

(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2018-504468

(P2018-504468A)

(43) 公表日 平成30年2月15日 (2018. 2. 15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 133/08 (2006.01)	C09J 133/08	4F100
C09J 7/20 (2018.01)	C09J 7/02	4J004
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00	4J034
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30	4J040
C08F 220/18 (2006.01)	C08F 220/18	4J100
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-529634 (P2017-529634)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成27年11月25日 (2015. 11. 25)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成29年6月2日 (2017. 6. 2)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/062587		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02016/089687		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成28年6月9日 (2016. 6. 9)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/086, 925		ム センター
(32) 優先日	平成26年12月3日 (2014. 12. 3)	(74) 代理人	100110803
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 赤澤 太朗
		(74) 代理人	100135909
			弁理士 野村 和歌子
		(74) 代理人	100133042
			弁理士 佃 誠玄
		(74) 代理人	100157185
			弁理士 吉野 亮平
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐薬品性を有するアクリル系接着剤

(57) 【要約】

本開示は、広範囲の溶剤に耐性を有することが可能な特定のアクリル系 P S A 組成物に関する。主として C₁ ~ C₄ アクリレートモノマー及び官能性アクリレートから誘導されたアクリル系 P S A は、極性溶剤及び非極性溶剤の両方を含む、広範囲にわたる溶剤への強い耐性を示す。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- (a) 約 20 重量% ~ 約 60 重量% のメチルアクリレート、
- (b) 約 40 重量% ~ 約 80 重量% の、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート又はそれらの組み合わせを含むモノマー、
- (c) 約 0.2 重量% ~ 約 5 重量% の官能性アクリレートモノマー、及び
- (d) 架橋剤

の反応生成物から誘導されるアクリル系感圧接着剤を含む、組成物。

【請求項 2】

前記官能性アクリレートモノマーが、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート又はそれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記架橋剤が、ヒドロキシ、カルボキシル、イソシアネート、エポキシ及びアジリジンから選択される官能基を含む化合物を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記アクリル系感圧接着剤が、1:1 の水及びイソプロピルアルコール混合物に浸漬した後の膨潤比試験に従う溶剤膨潤比が 1.8 以下であること、並びにオレイン酸に浸漬した後の膨潤比試験に従う溶剤膨潤比が 1.5 以下であることにより示される極性溶剤及び非極性溶剤への耐性を示す、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記アクリル系感圧接着剤が、0.7 N/mm 以上の剥離接着強さ試験に従う剥離接着強さを示す、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

基材、及び前記基材の表面の少なくとも一部分上に配置されたアクリル系感圧接着剤層を有するアクリル系感圧接着剤アセンブリを含む物品であって、前記アクリル系感圧接着剤が、

- (a) 約 20 重量% ~ 約 60 重量% のメチルアクリレート、
- (b) 約 40 重量% ~ 約 80 重量% の、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート又はそれらの組み合わせを含むモノマー、
- (c) 約 0.2 ~ 約 5 重量% の官能性アクリレートモノマー、及び
- (d) 架橋剤

30

の反応生成物である、物品。

【請求項 7】

前記官能性アクリレートモノマーが、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート又はそれらの組み合わせを含む、請求項 6 に記載の物品。

40

【請求項 8】

前記アクリル系感圧接着剤が、1:1 の水及びイソプロピルアルコール混合物に浸漬した後の膨潤比試験に従う溶剤膨潤比が 1.8 以下であること、並びにオレイン酸に浸漬した後の膨潤比試験に従う溶剤膨潤比が 1.5 以下であることにより示される極性溶剤及び非極性溶剤への耐性を示す、請求項 6 に記載の物品。

【請求項 9】

前記アクリル系感圧接着剤が、0.7 N/mm 以上の剥離接着強さ試験に従う剥離接着強さを示す、請求項 6 に記載の物品。

【請求項 10】

前記基材が、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、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)、

50

ポリ(カプロラクタム)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリラクチド、ポリウレタン、酢酸セルロース、エチルセルロース又はそれらの組み合わせを含む、請求項6に記載の物品。

【請求項11】

(a) 約20重量%～約60重量%のメチルアクリレート、(b) 約40重量%～約80重量%の、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート又はそれらの組み合わせを含むモノマー、及び(c) 約0.2重量%～約5重量%の官能性アクリレートモノマー、を重合することを含む、方法。

【請求項12】

前記官能性アクリレートモノマーが、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート又はそれらの組み合わせを含む、請求項11に記載の方法。

10

【請求項13】

前記架橋剤が、ヒドロキシ、カルボキシル、イソシアネート、エポキシ及びアジリジンから選択される官能基を含む化合物を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項14】

前記アクリル系感圧接着剤が、1:1の水及びイソプロピルアルコール混合物に浸漬した後の膨潤比試験に従う溶剤膨潤比が1.8以下であること、並びにオレイン酸に浸漬した後の膨潤比試験に従う溶剤膨潤比が1.5以下であることにより示される極性溶剤及び非極性溶剤への耐性を示す、請求項11に記載の方法。

20

【請求項15】

前記アクリル系感圧接着剤が、0.7N/mm以上の剥離接着強さ試験に従う剥離接着強さを示す、請求項11に記載の方法。

【請求項16】

重合が、溶液重合、乳化重合又はバルク重合を含む、請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

極性溶剤及び非極性溶剤の両方を含む広範囲の溶剤への耐性がある、アクリル系感圧接着剤。

30

【背景技術】

【0002】

感圧接着剤(「PSA」)は、多くの場合、PSAをその結合特性に悪影響を与え得る物質へと暴露し得る、広範囲にわたる環境で塗布される。耐溶剤性は、溶剤曝露を受ける環境において、その使用及び塗布を可能にする、PSAの1つの望ましい特性である。PSAに特定の溶剤への耐性がない場合、溶剤はポリマーへと吸収され得て、剥離接着強さ又は耐剪断性等のPSAの物理的特性に悪影響を与え得る。そして、このことにより結合強度が低下し、場合により、最悪のケースシナリオでは、剥離する。加えて、PSAの耐溶剤性は全溶剤へと一様に適用され得る訳ではない。例えば、PSAは非極性溶剤には耐性があるが極性溶剤には耐性がない場合がある。PSAの化学構造、溶剤の極性又は所与の溶剤でのポリマーの溶解度は全て、PSAの特定種類の溶剤への耐性能力に影響を与え得る。

40

【発明の概要】

【0003】

本開示は、広範囲の溶剤に耐性を有することが可能な特定のアクリル系PSA組成物に関する。現在入手可能な従来のPSAは、特定の種類又はカテゴリの溶剤には耐性を有し得る。しかしながら、相当量のC₄～C₈アクリレートモノマー(ブチルアクリレート及び/又はイソオクチルアクリレート等)から生成される従来のPSAでは、複数カテゴリの溶剤への耐性は、目下、認められていない。こうした水、極性溶剤と、オレイン酸、非

50

極性溶剤等の様々な溶剤に耐性がある P S A を提供することが望ましい。本開示のある実施形態は、主に C₁ ~ C₄ アクリレートモノマー、特にメチルアクリレート (C₁ アクリレート) から誘導されるアクリル系 P S A に関する。本開示に従って作られるアクリル系 P S A は、極性溶剤及び非極性溶剤のカテゴリにある溶剤を含む、広範囲にわたる溶剤に対して強い耐性を呈する。

【0004】

一実施形態において、(i) 約 20 重量% ~ 約 60 重量% のメチルアクリレート、(ii) 約 40 重量% ~ 約 80 重量% の、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート又はそれらの組み合わせを含むモノマー、(iii) 約 0.2 重量% ~ 約 5 重量% の官能性アクリレートモノマー、及び(iv) 架橋剤、の反応生成物から誘導されるアクリル系感圧接着剤は、所望の接着品質を維持しつつ、極性溶剤及び非極性溶剤の両方に対して従来のアクリル系 P S A を越える、予想外かつ優れた、改善された耐性を示す。

10

【0005】

特定の溶剤に対する耐性は溶剤膨潤試験を使用して測定することができる。該試験では、選択された溶剤に長期間浸漬されたときの、アクリル系 P S A が該溶剤を吸収する量を測定する。結果は、基準質量に対する、アクリル系 P S A の吸収した溶剤による増加質量の比として報告される。ある実施形態では、本開示のアクリル系感圧接着剤は、1 : 1 の水及びイソプロピルアルコール混合物に浸漬した後の膨潤比試験に従う溶剤膨潤比が 1.8 以下であること、並びにオレイン酸に浸漬した後の膨潤比試験に従う溶剤膨潤比が 1.5 以下であることにより示される極性溶剤及び非極性溶剤への耐性を示す。アクリル系 P S A は、0.7 N / mm 以上の剥離接着強さ試験に従う剥離接着強さを有する。

20

【0006】

本開示のアクリル系 P S A は、従来のモノマーの重合手法を使用して重合させてよい。ある実施形態ではフリーラジカル溶媒重合は、アクリル系 P S A を調製するのに十分に適した 1 つの方法である。本開示を通して実施するように、主に C₁ ~ C₄ アクリレートモノマーから重合されるアクリル系 P S A を、各種物品を形成するために、基材に塗布してよい。基材としては、従来の高分子基材又はウェブを挙げてもよい。

【発明を実施するための形態】

【0007】

アクリル系 P S A を含む組成物は、複数のモノマー構成成分又は有機構成成分の反応生成物から誘導される。以下の構成成分を、全重合性混合物に対する重量%として報告する。第 1 の構成成分は、約 20 重量% ~ 約 60 重量% のメチルアクリレートを含むモノマーである。第 2 の構成成分は、約 40 重量% ~ 約 80 重量% の、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート又はそれらの組み合わせを含む群から選択されるモノマー、を含む。第 3 の構成成分は約 0.2 重量% ~ 約 5 重量% の官能性アクリレートモノマーを含む。記載した構成成分の反応生成物は、一般にアクリル系 P S A と称される接着剤コポリマーである。最終的には、架橋剤が重合混合物中に含まれている。

30

【0008】

本開示の目的のため、感圧接着剤すなわち P S A をダルキスト基準として知られている手段によって同定することができる。この基準は、Handbook of PSA Technology, Donatas Satas (Ed.), 2nd Edition, p. 172, Van Nostrand Reinhold, New York, N. Y., 1989 に記載されるように、P S A を、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{ダイン}$ を超える 1 秒クリープコンプライアンスを有する接着剤として規定する。あるいは、弾性率は一次近似まではクリープコンプライアンスの逆数であるため、P S A は $1 \times 10^6 \text{ ダイン} / \text{cm}^2$ 未満のヤング率を有する接着剤として規定されてもよい。P S A を同定するための別の公知の技術は、Glossary of Terms Used in the Pressure Sensitive Tape Industry (Pressure Sensitive Tape Council, 1996) に記載されるように、それが

40

50

室温で強力かつ恒久的に粘着性であり、指又は手の圧力を超える必要のない単なる接触だけで多様な異種表面にしっかりと接着し、残留物を残すことなく平滑な表面から除去され得るというものである。好適な P S A の別の好適な規定は、好ましくは、摂氏 25 において周波数に対する弾性率のグラフにプロットしたとき、次の点によって規定される領域の範囲内の室温貯蔵弾性率を有することである。約 0.1 ラジアン / 秒 (0.017 Hz) の周波数において約 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ ダイン / cm^2 の弾性率範囲、及び約 100 ラジアン / 秒 (17 Hz) の周波数において約 $2 \times 10^6 \sim 8 \times 10^6$ ダイン / cm^2 の弾性率範囲 (例えば、「Handbook of PSA Technology (Donatas Satas, Ed.), 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, N.Y., 1989」の 173 頁、図 8 ~ 16 参照)。P S A を同定するこれらの方法のうち任意のものを、本開示に従い作製した好適な P S A を同定するために使用してよい。

10

【0009】

メチルアクリレートは、得られた P S A の、溶剤、特に非極性溶剤についての耐性を強化する、重合性混合物中のモノマー構成成分の 1 つである。ある実施形態では、メチルアクリレートモノマーは約 20 重量% ~ 約 60 % の量で含まれる。他の実施形態では、それは約 30 重量% ~ 約 50 重量% の量で含まれる。市販のメチルアクリレートの 1 つの供給元は、Dow Chemical Company, (Midland, MI) である。

【0010】

重合性混合物の追加のモノマー構成成分は $C_2 \sim C_4$ アクリレートモノマーである。追加のアクリレートモノマーは必要な P S A 特性をポリマーへ付与する。これは部分的にはモノマーの低 T_g 特性によるものであり、いくつかの実施形態では、-120 未満である。 $C_2 \sim C_4$ アクリレートモノマーとしては、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート又はそれらの組み合わせが挙げられる。記載したアクリレートモノマーは、約 40 重量% ~ 約 80 パーセントで、重合性組成物に含まれる。他の実施形態において、 $C_2 \sim C_4$ アクリレートモノマーは約 50 重量% ~ 約 70 重量% を構成する。

20

【0011】

粘着力を増加させ、且つ架橋のための反応部位をもたらし、P S A 組成物の耐溶剤性を改善するために、重合中に、官能性アクリレートをポリマー鎖中に組み込んでもよい。本開示の目的において、官能性アクリレートは、追加の官能性部位を有するエチレン性不飽和モノマーである。官能性部位は、ヒドロキシル、カルボン酸、イソシアネート、アジリジン又はエポキシ官能基を含んでいてよい。ある実施形態では、官能性モノマーはヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート又はそれらの組み合わせを含んでいてよい。当業者は、本開示の知見により、所望の耐溶剤特性と P S A の強度を釣り合わせる、特定の官能性モノマーを選択することができるであろう。ある用途においては、重合性組成物中の官能性モノマーは通常、約 0.2 重量% ~ 約 5 重量% である。

30

【0012】

モノマーは、溶媒重合、乳化重合及びバルク重合を含む従来技術によって重合させることができるが、これらに限定されない。モノマー混合物は、コモノマーを重合させるのに有効な種類と量の重合開始剤を含んでいてよい。

40

【0013】

一般に、該組成物内には、所望の最終状態にあるポリマーを塗布した際に続いて架橋させるための、架橋剤が含まれる。例えば、重合した構成成分をバックイングへとコーティングした後、架橋剤を熱的に活性化させることができる。活性化すると、架橋剤は官能性アクリレートの官能化部位と相互作用し、粘着力を向上させ、更に耐溶剤性を高める。架橋剤は一般に、ヒドロキシル、カルボン酸、イソシアネート、アジリジン又は、エポキシ官能基を含む化合物を含む。架橋剤の非限定例としては D E S M O D U R L 7 5 (B a y

50

er Material science, Pittsburgh, PA)等の芳香族ポリイソシアネート、Luperox 75 (Arkema, Cary, NC)等の過酸化ベンゾイルが挙げられる。架橋剤は、約0.1~約2.0重量%の量でアクリル系ポリマー内に含まれる。

【0014】

アクリル系PSAは自己粘着性であってよく、代替実施形態では増粘されてよい。アクリル系PSAに有用な粘着付与剤は、ロジンエステル(商標名FORAL 85にてHercules, Incから入手可能なもの等)、芳香族樹脂(商標名PICCOTEX LC-55WKにてHercules, Inc.から入手可能なもの等)、脂肪族樹脂(商標名PICCOTAC 95にてHercules, Inc.から入手可能なもの等)及び
10 テルペン樹脂(商標名PICCOLYTE A-115及びZONAREZ B-100にてArizona Chemical Co.から入手可能なもの等)である。当業者は、本開示の知見により、を有する適切な粘着性付与剤を、選択された用途向けに所望の仕上がりを得るために必要な量で、選択することができる。

【0015】

本開示に従って作製したアクリル系PSAは、テープ及び転写接着剤を形成するために用いることができる。組成物を可撓性バックング等の好適な支持体にコーティングして、アクリル系PSA物品を調製してもよい。可撓性バックングに含まれ得る材料の非限定的
20 例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、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)、ポリラクチド、酢酸セルロース及びエチルセルロース等のポリオレフィンが挙げられる。市販のバックング材料のその他の非限定的例としては、クラフト紙、スパンボンドポリオレフィン、ポリオレフィンから得られる多孔質フィルム及び多層構造体が挙げられる。

【0016】

バックングを、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス、セラミック材料等の合成又は天然材料の系により形成された織物、又は天然繊維若しくは合成繊維又はそれらの混紡のエアレイドウェブ等の不織布等の布地により作製してもよい。バックングは、更に、金属、金属
30 化ポリマーフィルム又はセラミックシートで形成されていてもよく、材料はラベル、テープ、標識、カバー、マーキング表示等の、従来からPSA組成物と共に利用されていることが知られている任意の物品の形態をとってよい。

【0017】

上述したアクリル系PSA組成物を、従来のコーティング技術を適宜特定の基材向けに変更して使用することで、基材上にコーティングする。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、スピンコーティング、
40 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等の方法によって様々な固体基材に塗布することができる。これらの様々なコーティング方法によって、組成物が様々な厚さで基材に配置されることを可能にし、これにより組成物のより広範にわたる使用を可能にする。コーティング厚は数マイクロメートル(μm)~数百 μm の範囲で変動してよい。当業者は、バックング及び所望の最終使用用途に適合する、適切なコーティング技術を選択することができる。

【0018】

アクリル系PSAのバックングは更に、剥離コーティング基材を含んでいてよい。このような基材は、典型的には、接着剤転写テープを提供する場合に用いられる。剥離コーティング基材の例は、当該技術分野において公知であり、例としてはシリコンコーティング
50 クラフト紙等が挙げられる。

【0019】

本開示のアクリル系PSAは、極性溶剤及び非極性溶剤の両方に耐性がある。潜在的に多様な用途故に、アクリル系PSAは、アルコール、皮脂及びオレイン酸等の皮膚の油、
水、炭化水素流体等を含む種々の異なる溶剤へと暴露され得る。この範囲の溶剤は極性溶
50

剤及び非極性溶剤の両方に相当する。極性溶剤及び非極性溶剤はそれらの溶解度パラメータによって特徴づけることができる。非極性又は低極性では、溶剤（例えば、皮膚の油、炭化水素）は溶解度パラメータが低く、極性又は高極性では、溶剤（例えば、水、アルコール）は溶解度パラメータが高い。あるいは、極性又は非極性溶剤をそれらの各々の誘電率により、特徴づけることを考慮してもよい。

【0020】

耐溶剤性を特徴づける1つの方法は、所与の溶剤に、ある期間、特定の温度で浸漬した後に接着剤の膨潤度を測定することである。より高い度合いの膨潤を示すアクリル系PSAは、確かにその特定の溶剤に対する耐性が低い。耐溶剤性を特徴づける1つの方法は、所与の溶剤に、ある期間、浸漬した後に、接着剤の膨潤度を測定することである。材料は、膨潤度合いが高いほど、その溶剤に対して耐性が低いと考えられる。ASTM D543-06の「Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents」はこのような試験の一例である。本開示では、膨潤を特徴づける方法は、以下、実施例中において記載された膨潤比試験を伴う。本開示のアクリル系PSAのある実施形態は極性溶剤及び非極性溶剤の両方への耐性を示す。極性溶剤及び非極性溶剤の両方への耐性は、1:1の水及びイソプロピルアルコール混合物に浸漬した後の膨潤比試験に従う溶剤膨潤比が1.8以下であること、並びにオレイン酸に浸漬した後の膨潤試験（Swelling Test）に従う溶剤膨潤比が1.5以下であることにより示される。従来のアクリル系PSAは、一般に両方の種類の溶剤に対しては、そのような強い耐性は示さない。

10

20

【0021】

アクリル系PSAの広範囲にわたる溶剤への耐性は、本開示の組成物の唯一の決定的な性質ではない。アクリル系PSAは、必然的に十分なレベルの接着性を維持する。アクリル系PSAは、少なくとも $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{ダイン}$ を超える1秒クリープコンプライアンスを有する。接着特性は剥離接着強さ試験で決定される。アクリル系PSAのいくつかの実施形態は、0.7 N/mm以上の剥離接着強さ試験に従う剥離接着強さを示す。剥離接着強さ試験は以下、実施例中に記載する。

【0022】

該アクリル系PSAのTgは、概して従来のアクリル系PSAよりも高い。例えば、その他の従来のPSAは（Tgが）-40程度の低さであり得るのに対し、本開示に従って作製したアクリル系PSAは約-20のTgを示す。

30

【0023】

本明細書にて開示したアクリル系PSAは、ヘルスケア（例えば創傷被覆材及び衣類アタッチメント等）、工業用（例えばフロアマーキングテープ及び窓シールテープ等）及び個人用安全用品（例えば防護服等）を含む用途分野に大変適している。アクリル系PSAの異なる種類の溶剤にわたる耐溶剤特性により、特に記載した用途に適したものとなる。

【実施例】

【0024】

【表 1】

表 1 材料

MA	メチルアクリレート(Dow Chemical Company, Midland, MI)
BA	ブチルアクリレート(Dow Chemical Company, Midland, MI)
AA	アクリル酸(Dow Chemical Company, Midland, MI)
HEA	2-ヒドロキシエチルアクリレート(Dow Chemical Company, Midland, MI)
ICN	DESMODUR L75は、トルエンジイソシアネートをベースにした、酢酸エチル中約75%の芳香族ポリイソシアネートで、約315当量を有する。Bayer Materialscience(Pittsburgh, PA)より、入手可能。
BPO	過酸化ベンゾイル、Luperox75(Arkema, Cary, NC)
VAZO67	反応開始剤2,2' アゾビスー(2-メチルブチロニトリル)(Du Pont, Wilmington, DE)
OA	オレイン酸
IPA	イソプロピルアルコール
IPA/W	IPA及び水の混合物、重量比で50/50
EtOAc	酢酸エチル
T-30剥離ライナー	ポリエステル剥離ライナー(Eastman Chemical Co. St. Louis, MO)
BIS	ビスアミド架橋剤、5%トルエン溶液(3M, St. Paul, MN)
PETフィルム	1.5milのPETフィルム(Mitsubishi Polyester Film, Inc, Greer, SC)

10

【0025】

実施例 1 の調製

重合：1リットルガラスボトルに、BA(50g)、MA(50g)、HEA(0.20g)、EtOAc(146g)、IPA(4.0g)及びVAZO67(0.250g)を入れた。酸素を除去するためボトルを窒素でパージし、密閉した。密閉ボトルを水浴に置き、60℃まで加熱した。次に、密閉ボトルを24時間回転させた。透明で粘稠なポリマー溶液を得た。

20

【0026】

コーティング：ポリマー溶液の一部(26.8g)をDesmodur L-75(0.21g)及びEtOAc(10g)と共にガラスジャー内で均一溶液が得られるまで混合した。次に、本溶液を、T-30ポリエステル剥離ライナー上に約50µmの厚さでコーティングし、65℃のオーブンで30分間乾燥させ、感圧接着テープを形成させた。

【0027】

膨潤比試験：乾燥接着剤ポリマーの一部(0.50~1.00g乾燥重量)を剥離ライナーから分離し、重さを量り、その後ガラスバイアル内に入れた。ガラスバイアルに入れた試料を2つ調製した。IPA(5g)及び水(5g)の溶剤をガラスバイアルの一方に加え、試料を完全に浸漬させた。2つ目のガラスバイアルには、オレイン酸(10g)の溶剤を加え、試料を完全に浸漬させた。両バイアルを密閉し、オーブン内に入れ、24時間65℃の温度に維持した。ガラスバイアルをオーブンから取り出し、室温まで放冷した。浸漬させた試料をバイアルから取り出し、ティッシュペーパーで拭いて適度に乾燥させ、重さを量った。各試料の乾燥重量をその溶剤中に浸漬した後の重量の分子におくことで、各試料の膨潤比を決定した。

30

【0028】

剥離接着強さ試験：感圧接着テープを、上記コーティングした試料を上記材料表に記載したPETフィルム上へと積層することによって調製した。測定値が12.5ミリメートル幅で30.5cm長の試料を切り取り、剥離ライナーを除去した。接着テープの露出した接着面を、5.1cm幅、12.7cm長、0.12センチメートル厚のステンレス鋼プレート(タイプ304、BA仕上げ、Chem Instruments, Incorporated(Fairfield, OH)より入手)の長さに沿って付着させて、2.0kgゴムローラーを使用し、5回通過させ、試験片を得た。テープを塗布するに先立って、ティッシュペーパー(商標名KIMWIPPE、テープ試料、第1に(the tape sample by first)Kimberly-Clark Corporation, Irving, TX)を使用してアセトンで1回、次にヘプタンで3回拭うことでプレートを洗浄した。23℃、50%RHで24時間コンディショニング後に、剥離接着強さについて、100

40

50

0 Nロードセルを装着した引張試験機 (M T S I n s i g h t、M T S S y s t e m s, C o r p o r a t i o n, E d e n P r a i r i e, M N) を使用し、30.5 cm / 分のクロスヘッド速度を使用して、角度が180°、試験片がボトムクランプ内及びトップクランプ内の末端に保持された状態で、試験用試料を評価した。2つの試験片の平均をN / ミリメートル (N / m m) で報告した。

【0029】

比較例1～2の調製

実施例1で上述したものと全く同一の方法を使用して2つの比較例を調製し、評価したが、各比較例の接着剤ポリマー組成物は異なっていた。比較例1及び2の特定組成物を、表2に全て詳述する。

10

【表2】

表2 実施例の配合物並びに実施例1～6及び比較例1～3の結果

	剥離接着強さ、 N/mm	BA	MA	AA	2HEA	BIS	BPO	ICN	膨潤比	
									OA	IPA/W
実施例1	1.42	50	50	—	0.2	—	—	1.5	1.2	1.7
実施例2	0.82	69	30	1	—	0.2	—	—	1.3	1.5
実施例3	0.96	67	30	3	—	0.2	—	—	1.3	1.5
実施例4	0.95	65	30	5	—	0.2	—	—	1.3	1.6
実施例5	1.13	50	48	2	0.2	0.4	—	1.5	1.1	1.8
実施例6	1.17	48	50	2	—	0.2	0.2	—	1.1	1.8
比較例1	1.47	28	70	2	—	0.4	—	—	1.3	2.3
比較例2	1.37	—	98	2	—	0.4	—	—	1.2	3.0
比較例3	— — —	90	—	10	—	0.4	0.4	—	>5	測定せず

20

【0030】

表2のデータは、本開示に従って調製した実施例1～5の組成物が、極性溶剤及び非極性溶剤の両方に対し所望の耐性を示すことを示している。比較例1～3は極性溶剤又は非極性溶剤膨潤試験のいずれかで、失格であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/062587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09J133/08 C08G18/62 C09J133/02 C09J133/06 C09J175/04
ADD. C08F220/14 C08F220/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 631 279 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 28 August 2013 (2013-08-28) examples 1-4 table 1 claims 6-9 paragraphs [0028], [0098] -----	1-16
X	US 2014/057102 A1 (PARK MIN SOO [KR] ET AL) 27 February 2014 (2014-02-27) examples 4,5 claims 1,7-11 paragraphs [0001], [0017], [0034] -----	1-16
X	WO 2013/133256 A1 (LINTEC CORP [JP]) 12 September 2013 (2013-09-12) example 2 -/-	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2016

Date of mailing of the international search report

05/02/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fernandez Recio, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/062587

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	<p>& EP 2 823 961 A1 (LINTEC CORP [JP]) 14 January 2015 (2015-01-14) paragraphs [0001], [0036], [0042], [0147] - [0153], [0159], [0249] example 2 table 1 -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/062587

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 2631279	A2	28-08-2013	CN	103270127 A	28-08-2013
			EP	2631279 A2	28-08-2013
			JP	5757670 B2	29-07-2015
			JP	2014501796 A	23-01-2014
			JP	2015045022 A	12-03-2015
			KR	20120041134 A	30-04-2012
			TW	201231600 A	01-08-2012
			US	2013201145 A1	08-08-2013

US 2014057102	A1	27-02-2014	CN	102648260 A	22-08-2012
			EP	2484737 A2	08-08-2012
			JP	5660641 B2	28-01-2015
			JP	2013506186 A	21-02-2013
			KR	20110034556 A	05-04-2011
			TW	201130936 A	16-09-2011
			US	2012244348 A1	27-09-2012
			US	2014057102 A1	27-02-2014

WO 2013133256	A1	12-09-2013	CN	104125884 A	29-10-2014
			EP	2823961 A1	14-01-2015
			JP	WO2013133256 A1	30-07-2015
			KR	20140138690 A	04-12-2014
			TW	201350340 A	16-12-2013
			US	2015030829 A1	29-01-2015
			WO	2013133256 A1	12-09-2013

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 G 18/62 (2006.01) C 0 8 G 18/62 0 1 6

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ジュ, ドン - ウェイ
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, 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 エリオット, ピーター ジェイ.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, 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 ケッチャム, ドナルド ビー.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, 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 マ, ジンジン
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, 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 トゥミー, マイケル エル.
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, 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

F ターム(参考) 4F100 AJ04A AK03A AK12A AK15A AK21A AK25B AK41A AK48A AK51A AL05B
 BA02 CA02B CB05B JB01 JB10
 4J004 AA10 AA13 AA14 AB01 CA04 CA05 CA06 DB02
 4J034 DB03 DC50 DP18 HA01 HA07 HC12 HC61 HC71 JA42 RA08
 4J040 DF021 DF031 DF061 GA05 HC10 JB09 KA16 LA02 LA11
 4J100 AJ02R AL03P AL03Q AL09R CA05 DA40 DA47 FA03 FA18 FA28
 JA03