

(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2016-502580
(P2016-502580A)

(43) 公表日 平成28年1月28日(2016.1.28)

| (51) Int.Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-------------|-------------|
| C09J 183/04 (2006.01) | C09J 183/04 | 4 J 004 |
| C09J 11/06 (2006.01) | C09J 11/06 | 4 J 040 |
| C09J 183/08 (2006.01) | C09J 183/08 | |
| C09J 183/06 (2006.01) | C09J 183/06 | |
| C09J 7/02 (2006.01) | C09J 7/02 | Z |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2015-541801 (P2015-541801) | (71) 出願人 | 505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年10月28日 (2013.10.28) | | 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 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成27年7月6日 (2015.7.6) | (74) 代理人 | 100088155 弁理士 長谷川 芳樹 |
| (86) 國際出願番号 | PCT/US2013/067021 | (74) 代理人 | 100107456 弁理士 池田 成人 |
| (87) 國際公開番号 | W02014/074336 | (74) 代理人 | 100128381 弁理士 清水 義憲 |
| (87) 國際公開日 | 平成26年5月15日 (2014.5.15) | (74) 代理人 | 100162352 弁理士 酒巻 順一郎 |
| (31) 優先権主張番号 | 61/723,818 | | |
| (32) 優先日 | 平成24年11月8日 (2012.11.8) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国(US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 UV硬化性シリコーン接着剤組成物

(57) 【要約】

シリコーン、ハロメチル-1,3,5-トリアジン及び任意選択的にシリケート粘着付与剤を含む硬化性組成物が開示されている。本組成物は、感圧接着剤及び剥離剤コーティングの調製に有用である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコーンポリマー、シリケート粘着付与剤及びハロメチル-1,3,5-トリアジンを含む、放射線硬化性接着剤組成物。

【請求項2】

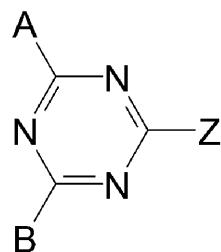
前記組成物が、
 a) 30~90重量部のシリコーンと、
 b) 10~70重量部の粘着付与剤と、
 c) 0.1~5重量部のハロメチル-1,3,5-トリアジンと、
 を含む、請求項1に記載の接着剤組成物。

10

【請求項3】

前記ハロメチル-1,3,5-トリアジンが下記式のものである、請求項1に記載の放射線硬化性組成物。

【化1】



20

[式中、

Aは、モノ-、ジ-又はトリハロメチルであり、
 Bが、A、-N(R¹)₂、-OR¹、R¹、L-R^{增感剤}又は-L-R^{P I}であり、
 R¹がアルキル又はアリールであり、
 Zが、共役発色団、L-R^{增感剤}又は-L-R^{P I}であり、
 Lが、共有結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基である。]

【請求項4】

A及びBがトリクロロメチルである、請求項3に記載の放射線硬化性組成物。

30

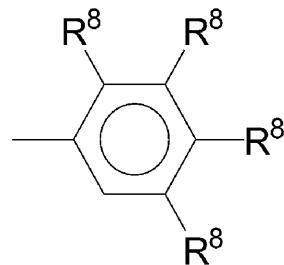
【請求項5】

Zがアリール基である、請求項3に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項6】

Zが、下記式のものである、請求項5に記載の放射線硬化性組成物。

【化2】



40

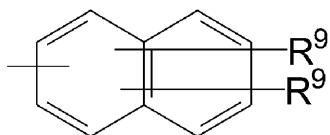
(式中、

各R⁸が独立に、H、アルキル又はアルコキシであり、かつ前記R⁸基のうち1~3個がHである)

【請求項7】

Zが、下記式のものである、請求項3に記載の放射線硬化性組成物。

【化3】



[式中、各R⁹が独立に、H、アルキル又はアルコキシである。]

【請求項8】

Zが、L-R^{増感剤}であり、

Lが、前記トリアジン核の前記発色団が直接に共有結合で又は共役結合を介して前記R^{増感剤}増感剤部分の前記発色団に付着されないことを条件として、前記増感剤部分を前記トリアジン核に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を示し、

R^{増感剤}が、シアニン基、カルボシアニン基、スチリル基、アクリジン基、多環式芳香族炭化水素基、ポリアリールアミン基又はアミノ置換カルコン基を示す、請求項3に記載の放射線硬化性組成物。

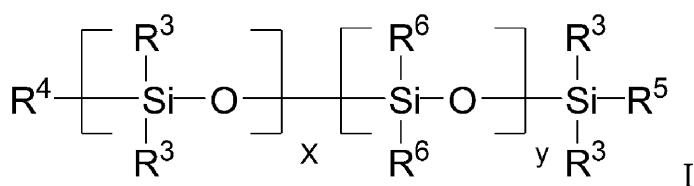
【請求項9】

Zが、L-R^{P I} [式中、Lが、前記増感剤部分を前記トリアジン核に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を示し、R^{P I}が水素-抽出型の光開始剤基を示す。]である、請求項3に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項10】

前記シリコーンが下記式Iのものである、請求項1に記載の放射線硬化性組成物。

【化4】



(式中、

R³がそれぞれ独立に、アルキル、アリール又はアルコキシ基であり、

R⁴が、H、アルキル、アリールもしくはアルコキシ基であるか、エポキシ、アミンもしくはヒドロキシ基を含む官能性基であるか、又は-Si(R³)₂R⁵であり、

R⁵が、H、アルキル、アリールもしくはアルコキシ基であるか、エポキシ、アミンもしくはヒドロキシ基を含む官能性基であるか、又は-Si(R³)₂R⁵であり、

R⁶が、H、アルキル、アリールもしくはアルコキシ基であるか、エポキシ、アミンもしくはヒドロキシ基を含む官能性基であるか、又は-Si(R³)₂R⁵であり、

yが0~20、好ましくは1~75であり、

xが少なくとも10である)

【請求項11】

前記シリコーンがポリ(ジアルキルシロキサン)である、請求項1に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項12】

前記シリコーンがヒドロキシ末端ポリ(ジアルキルシロキサン)である、請求項1に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項13】

前記シリコーンがアミン末端ポリ(ジアルキルシロキサン)である、請求項1に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項14】

前記シリコーンの動粘度係数が30,000~20×10⁶センチストークス(0.03~20平方メートル/秒)である、請求項1に記載の放射線硬化性組成物。

10

20

30

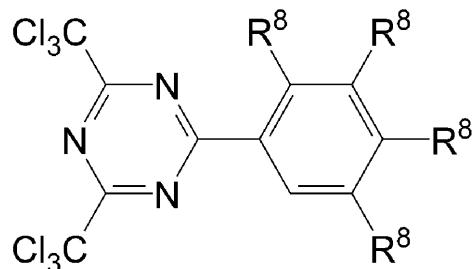
40

50

【請求項 1 5】

前記ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンが下記式のものである、請求項 1 の放射線硬化性組成物。

【化 5】



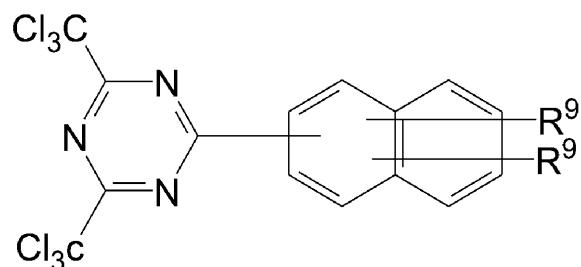
10

[式中、各 R⁸ は独立に、水素、アルキル又はアルコキシであり、かつ前記 R⁸ 基のうち 1 ~ 3 個が、水素である。]

【請求項 1 6】

前記ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンが下記式のものである、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 6】



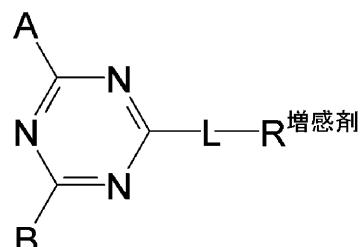
20

[式中、各 R⁹ が独立に、水素、アルキル又はアルコキシである。]

【請求項 1 7】

前記ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンが下記式のものである、請求項 8 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 7】



30

40

[式中、

A が、モノ - 、ジ - 又はトリハロメチルであり、

B が、A - - N (R¹)₂ 、 - O R¹ 、 R¹ 、 L - R 増感剤 又は - L - R^P I であり、 R¹ がアルキル又はアリールであり、

L が、共有結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

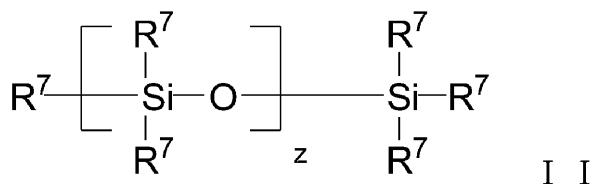
R 増感剤 が増感剤基であり、

L が、前記増感剤部分を前記トリアジン環に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を示す。]

【請求項 1 8】

50

前記シリコーンが下記式 I I のものである、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。
【化 8】



[式中、

各 R^7 が独立に、アルキル、アルコキシ、アリール又は官能基であり、ただし、少なくとも 1 つの R^7 基が官能基であり、かつ z が少なくとも 10 であることを条件とする。] 10

【請求項 19】

R^7 基のうちの少なくとも 1 つが、ヒドリド基、アミン基、ヒドロキシ基及びエポキシ基からなる群から選択され、残りの R^7 基が非官能性基である、請求項 18 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 20】

前記シリコーンがポリ(ジアルキルシロキサン)である、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 21】

前記シリコーンが、

【表 1】

| | |
|---|--|
| $ \begin{array}{c} CH_3 \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ Si-O \\ \\ CH_3 \end{array} \right] CH_3 \\ \\ CH_3 \left[\begin{array}{c} Si-O \\ \\ CH_3 \end{array} \right] >10 CH_3 \end{array} $ | $ \begin{array}{c} CH_3 \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ Si-O \\ \\ CH_3 \end{array} \right] CH_3 \\ \\ CH_3 \left[\begin{array}{c} Si-NH_2 \\ \\ CH_3 \end{array} \right] >10 CH_3 \end{array} $ |
| $ \begin{array}{c} H_2N \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ Si-O \\ \\ CH_3 \end{array} \right] CH_3 \\ \\ H_2N \left[\begin{array}{c} Si-O \\ \\ CH_3 \end{array} \right] >10 CH_3 \end{array} $ | $ \begin{array}{c} HO \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ Si-O \\ \\ CH_3 \end{array} \right] CH_3 \\ \\ HO \left[\begin{array}{c} Si-O \\ \\ CH_3 \end{array} \right] >10 CH_3 \end{array} $ |

20

30

から選択される、請求項 18 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 22】

基材上に、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物を含む、硬化済み接着剤コーティング。

【請求項 23】

周波数 1 Hz におけるモジュラスが 3×10^6 ダイン / cm 未満である、請求項 22 に記載の硬化済み接着剤コーティング。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本開示は、剥離層及び感圧接着剤を調製するための硬化性シリコーン組成物、並びに硬化済み組成物の層を担持する基材に関する。より具体的には、本発明は、化学線で硬化可能なシリコーン組成物に関する。

【0002】

【背景】

シリコーン組成物は、接着剤材料が基板に接着しないようにする目的で剥離剤コーティ

50

ングとして使用してきた。そのようなシリコーン組成物は、一般的には、エチレン性不飽和オルガノポリシロキサンと、オルガノハイドロジエンポリシロキサンと、ヒドロシリル化反応により混合物を硬化するための触媒との混合物を含む。

【0003】

例えば、米国特許第4,609,574号は、高温にて高速で硬化する、又は低温にて低速で硬化する硬化性シリコーンコーティング組成物を開示している。本組成物は、(A)全有機基の90~99.5%がメチルであり、かつ全有機基の0.5~10%がビニル及び高級アルケニル基から選択される、ポリジオルガノシロキサンと、(B)有効量の金属ヒドロシリル化触媒と、(C)(A)との適合性を有し、かつ分子当たり平均で少なくとも3つのケイ素結合水素原子を有するメチルハイドロジエンポリシロキサン架橋剤と、(D)金属ヒドロシリル化触媒に対して有効量の阻害物質と、を含み、かつ本組成物は、本組成物中の全ての不飽和基毎に0.8~1.5個のケイ素結合水素原子を含む。

10

【0004】

低剥離かつ高速硬化の特徴を有するコーティングを提供するシリコーン組成物は既知であるが、剥離剤コーティングを提供するシリコーン組成物で、触媒を必要としないものが求められている。

【0005】

シリコーン組成物は、感圧接着剤として知られており、熱安定性が高い、酸化安定性が高い、多くの気体に対して透過性がある、表面エネルギーが低い、屈折率が低い、親水性が低い、誘電特性、生体適合性及び接着性があるといった特性のうちの1つ以上を備えるため、用途が多様である。そのような感圧接着剤の例は、米国特許第5461134号(Leir et al.)、米国特許第5512650号(Leir et al.)、米国特許第5475124号(Mazurek et al.)、米国特許第5792554号(Leir et al.)、米国特許第6355759号(Sherman et al.)及び米国特許第6458454号(Kreckel)に開示されている。

20

【0006】

シリコーン感圧接着剤は、様々な基材に接着することが知られているが、触媒又はその他基材の化学的もしくは物理的表面処理を必要とすることなしに、このような基材に有効な剥離強度及び剪断強度を提供する接着剤及び接着物品、特に、テープに対するニーズは、依然として存在している。更に、本組成物は、無希釈又は溶媒中で調製し、溶媒又はホットメルトコーティングを用いて基材に塗布され得る。

30

【0007】

[概要]

本開示は、硬化性シリコーンポリマー又はオリゴマー、及びハロメチル1,3,5-トリアジン架橋剤を提供するものである。本硬化性組成物は、新規な剥離剤コーティングを提供し、粘着性を付与されると感圧接着剤となる。シリコーンは、非官能性である場合もあれば官能性である場合もある。

40

【0008】

一実施形態において、本発明は、基材(又は支持体)と、硬化性組成物を含む基材上に配置された本組成物の剥離剤コーティングと、を具備する物品を提供する。剥離剤コーティングは、粘着テープロールに用いることができ、そのテープはそれ自体に巻装され、このテープを使用するにはテープロールをほどく必要がある。そのような剥離剤コーティングは典型的にはLABと呼ばれる。剥離剤コーティングは、ラベル又は医療用包帯などの他の粘着性物品にも「ライナー」として使用することができ、この場合、粘着性物品は、一般に、ロール構造物とは対照的にシート状構造物として供給される。

50

【0009】

別の実施形態において、本開示は、基材(又は支持体)と、粘着性を付与された硬化性組成物を含む、基材上に配置された接着剤コーティングと、を具備する接着剤物品を提供する。

【0010】

本開示の硬化性組成物から調製される剥離剤コーティングは、本明細書に記載されている「剥離試験」及び「再接着試験」により特徴付けられる。

【0011】

本開示の硬化性組成物から調製される感圧接着剤は、タック、引きはがし粘着力、剪断保持力の所望のバランスを提供し、更にダルキスト基準に準拠している、即ち、適用温度（典型的には室温）における接着剤のモジュラスは、1 Hz の周波数で 3×10^6 ダイン / cm 未満である。

【0012】

本明細書において使用する場合、

「アルキル」とは、例えば、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、及びペンチル等の、1～約12個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖、環式又は非環式、飽和一価炭化水素を意味する。 10

【0013】

「アルキレン」とは、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレン等の、1～約12個の炭素原子を有する直鎖飽和二価炭化水素、又は3～約12個の炭素原子を有する分枝鎖飽和二価炭化水素を意味する。

【0014】

「アルケニル」とは、1～約12個の炭素原子を有する線状飽和一価炭化水素、又は3～約12個の炭素原子を有する分枝状不飽和炭化水素を意味する。

【0015】

「アリール」とは、フェニル、ナフチル等の一価芳香族を意味する。 20

【0016】

「アリーレン」とは、フェニレン、ナフタレン等の多価芳香族を意味する。

【0017】

用語「ヒドロカルビル」は、飽和もしくは不飽和の直鎖、分枝鎖、環状、又は多環式炭化水素基を意味する。特に断らない限り、ヒドロカルビル基は、典型的には、最大30個の炭素原子、最大20個の炭素原子、及び更には多くの場合最大10個の炭素原子を含有する。この用語は、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、並びに脂環族基と芳香族基などの循環基を包含するために使用されている。

【0018】

[詳細な説明]
本開示は、ポリシロキサン及びハロメチル-1,3,5-トリアジン架橋剤を含む硬化性組成物を提供するものである。本組成物は、硬化されると、有用な剥離剤コーティングとなる。本開示は更に、ポリシロキサン、ハロメチル-1,3,5-トリアジン架橋剤及び粘着付与剤（例えばMQ樹脂）を含む硬化性組成物を提供し、本硬化性組成物は、硬化されると、感圧接着剤組成物となる。本組成物は更なる触媒も架橋剤も一切必要としない。
。

【0019】

シリコーン

硬化性組成物に用いられるシリコーンは、任意の非官能性シリコーンである場合もあれば、縮合硬化性シリコーン、付加硬化性（即ち、ヒドロシリル化硬化性）シリコーン、フリーラジカル硬化性シリコーンもしくはカチオン硬化性シリコーンとして慣例的に分類される任意の官能性シリコーンである場合もある。硬化性シリコーンポリマーに関する一般的な参考文献としては、Kirk-Othmer Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd edition, Wiley-Interscience Pub., 1989, volume 15, pp. 235～243; Comprehensive Organometallic Chemistry, Ed. Geoffrey Wilkinson, Vol. 2, Chapter 9.3, F.O. Stark, J.R. Falender, A.P. Wright, pp. 329～330, Pergamon Press: New York 40

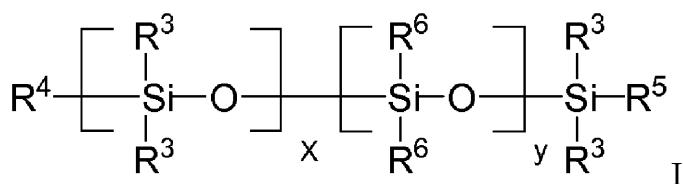
, 1982; *Silicones and Industry: A Compendium for Practical Use, Instruction, and Reference*, A. Tomaneck, Carl Hanser: Wacker-Chemie: Munich, 1993, *Siloxane Polymers*, S. J. Clarkson, Prentice Hall: Englewood Cliffs, N. J., 1993; 及び *Chemistry and Technology of Silicones*, W. Nöll, Verlag Chemie: Weinheim, 1960 が挙げられる。

【0020】

本開示で有用なシリコーン材料は、ポリジオルガノシロキサン（即ち、ポリシロキサン主鎖を含む材料）である。幾つかの実施形態において、非官能性シリコーン材料は、式Iの直鎖又は分枝鎖材料であり得る。 10

【0021】

【化1】



20

式中、

R³ はそれぞれ独立に、アルキル、アリール又はアルコキシ基であり、

R⁴ は、H、アルキル、アリールもしくはアルコキシ基であるか、エポキシ、アミンもしくはヒドロキシ基を含む官能性基であるか、又は -Si(R³)₂R⁵ であり、

R⁵ は、H、アルキル、アリールもしくはアルコキシ基であるか、エポキシ、アミンもしくはヒドロキシ基を含む官能性基であるか、又は -Si(R³)₂R⁵ であり、

R⁶ は、H、アルキル、アリールもしくはアルコキシ基であるか、エポキシ、アミンもしくはヒドロキシ基を含む官能性基であるか、又は -Si(R³)₂R⁵ であり、

y は 0 ~ 20、好ましくは 1 ~ 75 であり、

x は少なくとも 10 である。 30

【0022】

幾つかの実施形態において、R⁴ 及び R⁵ はメチル基であり、つまり、非官能性ポリジオルガノシロキサン材料は、トリメチルシロキシ基で終端する。幾つかの実施形態において、R³ はアルキル基であり、y はゼロである、即ち、この物質はポリ(ジアルキルシロキサン)である。幾つかの実施形態において、アルキル基はメチル基である、即ち、ポリ(ジメチルシロキサン) (「PDMS」) である。幾つかの実施形態において、一方のR³ はアルキル基で、もう一方のジェミナルな R³ はアリール基であり、y はゼロである、即ち、この物質はポリ(メチルフェニルシロキサン)などのポリ(アルキルアリールシロキサン)である。幾つかの実施形態において、R³ はアルキル基であり、R⁶ はアリール基である、即ち、この物質はポリ(ジメチルジフェニルシロキサン)などのポリ(ジアルキルジアリールシロキサン)である。非官能化ポリジオルガノシロキサン材料は、分枝状であってよい。例えば、R³ 及び / 又は R⁶ 基のうちの 1 つ以上は、アルキル又はアリール置換基並びに末端 R⁴ 基及び R⁵ 基を持つ、直鎖又は分枝鎖シロキサンであり得る。 40

【0023】

本明細書において「非官能性基」は、炭素及び水素からなるアルキル基、アルコキシ基又はアリール基のいずれかである。本明細書において「非官能性ポリジオルガノシロキサン材料」は、R³、R⁴、R⁵ 及び R⁶ 基が非官能性基であるものである。

【0024】

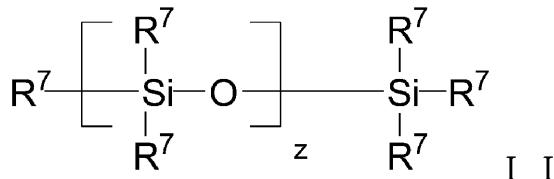
官能性シリコーン系は、出発原料のポリシロキサン主鎖に結合した特定の反応性基（例えば、ヒドリド基、アミノ基、エポキシ基又はヒドロキシル基）を含む。本明細書におい

50

て「官能性ポリジオルガノシロキサン材料」は、式 I I の R⁷ 基のうちの少なくとも 1 つが官能基であるものである。

【0025】

【化 2】



10

式中、

各 R⁷ は、独立に、アルキル、アルコキシ、アリール又は官能基であり、ただし、少なくとも 1 つの R⁷ 基が官能基であり、z が少なくとも 10 であることを条件とする。

【0026】

幾つかの実施形態において、官能性ポリジオルガノシロキサン材料は、官能性 R⁷ 基のうち少なくとも 2 つが官能基であるものである。一般的には、式 I I の R⁷ 基は、ヒドリド基、アミン基、ヒドロキシ基、及びエポキシ基からなる群から選択され得る。官能性 R⁷ 基に加えて、残りの R⁷ 基は、非官能性基、例えば、アルキル又はアリール基であり得る。幾つかの実施形態では、官能化ポリジオルガノシロキサン材料は、分枝状であってよい。例えば、R⁷ 基のうちの 1 つ以上は、官能性及び / 又は非官能性置換基を持つ直鎖又は分枝鎖シロキサンであり得る。

20

【0027】

幾つかの特に好ましい実施形態において、シリコーンは官能性シリコーンであり、式 I の上記 R⁴ 及び R⁵ 基のうちの少なくとも 1 つ、又は式 I I の上記 R⁷ 基のうちの少なくとも 1 つは、エポキシ、-OH 又は -NH₂ (例えば、エポキシ、ヒドロキシ又はアミン末端シリコーン) である。特に、ポリ (ジメチルシロキサン) は、一方又は両方の末端にヒドロキシ又はアミノ基を有するものが想到される。

【0028】

【表 1】

| | |
|---|--|
| $\text{CH}_3 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{CH}_3 \text{Si}-\text{OH}$ <p style="text-align: center;">>10</p> | $\text{CH}_3 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{CH}_3 \text{Si}-\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">>10</p> |
| $\text{H}_2\text{N} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{CH}_3 \text{Si}-\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">>10</p> | $\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{CH}_3 \text{Si}-\text{OH}$ <p style="text-align: center;">>10</p> |

30

【0029】

一般的に、シリコーン材料は、油、流体、粘性物質、エラストマー、又は樹脂、例えば、砕けやすい固体樹脂であってよい。一般的に、低分子量で低粘度の物質は流体又は油と称され、一方、高分子量で高粘度の物質は粘性物質と称されるが、これらの用語は厳格に区別されるものではない。エラストマー及び樹脂は、粘性物質よりも更に高い分子量を有し、典型的には流動しない。本明細書において、用語「流体」及び「油脂」は、25 における動粘度が $1 \times 10^6 \text{ cSt}$ ($1 \text{ m}^2 / \text{s}$) 以下 (例えば、 $6 \times 10^5 \text{ cSt}$ ($0.6 \text{ m}^2 / \text{s}$) 未満) である物質を指す。それに対して、25 における動粘度が $1 \times 10^6 \text{ cSt}$ ($1 \text{ m}^2 / \text{s}$) を超える (例えば、少なくとも $1 \times 10^7 \text{ cSt}$ ($10 \text{ m}^2 / \text{s}$)) である物質は「粘性物質」と呼ばれる。シリコーンは、一般的には、分子量又は繰り返し単位の数ではなく寧ろ動粘度係数という観点で記載されている。

40

【0030】

50

シリコーンは、剥離剤コーティングを調製する目的で硬化性組成物に用いられる場合、動粘度係数が $1 \times 10^6 \sim 20 \times 10^6$ センチストークス (1 ~ 20 平方メートル/秒) であるものが好ましい。シリコーンは、感圧接着剤を調製する目的で硬化性組成物に用いられる場合、動粘度係数が 30,000 ~ 20×10^6 センチストークス (0.03 ~ 20 平方メートル/秒) であるものが好ましい。

【0031】

ハロメチル - 1,3,5 - トリアジン架橋剤は、高効率で信頼性のある UV 架橋剤であることが判明しており、酸素耐性があり、掃気能力を有し、かつ低強度の光照射の下で本組成物を硬化することが見出されている。驚くべきことに、硬化済み組成物は、高熱及び / 又は湿気に長時間にわたって曝露された場合にも安定している。シリコーンは、ハロメチル - 1,3,5 - トリアジンを用いた架橋メカニズムの副産物である酸類に曝露されると劣化することが知られている。

10

【0032】

理論に束縛されるものではないが、ハロメチルトリアジン架橋剤は、シリコーンの水素引き抜きと、それに続くラジカル - ラジカルカップリングによって機能すると考えられる。より具体的には、シリコーン原子のアルファ位の水素を引き抜いてラジカルを形成することができ、このラジカルが別のこのようラジカルとカップリングし得る。代替的に、ハロメチル - 1,3,5 - トリアジンはそれ自体、架橋剤として作用し得、それにより、ハロメチルラジカルが生成され、このハロメチルラジカルがシリコーンからプロトンを引き抜く場合もあれば、又はシリコーン上のラジカルとカップリングする場合もある。結果として、架橋されたシリコーンは、下記一般構造のものになり得る。

20

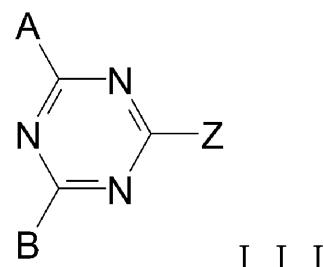
シリコーン - CX₂ - トリアジン - CX₂ - シリコーン (式中、X は後述のようなハロゲンである)

【0033】

ハロメチル - 1,3,5 - トリアジンは、一般式 I I I のものである。

【0034】

【化3】



30

(式中、

A は、モノ - 、ジ - 又はトリハロメチル、好ましくはトリクロロメチルであり、

B は、A、-N(R¹)₂、-OR¹、R¹、L-R^{增感剤}又は-L-R^{P I}であり、

40

R¹ は H であるか、又は好ましくはアルキルもしくはアリールであり、

Z は、共役発色団、L-R^{增感剤}又は-L-R^{P I}であり、

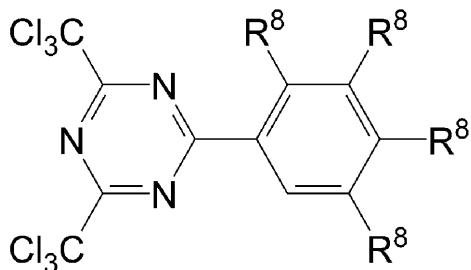
L は、共有結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基である。) A 及び B は、好ましくはトリハロメチル、より好ましくはトリクロロメチルである。

【0035】

一実施形態において、ハロメチル - 1,3,5 - トリアジンは、米国特許第 4,330,590 号 (Vesley) に記載されるものであり、下記式のものである。

【0036】

【化4】



10

(式中、各R⁸は独立に、水素、アルキル又はアルコキシであり、かつR⁸基のうち1~3個は水素である。) 好ましくは、アルキル基及びアルコキシ基は、12個以下の炭素原子を有し、多くの場合4個以下の炭素原子を有する。好ましくは、メタ-及び/又はパラ-R⁸基のうちの1つ又は2つはアルコキシであり、その理由は、これにより反応時間が短縮される傾向があるためである。隣接するアルコキシ置換基は、相互に連結して環を形成してもよい。トリアジン成分は、HClガス及びルイス酸、例えばAlCl₃、AlBr₃などの存在下でアリールニトリルをトリクロロアセトニトリルと共に三量体化することにより調製され得る。これは、Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 42, page 2924 (1969)に記述されている通りである。

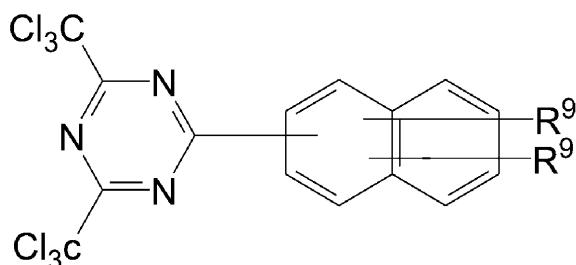
【0037】

20

別の実施形態において、ハロメチル-1,3,5-トリアジンは、米国特許第4,329,384号(Vesley)に記載されており、下記式のものである。

【0038】

【化5】



30

(式中、各R⁹は独立に、水素、アルキル又はアルコキシである。) この式では、R⁹基が縮合環のどちら側にあってもよいことを意味する。好ましくは、光活性s-トリアジンの成分の任意のアルキル基又はアルコキシ基は、12個以下の炭素原子を有し、2個以下のアルキル基及びアルコキシ基は、6個を超える炭素原子を有する。特定の実施形態では、これらは、4個以下の炭素原子を有し、アルキルは、多くの場合メチル又はエチルであり、アルコキシは、多くの場合メトキシ又はエトキシである。隣接するアルコキシ置換基は、相互に連結して環を形成してもよい。ハロメチルトリアジン成分は、HClガス及びAlCl₃、AlBr₃等のルイス酸の存在下で、多核性ニトリルをトリクロロアセトニトリルと共に三量体化することによって調製され得る(Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 42, pages 2924~2930 (1969)に記載の通り)。

【0039】

40

好適なハロメチル-1,3,5-トリアジン剤の例としては、限定されないが、米国特許第4,330,590号(Vesley)に記載されている2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ)フェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4-ジメトキシ)フェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4,5-トリメトキシ)フェニル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(2,4-ジメトキシ)フェニル)-s-トリアジン、

50

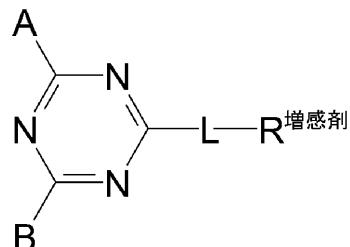
アジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3-メトキシ)フェニル)-s-トリアジン、並びに米国特許第4,329,384号(Vesley)に記載されている2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-ナフテニル-s-トリアジン及び2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ)ナフテニル-s-トリアジンが挙げられる。

【0040】

幾つかの実施形態において、次式に例示されているようなハロメチル-1,3,5-トリアジンは、光増感剤基を更に含む。ハロメチル-1,3,5-トリアジンに光増感剤を混入すると、その生来の感受性範囲が広がる。

【0041】

【化6】



10

(式中、

20

Aは、モノ-、ジ-又はトリハロメチルであり、

Bは、A、-N(R¹)₂、-OR¹、R¹、L-R^{增感剤}又は-L-R^PIであり、R¹はHであるか、又は好ましくはアルキルもしくはアリールであり、

Lは、共有結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

R^{增感剤}は、トリアジン発色団の一部ではなくかつ化学線を吸収することができる増感剤部分であり、好ましくは該増感剤部分のmaxが少なくとも330nmであり、

Lは、増感剤部分をトリアジン核に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を示し、ただし、該トリアジン核の発色団が、直接に共有結合で又は共役結合を介して、該増感剤部分の発色団に連結されないことを条件とする。)

【0042】

増感剤基は、maxが少なくとも330nm、好ましくは350nm~最大900nmである。本発明の化合物は、増感剤部分が存在する場合、そのような増感剤部分を有しないハロメチル-1,3,5-トリアジン化合物よりも分光感度が大きくなる。増感剤基は、シアニン基、カルボシアニン基、メロシアニン基、芳香族カルボニル基、スチリル基、アクリジン基、多環式芳香族ヒドロカルビル基、ポリアリールアミン基、アミノ置換カルコン基、及び当該技術に公知であるその他のもので表され得る。化学線に対するハロメチル-1,3,5-トリアジンの生来の感受性(natural sensitivity)は周知である。2-メチル-4,6-ビス-トリクロロメチル-1,3,5-トリアジンなどの単純な誘導体は、例えば300nm未満のより短い紫外線領域にて化学線を吸収する。

30

【0043】

40

より具体的には、Lは、増感剤部分(1つ又は複数)をトリアジン核に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を示す。Lの正確なIDは、重大な意味を持たないが、化合物の光感受性に干渉したり光感受性に悪影響を与えたりすることのないように選択すべきである。なお、Lは、ハロメチル-1,3,5-トリアジン核の発色団及び増感剤部分の発色団を直接に共有結合で又は共役結合を介して連結することのないように選択する必要がある。ただし、発色団間のどのような空間での分子内錯化も一切排除されるものではない。Lは、単一の基である場合もあれば、基の組み合わせから形成される場合もある。連結基に適した基としては、カルバメート(carbamator)(-NHCO₂-)、尿素(-NHCO-NH-)、アミノ(-NH-)、アミド(-CONH₂-)、脂肪族、例えば、最大10個の炭素原子を有するもの、アルキル、例えば、最大10個の炭素原子を有するもの、アルケニル、例えば、最大10個の炭素原子を有するもの、アリール、例えば、1つの環を

50

有するもの、スチリル、エステル(- CO₂ -)、エーテル(- O -)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。合成の容易さに基づき、トリアジン核に直接結合されるのに最も好ましい基は、カルバメート、尿素、アミノ、アルケニル、アリール、及びエーテルである。トリアジン核に直接結合される基がアルケニル基又はアリール基のいずれかである場合は常に、増感剤部分がトリアジン核との共役結合を形成するのを防ぐために、別の基がアルケニル基又はアリール基と増感剤部分との間に介在する必要がある。

【 0 0 4 4 】

以下の構造は、有用な - L - R ^{増感剤} 基を例示する。

【 0 0 4 5 】

【表2】

| | |
|--|--|
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |

【0046】

本発明の化合物を調製するための1つの方法は、イソシアナト置換ハロメチル-1,3,5-トリアジンと、イソシアネート基と反応性の基を有する増感剤との付加反応によるものである。イソシアナト置換トリアジンは、U. V. on G. i. z. y. c. k. i., A. n. g. e. w., C. h. e. m. I. n. t. E. d. E. n. g., 1971, 10, 403の手順に従って、対応す

10

20

30

40

50

るアミノ誘導体から調製され得る。この反応に適したイソシアナト 1 , 3 , 5 - トリアジンとしては、2 , 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - イソシアナト - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - メチル - 6 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - フェニル - 6 - トリクロロメチル - 1 - 3 , 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - メトキシ - 6 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - (p - メトキシフェニル) - 6 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - (p - メトキシスチリル) - 6 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - (m , p , - ジメトキシフェニル) - 6 - トリクロロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン及び2 , 4 , 6 - トリス (イソシアナト) - 1 - 3 , 5 - トリアジンが挙げられる。

10

【0047】

イソシアナト基と化合する増感剤の例としては、4 - (2' - ヒドロキシエチル) アミノ - N - 2" - ヒドロキシエチル) - 1 , 8 - ナフタルイミド、3 , 5 - ビス (ジメチルアミノベンザル) - 4 - ピペリドン、ヒドロキシエチルローダニン - N" - メチルベンゾチアゾール、1 - アミノピレン、及び6 - アミノクリセンが挙げられる。

【0048】

本発明の化合物を調製するための別 の方法は、Wakabayashi et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1969, 42, 2924 ~ 30の教示に従い、増感剤置換基を有する有機ニトリル類をハロアセトニトリルと共に三量体化することであり、本発明の化合物を調製するための更に別 の方法は、本明細書において参考により援用されている米国特許第3,987,037号 (Bonham et al.) の教示に従い、光開始剤官能性を有するアルデヒド化合物を縮合反応させることである。本発明の化合物を調製するための更に別 の方法は、遊離ヒドロキシ又はアミノ基を有する増感剤を使用して、ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンに対して求核置換反応を行うことである。増感剤基を有するハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンに対する更なる言及は、本明細書において参考により援用されている米国特許第5187045号 (Bonham et al.) に見出すことができる。

20

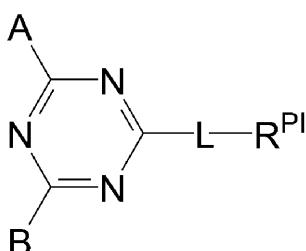
【0049】

幾つかの実施形態において、ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンは、以下の式のように、光開始剤基 - R^PI を更に含む。

30

【0050】

【化7】



40

(式中、

A は、モノ - 、ジ - 又はトリハロメチルであり、

B は、A、- N (R¹)₂、- OR¹、R¹、又は - L - R^PI であり、R¹ は H であるか、又は好ましくはアルキルもしくはアリールであり、

L は、共有結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

R^PI は、化学線に曝露されるとフリーラジカル重合又はイオン鎖重合を開始できる光開始剤残基であり、

L は、(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基を表す。)

【0051】

R^PI は、好ましくは、ベンゾイン基、ジアルコキシアセトフェノン基、ベンゾフェノ

50

ン基、アントラキノン基、チオキサントン基、トリアリールスルホニウム基、ジアリールヨードニウム基、-アシルオキシム基、アジド基、ジアゾニウム基、3-ケトクマリン基、ビスイミダゾール基、フルオレノン基、又は式Iのトリアジン核に共有結合されたハロメチル-1,3,5-トリアジン基からなる群から選択される、少なくとも1つの基を表す。

【0052】

Lは、光開始剤部分(1つ又は複数)をトリアジン核に連結する基を表す。Lの正確なIDは重大な意味を持たないが、化合物の光開始特性又は光感受性に干渉したり悪影響を与えたりすることのないように選択すべきである。Lは、单一基から形成される場合もあれば、基の組み合わせから形成される場合もある。加えて、Lもまた、共有結合を含む。連結基に適した基としては、カルバメート(-NHCO₂-)、尿素(-NHCONH-)、アミノ(-NH-)、アミド(-CONH-)、脂肪族、例えば、最大10個の炭素原子を有するもの、アルキレン、例えば、最大10個の炭素原子を有するもの、ハロアルキレン、例えば、最大10個の炭素原子を有するもの、アルケニル、例えば、最大10個の炭素原子を有するもの、アリール、例えば、1つの環を有するもの、スチリル、エステル(-CO₂-)、エーテル(-O-)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。合成の容易さに基づき、トリアジン核に直接結合されるのに最も好ましい基は、カルバメート、尿素、アミノ、アルケニル、アリール、及びエーテルである。Lがアルケニル基、即ち、CH=CH_nを表す場合、トリアジン部分が光開始剤部分とエチレン的に共役されていない必要がある。他の型の共役、例えば、芳香族共役、カルボニル共役が、前述の要件によって除外されることを意図するものではない。
10

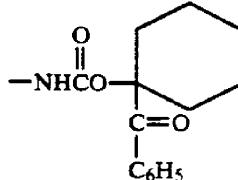
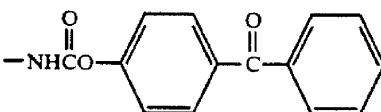
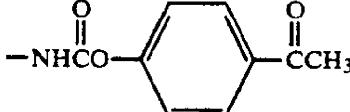
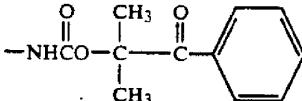
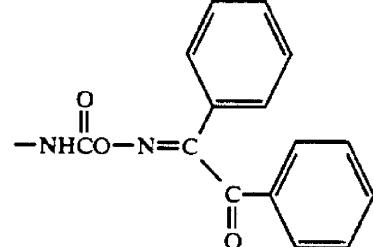
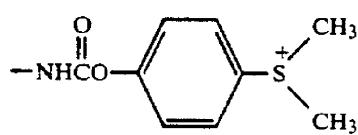
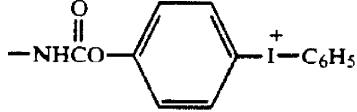
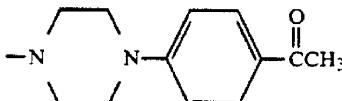
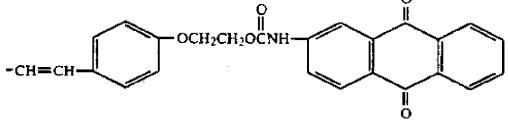
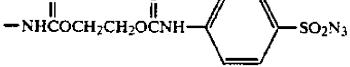
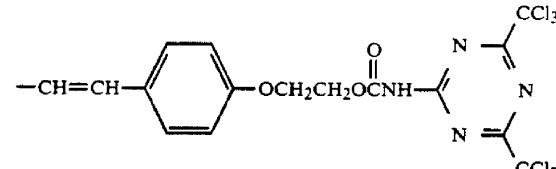
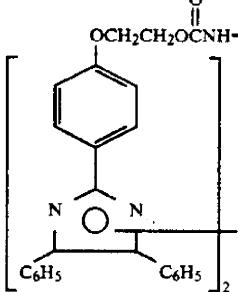
【0053】

以下に、典型的な-L-R^P^I基を例示する。

【0054】

20

【表3】

| | |
|---|--|
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

【0055】

本発明の化合物を調製する1つの方法は、増感剤置換トリアジンについて上に教示した通り、イソシアナト置換ハロメチル-1,3,5-トリアジンと、イソシアネート基と反応性である基を有する光開始剤との付加反応による方法である。イソシアナト基と化合する典型的な光開始剤としては、1-ベンゾイルシクロヘキサノール (Irgacure 404)、4-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、2-アミノ-9-フルオレノン、2-アミノアントラキノン、2-ヒドロキシメチルアントラキノン、4'-ビペリジノアセトフェノン、4-ヒドロキシジフェニルヨードニウム塩、ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム塩、及び2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-ヒドロキシエチルアミノ-1,3,5-トリアジンが挙げられる。

【0056】

光開始剤基を有するハロメチル-1,3,5-トリアジンに対する更なる言及は、本明細書において参照により援用されている米国特許第5153323号 (Rossman et al.) に見出すことができる。

【0057】

本開示は、ハロメチル-1,3,5-トリアジンで硬化されると低表面エネルギーの剥離剤コーティングとなる硬化性組成物を提供するものである。有用な剥離剤コーティングは、指定された剥離試験方法により、剥離試験値が200g/in(77N/m)未満、好ましくは100g/in(39N/m)未満である。

【0058】

特に、剥離剤コーティングは、

a) 95~99.9重量部のシリコーンと、
 b) 0.1~5重量部のハロメチル-1,3,5-トリアジン架橋剤と、から調製でき、その合計は100重量部である。或る好ましい実施形態において、シリコーンは、動粘度が 1×10^6 ~ 20×10^6 センチストークス(1~20平方メートル/秒)であり、かつ本組成物は、98~99.5重量部のシリコーンと2~0.5重量部の架橋剤とを含み、その合計は100重量部である。

10

【0059】

本開示は更に、ポリシロキサン、ハロメチル-1,3,5-トリアジン及び「MQ樹脂」として知られるシリケート粘着付樹脂の硬化済み反応生成物を含む、感圧接着剤組成物を提供するものである。

【0060】

本接着剤組成物において有用なMQシリケート樹脂としては、構造単位M、D、T、Q、及びこれらの組み合わせから構成されるものが挙げられる。例えば、MQシリケート樹脂、MQDシリケート樹脂、及びMQTシリケート樹脂であり、これはコポリマーシリケート樹脂と呼ばれる場合もあり、好ましくは数平均分子量が約100~約50,000、より好ましくは約500~約10,000であり、一般的にはメチル置換基を有するものである。シリケート樹脂は、非官能性樹脂及び官能性樹脂の両方を含み、官能性樹脂は、例えば、ケイ素結合水素、ケイ素結合アルケニル、及びシラノールを含む1つ以上の官能性基を有する。

20

【0061】

MQシリコーン樹脂類は、 $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位(M単位)及び $SiO_{4/2}$ 単位(Q単位)を有するコポリマーシリコーン樹脂類であり、 R^3 は、アルキル又はアリール基であり、最も多くの場合はメチル基である。

30

【0062】

そのような樹脂は、例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, N.Y., 1989, pp. 265~270、並びに米国特許第2,676,182号(Daudt et al.)、米国特許第3,627,851号(Brady)、米国特許第3,772,247号(Flannigan)、及び米国特許第5,248,739号(Schmidt et al.)に記載されており、それらの特許の開示は、本明細書において参照により援用されている。官能基を有するMQシリコーン樹脂類は、シリルヒドリド基について記載している米国特許第4,774,310号(Butler)、ビニル及びトリフルオロプロピル基について記載している米国特許第5,262,558号(Kobayashi et al.)、並びにシリルヒドリド基及びビニル基について記載している米国特許第4,707,531号(Shirahata)に記載されており、それらの開示は、本明細書において参照により援用されている。上記樹脂は、一般に、溶媒中にて調製される。乾燥又は無溶剤のMQシリコーン樹脂類は、その開示内容が本明細書において参照により援用されている米国特許第5,319,040号(Wengrovius et al.)、米国特許第5,302,685号(Tsumura et al.)、及び米国特許第4,935,484号(Wolfggruber et al.)に記述されているように調製される。

40

【0063】

MQDシリコーン樹脂類は、 $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位(M単位)及び $SiO_{4/2}$ 単位

50

(Q単位)、並びにR₂SiO₂/₂単位(D単位)を有するターポリマーであり、それらのターポリマーは、例えば、その開示内容が本明細書において参照により援用されている米国特許第5,110,890号(Butler)、及び特開平2-36234号公報に記述されている。

【0064】

MQTシリコーン樹脂類は、本明細書において参照により援用されている米国特許第5,110,890号に教示されているような、R₃SiO₁/₂単位(M単位)、SiO₄/₂単位(Q単位)、及びR₃SiO₃/₂単位(T単位)を有するターポリマーである。

【0065】

市販のシリケート樹脂としては、Momentive Inc. (Columbus, OH)から入手可能なトルエン中のMQ樹脂であるSR-545、PCR Inc. (Gainesville, FL)から入手可能なトルエン中のMQシリケート樹脂であるMQOH樹脂、Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (Torrance, CA)から入手可能なトルエン中のMQD樹脂であるMQR-32-1、MQR-32-2及びMQR-32-3樹脂、並びにRhône-Poulenc, Latex and Specialty Polymers (Rock Hill, SC)から入手可能なトルエン中の水素化物官能性MQ樹脂であるPC-403が挙げられる。このような樹脂は、一般に、有機溶媒の中に入れて供給され、そのままで本発明の組成物に用いてよい。しかし、これらのシリケート樹脂の有機溶液はまた、本発明の組成物に使用される約100%不揮発性含有量のシリケート樹脂を提供するために、当該技術分野において既知の任意の数の技術(例えば、スプレー乾燥、オーブン乾燥、スチーム乾燥など)により乾燥させてもよい。2種以上のシリケート樹脂の配合物もまた本発明の組成物において有用である。

10

20

30

【0066】

接着剤組成物において、MQ粘着付与樹脂は典型的には、使用温度にて或る程度の接着粘着性を硬化済み組成物に付与するのに十分な量にて感圧接着剤組成物中に存在する。

【0067】

本開示は、シリコーン、ハロメチル-1,3,5-トリアジン及びシリケート粘着付与剤を含む感圧接着剤組成物を提供するものである。より具体的には、接着剤は、

30

a) 30~100重量部のシリコーンと、

b) 15~65重量部のシリケート粘着付与剤と、

c) 0.1~5重量部のハロメチル-1,3,5-トリアジン架橋剤と、の硬化済み反応生成物を含む。

【0068】

本開示の感圧接着剤は、粘着力、引きはがし粘着力、及び剪断保持力を所望のバランスで与え、更にダルキスト基準を満たす、即ち、適用温度(一般的に室温)での接着剤のモジュラスが、1Hzの周波数で3×10⁶ ダイン/cm未満のものである。

【0069】

シリコーン、ハロメチル-1,3,5-トリアジン及び任意選択的にMQ粘着付与剤を含む組成物を活性化紫外線で照射して、シリコーン成分(類)を架橋させてもよい。紫外光源には、1) 280~400ナノメートルの波長で一般的に10mW/cm²以下(例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA)製のUVIMAP UM 365 L-S線量計を用い、米国標準技術局が承認した手順で測定された場合)を提供するブラックライト等の比較的光強度の低い光源、及び2)一般的に10mW/cm²より高く、好ましくは15~450mW/cm²の強度を提供する中圧水銀灯等の比較的光強度の高い光源、の2種類があり得る。シロップ組成物を完全に又は部分的に重合させるために化学線を用いる場合、強度は高く曝露時間は短いことが好ましい。例えば、600mW/cm²の強度と約1秒の曝露時間用いるとうまくいく。強度は、0.1~150mW/cm²、好

40

50

ましくは 0.5 ~ 100 mW/cm²、より好ましくは 0.5 ~ 50 mW/cm² の範囲であり得る。そのような光開始剤は、未変性酸官能性(メタ)アクリルコポリマーを形成する 100 重量部の全モノマー含有量に対して、0.1 ~ 1.0 重量部の量で存在することが好ましい。

【0070】

組成物の架橋又は硬化は、シロップ組成物の成分の官能基と反応しないエチルアセテート、トルエン、及びテトラヒドロフランなどの好適な溶媒の存在下で、又は好ましくは非存在下で行われてもよい。

【0071】

架橋に先立って、この組成物をコーティングすることが好ましい。この組成物を、無希釈又は溶液のいずれかで、従来のコーティング技法で可撓性の裏材などの好適な基材に容易にコーティングし、次に更に重合し、硬化させることで、接着剤をコーティングしたシート材料が生成される。可撓性裏材材料は、テープ裏材、光学フィルム又は任意の他の可撓性材料として従来利用されている任意の材料であってよい。

10

【0072】

上記組成物は、特定の基材に適するように修正された従来のコーティング技術を使用して基材にコーティングされ得る。例えば、これらの組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンドルコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティングなどの方法によって様々な固体基材に塗布することができる。これら種々のコーティング法は、組成物を様々な厚さで基材上に定置することができ、それにより組成物をより広い範囲で使用することを可能にする。コーティングの厚さは種々であり得る。溶液は、その後のコーティングのために任意の所望の濃度のものでよいが、溶媒中、典型的にはポリマー固形分 20 ~ 70 重量パーセント(wt %)、より典型的には固形分 30 ~ 50 重量 % である。幾つかの実施形態において、本組成物は、無希釈でコーティングされ得る。コーティング組成物を更に希釈することにより、又は部分乾燥させることにより、所望の濃度を得ることができる。

20

【0073】

接着剤物品及び剥離物品は、可撓性支持体等の好適な支持体上に本組成物をコーティングすることによって調製され得る。可撓性裏材に含めることができる材料の例としては、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン(アイソタクチックポリプロピレンを含む)、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(カプロラクタム)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリラクチド、セルロースアセテート、及びエチルセルロース並びにこれらに類するものが挙げられる。本開示で有用な市販の裏材材料としては、HOSTAP HAN 3SAB 下塗りポリエステルフィルム(Mitsubishi Polyester Film Inc. (Greer, SC) から入手可能)、クラフト紙(Mondnock Paper, Inc. から入手可能)、セロファン(Flexel Corp. から入手可能)、TYVEK 及び TYPAR (DuPont, Inc. から入手可能)などのスパンボンドポリ(エチレン)及びポリ(プロピレン)、TESLIN (PPG Industries, Inc. から入手可能)及びCELLGUARD (Hoechst-Celanese から入手可能)などのポリ(エチレン)及びポリ(プロピレン)から得られる多孔質膜が挙げられる。

30

【0074】

裏材はまた、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス、セラミック材料などの合成もしくは天然材料の糸から形成される織布、又は天然、合成纖維もしくはこれらのブレンドのエアレイドウェブなどの不織布などの布地から製造されてもよい。また、裏材は、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製造されてもよく、ラベル、テープ、サイン、カバー、マーキング表示などの、感圧接着剤組成物と共に利用されていることが従来から知られている任意の物品の形を取ってもよい。

40

【実施例】

50

【0075】

本明細書において、パーセンテージ、部、及び比率は全て、特に明記しない限り、重量基準である。接着剤という用語は、感圧接着剤を含むことを意味する。

【0076】

材料

- P D M S 1 - E L P o l y m e r N A , W a c k e r C h e m i e A G ; A d r i a n , M I
- P D M S 2 - S S 4 1 9 1 A 0 1 P シリコーンゴム溶液、M o m e n t i v e ; W a t e r f o r d , N Y
- P D M S 3 - X I A M E T E R (登録商標) O H X - 4 0 7 0 ポリマー、X i a m e t e r ; M i d l a n d , M I 10
- M Q 樹脂 - M Q 樹脂粉末 8 0 3 T F 、W a c k e r C h e m i e A G ; A d r i a n M I
- 架橋剤 - 2 , 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 (4 - メトキシ - フェニル) - S - トリアジン
- トルエン - O M N I S O L V トルエン、E M D C h e m i c a l s , B i l l e r i c a M A
- M E K - メチルエチルケトン、J . T . B a k e r ; P h i l l i p s b u r g , N J
- 支持体 - H O S T A P H A N 3 S A B 下塗り済みポリエステルフィルム、M i t s u b i s h i P o l y e s t e r F i l m , I n c . ; G r e e r , S C 20
- 剥離ライナー - L o p a r e x フルオロシリコーン剥離ライナー、L o p a r e x L L C . , C a r y N C

【0077】

試験方法

引きはがし粘着力試験

引きはがし粘着力試験では、基材から感圧粘着テープを剥離するのに必要な力を測定する。試験対象となった基材は、高密度ポリエチレン (H D P E) パネル及びガラスパネルであった。手の重圧を利用して、イソプロパノールで湿潤させたティッシュで 8 ~ 10 回拭き、清潔なティッシュ及び溶媒を用いて本手順を二度繰り返すことにより、パネルを清潔にした。清潔にしたパネルを 30 分間空気乾燥させた。 30

【0078】

試験試料の調製に先立って、感圧接着剤フィルムを一定の温度 (23) 及び湿度 (50% R H) の室内に少なくとも 3 日間保管した。接着剤でコーティングしたフィルムを 1.27 cm × 20 cm (1/2 in. × 8 in.) のテープに切断して、試験試料を調製した。清潔にしたパネルの上にテープを置き、2.0 kg (4.5 lb.) のゴムローラーを 2 回転がして押圧した。調製された試料を C T H 室内で 24 時間条件付けした。

【0079】

剥離試験機 (I M A S S S P - 2 0 0 滑り / 剥離試験機 (I M A S S , I n c . , A c c o r d M A から入手可能) で、305 mm / 分 (12 インチ / 分) の剥離速度にて、引きはがし粘着力を 180° の角度で測定した。剥離強度はオンス / インチ (o z / i n) で表され、値は 2 回の繰り返しの平均であった。また、破壊モードには、接着剤残渣がパネル上に一切残らなかったことを示す「清浄」と記すか、又は接着剤残渣がパネル上に残ったことを示す「粘着」と記した。 40

【0080】

静的剪断強度試験

剪断強度は、剪断モードにて感圧接着剤が重みを保持する時間の長さを分単位で測定したものである。3.8 cm × 5.0 cm (1.5 インチ × 2 インチ) のステンレススチールパネルを引きはがし粘着力試験に記述されている通りに清潔にした。感圧接着剤フィルムを、試験試料の調製に先立って少なくとも 3 日間 C T H 室内に保管した。1.27 cm 50

× 15.24 cm (1/2 in × 6 in.) のテープを、接着剤をコーティングしたフィルムから切断し、テープがパネルに 1.27 cm × 2.54 cm (1/2 in × 1 in.) だけ重なるよう、清潔にしたパネルに付着させた。2.0 kg のゴムローラーを 2 回転がしてテープを押圧した。テープの自由端を接着剤側でそれ自体の上に折り重ねてから、再び折り畳んだ。フックを第 2 の折り目に掛け、フックの上でテープをホチキスで留めることによってフックを固定した。CTH 室内で、フックに 1 kg の重みをかけてパネルを垂直に懸下させた。破壊までの時間、即ち、重みがかからなくなるまでの時間を分単位で記録した。10,000 分後に破壊が起らなかった場合、試験を終了し、10,000 + 分の値を記録した。破壊モードを記録した。支持体の上だけでなくステンレススチール試験のパネルの上にも接着剤残渣が残った場合、「凝集」破壊と記した。支持体の上に接着剤が残り、接着剤が試験パネルに一切移らない場合、「粘着」破壊と記した。

10

【0081】

65 / 相対湿度 75 % での耐候試験

感圧粘着テープを長時間にわたって高温及び湿気に曝露させて、テープの耐候安定性を評価した。清潔にしたガラスパネルの上に粘着テープを付けて試験試料を調製し、引きはがし粘着力試験に記述されているように条件付けした。次いで、およそ 25 mL の水が入ったビーカーの傍にあるガラス容器に、テープ付きのパネルを入れた。そのガラス容器を密封して、65 に設定したオーブンに入れた。容器内部の湿度を相対湿度 75 % に維持した。密封容器に所望される湿度を提供するのに十分な水量を、前もって定量した。上述したように、最初は外気に曝さず、実施例に示してある時間だけ持続的に 65 / 75 %

20

RH で外気に曝した後、パネル上で引きはがし粘着力を測定した。

【0082】

65 / 乾燥状態での耐候試験

感圧粘着テープを高温に曝露させ、長時間にわたって実質的に乾燥させた状態にした。65 / 相対湿度 75 % での耐候試験に記述されている通りに試験試料を調製した。次いで、試料を 65 に設定したオーブンに入れて熟成させた。オーブン内の雰囲気は実質的に乾燥していた。最初は外気に曝さず、次いで実施例に示してある時間だけ持続的に 65 / 乾燥状態で外気に曝した後、パネル上で引きはがし粘着力を測定した。

30

【0083】

(実施例 1)

5.5 g の P D M S 1、4.5 g の M Q 樹脂、0.02 g の架橋剤、15 g のトルエン及び 15 g の M E K を密封ガラスジャー内で混合して、組成物を調製した。透明な溶液が生じるまで、この組成物をローラーで混ぜ合わせた。溶液を支持体にナイフコーティングし、間隙を 20 mil (0.51 mm) に設定して、70 に設定した対流オーブンで 15 分間乾燥させて、テープを調製した。乾燥した接着剤の厚みは、約 1.4 mil (0.04 mm) であった。テープを室温まで冷却し、U V プロセッサ (F u s i o n U V System, Inc. (Gaithersburg, MD)) を使用して、テープの接着剤側を紫外線 (U V - B、600 mJ / cm²) に曝露させた。上記の試験方法に従い、テープの 180° 引きはがし粘着力及び静的剪断強度を試験した。試験結果を表 1 に示す。

40

【0084】

(実施例 2)

0.04 g の架橋剤を使用したことを除き、実施例 1 に記載されている通りに実施例 2 のテープを調製して試験した。

【0085】

(実施例 3)

10 g の P D M S 1、10 g の M Q 樹脂及び 0.04 g の架橋剤をメルトミキサー (Type Six Mixer, C. W. Brabender Instruments, Inc. (Hackensack, NJ)) で 120 にて 15 分間混合してから室温まで冷却して、組成物を調製した。120 に設定された加熱済みプレスで、支持体シート

50

と剥離ライナーとの間で組成物をプレスして、接着剤フィルムの厚さが約4.5 mil (0.114 mm) のライナー付きテープを形成した。テープを室温まで冷却した後、まず裏側から次に剥離ライナー側からの2つのパスを用い、各パスで照射線量600 mJ/cm²にて紫外線(UV-B)に曝露させた。実施例1に記述されている通りにテープを試験した。結果を表1に示す。

【0086】

(実施例4)

5 g の P D M S 2、5 g の M Q 樹脂、0.02 g の架橋剤、20 g のトルエン、及び20 g の M E K を透明な溶液が生じるまでガラスジャー内で混合して、組成物を調製した。溶液を支持体にナイフコーティングし、間隙を15 mil (0.38 mm) にして、70

に設定した対流オーブンで15分間乾燥させて、テープを調製した。乾燥した接着剤の厚みは、約1.4 mil (0.04 mm) であった。テープを室温まで冷却し、粘着テープの接着剤側及び支持体側の両面を同時に低強度の紫外線(ブラックライト)に(各側を600 mJ/cm²にて)曝露させた。テープを条件付けして、実施例1に記述されている通りに試験した。結果を表1に示す。

【0087】

(実施例5)

組成物を10 g の P D M S 3、10 g の M Q 樹脂、及び0.12 g の架橋剤で調製したことを見除き、実施例3に記載されている通りにテープを調製して試験した。プレス後のフィルムの厚みは、約2.2 mil (0.06 mm) であった。試験結果を表1に示す。

【0088】

【表4】

表1

| 実施例 | 180° 引きはがし粘着力(oz/in(N/cm)) | | | | 静的剪断(分) | 破壊モード |
|-----|----------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | ガラス | 破壊モード | HDPE | 破壊モード | | |
| 1 | 29(3.2) | 清浄 | 29(3.2) | 清浄 | 190 | 凝集 |
| 2 | 32(3.5) | 清浄 | 26(2.8) | 清浄 | 2,400 | 粘着 |
| 3 | 31(3.4) | 清浄 | 32(3.5) | 清浄 | 60 | 粘着 |
| 4 | 35(3.8) | 清浄 | 24(2.6) | 清浄 | 10,000+ | NA |
| 5 | 33(3.6) | 清浄 | 17(1.9) | 清浄 | 20 | 粘着 |

【0089】

(実施例6～10)

感圧粘着テープを、実施例1に記述されている通りに調製した。接着剤フィルムの乾燥後の厚みは、約1.6 mil (0.04 mm) であった。乾燥した接着剤表面に剥離ライナーをラミネートし、表2に示す時間だけ持続的にテープの接着剤側及び支持体側の両面を同時に低強度の紫外線(ブラックライト)に曝露させた。各側に対する照射線量率は1 mW/cm²であった。表2における結果は、UVに対する曝露が長時間に及んだ後でさえも、ガラスに対する粘着が安定したままであったことを示している。

【0090】

10

20

30

40

【表5】

表2

| 実施例 | UV曝露時間 | 180° 引きはがし粘着力ガラス | |
|-----|--------|------------------|-------|
| | | [oz/in (N/cm)] | 破壊モード |
| 6 | 10分 | 25(2.7) | 清浄 |
| 7 | 30分 | 23(2.5) | 清浄 |
| 8 | 1.5時間 | 23(2.5) | 清浄 |
| 9 | 4時間 | 23(2.5) | 清浄 |
| 10 | 24時間 | 24(2.6) | 清浄 |

10

【0091】

(実施例11)

4 g の P D M S 1、6 g の M Q 樹脂、0.04 g の架橋剤、12 g のトルエン、及び12 g の M E K を透明な溶液が生じるまでガラスジャー内で混合して、組成物を調製した。溶液を支持体にナイフコーティングし、間隙を 1.5 mm (0.38 mm) にして、70 に設定した対流オーブンで 15 分間乾燥させた。乾燥した接着剤コーティングの厚みは、約 3.2 mm (0.081 mm) であった。室温まで冷却した後、接着剤でコーティングしたフィルムの接着剤側及び支持体側の両面を同時に低強度の紫外線(ブラックライト)に、片面当たり 600 mJ/cm² にて曝露させた。

20

【0092】

硬化後に、第2の剥離ライナーを露出した接着剤にラミネートして、接着剤転写テープを作製した。テープを C T H 室内で 3 日間条件付けした。第2の剥離ライナーを除去し、片面テープを作製するために室温にてゴムローラーラミネート装置を用いて接着剤を支持体にラミネートすることにより、接着剤転写テープの接着性を試験した。試験試料用の接着剤から第1の剥離ライナーを除去した際、ライナー上に接着剤残渣が残留しなかったとから、凝集強さが良好であることが判った。テープ試験試料を、上述した引きはがし粘着力及び剪断強度の条件にして試験した。ガラス上での引きはがし粘着力は 710 oz/inch (7.7 N/cm) できれいに剥離され、剪断強度は 8300 分であった。

30

【0093】

(実施例12)

ライナーの代わりに接着剤組成物を支持体にコーティングしたことと、乾燥した接着剤の厚みが約 3.0 mm (0.08 mm) であったことを除き、感圧粘着テープを、実施例11に記述されている通りに調製した。テープを C T H にて条件付けし、次いでガラス基材上に試験試料を調製するのに用いた。上記の試験方法に従い、65 / 75% RH にて、試験試料を屋外曝露条件に曝した。表3に示す曝露持続時間が経過してから、ガラスに対するテープの引きはがし粘着力を測定した。結果は、熱及び湿気条件の下で 8 か月間の熟成後も剥離値が安定したままであったことを示している。

40

【0094】

(実施例13)

上記の試験手順に従って 65 / 乾燥状態でテープを外気に曝したことを除き、実施例12に記述されている通りに感圧粘着テープを調製して試験した。表3における結果は、熱及び湿気条件の下で 7 か月間の熟成後も剥離値が安定したままであったことを示している。

【0095】

【表6】

表3

| 曝露持続期間 | 実施例12 | | 実施例13 | |
|--------|------------------|-------|------------------|-------|
| | 180° 引きはがし粘着力ガラス | | 180° 引きはがし粘着力ガラス | |
| | (oz/in(N/cm)) | 破壊モード | (oz/in(N/cm)) | 破壊モード |
| 初期 | 31.9(3.48) | 清浄 | 58(6.3) | 清浄 |
| 1週間 | nt | nt | 62(6.8) | 清浄 |
| 3週間 | nt | nt | 67(7.3) | 清浄 |
| 1か月 | 32.3(3.52) | 清浄 | 64(7.0) | 清浄 |
| 7か月 | nt | nt | 72(7.8) | 清浄 |
| 8か月 | 32.2(3.51) | 清浄 | nt | nt |

nt - 試験せず

【0096】

本開示は、以下の例示的な実施形態を提供する。

1. シリコーンポリマー、シリケート粘着付与剤及びハロメチル-1,3,5-トリアジンを含む、放射線硬化性接着剤組成物。

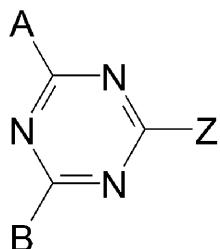
2. 前記組成物が、

- a) 30~90重量部のシリコーンと、
- b) 10~70重量部の粘着付与剤と、
- c) 0.1~5重量部のハロメチル-1,3,5-トリアジンと、

を含む、実施形態1に記載の接着剤組成物。

3. 前記ハロメチル-1,3,5-トリアジンが下記式のものである、実施形態1又は2に記載の放射線硬化性組成物。

【化8】



[式中、

Aは、モノ-、ジ-又はトリハロメチルであり、

Bは、A、-N(R¹)₂、-OR¹、R¹、L-R^{增感剤}又は-L-R^{P1}であり、R¹はアルキル又はアリールであり、Zは、共役発色団、L-R^{增感剤}又は-L-R^{P1}であり、

Lは、共有結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基である。]

4. A及びBがトリクロロメチルである、実施形態3に記載の放射線硬化性組成物。

5. Zがアリール基である、実施形態3に記載の放射線硬化性組成物。

【0097】

6. Zが下記式のものである、実施形態5に記載の放射線硬化性組成物。

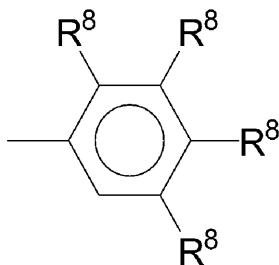
10

20

30

40

【化9】

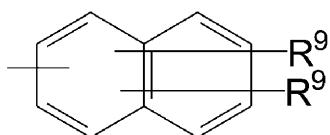


10

[式中、各R⁸が独立に、H、アルキル又はアルコキシであり、前記R⁸基のうち1～3個がHである。]

7. Zが、下記式のものである、実施形態3に記載の放射線硬化性組成物。

【化10】



20

[式中、各R⁹が独立に、H、アルキル又はアルコキシである。]

8. ZがL-R^{增感剤}であり、

Lが、前記トリアジン核の前記発色団が直接に共有結合で又は共役結合を介して前記R^{增感剤}部分の前記発色団に連結しないことを条件として、前記増感剤部分を前記トリアジン核に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を示し、

R^{增感剤}が、シアニン基、カルボシアニン基、スチリル基、アクリジン基、多環式芳香族炭化水素基、ポリアリールアミン基又はアミノ置換カルコン基を示す、実施形態3に記載の放射線硬化性組成物。

9. Zが、L-R^{P I}

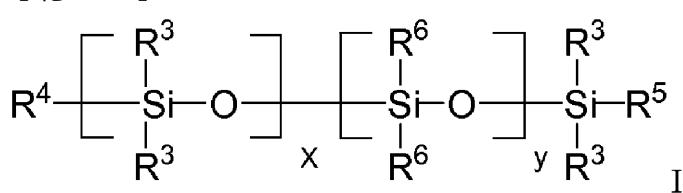
[式中、Lが、前記増感剤部分を前記トリアジン核に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を示し、R^{P I}が、水素-抽出型の光開始剤基を示す。]である、実施形態3に記載の放射線硬化性組成物。

30

【0098】

10. 該シリコーンが下記式Iのものである、実施形態1～9に記載の放射線硬化性組成物。

【化11】



40

[式中、

R³がそれぞれ独立に、アルキル、アリール又はアルコキシ基であり、

R⁴が、H、アルキル、アリールもしくはアルコキシ基であるか、エポキシ、アミンもしくはヒドロキシ基を含む官能性基であるか、又は-Si(R³)₂R⁵であり、

R⁵が、H、アルキル、アリールもしくはアルコキシ基であるか、エポキシ、アミンもしくはヒドロキシ基を含む官能性基であるか、又は-Si(R³)₂R⁵であり、

R⁶が、H、アルキル、アリールもしくはアルコキシ基であるか、エポキシ、アミンもしくはヒドロキシ基を含む官能性基であるか、又は-Si(R³)₂R⁵であり、

yが、0～20、好ましくは1～75であり、

50

×が、少なくとも10である。】

11. 前記シリコーンがポリ(ジアルキルシリコサン)である、実施形態1~10のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

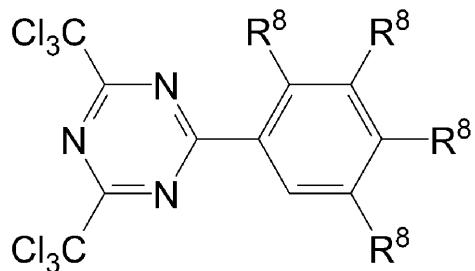
12. 前記シリコーンがヒドロキシ末端ポリ(ジアルキルシリコサン)である、実施形態1~11のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

13. 前記シリコーンがアミン末端ポリ(ジアルキルシリコサン)である、実施形態1~12のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

14. 前記シリコーンの動粘度係数が30,000~20×10⁶センチストークス(0.03~20平方メートル/秒)である、実施形態1~13のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

15. 前記ハロメチル-1,3,5-トリアジンが下記式のものである、実施形態1に記載の放射線硬化性組成物。

【化12】



10

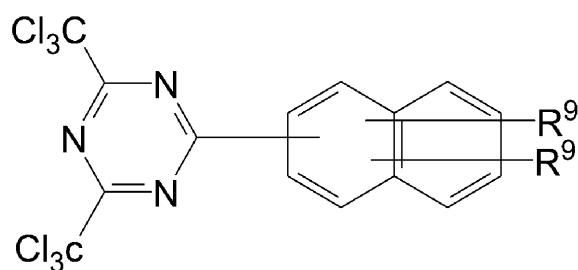
20

[式中、各R⁸は独立に、水素、アルキル又はアルコキシであり、かつ前記R⁸基のうち1~3個が水素である。】

【0099】

16. 前記ハロメチル-1,3,5-トリアジンが下記式のものである、実施形態1に記載の放射線硬化性組成物。

【化13】

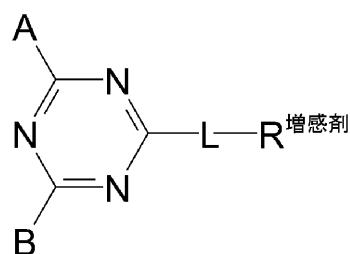


30

[式中、各R⁹が独立に、水素、アルキル又はアルコキシである。】

17. 前記ハロメチル-1,3,5-トリアジンが下記式のものである、実施形態8に記載の放射線硬化性組成物。

【化14】



40

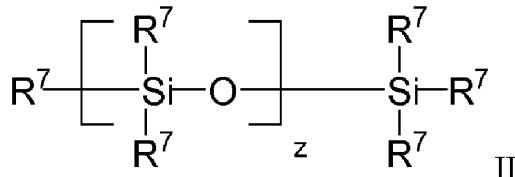
[式中、

50

A が、モノ-、ジ- 又はトリハロメチルであり、
 B が、A、-N(R¹)₂、-OR¹、R¹、L-R 増感剤又は-L-R^PI であり、
 R¹ がアルキル又はアリールであり、
 L が、共有結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、
 R^{增感剤} が増感剤基であり、
 L が、前記増感剤部分を前記トリアジン環に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を示す。】

18. 前記シリコーンが下記式IIのものである、請求項1に記載の放射線硬化性組成物。

【化15】



10

【式中、

各R⁷が独立に、アルキル、アルコキシ、アリール又は官能基であり、ただし、少なくとも1つのR⁷基が官能基であり、かつzが少なくとも10であることを条件とする。】

19. R⁷基のうちの少なくとも1つが、ヒドリド基、アミン基、ヒドロキシ基及びエポキシ基からなる群から選択され、残りのR⁷基が非官能性基である、実施形態18に記載の放射線硬化性組成物。

20. 前記シリコーンがポリ(ジアルキルシロキサン)である、実施形態1~19のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

【0100】

21. 前記シリコーンが、

【表7】

| | |
|--|---|
| $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad >10 \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad >10 \quad \text{CH}_3 \end{array} $ |
| $ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad >10 \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | $ \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad >10 \quad \text{CH}_3 \end{array} $ |

20

30

から選択される、実施形態18に記載の放射線硬化性組成物。

22. 基材上に、実施形態1~21のいずれかに記載の放射線硬化性組成物を含む、硬化済み接着剤コーティング。

23. 周波数1Hzにおけるモジュラスが3×10⁶ ダイン/cm未満である、実施形態22に記載の硬化済み接着剤コーティング。

40

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No PCT/US2013/067021 | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|--|-----------|--|-----------------------|---|--|------|---|---|---------------|---|---|---------------|---|--|----------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J183/04 C09J183/08 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) C08K C08G C09J | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 5 308 887 A (KO CHAN U [US] ET AL) 3 May 1994 (1994-05-03) columns 7-11; example 1 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-23</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 4 329 384 A (VESLEY GEORGE F ET AL) 11 May 1982 (1982-05-11) cited in the application the whole document -----</td> <td style="padding: 2px;">3-9, 15-17</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 4 330 590 A (VESLEY GEORGE F) 18 May 1982 (1982-05-18) cited in the application the whole document -----</td> <td style="padding: 2px;">3-9, 15-17</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 4 925 671 A (ABBER HERMAN [US] ET AL) 15 May 1990 (1990-05-15) the whole document ----- -/-</td> <td style="padding: 2px;">10,11,20</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | US 5 308 887 A (KO CHAN U [US] ET AL) 3 May 1994 (1994-05-03) columns 7-11; example 1 ----- | 1-23 | Y | US 4 329 384 A (VESLEY GEORGE F ET AL) 11 May 1982 (1982-05-11) cited in the application the whole document ----- | 3-9, 15-17 | Y | US 4 330 590 A (VESLEY GEORGE F) 18 May 1982 (1982-05-18) cited in the application the whole document ----- | 3-9, 15-17 | Y | US 4 925 671 A (ABBER HERMAN [US] ET AL) 15 May 1990 (1990-05-15) the whole document ----- -/- | 10,11,20 |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | US 5 308 887 A (KO CHAN U [US] ET AL) 3 May 1994 (1994-05-03) columns 7-11; example 1 ----- | 1-23 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | US 4 329 384 A (VESLEY GEORGE F ET AL) 11 May 1982 (1982-05-11) cited in the application the whole document ----- | 3-9, 15-17 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | US 4 330 590 A (VESLEY GEORGE F) 18 May 1982 (1982-05-18) cited in the application the whole document ----- | 3-9, 15-17 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | US 4 925 671 A (ABBER HERMAN [US] ET AL) 15 May 1990 (1990-05-15) the whole document ----- -/- | 10,11,20 | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 9 December 2013 | | Date of mailing of the international search report 13/12/2013 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 Dalet, Pierre | | | | | | | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/US2013/067021 |
|---|

Q(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | <p>"DOW CORNING Q2-7406 Adhesive Adhesives Product Information TYPICAL PROPERTIES", 31 August 2001 (2001-08-31), XP055092188, Retrieved from the Internet: URL:http://www2.dowcorning.com/DataFiles/090007c8800032da.pdf [retrieved on 2013-12-09] "Description" -----</p> | 1-23 |
| Y | <p>"Silicones", 15 April 2003 (2003-04-15), ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, WILEY, US, PAGE(S) 765 - 841, XP007918236, pages 803-804, pages 806-807 -----</p> | 1-23 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2013/067021

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|--|--|--|
| US 5308887 | A 03-05-1994 | AU 662157 B2 AU 2008792 A AU 2011092 A BR 9206038 A BR 9206039 A CA 2103359 A1 CA 2109712 A1 DE 69221148 D1 DE 69221148 T2 EP 0587752 A1 EP 0593514 A1 ES 2104933 T3 JP H06508168 A JP H07500359 A MY 131182 A US 5308887 A WO 9220751 A1 WO 9220752 A1 | | 24-08-1995 30-12-1992 30-12-1992 02-08-1994 02-08-1994 24-11-1992 26-11-1992 04-09-1997 29-01-1998 23-03-1994 27-04-1994 16-10-1997 14-09-1994 12-01-1995 31-07-2007 03-05-1994 26-11-1992 26-11-1992 |
| US 4329384 | A 11-05-1982 | BR 8106700 A CA 1145294 A1 DE 3105342 A1 EP 0045769 A1 ES 8205844 A1 IT 1170718 B JP S643238 B2 JP S57500105 A US 4329384 A WO 8102261 A1 ZA 8100988 A | | 22-12-1981 26-04-1983 17-12-1981 17-02-1982 01-11-1982 03-06-1987 20-01-1989 21-01-1982 11-05-1982 20-08-1981 31-03-1982 |
| US 4330590 | A 18-05-1982 | BR 8106438 A CA 1157998 A1 DE 3105343 A1 EP 0045802 A1 ES 8204754 A1 IT 1142313 B JP H0372664 B2 JP S57500106 A US 4330590 A WO 8102262 A1 ZA 8100989 A | | 29-12-1981 29-11-1983 10-12-1981 17-02-1982 16-08-1982 08-10-1986 19-11-1991 21-01-1982 18-05-1982 20-08-1981 31-03-1982 |
| US 4925671 | A 15-05-1990 | NONE | | |

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,R,S,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,H,R,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 チャタジー, ジューン

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 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 イ, ヘ ソン

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 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ブルゲット, マーク ディー.

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 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ラトール, 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

F ターム(参考) 4J004 AA17 AA18 AB01 AB07 CA03 CA04 CA06 CB03 DA00 DA04

EA01 FA01 FA08 FA09

4J040 EK022 EK031 EK061 EK071 GA03 GA05 GA11 GA14 GA23 HB03

HB31 HC25 JB07 JB08 JB09 KA15 KA16 KA23 KA26 NA02

NA05 PB15