

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6110497号
(P6110497)

(45) 発行日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日(2017.3.17)

| | |
|--------------|-----------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| C08L 83/06 | (2006.01) C08L 83/06 |
| C08L 83/05 | (2006.01) C08L 83/05 |
| C09D 183/06 | (2006.01) C09D 183/06 |
| C09D 7/12 | (2006.01) C09D 7/12 |
| C09D 5/00 | (2006.01) C09D 5/00 Z |

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-534456 (P2015-534456) |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年12月20日 (2012.12.20) |
| (65) 公表番号 | 特表2016-501916 (P2016-501916A) |
| (43) 公表日 | 平成28年1月21日 (2016.1.21) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/US2012/071013 |
| (87) 國際公開番号 | W02014/051650 |
| (87) 國際公開日 | 平成26年4月3日 (2014.4.3) |
| 審査請求日 | 平成27年12月18日 (2015.12.18) |
| (31) 優先権主張番号 | 61/706,852 |
| (32) 優先日 | 平成24年9月28日 (2012.9.28) |
| (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 | 100088155 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】二重縮合硬化シリコーン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シラノール官能性ポリオルガノシロキサン、ヒドリド官能性シラン、Fe(III)触媒、及びTi(IV)錯体を含み、

前記Ti(IV)錯体がチタニウム(IV)2-エチルヘキサオキシドを含む、二重硬化シリコーン組成物。

【請求項 2】

前記Fe(III)触媒が、鉄(III)2,4-ペンタンジオネットを含む、請求項1に記載の二重硬化シリコーン組成物。

【請求項 3】

シラノール官能性ポリオルガノシロキサン、ヒドリド官能性シラン、Fe(III)触媒、及びTi(IV)錯体の全重量に基づいて、1~3重量パーセントのFe(III)触媒と2~5重量パーセントのTi(IV)錯体とを含む、請求項1又は2に記載の二重硬化シリコーン組成物。

【請求項 4】

請求項1に記載の二重硬化シリコーン組成物の反応生成物を含む架橋されたシリコーン層を含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本開示は縮合硬化シリコーンシステムに関する。具体的には、鉄触媒及びチタン酸エステルの両方を含む二重縮合硬化シリコーンシステムに関する。硬化方法、硬化組成物、及び硬化組成物を含む物品も記載される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0002】

簡単に言えば、一態様において、本開示によって、シラノール官能性ポリオルガノシロキサン、ヒドリド官能性シラン、鉄触媒、及びTi(IV)錯体を含む二重硬化シリコーンシステムが提供される。いくつかの実施形態では、このシステムは、2種以上の異なるシラノール官能性ポリオルガノシロキサンを含む。

10

【0003】

鉄触媒には少なくとも1つのFe(III)錯体が含まれる。いくつかの実施形態では、Fe(III)触媒は、鉄(III)2,4-ペンタンジオネート、鉄(III)2,4-ヘキサンジオネート、鉄(III)2,4-ヘプタンジオネート、鉄(III)3,5-ヘプタンジオネート、鉄(III)1-フェニル-1,3-ヘプタンジオネート、鉄(III)1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオネート、塩化鉄(III)、臭化鉄(III)、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0004】

いくつかの実施形態では、Ti(IV)錯体は、チタン(IV)2-エチルヘキサオキシド、チタンジ-n-ブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)、チタン(IV)イソプロポキシド、チタン(IV)-ブトキシド、チタン(IV)エトキシド、チタン(IV)ジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタン(IV)ジイソブロポキシド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

20

【0005】

いくつかの実施形態では、二重硬化シリコーンシステムは、シラノール官能性ポリオルガノシロキサン、ヒドリド官能性シラン、Fe(III)触媒、及びTi(IV)錯体の全重量に基づいて、1~5重量パーセントのFe(III)触媒及び2~10重量パーセントのTi(IV)錯体を含んでいる。

【0006】

30

別の態様では、本開示は、本開示の二重硬化シリコーンシステムの反応生成物を含む、架橋されたシリコーン層を備える物品を提供する。いくつかの実施形態では、物品は基材を更に備え、架橋されたシリコーン層は、基材の第1表面の少なくとも一部を覆う。いくつかの実施形態では、物品は接着剤層を更に備え、この接着剤層は、架橋されたシリコーン層の少なくとも一部を覆う。

【0007】

上記の本開示の概要は、本発明のそれぞれの実施形態を説明することを目的としたものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、その説明文から、また特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本開示のいくつかの実施形態による代表的な剥離物品を示す。

【図2】本開示のいくつかの実施形態による代表的な接着物品を示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

硬化性シリコーン材料は、様々な用途で有用である。例えば、一部の硬化性シリコーンシステムを用いて、例えば、接着剤(例えば、感圧接着剤)用剥離コーティングといった、剥離材料を調製できる。シリコーンシステムは、付加硬化化学反応及び縮合硬化化学反応などの様々な手法を用いて調製されている。

50

【0010】

付加硬化は、パイ()結合にわたって Si - H が付加される、すなわちヒドロシリル化により硬化が達成されるシステムを指す。付加硬化システムの利点の1つは、貴金属触媒(例えば、白金触媒)が、例えば、白金の百万分率(ppm)が低くても非常に効率的であり、副生成物を生成せずに、ヒドロシリル化反応を迅速に起こせることである。熱硬化及び放射線硬化の両方とも、付加硬化(すなわち、ヒドロシリル化)シリコーンシステムにおいて貴金属触媒が用いられている。

【0011】

縮合硬化は、Si - O - Si 結合及び水素ガス又は水の発生を伴う、Si - OH 基と Si - H 基、又は Si - OH 基と Si - OH 基の反応によって硬化が達成されるシステムを指す。代表的な縮合硬化シリコーンシステムとして、ヒドロキシル官能性ポリオルガノシロキサンと、ヒドリド官能性シランと、を含むものが挙げられる。典型的には、縮合硬化シリコーンシステムは錫触媒によって硬化されている。錫系触媒は、2つの主反応、すなわち、2つのシラノール基が関与する鎖伸長反応、及び、シラノール基及び水素化ケイ素基が関与する架橋、つまり硬化反応を触媒する。

10

【0012】

同時出願された米国特許出願第 61 / 578,039 号(ラトーレ(Rathore)ら、2011 年 12 月 20 日出願)では、白金触媒を縮合硬化シリコーンシステムにおいて使用できるという発見が記載されていた。同時出願された米国特許出願第 61 / 578,031 号(ラトーレら、2011 年 12 月 20 日出願)では、光活性化された貴金属触媒(例えば、白金)を縮合硬化シリコーンシステムにおいて使用できるという発見が記載されている。

20

【0013】

本開示は、シリコーンシステムの硬化の相乗的な改善を、鉄触媒シリコーンシステムをチタン錯体と組み合わせることによって実現できたという発明者の驚くべき発見に関するものである。種々の実施形態において、このような「二重硬化」シリコーンシステムは以下の相乗効果のうちの1又は複数を示す。(1)鉄触媒量の低減、(2)残留シリコーン量の低減、及び(4)硬化されたシリコーン組成物からの接着剤の剥離を制御することの改善。

【0014】

30

一般的に、鉄触媒シリコーンシステムは、縮合硬化シリコーンシステムと、鉄錯体を含む触媒とを含んでいる。いくつかの実施形態では、シリコーンシステムは、ヒドロキシル官能性ポリオルガノシロキサンと、ヒドリド官能性シランと、を含む。一般に、ヒドリド官能性シランは、少なくとも2つの、いくつかの実施形態では、3つ以上のケイ素結合水素原子を含む。

【0015】

一般に、縮合硬化システムでの使用に好適な任意の既知のヒドロキシル官能性ポリオルガノシロキサンは本開示の組成物中において使用でき、かかる材料は周知であって容易に入手可能である。代表的なポリオルガノシロキサンとして、ポリ(ジアルキルシロキサン)(例えば、ポリ(ジメチルシロキサン))、ポリ(ジアリールシロキサン)(例えば、ポリ(ジフェニルシロキサン))、ポリ(アルキルアリールシロキサン)(例えば、ポリ(メチルフェニルシロキサン))、ポリ(ジアルキルアルキルアリールシロキサン)(例えば、ポリ(ジメチルメチルフェニルシロキサン))、及びポリ(ジアルキルジアリールシロキサン)(例えば、ポリ(ジメチルジフェニルシロキサン))が挙げられる。直鎖及び分枝鎖ポリオルガノシロキサンの両方を使用することができる。いくつかの実施形態では、1つ以上の有機基がハロゲン化、例えばフッ素化されてよい。

40

【0016】

代表的なヒドロキシル官能性ポリオルガノシロキサンとして、例えば、Gel est, Inc. (Morrisville, Pennsylvania) から入手可能な、例えば DMS-S12、-S14、-S15、-S21、-S27、-S31、-S32、-

50

S 3 3、 - S 3 5、 - S 4 2、 - S 4 5、 及び - S 5 1の商品名で市販されるもの、 D o w C o r n i n g C o r p o r a t i o n (M i d l a n d , M i c h i g a n) から入手可能な、 例えば X I A M E T E R O H X P o l y m e r s 、 並びに 3 - 0 0 8 4 P o l y m e r 、 3 - 0 1 1 3 P o l y m e r 、 3 - 0 1 3 3 P o l y m e r 、 3 - 0 1 3 4 P o l y m e r 、 3 - 0 1 3 5 P o l y m e r 、 3 - 0 2 1 3 P o l y m e r 、 及び 3 - 3 6 0 2 P o l y m e r の商品名で市販されるものなどの、 シラノール末端ポリジメチルシロキサンが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

一般に、 縮合硬化システムでの使用に好適な任意の既知のヒドリド官能性シランは本開示の組成物中において使用でき、かかる材料は周知であって、容易に入手可能である。代表的なヒドリド官能性シランとして、 D o w C o r n i n g C o r p o r a t i o n から入手可能な、 例えば S Y L - O F F (例えば、 S Y L - O F F 7 0 1 6 、 7 0 2 8 、 7 0 4 8 、 7 1 3 7 、 7 1 3 8 、 7 3 6 7 、 7 6 7 8 、 7 6 8 9 、 及び S L - シリーズの架橋剤) の商品名で市販されるものなど、 並びに、 G e l e s t , I n c . から入手可能なものが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

1種以上のシラノール末端ポリオルガノシロキサン及び1種以上のヒドリド官能性シラン架橋剤の両方を含有する縮合硬化シリコーンシステムも知られている。このようなシステムの例として、 D o w C o r n i n g C o r p o r a t i o n から入手可能な、 例えば、 商品名 S Y L - O F F (例えば、 S Y L - O F F 2 9 2 及び S Y L - O F F 2 9 4) の商品名で市販されるものが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

当業者には既知であるように、 ヒドロキシル官能性ポリオルガノシロキサンとヒドリド官能性シランの相対量を選択して、 様々な用途の組成物を得ることができる。この選択に影響する因子として、 選択された特定のポリオルガノシロキサン及びシラン、 シランのポリオルガノシロキサンに対する相対官能性、 架橋及び / 又は鎖伸長の望まれる程度、 及び望まれる最終特性 (例えば、 剥離力、 機械的特性、 硬化条件、 抽出物の割合などを含む) が挙げられる。一般に相対量は、 ヒドロキシル官能基のモル当量の、 ヒドリド官能基のモル当量に対する比が、 0 . 0 1 ~ 1 0 (0 . 0 1 及び 1 0 を含む) 、 例えば、 0 . 0 4 ~ 2 (0 . 0 4 及び 2 を含む) であるように選択される。

【 0 0 2 0 】

一般的に、 鉄触媒シリコーンシステムは、 鉄錯体、 例えば、 F e (I I I) 錯体を含んでいる。本開示の硬化可能な組成物の種々の実施形態での使用に適した典型的な触媒としては、 鉄 (I I I) と少なくとも 1 つの熱置換可能又は放射置換可能な配位子とを含むものが挙げられる。このような置換可能な配位子というのは、 鉄 (I I I) と結合すると触媒能力が抑制されるが、 熱又は化学放射線にさらされると置換されるかそうでなければ改質されて鉄 (I I I) が硬化反応に対する触媒作用に利用可能となるものである。

【 0 0 2 1 】

好適な形態の化学放射線としては、 光化学的に活性な放射線及び粒子ビーム、 例えば、 限定することなく、 加速粒子 (例えば、 電子ビーム) 並びに電磁放射線 (例えば、 マイクロ波、 赤外線放射線、 可視光線、 紫外線、 X 線、 及びガンマ線) が挙げられる。いくつかの実施形態では、 配位子は、 約 5 0 ~ 約 1 5 0 (より好ましくは、 約 8 0 ~ 約 1 3 0) の温度にさらされると熱置換可能である。いくつかの実施形態では、 配位子は、 約 2 0 0 ナノメートル ~ 約 8 0 0 ナノメートル (より好ましくは、 約 2 0 0 ナノメートル ~ 約 4 0 0 ナノメートル) の波長を有する化学放射線にさらされると放射置換可能である。

【 0 0 2 2 】

有用な配位子としては、 ベータ - ジケトナト (- ジケトナト) 、 エタ結合シクロペニタジエニル (- シクロペニタジエニル) 、 シグマ結合アリール (- アリール) 、 ハロ、 及びそれらの組み合わせから選択された少なくとも 1 つの部分を含むものが挙げられる。好ましくは、 配位子は、 ベータ - ジケトナト、 ハロ、 及びそれらの組み合わせから選択

10

20

30

40

50

された少なくとも 1 つの部分（より好ましくは、ベータ - ジケトナト及びそれらの組み合せから選択された少なくとも 1 つの部分）を含む。好適なベータ - ジケトナト部分は、2 , 4 - ペンタンジオナト、2 , 4 - ヘキサンジオナト、2 , 4 - ヘプタンジオナト、3 , 5 - ヘプタンジオナト、1 - フェニル - 1 , 3 - ヘプタンジオナト、1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - プロパンジオナト、及びそれらの組み合せを含み、好適なハロ部分は、塩素、臭素、及びそれらの組み合せを含む。

【0023】

有用な触媒の典型例としては、(a) 鉄 (III) のシグマ結合アリール錯体、例えば、式 COD - M - (アリール) 2 のもの [式中、COD はシクロオクタジエニル基であり、M は鉄 (III) であり、アリールは未置換又は置換されたシグマ結合アリール部分である（例えば、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ペルフルオロアルキル、及びペルフルオロアルコキシのうちの 1 又は複数で任意に置換されたフェニル基）]；(b) 鉄 (III) の - シクロペントジエニル錯体、例えば、式 CpFe3+ (Rb) 3 のもの [式中、Cp は、鉄 (III) にエタ結合されたシクロペントジエニル部分を表わし、各 Rb 基は、独立に、1 ~ 約 18 の炭素原子を有して鉄 (III) にシグマ結合された飽和脂肪族基（例えば、トリアキル（シクロペントジエニル）鉄 (III) 錯体）である]、並びにシクロペントジエニル部分が C1 ~ C4 の炭化水素で置換された錯体（例えば、トリメチル（メチルシクロペントジエニル）鉄 (III)；(c) 鉄 (III) のベータ - ジケトナト錯体、例えば、式 R1COCHR2COR3 のベータ - ジケトンから得られるもの [式中、R1 は置換又は未置換、直鎖、環状、又は分枝 C1 ~ C30 炭化水素系ラジカル（脂肪族、脂環式、又は芳香族、好ましくは、脂肪族又は芳香族、より好ましくは、脂肪族）であり、R2 は水素又は炭化水素系（好ましくは、脂肪族、より好ましくは、アルキル）ラジカル（好ましくは、4 を超えない炭素原子を有する）であり、R3 は置換又は未置換、直鎖、環状、又は分枝鎖 C1 ~ C30 炭化水素系ラジカル（脂肪族、脂環式、又は芳香族、好ましくは、脂肪族又は芳香族、より好ましくは、脂肪族）、又は - OR4 ラジカル（ここで、R4 は置換又は未置換、直鎖、環状、又は分枝鎖 C1 ~ C30 炭化水素系ラジカル（好ましくは、脂肪族又は脂環式、より好ましくは、脂肪族）である）であり、ここで、R1 及び R2 を任意的に互いに結合して環を形成することができ、R2 及び R4 を任意的に互いに結合して環を形成することができる；(d) 鉄 (III) のハロ錯体；及び同類のもの；並びにそれらの組み合せ、が挙げられる。

【0024】

いくつかの実施形態では、好ましい触媒としては、鉄 (III) 2 , 4 - ペンタンジオネート、鉄 (III) 2 , 4 - ヘキサンジオネート、鉄 (III) 2 , 4 - ヘプタンジオネート、鉄 (III) 3 , 5 - ヘプタンジオネート、鉄 (III) 1 - フェニル - 1 , 3 - ヘプタンジオネート、鉄 (III) 1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - プロパンジオネート、塩化鉄 (III)、臭化鉄 (III)、及びそれらの組み合せが挙げられる。より好ましい触媒としては、鉄 (III) 2 , 4 - ペンタンジオネート、鉄 (III) 2 - エチルヘキサノエート、塩化鉄 (III)、臭化鉄 (III)、及びそれらの組み合せ（更により好ましくは、鉄 (III) 2 , 4 - ペンタンジオネート、鉄 (III) 2 - エチルヘキサノエート、及びそれらの組み合せ、最も好ましくは、鉄 (III) 2 , 4 - ペンタンジオネート）が挙げられる。

【0025】

一般的に、存在する鉄触媒の量は、ヒドロキシリル官能性ポリオルガノシロキサン及びヒドリド官能性シランの全重量に基づいて、少なくとも百万部当たり 1 部 (ppm) の鉄、例えば少なくとも 5 ppm、又は更には少なくとも 10 ppm である。いくつかの実施形態では、組成物は、ヒドロキシリル官能性ポリオルガノシロキサン及びヒドリド官能性シランの全重量に基づいて、5 ~ 200 ppm の鉄、例えば、5 ~ 100 ppm、10 ~ 100 ppm、又は更には 10 ~ 50 ppm の鉄を含む。

【0026】

本開示の組成物は、Ti (IV) 錯体を更に含む。本開示の様々な実施形態における触

10

20

30

40

50

媒として好適な代表的な Ti (IV) 錯体として、チタニウム(IV)2-エチルヘキサオキシド、チタニウムジ-n-ブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)、チタニウム(IV)イソプロポキシド、チタニウム(IV)n-ブトキシド、チタニウム(IV)エトキシド、チタニウム(IV)ジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、及びチタニウム(IV)ジイソプロポキシド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)が挙げられる。いくつかの実施形態では、2種以上のチタニウム(IV)錯体の組み合わせを使用してよい。

【0027】

いくつかの実施形態では、本開示の組成物は、組成物の総固体重量に基づいて少なくとも3重量%、例えば、少なくとも5重量%、又は更に少なくとも8重量%のTi(IV)錯体(1種又は複数種)を含む。いくつかの実施形態では、本開示の組成物は、組成物の総固体重量に基づいて30重量%以下、例えば、20重量%以下、又は更には15重量%以下のTi(IV)錯体(1種又は複数種)を含む。いくつかの実施形態では、本開示の組成物は、組成物の総固体重量に基づいて3~30重量%、例えば、5~20重量%、又は更には8~15重量%のTi(IV)錯体(1種又は複数種)を含む。

10

【0028】

いくつかの実施形態では、本開示の組成物は更に、1種以上のアルコキシ官能性シラン架橋剤も含んでよい。任意の既知のアルコキシ官能性シラン架橋剤を使用することができる。一般に、かかる架橋剤は、少なくとも2つの、好ましくは3つ以上のアルコキシ官能基を含む。本開示の様々な実施形態で使用するのに好適な代表的なアルコキシ官能性シラン架橋剤としては、ジビニルジエトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、及びビス(トリエトキシリル)エタン(あるいは、ヘキサエトキシジシリルエチレンとして知られる)が挙げられる。いくつかの実施形態では、2種以上のアルコキシ官能性シラン架橋剤の組み合わせを使用してよい。

20

【0029】

いくつかの実施形態では、本開示の組成物は、組成物の総固体重量に基づいて少なくとも3重量%、例えば、少なくとも5重量%、又は更に少なくとも8重量%のアルコキシ官能性シラン(1種又は複数種)を含む。いくつかの実施形態では、本開示の組成物は、組成物の総固体重量に基づいて30重量%以下、例えば、20重量%以下、又は更には15重量%以下のアルコキシ官能性シラン(1種又は複数種)を含む。いくつかの実施形態では、本開示の組成物は、組成物の総固体重量に基づいて3~30重量%、例えば、5~20重量%、又は更には8~15重量%のアルコキシ官能性シラン(1種又は複数種)を含む。

30

【0030】

本開示の二重縮合硬化システムは、硬化すると、様々な用途に適し得る。いくつかの実施形態では、硬化した組成物は、剥離ライナーの剥離層に適する場合がある。いくつかの実施形態では、かかるライナーは、接着物品と共に使用するのに適する場合がある。

【0031】

本開示のいくつかの実施形態による代表的な剥離物品100を、図1に示す。剥離物品100は、剥離層120と、基材110と、を備える。いくつかの実施形態では、剥離層120は基材110に直接結合されている。いくつかの実施形態では、1つ以上の層、例えばプライマー層が、剥離層120と基材110との間に位置していてよい。紙及び高分子フィルムなどの任意の既知の材料が、基材110で使用するのに適する場合がある。本開示の任意の組成物を、かかる基材上にコーティングし、硬化させて、剥離層を提供してよい。従来のコーティング及び硬化法は周知であり、当業者は、選択した縮合硬化組成物及び選択した基材に適する方法を選択することができる。

40

【0032】

剥離物品100を含む代表的な接着物品200を図2に示す。接着剤層130は、基材110と反対側の、剥離層120の表面と直接接觸している。一般に、任意の既知の接着剤を使用してよく、当業者は選択した剥離層に適する接着剤を選択できる。いくつかの実

50

施形態では、アクリル接着剤を使用してよい。いくつかの実施形態では、接着物品200は、剥離層120と反対側の、接着剤層130に直接接着されてよい、任意層140を含んでもよい。いくつかの実施形態では、1つ以上の介在する層、例えばプライマー層が、接着剤層130と任意層140との間に存在してよい。任意層140は、紙、高分子フィルム、発泡体、織布ウェブ及び不織布ウェブ、スクリム、箔（例えば、金属箔）、積層体、並びにこれらの組み合わせを含む、様々な既知の材料のうち任意のものであってよい。

【実施例】

【0033】

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、及び比率などは、重量による。特に記載のない限り、すべての化学物質は、Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, Missouri)などの化学物質供給業者から入手された、あるいは入手可能である。10

【0034】

「シリコーン-A」は、トルエン中の反応性シロキサンポリマーのブレンドの固形分30パーセントの分散液であった（ヒドロキシ末端化されたジメチルシロキサンをトルエン中に含むと言われている）。このシラノール官能性ポリオルガノシロキサンは、Dow Corning Corporation, Midland, Michiganから、商品名SYL-OFF SB 2792で入手した。

【0035】

「シリコーン-B」は、メチルハイドロジエンシロキサンを含むと言われている固形分100重量パーセントのシラン架橋剤であった。このヒドリド官能性シランは、Dow Corning Corporationから商品名SYL-OFF 7048で入手した。20

【0036】

「Fe-Cat」は、鉄(III)2,4-ペンタンジオネートであり、代替的に鉄(III)トリス(アセチルアセトネート)、又はトリス(ペンタン-2,4-ジオナト-O,O)鉄(III)として知られるFe(III)触媒であった。これは、Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, Missouri)から入手し、10重量パーセントジクロロメタン溶液として用いられた。

【0037】

「Ti-Comp」は、チタン(IV)-2-エチルヘキサオキシドであり、代替的にテトラオクチルチタネートとして知られるTi(IV)錯体であった。これは、Gels Inc. (Morrisville, Pennsylvania)から入手した。30

【0038】

シリコーン被覆重量手順。シリコーン被覆重量の決定は、コーティング済み及び未コーティング基材の直径約3.69センチメートルのサンプルの比較を、EDXRF分光光度計(Oxford Instruments, Elk Grove Village, Illinoisから商品名OXFORD LAB X3000で入手)を用いて行なうことによって実施した。

【0039】

シリコーン抽出物手順。未反応のシリコーン抽出物を、硬化薄膜配合物上で測定し、コーティングが硬化した直後のシリコーン架橋の程度を確認した。抽出可能なシリコーンの割合（すなわち、未反応のシリコーン抽出物）、つまり剥離ライナー上でのシリコーン硬化の程度の尺度は、次の方法で測定した。40

【0040】

直径3.69センチメートルのコーティングされた基材試料のシリコーン被覆重量を、シリコーン被覆重量手順に従って測定した。次に、コーティングされた基材試料をメチルイソブチルケトン(MIBK)に浸し、5分間その中で振盪してから取り出し、乾燥させた。シリコーン被覆重量手順に従って、シリコーンコーティング重量を再度測定した。シリコーン抽出物は、MIBKによる抽出前のシリコーン被覆重量と抽出後のシリコーン被50

覆重量の重量差を、次式を用いてパーセントで表したものとした。

$$(a - b) / a \times 100 = \text{抽出可能なシリコーンの割合}$$

式中、aは、初期コーティング重量(MIBKによる抽出前)であり、

bは、最終コーティング重量(MIBKによる抽出後)である。

【0041】

剥離ライナー接着手順。接着剤試料に対する剥離ライナーの180度剥離接着力は、Pressure Sensitive Tape CouncilによるPSTC-101方法D(Rev 05/07)「Peel Adhesion of Pressure Sensitive Tape」に記載される試験方法に概ね従って、次の方法で測定した。

10

【0042】

以下に説明するように調製される典型的な剥離ライナーに、ノッチバーコーターを用いて、アクリル放射線感応シロップ(90重量部アクリル酸イソオクチル及び10重量部アクリル酸)をコーティングして、アクリルシロップの連続コーティング(公称上は50マイクロメートル厚)を形成した。次に、窒素不活性環境下で20Wの350BLランプ(Osram Sylvania(Danvers, MA)から入手可能)からのUV-A放射線にアクリルシロップを曝露することにより、得られた「濡れた」コーティングを、転化率が95パーセント超になるまで重合した。硬化により、重合したシロップは、剥離ライナー上に感圧接着剤(PSA)転写テープを形成した。剥離ライナー接着試験の前に、得られた接着剤転写テープを7日間経時処理した。

20

【0043】

経時処理後、幅2.54センチメートル及び長さ約20センチメートルの接着剤転写テープ試料を、標本用かみそりカッターを用いて切断した。切断した試料を、剥離接着テスター(スリップ/ピールテスター、型3M90、Instrumentors, Inc incorporated(Strongsville, Ohio)から入手)の圧盤表面上に、曝露した接着剤面を下にして長さ方向に適用した。貼り付けた試料に親指で軽く圧力を加えてこの試料を試験板上に擦りつけた。続いて、2キログラムのゴムローラーを61センチメートル/分の速度で用いて、圧盤表面上の接着剤転写テープ上を2回転がした。

【0044】

剥離ライナーを圧盤表面上の接着剤転写テープから注意深く持ち上げ、180度の角度で戻して二重にして、剥離接着テスターのクランプに固定した。続いて、38.1ミリメートル/秒の剥離速度で、180度剥離ライナー剥離接着力を測定した。最低でも2つの試験片を評価し、結果をグラム/インチで得て、これを平均剥離力の計算に用いた。その後平均値を、ニュートン毎メートル(N/m)に変換した。すべての剥離試験は、一定温度(23)及び一定相対湿度(50パーセント)の設備内で行った。

30

【0045】

すべてのサンプルの調製は、下の表1及び2にまとめたように、最初にヘプタン(12グラム)を用いてシリコーン-A(3.0グラム)を希釈し、続いてシリコーン-B(0.1グラム)とFe(III)触媒及びTi(IV)錯体のどちらか一方又は両方とを添加することによって行なった。結果として生じる配合物を十分に混合して、コロナ処理された50ミクロン厚のPETフィルム(Mitsubishi Polyester Film, Inc. (Greer, South Carolina)から入手)の片側に#5マイヤーバーを用いてコーティングした。コーティングされた層を、溶媒排気を備えたオープン内において120度60秒間硬化させた。

40

【0046】

シリコーン抽出物手順は、剥離ライナー上のシリコーン硬化の程度の尺度として用いた。表1に、比較例の組成物及び結果をまとめる。これら比較例は鉄触媒又はチタン錯体のいずれかを単独で含んだ。表2に、実施例の組成物及び結果をまとめる。これら実施例は、Fe(III)触媒及びTi(IV)錯体の組み合わせを含んだ。

【0047】

50

【表1】

表1：比較例の組成物及び抽出物の割合

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| ヘプタン(g) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| シリコーン-A(g) | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| シリコーン-B(g) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Fe-Cat(重量%) | 1 | 1.5 | 2 | 3 | — | — |
| Ti-Comp(重量%) | — | — | — | — | 2.5 | 5 |
| 抽出物(重量%) | 33 | 28 | 20 | 12 | 90 | 87 |

【0048】

10

【表2】

表2：実施例の組成物及び抽出物の割合

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| ヘプタン(g) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| シリコーン-A(g) | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| シリコーン-B(g) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Fe-Cat(重量%) | 1.5 | 2 | 3 | 1 | 1.5 | 2 | 3 |
| Ti-Cat(重量%) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 抽出物(重量%) | 23 | 19 | 9 | 23 | 18 | 16 | 7 |

【0049】

20

表1及び2にまとめられた結果を比較すると、明らかに、二重硬化システムによって、比較例1～比較例4（鉄のみ）及び比較例5及び比較例6（チタンのみ）などの単一硬化システムと比べて、硬化の著しい改善（抽出物の割合の減少）が得られた。

【0050】

剥離ライナー接着手順を用いて、実施例及び比較例による組成物を用いて作製された剥離ライナーの有効性を測定した。剥離値は、特定の取り外しの角度及び速度で剥離ライナーから可撓性接着剤を取り外すのに必要とされる力の定量的尺度である。結果を表3にまとめる。

【0051】

30

【表3】

表3：単一及び二重硬化システムに対する剥離力値

| | 比較例3 | 比較例4 | 実施例6 | 実施例7 |
|--------------|------|------|------|------|
| ヘプタン(g) | 12 | 12 | 12 | 12 |
| シリコーン-A(g) | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| シリコーン-B(g) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Fe-Cat(重量%) | 2 | 3 | 2 | 3 |
| Ti-Comp(重量%) | — | — | 5 | 5 |
| 抽出物(重量%) | 20 | 12 | 16 | 7 |
| 剥離力(N/m) | 19.3 | 25.8 | 13.5 | 7.7 |

【0052】

40

表3に示すように、鉄のみの単一硬化システム（比較例3及び比較例4）と比べて、鉄及びチタンの両方を用いる二重硬化システム（実施例6及び実施例7）によって、より低い剥離力値が得られた。チタンのみサンプル（比較例5及び比較例6）の抽出物の割合は高すぎて、剥離力試験ができなかった。

【0053】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更及び改変は、当業者には明らかであろう。

【図1】

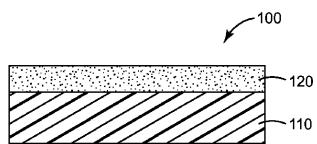


FIG. 1

【図2】

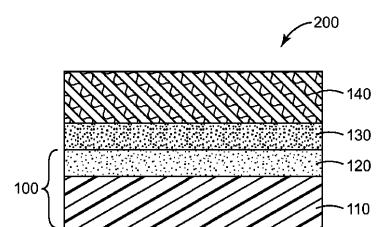


FIG. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 201/00 (2006.01) C 0 9 J 201/00
C 0 9 J 7/00 (2006.01) C 0 9 J 7/00
B 0 1 J 31/22 (2006.01) B 0 1 J 31/22 Z

(72)発明者 ラートール, ジテンドラ, 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 33427
, スリーエム センター

審査官 安田 周史

(56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0172472(US, A1)
特開2012-021131(JP, A)
特開2011-063792(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 8 3 / 0 6
C 0 8 L 8 3 / 0 5