

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-536376

(P2015-536376A)

(43) 公表日 平成27年12月21日(2015.12.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 81/02 (2006.01)	C O 8 G 81/02	4 J O 3 1
C08G 77/442 (2006.01)	C O 8 G 77/442	4 J O 3 8
C09D 183/10 (2006.01)	C O 9 D 183/10	4 J 2 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-543106 (P2015-543106)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成25年11月19日 (2013.11.19)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成27年7月13日 (2015.7.13)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/070663		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02014/081682		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成26年5月30日 (2014.5.30)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/728, 504		ム センター
(32) 優先日	平成24年11月20日 (2012.11.20)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサンプロック及びポリオレフィンプロックを含むブロック共重合体

(57) 【要約】

ここでは、低接着性バックサイズ(「LAB」)コーティングとして使用するのに適しているブロック共重合体について述べる。ブロック共重合体は、少なくとも1つのポリオルガノシロキサンプロック及び少なくとも1つのポリオレフィンプロックを含む。ポリオレフィンプロックは、少なくとも110の融点を有する半結晶である。

ブロック共重合体は、一般的に次の構造を有する。A[- L - B]_n (式中、Aは、ポリオルガノシロキサンプロック及びBは、ポリオレフィンプロックであり、Lは、共有結合又は二価結合基である。)いくつかの実施形態において、Lは、アミン又はヒドロキシルと無水物との反応生成物である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の一般構造



(式中、 n は、少なくとも 1 であり、

A は、ポリオルガノシロキサブロックであり、

B は、ポリオレフィンブロックであり、

L は、共有結合、又はアミン若しくはアルコールと無水物との反応生成物を含む二価結合基である)を有するブロック共重合体。

【請求項 2】

前記ポリオレフィンブロックが、少なくとも 110 の融点を有する、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 3】

前記ポリオレフィンブロックが、ポリプロピレンホモポリマー又は共重合体を含む、請求項 1 又は 2 に記載のブロック共重合体。

【請求項 4】

前記ポリプロピレン共重合体が、4 ~ 12 個の炭素原子を有する飽和アルキレン及び不飽和アルケン由来の繰り返し単位を含む、請求項 3 に記載のブロック共重合体。

【請求項 5】

前記ブロック共重合体が、少なくとも 40 重量%のポリオレフィンを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項 6】

前記ブロック共重合体が、0.30 未満の摩擦係数を有する、請求項 5 に記載のブロック共重合体。

【請求項 7】

前記ブロック共重合体が、少なくとも 40 重量%のポリオルガノシロキサンを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

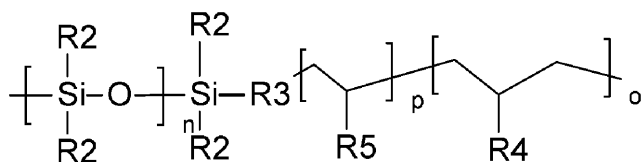
【請求項 8】

前記ブロック共重合体が、剥離コーティングとしての使用に適している、請求項 7 に記載のブロック共重合体。

【請求項 9】

前記ブロック共重合体は、以下の式

【化 1】



(式中、 R_2 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル又はニトリルであり、

n は、1 より大きく、

R_3 は、アミン又はヒドロキシル官能基と無水物官能基との反応生成物であり、

p は、少なくとも 5 であり、

各 p に対し、 R_5 は、独立して水素又はメチルであり、

R_4 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキレン又はアルケンであり、

o は、ゼロであるか又は 1 より大きい)を有する二元ブロック共重合体である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項 10】

前記ブロック共重合体は、以下の式

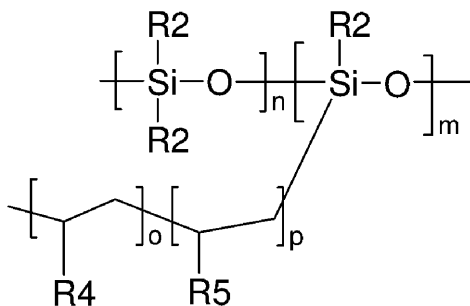
10

20

30

40

【化 2】



10

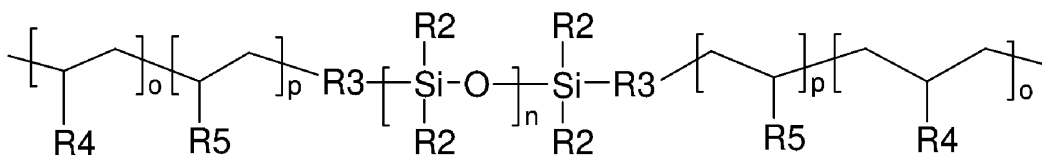
(式中、R 2 は、水素、C 1 ~ C 6 アルキル又はニトリルであり、
 n は、1 より大きく、
 m は、少なくとも 1 であり、
 R 3 は、アミン又はヒドロキシル官能基と無水物官能基との反応生成物であり、
 p は、少なくとも 5 であり、
 各 m に対し、R 5 は、独立して水素又はメチルであり、
 R 4 は、C 1 ~ C 8 アルキレン又はアルケンであり、
 o は、ゼロであるか又は 1 より大きい) を有する二元ブロック共重合体である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

20

【請求項 11】

前記ブロック共重合体は、以下の式

【化 3】



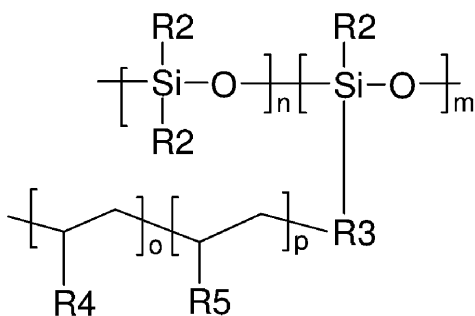
30

(式中、R 2 は、水素、C 1 ~ C 6 アルキル又はニトリルであり、
 n は、1 より大きく、
 R 3 は、アミン又はヒドロキシル官能基と無水物官能基との反応生成物であり、
 p は、少なくとも 5 であり、
 各 m に対し、R 5 は、独立して水素又はメチルであり、
 R 4 は、C 1 ~ C 8 アルキレン又はアルケンであり、
 o は、ゼロであるか又は 1 より大きい) を有する三元ブロック共重合体である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項 12】

前記ブロック共重合体は、以下の式

【化 4】



40

(式中、R 2 は、水素、C 1 ~ C 6 アルキル又はニトリルであり、

50

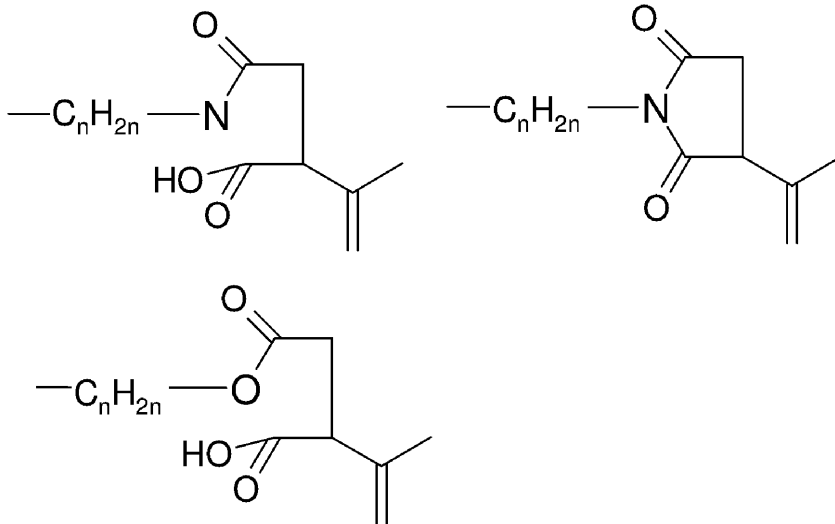
n は、1 より大きく、
 m は、少なくとも 1 であり、
 R 3 は、アミン又はヒドロキシル官能基と無水物官能基との反応生成物であり、
 p は、少なくとも 5 であり、
 各 m に対し、R 5 は、独立して水素又はメチルであり、
 R 4 は、C 1 ~ C 8 アルキレン又はアルケンであり、
 o は、ゼロであるか又は 1 より大きい) を有するグラフト共重合体である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項 1 3】

R 3 が、独立して次の構造

10

【化 5】



20

のうちの 1 つを有する、請求項 9、11、又は 12 に記載のブロック共重合体。

【請求項 1 4】

o がゼロである、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項 1 5】

30

o が、少なくとも 1 であり、及び R 4 が、C 1 ~ C 8 アルキレンである、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[分野]

発明は、ポリオルガノシロキサンプロック共重合体材料に関連する。

【0002】

[概要]

40

一実施形態では、以下の一般構造を有するブロック共重合体が説明され、



式中、n は少なくとも 1 であり、

A はポリオルガノシロキサンプロックであり、

B はポリオレフィンプロックであり、

L は、共有結合、又はアミン若しくはアルコールと無水物との反応生成物を含む二価結合基である。

【0003】

いくつかの実施形態では、ポリオレフィンプロックは、少なくとも 110 の融点を有する。ポリオレフィンプロックは、ポリプロピレンホモポリマー又は共重合体を含んでも

50

よい。

【 0 0 0 4 】

[詳細な説明]

ここでは、低接着性バックサイズ(「LAB」)コーティングとして使用するのに適しているブロック共重合体について述べる。ブロック共重合体は、少なくとも1つのポリオルガノシロキサブロック及び少なくとも1つのポリオレフィンブロックを含む。ポリオレフィンブロックは、少なくとも110の融点を有する半結晶である。

【 0 0 0 5 】

ブロック共重合体は、一般的に以下の構造を有する。



10

式中、Aはポリオルガノシロキサブロックであり、Bはポリオレフィンブロックである。Lは、共有結合又は二価結合基である。いくつかの好ましい実施形態において、Lは、アミン又はヒドロキシルと無水物との反応生成物である。

【 0 0 0 6 】

いくつかの実施形態では、nは1であり、及びブロック共重合体は、直鎖状ジブロック(A-B)構造を有するように特徴づけられてもよい。他の実施形態では、nは2であり、及びブロック共重合体は、直鎖状三元ブロック(B-A-B)構造を有するように特徴づけられてもよく、Bはポリオレフィンエンドブロック、及びAはポリオルガノシロキサン中間ブロックである。更に別の実施形態では、nは3以上であり、及びブロック共重合体は、グラフトブロック共重合体として特徴づけられてもよい。グラフトブロック共重合体は、一般的にポリオルガノシロキサン主鎖A及びポリオレフィン側鎖を含む。グラフト共重合体は、任意追加的に更にポリオレフィンエンドブロックを含んでもよい。

20

【 0 0 0 7 】

ポリオレフィンブロックは、好ましくは、少なくとも110、115、又は120の融点を有する半結晶ポリオレフィンホモポリマー又は共重合体を含む。ポリエチレン及び特にポリプロピレンポリマーは、比較的高いレベルの結晶化度を有する結果として、それらの比較的高い融点で好まれる。ポリプロピレンの融解は、範囲にわたって発生する。従って、融点は、示差走査熱量測定に準拠して測定された高温を見つけることによって決定される。

【 0 0 0 8 】

30

中及び高密度ポリエチレンは、120~130(248~266°F)の範囲で融点を有する。いくつかの実施形態では、ポリオレフィンブロックは、シンジオタクチックポリプロピレン(30%の結晶化度を持つ)及び130の融点から得られるような、少なくとも120の融点を有する。優勢アイソタクチックであるポリプロピレンは、一般的に160~166(320~331°F)の範囲の融点を有する。いくつかの実施形態において、ポリオレフィンブロックは、少なくとも130、135、140、145、150、155、又は160の融点を有する。このような融点を有するポリプロピレンは、シンジオタクチック及びアイソタクチック繰り返し単位の組み合わせを含んでもよい。更に別の実施形態では、ポリオレフィンブロックは、171(340°F)の融点を有する100%アイソタクチックポリプロピレンによって得られるような、少なくとも165又は170の融点を有する。

40

【 0 0 0 9 】

更に別の実施形態では、ポリオレフィンブロックは、ポリエチレン及びポリプロピレン共重合体の共重合体である。例えば、ポリエチレン及び優勢アイソタクチックポリプロピレンのランダム共重合体は、ポリエチレンホモポリマー及びアイソタクチックポリプロピレンの融点の間の融点を有する。いくつかの実施形態では、ポリオレフィン共重合体は、エチレン及び/又はプロピレン並びに1つ上の他の飽和又は不飽和C₄~C₁₂オレフィンモノマー由来の繰り返し単位を含む。モノマーの飽和時、結晶性ポリオレフィンブロックは、ポリアルキレン共重合体として特徴づけられてもよい。モノマーが不飽和であるとき、ポリマーは、ポリアルキレン共重合体として特徴づけられてもよい。

50

【 0 0 1 0 】

特に指定のない限り、「分子量」は、本出願の全体を通して数平均分子量を指す。ポリオルガノシロキサンプロックの分子量は、一般的に少なくとも500g/mol、600g/mol、700g/mol、又は800g/molである。ポリオルガノシロキサンプロックの分子量は、一般的に150,000g/mol又は100,000g/molを超えない。いくつかの実施形態では、ポリオルガノシロキサンプロックの分子量は、少なくとも900g/mol又は1000g/molであり、かつ5,000g/molまでであってよい。他の実施形態では、ポリオルガノシロキサンプロックの分子量は、少なくとも2000g/mol又は3000g/mol又は4000g/mol又は5000g/molであり、かつ25,000g/molまでであってよい。更に他の実施形態では、ポリオルガノシロキサンプロックの分子量(Mn)は、少なくとも10,000g/mol又は15,000g/mol又は20,000g/mol又は25,000g/molである。

10

【 0 0 1 1 】

(例えばポリプロピレン)ポリオレフィンブロックの分子量も、一般的に少なくとも500g/mol、600g/mol、700g/mol、又は800g/molである。いくつかの実施形態では、(例えばポリプロピレン)ポリオレフィンブロックの分子量は、少なくとも1500又は2000g/molである。いくつかの実施形態では、(例えばポリプロピレン)ポリオレフィンブロックの分子量は、少なくとも3000、4000、又は5000g/molである。いくつかの実施形態では、(例えばポリプロピレン)ポリオレフィンブロックの分子量は、50,000g/mol、40,000g/mol、30,000g/mol又は20,000g/molを超えない。ポリオレフィンブロックがポリプロピレンホモポリマーのとき、繰り返しの回数は、約24であり、約1,000g/molの分子量を得る。しかし、ポリオレフィンブロックがポリプロピレン共重合体であり、かつコモノマーが3つを超える炭素原子を有する場合、繰り返し単位回数は、下回ってもよい。ポリオレフィンブロックは、一般的に少なくとも5、6、7、8、9、又は10の合計繰り返し単位を含むホモポリマー又はコポリマーである。

20

【 0 0 1 2 】

ブロックコポリマーの分子量は、一般的にブロックの分子量の総数と等しい。一般的に、ポリオルガノシロキサン及びポリオレフィン材料は、ブロック共重合体が、少なくとも1,000g/mol、1,500g/mol、又は2,000g/molであり、かつ250,000g/molを超えない分子量を有するように選択される。いくつかの実施形態では、ブロック共重合体の分子量は、200,000g/mol、150,000g/mol、又は100,000g/molを超えない。

30

【 0 0 1 3 】

ブロック共重合体が二元ブロックである(及び両方のブロックが同じ分子量を持つ)とき、ブロック共重合体は、一般的に約50重量%のポリオルガノシロキサンを含む。いくつかの実施形態では、ブロック共重合体は、50重量%未満のポリオルガノシロキサンを含む。例えば、ブロック共重合体が三元ブロックである(及び両方のブロックが同じ分子量を持つ)とき、ブロック共重合体は、一般的に約33重量%のポリオルガノシロキサンを含む。更に別の実施形態では、グラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサン主鎖及びポリオレフィングラフトを含んでもよく、ポリオレフィングラフトは、ポリオルガノシロキサンの2、3、4、5、又は6倍の分子量を持つ。ポリオルガノシロキサンの最小限の量は、一般的にブロック共重合体の総重量の少なくとも15重量%である。少なくとも45又は50又は55重量%のポリオレフィンを含むブロック共重合体は、熱溶着に有利である。高濃度のポリオレフィン、ブロック共重合体のコスト削減にも順応性があってよい。

40

【 0 0 1 4 】

他の実施形態では、ブロック共重合体は、50重量%を超えるポリオルガノシロキサンを含む。これは、ポリオルガノシロキサンプロックが、ポリオレフィンブロックより著しく高い分子量を有するときに達成され得る。ポリオルガノシロキサンの最大量は、一般的

50

にブロック共重合体の総重量の少なくとも75重量%である。高濃度のポリオルガノシロキサンを有するブロック共重合体は、より良い離型性をもたらすことができる。

【0015】

いくつかの実施形態では、ブロック共重合体は、アミン又はヒドロキシル官能性ポリオルガノシロキサンが、無水物官能性ポリオレフィンブロックに反応することによって調製することができる。換言すると、ポリオルガノシロキサンプロック及びポリオレフィンブロックは、アミン又はヒドロキシル基と無水物との反応生成物によって結合される。

【0016】

アミン官能性ポリオルガノシロキサンは、様々な方法で調製することができる。このような材料を合成する方法は、米国特許第5,214,119号及び米国特許第6,355,759号で説明されている。

10

【0017】

様々なアミン官能性ポリオルガノシロキサン材料は、ペンシルバニア州モリスビルの G e l e s t I n c .、ドイツミュンヘンの W a c k e r C h e m i e A G、及びミシガン州バートの G e n e s s e P o l y m e r C o r p o r a t i o n から販売されている。ヒドロキシ官能性ポリオルガノシロキサン（例えばジオール）材料も、G e l e s t I n c から市販されている。

【0018】

アミン官能性ポリオルガノシロキサンのアミン基は、第一級、第二級、又はそれらの組み合わせである。

20

【0019】

無水物官能性ポリオレフィン、ポリオレフィンを伴う無水マレイン酸の遊離基反応によって調製することができる。

【0020】

無水物官能性ポリプロピレンポリマーは、「PP-X-10081」、「PP-X-10082」、「PP-X-10065」及び「PP-X-10053」の商品名で、オクラホマの B a k e r H u g h e s、P o l y m e r D i v i s i o n、S e n d S p r i n g s から市販されている。

【0021】

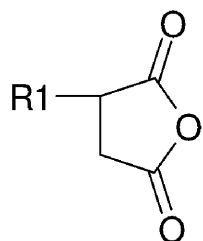
ポリオレフィンの無水物官能基は、一般的に無水コハク酸又はそれらの誘導体である。

30

【0022】

無水コハク酸官能性ポリオレフィンは、次式により表わされる：

【化1】



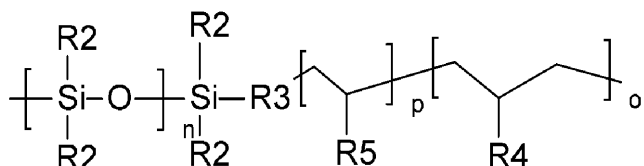
40

式中、R¹は、少なくとも110の融点を有するポリオレフィンポリマーである。

【0023】

ブロック共重合体が、単一ポリオルガノシロキサンプロック及び単一（例えばポリプロピレン）ポリオレフィンブロックを含む二元ブロック共重合体である実施形態のために、1官能性（例えばアミン又はヒドロキシル）ポリオルガノシロキサンは、モノ無水物（例えばポリプロピレン）ポリオレフィンと反応してもよい。二元ブロック共重合体は、次式により表わされる：

【化 2】



式中、R 2 は、水素、C 1 ~ C 6 アルキル又はニトリルであり、

n は、シロキサン繰り返し単位の数であり、

R 3 は、アミン又はヒドロキシル官能基と無水物官能基との反応生成物であり、

p は、ポリエチレン及び / 又はポリプロピレン繰り返し単位の数であり、

各 m に対し、R 5 は、独立して水素（すなわちエチレン繰り返し単位）又はメチル（すなわちプロピレン繰り返し単位）であり、

R 4 は、C 1 ~ C 8 アルキレン又はアルケンであり、

o は、独立して 4 ~ 12 個の炭素原子を有する不飽和アルケン繰り返し単位の飽和アルキレンの数である。

10

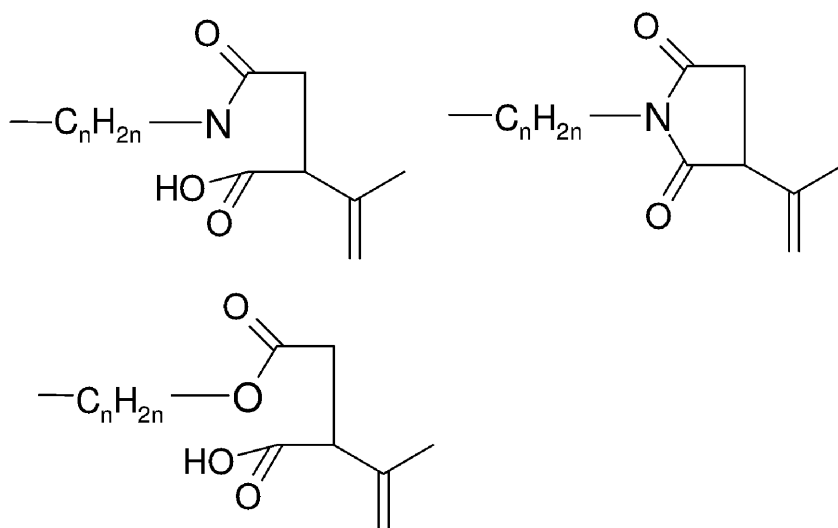
【0024】

R 2 は、最も一般的にはメチルである。シロキサン繰り返し単位、n の数は、1 より大きく、かつポリオルガノシロキサンプロックが、前述した範囲の分子量を有するような値である。ポリエチレン及び / 又はポリプロピレン繰り返し単位、p の数は、一般的に、前述したとおり少なくとも 5、6、7、8、9、又は 10 である。いくつかの実施形態では、o はゼロであり、及びポリオレフィンブロックは、ポリプロピレン又はポリエチレンホモポリマーである。他の実施形態では、n は、少なくとも 1、又は 1 より大きい、例えば 2、3、4、又は 5 である。モノマーの繰り返し単位の数、一般的にポリエチレン及びポリプロピレン繰り返し単位の数未満又は同等である。いくつかの実施形態では、二価結合基、R 3 は、独立して次の構造のうち 1 つを有する。

20

【0025】

【化 3】



30

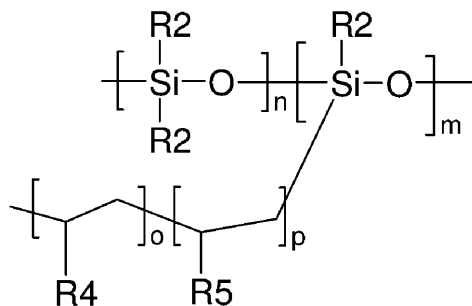
40

【0026】

二元ブロック共重合体は、末端水素化物を有するポリオルガノシロキサンポリマーを伴う末端二重結合ポリオレフィンのヒドロシリル化反応によっても調製することができる。二元ブロック共重合体は、次式により表わされる：

【0027】

【化 4】



10

式中、R 2、R 4、R 5、n、o、及び p は、前述したものと同一であり、かつ m は、ポリオレフィングラフトを有するシロキサン基の数である。

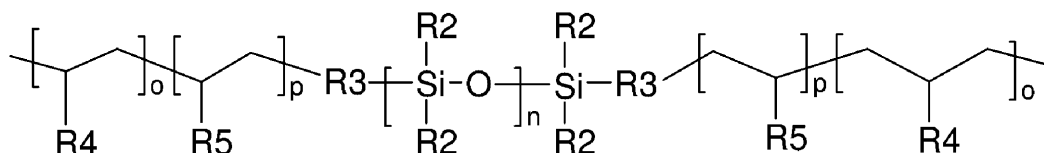
【 0 0 2 8】

ブロック共重合体が、ポリオルガノシロキサン中間ブロック及び（例えばポリプロピレン）ポリオレフィンエンドブロックを含む直鎖状三元ブロック共重合体である実施形態のために、ポリオルガノシロキサジアミン又はジオールは、モノ無水物（例えばポリプロピレン）ポリオレフィンと反応してもよい。三元ブロック共重合体は、次式により表わされる：

【 0 0 2 9】

【化 5】

20



式中、R 2、R 3、R 4、R 5、n、o、及び p は、前述したものと同一である。

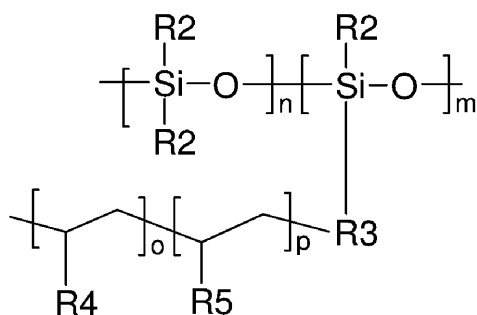
【 0 0 3 0】

ブロック共重合体が、ポリオルガノシロキサン主鎖及び（例えばポリプロピレン）ポリオレフィン側鎖を含むグラフト共重合体である実施形態のために、1つ以上の側枝アミン又はヒドロキシを含むポリオルガノシロキサンは、モノ無水物（例えばポリプロピレン）ポリオレフィンと反応してもよい。グラフト共重合体は、次式により表わされる：

30

【 0 0 3 1】

【化 6】



40

R 2、R 3、R 4、R 5、n、o、及び p は、前述したものと同一であり、かつ m は、ポリオレフィングラフトを有するシロキサン基の数である。

【 0 0 3 2】

反応スキームに関わらず、反応は、大気中の湿気から保護された、乾燥（すなわち非水系）溶媒、又は溶媒の混合物の中で行われる。溶媒は、出発材料の官能基とは反応しない。出発材料及び最終生成物は、一般的に重合中又はその完了後、溶媒中に完全に混和した

50

ままである。好適な溶媒は、特に有益なテトラヒドロフラン及び塩化メチレンを含む、アルコール、エーテル、エステル、及び有機塩素化合物等の極性液体を含む。溶媒は、試薬の性質によって決定される。イソプロパノール又は2-ブタノール等の第2級アルコールは、単独、若しくはトルエン又はシクロヘキサン等の非極性溶媒との組み合わせのどちらかで一般的に活用される。

【0033】

ブロック共重合体組成物は、色素、染料、及び充填剤等の好適な添加物を任意追加的に含んでもよい。特にブロック共重合体組成物が、工業用テープ又はラベル物品上で活用されるとき、光安定化合物が、通常添加される。

【0034】

本明細書で記載されるポリオルガノシロキサンブロック共重合体組成物は、その粘着性により、ロール、ナイフ、又はカーテンコーティング、又は（例えばホットメルト）押し出し被覆等の様々な従来のコーティング方法のいずれかを介してコーティングされてもよい。ブロック共重合体組成物が、溶媒系コーティングとして塗布されるとき、コーティングは、塗布の後に乾燥される。

【0035】

（無溶剤が）コーティングされたブロック共重合体組成物は、一般的に少なくとも50 nm又は100 nm（0.1マイクロメートル）であり、かつ20ミル（0.5 mm）を超えない厚さを有する。いくつかの実施形態では、厚さは、少なくとも0.5、1又は2マイクロメートルであり、かつ50、40、30、20、又は10マイクロメートルを超えない。

【0036】

本発明のブロック共重合体は、低接着性バックサイズ（LAB）コーティングとして使用するのに適している。いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズ（LAB）コーティングは、粘着剤、可塑剤、及びワックス等の粘着調整成分がない場合に説明したブロック共重合体を含む。他の実施形態では、ブロック共重合体組成物は、このような粘着調整成分を、最高5、10又は15重量%を含む。

【0037】

低接着性バックサイズコーティングは、一般的に不織布又は高分子フィルム基材等の平面の露出面に塗布される。いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズコーティングは、滑りを改善し、又は換言すると、このようなコーティングがない場合の下地基板と比べて摩擦を軽減する。いくつかの実施形態では、摩擦係数は、このようなコーティングがない場合の基板と比べて20%、30%、40%、50%、60%、70%又は80%軽減される。摩擦係数は、0.4、又は0.35、又は0.3又は0.25又は0.2未満であってよい。いくつかの実施形態では、摩擦係数は、少なくとも0.02又は0.05又は0.10である。

【0038】

いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズ（LAB）コーティングは、（例えば中間体）積層物又は物品上で活用され、テープ、ラベル及びその他のタイプのPSA-コーティングシート等の感圧接着剤を更に含む。ポリビニルカルバメートLABコーティングを活用するこのような物品のいくつかの実施形態は、米国特許第2,532,011号に記載されており、本明細書に参考として組み込まれる。LABコーティングされた表面は、接着剤が永久に付着しない表面をもたらすため、接着剤は、使用前にそこから放出される。

【0039】

LABを有する下地基板は、ロール状のテープ等の接着物品を提供するのに特に便利である。この場合、接着剤は、LABの反対側の下地基板の側の上にコーティングされるので、接着剤がコーティングされた下地基板が巻き取られるとき、接着剤は、LABに接触する。接着剤は、LABに十分に付着するため、ロールは、ほどける又は「崩れる」ことはないが、テープを広げられないほど十分ではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

本発明のブロック共重合体は、ポリオルガノシロキサン及びポリオレフィンブロック並びにブロック共重合体構造の各ブロックの数の分子量 (M_n) の変動を通して解離の変化量を与えるために調製されてもよい。一般的には、解離の量は、 1.0 N/dm ~ 又は約 3.5 N/dm 以下で異なってよい。ロール状のテープ用 L A B は、一般的に約 $6 \sim 3.5 \text{ N/dm}$ の範囲で解放値を示す。

【 0 0 4 1 】

ポリオルガノシロキサンの濃度が増加すると、解放値は減少してもよい。割増解離コーティング (すなわち約 2 N/dm 未満の解放値を有する解離コーティング) のために、ポリオルガノシロキサンのより高い含量、例えば約 $2.5 \sim 5.0$ 重量%のポリオルガノシロキサンが、製剤において必要である。適度の解放値が許容できる適用例では、ポリシロキサン含量は、より低いレベル、例えば、 1.5 重量%より下に減少されてもよい。

10

【 0 0 4 2 】

組成物が、感圧接着剤が塗布される及び / 又は感圧接着剤から解離される基板の摩擦係数の軽減を意図するかどうかに関わらず、ブロック共重合体組成物は、好適な可撓性又は非可撓性下地基板材料の少なくとも1つの主要表面の少なくとも1部に塗布されてもよく、かつ低接着性シート材料を製造するために乾燥されてもよい。有益な可撓性下地基板材料には、ポリ (プロピレン)、ポリ (エチレン)、ポリ (塩化ビニル)、ポリ (テトラフルオロエチレン)、ポリウレタン、ポリエステル (例えばポリ (エチレンテレフタレート))、ポリイミドフィルム、酢酸セルロース、及びエチルセルロース等の紙、プラスチックフィルムが挙げられる。下地基板は、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス又はセラミック材料等の合成又は天然材料の糸から形成された織布であってもよく、若しくは天然又は合成繊維、又はこれらの混合物であるエアレイドウェブ等の不織布であってもよい。加えて、好適な下地基板は、金属、金属化ポリマーフィルム又はセラミックシート材料から形成することができる。

20

【 0 0 4 3 】

下地基板は、基板及び本明細書で説明されたブロック共重合体を含む低接着コーティングの間に配置されたプライマー又は結合層を任意追加的に含んでもよい。

【 0 0 4 4 】

下地基板の厚さは、一般的に 200 、又は 100 、又は 50 、又は $25 \mu\text{m}$ を超えない。厚さは、一般的に少なくとも $15 \mu\text{m}$ である。

30

【 0 0 4 5 】

コーティングされたシート材料は、ラベル、テープ、(少なくとも1つの剥離ライナーの上にある P S A のフィルムを含む) 転写テープ、標識、しるし付けインデックス、並びに医療又は創傷包帯等の P S A 成分と共に活用されることが従来知られているいかなる物品の形態をとってもよい。

【 0 0 4 6 】

本発明は、特許請求の範囲に限定されない以下の実施例によって更に図示される。特に指示のない限り、分子量は、数平均分子量を参照する。部、百分率及び比率は全て、特に明記されていない限り重量による。

40

【 実施例 】

【 0 0 4 7 】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に図示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例はあくまで図示を目的としたものにすぎず、付属の「特許請求の範囲」に対して限定的であることを意図するものではない。

【 0 0 4 8 】

材料

特に記載のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、百分率、

50

及び比率等は、重量による。特に記載のない限り、すべての化学物質は、A l d r i c h
C h e m i c a l C o m p a n y (M i l w a u k e e , W I) 等の化学物質供給元
から入手した又は入手可能である。

【 0 0 4 9 】

【 表 1 】

表記	説明	供給元
HMS-064	メチルヒドロシロキサン- ジメチルシロキサン共重合体 $M_n = 55K - 65K (-218^{\circ}C - 208^{\circ}C)$	Gelest Inc., ペンシルバニア州モリスビル
PP-X-10081	末端二重結合ポリオレフィン $M_n = 8000$	Baker Hughes, Polymer Division, Sand Springs, OK
PP-X-10065	末端無水物ポリプロピレン, $M_n = 1178$	Baker Hughes, Polymer Division, Sand Springs, OK
PP-X-10082	末端無水物ポリプロピレン, $M_n = 6418$	Baker Hughes, Polymer Division, Sand Springs, OK
PP-X-10053	共重合ヘキシレン及び末端無水物 PP, $M_n = 2654$	Baker Hughes, Polymer Division, Sand Springs, OK
WACKER FLUID NH 130D	ポリジメチルシロキサンジアミン, $M_w = 11496$	Wacker Chemie AGドイツ、ミュンヘン
DMS-C21	ポリジメチルシロキサンジオール, $M_n 1178$	Gelest Inc., ペンシルバニア州モリスビル
GP-4	ポリジメチルシロキサンポリアミン, 等量 $M_n = 1182.03$	Genesee Polymers Corporation, ミシガン州バートン
MCR-A11	モノアミノプロピル末端 ポリジメチルシロキサン $M_n = 900$	Gelest Inc., ペンシルバニア州モリスビル
SIP 6831.2	白金-ジビニルтетрамethylジシロキサン 錯体、キシレン中	Gelest Inc., ペンシルベニア州モリスビル
ESTANE 58237	エーテル系ポリウレタンフィルム, 0.9- 1.1ミル(22.9マイクロメートル- 27.9マイクロメートル)厚	Lubrizol Corporation, オハイオ州クリーブランド

10

20

【 0 0 5 0 】

試験方法

静的及び運動性摩擦係数の測定方法

30

コーティングされたフィルム（以下で説明される実施例で調製）の静的及び運動性摩擦
係数（それぞれ $S - COF$ 及び $K - COF$ ）は、試験試料がスレッドに取り付けられ、か
つ綿シートが平面に取り付けられたことを除いて、ASTM D1894 08（コロラ
ド州エングルウッドの H I S Inc., より入手した、Rev. 11 (2011)、プ
ラスチックフィルム及びシートの静的及び運動性摩擦係数のための標準試験方法）に従っ
て、100%綿シートに対して試験された。

【 0 0 5 1 】

熱溶着適合性の測定方法

担体は、50psi (0.3MPa) の加圧を用いて、コーティングされた下地基板に
熱溶着された。担体は、シリコーン放出側及びポリエチレンコーティングされた側を有す
る(78#)紙基板であった。担体のポリエチレン側は、熱溶着されたとき、下地基板の
乾燥ブロック共重合体 L A B コーティングと接触した。滞留時間(秒)及び熱溶着温度は
、以下の表に記録及び報告された。

40

【 0 0 5 2 】

水蒸気伝達率(MVTR)の測定方法

直立MVTR

直立MVTRは、ASTM E96-80に従い、Payne cup法の変法を用い
て測定された。直径3.8cmのサンプルを、それぞれ5.1cm²の楕円形開口部を有
する、2枚のホイル接着剤リングの、接着剤含有表面の間に配置した。各リングの穴を注
意深く揃えた。指圧を用いて、平坦で、しわがなく、露出したサンプル内にくぼんだ領域

50

がない、ホイル / サンプル / ホイル組立体を形成した。

【 0 0 5 3 】

実施例において特に記載しない限り、0.02% (w/w) 水性メチレンブルー USP (Basic Blue 9, C.I. 52015) 水溶液を2滴含んだおよそ50gの水道水を120mLのガラス瓶に充填した。この瓶には、直径3.8cm穴が中心にあるネジ付きのふたと、およそ3.6cmの穴が中心にある直径4.45cmのゴムワッシャとを取り付けた。瓶の縁にゴムワッシャを配置し、ゴムワッシャの下部の裏材側にホイル / サンプル / ホイル組立体を配置した。次いで、瓶の上のふたをゆるく閉めた。

【 0 0 5 4 】

組立体を、40%、相対湿度20%にて4時間チャンバ内に配置した。サンプルがふたと同じ高さになり (サンプルが外側に出っ張らないようにする)、ゴムワッシャが適切な位置に配置されているように、4時間後にチャンバの内側でふたを締めた。

10

【 0 0 5 5 】

ホイルサンプル組立体をチャンバから取り出し、開始乾燥重量W1についてすぐに0.01グラム単位で計量した。次いで組立体を少なくとも18時間 (1時間当たりの露出時間T1) にわたってチャンバに戻した後、取り出し、最終乾燥重量W2についてすぐに0.01g単位で計量した。次に、MVTR (24時間あたりの、サンプルの面積平方メートルあたりの透過水蒸気のグラム数) は、下式を用いて計算することができる。

$$\text{直立 (乾燥時) MVTR} = (W1 - W2) \times (4.74 \times 10^4) / T1$$

20

【 0 0 5 6 】

反転MVTR

以下の試験手順を用いて反転MVTRを測定した。直立MVTR手順について記載されるように、最終「乾燥時」重量 (W2) を得た後、組立体を更に少なくとも18時間の露出時間 (T2) の間チャンバに戻した。瓶は、水道水が試験サンプルに直接接触するよう逆さにした。次いでサンプルをチャンバから取り出し、最終湿潤重量W3について0.01グラム単位で計量した。次に、反転湿潤MVTR (24時間あたりの、サンプルの面積平方メートルあたりの透過水蒸気のグラム数) は、下式を用いて計算することができる。

$$\text{反転 (湿潤時) MVTR} = (W2 - W3) \times (4.74 \times 10^4) / T2$$

【 0 0 5 7 】

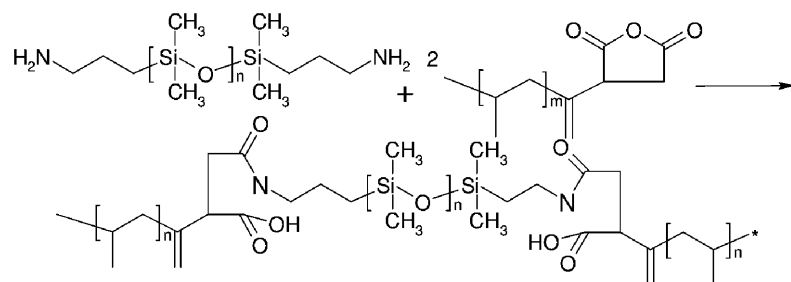
調製例1 (PE1)

30

シリコーンジアミン (WACKER FLUID NH 130D, Mn = 11496, 11.5g)、ポリプロピレン (PP-X-10082, Mn = 6418, 12.84g)、及びp-キシレン (30g) を、フラスコの中に入れた。溶液は、130の油浴で0.5時間還流された。120の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って固形粉末 (三元 - ブロック材料) を与えた。

【 0 0 5 8 】

【 化 7 】



40

【 0 0 5 9 】

調製例2 (PE2)

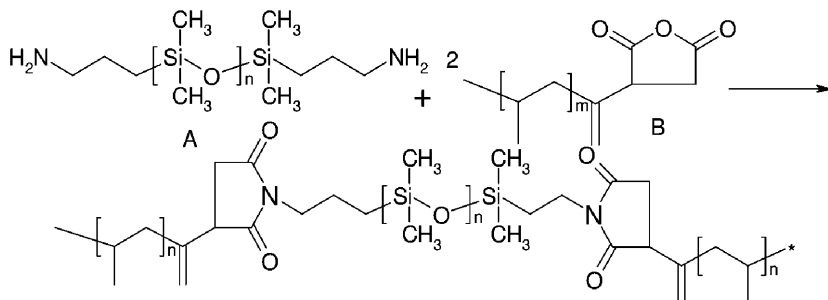
シリコーンジアミン (WACKER FLUID NH 130D, Mn = 11496, 11.5g)、ポリプロピレン (PP-X-10082, Mn = 6418, 12.84g)、p-キシレン (30g) 及びイソキノリン (0.04g) を、フラスコの中に入れ

50

た。溶液は、130 の油浴で水分を取り除くために8時間共沸還流された。120 の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って固形粉末（三元 - ブロック材料）を与えた。

【0060】

【化8】



10

【0061】

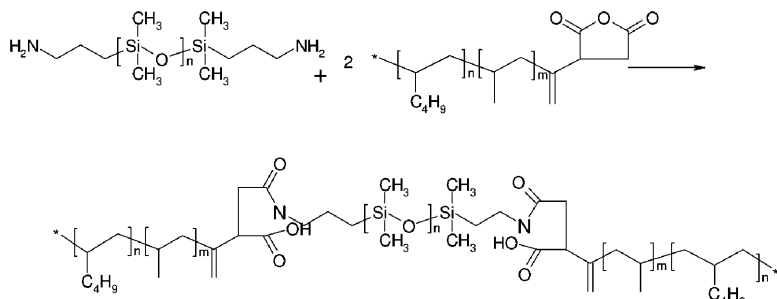
調製例3 (PE3)

シリコングジアミン (WACKER FLUID NH 130D, $M_n = 11496$, 11.5 g)、ポリプロピレン (PP-X-10053, $M_n = 2654$, 5.3 g)、及び p - キシレン (30 g) を、フラスコの中に入れた。溶液は、130 の油浴で0.5時間還流された。120 の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って固形粉末（三元 - ブロック材料）を与えた。

【0062】

20

【化9】



30

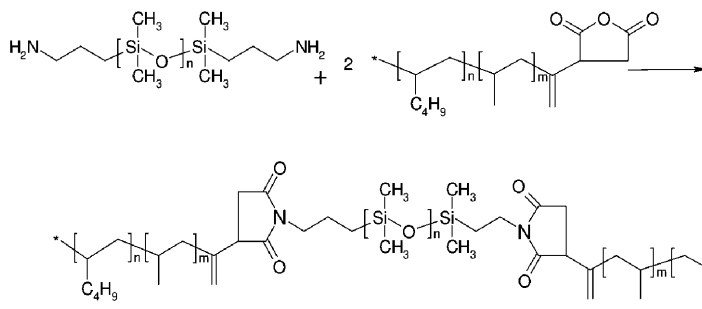
【0063】

調製例4 (PE4)

シリコングジアミン (WACKER FLUID NH 130D, $M_n = 11496$, 11.5 g)、ポリプロピレン (PP-X-10053, $M_n = 2654$, 5.3 g)、p - キシレン (30 g) 及びイソキノリン (0.04 g) を、フラスコの中に入れた。溶液は、130 の油浴で水分を取り除くために8時間共沸還流された。120 の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って固形粉末（三元 - ブロック材料）を与えた。

【0064】

【化10】



40

【0065】

調製例5 (PE5)

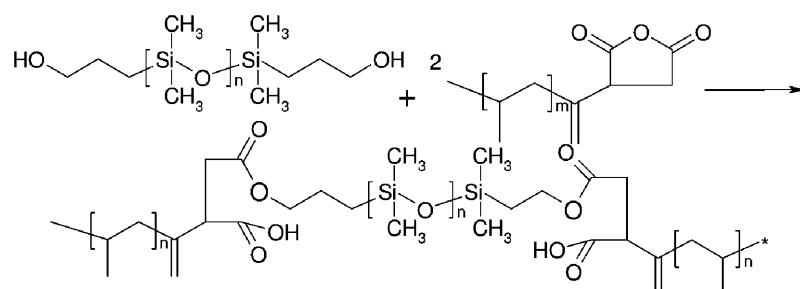
シリコングジオール (DMS-C21, $M_n = 5000$, 50 g)、ポリプロピレン (

50

PP-X-10065, $M_n = 1178$, 23.56 g)、p-キシレン(80 g)を、フラスコの中に入れた。溶液は、130 の油浴で0.5時間還流された。120 の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って固形粉末(三元-ブロック材料)を与えた。

【0066】

【化11】



10

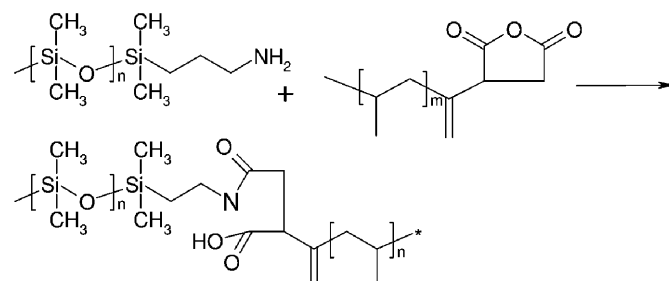
【0067】

調製例6(PE6)

シリコンモノアミン(MCR-A11, $M_n = 900$, 9 g)ポリプロピレン(PP-X-10082, $M_n = 6418$, 64.18 g)、及びp-キシレン(300 g)を、フラスコの中に入れた。溶液は、130 の油浴で0.5時間還流された。120 の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って固形粉末(二元-ブロック材料)を与えた。

【0068】

【化12】



20

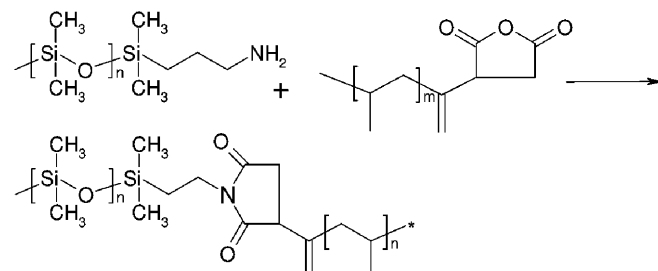
【0069】

調製例7(PE7)

シリコンモノアミン(MCR-A11, $M_n = 900$, 9 g)ポリプロピレン(PP-X-10082, $M_n = 6418$, 64.18 g)、及びp-キシレン(300 g)及びイソキノリン(0.04 g)を、フラスコの中に入れた。溶液は、130 の油浴で水分を取り除くために8時間共沸還流された。120 の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って固形粉末(二元-ブロック材料)を与えた。

【0070】

【化13】



40

【0071】

調製例8(PE8)

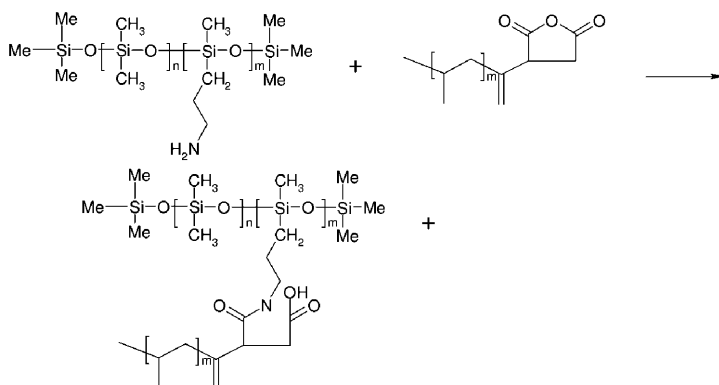
シリコン多アミン(GP-4, 等量 $M_n = 1182.03$, 11.82 g)、ポリプロピレン(PP-X-10082, $M_n = 6418$, 64.18 g)、及びp-キシレン

50

(100 g) を、フラスコの中に入れた。溶液は、130 の油浴で0.5時間還流された。120 の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って、固形粉末(多-ブロック材料)を与えた。

【0072】

【化14】



10

【0073】

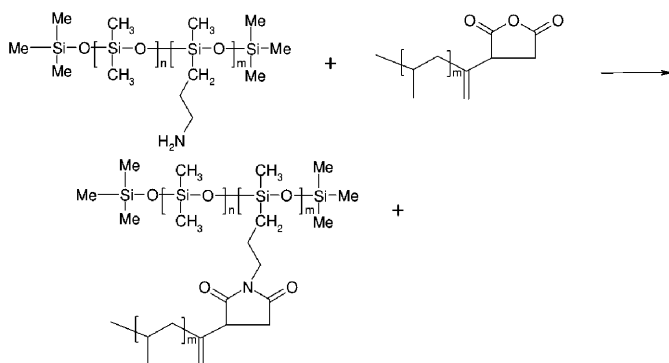
調製例9 (PE9)

シリコン多アミン (GP-4, 等量 Mn = 1182.03, 11.82 g)、ポリプロピレン (PP-X-10082, Mn = 6418, 64.18 g)、及び p-キシレン (100 g) 及びイソキノリン (0.04 g) を、フラスコの中に入れた。溶液は、130 の油浴で水分を取り除くために8時間共沸還流された。120 の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って固形粉末(多-ブロック材料)を与え、mは1より大きい。

20

【0074】

【化15】



30

【0075】

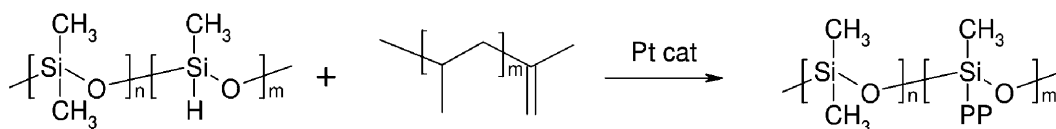
調製例10 (PE10)

ポリプロピレン (PP-X-10081, 3 g) 及びキシレン (30 g) は、フラスコ内で混合され、かつ溶解が完了するまで熱された。溶液は冷やされ、その後 Pt 触媒 (SIP 6831.2, 0.02 g) 及びシリコン (HMS-064 Mn = 55 K - 65 K (-218 - 208), 3 g) が添加された。溶液を80 まで、66時間加熱した。120 の溶液の蒸発は、以下の反応スキームに従って、約5.8 gの固形粉末(ポリプロピレン側鎖を伴う多-ブロックシリコン)を与えた。

40

【0076】

【化16】



【0077】

50

実施例 1 ~ 4 (E X 1 - E X 4) 及び比較実施例 1 - 2 (C E 1 - C E 2)

はじめに、5 g の三元 - ブロックポリマー (上記 P E 1 で記載されたとおりに調製された) が、95 g のキシレンに溶けた。三元 - ブロックポリマーは、46 重量 % のシリコーン含有し、及びコーティング溶液は、5 重量 % の三元 - ブロックポリマーを含有した。結果生じた溶液は、その後 3 # メイヤーバーを用いて E S T A N E 58327 エーテル系ポリウレタンフィルムの上にコーティングされた。結果生じたコーティングされたフィルムは、その後 E X 1 - E X 4 のコーティングされたフィルムを調製するため、規定時間規定温度でオープンの中で乾燥された。以下の表 1 は、各 E X 1 - E X 4 のサンプルを調整するのに用いられた乾燥温度及び時間を要約する。乾燥コーティングは、2 マイクロメートルの厚さを有した。

10

【 0 0 7 8 】

C E 1 は、コーティングされない E S T A N E 58327 エーテル系ポリウレタンフィルムだった。C E 2 は、「3 M T E G A D E R M H P T R A N S P A R E N T D R E S S I N G」の商品名で、ミネソタ州セントポールの 3 M C o m p a n y から市販されている、3 M T E G A D E R M T R A N S P A R E N T D R E S S I N G であった。

【 0 0 7 9 】

【 表 2 】

表 1

実施例	ブロック共重合体	乾燥温度 (°C)	乾燥時間 (分)
EX1	PE1	110	2
EX2	PE1	120	2.5
EX3	PE1	130	2.5
EX4	PE1	140	2.5

20

【 0 0 8 0 】

E X 1 ~ E X 4 及び C E 1 ~ C E 2 のサンプルは、その後それらの通気性 (すなわち、M V T R)、静的及び運動性摩擦係数が試験され、かつ熱溶着適合性及びデータは、以下の表 2 に要約する。

【 0 0 8 1 】

【 表 3 】

表 2

実施例	K-COF	直立 MVTR (grams/m ² /24 時間)	反転 MVTR (grams/m ² /24 時間)	担体の熱溶着の条件 (秒 @ °C)
CE1	0.653	3243	34099	試験せず
CE2	0.330	試験せず	試験せず	試験せず
EX1	0.202	3459	20927	60 @ 132
EX2	0.248	3038	23518	30 @ 132
EX3	0.208	3099	29064	30 @ 132
EX4	0.190	3065	29032	30 @ 135

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/070663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/442 C08G77/452
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 641 835 A (SMITH STEVEN D [US] ET AL) 24 June 1997 (1997-06-24) claims; examples	1,2,5-8
X	JP S63 101428 A (SHOWA DENKO KK) 6 May 1988 (1988-05-06) abstract	1,2,5-9, 11-15
X	JP S62 95337 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 1 May 1987 (1987-05-01) abstract	1,2,5-9, 11-15
X	WO 2012/103080 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; ARRIOLA DANIEL J [US]; CLARK THOMAS) 2 August 2012 (2012-08-02) claims; examples	1-8,10, 14,15
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2014

Date of mailing of the international search report

16/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, Roderich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/070663

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 505 196 A (DOW CORNING [US]) 31 March 1971 (1971-03-31) claims; examples -----	1-8,10, 14,15
X	EP 0 254 050 A2 (GOYO PAPER WORKING CO LTD [JP]) 27 January 1988 (1988-01-27) claims; examples -----	1-8,10, 14,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/070663

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5641835	A	24-06-1997	AT 184295 T AU 708721 B2 AU 6963494 A CA 2163734 A1 DE 69420560 D1 DE 69420560 T2 EP 0705297 A1 ES 2135584 T3 JP H08511825 A US 5476901 A US 5641835 A WO 9500578 A1	15-09-1999 12-08-1999 17-01-1995 05-01-1995 14-10-1999 27-04-2000 10-04-1996 01-11-1999 10-12-1996 19-12-1995 24-06-1997 05-01-1995
JP S63101428	A	06-05-1988	JP H0813890 B2 JP S63101428 A	14-02-1996 06-05-1988
JP S6295337	A	01-05-1987	JP H0676525 B2 JP S6295337 A	28-09-1994 01-05-1987
WO 2012103080	A1	02-08-2012	NONE	
CH 505196	A	31-03-1971	AT 267721 B BE 678544 A CH 505196 A DE 1281083 B GB 1152341 A NL 6604100 A US 3445389 A	10-01-1969 28-09-1966 31-03-1971 24-10-1968 14-05-1969 30-09-1966 20-05-1969
EP 0254050	A2	27-01-1988	CA 1292340 C DE 3751019 D1 DE 3751019 T2 EP 0254050 A2 JP S633076 A JP H0678505 B2	19-11-1991 09-03-1995 24-05-1995 27-01-1988 08-01-1988 05-10-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ヤン, ユー
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 サンギ, シルピ ケー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 アイアー, サレシュ エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ルー, ヨンシャン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

F ターム(参考) 4J031 AA12 AA59 AB01 AC03 AC07 AC09 AD01 AE03 AF12
4J038 DL151 GA03 GA06 GA09 MA15 NA10 NA11 NA12
4J246 AA03 AB02 BA020 BA02X BB020 BB021 BB02X CA010 CA01U CA01X
CA230 CA240 CA24X CA780 EA02 FA222 FA322 FA452 FC232 GB32
GD08 HA22