

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4180789号  
(P4180789)

(45) 発行日 平成20年11月12日(2008.11.12)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 L

C 0 9 D 151/08 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 1 0 1

C 0 9 D 153/00 (2006.01)

C 0 9 D 151/08

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

C 0 9 D 153/00

C 0 9 D 183/10 (2006.01)

C 0 9 D 175/04

請求項の数 3 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-503154 (P2000-503154)  
 (86) (22) 出願日 平成9年12月11日(1997.12.11)  
 (65) 公表番号 特表2001-510111 (P2001-510111A)  
 (43) 公表日 平成13年7月31日(2001.7.31)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1997/021610  
 (87) 国際公開番号 WO1999/003940  
 (87) 国際公開日 平成11年1月28日(1999.1.28)  
 審査請求日 平成16年11月9日(2004.11.9)  
 (31) 優先権主張番号 08/896,708  
 (32) 優先日 平成9年7月18日(1997.7.18)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 590000422  
 スリーエム カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100092624  
 弁理士 鶴田 準一  
 (74) 代理人 100087871  
 弁理士 福本 積  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也  
 (74) 代理人 100081330  
 弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンコポリマー改質剥離テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の面および第2の面を有する裏材料ウェブを含む剥離剤被覆された裏材料であって、少なくとも第1の面が、MQ型樹脂と、ポリオルガノシロキサンセグメントおよび硬質セグメントを有する熱可塑性コポリマーとの混合物である、不粘着性改質された剥離コーティングを有し、前記硬質セグメントは少なくとも65 のTgを有し、そしてMQ樹脂の量はポリオルガノシロキサン含有分の1～30重量%である、裏材料。

【請求項 2】

MQ樹脂の量が、ポリオルガノシロキサン含有分の1～20重量%である請求項 1 に記載の剥離剤被覆された裏材料。

【請求項 3】

前記ポリオルガノシロキサンセグメントはポリアルキルシロキサンであり、該ポリアルキルシロキサンのアルキル基が1～6個の炭素原子を含有する請求項 1 または 2 に記載の剥離剤被覆された裏材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景と分野

本発明は、熱可塑性剥離コーティング、またはこのコーティングを使用したテープおよびフィルムに関する。

【0002】

感圧接着剤と共に使用されるフィルムまたはその他のウェブ裏材料からの剥離特性を提供するために、多種多様な化学反応および技術が使用される。特にすぐれた剥離材料は、従来の感圧接着剤に対して概して25～50 g/25 mm未満の低い剥離値を有する。これらのタイプの剥離値は、ポリジアルキルシロキサンベースの触媒硬化剥離システムを使用することで得られる。改質剥離は典型的には100～500 g/25 mm、時にはそれよりも高い範囲の剥離値が要求される特定用途に対して望ましいことが多い。非シリコンまたは改質剤によるシリコンの架橋、および/または混合シリコンの使用、または剥離改質剤としての(概して20%を超えるレベルの)MQシリケート樹脂の添加によって、これらの硬化システムでわずかに修正された剥離値が得られている。例えば米国特許番号第5,292,787号では、適切な架橋剤および水酸化触媒を使用した、ビニル官能性シロキサンと共に使用されるエポキシ官能性シロキサンの調節剥離添加剤を使用した、熱硬化性ポリオルガノシロキサンが開示されている。実施例では、約30%のエポキシ官能性シロキサンを添加することで、エポキシ官能性シロキサンの分枝程度次第では、剥離値がほぼ倍増した(実施例3および6)。

#### 【0003】

しかし特に製造上の融通性が望ましい場合は、これらの硬化システムの回避が望ましいことが多い。硬化を要するシステムは、例えば成分を安定した形態に保つことがしばしば困難であったり、剥離コーティングおよび成分にしばしば大幅な製造上および性能上のばらつきがあったり、水分またはゲル汚染やその他の問題などの多くの困難な問題を呈することが多い。提案された硬化システムの代案は、ポリアルキルシロキサンセグメントまたはブロックを有する、いわゆる硬質セグメントまたはブロックコポリマーの使用である。これらのシステムでは、T<sub>g</sub>がより高い硬質セグメントまたはブロックの自己会合によって物理的架橋が生じる。このタイプのセグメントまたはブロックコポリマーについては、例えば少なくともポリオルガノシロキサンセグメント(群)およびポリウレア、および/またはポリウレタンセグメント(群)を有するコポリマーを含む剥離コーティングを提案するヨーロッパ特許出願番号250248号で述べられている。これらのセグメント化コポリマーは、アミン末端二官能性ポリオルガノシロキサンとジイソシアネート、および軟質セグメント材料でも良い、ジアミンおよび/またはジアルコールなどの任意の連鎖延長剤との縮合反応によって得られる。このタイプのセグメント化コポリマーを使用して、硬質および/または軟質セグメントの(例えばポリオルガノシロキサン軟質セグメント、およびあらゆる軟質セグメント連鎖延長剤について)相対比およびサイズを変化させることで、剥離コーティングの剥離値が変えられる。例えばこのヨーロッパ特許では、コポリマー中の硬質セグメントの相対量が約15%～約70%の範囲で、様々なレベルの剥離性能が提供されることが示される。これらのセグメント化コポリマー組成物は、溶剤またはホットメルト塗布できる。MQ樹脂と(50:50で)混合した際に、特定のコポリマー(例えばエラストマー特性を有するもの)が感圧接着剤を形成できることも開示されている。これらのコポリマーは、剥離コーティングとして使用するのに多くの点で望ましいが、組成モノマー、オリゴマーなどを変更しなければ、これらのセグメント化コポリマーの剥離特性を改質することは困難である。特に製造場面では、使用する成分の性質を変える(例えばセグメント化コポリマーの組成セグメント、モノマーなどを変化させる)ことなく、特定の剥離コーティングの剥離特性をオンラインで改質する、単純でかつ容易に調節できる方法を有する能力に対する必要性がある。

#### 【0004】

米国特許番号第3,957,724号では、ポリオールまたはポリアミンと予備重合して連鎖延長したプレポリマーを形成するポリイソシアネートと反応する、活性水素を含有するポリオルガノシロキサンから形成される剥離材料について述べられている。形成した剥離材料は大規模な架橋のために熱可塑性でなく、そのシステムは上で論じた硬化システムの不都合を共有している。

#### 【0005】

米国特許番号第4,002,794号では、ジイソシアネートと反応して剥離材料を形成するメル

10

20

30

40

50

カプト末端基を有する、オルガノポリシロキサン材料について述べられている。得られる材料は溶剤から塗布可能であり、固形剥離コーティングを形成するための硬化が必要ないとされている。またシロキサン剥離材料は、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリ塩化ビニルなどのフィルム形成樹脂をはじめとするその他のフィルム形成材料と混合できるとされている。

【 0 0 0 6 】

エラストマーポリオルガノシロキサン/ポリウレタンコポリマーは、米国特許番号第4,518,758号で開示されており、その特許では、これらのタイプのブロックコポリマーを形成するための先行方法において、長いポリシロキサン鎖と短いポリイソシアネートまたは短いポリオールとを含有するマクロジオールを反応させた際に、媒質中に不均質性が生じるために、得られたエラストマー特性が不良であったことが示された。

10

【 0 0 0 7 】

フィルムとして、またはその他の用途に使用されるポリオルガノシロキサンプロックまたはセグメント化コポリマーを扱ったその他の特許には、次のようなものがある。

【 0 0 0 8 】

米国特許番号第5,045,391号では、エレクトログラフ工程で使用される画像剥離シート上でのシリコン-ポリウレタエラストマーの使用について述べている。

【 0 0 0 9 】

米国特許番号第4,758,601号では、有機ポリイソシアネート、ポリヒドロキシル、水、およびイソシアネートと結合できる2つ以上の活性水素の部位を有する連鎖延長剤を使用した、セルラーポリウレタンポリオルガノシロキサンエラストマーの形成について述べている。

20

【 0 0 1 0 】

日本国特許出願番号第1-126,389号では、ポリウレタン、ポリウレタ、ポリアミド、またはポリエステル材料を含む硬質セグメントと反応性のオルガノポリシロキサンを使用して形成される剥離剤について述べている。この材料は、上述の米国特許番号第3,957,724号で述べられたものと類似しており、オルガノポリシロキサンおよびイソシアネートの多官能性のために、要すれば多官能性連鎖延長剤によるオンライン硬化または架橋を必要とする。

【 0 0 1 1 】

日本国特許出願番号第89-183987号（要約）では、イソシアネート末端ポリウレタとブロックコポリマーを形成するポリオルガノシロキサンが開示されており、材料は「選択的気体透過膜」に有用なフィルム形成物であるとされている。

30

【 0 0 1 2 】

英国特許第214044 B号では、37 を超えるTgを有する総称的な硬質セグメント材料と、さらにポリエチレンオキシドの軟質セグメントとに混合された、ポリオルガノシロキサンのブロックコポリマーについて述べている。この総称的記述のエラストマー材料は、良好な生体適合性を有し、生物学的環境で使用されるフィルムその他の自己支持材料に形成できるとされている。

【 0 0 1 3 】

米国特許番号第3,562,352号では、ポリオルガノシロキサンを含有する酢酸ビニル基と、ポリエーテルまたはポリエステルウレタンプレポリマーとの縮合反応によって形成する、ポリオルガノシロキサン-ポリウレタンプロックコポリマーについて述べている。

40

【 0 0 1 4 】

米国特許番号第4,528,343号では、血液との接触を伴う用途で有用なエラストマー材料を形成するための有機ポリシロキサンと、その他の非シリコン軟質セグメントおよびポリウレタンまたはポリウレタ硬質セグメントとのコポリマーについて述べている。同様の生体適合性エラストマーについては、脂肪族ジイソシアネートおよび有機ジイソシアネートを、オルガノポリシロキサン軟質セグメントおよびジオールまたはジアミン連鎖延長剤と反応させる米国特許番号第5,221,724号で述べられている。

50

## 【 0 0 1 5 】

## 発明の要約

本発明は、ポリオルガノシロキサンセグメントおよび自己会合硬質セグメントを有するブロック、セグメント、またはグラフトコポリマーであって、硬化の必要なしに固形で概して不粘着性の剥離コーティングを形成できるコポリマーに関する。このコポリマーは熱可塑性材料として押出可能であり、または溶剤から塗布できる。剥離コーティングは、MQ樹脂と混合されたポリオルガノシロキサンコポリマーを含み、MQ樹脂の量は、概してポリオルガノシロキサン含有量の1~30重量%、好ましくは1~20重量%の間である。MQ樹脂は、ウェブ裏材料上のコポリマー剥離材料を改質する。MQ樹脂を有する剥離剤被覆されたウェブ材料は、コポリマーそれ自体よりも概して少なくとも10%、そして好ましくは少なくとも20%~50%を超える高い剥離を有し、再接着値は50%以下、好ましくは40%以下に低下する。

10

## 【 0 0 1 6 】

## 発明の詳細な説明

発明の剥離フィルムまたはテープは、ウェブ基材の少なくとも1面に、少なくとも1つのMQ樹脂と、硬質および軟質セグメントを有するように形成され、軟質セグメントの少なくとも一部がポリオルガノシロキサンセグメントを含み、硬質セグメントが少なくとも約20、好ましくは少なくとも65 のTgを有する1つのコポリマーとを含む混合物を塗布して形成される。

## 【 0 0 1 7 】

ポリオルガノシロキサンコポリマーセグメント(群)は、概してポリアルキルシロキサンであり、アルキル基は1~6個の炭素原子を含有し、アルキル基としてはメチルが特に好ましい。コポリマーを形成するのに使用されるポリアルキルシロキサンは、直鎖セグメントまたはブロックコポリマーを得るためには、好ましくは実質的に二官能性であり、グラフトコポリマーまたは特定ブロックコポリマーを得るためには一官能性である。ポリアルキルシロキサンは、概してビニル、ヒドロキシ、メルカプト、アミノ、カルボキシなどから選択されるものなどの反応性基(群)を含有する。セグメントタイプコポリマーを形成するために、二官能性ポリオルガノシロキサンを、好ましくは本質的に二官能性の一次硬質セグメントオリゴマー、モノマー、またはジビニル、ジエステル、ジイソシアネート、ジアミン、ジカルボン酸などの化学基と反応させる。ブロックまたはグラフトコポリマーを形成する場合は、一官能性マクロマーが使用できる。概して非官能性ポリアルキルシロキサンは望ましくないが、比較的低濃度であれば許容される。一官能性ポリアルキルシロキサンマクロマーは、セグメント化コポリマーの形成において末端二官能性ポリアルキルシロキサンよりも望ましさに劣るが、ブロックまたはグラフトコポリマーを形成するのに使用できる。

20

30

## 【 0 0 1 8 】

概してセグメント化コポリマーおよびブロックコポリマーという用語は、本願明細書において、適切な硬質セグメントのある既述のポリオルガノシロキサンセグメントを有するポリマーを表すために交互に使用される。しかしブロックコポリマーは、概して平均的な非シリコーンセグメントが、より低分子量のオリゴマーではなく、比較的高分子量のセグメントオリゴマーであるコポリマーを指す。硬質セグメントの平均分子量は、特に制限されない。硬質セグメントは、追加的架橋剤の使用を必要としない安定した剥離コーティングを形成するために十分大きければ良い。グラフトコポリマーは、セグメントまたはブロックのどちらか一方、または両方でも良い。

40

## 【 0 0 1 9 】

グラフトコポリマーを形成するためには、グラフトされたセグメントがポリアルキルシロキサンであれば、ポリアルキルシロキサンは好ましくは実質的に、主鎖ポリマーと反応する、または主鎖モノマーと共反応するビニル、ヒドロキシ、メルカプト、アミノ、カルボキシなどから選択される反応性基を含有する一官能性である。代案としては、ポリアルキルシロキサン反応性オリゴマーは、1つ以上の反応性基を有して、一官能性のグラフトされた硬質セグメントマクロマー、または適切な共反応モノマーと共に主鎖ポリマーとして

50

機能しても良い。好ましいグラフトコポリマーとしては、その内容を本願明細書に引用した、米国特許番号第5,032,460号、第5,154,962号、および第4,728,571号で述べられたものなどが挙げられる。概してこれらの特許では、フリーラジカル重合によって形成するポリビニル基を有するオルガノポリシロキサン形成について述べている。ポリビニル基またはコポリマーのセグメントは、フリーラジカル重合性ビニルモノマーを有する反応性オルガノポリシロキサンと共に、極性モノマーなどの任意のフリーラジカル重合性モノマーまたはマクロマー改質剤によって現場 (in situ) で形成する。フリーラジカル重合性ビニルモノマーの例としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、非三級アルコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルなどが挙げられ、これらのモノマーは技術分野で周知である。使用される場合、適切な極性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、およびその他の既知の極性モノマーが挙げられる。

10

#### 【0020】

概してコポリマー中のポリオルガノシロキサンセグメントは、少なくとも約1000、好ましくは少なくとも2000~20000、最も好ましくは少なくとも4000~10000の分子量を有する。

#### 【0021】

好ましい実施例では、好ましくは実質的に全ての共反応性オリゴマーの末端に官能性を有するジアミンまたはジオールポリオルガノシロキサンオリゴマーと結合する、ポリウレアまたはポリウレタンを形成するジイソシアネートから形成する一次硬質セグメントを有するコポリマーが形成する。任意の連鎖延長性軟質または硬質セグメントも使用でき、これらもまた好ましくは末端が二官能性である。

20

#### 【0022】

この好ましい実施例のためには、一次硬質セグメントは好ましくは、式、  
OCN-Z-NCO (式中、Zは6~20個の炭素原子を有するアリーレンまたはアルキレン基、6~20個の炭素原子を有するアルキレンまたはシクロアルキレン基、およびそれらの混合物から選択される多価基である。) で表されるジイソシアネートから形成する。このようなジイソシアネートの例としては、2,6-トルエンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、メチレンビス(o-クロロフェニルジイソシアネート)、メチレンジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、ポリカルボジイミド-改質メチレンジフェニレンジイソシアネート、(4,4'-ジイソシアナト-3,3',5,5'-テトラエチル)ジフェニルメタン、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメトキシビフェニル(o-ジアニシジイソシアネート)、5-クロロ-2,4-トルエンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートと、m-キシリレンジイソシアネート、テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネートなどの芳香族脂肪族ジイソシアネートと、1,4-ジイソシアナトブタン、1,6-ジイソシアナトヘキセン、2,2,4-トリメチルヘキシルジイソシアネート、1,12-ジイソシアナトドデカン、2-メチル-1,5-ジイソシアナトペンタンなどの脂肪族ジイソシアネートと、メチレン-ジシクロヘキシレン-4,4'-ジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキシルイソシアネートなどのシクロ脂肪族ジイソシアネートと、それらの混合物とが挙げられるが、これに限定されるものではない。

30

#### 【0023】

好ましいジイソシアネートとしては、2,6-トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、ポリカルボジイミド-改質メチレンジフェニルジイソシアネート、o-ジアニシジイソシアネート、テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキシレン-4,4'-ジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキシルジイソシアネート、1,6-ジイソシアナトヘキサン、およびシクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネートが挙げられる。

40

#### 【0024】

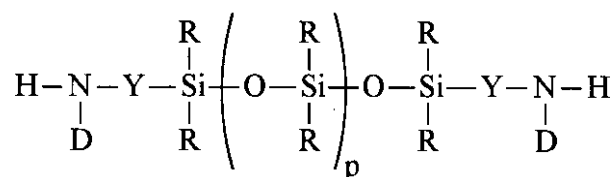
剥離材料が架橋せず、混合したMQ樹脂と共に溶剤塗布またはホットメルト塗布が不可能にならない限り、トリまたはポリイソシアネートが比較的少量存在しても良い。

#### 【0025】

50

またこの好ましい実施例では、ポリジオルガノシロキサンはジアミンでも良く、適切なジアミンは約700～150,000の範囲の数平均分子量を有するものを含めて、以下の式、

【化2】



10

で表される。

【0026】

Dは水素、1～10個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基から個別に選択され、あるいはYと共に環状構造を形成して約6～20個の炭素原子を有する複素環を形成できる。

【0027】

Yは1～10個の炭素原子を有するアルキレン基、アラルキル基またはアリール基から個別に選択される。

【0028】

Rは2～12個の炭素原子を有する一価のアルキルまたはシクロアルキル基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキル基、ビニル基、フェニル基、置換フェニル基などの置換または非置換基から個別に選択されるが、R基の少なくとも50%はメチルでなくてはならない。

20

【0029】

pは概して5以上であり、好ましくは10以上であり、より好ましくは15～2000であり、最も好ましくは30～1500である。

【0030】

好ましいジアミンは、その内容を本願明細書に引用した米国特許番号第5,214,119号、または第5,512,650号が述べるようにして調製される実質的に純粋なポリジオルガノシロキサンジアミンである。高純度ポリジオルガノシロキサンジアミンは、テトラメチルアンモニウム3-アミノプロピルジメチルシラノレートなどの無水アミノアルキル官能性シラノレート触媒を、好ましくは環状オルガノシロキサンの総重量を基準にして0.15重量%未満の量で使用して、反応を二段階で実行し、環状オルガノシロキサンとビス(アミノアルキル)ジシロキサンの反応から調製できる。

30

【0031】

特に好ましいのは、セシウムおよびルビジウム触媒を使用して調製されるポリジオルガノシロキサンジアミンである。

【0032】

本発明で有用なポリジオルガノシロキサンジアミンの例としては、ポリジメチルシロキサンジアミン、ポリジフェニルシロキサンジアミン、ポリトリフルオロプロピルメチルシロキサンジアミン、ポリフェニルメチルシロキサンジアミン、ポリジエチルシロキサンジアミン、ポリジビニルシロキサンジアミン、ポリビニルメチルシロキサンジアミン、ポリ(5-ヘキセニル)メチルシロキサンジアミン、それらの混合物およびコポリマーが挙げられる。

40

【0033】

本発明で有用なMQ樹脂としては、例えばMQシリケート樹脂、MQDシリケート樹脂、およびMQTシリケート樹脂が挙げられ、これらはコポリマーシリケート樹脂とも称され、好ましくは約100～約50,000、より好ましくは約500～約20,000の数平均分子量を有し、概してメチル置換基を有する。

【0034】

シリケート樹脂としては、非官能性と官能性樹脂の双方が挙げられ、1つ以上の官能性を

50

有する官能性樹脂としては、例えばケイ素-結合水素、ケイ素-結合アルケニル、およびシラノールが挙げられる。MQシリケート樹脂は、 $R'_3SiO_{1/2}$ 単位および $SiO_{4/2}$ 単位を有するコポリマーシリケート樹脂である。このような樹脂については、例えばその内容を本願明細書に引用したEncyclopedia of Polymer Science and Engineering、第15巻、John Wiley & Sons、New York、(1989年)、265~270頁、および米国特許番号第2,676,182号、第3,627,851号、第3,772,247号、および第5,248,739号で述べられている。官能基を有するMQシリケート樹脂については、その内容をそれぞれ本願明細書に引用した、無水シリル基を有する米国特許番号第4,774,310号、ビニルおよびトリフルオロプロピル基を有する米国特許番号第5,262,558号、および無水シリルおよびビニル基を有する米国特許番号第4,707,531号で述べられている。上述の樹脂は、概して溶剤中で調製される。乾燥または無溶剤のMQシリケート樹脂は、その内容をそれぞれ本願明細書に引用した米国特許番号第5,319,040号、第5,302,685号、および第4,935,484号で述べられたようにして調製される。MQDシリケート樹脂は、その内容を本願明細書に引用した米国特許番号第5,110,890号と、日本国特許公開平2-36234号で教示されるような $R'_3SiO_{1/2}$ 単位、 $SiO_{4/2}$ 単位および $R'_2SiO_{2/2}$ 単位を有するターポリマーである。

10

#### 【0035】

市販されるシリケート樹脂としては、ニューヨーク州ウォーターフォードのGeneral Electric Co.シリコン樹脂部門から入手できるトルエン中のMQ樹脂であるSR-545、フロリダ州ゲーンズビルのPCR, Inc.から入手できるトルエン中のMQ樹脂であるMQOH樹脂、カリフォルニア州トランスの信越シリコンアメリカから入手できるトルエン中のMQD樹脂であるMQR-32-2、およびサウスカロライナ州ロックヒルのRhone-Poulenc, Latex and Specialty Polymersから入手できるトルエン中の水素化官能性MQ樹脂であるPC-403が挙げられる。このような樹脂は概して有機溶剤中に供給され、受け取った形態で本発明の組成物中使用することもできる。しかしこれらのシリケート樹脂有機溶液を、噴霧乾燥、オープン乾燥、気水分離などの技術分野で既知のいくつかの技術によって乾燥させ、本発明の組成物中で使用する100%非揮発性成分のシリケート樹脂を提供することもできる。2つ以上のシリケート樹脂混合物も、本発明の組成物中で有用である。

20

#### 【0036】

充填剤、可塑剤およびその他の特性改質剤も、本発明のポリオルガノシロキサンコポリマー剥離コーティング中に組み込める。概してこのような改質剤は、コーティングの全体的な剥離特性に悪影響を与えない限り、MQ樹脂およびポリオルガノシロキサンコポリマーを含め、混合物の約80重量%までの範囲の量で使用できる。染料、顔料、安定剤、酸化防止剤、適合化剤などの添加剤も、発明のMQ樹脂改質ポリオルガノシロキサンコポリマー剥離コーティングに組み込める。概してこのような添加剤は、混合物全体の0~約20重量%の範囲の量で使用される。

30

#### 【0037】

任意の連鎖延長剤も、二次的非シリコン軟質または硬質セグメントとして、またはその他の目的のために使用できる。上でポリオルガノシロキサンについて論じたように、これらの材料がコポリマーを形成するために使用される場合、好ましくは主に二官能性であり、ポリオルガノシロキサン(群)と同一または異なる反応性基を有する。適切な連鎖延長剤としては、ジビニル、ジヒドロキシル、ジアミン、ジカルボキシル、ジメルカプト基などが挙げられる。適切な連鎖延長剤としては、短鎖のジビニルと、ヘキサメチレンジアミンおよびキシリレンジアミンなどのジアミンと、1,3-ジ(4-ピペリジル)プロパン(DIPI P)と、N(-2-アミノエチルプロピルメチルジメトキシシラン(DAS))と、ピペラジン-1,3-ジアミノペンタン(DAMP)と、1,4ジアミノペンタンと、ピペリジルプロパンと、あるいは1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの短鎖のジオールとが挙げられる。

40

#### 【0038】

適切な長鎖の非シリコン軟質セグメント/連鎖延長剤としては、ポリエチレンオキシド

50

ジアミン、ポリプロピレンオキシドジアミン、ポリテトラメチレンオキシドジアミンなどのポリマージアミンまたはジオールと、またはポリテトラメチレンオキシドグリコール、ポリエチレンオキシドグリコール、ポリエチレンオキシドグリコール、ポリプロピレンオキシドグリコール、ポリカプロラクトングリコールなどのジオールとが挙げられる。

【0039】

概してポリオルガノシロキサンコポリマーは、2~95重量%の硬質セグメントと、98~5重量%のポリオルガノシロキサンを含む。任意の連鎖延長剤は、コポリマーの0~80重量%を構成する。硬質セグメントは、コポリマーの好ましくは2~90重量%、最も好ましくは5~60重量%、特定用途のためには最も好ましくは15~50重量%である。それに相応して、ポリオルガノシロキサンは、コポリマーの好ましくは10~98重量%、最も好ましくは40~95重量%を構成する。概してコポリマーが比較的多量の硬質セグメントを有する（硬質セグメントが60%を超える）ことは、発明の教示に従った剥離改質のためには適切であるが、硬質セグメント成分はコポリマーの剥離値を増大させるので、MQ樹脂の使用による追加的な剥離改質が必要ない場合もある。

【0040】

ベースウェブは、織布、不織布、ニットなどの繊維性ウェブ、熱可塑性フィルム、またはそれらのラミネートをはじめとする適切な基材を含むことができる。技術分野で既知のように溶剤またはホットメルト塗布によって、ウェブを発明の剥離コーティングで剥離剤被覆できる。

【0041】

感圧接着剤はウェブ裏材料の対面上に提供でき、ポリオルガノシロキサン剥離コーティングに剥離可能に接着するいかなる接着剤でも良い。適切な接着剤としては、粘着付与エラストマーベースの接着剤、特にA-Bタイプのブロックコポリマー（例えば、少なくとも1つのAブロックと、少なくとも1つのBブロックを含有するブロックコポリマー）をベースにしたものが挙げられ、ここでAブロックは、ポリスチレンなどのポリアレーンであり、Bブロックは、ポリイソブレン、ポリブタジエン、それらの水素化バージョン、コポリマーなどのポリジエンである。これらのAおよびBブロックは、直鎖、分枝鎖、テーパー、スターまたはラジアルブロックなどのあらゆる適切な関係に配列でき、技術分野で既知のように固形および/または液体粘着付与剤によって粘着性が付与できる。

【0042】

初期および老化剥離および再接着試験方法

この試験では、剥離組成物の初期の、および室温または高温での老化期間後の有効性を測定する。初期または老化剥離値は、柔軟な接着テープを試験組成物で塗布された基材から、特定の角度および除去速度で除去するのに必要な力の定量的測定である。以下の実施例では、この力は以下の柔軟な接着テープの代表的実施例から、デシメートルあたりのニュートン（N/dm）で表される。

【0043】

テープA：ポリプロピレン裏材料上に塗布された粘着付与スチレン-イソブレンブロックコポリマー感圧接着剤。試験テープの接着組成は、52重量%のKraton<sup>TM</sup>4433（Shell Chemical Co.から入手できるおよそ15%のジブロックと85%のトリブロックを有し、スチレン含有量が約22%のポリスチレン-ポリイソブレン直鎖ブロックコポリマー）、47重量%のWingtac<sup>TM</sup>Plus（Goodyear Chemical Co.から入手できる固形C<sub>5</sub>粘着付与樹脂）、および1重量%のShellflex<sup>TM</sup>371（Shell Chemical Co.から入手できるナフテン油）であった。接着剤を4.6ミル（116ミクロン）のポリプロピレンフィルム裏材料（裏材料の押出に使用されたポリプロピレン樹脂はUnion Carbideから入手できる#5A95であった）上にホットメルト塗布した。接着コーティングの厚さは、およそ42ミクロンであった。テープB：3M Co.からテープNo. 845として入手できるポリプロピレン裏材料上の強力アクリレートコポリマー感圧接着剤。

【0044】

MQ樹脂改質ポリオルガノシロキサン-ポリウレアのコーティングは、#6マイヤーロッドを



使用して、40ミクロン厚さの火災処理二軸延伸ポリプロピレン基材上へ、5%溶液から溶剤コーティングして調製した。コーティングを70℃で10分間乾燥して、およそ0.3ミクロンの乾燥コーティング厚を得た。

【0045】

乾燥コーティングを室温で相対湿度50%で24時間順化させた後、2 kgのゴムローラで2.54 cm x 20 cmの感圧接着剤 (PSA) 塗布試験テープ片を剥離コーティング上に押さえつけて、初期および老化剥離試験を実施した。PSAテープ / 剥離剤被覆されたフィルム複合材を所望の時間 / 温度条件で老化させ、次にInstrumentors, Inc.の滑り / 剥離試験機 (3M90型) 中のガラス板に両面塗布テープで接着した。次に試験テープを室温 (21℃) および49℃ (120F) で、塗布基材に最初に (すなわち30秒間) 接触させた後、そして1週間接触させた後に、30 cm/分の剥離速度および180の剥離角度で試験テープを剥がすのに必要な力を記録した。

10

【0046】

剥がしたばかりのテープを清潔なガラス板に接着させ、上述したのと同じInstrumentors滑り / 剥離試験機を使用して、再度30 cm/分および180の剥離角度で引き剥がし、通常のやり方で剥離接着を測定して老化再接着も測定した。2 kgのローラを使用してテープをガラス板上に押さえつけ、休止時間なしに直ちに再接着を測定した。これらの測定を行って、剥離コーティングによる望ましくない接着表面汚染のために、接着値の低下が起きたかどうかを判定した。再接着は、剥離コーティングに接着しなかったサンプルを清潔なガラス板から除去するのに必要な力に対する、老化サンプルを清潔なガラス板から除去するのに必要な力の百分率として報告した。

20

【0047】

90°剥離力

剥離力試験を使用して、剥離テープの剥離剤被覆された表面から、感圧接着剤試験テープサンプルを剥がすのに必要な力の量を測定した。

【0048】

両面塗布接着テープを使用して、試験する剥離テープサンプルを2インチ x 5インチ (5.1 cm x 12.7 cm) 大の鋼パネルに (剥離剤被覆された面を上にして) しっかり接着した。次に1インチ (2.5 cm) 幅の1片の接着試験テープAを剥離テープサンプルの表面に接着し、次に4.5ポンド (2 kg) のゴムローラを2回かけて、試験テープを押さえつけた。接着試験テープを上側ジョーで保持しながら、パネルを固定具に入れて、次にそれをInstron™定速引張試験機の下側ジョーに入れた。鋼パネルを動かして接着試験テープがパネルに対して90度の角度を保つようにしながら、上側ジョーを分速12インチ (30.5 cm) の一定のクロスヘッド速度で動かした。試験は21℃の定温および相対湿度50%で実施した。接着試験テープを剥離テープから除去するのに必要な力を剥離力として記録した。剥離力の結果は、ニュートン / デシメートル (N/dm) で報告した。結果は2~4回の独立した測定の平均値を表す。

30

【0049】

ポリエチレンからの90°再接着

テープをロール形態に巻いた後に、剥離テープの剥離剤被覆側からシリコンまたはシリケート樹脂が、剥離テープの接着塗布側に移行したかどうかという指標を得るために再接着試験を実施した。

40

【0050】

試験では剥離テープについて、テープをロール形態に巻いた後に、滑らかなポリエチレン表面からの90度剥離接着を測定した。剥離接着の低下は、ある程度のシリコンまたはシリケート樹脂の転移が起きたことを示唆する。

【0051】

両面塗布接着テープを使用して、13ミル (330ミクロン) の滑らかなポリエチレンフィルム片を2インチ x 5インチ (5.1 cm x 12.7 cm) 大の鋼パネルにしっかり接着した。1インチ (2.5 cm) 幅の剥離テープ片をポリエチレンフィルム表面に接着し、100 gのゴムロー

50

ラを2回かけて剥離テープを押さえつけた。剥離テープを上側ジョーで保持しながら、パネルを固定具に入れ、次にそれをInstron<sup>TM</sup>定速引張試験機の下側ジョーに入れた。銅パネルを動かして接着試験テープがパネルに対して90度の角度を保つようにしながら、上側ジョーを分速12インチ(30.5 cm)の一定のクロスヘッド速度で動かした。試験は21℃の定温および相対湿度50%で実施した。ポリエチレン フィルムから剥離テープを除去するのに必要な力を再接着値として記録した。剥離力の結果は、ニュートン/デシメートル(N/dm)で報告した。結果は2~4回の独立した測定の平均値を表す。

【0052】

実施例1~8

実施例1~8を調製して、ポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーに対してMQ樹脂の添加量を増やすと、セグメント化コポリマーの剥離特性にどのように影響するかを調べた。

【0053】

米国特許番号第5,214,119号、第5,290,615号、および第5,461,134号が述べるようなポリオルガノシロキサンジアミン、ジアミン連鎖延長剤、オリゴマー非シリコン軟質セグメントジアミンおよびジイソシアネートの縮合反応により、50:50のイソプロピルアルコール:トルエン溶剤混合物中のポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーの15%固形分溶液を次のようにして調製した。米国特許番号第5,512,650号の方法に従って、水酸化セシウム触媒を使用して調製した数平均分子量5325を有する22.5 gのポリジメチルシロキサンジアミン(PDMS)を真空下で暖めて脱気し、次にネジ口びん内で窒素パージした。このポリオルガノシロキサンジアミンに、31.5 gのJeffaminedsymbol 228 ¥f "Symbol" ¥s 10.5] D400 (Huntsman Corp. から入手できるおよそ450の分子量を有するポリオキシプロピレンジアミン)、6.7 gのDytek ¥f "Symbol" ¥s 10.5] A (DuPont から入手できる2-メチル-1,5-ペンタンジアミン)、および510 gのイソプロピルアルコール:トルエンの50:50 混合物を添加した。この溶液を良く攪拌し、次に29.3 gのイソホロンジイソシアネートを溶液に滴下して添加した。この反応性溶液をおよそ1時間にわたって攪拌した。得られたセグメント化コポリマーは、25/35/40のPDMS/軟質セグメント/硬質セグメント含有率を有した。

【0054】

翌日、十分なイソプロピルアルコール:トルエン混合物(50:50)で溶液をさらに希釈して、5%固形分ポリオルガノシロキサン-ポリウレア溶液を生成し、塗布可能なサンプルを調製した。この溶液に、0、5、10、15、20、30、40、50または100%のMQ樹脂SR-545 (General Electric Co. から入手できるトルエン中のMQシリケート樹脂)を添加した。これらおよびその他のあらゆる実施例で、「%MQ」とは、セグメントまたはグラフトコポリマーのポリオルガノシロキサン含有量を基準にした、MQ樹脂の量を意味する。例えば実施例2の10%MQ剥離コーティング組成物は、上で調製した25重量%のポリオルガノシロキサンを含有する10 gのポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーに、0.25 gのMQ樹脂を添加して形成される。次にMQ樹脂改質オルガノポリシロキサン-ポリウレア溶液をNo. 6マイヤーロッドを使用して、厚さ40ミクロンの火炎処理二軸延伸ポリプロピレン基材上に塗布した。塗布されたサンプルを70 °Cで10分間乾燥させて、およそ0.3ミクロンの乾燥コーティング厚を得た。

【0055】

テープAを使用して21 °Cと49 °Cの双方で、初期剥離および老化剥離、および7日間老化させた後の再接着について上に述べたようにサンプルを試験した。結果を表Iに示す。

【表1】

10

20

30

40

表I

| 実施例 | %MQ | 初期剥離<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>21°C)<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>49°C)<br>(N/dm) | 老化<br>再接着<br>(7日間、21°C)<br>(%) | 老化<br>再接着<br>(7日間、49°C)<br>(%) |
|-----|-----|----------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 対照1 | 0   | 4.0 s          | 8.0 s                            | 11.0 s                           | 92                             | 97                             |
| 1   | 5   | 6.5 s          | 14.0 s                           | 23.3 s                           | 82                             | 90                             |
| 2   | 10  | 11.3 s         | 16.5 s                           | 22.3 s/sh                        | 77                             | 84                             |
| 3   | 15  | 13.4 s         | 24.5 s                           | 22.5 s/sh                        | 73                             | 90                             |
| 4   | 20  | 14.5 s         | 24.6 s                           | 23.0 sh                          | 70                             | 89                             |
| 5   | 30  | 10.6 sh        | 9.0 sh                           | 9.2 sh                           | 85                             | 97                             |
| 6   | 40  | 10.4 sh        | 10.1 sh                          | 8.4 sh                           | 88                             | 100                            |
| 7   | 50  | 5.5 sh         | 7.1 sh                           | 7.4 sh                           | 91                             | 95                             |
| 8   | 100 | 9.6 sh         | 6.8 sh                           | 6.9 sh                           | 89                             | 99                             |

s = 滑らかな剥離、sh = 滑らかでない剥離

## 【0056】

これらのデータからは、この特定のポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーでは、20%のMQ添加量まではMQ樹脂の量が増えると剥離力が増大することが示される。より高いMQ含有量では、剥離は滑らかでなくなり剥離力が低下する。滑らかな剥離の場合、セグメント化コポリマーに添加されるMQ樹脂量が増えると再接着レベルは低下する。

## 【0057】

実施例9～13

実施例9～13を調製して、セグメント化コポリマーに対してMQ樹脂の添加量を増やすと、高いPDMS含有量を有するポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーの剥離特性にどのように影響するかを調べた。

## 【0058】

実施例は、数平均分子量5350を有するポリジメチルシロキサンジアミンの連鎖を理論量のテトラメチル-m-キシリレンジイソシアネートで延長して、ポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーを調製したこと以外は、実施例1～8に述べたようにして調製した。このセグメント化コポリマーは、95.6重量%のシロキサンを含有する。さらに実施例1～8の剥離サンプルの重合およびコーティングに使用される50:50のイソプロピルアルコール：トルエン溶剤混合物を100%イソプロピルアルコールに変えた。このベースセグメント化コポリマー調合物中では、連鎖延長剤または非シリコン軟質セグメントは使用しなかった。MQ樹脂（SR-545）をポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーに、0、10、20、30、40、50%MQの量で添加し、剥離サンプルを調製して、上で述べたようにテープBを使用して、初期剥離および老化剥離および再接着について試験した。MQ樹脂を添加しないセグメント化コポリマーについても対照として調べた。結果を表IIに示す。

## 【表2】

表II

| 実施例 | %MQ | 初期剥離<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>21°C)<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>49°C)<br>(N/dm) | 老化<br>再接着<br>(7日間、<br>21°C)<br>(%) | 老化<br>再接着<br>(7日間、<br>49°C)<br>(%) |
|-----|-----|----------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 対照2 | 0   | 0.9 s          | 1.2 s                            | 2.1 s                            | 97                                 | 88                                 |
| 9   | 10  | 1.2 s          | 2.6 s                            | 4.4 s                            | 99                                 | 84                                 |
| 10  | 20  | 3.3 s          | 7.3 s                            | 14.3 s                           | 95                                 | 91                                 |
| 11  | 30  | 8.8 s          | 16.4 s                           | 19.9 s                           | 82                                 | 84                                 |
| 12  | 40  | 13.2 s         | 19.9 s                           | 21.0 s                           | 72                                 | 80                                 |
| 13  | 50  | 8.4 s          | 12.2 s                           | 26.5 s                           | 78                                 | -                                  |

10

## 【0059】

これらのデータから剥離が滑らかな場合、より高いPDMS含有量（95.6重量%）を有するポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーに対して、MQ樹脂の添加量を増やすと、より低いPDMS含有量（25%）を有するポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーへのMQ樹脂の添加と同様の影響が剥離特性に及ぶ、すなわちMQ樹脂の添加に伴い再接着レベルの低下と共に剥離力が増大することが示される。

20

## 【0060】

実施例14～19

実施例14～19を調製して、セグメント化コポリマーに対してMQ樹脂の添加量を増やすと、高い硬質セグメント含有量（80重量%）を有する連鎖延長ポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーの剥離特性にどのように影響するかを調べた。

## 【0061】

実施例は、15%固形分ポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマー溶液が、数平均分子量5325を有する4.50 g（20重量%）のポリジメチルシロキサンジアミン（PDM S）と、8.66 gのジピペリジルプロパンおよび9.34 gのイソホロンジイソシアネートから誘導される80重量%の硬質セグメントと、127.50 gの50:50イソプロピルアルコール：トルエン溶剤混合物を含むこと以外は、実施例1～8に述べたようにして調製した。このベースセグメント化コポリマー調合物中では、オリゴマー非シリコーン軟質セグメントジアミンは使用しなかった。MQ樹脂（SR-545）をポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーに0、5、10、15、20、25、および50%MQの量で添加して剥離サンプルを調製し、上で述べたようにテープAを使用して、初期剥離および老化剥離、および再接着について試験した。MQ樹脂を添加しないセグメント化コポリマーについても対照として調べた。結果を表IIIに示す。

30

## 【表3】

表III

| 実施例 | %MQ | PDMS含量<br>(重量%) | 初期剥離<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>21°C)<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>49°C)<br>(N/dm) | 老化<br>再接着<br>(7日間、<br>21°C)<br>(%) | 老化<br>再接着<br>(7日間、<br>49°C)<br>(%) |
|-----|-----|-----------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 対照3 | 0   | 20              | 1.9 s          | 13.1 s                           | 23.9 s                           | 84                                 | 84                                 |
| 14  | 5   | 20              | 2.4 s          | 16.0 s                           | 26.1 s                           | 84                                 | 85                                 |
| 15  | 10  | 20              | 3.9 s          | 19.5 s                           | 24.1 s                           | 75                                 | 83                                 |
| 16  | 15  | 20              | 6.8 s          | 25.2 s                           | 31.7 s                           | 78                                 | 95                                 |
| 17  | 20  | 20              | 7.8 s          | 27.9 s                           | 30.0 s                           | 69                                 | 92                                 |
| 18  | 25  | 20              | 9.7 s          | 25.3 s                           | 34.2 s                           | 66                                 | 79                                 |
| 19  | 50  | 20              | 17.7 s         | 32.8 s                           | 41.9 s                           | 63                                 | 85                                 |

一般にMQ樹脂の量が増えると剥離力は増大する。さらにMQ含有量が増えると25 での老化再接着は低下する。対照的に熱老化再接着は、全てのMQ添加量で同様であった。

【 0 0 6 2 】

実施例20～37

ポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーのポリオルガノシロキサンセグメント分子量のあらゆる影響を調べるために、実施例1～8について上述したように、分子量 (Mw) が1000～100000の範囲にあるポリジメチルシロキサンジアミン (PDMS) セグメントを有するセグメント化コポリマー (25/35/40のPDMS / 軟質セグメント / 硬質セグメント) を調製した。MQ樹脂 (SR-545) を0、15、30、および100 %MQの量でセグメント化コポリマーに添加した。上述のようにして剥離サンプルを調製し、テープAを使用してそれらの剥離特性について評価した。MQ樹脂を添加しないセグメント化コポリマーについても対照として評価した。結果を表IVに示す。

【表4】

表IV

| 実施例  | %MQ | PDMS<br>ジアミン<br>(Mw) | 初期<br>剥離<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>21°C)<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>49°C)<br>(N/dm) | 老化<br>再接着<br>(7日間、<br>21°C)<br>(%) | 老化<br>再接着<br>(7日間、<br>49°C)<br>(%) |
|------|-----|----------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 対照5  | 0   | 1000                 | 4.3 sh             | 6.2 sh                           | 4.6 sh                           | 94                                 | 100                                |
| 20   | 15  | 1000                 | 7.0 sh             | 9.4 sh                           | 9.0 sh                           | 81                                 | 92                                 |
| 21   | 30  | 1000                 | 4.5 sh             | 9.9 sh                           | 9.2 sh                           | 74                                 | 85                                 |
| 22   | 100 | 1000                 | 3.2 sh             | 16.6 sh                          | 11.0 sh                          | 66                                 | 66                                 |
| 対照6  | 0   | 5,000                | 4.0 s              | 8.0 s                            | 11.0 s                           | 92                                 | 97                                 |
| 23   | 15  | 5,000                | 13.4 s             | 24.5 s                           | 22.5 s/<br>sh                    | 73                                 | 90                                 |
| 24   | 30  | 5,000                | 10.6sh             | 9.0 sh                           | 9.2 sh                           | 85                                 | 97                                 |
| 25   | 100 | 5,000                | 9.6 sh             | 6.8 sh                           | 6.9 sh                           | 89                                 | 99                                 |
| 対照7  | 0   | 10,000               | 1.2 s              | 4.9 s                            | 6.0 s                            | 92                                 | 101                                |
| 26   | 15  | 10,000               | 1.7 s              | 5.7 s                            | 6.8 s                            | 94                                 | 105                                |
| 27   | 30  | 10,000               | 4.6 s              | 9.5 s                            | 11.9 s                           | 92                                 | 97                                 |
| 28   | 100 | 10,000               | 11.4sh             | 25.8 sh                          | 33.7 sh                          | 72                                 | 92                                 |
| 対照8  | 0   | 20,000               | 0.8 s              | 2.9 s                            | 3.6 s                            | 94                                 | 110                                |
| 29   | 15  | 20,000               | 0.8 s              | 2.5 s                            | 3.4 s                            | 95                                 | 111                                |
| 30   | 30  | 20,000               | 0.8 s              | 2.7 s                            | 3.6 s                            | 97                                 | 103                                |
| 31   | 100 | 20,000               | 10.2 s             | 10.5 s                           | 14.0 s                           | 84                                 | 92                                 |
| 対照9  | 0   | 35,000               | 0.8 s              | 2.8 s                            | 3.2 s                            | 97                                 | 108                                |
| 32   | 15  | 35,000               | 0.9 s              | 3.2 s                            | 3.2 s                            | 98                                 | 110                                |
| 33   | 30  | 35,000               | 0.9 s              | 2.7 s                            | 3.2 s                            | 106                                | 111                                |
| 34   | 100 | 35,000               | 0.8 s              | 10.7 s                           | 10.7 s                           | 83                                 | 91                                 |
| 対照10 | 0   | 100,000              | 0.2 s              | 0.7 s                            | 0.8 s                            | 64                                 | 81                                 |
| 35   | 15  | 100,000              | 0.4 s              | 0.7 s                            | 1.4 s                            | 77                                 | 91                                 |
| 36   | 30  | 100,000              | 1.0 s              | 5.3 s                            | 9.4 s                            | 105                                | 111                                |
| 37   | 100 | 100,000              | 18.3 s             | 25.5 s                           | 36.1 s                           | 83                                 | 91                                 |

一般に分子量20,000未満のPDMSセグメントでは、これらのポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーに対するMQ樹脂の添加は、再接着レベルの低下を伴う剥離力の増大を招く。

【0063】

実施例38～45

実施例38～45を調製して、ポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマーに対する異なるタイプのMQ樹脂の添加の影響を調べた。MQ樹脂W-803、31-1、31-2、および31-3を実施例1～8で調製したようなポリオルガノシロキサン-ポリウレアセグメント化コポリマー（25/35/40のPDMS/軟質セグメント/硬質セグメント、Mw 5000のPDMSセグメント）に添加した。MQ樹脂はセグメント化コポリマーのPDMS含有量を基準にして、15および30重量%の量で添加した。上述のようにして剥離サンプルを調製し、テープAを使用してサンプルを剥離および再接着特性について評価した。MQ樹脂を添加しないセグメント化コポリマーのサンプルについても対照として評価した。結果を表Vに示す。

【表5】

表V

| 実施例  | %MQ | MQ<br>樹脂           | 初期<br>剥離<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>21°C)<br>(N/dm) | 老化剥離<br>(7日間、<br>49°C)<br>(N/dm) | 老化<br>再接着<br>(7日間、<br>21°C)<br>(%) | 老化<br>再接着<br>(7日間、<br>49°C)<br>(%) |
|------|-----|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 対照11 | 0   | 0                  | 4.0 s              | 8.0 s                            | 11.0 s                           | 92                                 | 97                                 |
| 38   | 15  | W-803 <sup>1</sup> | 14.9 s             | 9.2 sh                           | 13.5 sh                          | 91                                 | 101                                |
| 39   | 30  | W-803 <sup>1</sup> | 4.9 sh             | 8.1 sh                           | 8.0 sh                           | 89                                 | 99                                 |
| 40   | 15  | 31-1 <sup>2</sup>  | 13.6 sh            | 14.1 sh                          | 11.6 sh                          | 85                                 | 97                                 |
| 41   | 30  | 31-1 <sup>2</sup>  | 14.2 sh            | 9.7 sh                           | 12.0 sh                          | 90                                 | 99                                 |
| 42   | 15  | 31-2 <sup>2</sup>  | 17.5 s             | 24.9 sh                          | 29.2 sh                          | 79                                 | 87                                 |
| 43   | 30  | 31-2 <sup>2</sup>  | 9.0 sh             | 15.8 sh                          | 22.1 sh                          | 86                                 | 89                                 |
| 44   | 15  | 31-3 <sup>2</sup>  | 17.2 s             | 29.3 s                           | 31.8 s                           | 71                                 | 78                                 |
| 45   | 30  | 31-3 <sup>2</sup>  | 18.1 s             | 30.2 s                           | 13.7 sh                          | 82                                 | 100                                |

<sup>1</sup> W-803は、Wacker Chemieから入手できるビニル官能性MQシリケート樹脂である。

<sup>2</sup> 樹脂31-1、31-2、および31-3は、それぞれおよそ2、5、および8重量%のD構造単位を有するMQDシリケート樹脂であり、信越化学工業から入手できる。

W-803 MQ樹脂の場合、15%の樹脂添加量で老化剥離力にわずかな増大が得られた。31-1、31-2、および31-3樹脂については、MQ樹脂を添加すると、剥離力により顕著な増大が見られた。一般により低い再接着レベルには、より高い剥離力が伴う。

【0064】

実施例46～48

メルカプト官能性シリコーン連鎖移動剤（信越化学工業から入手できるX-22-980）の存在下、アクリル酸メチル（MA）、酢酸ビニル（VOAc）、およびメタクリル酸（MAA）のフリー基重合によってビニル-シリコーングラフトコポリマーを調製した。成分の割合は、30:30:10:30のMA/VOAc/MAA/X-22-980であった。米国特許番号第5,032,460号の実施例1で述べられたと同様の方法に従って、メチルエチルケトン（MEK）中でコポリマーを調製した。次にグラフトコポリマーをMEKでさらに希釈して、5%固形分溶液とした。ビニル-シリコーングラフトコポリマーのシリコーン含有量を基準にして、MQ樹脂SR-545を6.7、13.3、および26.7重量%の量でコポリマーに添加した。次にパターンNo. 120ロール（ピラミッドセルタイプ）を使用して、3ミル（76ミクロン）ポリプロピレンフィルム裏材料（裏材料押出に使用したポリプロピレン樹脂は、Finaから入手できる#3576）上に溶液をグラビア塗布した。MQ樹脂を添加しないビニル-シリコーングラフトコポリマーも、対照として評価するために塗布した。塗布サンプルを21 ± 1°Cおよび相対湿度50%で少なくとも24時間順化させ、次に試験テープAを使用して、上述の「90剥離力」試験方法に従って剥離力について評価した。これらの剥離力試験の結果を表VIに示す。

【0065】

再接着試験では、50重量%のKraton<sup>TM</sup> 1119（Shell Chemical Co.から入手できるおよそ65%のジブロックおよび35%のトリブロック含有量を有し、スチレン含有量が約22%のポリスチレン-ポリイソプレン直鎖ブロックコポリマー）、および50重量%のWingtack<sup>TM</sup> Plus（Goodyear Chemical Co.から入手できる固形C<sub>5</sub>粘着性付与樹脂）を含む粘着付与スチレン-イソプレンブロックコポリマー感圧接着剤組成物を、剥離剤被覆されたポリプロピレンフィルム裏材料の反対側にホットメルト塗布して、サンプルテープロールを調製した。接着

コーティングの厚さは、25ミクロンだった。次にサンプルテープをロール形態に巻いて、  
21 および相対湿度50%で少なくとも24時間順化させて、上述した「ポリエチレンからの9  
0再接着」試験法に従って再接着について試験した。これらの再接着試験結果を表VIにも  
示す。

【表 6】

表VI

| 実施例  | MQ%  | 剥離力<br>(N/dm) | 再接着<br>(N/dm) |
|------|------|---------------|---------------|
| 対照12 | 0    | 13.2          | 35.8          |
| 46   | 6.7  | 16.6          | 21.4          |
| 47   | 13.3 | 17.6          | 16.2          |
| 48   | 26.7 | 19.9          | 14.9          |

10

## 【0066】

先の実施例における観察と同様に、MQ樹脂を添加すると再接着レベルの低下を伴う剥離力  
増大が観察された。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 183/10

(72)発明者 セス, ジェイシュリー  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 ベイニー, スティーブン ダブリュ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 キニング, デビッド ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3  
3 4 2 7

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特表平 1 1 - 5 0 4 3 7 2 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 2 5 2 3 6 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B32B1/00-43/00