

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4764882号
(P4764882)

(45) 発行日 平成23年9月7日 (2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月17日 (2011.6.17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 133/00 (2006.01)

C O 9 J 11/06 (2006.01)

E O 4 F 15/10 (2006.01)

C O 9 J 133/00

C O 9 J 11/06

E O 4 F 15/10 1 O 4 F

請求項の数 1 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-535903 (P2007-535903)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成17年10月12日 (2005.10.12)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2008-516054 (P2008-516054A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成20年5月15日 (2008.5.15)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/036510		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02006/044369		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成18年4月27日 (2006.4.27)	(74) 代理人	100081422
審査請求日	平成20年10月7日 (2008.10.7)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	60/617, 904	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成16年10月12日 (2004.10.12)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088801
			弁理士 山本 宗雄
		(74) 代理人	100122297
			弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護床フィルム接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.7 ~ 2.0 d l / g の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤 100
部と、上記アクリル感圧接着剤 100 部当たり、

架橋剤 0.1 ~ 3.0 部と、

前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤 15 ~ 50 部と、

を含む保護床フィルム接着剤組成物であって、

- 10 以下のガラス転移温度を有し、5 オンス / インチ以上の初期 180 度剥離接着力の試験値を有し、40 オンス / インチ以下の最終 180 度剥離接着力の試験値となり、10 % 以下の曇り試験値となる、保護床フィルム接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般に、フィルム接着剤に関する。より詳しくは、本発明は、保護床フィルム接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

床保護プログラムは現在、主に、ビニル、マープル、テラゾ、セラミック、リノリウム、木等の床基材などの床基材の外観を保護するおよび / または向上するために用いられる。床保護プログラムには多くの異なったタイプの製品を含めることができるが、一般に

、床基材の表面に適用されたシーラーおよび／または仕上の使用を必要とする。この仕上は、クリーナーや、様々なパフ仕上あるいは磨き仕上機などの用具を使用して保守される。これらのプログラムは有効であるが、それらは、顧客にとって大きな出費であると考えられる。さらに、時間とともに表面が磨耗されたり不満足なものになったりした場合、床基材を完全に除去して床に対して新しい、より新鮮な外見を提供することが必要である。

【 0 0 0 3 】

ポリマーベースの床コーティングは、硬質フィルムに乾燥する水性エマルションまたは溶剤溶液として典型的に適用される仕上の例である。通行に数ヶ月暴露した後、このような仕上は、床および適用された新しい仕上から完全に除去される必要がある時点まで引っ掻かれ、摩滅され、汚される。これらのコーティングを床から除去することは従来より、化学溶液、典型的にアルカリと揮発性溶剤との混合物の使用を必要とした。これらの化学混合物は一般に、使用するのが不快かつ面倒である場合がある。さらに、いくつかの高架橋ポリマーベースの床コーティングは、物理的研磨以外のいずれかの手段によって除去することが不可能でないにしても、難しい。

【 0 0 0 4 】

様々なフィルムを基材に適用するために感圧接着剤がこれまで使用されているが、保護フィルムがフィルム製品に対して長期間の除去性および環境安定性を同様に提供しながら直接のかつきれいな適用を提供するように保護フィルムを床基材にうまく適用することができる感圧接着剤は記載されていない。

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

一般に、本発明は、フィルム接着剤に関し、より詳しくは、このような接着剤を組み込んでいる保護床フィルム接着剤フィルムおよび床材を保護する方法に関する。

【 0 0 0 6 】

1つの実施形態において、保護床フィルム接着剤組成物は、 0.3 d l / g 以上の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤と、架橋剤と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤とを含む。接着剤組成物は、 -10 以下のガラス転移温度を有し、5オンス/インチ以上の初期180度剥離接着力の試験値を有し、40オンス/インチ以下の最終180度剥離接着力の試験値となり、10%以下の曇り試験値となる。

【 0 0 0 7 】

別の実施形態において、保護床フィルム物品は、基床フィルム層と、前記基床フィルム層上に配置されたアクリル感圧接着剤層とを含む。アクリル感圧接着剤は、 0.3 d l / g 以上の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤と、架橋剤と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤とを含む。接着剤組成物は、 -10 以下のガラス転移温度を有し、接着剤組成物は、5オンス/インチ以上の初期180度剥離接着力の試験値を有し、40オンス/インチ以下の最終180度剥離接着力の試験値となり、10%以下の曇り試験値となる。

【 0 0 0 8 】

さらに別の実施形態において、床材を保護する方法は、保護床フィルムを提供する工程と、前記保護床フィルムを床表面上に積層する工程とを含む。保護床フィルムは、基床フィルム層と、前記基床フィルム層上に配置されたアクリル感圧接着剤層とを含む。アクリル感圧接着剤は、 0.3 d l / g 以上の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤と、架橋剤と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤とを含む。接着剤組成物は、 -10 以下のガラス転移温度を有し、接着剤組成物は、5オンス/インチ以上の初期180度剥離接着力の試験値を有し、40オンス/インチ以下の最終180度剥離接着力の試験値となり、10%以下の曇り試験値となる。

【 0 0 0 9 】

別の実施形態において、床材を保護する方法は、保護床フィルムを提供する工程を含む

。保護床フィルムは、基床フィルム層と、前記基床フィルム層上に配置されたアクリル感圧接着剤層とを含む。アクリル感圧接着剤は、 0.3 d l / g 以上の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤と、架橋剤と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤とを含有する。接着剤組成物は、 -10 以下のガラス転移温度を有し、接着剤組成物は、 5 オンス / インチ 以上の初期 180 度剥離接着力の試験値および 10% 以下の曇り試験値を有する。保護床フィルムは、床表面上に積層される。次に、床フィルムは床表面から除去され、除去された保護床フィルムを形成する。保護床フィルムを除去した後、保護床フィルムの 10% 以下が床表面上に残っている。

【0010】

さらに別の実施形態において、床材を保護する方法は、保護床フィルムを提供する工程を含む。保護床フィルムは、基床フィルム層と、前記基床フィルム層上に配置されたアクリル感圧接着剤層とを含む。アクリル感圧接着剤は、 0.3 d l / g 以上の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤と、架橋剤と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤とを含む。接着剤組成物は、 -10 以下のガラス転移温度を有し、接着剤組成物は、 5 オンス / インチ 以上の初期 180 度剥離接着力の試験値および 10% 以下の曇り試験値を有する。保護床フィルムは、少なくとも 0.5 メートル / 秒 の速度において床表面上に積層される。次に、床フィルムは床表面から除去され、除去された保護床フィルムを形成する。

【0011】

本発明の上記の概要は、本発明の各々開示された実施形態または全ての実施について記載することを意図しない。以下の図、詳細な説明および例は、これらの実施形態をより詳しく例示する。

【0012】

本発明は、添付した図面と併せて本発明の様々な実施形態の以下の詳細な説明を考察してより完全に理解され得る。

【0013】

本発明は様々な変更および別の形態が可能であるが、その詳細は図面において例示され、詳細に記載される。しかしながら、本発明は、記載された特定の実施形態に本発明を限定するものではないことは、理解されるはずである。一方、本発明は、本発明の趣旨および範囲内にある全ての変更、等価物、および代替物を包含するものとする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下の定義された用語について、これらの定義は、異なった定義が特許請求の範囲または本明細書のどこかに記載されていない限り、適用されるものとする。

【0015】

用語「ポリマー」は、ポリマー、コポリマー（例えば、2つ以上の異なったモノマーを用いて形成されたポリマー）、オリゴマーおよびそれらの組合せ、ならびに混和性ブレンドに形成され得るポリマー、オリゴマー、またはコポリマーを含めるものとして理解される。

【0016】

用語「感圧接着剤（PSA）」は、以下の性質：（1）攻撃的および永久粘着性、（2）指圧だけでの付着性、（3）被着体上に保持する十分な能力、および（4）被着体からきれいに除去されるために十分な凝集強さを含める性質を有することが当業者には公知である。

【0017】

端点による数の範囲の記載には、その範囲内に包括されたすべての数を含める（例えば、 $1 \sim 5$ には、 1 、 1.5 、 2 、 2.75 、 3 、 3.80 、 4 、および 5 を含める）。

【0018】

本明細書および添付された特許請求の範囲において用いられるとき、単数形（「a」、「an」、および「the」）は、内容が明らかに相反する指示がない限り複数の指示物

10

20

30

40

50

を含める。このように、例えば、「化合物 (a c o m p o u n d) 」を含有する組成物への言及は、2つ以上の化合物の混合物を含める。本明細書および添付された特許請求の範囲において用いられるとき、用語「または」は一般に、内容が明らかに相反する指示がない限り「および/または」を含めるその意味において使用される。

【 0 0 1 9 】

特に記載しない限り、本明細書および特許請求の範囲において用いられる、成分の量を表す全ての数、コントラスト比などの性質の測定値は、いずれの場合も用語「約 (a b o u t) 」によって修飾されるものとして理解されなければならない。したがって、それと相反する指示がない限り、前述の明細書および添付された特許請求の範囲に示された数値パラメータは、本発明の教示を利用して当業者が得ようとする所望の性質に応じて変化する近似値である。少なくとも、および特許請求の範囲に対する均等論の適用を限定しようとするのではなく、各々の数値パラメータは、少なくとも、記録された有効桁数を考慮に入れておよび通常の四捨五入法を用いることによって解釈されるべきである。本発明の広い範囲に示された数の範囲およびパラメータは近似値であるにもかかわらず、特定の実施例に示された数値は、できる限り正確に記録される。しかしながら、任意の数値は、それらの各試験測定に見出される標準偏差から必ず生じる特定の誤差を本質的に含有する。

【 0 0 2 0 】

本明細書に記載された接着剤は、保護フィルムと共に用いて、例えば、床材基材、または他の基材などの基材に対する仮保護を提供することができる。多くの適用において、基材の外観は、維持されるかまたは（例えば光沢を加えることによって）向上される必要があり、全構造物およびその基材の積層された形が欠陥のない、視覚的に透明（例えば、10%以下の曇り値を有する）で非変色性であることを必要とする。接着剤が保護フィルム構造物および適用された製品の一体部分であるので、接着剤のいくつかの要求条件は、光学透明度、老化時の非黄変、基材に対する非汚染性、それが保護する基材の外観への悪影響がないこと、接触の数ヶ月または数年後に様々な除去条件（例えば、除去速度、温度等）で基材からきれいに除去可能な状態である（すなわち、多種多様な基材に対して過度に接着力を形成できない）、および、基材の十分な湿潤を必要とすることがある、欠陥なしに適用されることである。

【 0 0 2 1 】

いくつかの適用において、基材は、そこで湿分がコンクリートから上がる、最下部のコンクリート床に付着されたタイル上の適用など、接着剤または湿分まで移動することができるかなりの量の可塑剤を含有してもよい（ビニル複合床タイルなど）。これらのタイプの適用は、可塑剤に対する耐性（または少なくとも許容度）、および湿分およびカビに対する耐性など、接着剤に付加的な要求条件を加える。

【 0 0 2 2 】

いくつかの実施形態において、保護フィルムを手で適用することができる。他の実施形態において、保護フィルムは、数百またはさらに数千インチ/分（すなわち、歩行速度）のより高速度において動作する機械塗布機を用いて（床のような）より大きな表面に適用される。これは、接着剤が歪みの広範囲の頻度にわたって高いコンプライアンスを提供するように（従ってそれは粘着性のままである）選択されなければならないので、接着剤に余分の課題となる（保護フィルムをより速く適用するとき、歪みの頻度が増し、接着剤は基材を湿潤するために応答する時間が少なくなる）。また、ゴムローラーなどの塗布装置は、より速い適用速度において保護フィルムの端から端までより速く移動するので、圧力を適用する時間はかなり短くなる。適用圧力を大きくすることは典型的にこれを補償することができず、接着剤のレオロジーが適切に選択されない場合、基材の好ましくないまたは不完全な湿潤もたらされる（すなわち、接着剤はその速度において剛性に作用する）。視覚的外観および欠陥のない積層が多く適用において重要であるので、接着剤は広範囲の速度条件下での適用を可能にすることが重要であり、高速度（すなわち、歩行速度）が最大の課題となる。

【 0 0 2 3 】

高速度において適用されることに加えて、接着剤の除去が同様に非常に高速度において行われてもよく、すでに前に示されたように、これは、フィルムが保護した基材上に接着剤またはフィルム残留物を残さずに行われる必要がある。このように、いくつかの実施形態において、接着剤へのさらに別の要求条件には、高速度が最も難しいが、広範囲の速度にわたっての適用性（すなわち、良い付着性を達成する）およびきれいな除去性、および異なった速度において適用された時の高い湿潤性および良い視覚的外観などがあり、また、高速度が最大の課題となる。

【 0 0 2 4 】

最後に、保護フィルムの露出エッジは、材料を基材に適用の寿命にわたって確実に付着する必要がある。この露出エッジはエッジにぶつかる靴または車輪によるような機械的衝撃に耐える必要があるだけでなく、結合を弱化させ、フィルム構造物を基材から早期に分離させることがある、洗浄用化学薬品、こぼれ屑（spill）、および水との接触に耐えなければならない。また、いくつかの適用において、基材は完全に平らでなくてもよく、または重なり接続部は、全基材にわたるようにされる必要がある場合がある。フィルム構造物は、付着されている間、接着剤が耐えなければならないかまたは剥離が起因する一定の応力を接着剤にかける場合があるので、これは、接着剤が低角度および低剥離速度の分離に耐えることを必要とする。基材のむらを適応させなければならないことに加えて、フィルム構造物の適用およびその必要とされた操縦はまた、バックキングをいくつかの領域において伸ばさせることがある。たいていのバックキングはこの伸びから回復しようとする傾向を有するので、接着剤はまた、この付加的な応力に耐えなければならない。このようにいくつかの実施形態において、接着剤に対する付加的な要求条件には、低角度および低速度の剥離に対する耐性、十分な応力緩和、洗浄剤、水、こぼれ屑、および機械的衝撃に対する耐性、および保護フィルムの上層（例えば、摩耗層または重なり接続部のための摩耗層）に対する高い接着力などがある。このように、上記の独自の課題を克服する接着剤調合物が記載される。

【 0 0 2 5 】

図 1 は、床材基材 1 3 0 などの基材上に配置された保護床フィルム物品 1 4 0 の例示的な実施形態の 1 つの略図を示す。保護床フィルム物品 1 4 0 は、基床フィルム層 1 2 0 と基床フィルム層 1 2 0 上に配置された感圧接着剤層 1 1 0 とを含むことができる。感圧接着剤層 1 1 0 を床材基材 1 3 0 上に配置して、保護された床材物品 1 0 0 を形成することができる。

【 0 0 2 6 】

床材基材 1 3 0 は、どんな適した床材材料から形成されてもよい。床材基材 1 3 0 の一部を挙げると、例えば、ビニル、マーズル、セラミック、リノリウム、木、金属、プラスチック、ゴム、コンクリート、石、ビニル複合タイル、アスファルト、およびガラスなどがある。

【 0 0 2 7 】

本発明の組成物および方法はフィルムを床に積層する時に使用されてもよいが、また、前記組成物および方法を用いて、接着剤支持フィルムを他の表面に、例えば、歩道、ドライウェイ、駐車場、壁、カウンタートップ、床仕上材、ドライボード（dry-erase boards）、道路、テーブルトップ、ホワイトボード、窓、棚、パティオ、天井、階段等に積層してもよい。

【 0 0 2 8 】

床材基材 1 3 0 は任意に、床材基材 1 3 0 と感圧層 1 1 0 との間に配置された 1 つまたは複数の床仕上（図示せず）を含むことができる。床仕上または床磨き剤は、それらの調合物中で用いられたポリマー組成物を含むことができる。市販の床仕上組成物は、1 つまたは複数の有機溶剤、可塑剤、コーティング助剤、消泡剤、ポリマーエマルション、金属錯化剤、ワックスなどの水性エマルションベースのポリマー組成物であってもよい。これらの床仕上組成物を床表面に適用し、次いで通常、周囲温度および湿度において、空気中で乾燥させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

ベースフィルム層 1 2 0 は、下の床材基材 1 3 0 上に保護層を提供するために適したどんな材料から作製されてもよい。ベースフィルム層 1 2 0 のための適した材料の例はポリマーである。いくつかの実施形態において、ベースフィルム層 1 2 0 はポリマーを含む。ベースフィルム層 1 1 0 は透明なポリマーを含むことができる。適したポリマーフィルムの例には、ポリプロピレンフィルム、ポリアセタールフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリ尿素フィルムなどがあるがそれらに限定されない。1つの実施形態においてポリマーフィルムはポリエチレンテレフタレート (P E T) を含有する。別の実施形態においてポリマーフィルムは、商品名サーリン (S u r l y n) ^{T M} (デラウェア州、デュポン (D u P o n t , D E)) として入手可能なイオノマーポリオレフィンを含む。

10

【 0 0 3 0 】

ベースフィルム層 1 2 0 の厚さはどんな有用な厚さであってもよい。いくつかの実施形態において、ベースフィルム層 1 2 0 は、25 ~ 2500 マイクロメートルまたは25 ~ 250 マイクロメートルの厚さを有する。別の実施形態において、ベースフィルム層 1 2 0 は、25 ~ 125 マイクロメートルの厚さを有する。別の実施形態において、ベースフィルム層 1 2 0 は、25 ~ 75 マイクロメートルの厚さを有する。

【 0 0 3 1 】

感圧接着剤層 1 1 0 は、0 . 3 d l / g 以上または0 . 3 ~ 2 . 0 d l / g の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤と、架橋剤と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤とを含むことができる。いくつかの実施形態において、感圧接着剤層 1 1 0 は、- 1 0 以下のガラス転移温度および5 ~ 40 オンス / インチ、または7 ~ 25 オンス / インチ、または10 ~ 20 オンス / インチの範囲の180 度剥離接着力の試験値を有する。いくつかの実施形態において、感圧接着剤層は、5 オンス / インチ以上または7 オンス / インチ以上または5 ~ 15 オンス / インチの範囲の初期180 度剥離接着力の試験値および300 % 以下または100 % 以下の接着力増加値 (例えば、最終接着力レベルに達するための1年の停滞時間) または40 オンス / インチ以下または30 オンス / インチ以下、または20 オンス / インチ以下の値を有する。感圧接着剤層は、3 mm 以下または2 mm 以下の30 分間隙試験値および10 % 以下または5 % 以下または2 % 以下の曇り試験値を有することができる。また、感圧接着剤層は、実施例の節において測定および定義されるように無色である場合がある。いくつかの実施形態において、感圧接着剤層は、C I E L A B カラースケールを用いて、L * 値が95 以上、a * およびb * 値が± 0 . 7 未満または± 0 . 5 未満の色測定値を有する場合がある。物理的性質の値は、実施例の節において示された試験方法によって測定される。

20

30

【 0 0 3 2 】

いくつかの実施形態において、感圧接着剤層 1 0 0 は、0 . 7 ~ 2 . 0 d l / g の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤 1 0 0 部と、架橋剤 0 . 1 ~ 3 . 0 部または0 . 1 ~ 0 . 1 部と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤 15 ~ 50 部または25 ~ 50 部とを含むことができる。

40

【 0 0 3 3 】

他の実施形態において、感圧接着剤層 1 0 0 は、0 . 3 ~ 0 . 7 d l / g の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤 1 0 0 部と、架橋剤 0 . 2 ~ 5 . 0 部と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤 5 ~ 40 部または5 ~ 30 部とを含むことができる。

【 0 0 3 4 】

さらに別の実施形態において、感圧接着剤層 1 0 0 は、1 . 5 ~ 2 . 0 d l / g の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤 1 0 0 部と、架橋剤、0 . 2 ~ 0 . 8 部と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤 20 ~ 50 部とを含むことができる。

【 0 0 3 5 】

50

別の実施形態において、感圧接着剤層 100 は、0.5 ~ 1.0 dl/g の範囲のインヘレント粘度を有するアクリル感圧接着剤 100 部と、架橋剤 0.4 ~ 1.0 部と、前記アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤 10 ~ 35 部とを含むことができる。

【0036】

アクリル P S A は一般に、重合された時に低いガラス転移温度 (T_g) および低い弾性率を有する (すなわちそれらはゴム状および軟質である)、アクリレートまたはメタクリレートモノマーまたはこのようなモノマーの組合せの第一成分を含む。これらの軟質、粘着性の低 T_g モノマーは、高 T_g モノマー、通常、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、およびそれらの混合物などの極性モノマーからなる第二成分と共重合されうる。米国再特許第 Re 24, 906 号明細書に記載されているように、このような極性モノマーが、低 T_g モノマーをより多くして組み込まれるとき、高い凝集強さまたは内部強度を有する十分に粘着性の感圧接着剤が形成される。内部強度または凝集強さ (すなわち、剪断強度) のさらなる増加を架橋によって得ることができる。

【0037】

いくつかの実施形態において、本発明の接着剤において有用なアクリルコポリマーは、そのアルキル基が 4 ~ 約 12 個の炭素原子を含む非第三アルキルアルコールの第 1 の一官能性アクリレートまたはメタクリレートエステル、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つのモノマーのコポリマーに含有された、100 重量部当たり約 50 ~ 約 97 重量部のモノマー、また 100 部当たり約 85 ~ 約 97 部のモノマーを含有する。このようなアクリレートまたはメタクリレートエステルは一般に、ホモポリマーとして、約 -25 未満のガラス転移温度を有する。

【0038】

いくつかの有用なアクリレートまたはメタクリレートエステルモノマーには、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート (IOA)、イソオクチルメタクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、またはそれらの混合物などがあるがそれらに限定されない。いくつかの実施形態において、特に有用なアクリレートには、イソオクチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、またはそれらの混合物などがある。

【0039】

有用な共重合性酸性または極性モノマーには、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、またはエチレン性不飽和リン酸などがあるがそれらに限定されない。いくつかの実施形態において、本発明の接着剤において有用なアクリル酸または極性モノマーは、100 重量部当たり約 3 ~ 約 50 重量部のモノマー、または 100 部当たり約 3 ~ 約 15 部のモノマーを含有する。このような化合物の例には、アクリル酸 (AA)、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸およびマレイン酸、ベータ-カルボキシエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート等、またはそれらの混合物などがある。他の有用な極性モノマーには、例えば、アクリルアミド、N-アルキル置換アクリルアミド、およびヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートなどがある。N-ビニルラクタムのような極性モノマーもまた、使用されてもよい。

【0040】

いくつかの実施形態において、アクリル感圧接着剤は、イソオクチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、および 2-エチルヘキシルアクリレートからなる群から選択されるモノマー 85 ~ 97 部と、アクリル酸、メタクリル酸およびアクリルアミドからなる群から選択される極性モノマー 3 ~ 15 部とを有するコポリマーを含む。他の実施形態において、アクリル感圧接着剤は、2-メチルブチルアクリレート 85 ~ 95 部と、アクリル酸 5 ~ 15 部とを有するコポリマーを含む。さらに別の実施形態において、アクリル感圧接着剤は、イソオクチルアクリレート 85 ~ 95 部と、

アクリル酸 5 ~ 15 部とを含むコポリマーを含む。別の実施形態において、アクリル感圧接着剤は、イソオクチルアクリレート 90 ~ 97 部と、アクリルアミド 3 ~ 10 部とを有するコポリマーを含む。

【0041】

いくつかの実施形態において、-25 より高い Tg を有する第二アクリレートモノマーが、アクリル酸などの親水性モノマーの代わりに用いられるかまた部分的に取って代わってもよい。有用な第二アクリレートモノマーには、イソボルニルアクリレート (IBA)、エチルアクリレート、メチルアクリレート、酢酸ビニルなどがある。

【0042】

アクリル感圧接着剤層 110 はどんな有用な厚さを有してもよい。いくつかの実施形態において、アクリル感圧接着剤層 110 は、25 ~ 75 マイクロメートル、または 25 ~ 50 マイクロメートルの厚さを有する。

【0043】

感圧接着剤を架橋することによって、より長い時間にわたって基材からの保護フィルムのきれいな除去性をもたらすのを助けることができる。きれいな除去性は、基材上に 10 % 未満の残量を残すか、または保護フィルムの 5 % 以下が基材上に残っているか、もしくは保護フィルムの 1 % 以下が基材上に残っている、基材 (例えば、床) からの保護フィルムの除去を指す。いくつかの実施形態において、保護フィルムの除去は、保護フィルムを基材から引っ張ることによって達成される。多くの実施形態において、保護フィルムは、付加的な除去溶剤または化学薬品を使用せずにきれいに除去することができる。

【0044】

この架橋は本質的に化学的 (共有結合的) でありうるが、また、本質的にイオン性または物理的である場合があり、架橋剤を感圧接着剤に添加することによって達成されてもよい。架橋剤の 1 つのタイプは、複数のエチレン性不飽和基を有することによって他のモノマーと反応する有機化合物である。これらの化合物は、本明細書において多官能性アクリレートと称される。あるいは、架橋剤は、ポリマー主鎖と直接に反応することができ、架橋、例えば、過氧化物熱硬化またはベンゾフェノン紫外線硬化をもたらすことができる化合物である。

【0045】

架橋剤は、使用された重合方法に従って選択される。いくつかの実施形態において、ウェブ上で光重合によって調製された PSA のための架橋剤は、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA) などの多官能性アクリレート、ならびに、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、1, 2 - エチレングリコールジアクリレート、および 1, 12 - ドデカンジオールジアクリレートなどの米国特許第 4, 379, 201 号明細書に開示された多官能性アクリレートである。

【0046】

さらに別の有用な架橋剤には、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アントラキノンベースの架橋剤などの水素引抜き型光架橋剤がある。これらの架橋剤は、共重合性または非共重合性でありうる。非共重合性水素引抜き架橋剤の例には、ベンゾフェノン、米国特許第 5, 407, 971 号明細書に記載された架橋剤などの放射線活性化可能な架橋剤がある。共重合性水素引抜き開始剤化合物の例には、モノエチレン性不飽和芳香族ケトン、特に、米国特許第 4, 737, 559 号明細書に記載されているような 4 - アクリルオキシベンゾフェノン (ABP) がある。さらに、アクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトン (米国特許第 5, 506, 279 号明細書に記載されたアクリルアミド官能性二置換アセチルアリールケトンなど) などの共重合性アルファ - 開裂光開始剤を使用することができる。さらに、多官能性 (メタ) アクリレートと水素引抜き型架橋剤または共重合性アルファ - 開裂光開始剤との組合せを用いることができる。「紫外線ブラックライト」などの低強度紫外線は、多くの場合、架橋を引き起こすのに十分である。しかしながら、水素引抜き型架橋剤がそれらだけで用いられるとき、高強度紫外線露光 (フュージョン (Fusion)、エテク (Aetek) その他から入手可能であるようなマイクロ波を動力

10

20

30

40

50

とする紫外線処理装置または水銀ランプ処理装置などによる)は、高い線速度において十分な架橋を達成するために必要である。

【0047】

他の有用な架橋剤には、米国特許第4,329,384号明細書および米国特許第4,330,590号明細書に開示されているような置換トリアジン、例えば、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチレン-5-トリアジンおよび発色団ハロメチル-5-トリアジンなどがある。

【0048】

本発明において有用な溶液重合PSAにおいて有用な架橋剤は、フリーラジカル共重合性である架橋剤であり、重合の後に放射線、湿分または熱に暴露することによって架橋を引き起こす架橋剤である。このような架橋剤には、上述の光活性置換トリアジンおよび水素引抜き型光架橋剤などがある。メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(ゲレスト社(Gelest Co.))によって商品名「シランA-174」として販売されている)ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシランなどがあるがそれらに限定されないモノエチレン性不飽和モノ-、ジ-およびトリアルコキシシラン化合物などの加水分解性、フリーラジカル共重合性架橋剤もまた、有用な架橋剤である。また、N-メチロールアクリルアミドおよびアクリルアミドグリコール酸などが挙げられるがそれらに限定されない熱活性化共重合性架橋剤を用いることができる。

【0049】

アジリジン架橋剤もまた、有用である場合がある。アズリジン(aziridine)架橋剤の1つのタイプはビスアミドである。ビスアミド架橋剤は米国特許第5,861,211号明細書に記載されている。イオン性架橋剤は米国特許第6,720,387号明細書に記載されている。

【0050】

いくつかの実施形態において、架橋剤は、アクリル感圧接着剤100部当たり0.05~約5部の量において存在する架橋剤である。他の実施形態において、架橋剤は、アクリル感圧接着剤100部当たり0.1~約3部の量において存在する。いくつかの具体的な実施形態において、共有結合架橋剤は1部以下または0.1~1部において接着剤に添加される。さらに別の具体的な実施形態において、イオン性架橋剤は1部以上または1~5部において接着剤に添加される。

【0051】

有用な可塑化剤(plasticizing agents)は、アクリル感圧接着剤と相溶性であり、その結果、可塑化剤がアクリル感圧接着剤に混合されると、可塑化剤はアクリル感圧接着剤から相分離しない。「相分離」または「相分離する」とは、示差走査熱量測定(DSC)によって、溶融またはガラス転移温度などの検出可能な熱転移が、可塑化された接着剤組成物中の高純度可塑化剤について見出されないことを意味する。組成物の平衡または温度の影響によるわずかな分離など、可塑化された接着剤からまたはその全体にわたって可塑化剤の若干の移動を許容することができるが、相分離が接着剤と可塑化剤との間に生じるほどまで可塑化剤は移動しない。また、接着剤と相溶性の可塑化剤は、可塑化剤の化学的性質および接着剤のモノマー含量に依存することがある。

【0052】

いくつかの実施形態において、有用な可塑剤には、150~約5,000、または150~1,500の重量平均分子量を有するポリアルキレンオキシド、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレングリコール、商品名「ピカル(PICAL)94」としてICI・ケミカルズ(ICI Chemicals)から市販されているようなアルキルまたはアリール官能化ポリアルキレンオキシド(ポリエチレンオキシドのフェニルエーテル)、ポリエチレンオキシドのモノメチルエーテル、ジオクチルアジペート、ジブチルアジペート、ジブトキシエトキシエチルアジペート、およびジブトキシプロポキシプロピルアジペートなどのモノマーアジペート、ポリエステルアジペートなど

のポリマーアジペート、アセチルトリ - n - ブチルシトレートなどのシトレート、ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソクチルフタレートなどのフタレート、トリメリテート、ジブチルセバケートなどのセバケート、イソプロピルミリステートなどのミリステート、商品名「パラプレックス (PARAPLEX)」としてC・P・ホール社 (C・P・Hall Co.) から市販されているようなポリエステル、商品名「サントサイザー (SANTICIZER)」としてモンサント (Monsanto) から市販されているようなホスフェートエステル (例えば、2 - エチルヘキシルジフェニルホスフェートおよび t - ブチルフェニルジフェニルホスフェート)、商品名「プラストホール (PLASTHALL) 7050」としてC・P・ホール社 (C・P・Hall Co.) から市販されているようなグルタレート (ジアルキルジエーテルグルタレート)、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリビニルエーテル、ポリエーテル、ポリアクリレートなどの他のポリマー可塑化剤、およびそれらの混合物などがある。

10

【0053】

いくつかの実施形態において、アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤は、アクリル感圧接着剤 100 部当たり 5 ~ 約 40 または 50 部の量において存在する。他の実施形態において、アクリル感圧接着剤と相溶性である可塑剤は、アクリル感圧接着剤 100 部当たり 10 ~ 約 40 部の量において存在する。

【0054】

保護床フィルム物品は、任意に、1 つまたは複数の付加的な層 (図示せず) を含有することができる。付加的な層には、例えば、ポリマー摩耗層の層 (polymeric wear layer layer)、剥離ライナー層、または表面処理層などが挙げられる。

20

【0055】

いくつかの実施形態において、ポリマー摩耗層の層を基床フィルム層上に配置することができ、その結果、基床フィルム層はポリマー摩耗層の層とアクリル感圧接着剤層との間に配置される。ポリマー摩耗層の層は、2 ~ 25 マイクロメートルの厚さを有することができる。ポリマー摩耗層の層は、例えば、5 ~ 200 ナノメートルの範囲の平均粒度を有するシリカまたはアルミナなどの無機ナノ粒子を含むことができる。

【0056】

剥離ライナーは、任意に、保護床フィルムを床材基材上に積層する前にアクリル感圧接着剤上に配置されてもよい。このように、アクリル感圧接着剤層は、剥離ライナーと基床フィルム層との間に配置されてもよい。剥離ライナーは、どんな有用な材料、例えば、ポリマーまたは紙から形成されてもよく、剥離コートを含んでもよい。剥離コートに使用するために適した材料は公知であり、アクリル感圧接着剤からの剥離ライナーの剥離を促進するように設計されたフルオロポリマー、アクリル樹脂およびシリコンなどがあるがそれらに限定されない。剥離コートは、仕上げされる表面へのフィルムの転写後に剥離ライナーに実質的に付着したままであるように設計することができる。

30

【0057】

アクリル感圧接着剤層と接触する基床フィルム層の表面は多種多様な材料であってもよい。このため、表面処理は、基床フィルム層とアクリル感圧接着剤層との間の接着力を確実にするために有用である場合がある。表面処理には、例えば、化学プライミングまたはコロナ処理などがある。

40

【0058】

化学プライマー層またはコロナ処理層が基床フィルム層 120 とアクリル感圧接着剤層 110 との間に配置されてもよい。化学プライマー層および / またはコロナ処理が使用されるとき、基床フィルム層 120 とアクリル感圧接着剤層 110 との間の層間接着力を改良することができる。

【0059】

適した化学プライマー層は、ウレタン、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂等から選択されてもよい。ビニルおよびポリエチレンテレフタレートフィルムのための化学プライマーの

50

例には、米国特許第 3, 578, 622 号明細書に開示された架橋アクリルエステル/アクリル酸コポリマーがある。化学プライマー層の厚さは好適には 10 ~ 3, 000 ナノメートル (nm) の範囲内である。

【0060】

コロナ処理は、好適には基床フィルム層 120 に適用される有用な物理的プライミングであり、次いでその上にアクリル感圧接着剤層 110 がコーティングされる。コロナ処理は、基床フィルム層 120 とアクリル感圧接着剤層 110 との間の層間接着力を改良することができる。フィルムのコロナ処理は公知の技術であり、一般にクラム, R. H. (Cramm, R. H.) およびビビー, D. V. (Bibee, D. V.) 著、The Theory and Practice of Corona Treatment for Improving Adhesion、TAPPI、第 65 巻、第 8 号、75 ~ 78 ページ (1982 年 8 月)、1989 年 10 月 3 日に公開された米国防衛特許公報第 H688 号明細書に記載されている。

10

【0061】

図 2 は、床材基材 230 上に配置された、重なり合う保護床フィルム物品 200 の略図である。第 2 の保護床フィルム 250 の一部に重なり合う第 1 の保護床フィルム 240 が示される。保護床フィルム 240、250 は上に記載されており、保護床フィルムの一部が保護フィルムプログラムの「シーム」に沿って互いに重なり合うように積層されう。いくつかの実施形態において、重なり合う保護床フィルム境界面に沿って形成された間隙「G」は、3 ミリメートル以下、または 2 ミリメートル以下であってもよい。

20

【0062】

保護床フィルム 240、250 をどんな有用な速度においても床材基材 230 上に積層することができる。いくつかの実施形態において、保護床フィルム 240、250 は、0.005 メートル/秒、または 0.05 メートル/秒、または 0.5 メートル/秒の速度において床材基材 230 上に積層される。

【0063】

保護床フィルム 240、250 をどんな有用な速度においても床材基材 230 からきれいに除去することができる。いくつかの実施形態において、保護床フィルム 240、250 は、0.005 メートル/秒、または 0.05 メートル/秒、または 0.5 メートル/秒の速度において床材基材 230 から除去される。

30

【0064】

いくつかの実施形態において、保護床フィルムを別個の層として床材基材上に積層することができる。例えば、接着剤層を床材基材に積層することができ、次に基床フィルム層を接着剤層に積層することができる。接着剤層は、接着剤層上に基層を積層する前に除去される剥離ライナーを含むことができる。

【0065】

本明細書に記載されたように、アクリル感圧接着剤は、保護床フィルムを床材基材にうまく適用することができる。この接着剤は、保護床フィルム製品に対して長期間の除去性および環境安定性を同様に提供しながら床に対して透明な保護フィルムの適用を可能にする。この接着剤は、低角度の剥離に対する耐性および低速度の剥離に対する耐性を有する、エッジの浮きを防ぎ間隙の形成を低減するために必要な接着剤性能を取り入れながら、最適な視覚的透明度を得るためにほとんど瞬間の湿潤によって高速での保護床フィルムの適用を可能にする。

40

【0066】

フィルム構造物の剥離挙動、耐浮き性、および除去性は、全ての成分 (摩耗層、フィルムバックング、および接着剤) およびそれらの相互作用に依存しうる。例えば、フィルム構造物の残りが高コンプライアントおよび伸縮性である場合、接着剤は、床の重なり接続部および窪みなどの領域において、より低い応力を受けやすい。結果として、接着剤をより架橋して、これらの領域において十分な保持力を維持したまま、凝集強さを得ることができる。剛性バックングは、より大きい応力を接着剤にかける場合があり、凝集強さと十

50

分な応力緩和とのバランスを維持するためにより低い度合の架橋、より高分子量のベースポリマー、またはそれらの組合せのいずれかを必要とする。上の性能特性に基づいて接着剤性能を以下のように「調整」することができる。(1)長期間の除去性を維持するために、接着剤は可塑化され、与えられたベースポリマーについて、可塑剤のレベルを高くすると、最終剥離力を低下する。より高い極性モノマー含量を有する一般により高分子量のポリマーはより多くの可塑剤を許容することができるが、100部のポリマーにつき50部を超えるレベルの可塑剤は接着剤を非常に弱化し、それを凝集破壊させ、除去時に残留物を残す。(2)架橋を用いて凝集強さを増加させ、基材への接着力の増加を最小にすることができる。ポリマーの分子量を増加させるとき、架橋剤の量を減少させることができる。(3)(重なり接続部のためなどの)低角度の剥離に対する耐性が望ましい場合、接着剤は応力緩和させられる。それらの場合、より高分子量のポリマー($M_w > 800,000$ ダルトン)とより低いレベルの架橋剤(100部当たり < 0.4 部)が一般に望ましい。(4)基材の高クイックスティックおよび湿潤を達成するために、接着剤は高コンプライアントである必要があり、それは、接着剤を可塑化することによって達成することができる。より高い可塑剤のレベルが一般に好ましいが、100部当たり50部を上回るレベルにおいて凝集強さおよびきれいな除去性を維持するのがより難しくなる。(5)十分な湿潤、十分な初期接着力、および高い適用速度(> 100 インチ/分)において容易な除去性を達成するために、接着剤のガラス転移温度(T_g)は低くする必要があり、それは、アクリルベースポリマーを可塑化することによって達成することができる。一般に、
- 10 より低い T_g 、または - 15 より低い T_g が望ましい。

【0067】

本発明は、本明細書に記載された特定の実施例に限定され则认为されるべきでなく、添付した特許請求の範囲に明確に示されるような本発明の全ての態様を包含するものと理解されるべきである。様々な変更、等価な方法、ならびに本発明が適用可能である多数の構造は、本明細書を検討すると当業者には容易に明らかとなる。

【実施例】

【0068】

方法

インヘレント粘度

本明細書に記載されたインヘレント粘度(IV)は、当業者によって用いられた従来の方法を用いて(架橋する前にポリマーを)測定することによって得られる。 IV は、ポリマー溶液10ml(1デシリットル当たり0.2g、酢酸エチル中のポリマー)の流れ時間を測定するために、25°Cに制御された水槽内でキャノン-フェンスケ(Cannon-Fenske)50粘度計を用いて得られた。用いられた試験手順および用いられた装置は、Textbook of Polymer Science、F.W.ビルマイヤー(F.W. Billmeyer)、ワイリー・インターサイエンス(Wiley-Interscience)、第2版、1971年、84および85ページに詳細に記載されている。

【0069】

ガラス転移温度(T_g)

フォックス方程式(Fox Equation)(Fox, T.G., Bull. Am. Phys. Soc., 1(1956年)、123ページ)を用いて T_g を推定することができる。

【0070】

(ASTM D3330による)180度の剥離接着力試験

以下の試料作製の節に記載されたように接着試料を2ミルのPET(サウスカロライナ州、グリアのミツビシ(Mitsubishi, Greer, SC.))から入手可能なミツビシ(Mitsubishi)4507)上に形成する。

・3M90またはSP2000アイマス(IMASS)(マサチューセッツ州、アコードのアイマス社(IMASS Inc., Accord, MA)から市販されている)剥離

10

20

30

40

50

試験機 (Peel Tester) を用いる。

- ・接着試料の幅 1 / 2 インチのストリップを長さおよそ 6 ~ 8 インチに切り分ける。
- ・接着試料の一方の端部のおよそ 1 / 4 インチのタブをつける。
- ・タブを付けられた端部を、スパングル (Spangle) 床仕上の 4 塗り層を有するビニル複合タイル (VCT) (ミネソタ州、セントポールの 3 M (3 M, St. Paul, MN) から市販されている) 試験基材に付着し、試料の「テール」端部を 45 度の角度に保持したまま、タブを付けられた端部から出発して特定の速度において 4.5 ポンドのローラーの 1 パスで試料を基材に積層する。
- ・初期剥離接着力値の試験のために、試料停滞時間は 1 分未満であるべきである。
- ・試料をタイルから 12 インチ / 分において剥離し、1 / 2 インチ当たりのオンス単位でピーク、谷、および平均力を記録する (オンス / インチを得るために 2 で乗ずる)。
- ・各試料の 3 つの反復試験片を剥離する。
- ・1 日、1 週間、および 1 ヶ月の停滞時間の間、試料を作製し、CTH (一定温度 (21)) および湿度 (50 %)) 室に保管する。
- ・1 日、1 週間、および 1 ヶ月の停滞時間の後に明記されたように剥離試験を反復し、結果を記録する。

【0071】

重なり接続部の間隙

- ・試料の 2 つの幅 1 インチのストリップを、スパングル (Spangle) 床仕上の 4 塗り層を有するビニル複合タイル (VCT) (ミネソタ州、セントポールの 3 M から市販されている) に 12 インチ / 分において 4.5 ポンドのローラーの 1 パスで積層し、図 2 に示されるように一方が他方に重なり合って重なり試料構造体を形成する。
- ・試料を光学顕微鏡に置き、ペンキャップまたは他の用具でフィルム上加圧することによって間隙を閉じる。用具は、間隙に入ることができるエッジをもたなければならないが、フィルムが損傷されないように丸くされなければならない。
- ・間隙を顕微鏡を用いてただちに、および 5 分、10 分、および 30 分において再び測定する。間隙は、距離「G」として図 2 に示される。
- ・間隙を測定するための技術：試料の幅について間隙を示す範囲を記載し、端効果を見捨てる。範囲を記録し、データ分析のための中点値を用いる。

【0072】

透明度

この試験は、上の 180 度剥離接着力試験に記載された試料を用いて行われた。ブラックタイルを用いて視覚分析を行った。用いられた試料が深い、光沢のある黒色に見えた場合、試料は「透明」と記載された。試料は、わずかに灰色味がかかった黒色に見えた場合、「良」と記載された。試料が灰色またははっきりと見える気泡に見えた場合、「不良」と記載された。

【0073】

曇り

フィルム試料をハンドローラーで 4 x 4 インチのレキサン (LEXAN) TM ポリカーボネートタイル (マサチューセッツ州、ピッツフィールドの GE プラスチックス (GE plastics, Pittsfield, MA)) に積層した。タイルの曇り % を、積層の前および積層の後に測定した。フィルムをタイルに積層した直後に、曇り測定を曇り読み取り機: BYK ガードナー (BYK Gardner) 曇りガード・プラス Cat. No. 4725 で行った。曇り計の測定領域をタイルのエッジから約 1 インチにして、曇りを 12、3、6、および 9 時の位置においてタイルの周りの 4 位置において測定した。この手順は、初期の測定が行われた後に様々な時間間隔において反復された。試料ごとに 3 回の反復を各々の曇り測定のために行った。結果は、積層の前および後にタイルの曇り変化の % として記録された。

【0074】

色の測定

色の測定をBYK・ガードナー・USA (BYK Gardner USA) から入手可能なTCS・プラス・スペクトロフォトメータ (TCS Plus Spectrometer) で行った。L*、a*、b*のCIE LAB (照明委員会のためのフランス語の略語) カラースケールを用いて計算を行った。理論的観点から無色接着剤またはフィルム構造物は、100のL*値、およびゼロのa*およびb*値の両方を有する。いくつかの実施形態において、本明細書に記載された接着剤は、90以上、または95以上のL*値、±0.7未満、好ましくは±0.5のa*およびb*値を有する。これらの値は少なくとも、接着剤の初期適用の間、満たすことができ、少なくともいくつかの実施形態において、基材上に適用されたとき、接着剤の寿命の間、超えることができない。空気を基準として用いた。

10

【0075】

試料の作製

溶液接着剤は、完全に混合されるまで容器内で低I・V、または高I・V、のどちらかのアクリル接着剤および可塑剤の特定量を混合することによって形成される。コーティングの直前に、特定量のビスアミド架橋剤が混合溶液接着剤に添加され、再び完全に混合される。この溶液接着剤を、シリコン処理ペーパー剥離ライナー (イリノイ州、ウィロウブルックのロペレックス (Loperex, Willowbrook, IL)) から市販されている) 上にナイフコーティングし、15分間、70の通風炉内で乾燥させ、接着剤を乾燥および架橋させる。この乾燥された接着フィルムを、特に選択されたバックング (アクリルプライマー処理された2ミルのPET (サウスカロライナ州、グリアのミツピシから入手可能なミツピシ4507)、または(1.7 J/cm²において) 窒素コロナ処理されたサーリンTM) に50マイクロメートルの乾燥厚さに積層する。バックングが接着剤に積層されると、それは、接着剤がバックングに結合するように少なくとも12時間停滞させられる。次に、試料 (実施例1~19) は本明細書に記載されたように試験される。

20

【0076】

高I・V、のアクリル接着剤

高I・V、のアクリル接着剤ポリマーは、2-メチルブチルアクリレートと氷アクリル酸とを重量比89.3/10.7 (以下、「90/10」と称される) において重合溶剤としての酢酸エチル中で重合することによって製造することができる。以下の反応容器に添加される全重量は、全反応混合物の100重量部を基準にしている。反応容器に、32.2部の2-メチルブチルアクリレート、3.85部の氷アクリル酸、61.5部の酢酸エチルを添加する。反応混合物を攪拌して、標準方法によって (十分な時間、窒素を反応混合物中に通気することなどによって) 酸素、反応抑制剤を反応容器からパージする。反応混合物を138°F (58.9) に昇温する。重合を開始するために、反応混合物に、1.2部の酢酸エチルに溶解された0.036部のルペロックス (Luperox) A75 (アトフィナ (Atofina)) を添加する。反応混合物を不活性ガス下に維持して酸素が混合物に入るのを防ぐ。反応が始まると、反応温度を140°F ± 2°F (60 ± 1.1) に10時間、維持する。次いで、反応混合物に、1.2部の酢酸エチルに溶解された0.036部のルペロックスA75を添加する。合計100部が反応混合物に添加された。不活性ガス下で反応温度を140°F ± 2°F (60 ± 1.1) に維持して酸素が混合物に入るのを防ぎながら、さらに2~4時間、または添加された元のモノマーの少なくとも90%が重合されるまで反応させる。これにより、約1.8 dl/gm (約1.7~2.0 dl/gmの範囲内) のインヘレント粘度 (IV) を有するポリマーが生じる。この高I・V、のアクリル接着剤のためのガラス転移温度はT_g = -33.9である。

30

40

【0077】

低I・V、アクリル接着剤

低I・V、のアクリル接着剤ポリマーは、2-メチルブチルアクリレートと氷アクリル酸とを重量比90/10で、重合溶剤として重量比ヘプタン/アセトン65/35の反応

50

銘柄ヘプタンとアセトンとの混合物中で重合することによって製造される。反応銘柄ヘプタンは、「ヘプタンブレンド低芳香族」としてシェブロン・フィリップス・ケミカル・カンパニー (Chevron-Phillips Chemical Company) から入手可能である。反応容器に添加される全重量は、全反応混合物の100重量部を基準にしている。反応容器に、42.7部の2-メチルブチルアクリレート、4.7部の氷アクリル酸、18部のアセトン、および33.5部の反応銘柄ヘプタンを添加する。反応混合物を攪拌して、標準方法によって(十分な時間、窒素を反応混合物中に通気することなどによって)酸素、反応抑制剤を反応容器からパージする。反応混合物を142°Fに昇温する(60.1)。重合を開始するために、反応混合物に、0.47部のアセトンに溶解された0.03部のヴァゾ(Vazo)TM 64(デュポン(DuPont))を添加する。反応混合物を不活性ガス下に維持して酸素が混合物に入るのを防ぐ。反応が始まると、温度を150°F(65.6)に昇温させ、4時間、温度を150°F±2°F(65.6±1.1)に維持する。次に、反応混合物に、0.47部のアセトンに溶解された0.03部のヴァゾTM 64を添加する。合計100部が反応混合物に添加された。不活性ガス下で反応温度を150°F±2°F(65.6±1.1)に維持して酸素が混合物に入るのを防ぎながら、さらに9~11時間、または添加された元のモノマーの少なくとも95%が重合されるまで反応させる。これにより、約0.8dl/gm(約0.7~0.85dl/gmの範囲内)のインヘレント粘度(IV)を有するポリマーが生じる。この低I.V.のアクリル接着剤のためのTgはTg=-34.6である。

【0078】

実施例 1

100部の90/10 2-メチルブチルアクリレート/アクリル酸接着剤(低I.V.)を30部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤(オハイオ州、クリーブランドのフェロー・コーポレーション(Ferro Corp., Cleveland, OH)から市販されているサントサイザーTM 141)および0.4部のビスアミド架橋剤(米国特許第5,861,211号明細書を参照のこと)と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をPETバックング上に作製し、試験した。表1は試験の結果を示す。

【0079】

実施例 2

100部の90/10 2-メチルブチルアクリレート/アクリル酸接着剤(高I.V.)を40部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤(サントサイザーTM 141)および0.2部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をPETバックング上に作製し、試験した。表1は試験の結果を示す。

【0080】

実施例 3

100部の90/10 2-メチルブチルアクリレート/アクリル酸接着剤(低I.V.)を20部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤(サントサイザーTM 141)および0.8部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバックング上に作製し、試験した。表1は試験の結果を示す。

【0081】

実施例 4

100部の90/10 2-メチルブチルアクリレート/アクリル酸接着剤(低I.V.)を25部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤(サントサイザーTM 141)および0.6部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバックング上に作製し、試験した。表1は試験の結果を示す。

【0082】

実施例 5

100部の90/10 2-メチルブチルアクリレート/アクリル酸接着剤(低I.V.)を30部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤(サントサイザーTM 141)

および 0.4 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバックング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 8 3 】

実施例 6

100 部の 90 / 10 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (高 I . V .) を 30 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー^{T M} 141) および 0.4 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバックング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 8 4 】

実施例 7

100 部の 90 / 10 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (高 I . V .) を 40 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー^{T M} 141) および 0.6 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバックング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 8 5 】

実施例 8

100 部の 90 / 10 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (低 I . V .) を 20 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー^{T M} 141) および 0.8 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバックング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 8 6 】

実施例 9

100 部の 90 / 10 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (低 I . V .) を 25 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー^{T M} 141) および 0.8 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバックング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 8 7 】

実施例 10

100 部の 90 / 10 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (低 I . V .) を 30 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー^{T M} 141) および 0.8 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバックング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 8 8 】

実施例 11

100 部の 90 / 10 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (低 I . V .) を 20 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー^{T M} 141) および 0.8 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料を P E T バックング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 8 9 】

実施例 12

100 部の 90 / 10 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (低 I . V .) を 25 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー^{T M} 141) および 0.6 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料を P E T バックング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 9 0 】

実施例 13

100 部の 90 / 10 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (低 I . V .) を 30 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー^{T M} 141) および 0.8 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料を P E T バックング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 9 1 】

実施例 1 4

1 0 0 部の 9 0 / 1 0 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (高 I . V .) を 2 0 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー ^{T M} 1 4 1) および 0 . 6 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料を P E T バッキング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 9 2 】

実施例 1 5

1 0 0 部の 9 0 / 1 0 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (高 I . V .) を 4 0 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー ^{T M} 1 4 1) および 0 . 6 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料を P E T バッキング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 9 3 】

実施例 1 6

1 0 0 部の 9 0 / 1 0 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (低 I . V .) を 2 0 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー ^{T M} 1 4 1) および 0 . 4 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバッキング上に作製し、試験した。表 1 は試験の結果を示す。

【 0 0 9 4 】

実施例 1 7

1 0 0 部の 9 0 / 1 0 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (高 I . V .) を 2 0 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー ^{T M} 1 4 1) および 0 . 2 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。上述のようにこの接着剤を有する試料をサーリンバッキング上に作製し、試験した。

【 0 0 9 5 】

実施例 1 8

1 0 0 部の 9 0 / 1 0 2 - メチルブチルアクリレート / アクリル酸接着剤 (低 I . V .) を 2 0 部のオクチルジフェニルホスフェート可塑剤 (サンティサイザー ^{T M} 1 4 1) および 0 . 4 部のビスアミド架橋剤と上述のように混合した。この接着剤を有する試料を 2 ミルの P E T フィルム (サウスカロライナ州、グリアのミツビシから入手可能なミツビシ 4 5 0 7) 上に作製した。シリカナノ粒子を含む紫外線硬化アクリル摩耗層を、P E T フィルムの反対側の上にコーティングした (5 マイクロメートルの乾燥厚さ) 。紫外線硬化アクリル摩耗層を以下のように形成することができる。丸底フラスコ内で、ナルコ・ケミカル・カンパニー (N a l c o C h e m i c a l C o .) から市販されているナルコ (N a l c o) 2 3 2 7 シリカゾル (固形分 4 0 パーセント、平均粒径 2 0 ナノメートルのコロイドシリカ粒子の 9 . 3 の p H を有するアンモニウムイオン安定化分散体) 1 1 9 5 グラム、アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (A l d r i c h C h e m i c a l C o .) から市販されている N , N - ジメチルアクリルアミド 1 1 8 グラム、アルドリッチ・ケミカル・カンパニーから市販されている 3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレートカップリング剤 1 2 0 グラム、およびペンタエリトリールトリアクリレート (ペンシルベニア州、ウエストチェスターのサートマーカンパニー (S a r t o m e r C o . , W e s t C h e s t e r , P A) から入手可能な S R 4 4 4) 7 6 1 グラムを混合した。次いで丸底フラスコを、5 5 に設定された槽温度を有するスイス、フランドのブチ・ラボラトリー A G (B u c h i L a b o r a t o r y A G , F l a n i l , S w i t z e r l a n d) から市販されているブチ R 1 5 2 ロタベーパー (B u c h i R 1 5 2 R o t a v a p o r) の真空ライン上に設けた。5 0 パーセントの脱イオン水 / 5 0 パーセントの不凍液の冷蔵混合物を冷却コイルを通して再循環させた。揮発性成分は、蒸留速度が 5 滴未満 / 分に低減されるまで (およそ 2 時間) 2 5 トールの減圧において除去された。得られた材料 (1 4 6 4 グラム) は、N , N - ジメチルアクリルアミドとペンタエリトリールトリアクリレートモノマーとの混合物中のアクリル化シリカ粒子の

10

20

30

40

50

透明な液体分散体（セラマー組成物）であった。このセラマー組成物のカール・フィッシャー（C a r l F i s h e r）分析は、組成物中の残留水が組成物の全重量に対して１．５重量パーセント未満であることを示した。この混合物に１２８２グラムのイソプロパノール、８７グラムの水、２９グラムのチヌビン（T i n u v i n）２９２、および３６グラムのイルガキュア（I r g a c u r e）１８４（チバ・ガイギー（C i b a G e i g y）から入手可能な光開始剤）を添加した。最終組成物は、固形分約５０％であり、こはく色～曇った外観である。上に記載されたように、試料を５マイクロメートルの厚さにおいてＰＥＴ上にコーティングした。約２００～２４０ｍＪ／ｃｍ^２、５０ｆｔ／分において中圧水銀ランプを用いる紫外線処理装置を用いて、ＲＰＣ紫外線処理装置（イリノイ州、プレインフィールドのＲＰＣインダストリーズ（ＲＰＣ I n d u s t r i e s , P l a i n f i e l d , I l . ））、標準／標準設定、窒素パージを用いて硬化を実施し、次いで炉内で加熱して硬化を終えた。

【００９６】

表１は試験の結果を示す。

【００９７】

表１

実施例	180度剥離接着力 (オンス/インチ)			間隙試験 (マイクロメートル)			透明度
	初期	1日	1週	初期	5分	30分	
1	9.06	14.54	19.8	40	760	1080	良
2	9.46	18.8	22.9	160	520	1460	透明
3	18.2	29.9	28.8	240	1260	1320	透明
4	14.9	27.7	25.5	260	1260	1320	透明
5	16.6	30.8	27.5	120	760	800	透明
6	11.6	23.0	30.7	400	1400	1420	透明
7	8.46	14.7	19.2	500	1700	1700	透明
8	18.6	29.9	25.6	220	980	1100	透明
9	15.0	26.5	24.5	500	960	1040	透明
10	9.80	16.6	15.1	600	1320	1360	透明
11	6.2	10.8	11.3	420	1540	2000	不良
12	8.8	14.4	13.8	200	840	1320	不良
13	4.14	8.4	7.54	560	1580	2000	不良
14	8.14	18.2	17.0	540	1160	1800	不良
15	3.86	8.20	8.80	260	1440	2000	不良
16	24.8	48.8	43.9	260	460	560	透明
17	22.8	44.2	46.3	80	560	760	透明
18	9.54	21.54	23.4	1	3.1	9.6	透明

【００９８】

実施例１８の試料を、表２に示されるように様々な速度において１８０度剥離について試験した。表２は、試験の結果を示す（オンス／インチ単位の結果）。

【００９９】

表２

速度 (インチ/分)	1日の ピーク	1日の 谷	1日の 平均	1週の ピーク	1週の 谷	1週の 平均
12	15.4	14	14.6	16.6	13.8	15.2
12	15.6	13.4	14.6	17	9.4	14.3
60	34.6	26.8	30	30.4	26	28.8
60	32.8	28.8	30	30.2	24.4	27.8
90	33.2	22.8	30.6	34.4	29.8	32.4
90	34.2	27	31.4	34.6	29.6	32.4
120	36.2	29.4	33.6	39.6	31	35.6
120	35.6	28.2	34	38.4	31.2	35
200	40	31.8	37.4	43.2	30.4	40.2
200	43.6	33.6	40	40.4	33	38
300	42.6	37	39.2	46	29.8	41.6
300	44.8	31.2	40.6	47.2	28.6	41.8

10

【 0 1 0 0 】

表 3 に示されるように実施例 1 8 は、初期適用、初期適用の 2 4 時間後および初期適用の 1 2 0 時間後の曇りについて試験した。表 3 は、試験の結果を示す（曇りの % の結果）。

【 0 1 0 1 】

20

表 3

実施例	初期曇り%	24時間後の曇り%	120時間後の曇り%
18	3.96	1.72	1.55

【 0 1 0 2 】

上の方法の節に記載されたように実施例 1 8（独立フィルム）を初期の色について試験した。基準として、空気は、1 0 0、0、0 の色値（L*、a*、b*）を有するように測定された。表 4 は、色試験の結果を示す。

【 0 1 0 3 】

表 4

30

	初期の色
L*	96.7
a*	-0.03
b*	-0.47

【 図面の簡単な説明 】

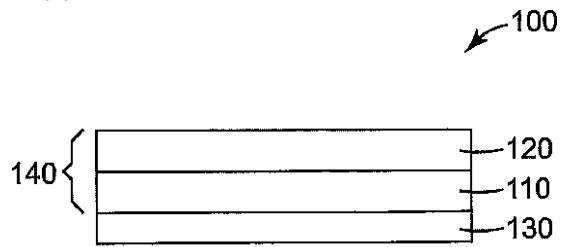
【 0 1 0 4 】

【 図 1 】 保護床フィルム物品の略図である。

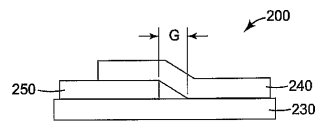
【 図 2 】 床材基材上に配置された、重なり合う保護床フィルム物品の略図である。

40

【 図 1 】

*FIG. 1*

【 図 2 】

*FIG. 2*

フロントページの続き

- (74)代理人 100126789
弁理士 後藤 裕子
- (72)発明者 アルベルト・イー・エフェレルツ
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7、スリーエム・センター
- (72)発明者 アドリアナ・パイバ
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7、スリーエム・センター
- (72)発明者 ジェフリー・ディ・マルマー
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7
- (72)発明者 マーク・エフ・エリス
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7、スリーエム・センター
- (72)発明者 デュエイン・ディ・ファンズラー
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7、スリーエム・センター
- (72)発明者 ケリー・ジェイ・ギブンス
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7、スリーエム・センター

審査官 松原 宜史

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09J 1/00-201/10
E04F 15/00- 15/22