

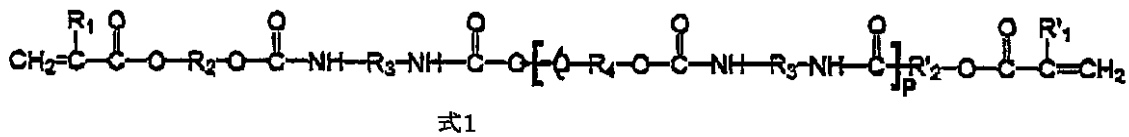
上記式（１）を有し、積層用及び（又は）感圧接着剤として有用な紫外線硬化性ウレタン（メタ）アクリレートポリマーが、それらの製造方法と同様に開示されている。該オリゴマー/ポリマーは、ジイソシアネートをゴムオリゴマー/ポリマーから誘導されるポリオールと反応させることにより形成されたウレタン伸長主鎖を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 1 のポリマー：

【化 1】



10

(式中、 R_1 及び R'_1 は各々独立に水素又は C_{1-20} の炭化水素であり、 R_2 、 R'_2 、 R_3 及び R_4 は各々独立に所望により置換された二価の有機基であり、そして p は約 6 ~ 約 100 の整数である)。

【請求項 2】

R_1 及び R'_1 が同じであり、そして R_2 及び R'_2 (R_1 及び R'_1 とは独立である) が同じである、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

R_1 及び R'_1 が各々独立に水素又は C_{1-10} のアルキル、より好ましくは H 又は C_{1-4} のアルキル、最も好ましくは H 又はメチル、例えば、 H である、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー。

20

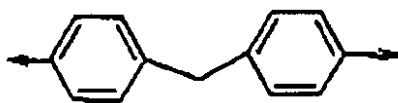
【請求項 4】

R_2 及び R'_2 が各々独立に任意に置換された炭化水素、より好ましくは任意に置換された C_{1-36} のヒドロカルビレン、最も好ましくは C_{1-4} のアルキレンのような C_{1-18} のアルキレン、例えば、エチレンである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 5】

R_3 が任意に置換された炭化水素、より好ましくは任意に置換された C_{1-36} のヒドロカルビレン、最も好ましくは C_{1-3} のアルキレンのような C_{1-18} のアルキレン、例えば、

【化 2】



30

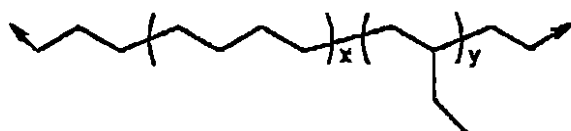
であり、該矢印は R_3 がポリマー主鎖に付着している結合を示す、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 6】

R_4 が鎖末端に 2 個のヒドロキシル官能基を有する二官能価ポリオールのような 1 種以上のポリオールから得られそして (又は) 得ることのできる有機残基を含み、より好ましくは R_4 が任意に置換された C_{20-60} の炭化水素、最も好ましくは C_{29-45} のアルキレンを含む、例えば、 R_4 が下記の式 2

40

【化 3】



式2

50

(式中、 x 及び y は互いに加算されて約25～約40となり、該矢印は R_4 がポリマー主鎖に付着している結合を示す)

を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項7】

約50～約5,500キロダルトン(kDa)のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定した z 平均分子量(M_z)を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項8】

約1～約1,000kDaのGPCにより測定した重量平均分子量(M_w)を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマー。

10

【請求項9】

約1～約100kDaの数平均分子量(M_n)を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項10】

約1～150kDaの放射線硬化性官能基密度(一基当りの分子量として測定されたもの)を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項11】

紫外線硬化性ウレタン(メタ)アクリレートポリマーのような、請求項1～10のいずれか1項に記載のポリマーの製造方法であって、

(a) ヒドロキシル官能性の、エチレン・ブチレンのコポリマー、又は水素化ポリブタジエン、又はブタジエンのホモポリマー、又はブタジエン・アクリロニトリルのコポリマー、又は、スチレン・ブタジエン・スチレン、又はスチレン・イソプレン・スチレン、又はスチレン・エチレン/ブチレン・スチレン、又はスチレン・エチレン/プロピレン・スチレンのコポリマーを、1種以上のジイソシアネートと反応させる工程、

20

(b) 次に、工程(a)の生成物をヒドロキシル(メタ)アクリレート基を含む化学種と反応させて、得られるポリマーの主鎖の末端がイソシアネート基となるようにする工程、を含む、上記方法。

【請求項12】

請求項11の方法により得られるか又は得ることが出来るポリマー。

【請求項13】

約10%～約80%、好ましくは約20%～約60%の1種以上の粘着性付与剤と一緒に、請求項1～10及び11のいずれか1項に記載の1種以上のポリマーを約20%～約90%(重量基準)含む、放射線硬化性接着剤配合物。

30

【請求項14】

複数の層を含み、それらの少なくとも2層間に請求項1～10又は11のいずれか1項に記載のポリマー又は請求項13記載の配合物が存在する、ラミネート。

【請求項15】

請求項1～10又は11のいずれか1項に記載のポリマー又は請求項13記載の配合物の、接着剤、好ましくは感圧接着剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、任意に暖めて溶融する放射線硬化性接着剤及びそれらの製造方法に関する。本発明の接着剤は、放射線で更に重合できる主鎖伸長ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー及び(又は)ポリマーを含むことが出来る。かかるオリゴマー/ポリマーは、例えば、ヒドロキシル(メタ)アクリレート基を末端とするビニルコポリマーゴムベースのポリウレタンを含む。

【背景技術】

【0002】

放射線硬化性接着剤は、それらが直ちに硬化して高生産量、進行中の作業の減少、エネ

50

ルギー消費の減少、床面積の減少、及び揮発性有機化合物(VOC)またはイソシアネートのような望ましくない化合物の低放出又は無放出を招くことが出来るので、商業的興味が続いている。しかしながら、従来の溶剤、水、及び(又は)熱溶解型接着剤を置き換えるべきこれらの利点にも拘らず、放射線硬化性接着剤は、新しい問題や欠点を導入することなく、接着剤性能の優秀なバランスを示さなければならない。更に、それらは、その利点と一緒に付加価値を末端利用者に提供する価格でそうしなければならない。これは本当に大変な挑戦である。

【0003】

接着剤の粘弾性とは、流動性(粘性)と剛性(弾性)とのバランスのことを言う。従って、それは、高分子の流動性、変形、耐変形性、及びエネルギー消散を支配し、それ故に接着の結合局面及び剥離局面の両方に影響を与える。

10

【0004】

従来のポリウレタンエラストマー系接着剤において、該ポリウレタン主鎖は可撓性/伸長及び水素結合を与えて非常に優れた接着、耐熱性及び靱性を生ずる。多数の因子が含まれるかもしれないけれども、又いかなるメカニズムにも縛られることなく、固有の分子構造及び架橋密度は両方とも接着性能を決めるのに有用な役割を果たすことができると思われる。

【0005】

可撓性ポリウレタンエラストマーは、二つのタイプの部分、即ち、長い可撓性ポリオール鎖の軟らかい部分、及び比較的短い硬質のポリウレタン/ポリ尿素結合の硬い部分の構造を含む。得られるエラストマーの特性は該ポリマー鎖における極性基の二次的結合又は水素結合に大きく依存する可能性があると思われている。固いウレタン部分内のNH基とC=O(カルボニル)基との間の水素結合は強く、可撓性長鎖を有する構造内の領域中に該硬い部分を凝集させる。硬い部分と軟らかい部分の二相構造が形成される。

20

【0006】

従来の硬化ポリウレタン網状組織の架橋密度は、 M_c として表示される、硬化ポリマー網状組織における分岐点当りの平均当量により測定することが出来る。これは典型的に、可撓性材料に対する2,000から非常に軟らかい弾性材料に対する約25,000まで変化するであろう。従って、従来の軟らかい可撓性高伸長ポリウレタンは主として構造が線状であり、比較的低い分岐度を有する。

30

【0007】

1960年代後半以来、以下のような種々の放射線硬化性(メタ)アクリル化ウレタンオリゴマー接着剤が存在してきた。

【0008】

米国特許第5,559,164号、米国特許第5,859,088号、及びWO 98/23,699は、 $C_6 \sim C_{12}$ の飽和オレフィンモノマー及び $C_2 \sim C_5$ のオレフィンモノマーを含むポリマー、及び輻射で組成物を架橋させる有効量の光活性架橋剤を含む接着剤組成物を開示している。

【0009】

JP 2002309185は放射線硬化性PSAの組成物を開示している。該三成分組成物は(a)(メタ)アクリル化官能性ポリウレタン、(b)6以上の炭素数を有する脂肪族又は脂環式アルキル(メタ)アクリレート、及び(c)光開始剤である。該ポリウレタンは、第一に水素化ポリブタジエンポリオールをポリイソシアネートと反応させ、第二に先の工程で得られたイソシアネート基を末端とする化合物をヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートと反応させることにより合成される。主鎖の長さは短く、繰返しウレタン結合数は2~5で限定されている。必須有効成分としての粘着性付与剤は全く述べられなかった。

40

【0010】

JP 2003155455において、化学エネルギー線硬化性感圧接着剤は、(a)(メタ)アクリル化官能性ポリウレタン、(b)エチレン状不飽和モノマー、及び任意に(c)光重合開始剤を含有している。該ポリウレタンの合成においては、ポリイソシアネートが異なるMwを有する2タイプの水素化ポリブタジエンベースのポリオールと反応し、次に該生成物がヒドロキ

50

シル官能性（メタ）アクリレートと、そしてその後で飽和アルコールと反応した。必須有効成分としての粘着性付与剤は全く述べられなかった。

【 0 0 1 1 】

JP 2002322454は、特殊なウレタン（メタ）アクリレートを含有する放射線硬化性除去可能感圧接着剤を記載している。該ウレタン（メタ）アクリレートは、シリコーンポリオール、1,4-ポリブタジエンジオール、水素化1,4-ポリブタジエンジオール、メチレングリコール、及び（又は）フルオロ／パーフルオロアルキレンポリオールからの少なくとも1種のポリオールと、ジイソシアネート化合物の少なくとも1種及びヒドロキシ（メタ）アクリレートの少なくとも1種との反応により合成される。必須有効成分としてのアクリルモノマー及び粘着性付与剤は全く述べられなかった。

10

【 0 0 1 2 】

U.S. 5,391,602は、ポリウレタンがポリオキシプロピレン又はポリオキシエチレングリコールから誘導されている放射線硬化PSAの組成物を開示している。

【 0 0 1 3 】

US 5,087,686もDE 3,709,920も両方ともアクリレート及びアルコールでキャップされPSAに使用される放射線硬化性ポリウレタンオリゴマーを記載している。該ポリウレタンはポリエーテル又はポリエステルジオールから誘導されている。

【 0 0 1 4 】

EP 289852は、(a)部分水素化ポリブタジエンベースのポリウレタンアクリレート、(b)連鎖移動剤、及び(c)Nニトロソフェニルヒドロキシルアミンの金属錯体を均質混合した放射線硬化性PSAを開示している。

20

【 0 0 1 5 】

US 4,786,586は、ポリブタジエン又はポリブテン主鎖を有し、感光乳剤積層用接着剤として用いられるアクリレート末端ウレタンオリゴマーを開示している。

【 0 0 1 6 】

US 4,789,625は、主鎖がアルカンジオールから誘導されているアクリレート末端ウレタンオリゴマーを含有する積層用接着剤を記載している。

【 0 0 1 7 】

JP 2004-143233は、接着性に対候性がバランスのとれた接着剤を記載している。該組成物は、(a)カルボキシ含有モノオール／ポリオールのヒドロキシ基及びヒドロキシ含有（メタ）アクリレートとの、ポリオール・ポリイソシアネートのウレタン結合形成反応生成物を含むウレタン（メタ）アクリレート、及び(b)（メタ）アクリレートモノマーを含有している。必須有効成分としての粘着性付与剤は全く述べられなかった。

30

【 0 0 1 8 】

JP 11050025及びJP 10265742は、アクリル末端ポリブタジエン及びアクリルモノマーを含有する放射線硬化性感圧接着剤組成物を全く同様に記載している。

【 0 0 1 9 】

US 5883148は、紫外線硬化性PSAが(a)光開始剤、(b)側基アクリレートを有し500～2000、000のMnを有するポリウレタン、(c)500～5000、000のMnを有するアクリレートモノマー、(d)500～5000、000のMnを有するアクリル化ポリブタジエン、及び(e)粘着性付与剤を含むことを開示している。

40

【 0 0 2 0 】

US 5747551は、紫外線硬化性PSAが(a)光開始剤、(b)側基アクリレートを有し500～2000、000のMnを有するポリウレタン、(c)500～5000、000のMnを有するアクリレートモノマー、(d)4000～6000のMnを有するアクリル化ポリブタジエン、及び(e)粘着性付与剤を含むことを開示している。

【 0 0 2 1 】

US 6486229は、放射線硬化性熱溶融型PSAが(a)少なくとも1種の高ビニルでラジアル・ブロックのスチレン・ブタジエンブロック共重合体、(b)少なくとも1種の高ビニルで線状のスチレン・ブタジエン・スチレン又はスチレン・イソブレン・スチレン又はマルチ・

50

ブロックのスチレン・ブタジエン共重合体、(c) 少なくとも1種の高ジブロックで従来の低ビニルのスチレン・ブタジエン・スチレン又はスチレン・イソプレン・スチレン共重合体、(d) 少なくとも1種の固体粘着性付与剤、(e) 少なくとも1種の油又は液体粘着性付与剤、(f) 少なくとも1種の光開始剤、(g) 少なくとも1種の抗酸化剤を含むことを開示している。

【0022】

US 5804663は、一般式 $(AB)_p(B1)_qX$ (式中、A=ポリビニル芳香族分、B及びB1=ポリ(ブタジエン)ブロック、X=6価カップリング剤の残基、p及びq=1~4.5)を有する放射線硬化性接着剤を開示している。

【0023】

US 5066728及びWO 9206125は、放射線硬化性PSA用のフェニルブタジエンのマルチ・ブロック共重合体を記載している。これらのフェニルブタジエンのマルチ・ブロック共重合体は、フェニルブタジエンの末端ブロック及びイソプレン並びにブタジエンのような共役ジエンのエラストマー系中間ブロックを含み、該マルチ・ブロック共重合体は電子ビームにより架橋することが出来る。

【0024】

JP 02199184は、(a)アクリレート末端水素化ポリブタジエン、(b)アクリレート末端ポリプロピレングリコール、(c)連鎖移動剤、及び(d)熱重合禁止剤を含む放射線硬化性PSAを記載している。

【0025】

JP 01156386、JP 08019382、JP 63197780、及びJP 01156385は、小さな相違はあるが同様に、(a)二重結合末端1,2-ポリブタジエン、(b)SH基含有化合物のような連鎖移動剤、及び(c)熱重合禁止剤を含む放射線硬化性PSAを開示している。

【0026】

JP 63178184は、(a)不飽和アクリルオリゴマー、(c)連鎖移動剤、(d)ホスフェート誘導体、及び(e)不飽和ポリブタジエン誘導体を含む放射線硬化性PSAを開示している。不飽和アクリルオリゴマーは、Etアクリレート、Buアクリレート、及びメチルグリシジルアクリレートの共重合体をアクリル酸で処理することにより製造された。不飽和ポリブタジエン誘導体は、OH末端ポリブタジエンとTDI及び2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応により製造された。

【0027】

JP 57209976は、エステル側基を有するジエンポリマー及び反応性希釈剤(モノマー)を含む放射線硬化性PSAを開示している。

【0028】

放射線硬化性接着剤の使用が爆発的に成長するであろうという期待にも拘わらず、これは決して充分には実現されなかった。これは、存在する接着剤技術を置き換えるために克服される必要のある多数の技術的難問による。従来技術の放射線硬化性接着剤システムにおいては、例えば、粘性と弾性との間のバランス、分子量と架橋密度(M_c により測定される)との間のバランス、及び(又は)粘着性、接着性及び凝集力の間のバランスが十分に制御されなかった。

【0029】

Ozawa等による論文(Takehiro Ozawa、Shinichi Ishiwata、Yoshihisa KanoによるFurukawaレビュー、2001年、20, 8388)は、硬化塗膜の接着強度と凝集強度のバランスがそれらの紫外線硬化性PSAとしての性質にどのように影響を与えるかを示している。該論文に記載された方法は、紫外線エネルギーを制御された効率的な方法で該湿潤皮膚に供給している。種々の接着剤混合物(紫外線による硬化物及び未硬化物の両方)が、DSC(示差走査熱量測定)及びDCA(動的接触角)を用いて試験された。該データによれば、貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' の増加と共に探触子粘着性及び引き剥がし粘着力は単調に減少したが、一方該接着剤の保持力はより高かったことが示されている。紫外線硬化混合物の変形エネルギーは該硬化処理により減少したと考えられるので、該接着剤混合物の

10

20

30

40

50

弾性率値及びガラス転移温度(T_g)は紫外線照射後増加する。

【0030】

高分子量オリゴマーを含む放射線硬化性配合物は、低分子量（即ち、低粘度）モノマーで度々希釈される。いかなるメカニズムにも縛られることなく、希釈は該配合物の取扱い及び粘度を改良し可撓性及び伸長を与えることが出来ると信じられている。適切な希釈用モノマーは、一価、二価、三価又はそれより高い官能価を有することが出来る。比較的高い分子量のオリゴマーは2個以上の末端（メタ）アクリレート基を含むことが出来、それらは、該オリゴマーが硬化されるか又はモノマーと共重合或いは架橋された後は、分岐点となることが出来る。

【0031】

各モノマー及び（又は）オリゴマー上の官能基が多い程、硬化配合物の M_c は低くなる、即ち、架橋密度は高くなる。より密度の高い網状組織は、より高い引張強度、より低い伸長、より高い T_g 、より高い硬度、及び（又は）より硬質の生成物を示すことが出来る。しかしながら、多過ぎる官能性は過剰の架橋を生ずる可能性があり、それは放射線硬化度を減少させる可能性がある。これに対処するために、モノマー及び（又は）オリゴマー上の不飽和二重結合数を最小にすることが出来るが、しかし少な過ぎる官能性はその結果不十分な凝集強度を有する硬化配合物を生成する可能性がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0032】

良好な性能を有する接着剤配合物を提供するために、該配合物の粘弾性（及び表面エネルギー及び（又は）表面張力のような他の性質）をすべて検討しなければならない。本発明は、従来技術の接着剤に関する上述の問題のいくつか又はすべてに対処するものである。

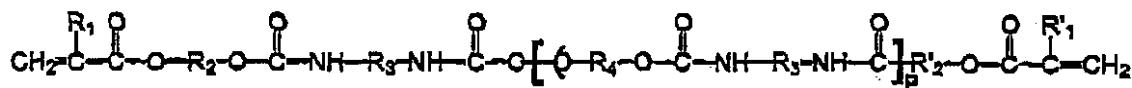
【課題を解決するための手段】

【0033】

それ故に、本発明に従って広くは、下記の式1

【0034】

【化1】



式1

（式中、 R_1 及び R'_1 は各々独立に水素又は C_{1-20} の炭化水素であり、 R_2 、 R'_2 、 R_3 及び R_4 は各々独立に任意に置換された二価の有機基であり、そして p は約6～約100の整数である）

のオリゴマー／ポリマーが提供される。

【0035】

好ましくは式1において、 R_1 及び R'_1 は同じであり、そして R_2 及び R'_2 （ R_1 及び R'_1 とは独立である）は同じである。

【0036】

好ましくは、 R_1 及び R'_1 は各々独立に水素又は C_{1-10} のアルキル、より好ましくはH又は C_{1-4} のアルキル、最も好ましくはH又はメチル、例えば、Hである。

【0037】

R_2 及び R'_2 は各々独立に任意に置換された炭化水素、より好ましくは任意に置換された C_{1-36} のヒドロカルビレン、最も好ましくは C_{1-4} のアルキレンのような C_{1-18} のアルキレン、例えば、エチレンである。

10

20

30

40

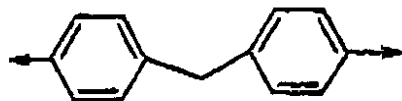
50

【 0 0 3 8 】

好ましくは、 R_3 は任意に置換された炭化水素、より好ましくは任意に置換された C_{1-36} のヒドロカルビレン、最も好ましくは C_{13} のアルキレンのような C_{1-18} のアルキレン、例えば、

【 0 0 3 9 】

【 化 2 】



10

であり、該矢印は R_3 がポリマー主鎖に付着している結合を示す。

【 0 0 4 0 】

任意に R_3 は1個以上のアリアル基を含むことが出来る。

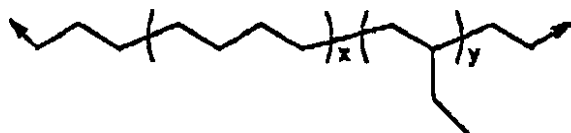
【 0 0 4 1 】

好ましくは、 R_4 は鎖末端に2個のヒドロキシル官能基を有する二官能価ポリオールのような1種以上のポリオールから得られそして(又は)得ることのできる有機残基を含む。より好ましくは、 R_4 は任意に置換された C_{20-60} の炭化水素、最も好ましくは C_{29-45} のアルキレンを含む、例えば、 R_4 は下記の式2

20

【 0 0 4 2 】

【 化 3 】



式2

(式中、 x 及び y は互いに加算されて約25～約40となり、該矢印は R_4 がポリマー主鎖に付着している結合を示す)

30

を有する。

【 0 0 4 3 】

結合基 R_4 を形成するために使用されるポリオールは、エチレン・ブチレンの共重合、又はブタジエンの単独重合、又はポリブタジエンの水素化、又はブタジエン・アクリロニトリルの共重合、又はスチレン・ブタジエン・スチレン、或いはスチレン・イソブレン・スチレン、或いはスチレン・エチレン/ブチレン・スチレン、或いはスチレン・エチレン/プロピレン・スチレンの共重合から得られそして(又は)得ることが出来るものであっても良い。該ポリオールは、約500～約5,000ダルトン、好ましくは約1,000～約4,000ダルトンの分子量の単分散化合物であっても良い。好都合なことに、 R_4 はポリマー主鎖の部分を構成するビニル単独及び(又は)共重合体ゴム状部分を含み、より好都合なことに、 R_4 はポリエステルから誘導されない。

40

【 0 0 4 4 】

該有機残基は、1種以上のポリオール、好ましくは、鎖末端に2個のヒドロキシル官能基を有する二官能価ポリオールから得られそして(又は)得ることが出来る。該ポリオールは、エチレン・ブチレンの共重合、又はブタジエンの単独重合、又はポリブタジエンの水素化、又はブタジエン・アクリロニトリルの共重合、又はスチレン・ブタジエン・スチレン、或いはスチレン・イソブレン・スチレン、或いはスチレン・エチレン/ブチレン・スチレン、或いはスチレン・エチレン/プロピレン・スチレンの共重合から得られそして(又は)得ることが出来る。該ポリオールは、約500～約5,000、好ましくは、約

50

1,000～約4,000ダルトンの分子量の単分散化合物である。

【0045】

式1において好ましくは、pは約10～約60、より好ましくは約20～約40、最も好ましくは約25～約35、例えば、約30の整数である。

【0046】

文脈上別に明示がない限り、本明細書で使用されているように、本明細書における用語の複数形は該単数形を含むと解釈されるべきであり、逆も又同様である。

【0047】

本明細書で使用される用語「含む」は、続くリストが完全でなく他のいずれか適切な追加項目、例えば、一つ以上の更なる特色、構成要素、成分、及び（又は）置換基を必要に応じて含んでもよいし又は含まなくてもよいことを意味すると理解される。

10

【0048】

用語「有効な」「容認できる」「活性な」及び（又は）「適切な」（例えば、本発明の、及び（又は）必要に応じて本明細書で記載される、いずれかの処理、用途、方法、応用、製造、製品、原料、配合物、化合物、モノマー、オリゴマー、ポリマー前駆体、及び（又は）ポリマーに関して）は、正しい方法で使用されるならば、それらが添加及び（又は）配合される物に必要な性質を提供して本明細書で説明されているように役に立つような本発明の特色のことを言うとして理解される。かかる有用性は、例えば、原料が上述の用途に必要な性質を有している場合には直接的である可能性があり、そして（又は）、例えば、原料が直接の有用性を有する他の物質を製造する際の合成中間体及び（又は）診断ツールとしての用途を有している場合には間接的である可能性がある。本明細書で使用されているように、これらの用語は、有効な、容認できる、活性な、及び（又は）適切な最終製品の製造に官能基が適合していることをも意味する。本発明のポリマーの好ましい有用性は、接着剤として、より好ましくは感圧性の又は積層用の接着剤としてである。

20

【0049】

本明細書で使用されている用語「任意の置換基」及び（又は）「任意に置換された」は、（他の置換基のリストが続かない限り）、以下の基、即ち、カルボキシ、スルフォ、ホルミル、ヒドロキシ、アミノ、イミノ、ニトリロ、メルカプト、シアノ、ニトロ、メチル、メトキシ、及び（又は）それらの組合せの一つ以上（又はこれらの基による置換）を意味する。これらの任意の基は、複数の上述基の同じ部分における化学的に可能なあらゆる適切な組合せを含む（例えば、アミノ及びスルフォニルは互いに直接結合すればスルファモイル基を表す）。好ましい任意の置換基は、カルボキシ、スルフォ、ヒドロキシ、アミノ、メルカプト、シアノ、メチル、ハロ、トリハロメチル、及び（又は）メトキシを含む。

30

【0050】

本明細書で使用されている同意語の用語「有機置換基」及び「有機基」（本明細書では「オルガノ」とも短縮されている）は、1個以上の炭素原子及び任意に1個以上の他の異原子を含むいずれかの一価又は多価部分（任意に一つ以上の他の部分に結合されている）を意味する。有機基は、炭素を含有する一価基を含み、従って有機であるが、炭素以外の原子に遊離価を有する（有機元素基としても知られている）オルガノヘテリル基（例えば、有機チオ基）を含むことが出来る。有機基はその代りに又は更に、官能タイプとは関係なく、炭素原子に一つの遊離価を有するいずれかの有機置換基を含むオルガニル基を含むことが出来る。有機基は又、複素環式化合物（即ち、環構成要素として、この場合は一つが炭素である、少なくとも二種の異なる元素の原子を有する環状化合物）のいずれかの環原子から水素原子を除去することにより形成された一価の基を含む複素環式基を含むことも出来る。好ましくは、有機基中の非炭素原子は水素、ハロ、燐、窒素、酸素、珪素、及び（又は）硫黄から、より好ましくは、水素、窒素、酸素、燐、及び（又は）硫黄から選択することが出来る。

40

【0051】

最も好ましい有機基は、任意に、以下のヘテロ原子含有基、即ち、オキシ、チオ、スル

50

フィニル、スルフォニル、アミノ、イミノ、ニトリロ、及び（又は）それらの組合せの一つ以上と組み合わせた、以下の炭素含有基、即ち、アルキル、アルコキシ、アルカノイル、カルボキシ、カルボニル、ホルミル、及び（又は）それらの組合せの一つ以上を含む。有機基は、複数の上述の炭素含有基及び（又は）ヘテロ原子含有基の同じ部分における化学的に可能なあらゆる適切な組合せを含む（例えば、アルコキシ及びカルボニルは、直接互いに結合すれば、アルコシカルボニル基を表す）。

【0052】

本明細書で使用されている用語「炭化水素基」は、有機基の部分集合であり、1個以上の水素原子及び1個以上の炭素原子から成り1個以上の飽和、不飽和及び（又は）芳香族部分を含むことの出来るいずれかの一価又は多価の部分（任意に1個以上の他の部分に結合されている）を意味する。炭化水素基は以下の基の1個以上を含むことが出来る。ヒドロカルビル基は、炭化水素から1個の水素原子を除去することにより形成される一価の基（例えば、アルキル）を含む。ヒドロカルビレン基は、炭化水素から2個の水素原子を除去することにより形成され、その遊離価が二重結合に關与していない二価の基（例えば、アルキレン）を含む。ヒドロカルビリデン基は、炭化水素の同じ炭素原子から2個の水素原子を除去することにより形成され、その遊離価が二重結合に關与している二価の基（「 $R_2C=$ 」により表すことが出来る）（例えば、アルキリデン）を含む。ヒドロカルビリディン基は、炭化水素の同じ炭素原子から3個の水素原子を除去することにより形成され、その遊離価が三重結合に關与している三価の基（「 RC 」により表すことが出来る）（例えば、アルキリジン）を含む。炭化水素基は、飽和炭素対炭素単一結合（例えば、アルキル基における）、不飽和二重及び（又は）三重炭素対炭素結合（例えば、夫々アルケニル基及びアルキニル基における）、芳香族基（例えば、アリール基における）及び（又は）それらの組合せを同じ部分内に含むことも出来、指示されている場合他の官能基で置換することが出来る。

10

20

【0053】

本明細書で使用されている用語「アルキル」又はその相当語句（例えば、「アルク（'a l k'）」）は、適切な場合には、そして文脈上別に明示がない限り、本明細書に記載されているような他のいずれかの炭化水素基（例えば、二重結合、三重結合、芳香族部分（夫々アルケニル、アルキニル及び（又は）アリールのような）及び（又は）それらの組合せ（例えば、アラルキル）を含む）並びに2個以上の部分を結合するいずれかの多価炭化水素種（2価ヒドロカルビレンラジカル、例えば、アルキレンのような）を包含する用語により容易に置き換えることが出来る。

30

【0054】

本明細書で述べられているいかなるラジカル基又は部分（例えば、置換基として）も、特に明記しない限り、或いは、文脈上別の明示がない限り、多価ラジカルであってもよいし、又は、一価ラジカルであってもよい（例えば、他の二つの部分を結合する二価のヒドロカルビレン部分）。しかしながら、本明細書に示されている場合、かかる一価又は多価の基又は任意の置換基を更に含むことも出来る。3個以上の原子の鎖を含む基は、該鎖が全体的に又は部分的に線状であってもよいし、分岐状であってもよいし、そして（又は）環（スピロ及び（又は）縮合環を含む）を形成してもよい基を意味する。特定の原子の総数は特定の置換基に対して指定され、例えば、 C_{1-N} 有機は、1~N個の炭素原子を含む有機部分を意味する。本明細書におけるいずれかの式において、もし1個以上の置換基がある部分におけるいずれかの特定の原子に（例えば、鎖及び（又は）環に沿った特定の位置で）結合していると示されていないならば、該置換基はHを置換しそして（又は）化学的に適切でそして（又は）有効な部分上のいずれかの利用可能配置に配置することが出来る。

40

【0055】

文脈上別の指示がない限り、本明細書にリストアップされたいずれかの有機基は、好ましくは1~38個の、より好ましくは1~18個の炭素原子を含む。文脈上別の指示がない限り、有機基における炭素原子数は1~12、特に1~10、例えば、1~4であるこ

50

とが特に好ましい。

【0056】

本明細書で使用されているように、括弧内に記載されている特色を含む（具体的に同定された化合物に対するIUPAC(国際純粋応用化学連合)名以外の）化学用語、例えば、（アルキル）アクリレート、（メタ）アクリレート、及び（又は）（コ）ポリマーは、文脈が指示するように括弧内の部分が任意であることを意味し、従って、例えば、用語（メタ）アクリレートはメタクリレート及びアクリレートの両方を意味する。

【0057】

本明細書に説明されている本発明の一部又はすべてを構成しそして（又は）で使用される特定の部分、化学種（*species*；種）、基、繰返し単位、化合物、オリゴマー、ポリマー、原料、混合物、組成物及び（又は）配合物は、以下の非限定的なリスト、即ち、立体異性体（例えば、鏡像異性体（例えば、E及び（又は）Z形）、ジアステレオ異性体、及び（又は）幾何異性体）、互変異性体（例えば、ケト及び（又は）エノール形）、配座異性体、塩、双性イオン、錯体（例えば、キレート化合物、包接化合物(*clathrates*)、クラウン化合物、サイプタンド/クリプテイド(*cyptands / cryptades*)、包接化合物(*inclusion compounds*)、層間化合物、侵入型化合物、配位子錯体、有機金属錯体、不定比錯体、付加物、溶媒和化合物、及び（又は）水和物）、同位体的置換形、ポリマー構造（例えば、ホモ又はコポリマー、ランダム、グラフト及び（又は）ブロックポリマー、線状及び（又は）分岐ポリマー（例えば、星形及び（又は）側方分岐）、架橋及び（又は）網状ポリマー、二価及び（又は）三価繰返し単位から得られるポリマー、デンドリマー(*dendrimers*)、立体規則性の異なるポリマー（例えば、アイソタクチック、シンジオタクチック、又はアタクチックポリマー））、同質異像（例えば、侵入型、結晶形及び（又は）非晶形）、異なる相、固溶体、及び（又は）可能な場合それらの組合せ及び（又は）それらの混合物、におけるいずれかの形のような一つ以上の異なる形として存在することが出来る。本発明は、ここに明示されているような有効なあらゆる形を含みそして（又は）使用する。

10

20

【0058】

本発明のポリマーは、1種以上の適切なポリマー前駆体により製造することが出来、該ポリマー前駆体は、有機及び（又は）無機であることが出来、そしていずれかの適切な（コ）モノマー、（コ）ポリマー（ホモポリマーを含む）及びそれらの混合物を含むことが出来、該又は各ポリマー前駆体との結合を形成して本明細書に示された直接結合を経由して該又は各ポリマー前駆体のもう一つとの連鎖延長及び（又は）架橋を提供することが出来る部分を含む。

30

【0059】

本発明のポリマー前駆体は、適切な重合機能を有する1種以上のモノマー、オリゴマー、ポリマー、それらの混合物及び（又は）それらの組合せを含むことが出来る。

【0060】

モノマーは、重合することの出来る、低分子量（例えば、1キログルトン未満）の実質的に単分散の化合物である。

【0061】

ポリマーは、重合方法により製造される、大きな分子量（例えば、何千ダルトン）の巨大分子の多分散混合物であり、該巨大分子はより小さな単位（それら自体モノマー、オリゴマー及び（又は）ポリマーであり得る）の多数の繰返しを含み、（該分子構造の細かな詳細に性質が非常に依存していない限り）該単位の1個又は2，3個が添加又は除去されても該巨大分子の性質に与えられる影響は無視できる。

40

【0062】

オリゴマーは、モノマーとポリマーの間の中間分子量を有する分子の多分散混合物であり、該分子は小さな複数のモノマー単位を含み、その1個又は2，3個の除去は該分子の性質を顕著に変えるであろう。

【0063】

50

文脈によって、広い用語ポリマーはオリゴマーを含んでもよいし又は含まなくてもよい。

【0064】

本発明のそして（又は）で使用されるポリマー前駆体は、直接の合成により、又は（該ポリマー前駆体がそれ自体ポリマー状であるならば）重合により製造することが出来る。もし重合性ポリマーそれ自体が本発明のそして（又は）で使用されるポリマー前駆体として使用されるならば、該副反応、副生成物数、及び（又は）このポリマー前駆体から形成されるいずれかのポリマー物質における多分散性を最小にするために、かかるポリマー前駆体は低い多分散性を有し、より好ましくは実質的に単分散であることが好ましい。該ポリマー前駆体は標準温度及び標準圧力で実質的に非反応性であってもよい。

10

【0065】

文脈上別の明示がある場合を除き、本明細書に示された本発明のそして（又は）で使用されるポリマー及び（又は）ポリマー状ポリマー前駆体は当業者に周知のいずれかの適切な重合手段により（共）重合することが出来る。適切な方法の例は、熱開始反応、適切な薬剤、触媒の添加による化学的開始反応、及び（又は）任意の開始剤に続いて、例えば、紫外線のような適切な波長の電磁放射線（光化学的開始反応）による、及び（又は）電子線、アルファ粒子、中性子及び（又は）他の粒子のような他のタイプの放射線による照射を用いた開始反応を含む。

【0066】

ポリマー及び（又は）オリゴマーの繰返し単位上の置換基は、該材料とそれらが本明細書に記載された用途のために配合されそして（又は）均質混合される可能性のあるポリマー及び（又は）樹脂との相溶性を改良するように選択することが出来る。従って該置換基の大きさ及び長さは、該樹脂との物理的からみ合い又は相互配置を最適にするように選択することが出来る、即ち、それらは必要に応じかかる他の樹脂と化学的に反応しそして（又は）架橋することの出来る他の反応性構成要素を含んでもよいし又は含まなくてもよい。

20

【0067】

本発明の接着剤は、オリゴマー及び（又は）好ましくは比較的高分子量（ M_z 、 M_w 、及び（又は） M_n により測定して）であるポリマーを含む。高分子量は最終配合物の適切な粘度を維持しながら未硬化接着剤の強度を増加させると信じられており、従ってこれは基体を熱溶解状態で容易に被覆することが出来る。適切なオリゴマー及び（又は）ポリマーの多分散性は高く、好ましくは約1.5～約10であり得る。

30

【0068】

放射線開始架橋反応は、該ポリマー網状組織が部分的にのみ完全であると信じられているので、硬化接着剤の弾性及び（又は）凝集性を限られた度合まで増加させることが出来る。

【0069】

本発明の好ましいオリゴマー及び（又は）ポリマーは、疎水性のビニル共重合体ゴム成分であるポリマー主鎖を含む。

【0070】

如何なるメカニズムによっても縛られることなく、ゴム成分は非常に良好な一般的接着性及び増加したせん断強度を所有しそして（又は）限られた放射線架橋による凝集性能に対する如何なる影響をも部分的に補うことが出来ると考えられることから、ゴム成分が使用されることになる。本発明のオリゴマー及び（又は）ポリマーのゴム部分の比を変えることは、それらの表面エネルギー、従って、接着性能における変化を有効に招くことも出来る。

40

【0071】

本発明の好ましい目的は、主鎖にゴム成分が含まれる主鎖伸長ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマー及びそれらの製造方法を提供することである。かかるオリゴマー／ポリマーは、放射線硬化性接着剤の成分として使用することが出来る。

50

【 0 0 7 2 】

本発明のもう一つの好ましい目的は、放射線で（例えば、紫外線又は電子線のような化学線及び（又は）電離放射線で）、より好ましくは高紫外線硬化速度で硬化可能な接着剤組成物を提供することである。

【 0 0 7 3 】

本発明の更なる好ましい目的は、高い個体含量、より好ましくは実質的に約 1 0 0 % の固体を有する接着剤組成物を提供することである。

【 0 0 7 4 】

本発明の更に他の好ましい目的は、熱溶融条件下十分に低い粘度（好ましくは約 2 5 , 0 0 0 センチポアズ以下）の液状で存在して適切な基体に塗膜として塗布することが出来る接着剤組成物を提供することである。

10

【 0 0 7 5 】

本発明の更になお他の好ましい目的は、種々の基体、特に低い表面エネルギーを有する基体に対して、溶剤型接着剤に匹敵する高い後硬化接着性を有する接着剤組成物を提供することである。

【 0 0 7 6 】

本発明のもう一つの局面に従って、ゴム状共重合体構造の主鎖を有する主鎖伸長ウレタン（メタ）アクリレートを製造することが出来る。該主鎖は、かかるオリゴマー／ポリマーの合成中に、ヒドロキシ基とイソシアネート基を反応させることにより形成されるウレタン結合により結合される共重合体ブロックの無作為な増加によって伸長させることが出来る。

20

【 0 0 7 7 】

該ゴム状ブロックは、比較的に低い限界のからみ合い鎖長を有するので、比較的に低い溶融粘度、高い引張強度、高い可撓性及び（又は）高い弾性をポリマーに提供する。

【 0 0 7 8 】

本発明のオリゴマー／ポリマーは、ゴムブロックを非結晶状態、即ち、無定形状態で含むことが出来る。好ましいゴムブロックは、低いTg、より好ましくは約 8 5 ~ 約 1 0 、最も好ましくは約 7 0 ~ 約 1 0 のTgである。

【 0 0 7 9 】

本発明の好ましいオリゴマー／ポリマーはウレタン（メタ）アクリレートであり、これらは二段階方法、即ち、最初にポリマー主鎖を構成又は伸長し、続いて該主鎖を（メタ）アクリル化することにより製造することが出来る。

30

【 0 0 8 0 】

該ポリマー主鎖は、ヒドロキシ基とイソシアネート基との間のウレタン縮合反応により製造しそして（又は）伸長させることが出来る。ヒドロキシル基はゴムポリオールから誘導されるポリオールの混合物により提供することが出来、過剰のNCO基は二官能価イソシアネートにより提供することが出来る。これらの基はそれらの反応生成物として本発明のイソシアネート末端プレポリマーを生成する。

【 0 0 8 1 】

本発明のポリマーにおける主鎖の長さ及び繰返し単位数pは、それらを製造するのに使用される反応体の反応の化学量論及び反応性により制御することが出来る。かくして、例えば、全ポリオール対イソシアネートの当量数比は、George Odianの「重合の原理(Principles of Polymerization)」、第3版、John Wiley & Sons社、7 8 8 2 頁に説明されているように制御することが出来る。

40

【 0 0 8 2 】

式 1 における繰返し単位の平均数「p」は、好ましくは約 1 0 ~ 約 5 0 である。

【 0 0 8 3 】

本発明のウレタン（メタ）アクリレートにおいて好ましくは、該主鎖は実質的に線状であるが多数のペンダント側鎖を含んでいる。かかる側鎖は任意に分岐していてもよく、好ましくは 1 ~ 1 4 個の炭素原子を含む。

50

【0084】

(メタ)アクリル化反応においては、前の反応で得られたイソシアネート基末端プレポリマーが該両端においてヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートでキャップされる。時々、いくつかの側鎖上でも(メタ)アクリル化反応が起こり、制御できる数のペンダント(メタ)アクリレート基を提供する。

【0085】

本発明の好ましいオリゴマー/ポリマーは、約50～約5,500キロダルトン(kDa)、より好ましくは約200～約1,000 kDaの、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定した z 平均分子量(M_z)を有する。

【0086】

本発明の好ましいポリマーは、約1～約1,000 kDa、より好ましくは約5～約150 kDaの、GPCにより測定した重量平均分子量(M_w)を有する。

【0087】

本発明の好ましいポリマーは、約1～約100 kDa、より好ましくは約2～約80 kDa、最も好ましくは約10～約50 kDaの数平均分子量(M_n)を有する。

【0088】

本発明の好ましいポリマーにおける放射線硬化性官能基の密度{(メタ)アクリレート一基当りの分子量として測定して}は、約1～150 kDa、より好ましくは約2～約100 kDa、最も好ましくは約3～約50 kDaである。

【0089】

本発明による全合成反応において、ウレタン反応に使用されるイソシアネートの量は、好ましくはすべてのポリオール及びヒドロキシル(メタ)アクリレートの全当量数に相当する。反応体中にあり得る残留水及び空気中の湿分による損失を補うために、都合よく約2%～約10%の追加イソシアネート(全イソシアネート中の重量による)を反応容器に添加することが出来る。

【0090】

本発明に使用するのに適したヒドロキシ(メタ)アクリレート、ゴムポリオール、及びポリイソシアネートを以下に説明する。

【0091】

ヒドロキシル(メタ)アクリレート

【0092】

いずれかの適切なヒドロキシル官能性エチレン状不飽和モノマーをここで使用することが出来る。好ましいモノマーは、モノヒドロキシ官能性アルキル(メタ)アクリレート、より好ましくは任意に1個以上のアルコキシ基で置換されたヒドロキシ C_{1-10} アルキル(メタ)アクリレート、それらとカプロラクトンとの付加物、及び(又は)それらの混合物である。

【0093】

かかるヒドロキシル(メタ)アクリレートの例には、2-ヒドロキシエチル・アクリレート(HEA)及びメタクリレート(HEMA)、2-ヒドロキシプロピル・(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル・(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル・(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル・(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシペンチル・(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシノニル・(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ及び5-ヒドロキシペンチル・(メタ)アクリレート、7-ヒドロキシヘプチル・(メタ)アクリレート及び5-ヒドロキシデシル・(メタ)アクリレート；ジエチレングリコール・モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール・モノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコール・モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール・モノ(メタ)アクリレート、及び(又は)エトキシ化及びプロポキシ化誘導体を組合わせた(メタ)アクリレート(Cognisから市販されている)；カプロラクトンと2-ヒドロキシエチル・アクリレートとの付加物(例えば、商標Tone(登録商標)M100の下でDow/Union Carbideから市販されている)；及びそれらの混合物が含まれる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

ゴム誘導ポリオール

【 0 0 9 5 】

適切なゴム誘導ポリオール（＝「ゴムポリオール」）は、以下のポリオール、即ち、ポリブタジエン誘導ポリオール、水素化ポリブタジエン誘導二官能価ポリオール、ポリ（エチレン／ブチレン）誘導二官能価ポリオール、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体誘導二官能価ポリオール、又はスチレン・ブタジエン・スチレン共重合体誘導二官能価ポリオール、又はスチレン・イソプレン・スチレン共重合体誘導二官能価ポリオール、又はスチレン・エチレン／ブチレン・スチレン共重合体誘導二官能価ポリオール、又はスチレン・エチレン／プロピレン・スチレン共重合体誘導二官能価ポリオール、非結晶性ポリエーテルグリコールの１種以上及び（又は）それらの組合せ及び（又は）それらの混合物を含むことが出来る。

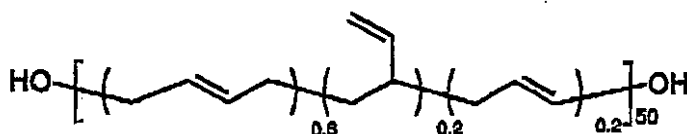
10

【 0 0 9 6 】

好ましいポリブタジエン誘導ポリオールは、アニオン重合により生成した線状ホモポリマーを含む。かかるポリオールの例は、商標Poly bd（登録商標）R45HTLOの下でSartomerから市販されている以下の構造の液状ジオールである。

【 0 0 9 7 】

【 化 4 】



Poly bd（登録商標）R45HTLO

20

$M_w \sim 2,800$ ダルトン； $OH_{av} \ 2.4 \sim 2.6$ ； $T_g \sim 75$

【 0 0 9 8 】

これらのジオールは、縮合反応又は誘導体の製造において高い反応性を示す、ポリマー鎖の端に位置する第一級アリルヒドロキシル基を有する。該ジオールはイソシアネートと反応して本発明の汎用ウレタンエラストマーを生成することが出来、それは鑄造性、固有加水分解安定度、酸及び塩基抵抗性、低湿分透過性、及び（又は）優れた低温可撓性及び延性のような有用な性質を有することが出来る。かかるエラストマーは接着剤として特に有用である。

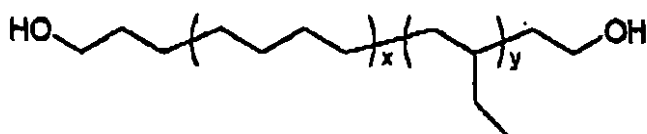
30

【 0 0 9 9 】

好ましい水素化ポリブタジエン誘導ポリオール及び（又は）ポリ（エチレン／ブチレン）誘導二官能価ポリオールは、両端に末端脂肪族第一級ヒドロキシルを有する線状飽和ホモテレケリック(homotelechelic)ポリマーを含む。かかるポリマーの例は、商品表示Kraton Liquid L2203の下でKraton Polymersから市販されている以下の構造の液体である。

【 0 1 0 0 】

【 化 5 】



KRATON（商標）Liquid L2203

40

$x+y=25 \sim 40$ の整数、 $M_w \sim 3,300$ ； $OH_{av} \sim 1.92$ ；そして $T_g \sim 63$

【 0 1 0 1 】

50

炭化水素主鎖を有するこれらの非晶質飽和ポリマーは、風化、加水分解、熱酸化崩壊、酸、塩基及び極性溶剤に対して安定で耐えることが出来る。該主鎖の疎水性はポリオレフィンに対する高度の相溶性及び接着性を提供することが出来る。

【0102】

好ましいゴム誘導ポリオールは、約1.9～約2.1のOH_{av}を有し、より好ましくはジオールである。ゴム誘導ポリオールは該ポリオール主鎖を停止させるヒドロキシル基を主として含むことが出来る。

【0103】

ポリイソシアネート

【0104】

本発明のポリマー及び（又は）配合物は、1種以上のポリイソシアネート、好ましくはジイソシアネート、より好ましくは脂肪族、脂環式、複素環式、及び（又は）芳香族ジイソシアネートから得ることが出来る。便利なジイソシアネートは、線状構造を有するポリマーを得るのに使用できるものである。

10

【0105】

本発明の方法では、芳香族基は硬化中に紫外線を吸収し、そのため完成硬化接着剤が得られる速度が減少するので、脂肪族ジイソシアネートが好ましい。より好ましくは、脂環式ジイソシアネートが高い貯蔵弾性率を有するポリマーを生成することが出来るので使用される。もし接着剤を硬化するのに電子線を使用するなら、その時硬化速度は顕著に影響されないので、より安価な芳香族ジイソシアネートが脂肪族ジイソシアネートよりも好ましい。

20

【0106】

本発明で可以使用できる好ましいジイソシアネートは、
アルキル（より好ましくはメチル）ジアルキレン（より好ましくはジ-C₁₋₄アルキレン）ジイソシアネート・ベンゼン、
アルキル（より好ましくはメチル）ジフェニレンジイソシアネート、
任意にアルキル置換されたジフェニルメタンジイソシアネート、
アルキルジエン（より好ましくはC₁₋₁₀アルキルジエン）ジイソシアネート、
任意にいずれかの芳香族及び（又は）エチレン基が部分的に及び（又は）完全に水素化されている、任意にアルコキシ置換されたナフタレンジイソシアネート、
ジメトキシベンジレンジイソシアネート、
ジ（イソシアナートエチル）ビスクロヘプタンジカルボキシレート、
モノ又はジハロ（好ましくはプロモ）トルエン及びフェニレンジイソシアネート、及び（又は）それらの混合物、
及び（又は）、それらのイソシアネート官能基ビウレット、それらのアロホネート(allophionate)、及び（又は）それらのイソシアヌレートを含むがそれらに限定されない同様の及び（又は）類似のジイソシアネート、
及び（又は）それらの混合物
から選択される。

30

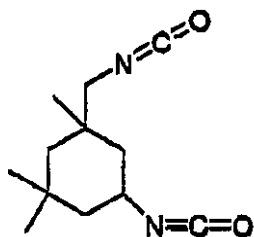
【0107】

本発明で可以使用できる具体的ジイソシアネートの例は、

40

【0108】

【化 6】

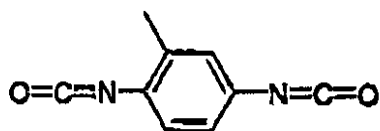


10

3-イソシアナートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、即ち、IPDI）

【 0 1 0 9 】

【化 7】

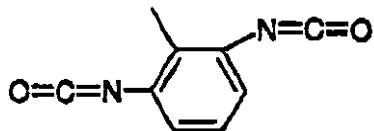


20

2,4-トルエンジイソシアネート

【 0 1 1 0 】

【化 8】



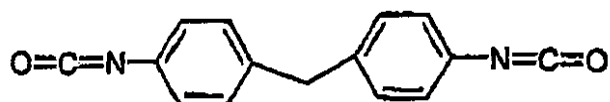
30

2,6-トルエンジイソシアネート

及び（又は）それらの混合物 (TDI)

【 0 1 1 1 】

【化 9】

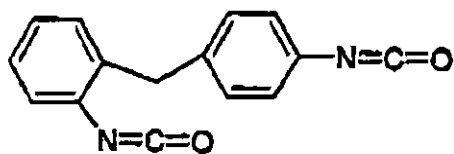


40

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)

【 0 1 1 2 】

【化 10】

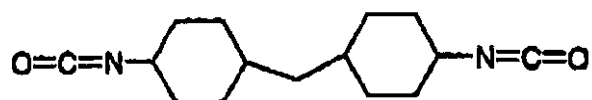


50

2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0113】

【化11】

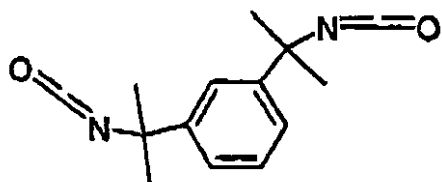


4,4'-ジシクロヘキシルジイソシアネート、即ち、還元されたMDI（ジシクロヘキサンメタンジイソシアネートとしても知られている）

10

【0114】

【化12】

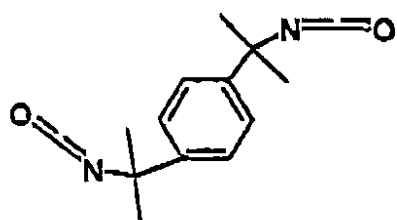


20

メタテトラメチルキシレンジイソシアネート

【0115】

【化13】



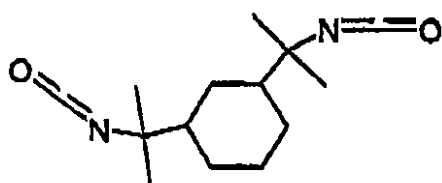
30

パラテトラメチルキシレンジイソシアネート (TXMDI)

及びそれらの混合物

【0116】

【化14】

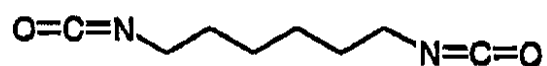


40

水素化メタテトラメチルキシレンジイソシアネート [1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン]

【0117】

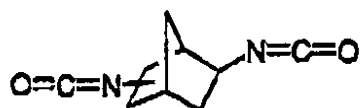
【化 1 5】



ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)

【 0 1 1 8】

【化 1 6】

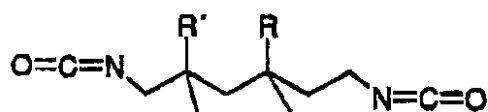


10

ノルボルナンジイソシアネート (NBDI)

【 0 1 1 9】

【化 1 7】

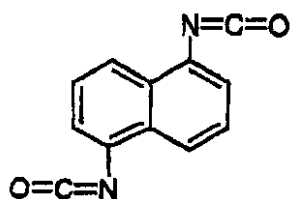


20

2,2,4-及び2,4,4-トリメチレンヘキサメチレンジイソシアネート (R=H, R' =CH₃ : 2,4,4 異性体、R= CH₃, R' =H : 2,2,4異性体) 及び (又は) それらの混合物 (TMDI)

【 0 1 2 0】

【化 1 8】

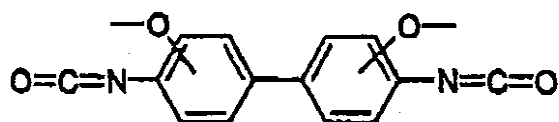


30

1,5-ナフチレンジイソシアネート (NDI)

【 0 1 2 1】

【化 1 9】



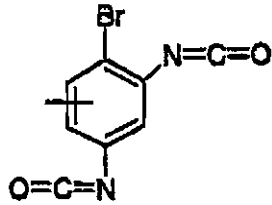
40

ジメトキシベンジジンジイソシアネート (ジアニシジンジイソシアネート)

ジ (2-イソシアナートエチル) ビシクロ [2,2,1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシレート

【 0 1 2 2】

【化 2 0】

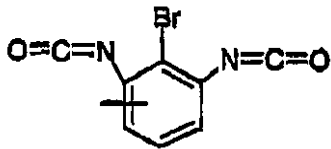


2,4-ブロモトルエンジイソシアネート

10

【 0 1 2 3】

【化 2 1】

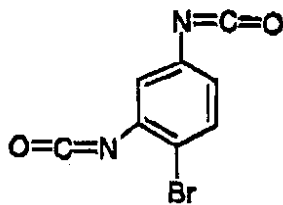


2,6-ブロモトルエンジイソシアネート及び（又は）それらの混合物

20

【 0 1 2 4】

【化 2 2】

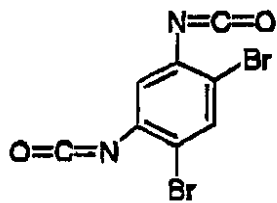


30

4-ブロモメタフェニレンジイソシアネート

【 0 1 2 5】

【化 2 3】



40

4,6-ジブロモメタフェニレンジイソシアネート

及び（又は）、それらのイソシアネート官能基ビウレット、それらのアロホネート(allophonate)、及び（又は）それらのイソシアヌレートを含むがそれらに限定されない同様の及び（又は）類似のジイソシアネート、及び（又は）それらの混合物から選択される。

【 0 1 2 6】

配合物

【 0 1 2 7】

50

本発明の更なる局面では、約 10 ~ 約 80 %、好ましくは約 30 ~ 約 60 % の 1 種以上の粘着性付与剤と一緒に約 20 ~ 約 90 %、好ましくは約 30 % ~ 約 70 % の 1 種以上の本発明ポリマーを（重量で）含む放射線硬化性接着剤組成物が提供される。

【0128】

任意に本発明の配合物は、抗酸化剤、紫外線安定剤、湿潤剤、流動剤、及び（又は）当業者に知られている他のいずれかの添加剤のような他の添加剤を、好ましくは約 0 ~ 約 10 重量 % 含む。

【0129】

本発明のポリマーを形成するのに使用される混合物は、少なくとも 1 種のビニル共重合体ベースのポリオール、好ましくは二官能価ポリオールを、好ましくは約 50 % ~ 約 85 % 含む。

10

【0130】

本発明のポリマーを形成するのに使用される混合物は、少なくとも 1 種のポリイソシアネート、好ましくは二官能価ポリイソシアネートを、好ましくは約 2 % ~ 約 30 %、より好ましくは約 5 % ~ 約 15 % 含む。

【0131】

本発明のポリマーを形成するのに使用される混合物は、少なくとも 1 種のヒドロキシル末端（メタ）アクリレート、好ましくはモノヒドロキシル末端（メタ）アクリレートを、好ましくは約 0.1 % ~ 約 20.0 %、より好ましくは約 0.2 % ~ 約 10.0 % 含む。

20

【0132】

本発明のポリマーを形成するのに使用される混合物は、1 種又は数種の、これらのポリマーに相溶性の粘着性付与剤樹脂、例えば、炭化水素粘着性付与剤を、重量で好ましくは約 10 % ~ 約 80 %、より好ましくは約 15 % ~ 約 60 % 含む。

【0133】

本発明のポリマーを形成するのに使用される混合物は、任意に、1 種又は数種の、これらのポリマーに相溶性の多官能価（メタ）アクリレートモノマーを、重量で好ましくは約 0 % ~ 約 90 %、より好ましくは約 5 % ~ 約 30 % 含む。

【0134】

本発明のポリマーを形成するのに使用される混合物は、任意に、重量で約 0.1 % ~ 約 10.0 %、好ましくは約 0.5 % ~ 約 5 % の光開始剤を、より好ましくは重量で約 0.5 % ~ 約 1.5 %、例えば、約 1.0 % の光開始剤を含む。任意に、もし配合物が電子線により硬化できるならば、光開始剤は全く使用されない。

30

【0135】

配合物の製造方法は、例えば、硬化後、広い範囲の基体、特に、低表面エネルギー基体上で、従来の溶剤型接着剤に匹敵する高い接着性能を示すことが出来る。本発明の接着剤は、放射線硬化性感圧接着剤(PSAs) 及び（又は）積層用接着剤として有用である。

【0136】

好ましい粘着性付与剤は、脂肪族及び（又は）脂環式炭化水素粘着性付与剤樹脂、任意に水素化された芳香族樹脂、芳香族 / 脂肪族混合粘着性付与剤樹脂、テルペン粘着性付与剤樹脂、変性炭化水素粘着性付与剤樹脂、及び（又は）ロジンエステル粘着性付与剤を含む。

40

【0137】

本発明で 사용할ことが出来る具体的粘着性付与剤の例は、
商標Escorez 5300シリーズの下でExxon Mobilから市販されている、70 ~ 150 の軟化点を有する、脂肪族及び（又は）脂環式炭化水素粘着性付与剤樹脂、
商標Escorez 2000シリーズの下でExxon Mobilから市販されている、10 ~ 100 の軟化点を有する、芳香族変性脂肪族粘着性付与剤樹脂、これらの粘着性付与剤は更により極性の物質との相溶性を向上させたものである、
商標Regalrez（登録商標）1018, 1085, 1094, 3102, 1126、及び（又は）PMR 1100の下でEastman Chemicalsから市販されている、水素化及び（又は）部分水素化芳香族樹脂、

50

商標Kristalex (登録商標) 3070, 3085及び(又は) PM3370の下でEastman Chemicalsから市販されている、炭化水素共重合体、
商標、Sylvalite (登録商標) RE 80HP (ロジンエステル)、及びSylvares (登録商標) TP 7042 (高軟化点(145151)熱安定性ポリテルペンフェノール粘着性付与剤樹脂)、TR 711 5、TP2040 (熱可塑性テルペンフェノール樹脂) 及び(又は) TR1085 (ポリテルペン樹脂) の下でArizona Chemicalsから市販されているポリマー、
商標Uniplex (登録商標) 280の下でUnitex Chemicalsから市販されているジシクロヘキシルフタレート可塑剤及び粘着性付与剤、
Surface Specialties UCBから市販されているイソボルニルアクリレート及びイソボルニルメタクリレートー官能価架橋剤及び粘着性付与剤モノマー、
商標Ebecryl (登録商標) 230の下でSurface Specialties UCBから市販されている、比較的低い M_w の二官能価ウレタンアクリレートオリゴマー架橋剤、
から選択される。

10

20

30

40

50

【0138】

本発明の配合物は以下の任意成分(本発明における全配合物中の重量パーセントとして記載された量):

好ましくは0%~90%の量の、1種以上の放射線硬化性ポリマー前駆体、
好ましくは1%~約10%の量の、1種以上の遊離ラジカル光開始剤、
好ましくは0%~約8%の量の、1種以上の湿潤剤、
好ましくは0%~約15%の量の、1種以上の可塑剤、
好ましくは1%~約10%の量の、1種以上の抗酸化剤、
好ましくは0%~約40%の量の、1種以上の着色剤、及び(又は)
好ましくは0%~約12%の量の、1種以上のレオロジー調節剤、
の1種以上を又含むことが出来る。

【0139】

本発明の更なる局面は特許請求の範囲に記載されている。

【0140】

実施例

【0141】

以下の限定されない実施例を、本発明を説明するために今使用します。

【0142】

本発明の主鎖伸長ウレタン(メタ)アクリレート・オリゴマー/ポリマー(下の実施例1)を、ポリオールをイソシアネートと反応させることにより製造し、次に該主鎖の両端を(メタ)アクリレート官能基でキャップした。

【実施例1】

【0143】

主鎖伸長ウレタン(メタ)アクリレート・オリゴマー/ポリマーの合成

31.25gのMondur ML(Bayer),ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)及び0.43gのDBTDL、即ちDabco T-12(Air Products and Chemicals),ジブチル錫ジラウレートを選択して2Lの丸底フラスコに装填した。穏やかに攪拌しながら、Aldrich Chemicalsから市販されている0.01gのMeHQ(パラ-メトキシフェノール)と混合された2.90gのHEA,2-ヒドロキシエチルアクリレート(Dow Chemicals)を、10分を超える間に添加した。穏やかな攪拌下、66℃への加熱を始めた。温度が66℃に到達してから、この温度に1時間攪拌を保持した。28.7gのトルエン(Burdick & Jack)、39.3.75gの、商品表示Kraton Liquid L-2203の下でKraton Polymersから市販されている、水素化ポリブタジエンベースの二官能価ポリオール、及び0.43gのBHT(ブチル化ヒドロキシトルエン)、商品表示CAO-3の下でPMC Specialtiesから市販されている抗酸化剤を混合することにより、「ポリオール溶液」を製造した。該「ポリオール溶液」は透明な溶液であった。該「ポリオール溶液」を、66℃を超えて攪拌しながら30~60分にわたり徐々に添加した。発熱現象が見られる筈であり、温度は70~75℃まで増加する可能性があった。

該フラスコの中味を更に30分間66℃に保持し、次に該温度を加熱により88℃まで増加させ、NCO%の量が0.2%以下になるまで該反応を2時間以上88℃に保持した。0.21gのBHT及び0.08gのMeHQを後添加した。該中味を88℃で少なくとも30分間攪拌して、該禁止剤/抗酸化剤が該生成物中に完全に溶解し均一に分布することを確実にした。加熱器及び攪拌を止めた。該生成物を容器に注入して、合成終了。

【0144】

実施例1の性質

実施例1の分子量及び多分散性は、従来のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により以下のように測定した。各実施例の小さな試料をテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、PLGelポリスチレン・ジビニルベンゼンGPCカラム(300 X 7.5mm X 10µm)を装着した液体クロマトグラフ(Hewlett Packard 1100シリーズ)中に注入した。該試料の成分は溶液中のそれらの分子サイズに基づいて該GPCカラムにより分離した。該成分はHewlett Packard 1047A屈折率検出器により検出し、Hewlett Packard HPLC Chemstation and Polymer Laboratories GPCソフトウェアにより記録した。校正曲線を作成するために、公知の分子量及び狭い分散性の標準ポリスチレンを使用した。これらの試験の結果を下の表に示す。

【0145】

【表1】

表1 実施例1の分子量及び多分散性

実施例1	M _w	M _n	多分散性	アクリレート当りのM _w
	88,306	33,296	2.65	17,162

【0146】

一般に、芳香族イソシアネートは非芳香族イソシアネートよりもポリオールと反応性であるので、得られるポリマー/オリゴマーはより高い分子量を有する。より高い分子量は、凝集性能に有益であると考えられるが、それに相当するより高い粘度はかかるポリマーを塗膜として塗布するのにより難しくする。

【実施例2】

【0147】

実施例1の本発明オリゴマー/ポリマーに基づいた配合物

本発明の配合物を比較するために、3種の従来技術市販PSA製品を使用した。

組成物Aは高性能接着剤として使用されている人気のある溶剤ベースのPSAである。

組成物B及び組成物Cは2種の紫外線硬化性熱溶融型PSAである。

【0148】

本発明の放射線硬化性接着剤オリゴマー/ポリマーを実施例1に記載した方法により(又は同様にして)合成し、トルエン中の60%溶液として供給した。適切なミキサー(別に表示された場合を除き、これは、Flack Tek, Inc.(サウスカロライナ州、Landrum)から市販され、ドイツ、HammのHauschild Engineeringによる製造のSpeed Mixer(登録商標) Model DAC 150 FVZであった)を使用して、該ポリマー溶液を粘着性付与剤、光開始剤、及び(又は)他の添加剤と混合して本発明の接着剤配合物を形成した。

【0149】

接着剤配合物を製造するための一般的方法

60重量%濃度の溶液状の本発明ポリマーを秤量して100gの使い捨てコップ(Flack Tekからの501221)に添加し、粘着性付与剤1を秤量して添加した。該混合物をSpeed Mixer中において3分間3,000rpmで混合し、必要に応じ該混合工程を3回まで繰返した。粘着性付与剤2を秤量し添加して上記のように混合し、アクリル化モノマーを秤量し添加して上記のように混合し、次に光開始剤を秤量し添加して上記のように混合し、必要に応じ他のいずれかの成分を又秤量し添加して上記のように混合した。別に表示された場合を除き、得られた配合物が混合からまだ暖かい間に、Cheminstruments HLC101実験室熱

溶融型塗布器を用いて、それを基体に塗布して接着剤塗膜を形成した。該塗膜ウェブは、Cheminstruments Laboratory Laminator LL100ペンチトップ実験室貼合せ機を用いて、移送した。

【 0 1 5 0 】

【表 2】

表2 配合物（実施例1のポリマー使用）

実施例1（乾燥又はニート）	39.41 重量%
ESCOREZ [®] 5380（粘着性付与剤1）	44.33 重量%
ESCOREZ [®] 2520（粘着性付与剤2）	9.85 重量%
HDODA（モノマー）	4.93 重量%
Irgacure [®] 184（光開始剤）	0.99 重量%
Irganox [®] 1010（抗酸化剤）	0.49 重量%
合計	100.00 重量%

10

【 0 1 5 1 】

相溶性

本発明のポリマーは、配合物中50%までの濃度でもPSAに使用されている従来の粘着性付与剤可塑剤と相溶性があることが分った。粘着性付与剤と該樹脂との物理的相溶性、紫外線硬化反応性（該配合物は配合物の全重量に基づいて1%～10%の光開始剤で硬化した）及びPSAとしての一般適性（初回通過硬化後に該配合物は十分な粘着性とせん断強度を与えた）を確認しながら、種々の接着剤配合物を製造した。例えば、本明細書で先に述べた具体的粘着性付与剤の各々を、20～60重量パーセントの粘着性付与剤の量で使用して澄明な塗膜を製造した。

20

【 0 1 5 2 】

熱安定性

実施例1のオリゴマー／ポリマーの熱安定性を現実的な塗布条件下で測定するために、該オリゴマー／ポリマーに基づいた配合物について直接に熱安定性試験を行った。該配合物及び配合物の製造手順は次の文に記載されている。実施例1に基づいた配合物の試料を減圧下（50mbar）80℃で加熱することにより該配合物からトルエン溶剤を除去した。

30

【 0 1 5 3 】

一般に、放射線硬化性樹脂系の熱安定性は、昇温下特定時間試料を老化させた後該試料の粘度増加を測定することにより決められる。放射線硬化性樹脂分野における二つの普通に使用されている手順は、粘度変化パーセント又は合格／不合格としての結果を報告している。

【 0 1 5 4 】

60℃で7日後の粘度変化パーセントが20%以下は合格と考えられ、>20%は不合格と考えられている。

【 0 1 5 5 】

93.3℃で2日後の粘度変化パーセントが100%以下は合格と考えられ、>100%は不合格と考えられている。

40

【 0 1 5 6 】

本発明において、実施例1に基づいた配合物の熱安定性は、該樹脂を24時間オープン（夫々80℃及び120℃における）に置いた後の粘度変化を測定することにより決められた。これらの条件は熱溶融塗布方法に対して予想される条件内に充分入っていると考えられる。結果を下の表3に示す。

【 0 1 5 7 】

【表 3】

表3 実施例1に基づいた配合物の熱安定性

温度 (°C)	時間 (0 hrs)	24時間後の粘度変化 (%)	合格 / 不合格
80	118,000 (cPs)	<10.0%	合格
120	7,850 (cPs)	<50.0%	合格

【0158】

レオロジー

10

実施例1に基づいた配合物のポリマーの基体を塗布する能力は、熱溶融条件下におけるレオロジー研究により測定した。

【0159】

硬化されたPSAのレオロジーは、8mmのETC平行板を用いて、垂直力を調節しながら（温度差修正なしで）、TA Rheometer, Model AR 2000上において評価された。試料は適切に状態調節してから、1Hzのレオメーター周波数及び0.025% (1.5×10^{-4} Rad.) の調節歪を使用して、-100 ~ +200 で3 / 分の温度傾斜において評価した。硬化された状態調節された接着剤皮膜の約1/4 in. ストリップを約8mmの直径に圧延することにより作製され次にレオメーター掴み具中に置かれた試料を用いて、最善の結果が得られた。状態調節には典型的に、試料を差込み、該隙間（約5000μ）を室温に調整し、該試料を一定隙間で100 に加熱し、次に該試料を垂直力調節（0.3 ± 0.1）しながら約-70 に冷却することが含まれた。この点で、-100 の出発試験温度に冷却する前に、必要に応じ、該試料を8mmの掴み具直径までトリミングした。

20

【0160】

流動学的性質は、樹脂又は配合物が適切な接着剤であるか否かに対する有用な案内を提供する。貯蔵（せん断）弾性率、損失（接着剤破損）弾性率、及び損失tan()（損失 / 貯蔵弾性率）を含む動的弾性率の温度依存性を測定した。

【0161】

いかなるメカニズムにも縛られることなく、出願人は、これらの動的測定は低温度におけるガラス質状態、両弾性率の強い減少を伴うガラス転移範囲、及び温度の上昇と共に両弾性率がより徐々に減少する温度範囲を網羅していると信ずる。ガラス転移範囲のすぐ上では、粘弾性的挙動はからみ合いにより支配される。広い温度範囲にわたる徐々の減少は、非常に広い分子量分布を有するポリマーにとって典型的な現象である。損失弾性率の顕著な増加は、該物質が温度の増加と共に容易に変形し短い接触時間の間に接触を発現し得るという事により生じ得る。より高い温度における損失弾性率の減少は、該剥離過程と関連し、ポリマーがエネルギーを散逸させる能力と関連がある。それは通常ガラス転移範囲で最大値を有し、より高い温度で減少する。粘着性最大値の位置はTgと関連するが、分子量及び架橋密度のような他のパラメーターもこれに影響する。

30

【0162】

いくつかの接着剤の種々な流動学的性質を測定し、組成物A（従来技術の溶剤ベースのPSA）、組成物B及びC（2種の従来技術紫外線硬化PSA）、実施例2（本発明のポリマーに基づいた配合物）を比較した。流動学的データ（示されていない種々の弾性率対温度のグラフから計算された）は、実施例2及び組成物Aは同様の接着性性能を有するが実施例2はより高い粘着性{より高いtan()}を有することを示している。

40

【0163】

実施例2の試料を減圧（50mbar）下80 で加熱することにより、実施例2からトルエン溶剤を除去した。該試料は室温で依然として安定であり、該100%固体配合物は非常に粘ちゅうな液体であり、その粘度は表4に示されているように温度に依存した。

【0164】

【表 4】

表4 実施例2の温度依存性粘度

温度 (°C)	65	80	90	100	110	120
粘度 (cPs)	384,000	118,000	58,100	31,900	14,500	7,850

【0165】

PSAとしての性能

本発明オリゴマー / ポリマーのPSAとしての性能を以下のようにして試験した。

10

【0166】

試験試料の作製

本明細書におけるPSA結果物に対するすべてのテープは接着剤の移動により作製した。未硬化液状PSAを剥離紙（オランダ、アペルドールンのLoparex Poly Slik 111 / 120、ロールNo. W03180672）上にドロダウンス、本明細書に記載されているように紫外線硬化した。

【0167】

ドロダウンスは、Braive Instrumentsの調整できるBird塗布機を用いて、典型的には130 μ のセッティングで、最も遅い速度（約4.6 f / m）において、12 inのストロークで、Gardco Automatic Drawdown Machineにより行った。

20

【0168】

ドロダウンスされた接着剤は、次に空気中において、2個の600ワット / インチ (W / inch) 融解水銀蒸気無電極紫外線ランプを使用して、150 f / m (350 mJ / cm²) で、2 milの基準接着剤皮膜厚を用いて、硬化した。

【0169】

剥離紙上の硬化接着剤は68 \pm 10 オープン中で30分間暖めてから1時間真空排気した。冷却した該皮膜は、8インチの硬いゴムローラー（ハンドルを水平に保持させた5.03 Kg）を2回二重通過させて、ポリエステル皮膜（Pilcher Hamilton Corp、200ゲージ、管理No. 787 7222）と貼り合せた。該積層物をトリミングし、1インチx約7インチのストリップに切断して、試験前に恒温槽で状態調節した。

30

【0170】

接着剤皮膜厚は、Cheminstruments（オハイオ州、Fairfield）Micrometer MI 1000を用いた非破壊試験により測定し、各セットの測定前に校正した。厚さ値は、各々が3個の無作為に選択されたストリップ（通常79で作製されたもの）についてなされた5回の測定の平均であり、10万分の1インチ（0.01ミル）に近似した正確さで報告された。

【0171】

PSA試験

すべての室温性能試験は、23 \pm 2、50 \pm 5 パーセント相対湿度に保持された恒温 / 恒湿調整室中において行った。条件は、Enercom Instruments Ltd.（カナダ、ON, Toronto）の週毎帯記録紙により監視した。試験方法は、粘着テープ協議会の規格書及び技術委員会（Glenview, IL）、第八版により開発された標準方法である。

40

【0172】

ループ粘着性は、ステンレス鋼基体上の標準手順により、Cheminstruments LT 500上で測定したが、PSTC16Bを参照されたい。又、ASTM D 6619597、試験方法Bをも参照されたい。結果は、標準偏差と共に、ボンド / 平方インチとして報告されている。

【0173】

剥離試験は、ステンレス鋼基体上でPSTC101Aにより、Mass SP 2000スリップ / 剥離試験機（オハイオ州、StrongsvilleのInstrumentors, Inc.）上でなされた。1インチx5インチのテープを、Cheminstrumentsロールダウン機を用いて、12インチ / 分のローラー速度及び試料当り2回の二重通過で、ステンレス鋼パネル上にローリングした。剥離試験は

50

、試験パネルへのテープの貼付け後20分及び24時間より後で行った。結果はボンド/線状インチで報告された。標準偏差は剥離強度値の後の丸括弧中に報告されている。

【0174】

せん断強度は、室温せん断強度及び高温せん断強度に分けた。それは、夫々室温(25)で2Kgの重り及び93(200F)で1Kgの重りを用いて、ステンレス鋼基体上でPSTC107Aにより、Cheminstruments 30 Bank せん断試験機上で測定した。

【0175】

【表5】

表5 ステンレス鋼基体上における2ミル PET フィルム(AT)を用いた PSA 性能結果 (接着剤厚: 2ミル)

実施例	ループ粘着性 psi	20分 剥離 (pli)	24時間 剥離 (pli)	せん断, hr (25°C, 1 Kg)	せん断, hr (25°C, 2 Kg)	せん断, hr (83°C, 1 Kg)	備考
組成物 A	2.6 (0.1)	3.5(0.1)	3.9 (0.1)	200+	160+	8	溶剤ベースの PSA
組成物 B	1.6(0.1)	N/A	2.7(0.0)	22	0.0	N/A	紫外線硬化性 PSA
組成物 C	1.6(0.0)	2.5(0.1)	2.9(0.1)	183	0.0	N/A	紫外線硬化性 PSA
実施例 2	N/A	4.1 (0.1)	4.4(0.1)	200+	101	200+	本発明の UV-PSA

＊結果 (接着剤厚: 2ミル)

【0176】

本発明の配合物は、従来技術の紫外線硬化性PSA(組成物B及びC)よりも高い性能を示し、従来技術の溶剤ベースのPSA(組成物A)に匹敵する性能を示す。

【0177】

低粘着性及び低接着性を防ぐためには、紫外線架橋密度は低い{即ち、(メタ)アクリレート官能基当りの分子量は高い}ことが好ましい。低い紫外線架橋密度と共に高い凝集力を維持するためには、該オリゴマー/ポリマーは比較的高い分子量であることが好ましい。最適接着剤性能に関して粘度は分子量と共に指数関数的に増加するので、粘度を分子量及び(メタ)アクリレート基当りの分子量と注意深くバランスさせることが望ましい。

【0178】

試験した実施例のいくつかは、かなり高い接着性能、及び熱溶融塗膜として塗布するのに適切な粘度を示す。

【0179】

表面硬化及び貫通硬化により生ずるPSA性能の差は、UV-PSA塗布における、特に5ミル(125µm)以上の厚さのような厚膜塗布に対する他の問題である。表5における剥離強度測定によれば、実施例2は良好な均質硬化を示すことが実証されている。950mJ/cm²の紫外線照射量を有する紫外線に直接曝された接着剤表面、及び紫外線に直接曝されなかったストックフィルムに対する面は、同様の剥離強度を示している。これは、紫外線の方角を向いている表面及び紫外線の方角を向いていない表面は同様の紫外線硬化度を達成することを示唆することが出来る。

【0180】

【表6】

表6 ステンレス鋼パネル上における上部表面及び下部表面の剥離強度データ

(接着剤厚: 4.5ミル、0.95J/cm²の紫外線照射量で紫外線硬化した)

剥離強度 (pli)	上部表面 (紫外線に直接曝されている)	下部表面 (紫外線に間接的に曝されている)
20分	4.3	4.6
24時間	5.2	5.2

【0181】

表7における剥離強度測定によれば、実施例2はPSA性能が、種々の基体、特に低表面エネルギーを有する基体に対して、溶剤型接着剤のそれに匹敵することを示していること

が、又実証されている。

【 0 1 8 2 】

【 表 7 】

表7 低表面エネルギーを有するポリプロピレンに対する実施例2の接着性

剥離強度 (pN)	0.95 (紫外線照射量, J/cm ²)	1.35 (紫外線照射量, J/cm ²)
20 分	3.3	2.2
24 時間	4.8	4.9

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/004011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/62 C08G18/69 C08G18/67 C08F299/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 587 201 A (MORIKAWA ET AL) 6 May 1986 (1986-05-06) column 1, line 47 - column 2, line 6 column 3, line 24 - column 3, line 50 column 4, line 44 - column 4, line 55 examples I-V claims 1,2	1-12,14
X	US 5 283 265 A (KIMURA ET AL) 1 February 1994 (1994-02-01) column 3, line 28 - column 4, line 5 column 4, line 60 - column 5, line 60 table 1 claims 1,3,4	1-12
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 August 2006		Date of mailing of the international search report 18/08/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 81 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/004011

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 295 909 A (BACCEI ET AL) 20 October 1981 (1981-10-20) column 4, line 23 - column 5, line 8 column 7, line 9 - column 7, line 53 claims 1-7,12	1-12,14, 15
Y	US 4 041 104 A (SELLEY ET AL) 9 August 1977 (1977-08-09) column 2, line 40 - column 4, line 34 claims 1,4,5,10,13 table 1	1-12,14, 15
Y	US 4 786 586 A (LEE ET AL) 22 November 1988 (1988-11-22) column 3, line 17 - column 4, line 42 column 6, line 15 - column 6, line 33 claims 1,5	1-12,14, 15
A	US 5 747 551 A (LEWANDOWSKI ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) column 3, line 6 - column 5, line 4 examples 1-6 claims 1,7	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/004011

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4587201	A	06-05-1986	JP 1048529 B JP 1562490 C JP 59086045 A	19-10-1989 12-06-1990 18-05-1984
US 5283265	A	01-02-1994	NONE	
US 4295909	A	20-10-1981	NONE	
US 4041104	A	09-08-1977	NONE	
US 4786586	A	22-11-1988	NONE	
US 5747551	A	05-05-1998	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ルー、ビクター

アメリカ合衆国、ジョージア、スマイナ、 レーク パーク ドライブ 2000

(72)発明者 ワン、ジェフリー

アメリカ合衆国、ジョージア、スマイナ、 レーク パーク ドライブ 2000

Fターム(参考) 4J034 BA03 DA01 DB04 DC50 DP02 DP03 DP12 DP13 DP18 DP19
 FA02 FB01 FC01 FD01 HA01 HA07 HB17 HC03 HC12 HC17
 HC22 HC46 HC47 HC52 HC54 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73
 JA02 KC35 KD02 KE02 QA05 QB05 RA08
 4J040 FA131 FA132 FA291 FA292 JB07 KA26
 4J127 AA01 AA02 AA03 AA04 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD441
 BD461 BE16X BE161 BE24Y BE241 BF01X BF011 BF63Y BF631 BG05Y
 BG051 BG27Y BG271 BG28Y BG281 CB281 FA14