2/60)

6.38 gのブチルアクリレート、10.08 gのDBiPPHA、0.34 gのアクリル酸、42.3 gの酢酸エチル、0.864 gのイソプロピルアルコールおよび0.025 gのVAZO(商標)67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aにより記載されたように重合させた。被覆直前に0.1重量%のN,N'-ビス-1,2-プロピレンイソフタルアミド架橋剤を添加した。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0091】

実施例12(IOA/AA/PTEA 68/2/30)

16.32 gのイソオクチルアクリレート、7.2 gのPTEA、0.48 gのアクリル酸、36 gの酢酸エチルおよび0.048 gのVAZO(商標)67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aにより記載されたように重合させた。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0092】

実施例13(IOA/AA/PTEA 58/2/40)

13.92 gのイソオクチルアクリレート、9.6 gのPTEA、0.48 gのアクリル酸、36 gの酢酸エチルおよび0.048 gのVAZO(商標)67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aにより記載されたように重合させた。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0093】

実施例14(IOA/AA/PTEA 48/2/50)

11.52 gのイソオクチルアクリレート、12 gのPTEA、0.48 gのアクリル酸、36 gの酢酸エチルおよび0.048 gのVAZO(商標)67ラジカル開始剤をガラス瓶内に投入し、方法Aにより記載されたように重合させた。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0094】

10

20

30

40

50

実施例 15 (BA/AA/1-NOEA 75/5/20)

37.4gの脱イオン水、0.40gのRHODOCAL DS-10(商標)、18.75gのブチルアクリレート、5.0gの1-NOEA、1.25gのアクリル酸および0.05gの $K_2S_2O_8$ を混合し、乳化し、方法Bに記載されたように重合させた。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0095】

実施例 16 (BA/AA/1-NOEA 61/6/33)

37.4gの脱イオン水、0.40gのRHODOCAL DS-10(商標)、13.75gのブチルアクリレート、7.5gの1-NOEA、1.25gのアクリル酸および0.05gの $K_2S_2O_8$ を混合し、乳化し、方法Bに記載されたように重合させた。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

10

【0096】

実施例 17~29および比較例C-2

以下の表Iに記載されたモノマー成分を用いて比較例C-2および実施例17~29を方法Cに従って調製した。IOA90部とAA10部のプレミックスシロップをこれらの実施例のために調製した。表Iのすべての値は、合計で100部のモノマーに対する重量部である。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0097】

【表3】

20

表 I

実施例	IOA/AA シロップ (90/10)	DBiPPHA	DBsBPHA	PEA
C-2	100			
17	80	20		
18	60	40		
19	40	60		
20	20	80		
21		100		
22	80		20	
23	60		40	
24	40		60	
25	20		80	
26			100	
27	80			20
28	60			40
29	40			60

30

40

【0098】

実施例 30 (DBsBPHA/EB-9220 99/1)

99部のDBsBPHA、1部のEB-9220、六官能性芳香族ウレタンアクリレートおよび1.5部のTPO光開始剤(全モノマー重量の1.5%)を適切な大きさの容器内で混合することによりPSA接着剤組成物を調製した。混合物を65 に15分にわたり

50

加温し、その後再び混合した。ナイフコーターを用いて混合物をポリエステルフィルム上に約25マイクロメートルの厚さに被覆した。被覆したフィルム構造体を20ft/min(6.1m/分)の速度で300watt/cmのUVランプの下に通し、その後、100のオープン内で1分にわたり加熱した。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0099】

実施例31(DBiPPHA/EB-9220 99/1)

DBiPPHAをDBsBPHAの代わりに用いたことを除いて、PSA接着剤組成物を実施例30に記載されたように調製した。屈折率、剪断および接着力の結果を表IIに示している。

【0100】

【表4】

表 1 1

実施例 化学式	PSA の タイプ	屈折率	剪断 (分)	接着力 N/100mm
比較例 C-1 BA/AA (92.5/7.5)	溶液	1.4684	4.75	71
実施例 1 BA/AA/1-NOHA (72.5/7.5/20)	溶液	1.4913	10.80	59
実施例 2 BA /AA/1-NOHA (52.5/7.5/40)	溶液	1.5141	32.80	69
実施例 3 BA /AA/1-NOEA (72.5/7.5/20)	溶液	1.4978	57.80	74
実施例 4 BA /AA/1-NOEA (52.5/7.5/40)	溶液	1.5236	749	15
実施例 5 BA /AA/1-NOEA (85.5/7.5/7)	溶液	1.4795	38	67
実施例 6 BA /AA/1-NOEA (82.5/7.5/10)	溶液	1.4848	39	70
実施例 7 BA /AA /1-NOEA (79.5/7.5/13)	溶液	1.4902	36	77
実施例 8 BA /AA/DBpNPA (72.5/7.5/20)	溶液	1.4900	125	17
実施例 9 BA /AA/DBpNPA (52.5/7.5/40)	溶液	1.5137	3842	2
実施例 10 BA/AA/DBiPPHA (68/2/30)	溶液	1.4886	9.0	55
実施例 11 BA/AA/DBiPPHA (38/2/60)	溶液	1.5148	5	81
実施例 12 IOA/AA/PTEA (68/2/30)	溶液	1.5007	5.35	67
実施例 13 IOA/AA/PTEA (58/2/40)	溶液	1.5112	6.90	68
実施例 14 IOA/AA/PTEA (48/2/50)	溶液	1.5256	6.80	64
実施例 15 BA/AA/1-NOEA (75/5/20)	乳化	1.4963	70	52
実施例 16 BA/AA/1-NOEA (61/6/33)	乳化	1.5176	230	47

【 0 1 0 1 】

【 表 5 】

表 11 の続き

実施例 化学式	PSA の タイプ	屈折率	剪断 (分)	接着力 N/100mm
比較例 C-2 IOA/AA (90/10)	塊状	1.4704	105	69
実施例 17 IOA/AA/DBiPPHA (72/8/20)	塊状	1.4841	40	75
実施例 18 IOA/AA/DBiPPHA (54/6/40)	塊状	1.4965	4,000	82
実施例 19 IOA/AA/DBiPPHA (36/4/60)	塊状	1.5134	7,600	90
実施例 20 IOA/AA/DBiPPHA (18/2/80)	塊状	1.5309	2,500	91
実施例 21 DBiPPHA (100)	塊状	1.5568	3,200	63
実施例 22 IOA/AA/DBsBPHA (72/8/20)	塊状	1.4834	10,000+	62
実施例 23 IOA/AA/DBsBPHA (54/6/40)	塊状	1.4976	10,000+	57
実施例 24 IOA/AA/DBsBPHA (36/4/60)	塊状	1.5132	10,000+	60
実施例 25 IOA/AA/DBsBPHA (18/2/80)	塊状	1.5283	7,600	48
実施例 26 DBsBPHA (100)	塊状	1.5532	10,000+	40
実施例 27 IOA/AA/PEA (72/8/20)	塊状	1.4856	10,000+	46
実施例 28 IOA/AA/PEA (54/6/40)	塊状	1.4976	10,000+	48
実施例 29 IOA/AA/PEA (36/4/60)	塊状	1.5154	10,000+	51
実施例 30 DBsBPHA/EB-9220 (99/1)	塊状	1.5544	914	37
実施例 31 DBiPPHA/EB-9220 (99/1)	塊状	1.5580	1079	30

## 【 0 1 0 2 】

本発明の種々の修正および変更は、本発明の範囲と精神から逸脱せずに当業者に対して明らかになるであろう。本明細書に記載された例証的实施形態および実施例によって本発明が不当に制限されることを意図していないし、そして次のように本明細書に記載された請求の範囲によってのみ限定されることを意図した本発明の範囲による単なる例としてこうした実施例および実施形態が提示されていることが理解されるべきである。

10

20

30

40

## フロントページの続き

- (74)代理人 100102990  
弁理士 小林 良博
- (74)代理人 100160543  
弁理士 河野上 正晴
- (72)発明者 オルソン, デイビッド ピー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3  
3 4 2 7
- (72)発明者 ル, イン - ユー  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3  
3 4 2 7
- (72)発明者 ムーア, シェリル エル .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3  
3 4 2 7
- (72)発明者 フォング, ベティー シー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3  
3 4 2 7
- (72)発明者 ウィリアムズ, トッド アール .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3  
3 4 2 7

審査官 大熊 幸治

- (56)参考文献 特開平3 - 3 1 3 0 9 ( J P , A )  
特開平9 - 1 1 1 1 8 9 ( J P , A )  
特開平9 - 3 1 4 1 6 ( J P , A )  
特表平8 - 5 0 3 5 0 6 ( J P , A )  
特開2 0 0 0 - 3 0 3 0 4 5 ( J P , A )  
特開2 0 0 1 - 5 5 4 2 0 ( J P , A )  
特開平4 - 2 6 4 1 7 8 ( J P , A )  
特表平1 0 - 5 0 1 8 9 8 ( J P , A )  
特開昭5 9 - 1 1 1 1 1 4 ( J P , A )  
特開昭5 8 - 1 8 6 2 7 7 ( J P , A )  
特開平9 - 1 9 4 7 9 8 ( J P , A )  
特開平1 - 2 7 8 5 1 8 ( J P , A )  
特開平2 - 2 4 8 4 8 2 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C09J 1/00-201/10  
C08L 1/00-101/14  
C08K 3/00- 13/08