

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5608226号  
(P5608226)

(45) 発行日 平成26年10月15日 (2014. 10. 15)

(24) 登録日 平成26年9月5日 (2014. 9. 5)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B 3 2 B 27/00 (2006. 01)</b>	B 3 2 B 27/00 M
<b>C 0 9 J 7/02 (2006. 01)</b>	C 0 9 J 7/02 Z
<b>C 0 9 J 5/06 (2006. 01)</b>	C 0 9 J 5/06
<b>C 0 9 J 201/00 (2006. 01)</b>	C 0 9 J 201/00

請求項の数 9 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-516133 (P2012-516133)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成22年6月9日 (2010. 6. 9)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2012-530006 (P2012-530006A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成24年11月29日 (2012. 11. 29)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/037953		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02010/147822		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成22年12月23日 (2010. 12. 23)		ム センター
審査請求日	平成25年4月26日 (2013. 4. 26)	(74) 代理人	100088155
(31) 優先権主張番号	61/187, 497		弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日	平成21年6月16日 (2009. 6. 16)	(74) 代理人	100128381
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離可能な接着物品

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) 一時的な変形した形状を有し、その第1の表面上に潜在的な突起のパターンを有する形状記憶ポリマーの裏材と、

b) 前記形状記憶ポリマーの裏材のパターン形成された表面上にコーティングされた非晶質の感圧接着剤層と、を含み、

熱に曝されると前記裏材が顕在化した表面突起のパターンを有する永久的な形状に回復し、前記突起が前記接着剤でコーティングされた表面を貫通して延出する、剥離可能な接着物品。

## 【請求項 2】

前記裏材の形状記憶ポリマーが、架橋した熱硬化性ポリマーである、請求項1に記載の剥離可能な接着物品。

## 【請求項 3】

前記架橋した熱硬化性ポリマーがジシクロペンタジエンコポリマーである、請求項2に記載の剥離可能な接着物品。

## 【請求項 4】

前記形状記憶ポリマーが結晶質の熱硬化性ポリマーである、請求項1に記載の剥離可能な接着物品。

## 【請求項 5】

a) 前記裏材の第2の表面上の潜在的な突起のパターンと、

10

20

b) 前記形状記憶ポリマーの裏材の前記第2の表面上にコーティングされた非晶質の感圧接着剤層と、を更に含む、請求項1に記載の剥離可能な接着物品。

【請求項6】

更に内部に埋め込まれた誘導又は抵抗加熱要素を含む、請求項1に記載の剥離可能な接着物品。

【請求項7】

前記裏材の第2の表面上にコーティングされた非晶質の感圧接着剤層を更に含む、請求項1に記載の剥離可能な接着物品。

【請求項8】

請求項1に記載の剥離可能な接着物品を作製する方法であって、

a) 一時的な変形した平面状の形状を有し、その第1の表面上に潜在的な突起を有する形状記憶ポリマーの裏材を用意する工程と、

b) 前記裏材の前記第1の表面に非晶質の感圧接着剤層を用意する工程と、を含む方法。

【請求項9】

請求項1に記載の剥離可能な接着物品を使用する方法であって、

a) 前記接着物品を基材に貼着する工程と、

b) 前記物品が永久的な形状に回復し、前記突起が顕在化して前記基材との接着力を弱めるように剥離可能な接着物品を加熱する工程と、を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2009年6月16日出願の米国仮特許出願第61/187497号の利益を主張するものであり、当該仮出願の開示内容をその全容において本明細書に援用するものである。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、熱を加えることによって基材又は被着体から剥離することが可能な接着物品に関する。

【背景技術】

【0003】

感圧テープは、家庭及び職場の事実上いたるところに存在する。その最も簡単な構成においては、感圧テープは接着剤と裏材とを備え、その全体的な構造は使用温度で粘着性を有し、適度な圧力のみによって各種の基材に接着して結合を形成する。このように、感圧テープは完全な自己完結型の接着システムを構成する。

【0004】

米国感圧テープ協会によると、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。すなわち(1)強力かつ永久的な粘着性、(2)指の圧力以下での接着、(3)被着体上への十分な保持力、及び(4)被着体からきれいに剥離されるような十分な凝集の強さ。PSAとして効果的に機能することが示されている材料としては、粘着性、剥離接着力、及び剪断保持力の望ましいバランスを与える必要な粘弾性を示すように設計及び配合されたポリマーがある。PSAは、室温(例えば、20)で通常の粘着性を示すことで特徴付けられる。

【0005】

これらの必要条件は、A. V. Pocius in Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, 2<sup>nd</sup> Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002に記載されるように粘着性、接着性(剥離強度)及び凝集性(剪断保持力)を個別に測定するように設計された試験によって一般的に評価される。これらの測定

10

20

30

40

50

値は全体として、P S Aを特徴付けるうえでしばしば用いられる性質のバランスを構成する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

場合によっては、接着剤を剥離して基材又は接着剤と接着された被着体を分離することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示は、基材と接着させた後、熱を加えることによって剥離することが可能な接着物品を提供するものである。本明細書で使用するところの「剥離性接着物品」なる用語は、塗布の圧力によって制御される初期の接着力、及び熱を加えた後の接着力レベルの低下を示す接着物品のことを指す。接着力レベルの低下は、接着物品の冷却後にも維持される。

【0008】

接着物品は、一時的な変形した形状を有するとともに少なくともその第1の表面上に所定のパターンの潜在的な突起を有する形状記憶ポリマーの裏材と、前記形状記憶ポリマーの裏材の前記第1の表面上にコーティングされた非晶質の感圧接着剤層と、を含み、前記表面は潜在的突起を有する。他の実施形態では、前記裏材の第2の表面は、一時的な変形した形状を有するとともにその第2の表面上に潜在的な突起を有する形状記憶ポリマーの裏材と、前記形状記憶ポリマーの裏材の前記第2の表面上にコーティングされた非晶質の感圧接着剤層と、を更に含む。更に別の実施形態では、接着物品は、一時的な変形した平面状の形状を有するとともに少なくともその第1の表面上に所定のパターンの潜在的な突起を有する形状記憶ポリマーの裏材と、前記形状記憶ポリマーの裏材の前記第1及び第2の表面上の非晶質の感圧接着剤層と、を含む。

【0009】

本開示は更に、前記剥離可能な接着物品を使用する方法であって、接着物品を基材に貼着する工程と、前記物品が永久的な形状を回復し、前記突起が接着物品の前記第1の表面から延出して前記基材との接着力を弱めるように接着物品を加熱する工程と、を含む方法を更に提供する。使用時には、前記潜在的な突起は物品が元の永久的な形状を回復するにしたがって顕在化する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】物品の作製、基材への接着及びその後の基材からの剥離における物品の使用状態を示した概略図。

【図2】実施例2、3及び6～10の接着物品の断面図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本接着物品は形状記憶ポリマーからなるほぼ平面状の裏材を含む。

【0012】

接着物品はその一部において、形状記憶ポリマーからなる裏材層から構成される。裏材層は、少なくともその一方の表面上に所定のパターンの潜在化した突起を有する。ポリマーは先ず、少なくともその一方の表面上に所定のパターンの突起を有する所望の永久的な形状に成形及び硬化され、次いで一時的なほぼ平面状の形状に変形される。変形された突起は一時的かつ潜在化した形状となっている、すなわち、平らに押し潰された突起が接着剤層でコーティングされると、突起であることが分からなくなっている。

【0013】

形状記憶ポリマーは、永久的な形状に硬化され、異なる一時的な形状に変形された後、熱に曝されると永久的な形状に回復する特有の性質を有することが知られている。接着物品の裏材は形状記憶ポリマーからなるものであることから、裏材はこの性質を利用した構成とすることができる。例えば、裏材は、平面状の表面から所定のパターンの突起が突出

10

20

30

40

50

した永久的な形状又は構成を有するように、成形又は形成することができる。この表面は一時的なほぼ平面状又は潜在化した形状に変形させ、その後に加熱すると、永久的な形状又は顕在化した形状に回復することができる。加熱によって突起が回復することにより、接着物品と基材又は被着体との間の接着剤による結合が弱くなる。

#### 【0014】

形状記憶ポリマーは、エラストマーに分類することができる。分子レベルでは、形状記憶ポリマーは、架橋点 (netpoint) によって連結されたセグメント鎖を含むポリマーネットワーク構造である。架橋点は、ポリマー鎖の絡み合い又は特定のポリマーブロックの分子間相互作用によって形成される。これらの架橋は、物理的架橋点と呼ばれる。共有結合形状による架橋は、化学的架橋点を形成する。エラストマーは、特定の用途に関連する温度範囲で材料を変形した状態で安定化させることができる場合に形状記憶挙動を示す。これは、ネットワーク鎖を一種の分子スイッチとして使用することによって実現される。そのためには、セグメントの可撓性を温度の関数として制限することが可能でなければならない。このプロセスは可逆であるものと考えられる。材料に制御機能を組み込むことが可能であることにより、特定の用途における対象とする温度範囲におけるネットワーク鎖の熱転移温度  $T_{\text{転移}}$  が与えられる。 $T_{\text{転移}}$  よりも高い温度では分子鎖セグメントは可撓性であるが、この熱転移温度よりも低い温度では分子鎖の可撓性は少なくとも部分的に制限される。ゴム弾性、すなわち、粘稠状態からガラス状態への転移の場合では、セグメント全体の可撓性が制限される。

#### 【0015】

理論に束縛されるものではないが、コポリマーネットワークは、エラストマー相又は成分、及び「ガラス状」、すなわち、高ガラス転移温度相又は成分を含んでいるものと考えられる。ガラス相がエラストマー成分を保持又は拘束することにより、基材は変形された形状に変形されるとその形状に留まることができる。変形された形状から元の形状、すなわち、永久的な形状への変化においては、エラストマー成分が元の永久的形状へと「回復」あるいは変化することができるように形状記憶ポリマーのガラス相が可動化する。この理論によれば、このような可動化は適当な外部刺激が作用することによるガラス相の可動化であるものとして理解される。

#### 【0016】

形状記憶ポリマー (SMP) は、所定の融点 ( $T_m$ ) 又はガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有する。融点 ( $T_m$ ) 又はガラス転移温度 ( $T_g$ ) をまとめて転移温度又は  $T_{\text{転移}}$  と呼ぶものとする。 $T_{\text{転移}}$  よりも高い温度では、ポリマーはエラストマーとしての性質を有し、高い歪みを有するように変形させることができる。ポリマーのエラストマー挙動は、化学的又は物理的架橋のいずれかによって (多くの場合、ミクロ相分離の結果) 生じるものである。したがって、SMP はガラス状又は結晶質でありうるものであり、また熱硬化性又は熱可塑性物質のいずれかでありえる。

#### 【0017】

SMP 裏材の永久的形状は、最初の成形又は型成型プロセスにおいて架橋が形成されることで確立される。SMP は元の形状から一時的な形状に変形させることができる。ポリマーをその  $T_{\text{転移}}$  よりも高い温度に加熱して試料を変形させた後、SMP が冷却する間、変形状態を固定することによって、この工程はしばしば行われる。また、場合により、ポリマーをその  $T_{\text{転移}}$  よりも低い温度で変形させ、その一時的な形状を維持してもよい。その後、材料を融点又はガラス転移温度よりも高い温度に加熱することによって元の形状が回復される。

#### 【0018】

温度上昇によって誘導することが可能な元の形状の回復は、熱形状記憶効果と呼ばれる。材料の形状記憶能力を説明する性質は、裏材の元の形状の形状回復性、及び裏材の一時的形状の形状固定性である。SMP の利点は、そのネットワーク構造、及び剛性状態とゴム状態とを分離する転移の鮮明さと密接に関係している。SMP は、数百%に及ぶ高い歪みに対する受容性という利点を有している。

## 【 0 0 1 9 】

多くの形状記憶ポリマーを本接着物品の裏材の作製に使用してもよい。特定の実施形態では、形状記憶ポリマー組成物を、少なくともその一方の表面に所定のパターンの突起を有する永久的な形状に成形し、変形した一時的な形状が維持されるように  $T_{\text{転移}}$  よりも低い温度で一時的な形状に変形することができる。また、形状記憶ポリマー組成物を永久的な形状に成形し、 $T_{\text{転移}}$  よりも高い温度で変形させた後、変形した一時的な形状が維持されるように  $T_{\text{転移}}$  よりも低い温度に冷却してもよい。いずれの変形方法によっても、変形した物品は  $T_{\text{転移}}$  よりも高い温度に加熱されると永久的な形状を弾性的に回復する。

## 【 0 0 2 0 】

一般に S M P は、 $T_{\text{転移}}$  が所望の接着用途に適した温度であり、かつ被着体が曝されることが予測されるあらゆる温度よりも高い温度となるように選択される。ある実施形態では、 $T_{\text{転移}}$  は少なくとも 3 0 、少なくとも 1 0 0 、又は少なくとも 1 2 5 である。一般に形状記憶ポリマーは、8 0 で少なくとも 0 . 5 の弾性率を有する。有用な形状記憶ポリマーは  $T_{\text{転移}}$  付近で少なくとも 1 0 0 % の破断点伸びを有する。

## 【 0 0 2 1 】

有用な S M P は、物理的又は化学的に架橋されてもよい。化学的に架橋された熱硬化性形状記憶ポリマーが好ましい。適当な物理的に架橋された S M P の例としては、これらに限定されるものではないが、永久的な形状を与えるハードセグメントと、スイッチングする一時的な形状を与えるソフトセグメントを有する熱可塑性ポリウレタンエラストマーなどの直鎖ブロックコポリマーが挙げられる。ポリスチレン及びポリ( 1 , 4 - ブタジエン)とポリウレタン、ポリ( テトラヒドロフラン ) 及びポリ( 2 - メチル - 2 - オキサゾリン ) の A B A トリブロックコポリマー、ポリノルボルネン、ポリヒドラルオリゴメリックシルセスキオキサン( P O S S ) 修飾ポリノルボルネン、並びに P E / ナイロン 6 グラフトコポリマーなどのマルチブロック共重合体も S M P として機能しうる。

## 【 0 0 2 2 】

形状記憶ポリマーのハード及びソフト相に利用されてきたポリマーの例としては、ポリウレタン、ポリノルボルネン、ポリエーテル、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステル、トランス - ポリイソプレン、ポリメチルメタクリレート、架橋トランス - ポリオクチレン、架橋ポリエチレン、架橋ポリイソプレン、架橋ポリシクロオクテン、無機 - 有機ハイブリッドポリマー、ポリエチレン及びスチレンブタジエンコポリマーとのコポリマーブレンド、ウレタンブタジエンコポリマー、P M M A、ポリカプロラクトン又はオリゴカプロラクトンコポリマー、P L L A 又は P L / D L A コポリマー、P L L A P G A コポリマー、並びに、アゾ色素、双性イオン性物質、及び本明細書にその全容を援用するところの「Shape Memory Materials」( O t s u k a and Wayman, Cambridge University Press 1 9 9 8 ) に述べられるもののような他の調光物質などの光架橋性ポリマーが挙げられる。好適な化学架橋形状記憶ポリマーの例としては、これらに限定されるものではないが、H D P E、L D P E、P E のコポリマー、及びポリ酢酸ビニルが挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

好適な形状記憶ポリマーとしては、これらに限定されるものではないが、国際特許出願公開第 W O 0 3 / 0 8 4 4 8 9 号、米国特許第 5 , 5 0 6 , 3 0 0 号(ワード(Ward)ら)、同第 5 , 1 4 5 , 9 3 5 号(ハヤシ(Hayashi))、同第 5 , 6 6 5 , 8 2 2 号(ビトラー(Bitler)ら)に述べられるものが挙げられる。他の S M P は、それらの開示内容を本明細書に援用するところの米国特許第 5 , 1 5 5 , 1 9 9 号(ハヤシ(Hayashi))、同第 7 , 1 7 3 0 9 6 号(マザー(Mather)ら)、米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 1 4 2 5 6 2 号(マザー(Mather))、米国特許第 4 , 4 3 6 , 8 5 8 号(クロシエビツ(Klosiewicz))、同第 4 , 8 0 8 , 6 3 8 号(スタインクラウス(Steinkraus))、同第 5 , 5 5 8 , 9 3 7 号(ウッズ(Woods))、同第 3 , 6 6 1 , 7 4 4 号(ケール(Kehr))、同第 5 , 1 8 2 , 3 6 0 号(ジャコビン(Jacobine))、日本国特許第 0 7 1

10

20

30

40

50

26125号、同第2959775号、同第2255830号、同第2959775号、欧州特許第4986602号、米国特許出願公開第2005/244353号(レンドライン(Lendlein)ら)及び同第2007/009465号(レンドライン(Lendlein)ら)、米国特許第6,160,084号(ランジャー(Langer))、同第6,388,043号(ランジャー(Langer))に述べられている。

【0024】

以下の文献も参照してもよい。すなわち、Gorden、「Applications of Shape Memory Polyurethanes」、Proceedings of the First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, SMST International Committee, pp. 115~19 (1994)、Kimら、「Polyurethanes having shape memory effect」、Polymer 37(26):5781~93 (1996)、Liら、「Crystallinity and morphology of segmented polyurethanes with different soft-segment length」、J Applied Polymer 62:631~38 (1996)、Takahashiら、「Structure and properties of shape-memory polyurethane block polymers」、J. Applied Polymer Science 60:1061~69 (1996)、Tobushi Hら、「Thermomechanical properties of shape memory polymers of polyurethane series and their applications」、J Physique IV (Colloque C1) 6:377~84 (1996)、M. Bellら、「Actively Moving Polymers」、Soft Matter, 2007, 3, 58~67 (2007)、H. G. Jeonら、「Shape Memory and nanostructure in poly(norbornyl-POSS) copolymers」、Polym. Int., 49:453~457 (2000)、及びA. Lendleinら、「Shape Memory Polymers」、Andrew. Chem. Int. Ed., 41:2034~2057 (2002)。

【0025】

アクリル性SMPについて米国特許出願公開第2006/041089号(マザー(Mather)ら)、C. M. Yakachiら、Advanced Functional Materials, 18(2008), 2428~2435、及びD. L. Safranskiら、Polymer 49(2008)4446~4455に述べられている。

【0026】

市販の熱可塑性SMPとしてはこれらに限定されるものではないが、PMMA及びJTBuシリーズ(ポリマーエキスパート社(PolymerExpert))などのポリアクリレート、脂環式ポリエーテルウレタンTecoflex(TFX)(ノベオン社(Noveon))、MMタイプ、MPタイプ、MSタイプ及びMB(マイクロビーズ粉末)タイプシリーズを含むポリエーテルポリオールポリウレタンフォーム(Diaryシリーズ)(ダイアプレックス社(Diaplex Co.Ltd.))、ポリマー・テクニカル・グループ社(PolymerTechnical Group)より販売されるCalo-MER、コンポジット・テクノロジー・デベロプメント社(CompositeTechnology Development, Inc.)より販売される弾性記憶複合材(EMC)、又はコーナーストーン・リサーチ・グループ(CRG)より販売されるVeriflexが挙げられる。

【0027】

SMP裏材は、熱可塑性又は熱硬化性ポリマーに用いられる任意の適当な方法によって形状記憶ポリマー組成物から作製することができる。成形物品は、適当な成形型に流し込んで硬化させるか、あるいはポリマー組成物を成形型に注入して硬化させる反応射出成形

( R I M ) などによって射出成形することができる。また、熱可塑性ポリマーの場合では物品を押出成形することもできる。形状記憶ポリマーを成形又は型成型することによって、ほぼ平面状の、両主面の一方に所定のパターンの突起を有する永久的な形状が付与される。

#### 【 0 0 2 8 】

突起の形状及び／又は構成は異なりうる。例えば、突起は１以上の隆起部、柱状部、角錐部、半球部、円錐部、突起部又は他の任意の形成部を含むことができる。異なる突起の形状も変化できる。例えば、突起のある種の実施形態は、丸味を帯びた形状（例えば、円形、半円形、球形、半球形、楕円形、錠剤形、部分錠剤形など）を有するか、あるいは丸味を帯びた多角形状を有するか、あるいは多角形状部分（例えば三角形、四角形、キューブコーナーを含む立方体、四面体、長方形、平行六面体、五角形、六角形など）、不規則形状、規則的形状、尖った形状、先端を切り詰めた形状、これらの組み合わせ、又は他の任意の適当な形状を含むことができる。これらのうちの少なくとも一部の実施形態及び他の実施形態では、突起は１以上の溝部、谷部、くぼみ部、隆起部、及びこれらに類する形状、又は他の任意の形状を含むか、あるいはこうした形状を形成しうる。

#### 【 0 0 2 9 】

突起の寸法が異なってもよい。一般に、裏材の平面に対して垂直な方向の突起の寸法（本明細書で深さとする）は、裏材上にコーティングされる接着剤層の厚さよりも大きい。特定の実施形態では、突起の深さは裏材の平面に対して垂直な方向に 0 . 0 1 インチ ~ 0 . 0 5 インチ（ 0 . 2 5 ~ 1 . 2 7 mm ）である。ある種の実施形態では、突起の幅及び長さ又は直径は、裏材の平面内で 0 . 0 4 インチ ~ 0 . 0 7 インチ（ 1 . 0 1 ~ 1 . 7 8 mm ）である。突起はその端部において丸味を帯びた端部又は尖った端部ではなく、平面状の断面を与えることが好ましい。平面状の端部によって突起の変形時に歪みがより均一に分布することにより、変形時の裏材の破断が防止されるものと考えられる。

#### 【 0 0 3 0 】

突起は中空ではなく、中実であることが望ましい。一方の表面に突起を有し、反対側の表面に対応する凹部を有するエンボス加工された表面形成部は熱活性化による回復時に剥離しないことが示されている。反対側の表面上に対応する凹部を有する形成部の場合では、裏材の変形時に突起は主として反対側の表面の空間内に押し込まれ、この変形によって高レベルの弾性エネルギーは蓄えられない。したがって、突起は他方の主面上の凹部と対応していないことが好ましい。第２の主面上に対応する凹部が存在しない場合には、裏材の変形には突起の圧縮及びこれにともなう大きな弾性力を必要とする。このような大きな弾性力によって、基材から感圧接着剤（ P S A ）が剥離するうえで有用な大きな回復力が生ずる。

#### 【 0 0 3 1 】

それ以外はほぼ平面状の裏材の少なくとも一方の主面は所定のパターンの突起を有している。特定の実施形態では、両主面が所定のパターンの突起を含むことができる。好ましい実施形態では、一方の主面の突起は、他方の主面上に対応する凹部を有していない点は理解されるであろう。

#### 【 0 0 3 2 】

突起は、裏材の少なくとも一部分に構造を付与するための手段であり、当該プロセスにおいて連続して再使用することが可能な成型型を使用して裏材の表面上に形成することができる。成型型は、平面的型押プレス、可撓性又は非可撓性のベルト、ローラーなどの形態とすることができる。更に成型型は、表面の突起をエンボス加工、コーティング、キャストリング、又はプラテンプレスによって形成する型と一般的に考えられ、完成した裏材の一部とはならない。その代わり、物品が成型型の構造化表面と接触した位置に対応する裏材の表面が突起を形成する。

#### 【 0 0 3 3 】

このようにして構成される裏材層は、一方又は両方の主面上に所定のパターンの突起を有するシート又はフィルムであり、各突起間の領域ではほぼ平面状であってもよい。次い

10

20

30

40

50

で、裏材層を第2の一時的な形態に変形させることにより、一方又は両方の平面をほぼ平面状にする（すなわち、突起を平らに押し潰す）。突起が変形又は押し潰されると、裏材層は所定のパターンの潜在的な突起を有しているものと述べることができる。これらの潜在的な突起は熱を加えることによって解放され、これにより形状記憶ポリマーの裏材は元の永久的な形状を回復することができる。所定のパターンの潜在的な突起は、後に接着剤層でコーティングされると突起であることが分からなくなる。

#### 【0034】

一方又は両方の主面に所定のパターンの突起を有する第1の永久的な形状を有する最初に形成された裏材は、2つの方法のいずれかによってほぼ平面状の裏材層に変形させてもよい。第1の方法では、パターン形成された裏材をT<sub>転移</sub>よりも高い温度に加熱し、変形させて一時的な形状を付与した後、T<sub>転移</sub>よりも低い温度に冷却して一時的な形状で固定する。第2の方法では、機械的な力を作用させることによって、パターン形成された裏材をT<sub>転移</sub>よりも低い温度において変形させ、その際、強制的な変形（すなわち、冷間引抜き）によって物品は第2の一時的なほぼ平面状の形状となる。大きな応力を作用させてT<sub>転移</sub>よりも低い温度で強制的な機械的変形を生じさせると、ポリマー内に歪みが維持され、ポリマーの弾性によって歪みが部分的に解放された後でも一時的な形状変化が維持される。

#### 【0035】

次に、パターン形成された裏材を第1及び/又は第2の主面に垂直な少なくとも1つの寸法において変形させてもよい。ある種の実施形態では、パターン形成された裏材を物品の各主面と平行な第2及び/又は第3の寸法において変形させてもよい。パターン形成された裏材の全体又は一部を機械的な変形によって変形させてもよい。パターン形成された裏材は、エンボス加工、圧縮、捻り、剪断、折り曲げ、冷間成形、型押し、延伸、均一若しくは不均一延伸、又はそれらの組み合わせを含む任意の所望の方法によって変形させてもよい。

#### 【0036】

好ましい一実施形態では、パターン形成された裏材をカレンダー加工することによって物品をほぼ平面状の形態に変形させる。カレンダー加工は、最初にフィルムをT<sub>転移</sub>又はそれよりも高い温度とし、ローラーをT<sub>転移</sub>又はよりも低い温度として行うことが好ましい。

#### 【0037】

裏材の最終的な厚さは、キャスト厚さ、並びにカレンダー加工の厚さ及び平面状の寸法における配向度（存在する場合）によって部分的に決まる。多くの用途では、接着剤によりコーティングする前の変形されたパターン形成された裏材の最終的な厚さは、0.001インチ～0.06インチ（0.025～1.52mm）、好ましくは0.002インチ～0.02インチ（0.051～0.51mm）である。

#### 【0038】

一実施形態では、裏材は、硬化性の液体ポリマー前駆物質を用意する工程と、第1の表面構造を有する第1の成型型アセンブリに対して前記前駆物質をキャストする工程と、前記前駆物質を硬化させることによって、形状記憶ポリマーを含む基材として少なくとも前記第1の表面からの突起を有する永久的な形状を有する1以上のパターン形成された表面を有する形状記憶ポリマーの裏材を形成する工程と、前記第1の成型型アセンブリから前記基材を取り出す工程と、前記裏材の前記パターンを有する表面を、ほぼ平面状の表面を有する第2の成型型アセンブリによって変形させることによって前記基材上に変形した表面を形成し、該変形が前記突起を平らに押し潰す、すなわち潜在化させるものである工程と、を含む方法によって作製することができる。

#### 【0039】

裏材に添加することができる他の有用な添加剤としては、これらに限定されるものではないが、充填剤、顔料、可塑剤、発泡剤、酸化防止材、安定剤、難燃剤、及び粘度調製剤が挙げられる。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 4 0 】

裏材をほぼ平面状の形状に変形させた時点で、所定のパターンの潜在的な突起を有する表面上に感圧接着剤をコーティングすることができる。場合により、パターン形成された、又はされていない裏材の第2の表面上に感圧接着剤をコーティングしてもよい。接着剤は任意の非晶質の感圧接着剤であってもよい。結晶性を有さない非晶質の接着剤は、高い剥離及び剪断強度、高い粘着性、並びに早期に剥離することのない広い使用温度範囲を有することが分かっている。更に、非晶質接着剤は一般的に安価であり、結晶質の成分を有する接着剤よりも加工が容易である。

## 【 0 0 4 1 】

接着剤は、感圧接着性を有する少なくとも1種類の架橋ポリマー材料を含む。本明細書で用いるところの「エラストマー」材料とは、例えば、元の長さの少なくとも2倍にまで伸ばすことができ、力を解放するとほぼ元の寸法（一般的には、その少なくとも約75%、好ましくは少なくとも約90%）に速やか、かつ強制的に収縮する非晶質又は非結晶性材料として述べることができる。「架橋」なる用語は、少なくとも2本のポリマー鎖間の化学結合によって形成される3次元的なポリマーネットワーク構造のことを指す。この用語には、例えば、イオン結合又は強化作用のある物理的相互作用による擬似的な架橋も含まれる。したがって、架橋は共有結合、イオン結合、物理的相互作用などの広範な相互作用によって生じうるものである。発泡接着剤を使用してもよい。

## 【 0 0 4 2 】

したがって、接着剤成分において使用するのに適したエラストマー材料は、本質的に、あるいは一般的に知られる粘着付与樹脂と配合することによって架橋し、感圧接着性を示しうるものである。一般的に、こうした架橋性感圧接着剤組成物には、粘着付与された天然ゴム、粘着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、及びスチレン-エチレン-ブテン-スチレンブロックコポリマーなど）、粘着付与されたシリコンエラストマー、並びに、ポリ（アクリレート）、ポリ（ビニルエステル）、及びポリ（ - オレフィン）などの本質的に粘着性を有する物質が含まれる。

## 【 0 0 4 3 】

ポリ（アクリレート）は好ましい感圧接着剤である。これらのポリ（アクリレート）は、アルキルアクリレート及びメタクリレートモノマーから誘導されるが、これらは具体的には第三級以外のアルキルアルコールの単官能性の不飽和アクリレート及びメタクリレートエステルであり、そのアルキル基が約4～11個の炭素原子を有するようなものである。このようなアクリレートモノマーは、ホモポリマー化されると一般に約-10よりも低いガラス転移温度を有する。このようなモノマーの例としては、これらに限定されるものではないが、イソオクチルアクリレート、4-メチル-2-ペ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、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。好ましいポリ（アクリレート）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、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものを含むアクリレートモノマーから調製することができる。

## 【 0 0 4 4 】

有用なアクリル系接着剤は、いずれも本明細書に援用するところの米国特許第4,181,752号（マーテンス（Martens）ら）、同第4,303,485号（レベンス（Levens））、同第4,619,979号（コトナー（Kotnour）ら）、同第4,737,559号（ケレン（Kellen）ら）、同第5,637,646号（エリス（Ellis））、同第5,804,610号（ハマー（Hamer）ら）、同第5,641,567号（ブラウン（Brown））及び米国再発行特許第24,906号（ウルリッチ（Ulrich））に述べられている

10

20

30

40

50

。特に有用な接着剤は、80～99重量%のヘキシル又はイソオクチルアクリレートなどの $C_6 \sim C_{10}$ アルキルアクリレートと1～20重量%のアクリル酸との架橋コポリマーを含むものである。

#### 【0045】

得られるポリマーのガラス転移温度が約-10よりも低く、ポリマーが融点を有さなければ、ホモポリマーとして約-10を超えるガラス転移温度を有するアクリレート若しくはメタクリレート又は他のビニルモノマーを、前記アクリレート又はメタクリレートモノマーの1以上と組み合わせて任意に用いてもよい。ホモポリマーとして約-10を超えるガラス転移温度を有するビニルモノマーの例としては、これらに限定されるものではないが、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、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが挙げられる。これらのモノマーは異なる組み合わせで使用することができる。

10

#### 【0046】

同様に、やはり得られるポリマーのガラス転移温度が約-10よりも低ければ、フリーラジカル共重合性の非晶質極性モノマーを用いることもできる。有用な極性モノマーの例としては、これらに限定されるものではないが、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、並びに、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-デカ-9-エン-1-スルホネート、N,N-ジメチル-N-(メタクリルオキシ-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イミド、1,1-ジメチル-1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミンメタクリルイミド、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などのイオン性モノマーが挙げられる。これらのモノマーは、接着剤コポリマーが結晶質とならないような異なる組み合わせ及び量で使用することができる。好ましい極性モノマーは、モノオレフィン性モノカルボン酸、モノオレフィン性ジカルボン酸、アクリルアミド、N-置換アクリルアミド、これらの塩、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものである。特に好ましい極性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルピロリドン、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものである。

20

30

#### 【0047】

本接着剤において使用するのに適したビニルエステルモノマーとしては、これらに限定されるものではないが、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、及び、ホモポリマーとして約-10よりも低いガラス転移温度を有する、約1～14個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖カルボン酸の他の単官能性の不飽和ビニルエステルからなる群から選択されるものが挙げられる。好ましいビニルエステルモノマーは、ラウリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものである。

#### 【0048】

40

接着剤成分を架橋するために利用可能な様々な方法が存在する。モノマー混合物と共重合することが可能な共重合性の多官能性架橋剤を使用することにより、モノマー重合において架橋を付与することができる。接着剤(コ)ポリマーは、既に形成されたポリマー鎖上に存在する部分と反応性を有する金属イオン及び過酸化物などの他の多官能性架橋剤を使用するか、あるいは電子ビームなどの電離放射線の使用により、重合後に架橋させることもできる。いずれの架橋手段が用いられたとしても、架橋は変形した裏材上へのコーティングの後で行うことができる。

#### 【0049】

特に好ましいアクリレート(コ)ポリマー及びビニルエステル(コ)ポリマーに対して、多官能性架橋剤が使用されることが好ましい。本明細書で用いるところの「多官能性」

50

なる用語は、2以上のフリーラジカル重合性のエチレン性不飽和基を有する架橋剤のことを指す。好適な多官能性架橋剤としては、これらに限定されるものではないが、例えば、ポリ(エチレンオキシド)ジアクリレート又はポリ(エチレン)オキシドジメタクリレートなどのポリマー性多官能性(メタ)アクリレート；置換及び非置換のジビニルベンゼンなどのポリビニル架橋剤；並びに二官能性ウレタンアクリレートが挙げられる。これらの多官能性架橋剤は様々な組み合わせで使うことができる。好ましい多官能性架橋剤は、ブタンジオール及びヘキサジオールなどのジオールのアクリル酸又はメタクリル酸エステル、グリセロールなどのトリオール、ペンタエリスリトールなどのテトロール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものである。

#### 【0050】

こうした多官能性架橋剤を使う場合、1以上のものを全重合性組成物の最大で約0.3当量%、好ましくは最大で約0.2当量%、より好ましくは最大で約0.15当量%、最も好ましくは最大で約0.1当量%の量で使用する。一般的に一次形状を支持するうえで十分な架橋密度を与えるためには約0.02当量%以上の多官能性架橋剤が存在する必要がある。特定の化合物の「当量%」とは、その化合物の当量数を全組成物中の全当量数で割ったものに100を掛けたものであり、ただし、当量とはグラム数を当量で割ったものである。当量とは、分子量をモノマー中の重合性基の数で割ったものである(重合性基が1個のみのモノマーでは当量は分子量である)。

#### 【0051】

重合及び/又は架橋速度を高めるために反応開始剤を使うこともできる。好適なフリーラジカル開始剤としては、アゾ化合物、ヒドロ過酸化物、過酸化物などの熱活性化開始剤、及び光開始剤が挙げられる。光開始剤は、有機化合物、有機金属化合物、又は無機化合物であってもよいが、最も一般的には有機化合物の性質を有するものである。一般的に用いられる有機光開始剤の例としては、ベンゾイン及びその誘導体、ベンジルケタール、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン及びベンゾフェノン誘導体が挙げられる。開始剤は一般的に全重合性混合物の約0.01重量%~最大で約10重量%、好ましくは最大で約5重量%の範囲の量で使われる。

#### 【0052】

感圧接着剤は特定の裏材に適するように改変した従来のコーティング法によって形状記憶ポリマー裏材にコーティングする。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などの方法によって変形した裏材に塗布することができる。これらの各種のコーティング法によれば、接着剤を変化する厚さで裏材上に配置することが可能であり、これにより組成物をより広い範囲で使うことが可能となる。コーティングの厚さは変化する。一般的に、コーティングは、平らに押し潰された突起及び裏材の各突起間の平面状領域をコーティングするうえで充分であるが、回復した突起が熱に曝された際に接着剤層を貫通して延出するように十分に薄いものとする。一実施形態では、架橋性接着剤を変形した裏材上にコーティングしてから架橋させる。別の実施形態では、架橋性接着剤を変形した裏材にラミネーションによって転写する。

#### 【0053】

必要に応じて、裏材層を表面処理することによって接着剤層の接着性を高めることができる。接着性を高めるうえで有用な手段の1つに、表面の表面エネルギーを増大させることによって表面の状態を変化させる特殊な処理の使用がある。表面エネルギーを増大させるための表面処理としては、酸化による前処理、又はインク受容性混合物の使用がある。酸化による前処理としては、火炎の使用、紫外線照射、コロナ放電、プラズマ、化学酸化剤などが挙げられる。また、接着剤のポリマープライマーを使用して、接着剤層との結合性を高めることもできる。

#### 【0054】

図1は、剥離可能な接着物品の作製及び使用を示した概略図である。裏材10には所定のパターンの突起12が設けられており、裏材10は各突起間のほぼ平面状の領域11を

10

20

30

40

50

有している。裏材 10 は平らに押し潰された突起 21 を有するほぼ平面状の裏材 20 となるように変形させられる。変形した裏材 20 上に感圧接着剤層 31 が設けられることによって剥離可能な接着物品 30 を与える。図に示されるように、突起は潜在化しており、接着剤によってコーティングされると、識別できる。物品 30 は、接着剤層 31 及び変形した裏材層 20 を有する物品 40 として示される基材 32 に接着されてもよい。熱を加えると、物品 50 は基材 32 から剥離する。突起 52 は、この状態では接着剤層 31 を貫通して延出している。図に見られるように、変形した基材は元の永久的な形状を回復しており、回復した裏材 51 上の突起 52 によって接着剤による結合が弱められている。物品 60 では、基材 32 は回復した接着物品から分離している。物品が元の永久的な形状を回復した時点で、残留接着剤が突起の上部及び突起の側面に沿って残留しうる。

10

#### 【0055】

図 2 は、代替的な実施形態を示したものであり、物品 70 によって示されるように、剥離可能な接着物品が 2 個の基材と接着されている。物品 70 では、一方の主面のみに突起を有する変形された裏材層 75 が設けられている。突起は平らに押し潰されており、平らに押し潰された突起を有する表面は接着剤層 73 によってコーティングされている。突起を有さない面は接着剤層 74 によってコーティングされている。これらの接着剤層は互いに同じであっても異なってもよい。接着物品は、互いに同じであっても異なってもよい基材 71 及び 72 に接着されている。

#### 【0056】

熱を加えると、形状記憶裏材 82 が元の永久的な形状を回復し、その状態では突起 81 が接着剤層 73 を貫通して延出する。この状態で顕在化した突起の上部及び側面は残留接着剤を有しうる。これにより基材 71 は剥離している。裏材 82 の第 2 の主面には突起が設けられていないため、基材 72 は剥離していない。

20

#### 【0057】

図 2 に関して、両方の主面に所定のパターンの突起を設けて接着剤でコーティングし、両方の基材を剥離させる別の実施形態も考えられる。更に、図には示されていないが、2 個の裏材層の間に発泡材層が接着された構成を有する、更なる発泡材層を有する剥離可能な物品も考えられる。

#### 【0058】

突起の回復及びフィルムの剥離のための温度は、概ね室温～約 170、好ましくは約 50 ～約 120 で変化しうる。熱を供給する方法としては、オープン、ヒートガン、蒸気、マイクロ波照射、抵抗加熱、又は誘導加熱が挙げられる。抵抗線をテープに埋め込んで抵抗加熱を行うことができる。充填剤又はフィルムなどの導電性サセプターをテープに組み込んで誘導加熱を行うことができる。例えば、アルミニウム箔の層をフィルムに組み込んで誘電加熱に使用することができる。

30

#### 【0059】

有用な基材はどのような性質及び組成のものであってもよく、無機又は有機のものであってもよい。有用な基材の代表的な例としては、セラミック、ガラスなどのシリカ質基材、金属、天然及び人工石材、織布及び不織布物品、熱可塑性及び熱硬化性樹脂を含むポリマー材料（例えばポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレンアクリロニトリルコポリマーなどのスチレンコポリマー、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートなど）、シリコン、塗料（アクリル樹脂系のものなど）、粉末コーティング（ポリウレタン又は混合粉末コーティングなど）、及び木材、並びに上記の材料の複合材料が挙げられる。

40

#### 【0060】

次いで、熱を加えることによって接着物品を剥離してもよい。元の、すなわち永久的な形状は、このファスナーを T 転移 よりも高い温度に加熱することによって回復され、これにより応力及び歪みが解放されて材料が所定のパターンの顕在化した突起を有する元の永久的な形状に復帰する。接着物品の表面の突起が回復して基材に力を作用させることによって接着剤による結合力が低減される。裏材が、潜在化した突起がパターン形成された 2

50

つの表面を有し、その上にコーティングされた2つの接着剤層を有するような実施形態では、接着物品を2つの基材に接着し、後でこれらの基材から剥離することができる。裏材が、潜在化した突起がパターン形成された表面を1つと、パターン形成されていない表面を1つ有するような実施形態では、物品を2つの基材に接着することができる。この後、パターンを有する表面に接着された第1の基材から物品を剥離する一方で、パターン形成されていない表面に接着された第2の基材には接着したままとすることができる。

#### 【0061】

形状記憶ポリマー裏材の元の、すなわち永久的な形状は、様々なエネルギー源を用いて回復することができる。接着物品は、ホットエアガン、ホットプレート、蒸気、従来型のオープン、赤外線ヒーター、高周波 ( $R_f$ ) 源、又はマイクロ波源などの熱源を用いて回復させることができる。また、物品 (及び付随する被着体) を、物品及び付随する被着体を溶解又は膨潤させない適当な不活性な液体 (例えば、水又はフッ素系の液体) の入った加熱浴中にその冷たい又は暖かい状態で浸漬してもよい。

10

#### 【0062】

一実施形態では、接着物品は、接着物品に封入された抵抗加熱要素等の加熱要素を更に有してもよい。抵抗加熱要素はワイアの形態でもよい。剥離が望ましい場合には、抵抗加熱要素を電流源に接続してポリマーの大部分に熱を加えればよく、これにより温度が  $T_{\text{転移}}$  よりも高い温度に上昇することによって変形した物品が元の永久的な形状となることで剥離が生じる。

#### 【0063】

20

他の実施形態では、加熱工程は、変形したポリマー裏材を赤外線放射などの照射によって昇温させる間接的な加熱工程であってもよい。形状記憶ポリマーの応答性は熱容量及び熱伝導率によって制限されるため、伝導性セラミックス、カーボンブラック及びカーボンナノチューブなどの伝導性充填剤を添加することにより熱伝導性を向上させることができる。そのような伝導性充填剤は、熱伝導性及び/又は導電性であってもよい。導電性充填剤の場合、ポリマーを通電によって加熱することができる。特定の実施形態では、形状記憶ポリマーを伝導性充填剤と配合し、ポリマーを交番磁界中に置いて伝導性充填剤内に電流を誘導することによってポリマーを誘導的に加熱してもよい。ポリマー裏材を誘導的に加熱する有用な方法の1つが、本明細書に援用するところの米国特許第6,849,837号 (レイス (Reiss) ら) に述べられている。

30

#### 【実施例】

#### 【0064】

##### 調製例1: W触媒溶液の調製

オープン乾燥した500 mLのフラスコに窒素下で  $WCl_6$  (2.00 g, 0.005 mol, シグマ・アルドリッチ社 (Sigma-Aldrich)、ミズーリ州セントルイス) 及び約100 mLのトルエン (無水物、シグマ・アルドリッチ社) を加えた。この混合物を窒素でパージしながら1時間攪拌した。ノニルフェノール (1.1 g, 0.005 mol, シグマ・アルドリッチ社) をシリンジで加え、溶液を窒素パージ下で4時間攪拌した。次いでシリンジを用いて2,4-ペンタンジオン (0.77 g, 0.008 mol, アクロス・オーガニクス社 (Acros Organics)) を加え、溶液を窒素パージ下で17時間攪拌した。無水ジシクロペンタジエン (250 mL, 1.84 mol, 4%エチリデンノルボルネン含有。ティー・シー・アイ・アメリカ社 (TCI America)) を加えた。フラスコを60°Cに加熱し、真空をかけてトルエン (及び一定量のジシクロペンタジエンを含む他の揮発性物質) を除去した。更に106 mLのジシクロペンタジエンを加えて溶液の全重量を247 gとした後、更なる量の2,4-ペンタンジオン (0.77 g, 0.008 mol) を加えた。

40

#### 【0065】

##### 調製例2: 反応性樹脂配合物 - 20% Santicizer 261a 混合物A

オープン乾燥し、窒素パージしたフラスコにシリンジによってジシクロペンタジエン (

50

14.9 mL)を加えた後、トリクロロ酢酸エチル(0.15 mL)及び5 mLの調製例1で得た触媒溶液を加えた。

【0066】

混合物B

オーブン乾燥し、窒素パージしたフラスコにIrganox 1010(0.37 g, チバ・スペシャルティ・ケミカル社(Ciba Specialty Chemical Corp))を入れた後、ジシクロペンタジエン(9.8 mL)及びSantizicer 261a(8 mL)を加え、次いで1.9 mLの塩化ジエチルアルミニウム(シグマ・アルドリッチ社(Sigma-Aldrich))の10体積%ジシクロペンタジエン溶液を加えた。

【0067】

調製例3:反応性樹脂配合物-10% Santizicer 261a

混合物A

オーブン乾燥し、窒素パージした三角フラスコにシリンジによってジシクロペンタジエン(66.9 mL)、トリクロロ酢酸エチル(0.62 mL)及び22.5 mLの調製例1で得た触媒溶液を加えた。

【0068】

混合物B

オーブン乾燥し、窒素パージしたフラスコにIrganox 1010(1.71 g)を入れた後、ジシクロペンタジエン(61.9 mL)及びSantizicer 261a(18 mL)を加え、次いで、8.4 mLの塩化ジエチルアルミニウムの10体積%ジシクロペンタジエン溶液を加えた。

【0069】

(実施例1):

成形型の作製

直径0.04インチ(0.1 mm)及び公称長さ5インチ(127 mm)の40本の銅線を1インチ×6インチ×6インチ(約25×152×152 mm)のポリプロピレンブロックにテープで貼り付けた。銅線の間隔の平均間隔は0.13インチ(3.3 mm)とした。このアセンブリを138℃に加熱したプレス機に入れ、圧縮してから冷却した。銅線を剥がすと深さ0.01インチ(約0.25 mm)の丸溝が残った。4インチ×4インチ(約101×101 mm)の四角形の開口部を有する、厚さ0.03インチ(約0.76 mm)のポリプロピレンシートで作製したスペーサをパターン形成したポリプロピレン成形型上に置き、1枚のガラスをスペーサの上に置いた。

【0070】

試料の作製:

同じ体積の調製例2で得られた混合物A及び混合物Bを、静的ミキサーに通してガラスに形成された穴から成形型に注入した。充填された成形型を110℃のオーブンに10分間入れ、その間に樹脂を硬化させた。得られた硬化したポリマー試料を成形型から外し、110℃のオーブン内で更に10分間、後硬化した。1インチ×4インチ(約25×101 mm)に試料のストリップを切断した。永久的な形状を有する硬化した形状記憶ポリマーの裏材は、半円形の断面を有する一連の平行なリブを有するほぼ平面状のフィルムであった。

【0071】

これらのストリップを別々に、互いにボルト連結された厚さ3/8インチ(約9.5 mm)の鋼板の間に置いた。このアセンブリを110℃のオーブン中で30分間加熱し、ボルトを均一に締め付けてフィルムを圧縮した。次いで締め付けたアセンブリを冷却し、得られたポリマーフィルム上のリブパターンを平らに押し潰した。各試料をイソプロパノール拭布できれいに拭いた。

【0072】

87.5部のイソオクチルアクリレート、12.5部のアクリル酸、0.2部のヘキサジオールジアクリレート、及び0.2部のIRGACURE 651(いずれも重量部

10

20

30

40

50

）のモノマー成分を40mlのプラスチックカップ中で混合した。ナイフコーターを用いて、平らに押し潰したポリマーフィルムと剥離ライナーとの間に混合物を50マイクロメートル（約2～3ミル）の厚さにコーティングした。得られたコーティングにLEDアレイから発光ピークが375nmの紫外線を1分間照射する（約3000mJ/cm<sup>2</sup>）ことによって重合させた後、約23℃及び相対湿度50%の条件下で試験を行った。

#### 【0073】

次いでコーティングしたこれらのストリップを、ライナーを介して375nmのLEDアレイに1分間曝露することによって、変形した形状記憶ポリマーの裏材上に硬化した接着剤を形成した。各ストリップを幅1/2インチ（12.7mm）に切断した。次いで、3M社製の両面コートウレタン発泡材テープ4008（厚さ0.12インチ（3mm））の幅1/2インチ（12.7mm）の切片を形状記憶ポリマー裏材のパターン形成されていない面にラミネートした。

#### 【0074】

剥離試験：

上記に述べた幅1/2インチ（12.7mm）のストリップ上の光硬化した接着剤層から剥離ライナーを剥離した。次に1インチ×6インチ×0.01インチ（約25×152×0.26mm）の鋼試験片に接着剤を貼着した。次にウレタン発泡材テープから剥離ライナーを剥離し、発泡材テープを1インチ×6インチ×0.005インチ（約25×152×1.3mm）のアルミニウム基材に貼着した。各試料を23℃及び相対湿度50%の環境中に一晩置いた。鋼及びアルミニウム試験片の自由端をInstronモデル4501荷重フレームの空圧グリップ内にそれぞれクランプ締めした。グリップを12インチ/分（305mm/分）で分離して接着剤のT剥離試験を行った。6インチ（15cm）のグリップの変位にわたってT剥離力の平均をとった。これら2個の予め活性化した試料の平均の剥離力は42オンス/インチ幅（469g/cm幅）であり、これらは発泡材を剥離することによって破断した。

#### 【0075】

2個の更なる試料を110℃のオーブン内で15分間加熱して、加熱サイクルの間に形状記憶ポリマーのリブが永久的な形状を回復した。1個の試料はオーブン内で接着剤/鋼の界面において完全に剥離した。冷却後、第2の試料を12インチ/分（305mm/分）で試験したところ、10オンス/インチ幅（112g/cm幅）の平均の剥離力を示した。この試料は接着剤/鋼の界面における接着剤破断によって破断し、剥離したことが示された。

#### 【0076】

（実施例2）：

成形型の作製：

ポリカーボネートブロックに埋め込まれた直径0.04インチ（約1mm）の鋼製の柱状要素の正方形の格子を使用してマスターパターンを作製した。各柱状要素の中心間の間隔を0.12インチ（約3mm）とした。一方のマスターでは、柱状要素をポリカーボネートの表面から0.05インチ（1.27mm）突出させ、他方のマスターでは、柱状要素をポリカーボネートの表面から0.02インチ（0.51mm）突出させた。これらのマスターパターンを1インチ×6インチ×6インチ（25×152×152mm）のポリプロピレンブロックと接するように置いた。このアセンブリを143℃に加熱したプレス機に入れ、圧縮してから冷却した。次いで各マスターパターンを剥離すると、ポリプロピレン成形型の表面に円筒形の穴のネガパターンが残った。スペーサとして機能するように異なる厚さのテープの層を成形型上のパターンの周囲に貼着した。

#### 【0077】

試料の作製：

窒素を充填したグローブバッグ中で、同じ体積の調製例3で得られた混合物A及び混合物Bを静的ミキサーに通してポリプロピレン成形型の表面上に注入した。真空を30秒間かけて成形型の充填を促した。次いで80℃のホットプレート上で加熱した鋼プレートを

テープスペーサ上に置き、銅プレートとパターン形成されたポリプロピレン表面との間で数分間樹脂を硬化させた。試料をグローブバッグから取り出し、型から外し、110のオープン内で10分間、後硬化させた。得られた形状記憶ポリマーの裏材は表面上に所定のパターンの円筒形の柱状要素を有していた。

#### 【0078】

パターン形成された公称1.2インチ×2.2インチ(30.5×55.8mm)のフィルム試料を100に加熱したCarverプレス機で38000ポンド(169kN)の力でプレスした。圧力をかけている間にプレス機を冷却した。変形させた形状記憶裏材の円筒形の柱状要素は平らに押し潰された。変形させた裏材試料をイソプロパノール拭布できれいに拭いた。

10

#### 【0079】

95部のイソオクチルアクリレート、5部のアクリル酸、0.2部のヘキサンジオールジアクリレート、及び0.2部のIRGACURE 651(いずれも重量部)のモノマー成分を40mlのプラスチックカップ中で混合した。ナイフコーターを用いて、平らに押し潰したポリマーフィルムと剥離ライナーとの間に混合物を(表1に示す厚さに)コーティングした。得られたコーティングにLEDアレイから発光ピークが375nmの紫外線を1分間照射する(約3000mJ/cm<sup>2</sup>)ことによって重合させた。次いで、3MVHBテープ4910(厚さ0.04インチ(0.1cm))を形状記憶ポリマーフィルムのパターン形成されていない面にラミネートした。

20

#### 【0080】

裏材の厚さ、柱状要素の高さ、及び接着剤の厚さの異なる組み合わせについて試験を行い、これらの寸法を表1に示す。

#### 【0081】

垂直引張試験：

試験基材として、基部が1インチ×2.5インチ(25.4×63.5mm)の面積を有するT字形のアルミニウム片を使用した。2個のこのような試料を、上記に述べた接着剤でコーティングした裏材の1インチ×0.5インチ(25.4×12.7mm)の試料を用いて互いに接着した。各試料を23及び相対湿度50%の環境中に一晩置いた。次に、試料を120のオープン内で15分間加熱すると、その間に形状記憶メモリーポリマーフィルム上の所定のパターンの柱状要素が永久的な形状を回復した。冷却後、各試料を通常の引張モードで0.2インチ/分(0.5cm/分)の速度及び室温で試験した。試料はアルミニウムと光硬化した接着剤との界面で破断し、剥離したことが示された。形状記憶ポリマーフィルムにパターン形成をせず、試料を加熱していない同様の3層構造で対照試験を行った。熱処理後の各試料の垂直引張接着力をパターン形成していない対照試験における接着力で割ることによって残留接着力の比率(%)を得た。各試料のデータは、3個の試料の平均である。

30

#### 【0082】

#### 【表1】

表1. パターン形成した形状記憶担体を用いた垂直引張接着力					
試料	裏材 厚さ (ミル(mm))	柱状要素 高さ (ミル(mm))	接着剤 厚さ (ミル(mm))	加熱後の 垂直引張強度 (psi(kPa))	残留接着力 (%)
パターン 形成していないフィルム	11(0.28)	0	8(0.2)	[62(427)] <sup>a</sup>	100%
2A	34(0.86)	48(1.23)	10(0.25)	19(131)	31%
2B	51(1.3)	48(1.2)	9(0.23)	23(158)	37%
2C	25(0.63)	17(0.43)	1(0.02)	41(283)	66%
2d	48(1.2)	48(1.2)	2(0.05)	1(7)	2%
2E	28(0.71)	48(1.2)	3(0.08)	34(234)	55%
2F	19(0.48)	15(0.38)	3(0.08)	59(407)	95%

<sup>a</sup>パターン形成していないフィルムのこの対照データは、加熱していない試料のものである。

40

#### 【0083】

(実施例3)：

50



成形型の作製：

互い違いの 0.125 インチ (3.18 mm) の格子状に配された丸い穴 (直径 0.0625 インチ (1.6 mm)) を有する穴あき鋼シートを用いてポリマー裏材のパターン形成した表面を調製した。6 インチ × 12 インチ (152 × 304 mm) のシート片に、3M DP100 エポキシによって 6 インチ × 12 インチ (152 × 304 mm) の熱間圧延した厚さ 0.25 インチ (6.35 mm) の鋼プレートを貼着した。厚さ 0.060 インチ (1.5 mm) の穴あきシートを用いたものと、厚さ 0.036 インチ (0.9 mm) のものの 2 個の成形型を作製した。テープストリップを鋳型として鋳型に貼着した。使用に先立って各成形型にシリコン剥離剤を吹き付けた。

【0084】

10

試料の作製：

窒素を充填したグローブバッグ中で、上記に述べた各成形型を 100 のホットプレート上で、触れると暖かい程度にまで加熱した。同じ体積の調製例 3 で得られた混合物 A 及び混合物 B を静的ミキサーに通して鋼成形型の表面上に注入した。次いでガラスプレートをテープのスペーサ上に置き、パターン形成された鋼プレートとガラスとの間で数分間、樹脂を硬化させた。試料をグローブバッグから取り出し、型から外し、110 のオープン内で 10 分間、後硬化させた。得られた試料は、直径 1.6 mm の円筒形の柱状要素の配列を有する厚さ 0.6 mm のポリマーフィルムであった。

【0085】

各試料を 116 に加熱した Carver プレス機で 38000 ポンド (169 kN) の力でプレスした。圧力をかけている間にプレス機を冷却した。各フィルムは、表 2 に示される厚さを有するほぼ平坦なものであった。

20

【0086】

95 部のイソオクチルアクリレート、5 部のアクリル酸、0.2 部のヘキサジオールジアクリレート、及び 0.2 部の IRGACURE 651 (いずれも重量部) のモノマー成分を 40 ml のプラスチックカップ中で混合した。ナイフコーターを用いて、平らに押し潰したポリマーフィルムと剥離ライナーとの間に混合物を (表 2 に示す厚さに) コーティングした。LED アレイから発光ピークが 375 nm の紫外線を 1 分間照射する (約 3000 mJ / cm<sup>2</sup>) ことによって、得られたコーティングを重合させた。

【0087】

30

各試料を 1 インチ × 0.5 インチ (24.4 × 12.7 mm) の試料片に切断し、イソプロパノール拭布できれいに拭いた。次いで、3M VHB テープ 4910 (厚さ 0.04 インチ (1 mm)) を形状記憶ポリマー裏材のパターン形成されていない面にラミネートした。

【0088】

垂直引張試験：

試験基材として、基部が 1 インチ × 2.5 インチ (25.4 × 63.5 mm) の面積を有する T 字形のアルミニウム片を使用した。2 個のこのような試料を、上記に述べた接着剤でコーティングした裏材の 1 インチ × 0.5 インチ (25.4 × 12.7 mm) の試料を用いて互いに接着した。

40

【0089】

試料 3A 及び試料 3B の両方について 6 個の同じ試料を作製した。各試料を 23 及び相対湿度 50% の環境中に 72 時間置いた。次いで、両方の試料から 3 個の試料のサブセットを 120 のオープン内で 10 分間加熱すると、その間に柱状要素のパターンが回復した。冷却後、すべての試料 (加熱したもの及び加熱しないものの両方) を通常の引張モードで 2.0 インチ / 分 (5.1 cm / 分) の速度及び室温で試験した。試料はすべてアルミニウムと光硬化した接着剤との界面で破断した。得られた平均の垂直引張強度を表 2 に示す。熱処理した試料の垂直引張接着力を、熱処理しない試料の粘着力で割ることによって、残留接着力の比率 (%) を計算した。

【0090】

50

【表 2】

表2. パターン形成した形状記憶担体フィルムを用いた垂直引張接着力							
試料	裏材 厚さ (ミル(mm))	柱状要素 高さ (ミル(mm))	プレス後の 厚さ (ミル(mm))	接着剤の 厚さ (ミル(mm))	残留垂直引張接着力		残留 接着力 (%)
					加熱前 psi(kPa)	加熱後 psi(kPa)	
3A	26(0.67)	28(0.71)	28(0.71)	5(0.13)	78±4(538)	13±6(90)	17%
3B	24(0.61)	47(1.2)	31(0.79)	3(0.07)	85±7(586)	25±8(172)	29%

## 【0091】

## (実施例4)

6インチ×6インチ×0.06インチ(152mm×152mm×1.5mm)のアルミニウムプレートに2.25インチ(57mm)の円形の穴を設けた。更なる6インチ×6インチ×0.06インチ(152mm×152mm×1.5mm)のアルミニウムプレートに六角形に配置された穴の配列をプレートに機械加工して設けた。各穴は約0.06インチ(1.5mm)の直径を有し、深さに沿ってテーパ形状にされた。この配列は、各穴の中心間の間隔が0.18インチ(約4.6mm)である30個、24個、18個、12個、6個、及び1個の穴からなる六角形の環が同心状に配されたものである。2枚のプレートを、テーパした穴のより大きな径の端部が他方のアルミニウムプレートと接触する面と同じ面上になるようにして互いに接するように置いた。剥離ライナー、0.06インチ(1.6mm)のシリコンシート、及び0.25インチ(6.4mm)のアルミニウムプレートを、テーパした穴を有するプレートの他方の面と接して配置することによってその面の穴を塞いだ。

## 【0092】

14インチ(35.6cm)のステンレス鋼ワイア(直径0.011インチ(0.28mm))を、2.25インチ(5.72cm)のディスク内に収まるように正弦波形状に折り曲げた。

1.0%ペンタエリスリトールテトラキス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシナメート)(シグマ・アルドリッチ社(Sigma Aldrich))及び0.5%カーボンブラック(アルファ・エイサー社(AlfaAesar))をジシクロペンタジエン(TCI)及びヘキシルノルボルネンの80/20体積/体積混合物に加えることによってモノマー溶液を調製した。触媒溶液を0.010gのトリシクロヘキシルホスフィン(アルドリッチ社)及び0.10gのGrubbs第1世代触媒(アルドリッチ社)を2mLのトルエンに加えたものから調製した。

## 【0093】

モノマー溶液の一部(10mL)を0の氷浴中で攪拌した。触媒溶液の一部(0.15mL)をモノマー溶液に加え、約5秒間混合した。触媒された溶液を成形型に移し、真空下で脱気してワイアをモノマー溶液中に埋め込んだ。ポリジシクロペンタジエンの上側プレート(3インチ×3インチ×0.06インチ(76×76×1.5mm))を開放した成形型に被せて置き、上から圧して余分なモノマーを押し出した。成形型を50のオープン内に30分間入れた。次いで部品を型から取り出し、130のオープン内で15分間、後硬化した。この後、部品の上側のポリジシクロペンタジエンプレートを直径2.6インチ(6.6cm)の円形にトリミングした。更にワイアの両端をポリマーから引き出してリード線として露出させた。

## 【0094】

このディスクをCarverプレス機で30秒間、室温で24,000lbf(106kN)で平らにプレスした。ディスクをプレス機から取り出した後、ディスク上の柱状要素は平らに押し潰された状態に維持された。

## 【0095】

柱状要素の配列のサイズと一致する六角形の開口部を有する厚さ0.03インチ(0.76mm)のポリプロピレンシートを平らに押し潰されたポリマーシートに被せて置いた。95部のイソオクチルアクリレート、5部のアクリル酸、0.1部のヘキサンジオールジアクリレート、及び0.14部のIRGACURE 651(すべて重量部)を40m

1 のプラスチックカップ中で混合してから、ポリプロピレン成形型によって形成される空洞内に充填した。剥離ライナー及びガラスプレートをモノマー成分に被せて置き、LEDアレイから発光ピークが375 nmの紫外線を7分間照射する(約20,000 mJ/cm<sup>2</sup>)ことによってモノマー成分を重合させた。

【0096】

次いで、このディスクをガラスプレート(4インチ×3.5インチ×0.18インチ(101×89×4.6 mm))に接着した。ディスク内のワイアのリード線を12 Vの密閉型鉛蓄電池に接続した。試料は温まり、3分間の通電後、柱状要素がディスクから回復してガラスから剥離するようにディスクを押すにしたがってディスクの縁部がガラスから視認できる程度に剥離した。その時点で2箇所においてガラスにひび割れを生じた。更に3分間通電後、柱状要素がガラスに接着剤を押し付けている部位を除いて接着剤はガラスから完全に剥離した。これによりディスクはガラスから容易に剥離させられた。

10

【0097】

(実施例5): 40% He x NB 配合物(151313-103)

六角形に配された穴の配列を有する同じ成形型を使用した。24インチ(61 cm)の直径0.011インチ(0.028 cm)のステンレス鋼ワイアを、2.25インチ(5.72 cm)のディスク内に収まるように正弦波形状に折り曲げた。

【0098】

1.0%ペンタエリスリトールテトラキス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシナメート)(シグマ・アルドリッチ社)及び0.5%カーボンブラック(アルファ・エイサー社)をジシクロペンタジエン(TCI)及びヘキシルノルボルネンの60/40体積/体積混合物に加えることによってモノマー溶液を調製した。触媒溶液を0.010 gのトリシクロヘキシルホスフィン(アルドリッチ社)及び0.10 gのGrubbs第1世代触媒(アルドリッチ社)を2 mLのトルエンに加えたものから調製した。

20

【0099】

モノマー溶液の一部(10 mL)を0の氷浴中で攪拌した。触媒溶液の一部(0.15 mL)をモノマー溶液に加え、約5秒間混合した。触媒された溶液を成形型に移し、真空下で脱気した。次いでワイアをモノマー溶液中に埋め込んだ。ポリジシクロペンタジエンの上側プレート(3インチ×3インチ×0.06インチ(76 mm×76 mm×1.5 mm))を開放した成形型に被せて置き、上から圧して余分なモノマーを押し出した。成形型を50のオープンに30分間入れた。次いで部品を型から取り出し、130のオープン内で15分間、後硬化した。この後、部品の上側のポリジシクロペンタジエンプレートを直径2.6インチ(66 mm)の円形にトリミングした。更にワイアの両端をポリマーから引き出してリード線として露出させた。次いでディスクを80のオープン内で4分間加熱した。次にこれを直ちにCarverプレス機で30秒間、室温で40,000 lbf(178 kN)で平らにプレスした。ディスクをプレス機から取り出した後、ディスク上の柱状要素は平らに押し潰された状態に維持された。厚さ0.04インチ(1 mm)の発泡剤テープの小片を各辺が0.9インチ(23 mm)の六角形に切断し、Scottch-Well C A 8瞬間接着剤を用いて平らに押し潰された柱状要素のパターンに被せて貼着した。

30

40

【0100】

このようなディスクの1つをナチュラルポリプロピレンに接着した。ディスクをポリプロピレン上で16時間放置した。この後、ディスク内のワイアのリード線を12 Vの密閉型鉛蓄電池に接続すると、試料は温かくなった。214秒間の通電後、ディスクはポリプロピレン基材から脱落し、ポリプロピレン上に目立った接着剤の残留は認められなかった。別の同じディスクをポリプロピレンに接着して16時間放置した。この後、このアセンブリを130のオープン内に15分間置いた。オープンから取り出すとディスクは基材から脱落した。

【0101】

(実施例6)

50

6 インチ×6 インチ×0.020 インチ(152 mm×152 mm×0.51 mm)のステンレス鋼シートに、直径0.06 インチ(1.52 mm)、(中心間の)間隔が0.18 インチ(4.6 mm)の119 個の穴が互い違いに配された配列を設けた。穴は1 インチ×3.25 インチ(25.4 mm×82.6 mm)の範囲を覆っていた。6 インチ×6 インチ×0.025 インチ(152 mm×152 mm×0.64 mm)の更なるアルミニウムシートに、1 インチ×3.25 インチ(25.4 mm×83 mm)の四角形の開口部を設け、これを穴をあけたステンレス鋼シートの上に配置した。ポリエステルフィルム及び6 インチ×6 インチ×0.025 インチ(152 mm×152 mm×0.64 mm)のアルミニウムプレートを、穴をあけたステンレス鋼シートの下に置いて穴の一端を封止した。

【0102】

ペンタエリスリトールテトラキス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)(0.067 g、シグマ・アルドリッチ社)を、ジシクロペンタジエン(6.4 g、ティー・シー・アイ・アメリカ社)及び5-エチリデン-2-ノルボルネン(0.3 g、アクロス社)の溶液に溶解し、0 の浴中で冷却した。トリシクロヘキシルホスフィン(0.00025 g、シグマ・アルドリッチ社)及び第1世代Grubbs 触媒(0.0025 g、シグマ・アルドリッチ社)をトルエン(0.050 mL)に加えた溶液を加えた。

【0103】

この溶液をアルミニウムシートで作製された成形型の表面に直ちに移した。ガラスプレートを成形型内の溶液に被せて置いた。この試料を100 のオープン内で20 分間硬化させた。この後、試料を成形型から取り出すことにより、幅1 インチ(25 mm)、長さ3.25 インチ(83 mm)及び厚さ約0.03 インチ(0.8 mm)で、高さ0.020 インチ(0.51 mm)の所定のパターンの柱状要素が形成された平板なシートを得た。このパターン形成されたシートを130 のオープン内で10 分間、後硬化した。

【0104】

シートをアルミニウムプレートの間に置いて140 のオープン内で10 分間加熱した。このシートとプレートのアセンブリを直ちにCarver プレス機に入れ、45,000 lbf(200 kN)を1 分間加えた。これによりシートはほぼ平坦で厚さ0.029 インチ(0.74 mm)~0.035 インチ(0.89 mm)となった。

【0105】

75.3 部のイソオクチルアクリレート、4 部のアクリル酸、20 部のイソボルニルアクリレート、0.5 部のヘキサンジオールジアクリレート、及び0.2 部のIRGACURE 651(いずれも重量部)のモノマー成分を100 mLのプラスチックカップ中で混合した。ナイフコーターを用いて混合物をポリマーフィルムの各面と剥離ライナーとの間に約0.004 インチ~0.005 インチ(0.10 mm~0.13 mm)でコーティングした。得られたコーティングの各面を、2 個のブラックライト電球の列で30 分間(約3300 mJ/cm<sup>2</sup>)重合させた。

【0106】

5 個の薄片を1 インチ×0.5 インチ(25×12.7 mm)に切断し、それぞれを2 枚の1 インチ×4 インチ(25.4×101 mm)の鋼試験片に、重なり合った継ぎ目を形成するようにして貼着した。これらの試料の1 つを2 インチ/分(5.1 cm/分)で引き離れたところ、241 lbf(106 N)のピーク荷重を得た。他の4 個の試料は、140 のオープン内で10 分間加熱した。オープン内において、柱状要素のパターンがフィルム上に再び現れた。試料のうちの2 個はオープン内で完全に剥離し、試験を行うことはできなかった。残りの2 個の試料は、2 インチ/分(5.1 cm/分)の剪断力で引き離れたところ、12.81 lbf及び14.81 lbf(57 N及び66 N)のピーク荷重を示した。

【0107】

(実施例7)

四角形に配された穴の配列を有する同じ成形型を使用した。

10

20

30

40

50

モノマー配合物を、テトラキス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)(0.067g, シグマ・アルドリッチ社)をジシクロペンタジエン(0.6g, ティー・シー・アイ・アメリカ社)及び5-エチリデン-2-ノルボルネン(5.6g, アクロス社)に加えた溶液とした以外は実施例6で用いた手順を繰り返した。鋼片上で1個の重なり剪断試料を加熱せずに試験したところ、9.31bf(41.3N)のピーク荷重を得た。他の4個の試料は、140のオープン内で10分間加熱した。オープン内において、柱状要素のパターンがフィルム上に再び現れた。試料のうちの2個は完全に剥離し、試験を行うことはできなかった。残りの2個の試料を2インチ/分(5.1cm/分)の剪断力で引き離したところ、16.21bf及び7.51bf(72N及び33N)のピーク荷重を示した。

10

## 【0108】

## (実施例8)

四角形に配された穴の配列を有する同じ成形型を使用した。

モノマー配合物を、テトラキス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)(0.067g, シグマ・アルドリッチ社)をジシクロペンタジエン(0.3g, ティー・シー・アイ・アメリカ社)及び5-エチリデン-2-ノルボルネン(5.9g, アクロス社)に加えた溶液とした以外は実施例6で用いた手順を繰り返した。鋼片上で1個の重なり剪断試料を加熱せずに試験したところ、23.61bf(105N)のピーク荷重を得た。他の4個の試料は、140のオープン内で10分間加熱した。オープン内において、柱状要素のパターンがフィルム上に再び現れた。試料のうちの3個は完全に剥離し、試験を行うことはできなかった。残りの試料を2インチ/分(5.1cm/分)の剪断力で引き離したところ、14.71bf(65N)のピーク荷重を示した。

20

## 【0109】

## (実施例9)

四角形に配された穴の配列を有する同じ成形型を使用した。

モノマー配合物を、テトラキス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)(0.067g, シグマ・アルドリッチ社)を5-エチリデン-2-ノルボルネン(6.2g, アクロス社)に加えた溶液とした以外は実施例6で用いた手順を繰り返した。鋼片上で1個の重なり剪断試料を加熱せずに試験したところ、20.71bf(92N)のピーク荷重を得た。他の4個の試料は、140のオープン内で10分間加熱した。オープン内において、柱状要素のパターンがフィルム上に再び現れた。試料のうちの1個は完全に剥離し、試験を行うことはできなかった。残りの3個の試料を2インチ/分(5.1cm/分)の剪断力で引き離したところ、14.71bf(65.4N)、17.61bf(78.3N)、及び7.11bf(31.6N)のピーク荷重を示した。

30

## 【0110】

## (実施例10)

6インチ×6インチ×0.01インチ(152mm×152mm×0.25mm)のステンレス鋼シートに、直径0.06インチ(1.52mm)、(中心間の)間隔が0.18インチ(4.57mm)の116個の穴が互い違いに配された配列を設けた。穴は1インチ×3.25インチ(25mm×82.6mm)の範囲を覆っていた。6インチ×6インチ×0.005インチ(152mm×152mm×0.13mm)の更なるステンレス鋼シートに、1インチ×3.25インチ(25×82.6mm)の四角形の開口部を設け、これを穴をあけたA1シートの上に配置した。ポリエステルフィルム及び6インチ×6インチ×0.25インチ(152×152×6.35mm)のアルミニウムプレートを、穴をあけたアルミニウム鋼シートの下に置いて穴の一端を封止した。

40

## 【0111】

ペンタエリスリトールテトラキス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)(0.069g, シグマ・アルドリッチ社)を、ジシクロペンタジエ

50

ン(4.0 g、ティー・シー・アイ・アメリカ社)及び5-ヘキシル-2-ノルボルネン(2.4 g)の溶液に溶解した。トリシクロヘキシルホスフィン(0.0005 g、シグマ・アルドリッチ社)及び第1世代Grubbs触媒(0.005 g、シグマ・アルドリッチ社)をトルエン(0.10 mL)に加えた溶液を加えた。

#### 【0112】

この溶液をアルミニウムシートで作製された成形型の表面に直ちに移した。ガラスプレートで成形型内の溶液に被せて置いた。この試料を80 °のオーブン内で15分間硬化させた。この後、試料を成形型から取り出すことにより、幅1インチ(25 mm)、長さ3.25インチ(83 mm)及び厚さ約0.007インチ(約0.18 mm)で、高さ0.010インチ(0.25 mm)の所定のパターンの柱状要素が形成された平板なシートを得た。このパターン形成されたシートを120 °のオーブン内で10分間、後硬化した。シートをA1プレートの間に置いて80 °のオーブン内で10分間加熱した。このシートとプレートのアセンブリを直ちにCarverプレス機に入れ、40,000 lbf(178 kN)を1分間加えた。これによりシートはほぼ平坦で厚さ0.009インチ(0.23 mm)となった。

10

#### 【0113】

75.3部のイソオクチルアクリレート、4部のアクリル酸、20部のイソボルニルアクリレート、0.5部のヘキサンジオールジアクリレート、及び0.2部のIRGACURE 651(いずれも重量部)のモノマー成分を40 mLのプラスチックカップ中で混合した。ナイフコーターを用いて混合物をポリマーフィルムの各面と剥離ライナーとの間に約0.002インチ(0.05 mm)でコーティングした。得られたコーティングの各面を、2個のブラックライト電球の列で30分間(約3300 mJ/cm<sup>2</sup>)重合させた。

20

#### 【0114】

2個の小片を0.93インチ×0.75インチ(24×19 mm)に切断した。各試料のパターン形成された面をステンレス鋼の試験片に貼着し、他方の面を厚さ0.004インチ(17.8 mm)の陽極酸化アルミニウム片に貼着した。これらの試料の一方を100 °のオーブンに10分間入れたところ、その間に柱状要素のパターンが再び現れ、試料は残渣を残すことなくステンレス鋼から脱落した。他方の試料を、23 °及び相対湿度50%の環境中、静的剪断力(1 kgの重り)下で懸吊した。42,000分後、試料に依然変化は認められなかった。重りを取り除き、試料を100 °のオーブンに30分間入れたところ、その間に柱状要素のパターンが再び明確に現れた。冷却後、これを1 kgの重りによる静的剪断力下で再び懸吊した。1分経たないうちにフィルムはステンレス鋼からきれいに剥離した。

30

#### 【0115】

フィルムの4個の小片を3インチ×0.5インチ(76×12.7 mm)に切断した。各小片のパターン形成された面をガラスに貼着し、他方の面を厚さ0.004インチ(0.1 mm)の陽極酸化アルミニウム片に貼着した。これらの試料のうちの2個を1時間静置した後、12インチ/分(約305 cm/分)で5秒間、180°の剥離試験を行った。剥離力の中央値は、50 lbf/インチ幅(87 N/cm幅)であった。残りの2個の試料を90 °のオーブン内で30分間加熱したところ、その間に試料の大部分において柱状要素のパターンが再び現れた。冷却後、同様の180°剥離試験を行ったところ、剥離力の中央値は、23 lbf/インチ幅(40 N/cm幅)であった。

40

#### 【0116】

##### (実施例11)

四角形に配された穴の配列を有する実施例6で得られた成形型を使用した。1インチ×3.25インチ×0.001インチ(25 mm×83 mm×0.025 mm)のアルミニウム箔の小片に格子パターンの0.5 cm間隔の小さな穴(直径約1 mm)をあけた。

#### 【0117】

1.0%ペンタエリスリトールテトラキス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド

50

ロキシシンナメート) (シグマ・アルドリッチ社) をジシクロペンタジエン (TCI) 及びヘキシルノルボルネンの 60 / 40 体積 / 体積混合物に加えることによってモノマー溶液を調製した。触媒溶液を 0.010 g のトリシクロヘキシルホスフィン (アルドリッチ社) 及び 0.10 g の Grubbs 第 1 世代触媒 (アルドリッチ社) を 2 mL のトルエンに加えたものから調製した。

#### 【0118】

モノマー溶液の一部 (7 mL) を触媒溶液の一部 (0.1 mL) と混合し、触媒した溶液の大部分を成形型の表面に直ちに移した。次に穴をあけたアルミニウム箔を成形型内のモノマー溶液に被せて置き、残りのモノマー溶液を穴あけしたアルミニウム箔の上面に移した。ガラスプレートで成形型に被せて置いた。この試料を 100 のオープン内で 20 分間硬化させた。その後、試料を成形型から取り出すことにより、1 インチ × 3.25 インチ × 厚さ約 0.03 インチ (約 25 × 83 × 0.8 mm) で、所定のパターンの高さ 0.020 インチ (0.51 mm) の柱状要素が形成されたシートを得た。アルミニウム箔をポリマーフィルム内に埋め込んだ。パターン形成されたシートを 130 のオープン内で 10 分間、後硬化した。

#### 【0119】

シートをアルミニウムプレートの間に置いて 100 のオープン内で 10 分間加熱した。このシートとプレートのアセンブリを室温で直ちにプレス機に入れ、45,000 lbf (200 kN) を 1 分間加えた。これによりシートはほぼ平坦となった。

#### 【0120】

この試料を 0.5 インチ × 1.0 インチ (13 mm × 25 mm) の小片に切断した。PSSA 転写テープ (スリー・エム社 (3M) より販売される厚さ 0.13 mm の 300 LSE 接着剤転写テープ) を試料の両面にラミネートした。次にこれらの試料を 2 枚の 1 インチ × 4 インチ × 0.125 インチ (25 mm × 102 mm × 3.2 mm) のポリプロピレン試験片の端部にラミネートし、重なり切断試料を作製した。4 個の試料を作製し、これらを 23 及び相対湿度 50 % の環境中で 30 分間静置した。自己締結グリップを備えた Syntech 荷重フレームを用い、切断力下、2 インチ / 分 (52 mm / 分) で 2 個の試料を引き離したところ、これら 2 個の対照試料のピーク荷重は 18.1 及び 15.0 lbf (80.5 及び 66.7 N) であった。残りの 2 個の試料は Kool Glide Pro 誘導ヒーターの下に置き、「横断」設定で 24 秒間処理したところ、その間に柱状要素のパターンが再び現れた。冷却後、これらの試料を切断力下で同様に試験したところ、観測されたピーク荷重は 3.1 lbf 及び 10.0 lbf (13.8 及び 44.5 N) であった。

#### 【0121】

##### (実施例 12)

実施例 6 から得られた 6 インチ × 6 インチ × 0.020 インチ (152 mm × 152 mm × 0.5 mm) のステンレス鋼シートを、1 インチ × 3.25 インチ (25 × 83 mm) の四角形の開口部を有する 6 インチ × 6 インチ × 0.015 インチ (152 mm × 152 mm × 0.38 mm) のステンレス鋼シートの下に置いた。次に、DIARY MM3520 ポリウレタン形状記憶ポリマー (エス・エム・ピー・テクノロジーズ社 (SMP Technologies)、日本) の 1 インチ × 約 3 インチ × 約 0.04 インチ (約 25 mm × 75 mm × 1 mm) のシートを四角形の開口部の上に置いた。実施例 10 で得られた 6 インチ × 6 インチ × 0.010 インチ (152 mm × 152 mm × 0.25 mm) のステンレス鋼シートを DIARY ポリマー試料の上に置いた。次いでポリエステルフィルム及びアルミニウムプレートをこのアセンブリの上下に配置し、これを 190 の高温プレス機内に置いた。2 分間加熱した後、プレス機で 40,000 lbf (178 kN) を加え、プレス機をゆっくりと 160 よりも低い温度に冷却した。試料を型から取り外したところ、一方の面に所定のパターンの 0.020 インチ (0.5 mm) の柱状要素を有し、他方の面に所定のパターンの 0.010 インチ (0.25 mm) の柱状要素を有する 1 インチ × 3.25 インチ × 0.015 インチ (25 mm × 83 mm × 0.4 mm) のポリウレタンシー

トとなった。

【0122】

この試料をアルミニウムプレートの間で100 のオープン内に10分間置いた後、直ちに室温で20,000 lbf (89.0 kN) でプレスし、室温に冷却した。これにより試料はほぼ平坦となった。PSA転写テープ(厚さ0.13 mmの300 LSE 接着剤転写テープ)を試料の両面にラミネートした。この試料を1.0 インチ×0.5 インチ(25 mm×13 mm)の小片に切断し、実施例2で述べたようなアルミニウム基材上での垂直引張試験用の試料を作製した。6個の試料を作製し、これらを23 及び相対湿度50%の環境中で30分間静置した。これらの試料のうちの3個を、2インチ/分(51 mm/分)の速度で垂直引張モードで試験したところ、観測されたピーク荷重は22.5、27.4 及び26.6 lbf (100.1、121.9 及び118.3 N)であった。3個の試料のいずれにおいてもアルミニウム基材上に残留接着剤が顕著に残留した。

10

【0123】

残りの3個の試料は、50 のオープン内で20分間加熱した。室温に冷却した後、各試料を同じ垂直引張条件下で試験したところ、12.2、17.9 及び12.8 lbf (54.3、79.6 及び56.9 N)のピーク荷重が観測された。3個の試料はいずれもアルミニウムと0.020 インチ(0.5 mm)の柱状要素を有するDIARYフィルムの面との界面において剥離した。接着剤はDIARY面に残り、アルミニウム基材上に目に見える残渣は残留していなかった。次にDIARYフィルムをアルミニウム基材の残りの部分(0.010 インチ(0.25 mm)の柱状要素のパターンによって面から剥離した部分)から手で剥離したところ、ほぼすべての接着剤がDIARYフィルムに接着したままであった。

20

【0124】

パターン形成されていない厚さ約0.025 インチ(0.64 mm)のDIARY M3520フィルムを用いて3個の同様の対照試料を更に作製した。これらの対照試料を50 のオープン内で20分間加熱した。室温に冷却した後、各試料を同じ垂直引張条件下で試験したところ、24.1、17.2 及び23.8 lbf (107.2、76.5 及び105.9 N)のピーク荷重が観測された。接着剤の大部分はDIARYフィルム上ではなく、アルミニウム基材上に残留した。



【図 1】

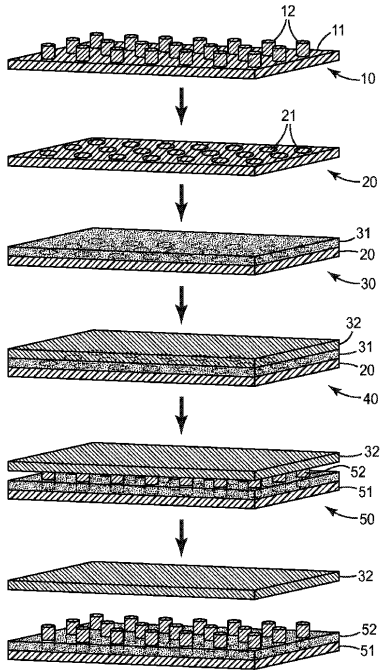


FIG. 1

【図 2】

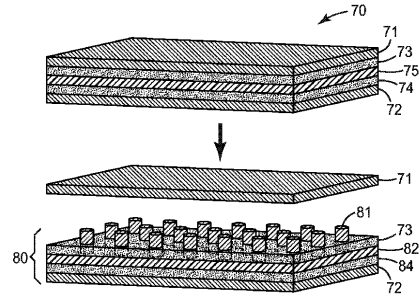


FIG. 2

## フロントページの続き

- (72)発明者 ルール, ジョセフ, ディー.  
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 33427  
, 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 33427  
, スリーエム センター
- (72)発明者 デターマン, マイケル, ディー.  
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 33427  
, スリーエム センター

審査官 松岡 美和

- (56)参考文献 特開平04-309583(JP,A)  
特開2000-226443(JP,A)  
特開2000-281803(JP,A)  
特表2000-511581(JP,A)  
特開平07-179828(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B32B 1/00-43/00  
C09J 1/00-5/10, 9/00-201/10