

(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2017-509505

(P2017-509505A)

(43) 公表日 平成29年4月6日(2017.4.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A	4 F 1 0 0
C 0 9 J 151/00 (2006.01)	C 0 9 J 151/00	4 J 0 0 2
C 0 9 J 133/04 (2006.01)	C 0 9 J 133/04	4 J 0 0 4
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	4 J 0 4 0
C 0 9 J 7/02 (2006.01)	C 0 9 J 7/02 Z	4 J 1 2 7
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-536204 (P2016-536204)	(71) 出願人	509120403
(86) (22) 出願日	平成26年11月19日 (2014.11.19)		テザ・ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成28年7月28日 (2016.7.28)		ドイツ連邦共和国、22848 ノルダー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/075005		シュテット、フーゴーキルヒベルクース
(87) 国際公開番号	W02015/082219		トラーセ、1
(87) 国際公開日	平成27年6月11日 (2015.6.11)	(74) 代理人	100069556
(31) 優先権主張番号	102013224774.5		弁理士 江崎 光史
(32) 優先日	平成25年12月3日 (2013.12.3)	(74) 代理人	100111486
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 鍛冶澤 實
		(74) 代理人	100139527
			弁理士 上西 克礼
		(74) 代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 多層製品

(57) 【要約】

本発明は、アクリレートベースフォームキャリア (S) の少なくとも1つの層及びこの層に適用される多相重合体組成物 (P) を含む多層製品であって、該多相重合体組成物 (P) は、

・重合性エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で少なくとも1種の (メタ) アクリレート単量体を重合させることによって得ることができ、かつ、連続アクリレート相及び不連続炭化水素相 Kw を形成する櫛型共重合体 (A) ; 及び

・該櫛形共重合体 (A) の炭化水素相 Kw に可溶であり、かつ、少なくとも1種の可塑性樹脂及び少なくとも1種の固体樹脂を含む少なくとも1種の炭化水素成分 (B) を含み、

該多相重合体組成物 (P) は、DSC法により測定される静的ガラス転移温度 Tg (Ac) を有する連続アクリレート相と、該炭化水素成分 (B) を含みかつDSC法により測定される静的ガラス転移温度 Tg (Kw1) を有する不連続炭化水素相 Kw1 とを有し、ここで、Tg (Kw1) は Tg (Ac) よりも35～60ケルビン、好ましくは40～60ケルビン、より好ましくは45～60ケルビン高い多層製品に関する。さらに、本発明は、該多層製品の製造方法、該多層製品を備える接着テープ及び該多層製品の物品の接着のための使用に関するものでもある。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

・アクリレートベースフォームキャリア（S）の少なくとも 1 つの層；及び
 ・この層に適用される多相重合体組成物（P）
 を備える多層製品であって、
 該多相重合体組成物（P）は、
 ・重合性エチレン・ブチレンマクロマー、エチレン・プロピレンマクロマー、エチレン・ブチレン・プロピレンマクロマー及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも 1 種のマクロマーの存在下で少なくとも 1 種の（メタ）アクリレート単量体を重合させることによって得ることができ、かつ、連続アクリレート相及び不連続炭化水素相 Kw を形成する櫛型共重合体（A）；及び
 ・該櫛形共重合体（A）の炭化水素相 Kw に可溶であり、かつ、少なくとも 1 種の可塑剤樹脂及び少なくとも 1 種の固体樹脂を含む少なくとも 1 種の炭化水素成分（B）
 を含み、

該多相重合体組成物（P）は、DSC 法により測定される静的ガラス転移温度 T_g （Ac）を有する連続アクリレート相と、該炭化水素成分（B）を含みかつ DSC 法により測定される静的ガラス転移温度 T_g （Kw1）を有する不連続炭化水素相 Kw1 とを有し、ここで、 T_g （Kw1）は T_g （Ac）よりも 35～60 ケルビン高い多層製品。

【請求項 2】

前記アクリレートベースフォームキャリア（S）が粘弾性フォームキャリアである、請求項 1 に記載の多層製品。

【請求項 3】

前記フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートが 1 種以上のアクリレート及びアクリル酸アルキルのフリーラジカル重合又は制御ラジカル重合により得ることのできるポリアクリレートである、請求項 1 又は 2 に記載の多層製品。

【請求項 4】

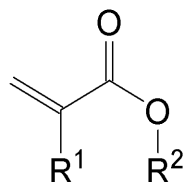
前記フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートが架橋ポリアクリレート、好ましくは熱架橋ポリアクリレートである、請求項 1～3 のいずれかに記載の多層製品。

【請求項 5】

前記フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートが次の群（a1）～（a3）の単量体からなる単量体の重合により得ることができるポリアクリレートである、請求項 1～4 のいずれかに記載の多層製品：

（a1）次の構造式（I）に係るアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステル及び／又は遊離酸 70～100 質量％：

【化 1】



（ R^1 は、H 又は CH_3 であり、 R^2 は H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ アルキル基を表す）；

（a2）群（a1）の単量体と共重合可能でかつ少なくとも 1 個の官能基を有するオレフィン系不飽和単量体 0～30 質量％；

（a3）任意に、群（a1）の単量体と共重合可能でかつカップリング試薬により共有結合架橋をもたらす少なくとも一つの官能基を有する、好ましくは 0～5 質量％の割合の追加のアクリレート及び／又はメタクリレート及び／又はオレフィン系不飽和単量体。

【請求項 6】

前記群（a1）の単量体がアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 n-ペンチル、アクリル酸 n-ヘキシル、メタ

10

20

30

40

50

クリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸 *n*-ヘプチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 *n*-ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル及びそれらの分岐異性体、例えばアクリル酸 2-エチルヘキシル並びにそれらの混合物から選択され；及び／又は

前記群 (a 2) の単量体が無水マレイン酸、無水イタコン酸、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸 *t*-ブチルフェニル、メタクリル酸 *t*-ブチルフェニル、アクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸 2-ブトキシエチル、アクリル酸 2-ブトキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル及び
10

前記群 (a 3) の単量体アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸 4-ヒドロキシブチル、アリルアルコール、イタコン酸、アクリルアミド及びメタクリル酸シアノエチル、アクリル酸シアノエチル、メタクリル酸 6-ヒドロキシヘキシル、*N*-*t*-ブチルアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-(ブトキシメチル)メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-(エトキシメチル)アクリルアミド、*N*-イソプロピルアクリルアミド、ビニル酢酸、 β -アクリロイルオキシプロピオン酸、トリクロロアクリル酸、フマル酸、クロトン酸、アコニット酸、ジメチルアクリル酸及び 4-ビニル安息香酸並びにそれらの混合物
20

【請求項 7】

前記多層製品が接着テープであり及び／又は前記フォームキャリア (S) の層がマイクロバルーンを使用することによって発泡された、請求項 1～6 のいずれかに記載の多層製品。

【請求項 8】

前記重合体組成物 (P) 内における不連続炭化水素相の静的ガラス転移温度 T_g (Kw 1) が $-5 \sim +15^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは $0 \sim +10^\circ\text{C}$ の範囲であり；及び／又は該重合体組成物 (P) 内における連続アクリレート相の静的ガラス転移温度 T_g (Ac) が -10°C 未満、より好ましくは $-60 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲内、さらに好ましくは $-50 \sim -30^\circ\text{C}$ の範囲内である、請求項 1～7 のいずれかに記載の多層製品。
30

【請求項 9】

前記櫛形共重合体 (A) の割合が、前記重合体組成物 (P) 内における該櫛形共重合体 (A) 及び前記少なくとも 1 種の炭化水素成分 (B) の総質量に基づいて、 $30 \sim 64$ 質量%、好ましくは $45 \sim 60$ 質量%を構成し；及び／又は該櫛形共重合体 (A) 中におけるマクロマー単位が、該櫛形共重合体 (A) の総質量に基づいて $5 \sim 25$ 質量%、好ましくは $10 \sim 15$ 質量%を構成する、請求項 1～8 のいずれかに記載の多層製品。

【請求項 10】

前記櫛形共重合体 (A) を製造するために使用できる前記少なくとも 1 種の (メタ) アクリレート単量体アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル及びアクリル酸 4-ヒドロキシブチルよりなる群から選択される少なくとも 1 種の単量体、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソオクチル及びアクリル酸デシルよりなる群から選択される少なくとも 1 種の単量体を含む、請求項 1～9 のいずれかに記載の多層製品。
40

【請求項 11】

前記櫛形共重合体 (A) を製造するために使用できる少なくとも 1 種の (メタ) アクリレ
50

ート単量体の重合が少なくとも１種の追加の共重合性単量体の存在下で実施され、この追加の共重合性単量体がイタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムよりなる群から選択される、請求項１～１０のいずれかに記載の多層製品。

【請求項１２】

前記炭化水素成分（Ｂ）の可塑剤樹脂及び固体樹脂がGPC法により測定される 1000 g/mol 以下の数平均分子量 M_n を有する、請求項１～１１のいずれかに記載の多層製品。

【請求項１３】

前記重合体組成物（Ｐ）は、GPC法により測定される数平均分子量 M_n が 1000 g/mol を超える追加の炭化水素化合物（Ｃ）を含み、該重合体組成物は、好ましくは、連続アクリレート相のガラス転移温度 T_g （Ac）と不連続炭化水素相のガラス転位温度 T_g （Kw1）との間にある静的ガラス転移温度 T_g （C）を有する、請求項１２に記載の多層製品。

【請求項１４】

前記重合体組成物（Ｐ）が感圧接着剤であり；及び／又は前記フォームキャリア（Ｓ）の層に適用された前記多相重合体組成物（Ｐ）が $40\sim100\text{ g/m}^2$ の単位面積当たりの重量を有する層の形態で適用されている、請求項１～１３のいずれかに記載の多層製品。

【請求項１５】

次の工程：

（i）上面及び下面を有するアクリレートベースフォームキャリア（Ｓ）の層を設け；及び

（ii）該フォームキャリア（Ｓ）の該上面及び／又は該下面に多相重合体組成物（Ｐ）を適用すること

を含み、該多相重合体組成物（Ｐ）は、

・重合性エチレン・ブチレンマクロマー、エチレン・プロピレンマクロマー、エチレン・ブチレン・プロピレンマクロマー及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも１種のマクロマーの存在下で少なくとも１種の（メタ）アクリレート単量体を重合させることによって得ることができ、かつ、連続アクリレート相及び不連続炭化水素相Kwを形成する櫛形共重合体（Ａ）；及び

・該櫛形共重合体（Ａ）の炭化水素相Kwに可溶であり、かつ、可塑剤樹脂及び固体樹脂を含む少なくとも１種の炭化水素成分（Ｂ）

を含み、該多相重合体組成物（Ｐ）は、DSC法により測定される静的ガラス転移温度 T_g （Ac）を有する連続アクリレート相と、該炭化水素成分（Ｂ）を含みかつDSC法により測定される静的ガラス転移温度 T_g （Kw1）を有する不連続炭化水素相Kw1とを有し、ここで、 T_g （Kw1）は T_g （Ac）よりも $35\sim60$ ケルビン高い、請求項１～１４のいずれかに記載の多層製品を製造するための方法。

【請求項１６】

請求項１～１４のいずれかに記載の多層製品を備える接着テープ。

【請求項１７】

請求項１～１４のいずれかに記載の多層製品の、物品の接着のための使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明の技術分野

本発明は、アクリレートベースフォームキャリア（Ｓ）の少なくとも１つの層及びこの層に適用された多相重合体組成物（Ｐ）を含む多層製品に関する。多相重合体組成物は、連続アクリレート相と不連続炭化水素相とを形成する櫛形共重合体（Ａ）及び該櫛形共重合体（Ａ）の炭化水素相に可溶である少なくとも１種の炭化水素成分（Ｂ）を含む。本発

10

20

30

40

50

明は、本発明の多層製品を含む接着テープ、また、多層製品の、物品の接着のための使用、特に非極性表面を有する物品の接着結合のための使用に関するものでもある。同様に、多層製品を製造する方法も記載される。

【背景技術】

【0002】

一般的な従来技術

アクリレートをベースとする感圧接着剤製品は従来技術から知られている。それらの耐薬品性は、アクリレートベース接着剤を産業用途での結合のために特に好適なものにする。しかし、既知の組成物の欠点は、それらを低いエネルギーの表面（「低表面エネルギー」材料、LSE材料ともいう）を有する基材に使用することが困難なことである。この困難性は、一方では、ポリプロピレンなどの非極性基材やLSEワニスが被覆されたスチール上での既知の感圧接着剤（PSA）の結合強度に現れ、また他方では最大結合強度が達成される速度に現れる。非極性表面上での既知のアクリレートベースPSAの低い結合強度の主な原因は、既知の重合体組成物とLSE材料との表面エネルギーの差のみならず、共有結合又は強い非共有結合のためのLSE表面内での好適な結合点が存在しないことであると考えられる。

【0003】

したがって、既知のアクリレートベース重合体組成物とLSE表面との付着は、本質的に、比較的弱いファンデルワールス力をベースとする。

【0004】

LSE表面とポリアクリレートをベースとする重合体組成物との間に高い結合強度を生じさせるアプローチの一つは、粘着付与樹脂を使用することにある。別のアプローチは、LSEの基材の表面エネルギーを高めるために、プライマー、すなわち、接着促進剤を使用する。プライマーの使用は、基本的にコストがかかり、また不便であるが、粘着付与樹脂の使用は、重合体組成物の凝集力の低下を招き、その後荷重下で結合の破壊をもたらす場合がある。このような凝集力の消失は、当該重合体組成物を例えば振動などの特定の力にさらされる物品を接着させるために使用する場合には特に重要である。対応する振動は、自動車分野、特に車体の領域内又はエンジン室内の部品で観察される。

【0005】

接着テープの一時的又は永久的結合が要求される塗料及びワニスの分野における多数の新規開発によって、特に自動車分野において、凝集力についていかなる妥協も許容することなしに、非極性表面であっても良好な結合強度を有する接着テープに対する要望が生じている。さらに、このようなPSAは、良好な化学物質耐性を示し、かつ、ほんの短い時間後であっても高い結合強度を生じさせるべきである。さらに、このような感圧接着剤を備える接着テープは、自動車部門において低燃費に関して高まっている要件を考慮するために、低重量を有するべきである。接着テープの容積重量を減少させるために、アクリレートベースフォームキャリアが過去に提案されている。

【0006】

この種のアクリレートベースフォームキャリアの層を含む接着テープの一例は、EP 2 226 369 A 1に記載されている。しかし、そこに記載されている接着テープは、化学的架橋ゴムをベースとするPSAを含むため、例えば石油スピリットなどの化学物質に対する耐性が十分に確保されない。

【0007】

アクリレートベース接着剤を使用すると、ゴムベース接着剤と比較して化学物質耐性が高まると考えられるが、単にゴムPSAをアクリレートベースPSAに切り換えるのみでは、LSE材料に関する上記の問題の可能性が生じる。しかし、アクリレートベース感圧接着剤の結合強度を向上させるために粘着付与樹脂を使用することは、上記の振動のため、特に自動車分野で適切ではない。さらに、時間が経つにつれて、使用した粘着付与樹脂は、PSAからアクリレートベースフォームキャリア層に移行することになる可能性が高く、時間経過と共に結合強度がさらに損失することになると考えられる。従来技術で知ら

れている別のアプローチ、すなわちプライマーを使用することも、自動車の表面積に関する実用上の理由のため同様に問題外である。

【0008】

このような背景に対して、凝集力の点で妥協を受け入れる必要なしに非極性表面上で良好な結合強度を示す多層製品に対する基本的な要望が存在する。さらに、多層製品は、良好な化学物質耐性を示し、短時間後に高い接着強度を生じ、低重量を有し、しかも長期間にわたって高い接着強度を維持するべきである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】欧州特許出願公開第2226369号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的

したがって、本発明は、改善された多層製品を提供するという目的に基づく。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の概要

本発明は、次のものを含む多層製品を提供することによりこの目的及び従来技術の課題に対処するものである：

- ・アクリレートベースフォームキャリア（S）の少なくとも1つの層；及び
- ・この層に適用される多相重合体組成物（P）；

ここで、該多相重合体組成物（P）は、

- ・重合性（重合可能な）エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体を重合させることによって得ることができ、かつ、連続アクリレート相及び不連続炭化水素相Kwを形成する櫛型共重合体（A）；及び

- ・該櫛形共重合体（A）の炭化水素相に可溶であり、かつ、少なくとも1種の可塑剤樹脂及び少なくとも1種の固体樹脂を含む少なくとも1種の炭化水素成分（B）を含み、

該多相重合体組成物（P）は、DSC法により測定される静的ガラス転移温度T_g（A_c）を有する連続アクリレート相と、該炭化水素成分（B）を含みかつDSC法により測定される静的ガラス転移温度T_g（K_w1）を有する不連続炭化水素相K_w1とを有し、ここで、T_g（K_w1）はT_g（A_c）よりも35～60ケルビン、好ましくは40～60ケルビン、より好ましくは45～60ケルビン高い。

【0012】

重合体組成物（P）内における不連続炭化水素相の静的ガラス転移温度T_g（K_w1）は、-5～+15℃の範囲、より好ましくは0～+10℃の範囲である。重合体組成物内における連続アクリレート相（P）の静的ガラス転移温度T_g（A_c）は、好ましくは-10℃未満、より好ましくは-60～20℃の範囲内、非常に好ましくは-50～-30℃の範囲内である。

【0013】

さらに、本発明は、次の工程：

- （i）上面及び下面を有するアクリレートベースフォームキャリア（S）の層を設け；及び

- （ii）該フォームキャリア（S）の該上面及び／又は該下面に多相重合体組成物（P）を適用すること

を含み、該多相重合体組成物（P）は、

10

20

30

40

50

・重合性エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体を重合させることによって得ることができ、かつ、連続アクリレート相及び不連続炭化水素相Kwを形成する櫛型共重合体（A）；及び

・該櫛形共重合体（A）の炭化水素相に可溶であり、かつ、少なくとも1種の可塑剤樹脂及び少なくとも1種の固体樹脂を含む少なくとも1種の炭化水素成分（B）を含み、

該多相重合体組成物（P）は、DSC法により測定される静的ガラス転移温度Tg（Ac）を有する連続アクリレート相と、該炭化水素成分（B）を含みかつDSC法により測定される静的ガラス転移温度Tg（Kw1）を有する不連続炭化水素相Kw1とを有し、ここで、Tg（Kw1）はTg（Ac）よりも35～60ケルビン、好ましくは40～60ケルビン、より好ましくは45～60ケルビン高い、多層製品を製造するための方法に関する。

10

【0014】

多相重合体組成物（P）の上記櫛形共重合体（A）は、個々の櫛形共重合体分子の重合体鎖の多数が互いに接触するとすぐに、例えば溶媒の除去後などに連続アクリレート相及び不連続炭化水素相を形成する。ここで、アクリレート主鎖炭化水素側鎖間での会合は、連続アクリレート相と不連続炭化水素相とが生じるというものである。

【0015】

多相重合体組成物（P）は、少なくとも2つの相：少なくとも1つの炭化水素相及びアクリレート相を有する。これらの相の存在は、重合体組成物の静的ガラス転移温度をDSCによって決定することにより明らかになる。別法として又はこれに加えて、様々な相の存在は、ASTM D4065-12に従って動的機械分析（DMA）により確認できる。ここで、温度掃引測定では、組成物の個々の成分に起因する2以上のガラス転移を測定する。

20

【0016】

重合体組成物（P）の連続アクリレート相は、DSC法（測定法A4）で測定される静的ガラス転移温度Tg（Ac）を有する。不連続炭化水素相Kw1は、DSC法（測定法A-4）で測定される静的ガラス転移温度Tg（Kw1）を有する。重合体組成物の静的ガラス転移温度Tg（Kw）及びTg（Ac）は、35～60ケルビン、好ましくは40～60ケルビン、より好ましくは45～60ケルビン相違し、Tg（Kw1）は、Tg（Ac）よりも大きい。

30

【0017】

櫛形共重合体（A）と櫛形共重合体（A）の炭化水素相Kwに可溶の炭化水素成分（B）との特定の組み合わせのため、該組成物は、異なる相にもかかわらず安定であり、言い換えると、一方では櫛形共重合体（A）及び他方では炭化水素成分（B）への巨視的な相分離は存在しない。

【0018】

多相重合体組成物（P）は、LSE表面を有する物品の接着に特に適していることが実証された。さらに、このものは、化学物質耐性及びUV耐性であり、かつ、室温（25℃）及び高温の両方で高い凝集力、すなわち高剪断強度に現れる特徴を示す。それにもかかわらず、驚くべきことに、重合体組成物（P）は、低エネルギー物品の表面及びLSEワニスで被覆された表面のみならず、他のLSE材料でも迅速な流動を確保し、短時間後に高結合強度を生じさせるのを可能にする。さらに、多相重合体組成物（P）は、透明PSA層を与えるのを可能にする。

40

【0019】

したがって、さらなる態様では、本発明は、ここに記載される多層製品を含む接着テープに関する。したがって、接着テープである多層製品を提供することも記載される。重合体組成物（P）は、好ましくはPSA、より好ましくは透明PSAである。さらに記載さ

50

れるのは、多層製品の、物品の接着のための、特に低表面エネルギーを有する物品（LSE材料）の接着のための使用である。このようなLSE材料には、本発明の目的上、実際にはLSE材料ではないが、その表面が例えばLSEワニスコートによる被膜のため接着剤に対してLSE材料のような挙動を示す材料が含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、プロセスを実施するのに特に有用な装置構成を示す。

【図2】図2は、前に対処した装置構成に重ねたものであり、一例として個々のプロセス工程の位置指定、さらに特に温度及び圧力のパラメータを示す。

【発明を実施するための形態】

10

【0021】

発明の詳細な説明

上記目的は、次のものを含む多層製品を提供することにより達成される：

- ・ アクリレートベースフォームキャリア（S）の少なくとも1つの層；及び
- ・ この層に適用される多相重合体組成物（P）；

ここで、該多相重合体組成物（P）は、

・ 重合性エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体を重合させることによって得ることができ、かつ、連続アクリレート相及び不連続炭化水素相Kwを形成する櫛形共重合体（A）；及び

20

・ 該櫛形共重合体（A）の炭化水素相Kwに可溶であり、かつ、少なくとも1種の可塑剤樹脂及び少なくとも1種の固体樹脂を含む少なくとも1種の炭化水素成分（B）を含み、

該多相重合体組成物（P）は、DSC法により測定される静的ガラス転移温度Tg（Ac）を有する連続アクリレート相と、該炭化水素成分（B）を含みかつDSC法により測定される静的ガラス転移温度Tg（Kw1）を有する不連続炭化水素相Kw1とを有し、ここで、Tg（Kw1）はTg（Ac）よりも35～60ケルビン、好ましくは40～60ケルビン、より好ましくは45～60ケルビン高い。

【0022】

30

好ましい一実施形態では、ここに記載の重合体組成物は、重合体組成物内における不連続炭化水素相の静的ガラス転移温度Tg（Kw1）が-5～+15℃、好ましくは0～+10℃の範囲であることを特徴とする。同様に好ましくは、重合体組成物内における連続アクリレート相の静的ガラス転移温度Tg（Ac）は、-10℃未満、好ましくは-60～-20℃の範囲、より好ましくは-50～-30℃の範囲内である。

【0023】

好適な重合体組成物は、まず、重合体骨格（以下「骨格」、「重合体主鎖」又は「主鎖」ともいう）が、重合体骨格の総質量に基づいて、少なくとも20質量％程度、好ましくは少なくとも50質量％、より好ましくは少なくとも80～100質量％のアクリレート単量体単位からなる櫛形共重合体（A）を与えることによって得ることができる。この目的のため、本発明に従って、少なくとも1種、好ましくは少なくとも2種、より好ましくは少なくとも3種の（メタ）アクリレート単量体を、重合性エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で重合させる。

40

【0024】

櫛形共重合体（A）を製造するために使用される少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体は、2種以上の単量体の混合物より好ましくは3種又は4種の（メタ）アクリレート単量体の単量体混合物であることができ、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸アミル、アク

50

リル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル及びアクリル酸4-ヒドロキシブチルよりなる群から選択され、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソオクチル及びアクリル酸デシルよりなる群から選択される少なくとも1種の単量体を含む。

【0025】

本発明の好ましい実施形態では、楕形共重合体を製造するために使用される少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体又は2種以上の(メタ)アクリレート単量体の単量体混合物(以下、「単量体混合物」)の重合は、少なくとも1種の追加の共重合性(共重合可能な)単量体の存在下で行う。この追加の共重合性単量体は、好ましくは、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムよりなる群から選択される。

10

【0026】

同様に好ましくは、楕形共重合体を製造するために使用される少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体又は単量体混合物の重合は、追加の第2マクロマーの存在下で実施される。この追加の第2マクロマーは、非ポリオレフィン系マクロマーであり、好ましくは、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドから選択される。

20

【0027】

重合体組成物(P)は、楕形共重合体(A)に加えて、楕形共重合体の炭化水素相に可溶であり、かつ、少なくとも1種の固体樹脂及び少なくとも1種の可塑剤樹脂を含む少なくとも1種の炭化水素成分(B)を含む。「炭化水素成分」とは、この成分の構成要素が炭化水素であることを意味する。固体樹脂及び可塑剤樹脂の両方は、好ましくは、GPC法により測定される1000g/mol以下の数平均分子量Mnを有する炭化水素樹脂である。特に好ましい一実施形態では、炭化水素成分(B)は、固体樹脂(B-1)及び可塑剤樹脂(B-2)からなる。

【0028】

本発明のさらなる実施形態では、重合体組成物(P)は、GPC法により測定される数平均分子量(Mn)が1000g/molを超える炭化水素化合物(C)をさらに含む。さらなる実施形態では、重合体組成物は、可塑剤、油及び樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を含み、これらは、楕形共重合体(A)のアクリル相に可溶であり、好ましくは、ロジンエステル及び/又はテルペン・フェノール樹脂である。

30

【0029】

本発明の一態様によれば、多相重合体組成物(P)は、次の工程を含む方法によって製造できる：

- ・少なくとも1種、好ましくは少なくとも2種、より特に少なくとも3種、例えば3種又は4種の(メタ)アクリレート単量体を、重合性エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で重合させて、アクリル主鎖及び炭化水素側鎖を有する楕形共重合体(A)を形成させ；

40

- ・得られた楕形共重合体(A)と、楕形共重合体(A)の炭化水素側鎖と相溶性のある、少なくとも1種の可塑剤樹脂及び少なくとも1種の固体樹脂を含む少なくとも1種の炭化水素成分(B)とを混合させ；

及び任意に反応性官能基を架橋させる。

【0030】

重合体組成物(P)の成分を以下でより詳細に説明する。

【0031】

楕形共重合体(A)

50

楕形共重合体（又は楕形グラフト共重合体）とは、それらの主鎖（重合体骨格）上に、それらの長さによりすでに重合体であるとみなすことのできる側鎖を保持する点に構成上の特性を有する重合体である。

【0032】

ここで使用するとき、楕形共重合体（A）とは、特に、重合性（重合可能な）エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体又は単量体混合物をフリーラジカル重合させることにより得ることができる共重合体を表すことを意図する。

【0033】

（メタ）アクリレート単量体

重合体組成物（P）の楕形共重合体（A）は、少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体又は2種以上、例えば3種又は4種の（メタ）アクリレート単量体の単量体混合物を少なくとも1種のマクロマーの存在下で重合させることにより製造できる。また、さらなる共重合性単量体が重合に関与することもできる。少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体又は少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体を含む単量体混合物は、重合に関与する全ての成分、すなわち楕形共重合体（A）をもたらす全ての成分、すなわち少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体を含めて、全ての共重合性単量体、マクロマーの好ましくは50～99、より好ましくは75～95、非常に好ましくは85～90質量%を構成する。マクロマーは、楕形共重合体をもたらす重合に関与する全ての成分（A）に基づいて、すなわち、少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体を含めて全ての共重合性単量体及びマクロマーに基づいて、好ましくは1～50、より好ましくは5～25、非常に好ましくは10～15質量%の割合で存在する。

【0034】

少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体は、2種以上、より好ましくは3種又は4種の（メタ）アクリレート単量体の混合物であることができ、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル及びアクリル酸4-ヒドロキシブチルよりなる群から選択される少なくとも1種の単量体、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソオクチル及びアクリル酸デシルよりなる群から選択される少なくとも1種の単量体を含む。

【0035】

本発明の好ましい実施形態では、少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体又は2種以上の（メタ）アクリレート単量体の混合物（以下、「単量体混合物」）の重合は、少なくとも1種の追加の共重合性単量体の存在下で行う。この追加の共重合性単量体は、好ましくは、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムよりなる群から選択される。

【0036】

ここで記載されるように少なくとも1種のマクロマーの存在下で重合して楕形共重合体（A）を形成することのできる少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体は、好ましくは、本発明の多相重合体組成物の連続アクリレート相が-10℃未満、好ましくは-60℃～-20℃の範囲、より好ましくは-50℃～-30℃の範囲の静的ガラス転移温度 T_g （Ac）を有するように選択される。この目的のために好ましく用いられるものは、低 T_g （メタ）アクリレート単量体として知られている少なくとも1種、より好ましくは少なくとも2種の単量体であって、その単独重合体がDSC法（測定方法A4）で測定される40℃以下、好ましくは25℃以下の静的ガラス転移温度（ T_g ）を有するものである

。この種の「低T_g」単量体は、J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, 第4版, 1998に記載されている。好ましい一実施形態では、少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体は、エステル基にC₁~C₁₈アルキル基を有する少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体、好ましくはアクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル及びアクリル酸デシルを含む。

【0037】

したがって、少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体又は、2種以上の(メタ)アクリレート単量体混合物の場合には、これらの(メタ)アクリレート単量体を含む単量体混合物は、好ましくは低T_g単量体又はこのような単量体の混合物である。

10

【0038】

この低T_g単量体又は混合物は、楕形共重合体(A)をもたらし重合に関与する全ての成分に基づいて、好ましくは43~97質量%の割合で存在する。この実施形態では、少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体の重合は、有利には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸及び／又はさらにいわゆる高T_g単量体であってその単独重合体がDSC法(測定方法A4)で測定される40℃超、好ましくは80℃超の静的ガラス転移温度(T_g)を有するものの存在下で行われる。この種の「高T_g」単量体は、J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, 第4版, 1998に記載されている。アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸及び／又は他の高T_g単量体若しくは複数の単量体は、重合に関与する全ての成分、すなわち全ての単量体及びマクロマーの総質量に基づいて、好ましくは2~7質量%の割合、より好ましくは2~6質量%の割合、非常に好ましくは3~5質量%の割合で存在する。

20

【0039】

したがって、本発明の好ましい一実施形態では、楕形共重合体(A)は、少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体又は2種以上の(メタ)アクリレート単量体の単量体混合物(これらの(メタ)アクリレート単量体は低T_g単量体である)を、重合に関与する全ての成分の総質量に基づいて2~7質量%のアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸及び無水マレイン酸からなる群から選択される少なくとも1種の単量体の存在下で重合させることによって得ることができる。

30

【0040】

つまり、楕形共重合体(A)をもたらし重合に関与するものは、少なくとも1種のマクロマーの他に、好ましくは少なくとも3種の単量体であり、そのうちの1種がアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸及び他の単量体であってその単独重合体がDSC法により測定される40℃超、好ましくは80℃超の静的ガラス転移温度(T_g)を有するもの(「高T_g」単量体ともいう)よりなる群から選択される。ここで使用するとき、表現「高T_g」単量体とは、J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, 第4版, 1998に記載されるように、単独重合体の静的ガラス転移温度に基づく。したがって、好ましくは楕形共重合体(A)をもたらし重合(以下、「重合」ともいう)に関与するものは、これらの高T_g共単量体の1種のみ、より好ましくはアクリル酸又はメタクリル酸、好ましくはアクリル酸である。本発明によれば、この高T_g共単量体は、好ましくは、重合に関与する全ての成分の総質量に基づいて、2~7質量%の量、好ましくは2~6質量%の量、より好ましくは、3~5質量%の量で使用される。

40

【0041】

一実施形態では、重合は、20質量%まで、好ましくは15質量%まで(重合に関与する全ての成分の総質量に基づいて)の、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル

50

、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムよりなる群から選択される、好ましくはアクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムから選択される少なくとも1種の追加共重合性単量体の存在下で行う。

【0042】

特に好ましい一実施形態では、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルは重合には全く関与しない。(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルの非存在下での少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体の重合は、特に有利な楕形共重合体(A)を与えることを可能

10

【0043】

重合に特に好ましく用いられる混合物は、アクリル酸、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル及びアクリル酸イソボルニル、より好ましくはアクリル酸、アクリル酸ブチル及びアクリル酸2-エチルヘキシルを含む混合物である。

【0044】

例示的な好ましい混合物は、3~7質量%のアクリル酸、45~65質量%のアクリル酸ブチル、20~27質量%のアクリル酸2-エチルヘキシル及び15質量%までのアクリル酸イソボルニルからなり、ここで、質量%の数値は、共単量体混合物及び少なくとも1種のマクロマーの総質量、すなわち、楕形共重合体(A)をもたらす重合に関与する全

20

【0045】

マクロマー

少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体を少なくとも1種のマクロマーの存在下で重合させて楕形共重合体(A)を形成させる。マクロマーは、重合体の1個以上の末端に反応性の共重合性官能基を有する比較的低分子量の重合体である。少なくとも1種のマクロマーは、重合性エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される。これらのエチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーのマクロマー主鎖は、好ましくは、完全に水素化される。これらは、対応する単量体の陰イオン重合により得られる。既知の方法の一つは、例えば、1,3-ブタジエン及び/又はイソプレンなどの単量体のヒドロキシル末端化共役ジエン重合体を製造するために陰イオン重合することを含む。Kraton(登録商標)L1203などの好適なゴム状モノオールがKraton Polymers Companyから入手可能である。次の工程において、末端ヒドロキシル官能基を、アクリロイル又はメタクリロイル官能基を形成するように反応させることができる。

30

【0046】

本発明によれば、マクロマーは、1000~500000g/mol、好ましくは2000~約30000g/mol、より好ましくは2000~10000g/molの分子量(ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、基準としてポリスチレン、測定法A)を有する。本発明の好ましい一実施形態では、マクロマーは、DSC法で測定された-30℃以下、好ましくは-70℃~-50℃のガラス転移温度を有する。このようなマクロマーは、例えば、株式会社クラレから市販されている。一つの好ましいマクロマーは、株式会社クラレ社製のL-1253である。ここで使用するとき、マクロマーとは、重合体の1個以上の末端に官能性の共重合反応性基、特にアクリレート官能基又はメタクリレート官能基を有する比較的低分子量の重合体のことである。

40

【0047】

楕形共重合体(A)

楕形共重合体(A)は、少なくとも1種のマクロマーの存在下で、少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体又は(メタ)アクリレート単量体を含む単量体混合物を重合、

50

好ましくはフリーラジカル重合させることによって得ることができる。楕形共重合体（A）は、「グラフト共重合体」とも呼ばれる場合のある楕状共重合体である。しかし、この文脈における用語「グラフト共重合体」は、この場合に、楕形共重合体がマクロマー分子の存在下で共単量体混合物の共単量体の重合によって形成できる点で誤解を招く。したがって、既存の重合体骨格がさらなる単量体の鎖のための結合点として機能するグラフト共重合の代わりに、ここで使用される楕形共重合体（A）の側鎖は、好ましくは、マクロマーの共重合性反応基、好ましくはマクロマーのアクリレート官能基又はメタクリレート官能基を有する共単量体の重合中にマクロマー鎖を介して導入される。したがって、マクロマーの共重合性反応性基は、共単量体混合物の実際の重合中にポリアクリレート骨格（主鎖）に取り込まれる。マクロマーのエチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及び／又はイソブチレン鎖は、楕形共重合体（A）の側鎖（ここでは楕形共重合体（A）の炭化水素側鎖ともいう）を形成する。その構造に基づいて、楕形共重合体（A）は、「ボトルブラシ」重合体とも呼ばれる。重合体組成物（P）内において、炭化水素側鎖のこの構造及び親油性は、楕形共重合体（A）の連続アクリレート相及び不連続炭化水素相Kwを形成させる。炭化水素相のKwは、マイクロ相分離形態であることが好ましい。相分離、好ましくはマイクロ相分離した楕形共重合体（A）は、連続アクリレート相及び不連続炭化水素相が生じることによって異なる物性を統合すると考えられ、これらの特性は、具体的には、ゴム状、つまり、本願の場合には、側鎖の疎水性熱可塑性と共に、ポリアクリレート骨格の本来的に感圧接着性の特性である。

10

【0048】

20

少なくとも1種のマクロマーの割合は、楕形共重合体（A）をもたらし重合に関与する全ての成分の総質量に基づいて1～50質量%、好ましくは5～25質量%、より好ましくは10～15質量%である。換言すれば、楕形共重合体（A）内において、マクロマー単位は、楕形共重合体（A）の総質量に基づいて、5～25質量%、好ましくは10～15質量%を構成する。

【0049】

別の好ましい実施形態では、重合は、少なくとも1種の追加の非ポリオレフィン系マクロマーの存在下で実施される。この追加の非ポリオレフィン系マクロマーは、好ましくは、ポリアクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドよりなる群から選択される。また、これらの追加非ポリオレフィン系マクロマーも共重合性マクロマーである。言い換えれば、これらの非ポリオレフィン系マクロマーは、同様に、好ましくはマクロマーの重合体鎖の末端に官能性アクリレート又はメタクリレート基を有する。本発明の一実施形態では、少なくとも1種の追加非ポリオレフィン系マクロマーの割合は、重合に関与する全ての成分の総質量に基づいて20質量%まで、好ましくは10質量%まで、より好ましくは5質量%までである。

30

【0050】

炭化水素成分（B）

多相重合体組成物（P）は、少なくとも1種の炭化水素成分（B）を含み、これは同様に少なくとも1種の可塑剤樹脂及び少なくとも1種の固体樹脂を含み、これは楕形共重合体（A）の炭化水素相に可溶である。この文脈において、表現「可溶」とは、可塑剤樹脂のみならず固体樹脂も楕形共重合体（A）の炭化水素側鎖と相溶性があり、そのため重合体組成物（P）内において、楕形共重合体（A）及び炭化水素成分（B）の炭化水素側鎖からなる結合炭化水素相Kw1が形成されることを意味する。この結合炭化水素相の存在は、DSC法によって確認できる：楕形共重合体（A）及び炭化水素成分（B）からなる組成物がDSC測定において成分（B）の添加前に楕形共重合体（A）の静的ガラス転移温度の量のみが相違する場合には、追加の静的ガラス転移温度として確認できであろう追加の相が存在しない。その代わりに、重合体組成物の炭化水素相は、その静的ガラス転移温度Tg（Kw1）によって特徴付けられる。これは、楕形共重合体（A）の側鎖及び成分（B）から生じる炭化水素相（Kw1）が純粋な楕形共重合体（A）のTgとは異なる1のみのガラス転移温度Tg（Kw1）しか有しないことを意味する。（B）が楕形共

40

50

重合体の炭化水素相 K_w には可溶でない場合には、2つの炭化水素相 T_g を見出すことが可能であろう：（純粋な）楕形共重合体 A の炭化水素相について1つ、及び成分（B）について1つ。したがって、楕形共重合体（A）のアクリル骨格が寄与する重合体組成物内のアクリレート相もそのガラス転移温度（ $T_g(A_c)$ ）に関して DSC による決定を受けることができる。

【0051】

炭化水素成分（B）は、好ましくは固体樹脂（B1）及び可塑剤樹脂（B2）を含み、それぞれの場合において 1000 g/mol 以下の数平均分子量 M_n （GPC、方法 A1 によって決定）を有する。本発明の目的のための固体樹脂は、少なくとも 70°C 、好ましくは $70\sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80\sim 120^\circ\text{C}$ の軟化点を有する炭化水素樹脂である。ここで使用される可塑剤樹脂は 20°C 以下の軟化点を有する炭化水素樹脂である。固体可塑剤樹脂のそれぞれの軟化点は、リング&ボール軟化点である（ASTM E28-99に従って測定）。

10

【0052】

炭化水素樹脂（B-1）及び（B-2）は、好ましくは、41：59～70：30の重量比（B-1）：（B-2）である。本発明の特に好ましい一実施形態では、少なくとも 70°C の軟化点を有する炭化水素樹脂（B-1）の割合は、多相重合体組成物中における全ての炭化水素樹脂の総量に基づいて41～70質量%、より好ましくは50～60質量%である。

【0053】

好適な固体樹脂は、石油系合成炭化水素である。例としては、脂肪族オレフィンをベースとする樹脂が挙げられる。このような樹脂は、Cray Valley社からWingtack（登録商標）95という商品名、Exxon社からEscorez（登録商標）という商品名、荒川化学工業株式会社からArkon（登録商標）（Pシリーズ）という商品名、Hercules Speciality Chemicals社からRegallrez（登録商標）（1030、2000及び5000シリーズ）という商品名及びRegalite（登録商標）（Rシリーズ）という商品名及びヤスハラケミカル株式会社からClearon（登録商標）という商品名で入手できる。

20

【0054】

好適な可塑剤樹脂は、Cray Valley社製のC5樹脂Wingtack（登録商標）10、ポリテルペン樹脂Dercolyte（登録商標）LTG及び完全水素化炭化水素樹脂Regalite（登録商標）R1010及びPiccotac（登録商標）1020である。

30

【0055】

本発明の別の実施形態では、 T_g の $T_g(Kw1)$ が DSC により決定できる重合体組成物の炭化水素相における、楕形共重合体（A）の炭化水素相に可溶の少なくとも1種の炭化水素成分（B）の割合は、重合体組成物中における炭化水素相の質量割合に基づいて、すなわち楕形共重合体（A）及び炭化水素成分（B）の炭化水素側鎖の量に基づいて少なくとも80質量%である。

【0056】

炭化水素樹脂（B-1）及び（B-2）は、驚くべきことに、（B-1）及び（B-2）が重合体組成物（P）100質量部に基づいて36～70質量部、好ましくは40～55質量部の割合で存在する場合に、特に有利な重合体組成物（P）を与えるのに好適であることが分かった。重合体組成物（P）中における炭化水素化合物（B-2）の高い割合の場合には、追加の炭化水素相 $Kw2$ が形成でき、炭化水素相 $Kw1$ に加えて存在することができる。これについての一つの可能な説明は、可塑剤樹脂（B-2）を、楕形共重合体（A）の炭化水素相への炭化水素化合物（B-2）の溶解限度を超える量で添加することである。この追加の炭化水素相は、例えば、ASTM D4065-12に従って動的機械分析（DMA）により検出できる。

40

【0057】

50

添加剤及び粘着付与樹脂

楕型共重合体（A）並びに少なくとも1種の可塑剤樹脂及び少なくとも1種の固体樹脂を含む炭化水素成分（B）以外に、重合体組成物は、少なくとも1種の添加剤及び／又は粘着付与樹脂を含むことができる。ここで使用される添加剤は、楕形共重合体（A）のアクリル相に可溶である可塑剤、油及び樹脂、好ましくは、ロジンエステル及び／又はテルペン・フェノール樹脂を含む。好適なロジンエステルは、水素化ロジンエステルである。好適なテルペン・フェノール樹脂は、老化耐性テルペンフェノール樹脂である。

【0058】

同様に可能なのは、炭化水素成分（B）の構成成分とは異なる1種以上の粘着付与樹脂の添加である。インデン・クマロン樹脂などの好適な粘着付与樹脂を使用すると、例えば、重合体組成物中における炭化水素相の静的ガラス転移温度 T_g （ $Kw1$ ）を微調整することが可能になる。存在する場合には、添加剤及び粘着付与樹脂は、重合体組成物（P）100質量部に基いて、好ましくは20質量部まで、より好ましくは5質量部までの量である。しかし、多相重合体組成物（P）は、粘着付与樹脂を添加しなくても、特に楕形共重合体（A）のアクリル相に可溶な樹脂を添加しなくても、LSE材料の表面に対して十分な結合強度を生じさせることが分かった。したがって、本発明の多層製品は、このような樹脂を使用しなくても、LSE材料の表面に対する高い結合強度を永続的に確保する。本発明の多層製品は、さらに多相重合体組成物（P）からアクリレートベースフォームキャリア（S）の層に、アクリル相に可溶の樹脂（存在する場合）が移行する場合に、時間経過とともに結合強度の大幅な損失をもたらすことなく耐久性のある接着を可能にする。この理由は、重合体組成物（P）が既に本質的にLSE材料の表面に対して十分な結合強度を生じているからである。

【0059】

さらに好ましい実施形態においては、重合体組成物は、数平均分子量（ M_n ）が1000 g／molを超える追加炭化水素化合物（C）を含む。この追加炭化水素化合物（C）は、好ましくは、追加の可塑剤樹脂である。特に、重合体組成物（P）の可塑剤樹脂及び固体樹脂は、それぞれ1000 g／mol以下の数平均分子量 M_n を有し、重合体組成物（P）は、GPC法により測定される数平均分子量 M_n が1000 g／molを超える追加炭化水素化合物（C）を含む。本発明の特定の一実施形態では、炭化水素化合物（C）は、重合体組成物のアクリレート相内において不連続相を形成する。すなわち、この特定の実施形態では、重合体組成物の連続相内において2つの異なる不連続相が存在する。この実施形態によれば、重合体組成物内におけるこの追加相の静的ガラス転移温度 T_g （C）は、重合体組成物のガラス転移温度 T_g （ $Kw1$ ）と T_g （Ac）との間にある。

【0060】

さらに、添加剤として老化防止剤、光安定剤及びオゾン保護剤を使用することが可能である。使用される老化防止剤は、BASF社製のIrganox（登録商標）製品又はクラリアント社製のHostanox（登録商標）、好ましくは一次老化防止剤、例えば4-メトキシフェノール又はIrganox（登録商標）1076及び二次老化防止剤、例えばBASF社製のIrgafos（登録商標）TNPP又はIrgafos（登録商標）168であり、互いの組み合わせも含まれる。他の好適な老化防止剤は、フェノチアジン（Cラジアルスカベンジャー）、また酸素の存在下でのヒドロキノンメチルエーテル、及び酸素そのものである。使用される光安定剤は、UV吸収剤（Cyasorb（登録商標）シリーズ）又は立体障害アミン（Tinuvin（登録商標）シリーズ）とすることができる。

【0061】

本発明の好ましい一実施形態では、楕形共重合体（A）又は多相重合体組成物（P）は架橋される。例えば楕形共重合体のアクリレート相内にあるヒドロキシ官能基、酸無水物官能基又はカプロラクタム官能基を重合体組成物（P）の凝集力を高めるために使用することができる可能な架橋剤として意図されるものとしては、特に、配位結合又は共有結合する化学架橋剤が挙げられる。例示的な配位架橋剤は、例えば、アルミニウムキレート及

びチタンキレートなどの金属キレートである。特に高温剪断強度を高めるために使用することができる例示的な共有結合架橋剤は、イソシアネート、エポキシド、アジリジン、カルボジイミド及びオキサゾリンである。本発明の目的のために、架橋剤は、好ましくは、楕形共重合体（A）の総質量に基づいて、約0.02～約2質量%の量で使用される。

【0062】

多相重合体組成物（P）の製造方法

重合体組成物（P）は、まず、ここに記載の少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体又は該少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体を含む単量体混合物を、重合性エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で重合させて楕形共重合体（A）を形成させることによって製造できる。楕形共重合体（A）は、当業者によく知られている従来の重合技術によって製造できる。これらの方法としては、溶液、懸濁液、エマルジョン及びバルク重合法が挙げられる。楕形共重合体（A）は、好ましくはフリーラジカル重合によって溶液の状態で製造される。好適な溶媒及び溶媒混合物は、マクロマーの十分な溶解性を確保し、かつ、酢酸エチル、アセトン、メチルイソプロピルケトン、ヘキサン及び／又はヘプタン、またトルエン並びに上記溶媒の混合物である。本発明の好ましい一実施形態では、残留単量体含有量を、従来技術から知られている方法を使用して重合後に減少させる。

【0063】

溶媒（存在する場合）を除去した後に、楕形共重合体のアクリレート骨格及び炭化水素側鎖は、楕形共重合体（A）及び炭化水素相に可溶の少なくとも1種の炭化水素成分（B）の炭化水素側鎖から形成される炭化水素相Kw1が重合体組成物（P）の連続アクリル酸相中に不連続的に存在する相分離構造、好ましくはミクロ相分離構造の形態で存在する。この文脈において連続的とは、アクリレート相がマトリックスのように不連続炭化水素相（ドメインとも呼ばれる）の個々の部分を包むことを意味する。ミクロ相分離構造の存在は、重合体組成物（P）に対して透明な外観の形で現れる。このような重合体組成物において、炭化水素相のドメインは、可視光（390～780nm）の波長を下回るサイズを有する。

【0064】

感圧接着剤

さらに、本発明は、重合体組成物（P）が感圧接着剤（PSA）の形態にある多層製品に関するものでもある。驚くべきことに、PSAの形態の重合体組成物（P）は、基材の非極性表面への結合に特に好適であることが分かった。しかし、本発明のPSAは、依然として極性表面を結合させるのに好適である。非極性表面は、低表面エネルギー又は低表面張力、特に45mN/m未満、好ましくは40mN/m未満、より好ましくは35mN/m未満の表面張力を有する基材である。表面張力は、DIN EN 828に従って接触角を測定することによって決定される。

【0065】

重合体組成物（P）は、好ましくはフィルム形態、より好ましくは接着テープとして設けられる。この目的のために、多相重合体組成物をそのものとして又は粘着付与樹脂の添加後に、溶液からの従来の被覆技術によって成形させてキャリア材料（フィルム、フォーム、シタクチックフォーム、布地、紙）上に層を形成させることができ、ここで、PSAの層は、40～100g/m²の単位面積当たりの重量を有する。特に好ましくは、多相重合体組成物（P）は、アクリレートベースフォームキャリア（S）に直接塗布される。

【0066】

アクリレートベースフォームキャリア（S）を、以下において詳細に説明する。

【0067】

アクリレートベースフォームキャリア（S）

本発明の多層製品は、アクリレートベースフォームキャリア（S）の少なくとも1つの

層を備える。フォームキャリア（S）は、上面及び下面を有する。これらの面の少なくとも一方に適用されるのが、ここに記載された多相重合体組成物（P）である。換言すれば、これらの面の少なくとも一方は、多相重合体組成物（P）に結合される。ここで、多相重合体組成物（P）を使用することで、非極性表面への結合のため粘着付与樹脂との混合物として与えなければならない従来のアクリレートベース接着剤の問題が回避される。これについての理由は、アクリレート相に可溶性粘着付与樹脂を添加しなくても、重合体組成物（P）は、LSE材料の表面に対して十分な結合強度を生じ、かつ、上記の粘着付与樹脂がなくてもこれらの結合強度を保持するからである。また、多相重合体組成物（P）は、アクリレートベースフォーム層（S）のマトリックスへの炭化水素成分（B）の構成成分の移行がない相安定系であることも分かった。したがって、アクリレートベースフォームキャリア（S）の層に重合体組成物（P）を使用すると、接着剤のアクリレート相に可溶性樹脂を使用することによってのみLSEの表面に対してその結合強度を生じさせる典型的なアクリレートベース接着剤で予想される場合がある、LSEの表面を有する基材を結合させた後に時間の経過とともに接着力が失われるという危険性を伴わない。

10

【0068】

アクリレートベースフォームキャリア（S）の少なくとも一つの層は、少なくとも1種のアクリレートを含み、これを以下「アクリレートベースフォームキャリア（S）の層を形成するアクリレート」又は「アクリレートベースフォームキャリア（S）の層を形成しているアクリレート」又は「フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレート」又は「フォームキャリアの層を形成しているアクリレート」などともいう。このアクリレートを、既知の方法でフォームに変換してアクリレートベースフォームを得ることができる。可能な技術としては、膨張剤を、膨張可能な、予め膨張した及び既に完全に膨張した中空球体と混合して又は非膨張中空球体と混合して使用すること、及びガスを導入することが挙げられる。

20

【0069】

好ましい一実施形態では、アクリレートベースフォームキャリア（S）は、粘弾性フォームキャリアである。アクリレートベースフォームキャリア（S）は、好ましくは、シタクチックフォームである。シタクチックフォームにおいて、ガラスビーズ又は中空セラミック球（ミクロスフェア）又はマイクロバルーンが重合体マトリックス中に取り入れられる。したがって、シタクチックフォームにおいて、空隙は互いに分離され、空隙中に存在する物質（ガス、空気）は、膜によって周囲のマトリックスから分離される。これは、この材料を、強化されていないガス混入物を有する従来のフォームよりも実質的に強くする。

30

【0070】

本発明の別の実施形態では、フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートは、1種以上のアクリレート及びアクリル酸アルキルのフリーラジカル重合又は制御ラジカル重合により得らることのできるポリアクリレートである。より好ましくは、フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートは、架橋ポリアクリレートである。

【0071】

本発明の多層製品のアクリレートベースフォームキャリア（S）は、本発明に従って得られるポリアクリレートのみならず、当業者に知られている全ての重合体及び／又は重合体の混合物を含むことができる。フォームキャリアは、好ましくは、足場重合体としてポリアクリレートのみからなる。

40

【0072】

アクリレートベースフォームキャリア（S）のポリアクリレートは、好ましくは、1種以上の（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸エステルのフリーラジカル重合又は制御ラジカル重合によって得ることができ、かつ、好ましくは、光化学的架橋法又は電子ビーム架橋により生じることがある架橋勾配を防止するために（特に厚いフォームキャリア層の場合）熱的に架橋される。

【0073】

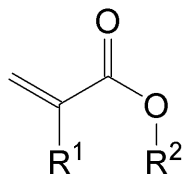
50

本発明の好ましい一実施形態では、熱架橋性ポリ（メタ）アクリレートベース重合体をフォームキャリア（S）の層のために使用する。フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートは、好ましくは、以下の群（a 1）、（a 2）及び（a 3）の単量体からなる単量体の重合により得ることができる。この点で「重合」とは、フォームキャリア（S）の層を形成するのに特に適したポリアクリレートをもたらす反応のことをいう。

【0074】

（a 1）重合に関与する全ての単量体に基づいて、構造式（I）に係るアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステル及び／又は遊離酸 70～100質量％：

【化1】



（R¹は、H又はCH₃であり、R²はH又はC₁～C₁₄アルキル基を表す；この場合、「C₁～C₁₄アルキル」とは、1～14個のC原子を有するアルキル鎖をいい、これらのアルキル鎖は、直鎖基、すなわち線状基、及び分岐アルキル基を包含する。）；

（a 2）重合に関与する全ての単量体に基づいて、群（a 1）の単量体と共重合可能でかつ少なくとも1個の官能基を有するオレフィン系不飽和単量体 0～30質量％；群（a 2）の単量体の好ましい「官能基」は、酸無水物、置換若しくは非置換アリール、アリールオキシ及び／又はアルキルオキシアルキル官能基を有する極性及び／又は立体的に嵩高の基、また複素環式基及びN，N-ジアルキルアミノアルキル単位である；

（a 3）任意に好ましくは0～5質量％、好ましくは0超～5質量％の割合の、群（a 1）の単量体と共重合可能でかつカップリング試薬により共有結合架橋をもたらす官能基を有する追加のアクリレート及び／又はメタクリレート及び／又はオレフィン系不飽和単量体。

【0075】

使用される群（a 1）の単量体は、好ましくは、アルキル鎖が1～14個のC原子を有するアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを含むアクリル単量体である。好ましい例は、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル及びそれらの分岐異性体、例えばアクリル酸2-エチルヘキシルである。好ましくは群（a 1）の単量体として少量で使用できるさらなる例は、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル及びメタクリル酸イソボルニルである。その割合は、それぞれの場合に単量体（a 1）の総量に基づいて、好ましくは多くとも20質量％まで、より好ましくは多くとも15質量％までである。

【0076】

好ましくは、群（a 2）の単量体は、無水マレイン酸、無水イタコン酸、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸t-ブチルフェニル、メタクリル酸t-ブチルフェニル、アクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸2-ブトキシエチル、アクリル酸2-ブトキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル及びアクリル酸テトラヒドロフルフリル並びにそれらの混合物である。群（a 2）の単量体として使用するのに好ましいのは、芳香核が好ましくはC₄～C₁₈基を含み、かつ、ヘテロ原子を含有してもよい芳香族ビニル化合物である。このようなものの特に好ましい例は、スチレン、4-ビニルピリジン、N-ビニルフタルイミド、メチルスチレ

ン及び3, 4-ジメトキシ単量体である。

【0077】

好ましい群(a3)の単量体は、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、アリルアルコール、イタコン酸、アクリルアミド及びメタクリル酸シアノエチル、アクリル酸シアノエチル、メタクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-(ブトキシメチル)メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(エトキシメチル)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニル酢酸、β-アクリロイルオキシプロピオン酸、トリクロロアクリル酸、フマル酸、クロトン酸、アコニット酸、ジメチルアクリル酸及び4-ビニル安息香酸並びにそれらの混合物である。

【0078】

群(a3)の特に好ましい単量体は、有利には、後の化学放射線架橋(例えば電子ビーム又はUVによる)をサポートする官能基を含むように選択することもできる。好適な共重合性光開始剤は、例えば、ベンゾインアクリレート及びアクリレート官能化ベンゾフェノン誘導体である。電子線照射による架橋をサポートする単量体は、例えば、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、N-tert-ブチルアクリルアミド及びアクリル酸アリルであるが、この列挙は包括的なものではない。

【0079】

特に好ましい一実施形態では、群(a1)～(a3)の単量体は、得られる重合体が熱架橋できるように選択され、特に得られる重合体がDonatas Satasによるthe Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology(van Nostrand, New York, 1989)に従う感圧接着特性を有するように選択される。

【0080】

共単量体の性質は、重合体のガラス転移温度 $T_g(A)$ が意図される適用温度未満、好ましくは15℃以下であるように選択される。これを達成するために、群(a1)～(a3)の単量体を含めて、単量体混合物の定量的組成は、好ましくは、Foxの方程式(G1)(参照:T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956, 1, 123)が重合体にとって所望の $T_g(A)$ 値を生成するように選択される：

【数1】

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

【0081】

この式において、nは、使用される単量体の連続番号を表し、 w_n は、それぞれの単量体nの質量分率(質量%)を表し、 $T_{G,n}$ は、それぞれの単量体nの単独重合体のそれぞれのガラス転移温度(K)を表す。 $T_g(A)$ (上式G1と同様に「 T_g 」)の決定は、DSC法(測定法A4)によって可能である。

【0082】

アクリレートベースフォームキャリア(S)の層のために使用できる好適なポリアクリレートを製造するために、単量体を、好ましくは従来のラジカル重合又は制御ラジカル重合によって反応させる。ラジカル機構によって進行する重合について、重合用の追加のラジカル開始剤、特に熱分解性ラジカル形成性アゾ又はペルオキシ開始剤を含む開始剤系を使用することが好ましい。しかしながら、原則として、アクリレート及び/又はメタクリレートのために当業者によく知られている全ての慣用の開始剤が好適である。C中心ラジカルの生成は、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, 60～147頁に記載されている。これらの技術は、同様に優先的に使用される。

【0083】

10

20

30

40

50

ラジカル源の例は、過酸化物、ヒドロペルオキシド及びアゾ化合物である。ここで、典型的なラジカル開始剤の多数の非限定的な例を与えることができる：ペルオキシ二硫酸カリウム、ジベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、シクロヘキシルスルホニルアセチルペルオキシド、ジイソプロピルペルカーボネート、*t*-ブチルペルオクトエート、及びベンゾピナコール。ラジカル開始剤として特に使用するのに好ましいのは、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) (DuPont社製のVazo (登録商標) 67)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサニカルボニトリル) (Vazo (登録商標) 88) 及びビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート (AkzoNobel社製のPerkadox (登録商標) 16) である。

10

【0084】

ラジカル重合で形成されかつアクリレートベースフォームキャリア(S)用のアクリレートとして有用なポリアクリレートの平均分子量 M_n 及び M_w は、非常に好ましくは、これらが20000~2000000 g/molの範囲内にあるように選択される；アクリレートベースフォームキャリアの層(S)について、200000~1200000 g/molの平均分子量 M_w を有するアクリレートを製造することが好ましい。平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって決定される。

【0085】

重合は、バルクで、1種以上の有機溶媒の存在下で、水の存在下で又は有機溶媒と水との混合物で実施できる。その目的は、溶媒の使用量を最小限に抑えることである。好適な有機溶媒は、純粋なアルカン(例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン)、芳香族炭化水素(例えばベンゼン、トルエン、キシレン)、エステル(例えば酢酸エチル又は酢酸プロピル、酢酸ブチル又は酢酸ヘキシル)、ハロゲン化炭化水素(例えば、クロロベンゼン)、アルカノール(例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル)、ケトン(例えばアセトン及びブタノン)及びエーテル(例えば、ジエチルエーテル及びブチルエーテル)又はそれらの混合物である。水性重合反応は、反応混合物が単量体転化中に均一相の形態であることを確保するために、水混和性又は親水性の共溶媒と混合できる。本発明のために有利に使用できる共溶媒は、脂肪族アルコール、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、ピロリジン、N-アルキルピロリジノン、N-アルキルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、カルボン酸及びそれらの塩、エステル、有機スルフィド、スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、ヒドロキシエーテル誘導体、アミノアルコール、ケトンなど、並びにそれらの誘導体及び混合物よりなる群から選択される。

20

30

【0086】

重合時間(転化率及び温度に依存する)は4~72時間である。選択できる反応温度が高ければ高いほど、言い換えると、反応混合物の熱安定性が高ければ高いほど、短い反応時間を選択することができる。

【0087】

熱分解性開始剤については、熱の導入が重合を開始するために不可欠である。熱分解する開始剤について、重合は、開始剤の種類に応じて50~160℃に加熱することにより開始できる。

40

【0088】

さらに、重合を調節する連鎖移動剤の使用も、制御された方法で重合を実施し、そして分子量分布に対して影響を与えることができるようにするために本発明において同様に有利である。

【0089】

この文脈において、ラジカル安定化のために、好ましい手順では、例えば、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシル(PROXYL)、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシル(TEMPO)、PROXYL又はTEMPOの誘導体及び当業者によく知られている他のニトロキシドなどのニトロキシドを使用するこ

50

とが可能である。

【0090】

アクリレートベースフォームキャリア（S）の層に好適なアクリレートを別の手順で製造することができる一連の追加の重合方法は、従来技術から選択できる。すなわち、WO 96/24620 A 1号には、例えばイミダゾリジンをベースとするリン含有ニトロキシドなどの非常に特殊なラジカル化合物を使用する重合方法が記載されている。WO 98/44008 A 1号には、モルホリン、ピペラジノン及びピペラジンジオンをベースとする特定のニトロキシルが記載されている。DE 19949352 A 1号には、制御成長ラジカル重合における調節剤として複素環式アルコキシアミンが記載されている。

【0091】

ブロック共重合体の合成のために有利に使用できる別の制御重合技術は、開始剤として好ましくは一官能性又は二官能性第二級又は第三級ハロゲン化物を使用し、また1種以上のハロゲン化物を引き抜くために、所定の金属錯体を使用する原子移動ラジカル重合（ATRP）である。さらに、ATRPの様々な可能性が、米国特許第5945491号、米国特許第5854364号及び米国特許第5789487号の明細書に記載されている。

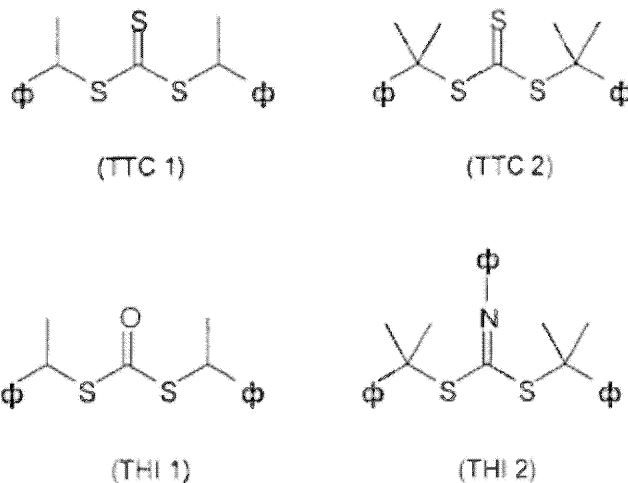
【0092】

実施される非常に好ましい製造操作は、RAFT重合の変形である（可逆的付加開裂連鎖移動重合）。この重合プロセスは、例えばWO 98/01478 A 1号及びWO 99/31144 A 1号に包括的に記載されている。製造のために特定の利点を持つ好適なものは、一般構造R' - S - C(S) - S - R' のトリチオカーボネートである（Macromolecules 2000, 33, 第243～245頁）。

【0093】

非常に有利な一変形例では、例えば、トリチオカーボネート（TTC1）及び（TTC2）又はチオ化合物（THI1）及び（THI2）を重合のために使用し、ここで、Φは、非官能化又はアルキル若しくはアリール置換基で官能化されていてよく、直接又はエステル若しくはエーテル架橋を介して結合されていてよいフェニル環であることができ、或いはシアノ基であることができ、或いは飽和又は不飽和脂肪族基であることができる。フェニル環Φは、任意に1個以上の重合体ブロック、例えば2、3の例を挙げれば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリ（メタ）アクリレートを有してよく、これらは、P（A）若しくはP（B）又はポリスチレンについて定義されるような構造を有することができる。官能化は、例えば、ハロゲン、ヒドロキシル基、エポキシ基、窒素含有基又は硫黄含有基であることができるが、この列挙は完全なものではない。

【化2】



【0094】

制御成長ラジカル機構によって進行する上記の重合に関して、重合用の他のラジカル開始剤をさらに含む開始剤系、特に上で既に列挙した熱分解性ラジカル形成アゾ又はペルオキシ開始剤が好ましい。しかしながら、原則として、アクリレート及び／又はメタクリレ

ートのために知られている全ての従来の開始剤がこれらの目的に適している。また、UV照射下でしかラジカルを遊離しないラジカル源を使用することも可能である。

【0095】

記載される方法で得ることができかつ好ましくはアクリレートベースフォームキャリア(S)を形成させるために使用されるポリアクリレートは、少なくとも1種の粘着付与樹脂と混合できる。本発明の有利な一実施形態によれば、組成物全体に基づく樹脂の割合は、0~40質量%の間、有利には20~35質量%の間である。使用可能な添加されるべき粘着付与樹脂は、既に知られておりかつ文献に記載された粘着付与樹脂である。

【0096】

特に、全ての脂肪族、芳香族及びアルキル芳香炭化水素樹脂、純粋な単量体をベースとする炭化水素樹脂、水素化炭化水素樹脂、官能性炭化水素樹脂、天然樹脂が好ましい。好ましくは、 α -ピネン、 β -ピネン及び δ -リモネン、インデン樹脂、ロジン、それらの不均化、水素化、重合及びエステル化誘導体及び塩、テルペン樹脂及びテルペン・フェノール樹脂、また、 C_5 、 C_5/C_9 、 C_9 並びに他の炭化水素樹脂を使用することが可能である。同様に、これらの及び追加の樹脂の組み合わせを、アクリレートベースフォームキャリア(S)の特性を上記要件に合致させるために有利に使用できる。特に好ましくは、アクリレートベースフォームキャリア(S)のポリアクリレートと相溶性(可溶性)のある全ての樹脂を使用することができる。特に好ましい方法の一つは、テルペン・フェノール樹脂及び/又はロジンエステルを添加する。上記粘着付与樹脂を単独で及び混合物で使用できる。

【0097】

任意に、粉末状及び顆粒状充填剤、染料及び顔料などの添加剤を、特にこれらの種類の研磨及び補強製品、例えば、エーロシル(ヒュームドシリカ)、チョーク($CaCO_3$)、二酸化チタン、酸化亜鉛及びカーボンブラックなどを含めて使用することも可能であり、特に溶融処理加工の場合には、これらのものを同様に、アクリレートベースフォームキャリア(S)をもたらし組成物の全組成に基づいて0.5~50質量%の高い割合で使用することも可能である。充填剤としてエーロシル及び様々な形態のチョークを使用することが非常に好ましく、Mikrosohlチョークが使用のために特に好ましい。30質量%までの好ましい割合では、充填剤の添加の結果として好適なアクリレートの接着特性(室温でのせん断強度、スチール及びPEへの瞬間接着強度)に実質的に変化はない。

【0098】

さらに、特にバルク重合及び重合体溶融物からのさらなる処理加工の場合には、例えばポリリン酸アンモニウムなどの低燃焼性充填剤、また導電性充填剤(導電性カーボンブラック、炭素繊維及び/又は銀被覆ビーズなど)、また熱伝導性材料(例えば、窒化ホウ素、酸化アルミニウム及び炭化ケイ素など)、また強磁性添加剤(酸化鉄(III)酸化物など)、また、体積増加添加剤、特に、発泡層及び/又はシタクチックフォームを製造するためのもの(発泡剤、固体ガラスビーズ、中空ガラスビーズ、炭化マイクロビーズ、中空フェノールマイクロビーズ、他の材料から作製されるマイクロビーズ、膨張性マイクロバルーン(例えば、AkzoNobel社製Expancel(登録商標))など、シリカ、シリケート、再生可能有機原料、例えば、おがくず、有機及び/又は無機ナノ粒子、及び繊維など)、また老化阻害剤、光安定剤、オゾン保護剤、配合剤及び/又は膨張剤を配合により添加又は取り入れることが可能である。使用することができる老化阻害剤としては、好ましくは、一次阻害剤、例えば4-メトキシフェノール又はBASF社製のIrganox(登録商標)1076のみならず、二次阻害剤、例えばIrgafos(登録商標)TNPP又はIrgafos(登録商標)168、またそれぞれの組み合わせが挙げられる。ここで、現時点では、対応するBASF社製のHostanox(登録商標)製品及び/又はClariant社製のIrganox(登録商標)製品のみ言及する。使用できる老化に対抗する他の優れた薬剤としては、酸素の存在下でのフェノチアジン(Cラジカル捕捉剤)及びヒドロキノンメチルエーテル、また酸素自体が挙げられる。

【0099】

本発明の特に好ましい一実施形態では、フォームキャリア（S）の層は、マイクロバルーンを使用することによって発泡される。膨張性重合体マイクロビーズとも呼ばれるこのようなマイクロバルーンは、熱可塑性重合体シェルを持つ中空弾性球体である；したがって、これらのものは、膨張性重合体微小球とも呼ばれる。これらの球体には、低沸点の液体又は液化ガスが充填されている。使用するシェル材料としては、特にポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル（P V D C）、ポリ塩化ビニル（P V C）、ポリアミド又はポリアクリレートが挙げられる。好適な低沸点液体としては、特に、例えばイソブタン又はイソペンタンなどの低級アルカンの炭化水素が挙げられ、これらのものは、重合体シェル内において圧力下で液化ガスの形態で取り囲まれている。マイクロバルーンの暴露の結果として、特に熱暴露により（特に、例えば超音波又はマイクロ波放射により熱を供給することにより又は熱を発生することにより）、一方では外部重合体シェルが軟化する。同時に、シェル内に存在する推進剤液体化ガスは、その気体の状態への遷移を受ける。圧力及び温度の特定のペアにより、マイクロバルーンは不可逆的かつ三次元の膨張を受ける。膨張は、内圧が外圧に一致した場合に終了する。重合体シェルは保持されるので、独立気泡フォームが生じる。本発明の好ましい一実施形態では、アクリレートベースフォームキャリア（S）は、フォームキャリアの層を形成するアクリレートと膨張性重合体マイクロビーズとを混合させることにより膨張前に生成される。

【0100】

多数の種類マイクロバルーンが、例えばAkzo Nobel社から市販されており、大きさ（膨張されていない状態で6～45 μm の直径）及び膨張に必要な開始温度（220℃～75℃）が実質的に異なるExpand DU（乾式膨張）製品である。

【0101】

また利用できるのは、さらに、約40～45質量%の固形分又はマイクロバルーンの割合を有する水性分散液の形態の非膨張マイクロバルーン製品、また、約65質量%のマイクロバルーン濃度を有する、例えばエチレン・酢酸ビニル中の重合体結合マイクロバルーン（マスターバッチ）である。さらに、マイクロバルーンが水性分散液として60%～80重量の固形分で存在するマイクロバルーンスラリー系と呼ばれるものも得ることができる。DU製品のようなマイクロバルーン分散液、マイクロバルーンスラリー及びマスターバッチは、本発明の有利な開発に従う発泡に好適である。

【0102】

その柔軟な熱可塑性重合体シェルの結果として、マイクロバルーンを用いて製造されたフォームは、非膨張性非重合体中空マイクロビーズ（中空ガラス又はセラミックビーズなど）が充填されたものよりも大きな亀裂架橋機能を有する。したがって、これらのものは、製造公差の補正により適している。さらに、この種のフォームは、さらに良好に熱応力を補正することができる。

【0103】

本発明の一実施形態では、重合後に、アクリレートベースフォームキャリアを形成アクリレートは、他の重合体と混合又はブレンドすることもできる。この目的のために、天然ゴム、合成ゴム、ビニル芳香族ブロック共重合体をベースとする重合体、例えば、スチレンブロック共重合体、EVA、シリコーンゴム、アクリルゴム及びポリビニルエーテルが好適である。重合体ブレンドは、溶液の状態又は押出機、好ましくは、多軸押出機若しくは遊星ローラミキサー内で溶融物として製造される。重合体ブレンドの場合には、アクリレートベースフォームキャリア（S）を形成するアクリレートの割合は、フォームキャリア（S）の全成分の総質量に基づいて、好ましくは少なくとも50質量%、より好ましくは少なくとも55質量%である。これにより、重合体組成物（P）がアクリレートベースフォームキャリア層に対して十分な密着性を有することが確保され、しかもキャリアの部分に十分な化学的耐性が確保される。

【0104】

任意の可能性は、従来の可塑剤（可塑性薬剤）を特に5質量%までの濃度でアクリレートベースフォームキャリア（S）層を形成するアクリレートに、すなわちアクリレートベ

ースフォームキャリア（S）を形成するアクリレートに添加することである。使用される可塑剤は、例えば、低分子量ポリアクリレート、フタレート、水溶性可塑剤、可塑剤樹脂、ホスフェート、ポリホスフェート、アジペート及び／又はシトレートとすることができる。

【0105】

アクリレートベースフォームキャリア、好ましくは粘弾性ポリアクリレートベースフォームキャリアの内部強度（凝集力）は、好ましくは架橋により増大する。この目的のために、任意に上記アクリレート含有組成物に相溶性架橋剤物質を添加することが可能である。アクリレートベースフォームキャリア（S）層を形成するアクリレートの好適な架橋剤の例としては、反応性でかつアクリレート中に存在する官能基と反応する金属キレート、多官能性イソシアネート、多官能性アミン、多官能性エポキシド、多官能性アジリジン、多官能性オキサゾリン、多官能性カルボジイミド又は多官能アルコールが挙げられる。同様に、多官能性アクリレートは、化学線照射用の架橋剤として有利に使用できる。

【0106】

本発明の多層製品の少なくとも一つのアクリレートベースフォームキャリア（S）層は、好ましくは、少なくとも0.3mm、より好ましくは少なくとも0.5mmの層厚を有する。このようなフォーム層のための典型的な層厚範囲は、0.3～5mm、好ましくは0.5～2mm、さらにより好ましくは0.5mm～1.2mmである。アクリレートベースフォームキャリア（S）層は、容積の15%～85%がボイドにより占有されるセル膜構造、好ましくは独立気泡膜構造、より好ましくはシタクチックフォーム構造を有する。

【0107】

本発明の多層製品の少なくとも一つのアクリレートベースフォームキャリア（S）層は、粘着付与樹脂（K）、上記充填剤、可塑剤（W）又は追加の重合体（P）を含めた添加剤（Ad）なしに、またK+Ad、K+W、K+P、Ad+W及び他の可能な2成分の組み合わせなしに、及びさらにK+Ad+W、K+Ad+P及び他の可能な3成分の組み合わせなしに、又はK+Ad+W+Pなしでも済む。

【0108】

アクリレートベースフォームキャリア（S）層を製造するための方法のさらなる実施

本発明の多層製品の少なくとも一つのアクリレートベースフォームキャリア（S）層は、溶液から製造できる又は溶融物から無溶媒で製造できる。溶融物からの処理が特に好ましい。というのは、乾燥工程が存在しないことで、特に厚い層を有するフォームを製造することが可能になるからである。アクリレートベースフォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートの発泡については、従来の技術が好適である。上記のように、粘弾性フォームの熱架橋が望ましい。というのは、これは、光化学架橋又は電子ビーム硬化とは対照的に架橋勾配を回避することを可能にするからである。特に有利には、熱架橋は、EP0752435A1及びEP1978069A1で特定されるポリアクリレート溶融物を架橋するための熱的方法に沿って達成できるため、本明細書の開示内容に明示的に包含される。しかし、本発明は、これに限定されるものではない。また、当業者によく知られている全ての架橋技術を使用することも可能である。このような背景に対して、本発明の目的のために、アクリレートベースフォームキャリア層を形成するアクリレートの架橋を妨害しない発泡技術を使用することが好ましい。

【0109】

さらに、溶融物からの処理加工が特に好ましい。というのは、これは、発泡操作を目的の方法で制御することができ、それによってセル構造又はフォームキャリアの密度の最適な調節を可能にするからである。発泡操作は、特に、WO2010/112346A1号に従って有利に実施できるため、これは、本明細書の開示内容に明示的に包含される。しかしながら、本発明は、これに限定されない。

【0110】

本発明における発泡操作の別の非常に有利な実施形態は、膨張性重合体マイクロビーズ

の使用及び押出操作中における発泡の標的抑制であり、これは、ダイからの吐出後にのみ、このような吐出によって生成された圧力損失により行われる。

【0111】

押出操作におけるこのような膨張性重合体マイクロビーズの膨張による発泡の抑制のための方法は、好ましくは次のように実施される（図1及び2参照）。アクリレートベースフォームキャリア（S）層を形成するアクリレートを溶融させ、そして特に搬送アセンブリ1によって混合アセンブリ2に搬送する。このアセンブリ2及び任意に1個以上の追加の混合アセンブリ3（好適な混合アセンブリ2、3は、特に二軸押出機及び／又は遊星型ローラー押出機などの押出機である）において、樹脂、促進剤、架橋剤、充填剤等、またマイクロバルーンといったさらに必要な成分及び適宜任意成分を特定の計測点22、23、34、35、36で混合させる。必要であれば、混合アセンブリ2、3の少なくとも一つ又はさらに任意に設けられたアセンブリ（図示せず）は、重合体溶融物を脱気するのに好適である。この脱気ユニットは、特に混合物の成分の全てが添加前に既に脱気されかつガスのさらなる侵入が回避されている場合には不要である。

10

【0112】

有利には、脱気を生じさせる大気圧以下の圧力を生成するために使用される真空ドームVが存在する。マイクロバルーンの添加は、重合体溶融物の温度で中空マイクロビーズの早すぎる膨張を抑制するために特に高圧で行う。

【0113】

このようにして製造された溶融混合物をダイ5に送る。ダイ5から出るときに圧力降下があるため、それらが出た後に、言い換えると圧力降下後に、中空マイクロビーズは膨張を受け、重合体組成物の発泡を確実なものにする。その後、このようにして発泡された組成物を特にロールカレンダーなどのロールミル4により成形する。

20

【0114】

このプロセスは、2つの図を参照して以下により詳細に説明するが、本発明の教示は、この例示的な図によって不必要に限定するいかなる意図もない。図面において、図1は、プロセスを実施するのに特に有用な装置構成を示し、図2は、前に対処した装置構成に重ねたものであり、一例として個々のプロセス工程の位置指定、さらに特に温度及び圧力のパラメータを示す。

【0115】

アセンブリ及びプロセス装置構成要素、特に混合アセンブリの配置は、例示として示されるものであり、かつ、プロセスレジームに従って変更できる。

30

【0116】

図1

第1アセンブリ1において、例えば押出機（より具体的には、一軸搬送押出機）などの搬送アセンブリにおいて、アクリレートベースフォームキャリア（S）の層を形成する重合体を溶融させ、そしてこのものを重合体溶融物として特にこの搬送アセンブリ1によって接続部11を介して、特に加熱可能連結部11（例えば、ホース又はパイプ）を介して第2アセンブリ2、特に二軸押出機などの混合アセンブリに送る。

第2アセンブリにおける1以上の計量点22、23により、添加剤、例えば、全ての樹脂又は樹脂の一部、架橋剤系又はその部分（特に架橋剤及び／又は促進剤）、充填剤、着色ペーストなどを一緒に又は互いに別々にベース重合体溶融物に添加することが可能である。

40

【0117】

アセンブリ2から出る前に、言い換えると特に二軸押出機から出る前に、このようにしてブレンドされた重合体溶融物を、特に真空ドームVを介して175mbar以下の圧力で脱気し、その後、第2連結部24、特に加熱可能連結部24（例えば、ホース又はパイプ）を介して、第3アセンブリ3、特に第2混合アセンブリ、例えば摺動シールリング36が設けられた遊星型ローラー押出機に送る。

第3アセンブリ3、特に遊星型ローラー押出機は、1以上の温度制御混合区域31、32

50

と、重合体溶融物を導入しかつ追加成分及び／又は添加剤とブレンドするための１以上の注入又は計量設備３３、３４、３５とを有し、後者の成分及び／又は添加剤は、特に、既に脱気されている。

【０１１８】

計量点３４を介して、例えば、樹脂又は樹脂混合物が添加される。有利には、樹脂又は樹脂混合物は、別個の真空ドームＶで予め脱気されている。計量点３５（ここでは３４と同じ点で模式的にのみ描かれているが、これは、押出機での異なる箇所に位置する異なる計量点であることができる（通常はそうである））を介して、液体に埋め込まれたマイクロバルーンを添加する。同じ計量点又は追加の計量点を介して（図１には示されていない）、架橋剤系又はその一部（特に、架橋剤系のこれまでに存在しない成分）を添加することができる。有利には、架橋剤系又はその一部（特に架橋剤及び／又は促進剤）は、マイクロバルーン／架橋剤系混合物として、マイクロバルーンと一緒にして混合できる。加熱区域３２（加熱可能混合区域）において、重合体溶融物を、添加された成分及び／又は添加剤と、ただし少なくともマイクロバルーンと混練する。

10

【０１１９】

得られた溶融混合物を、追加の接続部又は追加の搬送ユニット３７、例えば歯車ポンプを介してダイ５に送る。ダイ５から出たときに、換言すれば、圧力降下後に、取り入れられたマイクロバルーンは、膨張を受け、それによって後に成形される発泡重合体組成物、特に発泡自己接着組成物が生じ、このものを例えばロールカレンダー４によってウェブとして成形する（カレンダーのロール４１、４２及び４３；重合体層が付着するキャリア材料４４）。

20

【０１２０】

図 2

アクリレートベースフォームキャリア（Ｓ）の層を形成するアクリレートは、第１アセンブリ１内において、例えば押出機（特に一軸搬送押出機）などの搬送アセンブリ内において溶融され、そしてこのアセンブリにより、加熱可能ホース１１又は類似の接続部（例えば、パイプ）を介して重合体溶融物として第２アセンブリ２、例えば遊星型ローラー押出機などの混合アセンブリに運ばれる。図２では、これについての一例として、互いに独立して温度制御できる４個のモジュール（Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３、Ｔ４）を有するモジュラー構成遊星型ローラー押出機が設けられている。

30

【０１２１】

計量ポート２２を介して、追加成分、ここでは特に溶融樹脂又は溶融樹脂混合物を添加することが可能である（良好な混和性のために、セグメントＴ_２、好ましくは同様にセグメントＴ_１において高温を選択することが有利な場合がある）。また、着色ペーストなどの追加の添加剤又は充填剤を、例えば、アセンブリ２内に存在する２２などの追加の計量ポートを介して（別々には描かれていない）供給することも可能である。計量点２３では、有利には架橋剤を添加することが可能である。この目的のために、架橋剤の反応性を低下させ、それによって処理寿命を増大させるために、溶融物の温度を低下させることが有利である（セグメントＴ_４の温度を低くし、有利にはセグメントＴ_３も同様に低くする）。

40

【０１２２】

加熱可能ホース２４ｂ又は類似の接続部及び溶融ポンプ２４ａ又は別の搬送ユニットによって、重合体溶融物を第３アセンブリ３、例えば追加の混合アセンブリ、例えば二軸押出機などに運び、そしてこのアセンブリ３に位置３３で供給する。計量点３４で、例えば、促進剤成分を添加する。二軸押出機の設計は、有利には、このものを脱気装置として使用することができるというものである。したがって、例えば、図示した点で、全混合物を、１７５ｍｂａｒ以下の圧力で真空ドームＶ内における全てのガス含有物から除去できる。スクリー上の真空領域の後には、ブリストーＢ（例えば、特に押出機内において処理される溶融物の圧力を調整するために機能する、特に環状の隙間などの循環ギャップとして形成された押出室におけるスロットル点）が存在し、これは、次のセグメントＳ内にお

50

ける圧力の蓄積を可能にする。押出機速度及び溶融ポンプ 37a などの押出機の下流にある搬送ユニットの適切な制御により、例えば 8 bar 以上の圧力がブリストア B と溶融ポンプ 37a との間にあるセグメント S に生じる。このセグメント S において、計量点 35 で、マイクロバルーン混合物（液体中に埋め込まれたマイクロバルーン）を導入し、そして押出機内において重合体組成物に均一に配合する。

【0123】

得られた溶融混合物をダイ 5 に搬送手段（溶融ポンプ 37a 及び例えばホースなどの接続部 37b）により送る。ダイ 5 から出るときに、言い換えれば圧力降下後に、取り込まれたマイクロバルーンは膨張を受け、それによって、その後成形される発泡性重合体組成物、特に発泡キャリア層 S が形成され、例えばロールカレンダー 4 によってウェブとして成形される。

10

【0124】

さらに、当業者によく知られている化学的及び物理的発泡方法の全てを、アクリレートベースフォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートをフォームに変換するために使用できる。しかし、ここでは、アクリレートベースフォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートは、適宜熱架橋性のままであることを確保すべきである。

【0125】

さらなる態様では、本発明は、次の工程を含む本発明の多層製品の製造方法に関する：（i）上面及び下面を有するアクリレートベースフォームキャリア（S）のここに記載の層を設け；及び

20

（ii）該フォームキャリア（S）の上面及び／又は下面にここに記載の多相重合体組成物（P）を適用すること。

【0126】

ここで、本発明の方法の工程（i）は、好ましくは、次の工程を含む：

（a）フリーラジカル重合又は制御ラジカル重合によって重合可能な 1 種以上のアクリレート及びアクリル酸アルキルを準備し；

（b）方法工程（a）で準備されたアクリレート及びアクリル酸アルキルを重合させてここに記載のポリアクリレートを形成し；及び

（c）得られたポリアクリレートをここに記載のポリアクリレートフォームに変換し、好ましくは得られたポリアクリレートを発泡させてポリアクリレートフォームを形成し、より好ましくは該ポリアクリレートを架橋及び発泡又は発泡及び架橋させて架橋ポリアクリレートフォームを形成し；及び

30

（d）該ポリアクリレートフォームをここに記載のフォームキャリア（S）層に成形すること。

【0127】

多相重合体組成物（P）の、物品の接着に対する、特に低エネルギー表面を有する物品の接着に対するここに記載の好適性を考慮して、本発明は、さらに、本発明の多層製品を備える接着テープに関し、また、該多層製品の、物品の接着のための、特に低エネルギーの表面の接着のための使用に関するものでもある。

【0128】

40

本発明の多層製品は、自動車の車体上にあるエンブレム、プラスチック製の成形品（例えばバンパー）及びゴムシールといった様々な材料及び部品の接着に特に好適である。また、この場合に、接着は、特に LSE ワニスによる車体塗装工程後（それによって車体の表面を低エネルギー材料の性質にする）のみに可能である。

【0129】

以下において、本発明を具体的な実施例を参照してより詳細に説明する。

【実施例】

【0130】

例

測定方法（一般）：

50

K 値 (F i k e n t s c h e r に従う) (方法 A 1) :

K 値は、高分子化合物の平均分子サイズの基準である。測定について、1 パーセント濃度 (1 g / 100 mL) のトルエン重合体溶液を調製し、そしてそれらの動粘度を V o g e l - O s s a g 粘度計を使用して測定した。トルエン粘度に対する標準化後に、相対粘度を得、そしてこれを使用して F i k e n t s c h e r に従って K 値を算出することができる (P o l y m e r 1967, 8, 381ff)。

【0131】

ゲル透過クロマトグラフィー G P C (方法 A 2) :

重量平均分子量 M_w 及び多分散度 PD に関する本明細書における図は、ゲル透過クロマトグラフィーによる決定に関連する。この決定は、清澄ろ過を受けた 100 μ L のサンプルで行った (サンプル濃度 4 g / L)。使用した溶離剤は、0.1 容量% のトリフルオロ酢酸を有する THF である。測定は 25 $^{\circ}$ C で行う。使用したプレカラムは、P S S - S D V、5 μ m、 10^3 Å、I D 8. 00 mm $\times$ 50 mm である。分離は、カラム P S S - S D V、5 μ m、 10^3 Å、また、 10^5 Å 及び 10^6 Å を使用して行い、それぞれ I D 8. 00 mm $\times$ 300 mm である (P o l y m e r S t a n d a r d s S e r v i c e 社製のカラム; S h o d e x R I 7 1 示差屈折率計を使用して検出)。流速は 1 分当たり 1.0 mL である。較正は PMMA 基準に対して行う (ポリメタクリル酸メチル較正)。

10

【0132】

固形分 (方法 A 3) :

固形分は、重合体溶液中における非蒸発成分の割合の基準である。これは、重量測定法で決定され、その際に、溶液を秤量し、その後蒸発性部分を 2 時間にわたって 120 $^{\circ}$ C の乾燥キャビネット内で蒸発させ、そして残留物を再び秤量する。

20

【0133】

静的ガラス転移温度 T_g (方法 A 4) :

静的ガラス転移温度は、D I N 5 3 7 6 5 に従って動的走査熱量測定法により決定される。ガラス転移温度 T_g のために与えられた数字は、特に断らない限り、D I N 5 3 7 6 5 : 1 9 9 4 - 0 3 に従うガラス転移温度値 T_g に関連する。

【0134】

比重瓶による密度の決定 (方法 A 5 a) :

測定の原理は、比重瓶内に位置する液体の移動に基づく。まず、空の比重瓶又は液体が満たされた比重瓶を秤量し、その後、測定対象となる本体をこの容器内に配置する。この本体の密度を重量差から算出する:

30

- ・ m_0 を空の比重瓶の質量とし、
- ・ m_1 を水が満たされた比重瓶の質量とし、
- ・ m_2 を固形物を有する比重瓶の質量とし、
- ・ m_3 を水が満たされた、固形物を有する比重瓶の質量とし、
- ・ ρ_w を対応する温度での水の密度とし;
- ・ ρ_F を固形物の密度とする。

次に、固形物の密度を次式によって得る:

40

【0135】

【数 2】

$$\rho_F = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_w$$

【0136】

1 回の三通りの決定を各試験片について実施する。この方法は、未調節の密度 (多孔質固形物 (この場合にはフォーム) の場合には、細孔空間を含めた体積に基づく密度) を与えることに留意すべきある。

【0137】

50

塗布量及び層厚から密度を決定するための迅速な方法（方法A 5 b）：

塗布された層の単位体積当たりの重量又は密度 ρ は、それぞれ膜厚に対する単位面積当たりの重量の比によって決定される。

【0138】

【数3】

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{MA}{d} \quad [\rho] = \frac{[kg]}{[m^2] \cdot [m]} = \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

MA＝単位面積当たりの塗布量／重量（ライナー重量を除く） [kg／m²]

d＝層厚（ライナーの厚さを除く） [m]

10

【0139】

この方法も同様に未調節の密度を与える。この密度の決定は、多層製品を含めた完成品の総密度を決定するために特に好適である。

【0140】

測定方法（特に感圧接着剤）：

180°結合強度試験（方法H 1）：

層としてポリエステルに適用されたアクリレートPSAの20mm幅のストリップを、を予めアセトンで2回洗浄し、イソプロパノールで1回洗浄されたスチールプレートに適用した。この感圧接着テープを2kgの重りに相当する加圧力で2回基材上にプレスした。その直後に、接着テープを300mm／分及び180°の角度で基材から除去した。全ての測定を室温で実施した。

20

測定結果をN／cmで報告し、3回の測定値を平均した。同様に、ポリエチレン（PE）及びワニスに対する結合強度も決定した。それぞれの場合において使用される（例えば同様に方法H 2によって測定される）ワニスは、BAS F社製のUregloss（登録商標）無色ワニス（製品番号FF79-00600900）であった。

【0141】

スチールに対する90°結合強度－開放面及び裏当面（方法H 2）：

スチールに対する接着強度を23℃±1℃の温度及び50%±5%の相対大気湿度の試験条件下で決定する。試験片を20mmの幅に切断し、スチールプレートに付着させた。測定前に、スチールプレートを洗浄し状態調整する。これは、まずアセトンでプレートを拭き、その後の5分間にわたって空気中で放置することによって行い、それによって溶媒を蒸発させることができる。その後、試験基材とは反対側の3層アSEMBリの面に50µmのアルミ箔を裏当して、測定の過程において試験片が伸張するのを防止した。その後、試験片をスチール基材上に圧延した。この目的のために、2kgのローラーを10m／分の圧延速度でテープ上で前後に5回通過させた。圧延直後に、スチールプレートを、試験片を90°の角度で垂直に上向きに剥離させることを可能にする特別なマウントに挿入した。結合強度の測定を、Zwick社製の引張試験機を使用して実施した。裏当面をスチールプレートに適用する場合には、3層アSEMBリの開放面をまず50µmアルミニウム箔に積層し、剥離材料を除去し、そしてアSEMBリをスチールプレートに接着させ、同様に圧延し、そして測定した。

30

40

開放面及び裏当面の両面についての測定結果は、N／cmで報告され、3回の測定から平均したものである。

【0142】

保持力（PETフィルム上でのPSA、方法H 3）：

13mmの幅及び20mm超の長さ（例えば、30mm）の接着テープのストリップを、アセトンで3回、イソプロパノールで1回洗浄された平滑スチール表面に適用した。結合面積は、20mm×13mm（長さ×幅）であり、接着テープは試験プレートから張り出していた（例えば、上記30mmの長さに応じて10mm）。その後、接着テープを2kgの重りに相当する加圧力によりスチール支持体上に4回プレスした。このサンプルを、接着テープ点の突出端部が下向きになるように垂直にぶら下げた。

50

【0143】

室温で、1 kg の重りを接着テープの突出端部に固定した。測定を標準条件下（23℃±1℃、55%±5%大気湿度）及び加熱キャビネット内において70℃で実施し、この測定のためにサンプルに0.5 kg の重量を負荷した。

測定された保持力（基材から接着テープが完全に剥離するまでに経過する時間；測定は10000分後に中止した）を分単位で報告し、これは3回の測定の平均値に相当する。

【0144】

保持力ー開放面及び裏当面（接着テープ物品、方法H4）：

試験片の調製を23℃±1℃の温度及び50%±5%の相対大気湿度の試験条件で実施した。試験片を13 mmに切断し、スチールプレートに付着させた。結合面積は20 mm × 13 mm（長さ×幅）でる。測定前に、スチールプレートを洗浄し状態調整した。これは、まずアセトンでプレートを拭き、その後5分間にわたって空気中で放置して溶媒を蒸発させることによって行う。結合を行った後に、開放面を50 μmのアルミ箔で補強し、2 kg のローラーをアセンブリにわたって2回前後に通した。その後、ベルトループを3層アセンブリの突出端部に置いた。その後、この系を好適な装置から吊り下げ、10 Nの負荷に供した。吊り下げ装置は、重りがサンプルを179°±1°の角度で負荷にさらすような種類のものである。これにより、3層アセンブリがプレートの底縁から剥離できないようになる。測定された保持力、すなわち試験片が吊り下げられている状態とその落下との間の時間は分単位で報告され、3回の測定からの平均値に相当する。裏当面の測定については、開放面をまず50 μmのアルミ箔で補強し、剥離材料を除去し、そして試験片を開放面の説明と同様に試験プレートに付着させる。測定を標準条件（23℃、55%湿度）下で実施する。

【0145】

動的剪断強度（方法H5）：

25 mmの辺長を有する正方形の接着剤転写テープを2枚のスチールプレート間に結合させ、0.9 kN（力P）で1分間押し下げる。24時間の保存時間後に、アセンブリをZwick社製の引張試験機において50 mm/分並びに23℃及び50%相対湿度で、2枚のスチールプレートを180°の角度で互いに引き離すようにして分割した。最大力をN/cm²で決定する。

【0146】

特に60/95スピリット、エンジンオイル及びディーゼル燃料に対する化学物質耐性（方法H6）：

サンプル調製及び測定は方法H1の場合と同様である。既に結合した試験片を、10分間にわたって23℃で状態調整された調査溶媒中に置く。その後、試験片を溶剤浴から取り出し、下方向に拭き、そして残留溶媒を10分間かけて蒸発させ、その後、結合強度を、溶媒中に保持されなかった基材との同一の接触時間を有していた同じ接着テープのサンプルとの比較により測定する。

【0147】

以下の表は、ここで説明する例で使用した市販の化学物質をまとめている。

【0148】

【表 1 - 1】

化学化合物	商品名	製造業者	CAS番号
1, 3-ブタジエン、単独重合体、水素化ヒドロキシ末端メタクリレート	L-1253	クラレ	260057-97-4
アクリル酸イソステアリル	ISTA	ISA Co.,Ltd.	93841-48-6
2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)	Vazo (登録商標) 67	DuPont	13472-08-7
ビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート	Perkadox (登録商標) 16	Akzo Nobel	15520-11-3
アセチルアセトン酸アルミニウム	-	Sigma-Aldrich	13963-57-0
液体炭化水素樹脂 (C ₅ ベース)	Wingtack (登録商標) 10	Cray Valley	26813-14-9
炭化水素樹脂 (C ₅ ベース、低芳香族割合、軟化点 (Ring & Ball) 94℃)	Piccotac (登録商標) 1095-N	Eastman	-
水素化液状ポリイソプレン	LIR-290	クラレ	151789-04-7
SBS (約16質量%ジブロック、ブロックポリスチレン含有量: 31質量%)	Kraton (登録商標) D 1101	Kraton Polymers	9003-55-8
SBS (約76質量%ジブロック、ブロックポリスチレン含有量: 31質量%)	Kraton (登録商標) D 1118 E	Kraton Polymers	9003-55-8
炭化水素樹脂 (C ₅ 及びC ₉ ベース、低芳香族割合、軟化点 (Ring & Ball) 約95℃)	Escorez (商標) 2203	Exxon Mobil	64742-16-1
ナフテン油	Shellflex (登録商標) 371	Shell	64742-2-5
2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN)	Vazo (登録商標) 64	DuPont	78-67-1
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4-エポキシシクロヘキサニルカルボキシレート	Uvacure (登録商標) 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
レゾルシノールビス (リン酸ジフェニル)	Reofos (登録商標) RDP	Chemtura	57583-54-7
ペンタエリトリールテトラグリシジルエーテル	Polypox (登録商標) R16	UPPC AG	3126-63-4
N' - (3- (ジメチルアミノ) プロピル) - N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン	Jeffcat (登録商標) Z-130	Huntsman	6711-48-4
マイクロバルーン (MB) (乾式未膨張微小球、直径9~15 μm、膨張開始温度106~111℃、TMA密度≤25 kg/m ³)	Expancel (登録商標) 051 D U 40	Expancel Nobel Industries	

10

20

30

40

【0149】

I 楕型共重合体 (A) の製造 - P1 ~ P4

以下に説明するのは、例示楕型共重合体 (A) の製造である。

【0150】

例 P1:

ラジカル重合用の従来の100Lガラス反応器に、アクリル酸1.2kg (AA、10%)、アクリル酸2-エチルヘキシル20.97kg (EHA、52.43%)、アクリル酸ブチル9.83kg (BA、24.57%)、アクリル酸イソボルニル4.0kg (IBOA、10%)、マクロマーL-1253 4.0kg (10%) 及びアセトン/60/95スピリット (1:1) 20.8kgを仕込んだ。窒素ガスを攪拌しながら45分

50

間にわたって反応器に通した後に、この反応器を58℃まで加熱し、そしてV a z o（登録商標）67を0.8kg添加した。その後、外部加熱浴を75℃に加熱し、そして反応をこの外部温度で常実施した。1時間の反応時間後、V a z o（登録商標）67をさらに0.8kg添加した。5時間かけて（V a z o（登録商標）67の最後の添加から数えて）、希釈を5.0～10.0kgの60/95スピリットで粘度の上昇に応じて時間単位の間隔で行い、それによって十分な混合を確保した。残留単量体のレベルを減少させるために、反応開始から6時間後及び7時間後（すなわち、V a z o（登録商標）67の最初の添加から数えて）に、毎回1.5kgのビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネートを添加し、その間に15kgの60/95スピリットで希釈した。24時間の反応時間後に、反応を室温まで冷却することにより停止させた。

10

【0151】

楕型共重合体（A）－P S 2～P S 4

楕形共重合体P 2～P 4を例P 1と同様に製造した。使用した単量体のそれぞれの質量百分率の数値を表1に列挙する。酢酸エチルをハイブリッド重合体P 3の重合及びP 3の製造中に実施される全ての希釈の両方のために使用した。

【0152】

【表1－2】

表1：ハイブリッド重合体P 2～P 4

	AA	BA	EHA	I B O A	I S T A	L－1 2 5 3
P 2	3. 0%	2 6. 9%	6 0. 1%	—	—	1 0. 0%
P 3	5. 0%	2 5. 5%	5 4. 5%	—	—	1 5. 0%
P 4	5. 0%	2 5. 5%	5 4. 5%	—	5. 0%	1 0. 0%

20

【0153】

表2は、ハイブリッド重合体P 1～P 4についてGPCによって測定されるときのもル質量分布及びD S Cによって測定されるときのも静的ガラス転移温度を示す。

【0154】

【表2】

表2：ハイブリッド重合体P 1～P 4についての重合体データ

	M _n [g/mol] ^{a)}	M _w [g/mol] ^{a)}	PD [—] ^{a)}	静的T _{g1} [°C] ^{b)}	静的T _{g2} [°C] ^{b)}
P 1	6 4 8 0 0	1 5 7 0 0 0 0	2 4. 2 3	－6 7. 7	－3 9. 6
P 2	6 4 9 0 0	1 5 5 0 0 0 0	2 3. 8 8	－6 7. 7	－5 0. 5
P 3	6 8 5 0 0	1 6 2 0 0 0 0	2 3. 6 5	－6 7. 7	－4 9. 4
P 4	5 8 1 0 0	1 6 2 0 0 0 0	2 7. 8 8	－5 3. 4	－4 9. 9

30

^{a)} 方法A 2により測定。

^{b)} 方法A 4により測定。

【0155】

I I 多相重合体組成物（P）－P S A 1～P S A 4及び比較組成物V P S A 5～V P S A 7の製造

以下に説明するのは、例示多相重合体組成物（P）の製造である。P S A 1～P S A 4の全ての例及び比較例V P S A 5～V P S A 7を溶液の状態に製造し、その後アクリレートベースフォームキャリア層への積層のために36μmのPETフィルム（K e m a f o i l H P H 1 0 0、C o v e m a）又はシリコン処理剥離フィルム上に被覆し、その後乾燥させた。塗布量は、それぞれの場合において50g/m²であった。

40

【0156】

アクリレート・炭化水素ハイブリッド重合体をベースとする、多相重合体組成物P S A 1～P S A 4及び比較例V P S A 5を、ハイブリッド重合体P 1～P 4から溶液の状態に製造した。この目的のために、これらのものを、スピリットで30%の固形分にまで希釈し、アセチルアセトン酸アルミニウム架橋剤0.3質量%及び表3に記載の樹脂をこの溶

50

液に添加し、その後被覆し、続いて乾燥させた。被覆及び乾燥のために、様々な温度区域を有する乾燥トンネルがコンマバーの後に配置された装置を使用した（塗布速度 2.5 m / 分、乾燥トンネル 15 m、温度－区域 1：40℃、区域 2：70℃、区域 3：95℃、区域 4：105℃）。

【0157】

多相重合体組成物（P）のアクリレート相及び炭化水素相の樹脂の割合及びガラス転移温度を表 3 にまとめる。例 PSA1～PSA4 及び比較例 VP SA5～VP SA7 についての技術的接着データを表 4 にまとめる。

【0158】

【表 3】

表 3：ハイブリッド例 PSA1～PSA4 及び比較例 VP SA5

	重合体	Piccotac 1095-N [%]	Wingtack 10 [%]	LIR-290 [%]	炭化水素割合、合計 [%]	炭化水素割合、マクロマーについて [%]	固体 HC 樹脂割合、全樹脂について [%]	静的 T _g HC 相 [°C] ^{b)}	静的 T _g Ac 相 [°C] ^{b)}	T _g [K]
PSA1	P1	30.0	16.0	10.0	56.0	92.7	65.2	1	-39.6	40.6
PSA2	P2	27.9	23.2	—	51.1	91.4	54.6	6.3	-50.5	56.8
PSA3	P3	30.3	23.0	—	53.3	86.9	56.8	6.4	-49.4	55.8
PSA4	P4	30.3	23.0	—	53.3	86.9	56.8	6.4	-49.9	56.3
VP SA5	P1	16.3	30.0	—	46.3	88.4	35.2	-6.0	-39.9	33.9

^{b)} 方法 A4 で測定。

【0159】

比較例－架橋合成ゴム PSA（VP SA6）：

比較例 PSA5 について、33.0 kg の Kraton D1101、17 kg の Kraton D1118、48.0 kg の Escorez 2203 炭化水素樹脂及び 2.0 kg の SHELL FLEX 371 オイルを 100 kg のトルエンに溶解させた。塗布（膜厚：50 g / m²）及び乾燥後、この材料を電子ビーム硬化（EBC）によりさらに架橋させた。この電子ビーム硬化は、Electron Crosslinking AB（スウェーデン国ハルムスタード）社製の装置を使用し、かつ、220 keV の加速電圧、また 35 kGy の線量を使用して、3 m / 分のベルト速度で行った。

【0160】

比較例－ポリアクリレート PSA（VP SA7）：

ラジカル重合用の従来の 100 L のガラス反応器に、アクリル酸 2.0 kg、アクリル酸ブチル 25.0 kg、アクリル酸 2-エチルヘキシル 13.0 kg 及びアセトン / 60 / 95 スピリット（1：1）26.7 kg を仕込んだ。窒素ガスを攪拌しながら 45 分間にわたって反応器に通した後に、この反応器を 58℃ にまで加熱し、AIBN 30 g を添加した。その後、外部加熱浴を 75℃ に加熱し、反応をこの外部温度で常実施した。1 時間の反応時間後に、AIBN をさらに 30 g 添加した。4 時間及び 8 時間後に、希釈を毎回アセトン / 60 / 95 スピリット（1：1）混合物 10 kg で行った。残留開始剤レベルを低減させるために、8 時間後及び再び 10 時間後に、ビス（4-tert-ブチルシクロ

ヘキシル) ペルオキシジカーボネート 90 g 部を添加した。反応を、室温まで冷却することによって 24 時間後に終了させた。得られたポリアクリレートは、49.3 の K 値、 $M_w = 1058800 \text{ g/mol}$ の平均分子量、 $D(M_w/M_n) = 15.1$ の多分散度及び $T_g = -15.3^\circ\text{C}$ の静的ガラス転移温度を有していた。その後、ポリアクリレートを 0.2 質量%の Uvacure 1500 とブレンドし、アセトンで 30% 固形分にまで希釈し、その後、シリコン処理剥離フィルム (50 μm ポリエステル) 又は 23 μm エッチング PET フィルムに溶液から塗布した (塗布速度 2.5 m/分、乾燥トンネル 15 m、温度-区域 1: 40 $^\circ\text{C}$ 、区域 2: 70 $^\circ\text{C}$ 、区域 3: 95 $^\circ\text{C}$ 、区域 4: 105 $^\circ\text{C}$)。塗布量は 50 g/m^2 であった。

【0161】

【表 4】

表 4: 多相重合体組成物 (P) - PSA1 ~ PSA4 及び比較例 VP SA5 ~ VP SA7 についての技術的接着データ

例	KK瞬間, スチール [N/cm]	KK瞬間, FF-79 [N/cm]	KK瞬間, PE [N/cm]	SSZ 室温 [分]
PSA1	9.65	6.2	6.12	>10000
PSA2	12.79	10.52	5.89	>10000
PSA3	15.74	15.39	7.56	7200 (K)
PSA4	15.36	14.99	7.87	7108 (K)
VP SA5	8.63	6.7	4.42	3682 (A)
VP AS6	3.8	1.2	0.5	>10000
VP SA7	4.4	1.3	1.0	>10000

結合強度 (KK) 測定瞬間は、方法 H1 によって行った; 室温での保持力 (SSZ) 時間測定は方法 H3 によって行った: A: 接着剤の割合、K: 凝集力破壊。

【0162】

III アクリレートベースフォームキャリア (S) の層のための例示ポリアクリレート VT1 及び VT2 の製造

以下に説明するのは出発重合体の製造である。調査した重合体を、フリーラジカル重合により溶液の状態に従来通りに製造する。

【0163】

ポリアクリレート VT1

ラジカル重合用の従来の反応器に、アクリル酸 2-エチルヘキシル 54.4 kg、アクリル酸メチル 20.0 kg、アクリル酸 5.6 kg 及びアセトン/イソプロパノール (94:6) 53.3 kg を仕込んだ。窒素ガスを攪拌しながら 45 分間にわたり反応器に通した後に、反応器を 58 $^\circ\text{C}$ にまで加熱し、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 40 g を添加した。その後、外部加熱浴を 75 $^\circ\text{C}$ に加熱し、そして反応をこの外部温度で常実施した。1 時間後、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) をさらに 40 g 添加し、そして 4 時間後に、希釈をアセトン/イソプロパノール混合物 (94:6) 10 kg で行った。5 時間後及び再度 7 時間後に、再開始を、120 g のビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネートで実施した。22 時間の反応時間後に、室温にまで冷却した。ポリアクリレートは、58.8 の K 値、55.9% の固形分、 $M_w = 746000 \text{ g/mol}$ の平均分子量、多分散度 (M_w/M_n) = 8.9 及び $T_g = -11.0^\circ\text{C}$ の静的ガラス転移温度を有する。

【0164】

ポリアクリレート VT2

ラジカル重合用の従来の反応器に、アクリル酸 2-エチルヘキシル 30 kg、アクリル酸 n-ブチル 67 kg、アクリル酸 3 kg 及びアセトン/イソプロパノール (96:4) 66 kg を仕込んだ。窒素ガスを 45 分間にわたり反応器に攪拌しながら通した後に、こ

の反応器を58℃にまで加熱し、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 50 gを添加した。その後、外部加熱浴を75℃に加熱し、反応をこの外部温度で常実施した。1時間後、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)をさらに50 g添加し、そして4時間後に、希釈をアセトン/イソプロパノール混合物(96:4) 20 kgで行った。

5時間後及び再度7時間後に、再開始をビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート150 gで実施し、希釈をアセトン/イソプロパノール混合物(96:4) 23 kgで実施した。22時間の反応時間後に、重合を、室温にまで冷却することにより停止させた。ポリアクリレートは、75.1のK値、50.2%の固形分、 $M_w = 1480000$ g/molの平均分子量、多分散度(M_w/M_n) = 16.1及び $T_g = -38.5$ ℃の静的ガラス転移温度を有する。

【0165】

I V マイクロバルーン混合物の製造

マイクロバルーンを、それぞれの例で報告されたように液体成分(分散剤)としてReofos(登録商標)RDPが仕込まれた容器内に置く。その後、攪拌を、5 mbarの圧力下においてPC-LABOR SYSTEM社製の遊星型攪拌機構で30分間にわたって600 rpmの回転速度で行った。

【0166】

プロセス1: ポリアクリレート溶融物の濃縮/製造

アクリレート共重合体(ベース重合体VT1とVT2)を、一軸押出機により溶媒から大部分除去する(フィーダー押出機1、ドイツ国Troester GmbH & Co KG)(残留溶媒量 ≤ 0.3 質量%;それぞれの例を参照)。一例としてここに与えたパラメータは、ポリアクリレートVT1の濃度に関するものである。スクリー速度は150 rpmであり、モータ電流は15 Aであり、60.0 kg液体/hのスループットを実現した。濃縮のために、真空を3つの異なるドームで加えた。減圧は、それぞれ20 mbar~300 mbarの間であった。濃縮ホットメルトの出口温度は約115℃である。この濃縮工程後の固形分は99.8%であった。

【0167】

プロセス2: 発泡組成物の製造

発泡を図2の例示に対応する実験ユニットで行う。

対応するポリアクリレート(VT1及びVT2)をフィーダー押出機1においてプロセス1に従って溶融させ、そしてこの押出機により重合体溶融物の状態で加熱可能ホース11を介してEntex(Bochum)社製の遊星型ローラー押出機2(PRE)(特に互いに別々に加熱できる4個のモジュール T_1 、 T_2 、 T_3 及び T_4 を有するPREを使用した)に運ぶ。計量ポート22を介して、追加の添加剤又は充填剤、例えば着色ペーストなどを供給する可能性が存在する。位置23で、架橋剤を添加する。全ての成分を混合させて均質な重合体溶融物を形成させる。

【0168】

溶融ポンプ24a及び加熱可能ホース24bの手段によって、重合体溶融物を二軸押出機3(Berstorf社製)に移す(供給位置33)。位置34において、促進剤成分を添加する。続いて、混合物を全体として175 mbarの圧力で真空ドームV内のガス含有物の全てから解放する(ガスからの解放するための基準については、上記参照)。真空区域の下流において、スクリー上にはブリスターBがあり、これは、後のセグメントSにおいて圧力の蓄積を可能にする。押出機速度及び溶融ポンプ37aの適切な制御により、8 barよりも大きい圧力がブリスターBと溶融ポンプ部37aとの間にあるセグメントSに生じ、計量点35では、マイクロバルーン混合物(一連の実験のために与えられた詳細に従って分散助剤に埋め込まれたマイクロバルーン)を添加し、そして混合部材によりプレミックスに均質に配合する。得られた溶融混合物をダイ5に送る。

【0169】

ダイ5から出た後、換言すれば圧力降下後に、取り込まれたマイクロバルーンは膨張を

10

20

30

40

50

受け、そして圧力降下は、重合体組成物の低剪断、特に無剪断冷却をもたらす。これにより、アクリレートベースフォームが生成され、このものを、続いてアクリレートベースフォームキャリア（S）の層を形成させるために、2個の剥離材料間、特に除去後に再び使用することができる剥離材料（インプロセスライナー）間に塗布し、ロールカレンダー4によってウェブに成形する。

【0170】

【表5】

表5：粘弾性アクリレートベースフォームキャリアVT1及びVT2

例				VT1	VT2
成分	Polyacrylate			97.8	97.1
	Expancel 051 DU 40			1.5	2.0
	Polypox R16		[質量%]	0.139	0.222
	Jeffcat Z130			0.144	0.154
	Reofos RDP			0.41	0.48
構成	厚さ		[μm]	1092	1124
	密度 (I. 2)		[kg/m^3]	749	670
性能	SSZ [分]	室温	[分]	1874	5232
		20N			
		70°C			
		10N		1282	2954
	スチールに対する結合強度 [N/cm]	瞬時的	[N/cm]	24.5A	21.0A
		3日		33.4A	64.3K
		14日		35.1A	65.2K

密度：方法A5a、結合強度：方法H2、SSZ（保持力）：方法H4

【0171】

V 多層製品MT1～MT8；比較例VMT9～VKT11

全ての例において、アクリレートベースフォームキャリアの両面を同じPSAで被覆した。粘弾性キャリア上のそれぞれの多相重合体組成物の塗布量は、全ての場合において $50\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0172】

成形粘弾性キャリア層上へのPSAの固定を改善するために、PSAのみならず粘弾性キャリアも積層工程前にコロナ処理する（デンマーク国Vitaphone社製のコロナユニット、 $100\text{W}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ ）。3層アセンブリを製造した後に、この処理は、粘弾性キャリア層への化学的結合を改善する。積層ユニットを通過するときのウェブの速度は $30\text{m}/\text{分}$ である。積層前に、任意の抗接着支持体、特にインプロセスライナーを除去し、そして完成した3層製品を残りの第2抗接着支持体と共に巻き取る。

【0173】

本発明の多層製品（MT）及び本発明ではない比較製品（VMT）の具体例を以下に与えるが、特定の処方、構成、操作パラメータ及び／又は製品設計の選択によって本発明に不必要な限定を課すいかなる意図もない。

【0174】

【表 6】

表 6：例MT 1～MT 8 及び比較例VMT 9～VK T 1 1

例	PSA	Viskoel. キャリア	スチール に対する KK [N/cm]	PEに 対する KK [N/cm]	ワニス FF-79に 対するKK [N/cm]	SSZ10N、 室温 [分]	SSZ10N、 70℃ [分]	動的 剪断強度 [N/cm ²]
MT1	PSA1	VT1	50 f. s.	48	50 f. s.	>10000	>10000	60
MT2	PSA1	VT2	50 f. s.	49	50 f. s.	>10000	1200	63
MT3	PSA2	VT1	50 f. s.	47	42	>10000	>10000	44
MT4	PSA2	VT2	50 f. s.	48	50 f. s.	>10000	5200	54
MT5	PSA3	VT1	50 f. s.	48	50 f. s.	>10000	>10000	65
MT6	PSA3	VT2	50 f. s.	50 f. s.	50 f. s.	>10000	>10000	68
MT7	PSA4	VT1	50 f. s.	42	42	>10000	>10000	60
MT8	PSA4	VT2	50 f. s.	46	45	>10000	2200	44
VMT9	VPSA5	VT2	50 f. s.	34	44	>10000	5500	52
VMT10	VPSA6	VT2	41	23	41	7500 (A)	380 (A)	65
VMT11	VPSA7	VT2	25	10	23	>10000	2200	41

結合強度 (KK)：方法H 2、SSZ (保持力)：方法H 4、動的剪断強度：方法H 5、
A：接着破壊 f. s.：フォーム分割 (粘弾性キャリアの凝集分割)

【0175】

V I 3 層製品MT 6 及び比較例VMT 9～VK T 1 1 の剥離増加挙動

【表 7】

表 7：剥離増加挙動

例	PEに対するKK瞬間 [N/cm]	PEに対するKK20分 [N/cm]	PEに対するKK1日 [N/cm]	PEに対するKK3日 [N/cm]	FF-79に対するKK瞬間 [N/cm]	FF-79に対するKK20分 [N/cm]	FF-79に対するKK1日 [N/cm]	FF-79に対するKK3日 [N/cm]
MT6	50 f. s.	50 f. s.	50 f. s.	50 f. s.	50 f. s.	50 f. s.	50 f. s.	50 f. s.
VMT9	34	38	39	39	44	49	50 f. s.	50 f. s.
VMT10	23	30	30	30	41	50 f. s.	50 f. s.	50 f. s.
VMT11	10	18	26	35	23	35	42	79

結合強度 (KK)：方法H 2、f. s.：フォーム分割 (粘弾性キャリアの凝集分割)

【0176】

V I I 3層製品MT 6及び比較例VMT 9～VK T 1 1の60／95スピリットに対する安定性

【表 8】

表 8：スピリット安定性

例	スピリット保存なしの KKスチール [N／c m]	スピリット保存後の KKスチール [N／c m]	結合強度 低下率 [%]	スピリット 安定性
MT 6	5 0 f. s.	4 4	1 2. 0	非常に良好
VMT 9	5 0 f. s.	3 8	2 4. 0	良好
VMT 1 0	4 1	2	9 5. 1	不良
VMT 1 1	2 5	2 2	1 2. 0	非常に良好

10

測定方法H 5、f. s.：フォーム分割（粘弾性キャリアでの凝集分割）

【0 1 7 7】

本発明の好ましい実施形態

以下にまとめるのは、実施形態A F 1～A F 3 1の形での本発明の特に好ましい実施形態である：

【0 1 7 8】

A F 1.

- ・アクリレートベースフォームキャリア（S）の少なくとも1つの層；及び
- ・この層に適用される多相重合体組成物（P）

20

を備える多層製品であって、

該多相重合体組成物（P）は、

- ・重合性（重合可能な）エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で少なくとも1種の（メタ）アクリレート単量体を重合させることによって得ることができ、かつ、連続アクリレート相及び不連続炭化水素相K wを形成する楕型共重合体（A）；及び

- ・該楕形共重合体（A）の炭化水素相K wに可溶であり、かつ、少なくとも1種の可塑剤樹脂及び少なくとも1種の固体樹脂を含む少なくとも1種の炭化水素成分（B）

を含み、

30

該多相重合体組成物（P）は、D S C法により測定される静的ガラス転移温度T g（A c）を有する連続アクリレート相と、該炭化水素成分（B）を含みかつD S C法により測定される静的ガラス転移温度T g（K w 1）を有する不連続炭化水素相K w 1とを有し、ここで、T g（K w 1）はT g（A c）よりも3 5～6 0ケルビン、好ましくは4 0～6 0ケルビン、より好ましくは4 5～6 0ケルビン高い多層製品。

【0 1 7 9】

A F 2. 前記アクリレートベースフォームキャリア（S）が粘弾性フォームキャリアである、A F 1に記載の多層製品。

【0 1 8 0】

A F 3. 前記フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートが1種以上のアクリレート及びアクリル酸アルキルのフリーラジカル重合又は制御ラジカル重合により得ることのできるポリアクリレートである、A F 1及びA F 2のいずれかに記載の多層製品。

40

【0 1 8 1】

A F 4. 前記フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートが架橋ポリアクリレート、好ましくは熱架橋ポリアクリレートである、A F 1～A F 3のいずれかに記載の多層製品。

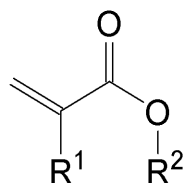
【0 1 8 2】

A F 5. 前記フォームキャリア（S）の層を形成するアクリレートが次の群（a 1）～（a 3）の単量体からなる単量体の重合により得ることができるポリアクリレートである、A F 1～A F 4のいずれかに記載の多層製品：

50

(a 1) 重合に関与する全ての単量体に基づいて、次の構造式 (I) に係るアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステル及び／又は遊離酸 70～100 質量%：

【化 3】



(R¹ は、H 又は CH₃ であり、R² は H 又は C₁～C₁₄ アルキル基を表す)；

(a 2) 重合に関与する全ての単量体に基づいて、群 (a 1) の単量体と共重合可能でかつ少なくとも 1 個の官能基を有するオレフィン系不飽和単量体 0～30 質量%；

10

(a 3) 任意に、重合に関与する全ての単量体に基づいて 0～5 質量%の割合の、群 (a 1) の単量体と共重合可能でかつカップリング試薬により共有結合架橋をもたらす官能基を有する追加のアクリレート及び／又はメタクリレート及び／又はオレフィン系不飽和単量体。

【0183】

A F 6.

前記群 (a 1) の単量体がアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 n-ペンチル、アクリル酸 n-ヘキシル、メタクリル酸 n-ヘキシル、アクリル酸 n-ヘプチル、アクリル酸 n-オクチル、アクリル酸 n-ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル及びそれらの分岐異性体、例えばアクリル酸 2-エチルヘキシル並びにそれらの混合物から選択され；及び／又は

20

前記群 (a 2) の単量体が無水マレイン酸、無水イタコン酸、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸 t-ブチルフェニル、メタクリル酸 t-ブチルフェニル、アクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸 2-ブトキシエチル、アクリル酸 2-ブトキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル及び

30

前記群 (a 3) の単量体がアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸 4-ヒドロキシブチル、アリルアルコール、イタコン酸、アクリルアミド及びメタクリル酸シアノエチル、アクリル酸シアノエチル、メタクリル酸 6-ヒドロキシヘキシル、N-t-ブチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-(ブトキシメチル)メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(エトキシメチル)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニル酢酸、β-アクリロイルオキシプロピオン酸、トリクロロアクリル酸、フマル酸、クロトン酸、アコニット酸、ジメチルアクリル酸及び 4-ビニル安息香酸並びにそれらの混合物から選択され、A F 5 に記載の多層製品。

40

【0184】

A F 7. 前記多層製品が接着テープである、A F 1～A F 6 のいずれかに記載の多層製品。

【0185】

A F 8. 前記群 (a 1)～(a 3) の単量体は、前記フォームキャリア (S) の層を形成するアクリレートの D S C 法により測定された前記静的ガラス転移温度 T_g (A) が 15℃以下となるように選択される、A F 5～A F 7 のいずれかに記載の多層製品。

【0186】

A F 9. 前記フォームキャリア (S) の層が、この層を形成するアクリレートの他に、

50

少なくとも1種の粘着付与樹脂を含む、A F 1～A F 8のいずれかに記載の多層製品。

【0187】

A F 10. 前記フォームキャリア (S) の層がマイクロバルーンを使用することによって発泡された、A F 1～A F 9のいずれかに記載の多層製品。

【0188】

A F 11. 前記フォームキャリア (S) の層が0.3～5mmの層厚を有する、A F 1～A F 10のいずれかに記載の多層製品。

【0189】

A F 12. 前記重合体組成物 (P) 内における不連続炭化水素相K w 1の静的ガラス転移温度T g (K w 1) が-5～+15℃の範囲内、より好ましくは0～+10℃の範囲内である、A F 1～A F 11のいずれかに記載の多層製品。

10

【0190】

A F 13. 前記重合体組成物 (P) 内における連続アクリレート相の静的ガラス転移温度T g (A c) が-10℃未満、より好ましくは-60～20℃の範囲内、さらに好ましくは-50～-30℃の範囲内である、A F 1～A F 12のいずれかに記載の多層製品。

【0191】

A F 14. 前記マクロマーが、1000～500000g/mol、好ましくは2000～30000g/molのGPC法により測定される数平均分子量M nを有する、A F 1～A F 13のいずれかに記載の多層製品。

【0192】

A F 15. 前記楕形共重合体 (A) の割合が、前記重合体組成物 (P) 内における該楕形共重合体 (A) 及び前記少なくとも1種の炭化水素成分 (B) の総質量に基づいて、30～64質量%、好ましくは45～60質量%を構成する、A F 1～A F 14のいずれかに記載の多層製品。

20

【0193】

A F 16. 前記楕形共重合体 (A) 中におけるマクロマー単位が、該楕形共重合体 (A) の総質量に基づいて5～25質量%、好ましくは10～15質量%を構成する、A F 1～A F 15のいずれかに記載の多層製品。

【0194】

A F 17. 前記楕形共重合体 (A) を製造するために使用できる前記少なくとも1種の (メタ) アクリレート単量体がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル及びアクリル酸4-ヒドロキシブチルよりなる群から選択される少なくとも1種の単量体、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソオクチル及びアクリル酸デシルよりなる群から選択される少なくとも1種の単量体を含む、A F 1～A F 16のいずれかに記載の多層製品。

30

40

【0195】

A F 18. 前記楕形共重合体を製造するために使用できる少なくとも1種の (メタ) アクリレート単量体の重合が少なくとも1種の追加の共重合性単量体の存在下で実施され、この追加の共重合性単量体がイタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムよりなる群から選択される、A F 1～A F 17のいずれかに記載の多層製品。

【0196】

A F 19. 前記楕形共重合体 (A) が少なくとも1種のマクロマーの存在下でアクリル酸、アクリル酸ブチル及びアクリル酸2-エチルヘキシルを含む共単量体混合物を重合す

50

ることによって得ることができる、A F 1 ～ A F 1 8 のいずれかに記載の多層製品。

【0197】

A F 2 0 . 前記楕形共重合体を製造するために使用できる少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体の重合が追加の非ポリオレフィン系マクロマーの存在下で実施され、該追加の非ポリオレフィン系マクロマーが好ましくはポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドから選択される、A F 1 ～ A F 1 9 のいずれかに記載の多層製品。

【0198】

A F 2 1 . 前記重合体組成物(P)の前記炭化水素成分(B)の可塑剤樹脂及び固体樹脂がGPC法により測定される1000 g/mol以下の数平均分子量Mnを有する、A F 1 ～ A F 2 0 のいずれかに記載の多層製品。

10

【0199】

A F 2 2 . 前記重合体組成物(P)の前記炭化水素成分(B)が可塑剤樹脂及び固体樹脂からなる、A F 1 ～ A F 2 1 のいずれかに記載の多層製品。

【0200】

A F 2 3 . 前記重合体組成物(P)は、GPC法により測定される数平均分子量Mnが1000 g/molを超える追加の炭化水素化合物(C)を含み、該重合体組成物は、好ましくは、連続アクリレート相のガラス転移温度Tg(AC)と不連続炭化水素相のガラス転位温度Tg(Kw1)との間にある静的ガラス転移温度Tg(C)を有する、A F 1 ～ A F 2 2 のいずれかに記載の多層製品。

20

【0201】

A F 2 4 . 前記重合体組成物(P)は、前記楕形共重合体(A)のアクリル相に可溶の可塑剤、油及び樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含み、好ましくはロジンエステル及び/又はテルペン・フェノール樹脂をさらに含む、A F 1 ～ A F 2 3 のいずれかに記載の多層製品。

【0202】

A F 2 5 . 前記組成物(P)の前記炭化水素成分(B)及び存在する場合には炭化水素化合物(C)の総量が、該重合体組成物(P)内における不連続炭化水素相の合計割合に基づいて80質量%以上である、A F 1 ～ A F 2 4 のいずれかに記載の多層製品。

【0203】

30

A F 2 6 . 前記重合体組成物が感圧接着剤である、A F 1 ～ A F 2 5 のいずれかに記載の多層製品。

【0204】

A F 2 7 . 前記フォームキャリア(S)の層に適用された前記多相重合体組成物(P)が40～100 g/m²の単位面積当たりの重量を有する層の形態で適用されている、A F 1 ～ A F 2 6 のいずれかに記載の多層製品。

【0205】

A F 2 8 . 次の工程：

(i) 上面及び下面を有するアクリレートベースフォームキャリア(S)の層を設け；及び

40

(ii) 該フォームキャリア(S)の該上面及び/又は該下面に多相重合体組成物(P)を適用すること

を含み、該多相重合体組成物(P)は、

・ 重合性エチレン・ブチレン、エチレン・プロピレン、エチレン・ブチレン・プロピレン及びイソブチレンマクロマーよりなる群から選択される少なくとも1種のマクロマーの存在下で少なくとも1種の(メタ)アクリレート単量体を重合させることによって得ることができ、かつ、連続アクリレート相及び不連続炭化水素相Kwを形成する楕型共重合体(A)；及び

・ 該楕形共重合体(A)の炭化水素相Kwに可溶であり、かつ、少なくとも1種の可塑剤樹脂及び少なくとも1種の固体樹脂を含む少なくとも1種の炭化水素成分(B)

50

を含み、該多相重合体組成物（P）は、DSC法により測定される静的ガラス転移温度 T_g （Ac）を有する連続アクリレート相と、該炭化水素成分（B）を含みかつDSC法により測定される静的ガラス転移温度 T_g （Kw1）を有する不連続炭化水素相 Kw1 とを有し、ここで、 T_g （Kw1）は T_g （Ac）よりも35～60ケルビン、好ましくは40～60ケルビン、より好ましくは45～60ケルビン高い、多層製品を製造するための方法。

【0206】

AF28. 工程（i）が次の方法工程：

（a）フリーラジカル重合又は制御ラジカル重合によって重合可能な1種以上のアクリレート及びアクリル酸アルキルを準備し；

（b）方法工程（a）で準備されたアクリレート及びアクリル酸アルキルを重合させてポリアクリレートを形成し；及び

（c）得られたポリアクリレートをポリアクリレートフォームに変換；及び

（d）該ポリアクリレートフォームをフォームキャリア（S）層に成形することを含む、AF28に記載の方法。

【0207】

AF30. AF1～AF27のいずれかに記載の多層製品を備える接着テープ。

【0208】

AF31. AF1～AF27のいずれかに記載の多層製品の、物品の接着のための使用。

【符号の説明】

【0209】

- 1 第1アセンブリ
- 2 第2アセンブリ
- 3 第3アセンブリ
- 5 ダイ
- 11 接続部
- 22 計量点
- 23 計量点
- 24 第2連結部
- 31 温度制御混合区域
- 32 温度制御混合区域
- 34 計量点
- 37 搬送ユニット

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/075005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09J7/02 C09J151/06 C09J133/06
 ADD. 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 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.
A	EP 2 226 369 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 8 September 2010 (2010-09-08) cited in the application pages 12-13	1-17
A	----- EP 2 316 900 A1 (TESA SE [DE]) 4 May 2011 (2011-05-04) paragraph [0018]; example 3 -----	1-17

☐ 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

13 February 2015

Date of mailing of the international search report

24/02/2015

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

Jansen, Reinier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/075005

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2226369	A1	08-09-2010	CN 102414284 A	11-04-2012
			EP 2226369 A1	08-09-2010
			EP 2403916 A1	11-01-2012
			ES 2400469 T3	10-04-2013
			JP 2012519750 A	30-08-2012
			KR 20110126159 A	22-11-2011
			US 2011315316 A1	29-12-2011
			WO 2010101738 A1	10-09-2010

EP 2316900	A1	04-05-2011	CA 2715467 A1	03-05-2011
			CN 102051145 A	11-05-2011
			DE 102009046362 A1	05-05-2011
			EP 2316900 A1	04-05-2011
			JP 2011099099 A	19-05-2011
			KR 20110049689 A	12-05-2011
			TW 201116601 A	16-05-2011
			US 2011104488 A1	05-05-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/075005

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09J7/02 C09J151/06 C09J133/06
 ADD. C08F220/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09J C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 226 369 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 8. September 2010 (2010-09-08) in der Anmeldung erwähnt Seiten 12-13	1-17
A	EP 2 316 900 A1 (TESA SE [DE]) 4. Mai 2011 (2011-05-04) Absatz [0018]; Beispiel 3	1-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Februar 2015

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Jansen, Reinier

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/075005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2226369	A1	08-09-2010	CN 102414284 A	11-04-2012
			EP 2226369 A1	08-09-2010
			EP 2403916 A1	11-01-2012
			ES 2400469 T3	10-04-2013
			JP 2012519750 A	30-08-2012
			KR 20110126159 A	22-11-2011
			US 2011315316 A1	29-12-2011
			WO 2010101738 A1	10-09-2010

EP 2316900	A1	04-05-2011	CA 2715467 A1	03-05-2011
			CN 102051145 A	11-05-2011
			DE 102009046362 A1	05-05-2011
			EP 2316900 A1	04-05-2011
			JP 2011099099 A	19-05-2011
			KR 20110049689 A	12-05-2011
			TW 201116601 A	16-05-2011
			US 2011104488 A1	05-05-2011

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 L	55/00	(2006.01)	C 0 8 L	55/00
C 0 8 L	23/00	(2006.01)	C 0 8 L	23/00
C 0 8 F	290/04	(2006.01)	C 0 8 F	290/04
B 3 2 B	7/02	(2006.01)	B 3 2 B	7/02
B 3 2 B	5/22	(2006.01)	B 3 2 B	5/22
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00
				1 0 5
				M

(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,NL,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 パーテンブローク・マルテン
ドイツ連邦共和国、20253 ハンブルク、クリスティアン・フェルスター・ストラーセ、7

(72)発明者 プレンツェル・アレクサンダー
ドイツ連邦共和国、20259 ハンブルク、エッペンドルファー・ヴェーク、46

Fターム(参考) 4F100 AK25A AK25B AK64B AK65B AL04B AN02B BA02 BA07 BA10A BA10B
CA04B DJ01A GB32 JA05B JA07B JB13A JK07A JL11A JL11B JL13B
4J002 BA01X BQ00W CE00X GJ00
4J004 AA10 AB01 CA03 CB04 CC02
4J040 DF021 DL111 GA01 JA09 JB09 KA31 LA06 MA02 MA10
4J127 AA04 BB021 BB031 BB101 BB111 BB221 BC021 BC151 BD071 BE161
BE16X BE341 BE34Y BF011 BF01X CB121 CB141 CB151 CC021 DA33
FA14