

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7423785号  
(P7423785)

(45)発行日 令和6年1月29日(2024.1.29)

(24)登録日 令和6年1月19日(2024.1.19)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 69/42 (2006.01)

C 0 8 G 69/42

C 0 9 J 183/14 (2006.01)

C 0 9 J 183/14

C 0 9 J 177/06 (2006.01)

C 0 9 J 177/06

C 0 8 G 77/455 (2006.01)

C 0 8 G 77/455

請求項の数 4 (全35頁)

|                   |                             |          |                          |
|-------------------|-----------------------------|----------|--------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2022-537318(P2022-537318) | (73)特許権者 | 505005049                |
| (86)(22)出願日       | 令和2年12月15日(2020.12.15)      |          | スリーエム イノベイティブ プロパティ      |
| (65)公表番号          | 特表2023-504927(P2023-504927  |          | ズ カンパニー                  |
|                   | A)                          |          | アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3   |
| (43)公表日           | 令和5年2月7日(2023.2.7)          |          | 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト  |
| (86)国際出願番号        | PCT/IB2020/061979           |          | オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー |
| (87)国際公開番号        | WO2021/124113               |          | エム センター                  |
| (87)国際公開日         | 令和3年6月24日(2021.6.24)        | (74)代理人  | 100130339                |
| 審査請求日             | 令和4年6月17日(2022.6.17)        |          | 弁理士 藤井 憲                 |
| (31)優先権主張番号       | 62/950,788                  | (74)代理人  | 100135909                |
| (32)優先日           | 令和1年12月19日(2019.12.19)      |          | 弁理士 野村 和歌子               |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 |                             | (74)代理人  | 100133042                |
|                   | 米国(US)                      |          | 弁理士 佃 誠玄                 |
| (31)優先権主張番号       | 62/950,806                  | (74)代理人  | 100171701                |
| (32)優先日           | 令和1年12月19日(2019.12.19)      |          | 弁理士 浅村 敬一                |
|                   | 最終頁に続く                      |          | 最終頁に続く                   |

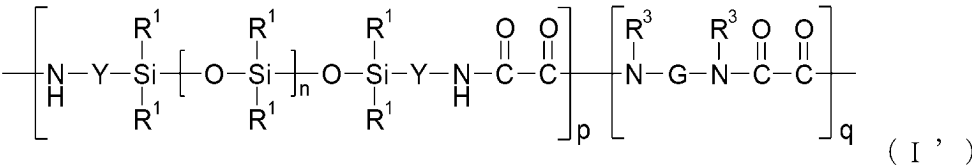
(54)【発明の名称】 アミン系末端基を有するシリコーンポリオキサミドコポリマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2つの式I'の繰り返し単位：

【化1】



[式中、

各R<sup>1</sup>は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリアル、又はアルキル、アルコキシ、若しくはハロで置換されたアリアルであり、

各Yは、独立して、アルキレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせであり、

各Gは、独立して、式R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup>のジアミンから2つの-NHR<sup>3</sup>基を除いたものに等しい二価の残基であり、

各R<sup>3</sup>は、独立して、水素又はアルキルであるか、あるいはR<sup>3</sup>は、G、及びそれらの両方が結合している窒素と一緒にあって、複素環式基を形成し、

各nは、独立して、0～300の整数であり、

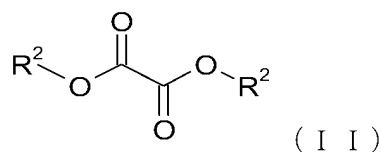
各pは、独立して、1～25の整数であり、

各  $q$  は、独立して、1～2の整数であり、 $q$ の平均は1.05以下である]を含むコポリマー材料の製造方法であって、

前記方法は、

(a) 式 I I のシュウ酸エステル

【化 2】

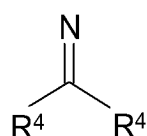


10

【式中、

各  $\text{R}^2$  は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アリール、又はアルキル、アルコキシ、ハロ、アルキルオキシカルボニル、若しくはNを介して結合した

【化 3】

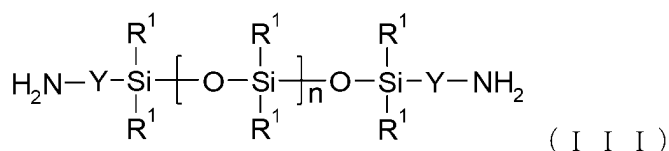


(式中、各  $\text{R}^4$  は、独立して、水素、アルキル、又はアリールであるか、あるいは  $\text{R}^4$  は、一緒になって環を形成している)で置換されたアリールである]を溶媒に添加する工程と、

20

(b) 前記シュウ酸エステルを、式 I I I のポリジオルガノシロキサンジアミン

【化 4】

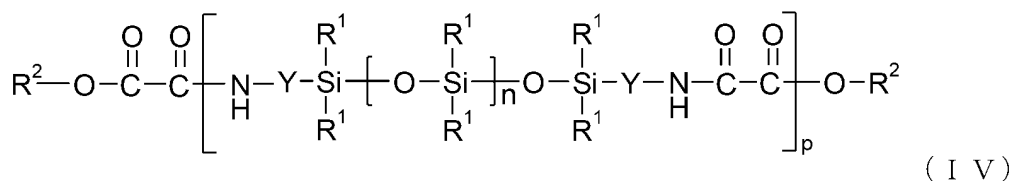


と、ポリジオルガノシロキサンジアミン又はシュウ酸エステルが本質的に残らなくなるまで反応させて、

30

式 I V の反応生成物

【化 5】

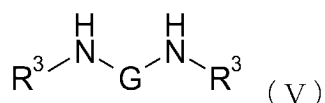


を形成する工程と、

40

(c) 1つ以上の式 V のジアミン

【化 6】



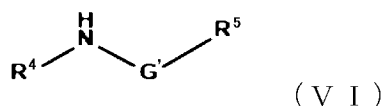
【式中、Gは、結合、又はアルキレン、ヘテロアルキレン、アリーレン、アラルキレン、若しくはこれらの組み合わせから選択される]

を、式 I V の前記反応生成物に添加して、式 I ' の前記繰り返し単位を形成する工程と、

(d) 1つ以上の式 V I のアミン系キャッピング剤

50

## 【化 7】



〔式中、 $\text{R}^4$ は、水素、又はメチル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリー  
ル、又はアルキル、アルコキシ、若しくはハロで置換されたアリールであり、 $\text{G}'$ は、アル  
キレン、アルキレンーアリーレンーアルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、二価の  
複素環式基、又は二価の炭素環式基であり、 $\text{R}^5$ は、水素、アリール、ヘテロアリール、  
第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、アミド、カルバメート、又は尿素である〕

10

を添加して、重合を停止させ、式Ⅰ'の末端基を修飾する工程と、  
を含み、  
式ⅤⅠのアミン系キャッピング剤が、プロピルアミン、 $n$ -ブチルアミン、 $t$ er $t$ -ブ  
チルアミン、アニリン、2-(アミノメチル)ピリジン、4-アミノピリジン、ベンジル  
アミン、 $N$ -アセチルエチレンジアミン、及び $t$ er $t$ -ブチル $N$ -(2-アミノエチル  
)カルバメート、これらの混合物、及び組み合わせから選択される、方法。

## 【請求項 2】

前記アミン系キャッピング剤が、 $N$ -アセチルエチレンジアミン、及び $t$ er $t$ -ブチ  
ル $N$ -(2-アミノエチル)カルバメート、これらの混合物、及び組み合わせから選択さ  
れる、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 3】

式ⅠⅠのシュウ酸エステル、式ⅠⅠⅠのポリジオルガノシロキサンジアミンに対する  
モル比が、少なくとも 1 : 0.56 である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法を使用して形成された式Ⅰ'のコポリマーと、シリケート粘着付与  
樹脂と、任意に無機粒子充填剤と、を含む、接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 関連出願

30

本出願は、本譲受人に譲渡された同時係属仮出願で、発明の名称「SILICONE  
POLYOXAMIDE COPOLYMERS」である 2019 年 12 月 19 日出願の  
米国特許仮出願第 62/950788 号に関し、その内容の全体が組み込まれる。

## 【発明の概要】

## 【0002】

シロキサンポリマーは、シロキサン結合の物理的及び化学的特徴に主として由来する特  
有の性質を有する。これらの特性としては、低ガラス転移温度、熱安定性及び酸化安定性  
、紫外線に対する耐性、低表面エネルギー及び疎水性、多くの気体に対する高透過性、並  
びに生体適合性が挙げられる。しかしながら、シロキサンポリマーは、引張強度が不足す  
ることが多い。

40

## 【0003】

シロキサンポリマーの低い引張強度は、ブロックコポリマーを形成することによって改  
善することができる。いくつかのブロックコポリマーは、「ソフトな」シロキサンポリマ  
ーブロック又はセグメント、及び任意の様々な「ハードな」ブロック又はセグメントを含  
有する。ポリジオルガノシロキサンポリアミド、ポリジオルガノシロキサンポリウレア、  
及びポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、例示的なブロックコポリマ  
ーである。

## 【0004】

ポリジオルガノシロキサンポリアミドは、アミノ末端化シリコーンと短鎖ジカルボン酸  
との縮合反応により調製されてきた。あるいは、これらのコポリマーは、カルボキシ末端

50

化シリコーンと短鎖ジアミンとの縮合反応により調製されてきた。ポリジオルガノシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン）及びポリアミドは、多くの場合、溶解度パラメータが著しく異なるために、高重合度の、特にポリオルガノシロキサンセグメントのより大きな同族体を有するシロキサン系ポリアミドを生成するための反応条件を見出すことは困難となる場合がある。既知のシロキサン系ポリアミドコポリマーの多くは、ポリジオルガノシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン）の比較的短いセグメント、例えば、30個以下のジオルガノシロキシ（例えば、ジメチルシロキシ）単位を有するセグメントを含有するか、又は上記コポリマー内のポリジオルガノシロキサンセグメントの量が比較的少ない。すなわち、得られたコポリマー中のポリジオルガノシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン）ソフトセグメントの割合（すなわち、重さに基づく量）は、少なく

10

#### 【0005】

米国特許第7,501,184号（Leirら）に開示されているようなポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、更に別のタイプのブロックコポリマーである。既知のポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、エチレンジアミンなどのジアミンを、少なくとも1つのポリジオルガノシロキサンセグメント及び少なくとも2つのオキサリルアミノ基を有する前駆体と混合することにより、製造されてきた。得られるコポリマーは、ソフトなポリジオルガノシロキサンセグメント（S）とハードなオキサミドセグメント（H）とを交互に有している（すなわち、コポリマーは（S-H）<sub>n</sub>タイプである）。したがって、これらのポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、多くの既知のポリジオルガノシロキサンポリアミドコポリマーと比較して、比較的大きな割合のポリジオルガノシロキサンセグメントを含有する。このようなポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、通常、明らかな分解なしに、250℃まで又はそれ以上の高温にさらすことができる。

20

#### 【0006】

更なるポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、米国特許第7,981,995号及び同第8,124,713号（Haysら）に記載されている。そのようなポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、ソフトセグメント（S）の間のハードセグメント（H）の分布がよりランダムであることを特徴とし、ハードセグメントの余分な「連続（run）」は、記載された用途において改善された特性を提供する。

30

#### 【0007】

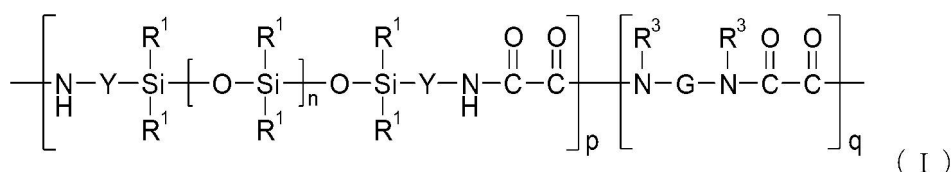
上記を考慮して、本発明者らは、上記の交互のソフトセグメントとハードセグメントのポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、熱安定性の低い熱可塑性シリコーンエラストマーと比べて改善されているが、このようなコポリマーを製造するために必要と考えられるプロセス工程の迅速化又は削除を行いながら、コポリマー鎖内のハードセグメントの分布を確実に制御する能力を有することが有利になると認識している。更に、得られたコポリマーの特定の接着剤組成物における性能は、中間構造をアミン系末端基で「キャッピング」することによって増進でき、更なる適用の個別対応及び接着性能の改善が可能になる。キャッピングされたコポリマーを特徴とする接着剤組成物は、湿潤条件での剥離接着力の改善、湿潤条件における剪断強度の改善、及び特定のフルオロシリコーン剥離材料への接着性の低下のうちの少なくとも1つを示す。

40

#### 【0008】

簡単に述べると、一態様では、本開示は、少なくとも2つの式Iの繰り返し単位：

#### 【化1】



50

を含む、シリコンポリオキサミド及びシリコンポリオキサミド-ヒドラジドコポリマーを提供する。

【0009】

この式において、各  $R^1$  は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ、若しくはハロで置換されたアリールであり、各  $Y$  は、独立して、アルキレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせであり、各  $G$  は、独立して、結合、又は式  $R^3HN-G-NHR^3$  のジアミンから2つの  $-NHR^3$  基を除いたものに等しい二価の残基であり、各  $R^3$  は、独立して、水素又はアルキルであるか、あるいは  $R^3$  は、 $G$ 、及びそれらの両方が結合している窒素と一緒にあって、複素環式基を形成し、各  $n$  は、独立して、0～300の整数であり、各  $p$  は、独立して、1～25の整数であり、 $p$  の平均は、1.3以上であり、各  $q$  は、独立して、1～2の整数であり、 $q$  の平均は1.05以下である。

10

【0010】

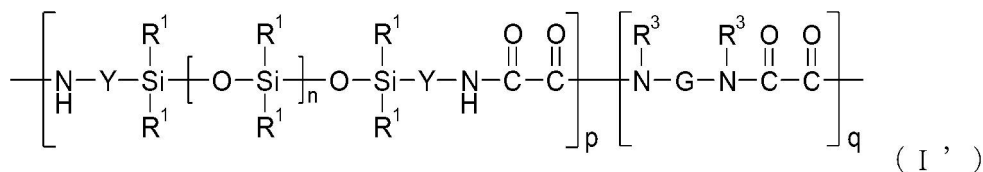
シリコンポリオキサミド及びシリコンポリオキサミド-ヒドラジドコポリマーは、ハードセグメントとソフトセグメントの両方を有する。ソフトセグメントは、ポリジオルガノシロキサンセグメント  $p$  を有するシリコン系アミンによってもたらされる。ハードセグメントは、セグメント  $q$  を含有するオキサミド基によってもたらされる。

【0011】

別の態様では、本開示は、少なくとも2つの式  $I'$  の繰り返し単位：

【化2】

20



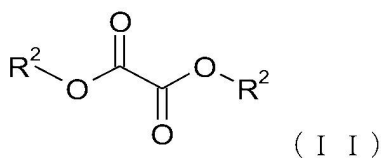
【式中、 $R^1$ 、 $Y$ 、 $G$ 、 $R^3$ 、 $n$ 、 $p$ 、及び  $q$  は、上に定義されている】を含むコポリマー材料の製造方法を提供する。

【0012】

この方法は、(a) 式  $II$  のシュウ酸エステル

30

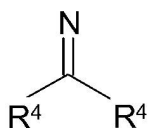
【化3】



【式中、各  $R^2$  は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アリール、又はアルキル、アルコキシ、ハロ、アルキルオキシカルボニル、若しくは  $N$  を介して結合した

【化4】

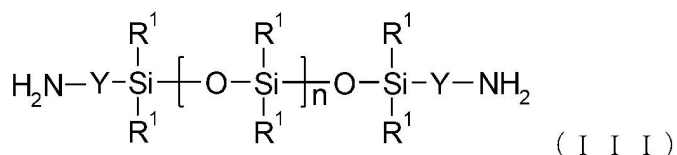
40



【式中、各  $R^4$  は、独立して、水素、アルキル、又はアリールであるか、あるいは  $R^4$  は、一緒にあって環を形成している）で置換されたアリールである】を溶媒に添加することと、(b) 式  $II$  のポリジオルガノシロキサンジアミン

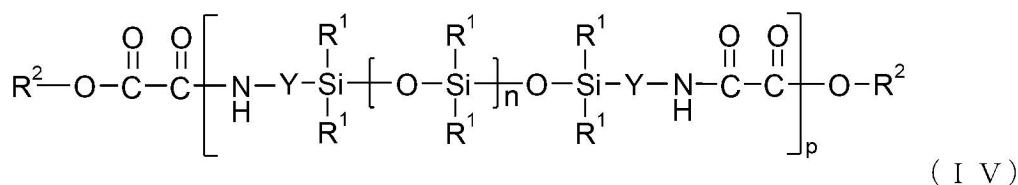
50

【化 5】



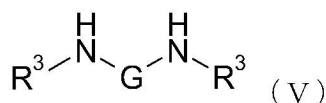
を、シュウ酸エステルが本質的に残らなくなるまで反応させて、  
式 I V の反応生成物

【化 6】



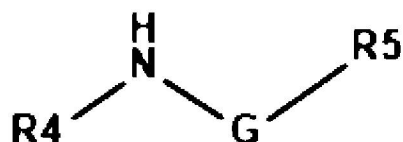
を形成することと、  
( c ) 1 つ以上の式 V のジアミン

【化 7】



を、式 I V の反応生成物に添加して、式 I ' の繰り返し単位を形成することと、  
( d ) 1 つ以上の式 V I のキャッピング剤

【化 8】



を、重合を停止するのに十分な量で添加することと、を含む。

【0013】

米国特許第 7, 501, 184 号 (Leir ら)、同第 8, 764, 881 号、同第 7, 981, 985 号、及び同第 8, 124, 713 号 (Hays ら) に開示されている方法などのポリオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを製造する既知の方法は、コストのかかる過剰のオキサレートが必要とする可能性、特定の工程での再結晶化を必要とする可能性、又は装着及び他の接着剤用途に望ましくないレオロジー特性をもたらす可能性がある。しかしながら、本開示の方法は、感圧接着剤及び物品装着における使用に特に適したコポリマーを製造するために使用でき、コポリマーを製造するために必要な工程及び原料量がより少ない。

【0014】

本開示は更に、上記のシリコンコポリマーを含む接着剤組成物を提供する。本開示の接着剤組成物は、シリコンポリオキサミドコポリマー又はシリコンポリオキサミド-ヒドラジドコポリマーと、粘着付与樹脂と、任意に充填剤と、を含み得る。接着剤組成物は、これらの用語が以下に定義されるように、感圧及び熱活性化のうちの少なくとも 1 つであり得る。いくつかの実施形態では、接着剤組成物は、シリコンポリオキサミド又はシリコンポリオキサミド-ヒドラジドコポリマーのうちの少なくとも 1 つと、シリケート粘着付与樹脂と、任意に無機粒子充填剤と、を含む。接着剤組成物は、伸長剥離性又は引き剥がし剥離性であってもよく、ダメージフリーであってもよい。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

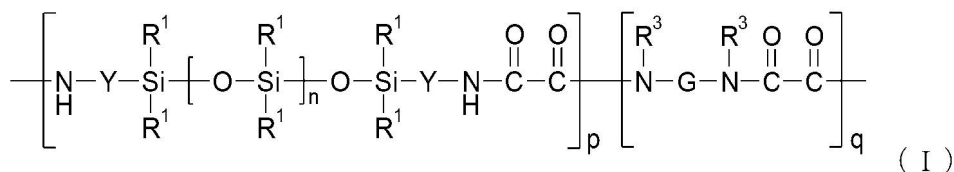
40

50

## 【0015】

本開示のシリコンポリオキサミド及びシリコンポリオキサミド-ヒドラジドコポリマーは、少なくとも2つの式Iの繰り返し単位：

## 【化9】



を含む。

## 【0016】

この式中、各 $\text{R}^1$ は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ、若しくはハロで置換されたアリールであり、各 $\text{Y}$ は、独立して、アルキレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせであり、各 $\text{G}$ は、独立して、結合、又は式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ のジアミンから2つの $-\text{NHR}^3$ 基を除いたものに等しい二価の残基であり、各 $\text{R}^3$ は、独立して、水素又はアルキルであるか、あるいは $\text{R}^3$ は、 $\text{G}$ 、及びそれらの両方が結合している窒素と一緒に、複素環式基を形成し（例えば、 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ はピペラジンなどである）、各 $n$ は、独立して、0～300の整数であり、各 $p$ は、独立して、1～25の整数であり、 $p$ の平均は、1.3以上であり、各 $q$ は、独立して、1～2の整数であり、 $q$ の平均は1.05以下である。

## 【0017】

式I中の $\text{R}^1$ に好適なアルキル基は、典型的には、1個～10個、1個～6個、又は1個～4個の炭素原子を有する。例示的なアルキル基としては、限定されるものではないが、メチル、エチル、イソプロピル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、及びイソブチルが挙げられる。 $\text{R}^1$ に好適なハロアルキル基は、多くの場合、対応するアルキル基の水素原子の一部分のみがハロゲンで置き換えられている。例示的なハロアルキル基としては、1個～3個のハロ原子及び3個～10個の炭素原子を有するクロロアルキル基及びフルオロアルキル基が挙げられる。 $\text{R}^1$ に好適なアルケニル基は、多くの場合、2個～10個の炭素原子を有する。例示的なアルケニル基は、多くの場合、2個～8個、2個～6個、又は2個～4個の炭素原子を有し、エテニル、 $n$ -プロペニル、及び $n$ -ブテニルなどである。 $\text{R}^1$ に好適なアリール基は、多くの場合、6個～12個の炭素原子を有する。フェニルは、例示的なアリール基である。アリール基は、非置換であってもよく、又はアルキル（例えば、1個～10個の炭素原子、1個～6個の炭素原子、又は1個～4個の炭素原子を有するアルキル）、アルコキシ（例えば、1個～10個の炭素原子、1個～6個の炭素原子、又は1個～4個の炭素原子を有するアルコキシ）、若しくはハロ（例えば、クロロ、ブromo、又はフルオロ）で置換されていてもよい。 $\text{R}^1$ に好適なアラルキル基は、通常、1個～10個の炭素原子を有するアルキレン基及び6個～12個の炭素原子を有するアリール基を有する。一部の例示的なアラルキル基において、アリール基はフェニルであり、アルキレン基は、1個～10個の炭素原子、1個～6個の炭素原子、又は1個～4個の炭素原子を有する（すなわち、アラルキルの構造は、アルキレン-フェニルであり、アルキレンがフェニル基に結合している）。

## 【0018】

いくつかの実施形態では、式Iのいくつかの繰り返し単位において、 $\text{R}^1$ 基の少なくとも40パーセント、好ましくは少なくとも50パーセントは、メチルである。例えば、 $\text{R}^1$ 基の少なくとも60パーセント、少なくとも70パーセント、少なくとも80パーセント、少なくとも90パーセント、少なくとも95パーセント、少なくとも98パーセント、又は少なくとも99パーセントがメチルであってもよい。残りの $\text{R}^1$ 基は、少なくとも2個の炭素原子を有するアルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ若しくはハロで置換されたアリールから選択することができる。

## 【0019】

式I中の各Yは、独立して、アルキレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせである。好適なアルキレン基は、典型的には、最大で10個の炭素原子、最大で8個の炭素原子、最大で6個の炭素原子、又は最大で4個の炭素原子を有する。例示的なアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、及びブチレン等が挙げられる。好適なアラルキレン基は、通常、1個～10個の炭素原子を有するアルキレン基に結合した、6個～12個の炭素原子を有するアリーレン基を有する。一部の例示的なアラルキレン基において、アリーレン部分はフェニレンである。すなわち、二価のアラルキレン基は、フェニレンーアルキレンであり、このフェニレンは、1個～10個、1個～8個、1個～6個、又は1個～4個の炭素原子を有するアルキレンに結合している。本明細書において使用される場合、Y基に関して、「これらの組み合わせ」とは、アルキレン基及びアラルキレン基から選択される2種以上の基の組み合わせを指す。例えば、組み合わせは、単一のアルキレンに結合した単一のアラルキレン（例えば、アルキレンーアリーレンーアルキレン）であり得る。例示的なアルキレンーアリーレンーアルキレンの組み合わせの1つにおいて、アリーレンはフェニレンであり、各アルキレンは、1個～10個、1個～6個、又は1個～4個の炭素原子を有する。

10

## 【0020】

式I中のGは、各々独立して、結合、又は式 $R^3HN-G-NHR^3$ のジアミン化合物から2つのアミノ基（すなわち、 $-NHR^3$ 基）を除いたものに等しい残基単位である。Gが結合である場合、コポリマーは、シリコーンポリオキサミドーヒドラジドである。いくつかの実施形態では、Gは結合であり、各 $R^3$ は水素である。

20

## 【0021】

Gが残基単位である場合、コポリマーは、シリコーンポリオキサミドである。ジアミンは、第一級又は第二級アミノ基を有し得る。 $R^3$ 基は、水素又はアルキル（例えば、1個～10個、1個～6個、又は1個～4個の炭素原子を有するアルキル）であるか、あるいは $R^3$ は、G、及びそれらの両方が結合している窒素と一緒にあって、複素環式基を形成する（例えば、 $R^3HN-G-NHR^3$ はピペラジンである）。ほとんどの実施形態では、 $R^3$ は、水素又はアルキルである。多くの実施形態では、ジアミンのアミノ基は両方とも第一級アミノ基であり（すなわち、 $R^3$ 基は両方とも水素である）、ジアミンは、式 $H_2N-G-NH_2$ のジアミンである。

30

## 【0022】

いくつかの実施形態では、Gは、アルキレン、ヘテロアルキレン、アリーレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせである。好適なアルキレンは、多くの場合、2個～10個、2個～6個、又は2個～4個の炭素原子を有する。例示的なアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。好適なヘテロアルキレンは、多くの場合、少なくとも2個のエチレン単位を有するポリオキシエチレン、少なくとも2個のプロピレン単位を有するポリオキシプロピレン、又はこれらのコポリマー等のポリオキシアルキレンである。好適なアラルキレン基は、通常、1個～10個の炭素原子を有するアルキレン基に結合した、6個～12個の炭素原子を有するアリーレン基を含有する。いくつかの例示的なアラルキレン基は、フェニレンーアルキレンであり、このフェニレンは、1個～10個の炭素原子、1個～8個の炭素原子、1個～6個の炭素原子、又は1個～4個の炭素原子を有するアルキレンに結合している。本明細書において使用される場合、G基に関して、「これらの組み合わせ」とは、アルキレン、ヘテロアルキレン、アリーレン、及びアラルキレンから選択される2種以上の基の組み合わせを指す。組み合わせは、例えば、アルキレンに結合したアラルキレン（例えば、アルキレンーアリーレンーアルキレン）であってもよい。例示的なアルキレンーアリーレンーアルキレンの組み合わせの1つにおいて、アリーレンはフェニレンであり、各アルキレンは、1個～10個、1個～6個、又は1個～4個の炭素原子を有する。

40

## 【0023】

式I中の各下付き文字nは、独立して、0～300の整数である。例えば、下付き文字

50

n は、最大で 275、最大で 250、最大で 200、最大で 100、最大で 80、最大で 60、最大で 40、最大で 20、又は最大で 10 の整数であり得る。n の値は、多くの場合、少なくとも 1、少なくとも 2、少なくとも 3、少なくとも 5、少なくとも 10、少なくとも 20、又は少なくとも 40 である。例えば、下付き文字 n は、40～300、1～300、1～200、1～100、1～80、1～40、又は 1～20 の範囲内であり得る。

#### 【0024】

各下付き文字 p は、独立して、1～25 の整数である。例えば、p の値は、多くの場合、最大で 9、最大で 8、最大で 7、最大で 6、最大で 5、最大で 4、最大で 3、又は最大で 2 の整数である。p の値は、1～8、1～6、又は 1～4 の範囲内であり得る。p の平均は、1.3 以上である。

10

#### 【0025】

ソフトセグメント (p) は、多峰性分布の数平均分子量で式 I のコポリマー中に存在する傾向がある。

#### 【0026】

各下付き文字 q は、独立して、1～2 の整数であり、実質的に全ての q は 1 である。いくつかの実施形態では、各下付き文字 q は、1 の整数である。q の平均は、1.05 以下である。理論に拘束されることを望むものではないが、平均 q が 1.05 以下の場合、ハードセグメント中の架橋の数が制限され、本開示のコポリマーがゲル化点未満に維持される。接着剤組成物におけるそのようなコポリマーの使用は、剪断強度の増進及び標的被着体に対する剥離接着力の改善のうちの少なくとも 1 つをもたらす得る。

20

#### 【0027】

q を平均 1.05 以下に維持できなかった場合、ハードセグメントの連続が多すぎる（すなわち、q が 2 以上である）結果となり、過度に剛直で、特定の用途に望ましくない接着剤組成物をもたらす得る。そのような組成物は、不十分に粘着性である場合があり、及び／又は表面上での濡れ性が不十分となる場合がある。1.05 を超える q の平均を特徴とする接着剤組成物は、以下に詳述される装着用途にとって特に望ましくない可能性がある。

#### 【0028】

q 及び p の値は、式 I' のコポリマーの製造において下記の式 IV の前駆体を調製するために使用される成分の比率によって制御することができる。式 III のポリオルガノシロキサジアン中のアミノ基が十分なモル量（例えば、式 II のシュウ酸エステル化合物とのモル比が少なくとも 0.56 : 1 に達するために必要な量）であることは、式 I' のコポリマーへ進めたときに化合物の実質的に大部分が 1 に等しい q を有する（すなわち、q の平均が 1.05 以下である）結果となるような式 IV の前駆体の形成に好ましい傾向がある。更に、シリコーンアミンの、シュウ酸エステルに対するモル比（すなわち、化学量論比）が少なくとも 0.56 : 1 であることは、p を確実に 1.3 以上とするのに役立つ得る。

30

#### 【0029】

式 I のコポリマー中における総アミンの、シュウ酸エステルに対するモル比は、典型的には約 0.96 : 1.04 である。以下に更に詳細に記載される、式 VI のアミン系末端基でキャッピングされた実施形態については、総アミンの、シュウ酸エステルに対するモル比は、典型的には約 1.07 : 1 である。総アミンを 1.04 超に増加させると、重合が停止し、所望の末端基構造の付加が確実となる傾向がある。コポリマー材料の主鎖に沿うカルボニルアミノ基の全て又はほぼ全ては、オキサリルアミノ基（すなわち、 $-(CO)-(CO)-NH-$ 基）の一部である。すなわち、コポリマー材料の主鎖に沿うあらゆるカルボニル基は、別のカルボニル基に結合しており、オキサリル基の一部となっている。より具体的には、本開示のコポリマーは、複数のアミノオキサリルアミノ基を有する。

40

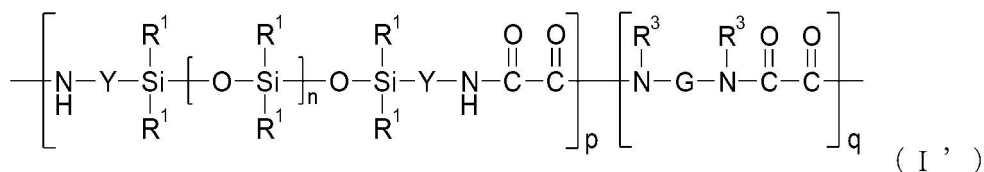
#### 【0030】

本開示のシリコーンポリオキサミド及びシリコーンポリオキサミド-ヒドラジドコポリ

50

マー（及び他のシリコーンポリオキサミド及びシリコーンポリオキサミド-ヒドラジドコポリマー）は、本開示の方法に従って調製することができる。以下の方法を使用して、少なくとも2つの式Ⅰ'の繰り返し単位：

【化10】



〔式中、各 $\text{R}^1$ は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ、若しくはハロで置換されたアリールであり、各 $\text{Y}$ は、独立して、アルキレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせであり、各 $\text{G}$ は、独立して、結合、又は式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ のジアミンから2つの $-\text{NHR}^3$ 基を除いたものに等しい二価の残基であり、各 $\text{R}^3$ は、独立して、水素又はアルキルであるか、あるいは $\text{R}^3$ は、 $\text{G}$ 、及びそれらの両方が結合している窒素と一緒にあって、複素環式基を形成し、各 $n$ は、独立して、0～300の整数であり、各 $p$ は、独立して、1～25の整数であり、 $p$ の平均は、1.3以上であり、各 $q$ は、独立して、1～2の整数であり、 $q$ の平均は1.05以下である〕を含むコポリマー材料を製造することができる。 20

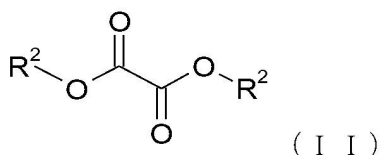
【0031】

$\text{R}^1$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{G}$ 、及び $\text{R}^3$ の好適な例は、式Ⅰに関して上に述べたものと同じである。

【0032】

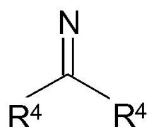
本開示の方法の第1の工程は、式ⅠⅠのシュウ酸エステル

【化11】



〔式中、各 $\text{R}^2$ は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アリール、又はアルキル、アルコキシ、ハロ、アルキルオキシカルボニル、若しくは $\text{N}$ を介して結合した

【化12】



（式中、各 $\text{R}^4$ は、独立して、水素、アルキル、又はアリールであるか、あるいは $\text{R}^4$ は、一緒になって環を形成している）で置換されたアリールである〕を溶媒に添加する工程を含む。 40

【0033】

式ⅠⅠのオキサレート中の2つの $\text{R}^2$ 基は、同一であっても、異なってもよい。いくつかの方法においては、2つの $\text{R}^2$ 基は異なっており、下記式ⅠⅠⅠのポリジオルガノシロキサンジアミンとの反応性が異なる。

【0034】

$\text{R}^2$ に好適なアルキル基及びハロアルキル基は、多くの場合、1個～10個、1個～6個、又は1個～4個の炭素原子を有する。三級アルキル基（例えば、tert-ブチル）及びハロアルキル基を使用することができるが、多くの場合、隣接するオキシ基に直接接続した（すなわち、結合した）、一級又は二級炭素原子が存在する。例示的なアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、及びイソブ 50

チルが挙げられる。例示的なハロアルキル基としては、対応するアルキル基上の水素原子のいくつか（全てではない）が、ハロ原子で置換されている、クロロアルキル基及びフルオロアルキル基が挙げられる。例えば、クロロアルキル基又はフルオロアルキル基は、クロロメチル、2-クロロエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル、3-クロロプロピル、4-クロロブチル、フルオロメチル、2-フルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、3-フルオロプロピル、4-フルオロブチルなどであってよい。R<sup>2</sup>に好適なアリール基としては、6個～12個の炭素原子を有するもの、例えば、フェニルなどが挙げられる。アリール基は、非置換であってよく、又は、アルキル（例えば、メチル、エチル、又はn-プロピルなどの、1個～4個の炭素原子を有するアルキル）、アルコキシ（例えば、メトキシ、エトキシ、又はプロポキシなどの、1個～4個の炭素原子を有するアルコキシ）、ハロ（例えば、クロロ、ブromo、又はフルオロ）、若しくはアルコキシカルボニル（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、又はプロポキシカルボニルなどの、2個～5個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル）によって置換されていてもよい。

#### 【0035】

式IIのオキサレートは、例えば、式R<sup>2</sup>-OHのアルコールをオキサリルジクロリドと反応させることにより調製できる。市販の式IIのオキサレート（例えば、Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) 及びVWR International (Bristol, CT) から）としては、ジメチルオキサレート、ジエチルオキサレート、ジ-n-ブチルオキサレート、ジ-tert-ブチルオキサレート、ビス（フェニル）オキサレート、ビス（ペンタフルオロフェニル）オキサレート、1-（2, 6-ジフルオロフェニル）-2-（2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニル）オキサレート、及びビス（2, 4, 6-トリクロロフェニル）オキサレートが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0036】

特に有用な式IIのシュウ酸エステルとしては、例えば、フェノール、メチルエチルケトンオキシム、アセトンオキシム、及びトリフルオロエタノールのシュウ酸エステルが挙げられ、後者のシュウ酸エステルが現在のところ特に好ましい。

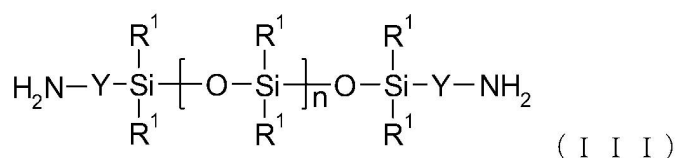
#### 【0037】

好適な溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、メチルtert-ブチルエーテル、トルエン、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルムなど、又は所望される反応を妨げない任意の溶媒が挙げられる。

#### 【0038】

シュウ酸エステルが溶媒に添加されたとき、又はその後、式IIIのポリジオルガノシロキサンジアミンを添加し、シュウ酸エステルと反応させる。

#### 【化13】



#### 【0039】

式IIのシュウ酸エステルの、式IIIのポリジオルガノシロキサンジアミンに対するモル比は、少なくとも1:0.56に制御される。少なくとも1:0.56のモル比は、典型的な観測下で、式IIのシュウ酸エステルが反応中に完全に消費されることを確実にすることができる。本明細書で使用するとき、「完全に消費された」及びその変形は、例えばガスクロマトグラフィーによって検出したときに、初期に溶媒に添加されたシュウ酸エステルのうち5%以下が反応に利用可能な状態で残っていることを意味する。言い換えれば、初期に溶媒に添加されたシュウ酸エステルのうち少なくとも95%、少なくとも96%、少なくとも97%、少なくとも98%、少なくとも99%、又は少なくとも99.5%。

5 %が反応の間に変換されている。理論に拘束されることを望むものではないが、式ⅠⅠのシュウ酸エステル完全な消費は、ハードセグメントの「連続」の生成（すなわち、qが2に等しい状態）に利用可能な結合部位を制限することで、式Ⅰのqをできる限り1近くに維持するのに役立つ。

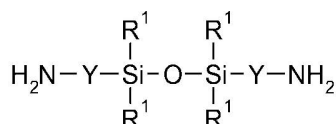
#### 【0040】

式ⅠⅠⅠのポリジオルガノシロキサンジアミンは、任意の既知の方法によって調製することができ、好適な分子量、例えば1,000~20,000 g/molの範囲の数平均分子量を有し得る。いくつかの現在好ましい実施形態では、式ⅠⅠⅠのポリジオルガノシロキサンジアミンは、約1,000 g/mol~約15,000 g/molの数平均分子量を有し、他の現在好ましい実施形態では、式ⅠⅠⅠのポリジオルガノシロキサンジアミンは、約10,000 g/mol~約15,000 g/molの数平均分子量を有する。本発明者らは、20,000 g/mol未満の数平均分子量を有する式ⅠⅠⅠのポリジオルガノシロキサンジアミンから出発すると、例えば、25,000 g/mol以上の数平均分子量から出発した場合と比較して、本開示のコポリマー中のハードセグメントの総数が比較的大きくなることを発見した。理論に拘束されることを望むものではないが、典型的には、約23,000 g/molを超える数平均分子量を有する式ⅠⅠⅠのポリジオルガノシロキサンジアミンから出発した場合に典型的であるように、ポリマー中のハードセグメントの数が不十分であることは、そのような接着剤の剪断保持強度及び他の性能特性を低下させる傾向がある。更に、得られる組成物は、多くの望ましいバックグランド及び他の基材上にコーティングすることが困難である。好適なポリジオルガノシロキサンジアミン、及び当該ポリジオルガノシロキサンジアミンの製造方法は、例えば、米国特許第3,890,269号(Martin)、同第4,661,577号(Jo Laneら)、同第5,026,890号(Webbら)、同第5,276,122号(Aokiら)、同第5,214,119号(Leirら)、同第5,461,134号(Leirら)、同第5,512,650号(Leirら)、及び同第6,355,759号(Shermanら)に記載されている。いくつかのポリジオルガノシロキサンジアミンが市販されており、例えば、Gelest Inc. (Morrisville, PA) から市販されている。

#### 【0041】

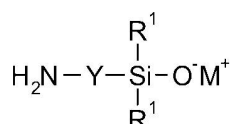
5,000 g/mol超の分子量を有するポリジオルガノシロキサンジアミンは、米国特許第5,214,119号(Leirら)、同第5,461,134号(Leirら)、及び同第5,512,650号(Leirら)に記載の方法を用いて調製することができる。記載の方法の1つは、反応条件下及び不活性雰囲気下において、(a)以下の式のアミン官能性末端ブロック剤

#### 【化14】



〔式中、Y及びR<sup>1</sup>は、式Ⅰ'について定義されたものと同一である〕と、(b)アミン官能性末端ブロック剤と反応して、2,000 g/mol未満の分子量を有するポリジオルガノシロキサンジアミンを形成するのに十分な環状シロキサンと、(c)以下の式の無水アミノアルキルシラノレート触媒

#### 【化15】

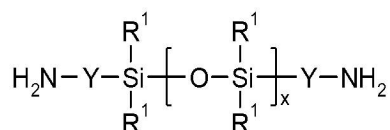


〔式中、Y及びR<sup>1</sup>は、式I'において定義されたものと同一であり、Mは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、ルビジウムイオン、又はテトラメチルアンモニウムイオンである〕とを組み合わせることを伴う。この反応は、アミン官能性末端ブロック剤の実質的に全てが消費されるまで継続し、その後、追加的な環状シロキサンを添加して、分子量を増加させる。追加的な環状シロキサンは、緩徐に添加されることが多い（例えば、滴下添加）。反応温度は多くの場合、80℃～90℃の範囲内で、反応時間は5～7時間を実施される。結果として得られるポリジオルガノシロキサンジアミンは、高純度であり得る（例えば、シラノール不純物が、2重量パーセント未満、1.5重量パーセント未満、1重量パーセント未満、0.5重量パーセント未満、0.1重量パーセント未満、0.05重量パーセント未満、又は0.01重量パーセント未満である）。アミン末端官能性ブロック剤の、環状シロキサンに対する比を変更することによって、得られる式IIIのポリジオルガノシロキサンジアミンの分子量を変えることができる。

【0042】

式IIIのポリジオルガノシロキサンジアミンを調製する別の方法は、反応条件下及び不活性環境下にて、(a)以下の式のアミン官能性末端ブロック剤

【化16】

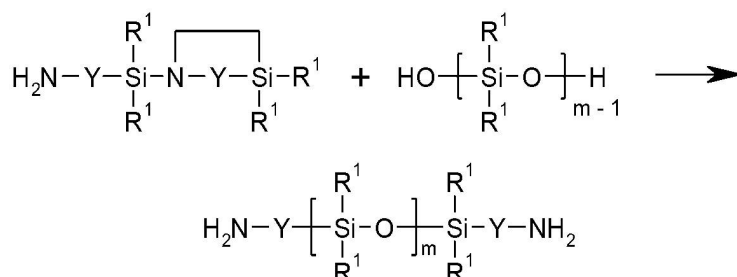


〔式中、R<sup>1</sup>及びYは、式I'について記載されたものと同一であり、下付き文字xは、1～150の整数に等しい〕と、(b)アミン官能性末端ブロック剤の平均分子量よりも大きい平均分子量を有するポリジオルガノシロキサンジアミンを得るのに十分な環状シロキサンと、(c)水酸化セシウム、セシウムシラノレート、ルビジウムシラノレート、セシウムポリシロキサノレート、ルビジウムポリシロキサノレート、及びこれらの混合物から選択される触媒とを組み合わせることを含む。この反応は、アミン官能性末端ブロック剤の実質的に全てが消費されるまで継続する。この方法は更に、米国特許第6,355,759(B1)号(Shermanら)に記載されている。この手順を使用することで、任意の分子量のポリジオルガノシロキサンジアミンを調製することができる。

【0043】

式IIIのポリジオルガノシロキサンジアミンを調製する更に別の方法は、米国特許第6,531,620(B2)号(Braderら)に記載されている。この方法においては、以下の反応に示されているように、環状シラザンを、ヒドロキシ末端基を有するシロキサン材料と反応させる。

【化17】



R<sup>1</sup>基及びY基は、式I'について記載されたものと同じである。下付き文字mは、1より大きい整数である。

【0044】

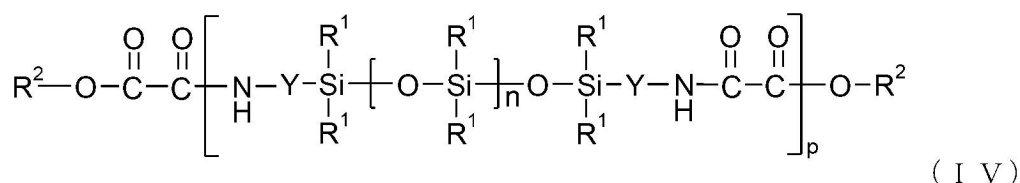
ポリジオルガノシロキサンジアミンの例としては、限定されるものではないが、ポリジメチルシロキサンジアミン、ポリジフェニルシロキサンジアミン、ポリトリフルオロプロ

ピルメチルシロキサンジアミン、ポリフェニルメチルシロキサンジアミン、ポリジエチルシロキサンジアミン、ポリジビニルシロキサンジアミン、ポリビニルメチルシロキサンジアミン、ポリ（５－ヘキセニル）メチルシロキサンジアミン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【００４５】

シュウ酸エステルとポリジオルガノシロキサンジアミンとの混合物は、（例えばガスクロマトグラフィーで）測定したときに、ポリジオルガノシロキサンジアミン又はシュウ酸エステルが本質的に残らなくなるまで反応させる。その結果、反応生成物として、式ⅠⅤの前駆体が形成される。

【化１８】



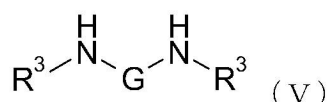
【００４６】

得られた反応混合物は、いくつかのエステルキャッピングされたポリジオルガノシロキサンジアミンを含有し、式中、pは使用するシュウ酸エステルの量及び使用する溶媒の性質に依存する。反応混合物は、典型的には、（例えばガスクロマトグラフィーで）決定したときに、未反応の式ⅠⅠのシュウ酸エステルを微量以下（すなわち、初期量の５％未満）で含有する。

【００４７】

次に、１つ以上の式Ⅴのジアミンを式ⅠⅤの反応生成物に添加して、式Ⅰ'の繰り返し単位を形成する。

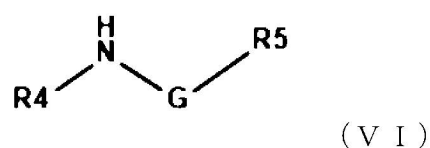
【化１９】



【００４８】

ジアミンは、典型的には、ほぼ全ての残存エステル基を消費するのに必要な量で添加される。この反応は、典型的には触媒の存在下で実施されるが、反応は、触媒の不在下で実施することもできる。好適な触媒としては、酢酸などのプロトン酸触媒が挙げられる。この段階で全ての残存エステル基を消費することは、いくつかの実装形態、特に式Ⅴのジアミンがエチレンジアミン（ＥＤＡ）である場合に、十分となり得る。しかしながら、式Ⅴのジアミンとは異なる式ⅤⅠのアミン系キャッピング剤でキャッピングする場合、式Ⅰ'のコポリマー上の末端基としてキャッピング剤を添加するには多少の残存エステル基が必要である。次に、１つ以上の式ⅤⅠのアミン系キャッピング剤が、前駆体の式ⅠⅤと式Ⅴのジアミンとの反応に添加される。

【化２０】



【００４９】

アミン系キャッピング剤の添加は、プロトン酸触媒の不在下でも実施できる。

【００５０】

式ⅠⅠⅠのポリジオルガノシロキサンジアミンの、式Ⅴのジアミンと式ⅤⅠのアミン系

キャッピング剤とに対するモル比（すなわち、アミンモル比）は、多くの場合、約 1 : 0.8 以下である。アミンモル比は、式 I' のコポリマー中の総アミンのエステルに対するモル比が約 1.0 : 1.0 超（すなわち、0.99 : 1 ~ 1.07 : 1.0）であるように選択される。式 V のジアミンの添加量は、式 I' のコポリマー中の総アミンのエステルに対するモル比が約 1.0 : 1.0 未満（すなわち、0.95 : 1 ~ 0.99 : 1.0）であるように選択される。例えば、変動するアミンモル比を用いて、全体的な分子量及びハードセグメントの「連続」の数を変化させることができ、これは得られるコポリマーのレオロジーに影響を及ぼすことができる。更に、モル比を変化させて、どの反応物質がモル過剰に存在するかにより、オキサリルアミノ含有末端基又はアミノ末端基を提供することができる。

10

#### 【0051】

この段階で添加されるアミン系キャッピング剤の量は、式 I' のコポリマーの重合が停止し、残存エステル基の全てが置き換えられるように選択される。重合は、式 I' のコポリマー中の総アミンのエステルに対するモル比が約 1.04 : 1.0 を超えたときに停止する傾向がある。機能的に、添加されるキャッピング剤の量は、前の段階で添加された式 V のジアミンの量に依存する。例えば、ジアミンの添加により、アミン : エステル比が 0.97 : 1.0 になる場合、キャッピング剤は、比を、1.07 : 1.0 ではないとしても、少なくとも 1.04 : 1 に変更するのに十分な量で添加される。

#### 【0052】

式 V のジアミンは、有機ジアミンとして分類されることがある。有機ジアミンとしては、例えば、アルキレンジアミン、ヘテロアルキレンジアミン、アリーレンジアミン、アラルキレンジアミン、又はアルキレン-アラルキレンジアミンから選択されるものが挙げられる。ジアミンはアミノ基を 2 個しか持たないので、得られるポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及びポリオキサミド-ヒドラジドは線状ブロックコポリマーであり、これは多くの場合、エラストマーであり、高温で溶融し、いくつかの一般的な溶媒に可溶である。ジアミンは、3 つ以上の一級又は二級アミノ基を有するポリアミンを含まない。式 I V の反応生成物と反応しない三級アミンが存在し得る。更に、ジアミンは、特定の実施形態において、いかなるカルボニルアミノ基も含まなくてもよく、すなわち、ジアミンはアミドではない。

20

#### 【0053】

例示的なポリオキシアルキレンジアミン（すなわち、G は、ヘテロ原子が酸素であるヘテロアルキレンである）としては、Huntsman (The Woodlands, TX) から、商品名 JEFFAMINE D-230（すなわち、230 g / モルの平均分子量を有するポリオキシプロピレンジアミン）、JEFFAMINE D-400（すなわち、400 g / モルの平均分子量を有するポリオキシプロピレンジアミン）、JEFFAMINE D-2000（すなわち、2,000 g / モルの平均分子量を有するポリオキシプロピレンジアミン）、JEFFAMINE HK-511（すなわち、オキシエチレン基とオキシプロピレン基の両方を備え、220 g / モルの平均分子量を有するポリエーテルジアミン）、JEFFAMINE ED-2003（すなわち、ポリプロピレンオキシドでキャッピングされた、2,000 g / モルの平均分子量を有するポリエチレングリコール）、及び JEFFAMINE EDR-148（すなわち、トリエチレングリコールジアミン）で市販されているものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

#### 【0054】

例示的なアルキレンジアミン（すなわち、G はアルキレンである）としては、これらに限定されるものではないが、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレン-1,5-ジアミン（すなわち、DuPont (Wilmington, DE) より商品名 DYTEK A で市販）、1,3-ペンタンジアミン（DuPont より商品名 DYTEK EP で市販）、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,2-シクロヘキサレンジアミン（DuPont より商品名 DHC-99 で市販）、4,4'-ビス（アミノシクロヘキシル）メタン及び 3-アミノメチル

40

50

ー 3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミンが挙げられる。

【0055】

例示的なアリーレンジアミン（すなわち、Gはフェニレンなどのアリーレンである）としては、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、及びp-フェニレンジアミンが挙げられるが、これらに限定されない。例示的なアラルキレンジアミン（すなわち、Gはアルキレン-フェニルなどのアラルキレンである）としては、4-アミノメチル-フェニルアミン、3-アミノメチル-フェニルアミン、及び2-アミノメチル-フェニルアミンが挙げられるが、これらに限定されない。例示的なアルキレン-アラルキレンジアミン（すなわち、Gはアルキレン-フェニレン-アルキレンなどのアルキレン-アラルキレンである）としては、4-アミノメチル-ベンジルアミン、3-アミノメチル-ベンジルアミン、及び2-アミノメチル-ベンジルアミンが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0056】

例示的なヒドラジン（すなわち、Gは結合である）としては、ヒドラジン及びN, N'-ジアミノピペラジンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0057】

いくつかの好ましい実施形態では、式Vのジアミンは、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、及びm-キシリレンジアミンからなる群から選択される。現在好ましい実装形態では、式Vのジアミンは、1, 2-ジアミノエタンである。

20

【0058】

式VIのアミン系キャッピング剤では、R<sup>4</sup>は、水素、又はメチル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ、若しくはハロで置換されたアリールであり、Gは、アルキル(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、アルキル-アリール(CH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>)、アリール、ヘテロアリール、複素環、又は炭素環であり、R<sup>5</sup>は、水素（アルキル鎖又はアリール基の一部として）、アリール、ヘテロアリール、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、アミド、カルバメート、又は尿素である。好適な式VIのアミン系キャッピング剤の例としては、プロピルアミン、n-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、アニリン、2-(アミノメチル)ピリジン、4-アミノピリジン、ベンジルアミン、N-アセチルエチレンジアミン、及びtert-ブチルN-(2-アミノエチル)カルバメート（すなわち、Boc-エチレンジアミン）が挙げられる。現在好ましい実装形態では、アミン系キャッピング剤は、N-アセチルエチレンジアミン、及びtert-ブチルN-(2-アミノエチル)カルバメートである。

30

【0059】

任意の好適な反応器（例えば、攪拌機を備えたガラス容器又は標準的なケトル）又はプロセスを使用して、本開示の方法に従って、コポリマー材料を調製することができる。この反応は、バッチプロセス、半バッチプロセス、又は連続プロセスを用いて実施することができる。例示的なバッチプロセスは、ブラベンダー（Brabender）ミキサーなどの機械的攪拌機を備えた反応容器内で実施できるが、但し、反応生成物が熔融状態にあり、反応器から取り出すのに十分な低い粘度を有する場合である。例示的なセミバッチプロセスは、連続攪拌されるチューブ、タンク又は流動層内で実施できる。例示的な連続プロセスは、単軸又は払拭面（wiped surface）逆回転式若しくは共回転式二軸押出機などの二軸押出機内で実施できる。

40

【0060】

本開示のシリコーンポリオキサミド及びシリコーンポリオキサミド-ヒドラジドコポリマーは、線状ブロックコポリマー（すなわち、ハードブロックとソフトブロックとを含む）であり、エラストマーであり得る。シリコーンポリオキサミド及びシリコーンポリオキサミド-ヒドラジドコポリマーは、コポリマーの重量を基準として少なくとも93重量パーセントのポリジオルガノシロキサンセグメント（すなわち、ソフトセグメント）を含むように配合できる。他の実施形態では、シリコーンポリオキサミドコポリマーは、コポリ

50

マーの重量を基準として、少なくとも94重量%、少なくとも95重量%、少なくとも96重量%、少なくとも97重量%、少なくとも98重量%、少なくとも99重量%、又は少なくとも99.2重量%のポリジオルガノシロキサンセグメント（すなわち、ソフトセグメント）を含むように配合できる。ポリジオルガノシロキサンセグメント中のジオルガノシロキサンの重量パーセントは、比較的分子量の式ⅠⅠⅠのポリジオルガノシロキサンを使用することによって制御できる。

#### 【0061】

本開示のコポリマーは、改善された熱安定性も有する傾向がある。本開示のコポリマーの一部は、例えば、約220℃以下、約260℃以下、又は約300℃以下でさえ、流動しない。本開示の目的で、コポリマーが流動する温度は、A R E S 平行板レオメーター（T A I n s t r u m e n t s ( N e w C a s t l e , D E ) から入手可能）で、コポリマーが2mmの厚さまで圧縮する程度に十分に軟らかくなる温度として定義される。

#### 【0062】

本開示のコポリマーは、光学的に透明であり得る。本明細書で使用する時、用語「光学的に透明」とは、人間の目に透明に見える材料を意味する。光学的に透明なコポリマー材料は、多くの場合、400nm～700nmの波長領域において、少なくとも90パーセントの視感透過率、2パーセント未満のヘイズ、及び1パーセント未満の不透明度を有する。視感透過率及びヘイズはいずれも、例えば、A S T M - D 1003-95の方法を使用して決定することができる。

#### 【0063】

更に、コポリマーは、低い屈折率を有することができる。本明細書で使用する時、用語「屈折率」とは、材料（例えば、コポリマー材料）の絶対屈折率を意味し、自由空間内での電磁放射線速度の、対象材料中での電磁放射線速度に対する比である。電磁放射線は、白色光である。屈折率は、例えばF i s h e r I n s t r u m e n t s ( P i t t s b u r g h , P A ) から市販されているA b b e の屈折計を使用して測定される。屈折率の測定は、ある程度、使用する具体的な屈折計によって変わり得る。コポリマー材料は、通常、1.41～1.50の範囲の屈折率を有する。

#### 【0064】

本開示のコポリマーは、溶媒からキャストすること、又はキャストしてフィルムとして重合すること、様々な形状に型成形又はエンボス加工すること、又はフィルム状に押出成形することが可能である。コポリマー材料は、高い熱安定性により、押出法のフィルム形成に十分に適している。フィルムは光学的に透明であり得る。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドブロックコポリマーを含む多層フィルムは、例えば、米国特許第7,820,297号（B e n s o n ら）に記載されている。

#### 【0065】

本開示のコポリマーは、様々な物品に有用である。物品としては、例えば、本開示のコポリマーと1つ以上の任意の基材とを含む層が挙げられる。例えば、本開示のコポリマーは、第1の基材に隣接する層にあること、又は第1基材と第2基材との間に配置することができる。すなわち、物品は、第1基材、本開示のコポリマーを含む層、及び第2基材の順番で構成することができる。本明細書で使用する時、用語「隣接した」は、第2の層に接触する、又は第2の層の近傍に配置されているが当該第2の層からは1つ以上の追加の層によって分離されている第1の層を意味する。

#### 【0066】

本開示のコポリマーは、低接着性バックサイズコーティングとしても有用である。

#### 【0067】

シリコンポリオキサミドコポリマーを特徴とする接着剤組成物

本開示のシリコンポリオキサミドコポリマーを、粘着付与剤を含有する感圧接着剤及び熱活性化接着剤などの接着剤組成物に配合することができる。このような接着剤組成物は、例えば、米国特許第7,371,464号（S h e r m a n ら）及び米国特許第8,691,391号（S h e r m a n ら）に更に記載されている。本開示のコポリマーは、

伸長剥離組成物及び引き剥がし剥離組成物の両方に配合することができる。伸長剥離可能な接着剤を特徴とする実施形態において、物品は、 $35^\circ$ 未満の角度で伸長させることによって基材又は面から取り外すことができる。引き剥がし剥離可能な（すなわち、剥離可能な）接着剤を特徴とする実施形態において、物品は、 $35^\circ$ 以上の角度で伸長させることによって基材又は面から取り外すことができる単層又は多層構造体である。いくつかの実施形態において、剥離可能接着剤は、伸長剥離メカニズムと引き剥がし剥離メカニズムとの組み合わせによって取り外され得る。

#### 【0068】

更に、本開示のコポリマーは、ホットメルト接着剤として使用できる。典型的には、ホットメルト接着剤は、粘着付与剤をほとんど又は全く含まない。ホットメルト接着剤を使用して、例えば2つの面を一体に結合させて複合材料にすることが可能である。すなわち、ホットメルト接着剤は、第1の基材と第2の基材との間に配置されたホットメルト接着剤で第1の基材を第2の基材に結合させるために使用することができる。基材面などの面へ適用する際に、ホットメルト接着剤は、当該面を完全に濡らし、面が粗い場合であっても空隙が残らないようにするのに十分に流動性であることが望ましい。そのような接着剤組成物は、典型的には、適用時に低粘度を有し、その後、冷却すると固化して固体になる。凝集強さは、冷却によって発現する。あるいは、ホットメルト接着剤組成物は、面を濡らすのに十分に粘度を低下させる溶媒又はキャリアを用いて配合することができる。次に、溶媒又はキャリアを除去して、凝集強さを有する固体コーティングを提供することができる。

#### 【0069】

粘着付与剤、可塑剤、及び他の特性変性剤を、本開示のコポリマーを含む接着剤組成物に配合してもよい。好ましい任意による添加剤は、ホットメルト加工可能ではない。すなわち、添加剤は、本開示のコポリマーが溶融して流動する温度において、溶融及び流動しない。

#### 【0070】

ポリマー材料に有用な粘着性付与材料又は可塑剤は、好ましくは、分子レベルで混和可能であり、例えば、エラストマー材料又は熱可塑性エラストマー材料の任意の又は全てのポリマーセグメントに可溶である。本開示に好適な粘着性付与剤の例としては、シリコーン流体、液体ゴム、炭化水素樹脂、ロジン、二量化又は水素化バルサム (hydrogenated balsams) 及びエステル化アビエチン酸などの天然樹脂、ポリテルペン、テルペンフェノール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、及びロジンエステルが挙げられるが、これらに限定されない。可塑剤の例として、ポリブテン、パラフィン系油、ワセリン、及びジトリデシルフタレートなどの長脂肪族側鎖を有する特定のフタレートが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0071】

他の好適な粘着付与剤としては、シリケート粘着付与樹脂が挙げられる。好適なシリケート粘着付与樹脂としては、以下の構造単位M（すなわち、一価の $R_3SiO_{1/2}$ 単位）、D（すなわち、二価の $R_2SiO_{2/2}$ 単位）、T（すなわち、三価の $RSiO_{3/2}$ 単位）、及びQ（すなわち、四価の $SiO_{4/2}$ 単位）、並びにこれらの組み合わせで構成される樹脂が挙げられる。典型的な例示的なシリケート樹脂としては、MQシリケート粘着付与樹脂、MQDシリケート粘着付与樹脂及びMQTシリケート粘着付与樹脂が挙げられる。これらのシリケート粘着付与樹脂は通常、 $100 \sim 50,000$ の範囲、又は $500 \sim 15,000$ の範囲の数平均分子量を有し、概ね、メチルR基を有する。

#### 【0072】

MQシリケート粘着付与樹脂は、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位（「M」単位）及び $SiO_{4/2}$ 単位（「Q」単位）を有するコポリマー樹脂であり、ここで、M単位はQ単位に結合しており、その各々が少なくとも1つの他のQ単位に結合している。 $SiO_{4/2}$ 単位（「Q」単位）は、ヒドロキシル基に結合して $HO-SiO_{3/2}$ 単位（「TOH」単位）をもたらす、それにより、シリケート粘着付与樹脂のケイ素結合ヒドロキシル含量に対応するものも

あり、他の  $\text{SiO}_4/2$  単位にのみ結合しているものもある。

【0073】

このような樹脂は、例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp. 265~270、並びに米国特許第2, 676, 182号(Daudtら)、同第3, 627, 851号(Brady)、同第3, 772, 247号(Flannigan)及び同第5, 248, 739号(Schmidtら)に記載されている。その他の例は、米国特許第5, 082, 706号(Tangney)に開示されている。上記の樹脂は概ね、溶媒中で調製される。乾燥した又は無溶媒の、Mシリコン粘着付与樹脂は、米国特許第5, 319, 040号(Wengroviusら)、同第5, 302, 685号(Tsumuraら)及び同第4, 935, 484号(Wolffgruberら)に記載のように調製することができる。

【0074】

特定のMQシリケート粘着付与樹脂は、米国特許第2, 676, 182号(Daudtら)に記載され、同第3, 627, 851号(Brady)及び同第3, 772, 247号(Flannigan)によって改変されている、シリカヒドロゾルのキャッピングプロセスにより調製することができる。これらの改変されたプロセスは、多くの場合、ケイ酸ナトリウム溶液の濃度、及び／又はケイ酸ナトリウム中のケイ素対ナトリウムの比、及び／又は中和されたケイ酸ナトリウム溶液をキャッピングする前の時間を、Daudtらによって開示されている値よりも概ね低い値に制限することを含む。中和されたシリカヒドロゾルは、多くの場合、2-プロパノール等のアルコールによって安定化され、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$  シロキサン単位により、中和後できる限り早くキャッピングされる。MQ樹脂上のケイ素結合ヒドロキシル基(すなわち、シラノール)の値は、シリケート粘着付与樹脂の重量を基準として、1.5重量パーセント以下、1.2重量パーセント以下、1.0重量パーセント以下又は0.8重量パーセント以下まで低減することができる。これは、例えば、ヘキサメチルジシラザンをシリケート粘着付与樹脂と反応させることによって実施することができる。このような反応は、例えば、トリフルオロ酢酸によって触媒してもよい。あるいは、トリメチルクロロシラン又はトリメチルシリルアセトアミドをシリケート粘着付与樹脂と反応させてもよく、この場合、触媒は必要ではない。

【0075】

MQDシリコン粘着付与樹脂は、例えば、米国特許第2, 736, 721号(Dexter)に教示されているとおり、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$  単位(「M」単位)、 $\text{SiO}_4/2$  単位(「Q」単位)、及び $\text{R}_2\text{SiO}_2/2$  単位(「D」単位)を有するターポリマーである。MQDシリコン粘着付与樹脂では、 $\text{R}_2\text{SiO}_2/2$  単位(「D」単位)のメチルR基の一部を、ビニル( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )基(「DVi」単位)で置き換えてもよい。

【0076】

MQTシリケート粘着付与樹脂は、例えば、米国特許第5, 110, 890号(Butler)及び特開平2-36234号に教示されているとおり、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$  単位、 $\text{SiO}_4/2$  単位、及び $\text{RSiO}_3/2$  単位(「T」単位)を有するターポリマーである。

【0077】

好適なシリケート粘着付与樹脂は、Dow Corning (Midland, MI)、Momentive Performance Materials (Albany, NY) 及び Rhodia Silicones (Rock Hill, SC) などの供給業者から市販されている。特に有用なMQシリケート粘着付与樹脂の例としては、SR-545及びSR-1000の商品名で入手可能なものが挙げられ、これらは両方とも、Momentive Performance Materials (Albany, NY) から市販されている。このような樹脂は概ね、有機溶媒中にて供給され、受け取ったままの状態の本開示の接着剤の配合物に用いてもよい。2種以上のシリケート樹脂のブレンドを接着剤組成物に含むことができる。

【0078】

シリコーンポリオキサミド及び／又はシリコーンポリオキサミド－ヒドラジドコポリマー並びにシリケート粘着付与樹脂を無機粒子又は他の充填剤と組み合わせることによって、感圧接着剤又は熱活性化接着剤のいずれかを配合することができる。接着剤組成物に含まれる無機粒子は、得られる接着剤の性能を向上させる傾向がある。より具体的には、無機粒子は、感圧接着剤の凝集強さを増加させる傾向があり、ゴム状平坦弾性率を増加させる傾向がある。無機粒子は、感圧接着剤組成物全体にわたって均一に又は不均一に分散させることができる。無機粒子は、任意の好適な金属、金属合金、金属酸化物、セラミック材料、又はこれらの混合物であり得る。無機粒子は、多くの場合、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカなどから選択されるが、これらに限定されない。

#### 【0079】

多くの実施形態において、無機粒子はヒュームドシリカ粒子である。好適なヒュームドシリカは、例えば、Evonik Industries (Essen, Germany) から商品名AEROSIL (例えば、AEROSIL R972、R974、R976、R300、R380、R130、R150、R200、R202、R805、及びR812) で、又はCabot (Alpharetta, GA) から商品名CABOSIL (例えば、CABOSIL TS-720、TS-610、TS-530、及びTS-500) で市販されている。ヒュームドシリカは、任意の好適な表面積を有し得る。例えば、表面積は、 $1 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{グラム}$ の範囲、 $10 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{グラム}$ の範囲、又は $100 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{グラム}$ の範囲であり得る。ヒュームドシリカは、任意の好適な粒径を有し得る。いくつかの用途では、ヒュームドシリカは、30ミクロン未満、15ミクロン未満、10ミクロン未満、5ミクロン未満、及び1ミクロン未満の平均一次粒径を有する。特定の実装形態においてナノスケールのヒュームドシリカを使用することができるが、200ナノメートル未満の平均一次粒径を有するヒュームドシリカの使用により、基材の損傷がもたらされ得る。疎水性又は親水性のヒュームドシリカを使用することができるが、様々な組成物中に典型的に含まれる有機溶媒中で、粒子がより良好に分散する傾向があるため、疎水性ヒュームドシリカを使用することが多い。

#### 【0080】

他の実施形態において、無機粒子は、シリカエアロゲル粒子 (例えば、破碎状エアロゲル又はエアロゲル粉末) などのエアロゲルである。シリカエアロゲル粒子は、多くの場合、ナノメートル範囲 (例えば、100ナノメートル未満又は50ナノメートル未満) の細孔を有し、少なくとも $500 \text{ m}^2 / \text{グラム}$ に等しい表面積を有する。例示的なエアロゲルシリカ粒子は、20ミクロン未満又は10ミクロン未満の平均粒径を有することができる。シリカエアロゲル粒子のサイズは光の波長よりも大きい。粒子は、多くの場合半透明であり、光学的に透明であると見なされない場合であっても比較的透明である接着剤層を形成するために使用することができる。半透明及び不透明グレードの例示的なシリカエアロゲル粒子は、Cabot (Billerica, MA) から商品名NANO GELで市販されている。

#### 【0081】

無機粒子は、シリコーンポリマー又は接着剤組成物中の分散を促進するように表面改質され得るが、無機粒子は、多くの場合、表面改質されていない。無機粒子は、アグロメレートしたもの又はアグロメレートしていないものであってもよく、アグリゲートしたもの又はアグリゲートしていないものであってもよい。無機粒子は、任意の所望の粒径又は粒子形状を有し得る。光学的に透明な接着性物品が望ましい場合、無機粒子は、多くの場合、1000ナノメートル未満の平均粒径を有するように選択される。例えば、平均粒径は、多くの場合、500ナノメートル未満、200ナノメートル未満、100ナノメートル未満、又は50ナノメートル未満である。光学的に透明である必要はない接着性物品を調製するために、より大きな無機粒子を使用することができる。例えば、無機粒子は、最大5マイクロメートル、最大10マイクロメートル、最大20マイクロメートル、最大50マイクロメートル、又は最大100マイクロメートルの平均粒径を有することができる。

#### 【0082】

接着剤組成物は、所望の特性を提供するために、任意に他の添加剤を更に含み得る。例えば、染料及び色素を着色剤として添加することができ、接着剤を導電性及び／又は熱伝導性若しくは帯電防止性にするため、導電性及び／又は熱伝導性化合物を添加することができ、抗酸化剤及び抗菌剤を添加することができ、接着剤を紫外線劣化に対して安定化させ、ある特定の紫外線波長が物品を通過しないように遮断するため、紫外線安定剤及び吸収剤、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤（hindered amine light stabilizer、HALS）を添加することができる。他の添加剤としては、限定されるものではないが、接着促進剤、追加の充填剤（例えば、炭素繊維、カーボンブラック、ガラスビーズ、ガラスバブルズ及びセラミックバブルズ、ガラス繊維、鉱物繊維、粘土粒子、ナイロンなどの有機繊維、金属粒子、又は未膨張の高分子ミクロスフェア）、粘着性エンハンサー、発泡剤、炭化水素可塑剤、並びに難燃剤が挙げられる。

10

#### 【0083】

本開示のコポリマーは、典型的には、接着剤組成物の総重量に基づいて、少なくとも20重量%かつ80重量%以下の量、又はその範囲内のいずれかの量で接着剤組成物中に存在する。特定の実装形態において、コポリマーは、接着剤組成物の総重量に基づいて、少なくとも30重量%かつ75重量%以下の濃度で存在するのが好ましい場合がある。

#### 【0084】

粘着付与剤は、典型的には、組成物に、接着剤組成物の総重量に基づいて、少なくとも10重量%、いくつかの実施形態においては少なくとも30重量%、いくつかの実施形態においては少なくとも40重量%、いくつかの実施形態においては少なくとも50重量%で添加される。粘着付与剤は、典型的には、組成物中に、接着剤組成物の総重量に基づいて、70重量%以下、65重量%以下、いくつかの実施形態においては60重量%以下で存在する。本明細書の装着用途に使用するための典型的な接着剤組成物では、粘着付与剤は、組成物中に約60重量%以下かつ40重量%以上で存在する。理論に拘束されることを望むものではないが、約60重量%を超える粘着付与剤の濃度は、特定の条件では、粘着付与剤が、コポリマーに有利なように組成物の連続相をとることを意味する。連続相を形成する粘着付与剤を有する接着剤組成物は、不十分な粘着性、不十分な接着性、不十分な剪断保持強度、及び不十分な損傷のない取り外しのうちの少なくとも1つを呈する傾向がある。

20

#### 【0085】

典型的には、無機粒子は、フィラーとして使用される場合、接着剤組成物の総重量に基づいて、約0.1重量%～約20重量%の濃度、又はその範囲内のいずれかの量で添加される。現在好ましい実装形態では、無機粒子は、接着剤組成物の総重量に基づいて、約3重量%～約15重量%、より好ましくは約5重量%～約12重量%の量で添加される。

30

#### 【0086】

##### 接着性物品

接着性物品は、典型的には、基材と、基材の少なくとも1つの面に隣接する接着剤層とを含む。本開示の他の接着性物品は、バックング又は基材を含まなくてもよい。バックングフリー接着構造体は、例えば、米国特許出願公開第2016/0068722号（Schmitz-Stapelaら）に記載されている。接着剤層は、本明細書に記載のコポリマーを含む接着剤組成物を含む。基材は、単一層の材料を含んでもよく、2つ以上材料の組み合わせであってもよい。

40

#### 【0087】

基材は、フィルム、シート、膜、フィルター、不織布繊維若しくは織布繊維、中空若しくは中実ビーズ、ボトル、プレート、チューブ、ロッド、パイプ、又はウェハが挙げられるが、これらに限定されない、任意の有用な形態を有することができる。基材は、多孔質又は非多孔質、剛性又は可撓性、透明又は不透明、無色又は有色、及び反射性又は非反射性であってよい。基材は、平坦な又は比較的平坦な面を有してよく、あるいはウエル、ギザギザ、チャネル、バンプなどのテクスチャを有していてもよい。基材は、単層又は多層の材料を有していてもよい。好適な基材材料としては、例えば、ポリマー材料、ガラ

50

ス、セラミックス、サファイヤ、金属、金属酸化物、水和金属酸化物、又はそれらの組み合わせが挙げられる。

【0088】

好適なポリマー基材材料としては、ポリオレフィン（例えば、二軸延伸ポリエチレン又は高密度ポリエチレンなどのポリエチレン及び二軸延伸ポリプロピレンなどのポリプロピレン）、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリオキシメチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、レーヨン、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂、ポリアミン、アミノエポキシ樹脂、ポリエステル、シリコン、セルロース系ポリマー、多糖類、ナイロン、ネオプレンゴム、又はこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかのポリマー材料は、発泡体、繊維、不繊維、又はフィルムである。

10

【0089】

好適なガラス及びセラミック基材材料としては、例えば、シリコン、アルミニウム、鉛、ホウ素、リン、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ヒ素、ガリウム、チタン、銅、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。ガラスは通常、様々な種類のシリケート含有材料を含む。

【0090】

いくつかの基材は剥離ライナーである。接着剤層は剥離ライナーに適用され、次いで、バックフィルム又は発泡体基材などの別の基材に移される。好適な剥離ライナーは、典型的には、ポリエステル若しくはポリオレフィンのようなポリマー、又はコーティングされた紙を含有する。一部の接着性物品は、2つの剥離ライナーの間に位置する接着剤層を含む転写テープである。例示的な剥離ライナーとしては、米国特許第5,082,706号（Tangney）に開示され、かつLoparex, Inc., Bedford Park, ILから市販されているものなどのフルオロシリコンでコーティングされたポリエチレンテレフタレートが挙げられるが、これに限定されない。ライナーは、その面に微細構造を有することができ、それは接着剤に付与されて、接着剤層の面上に微細構造を形成する。ライナーを取り除いて、微細構造化面（microstructured surface）を有する接着剤層を得ることができる。

20

30

【0091】

いくつかの実施形態において、接着性物品は、接着剤層が発泡体又はフィルムなどの基材の単一の主面上にある片面接着テープである。他の実施形態において、接着性物品は、接着剤層が発泡体又はフィルムなどの基材の2つの主面上にある両面接着テープである。両面接着テープの2つの接着剤層は、同一であっても又は異なってもよい。例えば、一方の接着剤は感圧接着剤とすることができ、他方を熱活性化接着剤とすることができ、ここでは、接着剤のうちの少なくとも1つは、本発明に記載のコポリマーをベースとする。各露出接着剤層を他の基材に適用できる。

【0092】

接着性物品は、プライマー、バリアコーティング、金属及び／又は反射層、タイ層、並びにそれらの組み合わせのような追加の層を含有することができる。この追加の層は、基材と接着剤層との間に、接着剤層とは反対側の基材に隣接して、又は基材の反対側の接着剤層に隣接して配置することができる。

40

【0093】

いくつかの実施形態において、接着性物品は、分離可能コネクタを更に含むことができる。いくつかの例示的な分離可能コネクタは、例えば、米国特許第6,572,945号、同第7,781,056号、同第6,403,206号、及び同第6,972,141号に記載されている。

【0094】

本開示のいくつかの接着性物品は、優れた剪断強度を有する。本開示のいくつかの実施

50

形態は、以下の静的剪断試験方法に従って改変された、ASTM D3654-82によって測定されたときに、1800分を超える剪断強度を有する。本開示のいくつかの実施形態は、改変ASTM D3654-82によって測定されたときに、10,000分を超える剪断強度を有する。本開示のいくつかの実施形態は、改変ASTM D3654-82によって測定されたときに、50,000分を超える剪断強度を有する。

【0095】

本開示のいくつかの接着性物品は、浴室又は熱帯地方などの多湿又は湿潤環境において優れた剪断強度を示す。いくつかの接着性物品は、以下のCTH静的剪断試験方法に従って改変された、ASTM D3654-82によって測定されたときに、10,000分を超える剪断強度を有する。いくつかの接着性物品は、ASTM D3654-82によって測定されたときに、20,000分を超える剪断強度を有する。

10

【0096】

本開示の接着性物品に使用できるいくつかの接着剤は、 $\tan \delta$ ピーク値の動的機械分析によって決定される、約-125℃～15℃のガラス転移温度を有する。本開示の接着性物品に使用できるいくつかの接着剤は、動的機械分析によって決定したときに、25℃で約400,000Pa以下又は300,000Pa以下の貯蔵弾性率を有する。

【0097】

いくつかの実施形態において、多層担体の第1又は第2の主面の少なくとも一方における接着剤の厚さは、約1µm～約1mmである。

【0098】

20

本開示のいくつかの接着性物品は、少なくとも1つの方向において50%超の破断伸びを有する。本開示のいくつかの接着性物品は、少なくとも1つの方向において約50%～約1200%の破断伸びを有する。

【0099】

本開示のいくつかの接着性物品は、35°以下の角度で被着体から取り外される前に接着性物品が裂けないほどに十分高い引張破断強度を有する。

【0100】

本開示のいくつかの接着性物品は、接着性物品をより容易に取り外すために、より小さな剥離力（例えば、約25oz/in～約50oz/inの力）を有する。本開示のいくつかの接着性物品は、偶発的な分離を伴わずにユーザが接着性物品を取り扱えるように、より大きな剥離力（例えば、約50oz/in～約100oz/inの力）を有することができる。本開示のいくつかの実施形態は、約20oz/in～約90oz/inの剥離力を有する。本開示のいくつかの実施形態は、約30oz/in～約70oz/inの剥離力を有する。

30

【0101】

本開示のいくつかの接着性物品は、一般的なフルオロシリコーン剥離ライナーに対する接着性の低下を示し、ライナーから接着剤層を除去するのに必要な剥離力が低くなる。

【0102】

本開示のいくつかの接着性物品は、35°以上の角度で被着体から取り外される前に接着性物品が裂けないほどに十分高い引張破断強度を有する。

40

【0103】

本開示のいくつかの接着性物品は、損傷を伴わずに基材、壁、又は面（総じて、被着体）から取り外すことができる。本明細書で使用されるとき、「損傷を伴わずに」及び「損傷のない」などの用語は、接着性物品が、塗料、コーティング、樹脂、被覆物、又は下に存在する基材に、視認可能な損傷を与えることなく、かつ／又は残留物を残存させることなく、基材から分離され得ることを意味する。基材への視認可能な損傷は、例えば、基材のいずれかの層の引っ掻き、ちぎれ、層間剥離、破断、崩れ、ひずみ、膨れ、気泡などの形態であり得る。視認可能な損傷は、変色、脆弱化、光沢の変化、ヘイズの変化、又は基材の外観における他の変化でもあり得る。

【0104】

50

接着性物品の製造方法は、典型的には、基材を準備することと、基材の少なくとも1つの面に接着剤組成物を適用することを含む。接着剤組成物は、例えば、溶液コーティング、溶液噴霧、ホットメルトコーティング、押出、共押出、積層、及びパターンコーティングなどの広範囲のプロセスによって基材に適用することができる。接着剤組成物は、多くの場合、 $0.02 \text{ g} / 154.8 \text{ cm}^2 \sim 2.4 \text{ g} / 154.8 \text{ cm}^2$ のコーティング重量で、接着剤層として基材の面に適用される。

#### 【0105】

本開示の接着性物品は、例えば硬化、架橋、ダイ切断、物品の膨張を引き起こすための加熱、例えばその場発泡 (foam-in-place) などの加工後工程に曝されてもよい。

#### 【0106】

本開示の接着剤組成物を特徴とする接着性物品は、様々な方法で 사용할 ことができる。いくつかの実施形態において、接着性物品は、被着体に、適用され、取り付けられ、又は押し付けられる。このようにして、接着性物品は被着体と接触する。剥離ライナーが存在する場合、剥離ライナーは、接着性物品が被着体に適用され、取り付けられ、又は押し付けられる前に、取り外される。いくつかの実施形態において、接着性物品が被着体に適用され、取り付けられ、又は押し付けられる前に、被着体の少なくとも一部分がアルコールで拭われる。

#### 【0107】

接着性物品は、浴室に見られる環境など、湿潤環境又は高湿度環境で 使用することができる。例えば、接着性物品は、トイレ (例えば、トイレタンク)、バスタブ、シンク、及び壁に接着することができる。接着性物品は、シャワー、ロッカー室、スチーム室、プール、高温タブ、及びキッチン (例えば、キッチンシンク、食器洗浄機、及びバックスプラッシュ領域、冷蔵庫及びクーラー) で使用されてもよい。接着性物品はまた、屋外用途及び冷蔵庫などの低温用途で使用されてもよい。有用な屋外用途としては、標識などの物品を窓、ドア、及び車両などの屋外面に結合することが挙げられる。

#### 【0108】

接着性物品 (すなわち、接着テープ又は単一物品内のもの) は、例えば、テープ、ストリップ、シート (例えば、有孔シート)、ラベル、ロール、ウェブ、ディスク、及びキット (例えば、装着用の対象物と、対象物を装着するために使用される接着テープ) などの、任意の有用な形態で提供することができる。同様に、例えば、ディスペンサー、バッグ、ボックス、及びカートンを含む任意の好適なパッケージ内の、例えば、テープ、ストリップ、シート (例えば、有孔シート)、ラベル、ロール、ウェブ、ディスク、キット、スタック、タブレット、及びこれらの組み合わせを含む任意の好適な形態で、複数の接着性物品を提供することができる。

#### 【0109】

接着性物品を被着体から取り外すために、接着性物品の少なくとも一部分が、被着体から剥ぎ取られたり伸長剥離されたりする。いくつかの実施形態において、伸長角度は  $35^\circ$  以下である。タブが存在する実施形態において、ユーザは、タブを掴み、それを使用して接着性物品を被着体から剥離する又は取り外すことができる。

#### 【0110】

接着性物品は、塗装された乾式壁、石膏、コンクリート、ガラス、セラミック、ガラス繊維、金属又はプラスチックなどの面に様々な物品及び対象物を装着するために使用されてもよい。装着可能な品物としては、限定されるものではないが、壁ハンガー、オーガナイザー、ホルダー、バスケット、容器、滑り止めマット、装飾 (例えば、休日装飾)、カレンダー、ポスター、ディスペンサー、ワイヤークリップ、ビークル (vehicles) 上のボディサイドモールディング、取っ手、道路標識、車両マーキング、輸送マーキング、及び反射シートなどの標識用途が挙げられる。

#### 【0111】

接着性物品は、滑り防止マット又は摩耗しにくいマットなどの物品及び材料を、床面又はタブ若しくはシャワーの底部に装着したり、エリアラグなどの物品を床に固定したりす

10

20

30

40

50

るために使用されてもよい。接着性物品は、後で分離する少なくとも2つの容器（例えば、ボックス）を接着するなど、様々な接合用途及び組み立て用途で使うことができる。接着性物品は、例えば、対象物の下に配置するための緩衝材、遮音シート材、振動減衰、及びこれらの組み合わせなどの、様々な緩衝用途及び音抑制用途で使うことができる。接着性物品は、容器密閉具（例えば、ボックス密閉具、食品容器用の密閉具、及び飲料容器用の密閉具）、おむつ密閉具、及び外科用ドレープ密閉具を含む様々な閉鎖用途で使うことができる。接着性物品は、様々な断熱用途で使うことができる。接着性物品は、液体用、蒸気（例えば、水分）用、及び塵埃用のガスケットなどの様々な封止用途で使うことができる。接着性物品は、取り外し可能なラベル（例えば、ノート、値札、及び容器上の識別ラベル）などの様々なラベル、及び標識に使うことができる。接着性物品は、様々な医療用途（例えば、病院における救急絆、創傷ケアなどの医療器具の標識）で使うことができる。接着性物品は、1つの対象物（例えば、壺又は他の壊れやすい対象物）を別の対象物（例えば、テーブル又は本棚）に固定するなどの様々な固定用途で使うことができる。接着性物品は、ロック機構の1つ以上の構成要素を基材に固定するなどの様々な固定用途で使うことができる（例えば、子供用の安全ロックをキャビネット又はカップボードに接着できる）。接着性物品は、様々な改ざん表示用途（例えば、改ざん表示物品）で使うことができる。接着性物品はまた、非限定的に、研磨物品（例えば、サンダー仕上げ用）、サンダー仕上げ及び研磨用途の物品（例えば、バフ磨きパッド、ディスクパッド、ハンドパッド、及び研磨パッド）、路面マーキング物品、カーペット（例えば、カーペット用バックング）、及び電子機器（例えば、携帯電話又はPDA（携帯情報端末）内の筐体内に電池を固定して、望ましくない動きを防止するなど）の様々な他の構造に組み込むことができる。

10

20

#### 【0112】

上述の事項は、本発明者が予測して有効な説明が得られた実施形態の観点から本開示を説明しているが、本開示の実質的ではない、今のところ予測されていない改変であっても本発明の均等物を表す場合がある、ということも表している。

#### 【実施例】

#### 【0113】

これらの実施例は、単に例示目的のみのものであり、添付の特許請求の範囲を限定することを意味するものではない。別段の記載がない限り、又は文脈から容易に明らかでない限り、実施例及び本明細書のその他の箇所における全ての部、百分率、比などは、重量によるものである。

30

#### 【0114】

##### 材料

溶媒は、別段の記載がない限り、EMD Chemicals (Gibbstown, NJ) から入手した。

40

50

【表 1】

| 略称                                                       | 説明及び供給元                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PDMS<br>ジアミン                                             | <p>次式のポリジメチルシロキサンジアミンであって、</p> $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\right]_n-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ <p>約10,000g／モル(10K)～15,000g／モル(15k)の数平均分子量を有し、米国特許第5,214,119号に従って調製された</p> |
| BTfEO                                                    | ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)オキサレート、米国特許第8,765,881号に従って調製した                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| EtOAc                                                    | 酢酸エチルは、Honeywell(Morrisville, NJ)から入手し、使用前に4 Åモレキュラーシーブで乾燥させた                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| AcOH                                                     | Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手した酢酸                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| EDA                                                      | Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手したエチレンジアミン                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| アリル                                                      | Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手したアリルアミン                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| ブチル                                                      | TCI America(Portland, OR)から入手したブチルアミン                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Me <sub>2</sub> -eth                                     | Oakwood Chemical(Estill, SC)から入手したN,N-ジメチルエチレンジアミン                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Me <sub>2</sub> -prop                                    | Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手したN,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Me-eth                                                   | Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手したN-メチルエチレンジアミン                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Me-prop                                                  | Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手したN-メチル-1,3-プロパンジアミン                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| morph                                                    | Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手したモルホリン                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Ac-eth                                                   | TCI America(Portland, OR)から入手したN-アセチルエチレンジアミン                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| ベンジル                                                     | Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手したベンジルアミン                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Boc-eth                                                  | Oakwood Chemical(Estill, SC)から入手したtert-ブチルN-(2-アミノエチル)カルバメート                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> pyr<br>又は<br>3-アミノメチルpyr | Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手した3-(アミノメチル)ピリジン                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| MQ樹脂                                                     | Momentive SR 545、Momentive Performance Materials LLC (Waterford,NY)                                                                                                                                                                                                                                                                |
| IPA                                                      | VWR International LLC(Radnor, PA)から入手したイソプロパノール                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

10

20

## 【0115】

## 試験方法

PDMSジアミンのアミン当量(AEW)を決定するための滴定法

PDMSジアミンのアミン当量(AEW)は、テトラヒドロフラン(THF)中で、標準HCl(0.1N)を使用し、ブロモフェノールブルーの終点に対して滴定して、決定した。

30

## 【0116】

## 固有粘度(IV)

固有粘度測定は、サイズ50のキャピラリー粘度計(部品番号9721-A00)を使用するLauda-Brinkman(Delran, NJ)から若しくはCannon Instrument Company(State College, PA)から入手したLAUDA PVS1粘度装置、又はCannon Instrument Company(State College, PA)から入手したサイズ0B粘度計管を備えた自動ミニPV-HX単浴希釈液ポリマー粘度計(部品番号12.0548)で、27℃で実施した。全てのポリマーサンプルを、0.2グラム／デシリットルの濃度でEtOAc溶液として分析し、IV測定値をデシリットル／グラム(dL／g)単位で報告する。

40

## 【0117】

## ガスクロマトグラフィー(GC)

ガスクロマトグラフィー分析は、Agilent(Santa Clara, CA)から入手したHP-1カラム(30m×0.250mm、1.0ミクロン)を使用して、HP-6890シリーズ機器で実施した。サンプルを、未希釈で、酢酸エチル中に30重量%のポリマー溶液として注入した。

## 【0118】

## 固形分%の測定

50

固体含有量（固形分％）は、1グラムのポリマー溶液をアルミニウムスズに秤量し、次いで150℃のオーブンで1時間乾燥させることによって測定した。全てのサンプルを3連で測定し、報告値は平均である。

#### 【0119】

##### 試験被着体

乾式壁パネル（Materials Company (Metzger Building, St. Paul, MN) から入手）に、Behr PREMIUM PLUS ULTRA（登録商標）Primer及びPaint 2 in 1 Flat Egyptian Nile (FEN)（Behr Process Corporation (Santa Ana, CA) から入手）、Sherwin-Williams DURATION（登録商標）Interior Acrylic Latex Ben Bone White Paint SWBB（Sherwin-Williams Company (Cleveland, OH) から入手）、又はValspar Reserve Superior Blue with Satin Sheen (BO)（Lowesより購入）を塗装した。

#### 【0120】

塗装手順：塗料の第1のコートを塗装ローラーを使用してパネルに適用し、続いて、周囲条件にて24時間にわたり空気乾燥した。塗料の第2のコートを適用し、周囲条件で24時間乾燥した。パネルを50℃に設定した強制空気オーブン内に7日間置いた。次いで、パネルを使用するまで周囲条件で保管した。

#### 【0121】

2 in × 2 in (5.1 cm × 5.1 cm) の寸法としたガラス及び塗装された乾式壁のパネルを剪断強度試験に使用した。6 in × 12 in (15.2 cm × 30.5 cm) の寸法としたガラス及び塗装された乾式壁のパネルを、72°F / 75 RH%において剥離接着力及びパッケージ重量要求試験 (Peel Adhesion and Package Weight Claim Testing) に使用した。

#### 【0122】

##### 静的剪断試験方法

静的剪断力は「Holding Power of Pressure-Sensitive Tapes」と題する、ASTM D3654-82の方法（以下の改変を行った）に従って決定した。剥離ライナーが存在する場合、それを試験サンプルから取り除いた。0.5 in × 0.5 in (1.91 cm × 1.91 cm) の寸法を有する試験サンプルを、72°F (22℃) 及び相対湿度50%で (CTH)、15ポンド (6.8 kg) のハンドヘルド式ローラーをサンプルの長さに向かって12 in / 分 (30.48 cm / 分) の速度で2回、通過させることによって、接着剤組成物を介して試験基材に接着させた。0.75 in × 4 in (1.91 cm × 10.16 cm) の寸法を有する金属蒸着ポリエステルフィルムを、負荷物を取り付ける目的のために接着試験サンプルの片面に接着した。

#### 【0123】

試験サンプルを、22℃及び相対湿度50%において試験基材上に1時間放置した後、金属蒸着ポリエステルフィルムに2.2ポンド (1 kg) のおもりを適用した。高湿度実験の場合、サンプルを、Thermotron 湿潤チャンバ内で、90°F / 90% RH (32.2℃ / 90% RH) において試験基材上に1時間放置し、試験期間中、同じ環境で試験した。試験サンプル全てについて、破壊するまでの時間（分）を記録して、標準検査法の第10.1章の手順A及びCに従って算出される平均値を報告した。3個のサンプルを試験して、3個のサンプルが破壊するまでの平均時間と各サンプルの破壊モードを記録した。3個のサンプルのうちの少なくとも1つが、試験終了時に破壊していなかった場合、値に、「～よりも大きい」という記号（すなわち、>）を付けて報告した。

#### 【0124】

##### パッケージ重量要求試験 (PWC)

多層複合体テープサンプルを使用して、パッケージ重量要求試験を実施した。試験は、中サイズのCOMMANDユーティリティフック (Type 17001ES、3M Co

company (St. Paul, MN) から入手可能) を用いて実施した。試験サンプルを、5/8 in × 2 in (1.6 cm × 5.1 cm) のストリップに切断した。試験サンプルの第1の接着剤側を、最初に、手で基材 (すなわち、塗装された乾式壁、タイル又はガラス) に適用し、次いで15ポンド (6.8 kg) のハンドヘルド式ローラーをサンプルの長さにならって12 in/分 (30.48 cm/分) の速度で2回通過させることによって、基材に接着させた。次の工程では、COMMANDユーティリティフックのバックプレート又は装着ベースを、試験サンプルの第1の接着側の反対側に適用した。最後に、フックをバックプレートに取り付けた。サンプルを垂直位置に装着し、周囲条件 (時期により、69~72 °F (21~22 °C) 及び相対湿度10~40%) で60分間、試験基材上に放置した後、負荷物を試験サンプルに取り付けた (3ポンドのおもり)。サンプルは、破壊するか又は30日が経過するまで吊り下げた。フック物品が試験基材から完全に脱落した (接着剤が試験基材面にもはや接着していない) ことが観察された場合、破壊を示した。表中のパッケージ重量要求データは、重量保持力 (日) として提供される。データは、3回の試験の平均である。

#### 【0125】

いくつかのパッケージ重量試験は、72 °F / 75% RH条件のFEN、BB、又はBO塗装した乾式壁で、中サイズのCOMMANDユーティリティフック (ストリップサイズ: 5/8" × 2", 3M Company から入手可能) を用いて実施した。

#### 【0126】

また、いくつかのパッケージ重量試験は、95% RHのシャワースプレーチャンバ内で、105 °F ~ 120 °F (41 °C ~ 49 °C) の水温で連続H<sub>2</sub>Oスプレーを用いて、実施した。この試験では、中サイズのCOMMANDユーティリティフック (ストリップサイズ: 5/8" × 2", 3M Company から入手可能) を使用した。サンプルをWhite Glazed Ceramic Wall Tile (Interceramic, Carrollton, TX) に接着し、試料上の荷重は3ポンドであった。

#### 【0127】

ライナー引き剥がし剥離試験

サンプルをCTH条件において試験した。

#### 【0128】

イージー面 (Easy side) :

ライナー上の接着剤転写テープの幅2.54 cm、長さ約20 cmのサンプルを、試験片かみそりカッターを使用して切断した。以下に記載のように調製された少なくとも4つの転写接着テープを、各ストリップ上の接着剤側を次のストリップのライナー側と接触させるように、互いの上部に重なり合わせて置いた。少なくとも2つのストリップの積層体を、3M Double Coated Paper Tape 410M (3M Company (St. Paul, MN, USA) から入手可能) を使用して、剥離接着力試験機 (IMASS SP-2100試験機、IMASS, Inc. (Accord, MA) から入手) の板面上に長さ方向に適用した。上部ストリップを、例えば、60 in/分 (152.4 cm/分) で、180度の角度で、下のライナーから剥離した。3つのストリップをその下の対応物から剥離するのに必要な平均力を、イージー面ライナー剥離として (グラム毎インチとして) 記録した。

#### 【0129】

タイト面 (Tight side) :

ライナー上の接着剤転写テープの幅2.54 cm、長さ約20 cmのサンプルを、試験片かみそりカッターを使用して切断した。カットサンプルを、3M Double Coated Paper Tape 410M (3M Company (St. Paul, MN, USA) から入手) を使用して、剥離接着力試験機 (IMASS SP-2100テスター、IMASS, Inc. (Accord, MA) から入手可能) の板面上に長さ方向に適用した。剥離ライナーを、例えば12 in/分 (30.5 cm/分) で180度の角度で接着剤から剥離した。3つのライナーを接着剤から剥離するのに必要な平均力を、タ

10

20

30

40

50

イト面ライナー剥離として（グラム毎インチとして）記録した。

#### 【0130】

##### 剥離接着力試験

剥離接着力試験は、以下の方法で実施した。最初に、蒸着された金属化PETを転写テープに適用した。次いで、幅2.54cm、長さ約20cmのサンプルの複数のストリップを、試験片用かみそりカッターを使用して切断した。ライナーを除去した後、PETバックリングを有する転写接着テープを少なくとも3枚、ガラス被着体に適用し、次いで4.5ポンドのローラーで圧延した。結果の表に別段の記載がない限り、接着したサンプルを、試験前に少なくとも1時間の放置時間にわたって72°F（22°C）及び50%RH（CTH）条件下でエージングした。別段の記載のない限り、剥離接着試験機（IMASS SP-2100試験機、IMASS, Inc.（Accord, MA）から入手）を使用して、ストリップを12in/分（30.5cm/分）のクロスヘッド速度でパネルから剥離した。剥離力を測定し、パネルを観察して、視認可能な接着剤残留物がパネルに残っていたかどうかを確認した。表中の剥離データは、3回の試験の平均を表す。

10

#### 【0131】

##### 接着剤転写テープの調製

感圧接着剤組成物を、フルオロアルキルシリコン剥離面を有する紙ライナーウェブ上にナイフコーティングした。紙ライナーウェブ速度は2.75メートル/分であった。コーティング後、3つの温度ゾーンを有する長さ11メートルのオープン（滞留時間合計4分）にウェブを通した。ゾーン1（2.75メートル）における温度は57°Cであり、ゾーン2（2.75メートル）における温度は80°Cであり、ゾーン3（約5.5メートル）における温度は93°Cであった。乾燥接着剤のキャリパーは、およそ2.5～3.0milの厚さであった。次に、接着剤転写接着剤テープを周囲条件で保管した。

20

#### 【0132】

##### 多層複合テープの調製

剪断及びパッケージ重量要求のため、実施例のセットの転写接着剤を、フィルム-発泡体-フィルム複合体に積層し、所望の大きさ及び形状をダイカットした。具体的には、試験接着剤組成物を、COMMANDストリップ製品（発泡体の両面に1.8milのポリエチレンフィルムを有する31mil、6ポンドの発泡体）で見られるものと同様に、複合フィルム-発泡体-フィルム構造体の両面に接着させた。フィルム-発泡体-フィルム構造体の両面を、接着剤の積層の前に、3M接着促進剤4298UV（3M Company（St. Paul, MN））で予め下塗りした。

30

#### 【0133】

接着剤コーティングされたフィルム-発泡体-フィルム複合体のサンプルを、剪断試験用に0.5in×0.5in（1.27cm×1.27cm）、又はパッケージ重量要求用に5/8in×2in（1.59cm×5.08cm）にダイカットした。

#### 【0134】

##### シリコンポリオキサミドコポリマー及び接着剤組成物

##### 実施例1

15k PDMSジアミンを使用したシリコンポリオキサミドエラストマーの調製及び特性評価

40

メカニカルスターラー、アルゴン入口、熱電対、及び浸漬管を備えた3ガロンのジャケット付きステンレス鋼製反応器に、EtOAc（5137g）及びBTfEO（65.48g）を投入した。反応器を大型オイルバブラーを通してAr陽圧下に置き、室温において攪拌した。攪拌しながら、15k PDMSジアミンを投入した（AEW=7540g/mol、2199.66g、291.75mmolの-NH<sub>2</sub>）。反応器を封止し、室温において1時間攪拌し、その時点でBTfEOの完全消費をガスクロマトグラフィーによって確認した。次いで、ジャケット温度を70°Cに30分間上げ、次いでAcOH（0.257g）及びEDA（6.4986g）を添加した。反応器をAr雰囲気下で封止し、70°Cのジャケット温度において3日間保持し、その時点で反応混合物の粘度の有意な

50

増加が観察された。得られたポリマーのサンプルは、 $1.05 \text{ dL/g}$  ( $\text{EtOAc}$  中  $0.2 \text{ g/dL}$ 、 $27^\circ\text{C}$ ) の  $\text{IV}$  を有すると決定された。

【0135】

#### 実施例 2

13k PDMS ジアミンを使用したシリコーンポリオキサミドエラストマーの調製及び特性評価：

メカニカルスターラー、アルゴン入口、熱電対、及び浸漬管を備えた 3 ガロンのジャケット付きステンレス鋼製反応器に、 $\text{EtOAc}$  ( $5135.12 \text{ g}$ ) 及び  $\text{BTFEO}$  ( $71.01 \text{ g}$ ) を投入した。反応器を大型オイルバブラーを通して  $\text{Ar}$  陽圧下に置き、室温において攪拌した。攪拌しながら、13k PDMS ジアミンを投入した ( $\text{AEW} = 6564 \text{ g/mol}$ 、 $2200.30 \text{ g}$ 、 $335.19 \text{ mmol}$  の  $-\text{NH}_2$ )。反応器を封止し、室温において 1 時間攪拌し、その時点で  $\text{BTFEO}$  の完全消費をガスクロマトグラフィーによって確認した。次いで、ジャケット温度を  $70^\circ\text{C}$  に 30 分間上げ、次いで  $\text{AcOH}$  ( $0.2450 \text{ g}$ ) 及び  $\text{EDA}$  ( $6.5451 \text{ g}$ ) を添加した。反応器を  $\text{Ar}$  雰囲気下で封止し、 $70^\circ\text{C}$  のジャケット温度において 3 日間保持し、その時点で反応混合物の粘度の有意な増加が観察された。得られたポリマーのサンプルは、 $0.97 \text{ dL/g}$  ( $\text{EtOAc}$  中  $0.2 \text{ g/dL}$ 、 $27^\circ\text{C}$ ) の  $\text{IV}$  を有すると決定された。

【0136】

#### 実施例 3～14

$\text{EtOAc}$  溶液中のシリコーンポリオキサミドエラストマーのキャッピング：

金属製の蓋を有する 32oz のボトルに、実施例 1 又は 2 に従って調製したシリコーンポリオキサミドエラストマー ( $476.48 \text{ g}$ ) を加えた。このボトルに、最終的なアミン／エステルモル比が 1.02 以上になるように、 $\text{EtOAc}$  又はトルエン溶液としてキャッピングアミンを添加した。表 1 による種々のキャッピングアミンを用いて、シリコーンポリオキサミドエラストマーを調製した。ボトルを封止し、 $\text{Launder-O-Meter}$  ( $\text{Atlas Electric Devices Co. (Chicago, IL)}$ ) から入手可能) に  $70^\circ\text{C}$  で 6 時間入れ、その時点で内容物を周囲温度に冷却した。反応により、透明な無色のエラストマー溶液を得た。残留トリフルオロエチルシュウ酸エステルの完全消費を  $\text{CDCl}_3$  中で得た  $^{19}\text{F}$  NMR により、定性的に確認した。

【0137】

感圧接着剤の調製：シリコーンポリオキサミドからの配合

シリコーンポリオキサミドエラストマーを、実施例 1 又は 2 に従って調製し、単離し、上記のキャッピング手順に従ってキャッピングし、表 1 に概説するように調製した。シリコーンポリオキサミドエラストマーを MQ 樹脂 ( $\text{Momentive SR-545}$ 、トルエン中 63%) と合わせ、エラストマー／MQ 比が 50/50 ( $\text{w/w}$  乾燥固体) であり、全体的な固体含有量が 35% であり、溶媒ブレンドが、重量比 76:24 の  $\text{EtOAc}$ ／IPA であるように希釈した。比較のために、キャッピングアミンのない (エステル末端基) 比較例 C1 を調製した。剪断、パッケージ重量要求、ライナー剥離及び剥離接着データを、上記の試験方法に従って得た。データを以下の表 2～8 にまとめている。

10

20

30

40

50

【表 2】

表 1: PSA 組成物

| PSA<br>実施例 | エラストマー<br>実施例 (PDMS<br>ジアミン MW<br>(公称) (g/mol)) | キャッピング<br>アミン (溶媒)      | キャッピング<br>後の最終的な<br>アミン/エステル<br>比 (mol/mol) | EtOAc 中の IV<br>(キャッピング<br>後) | 重量% MQ<br>(w/w 乾燥<br>固体) | 最終的な<br>PSA 溶液の<br>固形分 % |
|------------|-------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 3          | 1 (15k)                                         | アリル (EtOAc)             | 1.02                                        | 1.04                         | 50%                      | 35%                      |
| 4          | 2 (13k)                                         | ブチル (トルエン)              | 1.08                                        | 1.00                         | 50%                      | 35%                      |
| 5          | 1 (15k)                                         | Me2-eth<br>(EtOAc)      | 1.02                                        | 1.04                         | 50%                      | 35%                      |
| 6          | 1 (15k)                                         | Me2-prop<br>(EtOAc)     | 1.02                                        | 1.04                         | 50%                      | 35%                      |
| 7          | 2 (13k)                                         | Me-eth<br>(トルエン)        | 1.07                                        | 1.03                         | 50%                      | 35%                      |
| 8          | 2 (13k)                                         | Me-prop<br>(トルエン)       | 1.07                                        | 1.01                         | 50%                      | 35%                      |
| 9          | 2 (13k)                                         | morph (トルエン)            | 1.07                                        | 1.00                         | 50%                      | 35%                      |
| 10         | 1 (15k)                                         | Ac-eth (EtOAc)          | 1.02                                        | 1.04                         | 50%                      | 35%                      |
| 11         | 1 (15k)                                         | ベンジル (EtOAc)            | 1.02                                        | 1.04                         | 50%                      | 35%                      |
| 12         | 1 (15k)                                         | Boc-eth<br>(EtOAc)      | 1.02                                        | 1.04                         | 50%                      | 35%                      |
| 13         | 2 (13k)                                         | EDA (トルエン)              | 1.07                                        | 1.09                         | 50%                      | 35%                      |
| 14         | 1 (15k)                                         | 3-アミノメチル<br>pyr (EtOAc) | 1.02                                        | 1.04                         | 50%                      | 35%                      |
| 比較例 C1     | 2 (13k)                                         | なし (EtOAc)              | 0.97                                        | 1.06                         | 50%                      | 35%                      |

【表 3】

表 2-剪断 (乾式壁上の FEN、CTH)

| 実施例    | EG        | 初期     | 4週間、120° F | 8週間、120° F |
|--------|-----------|--------|------------|------------|
| 3      | アリル       | >83日 * | n.d.       | n.d.       |
| 4      | ブチル       | >28日   | >22日       | >21日       |
| 5      | Me2-eth   | >83日 * | n.d.       | n.d.       |
| 6      | Me2-prop  | >22日   | >22日       | n.d.       |
| 7      | Me-eth    | >20日   | >22日       | >15日       |
| 8      | Me-prop   | >28日   | >22日       | >21日       |
| 9      | morph     | >28日   | >22日       | >21日       |
| 10     | Ac-eth    | >22日   | >22日       | n.d.       |
| 11     | ベンジル      | >80日 * | n.d.       | n.d.       |
| 12     | Boc-eth   | >80日 * | n.d.       | n.d.       |
| 13     | EDA       | >28日   | >22日       | >21日       |
| 14     | NH2CH2pyr | >80日 * | n.d.       | n.d.       |
| 比較例 C1 | エステル      | >28日   | >21日       | >21日       |

\* ランダムな選択において、いくつかのサンプルは、その性能を観察及び監視するために、長時間吊り下げたままとした。

10

20

30

40

50

【表 4】

表3－剪断(ガラス、CTH)

| 実施例   | EG        | 初期    | 4週間、120° F | 8週間、120° F |
|-------|-----------|-------|------------|------------|
| 3     | アリル       | > 21日 | n.d.       | n.d.       |
| 4     | ブチル       | > 24日 | > 22日      | > 19日      |
| 5     | Me2－eth   | > 25日 | n.d.       | n.d.       |
| 6     | Me2－prop  | > 24日 | > 22日      | n.d.       |
| 7     | Me－eth    | > 24日 | > 22日      | > 19日      |
| 8     | Me－prop   | > 24日 | > 22日      | > 19日      |
| 9     | Morph     | > 24日 | > 22日      | > 19日      |
| 10    | Ac－eth    | > 24日 | > 22日      | n.d.       |
| 11    | ベンジル      | > 21日 | n.d.       | n.d.       |
| 12    | Boc－eth   | > 21日 | n.d.       | n.d.       |
| 13    | EDA       | > 24日 | > 22日      | > 19日      |
| 14    | NH2CH2pyr | > 21日 | n.d.       | n.d.       |
| 比較例C1 | エステル      | 0.6日  | 7日         | > 19日      |

10

【表 5】

表4－剪断(ガラス、90° F/90RH%)

| 実施例   | EG        | 初期    | 4週間、120° F | 6週間、120° F | 8週間、120° F |
|-------|-----------|-------|------------|------------|------------|
| 3     | アリル       | n.d.  | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| 4     | ブチル       | > 29日 | > 19日      | n.d.       | > 19日      |
| 5     | Me2－eth   | n.d.  | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| 6     | Me2－prop  | 15日   | > 19日      | n.d.       | > 19日      |
| 7     | Me－eth    | > 29日 | > 19日      | n.d.       | > 19日      |
| 8     | Me－prop   | > 29日 | > 19日      | n.d.       | > 19日      |
| 9     | Morph     | > 29日 | > 19日      | n.d.       | > 19日      |
| 10    | Ac－eth    | > 18日 | 14日        | n.d.       | > 19日      |
| 11    | ベンジル      | 18.6日 | n.d.       | > 21日      | n.d.       |
| 12    | Boc－eth   | > 21日 | n.d.       | > 21日      | n.d.       |
| 13    | EDA       | > 29日 | > 19日      | n.d.       | > 19日      |
| 14    | NH2CH2pyr | n.d.  | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| 比較例C1 | エステル      | 1日    | 13日        | n.d.       | 9.6日       |

20

30

【表 6】

表5－パッケージ重量要求(乾式壁上のBO、72° F/75%RH)

\*ランダムな選択において、いくつかのサンプルは、その性能を観察及び監視するために、長時間吊り下げたままとした。

| 実施例   | EG        | 初期      | 2週間、120° F | 4週間、120° F | 6週間、120° F | 8週間、120° F |
|-------|-----------|---------|------------|------------|------------|------------|
| 3     | アリル       | > 5日    |            | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| 4     | ブチル       | > 32日   | n.d.       | > 32日      | n.d.       | > 32日      |
| 5     | Me2－eth   | > 5日    |            | n.d.       |            | n.d.       |
| 6     | Me2－prop  | > 32日   | n.d.       | > 32日      | n.d.       | > 32日      |
| 7     | Me－eth    | > 32日   | n.d.       | > 32日      | n.d.       | 30日        |
| 8     | Me－prop   | > 32日   | n.d.       | > 32日      | n.d.       | 30日        |
| 9     | Morph     | > 32日   | n.d.       | > 32日      | n.d.       | > 32日      |
| 10    | Ac－eth    | > 32日   | n.d.       | > 32日      | n.d.       | > 32日      |
| 11    | ベンジル      | > 49日 * | > 32日      | n.d.       | > 32日      | n.d.       |
| 12    | Boc－eth   | > 49日 * | > 49日 *    | n.d.       | > 32日      | n.d.       |
| 13    | EDA       | > 32日   | n.d.       | > 32日      | n.d.       | > 32日      |
| 14    | NH2CH2pyr | > 5日    |            | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| 比較例C1 | エステル      | > 32日   | n.d.       | > 32日      | n.d.       | > 32日      |

40

50

【表 7】

表6－パッケージ重量要求(シャワースプレーチャンバ)

| 実施例   | EG        | 初期   | 2週間、120° F | 4週間、120° F | 6週間、120° F |
|-------|-----------|------|------------|------------|------------|
| 3     | アリル       | n.d. | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| 4     | ブチル       | 16   | n.d.       | >31日       | n.d.       |
| 5     | Me2－eth   | n.d. | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| 6     | Me2－prop  | >31日 | n.d.       | >31日       | n.d.       |
| 7     | Me－eth    | 24   | n.d.       | >31日       | n.d.       |
| 8     | Me－prop   | >31日 | n.d.       | >31日       | n.d.       |
| 9     | Morph     | 7日   | n.d.       | 22.6日      | n.d.       |
| 10    | Ac－eth    | >31日 | n.d.       | >31日       | n.d.       |
| 11    | ベンジル      | >32日 | >32日       | n.d.       | n.d.       |
| 12    | Boc－eth   | >32日 | >32日       | n.d.       | n.d.       |
| 13    | EDA       | >31日 | n.d.       | >31日       | n.d.       |
| 14    | NH2CH2pyr | n.d. | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| 比較例C1 | エステル      | 4日   | n.d.       | 14日        | n.d.       |

10

【表 8】

表7－ライナー剥離

| 実施例 | EG        | 2週間、120° F | 4週間、120° F | 6週間、120° F | 8週間、120° F |
|-----|-----------|------------|------------|------------|------------|
| 3   | アリル       | 24         | n.d.       | 29         | n.d.       |
| 4   | ブチル       | n.d.       | 49         | n.d.       | 85         |
| 5   | Me2－eth   | 70         | n.d.       | 100        | n.d.       |
| 6   | Me2－prop  | n.d.       | 126        | n.d.       | 168        |
| 7   | Me－eth    | n.d.       | 783        | n.d.       | 829        |
| 8   | Me－prop   | n.d.       | 712        | n.d.       | 904        |
| 9   | morph     | n.d.       | 112        | n.d.       | 152        |
| 10  | Ac－eth    | n.d.       | 70         | n.d.       | 114        |
| 11  | ベンジル      | 32         | n.d.       | 41         | n.d.       |
| 12  | Boc－eth   | 31         | n.d.       | 47         | n.d.       |
| 13  | EDA       | n.d.       | 270        | n.d.       | 259        |
| 14  | NH2CH2pyr | 49         | n.d.       | 66         | n.d.       |
| C1  | エステル      | n.d.       | n.d.       | n.d.       | 24         |

20

30

【表 9】

表8－剥離接着性－ライナー側(ガラス、CTH)

| 実施例   | EG        | 初期(1時間放置) | 4週間、120° F | 8週間、120° F |
|-------|-----------|-----------|------------|------------|
| 3     | アリル       | 60 *      | n.d.       | n.d.       |
| 4     | ブチル       | 31        | 34         | 33         |
| 5     | Me2－eth   | 60 *      | n.d.       | n.d.       |
| 6     | Me2－prop  | 47        | 44         | 30         |
| 7     | Me－eth    | 38        | 32         | 22         |
| 8     | Me－prop   | 44        | 24         | 22         |
| 9     | morph     | 41        | 30         | 29         |
| 10    | Ac－eth    | 54        | 39         | 36         |
| 11    | ベンジル      | 62 *      | n.d.       | n.d.       |
| 1211  | Boc－eth   | 62 *      | n.d.       | n.d.       |
| 13    | EDA       | 48        | 33         | 27         |
| 14    | NH2CH2pyr | 62 *      | n.d.       | n.d.       |
| 比較例C1 | エステル      | 26        | 34         |            |

40

\*これらのサンプルの放置時間は24時間であった

## 【0138】

本明細書中に引用している刊行物の完全な開示は、それぞれが個々に組み込まれたかのように、その全体が参照により組み込まれる。当業者には、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することのない、本開示に対する様々な改変及び変更が明らかとなるであろう。本開示

50

は、本明細書に記載した例示的な実施形態及び実施例によって不当に制限されることは意図していないこと、並びにそのような実施例及び実施形態は、以下のような本明細書に記載の特許請求の範囲によってのみ限定されることを意図した本開示の範囲内の例示としてのみ提示されることを理解されたい。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

早期審査対象出願

(72)発明者 ホダパラスト, パヤム

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 クリガー, リンドセイ アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 コウマン-エガート, クリスティーナ ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 ハイス, ディヴィッド エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 シェリダン, マーガレット エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 ベンソン, カール イー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 カーヴァジャル, ダニエル

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

(72)発明者 ハント, クリスタル ケー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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, スリーエム センター

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特表 2 0 1 9 - 5 0 7 2 1 9 ( J P , A )

特表 2 0 1 3 - 5 0 5 3 3 3 ( J P , A )

特表 2 0 0 9 - 5 2 1 5 4 5 ( J P , A )

特表 2 0 1 8 - 5 0 7 2 7 3 ( J P , A )

特開 2 0 1 4 - 0 0 5 4 0 7 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 6 9 /

C 0 8 G 7 7 /

C 0 9 J 1 7 7 /

C 0 9 J 1 8 3 /