

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5997171号
(P5997171)

(45) 発行日 平成28年9月28日(2016.9.28)

(24) 登録日 平成28年9月2日(2016.9.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 175/14 (2006.01)

C O 9 J 175/14

C O 9 J 183/07 (2006.01)

C O 9 J 183/07

C O 9 J 11/06 (2006.01)

C O 9 J 11/06

C O 9 J 11/08 (2006.01)

C O 9 J 11/08

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02

Z

請求項の数 5 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2013-537745 (P2013-537745)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月31日(2011.10.31)
 (65) 公表番号 特表2014-500348 (P2014-500348A)
 (43) 公表日 平成26年1月9日(2014.1.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/058593
 (87) 国際公開番号 W02012/061296
 (87) 国際公開日 平成24年5月10日(2012.5.10)
 審査請求日 平成26年10月30日(2014.10.30)
 (31) 優先権主張番号 61/410,510
 (32) 優先日 平成22年11月5日(2010.11.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(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 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100173107
 弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗滑り特性を有するシリコーン変性接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

感圧接着剤であって、

フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーと、

フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、

反応開始剤と、

を含むフリーラジカル重合可能な混合物の反応生成物を含み、前記フリーラジカル重合可能な混合物が、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーとフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマー以外のフリーラジカル重合可能な化合物を含まない、感圧接着剤。

【請求項 2】

可塑剤、粘着付与剤、追加的な感圧接着剤、又はこれらの組み合わせから選択される添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 3】

前記フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、少なくとも 1 つの X - B - X 反応性オリゴマー（式中、X はエチレン性不飽和基を含み、B は非シリコーンセグメント化尿素系単位を含む。）を含む、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 4】

前記フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、少なくとも 1 つの X - A - D - A - X 反応性オリゴマー（式中、X はエチレン性不飽和基を含み、D は非シ

リコーン単位を含み、Aはウレタン結合基を含む。)を含む、請求項1に記載の接着剤。

【請求項5】

接着剤物品であって、

フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーと、

フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、

反応開始剤と、

を含むフリーラジカル重合可能な混合物の反応生成物を含む、感圧接着剤であって、前記フリーラジカル重合可能な混合物が、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーとフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマー以外のフリーラジカル重合可能な化合物を含まない、感圧接着剤と、

10

基材と、

を含む、接着剤物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、概して、接着剤の分野、具体的には、シリコーン変性感圧接着剤の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

接着剤は、種々の、標識、保持、保護、封止、及び遮蔽目的のために用いられている。接着剤テープは、一般に、裏材又は基材、及び接着剤を含む。接着剤の1種、感圧接着剤は、多くの用途にとりわけ有用である。

20

【0003】

感圧接着剤は、(1)強力な永久的な粘着力、(2)指圧以下の圧力による接着、(3)被着物を保持する十分な能力、及び(4)被着物からのきれいな除去に十分な凝集力を含む特性、を室温において有することが、当業者には周知である。感圧接着剤としてよく機能を果たすことがわかっている材料は、粘着力、剥離接着力、及びせん断強度の望ましいバランスをもたらしのに必要な、粘弾特性を示すように設計され、配合されたポリマーである。感圧接着剤の調製に最も一般的に用いられるポリマーは、天然ゴム、合成ゴム(例えば、スチレン/ブタジエンコポリマー(SBR)及びスチレン/イソプレン/スチレン(SIS)ブロックコポリマー)、種々の(メタ)アクリレート(例えば、アクリレート及びメタクリレート)コポリマー、及びシリコーンである。これらの種類の材料はそれぞれ、利点と不利点を有する。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

接着剤組成物が開示される。接着剤組成物は、フリーラジカル重合可能な混合物の反応生成物を含む。フリーラジカル重合可能な混合物は、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーと、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、反応開始剤とを含む。典型的には、接着剤は感圧接着剤である。フリーラジカル重合可能な混合物は、追加の反応性及び/又は非反応性の添加物を含んでもよい。

40

【0005】

接着剤物品もまた開示される。接着剤物品は、感圧接着剤と基材とを含む。感圧接着剤は、フリーラジカル重合可能な混合物の反応生成物を含む。フリーラジカル重合可能な混合物は、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーと、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、反応開始剤とを含む。典型的には、接着剤は感圧接着剤である。フリーラジカル重合可能な混合物は、追加の反応性及び/又は非反応性の添加物を含んでもよい。基材は光学的に活性なフィルム、すなわち、光学的効果を生み出すフィルムであってもよい。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 0 6 】

医療、電子、及び光学工業のような分野における、接着剤、特に感圧接着剤の使用が増加している。これらの工業界の要求により、粘着力、剥離接着力、及びせん断強度の従来からの特性を超える更なる要求が、感圧接着剤に対して課される。新しい種類の材料は、感圧接着剤に対して次第に要求が厳しくなっている性能要件を満たすことが望ましい。

【 0 0 0 7 】

なかでも、処理された表面に接着することができる接着剤が要求されている。さまざまな表面処理が、表面の変性のため、及び表面を、例えば、引っ掻き傷、汚れなどの損傷に対して抵抗性とするために使用される。これらの表面は、典型的に、接着剤の接着がより困難となる低表面エネルギーである。この困難の1つの結果は、接着剤の滑りであり得る。滑りは接着破壊が原因で起こるのではなく、すなわち、接着剤が基材から剥がれるのではなく、基材から「ポンと外れる」のでもなく、付着したまま接着表面に沿って単に滑るだけである。この効果は、接着した接着剤試料に重しを吊るすなどしてせん断力下に置き、クリープ量を測定する試験、すなわち、接着剤が基材表面にわたってクリープする又は「滑る」量を測定する試験に模されるので、この滑りは、典型的に、「せん断クリープ」と言い表される。

10

【 0 0 0 8 】

この滑りは、接着剤では有害であるが、他の種類のコーティングでは望ましい特性であることがある。事実、滑りを改良するためにコーティングの配合に加えられることのある、「滑り剤」と呼ばれる種類の材料が存在する。これらの滑り剤は、典型的に、コーティングの摩擦係数を低下させる。例えば、滑り剤として市販されている、Momentive Performance Materials, Columbus, OHから商標名「COATOSIL」で、及びCytec Industries, Inc., Woodland Park, NJから商標名「EBECRYL」で市販されている、シリコン添加剤の種類がある。

20

【 0 0 0 9 】

「滑り剤」として市販されているセグメント化シロキサン系材料の多くは、硬化により感圧接着剤を形成する硬化性配合に加えられると、実際には抗滑り特性をもたらすことを見だし、本開示に記載した。

【 0 0 1 0 】

用語「接着剤」は、本明細書で使用する時、2つの被着物をともに接着するのに有用なポリマー組成物を指す。接着剤の例は、熱活性化接着剤及び感圧接着剤である。

30

【 0 0 1 1 】

熱活性化接着剤は、室温で非粘着性であるが、高温で粘着性になり、基材に結合できるようになる。これらの接着剤は、通常、室温より高い T_g （ガラス転移温度）又は融点（ T_m ）を有する。温度が T_g 又は T_m より高い場合に、貯蔵弾性率は通常低下し、接着剤が粘着性になる。典型的には、ガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量測定（DSC）を用いて測定される。

【 0 0 1 2 】

感圧接着剤組成物は、（1）強力で永久的な粘着力、（2）指圧以下の圧力による接着、（3）被着物を保持する十分な能力、及び（4）被着物からのきれいな除去に十分な凝集力を含む特性、を有することが、当業者には周知である。感圧接着剤としてよく機能を果たすことがわかっている材料は、粘着力、剥離接着力、及びせん断保持力の、望ましいバランスをもたらすのに必要な、粘弾性を示すように設計され配合されたポリマーである。特性の適正なバランスを得ることは単純なプロセスではない。

40

【 0 0 1 3 】

用語「シロキサン系」又は「シリコン系」は、本明細書において使用する時、シリコン単位を含む、繰返し単位、セグメント化コポリマー又はセグメント化コポリマー単位を指す。用語シリコン又はシロキサンは互換的に用いられ、ジアルキル又はジアルシルシロキサン（ $-SiR_2O-$ ）繰返し単位を有する単位を指す。同様に、用語「非

50

シリコーン」は、シリコーン単位を含まない、繰り返し単位、セグメント化コポリマー又はセグメント化コポリマー単位を指す。

【 0 0 1 4 】

本明細書で用いられる用語「ウレタン系」とは、少なくとも1つのウレタン結合を有するコポリマー又はセグメント化コポリマーである巨大分子をいう。ウレタン基は、一般構造 $(-O-(CO)-NR-)$ を有し、式中、 (CO) はカルボニル基 $C=O$ を定義し、 R は水素又はアルキル基である。

【 0 0 1 5 】

用語「尿素系」は、本明細書で使用する時、少なくとも1つの尿素連結を含有する、セグメント化コポリマーである巨大分子を指す。尿素基は一般構造 $(-RN-(CO)-NR-)$ を有し、式中 (CO) はカルボニル基 $C=O$ を定義し、各 R は独立して水素またはアルキル基である。

10

【 0 0 1 6 】

用語「セグメント化コポリマー」は、連結したセグメントのコポリマーを指し、それぞれのセグメントは主に、単一構造単位又はある種の繰り返し単位を構成する。例えば、ポリオキシアルキレンセグメント化コポリマーは、以下の構造、

$-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2-A-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2-$ を有してもよく、

式中、 A は2つのポリオキシアルキレンセグメント間の連鎖であり、又は、以下の構造

20

$-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2-A-B-$

を有してもよく、式中、 A はポリオキシアルキレンセグメントと B セグメントとの間の連鎖である。

【 0 0 1 7 】

用語「反応性オリゴマー」は、本明細書で使用する時、フリーラジカル重合可能な末端基を含有する巨大分子を指す。「ウレタン系反応性オリゴマー」は、フリーラジカル重合可能な末端基を含有し、かつ少なくとも1つのウレタン結合を含有する巨大分子である。「尿素系反応性オリゴマー」は、フリーラジカル重合可能な末端基、及び尿素連鎖により連結した少なくとも2つのセグメントを含有する巨大分子である。

【 0 0 1 8 】

30

用語「アルキル」は、飽和炭化水素であるアルカンのラジカルである1価の基のことを指す。アルキルは、直鎖、分枝鎖、環状又はそれらの組み合わせであることができ、通常、1～20個の炭素原子を有する。幾つかの実施形態において、アルキル基は、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、 $tert$ -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。

【 0 0 1 9 】

用語「アリール」は、芳香族で炭素環である一価の基を指す。アリールは、芳香環と結合又は縮合した1～5個の環を有し得る。他の環構造は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであり得る。アリール基の例としては、限定するものではないが、フェニル、ピフェニル、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。

40

【 0 0 2 0 】

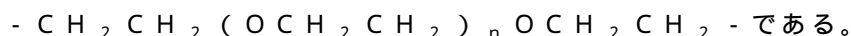
用語「アルキレン」は、アルカンのラジカルである二価の基のことを指す。アルキレンは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。多くの場合、アルキレンは炭素原子を1～20個有する。幾つかの実施形態において、アルキレンは、1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を含有する。アルキレンのラジカル中心は、同一炭素原子上(すなわち、アルキリデン)、又は異なる

50

る炭素原子上に存在し得る。

【 0 0 2 1 】

用語「ヘテロアルキレン」とは、チオ、オキシ、又は - N R - (式中、R はアルキルである) によって接続された、少なくとも 2 つのアルキレン基を含有する、二価の基を指す。ヘテロアルキレンは、直鎖、分枝状、環状、アルキル基置換、又はこれらの組み合わせであってもよい。幾種類かのヘテロアルキレンは、ポリオキシアルキレンであって、そのヘテロ原子が酸素であるものであり、例えば、



【 0 0 2 2 】

用語「アリーレン」とは、炭素環式で芳香族である、二価の基を指す。この基は、連結しているか、縮合しているか、又はこれらの組み合わせである 1 ~ 5 個の環を含有する。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。一部の実施形態においては、アリーレン基は最大で 5 個、最大で 4 個、最大で 3 個、最大で 2 個、又は 1 個の芳香環を有する。例えば、アリーレン基はフェニレンであり得る。

10

【 0 0 2 3 】

用語「ヘテロアリーレン」は、炭素環式で芳香族であり、硫黄、酸素、窒素、又はフッ素、塩素、臭素、若しくはヨウ素などのハロゲンのようなヘテロ原子を含有する二価の基を指す。

【 0 0 2 4 】

用語「アラルキレン」は、式 - R^a - A r^a - の二価の基を意味し、式中、R^a はアルキレン、及び A r^a はアリーレンである (すなわち、アルキレンがアリーレンに結合している)。

20

【 0 0 2 5 】

用語「フリーラジカル重合可能」及び「エチレン性不飽和」は互換的に用いられ、フリーラジカル重合機序を介して重合できる炭素 - 炭素二重結合を含有する反応性基を指す。

【 0 0 2 6 】

特に指示がない限り、「光学的に透明」は、可視光線スペクトル (約 400 ~ 約 700 nm) の少なくとも一部において高い光透過性を有し、低い曇り度を呈する、接着剤又は物品を指す。

【 0 0 2 7 】

特に指示がない限り、「自己湿潤 (self wetting)」は、非常に柔らかく、柔軟性があり、非常に低い積層圧で適用可能な接着剤を指す。このような接着剤は、表面への自然なウェットアウトを呈する。

30

【 0 0 2 8 】

特に指示がない限り、「除去可能」は、比較的低い初期接着力を有し (適用後、基材から一時的に除去し再配置することができる)、経時的に接着力が上昇するが (十分に強い結合を形成するために)、「除去可能」なままであり、すなわち接着力が基材から永続的にきれいに除去可能である点を超えて上昇しない接着剤を指す。

【 0 0 2 9 】

用語「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの両方を含めて使用される。(メタ)アクリレートの一般構造は R - O - (C O) - C R_a = C H₂ であり、式中 R はアルキル又はアリアル基、(C O) はカルボニル基 C = O を表し、R_a は、アクリレートの場合には水素原子そしてメタクリレートの場合にはメチル基である。「(メタ)アクリレート基」は、R 基のない (メタ)アクリレートであり、一般構造 - O - (C O) - C R_a = C H₂ を有し、式中 (C O) はカルボニル基 C = O を表し、R_a は、上述のように水素原子又はメチル基である。

40

【 0 0 3 0 】

本明細書において、フリーラジカル重合可能な混合物の反応生成物である接着剤組成物が開示される。これらのフリーラジカル重合可能な混合物は、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーと、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン

50

系コポリマーと、反応開始剤とを含む。これらのフリーラジカル重合可能な混合物のフリーラジカル重合は、シリコーン変性ウレタン系又は尿素系の抗滑り特性を有する感圧接着剤を生成する。この感圧接着剤は、更にさまざまな望ましい接着剤特性を持つことがある。これらの特性は、光学的透明性、自己湿潤性、及び除去可能性である。

【0031】

幾つかの実施形態においては、感圧接着剤はシリコーン変性尿素系感圧接着剤である。感圧接着剤は、フリーラジカル重合可能な尿素系オリゴマーと、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、反応開始剤とを含む反応混合物から調製される。フリーラジカル重合可能な尿素系オリゴマーは、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーの存在なしでフリーラジカル重合した場合には、それ自身が感圧接着剤を形成する。これらの感圧接着剤の例は、例えば、PCT国際公開第WO 2009/085662号(Shermanら)に記載されている。

10

【0032】

硬化性尿素系の反応性オリゴマーは、典型的には、シロキサン基を含まない。反応性オリゴマーは、フリーラジカル重合可能な基を含有する。反応性オリゴマーは、非シリコーンセグメント化尿素系ポリアミンを、エチレン性不飽和基でエンドキャッピングすることにより調製される。非シリコーン尿素系ポリアミンは、ポリアミンをカーボネートで鎖延長することにより調製される。幾つかの実施形態においては、非シリコーン尿素系接着剤はポリオキシアルキレン(ポリエーテル)基を含有する。

20

【0033】

非シリコーン尿素系ポリアミンを用いて、非シリコーン尿素系反応性オリゴマーが調製される。非シリコーン尿素系ポリアミンの調製は、ポリアミンとカーボネートとの反応を通じて達成され得る。さまざまな異なる種類のポリアミンを用いることができる。幾つかの実施形態においては、ポリアミンはポリオキシアルキレンポリアミンである。このようなポリアミンはまた、時に、ポリエーテルポリアミンとも呼ばれる。

【0034】

ポリオキシアルキレンポリアミンは、例えば、ポリオキシエチレンポリアミン、ポリオキシプロピレンポリアミン、ポリオキシテトラメチレンポリアミン、又はこれらの混合物であってもよい。ポリオキシエチレンポリアミンは、例えば、高蒸気移動媒質が望ましい場合がある医療用途用接着剤を調製する際、特に有用である場合がある。

30

【0035】

多くのポリオキシアルキレンポリアミンが市販されている。例えば、ポリオキシアルキレンジアミンは、D-230、D-400、D-2000、D-4000、DU-700、ED-2001、及びEDR-148(Huntsman Chemical, Houston, TXからJEFFAMINEという系列商品名で入手可能)のような商品名で入手可能である。ポリオキシアルキレントリアミンは、T-3000及びT-5000(Huntsman Chemical, Houston, TXから入手可能)のような商品名で入手可能である。

【0036】

さまざまな異なるカーボネートがポリアミンと反応して、非シリコーン尿素系ポリアミンをもたらすことができる。好適なカーボネートとしては、アルキル、アリール、及び混合アルキル-アリールカーボネートが挙げられる。例としては、エチレンカーボネート、1,2-又は1,3-プロピレンカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ジナフチルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート等のようなカーボネートが挙げられる。幾つかの実施形態においては、カーボネートは、例えば、ジフェニルカーボネートのようなジアリールカーボネートである。

40

【0037】

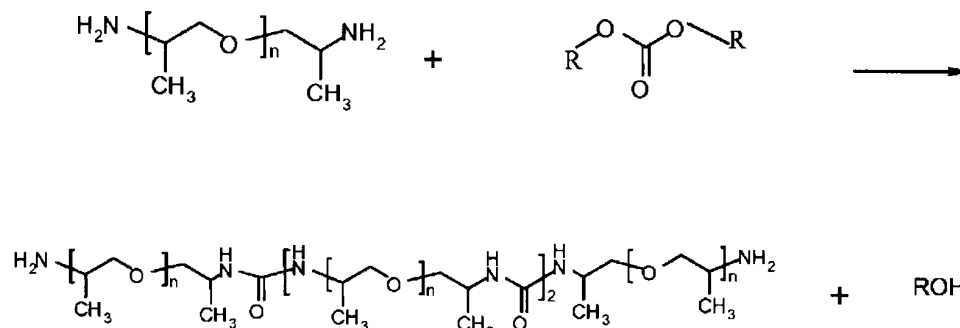
幾つかの実施形態においては、ポリオキシアルキレンポリアミンは、非シリコーン尿素

50

系ジアミンが得られるポリオキシアルキレンジアミンである。1つの特定の実施形態においては、以下の反応スキーム1に示すように（式中、Rはフェニルのようなアリール基であり、nは30～40の整数である）、4等量のポリオキシアルキレンジアミンと3等量のカーボネートとの反応により、鎖延長された非シリコン尿素系ジアミン及び6等量のアルコール副生成物が得られる。

【0038】

【化1】



反応スキーム1

【0039】

反応スキーム1に示すような反応スキームは、時に、「鎖延長反応」と呼ばれる。なぜなら出発物質がジアミンであり、生成物がより長い鎖のジアミンであるからである。反応スキーム1に示す鎖延長反応を用いて、用いられるジアミン及びカーボネートの等量を変化させることにより、より高い又は低い分子量を得ることができる。

【0040】

本開示の非シリコン尿素系反応性オリゴマーは、一般構造X-B-Xを有する。この構造においては、B単位は非シリコン尿素系基であり、X基はエチレン性不飽和基である。

【0041】

B単位は非シリコンであり、少なくとも1つの尿素基を含有し、またウレタン基、アミド基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、アルキレン基、ヘテロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基、又はこれらの組み合わせのような種々の他の基を含有してもよい。B単位の組成は、X-B-X反応性オリゴマーを形成するために用いられる、前駆体化合物の選択の結果である。

【0042】

本開示の非シリコン尿素系反応性オリゴマーを調製するために、2つの異なる反応経路を用いることができる。最初の反応経路では、非シリコン尿素系ジアミンのような、非シリコン尿素系ポリアミンは、X-Z化合物と反応する。X-Z化合物のZ基はアミン反応基であり、X基はエチレン性不飽和基である。カルボン酸、イソシアネート、エポキシ、アズラクトン、及び無水物を含む種々のZ基がこの反応経路に有用である。X基は、エチレン性不飽和基を含有し（すなわち炭素-炭素二重結合）、Z基に連結する。X基とZ基との間の連結は単結合であってもよく、又はそれは連結基であってもよい。連結基は、アルキレン基、ヘテロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基、又はこれらの組み合わせであってもよい。

【0043】

X-Z化合物の例としては、イソシアネートエチルメタクリレート；ビニルジメチルアズラクトン及びイソプロペニルジメチルアズラクトンのようなアルケニルアズラクトン、m-イソプロペニル-ジメチルベンジルイソシアネート、並びにアクリロイルエチル無水炭酸が挙げられる。幾つかの実施形態においては、X-Z化合物はイソシアネー

10

20

30

40

50

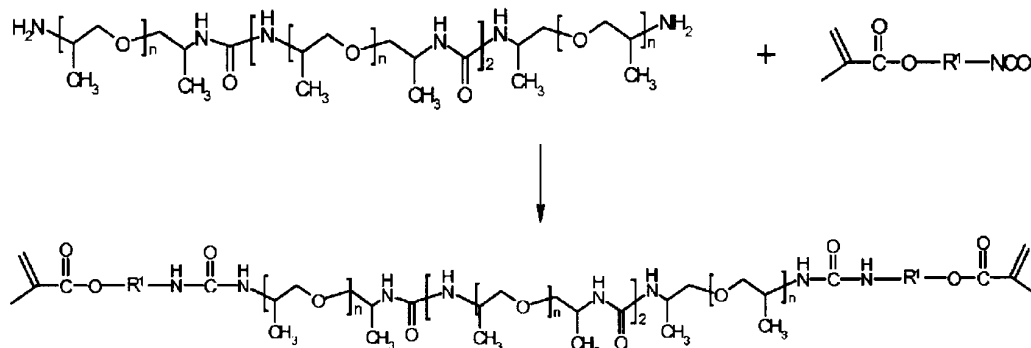
トエチルメタクリレート、又はビニルジメチルアズラクトンである。

【 0 0 4 4 】

幾つかの実施形態においては、非シリコーン尿素系ジアミンは、以下の反応スキーム 2 に示すように（式中、 R^1 基は $-CH_2CH_2-$ 基のようなアルキレン連結基であり、 n は 30 ~ 40 の整数である）、イソシアネート官能性（メタ）アクリレートと反応する。

【 0 0 4 5 】

【 化 2 】



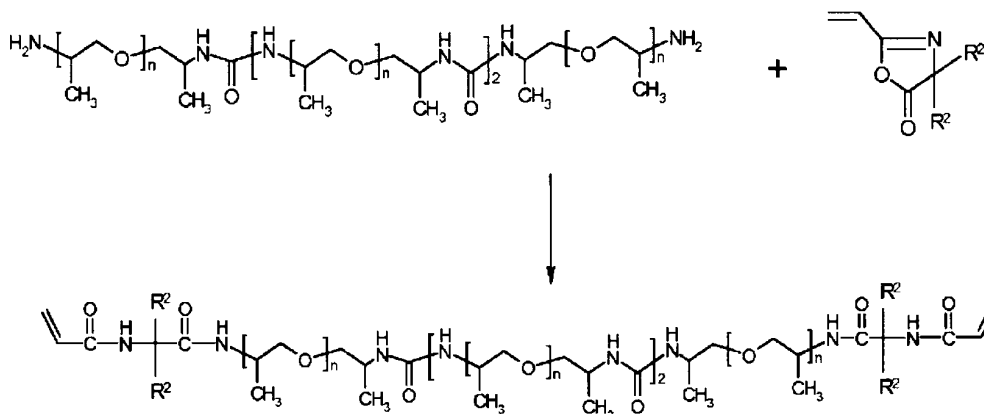
反応スキーム 2

【 0 0 4 6 】

幾つかの実施形態においては、非シリコーン尿素系ジアミンは、以下の反応スキーム 3 に示すように（式中、 R^2 基はメチル基のようなアルキル基であり、 n は既に定義したとおりである）、アズラクトンと反応する。

【 0 0 4 7 】

【 化 3 】



反応スキーム 3

【 0 0 4 8 】

本開示の非シリコーン尿素系反応性オリゴマーを得るための第 2 の反応経路は、2 段階の反応順序を伴う。第 1 段階では、非シリコーン尿素系ジアミンが、二官能性 Z - W - Z 化合物でキャッピングされる。Z - W - Z 化合物の Z 基は、アミン反応性基である。カルボン酸、イソシアネート、エポキシ、及びアズラクトンを含む種々の Z 基が、この反応経路に有用である。典型的には、Z はイソシアネートである。Z - W - Z 化合物の W 基は、Z 基を連結する連結基である。W 基は、アルキレン基、ヘテロアルキレン基、アリーレン

10

20

30

40

50

基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基、又はこれらの組み合わせであってもよい。

【0049】

有用な Z - W - Z 化合物の例は、ジイソシアネートである。このようなジイソシアネートの例としては、芳香族ジイソシアネート、例えば、2, 6 - トルエンジイソシアネート、2, 5 - トルエンジイソシアネート、2, 4 - トルエンジイソシアネート、m - フェレンジイソシアネート、p - フェレンジイソシアネート、メチレンビス(o - クロロフェニルジイソシアネート)、メチレンジフェニレン - 4, 4' - ジイソシアネート、ポリカルボジイミド変性メチレンジフェニレンジイソシアネート、(4, 4' - ジイソシアネート - 3, 3', 5, 5' - テトラエチル)ピフェニルメタン、4, 4' - ジイソシアネート - 3, 3' - ジメトキシビフェニル、5 - クロロ - 2, 4 - トルエンジイソシアネート、1 - クロロメチル - 2, 4 - ジイソシアネートベンゼン、芳香族 - 脂肪族ジイソシアネート、例えば、m - キシリレンジイソシアネート、テトラメチル - m - キシリレンジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、例えば、1, 4 - ジイソシアネートブタン、1, 6 - ジイソシアネートヘキサン、1, 12 - ジイソシアネートドデカン、2 - メチル - 1, 5 - ジイソシアネートペンタン、並びに脂環式ジイソシアネート、例えば、メチレン - ジシクロヘキシレン - 4, 4' - ジイソシアネート、及び 3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチル - シクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0050】

典型的には、Z - W - Z 化合物は、1, 6 - ジイソシアネートヘキサン又はイソホロンジイソシアネートのような脂肪族又は脂環式ジイソシアネートである。

20

【0051】

例えば、非シリコーン尿素系ジアミンは、ジイソシアネートと反応して、非シリコーン尿素系ジイソシアネートを生じさせることができる。次いで、非シリコーン尿素系ジイソシアネートは、Y - X 化合物と更に反応することができる。Y - X 化合物の Y は、アルコール、アミン、又はメルカプタンのような、イソシアネート反応性基である。典型的には、Y 基はアルコールである。X 基は、エチレン性不飽和基(すなわち、炭素 - 炭素二重結合)を含有し、Y 基に連結する。X 基と Y 基との間の連結は、単結合であってもよく、又はそれは連結基であってもよい。連結基は、アルキレン基、ヘテロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基、又はこれらの組み合わせであってもよい。

30

【0052】

有用な Y - X 化合物の例としては、得られるエステルがヒドロキシアシル(メタ)アクリレートと呼ばれるような、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、種々のブチルジオール、種々のヘキサジオール、グリセロールなどのポリヒドロキシアシルアルコールの(メタ)アクリル酸モノエステルのようなヒドロキシル官能性(メタ)アクリレートが挙げられる。幾つかの実施形態においては、Y - X 化合物は、ヒドロキシルエチルアクリレートである。

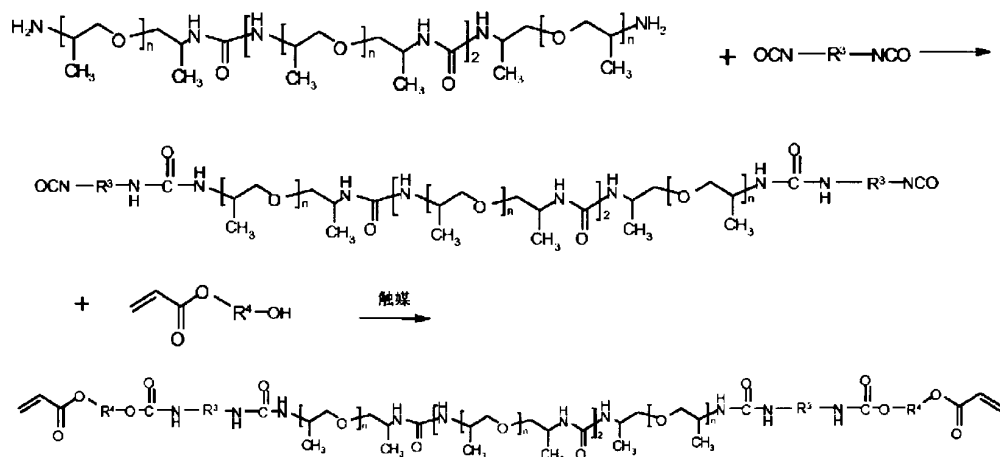
【0053】

幾つかの実施形態においては、非シリコーン尿素系ジアミンは、ジイソシアネートと反応して、非シリコーン尿素系ジイソシアネートを形成する。次いで、この非シリコーン尿素系ジイソシアネートは、以下の反応スキーム I V に示すように(式中、OCN - R³ - NCO はイソホロンジイソシアネートであり、R⁴ は - CH₂CH₂ - 基のようなアルキレン連結基であり、n は既に定義したとおりであり、触媒はジブチル錫ジラウレートである)、ヒドロキシル官能性(メタ)アクリレートと反応する。

40

【0054】

【化 4】



反応スキーム 4

【 0 0 5 5 】

幾つかの実施形態においては、感圧接着剤はシリコン変性ウレタン系感圧接着剤である。感圧接着剤は、フリーラジカル重合可能なウレタン系オリゴマーと、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、反応開始剤とを含む反応混合物から調製される。フリーラジカル重合可能なウレタン系オリゴマーは、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーの存在なしでフリーラジカル重合した場合には、それ自身が感圧接着剤を形成する。これらの感圧接着剤の例は、例えば、2009年5月15日に出願された係属中の米国特許出願第61/178514号に記述されている。

【 0 0 5 6 】

硬化性ウレタン系反応性オリゴマーは、典型的には、シロキサン基を含まない。反応性オリゴマーは、フリーラジカル重合可能な基を含有する。本開示の非シリコンウレタン系反応性オリゴマーは、一般構造 $X-A-D-A-X$ を有する。この構造において、D単位は非シリコン基、A基はウレタン結合、X基はエチレン性不飽和基である。

【 0 0 5 7 】

式 $X-A-D-A-X$ によって記述される反応性オリゴマーは、反応性オリゴマーの混合物であってもよい。反応性オリゴマーの混合物は、2つ未満の官能基を有する反応性オリゴマーを含むことがある。これらのオリゴマーは、一般構造 $X-A-D-T$ によって記述することができ、式中、X、A及びDはそれぞれ既述のとおりであり、Tはフリーラジカル重合可能ではない基であり、かつD単位へのウレタン結合を含有しても含有しなくてもよい。T基の例は、 $HO-D-OH$ 前駆体からの未反応残部であることもあるヒドロキシル($-OH$)基である。非反応性T基はポリマー骨格の一部にならないため、混合物が重合すると、 $X-A-D-A-X$ 成分と共に $X-A-D-T$ 成分が存在することによって、分枝状ポリマーを生じることができる。

【 0 0 5 8 】

この枝分かれは、完全には二官能性ではないモノマーを用いることに起因する、多くのポリウレタン接着剤における一般的特徴である。なぜなら、最近まで、純粋に二官能性の高分子量ジオールは入手できなかったからである。ここに開示される接着剤においては、この枝分かれは、存在する場合、望ましくない特性を作りだすことなく、むしろ望ましいことさえあり得る。例えば、枝分かれは、自己湿潤性のような望ましいシリコン様特性を有する接着剤を生成するのに役立つことができる。

【 0 0 5 9 】

$X-A-D-A-X$ 反応性オリゴマーは、例えば、一般式 $HO-D-OH$ のヒドロキシ

10

20

30

40

50

ル官能性前駆体と、一般式 $Z^1 - X$ (式中、 Z^1 基はイソシアネート官能性であり、 X 基はエチレン性不飽和基である) のイソシアネート官能性前駆体の 2 等量とを反応させることによって調製できる。 Z^1 基のイソシアネート官能基は、ポリオールの水酸基と反応して、ウレタン結合を形成する。

【0060】

多種多様な $HO - D - OH$ 前駆体を用いることができる。 $HO - D - OH$ はポリオールであってよく、又は例えば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミドなどの水酸基でキャップしたプレポリマー、又はポリ尿素プレポリマーであってよい。

【0061】

有用なポリオールの例には、ポリエステルポリオール (例えば、ラクトンポリオール) 及びそれらのアルキレンオキシド (例えば、エチレンオキシド、1, 2 - エポキシプロパン、1, 2 - エポキシブタン、2, 3 - エポキシブタン、イソブチレンオキシド、及びエピクロロヒドリン) 付加物、ポリエーテルポリオール (例えば、ポリオキシアルキレンポリオール、例えば、ポリプロピレンオキシドポリオール、ポリエチレンオキシドポリオール、ポリプロピレンオキシドポリエチレンオキシドコポリマーポリオール、及びポリオキシテトラメチレンポリオール、ポリオキシシクロアルキレンポリオール、ポリチオエーテル、及びそれらのアルキレンオキシド付加物)、ポリアルキレンポリオール、それらの混合物、並びにそれらからのコポリマーが包含されるが、これらに限定されない。ポリオキシアルキレンポリオールは、とりわけ有用である。

【0062】

コポリマーが用いられる場合、化学的に類似する繰り返し単位は、コポリマー全体にわたってランダムに分布しても、又はコポリマー中にブロックの形態としてあってもよい。同様に、化学的に類似する繰り返し単位は、コポリマー内部において、適切な任意の順序で配列されてもよい。例えば、オキシアルキレン繰り返し単位は、コポリマー中において内部の又は末端の単位であってよい。オキシアルキレン繰り返し単位は、コポリマー中にランダムに分布しても、ブロックの形態としてあってもよい。オキシアルキレン繰り返し単位を含有するコポリマーの一例は、ポリオキシアルキレンでキャップしたポリオキシアルキレンポリオール (例えば、ポリオキシエチレンでキャップしたポリオキシプロピレン) である。

【0063】

より高い分子量のポリオール (すなわち、少なくとも約 2, 000 の重量平均分子量を有するポリオール) が用いられる場合、ポリオール成分は「高度に純粋」である (すなわち、ポリオールは、その理論的官能価、例えば、ジオールでは 2.0、トリオールでは 3.0 に近づく) ことが、しばしば望ましい。これらの高度に純粋なポリオールは、一般に、少なくとも約 800、典型的には少なくとも約 1, 000、より典型的には少なくとも約 1, 500 の [ポリオールの分子量] 対 [モノオールの重量%] 比を有する。例えば、モノオールを 8 重量% 含有する分子量 12, 000 のポリオールは、1, 500 (すなわち、 $12, 000 / 8 = 1, 500$) のような比を有する。一般に、高純度ポリオールはモノオールを約 8 重量% 以下含有することが望ましい。

【0064】

一般に、この実施形態において、ポリオールの分子量が増大するにつれて、より高い割合のモノオールがポリオール中に存在することがある。例えば、約 3, 000 以下の分子量を有するポリオールは、望ましくは、モノオールを約 1 重量% 未満含有する。約 3, 000 より大きく約 4, 000 までの分子量を有するポリオールは、望ましくは、モノオールを約 3 重量% 未満含有する。約 4, 000 より大きく約 8, 000 までの分子量を有するポリオールは、望ましくは、モノオールを約 6 重量% 未満含有する。約 8, 000 より大きく約 12, 000 までの分子量を有するポリオールは、望ましくは、モノオールを約 8 重量% 未満含有する。

【0065】

高度に純粋なポリオールの例には、Lyondell Chemical Comp

10

20

30

40

50

ny (Houston, Texas) から商品名「ACCLAIM」で入手可能なポリオール、及び商品名「ARCOL」で入手可能なそれらの幾つかが含まれる。

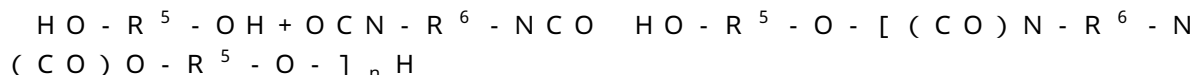
【0066】

HO-D-OHが水酸基でキャップしたプレポリマーである場合、種々さまざまな前駆体分子を用いて、所望のHO-D-OHプレポリマーを生成することができる。例えば、ポリオールを、理論量未満のジイソシアネートと反応させることによって、ヒドロキシルでキャップしたポリウレタンプレポリマーを生成することができる。適切なジイソシアネートの例には、例えば、2,6-トルエンジイソシアネート、2,5-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、メチレンビス(o-クロロフェニルジイソシアネート)、メチレンジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、ポリカルボジイミド-修飾メチレンジフェニレンジイソシアネート、(4,4'-ジイソシアネート-3,3',5,5'-テトラエチル)ピフェニルメタン、4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメトキシピフェニル、5-クロロ-2,4-トルエンジイソシアネート、1-クロロメチル-2,4-ジイソシアネートベンゼンのような芳香族ジイソシアネート、例えば、m-キシレンジイソシアネート、テトラメチル-m-キシレンジイソシアネートのような芳香族-脂肪族ジイソシアネート、例えば、1,4-ジイソシアネートブタン、1,6-ジイソシアネートヘキサン、1,12-ジイソシアネートドデカン、2-メチル-1,5ジイソシアネートペンタンのような脂肪族ジイソシアネート、並びに、例えば、メチレン-ジシクロヘキシレン-4,4'-ジイソシアネート及び3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)のような脂環式ジイソシアネートが含まれるが、これらに限定されない。

【0067】

HO-D-OHプレポリマーの合成の例は、以下の反応スキーム5(式中、(CO)は、カルボニル基C=Oを表す)に示される。

【0068】



反応スキーム5

式中、nは1以上であり、[ポリオール]対[ジイソシアネート]の比によって決まり、例えば、その比が2:1である場合、nは1である。この例においては、R⁵及びR⁶はともに独立してアルキレン、アリーレン、又はヘテロアルキレン基である。ポリオールとジカルボン酸又は二酸無水物との間の類似反応によって、エステル結合基を有するHO-D-OHプレポリマーをもたらすことができる。

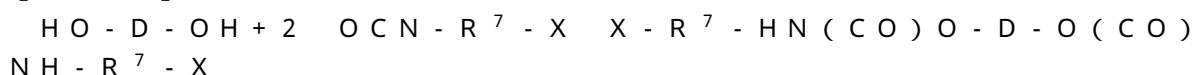
【0069】

非シリコンウレタン系反応性オリゴマーX-A-D-A-Xを調製するために、典型的には、HO-D-OH化合物が、X-Z¹化合物によりキャップされる。X-Z¹化合物のZ¹基はイソシアネート基であり、X基はエチレン性不飽和基(すなわち、炭素-炭素二重結合)であり、Z¹基に連結している。X基とZ¹基との間の連結は単結合であってもよく、又はそれは連結基であってもよい。連結基は、アルキレン基、ヘテロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基、又はこれらの組み合わせであってもよい。

【0070】

X-Z¹化合物の例には、例えば、イソシアネートエチルメタクリレート、及びm-イソプロペニル-, -ジメチルベンジルイソシアネートのような種々さまざまなイソシアネート(メタ)アクリレートが挙げられる。X-A-D-A-X反応性オリゴマーの合成の例は、以下の反応スキーム6に示される。

【0071】



反応スキーム 6

このスキームにおいて、D及びXは前述のとおりであり、R⁷はアルキレン、アリーレン、又はヘテロアルキレン基である。

【0072】

X-A-D-A-X反応性オリゴマー中のD単位は、尿素基、アミド基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、アルキレン基、ヘテロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基、又はそれらの組み合わせなどのさまざまな基を包含することのできる非シリコーン基である。D単位はまた、反応性オリゴマーから形成される接着剤の所望の特性によって決まる、さまざまな分子量を有することができる。幾つかの実施形態においては、D単位は5,000グラム/モル以上の数平均分子量を有する。幾つかの実施形態においては、D単位はヘテロアルキレン基である。

10

【0073】

さまざまなX-A-D-A-X硬化性非シリコーンウレタン系反応性オリゴマーが市販されている。例えば、4,000~7,000g/モルの範囲の重量平均分子量であるウレタンアクリレートオリゴマーが、Nihon Gosei Kagakuから商標名「UV-6100B」で市販されている。また、さまざまなウレタンオリゴマーが、Sartomer Company, Exton, PAから商標名「CN9018」、「CN9002」及び「CN9004」として入手できる。

【0074】

本開示のフリーラジカル重合可能な混合物はフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーも含んでいる。広い範囲のフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーがこの利用に適している。典型的には、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーは、少なくとも1つのフリーラジカル重合可能な(メタ)アクリレート基を有するセグメント化シロキサン系コポリマーを含む。

20

【0075】

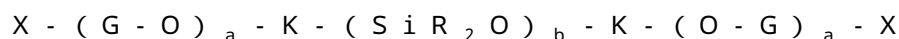
フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーの好適な種類の1つは、いわゆる「シリコーン-ポリエーテル」ブロックコポリマー系のフリーラジカル重合可能なコポリマーである。これらのコポリマーは、典型的には、少なくとも1つのシロキサンプロック(すなわち、ジアルキル又はジアリールシロキサン(-SiR₂O-)繰り返し単位を有する)、及び少なくとも1つのポリエーテル又はオキシアルキレンブロックを含む。しばしば、シリコーン-ポリエーテルブロックコポリマー系のフリーラジカル重合可能なコポリマーは、少なくとも2つのフリーラジカル重合可能な基を有する。幾つかのシリコーン-ポリエーテルブロックコポリマー系のフリーラジカル重合可能なコポリマーは、2つを超えるフリーラジカル重合可能な基を有する。

30

【0076】

ブロックコポリマーは、次の種類の一般構造を有する直鎖であり得る。

【0077】



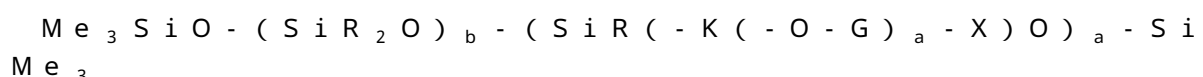
式中、Xは上述のフリーラジカル重合可能な基で、典型的には、(メタ)アクリレート基(-O-(CO)-CR_a=CH₂)であり、(CO)はカルボニル基C=Oを表し、R_aは水素原子又はメチル基であり、Gはアルキレン基、典型的にはエチレン基(-CH₂-CH₂-)であり、Kは二官能性連結基、典型的にはプロピレン基(-CH₂-CH₂-CH₂-)などのアルキレン基であり、Rはアルキル又はアリール基で、典型的にはメチル基であり、a及びbは独立して1を超える整数である。

40

【0078】

他のブロックコポリマーは、次の一般型のペンダント構造を有する。

【0079】



式中Meはメチル基であり、Xは上述のフリーラジカル重合可能な基で、典型的には(

50

メタ)アクリレート基($-O-(CO)-CR_a=CH_2$)であり、(CO)はカルボニル基 $C=O$ を表し、 R_a は水素原子又はメチル基であり、Gはアルキレン基、典型的にはエチレン基($-CH_2-CH_2-$)であり、Kは二官能性連結基、典型的にはプロピレン基($-CH_2-CH_2-CH_2-$)などのアルキレン基であり、Rはアルキル又はアリアル基で、典型的にはメチル基であり、a及びbは独立して1を超える整数である。

【0080】

有用なフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーの特に適した種類は、「滑り剤」として市販されているシリコン添加剤である。滑り剤として市販されている剤が抗滑り特性を有する接着剤の創造に役立つことは予想できなかったことである。有用なフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーであるシリコン添加剤の例としては、Momentive Performance Materials, Columbus, OHからの商標名が「COAT-O-SIL」のCOAT-O-SIL 3503及びCOAT-O-SIL 3509など、Cytec Industries, Inc., Woodland Park, NJからの商標名が「EBECRYL」のEBECRYL 350及びEBECRYL 1360など、並びにEvonik Industries, AG, Essen, Germanyから市販されているTEGORAD 2200Nが挙げられる。

【0081】

フリーラジカル重合可能な混合物は、反応開始剤も含む。反応開始剤は、熱反応開始剤又は光反応開始剤のいずれであってもよい。利用できる好適な熱フリーラジカル反応開始剤としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)のようなアゾ化合物、t-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド、並びにベンゾイルペルオキシド及びシクロヘキサノンペルオキシドのようなペルオキシドから選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。有用な光反応開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル若しくはベンゾインイソプロピルエーテルのようなベンゾインエーテル、アニソールメチルエーテルのような置換ベンゾインエーテル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン及び2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのような置換アセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンのような置換アルファケトン、2-ナフタレンスルホンクロリドのような芳香族スルホンクロリド、並びに1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(エトキシカルボニル)オキシムのような光活性オキシム、又はベンゾフェノン誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。ベンゾフェノン誘導体及びそれを作製する方法は、当該技術分野において周知であり、例えば、米国特許第6, 207, 727号(Beckら)に記載されている。代表的なベンゾフェノン誘導体としては、対称ベンゾフェノン(例えば、ベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジフェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン)、非対称ベンゾフェノン(例えば、クロロベンゾフェノン、エチルベンゾフェノン、ベンゾイルベンゾフェノン、プロモベンゾフェノン)、及びフリーラジカル重合可能なベンゾフェノン(例えば、アクリルオキシエトキシベンゾフェノン)が挙げられる。ベンゾフェノン自体は安価であり、コストが要因である場合には好ましいことがある。残留臭気又は揮発分が懸念される場合、共重合性ベンゾフェノンは、有用であることがある。また、それらベンゾフェノンは、それらの硬化中に、共有結合的に組成物の中に組み込まれる限り、それらの用途のためには好ましいことがある。有用な共重合可能な光反応開始剤の例は、例えば、米国特許第6, 369, 123号(Starkら)、同第5, 407, 971号(Everaertら)、及び同第4, 737, 559号(Kellenら)に開示されている。共重合可能な光架橋剤は、直接フリーラジカルを発生させる、又は水素引抜き原子を引き抜いてフリーラジカルを発生させる。水素引抜き型光反応開始剤の例としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アントラキノン等に基づくものが挙げられる。好適な共重合可能水素引抜き架橋化合物の例としては、オルト位の芳香族ヒドロキシル基を持たない、モノエチレン性不飽和芳香族ケトンモノマーが挙げられる。好適なフリーラジカル生成共重合可

10

20

30

40

50

能架橋剤の例としては、4 - アクリルオキシベンゾフェノン (A B P)、パラ - アクリルオキシエトキシベンゾフェノン、及びパラ - N - (メタクリルオキシエチル) - カルバモイルエトキシベンゾフェノンからなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。熱及び放射誘発重合の両方で、反応開始剤は、モノマーの総重量に基づいて、約 0 . 0 5 重量 % ~ 約 5 . 0 重量 % の量が存在する。

【 0 0 8 2 】

フリーラジカル重合可能な混合物はウレタン系又は尿素系の反応性オリゴマー及びフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーのみを含んでいてもよいが、これらは追加のモノマー又は反応性オリゴマーを含んでいてもよい。本明細書で使用する
10
とき、更なるモノマー又は反応性オリゴマーは、エチレン性不飽和材料と総称される。このようなモノマーの例としては、(メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、アルファオレフィン、並びにビニル酸、アクリロニトリル、ビニルエステル、ビニルエーテル、スチレン、及びエチレン性不飽和オリゴマーのような、ビニル化合物が挙げられる。幾つかの例では、1 種を超える更なるモノマーを用いてもよい。

【 0 0 8 3 】

有用な(メタ) アクリレートの例としては、アルキル(メタ) アクリレート及び芳香族(メタ) アクリレートが挙げられる。アルキル(メタ) アクリレートモノマーは、アルキル基が 1 ~ 約 2 0 個の炭素原子(例えば、3 ~ 1 8 個の炭素原子) を含むものである。好適なアクリレートモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、
20
n - ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソ - オクチルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、及びドデシルアクリレートが挙げられる。対応するメタクリレートも同様に有用である。芳香族(メタ) アクリレートの例は、ベンジルアクリレートである。

【 0 0 8 4 】

有用な(メタ) アクリルアミドの例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、並びに N , N - ジメチルアクリルアミド、N , N - ジメチルメタクリルアミド、N , N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N , N - ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、N , N - ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N , N - ジメチルアミノエチルメ
30
タクリルアミド、N , N - ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、及び N , N - ジエチルアミノエチルメタクリルアミドのような置換(メタ) アクリルアミドが挙げられる。

【 0 0 8 5 】

更なるモノマーとして有用なアルファオレフィンとしては、一般に、6 個以上の炭素原子を含むものが挙げられる。6 個未満の炭素原子を有するアルファオレフィンは、周囲反応条件下で便利に取り扱うには揮発性が高すぎる傾向がある。好適なアルファオレフィンとしては、例えば、1 - ヘキサン、1 - オクタン、1 - デセン等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

有用なビニル化合物の例としては、アクリル酸、イタコン酸、メタクリル酸のようなビニル酸；アクリロニトリル及びメタアクリロニトリルのようなアクリロニトリル；酢酸ビニル、及びネオデカン酸、ネオノナン酸、ネオペンタン酸、2 - エチルヘキサン酸、又は
40
プロピオン酸のようなカルボン酸のビニルエステル、並びにスチレン又はビニルトルエンのようなスチレンが挙げられる。有用である場合がある他のビニル化合物としては、N - ビニルカプロラクタム、塩化ビニリデン、N - ビニルピロリドン、N - ビニルホルムアミド、及び無水マレイン酸が挙げられる。幾つかの用途、例えば、電子用途では、酸性基を含まないビニル化合物を含むことが望ましい場合がある。

【 0 0 8 7 】

ウレタン系反応性オリゴマーとの共重合に有用なエチレン性不飽和オリゴマーの例には、例えば、P C T 国際公開第 W O 9 4 / 2 0 5 8 3 号に記述されるようなエチレン性不飽和シリコーンオリゴマーと、米国特許第 4 , 5 5 4 , 3 2 4 号 (H u s m a n ら) に記述されるような、比較的高いガラス転移温度を有する巨大分子モノマーとが包含される。
50

【0088】

反応混合物はまた、必要に応じて、1種以上の架橋剤を含有してもよい。架橋剤はコポリマーの分子量及び強度を増大させるために使用される。通常、架橋剤はフリーラジカル重合可能な成分と共重合されるものである。架橋剤は化学的な架橋（例えば、共有結合又はイオン結合）を作ることができる。代替的に、架橋剤は、例えば、米国特許第4,554,324号（Husman）のスチレンマクロマのようなハードセグメント（すなわち、室温より高いT_g、一般的には70より高いT_gを有するもの）の相分離に起因する、かつ/又は、WO 99/42536号に記述されるようなポリマーのイオン架橋のような酸/塩基の相互作用（すなわち、同一ポリマーの内部に、又は複数のポリマーの間に、又はポリマーと添加剤との間に官能基を含むもの）に起因する、補強ドメインの形成に由来する熱可逆的な物理架橋を生じることができる。好適な架橋剤はまた、米国特許第4,737,559号（Kellen）、同第5,506,279号（Babur）、及び同第6,083,856号（Josephら）に開示されている。架橋剤は、紫外線への曝露（例えば、約250ナノメートル～約400ナノメートルの波長を有する放射線）時に、コポリマーを架橋させる光架橋剤であってもよい。

10

【0089】

好適な架橋剤の例としては、多官能性エチレン性不飽和モノマーが挙げられる。そのようなモノマーには、例えば、ジビニル芳香族、ジビニルエーテル、多官能性マレイミド、多官能性アクリレート、及びメタクリレート等、並びにこれらの混合物が包含される。特に有用であるのは、ジビニルベンゼンなどのジビニル芳香族及び多官能性（メタ）アクリレートである。多官能性（メタ）アクリレートとしては、トリ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレート（すなわち、3つ又は2つの（メタ）アクリレート基を含む化合物）が挙げられる。典型的には、ジ（メタ）アクリレート架橋剤（つまり、2つの（メタ）アクリレート基を含む化合物）が用いられる。有用なトリ（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチルプロパントリ（メタ）アクリレート、プロボキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート、及びペンタエリスリトールトリアクリレートが挙げられる。有用なジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、アルコキシ化1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジ（メタ）アクリレート、アルコキシ化シクロヘキサジメタノールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びウレタンジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

20

30

【0090】

使用される場合には、架橋剤は有効量で使用され、有効量とは、対象とする基材に対して所望の最終接着特性を生成するための適正な凝集力を与えるために、感圧接着剤の架橋を引き起こすに十分な量を意味する。一般に、架橋剤は、モノマーの全量に基づき、約0.1部～約10部の量で用いられる。

40

【0091】

上述の反応性添加剤に加えて、任意の非反応性の特性変性添加剤が、これらが重合反応を干渉しないことを条件に、反応性オリゴマー及び任意の他のモノマーと混合され得る。典型的な特性変性剤としては、形成される接着剤組成物の接着性能を変性するための、粘着化剤（粘着付与剤）及び可塑化剤（可塑剤）が挙げられる。用いられる場合、粘着付与剤及び可塑剤は、一般に、約5重量%～約55重量%、約10～約45重量%、又は更には約10重量%～約35重量%の範囲の量が存在する。

50

【 0 0 9 2 】

有用な粘着付与剤及び可塑剤は、接着剤分野で通常用いられるものである。好適な粘着樹脂の例としては、テルペンフェノール樹脂、アルファメチルスチレン樹脂、ロジン誘導粘着付与剤、モノマー性アルコール、オリゴマー性アルコール、オリゴマー性グリコール、及びこれらの混合物が挙げられる。有用な可塑化樹脂の例としては、テルペンフェノール樹脂、ロジン誘導可塑剤、ポリグリコール、及びこれらの混合物が挙げられる。幾つかの実施形態においては、可塑剤はミリスチン酸イソプロピル又はポリプロピレングリコールである。

【 0 0 9 3 】

また形成されたポリマー組成物を、更なる感圧接着剤ポリマーとブレンドして、組成物の特性を変性してもよい。幾つかの実施形態において、例えば、酸性の（メタ）アクリレート感圧接着剤のような酸性感圧接着剤が、シリコーン変性ウレタン系又は尿素系接着剤コポリマー上のウレタン又は尿素基と酸 - 塩基相互作用を形成するために、混合される。このポリマー間の酸 - 塩基相互作用は、ルイス酸 - 塩基型相互作用である。ルイス酸 - 塩基型相互作用では、1つの成分が電子受容体（酸）であり、他の成分（塩基）が電子供与体であることが要求される。電子供与体は、非共有電子対を提供し、電子受容体は、更なる非共有電子対を収容し得る軌道系を供給する。この例においては、添加された（メタ）アクリレート感圧接着剤ポリマー上の酸基、典型的にはカルボン酸基、が、ウレタン又は尿素基の非共有電子対と相互作用する。

【 0 0 9 4 】

好適な（メタ）アクリレート感圧接着剤の例としては、アルキル（メタ）アクリレートモノマーから調製される、（メタ）アクリレートコポリマーが挙げられ、ビニルモノマーのような更なるモノマーを含有してもよい。このようなアルキル（メタ）アクリレートモノマーの例は、アルキル基が約4個～約12個の炭素原子を含むものであり、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。任意に、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、ビニルアセテート、スチレン等のような、ホモポリマーとして、0を超えるT_gを有するアルキル（メタ）アクリレートモノマーは、結果として得られる（メタ）アクリレートコポリマーのT_gが約0未満であるという条件で、低いT_gを有する1種類以上のアルキル（メタ）アクリレートモノマー及び共重合性酸性モノマーと併せて用いられ得る。

【 0 0 9 5 】

（メタ）アクリレート感圧接着剤が酸性コポリマーであるとき、酸性（メタ）アクリレートコポリマーは、典型的には、約2重量%～約30重量%、又は約2重量%～約15重量%の、共重合可能な酸性モノマーを含む、酸性モノマーに由来する。有用な酸性モノマーの例には、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等が包含される。

【 0 0 9 6 】

使用に際して、添加される感圧接着剤を任意の好適な量用いて、組成物の所望の特性を得ることができる。例えば、添加される感圧接着剤は、組成物の約5～約60重量%の量を添加してもよい。

【 0 0 9 7 】

加えて、充填剤のような他の特性変性剤を、このような添加剤が最終組成物の所望の特性に害を及ぼさない場合に限って、必要に応じて添加してもよい。ヒュームドシリカ、繊維（例えば、ガラス、金属、無機又は有機繊維）、カーボンブラック、ガラス又はセラミックビーズ/バブル、粒子（例えば、金属、無機、又は有機粒子）、ポリアラミド（例えば、DuPont Chemical Company (Wilmington, DE) から商品名KEVLARで入手可能なもの）等のような充填剤は、最大約30重量%の量を添加してもよい。染料、不活性流体（例えば、炭化水素油）、色素、難燃剤、安定剤、

酸化防止剤、相溶剤、抗菌剤（例えば、酸化亜鉛）、導電体、熱伝導体（例えば、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、及びニッケル粒子）等のような他の添加剤を、一般に組成物の総体積の約 1 ~ 約 50 % の量で、これらの系に混合してもよい。

【0098】

シリコーン変性ウレタン系又は尿素系接着剤は、溶媒プロセス、無溶媒プロセス（例えば、連続無溶媒プロセス又は表面若しくはモールド内の重合）、又はこれらの方法の組み合わせによって製造することができる。

【0099】

シリコーン変性ウレタン系又は尿素系接着剤の調製に適した幾つかのプロセスとして、シリコーン変性ウレタン系又は尿素系接着剤を形成する、非シリコーンウレタン系反応性オリゴマーとフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマー及び任意のエチレン性不飽和材料との、反応装置の中におけるフリーラジカル重合が挙げられる。次いで、シリコーン変性ウレタン系又は尿素系接着剤を反応容器から取り出すことができる。あるいは、反応物を連続的に混合し、反応物を表面（例えば、剥離ライナ又は基材）上又はモールド内に堆積させ、そこで混合物を重合させることにより、重合を実行してもよい。

【0100】

幾つかの実施形態においては、非シリコーンウレタン系又は尿素系反応性オリゴマーと、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、必要に応じて追加のモノマーと、反応開始剤との混合物を表面に堆積させ、反応開始剤を活性化し、表面で接着剤を硬化させることが、便利であることが見いだされた。混合物は溶媒を含有してもよく、含有しなくてもよい。溶媒を用いる場合、硬化した接着剤を、典型的には、乾燥させて、溶媒を取り除く。

【0101】

非シリコーンウレタン系又は尿素系反応性オリゴマーとフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーとの重合により形成される接着剤は、感圧接着剤又は熱活性化接着剤で有り得る。一般に、感圧接着剤が形成される。これらの感圧接着剤は、広範な用途で有用である。典型的には、感圧接着剤は室温（約 20 °C）又はそれ以下のガラス転移温度（ T_g ）の値を有する。幾つかの実施形態においては、シリコーン変性ウレタン系又は尿素系接着剤の T_g は、0 °C 以下、又は -10 °C 以下でさえある。

【0102】

本開示の接着剤の特に望ましい特徴の 1 つは、接着剤の抗滑り特性である。上述のように、接着剤においては「滑り」はせん断クリープとして説明され、接着剤はせん断力のもとに置かれるとクリープする。このせん断クリープ特性は、例えば、ASTM D3654 / 3654M - 06 などの試験方法を使用して、測定することができる。本開示の接着剤のせん断クリープ特性を試験するために、ASTM D3654 / 3654M - 06 試験方法を修正した。1000 グラム重の代わりに 300 グラム重のせん断力を与え、試験温度を 23 °C の代わりに 40 °C とし、ステンレス鋼基材をヘキサデカンの接触角が 55 ° 以上である基材と置き換えたことを除き、通常の試験方法の手順に従った。例えば接着剤の接着が困難である処理された表面に似せるために、比較的高い接触角の基材を選んだ。本開示の接着剤はせん断クリープ試験に合格するが、これは上述の修正した ASTM D3654 / 3654M - 06 試験方法により試験した場合に、質量を 60 分間作用させた後の変位が 1 ミリメートル未満の滑りを生じるせん断強度を、接着剤が示すことを意味する。

【0103】

本開示で述べたようなシリコーン変性されていない多くのポリウレタン系及びポリ尿素系感圧接着剤は、上記のせん断クリープ試験に合格することができない。それ故、反応性「滑り剤」の接着剤への添加により、これらの抗滑り特性を有し、かつ本明細書に述べた他の望ましい接着剤特性を保持する接着剤を作製することができることは、驚くべき結果である。

【 0 1 0 4 】

望ましい剥離強度、せん断強度及び抗滑り特性に加えて本開示の接着剤が有することのある望ましい接着剤特性の中には、光学的透明性、自己湿潤性及び除去可能性などの特徴がある。

【 0 1 0 5 】

感圧接着剤は、典型的には光学的に透明である。光学的に透明な接着剤を用いて、広範な光学物品を作製することができる。このような物品は、光学フィルム、基材、又はその両方を含み得る。このような用途としては、情報ディスプレイ、窓カバー、グラフィック物品等が挙げられる。

【 0 1 0 6 】

接着剤は、典型的には、自己湿潤性であり除去可能である。接着剤は、それが自然に基材を湿潤することを可能にする、優れた適合性を示す。表面の特性はまた、接着剤を再配置又は再加工のために繰り返し基材に結合させ、除去することを可能にする。接着剤の強い凝集力は、永続的に除去可能であることに加えて、それに低温流れを制限し、高温耐性を与える構造的一体性を与える。幾つかの実施形態においては、以下の実施例の部分に記載する90°剥離接着力試験により測定したとき、ガラス基材に結合した接着剤でコーティングした物品の初期の除去可能性は、2.9ニュートン/デシメートル(75グラム/インチ)以下である。室温で1週間エージングした際に、除去可能性は、以下の実施例の部分に記載する90°剥離接着力試験により測定したとき、7.7ニュートン/デシメートル(200グラム/インチ)以下である。他の実施形態においては、室温で少なくとも1週間エージングした後の除去可能性は、以下の実施例の部分に記載する90°剥離接着力試験により測定したとき、15.4ニュートン/デシメートル(400グラム/インチ)以下、7.7ニュートン/デシメートル(200グラム/インチ)以下、又は3.9ニュートン/デシメートル(100グラム/インチ)以下でさえある。

【 0 1 0 7 】

自己湿潤性及び除去可能性の特性が特に重要である代表的な接着剤物品としては、例えば、グラフィック物品及び保護フィルムのような大型物品、並びに情報ディスプレイ装置が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

大型グラフィック物品又は保護フィルムは、典型的には、感圧接着剤で裏打ちされた薄いポリマーフィルムを含む。これらの物品は、取り扱い及び基材表面上への適用が難しい場合がある。大型物品は、時に「湿式」適用プロセスと呼ばれるものにより、基材表面上に適用してもよい。湿式適用プロセスは、液体、典型的には水/界面活性剤溶液を、大型物品の接着剤側面上、及び所望により基材表面上に噴霧することを含む。この液体は、一時的に感圧接着剤の「粘着性を低下」させて、よって設置者は、基材表面の上の所望の位置で大型物品を取り扱い、スライド、及び、再配置できる。また、この液体は、大型物品がくっつき合う、又は時期尚早に基材の表面上に接着した場合に、設置者が大型物品を引き離すことも可能にする。更には、接着剤に液体を適用すると、基材の表面上に確立される優れた接着性ととともに、滑らかで気泡のない外観をもたらしことによって、設置済み大型物品の外観を向上させることができる。

【 0 1 0 9 】

大型保護フィルムの例としては、日照調整フィルム、飛散保護フィルム、装飾フィルム等のような窓用フィルムが挙げられる。幾つかの場合、フィルムは、米国特許第5,360,659号(Arend'sら)に記載のような、光学的に透明であるが、赤外を反射するフィルムのような、選択的透過性を有するマイクロ層フィルムのような、多層IRフィルム(すなわち、赤外反射フィルム)のような多層フィルムであってもよい。

【 0 1 1 0 】

湿式適用プロセスは多くの場合うまく用いられているが、時間がかかり、面倒なプロセスである。「乾式」適用プロセスは、一般に、大型グラフィック物品を設置するために望ましい。自己湿潤性であり除去可能な接着剤を、乾式設置プロセスで適用してもよい。物

10

20

30

40

50

品は自己湿潤性であり、必要に応じて容易に除去し、再配置できるので、大きな基材に容易に付着する。

【0111】

情報ディスプレイ装置のような他の用途では、湿式適用プロセスを用いることができない。情報ディスプレイ装置の例としては、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、フロント及びリアプロジェクションディスプレイ、ブラウン管及び看板を含む広範な表示面の構成を有する装置が挙げられる。このような表示面の構成を、携帯情報端末、携帯電話、タッチスクリーン、腕時計、カーナビゲーションシステム、汎世界測位システム、測深器、計算機、電子書籍、CD又はDVDプレーヤー、投射型テレビスクリーン、コンピュータモニタ、ノートパソコンのディスプレイ、計器、計器パネルカバー、グラフィックディスプレイ（戸内及び戸外グラフィック、バンパーステッカー等を含む）反射シート等を含む、種々の持ち運び可能な及び持ち運びできない情報ディスプレイ装置で 사용할 ことができる。

10

【0112】

広範な情報ディスプレイ装置が、照射装置及び無照射装置の両方で用いられる。これらの装置の多くは、その構成の一部として、接着剤でコーティングされたフィルムのような接着剤物品を利用する。情報ディスプレイ装置で頻繁に用いられる1つの接着剤物品は、保護フィルムである。このようなフィルムは、頻繁に取り扱われる、又は露出した視聴画面を有する情報ディスプレイ装置上で頻繁に用いられる。

【0113】

20

幾つかの実施形態においては、接着剤が光学的透明性、自己湿潤性、及び除去可能性を有するので、本開示の接着剤を使用して、このようなフィルムを情報ディスプレイ装置に付着させることができる。接着剤特性の光学的透明性により、干渉することなく接着剤を通して情報を見ることが可能になる。自己湿潤性及び除去可能性の特徴により、フィルムをディスプレイ表面に容易に適用し、組立中に必要に応じて除去して再加工し、また情報ディスプレイ装置の実用寿命中に除去して交換することが可能になる。

【0114】

幾つかの実施形態においては、接着剤は微細構造化表面を有する。表面を微細構造化剥離ライナ又はエンボス加工ツールに接触させることにより、微細構造を接着剤表面に付与することができる。

30

【0115】

上述のシリコン変性ウレタン系又は尿素系接着剤を使用して、接着剤が基材の表面の少なくとも一部に存在する接着剤物品を形成することができる。これらの接着剤の望ましい特性のために、例えば、光学、電子、及び医療用途を含む非常に多くの用途の豊富な接着剤物品が存在する。

【0116】

感圧接着剤ポリマーを生じさせるために、低分子量モノマーの代わりに反応性オリゴマーを用いることにより、重合後に揮発性未反応材料、及び他の低分子量不純物を含まないポリマーが得られる。残留モノマー及び低分子量不純物は、医療及び電子用途のような特定の用途で問題となり得る。医療及び電子用途では、残留モノマー及び不純物は、例えば、望ましくない臭気、又は接触する基材/物品（例えば、ハードディスクドライブ）の汚染の可能性を引き起こす恐れがある。

40

【0117】

接着剤、又は重合により接着剤を形成する反応混合物を基材にコーティングし、さまざまな接着剤物品を形成することができる。例えば、接着剤を、フィルム又はシート製品（例えば、装飾、反射、及びグラフィック）、印刷用粘着シート（labelstock）、テープ裏材（例えば、ポリマーフィルム、金属フィルム、紙、クレープ加工紙、発泡体等）、剥離ライナ等に適用してもよい。基材は、所望の用途に応じて任意の好適な種類の材料であってもよい。

【0118】

50

接着剤は、連続又はバッチプロセスのいずれかにより、フィルム又はコーティングに成形してもよい。バッチプロセスの例は、フィルム又はコーティングが接着される基材と、接着剤フィルム又はコーティングをリリースすることができる表面との間に、接着剤の一部を置き、複合構造を形成することである。次いで複合構造を、十分な温度及び圧力で圧縮して、冷却後所望の厚さの接着剤コーティング、又はフィルムを形成してもよい。あるいは、接着剤は、2つの剥離表面の間で圧縮され、冷却されて、積層用途で有用な接着剤転写テープを形成してもよい。

【0119】

連続式形成方法は、接着剤をフィルムダイから引き出す工程と、続いて引き出された接着剤を、移動しているプラスチックウェブ又は他の好適な基材に接触させる工程とを含む。関連する連続法は、接着剤を押出成形し、裏材材料をフィルムダイから共押出し、層状生成物を冷却して、接着剤テープを形成することを含む。他の連続式形成方法は、接着剤を、高速で移動しているプラスチックウェブ、又は他の好適なあらかじめ形成された基材に直接接触させる工程を含む。この方法を用いて、接着剤を、ロータリーロッドダイのような、可撓性ダイリップを有するダイを用いて移動している、あらかじめ形成されたウェブに適用する。これらの連続方法のいずれかにより形成した後、接着剤フィルム又は層を、直接法（例えば、冷却ロール又は水浴）及び間接法（例えば、空気又はガス吹付）の両方を用いて急冷することにより、固化させてもよい。

【0120】

接着剤はまた、溶媒型の方法を使用してコーティングしてもよい。例えば、接着剤を、ナイフコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、ロッドコーティング、カーテンコーティング、及びエアナイフコーティングのような方法によりコーティングしてもよい。接着剤混合物はまた、スクリーン印刷又はインクジェット印刷のような既知の方法により印刷してもよい。次いで、コーティングされた溶媒型接着剤を乾燥させて、溶媒を取り除く。典型的には、コーティングされた溶媒型接着剤を、オープンにより与えられるような高温にさらして、接着剤の乾燥を促進する。

【0121】

幾つかの実施形態においては、接着剤の一方、又は両方の主表面に、微細構造化表面を付与することが望ましい場合もある。接着剤の少なくとも1つの表面上に微細構造化表面を有して、積層中に空気の放出を補助することが望ましい場合もある。接着剤層の一方又は両方の表面上に、微細構造化表面を有することが望ましい場合、接着剤コーティング又は層を、微細構造を有する用具又はライナ上に置いてよい。接着剤、又は重合時に接着剤を形成する反応性混合物は、ツール又はライナの上に置くことができる。次いで、ライナ又は用具を取り除いて、微細構造化表面を有する接着剤層を露出させてもよい。積層時に接着剤表面の微細構造は、接着剤が表面を濡らすにつれて、消失することがある。このことは、残余の微細構造が光学的構造体の光学的特性に干渉し得る光学的構造体の中で接着剤が用いられる場合、とりわけ望ましい。

【0122】

接着剤層の厚さは、少なくとも約1マイクロメートル、少なくとも5マイクロメートル、少なくとも10マイクロメートル、少なくとも15マイクロメートル、又は少なくとも20マイクロメートルである傾向がある。厚さは、約200マイクロメートル以下、約175マイクロメートル以下、約150マイクロメートル以下、又は約125マイクロメートル以下であることが多い。例えば、厚さは、1~200マイクロメートル、5~100マイクロメートル、10~50マイクロメートル、20~50マイクロメートル、又は1~15マイクロメートルであってもよい。

【0123】

感圧接着剤は、典型的には光学的に透明である。光学的に透明な接着剤を用いて、広範な光学物品を作製することができる。このような物品は、光学フィルム、基材、又はその両方を含み得る。このような用途としては、情報ディスプレイ、窓カバー、グラフィック物品等が挙げられる。

【0124】

光学フィルムと、光学フィルムの少なくとも1つの主表面に隣接する感圧接着剤層とを含む物品が提供される。物品は更に、別の基材（例えば、感圧接着剤層に永続的に又は一時的に付着する）、別の接着剤層、又はこれらの組み合わせを更に含んでもよい。本明細書で使用する時、用語「隣接する」を用いて、直接接触する、又は1層以上の層により分離された2層を指すことができる。隣接する層は、直接接触することが多い。

【0125】

幾つかの実施形態においては、得られる物品は光学素子であってもよく、又はそれを用いて光学素子を調製してもよい。本明細書で使用する時、用語「光学素子」は、光学的效果又は光学用途を有する物品を指す。光学素子は、例えば、電子ディスプレイ、建築用途、輸送用途、投影用途、フォトリソグラフィ用途、及びグラフィックス用途で用いることができる。好適な光学素子としては、スクリーン又はディスプレイ、ブラウン管、偏光器、反射器等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0126】

任意の好適な光学フィルムを物品に使用することができる。本明細書で使用する時、用語「光学フィルム」は、光学的效果を生じさせるために用いることができるフィルムを指す。光学フィルムは、典型的には、単層又は多層であってもよいポリマー含有フィルムである。光学フィルムは可撓性であり、任意の好適な厚さであってもよい。光学フィルムは、電磁スペクトルの幾つかの波長（例えば、電磁スペクトルの可視紫外又は赤外領域の波長）に対して、少なくとも部分的に透過性、反射性、反射防止性、偏光性、光学的不透明性、又は拡散性であることが多い。例示的な光学フィルムとしては、これに限定されないが、可視ミラーフィルム、カラーミラーフィルム、太陽光反射フィルム、赤外線反射フィルム、紫外線反射フィルム、輝度向上フィルム及び二重輝度向上フィルムなどの反射偏光フィルム、吸収偏光フィルム、光学的に透明なフィルム、薄色フィルム、光コリメートフィルムなどのプライバシーフィルム、光学的效果を生ずる微細構造体を含むフィルム、反射防止フィルム、及び3次元効果を示すフィルムが挙げられる。

20

【0127】

幾つかの実施形態においては、光学フィルムはコーティングを含む。一般に、コーティングを用いて、フィルムの機能を高める、又はフィルムに更なる機能を提供することができる。コーティングの例としては、例えば、ハードコート、防曇コーティング、耐引っ掻きコーティング、プライバシーコーティング、又はこれらの組み合わせが挙げられる。耐久性の高いハードコート、防曇コーティング、及び耐引っ掻きコーティングのようなコーティングは、例えば、タッチスクリーンセンサ、ディスプレイスクリーン、グラフィックス用途等のような用途において望ましい。プライバシーコーティングの例としては、例えば、視界をぼんやりさせるための、ぼやけた (blurry) 若しくは濁ったコーティング、又は視野角を制限するためのルーバー付フィルムが挙げられる。

30

【0128】

幾つかの光学フィルムは、多層のポリマー含有材料（例えば、染料を含む又は含まないポリマー）、又は多層の金属含有材料及びポリマー材料のように、多層を有する。幾つかの光学フィルムは、異なる屈折率を有するポリマー材料の交互層を有する。他の光学フィルムは、ポリマー層と金属含有層を交互に有する。代表的な光学フィルムは、以下の特許に記載されている。米国特許第6,049,419号 (Wheatleyら)、同第5,223,465号 (Wheatleyら)、同第5,882,774号 (Jonzaら)、同第6,049,419号 (Wheatleyら)、米国再発行特許第34,605号 (Schrenkら)、米国特許第5,579,162号 (Bjornardら)、及び同第5,360,659号 (Arendsら)。

40

【0129】

上述の形成された接着剤物品は、広い範囲の被着物表面に適用されてもよい。被着物表面には、ポリマー材料、ガラス材料、セラミック材料、金属含有材料（例えば、金属又は金属酸化物など）、又はこれらの組み合わせが含まれ得る。被着物表面としては、支持層

50

、プライマー層、ハードコート層、修飾的デザインなどの材料の多層を挙げることができ、または表面損傷抵抗性を付与するために処理した表面であってもよい。上述のように、被着物表面は接着剤が接着しにくいことがあり、接着剤の滑りを起こし易いことがある。このような表面の例として、例えば、比較的高い接触角を有するディスプレイ表面、並びに自動車及び他の輸送車両の塗装表面が挙げられる。

【0130】

代表的な被着物表面には、液晶ディスプレイ又はブラウン管などの電子機器ディスプレイの外側表面、窓又は窓ガラスの外側表面、光学要素（反射器、偏光器、回折格子、鏡、又はレンズなど）の外側表面、他のフィルム（装飾フィルム、他の光学フィルムなど）などが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0131】

高分子被着物表面の代表的な例には、ポリカーボネート、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレート）、ポリウレタン、ポリ（メタ）アクリレート（例えば、ポリメチルメタクリレート）、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン）、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、セルローストリアセテート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体などを含むものが挙げられる。

【0132】

幾つかの実施形態においては、接着剤物品はまた第2の基材を含んでもよい。典型的には、存在する場合、第2の基材は接着剤表面を保護するための剥離ライナである。剥離ライナは、接着剤物品を被着物表面に接着させるために除去することができる（すなわち、剥離ライナの除去により接着剤層の表面が露出し、続いて被着物表面に結合することができる）。任意の好適な剥離ライナを用いてもよい。代表的な剥離ライナとしては、紙（例えば、クラフト紙）、又はポリマー材料（例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンのようなポリオレフィン、エチレン酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル等）から調製されたものが挙げられる。少なくとも幾つかの剥離ライナは、シリコン含有材料又はフルオロカーボン含有材料のような剥離剤の層でコーティングされる。代表的な剥離ライナとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にシリコン剥離コーティングを有するCP Film (Martinsville, Va.) から、商品名「T-30」及び「T-10」として市販されているライナが挙げられるが、これらに限定されない。ライナは、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。次いで、ライナを除去して、微細構造化表面を有する接着剤層を露出してもよい。

20

30

【0133】

本開示内容には、以下の実施形態が包含される。

【0134】

実施形態の中には、接着剤組成物がある。第1の実施形態は、接着剤組成物であって、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーと、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、反応開始剤と、を含むフリーラジカル重合可能な混合物の反応生成物を含み、接着剤が感圧接着剤を含む接着剤組成物が含まれる。

40

【0135】

実施形態2は、可塑剤、粘着付与剤、感圧接着剤、又はこれらの組み合わせから選択される添加剤を更に含む、実施形態1に記載の接着剤である。

【0136】

実施形態3は、添加剤が（メタ）アクリレート感圧接着剤を含む、実施形態2に記載の接着剤である。

【0137】

実施形態4は、反応開始剤が光開始剤を含む、実施形態1～3のいずれかに記載の接着剤である。

【0138】

50

実施形態 5 は、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、少なくとも 1 つの X - B - X 反応性オリゴマー（式中、X はエチレン性不飽和基を含み、B は非シリコンセグメント化尿素系単位を含む。）を含む、実施形態 1 ～ 4 のいずれかに記載の接着剤である。

【 0 1 3 9 】

実施形態 6 は、非シリコンセグメント化尿素系単位が少なくとも 1 つの尿素基及び少なくとも 1 つのオキシアルキレン基を含む、実施形態 5 に記載の接着剤である。

【 0 1 4 0 】

実施形態 7 は、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、少なくとも 1 つの X - A - D - A - X 反応性オリゴマー（式中、X はエチレン性不飽和基を含み、D は非シリコン単位を含み、A はウレタン結合基を含む。）を含む、実施形態 1 ～ 4 のいずれかに記載の接着剤である。

【 0 1 4 1 】

実施形態 8 は、D がオキシアルキレン基を含む、実施形態 7 に記載の接着剤である。

【 0 1 4 2 】

実施形態 9 は、接着剤が光学的に透明な接着剤である、実施形態 1 ～ 8 のいずれかに記載の接着剤である。

【 0 1 4 3 】

実施形態 10 は、接着剤が自己湿潤性であり、除去可能な接着剤である、実施形態 1 ～ 9 のいずれかに記載の接着剤である。

【 0 1 4 4 】

実施形態 11 は、接着剤が微細構造化接着剤である、実施形態 1 ～ 10 のいずれかに記載の接着剤である。

【 0 1 4 5 】

実施形態 12 は、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーが、少なくとも 1 つのフリーラジカル重合可能な（メタ）アクリレート基を有するセグメント化シロキサン系コポリマーを含む、実施形態 1 ～ 11 のいずれかに記載の接着剤である。

【 0 1 4 6 】

実施形態 13 は、セグメント化シロキサン系コポリマーが少なくとも 1 つのポリジメチルシロキサンセグメント及び少なくとも 1 つのオキシアルキレンセグメントを含む、実施形態 12 に記載の接着剤である。

【 0 1 4 7 】

実施形態 14 は、セグメント化シロキサン系コポリマーが少なくとも 2 つのフリーラジカル重合可能な（メタ）アクリレート基を含む、実施形態 1 ～ 13 のいずれかに記載の接着剤である。

【 0 1 4 8 】

実施形態 15 は、ASTM D3654 / 3654M - 06 において、ステンレス鋼基材で、23 において、1000 グラム重とするところを、ヘキサデカンの接触角が 55 ° 以上である表面材で、40 において、300 グラム重とするように置き換えることにより修正された、修正 ASTM D3654 / 3654M - 06 試験方法により試験した場合に、質量を 60 分間作用させた後の変位が 1 ミリメートル未満の滑りを生じるせん断強度を接着剤が示す、実施形態 1 ～ 14 のいずれかに記載の接着剤である。

【 0 1 4 9 】

実施形態の中には、接着剤物品がある。実施形態 16 は、接着剤物品であって、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーと、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、反応開始剤と、を含むフリーラジカル重合可能な混合物の反応生成物を含む、感圧接着剤と、基材とを含む、接着剤物品が含まれる。

【 0 1 5 0 】

実施形態 17 は、（メタ）アクリレート感圧接着剤を更に含む、実施形態 16 に記載の接着剤物品である。

【 0 1 5 1 】

実施形態 18 は、反応開始剤が光開始剤を含む実施形態 16 ~ 17 のいずれかに記載の接着剤物品である。

【 0 1 5 2 】

実施形態 19 は、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、少なくとも 1 つの X - B - X 反応性オリゴマー（式中、X がエチレン性不飽和基を含み、B が非シリコンセグメント化尿素系単位を含む。）を含む、実施形態 16 ~ 18 のいずれかに記載の接着剤物品である。

【 0 1 5 3 】

実施形態 20 は、非シリコンセグメント化尿素系単位が少なくとも 1 つの尿素基及び少なくとも 1 つのオキシアルキレン基を含む、実施形態 19 に記載の接着剤物品である。

10

【 0 1 5 4 】

実施形態 21 は、フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、少なくとも 1 つの X - A - D - A - X 反応性オリゴマー（式中、X はエチレン性不飽和基を含み、D は非シリコン単位を含み、A はウレタン結合基を含む。）を含む、実施形態 16 ~ 18 のいずれかに記載の接着剤物品である。

【 0 1 5 5 】

実施形態 22 は、D がオキシアルキレン基を含む、実施形態 21 に記載の接着剤物品である。

【 0 1 5 6 】

実施形態 23 は、接着剤が光学的に透明な接着剤である、実施形態 16 ~ 22 のいずれかに記載の接着剤物品である。

20

【 0 1 5 7 】

実施形態 24 は、接着剤が自己湿潤性であり、除去可能な接着剤である、実施形態 16 ~ 23 のいずれかに記載の接着剤物品である。

【 0 1 5 8 】

実施形態 25 は、接着剤が微細構造化接着剤である、実施形態 16 ~ 24 のいずれかに記載の接着剤物品である。

【 0 1 5 9 】

実施形態 26 は、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーが、少なくとも 1 つのフリーラジカル重合可能な（メタ）アクリレート基を有するセグメント化シロキサン系コポリマーを含む、実施形態 16 ~ 25 のいずれかに記載の接着剤物品である。

30

【 0 1 6 0 】

実施形態 27 は、セグメント化シロキサン系コポリマーが少なくとも 1 つのポリジメチルシロキサンセグメント及び少なくとも 1 つのオキシアルキレンセグメントを含む、実施形態 26 に記載の接着剤物品である。

【 0 1 6 1 】

実施形態 28 は、セグメント化シロキサン系コポリマーが少なくとも 2 つのフリーラジカル重合可能な（メタ）アクリレート基を含む、実施形態 26 ~ 27 のいずれかに記載の接着剤物品である。

40

【 0 1 6 2 】

実施形態 29 は、基材がテープ裏材、フィルム、シート、又は剥離ライナである、実施形態 16 ~ 28 のいずれかに記載の接着剤物品である。

【 0 1 6 3 】

実施形態 30 は、フィルムが光学的に活性なフィルムを含み、この光学的に活性なフィルムには、可視ミラーフィルム、カラーミラーフィルム、太陽光反射フィルム、拡散フィルム、赤外線反射フィルム、紫外線反射フィルム、例えば輝度向上フィルム若しくは二重輝度向上フィルムのような反射偏光フィルム、吸収偏光フィルム、光学的に透明なフィルム、薄色フィルム、例えば光コリメートフィルムのようなプライバシーフィルム、反射防

50

止フィルム、又は３次元効果を示すフィルムが含まれる、実施形態２９に記載の接着剤物品である。

【０１６４】

実施形態３１は、光学活性フィルムがコーティングされたフィルムを含み、このコーティングがハードコート、防曇コーティング、耐引っ掻きコーティング、プライバシーコーティング、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態３０に記載の接着剤物品である。

【実施例】

【０１６５】

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、添付した特許請求の範囲を限定することを意味するものではない。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、比率等は全て重量による使用した溶媒類及びその他の試薬類は、特段の断りがない限り、Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin) より入手した。

【０１６６】

【表 1】

略語表

略記又は商品名	説明
MAcEPE	WO2009085662に記載されたような、分子量が8000のメタクリル化された延長ポリエーテル
CN9018	Sartomer Company, Exton, PAから「CN 9018」として市販されている、低Tgウレタンアクリレート
CN9002	Sartomer Company, Exton, PAから「CN 9002」として市販されている、低Tgウレタンアクリレート
PSA-1	IOA/MA/AA、米国再発行特許第24, 906号 (Ulrich) に記載されているように調製された、約58/35/7のイソオクチルアクリレート/メタクリレート/アクリル酸モノマー比を有するコポリマー-PSAの感圧接着剤溶液、エチルアセテート中26重量%の固形物
IPM	ミリスチン酸イソプロピル可塑性、Lipo Chemical, Inc. Paterson, New JerseyからのLiponate IPM
CS3509	Momentive Performance Materials, Columbus, Ohioから「COAT-O-SIL 3509」として市販されている、アクリル化シリコンポリエーテルコポリマー
TR2200N	Evonik, Essen, Germanyから「TEGO RAD 2200N」として市販されている、アクリル化シリコンポリエーテルコポリマー
Eb350	Cytex, Woodland Park, New Jerseyから「EBECRYL 350」として市販されている、アクリル化シリコンポリエーテルコポリマー
PET	「Dupont 617」の商標名で入手できる厚さが127マイクロメートル (5mil) のポリエチレンテレフタレート紫外線処理ポリエステルフィルム
光反応開始剤-1	Ciba, Hawthorne, NYから「DAROCUR 4265」として市販されている光開始剤
酸化防止剤-1	Ciba, Hawthorne, NYから「IRGANOX 1035」として市販されている酸化防止剤
Siエラストマー-PSA	Gelcoat Inc., Morrisville, Pennsylvaniaからの白金触媒を加えたDMS-V46

【 0 1 6 7 】

10

20

30

40

【表 2】

処方表 実施例	処方
C1	MAcEPE/IPM/PSA-1 (50/25/25)
C2	Siエラストマー-PSA
C3	CN9018/CN9002/PSA-1/IPM (40/40/10/10)
C4	CN9018/CN9002 (50/50)
C5	CN9002/PSA-1 (95/5)
C6	MAcEPE/PSA-1 (70/30)
E1	CN9018/CN9002/CS3509 (75/15/10)
E2	CN9018/CN9002/CS3509/PSA-1 (60/10/10/20)
E3	CN9018/CN9002/CS3509/PSA-1/IPM (60/10/10/10/10)
E4	CN9002/CS3509/PSA-1 (70/10/20)
E5	MAcEPE/CS3509 (90/10)
E6	9018/CS3509 (90/10)
E7	9018/TR2200N (90/10)
E8	9018/Eb350 (90/10)

【0168】

試験方法

せん断クリープ試験

A S T M D 3 6 5 4 / 3 6 5 4 M - 0 6 試験方法の修正は次のとおりである。1000グラム重の代わりに300グラム重によりせん断力を与え、試験温度は23の代わりに40であり、ステンレス鋼基材を種々のヘキサデカンの接触角を有する基材に変更したことを除き、通常の試験方法の手順に従った。接着剤がせん断クリープ試験に合格するには、上述の修正A S T M D 3 6 5 4 / 3 6 5 4 M - 0 6 試験方法により試験した場合

10

20

30

40

50

に、質量を60分間作用させた後の変位が1ミリメートル未満の滑りを生じるせん断強度を、接着剤が示さなければならない。1ミリメートル以上の滑りは試験に不合格となる。

【0169】

90°剥離接着力

厚さ51マイクロメートル(2mil)のPETフィルム上の厚さ51マイクロメートル(2mil)の接着剤コーティングを、2.54センチメートル×15センチメートルのストリップに切断した。次に、ストリップの上を2キログラムのローラーを一度通過させ、各ストリップを6.2センチメートル×23センチメートルの、清潔な溶媒洗浄されたガラス製試験片に接着させた。接着したアセンブリを室温で約1分間放置後、90°剥離接着力について、90°剥離試験アセンブリを備えるIMASS滑り/剥離試験機(型式SP2000、Instrumentors Inc., Strongsville, OH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。3つの試料を試験した。報告した剥離接着力値は、3つの試料の各々からの剥離接着力値の平均値である。データをグラム/インチ(幅)で測定し、ニュートン/デシメートル(N/dm)に変換した。

10

【0170】

ヘキサデカン接触角試験

清潔で乾燥した最少寸法が50mm×100mmの試料を使用して接触角の試験を行った。Fibo Systems AB, Sweden製のContact Angle Test Device, Model PGXを使用して、貯蔵容器にヘキサデカン(純度>99%)を満たして試験を行った。試験試料を計量器下の平らな表面に置き、「ポンプ(PUMP)」ボタンを押すと、計量器は自動的にヘキサデカンを分注し液滴として放出した。液滴が分注された後、「測定(Measure)」ボタンをクリックすると、接触角の値が表示された。

20

【0171】

処方及び試料の調製

比較実施例C2を除き、全ての試料を以下の手順により調製した。

【0172】

各混合物に、全ての成分を指定した固形重量パーセント加えた。エチルアセテート及びイソプロパノール(1:1)を使用して、各混合物を固形分35%に希釈した。また各混合物に2固形物重量%の光開始剤-1及び0.3固形物重量%の酸化防止剤-1も加えた。得られた混合物をナイフダイとマーブルベッドハンドスプレッドコータを使用して、試料の試験に適した厚さにPET上に成型した。試料を70で10分間乾燥し、次いで600watt/cmのFusion H球の下で、窒素パージ雰囲気、ベルト速度を毎分50フィート(15.24メートル)として硬化させた。せん断クリープ試験及びガラスに対する90°剥離接着力試験を上述の方法により行った。

30

【0173】

比較実施例C1

MAcEPE/IPM/PSA-1(50/25/25)

比較実施例C2

SiエラストマーPSAをヘプタン及びメチルエチルケトンの固形分40%溶液からコーティングし、乾燥し、115で3分間硬化させた。せん断クリープ試験及びガラスに対する90°剥離接着力試験を上述の方法により行った。

40

【0174】

比較実施例C3

CN9018/CN9002/PSA-1/IPM(40/40/10/10)

比較実施例C4

CN9018/CN9002(50/50)

比較実施例C5

CN9002/PSA-1(95/5)

50

比較実施例 C 6

MAcEPE / PSA - 1 (7 0 / 3 0)

(実施例 1)

CN9018 / CN9002 / CS3509 (7 5 / 1 5 / 1 0)

(実施例 2)

CN9018 / CN9002 / CS3509 / PSA - 1 (6 0 / 1 0 / 1 0 / 2 0)

(実施例 3)

CN9018 / CN9002 / CS3509 / PSA - 1 / IPM (6 0 / 1 0 / 1 0 / 1 0 / 1 0)

(実施例 4)

CN9002 / CS3509 / PSA - 1 (7 0 / 1 0 / 2 0)

(実施例 5)

MAcEPE / CS3509 (9 0 / 1 0)

(実施例 6)

CN9018 / CS3509 (9 0 / 1 0)

(実施例 7)

CN9018 / TR2200N (9 0 / 1 0)

(実施例 8)

CN9018 / Eb350 (9 0 / 1 0)

試料の試験

種々の PSA 処方 of せん断クリープ試験及び 90° 剥離接着力の結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 5 】

【表 3】

表 1

実施例	ガラスからの 90° 剥離 (N/dm)	せん断クリープ試験**
C 1	2. 9	不合格
C 2	*	合格
C 3	1. 3	不合格
C 4	1. 0	不合格
C 5	1. 5	不合格
C 6	5. 4	不合格
E 1	0. 8	合格
E 2	1. 5	合格
E 3	0. 9	合格
E 4	0. 5	合格
E 5	0. 2	不合格
E 6	0. 5	合格
E 7	0. 3	合格
E 8	0. 1	合格

【 0 1 7 6 】

* 測定値を得るには低すぎる。

【 0 1 7 7 】

** ヘキサデカン接触角が 62° のディスプレイ基材上で行ったせん断クリープ試験

ヘキサデカン接触角試験を使用して、さまざまなディスプレイ基材を試験した。上述のクリープ試験方法を使用して、3つの PSA (C 1、C 2、及び E 1) をこれらの表面上

で評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 8 】

【表 4】

表 2

ディスプレイ表面	ヘキサデカン接触角 (度)	クリープ試験 P S A - C 1	クリープ試験 P S A - C 2	クリープ試験 P S A - E 1
1	6 2 . 9	不合格	合格	合格
2	6 2 . 0	不合格	合格	合格
3	6 5 . 0	不合格	不合格	不合格
4	6 1 . 8	不合格	合格	合格
5	6 1 . 0	合格	合格	合格
6	6 4 . 5	不合格	不合格	不合格
7	6 2 . 8	不合格	合格	合格
8	5 . 0	合格	合格	合格
9	5 . 0	合格	合格	合格
1 0	2 3 . 6	合格	合格	合格
1 1	6 2 . 0	不合格	合格	合格
1 2	6 1 . 0	不合格	合格	合格
1 3	6 4 . 1	不合格	合格	合格
1 4	6 2 . 1	不合格	合格	合格
1 5	6 4 . 1	合格	合格	合格
1 6	1 3 . 7	合格	合格	合格
1 7	5 4 . 1	合格	合格	合格

本願発明に関連する発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [2 2] に記載する。

[1]

接着剤組成物であって、

フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーと、

フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、

反応開始剤と、

を含むフリーラジカル重合可能な混合物の反応生成物を含み、前記接着剤が感圧接着剤を含む、接着剤組成物。

[2]

可塑剤、粘着付与剤、感圧接着剤、又はこれらの組み合わせから選択される添加剤を更に含む、項目 1 に記載の接着剤。

[3]

前記添加剤が (メタ) アクリレート感圧接着剤を含む、項目 2 に記載の接着剤。

[4]

前記反応開始剤が光開始剤を含む、項目 1 に記載の接着剤。

[5]

前記フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、少なくとも 1 つの X - B - X 反応性オリゴマー (式中、X はエチレン性不飽和基を含み、B は非シリコンセグメント化尿素系単位を含む。) を含む、項目 1 に記載の接着剤。

[6]

前記非シリコンセグメント化尿素系単位が、少なくとも 1 つの尿素基及び少なくとも 1 つのオキシアルキレン基を含む、項目 5 に記載の接着剤。

[7]

10

20

30

40

50

前記フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、少なくとも1つのX - A - D - A - X反応性オリゴマー（式中、Xはエチレン性不飽和基を含み、Dは非シリコン単位を含み、Aはウレタン結合基を含む。）を含む、項目1に記載の接着剤。

[8]

Dがオキシアルキレン基を含む、項目7に記載の接着剤。

[9]

前記接着剤が、光学的に透明な接着剤である、項目1に記載の接着剤。

[1 0]

前記接着剤が自己湿潤性であり、除去可能な接着剤である、項目1に記載の接着剤。

[1 1]

前記接着剤が微細構造化接着剤である、項目1に記載の接着剤。

[1 2]

前記フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーが、少なくとも1つのポリジメチルシロキサンセグメント及び少なくとも1つのオキシアルキレンセグメントを含む、項目1に記載の接着剤。

[1 3]

前記フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーが、少なくとも2つのフリーラジカル重合可能な（メタ）アクリレート基を含む、項目12に記載の接着剤

。

[1 4]

A S T M D 3 6 5 4 / 3 6 5 4 M - 0 6 において、ステンレス鋼基材で、2 3 において、1 0 0 0 グラム重とするところを、ヘキサデカンの接触角が5 5 ° 以上である表面材で、4 0 において、3 0 0 グラム重とするように置き換えることにより修正された、修正 A S T M D 3 6 5 4 / 3 6 5 4 M - 0 6 試験方法により試験した場合に、質量を6 0 分間作用させた後の変位が1 ミリメートル未満の滑りを生じるせん断強度を前記接着剤が示す、項目1に記載の接着剤。

[1 5]

接着剤物品であって、

フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーと、

フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーと、

反応開始剤と、

を含むフリーラジカル重合可能な混合物の反応生成物を含む、感圧接着剤と、

基材と、

を含む、接着剤物品。

[1 6]

（メタ）アクリレート感圧接着剤を更に含む、項目15に記載の接着剤物品。

[1 7]

前記フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、Xがエチレン性不飽和基を含みBが非シリコンセグメント化尿素系単位を含む、少なくとも1つのX - B - X反応性オリゴマーを含む、項目15に記載の接着剤物品。

[1 8]

前記フリーラジカル重合可能なウレタン系又は尿素系オリゴマーが、少なくとも1つのX - A - D - A - X反応性オリゴマー（式中、Xはエチレン性不飽和基を含み、Dは非シリコン単位を含み、Aはウレタン結合基を含む。）を含む、項目15に記載の接着剤物品。

[1 9]

前記接着剤が光学的に透明な接着剤である、項目15に記載の接着剤物品。

[2 0]

前記フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーが、少なくとも1つのポリジメチルシロキサンセグメント及び少なくとも1つのオキシアルキレンセグメン

10

20

30

40

50

トを含む、項目 1 5 に記載の接着剤物品。

[2 1]

前記基材がテープ裏材、フィルム、シート、又は剥離ライナである、項目 1 5 に記載の接着剤物品。

[2 2]

前記フィルムが光学的に活性なフィルムを含み、該光学的に活性なフィルムには、可視ミラーフィルム、カラーミラーフィルム、太陽光反射フィルム、拡散フィルム、赤外線反射フィルム、紫外線反射フィルム、例えば輝度向上フィルム若しくは二重輝度向上フィルムのような反射偏光フィルム、吸収偏光フィルム、光学的に透明なフィルム、薄色フィルム、例えば光コリメートフィルムのようなプライバシーフィルム、反射防止フィルム、又は 3 次元効果を示すフィルムが含まれる、項目 2 1 に記載の接着剤物品。

フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 スコット エム・タピオ

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 ジョアン エム・ノヨラ

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 マイケル ケー・ガーラック

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 ジェフリー エー・キース

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 松原 宜史

(56)参考文献 特開2004-083647(JP, A)

特表2012-526894(JP, A)

特表2011-508057(JP, A)

特表平08-507563(JP, A)

特表平03-505233(JP, A)

特開2008-285657(JP, A)

特開2007-231103(JP, A)

特開平10-025456(JP, A)

特開平08-188757(JP, A)

米国特許出願公開第2011/0065261(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10