

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-529089

(P2009-529089A)

(43) 公表日 平成21年8月13日(2009.8.13)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09J 133/06 (2006.01)	C09J 133/06	Z NM 4 J 002
C09J 133/02 (2006.01)	C09J 133/02	4 J 004
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	4 J 040
C08F 220/12 (2006.01)	C08F 220/12	4 J 100
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-558279 (P2008-558279)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国 55133-3427 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター ポスト オフィス ボックス 33427
(86) (22) 出願日	平成19年2月16日 (2007.2.16)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成20年9月1日 (2008.9.1)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/004014	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02007/102975	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開日	平成19年9月13日 (2007.9.13)		
(31) 優先権主張番号	11/276,638		
(32) 優先日	平成18年3月8日 (2006.3.8)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリカナノ粒子を含有する感圧性接着剤

## (57) 【要約】

(メタ) アクリレートコポリマーとシリカナノ粒子を含むエマルションポリマーを包含する接着剤組成物が記載される。ナノ粒子を添加することにより、オーバーラップ剪断特性の有意な向上をもたらす。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) i) 90 ~ 99 重量部の非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルであるモノマー単位であって、前記アルコールが1 ~ 14個の炭素原子を有するモノマー単位；

i i) 1 ~ 10 重量部の酸官能性モノマーであるモノマー単位；

i ii) 0 ~ 10 重量部の第2の極性モノマーであるモノマー単位；

i v) 0 ~ 5 重量部のビニルモノマー単位；及び

v) 0 ~ 1 重量部の多官能性アクリレートを含むポリマー成分、並びに

b) ポリマー 100 重量部に対し 1 ~ 8 重量部の、9 ~ 25 nm の平均粒径と 40 ~ 300 nm の長さを有するシリカナノ粒子を含む感圧性接着剤組成物。 10

## 【請求項 2】

前記シリカナノ粒子が針状である、請求項 1 に記載の感圧性接着剤。

## 【請求項 3】

前記針状シリカナノ粒子が親水性ナノ粒子である、請求項 2 に記載の感圧性接着剤。

## 【請求項 4】

前記針状シリカナノ粒子が表面改質されていない、請求項 2 に記載の感圧性接着剤。

## 【請求項 5】

前記針状シリカナノ粒子が親水性表面改質剤で表面改質されている、請求項 2 に記載の感圧性接着剤。 20

## 【請求項 6】

前記第2の極性モノマーが、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカプロラクタム；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；2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリ(アルコキシアルキル)アクリレート；ポリ(ビニルメチルエーテル)；及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の感圧性接着剤。

## 【請求項 7】

前記ポリマーが、1 ~ 5 重量部のアクリル酸及び 1 ~ 5 重量部の第2の極性モノマーを含む、請求項 1 に記載の感圧性接着剤。 30

## 【請求項 8】

前記ポリマーが水性エマルションポリマーとして調製される、請求項 1 に記載の感圧性接着剤。

## 【請求項 9】

前記酸官能性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、-カルボキシエチルアクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の感圧性接着剤。 40

## 【請求項 10】

ビニルエステル、スチレン、置換スチレン、ハロゲン化ビニル、ビニルプロピオネート、及びこれらの混合物から選択される、1 ~ 5 重量部のビニルモノマーを含む、請求項 1 に記載の感圧性接着剤。

## 【請求項 11】

前記ポリマーがエマルション重合により調製される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 12】

前記針状シリカナノ粒子が表面改質されており、利用可能な表面官能基の 25 % 未満が改質されている、請求項 2 に記載の組成物。 50

**【請求項 1 3】**

前記ポリマー成分がポリマーの混合物を含む、請求項 1 に記載の組成物。

**【請求項 1 4】**

前記非第三級アルコールの炭素原子の平均個数が約 4 ~ 約 12 個である、請求項 1 に記載の組成物。

**【請求項 1 5】**

0 ~ 8 重量部の、20 ナノメートル以下の平均粒径を有する球形状シリカナノ粒子を更に含む、請求項 2 に記載の組成物。

**【請求項 1 6】**

50 重量 % 以下の前記針状シリカナノ粒子が、20 ナノメートル以下の平均粒径を有する球形状シリカナノ粒子によって置換される、請求項 2 に記載の組成物。 10

**【請求項 1 7】**

シリカナノゾルを前記エマルションポリマーとブレンドする工程、前記ブレンドしたエマルションをコーティングする工程、及び乾燥する工程を含む、請求項 1 に記載の感圧性接着剤を調製する方法。

**【請求項 1 8】**

前記ポリマーがエマルション重合により調製される、請求項 1 7 に記載の方法。

**【請求項 1 9】**

請求項 1 に記載の感圧性接着剤及び可撓性裏層を含む、接着剤物品。

**【請求項 2 0】**

前記可撓性裏層が、紙、ラテックス含浸紙、高分子フィルム、酢酸セルロースフィルム、エチルセルロースフィルム、織布又は不織布、金属フォイル、及びセラミックシートから選択される、請求項 1 9 に記載の接着剤物品。 20

**【請求項 2 1】**

pH 2 ~ 6 を有する水性エマルションであって、

(a) 前記エマルションの総重量に対し 24 ~ 約 70 重量 % のポリマーであって、

i) 90 ~ 99 重量部、好ましくは 90 ~ 95 重量部の、非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステル(前記アルコールは 1 ~ 14 個の炭素原子を有し、炭素原子の平均個数が約 4 ~ 約 12 個である)；

ii) 1 ~ 10 重量部の酸官能性モノマー； 30

iii) 0 ~ 10 重量部の第 2 の非酸官能性極性モノマー；

iv) 0 ~ 5 重量部のビニルモノマー；

v) 任意に、0.01 ~ 1 重量部の多官能性アクリレート；

vi) 0 ~ 0.5 重量部の連鎖移動剤；

vii) ポリマー 100 重量部に対し 1 ~ 8 重量部の、9 ~ 25 nm の平均粒径と 40 ~ 300 nm の長さを有するシリカナノ粒子の重合反応生成物を含むポリマー((i) ~ (vii) の合計が 100 重量部である)、及び

(b) 前記エマルションの総重量に対し 30 ~ 70 重量 % の水相であって、界面活性剤を含む水相を含むエマルション。

**【請求項 2 2】**

前記組成物が pH 3 ~ 6 を有する、請求項 2 1 に記載のエマルション。 40

**【発明の詳細な説明】****【背景技術】****【0001】**

感圧性接着剤(PSA)は、以下の特性：(1)強力であるとともに永続的な粘着性、(2)わずかな指圧によって接着可能、(3)被着物に留まるのに十分な機能、及び、(4)被着物からきれいに外すのに十分な粘着強度、などの特性を有することが知られている。 PSA として十分に機能すると判明している材料としては、必須の粘弾性特性を示すように設計及び処方され、その結果として粘着性と剥離接着性と剪断保持力との望ましいバランスをもたらすポリマー類が挙げられる。 PSA は、室温(例えば、20 )で一般

に粘着性を持つことを特徴とする。P S A は、べたっとしており又は表面に付着することだから、組成物を抱持するわけではない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

米国再発行特許第24,906号(ウルリッヒ(Ulrich))では、接着層にアクリル酸エステルのコポリマーとアクリル酸などの共重合性モノマーとを含む感圧性接着剤テープが開示され、そこでは「アクリル感圧性接着剤テープ」と記載されている。アクリル感圧性接着剤テープは、許容可能な強度と良好な接着性を提供することができるが、接着性、特に剥離強度を全く低下させることなく、特に高温におけるさらに高い剪断強度に対して必要性が存在する。

10

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明は、(メタ)アクリレートコポリマー及び高いアスペクト比を有するシリカナノ粒子を含む接着剤組成物を目的とする。好ましくは、シリカナノ粒子は針状(針様)である。別の実施形態では、本発明は、(メタ)アクリレートコポリマーとシリカナノ粒子の水性エマルションを提供し、これをコーティングし、乾燥して感圧性接着剤物品を製造してもよい。ナノ粒子を添加することにより、接着剤のオーバーラップ剪断特性の有意な向上がもたらされる。有利には、ほんの少量のナノ粒子(接着性(メタ)アクリレートコポリマーの重量に対し1~8重量%)が、本明細書に記載するアクリル感圧性接着剤において、剪断特性の向上が認められるのに必要である。さらに、出願者らは、本接着性ポリマーにより、同一の粒径を有する球形状シリカナノ粒子に対し、針状シリカナノ粒子は凝集傾向を低減することを確認した。

20

【0004】

環境的理由により、コーティングプロセスにおける揮発性有機溶媒(VOC)の使用を止め、環境によりやさしい水系材料を使用する方向への要求があるため、本発明では、(メタ)アクリレートコポリマーとナノ粒子シリカゾルのエマルションを含む水性接着剤を提供する。水性系は、コスト、環境、安全性、及び規制上の理由から望ましい。水性系は、容易にコーティングでき、乾燥時に感圧性接着剤を提供する。

30

【0005】

本明細書で使用する時:

「エマルション」は、1つ以上の界面活性剤により懸濁液中に保持された2つ又はそれ以上の不混和性液体の安定混合物を指し、より詳細には、本発明の重合性モノマー混合物、又は得られたポリマー、及び水との安定混合物を指し;

「ラテックス」は、ポリマーの水性懸濁液又はエマルションを指し、より詳細には、本発明のポリマーの水性エマルションを指し;

「ラテックス」は、ポリマーの水性懸濁液又はエマルションを指し、より詳細には、本発明のポリマーの水性エマルションを指し;

40

水中油型エマルション中の「油相」は、水相中でのその溶解度の限界を個々に超える処方中のすべての成分を指し;これらは一般に、蒸留水中で1%未満の溶解度を有する材料であるが、塩などの水相成分は、特定の油の溶解度を低下させ油相中への分配をもたらすことができ;

水中油型エマルション中の「水相」は、存在する水及び水溶性である成分(すなわち、水中でのその溶解度の限界を超えない)を指し;

「(メタ)アクリレートモノマー」は、アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルであり;

本明細書で使用する時、用語「シリカゾル」は、液体中、典型的には水中における分離性非晶質シリカ粒子の分散を指す。

【0006】

本明細書で使用する「疎水性」は、水への実質的な親和性を欠いたモノマー、つまり室

50

温において水に実質的に吸着しない、又は水を吸收しないモノマーを意味する。

**【0007】**

シリカナノ粒子において「親水性」とは、水中に容易に分散するナノ粒子を指す。モノマーにおいては、水に対する実質的な親和性を有するモノマーを指す。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0008】**

本発明は、

(a)

(i) 90～99重量部、好ましくは90～95重量部の、非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステル(該アルコールは1～14個の炭素原子を有し、好ましくは炭素原子の平均個数が約4～約12個である)；

(ii) 1～10重量部、好ましくは2～7重量部の酸官能性モノマー；

(iii) 0～10重量部の第2の非酸官能性極性モノマー；

(iv) 0～5重量部のビニルモノマー；

(v) 任意に、0.01～1重量部の、任意に0.01～1重量部の多官能性アクリレートを含むポリマー、及び

(b) ポリマー100重量部に対し1～8重量部、好ましくは2～5重量部の、9～25nmの平均粒径と40～300nmの長さを有するシリカナノ粒子を含む感圧性接着剤を提供する。好ましくはこの粒子は針状である。

**【0009】**

本発明は、pH2～6を有し、30～70重量%の(a)及び(b)、並びに70～30重量%の水相であって、界面活性剤を含む水相を含む、水性エマルションをさらに提供する。より詳細には、

(a) エマルションの総重量に対し24～約70重量%のポリマーであって、

(i) 90～99重量部、好ましくは90～95重量部の、非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステル(前記アルコールは1～14個の炭素原子を有し、炭素原子の平均個数が約4～約12個である)；

(ii) 1～10重量部、好ましくは2～7重量部の酸官能性モノマー；

(iii) 0～10重量部の第2の非酸官能性極性モノマー；

(iv) 0～5重量部のビニルモノマー；

(v) 任意に、0.01～1重量部の多官能性アクリレート；

(vi) 0～0.5重量部の連鎖移動剤の反応生成物を含むポリマーで、

(i)～(vi)の合計が100重量部であるポリマー、

(b) エマルションの総重量に対し0.3～6重量%の、平均粒径が20ナノメートル以下のシリカナノ粒子、及び

(c) エマルションの総重量に対し0.5～約8重量%の水相であって、界面活性剤を含む30～70重量%の水相である。

**【0010】**

水相を最低限にしてそれによりラテックス乾燥中のエネルギーを保存し、保管及び輸送コストを最小限とし、及び製造所での生産性を最大限にするために、エマルションは、エマルションの総重量に対し、好ましくは約50～約65重量%のポリマーとナノ粒子(a+b)と約35～約50重量%の水相、最も好ましくは約55～約62重量%のポリマーとナノ粒子(a+b)と約38～約45重量%の水相を含む。エマルションをコーティング及び乾燥して、感圧性接着剤を製造してもよい。

**【0011】**

接着性ポリマーの調製に有用なアクリレートエステルモノマーは、疎水性モノマーである非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルであり、アルコールは、1～14個の炭素原子、好ましくは平均4～12個の炭素原子を含む。

**【0012】**

アクリレートエステルモノマーとして用いるのに好適なモノマーの例としては、エタノ

10

20

30

40

50

ール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、3 , 5 , 5 - トリメチル - 1 - ヘキサノール、3 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、イソオクチルアルコール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、1 - デカノール、1 - ドデカノール、1 - トリデカノール、1 - テトラデカノールなどの非第三級アルコールとのアクリル酸又はメタクリル酸のエステルが挙げられる。いくつかの実施形態において、2つ又はそれ以上の異なるアクリレートエステルモノマーの組み合わせが好ましいが、好ましいアクリレートエステルモノマーは、ブチルアルコール又はイソオクチルアルコール、又はこれらの組み合わせとアクリル酸とのエステルである。

10

## 【0013】

アクリレートエステルモノマーは、好ましくは、ポリマー調製に用いる総モノマー含量（すなわち、上記組成物中のi ~ vの総量）100重量部に対し、90 ~ 99重量部の量で存在する。より好ましくは、アクリレートエステルモノマーは、90 ~ 95重量部の量で存在する。

## 【0014】

ポリマーは、酸官能性モノマーをさらに含み、酸官能基は、カルボン酸などの酸自体、又はカルボン酸アルカリ金属塩などのそれらの塩としてよい。有用な酸官能性モノマーとして、エチレン系不飽和カルボン酸、エチレン系不飽和スルホン酸、エチレン系不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されたものが挙げられるが、これらに限定されない。このような化合物の例として、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、-カルボキシエチルアクリレート、2 - スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されたものが挙げられる。

20

## 【0015】

本発明の酸官能性モノマーは、その有用性から、エチレン系不飽和カルボン酸、すなわち（メタ）アクリル酸から一般的に選択される。より強い酸が望ましい場合、酸性モノマーとして、エチレン系不飽和スルホン酸及びエチレン系不飽和ホスホン酸が挙げられる。酸官能性モノマーは、一般に、総モノマー100重量部に対し、1 ~ 10重量部、好ましくは1 ~ 5重量部の量で用いられる。

30

## 【0016】

接着剤の調製に有用な極性モノマーは、油溶性及び水溶性の両方の性質をある程度有し、エマルジョン重合中の水相及び油相間に、極性モノマーの分配をもたらす。有用な第2の極性モノマーは、非酸官能性である。使用する場合、接着性ポリマーを、総モノマー100重量部に対し10重量部、好ましくは1 ~ 5重量部で含む。

## 【0017】

好適な極性モノマーの代表例として、2 - ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート；N - ビニルピロリドン；N - ビニルカプロラクタム；アクリルアミド；モノ - 又はジ - N - アルキル置換アクリルアミド；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；2 - (2 - エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、2 - メトキシエトキシエチルアクリレート、2 - メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートを含むポリ（アルコキシアルキル）アクリレート；ビニルメチルエーテルを含むアルキルビニルエーテル；及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい極性モノマーとして、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、及びN - ビニルピロリジノンから成る群から選択されるものが挙げられる。

40

## 【0018】

使用する場合、アクリレートポリマーに有用なビニルモノマーとしては、ビニルエステ

50

ル（例えば、ビニルアセテート、及びビニルプロピオネート）、スチレン、置換スチレン（例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン）、ハロゲン化ビニル、及びこれらの混合物が挙げられる。このようなビニルモノマーは、一般に、総モノマー100重量部に対し0～5重量部、好ましくは1～5重量部で用いられる。

## 【0019】

コーティングされた接着剤組成物の粘着力を高めるために、多官能性アクリレートをブレンド又は重合性モノマー中に組み込んでもよい。多官能性アクリレートは、エマルション重合に特に有用である。有用な多官能性アクリレート架橋剤の例として、ジアクリレート、トリアクリレート、及びテトラアクリレート、例えば、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート、ポリブタジエンジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、及びプロポキシル化グリセリントリアクリレート、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。架橋はまた、 $\gamma$ 、UV、又は電子線放射線などの高エネルギー電磁放射線を用いて達成されてもよい。10

## 【0020】

多官能性アクリレートの量及び同一性は、接着剤組成物の用途により調整される。典型的には、多官能性アクリレートは、接着剤組成物の総乾燥重量に対し5重量部未満の量で存在する。より詳細には、多官能性アクリレートは、接着剤組成物の総モノマー100重量部に対し、0.01重量部～1重量部の量で存在する。

## 【0021】

組成物は、好ましくは針状であり、一般には容易に沈殿又は凝集しないコロイド分散の形状で使用及び混合されるシリカナノ粒子をさらに含む。針状コロイダルシリカ粒子は、5～40nmの均一な厚さ、40～500nm（動的光散乱法による測定）の直径D<sub>1</sub>、及び5～30の伸長度D<sub>1</sub>/D<sub>2</sub>を有すべきであり、ただし、本明細書に参考として引用し、組み込まれる米国特許第5,221,497号の明細書に開示されるように、D<sub>2</sub>は、等式D<sub>2</sub>=2720/Sにより算出された直径(nm)を意味し、Sは、粒子の比表面積(m<sup>2</sup>/g)を意味する。20

## 【0022】

米国特許第5,221,497号には針状シリカナノ粒子の製造法が開示されており、この方法では、水溶性カルシウム塩、マグネシウム塩、又はこれらの混合物を、平均粒径3～30nmの活性ケイ酸又は酸性シリカゾルのコロイド水溶液に、シリカに対しCaO、MgO、又はその両方が0.15～1.00重量%の量で添加し、次いで水酸化アルキル金属を、SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O(M：アルカリ金属原子)のモル比が20～300となるように添加し、得られた液体を60～300度0.5～40時間加熱する。この方法で得られたコロイダルシリカ粒子は伸長形のシリカ粒子であり、5～40nmの範囲内の均一な厚さで、1平面のみに延びる伸長を有する。30

## 【0023】

針状シリカゾルを、ワタナベ(Watanabe)らにより米国特許番号第5,597,512号に記載された方法で調製してもよい。簡単に言うと、この方法は、(a)水溶性カルシウム塩又はマグネシウム塩又は前記カルシウム塩と前記マグネシウム塩の混合物を含む水溶液を、1～6%(w/w)のSiO<sub>2</sub>を含有し、2～5の範囲内のpHを有する活性ケイ酸のコロイド水溶液と、CaO又はMgO又はCaOとMgOの混合物と活性ケイ酸のSiO<sub>2</sub>の重量比として1500～8500ppmの量で混合する工程；(b)水酸化アルキル金属又は水溶性有機塩基又は前記水酸化アルキル金属若しくは前記水溶性有機塩基の水溶性ケイ酸塩を、工程(a)で得られた水溶液と、モル比SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>Oが20～200で混合する工程(SiO<sub>2</sub>は、活性ケイ酸由来のシリカ含量とケイ酸塩のシリカ含量の総量を表わし、Mは、アルカリ金属原子又は有機塩基分子を表わす)；及び(c)工程(b)で得られた混合物の少なくとも一部を60以上に加熱してヒール液を得、工程(b)で得られた混合物の別の一部、又は工程(b)に従って別途調製された混合物を用いてフィード液を調製し、前記フィード液を前記ヒール液に添加し、添加中に混合物から水を蒸発させ、SiO<sub>2</sub>が6～30%(w/w)の濃度まで濃縮する工程を含む。工程(4050)

c ) で製造されたシリカゾルの pH は、典型的には 8 . 5 ~ 1 1 である。

【 0 0 2 4 】

有用な針状シリカノ粒子は、日産化学工業 (Nissan Chemical Industries) (日本、東京) より商標名スノーテックス - U P (SNOWTEX-UP) の水性懸濁液として、入手できる。この混合物は、20 ~ 21 % (w / w) の針状シリカ、0 . 35 % (w / w) 未満の Na<sub>2</sub>O、及び水から成る。粒子は、直径約 9 ~ 15 ナノメートルであり、長さ 40 ~ 300 ナノメートルである。懸濁液の粘度は、25において 100 mPa s、pH は約 9 ~ 10 . 5、及び比重は 20 において約 1 . 13 である。

【 0 0 2 5 】

その他の有用なシリカノ粒子は、日産化学工業 (Nissan Chemical Industries) より商標名スノーテックス - P S - S (SNOWTEX-PS-S) 及びスノーテックス - P S - M (SNOWTEX-PS-M) の水性懸濁液として得ることができ、真珠の数珠状の形態を有する。この混合物は、20 ~ 21 % (w / w) のシリカ、0 . 2 % (w / w) 未満の Na<sub>2</sub>O、及び水から成る。スノーテックス - P S - M (SNOWTEX-PS-M) の粒子は、直径約 18 ~ 25 ナノメートルであり、長さ 80 ~ 150 ナノメートルである。動的光散乱法による粒径は、80 ~ 150 である。懸濁液の粘度は、25において 100 mPa s、pH は約 9 ~ 10 . 5、及び比重は 20 において約 1 . 13 である。スノーテックス - P S - S (SNOWTEX-PS-S) は、粒径 10 ~ 15 nm、長さ 80 ~ 120 nm である。

【 0 0 2 6 】

組成物は、平均粒径 20 ナノメートル未満の球形状シリカノ粒子をさらに含んでもよい。すなわち、組成物は、1 ~ 8 重量部の針状シリカノ粒子及び 0 ~ 8 重量部の球形状シリカノ粒子を、合計 1 ~ 8 重量部で含んでもよい。いくつかの実施形態では、50 % 以下の針状シリカノ粒子を、球形状ナノ粒子で置換してもよい。コロイダルシリカは、実質的に球形状で、サブミクロンのサイズのシリカ (SiO<sub>2</sub>) 粒子の、水性溶媒又はその他溶媒中分散液である。本発明に用いるナノ粒子は、酸安定化又は塩基安定化されてもよい。本組成物中で用いるコロイダルシリカは、サブミクロンのサイズのシリカ粒子の、水性又は水 / 有機溶媒混合物中分散液であり、20 ナノメートル以下、好ましくは 10 ナノメートル以下、及びより好ましくは 5 ナノメートル以下の平均粒径を有する。平均粒径を、透過電子顕微鏡を用いて決定してもよい。さらに、ナノ粒子が有する表面積は、一般に約 150 m<sup>2</sup> / グラムを超える、好ましくは 200 m<sup>2</sup> / グラムを超える、及びより好ましくは 400 m<sup>2</sup> / グラムを超える。剪断値の改善を最大にするため、粒子は、好ましくは粒径分布が狭く、すなわち、多分散指数が 2 . 0 以下、好ましくは 1 . 5 以下である。必要に応じ、より大きいシリカ粒子を少量加えてもよいが、このように添加しても、剪断値の上昇に寄与しない。

【 0 0 2 7 】

水性媒体中の無機シリカゾルは、当該技術分野において周知であり、市販されている。水溶液中又は水 - アルコール溶液中シリカゾルは、ルドックス (LUDOX) (イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E.I. duPont de Nemours and Co., Inc.) (米国デラウェア州、ウィルミントン (Wilmington) ) 製造)、ナイアコル (NYACOL) (ナイアコル (Nyacol Co.) (マサチューセッツ州、アシュランド (Ashland) ) から入手可能)、又はナルコ (NALCO) (オンデオ・ナルコ・ケミカル (Ondeal Nalco Chemical Co.) (米国イリノイ州、オークブルック (Oak Brook) ) 製造)などの商標名で市販されている。1つの有用なシリカゾルは、ナルコ (NALCO) 2326 であり、平均粒径 5 ナノメートル、pH 10 . 5、及び固形成分含量 15 重量 % のシリカゾルとして入手できる。

【 0 0 2 8 】

非水性シリカゾル (シリカオルガノゾルとも呼ばれる) も用いてもよく、これは、液相が有機溶媒又は水溶性有機溶媒であるシリカゾル分散液である。本発明の実施に際して、シリカゾルは、液相がエマルションに相溶するよう選択され、典型的には水性、又は水溶性有機溶媒である。

10

20

30

40

50

## 【0029】

いくつかの実施形態において、ナノ粒子を表面改質してもよい。表面改質ナノ粒子は、粒子の表面に結合した表面基を含む粒子である。表面基は、粒子の疎水性及び親水性を改質する。いくつかの実施形態において、表面基は、ナノ粒子をより疎水性にしてもよい。いくつかの実施形態において、表面基は、ナノ粒子をより親水性にしてもよい。表面基は、統計的に平均化された無秩序に表面改質された粒子を提供するように選択してもよい。いくつかの実施形態において、表面基は、粒子の表面上に、単一層好ましくは連続単一層を形成するのに十分な量で、存在する。一般に、利用可能な表面官能基（すなわち Si-OH 基）の 25 % 未満が、親水性と分散性を維持するために親水性表面改質剤で改質され、親水性表面改質剤で改質される。シリカナノ粒子は、酸安定化又は塩基安定化されてもよいが、表面改質されないことが好ましい。

10

## 【0030】

ナノ粒子の表面を改質するために利用可能な各種方法としては、例えば、表面改質剤をナノ粒子に添加すること（例えば、粉末、又はコロイド分散の形状で）、及び表面改質剤をナノ粒子と反応させることが挙げられる。その他の有用な表面改質方法は、例えば、米国特許第 2,801,185 号（アイラ（Iler））及び米国特許第 4,522,958 号（ダス（Das）ら）に記載されている。

20

## 【0031】

他の添加剤を、接着剤組成物の性能を高めるために加えることができる。例えば、レベリング剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤（HALS）、酸素阻害剤、湿潤剤、レオロジー変性剤、消泡剤、殺生物剤、染料などをこれに包含することができる。これらすべての添加剤と、これらの使用については、当該技術分野において周知である。接着性能に悪影響を及ぼさない限り、任意のこれら化合物を使用できると理解される。

20

## 【0032】

また、本組成物に添加剤として有用であるのが、UV 吸収剤とヒンダードアミン光安定剤である。UV 吸収剤とヒンダードアミン光安定剤は、最終硬化製品上における紫外線の有害性を減少させるように作用し、それにより、耐候性、又はコーティングの亀裂、黄変、及び層間剥離に対する耐性を向上する。好ましいヒンダードアミン光安定剤は、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）[3,5-ビス（1,1-ジメチルエチル-4-ヒドロキシフェニル）メチル] プチルプロパンジオアートであり、チバガイギー社（CIBA-GEIGY Corporation）（ニューヨーク州、ホーソーン（Hawthorne））よりチヌビン（Tinuvin（商標））144 として入手可能である。

30

## 【0033】

総モノマー組成物の重量部よりも小さな濃度である下記の UV 吸収剤及びこれらの組み合わせは、望ましい結果を生じうる：ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）（3,5-ビス（1,1-ジメチルエチル-1-4-ヒドロキシフェニル）メチル）ブチルプロパンジオアート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-ヒドロキシル-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、- (3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシルフェニル)-1-オキソプロピル)- -ヒドロキシ、及び、BASF ワイアンドット社（BASF Wyandotte Inc.）（ニュージャージー州、パーシッパニー（Parsippany））から販売されるユビナール（Uvinul）（登録商標）D-50 及び MS-40。しかし、UV 吸収剤の濃度は、組成物の総重量に対し 1~5 % の範囲内が好ましい。

40

## 【0034】

本明細書のポリマーを任意の従来のフリーラジカル重合法により調製してもよく、これには溶解、放射、バルク、分散、乳化、及び懸濁プロセスが含まれる。アクリレートポリマーは懸濁重合により調製してもよく、これは米国特許第 3,691,140 号（シルバー（Silver））、同第 4,166,152 号（ベイカー（Baker）ら）、同第 4,636

50

, 432号(シバノ(Shibano)ら)、同第4, 656, 218号(キノシタ(Kinoshita))、及び同第5, 045, 569号(デルガード(Delgado))に開示されている。これらはそれぞれ接着剤組成物について記載されており、重合プロセスの説明を参考として引用し、本明細書に組み込む。好ましくは、アクリレートポリマーを、フリーラジカル反応開始剤の存在下でエマルジョン重合プロセスにより調製する。

#### 【0035】

本発明に用いられるアクリレート接着性ポリマーの調製に有用な水溶性反応開始剤及び油溶性反応開始剤は、熱への曝露により、モノマー混合物の(共)重合を開始するフリーラジカルを発生する反応開始剤である。水溶性反応開始剤は、エマルジョン重合によるアクリレートポリマーの調製に好ましい。好適な水溶性反応開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、及びこれらの混合物；上記過硫酸塩の反応生成物などの酸化-還元反応開始剤、並びにメタ重亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムから成る群から選択されるものなどの還元剤；並びに4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)及びその可溶性塩(例えば、ナトリウム、カリウム)から成る群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい水溶性反応開始剤は、過硫酸カリウムである。好適な油溶性反応開始剤としては、バゾ(VAZO)64(2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル))及びバゾ(VAZO)52(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル))(両方ともイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E.I. du Pont de Nemours Co.)から入手可能)などのアゾ化合物、過酸化ベンゾイル及び過酸化ラウロイルなどの過酸化物、及びこれらの混合物から成る群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい油溶性熱反応開始剤は、(2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル))である。使用する場合、反応開始剤を、感圧性接着剤中のモノマー成分100重量部に対し、約0.05～約1重量部、好ましくは約0.1～約0.5重量部で含んでもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0036】

共重合性エマルジョン混合物は、任意で連鎖移動剤をさらに含み、得られるポリマーの分子量を制御してもよい。有用な連鎖移動剤の例としては、四臭化炭素、アルコール、メルカプタン、及びこれらの混合物から成る群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい連鎖移動剤は、チオグリコール酸イソオクチル、及び四臭化炭素である。エマルジョン混合物は、連鎖移動剤を、総モノマー混合物100重量部に対し、約0.5重量部以下、典型的には約0.01～約0.5重量部でさらに含んでもよく、使用する場合、好ましくは約0.05重量部～約0.2重量部でさらに含んでもよい。

#### 【0037】

エマルジョン技術による重合は、乳化剤(乳化用剤又は界面活性剤と言ってもよい)の存在が必要である場合がある。本発明に有用な乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及びこれらの混合物から成る群より選択されるものが挙げられる。

#### 【0038】

有用なアニオン性界面活性剤として、約C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、アルキルアリール基、及び/又はアルケニル基から成る群から選択される少なくとも1つの疎水部分、並びに、スルフェート、スルホネート、ホスフェート、ポリオキシエチレンスルフェート、ポリオキシエチレンスルホネート、ポリオキシエチレンホスフェートなどから成る群から選択される少なくとも1つのアニオン性基、及びこののようなアニオン性基の塩類で、前記塩類が、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、第三級アミノ塩などから成る群から選択されるものを包含する分子構造を持つものが挙げられるが、これらに限定されない。有用なアニオン性界面活性剤の代表的な市販例として、ステパンケミカル(Stepan Chemical Co.)からポリステップ(POLYSTEP)B-3として入手可能なラウリル硫酸ナトリウム；ステパンケミカル(Stepan Chemical Co.)からポリステップ(POLYSTEP)B-12として入手可能なラウリルエーテル硫酸ナトリウム；及び、ローヌ・プーラン(Rhone-Poulenc)からシボナート(SIPONATE)DS-10として入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリ

ウムが挙げられる。

【0039】

有用な非イオン性界面活性剤として、有機脂肪族又はアルキル芳香族疎水部分と、エチレンオキシドなどの親水性アルキレンオキシドとの縮合生成物を含む分子構造を持つものが挙げられるが、これらに限定されない。有用な非イオン性界面活性剤のHLB（親水性-親油性バランス）は、約10以上、好ましくは約10～約20である。界面活性剤のHLBは、界面活性剤の親水性（好水性又は極性）基と脂溶性（好油性又は非極性）基の寸法及び強度のバランスの表現である。本発明に有用な非イオン性界面活性剤の市販例として、ローヌ・プーラン（Rhone-Poulenc）からそれぞれイゲパール（IGEPAL）CA又はCOシリーズとして入手可能なノニルフェノキシ又はオクチルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール；ユニオンカーバイド（Union Carbide）からタージットール（TERGITOL）15-Sシリーズとして入手可能なC<sub>11</sub>～C<sub>15</sub>二級アルコールエトキシレート；及び、ICIケミカル（ICI Chemicals）よりツイーン（TWEEN）シリーズの界面活性剤として入手可能なポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルが挙げられるが、これらに限定されない。10

【0040】

有用なカチオン性界面活性剤として、式：C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>（式中、Xは、OH、Cl、Br、HSO<sub>4</sub>又はこれらの組み合わせであり、nは、8～22の整数である）、及び式：C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>（式中、nは12～18の整数である）を有するアルキルアンモニウム塩；ジェミニ界面活性剤、例えば式：[C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>]X<sup>-</sup>（式中、mは2～12の整数であり、Xは上で定義したものである）を有するもの；例えば、ベンザルコニウム塩などのアルキルアンモニウム塩；及び、セチルエチルペリジニウム塩、例えば、C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)X<sup>-</sup>（式中、Xは上で定義したものである）が挙げられる。20

【0041】

あるいは、界面活性剤をモノマー混合物と共に重合可能なイオン性界面活性剤としてもよく、重合中にポリマー鎖に組み込まれる。有用な共重合性イオン性界面活性剤の例として、PCT国際公開特許89/12618（タン（Tang）ら）に記載されるものが挙げられるが、これらに限定されない。そこで記載される界面活性剤は、エチレン性不飽和を含む疎水性部分、ポリ（アルキレンオキシ）部分を含む親水性部分、及びイオン性部分を有する。30

【0042】

PCT国際公開特許89/12618によると、反応性界面活性剤は、エチレン系不飽和アルコールと所定量の第1の環状エーテル（例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又はこれらの混合物）との逐次縮合重合により生じ、続いて所定量のエチレンオキシドとの縮合が行われる。カチオン性又はアニオン性末端基の官能性は、末端ヒドロキシル基により所望に応じて付加される。

【0043】

イオン性共重合性界面活性剤は、共重合性モノマー混合物と反応可能な、少なくとも1つの基、好ましくは1つの基を有する。このような反応基として、ビニル基、アクリレート基などのエチレン系不飽和基から成る群から選択される基が挙げられるが、これらに限定されない。40

【0044】

好ましい共重合性界面活性剤は、マゾン・サム（MAZON SAM）-211という商標名を有し、PPGインダストリーズ（PPG Industries, Inc.）から入手可能であり、アルキレンポリアルコキシアンモニウムスルフェートとして記載され、アルコキシ基数は約5～約25個、典型例としては、約15～約20個のエトキシ基を有する。有用な共重合性界面活性剤の更なる例としては、アルキルアリルスルホスクシネット、例えば、ダイヤモンド・シャムロック（Diamond Shamrock Company）から入手可能なトレム（TREM）-LF4050

が挙げられる。更なる有用な共重合性界面活性剤は、ケンダル社 (The Kendall Company) に譲渡された米国特許第3,925,442号、及び同第3,983,166号に開示されており、両特許とも参考として引用し、本明細書に組み込む。

#### 【0045】

本発明のエマルションを、上記イオン性共重合性界面活性剤の代わりに、上述の共重合性界面活性剤とラテックス重合の技術分野において周知の典型的なイオン性又は非イオン性の非共重合性界面活性剤との混合物を用いて製造可能であることも、考えられる。このような非共重合性界面活性剤の例は、D. C. ブラックレイ (D. C. Blackley) 著『エマルション重合：理論と実践 (Emulsion Polymerization: theory and practice)』(1975、ニューヨーク、J. ウィリー社 (J. Wiley)) に見出すことができ、本書を参考として引用し、本明細書に組み込む。いくつかの実施形態において、界面活性剤混合物は、界面活性剤混合物の総重量に対し、約40～約99.5重量%のイオン性共重合性界面活性剤と、約0.5～約60重量%の非共重合性界面活性剤を含む。10

#### 【0046】

好ましくは、本発明のエマルション重合は、アニオン性界面活性剤（類）の存在下で行われる。有用な乳化剤濃度の範囲は、エマルション感圧性接着剤の全モノマーの総重量に対し、約0.5～約8重量%、好ましくは約1～約5重量%である。

#### 【0047】

本発明のエマルション感圧性接着剤は、1つ以上の従来の添加剤もまた含んでよい。好ましい添加剤として、粘着付与剤、可塑剤、染料、酸化防止剤、及びUV安定剤が挙げられる。このような添加剤を、エマルション感圧性接着剤の粘着性能に影響を及ぼさない場合に使用できる。20

#### 【0048】

粘着付与剤が用いられる場合、接着性ポリマーとシリカの合計の乾燥重量に対し、約40重量%以下、好ましくは30重量%未満、及びより好ましくは5重量%未満が好適であろう。いくつかの実施形態において、総接着剤成分の乾燥重量に対し、25～約60phr（樹脂100重量部に対する重量部）も好適であろう。アクリレートエマルションと共に用いるのに好適な粘着付与剤として、ロジン酸、ロジンエステル、テルペンフェノール樹脂、炭化水素樹脂、及びクマロンインデン樹脂が挙げられる。粘着付与剤の種類と量は、接触性、接着範囲、接着強度、熱抵抗性、及び接着特異性などの性能に影響を与える。粘着付与剤は、一般に、水性分散液の形状で用いられる。好適な市販の粘着付与剤として、タコリン (TACOLYN) 1070、5001、及び5002（ハーキュレス (Hercules Inc.) から入手可能な、低分子量熱可塑性樹脂系の水性、固形分55%の合成樹脂分散液）、SE1055（ハーキュレス (Hercules Inc.) から入手可能なロジンエステルの水性分散液）、エスコレズ (SCOREZ) 9271（エクソン (Exxon) から入手可能な脂肪族炭化水素樹脂エマルション）、ダームルセン (DERMULSENE) 82、ダームルセン (DERMULSENE) 92、ダームルセン (DERMULSENE) DT、又はダームルセン (DERMULSENE) DT50（DRT (DRT) から入手可能な変性テルペンフェノール樹脂の水性分散液）、及びアクアタック (AQUATAK) 4188（アリゾナ・ケミカル社 (Arizona Chemical Company) から入手可能な変性ロジンエステル）が挙げられる。30

#### 【0049】

アクリレートコポリマーを、エマルション重合プロセスにより調製してもよい。エマルション重合では、水性溶媒に懸濁されたミセル又はエマルション微小液滴内で反応が起こる。微小液滴又はミセル内に発生したあらゆる熱は、周囲の水相の熱容量の影響により、素早く緩和される。エマルション重合は、発熱反応をよりよく制御して進み、生成する接着剤組成物は、水性溶媒が主な構成成分であるため不燃性である。40

#### 【0050】

本発明の感圧性接着剤は、バッチ、連続又は半連続エマルション重合プロセスにより調製される。バッチ重合は、一般に、

- ( i ) アクリル酸エステル；
  - ( i i ) 酸官能性モノマー；
  - ( i i i ) 任意の極性モノマー、
  - ( i v ) 任意のビニルモノマー、
  - ( v ) 任意の多官能性アクリレート、
  - ( v i ) 任意の連鎖移動剤を含むモノマープレミックスを製造する工程と、
- ( b )
- ( i ) 水と、

( i i ) アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤、及びこれらの混合物から成る群から選択される界面活性剤と、

( i i i ) 水溶性フリーラジカル反応開始剤とを含む水相と前記プレミックスを混合する工程と、

( c ) 前記エマルションを攪拌しながら、温度約 30 ~ 約 80 まで加熱し、ポリマーラテックスが形成されるまで水中油型エマルション中の前記モノマーを重合させる工程とを含む。その他混合物を用いてもよいことが理解されるだろう。例えば、酸官能性モノマー、又はその他親水性モノマーを、水溶液に添加してもよい。さらに、いったんエマルション混合物が調製されれば、それぞれの分配係数に応じて、油相と水相間でモノマーを分配してもよい。

#### 【 0 0 5 1 】

半連続プロセスでは、脱イオン( D I )水、界面活性剤、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー、任意の共重合性モノマーがフラスコに入れられ、これには任意の極性モノマー、さらには、任意の連鎖移動剤、pH調節剤、又はその他添加剤を含むシードモノマー混合物が含まれる。混合物を、窒素雰囲気生成装置などの不活性雰囲気下で攪拌及び加熱する。混合物が誘導温度、典型的には約 50 ~ 約 70 に達した時、第1の反応開始剤を添加して重合を開始し、発熱反応させる。シード反応が完了した後、バッチ温度をフィード反応温度である約 70 ~ 約 85 まで上昇させた。フィード反応温度において、D I水、界面活性剤、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー、任意の極性モノマーを含む任意の共重合性モノマー、連鎖移動剤又はその他添加剤を含むモノマープレエマルションを、一定時間(典型的には 2 ~ 4 時間)、温度を維持しながら攪拌されたフラスコに添加する。フィード反応終了時に、用いる場合は第2の反応開始剤を反応に追加し、エマルション中の残留モノマーをさらに減少させる。さらに加熱時間を置き、混合物を室温(約 23 )まで冷却し、エマルションを評価用に回収する。

#### 【 0 0 5 2 】

エマルションの pH は、典型的には約 2 ~ 6 である。エマルションの酸性度を、ラテックス形成の後に、塩基性溶液( 例えは、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化リチウムなどの溶液 )又は緩衝液( 例えは、重炭酸ナトリウムなど )などの pH 調節剤を用いて、酸性度をより小さくするまで調節してもよい。好ましくは、pH は 7 以下、より好ましくは、pH は 2 ~ 6 の範囲内、及び最も好ましくは 3 ~ 6 である。組成物の pH とその接着性能の間でバランスが取られていると考えられる。ポリマーの酸性基が塩基の添加により中和されると、エマルションの安定性は向上するが、ポリマーの酸性基とシリカナノ粒子間の水素結合は減少する。

#### 【 0 0 5 3 】

針状シリカゾルを、様々な方法でアクリレート接着剤に組み込んでもよい。ある実施形態では、アクリレート接着剤のエマルションを針状シリカゾルに添加し、その後任意に水及び共溶媒( 用いる場合 )を蒸発により除去し、それにより、アクリレート接着剤中に針状シリカナノ粒子が分散した状態にする。あるいは、針状シリカゾルを、アクリレート接着剤のエマルションに添加してもよい。アクリレートエマルションの沈殿を防ぐため、針状シリカナノ粒子を低剪断力条件下でブレンドするのが好ましい。蒸発工程は、例えは、蒸留、回転蒸発、又はオープン乾燥により達成可能である。乾燥前は、エマルションは一

10

20

30

40

50

般に、感圧性接着剤性能を示さないため、5重量%未満の水、好ましくは1重量%未満の水まで乾燥することが望ましい。接着剤の水分含有量は、湿度により経時的に上昇しうることが理解されるであろう。

#### 【0054】

他の実施形態では、針状シリカナノ粒子をろ過し、粉末に乾燥可能な固体を得ることができる。この方法は、水性溶媒による表面処理への不相溶性により、表面改良水性ゾルの粒子が凝集する場合に有用である。次いで、アクリレートエマルションを乾燥したろ過粒子に添加し、本発明の接着剤を得ることができる。

#### 【0055】

いったんアクリレート接着剤中に分散すると、針状シリカナノ粒子は、実質的に分離性（個別性）で、会合していない（すなわち非凝集、非凝結）状態である。本明細書で使用する時「凝集」は、通常は電荷又は極性により結合された粒子の弱い会合に対する記述であり、より小さい物質に破壊され得る。本明細書で使用する時「凝結」は、多くの場合、例えば残留化学物質処理により互いに結合された粒子の強い会合に対する記述であり；より小さい物質への凝結体の更なる破壊は、達成が非常に困難である。

#### 【0056】

接着剤組成物を、調製後すぐにコーティングすることが好ましい。組成物の粘度は経時に上昇し、この粘度上昇がシリカナノ粒子の凝集によるものと考えられることが、判明している。

#### 【0057】

エマルション（接着性ポリマー及び、好ましくは針状のシリカナノ粒子を含む）は、従来のコーティング技術により、好適な可撓性パッキング材上に容易にコーティングされ、接着剤でコーティングされたシート材を製造する。可撓性パッキング材は、テープパッキング、光学フィルム、又は任意のその他可撓性材料として従来利用される、任意の材料としてよい。接着剤組成物に有用でありうる、従来のテープパッキングに用いられる可撓性パッキング材の典型例として、紙製、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート）、酢酸セルロース、及びエチルセルロースなどのプラスチックフィルム製のものが挙げられる。

#### 【0058】

パッキングはまた、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス、セラミック材などのような合成又は天然材料の糸で作られた織布、あるいは、天然又は合成纖維又はこれらのブレンドのエアレイドウェブなどの不織布などの布地によって製造されてもよい。パッキングはまた、金属、金属化高分子フィルム、又はセラミックシート材で形成されてもよく、ラベル、テープ、標識、カバー、表示用表示などのような感圧性接着剤組成物で、従来用いられることが周知の任意の物品の形状を取ってもよい。

#### 【0059】

上述の組成物は、従来のコーティング技術を用い、特定の基材に対しては適切に改善されて、基材上にコーティングされる。例えば、これらの組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンドルコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティングなどの方法により、様々な個体基材に適用されうる。これらの種々コーティング法により、様々な厚さで組成物を基材上に定置でき、それにより組成物が幅広く用いられる。コーティングを様々な厚さで行ってよいが、2～50ミクロン（乾燥時厚さ）、好ましくは約25ミクロンのコーティング厚さが考えられる。エマルション（接着性ポリマー、シリカナノ粒子、及び水を含む）を、続いて実施するコーティングのために任意の所望の濃度とすることができますが、典型的には水分30～70重量%、及びより典型的には水分50～65重量%である。エマルションをさらに希釈することにより、又は一部乾燥することにより、所望の濃度を得ることができる。

#### 【0060】

本発明の接着剤は、湿式ラミネート用途での使用に非常に適しているが、本接着剤は、

10

20

30

40

50

乾燥ラミネート用途においても十分に性能を発揮し、得られるラミネートは、高温及び高湿条件にさらされる。

#### 【0061】

まず最初に、感圧性接着剤をバッキング上に所望のコーティング厚さでコーティングし、次いでラミネート前に乾燥する。次に、水を、場合によっては水の表面張力を低下させるために少量の界面活性剤と共に、ガラス又はその他基材上にスプレーし、基材表面上の水薄層を得る。次いで、フィルムを基材上に適切に配置し、余分の水のほとんどを押し出し、基材 / P S A / フィルムのラミネートを得る。ラミネート中の残留水分は、ラミネートに用いた材料に応じ、数日中に蒸発するであろう。

10

#### 【0062】

乾燥ラミネートに対しては、P S Aをフィルム（バッキング）上に所望のコーティング厚さでコーティングし、次いでラミネート前に乾燥する。このP S Aでコーティングされたフィルムを、次いで圧力及び／又は高温で基材表面上に付着させ、基材表面上にフィルムを固着させる。

10

#### 【0063】

本発明の接着剤物品用の可撓性支持体又はバッキングとして有用な好適材料として、紙、ラテックス含浸紙、高分子フィルム、酢酸セルロースフィルム、エチルセルロースフィルム、布地（すなわち、合成又は天然材料製の織布又は布織布シート）、金属フォイル、及びセラミックシートが挙げられるが、これらに限定されない。

20

#### 【0064】

可撓性支持体に含まれ得る材料の例として、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン（アイソタクチックポリプロピレンを含む）、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（カプロラクタム）、ポリ（フッ化ビニリデン（vinylidene））などが挙げられる。本発明で有用な市販のバッキング材として、クラフト紙（モナドノックペーパー社（Monadnock Paper, Inc.）から入手可能）；セロファン（フレクセル（Flexel Co.）から入手可能）；ティヴェック（Tyvek）（商標）及びティパール（Typar）（商標）（デュポン（DuPont, Inc.）から入手可能）などのスパンボンドポリ（エチレン）及びスパンボンドポリ（プロピレン）；及び、テスリン（Teslin）（商標）（PPGインダストリーズ（PPG Industries, Inc.）から入手可能）及びセルガード（Cellguard）（商標）（ヘキスト・セラニーズ（Hoechst-Celanese）から入手可能）などのポリ（エチレン）及びポリ（プロピレン）から得られる多孔質フィルムが挙げられる。

30

#### 【0065】

可撓性支持体は、剥離コーティングした基材も含んでよい。このような基材は、典型的には、接着転写テープが提供される場合に利用される。剥離コーティングした基材の例は、当該技術分野において周知である。これらとしては、例として、シリコーンコーティングしたクラフト紙などが挙げられる。本発明のテープは、低付着バックサイズ（L A B）を組み入れてもよい。典型的には、このL A Bは、感圧性接着剤を有する側とは逆のテープバッキング材表面に塗布される。L A Bは、当該技術分野において既知である。

40

#### 【0066】

本発明は、以下の実施例によってさらに実証されるが、これらは本発明の範囲を制限することを意図しない。実施例において、すべての部分、割合、パーセンテージは、他に指示がない限り重量である。以下の試験方法を用い、実施例により製造されたエマルションP S Aを評価し、その特性を表わした。材料はすべて、他の指示又は記載がない限り、例えばオルドリッヂケミカルズ社（Aldrich Chemicals）から市販されている。

#### 【実施例】

#### 【0067】

これらの実施例は単に、あくまで例示を目的としたものであり、添付の請求項の範囲を制限することを意味するものではない。特に記載のない限り、実施例及びこれ以降の明細書に記載される部、百分率、比率等はすべて、重量による。使用される溶媒及びその他の

50

試薬は、特に記載のない限り、シグマ・アルドリッヂ・ケミカル社 (Sigma-Aldrich Chemical Company) ( ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) ) より入手した。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

略語表

略語又は取引表記	説明
P S A - 1	3 M (3M Company) (ミネソタ州、セントポール (St. Paul) ) より市販されるアクリル系エマルジョン接着剤 (FASTBOND) 49)
P S A - 2	ラテックス接着剤、80%イソオクチルアクリレート、17%ブチルアクリレート、及び3%メタクリル酸を含むポリマー組成物の水中固形分約50%液
P S A - 3	ローム・アンド・ハース (Rohm and Haas) (ペンシルバニア州、フィラデルフィア) より市販されるローボンド (ROBOND) PS 2020 接着剤
P S A - 4	以下の合成実施例1に記載された方法で調製されたラテックス接着剤
スノーテックス (SNOWTEX) U P	日産化学工業 (Nissan Chemical Industries Ltd.) (日本、千葉) から入手可能なシリカ粒子
スノーテックス (SNOWTEX) P S - S	日産化学工業 (Nissan Chemical Industries Ltd.) (日本、千葉) から入手可能な、粒径10~15ナノメートル、長さ80~120ナノメートルの真珠数珠状シリカ粒子
スノーテックス (SNOWTEX) P S - M	日産化学工業 (Nissan Chemical Industries Ltd.) (日本、千葉) から入手可能な、粒径18~25ナノメートル、長さ80~150ナノメートルの真珠数珠状シリカ粒子
P E T	ポリエチレンテレフタレートの下塗り付きポリエステルフィルム、25.4マイクロメートル厚 (1ミル)
C A	酢酸セルロースフィルム、38マイクロメートル厚 (1.5ミル)
B O P P	2軸配向ポリプロピレンフィルム、36マイクロメートル厚 (1.4ミル)
ナルコ (NALCO) 2326	ナルコ (Nalco) (イリノイ州、ネーパーヴィル (Naperville) ) から市販される約5ナノメートルサイズのシリカ粒子
ナルコ (NALCO) 2327	ナルコ (Nalco) (イリノイ州、ネーパーヴィル (Naperville) ) から市販される約20ナノメートルサイズのシリカ粒子
ローダカル (RHODACAL) D S - 1 0	ローディア (Rhodia) から市販されるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

10

20

30

40

【 0 0 6 9 】

試験法

剥離接着試験

用いた試験方法は、ステンレススチールの代わりにガラス基材を用いたこと以外は、試験方法 A S T M D 3330 - 78 と同様とした。C A フィルム又はP E T フィルム上に接着剤をコーティングし、接着剤乾燥コーティング厚が約25.4マイクロメートル (1ミル) になるように乾燥して、テープ試料を調製した。これらのテープから1.3センチメートル (0.5インチ) のストリップを2本取り、2キログラム (4.5ポンド) のローラーをテープ上に転がしてガラスプレートに付着させた。2本のテープ試料を平均した。圧盤速度は、229センチメートル / 分 (90インチ / 分) とした。剥離力を、オン

50

ス / 1 . 3 センチメートル ( 0 . 5 インチ ) で測定し、ニュートン / デシメートルに換算した。

#### 【 0 0 7 0 】

##### 剪断強度試験

用いた試験方法は、試験方法 A S T M D - 3 6 5 4 - 7 8 、 P S T C - 7 と同様とした。C A フィルム、P E T フィルム、又はB O P P フィルム上に接着剤をコーティングし、接着剤乾燥コーティング厚が約 2 5 . 4 マイクロメートル ( 1 ミル ) になるように乾燥して、テープ試料を調製した。これらのテープ 1 . 3 センチメートル ( 0 . 5 インチ ) 幅のストリップをステンレススチールプレートに付着させ、スチールプレート上に 1 . 3 センチメートル × 1 . 3 センチメートル ( 0 . 5 インチ × 0 . 5 インチ ) の正方形が残るように切り落とした。重量 2 キログラム ( 4 . 5 ポンド ) のものを、付着した部分上で転がした。重量 1 , 0 0 0 グラムのものを各試料に取り付け、試料が破壊するまでつりさげた。破壊時間、並びに破壊様式を記録した。試料を 3 本用い、平均化した。試験は、特に明記されない限り、23 、相対湿度 50 % で行った。

10

#### 【 0 0 7 1 】

##### 粘度測定

粒子を包含する接着剤エマルション溶液の粘度を、ブルックフィールド ( Brookfield ) 粘度計を用いて、室温にて測定した。粘度は、センチポアズで測定し、パスカル秒に換算した。

20

#### 【 0 0 7 2 】

##### 合成実施例 1 : P S A - 4 の調製

1 リットル容のステンレススチール製ワーリングブレンダー容器に、360 グラムの脱イオン水、8 グラムのローダカル ( RHODACAL ) D S - 1 0 、1 . 0 グラムの水酸化リチウム、1 . 2 グラムのトリエタノールアミン、344 グラムの 2 - オクチルアクリレート ( 2 - O A ) 、15 グラムのアクリル酸 ( A A ) 、及び 15 グラムのメチルメタクリレート ( M M A ) を加えた。内容物を、低速設定で 2 分間ブレンダーにて均質化し、温度計、テフロン ( 登録商標 ) インペラによる機械的攪拌機、凝縮装置、及び窒素注入チューブを備えた 2 リットル容樹脂製フラスコに移した。次いで、0 . 8 グラムの過硫酸カリウムを加えた。反応混合物を、窒素雰囲気生成装置下で 250 r p m にて攪拌し、62 に加熱した。反応時間中、攪拌と窒素雰囲気を維持した。発熱が約 90 のピークに達した後、82 グラムの脱イオン水を加えた。バッチを 4 時間にわたって 75 に維持し、冷却してチーズクロスによりろ過し、固体分 47 . 3 % 、ブルックフィールド ( Brookfield ) 粘度 0 . 84 パスカル秒 ( 840 c p s ) 、及び pH 4 . 3 のラテックス接着剤を得た。平均粒径をコールター ( Coulter ) N 4 M D 粒子分析器で測定したところ、0 . 14 マイクロメートルであった。

30

#### 【 0 0 7 3 】

##### 実施例 1 及び比較実施例 C 1

実施例 1 として、表 1 に示すように、P S A - 1 を様々な量のスノーテックス ( SNOWTEX ) U P ( 個体重量に基づく ) とブレンドし、接着剤エマルション溶液を作製した。スノーテックス ( SNOWTEX ) U P を含まない試料も、比較実施例 C 1 として調製した。これらの接着剤エマルション溶液から調製したテープについて、上の試験方法で記載した方法で、38 マイクロメートル ( 1 . 5 ミル ) 厚さの酢酸セルロースフィルムを用いて剥離接着性と剪断強度を測定した。

40

#### 【 0 0 7 4 】

【表2】

表1

実施例	スノーテックス (SNOWTEX) U P (重量%)	剥離接着性 (N/dm)	剪断強度 (分)	剪断強度 破壊様式
C 1	0	35	330	凝集
1 A	2	33	1, 152	凝集
1 B	3	31	1, 781	凝集
1 C	4	34	3, 058	凝集
1 D	5	28	5, 576	凝集

10

【0075】

## 実施例2及び比較実施例C2

実施例2として、表2に示すように、P S A - 1を様々な量のスノーテックス (SNOWTEX) U P (個体重量に基づく)とブレンドし、接着剤エマルション溶液を作製した。スノーテックス (SNOWTEX) U P を含まない試料も、比較実施例C2として調製した。これらの接着剤エマルション溶液から調製したテープについて、上の試験方法で記載した方法で、25.4マイクロメートル(1ミル)のP E Tフィルムを用いて剥離接着性と剪断強度を測定した。

20

【0076】

【表3】

表2

実施例	スノーテックス (SNOWTEX) U P (重量%)	剥離接着性 (N/dm)	剪断強度 (分)	剪断強度 破壊様式
C 2	0	25	170	凝集
2 A	1	25	280	凝集
2 B	2	25	717	凝集
2 C	3	25	1, 874	凝集
2 D*	5	23	10, 000	破壊せず
2 E	6	20	10, 000	破壊せず
2 F	8	18	10, 000	破壊せず

30

【0077】

\* 剪断強度試験を70で実施した。

40

【0078】

(実施例3) : 粘度測定

比較実施例C1及び実施例1A～1Dの粒子含有接着剤エマルション溶液の粘度を、上記試験方法を用いて経時的に測定した。その結果を表3に示している。

【0079】

【表4】

表3

接着剤 エマルション試料	初期粘度 (Pa s)	1日後の粘度 (Pa s)	4日後の粘度 (Pa s)	14日後の粘度 (Pa s)
C 1	0. 480	0. 480	0. 480	0. 490
1 A	0. 310	0. 464	0. 550	0. 600
1 B	0. 280	0. 515	0. 615	0. 670
1 C	0. 275	0. 580	0. 680	0. 720
1 D	0. 255	0. 640	0. 760	0. 780

10

20

30

40

【0080】

(実施例4)

実施例4として、表4に示すように、PSA-2を様々な量のPSA-3(重量による)とブレンドし、接着剤エマルション溶液を作製した。これら接着剤エマルション溶液を、4重量% (個体重量に基づく) のスノーテックス(SNOWTEX) UPとブレンドした。これらの接着剤エマルション溶液から調製したテープについて、上の試験方法で記載した方法で、表4に示すようにCAフィルム又はBOPPフィルムを用いて剪断強度を測定した。

【0081】

【表5】

表4

実施例	パッキングの種類	PSA-2(重量%)	PSA-3(重量%)	剪断強度(分)	剪断強度破壊様式
4 A	CA	0	100	409	凝集
4 B	CA	100	0	6, 262	凝集
4 C	CA	25	75	10, 000	凝集
4 D	BOPP	5	95	357	凝集
4 E	BOPP	10	90	341	凝集
4 F	BOPP	15	85	583	凝集
4 G	BOPP	20	80	790	凝集
4 H	BOPP	25	75	8, 396	凝集
4 I	BOPP	30	70	3, 812	凝集

【0082】

(実施例5)

実施例5として、表5に示すように、PSA-1を様々な量のPSA-3(重量による)とブレンドし、接着剤エマルション溶液を作製した。これら接着剤エマルション溶液を、4重量% (個体重量に基づく) のスノーテックス(SNOWTEX) UPとブレンドした。これらの接着剤エマルション溶液から調製したテープについて、上の試験方法で記載した方法で、表5に示すようにBOPPフィルムを用いて剪断強度を測定した。

【0083】

## 【表6】

表5

実施例	バッキングの種類	PSA-1 (重量%)	PSA-3 (重量%)	剪断強度 (分)	剪断強度 破壊様式
5 A	BOPP	5	95	311	凝集
5 B	BOPP	10	90	613	凝集
5 C	BOPP	30	70	2, 321	凝集

10

## 【0084】

実施例6及び比較実施例C3

実施例6として、表6に示すように、PSA-1を様々な量のスノーテックス(SNOWTEX)PS-S(個体重量に基づく)とブレンドし、接着剤エマルション溶液を作製した。スノーテックス(SNOWTEX)PS-Sを含まない試料も、比較実施例C6として調製した。これらの接着剤エマルション溶液から調製したテープについて、上の試験方法で記載した方法で、25.4マイクロメートル(1ミル)のPETフィルムを用いて剥離接着性と剪断強度を測定した。

## 【0085】

20

## 【表7】

表6

実施例	スノーテックス(SNOWTEX) PS-S (重量%)	剥離接着性 (N/dm)	剪断強度 (分)	剪断強度 破壊様式
C3	0	24	169	凝集
6 A	1	22	238	凝集
6 B	2	21	338	凝集
6 C	3	21	358	凝集
6 D	5	23	2, 784	凝集

30

## 【0086】

実施例7及び比較実施例C4

実施例7として、表7に示すように、PSA-1を様々な量のスノーテックス(SNOWTEX)PS-M(個体重量に基づく)とブレンドし、接着剤エマルション溶液を作製した。スノーテックス(SNOWTEX)PS-Mを含まない試料も、比較実施例C4として調製した。これらの接着剤エマルション溶液から調製したテープについて、上の試験方法で記載した方法で、25.4マイクロメートル(1ミル)のPETフィルムを用いて剥離接着性と剪断強度を測定した。

40

## 【0087】

【表8】

表7

実施例	スノーテックス (SNOWTEX) P S - M (重量%)	剥離接着性 (N / dm)	剪断強度 (分)	剪断強度 破壊様式
C 4	0	2 4	1 6 9	凝集
7 A	1	2 6	2 6 9	凝集
7 B	2	2 7	2 3 9	凝集
7 C	3	2 7	2 4 2	凝集
7 D	5	2 8	4 0 9	凝集

10

【0088】

## 実施例8及び比較実施例C5～C6

実施例8として、表8に示すように、P S A - 1を1%スノーテックス(SNOWTEX)U P(個体重量に基づく)及び1%ナルコ(NALCO)2327又はナルコ(NALCO)2326とブレンドし、接着剤エマルション溶液を作製した。比較実施例C5及びC6として、表8に示すように、ナルコ(NALCO)2327又はナルコ(NALCO)2326のみをP S A - 1とブレンドした。これらの接着剤エマルション溶液から調製したテープについて、上の試験方法で記載した方法で、剥離接着性と剪断強度を測定した。

20

【0089】

【表9】

表8

実施例	スノーテックス (SNOWTEX) U P (重量%)	ナルコ(NALCO) 2326 (重量%)	ナルコ(NALCO) 2327 (重量%)	剥離 接着性 (N / dm)	剪断 強度 (分)	剪断 強度 破壊様式
2 A	1	-----	-----	2 5	2 8 0	凝集
C 5 A	-----	1	-----	2 4	6 2 4	凝集
C 6 A	-----	-----	1	2 2	3 3 9	凝集
2 B	2	-----	-----	2 5	7 1 7	凝集
C 5 B	-----	2	-----	2 4	1 3 5 0	凝集
C 6 B	-----	-----	2	2 3	4 7 4	凝集
8 A	1	1	-----	2 4	1 5 1 8	凝集
8 B	1	-----	1	2 3	1 1 1 8	凝集

30

【0090】

## 実施例9及び比較実施例C7

40

実施例9として、表9に示すように、P S A - 4を様々な量のスノーテックス(SNOWTEX)U P(個体重量に基づく)とブレンドし、接着剤エマルション溶液を作製した。スノーテックス(SNOWTEX)U Pを含まない試料も、比較実施例C7として調製した。これらの接着剤エマルション溶液から調製したテープについて、上の試験方法で記載した方法で、50.8マイクロメートル(2ミル)のP E Tフィルムを用いて剥離接着性と剪断強度を測定した。

【0091】

【表 10】

表9

実施例	スノーテックス (SNOWTEX) U P (重量%)	剥離接着性 (N / dm)	剪断強度 (分)	剪断強度 破壊様式
C 7	0	2 5	3 2 7	凝集
9 A	1	2 4	1 4 1 7	凝集
9 B	5	1 5	1 9 7 1	凝集

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2007/004014</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>C09J 133/10(2006.01)i, C09J 133/08(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC8 C09J, B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility Models and applications for Utility Models since 1975 Japanese Utility Models and applications for Utility Models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal), USPAT, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/066571 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 29 August 2002 See abstract, claims, page 12 lines 11-29, page 10 lines 1-23, page 8 lines 16-21	1-22
A	US 2005/62024 A1 (BESSETTE et al.) 24 March 2005 See the whole document	1-22
A	JP 2001-172582 A (SUZUKI SOGYO CO., LTD) 26 June 2001 See the whole document	1-22
A	WO 97/39837 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 30 October 1997 See the whole document	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search  18 JULY 2007 (18.07.2007)	Date of mailing of the international search report  <b>18 JULY 2007 (18.07.2007)</b>	
Name and mailing address of the ISA/KR   Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer  SOHN, Chang Ho Telephone No. 82-42-481-8398 	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No. <b>PCT/US2007/004014</b>	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W002066571A2	29.08.2002	AT353946E AU2002253829A8 DE60126663C0 EP01349900A2 EP01349900B1 JP2004519536T2 US06883908 US20020128340A1 W02002066571C1 W02002066571A3	15.03.2007 04.09.2002 29.03.2007 08.10.2003 14.02.2007 02.07.2004 26.04.2005 12.09.2002 30.10.2003 17.10.2002
US2005062024A1	24.03.2005	W02005017012A1	24.02.2005
JP13172582	26.06.2001	None	
W09739837A1	30.10.1997	AU2076397A1 BR9708782A CA2251920AA DE69734649C0 DE69734649T2 EP1640422A1 EP894029A1 EP894029B1 JP12508963 KR1020000005517 US5891530A	12.11.1997 03.08.1999 30.10.1997 22.12.2005 10.08.2006 29.03.2006 03.02.1999 16.11.2005 18.07.2000 25.01.2000 06.04.1999

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 33/06 (2006.01)	C 0 8 L 33/06	
C 0 9 J 7/02 (2006.01)	C 0 9 J 7/02	Z

(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,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74) 代理人 100102990  
弁理士 小林 良博  
 (74) 代理人 100128495  
弁理士 出野 知  
 (72) 発明者 ルワンドウスキー, ケビン エム.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター  
 (72) 発明者 フィリアトロールト, ティモシー ディー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター  
 (72) 発明者 アンダーソン, ケリー エス.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター  
 (72) 発明者 ガッダム, バブ エヌ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター  
 (72) 発明者 ジョセフ, ユージーン ジー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター  
 (72) 発明者 ルー, イン - ュー  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター  
 (72) 発明者 ストフコ, ジョン ジェイ., ジュニア  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

F ターム(参考) 4J002 BG041 BG051 DJ016 DJ017 FA076 FA087 FB006 FD336 GJ01 HA07  
 4J004 AA10 AA18 AB01 CA02 CA07 CA08 CB02 CB03 CC02 FA08  
 4J040 DF011 DF041 DF051 GA04 GA05 GA07 GA22 HA306 JA03 JB09  
 KA03 KA07 KA42 LA06 MA02 MA04 MA09 MA10 MA13  
 4J100 AB02S AB03S AB07Q AC00S AJ01Q AJ02Q AJ08Q AJ09Q AL03P AL04P  
 AL05P AL08Q AL08R AL62T AL63T AL66T AM15R AM21Q AM21R AP07Q  
 AQ06R AQ08R BA03R BA04R BA08T BA16Q BA29R BA39T BA56Q BA64Q  
 BC65R CA03 CA04 CA05 CA06 EA07 FA20 JA03