

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4229593号
(P4229593)

(45) 発行日 平成21年2月25日 (2009. 2. 25)

(24) 登録日 平成20年12月12日 (2008. 12. 12)

(51) Int. Cl.	F I
C O 9 J 4/06 (2006. 01)	C O 9 J 4/06
C O 9 J 133/06 (2006. 01)	C O 9 J 133/06
C O 8 F 2/54 (2006. 01)	C O 8 F 2/54
C O 8 F 20/18 (2006. 01)	C O 8 F 20/18

請求項の数 2 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2000-560160 (P2000-560160)	(73) 特許権者	599056437
(86) (22) 出願日	平成11年6月11日 (1999. 6. 11)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2002-520450 (P2002-520450A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成14年7月9日 (2002. 7. 9)		アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/013262		ミネソタ州, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開番号	W02000/004055		センター ポスト オフィス ボックス
(87) 国際公開日	平成12年1月27日 (2000. 1. 27)		3 3 4 2 7
審査請求日	平成18年6月6日 (2006. 6. 6)	(74) 代理人	100062144
(31) 優先権主張番号	09/118, 392		弁理士 青山 稔
(32) 優先日	平成10年7月17日 (1998. 7. 17)	(74) 代理人	100088801
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山本 宗雄
		(72) 発明者	ダグラス・イー・ワイズ
			アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネ
			ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス
			・ボックス 3 3 4 2 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温電子ビーム重合

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノマーとして C_{8-13} 非第3アルキルアルコールのアクリル酸エステル及びホモポリマーガラス転移温度が 0 より高いモノエチレン性不飽和コモノマーを含有する接着剤シロップを、20 より低い温度で加速電子 $20 \sim 100 \text{ kGy}$ で照射する工程を含む、感圧接着剤を形成するための重合方法。

【請求項 2】

イソオクチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートからなる群から選択された C_{8-13} アルキルアクリレートモノマー、及びホモポリマーガラス転移温度が 0 より高い少なくとも1つのモノエチレン性不飽和コモノマーの接着剤シロップを、1秒より長い滞留時間、及び 0 ～ 20 の温度で、加速電子 $20 \sim 100 \text{ kGy}$ で照射する工程を含む、感圧接着剤の製造プロセスであって、得られた感圧接着剤の剥離粘着力が少なくとも 55 N/dm 、剪断強さが少なくとも 10, 000 分であり、及び転化率が 97 重量%より大きい、感圧接着剤の製造プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

この発明は、加速電子を用いてモノマー及び/またはオリゴマーを重合させる方法及びとそれによって作製された物品に関する。本発明は特に、アクリレート感圧接着剤の電子ビーム重合に関する。

10

20

【 0 0 0 2 】

背景技術

電子ビーム (e - b e a m) 照射は、硬度、引張強さ及び剪断強さなどのいろいろな特性を改善するためにいろいろな異なったポリマーを架橋するのに広範囲に用いられる。電子ビーム照射はまた、硬質な、耐引掻き性のある塗膜を作製するために多官能性オリゴマー及び/または多官能性モノマーを重合させるために用いられる。しかしながら、電子ビーム照射は処理されたポリマー中の実質的な架橋、鎖切断、及びグラフトに影響を及ぼす傾向があるために、電子ビーム照射は概して、架橋間に高分子量分布を有するポリマーを形成するための有効な選択肢であるとは考えられない。それ故、ガンマ線及び紫外光など、照射の他の形式が、低い T_g を有するポリマー及び高剪断強さ及び高剥離粘着力を必要とする感圧接着剤など、架橋間に高分子量分布を必要とするポリマーを作製するために一般に用いられる。

10

【 0 0 0 3 】

一般的なポリマー、特に感圧接着剤は、常により厳しい性能制限条件及び製造規格の要求が高い適用必要条件 (例えば、環境上有害な溶剤の使用を最小に抑えた重合) を満たすことがますます求められている。

【 0 0 0 4 】

感圧接着剤の用途など、特定の用途については、ポリマーは、架橋間に高分子量の長さを有する場合にだけ達成可能な大きな引張強さ及び伸び特性を示す必要がある。架橋間に高分子量の長さを有するポリマーはまた、感圧接着剤のために必要とされる粘性及び弾性の特性の必要とされる均合いを提供する。概して、感圧接着剤の接着力、凝集力、伸縮性及び弾性は、前記の組成物中で用いられたポリマーの特質によって決められる。

20

【 0 0 0 5 】

ガンマ照射は、製品の滅菌並びにバルク及びバッチプロセスでポリマーを重合させるのに有用であるが、連続的な、ウェブ上のプロセスにおいて接着テープを作製するのに使用するのには概して緩慢すぎる。

【 0 0 0 6 】

紫外光は、感圧接着剤など、いろいろなポリマーを溶剤を用いずに重合させるのに有用である。しかしながら、紫外線重合は、いくつかの著しい制限条件を有する。第一に、紫外光重合は、紫外光を吸収するモノマー種と組み合わせた場合にだけ起こる。たいていのモノマーは重合を開始するのに十分な紫外光を吸収しないので、通常、光開始剤がモノマーに加えられる。光開始剤は、紫外線放射に露光時にフリーラジカルまたはカチオンに分解する材料である。次いで、これらのフリーラジカル及び/または帯電した分子は、モノマーの重合を開始する。残念なことに、光開始剤は、ポリマーの黄変、ポリマーに加えられた未反応の開始剤及び開始剤のフラグメントによる高分子材料の汚染、及びより高い全体の材料費など、いろいろな望ましくない特質をもたらすことがある。これらの汚染物質は、色中心を形成することがあり、接着層の表面に移動する傾向があり、そこにおいて、それらは性能を抑制し、紫外光に露光時に後続の反応を開始することがあるので、望ましくない。このような汚染物質の存在は、光開始剤の存在が皮膚を刺激したり有毒である可能性があるためにまったく適当でない食品及び医学領域では、特に厄介である。

30

40

【 0 0 0 7 】

第二に、紫外光に対して透明なモノマー組成物だけが紫外光と効果的に重合させられ得る。紫外光に対して半透明または不透明である組成物は、紫外光が前記の組成物のバルク中を透過することができないので、表面で重合するだけである。従って、紫外光を吸収する多くの望ましい改質剤 (カーボンブラック、ガラスビーズ、紫外光安定剤及び着色剤など) 及びいろいろな物理的構造体 (発泡接着剤及び懸濁粒子) の使用は、モノマー組成物が紫外光によって重合させられなければならないとき、制限される。

【 0 0 0 8 】

電子ビーム重合は、ガンマ線及び紫外光重合に固有の多数の制限条件を克服する。しかしながら、電子ビーム重合の使用は、電子ビームの放射が短鎖の、枝分かれした、高度に架

50

橋した高分子構造体を生じさせる固有の傾向があるために、制限されてきた。この現象は、電子ビームによって重合した感圧接着剤が、ポップオフ (pop-off) 不良を示し、しばしば低い剥離強度を有する傾向によって示される。代表的な電子ビーム重合技術で観察される第二の制限条件は、得られた重合した生成物中に残っている残留物 (例えば、未反応のモノマー) の相当な濃度 (すなわち、低い転化率) である。

【0009】

発明の要旨

ポリマー、特に感圧接着剤として使用することを意図されたポリマーの高い転化率の放射線重合を引き起こす無溶剤且つ化学開始剤を用いない方法が以前から必要とされており、それは、その組成物が透明、半透明、または不透明であるかどうかに関係なく、塗布された厚さの広範囲にわたり限定された架橋を有すると共に高い転化率を有する長鎖ポリマーを製造するために有効である。

10

【0010】

本発明は、 C_{8-13} アルキルアクリレートモノマー、任意に1つ以上の共重合性モノマーを含有するフリーラジカル開始剤シロップを、20より低い温度で加速電子で照射することによる重合方法を提供する。好ましい C_{8-13} アルキルアクリレートモノマーには、イソオクチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートなどがある。任意の共重合性モノマーは好ましくは、 C_{8-13} アルキルアクリレートモノマーと重合させられるときに感圧接着剤を形成するように選択された極性モノマーである。本発明はまた、このプロセスによって製造された接着剤組成物を包含する。

20

【0011】

本発明の好ましい実施態様は、前記の接着剤シロップを、約1秒より長い、好ましくは約5秒より長い滞留時間にわたり加速電子約20~100キログレイ (kGy) で20より低い温度で照射して、感圧接着剤を形成することを必要とする。前記の好ましい実施態様は概して、ガラスに対する剥離粘着力が約25ニュートン/デシメートル (N/dm) より大きく、及び剪断強さが約300分より長く、転化率が約90重量%より大きいアクリレート感圧接着剤の作製に有効である。

【0012】

本発明の更に好ましい実施態様は、前記の接着剤の共重合性シロップを、約1秒より長い、好ましくは約5秒より長い滞留時間にわたり加速電子約20~100kGyで20より低い温度で照射して、感圧接着剤を形成することを必要とする。前記の更に好ましい実施態様は概して、ガラスに対する剥離粘着力が約55N/dmより大きく、及び剪断強さが少なくとも10,000分であり、転化率が約97重量%より大きいアクリレート感圧接着剤の作製に有効である。

30

【0013】

本発明は、すぐれた剥離粘着力及びすぐれた剪断強さを必要とする感圧接着剤組成物に使用するのに適した架橋密度を有するポリマーを、溶剤または化学開始剤を用いずに高い転化率ですみやかに且つ効率的に製造するのに有効である。

【0014】

本発明の詳細な説明

40

定義

請求項を含めて、本明細書中に用いるとき、語句「シロップ」は、塗布可能な粘度を有し、硬化されるまで何れの測定可能な感圧接着剤の特徴を示さない1つ以上の重合性モノマー、オリゴマー及び/またはポリマーの基準組成物に対するその従来の定義に従って用いられる。このようなシロップは一般に、部分重合によってまたは有機または無機増粘剤の添加によって塗布可能な粘度を達成する。

【0015】

請求項を含めて、本明細書中に用いるとき、用語「転化率」は、ポリマー鎖に取り入れられると共に、モノマーまたはオリゴマー残基、湿気または分解フラグメント、及び/または未反応の汚染物質として残らない重合した接着剤質量の不揮発性の反応部分を基準とす

50

る従来の業界の意味に従って用いられる。

【0016】

請求項を含めて、本明細書中に用いるとき、用語「重量%」は、その従来の業界の意味に従って用いられ、基準とされた組成物中の固体の全重量に基づいている。

【0017】

プロセス

感圧接着剤は概して、接着剤が使用される特定の最終用途の必要条件を満たすためにいろいろな競合する特性（例えば、粘着性、剥離強度、耐クリープ性、凝集性など）の均合をとらなくてはならない。感圧接着剤の特性は主に、モノマーの組成、分子量及び架橋密度によって影響を及ぼされる。例えば、モノマーの組成が概して、接着剤のガラス転移温度（ T_g ）、バルク特性及び表面の化学的性質を決定し、それらの全てが接着力に影響を及ぼす。十分な架橋密度を有するポリマーに関しては、より高い分子量が通常、より十分な凝集力をもたらす。凝集力はまた、イオン結合したポリマーの間の共有結合性架橋及び二次分子間結合の度合を増大させることによって、増加され得る。

10

【0018】

すぐれた剥離粘着力及び剪断強さを有する高転化率のアクリレート感圧接着剤が、周囲温度より低い温度（すなわち、約20より低い温度）で照射したとき規定された線量及び滞留時間の範囲内でアクリレート感圧接着剤シロップの電子ビーム共重合によって、溶剤を用いずに得られる。

【0019】

20

高い転化率の感圧接着剤は、医用、光学用、及び電子用途のための接着剤として特に重要であり、そこにおいては、残留したモノマーの少量でさえ、皮膚に炎症を起こさせ、光の透過を妨げ、及び/または金属部分に損傷を与えたり、または腐蝕させることがある。

【0020】

重合性感圧接着剤のモノマー

成分

モノマー

アクリレートモノマー

この発明に有用なアルキルアクリレートモノマーは、周囲温度よりも低い温度により、成長反応が停止反応または架橋反応よりも優先的に起こるようにすみやかにフリーラジカル重合するアルキルアクリレートモノマーである。相対的な反応率が生長反応を十分に促進しないかまたは連鎖移動反応または緩慢な共重合反応などの付加的な反応の停止が起こる場合、より低い温度は、良好なより高剪断の感圧接着剤を作製するために架橋間に十分に長いセグメントを有するポリマーの形成を可能にしない。

30

【0021】

本発明の接着剤シロップに有用なフリーラジカル重合性アクリレートモノマーは、ホモポリマーガラス転移温度が約0より低く、好ましくは約-20より低いフリーラジカル重合性アクリレートモノマーである。有用なアルキルアクリレートモノマーは、アルキル部分に8~13個の炭素原子を有する非第三アルキルアルコールの単官能性アクリル酸エステルである。有用なアルキルアクリレートの例には、n-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレート、n-デシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、トリデシルアクリレート及びそれらの混合物などがあるがこれらに制限されない。

40

【0022】

コモノマー

C_{8-13} アルキルアクリレートモノマーは、本発明の温度、滞留時間、及び全線量のパラメーターで電子ビームの放射によって C_{8-13} アルキルアクリレートモノマーを重合させる能力に悪影響を与えることなく感圧接着剤として有効なポリマーを製造することができる共重合性モノマーと共重合され得る。適したコモノマーには、酸性及び塩基性の極性モノマーを両方とも含めて、官能性の極性及び無極性モノマーなどがある。

50

【 0 0 2 3 】

適したモノマーのクラスには、ホモポリマーのガラス転移温度 (T_g) が約 0 より高く、好ましくは 15 より高いモノエチレン性不飽和モノマーなどがある。

【 0 0 2 4 】

有用な極性の共重合性モノマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタムその他、N , N , - ジメチルアクリルアミド及びN - オクチルアクリルアミドなどの置換アクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリロニトリル、2 - カルボキシエチルアクリレート、無水マレイン酸、及びそれらの混合物などがあるがこれらに制限されない。

【 0 0 2 5 】

他の適した共重合性モノマーには、アルキル部分に 1 ~ 3 個の炭素原子を有する非第三アルキルアルコールのアクリレートエステルまたはビニルエステルなどがある。このようなモノマーの例には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ビニルアセテート、ビニルプロピオナートなどがある。適した無極性モノマーの特定の例は、イソボルニルアクリレートである。

【 0 0 2 6 】

モノマーが使用されるとき、前記のシロップは、約 70 ~ 約 99 重量部、好ましくは約 85 ~ 99 重量部のアクリレートモノマーを含有することができ、その残りがモノマーである。モノマーの各々のタイプの有用な量は、感圧接着剤の所望の特性及びアクリレート及びモノマーの選択によって変化する。例えば、アクリル酸またはメタクリル酸など、前記のモノマーが強い極性であるとき、モノマーの好ましい範囲は、100部のアクリレートモノマー及びモノマー当たり約 1 ~ 約 15 重量部のモノマーである。

【 0 0 2 7 】

架橋剤

前記の接着剤シロップはまた、十分な架橋を達成するために、及び/または接着剤の架橋を更に制御するために必要とされる線量を低減させるための架橋剤を含有してもよい。有用な架橋剤には、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレートなどのジオール、トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリオール、及びペンタエリトリールアクリレートなどのテトロールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルからなる群から選択される架橋剤などがあるがこれらに制限されない。他の有用な架橋剤には、置換及び非置換ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレートの他、E b e c r y l 270 及び E b e c r y l 230 (それぞれ、共にラドキュアスペシャルティズ製の重量平均分子量が 1500 及び 5000 のアクリレートウレタン) などの二官能性ウレタンアクリレート、及びそれらの混合物など、ポリビニル系架橋剤からなる群から選択される架橋剤などがあるがこれらに制限されない。前記の接着剤シロップは一般に、用いられるとき、100部当たり約 1部 (pph) まで、好ましくは約 0.3 pph より少ない架橋剤を含有することができる。架橋剤を、接着剤シロップの塗布前にいつでも添加することができる。

【 0 0 2 8 】

フリーラジカル発生剤 (Free Radical Yielding Agent) エネルギーを効率的に捕捉してより高い状態からより低い状態に移すことができるフリーラジカル発生剤を、任意にモノマーと混合してもよい。フリーラジカル発生剤が存在することにより重合速度を改善することができる。適したフリーラジカル発生剤は、フリーラジカルの高収率を提供することができ、アクリレート - タイプのモノマーに増感効果を提供することができると共に、鎖ラジカル反応において高い移動定数を有することができる薬剤である。本発明に用いるのに特に適しているのは、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1 - ジクロロエタン及びトリクロロベンゼンなどの塩素化飽和 C_{1-3} 低級アルカンを具体例とする、ハロゲン化脂肪族炭化水素である。ハロゲン化炭化水素の効果は、0.01 ~ 5 重量%、好ましくは 0.1 ~ 1 重量% の範囲の量において最も良好に生じる。

【0029】

添加剤

老化防止剤、酸化防止剤、繊維補強剤、充填剤、難燃剤、発泡剤、乳白剤、顔料、可塑剤、レオロジー改質剤、軟化剤、溶剤、安定剤、粘着付与剤、紫外線保護剤など、代表的な感圧接着剤の添加剤を、慣例的に使用される比率で接着剤に混入してもよい。

【0030】

粘着付与剤

粘着付与剤が、重合の前に支持体上への接着剤シロップの塗布を容易にするために、及び／または得られた感圧接着剤の接着剤の性質を増強するために感圧接着剤のシロップに加えられてもよい。概して有用な粘着付与剤は、相当量の芳香族構造体を含む粘着付与剤である。

10

【0031】

適した粘着付与剤には、重合したテルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール樹脂、ロジン、及び水素化ロジンなどがある。前記の接着剤組成物は、約5～50重量%の粘着付与剤を含むことができる。約5重量%より少ない粘着付与剤の添加は前記の組成物の接着強さをほとんど増強しないが、約50重量%より多く添加すると、前記の組成物の凝集性及び接着強さの両方を低減させる。

【0032】

物理的な形

無溶剤のブレンドまたは混合物

20

前記の接着剤シロップは、混合を容易にするために溶剤を含有してもよいが、好ましくは液体アクリレート-タイプのモノマー及び何れかの望ましい共重合性モノマーの無溶剤またはほとんど溶剤を含まない組成物である。選択された接着剤シロップのために、水などの、天然の可塑化溶剤の約5%～10%を混入して、前記の組成物の粘度を調整すると共に前記の組成物の電子ビーム照射時のフリーラジカルの発生を増大させることが好ましい。

【0033】

電子ビーム源

電子ビーム(electron beams)は概して、約 10^{-6} トールに維持された真空室中のリペラープレートとエクストラクター格子との間に保持されたタングステンワイヤーフィラメントに高電圧を印可することによって生じさせられる。前記のフィラメントは、電子を生じさせるために高電流で加熱される。電子は、金属箔の細いウインドウに向かってリペラープレート及びエクストラクター格子によって誘導され、加速される。 10^7 メートル/秒(m/sec)を超える速度で移動し、約150～300キロ-電子ボルト(keV)を有する前記の加速電子は、箔のウインドウを通して真空室の外に通過し、ウインドウのすぐ下に配置されるどんな材料をも通り抜ける。

30

【0034】

生じた電子の量は、エクストラクター格子電圧と直接に関係がある。エクストラクター格子電圧が増大されるとき、タングステンワイヤーフィラメントから取り入れられた電子の量は増大する。電子ビーム加工は、計算機の制御下にあるとき非常に正確であることができ、電子の正確な線量及び線量率を接着剤シロップに向けることができる。

40

【0035】

電子ビーム発生器は、マサチューセッツ州、ウィルミントンのエネルギーサイエンスインク製のESI「ELECTROCURE」EBSYSTEM及びカリフォルニア州、ハイワードのRPCインダストリーズ製のBROADBEAM EBPROCESSORなど、いろいろな供給元から市販されている。

【0036】

装置及び照射試料位置の何れの所定の部分についても、与えられた線量を、「ラジオクロミックフィルム線量測定システムの使用の実際」と題されたASTM E-1275に従って測定した。エクストラクター格子電圧、ビーム径及び／または供給源への距離を変え

50

ることによって、いろいろな線量率を得ることができる。

【 0 0 3 7 】

加工パラメーター

温度

すぐれた接着剤の性質及び高い転化率は、モノマーの電子ビーム重合の間に接着剤シロップを 20 より低い温度に、好ましくは 10 より低い温度に、最も好ましくは 5 より低い温度に冷却することによって、達成され得る。前記の温度は好ましくは、約 - 80 ~ 10 及び最も好ましくは約 0 ~ 5 に維持される。何れかの特定の機構に限定されることを意図しないが、20 より低い温度で電子ビーム重合を行うことによって、ポリマー鎖生長反応の速度が停止反応の速度よりもますます促進され、その結果、より高いゲル含有量及びより高い転化率でポリマーの製造がなされることが考えられる。

10

【 0 0 3 8 】

接着剤シロップの温度は、放射線室中への冷却窒素ガスの導入、塗布された接着剤シロップの冷却プレート上への配置、または冷却用放熱器の何れかの他のタイプの使用など、いろいろな技術によって重合の間に所望の温度に維持され得る。

【 0 0 3 9 】

滞留時間

フリーラジカル重合において、開始反応の速度がラジカルの濃度を決定する。停止反応の速度は概して、ラジカルの濃度に比例しており、高いラジカル濃度において比較的多数の停止反応がある。これは、より低い分子量及びモノマーからポリマーへのより低い転化率をもたらす。電子ビームの結果として得られた開始反応の速度は、電子の線束（電流）を減少させ、ビーム下の滞留時間を増加させて所望の線量を蓄積することによって、高い転化率を達成するように、制御され得る。滞留時間は、ビーム下の通過の速度を下げるかまたはビーム下の照射の面積を増大させることによって、増加され得る。本明細書中に規定された線量のレベルでモノマーからポリマーへの高い転化率（すなわち、約 90 % より大きい）を達成するために、約 2 ~ 20 秒の滞留時間が概して必要とされる。

20

【 0 0 4 0 】

多くの異なった方法を用いて所望の線量及び滞留時間を提供することができる。1つの方法は、電子ビームエネルギーの所望の線量が蓄積されるまで接着剤シロップを電子ビームのウィンドウ下に固定されたままにする電子ビーム発生器のオン - オフスイッチと通じるシャトルシステムを使用する。第2の方法は、所望の滞留時間内に電子ビームエネルギーの所望の線量を前記のシロップ上に蓄積させるように計算された速度で電子ビームのウィンドウ下で接着剤シロップを移動させるための連続可動コンベヤベルトを使用する。第3の方法は、ウェブの伸長された表面積の全体にわたり電子ビームエネルギーの実質的に均一な線量を提供するように操作及び配置された一連の電子ビーム発生器の先にシロップの連続ウェブを通過させる。この第3の方法は、経済的な加工のために適したウェブ速度で所望の滞留時間を達成することができる。

30

【 0 0 4 1 】

線量

線量は、単位質量当たり蓄積したエネルギーの総量である。線量は一般に、メガラド (Mrads) またはキログレイ (kGy) で表される。ラドは、1グラムの質量当たり100エルグのエネルギーを供給するために必要とされる放射線の量と定義され、メガラドは 10^6 ラドに相当する。キログレイは、1キログラムの質量当たり1ジュールのエネルギーを供給するために必要とされる放射線の量として規定される。メガラドは、式 $kGy = (10)(Mrad)$ に従ってキログレイに換えることができる。

40

【 0 0 4 2 】

接着剤シロップによって受容された全線量は主に、モノマーがポリマーに変換される程度及びポリマーが架橋される程度に影響を及ぼす。概して、前記のモノマーの少なくとも95重量%、好ましくは99.5重量%をポリマーに変換することが望ましい。しかしながら、前記の反応がこのような系に固有の拡散の制限のために進むので、無溶剤または低溶

50

剤系におけるモノマーからポリマーへの転化率は漸近的である。モノマーの濃度が減少するとき、拡散制限モノマーを更に重合させることはますます難しくなる。しかしながら、何れかの特定の理論に制限することを意図するものではないが、電子ビーム重合の間に20より低い温度に接着剤シロップの温度を制御することによって、前記の拡散制限の効果は、前記の系に残っているモノマー及び/またはオリゴマーよりも鎖延長ポリマーに対してより顕著であり、結果として、ポリマー-モノマー/オリゴマー間の鎖延長接触よりもポリマー-ポリマー間の鎖終端接触の減少のほうが大きくなる(例えば、ポリマーがモノマー/オリゴマーに接触する可能性が、ポリマーが別のポリマーに接触する可能性と比較して増加する)と考えられる。

【0043】

線量は、電圧、速度及びビーム電流など、多くの加工パラメーターに依存している。線量は、ライン速度(すなわち、接着剤シロップが電子ビームのウインドウ下を通る速度)、及びエクストラクター格子に供給される電流を制御することによって、都合よく制御され得る。目標線量(例えば、20 kGy)は、実験的に測定された係数(機械定数)をビーム電流で乗じ、ウェブ速度で割って照射線量を求めることによって、都合よく計算され得る。機械定数はビーム電圧の関数として変化する。

【0044】

適切な線量は滞留時間に依存しているが、一般的な問題として、接着剤シロップは概して、約20 kGyより大きい全線量を受容するときに著しく硬化し(すなわち、モノマーからポリマーへの>90%の転化率)、約40 kGyより大きい全線量を受容するときに完全に硬化する(すなわち、モノマーからポリマーへの95%~99.9%の転化率)。約20 kGyより少ない全線量において、重合は不完全である傾向があり、不十分な接着剤の性質及び低い転化率をもたらす傾向がある。反対に、約100 kGyより大きい全線量は完全に硬化したポリマーを生じるが、過度に架橋しているポリマーを生じる傾向があり、また、不十分な接着剤の性質をもたらす傾向がある。

【0045】

線量率

線量率は、単位時間当たり蓄積した線量(単位質量当たりのエネルギー)である。線量率は、1分当たりのメガラド(Mrad/s/分)単位または1秒当たりのキログレイ(kGy/分)単位で都合よく表され、 $\text{kGy/秒} = (10)(\text{Mrad/s/分}) / (60 \text{秒/分})$ である。

【0046】

概して、接着剤シロップの電子ビーム重合は好ましくは、約1~約30 kGy/秒、最も好ましくは約4~約15 kGy/秒の線量率で上に記載した線量及び滞留時間の範囲内で引き起こされる。

【0047】

不活性雰囲気

接着剤シロップの電子ビーム照射は好ましくは、最少量の酸素の存在下で行われるが、酸素は、フリーラジカル重合を抑制することが知られている。それ故、接着剤シロップの電子ビーム照射は、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴンなどのなどの不活性雰囲気中で行われるべきである。重合は好ましくは、最も望ましい接着剤の性質を得るために、例えば、約3,000百万分率(ppm)までの酸素、好ましくは1,000 ppmまでの酸素、より好ましくは50~300 ppmを含有する窒素雰囲気中で行われる。酸素の濃度を、酸素計によって都合よく測定することができる。

【0048】

酸素はまた、接着剤シロップを材料の充実シートの間(例えば、テープ裏材料と剥離ライナー)の間に挟持し、接着剤シロップをシート材料を通して照射することによって、実質的に除去され得る。

【0049】

塗布

10

20

30

40

50

塗布技術

前記の接着剤シロップを、何れかの従来の塗布手段によって重合の前に基材に塗布することができる。適した塗布技術には、吹付け塗布、カーテン塗布、溶剤キャストリング、ラテックスキャストリング、カレンダーリング、ナイフ塗布、ドクターブレード塗布、ローラー塗布、二本ローラー塗布、リバーローラー塗布、静電塗布及び押出しダイ塗布などの一般的な技術が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

直接に最終使用基材上で接着剤シロップを重合させることが概して望ましい。例えば、前記の接着剤シロップを基材上に塗布し、次いで、基材に接着された感圧接着剤の層を形成するように電子ビーム放射線にかけることができる。約 1 0 ~ 5 0 0 ミクロン (0 . 4 ~ 2 0 ミル) の接着剤シロップの厚さが、本明細書に記載されたプロセスに従って都合よく重合され得る。約 1 , 0 0 0 ミクロン (4 0 ミル) までの接着剤シロップの厚さが、シロップが両面で照射されてもよいその状態において都合よく重合され得る。選択的な蒸発から結果する層の相対的な厚さの著しい変化の可能性があるために、厚さが 1 0 ミクロン (0 . 4 ミル) より小さい接着剤シロップ層に関して品質管理が大きな問題になる。他方、約 3 0 0 k e V より低い低電圧電子ビームの限定された透過能力のために厚さが約 5 0 0 ミクロン (2 0 ミル) より大きい接着剤シロップ層の全厚にわたりむらのないレベルの重合を提供することはますます難しくなる。しかしながら、得られた高残留含有量は、硬化した接着剤から残留物を後で蒸発させることによって低減され得る。更に、重合の間に発生した熱の量の増加及び接着剤シロップ層の中心部分からの緩慢な熱伝達のために、約 5 0 0 ミクロン (2 0 ミル) より大きい厚さの接着剤シロップ層の厚さ全体にわたり適切な温度を維持することはますます難しくなる。

【 0 0 5 1 】

前記の接着剤シロップを、約 5 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0 センチポアズの粘度で、ナイフ塗布及びロール塗布などの、従来の塗布技術によって都合よく塗布することができる。得られた重合した感圧接着剤が、約 4 0 , 0 0 0 センチポアズを超える粘度を有するとき、前記の接着剤組成物を、押出しまたはダイ塗布技術によって都合よく塗布することができる。

【 0 0 5 2 】

接着剤シロップの粘度を増加させ、前記の組成物が重合の前に所望の塗布厚さを維持できるようにすることができる。粘度のこのような増加は、溶剤の除去、冷却、接着剤シロップの部分重合の達成、及び / または接着剤シロップへの増粘剤の添加など、従来の技術のいずれによっても達成され得る。しかしながら、増粘剤を加えるとき、増粘剤が重合を著しく妨げないと共に、滞留時間、全線量及び / または重合温度を、増粘剤の混在に対処するように適切に調節することを確実にするように注意しなければならない。接着剤シロップの粘度を増加させるための概して好ましい技術は、接着剤シロップ中のモノマーの約 1 ~ 1 5 重量 %、最も好ましくは約 4 ~ 7 重量 % を予備重合させることである。

【 0 0 5 3 】

適した増粘剤は接着剤シロップに可溶性である増粘剤であり、概してオリゴマー及び高分子材料を含む。このような材料を、感圧接着剤にいろいろな所望の接着剤の性質または特徴を付与するように選択することができる。適した高分子増粘剤の例には、エチレン及びビニルエステルまたはエーテルのコポリマー、ポリ (アルキルアクリレート)、ポリ (アルキルメタクリレート) の他、ポリ (エチレンマレエート)、ポリ (プロピレンマレエート)、ポリ (プロピレンフタレート) などのポリエステル等がある。

【 0 0 5 4 】

非常に有利に用いることができる増粘剤の他のタイプには、微細シリカ、C A B - O - S I L などのヒュームドシリカ、アルミナ等がある。

【 0 0 5 5 】

基材

基材が電子ビーム照射によって劣化させられない限り、多種多様な基材を用いることができる。適した基材には、アルミホイル、銅ホイル、スズ箔及びスチールパネルなどの金属

10

20

30

40

50

類、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリフェニレン酸化物、ポリイミド、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンのフィルムなどのプラスチックフィルム、金属化プラスチック、紙及び木材などのセルロース系材料、及び織及び不織綿、ナイロン及びウール及び合成不織布などの生地等がある。前記の感圧接着剤は、接着剤が薄い、可撓性の支持シート材料上に形成される接着テープにおいて、または接着剤が水蒸気透過性の支持シート上に形成される外科用の接着手当用品の構成で利用されてもよい。前記の接着剤はまた、貼り合わせ用結合剤として用いられてもよく、あるいは裏付けまたは裏付けされていないフィルムとして提供されてもよい。

【0056】

10

直接に最終使用基材上で接着剤シロップを電子ビームによって硬化させることによって提供される別の利点は、接着剤と基材との間の化学接着をこれらの2つの層の境界面において起こすように電子ビーム照射が接着剤シロップ及び基材の両方に反応部位を作り、それによって接着剤を基材に接合し、塗布する前に基材に下塗りするかまたは別の方法で基材を処理する必要を除くことができるということである。

【0057】

感圧接着剤

性質と特徴

本明細書に記載したプロセスに従って製造された感圧接着剤は、高い転化率を有する、十分な剪断強さ及び剥離粘着力など、すぐれた接着剤の性質及び特徴を有することができる。概して、剥離粘着力が少なくとも25 N/dm、しばしば55 N/dmより大きく、剪断強さが少なくとも300分、しばしば10,000分より長く、転化率が約90重量%より大きく、しばしば約97重量%より大きいアクリレート感圧接着剤を製造することができる。更に、ゲル含有量が80重量%より大きく、しばしば95重量%より大きい感圧接着剤を製造することができる。

20

【0058】

この発明は以下の例によって更に説明されるが、本発明の範囲を制限しようとする意図するものではない。

【0059】

実験

30

試験手順

本明細書に記載した剥離粘着力、剪断強さ、転化率及びゲル含有量を測定するために用いた試験方法は、以下の通りである。剥離粘着力及び剪断強さについて試験される試料を、80分間、65 に設定した炉内に置き、次に、温度を22 に維持し、相対湿度を50%に維持した制御された環境内で少なくとも12時間、試料を寝かせることによって状態調節した。

【0060】

剥離粘着力

剥離粘着力は、可撓性のシート材料の接着剤の塗被試験片を特定の角度及び剥離速度で試験パネルから取り除くために必要とされる力である。この力は、オンス/塗被試験片の幅0.5インチで測定され、N/dm塗被試験片の幅、に換算される。

40

【0061】

工程1：長さ少なくとも12cm、幅12.7mmの感圧接着テープ試験片を、230cm/分の速度で移動される4.5ポンド(2.1キログラム)の硬いゴムローラーできれいなガラス試験用プレートの水平面に適用する。前記の試験片は、テープ試験片の一方の端部が自由にしたままであるように適用される。

【0062】

工程2：テープ試験片の自由端を、剥離角度が180°であるようにもとの方へ折り返し、自由端をインスツルメンターインク製のモデル3M90スリップ/剥離試験機の接着カスケールに付けた。

50

【 0 0 6 3 】

工程 3：テープ試験片を、230 cm / 分（90 インチ / 分）の一定速度で約 180 ° の角度においてガラスプレートから引張る。

【 0 0 6 4 】

工程 4：テープ試験片をガラス表面から剥離するときに、スケール読み取り値を記録する。剥離強度を、1 回の試料の測定または 2 回の試料の測定の平均の読み取り値として記録する。試料が試験表面に移ることから特定の接着剤に生じる凝集破壊は、「t」によって示される。接着剤が非常に剛性であるので試験表面に均一に付着しない試料は、「ショッキ－（shocky）」と称され、「s」によって示される。

【 0 0 6 5 】

10

剪断保持力

剪断強さは、接着剤試験片をそれが特定の圧力で付着させられた表面に平行な方向に基準平坦面から引張るために必要とされる力に基づいた接着剤の凝集性または内部強度の尺度である。剪断強さは、シートに標準負荷によって生じた一定の応力がかかるときに接着剤の塗被シート材料の基準領域をステンレス鋼試験パネルから引張るために必要とされる分で表した時間によって測定される。

【 0 0 6 6 】

テープの温度は、感圧接着剤の剪断保持強度に影響を与えることがある。それ故、周囲温度（22 ～ 25 ）及び高温（70 ）の両方の剪断強さ試験が行われた。周囲温度の剪断強さを測定するとき、感圧接着テープは試験手順の全体を通じて周囲温度（すなわち、22 ～ 25 ）及び 50 % の相対湿度に維持される。高温剪断強さを測定するとき、感圧接着テープはプレートに適用された後、炉内で 10 分間、70 に加熱され、試験手順の全体を通じて 70 及び 50 % の相対湿度の炉内に維持される。周囲温度及び高温の両方の剪断強さ試験に用いられた試験手順の内容の概略を以下に記載する。

20

【 0 0 6 7 】

工程 1：幅 12 . 7 mm の感圧接着テープ試験片をステンレス鋼パネルの水平面に適用する。テープ試験片を、4 . 5 ポンド（2 . 1 キログラム）の硬いゴムローラーで 6 回試行して前記のパネルに適用する。テープ試験片の一方の端部を自由にしたまま長さ 12 . 7 mm のテープ試験片がパネルにしっかり接着しているように試験片を適用する。

【 0 0 6 8 】

30

工程 2：ステンレス鋼パネルを、垂直から 2 ° 傾斜してラックに固定し、剥離角度が約 178 ° であるように試験片の自由端をもとの方向へ折り返した。

【 0 0 6 9 】

工程 3：1 キログラムの重りを試験片の自由端に付け、重力下で自由に吊しておく。

【 0 0 7 0 】

工程 4：試験片がパネルから完全に分離するのに必要とされる時間を分単位で記録し、剪断強さとして記録する。試料の試験を 10 , 000 分で終えた。第 2 の試料は、10 , 000 分より短い剪断強さを有する選択された試料についてだけ試験した。多数の試料を試験したとき、両方の試験の結果を記録する。

【 0 0 7 1 】

40

工程 5：不良のモードを凝集性または接着性として観察する。実質的に接着性が鋼試験パネル上で観察されなかった接着不良を示す全ての試料は、「ポップオフ（pop-off）」不良であると称され、「po」と印をつける。全ての印がない試料は、観察された不良がなく試験が 10 , 000 分で終わらなければ、凝集破壊モードを示した。

【 0 0 7 2 】

転化率

試験される接着剤シロップを基材上に塗布し、照射する。次に、重合した接着剤層を剥離ライナーで覆い、試験されるまで密封したプラスチックの袋内に置く。6 . 5 cm² の試料を前記の照射された基材から打ち抜き、剥離ライナーを取り除き、廃棄した。無被覆の試料を秤量し（試料 W_{t Before}）、100 で 2 時間、炉内に置き、次いで再び秤

50

量した（試料 $W_{t \text{ After}}$ ）。塗被されていない基材の 6.5 cm^2 試料もまた打ち抜き、秤量する（基材 $W_{t \text{ }}$ ）。転化率のパーセント（% $Conv$ ）を下に提供した式に従って計算する。記録した値は、1回の測定についてであり、推定誤差は98%より大きい転化率の%については $\pm 0.5\%$ であり、50%より小さい転化率の%については $\pm 10\%$ まで増大する。

$\% Conv = (\text{試料 } W_{t \text{ After}} - \text{基材 } W_{t \text{ }}) (100) / (\text{試料 } W_{t \text{ Before}} - \text{基材 } W_{t \text{ }})$

【0073】

ゲル含有量

試験されるポリマーの周知の重量（初期重量）を酢酸エチルを過剰にして水中に沈め、24時間、平衡させ、次に、液体フラクション及びゲル化フラクションに傾瀉した。ゲル化フラクションを60℃で1時間乾燥させ、秤量した（架橋した重量）。ゲル含有量（ゲルの%）を下記の式に従って計算する。記録した値は、1回の測定についてであり、 $\pm 1\%$ の推定標準偏差である。

ゲルの% = (架橋した重量) (100) / (初期重量)

【0074】

用語集

以下の頭字語、略語、及び商品名を実施例全体に用いる。

【0075】

【表1】

10

20

頭文字 または 商品名	説明	
	正式名称	タイプ
AA	アクリル酸	(アクリレートモノマー)
エーロシル R972	エーロシル R972	(デガッサ製の疎水性ヒュームドシリカ増粘剤)
CAB-O-SIL M-5	CAB-O-SIL M-5	(キャボット・コーポレーション製の親水性ヒュームドシリカ増粘剤)
EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	(アルキルアクリレートモノマー)
エルバサイト 2045	n-ブチルメタクリレート	(E.I.デュポンドウヌムール製の増粘剤)
HDODA	1,6-ヘキサンジオールジ アクリレート	(架橋薬剤)
IBnA	イソボルニルアクリレート	(アルキルアクリレートモノマー)
IOA	イソオクチルアクリレート	(アルキルアクリレートモノマー)
アーガキュア 651	2,2 ジメトキシ-2-フェニル アセトフェノン	(チバ・ガイギーから有効の 光開始剤)
LA	ラウリルアクリレート	(アルキルアクリレートモノマー)
OACM	オクチルアクリルアミド	(アクリレートアミンモノマー)
pODA	ポリオクタデシルアクリレート	(増粘剤)
TDA	トリデシルアクリレート	(アルキルアクリレートモノマー)
TMPTA	トリメチロールプロパントリ アクリレート	(架橋剤)
NVP	N-ビニルピロリドン	(ビニルモノマー)

【 0 0 7 6 】

実施例

実験 I

[実施例 1 ~ 1 5]

(O₂ が接着剤の性質に及ぼす効果)

(架橋剤を用いない)

手順

0 . 0 4 p p h の I R G A C U R E 6 5 1 を含有する、9 0 重量 % の I O A 及び 1 0 重量 % の A A の接着剤前駆組成物を、1 5 ワットの G E 蛍光ブラックライトを用いて不活性窒素雰囲気中で部分的に光重合させ、約 1 5 0 0 c p のブルックフィールド粘度を有する塗布可能な接着剤シロップを形成した。

【 0 0 7 7 】

前記のシロップを、ナイフコータで厚さ 3 5 μ m の化学処理されたポリエステル裏材料上

10

20

30

40

50

に 50 または 75 μm の塗布厚さで塗布した。前記の塗被ポリエステル裏材料を、約 15 cm $\times$ 15 cm の正方形の試料に切り分け、氷を満たしたシャトルトレイ上にある銅プレート上で支持した。前記の試料を、照射プロセスを通じて約 1 の温度に維持し、トレイに概して各々の試料のために氷を再び詰めた。前記の塗料を「オープンフェースで」重合させた（すなわち、無被覆フィルム）。

【0078】

各々の冷却した試料を、マサチューセッツ州、ウィルミントンのエネルギーサイエンスインク製の CB - 175 ELECTROCURTAIN の加速電子源の遮蔽副室中に連動ドアのシステムを通して導入した。望ましい低い加工速度を効果的に得るために、CB - 175 は 50 : 1 比のギアボックスで改良された。175 キロボルトの表示加速電位を陰極に適用した。トレイ速度及び電流レベルを制御する電位差計を調節することによって、40 kGy の目標線量及び 5 秒の目標滞留時間が 8 kGy / 秒の線量率で得られた。トレイ速度は、毎秒 1.2 メートル (4 fpm) であった。電流レベルは、0.2 mA の電位差計の設定及び 0.25 mA の表示漏れ電流からなる 0.45 mA であった。線量率は露光の 10 cm の距離について平均の線量に基づいて計算された。

10

【0079】

照射室及び酸素計中にエアブリードバルブを付加することによって、CB - 175 を更に改良した。窒素及び空気の気体混合物を照射室中にポンプで送り込み、前記の気体混合物中の酸素の濃度を、マサチューセッツ州、ウーバンのデルタ F コーポレーション製のデルタ F 酸素計で連続的に測定した。各々の試料のために照射室中にポンプで送り込まれる気体混合物中の酸素の濃度は、表 1 に記録したように 6 ppm ~ 1000 ppm まで変化した。

20

【0080】

各々の照射された試料の剪断強さ、剥離粘着力、転化率及びゲル含有量を上に記載した一般的な手順に従って測定し、記録した。接着剤塗膜の重合した厚さをマイクロメーターで測定した。記録した値を表 1 に記載する。

【0081】

記録した結果

【表 2】

表 1

[架橋剤を用いない]

実施例 番号	酸素 (ppm)	重合した 厚さ (ミクロン)	転化率 (重量%)	ゲル (重量%)	剥離粘着力 (N/dm)[オンス /0.5 インチ]	剪断 第1/第2の 試料 (分)
1	6	53	97.9	70	68.8 [31.4]	916/1700 po
2	24-50	48	98.1	70	76.9 [35.1]	1,725/7,451 po
3	40-50	43	98.3	68	78.0 [35.6]	4,620 po/10,000+
4	63-70	47	97.4	67	86.5 [39.5]	10,000+
5	83-90	43	99.0	72	78.4 [35.8]	10,000+
6	103-110	41	91.6	58	82.1 [37.5]	10,000+
7	120-136	55	96.3	68	82.3 [37.6]	10,000+
8	138-151	43	97.1	69	78.8 [36.0]	10,000+
9	160-180	41	97.5	67	85.6 [39.1]	1,358 po/10,000+
10	175-194	35	88.5	53	83.7 [38.2]	10,000+
11	196-216	47	93.3	62	82.3 [37.6]	10,000+
12	300-310	41	93.7	61	79.9 [36.5]	10,000+
13	380-420	35	94.5	63	85.6 [39.1]	696 po/10,000+
14	500-540	35	94.3	61	87.4 [39.9]	871 po/10,000+
15	1000	33	89.4	56	76.2 [34.8]	10,000+

【 0 0 8 2 】

結論

表 1 にみられるように、電子ビーム重合の間の雰囲気中の酸素の濃度は、得られたポリマーの接着剤の性質に影響を及ぼすことがある。試験された特定の I O A / A A 接着剤シロップに対して、高い剥離強さ、高い剪断強さ及び高い転化率が、約 5 0 p p m より高い酸素濃度において観察された。酸素濃度が約 5 0 ~ 1 8 0 p p m の間の範囲に制御されるとき、重合した感圧接着剤は概して、9 7 重量%より大きい転化率を有し、7 8 N / d m [3 5 オンス / 0 . 5 インチ] より大きい剥離粘着力及び 1 0 , 0 0 0 分より長い剪断強さを示した。

【 0 0 8 3 】

実験 I I

[実施例 1 6 ~ 3 0]

(O ₂ が接着剤の性質に及ぼす効果)

(架橋剤を用いる)

手順

前記の感圧接着剤を実験 I に記載した手順に従って作製したが、ただし、0 . 3 p p h の H D O D A を前記の部分重合したシロップに加え、その組成物を、照射される前に約 1 時間、振とうした。次に、H D O D A 含有シロップを実験 I に記載したように塗布し、サンプル抽出し、照射し、試験し、記録した結果を表 2 に記載した。

【 0 0 8 4 】

記録した結果

【表 3】

表 2

[架橋剤を用いる]

実施例 番号	酸素 (ppm)	重合した 厚さ (ミクロン)	転化率 (重量%)	ゲル (重量%)	剥離粘着力 (N/dm)[オンス /0.5 インチ]	剪断 第1/第2の 試料(分)
16	6	47	99.3	92	66.6 [30.4]	1,220/6,896 po
17	20-30	39	98.8	93	72.1 [32.9]	10,000+
18	40-50	51	97.4	90	69.4 [31.7]	10,000+
19	63-70	51	98.6	91	71.0 [32.4]	10,000+
20	83-90	45	98.0	91	70.7 [32.3]	10,000+
21	103-110	41	92.8	85	78.8 [36.0]	10,000+
22	120-136	51	98.3	92	75.6 [34.5]	3,335 po/10,000+
23	138-151	43	98.1	91	76.2 [34.8]	10,000+
24	160-180	49	98.6	92	76.2 [34.8]	10,000+
25	175-194	45	96.3	90	81.0 [37.0]	10,000+
26	196-216	41	98.6	91	82.8 [37.8]	10,000+
27	300-310	39	91.9	83	79.0 [36.1]	10,000+
28	380-420	41	91.9	82	77.5 [35.4]	10,000+
29	500-540	31	92.4	82	73.6 [33.6]	10,000+
30	1000	39	90.2	80	78.6 [35.9]	10,000+

【 0 0 8 5 】

結論

表 1 及び 2 にみられるように、架橋剤の混入は、均合のとれた接着剤の性質が観察された酸素濃度の範囲を広げる以外にも、酸素濃度が、得られたポリマーの接着剤の性質に及ぼす一般的な効果を実質的に変化させずにゲルの%を著しく増大させることができる。試験した特定の I O A / A A 接着剤シロップ及び用いた H D O D A 架橋剤に対して、均合のとれた接着剤の性質が約 2 0 ~ 2 2 0 p p m の酸素濃度において観察された。酸素濃度がその範囲に制御されるとき、重合した感圧接着剤は概して、9 7 重量%より大きい転化率を有し、7 4 N / d m [3 4 オンス / 0 . 5 インチ] より大きい剥離粘着力及び 7 5 0 0 分より長い剪断強さを示した。何れかの理論に限定することを意図するものではないが、この範囲内の測定された接着剤の性質のばらつきは、塗布と重合との間の時間が延長されたそれらの実施例のための A A モノマーの選択された蒸発、記録されなかった変数に帰因すると考えられる。

【 0 0 8 6 】

実験 I I I

[実施例 3 1 ~ 9 0]

(線量、線量率及び温度が残留含有量に及ぼす効果)

(架橋剤を用いる)

手順

感圧接着剤シロップを、実験 I I に記載した方法に従って作製し、塗布した。次に、塗被試料を、表 3 に記載した酸素濃度、コンベヤ速度、滞留時間、全線量、線量率、及び接着剤シロップの温度で窒素 / 酸素雰囲気下で照射した。接着剤シロップ中のモノマーの転化率を、本明細書に記載した一般的な手順に従って試験した。記録した値を、表 3 a に記載する。選択された試料について剪断強さ、剥離粘着力及びゲル含有量を、本明細書に記載した一般的な手順に従って測定し、記載した。記録した値を、表 3 b に記載する。

【 0 0 8 7 】
記録した結果
【表 4】

表 3 a
[加工パラメーター、転化率の%及び接着剤層の厚さ]

実施例 番号	加工パラメーター					転化率の%				接着剤層 厚さ (μm)
	酸素 (ppm)	コンベヤ 速度 (mpm) [fpm]	線量 率 (kGy/秒)	滞留 時間 (秒)	線量 (kGy)	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴	
31	6	0.61 [2]	1	10	10	74.8	---	---	---	34.3
32	6	0.61 [2]	1	10	10	---	64.1	---	---	22.1
33	6	0.61 [2]	1	10	10	---	---	72.6	---	12.5
34	6	0.61 [2]	1	10	10	---	---	---	64.7	20.3
35	6	0.61 [2]	2	10	20	99.6	---	---	---	27.9
36	6	0.61 [2]	2	10	20	---	93.0	---	---	29.2
37	6	0.61 [2]	2	10	20	---	---	81.0	---	20.3
38	6	0.61 [2]	2	10	20	---	---	---	80.1	19.1
39	6	0.61 [2]	3	10	30	100	---	---	---	29.2
40	6	0.61 [2]	3	10	30	---	98.8	---	---	34.3
41	6	0.61 [2]	3	10	30	---	---	92.2	---	20.3
42	6	0.61 [2]	3	10	30	---	---	---	84.9	17.8
43	6	0.61 [2]	4	10	40	100	---	---	---	25.0
44	6	0.61 [2]	4	10	40	---	98.8	---	---	35.6
45	6	0.61 [2]	4	10	40	---	---	91.0	---	20.3
46	6	0.61 [2]	4	10	40	---	---	---	88.7	34.3
47	6	1.2 [4]	2	5	10	53.8	---	---	---	12.5
48	6	1.2 [4]	2	5	10	---	58.7	---	---	25.4
49	6	1.2 [4]	2	5	10	---	---	54.4	---	16.5
50	6	1.2 [4]	2	5	10	---	---	---	56.0	14.0
51	6	1.2 [4]	4	5	20	89.5	---	---	---	22.1
52	6	1.2 [4]	4	5	20	---	68.3	---	---	22.1

【表 5】

10

20

30

40

[加工パラメーター、転化率の%及び接着剤層の厚さ]

実施例 番号	加工パラメーター					転化率の%				接着剤層 厚さ (μm)
	酸素 (ppm)	コンベヤ 速度 (m/min) [fpm]	線量率 ($\text{kGy}/\text{秒}$)	滞留時間 (秒)	線量 (kGy)	-78°C^1	1°C^2	23°C^3	42°C^4	
53	6	1.2 [4]	4	5	20	---	---	72.2	---	24.1
54	6	1.2 [4]	4	5	20	---	---	---	65.6	15.2
55	6	1.2 [4]	6	5	30	90.9	---	---	---	26.7
56	6	1.2 [4]	6	5	30	---	92.3	---	---	25
57	6	1.2 [4]	6	5	30	---	---	80.1	---	25.4
58	6	1.2 [4]	6	5	30	---	---	---	73.9	21.6
59	6	1.2 [4]	8	5	40	100	---	---	---	24.1
60	6	1.2 [4]	8	5	40	---	98.2	---	---	34.3
61	6	1.2 [4]	8	5	40	---	---	86.1	---	21.6
62	6	1.2 [4]	8	5	40	---	---	---	79.8	20.3
63	6	1.2 [4]	10	5	50	100	---	---	---	31.8
64	6	1.2 [4]	10	5	50	---	98.9	---	---	36.8
65	6	1.2 [4]	10	5	50	---	---	91.8	---	21.6
66	6	1.2 [4]	10	5	50	---	---	---	84.1	15.2
67	50	0.6 [2]	1	10	10	54.9	---	---	---	---
68	50	0.6 [2]	1	10	10	---	47.2	---	---	---
69	50	0.6 [2]	1	10	10	---	---	---	---	---
70	50	0.6 [2]	1	10	10	---	---	---	---	---
71	50	0.6 [2]	2	10	20	96.1	---	---	---	---
72	50	0.6 [2]	2	10	20	---	91.2	---	---	---
73	50	0.6 [2]	2	10	20	---	---	---	---	---
74	50	0.6 [2]	2	10	20	---	---	---	---	---
75	50	0.6 [2]	3	10	30	98.2	---	---	---	---

【 0 0 8 8 】
【 表 7 】

【加工パラメーター、転化率の%及び接着剤層の厚さ】

実施例 番号	加工パラメーター					転化率の%			接着剤層 厚さ (μm)
	酸素 (ppm)	コンベヤ 速度 (mpm) [fpm]	線量 率 (kGy/秒)	滞留 時間 (秒)	線量 (kGy)	接着剤シロップの温度 -78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴
76	50	0.6 [2]	3	10	30	---	97.4	---	---
77	50	0.6 [2]	3	10	30	---	---	---	---
78	50	0.6 [2]	3	10	30	---	---	---	---
79	50	1.2 [4]	4	5	20	84.4	---	---	---
80	50	1.2 [4]	4	5	20	---	44.1	---	---
81	50	1.2 [4]	4	5	20	---	---	---	---
82	50	1.2 [4]	4	5	20	---	---	---	---
83	50	1.2 [4]	6	5	30	91.6	---	---	---
84	50	1.2 [4]	6	5	30	---	81.7	---	---
85	50	1.2 [4]	6	5	30	---	---	---	---
86	50	1.2 [4]	6	5	30	---	---	---	---
87	50	1.2 [4]	8	5	40	97.7	---	---	---
88	50	1.2 [4]	8	5	40	---	96.3	---	---
89	50	1.2 [4]	8	5	40	---	---	---	---
90	50	1.2 [4]	8	5	40	---	---	---	---

¹ ドライアイスで冷却した。

² 氷で冷却した。

³ 平均開始温度が約 23℃である断熱条件下で照射した。

⁴ 試料を、約 42℃に予備加熱したアルミニウムブロック上に置いた。

【表 8】

実施例 番号	ゲルのパーセント モノマーの温度					[ゲルの %、剥離粘着力及び剪断強さ]					剪断強さ モノマーの温度 第 1 / 第 2 の試料 (分)				
	モノマーの温度					モノマーの温度					モノマーの温度				
	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴	(N/dm) / [オンス/0.5 インチ]	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴	-78℃ ¹	1℃ ²
31	69.83	---	---	---	---	58.7 [26.8]	---	---	---	---	---	519 po/ 10,000+	---	---	---
32	---	61.22	---	---	---	---	73.4 [33.5]	---	---	---	10,000+	---	---	---	---
33	---	---	64.95	---	---	---	---	66.4 [30.3]	---	---	---	85/ 160 po	---	---	---
34	---	---	---	56.96	---	---	---	---	49.3 [22.5]	---	---	---	21/ 39 po	---	---
35	93.71	---	---	---	---	58.5 [26.7]	---	---	---	3,557/ 3,596po	---	---	---	---	---
36	---	88.82	---	---	---	---	59.6 [27.2]	---	---	---	10,000+	---	---	---	---
37	---	---	74.03	---	---	---	---	57.8 [26.4]	---	---	---	33/ 2,507po	---	---	---
38	---	---	---	72.45	---	---	---	---	48.2 [22.0]	---	---	---	25/ 210 po	---	---
39	92.56	---	---	---	---	51.5 [23.5]	---	---	---	1,555/ 5,971po	---	---	---	---	---
40	---	94.07	---	---	---	---	81.0 [37.0]	---	---	---	340/ 1,887po	---	---	---	---
41	---	---	85.28	---	---	---	---	55.2 [25.2]	---	---	---	57/ 64 po	---	---	---

10

20

30

40

【表 9】

実施例 番号	ゲルのパーセント モノマーの温度				[ゲルの%、剥離粘着力及び剪断強さ]				剪断強さ モノマーの温度 第 1 / 第 2 の試料 (分)			
					モノマーの温度 (N/dm) / [オンス/0.5 インチ]							
	-78 °C ¹	1 °C ²	23 °C ³	42 °C ⁴	-78 °C ¹	1 °C ²	23 °C ³	42 °C ⁴	-78 °C ¹	1 °C ²	23 °C ³	42 °C ⁴
42	---	---	---	77.48	---	---	---	49.1 [22.4]	---	---	---	48/ 63 po
43	92.01	---	---	---	44.0 [20.1]	---	---	---	---	---	---	---
44	---	91.36	---	---	---	80.8 [36.9]	---	---	45/ 335 po	10,000+	---	---
45	---	---	83.01	---	---	---	51.5 [23.5]	---	---	---	681/ 847 po	---
46	---	---	---	80.82	---	---	---	41.8 [19.1]	---	---	---	22/ 26 po
47	50.01	---	---	---	59.3 [27.1]	---	---	---	10,000+	---	---	---
48	---	46.46	---	---	---	74.2 [33.9]	---	---	---	10,000+	---	---
49	---	---	44.41	---	---	---	66.8 [30.5]	---	---	---	10,000+	---
50	---	---	---	43.70	---	---	---	68.1 [31.1]	---	---	---	37/ 41 po
51	79.45	---	---	---	59.1 [27.0]	---	---	---	10,000+	---	---	---
52	---	58.10	---	---	---	70.5 [32.2]	---	---	---	10,000+	---	---
53	---	---	61.45	---	---	---	72.3 [33.0]	---	---	---	1,425/ 3,965 po	---

10

20

30

40

【表 10】

実施例 番号	ゲルのパーセント モノマーの温度					[ゲルの %、剥離粘着力及び剪断強さ]					剪断強さ モノマーの温度 第 1 / 第 2 の試料 (分)					
	(N/dm) / [オンス/0.5 インチ]					モノマーの温度					モノマーの温度					
	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴
54	---	---	---	55.33	---	---	---	53.2 [24.3]	---	---	---	---	---	---	---	32/ 34 po
55	86.52	---	---	---	53.4 [24.4]	---	---	---	339/ 10,000+	---	---	---	---	---	---	---
56	---	83.88	---	---	---	69.2 [31.6]	---	---	---	10,000+	---	---	---	---	---	---
57	---	---	68.55	---	---	---	72.2 [33.0]	---	---	---	1,489/ 1,919po	---	---	---	---	---
58	---	---	---	61.51	---	---	---	50.6 [23.1]	---	---	---	23/ 26	---	---	---	---
59	89.89	---	---	---	56.1 [25.6]	---	---	---	1,073/ 1,864po	---	---	---	---	---	---	---
60	---	90.24	---	---	---	66.1 [30.2]	---	---	---	---	3,527/ 5,712po	---	---	---	---	---
61	---	---	72.50	---	---	---	61.3 [28.0]	---	---	---	688/ 1,546po	---	---	---	---	---
62	---	---	---	67.81	---	---	---	58.0 [26.5]	---	---	---	28/ 31 po	---	---	---	---
63	89.49	---	---	---	55.8 [25.5]	---	---	---	1,301/ 1,494	---	---	---	---	---	---	---
64	---	91.11	---	---	---	63.9 [29.2]	---	---	---	---	3,845/ 3,954po	---	---	---	---	---
65	---	---	82.61	---	---	---	53.2 [24.3]	---	---	---	244/ 616 po	---	---	---	---	---

10

20

30

40

実施例 番号	ゲルのパーセント モノマーの温度				[ゲルの%、剥離粘着力及び剪断強さ]				剪断強さ モノマーの温度 第1/第2の試料(分)			
					剥離粘着力 モノマーの温度 (N/dm)/[オンス/0.5インチ]							
	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴	-78℃ ¹	1℃ ²	23℃ ³	42℃ ⁴
66	---	---	---	69.00	---	---	---	45.8 [20.9]	---	---	---	52/ 76 po

¹ ドライアイスで冷却した。

² 水で冷却した。

³ 平均開始温度が約23℃である断熱条件下で照射した。

⁴ 試料を、約42℃に予備加熱したアルミニウムブロック上に置いた。

【0089】

結論

表3aにみられるように、転化率は、電子ビーム重合の間に接着剤シロップの温度によって影響を及ぼされることがある。線量がモノマーからポリマーへの実質的な転化をもたらすのに不十分であったとき、接着剤シロップの温度は、転化の程度に限定された効果を有

10

20

30

40

50

した。しかしながら、モノマーからポリマーへの実質的に完全な転化をもたらすのに十分な線量において、温度の効果はより顕著になり、より低い温度がより高いレベルの転化率をもたらした。線量率が増大するとき、より高い線量が高い転化率を維持するために必要とされたことも更に指摘される。

【 0 0 9 0 】

表 3 b にみられるように、感圧接着剤のゲル含有量は、電子ビーム重合の間の接着剤シロップの温度によって影響を及ぼされることがあり、ゲル含有量は概して重合温度が低下するときに増大する。同様に、剪断強さは、電子ビーム重合の間の接着剤シロップの温度によって影響を及ぼされることがあり、剪断強さは概して - 7 8 ~ 2 3 の重合温度に最適化される。温度は、感圧接着剤の剥離粘着力にほとんど効果を有さないことがわかり、適度な減少が概して - 7 8 の極重合温度で観察された。

10

【 0 0 9 1 】

実験 I V

[実施例 9 1 ~ 1 1 6]

(線量及び線量率が接着剤の性質に及ぼす効果)

(架橋剤を用いる)

手順

感圧接着剤を実験 I I に記載した方法に従って作製したが、ただし、0 . 2 p p h の T M P T A を 0 . 3 p p h の H D O D A の代わりに、予備重合した増粘シロップに加えた。次に、前記の接着剤シロップを、表 4 に記載した厚さで基材上に塗布し、同様に表 4 に記載した滞留時間、線量率、全線量及び接着剤シロップ温度で照射室内の 4 0 ~ 7 0 p p m の酸素濃度を有する窒素 / 酸素雰囲気下で照射した。重合した感圧接着剤試料の剥離粘着力及び剪断強さの接着剤の性質を、本明細書に記載した一般的な手順に従って試験し、記録した。

20

【 0 0 9 2 】

重合は、0 . 1 2 5 ~ 2 9 k G y / 秒の範囲の線量率を用いて約 1 ~ 1 6 0 秒の滞留時間及び 5 ~ 8 0 k G y の範囲の全線量で行われた。

【 0 0 9 3 】

滞留時間、全線量及び線量率の関係は以下の通りである。

【 0 0 9 4 】

30

式 1 :

$$\text{全線量 (k G y)} = (\text{線量率 (k G y / 秒)}) * ((\text{滞留時間 (秒)}))$$

【 0 0 9 5 】

縦方向のウェブ平面上の既知の長さの照射領域で電子ビームのウインドウ下、周知の速度で試料を搬送することによって試料の照射が行われるとき、次いで、滞留時間を以下に記載した一般式を用いて計算することができる。

【 0 0 9 6 】

式 2 :

$$\text{滞留時間 (秒)} = (\text{照射領域の長さ (c m)}) / (\text{コンベヤ速度 (c m / 秒)})$$

【 0 0 9 7 】

40

0 . 1 2 5 ~ 1 k G y / 秒の線量率を達成するために、試料を電子ビームのウインドウ下に固定したままにし、約 1 7 5 キロボルトの高圧電位が端末に印可されたとき生成した低漏れ電流の結果として得られた電子ビームエネルギーのその線量を送った。少しずつ付加的な電流を漏れ電流に供給し、露光の時間を調整することによって、線量率は 0 . 1 2 5 ~ 1 k G y / 秒の間で変化した。ビーム経路の配置が、照射された試料がその試料の幅全体にわたって線量の分布を有するという結果をもたらし、幅 2 . 5 c m の中心部分が目標を定めた線量を受容した。この中心部分を試料の残部から分離し、接着剤の性質について試験した。約 3 k G y / 秒 ~ 約 7 k G y / 秒の線量率が実験 I のように得られた。約 1 5 k G y / 秒 ~ 約 2 9 k G y / 秒の線量率が、目標を定めた線量を達成するのに必要なだけウェブ速度及び電流レベルを調節して連続移動ウェブ上で達成された。

50

【 0 0 9 8 】

記録した結果

【表 1 1】

表 4

[架橋剤を用いる]

実施例 番号	温度 (°C)	滞留 時間 (秒)	線量 率 (kGy/秒)	線量 (kGy)	厚さ (ミクロン)	剥離粘着力 (N/dm) [オンス/0.5 インチ]	剪断 第 1 /第 2 の 試料 (分)
91	1 ²	160	0.125	20	55	77.3 [35.3]	10,000+
92	1 ²	80	0.25	20	51	73.4 [33.5]	10,000+
93	1 ²	160	0.25	40	73	80.6 [36.8]	10,000+
94	1 ²	20	0.25	5	37	44.9 [20.5]	1050/1512 po
95	23 ³	20	0.25	5	33	59.3 [27.1]	196/254
96	1 ²	20	1	20	43	45.3 [20.7]	6778 po
97	23 ³	20	1	20	55	53.0 [24.2]	112/156
98	1 ²	7.5	2.7	20	67	74.7 [34.1]	10,000+
99	1 ²	15	2.7	40	63	65.9 [30.1]	10,000+
100	1 ²	22.5	2.7	60	63	71.4 [32.6]	10,000+
101	1 ²	20	3	60	53	60.7 [27.7]	10,000+
102	23 ³	20	3	60	45	52.3 [23.9]	10,000+
103	1 ²	20	4	80	53	51.7 [23.6]	10,000+
104	23 ³	20	4	80	57	51.7 [23.6]	10,000+
105	1 ²	2.8	7	20	59	71.8 [32.8]	10,000+
106	1 ²	5.7	7	40	146	68.8 [31.4]	10,000+
107	1 ²	8.6	7	60	128	56.7 [25.9]	2000
108	1 ²	11.4	7	80	108	54.8 [25.0]	10,000+
109	23 ³	2.8	7	20	59	67.2 [30.7]	10,000+
110	23 ³	5.7	7	40	85	59.8 [27.3]	1250
111	23 ³	8.6	7	60	30	55.2 [25.2]	600
112	23 ³	11.4	7	80	98	42.9 [19.6]	120
113	23 ³	2.8	7	20	39	55.8 [25.5]	1070
114	23 ³	5.7	7	40	39	64.6 [29.5]	6290
115	23 ³	2.67	15	40	39	56.7 [25.9]	672
116	23 ³	1.4	29	40	27	51.0 [23.3]	222

¹ ドライアイスで冷却した。² 氷で冷却した。³ 比較例：平均開始温度が約 23 °C である断熱条件下で照射した。

【 0 0 9 9 】

結論

表 4 にみられるように、C₈-₁₃ アルキルアクリレート接着剤シロップを重合させるために用いた線量率及び線量は、重合したアクリレート感圧接着剤の接着剤の性質に著しく影響を及ぼすことがある。すぐれた剥離粘着力及び剪断を有するアクリレート感圧接着剤は、接着剤シロップの温度が周囲温度より低い温度に冷却されるとき広範囲の低線量率及び低線量にわたり製造され得る。より高い線量率において、接着剤シロップの温度は、得られた感圧接着剤の接着剤の性質により顕著な効果を有した。試験された特定の接着剤シロップ（すなわち、90重量%のIOA：10重量%のAA）について、線量率が10 kGy/秒より大きいとき剪断強さは急に低下し、より薄い塗料についても、重合が断熱条件下で行われた。

【 0 1 0 0 】

実験 V

10

20

30

40

50

[実施例 1 1 7 ~ 1 7 2]

(滞留時間及び温度が接着剤の性質に及ぼす効果)

(架橋剤を用いる)

手順

感圧接着剤を実験 I V に記載した方法に従って作製した。次に、前記の接着剤シロップを、表 5 に記載した塗布厚さで基材上に塗布し、同様に表 5 に記載した滞留時間、線量率、全線量及び接着剤シロップの温度で照射室内の 4 0 ~ 7 0 p p m の酸素濃度を有する窒素 / 酸素雰囲気下で照射した。重合した感圧接着剤試料の転化率の %、ゲル含有量及び剥離粘着力及び剪断強さの接着剤の性質を、本明細書に記載した一般的な手順に従って試験し、記録した。

10

【 0 1 0 1 】

重合は、2 ~ 3 0 k G y / 秒の範囲の線量率を用いて 2 . 5、3 ¹ / ₃、5 及び 1 0 秒の滞留時間及び 2 5 ~ 7 5 k G y の範囲の全線量で行われた。前記の試料を、所望の全線量を達成するのに必要のように調節した目標を定めた滞留時間、及び電流レベルを達成するようにウェブ速度を選択及び維持して、連続移動ウェブ上で照射した。

【 0 1 0 2 】

記録した結果

【 表 1 2 】

表 5

[残留含有量、ゲルのパーセント、剥離粘着力及び剪断強さ]

実施例番号	加工パラメーター					転化率のパーセント モノマーの温度		ゲルのパーセント モノマーの温度		剥離粘着力 モノマーの温度 (N/dm) [オンス /0.5 インチ]		剪断強さ モノマーの温度 第1/ 第2 の 試料 (分)	
	滞留時間 (秒)	速度 (mm) [ft/分]	線量率 (kGy/秒)	線量 (kGy)	厚さ (μm)	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²
117	10	0.61 [2]	2.67	26.7	33	97.62	---	93.20	---	59.3 [27.1]	---	10,000+	---
118	10	0.61 [2]	2.67	26.7	33	---	98.32	---	95.39	---	65.3 [29.8]	---	10,000+
119	10	0.61 [2]	2.93	29.3	30.5	96.32	---	90.87	---	43.1 [19.7]	---	414/ 4,860 po	---
120	10	0.61 [2]	2.93	29.3	30.5	---	98.29	---	94.68	---	60.9 [27.8]	---	10,000+
121	10	0.61 [2]	3.67	36.7	27.9	98.03	---	90.78	---	61.8 [28.2]	---	10,000+	---
122	10	0.61 [2]	3.67	36.7	27.9	---	98.21	---	94.41	---	64.6 [29.5]	---	10,000+
123	10	0.61 [2]	3.82	38.2	43.2	98.8	---	93.77	---	66.6 [30.4]	---	1,018/ 4,554 po	---
124	10	0.61 [2]	3.82	38.2	43.2	---	98.93	---	94.51	---	67.7 [30.9]	---	10,000+
125	10	0.61 [2]	5.04	50.4	30.5	97.71	---	93.31	---	55.4 [25.3]	---	440/ 224 po	---
126	10	0.61 [2]	5.04	50.4	30.5	---	99.22	---	95.05	---	71.2 [32.5]	---	10,000+

【表 13】

10

20

30

40

表 5

[残留含有量、ゲルのパーセント、剥離粘着力及び剪断強さ]

実施例番号	加工パラメーター						転化率の パーセント モノマーの温度		ゲルの パーセント モノマーの 温度		剥離粘着力 モノマーの温度 (N/dm) [オンス /0.5 インチ]		剪断 強さ モノマーの温度 第 1 / 第 2 の 試料 (分)	
	滞留 時間 (秒)	速度 (mpm) [ft/分]	線量 率 (kGy/秒)	線量 (kGy)	厚さ (μ m)		-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²
127	10	0.61 [2]	5.25	52.5	40.6		98.5	---	91.32	---	53.0 [24.2]	---	2,934/ 762 po	---
128	10	0.61 [2]	5.25	52.5	40.6		---	99.27	---	96.04	---	74.7 [34.1]	---	10,000+
129	10	0.61 [2]	6.34	63.4	35.6		98.53	---	91.91	---	52.6 [24.0]	---	28/ 164 po	---
130	10	0.61 [2]	6.34	63.4	35.6		---	99.37	---	95.07	---	73.4 [33.5]	---	10,000+
131	10	0.61 [2]	7.51	75.1	27.9		98.01	---	91.99	---	46.6 [21.3]	---	1,605/ 2,367 po	---
132	10	0.61 [2]	7.51	75.1	27.9		---	98.88	---	94.90	---	55.8 [25.5]	---	4,138~ 490
133	5	1.2 [4]	5.16	25.8	25.4		96.52	---	91.37	---	56.7 [25.9]	---	10,000+	---
134	5	1.2 [4]	5.16	25.8	25.4		---	85.36	---	79.81	---	68.3 [31.2]	---	10,000+
135	5	1.2 [4]	5.18	25.9	23.6		95.14	---	88.96	---	54.8 [25.0]	---	10,000+	---
136	5	1.2 [4]	5.18	25.9	23.6		---	87.60	---	81.43	---	62.6 [28.6]	---	10,000+
137	5	1.2 [4]	6.22	31.1	24.9		97.30	---	90.82	---	60.9 [27.8]	---	10,000+	---

【 例 1 4 】

10

20

30

40

表 5

[残留含有量、ゲルのパーセント、剥離粘着力及び剪断強さ]

実施 例 番 号	加工パラメーター					転化率の パーセント モノマーの温度		ゲルの パーセント モノマーの 温度		剥離粘着力 モノマーの温度 (N/dm) [オンス /0.5 インチ]		剪断 強さ モノマーの温度 第 1 / 第 2 の 試料 (分)	
	滞留 時間 (秒)	速度 (mm) [ft / 分]	線量 率 (kGy / 秒)	線量 (kGy)	厚さ (μ m)	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²
138	5	1.2 [4]	6.22	31.1	24.9	---	95.61	---	90.33	---	74.2 [33.9]	---	10,000+
139	5	1.2 [4]	7.50	37.5	23.1	98.06	---	91.22	---	55.8 [25.5]	---	65/ 1,122 po	---
140	5	1.2 [4]	7.50	37.5	23.1	---	98.65	---	93.15	---	64.6 [29.5]	---	10,000+
141	5	1.2 [4]	7.96	39.8	33.0	98.73	---	89.76	---	55.6 [25.4]	---	10,000+	---
142	5	1.2 [4]	7.96	39.8	33.0	---	98.63	---	92.17	---	73.1 [33.4]	---	10,000+
143	5	1.2 [4]	9.72	48.6	35.6	98.59	---	89.55	---	54.8 [25.0]	---	452/3,51 5 po	---
144	5	1.2 [4]	9.72	48.6	35.6	---	98.54	---	92.10	---	70.5 [32.2]	---	10,000+
145	5	1.2 [4]	12.08	60.4	33.0	98.32	---	87.95	---	55.6 [25.4]	---	257/ 263 po	---
146	5	1.2 [4]	12.08	60.4	33.0	---	98.55	---	91.22	---	59.6 [27.2]	---	10,000+
147	5	1.2 [4]	13.96	69.8	27.9	98.46	---	89.62	---	53.4 [24.4]	---	362/ 253 po	---
148	5	1.2 [4]	13.96	69.8	27.9	---	99.04	---	92.94	---	63.3 [28.9]	---	10,000+

【 例 1 5 】

10

20

30

40

表 5

[残留含有量、ゲルのパーセント、剥離粘着力及び剪断強さ]

実施 例 番 号	加工パラメーター					転化率の パーセント モノマーの温度		ゲルの パーセント モノマーの 温度		剥離粘着力 モノマーの温度 (N/dm) [オンス /0.5 インチ]		剪断強さ モノマーの温度 第 1 / 第 2 の 試料 (分)	
	滞留 時間 (秒)	速度 (mm) [ft/分]	線量 率 (kGy/秒)	線量 (kGy)	厚さ (μm)	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²
149	3.33	1.8 [6]	9.06	30.2	22.1	94.12	---	88.07	---	53.2 [24.3]	---	4,032/ 38 po	---
150	3.33	1.8 [6]	9.06	30.2	22.1	---	83.03	---	75.92	---	77.5 [35.4]	---	10,000+
151	3.33	1.8 [6]	11.22	37.4	24.9	97.85	---	89.18	---	36.1 [16.5]	---	3,441/ 59 po	---
152	3.33	1.8 [6]	11.22	37.4	24.9	---	93.11	---	86.63	---	75.7 [34.3]	---	10,000+
153	3.33	1.8 [6]	12.18	40.6	33.0	95.58	---	87.74	---	53.9 [24.6]	---	10,000+	---
154	3.33	1.8 [6]	12.18	40.6	33.0	---	92.01	---	83.97	---	67.5 [30.8]	---	10,000+
155	3.33	1.8 [6]	14.94	49.8	30.5	98.20	---	89.62	---	55.8 [25.5]	---	10,000+	---
156	3.33	1.8 [6]	14.94	49.8	30.5	---	96.30	---	88.64	---	67.9 [31.0]	---	10,000+
157	3.33	1.8 [6]	17.46	58.2	33.0	98.94	---	89.22	---	55.6 [25.4]	---	8,336/ 297 po	---
158	3.33	1.8 [6]	17.46	58.2	33.0	---	98.96	---	89.12	---	66.8 [30.5]	---	10,000+
159	3.33	1.8 [6]	20.34	67.8	33.0	98.17	---	88.55	---	49.9 [22.8]	---	296/ 258 po	---

【表 16】

10

20

30

40

表 5

[残留含有量、ゲルのパーセント、剥離粘着力及び剪断強さ]

実施 例 番 号	加工パラメーター						転化率の パーセント モノマーの温度		ゲルの パーセント モノマーの 温度		剥離粘着力 モノマーの温度 (N/dm) [オンス /0.5 インチ]		剪断 強さ モノマーの温度 第 1 / 第 2 の 試料 (分)	
	滞留 時間 (秒)	速度 (mm/分) [ft/分]	線量 率 (kGy/秒)	線量 (kGy)	厚さ (μ m)		-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²	-78℃ ¹	0℃ ²
160	3.33	1.8 [6]	20.34	67.8	33.0		---	98.55	---	88.73	---	58.0 [26.5]	---	869/ 94 po
161	2.5	2.4 [8]	12.92	32.3	20.1		88.64	---	81.27	---	51.0 [23.3]	---	10,000+	---
162	2.5	2.4 [8]	12.92	32.3	20.1		---	70.00	---	60.19	---	67.5 [30.8]	---	10,000+
163	2.5	2.4 [8]	16.08	40.2	25.4		87.53	---	79.17	---	40.5 [18.5] s, x	---	6,247/ 1,666 po	---
164	2.5	2.4 [8]	16.08	40.2	25.4		---	86.89	---	77.95	---	41.8 [19.1]	---	1,120/ 855 po
165	2.5	2.4 [8]	17.12	42.8	20.1		94.53	---	86.50	---	70.5 [32.2]	---	10,000+	---
166	2.5	2.4 [8]	17.12	42.8	20.1		---	77.89	---	66.20	---	67.2 [30.7]	---	10,000+
167	2.5	2.4 [8]	20.44	51.1	27.9		91.67	---	83.15	---	32.2 [17.9] s, x	---	587/ 227 po	---
168	2.5	2.4 [8]	20.44	51.1	27.9		---	93.04	---	84.70	---	46.4 [21.2] s, x	---	10,000+

【表 17】

10

20

30

40

表 5

[残留含有量、ゲルのパーセント、剥離粘着力及び剪断強さ]

実施 例 番 号	加工パラメーター				転化率の パーセント モノマーの温度		ゲルの パーセント モノマーの 温度		剥離粘着力 モノマーの温度 (N/dm) [オンス /0.5 インチ]		剪断 強さ モノマーの温度 第 1 / 第 2 の 試料 (分)	
	滞留 時間 (秒)	速度 (mpm) [ft/分]	線量 率 (kGy/秒)	線量 (kGy)	厚さ (μ m)	-78℃ ¹ 0℃ ²	-78℃ ¹ 0℃ ²	-78℃ ¹ 0℃ ²	-78℃ ¹ 0℃ ²	-78℃ ¹ 0℃ ²	-78℃ ¹ 0℃ ²	-78℃ ¹ 0℃ ²
169	2.5	2.4 [8]	23.08	57.7	27.9	98.41	---	88.95	---	32.2 [14.7] S, X	---	58/ 1, 101 po
170	2.5	2.4 [8]	23.08	57.7	27.9	---	97.18	---	88.00	---	42.9 [19.6] S, X	---
171	2.5	2.4 [8]	27.32	68.3	30.5	95.79	---	86.18	---	32.4 [14.8] S, X	---	99/ 13 po
172	2.5	2.4 [8]	27.32	68.3	30.5	---	98.21	---	90.11	---	19.4 8.87]	---

¹ ドライアイスで冷却した。² 氷で冷却した。

【 0 1 0 3 】

結論

表 5 にみられるように、均合のとれた転化率、剥離強さ及び剪断強さの値を有する接着剤を、広範囲の加工パラメータについて得ることができる。均合のとれた接着剤の性質を有

10

20

30

40

50

する接着剤をもたらず加工パラメータの範囲を、架橋剤の使用によって広げることができる。一般的な問題として、試験結果は、均合のとれた接着剤の性質を2.5秒より長い滞留時間で達成することができることを示し、接着剤の性質は滞留時間が2.5秒より短いときに接着剤の性質が低下し始めることを表している。

【0104】

実験VI

[実施例173～196]

(架橋剤のタイプ及び濃度が転化率及び接着剤の性質に及ぼす影響)

手順

感圧接着剤シロップを実験IIに記載した手順に従って作製したが、ただし、表6に記載したように、HDODAまたはTMPTAのいろいろな濃度を、重合したシロップに加えた。次に、前記のシロップを、表6に記載した塗布厚さで基材上に塗布し、同様に表6に記載した滞留時間、線量率、全線量で照射室内の40～70ppmの酸素濃度を有する窒素/酸素雰囲気下で照射した。重合した感圧接着剤試料の転化率の%、剥離粘着力及び剪断強さ及び高温剪断強さの接着剤の性質を、本明細書に記載した一般的な手順に従って試験し、記録した。記録した値を表6に記載する。

【0105】

記録した結果

【表18】

表 6

実施 例番号	架橋剤		加工パラメーター					接着剤の性質			
	タ イ プ	pph	線量 率 (kGy/ 秒)	滯留 時間 (秒)	線量 (kGy)	厚さ (ミク ロン)	転化率 (重量%)	剥離粘着力 (N/dm) [オンス/0.5 インチ]	剪断 第1 / 第2 の 試料 (分)	HT 剪断 第1 / 第2 の 試料 (分)	
173	T	0.1	1	2	2	70	97.8	68.5 [31.3]	10,000+	10,000+	
174	T	0.1	1	4	4	57	98.1	53.7 [24.5]	10,000+	10,000+	
175	T	0.3	1	2	2	57	98.5	58.5 [26.7]	10,000+	10,000+	
176	T	0.3	1	4	4	63	98.3	40.1 [18.3]	10,000+	10,000+	
177	H	0.1	1	2	2	61	99.1	76.7 [35.0]	10,000+	10,000+	
178	H	0.1	1	4	4	70	98.8	71.6 [32.7]	10,000+	10,000+	
179	H	0.3	1	2	2	75	98.7	63.1 [28.8]	10,000+	10,000+	
180	H	0.3	1	4	4	79	99.0	52.3 [23.9]	10,000+	10,000+	
181	T	0.1	3.7	0.54	2	47	68.1	71.4 [32.6]	10,000+	10,000+	
182	T	0.1	3.7	1.08	4	49	99.0	49.9 [22.8]	617/ 6170 po	39 po	
183	T	0.3	3.7	0.54	2	53	90.1	78.2 [35.7]	10,000+	---	
184	T	0.3	3.7	1.08	4	79	99.3	68.3 [31.2]	10,000+	10,000+	
185	H	0.1	3.7	0.54	2	61	91.7	75.1 [34.3]	10,000+	10,000+	
186	H	0.1	3.7	1.08	4	63	99.7	66.1 [30.2]	10,000+	160 po	
187	H	0.3	3.7	0.54	2	59	71.3	72.3 [33.0]	10,000+	10,000+	
188	H	0.3	3.7	1.08	4	63	99.2	52.3 [23.9]	10,000+	---	
189	T	0.1	7.3	0.27	2	35	54.9	53.0 [24.2]	10,000+	79	
190	T	0.1	7.3	0.55	4	65	98.7	58.3 [26.6]	10,000+	10,000+	
191	T	0.1	7.3	0.82	6	43	95.8	43.1 [19.7]	10,000+	10,000+	
192	T	0.1	7.3	1.11	8	51	99.0	48.0 [21.9]	10,000+	10,000+	
193	T	0.3	7.3	0.55	4	39	97.1	49.1 [22.4]	10,000+	10,000+	
194	H	0.1	7.3	0.55	4	43	96.7	58.5 [26.7]	10,000+	10,000+	

【表 19】

10

20

30

40

表 6

実施 例番号	架橋剤		加工パラメーター					接着剤の性質		
	タイ プ	p p h	線量 率 (kGy/ 秒)	滞留 時間 (秒)	線量 (kGy)	厚さ (ミク ロン)	転化率 (重量%)	剥離粘着力 (N/dm) [オンス/0.5 インチ]	剪断 第 1 / 第 2 の 試料 (分)	HT 剪断 第 1 / 第 2 の 試料 (分)
195	H	0.1	7.3	0.82	6	47	98.3	53.9 [24.6]	10,000+	10,000+
196	H	0.3	7.3	0.55	4	55	98.9	55.6 [25.4]	7210/ 7208 p o	10,000+

H=HDODA
T=TMPTA

【 0 1 0 6 】

結論

表 6 にみられるように、HDODA 及び TMPTA の間のように架橋剤のタイプ及び濃度は、得られた感圧接着剤の転化率の % 及び接着剤の性質の適度な変化だけをもたらした。

10
20
30
40
50

【 0 1 0 7 】

実験 V I I

[実施例 1 9 7 - 2 0 6]

(増粘剤のタイプ及び濃度が残留含有量及びゲル含有量に及ぼす効果)

[被覆された]

手順

表 7 に記載された増粘剤のタイプ及び量で増粘された、90 部の I O A 及び 10 部の A A から構成された接着剤シロップを、50 または 75 μ m の塗布厚さでナイフコートで、下塗ポリエステル裏材料上に塗布し、第 2 の下塗ポリエステルフィルムで被覆した。前記のサンドイッチ構造体を、約 15 c m $\times$ 15 c m の正方形の試料に切り分け、銅プレート上
10
で支持した。前記の試料を、1 (氷浴)、23 (断熱)、または 40 (40 に予熱された銅プレート) の温度に照射プロセスの全体にわたり維持した。前記の塗料を、「クローズド - フェースで」(すなわち、ポリエステルフィルムで被覆して) 重合させ、揮発性モノマーの起こり得る蒸発を制限した。

【 0 1 0 8 】

各々の試料を、マサチューセッツ州、ウィルミントンのエネルギーサイエンスインク製の C B - 175 E L E C T R O C U R T A I N の加速電子源の遮蔽副室中に連動ドアのシステムを通して導入した。175 キロボルトの表示加速電位を陰極に適用した。目標滞留時間及び / または全線量を、トレース速度及び電流レベルを制御した電位差計を調節することによって得た。滞留時間を、10 c m の「フットプリント」をベースにして計算した。
20

【 0 1 0 9 】

照射された試料の転化率の % 及びゲル含有量を、本明細書に記載した一般的な手順に従って測定し、記録した。記録した値を表 7 に記載する。

【 0 1 1 0 】

記録した結果

【表 20】

表 7

実施例 番号	接着剤 シロップ					加工パラメーター						転化率 (重量%)	ゲル (重量%)
	モノマー		増粘剤		架橋剤 I	温度 °C	滞留 時間 (秒)	速度 (mm) [ft/分]	線量 率 (kGy/秒)	線量 (kGy)			
	タイプ	重量部	タイプ	重量%									
											pPh		
197	IOA AA	90 10	pODA	4	0.05	0 ²	10	0.61 [2]	6	60	99.7	85.8	
198	IOA AA	90 10	pODA	4	0.05	23 ³	10	0.61 [2]	6	60	96.1	81.6	
199	IOA AA	90 10	pODA	4	0.05	40 ⁴	10	0.61 [2]	6	60	89.9	72.9	
200	IOA AA	90 10	Elvacite	---	0.3	0 ²	10	0.61 [2]	4	40	59.9	14.9	
201	IOA AA	90 10	Elvacite	---	0.3	0 ²	10	0.61 [2]	6	60	82.2	70.4	
202	IOA AA	90 10	Elvacite	----	0.3	23 ³	10	0.61 [2]	6	60	98.0	84.7	
203	IOA AA	90 10	R972	7	0.3	0 ²	10	0.61 [2]	4	40	45.8	41.7	
204	IOA AA	90 10	R972	7	0.3	0 ²	10	0.61 [2]	6	60	97.6	93.6	
205	IOA AA	90 10	R972	7	0.3	23 ³	10	0.61 [2]	6	60	96.7	91.7	
206	IOA AA	90 10	cab-0- sil	0.4	---	0 ²	5	1.2 [4]	8	40	61.2	58.0	

¹HDODA²水で冷却した。³平均開始温度が約 23℃である断熱条件下で照射した。⁴試料を、約 42℃に予備加熱したアルミニウムブロック上に置いた。

【 0 1 1 1 】

結論

表 7 にみられるように、増粘剤を接着剤シロップ中に混入することは、接着剤シロップの電子ビーム重合に対する熱感度に影響を及ぼすことがある。pODA（実施例 197～199）及び R972（実施例 203～205）を混入するそれらの試料は、予備重合した

10

20

30

40

50

シロップで観察された重合に似た、より低い温度で促進された重合を示し続けたのに対し、Elvaciteを混入するそれらの試料（実施例200～202）は高温で促進された重合を示した。蒸発を妨ぐために前記の塗料が被覆されても、高い転化率がより低い加工温度で観察され続けた。

【0112】

実験V I I I

[実施例207～263]

（滞留時間、線量、線量率及び温度がいろいろなアクリレート接着剤シロップの残留含有量及び接着剤の性質に及ぼす効果）

手順

表8に記載したようなモノマー及び架橋剤のタイプ及び濃度を含有する接着剤シロップを、実験I I Iに関して上に記載した手順に従って重合させた。

【0113】

照射された試料の転化率の%及びゲル含有量を、本明細書に記載した一般的な手順に従って測定し、記録した。記録した値を表8に記載する。

【0114】

記録した結果

【表21】

表 8

実施例 番号	接着剤 シロップ		架橋剤	加工パラメーター							転化率 (重量%)	ゲル (重量%)
	モノマー		HDODA	温度 ℃	滞留 時間 (秒)	速度 (mm) [ft/分]	線量 率 (kGy/秒)	線量 (kGy)				
	タイプ	重量部	pH									
207	IOA IBnA	85 15	---	0 ²	10	0.6 [2]	6	60	84.9	35.7		
208	IOA IBnA	85 15	---	23 ³	10	0.6 [2]	6	60	81.8	31.2		
209	IOA IBnA	85 15	---	40 ⁴	10	0.6 [2]	6	60	79.8	27.7		
210	IOA IBnA	85 15	0.1	0 ²	10	0.6 [2]	6	60	96.3	83.7		
211	IOA IBnA	85 15	0.1	23 ³	10	0.6 [2]	6	60	81.9	47.1		
212	IOA IBnA	85 15	0.1	40 ⁴	10	0.6 [2]	6	60	80.7	46.6		
213	IOA NVP	90 10	0.3	0 ²	20	0.31 [1]	3	60	99.0	91.5		
214	IOA NVP	90 10	0.3	23 ³	20	0.31 [1]	3	60	97.8	89.9		
215	IOA NVP	90 10	0.3	40 ⁴	20	0.31 [1]	3	60	97.9	90.2		
216	IOA NVP	90 10	0.3	0 ²	5	1.2 [4]	8	40	74.4	59.8		
217	IOA NVP	90 10	0.3	23 ³	5	1.2 [4]	8	40	79.5	65.8		
218	IOA NVP	90 10	0.3	40 ⁴	5	1.2 [4]	8	40	80.7	66.7		

【表 2 2】

10

20

30

40

表 8

実施例 番号	接着剤 シロップ		架橋剤 HDODA	加工パラメーター							転化率 (重量%)	ゲル (重量%)
	モノマー			温度 ℃	滞留 時間 (秒)	速度 (mpm) [ft/分]	線量 率 (kGy/秒)	線量 (kGy)				
	タイプ	重量部										
219	IOA OACM	90 10	---	0 ²	20	0. 31 [1]	3	60	98. 3	88. 9		
220	IOA OACM	90 10	---	23 ³	20	0. 31 [1]	3	60	96. 7	85. 1		
221	IOA OACM	90 10	---	40 ⁴	20	0. 31 [1]	3	60	96. 3	84. 5		
222	IOA OACM	90 10	---	0 ²	10	0. 61 [2]	6	60	96. 3	81. 7		
223	IOA OACM	90 10	---	0 ²	5	1. 2 [4]	8	40	66. 3	46. 3		
224	IOA OACM	90 10	---	23 ³	5	1. 2 [4]	8	40	68. 7	51. 5		
225	IOA OACM	90 10	---	40 ⁴	5	1. 2 [4]	8	40	70. 1	51. 2		
226	IOA AA	90 10	0. 3	0 ²	10	0. 61 [2]	6	60	99. 3	94. 0		
227	IOA AA	90 10	0. 3	23 ³	10	0. 61 [2]	6	60	97. 6	92. 5		
228	IOA AA	90 10	0. 3	40 ⁴	10	0. 61 [2]	6	60	95. 4	89. 5		
229	IOA AA	90 10	0. 3	0 ²	10	0. 61 [2]	4	40	97. 6	93. 5		
230	IOA AA	90 10	0. 3	23 ³	10	0. 61 [2]	4	40	93. 2	86. 3		
231	IOA AA	90 10	0. 3	40 ⁴	10	0. 61 [2]	4	40	89. 3	82. 8		

【 表 2 3 】

10

20

30

40

表 8

実施例 番号	接着剤 シロップ		架橋剤 HDODA	加工パラメーター						転化率 (重量%)	ゲル (重量%)
	モノマー			温度 °C	滞留 時間 (秒)	速 度 (mm) [ft/分]	線 量 率 (kGy/ 秒)	線 量 (kGy)			
	タイプ	重量部									
232	IOA AA	90 10	0.3	0 ²	10	0.61 [2]	4	40	89.4	91.1	
233	IOA AA	90 10	0.3	23 ³	10	0.61 [2]	4	40	84.8	79.0	
234	IOA AA	90 10	---	0 ²	10	0.61 [2]	4	40	96.9	71.7	
235	IOA AA	90 10	---	23 ³	10	0.61 [2]	4	40	92.6	64.8	
236	IOA AA	90 10	---	40 ⁴	10	0.61 [2]	4	40	86.9	48.6	
237	EHA AA	90 10	0.3	-78 ¹	10	0.61 [2]	4.5	45	99.05	79.4	
238	EHA AA	90 10	0.3	0 ²	10	0.61 [2]	7	70	98.8	84.2	
239	EHA AA	90 10	---	-78 ¹	5	1.2 [4]	8	40	90.2	57.4	
240	EHA AA	90 10	---	0 ²	5	1.2 [4]	8	40	97.6	69.6	
241	EHA AA	90 10	---	23 ³	5	1.2 [4]	8	40	93.4	64.4	
242	EHA AA	90 10	---	0 ²	10	0.61 [2]	6	60	99.2	77.4	
243	EHA AA	90 10	---	23 ³	10	0.61 [2]	6	60	97.9	75.2	
244	EHA AA	90 10	---	40 ⁴	10	0.61 [2]	6	60	95.6	71.0	

【表 2 4】

10

20

30

40

表 8

実施例 番号	接着剤 シロップ		架橋剤 HDODA	加工パラメーター						転化率 (重量%)	ゲル (重量%)
	モノマー			温度 ℃	滞留 時間 (秒)	速 度 (mm) [ft/分]	線 量 率 (kGy/ 秒)	線 量 (kGy)			
	タイプ	重量部									
245	EHA AA	90 10	---	0 ²	5	1. 2 [4]	8	40	87. 7	57. 1	
246	EHA AA	90 10	---	23 ³	5	1. 2 [4]	8	40	83. 4	51. 3	
247	EHA AA	90 10	---	40 ⁴	5	1. 2 [4]	8	40	81. 1	47. 3	
248	LA AA	97 3	---	0 ²	5	1. 2 [4]	12	60	95. 39	89	
249	LA AA	97 3	---	40 ⁴	5	1. 2 [4]	12	60	85. 02	82	
250	LA AA	97 3	0. 1	0 ²	10	0. 61 [2]	6	60	97. 10	90	
251	LA AA	97 3	0. 1	40 ⁴	10	0. 61 [2]	6	60	93. 04	85	
252	LA AA	90 10	0. 1	0 ²	10	0. 61 [2]	6	60	98. 63	94	
253	LA AA	90 10	0. 1	40 ⁴	10	0. 61 [2]	6	60	96. 89	90	
254	LA AA	90 10	0. 1	0 ²	5	1. 2 [4]	12	60	98. 65	89	
255	LA AA	90 10	0. 1	40 ⁴	5	1. 2 [4]	12	60	95. 62	86	
256	TDA AA	90 10	0. 1	0 ²	10	0. 61 [2]	6	60	98. 27	87. 1	
257	TDA AA	90 10	0. 1	19 ³	10	0. 61 [2]	6	60	98. 15	87. 0	

【表 25】

10

20

30

40

表 8

実施例 番号	接着剤 シロップ		架橋剤 HDODA	加工パラメーター							転化率 (重量%)	ゲル (重量%)
	モノマー			温度 ℃	滞留 時間 (秒)	速度 (mpm) [ft/分]	線量 率 (kGy/秒)	線量 (kGy)				
	タイプ	重量部										
258	TDA AA	90 10	0.1	40 ⁴	10	0.61 [2]	6	60	95.04	79.7		
259	TDA AA	90 10	0.1	0 ²	5	1.2 [4]	12	60	97.65	77.1		
260	TDA AA	90 10	0.1	19 ³	5	1.2 [4]	12	60	95.09	78.8		
261	TDA AA	90 10	0.1	40 ⁴	5	1.2 [4]	12	60	95.41	76.9		
262	TDA AA	90 10	0.1	0 ²	5	1.2 [4]	8	40	97.49	84.7		
263	TDA AA	90 10	---	19 ³	5	1.2 [4]	8	40	97.11	82.2		

¹ ドライアイイスで冷却した。

² 水で冷却した。

³ 比較例：平均開始温度が表示のように約 19℃または 23℃である断熱条件下で照射した。

⁴ 比較例：試料を、約 40℃に予備加熱したアルミニウムブロック上に置いた。

⁵ 接着剤シロップを高分子フィルムで被覆した。

【 0 1 1 5 】

結論

I O A / I B n A (無極性モノマー)

(実施例 207 ~ 212)

I O A / I B n A 感圧接着剤の転化率及びゲル含有量の両方が、電子ビーム重合の間の接

10

20

30

40

50

着剤シロップの温度によって影響を及ぼされることがある。試験された滞留時間、線量率及び全線量において、より低い温度がより高い転化率及びゲルのより高いパーセンテージをもたらした。

【 0 1 1 6 】

架橋剤を I O A / I B n 接着剤シロップに混入することにより、一定の滞留時間、線量率及び全線量において電子ビームによって重合した組成物の転化率及びゲル含有量の両方の著しい改善をもたらした。

【 0 1 1 7 】

I O A / N V P (塩基性モノマー)

(実施例 2 1 3 ~ 2 1 8)

10

I O A / N V P 感圧接着剤の転化率及びゲル含有量の両方が、電子ビーム重合の間の接着剤シロップの温度によって適度に影響を及ぼされることがある。線量がモノマーからポリマーへの実質的な転化を引き起こすには不十分であったとき、接着剤シロップの温度は、転化率の%に限定された効果を有し、多くの場合、実際に転化率の減少及びゲル含有量の減少をもたらした。しかしながら、モノマーからポリマーへの実質的に完全な転化を引き起こすのに十分な全線量において、温度の効果はより顕著になり、より低い温度がより高い転化率及びゲルのより高いパーセンテージをもたらした。

【 0 1 1 8 】

I O A / O A C M (塩基性モノマー)

(実施例 2 1 9 ~ 2 2 5)

20

I O A / O A C M 感圧接着剤の転化率及びゲル含有量の両方が、電子ビーム重合の間の接着剤シロップの温度によって適度に影響を及ぼされることがある。滞留時間、線量率及び/または全線量がモノマーからポリマーへの実質的な転化を引き起こすには不十分であったとき、接着剤シロップの温度は、転化率に限定された効果を有し、多くの場合、実際に転化率の減少及びゲル含有量の減少をもたらした。しかしながら、モノマーからポリマーへの実質的に完全な転化を引き起こすのに十分な滞留時間、線量率及び全線量において、温度の効果はより顕著になり、より低い温度がより高い転化率及びゲルのより高いパーセンテージをもたらした。

【 0 1 1 9 】

I O A / A A (酸性モノマー)

(実施例 2 2 6 ~ 2 3 6)

30

I O A / A A 感圧接着剤の転化率及びゲル含有量の両方が、電子ビーム重合の間の接着剤シロップの温度によって影響を及ぼされることがある。試験された滞留時間、線量率及び全線量において、より低い温度がより高い転化率及びゲルのより高いパーセンテージをもたらした。

【 0 1 2 0 】

架橋剤を I O A / A A 接着剤シロップに混入することにより、試験された滞留時間、線量率及び全線量で電子ビームによって重合した組成物の転化率及びゲル含有量の両方の適度な改善をもたらした。

【 0 1 2 1 】

E H A / A A

(実施例 2 3 7 ~ 2 4 7)

40

E H A / A A 感圧接着剤の転化率及びゲル含有量の両方が、電子ビーム重合の間の接着剤シロップの温度によって適度に影響を及ぼされることがある。試験された滞留時間、線量率及び全線量において、0 の温度で重合した試料は、- 7 8 の温度で重合した試料及び 2 3 の温度で重合した試料の両方に比べてより高い転化率及びゲルのより高いパーセンテージをもたらした。

【 0 1 2 2 】

L A / A A

(実施例 2 4 8 ~ 2 5 5)

50

LA / AA 感圧接着剤の転化率及びゲル含有量の両方が、電子ビーム重合の間の接着剤シロップの温度によって影響を及ぼされることがある。試験された滞留時間、線量率及び全線量において、より低い温度がより高い転化率及びゲルのより高いパーセンテージをもたらした。

【0123】

TD A / AA

(実施例256 ~ 263)

TD A / AA 感圧接着剤の転化率及びゲル含有量の両方が、電子ビーム重合の間の接着剤シロップの温度によって影響を及ぼされることがある。試験された滞留時間、線量率及び全線量において、より低い温度がより高い転化率及びゲルのより高いパーセンテージをも

10

【0124】

実験IX

[実施例264 ~ 298]

(アクリル酸含有量が電子ビームによって重合したIOA / AA 接着剤シロップの残留含有量、ゲル含有量及び接着剤の性質に及ぼす効果)

[被覆されない]

手順

表9に示したAAの重量%及び0.04pphのIRGACURE 651を含有する、イソオクチルアクリレート(IOA)及びアクリル酸(AA)の接着剤シロップの量を、15ワットのGE蛍光ブラックライトを用いて不活性窒素雰囲気中で部分的に光重合させ、約1500cpのブルックフィールド粘度を有する塗布可能な接着剤シロップを形成した。表9に特に記載しない限り@、予備重合したシロップ中に1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDOA)の0.3pphを加えた。

20

【0125】

HDOAを含有するシロップを、ナイフコータで厚さ35µmの化学処理されたポリエステル裏材料上に50µmの塗布厚さで塗布した。前記の塗被ポリエステル裏材料を、約15cm×15cmの正方形の試料に切り分け、氷を満たしたシャトルトレイ上にある銅プレート上で支持した。前記の試料を、照射プロセス全体にわたり、表9に記載したように、-78(ドライアイス)または0(氷浴)の温度に維持し、トレイに概して各々の試料のために氷を再び詰めた。前記の塗料を「オープンフェースで」重合させた(すなわち、塗膜を保護フィルムで被覆しない)。

30

【0126】

各々の冷却した試料を、マサチューセッツ州、ウィルミントンのエネルギーサイエンスインク製のCB-175 ELECTROCURTAINの加速電子供給装置の遮蔽副室中に連動ドアのシステムを通して導入した。175キロボルトの表示加速電位を陰極に適用した。照射ウインドウを通るトレイの速度は、表9に規定したように設定した。電流レベルを制御する電位差計を調節することによって、表9に記録した線量率及び全線量が、規定されたトレイ速度について得られた。線量率及び全線量は露光の10cmの距離について平均の線量に基づいて計算された。

40

【0127】

窒素及び空気の気体混合物を照射室中にポンプで送り込み、前記の気体混合物中の酸素の濃度を、マサチューセッツ州、ウーバンのデルタFコーポレーション製のデルタF酸素計で連続的に測定した。各々の試料のために照射室中にポンプで送り込まれる気体混合物中の酸素の濃度は、50~60ppmに維持された。

【0128】

各々の照射された試料の転化率の%、ゲル含有量、剪断強さ及び剥離粘着力を上に記載した一般的な手順に従って測定し、記録した。記録した値を表1に記載する。

【0129】

記録した結果

50

【表 2 6】

表 9

実施例 番号	接着剤 シロップ			加工パラメーター				重合した組成物の性質			
	モノマー	AA (重量%)	温度 (℃)	滞留 時間 (秒)	速度 (mm) [ft/分]	線量 率 (kGy/ [秒]	線量 (kGy)	転化率 (重量%)	ゲル (重量%)	剥離粘着力 (N/dm) [オンス /4in]	剪断 第 1 / 第 2 の 試料 (分)
264	10A/AA	0	0	10	0.61 [2]	7.0	70	94.26	51	52 [22.9]	9
265	10A/AA	0	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	97.93	45	37 [16.8]	3 po
266	10A/AA	2	0	10	0.61 [2]	7	70	96.41	71	47 [21.5]	39 po
267	10A/AA	2	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	98.54	69	44 [20.3]	42 po
268	10A/AA	4	0	10	0.61 [2]	7	70	98.07	79	55 [25.1]	174 po
269	10A/AA	4	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	98.34	73	54 [24.7]	89 po
270	10A/AA	6	0	10	0.61 [2]	7	70	98.54	82	62 [28.1]	478 po
271	10A/AA	6	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	98.67	77	56 [25.7]	216
272	10A/AA	8	0	10	0.61 [2]	7	70	98.81	87	61 [28]	10,000+
273	10A/AA	8	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	98.84	82	62 28.3	5904 po
274	10A/AA	10	0	10	0.61 [2]	7	70	98.56	86	68 [31.1]	10,000+

【表 2 7】

10

20

30

40

表 9

実施例 番号	接着剤 シロップ		加工パラメーター				重合した組成物の性質				
	モノマー	AA (重量%)	温度 (℃)	滞留 時間 (秒)	速度 (mm) [ft/分]	線量 率 (kGy/ (秒)	線量 (kGy)	転化率 (重量%)	ゲル (重量%)	剥離粘着力 (N/dm) [オンス /in]	剪断 第 1 / 第 2 の 試験 (分)
275	10A/AA	10	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	98.90	80	64 [29]	708 po
276	10A/AA	13	0	10	0.61 [2]	7	70	98.32	88	83 [37.7]	10,000+
277	10A/AA	13	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	98.54	84	74 [34]	2554 po
278	10A/AA	15	0	10	0.61 [2]	7	70	98.18	89	83 [38.1]	10,000+
279	10A/AA	15	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	98.63	85	76 [34.6]	2948 po
280	10A/AA	17	0	10	0.61 [2]	7	70	99.08	91	20 [9]	10,000+
281	10A/AA	17	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	99.33	88	30 [13.7]	1542 po
282	10A/AA	20	0	10	0.61 [2]	7	70	98.54	90	6 [2.8]	10,000+
283	10A/AA	20	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	95.02	82	11 [5.1]	10,000+
284	10A/AA	0	0	5	1.2 [4]	12	60	66	25	49 [22.5]	2 残り
285	10A/AA	2	0	5	1.2 [4]	12	60	65	29	65 [29.9]	26 po
286	10A/AA	4	0	5	1.2 [4]	12	60	70	40	67 [30.6]	172/ 309 po

【 冊 2 8 】

10

20

30

40

表 9

実施例 番号	接着剤 シロップ			加工パラメーター				重合した組成物の性質			
	モノマー	AA (重量%)	温度 (℃)	滞留 時間 (秒)	速度 (mm) [ft/分]	線量 率 (kGy/ 秒)	線量 (kGy)	転化率 (重量%)	ゲル (重量%)	剥離粘着力 (N/dm) [オンス /in]	剪断 第1/第2の 試料 (分)
287	IOA/AA	6	0	5	1.2 [4]	12	60	78	55	60 [27.2]	8779/ 9526 po
288	IOA/AA	8	0	5	1.2 [4]	12	60	86	70	67 [30.6]	10,000+
289	IOA/AA	10	0	5	1.2 [4]	12	60	94	72	69 [31.4]	2545 po/ 10,000+
290	IOA/AA	15	0	5	1.2 [4]	12	60	97	81	81 [37.1]	7928 po/ 10,000+
291	IOA/AA	20	0	5	1.2 [4]	12	60	97	83	11 [4.9]	10,000+
292	IOA/AA ¹	10	0	5	1.2 [4]	12	60	94	94	60 [30]	10,000+
293	IOA/AA ¹	10	0	10	0.61 [2]	7	70	99.88	84	58 [26.6]	10,000+
294	IOA/AA ¹	10	-78	10	0.61 [2]	4.47	44.7	99.06	72	64 [29.1]	3018
295	IOA/AA	10	0	10	0.61 [2]	5.25	52.5	99.27	---	75 [34.1]	10,000+
296	IOA/AA	10	0	5	1.2 [4]	7.96	39.8	98.63	---	73 [33.4]	10,000+
297	IOA/AA	10	0	3.33	1.8 [6]	17.46	58.2	98.96	---	67 [30.5]	10,000+
298	IOA/AA	10	0	2.5	2.4 [8]	23.08	57.7	97.18	---	43 [19.6]	10,000+

¹ HDODA 架橋剤を含有しない。

【0130】

結論

イソオクチルアクリレート及びアクリル酸 (IOA/AA) の接着剤シロップ中のアクリル酸の濃度は、得られた電子ビームによって重合した感圧接着剤の接着剤の性質及び特徴

10

20

30

40

50

に著しく影響を及ぼすことがある。試験された滞留時間、線量率及び全線量について、転化率の%、ゲル含有量、剥離粘着力及び剪断強さのすぐれた均合が、約4重量%より大きく約20重量%より小さい、より明確には約8重量%～15重量%のAA濃度について観察される。

フロントページの続き

(72)発明者 シュ・バン・ティ・トラン

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 ブルース・エイ・スベンテック

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特公昭 4 8 - 0 2 6 9 5 0 (J P , B 1)

特公昭 4 9 - 0 3 3 3 5 4 (J P , B 1)

特開昭 5 8 - 0 0 2 3 7 1 (J P , A)

特開昭 5 8 - 0 7 4 7 0 1 (J P , A)

特開平 0 4 - 1 4 0 7 1 1 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 5 6 7 3 5 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 5 1 3 6 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09J 1/00-201/10

C08F 2/00-2/60

C08F 20/18