

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3908787号

(P3908787)

(45) 発行日 平成19年4月25日(2007.4.25)

(24) 登録日 平成19年1月26日(2007.1.26)

(51) Int. Cl.		F I		
C09J	7/02	(2006.01)	C09J	7/02 Z
B32B	7/10	(2006.01)	B32B	7/10
C08J	5/18	(2006.01)	C08J	5/18

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-533468	(73) 特許権者	スリーエム カンパニー
(86) (22) 出願日	平成9年2月14日(1997.2.14)		アメリカ合衆国55144-1000ミネ
(65) 公表番号	特表2000-506925(P2000-506925A)		ソタ州セント・ポール、スリーエム・セン
(43) 公表日	平成12年6月6日(2000.6.6)		ター
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/002653	(74) 代理人	弁理士 青山 稔
(87) 国際公開番号	W01997/034958	(74) 代理人	弁理士 山本 宗雄
(87) 国際公開日	平成9年9月25日(1997.9.25)	(72) 発明者	デルガド, ホアキン
審査請求日	平成16年1月15日(2004.1.15)		アメリカ合衆国55133-3427ミネ
(31) 優先権主張番号	08/619,379		ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス
(32) 優先日	平成8年3月21日(1996.3.21)		・ボックス33427
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感圧接着性微小球を含有する感圧接着フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

感圧接着剤の独立フィルムであり、前記のフィルムが、いかなるバックグあるいは支持体も必要とせずに、自立型フィルムを構成するのに十分な密度で充填されている感圧接着性重合体微小球を含有し、前記のフィルムが前記の微小球とブレンドされている感圧接着剤添加物を含有していない、感圧接着剤の独立フィルム。

【請求項2】

剥離ライナーに剥離可能に張り合わされている感圧接着剤のフィルムであり、前記のフィルムが、いかなるバックグあるいは支持体も必要とせずに、自立型フィルムを構成するのに十分な密度で充填されている感圧接着性重合体微小球を含有し、前記のフィルムが前記の微小球とブレンドされている感圧接着剤添加物を含有していない、剥離ライナーに剥離可能に張り合わされている感圧接着剤のフィルム。

【請求項3】

請求項1のフィルムを使用して互いに接着力で結合されている2つの基材。

【請求項4】

前記のフィルムがさらに前記の微小球とブレンドされた感圧接着剤添加物を、前記フィルムの全量の10重量%以下のレベルで含有している請求項1の独立フィルム。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は一般に感圧接着性の重合体微小球からなる感圧接着(PSA)フィルムとその製造

10

20

方法に関する。PSAフィルムの有利な点は異なる引きはがし感圧接着性を持つことである。さらに有利なことに、PSAフィルムは高いせん断強度と良好な引張性を持っている。

発明の背景

最も単純な構成のPSA転写テープは、剥離ライナーに塗布された独立PSAフィルムからなる。転写テープは一般にいろいろなものを貼りつける用途、例えば、表札、看板、ポスター、絵、掲示板などを壁へ貼りつけるのに使われている。これらの用途においてPSAフィルムは接着された2つの基材がクリーニングや剥がれにより分離しないような十分な保持力を提供するように要求される。例えば、ポスターを壁に貼る場合、PSAフィルムは、ポスターが自身の重量のために動いたり、あるいは壁から落ちたりしないような、十分なせん断強度を持つことが望ましい。

10

同時に、例えば、一つの基材がより高価であるか、あるいは他より損傷を受けやすいような場合、基材のうちの1つに損傷を与えることなく、接着されている基材同士を引きはがすことができることがしばしば望ましい。基材に損傷を与えず剥離を容易にするために、PSAフィルムの相対する主面は、それらに取り付けられる特定の基材に適した異なるレベルの引き剥がし感圧接着力を持つことが好ましい。例えば、ポスターを簡単にはがすためにはPSAフィルムのポスターと接触している主面が壁と接触している主面より低い引き剥がし感圧接着力を持つことが望ましい。逆に、壁への損傷を避けたい場合、壁に接触しているPSAの主面は、ポスターに接触している主面より低い引き剥がし感圧接着力を持つことが好ましい。

異なった引き剥がし感圧接着性を供給する一つの方法は、各側面に異なった感圧接着層を持つ、コア、すなわち内部層を含有する両面テープを供給することである。そのような両面のテープの一例としては、商品名SCOTCH High Tack/Low Tack両面テープがミネソタ州、セントポールのスリーエム社から市販されている。このようなテープは有用である事が分かっているが、コア層を必要とせず、また好ましくは別々に接着剤を塗布する必要がなく、両面が異なるレベルの引き剥がし感圧接着力を持つ、せん断強度の良好なPSAフィルムが必要とされている。このような構成は、コア層が必要であり、また接着剤を別々に塗布する必要のあるテープより単純であって、それ故製造がより容易である。さらに、引き剥がし感圧接着力の差により、基材に損傷を与えることなく剥離することができる。

20

発明の概要

本発明は独立感圧接着（PSA）フィルムを提供する。この「独立である」という用語は、フィルムがいかなる永久的パッキングあるいは支持体をも必要とせず、自立型フィルムとして、その形を持つために十分な構造保全性を持っていることを意味する。フィルムは通常使用時までフィルム表面を守るために除去可能な剥離ライナーの上に設けられているが、この剥離ライナーはフィルムに構造保全性を供給する必要はない。

30

この独立PSAフィルムは感圧接着性の重合体微小球を含有する。微小球は独立フィルムを供給するのに十分な密度で充填されている。一般に、このためには実質的にすべての微小球が少なくとも2つの他の微小球に隣接していることが必要である。微小球は物理的に他の微小球に接触していてもよい。あるいは別法としては、微小球は例えば、微小球の間に点在する感圧接着剤添加物によって、互いに実際に接触しなくてもよい。接触および非接触の微小球を組み合わせてフィルム中に設けてもよい。

40

独立のPSAフィルムは剥離面に重合体微小球を塗布することによって製造してもよい。この重合体微小球は中空、あるいは中実あるいはそれらの組合せであってよい。コーティングは水あるいは溶媒をベースにしてもよい。コーティングはコーティングの一つの主面が剥離面と接触し、他の主面が空気と接触している状態で、剥離面上で乾燥させる。乾燥すると、このコーティングが独立PSAフィルムとなる。

驚くべきことに、独立PSAフィルムの対向する主面は異なった引き剥がし感圧接着性を持つ。さらに詳しくは、乾燥中剥離面と接触した主面は一般に空気と接触した主面より高い引き剥がし感圧接着力を持つ。この発見によって、別々の接着剤コーティング、あるいはコア層を必要とせずに、異なったレベルの引き剥がし感圧接着力を持つ対向する主面を持つPSAフィルムを提供することが可能となった。このようなフィルムは別々の接着剤コー

50

ティングやコア層を必要とするような構成より単純であって、それ故製造がより容易である。このようなフィルムは基材を損傷することなく剥離することができる。驚くべきことに、このPSAフィルムはまた高いせん断強度と良好な引張性を持つという利点がある。

本発明はさらにその対向する主面が異なったレベルの引き剥がし感圧接着力を持つという利点を有する、独立PSAフィルムの製造方法を提供する。この方法は(1)水あるいは溶媒中に重合体微小球を供給するステップと、(2)乾燥後に独立フィルムとするに十分な密度で、前記の微小球を剥離面に塗布するステップと、(3)例えば乾燥によって、前記の水あるいは溶媒を除去し、それにより、剥離面と接触しているコーティングの主面があるレベルの引き剥がし感圧接着力を持ち、一方空気と接触しているコーティングの主面が異なるレベルの引き剥がし感圧接着力を持つようにするステップと、を含有する。

10

本発明はまた上に記載の独立PSAフィルムを使用し、接着力により結合されている2つの基材を提供する。さらに本発明は、少なくとも1つの主面上に感圧接着剤の層を持つ、上件記載した独立PSAフィルムを含有するラミネート構造を提供する。

ここで使用する次の用語の意味は下記の通りである；

1. ある化合物の「当量パーセント」とは、その化合物の当量数 (the number of equivalents) を組成物の総当量数で割ったものを指し、ここで当量 (equivalent) とは総グラム量を当量 (equivalent weight) で割ったものである。当量 (equivalent weight) とは分子量を化合物中の重合可能な基の数で割ったものを意味し、重合可能な基がただ1つだけである化合物の場合、当量は分子量に等しい。

2. 「中空」とは少なくとも1つの空隙 (すなわち、完全に微小球の壁に囲まれた空間) あるいはキャビティ (すなわち、乾燥前のまだ懸濁液あるいは分散媒中にある、したがって使用された媒体を含有している小滴あるいは微小球の壁に囲まれた空間) を含んでいることを意味する。

20

3. 「臨界ミセル濃度」とは、ミセル、すなわち乳化剤分子の超顕微鏡的集合、の形成に必要な乳化剤の最小濃度を意味する。

4. 「中実」とは中空でない、すなわち空隙がない、あるいはキャビティがない事を意味する。

【図面の簡単な説明】

本発明は図1 - 図4を参照することにより、いっそう容易に理解される。ここで図1は本発明のフィルムの立側面図を示す。図2と図3は本発明のフィルムの対向する主面顕微写真を示し、図4は2つの基材を一つに結合するのに使用した本発明のフィルムの側面図を示す。

30

発明の詳細な説明

図1は本発明のPSAフィルム10の立側面図である。フィルム10は独立しており、これはつまりどんな永久的バックアップあるいは支持体も必要なく自立したフィルムとしてその形を保つためにフィルム10が十分な構造保全性を持っていることを意味する。フィルム10は通常使用までフィルムの表面を守るために除去可能な剥離ライナーの上に設けられるが、剥離ライナーはフィルムに構造保全性を供給する必要はない。好ましくは、このPSAフィルムは、実施例中に示したテスト方法を用いて測った時に少なくとも80kPaの抗張力を持つ。フィルム10は感圧接着性の重合体微小球25を含有する。微小球は、微小球が独立フィルムを形成するような密度で充填される。一般に、これには実質的にすべての微小球25が少なくとも2つの他の微小球25に隣接していることが必要である。微小球は図1に示すように物理的に他の微小球に接触していてもよい。あるいは別法としては、微小球は例えば、微小球の間に点在する感圧接着剤添加物によって、互いに実際に接触しないようになっていてもよい。接触および非接触の微小球を組み合わせてフィルム中に設けてもよい。好ましくはフィルム10の厚みは、通常約1から約250ミクロンである微小球25の平均直径よりも大きい。さらに好ましくはフィルム10の厚みは微小球25の平均直径の少なくとも三倍である。独立のPSAフィルム10は剥離面に重合体微小球を塗布することによって製造してもよい。

40

この重合体微小球は中空、あるいは中実であってよい。コーティングは水あるいは溶媒をベースにしてもよい。コーティングはコーティングの一つの主面が剥離面と接触し、他の主面が空気と接触している状態で、剥離面上で乾燥させる。乾燥すると、このコーティン

50

グが二つの主面15および20を持つ独立PSAフィルム10となる。主面15は乾燥中剥離面と接触した表面を表し、主面20は空気と接触した表面を表す。

主面15の微細構成は一般に主面20よりも滑らかである。その結果主面15は一般に主面20よりも高い引き剥がし感圧接着性を持つ。この発見によって、別々の接着剤コーティング、あるいはコア層を必要とせずに異なったレベルの引き剥がし感圧接着力を持つ対向する主面15および20を持つPSAフィルムを提供することが可能となった。このようなフィルムは別々の接着剤コーティングやコア層を必要とするような構成より単純であって、それ故製造がより容易である。

図2と図3は本発明のフィルムの対向する主面の顕微写真を示す。顕微鏡写真はノマルスキー示差干渉対比光学系を使って倍率100倍で得た。フィルムは、実施例5に記載するように、水をベースにした微小球の懸濁液をポリテトラフルオロエチレンの型の中へ塗布し、カバーをかけずに型の中で空気乾燥させることによって作成した。図2は乾燥中型と接触していたフィルムの主面を示す。図3は乾燥中に空気と接触していた同じフィルムの反対側の主面を示す。これらの顕微写真は乾燥中の剥離面と接触していた表面(図2)の微細構成が空気と接触していた主面(図3)より滑らかであることを示している。

主面が提供する異なるレベルの引きはがし感圧接着力の程度は大きく変動し、また引きはがし感圧接着力のテストに使用される特定の基材に応じて異なる。一般に、より滑らかなテスト被着体により、主面間の引きはがし感圧接着力においてより大きな差が生じる。好ましくは、1つの面の引きはがし感圧接着力が反対側の面の引きはがし感圧接着力に対する比率はテスト被着体に関らず少なくとも1.1:1.0である。

感圧接着性のPSA重合体微小球25は中空あるいは中実あるいはその組合せであってよい。微小球はアクリレートあるいはビニルエステルをベースとしてよく、懸濁、分散および乳化技法、あるいはそれらの修正技法を始めとするさまざまな技法によって製造することができる。感圧接着性のアクリレート微小球を製造する各種の方法の例は米国特許第3,691,140号(Silver);米国特許第4,166,152号(Bakerら);米国特許第4,495,318号(Howard);米国特許第4,786,696号(Bohnel);米国特許第4,988,467号(Delgado);米国特許第5,053,436号(Delgado);米国特許第5,045,569号(Delgado)およびPCT Application No. WO 94/13751(Delgadoら)に記載されている。ビニルエステルモノマーから中空、あるいは中実の感圧接着性微小球を製造する方法はWO 96/01281(Delgadoら)に記載されている。

一般的に言って、重合体微小球25の水性懸濁液は、水相中に単量体小滴を形成する乳化プロセスを行い、引き続いてこの単量体小滴を重合して微小球、すなわち、重合体の微小粒子、を形成することによって製造できる。単量体小滴のエマルジョンは通常1つあるいはそれ以上のステップで各種の成分を混ぜ合わせることによって形成される。これら成分には通常単量体、安定剤および水が含まれる。使用してもよい他の成分には開始剤、架橋剤、顔料、充てん剤、安定剤、感圧接着付与剤、可塑剤などがあげられる。エマルジョンは、好ましくは例えば、機械的、あるいは超音波の手段を用いて、成分混合物を攪拌することによって形成される。

好ましくは、重合体微小球はアクリレートをベースとしたものである。米国特許第5,053,436号(Delgadoら)には、中空アクリレート微小球の水性懸濁液を製造する上で有用な「二段階」および「一段階」乳化工程が記載されている。

この二段階工程の第一の工程において、低い親水-親油平衡(HLB)値を持つ乳化剤の存在下で極性モノマーの水溶液を油相単量体と化合させることによりW/Oエマルジョンが形成される。任意成分(例えば、開始剤や架橋剤)をエマルジョン形成に先立ち油相に溶解してもよい。増粘剤(例えば、メチルセルロース)をW/Oエマルジョンの形成に先立ち水相含有させても良い。極性単量体を含まないことが望ましい場合、水を直接油相単量体および乳化剤と混合してW/Oエマルジョンを形成しても良い。適当な乳化剤はHLB値が約7未満、好ましくは約2から約7の範囲のものである。HLB値が約7を越える乳化剤は所望のW/Oエマルジョンではなく逆にO/Wエマルジョンを製造する傾向がある。HLB値が7未満の乳化剤の例としては、ソルビタンモノオレエート、ソルビタトリオレエートおよび商品名BRIJ

10

20

30

40

50

93としてAtlas Chemical Industriesから市販されているようなエトキシ化オレイルアルコールをあげることができる。

第二工程において、第一工程で得られたエマルジョンを約6を越えるHLB値を持つ乳化剤と第一工程で添加しなかった極性モノマーとを含有する水相中へ分散することによってW/O/Wエマルジョンが形成される。約6未満のHLB値を持つ乳化剤はW/OエマルジョンよりもO/Wエマルジョンを製造する傾向がある。第二工程に適した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サルフェートがあげられる。どちらの工程においても、乳化剤を使用する際、その濃度は臨界ミセル濃度より大きくなくてはならない。多数のエマルジョンの調製に関するさらに詳しい情報は、界面活性物質系：その化学、薬学および生物学（D・アトウッドおよびA.T.フローレンス、チャップマン&ホール社、ニューヨーク州、ニューヨーク、1983年）などを始めとするさまざまな参考文献に見ることができる。

10

米国特許第5,053,436号に記載されている「一段階」乳化工程においては、少なくとも1つのアルキルアクリレートあるいはアルキルメタアクリレートエステル単量体と少なくとも1つの適度にイオン化可能な極性単量体が、乳化および重合中、実質的に安定である小滴中にW/Oエマルジョンを形成する能力を持つ、少なくとも1つの乳化剤の存在下に混合される。二段階乳化工程のように、乳化剤は好ましくはその臨界ミセル濃度より大きい濃度で使用される。一般に、高HLB乳化剤、すなわち、そのHLB値が少なくとも約25である乳化剤が、重合中に安定なキャビティー含有小滴を形成するために必要とされる。かかる乳化剤の例としてはアルキルアリールエーテル硫酸ナトリウム（例えば、Rohm and Haas社から市販されているTriton W/30）などのアルキルアリールエーテルサルフェートおよびアルキルアリールポリ（エチレンオキシド）サルフェートなどのアルキルアリールポリエーテルサルフェートなどがあげられる。アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェートおよびアルキルアリールエーテルサルフェートが、最小量の界面活性剤で微小球あたり最大の空隙容積を生じるため好ましい。重合体安定剤もまた使用してもよいが、必要というわけではない。

20

中実のアクリレート微小球の水性懸濁液は、米国特許第3,691,140号（Silver）で記載する方法によって製造できる。この工程は少なくとも1つのアルキルアクリレートあるいはアルキルメタアクリレートエステル単量体、臨界ミセル濃度以上の濃度の少なくとも1つの乳化剤、および少なくとも1つの極性単量体の水性懸濁重合が含有まれる。乳化剤は、好ましくはアニオン性の乳化剤であり、例としては、アルキルアリールエーテルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウリルサルフェートなどのアルキルアリールポリエーテルサルフェート、ナトリウムヘキサデシルサルフェート、アンモニウムラウリルエーテルサルフェートのようなアルキルエーテルサルフェート、およびアルキルポリ（エチレンオキシド）サルフェートのようなアルキルポリエーテルサルフェートがあげられる。

30

単量体小滴の重合は水性懸濁重合として当該分野で公知である。このプロセスの間に、小滴は微小球、すなわち、ポリマーの粒小球状粒子になる。中空の微小球を製造する場合、微小球が水性懸濁重合により製造されるが、その大半はエマルジョン媒体を含有する少なくとも1つの内部キャビティを持つ。乾燥するとこの内部キャビティは空隙になる。

40

モノマーの重合を開始するために熱あるいは放射線を使用することができる。

熱を使用する場合、開始剤は通常はエマルジョンに含有されるが、開始剤の例としてあげられるのは通常アクリレートモノマーのラジカル重合に適しているものである。好ましい開始剤は油性のものである。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、過酸化物などの熱的に活性化された開始剤やベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテルおよび2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのような光開始剤があげられる。開始剤は重合性組成物の総重量の約0.01から約10重量パーセントの範囲の量で通常使用される。

本発明のアクリレート微小球を製造するうえで有用なアルキルアクリレートあるいはメタアクリレートモノマーはアルキル基の炭素原子数が好ましくは4から約14である非-tert

50

アルキルアルコール類の単官能性不飽和アクリレートとあるいはメタクリレートエステル類である。このようなアクリレート類は通常親油性、水乳化性であって、制限された水溶解度を持ち、そしてそのホモポリマーは、一般に約 - 20 を下回るガラス転移温度を持っている。このクラスのモノマーとしては例えばイソオクチルアクリレート、4 - メチル - 2 - ベンチルアクリレート、2 - メチルブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、sec - ブチルアクリレート、n - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレートなどが単体であるいは混合物として使用される。

好ましいアクリレートとしてはイソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソデシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、n - ブチルアクリレート、sec - ブチルアクリレートおよびそれらの混合物がある。そのホモポリマーが約 - 20 より高いガラス転移点を持つアクリレート、あるいは、メタクリレート、あるいは他のビニルモノマー、例えば、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、ビニルアセテートなども、その結果得られるポリマーのガラス転移点が約 - 20 未満となるものであれば、一つ以上のアクリレートあるいはメタクリレートモノマーと共に用いてもよい。

このアクリレートは通常モノマー対水の重量比が約1:9から1.5:1.0、好ましくは1.0:3.0から1.0:1.0となるのに十分な量で使用される。

このエマルジョンはまたアクリル酸、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、2 - ビニル - 4、4 - ジメチル - 2 - オキサゾリジノン、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などの極性モノマーおよびメタクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、アクリル酸ナトリウム、トリメチルアミンp - ビニルベンズイミド、4、4、9 - トリメチル - 4 - アゾニア - 7 - オキソ - 8 - オキサ - デセ - 9 - エン - 1 - スルホネート、N、N - ジメチル - N - (ベータ - メタクリロキシ - 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などのイオン性モノマーやそれらの混合物を含有してもよい。

このエマルジョンはまた多官能性架橋剤を含有しても良い。ここで「多官能性」という用語は架橋剤が二つ以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を持つことを指す。有用な多官能性架橋剤にはジオール類（ブタンジオールなど）、トリオール類（グリセリンなど）、およびテトラオール類（ペンタエリトールなど）のアクリル酸あるいはメタクリル酸エステルが含まれる。その他の架橋剤にはポリビニル性架橋剤（置換および未置換のジビニルベンゼンなど）および二官能性ウレタンアクリレート類が含まれる。

多官能性架橋剤の使用はオプションである。使用する場合はしかしこの架橋剤は好ましくは架橋剤の0.3当量パーセント未満の量で使用される。

微小球の特性はこのエマルジョンに感圧接着性付与樹脂および/または可塑剤を添加することによって変えることができる。好ましい感圧接着性付与剤にはHercules社などからFORALおよびPENTALYNなどの商品名で市販されている水添ロジンエステルがある。このような商品名で入手可能な個々の感圧接着性付与剤としては、FORAL65、FORAL85、FORAL105がある。その他の有用な感圧接着性付与剤にはt - ブチルスチレンをベースとしたものがある。有用な可塑剤にはジオクチルフタレート、2 - エチルヘキシルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどがある。

重合の後、室温条件の下で凝集や凝固に対して安定な微小球の水懸濁液が得られる。本発明の微小球は典型的にはエラストマーである。この「エラストマー」という用語は、例えば、「...少なくともその元の長さの2倍に延伸することができ、力を解除すると実質的に元の大きさに急速に強制的に収縮する、無定形あるいは非晶質の材料に対して使用される」と記述されている。[S.L.Rosen、重合体材料の基本的な原則 (Fundamental Principles of Polymeric Materials)、ニューヨーク、ワイリー、314頁]。本発明の微小球はまた溶媒膨潤性であり、すなわち溶媒中で膨張し、微小球の寸法増加を生じる。微小球は

10

20

30

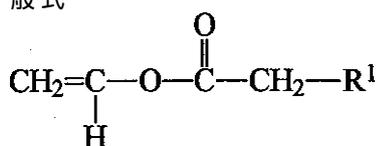
40

50

また通常溶媒分散性であり、すなわち、実質的に溶媒中の個々の粒子からなる分散液を形成することができる。微小球は、小さく、通常少なくとも1 μ m、好ましくは約1から約250 μ mの範囲の直径を持つ。微小球懸濁液は約10から約50重量パーセントの不揮発性固形分を含有してもよい。長期に放置すると、懸濁液は二層に分離し、一層は水相で実質的にポリマーを含有せず、他層は微小球の水性懸濁液である。両方の相に小さなラテックス粒子が含有されていてもよい。所望によりこの微小球の水性懸濁液は重合の後直ちに利用することができる。

あるいは別法として、水性懸濁液はメタノールのような極性有機溶媒、重合プロセスで使われた乳化剤と反対の電荷を持つイオン性乳化剤、あるいは飽和塩溶液などと共に凝固させ、続いて洗浄、乾燥させてもよい。乾燥した微小球は、十分攪拌することにより、容易に酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ヘプタン、2-ブタノン、ベンゼン、シクロヘキサン、およびエステル類のような通常の液体有機化合物に分散する。

前述の考察はアクリレートをベースとした微小球に基づいているが、ビニルエステルをベースとした微小球も同様に本発明の範囲内である。ビニルエステルをベースとした微小球を製造する方法はW0 96/01281に開示されている。有用なビニルエステルモノマーには一般式



を持つ化合物があるが、ここでR¹は炭素原子数が1から12の直鎖あるいは分岐アルキル基からなるグループから選ばれる。このようなビニルエステルモノマーには、これに限定するわけではないが、2-エチルヘキサン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ペラルゴン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、デカン酸ビニル、オクタン酸ビニル、およびその他の直鎖あるいは分岐カルボン酸のビニルエステル類がある。脂環式 - およびフェニルアルキル置換ビニルエステル類もまた使用できる。

本発明のフィルム10は剥離面に重合体微小球25の水性あるいは溶媒分散液を塗布することによって製造してもよい。適当な剥離面の例としては、本質的に接着剤剥離性を持つ、紙、塗布紙およびプラスチックフィルム基材などがあげられ、より一般的にはシリコーン、フルオロポリマー、フルオロシリコーンあるいはその他の剥離コーティングで処理された基材である。好ましい剥離材料はポリシロキサンを含有するシリコーンコーティングである。このような剥離材料は、例えば、Paper, Film & Foil Converter, 62:57 - 59 (1988) および Journal of the Adhesive and Sealant Council, 18:11 - 25 (1989) に記載されている。

この分散液はナイフコーティング、マイヤーバーコーティングあるいは押出ダイを使用するなどの従来の塗布技法によって塗布できる。重合体微小球の分散液は水あるいは溶媒ビヒクルを除去した後に独立フィルムが形成されるような密度で塗布される。好ましくは、微小球は、厚みが少なくとも微小球25の平均直径より大きいフィルムを設けるに十分な密度で塗布される。さらに好ましくはこのフィルムの厚みは微小球25の平均直径の少なくとも三倍である。

乾燥は通常、液体ビヒクルを除去するに十分でありかつ微小球の分解温度より低い温度に微小球をさらすことによって行われる。典型的な乾燥温度は約60 から約100 の範囲であり、露出時間は約1から10分である。微小球間の界面結合はさらに公知の技法を用いて架橋することによって、強化することができる。

本発明のフィルム10はオプションとして、微小球と混合されたPSA添加物を含有してもよい。このようなPSA添加物の例としては、感圧接着性を付与された天然ゴム類、感圧接着性を付与されたブロックコポリマー（例えばスチレン - イソプレン - スチレン、スチレン - ブタジエン - スチレン、およびスチレン - エチレン - ブテン - スチレンブロックコポリマー）感圧接着性を付与されたシリコーンエラストマー類およびポリ（アクリレート）、ポリ（ビニルエステル）およびポリ（アルファオレフィン）などの本質的に感圧接着性

10

20

30

40

50

の材料があげられる。このようなPSA添加物はフィルム全体の重量の20重量パーセント未満、さらに好ましくは9重量パーセント未満のレベルで添加することが好ましい。もっとも好ましいのはPSA添加物を使用しないことである。PSA添加物を使用する場合、PSA添加物が通常緊密にパックされた微小球間に存在することに注意する。

本発明のPSAフィルム10は、ラミネート構造の一層を構成してもよい。例えば、PSAフィルムの少なくとも1つの主面上にはフィルム形成性PSAを追加層として一層以上設けても良い。そのようなラミネート構造用に適したフィルム形成PSAとしては、本質的に感圧接着性を示すもの、あるいは一般に感圧接着性付与樹脂として知られているものを混合することによって、感圧接着性を示すものがあげられる。そのようなPSA組成物の例としては感圧接着性を付与された天然ゴム類、感圧接着性を付与されたブロックコポリマー（例えばスチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-スチレン、およびスチレン-エチレン-ブテン-スチレンブロックコポリマー）感圧接着性を付与されたシリコンエラストマー類およびポリ（アクリレート）、ポリ（ビニルエステル）およびポリ（アルファオレフィン）などの本質的に感圧接着性の材料があげられる。

本発明のフィルム10は通常剥離ライナー上に設けられ、保管の都合上ロール状に巻き上げられる。フィルムを貼付用途に使用する場合、フィルム10の一部を巻き戻して切り取る。フィルム10の一つの主面を第一の基材（例えば、ポスター）に貼り付け、剥離ライナーを除去する。このポスターをついで第二の基材（例えば、壁）に圧力を加えて貼り付けると、新しく露出したフィルム表面が壁と接触し結合が形成される。本発明のPSAフィルムはいろいろなものを貼りつける用途、例えば、表札、看板、ポスター、絵、掲示板などを壁へ貼りつけるのに使われている。

図4は本発明のフィルム10を使って一つに結合された2つの基材50と60の側面図を示す。フィルム10の主面15は基材50と接触しており、フィルム10の主面20は基材60と接触している。先に記載したように、主面15は主面20より高い引き剥がし感圧接着力を持つ。この構成は、基材60が損傷を受けやすい時、あるいは基材50より貴重であり、基材60に損傷を与えずに基材50と60とを引きはがしたいときに、特に有用である。主面20は主面15より引き剥がし感圧接着力が低いので、基材60は損傷を受けることなく剥がされる。もちろん、基材50が高価、あるいは基材60より容易に損傷を受けやすい場合、基材50に損傷を与えることなく接着されている基材の分離を容易にするために、逆の構成を有利に使用することができる。その異なる引きはがし感圧接着力により、本発明のフィルム10は基材に損傷を与えることなく除去することができるという利点を持つ。

本発明のこれらおよびその他の面は下記の実施例によって例証されるが、それら実施例はなんら範囲を制限するものではない。

実施例

I. 略語と商品名

AmA = アンモニウムアクリレート

BDA = ブタンジオールジアクリレート

IOA = イソオクチルアクリレート

AA = アクリル酸

HDDA = 1,6 - ヘキサジオールジアクリレート

STANDAPOL A = Henkel社（ドイツ）から市販されているアンモニウムラウリルサルフェート

LUCIDOL 70 = Atochem North America社から市販されている過酸化ベンゾイル

Siponic - Y - 500 - 70 = Rhone - Poulenc社（ニュージャージー州、クランベリー）から市販されているポリ（オキシエチレン）オレイルエーテル

IRGACURE 651 = チバ - ガイギー社（ニューヨーク州、ホーソーン）から市販されている、 - ジメトキシ - - フェニルアセトフェノン

室温 = 20 - 25

テフロン = ポリテトラフルオロエチレン

II. テスト方法

A. 引き剥がし感圧接着力

引き剥がし感圧接着力は特定の角度と剥離速度でテストパネルから塗布された柔軟なシート材料を除去する際に必要な力である。実施例において、この力は塗布されたシート1デシメートル幅あたりのニュートン(N/dm)で表わす。

行われた手順は：

1.27cmの幅の塗布されたシート細片を少なくとも12.7cmの直線距離でテストパネルの水平面にしっかりと貼り付ける。2キログラムの硬質ゴムローラを用いて、この細片を貼り付ける。剥離角度が180度となるように、塗布された細片の自由端を、ほとんどそれ自身に触れるところまで折り返す。この自由端を接着テストスケールに取り付ける。テストパネルを、一定の速度でプレートスケールから離していくことができる、張力試験機のジョーに固定する。ペーパーテストパネルでは30.5cm/分の定速を使用し、ガラステストパネルでは228.6cm/分の定速を使用する。テープがテストパネル表面から引きはがされる際のスケールの読みをN/dmで記録する。テスト中に観察された数値の平均としてデータを報告する。

10

B. せん断強度

せん断強度は感圧接着性すなわち接着剤の内部強度の目安である。それは標準の平らな表面に定圧で貼り付けられた感圧接着細片をその表面から表面に平行な方向に引っ張る際に要求される力の量に基づいている。それは一定の標準荷重のストレスの下でステンレス鋼テストパネルからある標準面積を持つ接着剤の塗布されたシートを引っ張るのに必要な時間(分)で測定される。

20

このテストは、ステンレス鋼パネルに貼り付けられた塗布シート材料の各細片に対して行われたが、各細片の1.27cm x 1.27cmの部分は、テープの片端を自由端となるようにしてこのパネルとしっかりと密着させた。塗布細片の自由端から500グラムの重りをぶら下げることによって、伸長したテープの自由端に張力をかけ、塗布細片が貼り付けられたパネルとの角度が178度となるように、パネルをラックに置いた。180度より2度少ないのは剥離力を無効にし、せん断力のみを確実に測定し、試験中のテープの保持力をより正確に求めるためである。各塗布フィルムをテストパネルから分離するのにがかった時間をせん断強度として記録した。

C. 抗張力

抗張力は微小球フィルムの凝集力の目安である。それは所定のひずみ(伸長)速度で微小球フィルムを破断点にまで伸長させるのに必要な力に基づいている。使用したテストはASTM-D-412-83(オプション:メソッドB)「張力下でのゴム特性」に次の修正を加えたものである:微小球のフィルムは内周5.08cm、ラジアル幅1mmおよび公称厚み1mmの環状に切り取った。これらの環状体をテストリグ中に置き、ひずみを加えながら回転させた。回転によってサンプルがテスト中に受けるひずみが均等化された。

30

実施例1

中空の微小球を次のように製造した：

メカニカルスターラー、冷却器、真空とアルゴンのための導入、導出ラインを装備した、1リットルの樹脂反応容器中に、450gの脱イオン水、144gのIOA、6gのAAおよび0.71gのLUCIDOL70を装填した。真空を印加して反応容器を脱気し、ついでアルゴンでパージした。攪拌を400rpmにセットし、開始剤が溶解した後、6.0gのSTANDAPOL Aを加えた。反応容器の温度を60 にあげ、これを重合中維持した。22時間後に、懸濁液を室温まで冷却した。反応器を空け、懸濁液をろ過した。光学顕微鏡検査により4から90 μ mの直径の中空の微小球が水中に懸濁していることがわかった。微小球の大部分は微小球の直径の少なくとも30%のキャピティ直径を持つ中心を含有していた。

40

次に微小球のアセトン分散液を下記のように製造した：

水性懸濁液を微小球に富む相と水相の二層に分離させた。この微小球に富む相をデカンテーションし、濃縮水性微小球懸濁液を得た。この濃縮水性微小球懸濁液をアセトンに加えた。アセトン相を除去し、新しくアセトンを加えた。この操作を水の残留分が約1重量パーセントとなるまで続けた。追加のアセトンを加え、固体含有量35重量パーセントのアセ

50

トン分散液を製造した。

次にこの中空微小球のアセトン分散液（固形分35重量％）を剥離ライナーに塗布することによって転写テープを製造した。コーティングを室温で乾燥し独立フィルムを製造した。得られたフィルムの各表面の顕微写真により1つの表面が他より滑らかなことが示された。さらに詳しくは、乾燥中に剥離ライナーと接触していた側のフィルム面は滑らかな表面となり、他方乾燥中に空気と接触していた側はでこぼこしているように見えた。

接着フィルムをポリエチレンバックングにラミネートし、滑らかな表面かでこぼこの表面のいずれかが露出するようにしてPSAサンプルを製造した。サンプルは恒温恒湿室（21 ± 5 0%RH）にて一晚調整し、標準的なコピー紙（滑らかな面と荒い面を持っている）とガラスへの引き剥がし感圧接着力を上に記載した方法を使ってテストした。接着フィルムの平均の厚さは125 μmであった。紙の被着体を用いた、このフィルムの2つの異なる面の引き剥がし感圧接着力の結果を表Iに示す。ガラスの被着体を用いた、このフィルムの2つの異なる面の引き剥がし感圧接着力の結果を表IIに示す。比較的高い引き剥がし感圧接着力にもかかわらず、剥離はすべて滑らかに紙のデラミネーションを引き起こさずに行われた。また、いずれのサンプルからも接着剤の移行は観察されなかった。

表 I: 紙への引き剥がし感圧接着力

テープ面	引き剥がし感圧接着力 紙の荒い面(N/dm)	引き剥がし感圧接着力 紙の滑らかな面 (N/dm)
滑らか	36.3	40.9
でこぼこ	31.5	36.1

表 II: ガラスへの引き剥がし感圧接着力

テープ面	ガラスに対する引き剥がし感圧接着力(N/dm)
滑らか	45.5
でこぼこ	30.6

表からわかるように、滑らかな面の接着力は、被着体にかかわらず、でこぼこの面の接着力より大きい。また、被着体がより滑らかであると、全体的な接着性能も高まり、2面間の相違もより大きくなる。

これらのサンプルのせん断性能を上に記載の方法を使って、ステンレス鋼パネル上でテストした。サンプルのどちらの面（でこぼこ、および滑らか）も破損を生じることなく、10,000分を越えるせん断力を示した。

実施例2

本実施例は溶媒希釈型アクリレートPSAから作られたフィルムにラミネートされたアクリレートポリマー微小球のPSAフィルムを含有する二層ラミネートPSA構造の製造について説明する。

酢酸エチル/ヘプタン中22 - 27重量％の固体含量、1.5 - 1.75dl/gのインヘレント粘度と

5,000 - 10,000cpsの粘度を持つ、溶媒希釈型アクリレートPSAを米国特許RE.24,906 (Ulrich)の方法にしたがって93部のIOA、7部のAAおよび0.2部のVAZ064開始剤(デュボン社から市販されている、NN'-アゾピス(イソブチロニトリル))を使用して製造した。イソプロピルアルコール中33重量%の固体含量を持つ中空微小球分散液を実施例1の方法にしたがって、141gのIOAと9gのAAを使って製造した。微小球の平均直径は41 μ mであった。溶媒希釈型アクリレートPSAを125ミクロンの厚さで剥離ライナーにナイフで塗布し、塗布した剥離ライナーを65 に設定した乾燥オープン中に10分間置いた。塗布した剥離ライナーをついでナイフコートの上に再度置き、中空の微小球分散液を500 μ mの厚みで塗布した。微小球塗布ラミネートを650 に設定した乾燥オープンに20分間入れた。アクリレートポリマー微小球に対する溶媒希釈型アクリレートPSAの最終的な乾燥重量比は1:3であった。このラミネートサンプルを21 で相対湿度50%の恒温室で一晩調整し、剥離ライナーから除去した。このラミネートを準備したポリエステルバックングに、滑らかな(溶媒PSA)あるいはでこぼこの(微小球)面が露出するように貼り付けて、PSAサンプルを製造した。感圧接着面の両面に対して引き剥がし感圧接着力とせん断強度を上に記載したようにテストした。これらのテストの結果を表IIIに示す。

表 III ラミネート構造

実施例	テープ面	厚み (μ m)	ガラスに対する引き剥がし感圧接着力 (N/dm)	紙に対する引き剥がし感圧接着力 (N/dm)	せん断力 (分)
3	でこぼこ	200	21.9	5.0	192
3	滑らか	200	99.4	88.9	584

¹ 紙の両面間には何の相違も見られなかった。

この実施例により本発明のPSAフィルムは、二つの面が大きくことなる接着力を持つようなラミネート構造に使用できることがわかる。

実施例3

実施例2の方法にしたがって2層ラミネートPSA構造を製造した。固体含量45.7重量パーセントのエマルジョンアクリレートPSAを米国特許第4,737,577号 (Brownら)の実施例41にしたがって、95重量部のIOAと5重量部のAAを使って製造した。実施例2の中空微小球分散液を500 μ mの厚さで剥離ライナーにナイフで塗布し、塗布剥離ライナーを65 に設定した乾燥オープン中に20分入れた。一度乾燥させたのち、この微小球塗布剥離ライナーをナイフコート上に再度置き、エマルジョンアクリレートPSAを125 μ mの厚みで塗布した。このラミネートを65 に設定した乾燥オープン中に10分間入れた。アクリレートポリマー微小球に対するエマルジョンアクリレートPSAの最終的な乾燥重量比率は1:3であった。ラミネートサンプルを21 、相対湿度50%の恒温室で一晩調整し、剥離ライナーから取り除いた。このラミネートを、滑らかな(エマルジョンアクリレートPSA)あるいはでこぼこの(微小球)面のいずれかが露出するように、準備したポリエステルバックングに貼り付け、PSAサンプルを製造した。感圧接着面の両面の引き剥がし感圧接着力とせん断強度を上に記載したようにテストした。これらのテストの結果を表IVに示す。

表 IV: ラミネート構造

実施例	テープ面	厚み(μm)	ガラスに対する引き剥がし感圧接着力(N/dm)	紙に対する引き剥がし感圧接着力(N/dm)	せん断力(分)
4	でこぼこ	200	43.8	54.3	1401
4	滑らか	200	81.9	63.3	1505

10

¹ 紙の両面間には何の相違も見られなかった。

本実施例もまた本発明のPSAフィルムがラミネート構造に使用できることを示している。

実施例4

本実施例はアクリレートポリマー微小球とPSA添加物を含有するPSAフィルムの製造について説明する。中空のアクリレートPSA分散液と溶媒PSA（共に実施例2）を乾燥重量比90:10で混合し、500ミクロンの厚さで剥離層上にナイフで塗布した。塗布ライナーを65 に設定した乾燥オープン中に15分間入れた。混合サンプルを21 、相対湿度50%の恒温室で一晩調節し、剥離ライナーから剥離した。このラミネートを、ラミネートの滑らかな（ライナー）あるいはでこぼこの（露出）面が露出するように、準備したポリエステルバックングに貼り付けPSAサンプルを製造した。接着剤の両面の引き剥がし感圧接着力とせん断強度を上に記載のようにテストした。これらのテスト結果を表Vに示す。

20

表V: 微小球/PSA添加剤

実施例	テープ面	厚み(μm)	ガラスに対する引き剥がし感圧接着力(N/dm)	紙に対する引き剥がし感圧接着力(N/dm)	せん断力(分)
5	でこぼこ	100	32.2	11.6	6957
5	滑らか	100	52.5	57.1	6082

30

¹ 紙の両面間には何の相違も見られなかった。

本実施例は微小球とPSA添加剤の混合物が本発明のフィルムの製造に使用できることを示している。

実施例5

10A / AmA微小球を次のように製造した：

メカニカルスターラーを装備した、2リットルの樹脂反応容器中に、900mlの脱イオン水と6gのAAを装填した。混合物を攪拌し、濃水酸化アンモニウムで中和しpHを7.0とした。293.85gの10A1.42gのLUCIDOL70を添加し、フラスコの内容物をアルゴンで二回パーズした。12.0gのSTANDAPOL Aをついで添加し、さらにフラスコの内容物をパーズした。その後フ

40

50

ラスコの内容物を400rpmに設定したメカニカルスターラーで攪拌しながら20時間の間60に加熱した。得られた懸濁液を室温まで冷却しチーズクロスでろ過し、凝塊を除去した。粒子径はMicrotrac Particle Size Analyzerにより35 μ mであると決定された。固形微小球の水性懸濁液（固形分50重量%）を深さ15mm直径100mmのテフロン（商標）の型に注ぎ、数日間空气中で乾燥させた。約7mmの厚さのサンプルを取出し、顕微鏡下で調べた。両面（一方は空気に露出、他方はテフロン型に露出）の顕微写真をノマルスキー示差干渉対比光学系を使って倍率100倍で得た。テフロンに露出した側の顕微写真（図2）は滑らかで均一な微小球の層を示し、シャドウイングはほとんどあるいは全くなかった。逆に、空気にさらされた側の顕微写真（図3）は、高度の表面粗度を表す、突出した微小球のかなり規則的なパターンを示した。

10

実施例6

中実な微小球（下記にS-MSと示す）の水性分散液を次のように製造した：

メカニカルスターラー、冷却器、真空とアルゴンのための導入、導出ラインを装備した、3リットルのMorton化樹脂反応容器中に、1500mlの脱イオン水、5.0gの粘度7000cpsのAA/ジメチルアミノエチルメタクリレート30/70重量パーセントの共重合体を装填した。濃硫酸化アンモニウムをpHが7.0に達するまで加えた。500gのIOAと75gのLUCIDOL70をその後加えて真空を印加し反応容器を脱気し、ついではアルゴンでパージした。Siponic Y-500-70を加え、攪拌を500rpmにセットし、反応混合物を一晩60に加熱した。加熱後、反応容器を室温まで冷却し、空にした。反応容器内容物をチーズクロスでろ過し、微小球の水性懸濁液を得た。微小球の粒子径はMicrotrac Particle Size Analyzerにより、約32-33 μ mであることがわかった。

20

平均直径が40 μ mの中実微小球（下記にH-MSとして示す）の水性分散液を実施例1に記載の方法で製造した。

2枚の微小球薄フィルム（厚み1.3mm）を微小球の水性分散液をテフロンクラッド型に流延し、次に室温で7日間乾燥させ、55-60で24時間加熱することによって製造した。フィルムにタルクを振りかけ打ち抜きによってリングサンプルを製造した。テストの前にリングを21、50%RHで3日間調整した。2つの異なる微小球フィルムの抗張力を上に記載した方法で3の異なる分離速度（12.7cm/分、50.8cm/分および127cm/分）を使って決定した。結果を下記の表VIで報告する。

表 VI: 抗張力

30

サンプル	分離速度	伸長%	抗張力 Max kPa (kpsi)
S-MS	12.7 cm/min	1419	82.7 (0.012)
H-MS	12.7 cm/min	762	765.3 (0.111)
S-MS	50.8 cm/min	1769	151.7 (0.022)
H-MS	50.8 cm/min	903	1400 (0.203)
S-MS	127 cm/min	2091	255.1 (0.037)
H-MS	127 cm/min	837	1041 (0.151)

40

これらの結果は本発明のフィルムが良い伸展性と高い凝集力を持っていることを示す。

比較例C1

バルク重合したアクリレート接着剤を製造し、本発明のサンプルと比較するために抗張力についてテストした。バルク重合したアクリレート接着剤の抗張力は本発明のフィルムの抗張力を大きく超えるものと予測される。

50

90重量パーセントのIOAと10重量パーセントのAAを含有する混合物に、0.04重量パーセントのIrgacure 651光開始剤を溶解し、この混合物を重合が約10%に達するまで、低強度UV光を照射して部分重合したアクリル性PSA組成物を製造した。部分重合した組成物に0.0275グラムのHDDAと0.1125グラムのIrgacure 651を混合した。この混合物をアルゴンのスパーキングによって脱気し、型に流し込んだ。この型をシリコーン処理ポリエステルライナーで覆い、室温で15分間UV光を照射した。得られたサンプルは厚み1.6mmであった。このフィルムに実施例6で記載したようにタルクを振り掛け、リング状に切断し、抗張力をテストした。

表 VII

サンプル	分離速度	伸長%	抗張力 Max kPa (kpsi)
C1	50.8 cm/min	1300	1965 (0.285)
C1	127 cm/min	1220	2357 (0.342)

驚くべきことに、本発明のフィルム（特に中空微小球H-MSを含有したもの）の引張性はバルク重合した接着剤C1の引張性にほぼ等しい。

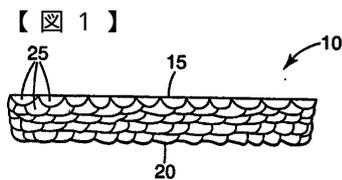


FIG. 1

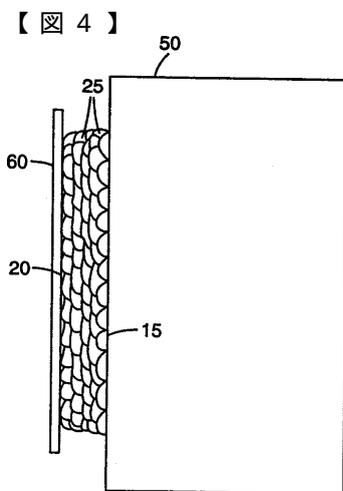


FIG. 4

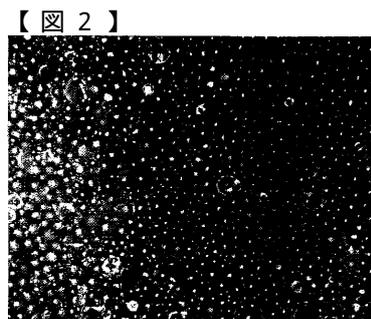


FIG. 2

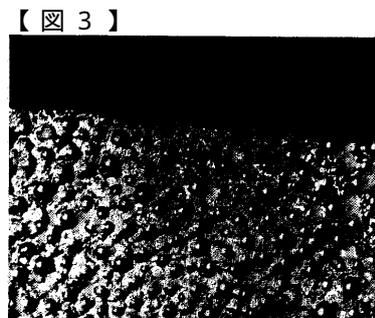


FIG. 3

フロントページの続き

(72)発明者 シルバー, スペンサー・エフ
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 3 4 2 7 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

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特表平 0 6 - 5 0 3 1 0 2 (J P , A)
実開平 0 6 - 0 8 3 7 4 8 (J P , U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 7/02

B32B 7/10

C08J 5/18