

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4674037号
(P4674037)

(45) 発行日 平成23年4月20日 (2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年1月28日 (2011.1.28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 7/02 (2006.01)
C O 9 J 201/00 (2006.01)
C O 9 D 5/00 (2006.01)
C O 9 D 163/08 (2006.01)C O 9 J 7/02
C O 9 J 201/00
C O 9 D 5/00
C O 9 D 163/08

D

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-524012 (P2002-524012)
 (86) (22) 出願日 平成13年1月4日 (2001.1.4)
 (65) 公表番号 特表2004-513983 (P2004-513983A)
 (43) 公表日 平成16年5月13日 (2004.5.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/000479
 (87) 国際公開番号 W02002/018507
 (87) 国際公開日 平成14年3月7日 (2002.3.7)
 審査請求日 平成20年1月4日 (2008.1.4)
 (31) 優先権主張番号 09/652,472
 (32) 優先日 平成12年8月31日 (2000.8.31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 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, ミネソタ州 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
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (72) 発明者 ラファエル・ガルシア・ラミレス
 アメリカ合衆国78726-9000テキ
 サス州オースティン、リバー・プレイス・
 ブールバード6801番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無溶剤の耐可塑性ビニル製電気用テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ化単位の最低濃度が少なくとも3%である少なくとも1種類のエポキシ化した共役ジエンポリマーを含む無溶剤プライマーを少なくともその一方の主面上に有する可塑化されたポリ塩化ビニルバックリングを備えた接着テープであって、前記プライマーがその上に接着剤を有する、接着テープ。

【請求項 2】

前記少なくとも1種類のエポキシ化したジエンポリマーが少なくとも3%の最低濃度のエポキシ化単位を有するポリブタジエンコポリマーである、請求項1に記載の接着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

発明の分野

本発明は、ビニル製電気用テープを必要とする用途に有用な無溶剤接着剤に関する。これらの接着剤および接着テープは、接着特性のすぐれた保持および可塑化ビニルバックリングに対する強い固定を提供する。

【0002】

技術の説明

電気用テープ、ならびに引張りが必要なその他の用途に用いるテープおよび接着シートに

は、一般にポリ塩化ビニル（ビニル）基材が使用され、その上に接着剤がコーティングされる。この材料は伸長などのすぐれた機械的特性を提供する。そのようなビニル材料は可塑性が高く、可塑剤を60%まで含有するものもある。一般的な可塑剤には、エポキシ化大豆油（ESO）、エポキシ化あまに油（ELO）、フタル酸ジイソノニル（DNP）、フタル酸ジイソオクチル（DOP）などの比較的低分子量の油が挙げられる。

【0003】

ビニル製電気用テープおよびシートは、従来からまずビニルに水ベースの格子などのプライマー層を塗布することによって製造されてきた。このプライマーは、接着剤からビニルとその可塑剤を隔離し、一方でこれら2つの（原則として）不適合な層に必要な固定を与えるのに役立つ。プライマーはオープン中で乾燥される。次いで、接着剤層が溶液でコーティングされ、オープン中で乾燥される。このようなコーティングおよび乾操作業は、高価なオープンと、環境中への溶剤の放出を避けるための溶剤回収システムを必要とする。しかしながら、このプロセスは高性能の製品を生産する。

10

【0004】

溶剤プロセスと関連する環境および経済的問題を避けるために無溶剤プロセスによってこのようなビニルで裏打ちされたテープを生産することができればきわめて有利なはずである。しかしながら従来の無溶剤プロセスは、ビニルバックングに対する接着剤の固定が弱いテープを生産していた。このようなテープは、接着剤とビニルの界面で必ず層状剥離を起こす。これは主に、ビニル由来の可塑剤の接着剤中への移行により引き起こされる。

【0005】

20

米国特許第5,500,293号には、ポリイソブレンホモポリマー、スチレン-イソブレン-スチレンコポリマー、粘着付与樹脂、および末端ブロック補強用樹脂のブレンドを含むビニル絶縁テープに用いるのに適した接着剤が開示されている。

【0006】

特開平第11-263947号には、ビニルバックングからの可塑剤の接着剤中への移行と、その結果としての層状剥離について開示されている。この文書には、10~150部の熱硬化性化合物および熱硬化開始剤を含むプライマーが開示されている。具体的には、完全にプライマーを硬化し、可塑剤の動きを妨げる熱重合開始剤による三次元網目について開示されている。網目は、アクリレートタイプの化合物、ウレタンアクリレートのオリゴマーまたはモノマー、エポキシアクリレート、およびあり得るポリエステルアクリレートウレタンを含有する。熱硬化開始剤の例は、有機過酸化物誘導体、および好ましくはアミン重合促進剤とともに用いられるアゾタイプ重合開始剤である。このような促進剤の使用は、化合物が溶液でコーティングされることを示す。

30

【0007】

特開平第11-263946号には、プライマーをコーティングしたビニル基材を有する接着シート、およびプライマーに貼り合わせた接着剤が開示されている。プライマーは、紫外線硬化性化合物および紫外線硬化開始剤を有する。化合物の例には、アクリレート、ウレタンアクリレート、ウレタンアクリレートのオリゴマーまたはモノマー、エポキシアクリレート、およびポリエステルアクリレートウレタンがある。

【0008】

40

本発明は、プライマーおよびプライマーを使用するビニルテープを提供し、そのテープはバックングから接着剤の層状剥離を示さず、むしろビニルに対するすぐれた接着剤の固定を示し、また接着剤は実質的にバックング中の可塑剤による攻撃に対して影響されない。

【0009】

発明の概要

本発明は、可塑化したビニル基材を有する接着テープに用いる無溶剤プライマー層を提供する。具体的にはプライマーは、エポキシ化単位の最低濃度が3%のポリブタジエンポリマーまたはスチレン-ブタジエンコポリマーなどの少なくとも1種類のエポキシ化した共役ジエンモノマーを含む。

【0010】

50

本発明はさらに、エポキシ化単位の最低濃度が少なくとも3%であるブタジエンポリマーまたはエポキシ化したスチレン-ブタジエンコポリマーなどの少なくとも1種類のエポキシ化した共役ジエンポリマーを含むプライマーを、その少なくとも一方の主面に有するポリ塩化ビニルのバックングを含む、溶剤を使用せずに形成された接着テープを提供する。

【0011】

本発明の一実施形態において、プライマー層は紫外線(UV)開始剤として有用な少なくとも1種類の化合物を含む。

【0012】

本発明の好ましい無溶剤テープは、ポリイソプレンホモポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンコポリマー、および少なくとも1種類の脂肪族粘着付与樹脂のブレンドを含む、プライマー層上にコーティングされた接着剤配合物を含む。

10

【0013】

本明細書で用いるこれらの用語は下記の意味を有する。

1. 用語「ビニル」および「ビニルバックング」は、接着剤組成物用の基材として用いられる、ポリ塩化ビニルを含有するフィルム形成性ポリマーを示す。

2. 用語「プライマー層」または「つなぎ材層」は、バックングと接着剤層の間にコーティングされた接着テープの組成物の層を意味する。

【0014】

本明細書で用いるすべての部、%、および比は、特に別に言及しない場合は重量単位である。

20

【0015】

発明の詳細な説明

本発明のテープは、ビニルバックング、プライマー層、および少なくとも1層の接着剤層を備える。

【0016】

本発明のプライマー層は、共役ジエン、すなわちブタジエンポリマー、スチレン-ブタジエンポリマー、スチレン-イソプレンポリマー、およびアクリロニトリルのブタジエンコポリマーから形成される少なくとも1種類のエポキシ化したポリマーを含む。これらポリマーおよびコポリマー中に残留する二重結合は、前もって形成した過酸か、または過酸化水素と低級脂肪酸を用いた*in-situ*法のいずれかによって部分的またはほとんど完全にエポキシすることができる。前もって形成した過酸は、望ましくない副反応の少ないオキシラン基へのより効率的な転換をもたらす。一般に不飽和ポリマーは、比較的分子量の液体であるか、またはエポキシ化反応を行うのに適した溶剤中に容易に溶解せねばならない。有用なエポキシ化した共役ジエンは、エポキシ化単位の最低濃度が少なくとも3%である。

30

【0017】

有用な市販のスチレン-ブタジエンコポリマーには、エポキシ化した非水素化スチレン-ブタジエンブロックコポリマー(例えば、Epo friend(商標)A1020、A1010、およびA1005、Daicel Chemical Industries LTD, Osaka, Japan)およびエポキシ化した水素化スチレン-ブタジエン(SB)ブロックコポリマーがある。

40

【0018】

SBコポリマーを使用する場合スチレンブロックは、-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-メチルスチレン、4-n-プロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、1,1-ジフェニルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、3-メチル-5-n-ヘキシルスチレンなどの化合物、およびその混合物の重合により形成することができる。骨格中の二重結合は、重合ブタジエン、2,3-ブタジエンなどから誘導される。芳香族ビニル化合物のブタジエンに対する共重合比は一般に5/95から70/30である。

【0019】

50

本発明の一実施形態において、プライマーにはまた紫外線（UV）照射光開始剤が含まれる。かかる開始剤はプライマーを架橋して三次元網目にするることになり、その網目には基材中のエポキシ化された鎖（例えばELO、ESO）の存在による基材由来の鎖が含まれてもよい。この開始剤が存在する場合、存在しているエポキシ化単位の10%以下、好ましくは5%以下が含まれる。有用なUV開始剤には、リン酸スルホニウム塩およびアンチモン酸スルホニウム塩がある。好ましい開始剤には、ヘキサフルオロリン酸トリアリールスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウムなどがある。本発明の別の実施形態では1以上の熱開始剤を使用することができる。

【0020】

本発明の好ましいテープは、ポリイソブレンホモポリマー、スチレン-イソブレン-スチレンコポリマー、および少なくとも1種類の脂肪族粘着付与樹脂のブレンドから形成される接着剤を含む。

10

【0021】

このような接着剤組成物に有用なポリイソブレンホモポリマーには、チーグラーまたはリチウム触媒を用いた重合により生成されるシス-1,4構造からなるものがある。若干のトランス-1,4-ポリイソブレンもまたホモポリマー中に存在してもよいが、主としてシス-1,4ホモポリイソブレンポリマーであることが好ましい。

【0022】

好ましい接着剤組成物は、ポリイソブレンホモポリマーを13~42%、好ましくは20~35%含有する。市販されている例には、Shell Chemical Companyから商品名Cariflex（商標）で入手できるもの、およびGoodyear Tire and Rubber Co.から商品名Natsyn（商標）で入手できるものがある。

20

【0023】

スチレン-イソブレン-スチレンA-B-Aブロックコポリマー13~42%、好ましくは20~35%がポリイソブレンホモポリマーとブレンドされる。このようなコポリマーの典型的な構造には、直鎖トリブロック、放射状分枝、およびテーパー状の幾何学形状がある。「A」ブロックは適用温度で剛直だが、「B」ブロックは適用温度で通常エラストマー性である。有用なコポリマーには「A」ブロックが、ポリスチレン、-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、またはその他の環状アルキル化構造、あるいはその混合物のものがある。「B」は、平均分子量が約5,000~約500,000のエラストマー性共役ジエンである。その他のジエンを少量加えることもできる。市販の例には、Kraton（商標）1107などのShell Chemical Companyから商品名Kraton（商標）で入手できるもの、Exxon Chemical Companyから商品名Vector（商標）で入手できるもの、およびEniChem Elastomersから商品名Europrene（商標）で入手できるものがある。

30

【0024】

好ましい接着剤組成物はまた、末端ブロック補強性樹脂を2%~20%、好ましくは5%~15%含有する。補強性末端ブロック樹脂は、芳香族の本質的に炭化水素樹脂であり、一般に接着剤の適用温度よりも高いガラス転移温度を有する。一般に芳香族樹脂は、ブロックコポリマーのビニルアレーン末端ブロックと相容性でかつ会合する。有用な樹脂には、スチレンの低分子量オリゴマーおよびポリマー、ならびに-メチルスチレンおよびパラメチルスチレンとそのコポリマーがある。市販の例には、Endex（商標）155および160、Kristalex（商標）5140、および1120があり、これらはすべてHercules, Inc.から入手できる。

40

【0025】

好ましい接着剤はまた、ロジンエステル、水素化ロジンエステル、ポリテルペン樹脂、炭素原子4~6個を含有する重合した炭化水素樹脂、重合したC9炭化水素樹脂などの固形の粘着付与剤を含む。市販の例には、Goodyear Tire and Rubber Co.から入手できるWingtack（商標）Plus、Exxon Chemi

50

cal Companyから入手できるEscor ez (商標) 1310、およびHerculesから入手できるPiccolyte (商標) A135がある。粘着付与剤またはそれらの混合物は、接着剤中に25%~55%、好ましくは30%~45%の量で存在する。

【0026】

さらに、多官能性(メタ)アクリレート、例えばブタンジオールジアクリレートまたはヘキサジオールジアクリレート、あるいはジビニルベンゼンなどの他の多官能性架橋剤などの架橋剤を含むことができる。使用する場合、架橋剤は全重合可能な組成物の1%以下、好ましくは0.5%以下のレベルで加えられる。

【0027】

かかる開始剤の例には、アゾ化合物、ヒドロペルオキシド、過氧化物など、ならびにベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、および2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの光開始剤がある。

【0028】

本発明の接着剤はまた、接着剤の接着に影響しないように少量で使用される場合は他の補助剤を含んでもよい。このような補助剤には、別の架橋剤、酸化防止剤、熱安定剤、顔料、着色剤などがある。

【0029】

本発明のテープは、プライマー層の押出、続いてバックングへの貼り合せにより製造することができる。次いでプライマーを紫外線照射にかける。接着剤層もまた、押し出して、プライマー層上に貼り合せてもよい。別法では、接着剤が紫外線照射に対して透過性の場合、両方の層をバックング上に共押出しし、続いて紫外線照射に露光することもできる。他の無溶剤プロセスもまた、本発明のテープの形成に有用であるはずである。

【0030】

この接着剤は、無溶剤法、好ましくはバックングおよびプライマーに貼り合わせるために容易に除去できる面上に単独で押出するか、または前述のように共押出するかのいずれかによって付着されるべきである。しかしながらその接着剤コーティングがホットメルト押出できる場合、コーティングはナイフコーティング、マイヤ・バーコーティング、ナールドローラなどの従来の方法、および接着剤コーティングのために当業界で知られているその他の従来の手段によって行うことができる。通常かかるプロセスはキャリアを伴うが、そのキャリアはラテックスなど、非溶剤ベースであってもよい。接着剤は、厚さ10 μ m~約125 μ mでコーティングされる。

【0031】

フィルムはロール形態で商品化してもよく、または打ち抜いた幾何学形状など、販売用の切片に分割してもよい。加えて、接着剤は2枚の基材の間に設けてもよく、例えばこの接着剤はフィルム基材の上にコーティングされる。この接着剤は、低接着の裏打ち用糊上に、または個別に用いられるように他の容易に除去できる面上に設けてもよい。

【0032】

本発明のこれらの、またその他の態様を下記の実施例によって例示するが、これらは範囲を限定するものとして捉えるべきでない。

【0033】

実施例

【0034】

【表1】

表1:PVCバックングの組成

10

20

30

40

成分	濃度 (部)
PVC粉末樹脂	100
可塑剤	40-60
熱安定剤	2-5
その他の添加剤	2-5
合計	144-170

【 0 0 3 5 】

10

【表 2】

表 2 : バッキング用ブレンド

ブレンド	エポキシ化ポリマー	分子量 (MW)	開始剤 (重量%)
1	S-B-S	61,000	---
2	S-B-S	61,000	3
3	Bd	4,400	3

【 0 0 3 6 】

20

実施例 1 および 2

ビニルテープを、本発明のプライマーおよびスチレン - イソプレン - スチレン接着剤を用いて作製した。表 1 の範囲の組成物が PVC バッキングの形成に用いられた。ブレンド 1 および 2 はプライマー用に使用した。テープは 3 層共押出、すなわちバッキング、プライマー、および接着剤を同時に共押出することによって形成した。ブレンド 2 の場合、テープの試料を続いて UV 光で照射した。次いでテープを、スチールとの接着性、バッキングとの接着性に関して直後と 65 で 10 日間老化後の両方を試験した。特性は ASTM - 1000 に従って測定した。特性は表 3 に一覧表示した。ブレンド 2 を用いて製造したテープは、バッキングからの接着剤 / プライマーの強制剥離に対する抵抗性の向上を示したが、これは架橋系もまた、もしかするとバッキング中に存在する可塑剤由来の若干のエポキシ化された鎖を含んでいたことを示している。

30

【 0 0 3 7 】

【表 3】

表 3 : 3 層共押出したビニル製電気用テープ

特性	単位	数値
スチールに対する接着	oz/in	36
バッキングに対する接着	oz/in	29
スチールに対する 老化後の接着*	oz/in	26
バッキングに対する 老化後の接着*	oz/in	13
全体の厚さ	in	0.0073
バッキングの厚さ	in	0.0057
プライマーの厚さ	in	0.00023
接着剤の厚さ	in	0.00137

40

* 65 で 10 日間老化させたロール

【 0 0 3 8 】

50

実施例 3 ～ 7

3層共押出したテープの5例の追加の実施例を、引張強さおよび破断時の伸びについて試験した。たて方向とよこ方向両方の要求基準についての政府機関認定の要求仕様は、引張強さおよび破断時の伸びがそれぞれ最低2000psiおよび最低100%である。

【0039】

実施例 8

テープの試料をまた、プライマー組成物としてブレンド3を用いて製造した。これらの試料は、プライマーのコーティングに実験室用「ハンドスプレッド」型コーティング装置を用いて製造し、続いてUV照射、および後続の約80のホットプレスを用いたスチレン-イソプレン-スチレン接着剤の貼り合せを行った。UVへの露光によるプライマーの架橋は凝固により明らかであった。またバックングへのすぐれた固定も得られた。試料の二結合性（接着剥離試験）試験は、さきの実施例と比べてプライマー層の凝集力が低いことを明らかにした。低分子量のエポキシ化したポリマーの架橋の概念が実証された。

【0040】

【表 4】

実施例	破断時の伸び (%)	引張強さ (psi)
2	275	2500
3	310	2700
4	330	2800
5	325	3015
6	340	3013

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 デイビッド・ブイ・マハニー
アメリカ合衆国 7 8 7 2 6 - 9 0 0 0 テキサス州オースティン、リバー・プレイス・ブルバード
6 8 0 1 番
- (72)発明者 スティーブン・オー・ウォード
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 0 - 1 9 1 9 8 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 6 3 9 4 6 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 2 5 1 9 7 (J P , A)
国際公開第 9 6 / 0 1 1 2 4 1 (W O , A 1)
米国特許第 0 3 2 3 2 7 8 5 (U S , A)
米国特許第 0 5 3 8 2 6 0 4 (U S , A)
米国特許第 0 3 0 6 8 1 1 7 (U S , A)
米国特許第 0 3 6 6 1 8 7 4 (U S , A)
米国特許第 0 5 5 3 6 7 7 2 (U S , A)
特開昭 5 3 - 0 3 9 3 2 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 2 1 4 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 0 7 8 6 8 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 8 8 7 4 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09J 1/00-201/10
C08K 3/00- 13/08
C08L 1/00-101/14
C08G 59/00- 59/72
C09D 1/00-201/10
B29D 9/00
B32B 1/00- 35/00