

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3967593号

(P3967593)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 109/00 (2006.01)

C O 9 J 109/00

C O 9 D 109/00 (2006.01)

C O 9 D 109/00

C O 9 D 123/08 (2006.01)

C O 9 D 123/08

C O 9 D 153/00 (2006.01)

C O 9 D 153/00

C O 9 D 163/00 (2006.01)

C O 9 D 163/00

請求項の数 2 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-580246 (P2001-580246)
 (86) (22) 出願日 平成13年5月3日(2001.5.3)
 (65) 公表番号 特表2003-531947 (P2003-531947A)
 (43) 公表日 平成15年10月28日(2003.10.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/040660
 (87) 国際公開番号 W02001/083634
 (87) 国際公開日 平成13年11月8日(2001.11.8)
 審査請求日 平成16年1月30日(2004.1.30)
 (31) 優先権主張番号 60/201,507
 (32) 優先日 平成12年5月3日(2000.5.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 501140348
 クレイトン・ポリマーズ・リサーチ・ペー
 ・ペー
 オランダ国、1030・ペー・ハー・アム
 ステルダム、ペー・オー・ボックス・37
 666
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100105131
 弁理士 井上 満
 (74) 代理人 100113332
 弁理士 一入 章夫
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可剥性接着及び被覆フィルム用配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 10 から 90 重量パーセントの架橋性エポキシ化ジエンポリマー、
 (b) エポキシ化ポリマーの重量の3倍を越えない、0 から 70 重量パーセントのジエンモノオールポリマー、
 (c) 5 から 50 重量パーセントの、0.85 から 0.89 グラム/立方センチメートルの得られるポリマー密度を有する、エチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{20}$ - オレフィンとの均一な線状又は実質的に線状のインターポリマー、
 (d) 0 から 65 重量パーセントの粘着付与樹脂及び
 (e) 0.01 から 3 重量パーセントの光開始剤
 を含む、硬化性可剥性接着及び被覆フィルム用配合物。

【請求項2】

(a) 15 から 25 重量パーセントの架橋性エポキシ化ジエンポリマー、
 (b) エポキシ化ポリマーの重量の3倍を越えない、15 から 30 重量パーセントのジエンモノオールポリマー、
 (c) 5 から 20 重量パーセントの、0.85 から 0.89 グラム/立方センチメートルの得られるポリマー密度を有する、エチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{20}$ - オレフィンとの均一な線状又は実質的に線状のインターポリマー、
 (d) 40 から 65 重量パーセントの粘着付与樹脂及び
 (e) 0.01 から 3 重量パーセントの光開始剤

10

20

を含む、高性能テープ及びラベル感圧接着剤用配合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、改良された保護及び装飾可剥性接着及び被覆フィルムに関する。更に特に、本発明は、それをUV光で照射することにより配合物を硬化させることによって、可剥性フィルムを形成するための新規な配合物に関する。

【0002】

(発明の背景)

保護及び装飾可剥性接着及び被覆フィルムは、既知であり、保護カバー若しくは装飾カバー又は両方として機能させるために、住宅及び店舗窓並びに自動車の窓及びパネルに適用するために非常に有用である。可剥性接着剤及び塗料は、航空宇宙産業に於ける製造運転の間に部品を保護するために使用されている。これらが特別の環境からの保護を与えた後に、これらは、好ましくは大きい片として容易に剥離しなくてはならない。この種類のフィルムは、シート形で適用され、硬化され、印刷され、そしてときには、これは、剥離皮膜又は剥離ライナーの必要性無しに、これ自体の上に巻きつけることができることが好ましい。他の場合に、これを部品に直接適用し、これをその場所で硬化させ、そしてこれがその目的を達成した後これを剥離することが望ましい。

【0003】

米国特許第5,286,781号には、ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンのブロックコポリマー並びに特定のポリオレフィンから構成された感圧接着組成物及びこれから製造されたテープ又はシートが記載されている。また、これには、このようなブロックコポリマー及び数種の他の同様のポリマーで製造された以前の保護フィルムが記載されている。

【0004】

上記のブロックコポリマーをベースにする配合物が、商業的に使用されており、これらは、室温で弾性特性を示すという利点を有している。しかしながら、これらは、高い使用温度、即ち約70以上の温度への感受性により制限される。このような温度では、このフィルムは粘着的に弱くなる。

【0005】

UV硬化させたエポキシ化ポリジエンポリマーをベースにする接着フィルムが、米国特許第5,776,998号及び同第5,837,749号に記載されている。これらの材料から製造された接着及び被覆フィルムは、高性能感圧接着剤のために非常に有用であるけれども、これらの配合物は、可剥性接着及び被覆剤のためには非常によく機能しない。このようなフィルムは、一般的に、劣った引張特性を有する。これらは、小さい誘導された伸びのみで裂けるか又は破断する。このことは、これらがあまりにも容易に破断し、これは容易な除去性を妨害するので、可剥性皮膜及び接着フィルムの品質を制限する。本発明は、この問題点を排除する。

【0006】

(発明の概要)

本発明は、硬化性可剥性接着及び被覆フィルムに関する。この接着及び被覆組成物には、10から90重量パーセント(重量%)の架橋性エポキシ化ジエンポリマー、モノオールポリマーが、エポキシ化ポリマーの重量の3倍を越えないという条件で、0から70重量パーセントのジエンモノオールポリマー、5から50重量パーセントの、0.85から0.89、好ましくは0.86から0.88グラム/立方センチメートルの、得られるポリマー密度を有するエチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{20}$ -オレフィンとの均一な線状又は実質的に線状のインターポリマー、0から65重量パーセントの粘着付与樹脂及び0.01から3重量%の光開始剤を含む。

【0007】

本発明の好ましいエポキシ化ジエンポリマーは、少なくとも2種の共役ジエン、好ましくは、イソプレン及びブタジエンのエポキシ化モノヒドロキシル化ブロックコポリマー(但

10

20

30

40

50

し、イソプレンブロックには実質的にエポキシ化が含まれ、ブタジエンブロックは水素化され、そしてヒドロキシル基はブタジエンブロックの末端に結合している)である。このポリジエンモノオールポリマーは、2,000から30,000の数平均又はヒドロキシル当量分子量を有し、これらのポリマーは、好ましくは末端OH基を有する水素化ポリブタジエンである。好ましいモノオールポリマー及び粘着付与樹脂は水素化されている。

【0008】

(発明の詳細な説明)

エチレン性不飽和を含有する本発明のポリマーは、1種又は2種以上のオレフィン、特にジオレフィンを、それ自体で又は1種若しくは2種以上のアルケニル芳香族炭化水素モノマーと共に重合することによって製造することができる。このポリマーは、ランダム、テ

10

【0009】

一般に、アニオン溶液重合技術を使用するとき、場合によってビニル芳香族炭化水素との共役ジオレフィンのポリマーは、重合させるべきモノマー又はモノマー群を、同時に又は逐次的に、第IA族金属、好ましくはリチウム、それらのアルキル、アミド、ナフタリド(naphthalide)、ビフェニル又はアントラセニル誘導体のようなアニオン重合開始剤と接触させることによって製造される。

【0010】

エポキシ化ポリジエン及びポリジエンモノオールは、これらのリチウム開始剤による共役ジエン炭化水素のアニオン重合により合成される。この方法は、米国特許第4,039,593号及び再発行特許第27,145号(これらの記載は、参照してここに組み込まれる)に記載されているように既知である。重合は、それぞれのリチウムサイトでリビングポリマー主鎖を形成するモノリチウム開始剤で開始する。典型的に、このようなポリマーは、エチレンオキシドによる停止によってキャップされ、末端ヒドロキシル基を与える。

20

【0011】

アニオンの重合させることができる共役ジエンには、1,3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、メチルペンタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン等々のような、約4から約24個の炭素原子を含有する共役ジオレフィンが含まれる。イソプレン及びブタジエンが、それらの低コスト及び容易な入手性のために、本発明に於いて使用するための好ましい共役ジエンモノマーである。

30

【0012】

本発明の最も好ましいモノヒドロキシル化ポリジエンポリマーは、一般構造式：



を有する。上記の式に於いて、A及びBは、共役ジオレフィンモノマーのホモポリマーブロック、共役ジオレフィンモノマーのコポリマーブロック又はジオレフィンモノマーとモノアルケニル芳香族炭化水素モノマーとのコポリマーブロックであってよい、ポリマーブロックである。これらのポリマーには、60重量%以下の少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素、好ましくはスチレンが含有されていてよい。一般的に、Aブロックが、Bブロックが有するものよりも大きい濃度の一層高度に置換された脂肪族二重結合を有することが好ましい。それで、Aブロックは、Bブロックが有するよりも大きい、ブロック質量の単位当たりの濃度の、二 -、三 - 又は四置換された不飽和部位(脂肪族二重結合)を有する。これによって、最も容易なエポキシ化がAブロック内で起こるポリマーが製造される。Aブロックは、100から6,000、好ましくは500から4,000、最も好ましくは1,000から3,000の数平均分子量を有し、Bブロックは、1,000から15,000、好ましくは2,000から10,000、最も好ましくは3,000から6,000の数平均分子量を有する。Sは、100から10,000の数平均分子量を有してよいビニル芳香族炭化水素ブロックである。x及びyは0又は1である。x又はyの何れかは1でなくてはならないが、同時に一方のみが1であり得る。zは0又は1である。

40

50

Aブロック又はBブロックの何れかは、望ましくない共重合速度又はキャッピング困難性のためにテーパリング (tapering) する全ての開始を補償するために、50から1,000の数平均分子量の異なった組成のポリマーのミニブロックでキャップされていてよい。これらのモノヒドロキシル化ポリジエンポリマーは、それらが、ポリマー1グラム当たり0.1から7.0ミリ当量 (meq) のエポキシド官能基 (オキシラン酸素) を含有するようにエポキシ化することができる。

【0013】

上記の説明内に入る二ブロックが好ましい。このような二ブロックの全体の数平均分子量は1,500から15,000、好ましくは3,000から7,000の範囲内であってよい。二ブロック内のブロックの何れかには、幾らかのランダムに重合した前記のような

10

ビニル芳香族炭化水素が含有されていてよい。例えば、Iがイソプレンを表し、Bがブタジエンを表し、Sがスチレンを表し、そしてスラッシュ (/) がランダムコポリマーブロックを表す場合に、二ブロックは下記の構造：
 $I - B - OH$ $I - B / S - OH$ $I / S - B - OH$ $I - I / B - OH$ 又は
 $B / I - B / S - OH$ $B - B / S - OH$ $I - EB - OH$ $I - EB / S - OH$ 又は
 $I - S / EB - OH$ $I / S - EB - OH$ $HO - I - S / B$ $HO - I - S / EB$
 を有していてよい。ここで、EBは水素化ブタジエンであり、 $-EB / S - OH$ は、ヒドロキシル源がスチレン繰り返し単位に結合していることを意味し、そして $-S / EB - OH$ は、ヒドロキシル源が水素化ブタジエン繰り返し単位に結合していることを示す。この後者の場合、 $-S / EB - OH$ は、エチレンオキシドでキャップする前のスチレンのテー

20

【0014】

ある種の三ブロックコポリマーも、本発明に於いて使用するために好ましい。このような三ブロックには、通常、ポリマーガラス転移温度、極性物質との相溶性、強度及び室温粘度を増加させるために、スチレンブロック又はランダムに共重合されたスチレンが含まれる。これらの三ブロックには、下記の特別の構造：

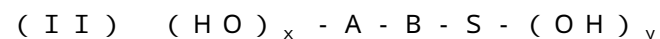
30

$I - EB / S - EB - OH$ $I - B / S - B - OH$ 、 $I - S - EB - OH$ $I - S - B - OH$ 又は
 $I - I / S - I - OH$ $I - S - I - OH$ $B - S - B - OH$ $B - B / S - B - OH$ 又は
 $I - B / S - I - OH$ $I - EB / S - I - OH$ 又は
 $I - B - S - OH$ $I - EB - S - OH$ $HO - I - EB - S$
 が含まれる。

40

【0015】

スチレンブロックが外側である上記の最後の行に特定されたポリマーの後者のグループは、式：



(式中、A、B、S、x及びyは、前記の通りである) によって表される。これらのポリマー及び上に示される他の三ブロックは、エポキシ官能基のブロックを、モノヒドロキシル化ポリマーの中に複数の部位で導入するために特に有利である。

【0016】

ベースポリマーのエポキシ化は、予め形成するか又はインシトゥで形成することができる有機過酸との反応によって実施することができる。適切な予め形成された過酸には、過酢

50

酸、過ギ酸及び過安息香酸が含まれる。インシトゥ形成は、過酸化水素及びギ酸のような低分子量脂肪酸を使用することによって達成できる。これらの及びその他の方法は、米国特許第5,229,464号及び同第5,247,026号（これらは参照してここに組み込まれる）に一層詳細に記載されている。また、J. V. Crivello及びB. Yangにより、J. Polymer Science, Pt A, 第33巻、第1881頁（1995年）に記載されているように、タングステン触媒作用層間転移エポキシ化を実施することができる。これらのポリジエンポリマーのエポキシ化の量は、ポリマー1グラム当たりオキシラン酸素約0.1から約7ミリ当量の範囲内である。過硬化を回避するために、低レベルが望ましい。7 meq / gより上では、エポキシ化物の剛性、架橋密度、費用、製造の困難性及び極性が、ポリマーが如何なる利点も与えないようなものである。エポキシ化の好ましい量は、約0.5から約5 meq / gであり、エポキシ化の最も好ましい量は、約1.0から3 meq / gである。最も好ましい量は、望ましくない過硬化に対するUV硬化の速度の最善のバランスを与え、そしてポリジエンベースの接着剤で一般的に使用される種々の配合成分との相溶性をより良く維持する。

10

【0017】

結合前の、線状ポリマー又は一、二、三ブロックなどのようなポリマーの組み込まれない線状セグメント、星形ポリマーのアームの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって便利に測定される。この場合、GPCシステムは、適切に較正されている。アニオンの重合された線状ポリマーについて、ポリマーは本質的に単分散であり（重量平均分子量/数平均分子量比は1に近づく）、観察された狭い分子量分布の「ピーク」分子量を報告することが、便利で且つ適切な記述である。通常、このピーク値は数平均と重量平均との間にある。ピーク分子量は、クロマトグラフ上に示される最も多い種の分子量である。多分散ポリマーについて、数平均分子量及び重量平均分子量は、クロマトグラフから計算し、使用すべきである。GPCのカラム内に使用すべき材料について、スチレン-ジビニルベンゼンゲル又はシリカゲルが一般的に使用され、優れた分子量結果を与える。テトラヒドロフランは、本明細書に記載した種類のポリマーのための優れた非水性溶媒である。屈折率検出器を使用することができる。アニオン性ポリマーについて、NMRを使用する末端基分析により数平均分子量を決定することがしばしば便利である。

20

【0018】

所望により、これらのブロックコポリマーは、部分的に水素化されていてよい。水素化は、米国再発行特許第27,145号（これは参照してここに組み込まれる）に開示されているように選択的に実施できる。これらのポリマー及びコポリマーの水素化は、ラネーニッケルのような触媒、白金等々のような貴金属、可溶性遷移金属触媒及び米国特許第5,039,755号（これも参照して組み込まれる）に於けるようなチタン触媒の存在下での水素化を含む、種々の十分に確立された方法によって実施することができる。このポリマーは異なったジエンブロックを有することができ、これらのジエンブロックは、米国特許第5,229,464号（これも参照してここに組み込まれる）に記載されているように選択的に水素化することができる。部分的に不飽和のヒドロキシル化ポリマーが、本発明のエポキシ化ポリマーを製造するために更に官能化するために有用である。この部分的な不飽和は、好ましくは、0.1から7ミリ当量（meq）のエポキシ化のために適した脂肪族二重結合がポリマー上に残留するようなものである。水素化の前にエポキシ化を実施する場合には、全ての残留する脂肪族二重結合が水素化されることが好ましい。

30

40

【0019】

組成物の粘着及び剥離を調節するために、低分子量ポリジエンモノオールを組成物中に含有させることが有利であろう。これらのポリマーは、好ましくは、0.6から1.4、更に好ましくは0.8から1.2、最も好ましくは0.9から1.0の官能基を有する。このようなモノオールは、2,000から30,000の数平均分子量を有し、好ましくは、モノヒドロキシル化水素化ポリブタジエン又はポリイソプレンのような、末端OHを有する水素化されたポリジエンポリマーである。好ましいモノオールには、2,000から10,000の数平均分子量範囲を有するものが含まれる。自己巻きつき性（self-

50

windable) 可剥性皮膜は、支持体フィルムに付着しないフィルムである。これらは、フィルムの露出された表面上の粘着が最小であるように、モノオールが非常に少ない又は無いポリマーを使用することを必要とする。これらのフィルムは、予備形成するか又は保護を必要とする物品にスプレー、浸漬若しくは他の方法で適用することができる。このような可剥性皮膜は、蝕刻用に使用することができる。モノオールの量は、全配合物の 10 重量パーセント (重量%) より多くてはならない。

【0020】

前記のように、本発明の可剥性フィルム組成物には、5 から 50 重量パーセントの、エチレン及び $C_3 \sim C_{20}$ - オレフィンの均一な線状又は実質的に線状のインターポリマーが含有されている。エポキシ化ジエンポリマー単独を越えた、引張強度に於ける所望の改良を得るために、少なくとも 5 パーセントが必要である。50 パーセントよりも多くを使用する場合、組成物の耐熱性が不十分である。この範囲内で、この組成物は、引張強度と耐熱性との非常に有利なバランスを有する。

【0021】

本発明の組成物は、また、剥離必要条件を有するか又は有していなくてよい、高性能テープ及びラベル感圧接着剤 (PSA) を製造するために使用することができる。これらの配合物中に使用されるインターポリマーのレベルは、5 から 20 重量% である。エポキシ化ポリマーは 15 から 25 重量% で使用され、そしてモノオールポリマーは 15 から 30 重量% で使用される。高レベルの粘着付与剤樹脂を使用することができる - 40 から 65 重量%。このインターポリマーは、一般的に、モノオールポリマー及びエポキシ化ポリマーよりも安価である。それで、このインターポリマーは、他の 2 種のポリマーの置換物として作用し、配合物の原材料費用を下げることができる。更に、配合物の 5 から 20 重量%、特に 10 から 20 重量% で、このインターポリマーは、固体を保持するための接着剤について、室温乃至僅かに高い温度で十分な弾性を与える。それで、これはより冷たい垂直表面上に温/熱スプレーし、保持することができるか又はこれは放射線により硬化させなくても被覆し、巻き戻し、そして後で硬化させることができる。重要なことに、これは、被覆装置に導入する前に、固体として包装し、取り扱うことができる。これによって、これは典型的なホットメルト接着剤によく似て挙動するので、製造職員が慣れている方法で製造職員によって取り扱うことができるという利点が得られる。適用温度は、既知の熱可塑性ブロックコポリマー接着剤についての典型的な 170 から 200 の範囲の代わりに、100 から 150 のように低くてよい。これは、接着剤を薄い支持体又は感熱性支持体に適用するとき有利である。

【0022】

エチレン及び $C_3 \sim C_{20}$ - オレフィンの均一な線状又は実質的に線状のインターポリマーは、一般的に、0.85 から 0.890 g/cm³、好ましくは 0.86 から 0.88 g/cm³ の密度を有する。このポリマーについての好ましいメルトインデックスは、0.3 から 100 dg/分 (ASTM D1238) である。インターポリマーの密度が増加するとき、より低いメルトインデックスのインターポリマーは、非相溶性のために、成功裡に使用するにはより多くの困難性を有し得る。

【0023】

用語「インターポリマー」は、本明細書に於いて、コポリマー又はターポリマー等々を示すために使用される。即ち、少なくとも 1 種の他のコモノマーをエチレンと重合させて、インターポリマーを製造する。均一な線状又は実質的に線状のポリマーは、束縛された形状又は単一部位のメタロセン触媒を使用して製造されたエチレンポリマーである。用語「均一な」によって、全てのコモノマーが与えられたインターポリマー分子の中にランダムに分布され、インターポリマー分子の実質的に全てが、そのインターポリマー中で同じエチレン/コモノマー比を有することが意味される。示差走査熱量法 (DSC) によって決定したときの、均一な線状及び実質的に線状のエチレンポリマーの溶融ピークは、密度が低下したとき及び/又は数平均分子量が減少したとき広がるであろう。しかしながら、不均一ポリマーとは違って、均一ポリマーが 115 よりも高い溶融ピークを有するとき、

10

20

30

40

50

0.940 g/cm³ より大きい密度を有するポリマーの場合のように、このようなポリマーは、典型的に、明瞭なより低い温度溶融ピークを追加的に有しない。均一な線状又は実質的に線状のエチレンポリマーは、狭い分子量分布 (M_w / M_n) を有するとして特徴付けられる。線状及び実質的に線状のエチレンポリマーについて、 M_w / M_n は、好ましくは1.5から2.5、好ましくは1.8から2.2である。

【0024】

実質的に線状のエチレンポリマーは、長鎖の枝分かれを有する均一なポリマーである。この長鎖分枝は、ポリマー主鎖と同じコモノマー分布を有し、ポリマー主鎖の長さとはほぼ同じ長さのように長くてよい。実質的に線状のエチレンポリマーを、本発明の実施に於いて使用するとき、このようなポリマーは、1,000個の炭素当たり0.01から3個の長鎖分枝で置換されたポリマー主鎖を有するとして特徴付けられるであろう。存在する長鎖分枝の量を、定性的に及び定量的にの両方で決定するための方法は、当該技術分野で既知である。決定するための定性的及び定量的方法について、米国特許第5,272,236号及び同第5,278,272号（これらは参照してここに組み込まれる）を参照されたい。

10

【0025】

この均一な線状又は実質的に線状のエチレンポリマーは、エチレンと少なくとも1種の - オレフィンとのインターポリマーであろう。エチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{20}$ - オレフィン（例えば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテン）とのインターポリマーが好ましく、エチレンと少なくとも1種の $C_4 \sim C_{20}$ - オレフィン、特に少なくとも1種の $C_6 \sim C_8$ - オレフィンとのインターポリマーが最も好ましい。コモノマーとして1-オクテンを使用するとき、好ましくは、1-オクテンは、ASTM D-5017に従ってNMRにより測定したとき、ポリマー中に20重量パーセントよりも多い量で存在する。更に好ましくは、1-オクテンコモノマー含有量は、23重量パーセントよりも大きい。

20

【0026】

均一に枝分かれした線状エチレン / - オレフィンインターポリマーは、均一の短鎖枝分かれ分布を与える重合方法を使用することによって製造することができる。例えば、米国特許第3,645,992号（これは参照してここに組み込まれる）を参照されたい。この方法に於いて、可溶性バナジウム触媒系が使用される。このようなポリマーを製造するために、他の者は所謂単一部位メタロセン触媒系を使用した。実質的に線状のエチレン / - オレフィンインターポリマーは、ダウ・ケミカル社（The Dow Chemical Company）から入手でき、そして米国特許第5,272,236号及び同第5,278,272等（これらは参照してここに組み込まれる）に記載されている技術に従って製造することができる。例えば、商業的グレードは、デュポン・ダウ・エラストマーズ社（DuPont Dow Elastomers）から商標エンゲージ（ENGAGE）（登録商標）で及びエクソン社（Exxon）から商標イグザクト（EXACT）（登録商標）で入手できる。

30

【0027】

本発明の配合物は、酸触媒を使用してカチオンの手段により硬化させることができるが、好ましくは、紫外線又は電子ビーム放射線の手段により硬化させる。広範囲の種々の電磁波長を使用する放射線硬化が実現可能である。アルファ、ベータ、ガンマ、X線のようなイオン化放射線並びに紫外、可視、赤外、マイクロ波及び無線周波数のような高エネルギー電子又は非イオン化放射線を使用することができる。この照射を達成する方法の完全な説明は、本件特許出願と共通して譲渡された米国特許第5,229,464号（これは参照してここに組み込まれる）に記載されている。

40

【0028】

放射線を使用するとき、架橋反応を開始するために、光開始剤を使用することが必要である。光開始剤が実質的に不溶性である場合、これをエポキシ化ポリマー / 配合物中に微細に分散させなくてはならない。不溶性光開始剤のマイクロエマルジョンは非常によく作用

50

する。この光開始剤は、全組成物の 0.01 から 3 重量%、好ましくは、0.4 から 1 重量%、更に好ましくは 0.1 から 0.3 重量%の量で使用される。有用な光開始剤には、ジアリールヨードニウム塩、アルコキシ置換ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアルキル - 4 - ヒドロキシルフェニルスルホニウム塩が含まれる。これらの塩の中のアニオンは、一般的に、低い求核性特性を有し、これには、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 及び $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート)が含まれる。乳化のための有用な光開始剤には、下記のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩：ユニオン・カーバイド社(Union Carbide)から入手できるサイラキュア(CYRACURE)(登録商標)UVI-6974(混合トリアリール型)、フォン・ロール・イソラ社(Von Roll Isola)から入手できるUVE-1014(混合トリアリール型)、旭電化工業株式会社からのアデカ・オブチマー(ADEKA OPTIMER)(登録商標)SP-170及びサートマー社(Sartomer)からのサーキャット(SARCAT)(登録商標)CD1010が含まれる。下記のアリールスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩も、乳化のために適しているけれども、これはその遅い硬化のために望ましくない。ユニオン・カーバイド社からのサイラキュア(登録商標)、フォン・ロール・イソラ社からのUVE-1016、旭電化工業株式会社からのアデカ・オブチマー(登録商標)SP-150及びサートマー社からのサーキャット(登録商標)CD1011。可溶性ヨードニウム光開始剤の幾つかには、サートマー社からのサーキャット(登録商標)CD-1012、ローディア社(Rhodia)からのホドルシル(PHODORSIL)(登録商標)R-2074、(4-オクチルオキシフェニル)-フェニル-ヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート又はホスフェート及び(4-デシルオキシフェニル)-フェニル-ヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート又はホスフェートが含まれる。

【0029】

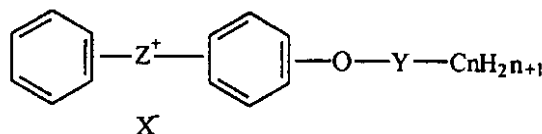
このオニウム塩は、単独で又は長波長UV及び可視光に応答する光増感剤と一緒にして使用することができる。光増感剤の例には、チオキサントン、アントラセン、ペリレン、フェノチアジオン(phenothiazine)、1,2-ベンズアントラセンコロネン、ピレン及びテトラセンが含まれる。本発明の分散液/エマルジョンには、40重量%以下又はそれ以上の光開始剤が含有されていてよい。

【0030】

他の有用な光開始剤には、米国特許第5,079,378号(これは参照してここに組み込まれる)に記載されているものが含まれる。これらの光開始剤は、一般式：

【0031】

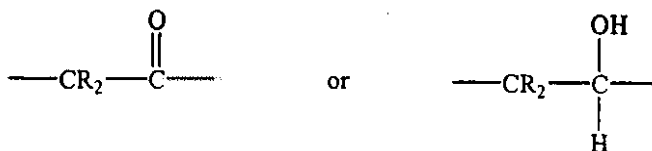
【化1】



(式中、Yは、

【0032】

【化2】

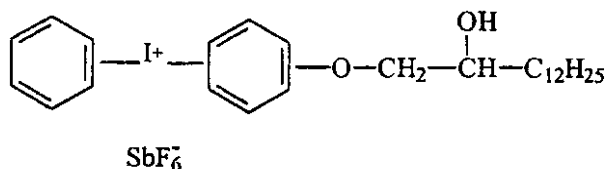


であり、Rは、水素、アリール、アルキル又はハロゲン化アルキルであり、nは少なくとも1の整数であり、Zは、I、Cl又はBr、好ましくはIであり、そしてXは、錯金属

ハロゲン化物アニオン又は強プロトン酸の錯ハロゲン化物アニオンである)によって特徴付けられる、ジアリール、好ましくはジアリールヨードニウム塩として記載することができる。 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- のような錯金属ハロゲン化物アニオン並びに ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 FSO_3^- 、 CH_3SO_3^- 及び $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ のような強プロトン酸のアニオンが含まれる。特に、他の同様の化合物、即ち、サートマー社によって供給されているCD-1012が有用である。これは、ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモナートであり、式：

【0033】

【化3】



10

を有する。

【0034】

ポリマーと相溶性である接着促進又は粘着付与樹脂を添加することが、一般的な実施方法である。本明細書で使用されるとき、用語「粘着付与剤」は、ホットメルト接着組成物に粘着性を付与するために有用である数種の炭化水素ベースの組成物のいずれをも意味する。例えば、粘着付与剤の数個の種類には、脂肪族C₅樹脂、ポリテルペン樹脂、水素化樹脂、混合脂肪族-芳香族樹脂、ロジンエステル及び水素化ロジンエステルが含まれる。

20

【0035】

本発明で有用である代表的な粘着付与樹脂には、脂肪族、シクロ脂肪族及び芳香族炭化水素及び変性炭化水素及び水素化変種；テルペン及び変性テルペン及び水素化変種並びにロジン及びロジン誘導体及び水素化変種並びにこれらの混合物が含まれる。これらの粘着付与樹脂は、70 から150 の環球式軟化点を有し、典型的に、2,000センチポアズ(20グラム/cm・秒)以下の、ブルックフィールド粘度計を使用して測定したときの、350°F(177°C)での粘度を有するであろう。これらは、また、水素化又は飽和(これは他の一般的に使用される用語である)の異なったレベルで入手できる。有用な例には、テネシー州キングSPORT(Kingsport)のイーストマン・ケミカル社(Eastman Chemical Co.)からのイーストタック(EASTOTACK)(登録商標)H-100、H-115及びH-130が含まれ、これらは、それぞれ100、115及び130の軟化点を有する部分的に水素化されたシクロ脂肪族石油炭化水素樹脂である。これらは、水素化の異なったレベルを示すEグレード、Rグレード、Lグレード及びWグレードで入手でき、Eグレードは最小に水素化され、Wグレードは最大に水素化されている。Eグレードは、15の臭素価を有し、Rグレードは、5の臭素価を有し、Lグレードは、3の臭素価を有し、そしてWグレードは、1の臭素価を有する。イーストマン・ケミカル社からのイーストタック(登録商標)H-142Rは、約140の軟化点を有する。他の有用な粘着付与樹脂には、テキサス州ヒューストン(Houston)のエクソン・ケミカル社(Exxon Chemical Co.)から全て入手できる、エスコレズ(ESCOREZ)(登録商標)5300及び5400、部分的に水素化されたシクロ脂肪族石油炭化水素樹脂並びにエスコレズ(登録商標)5300及び5400、部分的に水素化されたシクロ脂肪族石油炭化水素樹脂並びにエスコレズ(登録商標)5600、部分的に水素化された芳香族変性石油炭化水素樹脂；オハイオ州アクロン(Akron)のグッドイヤー・ケミカル社(Goodyear Chemical Co.)から入手できる脂肪族芳香族石油炭化水素樹脂であるウイングタック(WINGTACK)(登録商標)エキストラ(Extra)；デラウェア州ウィルミントン(Wilmington)のハーキュレス社(Hercules, Inc.)から入手でき

30

40

50

る、ハーコライト (HERCOLITE) (登録商標) 2100、部分的に水素化されたシクロ脂肪族石油炭化水素樹脂；並びに d-リモネンから製造され、フロリダ州パナマシティ (Panama City) のアリゾナ・ケミカル社 (Arizona Chemical Co.) から入手できるスチレン化テルペン樹脂であるゾナタック (ZONATAC) (商標) 105 及び 501 ライトが含まれる。

【0036】

ゴムロジン、木材ロジン、トール油ロジン、蒸留ロジン、二量化ロジン及び重合したロジンを含む、水素化の異なったレベルで入手できる、多数の種類 of ロジン及び変性ロジンが存在している。幾つかの特別の変性ロジンには、木材ロジン及びトール油ロジンのグリセロールエステル及びペンタエリトリールエステルが含まれる。市販されているグレードには、これらに限定されないが、アリゾナ・ケミカル社から入手できるシルバタック (SYLVATAC) (登録商標) 1103、ペンタエリトリールロジンエステル；ニュージャージー州ウエイン (Wayne) のユニオン・キャンプ社 (Union Camp) からのユニタック (UNITAC) (登録商標) R-100 ライト、ペンタエリトリールロジンエステル；ハーキュレス社から入手できるパーマリン (PERMALYN) (登録商標) 305、エリトリール変性木材ロジン及びこれもハーキュレス社から入手できる、高度に水素化されたペンタエリトリールロジンエステルであるフォール (FORAL) (登録商標) 105 が含まれる。シルバタック (登録商標) R-85 及び 295 は、アリゾナ・ケミカル社から入手できる 85 及び 95 融点のロジン酸であり、フォール (登録商標) AX は、ハーキュレス社から入手できる 70 融点の水素化ロジン酸である。ナイレズ (NIREZ) (登録商標) V-2040 は、アリゾナ・ケミカル社から入手できるフェノール変性テルペン樹脂である。

【0037】

他の代表的な粘着付与剤、ピッコタック (PICCOTAC) (登録商標) 115 は、約 1,600 センチポアズ (16 グラム / cm・秒) の 350 ° F (177 ° C) での粘度を有する。他の典型的な粘着付与剤は、1,600 センチポアズ (16 グラム / cm・秒) より遙かに小さい、例えば、50 から 300 センチポアズ (0.5 から 3 グラム / (cm・秒)) の 350 ° F (177 ° C) での粘度を有する。

【0038】

代表的脂肪族樹脂には、商品名、エスコレス (登録商標)、ピッコタック (登録商標)、マーキュレス (MERCURES) (登録商標)、ウイングタック (登録商標)、ハイレズ (HI-REZ) (登録商標)、クイントーン (QUINTONE) (登録商標)、タッキロール (TACKIROL) (登録商標) 等々で入手できるものが含まれる。代表的なポリテルペン樹脂には、商品名、ナイレズ (登録商標)、ピッコライト (PICCOLYTE) (登録商標)、ウイングタック (登録商標)、ゾナレズ (ZONAREZ) (登録商標) 等々で入手できるものが含まれる。代表的な水素化樹脂には、商品名、エスコレス (登録商標)、アーコン (ARKON) (登録商標)、クリアロン (CLEARON) (登録商標) 等々で入手できるものが含まれる。代表的な混合脂肪族 - 芳香族樹脂には、商品名、エスコレス (登録商標)、レガライト (REGALITE) (登録商標)、ハーキュレス (登録商標)、AR (登録商標)、インプレズ (IMPRESZ) (登録商標)、ノルゾレン (NORSOLENE) (登録商標)、マルカレズ (MARUKAREZ) (登録商標)、アーコン - (登録商標)、クイントーン (登録商標) 等々で入手できるものが含まれる。それらが均一な線状又は実質的に線状のエチレン / オレフィンインターポリマーと相溶性であれば、他の粘着付与剤を使用することができる。

【0039】

それらが、配合物に使用される特別のポリマーと相溶性である限り、芳香族樹脂も粘着付与剤として使用することができる。有用な樹脂には、クマロン - インデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニルトルエン - メチルスチレンコポリマー及びポリインデン樹脂が含まれる。一般に、使用される芳香族樹脂の量は、ベース配合物 (光開始剤を含有しない配合物) が UV 光に対して透明でなくてはならないという必要性のために、限定される。電子

10

20

30

40

50

ビーム硬化はこれを緩和させる。

【0040】

一般に、この配合物中に使用されるポリマーと相溶性であるいずれの粘着付与樹脂も使用することができる。樹脂の選択は、樹脂がポリマーのための相溶化剤として作用できるか又は作用できないとき、ポリマーのお互いの相溶性に影響を与えることができる。しばしば、配合物は上昇した温度で均一であるか又は均一に見えるが、それを冷却し、長時間固化させると、成分は相分離するか又はブリードアウトするであろう。粘着付与樹脂の選択は、一つの方向で又は他の方向でこれに影響を与えるであろう。相分離の幾らかの制御された量は、幾らかの有利な特性をもたらすことができる。一般的に、接着剤及び被覆物は、温/熱時に適用され、温度が、生のインターポリマーでDSCによって測定されたとき、インターポリマーの結晶領域の報告された溶融範囲よりも高い間に硬化する。配合物が報告された融点又は溶融範囲よりも高いとき、配合物は一層相溶性であり、UV硬化は組成物を適切に固定し、マクロスケールではなく、ミクロスケールで全ての相分離を保持すると信じられる。報告された融点よりも低い温度での硬化も可能である。

10

【0041】

本発明の任意の成分は、熱分解、酸化、スキン形成及び色形成を抑制又は遅延する安定剤である。安定剤は、典型的に、組成物の製造、使用及び高温貯蔵の間の熱分解及び酸化に対してポリマーを保護するために、市販の化合物に添加される。

【0042】

実施例

20

下記の実施例は、本発明を例示するために提供される。この実施例は、本発明の範囲を限定することを意図しておらず、これらはそのように解釈されるべきではない。量は、他に示さない限り、重量部又は重量パーセントである。

【0043】

二種の異なった種類のメタロセンインターポリマー、即ち、エチレン-ブテン-1コポリマー及びエチレン/オクテン-1コポリマーを試験した。下記の表は、これらのポリマーの特性を示す。 M_n は数平均分子量であり、 M_w は重量平均分子量であり、 M_w / M_n は多分散度の尺度であり、そしてMFIは、メーカーにより報告された190 / 2.16 kgでdg / 分で表されるメルトフローインデックスである。結晶性融点は、メーカーにより報告されたようにDSCにより測定されるか又はメーカーの文献からの一般的情報に基づいて推定される。

30

【0044】

【表1】

ポリマー	グレード	モノマー	密度、g/cm ³	MFI、dg/分	溶融温度、℃	M _n	M _w	M _w /M _n
1	エンゲージ 8400	オクテン	0.867-0.873	30	約 50	39,930	82,771	2.076
2	イクザクト 4049	ブテン	0.873	45	55	57,005	122,743	2.153
5	イクザクト 0201	オクテン	0.902	1.1	約 89			
6	イクザクト 0203	オクテン	0.902	3.0	約 89			
7	イクザクト 8201	オクテン	0.882	1.1	67			
8	イクザクト 2M055	オクテン	0.882	3	約 67			
9	エンゲージ 8150	オクテン	0.865-0.871	0.5	約 50			
10	エンゲージ 8200	オクテン	0.867-0.873	5	約 50			

【 0 0 4 5 】

ポリマー 1 は、エンゲージ 8 4 0 0 であり、ポリマー 2 はイクザクト 4 0 4 9 である。ポリマー 3 は、6 , 0 0 0 から 8 0 0 0 の数平均分子量を有する、エポキシ化線状モノヒドロキシジエンポリマーである。このポリマーは、第一ブロックが水素化エポキシ化ポリイソプレンからなり、そして第二ブロックが水素化ポリブタジエンである、二ブロックポリマーである。第二ブロックは、末端第一級ヒドロキシル基を有する。このポリマーは、1 グラム当たり約 1 . 7 m e q のエポキシド官能基及び 1 グラム当たり 0 . 1 2 m e q のヒ

10

20

30

40

50

ドロキシシル基を有する。ポリマー 4 は、3,800 の数平均分子量及び 0.25 meq / グラムのヒドロキシシル官能基を有する線状モノヒドロキシジエンポリマーである。このモノオールは、末端第一級ヒドロキシシル基を有する。ポリマー 5 から 10 は、それぞれ、イグザクト 201、イグザクト 203、イグザクト 8201、イグザクト 2M055、エンゲージ 8150 及びエンゲージ 8200 である。

【0046】

S A F T (剪断接着破壊温度) は、500 g の重りで 1 インチ × 1 インチのマイラー (M Y L A R) (登録商標) 対研磨したステンレススチール重ね継ぎにより測定した。S A F T は、重ね剪断アセンブリーが荷重下で破壊する温度を測定する。定着力 (H P) は、標準荷重 (2 k g) 下で、2 ° アンチピール (a n t i p e e l) の剪断で、標準試験表面 (スチール) から標準面積 (1 インチ × 1 インチ) のテープを引っ張るために必要な時間である (感圧テープ会議 (P r e s s u r e S e n s i t i v e T a p e C o u n c i l) 方法第 7 号) 。長い時間は高い接着強度を示す。180 ° 剥離は、感圧テープ会議方法第 1 号により、23 で決定した。大きい数字は、スチール支持体から試験テープを剥離するときの高い強度を示す。ポリケンプロブ粘着力 (p o l y k e n p r o b e t a c k) (P P T) は、A S T M D - 2979 又は同等の方法により決定した。ループ粘着力 (L T) は、T L M I ループ粘着試験機を使用して決定した。P P T 及び L T についての高い数字は、乾燥粘着力を示す。剥離支持体を使用することなく自己巻きつきする能力は、配合物をアクロシル (A K R O S I L) (登録商標) F 1 U 剥離ライナー上に流延し、それを硬化させ、それ自体の頂部で組成物フィルムを折り畳む (2 回の 90 度曲げ) ことによって決定した (シミュレートした) 。折り目によって定義されるようなフィルムの部分も無しに剥離ライナーを引き剥がして、フィルムをその元の位置まで引き戻す (180 度開き) ことができた場合に、これは自己巻きつき性であると判定した。硬化した組成物の引張特性は、剥離ライナー上で流延し、硬化させた組成物のフィルムを除くことによって測定した。このフィルムを、約 1 / 2 インチ幅に切断し、定規の上で手によって引っ張って、破断する前の伸び % を決定した。破断の前に延伸する能力は、容易に除去するための重要な特性である。延伸は、接着結合強度を低下させる。使用した他の試験は、文脈中に説明するか又は使用する。

【0047】

比較例 1

最初の実施例は、反対の例を提供する。インターポリマーを含有しない感圧接着剤 (P S A) 配合物を製造した。表は、P S A が、強いマイラーバックフィルムに結合したとき、非常に良好な高性能の接着特性を有することを示している。しかしながら、これは、それを (バックフィルムに結合していない) 独立フィルムとして使用するとき、試験支持体から除去するための能力を有しない。この独立フィルムは、延伸の代わりに殆ど直ちに引き裂かれ、次いで支持体への接着力を失う。例えば、約 1 年間保存した硬化接着剤の独立フィルムをガラスドアに付着させた。これは、端でつかむことができず、引き裂かれた。いずれの試験も指でつかめないようなサイズの非常に小さい片に引き裂かれるかこなごなになった。接着剤は小さい伸びを有し、一つの片又は大きい部分に剥離できなかった。接着剤を除去するために、少しずつ掻き取るか又は擦り取らなくてはならなかった。

【0048】

【表 2】

表 1:劣った引裂強度及び独立フィルム除去性を有する比較例	
ホリマ- 3	22.46
ホリマ- 4	18.66
レガライト R-91	54.88
ホリマ- 4 の中に超音波処理した(sonified)UVI-6974 の 5%エマルジョン	4.00
合計	100.00
配合物同定	99-110C
フィルム厚さ	1.5mil(400mm)
UV 硬化*	
インター-のゲル含有量、%	83
ステンレス-からの 180° 剥離、23°C、30 分間保圧、12 インチ/分、pli(kg/cm)	4.5(0.81)
ホリマ- 4 から 180° 剥離、23°C、30 分間保圧、12 インチ/分(30.5cm)、pli(kg/cm)	4.8(0.86)
高密度ホリマ- 4 から 180° 剥離、23°C、30 分間保圧、12 インチ/分(30.5cm)、pli(kg/cm)	1.9(0.34)
ホリマ- 4 粘着力、pli(kg/cm)	1.7(0.31)
ホリマ- 4 粘着力、g	140
23°C定着力、15 分間保圧、1 平方インチ(6.45cm ²)、2kg、時	>168
95°C定着力、15 分間保圧、1 平方インチ(6.45cm ²)、2kg、時	>168
SAFT(剪断接着破壊温度)、1 時間保圧、1 平方インチ(6.45cm ²)、500g、°C	>204
熱成した独立フィルムの伸び、元に対する%	<50、剥離ライナーからそれを除去することを試みる引裂でも、悪い引裂強度-非常に低い伸び、これの全ての独立フィルム(バックフィルムに付着していない)は、何からも除去できなく、F1U 剥離ライナーと同様に非常に低いエラストマー表面である。
*接着剤を、アクリル F1U 剥離ライナーの上に、57°Cから 63°Cで被覆し、600 ワット/インチのヒュージョン(FUSION)H UV ランプを使用して、64°Cから 68°Cで照射した。線量は 200mJ/cm ² であった。接着フィルム厚さは 1.5 ミルであった。殆どの試験について、このフィルムを 2 ミルのコト処理したマイラーフィルムに転写させた。PSA 試験は、硬化して少なくとも 5 日間待った後に行った。伸び試験は、硬化して 1 年後に行い、ガラスからの独立フィルムの試行した除去であった。	

【 0 0 4 9 】

実施例 2

第二例(表 2 参照)に於いて、6 種の接着剤配合物を製造し、インターポリマーを使用して試験した。この配合物は、シグマブレードミキサーを使用して製造した。ポリマー 2 及び粘着付与樹脂(レガライト R - 91、ハーキュレス社)を、約 163 で一緒に熔融混合し、次いでモノオールポリマーであるポリマー 4 を添加し、混入した。エポキシ化ポリマーであるポリマー 3 及び光開始剤(サイラキュア U V I - 6 9 7 4、ユニオン・カーバ

10

20

30

40

50

イド社)を添加し、約 1 4 3 で均一になるまで混合した。光開始剤は、超音波処理を使用してポリマー 4 の一部の中に予め分散させた。

【 0 0 5 0 】

接着フィルムは、接着剤を、連続アクロシル F 1 U 剥離ライナーの上に、重力供給スロット研究所ケムサルタンツ (C h e m s u l t a n t s) コーターにより被覆することによって製造した。未硬化の接着剤 / ライナーを約 1 フート片に切断した。それぞれの片を 8 0 のオープン内で 4 5 秒間再加熱し、次いで直ちに、未だ熱い内に、6 0 0 ワット / インチのヒュージョン「 H 」 UV バルブで硬化させた。硬化後直ちに、接着剤片を、2 ミルのマイラーフィルムのコロナ処理した側に手で積層した。このフィルムを、5 日間一定の温度、2 3 及び相対湿度 5 0 % で 5 日間保持し、その後、試験を開始した。インターポリマー (ポリマー 2) レベルが低く (1 5 %)、モノオールポリマー (ポリマー 4) レベルが高かったとき、剥離、粘着並びに室温及び高温定着力の良好なバランスが達成された。インターポリマーの量が更に増加し、モノオールポリマーが減少すると、室温粘着特性は実質的に低下した。S A F T は、インターポリマーのより高いレベルで低下したが、なお、同じインターポリマーをベースにする熱可塑性ホットメルト接着剤又はメタロセン接着剤のものよりも依然遙かに高かった。

【 0 0 5 1 】

【表 3】

表 2-マイラーハツキングフィルムを使用する PSA 特性						
配合物 99-097	1	2	3A	3B	4	5
ホリマー 2	14.97	14.97	19.96		24.95	24.95
レイト R-91	49.90	49.90	49.90		49.90	49.90
ホリマー 4	17.47	12.48	9.98		7.49	2.50
ホリマー 3	13.67	18.66	16.16		13.67	18.66
ホリマー 3 中の 5%UVI-6974	4.00	4.00	4.00		4.00	4.00
合計	100.01	100.01	100.00		100.01	100.01
適用温度、℃	132	132	160	154	174	174
接着剤厚さ、mm ²	1.5	1.5	1.5	5.0	1.5	1.5
UV 線量、mJ/cm ²	200	200	200	200	200	200
SS からの 180° 剥離 (30 分間保圧)、 pli(kg/cm)	2.9 (0.52)	3.2 (0.58)	2.1 (0.34)	3.3 (0.59)	2.4 (0.43)	0.8 (0.14)
PP からの 180° 剥離 (30 分間保圧)、 pli(kg/cm)	3.3 (0.59)	3.4 (0.61)	0.5 (0.09)	4.3 (0.77)	2.1 (0.34)	0.8 (0.14)
HDPE からの 180° 剥離(30 分間保圧)、 pli(kg/cm)	0.8 (0.14)	0.5 (0.09)	0.20 (0.04)	0.20 (0.04)	0.07 (0.01)	0.05 (0.01)
ル-フ° 粘着力、 pli(kg/cm)	1.8 (0.32)	1.1 (0.20)	0.6 (0.10)	0.7 (0.13)	0.2 (0.04)	0.1 (0.02)
ホリマー-フ° 粘着力、 g	110	10	5	20	0	0
SS に対する定着力、 0.5 平方インチ(1.6cm ²)、 2kg、時間	59.5	>168	>168	>168	>168	>168
SS に対する定着力、1 平方インチ(6.45cm ²)、 2kg、時間	>168	>168	>168	>168	>168	>168
SS に対する 95℃定 着力、1 平方インチ (6.45cm ²)、1kg、時間	>100	>100	9.3 coh	0.8 coh	0.2 coh	0.2 coh
SS に対する 95℃定 着力、1 平方インチ (6.45cm ²)、500g、 時間	>100	>100	>100	>100	>100	>100
SAFT、1 平方インチ (6.45cm ²)、500g、℃	203 coh	>204	173 coh	145 coh	118 coh	120 coh

「coh」は、粘着(支持体)不足を意味する。

【 0 0 5 2 】

硬化した接着剤の独立フィルム(2枚のアクロシル F 1 U 剥離ライナーのシートの間に貯蔵したもの)を、約 1 年後に、表 3 に示されるように、伸び及びその他の特性について試験した。このフィルムは、ガラスに対する比較的高い接着力を有した接着剤 0 0 - 0 9 7 - 1 を含み、優れた引張特性を有し、ガラスから容易に除去することができた。このフィルムの全ては、アセンブリを熱処理することによって良好な接着強度を与えるために使用することができた。より高いインターポリマーレベル及びより低いモノオールポリマーレ

10

20

30

40

50

ベルを有する接着剤は、室温では通常の感光複写紙に対して粘着しないであろうが、このような紙に対して 80 でプレスすると、このような紙に対する強い結合を形成するであろう。同じことが、2枚のマイラーフィルムの片と一緒にシールするために当てはまる。プレス処理は、この紙、UV硬化接着剤及び2ミルのコロナ処理したマイラー層を、カーベル (Carvel) プレス内に、80 で接触圧下で2分間 (加熱するため) 置き、次いで 22 p s i で更に3分間プレスすることによって行った。UV硬化接着剤、マイラー積層物を、同じ方法で製造した。

【 0 0 5 3 】

【表 4】

表3 独立フィルムの挙動						
配合物	引裂破壊前の伸び%	自己の上への巻きつき性(自己に対して粘着する傾向無し)	ガラスからの剥離性	紙への接着性、適用温度 23℃	紙への接着性、適用温度 80℃	ガラスへの接着性、適用温度 80℃
99-097-1	450	自己巻きつき性無し	順調	紙繊維を引き裂く	繊維を引き裂く	剥離力 高い 剥離のきれいさ かなりきれい
99-097-2	400	自己巻きつき性無し	非常に容易	粘着しない	繊維を引き裂く	高い、スリッパ粘着
99-097-3A	>400	自己巻きつき性無し	極めて容易、FIUラッカーからよりも容易、ガラスから剥離する	粘着しない	繊維を引き裂く	高い 非常にきれい きれい
99-097-3B	400	自己巻きつき性無し	極めて容易、FIUラッカーからよりも容易、ガラスから剥離する	粘着しない	繊維を引き裂く	高い きれい
99-097-4	550	自己巻きつき性無し	極めて容易、FIUラッカーからよりも容易、ガラスから剥離する	粘着しない	繊維を引き裂く	中間 きれい
99-097-5	>800	自己巻きつき性無し	極めて容易、FIUラッカーからよりも容易、ガラスから剥離する	粘着しない	繊維を引き裂く	中間 ゴースト形成

*これらのフィルムは、それを適用したとき、その中に幾らかの孔を有していた。

【0054】

実施例 3

実施例 3 に於ける配合物を、実施例 2 と同様の方法で製造し、試験した。この配合物及び結果を表 4 に示す。配合物の 5 種の全ては、本発明の実施例である。

【0055】

【表 5】

10

20

30

40

表 4

配合物 99-095-	1	2	3A	3B	4	5
ホリマ- 2	17.96	17.96	23.95		29.94	29.94
レガイト R-91	39.92	39.92	39.92		39.92	39.92
ホリマ- 4	20.96	14.97	11.98		8.98	2.99
ホリマ- 3	17.16	23.15	20.15		17.16	23.15
ホリマ- 3 中の 5%UVI-6974	4.00	4.00	4.00		4.00	4.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
適用温度、℃	129	129	149	149	160	168
接着剤厚さ、mm	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
UV 線量、mJ/cm ²	200	200	200	200	200	200
SS からの 180° 剥離 (30 分間保圧)、 pli(kg/cm)	0.2 (0.04)	0.1 (0.02)	0.6 (0.01)	0.1 (0.02)	0.02 (0.004)	0.02 (0.004)
PP からの 180° 剥離 (30 分間保圧)、 pli(kg/cm)	0.07 (0.01)	0.09 (0.02)	0.4 (0.007)	0.5 (0.01)	0.01 (0.002)	0.01 (0.002)
HDPE からの 180° 剥離(30 分間保圧)、 pli(kg/cm)	0.20 (0.04)	0.05 (0.01)	0.02 (0.004)	0.04 (0.007)	0.01 (0.002)	0.01 (0.002)
ル-7° 粘着力、 pli(kg/cm)	0.2 (0.04)	0.01 (0.002)	0.06 (0.01)	0.1 (0.02)	0.03 (0.005)	0.04 (0.007)
ホリマ-3 の粘着力、 g	0	0	0	0	0	0
SS に対する定着力、 0.5 平方インチ(1.6cm ²)、 2kg、時間	>168	>168	>168	>168	>168	>168
SS に対する定着力、1 平方インチ(6.45cm ²)、 2kg、時間	>168	>168	>168	>168	>168	>168
SS に対する 95℃定 着力、1 平方インチ (6.45cm ²)、1kg、時間	>100	>100	>100	.5 coh	.2 coh	.02 coh
SS に対する 95℃定 着力、1 平方インチ (6.45cm ²)、500g、 時間	>100	>100	>100	>100	>100	>100
SAFT、1 平方インチ (6.45cm ²)、500g、℃	>204	>204	>204	>204	139 coh	<88 coh

【 0 0 5 6 】

これらの接着剤の全てが、室温で非常に低い粘着及び剥離特性を有している。これらは、ガラスに対して殆ど粘着しない 99 - 095 - 5 を除いて、ガラスに対してよく粘着し、除くことが極めて容易である独立フィルムを作る。このフィルムの何れも、室温で適用したとき、紙に対して粘着しないであろう(表 5 参照)。この接着剤の殆どは、自己巻きつきのために適していると思われる。この接着剤の幾らかは、熱活性化方式で使用する場合、有用であろう。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

【表 6】

表 5・独立フィルムの挙動					
配合物	引裂/破断の前の伸び%	自己の上への巻きつき性	紙への接着性、適用温度 80°C	マイラーへの接着性、適応温度 80°C	
				剥離力	きれいさ
99-095-1	500	無し	繊維を引き裂く	高い	きれい
99-095-2	400	無し、しかし近い	殆ど繊維を引き裂かない	軽い、滑り粘着	きれい
99-095-3A	250	有り	殆ど繊維を引き裂かない	軽い	きれい
99-095-3B	350*	有り	繊維を引き裂く	軽い	僅かに残留
99-095-4	500	有り	繊維を引き裂く	軽い	残留
99-095-5	>200*	有り	幾らかの繊維を引き裂く	中間、スリップ°粘着	きれい
*被膜としてのフィルム内に幾つかの孔。					

10

【 0 0 5 8 】

実施例 4

表 6 に示す実施例 4 の配合物を、ブラベンダー（登録商標）ミキサーで、表に示す添加順序を使用して製造した。これらは良好な品質の P S A 接着剤である。

【 0 0 5 9 】

【表 7】

20

表6

接着剤	24177-34-K	24177-34-L	
ポリア-1	15.68	0.00	
ポリア-2	0.00	15.68	
シグライト R-125	40.00	40.00	
ポリア-3	24.32	24.32	140°Cで混合
ポリア-4	19.80	19.80	
UVI-6974(ポリア-3 中の 5%分散物として添加した)	0.20	0.20	
合計	100.00	100.00	
約2ヶ月室温で熟成した後の、バ リ接着剤の外観	24177-34-K(ポリア-1) 24177-34-L(ポリア-2) 固体サパールは均一に見える。表面上の全てのべたつく層の微 候は殆ど又は全く無い。接着剤固体の表面上の実質的なべたつく液体		
硬化前の取り扱い特性	従来のサパールと同様であるが、より低い適用温度で 硬化無し UV硬化後 硬化無し UV硬化後		
SPA特性	ポリア-3 単独よりも遙かに良い。約500%伸びで引き裂ける。ポリア-3 単独よりも優れている。約700%伸びで引き裂 ける。切り込みに耐える。		
硬化2週間後の独立フィルム引裂/伸 び特性	ポリア-3 単独よりも遙かに良い。約500%伸びで引き裂ける。ポリア-3 単独よりも優れている。約700%伸びで引き裂 ける。切り込みに耐える。		
接着剤厚さ、mm	5.2	4.8	5.6
PPからの180°剥離 12 分/分 (30.5cm)、pli(kg/cm)	2.7 coh (0.49)	5.1 (0.92)	2.3 coh (0.41)
アロー-7 粘着力、Kg		0.3275	
SS に対する定着力、1 平方インチ (6.45cm ²)、2kg、時間	.10 coh	>264	.03 coh
SS に対する 95°C定着力、1 平方 インチ(6.45cm ²)、500g、時間		1.8	
SAFT、SS、1 平方インチ(6.45cm ²)、 500g、°C	30 coh	119 非粘着残留	

*ポリア-3 添加の前のサパールの保持は完全に均一である。表面上のべたつきの微候は存在しない。

【0060】

実施例 5

この実施例の接着剤は、種々の非常に有用な特性を示す。例えば、表7及び8の接着剤9
9-168-8は、自己巻きつき性であると思われ、良好なガラスへの接着性及びガラス
からの除去性を有し、そして熱活性化のために優れている。

【0061】

10

20

30

40

50

【表 8】

表 7	配合物	99-168-1	99-168-8	00-168-9
	ポリマ-3	12.20	18.2	15.20
	ポリマ-4	28.00	0.00	14.00
	V-1100	48.00	56.00	52.00
	ポリマ-2	8.00	22.00	15.00
	超音波処理による L-207 中の 5%乳化した UVI-6974	4.00	4.00	4.00
	合計	100.2	100.0	100.2
	フィルム厚さ(mm)	1.5	1.5	1.5
	UV 硬化*	有り	有り	有り
	スプレッドからの 180° 剥離, 23°C, 30 分間保圧, 12 イチ/分(30.5cm), pli(kg/cm)	6.9 (1.24)	0.09 (0.02)	4.5 (0.81)
	ポリマ-3 からの 180° 剥離, 23°C, 30 分間保圧, 12 イチ/分(30.5cm), pli(kg/cm)	5.7 coh (1.03)	0.2 (0.04)	3.7 (0.13)
	高密度ポリエチレンからの 180° 剥離, 23°C, 30 分間保圧, 12 イチ/分(30.5cm), pli(kg/cm)	2.6 (0.47)	0.02 (0.003)	0.7 (0.13)
	テープ粘着力, pli(kg/cm)	6.1 (1.01)	0.2 (0.003)	1.3 (0.23)
	テープ粘着力, g	1090	0	112
	23°C定着力, 15 分間保圧, 1 平方インチ(6.45cm ²), 2kg, 時間	51.9	>168	>168
	95°C定着力, 15 分間保圧, 1 平方インチ(6.45cm ²), 500g, 時間	0.3 coh	0.3 coh	>100
	SAFTY(断接着破壊温度), 1 時間保圧, 1 平方インチ(6.45cm ²), 500g, °C	99 coh	98	192

【 0 0 6 2 】

【表 9】

10

20

30

40

表8 独立フィルムの挙動						
配合物	引裂破断の前の伸び%	自己の上への巻きつき性自己に対して粘着する傾向無し	ガラスからの剥離性、適用23°C	紙への粘着性、適用温度23°C	紙への粘着性、適用温度80°C	75℃への粘着性、適用温度80°C
99-168-1	550	自己巻きつき性無し	ガラスに対して強く粘着、一つの片で除去可能	粘着せず	非常に大きい繊維引裂	剥離力 非常に高い 剥離のきれいさ 粘着残り無し
99-168-8	>400	自己巻きつき性	粘着する、非常に容易に除去される	粘着せず	非常に大きい繊維引裂	高いスリップ粘着 殆どきれい
99-168-9	500	自己巻きつき性無し	粘着する、非常に容易に除去される	繊維を引き裂く	非常に大きい繊維引裂	高いスリップ粘着 殆どきれい

*これらのフィルムは、それを適用したとき、その中に幾らかの孔を有していた。

【0063】

実施例 6

実施例 6 の接着剤を、ブラベンダーミキサーで、マスターバッチ方法を使用して製造した。179グラムの R - 91 及び 70.5グラムのメタロセンポリマーを 160 で混合し、混合物の幾らかを取り出して、139.2グラムのマスターバッチをブラベンダーミキサーの中に残した。次いで、60.8グラムのポリマー 4 及び 40.0グラムのポリマー 3 を添加し、そして混合した。温度を 140 まで下げ、5%の光開始剤エマルジョンを

10

20

30

40

50

添加し、そして15分間混入した。次いで、このバッチを、ブラベンダーミキサーからF1U剥離ライナーの上にどさっと落とし、UV曝露を最小にするためにくるんだ。この接着剤は、室温で固体である。1週間後に、この接着剤を全てのブリードについて点検した。その結果を下記の表に示す。ポリマー1(8400)は、ブリードアウトが殆ど又は全くないことによって証明されるように、配合物成分の残りで、試験したインターポリマーのうちで最大の相溶性であると思われる。ポリマー7(8201)は、ブリードアウト規準により判定したとき、最小の相溶性である。この接着剤を流延するために、接着剤の小さいブロックを切り取り、パイレックスガラスビーカーに入れ、オープン内で4時間130で加熱した。ポリマー5、6及び7を含有する配合物は流動せず、ゲル化したように思われた。この挙動から、これらは、液体ポリマー(ポリマー3及び4)と共に使用する

10

ためには、(おそらく、非混和性のために)適していないと判定された。ポリマー7及びポリマー8は、メルトインデックスに於いてのみ異なっている。ポリマー8は、ポリマー7よりもより低い分子量(より高いメルトインデックス)である。ポリマー8がポリマー7よりも一層良く挙動したという事実は、約0.882の密度で、分子量が高すぎる場合にはこのインターポリマーは非相溶性であるが、分子量が低下した場合には使用可能であることを示している。被覆し、硬化させることができた3種のPSA配合物は、多くの優れた高性能特性を示した。

【0064】

【表10】

表9-マイラフィルム上PSA被覆でのイタ-ポ-リマのスクリーニング								
配合物	24177-1	24177-2	24177-3	24177-4	24177-5	24177-6		
ポ-リマ-1	15.68	0	0	0	0	0		
ポ-リマ-2	0	15.68	0	0	0	0		
ポ-リマ-5	0	0	15.68	0	0	0		
ポ-リマ-6	0	0		15.68	0	0		
ポ-リマ-7	0	0	0	0	15.68	0		
ポ-リマ-8	0	0	0	0	0	15.68		
カブライト R-125	40	40	40	40	40	40		
ポ-リマ-4	24.32	24.32	24.32	24.32	24.32	24.32		
ポ-リマ-3	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00		
ポ-リマ-3中のUVI-6974の5%エマルジョン	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00		
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		
室温で1週間後の、固体サポ-ルから剥離ラゲ-へのア-リ-ド 順位、最良(最小のア-リ-ドア-クト)から最悪へエ-ゲ-ジ 8400>>イ-グザ クト 0201>イ-グザクト 203>イ-グザクト 2M055>イ-グザクト 4049>>イ-グザ クト 8201	全てのア-リ- ドア-クトの非 常に少ない 証拠	サポ-ルの縁 の周りでア- リ-ドア-クト	24177-2に 比較して僅 かに少ない ア-リ-ドア-クト	24177-2に 比較して僅 かに少ない ア-リ-ドア-クト	大きいア-リ- ドア-クト、サポ- ル及びラゲ- 全体に液体 残留	24177-2に 比較して僅 かに少ない ア-リ-ドア-クト		
130°Cで手により流延するための能力	良好	良好	ゲル化した、ア- ィルを曲げられ なかった。	ゲル化した、ア- ィルを曲げられ なかった。	ゲル化した、ア- ィルを曲げられ なかった。	良好		
UV 硬化、シ-クル・ヒ-ジ-ヨ、300 マット、200ml/cm ²	有り	有り						
UV 硬化したときのフィルム温度、°C	80	80						

10

20

30

40

ステルススターからの 180° 剥離、23°C、30 分間保圧、12 回/分 (30.5cm), pli(kg/cm)					6.7 (1.01)	6.7 (1.21)	5.5 (0.99)
ル-7° 粘着力、pli(kg/cm)					1.2	0.5	3.0 (0.54)
7°ル-7° 粘着力、g					866	794	1102
23°C 定着力、1 平方インチ(6.45cm ²)、2kg、時間					>167	>167	>167
95°C 定着力、15 分間保圧、1 平方インチ(6.45cm ²)、500g、時間					>33	0.5	>33
SAFT(剪断接着破壊温度)、1 平方インチ(6.45cm ²)、500g、°C					>160	95	>160

*本発明の実施例ではない。

【 0 0 6 5 】

実施例 7

実施例 7 の接着剤を、ブラベンダーミキサーで、マスターバッチ方法を使用して製造した。179グラムのレガライト R - 91 及び 70.5グラムのメタロセンポリマーを 160 で混合し、混合物の幾らかを取り出して、139.2グラムのマスターバッチをブラベンダーミキサーの中に残した。次いで、60.8グラムのポリマー 4 及び 40.0グラムのポリマー 3 を添加し、そして混合した。温度を 140 まで下げ、5%の光開始剤エマ

10

20

30

40

50

ルジョンを添加し、そして15分間混入した。次いで、このバッチを、ブラベンダーミキサーからF1U剥離ライナーの上にどさっと落とし、UV曝露を最小にするためにくるんだ。この接着剤は、室温で固体である。この接着剤を流延するために、接着剤の小さいブロックを切り取り、ガラスピーカーに入れ、オープン内で4時間130で加熱し、手で混合し、F1U剥離ライナーの上に約2から3ミル厚さで被覆し、次いで80の接着剤温度でUV硬化させた。このフィルムを、第二の剥離ライナーの片で覆い、1年間室温で貯蔵し、そして試験した。

【0066】

【表11】

表 10-インターホポリマーのスクリーニング			
配合物	24177-73-1	24177-73-3	24177-73-4
ホリマー 1	15.68	0	0
ホリマー 9	0	15.68	0
ホリマー 10	0	0	15.68
レガライト R-125	40	40	40
ホリマー 4	24.32	24.32	24.32
ホリマー 3	16.00	16.00	16.00
ホリマー 3 中の UVI-6974 の 5% イミジョン	4.00	4.00	4.00
合計	100.00	100.00	100.00
UV 硬化、シングル・ヒュージョン H アルブ、 300ワット/インチ、200mJ/cm ²	有り	有り	有り
UV 硬化したときのフィルム温度、℃	80	80	80
フィルム外観	透明、均一	透明、均一	透明、均一
伸び、%	400	400	550
自己の上に巻きつく能力	無し	無し	無し
ガラスへの接着及びガラスからの剥離性	良く粘着し、 剥離する	良く粘着し、 剥離する	良く粘着し、 剥離する
室温での紙への接着	軽く接着、繊維を引っ張ることなく容易に剥離する	接着せず	接着せず
80℃接触後の紙への接着	極端な繊維引裂-紙を引き裂く	紙に強く接着、マイラーからフィルムをきれいに引っ張る	極端な繊維引裂-紙を引き裂く
80℃接触後のマイラーへの接着	非常に高い、粘着不足方式	非常に高い、きれいに除去	非常に高い、粘着不足方式

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

C 0 9 D 201/00	(2006.01)	C 0 9 D 201/00
C 0 9 J 7/00	(2006.01)	C 0 9 J 7/00
C 0 9 J 123/08	(2006.01)	C 0 9 J 123/08
C 0 9 J 153/00	(2006.01)	C 0 9 J 153/00
C 0 9 J 163/00	(2006.01)	C 0 9 J 163/00
C 0 9 J 201/00	(2006.01)	C 0 9 J 201/00

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(72)発明者 エリクソン, ジエイムズ・アール

アメリカ合衆国、テキサス・77450、ケイティ、チャペル・グレン・コート・20715

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特表平10-506946(JP, A)

特開平05-194923(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00~5/10

C09J 9/00~201/10