

(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2015-530430

(P2015-530430A)

(43) 公表日 平成27年10月15日(2015. 10. 15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 151/06 (2006.01)	C O 9 J 151/06	4 J 0 0 4
C09J 123/22 (2006.01)	C O 9 J 123/22	4 J 0 3 1
C09J 11/06 (2006.01)	C O 9 J 11/06	4 J 0 4 0
C09J 7/02 (2006.01)	C O 9 J 7/02	Z
C08G 81/02 (2006.01)	C O 8 G 81/02	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)		

(21) 出願番号	特願2015-527508 (P2015-527508)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成25年8月12日 (2013. 8. 12)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成27年4月13日 (2015. 4. 13)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/054459		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02014/028356		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成26年2月20日 (2014. 2. 20)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/682, 816		ム センター
(32) 優先日	平成24年8月14日 (2012. 8. 14)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 グラフトイソブチレンコポリマーを含む接着剤

(57) 【要約】

粘着付与剤及び少なくとも1つのグラフトイソブチレンコポリマーを含む接着剤組成物について記載する。グラフトイソブチレンコポリマーは、式： $R^1 - (R^2 - Z)$ （式中、 R^1 は、イソブチレンコポリマーを表し、 R^2 は、共有結合又は多価アルキレン若しくはアリーレンであり、 Z は、グラフトポリマーである）を有する。 Z は、典型的に、アルケン繰り返し単位、アラルキレン繰り返し単位、又はこれらの組み合わせを含むコポリマーのホモポリマーである。また、接着剤でコーティングされた物品、接着剤でコーティングされた物品を製造する方法、及びグラフトイソブチレンポリマーについても記載する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粘着付与剤と、以下の式：



(式中、 R^1 は、少なくとも 20 個の繰り返し単位を有するイソブチレンコポリマーを表し、 R^2 は、共有結合又は多価アルキレン若しくはアリーレンであり、

Z は、グラフトポリマーである)

を有する少なくとも 1 つのグラフトイソブチレンコポリマーと、を含む接着剤組成物。

【請求項 2】

Z が、アルケン繰り返し単位、アラルキレン繰り返し単位、又はこれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載の接着剤。 10

【請求項 3】

Z が、グラフトホモポリマーである、請求項 1 又は 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

Z が、グラフトコポリマーである、請求項 1 又は 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

Z が、アラルキレン繰り返し単位を含み、且つ Z が、物理的に架橋する、請求項 3 又は 4 に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

Z が、アルケン繰り返し単位含み、前記アルケン繰り返し単位の不飽和が、前記グラフトポリマーを架橋させる、請求項 3 又は 4 に記載の接着剤組成物。 20

【請求項 7】

Z の前記アルケン繰り返し単位が、少なくとも 2 つの炭素 - 炭素二重結合を含む $C_4 \sim C_{20}$ アルケンモノマーに由来する、請求項 2 ~ 6 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

前記イソブチレンコポリマー R^1 が、不飽和モノマー繰り返し単位を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

前記不飽和モノマー繰り返し単位が、ブテン、ペンテン、ペンダントスチレンを含む繰り返し単位、又はこれらの組み合わせから選択される、請求項 8 に記載の接着剤組成物。 30

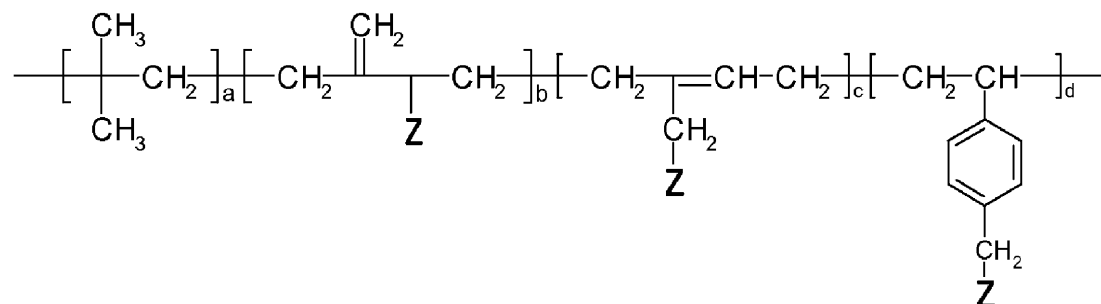
【請求項 10】

前記モノマー繰り返し単位の 0.01 ~ 40 重量% が、前記グラフトポリマー Z を構成する、請求項 8 又は 9 に記載の接着剤組成物。

【請求項 11】

前記グラフトイソブチレンコポリマーが、以下の式：

【化 1】



(式中、 Z は、グラフトポリマーであり、 a は、少なくとも 20 であり、 b 、 c 、及び d の合計は、少なくとも 1 である) である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。 50

【請求項 12】

前記グラフトイソブチレンが、アニオン性重合した反応性ポリマーとハロゲン化されたイソブチレンコポリマーとを反応させることによって調製される、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

前記イソブチレンコポリマー R^1 が、50, 000 ~ 2, 000, 000 g / モルの重量平均分子量 (M_w) を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 14】

前記グラフトポリマー Z が、1, 000 ~ 30, 000 g / モルの数平均分子量を有する、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

10

【請求項 15】

前記接着剤が、更に、第 2 のイソブチレンポリマーを含み、前記第 2 のイソブチレンポリマーが、非グラフト、非官能化、又はこれらの組み合わせである、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 16】

前記接着剤組成物が、10 ~ 50 重量 % の粘着付与剤を含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 17】

基材に塗布されている、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の接着剤を含む、接着物品。

20

【請求項 18】

接着物品を製造する方法であって、
請求項 6 ~ 16 のいずれか一項に記載の接着剤組成物を提供する工程と、
前記接着剤組成物を基材にコーティングする工程と、
コーティングされた接着剤を化学線に曝露して、前記グラフトポリマーの前記アルケン繰り返し単位の少なくとも一部を架橋させる工程、
とを含む方法。

【請求項 19】

以下の式：

$$R^1 - (R^2 - Z)$$

30

(式中、 R^1 は、少なくとも 20 個の繰り返し単位を有するイソブチレンコポリマーを表し、 R^2 は、共有結合又は多価アルキレン若しくはアリーレンであり、

Z は、アルケン繰り返し単位を含み、且つ 30, 000 g / モル以下の数平均分子量を有するグラフトポリマーである)

を有するグラフトイソブチレンコポリマー。

【請求項 20】

前記アルケン繰り返し単位が、少なくとも 8 個の炭素原子を含む、請求項 19 に記載のグラフトイソブチレンコポリマー。

【請求項 21】

前記コポリマーが、更に、アラルキレン繰り返し単位を含む、請求項 19 に記載のグラフトイソブチレンコポリマー。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0001】

1 つの実施形態では、接着剤組成物が記載される。接着剤は、粘着付与剤と、少なくとも 1 つのグラフトイソブチレンコポリマーとを含む。グラフトイソブチレンコポリマーは、式： $R^1 - (R^2 - Z)$ (式中、 R^1 は、イソブチレンコポリマーを表し、 R^2 は、共有結合又は多価アルキレン若しくはアリーレンであり、Z は、グラフトポリマーである) を有する。Z は、典型的に、アルケン繰り返し単位、アラルキレン繰り返し単位、又はこ

50

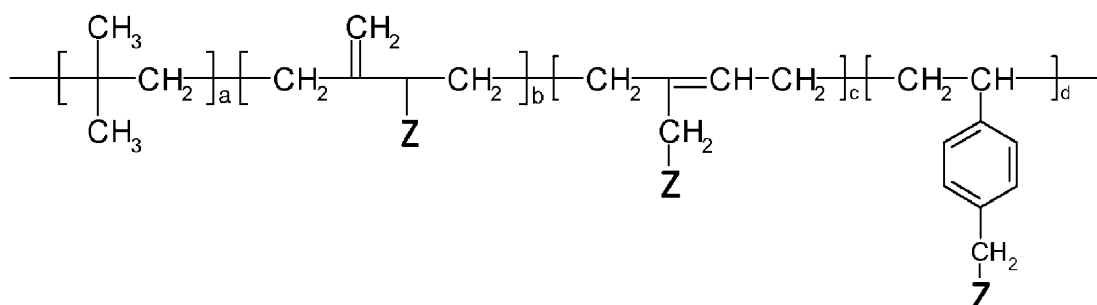
これらの組み合わせを含むホモポリマー又はコポリマーである。幾つかの実施形態では、Zは、アラルキレン繰り返し単位を含み、Zは、物理的に架橋する。他の実施形態では、Zは、アルケン繰り返し単位を含み、アルケン繰り返し単位の不飽和が架橋する。

【0002】

幾つかの実施形態では、接着剤のグラフトイソブチレンコポリマーは、式：

【0003】

【化1】



10

(式中、Zは、グラフトポリマーであり、aは、少なくとも20であり、b、c、及びdの合計は、少なくとも1である)を有する。

【0004】

グラフトイソブチレンは、ハロゲン化モノマー繰り返し単位を含むイソブチレンコポリマーと、アルカリ金属炭化水素又はアルコキシド塩末端ポリマーとを反応させることによって調製することができる。

20

【0005】

別の実施形態では、本明細書に記載する接着剤組成物を提供する工程と、前記接着剤組成物を基材にコーティングする工程と、コーティングされた接着剤を化学線に曝露して、グラフトポリマーのアルケン繰り返し単位の少なくとも一部を架橋させる工程とを含む、接着物品を製造する方法について記載する。

【0006】

更に別の実施形態では、式： $R^1 - (R^2 - Z)_x$ (式中、 R^1 は、少なくとも20個の繰り返し単位を有するイソブチレンコポリマーを表し、 R^2 は、共有結合又は多価アルキレン若しくはアリーレンであり、Zは、アルケン繰り返し単位を含み且つ30,000g/mol以下の数平均分子量を有するグラフトポリマーである)を有するグラフトイソブチレンコポリマーについて記載する。幾つかの実施形態では、アルケン繰り返し単位は、少なくとも8個の炭素原子を含む。幾つかの実施形態では、Zは、アラルキレン繰り返し単位を更に含むコポリマーである。

30

【発明を実施するための形態】

【0007】

本明細書で使用する場合、

「アルキル」とは、例えば、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、及びペンチル等の、1～約12個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖、環式又は非環式、飽和一価炭化水素を意味する。

40

【0008】

「アルキレン」とは、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレン等の、1～約12個の炭素原子を有する直鎖飽和二価炭化水素、又は3～約12個の炭素原子を有する分枝鎖飽和二価炭化水素を意味する。

【0009】

「アリール」とは、フェニル、ナフチル等の一価芳香族を意味する。

【0010】

「アリーレン」とは、フェニレン、ナフタレン等の多価芳香族を意味する。

【0011】

50

「アラルキレン」とは、例えば、ベンジル、1-ナフチルエチル等の、アルキレンに結合したアリアル基を有する上に定義した基を意味する。

【0012】

「非官能化イソブチレンコポリマー」とは、共有結合を形成することができる反応性基を有さないホモポリマー又はコポリマーを指す。

【0013】

接着剤組成物は、ペンダントグラフトポリマーを有するイソブチレンコポリマーを含む。

【0014】

グラフトイソブチレンコポリマーは、一般式：



(式中、 R^1 は、高分子イソブチレンコポリマーを表し、

R^2 は、共有結合又は多価アルキレン若しくはアリーレンであり、

Z は、グラフトポリマーである) によって表すことができる。

10

【0015】

また、グラフトイソブチレンコポリマーは、一般式：

$R^1 - (R^2 - Z)_x$ (式中、 R^1 、 R^2 、及びZは、上記の通りであり、添字xは、ポリマーグラフトによって置換されたイソブチレンコポリマーの繰り返し単位の割合を表す) によって表すこともできる。典型的に、イソブチレンコポリマーの繰り返し単位の0.1～40パーセント、好ましくは0.1～20パーセント、より好ましくは1～5パーセントが、グラフトポリマー(Z)によって置換される。

20

【0016】

グラフトイソブチレンコポリマーは、一般的に、イソブチレン繰り返し単位及びハロゲン化された第2の繰り返し単位を含むイソブチレンコポリマーの反応によって調製される。

【0017】

幾つかの実施形態では、ハロゲン化された第2の繰り返し単位は、アルケン繰り返し単位である。本明細書で使用する時、「アルケン」は、例えば、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン等の、不飽和を有する直鎖又は分岐鎖二価炭化水素を意味する。典型的な実施形態では、コポリマーのアルケン繰り返し単位は、イソブレン、ブタジエン、又はこれらの組み合わせ等の共役ジエンに由来する。

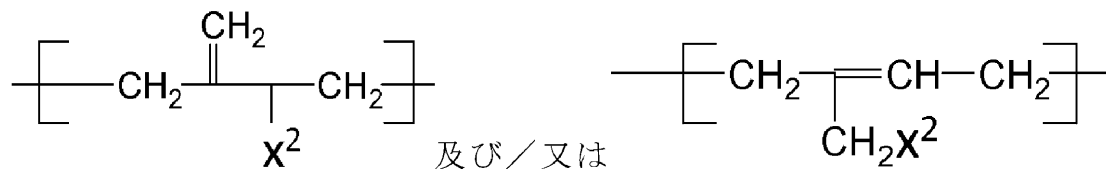
30

【0018】

イソブレンに由来するハロゲン化単位は、以下の式：

【0019】

【化2】



40

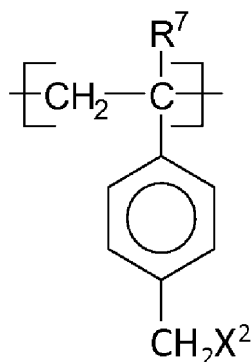
(式中、 X^2 は、臭素である) によって表すことができる。

【0020】

他の実施形態では、ハロゲン化された第2の繰り返し単位は、アラルキレン繰り返し単位である。例えば、パラ-アルキルスチレンに由来するハロゲン化単位は、以下の式：

【0021】

【化 3】



10

(式中、 X^2 は、臭素であり、 R^7 は、 H 又は CH_3 である) によって表すことができる。

【0022】

パラメチルスチレンモノマー単位は、パラメチルスチレン自体の凝集力及び硬度によって、コポリマーに耐熱性及び強度を付与することができる。かかる効果を得るために、パラメチルスチレンは、コポリマーの総量に基づいて、ゼロ超、好ましくは約 1 ~ 20 重量部の量でイソブチレンコポリマー骨格に含有され得る。あるいは、グラフトポリマー (Z) の繰り返し単位は、スチレンを含んでよい。

20

【0023】

グラフトイソブチレンコポリマーは、重合性モノマーをアニオン性重合させて、リビングポリマーを形成することによって調製してよい。リビングポリマーは、不活性有機希釈剤の存在下でモノマーをアルカリ金属炭化水素又はアルコキシド塩に接触させることにより便利に調製される。

【0024】

アニオン性重合の反応開始剤は、単官能性リビングポリマーを生成するアルカリ金属炭化水素又はアルコキシド塩のいずれであってもよく、即ち、ポリマーの一端のみが反応性イオンを含有する。このような反応開始剤としては、例えば最大 20 個以上の炭素原子、好ましくは最大 8 個の炭素原子を含有するアルキルラジカルを有する、リチウム、ナトリウム、又はカリウムの炭化水素が挙げられる。例示的なアルカリ金属炭化水素としては、エチルナトリウム、プロピルナトリウム、ブチルカリウム、オクチルカリウム、フェニルナトリウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム及び 2-エチルヘキシルリチウムが挙げられる。*sec*-ブチルリチウムが、好ましい反応開始剤である。有機リチウム試薬によって反応が開始された高分子材料は、米国特許第 5,644,007 号及び同第 6,448,353 号に記載の通り、連続重合反応器を用いて合成することができる。

30

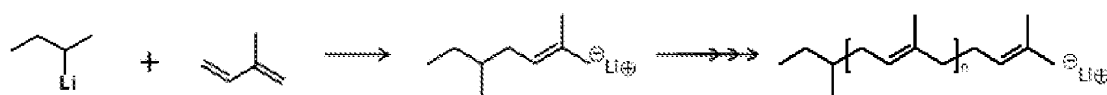
【0025】

様々なリビングポリマーは、当該技術分野において周知の通り調製することができる。例えば、*sec*-ブチルリチウムによって反応が開始されたポリイソブレンは、以下の反応スキームに従って調製することができる：

40

【0026】

【化 4】



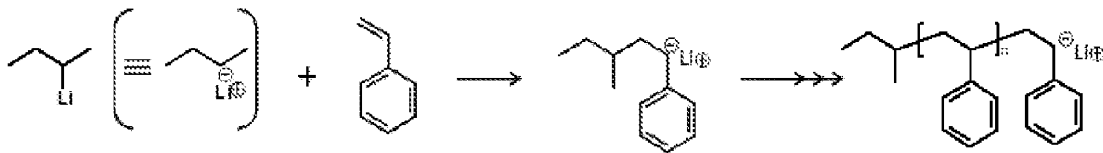
【0027】

別の例では、*sec*-ブチリチウムによって反応が開始されたポリスチレンは、以下の反応スキーム：

【0028】

50

【化 5】



に従って調製することができる。

【0029】

次いで、リビングポリマーの末端リチウム基を臭素化イソブチレンコポリマー（例えば、臭素化イソブレン又はスチレンの第2の繰り返し単位）のペンダント臭素と反応させて、イソブチレンコポリマー骨格にリビングポリマーをグラフトすることができる。臭化リチウムが、副生成物として同時に形成される。以前にハロゲン化された繰り返し単位は、グラフトポリマーに直接結合する。したがって、以前にハロゲン化された繰り返し単位とグラフトポリマーとの間には、他の連結基（例えば、国際公開第2012/112303号に記載されている求核性残基「Q」等）は存在しない。

10

【0030】

反応開始剤の量は、通常、リビングポリマー（即ち、グラフトポリマーZ）の分子量を決定づける。モノマーの量に対して少量の反応開始剤が使用される場合、リビングポリマーの分子量は、一般に、より多量の反応開始剤が使用される場合よりも大きくなる。一般に、反応開始剤の濃度は、モノマー1モルあたり約0.01～約0.1モルの活性アルカリ金属で変動し得るか、又はそれ以上で変動し得る。好ましくは、反応開始剤は、グラフティングポリマーに所望の分子量をもたらす量で用いられる。

20

【0031】

幾つかの実施形態では、グラフトを形成するリビンググラフトポリマーの分子量Mnは、典型的に、少なくとも1000、2000、3000、4000、又は5000g/mol且つ50,000g/mol以下である。幾つかの実施形態では、Mnは、40,000又は35,000又は30,000又は25,000g/mol以下である。グラフトポリマーの分子量は、好ましくは、グラフト部位の数（即ち、イソブチレンコポリマー骨格における臭素の濃度）が比較的多いとき、この範囲内である。

30

【0032】

しかし、グラフト部位の数が比較的少ないとき、グラフティングポリマーの分子量の上限は、より高くなることがあり、例えば、150,000g/mol以下である。幾つかの実施形態では、数平均分子量は、120,000g/mol以下、又は100,000g/mol以下、又は80,000g/mol以下、又は60,000g/mol以下である。

【0033】

リビングポリマーの多分散性(Mw/Mn)は、典型的に、比較的狭い。幾つかの実施形態では、多分散性は、1.5、1.4、1.3、又は1.2以下である。

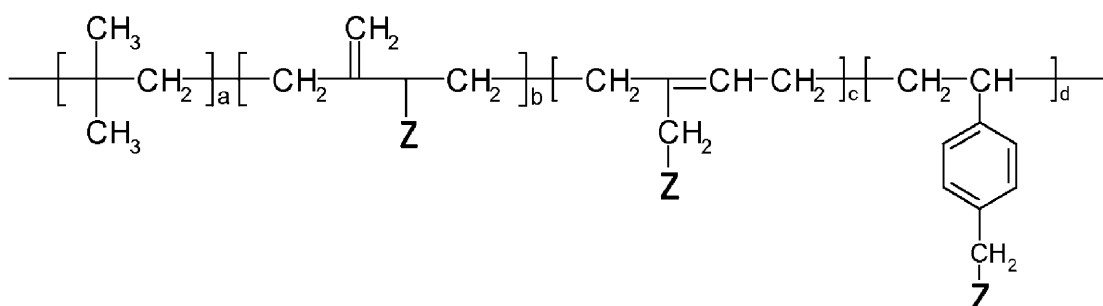
【0034】

グラフトイソブチレンコポリマーは、以下の式：

40

【0035】

【化 6】



50

(式中、Zは、グラフトポリマーであり、aは、少なくとも20であり、b、c、及びdの合計は、少なくとも1である)によって表すことができる。

【0036】

上記コポリマーに関して、添字「a」を有するモノマー単位は、重合イソブチレンモノマー単位であることが認識される。更に、添字「b」及び「c」又は「d」は、コポリマーが、0.1~40、好ましくは0.1~20、より好ましくは1~5重量%の、グラフトポリマー(Z)を含むそれぞれのモノマー単位を含むように選択される。幾つかの実施形態では、dは、ゼロである。他の実施形態では、b及びcは、ゼロである。更に他の実施形態では、ブレンドの各コポリマーについてのa、b、c、及びdが異なる、グラフトイソブチレンコポリマーのブレンドを利用してもよい。

10

【0037】

アニオン性重合した反応性ポリマーをハロゲン化されたイソブチレンコポリマーと反応させることによって、ハロゲン化されたイソブチレンコポリマーに様々なリビングポリマーをグラフトすることができる。グラフトポリマー(Z)は、例えば、アルケン繰り返し単位、アラルキレン基、又はこれらの組み合わせを含んでよい。

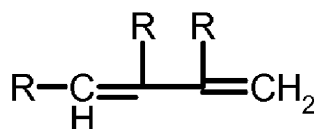
【0038】

幾つかの実施形態では、ハロゲン化されたイソブチレンコポリマー骨格にグラフトされたリビングポリマーは、アルケン繰り返し単位を含む。アルケン繰り返し単位は、少なくとも2つの炭素-炭素二重結合を含むC₄~C₂₀アルケンモノマーに由来する。例えば、リビングポリマーの出発モノマーとして利用することができる共役ジオレフィン、以下の一般構造式：

20

【0039】

【化7】



(式中、Rは、独立して、H又はアルキル基である)を有する。R基の炭素原子の合計は、典型的に、4~20である。好適な共役ジオレフィンの幾つかの例示的な例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、4-ブチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、2,3-ジブチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。幾つかの実施形態では、グラフティングポリマーは、1,3-ブタジエン(ブテン繰り返し単位を形成する)又はイソプレン(ペンテン繰り返し単位)等の4~8個の炭素原子を含有する共役ジオレフィンモノマーに由来する。幾つかの実施形態では、グラフトポリマー(Z)は、ポリイソブレンコポリマー又はホモポリマーである。別の実施形態では、グラフトポリマーは、少なくとも8個の炭素を含むアルケン繰り返し単位を含む。

30

40

【0040】

グラフトポリマーがホモポリマー又は1つ以上の共役ジオレフィンのコポリマーである場合、グラフトポリマーは、典型的に、DSC(示差走査熱量計)又はDMA(動的機械分析)によって測定することができる時、<20のガラス転移温度T_gを有する。

【0041】

また、グラフトポリマーが1つ以上の共役ジオレフィン及びより高いT_gのコモノマーのコポリマーである場合、特にグラフトポリマーが、コモノマーに対して高い重量比の共役ジオレフィンモノマーを含むとき、グラフトポリマーは<20のT_gを有し得る。

【0042】

他の実施形態では、ハロゲン化イソブチレンコポリマー骨格にグラフトされるリビング

50

ポリマーは、アラルキレン繰り返し単位を含む。

【 0 0 4 3 】

一般的に、有機アルカリ金属反応開始剤と重合することが知られている任意のビニル芳香族モノマーを用いてよい。ビニル芳香族モノマーの幾つかの例としては、スチレン、アルファーマチルスチレン、p - メチルスチレンを含む様々なアルキルスチレン、p - メトキシスチレン、1 - ビニルナフタレン、2 - ビニルナフタレン、4 - ビニルトルエン等が挙げられる。幾つかの実施形態では、グラフトポリマー (Z) は、アルキルポリスチレンコポリマー又はホモポリマーである。

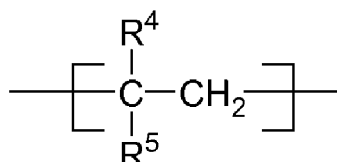
【 0 0 4 4 】

グラフティングポリマーがビニル芳香族モノマーの繰り返し単位を有する場合、このような繰り返し単位は、以下の式：

10

【 0 0 4 5 】

【 化 8 】

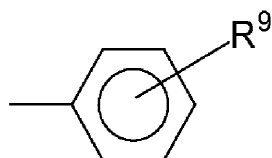


(式中、 R^4 は、水素であり、 R^5 は、以下の式：

20

【 0 0 4 6 】

【 化 9 】



(式中、 R^9 は、H、アルキル、シクロアルキル、又はアリール基である) のアリール基である) によって表すことができる。

30

【 0 0 4 7 】

グラフトポリマーがホモポリマー又は1つ以上のビニル芳香族モノマーのコポリマーである場合、グラフトポリマーは、典型的に、20 の T_g を有する。また、グラフトポリマーが少なくとも1つのビニル芳香族モノマー及びより低い T_g のコモノマーを含むコポリマーである場合、特にグラフトポリマーがコモノマーに対して高い重量比のビニル芳香族モノマーを含むとき、グラフトポリマーは 20 の T_g を有し得る。

【 0 0 4 8 】

幾つかの実施形態では、グラフトポリマーは、1つ以上の共役ジエンと少なくとも1つの他のコモノマー (例えば、ビニル芳香族モノマー) とのコポリマーである。幾つかの実施形態では、芳香族繰り返し単位のアルケン繰り返し単位に対する重量比は、少なくとも2 : 1、3 : 1、4 : 1、5 : 1、又は6 : 1である。高濃度のアラルキレン繰り返し単位を含むと、耐熱性及び強度を付与することができる。低濃度のアルケン繰り返し単位を含むと、耐熱性及び強度を更に改善させる架橋をすることができる不飽和グラフトが得られる。

40

【 0 0 4 9 】

グラフティングポリマーを形成するために利用することができるモノマーの組み合わせについての T_g の有用な指標は、Fox 等式 (1) (W . R . Sorenson 及び T . W . Campbell の「Preparative Methods of Polymer Chemistry」と題された教科書 (Interscience : New York (1968) , p . 209) から得られる) の適用によって計算することができる

50

。様々なホモポリマーのT_gの具体的な値は、「Polymer Handbook」、第3版、J. Brandrup及びE. H. Immergut編, Wiley: New York (1989), pp. VI-209~VI-277のP. Peyserの章から得ることができる。

【0050】

グラフトポリマーがアラルキレン繰り返し単位を含む場合等の幾つかの実施形態では、グラフトポリマーは、イソブチレンポリマーから相分離すると考えられる。この相分離により、イソブチレンコポリマーの物理的架橋として機能するグラフトポリマーの別個の領域が形成される。接着剤の凝集強度は、より多量のグラフトポリマーが導入されるにつれて増加する傾向がある。一般に、イソブチレンコポリマーの繰り返し単位の0.01~40パーセント、好ましくは0.1~20パーセント、より好ましくは0.1~5パーセントが、グラフトポリマーを含む。

10

【0051】

物理的架橋は、典型的には、グラフトポリマー鎖内のもつれの自然又は誘導生成に依存し、感圧接着剤組成物等の接着剤組成物の凝集強度を増大させる傾向を有する。物理的架橋は、多くの場合、感圧性接着剤が比較的高温で、融解状態で加工することができ、それでいながら、より低温でも架橋形態をとることができることから望ましい。即ち、感圧性接着剤は、ホットメルト接着剤として使用することができる。対照的に、化学的に架橋された感圧性接着剤は、典型的には、ホットメルト接着剤として加工することができない。ホットメルト加工は、多くの場合、不活性有機溶媒の使用を最小化又は削減することができるため、望ましいと考えられる。不活性有機溶媒の最小化又は削減は、環境的及び経済的観点の両方から望ましいものであり得る。

20

【0052】

イソブチレンポリマーから相分離させ物理的架橋をもたらすためには、グラフティングポリマーは、周囲温度のイソブチレンポリマー中で非相溶性であるように選択されることが多い。物理的架橋は、グラフティングポリマーが少なくとも20以上のガラス転移温度を有するときに促進される。このようなグラフティングポリマーを形成するために、用いるモノマーは、(ホモポリマーとして重合する場合)少なくとも20に等しいガラス転移温度を有するように選択する。

30

【0053】

ガラス転移温度に加えて、グラフトポリマーの分子量も、グラフトイソブチレンコポリマーが相分離及び物理的架橋するかどうかに影響し得る。グラフティングポリマーの分子量が少なくとも5000グラム/モルの分子量を有する場合には、相分離及びもつれがより生じやすい。更に、感圧接着剤の凝集強度は、グラフティングポリマーの分子量が増加するにつれて、増大する傾向を有する。

【0054】

しかし、グラフティングポリマーの分子量が大きすぎると、イソブチレンとの反応により重量ベースで形成されるグラフトポリマーの数は、減少し得る。即ち、グラフティングポリマーの分子量が増大するにつれて、重量ベースでグラフトポリマーを高度に置換することがより困難となり得る。更に、(特にホットメルト接着剤の)粘度は、グラフティングポリマーの分子量が大きすぎる場合、典型的な加工温度において好ましくないほど高くなることもある。

40

【0055】

グラフトポリマーがアルケン繰り返し単位を含む場合等の他の実施形態では、グラフトの不飽和アルケン繰り返し単位は、互いに架橋し得る。幾つかの好ましい実施形態では、グラフトポリマーの不飽和アルケン繰り返し単位は、光硬化等によって放射線硬化される。このような実施形態では、典型的に、光開始剤が接着剤組成物に添加される。

【0056】

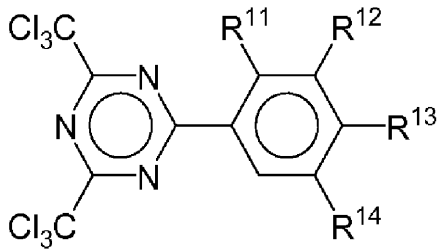
光架橋剤は、発色団置換クロロ-メチル-s-トリアジン架橋剤であってよい。1つの実施形態では、架橋剤は、米国特許第4,330,590号(Vesley)に記載され

50

ているものであり、下記式：

【 0 0 5 7 】

【 化 1 0 】



10

(式中、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、独立して、水素、アルキル、又はアルコキシであり、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} 基のうち1～3つは水素である)を有する。好ましくは、アルキル基及びアルコキシ基は、12個以下の炭素原子を有し、多くの場合4個以下の炭素原子を有する。好ましくは、 R^{12} 及び R^{13} は両方とも、アルコキシであり、その理由は、反応時間をより短くする傾向があるためである。隣接するアルコキシ置換基は、相互接続して環を形成してもよい。光活性s-トリアジン成分は、HClガス、及び $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等のルイス酸の存在下で、トリクロロアセトニトリルとのアリアルニトリルの共三量化によって調製されてもよい(Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 42, page 2924 (1969)に記載の通り)

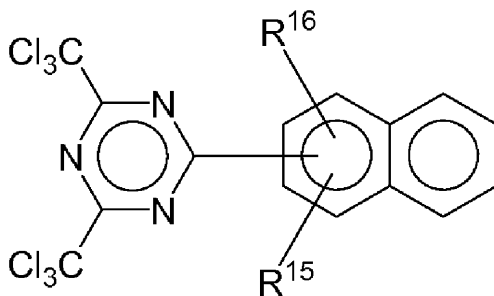
20

【 0 0 5 8 】

別の実施形態では、架橋剤は、米国特許第4,329,384号(Vesley)に記載されている光活性s-トリアジン成分であり、以下の式：

【 0 0 5 9 】

【 化 1 1 】



30

(式中、 R^{15} 及び R^{16} は、独立して、水素、アルキル、又はアルコキシである)を有する。この式では、 R^{15} 及び R^{16} は、縮合環のどちら側でもよいことを意味する。好ましくは、光活性s-トリアジンの成分の任意のアルキル基又はアルコキシ基は、12個以下の炭素原子を有し、2個以下のアルキル基及びアルコキシ基は、6個を超える炭素原子を有する。特定の実施形態では、これらは、4個以下の炭素原子を有し、アルキルは、多くの場合メチル又はエチルであり、アルコキシは、多くの場合メトキシ又はエトキシである。隣接するアルコキシ置換基は、相互接続して環を形成してもよい。(Bull. Chem. Soc. Jap., Vol. 42, pages 2924~2930 (1969)に記載のように光活性s-トリアジン成分は、HClガス、及び $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等のルイス酸の存在下で、トリクロロアセトニトリルとの多核性ニトリルの共三量化によって調製されてもよい。

40

【 0 0 6 0 】

好適な塩素化トリアジン架橋剤の例としては、米国特許第4,330,590号(Vesley)に記載されている2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン；2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4-ジメ

50

トキシ)フェニル)-s-トリアジン; 2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3, 4, 5-トリメトキシ)フェニル)-s-トリアジン; 2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(2, 4-ジメトキシ)フェニル)-s-トリアジン; 2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3-メトキシ)フェニル)-s-トリアジン、並びに米国特許第4, 329, 384号(Vesley)に記載されている2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-ナフテニル-s-トリアジン及び2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ)ナフテニル-s-トリアジンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0061】

塩素化トリアジン架橋剤は、好ましくは光架橋剤である。より好ましくは、トリアジン架橋剤は、発色団置換クロロ-メチル-s-トリアジン架橋剤であり、これは、Wakabayashi et al., Bull. Chem. Soc. Jap., Vol. 42, pages 2924~2930 (1969)に従って調製することができる。

10

【0062】

グラフトイソブチレンコポリマーは、一般的に、イソブチレン繰り返し単位及びハロゲン化された第2の繰り返し単位を含むイソブチレンコポリマーの反応によって調製される。

【0063】

幾つかの実施形態では、グラフトイソブチレンコポリマーは、Lanxessから市販されているもの等の、イソブチレン及びハロゲン化された(例えば、臭素化された)アルケン(例えば、イソブレン)繰り返し単位のランダムコポリマーから調製される。「Lanxess Bromobutyl 2030」イソブチレンコポリマーは、約1.5~2.0重量%の臭素含量及び約500,000g/モルの分子量(Mw)を有する。「Lanxess Bromobutyl X2」イソブチレンコポリマーは、約1.80±0.20重量%の臭素含量及び約650,000g/モルの分子量(Mw)を有する。

20

【0064】

幾つかの実施形態では、グラフトイソブチレンコポリマーは、Exxon Chemical Co.から商品名EXXPROとして市販されているもの(MDX90-10 MDX89-4を含む)等の、イソブチレン及びハロゲン化された(例えば、臭素化された)パラ-メチルスチレン繰り返し単位のランダムコポリマーから調製することができる。MDX90-10イソブチレンコポリマーは、1.2モル%又は7.5重量%の臭素化パラ-メチルスチレンを含むが、MDX90-10イソブチレンコポリマーは、0.75モル%又は5重量%の臭素化パラ-メチルスチレンを含む。

30

【0065】

他の実施形態では、グラフトイソブチレンコポリマーは、まずN-ブロモスクシンイミド(NBS)又は臭素原子と反応させることによってハロゲン化し、次いで、リビングポリマーと反応させる非官能化(例えば、非ハロゲン化)イソブチレンコポリマーから調製することができる。

【0066】

更に、非官能化並びに非グラフトホモポリマー及びコポリマーを、接着剤組成物の任意であるが追加の成分としてグラフトポリイソブチレンコポリマーとブレンドしてよい。

40

【0067】

有用なイソブチレンポリマー(即ち、ハロゲン化コポリマー、並びにブレンドするための非官能化及び非グラフトポリマー)は、一般的に、50,000~5,000,000g/モルの分子量(Mw)を有する。幾つかの実施形態では、イソブチレンコポリマーの重量平均分子量(M_w)は、少なくとも100,000g/モル、200,000g/モル、300,000g/モル、又は400,000g/モルである。幾つかの実施形態では、重量平均分子量は、典型的に、4,000,000g/モル以下、又は3,000,000g/モル以下、又は2,000,000g/モル以下、幾つかの実施形態では、1,000,000g/モル以下、又は750,000g/モル以下である。

【0068】

50

幾つかの実施形態では、接着剤は、更に、非官能化及び／又は非グラフトイソブチレンホモポリマー又はコポリマーを含む。非官能化イソブチレンコポリマーは、一般的に、イソブチレンコポリマー主鎖を有する合成ゴムである。イソブチレンホモポリマーは、例えば、BASF Corp. (Florham Park, NJ) から商品名「OPPANOOL」(例えば、OPPANOOL B10、B15、B30、B50、B80、B100、B150、及びB200) で市販されている。少量のイソブチレンコモノマーを含む大部分がイソブチレンであるイソブチレンコポリマーは、商品名VISTANE X (Exxon Chemical Co.) 及びJSR BUTYL (Japan Butyl Co., Ltd.) として入手可能である。また、合成ゴムは、大部分のイソブチレンとn-ブテン又はブタジエンコポリマーとのコポリマーを含む。

10

【0069】

利用するとき、接着剤組成物における非官能化及び／又は非グラフトイソブチレンコポリマー又はホモポリマーの総濃度は、典型的に、少なくとも5重量%、又は10重量%、15重量%である。非官能化及び／又は非グラフトイソブチレンコポリマー又はホモポリマーの濃度は、典型的に、60重量%以下、又は55重量%以下、又は50重量%以下である。

【0070】

接着剤は、少なくとも1つの粘着付与剤を含む。粘着付与剤は、任意の好適な軟化温度、つまり軟化点を有してよい。軟化温度は、多くの場合、200未満、180未満、160未満、150未満、125未満、又は120未満である。しかし、熱が発生する傾向がある用途では、粘着付与剤は、多くの場合、少なくとも75の軟化点を有するように選択される。このような軟化点は、接着剤組成物が電子デバイス又は電子部品等からの熱に曝される場合、接着剤組成物の残りから粘着付与剤が分離するのを最小化するのに役立つ。軟化温度は、多くの場合、少なくとも80、少なくとも85、少なくとも90、又は少なくとも95になるように選択される。しかし、熱が発生しない用途では、粘着付与剤は、75未満の軟化点を有してよい。

20

【0071】

代表的な粘着付与剤としては、炭化水素樹脂及び水素添加炭化水素樹脂が挙げられ、例えば、水素添加脂環式樹脂、水素添加芳香族樹脂又はこれらの組み合わせである。好適な粘着付与剤は市販されており、例えば、荒川化学工業株式会社(日本、大阪)から商品名ARKONで入手可能なもの(例えば、ARKON P又はARKON M)、Exxon Mobil Corporation (Houston, TX) から商品名ESCOREZで入手可能なもの(例えば、ESCOREZ 1315、1310LC、1304、5300、5320、5340、5380、5400、5415、5600、5615、5637及び5690)、並びに、Eastman Chemical (Kingsport, TN) から商品名REGALREZで入手可能なもの(例えば、REGALREZ 1085、1094、1126、1139、3102及び6108)が挙げられる。

30

【0072】

粘着付与剤の濃度は、目的の接着剤組成物に依存して変動してよい。幾つかの実施形態では、粘着付与剤の量は、少なくとも5重量%、10重量%、又は15重量%である。粘着付与剤の最大量は、典型的に、50重量%以下、又は45重量%以下、又は30重量%以下の粘着付与樹脂である。剥離可能なマスキングテープの場合、粘着付与剤の濃度は、約30重量%以下であり得る。ただし、他の用途において、粘着付与剤の濃度がより高い方が有利であり得る。

40

【0073】

また、可塑剤は、濡れ作用及び／又は粘度制御を提供するために接着剤製剤で用いられ得る。これらの可塑剤は当該技術分野では周知のものであり、炭化水素油；液体炭化水素樹脂、液体ポリテルペン、Glissopal (商標) 等の液体ポリ(イソブチレン)を含む液体又は軟質粘着付与剤、ワックス、及び各種油の混合物を挙げることができる。可塑剤は、1、2、3、4、又は5重量%の量で(例えば、感圧性)接着剤中に存在してよ

50

く、典型的に、接着剤組成物の30重量%以下、又は25重量%以下、又は20重量%以下、又は15重量%以下、又は10重量%以下である。

【0074】

また、当業者は、充填剤、抗酸化剤、安定剤、及び着色剤等の他の添加剤を、有益な特性のために接着剤とブレンドしてもよいことを理解している。

【0075】

幾つかの実施形態では、接着剤組成物を溶媒溶液又は分散液として塗布し、溶媒を蒸発させ、グラフトイソブチレンコポリマーのグラフトを、UV等の化学線に曝露したときに物理的に架橋させる。このような溶媒系組成物の架橋は、コーティング及び溶媒の除去前に行われてもよいが、好ましくはその後に行われる。アルカン、酢酸エチル、トルエン、及びテトラヒドロフラン等の好適な溶媒は、コポリマーの成分のフリーラジカル重合性基と非反応性である。

【0076】

ホットメルト接着剤組成物等の他の実施形態では、接着剤は、溶媒を含まないままの溶解物から塗布される。ホットメルトは、一般的に、塗布温度が約150～約180で変動する100%固形分の接着剤である。ホットメルトコーティングでは、溶媒処理の必要性がない。接着剤組成物をホットメルトプロセスに供するために、組成物は、典型的に、コーティングプロセス前及びコーティングプロセス中には架橋されない。しかし、剪断接着を得るためには、架橋が、典型的に、好ましい。ホットメルトコーティングプロセスにおいて、これは、通常、高エネルギー放射（例えば、Eビーム又は高強度紫外放射）への曝露によって行われる。一般的に、高強度紫外放射が使用される時、ベンゾフェノン等の光活性架橋種が、組成物に添加される。一般的に、ホットメルト接着剤組成物は、溶液コーティングされた組成物よりも狭い範囲の分子量のポリ（イソブチレン）コポリマーを必要とする。低すぎると、架橋されたポリマーは、不十分な粘着性強度を有する。高すぎると、組成物は、押し出しコーティングすることができない。

【0077】

接着剤組成物は、接着剤でコーティングされた物品を形成するための従来のコーティング技術を用いて基材にコーティングしてよい。例えば、これらの組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティング等の方法によって各種の固体基材に塗布することができる。これら種々のコーティング法は、組成物を様々な厚さで基材上に定置することができ、それにより組成物をより広い範囲で使用することを可能にする。コーティング厚さは変動してもよいが、2～500マイクロメートル（乾燥厚さ）、好ましくは約25～250マイクロメートルのコーティング厚さが意図される。

【0078】

基材は、使用される具体的な用途に応じて選択される。例えば、接着剤は、シート製品（例えば、装飾用のグラフィック及び反射製品）、ラベルストック、及びテープ裏材に塗布することができる。加えて、接着剤は、他の基材又は物体をパネル又は窓に接着することができるよう、自動車用パネル、又はガラス窓等の基材上に直接塗布することもできる。

【0079】

従来のコーティング技術を用いて種々の可撓性及び非可撓性裏材上に接着剤をコーティングして、接着剤コーティングされた材料を製造してよい。可撓性基材は、本明細書では、テープ裏材として従来利用されている任意の材料として定義され、又は任意の他の可撓性材料であってよい。例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、ポリメチル（メタ）アクリレート（PMMA）、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、及びエチルセルロースなどのプラスチックフィルムが挙げられるが、これらに限定されない。発泡体裏材を使用することもできる。非可撓性基材の例としては、金属、金属化ポリマーフィルム、インジウムスズ酸化物でコーティングされたガラス及びポリエステル、PMMAプレート、ポリ

10

20

30

40

50

カーボネートプレート、ガラス、又はセラミックシート材料が挙げられるが、これらに限定されない。接着剤でコーティングされたシート材料は、ラベル、テープ、サイン、カバー、標識インデックス、ディスプレイコンポーネント、タッチパネル等のような接着剤組成物を利用することが従来知られている任意の物品の形態をとることができる。微細複製された表面を有する可撓性の裏材も想到される。

【0080】

好ましい実施形態では、接着剤は、感圧性接着剤である。感圧テープ協議会によると、感圧接着剤（PSA）は以下の特性を有することが知られている。即ち、（１）強力且つ永久的な粘着性、（２）指圧以下での接着、（３）被着体に対する十分な保持力、及び（４）被着体からきれいに剥離されるだけの十分な凝集強さ、である。PSAとして良好に機能することが判明している材料としては、必須の粘弾性特性を示し、粘着、剥離接着、及び剪断保持力の所望の均衡をもたらすように設計及び処方されたポリマーが挙げられる。PSAは、通常は、室温（例えば、20℃）で粘着性であることを特徴とする。PSAは、単に面に対して粘着性又は接着性であるという理由で組成物を抱持するわけではない。

10

【0081】

これら要件は、一般的に、粘着性、接着性（剥離強度）、及び凝集（剪断保持力）を測定するために設計された試験を用いて評価される。これらの測定値は共に作用し、PSAを特性評価する際にしばしば用いられる特性を、均衡を取って構成する。

20

【0082】

例えば、エラストマーのガラス転移温度（ T_g ）又は弾性率が高すぎ、粘着性に関するダルキスト基準（室温及び1 Hzの振動周波数にて、 $3 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2$ （300 kPa）の貯蔵弾性率）を上回る場合、材料は粘着性ではなくなり、PSA材料として有用ではなくなる。このような場合、低分子量且つ高 T_g の樹脂ポリマー（粘着付与剤）又は低分子量且つ低 T_g のポリマー（可塑剤）を使用して、 T_g 及び弾性率をPSAに最適な範囲に調整することが多い。

【0083】

接着剤は、感圧性接着剤転写テープの形態で提供することもでき、このようなテープでは、後に永久基材に貼り付けるために、接着剤の層が剥離ライナー上に少なくとも1層配置される。接着剤は、接着剤が恒久的に裏材上に配置されている片面コーティング又は両面コーティングされたテープとして提供することもできる。裏材は、プラスチック（例えば、二軸延伸ポリプロピレン等のポリプロピレン、ビニル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル）、不織布（例えば、紙、布、不織布スクリム）、金属箔、発泡体（例えば、ポリアクリル、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン）等から製造することができる。発泡体は、3M Co.、Volutek、Sekisui、及びその他の様々な供給元から市販されている。発泡体は、発泡体の片面又は両面に接着剤を備える共押出シートとして形成することができ、即ち接着剤を積層することができる。接着剤が発泡体に積層される場合、発泡体又はあらゆる他の種類の裏材に対する接着剤の接着性を改善させるために、表面を処理することが望ましい場合もある。このような処理法は、典型的には、接着剤、及び発泡体又は裏材の材料の性質に基づいて選択され、プライマー及び表面改質剤（例えば、コロナ処理、表面磨耗）が包含される。更なるテープ構成としては、参照により本案件に組み込まれる米国特許第5,602,221号（Bennettら）に記載のものが挙げられる。

30

40

【0084】

片面テープの場合、典型的には、接着剤が配置された面とは反対側の裏材表面側の面が、好適な剥離材により被覆される。剥離材は既知であり、例えば、シリコン、ポリエチレン、ポリカルバマート、ポリアクリル及び同様物のような材料が挙げられる。二重コートテープに関しては、本発明の接着剤が配置された面とは反対側の裏材表面上に、他の接着剤層が配置される。他の接着剤層は、本発明の接着剤とは異なってもよく（例えば、従来のアクリル系PSA等）、あるいは、同一の処方又は異なる処方を有する、本発明

50

の接着剤と同様の接着剤であってもよい。典型的には、2重コートテープは、剥離ライナー上に適用される。

【0085】

本明細書に開示する接着剤は、低表面エネルギー（LSE）基材に対して強力な接合を形成するために特に有用である。本明細書で使用する時、表面エネルギーの低い基材とは、1cmあたり約45 dyne未満の表面エネルギーを有するものであり、より典型的には1cmあたり約40 dyne未満、及び最も典型的には1cmあたり約35 dyne未満の表面エネルギーを有するものである。このような材料の中でも、オレフィン系熱可塑性プラスチック（ポリプロピレン、ポリエチレン、高密度ポリエチレン又はHDPE、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム（EPDM））、並びにポリスチレン及びポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）が含まれる。このような材料は、自動車、塗料、電気製品、及びエレクトロニクス市場で一般的に用いられている。基材の表面上に存在する石油残留物等の残留物又は塗装等の被膜に起因して、他の基材も低表面エネルギー特性を有し得る。しかし、本接着剤は、表面エネルギーの低い表面に良好に接着するが、例えば他のプラスチック、セラミック、ガラス、及び金属等のより表面エネルギーの高い基材にも良好に接着できることが見出されていることから、本発明は表面エネルギーの低い基材への接着だけに限定されない。また、本明細書に記載する接着剤組成物は、臭いが少なく且つ生理学的に不活性であるので、医療用接着剤分野にも好適である。

10

【0086】

感圧性接着剤は、目的の最終用途に依存して、様々な剥離及び剪断特性を呈することができる。

20

【0087】

幾つかの実施形態では、ガラス、ステンレス鋼、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレン（PP）又はEPDM熱可塑性エラストマーに対する90度剥離は、一時的に取り外し可能なPSA又は低温PSAについて、少なくとも5N/dmである。マスキングテープについては、ガラス、ステンレス鋼、HDPE、PP又はTPEに対する90度剥離は、典型的に、15～20オンス/インチ（16～22N/dm）である。幾つかの好ましい実施形態では、接着剤は、高表面エネルギー基材及び低表面エネルギー基材の両方に対して良好な接着を呈する。幾つかの実施形態では、ガラス、ステンレス鋼、PP、又はEPDM熱可塑性エラストマーに対する90度剥離は、独立して、少なくとも25、30、35、40、45、50、55、又は60オンス/インチ（27、33、38、43、49、55、60、又は66N/dm）である。幾つかの実施形態では、EPDM熱可塑性エラストマーに対する90度剥離は、独立して、少なくとも65、70、75、80、85、90、95、又は100オンス/インチ（71、77、82、88、93、99、104、又は109N/dm）である。幾つかの好ましい実施形態では、室温（23）又は70での剪断力は、少なくとも2,000分、5,000分、又は10,000分である。

30

【0088】

以下の非限定例は、本開示の代表的な接着剤及び接着剤物品、並びに、このような接着剤及び接着剤物品の代表的な製造方法を更に説明する。

40

【0089】

この項で用いるとき、以下を適用する。ポリマーという用語は、ホモポリマー、若しくはコポリマー、又はこれらの混合物であり得る。特に明記しない限り、全ての割合及び部は重量による。「pph」という表記は、臭素化PIB、官能化PIB、及び非官能化PIBを含むポリ（イソブチレン）材料100部当たりの重量部を表す。

【0090】

試験方法：

90°角度剥離接着強度試験

剥離接着強度は、305mm/分（12インチ/分）の剥離速度において、IMASS SP-200滑り/剥離試験機（IMASS, Inc. (Accord MA) から入

50

手可能)を使用して、90°の剥離角度で測定した。試験パネルは、パネルを8～10回拭くように、強い手圧を使用して、表1に示される対応する溶媒で濡らしたティッシュでパネルを拭くことによって調製した。この手順を、溶媒で濡らした清潔なティッシュで更に2回繰り返した。清浄になったパネルを室温で乾燥させた。接着剤でコーティングされたフィルムを、1.27cm×20cm(1/2インチ×8インチ)のテープに切断した。2.0kg(4.5lb.)のゴムローラを2パスして清浄なパネルにテープを押し付けてローリングすることによって試験サンプルを調製した。調製し試料を、23/50%RHで試験まで24時間保存した。2つのサンプルを、各実施例に対して試験し、平均値をN/dmで表した。

【0091】

破壊モード(破断)を書きとめ、COH(凝集(cohesive)、即ち、接着剤が割れてテープと試験表面の両方に残渣が残った)、ADH(接着(adhesive)、即ち、接着剤が試験表面からきれいに剥がれた)、及びMIX(試験サンプルにおいて接着及び凝集破壊の両方が生じた)として記録した。

【0092】

【表1】

表1－剥離接着力試験のパネル材料

材料	溶媒
HDPE－高密度ポリエチレン	イソプロピルアルコール
PP－ポリプロピレン	イソプロピルアルコール
EPDM－エチレン／プロピレン／ジエンモノマーコポリマー	イソプロピルアルコール
EPDM及びポリプロピレンに基づく熱可塑性エラストマー(TPE)	イソプロピルアルコール
SS－ステンレス鋼	ヘプタン
ガラス－ソーダ石灰ガラス	ヘプタン

【0093】

静的剪断強度

静的剪断強度を、23/50%RH(相対湿度)で1000gの荷重を用い、ASTM国際規格D3654の手順Aに記載の通り試験した。1.27cm×15.24cm(1/2インチ×6インチ)のテープを、1.5インチ×2インチ(3.8cm×5.1cm)のステンレス鋼(SS)パネルに、剥離接着力試験で記載のパネルを清浄にしてテープを接着する方法を用いて接着させた。テープを1.27cm×2.5cmのパネルに重ね合わせ、テープの未接着部分をそれ自体の接着剤側の上に折り畳み、次いで、再度折り畳んだ。フックを第2の折り畳みに掛け、フックの上にテープをホチキスで留めることによって固定した。23/50%RHの室内で、1000グラム(g)の重りをフックに吊るし、パネルを垂直に吊るした。破壊までの時間を、分で記録した。10,000分後に破壊が観察されなかった場合、試験を停止し、>10,000分の値を記録した。剥離接着力試験で記載した破壊モードも記録した。

【0094】

実施例に使用した材料

- ・アセトン - Sigma Aldrich; St. Louis, MO
- ・活性化分子ふるい(3), Alfa Aesar; Ward Hill, MA
- ・活性化塩基性アルミナ(60メッシュ), Alfa Aesar; Ward Hill, MA
- ・B15 PIB-OPPANOL B15ポリマー(ポリイソブチレン、中分子量、80Kg/mol、非官能化合成ゴム)(BASF; Florham Park NJ)
- ・架橋剤 - UV活性化架橋剤 - 2,4-ビストリクロロメチル-6-(3,4-ジメトキシフェニル) - s-トリアジン
- ・ヘプタン - Sigma Aldrich; St. Louis, MO
- ・イソプロピルアルコール - Sigma Aldrich; St. Louis, MO
- ・イソブレン(98%) Acros Organics; Pittsburgh, PA

- ・ミルセン (70%,) - TCI; Portland, OR
- ・PETフィルム - Hostaphan (登録商標) 3SAB (下塗りされたポリエステルフィルム), Mitsubishi; Greer, SC
- ・PIB - Lanxess Bromobutyl 2030 (臭素化ポリ(イソブレン-co-イソブレン)), Lanxess Corporation; Akron, OH
- ・sec - ブチルリチウム、シクロヘキサン中 1.4 M - Spectrum Chemical; Gardena, CA
- ・スチレン (99%) - GFS Chemicals; Powell, OH
- ・TACK - ESCOREZ 5340 粘着付与剤; 脂環式炭化水素系粘着付与剤、ExxonMobil Corporation; Baytown, TX
- ・トルエン (99.5%) - EMD; Gibbstown, NJ

10

【0095】

反応性ポリマーの調製

全てのモノマーをトルエンで10体積%に希釈し、活性化分子ふるい(3)の24 cm × 240 cmのカラムに通し、次いで、活性化塩基性60メッシュアルミナの24 cm × 240 cmのカラムに通した後、以下の実施例における攪拌管型反応器に入れた。1.4 M sec - ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液を、業者から受け取ったまま用いた。

20

【0096】

ポリ(スチリル)リチウムポリマー(P1)の調製

スチレンモノマーの10%トルエン溶液を10.18 mL/分の速度で230 mLのジャケット付攪拌管型反応器の底部に注入し、sec - ブチルリチウムを0.187 mL/分の速度で添加した。循環浴を用いて反応器を40 で維持し、75 rpmで攪拌した。ポリ(スチリル)リチウムポリマー溶液を、窒素陽圧下で500 mLの3つ口丸底フラスコに回収した。フラスコは、約10 mLのポリ(スチリル)リチウム溶液ですすいだ後、高分子有機リチウム溶液であった生成物を約250 mL回収した。GPC分析は、ポリマーがMn = 5,000 g/mol及び1.22の多分散性(PDI)を有することを示した。

30

【0097】

ポリ(スチリル)リチウムポリマー(P2)の調製

sec - ブチルリチウムを0.094 mL/分の速度で添加したことを除いて、実施例1の手順に従ってポリ(スチリル)リチウムポリマー溶液を調製した。得られたポリマーのGPC分析は、Mn = 8,000 g/mol、PDI = 1.22を示した。

【0098】

ポリ(イソプレニル)リチウムポリマー(P3)の調製

イソブレンモノマーの10%トルエン溶液をスチレンの代わりに用いたことを除いて、実施例2の手順に従ってポリ(イソプレニル)リチウムポリマー溶液を調製した。ポリ(イソプレニル)リチウムポリマーのGPC分析は、Mn = 7,800 g/mol及びPDI = 1.17を示した。

40

【0099】

ポリ(ミルセン - b - スチリル)リチウムポリマー(P4)の調製

モノマー混合物(80%スチレン、20%ミルセン)の10%トルエン溶液をスチレンの代わりに用いたことを除いて、実施例2の手順に従ってポリ(ミルセン - b - スチリル)リチウムポリマー溶液を調製した。ポリ(ミルセン - b - スチリル)リチウムポリマーGPC分析は、Mn = 7,250 g/mol及びPDI = 1.21を示した。

【0100】

反応性ポリマーグラフトプロモブチルゴム

ポリスチレングラフトPIBポリマー(PIB1)の調製

PIB(15.0 g)及びトルエン(135.00 g)を、電磁攪拌棒を備える500

50

m L の丸底フラスコに仕込み、ポリマーが完全に溶解するまで室温で撹拌した。30 分間溶液に窒素を吹込み、次いで、減圧下でロータリーエバポレータを用いて約 5 g のトルエンを蒸発させることによって共沸脱水した。次いで、フラスコを窒素でフラッシングし、ゴムのセプタムでふたをし、25.86 g のポリマー P 1 のトルエン溶液（固形分 0.087 g / m L）を P I B 溶液にゆっくり注入した。混合物を窒素雰囲気下で室温にて十分に撹拌した。2 時間後、反応物をアセトンに注いで、変性したポリマーを凝固させた。単離したポリマーを新しいアセトンで 3 回洗浄して、未反応ポリマー（ポリスチレン）を除去した。次いで、得られたポリスチレングラフト P I B ポリマーを濾過し、真空オーブン中、50 で 12 時間乾燥した後、室温まで冷却した。

【0101】

10

ポリイソプレングラフト P I B ポリマー（P I B 2）を合成するための手順

P 1 の代わりにポリマー P 2 を用いて、P I B 1 の手順に従って P I B 2 を調製した。

【0102】

ポリイソプレングラフトポリマー（P I B 3）を合成するための手順

P 1 の代わりにポリマー P 3 を用いて、P I B 1 の手順に従って P I B 3 を調製した。

【0103】

ポリ（スチレン - g - ミルセン）グラフト P I B ポリマー（P I B 4）を合成するための手順

P 1 の代わりにポリマー P 4 を用いて、P I B 1 の手順に従って P I B 4 を調製した。

【実施例】

20

【0104】

実施例 1 ~ 10 : 対照組成物 C 1 ~ C 2

400 部のトルエン及び前記量の P I B、粘着付与剤（TACK）、及び用いる場合架橋剤を、100 mL のガラスジャーに添加することによって、表 2 に示す接着剤組成物を調製した。ジャーに蓋をし、ローラーミル上で一晚混合した。材料は、全 P I B 100 重量部当たりの重量部（p p h）で示す。P I B の総量は、100 部で維持した。

【0105】

P I B グラフトポリマー P I B 1 ~ P I B 4 を用いて実施例 1 ~ 10 を調製し、市販の P I B を用いて実施例 C 1 ~ C 2 を調製した。

【0106】

30

【表 2】

表 2 - 接着剤組成物

実施例	PIBポリマー		B15 PIB (部)	TACK (p p h)	架橋剤 (p p h)
	種類	量(部)			
1	PIB1	100	0	20	0
2	PIB1	70	30	20	0
3	PIB2	100	0	20	0
4	PIB2	70	30	20	0
5	PIB3	100	0	20	0.2
6	PIB3	70	30	20	0.2
7	PIB4	100	0	20	0.2
8	PIB4	70	30	20	0.2
9	PIB4	100	0	20	0.2
10	PIB4	70	30	20	0.2
C1	PIB	100	0	20	0
C2	PIB	70	30	20	0

40

【0107】

得られた組成物を、それぞれ、PET フィルムの 6 インチ x 25 インチ（15 cm x 64 cm）の細片の下塗りされた側面に、約 15 ミル（0.38 mm）の湿潤厚さになるようにナイフコーティングした。コーティングされたフィルムを、70 に設定されたオー

50

ブンで20分間乾燥させて、約2ミル(0.05mm)の接着剤コーティング厚さを有するテープを得た。

【0108】

実施例5～10の接着剤コーティングは、0.2部の光架橋剤を含有していた。実施例5～8に、D型電球(Fusion UV System, Inc.; Gaithersburg, MD, USA)を備えるUVプロセッサを用いて400mJ/cm²の総エネルギーを照射した。

【0109】

光架橋剤を含有する実施例9～10には照射しなかった。

【0110】

次いで、接着剤フィルムをテープに切断し、室温で90°剥離接着及び剪断強度について試験した。結果を表3に示す。

【0111】

【表3】

表3－接着剤特性

実施例	90° 剥離接着[オンス/インチ(N/dm)]						剪断強度	
	HDPE	PP	TPE	SS	ガラス	破壊	分	破壊
1	15(16)	50(55)	70(77)	54(59)	46(50)	ADH	5100	COH
2	17(19)	54(59)	90(98)	52(57)	48(53)	ADH	700	COH
3	16(18)	48(52)	68(74)	46(50)	37(40)	ADH	6300	COH
4	19(21)	57(62)	87(95)	46(50)	44(48)	ADH	900	COH
5	12(13)	50(55)	35(38)	44(48)	39(43)	ADH	>10,000	なし
6	15(16)	55(60)	59(65)	36(39)	47(51)	ADH	>10,000	なし
7	18(20)	34(37)	36(39)	23(25)	6(7)	ADH	>10,000	なし
8	19(21)	40(44)	52(57)	20(22)	8(9)	ADH	>10,000	なし
9	NT	NT	NT	NT	NT	NT	3500	COH
10	NT	NT	NT	NT	NT	NT	650	COH
C1	5(5)	6(7)	67(73)	26(28)	23(25)	MIX	835	COH
C2	15(16)	52(57)	97(106)	47(51)	35(38)	COH	157	COH

NT - 未試験

10

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/054459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09J123/22 C09J123/28 C09J151/06
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/062851 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; BHARTI VIVEK [US]; WANG SHUJUN [US]); 26 May 2011 (2011-05-26)	1
Y	examples 1-5 -----	1-21
X,P	WO 2012/112303 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]); 23 August 2012 (2012-08-23)	1-21
	examples 1-3 -----	
Y	EP 0 448 902 A2 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 2 October 1991 (1991-10-02)	1-21
	examples 1,2,5 -----	
Y	EP 1 757 629 A1 (LANXESS INC [CA]; UNIV KINGSTON [CA]) 28 February 2007 (2007-02-28)	1-21
	examples 1-10 -----	

☐ 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

B document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 2013

Date of mailing of the international search report

07/11/2013

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

Schmidt, Helmut

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/054459

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011062851 A1	26-05-2011	CN 102666714 A EP 2501759 A1 JP 2013511593 A KR 20120089343 A US 2012216953 A1 WO 2011062851 A1	12-09-2012 26-09-2012 04-04-2013 09-08-2012 30-08-2012 26-05-2011
WO 2012112303 A1	23-08-2012	CN 103370362 A US 2012208013 A1 WO 2012112303 A1	23-10-2013 16-08-2012 23-08-2012
EP 0448902 A2	02-10-1991	CA 2024532 A1 DE 69027203 D1 DE 69027203 T2 EP 0448902 A2 JP 3002558 B2 JP H04224812 A	27-09-1991 04-07-1996 28-11-1996 02-10-1991 24-01-2000 14-08-1992
EP 1757629 A1	28-02-2007	CA 2551997 A1 CN 101003603 A EP 1757629 A1 JP 4955343 B2 JP 2007063556 A US 2007049695 A1	26-02-2007 25-07-2007 28-02-2007 20-06-2012 15-03-2007 01-03-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 イ, ヘ - スン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ジャノスキ, ジョナサン イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 チャテルジー, ジューン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 レヴァンドフスキ, ケヴィン エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ガダム, パブ エヌ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

F ターム(参考) 4J004 AA05 AB01 AB07 CC02
4J031 AA13 AA14 AA29 AB02 AC01 AD01 AE03 AE10 AF13
4J040 DA142 DL041 JA09 JB08 JB09 KA16 KA26 LA06