

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3995267号
(P3995267)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月10日(2007.8.10)

(51) Int. Cl.	F I
B05D 5/00 (2006.01)	B05D 5/00 A
C09D 4/00 (2006.01)	C09D 4/00
C09D 5/20 (2006.01)	C09D 5/20
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z
請求項の数 11 (全 19 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平9-538048	(73) 特許権者	スリーエム カンパニー
(86) (22) 出願日	平成9年3月12日(1997.3.12)		アメリカ合衆国55144-1000ミネ
(65) 公表番号	特表2000-508963(P2000-508963A)		ソタ州 セント・ポール、スリーエム・セ
(43) 公表日	平成12年7月18日(2000.7.18)		ンター
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/003826	(74) 代理人	弁理士 青山 稔
(87) 国際公開番号	W01997/039837	(74) 代理人	弁理士 山本 宗雄
(87) 国際公開日	平成9年10月30日(1997.10.30)	(72) 発明者	ライト, ロビン・イー
審査請求日	平成16年3月12日(2004.3.12)		アメリカ合衆国55133-3427ミネ
(31) 優先権主張番号	08/635,116		ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス
(32) 優先日	平成8年4月19日(1996.4.19)		・ボックス33427
(33) 優先権主張国	米国(US)	審査官 細井 龍史	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に剥離コーティングを作製する方法であって、
 フリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和ポリシロキサンを含み、光開始剤を含有しない重合可能な組成物を支持体表面に塗布する工程、および
 ピーク強度が約160ナノメートル～約240ナノメートルの間の波長にあるインコヒーレントな単色光源で該重合可能な組成物を照射して剥離コーティングを形成する工程、を含む剥離コーティングを作製する方法。

【請求項2】

前記重合可能な組成物が、本質的にフリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和ポリシロキサンからなる請求項1に記載の方法。 10

【請求項3】

前記単色光源がエキシマランプを含む請求項1に記載の方法。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載の方法によって作製された剥離コーティング。

【請求項5】

フリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーを含み、光開始剤を含有しない重合可能な組成物を提供する工程、および
 ピーク強度が約160ナノメートル～約240ナノメートルの間の波長にあるインコヒーレントな単色光源で該重合可能な組成物を照射し、感圧接着剤を形成する工程、を含む感 20

圧接着剤を作製する方法。

【請求項 6】

前記単色光源による照射前に前記重合可能な組成物を約 1 ミクロン～約 500 ミクロンの間の厚さで支持体に塗布する工程をさらに含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記フリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和モノマーが以下の一般構造（式 I）を有し、

$[X -]_m - Z$

式中、

X は、エチレン系不飽和フリーラジカル反応性官能性基、

m は、少なくとも 1 である数、

Z は、約 160 nm～約 240 nm の範囲で紫外線を有意に吸収する非複素環式芳香族、クロロ - および他の部分または置換基を含有しない m 価のラジカルである、

請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

フリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和モノマーまたはオリゴマーを含み、光開始剤を含有しない重合可能な組成物を支持体表面に塗布する工程、および塩化クリプトンエキシマランプで該重合可能な組成物を照射してポリマーコーティングを形成する工程、を含む支持体上にコーティングを作製する方法。

【請求項 9】

前記ポリマーコーティングが、接着剤用のプライマー、感圧接着剤、貼り直し可能な接着剤または剥離コーティングを含む請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

剥離力が約 1.6 ニュートン/デシメータ未満である請求項 4 記載の剥離コーティング。

【請求項 11】

前記フリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和モノマーが以下の一般構造（式 I）を有し、

$[X -]_m - Z$

式中、

X は、エチレン系不飽和フリーラジカル反応性官能性基、

m は、少なくとも 1 である数、

Z は、約 160 nm～約 240 nm の範囲で紫外線を有意に吸収する非複素環式芳香族、クロロ - および他の部分または置換基を含有しない m 価のラジカルである、

請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明はコーティングの作製に関し、特に、単色紫外線源を用いて、剥離コーティング、接着剤コーティング、プライマーコーティングまたはその他のポリマーコーティングを作製することに関する。

発明の背景

エチレン系不飽和モノマーの遊離基重合は周知である。このメカニズムによって、アクリル、メタクリル、ビニルエステルおよびスチレン官能価を有するモノマーまたはオリゴマーから形成されたポリマーは、保護コーティング、剥離コーティング、接着剤およびインキをはじめとする多くのフィルムやコーティングの主要な構成成分である。一般に、重合ではこのようなモノマーによる反応および鎖形成を開始する化合物すなわち「開始剤」を添加して用いる必要がある。遊離基開始剤を使用する場合、開始ステップは 2 つの反応からなる。第 1 の反応では、開始剤は線源（例えば、熱、紫外線など）に暴露されると開裂または解離を生じ、開始剤のラジカル種が形成される。第 2 のステップにおいて、このラジカルが第 1 のモノマーと結合し、ポリマーの鎖開始種を形成する。一度形成されると、この鎖開始ラジカルは重合反応を伝播し、成長しているポリマー鎖に他のモノマーを取り

10

20

30

40

50

込む。

反応を開始して遊離基反応性モノマーを重合するために使用するエネルギー源が電磁放射である場合には、紫外光から可視光範囲(250~700 nm)のエネルギーに暴露された際に光を吸収してラジカル種を形成する開始剤が一般に用いられる。これらの光開始剤は有機、有機金属または無機化合物であるが、最も一般的には性質的に有機的なものである。一般に用いられる有機フリーラジカル光開始剤の例としては、ベンゾインおよびその誘導体、ベンジルケタール、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体およびベンゾフェノン誘導体が挙げられる。

これらのモノマーの遊離基重合時には効率的であるが、光開始剤を使用すると重合された物質の特性および純度の面で妥協しなければならない場合は多い。特に厚めのコーティングで光開始剤の光学濃度を求めるには、重合速度、コーティングの表面での硬化またはバルク硬化および/または未反応モノマーまたは残存モノマーまたは光開始剤の濃度の制限などの重大な要因間で譲歩する必要があることが多い。例えば、光開始剤の濃度が低ければ低いほど残存光開始剤含量は少なくなり、コーティングの奥行き方向への光の透過が可能になる傾向にあるが、コーティングまたはフィルムの硬化速度も遅くなる。光開始剤の濃度が高ければ高いほど、硬化速度および光重合化コーティングの表面硬化は加速されるが、コーティングのバルクの不完全重合が発生すると共に許容できない程に高濃度の残存光開始剤が残る可能性がある。このような残存光開始剤および光開始剤副産物が存在すると、このように作製された光重合化コーティングの潜在的な商業用途と長期安定性の両方に影響することが知られている。

あるいは、電子ビーム放射を使用して、鎖成長およびポリマー形成を開始できるラジカル種の形成を誘導することもできる。電子ビームで硬化させたコーティングは光開始剤の添加を必要としないが、このようなコーティングのいくつかの欠点がよく知られている。電子ビームを購入および操作するためのコストは紫外線源よりもかなり高い。さらに、電子ビームは紫外線よりも選択性が低い。光は反応を進行させる時に種に必ず吸収されるが、電子ビームに対する材料の応答は原子数にのみ左右され、複数の反応経路が利用可能になることも珍しくない。さらに、硬化深度(depth of cure)は、電子の比エネルギーによって通常は深さ方向の硬化は0.005 dm未満に制約されてしまう。支持体の破損も電子ビーム使用時には懸念されるものである。一般的な支持体の多くは電子に暴露されると悪影響もたさられるためである。

フリーラジカル光重合可能なモノマーを用いる商用および調査用途では、水銀灯を用いて光開始剤を励起し、ポリマー鎖成長を加速させるが、これはランプが比較的高率が高く、操作しやすく、広く一般に入手可能であり、低コストなためである。一般に利用可能な中圧水銀灯(medium pressure mercury vapor lamp)は紫外および可視光線範囲の広スペクトルの放射を放出し、電球内の内圧にもよるが強度のピークは放出範囲250~260ナノメートル(nm)および350~380 nmになる。光開始剤およびモノマーの形成は一般にこれらのピーク放出で重合が起こるように調節されるが、この放出スペクトルの他の波長での放射が原因で、このような水銀灯を用いて重合化されたフィルムおよびコーティングに望ましくない劣化特性が生じる可能性がある。

近年、高エネルギーへの暴露時に特定の希ガスまたは希ガス/ハロゲン混合物で起こるエキシマ形成に基づいて、単色または狭帯域の出力を送出できる新たな紫外線源が利用できるようになってきている。これらの光源からの放出の波長は、使用するガスによって異なる。例えば、キセノンガスを含むエキシマ光源は波長172 nmで放出され、塩化キセノンエキシマ光源は308 nmの狭帯域放出、塩化クリプトンエキシマ光源は222 nmで紫外線放射を生成する。これらの装置が動作するメカニズムおよびこれらの装置の構成の説明については、Kitamura et al., Applied Surface Science, 79/80(1984), 507~513、ドイツ特許出願第DE 4,302,555 A1(Turner et al.)およびKogelschatz et al., ABB Review, 3(1991), 21~28に記載されている。

エキシマランプは、ポリマー表面の変性およびマイクロ構造化の他、金属、誘電体および半導体表面上の様々なコーティングの光析出に使用されてきている。これらの用途の一例は、Kogelschatz、Applied Surface Science、54 (1992)、410～423およびZhang et al.、Journal of Adhesion Science and Technology、8 (10) (1994)、1179～1210に記載されている。

欧州特許出願EP 604738 A1号(Nohr et al.)には、カチオン硬化性カチオン硬化性接着剤組成物を第1のシートの表面にコーティングし、接着剤組成物を約260～約360nmという狭波長帯域のエキシマランプからの紫外線放射に暴露し、第2のシートの表面を第1のシートの接着剤組成物保持表面と接触させることを必要とするラミネートの作製方法が記載されている。接着剤組成物は、(接着剤組成物接着剤組成物の重量を基準にして)脂環族ジエポキシド約94～約60重量%と、カチオン性光開始剤約1～約10重量%と、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコールターポリマー約5～約30重量%とを含む。

水銀灯ベースのプロセスを改善するコーティング作製方法は極めて有益である。特に、開始剤を含有せずにコーティングをし、したがって他の周知の方法で調製されるフリーラジカル重合化材料に認められる開始剤副産物または残存開始剤のないコーティングを生成するための遊離基重合方法を提供することが望まれている。

発明の開示

一態様において、本発明は、支持体上に剥離コーティングを作製するための方法の特徴とする。この方法は、フリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和ポリシロキサンを含有する重合可能な組成物を支持体表面に塗布するステップと、ピーク強度が波長約160nm～240nmにある単色光源を重合可能な組成物に照射して剥離コーティングを形成するステップとを含む。

好ましい実施例において、この方法は、重合可能な組成物に単色光源を照射する前に厚さ約0.1ミクロン～約500ミクロンの重合可能な組成物を塗布することを含む。

他の好ましい実施例において、重合可能な組成物は光開始剤を含有している。

好ましい実施例において、重合可能な組成物は、アクリル化ポリシロキサンを含有していてもよい。あるいは、重合可能な組成物は、本質的にフリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和ポリシロキサンからなるものであるか、または本質的にフリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和モノマーからなるものであってもよい。さらに他の実施例では、重合可能な混合物はさらに、一官能性、二官能性および多官能性アクリレート、メタクリレートおよびビニルエステルモノマーおよびオリゴマーからなる群から選択される1種以上のモノマーを含んでもよい。好ましくは、モノマーは、二官能性および多官能性アクリレートおよびメタクリレートモノマーおよびオリゴマーからなる群から選択される。

単色光源のピーク強度は、好ましくは約200～230ナノメートルの範囲の波長にある。本発明の好ましい実施例では単色光源はエキシマランプであり、さらに好ましくは塩化クリプトンエキシマランプである。このため、好ましい実施例において、放射するステップは、ピーク強度が波長約222nmにある単色光源を重合可能な混合物に照射することを含む。

本発明の好ましい実施例において、剥離接着によって測定した熟成剥離値(aged release value)は、未熟成剥離値より50%未満だけ大きい。

本発明はさらに、本発明の方法にしたがって作製された剥離コーティングを特徴とする。他の態様において、本発明は、感圧接着剤の作製方法の特徴とする。この方法は、フリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和モノマーを含有する重合可能な組成物を提供するステップと、ピーク強度が波長約160nm～約240nmにある単色光源を重合可能な組成物に照射して感圧接着剤を形成するステップとを含む。

好ましい実施例において、感圧接着剤は貼り直し可能な接着剤である。

重合可能な組成物は光開始剤を含有していてもよく、あるいは、重合可能な組成物は、本質的にフリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和モノマーからなるものであってもよい

10

20

30

40

50

。重合可能な組成物は、単色光源の照射前に約 0.1 ミクロン～約 500 ミクロンの厚さに塗布可能である。

他の態様において、本発明は、支持体上にコーティングを作製するための方法の特徴とする。この方法は、フリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和モノマーを含有する重合可能な組成物を支持体表面に塗布するステップと、塩化クリプトンエキシマランプを重合可能な組成物に照射し、ポリマーコーティングを形成するステップとを含む。

好ましい実施例において、ポリマーコーティングは、接着剤用のプライマーであってもよい。他の実施例では、ポリマーコーティングは感圧接着剤であってもよはまた、剥離コーティングであってもよい。

他の態様において、本発明は、本質的にアクリル化ポリシロキサンからなる重合可能な組成物の重合生成物を含有する剥離コーティングであって、剥離コーティングの剥離力が約 1.6 ニュートン/デシメータ未満である剥離コーティングに関する。

他の態様において、本発明は、本質的にフリーラジカル重合可能なエチレン系不飽和モノマーからなる重合可能な組成物の重合生成物を含有する剥離コーティングであって、剥離コーティングの剥離力が約 1.6 ニュートン/デシメータ未満である剥離コーティングを特徴とする。

本願明細書において、「モノマー」という用語はエチレン系不飽和モノマーおよびオリゴマーの両方を意味する。

単色線源は、狭いスペクトル範囲にわたる放射、半値幅が約 50 nm 以下、好ましくは約 5～15 nm の放射を放出するものである。

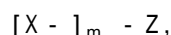
本願明細書において、「重合可能な組成物」という用語は、本願明細書において定義した単色光源への暴露時に重合可能な材料または材料の組み合わせを意味し、重合化接着剤またはコーティングに所望の特性を付与するよう選択されたモノマー、他のプレポリマー材料または他の接着剤を含んでもよい。

発明の詳細な説明

本発明によれば、エチレン系不飽和フリーラジカル重合可能なモノマーを含有する重合可能な組成物を単色光源に暴露し、コーティングを作製する。本発明の方法によって作製されるポリマーコーティングのタイプは、重合可能な組成物に含有される材料によって左右される。本発明によって作製されるポリマーコーティングは、剥離コーティング、感圧接着剤、接着剤用プライマーなどを含んでもよい。

一般に、本発明において用いられるエチレン系不飽和フリーラジカル重合可能なモノマーはビニル官能性出発原料である。このようなビニル出発原料としては、アクリル酸およびそのエステル、メタクリル酸およびそのエステル、ビニル置換芳香族炭化水素、ビニル置換複素環式炭化水素、ビニルエステル、塩化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドおよびその誘導体、メタクリルアミドおよびその誘導体、フリーラジカル手段によって重合可能な他のビニルモノマーが挙げられるが、これに限定されるものではない。

好ましくは、エチレン系不飽和フリーラジカル重合可能なモノマーは、(標準的なベールの法則計算法によって決定した)光源のピーク強度波長における吸光係数が約 1000 未満、好ましくは約 200 未満であり、以下の一般構造(式 I)を有する。



式中、X はエチレン系不飽和フリーラジカル反応性官能性基、m は少なくとも 1 である数、Z は、約 160 nm～約 240 nm の範囲で紫外線を有意に吸収する非複素環式芳香族、クロロ-および他の部分または置換基を含有しない m 価のラジカルである。このような部分または置換基によって上記の範囲で放射が吸収されることで、エチレン系不飽和フリーラジカル反応性基 X の活性化/励起が妨害され、よって所望の重合を開始および加速する上で必要なフリーラジカルが形成されなくなる可能性がある。これらのモノマーは、一官能性、二官能性または多官能性(すなわち、それぞれ 1 個、2 個、3 個またはそれ以上のフリーラジカル反応性官能性基 X を有する)であり、X 官能性基、好ましくは、アクリレート、メタクリレートおよびビニルエステル官能性基から選択される基を有するものと

10

20

30

40

50

することができる。

本発明の方法において有用な一官能性アクリレートおよびメタクリレートモノマーとしては、式 I の組成物（式中、 X は $H_2C=CR_1COO-$ を表し、 R_1 は $-H$ または $-CH_3$ を表し、 $m=1$ 、 Z は、炭素数約 1 ~ 約 24 の一価の直鎖アルキル、枝分れアルキルまたはシクロアルキル基を表す）が挙げられる。このような一官能性アクリレートおよびメタクリレートモノマーの例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、4 - メチル - 2 - ペンチルアクリレート、2 - メチルブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、*sec* - ブチルアクリレート、*n* - ブチルアクリレート、*tert* - ブチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートおよびこれらの混合物からなる群から選択される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

10

好ましいアクリレートモノマーとしては、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソデシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、*n* - ブチルアクリレート、*sec* - ブチルアクリレートおよびこれらの混合物からなる群から選択される化合物が挙げられる。

本発明の方法において用いるのに適したビニルエステルモノマーとしては、式 I（式中、 X は $H_2C=CHCOO-$ を表し、 $m=1$ 、 Z は約 1 ~ 約 24 個の原子を有する一価の直鎖または枝分れアルキル基を表す）の組成物が挙げられる。このようなビニルエステルモノマーとしては、ビニルアセテート、ビニル 2 - エチルヘキサノエート、ビニルカプラート、ビニルラウレート、ビニルペラルゴネート、ビニルヘキサノエート、ビニルプロピオネート、ビニルデカノエート、ビニルオクタノエートの他、炭素数 1 ~ 16 の線状または枝分れカルボン酸の他の一官能性不飽和ビニルエステルからなる群から選択される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。好ましいビニルエステルモノマーとしては、ビニルアセテート、ビニルラウレート、ビニルカプラート、ビニル - 2 - エチルヘキサノエートおよびそれらの混合物からなる群から選択される化合物が挙げられる。

20

約 160 nm ~ 約 240 nm の範囲で紫外線を有意に吸収する芳香族、クロロ - および他の部分または置換基を含有せず、（標準的なベールの法則計算で決定した）吸光係数が約 1000 未満のアクリレート、メタクリレートおよびビニルエステルモノマーと容易に共重合可能な一官能性モノマーも、本発明の組成物において使用可能である。このようなモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、スルホエチルメタクリレート、*N* - ビニルピロリドン、*N* - ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、*t* - ブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、*N* - オクチルアクリルアミド、アクリロニトリル、それらの混合物などからなる群から選択される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。好ましいモノマーとしては、アクリル酸、*N* - ビニルピロリドンおよびそれらの混合物からなる群から選択される化合物が挙げられる。

30

式 I のフリーラジカル共重合可能なマクロモノマー（式中、 X は $H_2C=CR_1COO-$ 、 R_1 は $-H$ または $-CH_3$ を表し、 m は 1、 Z は重合度が 2 以上であり、約 160 nm ~ 約 240 nm の範囲で紫外線を有意に吸収する芳香族、クロロ - および他の部分または置換基を含有しない一価ポリマーラジカルまたはオリゴマーラジカルも本発明の重合可能な組成物において使用可能である。このようなマクロモノマーの例としては、アクリレート末端ポリ（メチルメタクリレート）、メタクリレート末端ポリ（メチルメタクリレート）、アクリレート末端ポリ（エチレンオキシド）、メタクリレート末端ポリ（エチレンオキシド）、アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）、メタクリレート末端ポリ（エチレングリコール）、メトキシポリ（エチレングリコール）メタクリレート、ブトキシポリ（エチレングリコール）メタクリレートおよびそれらの混合物からなる群から選択される化合物が挙げられる。これらの官能化材料は、周知のイオン重合技術を用いて容易に調製され、フリーラジカル重合化アクリレートポリマー主鎖に沿ってグラフト化オリゴマーセグメントおよびポリマーセグメントを提供する面で極めて効率がよい。ため好ましい。

40

50

有用な二官能性および多官能性アクリレートおよびメタクリレートフリーラジカル重合可能なモノマーとしては、アルキルジオール、トリオール、テトロールなどのエステル誘導体（例えば、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびペンタエリスリトールトリアクリレート）が挙げられる。1,2-エタンジオールジアクリレート、1,12-ドデカンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどの、米国特許第4,379,201号（Heilmann et al.）に記載されている二官能性および多官能性アクリレートおよびメタクリレートモノマーも本発明において使用可能である。アクリル化エポキシオリゴマー、アクリル化脂肪族ウレタンオリゴマー、アクリル化ポリエーテルオリゴマーおよびアクリル化ポリエステルオリゴマーを含む二官能性および多官能性アクリレートおよびメタクリレート、すなわちジョージア州SmyrnaのUCB Radcure IncからEbecrylの商品名で市販されているものや、ペンシルバニア州ExtonのSartomerから入手可能なものなども利用できる。

特に、テレキレックおよび/またはペンダントアクリレートまたはメタクリレート基を含有するアクリル化ポリシロキサンオリゴマーおよびポリマーを含むエチレン系不飽和フリーラジカル重合可能なポリシロキサンも本発明の重合可能な組成物において有用なフリーラジカル重合可能なオリゴマーの例である。これらの（メタ）アクリル化ポリシロキサンオリゴマーは、一般に、クロロ-、シラノール-、アミノアルキル-、エポキシアルキル-、ヒドロキシアルキル-、ビニル-または水素化珪素-官能性ポリシロキサンと対応する（メタ）アクリレート官能性カップリング剤との反応による、様々な方法によって調製可能である。これらの調製については、A.F. JacobineおよびS.T. Nakos著、「Photopolymerizable Silicone Monomers, Oligomers, and Resins」Radiation Curing Science and Technology（1992）、Plenum: New York、pp. 200~214. に概要が説明されている。好ましいアクリル化ポリシロキサンオリゴマーとしては、GoldschmidtからTego RC指定で市販されているアクリル変性ポリジメチルシロキサン樹脂や、米国特許第5,091,483号（Mazurek et al.）に記載されているアクリルアミド末端一官能性および二官能性ポリシロキサンなどの化合物が挙げられる。

本発明の方法において有用な紫外線光源は、約160nm~約240nmの領域、好ましくは約200nm~約230nmの領域において感知できる単色スペクトル出力を有するものである。これらの領域では、水銀灯、ブラックライト、タングステンライトおよびドープ水銀ランプなどの従来の紫外線光源は最小出力となる。有用な紫外線光源の例としては、ジュウテリウムランプ、パルスキセノン源、エキシマレーザおよびエキシマランプが挙げられるが、これに限定されるものではない。好ましい紫外線光源は、エキシマレーザなどのコヒーレントな単色エキシマ光源、あるいはエキシマランプなどのインコヒーレントな単色エキシマ光源である。エキシマ紫外線光源は、狭帯域、特に単色の光放出を重合混合物まで搬送できるため、好ましい。例えば、塩化クリプトン組成物をベースにしたエキシマレーザおよびランプの一次出力は、222nmと、本プロセスのモノマーおよびオリゴマー中に存在するエチレン系不飽和基においてラジカル形成を促進する波長である。

好ましいエキシマ紫外線光源の例としては、Heraeus（ドイツHanau）およびUshio（日本、東京）から市販されているものや、Kogelschatz、Applied surface Science、54（1992）、410~423に記載されているもののような無音ガス放電ランプ、欧州特許出願第521,553号（N.V. Philipsに譲渡）に開示されているもののようなグロー放電ランプ、Kitamura et al.、Applied surface Science、79/80（1994）、507~513およびDE 4302555 A1（Fusion Systemsに譲渡）に記載されているもののようなマイクロ波駆動ランプ、Tech. Phys.、39（10）、1054（1994）に記載されているように紫外線ブレイオン化を伴う容量放電によってポンピングされるエキシマランプが挙げられる。これらのエキシ

10

20

30

40

50

マランプのうち、容易に入手できるという理由でK r C lによる無音ガス放電ランプが好ましいが、他のタイプのランプが望ましいあるいは利用可能なこともある。

本発明の方法において有用な入射放射の強度は、約 1 mW/cm^2 ~ 約 20 W/cm^2 、好ましくは 5 mW/cm^2 ~ 約 10 W/cm^2 、さらに好ましくは 50 mW/cm^2 ~ 2 W/cm^2 という低いレベルが可能である。これよりも高いパワーレベルの場合（例えば、約 20 W/cm^2 を超えるなど）、低分子量エチレン系不飽和モノマーおよびオリゴマーが揮発する場合がある。エキシマレーザなどのレーザをベースにした紫外線光源を使用する場合、レーザ出力を拡散または分散させて有効照射面積を大きくするとともに、レーザ光線のエネルギー密度を低くするレンズなどの光学装置を用いると望ましい。

有利なことに、本発明の方法では光開始剤を使用する必要はない。上述したように、エチレン系不飽和モノマーおよびオリゴマーの重合時に光開始剤を使用すると、その方法でのコストがかさむ上に望ましくない残存物および副産物が発生する。開始剤を使用しない好ましい方法で作製されたコーティングのある物品は、光開始剤が原因のコーティング汚染によって皮膚への刺激や他の望ましくない反応が誘発される可能性のある医療用途で特に重要性がある。こうした成分を排除することで大幅な直接費用削減につながり、さらに有意な量の光開始剤を含有する製品を定量するのに必要であった諸費用をなくすることができる。

しかしながら、用途によっては、本発明の方法によって加工処理される反応混合物に光開始剤を含めると望ましい場合もある。光開始剤は、重合速度を高めたり、あるいは極めて薄いコーティング（または表面硬化）が必要だったりする場合に特に有用である。使用する場合には、光開始剤は重合混合物の約 0.001 ~ 約 5 重量%と低量を占めるようにすることができる。これらの光開始剤は、有機化合物、有機金属化合物または無機化合物であるが、最も一般的には有機的な性質を持つものである。一般に用いられる有機光開始剤の例としては、ベンゾインおよびその誘導体、ベンジルケタール、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノンおよびベンゾフェノン誘導体が挙げられる。

本発明の方法によれば、エチレン系不飽和モノマーを含む重合可能な組成物は、ロールコーティング、ナイフコーティングまたはカーテンコーティングなどの従来の様々なコーティング方法のうちいずれを使用してコーティングしてもよいものである。低粘度重合混合物は、好ましくは精密ロールコーターを使用して薄いコーティングを送出するのに特別に適合された手段や、米国特許第 $4,748,043$ 号および $5,326,598$ 号（いずれも *Seaver et al.*）に記載されているもののような電子スプレー法によってコーティングすると好ましい。より高分子量のオリゴマー出発原料を選択することで、厚め（例えば、最大約 $500 \mu\text{m}$ ）にコーティング可能な粘度の高めの混合物を提供することができる。オリゴマー出発原料またはポリマー出発原料はまた、シリカなどのフィラーによって紫外線光源への暴露前に増粘させることも可能なものである。

好ましい方法において、より厚いコーティングは、熱または紫外線エネルギー源を使用してエチレン系不飽和モノマーおよびオリゴマーを開始剤と一緒に部分的に重合させ、コーティング可能なシロップを形成することによって調製可能である。このシロップは一般に、使用するコーティング方法および所望のコーティング厚に応じて、約 $300 \sim 10,000$ センチポイズ以上の粘度となる。次にこのシロップを、単独またはさらにモノマーおよびオリゴマーおよび/または光開始剤を用いて、可撓性または硬質の支持体表面にコーティングし、単色光源に暴露することができる。このような方法は、感圧接着剤コーティングの調製時に特に有用である。

これらの組成物は、適当な可撓性または硬質支持体または表面または裏当ての少なくとも一主面の少なくとも一部に塗布し、上述した紫外線光源にて照射できる。有用な可撓性支持体としては、紙、ポリ（プロピレン）、ポリ（エチレン）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（テトラフルオロエチレン）、ポリエステル〔例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）〕、Du Pont社のKaptanなどのポリアミドフィルム、セルロースアセテートおよびエチルセルロースなどのプラスチックフィルムが挙げられる。裏当ては、合成繊維の糸またはこれらのブレンドで形成された織布のものにできる。さらに、適した裏当ては、

10

20

30

40

50

金属、金属化ポリマーフィルムまたはセラミックシート材料などで形成してもよい。本発明の紫外線光源を用いる利点の1つは、このような高いエネルギー低熱線源を用いて感熱性支持体上にコーティングされた混合物を重合させられるという点である。一般に用いられている紫外線ランプは、様々な合成または天然の可撓性支持体を歪ませたりあるいは破壊したりする可能性のある、望ましくないレベルの熱放射を生成することが多い。適した硬質支持体としては、ガラス、木材、金属、処理済金属（自動車および船舶の表面を含むものなど）、ポリマー材料および表面、および繊維強化プラスチックなどの複合材料が挙げられるが、これに限定されるものではない。

本発明の方法において用いられるエチレン系不飽和フリーラジカル重合可能なモノマーの種類および特性は、重合化生成物の所望の特性および用途によって様々である。例えば、感圧接着剤特性を有する重合生成物が必要な場合には、適当なタック、剥離強度および凝集強さを呈するのに十分な粘弾性および形態学的特性を持つ生成物が得られる周知の組成技術とモノマーとを組み合わせる。これらのモノマーおよびオリゴマーから十分な靱性および硬度を有する保護コーティングを調製し、ガラス転移温度の高い、高架橋材料を生成することができる。本発明の技術によれば、アクリル化ポリシロキサンオリゴマーから剥離コーティングなどの特別なコーティングを形成することができる。本発明の方法によって調製されたコーティングは、厚さの範囲が約0.1～約500 μmのバインダ、プライマーおよびその他のコーティングに非常に適している。

本発明の方法で得られた特に有用なコーティングは、シロップ化、コーティング、あるいは低酸素雰囲気下で照射されたアクリレート感圧接着剤組成の重合を必要とする。このようにして調製された感圧接着剤コーティングは、構造化表面プロファイルを呈し、接着剤タックが落ちることがある。これらの構造化低タックコーティングは、接着剤の表面への明らかな移行を生じることなく、紙、ガラスおよび金属をはじめとする様々な表面に対して接着し、容易に剥離可能である。このように、この方法によって調製された感圧接着剤は、他のコーティングまたは化学手段によって構造化した他の貼り直し可能な接着剤物品の性能に近くなっている。「貼り直し可能」という用語は、接着能を実質的に損なうことなく支持体に対して繰り返し接着および剥離が可能であることを意味する。このような接着剤はタックを有するが、低剥離接着特性を呈するため、結果として繰り返し再利用可能である。貼り直し可能なものに分類できる本発明によって作製されたコーティングについては、以下の実施例21において説明する。

本発明の方法によって得られる特に有用なコーティングは、低酸素雰囲気下でアクリル化ポリシロキサンを重合させて剥離コーティングを形成することを必要とする。シリコーン剥離コーティングの使用は、何年にもわたって工業標準となっており、ライナの提供企業および一体型テープの製造業者によって広く用いられている。このようにして調製された剥離コーティングは、(1)優れた剥離または容易な剥離 (premium or easy release) (2) 適当な剥離または制御剥離あるいは(3)剥離困難のうち、任意のものを所望の剥離レベルで呈することができ、優れた剥離は少なくともある程度の力を必要とする。優れた剥離コーティング（すなわち、熟成剥離力が最大約1.6 N/dmの範囲にある剥離コーティング）は一般に、剥離ライナの用途で用いられている。しかしながら、優れた剥離コーティングは、感圧接着剤テープの裏面にコーティングするとあまり有用ではなくなる。低剥離力がゆえにテープロールが不安定になり、取扱上の問題が生じる可能性があるためである。このような感圧接着剤テープ構成の裏面にコーティングされた剥離コーティングは、「低接着バックサイズ」と呼ばれることが多い。低接着バックサイズとして用いるのであれば、中間レベルまたは高レベルの熟成剥離（約6～約35 N/dm）となる剥離コーティングが特に有用である。

本発明で剥離コーティングの生成に用いるのに適した重合可能なポリシロキサン組成物は、例えば、Goldschmidt Chemical CorporationからTEGOの名で市販されている。これらのアクリル化ポリシロキサン樹脂は注型適性があり、剥離レベル、接着剤適合性、支持体適合性など最適な特性が得られるよう配合することも可能である。優れた（容易な）剥離を達成するのに推奨される配合物の例としては、T

10

20

30

40

50

EGO RC726およびTEGO RC711の70:30配合物が挙げられる。

さらに、剥離コーティングを生成する際に用いられるアクリル化ポリシロキサン含有重合可能な組成物は、重合可能な成分として、100%アクリル化ポリシロキサンを含むことができ、あるいはフリーラジカル重合可能な希釈剤をアクリル化ポリシロキサンに加えて含むことができる。このような非ポリシロキサンフリーラジカル重合可能な希釈剤は、本発明のコーティングの剥離特性を変化させる目的で使用可能である他、感圧接着剤テープまたは剥離ライナ構成に用いられるコーティングの機械特性および裏当てや支持体への固着性を高めることができる。重合化剥離コーティングに望まれる究極の特性に応じて、有用な非ポリシロキサンフリーラジカル重合可能な希釈剤としては、上述した一官能性、二官能性および多官能性アクリレート、メタクリレートおよびビニルエステルモノマーおよびオリゴマーが挙げられる。好ましくは、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパングジアクリレートおよびペンタエリスリトールトリアクリレート1,2-エタンジオールジアクリレート、1,12ドデカンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートペンタエリスリトールテトラアクリレートなどの二官能性および多官能性アクリレートおよびメタクリレートモノマー、およびアクリル化エポキシオリゴマー、アクリル化脂肪族ウレタンオリゴマー、アクリル化ポリエステルオリゴマーを含む二官能性および多官能性アクリレートおよびメタクリレートオリゴマー、UCB Radcure Inc. からEbecrylの商品名で市販されているものやペンシルバニア州ExxonのSartomerから市販されているものなどのアクリル化ポリエーテルが用いられる。これらの剥離コーティングにおいて用いられる二官能性および多官能性アクリレートおよびメタクリレートモノマーおよびオリゴマーは、剥離コーティング組成物の総重量に対して約10~約95、好ましくは約25~90重量%の濃度で使用可能である。アクリレート、メタクリレート、ビニルエステルおよび上記の他のフリーラジカル共重合可能なモノマーなどの一官能性モノマーも、剥離コーティング組成物中の非ポリシロキサンフリーラジカル重合可能な希釈剤として添加可能である。使用する場合、これらの一官能性モノマーは、剥離コーティング組成物の総重量に対して最大約25重量%の濃度で用いることができる。一官能性、二官能性および多官能性非ポリシロキサンモノマーおよびオリゴマーの混合物も使用可能である。

以下の実施例を参照して、本発明を説明することができる。

実施例 1

20%トリプロピレングリコールジアクリレート(CN965A80、ペンシルバニア州ExxonのSartomerから市販)で希釈した脂肪族ウレタンアクリレート60部と、分子量約400のポリエチレングリコールジアクリレート(SR344、ペンシルバニア州ExxonのSartomerから市販)40部との配合物を、ミシガン州Bay CityのEuclid Tool and Dieから入手可能な空気加圧ナイフコーターを使用して125μmのスパッタエッチングポリエステルフィルムの表面にコーティングした。空気圧を138kPaに設定し、約1μmのコーティング厚が得られるようにした。次に、KrClエキシマランプ(モデル222、ドイツHanauのHeraeus Noblelight社)の出力下でコーティング済支持体を硬化チャンバに約1.6m/分の速度で1回通した。このとき、ベルト表面より約2.5cm高い位置でコンベアベルトシステムにランプを装着しておいた。窒素を用いてコンベアシステムのチャンバを100ppm未満の周囲酸素レベルまでパージし、ラジカル種の酸素急冷を最小限にし、周囲大気による電球放出の吸収を抑えた。222nmで感受性が高まるよう補正したInternational Light Model IL290B Radiometer(マサチューセッツ州NewburyportのInternational Light)を用いてサンプル放射照度を測定した。これらの条件下で、放射線計を校正することはできず、実際の強度の相対測定値のみが得られた。照射済コーティングの見た目は透明であり、重合された証拠として触れた時に乾燥していた。重合化コーティングのポリエステル裏当てに対する付着度を求めるために、イソブチルアルコール飽和綿を先端に

付けたアプリータでコーティング表面を擦った。アプリータで擦った時のコーティングの有意な劣化が認められる場合には、これらのコーティングのポリエステルフィルムに対する固着性が弱いことを示している。実施例 1 について言えば、アルコールを塗布して擦ったことで硬化したコーティングに目だった影響は認められなかった。

実施例 2 ~ 16

実施例 1 の方法によって様々なフリーラジカル重合可能な組成物を配合し、コーティングし、照射して試験した。このように加工処理した際、これらの組成物はいずれも乾燥した透明なコーティングであった。これらの実施例の組成物、これを加工処理した線速度、試料をエキシマ光源下に通した回数、コーティング特性に関する結果を表 1 に記録する。

実施例	組成物(a) (部)	組成物(b) (部)	組成物(c) (部)	開始剤 (wt%)	線速度 (m/分)	通過 回数	アルコール 擦
1	CN 965A80 (60)	SR344 (40)	-	-	1.6	1	OK
2	CN 965A80 (60)	SR344 (40)	-	-	6.5	1	OK
3	CN 965A80 (60)	SR344 (40)	-	-	13	1	OK
4	CN 964E75 (100)	SR344 (100)	SR399 (0.07)	-	8	1	OK
5	SR480 (50)	SR604 (50)	-	Darocur 1173 (0.1)	8	1	OK
6	SR252 (50)	SR604 (50)	-	-	8	1	NO
7	SR252 (50)	SR604 (50)	-	-	8	5	NO
8	SR306 (100)	-	-	-	8	1	OK
9	CN 965A80 (50)	SR610 (50)	-	-	8	1	OK
10	CN 965A80 (47)	SR344 (47)	SR399 (6)	-	8	1	NO
11	CN 120C80 (67)	SR238 (33)	-	-	25	1	OK
12	SR340 (33)	SR604 (33)	SR480 (33)	-	25	1	NO
13	CN 964E75 (100)	SR344 (100)	SR399 (7)	-	25	1	OK
14	CN 964E75 (100)	SR344 (100)	SR399 (7)	-	25	1	OK
15	CN 120C80 (80)	SR238 (20)	-	-	25	1	OK
16	CN 120C80 (80)	SR238 (20)	-	-	25	2	OK

略語：

CN965A80 - ペンシルバニア州ExtontのSartomerから市販されている

20%トリプロピレングリコールジアクリレートで希釈した脂肪族ウレタンアクリレート

CN120C80 - ペンシルバニア州ExtontのSartomerから市販されている

20%トリメチルプロパントリアクリレートで希釈したエポキシアクリレート

CN964E75 - ペンシルバニア州ExtontのSartomerから市販されている

25%エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートで希釈された脂肪族ウレタ

10

20

30

40

50

ンジアクリレート

Darocur 1173 -

SR252 - ペンシルバニア州Ext onのSartomerから市販されている分子量約600のポリエチレングリコールジメタクリレート

SR306 - ペンシルバニア州Ext onのSartomerから市販されているアクリルオリゴマー

SR340 - ペンシルバニア州Ext onのSartomerから市販されている2 - フェノキシエチルアクリレート

SR344 - ペンシルバニア州Ext onのSartomerから市販されている分子量約400のポリエチレングリコールジアクリレート

SR399 - ペンシルバニア州Ext onのSartomerから市販されているジペンタエリスリトールペンタアクリレート

SR480 - ペンシルバニア州Ext onのSartomerから市販されているビスフェノールAジメタクリレート

SR604 - ペンシルバニア州Ext onのSartomerから市販されているポリプロピレングリコールモノメタクリレート

SR610 - ペンシルバニア州Ext onのSartomerから市販されているポリエチレングリコールジアクリレート

^a 空気圧103 kPaでコーティング

^b 空気圧124 kPaでコーティング

実施例1～16の結果から、アクリレート官能化試薬の多種多様なオリゴマー配合物およびモノマー配合物が222 nmでの直接励起によって硬化可能であることが分かる。

実施例17

イソオクチルアクリレート90 gとアクリル酸10 gとの溶液を調製した。No. 3線巻バーを使用して上記溶液のアリコート厚さを0.005 cmのポリエステル裏当てにコーティングした。最終コーティング厚は10ミクロン以下の範囲としたが、溶液が低粘度であるため均一なコーティングを得るのは困難であった。次にコーティング済裏当てを実施例1の方法で硬化させた。1回通過後、コーティングは手で触れると乾燥しているが綿を先端に付けたアプリケータに対しては攻撃的な挙動を呈することから、顕著なタックを有していた。裏当てには暴露による破損は認められなかった。この実施例は、光開始剤を実質的に含有しない感圧接着剤を本発明によって作製可能であることを示すものである。

比較例C1

実施例17の溶液から同一のポリエステル裏当て表面に同一のコーティングを作製し、窒素不活性化RPC Processor (Fusion Systems, Gaithersburg, MD)にて2個の120 W/cm中圧水銀ランプの下を通した。3 m/分で1回通した後、コーティングは濡れたままであった。具体的には、ランプによって局所的に加熱され、続いてコーティングからモノマーが揮発することで不活性化チャンバの中に蒸気の雲が形成されているのが可視的に認められた。ランプの下を2回目に通したところ、触れると乾燥しているが、綿を先端に付けたアプリケータに対しては実施例17よりも軽い攻撃的な挙動を呈することから、エキシマ硬化コーティングよりもタックが目だって低いことが分かるコーティングが生成された。水銀ランプの下を2回目に通過させている際に発生した過剰な熱が原因で、ポリエステル裏当ては目だって反り返った。

比較例C2～C3

以下の比較例は、本発明の方法を用いて加工処理される反応混合物にフリーラジカル重合可能なモノマーおよびオリゴマーを使用する必要性を示すものである。ポリエポキシ樹脂ERL 4221 (Union Carbideから市販されている3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル3, 4 - エポキシシクロヘキサン: 比較例C2) およびERL 4299 (Union Carbideから市販されているビス[(3, 4 - エポキシ - 6 - methシクロヘキシル) メチル] アジペートポリマー: 比較例C3) をポリエステル裏当て表面に1ミクロンの厚さにコーティングし、実施例1の方法によって照射した。エ

10

20

30

40

50

キシマ光源下を5回通過させた後、どの実施例も硬化していなかった。

実施例 18 ~ 20

TEGO RC726 (バージニア州 Hopewell の Goldschmidt Chemical Co. から市販されている高分子量アクリル化ポリジメチルシロキサン) と、TEGO RC711 (バージニア州 Hopewell の Goldschmidt Chemical Co. から市販されている低分子量アクリル化ポリジメチルシロキサン) と、TEGO RC706 (バージニア州 Hopewell の Goldschmidt Chemical Co. から市販されているシリケート粘着付与樹脂) との配合物を表 I I に示す比率で調製し、実施例 1 の方法に従ってポリプロピレン表面にコーティングした。次に、実施例 1 の線源の出力下で約 1.6 m / 分の速度でコーティング済裏当てを硬化チャンバに 2 回通した。

溶剤ベースのアクリル感圧接着剤を硬化コーティング表面に直接キャストし、感圧接着剤を 70 で 5 分間乾燥させ、50 μ m のポリエステルフィルムを接着剤層に積層することによって、剥離値を得た。「初期」剥離 (単位はニュートン/デシメータ (N/dm)) は、積層物を室温 (25) で 3 日間保持した後、180° の角度で 2.3 m / 分の速度にてポリエステル - 接着剤層を重合化組成物の剥離表面から剥離するのに必要な力である。

「熟成」剥離 (単位は N/dm) は、積層物を 70 で 3 日間保持した後、ポリエステル - 接着剤層を剥離表面から剥離するのに必要な力である。積層物の「初期」剥離試験および「熟成」剥離試験を行った後、180° の角度で 2.3 m / 分の速度にてポリエステル - 接着剤層をガラス板から剥離するのに必要な力を測定することによって再接着値を得た。

比較例 C 4 ~ C 6

以下の比較例は、比較例 C 1 の RPC Processor を用いて、同じく 2% Darocur 1173 (Ciba-Geigy) 光開始剤を含有する実施例 18 ~ 20 の剥離コーティング組成物を交互に重合することによる影響を示すものである。表 I I に示す比率で光開始剤含有剥離コーティング反応混合物を調製し、実施例 18 ~ 20 の方法に従ってポリプロピレン裏当て表面にコーティングした。次にコーティング済裏当てを約 12.2 m / 分の速度で RPC Processor に 1 回通した。コーティングの試料を実施例 18 ~ 20 において述べた方法で剥離試験し、これらの試験の結果を表 I I に記録する。

表 I I

実施例	RC726 (部)	RC711 (部)	RC708 (部)	Darocur 1173 (wt%)	剥離 初期 (N/dm)	剥離 熟成 (N/dm)	初期 再接着 (N/dm)	熟成後 再接着 (N/dm)
18	70	30	-	-	0.23	0.35	52.2	53.5
C4	70	30	-	2	0.31	0.54	50.3	53.4
19	60	40	-	-	0.46	0.42	51.0	55.2
C5	60	40	-	2	0.31	0.60		53.5
20	35	30	35	-	0.81	0.73	52.9	56.2
C6	35	30	35	2	0.61	1.89	52.2	58.5

表 I I は、光開始剤および水銀ランプがこれらのコーティングの熟成剥離性能に及ぼす影響を示している。光開始剤を用いずにエキシマ光源で重合を行った実施例 18 ~ 20 は、比較例 C 4 ~ C 6 よりも熟成安定性が高い。比較例の剥離値は熟成時に有意に増加した。

比較例 C 7 ~ C 9

比較例 C - 7 ~ C - 9 は、開始剤を含有しない TEGO RC726 と TEGO RC711 との配合物の重合化に電子ビーム源を使用することを示すものである。これらの配合物を表 I I I (表中、「p t s」は部を示す) に示す比率で調製し、実施例 18 ~ 20 の方法に従ってコーティングした。Electrocuretain モデル CB300 電子ビ

ームユニット（デラウェア州WilmingtonのEnergy Sciences Inc. から入手可能）を使用して、コーティング済試料を2 Mradに暴露した。次に、電子ビーム重合化試料の初期剥離および熟成剥離と再接着を実施例18～20の方法に従って試験した。これらの試験の結果を表IIIに示す。

表III

実施例	RC 726 pts	RC 711 pts	RC 708 pts	Daro- cure 1173 (wt%)	剥離 熟成 (N/dm)	再接着 初期 (N/dm)	再接着 初期 (N/dm)	再接着 熟成 (N/dm)
C-7	70	30	-	-	1.18	1.93	52.9	54.8
C-8	50	50	-	-	1.96	3.25	56.5	52.5
C-9	30	70	-	-	4.14	4.14	57.9	50.9

表IIIから明らかなように、開始剤を含有しない電子ビーム重合化比較例ではいずれも、エキシマランプを用いて重合化した同様のコーティングよりも剥離値が大きい剥離コーティングが生成された。電子ビームで重合化した比較例C-7における同一の組成での剥離値をエキシマで重合化した実施例18と比較すると、その差が最もよく示される。実施例18の剥離コーティングは、優れた初期剥離レベルおよび熟成剥離レベルを示し、熟成された時の剥離の増加も穏やかであるが、実施例C-7の同じ組成では初期剥離レベルおよび老化剥離レベルが高く、老化時の不安定度も高かった。

実施例21

イソオクチルアクリレート90wt%とアクリル酸10wt%との混合物に光開始剤（Ciba-Geigyから市販されているIRGACURE 651）0.04wt%を溶解し、約10%転化が達成されるまで混合物に低強度UV光を照射して部分重合化アクリル感圧接着剤組成物を調製した。No. 40 Mayer ロッドを使用して上記の組成物を125μmのポリエステル裏当て表面に75ミクロンの厚さでコーティングした。次に、実施例1に従ってコーティング済裏当てをランプ下で硬化チャンバに3回通した。3回通過後、コーティングは網目の写った表面となった。ガラス、紙およびポリテトラフルオロエチレンをはじめとする様々な表面に接着させると、構造化接着剤は容易に剥離され、被験表面のいずれに対しても接着剤の明らかな移行を伴うことなく貼り直しが可能であることが分かった。

実施例22～45

実施例22～45および比較例C10～C33は、開始剤を含有しないTEGO RC726、TEGO RC711またはTEGO RC706（バージニア州HopewellのGoldschmidt Chemical Co.）と非ポリシロキサンフリーラジカル重合可能な希釈剤との混合物の重合化に単色光源を使用することを示すものである。これらの配合物を表IVに示す比率で調製し、実施例22～45を3m/分の速度で硬化させ、比較例C10～C33を15m/分の速度で硬化させたこと以外は実施例18～20の方法に従って、ポリプロピレン表面にコーティングして重合化した。次に重合化試料の剥離および再接着を以下の試験方法に従って試験した。

具体的には、剥離試験において、従来の両面接着剤テープを使用して、コーティング済試料の剥離表面を露出させた状態で、ステンレス鋼製の試験パネルにこのコーティング済試料をしっかりと固定した。100gのゴム被覆機械動作ローラを用いて、従来の紙おむつ用テープ片（ポリオレフィン裏当て上の粘着付与KratonTM-タイプのブロックコポリマー感圧接着剤）0.25dm×2.5dmをコーティング済試料の露出された剥離表面に取り付けた。90°引張試験装置の1個のジョーにステンレス鋼製の試験パネルを把持し、試験パネルとテープとを0.3m/分の一定速度で離すことのできる接着試験装置のスケールに感圧接着剤テープの一端を把持した。この試験の結果を表IVに示す。

再接着試験において、剥離試験後の従来の紙おむつ用テープをコーティング済剥離試料か

ら除去した後に、100gのゴム被覆機械動作ローラを用いてポリエチレン表面にしっかりと接着し、続いて剥離試験において説明した引張試験装置において同様に試験した。再接着値を、ポリエチレン表面から紙おむつ用テープを除去するのに必要な力の比率として、コーティング済剥離試料に最初に接着させていない紙おむつ用テープの対照例試料と比較して以下の表ⅠⅤに示す。

表 I V

実施例 NO.	RC 711	RC 726	RC 706	SR 256	SR 610	1173	電球	剥離 N/dm	再接着 率
22	5			95			222	0.35	33
23		5		95			222	0.35	48
24			5	95			222	0.19	28
25	9			91			222	0.42	45
26		9		91			222	0.39	50
27			9	91			222	0.35	30
28	25			75			222	1.12	59
29		25		75			222	0.54	22
30			25	75			222	0.69	22
31	91			9			222	10.5	59
32		90		10			222	0.39	32
33			90	10			222	1.00	63
C10	5			95		3	H	0.97	41
C11		5		95		3	H	0.42	7
C12			5	95		3	H	0.42	5
C13	9			91		3	H	0.93	52
C14		9		91		3	H	0.46	8
C15			9	91		3	H	1.08	14
C16	25			75		3	H	1.39	49
C17		25		75		3	H	0.50	8
C18			25	75		3	H	1.43	44
C19	90			10		3	H	8.11	54
C20		90		10		3	H	0.42	56
C21			90	10		3	H	0.97	62
34	5				95		222	9.96	59
35		5			95		222	23.34	55
36			5		95		222	8.15	60
37	10				90		222	10.66	61
38		10			90		222	18.30	52
39			10		90		222	7.10	60
40	25				75		222	9.96	86

10

20

30

40

実施例 NO.	RC 711	RC 726	RC 706	SR 256	SR 610	1173	電球	剥離 N/dm	再接着 率
41		25			75		222	11.58	49
42			25		75		222	4.94	62
43	90				10		222	6.87	54
44		90			10		222	0.27	20
45			90		10		222	1.20	58
C22	5				95	3	H	9.19	60
C23		5			95	3	H	28.88	57
C24			5		95	3	H	6.87	65
C25	10				90	3	H	6.17	61
C26		10			90	3	H	15.44	55
C27			10		90	3	H	5.95	75
C28	25				75	3	H	10.12	71
C29		25			75	3	H	15.06	60
C30			25		75	3	H	5.13	67
C31	90				10	3	H	5.33	60
C32		90			10	3	H	0.46	53
C33			90		10	3	H	1.39	65

表 I V の結果から、光開始剤を追加して含有する比較例に対する剥離接着および類似の性能は広い範囲にあることが分かる。低分子量多官能性モノマーを添加することで再接着比率が高くなると思われる。

本発明の他の実施例は、添付の請求の範囲に包含される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 9 J 183/04 (2006.01) C 0 9 J 183/04

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

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B05D 1/00 - 7/26
C09D 1/00 - 10/00
C09D101/00 - 201/10
C09J 7/00 - 7/04
C09J 1/00 - 5/10
C09J 9/00 - 201/10