

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6474828号  
(P6474828)

(45) 発行日 平成31年2月27日(2019.2.27)

(24) 登録日 平成31年2月8日(2019.2.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 133/04	(2006.01) C09D 133/04
C09D 4/04	(2006.01) C09D 4/04
C09D 7/20	(2018.01) C09D 7/20
B32B 27/30	(2006.01) B32B 27/30 A

請求項の数 11 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2016-555975 (P2016-555975)
(86) (22) 出願日	平成27年3月2日(2015.3.2)
(65) 公表番号	特表2017-512852 (P2017-512852A)
(43) 公表日	平成29年5月25日(2017.5.25)
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/018261
(87) 国際公開番号	W02015/138175
(87) 国際公開日	平成27年9月17日(2015.9.17)
審査請求日	平成30年1月22日(2018.1.22)
(31) 優先権主張番号	61/950,284
(32) 優先日	平成26年3月10日(2014.3.10)
(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	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100146466 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】形状適合性コーティング組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

形状適合性コーティング組成物であつて：

- a ) 30 以上 の融解温度を有し、結晶化可能な側基を有するモノマーの共重合結晶質モノマー単位を少なくとも5重量%含む、アクリレートコポリマー；
- b ) 任意選択的にシアノアクリレートモノマー；
- c ) 任意選択的にシアノアクリレートを安定化させるための安定剤；及び
- d ) 4 . 9 ~ 1 2 . 5 ( c a l / c m <sup>3</sup> ) <sup>1 / 2</sup> の溶解度パラメーターを有する揮発性溶剤、を含み、

前記コポリマーが、総モノマー100重量部を基準として：

- 1 ) 30 以上 の融解温度を有し、

- a ) 線状で、少なくとも20個の炭素原子を有する第一級アルカノールの(メタ)アクリレートエステルモノマー；
- b ) 少なくとも24個の炭素原子を有する、第二級アルコール又は一分岐第一級アルカノールの(メタ)アクリレートエステルモノマー；
- c ) 少なくとも24個の炭素原子を有する、線状アルケニルエステル；
- d ) 少なくとも24個の炭素原子を有する線状アルキルを有するアラルキル又はアラルケニルエステル；又は

- e ) 少なくとも16個の炭素原子を有する、アルキル側基を有する、(メタ)アクリレートエステルモノマーの結晶質マクロマー、から選択される、10~90重量部の結晶

10

20

質モノマー；

- 2) 20 以上のガラス転移温度を有する0～50重量部の高ガラス転移温度モノマー；
- 3) 0～60重量部のシラン官能性モノマー；
- 4) 0～10重量部の酸官能性モノマー、  
を含む、形状適合性コーティング組成物。

**【請求項2】**

前記コポリマーが、0.5～5重量部の酸官能性モノマーを含む、請求項1に記載の形状適合性コーティング組成物。

**【請求項3】**

1～50重量部のシラン官能性モノマーを含む、請求項1に記載の形状適合性コーティング組成物。

**【請求項4】**

前記シラン官能性モノマーがシランマクロマーである、請求項3に記載の形状適合性コーティング組成物。

**【請求項5】**

5～50重量部の前記高ガラス転移温度モノマーを含む、請求項1に記載の形状適合性コーティング組成物。

**【請求項6】**

前記コポリマーの重量に対し、重量比で、2：1～1：2のシアノアクリレートモノマーを含む、請求項1に記載の形状適合性コーティング組成物。

**【請求項7】**

前記揮発性溶剤は、全組成物の少なくとも40重量%である、請求項1に記載の形状適合性コーティング組成物。

**【請求項8】**

30 超の融解温度を有する前記結晶質モノマーが：

- a) 線状で、少なくとも20個の炭素原子を有する第一級アルカノールの(メタ)アクリレートエステルモノマー；
- b) 少なくとも24個の炭素原子を有する、第二級アルコール又は一分岐第一級アルカノールの(メタ)アクリレートエステルモノマー；
- c) 少なくとも24個の炭素原子を有する、線状アルケニルエステル；
- d) 少なくとも24個の炭素原子を有する線状アルキルを有するアラルキル又はアラルケニルエステル；又は
- e) 少なくとも16個の炭素原子を有する、アルキル側基を有する、(メタ)アクリレートエステルモノマーの結晶質マクロマー、から選択される、請求項1に記載の形状適合性コーティング組成物。

**【請求項9】**

次式：

の結晶質コポリマーを含み、結晶質コポリマーは、一般式：

$$[M^{x\text{stal}}]_v - [M^{s\text{i1ane}}]_w - [M^{acid}]_x - [M^{highTg}]_y \quad 40$$

yにより表すことができ、式中、

[M<sup>xstal</sup>]は、前記結晶質モノマーであり、

[M<sup>s i 1 a n e</sup>]は、前記シラン官能性モノマーであり、

[M<sup>acid</sup>]は、前記酸官能性モノマーであり、

[M<sup>highTg</sup>]は、前記高ガラス転移温度モノマーであり、

vは、10～90重量部であり；

wは、0～60重量部であり；

xは、0～10重量部であり、

yは、0～50重量部である、請求項1に記載の形状適合性コーティング組成物。

**【請求項10】**

10

20

30

50

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の前記形状適合性コーティング組成物から形成された、形状適合性フィルム。

【請求項 1 1】

基材上に、請求項 1 0 に記載の前記形状適合性フィルムの層を含む、多層物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、結晶質コポリマーと溶剤とを含む、形状適合性コーティング組成物、並びにこのような組成物に由来し、医療用途においてバリアフィルムとして有用であるコーティングに関する。 10

【背景技術】

【0 0 0 2】

失禁、皮膚閉塞、頻繁な洗浄、造瘻、特に回腸瘻及び結腸瘻を有する患者の皮膚を保護する目的で、バリア製品が使用されている。体液に由来する多量の水分及び腐食性酵素が存在すると皮膚の破壊的な損傷につながり、真菌感染、皮膚の剥落、びらんにつながり得る。

【0 0 0 3】

皮膚の保護に一般的に使用されている製品は、閉塞性のバリアペーストである。これらのバリアペーストは、塗布及び拭き取りが面倒である。更に、これらのペーストは造瘻装置の固定の妨げとなる。 20

【0 0 0 4】

米国特許第 5 , 1 0 3 , 8 1 2 号、及び同第 4 , 9 8 7 , 8 9 3 号に開示されるものなどの、皮膚に塗布して皮膚を保護するための液体のフィルム形成製品も開発されている。液体のフィルム形成製品の耐久性を高めるため、米国特許第 6 , 1 8 3 , 5 9 3 号及び同第 6 , 1 4 3 , 8 0 5 号に開示されるものなどのシアノアクリレートが使用されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

シアノアクリレートは、皮膚及び湿った皮膚の上でさえも非常に素早くフィルムを形成する。したがって、2ヶ所の皮膚表面を互いに接着するリスクがある。米国特許第 7 , 6 4 1 , 8 9 3 号では、皮膚に適用する形状適合性包帯及びコーティング材料中に使用されるシアノアクリレートが開示されており、シアノアクリレート含有表面が互いに接着するのを最小限に抑えるための溶剤が挙げられている。しかしながら、皮膚に適用するシアノアクリレート含有組成物にはこれらの改善点があるものの、シアノアクリレート含有コーティングは脆性であり、皮膚上でうまく屈曲しない。 30

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

開示される形状適合性コーティングは、皮膚及び粘膜のような表面を保護及び修復するうえで有用な、高耐久性及び高弾力性のフィルムを与えるものである。形状適合性コーティング組成物は、結晶質コポリマーと、溶剤と、シアノアクリレートなどの任意選択的な止血剤と、を含む。いくつかの実施形態では、コーティング組成物は、 $T_m$  30 の結晶質コモノマーを少なくとも 5 重量 % 有し、結晶化可能な側基を有するモノマーを共重合させたモノマー単位を含む、アクリレートコポリマーを含む。 40

【0 0 0 7】

一実施形態では、形状適合性コーティング組成物は、結晶質コポリマーと、かかるコポリマーが乾燥されている場合には、形状適合性コーティングを提供する溶剤と、を含む。本明細書で使用するとき、「結晶質コポリマー」は、本明細書において更に記載するとおりの結晶質又は結晶化可能なモノマー単位を有するコポリマーを指す。

【0 0 0 8】

揮発性溶剤及びエラストマーからなるコーティング組成物は、コーティングとして形成

50

される場合、皮膚、爪、組織、臓器及び粘膜、例えば、出血創傷、手術部位、皮膚潰瘍、切り傷、擦り傷、切開、単純疱疹、水疱、発疹、歯肉及び他の口腔表面の擦り剥け、痔核及び身体部分の擦り剥け、並びに他の粘膜の切開創及び創傷などを保護又は治療するうえで有用である。コーティングは、外科用接着剤として使用することもできる。形状適合性コーティング組成物から形成されたコーティングは、エラストマーの溶剤溶液又は分散液を含む。

#### 【0009】

「アルキル」は、例えば、メチル、エチル、1 - プロピル、2 - プロピル、ペンチル、及びドデシルなどの、線状又は分枝状の、環状又は非環状の、飽和一価炭化水素を意味する。

10

#### 【0010】

「アルキレン」は、線状又は分枝状二価飽和炭化水素を意味し、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、及びドデシレンなどである。

#### 【0011】

「アルケニル」は、3個～約12個の炭素原子を有する線状又は分岐状一価炭化水素不飽和炭化水素である。

#### 【0012】

「アリール」は、フェニル及びナフチルなどの一価芳香族を意味する。

#### 【0013】

「アリーレン」は、フェニレン及びナフタレンなどの多価芳香族を意味する。

20

#### 【0014】

「アラルキレン」は、例えばベンジル及び1 - ナフチルエチルなどの、アルキレンにアリール基が結合した上記に定義した基を意味する。

#### 【0015】

「アルカリーレン(Alkarylene)」は、アリーレンに結合したアルキル基を有する、上記のとおりのアリール基を意味する。

#### 【0016】

本明細書で使用するとき、「(ヘテロ)ヒドロカルビル」は、ヒドロカルビルアルキル及びアリール基、並びにヘテロヒドロカルビルヘテロアルキル及びヘテロアリール基を含み、後者は、エーテル又はアミノ基などの1つ以上のカテナリー(鎖中)ヘテロ原子を含む。ヘテロヒドロカルビルは、エステル官能基、アミド官能基、尿素官能基、ウレタン官能基、及びカーボネート官能基を含む1つ以上のカテナリー(鎖中)官能基を任意に含有してもよい。別途記載のない限り、非重合性(ヘテロ)ヒドロカルビル基は、典型的には、1～60個の炭素原子を含有する。本明細書で使用されるとき、このようなヘテロヒドロカルビルのいくつかの例としては、上記の「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載されたものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、4 - ジフェニルアミノブチル、2 - (2' - フェノキシエトキシ)エチル、3, 6 - ジオキサヘプチル、3, 6 - ジオキサヘキシル - 6 - フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

30

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0017】

形状適合性組成物は、20以上、好ましくは25以上のT<sub>m</sub>を有する結晶質モノマーを含有しているモノマー(複数可)から得られた結晶質コポリマーを含み、かつ、結晶化可能な側基「結晶質モノマー」、場合により高T<sub>g</sub>モノマー、場合によりシラン官能性モノマー、及び場合により酸官能性モノマーを有するモノマー単位を含む。

#### 【0018】

「結晶質」により、示差走査熱量測定(DSC)により組成物を測定したときにモノマーが示す結晶融点が30以上であること、並びにコポリマーが好ましくは20以上のT<sub>m</sub>を有することを意味する。観察された吸熱のピーク温度を、結晶融点であるとみなす

40

50

。結晶相は複数の格子を含み、この格子中では、コポリマーが、結晶質モノマーの化学残基に隣り合う極めて規則的な位置関係が存在している立体配座を担う。格子内の充填配置（迅速配向）は、その化学面及び幾何学面の両方において極めて規則的である。概して、モノマーそのものの有する  $T_m$  は 30 超であるものの、コポリマーに組み込むと、この  $T_m$  は低下する場合があり、ただし、コポリマーはそれでも好ましくは 20 超の  $T_m$  を示す。

#### 【0019】

DSCにより示され得る結晶化度が低い又は弱い領域を観察するのは難しい場合がある。結晶の融点は、ポリマー乾燥条件並びにポストアニールによっても影響を受ける。ポリマー鎖中のモノマー単位の配置を変更することによっても影響が生じ得る。<sup>10</sup> 結晶質モノマーの短鎖ブロックは、結晶質単位の形成を改良し得る。

#### 【0020】

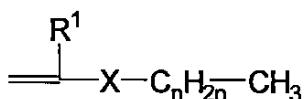
結晶質モノマー又はコポリマーは、20 以上で、ポリマー鎖（又はモノマー単位の結晶化可能な側基）の長断片が非結晶質状態／相及び結晶質状態／相の両方を示す、「半結晶状態」であってもよい。非晶質相は、ポリマー鎖がランダムにもつれた塊であると考えられる。非晶質ポリマーのX線回折パターンは、ポリマー構造が秩序化されていないことを示す散漫性のハローである。非晶質ポリマーは、ガラス転移温度で軟化挙動を示すが、眞の融解又は一次転移は示さない。半結晶状態の物質は特徴的な融点を示し、この融点を超えると、結晶格子は不規則になり、急速にその独自性を失う。かかる「半結晶」物質のX線回折パターンは、一般に、結晶秩序の性質を示す同心円、又はスポットの対照配列、のいずれかにより区別される。したがって、本明細書では、「結晶性」成分は半結晶物質を包含する。結晶質コポリマーは、結晶化され、30 超の  $T_m$  を示す、少なくとも 1 つのモノマーを含む。[ 例えれば、成分が、成分の骨格鎖（即ち、主鎖）又はペンダント置換基（即ち、側鎖）中のポリマーであるとき ] 成分中に存在する結晶性部分の凝集により提供され得るかかる結晶化度は、周知の結晶学的、熱量分析的、又は動力学的 / 機械的方法により測定することができる。本発明の目的のために、このモノマー成分は、好ましくは実験的に（例えれば、DSCにより）測定するとき、約 30 を超える少なくとも 1 つの融解温度 ( $T_m$ ) をコポリマーに付与する。好ましくは、この成分は、約 30 ~ 100 の  $T_m$  をコポリマーに付与する。1 つを超える結晶性物質を結晶成分に用いる場合、1 つを超える区別できる融点が見られる。ポリマーの弾性の増大による、ポリマー伸張の改良及び粘着性の低減をもたらすのに適した、結晶度の強化が少なくなるほど、装置の感度が原因で観察不能になり得ることから、区別できる融点を観察することが好ましいものの、これは必須ではない。<sup>20</sup>

#### 【0021】

コポリマーは、次式：

#### 【0022】

#### 【化1】



の結晶化可能な側基を有するモノマー単位、[  $M^{x s t a l}$  ] を含み、式中、

$R^1$  は、水素又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、

$X$  は、 $-CH_2-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-HN-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-NH-$ 、 $O-C(O)-NH-$ 、 $-HN-C(O)-O-$ 、 $-H-N-C(O)-NH-$ 、 $-SiO(CH_3)_2-$ 、又は  $-Si(CH_3)_2-$  であり、 $n$  は、十分な側鎖長、及び結晶質ドメイン又は領域を含有しているポリマーを形成する配座を提供するのに十分に大きい。結晶質モノマーは、好ましくは、20 超の少なくとも 1 <sup>40</sup>

10

20

30

30

40

50

つの区別できる結晶融点をコポリマーに付与する。概してnは18以上である。

**【0023】**

一実施形態では、結晶化可能なモノマーは、少なくとも18個の炭素原子、好ましくは20~30個の炭素原子を有する線状第一級アルカノールの(メタ)アクリレートエステルモノマーから選択することができる。好ましくは結晶化可能な側基アルキルは、40個未満の炭素原子を有する。

**【0024】**

別の実施形態では、結晶化可能なモノマーは、少なくとも18個の炭素原子を有する、線状で、未分岐のアルキル断片又はアルキレン断片を有する第二級アルコール又は分岐状アルカノールの(メタ)アクリレートエステルモノマーから選択することができる。

10

**【0025】**

別の実施形態では、結晶化可能なモノマーは、炭素原子を少なくとも18個有する線状で、未分岐の飽和アルキル断片又はアルキレン断片を有する、アルケニルエステルから選択され得る。好ましくは、アルケニルエステルは少なくとも24個の炭素原子を有する。

**【0026】**

別の実施形態では、結晶化可能なモノマーは、少なくとも18個の炭素原子を有する線状で、未分岐の飽和アルキル断片又はアルキレン断片を有する、アラルキル又はアラルケニルエステルから選択され得る。好ましくはアラルキル又はアラルケニルエステルは、少なくとも24個の炭素原子を有する。

**【0027】**

20

別の実施形態では、結晶化可能なモノマーは、少なくとも16個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートエステルモノマーの結晶質マクロマーから選択され得る。

**【0028】**

結晶質マクロマーは、重合性基を有するポリマー材料である。マクロマーは、一般式X - (Y)<sup>n</sup> - Zにより表され、

Xは重合性ビニル基又はアクリレート基であり；

Yは、nがゼロ又は1であってよい二価の連結基であり；並びに、

Zは30以上とのT<sub>m</sub>と、約2,000~30,000の範囲の重量平均分子量とを有し、かつ共重合条件下では、本質的に未反応である一価のポリマー部分である。

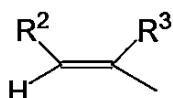
**【0029】**

30

本発明において有用な好ましいマクロマーは、一般式

**【0030】**

**【化2】**



を有するX基を有するものとして更に定義することもでき、式中、R<sup>2</sup>は、水素原子又はCOOR<sup>3</sup>基であり、R<sup>3</sup>は、水素原子又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基である。

40

**【0031】**

本発明により組成物を調製するのに有用な、好ましいCマクロマーは、一般式-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sup>3</sup>を有し、式中、mが20~500の整数であり、R<sup>3</sup>が低級アルキル基であるZ基を含む。

**【0032】**

結晶質マクロマーは、重合性官能基を1つ有する末端官能化ポリマーであり、しばしば「片末端反応性」ポリマーである。(Vol. 27 'Functionally Terminal Polymers via Anionic Methods' D.N.Schultz et al., pages 427~440, Anionic Polym

50

erization, American Chemical Society [1981] .)このようなマクロマーは既知であり、米国特許第3,786,116号、及び同第3,842,059号においてMilkovich et alにより開示されている方法により調製され得る(これらの開示はビニル末端化マクロマーの調製についての記載が参照により本明細書に組み込まれる)。本明細書において開示するとおり、ビニル末端化マクロマーは、重合性モノマーをアニオン重合させて、リビングポリマーを形成させることにより調製される。このようなモノマーとしては、ビニル含有化合物などのオレフィン基を有するモノマーが挙げられる。リビングポリマーは、重合プロセスに関係しない又は干渉しない不活性有機希釈剤の存在下でモノマーをアルカリ金属炭化水素又はアルコキシド塩に接触させることにより便利に調製される。アニオン重合を受けやすいモノマーは周知である。10

#### 【0033】

好ましい結晶質ポリマー材料は、非第3級高級アルキルアルコールのアクリレート又はメタクリレートエステルから誘導されたアクリレート又はメタクリレートポリマーである。これらのアルコールのアルキル基は、少なくとも約18個、好ましくは約24~36個の炭素原子を含有する。したがって、本発明の好ましい結晶質ポリマー材料としては、ポリ(ドデシルアクリレート)、ポリ(イソトリデシルアクリレート)、ポリ(n-テトラデシルアクリレート)、ポリ(n-ヘキサデシルアクリレート)、ポリ(n-ヘキサデシルメタクリレート)、ポリ(n-オクタデシルアクリレート)、ポリ(ベヘニルアクリレート)、ポリ(エイコサニルアクリレート)、及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、ポリ(n-オクタデシルアクリレート)、ポリ(ベヘニルアクリレート)、及びこれらの混合物又はコポリマーが好ましい。DSCにより測定するとき、ポリ(オクタデシルアクリレート)は、約77ジュール/グラムの溶解エンタルピーで、約42~約49の範囲の融点を有し、ポリ(ベヘニルアクリレート)は、約105ジュール/グラムの溶解エンタルピーで約62~約72の範囲の融点を有する。それぞれの融点付近及び融点超の温度で有機溶剤に可溶であることから、これらの結晶性ポリマーは特に好ましい。これにより、コポリマー成分とは異なる一連の結晶成分の形成が促進される。20

#### 【0034】

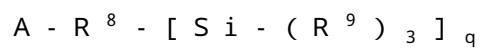
高級α-オレフィンモノマー、例えば、ポリ(1-デセン)、ポリ(1-ドデセン)、30  
ポリ(1-テトラデセン)及びポリ(1-ヘキサデセン)、並びに高級ビニルエステル、  
例えば、ビニルテトラデカノエート、ビニルヘキサデカノエート、及びビニルオクタデカノエート、から誘導される側鎖結晶質ポリマー材料も好ましい。

#### 【0035】

結晶質モノマーは、結晶質コポリマーの調製に使用されるモノマー混合物の、総モノマー100部に対し、5~90重量部を構成し得る。5重量%未満の結晶質モノマーを含有するモノマー混合物が使用されるとき、得られるポリマーの有する結晶度は不十分である。モノマー混合物が結晶質モノマー(複数可)を90重量%超含むとき、コポリマーは脆性になる傾向がある。結果として、用途に応じ、使用するポリマーは、好ましくは結晶質モノマーに加え非結晶質のモノマーを含有しているモノマー混合物から調製される。結晶質モノマーが出発モノマーに占める含有量は、総モノマー100重量部に対し10~90重量部以上、より好ましくは30~80重量部以上である。40

#### 【0036】

結晶質コポリマーは、場合により、次式：



を有するシランモノマー [ $M_{Si1ane}^S$ ] を含有し、式中、

Aは、ビニル、アリル、ビニルオキシ、アリルオキシ、及び(メタ)アクリロイルを含むエチレン性不飽和重合性基、好ましくは、(メタ)アクリレートであり；

$R^8$ は、共有結合又は二価の(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、qは、少なくとも1つ、好ましくは1超、より好ましくは3であり；

$R^9$ は、一価アルキル、アリール、又はトリアルキルシリルオキシ基であり、qは、150

、2又は3、好ましくは1である。

【0037】

1つの実施形態では、 $R^8$ は、約1～20個の炭素原子の二価又は多価炭化水素架橋基であり、-O-、-C(O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-及び-NR<sup>1</sup>-基(並びに-C(O)-O-)などのこれらの組み合わせ)(式中、R<sup>1</sup>は、水素、又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基である)からなる群から選択される1～5個の部分を任意に主鎖に含む、アルキレン及びアリーレン並びにこれらの組み合わせを含む。好ましくは、R<sup>8</sup>は、二価のアルキレンである。

【0038】

有用なシランモノマーとしては、例えば、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメチルシラン、3-アクリルオキシプロピルトリメチルシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエチルシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエチルシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルメチルジメチルシラン、3-(アクリロイルオキシプロピル)メチルジメチルシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジメチルエチルシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジエチルエチルシラン、ビニルジメチルエチルシラン、ビニルメチルジエチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリイソプロピルシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリフェニルシラン、ビニルトリ-t-ブチルシラン、ビニルトリス-イソブチルシラン、ビニルトリイソプロペニルシラン、ビニルトリス(2-メチルエチル)シラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリス-トリメチルシリルシラン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0039】

その他の有用な実施形態では、シラン官能性モノマーは、参照により本明細書に援用される、米国特許出願第2007/0054133号(Sherman et al.)、及び同第2013/0224373号(Jariwala et al.)に開示されるものなどの、シラン官能性マクロマーから選択され得る。シランマクロモノマーの調製、及び続くビニルモノマーとの共重合は、Y. Yamashita et al.により、Polymer J. 14, 913 (1982); ACS Polymer Preprints 25 (1), 245 (1984); Makromol. Chem. 185, 9 (1984)などの幾つかの論文で報告されており、米国特許第3,786,116号及び同第3,842,059号(Miljkovich et al.)に開示されている。このマクロモノマー調製法では、ヘキサメチルシクロトリシロキサンモノマーのアニオン重合により、分子量の制御されたリビングポリマーを形成し、重合可能なビニル基を備えるクロロシラン化合物により反応を完了させることを伴う。一官能性シロキサンマクロモノマーの、メチルメタクリレート又はスチレンなどのビニルモノマーとのフリーラジカル共重合は、構造が良好に定義されている、すなわち、グラフト化したシロキサン分岐の長さ及び数の制御されているシロキサングラフト化コポリマーを提供する。このようなマクロマーとしては、ポリ(3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン(TRIS)-co-メチルメタクリレート-co-イソオクチルアクリレートが挙げられる。

【0040】

任意のシランモノマー[M<sup>Si1</sup>]は、総モノマー100重量部に対して、0～60重量部、好ましくは1～50重量部の量で用いられる。このような任意のシランモノマーは、シロキサン溶剤への可溶性を促進するために使用されるものの、得られるコポリマーのT<sub>g</sub>は低くなる。

【0041】

ポリマーには、更に酸官能性モノマー[M<sup>acid</sup>]を含有させてもよく、この場合、酸官能基はそれ自体がカルボン酸などの酸であってよく、あるいは一部はアルカリ金属カルボキシレートなどのこれらの酸の塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物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。

10

20

30

40

50

このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、 $\alpha$ -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

#### 【0042】

コポリマー中に酸官能性モノマーを少量存在させると、イオン架橋(水素結合)により、物理的強度及び弾性は増強され、カルボン酸の酸性によりシアノアクリレートが安定化される。

#### 【0043】

それらの入手性のため、酸官能性コポリマーの酸官能性モノマーは、一般に、エチレン性不飽和カルボン酸類、すなわち(メタ)アクリル酸類から選択される。更に強い強酸を所望の場合、酸性モノマーとしては、エチレン性不飽和スルホン酸類及びエチレン性不飽和ホスホン酸類が挙げられる。酸官能性モノマーが存在する場合、一般に、コポリマーの総モノマー100重量部を基準として、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の量で使用される。

#### 【0044】

いくつかの実施形態では、コポリマーは、少なくとも25%、及び好ましくは少なくとも50%のT<sub>g</sub>を有する、高T<sub>g</sub>モノマー[M<sup>high T<sub>g</sub></sup>]を含む。幾つかの例では、コポリマーは粘着質であり、高T<sub>g</sub>のモノマーの添加によりコポリマーのT<sub>g</sub>及び弾性が高くなり、粘着性が低下する。好適な高T<sub>g</sub>モノマーとしては、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5トリメチルシクロヘキシリメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、N-オクチルアクリルアミド、及びプロピルメタクリレート、又は組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0045】

このような高T<sub>g</sub>モノマーは、コポリマーのT<sub>g</sub>を0%以上に上昇させるのに十分な量で使用される。概して、存在させる場合、高T<sub>g</sub>モノマーは、総モノマー100重量部に対し、5~50重量部の量で使用される。

#### 【0046】

コポリマーが融点を有するのであれば、結晶化可能でないモノマーを含有させてもよい。フリーラジカル反応性であるアクリレート又はメタクリレート又はその他のビニルモノマーは、得られるポリマーが室温超の融点又は軟化点を有しさえすれば、場合により、結晶化可能なアクリレート及びメタクリレートモノマーの側鎖の1つ以上と関連させて利用することもできる。このようなフリーラジカル反応性モノマーの例としては、限定するものではないが、tert-ブチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ブチルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリロニトリル、スチレン、イソオクチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、及び2-エチルヘキシリメタクリレートなどが挙げられる。これらのモノマーの各種組み合わせを使用することができる。量及び種類は、コポリマーに所望されるT<sub>m</sub>及びT<sub>g</sub>によって異なる。

#### 【0047】

望ましくは、コポリマーのT<sub>g</sub>は、T<sub>m</sub>よりも低い。様々なモノマーの特定の組み合わせに関し、共重合体T<sub>g</sub>に有用な予測因子は、Fox式:  $1/T_g = W_i/T_{gi}$  の展開により算出可能である。この式では、T<sub>g</sub>は混合物のガラス転移温度であり、W<sub>i</sub>は混合物中の成分iの重量分率であり、T<sub>gi</sub>はホモポリマーとして重合した場合の成分iのガラス転移温度であり、すべてのガラス転移温度の単位はケルビン(K)である。

#### 【0048】

10

20

30

40

50

好ましくは、少なくとも調製が容易であり、架橋されたポリマーはゲル化し、溶液を高粘度にする傾向があることから（高粘度の液体は、脆弱で不均一なコーティングを提供するため、弾性不足になり得る）、結晶質ポリマー成分は架橋されていない。

#### 【0049】

本発明により使用される結晶質ポリマーは、結晶質モノマー及び非結晶質モノマーを含むモノマーのラジカル、アニオン又はカチオン重合により合成され得るもの、使用可能なモノマーのうちより多様なモノマーの反応を容易にするためには、ラジカル重合による合成が好ましい。ラジカル重合開始剤は、熱によりラジカルを発生させる熱開始剤、又は光によりラジカルを発生させる光開始剤であってよい。

#### 【0050】

使用することのできる熱開始剤の例としては、アゾ化合物、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサン-1-カルボニルニトリル)及びジメチル-2,2'-アゾイソブチレート、並びにペルオキシド、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、及びt-ブチルペルオキシピバレートが挙げられる。使用することのできる光開始剤の例としては、ベンゾインエーテル、例えば、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインブチルエーテル、アセトフェノン誘導体、例えば、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン及び2,2-ジエトキシアセトフェノン、並びにアシルホスフィンオキシド及びアシルホスホネート誘導体、例えば、ジフェニル-2,4,6-トリメチルベンゾイオルホスフィンオキシド、イソプロロキシ(フェニル)-2,4,6-トリメチルベンゾイオルホスフィンオキシド、及びジメチルピバロイルホスホネートが挙げられる。

10

#### 【0051】

結晶質ポリマーの合成中に、連鎖移動剤を使用して、ポリマーの分子量を調整することもできる。ドデシルメルカプタンなどのメルカプト化合物及び四臭化炭素などのハロゲン化合物を連鎖移動剤として使用することができる。

20

#### 【0052】

得られる結晶質コポリマーは、一般式：

$\sim [M^{x \text{ stal}}]_v - [M^{\text{ silane}}]_w - [M^{\text{ acid}}]_x - [M^{\text{ hig ht g}}] - [M^{\text{ x link}}]_z \sim$  により表すことができ、ランダム又はブロックコポリマーであつてよく、それぞれの下付き文字は、モノマー単位の重量部を表す。

30

#### 【0053】

結晶質コポリマーの重量平均分子量は、概して、30,000~5,000,000である。結晶質ポリマーの重量平均分子量は、好ましくは50,000超、最大1,000,000、より好ましくは75,000超、最大500,000である。

#### 【0054】

コーティング組成物は、揮発性溶剤を更に含む。組成物は、1,000 cps未満の粘度と、4.9~12.5 (cm<sup>1</sup>/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> の溶解パラメーターとを有する。一実施形態では、揮発性溶剤は、揮発性の線状及び環状シロキサン、揮発性のポリジメチルシロキサン、イソオクタン、オクタン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。溶剤は、全組成物の少なくとも40重量%である。組成物は組織にも塗布することができることから、溶剤は望ましくは揮発性であり、かつ非刺激性のものである。一実施形態では、全組成物の少なくとも60重量%は溶剤である。一実施形態では、組成物はアンチブロッキング剤を更に含む。一実施形態では、粘度は100 cps未満である。

40

#### 【0055】

一実施形態では、組成物は、重合性シアノアクリレートモノマーなどの止血剤を更に含む。他の止血剤の例としては、ミクロフィブリルコラーゲン、キトサン、骨ワックス、オステン(ostene)、酸化セルロース及びトロンビンが挙げられる。

#### 【0056】

使用可能なシアノアクリレートモノマーとしては、アルキルシアノアクリレート、アリ

50

ールシアノアクリレート、アルコキシアルキルシアノアクリレートなどの容易に重合可能な - シアノアクリレート、例えば、ブチルシアノアクリレート及び n - ブチルシアノアクリレート、特に、オクチルシアノアクリレート及び 2 - オクチルシアノアクリレート、特に、エチルシアノアクリレート、メチルシアノアクリレート、n - ドデシルシアノアクリレート、フェニル 2 - シアノアクリレート、メトキシエチル 2 - シアノアクリレートなどが挙げられる。組成物は、1 以上の重合性シアノアクリレートモノマーで構成され得る。

#### 【 0 0 5 7 】

存在する場合、シアノアクリレートモノマーは、コポリマーの量に対し 1 : 2 ~ 2 : 1 、好ましくは 1 . 5 : 1 ~ 1 : 1 . 5 の量で使用する。概して、シアノアクリレートは、システムが良好な止血性能及び止リンパ (lymphostatic) 性能を示すよう、組成物の不揮発性部分の少なくとも 5 重量 % で存在する。  
10

#### 【 0 0 5 8 】

シアノアクリレートが存在する場合、コーティング組成物は、望ましくは有効量 ( すなわち、22 で少なくとも約 1 ヶ月保管したときに実質的にゲル化を示さず、ただしそれでいながら実用的な速度で重合させることのできるコーティング組成物を提供する量 ) の安定剤を含む。安定剤の例は、アニオン重合阻害剤である。

#### 【 0 0 5 9 】

好適なアニオン重合阻害剤は、当業者には周知であり、二酸化硫黄、三酸化硫黄、一酸化窒素、及びフッ化水素；芳香族スルホン酸及び脂肪族スルホン酸；及び参照により本明細書に援用される米国特許第 3 , 836 , 377 号 ( D e l a h u n t y ) に開示される種類の有機スルトンなどの酸性ガスが含まれる。米国特許第 4 , 182 , 823 号 ( S c h o e n b e r g ) に記載のものなどのホウ酸又はエステルキレート又は有機酸、同第 4 , 565 , 883 号 ( S i e g e r e t a l . ) に記載のものなどのスルホン酸のシリルエステル、並びに同第 4 , 650 , 826 号 ( W a n i c z e k e t a l . ) に記載のものなどのスルホン酸のビス - トリアルキルシリルエステル、並びにリン酸及びホスホン酸の対応するシリルエステルも有用である。  
20

#### 【 0 0 6 0 】

前述の接着剤基材に含ませるのに好適な量は、次のとおりである：好適な酸性ガスは、重合性モノマー 100 重量部当たり約 0 . 001 ~ 0 . 06 重量部；芳香族又は脂肪族スルホン酸の好適な量は、シアノアクリレート 100 重量部当たり約 0 . 0005 ~ 0 . 1 重量部；並びに、スルトンの好適な量は、シアノアクリレート 100 重量部当たり約 0 . 1 ~ 10 重量部。  
30

#### 【 0 0 6 1 】

液体材料又は配合物に添加することが可能な一般的なレオロジー添加剤としては、ヒュームドシリカ、ベントナイト及び他の粘土誘導体などがある。コーティングの滑り性、硬さ、及びブロッキング性能を改変するうえで充填剤も有用であり得る。ガラスピーブ等の大きな粒子を、コーティングのブロッキング性能を低減させるために使用することができる。

#### 【 0 0 6 2 】

組成物は更に、纖維状強化材、並びに染料、顔料、及び顔料色素などの着色剤を含み得る。好適な纖維状強化材の例としては、その開示内容の全体を本明細書に援用するところの米国特許第 6 , 183 , 593 号に述べられるような P G A ミクロフィブリル、コラーゲンミクロフィブリルが挙げられる。米国特許第 5 , 981 , 621 号に記載の好適な着色剤の例としては、1 - ヒドロキシ - 4 - [ 4 - メチルフェニルアミノ ] - 9 , 10 - アントラセンジオン ( F D & C 紫色 2 号 ) ； 6 - ヒドロキシ - 5 - [ ( 4 - スルホフェニル ) オキソ ] - 2 - ナフタレンスルホン酸の二ナトリウム塩 ( F D & C 黄色 6 号 ) ； 9 - ( o - カルボキシフェニル ) - 6 - ヒドロキシ - 2 , 4 , 5 , 7 - テトラヨード - 3 H - キサンテン - 3 - オン，二ナトリウム塩，一水和物 ( F D & C 赤色 3 号 ) ；などが挙げられる。  
40  
50

**【0063】**

蛍光色素及び顔料の使用も、コーティングをブラックライト下で視認可能にすることから有用である。コーティングは、通常の照明の下では澄んで透明であり、その部位の皮膚の変化について容易に視認して検査することができる。コーティングを確実に完全なものとし、所望の領域をカバーする手段として、その蛍光によってコーティングが見えるようするブラックライトスキャナー又は懐中電灯を使用してその部位を検査することができる。特に有用な炭化水素系可溶性蛍光色素の1つとして、2,5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾオキザゾリル)1-チオフェンがある。

**【0064】**

使用者の特定の要求条件に応じて、組成物は、1回使用又は複数回使用できる製品でありうるスプレー、ポンプ、スワブ、ロッド、滅菌ブラシ、スポンジ製アプリケータ又は薬用スポットなどの既知の手段によって塗布することができる。コーティング組成物は、概して、安定性を維持するため、塗布前に密閉される。

10

**【0065】**

皮膚又は粘膜に対するコーティングに加え、コーティング組成物はその他の基材に塗布することができる。有用な基材としては、樹脂（例えば、二軸延伸ポリプロピレンなどのポリプロピレン、ビニル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル）、不織布（例えば、紙、布、不織スクリム）、金属箔、及びフォーム（例えば、ポリアクリル酸、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン）などを挙げることができる。いくつかの実施形態では、コーティング組成物は、得られるコーティングを肌などの第2の基材に転写できるよう、低表面エネルギー基材上に塗布され得る。剥離材料として知られるこのような低表面エネルギー基材としては、例えば、シリコーン、ポリエチレン、ポリカーバメート、及びポリアクリル酸などの材料が挙げられる。任意のシアノアクリレートが、その他の基材のコーティングを制限することは理解されたい。

20

**【0066】**

いくつかの実施形態では、提供されるアイランド型ドレッシングは、裏材層上の本開示のコーティングと、コーティングに面する裏材層上の接着剤層とを含む。接着剤層及び裏材層は、本発明のコーティングの外辺部を形成し、コーティングを適用表面上の定位置に保持する。剥離部材は、パッドの少なくとも縁部の部分に接触しており、このパッドは、ライナーを剥がしているときに分離するコーティング及び剥離ライナーに近接するものである。このようなアイランド型ドレッシングの構造の詳細は、参照により本明細書に援用される米国特許出願第20110166492号（Burton et al.）に見ることができる。

30

**【0067】**

一実施形態では、本開示は、伸張可能な基材上に形状適合性フィルムを提供し、コーティング重量は、1～30mg/in<sup>2</sup> (0.2～5mg/cm<sup>2</sup>)であり、フィルムは、本明細書に記載の試験方法を用いたときに、100%の伸張で75%未満が破断する。一実施形態では、フィルムは1mm未満の厚さを有する。一実施形態では、フィルムは、200%の伸張で75%未満が破断する。一実施形態では、フィルムは少なくとも50%の伸長率を有する。一実施形態では、フィルムは、粘着性、抵抗、及びブロッキングが低い。

40

**【実施例】****【0068】**

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において詳述される特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を不当に制限するように解釈すべきではない。特に断らない限り、部及び百分率はすべて重量を基準としたものであり、水はすべて蒸留水であり、分子量はすべて重量平均分子量である。

**【0069】**

サンプルの調製に使用した原材料を表1に示す。

50

【0070】

【表1】

構成成分	詳細	供給元
TRIS	3-[トリメチルシリコキシ]シリルプロピルメタクリレート	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
BA	ベニルアルカリレート ( $T_m = 39^\circ\text{C}$ ) [a]、[b]	BASF (Vandalia, IL)
t-BMA	t-ブチルメタクリレート ( $T_m = -60^\circ\text{C}$ )	TCI (Portland, OR)
SMA	ステアリルメタクリレート ( $T_m = 20^\circ\text{C}$ )	TCI (Portland, OR)
AA	アクリル酸	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
イソオクタン	2, 2'-トライメチルペニタン	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
HMDS	ヘキサメチルジシロキサン	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
Vazo 67	2, 2'-アソビス(2-メチルブチロニトリル)	Dupont (Wilmington, DE)
Unilin 350	完全飽和、長鎖脂肪族、線状第一級アルコール ( $T_m = 78^\circ\text{C}$ )	Baker Hughes (Sand Springs, OK)
Unilin 425	完全飽和、長鎖脂肪族、線状第一級アルコール ( $T_m = 91^\circ\text{C}$ )	Baker Hughes (Sand Springs, OK)
トルエン	トルエン	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
OCA	オクチルシノアクリレート	Cyberbond (Batavia, IL)
TsOH	p-トルエンスルホン酸一水和物	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
フェノールチアジン (Phenothiazine)	フェノールチアジン (Phenothiazine)	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)

[a]  $T_m$ =融点  
 [b] ベニルアルカリレートの  $T_m$ 測定は DSC によるものであり、その他の  $T_m$ は供給元の報告による。

表1 成分

【0071】

## 試験法

## 外観

溶液の見た目は、透明なガラスバイアル瓶内で評価し、透明度について評点した。溶液は、「透明」、「極わずかに濁っている」、「わずかに濁っている」、又は「濁っている

」、のいずれかとして評点した。

#### 【0072】

##### 粘度

粘度はガラスバイアル瓶に入れた溶液について評点した。バイアル瓶を軽く叩いて前後に揺らし、溶液の流速を相対尺度をもとに評点した。水と同様の低粘度については1と評点し、全く流動しないゲルについては5と評点した。

#### 【0073】

##### 粘着

各配合物を数滴ずつ、 $2.54\text{ cm} \times 5.08\text{ cm}$  の CHG ゲルパッド（例えば、3M Tegaderm（商標）CHG Dressing、カタログ番号 1657、3M 社、ミネソタ州セントポール）全体に塗り広げた。配合物は薄膜に塗り広げた後、室温で少なくとも 15 分乾燥させた。硬化させたコーティングに指で軽く触れて、粘着性を感覚的に評価する。コーティングは 1（粘着性なし）～5（粘着性が高い）に評点した。

#### 【0074】

##### 抵抗性

各配合物数滴を $2.54\text{ cm} \times 5.08\text{ cm}$  CHG ゲルパッド全体に塗り広げた。配合物は薄膜に塗り広げた後、室温で少なくとも 15 分乾燥させた。抵抗性は、硬化させたコーティングを指で軽くこすることによって実施する、官能評価である。コーティングは、1（皮膚と同様の摩擦力）～5（高摩擦力）に評点した。

#### 【0075】

##### プロッキング

各配合物数滴を $2.54\text{ cm} \times 5.08\text{ cm}$  CHG ゲルパッド全体に塗り広げた。配合物を薄膜に塗り広げた後、室温で少なくとも 15 分乾燥させた。プロッキングは、ゲルパッドをゲルパッドそのものに対し折り返し、軽く圧をかけて 1 分間一緒に保持することにより感覚的に評価した。プロッキング量は、1（フィルム間の接着なし）～5（高、両面を引き剥がすのに引っ張る必要あり）に評点した。

#### 【0076】

##### 破損率%

各配合物数滴を $2.54\text{ cm} \times 5.08\text{ cm}$  CHG ゲルパッド全体に塗り広げた。配合物は薄膜に塗り広げた後、室温で少なくとも 15 分乾燥させた。次に、CHG ゲルパッドをその初期長さの 100% 又は 200% にまで伸ばし、伸ばされた位置で維持されるよう平らな表面上に置いた。伸長させた表面を覆ってキムワイプ紙（Kimberly Clark, Irving, TX）を置き、コーティングしたゲルの全面が湿潤するまで、キムワイプの上面に一般的な漂白剤を数滴垂らした。1 分後にキムワイプを取り除いた。コーティングが破断している場合には、漂白剤中の NaOCl がゲルパッド中の CHG と反応して褐色となった。褐色量を破損率として記録した。

#### 【0077】

##### アクリルモノマー

###### アクリルモノマー - 1 (AM-1)

備品を装備した 500 mL の三口フラスコに、70.0 g (KOH 値をもとに 0.155 mol) の Unilin 350 アルコール、13.4 g (0.186 mol) の AA、0.5 g の p-トルエンスルホン酸一水和物、0.06 g のフェノチアジン、及び 130 g のトルエンを充填した。三口フラスコには、凝縮器、ディーン・スターク・トラップ、通気口、及び攪拌子を装備した。この溶液は、攪拌しながら 115 にて還流させた。反応中、副生成物の水は共沸により混合物から除去し、ディーン・スターク・トラップに回収した。4 時間後、反応溶液を室温に放冷し、過剰量のメタノールを注ぎ入れ、生成物を沈殿させた。沈殿したモノマーを減圧下でブフナー漏斗によりろ過した。新しいメタノールで、ろ過ケーキを複数回十分に洗浄し、減圧下、50 で 24 時間乾燥させた。DSC により測定したとき、このモノマーの融点は 62 であった。

#### 【0078】

10

20

30

40

50

**アルカリモノマー2 (AM-2)**

次の量 [ 70.0 g (KOH value 値をもとに、0.134 mol) の Unilin 425 アルコール、11.59 g (0.160 mol) の AA、0.5 g の p-トルエンスルホン酸一水和物、0.06 g のフェノチアジン、及び 130 g のトルエン] で、AM-1 に記載の手順により、Unilin 425 系アクリルモノマーを合成した。DSC により測定したとき、このモノマーの融点は 66 であった。

**【0079】****オクチルデシルアクリレート(ODA)マクロマーの合成**

ODA マクロマーは、米国特許第 5,604,268 号の「例 20~41」、「ヒドロキシ末端化した片末端反応性ポリマー」に記載のとおりに調製することができる。DSC 10 により測定したとき、このマクロマーの融点は 50 であった。

**【0080】****コポリマーの合成****コポリマー-1 (P-1)**

P-1 は、琥珀色の小瓶に 0.93 g の M-1、1.08 g の SMA、7.44 g の t-BMA、6.3 g の TRIS、及び 29.25 g のイソオクタンを充填することにより調製した。室温で 10 分間窒素を吹き込み、溶液を脱気した。溶液に Vazo 67 (総固体分の 0.3 重量 %) を添加し、瓶に栓をし、60 に設定した水浴に入れ、24~48 時間混合した。得られたコポリマーは固体分約 35~40 % で存在していた。

**【0081】****P-2~P-60**

P-2~P-60 は、表 2~5 に示すモノマー及び溶剤を用い、P-1 についての記載のとおりに調製した。

**【0082】**

【表2】

コポリマー	AM-1 (g)	AM-2 (g)	SMA (g)	t-BMA (g)	TRIS (g)	イソオクタン (g)
P-1	0.93	0	1.08	7.44	6.30	29.25
P-2	0.16	0	4.86	4.44	6.30	29.25
P-3	1.26	0	4.38	3.81	6.30	29.25
P-4	0.16	0	2.21	7.08	6.30	29.25
P-5	0	0.93	1.08	7.44	6.30	29.25
P-6	0	0.16	4.86	4.44	6.30	29.25
P-7	0	1.26	4.38	3.81	6.30	29.25
P-8	0	0.16	2.21	7.08	6.30	29.25

【0083】

10

20

30

40

【表3】

表3 コポリマーの組成

コポリマー	BA (g)	SMA (g)	t-ブチルMA (g)	TRIS (g)	HMDS (g)
P-9	2. 36	0. 28	6. 02	7. 09	2. 9. 25
P-10	4. 10	0	4. 58	7. 09	2. 9. 25
P-11	2. 36	1. 34	4. 96	7. 09	2. 9. 25
P-12	4. 73	0	3. 94	7. 09	2. 9. 25
P-13	3. 54	0. 13	4. 99	7. 09	2. 9. 25
P-14	2. 36	0	6. 79	6. 60	2. 9. 25
P-15	4. 73	0	7. 30	3. 72	2. 9. 25
P-16	2. 36	0	4. 59	8. 80	2. 9. 25
P-17	4. 73	0	5. 11	5. 92	2. 9. 25
P-18	3. 54	0	5. 97	6. 24	2. 9. 25
P-19	5. 99	0	5. 02	4. 75	2. 9. 25
P-20	5. 99	0	8. 10	1. 66	2. 9. 25
P-21	5. 86	0	6. 58	3. 31	2. 9. 25
P-22	3. 56	0	7. 57	4. 62	2. 9. 25
P-23	4. 73	0	6. 95	4. 08	2. 9. 25

【0084】

【表4】

コポリマー	AA (g)	SMA (g)	TRIS (g)	t-ブチルMA (g)	BA (g)	イソオクタン (g)
P-24	0.10	3.00	8.65	4.43	3.92	29.90
P-25	0.10	0	6.64	7.36	6.00	29.90
P-26	0.54	2.00	8.30	3.70	6.00	29.46
P-27	0.10	0	8.60	8.34	3.06	29.90
P-28	0.12	2.00	7.92	4.08	6.00	29.88
P-29	0.38	0	6.43	8.97	4.61	29.62
P-30	0.70	0	8.38	8.62	3.00	29.30
P-31	0.69	0	4.87	9.13	6.00	29.32
P-32	0.69	3.60	8.38	4.96	3.06	29.32
P-33	0.37	2.00	8.25	6.75	3.00	29.63
P-34	0.66	1.00	8.23	6.17	4.61	29.34
P-35	0.10	0	5.47	8.53	6.00	29.90
P-36	0.50	2.00	8.77	6.23	3.00	29.50

【0085】

10

20

30

40

【表5】

コポリマー	AA (g)	AM-1 (g)	AM-2 (g)	ODAマクロマー (g)	TRIS (g)	t-ブチルMA (g)	BA (g)	イソオクタン (g)
P-37	0.1	1.19	0	0	5.24	7.87	5.60	30
P-38	0.1	0.58	0	0	8.52	5.20	5.60	30
P-39	0.1	0.40	0	0	12.68	1.22	5.60	30
P-40	0.1	0.40	0	0	5.18	8.72	5.60	30
P-41	0.1	1.20	0	0	10.52	2.58	5.60	30
P-42	0.1	2.00	0	0	3.23	9.07	5.60	30
P-43	0.1	1.81	0	0	7.02	5.47	5.60	30
P-44	0.1	2.00	0	0	10.73	1.57	5.60	30
P-45	0.1	0	1.19	0	5.24	7.87	5.60	30
P-46	0.1	0	0.58	0	8.52	5.20	5.60	30
P-47	0.1	0	0.40	0	12.68	1.22	5.60	30
P-48	0.1	0	0.40	0	5.18	8.72	5.60	30
P-49	0.1	0	1.20	0	10.52	2.58	5.60	30
P-50	0.1	0	2.00	0	3.23	9.07	5.60	30
P-51	0.1	0	1.81	0	7.02	5.47	5.60	30
P-52	0.1	0	2.00	0	10.73	1.57	5.60	30
P-53	0.1	0	0	1.19	5.24	7.87	5.60	30
P-54	0.1	0	0	0.58	8.52	5.20	5.60	30
P-55	0.1	0	0	0.40	12.68	1.22	5.60	30
P-56	0.1	0	0	0.40	5.18	8.72	5.60	30
P-57	0.1	0	0	1.20	10.52	2.58	5.60	30
P-58	0.1	0	0	2.00	3.23	9.07	5.60	30
P-59	0.1	0	0	1.81	7.02	5.47	5.60	30
P-60	0.1	0	0	2.00	10.73	1.57	5.60	30

## 【0086】

合成例

実施例1(E-1)

P-1は、イソオクタンにより固体分約30%に希釈した。ガラスバイアル瓶に0.80gの希釈P-1と、1.96gのHMDTSを充填した。この溶液を20秒間、又は溶液が均質化されるまでボルテックス混合する。必要があれば、この溶液は60℃に加熱し、均質になるまでボルテックス処理した。次に、この溶液を室温に放冷し、0.24グラムのオクチル-シアノアクリレートを添加し、均一になるまでボルテックス処理した。

10

20

30

40

50

## 【0087】

E-2～E-76は、表6～10に掲載する成分を使用してE-1に記載のとおりに調製した。

## 【0088】

## 【表6】

表6 組成例

実施例	コポリマー	コポリマー、イソオクタン中 固体分30% (g)	HMDS (g)	OCA (g)
E-1	P-1	0.80	1.96	0.24
E-2	P-2	0.80	1.96	0.24
E-3	P-3	0.80	1.96	0.24
E-4	P-4	0.80	1.96	0.24
E-5	P-5	0.80	1.96	0.24
E-6	P-6	0.80	1.96	0.24
E-7	P-7	0.80	1.96	0.24
E-8	P-8	0.80	1.96	0.24

10

## 【0089】

## 【表7】

20

表7 組成例

実施例	コポリマー	コポリマー、HDMS 中固体分30% (g)	HMDS (g)	OCA (g)
E-9	P-9	0.80	1.96	0.24
E-10	P-10	0.80	1.96	0.24
E-11	P-11	0.80	1.96	0.24
E-12	P-12	0.80	1.96	0.24
E-13	P-13	0.80	1.96	0.24
E-14	P-14	0.80	1.96	0.24
E-15	P-15	0.80	1.96	0.24
E-16	P-16	0.80	1.96	0.24
E-17	P-17	0.80	1.96	0.24
E-18	P-18	0.80	1.96	0.24
E-19	P-19	0.80	1.96	0.24
E-20	P-20	0.80	1.96	0.24
E-21	P-21	0.80	1.96	0.24
E-22	P-22	0.80	1.96	0.24
E-23	P-23	0.80	1.96	0.24

30

## 【0090】

40

【表8】

表8 組成例

実施例	コポリマー	コポリマー、イソオクタン中 固形分30% (g)	HMD S (g)	OCA (g)
E-24	P-24	0.80	1.96	0.24
E-25	P-25	0.80	1.96	0.24
E-26	P-26	0.80	1.96	0.24
E-27	P-27	0.80	1.96	0.24
E-28	P-28	0.80	1.96	0.24
E-29	P-29	0.80	1.96	0.24
E-30	P-30	0.80	1.96	0.24
E-31	P-31	0.80	1.96	0.24
E-32	P-32	0.80	1.96	0.24
E-33	P-33	0.80	1.96	0.24
E-34	P-34	0.80	1.96	0.24
E-35	P-35	0.80	1.96	0.24
E-36	P-36	0.80	1.96	0.24

10

20

【0091】

【表9】

実施例	コポリマー(g)	コポリマー、HMDS 中固形分30% (g)	コポリマー、イソオクタン中 固形分30% (g)	HMDS (g)	OCA (g)
E-37	P-37	0.8	0	1.96	0.24
E-38	P-38	0.8	0	1.96	0.24
E-39	P-39	0.8	0	1.96	0.24
E-40	P-40	0.8	0	1.96	0.24
E-41	P-41	0.8	0	1.96	0.24
E-42	P-42	0.8	0	1.96	0.24
E-43	P-43	0.8	0	1.96	0.24
E-44	P-44	0.8	0	1.96	0.24
E-45	P-45	0.8	0	1.96	0.24
E-46	P-46	0.8	0	1.96	0.24
E-47	P-47	0.8	0	1.96	0.24
E-48	P-48	0.8	0	1.96	0.24
E-49	P-49	0.8	0	1.96	0.24
E-50	P-50	0.8	0	1.96	0.24
E-51	P-51	0.8	0	1.96	0.24
E-52	P-52	0.8	0	1.96	0.24
E-53	P-53	0	0.8	1.96	0.24
E-54	P-54	0	0.8	1.96	0.24
E-55	P-55	0	0.8	1.96	0.24
E-56	P-56	0	0.8	1.96	0.24
E-57	P-57	0	0.8	1.96	0.24
E-58	P-58	0	0.8	1.96	0.24
E-59	P-59	0	0.8	1.96	0.24
E-60	P-60	0	0.8	1.96	0.24

【0092】

10

20

30

40

## 【表10】

表10 組成例

実施例	コポリマー (g)	コポリマー、HMDS 中固体分30% (g)	HMDS (g)
E-61	P-37	0.8	2.20
E-62	P-38	0.8	2.20
E-63	P-39	0.8	2.20
E-64	P-40	0.8	2.20
E-65	P-41	0.8	2.20
E-66	P-42	0.8	2.20
E-67	P-43	0.8	2.20
E-68	P-44	0.8	2.20
E-69	P-45	0.8	2.20
E-70	P-46	0.8	2.20
E-71	P-47	0.8	2.20
E-72	P-48	0.8	2.20
E-73	P-49	0.8	2.20
E-74	P-50	0.8	2.20
E-75	P-51	0.8	2.20
E-76	P-52	0.8	2.20

10

20

30

## 【0093】

## 結果

各処方例の試験結果を表11～15に示す。

## 【0094】

## 【表11】

40

表11 処方例の試験結果

実施例	外観		粘度 [a]	粘着	ブロックング	破損率%	
	前OCA添加	後OCA添加				100%伸長率	200%伸長率
E-1	濁り有	濁り有	1	1	3	95	98
E-2	透明	透明	1	4	5	15	90
E-3	濁り有	濁り有	1	4	5	5	25
E-4	透明、 極わずかに 濁っている	透明、 極わずかに 濁っている	1	1	2	95	95
E-5	濁り有	濁り有	1	1	2	90	98
E-6	濁り有	濁り有	1	3	5	15	35
E-7	濁り有	濁り有	1	4	5	20	40
E-8	わずかに 濁っている	わずかに 濁っている	1	1	2	90	98

[a] OCAの添加後に評価された粘度

## 【0095】

【表12】

表12 処方例の試験結果

実施例	外観		粘度 [a]	粘着	抵抗	ブロッキング	破損率%	
	前 OCA添加	後 OCA添加					100% 伸長率	200% 伸長率
E-9	透明	透明	1	1	1	1	10	40
E-10	透明	透明	1	4	1	4	0	15
E-11	透明	透明	1	1	1	3	2	25
E-12	透明	透明	1	4	1	5	0	25
E-13	透明	透明	1	1	1	3	1	40
E-14	透明	透明	1	1	1	1	45	90
E-15	透明	透明	1	1	1	1	25	75
E-16	透明	透明	1	2	1	5	25	75
E-17	透明	透明	1	3	1	4	10	30
E-18	透明	透明	1	1	1	2	15	30
E-19	透明、 極わずかに 濁っている	わずかに 濁っている	1	3	1	4	10	25
E-20	濁り有	わずかに 濁っている	1	1	1	1	40	55
E-21	透明、 極わずかに 濁っている	わずかに 濁っている	1	1	1	1	15	60
E-22	透明	透明	1	1	1	1	60	80
E-23	透明	透明	1	1	1	1	15	55

[a] OCAの添加後に評価された粘度

【0096】

10

20

30

【表13】

表13 処方例の試験結果

実施例	外観		粘度 [a]	粘着	抵抗	ブロックング	破損率%	
	OCA 添加前	OCA 添加後					100% 伸長率	200% 伸長率
E-24	透明	透明	2	2	1	4	10	30
E-25	透明	透明	2	1	1	1	30	70
E-26	透明	透明	2	1	1	3	30	45
E-27	透明	透明	2	1	1	1	98	98
E-28	透明	透明	2	3	1	4	1	10
E-29	透明	透明	3	1	1	1	60	85
E-30	透明	透明	4	1	1	1	65	85
E-31	透明	透明	3	1	1	1	90	95
E-32	透明	透明	4	1	1	2	25	80
E-33	透明	透明	2	1	1	1	45	85
E-34	透明	透明	2	1	1	1	80	90
E-35	透明	透明	1	1	1	2	0	5
E-36	透明	透明	1	1	1	1	1	15

[a] OCAの添加後に評価された粘度

【0097】

【表14】

表14 処方例の試験結果

実施例	外観		粘度 [a]	粘着	抵抗	ブロッキング	破損率%	
	OCA 添加前	OCA 添加後					100% 伸長率	200% 伸長率
E-37	濁り有	濁り有	1	1	1	1	10	35
E-38	濁り有	濁り有	1	1	1	2	5	50
E-39	濁り有	濁り有	1	5	5	5	5	5
E-40	濁り有	濁り有	1	1	1	1	25	60
E-41	濁り有	濁り有	1	4	3	5	5	15
E-42	濁り有	濁り有	1	1	1	1	40	80
E-43	濁り有	濁り有	1	1	1	3	5	90
E-44	濁り有	濁り有	1	3	2	4	10	50
E-45	濁り有	濁り有	1	1	1	1	5	50
E-46	濁り有	濁り有	1	1	1	5	2	25
E-47	濁り有	濁り有	1	5	5	5	0	15
E-48	濁り有	濁り有	1	1	1	1	20	80
E-49	濁り有	濁り有	1	3	4	5	1	10
E-50	濁り有	濁り有	1	1	1	1	25	95
E-51	濁り有	濁り有	1	1	1	5	3	80
E-52	濁り有	濁り有	1	3	3	5	5	75
E-53	濁り有	濁り有	1	1	1	1	60	98
E-54	濁り有	濁り有	1	1	1	2	10	95
E-55	濁り有	濁り有	1	4	3	5	3	40
E-56	濁り有	濁り有	1	1	1	1	50	98
E-57	濁り有	濁り有	1	2	2	4	2	60
E-58	濁り有	濁り有	1	1	1	1	90	98
E-59	濁り有	濁り有	1	1	1	3	2	35
E-60	濁り有	濁り有	3	2	2	4	2	45

[a] OCAの添加後に評価された粘度

【0098】

10

20

30

【表15】

表15 処方例の試験結果

実施例	外観	粘度	粘着	抵抗	ブロックング	破損率%	
						100% 伸長率	200% 伸長率
E-61	濁り有	1	1	1	2	0	0
E-62	濁り有	1	2	2	5	0	0
E-63	濁り有	1	5	5	5	0	0
E-64	濁り有	1	1	1	1	13	25
E-65	濁り有	1	5	5	5	0	0
E-66	濁り有	1	1	1	1	45	55
E-67	濁り有	1	3	1	5	0	0
E-68	濁り有	1	5	4	5	0	0
E-69	濁り有	1	1	1	1	1	15
E-70	濁り有	1	2	2	5	0	0
E-71	濁り有	1	5	5	5	0	0
E-72	濁り有	1	1	1	1	20	50
E-73	濁り有	1	5	5	5	0	0
E-74	濁り有	1	1	1	1	20	80
E-75	濁り有	1	2	1	5	0	1
E-76	濁り有	1	5	4	5	0	0

## 【0099】

本開示は、以下の実施形態を提供する。

1. 形状適合性コーティング組成物であつて：

a) 30 以上の  $T_m$  を有し、結晶化可能な側基を有するモノマーの共重合モノマー単位を少なくとも 5 重量 % 含む、アクリレートコポリマー：

b) 任意選択的にシアノアクリレートモノマー；

c) 任意選択的にシアノアクリレート安定剤；及び

d) 4.9 ~ 12.5 (cm<sup>1</sup> / cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> の溶解度パラメーターを有する揮発性溶剤、を含む、形状適合性コーティング組成物。

2. コポリマーが、総モノマー 100 重量部を基準として：

1) 30 以上の  $T_m$  を有する 10 ~ 90 重量部の結晶質モノマー；

2) 20 以上の  $T_g$  を有する 0 ~ 50 重量部の高  $T_g$  モノマー；

3) 0 ~ 60 重量部のシラン官能性モノマー；

4) 0 ~ 10 重量部の酸官能性モノマー、

を含む、実施形態 1 に記載の形状適合性コーティング組成物。

3. コポリマーが、0.5 ~ 5 重量部の酸官能性モノマーを更に含む、実施形態 1 又は 2 のいずれか一態様に記載の形状適合性コーティング組成物。

4. 1 ~ 50 重量部のシラン官能性モノマーを含む、実施形態 1 ~ 3 のいずれか一態様に記載の形状適合性コーティング組成物。

5. シラン官能性モノマーが、次式：

A - R<sup>8</sup> - [ Si - (R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> ]<sub>q</sub> のものであり、式中：

A は、ビニル、アリル、ビニルオキシ、アリルオキシ、及び(メタ)アクリロイルを含むエチレン性不飽和重合性基であり；

R<sup>8</sup> は、共有結合、又は二価(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、q は少なくとも 1 であり；

R<sup>9</sup> は、一価アルキル、アリール、又はトリアルキルシリルオキシ基である、実施形態

10

20

30

40

50

4 に記載の形状適合性コーティング組成物。

6 . シラン官能性モノマーがシランマクロマーである、実施形態 4 に記載の形状適合性コーティング組成物。

7 . コポリマーに 0 以上 の  $T_g$  を有させるのに十分な量で、高  $T_g$  モノマーを含む、実施形態 4 に記載の形状適合性コーティング組成物。

8 . 5 ~ 50 重量部の高  $T_g$  モノマーを含む、実施形態 7 に記載の形状適合性コーティング組成物。

9 . 結晶質コポリマーの重量に対し、重量比で、2 : 1 ~ 1 : 2 のシアノアクリレートモノマーを含む、実施形態 1 ~ 8 のいずれか一様に記載の形状適合性コーティング組成物。 10

10 . シアノアクリレート安定剤を更に含む、実施形態 1 ~ 9 のいずれか一様に記載の形状適合性コーティング組成物。

11 . a ) 、 b ) 及び c ) に対し少なくとも 40 重量 % の溶剤を含む、実施形態 1 ~ 10 のいずれか一様に記載の形状適合性コーティング組成物。

12 . 溶剤がシロキサン溶剤である、実施形態 1 ~ 11 のいずれか一様に記載の形状適合性コーティング組成物。

13 . コポリマーが 0 超の  $T_g$  を有する、実施形態 1 ~ 12 のいずれか一様に記載の形状適合性コーティング組成物。

14 . コポリマーが、DSC により測定したときに 20 以上の範囲の結晶融点を有する、実施形態 1 ~ 13 のいずれか一様に記載の形状適合性コーティング組成物。 20

15 . コポリマーが、100,000 ~ 5,000,000 の分子量 ( $M_w$ ) を有する、実施形態 1 ~ 14 のいずれか一様に記載の形状適合性コーティング組成物。

16 . 30 超の  $T_m$  を有する結晶化可能なモノマーが :

a ) 線状、第一級アルカノールの(メタ)アクリレートエステルモノマー ;

b ) 少なくとも 24 個の炭素原子を有する、第二級アルコール又は一分岐第一級アルカノール ;

c ) 少なくとも 24 個の炭素原子を有する、線状アルケニルエステル ;

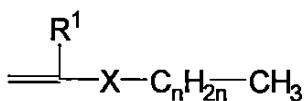
d ) 少なくとも 24 個の炭素原子を有する線状アルキルを有するアラルキル又はアラルケニルエステル ; 又は

e ) 少なくとも 16 個の炭素原子を有する、アルキル側基を有する、(メタ)アクリレートエステルモノマーの結晶質マクロマー、から選択される、実施形態 1 ~ 15 のいずれか一様に記載の形状適合性コーティング組成物。 30

17 . 結晶質モノマーが次式 :

【0100】

【化3】



40

のものであり、式中、

R は、水素又は (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルキル基であり、

X は、-CH<sub>2</sub>-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-NH-、-HN-C(O)-、-O-C(O)-、-O-NH-、O-C(O)-NH-、-HN-C(O)-O、-HN-C(O)-NH-、又は-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- であり、

n は、30 以上の少なくとも 1 つの異なる結晶融点を付与するのに十分な数である、実施形態 1 ~ 16 のいずれか一様に記載の形状適合性コーティング組成物。

18 . n が少なくとも 18 である、実施形態 17 に記載の形状適合性コーティング組成物。 50

19. 次式：

の結晶質コポリマーを含み、結晶質コポリマーは、一般式：

$\sim [M^{x \text{ st } a \text{ l }}]_v - [M^{s \text{ i } l \text{ a } n \text{ e }}]_w - [M^{a \text{ c } i \text{ d }}]_x - [M^{h \text{ i } g \text{ h } T \text{ g }}]$

]\_y ~、により表すことができ、式中、

v は、30 以上の  $T_m$  を有する 10 ~ 90 重量部の結晶質モノマーであり；

w は、0 ~ 60 重量部のシラン官能性モノマーであり；

x は、0 ~ 10 重量部の酸官能性モノマーであり、

y は、20 以上の  $T_g$  を有する 0 ~ 50 重量部の高  $T_g$  モノマーである、実施形態 1

~ 18 のいずれか一態様に記載の形状適合性コーティング組成物。

20. 実施形態 1 ~ 19 に記載の乾燥コーティング組成物を含む、形状適合性フィルム

10

。 21. フィルムが、100 % の伸張で 75 % 未満が破断する、実施形態 20 に記載の形状適合性フィルム。

22. 基材上に、実施形態 19 ~ 21 のいずれかに記載の形状適合性フィルムの層を含む、多層物品。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [22] に記載する。

#### [項目 1]

形状適合性コーティング組成物であって：

a) 30 以上の  $T_m$  を有し、結晶化可能な側基を有するモノマーの共重合モノマー単位を少なくとも 5 重量 % 含む、アクリレートコポリマー；

b) 任意選択的にシアノアクリレートモノマー；

20

c) 任意選択的にシアノアクリレート安定剤；及び

d) 4.9 ~ 12.5 (cm<sup>1</sup>/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> の溶解度パラメーターを有する揮発性溶剤、を含む、形状適合性コーティング組成物。

#### [項目 2]

前記コポリマーが、総モノマー 100 重量部を基準として：

1) 30 以上の  $T_m$  を有する 10 ~ 90 重量部の結晶質モノマー；

2) 20 以上の  $T_g$  を有する 0 ~ 50 重量部の高  $T_g$  モノマー；

3) 0 ~ 60 重量部のシラン官能性モノマー；

4) 0 ~ 10 重量部の酸官能性モノマー、

を含む、項目 1 に記載の形状適合性コーティング組成物。

30

#### [項目 3]

前記コポリマーが、0.5 ~ 5 重量部の酸官能性モノマーを更に含む、項目 2 に記載の形状適合性コーティング組成物。

#### [項目 4]

1 ~ 50 重量部のシラン官能性モノマーを含む、項目 2 に記載の形状適合性コーティング組成物。

#### [項目 5]

前記シラン官能性モノマーが、次式：

$A - R^8 - [Si - (R^9)_3]_q$  のものであり、式中：

A は、ビニル、アリル、ビニルオキシ、アリルオキシ、及び(メタ)アクリロイルを含むエチレン性不飽和重合性基であり；

$R^8$  は、共有結合、又は二価(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、q は少なくとも 1 であり；

$R^9$  は、一価アルキル、アリール、又はトリアルキルシリルオキシ基である、項目 4 に記載の形状適合性コーティング組成物。

#### [項目 6]

前記シラン官能性モノマーがシランマクロマーである、項目 4 に記載の形状適合性コーティング組成物。

#### [項目 7]

コポリマーに 0 以上の  $T_g$  を有させるのに十分な量で、高  $T_g$  モノマーを含む、項目

50

2に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目8]

5～50重量部の高T<sub>g</sub>モノマーを含む、項目7に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目9]

前記結晶質コポリマーの重量に対し、重量比で、2：1～1：2のシアノアクリレートモノマーを含む、項目1に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目10]

シアノアクリレート安定剤を更に含む、項目9に記載の形状適合性コーティング組成物。

10

[項目11]

a)、b)及びc)に対し少なくとも40重量%の溶剤を含む、項目1に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目12]

前記溶剤がシロキサン溶剤である、項目1に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目13]

前記コポリマーが0超のT<sub>g</sub>を有する、項目1に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目14]

前記コポリマーが、DSCにより測定したときに20以上の範囲の結晶融点を有する、項目1に記載の形状適合性コーティング組成物。

20

[項目15]

前記コポリマーが、100,000～5,000,000の分子量(M<sub>w</sub>)を有する、項目1に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目16]

30超のT<sub>m</sub>を有する前記結晶化可能なモノマーが：

a) 線状、第一級アルカノールの(メタ)アクリレートエステルモノマー；

b) 少なくとも24個の炭素原子を有する、第二級アルコール又は一分岐第一級アルカノール；

c) 少なくとも24個の炭素原子を有する、線状アルケニルエステル；

30

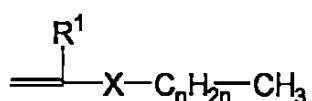
d) 少なくとも24個の炭素原子を有する線状アルキルを有するアラルキル又はアラルケニルエステル；又は

e) 少なくとも16個の炭素原子を有する、アルキル側基を有する、(メタ)アクリレートエステルモノマーの結晶質マクロマー、から選択される、項目1に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目17]

前記結晶化可能なモノマーが、次式：

【化4】



40

のものであり、式中、

Rは、水素又は(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基であり、

Xは、-CH<sub>2</sub>-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-NH-、-HN-C(O)-O、-HN-C(O)-NH-、又は-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であり、

nは、30以上の少なくとも1つの異なる結晶融点を付与するのに十分な数である、

50

項目 1 に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目 1 8]

n が少なくとも 18 である、項目 17 に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目 1 9]

次式：

の結晶質コポリマーを含み、結晶質コポリマーは、一般式：

$\sim [M^{x \text{ s t a l}}]_v - [M^{\text{ s i l a n e}}]_w - [M^{\text{ a c i d}}]_x - [M^{\text{ h i g h T g}}]$

]y ~、により表すことができ、式中、

v は、30 以上の  $T_m$  を有する 10 ~ 90 重量部の結晶質モノマーであり；

w は、0 ~ 60 重量部のシラン官能性モノマーであり；

x は、0 ~ 10 重量部の酸官能性モノマーであり、

y は、20 以上の  $T_g$  を有する 0 ~ 50 重量部の高  $T_g$  モノマーである、項目 1 に記載の形状適合性コーティング組成物。

[項目 2 0]

項目 1 ~ 19 に記載の前記乾燥コーティング組成物を含む、形状適合性フィルム。

[項目 2 1]

前記フィルムが、100% の伸張で 75% 未満が破断する、項目 20 に記載の形状適合性フィルム。

[項目 2 2]

基材上に、項目 19 ~ 21 のいずれかに記載の前記形状適合性フィルムの層を含む、多層物品。

10

20

---

フロントページの続き

(74)代理人 100202418

弁理士 河原 肇

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ロバート エー. アスムス

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

(72)発明者 ヘ - シン リ

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 ドーン - ウエイ ジュウ

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 田澤 俊樹

(56)参考文献 特表2009-504342 (JP, A)

特開2012-232201 (JP, A)

特開2013-215626 (JP, A)

特表2009-518145 (JP, A)

特表平04-501076 (JP, A)

特開2000-103823 (JP, A)

国際公開第2012/091742 (WO, A1)

特開平11-279480 (JP, A)

特開昭61-225205 (JP, A)

米国特許出願公開第2009/0068133 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00-201/10

B32B 1/00-43/00