(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3804977号

(P3804977)

(45)発行日　平成18年8月2日(2006.8.2)　(24)登録日　平成18年5月19日(2006.5.19)

(51)Int.Cl.			F I		
C09J	7/02	(2006.01)	C09J	7/02	Z
B32B	27/30	(2006.01)	B32B	27/30	D
B05D	7/24	(2006.01)	B05D	7/24	302C
C09D	4/02	(2006.01)	C09D	4/02	

請求項の数 5　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平8-530478
(86)(22)出願日　平成8年4月4日(1996.4.4)
(65)公表番号　特表平11-503195
(43)公表日　平成11年3月23日(1999.3.23)
(86)国際出願番号　PCT/US1996/004657
(87)国際公開番号　WO1996/031571
(87)国際公開日　平成8年10月10日(1996.10.10)
審査請求日　平成15年4月1日(2003.4.1)
(31)優先権主張番号　08/417,605
(32)優先日　平成7年4月6日(1995.4.6)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　08/514,244
(32)優先日　平成7年8月11日(1995.8.11)
(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　100099623
弁理士　奥山　尚一
(74)代理人　100096769
弁理士　有原　幸一
(74)代理人　100107319
弁理士　松島　鉄男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アクリル酸エステルポリマー剥離層によりコーティングされたシート材料及びその製作方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

シート材料基板と、

更にポリマーコーティングとを具備し、

前記ポリマーコーティングは前記シート材料基板の表面の上に敷かれてこの表面に被着され、前記コーティングは、０．５ミクロン以下の厚さを有し、放射によりキュアされた架橋ポリマーを含有し、前記架橋ポリマーは、２００～６００のレンジの中の分子重量を有する蒸着されたケイ素含有アクリル酸エステルプリポリマー混合物から導出されるシート材料。

【請求項２】

シート材料基板を具備し、

ポリマーベースコーティング層を更に具備し、前記ポリマーベースコーティング層は前記シート材料基板の表面の上に敷かれてこれに接着され、前記ベースコーティング層は、放射によりキュアされた架橋ポリマーを含有し、前記架橋ポリマーは、１５０～６００のレンジの中の分子重量を有する蒸着アクリル酸エステルプリポリマー混合物から導出され、剥離コーティング層を更に具備し、前記剥離コーティング層は前記ポリマーベースコーティングの上に敷かれてこれに接着されて、前記シート材料のための露出外面を形成し、前記剥離コーティング層は０．５ミクロン以下の厚さを有し、放射によりキュアされた架橋ポリマーを含有し、前記架橋ポリマーは、蒸着されたケイ素含有又はフッ素含有アクリル酸エステルモノマーから導出されることを特徴とするシート材料。

【請求項３】
２００～６００のレンジの中の分子重量を有するケイ素含有アクリル酸エステルプリポリマー混合物を蒸発し、
蒸発されたプリポリマー混合物を凝縮し、前記混合物のコーティングをシート材料基板の表面に形成し、
凝縮されたプリポリマー混合物のコーティングを放射にかけ、これによりプリポリマー混合物をキュア及び架橋し、放射によりキュアされた、０．５ミクロン以下の厚さを有する架橋ポリマーコーティングを前記基板に形成することを特徴とするコーティングされたシート材料の製作方法。
【請求項４】
１５０～６００のレンジの中の分子重量を有し２５℃で２００センチストーク以下の粘度を有する少なくとも１つのアクリル酸エステルモノマーを含有する第１の放射キュア可能な混合物を生成し、
前記第１の混合物と混和せず、２００～３０００のレンジの中の分子重量を有する少なくとも１つのアクリル酸エステルモノマーを含有する第２の混合物を生成し、
前記第１の混合物と前記第２の混合物を蒸発し、
前記第１の混合物及び前記第２の混合物の蒸気を混合し、
前記第１の混合物と前記第２の混合物との混合蒸気を基板の表面に凝縮してコーティングを形成し、
前記コーティングを放射にさらし、これにより前記混合物をキュア又は架橋し、通常は相容しない混合材料から成る相容可能なポリマーを形成することを特徴とするコーティングされたシート材料の製作方法。
【請求項５】
放射キュア可能な材料から成る第１のプリポリマー層及び第２のプリポリマー層をシート材料表面に蒸着し、前記第１の層及び前記第２の層が異なる組成から成り、それぞれの層がアクリル酸エステルを含有し、前記層のうちの少なくとも１つの層が多機能アクリル酸エステルモノマーを含有し、前記多機能アクリル酸エステルモノマーは、その分子重量対そのアクリル酸エステル群の数の比（ＭＷ／Ａｃ）が少なくとも１５０であり、少なくとも１つの前記層は更に極性アクリル酸エステルモノマーを含有し、前記極性アクリル酸エステルモノマーは４以上の誘電率を有し、前記第２の層はケイ素含有又はフッ素含有アクリル酸エステルモノマーを含有することを特徴とするコーティングされたシート材料の製作方法。
【発明の詳細な説明】
発明の分野
本発明は一般的には、シート材料の表面にアクリル酸エステルポリマーコーティングを有するシート材料と、このようなシート材料を製作する方法に関する。詳細には本発明は、ケイ素アクリル酸エステルポリマー又はフッ化アクリル酸エステルポリマーにより形成された剥離層(release layer)を有する例えば紙又はフィルム等のシート材料と、これ製造する方法とに関する。
発明の背景
ケイ素含有及びフッ素含有材料が、フィルム又は紙基板の表面にコーティングを形成するために用いられ、基板は、使用される場合には接着性裏面を有する紙及びフィルムが剥離されることは公知である。これらの剥離コーティングされているライナキャリヤを利用する用途のいくつかの例にはラベル、建築材料、医療包装、テープ、多数の工業材料等がある。このような剥離ライナは通常はフィルム又は紙の基板と、ケイ素ベースの剥離コーティングとから成る。例えば紙等の荒い表面の基板の場合には平滑化プリコーティングが行われることもあり、平滑化プリコーティングは通常は粘土、押出し成形ポリエチレン、又はその他の付加的な平滑化層から成る。これらのシリコーン剥離コーティングは通常は約１ミクロン（１ＧＳＭ）の厚さを有する。
これらの剥離コーティングは通常はローラコーティングにより大気、溶液又は水ベース材

料又は１００％固体材料の中で達成される。これらの材料は炉のの中で又は紫外線又は電子ビーム照射により水又は溶液の蒸発によりキュアされる。後者の方法は、ケイ素アクリル酸エステル混合物の高速コーティングにおいて優先される。

発明の要約

本発明は、従来のアプローチに対して大幅な利点を有する剥離ライナ(release liner)を作製するための新規なコーティングプロセスを提供する。本発明ではケイ素アクリル酸エステルモノマー(silicon acrylate monomers)又はフッ化アクリル酸エステルモノマー(fluorinated acrylate monomers)が、真空下で蒸発されて移動ウェブの表面に凝縮する。次いでモノマーは例えば電子ビーム又は赤外線放射等の放射にさらされることにより架橋され、これにより、キュアされ架橋された剥離コーティング層が形成される。この剥離層は２００ｆｔ／ｍｉｎを越える速度で数十又は数百オングストローム程に薄い厚さで蒸着されることが可能である。単一層も多層も考慮されている。多層構造も単一層構造も低分子重量ケイ素及びフッ化アクリル酸エステルモノマーを使用する。

従って本発明は、本明細書に開示されている有利な実施の形態のうちの１つでは、シート材料基板を具備し、更にポリマーコーティングを具備し、前記ポリマーコーティングは前記シート材料基板の表面の上に敷かれてこの表面に被着され、前記コーティングは、放射によりキュアされた架橋ポリマーを含有し、前記架橋ポリマーは、約２００～３０００のレンジの中の分子重量を有する蒸着されたケイ素含有又はフッ素含有アクリル酸エステルプリポリマー混合物から導出されることを特徴とするシート材料を提供する。

更に本発明では、シート材料基板を具備し、剥離コーティング層を具備し、前記剥離コーティング層は前記シート材料基板に接着されて、前記シート材料のための露出外面を形成し、前記剥離コーティング層は、０．２ミクロン以下の厚さを有し架橋され溶液無しでありケイ素含有又はフッ素含有であるアクリル酸エステルポリマーを含有することを特徴とするシート材料が提供される。

更に本発明では、シート材料基板を具備し、ポリマーベースコーティング層を更に具備し、前記ポリマーベースコーティング層は前記シート材料基板の表面の上に敷かれてこれに接着され、前記ベースコーティング層は、放射によりキュアされた架橋ポリマーを含有し、前記架橋ポリマーは、約１５０～６００のレンジの中の分子重量を有する蒸着アクリル酸エステルプリポリマー混合物から導出され、剥離コーティング層を更に具備し、前記剥離コーティング層は前記ポリマーベースコーティングの上に敷かれてこれに接着されて、前記シート材料のための露出外面を形成し、前記剥離コーティング層は０．５ミクロン以下の厚さを有し、放射によりキュアされた架橋ポリマーを含有し、前記架橋ポリマーは、蒸着されたケイ素含有又はフッ素含有アクリル酸エステルモノマーから導出されることを特徴とするシート材料が提供される。

更に本発明は、約２００～３０００のレンジの中の分子重量を有するケイ素含有又はフッ素含有のアクリル酸エステルプリポリマー混合物を蒸発し、蒸発されたプリポリマー混合物を凝縮し、前記混合物のコーティングをシート材料基板の表面に形成し、凝縮されたプリポリマー混合物のコーティングを放射にかけ、これによりプリポリマー混合物をキュア及び架橋し、放射によりキュアされた架橋ポリマーコーティングを前記基板に形成することを特徴とするコーティングされたシート材料の製作方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

本発明のこれら及びその他のの特徴及び利点は、本発明が明細書、請求の範囲及び図面を参照して良好に理解されると明瞭になる。

図１Ａ及び１Ｂは本発明の原理によるアクリル酸エステル剥離層を有する基板を概略的に示す断面図、図２Ａ及び２Ｂは基板シート材料をコーティングする装置の概略図、図３Ａは１２ミクロンのポリエチレンテレフタル酸エステルの表面の０．２ミクロンコーティングのためのケイ素アクリル酸エステル混合物の関数としての剥離力を示す線図、図３Ｂは１２ミクロンのポリエチレンテレフタル酸エステル（ＰＥＴ）の表面の０．２ミクロンコーティングのためのフッ化アクリル酸エステル混合物の関数としての剥離力を示す線図、図４は１２ミクロンのポリエチレンテレフタル酸エステルの表面の種々の厚さのフッ化ア

クリル酸エステルコーティングのための剥離力を示す線図、図５はテープ接着時間の関数として測定された剥離力を示す線図、図６は接触角の定義を示す略線図である。

詳細な説明

次に本発明が、いくつかの特定の実施の形態に適用されて詳細に説明される。しかしこれらの特定の実施の形態は、本発明をより良好に理解し、いかに本発明が種々の方法で実施されるかをより良好に理解するために提供されることを理解されたい。本明細書で図示され説明される特定の実施の形態は単に例であり、本発明の範囲を制限又は拘束するものと解釈されてはならない。

図１Ａ及び１Ｂは２つの例としてのコーティング構造を示す。図面において種々の層が概略的に示され、明瞭及び図示の目的に適した尺度で示され、実際の材料の尺度で示されていないことが分かる。

図１Ａの構造１０は基板１１を有し、基板１１は、単一化材料としての又はブレンドの中の１材料としてのケイ素（シリコン）又はフッ化アクリル酸エステルモノマーの単一層コーティング１２によりコーティングされている。図１Ｂの構造１４は２つの層を有し、第１の層は平滑化及び固着層１５であり、この層１５は安価なアクリル酸エステルから形成でき、（剥離機能を提供する）第２の層１６はケイ素又はフッ化アクリル酸エステルモノマーから形成できる。この第２の層１６は非常に薄肉（通常は０．０５～０．２ミクロンの厚さ）である。

前述のように図１Ａ及び１Ｂに示されているような構造及びその他のコーティングされた多層製品は、有利には真空チャンバの中で実行される１パス蒸着プロセスで形成される。本発明によるこのプロセスを実行するための適切な装置は概略的に図２Ａ及び２Ｂに示されている。

図２Ａにおいて図１Ａに示されているような単一層コーティングされた構造を製作するのに適したタイプの連続単一ステーションコーティング及びキュアリング装置が参照番号２０により総括的に示されている。全装置は真空チャンバ２１の中に収容されている。モノマーは蒸発器の中に供給され、蒸発器でモノマーは微細な滴に霧化され、次いで、加熱された壁から蒸気としてフラッシュ蒸発される。この分子蒸気は移動ウェブの表面に凝縮され、次いで介して電子銃によりキュアされる。

連続ウェブの形の基板１１は、回転可能な繰出しリール２２に蓄積され、ペイアウトリール２２は回転可能なドラム２３に隣接して取付けられている。基板を形成するウェブはペイアウトリール２２から下方へ送られてガイドロール２４の周りを巡り、回転可能なドラム２３の表面に到着する。フィードガイドロール２４はウェブをドラム２３の表面に供給し、所定の程度の緊張をウェブに印加して維持するのに用いられる。ウェブがドラム２３により回転されるとうぶはアクリル酸エステル蒸発器２５を通過する。モノマー層によりコーティングされた後、基板シートはキュアリングステーション２６を通過し、キュアリングステーション２６でプリポリマー層が、電子銃又は紫外線放射源等の放射源により照射される。プリポリマー層の紫外線照射又は電子銃爆撃はプリポリマーの重合及びクロスリンキング（架橋）を誘発し、これにより、第１の架橋ポリマー層が形成される。

巻取りガイドリール２７はドラム２３に隣接して、フィードガイドロール２４に隣接する個所に取付けられている。巻取りガイドロール２７は、所定の程度の緊張をウェブに印加して維持するためと、ウェブをドラムから巻取りリール２８に案内するためとに用いられる。

図２Ａは図１Ｂに示されているような多層のコーティングされた構造を製作するための配置を示す。この配置は、前述の図２Ａの配置に類似であり、同一参照番号が同一部分を示すために使用されている。この配置が図２Ａの配置と異なる点は第２のアクリル酸エステル蒸発器２９が第１の蒸発器２５とキュアリングステーション２６との間に設けられている点である。多層コーティング（図１Ｂの構造）の場合には平滑化及び固着モノマー層１５はまず初めに蒸着及び凝縮され、次いで剥離モノマー層１６が蒸着及び凝縮される。次いで双方の層は、電子銃１回の適用によりキュアされる。それぞれのコーティングを個別に蒸着後にキュアすることも可能である。しかし双方の層を電子銃の１回の適用によりキ

ュアすることによりより高いレベルのボンディングが２つの層の間に形成される。
混合物の蒸発は有利には、米国特許第４７２２５１５号明細書、米国特許第４６９６７１９号明細書、米国特許第４８４２９８９３号明細書、米国特許第４９５４３７１号明細書及び／又は米国特許第５０９７８００号明細書に記載のタイプの霧化フラッシュ蒸発装置により行われる。これらの特許明細書は照射によりアクリル酸エステルの重合も説明している。このような霧化及びフラッシュ蒸発装置では液体アクリル酸エステルモノマーが、加熱されたチャンバの中に直径１～５０ミクロメータの滴として注入される。チャンバの温度を上昇することにより滴が蒸発され、モノマー蒸気が発生される。モノマー蒸気は概円筒形チャンバを充填する。すなわちこのチャンバは細長スロットを有し、この細長スロットはノズルを形成し、このノズルを貫流してモノマー蒸気が流入する。ノズルの背後の典型的なチャンバは円筒形であり、この円筒形は約１０センチメートルの直径を有し、モノマーが凝縮されている基板の幅に対応する長さを有する。チャンバの壁は２００～２３０℃の温度に維持される。２つのスタイルの蒸発器が適切である。これらのうちの１つでは、滴を注入するための開口及びフラッシュ蒸発器が円筒形ノズルの一端に接続されている。他方のスタイルではインジェクタ及びフラッシュ蒸発器セクションはノズルチャンバの中央の中にＴ形のように取付けられている。
本明細書で説明されるコーティングは１５００ｆｔ／ｍｉｎまでの速度で被着される。これらのコーティングは１つの通常のグレードの１２ミクロンＰＥＴ包装フィルムに蒸着される。これらのコーティングは紙及びポリエチレン基盤にも蒸着されている。図２に示されている双方の蒸発器配置は単一層及び多層のコーティングのために用いられる。
コーティングされた後に基板シートはキュアリングステーションを通過し、キュアリングステーションで第１のプリポリマー層が、電子銃又は赤外線放射源等の放射源により照射される。プリポリマー層の赤外線放射又は電子爆撃はプリポリマーの重合及び架橋を誘発し、これにより第１の架橋ポリマー層が形成される。
１つの有利な実施の形態では低電圧電子ビームガンが放射源として使用され、このガンの調整が、丁度放出された電子ビームがコーティングを貫通し、コーティングの１ミクロメータ当り約１０キロボルトであるがしかし約２５キロボルトより低くなるように行われる。電子ビームガンの出力の調整が、電子ビームがコーティングを丁度貫通するように行われることは望ましい、何故ならばその下に敷かれている紙基板のバルクはそのままであり、これにより紙の脆化の可能性が除去され、コーティングされていない紙に比してより高い遷移引裂き及び引張り強さを有する紙製品の製作が促進される。真空蒸着プロセスの使用は、低電圧電子ビームキュアリングの使用を可能にし、このようにして基板のいかなる損傷も回避する。
シリコーンアクリル酸エステルは有利には通常は２００～６００レンジの中の低分子重量材料である。典型的なシリコーンアクリル酸エステルは、ＵＣＢ　Ｒａｄｃｕｒｅにより製造されているＥｂｅｒｃｒｙｌ　３５０である。フッ化アッセルは有利には、３００～３０００のレンジの中の分子重量を有するフッ化モノアクリル酸エステルである。種々のアクリル酸エステルが、多層構造の中の平滑化及び固着層として使用されることが可能である。有利には、平滑化及び固着層に使用されているアクリル酸エステルは、約１５０～６００のレンジの中の分子重量を有するアクリル酸エステルである。トリプロピレングリコールジアクリル酸エステル及びヘキサンジオールジアクリル酸エステルはこれらの典型的な例である。
フッ化アクリル酸エステルはそれら自身は劣悪なフィルム成形材料であることが分かったが、例えばトリプロピレングリコールジアクリル酸エステル等のその他の架橋アクリル酸エステルと混合されると良好なフィルムを成形した。フッ化アクリル酸エステルは大部分の通常のアクリル酸エステルモノマーと混和しないことが分かり、従ってブレンドを我々の蒸発器の中に一貫した方法で供給する問題が発明した。この問題の解決法は、フッ化アクリル酸エステルをその他のアクリル酸エステルとは別個に供給し、これらのアクリル酸エステルを一緒に同一の蒸発器の中で蒸発することにある。このようにして蒸気は混合し、真の混合物として凝縮され、これらの材料が分離する機会を得る前にこれらの材料はキ

ュアされる。このようにして我々は、混和しない材料を使用して均一なコーティングを形成できた。
コーティングは、コーティングされた表面に３Ｍ６１０テープを接着し、テープを除去するのに必要な力を測定することにより評価される。この力はインストロンで測定されたか、又は校正された力秤で測定された。除去力はコーティングの直後に測定され、コーティングの後に時間の関数として測定された。
転移剥離力もＫｅｉｌ試験により測定された。これは、アルミニウムプレートに被着された３Ｍ　６１０の剥離力である。テープが剥離コーティングに被着された後の時間の関数としての剥離力の変化も測定された。
コーティングされた表面の蒸留水の接触角も調べられた。これは、Ｌｏｒｅｔｚｅｎ及びＷｅｔｔｒｅ接触角装置を使用して測定された。互い接触している２つのコーティングされた表面の摩擦係数も測定された。
表１は、６１０　３Ｍテープを、蒸着プロセスにより２つの通常のアクリル酸エステルモノマーの０．５ミクロンコーティングによりコーティングされた商用包装グレードのポリエステルフィルムと、シリコンアクリル酸エステル(silicon acrylate) の０．０５～０．５ミクロンによりコーティングされているポリエステルフィルムとから引剥す際に測定された剥離力を示す。この表は、単一層の中に蒸着されている０．５ミクロンフッ化アクリル酸エステルコーティングと、多層の中に蒸着されているものとの比較も示し、第１の層はトリプロピレングリコールジアクリル酸エステル（ＴＰＧＤＡ）の０．５ミクロン層である。

表１

	剥離力（グラム／インチ）
コーティングされていないPET(12ミクロンポリエステルフィルム)	４５０
PET＋0.5μｍヘキサンジオールジアクリル酸エステル	５００
PET＋0.5μｍトリプロピレングリコールジアクリル酸エステル	４５０
PET＋0.5μｍシリコーンジアクリル酸エステル	２０
PET＋0.05μｍシリコーンジアクリル酸エステル	８０
PET＋0.5μｍフッ化ジアクリル酸エステル	9
PET＋0.5μｍTPGDA＋0.5μｍフッ化ジアクリル酸エステル	5

このデータから、剥離力は基板をシリコーンアクリル酸エステル(silicone acrylate)又はフッ化アクリル酸エステルの薄肉層によりコーティングすることにより大幅に低減されることが可能であることが明白である。この厚さ効果は、コーティングの間でのフィルム表面の顕微鏡的に荒い領域のすべてのをアクリル酸エステルにより被覆することができなかった不完全な被覆に起因することも可能である。
データは、単一層に比して多層コーティング方法を使用する利点を示す。第１の層は基板を平滑化し、剥離アクリル酸エステルコーティングをＰＥＴに固着する。更に薄肉の層さえもより厚肉の平滑化層と一緒に使用されることが可能であるように思える。
０．２ミクロンの厚さのアクリル酸エステルコーティングの剥離力は、ＴＰＧＤＡの中に混合されたシリコーンアクリル酸エステル(silicone acrylate)又はフッ化アクリル酸エステルの混合物の関数として測定された。この場合、ＴＰＧＤＡの中の小量のシリコーン

アクリル酸エステル及びフッ化アクリル酸エステルが、３Ｍ　６１０テープとコーティング表面との間の剥離力を低減するのに大きい効果を有することが分かった。従って実際の剥離力は、アクリル酸エステルモノマーブレンドの組成を変化することにより容易に制御されることが可能である。

前記の表１は、剥離力には厚さに対する依存性が存在することを示す。これを調べるために、０．１～１．０ミクロンのレンジで変化する厚さのフッ化アクリル酸エステルモノマーのコーティングを被着した。これらのコーティングは１２ミクロンＰＥＴフィルムに被着された。その結果は図４に示され、図４は、剥離力は、フッ化アクリル酸エステルコーティングの厚さを増加するにつれて低減することを示す。同様の効果がその他ののシリコーンアクリル酸エステル又はフッ化アクリル酸エステルのコーティングにおいても見られた。剥離コーティングの厚さを変化することは、特定の剥離力を得るための別の１つの方法である。

剥離コーティングの品質の別の測定は、剥離コーティングのうちのいずれかが、テープがコーティングから剥離された場合に接着剤に転移されるかどうかに関する。これは、剥離力測定を行い、次いでこのテープ片を金属プレートに固着し、金属プレートに対する剥離力を測定することにより求められる。良好な剥離コーティングは、新鮮なテープが有する剥離力と同一の剥離力を金属プレートに対して有する。

この測定は、剥離コーティングのテープの接着剤への転移を検査するために行われる。新鮮なテープは、平滑なアルミニウムプレートに被着されると約４００グラム／インチの剥離力を有する。このテープはフッ化アクリル酸エステル又はシリコーンアクリル酸エステルにまず初めに接着され、次いでアルミニウムプレートに接着された場合、同一の４００グラム／インチの値が得られた。この試験からアクリル酸エステルのテープへの転移が、テープが剥離コーティングに接触している間又はテープが剥離コーティングから除去されている間に行われないと判断できる。

この剥離コーティングの別の１つの試験では、時間の関数としての剥離力を測定する。この測定は、テープの剥離コーティングへの接着が経年変化するかどうかを判断するのに行われた。従って、剥離コーティングがテープの接着剤に転移するかどうかを示す。この試験の結果は図５に示されている。図５から剥離力が、テープが剥離コーティングに接着している間に約５グラム／インチから約１１グラム／インチに増加することが分かる。この増加が、剥離コーティングからテープ接着剤に転移した何かに起因するのか、又はテープ接着剤から剥離コーティングに転移した何かに起因するのかは分からない。この場合に剥離コーティングはフッ化ジアクリル酸エステルであり、基板に良好に固着されていなければならない。最初のモノマーの中のいかなる僅かな揮発性材料も霧化及び蒸発プロセスの間に除去され、低温トラップ及び真空ポンプの中にトラップされる。

接触角

種々のアクリル酸エステル材料の表面の水の接触角が測定された。接触角は、図６に示されている角度と定義されている。測定された値が下記の表２に示されている。

表２

	接触角（度単位）
コーティングされていないPET(12ミクロンポリエステルフィルム)	３０
PET＋0.5μｍヘキサンジオールジアクリル酸エステル	３０
PET＋0.5μｍトリプロピレングリコールジアクリル酸エステル	３０
PET＋0.5μｍフッ化ジアクリル酸エステル	－２
PET＋0.5μｍシリコーンジアクリル酸エステル	１０

この表から、ＰＥＴフィルムは約３０の値を有することが分かる。通常のアクリル酸エステルコーティングすなわちＨＤＯＤＡ及びＴＰＧＤＡは双方ともに約３０の接触角を有する。シリコーンアクリル酸エステルコーティングは接触角を約１０度に低減する。フッ化アクリル酸エステルは更に劇的に接触角を低減させる効果を有し、接触角は－２となる。これにより表面はテフロンに類似の疎水性を得る。

摩擦係数

摩擦係数は、１２ミクロンＰＥＴフィルムの表面のアクリル酸エステルコーティングの化学の関数として測定される。コーティングされている表面は、その表面自身に比して測定された。その結果は表３に示されている。

表３

	摩擦係数
PET＋0.5μｍヘキサンジオールジアクリル酸エステル	＞１０
PET＋0.5μｍトリプロピレングリコールジアクリル酸エステル	＞１０
PET＋0.5μｍフッ化ジアクリル酸エステル	6
PET＋0.5μｍシリコーンジアクリル酸エステル（99.9%TPGDAブレンドの中の0.1%）	０．３４
PET＋0.5μｍシリコーンジアクリル酸エステル（99.0%TPGDAブレンドの中の1.0%）	０．４０

この表から、通常のアクリル酸エステルモノマーＨＤＯＤＡ及びＴＰＧＤＡは劇的に摩擦係数を増加する効果を有することが分かる。小量のシリコーンアクリル酸エステルはスリップ剤として作用し、表面摩擦を大幅に低減する。フッ化アクリル酸エステルは摩擦係数を大幅に低減しない。

蒸発された剥離コーティングの利点

前述の剥離コーティングはすべての高速蒸発プロセスにより蒸着され、多電圧電子銃によりキュアされた。従来のプロセスに比してのこのプロセスのいくつかの利点は次の通りである。

○　キュアリングプロセスの酸素禁止が無い。キュアリングは真空チャンバの中で行われ、キュアされたコーティングは数分の間にわたり真空下に維持されるのでキュアは進行して完了できる。これにより、コーティングの中のキュアされない成分の量が低減される。更にこれによりキュア速度が増加される。
放射キュアの間に形成された遊離基の経過を調べたところ、非常に大きい数の遊離基がキュアリング後１０分を経過しても残ることが分かった。この測定は放射直後、キュアされたアクリル酸エステルコーティングを液体窒素の中で凍結し、このようにして遊離基の反応を阻止することにより行われた。次いで遊離基の数が電子スピン共鳴により測定された。
この測定は放射の後に時間及び温度の関数として行われた。これにより、多数の遊離基が放射後２４時間経過しても室温で存在したが、これらの遊離基は１００℃で非常に急速に崩壊したことが分かった。
酸素が存在する非真空プロセスでは酸素はコーティングの中に拡散し、長く生存した遊離基と反応し、キュアレベルを低下する。
○　高いプロセス速度が達成される、何故ならば電子ビームは非常に高いキュアリング投与量を提供するからである。従来の高電圧電子ビームキュアリングでは電子の大部分はコーティングを通過し電子のエネルギーを基板の中に放棄する。しかしこの真空コーティングプロセスでは電子電圧は、コーティングを丁度貫通するだけの程度に調整されることが可能である。キュアリングエネルギーのほぼ全部がコーティングの中に放棄され、これにより非常に高い投与量レベル及びより高いキュア率を実現する。
○　電子貫通による基板の損傷が無い。基板を貫通する電子は脆化を発生することがある。これは低電圧電子では発生しない、何故ならば低電圧電子は基板を貫通しないからである。
○　より薄肉のコーティング。蒸発プロセスを使用して均一なコーティングが０．０５ミクロンより薄い厚さで蒸着されることが可能となる。剥離は表面効果であるので、現在の厚さの数分の１の厚さの剥離コーティング開発することが可能である。これは、コーティングコストを大幅に低下する。その上、より薄肉のコーティングのプロセス速度はより高い。
○　アクリル酸エステル剥離層の基板への固着が改善される。蒸発プロセスは多層蒸着にとりわけ良好に適する。まず初めに平滑化層を蒸着し、次いで直後に剥離層を蒸着することにより剥離層は、第１の層の中に反応して入込み、非常に高いレベルの接着が達成されることが可能である。これらのコーティングの表面へのアクリル酸エステル層の接着は非常に強い。
○　剥離ラインの除去。剥離コーティングをプラスチックラベル紙の一方の側の剥離コーティングを蒸着し、次いで他方の側に印刷して接着剤を塗布し、これによりライナが不要となる。
○　アクリル酸エステル蒸発プロセスは、剥離コーティング用途において利点を有することが分かった。シリコーンアクリル酸エステル及びフッ化アクリル酸エステル群の材料は、必要な剥離特性を提供するのに良好に適している。剥離コーティングの組成及び／又は厚さを変化することにより剥離のレベルが制御される。蒸発プロセスを用いて非常に薄肉の剥離コーティングが達成される。
”ポリマー”との用語は本明細書において一般的かつ包括的な意味で使用され、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー及びポリマーブレンドを含むものとする。
６００より大きい分子重量を有するフッ化アクリル酸エステルは蒸着により良好に蒸発され被着され、蒸着されたアクリル酸エステル層を形成するのに使用される。例えば約２０００の分子重量を有するフッ化アクリル酸エステルは、３００のオーダの分子重量を有するフッ化されていないアクリル酸エステルに類似に蒸発し凝縮する。フッ化アクリル酸エステルの分子重量の許容可能なレンジは約３００～３０００である。フッ化アクリル酸エステルはモノアクリル酸エステル、ジアクリル酸エステル、及びメタアクリル酸エステルを含む。

剥離コーティング(release coating)は、前述の方法によりケイ素（シリコン）含有アクリル酸エステルの層を基板層又は下に敷かれているプリポリマー層の表面に蒸着することにより形成される。剥離コーティングを形成するための１つのとりわけ適切な材料はＲａｄｃｕｒｅ　Ｅｂｅｒｃｒｕｌ　３５０シリコンジアクリル酸エステルである。非常に小さい（４０グラム／インチより小さい）剥離力を有するコーティングを製作できる。使用される１つのアクリル酸エステルブレンドでは１つの成分が、組成の約５０％のシリコンアクリル酸エステル成分又はフッ化アクリル酸エステル成分であり、バランスがＴＲＰＧＤＡとＨｅｎｋｅｌ８０６１との５０／５０ブレンドである。図２Ｂの多層コーティングでは最上層１６は、全ブレンドの５０％以上のフッ化アクリル酸エステル成分又はシリコーンアクリル酸エステル成分を含有し、約０．２ミクロン以上ではない厚さの非常に薄肉の層である。良好な剥離特性は、１ミクロンの厚さの数十分の１～数百分の１の最上層厚でのみ達成されることが可能である。シリコーンアクリル酸エステル及びフッ化アクリル酸エステルは一般的に高価であるので、これは大幅なコスト的利点を提供する。下に敷かれている層１５はより小さいパーセントのフッ化又はシリコーン成分を含有するか、又はフッ化又はシリコーン成分を含有しない。層１５は剥離層を基板に固着するのに用いられ、プラスチック基板に対する際だった接着を提供する。

今までシリコーンアクリル酸エステルはアクリル酸エステルブレンドの中で使用され、紫外線又は電子ビームによりキュアされて、剥離コーティングを形成した。これらのコーティングは通常はローラにより約１ミクロンの厚さで被着される。溶液により混合物を希釈することによりコーティング厚さはこの厚さより僅かに薄くされることが可能である。しかし作業環境の中での溶液の使用はいくつかの欠点を有する。いずれにせよ今まで、約０．５ミクロンより薄い厚さの溶液無しのシリコーンアクリル酸エステルコーティングを製作するのは不可能であった。本発明では０．１ミクロンのオーダ以下のシリコーンアクリル酸エステル剥離コーティングが製作可能である。

コーティングされた剥離シート材料と、これを製造する方法とにおける多数の変更及び変形が当業者には自明である。例えばコーティング操作のシーケンスと、コーティングされた基板とは大幅に変化されることが可能である。従って、次の請求の範囲の中で本発明は、前述の説明とは異なって実施されることも可能である。

【図１Ａ】

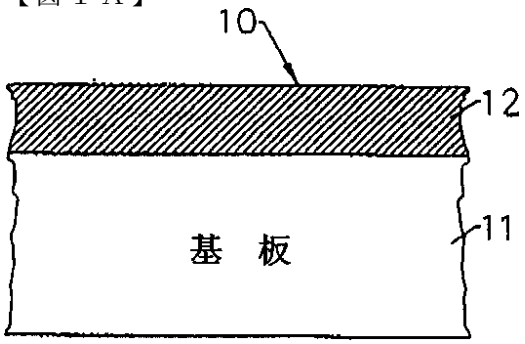


FIG. 1A.

【図１Ｂ】

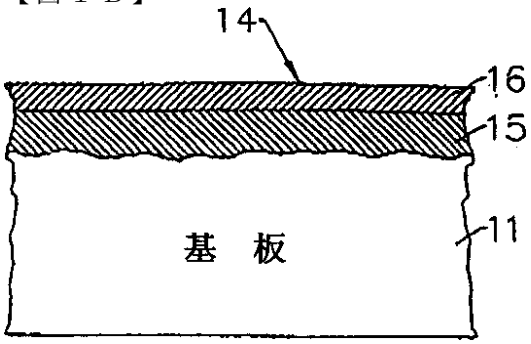


FIG. 1B.

【図２Ａ】

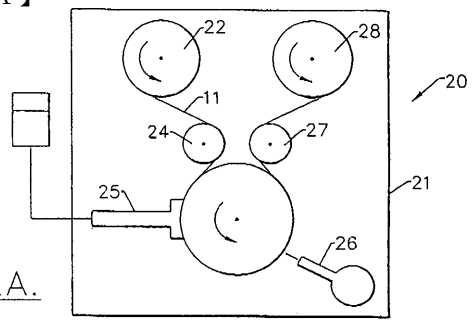


FIG. 2A.

【図２Ｂ】

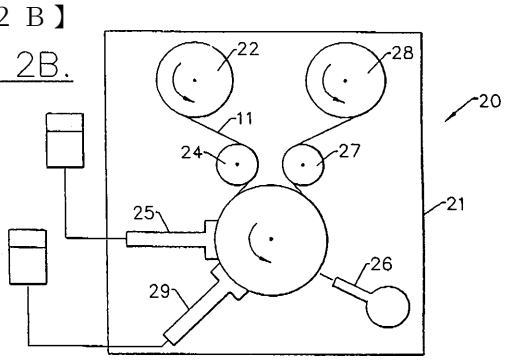


FIG. 2B.

【図３Ａ】

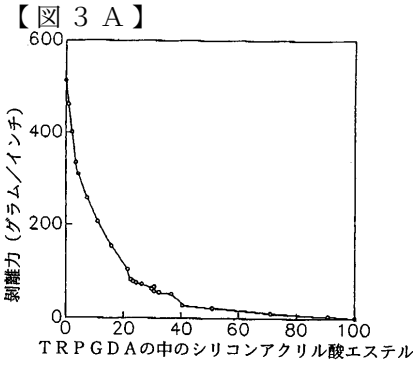


FIG. 3A.

【図３Ｂ】

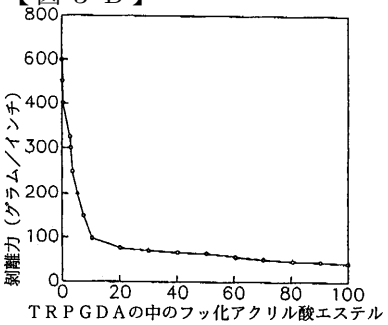


FIG. 3B.

【図４】

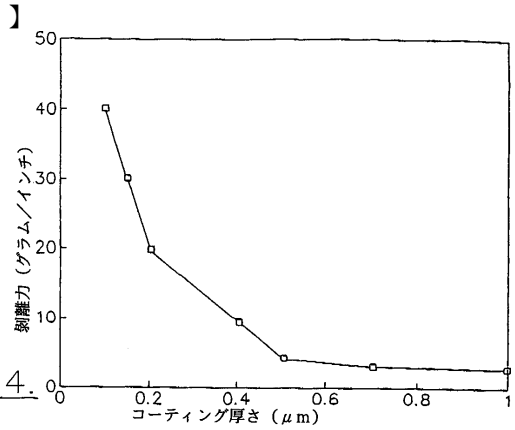


FIG. 4.

【図５】

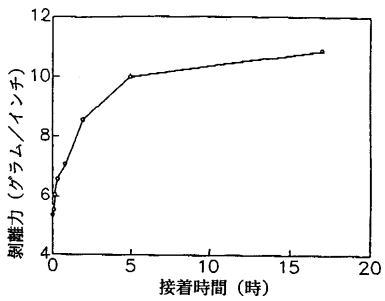


FIG. 5.

【図６】

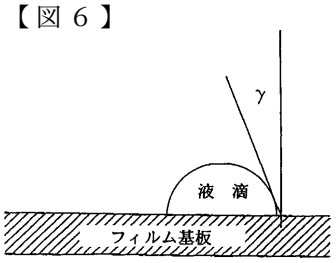


FIG. 6.

フロントページの続き

(72)発明者 ショー，デイヴィッド・ジー
アメリカ合衆国、８５７１８ アリゾナ、トゥーソン、イースト・カレ・マリポーサ １０４１
(72)発明者 ドーソン，エリック
アメリカ合衆国、８５７３７ アリゾナ、トゥーソン、ノース・オラクル ８８５１、アパートメント ２０７
(72)発明者 クライン，ダニエル
アメリカ合衆国、８５７３７ アリゾナ、トゥーソン、ノース・オラクル ８８５１、アパートメント ４１３
(72)発明者 ラングロイス，マーク
アメリカ合衆国、８５７１８ アリゾナ、トゥーソン、ノース・カミノ・アルトゥーロ ５７１７

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平０７－００８９０８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０６６３７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－３０８８８２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０８４３６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09J 7/02
B32B 27/30
B05D 7/24
C09D 4/02