

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955701号  
(P4955701)

(45) 発行日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

F 1

C09J 183/10	(2006.01)	C09J 183/10
C09J 11/08	(2006.01)	C09J 11/08
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02
C08G 77/38	(2006.01)	C08G 77/38
C08G 77/54	(2006.01)	C08G 77/54

Z

請求項の数 2 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2008-547499 (P2008-547499)  
 (86) (22) 出願日 平成18年12月20日 (2006.12.20)  
 (65) 公表番号 特表2009-521569 (P2009-521569A)  
 (43) 公表日 平成21年6月4日 (2009.6.4)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/048635  
 (87) 國際公開番号 WO2007/075802  
 (87) 國際公開日 平成19年7月5日 (2007.7.5)  
 審査請求日 平成21年12月16日 (2009.12.16)  
 (31) 優先権主張番号 11/317,602  
 (32) 優先日 平成17年12月23日 (2005.12.23)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

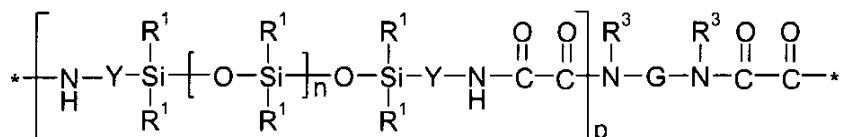
(54) 【発明の名称】接着剤組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 少なくとも 2 つの次式 I の繰り返し単位を含む、ポリジオルガノシロキサンポリ  
 オキサミド：

## 【化 1】



10

I

[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、若しくはアルキル、アルコキシ、又はハロで置換されたアリールであり、この際、 $\text{R}^1$  基の少なくとも 50 % はメチルであり；

各  $\text{Y}$  は、独立してアルキレン、アラルキレン、又はそれらの組み合わせであり；

$\text{G}$  は、式  $\text{R}^3 \text{H} \text{N} - \text{G} - \text{N} \text{H} \text{R}^3$  のジアミンから 2 個の  $- \text{N} \text{H} \text{R}^3$  基を差し引いたもの

20

に相当する 2 倍の残余部分であり；

$R^3$  は、水素若しくはアルキルであるか、又は  $R^3$  は G と共にそれら両方が結合した窒素と一緒にになって複素環基を形成し；

n は、独立して 40 ~ 1,500 の整数であり；且つ

p は、1 ~ 10 の整数であり；且つ

アスタリスク (\*) は、前記繰り返し単位がコポリマー内の別の基に結合する部位を指す。]；及び

(b) 粘着付与剤

を含む接着剤組成物。

【請求項 2】

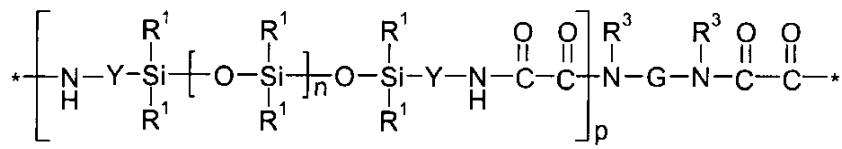
10

基材；及び

前記基材の少なくとも 1 つの表面に隣接した接着剤層であって、

(a) 少なくとも 2 つの次式 I の繰り返し単位を含む、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド：

【化 2】



20

I

[式中、

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、若しくはアルキル、アルコキシ、又はハロで置換されたアリールであり、この際、 $R^1$  基の少なくとも 50 % はメチルであり；

各 Y は、独立してアルキレン、アラルキレン、又はそれらの組み合わせであり；

G は、式  $R^3 H N - G - N H R^3$  のジアミンから 2 個の -  $N H R^3$  基を差し引いたものに相当する 2 倍の残余部分であり；

$R^3$  は、水素若しくはアルキルであるか、又は  $R^3$  は G と共にそれら両方が結合した窒素と一緒にになって複素環基を形成し；

n は、独立して 40 ~ 1,500 の整数であり；且つ

p は、1 ~ 10 の整数であり；且つ

アスタリスク (\*) は、前記繰り返し単位がコポリマー内の別の基に結合する部位を指す。]；及び

(b) 粘着付与剤を含む接着剤層

を備える物品。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを含有する接着剤組成物について記載されている。

【背景技術】

【0002】

シロキサンポリマー類は、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。これらの性質としては、低いガラス転移温度、熱的安定性及び酸化安定性、耐紫外線性、低表面エネルギー及び低疎水性、気体に対する高透過性、及び生体適合性が挙げられる。しかし、前記シロキサンポリマー類は、多くの場合、引張り強度を

50

欠いている。

【0003】

前記シロキサンポリマー類の低引張り強度は、ブロックコポリマー類を形成することにより改善することができる。幾つかのブロックコポリマー類は、「ソフトな」シロキサン高分子のブロック又はセグメント及び任意の種々の「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類及びポリジオルガノシロキサンポリ尿素類が、例示的ブロックコポリマー類である。

【0004】

ポリジオルガノシロキサンポリアミド類は、アミノ末端処理シリコーン類の短鎖ジカルボン酸類との縮合反応により調製される。あるいは、これらのコポリマー類は、カルボキシ末端処理シリコーン類の短鎖ジアミン類との縮合反応により調製される。ポリジオルガノシロキサン類（例えば、ポリジメチルシロキサン類）及びポリアミド類は、多くの場合、溶解度パラメータがかなり異なるために、高重合度の、特にポリオルガノシロキサンセグメントの大きな同族体類を有するシロキサン系ポリアミド類を生成するための反応条件を見出すことは困難となり得る。周知のシロキサン系ポリアミドコポリマー類の多くは、ポリジオルガノシロキサンの比較的短いセグメント（例えば、ポリジメチルシロキサン）例えば、約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、又は前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。即ち、得られたコポリマー類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）ソフトセグメント部分（即ち、重さに基づく量）は、少なくなる傾向がある。

【0005】

ポリジオルガノシロキサンポリ尿素類は、別のタイプのブロックコポリマーである。このタイプのブロックコポリマーは、接着剤組成物内に包含されてきた。これらブロックコポリマー類は、多くの望ましい特徴を有するが、それらの幾つかは、高温例えば250以上に晒した際に分解する傾向がある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

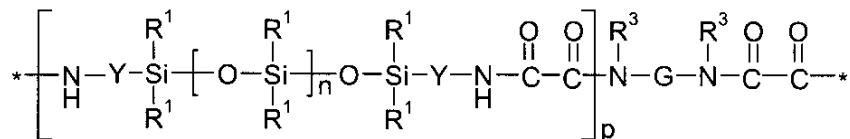
接着剤組成物、接着物品、及び接着物品の製造方法を提供する。より具体的には、前記接着剤組成物は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドブロックコポリマー及び粘着付与剤を包含する。前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー類は、多くの既知のポリジオルガノシロキサンポリアミドコポリマー類と比較して、比較的大きな部分のポリジオルガノシロキサンを含有することができる。前記接着剤組成物は、感圧接着剤又は加熱活性化接着剤のいずれか一方として処方可能である。

【0007】

第1の態様では、(a)ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び(b)粘着付与剤を包含する接着剤組成物が提供される。前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、少なくとも2つの式Iの繰り返し単位を含有する。

【0008】

【化1】



10

20

30

40

50

## 【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、若しくはアルキル、アルコキシ、又はハロで置換されたアリールである（この際、 $R^1$  基の少なくとも 50% はメチルである）。各  $Y$  は、独立してアルキレン、アラルキレン、又はそれらの組み合わせである。添字  $n$  は、独立して 40 ~ 1, 500 の整数であり、且つ添字  $p$  は、1 ~ 10 の整数である。基  $G$  は、式  $R^3HN - G - NH R^3$  のジアミンから 2 個の  $- NH R^3$  基（即ち、アミノ基）を差し引いたものに相当する残余部分である 2 値の基である。基  $R^3$  は、水素若しくはアルキルであるか、又は  $R^3$  は  $G$  と共にそれら両方が結合した窒素と一緒にになって複素環基を形成する。各アスタリスク (\*) は、前記繰り返し単位がコポリマー内の別の基、例えば別の式 I の繰り返し単位などへ結合する部位を示す。 10

## 【0010】

第 2 の態様では、基材及び少なくとも 1 種の基材表面に隣接した接着剤層を包含する物品が提供される。

## 【0011】

前記接着剤層は、(a) 少なくとも 2 つの式 I の繰り返し単位を有するポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び (b) 粘着付与剤を含有する。

## 【0012】

第 3 の態様では、物品の作製方法が提供される。前記方法は、基材を提供すること及び接着剤組成物を少なくとも 1 種の基材表面へ適用することを包含する。前記接着剤組成物は、(a) 少なくとも 2 つの式 I の繰り返し単位を有するポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び (b) 粘着付与剤を含有する。 20

## 【0013】

本発明の上記要約は、本発明における各開示実施形態又はあらゆる実施を記載しよう意図していない。以下の説明は、説明に役立つ実施形態をより詳細に例示する。明細書全体にわたって幾つかの箇所で、実施例の一覧を通して説明を提供するが、実施例は各種組み合わせにて使用することができる。それぞれの事例において、列挙される一覧は代表的な群としてのみ与えられるのであって、限定的な一覧として解釈されるべきではない。 30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

接着剤組成物並びに  $(AB)_n$  型の線状ブロックコポリマーであるポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び粘着付与剤を含有する物品が提供される。前記接着剤組成物は、感圧接着剤又は加熱活性化接着剤のいずれかであることができる。

## 【0015】

## 定義

用語「a」、「an」、及び「the」は、「少なくとも 1 つの」と同じ意味で用いられ、記載された要素の 1 以上を意味する。

## 【0016】

用語「アルケニル」とは、少なくとも 1 つの炭素-炭素二重結合を備えた炭化水素であるアルケンのラジカルである 1 値の基を意味する。前記アルケニルは、直鎖、分岐鎖、環状、又はそれらの組み合わせであることができ、且つ典型的には、2 ~ 20 個の炭素原子を含有する。幾つかの実施形態では、前記アルケニルは、2 ~ 18 個、2 ~ 12 個、2 ~ 10 個、4 ~ 10 個、4 ~ 8 個、2 ~ 8 個、2 ~ 6 個、又は 2 ~ 4 個の炭素原子を含有する。例示のアルケニル基としては、エテニル、n-プロペニル、及び n-ブテニルが挙げられる。 40

## 【0017】

用語「アルキル」とは、飽和炭化水素であるアルカンのラジカルである 1 値の基を意味する。前記アルキルは、直鎖、分岐鎖、環状、又はそれらの組み合わせであることができ、且つ典型的には、1 ~ 20 個の炭素原子を有する。幾つかの実施形態では、前記アルキ 50

ル基は、1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を含有する。アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第3ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、及びエチルヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0018】

用語「アルキレン」とは、アルカンのラジカルである2価の基を意味する。前記アルキレンは、直鎖、分岐鎖、環状、又はそれらの組み合わせであることができる。前記アルキレンは多くの場合、1～20個の炭素原子を有する。幾つかの実施形態では、前記アルキレンは、1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を含有する。前記アルキレンのラジカル中心は、同一炭素原子上に（即ち、アルキリデン）又は異なった炭素原子上にあることができる。

10

【0019】

用語「アルコキシ」とは、式-O Rの1価の基を意味し、式中、Rはアルキル基である。

【0020】

用語「アルコキシカルボニル」とは、式-(CO)ORの1価の基を意味し、式中、Rはアルキル基であり、且つ(CO)は、炭素が二重結合にて酸素に結合しているカルボニル基を意味する。

20

【0021】

用語「アラルキル」とは、式-R<sup>a</sup>-Ar（式中、R<sup>a</sup>はアルキレンであり、且つArはアリール基である）の1価の基を意味する。即ち、前記アラルキルは、アリールで置換されたアルキルである。

【0022】

用語「アラルキレン」とは、式-R<sup>a</sup>-Ar<sup>a</sup>（式中、R<sup>a</sup>はアルキレンであり、且つAr<sup>a</sup>はアリーレン（即ち、アルキレンがアリーレンに結合している））の2価の基を意味する。

【0023】

用語「アリール」とは、芳香族且つ炭素環式である1価の基を意味する。前記アリールは、芳香環に結合又は縮合した1～5個の環を有することができる。その他の環状構造は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであることができる。アリール基の例としては、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、アンスリル、ナフチル、アセナフチル、アントラキノニル、フェナンスリル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル、及びフルオレニルが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0024】

用語「アリーレン」とは、炭素環式且つ芳香族である2価の基を意味する。前記基は、結合し、縮合し、又はこれらが組み合わされた1～5個の環を有する。その他の環は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであることができる。幾つかの実施形態では、前記アリーレン基は、5個までの環、4個までの環、3個までの環、2個までの環、又は1個の芳香環を有する。例えば、前記アリーレン基は、フェニレンであることができる。

40

【0025】

用語「アリールオキシ」とは、式-OArの1価の基を意味し、式中、Arはアリール基である。

【0026】

用語「カルボニル」とは、式-(CO)-の2価の基を意味し、式中、炭素原子は二重結合を備えた酸素原子に結合している。

【0027】

用語「ハロ」とは、フルオロ、クロロ、ブロモ、又はヨードを意味する。

【0028】

用語「ハロアルキル」とは、ハロにより置き換えられた少なくとも1つの水素原子を有

50

するアルキルを意味する。幾つかのハロアルキル基は、フルオロアルキル基、クロロアルキル基、又はブロモアルキル基である。

【0029】

用語「ヘテロアルキレン」とは、チオ、オキシ、又は- NR - (式中、Rはアルキルである)によって結合された、少なくとも2つのアルキレン基を包含する2価の基を意味する。前記ヘテロアルキレンは、直鎖、分岐鎖、環状、又はそれらの組み合わせででき、且つ60個までの炭素原子及び15個までのヘテロ原子を含むことができる。幾つかの実施形態では、前記ヘテロアルキレンは、50個までの炭素原子、40個までの炭素原子、30個までの炭素原子、20個までの炭素原子、又は10個までの炭素原子を含む。幾つかのヘテロアルキレン類は、ポリアルキレンオキシド類であり、ここでヘテロ原子は酸素である。

10

【0030】

用語「オキサリル」とは、式- (CO) - (CO) - の2価の基を意味し、式中、各(CO)はカルボニル基を意味する。

【0031】

用語「オキサリルアミノ」及び「アミノオキサリル」は、同じ意味で用いられ、式- (CO) - (CO) - NH - の2価の基を意味し、式中、各(CO)はカルボニルを意味する。

【0032】

用語「アミノオキサリルアミノ」とは、-式- NH - (CO) - (CO) - NR<sup>d</sup> - (式中、各(CO)はカルボニル基を意味し、且つR<sup>d</sup>は水素、アルキル、又は複素環基の一部であり、それが結合している窒素を含む)の2価の基を意味する。ほとんどの実施形態では、R<sup>d</sup>は水素又はアルキルである。多くの実施形態では、R<sup>d</sup>は水素である。

20

【0033】

用語「ポリマー」及び「ポリマー材料」とは、1種のモノマーから調製した物質、例えばホモポリマー又は、2種若しくはそれ以上のモノマーから調製した物質、例えばコポリマー、ターポリマーなど、の両方を意味する。同様に、用語「重合させる」とは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、等であり得るポリマー材料の調製プロセスを意味する。用語「コポリマー」及び「共重合材料」とは、少なくとも2種類のモノマーから調製したポリマー材料を意味する。

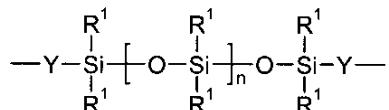
30

【0034】

用語「ポリジオルガノシロキサン」とは、次式を持つ2価のセグメントを意味し、

【0035】

【化2】



40

【0036】

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、アリール、又はアルキル、アルコキシ、又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、又はそれらの組み合わせであり；且つ、添字nは、独立して40~1,500の整数である。

【0037】

用語「隣接した」とは、第1の層が第2の層の近傍に位置することを意味する。前記第1層は、前記第2層と接触することができ、又は1種類以上の追加の層によって前記第2層から分離することができる。

【0038】

50

用語「室温」及び「周囲温度」は、同じ意味で用いられ、20 ~ 25 の範囲の温度を意味する。

【0039】

特に指示がない限り、本明細書及び請求項において使用される形状、量、及び物理的性質を表す全ての数字は、全ての場合において「約」という語句によって修飾されるものとして理解されるべきである。それ故に、特に異議を唱えない限り、記載した数字は、本明細書にて開示した教示を使用した所望の性質に応じて変化することがある概算である。

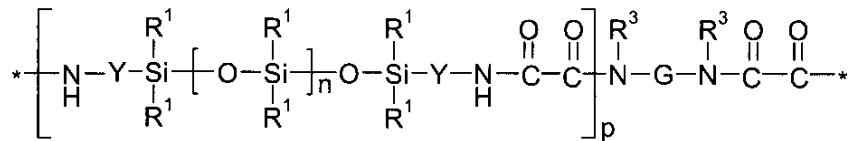
【0040】

接着剤組成物

前記接着剤組成物は、線状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及び粘着付与剤を含有する。前記ブロック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、少なくとも2つの式Iの繰り返し単位を含有する。

【0041】

【化3】



10

20

I

【0042】

この式において、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、アリール、若しくはアルキル、アルコキシ、又はハロで置換されたアリールである（この際、R<sup>1</sup>基の少なくとも50%はメチルである）。各Yは、独立してアルキレン、アラルキレン、又はそれらの組み合わせである。添字nは、独立して40~1,500の整数であり、且つ添字pは、1~10の整数である。基Gは、式R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup>のジアミンから2個の-NHR<sup>3</sup>基を差し引いたものに相当する残余部分である2価の基である。基R<sup>3</sup>は、水素若しくはアルキル（例えば、1~10個、1~6個、又は1~4個の炭素原子を有するアルキル）であるか、又はR<sup>3</sup>はGと共にそれら両方が結合した窒素と一緒にになって複素環基（例えば、R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup>はピペラジン等）を形成する。各アスタリスク（\*）は、前記繰り返し単位がコポリマー内の別の基、例えば別の式Iの繰り返し単位などへ結合する部位を示す。

30

【0043】

式IにおけるR<sup>1</sup>ための好適なアルキル基は、典型的には、1~10個、1~6個、又は1~4個の炭素原子を有する。例示のアルキル基としては、メチル、エチル、イソブロピル、n-プロピル、n-ブチル、及びイソ-ブチルが挙げられるが、これらに限定されない。R<sup>1</sup>ための好適なハロアルキル基は、多くの場合、ハロゲンで置換された対応するアルキル基の水素原子の一部を有するに過ぎない。例示のハロアルキル基としては、1~3個のハロ原子及び3~10個の炭素原子を備えたクロロアルキル及びフルオロアルキル基が挙げられる。R<sup>1</sup>ための好適なアルケニル基は、2~10個の炭素原子を有する。例示のアルケニル基は、多くの場合、2~8個、2~6個、又は2~4個の炭素原子、例えばエテニル、n-プロペニル、及びn-ブテニルを有する。R<sup>1</sup>ための好適なアリール基は、多くの場合6~12個の炭素原子を有する。フェニルは、例示的アリール基である。前記アリール基は、アルキル（例えば、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するアルキル）、アルコキシ（例えば、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するアルコキシ）、又はハロ（例えば、クロロ、ブロモ、又はフルオロ）によって非置換であるか又は置換されるこ

40

50

とができる。R<sup>1</sup>のための好適なアラルキル基は通常、1～10個の炭素原子を有するアルキレン基及び6～12個の炭素原子を有するアリール基を有する。幾つかの例示的アラルキル基においては、前記アリール基はフェニルであり、且つ前記アルキレン基は、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子（即ち、前記アラルキルの構造は、アルキレン-フェニルであり、ここでアルキレンがフェニル基に結合している）を有する。

## 【0044】

R<sup>1</sup>基の少なくとも50%は、メチルである。例えば、前記R<sup>1</sup>基の少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、少なくとも95%、少なくとも98%、又は少なくとも99%は、メチルであることができる。残りのR<sup>1</sup>基は、少なくとも2つ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されることができる。

## 【0045】

式I中の各Yは、独立してアルキレン、アラルキレン、又はそれらの組み合わせである。好適なアルキレン基は通常、10個以下の炭素原子、8個以下の炭素原子、6個以下の炭素原子、又は4個以下の炭素原子を有する。例示的アルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、などが挙げられる。好適なアラルキレン基は通常、1～10個の炭素原子を有するアルキレン基に結合した、6～12個の炭素原子を有するアリーレン基を有する。幾つかの例示的アラルキレン基においては、前記アリーレン部分はフェニレンである。即ち、前記2価アラルキレン基は、フェニレン-アルキレンであり、ここで、前記フェニレンが、1～10個、1～8個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を有するアルキレンに結合している。本明細書で使用する時、基Y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つ又はそれ以上の基の組み合わせを意味する。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-アリーレン-アルキレン）であることができる。1つの例示的なアルキレン-アリーレン-アルキレンの組み合わせにおいては、前記アリーレンはフェニレンであり、且つ各アルキレンは、1～10個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を有する。

## 【0046】

式I中の各添字nは、独立して40～1,500の整数である。例えば、添字nは、1000以下、500以下、400以下、300以下、200以下、100以下、80以下、又は60以下の整数であることができる。nの値は、多くの場合、少なくとも40、少なくとも45、少なくとも50、又は少なくとも55である。例えば、添字nは、40～1000、40～500、50～500、50～400、50～300、50～200、50～100、50～80、又は50～60の範囲内であることができる。

## 【0047】

添字pは、1～10の整数である。例えば、pの値は、多くの場合、9以下、8以下、7以下、6以下、5以下、4以下、3以下、又は2以下の整数である。pの値は、1～8、1～6、又は1～4の範囲内であることができる。

## 【0048】

式I中の基Gは、残留単位であり、これは、式R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup>のジアミン化合物から、2つのアミノ基（例えば、-NHR<sup>3</sup>基）を差し引いたものに等しい。基R<sup>3</sup>は、水素若しくはアルキル（例えば、1～10個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を有するアルキル）であるか、又はR<sup>3</sup>はGと共にそれら両方が結合した窒素と一緒にになって複素環基（例えば、R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup>はピペラジン）を形成する。前記ジアミンは、1級又は2級アミノ基を有することができる。ほとんどの実施形態では、R<sup>3</sup>は水素又はアルキルである。多くの実施形態では、ジアミンの両方のアミノ基は、1級アミノ基であり（即ち、両方のR<sup>3</sup>基が水素である）、且つジアミンが、式H<sub>2</sub>N-G-NH<sub>2</sub>を持つ。

10

20

30

40

50

## 【0049】

幾つかの実施形態では、Gは、アルキレン、ヘテロアルキレン、ポリジオルガノシロキサン、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。好適なアルキレン類は、多くの場合、2～10個、2～6個、又は2～4個の炭素原子を有する。例示的アルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、などが挙げられる。好適なヘテロアルキレン類は、多くの場合、少なくとも2つ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つ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類などのポリオキシアルキレン類である。好適なポリジオルガノシロキサン類としては、式I I Iのポリジオルガノシロキサンジアミン類（後述）から2つのアミノ基を差し引いたものが挙げられる。例示的ポリジオルガノシロキサン類としては、アルキレンY基を備えたポリジメチルシロキサン類が挙げられるが、これらに限定されない。好適なアラルキレン基は通常、1～10個の炭素原子を有するアルキレン基に結合した、6～12個の炭素原子を有するアリーレン基を含有する。幾つかの例示的アラルキレン基は、フェニレン-アルキレンであり、ここで、前記フェニレンが、1～10個の炭素原子、1～8個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキレンに結合している。本明細書で使用する時、基G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、ポリジオルガノシロキサン、アリーレン、及びアラルキレンから選択される2つ又はそれ以上の基の組み合わせを意味する。例えば、組み合わせは、アルキレンに結合したアラルキレン（例えば、アルキレン-アリーレン-アルキレン）であることができる。1つの例示的なアルキレン-アリーレン-アルキレンの組み合わせにおいては、前記アリーレンはフェニレンであり、且つ各アルキレンは、1～10個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を有する。

## 【0050】

前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、式-R<sup>a</sup>- (CO)-NH-（式中、R<sup>a</sup>はアルキレンである）を有する基を含まない傾向がある。共重合材料の主鎖に沿った全てのカルボニルアミノ基は、オキサリルアミノ基（例えば、- (CO)- (CO)-NH-基）の一部である。即ち、前記共重合材料の主鎖に沿った任意のカルボニル基は、別のカルボニル基に結合しており、且つオキサリル基の一部である。より具体的には、前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、複数のアミノオキサリルアミノ基を有する。

## 【0051】

前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、線状のブロックコポリマーであり、且つエラストマー材料であることができる。脆性固体又は硬質プラスティックとして一般に処方される、周知のポリジオルガノシロキサンポリアミド類の多くとは異なり、前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド類は、前記コポリマーの重量に基づいて、50重量%超のポリジオルガノシロキサンセグメントを含むように処方することができる。前記ジオルガノシロキサンの前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド類中の重量%は、より高分子量のポリジオルガノシロキサンセグメントを使用することによって増大させることができ、60重量%超、70重量%超、80重量%超、90重量%超、95重量%超、又は98重量%超の前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド類中のポリジオルガノシロキサンセグメントを提供することができる。より多量の前記ポリジオルガノシロキサンを使用して、妥当な強度を維持しつつ、より低弾性率のエラストマー材料を調製することができる。

## 【0052】

前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド類の幾つかは、当該材料を顕著に分解させること無しに、200以下、225以下、250以下、275以下、又は300以下の温度まで加熱することができる。例えば、空気の存在下で、熱重量分析器内で加熱した際に、前記コポリマー類は、多くの場合、毎分50の速度にて、20～約350の範囲内で走査した際に、10%未満の重量喪失を持つ。更に、前記コポリマー類は、多くの場合、例えば250の温度にて1時間空気中で加熱することができ、冷却時

の機械的強度の喪失が検出できることによって同定されるように明確な分解をすることがない。

【0053】

前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー類は、低いガラス転移温度、熱的安定性及び酸化安定性、耐紫外線性、低表面エネルギー及び低疎水性、数多くのガスに対する高透過性などのポリシロキサン類の望ましい特徴の多くを有する。更に、前記コポリマー類は、良好乃至優れた機械的強度を示す。

【0054】

式Iの共重合材料は、視覚的に透明であることができる。本明細書で使用する時、用語「視覚的に透明」とは、人間の目に透明に見える材料を意味する。視覚的に透明な共重合材料は、多くの場合、少なくとも約90%の視感透過率、約2%未満の曇度、及び400nm~700nmの波長帯における約1%未満の不透明度を有する。前記視感透過率及び前記曇度の両方は、例えば、ASTM-D 1003-95の方法を使用して決定することができる。

【0055】

更に、式Iの共重合材料は、低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、共重合材料又は接着剤組成物）の絶対屈折率を意味し、且つ自由空間内の電磁放射線速度対対象材料中の電磁放射線速度の比である。前記電磁放射線は、白色光である。前記屈折率は、例えばフィッシャーインストルメンツ（Fischer Instruments）（ペンシルベニア州ピッツバーグ）から市販品として入手可能なアッベの屈折計を使用して測定する。前記屈折率測定は、ある程度、使用する特定の屈折計に依存する場合がある。前記共重合材料は通常、約1.41~約1.50の範囲の屈折率を有する。

【0056】

前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド類は、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、脂肪族炭化水素類（例えば、ヘキサンなどのアルカン類）又はこれらの混合物などの多くの一般的有機溶媒に可溶性である。

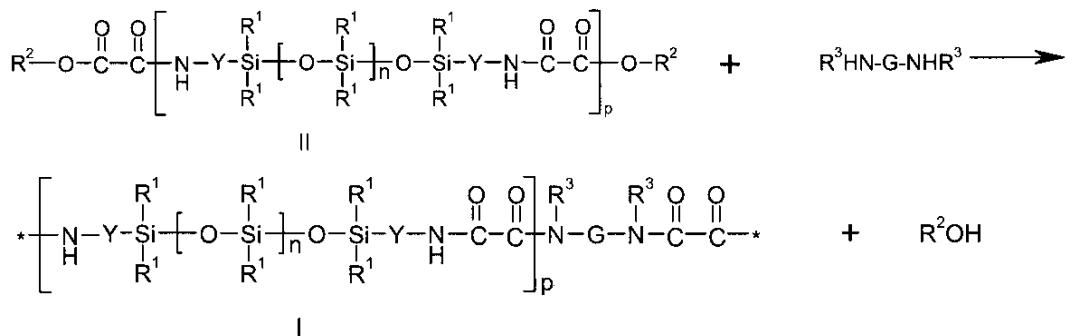
【0057】

式Iの繰り返し単位を有する前記線状ブロックコポリマー類は、例えば、反応スキームAにて示されるように調製可能である。

【0058】

【化4】

反応スキームA



【0059】

本反応スキームにおいて、式IIの前駆体は、2つの1級アミノ基、2つの2級アミノ基、又は1つの1級アミノ基及び1つの2級アミノ基を有するジアミンを含む反応条件下で混ぜ合わせる。前記ジアミンは、通常、式R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup>である。R<sup>2</sup>OH副

10

20

30

40

50

生成物は、通常は、得られたポリジオルガノシロキサンポリオキサミドから除去される。

【0060】

反応スキームA中のジアミン $R^3HN - G - NH R^3$ は、2つのアミノ基（即ち、-NH $R^3$ ）を有する。基 $R^3$ は、水素若しくはアルキル（例えば、1~10個、1~6個、又は1~4個の炭素原子を有するアルキル）であるか、又は $R^3$ はGと共にそれら両方が結合した窒素と一緒にになって複素環基（例えば、前記ジアミンがピペラジン等である）を形成する。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、前記ジアミンは、2つの1級アミノ基を有し（即ち、各 $R^3$ 基は水素である）且つ前記ジアミンは、式 $H_2N - G - NH_2$ である。前記2つのアミノ基を除外した前記ジアミン部分は、式I中の基Gと看做される。

10

【0061】

前記ジアミン類は、場合により、有機ジアミン類又は例えば、アルキレンジアミン類、ヘテロアルキレンジアミン類、アリーレンジアミン類、アラルキレンジアミン類、若しくはアルキレン-アラルキレンジアミン類から選択されたようなものを包含する有機ジアミン類を備えたポリジオルガノシロキサンジアミン類として分類される。前記ジアミンは、得られたポリジオルガノシロキサンポリオキサミド類が、線状ブロックコポリマー類であり、それらが多くの場合、エラストマーであり、ホットメルト処理可能であり（例えば、当該コポリマー類が250以上高温にて、明確な組成物分解無しで処理できる）、且つ幾つかの一般的な有機溶媒に可溶性であるように、2つのアミノ基のみを有する。前記ジアミンは、3つ以上の1級又は2級アミノ基を有するポリアミンを有しない。式IIの前駆体と反応しない3級アミンが存在することができる。更に、前記ジアミンは、いかなるカルボニルアミノ基も有しない。即ち、前記ジアミンはアミドではない。

20

【0062】

例示的ポリオキシアルキレンジアミン類（即ち、Gが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、ハンツマン社（Huntsman）（テキサス州ウッドランド）から、ジェファミン（JEFFAMINE）D-230（即ち、約230グラム/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）、ジェファミン（JEFFAMINE）D-400（即ち、約400グラム/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）、ジェファミン（JEFFAMINE）D-2000（即ち、約2,000グラム/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）、ジェファミン（JEFFAMINE）HK-511（即ち、オキシエチレン基とオキシプロピレン基の両方を備え、且つ約220グラム/モルの平均分子量を有するポリエーテルジアミン）、ジェファミン（JEFFAMINE）ED-2003（即ち、ポリプロピレンオキシドでキャップした、約2,000グラム/モルの平均分子量を有するポリエチレングリコール）、及びジェファミン（JEFFAMINE）EDR-148（即ち、トリエチレングリコールジアミン）の商標名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

【0063】

例示的アルキレンジアミン類（即ち、Gはアルキレン）としては、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-メチルペントメチレン-1,5-ジアミン（即ち、デュポン社（Dupont）（デラウェア州ウィルミントン）からダイテック（DYTEK）Aの商標名で市販されている）、1,3-ペンタンジアミン（デュポン社（Dupont）からダイテック（DYTEK）EPの商標名で市販されている）、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン（デュポン社（Dupont）からDHC-99の商標名で市販されている）、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-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミンが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0064】

例示的アリーレンジアミン類（即ち、Gはフェニレンなどのアリーレン）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。例示的アラルキレンジアミン類（即ち、Gはアルキレン

50

- フェニルなどのアラルキレン) 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。例示的アルキレン - アラルキレンジアミン類(即ち、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) 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。

【0065】

反応スキームA中の式IIの前駆体は、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。基R<sup>1</sup>、基Y、添字n、及び添字は、式Iについて記載されたものと同一である。各基R<sup>2</sup>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、若しくはアルコキシカルボニルで置換されたアリールである。

10

【0066】

R<sup>2</sup>のための好適なアルキル基及びハロアルキル基は、多くの場合、1~10個、1~6個、又は1~4個の炭素原子を有する。3級アルキル(例えば、t - ブチル)及びハロアルキル基を使用することが可能ではあるが、多くの場合、隣接したオキシ基に直接付着した(即ち、結合した)、1級又は2級炭素原子がある。例示的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 - ブチルが挙げられる。例示的ハロアルキル基としては、クロロアルキル基及びフルオロアルキル基が挙げられ、ここで、対応するアルキル基上の水素原子のいくらか(全てではない)が、ハロ原子により置き換えられている。例えば、前記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、などであることができる。R<sup>2</sup>のための好適なアリール基としては、6~12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、アルキル(例えば、1~4個の炭素原子を有するアルキル、例えば、メチル、エチル、又はn - プロピル)、アルコキシ(例えば、1~4個の炭素原子を有するアルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、又はプロポキシ)ハロ(例えば、クロロ、ブロモ、若しくはフルオロ)、又はアルコキシカルボニル(例えば、2~5個の炭素原子を有する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、若しくはプロポキシカルボニル)によって非置換であるか又は置換されることができる。

20

【0067】

式IIの前駆体は、単一化合物を包含することができ(即ち、前記化合物の全てがp及びnについて同一の値を有する)、又は複数の化合物を含むことができる(即ち、前記化合物がpについての異なった値、nについての異なった値、又はp及びnの両方についての異なった値を有する)。異なったn値を持つ前駆体は、異なった長さのシロキサン鎖を有する。少なくとも2のp値を有する前駆体は、鎖が延長されている。混合物中の、式IIを持つ、鎖が延長された前駆体の異なった量が、式Iのエラストマー材料の最終的な性質に影響を与える。即ち、式IIの第2化合物の量(即ち、pが少なくとも2に等しい)は、一連の性質を持つエラストマー材料を提供するために、有利には変えることができる。例えば、式IIの第2化合物をより多量にすると、溶融レオロジーを変更する(例えば、溶融した際にエラストマー材料をより容易に流動させる)、エラストマー材料の柔軟性を変更する、エラストマー材料の弾性率を低下させる、又はそれらの組み合わせを実現することができる。

30

【0068】

幾つかの実施形態では、前記前駆体は、添字pが1に等しい式IIの第1の化合物と添字pが少なくとも2に等しい式IIの第2の化合物との混合物である。第1の化合物は、異なったn値を有する、複数の異なった化合物を包含することができる。第2の化合物は、異なったp値、異なったn値、又はp及びnの両方についての異なった値を有する、複

40

50

数の化合物を包含することができる。混合物は、混合物中の第1及び第2化合物の重量合計に基づいて、少なくとも50重量%の式IIを持つ第1の化合物（即ち、pは1に等しい）及び50重量%以下の式IIを持つ第2の化合物（即ち、pは少なくとも2に等しい）を包含することができる。幾つかの混合物では、前記第1の化合物は、式IIを持つ化合物の全量を基準にして、少なくとも55重量%、少なくとも60重量%、少なくとも65重量%、少なくとも70重量%、少なくとも75重量%、少なくとも80重量%、少なくとも85重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、又は少なくとも98重量%の量で存在する。前記混合物は、多くの場合、50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、35重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、20重量%以下、15重量%以下、10重量%以下、5重量%以下、又は2重量%以下の前記第2の化合物を含有する。

#### 【0069】

反応スキームAは、式IIを持つ複数の前駆体、複数のジアミン、又はそれらの組み合わせを使用して実施することができる。異なった平均分子量を有する複数の前駆体は、単一のジアミン又は複数のジアミンを備えた反応条件下で混ぜ合わせることができる。例えば、式IIの前駆体は、異なったn値、異なったp値、又はn及びpの両方についての異なった値を有する材料の混合物を包含してよい。複数のジアミンは、例えば、有機ジアミンである第1のジアミン及びポリジオルガノシロキサンジアミンである第2のジアミンを包含することができる。同様に、単一の前駆体を複数のジアミンを備えた反応条件下で混ぜ合わせることができる。

#### 【0070】

式IIの前駆体対ジアミンのモル比は、多くの場合、約1:1である。例えば、前記モル比は多くの場合、1:0.90以下、1:0.92以下、1:0.95以下、1:0.98以下、1:1以下である。前記モル比は多くの場合、1:1.02以上、1:1.05以上、1:1.08以上、又は1:1.10以上である。例えば、前記モル比は、1:0.90~1:1.10の範囲内、1:0.92~1:1.08の範囲内、1:0.95~1:1.05の範囲内、又は1:0.98~1:1.02の範囲内であることができる。例えば、全体的な分子量を変更し、得られたコポリマー類のレオロジーに影響を与えることができるよう、モル比を変化させることが可能である。更に、前記モル比を変化させて、いずれの反応物質がモル過剰で存在するかによって、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。

#### 【0071】

式IIの前駆体と前記ジアミンとの縮合反応（即ち、反応スキームA）は、多くの場合、室温又は約250℃以下の温度といった高温にて実施される。例えば、前記反応は、多くの場合、室温又は約100℃以下の温度にて実施することができる。その他の実施例では、前記反応は、少なくとも100℃、少なくとも120℃、又は少なくとも150℃の温度にて実施することができる。例えば、前記反応温度は多くの場合、100℃~220℃の範囲内、120℃~220℃の範囲内、又は150℃~200℃の範囲内である。前記縮合反応は多くの場合、1時間未満、2時間未満、4時間未満、8時間未満、又は12時間未満で完了する。

#### 【0072】

反応スキームAは、溶媒の存在下又は不存在下にて発生することができる。好適な溶媒類は通常、反応のいかなる反応物又は生成物とも反応しない。更に、好適な溶媒類は通常、溶液中の全ての反応物質及び全ての生成物を重合プロセス全体を通して維持することができる。例示的溶媒類としては、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、脂肪族炭化水素類（例えば、ヘキサンなどのアルカン類）又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0073】

存在するあらゆる溶媒は、反応終了時に、得られたポリジオルガノシロキサンポリオキサミドから除去することができる。アルコール副生成物を除去するために使用される同一

10

20

30

40

50

条件下で除去することができる溶媒類が、多くの場合、好ましい。前記除去プロセスは、多くの場合、少なくとも 100、少なくとも 125、又は少なくとも 150 の温度で実施される。前記剥離プロセスは典型的には、300 未満、250 未満、又は 225 未満の温度で行われる。

【0074】

揮発性副生成物  $R^2OH$  のみを反応終了時に除去する必要があるため、反応スキーム A を溶媒の不存在下で実施することが望ましい場合がある。更に、反応物質及び生成物の両方と適合性がない溶媒では、反応が完了せず且つ重合度が低い。

【0075】

反応スキーム A に従って前記共重合材料を調製するために、任意の好適な反応器又はプロセスを使用することができる。前記反応は、バッチプロセス、半バッチ式プロセス、又は連続プロセスを使用して実施することができる。例示的バッチプロセスは、機械的攪拌機例えばブラベンダーミキサーを備えた反応槽内で実施することができ、この際、溶融状態にある反応生成物が、前記反応器から排出させるに十分なだけの低い粘度を有する。例示的半バッチ式プロセスは、連続攪拌しているチューブ、タンク、又は流動床内で実施することができる。例示的連続工程は、1軸又は2軸押し出し機、例えば吐出表面逆回転又は共回転2軸押し出し機にて実施することができる。

10

【0076】

多くのプロセスにおいて、前記構成成分は計量され、次に共に混合して、反応混合物を形成する。前記構成成分は、例えばギア、ピストン又はプログレッシング・キャビティポンプを使用して、容量分析又は重量測定法にて計量することができる。前記構成成分は、任意の既知の静的又は動的な方法、例えば、静的ミキサー、1軸又は多軸押し出し機などのコンパウンドミキサーを使用して混合することができる。次に、前記反応混合物は、形成したり、注いだり、ポンピングしたり、コーティングしたり、射出成形したり、噴霧したり、スパッタリングしたり、霧化したり、撲り線にしたり又はシート化したり、及び部分的に又は完全に重合することができる。次に、前記の部分的に又は完全に重合した材料を固体ポリマーへの形質転換に先だって所望により、粒子、液滴、ペレット、球体、ストランド、リボン、ロッド、チューブ、フィルム、シート、同時押出フィルム、ウェブ、不織の物、マイクロ複写構造体、又はその他の連続的な又は分離性の形態へと変えることができる。これらの工程のうちで任意のものは、熱を適用して又は熱を適用しないで実施することができる。1つの例示的プロセスにおいては、前記構成成分は、重合材料の固化に先立って、ギアポンプを使用して計量したり、静的ミキサーを使用して混合したり、及び型へ注入したりすることができる。

20

【0077】

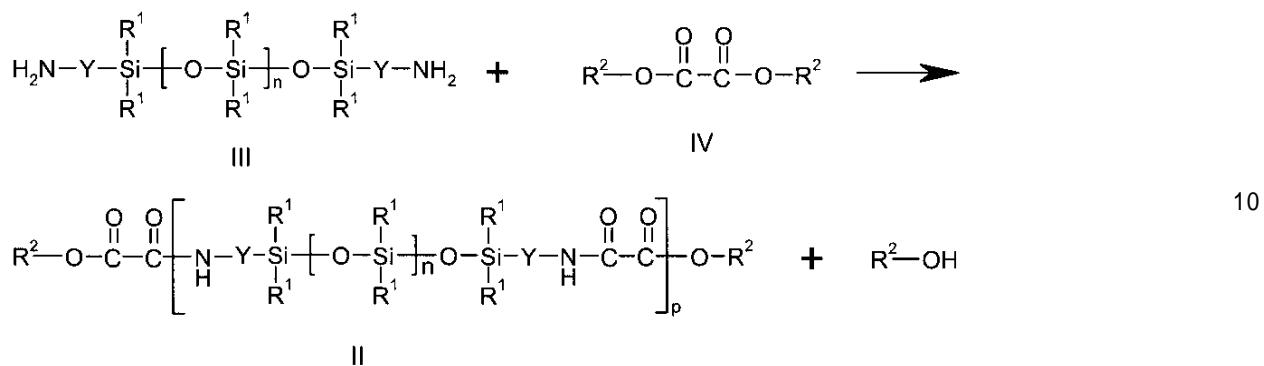
反応スキーム A 中の式 I I を持つポリジオルガノシロキサン含有前駆体は、任意の既知の方法により調製することができる。幾つかの実施形態では、本前駆体は、反応スキーム B に従って調製される。

30

【0078】

【化 5】

### 反応スキームB



【 0 0 7 9 】

式 I II のポリジオルガノシロキサンジアミン (p モル) をモル過剰の式 I V のシユウ酸塩 (p + 1 モル超) と、不活性雰囲気下にて反応させて、式 I I を持つポリジオルガノシロキサン含有前駆体及び R<sup>2</sup> - O H 副生成物を製造する。本反応において、基 R<sup>1</sup>、基 Y、添字 n、及び添字 p は、式 I について先に記載したのと同一である。式 I V 中の各基 R<sup>2</sup> 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、若しくはアルコキシカルボニルで置換されたアリールである。反応スキーム B に従った式 I I の前駆体の製造は更に、米国特許出願第 11 / 317,616 号に記載されている。

[ 0 0 8 0 ]

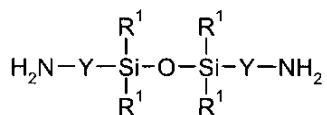
反応スキームB中の式I-IIを持つポリジオルガノシロキサンジアミンは、任意の既知の方法により調製することができ、且つ、任意の好適な分子量、例えば700～150,000グラム／モルの範囲内の平均分子量を有することができる。好適なポリジオルガノシロキサンジアミン類及びポリジオルガノシロキサンジアミン類の製造方法については、例えば、米国特許第3,890,269号（マーチン（Martin））、米国特許第4,661,577号（ジョー・レーン（Jo Lane）ら）、米国特許第5,026,890号（ウェッブ（Webb）ら）、米国特許第5,276,122号（アオキ（Aoki）ら）、米国特許第5,214,119号（レイア（Leir）ら）、米国特許第5,461,134号（レイア（Leir）ら）、米国特許第5,512,650号（レイア（Leir）ら）、及び米国特許第6,355,759号（シェルマン（Sherman）ら）に記載されている。幾つかのポリジオルガノシロキサンジアミン類は、例えば信越シリコーン・アメリカ（カルフォルニア州トーランス）及びジェレスト社（Gelest Inc.）（ペンシルベニア州モリスビル）から市販されている。

[ 0 0 8 1 ]

2,000グラム/モル超又は5,000グラム/モル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(レイア(Leir)ら)、米国特許第5,461,134号(レイア(Leir)ら)、及び米国特許第5,512,650号(レイア(Leir)ら)に記載されている方法を使用して調製可能である。記載した方法の1つは、反応条件下にて且つ不活性雰囲気下にて、(a)次の式を持つアミン官能性末端ブロック剤

〔 0 0 8 2 〕

## 【化6】

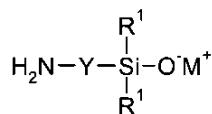


## 【0083】

[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。]；(b)前記アミン官能性末端ブロック剤と反応して、2,000グラム／モル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；並びに(c)次の式を持つ無水アミノアルキルシラノレート触媒

## 【0084】

## 【化7】



10

## 【0085】

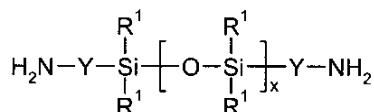
[式中、Y及びR<sup>1</sup>は、式Iで定義されたものと同一であり、且つM<sup>+</sup>は、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、ルビジウムイオン、又はテトラメチルアンモニウムイオンである。]を混ぜ合わせることを伴う。ほぼ全ての前記アミン官能性末端ブロック剤が消費されるまで、反応を継続し、次に、追加の環状シロキサンを加えて、分子量を増大させる。追加する環状シロキサンは多くの場合、ゆっくりと加えられる(例えば、滴下)。多くの場合、反応温度は80～90の範囲内とされ、反応時間は5～7時間である。得られたポリジオルガノシロキサンジアミンは、高純度であることができる(例えば、2重量%未満、1.5重量%未満、1重量%未満、0.5重量%未満、0.1重量%未満、0.05重量%未満、又は0.01重量%未満のシラノール不純物)。アミン官能性末端ブロック剤対環状シロキサンの比を変更することによって、式IIIの得られた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。

## 【0086】

式IIIの前記ポリジオルガノシロキサンジアミンを調製するもう1つの方法は、反応条件下且つ不活性環境下にて、(a)次の式を持つアミン官能性末端ブロック剤

## 【0087】

## 【化8】



30

## 【0088】

[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、且つ、添字xが、1～150の整数に等しい]；(b)前記アミン官能性末端ブロック剤の平均分子量より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；並びに(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を混ぜ合わせることから構成される。ほぼ全ての前記アミン官能性

40

50

末端プロック剤が消費されるまで、反応を継続する。この方法は更に、米国特許第6,355,759 B1号(シェルマン(Sherman)ら)に記載されている。この手順を使用して、任意の分子量を持つ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。

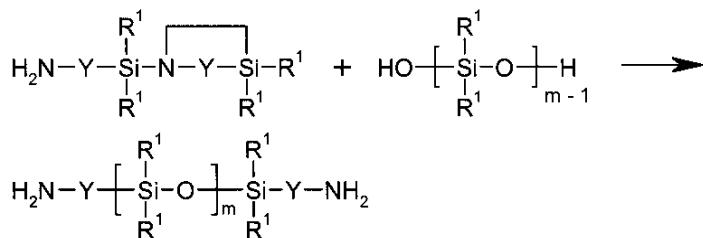
【0089】

式IIIのポリジオルガノシロキサンジアミンを調製するための更に別な方法は、米国特許第6,531,620 B2号(ブレーダー(Brader)ら)に記載されている。本方法では、次の反応に示すように、環状シラザンは、ヒドロキシ末端基を有するシロキサン材料と反応する。

【0090】

【化9】

10



【0091】

20

前記基R<sup>1</sup>及び基Yは、式Iについて記載されたものと同一である。前記添字mは、1より大きい整数である。

【0092】

反応スキームBでは、式IVのシュウ酸塩は、不活性雰囲気下にて、式IIIの前記ポリジオルガノシロキサンジアミンと反応する。式IVのシュウ酸塩中の2つのR<sup>2</sup>基は、同一であるか又は異なることができる。幾つかの方法においては、上記2つのR<sup>2</sup>基は異なり、且つ反応スキームB中の式IIIを持つポリジオルガノシロキサンジアミンとの異なった反応性を有する。

【0093】

反応スキームB中の式IVを持つシュウ酸塩は、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可能である。式IVを持つ市販のシュウ酸塩(例えば、シグマ-アルドリッヂ(ウィスコンシン州ミルウォーキー)及びVWR・インターナショナル(VWR International)(コネチカット州ブリストル)から)としては、ジメチルオキザラート、ジエチルオキザラート、ジ-n-ブチルオキザラート、ジ-t-ブチル-オキザラート、ビス(フェニル)オキザラート、ビス(ペニタフルオロフェニル)オキザラート、1-(2,6-ジフルオロフェニル)-2-(2,3,4,5,6-ペニタクロロフェニル)オキザラート、及びビス(2,4,6-トリクロロフェニル)オキザラートが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0094】

モル過剰のシュウ酸塩が、反応スキームBにて使用される。即ち、シュウ酸塩対ポリジオルガノシロキサンジアミンのモル比は、化学量論的モル比である(p+1):1より大きい。前記モル比は、多くの場合2:1、3:1、4:1、又は6:1より大きい。前記縮合反応は、典型的には、不活性雰囲気下且つ室温にて、前記構成成分の混合時に生じる。

40

【0095】

式IIIの前駆体を製造するために使用される前記縮合反応(即ち、反応スキームB)は、溶媒の存在下又は不存在下にて生じることができる。幾つかの方法においては、前記反応混合物中には、溶媒が含まれないか又は少量の溶媒のみが含まれる。その他の方法においては、溶媒としては、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、又は脂肪族炭化水素類(例えば、ヘキサンなどのアルカン類)などを包含してもよい。

50

## 【0096】

過剰なシュウ酸塩を式Ⅰの前駆体から、反応スキームA内のジアミンとの反応に先だって除去することによって、視覚的に透明なポリジオルガノシロキサンポリオキサミドを良好に形成できる傾向がある。過剰なシュウ酸塩は、典型的には、前記前駆体から剥離ブロセスを使用して剥離される。例えば、反応済み混合物（即ち、反応スキームBに従う縮合反応の生成物（単一の又は複数の））は、過剰なシュウ酸塩を揮発させるために、150以下、175以下、200以下、225以下、又は250以下の温度まで加熱することができる。真空引きを行って、過剰なシュウ酸塩の除去に必要な温度を下げることができる。式Ⅰの前駆体化合物は、200～250以上の範囲の温度にて、ごく僅かに分解するか又ははっきりした分解を示さない傾向がある。過剰なシュウ酸塩を除去する任意のその他の既知の方法を使用できる。 10

## 【0097】

反応スキームBに示す縮合反応の副生成物は、アルコールである（即ち、R<sup>2</sup>-OHはアルコールである）。基R<sup>2</sup>は、多くの場合、約250以下の温度で加熱することにより、容易に除去（例えば、蒸発）可能なアルコールを形成する、1～4個の炭素原子を有するアルキル、1～4個の炭素原子を有するハロアルキル、又はフェニルなどのアリールに限定される。前記反応済み混合物を、式Ⅳの過剰なシュウ酸塩を除去するに十分なだけの温度まで加熱した際に、このようなアルコールを除去することができる。

## 【0098】

前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド類をケイ酸塩粘着付与樹脂などの粘着付与剤と組み合わせることにより、感圧接着剤又は加熱活性化接着剤のいずれか一方を処方することができる。本明細書で使用する時、用語「感圧接着剤」とは、次の性質を有する接着剤を意味する：（1）強力且つ恒久的粘着性；（2）指圧以下の基材への粘着性；（3）接着剤付着面上への十分な保持力；及び（4）接着剤付着面からきれいに除去するための十分な結合力。本明細書で使用する時、用語「加熱活性化接着剤」とは、基本的に室温で非粘着性であるが、室温より高くなり、例えば約30より高い活性化温度になると粘着性となる、接着剤組成物を意味する。加熱活性化接着剤は、典型的には、前記活性化温度より高温では、感圧接着剤の性質を有する。 20

## 【0099】

ケイ酸塩粘着付与樹脂などの粘着付与樹脂を前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーに追加して、前記コポリマーの粘着性を提供し又は高める。前記ケイ酸塩粘着付与樹脂は、得られた接着剤組成物の物理的性質に影響を与える。例えば、ケイ酸塩粘着付与樹脂含量が増加するに伴い、接着剤組成物のガラス様からゴム様への転移が、より高温になる従い進む。幾つかの例示的接着剤組成物においては、複数のケイ酸塩粘着付与樹脂を使用して、望ましい性能を得ることができる。 30

## 【0100】

好適なケイ酸塩粘着付与樹脂としては、次の構造単位、M（即ち、1価のR'<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位）、D（即ち、2価のR'<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>単位）、T（即ち、3価のR'<sub>1</sub>SiO<sub>3/2</sub>単位）、及びQ（即ち、4価のSiO<sub>4/2</sub>単位）、並びにこれらの組み合わせで構成されている樹脂ようなものが挙げられる。典型的な例示的ケイ酸塩樹脂類としては、MQケイ酸塩粘着付与樹脂、MQDケイ酸塩粘着付与樹脂、及びMQTケイ酸塩粘着付与樹脂が挙げられる。これらのケイ酸塩粘着付与樹脂は通常、100～50,000の範囲の又は500～15,000の範囲の数平均分子量を有し、且つ一般に、メチルR'基を有する。 40

## 【0101】

MQケイ酸塩粘着付与樹脂は、R'<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位（「M」単位）及びSiO<sub>4/2</sub>単位（「Q」単位）を有する共重合体樹脂であり、式中、前記M単位が前記Q単位に結合し、その各々が少なくとも1つのその他のQ単位に結合している。前記SiO<sub>4/2</sub>単位（「Q」単位）の幾つかは、ヒドロキシルラジカル類に結合して、HO<sub>2</sub>SiO<sub>3/2</sub>単位（「T<sup>OH</sup>」単位）をもたらし、従って、前記ケイ酸塩粘着付与樹脂のシリコン結合ヒ 50

ドロキシル含量を説明でき、且つ幾つかはその他の  $\text{SiO}_{4/2}$  単位にのみ結合していることを説明できる。

【0102】

このような樹脂類は、例えば、「ポリマーサイエンス・エンジニアリング百科事典 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)」(第15巻、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社 (John Wiley & Sons, Inc.)、ニューヨーク、1989年、265~270頁)、並びに米国特許第2,676,182号 (ダウト (Daudt) ら)、米国特許第3,627,851号 (ブラディ (Brady))、米国特許第3,772,247号 (フラニガン (Flannigan))、及び米国特許第5,248,739号 (シュミット (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 (タングニイ (Tangney)) に記載されている。上記樹脂類は、一般に、溶媒中にて調製される。乾燥させた又は無溶媒の、MQシリコーン粘着力強化樹脂は、米国特許第5,319,040号 (ウェングロヴィウス (Wengrovius) ら)、米国特許第5,302,685号 (ツムラ (Tsumura) ら)、及び米国特許第4,935,484号 (ウォルフグルーバー (Wolfgruber) ら) に記載されているようにして調製可能である。

【0103】

ある種のMQケイ酸塩粘着付与樹脂は、米国特許第2,676,182号 (ダウト (Daudt) ら) に記載され、米国特許第3,627,851号 (ブラディ (Brady))、及び米国特許第3,772,247号 (フラニガン (Flannigan)) に従って修正されている、シリカヒドロゾルキャッピングプロセスにより調製することができる。これらの修正プロセスは、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シリコン対ナトリウム比、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制限して、一般に、ダウト (Daudt) らによって開示されたようなものよりも、値を下げるなどを包含する。前記中和されたシリカヒドロゾルは、多くの場合、中和された後できる限り速やかに、2-プロパノールなどのアルコールによって安定化させ、且つ  $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$  シロキサン単位でキャップする。シリコン結合ヒドロキシル基 (即ち、シラノール) の前記MQ樹脂上の濃度は、前記ケイ酸塩粘着付与樹脂の重量に基づいて、1.5重量%以下、1.2重量%以下、1.0重量%以下、又は0.8重量%以下まで減らすことができる。これは、例えばヘキサメチルジシラザンを前記ケイ酸塩粘着付与樹脂と反応させることによって実現することができる。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前記ケイ酸塩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。

【0104】

MQDシリコーン粘着力強化樹脂は、米国特許第2,736,721号 (デクスター (Dexter)) にて教示されているように、 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$  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シリコーン粘着力強化樹脂においては、前記  $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$  単位 (「D」単位) のメチルR'基の幾つかは、ビニル ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) 基 (「D<sup>V</sup>i」単位) によって置き換えることができる。

【0105】

MQTケイ酸塩粘着付与樹脂は、米国特許第5,110,890号 (バトラー (Butler)) 及び日本特許公開平2-36234号にて教示されているように、 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$  単位、 $\text{SiO}_{4/2}$  単位及び  $\text{R}'_2\text{SiO}_{3/2}$  単位 (「T」単位) を有するターポリマーである。

【0106】

好適なケイ酸塩粘着付与樹脂は、ダウ・コーニング (ミシガン州ミッドランド) ゼネラル・エレクトリック・シリコーンズ (General Electric Silicones) (ニューヨーク州ウォーターフォード) 及びローディア・シリコーンズ (Rhodia Silicones) (サウスカロライナ州ロックヒル) などの供給源から市販されている。特に有用なMQケイ酸塩粘着付与

10

20

30

40

50

樹脂の例としては、SR-545及びSR-1000の商標名にて入手可能なものが挙げられ、それらは両方とも、GEシリコーン(ニューヨーク州ウォーターフォード)から市販されている。このような樹脂類は、一般に、有機溶媒中にて供給され且つそのままで本発明の接着剤の処方に用いてよい。2つ又はそれ以上のケイ酸塩樹脂類のブレンドが、前記接着剤組成物内に含まれることができる。

#### 【0107】

前記接着剤組成物は、典型的には、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及びケイ酸塩粘着付与樹脂の総合重量を基準にして、20重量%～80重量%のポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び20重量%～80重量%のケイ酸塩粘着付与樹脂を含有する。例えば、前記接着剤組成物は、30重量%～70重量%のポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び30重量%～70重量%のケイ酸塩粘着付与樹脂、35重量%～65重量%のポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び35重量%～65重量%のケイ酸塩粘着付与樹脂、40重量%～60重量%のポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び40重量%～60重量%のケイ酸塩粘着付与樹脂、又は45重量%～55重量%のポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び45重量%～55重量%のケイ酸塩粘着付与樹脂を含有することができる。

10

#### 【0108】

前記接着剤組成物は、無溶媒であることができ又は溶媒を含有することができる。好適な溶媒類としては、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、脂肪族炭化水素類(例えば、ヘキサンなどのアルカン類)、又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

20

#### 【0109】

前記接着剤組成物は、所望の特性を提供するためのその他の添加剤を更に包含することができる。例えば、染料類及び顔料類は、着色剤として添加でき；導電性且つ/又は熱伝導性化合物類を添加して、接着剤を導電性且つ/若しくは熱伝導性又は帯電防止性にすることができる；酸化防止剤類及び抗菌剤類を添加でき；且つヒンダードアミン光安定剤類(HALS)などの紫外線安定剤類及び吸収剤類を加えて、前記接着剤を紫外線分解に対して安定させ且つある種の紫外線波長が物品を貫通するのを阻止することができる。その他の添加剤類としては、接着促進剤類、充填剤類、(例えば、ヒュームドシリカ、炭素繊維類、カーボンブラック、ガラスビーズ、ガラスバブル類及びセラミックバブル類、ガラス繊維類、鉱物繊維類、粘土粒子類、ナイロンなどの有機繊維類、粘土粒子類、又は非拡張高分子微小球)、粘着増強剤類、発泡剤類、炭化水素可塑剤類、及び難燃剤類が挙げられるが、これらに限定されない。

30

#### 【0110】

##### 接着物品及び接着物品の製造方法

基材及び少なくとも1種の基材表面に隣接した接着剤層を包含する接着物品が提供される。前記接着剤層は、(a)少なくとも2つの式Iの繰り返し単位を有するポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び(b)粘着付与剤を含有する。前記基板は、単層の材料を含むことができるか、2つ又はそれ以上の材料の組み合わせであることができる。

#### 【0111】

前記基材は、任意の有用な形態を有することができ、フィルム類、シート類、膜類、フィルター類、不織布繊維類又は織布繊維類、中空ビーズ類又は固体ビーズ類、ボトル類、プレート類、チューブ類、ロッド類、パイプ類、又はウェハ類が挙げられるが、これらに限定するものではない。前記基材は、多孔質又は非多孔質、剛性又は可撓性、透明又は不透明、透明又は有色、及び反射性又は非反射性であることができる。前記基材は、平坦な又は比較的平坦な表面を有することができ、あるいはウエル、ギザギザ、チャネル、バンプなどの質感を有することができる。前記基材は、物質の単層又は多層を有することができる。好適な基材物質としては、例えば、高分子材料類、ガラス類、セラミックス類、サファイア、金属類、金属酸化物類、水和金属酸化物類、又はそれらの組み合わせが挙げられる。

40

50

## 【0112】

好適な高分子基材物質としては、ポリオレフィン類（例えば、ポリエチレン、例えば、二軸延伸ポリエチレン又は高密度ポリエチレン及びポリプロピレン、例えば二軸延伸ポリプロピレン）、ポリスチレン類、ポリアクリレート類、ポリメタクリレート類、ポリアクリロニトリル類、ポリビニルアセテート類、ポリビニルアルコール類、ポリ塩化ビニル類、ポリオキシメチレン類、ポリエチレンテレフタレート（P E T）などのポリエステル類、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-ビニルアセテートコポリマー類、ポリカーボネート類、ポリアミド類、レーヨン、ポリイミド類、ポリウレタン類、フェノール樹脂類、ポリアミン類、アミノエポキシ樹脂類、ポリエステル類、シリコーン類、セルロース系ポリマー類、多糖類、ナイロン、ネオプレンゴム、又はそ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。幾つかの高分子材料は、フォーム類、織布繊維類、不織布繊維類、又は膜類である。

10

## 【0113】

好適なガラス及びセラミック基材物質としては、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、又はそれらの組み合わせを挙げることができる。ガラスは通常、様々な種類のケイ酸塩含有物質を含む。

## 【0114】

幾つかの基材は、剥離ライナーである。前記接着剤層は、剥離ライナーに適用することができ、次に、バッキングフィルム又はフォーム基材などの別の基材へ移すことができる。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などのポリマー又はコート紙を含有する。幾つかの接着物品は、2つの剥離ライナーの間に配置された接着剤層を含有するテープを転写する。例示的剥離ライナー類としては、フルオロシリコーンによりコーティングされたポリエチレンテレフタレートで、米国特許第5,082,706号（タングニイ（Tangney））に記載されており、（ラポレックス（Loparex, Inc.）（イリノイ州ベッドフォード・パーク））から市販されているようなものが挙げられるが、これらに限定されない。前記ライナーは、その表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、接着剤層の表面上に微細構造を形成する。前記ライナーは、マイクロ構造化表面を有する接着剤層を提供するために除去することができる。

20

## 【0115】

30

幾つかの実施形態では、前記接着物品は、片面接着テープであり、ここでは、フォーム又はフィルムなどの基材の単一主表面上に、接着剤層が存在している。他の実施形態では、前記接着物品は、両面接着テープであり、ここでは、フォーム又はフィルムなどの基材の2つの主表面上に、接着剤層が存在している。前記両面接着テープの2つの接着剤層は、同一であるか又は異なることができる。例えば、一方の接着剤は感圧性接着剤であることができ、他方が加熱活性化接着剤であることができ、ここで、接着剤の少なくとも1つがポリジオルガノシロキサンポリオキサミドに基づいている。露出した接着剤層の各々を、別の基材に適用することができる。

## 【0116】

40

前記接着物品は、プライマー類、バリアコーティング材、金属及び/又は反射層、結合層、及びこれらの組み合わせなどの追加の層を含有することができる。前記追加の層は、前記基材と前記接着剤層との間に、前記接着剤層と反対にある前記基材に隣接して、又は前記基材と反対側にある前記接着剤層に隣接して配置することができる。

## 【0117】

50

接着物品の製造方法は、典型的には、基材を提供すること及び接着剤組成物を少なくとも1種の基材表面へ適用することから構成される。前記接着剤組成物は、（a）少なくとも2つの式Iの繰り返し単位を有するポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及び（b）粘着付与剤を包含する。前記接着剤組成物は、例えば溶液コーティング、溶液吹付、ホットメルトコーティング、押出成形、同時押出、ラミネーション、及びパターンコーティングなどの幅広いプロセスによって、前記基材へと適用することができる。前記接着剤組

成物は、多くの場合、接着剤層として、0.02グラム/154.8センチメートル<sup>2</sup>~2.4グラム/154.8センチメートル<sup>2</sup>の塗布量にて基材表面へ適用される。

【0118】

本発明の接着物品は、硬化、架橋、打抜き、加熱などの後処理工程にさらされてもよく、前記物品の膨張、例えば、現場発泡などを生じる。

【0119】

前述の事項は、現在予見されない本発明の実質的でない修正がそれでもなお本発明の均等物を表しうるにもかかわらず、機能付与的記載が入手できる本発明者らによって予見された実施形態の観点から本発明を記載している。

【実施例】

10

【0120】

これらの実施例は単にあくまで例示を目的としたものであり、添付の請求項の範囲を制限することを意味するものではない。特に記載のない限り、実施例及びこれ以降の明細書に記載される部、百分率、比率等はすべて、重量による。使用される溶媒及びその他の試薬は、特に記載のない限り、シグマ・アルドリッヂ・ケミカル社 (Sigma-Aldrich Chemical Company) (ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee)) より入手した。

【0121】

【表1】

20

略語表

略語又は取引表記	説明
5K PDMS ジアミン	約5,000グラム/モルの分子量を持ち、米国特許第5,214,119号に記載の如く調製されたポリジメチルシロキサンジアミン
14K PDMS ジアミン	約14,000グラム/モルの分子量を持ち、米国特許第6,355,759号に記載の如く調製されたポリジメチルシロキサンジアミン
33K PDMS ジアミン	約33,000グラム/モルの分子量を持ち、米国特許第6,355,759号に記載の如く調製されたポリジメチルシロキサンジアミン
THF	テトラヒドロフラン
MQ樹脂-1	MQケイ酸塩樹脂の62.9重量%固体分のキシレン溶液であり、ダウ・コーニング社 (ミシガン州ミッドランド) から2-7066の商標名で市販されている。
MQ樹脂-2	MQケイ酸塩樹脂の60重量%固体分のトルエン溶液であり、GEシリコーン (ニューヨーク州ウォーターフォード) からSR-545の商標名で市販されている。
IPA	イソブロピルアルコール
PET	38マイクロメートルの厚みを有するポリエチレンテレフタートのアミン化ポリブタジエンプライム化ポリエステルフィルム
CTH室	25°C且つ50%相対湿度に設定された一定温度及び一定湿度の部屋
PMMA	プラスコライト (Plaskolite, Inc.) (オハイオ州コロンバス) から市販されている、3.0ミリメートル厚のポリ (メチルメタクリート) 製プレート。
PC	ゼネラル・エレクトリック (General Electric) (ニューヨーク州スケネクタディ (Schenectady)) から市販されている、4.4ミリメートル厚のレキサン (LEXAN) ポリカーボネート製プレート。
HDA	ヘキサンジアミン

30

【0122】

40

50

## 試験方法

### 180°剥離接着性

本剥離接着性試験は、ASTM D3330-90に記載された試験方法と類似しており、ガラス基板、ポリメチルメタクリレート基板、又はポリカーボネート基板を試験で記載したステンレス鋼基板で置き換える。

#### 【0123】

別途注記のない限り、ポリエスチルフィルム上の接着性コーティング材を、1.27センチメートル×15センチメートルの細長い切れ端（ストリップ）へと切断した。各ストリップは次に、2キログラムのローラーを用いてそのストリップ上を一度通過させて、10センチメートル×20センチメートルの清潔な溶媒洗浄されたガラス製試片に付着させた。固着したアセンブリは、室温で約1分間放置後、180°剥離接着力について、IM ASS滑り/剥離試験機（型式3M90、インストルメンターズ社（Instrumentors Inc.）（オハイオ州ストロングスヴィル（Strongsville））から市販されている）を用い、5秒間のデータ収集時間にわたって2.3メートル/分（90インチ/分）の速度で試験した。2つの試料を試験した；報告された剥離接着値は、2つの試料の各々からの剥離接着値の平均値であった。剥離接着値は、オンス/インチで記録し、ニュートン/デシメートル（N/dm）に変換される。

#### 【0124】

### 剪断強度

本剪断強度試験は、ASTM D3654-88に記載された試験方法に類似している。別途注記のない限り、ポリエスチルフィルム上の接着性コーティング材を、1.27センチメートル（0.5インチ）×15センチメートル（6インチ）の細長い切れ端（ストリップ）へと切断した。次に、各ストリップをステンレス鋼パネルに接着させ、各ストリップについて、1.27センチメートル×1.27センチメートルの部分が、前記パネルとしっかりと接触し、テープの1つの終端部分が自由となるようにする。コーティング済ストリップを取り付けたパネルをラック内に保持し、当該パネルが伸ばしたテープ自由端と178°の角度を形成し、この自由端が1キログラムの力の適用によって引っ張られ、これがコーティング済ストリップの自由端からの吊り下げ重さとなるようにする。この178°は、あらゆる剥離力を打ち消し、従って、剪断強度力のみが確実に測定され、試験されるテープの保持力をより正確に決定するために使用された。試験用パネルから各テープ標本が分離するまでの経過時間を、剪断強度として記録した。本明細書にて報告された全ての剪断強度破壊（接着剤が10,000分未満で破壊した場合）は、接着剤の凝集破壊であった。接着剤がより短い時間で破壊しない限り（上記の如く）、各試験は、10,000分にて終了した。

#### 【0125】

### 硬度試験

ショアA硬度は、ゴム特性-ジュロメータ硬度のためのASTM D2240-5標準試験法に従って測定した。本試験方法は、特定のタイプの圧子を特定条件下にて材料中に力を加えて押し込んだ場合に、それが貫入することに基づいている。押し込み硬さは、貫入と逆相関し、且つ材料の弾性率及び粘弾性挙動に依存する。

#### 【0126】

### 当量を決定するための滴定法

約10グラム（正確に計量する）の式IIを持つ前駆体化合物をジャーに添加した。約50グラムのTHF溶媒（正確な計量ではない）を添加した。混合物が均質になるまで、電磁攪拌棒を使用して内容物を混合した。前駆体の理論当量を計算し、次に本当量数の3~4倍の範囲の量のN-ヘキシリアミン（正確に計量する）を添加した。前記反応混合物を最低4時間攪拌した。プロモフェノールブルー（10~20滴）を添加し、内容物が均質になるまで混合した。前記混合物を黄色の終点まで1.0N（又は0.1N）塩酸にて滴定した。前駆体の当量数は、試料に加えたN-ヘキシリアミンの当量数から、滴定中に加えた塩酸の当量数を差し引いたものに等しかった。当量（グラム/当量）は、前駆体の

10

20

30

40

50

試料重量を前駆体の当量数で割ったものに等しかった。

【0127】

調製例1：

14 K P D M S ジアミンの試料(830.00グラム)を、機械的攪拌機、加熱マントル、窒素導入用チューブ(ストップコック付き)、及び排出管を装備した2リットルの3つ口樹脂フラスコ内に入れた。前記フラスコを窒素で15分間バージし、次に、激しく攪拌し、シュウ酸ジエチル(33.56グラム)を滴加した。本反応混合物を約1時間、室温で攪拌し、且つ次に80にて75分間攪拌した。前記反応フラスコには、蒸留アダプタ及び蒸留レシーバを装着した。前記反応混合物を減圧下(133パスカル、1トール)、2時間、120にて加熱し、次に30分間、130にて、更なる留出物を集めることができなくなるまで加熱した。前記反応混合物を室温まで冷却し、オキサミドエステルで末端処理したシリコーン生成物(即ち、これは、式IIに従う前駆体であった)を提供した。透明な流動性の液体ガスクロマトグラフィー分析は、検出可能量のシュウ酸ジエチルが残存していないことを示した。前記エステル当量は、滴定(当量=8,272グラム/当量)によって決定した。

【0128】

調製例2：

20 シュウ酸ジエチル(241.10グラム)を、機械的攪拌機、加熱マントル、窒素導入用チューブ(ストップコック付き)、及び排出管を装備した3リットルの3つ口樹脂フラスコ内に入れた。前記フラスコを窒素で15分間バージし、次に、ゆっくりと攪拌しながら、5 K P D M S ジアミン(2,028.40グラム)を滴加した。室温にて8時間後、前記反応フラスコに、蒸留アダプタ及び蒸留レシーバを装着し、前記内容物を攪拌し、減圧下(133パスカル、1トール)にて150まで4時間、更なる留出物を集めることができなくなるまで加熱した。残留液体を室温まで冷却し、2,573グラムのオキサミドエステルで末端処理した生成物(即ち、これは式IIに従う前駆体であった)を提供した。透明な流動性の液体ガスクロマトグラフィー分析は、検出可能濃度のシュウ酸ジエチルが残存していないことを示した。分子量は、滴定(当量=2,578グラム/モル)によって決定した。

【0129】

調製例3：

30 調製例1の前駆体(50.00グラム)及び調製例2の前駆体(50.00グラム、当量=2,674)をジャー内に量り取り、均質になるまで攪拌した。エチレンジアミン(0.7509グラム)を添加し、前記ジャーを密閉し、内容物が粘稠過ぎて流れなくなるまで前記混合物を素早く攪拌した。一晩、周囲温度にて攪拌した後、固体生成物をT H F(201グラム)中に溶解させて、シリコーンポリオキサミド生成物を透明な粘稠溶液として提供した。溶媒を周囲温度にて蒸発させた後に得られた試料は、33のショアA硬度を有するエラストマーフィルムであった。

【0130】

実施例1：

40 調製例3からのポリマー溶液(50.00グラム、33.4% 固形分)、M Q 樹脂-2(26.09グラム、64.0% 固形分)、及びI P A(7.60グラム)を、ジャー内に量り取り、周囲条件にて一晩混合した。得られた溶液をP E T上にナイフ塗布した(152マイクロメートル、6ミルのギャップを使用して)。塗膜を約15分間周囲温度にて、続いて15分間130のオーブン内で乾燥させた。ドライフィルムをC T H室内にて一晩保管した。得られた感圧接着剤は、前述で概略を述べた試験方法を使用して、ガラスに対する180°剥離及び剪断強度を試験した。結果を表1に示す。

【0131】

調製例4：

50 調製例1の前駆体(100.00グラム)及びm-キシリレンジアミン(0.8316グラム)をジャー内に量り取った。前記ジャーを密閉し、内容物が粘稠過ぎて流れなくな

るまで前記混合物を素早く攪拌した。ローラーミル上に前記ジャーを周囲温度にて一晩置いた。固体生成物をT H F ( 2 0 1 グラム ) 中に溶解させて、シリコーンポリオキサミド生成物を透明な粘稠溶液として提供した。溶媒を周囲温度にて蒸発させた後に得られた試料は、3 4 のショアA硬度を有するエラストマーフィルムであった。

【 0 1 3 2 】

実施例2：

調製例4からのポリマー溶液 ( 5 0 . 0 0 グラム、 3 3 . 4 % 固形分 ) 、 M Q 樹脂 - 2 ( 2 6 . 1 0 グラム、 6 4 . 0 % 固形分 ) 、及び I P A ( 7 . 6 0 グラム ) を、ジャー内に量り取り、周囲条件にて一晩混合した。得られた溶液を P E T 上にナイフ塗布した ( 1 5 2 マイクロメートル、 6 ミルのギャップを使用して ) 。塗膜を約 1 5 分間周囲温度にて、続いて 1 5 分間 1 3 0 のオーブン内で乾燥させた。ドライフィルムを C T H 室内にて一晩保管した。得られた感圧接着剤は、前述で概略を述べた試験方法を使用して、ガラスに対する 1 8 0 ° 剥離及び剪断強度を試験した。結果は、表1に示した。

10

【 0 1 3 3 】

調製例5：

調製例1の前駆体 ( 9 8 . 1 3 グラム ) 及びエチレンジアミン ( 0 . 3 6 グラム ) をジャー内に量り取った。前記ジャーを密閉し、内容物が粘稠過ぎて流れなくなるまで前記混合物を素早く攪拌した。ローラーミル上に前記ジャーを周囲温度にて一晩置いた。前記固体生成物をT H F ( 2 0 0 グラム ) 中に溶解させた。前記溶液はガラス製ペトリ皿の中へキャストし、T H F を一晩周囲温度にてゆっくりと蒸発させた。これにより、シリコーンポリオキサミドを 3 5 のショアA硬度を有する透明な、エラストマーフィルムとして得た。

20

【 0 1 3 4 】

実施例3：

調製例5のコポリマー ( 1 8 . 5 0 グラム ) を I P A ( 8 . 6 0 グラム ) 及び T H F ( 3 7 . 0 0 グラム ) 中に溶解させた。 M Q 樹脂 - 2 ( 3 0 . 8 3 グラム、 6 0 % 固形分 ) を前記ポリマー溶液に添加した。結果として得られた混合物を一晩周囲条件にて混合し、次に P E T 上にナイフ塗布した ( 1 5 2 マイクロメートル、 6 ミルのギャップを使用して ) 。塗膜を約 1 5 分間周囲温度にて、続いて 1 0 分間 1 3 0 のオーブン内で乾燥させた。ドライフィルムを C T H 室内にて一晩保管した。得られた感圧接着剤は、前述で概略を述べた試験方法を使用して、ガラスに対する 1 8 0 ° 剥離及び剪断強度を試験した。結果を表1に示す。

30

【 0 1 3 5 】

実施例4：

調製例5のコポリマー ( 5 2 . 2 5 グラム ) を I P A ( 8 9 . 0 0 グラム ) 及びヘキサン ( 9 0 . 0 0 グラム ) 中に溶解させた。 M Q 樹脂 - 1 ( 6 8 . 1 6 グラム、 6 2 . 7 % 固形分 ) を本ポリマー溶液に添加し、当該混合物を一晩周囲条件にて攪拌した。得られた溶液を P E T 上にナイフ塗布した ( 1 5 2 マイクロメートル、 6 ミルのギャップを使用して ) 。塗膜を約 1 5 分間周囲温度にて、続いて 1 5 分間 1 3 0 のオーブン内で乾燥させた。ドライフィルムを C T H 室内にて一晩保管した。得られた感圧接着剤は、前述で概略を述べた試験方法を使用して、ガラスに対する 1 8 0 ° 剥離及び剪断強度を試験した。結果を表1に示す。

40

【 0 1 3 6 】

調製例6：

3 3 K P D M S ジアミンの試料 ( 2 , 0 2 8 . 4 0 グラム ) を、機械的攪拌機、加熱マントル、窒素導入用チューブ ( ストップコック付き ) 、及び排出管を装備した 2 リットルの 3 つ口樹脂フラスコ内に入れた。前記フラスコを窒素で 1 5 分間バージし、次に、激しく攪拌し、シウ酸ジエチル ( 3 5 . 5 0 グラム ) を滴加した。本反応混合物を約 1 時間、室温で攪拌し、且つ次に 8 0 にて 7 5 分間攪拌した。次に、前記反応フラスコに、蒸留アダプタ及び蒸留レシーバを装着した。前記反応混合物を、減圧下 ( 1 3 3 パスカル

50

、1トール)160にて4時間、更なる留出物を集めることができなくなるまで加熱した。前記反応混合物を室温まで冷却し、オキサミドエステルで末端処理したシリコーン生成物(即ち、式IIの前駆体)を得た。透明な流動性の液体ガスクロマトグラフィー分析は、検出可能濃度のシュウ酸ジエチルが残存していないことを示した。エステル当量は、<sup>1</sup>H NMR(当量=17, 424グラム/当量)を使用して決定した。

#### 【0137】

調製例7:

調製例6の前駆体(51.15グラム)及び調製例2の前駆体(51.15グラム、当量=2,591.6)を反応槽内に量り取った。周囲温度にて攪拌しながら、エチレンジアミン(0.6881グラム)を添加した。粘度が高すぎて生成物が流動しなくなるまで、前記混合物を素早く攪拌した。前記反応混合物を攪拌しながら、175まで1時間加熱した。粘稠な、溶融生成物をガラス製ベーキング皿の中にキャストし、室温まで冷却して、透明なポリジオルガノシロキサンポリオキサミドエラストマーを得た。

10

#### 【0138】

実施例5:

調製例7のコポリマー(10.50グラム)をIPA(2.50グラム)及びTHF(12.00グラム)中に溶解させた。MQ樹脂-1(20.45グラム、62.7%固形分)を本ポリマー溶液に添加し、当該混合物を一晩周囲条件にて攪拌した。得られた溶液をPET上にナイフ塗布した(152マイクロメートル、6ミルのギャップを使用して)。塗膜を約15分間周囲温度にて、続いて10分間130のオーブン内で乾燥させた。ドライフィルムをCTH室内にて一晩保管した。得られた感圧接着剤は、前述で概略を述べた試験方法を使用して、ガラスに対する180°剥離及び剪断強度を試験した。結果を表1に示す。

20

#### 【0139】

調製例8:

ジ-トリフルオロエチルオキザラート(0.466グラム)を攪拌しながら、ジャー内の138.0グラムのトルエン中の15.0グラムの33K PDMSジアミン溶液へ添加した。90分後、3.0グラムのトルエン中、0.1615グラムのHDA溶液を添加した。前記ジャーを密閉し、ローラーミルにて一晩かき混ぜて、シリコーンポリオキサミド生成物の透明溶液を得た。

30

#### 【0140】

実施例6:

調製例8のコポリマー溶液(30.00グラム、10%固形分)及びMQ樹脂-1(3.91グラム、62.7%固形分)をジャー内に量り取り、55まで加熱した。前記ジャーを周囲温度まで冷却した。IPA(3.44グラム)を添加し、前記混合物を一晩周囲条件にて混合した。得られた溶液をPET上にナイフ塗布した(152マイクロメートル、6ミルのギャップを使用して)。塗膜を約15分間周囲温度にて、続いて10分間130のオーブン内で乾燥させた。ドライフィルムをCTH室内にて一晩保管した。得られた感圧接着剤は、前述で概略を述べた試験方法を使用して、ガラスに対する180°剥離及び剪断強度を試験した。結果を表1に示す。

40

#### 【0141】

## 【表2】

表1

実施例	180°剥離強度 (N/dm)	剪断強度 (分)
1	98.2	>10,000
2	103.5	>10,000
3	112.7	>10,000
4	57.3	6,192
5	43.8	3,196
6	93.4	2,183

10

## 【0142】

## 調製例9：

シュウ酸ジエチル(241.10グラム)を3リットルの2つの部分から成る樹脂フラスコ内に入れた。5K P D M S ジアミンの試料(2,028.40グラム)を本攪拌液体へゆっくりと添加した。得られた混合物を窒素で15分間バージし、一晩室温で攪拌し、次に150まで減圧下にて4時間加熱した。冷却管で集められた最終留分のガスクロマトグラムは、シュウ酸ジエチルが無視し得る程に僅かであることを示した。このエチルオキザルアミドで末端処理したシリコーン中間生成物(即ち、式IIに従う前駆体)へ、T H F (56ミリリットル)中のH D A 溶液(44.09グラム)を添加し、得られた溶液を150まで攪拌しながら油浴中にて加熱した。低真空を適用して、T H F 及びエタノールを除去する(冷却管を使用して)。前記溶融生成物を窒素で充填し、4時間以上加熱し、ガラス皿にキャストした。収量は、2,078.15グラムであった。

20

## 【0143】

## 実施例7：

調製例9にて調製したコポリマー試料(10.00グラム)をジャー内に入れた。M Q樹脂-2(16.50グラム、トルエン内61重量%固形分)を添加し、コポリマー：M Q樹脂-2の50：50重量混合物を、T H F /トルエン(65：35)内35重量%固形分混合物として得た。本P S A溶液をP E T膜上にナイフコーナーを使用して38マイクロメートル(0.015インチ)のギャップでコーティングし、P S Aテープを形成した。前記塗膜を90オーブン内で10分間乾燥させ、C T H室内に置き、一晩平衡させた。本P S Aテープの積層試料に対して、2キログラムローラーをストリップ上を1度だけ通過させて使用して、ガラス基材(実施例7A)、P M M A基材(実施例7B)、及びP C基材(実施例7C)を作製した。加えて、本P S Aテープの積層試料に対して、ラバー・ツー・ラバーロールラミネータを使用し、100まで加熱して、ガラス基材(実施例7D)、P M M A基材(実施例7E)、及びP C基材(実施例7F)を作製した。これら6タイプの積層物についての180°剥離接着性は、下記に記載する試験方法を使用して、直ちに(初期試料)、1時間後に(1時間試料)、及び24時間後に(24時間試料)行った。結果を表2に示す。剪断強度試料は、室温で(実施例7G)、及び70±15分間で(実施例7H)で調製し、以下に記載する試験方法を使用して実施した。結果を表3に示す。

30

## 【0144】

40

## 【表3】

表2

実施例	180°剥離接着性初期 (N/dm)	180°剥離接着性 1時間後 (N/dm)	180°剥離接着性 24時間後 (N/dm)
7A	62.5	57.9	62.9
7B	56.6	61.5	57.8
7C	68.6	61.9	63.1
7D	64.5	NM	NM
7E	62.8	NM	NM
7F	65.6	NM	NM

NM 検出不可

## 【0145】

## 【表4】

10

表3

実施例	剪断強度室温調製 (分)	剪断強度70°C調製 (分)
7G	10,000	10,000
7H	10,000	10,000

20

## フロントページの続き

(74)代理人 100102990  
弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665  
弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 シャーマン, オードリー エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ハンセン, リチャード ジー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ウィンクラー, ウェンディー ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 レイヤー, チャールズ エム.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 マズレク, ミエチスロー エイチ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ベンソン, カール イー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55116, セント ポール, ハイランド パークウェイ 2186

(72)発明者 プアゲット, マーク ディー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 エバー・アールツ, アルバート アイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 特開2000-053936 (JP, A)  
特表平11-504372 (JP, A)  
特表2006-502101 (JP, A)  
特表2009-521545 (JP, A)  
特表平11-502560 (JP, A)  
特表2005-513197 (JP, A)  
特開平02-262549 (JP, A)  
特開2001-081436 (JP, A)  
特開2001-011423 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10  
C08G 77/38  
C08G 77/54  
C08G 69/42