(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4317935号
(P4317935)

(45)発行日　平成21年8月19日(2009.8.19)　(24)登録日　平成21年6月5日(2009.6.5)

| (51)Int.Cl. | | F I | |
|---|---|---|---|
| C09J 201/00 | (2006.01) | C09J 201/00 | |
| C09J 133/06 | (2006.01) | C09J 133/06 | |
| C09J 7/02 | (2006.01) | C09J 7/02 | Z |
| C09J 121/00 | (2006.01) | C09J 121/00 | |
| C09J 153/02 | (2006.01) | C09J 153/02 | |

請求項の数 6　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平8-524945
(86)(22)出願日　平成8年1月11日(1996.1.11)
(65)公表番号　特表平11-501956
(43)公表日　平成11年2月16日(1999.2.16)
(86)国際出願番号　PCT/US1996/000430
(87)国際公開番号　WO1996/025469
(87)国際公開日　平成8年8月22日(1996.8.22)
審査請求日　平成15年1月8日(2003.1.8)
(31)優先権主張番号　08/390,780
(32)優先日　平成7年2月16日(1995.2.16)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　08/578,010
(32)優先日　平成7年12月22日(1995.12.22)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
スリーエム　カンパニー
アメリカ合衆国，　ミネソタ　５５１４４－１０００，　セント　ポール，　スリーエム　センター
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感圧接着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも１種の感圧接着剤成分と、使用温度においてこの感圧接着剤成分と不混和性である１種以上の熱可塑性エラストマー材料成分とのブレンドを含む感圧接着剤層であって、前記層は少なくとも２つの異なる領域を含む形態を有し、第一の領域は連続しており、第二の領域は、この感圧接着剤層の面において配向されており、小繊維状乃至片岩状である、感圧接着剤層。

【請求項２】

前記熱可塑性エラストマー材料成分が粘着付与樹脂を含む、請求項１記載の感圧接着剤層。

【請求項３】

前記感圧接着剤がアクリル酸の$C_3$-$C_{12}$アルキルエステルのポリマーを含み、前記熱可塑性エラストマー材料が線状、円形、星形及びテーパースチレン－イソプレンブロックコポリマー、線状スチレン－（エチレン－ブチレン）ブロックコポリマー、線状スチレン－（エチレン－プロピレン）ブロックコポリマー、スチレン－イソプレン－スチレンブロックコポリマー、星形スチレン－ブタジエンブロックコポリマー、ポリエーテルエステル、及びポリ－α－オレフィンからなる群より選ばれる、請求項１又は２記載の感圧接着剤層。

【請求項４】

請求項１～３のいずれか１項に記載の感圧接着剤層の製造方法であって、

(a)少なくとも１種の感圧接着剤成分と１種以上の熱可塑性エラストマーポリマーを溶融

混合すること、
(b)(1)前記溶融混合した成分を剪断もしくは伸長流動条件及びこの両者の条件下において層に形成すること、又は
(2)前記溶融混合した成分を圧伸し、感圧接着剤層を形成すること、及び
(c)前記層を冷却すること
を含む方法。
【請求項５】
請求項１～３のいずれか１項に記載の感圧接着材層を有する感圧接着テープの製造方法であって、
(a)少なくとも１種の感圧接着剤成分及び熱可塑性エラストマーポリマー成分を溶融混合すること、
(b)(1)前記溶融混合した成分を剪断もしくは伸長流動条件及びこの両者の条件下において、支持体上に層に形成すること、又は
(2)前記溶融混合した成分を支持体上に圧伸し、感圧接着剤をコートした構造体を形成すること、及び
(c)前記構造体を冷却すること
を含む方法。
【請求項６】
支持体及びこの支持体の片側もしくは両側上に請求項１～３のいずれか１項に記載の感圧接着剤層を含む感圧接着テープ。
【発明の詳細な説明】
技術分野
発明の分野
本発明は感圧接着剤組成物に関し、さらに詳細には、少なくとも２種のポリマー材料で作成され、そのうち少なくとも１種は感圧接触剤である感圧接着剤組成物感圧接着剤組成物、ならびに感圧接着剤を作成する方法および感圧接着剤成分を有する物品に関する。
背景技術
発明の背景
感圧接着剤は、半世紀以上にわたって、様々な表示、保持、保護、封止、遮断目的に使用されてきた。感圧接着テープは、裏材、または基材、および感圧接着剤を含む。感圧接着剤は、指圧を加えるだけで接着し、しかも攻撃的且つ永久的に粘着性の材料である。感圧接着剤は、指圧以外の活性化を必要とせず、強い保持力を発揮し、且つ残留物を残さずに平滑な表面からはずすことができなければならない。
製品を硬膏と呼んだ医療分野での最も初期の接着剤の使用は、感圧接着剤ではないものもあった。それどころか、これらは木材樹脂誘導体およびターペタインで可塑化および粘着付与し、酸化亜鉛でひどく着色した天然ゴムの粗混合物であった。これらのテープ様製品はその目的にはかなったものの、真の感圧接着剤の出現によって、取って替わられた。
医療分野では、感圧接着テープは病院や保健領域で多くの異なる用途に使用されるが、基本的に２つの機能のうちの１つを果たす。感圧接着テープは、様々なテーピングの場合のように、何かを適所に引き寄せて運動を制限するのに使用されるか、創傷用包帯のように、何かを適所に保持するのに使用される。いずれの機能の場合でも、感圧接着テープは皮膚に従順であり、且つ皮膚に対して非刺激性であり、はずすときに皮膚に損傷を惹起せずに、皮膚によく接着することが重要である。
同様に、初期の絶縁テープは、感圧接着テープではない黒色摩擦テープであって、接着剤は非常に柔軟であり、巻きつけられていないとすべる。真の感圧接着テープの開発に伴って、これらのテープも取って替わられた。一般に、より新しい絶縁テープは可塑化ポリ塩化ビニル裏材、ポリチレンフィルム裏材、またはゴムフィルム裏材に塗布された感圧接着剤を有する。絶縁テープは、電線の絶縁、保持、補強および保護に使用される。他の用途としては、ワニス含浸用マトリックスの供給、回路部品の電線の確認、電気回路板製造中の端子の保護などがある。絶縁テープの場合、テープが伸縮性であり、従順で不燃性要件

を満たすことが重要である。
包装用途では、包装材を閉鎖する、ラベルを保護する、包装を水分から遮断する、包装していない部分を縛ったり束ねたりするために、様々なテープを必要とする。包装用テープは、連続的な剪断力および低角度剥離力を受ける。一般に、粘着剤の凝集強さが低い場合、粘着剤は剪断強さが不足し、接着剤に固さを加えることによって剪断抵抗が改良される場合、粘着性が低く、粘着不足の傾向がある。
感圧接着剤は、粘着特性と弾力特性の微妙な均衡を必要とし、結果として接着力、凝集、伸縮性および弾性の４重の均衡をもたらす。一般に、感圧接着剤は、本質的に粘着性のエラストマーか、粘着付与樹脂を加えて粘着付与したエラストマーまたは熱可塑性エラストマーのいずれかを含む。選択した基材に容易に塗布されるレベルまで材料の粘度を低減するために、感圧接着剤は、溶剤中で塗布するか水性懸濁液として塗布することができる。
主要クラスの感圧接着剤としては、粘着付与天然ゴム、ブチルゴムなどの合成ゴム、スチレン－ブタジエン、スチレン－エチレン／ブチレン、スチレン－イソプレンなどの粘着付与した線状ブロックコポリマー、円形ブロックコポリマー、星形ブロックコポリマー、分枝ブロックコポリマー、テーパーブロックコポリマー、ポリビニルエーテル類、特に長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂、ポリ－α－オレフィン類、シリコーン類などがある。
一般に、添加物を使用して感圧接着剤の特性を増強するとき、添加物は、感圧接着剤と混和できるか、幾つかの共通なブロックまたは基を有し、分子レベルで均質な配合物を形成できることが必要である。感圧接着剤を改質し、その用途を新しい分野に拡大してきた。粘着付与熱可塑性エラストマーをアクリルモノマーに溶解し、その後で硬化してきた。各成分が共通のセグメントを含み、相容性を許す場合、溶剤中で重合アクリル系感圧接着剤に粘着付与熱可塑性エラストマーも加えてきた。全般的な目的は、エラストマーの高剪断特性とアクリル樹脂の高タック能力を結合させることである。さらなる改良および特性のより優れた均衡を引き続き探索する。
発明の概要
本発明は、感圧接着剤組成物であって、少なくとも１種のアクリル系感圧接着剤約５～９５重量％と、少なくとも１種の熱可塑性エラストマー材料約５～９５重量％との配合物を含み、前記組成物は少なくとも２種の異なる領域を含む形態を有し、事実上、第１領域は実質的に連続しており、事実上、前記第２領域は、前記第１領域内の接着剤組成物の主要表面と平行な小繊維性乃至片岩状である、感圧接着剤組成物を提供する。熱可塑性エラストマー材料は粘着付与樹脂または可塑剤を任意に含んでもよく、この場合、熱可塑性エラストマー材料は接着剤であってもよい。
本発明はさらに、
（１）少なくとも１種のアクリル系感圧接着剤約５～９５重量％と、少なくとも１種の熱可塑性エラストマー材料を約５～９５重量％とを溶融配合する工程と、
（２）（ａ）剪断条件下且つ伸張条件下で前記溶融配合材料を形成するか、
（ｂ）前記溶融配合物を形成または圧伸する
工程であって、少なくとも２種の異なる領域を含む形態を有する感圧組成物を形成し、事実上、第１領域は実質的に連続しており、事実上、前記第２領域は、前記第１領域内の接着剤の主要表面と平行な小繊維性乃至片岩状である前記工程と、
（３）前記組成物を冷却する工程と
を含む感圧接着剤組成物を作成する方法も提供する。
本発明はさらに、アクリル系感圧接着剤約５～９５重量％と熱可塑性エラストマー材料約５～９５重量％との配合物を含む感圧接着剤組成物と基材を含み、前記組成物は少なくとも２種の異なる領域を含む形態を有し、事実上、第１領域は実質的に連続しており、事実上、前記第２領域は、基材表面の前記第１領域内の接着剤の主要表面と平行な小繊維性乃至片岩状である感圧接着テープを提供する。
本発明は、基材、および基材上にアクリル系感圧接着剤約５～９５重量％と熱可塑性エラストマー材料約５～９５重量％との配合物を含む感圧接着剤組成物を含み、前記組成物は

少なくとも２種の異なる領域を含む形態を有し、事実上、第１領域は実質的に連続しており、事実上、前記第２領域は、前記第１領域内の接着剤の主要表面と平行な小繊維性乃至片岩状である、絶縁感圧接着テープも提供する。基材は好ましくはポリ塩化ビニルフィルムまたはエチレン－酢酸ビニルとエチレン－プロピレン－ジエンゴムとの配合物のフィルムである。

本発明は、

（１）少なくとも１種のアクリル系感圧接着剤約５～９５重量％と、少なくとも１種の熱可塑性エラストマー材料約５～９５重量％とを溶融配合する工程と、

（２）（ａ）剪断条件下または伸張条件下または両条件下で前記溶融配合材料を形成するか、

（ｂ）前記溶融配合物を形成または圧伸する

工程であって、前記配合物は接着剤組成物を形成し、前記組成物は基材表面に押出されて感圧接着テープを形成し、前記接着剤は少なくとも２種の異なる領域を含む形態を有し、事実上、第１領域は実質的に連続しており、事実上、前記第２領域は、前記第１領域内の接着剤形成方向の小繊維性乃至片岩状である前記工程と

（３）前記組成物を冷却する工程と

を含む感圧接着テープを作成する方法も提供する。

本発明は、

（１）少なくとも１種のアクリル系感圧接着剤を約５～９５重量％と少なくとも１種の熱可塑性エラストマー材料を約５～９５重量％とを溶融配合する工程と、

（２）（ａ）剪断条件下または伸張条件下または両条件下で前記溶融配合材料を形成するか、

（ｂ）前記溶融配合物を形成または圧伸して、感圧接着剤組成物を形成し、

（ｃ）前記接着剤組成物とポリマー樹脂を形成するフィルムを同時押出する工程であって、

前記接着剤組成物は少なくとも２種の異なる領域を含む形態を有し、事実上、第１領域は実質的に連続しており、事実上、前記第２領域は、前記第１領域内の接着剤形成方向の小繊維性乃至片岩状である前記工程と、

（３）前記組成物および前記ポリマー樹脂を冷却する工程とを含む感圧接着テープを作成する方法も提供する。

本発明は、第１面上にアクリル系感圧接着剤約５～９５重量％と熱可塑性エラストマー材料約５～９５重量％との配合物を含む感圧接着剤組成物を有する基材を含み、前記組成物は少なくとも２種の異なる領域を含む形態を有し、事実上、第１領域は実質的に連続しており、事実上、前記第２領域は、前記第１領域内の接着剤組成物の主要表面と平行な小繊維性乃至片岩状であり、且つ第２面上に第１面上のものと同じであっても異なってもよい感圧接着剤を有する二重塗布感圧接着テープも提供する。

本発明はさらに、

（１）少なくとも１種のアクリル系感圧接着剤約５～９５重量％と熱可塑性エラストマー材料約５～９５重量％とを溶融配合する工程と、

（２）（ａ）剪断条件下且つ伸張条件下で前記溶融配合材料を形成するか、

（ｂ）前記溶融配合物を形成および圧伸して、感圧接着剤組成物を形成する工程であって、

前記組成物は少なくとも３層を有する給送ブロックの外側部分に給送され、フィルム形成ポリマーは前記給送ブロックの中央部分に給送されて二重塗布感圧接着テープを形成し、前記接着剤組成物は少なくとも２種の異なる領域を含む形態を有し、事実上、第１領域は実質的に連続しており、事実上、前記第２領域は、前記第１領域内の接着剤形成方向の小繊維性乃至片岩状である前記工程と、

（３）前記テープを冷却する工程と

を含む二重塗布感圧接着テープを作成する方法も提供する。

連続した領域が感圧接着剤であり、且つ小繊維性乃至片岩上のとき、すなわち、不連続領

域または共同連続領域が弾性特性を有するが、感圧接着剤ではない場合、アクリル系感圧接着剤のみの剥離接着強さおよびアクリル系／熱可塑性エラストマー感圧接着剤を配合した溶液の剥離接着強さの増大が観察されることがある。連続領域が感圧接着剤でないとき、コントロールされたタック特性および剥離接着特性が観察されることがある。ポリマー材料の各々が感圧接着剤のとき、組成物は、溶剤から形成され塗布された感圧接着剤の類似した配合物に対して剥離接着強化を示す。

本発明の感圧接着剤は、箱密封テープ、絶縁テープ、移動可能テープ、着脱可能テープ、シート材料などの用途で有用である。ポリマー材料を適切に選択することによって、様々な望ましい最終用途特性を接着剤の設計に盛り込むことが可能である。

【図面の簡単な説明】

FIG.1は、走査型電子顕微鏡法（ＳＥＭ）を使用した、実施例5の接着剤層をフィルム形成方向に沿って切った１０００×の断面図である。

FIG.2は、光学顕微鏡法を使用した、比較例Ｃ６の接着剤層の１０×の表面図である。

FIG.3は、透過型電子顕微鏡法（ＴＥＭ）を使用した、実施例７の接着剤層をフィルム形成方向に沿って切った６０００×の断面図である。

FIG.4は、ＴＥＭを使用した、実施例８の接着剤層をフィルム形成方向に沿って切った６０００×の断面図である。

FIG.5は、ＴＥＭを使用した、実施例９の接着剤層をフィルム形成方向に沿って切った６０００×の断面図である。

FIG.6は、ＳＥＭを使用した、実施例１１の接着剤層をフィルム形成方向に沿って切った３０００×の断面図である。

FIG.7は、ＳＥＭを使用した、実施例１３の接着剤層をフィルム形成方向に沿って切った２０００×の断面図である。

FIG.8は、ＳＥＭを使用した、実施例１３の接着剤層をクロスウェブ方向に沿って切った２０００×の断面図である。

FIG.9は、ＳＥＭを使用した、実施例１８の接着剤層をフィルム形成方向に沿って切った１０００×の断面図である。

FIG.10は、ＳＥＭを使用した、実施例１８の接着剤層をクロスウェブ方向に沿って切った１０００×の断面図である。

FIG.11は、ＳＥＭを使用した、実施例２２の接着剤層をフィルム形成方向に沿って切った２０００×の断面図である。

FIG.12は、ＳＥＭを使用した、実施例２２の接着剤層をクロスウェブ方向に沿って切った２０００×の断面図である。

FIG.14は、実施例２４～２６の動的機械分析のプロットを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

発明の詳細な説明

アクリル系感圧接着剤のガラス転移温度は一般に約－２０℃以下であり、たとえば、イソオクチルアクリレート、2-エチル-ヘキシルアクリレートおよびn-ブチルアクリレートなどの$C_3$－$C_{12}$アルキルエステル成分１００～８０重量％と、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、エチレン酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、スチレンマクロマーなどの極性成分０～２０重量％を含む。好ましくは、アクリル系感圧接着剤はアクリル酸０～２０重量％とイソオクチルアクリレート１００～８０重量％を含む。アクリル系感圧接着剤は粘着性であってもよく、粘着付与されてもよい。アクリル樹脂に有用な粘着付与剤はHercules Inc.から入手可能なFORAL™ 85などのロジンエステル、Hercules Inc.から入手可能なPICCOTEX™ LC-55WKなどの芳香族樹脂、Exxon Chemical Co.から入手可能なESCOREZ™ 1310LCなどの脂肪族樹脂である。

本発明の感圧接着剤組成物の第２成分は、アクリル系感圧接着剤と配合される熱可塑性エラストマー材料である。この材料は、使用温度で感圧接着剤と十分に不相溶であり、その結果、感圧接着剤組成物は、少なくとも２種の異なる領域を有するように選択される。もちろん、複数の第２成分を感圧接着剤と組み合せることも可能である。第２成分は、感圧

接着剤であっても感圧接着剤でなくてもよい。
本発明で有用な熱可塑性弾性エラストマー材料としては、たとえば、Shell Chemical Co.から入手可能なKRATON™ D1107Pや、EniChem Elastomers Americas, Inc.から入手可能なEUROPRENE™ SOL TE9110などの線状スチレン－イソプレンブロックコポリマー、円形スチレン－イソプレンブロックコポリマー、星形スチレン－イソプレンブロックコポリマー、およびテーパースチレン－イソプレンブロックコポリマー、Shell Chemical Co.から入手可能なKRATON™ G1657などの線状スチレン－(エチレン－ブチレン)ブロックコポリマー、Shell Chemical Co.から入手可能なKRATON™ G1657Xなどの線状スチレン－(エチレン－プロピレン)ブロックコポリマー、Shell Chemical Co.から入手可能なKRATON™ D1118XやEniChem Elastomers Americas, Inc.から入手可能なEUROPRENE™ SOL TE 6205などの星形スチレン－ブタジエンブロックコポリマー、式-$(CH_2CHR)_X$で表され、Ｒは炭素原子を２～１０個含むアルキル基であるようなポリ－α－オレフィン系熱可塑性エラストマー材料、Dow Plastics Co.から入手可能なエチレン／ポリ－α－オレフィンコポリマーであるENGAGE™ EG8200などのメタロセン触媒作用に基づくポリ－α－オレフィンなどがある。
上述の熱可塑性エラストマー材料は、粘着付与樹脂や可塑剤を用いて改質し、溶融粘度を下げて細かい分散の形成を促進することが可能であり、アクリル系感圧接着剤と配合するとき、その最も小さい層の直径は、好ましくは約２０ミクロン未満である。熱可塑性エラストマー材料で有用な粘着付与樹脂または可塑剤は、好ましくは分子レベルで混和できる、すなわち、熱可塑性エラストマー材料のポリマーセグメントのいずれかまたはすべてに溶解する。粘着付与樹脂または可塑剤は、アクリル系感圧接着剤と混和できても混和できなくてもよい。存在するとき、粘着付与樹脂は、熱可塑性エラストマー材料１００重量部に基づいて、一般に約５～３００重量部含むことができ、さらに一般的には約２００重量部まで含むことができる。
アクリル系感圧接着剤および熱可塑性エラストマー材料は、溶融押出技術を使用して配合および塗布することができる。アクリル系感圧接着剤と熱可塑性エラストマー材料の実質的に均質な分配を生じる任意の方法で、混合を行うことができる。アクリル系感圧接着剤と熱可塑性エラストマー材料の配合物は、分散混合、分配混合、および分散混合と分配混合の組合せを提供する装置を使用して、溶融状態または軟化状態の成分を溶融混合することによって調製することができる。バッチ配合法と連続配合法の両者を使用することが可能である。バッチ法の例としては、Brabender™内部混合、Banbury™内部混合、ロールミルなどがある。連続法の例としては、一軸スクリュー押出、二軸スクリュー押出、ディスク押出、往復一軸スクリュー押出、ピンバレル一軸スクリュー押出などがある。連続層は、RAPRA Technology, Ltd., Shrewsbury, Englandから入手可能なCTM™などのキャビティトランスファー要素、ピン混合要素、静混合要素などの分配要素と、Maddock混合要素やSaxton混合要素などの分散要素の両者を含んでもよい。
混合工程の後、軟化または溶融したアクリル系感圧接着剤および熱可塑性エラストマー材料配合物を、剪断変形または伸張変形のいずれかまたはその両者を含む方法で、感圧接着剤は実質的に連続した領域を形成し、熱可塑性エラストマー材料は事実上、小繊維性乃至片岩状である領域を形成するような形態を有する塗膜にする。粘着付与剤を、これもやはり接着材料であるような、熱可塑性エラストマー材料と配合するとき、接着領域は連続してもよく、共同連続であっってもよい。上述の方法はバッチ法であっても連続法であってもよい。
バッチ法の例は、塗布する所望の基材と剥離ライナーとの間に配合物の一部を配置し、加熱した段プレス内でこの複合材構造を十分な温度および圧でプレスして所望の厚さの感圧塗膜を形成し、結果として得られた塗膜を冷却する
連続形成法では、フィルムダイから感圧接着剤組成物を圧延し、その後で、移動しているプラスチックウェブまたは他の適当な基材と接触する。関連した連続方法では、感圧接着剤組成物およびフィルムダイから同時押出された裏材材料を押出し、その後で冷却して感圧接着テープを形成する。他の連続形成方法では、敏速に移動しているプラスチックウェブまたは他の適当な基材に感圧接着剤配合物を直接接触させる。この方法では、リバース

オリフィス塗布ダイなどの軟質ダイリップを有するダイを使用して、移動しているウェブに感圧接着剤配合物を塗布することができる。形成後、チルロールまたは水浴などの直接方法と、空気衝突または気体衝突などの間接方法の両者を使用した急冷によって感圧接着剤塗膜を凝固させる。

好ましくは、ポリマー成分は各々類似した溶融粘度を有する。細かく分散した形態を形成する能力は、成分の粘度比および濃度に関連する。押出配合条件、すなわち、１００$s^{-1}$、１７５℃に近い剪断速度における細管レオメトリーを使用して、剪断粘度を測定する。粘度がより高いポリマー材料が微量成分として存在する場合、微量成分と主要成分の粘度比は、好ましくは約２０：１未満であり、さらに好ましくは約１０：１未満である。粘度がより低いポリマー材料が微量成分として存在する場合、微量成分と主要成分の粘度比は、好ましくは約１：１０より大きく、さらに好ましくは約１：５より大きい。可塑剤、粘着付与剤または溶剤を加えることによって、あるいは混合温度を変えることによって、個々のポリマー材料の溶融粘度を変化させることが可能である。溶剤の使用を必要とする場合、塗布工程の前に溶剤を除去して発泡を防止することが好ましい。

ポリマー材料のうち少なくとも１種は、溶融配合および塗布操作で容易に延伸されて、他のポリマー材料の実質的に連続した領域または共同連続した領域に、ウェブ作成方向に配向された小繊維性乃至片岩状の領域を含む細かく分散された形態を形成すること、たとえばシート、リボン、繊維、楕円面などの形成も好ましい。アクリル系感圧接着剤成分と熱可塑性エラストマー成分との間に十分な界面接着が存在し、形成工程中に存在する剪断変形および延伸変形に耐えて、連続フィルムの形成を促進することが好ましい。

ポリマー材料の中に溶融配合および塗布で容易に延伸できるものが全くないか、十分な界面接着が存在しない場合、総体的な不連続性を有し、且つ粒子の粗い構造の感圧接着剤塗膜を生じる可能性がある。適切に選択した混合条件、溶融粘度の近いこと、押出中の剪、断／伸張条件を使用することによって、実質的に連続した領域または共同連続領域による離層が起こらないほど、小繊維性乃至片岩状領域の厚さを十分に薄くすることができる。好ましくは、小繊維性乃至片岩状領域の厚さは約２０ミクロン未満、好ましくは約１０ミクロン未満、最も好ましくは約１ミクロン未満であるが、サイズは特定の配合、すなわち、ポリマーの種類、濃度、粘度などに応じて変化する。

本発明は、以下の実施例によってさらに明らかにされるが、この実施例は本発明の範囲を限定するものではない。実施例では、他に表示がなければ、部、比率およびパーセンテージはすべて重量によるものである。次の試験方法を使用して、ポリマー材料および実施例で作成した感圧接着剤組成物を評価し、併せて特性化した。

剪断粘度

高圧細管レオメーター（Gottfert Coから入手可能な、RHEOGRAPH 2001）を使用し、長さ３０mm、直径１mmの細管ダイを用いて温度１７５℃で操作して、剪断粘度を測定した。１００$s^{-1}$の剪断速度で、みかけの粘度をPoiseuilleの式から算出し、Weissenberg-Rabinovitch補正を使用して真の粘度に換算した。

１８０°剥離接着強さ試験

幅１．２５cm、長さ１５cmの感圧接着テープ試料の、ガラスまたは平滑キャスト二軸延伸ポリプロピレンフィルムまたはその両者に対する１８０°剥離接着強さを試験した。２．１kg（４．５lb）のローラーを４回通過させることによってテープを回転させ、この試料を被験表面に接着した。他に記載がなければ、環境温で約１時間ねかした後、Instruments, Inc.から入手可能なModel 3M90スリップ／剥離テスターを使用して、１８０°幾何学、剥離速度３０．５cm／分（１２in／分）でテープを試験した。

剪断強さ試験

環境温で感圧接着テープ試料の剪断強さを測定した。２．１kg（４．５lb）ローラーを４回通過させて、１２．７mm×１２．７mm（０．５インチ×０．５インチ）のテープ切片を、磨いたクロムメッキアルミニウムシートに接着した。１０００グラムの重りを試料に接着した。重りが落下するまでの時間を記録した。

ローリングボールタック試験

７／１６インチの鋼鉄ボールを、ランナウェーの底部の平坦な表面に置いたテープ試料上まで傾斜のある（２１°３０’）ランナウェーを転がす、感圧接着テープ審議会試験（Pressure-Sensitive Tape Council Test）PSTC-6に従ってローリングボールタック試験を実施した。結果は、ボールが止まる前にテープ上を転がる距離であった。

絶縁テープ接着強さ試験

アメリカ試験および材料協会（ASTM）絶縁用感圧接着剤塗布テープの標準試験法（America Society for Testing and materials Standard Methods of Testing Pressure-sensitive Adhesive-Coated Tapes Used for Electrical Insulation）ASTM D1000-79、手順Ａに従って、鋼鉄パネル（鋼鉄に対する接着力）およびウェブ材料（裏材に対する接着力）に対して、感圧接着剤絶縁テープ試料を試験した。

産業上の利用可能性

実施例１～６および比較例Ｃ１

実施例１では、参照により本願明細書に組み込まれる米国特許第RE 24,906号（Ulrich）に従って作成し、乾燥したアクリル系感圧接着剤（イソオクチルアクリレート９５重量％／アクリル酸５重量％、水乳化重合、剪断粘度－１５０Pa-s）およびCiba-Giegy Corp.から入手可能なIRGANOX™ 1010酸化防止剤１重量％が予め配合合された熱可塑性エラストマーKRATON™ D1107P（スチレン－イソプレン－スチレンブロックコポリマー、剪断粘度１２５０Pa-s）を、直径３４mmの完全に互いに噛み合う同時回転二軸スクリュー押出機（Leistritz, Inc.から入手可能なLEISTRITZ™ Model LSM34GL）内で溶融配合した。熱可塑性エラストマーブロックコポリマーは押出機の給送口に導入し、アクリル系感圧接着剤は区域４に導入した。温度は、区域１から区域４までは、３８℃から１７７℃（１００°Fから３５０°F）まで連続的に上昇させた。残りの区域の温度は１７７℃～１９１℃（３５０°F～３７５°F）に維持した。給送速度は、感圧接着剤と熱可塑性エラストマーブロックコポリマーの比率が７５：２５になるように調節した。

二軸スクリュー押出機は、少なくとも約０．６９MPa（１００psi）の圧力で、幅２５．４cm（１０インチ）のフィルムダイ（Extrusion Dies, Inc.から入手可能なUTLTRAFLEX™ 40ダイ、Model 89-12939）に取付けた３層給送ブロック（The Cloeren Co.から入手可能なCLOEREN™ Model 92-1033）に連続的に放出した。ダイは、１７７℃～１９１℃（３５０°F～３７５°F）に維持し、ダイ間隙は０．５～０．８mm（２０～３０ミル）であった。配合した接着剤組成物を、給送ブロックの中央部分は使用せず、給送ブロックの外側の２つの部分を通過させ、厚さ５１μm（２ミル）の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと剥離剤塗布紙ウェブとの間に６．４kg／時間（１４lb／時間）の速度で給送した。このフィルムおよびウェブを、温度２１℃（７０°F）に維持したチルロール間に速度７．３m／分（２４fpm）で給送して感圧接着テープを作成した。実施例２、実施例３および実施例４では、IRGANOX™ 1010 １重量部が予め配合された熱可塑性エラストマーブロックコポリマー、KRATON™ D1117P（スチレン－イソプレン－スチレンブロックコポリマー、剪断粘度６９０Pa-s）をアクリル系接着剤に加え、アクリル系接着剤と熱可塑性エラストマーブロックコポリマーとの比率は、それぞれ、７５：２５、６３：３７、２５：７５であった。実施例５では、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーはKRATON™ D1118X（ブタジエン－スチレンブロックコポリマー、剪断粘度１１６０Pa-s）であり、これをアクリル系感圧接着剤に、アクリル系接着剤と熱可塑性エラストマーブロックコポリマーとの比率８２：１８で加えた。実施例６では、、熱可塑性エラストマーブポリマーはSTEREON 827（Firestone Synthetic Rubber & Latex Co.から入手可能なスチレン－ブタジエン多ブロックコポリマー、剪断粘度２０４０Pa-s）であり、これをアクリル系感圧接着剤に、アクリル系接着剤と熱可塑性エラストマーブロックコポリマーとの比率８２：１８で加えた。比較例Ｃ１では、アクリル系感圧接着剤のみを使用し、他のポリマーは全く使用せずに感圧接着テープを作成した。

各感圧接着テープ試料の不連続成分と実質的に連続した成分との粘度比および接着剤の厚さを測定し、ガラス上での１８０°剥離接着強さ試験および二軸延伸ポリプロピレン（ＢＯＰＰ）上での１８０°剥離接着強さ試験を実行した。結果を表１に示す。実施例１～６

の接着剤組成物の形態も決定した。

表Ｉ

| 例 | 粘度比 | 厚さ (μm) | 180°剥離接着強さ (N/dm) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | ガラス | BOPP |
| 1 | 8.3:1 | 36 | 60 | 26 |
| 2 | 4.6:1 | 41 | 78 | 23 |
| 3 | 4.6:1 | 41 | 64 | 25 |
| 4 | 1:4.6 | 46 | 36 | 20 |
| C1 | - | 76 | 48 | 27 |
| 5 | 7.7:1 | 76 | 76 | 32 |
| 6 | 13.6:1 | 76 | 86 | 29 |

表１のデータからわかるように、実施例１、２、３、５および６では、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーをアクリル系感圧接着剤に加えると、ガラスおよび二軸延伸ポリプロピレンの両者に対する接着剤の剥離接着強さが増大した。実施例４から、過剰な熱可塑性エラストマーブロックコポリマーを使用すると、接着剤組成物の接着特性を調節できることがわかる。この接着剤の剥離値から、この接着剤は移動可能な接着剤として適当であろうと考えられる。各実施例で、アクリル系接着剤は実質的に連続した領域を形成し、その形態は片岩状またはリボン様であった。実施例４では、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーは実質的に連続した領域を形成し、その形態は片岩状であった。実施例５のオスミウム染色接着剤層の断面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）顕微鏡写真をFIG.1に示す。アクリル系感圧接着剤は色の濃い部分である。

実施例７～９および比較例Ｃ２～Ｃ６

実施例７～９で、熱可塑性エラストマー（KRATON™ D1107P５０重量部）と粘着付与樹脂（Goodyear Chemical Co.から入手可能なWINGTACKPLUS™５０重量部）で作成した熱可塑性エラストマー感圧接着剤および酸化防止剤（IRGANOX™ 1010 １重量部）を熱可塑性エラストマーブロックコポリマーの代わりに使用したこと以外は実施例１と同様に、感圧接着テープを作成した。この接着剤の剪断粘度は１９１℃（３７５°F）で３５Pa-sであった。アクリル系感圧接着剤と熱可塑性エラストマー感圧接着剤との比率はそれぞれ７０：３０、５０：５０および２５：７５であり、アクリル系接着剤は押出機の給送口に加え、熱可塑性エラストマー接着剤は区域４に加えた。比較例Ｃ２の感圧接着テープは、アクリル系感圧接着剤のみを使用し、他のポリマーは全く使用せずに作成した。比較例Ｃ３の感圧接着テープは、酸化防止剤を予め配合した熱可塑性エラストマーブロックコポリマーKRATON™ D1107Pと粘着付与樹脂WINGTAC™ Plusのみを５０／５０重量比で使用して作成した。

各接着剤の厚さを測定し、ガラスに対する１８０°剥離接着強さ試験および二軸延伸ポリプロピレン（ＢＯＰＰ）に対する１８０°剥離接着強さ試験を実行した。結果を表２に示す。

比較例Ｃ４、Ｃ５、およびＣ６で、アクリル系感圧接着剤およびブロックコポリマーKRATON™ D1107Pと実施例６～８で使用した粘着付与樹脂WINGTAC™ Plusで作成した感圧接着剤をテトラヒドロフランに溶解した。アクリル系接着剤とブロックコポリマー／粘着付与樹脂接着剤との比率はそれぞれ７０：３０、５０：５０、および２５：７５であり、溶液は接着剤２０重量％および溶剤８０重量％を含んでいた。この溶液を、厚さ７６μm（３ミル）の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、室温で乾燥させると、塗布の厚さは３８μmとなった。このようにして作成された感圧接着テープのガラスに対

する１８０°剥離接着強さを試験した。結果を表２に示す。

表 2

| 例 | 厚さ (μm) | 180° 剥離接着強さ (N/dm) | |
|---|---|---|---|
| | | ガラス | BOPP |
| C2 | 48 | 51 | 26 |
| 7 | 43 | 64 | 39 |
| 8 | 48 | 81 | 43 |
| 9 | 64 | 75 | 49 |
| C3 | 56 | 95 | 65 |

表２のデータからわかるように、熱可塑性エラストマー感圧接着剤をアクリル系感圧接着剤に加えると、ガラスおよび二軸延伸ポリプロピレンの両者に対する１８０°剥離接着強さが増大した。上述の接着剤組成物の形態に関して、実施例７～９は各々、事実上片岩状、すなわち層状であった。実施例７で、アクリル系接着剤は実質的に連続した領域を形成したが、熱可塑性エラストマー接着剤は不連続であった。実施例８では、その領域は実質的に共同連続であった。実施例９では、熱可塑性エラストマー接着剤は実質的に連続していたが、アクリル系接着剤は不連続であった。

表 3

| 例 | 剥離接着強さ (N/dm) |
|---|---|
| C4 | 35 |
| C5 | 33 |
| C6 | 30 |

表２および表３のデータからわかるように、本発明の押出溶融配合接着剤は、溶剤塗布法によって作成した同じ接着剤組成物より顕著に優れていた。上述の溶液塗布接着剤の形態に関して、各々は、比較例Ｃ４およびＣ５ではアクリレート接着剤の連続領域と熱可塑性エラストマーの不連続な球形を有し、比較例Ｃ６では熱可塑性エラストマー接着剤の連続領域とアクリル系接着剤の不連続な球形を有していた。

実施例１０～１１および比較例Ｃ７

実施例１０および１１では、アクリル系感圧接着剤と熱可塑性エラストマーポリマーとの重量比がそれぞれ８５：１５および７０：３０であり、ポリプロピレン溶融液をCLOEREN$^{TM}$給送ブロックの中央部分に給送したこと以外は実施例１の場合と同様、溶融配合法および押出し法を使用して、二重塗布感圧接着テープを作成した。溶融液を同時押出して、厚さ約７６～１２７μm（３～５ミル）のポリプロピレンコアと厚さ２５μmおよび３８μm（１．０ミルおよび１．５ミル）の接着剤塗膜を有する二重塗布感圧接着テープを作成した。比較例Ｃ７では、熱可塑性エラストマーを省いたこと以外は実施例１０および実施例１１の場合と同様に、二重塗布感圧接着テープを作成した。各二重塗布感圧接着テープのガラスからの１８０°剥離接着強さを試験した。実施例１０および１１、ならびに比較例Ｃ７の結果は、それぞれ、６７N/dm（１７３０g/in）、７４N/dm（１９１３g/in）および５１N/dm（１３３２g/in）であった。上記データからわかるように、熱可塑性エラストマーをアクリル系接着剤に加えると接着剤の１８０°剥離接着強さが顕著に増大した。実施例１０および１１の各々で、その形態は片岩状であり、アクリル系接着剤は実質的に連続した領域を形成し、熱可塑性エラストマーはリボン様の不連続な領域を形成した。FIG.6は、四酸化オスミウムで染色後、３０００×でフィルム形成方向で見た実施例１１の接着

剤の断面を示す図である。

実施例１２および１３ならびに比較例Ｃ８

実施例１２および１３では、水乳化重合アクリル系感圧接着剤を懸濁重合組成物と置き換えたこと以外は、それぞれ実施例１０および実施例１１の場合と同様に、二重塗布感圧接着テープを作成した。懸濁重合アクリル系感圧接着剤は、米国特許第4,883,179号（Young et al.）に従い、以下の方式で作成した。コンデンサー、サーモウェル、窒素入口、ステンレススチール製電動攪拌機、および温度制御付き加熱マントルを備えた２リットルスプリット反応器に脱イオン水７５０gを入れ、これに酸化亜鉛２．５gおよび親水性シリカ（Cabot Corp.から入手可能なCAB-O-SIL™ EH-5）を加えて５５℃に加熱し、酸化亜鉛およびシリカが完全に分散するまで窒素でパージした。この時点で、イソオクチルアクリレート４８０g、メタクリル酸２０g、開始剤（DuPont Co.から入手可能なVAZO™ 64）２．５gおよびイソオクチルチオグリコレート連鎖移動剤０．５gを一緒に混合した。結果として生じた開始剤および連鎖移動剤を含む溶液を、勢いよく攪拌を続けながら（７００rpm）最初の水性混合液に加えると申し分ない懸濁液が得られた。窒素パージをしたまま少なくとも６時間反応を続け、その間、反応をモニタリングして反応温度を７０℃未満に維持した。生じた感圧接着剤を採集し、固形分が少なくとも９０重量％になるまで乾燥させた。実施例Ｃ８では、熱可塑性エラストマー接着剤を省いたこと以外は実施例および実施例１３の場合と同様に、二重塗布感圧接着テープを作成した。

各テープのガラスに対する１８０°剥離接着強さを試験した。実施例１２および実施例１３ならびに比較例Ｃ８の結果は、それぞれ、３２N/dm（８３０g/in）、７４N/dm（１９１３g/in）および２４N/dm（６１５g/in）であり、熱可塑性エラストマーを加えると、特により高いレベルで、アクリル系接着剤の剥離強さが増大することを示した。

実施例１２および実施例１３では、アクリル系接着剤領域は実質的に連続しており、熱可塑性エラストマーはリボン様層を形成し、すなわち、事実上片岩状であった。FIG.7は、四酸化オスミウムで染色後、２０００×でフィルム形成方向で見た、実施例１３の接着剤の断面を示す図である。FIG.8は、四酸化オスミウムで染色後、２０００×でフィルム形成方向に垂直に見た、実施例１３の接着剤の断面を示す図である。

実施例１４～１７および比較例Ｃ９

実施例１４および実施例１５では、使用したアクリル系接着剤がイソオクチルアクリレート４６５g、メタクリル酸２０g、メタクリレート末端ポリスチレンマクロマー（Sartomer Co.から入手可能なCHEMLINK™ 4500）１５g、アクリルオキシベンゾホン０．２５gおよびイソオクチルチオグリコレート０．３５gの水懸濁重合で作成したアクリル系感圧接着剤であったこと以外は、それぞれ実施例１２および実施例１３の場合と同様に二重塗布感圧接着テープを作成した。比較例Ｃ９では、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーKRATON™ D1107Pを省いたこと以外は、実施例１４および実施例１５の場合と同様に二重塗布感圧接着テープを作成した。実施例１６および実施例１７では、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーKRATON™ G1657（スチレン－（エチレン－ブチレン）－スチレン）をKRATON™ D1107Pの代わりに使用したこと以外は、それぞれ実施例１４および実施例１５の場合と同様に、二重塗布感圧接着テープを作成した。各感圧接着テープのガラスに対する剥離接着強さを測定した。結果を表４に示す。

表４

| 例 | 180° 剥離接着強さ (N/dm) | 剪断強さ (分) |
|---|---|---|
| C9 | 32 | 27 |
| 14 | 55 | 37 |
| 15 | 66 | 29 |
| 16 | 17 | 43 |
| 17 | 22 | 38 |

表４のデータからわかるように、KRATON™ D1107Pを加えると懸濁重合アクリル系接着剤の１８０°剥離接着強さが改良されたが、KRATON™ G1657を加えると接着剤の剪断強さが改良された。KRATON™ G1657を加えても、この特定の配合では熱可塑性エラストマーの弾性特性が不十分であったため、接着剤の１８０°剥離接着強さは改良されなかった。実施例１４～１７の各々で、アクリル系接着剤領域は実質的に連続しており、熱可塑性エラストマー領域は、実施例１４および実施例１５では片岩状であり、実施例１６および実施例１７では小繊維性であった。

実施例１８および１９

実施例１８では、実施例１で使用したアクリル系感圧接着剤と熱可塑性エラストマーブロックコポリマーKRATON™ D1320X（IRGANOX™ 1010 １重量%が予め配合された、Shell Chemical Co.から入手可能な多アーム星形スチレン／イソプレンポリマー）とを、同時回転二軸スクリュー押出機（Werner-Pfleidererから入手可能な、直径３０mmのバレルを有し、長さと直径との比率が４７：１のModel ZSK 30）を使用して、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーを区域Iに給送し、アクリル系感圧接着剤を区域３に給送して、アクリル系接着剤と熱可塑性エラストマーブロックコポリマーとの比率８０：２０で溶融配合した。接触ダイを使用し、実施例１で使用した速度と類似した速度で配合物をポリエチレンフィルム上に押出して、感圧接着テープを作成した。実施例１９では、ポリオレフィン熱可塑性エラストマー（Dow Plastics Co.から入手可能なENGAGE™ EG8200、剪断粘度１０３０Pa-s）を熱可塑性エラストマーブロックコポリマーの代わりに使用し、アクリル系接着剤と熱可塑性エラストマーとの比率が９０：１０であったこと以外は実施例２４と同様に感圧接着テープを作成した。接着剤の厚さおよびガラスからの１８０°剥離接着強さ値を測定し、これを表５に示す。

表５

| 例 | 接着剤の厚さ (μm) | 剥離接着強さ (N/dm) |
|---|---|---|
| 18 | 47 | >77 |
| 19 | 36 | 63 |

表５のデータからわかるように、アクリル系感圧接着剤および熱可塑性エラストマーポリマーから作成した接着剤組成物の１８０°剥離接着強さ値は優れていた。実施例１８および実施例１９は各々実質的に連続したアクリル系接着領域を有していた。実施例１８および実施例１９では、熱可塑性エラストマーは、それぞれ片岩領域および小繊維性領域を形成した。FIG.9は、四酸化オスミウムで染色後、フィルム形成方向で見た、実施例１８の接着剤の断面を示す図である。FIG.10は、四酸化オスミウムで染色後、横方向に沿って見た、実施例１８の接着剤の断面を示す図である。

実施例２０～２３および比較例Ｃ１０

実施例２０では、実施例１で使用したアクリル系感圧接着剤７５重量部、および熱可塑性エラストマーブロックコポリマーKRATON™ D1107P １２．５重量部、酸化防止剤IRGANOX™ 1010 １重量部およびExxoon Chemical Co.から入手可能な粘着付与樹脂ESCOREZ™ 1310 LC １２．５重量部の配合物を実施例１８と同様に溶融配合し、押出して感圧接着テープを作成した。実施例２１では、比率がアクリル系接着剤５０重量部、熱可塑性エラストマーブロックコポリマー２５重量部、酸化防止剤１重量部、粘着付与樹脂２５重量部であったこと以外は実施例２０の場合と同様に感圧接着テープを作成した。実施例２２では、比率がアクリル系接着剤２５重量部、熱可塑性エラストマーブロックコポリマー３７．５重量部、酸化防止剤１重量部、粘着付与樹脂３７．５重量部であったこと以外は実施例２０の場合と同様に感圧接着テープを作成した。実施例２３では、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーがKRATON™ D1112P（スチレンイソプレン－スチレンブロックコポリマー）であり、且つ比率がアクリル系接着剤５０重量部、熱可塑性エラストマーブロックコポリマー２５重量部、酸化防止剤１重量部、粘着付与樹脂２５重量部であったこと以外は実施例２０の場合と同様に感圧接着剤を作成した。各接着剤は厚さ２５μｍ（１ミル）であった。

アクリル系感圧接着剤のみを含んでいたこと以外は、実施例２０の場合と同様に比較例Ｃ１０を作成した。感圧接着テープのガラスに対する１８０°剥離接着強さ、ファイバーボードおよび磨いた鋼鉄に対する剪断強さ、およびローリングボールタックを試験した。結果を表６に示す。

表 6

| 例 | 剪断強さ (分) FB | 剪断強さ (分) SS | ローリングボールタック (μm) | 剥離接着強さ (N/dm) |
|---|---|---|---|---|
| C10 | 5 | 31 | 35 | 32 |
| 20 | - | 14 | 36 | 38 |
| 21 | 9 | 15 | 44 | 35 |
| 22 | 6 | 26 | 43 | 59 |
| 23 | 7 | 26 | 38 | 50 |

表６のデータからわかるように、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーおよび粘着付与樹脂を加えると、アクリル系感圧接着剤の１８０°剥離接着強さが改良され、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーとしてKRATON™ D1107Pを用いて作成した実施例２２の接着剤組成物でより大きな改良が見られ、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーとしてKRATON™ D1112を用いて作成した接着剤で剥離接着強さの劇的な増大がみられた。実施例２０～２３の接着剤は、粘着付与熱可塑性エラストマーの量が７５重量％と高いときでも、アクリル系感圧接着剤のみを含む接着剤の優れたローリングボールタックを保持していた。実施例２０では、アクリル系接着剤は連続した領域を形成し、熱可塑性エラストマー／粘着付与樹脂はリボン様片岩構造を形成した。実施例２１では、その構造は事実上片岩状であり、アクリル系接着剤領域および熱可塑性エラストマー／粘着付与樹脂領域は実質的に共同連続であった。実施例２２では、熱可塑性エラストマー／粘着付与樹脂は実質的に連続した領域を形成し、アクリル系接着剤はリボン様片岩を形成した。FIG.11は、四酸化オスミウムで染色後、倍率２０００×でフィルム形成方向で見た、実施例２２の接着剤の断面を示す図である。FIG.12は、四酸化オスミウムで染色後、クロスウェブ方向に沿った実施例２２の接着剤の断面を示す図である。実施例２３では、構造は事実状片岩状であり、アクリル系接着剤領域および熱可塑性エラストマー／粘着付与樹脂は実質的に共同連続であった。

実施例２４～２７および比較例Ｃ１１およびＣ１２

実施例２４～２７では、実施例１に記載の通りにアクリル系感圧接着剤を作成した。アクリル系接着剤のコアおよび酸化防止剤（Ciba-Geigy Corp.から入手可能なIRGANOX™ 1010 １重量部）が配合された熱可塑性エラストマーポリマー（KRATON™ D1107P ９９重量部）のシーズを有するコアーシースストランドを作成した。実施例２４～２７で使用したアクリル系接着剤、熱可塑性エラストマーおよび酸化防止剤の重量比は、それぞれ７０：３０：１、７５：２５：１、８０：２０：１および７０：３０：１であった。ストランドを水中で急冷し、乾燥させてWerner-Pfleiderer Corp.から入手可能な同時回転二軸スクリュー押出機、Model ZSK３に給送した。実施例２４～２７では、この接着剤を約２５g/m$^2$（６gr／１５５cm$^2$）の塗膜重量で、エチレン酢酸ビニル８０重量部とエチレンープロピレンージエンゴム２０重量部との配合物および参照により本願明細書に組み込まれる米国特許第5,284,889号に記載の通りに作成したアルミニウム三水和物２０重量部、デカブロモジフェニルオキシド１１重量部および三酸化アンチモン５重量部を含む難燃性システムを含み、ポリ塩化ビニルを含まないフィルム上に塗布した。実施例３０では、Nanya Plastics Corp.から入手可能な5A1Q801-1と呼ばれるポリ塩化ビニルフィルム裏材に接着剤を被膜重量３５g/m$^2$（８．４gr/１５５cm$^2$）で塗布した。比較例Ｃ１１では、ポリ塩化ビニルを含まないテープ裏材に、熱可塑性エラストマー（KRATON™ D1107P）１００重量部と酸化防止剤（IRGANOX™ 1010）１重量部との配合物を塗膜重量７５g/m$^2$（１８gr/１５５cm$^2$）で塗布した。比較例Ｃ１２では、アクリル系接着剤のみを使用して、ポリ塩化ビニルを含まない裏材に塗膜重量４７g/m$^2$（１１．４g/１５５cm$^2$）で塗布した。

絶縁テープ接着試験（Electrical Tape Adhesion Test）を使用して、２０℃および－１８℃で、鋼鉄および裏材に対する接着剤の剥離接着強さを測定し、そのデータを、式

$$\text{標準化接着強さ} = \frac{\text{接着強さ測定値} \times 0.45}{\text{被膜重量測定値 (g)}}$$

を使用して、被膜重量２９g/m$^2$（７g/１５５cm$^2$）に標準化した。上式で、被膜重量は面積１５５cm$^2$（４in×６in）当たりの接着剤重量である。結果を表７に示す。

表７

| 例<br>接着強さ<br>(N/dm) | C11 | C12 | 24 | 25 | 26 | 27 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 鋼鉄 @ 20°C | 0.7 | 12 | 17 | 26 | 23 | 20 |
| 裏材 @ 20°C | 0.4 | 5.2 | 4.7 | 7.5 | 6.5 | 22 |
| 鋼鉄 @ -18°C | 0 | 26 | 38 | 54 | 45 | - |
| 裏材 @-18°C | 0 | 13 | 31 | 41 | 37 | - |

表７のデータからわかるように、本発明の感圧接着テープ、実施例２４～２７は、２０℃、鋼鉄上でいずれかの成分のみおよび一般に２０℃、裏材上でよりすぐれていた。－１８℃では、実施例２４～２７の感圧接着絶縁テープは、比較例Ｃ１１およびＣ１２より顕著にすぐれていた。

実施例２４～２６の接着材料の塗布中に、厚さ約１～２mmの接着剤試料をダイからポリエステル剥離ライナー上に収集した。これらの試料を、RHEOMETRIC™動的アナライザー（Rheometric, Inc.から入手可能）を使用し、動的機械的分析によって検査した。FIG.14は、動的機械的特性G'(ω)およびこの測定値から得られるtan$^2\delta$を示す図であり、断続線は実施例２４を示し、点線は実施例２５を示し、実践は実施例２６を示す。式J(t)=1/{G'(ω)x(1+tan$^2\delta$}を使用してコンプライアンス値を算出した。式中、G'(ω)は（引張貯蔵

弾性率）/３に等しい剪断貯蔵弾性率であり、J(t)は接着剤の柔軟さの尺度である、剪断クリープコンプライアンスである。J(t)値が高いほど、接着剤と接着剤を接着する表面との間の接触が良好である。$cm^2$／dyneで表した結果を表８に示す。

表 8

| 実施例 | 24 | 25 | 26 |
|---|---|---|---|
| Tan δ @ -20°C | 0.79 | 0.82 | 1.13 |
| @ -10°C | 0.39 | 0.44 | 0.56 |
| @ 23°C | 0.30 | 0.33 | 0.32 |
| G'(dynes/$cm^2$) @ - | $5.0x10^6$ | $4.3x10^6$ | $6.5x10^6$ |
| 20°C | $3.0x10^6$ | $2.0x10^6$ | $2.9x10^6$ |
| @ -10°C | $7.8x10^5$ | $6.4x10^5$ | $7.5x10^5$ |
| @ 23°C | | | |
| J(t) ($cm^2$/dyne) @ - | $1.6x10^{-7}$ | $1.8x10^{-7}$ | $1.0x10^{-7}$ |
| 20°C | $3.1x10^{-7}$ | $4.6x10^{-7}$ | $3.0x10^{-7}$ |
| @ -10°C | $12.0x10^{-7}$ | $15.0x10^{-7}$ | $13.0x10^{-7}$ |
| @ 23°C | | | |

表８のデータからわかるように、実施例２４～２６の各感圧接着テープはすぐれたコンプライアンスを有し、実施例２５のテープが最も優れていた。このようなコンプライアンス、すなわち柔軟さは、本発明の接着剤は、接着剤を接着する表面に十分接触し、接着剤は一般に申し分ない剥離接着強さを有することを示す。

実施例２８および比較例Ｃ１３

実施例１５および比較例Ｃ９では、感圧接着テープを作成した。PRC Industries, Inc.から入手可能な、中間水銀ランプを備えたＵＶ Processor Model #QC120244ANIRを使用して、各テープの試料を紫外線に曝した。不活性な窒素大気中、365nm、較正線量１００mJ/$cm^2$で照射を実施した。テープの１８０°剥離接着強さおよび剪断強さを試験した。結果を、実施例１５および比較例Ｃ９の試験結果と共に表９に示す。

表 9

| 例 | 剥離接着強さ (N/dm) | 剪断強さ (分) (破壊モード) |
|---|---|---|
| C9 | 31.5 | 27 (凝集) |
| 15 | 55.3 | 37 (凝集) |
| C13 | 37.1 | 21 (接着性喪失) |
| 28 | 71.7 | 216 (接着性喪失) |

架橋を増加させるための紫外線による放射線硬化により、本発明の接着剤を用いて作成したテープの剥離接着強さは、より大幅に増大した。しかし、試料の照射による最も顕著な増大は剪断強さでみられ、照射を受けた本発明の接着剤の剪断強さは、非照射テープの５倍以上増加したが、アクリル接着剤のみで作成したテープは、照射後、剪断強さが低下した。

実施例２９～３５および比較例Ｃ１４～Ｃ１５

バッチ混合法およびバッチ塗布法を使用して、実施例１に記載のアクリル系感圧接着剤を、様々な比率でKRATON$^{TM}$ D1107Pと配合した。実施例２９～３５では、合計４５gのアクリル系感圧接着剤およびKRATON$^{TM}$ D1107P（９９部をIRGANOX$^{TM}$ 1010酸化防止剤１部と予め

配合）を、１７５℃（３４７°F）で作動する５０g Brabender™シグマブレードミキサーに入れた。KRATON™ D1107Pを最初に加え、続いてアクリル系感圧接着剤を加えた。配合物を５０～７５rpmで５分間混合した。配合したアクリル系感圧接着剤とKRATON™D1107Pの相対量は、実施例２９では４０．５gと４．５gに相当し、実施例３０では３３．７５gと１１．２５g、実施例３１では２２．５gと２２．５g、実施例３２では１８gと２７g、実施例３３では１１．２５gと３３．７５g、実施例３４では６．７５gと３８．２５g、実施例３５では２．２５gと４２．７５gに相当した。配合材料約１～５gを剥離剤塗布紙のシートと厚さ５０～７５ミクロンの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムとの間に配置することによって、各実施例の感圧接着剤塗布テープを作成した。これを、１５２mm（６in）×152mm（６in）の２枚の鋼鉄製プレートを具有する油圧段プレスの２枚のアルミニウムプレートの間に配置した。２８MPa（４０００psi）、１３８℃（２８０°F）、停滞時間０．６秒で塗布すると、７６μm（３ミル）～１０２μm（４ミル）の範囲の厚さを有する感圧接着剤塗膜を生じた。テープのガラスに対する１８０°剥離接着強さを試験した。結果を表１０に示す。

Table 10

| 例 | アクリル系感圧接着剤（重量%） | KRATON™ D1107P (Wt. %) | 180°剥離接着強さ (N/dm) |
|---|---|---|---|
| C14 | 100 | 0 | 61 |
| 29 | 90 | 10 | 71 |
| 30 | 75 | 25 | 81 |
| 31 | 50 | 50 | 81 |
| 32 | 40 | 60 | 59 |
| 33 | 25 | 75 | 49 |
| 34 | 15 | 85 | 29 |
| 35 | 5 | 95 | 26 |
| C15 | 0 | 100 | 0 |

実施例２９および実施例３０の形態は、連続したアクリル系感圧接着剤相と片岩状熱可塑性エラストマー相であった。実施例３１および実施例３２の接着剤は、アクリル系感圧接着剤と熱可塑性エラストマーとの共同連続相を有していた。実施例３３～３５は、連続した非粘着熱可塑性エラストマー相と不連続な感圧接着剤片岩状相を有していた。段プレス塗布法の軸変形により、相は塗装平面に平行して形成される。表１０からわかるように、アクリル系感圧接着剤と熱可塑性エラストマーとの比率を変えることによって、ガラスに対する１８０°剥離接着強さを調節することができる。１８０°剥離接着強さの増強（実施例２９～３１）から１８０°剥離接着強さの低下および容易な取り外し（実施例３２から３５）までの範囲の反応がわかる。

本発明の範囲および精神から逸脱しない本発明の様々な修正および変更は当業者に明らかであり、併せて、本発明は例示の目的で記述された本願明細書に限定されるものではない。

【図１】

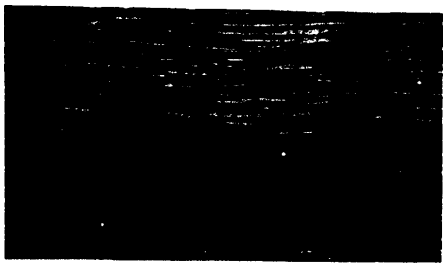

FIG. 1

【図２】

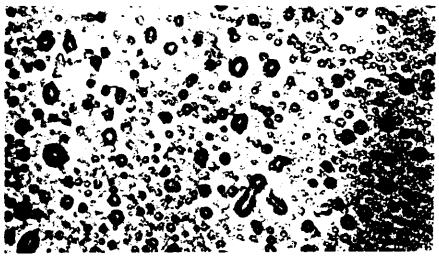

FIG. 2

【図３】



FIG. 3

【図４】

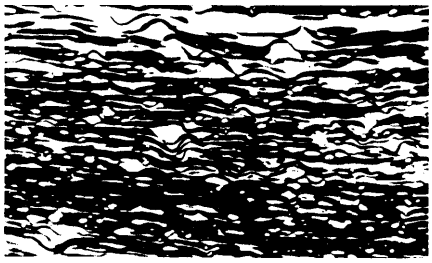

FIG. 4

【図５】



FIG. 5

【図６】



FIG. 6

【図７】

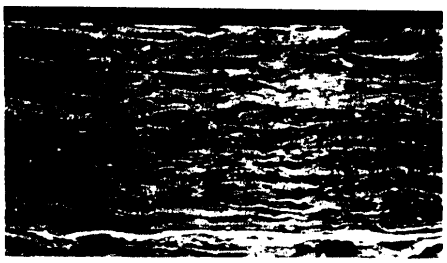

FIG. 7

【図８】



FIG. 8

【図９】

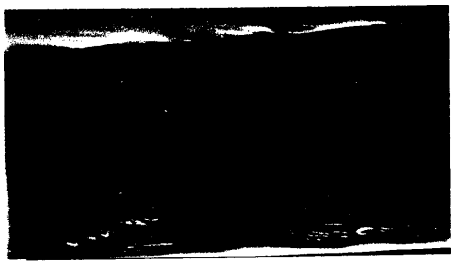

FIG. 9

【図１０】



FIG. 10

【図１１】



FIG. 11

【図１２】



FIG. 12

【図１３】

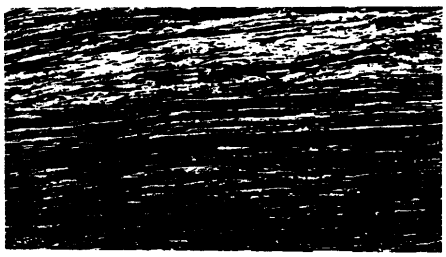

FIG. 13

【図１４】

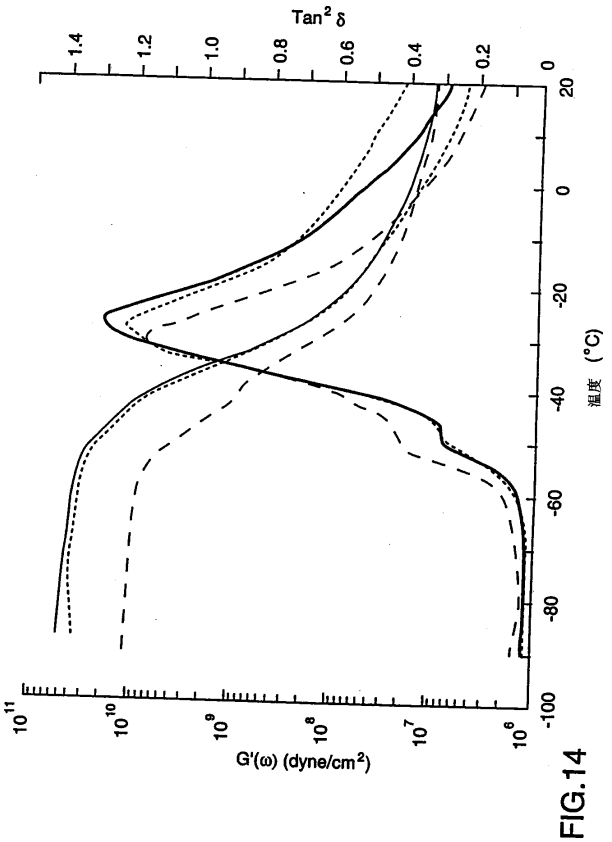


FIG. 14

フロントページの続き

(72)発明者 ハイド，パトリック 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
(72)発明者 クルーガー，デニス エル.
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
(72)発明者 ラウ，フェリックス ピー.
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
(72)発明者 ピュン，エウミ
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
(72)発明者 タッカー，パメラ 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

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平０４－１１０３７７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０４７１８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０４５５８０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２２７３８８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０２６６８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２９４３７７（ＪＰ，Ａ）
特許第４０９１９８１（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09J