

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3679128号  
(P3679128)

(45) 発行日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(24) 登録日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C08L 33/06  
B05D 7/24  
C08L 53/02  
C09D 5/00  
C09D 133/06

C08L 33/06  
B05D 7/24 302P  
C08L 53/02  
C09D 5/00 D  
C09D 133/06

請求項の数 2 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-503824  
(86) (22) 出願日 平成8年5月2日(1996.5.2)  
(65) 公表番号 特表平11-508294  
(43) 公表日 平成11年7月21日(1999.7.21)  
(86) 国際出願番号 PCT/US1996/006197  
(87) 国際公開番号 W01997/000913  
(87) 国際公開日 平成9年1月9日(1997.1.9)  
審査請求日 平成15年5月1日(2003.5.1)  
(31) 優先権主張番号 08/493,633  
(32) 優先日 平成7年6月22日(1995.6.22)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者  
ミネソタ マイニング アンド マニユフ  
アクチャリング カンパニー  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-  
3427, セントポール, ポスト オフィ  
ス ボックス 33427, スリーエム  
センター  
(74) 代理人  
弁理士 石田 敬  
(74) 代理人  
弁理士 吉田 維夫  
(74) 代理人  
弁理士 戸田 利雄  
(74) 代理人  
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリレート含有ポリマブレンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) (i) ポリスチレンブロックと、  
(ii) ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックと、を含有する改質ブロック  
コポリマ〔ただし、該ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックは、平均で1  
つ以上のカルボキシル基を含有するように改質されている〕と、  
(b) (i) 1個～14個(両端の値を含む)の炭素原子を有する非第三級アルコールのア  
クリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの少なくとも1つと、  
(ii) カルボン酸官能基を有する少なくとも1つのモノマ(ただし、該モノマは、100重  
量部のポリマ(b)を基準に1重量部～15重量部の量で存在する)と、  
(iii) エタノール', 2', 2"-ニトリロトリス-チタニウム(4+)塩; チタ  
ニウムビス(エチル-3-オキソブタノラト-O<sup>1</sup>O<sup>3</sup>)ビス2-プロパノラト; テトラア  
ルキルチタネートと -ジケトンおよびアルカノールアミンとの反応生成物; ならびにテ  
トラブチルチタネート(1-ブタノール, チタニウム(4+)塩)から成る群より選ばれ  
るチタネートと、の重合反応生成物を含有するポリマ〔ただし、ポリマ(b)は窒素含有  
モノマを含まない〕と、  
を含んでなるポリマブレンド。

【請求項2】

(a) (i) ポリスチレンブロックと、  
(ii) ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックと、を含有する改質ブロック

コポリマ〔ただし、該ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックは、平均で1つ以上のカルボキシル基を含有するように改質されている〕と、

(b)(i) 1個～14個(両端の値を含む)の炭素原子を有する非第三級アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの少なくとも1つと、

(ii) カルボン酸官能基を有する少なくとも1つのモノマ(ただし、該モノマは、100重量部のポリマ(b)を基準に1重量部～15重量部の量で存在する)と、

(iii) エタノール、2, 2', 2'' - ニトリロトリス - チタニウム(4+)塩; チタニウムビス(エチル - 3 - オキシブタノラト - O<sup>1</sup>O<sup>3</sup>)ビス2 - プロパノラト; テトラアルキルチタネートと - ジケトンおよびアルカノールアミンとの反応生成物; ならびにテトラブチルチタネート(1 - ブタノール, チタニウム(4+)塩)から成る群より選ばれるチタネートと、の重合反応生成物を含有するポリマ〔ただし、ポリマ(b)は窒素含有モノマを含まない〕と、

を含んでなるブレンドを、支持体に塗布する工程を含む、支持体の下塗方法。

#### 【発明の詳細な説明】

発明の背景

発明の分野

本発明は、接着剤、プライマ、インキ、およびペイントなどとして有用なポリマブレンドに関する。

背景技術の説明

ポリエチレン、ポリプロピレン、および他のポリオレフィンなどの低表面エネルギー支持体は、約35ダイン/cm以下の湿潤臨界面張力を有することが特徴である。こうした表面は、一般的には、湿潤性が劣っているために、インキ、ペイント、および接着剤が付着しない。こうした表面への接着性ならびに高エネルギー表面への接着性を改良する必要がある。

発明の概要

本発明は、(a)(i)ポリスチレンブロックと、(ii)ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックとを含有する改質ブロックコポリマ〔ただし、該ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックは、平均で1つ以上のカルボキシル基を含有するように改質されている〕と、(b)2つ以上のモノエチレン系不飽和モノマの重合反応生成物を含有するポリマ〔ただし、(i)該モノマのうちの少なくとも1つは、1個～14個(両端の値を含む)の炭素原子を有する非第三級アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、(ii)該モノマのうちの少なくとも1つは、カルボン酸官能基を有しかつポリマ(b)100重量部を基準に約1重量部～約15重量部の量で存在し; 更に、ポリマ(b)は窒素含有モノマを含まない〕と、を含んでなるブレンドに関する。

本発明はまた、(a)(i)ポリスチレンブロックと、(ii)ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックとを含有する改質ブロックコポリマ〔ただし、該ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックは、平均で1つ以上のカルボキシル基を含有するように改質されている〕と、(b)2つ以上のモノエチレン系不飽和モノマの重合反応生成物を含有するポリマ〔ただし、(i)該モノマのうちの少なくとも1つは、1個～14個(両端の値を含む)の炭素原子を有する非第三級アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、(ii)該モノマのうちの少なくとも1つは、カルボン酸官能基を有しかつポリマ(b)100重量部を基準に約1重量部～約15重量部の量で存在し; 更に、ポリマ(b)は窒素含有モノマを含まない〕と、を含んでなるブレンドを支持体に塗布する工程を含む、支持体の下塗方法に関する。

特に、本発明はまた、支持体と接着剤(例えば、感圧接着剤、熱硬化性接着剤、熱可塑性接着剤)との間の接着性を向上させる方法に関し、該方法は、(a)(i)ポリスチレンブロックと、(ii)ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックとを含有する改質ブロックコポリマ〔ただし、該ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックは、平均で1つ以上のカルボキシル基を含有するように改質されている〕と、(b)2つ以上のモノエチレン系不飽和モノマの重合反応生成物を含有するポリマ〔ただし、(i)該モノマのうち

10

20

30

40

50

の少なくとも1つは、1個～14個(両端の値を含む)の炭素原子を有する非第三級アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、(ii)該モノマのうちの少なくとも1つは、カルボン酸官能基を有しかつポリマ(b)100重量部を基準に約1重量部～約15重量部の量で存在し；更に、ポリマ(b)は窒素含有モノマを含まない〕と、を含んでなるブレンドを支持体に塗布することにより該支持体の下塗を行う工程と、下塗された該支持体に接着剤を塗布する工程と、を含む。いくつかの好ましい実施態様において、支持体は低エネルギー支持体である。本明細書中で使用する場合、「低エネルギー支持体」とは、約35ダイン/cm以下の湿潤臨界表面張力を有する支持体を指す。こうした例としては、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのポリオレフィンポリマが挙げられる。

本発明は、低エネルギー表面(例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのポリオレフィン)および高エネルギー表面(例えば、金属およびガラスなどの35ダイン/cmを超える表面エネルギーを有するもの)の両方に対して良好な接着性を呈するポリマブレンドを提供する。こうしたブレンドは、プライマ(例えば、ペイント用および塗料用のプライマ)、接着剤(例えば、結合層として利用するための接着剤)、感圧接着剤、インキ、およびペイントとして有用である。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、(a)改質ブロックコポリマと、(b)発明の概要のセクションのところで述べたポリマとを含んでなるブレンドを特徴とする。

このブロックコポリマには、1つ以上のポリスチレンブロックが含まれる。1つまたは2つのポリスチレンブロックが存在する場合、このブロックコポリマは、ABブロックコポリマ(ポリスチレンブロック1つを含有する)およびABAブロックコポリマ(ポリスチレンブロック2つを含有する)で表すことができる。ただし、「A」はポリスチレンを表し、「B」はポリジエンまたは水素化ポリジエンを表す。

ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックとしては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン/ブチレン、またはエチレン/プロピレンのブロックが挙げられる。「ポリジエン」という用語は、ジエンモノマの繰返し単位を指す。水素化ポリジエンブロックは、好ましくは、ポリジエンブロックのエチレン系不飽和のものと量を基準に10%未満、より好ましくは5%未満の残留不飽和を有する。ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックと反応してカルボキシル置換基を形成しうる化合物としては、例えば、カルボン酸およびその無水物(例えば、マレイン酸および無水マレイン酸)が挙げられる。

特に、好ましいブロックコポリマは、マレイン化スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロックコポリマである。「マレイン化」という用語は、ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックが、例えば、マレイン酸または無水マレイン酸を用いて改質され、その結果、ポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックが平均で1つ以上のカルボキシル基を含有することを意味する。好ましいコポリマとしては、例えば、無水コハク酸(カルボキシル基の供給源)2重量%を含有するスチレン-エチレン/ブチレン-スチレントリブロックコポリマ(テキサス州HoustonのShell Chemical Companyから商品名「Kraton FG-1901X」として市販されている)が挙げられる。「Kraton FG-1901X」は、引張強度約5000psi、伸びパーセント約500、ショアA硬度約75、比重約0.91、および77°F(25)におけるブルックフィールド粘度約1250cpsを有する。

ブロックコポリマ(a)は、ポリスチレンブロックとポリジエンブロックまたは水素化ポリジエンブロックとの重量比が、典型的には約5:95～95:5、好ましくは10:90～50:50である。

ポリマ(b)は、2つ以上のモノエチレン系不飽和モノマの重合反応生成物を含有する〔ただし、(i)該モノマのうちの少なくとも1つは、1個～14個(両端の値を含む)の炭素原子を有する非第三級アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、(ii)該モノマのうちの少なくとも1つは、カルボン酸官能基を有しかつポリマ(b)100重量部を基準に約1重量部～約15重量部の量で存在し；更に、ポリマ(b)は窒素含有モノマを含まない〕。

10

20

30

40

50

非第三級アルコールとしては、好ましくは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、1-デカノール、または1-ドデカノールが挙げられる。特に好ましいエステルモノマは、イソオクチルアクリレートである。

好ましい実施態様において、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのホモポリマは、20未満の $T_g$ を有する。 $T_g$ が20を超え、重量平均分子量が2,000を超え、かつブロックコポリマの1つ以上のブロックと会合しうるポリマ部分（例えば、「感圧接着剤組成物」を発明の名称とするGrovesの米国特許第5,143,972号に記載のポリスチリル部分；  
10  
該特許は引用により本明細書中に含まれるものとする）を、このポリマのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの部分と重合させてもよい。この場合、このポリマ部分とスチレンブロックのフェニル基との間で会合が起こると考えられる。

カルボン酸官能基を有するモノマとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、およびシトラコン酸が挙げられる。このモノマは、一般的には、ポリマ(b)の100重量部を基準に約1部～約15部の量で、好ましくは1部～10部の量で存在する。ポリマ(b)はまた、ヒドロキシル官能基を有するモノマ（例えば、2-ヒドロキシ-エチルアクリレートおよび2-ヒドロキシ-エチルメタクリレート）を含有してもよい。ヒドロキシ官能基を有するモノマは、ポリマ(b)の100重量部を基準に約1重量部～約10重量部、好ましくは1重量部～5重量部の量で存在することができる。  
20  
ポリマ(b)は架橋されず、かつ好ましくは、従来の重合法を用いて基剤モノマの遊離基開始光重合または熱重合により調製されることが好ましい。

ブロックコポリマ(a)およびポリマ(b)、更に、場合に依じた任意の添加剤を物理的にブレンドして本発明のブレンドを形成してもよい。

ブロックコポリマ(a)は、特に、支持体が低エネルギー支持体である場合、支持体との会合を起こすに十分な量で存在させる。ポリマ(b)は、ブロックコポリマ(a)との会合を起こすに十分な量で存在させる。支持体とブロックコポリマ(a)との間の相互作用に対して本明細書中で使用される「会合」または「会合する」という用語は、支持体とブロックコポリマ(a)との間の結合または接触を指すが、この結合または接触により支持体（特に、低エネルギー支持体）がインキ、ペイント、および接着剤などの物質を付着しやすくなる場合に使用される。すなわち、ブロックコポリマ(a)が最終的にはポリマ(b)と共に、支持体と該支持体に結合される高エネルギー物質（例えば、接着剤および/またはペイント）との間でエネルギー勾配を形成する。ポリマ(b)およびブロックコポリマ(a)に対して本明細書中で使用される「会合」または「会合する」という用語は、ポリマ(b)とブロックコポリマ(a)との間の結合または接触を指すが、この結合または接触により互いに相互作用を起こす場合に使用される。  
30

ブロックコポリマ(a)とポリマ(b)との重量比は、好ましくは約95:5～約5:95、より好ましくは約75:25～約25:75である。

好ましいポリマブレンドとしては、例えば、(1)マレイン化スチレン-エチレン/ブチレン/スチレンブロックコポリマとイソ-オクチルアクリレート/アクリル酸ポリマとのブレンド、(2)マレイン化スチレン-エチレン/ブチレン/スチレンブロックコポリマとイソ-オクチルアクリレート/メタクリル酸ポリマとのブレンド、および(3)マレイン化スチレン-エチレン/ブチレン/スチレンブロックコポリマとイソ-オクチルアクリレート/無水マレイン酸ポリマとのブレンドが挙げられる。例えば、以下に記載の添加剤を使用して、プライマおよび/またはペイント、インキ、もしくは接着剤（例えば、感圧接着剤）の形態でブレンドを提供してもよい。  
40

低エネルギー支持体の場合、このポリマはプライマとして特に有用である。本明細書中で使用する場合、「低エネルギー支持体」とは、約35ダイン/cm以下の湿潤臨界表面張力を有する支持体を指す。例としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンが挙げられる。  
50

粘着付与剤の組込み、アクリレートエステルもしくはメタクリレートエステルを含有するポリマの構造の修飾、またはこれら両方の組合せを介して、ブレンドに粘着性を付与することができる。ブレンドの粘着化に好適な粘着付与剤としては、低分子量炭化水素樹脂ならびにa-ピネンおよびb-ピネンを基剤とする樹脂が挙げられる。多くの粘着付与剤が市販されており、これらの最適な選択は、接着剤配合技術分野の当業者により行うことができる。ブレンドに好適な市販の粘着付与剤の代表的な例としては、商品名「Regalrez 1018」、「Regalrez 1078」、および「REZ-D 2084」（いずれもデラウェア州WilmingtonのHercules Inc.から入手可能である）；「Escorez-143H」および「Escorez 5380」（いずれもテキサス州HoustonのExxon Corp.から入手可能である）；ならびに「Wingtack Plus」（オハイオ州AkronのGoodyear Tire and Rubber Companyから入手可能である）として入手可能な樹脂が挙げられる。ブレンドに含まれる粘着付与剤の量は、好ましくは、ブレンド100重量部あたり約20部～約250部である。一般的には、ブレンドがプライマの形態をとるときは、低濃度の粘着付与剤が使用され、一方、ブレンドが感圧接着剤の形態をとるときは、高濃度で使用される。

ブレンドに酸化防止剤を含有させて、粘着付与剤の酸化およびそれに続くブレンドの経時に伴う粘着性の低下を抑制してもよい。好適な酸化防止剤は、(1)ヒンダードフェノールまたは(2)硫黄含有オルガノ金属塩のいずれかを基剤とする。ヒンダードフェノールとしては、例えば、オルト置換または2,5-置換のフェノール〔ただし、該置換基（1つまたは複数）は、2個～30個の炭素原子を有する分枝状炭化水素基（例えば、第三級ブチル基または第三級アミル基）である〕が挙げられる。本発明を実施するうえで有用な他のヒンダードフェノールとしては、パラ置換フェノール〔ただし、該置換基はOR<sup>1</sup>であり、式中、R<sup>1</sup>はメチル、エチル、3-置換プロピオン酸エステルなどである〕が挙げられる。市販のヒンダードフェノールとしては、例えば、商品名「Irganox 1076」としてニューヨーク州HawthorneのCiba-Geigy Corp.から入手可能なもの、および商品名「Cyanox LTDP」としてニュージャージー州WayneのAmerican Cyanamid Companyから入手可能なものが挙げられる。好適な硫黄含有オルガノ金属塩は、ジブチルジチオカルバメートである。

ブレンドには更に、炭酸カルシウム、クレー、タルク、シリカ、および制限量のカーボンブラックなどの無機充填剤、ならびに木粉およびデンプンなどの有機充填剤を含有させてもよい。炭酸カルシウム、クレー、およびタルクが最もよく使用される。また、乾燥顔料または着色剤濃縮物（通常はポリスチレンを基剤とする）を含有させてブレンドを着色することもできる。ブレンドがペイントまたはインキの形態をとる場合、しばしば着色が望まれる。典型的な顔料としては、二酸化チタンおよびカーボンブラックが挙げられる。殺真菌剤および殺カビ剤などの安定剤もまた含有させることができる。

本発明のブレンドに配合できる添加剤としては、チタン酸エステル（チタネートとも呼ばれる）、シラン、および塩素化ポリオレフィン（「CPO」）が挙げられる。更に、エポキシ樹脂などの樹脂を、ブロックコポリマ(a)およびポリマ(b)と共にブレンドしてもよい。こうした添加剤の量は、所望のブレンドによって代わる。特に好ましい添加剤は、チタン酸エステルである。チタン酸エステルとしては、例えば、(エタノール,2,2',2"-ニトリロトリス-チタニウム(4+)塩)；チタニウムビス(エチル-3-オキソブタノラト-0<sup>1</sup>0<sup>3</sup>)ビス 2-プロパノラト；テトラアルキルチタネートと -ジケトンおよびアルカノールアミンとの反応生成物；ならびにテトラブチルチタネート(1-ブタノール,チタニウム(4+)塩)が挙げられる。チタン酸エステルは、好ましくは本発明のポリマブレンドの100重量部を基準に5部～50部、より好ましくは5部～30部の量でブレンド中に存在させる。

ブレンドの紫外線劣化に対する耐性は、紫外線抑制剤をブレンドに組み込むことによって向上させることができる。商品名「Cyasorb IV 531」（ニュージャージー州WayneのAmerican Cyanamid Company）の紫外線抑制剤、または商品名「Tinuvin 328」（ニューヨーク州HawthorneのCiba-Geigy Corp.）および「Uvinal 400」（ニューヨーク州New YorkのGAF Corp.）の紫外線抑制剤の等量の混合物を、典型的には、全量100部あたり1部(phr)の添加量で使用すれば、この耐性を向上させるのに十分である。3つの上述した紫外線抑制剤のうちの1つ0.5phrと、次の商品名：すなわち、「Cyasorb UV 1084」（0.5phr）（ニュージャージー

10

20

30

40

50

州WayneのAmerican Cyanamid Company)または「NBC」(0.1phr)(デラウェア州WilmingtonのE.I. du Pont de Nemours and Company)のうちの1つのニッケルキレートとを組み合わせることによって、この耐性を向上させてもよい。本明細書中で使用する場合、phrは、他に記載のないかぎり、ブロックコポリマの重量に基づくものである。

上述したブレンドは、接着剤(例えば、感圧接着剤、熱硬化性接着剤、熱可塑性接着剤、およびハイブリッド型接着剤)用のプライマとして特に有用である。本明細書中で使用される「ハイブリッド型接着剤」という用語は、2つ以上の異なるタイプの接着剤の組合せ、ならびに接着剤を形成するのに好適な2つ以上のポリマの組合せを意味する。

熱硬化性接着剤は、一般的には、付加重合により調製される。熱硬化性接着剤としては、例えば、ポリスルフィド、シリコーン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ、嫌気性および好気性アクリル、放射線硬化性ポリマ、および加硫ゴムが挙げられる。熱硬化性接着剤は、典型的には、熱、触媒、または光もしくは湿分により活性化されて硬化する。硬化後、熱硬化性接着剤は、一般的には、不溶性(すなわち、接着剤は有機溶剤にも水にも溶解しない)かつ不融性(すなわち、接着剤は加熱しても流動しない)である。

感圧接着剤は、一般的には、調製後、大きな粘度増加を示さず、永久的に粘着性状態にある。感圧接着剤としては、例えば、ポリアクリレート、本明細書中で規定したブロックコポリマ、および天然または合成のゴムから誘導されるものが挙げられる。感圧接着剤は、典型的には粘弾性を示し、従って、粘稠液体および弾性固体の両方の特性を呈する。

熱可塑性接着剤は、溶解性かつ可融性の物質である。熱可塑性接着剤としては、例えば、ビニル系接着剤(ポリビニルクロリド接着剤、ポリビニルブチラール接着剤、ポリビニルアルキルエステルおよびエーテル接着剤、ならびにビニル-アセテート-エチレンコポリマ接着剤など);アクリル系接着剤;ホットメルト接着剤;セルロース系接着剤;およびアスファルト系接着剤が挙げられる。熱可塑性接着剤は、乳濁液、溶液、または固体の形態であってもよい。

本発明のプライマは、浸漬塗布、吹付塗布、刷毛塗、輪転グラビア塗布、マイヤ(Meier)ロッド塗布、およびナイフ塗布などの種々の方法を使用して、塗布することができる。1つの特に有用な塗布方法は、本発明のプライマを支持体に塗布し、次に研磨する方法である。この方法では、研磨などの機械的作用で化学反応が引き起こされる。すなわち、機械化学的である。好適な研磨剤製品としては、リントフリーティッシュ、布、またはサンドペーパーが挙げられる。サンドペーパーを使用する場合、好ましくは湿潤または乾燥したものであり、また好ましくは研磨剤のグリットサイズの50%が100ミクロン~2ミクロンである。感圧接着剤を支持体に結合させる場合、好ましくは、研磨剤のグリットサイズは5.5ミクロン~2.0ミクロンである。構造用接着剤(すなわち、エポキシおよびポリウレタン)を支持体に結合させる場合、好ましくは、研磨剤のグリットサイズは100ミクロン~50ミクロンである。

以下の実施例により本発明を更に説明する。パーセントはすべて、特に記載のないかぎり重量%である。

#### 実施例

#### 試験方法

#### アルミニウムをエッチングするためのFPL処理

H.W. Eichner, Forest Products Laboratory; Report No. 1842, April 1, 1954, Madison, WI, USAort No. 1842, April 1, 1954, Madison, WI, USAに記載のエッチング法に従って、アルミニウム試料(典型的には、152.4mm×50.8mm×1.6mm)(商品名「2024-T3 Al clad」としてミネソタ州MinneapolisのVincent Metalsから市販されている)を処理した。具体的には、試料を次のように処理する。各サンプルをアセトンですすぎ、次に空気乾燥する。続いて、各試料を蒸留水1リットルあたり75gのOaktite 164(アルカリ性洗剤)(ニュージャージー州Berkeley HeightsのOaktite Products Inc.から市販されている)を含む液に10分間浸漬することによって、脱脂処理を行った。各試料を水道水で2分間すすいだ後、1161gのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、156.8gのNa<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>・2H<sub>2</sub>O、1.5gの2024-T3裸アルミニウム合金チップ、および3.5リットルの溶液を調製するのに必要な蒸留水から成るエッチング浴中に7

10

20

30

40

50

1 において10分間浸漬した。エッチング溶液中に浸漬した後、各試料を水道水で2分間すすぎ、66 において10分間乾燥させた。

#### 静的剪断

以下の手順に従って、両面塗布感圧接着発泡テープまたは感圧転写接着剤に結合された下塗ありまたは下塗なしの支持体の剪断強度を測定した。

FPLエッチングされたアルミニウムストリップ〔大きさ50.8mm×25.4mm×1.6mm、中央（ストリップの一方の縁から10mmの位置）に直径7mmの孔を有する〕を、上述の試料から作製する。試験温度および試験荷重の条件下で降伏を示さない厚さをそれぞれ有する下塗ありまたは下塗なしの支持体の同様なストリップを作製する。

剥離ライナ上に配設された幅12.7mmの感圧接着テープをアルミニウムストリップの平端面（すなわち、孔のあいている端面に対向する端面）に接着させ、長さ25.4mmにトリミングした。次に、ライナを除去し、支持体ストリップの平端面と露出した接着剤面とを接着させる。得られた試料を水平に置き、2.4kgローラで押圧してこれらの面を確実に接触させる。室温で24時間静置した後、80 に予備加熱された空気循環オープン中に入れた。25分後、試料から1kgの重りを垂下させた。試料を2°傾けて剥離力を打ち消すようにする。重りが落下するまでに要する時間（分単位）が「静的剪断値」である。6,000分後まで破損を生じない場合は、試験を中止する。

10

#### 90°剥離接着力 - 感圧接着剤

種々の下塗ありまたは下塗なしの支持体に対する両面塗布感圧接着発泡テープの接着力（N/100mm）を、以下のように決定する。

20

114mm×15.9mm×0.13mmのアルミニウム箔（商品名「1145-0-SB」としてイリノイ州GreenwoodのLawrence Fredrick Companyから市販されている）のマット面を、ライナ上に配設された大きさ101.6mm×12.5mm×1.1mmの発泡テープサンプルのライナのない面上に配置する。この試料に対して2.4kg硬質ゴム被覆鋼ローラを3往復させる。

次に、サンプルのライナ面から約50mmのライナを切り取り、続いて、下塗ありまたは下塗なしの支持体の152.4mm×50.8mm×5.1mmブラックの一方の端面の中央付近にサンプルを配置する。この集成された試料に対して、再度、2.4kg硬質ゴム被覆ローラを3往復させる。その後、この手順を繰り返して、ブラックの他方の端面に第2の発泡テープ - アルミニウム構成体をラミネートする。

外界温度で所定の時間静置した後、試料を90°剥離用摺持具（商品名「PJ-90」としてオハイオ州MentorのConsultants INTL., Networkから市販されている）中に配置してInstron引張試験機（マサチューセッツ州CantonのInstron Corp.から入手可能である）に取り付けた。アルミニウム箔がラミネートされた発泡テープの自由端を、毎分30.5cmの速度で引き剥がすことによって、90°剥離接着力を測定する。報告された剥離強度（N/100mm単位）は、記載のないかぎり3つの測定値の平均である。

30

#### 凝集強度

商品名「Scotchブランド」発泡テープとしてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから市販されている発泡テープの凝集強度を、90°剥離接着力試験の手順に従って測定した。ただし、FPLエッチングされた2024-T3アルミニウムパネル（152.4mm×50.8mm×1.6mm）にテープを接合し、2時間静置してから試験を行った。使用された発泡テープは、アクリル系感圧接着剤の両面塗布テープ（Y-4220、VHB-4205、およびVHB-4950）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）感圧接着剤の両面塗布テープ（VHB-4952）、および1mm厚のアクリル系転写テープ（VHB-4910）であった。発泡テープはすべて発泡コアの凝集破損による破損を生じた。表Aに示されている結果は、各テープに対する3つの値の平均である。これらの値は、以下に記載の半定量的剥離接着力試験のベンチマークとして使用する。

40

表 A

テープ	接着剤タイプ	凝集破損(N/100 mm)
Y-4220	アクリル	438
VHB-4205	アクリル	1050
VHB-4952	SBR	658
VHB-4910	アクリル	702
VHB-4950	アクリル	877

10

#### 半定量的剥離接着力

定量的な測定ができない感圧接着剤に対する下塗ありまたは下塗なしの支持体(例えば、支持体が薄いフィルムおよび/または可撓性フィルムの場合、あるいは予め決められた寸法の硬質製品の場合)の接着レベルは、半定量的に測定する。サンプルの作製は、90°剥離接着力の手順に従って行う。ただし、2つ以上のテープを使用し、テープ-アルミニウム箔ラミネートを支持体に手で押さえるかまたは2.4kgゴム被覆鋼ローラを用いて固定する。所定の時間(典型的には15分間)静置した後、テープ-アルミニウム箔ラミネートを手で支持体から引き剥がす。発泡コアの凝集破損が観測されない場合、次に最も小さい凝集力を有するテープ(上記の表Aを参照して決める)を接合し、その後、取り除く。順次、発泡テープを用いて(上記の表Aを参照する)、発泡コアの凝集破損が起こるまで、この手順を繰り返す。次に、発泡テープの感圧接着剤に対する下塗支持体の半定量的接着レベルを、表Aを参照して決める。

20

#### 感圧接着剤試験方法

本発明に係る感圧接着剤組成物が塗布された可撓性フィルム材料のパラメータを評価するために使用した試験方法には、標準的な工業試験が含まれる。標準的な試験については、ペンシルヴェニア州PhiladelphiaのAmerican Society for Testing and Materials(ASTM)およびイリノイ州GlenviewのPressure Sensitive Tape Council(PSTC)の種々の出版物に詳細に記載されている。これらの標準的な試験方法について、以下に説明する。

30

#### 剪断強度

引用：ASTM:D3654-78; PSTC-7

剪断強度は、接着剤の凝集性すなわち内部強度の尺度である。これは、標準的な平面から接着剤ストリップを平面(ストリップが所定の圧力で固定されている)に平行な方向に牽引するのに必要な力の大きさに基づくものである。これは、一定の標準荷重を加えてステンレス鋼試験用パネルから接着剤が塗布された標準面積のシート材料を牽引するのに必要な時間(分単位)として求められる。

試験は、ステンレス鋼パネルに接合されたストリップ(接着剤が塗布されている)について行う。この際、各ストリップの12.5mm×12.5mmの部分をパネルにしっかりと接触させ、テープの一方の端部を自由端とする。塗布されたストリップが取り付けられたパネルをラック中に保持する。このとき、パネルがテープの延在する自由端と178°の角度をなすようにする。その後、塗布されたストリップの自由端から重りを垂下させて1キログラムの力を加え、牽引する。180°よりも2°小さくするのは、剥離力を打ち消すためであり、こうすることによって、確実に剪断力だけが測定され、試験されるテープの保持力がより正確に測定される。各実施例のテープを試験用パネルから分離するのに要した時間(分単位)を剪断強度として記録する。

40

#### 180°剥離接着力

引用：ASTM:D3330-78; PSTC-1(11/76)

剥離接着力は、塗布された可撓性シート材料を試験用パネルから剥離するのに必要な力であり、所定の角度および剥離速度で測定される。実施例において、この力は、塗布済みシ

50



ートの幅100mmあたりのニュートン(N/100mm)として表される。測定手順は以下の通りである。

- (1)幅12.5mmの塗布済みシートを、少なくとも12.7線cmの清浄な試験用ガラスプレートに確実に接触させる。硬質ゴムローラを用いて、このストリップを押圧する。
- (2)塗布済みストリップの自由端を折り曲げて重ね合わせ、剥離角度が180°になるようにする。自由端を接着試験機のスケールに取付ける。
- (3)引張試験機のジョーで試験用ガラスプレートを挟持する。この試験機は、毎分2.3メートルの一定速度でスケールからプレートを引き離すことができる。
- (4)ガラス面からテープが剥離するときのスケールの読みをニュートン単位で記録する。データは、試験中に観測された数の範囲として報告する。

10

#### 単一重ね剪断力

2つの支持体ブラック(それぞれ51mm×25.4mm×5mmの大きさ)を、ヘプタンで飽和させたソフトティッシュで2回清浄し、次にエタノールですすいだ。15分後、先端に綿を付けたアプリケータを用いて各ブラックの一方の面にプライマ溶液を塗布し、30分間乾燥させる。次に、エチルシアノアクリレート接着剤(商品名「Pronto CA-40」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから市販されている)2滴を、1つの下塗面上に置く。その後、残りの下塗された支持体ブラックを、シアノアクリレート含有するブラックの上に置いて、約12.7mmのオーラップ継手を形成する。継手に約0.5分間指圧を加える。各測定に対して3つの試験用集成体を作製し、72時間硬化させてから試験に供する。クロスヘッド速度1.47mm/分でInstron引張試験機(マサチューセツ

20

#### 90°剥離接着力 - 熱硬化性接着剤

熱硬化性接着剤が結合されたポリプロピレン(PP)および低密度ポリエチレン(LDPE)のフィルムの剥離接着力(N/100mm)を、次のように測定する。

175mm×75mm×0.25mmのフィルムサンプルを、0.25mmのアクリル系感圧転写接着剤(商品名「F9473PC」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能である)を用いて、平らな面に固定した。サンプルの表面をプライマ溶液で満たし、80ミクロンのグリットの布裏打研磨剤(商品名「3M-ITE P220」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能である)を用いて一様に研磨した。1分後、再び表面をプライマ溶液で満たし、更に1分間研磨した。フィルムサンプルをキシレンおよびメタノールでそれぞれ3回洗浄し、外界条件下で24時間乾燥させた。152.4mm×101.6mm×1.6mmのFPLエッチングされた2024-T3アルミニウムパネルに、2液型エポキシ系接着剤(商品名「Scotch-Weld 2216 B/A」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能である)の0.5mmの層を塗布した。軽質ゴム被覆ローラからの加圧を利用して、フィルムの下塗面を、この接着剤に結合させた。72時間後、このフィルムをスリットして、3つの12.5mmの試験試料を作製した。アルミニウムパネルを90°剥離用摺持具(オハイオ州MentorのConsultants IN TL Networkから入手可能である)中に配置してInstron引張試験機(マサチューセツ州CantonのInstron Corp.から入手可能である)に取り付けた。フィルムストリップの自由端を毎分30.5cmの速度で引き剥がすことによって、90°剥離接着力を測定した。対照サンプルを同様に作製したが、サンプルをプライマ溶液で満たさずに、プライマ溶液の不存在下でサンプルを研磨した。報告された剥離強度(N/100mm)は、3つの測定値の平均である。

30

40

#### 材料

IOA イソアクリレート

AA アクリル酸

「Tyzor TE」 チタン酸のトリエタノールアミンキレート; イソプロパノール中固形分80%。(エタノール,2,2',2"-ニトリロトリス-チタニウム(4+)塩)(商品名「Tyzor TE」としてデラウェア州WilmingtonのE.I. duPont de Nemours & Companyから市販されている)

50

「Tyzor DC」 チタン酸のエチルアセト-アセテートキレート（チタニウムビス(エチル-3-オキソブタノラト-0<sup>1</sup>0<sup>3</sup>)ビス 2-プロパノラト) (商品名「Tyzor DC」としてデラウェア州WilmingtonのE.I. duPont de Nemours & Companyから市販されている)

「Tyzor CLA」 テトラアルキルチタネートと -ジケトンおよびアルカノールアミンとの反応生成物; イソプロパノール中固形分77%。(エタノール,2,2',2"-ニトリロトリス-チタニウム(4+)塩) (商品名「Tyzor CLA」としてデラウェア州WilmingtonのE.I. duPont de Nemours & Companyから市販されている)

「Tyzor TBT」 テトラブチルチタネート(1-ブタノール,チタニウム(4+)塩) (商品名「Tyzor TBT」としてデラウェア州WilmingtonのE.I. duPont de Nemours & Companyから市販されている)

PSM 2-プロピルスチリルエチルメタクリレート(米国特許第4,554,324号に従って調製された重量平均分子量約10,000g/molのもの; シクロヘキサン中固形分52%)

#### プライマ組成物(1)の調製

結合無水コハク酸2%を含有するスチレン-エチレン/ブチレン-スチレンエラストマ(商品名「Kraton FG-1901X」としてテキサス州HoustonのShell Chemical Companyから市販されている)25.0gおよび酸化防止剤(商品名「Irganox 1076」としてニューヨーク州HawthorneのCiba Geigy Corp.から市販されている)0.25gを、シクロヘキサン、キシレン、およびエタノールの重量比5.5:3.5:1.0の溶剤混合物75.0gに溶解することによって、プライマ組成物(1)の25%溶液を調製した。

#### プライマ組成物(2)の調製

イソ-オクチルアクリレートおよびアクリル酸の重量比95:5のコポリマを次のように調製した。

IOA 47.5g、AA 2.5g、アゾビスイソブチロニトリル(商品名「VAZO-64」としてデラウェア州WilmingtonのE.I. du Pont de Nemours & Companyから市販されている)0.1、エチルアセテート52.5g、メチルイソアミルケトン9.0g、およびキシレン13.5gを、237ml細口瓶に入れた。乾燥アルゴンを用いて、この溶液を3分間パーキングした。この瓶を密閉して、55の回転水浴中で24時間タンブルさせた。赤外分光分析により転化パーセントを測定したところ、99%より大きかった。この溶液は、固形分39.87%、粘度約7200cps、およびインヘレント粘度の測定値約0.78dl/gであった。

#### プライマ溶液の調製

本発明の典型的なプライマ溶液の調製について、以下に記す。プライマ組成物(1)1.0gおよびプライマ組成物(2)1.9gならびに以下に記載のチタネートエステルまたはキレート0.25g(存在させる場合)をシクロヘキサン、キシレン、およびエタノールの重量比5.5:3.5:1.0の溶剤混合物約30.4gに溶解することによって、プライマ組成物(1)およびプライマ組成物(2)の重量比1:3の混合物(全固形分濃度約3.0%)を調製した。

#### 実施例1~7

以下に示すように、プライマ組成物(1)をプライマ組成物(2)のアクリル系ポリマと重量比1:3でブレンドすることによって、本発明の約3.5%プライマ溶液を数多く調整した。

10

20

30

実施例	プライマ組成物(2)
1	IOA/AA (95/5)
2	IOA/AA (90/10) + TE
3	IOA/AA (95/5) + TE
4	IOA/AA (95/5) + CLA
5	IOA/AA (95/5) + DC
6	IOA/AA (95/5) + TBT
7	IOA/PSM/AA (90/7/3) + TE

低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリプロピレン(PP)(いずれもミネソタ州MinneapolisのPrecision Punch and Plasticsから入手可能である)、および熱可塑性ポリオレフィン(TPO)(商品名「ETA 3163」としてミシガン州LansingのHimont USAから入手可能である)の152mm×51mm×5mmのブラックにプライマ溶液を刷毛塗した。10分後、アルミニウム箔がラミネートされた発泡型感圧接着テープのサンプル(商品名「VHB-4205」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能な厚さ1mmのアクリル系感圧接着発泡テープ)を、90°剥離接着力の試験方法に記載されているように、下塗領域に結合させた。1時間後、90°剥離値を測定した。表Iに報告されている各値は、3つの測定値の平均である。また、対照の剥離値は、下塗なしのブラックに対して測定した。

表 I.

実施例	90°剥離値(N/100 mm)		
	LDPE	PP	TPO
対照	26.0	26.0	17.5
1	140	280	263
2	140	280	701*
3	140	280	684*
4	123	316	684*
5	123	105	684*
6	88	123	684*
7	175	403	491

## \* 発泡体破損

表Iの結果から、本発明のプライマ溶液を用いて処理することによって低エネルギーポリマの表面を顕著に変化させることができ、アクリル系感圧接着剤に対する接着が改良されることは明らかである。

## 実施例 8

プライマ組成物(1)をプライマ組成物(2)、実施例1のIOA/AAを、シクロヘキサン、キシレン、およびエタノールの重量比5.5:3.5:1.0の溶剤混合物でポリマ固形分3%まで希釈し、PPおよびLDPEの試験ブラックに刷毛塗した。剥離値を測定し、実施例1と比較した。

表 II

	剥離値 N/100 mm	
	LDPE	PP
プライマ組成物(1)	88	88
実施例 1 のプライマ組成物(2)	53	158
実施例 1	140	280

10

これらの結果から、個々のブレンド成分は、単独で使用した場合、プライマとして良好な挙動を示さないが、本発明に従ってこれらの成分と一緒にブレンドした場合は強い剥離接着力が得られることが示される。

#### 実施例 9

実施例 3 のプライマ組成物(1)およびプライマ組成物(2)を重量比1:3、1:1、および3:1で、シクロヘキサン、キシレン、およびエタノールの溶剤混合物(重量比5.5:3.5:1.0)を用いて固形分3%まで希釈し、TP0の試験ブラック上に刷毛塗した。10分後、アルミニウム箔発泡テープ(商品名「VHB-4205」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから市販されている)を、下塗されたサンプルに接合させた。1時間後、剥離値を測定した。測定値は表IIIに示されている。

20

表 III

プライマ組成物(1)と	剥離値(N/100 mm)
プライマ組成物(2)との比	
1:3	684*
1:1	491
3:1	474

30

#### \* 発泡体破損

これらの結果は、広範なブロックコポリマ/アクリレートエステルポリマ比において低エネルギー表面に対する効果的なプライマ組成物が得られることを示している。

#### 実施例 10

リントレスティッシュ(商品「Kimwipe」としてジョージア州RoswellのKimberly-Clark Corp.から市販されている)を用いて、実施例 3 および 4 のプライマ溶液を、PPおよびLDPEの試験ブラックに塗布した。10分後、厚さ1mmのアクリル系転写用感圧接着アルミニウム箔がラミネートされた発泡テープ(商品名「VHB-4205」および「VHB-4910」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから市販されている)を、下塗されたサンプルに接合させた。1時間後、90°剥離値を測定した。測定値は表IVに記されている。

40

表 IV

プライマ溶液	剥離値 (N/100 mm)	
	PP	LDPE
下塗なし		
“VHB-4205”	26	26
“VHB- (この番号は不明)”	52	66
“VHB-4952”	298	210
実施例 3		
“VHB-4205”	298	526
“VHB-4910”	228	281
“VHB-4952”	439	526
実施例 4		
“VHB-4205”	333	614
“VHB-4910”	228	351
“VHB-4952”	439	439

表IVの結果から、本発明のプライマ溶液によって低表面エネルギーの支持体に対するアクリル系感圧接着剤およびスチレン-ブタジエンゴム(SBR)型感圧接着剤の剥離接着力がいずれも改良されることは明らかである。

#### 実施例 11

エポキシ樹脂(テキサス州HoustonのShell Chemical Companyから商品名「Epon 828」として市販されている)0.5g、塩素化ポリプロピレン(テネシー州KingsportのEastman Chemical Companyから商品名「CP3430」として市販されている)3.9g、およびシランカップリング剤(コネティカット州DanburyのOSi Specialtiesから市販されている)0.5gを添加することによって、実施例3の3.5%プライマ溶液110gを改質した。シクロヘキサン5.5部、キシレン3.5部、およびエタノール1.0部の溶剤混合物109gを添加することによって、この溶液約25gを固体分1%まで希釈した。このプライマ溶液を、ガラス、アルミニウム、およびステンレス鋼の試験ブラック上に刷毛塗した。10分後、アルミニウム箔がラミネートされた発泡テープ(商品名「VHB-4205」、「VHB-4910」、および「VHB-4952」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから市販されている)を、下塗されたサンプルに接合させた。72時間後、90°剥離値を測定した。測定値は表Vに記されている。

#### 比較例 11

実施例11の手順に従ったが、ガラス、アルミニウム、およびステンレス鋼の試験ブラックは、配合された市販品の塩素化ポリプロピレンプライマ(商品名「Tite-R-Bond-2684」としてニューヨーク州GranvilleeのNorton Performance Plasticsから入手可能である)を用いて下塗した。

表 V

剥離値 (N/100 mm)			
	ガラス	Al	S.S
下塗なし			
“VHB-4205”	387	684*	315
“VHB-4910”	263	140	210
“VHB-4952”	386	386	351
実施例 11			
“VHB-4205”	684*	684*	439
“VHB-4910”	631	281	316
“VHB-4952”	614	456	526
比較例 11			
“VHB-4205”	32	351	35
“VHB-4910”	26	351	17
“VHB-4952”	456	491	26

## \* 発泡体破損

表Vから、本発明のプライマ溶液によって、下塗なしの支持体および比較例12のプライマ溶液と比較して、高表面エネルギーの極性支持体に対するアクリル系感圧接着剤およびSB R型感圧接着剤の接着性がいずれも改良されることは明らかである。

## 実施例 12

リントレスティッシュ(商品「Kimwipe」としてジョージア州RoswellのKimberly-Clark Co.から市販されている)を用いて、実施例11のプライマ溶液を、LDPEおよびPPの試験ブラックに塗布した。10分後、アルミニウム箔がラミネートされた発泡テープ(商品名「VHB-4205」、「VHB-4910」、および「VHB-4952」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから市販されている)を、下塗されたサンプルに接合させた。1時間後、剥離値を測定した。測定値は表VIに記されている。

## 比較例 12

実施例12の手順に従ったが、LDPEおよびPPの試験ブラックは、配合された市販品の塩素化ポリプロピレンプライマ(商品名「Tite-R-Bond-2684」としてニューヨーク州GranvilleeのNorton Performance Plasticsから入手可能である)を用いて下塗した。

表 VI

剥離値 (N/100 mm)		
	LDPE	PP
下塗なし		
“VHB-4205”	26	26
“VHB-4910”	26	52
“VHB-4952”	210	298
実施例 12		
“VHB-4205”	702*	702*
“VHB-4910”	596	439
“VHB-4952”	667	491
比較例 12		
“VHB-4205”	298	473
“VHB-4910”	140	351
“VHB-4952”	351	403

\* 発泡体破損

表VIの結果から、本発明のプライマ溶液によって低表面エネルギーの支持体に対するアクリル系感圧接着剤およびスチレン-ブタジエンゴム型感圧接着剤の剥離接着力がいずれも改良されることが示される。

#### 実施例 13

実施例 11 に従って調製された 1% プライマ溶液を、線状低密度ポリエチレンフィルム (LLDPE) (イリノイ州 Schaumburg の Consolidated Thermoplastics Company から市販されている) の 125mm × 75mm × 0.25mm の試料上に刷毛塗した。15分後、商品名「VHB-4220」および「VHB-4205」としてミネソタ州 St. Paul の Minnesota Mining and Manufacturing Company から入手可能な、アルミニウム箔がラミネートされた発泡テープを、下塗されたサンプルに接合させた。1時間後、手で発泡テープを引き剥がすことによって半定量的剥離接着力を測定した。「VHB-4220」サンプルは、発泡コアの凝集破損が起こるために剥離できなかった。このことは、少なくとも 425N/100mm の剥離接着力が得られたことを示している。

「VHB-4205」テープの優れた接着力が観測されたが、発泡体の凝集破損を起こさずに下塗された LLDPE から剥離することができた。12時間後、発泡体の凝集破損が観測されたが、これは約 1000N/100mm の剥離値が達成されたことを示している。

#### 比較例 13

実施例 17 の手順に従ったが、市販品の塩素化ポリプロピレンプライマ (商品名「Tite-R-Bond-2684」としてニューヨーク州 Granville の Norton Performance Plastics から入手可能である) を、LLDPE 試料に下塗した。15分後、「VHB-4220」発泡テープをサンプルに接合させた。1時間経過後および 12時間経過後、テープは容易に手を引き剥がすことができた。剥離値はわずかに約 90N/100mm 以下と推定された。

#### 実施例 14

実施例 11 に従って調製された 1% プライマ溶液を、実施例 13 の手順により、2 枚の 125mm

10

20

30

40

50

×75mm×0.25mmのLLDPEフィルム上に刷毛塗した。次に、下塗されたサンプルに、ラテックス型半光沢内装用エナメル（オハイオ州ClevelandのGlidden Companyから入手可能である）、油を基剤とした内装用/外装用高光沢エナメル（マサチューセッツ州SomersetのCarver Tripp, Parks Cop.から入手可能である）、およびエアゾール型ポリウレタンラッカ（商品名Part No-05904としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能である）を塗布した。同様に、下塗なしのLLDPEフィルム試料にも塗布した。外界条件下で24時間乾燥させた後、フィラメントテープ（商品名「Scotch Brand 898」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能である）の125mm×75mm×0.25mmのサンプルを、塗料塗布された各面（下塗のあるものとなないもの）に確実に接合させた。15分後、各試料からテープをすばやく引き剥がした。下塗なしのLLDPEフィルムに対しては、すべてのペイントの完全離層が観測された。下塗されたLLDPEのいずれに対しても、ペイントの離層は観測されなかった。

10

#### 比較例 14

実施例14の手順に従ったが、市販品の塩素化ポリプロピレンプライマ（商品名「Tite-R-Bond-2684」としてニューヨーク州GranvilleのNorton Performance Plasticsから入手可能である）を、LLDPE試料に下塗した。実施例18に記載されているように、下塗された試料にペイントを塗布して試験をおこなった。下塗されたフィルムに対してすべてのペイントの完全離層が観測された。

#### 実施例 15

実施例11に従って調製された3%プライマ溶液10gに、二酸化チタン分散物（商品名「GPD 82-0082」としてニュージャージー州Piscatawayの

20

#### Hüls America Inc.

から入手可能である）1gを添加した。同様に、カーボンブラック分散物（商品名「Codispersion 31L62」としてオハイオ州CincinnatiのBorden Chemical Companyから入手可能である）1gを、同じプライマ溶液10gに添加した。混合後、顔料を含んだ溶液を両方とも、未処理のLLDPEフィルム上に刷毛塗し、外界条件下で24時間乾燥させた。実施例18に既に記載した方法でフィラメントテープ（商品名「Scotch Brand 898」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能である）と塗布された面とを確実に接合することによって、LLDPEフィルムに対する顔料を含んだ塗料の剥離接着力を測定した。テープをすばやく剥離した際、いずれの塗料の離層も観測されなかった。

30

この実施例は、本発明に係る組成物を利用することにより、低エネルギーポリマ表面に対して良好な接着性を示す塗料、インキ、およびペイントが調製できることを示している。

#### 実施例 16

実施例11に従って調製された1%プライマ溶液を、熱可塑性オレフィン(TPO)(商品名「ETA 3163」としてミシガン州LansingのHimont USA Inc.から市販されている)の50.8mm×24.4mm×5.1mm試験ブラック上に刷毛塗し、更に、発泡テープ（商品名「VHB-4210」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能である）を利用して、80、1.0kg荷重の条件下で、FPLエッチングされたアルミニウム（商品名「2024-T3」としてミネソタ州MinneapolisのVincent Metalsから入手可能である）に対する

40

表 VIII

プライマ	静的剪断力値 (分)
対照	300
実施例 15	10,000 +

表VIIIの結果は、本発明のプライマ溶液によって低表面エネルギーの支持体に対するアク

50



リル系感圧接着剤の高温保持力が改良されることを示している。

#### 実施例17

実施例11に従って調製された3%プライマ溶液を、透明な可撓性ポリビニルクロリド(PVC)フィルム(ミネソタ州St. CloudのWiman Plastic Div.から入手可能である)の150mm×150mm×0.10mm試料および顔料を含まない不透明な熱可塑性オレフィン(TPO)フィルム(商品名「HIFAX CA10A」としてミシガン州LansingのHimont USAから入手可能である)の150mm×150mm×0.35mm試料の両面上に刷毛塗し、30分間乾燥させた。剥離可能なライナ上に配設された0.25mmのアクリル系感圧転写接着剤(商品名「F9473 PC」としてミシガン州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能である)を、2.4kgの硬質ゴムローラを用いて、各フィルム的一方の面にラミネートした。同様に、126mm×12.5mmの同じ接着剤を、2.4kgの硬質ゴムローラを用いて、アルミニウム箔の130mm×15.9mm×0.13mmストリップにラミネートした。

次に、2.4kgの硬質ゴムローラを用いて各転写テープ/裏材構成体の150mm×51mmのサンプルを152mm×51mm×1.6mmのFPLエッチングされたアルミニウムプレート(商品名「2024-T3」としてミネソタ州MinneapolisのVincent Metalsから入手可能である)にラミネートすることによって、下塗されたテープ裏材に対する転写接着剤の剥離値を測定した。アルミニウム箔がラミネートされた転写接着剤サンプルから約75mmのライナを引き剥がして、アルミニウムプレート上のテープサンプルのそれぞれに接合させ、各テープに対して2つの試験サンプルを作製した。こうして得られたサンプルは、次の構成:すなわち、アルミニウムプレート/転写接着剤/下塗された裏材(両面)/転写接着剤/アルミニウム箔の構成であった。下塗なしの対照サンプルも同様に作製した。剥離値は、表IXに報告されている。

表 IX

剥離値 (N/100 mm)	
下塗なし	
PVC	175
下塗あり	
TPO	7
PVC	702*
TPO	702*

\* 接着剤およびフィルムの破損。

この実施例は、裏材に対する保持力が、接着剤の凝集強度または裏材の引張強度もしくは降伏強度に匹敵する感圧接着剤テープが作製できることを示している。

#### 実施例18

大きさ51mm×25.4mm×5mmのポリプロピレン(PP)および高密度ポリエチレン(HDPE)(ミネソタ州MinneapolisのPrecision Punch & Plasticsから入手可能である)のブラックを、ヘプタンで清浄化し、エタノールですすいだ。15分後、実施例11に従って調製された1%プライマ溶液を、先端に綿を付けたアプリケータを用いて、各ブラック的一方の面に塗布した。次に、下塗されたブラックをエチルシアノアクリレート接着剤を用いて接合させ、オーラップ継手強度を測定した。結果は表Xに報告されている。

表 X

支持体	オーバーラップ継手強度 (N/mm <sup>2</sup> )
HDPE	2.1
PP	7.0

この実施例は、本発明のプライマ溶液により、エチルシアノアクリレート接着剤の重合が開始され、低表面エネルギーの支持体の間の高い接合強度が得られることを示している。

感圧接着剤

10

実施例 19

この実施例では、本発明に係る好ましいブレンドが示されるが、これは感圧接着剤として有用である。

記載された量の以下の成分を 1 リットルジャーに仕込んだ。

成分	量 (g)
マレイン化スチレン - エチレン/ ブチレン - スチレンエラストマ ("Kraton FG 1901X," Shell Chemical Company)	100
粘着付与剤 ("Regalrez 1018," Hercules Inc.)	75
粘着付与剤 ("Rez-D 2084," Hercules Inc.)	75
粘着付与剤 ("Regalrez 1078," Hercules Inc.)	25
酸化防止剤 ("Irganox 1076," Ciba-Geigy Corp.)	1
酸化防止剤 ("Cyanox LTDP," American Cyanamid Company)	1
紫外線抑制剤 ("Tinuvin 328," Ciba-Geigy Corp.)	0.3
紫外線抑制剤 ("Uvinal 400," GAF Corp.)	0.3
トルエン	323

20

30

40

エタノール	16.5
-------	------

50

成分が溶解するまでジャーを振盪し、全固形分約45%および粘度約1300cps（ブルックフィールド粘度計モデルHATを用いて、スピンドルNo.4、速度50rpmで測定した値）を有する溶液を調製した。この溶液を、本明細書中では「ブロックコポリマ」と呼ぶ。このブロックコポリマ43.3gを、実施例7に従って（ただし、「Tyzor TE」は添加しなかった）調製されたイソ-オクチルアクリレート/2-ポリスチリルエチルメタクリレート/アクリル酸(10A/PSM/AA)ポリマ26.2gと共に118mlジャーに仕込んだ。均一になるまで、このブレンドを攪拌した。ジャーに蓋をし、65 °Cにおいて約1時間加熱した。次に、ブレンドを激しく攪拌し、一晩静置した。このブレンドには、65重量%のブロックコポリマおよび35重量%の10A/PSM/AAポリマが含まれていた。穏やかな攪拌を行った後、152mmナイフ塗布機を利用してナイフ設定値約0.25mmにおいて、厚さ0.025mmを有する延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上にブレンドを塗布した。塗膜を95 °Cで15分間空気乾燥させたところ、平均塗布量は約6.0mg/cm<sup>2</sup>であった。ガラス、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリプロピレン(PP)、およびステンレス鋼(SS)に対する剥離接着力ならびに剪断強度に関する試験方法（この方法については既に説明し、試験にも利用した）に従ってサンプルを作製した。結果は表XIに示されている。

表 XI

接着剤	剥離値 (N/100 mm)				剪断力(min.)
	ガラス	LDPE	PP	SS	
実施例 19	59.8	129	66	63.5	130

表XIの結果は、有用な感圧接着剤が本発明に係るブレンドから調製できることを示している。

#### 実施例 24

実施例1に記載のブロックコポリマ15gおよび実施例1に記載のアクリレートエステルポリマ30gを混合することによりブレンドを調製した。このブレンドを、エポキシ樹脂（商品名「Epon 828」としてテキサス州HoustonのShell Chemical Companyから入手可能である）1g、塩素化ポリプロピレン（テネシー州KingsportのEastman Chemical Companyから入手可能である）3.0g、シランカップリング剤（商品名「Silquest A 186」としてコネティカット州DanburyのOSi Specialtiesから入手可能である）2.5g、トリエタノールアミンチタネート（商品名「Tyzor TE」としてデラウェア州WilmingtonのE.I. du Pont de Nemours & Companyから入手可能である）4g、ならびにシクロヘキサン、キシレン、およびエタノールの溶剤混合物（重量比5.5:3.5:1.0）99gと混合して、約18%溶液を調製した。この溶液を、3つの152.4mm×24.5mm×1.3mmのアルミニウムストリップ（イリノイ州GreenwoodのLawrence Fredrick Companyから入手可能である）の非マット面上にキャストした。厚さ0.25mmのこの溶液の塗膜を乾燥させたところ、各ストリップ上に厚さ約0.037mmの塗膜が得られた。

実施例11に従って調製された3%プライマ溶液を、熱可塑性オレフィン(TPO)(商品名「ETA 3095」としてミシガン州LansingのHimont USAから入手可能である)の152.4mm×24.5mm×2.5mmブラック(3つ)上に刷毛塗し、乾燥させた。接着剤が塗布されたアルミニウムストリップを、低圧下、200 °Cで、それぞれ30秒間および45秒間、約137mmの下塗TPOブラックにラミネートした。剥離値を測定したところ、それぞれ193N/100mmおよび246N/100mmであった。

この実施例は、本発明の組成物が、異なる材料をラミネートするための接着結合層として有用であることを示している。

#### 実施例 25

90°剥離接着力-熱硬化性接着剤試験方法の記載内容に従って、熱硬化性接着剤を使用した構成体を作製した。表XIIに記載の5%溶液を使用した。

表 XII

成分	量 (g)
重量比 5.5:3.5:10 のシクロヘキサン、キシレン、およびエタノールの溶剤混合物	30
スチレンブロックコポリマ(商品名「FG 1901X」としてテキサス州 Houston の Shell Chemical Company から入手可能である)	0.23
塩素化ポリプロピレン(商品名「CP 343-3」としてテネシー州 Kingsport の Eastman Chemical Company から入手可能である)	0.92
エポキシ樹脂(商品名「Epon 828」としてテキサス州 Houston の Shell Chemical Company から入手可能である)	0.15
エポキシシランカップリング剤(商品名「Silquest A 186」としてコネティカット州 Danbury の OSi Specialties Inc.から入手可能である)	0.15
重量比 95:5 (固定分 40%) のイソ-オクチルアクリレート/アクリル酸	1.8
トリエタノールアミンチタネート (商品名「Tyzor TE」としてデラウェア州 Wilmington の E.I. du Pont de Nemours & Company から入手可能である)	0.07

10

20

30

最初に、約1.5mlのこの5%溶液でサンプル表面を満たし、上述の試験方法に従って研磨した。プライマ溶液の不存在下でサンプルを研磨することによって対照サンプルを作製した。結果は表XIIIに示されている。

40

表 XIII

溶液	90°剥離値 (N/100 mm)	
	LDPE	PP
対照	17.5	14.0
実施例 25	140.0	300.0

本発明に係る溶液を使用することによって、下塗なしの支持体と比較して90°剥離値が劇

50

的に増大した。

#### 実施例26

51mm×25.4mm×5mmの熱可塑性ポリオレフィンブラック（商品名「ETA 3163」としてミシガン州LansingのHimont USAから入手可能である）を、エタノールで2回清浄化し、乾燥させた。実施例25に従って調製された5%溶液を、各ブラックの一方の面上に刷毛塗り、24時間乾燥させた。

下塗されたブラックを、2液型エポキシ系接着剤（商品名「Scotch-Weld 2216 B/A」としてミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能である）で接合して、25.4mm×12.7mmのオーバーラップ継手を作製した。72時間にわたり150gの荷重を加えて、この試料を硬化させた。Instron引張試験機（マサチューセッツ州CantonのInstron Corp.から入手可能である）を使用し、毎分12.7mmのクロスヘッド速度で継手強度（N/mm<sup>2</sup>）を測定した。表XIVに報告されている値は、実施例26に対しては3回測定したときの平均であり、対照サンプルに対しては1回測定したときの値である。

オーバーラップ継手強度 (N/mm <sup>2</sup> )	
溶液	TPO
対照	0.34
実施例 26	1.65

10

20

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> F I  
C 0 9 D 153/02 C 0 9 D 153/02  
C 0 9 J 5/02 C 0 9 J 5/02  
// C 0 9 D 11/00 C 0 9 D 11/00  
C 0 9 J 133/06 C 0 9 J 133/06  
C 0 9 J 153/02 C 0 9 J 153/02

(72)発明者 グローブズ, ジェームス ディー .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セントポール, ポスト オフィス ボックス  
3 3 4 2 7

審査官 富士 良宏

(56)参考文献 特開昭56 - 115349 (JP, A)  
特開平02 - 163185 (JP, A)  
特開平05 - 279644 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C08L 1/00 ~ 101/14