

(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2018-515642

(P2018-515642A)

(43) 公表日 平成30年6月14日(2018.6.14)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 9 J 201/00	(2006.01)	C 0 9 J	201/00	4 J 0 4 0
C 0 9 J 133/06	(2006.01)	C 0 9 J	133/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2017-553224 (P2017-553224) (86) (22) 出願日 平成28年3月22日 (2016.3.22) (85) 翻訳文提出日 平成29年10月11日 (2017.10.11) (86) 国際出願番号 PCT/US2016/023566 (87) 国際公開番号 W02016/167924 (87) 国際公開日 平成28年10月20日 (2016.10.20) (31) 優先権主張番号 62/146,519 (32) 優先日 平成27年4月13日 (2015.4.13) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 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 100099759 弁理士 青木 篤 (74) 代理人 100123582 弁理士 三橋 真二 (74) 代理人 100146466 弁理士 高橋 正俊 (74) 代理人 100173107 弁理士 胡田 尚則 最終頁に続く
--	--

(54) 【発明の名称】 架橋に発光ダイオードを使用する架橋感圧性接着剤の調製方法

(57) 【要約】

架橋感圧性接着剤の調製方法であって、少なくとも1種の放射線架橋性感圧性接着剤組成物を、少なくとも1つの発光ダイオードの放射線に曝露して、放射線架橋性感圧性接着剤組成物を架橋することを含む方法が、提供される。架橋感圧性接着剤は、任意にホットメルト処理可能な感圧性接着剤である。この方法によって調製された放射線架橋感圧性接着剤が、提供される。可撓性バックング層及びこの方法により調製された放射線架橋感圧性接着剤を含む接着剤物品も、提供される。架橋感圧性接着剤は、剥離力又は粘着力を犠牲にすることなく、高い剪断を呈する傾向がある。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

架橋感圧性接着剤の調製方法であって、少なくとも 1 種の放射線架橋性感圧性接着剤組成物を、少なくとも 1 つの発光ダイオードの放射線に曝露して、前記放射線架橋性感圧性接着剤組成物を架橋し、それによって前記架橋感圧性接着剤を形成することを含む、方法。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 種の架橋性感圧性接着剤組成物が、

a)

i) 少なくとも 1 種のアルキル (メタ) アクリレートモノマー、

i i) 任意に、少なくとも 1 種の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

i i i) 任意に、少なくとも 1 種の非酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

i v) 少なくとも 1 種の開始剤、及び

v) 任意に、少なくとも 1 種の放射線感受性架橋剤を含む構成成分の重合反応生成物

と、

b) 任意に、少なくとも 1 種の非光架橋性 (コ) ポリマーと、

c) 任意に、少なくとも 1 種の放射線感受性架橋剤と、

d) 任意に、少なくとも 1 種の補助剤と、

e) 任意に、少なくとも 1 種の粘着付与剤と、を含み、

前記感圧性接着剤組成物が、少なくとも 1 種の放射線感受性架橋剤を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記架橋感圧性接着剤が、ホットメルト処理可能な感圧性接着剤を含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの発光ダイオードが、200 ~ 600 nm の範囲の波長を有する放射線を提供する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの発光ダイオードが、300 ~ 400 nm の範囲の波長を有する放射線を提供する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの発光ダイオードが、10 nm 以下の範囲の波長を有する放射線を提供する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の粘着付与剤が、総モノマー 100 重量部あたり 10 重量部を超える量、又は総モノマー 100 重量部あたり 40 重量部 ~ 70 重量部の量で存在する、請求項 2 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種の放射線感受性架橋剤が、共重合 (I I) 型光架橋剤を含む、請求項 2 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 種の放射線感受性架橋剤が、総モノマー 100 重量部あたり少なくとも 0 . 05 重量部の量で存在する、請求項 2 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種の任意の非酸官能性エチレン性不飽和モノマーが、存在し、かつ水素供与性モノマーを含む、請求項 2 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 種の補助剤が、存在し、かつ放射線架橋性添加剤、増粘剤、粒状充填剤、酸化防止剤、着色剤、芳香剤又はこれらの組み合わせを含む、請求項 2 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

前記放射線架橋性添加剤が、少なくとも 1 種のビス（ベンゾフェノン）を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

c) が、存在し、かつ架橋ポリマーを含む、請求項 2 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の方法による放射線架橋感圧性接着剤。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の放射線架橋感圧性接着剤及び可撓性バックング層を含む、接着剤物品。 10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本開示は、感圧性接着剤の架橋に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

感圧性接着テープは、家庭及び仕事場において実質的にいたるところに存在する。その最も簡単な構成において、感圧性接着テープは、接着剤及びバックングを含み、全体の構造は、使用温度において粘着性があり、適度な圧力を使用するだけで様々な基材に接着して、結合を形成する。この様式によって、感圧性接着テープは、完全自己完結型結合系を構成する。 20

【0 0 0 3】

現在、天然の生又は合成ゴム、ブロックコポリマー及び（メタ）アクリル系ポリマー組成物を含む、多種多様な感圧性接着剤（P S A）材料が入手可能である。ホットメルト P S A は、溶液コート接着剤に対する代替案であり、高温で架橋して接着特性をもたらすことができる。

【0 0 0 4】

化学放射線を使用する架橋剤としては、いくつかの異なる材料が使用されており、例えば、多官能性アクリレート、アセトフェノン、ベンゾフェノン及びトリアジンである。化学放射線処理に加えて、P S A を、溶媒及びホットメルトコーティング技術によって基材に塗布することができる。溶媒コーティング技術は広く使用されているが、ホットメルトコーティング技術は、いくつかの環境上及び経済的な利点をもたらすことができる。しかし、ポリマーの乾燥及び架橋が同時に実施される溶媒コーティング技術と異なり、ホットメルトコーティングは、コーティング及び架橋を連続的に実施することが必要である。このことは競合する考察に起因しており、ポリマーは、滑らかにホットメルトコーティングされる場合には高度に架橋されるべきではないが、ポリマーは、ポリマーが P S A の場合には、例えば高度な剪断などの特定の望ましい性能特性を達成するために架橋される必要がある。したがって、ホットメルトコーティングは、コートポリマーの架橋の前に実施される。 40

【発明の概要】**【0 0 0 5】**

本開示は、少なくとも 1 つの発光ダイオードの使用によって感圧性接着剤を架橋することに関する。

【0 0 0 6】

第 1 の態様では、架橋感圧性接着剤の調製方法が提供される。この方法は、少なくとも 1 種の放射線架橋性感圧性接着剤組成物を、少なくとも 1 つの発光ダイオードの放射線に曝露して、放射線架橋性感圧性接着剤組成物を架橋することを含む。

【0 0 0 7】

第 2 の態様では、第 1 の態様の方法による放射線架橋感圧性接着剤が提供される。 50

【0008】

第3の態様では、接着剤物品が提供される。接着剤物品は、可撓性バッキング層及び第1の態様の方法による放射線架橋感圧性接着剤を含む。

【0009】

本開示の上記の発明の概要は、それぞれの開示される態様又は本開示のあらゆる実施を記載することを意図するものではない。以下の記載は、例示的な実施形態をより具体的に例示する。本出願の全体を通していくつかの箇所において、例の列挙によって指針が示されており、これらの例を様々な組み合わせで使用することができる。それぞれの場合において、記載された列挙は、代表的な群としての役割のみを果たすものであり、排他的な列挙として解釈されるべきではない。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

感圧性接着剤(PSA)は、(1)強力かつ恒久的な粘着性、(2)指圧以下での接着性、(3)被着体又は基材における十分な保持能力及び(4)被着体からきれいに取り外すのに十分な凝集力、を含む性質を有することが知られている。PSAとして良好に機能することが見出されている材料としては、必要な粘弾性特性を呈し、粘着力、剥離接着力及び剪断保持力の所望のバランスをもたらすように設計及び配合されたポリマーが挙げられる。PSAは、室温(例えば、20℃)で通常の粘着性があることを特徴とする。PSAは、表面に対して粘性がある又は接着するというだけの組成物を包含しない。

【0011】

20

これらの接着剤の性質は一般に、Pocius in Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, 2nd Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002に示されているように、粘着力、接着力(剥離強度)及び凝集力(剪断保持力)を個別に測定するように設計されている試験手段によって、評価される。これらの測定値は、一緒になって、PSAを特徴づけるのに多くの場合に使用される特性のバランスを構成している。

【0012】

長年にわたる感圧性接着テープの使用の拡大に伴い、性能要件はますます厳しくなっている。例えば、剪断保持能力は、元々は室温で適度な荷重を支える用途が意図されていたが、現在、多くの用途において使用温度及び荷重に関して実質的に増加している。いわゆる高性能感圧性接着テープは、高温で10,000分間にわたって荷重を支えることができるものである。剪断保持能力の増加は、概ね、PSAを架橋することによって達成されるが、高いレベルの粘着力及び接着力を保持し、前述の特性のバランスを保持するためには、相当な注意を払わなければならない。

30

【0013】

粘着力及び凝集力の望ましいバランスが、全てのPSAの中核であり、多くの場合、このバランスは、アクリル酸エラストマーのガラス転移温度及び弾性率などの物理的特性を最適化することによって達成される。例えば、エラストマーのガラス転移温度(T_g)又は弾性率が高すぎる場合、粘着力に関するダルキスト(Dahlquist)の基準(室温及び1 Hzの振動周波数で 3×10^6 ダイン/cm²未満の貯蔵弾性率)は満たされず、この材料は粘着性ではなくなり、それだけではPSA材料として有用ではない。このような事例では、多くの場合、低分子量の高 T_g 樹脂ポリマー(粘着付与剤)又は低分子量の低 T_g ポリマー(可塑剤)を使用して、 T_g 及び弾性率をPSAに最適な範囲に調整する。

40

【0014】

少なくとも1種の放射線架橋性感圧性接着剤組成物を少なくとも1つの発光ダイオード(LED)の放射線に曝露することを含む、架橋感圧性接着剤の調製は、架橋PSA、特に、高装填量の粘着付与剤を含有するPSAの高温剪断性能を改善できることが発見された。放射線供給源としての発光ダイオードの使用は、より一定した曝露を提供する、局所加熱効果を低減する、PSAの厚さにわたる接着剤架橋密度勾配を減少する、局在化表面

50

架橋（そうでなければ、粘着力の望ましくない低下をもたらすもの）を最小限にする傾向を有する。加えて、放射線供給源としてのLEDの使用は、大出力を有し、かつそのスペクトルエネルギー分布が温度依存性であることが知られている広帯域UV源の使用を、低減又は排除することを可能にする。LEDは、中圧水銀球と比較して、狭い帯域内に高い出力を提供し、長いランプ寿命を有し、顕著に少ないエネルギーを使用し、非常に少ない熱を放出する。

【0015】

以下の定義された用語の用語集では、異なる定義が特許請求の範囲又は本明細書の他の箇所において提示されない限り、これらの定義が本出願の全体にわたって適用される。

【0016】

用語集

本記載及び特許請求の範囲の全体を通して特定の用語が使用されており、大部分は周知であるが、いくらか説明を必要とするものもある。本明細書に使用されるとき、以下のことが理解されるべきである。

【0017】

本明細書及び添付の実施形態において使用されるとき、単数形「a」、「an」及び「the」は、特に内容よる明確な指示がない限り、複数の対象を含む。したがって、例えば、「化合物」への参照には、2つ以上の化合物の混合物が含まれる。本明細書及び添付の実施形態において使用されるとき、用語「又は」は、特に内容による明確な指示がない限り、「及び／又は」を含む意味において概ね用いられる。

【0018】

本明細書に使用されるとき、端点による数値範囲の記述には、その範囲内に包含される全ての数値が含まれる（例えば、1～5には、1、1.5、2、2.75、3、3.8、4及び5が含まれる）。

【0019】

特に指示がない限り、本明細書及び実施形態に使用される量又は成分、特性の測定値などを表す全ての数は、全ての場合において用語「約」により修飾されていることが理解されるべきである。したがって、特に指示がない限り、前述の明細書及び添付の実施形態の列挙において記載されている数値パラメータは、本開示の教示を利用して当業者が得ようとする所望の特性に応じて変りうる。少なくとも請求項記載の実施形態の範囲への均等論の適用を限定する試みとしてではなく、各数値パラメータは、少なくとも、報告される有効桁数を踏まえて、通常の下捨五入の技術を適用することによって解釈されるべきである。

【0020】

用語「含む（comprises）」及びその変化形は、これらの用語が本記載及び特許請求の範囲において現れる場合、限定的な意味を有さない。

【0021】

言葉「好ましい」及び「好ましくは」は、特定の状況下において特定の利益をもたらす本開示の実施形態を指す。しかし、他の実施形態が同じ又は他の状況下で好ましいこともある。更に、1つ以上の好ましい実施形態の記述は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、他の実施形態を本開示の範囲から排除することを意図しない。

【0022】

用語「（コ）ポリマー」は、単一のモノマーを含有するホモポリマー及び2つ以上の異なるモノマーを含有するコポリマーの両方を含むものである。

【0023】

用語「（メタ）アクリル酸」又は「（メタ）アクリレート」は、アクリル酸及びメタクリル酸（又はアクリレート及びメタクリレート）の両方を含むものである。本明細書に使用されるとき、用語「アクリレート」は、アルコールのモノマーアクリル酸又はメタクリル酸エステルを指す。アクリレート及びメタクリレートのモノマー、オリゴマー又はポリ

10

20

30

40

50

マーは、本明細書において集合的に「アクリレート」と呼ばれる。

【0024】

用語「脂肪族基」は、飽和又は不飽和の直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。この用語は、例えば、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基を包含するのに使用される。

【0025】

用語「アルキル基」は、直鎖、分枝鎖、環状又はこれらの組み合わせである飽和炭化水素基を意味し、典型的には、1～20個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態において、アルキル基は1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個又は1～4個の炭素原子を含有する。アルキル基の例としては、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヘプチル、ドデシル、オクタデシル、アミル、2-エチルヘキシルなどが、限定されることなく挙げられる。用語「アルキレン基」は、二価アルキル基を指す。

10

【0026】

用語「脂環式基」は、脂肪族基の特性に似た特性を有する環状炭化水素基を意味する。用語「芳香族基」又は「アリール基」は、単核又は多核芳香族炭化水素基を意味する。

【0027】

当業者に明白であるように、用語「(II)型光架橋剤」は、照射されると、励起して高エネルギー状態になり、その状態で、水素原子を水素供与性分子から引き抜き、それによって水素供与性分子に、例えば、フリーラジカル付加重合及びフリーラジカル付加架橋などの更なる反応が可能であるフリーラジカルを発生させることができる、光架橋剤を意味する。表現「共重合(II)型光架橋剤」は、光架橋剤が任意の適切なポリマーマトリックスと共重合していることを反映することが意図される。

20

【0028】

用語「水素供与性モノマー」は、照射されると励起して、引き抜き可能な水素原子を引き抜くことを可能にする高エネルギー状態になる光架橋剤に、水素原子を比較的容易に供与することができるモノマーを示すことが意図される。表現「共重合水素供与性モノマー」は、水素供与性モノマーが任意の適切なポリマーマトリックスと共重合していることを反映することが意図される。

【0029】

用語「溶媒」は、別の物質を溶解して、溶液を形成する物質を指す。

【0030】

用語「総モノマー」は、重合反応生成物及び任意の追加の材料の両方を含む、感圧性接着剤組成物における全てのモノマーの組み合わせを指す。

30

【0031】

本明細書全体を通して「1つの実施形態」、「特定の実施形態」、「1つ以上の実施形態」又は「実施形態」への参照は、用語「実施形態」の前に用語「例示的」が含まれているかにかかわらず、その実施形態と共に記載される、ある特定の特徵、構造、材料又は特性が、本開示の特定の例示的实施形態の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。したがって、本明細書の全体を通して様々な箇所にある「1つ以上の実施形態において」、「いくつかの実施形態において」、「特定の実施形態において」、「1つの実施形態において」、「多くの実施形態において」又は「実施形態において」などの表現の出現は、必ずしも本開示の特定の例示的实施形態の同一の実施形態を指すとは限らない。更に、特定の特徵、構造、材料又は特性を、1つ以上の実施形態において任意の適切な方法によって組み合わせることができる。

40

【0032】

ここで、本開示の様々な例示的实施形態が記載される。本開示の例示的实施形態は、本開示の趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な修正及び変更を受けることがある。したがって、本開示の実施形態は以下に記載される例示的实施形態に限定されず、特許請求の範囲及びその任意の均等物に記載された制限によって支配されることが理解されるべきである。

【0033】

50

第1の態様では、方法が提供される。この方法は、少なくとも1種の放射線架橋性感圧性接着剤組成物を、少なくとも1つの発光ダイオードの放射線に曝露して、放射線架橋性感圧性接着剤組成物を架橋し、それによって架橋感圧性接着剤を形成することを含む、架橋感圧性接着剤の調製を含む。

【0034】

特定の実施形態において、適切な架橋性感圧性接着剤組成物は、構成成分の重合反応生成物及び任意に1つ以上の追加の材料を含む。重合反応生成物の構成成分は、典型的には、少なくとも1種のアルキル(メタ)アクリレートモノマー及び少なくとも1種の開始剤、並びに任意に少なくとも1種の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、少なくとも1種の非酸官能性エチレン性不飽和モノマー、少なくとも1種の放射線感受性架橋剤又はこれらの組み合わせを含む。1つ以上の任意の追加の材料には、典型的には、少なくとも1種の非光架橋性(コ)ポリマー、少なくとも1種の放射線感受性架橋剤、少なくとも1種の補助剤、少なくとも1種の粘着付与剤又はこれらの組み合わせが挙げられる。感圧性接着剤組成物は、少なくとも1種の放射線感受性架橋剤を含み、これは、重合反応生成物、任意の材料又はその両方において提供されうる。放射線感受性架橋剤が重合反応生成物において提供される場合、放射線感受性架橋剤は、典型的には不飽和放射線感受性光架橋性モノマーである。

【0035】

構成成分の重合反応生成物の特定の実施形態において、アルキル(メタ)アクリレートモノマーのアルキル基は、任意に1~24個の炭素原子、又は4~20個若しくは6~15個若しくは6~10個の炭素原子を含む。重合反応生成物における使用に適したアルキル(メタ)アクリレートモノマーには、例えば、制限されることなく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸イソ-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸イソ-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソ-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-プロピルヘブチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソボルニル及びこれらの組み合わせが挙げられる。特定の実施形態において、アルキル(メタ)アクリレートモノマーは、アクリル酸イソ-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。典型的には、重合反応生成物は、50~100重量部、70~100重量部、80~100重量部又は更には90~100重量部の少なくとも1種の直鎖又は分枝鎖アルキル(メタ)アクリレートモノマーを含む、モノマー混合物から調製される。

【0036】

典型的な光重合法では、モノマー混合物に、光重合開始剤(すなわち、光開始剤)の存在下で紫外(UV)線などの放射線を照射することができる。適切な例示的光開始剤は、BASF(Ludwigshafen, Germany)からIRGACURE及びDAROCURの商品名で入手可能なものであり、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(IRGACURE 184)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(IRGACURE 651)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(IRGACURE 819)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(IRGACURE 2959)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン(IRGACURE 369)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン(IRGACURE 907)、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]ESACURE ONE(Lambertti S.p.A., Gallarate, Italy)及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(DAROCUR 1173)が挙げられる。追加の適切な光開始剤には、例えば、限定されることなく、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、ベンゾインメチ

ルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテル、芳香族塩化スルホニル、光活性オキシム及びこれらの組み合わせが挙げられる。使用される場合、光開始剤は、典型的には、総モノマー 100 重量部あたり約 0.01 ~ 約 5.0 部又は 0.1 ~ 0.5 部の量で存在する。

【0037】

モノマー混合物は、熱開始剤の使用により、任意に開始される。適切な熱開始剤には、例えば、限定されることなく、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(VAZO64、E.I. du Pont de Nemours Co. から入手可能)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)(VAZO52、E.I. du Pont de Nemours Co. から入手可能)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、(1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、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)、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ペルオキシ二炭酸ジセチル、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、過酸化ジクミル、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸塩とメタ重亜硫酸ナトリウム又は重亜硫酸ナトリウムとの組み合わせ、過酸化ベンゾイル+ジメチルアミン、クメンヒドロペルオキシド+ナフテン酸コバルト、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。使用される場合、熱開始剤は、典型的には、総モノマー 100 重量部あたり約 0.01 ~ 約 5.0 部又は 0.1 ~ 0.5 部の量で存在する。

【0038】

構成成分の重合反応生成物の特定の実施形態では、任意に、1種以上の酸官能性エチレン性不飽和モノマーが含まれる。酸官能基は、カルボン酸などの酸それ自体であってもよく又は一部は、アルカリ金属カルボン酸塩などのその塩であってもよい。適切な酸官能性エチレン性不飽和モノマーには、例えば、限定されることなく、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、ベータ-カルボキシエチル(メタ)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及びこれらの組み合わせが挙げられる。その入手可能性のため、酸官能性モノマーは、概ねエチレン性不飽和カルボン酸(すなわち、(メタ)アクリル酸)から選択される。更に強い酸が望ましい場合、酸性モノマーには、エチレン性不飽和スルホン酸及びビニルホスホン酸などのエチレン性不飽和ホスホン酸を挙げることができる。

【0039】

使用される場合、酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、総モノマー 100 重量部に基づいて、最大 25 重量部、最大 20 重量部、最大 15 重量部又は最大 10 重量部の量で存在する。使用される場合、酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、総モノマー 100 重量部に基づいて、少なくとも 0.5 重量部、少なくとも 1.0 重量部、少なくとも 1.5 重量部又は少なくとも 4.0 重量部の量で存在する。特定の実施形態において、酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、総モノマー 100 重量部に基づいて、0.5 部 ~ 25 部、又は 1.0 部 ~ 15 部、又は 1.5 部 ~ 10 部の量で存在する。

【0040】

構成成分の重合反応生成物の特定の実施形態では、任意に、1種以上の非酸官能性エチレン性不飽和モノマーが含まれる。そのような極性モノマーは、典型的には、ある程度油溶性及び水溶性の両方である。適切な非酸官能性エチレン性不飽和モノマーには、例えば、限定されることなく、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、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(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレートを含むポリ(アルコキシアルキル)(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アルキルビニルエーテル(ビニルメチルエーテルを含む)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸イソボルニル、シアノエチルアクリレート、無水マレイン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、ベータ-カルボキシエチルアクリレート、ネオデカン酸、ネオノナン酸、ネオペンタン酸、2-エチルヘキサン酸又はプロピオン酸のビニルエステル、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

【0041】

いくつかの実施形態において、任意の1種以上の非酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、水素供与性モノマーを含む。例示的な共重合水素供与性モノマーとしては、典型的には窒素若しくは酸素原子に対してアルファの位置に炭素原子が配置されている又は重合の際に潜在的に保護される末端若しくは側鎖メルカプト基により担持されている、少なくとも1つの引き抜き可能な水素原子を含むモノマーが挙げられる、適切な水素供与性モノマーには、例えば、限定されることなく、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-ビニルカプロラクタム、*N*-ビニルピロリドン、*N*-イソプロピルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-[[(ブチルアミノ)カルボニル]オキシ]エチルアクリレート、*N,N*-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、*N,N*-ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジメチルアミノプロピルアクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、*N,N*-ジエチルアミノエチルアクリルアミド、*N,N*-ジエチルアミノエチルメタクリルアミド及びこれらの組み合わせが挙げられる。代替的な例示的实施形態では、本明細書に使用される水素供与性モノマーを、架橋ポリマー、好ましくはアクリレート架橋ポリマーに共重合させてもよく、これは構成成分の重合反応生成物と異なる。

20

【0042】

使用される場合、非酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、総モノマー100重量部に基いて、最大10重量部、又は最大5重量部、又は最大3重量部、又は最大2重量部の量で存在する。使用される場合、非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーは、総モノマー100重量部に基いて、少なくとも0.05重量部、又は少なくとも0.1重量部、又は少なくとも0.15重量部、又は少なくとも0.5重量部の量で存在する。別様に記述すると、非酸官能性エチレン性不飽和モノマーは、総モノマー100重量部あたり、0.05~10重量部、0.05~5重量部、0.10~3重量部又は更には0.15~2重量部の量で存在することができる。

30

【0043】

アクリルポリマー(特に、接着剤)には、他のモノマーとの多官能性エチレン性不飽和基のフリーラジカル共重合及びアクリル酸などの官能性モノマーによる共有架橋又はイオン架橋を含む、いくつかの架橋機構が存在する。適切な共有架橋剤には、ビス-アジリジン、例えば、1,1'-イソフタロイルビス(2-メチルアジリジン)が挙げられる。

40

【0044】

別の方法は、共重合性ベンゾフェノンなどのUV架橋剤又は多官能性ベンゾフェノン及びトリアジンなどの後添加型光架橋剤の使用である。典型的には様々な異なる材料が架橋剤として使用されており、例えば、多官能性アクリレート、アセトフェノン、ベンゾフェノン及びトリアジンである。特定の実施形態において、架橋性感圧性接着剤組成物の少なくとも1種の放射線感受性架橋剤は、共重合(II)型光架橋剤を含む。本明細書における使用に適した共重合(II)型光架橋剤は、本記載を踏まえて、当業者によって容易に

50

特定される。1つの例示的实施形態では、共重合(II)型光架橋剤を、構成成分の重合反応生成物の調製に使用される混合物中の他のモノマーと一緒に共重合することができる。代替的な例示的实施形態では、本明細書に使用される共重合(II)型光架橋剤を、架橋ポリマー、好ましくはアクリレート架橋ポリマーに共重合させてもよく、これは構成成分の重合反応生成物と異なる。

【0045】

特定の実施形態において、共重合(II)型光架橋剤には、米国特許第4,737,559号(Kellen et al.)に開示されているものなどのように、オルト芳香族ヒドロキシ基がないモノ及びマルチエチレン性(multi-ethylenically)不飽和芳香族ケトンモノマーが挙げられる。適切な共重合(II)型光架橋剤には、例えば、限定

10

【0046】

特定の実施形態において、構成成分の重合反応生成物は、任意に架橋ポリマーを含む。本明細書に使用される架橋ポリマーの形成に適した組成物は、本開示を踏まえて当業者によって容易に特定される。本明細書に使用される架橋ポリマーの調製に有用な例示的組成物には、例えば、限定されることなく、アクリルモノマー、ビニルエステルモノマー、アクリルアミドモノマー、アルキル(メタ)アクリルアミドモノマー、ジアルキルアクリルアミド、スチレンモノマー及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択されるモノマーを含むモノマー混合物を含むものが挙げられる。

20

【0047】

したがって、本明細書に使用される架橋ポリマーは、アクリレート、ビニルエステル、アクリルアミド、アルキルアクリルアミド、ジアルキルアクリルアミド又は特に、例えば、アルキル(メタ)アクリルアミドモノマー、ジアリール(メタ)アクリルアミドモノマー、スチレンモノマー(特に、例えばブトキシ-スチレンモノマーなどの低T_gスチレンモノマー)、ビニルエステルモノマー及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物などのモノマーを含む、スチレン(コ)ポリマーでありうる。好ましい態様において、架橋ポリマーは、アクリレート架橋ポリマーである。本明細書に使用されるアクリレート架橋ポリマーの形成に有用な組成物は、同一でありうる、又は本明細書に記載されている構成成分の重合反応生成物の形成に使用される組成物と異なってもよい。

30

【0048】

特定の実施形態において、アクリレート架橋ポリマーは、少なくとも1種の直鎖又は分枝鎖アルキル(メタ)アクリレートモノマーを含むモノマー混合物から調製され、アルキル(メタ)アクリレートモノマーの直鎖又は分枝鎖アルキル基は、好ましくは1~24個、より好ましくは4~20個、更により好ましくは6~15個、なおより好ましくは6~10個の炭素原子を含む。直鎖又は分枝鎖アルキル(メタ)アクリレートモノマーは、任意に、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸イソ-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸イソ-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソ-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-プロピルヘプチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソボルニル及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。より好ましくは、本明細書に使用されるアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、アクリル酸イソ-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル及びこれらの任意の組み合わせ又は混合物からなる群から選択される。なおより好ましくは、本明細書に使用されるアルキル(メタ)アクリレートモノマ

40

50

ーは、アクリル酸イソ - オクチルから構成される（又は、からなる）。

【0049】

特定の実施形態によると、ビニルエステル（コ）モノマー、好ましくはベルサト酸（versatic acid）（コ）モノマーのビニルエステルは、架橋ポリマーの調製に使用される（予備重合）モノマー混合物に、典型的には0～50部のコモノマーの量で存在することができ、このように、典型的にはアクリレートモノマーと（共）重合する。適切なベルサト酸（コ）モノマーのビニルエステルには、市販されているモノマーVeo va 10が挙げられ、Momentive, Columbus, OHによって市販されている。典型的なビニルエステルコモノマーは、アクリレート架橋ポリマー100重量部あたり、0.5～40重量部、1.0～30重量部、5～25重量部、10～20重量部、又は更には15～20重量部の範囲の量で使用される。

10

【0050】

架橋ポリマーは、総モノマー（構成成分の重合反応生成物における）100重量部あたり、典型的には、0.5～30重量部、0.5～20重量部、1.0～10重量部又は更には2.0～8.0重量部の量で存在する。

【0051】

特定の実施形態において、本明細書に使用される共重合（II）型光架橋剤及び/又は水素供与性モノマーを、架橋ポリマー、好ましくはアクリレート架橋ポリマーと共重合させることができる。

【0052】

少なくとも1種の放射線感受性架橋剤は、典型的には、コポリマー100重量部あたり少なくとも0.05重量部又は総モノマー100重量部あたり少なくとも0.10重量部、例えば、総モノマー（構成成分の重合反応生成物における）100重量部あたり、0.06～1重量部、0.11～1重量部、0.16～1重量部、0.18～0.70重量部、又は更には0.20～0.50重量部の量で存在する。

20

【0053】

架橋性感圧性接着剤組成物のいくつかの実施形態において、任意に、1種以上の非光架橋性（コ）ポリマーが含まれる。適切な非光架橋性（コ）ポリマーには、例えば、限定されることなく、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリビニルブチラール、ポリスチレン及びポリアクリロニトリル、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。1種以上の非光架橋性（コ）ポリマーは、総モノマー100重量部あたり、典型的には約0.1～約25重量部の量で存在する。

30

【0054】

架橋性感圧性接着剤組成物の凝集強度を増加させるため、多官能性（メタ）アクリレートを架橋性感圧性接着剤組成物に組み込むことができる。多官能性（メタ）アクリレートは、典型的には低レベルで乳化又はバルク重合に特に有用である。適切な多官能性（メタ）アクリレートには、例えば、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート及び1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートなどのテトラ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、並びにこれらの混合物が、限定されることなく挙げられる。

40

【0055】

使用される場合、多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、総モノマー100重量部に基いて、最大0.05部又は最大0.1部の量で存在する。使用される場合、多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、総モノマー100重量部に基いて、少なくとも0.001重量部又は少なくとも0.005部の量で存在する。特定の実施形態において、多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、総モノマー100重量部に基いて、0.001部～0.1部、他の実施形態において0.005部～0.05部の量で存在する。

【0056】

架橋性感圧性接着剤組成物は、米国特許第3,691,140号（Silver）、同

50

第4,166,152号(Baker et al.)、同第4,636,432号(Shibano et al.)、同第4,656,218号(Kinoshita)及び同第5,045,569号(Delgado)に開示されている懸濁重合を介して、調製することができる。

【0057】

米国特許第4,619,979号(Kotnour et al.)及び同第4,843,134号(Kotnour et al.)に記載されている連続フリーラジカル重合法、米国特許第5,637,646号(Ellys)に記載されているバッチ反応器を使用する本質的に断熱の重合法、並びに米国特許第5,804,610号(Hamer et al.)に記載されているパッケージ化されたプレ接着剤組成物(pre-adhesive composition)を重合するために記載された方法などの無溶媒重合法を利用して、架橋性感圧性接着剤組成物を調製することもできる。

10

【0058】

架橋性感圧性接着剤組成物の特定の実施形態において、任意に、1種以上の従来の補助剤が含まれる。適切な補助剤は、例えば、限定されることなく、放射線架橋性添加剤、増粘剤、粒状充填剤、酸化防止剤、着色剤、芳香剤又はこれらの組み合わせを含む。特定の実施形態において、放射線架橋性添加剤は、少なくとも1種のビス(ベンゾフェノン)を含む。

【0059】

(メタ)アクリル系接着剤の接着力を改善する、すなわち、より強力な粘着力を発揮させる努力がなされてきており、ポリマーに粘着性を付与することが一般に実施されている。架橋性感圧性接着剤組成物の特定の実施形態において、任意に、1種以上の粘着付与剤が含まれる。本開示の感圧性接着剤組成物は、好ましくは、粘着力、剥離接着力及び剪断保持力の所望のバランスを提供し、更に、粘着力に関するダルキストの基準(室温及び1 Hzの振動周波数で 3×10^6 ダイン/cm²未満の貯蔵弾性率)に適合する。粘着付与剤がバルクアクリル重合反応の際に存在する場合には、特定の悪影響が観察されることがある。粘着付与剤が連鎖移動剤又は連鎖停止剤として作用する場合、粘着付与剤の構成に応じて、粘着付与剤の添加による望ましくない効果には、光透過による妨害及び/又は最終ポリマー構成の変更が挙げられる。このような効果は、これらの粘着付与剤の存在下で重合させたアクリレートの性能及び安定性に悪影響を及ぼすことがある。連鎖停止剤は、望ましくないほど高い揮発性残留物を生じることもある。有利には、感圧性接着剤を架橋するために、少なくとも1つのLEDにより提供される1つ以上の放射線波長を選択することが可能であり、この波長は、特定の粘着付与剤が吸収する波長と実質的に重複しない。

20

30

【0060】

少なくとも1種の粘着付与剤が架橋性感圧性接着剤組成物に存在する場合、粘着付与剤には、典型的には少なくとも1種のテルペンフェノール、ロジン、ロジンエステル、水素化ロジンのエステル、合成炭化水素樹脂、ポリテルペン、芳香族改質ポリテルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、炭化水素樹脂、例えば、アルファピネン系樹脂、ベータピネン系樹脂、リモネン系樹脂、脂肪族炭化水素系樹脂、芳香族改質炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂又はこれらの組み合わせが挙げられる。特定の実施形態において、粘着付与剤は、テルペン樹脂、炭化水素樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂又はこれらの組み合わせである。適切な合成炭化水素樹脂には、例えば、限定されることなく、脂肪族C5炭化水素、芳香族C9炭化水素、前述のいずれかの部分水素化型、前述のいずれかの完全水素化型及びこれらの組み合わせが挙げられる。

40

【0061】

様々な種類の粘着付与剤には、商品名NUROZ、NUTAC(Newport Industries)、PERMALYN、STAYBELITE、FORAL(Eastman)として入手可能である、ロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステルなどのフェノール改質テルペン及びロジンエステルが挙げられる。ナ

50

フサ分解生成物によって典型的にC₅及びC₉モノマーから得られる炭化水素樹脂粘着付与剤も入手可能であり、PICCOTAC、EASTOTAC、REGALREZ、REGALITE (Eastman)、ARKON (Arakawa)、NORSOLENE、WINGTACK (Cray Valley)、NEVTAC LX (Neville Chemical Co.)、HIKOTACK、HIKOREZ (Kolon Chemical)、NOVARES (Ruetgers N.V.)、QUINTONE (Zeon)、ESCOREZ (Exxon Mobile Chemical)、NURES及びH-REZ (Newport Industries)の商品名で入手可能である。

【0062】

使用される場合、少なくとも1種の粘着付与剤は、典型的には、総モノマー100重量部あたり10重量部を超える量、又は総モノマー100重量部あたり20重量部を超える若しくは30重量部を超える若しくは40重量部を超える量、例えば、総モノマー100重量部あたり40重量部～70重量部の量で存在する。

【0063】

特定の実施形態において、架橋感圧性接着剤は、ホットメルト処理可能な感圧性接着剤を含み、他の実施形態において、架橋感圧性接着剤は溶媒を更に含む。

【0064】

ホットメルト処理可能な放射線架橋性感圧性接着剤組成物は、様々なホットメルト技術によって調製することができる。概ね、この方法は、ホットメルト混合装置を準備すること、構成成分の重合反応生成物及び1つ以上の任意の材料をホットメルト混合装置に入れて、ホットメルトブレンドを調製すること及びブレンドをホットメルト混合装置から取り出して、ホットメルト処理可能な感圧性接着剤を形成することを含む。

【0065】

様々なホットメルト混合機器を使用するいくつかのホットメルト混合技術が、ホットメルト処理可能な感圧性接着剤組成物の調製に適している。バッチ及び連続混合機器の両方を使用することができる。バッチ法の例としては、BRABENDER (例えば、C. W. Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJから市販されている、BRABENDER PREP CENTER)又はBANBURY内部混合及びロール粉碎機器 (例えば、Farrel Co.; Ansonia, CNから入手可能な機器)を使用するようなものが挙げられる。連続方法の例としては、一軸押出成形、二軸押出成形 (例えば、共回転又は二重反転押出成形機)、ディスク押出成形、往復一軸押出成形、ピンバレル一軸押出成形、遊星形押出成形及びリング押出成形が挙げられる。連続方法は、分配要素、ピン混合要素、静的混合要素、並びにMADDOCK混合要素及びSAXTON混合要素などの分散要素を利用することができる。単一のホットメルト混合装置を使用してもよく、又はホットメルト混合機器の組み合わせを使用して、ホットメルトブレンド及びホットメルト処理可能な感圧性接着剤組成物を調製してもよい。いくつかの実施形態では、1台を超えるホットメルト混合機器を使用するのが望ましいことがある。例えば、一軸押出成形機などの1つの押出成形機を使用して、熱可塑性パッケージ材料内に含有されるホットメルト処理可能なエラストマー (メタ)

【0066】

ホットメルト混合の押出物が任意に基材にコーティングされ、接着剤層を形成する。バッチ装置が使用される場合、ホットメルトブレンドを装置から取り出し、ホットメルト塗布機又は押出成形機に入れ、基材にコーティングすることができる。押出成形機がホットメルトブレンドの調製に使用される場合、ブレンドは、連続成形方法によって基材に直接押し出されて、接着剤層を形成することができる。連続成形方法では、接着剤を、フィル

10

20

30

40

50

ムダイから引き出し、続いて移動プラスチックウェブ又は他の適切な基材と接触させることができる。したがって、架橋感圧性接着剤の調製方法は、多くの場合、放射線架橋性感圧性接着剤組成物を、放射線架橋剤の前に基材にコーティングすることを更に含む。

【0067】

特定の実施形態において、本開示によるホットメルト処理可能な感圧性接着剤組成物が調製される。ホットメルト接着剤などのパッケージ化（コ）ポリマー組成物を作製する方法及び得られたパッケージ化組成物は、知られている。独国特許第36 25 358号は、熱可塑性フィルム中のホットメルト接着剤ブロックを記載している。このフィルムは、押出成形法において接着剤と溶融及び混合される。米国特許第5, 257, 491号は、熱可塑性又は熱硬化性ホットメルト接着剤をパッケージ化する方法を記載し、ここでは接着剤組成物の一部が、プラスチックパッケージ化材料に囲まれている。プラスチックパッケージ材料は、接着剤及びプラスチックパッケージ材料の溶融混合物の接着特性に実質的に有害な作用を及ぼさない。国際出願PCT/WO93/23224号は、ホットメルト接着剤組成物のパッケージ化方法を記載し、ここでは溶融ホットメルト接着剤が、プラスチックフィルムで裏打ちされた金型に注がれる。プラスチックフィルムは接着剤組成物と共に溶融され、溶融接着剤組成物にブレンドされる。

10

【0068】

反応容器又は収納容器の形成に使用されるパッケージ材料は、好ましくは、接着剤組成物と組み合わせられるとき、所望の接着剤特性に実質的に有害な作用を及ぼさない材料によって作製される。接着剤組成物及びパッケージ材料の混合物から生成されるホットメルトコート接着剤は、接着剤組成物単独から生成されるホットメルトコート接着剤と比較して、改善された接着剤特性を有することができる。

20

【0069】

本開示の1つの実施形態において、反応混合物は、パッケージ材料によって実質的に囲まれており、本開示の別の実施形態において、反応混合物は、パッケージ材料によって完全に囲まれている。この実施形態において、反応混合物はパッケージ材料で完全に囲まれていることが意図されるが、生成におけるランダムな変更は、反応混合物がパッケージ材料で完全には囲まれていない、偶発的なパッケージ化プレ接着剤を生成することがある。なお他の実施形態において、反応混合物は、一對のシート間に配置される。

30

【0070】

パッケージ材料の少なくとも1つの構成成分（より好ましくは、パッケージ材料全体）は、好ましくは、接着剤の処理温度（すなわち、接着剤組成物が流動し始める、ガラス転移温度 T_g ）において又はそれを下回って溶融する。パッケージ材料は、好ましくは、200 以下、好ましくは170 以下の融点を有する。好ましい実施形態において、融点は、90 ~ 150 の範囲である。

【0071】

パッケージ材料は、可撓性熱可塑性ポリマーフィルム、より好ましくは、独立型非積層熱可塑性ポリマーフィルムでありうる。パッケージ材料は、好ましくは、エチレンアクリル酸、エチレン酢酸ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエン又はイオノマーフィルムから選択される。本発明の好ましい実施形態において、パッケージ材料は、エチレンアクリル酸又はエチレン酢酸ビニルのフィルムである。特に適切なポリマーフィルムには、3M Company (St. Paul, MN) によって生成される熱封止可能線形低密度ポリエチレン（LLDPE）フィルムが挙げられる。

40

【0072】

本開示を实践するいくつかの実施形態において、約0.01mm~約0.25mmの厚さの範囲のフィルムが使用されうる。厚さは、好ましくは、処理の際に良好な強度を有しつつ、同時に迅速に熱封止するために十分に薄く、かつ使用されるフィルム材料の量を最小にするフィルムを得るように、約0.025mm~約0.127mmの範囲である。

【0073】

パッケージ材料の量は、材料の種類及び望ましい最終特性によって異なる。パッケージ

50

材料の量は、典型的には、反応混合物及びパッケージ材料の総重量の約 0.5% ~ 約 20% の範囲である。好ましくは、パッケージ材料は、2 重量% ~ 15 重量%、より好ましくは 3% ~ 5% である。

【0074】

適切なパッケージ材料は、接着剤の望ましい特性に悪影響を及ぼさない限り、可撓性、操作性、視感性又は他の有用なフィルム特性を増加させるように、可塑剤、安定化剤、染料、香料、充填剤、スリッパ剤、粘着防止剤、難燃剤、帯電防止剤、マイクロ波感受体、熱伝導性粒子、導電性粒子及び/又は他の材料を含有してもよい。

【0075】

パッケージ材料は、使用される重合法にとって適切であるべきである。例えば、光重合の場合、重合をもたらすために必要な波長の紫外線を十分に通すフィルム材料を使用する必要がある。

10

【0076】

本開示は、パッケージ化粘弾性接着剤組成物を作製する方法も提供し、ここではパッケージ材料が、重合後に保持される（このため、最終生成物の一部となる）、すなわち「タイプ I 組成物」である又は重合後であり、後に続く処理の前に取り除かれる、すなわち「タイプ II 組成物」である。2 つのタイプの組成物は、下記において更に別々に考察される。2 つのタイプの生成物の記載は、特にホットメルト接着剤組成物を参照して行われる。しかし、下記に記載される原則は、感圧性接着剤、一般的な接着剤、ホットメルト処理可能な封止剤、振動減衰材料及び医療用途に有用な粘弾性ゲルが挙げられる、他の種類の粘弾性組成物にも等しく適用可能である。

20

【0077】

本開示は、パッケージ化された熱可塑性又は熱硬化性ホットメルト接着剤組成物を作製する方法を提供する。タイプ I 組成物では、パッケージ材料は、ホットメルト接着剤組成物及びパッケージ材料が、パッケージ材料の少なくとも 1 つの構成成分の溶融温度を上回って加熱され、一緒に混合されて、流動可能なコーティング可能な溶融体を形成する場合に、ホットメルト接着剤組成物の望ましい接着剤特性に実質的に悪影響を及ぼさないように選択される。

【0078】

本開示は、2 つ以上のパッケージ化された熱可塑性又は熱硬化性ホットメルト接着剤のパッケージを作製する方法も提供する。この方法では、反応混合物の 2 つ以上の部分を提供し、その部分のそれぞれが、パッケージ材料に完全に囲まれている。次にこれらの部分は、上記に記載されたように（共）重合される。

30

【0079】

1 つの好ましい実施形態において、反応混合物は、パッケージ材料で完全に囲まれている。好ましくは、0.1 ~ 5, 000 g の反応混合物が、パッケージ材料によって完全に囲まれている。別の好ましい実施形態において、1 ~ 1, 000 g の反応混合物が、パッケージ材料によって完全に囲まれている。

【0080】

タイプ II 組成物において、パッケージ材料は、任意の更なる処理、例えば、溶融、コーティング又は接着剤の単なる適用が接着剤のみを伴うように、重合後に取り除かれる。タイプ I 組成物の場合に関して上記に記載された接着剤及び反応混合物は、タイプ II 組成物に等しく適しており、接着剤を調製するために使用される重合プロセス及び条件も同様である。

40

【0081】

タイプ I 組成物に関連して記載されるパッケージ材料も適している。しかし、パッケージ材料は任意の後重合処理の前に取り除かれるので、パッケージ材料の選択肢は、一緒に溶融されるときに最終生成物の接着剤特性に実質的に悪影響を及ぼさない材料に限定されない。このため、多種多様なパッケージ材料を使用することができ、接着剤からの容易な取り除きを可能にする材料が好ましい。

50

【 0 0 8 2 】

パッケージ材料から接着剤を取り除く能力を増強するために、パッケージ材料に剥離材料を提供することができる。パッケージ材料が後重合処理の前に取り除かれる用途の例としては、湿気硬化型封止剤組成物が挙げられる。これらの接着剤組成物は、好ましくは、封止剤組成物の適用を可能にするように取り去られる、封止パウチの形態で調製される。他の例としては、光学的に透明な接着剤が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

本開示の 1 つの実施形態の実践において、2 つの長さの熱可塑性フィルムは、液体形成充填封止機械上で底部全体及び側方縁部の各々が一緒に熱封止されて、開放端部のあるパウチを形成する。反応混合物は、ホースを通してポンプ注入されてパウチを充填し、次にパウチは、上部全体が熱封止されて、接着剤組成物を完全に囲む。

10

【 0 0 8 4 】

好ましくは、形成充填封止機械は、パウチを横切って上部及び底部封止部を形成するインパルスシーラーを備える。そのようなシーラーは、封止前にパウチを閉じて固定する 1 つ又は 2 組のジョーを有する。次に封止ワイヤを加熱して、封止をもたらし、封止箇所はジョーが解放される前に冷却される。封止温度は、概ねパウチを形成するために使用されるフィルムの軟化点を上回り、融点を下回る。

【 0 0 8 5 】

封止処理の際に、封止前のパウチから空気の大部分を出すことが望ましい。酸素の量が実質的に重合プロセスを妨害するほど十分でない限り、少量の空気は容認される。取り扱いを容易にするため、組成物で満たされるとすぐにパウチを封止するのが望ましいが、即時封止が全ての場合にとって必ずしも必要ではない。いくつかの場合では、反応混合物は、パッケージ材料を変化させる可能性があり、充填から約 1 分以内、より好ましくは 30 秒以内、最も好ましくは 15 秒以内にパウチを十字形封止 (cross - seal) することが望ましい。

20

【 0 0 8 6 】

反応混合物がパッケージ材料の強度を減少させる場合、反応混合物がパッケージ材料によって囲まれた後、可能な限りすぐに、組成物を重合させることが望ましい。(メタ)アクリレートモノマーとエチレンアクリル酸、エチレン酢酸ビニル又はイオノマーのフィルムとの組み合わせでは、パウチを封止してから約 24 時間以内に組成物を重合させることが望ましい。

30

【 0 0 8 7 】

あるいは、フィルムの単一長さを、長さ方向に折り畳み、一方の縁部を封止し、反応混合物で充填し、封止することができる。別の実施形態において、フィルムの単一長さは、成形カラーを通して引き延ばし、封止して管を形成し、組成物を充填し、封止することができる。別の実施形態は、市販の液体形成充填封止機械によって実施することができる。そのような機械の供給元は、Packaging Machinery Division of Eagle Corp. である。封止は、いくつかの異なる構成のうちいずれかによって実施して、フィルム長さを横断及び下降して複数のパウチを形成することができる。

40

【 0 0 8 8 】

例えば、側方縁部の封止に加えて、十字形封止が 2 つの充填パウチを形成するように、封止をフィルムの長さの中心から下降して形成することもできる。パウチを十字形封止及び/若しくは垂直封止により互いに結合したままにしておくことができる、又は個別のパウチ若しくはパウチの束に切断することができる。パウチは、それぞれ同じ又は異なる組成物を含むことができる。

【 0 0 8 9 】

次に反応混合物は、前述の方法のうちのいずれかによって、ポリマーパウチ内に接着剤組成物を形成するように重合されうる。ポリマーパウチ内の接着剤組成物を、振動の減衰に使用することができる。あるいは、接着剤組成物それ自体を、振動の減衰に使用するこ

50

とができる。

【0090】

本開示の別の実施形態において、反応混合物は、キャリアウェブにコーティングされ、シート材料で覆われ、透過性エネルギーで重合され、キャリアウェブ、シート材料又はその両方は、接着剤でホットメルトコーティングが可能である。キャリアウェブ及びシート材料の両方が、ホットメルトコーティング可能である場合、得られる複合物を、ホットメルト塗布機に直接供給することができる、又はより小さいストリップ若しくはピースに切断して、ホットメルト塗布機に供給することができる。キャリアウェブ又はシート材料のうちの1つのみが、接着剤でホットメルトコーティング可能である場合、コーティング不可能な実体は、接着剤がホットメルトコーティングされる前に取り除かれる。コーティング不可能な実体を取り除かれた後の取り扱いを容易にするため、重合接着剤は、コーティング可能な実体が、コート接着剤の主表面を実質的に囲むように、それ自体の上へ折り畳むことができる。次に、接着剤ウェブをホットメルト塗布機に供給することができる、又はホットメルトコーティングの前に、より小さいストリップ若しくはピースに切断することができる。

10

【0091】

キャリアウェブ又はシート材料のいずれかが、接着剤でコーティング可能ではない場合（例えば、下記に記載されるタイプII組成物の場合と同様に）、必要に応じて、接着剤がそれから容易に取り除かれるように処理されるべきである。そのような処理には、シリコーン剥離コーティング、ポリフルオロポリエーテルコーティング及びTeflon（商標）などのポリフルオロエチレンコーティングが挙げられる。

20

【0092】

キャリアウェブは、重合中にコート反応混合物を支持するための十分な強度を提供するべきである、又は重合中に圧盤によって支持することができる。キャリアウェブは、エンドレスコンベヤベルトでありうる、又は接着剤でロール状に巻くことができる可撓性材料であることができ、キャリアウェブは、それ自体がシート材料である。エンドレスコンベヤベルトは、シリコーンエラストマー；ポリフルオロエチレン、ポリエステル、ナイロン、ポリカーボネートなどから作製されるポリマーフィルム；ステンレス鋼などの金属；ゴム；ガラス繊維から作製されうる。有用な可撓性材料には、紙、及びポリエステル、ナイロン、ポリカーボネート、ポリオレフィン、エチレンアクリル酸、エチレン酢酸ビニル、イオノマーなどから作製されるポリマーフィルムが挙げられる。コーティング可能な可撓性材料には、ポリプロピレン、ポリエチレン及びポリブタジエンなどのポリオレフィン；エチレンアクリル酸；エチレン酢酸ビニル；及びイオノマーが挙げられる。

30

【0093】

同様に、シート材料は、前述の可撓性材料、並びに、剥離材料で任意にコーティングされうる、ガラス、ポリマー又は金属から作製される非可撓性プレートから作製することができる。反応混合物が、後に光重合される場合、キャリアウェブ、シート材料又は両方は、そのような光重合をもたらす化学線に対して十分に透明であるべきである。

【0094】

好ましくは、パッケージ材料は、パッケージ材料、及び反応混合物の重合から生成される接着剤のホットメルトコート混合物の接着剤特性に実質的に悪影響を及ぼさず、接着剤及びパッケージ材料のホットメルトコート混合物は、好ましくは、25 及び1ラジアン/秒でのねじり剪断で測定されるとき、約104～約108ダイン/cm²の貯蔵弾性率を有する。

40

【0095】

本開示の接着剤組成物は、例えば、接着剤コート材料を生成する従来のコーティング技術を使用して、様々な可撓性及び非可撓性バックング材料にコーティングすることができる。可撓性基材は、本明細書において、テープバックングとして従来利用されている任意の材料として定義される、又は任意の他の可撓性材料であってもよい。例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレー

50

ト)、その他のポリエステル(ポリエチレンナフタレートなど)、ポリカーボネート、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、酸化インジウムスズコートポリエステル及びエチルセルロースなどのプラスチックフィルムが挙げられるが、これらに限定されない。発泡体バックキングを使用してもよい。非可撓性基材の例としては、金属、金属化ポリマーフィルム、酸化インジウムスズコートガラス、PMMAプレート、ポリカーボネートプレート、ガラス又はセラミックシート材料が挙げられるが、これらに限定されない。

【0096】

接着剤コートシート材料は、ラベル、テープ、サイン、カバー、標識インデックス、ディスプレイコンポーネント、タッチパネルなどの、接着剤組成物を利用することが従来知られている任意の物品の形態をとることができる。微細複製表面(microreplicated surface)を有する可撓性バックキング材料を使用することもできる。コーティングの厚さは様々であってよいが、2~500 μm (乾燥厚さ)、例えば約25~250 μm のコーティングの厚さが考慮される。

【0097】

接着剤を、接着剤が永久バックキングに配置されている片面コート又は両面コートテープとして提供することもできる。バックキングは、プラスチック(例えば、二軸配向ポリプロピレンが挙げられるポリプロピレン、ビニル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル)、不織材(例えば、紙、布、不織スクリム)、金属箔、発泡体(例えば、ポリアクリル、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン)などから作製することができる。発泡体は、3M Co.、Voltek、Sekisui及びその他の様々な供給元から市販されている。発泡体を、発泡体の片面又は両面に接着剤を備える共押出シートとして形成することができる、又は接着剤を発泡体に積層することができる。接着剤が発泡体に積層されるとき、発泡体又は任意の他の種類のバックキングへの接着剤の接着力を改善させるため、表面を処理することが望ましい場合もある。このような処理は、典型的には接着剤及び発泡体又はバックキングの材料の性質に基づいて選択され、プライマー及び表面改質(例えば、コロナ処理、表面磨耗)を含む。追加のテープ構造体としては、米国特許第5,602,221号(Bennett et al.)に記載されるものが挙げられる。

【0098】

片面テープでは、接着剤が配置された面とは反対側のバックキング表面が、適した剥離材料により典型的にコーティングされる。剥離材料は知られており、例えば、シリコン、ポリエチレン、ポリカルバメート、ポリアクリルなどの材料が挙げられる。両面コートテープに関しては、本開示の接着剤が配置された面とは反対側のバックキング表面上に、別の接着剤層が配置される。他の接着剤層は、例えば、従来の(メタ)アクリル酸エステルPSAなど、本開示の接着剤と異なっているものでありうる、又は同一若しくは異なる配合を有する本開示と同じ接着剤でありうる。両面コートテープは、典型的には剥離ライナー上に担持される。

【0099】

接着剤組成物がテープの一部である場合、基材は、テープバックキングであってもよい。特定の方法において、テープバックキング材料は、フィルムダイから接着剤組成物と共に共押出され、次に多層構造は冷却されて、片面コーティング工程でテープが形成される。接着剤組成物が転写テープになる場合、接着剤層は、自立フィルムであってもよく、基材は、剥離ライナー又は他の剥離基材であってもよい。形成した後、接着剤層又はフィルムを、直接法(例えば、冷却ロール又は水浴)及び間接法(例えば、空気又はガス衝突)の両方を使用して急冷することにより、固化させることができる。

【0100】

上記記載の組成物を、特定の基材に適するように修正された従来のコーティング技術を使用して基材にコーティングすることができる。例えば、これらの組成物を、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、スプレ

10

20

30

40

50

ーコーティング、ナイフコーティング、ダイコーティング、溶液コーティング、エマルジョンコーティング、押出コーティング、共押出コーティング、無溶媒コーティング、水性コーティング及びこれらの任意の組み合わせなどの方法によって、様々な個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囲の使用を可能にする。

【0101】

次に得られた放射線架橋性感圧性接着剤層は、架橋をもたらすためにUV放射線などの、少なくとも1つの発光ダイオードからの適切な放射線に曝露する、架橋工程に付される。1つ以上の発光ダイオードは、200～600nm、若しくは270～500nm、若しくは300～400nm、若しくは300～500nm、若しくは320～380nmの範囲、又は365nmの波長を有する放射線を提供する。少なくとも1つの発光ダイオードは、単一波長に集中し、かつ10nm以下の波長範囲を有する、あるいは、例えば2つ以上のLEDを含む一揃いのLEDを用いる複数の波長によって、放射線を提供する。少なくとも2つのLEDは、互いに異なる波長で集中する放射線を提供する。多くの場合、8nm以下、又は6nm以下、又は更には4nmの狭さの波長範囲などの、LEDにより提供される狭帯域の波長が好ましい。特定の実施形態において、少なくとも1つの紫外線発光ダイオードが用いられる。

10

【0102】

第2の態様では、放射線架橋性感圧性接着剤が提供される。この放射線架橋性感圧性接着剤は、第1の態様に関して上記に詳細に記載された方法によって調製される。

20

【0103】

第3の態様では、接着剤物品が提供される。接着剤物品は、可撓性バッキング層及び放射線架橋性感圧性接着剤を含む。放射線架橋性感圧性接着剤は、第1の態様に関して上記に詳細に記載された方法によって調製される。

【0104】

例示的实施形態

【0105】

1. 架橋性感圧性接着剤の調製方法であって、少なくとも1種の放射線架橋性感圧性接着剤組成物を、少なくとも1つの発光ダイオードの放射線に曝露して、放射線架橋性感圧性接着剤組成物を架橋し、それによって架橋性感圧性接着剤を形成することを含む、方法。

30

【0106】

2. 少なくとも1種の架橋性感圧性接着剤組成物が、

a)

i) 少なくとも1種のアルキル(メタ)アクリレートモノマー、

ii) 任意に、少なくとも1種の酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iii) 任意に、少なくとも1種の非酸官能性エチレン性不飽和モノマー、

iv) 少なくとも1種の開始剤、及び

v) 任意に、少なくとも1種の放射線感受性架橋剤を含む構成成分の重合反応生成物と、

b) 任意に、少なくとも1種の非光架橋性(コ)ポリマーと、

40

c) 任意に、少なくとも1種の放射線感受性架橋剤と、

d) 任意に、少なくとも1種の補助剤と、

e) 任意に、少なくとも1種の粘着付与剤と、を含み、

感圧性接着剤組成物が、少なくとも1種の放射線感受性架橋剤を含む、実施形態1に記載の方法。

【0107】

3. 架橋性感圧性接着剤が、ホットメルト処理可能な感圧性接着剤を含む、実施形態1又は2に記載の方法。

【0108】

4. 架橋性感圧性接着剤が溶媒を更に含む、実施形態2に記載の方法。

50

【 0 1 0 9 】

5．放射線架橋性感圧性接着剤前駆体を、放射線架橋の前に基材にコーティングすることを更に含む、実施形態 1 ～ 4 のいずれかに 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 0 】

6．基材が、テープバックング又は剥離ライナーを含む、実施形態 5 に記載の方法。

【 0 1 1 1 】

7．少なくとも 1 つの発光ダイオードが、200 ～ 600 nm の範囲の波長を有する放射線を提供する、実施形態 1 ～ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 2 】

8．少なくとも 1 つの発光ダイオードが、250 ～ 500 nm の範囲の波長を有する放射線を提供する、実施形態 1 ～ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 3 】

9．少なくとも 1 つの発光ダイオードが、300 ～ 400 nm の範囲の波長を有する放射線を提供する、実施形態 1 ～ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 4 】

10．少なくとも 1 つの発光ダイオードが、10 nm 以下の範囲の波長を有する放射線を提供する、実施形態 1 ～ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 5 】

11．少なくとも 1 つの発光ダイオードが、互いに異なる波長で集中する放射線を提供する少なくとも 2 つの LED を含む、実施形態 1 ～ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 6 】

12．少なくとも 1 種の粘着付与剤が、存在し、かつ少なくとも 1 種のテルペンフェノール、ロジン、ロジンエステル、水素化ロジンのエステル、合成炭化水素樹脂又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 2 ～ 11 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 7 】

13．合成炭化水素樹脂が、脂肪族 C5 炭化水素、芳香族 C9 炭化水素、前述のいずれかの部分水素化型、前述のいずれかの完全水素化型及びこれらの組み合わせから選択される、実施形態 12 に記載の方法。

【 0 1 1 8 】

14．少なくとも 1 種の粘着付与剤が、コポリマー 100 重量部あたり 10 重量部を超える量、又は総モノマー 100 重量部あたり 40 重量部 ～ 70 重量部の量で存在する、実施形態 2 ～ 13 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 1 9 】

15．少なくとも 1 種の放射線感受性架橋剤が、共重合 (II) 型光架橋剤を含む、実施形態 2 ～ 14 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 2 0 】

16．共重合 (II) 型光架橋剤が、パラ - アクリロキシベンゾフェノン (ABP)、パラ - アクリロキシエトキシベンゾフェノン (AEBP)、パラ - N - (メチルアクリロキシエチル) - カルバモイルエトキシベンゾフェノン、4 - アクリロイルオキシジエトキシ - 4 - クロロベンゾフェノン、パラ - アクリロキシアセトフェノン、オルト - アクリルアミドアセトフェノン、アクリル化アントラキノン、アクリル化ベンゾフェノン誘導体及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 15 に記載の方法。

【 0 1 2 1 】

17．少なくとも 1 種の放射線感受性架橋剤が、総モノマー 100 重量部あたり少なくとも 0.05 重量部の量で存在する、実施形態 2 ～ 16 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 2 2 】

18．少なくとも 1 種の放射線感受性架橋剤が、総モノマー 100 重量部あたり少なくとも 0.10 重量部の量で存在する、実施形態 2 ～ 17 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 1 2 3 】

19．少なくとも 1 種の任意の非酸官能性エチレン性不飽和モノマーが、存在し、かつ

10

20

30

40

50

水素供与性モノマーを含む、実施形態 2 ~ 18 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0124】

20. 水素供与性モノマーが、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルピロリドン、N - イソプロピルアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、2 - [[(ブチルアミノ)カルボニル]オキシ]エチルアクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリレート、N, N - ジエチルアミノプロピルアクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノエチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリルアミド及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 19 に記載の方法。

10

【0125】

21. 少なくとも 1 種の任意の非酸官能性エチレン性不飽和モノマーが、総モノマー 100 重量部あたり少なくとも 0.05 重量部の量で存在する、実施形態 2 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0126】

22. アルキル(メタ)アクリレートモノマーのアルキル基が、好ましくは 1 ~ 24 個、より好ましくは 4 ~ 20 個、更により好ましくは 6 ~ 15 個、なおより好ましくは 6 ~ 10 個の炭素原子を含む、実施形態 2 ~ 21 のいずれか 1 つに記載の方法。

20

【0127】

23. アルキル(メタ)アクリレートモノマーが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n - ペンチル、アクリル酸イソ - ペンチル、アクリル酸 n - ヘキシル、アクリル酸イソ - ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソ - オクチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2 - プロピルヘプチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソボルニル及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 2 ~ 22 のいずれか 1 つに記載の方法。

30

【0128】

24. アルキル(メタ)アクリレートモノマーが、アクリル酸イソ - オクチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ブチル及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 2 ~ 23 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0129】

25. 少なくとも 1 種の開始剤が、存在し、かつベンジルジメチルケタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテル、芳香族塩化スルホニル、光活性オキシム、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン及びこれらの組み合わせから選択される光開始剤を含む、実施形態 2 ~ 24 のいずれか 1 つに記載の方法。

40

【0130】

26. 少なくとも 1 種の開始剤が、総モノマー 100 部あたり約 0.01 ~ 約 5.0 重量部の量で存在する光開始剤を含む、実施形態 2 ~ 25 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0131】

27. 少なくとも 1 種の開始剤が、存在し、かつ 2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル、(1, 1' - アゾビス(1 - シクロヘキサニカルボニトリル)、2, 2' - アゾビス(メチルイソブチレート)、2, 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレ

50

ロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ペルオキシ二炭酸ジセチル、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、過酸化ジクミル、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸塩とメタ重亜硫酸ナトリウム又は重亜硫酸ナトリウムとの組み合わせ、過酸化ベンゾイル+ジメチルアミン、クメンヒドロペルオキシド+ナフテン酸コバルト、並びにこれらの組み合わせからなる群から選択される熱開始剤を含む、実施形態2~24のいずれか1つに記載の方法。

【0132】

28. 少なくとも1種の開始剤が、総モノマー100部あたり約0.01~約5.0重量部の量で存在する熱開始剤を含む、実施形態2~27のいずれか1つに記載の方法。

10

【0133】

29. 少なくとも1種の非光架橋性(コ)ポリマーが、存在し、かつポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルブチラル、ポリスチレン及びポリアクリロニトリル、並びにこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態2~28のいずれか1つに記載の方法。

【0134】

30. 少なくとも1種の非光架橋性(コ)ポリマーが、総モノマー100部あたり約0.1~約25重量部の量で存在する熱開始剤を含む、実施形態2~29のいずれか1つに記載の方法。

20

【0135】

31. 酸官能性エチレン性不飽和モノマーが、存在し、かつアクリル酸、イタコン酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルイソボルニル、シアノエチルアクリレート、無水マレイン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、ベータ-カルボキシエチルアクリレート、ネオデカン酸、ネオノナン酸、ネオペンタン酸、2-エチルヘキサン酸又はプロピオン酸のビニルエステル及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態2~30のいずれか1つに記載の方法。

【0136】

32. 酸官能性エチレン性不飽和モノマーが、総モノマー100重量部あたり0.5~25重量部の量で存在する、実施形態31に記載の方法。

30

【0137】

33. 少なくとも1種の補助剤が、存在し、かつ放射線架橋性添加剤、増粘剤、粒状充填剤、酸化防止剤、着色剤、芳香剤又はこれらの組み合わせを含む、実施形態2~32のいずれか1つに記載の方法。

【0138】

34. 放射線架橋性添加剤が、少なくとも1種のビス(ベンゾフェノン)を含む、実施形態33に記載の方法。

【0139】

35. c) が、存在し、かつ架橋ポリマーを含む、実施形態2~34のいずれか1つに記載の方法。

40

【0140】

36. 少なくとも1つの発光ダイオードが、少なくとも1つの紫外線発光ダイオードを含む、実施形態1~35のいずれか1つに記載の方法。

【0141】

37. 実施形態1~36のいずれか1つに記載の方法による放射線架橋感圧性接着剤。

【0142】

38. 実施形態1~36のいずれか1つに記載の放射線架橋感圧性接着剤及び可撓性バッキング層を含む、接着剤物品。

【実施例】

【0143】

50

これらの実施例は単に例示を目的としたものであり、添付した特許請求の範囲に過度に限定することを意図しない。本開示の広い範囲を記載する数値範囲及びパラメーターは、近似値であるが、特定の実施例に記載される数値は、可能な限り正確に報告される。しかし、いずれの数値も、それらの対応する試験測定値においてに見出される標準偏差から必然的に生じる、特定の誤差を本質的に含む。少なくとも特許請求の範囲への均等論の適用を制限しようとするものとしてではなく、各数値パラメーターは、少なくとも、報告された有効数字の桁数を踏まえて、通常の下捨五入を適用することによって、解釈されるべきである。

【0144】

材料の概要

特に指示のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分における全ての部、割合、比率などは、重量による。表1は、下記の実施例に使用される材料の供給元を提供する。

【表1】

表1. 材料

名称	材料	供給元
2-EHA	アクリル酸2-エチルヘキシル	BASF, Florham Park, NJ
AA	アクリル酸	BASF, Florham Park, NJ
IOA	アクリル酸イソオクチル	3M Company, St. Paul, MN
HDDA	ヘキサンジオールジアクリレート	BASF, Ludwigshafen, Germany
DMAEMA	N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	Evonik, Essen, Germany
ABP	安息香酸アクリルオキシ	3M Company, St. Paul, MN
AEBP	パラアクリロキシエトキシベンゾフェノン	3M Company, St. Paul, MN
Irgacure 651	2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン	Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland
Foral 3085	高水素化ロジンのグリセロールエステル	Pinova, Brunswick, GA
R7100	石油化学供給原料から誘導された部分水素化不活性熱可塑性樹脂	Eastman Chemical Company, Kingsport, TN
Vazo 601	ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート	Wako Chemicals GmbH

【0145】

試験方法1. ゲル率

全ての重量は、5つの有意な数値から記録した。溶媒ゲル試験を行い、ここで0.49 cm × 0.49 cm (1.25インチ × 1.25インチ)の正方形を接着剤コートライナーからダイにより切断した。接着剤をライナーから取り除き、計量済微細メッシュ金属バスケットの中に入れ、接着剤の入ったバスケットを計量して、初期接着剤重量を得た。次に接着剤の入ったバスケットをガラスジャーに入れ、およそ100 mLのVWR Scientific (VWR, Radnor, PA)からのテトラヒドロフラン (THF) を加え、溶媒がバスケットの上縁部を超えないように注意しながら、接着剤を浸漬させた。浸漬させた72時間後、接着剤の入ったバスケットを Tongue の使用により取り出し、接着剤及びバスケットを計量済アルミニウム計量パンに移す前に、過剰な溶媒を排出させた。パンの中の接着剤の入ったバスケットをオープンにより60 で60分間加熱する前に、バスケットの中の接着剤を部分的に空気乾燥して、いくらかのTHFを除去した。オープンから取り出した後、パン及び内容物を5分以内に計量して、大気からのあらゆる水分の取り込みを最小限にして、残留接着剤重量を求めた。ゲル率は、残留接着剤重量と初期接着剤重量の比として計量した。

【0146】

試験方法2. 剥離力

180 剥離接着力の特性を、ASTM表記：D3330 / D330M - 04に従って求めた。

【0147】

この試験方法は、感圧性接着テープの剥離接着力の測定を網羅する。剥離接着力は、試験基材のステンレス鋼及びPEコーティングアルミニウムパネルにおいて測定される。ステンレス鋼パネルは、次の寸法：50mm×125mm及び1.1mmの最小厚さを有する。PEコーティングアルミニウムパネルは、50mm×150mmの寸法及び2mmの厚さを有する。

【0148】

ステンレス鋼パネルの場合、パネルは、光輝アニール仕上げを有する、規格ASTM A 666の302又は304型に適合する必要がある。PEコーティングアルミニウムパネルは、アルミニウムパネルと同様の寸法を有する13mil厚(330μm)のポリエチレンフィルムを選択することによって作製され、ポリエチレン(PE)ペレットから作製されるPEフィルムは、Eastman Chemical Co. (Kingsport, Tenn., USA)から商品名「VORIDIAN POLYETHYLENE 1550P」で入手可能であり、PEフィルムを接着フィルムによりアルミニウムパネルに固定する。選択されたPEの試験表面は、粗い表面の側である。

10

【0149】

試験の前に、全ての試料は周囲条件(23 ± 2 及び50% ± 5%の相対湿度)にコンディショニングされる。

20

【0150】

周囲条件(23 ± 2 及び50% ± 5%の相対湿度)の室温設定の気候室において、およそ300mmの長さを有する1×1インチ(2.54cm)幅の接着ストリップは、2つの片刃かみそりを接着剤の平行面に保持する試験片カッターを使用して、コンディショニング済試料から切断される。次にストリップは、清浄したステンレス鋼パネル又はPEパネルに圧力を掛けることなく置かれる。ステンレス鋼パネルの清浄は、糸くずのないティッシュを用い、最初にメチルエチルケトン(MEK)を1回通過させてパネルを拭き取り、続いてn-ヘプタン、最後にメチルエチルケトン(MEK)をもう1回通過させて拭き取ることによって実施される。溶媒の1回の通過毎のパネルの拭き取りは、常に乾燥するまで行われる。

30

【0151】

次に接着ストリップは、2kgのハンドヘルド式ゴムコーティングローラーを10 ± 0.5mm/秒で使用して、それぞれの方向に2回通過させて、基材に積層される。気候室での20分間の滞留時間の後に、180 剥離試験が、FP-2255 Peel Tester (Thwing-Albert Instrument Company 製)を使用して実施され、データが収集され、10秒間で平均される。一例あたり3回の測定を行い、平均をN/インチで記録する。

【0152】

試験方法3. 静的剪断

静的剪断の特性を、ASTM D 3564 (手順A)に従って求めた。ステンレス鋼(SS)上の剪断強度：

40

【0153】

この試験方法は、一定荷重をテープ及び基材の表面と平行方向に印加して、感圧性接着テープが接着し続ける能力を測定する。

【0154】

試験の前に、全ての試料は周囲条件(23 ± 2 及び50% ± 5%の相対湿度)にコンディショニングされる。

【0155】

剪断強度は、以下のASTM表記：D 3654 / D 3654M - 06により測定される。

50

【0156】

最初に、接着剤の1インチ(2.54cm)幅のストリップが、2つの片刃かみそりを平行面に1インチ(2.54cm)間隔で保持する試験片カッターを使用して、テープから切断される。次に接着ストリップは、50mm×125mmの寸法(及び最小厚さの1.1mm)を有する、規格ASTM A 666に従った光輝アニール仕上げの清浄なステンレス鋼パネルに設置され、ステンレス鋼パネルの1インチ×1インチ(2.54cm×2.54cm)の区域をコーティングする。次に接着ストリップの上に、ハンドヘルド式ゴムコーティング2kgハンドローラーを、およそ10mm+/-0.4mm/秒の速度で使用して、それぞれの方向に2回回転させる。次に静荷重として500gの重りを使用し、試験試料を空気循環オーブンの自動タイミング装置により70で設置した。

10

【0157】

実施例1

【0158】

2-EHA、AA及びIOAのコポリマーを、米国特許第6,294,249号(Hamer et al.)に記載されているように、ポリオレフィンパッケージ内に封止して、UV光線下でバルク重合した。熱封止ポリオレフィン層を使用して、液体形態、充填及び封止機械によって、矩形パッケージ材料を形成した。パッケージ材料に、95%のアクリル酸2-エチルヘキシル(2-EHA)、5%のアクリル酸(AA)、及び0.15% parts per hundred parts of resin(phr)のIrgacure 651のブレンドを有するプレ接着剤組成物で充填し、それに、アクリル酸イソ-オクチル(IOA)に溶解したアクリルオキシベンゾフェノン(ABP)の24.8%溶液を加えた。プレ接着剤混合物は、0.05phrのABPを含有した。次に充填されたパッケージを、27gのプレ接着剤組成物を含有する個別のパッケージを形成するために、モノマーの横断方向に上部で熱封止した。パッケージを、約16~32に維持された水浴に入れ、紫外線におよそ12.5分間曝露した。ランプを、パッケージの表面に5.0mW/cm²のUVA照射を与えるように設定した。次にパッケージ化接着剤を押し出して2mil(50.8µm)厚のコーティングを、シリコーン処理剥離ライナーに与えて、転写接着層をもたらした。

20

【0159】

実施例2

【0160】

ブレンドにおけるABPの量を増加して、最終濃度の0.10phrをもたらす以外は、実施例1の手順に従った。

【0161】

実施例3

【0162】

ブレンドにおけるABPの量を増加して、最終濃度の0.15phrをもたらす以外は、実施例1の手順に従った。

【0163】

実施例4

【0164】

この接着剤試料は、95.5%のIOA、4.5%のAA、0.0045%のヘキサジオールジアクリレート(HDDA)及び0.15%のABPを含む感圧性接着剤100部を含み、これを実施例1に準拠に従ってバルク重合し、次に4部の架橋ポリマー(90%のIOA、5%のジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)及び5%のAEBPを含む)と、55部のForal 3085粘着付与剤と共に、シリコーン処理剥離ライナー上に95g/m²のコーティング重量で共押出した。架橋ポリマーは、酢酸エチルにおける溶液重合を介して45%の固形分で生成した。エチル酢酸中のアクリレート混合物の45wt%溶液を調製した。重合をアゾ開始剤(Vazo 601)により開始させ、重合を一定の撹拌下、60で20時間実施した。次に溶媒を、ホットメルト処理

30

40

50

の前にストリップした。

【0165】

実施例 5

【0166】

この接着剤試料は、99.5%のIOA、0.5%のAA及び0.1%のABPを含む感圧性接着剤100部を含み、これを実施例1に準拠に従ってバルク重合し、次に5部の架橋ポリマー(90%のIOA、5%のジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)及び5%のAEBPを含む)と、60部のR7100粘着付与剤と共に、シリコーン処理剥離ライナー上に100g/m²のコーティング重量で共押出した、架橋ポリマーは、実施例4に記載されたように生成した。

10

【0167】

実施例 6 ~ 10

【0168】

実施例1の転写接着剤の5つの試料を、1分間当たり15フィート(1分間当たり4.6m)の一定速度で動作するコンベアベルトの2インチ(5.08cm)上方に位置する、Phoseon Technologies(Hillsboro, OR)のSTAR FIRE MAX 365 nm LEDアレイのUV放射線に、それぞれ1~5回の通過により曝露した。これらの条件下において、UVAピーク照射は、720mW/cm²であり、通過1回あたりのエネルギーは、400mJ/cm²であった。

20

【0169】

実施例 11 ~ 15

【0170】

実施例6~10の手順を、実施例2の接着剤を用いて繰り返した。

【0171】

実施例 16 ~ 20

【0172】

実施例6~10の手順を、実施例3の接着剤を用いて繰り返した。

【0173】

実施例 21 ~ 23

【0174】

実施例1の接着剤を600W/inのFusion HバルブのUVC放射線に、20、40及び80mJ/cm²でそれぞれ曝露した。

30

【0175】

実施例 24 ~ 26

【0176】

実施例2の接着剤を600W/inのFusion HバルブのUVC放射線に、20、40及び80mJ/cm²でそれぞれ曝露した。

【0177】

実施例 27 ~ 29

【0178】

実施例3の接着剤を600W/inのFusion HバルブのUVC放射線に、20、40及び80mJ/cm²でそれぞれ曝露した。

40

【0179】

実施例 30 ~ 34

【0180】

実施例6~10の手順を、実施例4の接着剤を用いて繰り返した。

【0181】

実施例 35 ~ 39

【0182】

実施例6~10の手順を、実施例5の接着剤を用いて繰り返した。

50

【0183】

実施例40～42

【0184】

実施例4の接着剤を600W/inのFusion DバルブのUVB放射線に、150、200及び250mJ/cm²でそれぞれ曝露した。

【0185】

実施例43～45

【0186】

実施例5の接着剤を600W/inのFusion DバルブのUVB放射線に、150、200及び250mJ/cm²でそれぞれ曝露した。

10

【0187】

3つの異なるレベルのABPを含有し、かつ365nmのLEDを使用した架橋された実施例6～20の架橋感圧性接着剤の性能を表2にまとめる。全ては、照射の後にゲル及び剪断特性の迅速な増加を示し、広帯域Fusion Hバルブを使用して架橋した比較物（実施例21～29）に匹敵していた。Fusion比較物を含め、実施例6を除いて全ての例は、10,000分の目標を容易に達成した。これは、恐らく、架橋感圧性接着剤が多く鎖の絡まりを有し、少ない鎖の絡まりを有する接着剤よりも少ない程度の架橋を必要とするという事実起因すると思われる。

【0188】

実施例6～10でABPレベルが増加すると、剥離力は低下する傾向がある。UVAのLEDに曝露されると、剥離力は低下する。しかし、所定のABPレベルでは、剥離力は、UVエネルギーから驚くほど独立している。

20

【0189】

実施例21～29のFusion Hバルブデータは、LEDデータとかなり異なっていると思われる。しかし、ABP濃度が増加すると、剥離力は低下し、上記のUVのLEDの例と異なり、固定したABP濃度では、剥離力は、曝露が増加すると低下することが分かる。このことは、水銀バルブの広いスペクトルの出力に起因する。長い波長は架橋形成を誘導することができるが、吸収の程度は少なく、コーティングを透過することができ、一方、短い波長は、表面近くで優先的に吸収される。その結果、架橋の程度は、接着剤表面の近くのほうが大きく、粘着力の損失をもたらす。

30

【表 2】

表 2

実施例6~29								
実施例	接着剤	ABP	供給源	通過数	mJ/cm ² 、 LED (UVA)、 Hバルブ (UVC)	ゲル%、 72時間のTHF	180° 剥離、 N/in、ss、 12" /分	70°C、1×1"、 1kg、分
対照	1	0.05	LED	0	0	1.5	13.4	5.9
6				1	400	79.9	13.1	402
7				2	800	—	—	—
8				3	1200	88.7	12.0	10000
9				4	1600	—	—	—
10				5	2000	93.3	11.9	10000
対照	2	0.10	LED	0	0	2.5	14.3	3.2
11				1	400	74.7	12.2	10000
12				2	800	—	—	—
13				3	1200	86.2	12.1	10000
14				4	1600	—	—	—
15				5	2000	87.6	12.0	10000
対照	3	0.15	LED	0	0	3.8	14.1	6
16				1	400	53.4	10.4	10000
17				2	800	—	—	—
18				3	1200	70.4	11.1	10000
19				4	1600	—	—	—
20				5	2000	72.5	11.2	10000
対照	1	0.05	Hバルブ		0	—	13.4	—
21					20	67.4	21.1	10000
22					40	72.2	18.2	10000
23					80	75.4	15.7	10000
対照	2	0.10	Hバルブ		0		14.3	—
24					20	84.4	17.7	10000
25					40	86.1	15.5	10000
26					80	84.9	13.7	10000
対照	3	0.15	Hバルブ		0	—	14.1	—
27					20	81.6	16.3	10000
28					40	89.0	13.1	10000
29					80	87.2	9.5	10000

【0190】

365nmのLEDを使用して架橋された接着剤コーティングを、3つの異なる曝露レベルでFusion Dバルブを使用して架橋した試料の比較データと共に含む、実施例30~45の性能属性を下記の表3に示す。

【表 3】

表 3

実施例30~45										
実施例	接着剤	供給源	通過数	mJ/cm ² 、 LED (UVA)、 Dバルブ (UVB)	ゲル%、 72時間の THF	90° 剥離、 N/in、 SS、 12" /分	180° 剥離、 N/in、 SS、 12" /分	25°C、 1×1"、 1kg、 分	70°C、 1×1"、 500g、 分	70°C、 1×1"、 1kg、 分
30	4	LED	1	400	36.8	—	25.7	—	10000	3394 cf ¹
31			2	800	43.2	—	25.2	—	10000	10000
32			3	1200	47.2	—	24.9	—	10000	4932 cf
33			4	1600	49.5	—	25.4	—	10000	3995 cf
34			5	2000	50.5	—	22.8	—	10000	1906 po ²
35	5	LED	1	400	37.9	—	34.7	—	10000	2669 cf/po
36			2	800	40.9	—	33.5	—	10000	574 cf
37			3	1200	45.3	—	26.4	—	10000	379 po
38			4	1600	49.3	—	24.3	—	10000	288 po
39			5	2000	該当なし	—	該当なし	—	—	—
対照	4	D バルブ		0	—	26.5		—	—	—
40				150	48.0	22.0	20.5	10000	10000	2358 cf/po
41				200	47.7	21.0	19.2	10000	10000	3046 po
42				250	47.6	22.0	19.2	—	10000	1466 cf
43	5	D バルブ		150	39.9	25.5	25.6	10000	8000 po/cf	17 po
44				200	41.9	25.0	26.1	10000	10000	40 po
45				250	40.9	27.0	26.5	10000	10000	87 po

1. cf = 凝集破壊 2. po = 破裂 (pop-off)

【0191】

2つの供給源を使用して照射した試料におけるゲルの結果は、同等である。接着剤4の傾向は、平坦であるが、接着剤5は、曝露が増加すると剥離力に明確な低下を示した。2つの例におけるABP及びAEBPのレベルは同等であるので、この差についての明確な説明はない。

【0192】

データは、剥離力が接着剤4及び5の両方において、試験した曝露範囲にわたって一定したままであることを示す。曝露の関数として剥離力が急低下した、Fusion Hバルブを使用する接着剤1～3の曝露と対照的である（例えば、実施例43と比較した実施例36の剥離力を参照すること）。この差は、およそ、架橋勾配の増加をもたらすUV範囲におけるABPの高い吸収係数と結びつく、HバルブのUV出力の増加に起因する。

【0193】

接着剤4及び5の剪断データは、粘着付与剤の存在下でLED架橋接着剤の高温剪断性能が増加したことを実証している。両方の接着剤は、500gの荷重により70で10,000分の指標を超えた。差を見るため、荷重を1kgに増加する必要があった。実施例30～34を実施例40～42と比較すると、LED剪断の傾向は、全て高く、実施例31では10,000分を超えている。Dバルブ実施例43～45と比較した実施例35～38にも同じことが当てはまる。概ね、LEDによる破損は、凝集性に関わる傾向があり、一方、Dバルブによる破損は、むしろ破裂を示す。ここでも、このことは、剪断特性が増大すると、表面の粘着力が失われることを示している。LEDを用いたとしても、破

裂が主な損傷様式となる点まで、表面架橋の程度を増加できることに留意されたい。

【 0 1 9 4 】

本明細書は、特定の例示的实施形態を詳細に記載してきたが、当業者は、前述を理解した上で、これらの実施形態の代替物、変更物及び均等物を容易に想起することができることが理解される。更に、本明細書において参照される全ての出版物及び特許は、個別の出版物又は特許が、参照により特定の及び個別に指示されて組み込まれる場合と同じ程度に、それらの全容が参照として組み込まれる。様々な例示的实施形態が記載されてきた。これら及び他の実施形態は、以下の特許請求の範囲の範囲内のものである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/023566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09J7/02 C09J4/06
ADD.

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 C08L

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	US 2014/120268 A1 (AKIYAMA JUN [JP] ET AL) 1 May 2014 (2014-05-01) example 1 paragraph [0049] -----	1,4,5, 14,15
X Y	WO 2014/142085 A1 (LINTEC CORP [JP]) 18 September 2014 (2014-09-18) abstract & EP 2 975 098 A1 (LINTEC CORP [JP]) 20 January 2016 (2016-01-20) claims 1,3,4 example 1 paragraph [0099] -----	1,4-6, 14,15 2,3,7-13
Y	WO 97/33945 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 18 September 1997 (1997-09-18) example 33 -----	2,3,7-13

☐ 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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2016

Date of mailing of the international search report

02/05/2016

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

Fischer, Brigitte

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/023566

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014120268	A1	01-05-2014	CN 103788884 A	14-05-2014
			JP 2014111715 A	19-06-2014
			KR 20140056030 A	09-05-2014
			US 2014120268 A1	01-05-2014

WO 2014142085	A1	18-09-2014	CN 105008481 A	28-10-2015
			EP 2975098 A1	20-01-2016
			KR 20150126905 A	13-11-2015
			PH 12015502076 A1	18-01-2016
			TW 201500509 A	01-01-2015
			WO 2014142085 A1	18-09-2014

WO 9733945	A1	18-09-1997	AU 6489396 A	01-10-1997
			CA 2248732 A1	18-09-1997
			CN 1222179 A	07-07-1999
			DE 69610125 D1	05-10-2000
			DE 69610125 T2	03-05-2001
			EP 0886672 A1	30-12-1998
			ES 2149489 T3	01-11-2000
			JP 4096084 B2	04-06-2008
			JP 2000506560 A	30-05-2000
			WO 9733945 A1	18-09-1997

フロントページの続き

(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

(74)代理人 100202418

弁理士 河原 肇

(72)発明者 ロビン イー・ライト

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 ペトラ シュテグマイアー

ドイツ連邦共和国, デー - 41453 ノイス, カール - シュルツ - シュトラッセ 1

Fターム(参考) 4J040 BA201 DF011 DF041 FA091 FA131 JB09 KA13