

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3940784号
(P3940784)

(45) 発行日 平成19年7月4日(2007.7.4)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int. Cl. F I
C09J 129/12 (2006.01) C O 9 J 129/12
C09J 133/04 (2006.01) C O 9 J 133/04
C09J 133/14 (2006.01) C O 9 J 133/14

請求項の数 3 (全 24 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-518793 (86) (22) 出願日 平成7年11月2日(1995.11.2) (65) 公表番号 特表平10-511126 (43) 公表日 平成10年10月27日(1998.10.27) (86) 国際出願番号 PCT/US1995/014328 (87) 国際公開番号 W01996/018701 (87) 国際公開日 平成8年6月20日(1996.6.20) 審査請求日 平成14年11月5日(2002.11.5) (31) 優先権主張番号 08/354,644 (32) 優先日 平成6年12月13日(1994.12.13) (33) 優先権主張国 米国(US)</p>	<p>(73) 特許権者 スリーエム カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, 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</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 取り外し可能な感圧接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) (1) アルデヒド基またはケトン基を有するモノオレフィン系不飽和モノマーと、
 (2) アルキル(メタ)アクリレートエステルと、ビニルエステルと、これらの混合物と
 からなる群から選択されるベースモノマーと、

(3) 油に可溶性である開始剤と、
 の懸濁重合生成物である感圧接着剤微粒子と、

(b) 前記接着剤微粒子を互いに架橋させるためのポリヒドロジド架橋剤とを含む取り外し可能な感圧接着剤。

【請求項2】

請求項1記載の感圧接着剤を一方の主面上に有する支持体を含む、取り外し可能な感圧接着製品。

【請求項3】

(a) (1) アルデヒド基またはケトン基を有するモノオレフィン系不飽和モノマーと、
 (2) アルキル(メタ)アクリレートエステルと、ビニルエステルと、これらの混合物と
 からなる群から選択されるベースモノマーと、

(3) 油に可溶性である開始剤と、
 を懸濁重合させることにより、感圧接着剤微粒子を水性懸濁重合すること、

(b) 工程(a)の後に、前記感圧接着剤微粒子の水性懸濁液に、前記接着剤微粒子を互いに架橋させるためのポリヒドロジド架橋剤を添加すること、

を含む、感圧接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

技術分野

本発明は概して取り外し可能な感圧接着剤およびこれで作られた製品に関する。本発明はさらに、剪断接着強さが大きく、支持体に対する接着剤の移行が少なく、耐溶剤性である取り外し可能な感圧接着剤および製品に関する。

関連技術の説明

固有の粘着性を有するエラストマー微小球は、付け直し可能な感圧接着剤において有用であることが知られている。固体状で固有の粘着性を有する付け直し可能または再利用可能な微小球ベースの接着剤を調製および/または使用することについては、多くの参考文献に記載されている。これらの接着剤は、粘着性を実質的に損なうことなく支持体に対して繰り返し接着したり剥離したりできると理想的である。例えば、米国特許第3,691,140号(Silver)、同第4,166,152号(Baker et al.)、同第4,495,318号(Howard)、同第4,598,112号(Howard)および同第4,786,696号(Bohnel)を参照のこと。報告によれば、「この種の接着剤に伴う主な問題は、微小球の損失すなわち微小球が支持体に移行してしまうことである」(例えば、米国特許第4,944,322号(Delgado et al.)を参照のこと)。

この「微小球の損失」問題を解決するための試みは既になされている。一般的な方法は、バインダ、プライマー、接着促進モノマー、あるいは接着剤移行を抑えるその他の物質を用いることである。米国特許第3,857,731号(Merrill et al.)、欧州特許公開第0209337号(Thomson et al.)、ドイツ特許公開第3,544,882号(Nichiban)、米国特許第4,656,218号(Kinoshita)、米国特許第4,645,783号(Kinoshita)および米国特許第5,118,750号(Silver et al.)などがこれらの方法の代表的なものである。

微小球の移行の問題を解決するための他の試みには、米国特許第4,988,567号(Delgado)および同第5,045,569号(Delgado)に記載されているように、固有の粘着性を有する中空の微小球を使用することも含まれる。中空の微小球はバインダと結合し、接着剤の移行をさらに抑制する。例えば、米国特許第4,994,322号(Delgado et al.)を参照のこと。

しかしながら、バインダを用いることなく接着剤の移行を抑えることができる取り外し可能な感圧接着剤に対する需要は依然として存在している。

上述した特許の多くは、最終的に得られる微小球を溶剤非分散性かつ溶剤分散性のものとして説明している。例えば、米国特許第3,691,140号(Silver)、同第4,166,152号(Baker et al.)、同第4,786,696号(Bohnel)、同第4,988,567号(Delgado)および同第5,118,750号(Silver et al.)を参照のこと。この微小球は、溶剤には溶解しないが溶剤中に分散することはできる。したがって、これらの接着剤を用いて作製されたテープなどの製品は溶剤による影響を受けやすい。これは、微小球が溶剤に分散してしまう可能性があるためである。スプレーペイント作業や油性の支持体に対する接着など、取り外し可能な感圧接着剤が耐溶剤性であると都合のよい用途は多くある。非極性有機溶剤に対して耐性のある取り外し可能な感圧接着剤には特に需要がある。

発明の開示

本発明は概して取り外し可能な感圧接着剤に関する。広義の一実施態様において、本発明は、アルデヒド基またはケトン基を有するモノオレフィン系不飽和モノマー(本願明細書中ではカルボニルモノマーと称されることもある)とベースモノマーとの重合生成物である感圧接着剤微粒子を含む取り外し可能な感圧接着剤用のものである。

カルボニルモノマーにおけるモノオレフィン系不飽和は、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドまたはスチリル官能性によって得られる場合もある。適したカルボニルモノマーの例としては、アクロレイン、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、フォルミルスチロール、ジアセトン(メタ)アクリレート、アセトニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート-アセチルアセテート、1,4-ブタンジオールアクリレートアセチルアセテートおよびこれらの混合物が挙げられる。

10

20

30

40

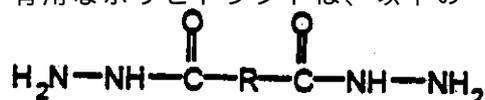
50

ベースモノマーは、アルキル(メタ)アクリレートエステルまたはその混合物であると好ましい。より好ましいベースモノマーは、アルキル基の炭素数が4~14(最も好ましくは炭素数4~10)の非第三アルキルアルコールの一価不飽和(メタ)アクリレートエステルである。

接着剤の微粒子は、カルボニルモノマーおよびベースモノマーと共重合可能な極性モノマーを任意に含むものであってもよい。また、微粒子はさらに、微粒子の内部架橋用に多価ラジカル重合可能な架橋剤を含むものであってもよい。

有利なことに、ポリヒドラジド(すなわち、ヒドラジノ種を2つ以上含む物質)を微粒子に添加することによって、剪断接着強さが大きく、接着剤の移行が抑えられ、(溶剤中の接着剤の非分散性によって測定した)耐溶剤性が改善された取り外し可能な感圧接着剤を提供できるということが分かった。ポリヒドラジドは、外部的(すなわち、粒子間で)微粒子を互いに架橋させると考えられている。したがって、本発明は広義には、取り外し可能な溶剤非分散性感圧接着剤および互いに架橋した感圧接着剤微粒子を主成分とする感圧接着剤にも関する。

有用なポリヒドラジドは、以下の一般構造を有する。



ここで、Rは炭素数約2~10の有機基である。適したポリヒドラジドの例として、オキサリルジヒドラジド、マロニルジヒドラジド、スクシニルジヒドラジド、グルタリルジヒドラジド、アジポイルジヒドラジド、マレイルジヒドラジド、セバコイルジヒドラジド、フマロイルジヒドラジド、イソフタルジヒドラジド、テレフタルジヒドラジドおよびこれらの混合物が挙げられる。

好ましい実施態様において、感圧接着剤は、

(a) (1) アルキル(メタ)アクリレートエステルと、ビニルエステルと、その混合物とからなる群から選択される、ラジカル重合可能なモノマー約75~99.9重量部(より好ましくは、約80~98部、最も好ましくは約85~98部)と、

(2) アルデヒド基またはケトン基を有するモノオレフィン系不飽和モノマー約0.1~10重量部(より好ましくは約0.5~7部、最も好ましくは約1~5部)と、

(3) 任意に、カルボニルモノマーおよびベースモノマーとは異なる極性モノマー0~約20重量部(より好ましくは、0~約15部、最も好ましくは0~約10部)との重合生成物であり、(a) (1) + (a) (2) + (a) (3) は100重量部である感圧接着剤微粒子と、

(b) 接着剤微粒子を互いに架橋させるためのポリヒドラジド架橋剤を微粒子100gあたり約0.5~150ミリ当量(より好ましくは約1~100meq、最も好ましくは約2~50meq)と、を含む。

本発明の感圧接着剤を使用して、シングルコートテープおよびシート製品、ダブルコートテープおよびシート製品、トランスファー接着剤製品を含む様々な感圧接着剤製品を作製することができる。

多岐にわたる様々な方法を利用して感圧接着剤を調製することができる。一般に、これらの方法は、感圧接着剤微粒子を水性懸濁重合した後、この水性懸濁液に架橋剤を添加して微粒子を互いに架橋させることを必要とする。このような微粒子の水性懸濁液と架橋剤とを裏地に塗布し、濡れた接着剤層を形成した後、濡れた接着剤を乾燥させることによって、様々な感圧接着剤製品を作製することができる。一旦乾燥してしまつと、感圧接着剤微粒子は互いに架橋した状態になる。

好ましい実施例の詳細な説明

本発明は、概して取り外し可能な(以下、「着脱自在」ともいう)感圧接着剤に関する。「取り外し可能な(又は着脱自在)」という用語は、紙片に接着剤をしっかりと塗布した後でも紙を破ることなくこれを除去できることを意味する。本発明の接着剤は付け直し可能なものであると好ましい。これは、紙を破ることなく、かつ接着性を実質的に損なうことなく、紙の支持体に対して繰り返し貼り付けたり剥がしたりできることを意味する。紙

10

20

30

40

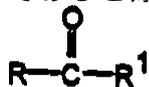
50

の支持体から剥離すると、表面を比較的汚れない状態に保持したまま紙の支持体に再度接着できる状態にある。「感圧」という用語は、触指粘着性テストで容易に判断でき、かつ軽く圧力を加えるだけで容易に有用な接着性を発揮することのできる程度に、本発明の接着剤に室温（例えば約20～22℃）で触れると粘着性があることを意味する。

さらに好ましい実施例では、本発明の接着剤には接着剤の移行は殆ど見られないか全く認められない。この結果、接着剤の除去後にも支持体に接着剤は殆ど残らないか全く残らないため、支持体の表面は比較的汚れない状態のままとなる。本発明の好ましい接着剤によって得られる他の利点は、大きな剪断接着強さと耐溶剤性であり、特に非極性の有機液体溶剤に対する耐性が優れている。

本発明の着脱自在の感圧接着剤は、ポリマー感圧微粒子を主成分としている。この微粒子は、(a)アルデヒド種またはケトン種（本願明細書中では「カルボニルモノマー」と称されることもある）を含有するモノオレフィン系不飽和モノマーと、(b)第2モノマーすなわちベースモノマーとの重合生成物を含み、より好ましくは本質的に上記重合生成物からなる。特に、本発明の好ましい実施例では、感圧接着剤はさらにポリヒドラジドを含む。以下において詳細に説明するように、ポリヒドラジドはカルボニルモノマーのカルボニル基と反応して接着剤の微粒子を外部的に架橋すなわち粒子間架橋させ、これによって接着剤の移行を抑える一方で剪断接着強さおよび耐溶剤性を高めることができると考えられている。

接着剤の個々の成分について見ると、カルボニルモノマーは以下の一般構造を有するものであると好ましい。



ここで、Rは他の炭素原子によってカルボニルの炭素原子に結合する有機基であり、単一のラジカル重合可能な炭素原子間二重結合を含んでいる。モノオレフィン系不飽和は、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、スチリルまたはその他のビニル官能性によって達成可能なものであるが、アクリレートまたはアクリルアミド官能性によって達成されると好ましい。(「メタ」という用語を括弧でくくって挿入してあるのは、例えばアクリレートとメタクリレートの両方の基が含まれることを意味するものである。) R¹は、他の炭素原子によってカルボニルの炭素原子に結合している水素または有機基である。RおよびR¹はいずれも任意の数の炭素原子を含み、脂肪族であっても芳香族であってもよく、分枝状であっても直線状であってもよく、エステルやアミド基などのその他の官能性を含んでもよい。

有用なカルボニルモノマーの例として、アクロレイン、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、フォルミルスチロール、ジアセトン(メタ)アクリレート、アセトニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート-アセチルアセテート、1,4-ブタンジオールアクリレートアセチルアセテートおよびこれらの混合物が挙げられる。アクロレインおよびジアセトンアクリルアミドが特に好ましい。

接着剤微粒子(後述)用の好ましい懸濁重合製造工程に適合させるために、カルボニルモノマーは少なくとも若干の油溶解性を持つものであり、油に対しても水に対してもいくらか溶解するものであると好ましい。

カルボニルモノマーの使用量は、ポリヒドラジドとの反応時に微粒子を互いにしっかりと架橋させる一方で、剪断接着強さ、凝集強さ、貯蔵弾性率、感圧接着性および接着剤の移行度をバランスさせるのに十分な量である。これらの特性をどのようにしてバランスさせるかについては、接着剤をどのように用いることを意図しているかによって決まってくる部分はいくらかある。

これらのパラメータの範囲内で、カルボニルモノマーは一般に約0.1～10重量部の量で使用される。カルボニルモノマーの量が約0.1重量部未満であると、粒子間架橋レベルは不十分となり、凝集強さが弱く、剪断接着強さは小さく、接着剤移行量の多い接着剤となっ

10

20

30

40

50

てしまう。カルボニルモノマーの量が約10重量部を超えると、得られるポリマーは非粘性で、貯蔵弾性率が高くなるため感圧接着剤の特性を損なうことがある。

ベースモノマーは、カルボニルモノマーと重合可能なものであり、好ましくはラジカル重合可能なものである。ベースモノマーは、接着剤微粒子製造用の安定した懸濁重合可能な系を形成することができるよう、親油性で水による乳化が可能かつ水に対する溶解性が限られているものである。ホモポリマーとしては、ベースモノマーは一般に感圧接着剤特性を得やすいようガラス転移温度が約-10 未満のものである。

アルキル(メタ)アクリレートモノマーを使用してベースモノマーを得ることもできる。特に好ましいのは、非第三アルキルアルコールの一官能価不飽和(メタ)アクリレートエステルである。これらのアルコールのアルキル基は、炭素数が約4~14のものであると好ましい(より好ましくは約4~10である)。炭素数4未満または炭素数が14を超えるアルキルアルコールから調製された(メタ)アクリレートエステルの感圧接着剤特性は、あまり適したものにはならないことが多い。

有用なモノマーの例としては、sec-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソデシルアクリレート、ドデシルアクリレート、テトラデシルアクリレートおよびこれらの混合物が挙げられる。特に好ましいのは、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレートおよびこれらの混合物である。このうち、イソオクチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートが最も好ましい。

また、ベースモノマーを得るのに有用なものとしては、炭素数1~14(好ましくは7~12)(カルボン酸の炭素原子については数に入れていない)の直線状または分枝状のカルボン酸から誘導される一官能価不飽和ビニルエステルも挙げられる。適したビニルエステルモノマーとしては、ビニルプロピオネート、ビニルペラルゴネート、ビニルヘキサノエート、ビニルカプレート、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルオクタノエート、ビニルデカノエート、ビニルラウレートおよびこれらの混合物が挙げられる。特に好ましいのは、ビニルカプレート、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルラウレートおよびこれらの混合物である。

アクリレート、tert-ブチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ブチルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリロニトリル、これらの混合物などの(メタ)アクリレートまたはその他のビニルモノマーはホモポリマーとしてのガラス転移温度が約-20 ~ 0 を超えるものであり、最終的に得られるポリマーのガラス転移温度が約-10 未満で感圧接着剤特性が得られるのであれば、(メタ)アクリレートおよびビニルエステルモノマー1種以上と共に用いることができる。

有利なことに、本発明の感圧接着剤微粒子は、極性モノマーを使用せずに調製することができるものである。すなわち、アルキル(メタ)アクリレートおよび/またはビニルエステルベースモノマーを、単独または他のラジカル重合可能なビニル官能性ベースモノマーと組み合わせて使用するか、あるいはカルボニルモノマーを使用して微粒子を調製することができる。極性モノマーは、金属製の支持体に対して腐食作用を有し、得られる感圧接着剤を湿気に影響されやすい(例えば、湿度の高い環境で接着性が損なわれる)ものとしてしまう可能性がある。

しかしながら極性モノマーは状況によっては利点のあるものである。したがって、本発明の感圧接着剤はさらに、カルボニルモノマーおよびベースモノマーとは異なるが、これらのモノマーと共重合することのできる極性モノマーを任意に含んでもよい。極性モノマーを添加して、凝集強さ、貯蔵弾性率、極性表面に対する接着性、ガラス転移温度などを改善または変更することができる。極性モノマーを使用するのであれば、約1~20重量部を超えない程度の量で添加することが好ましい。

極性モノマーは、油および水の両方に可溶で、カルボニルモノマーおよびベースモノマー

10

20

30

40

50

のいずれとも異なるがこれらのモノマーと重合可能で、極性置換基すなわち、アミド、ニトリル、ヒドロキシルおよびカルボン酸（酸塩を含む）基のうちのいずれか1つを含むモノマーを指す。適した極性モノマーとしては、モノオレフィン系モノカルボン酸、モノオレフィン系ジカルボン酸、これらの塩、アクリルアミド、N-置換アクリルアミド、N-ビニルラクタム、これらの混合物が挙げられる。これらの有用な極性モノマーの代表的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、スルホエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレートが挙げられる。メタクリル酸ナトリウム、アンモニウムメタクリレート、アクリル酸ナトリウム、トリメチルアミンp-ビニルベンゾイミド、N,N-ジメチル-N-(メトキシ-エチル)アンモニウムプロピオネートベタイン、トリメチルアミンメタクリルアミド、1,1-ジメチル-1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミンメタクリルアミドおよびこれらの混合物などのイオン性モノマーも有用である。特に好ましいのは、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、N-ビニルピロリドンおよびその混合物である。

本発明の感圧接着剤微粒子は、(a)カルボニルモノマー約1~10重量部と、(b)ベースモノマー75~99.9重量部と、任意に、(c)極性モノマー0~約20重量部とを含むと好ましい。さらに好ましくは、この感圧接着剤微粒子は、(a)カルボニルモノマー約0.5~7.0重量部と、(b)ベースモノマー約80~98重量部と、任意に、(c)極性モノマー0~約15重量部とを含む。最も好ましくは、この感圧接着剤微粒子は、(a)カルボニルモノマー約1.0~5.0重量部と、(b)ベースモノマー約85~98重量部と、任意に、(c)極性モノマー0~約10重量部とを含む。重量部の範囲は、(a)+(b)+(c)の合計が名目上100部になることを基本としている。

また、本発明の感圧接着剤微粒子は、多官能価ラジカル重合可能な架橋剤を含むこともできる。このような架橋剤は、微粒子を内部的に架橋させることによってこれらの微粒子の凝集強さを高めると共に溶剤非分散性を改善することができる。「多官能価」は、ラジカル重合可能なオレフィン系不飽和基を2個以上有する架橋剤を示す。有用な多官能価架橋剤としては、ジオールの(メタ)アクリル酸エステル(例えばブタンジオールなど)、トリオールの(メタ)アクリル酸エステル(例えばグリセロールなど)およびテトロールの(メタ)アクリル酸エステル(例えばペンタエリトリールなど)、ポリマー多官能価(メタ)アクリレート(例えばポリ(エチレンオキシド)ジアクリレートおよびポリ(エチレンオキシド)ジメタクリレートなど)、ポリビニル化合物(例えば、置換および未置換のジビニルベンゼンなど)、二官能価ウレタンアクリレート、およびこれらの混合物が挙げられる。

内部架橋剤を用いる場合には、最大約0.15当量%の濃度で用いられるのが一般的である。約0.15当量%を超えると、微粒子の感圧接着性は損なわれ、結果として室温で触れても粘着性のないものとなる場合がある。特定の化合物の「当量%」は、その化合物の同価を微粒子組成物全体におけるラジカル重合可能な不飽和の同価で割ることで規定される。同価は、グラム数を当量で割った商である。当量は、分子量をモノマー中の重合可能な基の数で割ることによって規定される(重合可能な基を1個しか持たないモノマーの場合、当量=分子量となる)。驚くべきことに、かつ都合なことに、多官能価ヒドラジドを本発明の感圧接着剤に添加することによって、この接着剤で作製される製品の剪断接着強さおよびその耐溶剤性を劇的に改善することができる。また、多官能価ヒドラジドは、支持体に対して繰り返し貼り付けたり表面から剥離したりする際にこのような製品の接着剤が移行する頻度を大幅に減らす。

多官能価ヒドラジド(本願明細書においてはポリヒドラジドとも呼ばれる)は、ヒドラジド種を2つ以上すなわち-NH-NH₂種を2つ以上含む化合物を示す。ポリヒドラジドは一般に、ヒドラジンと多官能価有機カルボン酸(またはその対応するエステル、アミド、ハロゲン化アシルまたは無水物)との反応生成物として得られる。多官能価有機カルボン酸は、性質は脂肪族または芳香族であり、分枝状または直線状の骨格を有するものであってもよ

10

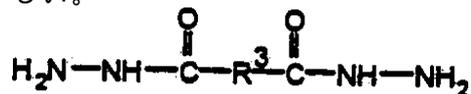
20

30

40

50

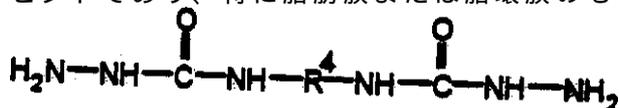
い。以下の一般構造を有するポリヒドラジドを得るために酸はジカルボン酸であると好ましい。



ここで、 R^3 は炭素数約2~10の有機基である。 R^3 基の分子量および大きさが増すと、水に対するポリヒドラジドの溶解性は低下する。

また、多官能価有機カルボン酸（またはその対応するエステル、アミド、ハロゲン化アシルまたは無水物）とヒドラジンとを反応させることによって一般に得られるポリ（アクリルヒドラジド）からポリヒドラジドを得ることもできる。同様に有用なのはビスセミカル

10



ここで、 R^4 は炭素数2~7の直鎖状または分枝状ラジカルまたは炭素数6~8の脂環族ラジカルである。

有用なポリヒドラジドの例としては、オキサリルジヒドラジド、マロニルジヒドラジド、スクシニルジヒドラジド、グルタリルジヒドラジド、アジポイルジヒドラジド、マレイルジヒドラジド、セバコイルジヒドラジド、フマロイルジヒドラジド、イソフタルジヒドラジド、テレフタルジヒドラジドおよびこれらの混合物が挙げられる。特に好ましいポリヒ

ドラジドとしては、マロニルジヒドラジドおよびアジポイルジヒドラジドが挙げられる。広義には、ポリヒドラジドは感圧接着剤微粒子（微粒子は、カルボニルモノマーと、ベースモノマーと、他の任意の極性モノマーとの重合生成物である）100gあたり約0.5~150ミリ当量（meq）の量で用いられる。ミリ当量の数値はヒドラジン官能の同価の数値に1000をかけたものに等しく、同価の数値はポリヒドラジンのモル数およびポリヒドラジドの官能をかけあわせた積である。ポリヒドラジンの量が約0.5meq未満である場合には、粒子間架橋レベルは低くなり、感圧接着剤微粒子の剪断接着強さは弱くなり、接着剤の移行性は高くなる。ポリヒドラジドの量が約150meqを超えると、微量粒子の架橋度が増して感圧接着剤特性は悪くなる。より好ましいのはポリヒドラジド約1~100meqを用いることである。最も好ましいのは約2~50meqの濃度である。

20

30

本発明の感圧接着剤微粒子は、微粒子の懸濁重合を利用した様々な方法によって調製することができる。このようにして得られる微粒子は、ビーズ形またはパール形であることが多いが、球に近いものにもすることもできる。一般に、これらの粒子の平均粒径は約1~300mmである（より好ましくは、約1~50mmである）。微粒子は緻密なものであっても中空であってもよい。中空の微粒子は1個以上の空隙すなわち重合された微粒子の壁の完全な内側に1個以上の空間を有する。一般に、中空の部分は平均直径100mm未満である。

中空の微粒子が望ましい場合には、

(a) (1)（カルボニルモノマーの一部および/または任意の極性モノマーの一部を含有してもよい）水溶液と、(2)油相ベースモノマーと、ラジカル重合開始剤と、内部架橋剤（使用するのであれば）とを混合することによって、油中水滴型エマルジョンを形成するステップと、

40

(b) ステップ(a)で得られた油中水滴型エマルジョンを水性相（ステップ(a)において添加されなかったカルボニルモノマーおよび/または極性モノマーを含有している）に分散させることによって、水中油中水滴型エマルジョンを形成するステップと、

(c) 通常、熱（好ましくは約40~60℃、より好ましくは約50~60℃）を加えるかまたは放射線（例えば紫外線）を照射することによって、懸濁重合を開始させるステップと、を含む「二段」工程によって得ることができる。

親水親油バランス（HLB）が低い乳化剤を用いて第1のステップにおける油中水滴型エマルジョンの形成（通常は攪拌による）を容易にする。適した乳化剤はHLBの数値が約7未満、好ましくは約2~7の範囲のものである。このような乳化剤の例としては、ソルビタンモノ

50

オレエート、ソルビタントリオレエートおよびAtlas Chemical Industries, Inc.から入手可能な

Brj[®] 93

などのエトキシ化オレイルアルコールが挙げられる。例えばメチルセルロースなどの増粘剤を油中水滴型エマルジョンの水性相に含ませることもできる。

ステップ (b) において油中水滴型エマルジョンを分散させる水性相は、HLBの数値が約7を超える乳化剤を含有している。このような乳化剤の例としては、エトキシ化ソルビタンモノオレエート、エトキシ化ラウリルアルコールおよびアルキルスルフェートが挙げられる。(ステップ (a) および (b) の両方における) 乳化剤の濃度は、その臨界ミセル濃度を超えるものでなければならない。臨界ミセル濃度は、ミセルの形成すなわち乳化剤分子の超顕微鏡的粒子凝集に必要な乳化剤の最低濃度を意味する。臨界ミセル濃度は、乳化剤によって若干異なり、利用可能な濃度範囲は約 1.0×10^{-4} ~ 約3.0モル/リットルである。水中油中水滴型エマルジョンすなわちマルチプルエマルジョンを調製することに関する詳細については、例えばSurfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy & Biology (D. Attwood and A. T. Florence, Chapman & Hall Limited, New York, 1983) などの様々な参考文献において記載されている。

10

有用な開始剤は、通常アクリレートまたはビニルエステルモノマーのラジカル重合に適しているものであり、油に可溶で水に対する溶解性は一般に20で水100gあたり1gと極めて低いものである。このような開始剤の例としては、アゾ化合物、ヒドロペルオキシド、ペルオキシドなどと、ベンゾフェノンやベンゾインエチルエーテル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの光開始剤が挙げられる。開始剤は一般に、重合可能な組成物全体に対して約0.01重量%から最大10重量%、好ましくは最大5重量%の範囲の量で用いられる。

20

乳化重合において一般に用いられているもののような実質的に水に可溶性な重合開始剤を使用することで、実質量のラテックスが形成される。懸濁重合時、有意なラテックス形成は粒度が極めて小さくなるため好ましくない。

エマルジョンの形成時およびこれに続く懸濁重合の際に実質的に安定な油中水滴型エマルジョンを液滴中に生成することができる乳化剤の存在下で、カルボニルモノマーと、ベースモノマーと、極性モノマー(この工程では任意のものではない)とを水性懸濁重合させることを含む、上記の工程よりも簡単な「一段」工程によって、中空の微粒子を調製することもできる。

30

有用な乳化剤は、HLBの数値が25を上回るアニオン性物質であり、Rohm and Hassから入手可能な

Triton[®] W/30

などのアルキルアリアルエーテル硫酸ナトリウムなどのアルキルアリアルエーテルスルフェート、好ましくは最大約4個のエトキシ反復単位を有するアルキルアリアルポリ(エチレンオキシド)スルフェートなどのアルキルアリアルポリ(エーテル)スフレート、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ヘキサデシル硫酸ナトリウムなどのアルキルスルフェート、および好ましくは最大約4個のエトキシ単位を有するアルキルポリ(エチレンオキシド)スルフェートなどのアルキルポリ(エーテル)スルフェートなどが挙げられる。アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルアリアルエーテルスルフェートおよびこれらの混合物が好ましい。

40

HLBの数値が約13~25の間にある非イオン性乳化剤をアニオン性乳化剤と併用することもできる。非イオン性乳化剤の例としては、

Siponic[®] Y-500-70

(Alcolac, Inc.から入手可能なエトキシ化オレイルアルコール)、PLURONIC[®] P103および

Tween[®] 40

(ICI America製)が挙げられる。二段工程の場合と同様に、乳化剤についてはそのミセ

50

ル濃度よりも高い濃度で使用する。ポリマー安定化剤を使用してもいいが、必須ではない。

カルボニルモノマーと、乳化剤と、任意の極性モノマー（この工程では極性モノマーは任意である）とを含有している水性相にベースモノマーを添加する前に、ベースモノマーと非イオン性乳化剤、油可溶重合開始剤および何らかの多官能価内部架橋剤とを混合することによって、上述した一段工程による方法を変更することもできる。このようにして得られるエマルジョンを懸濁重合させ、中空の感圧接着剤微粒子を得る。HLBの数値が7を超える乳化剤を水性相に含有させ、懸濁重合時に系を安定させるようにしてもいいが、必須ではない。

米国特許第3,691,140号、同第4,166,152号および同第4,636,432号に開示されている懸濁重合によって、緻密な感圧接着剤微粒子を作製することができる。一般に、これらの懸濁重合技術では、臨界ミセル濃度を超える量のイオン性または非イオン性乳化剤および/または保護コロイド、微粉碎された無機固体などが用いられる。

油相ベースモノマーの重合の開始後までカルボニルモノマーおよび/またはその他の任意の極性モノマーの全てまたは一部を添加せずにおくことで、各懸濁重合法（中空微粒子または緻密な微粒子を生成）の一部を変更することもできる。しかしながら、この場合、ベースモノマーが100%転化する前にこれらの成分を重合混合物に添加しなければならない。同様に、内部架橋剤（使用するのであれば）についても微粒子組成物のモノマーのポリマーに100%転化する前の任意の時期に添加することができる。開始が起こる前に添加するのが好ましい。

感圧接着剤微粒子の懸濁重合は終了したが微粒子が水性懸濁媒質中に分散したままの状態、水溶液または水性懸濁媒質に分散する固体粉末としてポリヒドロジドを添加することができる。

重合後に微粒子懸濁液に対して任意に添加できるその他の成分としては、粘着付与樹脂、可塑化剤、顔料、中和剤（例えば、水酸化ナトリウム）、フィラー、安定化剤およびその他のポリマー添加物などである。これらの成分については、感圧接着剤微粒子の所望の特性に物質的に悪影響を及ぼすことのない量で添加すればよい。

懸濁重合に続いて、感圧接着剤微粒子の水性懸濁液を得る。水性懸濁液は、約10~50重量%の非揮発性固体成分を含有するものであってもよい。しかしながら、以下においてより詳細に説明するように、感圧接着剤組成物微粒子の特性は、ポリヒドロジドが含まれているか否かによって異なってくる。

ポリヒドロジドを用いることなく微粒子を作製した場合、周知の技術を利用してコブウェビングを起こさずに微粒子の水性懸濁液をスプレーしたり、あるいはアルカン、アルケン、クロロフルオロカーボン

(例えば、E. I. duPont de Nemours & Co., Inc. から入手可能なFreon[®]ハロカーボン)

などの適当な噴射剤を用いてエアゾル容器からスプレーしたりすることができる。有用なエアゾルは好ましくは約5%~20%の固体を含有し、より好ましくは約10%~16%含有している。

水性懸濁液を適当な支持体にコーティングして乾燥させることもできる。乾燥は周囲条件下で行うことができ、さらに短時間で行うには、約3~20分間60~110 °Cのオーブンで加熱する。このときの実際の時間および温度は支持体によって異なる。（ポリ（アシルヒドロジド）外部架橋剤を含有している系の場合、加熱による乾燥が必要である。）

あるいは、感圧接着剤微粒子の水性懸濁液を乾燥させた後、エチルアセテート、テトラヒドロフラン、ヘプタン、2-ブタノン、ベンゼンおよびシクロヘキサンなどの一般的な有機液体溶剤に再分散（必要に応じて攪拌しながら）させることができる。適当な裏地に溶剤分散液をスプレーあるいはコーティングして乾燥させることもできる。しかしながら、一旦乾燥させた後は微粒子を水に再度分散させることはできない。

ポリヒドロジドを用いて感圧接着剤微粒子を作製した場合、周知の技術を利用してコブウェビングを起こさずに微粒子の水性懸濁液をスプレーしたり、あるいは上述したようにエ

10

20

30

40

50

ーロゾル容器からスプレーしたりすることができる。さらに、上述したように水性懸濁液を適当な支持体にコーティングして乾燥させてもよい。しかしながら、一旦乾燥させた後は微粒子を水または一般的な有機液体溶剤のいずれかに対しても再分散させることはできない。このように、ポリヒドラジドを含む本発明の感圧接着剤微粒子は、乾燥後は溶剤非分散性であると考えられる。

特定の理論に縛られないようにしつつ、ポリヒドラジドは本質的に水性懸濁液中の微粒子に対して非反応性であると考えられる。しかしながら、乾燥によって水性懸濁液から水分を除去すると、カルボニルモノマーによって微粒子中に生成されたカルボニル基とヒドラジド種との間で脱水縮合反応が起こる。好ましい系において、この反応は周囲条件下で高速に進行し、微粒子間に共有結合が形成される。このように、感圧接着剤微粒子は粒子間

10

すなわち外部的に架橋されているとみなすことができる。ポリヒドラジドは水性懸濁液中で不活性であることに加え、水分を除去すると短時間のうちに微粒子間に粒子間共有架橋を形成できるため、後述するような多数の重要な利点を呈する。

上述したように、本発明の感圧接着剤微粒子を適当な支持体にコーティングすることができる。有用な支持体としては、紙、プラスチックフィルム、酢酸セルロース、エチルセルロース、合成または天然の材料で作られた織布または不織布、金属、金属化プラスチックフィルムおよびセラミックシートが挙げられる。コーティングについては、バーコーター、Meyerバーコーターまたは押出ダイを用いて達成できる。このようにして、様々な有用な製品を提供することができる。

20

例えば、可撓性の裏地すなわち支持体と、この支持体の一方の主面に塗布された本発明の感圧接着剤と、対向する主面に塗布された低粘着性バックサイズすなわち剥離コーティング（例えばシリコンおよびフルオロシリコン）とを含む紙またはシートを作製することができる。このテープまたはシートを、コアを中心として内側に巻き込んでシートロールまたはテープのロールを作製することができる。あるいは感圧接着剤を支持体の2つの主面に塗布し、ダブルコートテープまたはシートとすることもできる。本発明はさらに、可撓性支持体と、支持体の一方の主面に塗布された感圧接着剤と、露出した感圧接着剤表面の上に設けられた保護剥離ライナとを含むテープも提供する。また、2つの剥離ライナ

の間に感圧接着剤のフィルムを有するトランスファテープを作製することもできる。本発明の感圧接着剤は非極性有機液体溶剤に対して優れた耐性を備えているため、燃料ホースのテープなどの自動車用燃料に曝露される環境で使用することが想定されるテープとして特に好ましい。

30

以下の実施例を参照することで、本発明がより一層明らかになる。なお、これらの実施例の範囲は特に限定されるものではない。

略語および商品名

実施例では様々な略語および商品名が用いられるが、これについては以下の表に列挙するよう定義される。

AA アクリル酸

ABVN 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 重合開始剤

40

ACL アクロレイン

ADH アジポイルジヒドラジド

BA n-ブチルアクリレート

BDA 1,4ブタンジオールジアクリレート

Brij[®]-92 Atlas Chemical Industriesから入手可能なポリオキシエチレン
(2)オレイルエーテル

DAACM	ジアセトンアクリルアミド	
EA	エチルアクリレート	
2EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	
HDDA	1,6ヘキサンジオールジアクリレート	
INA	イソノニルアクリレート	
IOA	イソオクチルアクリレート	
Lucidol [®] -70	北アメリカのAtochemから入手可能な70%ベンゾイルペル	10
オキシド重合開始剤		
MDH	マロニルジヒドラジド	
NaAA	アクリル酸のナトリウム塩	
NVP	N-ビニルピロリドン	
Pluronic [®] F-68	BASFから入手可能な、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの非イオン性界面活性剤ブロックコポリマー	20
Siponate [®] DS-10	Alcolacから入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤	
Standapol [™]	Henkel corporationから入手可能なラウリル硫酸アンモニウム界面活性剤	
Tween [®] -40	ICI Americaから入手可能なポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノパルミテート非イオン性界面活性剤	
VEH	ビニル2-エチルヘキサノエート	30
VOAc	ビニルアセテート	
Xリンカー	架橋剤	

実施例中において、実施例数に括弧で付された情報は、その実施例で生成される組成物についての簡単な説明である。略語は上記の表に定義した通りである。対応する数は各成分の相対量を重量部で示したものであり、カルボニルモノマーと、ベースモノマーと、その他の任意の極性モノマーとの合計が見かけ上100部となっている。このように、実施例1は、イソオクチルアクリレート98重量部と、ジアセトンアクリルアミド2重量部と、1,4-ブタンジオールジアクリレート0.025重量部とを含む感圧接着剤微粒子の作製について述べたものである。

実施例

実施例 1 (98:2:0.025 IOA/DAACM/BDA)

1リットルのくぼみ付きガラスフラスコに、脱イオン水450mlと

Standapol[®]-A

界面活性剤5.36gとを仕込んだ。この水溶液を450RPMで攪拌し、70℃まで加熱した。147gのIOAと、3gのDAACMと、0.0375gのBDAとからなるモノマー組成を調製した。0.643gの

Lucidol[®]-70

をモノマー混合物に添加した。次に、全ての成分を加熱後の水溶液に添加し、温度を65℃まで下げた。このフラスコをアルゴンで脱気し、3時間放置して反応させた。冷却時、容

量平均直径54 μmの緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 2 (79:20:1 2EHA/NVP/DAACM)

モノマーの組成を、118.5gの2EHAと、30.0gのNVPと、1.5gのDAACMとに変えた以外は、実施例 1 と同様の重合手順を用いた。0.45gのABVN重合開始剤を用いて45 で5時間懸濁重合させた。冷却時、容量平均直径90 μmの緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 3 (99.9:0.1 IOA/DAACM)

モノマーの組成を、149.85gのIOAと0.15gのDAACMとに変えた以外は、実施例 1 と同様の重合手順を用いた。懸濁重合を5時間継続した。冷却時、容量平均直径58 μmの緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

10

実施例 4 (90:10 IOA/DAACM)

モノマーの組成を、135gのIOAと15.0gのDAACMとに変えた以外は、実施例 1 と同様の重合手順を用いた。懸濁重合を5時間継続した。冷却時、容量平均直径65 μmの緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 5 (98:2:0.025 IOA/DAACM/BDA)

1リットルのくぼみ付きガラスフラスコに、脱イオン水450mlと、DAACMを3gと、1.79gの Standapol[®]-A

とを仕込んだ。この水溶液を450RPMで攪拌し、70 まで加熱した。次に、147gのIOAと、4 gの

Tween[®]-40

20

と、0.0375gのBDAと、0.643gの

Lucidol[®]-70

とを加熱後の水溶液に添加し、温度を65 まで下げた。このフラスコをアルゴンで脱気し、内容物を5時間かけて懸濁重合させた。冷却時、容量平均直径38 μmの粘着性アクリレート中空微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 6 (98:1:1 IOA/AA/DAACM)

1リットルのくぼみ付きガラスフラスコに、脱イオン水450mlと5.36gの

Standapol[®]-A

とを仕込んだ。この水溶液を450RPMで攪拌し、70 まで加熱した。次に、147gのIOAと、1 .5gのDAACMと、1.5gのAAとからなるモノマー組成を0.643gの

30

Lucidol[®]-70

と一緒に加熱後の水溶液に添加し、温度を65 まで下げた。このフラスコをアルゴンで脱気し、内容物を15時間かけて懸濁重合させた。冷却時、容量平均直径55 μmの粘着性アクリレート中空微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 7 (94:3:3 IOA/VOAc/DAACM)

モノマーの組成を、6gの

Standapol[®]-A

を用いて脱イオン水390g (35% 固体) 中で乳化させた197.4gのIOAと、6.3gのVOAcと、6.3 gのDAACMとに変えた以外は、実施例 6 と同様の重合手順を用いた。0.99gの

Lucidol[®]-70

40

を重合開始剤として用いた。開始温度を70 とし、懸濁重合を8時間行った。冷却時、粘着性アクリレート中空微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 8 (98:1:1:0.06 VEH/NVP/DAACM/HDDA)

0.1gのHDDAと、2gのNVPと、0.9gの

Pluronic[®] L-81

とを152gのVEHに溶解し、2gのDAACMを用いて50gの脱イオン水を上記モノマー混合物に乳化することによって、油中水滴型エマルジョンを調製した。

1リットルのくぼみ付き樹脂製フラスコに、0.5gの

Pluronic[®] F-68

と、0.9gの

50

Brij[®]-92

と、脱イオン水400gとを仕込んだ。次に、上記の油中水滴型エマルジョンをフラスコに加えて300RPMで攪拌することによって、水中油中水滴型エマルジョンを調製した。次に、0.71gの

Lucidol[®]-70

をフラスコに加え、これを65℃まで加熱し、アルゴンで脱気し、20時間かけて懸濁重合させた。冷却時、粘着性アクリレート中空微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 9 (比較例 100:0.25 IOA/BDA)

DAACMカルボニルモノマーを使用せずに微粒子を作製した以外は、実施例 1 と同様の重合手順を用いた。150gのIOAと0.0375gのBDAとを使用し、5時間かけて懸濁重合を行った。冷却時、容量平均直径58μmの緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 10 (93:5:2 IOA/EA/DAACM)

1.2gの

Siponate[®] DS-10

を、脱イオン水360gと220.8gのIOAと、12gのEAと、4.8gのDAACMとからなるモノマー予混合物とに溶解した。この混合物をタービンミキサにて10分かけて予均質化した後、Gaulinホモジナイザにおいて200kg/cm²で均質化した。このエマルジョンを、0.48gのABVN開始剤と一緒に1リットルのくぼみ付きガラスフラスコに仕込んだ。攪拌速度を335RPMに設定し、リアクタを40℃まで加熱した。次に、アルゴンでリアクタを脱気して重合を開始した。発熱に続いて、温度を60℃まで上昇させ、重合開始から3時間保持した。冷却時、容量平均直径2μmの緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 11 ~ 13 (93:5:2 IOA/EA/DAACM)

これらの実施例は、

Siponate[®] DS-10

以外の界面活性剤を使用して懸濁重合前に水中でモノマーを乳化することについて示すものである。微粒子を作製するためのモノマー組成物および方法は、実施例 10 と同様とした。これらの実施例において用いた界面活性剤を表 1 に示す。

表 1

実施例	界面活性剤
11	4.6gのLevenol [®] -WZ KAOから入手可能なポリオキシエチレンナトリウム(20)ノニルフェニルエーテルスルフェート
12	9.6gのDemol [®] -EP KAOから入手可能なポリマー界面活性剤
13	2.4gのHiteno [®] HS-10(HS-10) Dai-ichi Kogyo Seikayūから入手可能な共重合可能な界面活性剤

実施例 14 (89:10:1 2EHA/BA/DAACM)

モノマーの組成を、106.8gの2EHAと、12gのDAACMとに変え、4.6gの

Levenol[®]-WZ

を用いて脱イオン水180g中に乳化させた以外は実施例 10 と同様の重合手順を用いた。容量平均直径2μmの緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 15 (99:1 INA/ACL)

モノマーの組成を、118.8gのINAと1.2gのACLとに変え、4.6gのLevenol[™]-WZを用いて脱イオン水180g中に乳化させた以外は実施例 10 と同様の重合手順を用いた。容量平均直径2μmの緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例 16 (85:15 2EHA/DAACM)

モノマーの組成を、102gの2EHAと18gのDAACMとに変え、4.6gの

Levenol[®]-WZ

10

20

30

40

50

を用いて脱イオン水180g中に乳化させた以外は実施例10と同様の重合手順を用いた。容量平均直径 $2\mu\text{m}$ の緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例17(比較例 98:1:1 IOA/AA/DAACM)

0.5リットルのくぼみ付きガラスフラスコに、脱イオン水122mlと、3.57gの Standapol[®]-A

と、98.0gのIOAと、1.0gのDAACMと、1.0gのAAと、0.167gの過硫酸アンモニウムと、水溶性乳化重合開始剤とを仕込んだ。このエマルジョンを250RPMで攪拌し、60℃まで加熱した。フラスコをアルゴンで脱気し、内容物を3時間かけて乳化重合させた。冷却時、容量平均粒度約 $0.1\mu\text{m}$ の粘着性アクリレートポリマーのエマルジョンが得られた。実施例17は組成面では実施例6と同一であるが懸濁重合ではなく乳化重合によって調製されている。したがって、実施例6の懸濁重合開始剤の代わりに乳化重合開始剤を使用した。

10

実施例18(比較例 99:1 IOA/NaAA)

モノマーの組成を、148.5gのIOAと1.5gのAA(重合前に水酸化ナトリウムでpH7に中和)とに変え、反応を12時間継続した以外は実施例1と同様の重合手順を用いた。冷却時、容量平均直径 43nm の緻密な粘着性アクリレート微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例19(比較例 99:1:0.025 IOA/AA/BDA)

モノマーの組成を、148.5gのIOAと、1.5gのAAと、0.0375gのBDAとに変えた以外は実施例1と同様の重合手順を用いた。反応は5時間行った。冷却時、容量平均直径 52nm の粘着性アクリレート中空微粒子の水性懸濁液が得られた。

実施例20(93:5:2:0.1 IOA/EA/DAACM/HDDA)

0.24gのHDDAモノマー組成に添加した以外は実施例11と同様の重合手順を用いた。冷却時、容量平均直径 $1.5\mu\text{m}$ の緻密な粘着性アクリレートの水性懸濁液が得られた。

20

実施例21(比較例 90:10 IOA/DAACM)

モノマー組成を、90gのIOAと10gのDAACMとにした以外は実施例17と同様の重合手順を用いた。冷却時、容量平均粒度 $0.1\mu\text{m}$ の粘着性アクリレートポリマーのエマルジョンが得られた。

実施例22(比較例 98:2:0.025 IOA/DAACM/BDA)

モノマー組成を、98gのIOAと、2gのDAACMと、0.025gのBDAとに変えた以外は実施例17と同様の重合手順を用いた。冷却時、容量平均粒度 $0.1\mu\text{m}$ の粘着性アクリレートポリマーのエマルジョンが得られた。

30

実施例23(比較例 79:20:1 2EHA/NVP/DAACM)

モノマー組成を、79gの2EHAと、20gのNVPと、1gのDAACMとに変えた以外は実施例17と同様の重合手順を用いた。冷却時、容量平均粒度 $0.1\mu\text{m}$ の粘着性アクリレートポリマーのエマルジョンが得られた。

上述した実施例のうちのいくつかを評価し、外部的架橋すなわち粒子間架橋が起こっているか否か判断した。微粒子を空気で乾燥させた塊をヘプタン中に分散させることで、外部架橋すなわち粒子間架橋が起こっているかどうか知ることができる。外部的に架橋した微粒子は分散しない。外部的に架橋していない微粒子は分散する。具体的には、ADH外部架橋剤の微粒子 $9.46\text{meq}/100\text{g}$ (微粒子 $0.824\text{g}/100\text{g}$)を使用した場合と使用しない場合とで実施例1、3、5、7~10、18および19を乾燥させてヘプタンのバイアル中に入れ、15時間振盪した。結果を以下の表2に示す。

40

表 2

実施例	架橋剤なし	架橋剤あり
1	分散 (別々の球)	膨潤したが分散せず
2	分散 (別々の球)	膨潤したが分散せず
3	分散 (別々の球)	膨潤したが分散せず
5	分散 (別々の球)	膨潤したが分散せず
7	分散 (別々の球)	膨潤したが分散せず
8	分散 (別々の球)	膨潤したが分散せず
9	分散 (別々の球)	分散 (別々の球)
10	分散 (別々の球)	膨潤したが分散せず
18	分散 (別々の球)	分散 (別々の球)
19	分散 (別々の球)	分散 (別々の球)

表 2 から、外部架橋剤を添加しなくても、実施例 1 ~ 3、5、7 ~ 9、18 および 19 で得られる微粒子はヘプタンに分散することが分かる。実施例 10 は、微粒子が極めて小さい上にかかなり膨潤していたため透明で粘性のある溶液のように見えた。しかしながら、物質全体を濾紙に通すことはできなかつたため、本当の溶液ではなく分散液が形成されていることが分かった。ADH外部架橋剤を添加すると、実施例 1 ~ 3、5、7、8 および 10 で分散は認められなかつた。微粒子の塊は全く変化せずに残り、ヘプタン中で細かくなることもなければ分散することもなかつた。これは裸眼でも確認することができ、これよりも小さな微粒子については、顕微鏡で確認することができる。しかしながら、実施例 9、18 および 19 ではカルボニルモノマーが含まれていないため分散が起こった。

これらの実施例から、カルボニルモノマーとポリヒドロジド外部架橋剤とを組み合わせることで、一度乾燥してしまうと非極性有機液体溶剤（例えばヘプタン）に分散しない感圧接着剤組成物が得られる。結果として、微粒子が溶剤中に分散しなくなるため、これらの接着剤の溶剤（特に非極性有機液体溶剤）に対する耐性は改善される。

感圧接着剤テープの作製

以下の実施例では、実施例 1 ~ 23 からいくつか微粒子組成物を選んで使用し、感圧接着剤テープを作製した。

実施例 24

実施例 1 の微粒子懸濁液を一晩放置し、二相に分離させた。最上層となった微粒子含有量の多いクリーム（55.7% 固体）を単離した。このクリームに、ADH外部架橋剤（4.73meq/100g微粒子）の0.412g/100g微粒子をADHの10%水溶液の形で添加した。この混合物を、厚さ1.5ミルの下塗処理済のポリエステルフィルムに湿潤厚さが4ミルになるようにナイフコーターでコーティングし、105 °Cのオーブンで15分間乾燥させて感圧接着剤テープを作製した。微粒子を光学顕微鏡で観察したところ、ポリエステルフィルムに連続的にコーティングされている（すなわち、隣接する微粒子同士が互いに接触している）ことがわかった。

実施例 25

実施例 2 の微粒子懸濁液を一晩放置し、二相に分離させた。一番底に沈んだ微粒子含有量の多い沈降物を単離した。この沈降物にADH外部架橋剤の4.73meq/100g微粒子をANDの10%水溶液の形で添加した。ポリエステルフィルムに厚さ10ミルのウェットコーティングを施した以外は実施例 24 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 26

実施例 3 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子52.0meq/100gを用いた以外は実施例 2 4 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 2 7

実施例 4 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子4.73meq/100gを用いた以外は実施例 2 4 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 2 8

実施例 5 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子4.73meq/100gを用いた以外は実施例 2 4 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 2 9

実施例 6 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子5.77meq/100gを用いた以外は実施例 2 4 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

10

実施例 2 7

実施例 4 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子4.73meq/100gを用いた以外は実施例 2 4 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 2 7

実施例 4 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子4.73meq/100gを用いた以外は実施例 2 4 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 3 0

実施例 9 の微粒子懸濁液を使用し、ADH外部架橋剤を使用しなかったこと以外は実施例 2 4 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

20

実施例 3 1

Rheology Modifier QR-708 (Rohm and Haas) 0.2重量%を用いて実施例 1 1 の微粒子懸濁液の濃度を高め、MDH外部架橋剤 (7.58meq/100gポリマー) の0.5g/100g微粒子を添加した。この混合物を、ポリプロピレンフィルムに湿潤厚さが3ミルになるようにナイフコーターでコーティングし、100 のオープンで5分間乾燥させて感圧接着剤テープを作製した。

実施例 3 2

実施例 1 3 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子5.74meq/100gを用いた以外は実施例 3 1 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 3 3

実施例 1 4 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子2.87meq/100gを用いた以外は実施例 3 1 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

30

実施例 3 4

実施例 1 5 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子2.87meq/100gを用いた以外は実施例 3 1 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 3 5 (比較例)

実施例 1 6 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の微粒子5.74meq/100gを用いた以外は実施例 3 1 において述べたようにしてテープを作製した。

実施例 3 6 ~ 4 0

一組の実施例を用意し、ポリヒドロジド外部架橋剤の量を変化させることで得られる効果について評価した。具体的には、

40

UCAR[®] Polyphobe[®] 104

(Union Carbide) 増粘剤0.5重量% (微粒子の重量を基準とする) を実施例 1 1 の微粒子懸濁液に添加し、NH₄OHで中和して、コーティング可能な粘度を有する分散液を得た。粘度を高めた微粒子懸濁液に様々な濃度のADH架橋剤 (表 4 を参照のこと) を添加し、得られた物質を湿潤厚さが6~8ミルになるようにナイフコーターで1.5ミルの下塗処理済ポリエステルフィルムにコーティングした後、105 のオープンで5分間乾燥させた。

実施例 4 1

Carbopol[®] 690

(BF Goodrichから入手可能なポリアクリル酸増粘剤) 0.16gを脱イオン水50gに溶解し、得られた増粘剤溶液を6%水酸化リチウム水溶液で中和した。中和後の増粘剤溶液に、実

50

実施例 5 (ADH外部架橋剤の9.46meq/100g微粒子で改質)の微粒子懸濁液(25%固体)12gと、実施例 10 (ADH外部架橋剤の9.46meq/100g微粒子で改質)の微粒子懸濁液(40%固体)3.25gとを添加した。ポリエステルフィルムを湿潤厚さが3ミルになるようにコーティングしたこと以外は実施例 24 において説明したようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 42 (比較例)

実施例 41 の中和後の増粘剤溶液に、実施例 9 (ADH外部架橋剤の9.46meq/100g微粒子で改質)の微粒子懸濁液(25%固体)12gと、実施例 10 (ADH外部架橋剤の9.46meq/100g微粒子で改質)の微粒子懸濁液(40%固体)3.25gとを添加した。ポリエステルフィルムを湿潤厚さが4ミルになるようにコーティングしたこと以外は実施例 24 において説明したようにして感圧接着剤テープを作製した。

10

実施例 43 (比較例)

比較例 17 のエマルジョンにADH外部架橋剤の微粒子5.77meq/100gを添加し、この物質を湿潤厚さが6ミルになるように厚さ1.5ミルの下塗処理済(アミノ化ポリブタジエンを用いて下塗)ポリエステルフィルムにナイフコーターでコーティングして、105 で5分間オープン乾燥させることで感圧接着剤テープを作製した。

実施例 44

ADH外部架橋剤を使用せず、実施例 24 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 45 (比較)

実施例 18 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の4.73meq/100g微粒子を用いた以外は実施例 24 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

20

実施例 46 (比較)

ADH外部架橋剤を使用せず、実施例 45 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 47 (比較)

ADH外部架橋剤を使用せず、実施例 28 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 48 (比較)

実施例 19 の微粒子懸濁液およびADH外部架橋剤の4.73meq/100g微粒子を用いた以外は実施例 24 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

30

実施例 49 (比較)

ADH外部架橋剤を使用せず、実施例 48 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 50

実施例 20 の微粒子懸濁液を使用せず、実施例 37 において述べたようにして実施例 50 を作製した。

実施例 51 (比較)

実施例 21 のエマルジョンおよびADH外部架橋剤の4.73meq/100gポリマーを用いた以外は実施例 43 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

実施例 52 (比較)

実施例 22 のエマルジョンおよびADH外部架橋剤の4.73meq/100gポリマーを用いた以外は実施例 43 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

40

実施例 53 (比較)

実施例 23 のエマルジョンおよびADH外部架橋剤の4.73meq/100gポリマーを用いた以外は実施例 43 において述べたようにして感圧接着剤テープを作製した。

次に、粘着性、(ガラスおよび紙に対する)剥離接着性、(ガラスおよび紙に対する)接着剤移行性および剥離時に紙を破いてしまうか否かについて、実施例 24 および53のテープを評価した。試験手順については後述し、結果を表3に示す。さらに、以下において簡単に説明する試験方法を用いて実施例 36 および40の剪断接着強さを評価した。結果を表4に示す。以下において簡単に説明する試験方法を用いて、選択した実施例の耐溶剤

50

性を評価した。結果を表5に示す。

試験方法

粘着性

American Society for Testing and Materials Test Method ASTM D2979-88に従って、Polyken Probe Tack Tester (Kendall Companyから入手可能)を用いて感圧接着剤テープの粘着性を測定した。糸くずのない布を使用してメチルエチルケトンでプローブを清浄した後、2cm×2cmのテープ試料をPolyken装置の環状リングおもりの上にのせた。次に、直径0.4975cmで長さ10mmのステンレススチール製プローブを速度1cm/秒、保圧時間1秒で粘着性を測定した。本発明の感圧接着剤のプローブ粘着性は少なくとも25gであると好ましく、より好ましくは少なくとも50gであり、最も好ましくは少なくとも100gである。最終的に望まれる粘着性は接着剤の用途によって様々である。

10

剥離接着性および接着剤移行性

3M90型スリップ/剥離テスター (Instrumentors, Inc.) を使用し、Pressure Sensitive Tape Councilから公表されたTest Methods for Pressure Sensitive Tapes, PSTC-1に従って、テープの180°剥離接着強さを測定した。具体的には、1インチ×6インチの帯状テープの接着面をガラス板または紙片(コピー機に用いられているプレーンな20番白色ボンドペーパー)と接触させ、2kgのローラで1回しごいた。次に、剥離速度を90インチ/分としてガラス板または紙片の表面に対して180°の角度で帯状テープを瞬時に剥離した。剥離時の力を測定し、oz/インチ幅単位で記録した。テープを剥離した後、被着体表面を観察(可視的および触指)し、接着剤が移行したか否かを調べた。接着剤の移行が観察されないということは、可視的にも触指でも支持体に接着剤は残っていないことを意味する。有用な感圧接着剤の剥離接着強さは少なくとも0.3oz/インチであり、好ましくは少なくとも0.5oz/インチである。また、接着剤の移行は認められない。最終的に望まれる剥離接着強さは接着剤の用途によって様々である。

20

また、テープを剥離する際に紙が破れるか否かについても記録した。試料の試験は2回行った。「なし」はどちらの試料でも紙は破れなかったことを示し、「あり」は両方の試料で紙が破れたことを示す。「時々」は、紙が1回破れたことを示す。2回とも紙が破れたものについては、紙に対する接着剤の移行性の評価は行わなかった。

剪断接着強さ

Pressure Sensitive Tape Councilから公表されたTest Methods for Pressure Sensitive Tapes, PSTC-7に従って、剪断接着強さを測定した。具体的には、5インチ×0.5インチの帯状テープの端部分0.5インチ×0.5インチを、アニーリング処理したスチール製の明るい試験パネルに接着し、2kgのゴム製ローラで6回しごいた。次に、このパネルの4.5インチの自由端がぶらさがるようにして垂直にパネルをジグに取り付けた。テープの自由端に500gの塊をぶら下げ、テープがパネルから剥がれるまでの時間を分単位で記録した。10,000分経過後も剥離が認められない場合には試験終了とした。本発明の感圧接着剤の剪断接着強さは10,000分を超えるのが好ましい。最終的に望まれる剪断接着強さは接着剤の用途によって様々である。

30

耐溶剤性

1インチ×1インチのテープ試料を様々な溶剤(ヘプタン、アセトン、イソプロピルアルコール(IPA)および水)に15時間浸漬し、溶剤から取り出して乾燥させた。裏地上の接着層の状態を観察し、結果を表5に示す。ここで、特定の溶剤の欄における「あり」はテープの裏地に再使用できるだけの十分な量の接着剤が残ったことを示し、「なし」は試料が感圧接着剤テープとしては機能しない程度まで溶剤によって接着層が劣化したことを示す。

40

表 3

実施例	Xリンカー ¹ (meq/100g 微粒子)	コーティ ング重量 (g/m ²)	プローブ 粘着性 (g)	ガラスに 対する 接着性 (oz/in)	ガラスに 対する 接着剤 移行性	紙に 対する 接着性 (oz/in)	紙の 破れ	紙に 対する 接着剤 移行性
24 (98:2:0.025 IOA/DAACM/ BDA)	4.73	63.0	412	15.5	なし	24.2	なし	なし
25 (79:20:1 2EHA/NVP/ DAACM)	4.73	106.0	502	46.0	なし	46.0	なし	なし
26 (99.9:0.1 IOA/DAACM)	52.0	71.1	224	11.8	なし	25.7	なし	なし
27 (90:10 IOA/DAACM)	4.73	54.9	127	1.9	なし	5.9	なし	なし
28 (98:2:0.025 IOA/DAACM/ BDA)	4.73	47.5	335	4.1	なし	23.2	なし	なし
29 (98:1:1 IOA/AA/ DAACM)	5.77	44.0	241	7.2	なし	8.1	なし	なし
30 (100:0.025 IOA/BDA)	—	57.0	356	10.3	あり	25.4	なし	あり
31 (93:5:2 IOA/EA/ DAACM)	7.58	29.9	593	30	なし	27	なし	なし
32 (93:5:2:1 IOA/EA/ DAACM/HS-10)	5.74	27.3	488	42	なし	28	なし	なし
33 (89:10:1 2EHA/BA/ DAACM)	2.87	32.9	523	35	なし	29	なし	なし

10

20

30

実施例	Xリンカー ¹ (meq/100g 微粒子)	コーティ ング重量 (g/m ²)	プローブ 粘着性 (g)	ガラスに 対する 接着性 (oz/in)	ガラスに 対する 接着剤 移行性	紙に 対する 接着性 (oz/in)	紙の 破れ	紙に 対する 接着剤 移行性
34 (99:1 INA/ ACL)	2.87	28.8	405	16	なし	27	なし	なし
35 (85:15 2EHA/ DAACM)	5.74	22.6	0	0	なし	0	なし	なし
36 (93:5:2 IOA/ EA/DAACM)	—	41.1	781	40.1	なし	32.8	時々	なし
37 (93:5:2 IOA/ EA/DAACM)	0.5	39.6	755	38.2	なし	37.1	時々	なし
38 (93:5:2 IOA/ EA/DAACM)	10	39.2	792	37.5	なし	40.2	なし	なし
39 (93:5:2 IOA/ EA/DAACM)	100	33.8	142	28.5	なし	0.4	なし	なし
40 (93:5:2 IOA/ EA/DAACM)	200	33.6	0	0	なし	0	なし	なし
41	9.46	4.4	113	1.2	なし	1.7	なし	なし
42	9.46	3.0	96	1.2	あり	1.3	なし	あり
43 (98:1:1 IOA/ AA/DAACM)	5.77	50.1	697	29.8	なし	17.3	あり	*
44 (98:2:0.025 IOA/DAACM/ BDA)	—	55.8	290	14.4	なし	20.2	時々	あり
45 (99:1 IOA/ NaAA)	4.73	63.0	291	8.4	なし	24.9	なし	あり
46 (99:1 IOA/ NaAA)	—	69.5	256	6.1	なし	23.5	なし	あり
47 (98:2:0.025 IOA/AA/BDA)	—	54.5	300	1.1	なし	12.1	なし	あり

10

20

30

40

実施例	Xリンカー ¹ (meq/100g 微粒子)	コーティ ング重量 (g/m ²)	プローブ 粘着性 (g)	ガラスに 対する 接着性 (oz/in)	ガラスに 対する 接着剤 移行性	紙に 対する 接着性 (oz/in)	紙の 破れ	紙に 対する 接着剤 移行性
48 (99:1:0.025 IOA/AA/BDA)	4.73	51.3	321	13.1	なし	21.4	なし	なし
49 (99:1:0.025 IOA/AA/BDA)	—	61.7	384	13.0	なし	26.3	なし	時々
50 (93:5:2:0.1 IOA/EA/ DDACM/HDDA)	0.5	35.6	597	22.3	なし	25.6	なし	なし
51 (90:10 IOA/ DAACM)	4.73	46.9	835	31.0	なし	20.1	あり	*
52 (98:2:0.025 IOA/DAACM/ BDA)	4.73	46.6	558	15.6	なし	10.9	あり	*
53 (79:20:1 2EHA/NVP/ DAACM)	4.73	50.7	1260	49.3	なし	9.5	あり	*

¹X-リンカー=ポリヒドラジド外部架橋剤

*観察を行わず

表 4

実施例	X-リンカー ¹ (meq./100gポリマー)	剪断保持時間 (分)
36 (93:5:2 IOA/EA/DAACM)	—	161
37 (93:5:2 IOA/EA/DAACM)	0.5	>10,000
38 (93:5:2 IOA/EA/DAACM)	10	>10,000
39 (93:5:2 IOA/EA/DAACM)	100	>10,000
40 (93:5:2 IOA/EA/DAACM)	200	0

¹X-リンカー=ポリヒドラジド外部架橋剤

表 5

実施例	外部架橋剤存在	コーティング重量(g/m ²)	ヘプタン耐性	IPA耐性	アセトン耐性	耐水性
30 (100:0.025 IOA/BDA)	未使用	57.0	なし	なし	なし	あり
45 (99:1 IOA/NaAA)	使用	63.0	なし	あり	あり	あり
46 (99:1 IOA/NaAA)	未使用	69.5	なし	あり	あり	あり
28 (98:2:0.025 IOA/DAACM/BDA)	使用	47.5	あり	あり	あり	あり
47 (98:2:0.025 IOA/DAACM/BDA)	未使用	54.5	なし	なし	なし	あり
29 (98:1:1 IOA/AA/DAACM)	使用	44.0	あり	あり	あり	あり
48 (99:1:0.025 IOA/AA/BDA)	使用	51.3	なし	あり	あり	あり
49 (99:1:0.025 IOA/AA/BDA)	未使用	61.7	なし	あり	あり	あり
38 (93:5:2 IOA/EA/DAACM)	使用	39.2	あり	あり	あり	あり

これらの実施例から、カルボニルモノマーとポリヒドラジド外部架橋剤とを組み合わせることで、接着剤移行性が低く、接着性は高く、耐溶剤性にも優れた着脱自在の感圧接着剤が得られることが分かる。カルボニルモノマーもポリヒドラジドも含有していない実施例 30 では、接着性および剥離性は優れていたが、接着剤の移行が認められた。カルボニルモノマーを添加してポリヒドラジドは使用しなかった実施例 36 では、接着剤の移行は起こらないが剥離することもできなかった。また、実施例 24 (カルボニルモノマーおよび外部架橋剤) および 44 (カルボニルモノマーを使用し、外部架橋剤未使用) も参照のこと。実施例 24 では、重要な支持体である紙に対する接着剤の移行が抑えられていることが分かる。同様に、実施例 47 (カルボニルモノマーを使用し、外部架橋剤未使用) では紙に対して接着剤が移行しているが、実施例 28 (外部架橋剤を添加) では紙に対する接着剤の移行は起こっていないことが分かる。実施例 35 からは、カルボニルモノマーを使い過ぎると感圧接着剤特性のない物質となってしまうことが分かる。

実施例 29 および 43 を比較することができる。実施例 29 は、接着剤の移行が認められない有用な着脱自在の感圧接着剤であることが分かる。実施例 43 では、同一の組成物を (懸濁重合ではなく) 乳化重合しても着脱自在接着剤は得られなかった。その他の実施例を一組にして同様に比較することができる。実施例 27 (懸濁) と 51 (乳化)、24 (懸濁) と 52 (乳化) および 25 (懸濁) と 53 (乳化) を参照のこと。

実施例 36 および 40 は、ポリヒドラジド架橋剤の量を変化させることによって生じる影響について示している。実施例 36 ではポリヒドラジドは用いられておらず、剪断接着強

10

20

30

40

50

さに限界があることが分かった。実施例 40 ではポリヒドラジド過剰であり、剪断接着強さは全くなかった。

表 5 から、カルボニルモノマーとポリヒドラジド外部架橋剤の両方を含有している接着剤組成物では、広い溶剤スペクトルに対する耐溶剤性が改善されることが分かる。本発明の感圧接着剤のみが非極性有機液体の代表的な溶剤であるヘプタンに対する耐性を示した。添付の請求の範囲に規定される本発明から逸脱することなく、上記の明細書の範囲内で相応な変更および修正を施すことができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 タカマツ, ヨリノブ
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
- (72)発明者 イマムラ, ケンゴ
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
- (72)発明者 ゴエツ, リチャード ジェイ.
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 山本 英一

- (56)参考文献 特開昭59-226078(JP, A)
特開平06-346039(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10