

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4933550号
(P4933550)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L	33/14	(2006.01)	C08L 33/14
C08L	83/07	(2006.01)	C08L 83/07
C08L	83/05	(2006.01)	C08L 83/05
C08L	83/10	(2006.01)	C08L 83/10
C09J	7/02	(2006.01)	C09J 7/02

Z

請求項の数 7 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-530074 (P2008-530074)
 (86) (22) 出願日 平成18年8月22日 (2006.8.22)
 (65) 公表番号 特表2009-507126 (P2009-507126A)
 (43) 公表日 平成21年2月19日 (2009.2.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/032799
 (87) 國際公開番号 WO2007/030319
 (87) 國際公開日 平成19年3月15日 (2007.3.15)
 審査請求日 平成21年8月20日 (2009.8.20)
 (31) 優先権主張番号 11/239,455
 (32) 優先日 平成17年9月7日 (2005.9.7)
 (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 100111903
 弁理士 永坂 友康

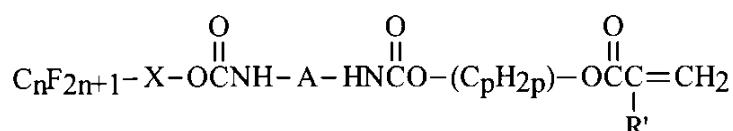
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化性組成物、硬化性組成物の製造方法及び使用方法、並びに硬化性組成物を用いた物品

(57) 【特許請求の範囲】

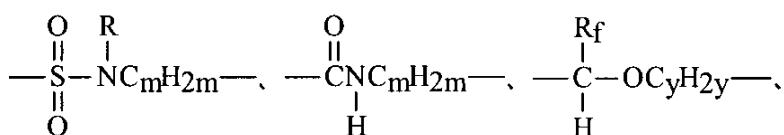
【請求項 1】

硬化性組成物であって、
 (a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、
 【化1】



式中、nは、1~6の範囲の整数であり、
 Xは、

【化2】



- OC_qH_{2q} -、又は- C_qH_{2q} -であり、

式中、

Rは、H又は、1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

mは、2~8の範囲の整数であり、

R_f は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、

yは、0~6の範囲の整数であり、

qは、1~8の範囲の整数であり、さらに

Aは、ヒドロカルビレン基であり、

pは、2~30の範囲の整数であり、

R' は、H、 CH_3 、又はFである、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個のSi-H基を有するシリコーン、及び

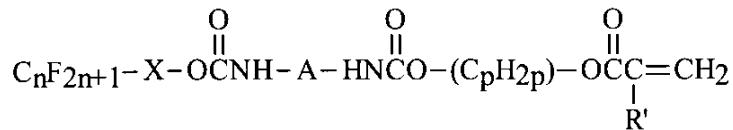
(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

【請求項2】

組成物の製造方法であって、硬化性組成物を少なくとも部分的に硬化させる工程を含み、前記硬化性組成物は、

(a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

【化3】

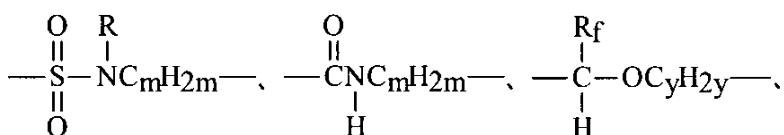


式中、

nは、1~6の範囲の整数であり、

Xは、

【化4】



- OC_qH_{2q} -、又は- C_qH_{2q} -であり、

式中、

Rは、H又は、1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

mは、2~8の範囲の整数であり、

R_f は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、

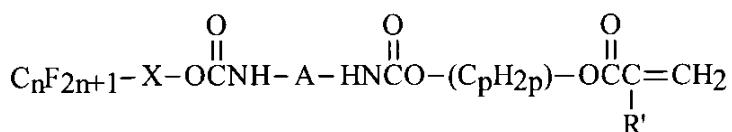
40

50

y は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、
q は、1 ~ 8 の範囲の整数であり、さらに
A は、ヒドロカルビレン基であり、
p は、2 ~ 30 の範囲の整数であり、
R' は、H、CH₃、又はFである、
(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、
(c) 複数個のSi-H基を有するシリコーン、及び
(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

【請求項3】

硬化性組成物の反応生成物を含む組成物であって、前記硬化性組成物は、
(a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、
【化5】



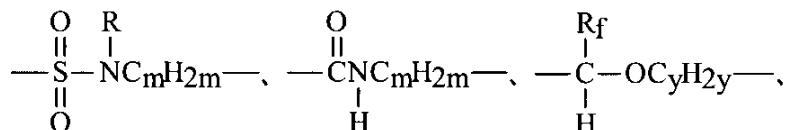
10

式中、

n は、1 ~ 6 の範囲の整数であり、

X は、

【化6】



20

-OC_qH_{2q}-、又は-C_qH_{2q}-であり、

式中、

R は、H 又は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

m は、2 ~ 8 の範囲の整数であり、

R_f は、C_nF_{2n+1} であり、

y は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、

q は、1 ~ 8 の範囲の整数であり、さらに

A は、ヒドロカルビレン基であり、

p は、2 ~ 30 の範囲の整数であり、

R' は、H、CH₃、又はFである、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個のSi-H基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

【請求項4】

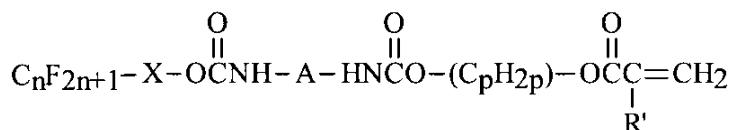
支持材料と剥離材料を含む剥離ライナーであって、前記剥離材料は前記支持材料の少なくとも1つの主表面に存在し、前記剥離材料は硬化性組成物の反応生成物を含み、前記硬化性組成物は、

(a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

40

50

【化7】

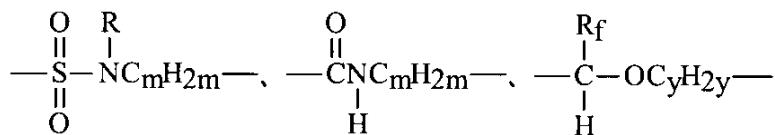


式中、

 n は、1 ~ 6 の範囲の整数であり、

X は、

【化8】

- $\text{O C}_q\text{H}_{2q}$ -、又は - C_qH_{2q} - であり、

式中、

R は、H 又は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

 m は、2 ~ 8 の範囲の整数であり、 R_f は、 C_nF_{2n+1} であり、 y は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、

q は、1 ~ 8 の範囲の整数であり、さらに

A は、ヒドロカルビレン基であり、

p は、2 ~ 30 の範囲の整数であり、及び

 R' は、H、 CH_3 、又は F である、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個の Si-H 基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

【請求項5】

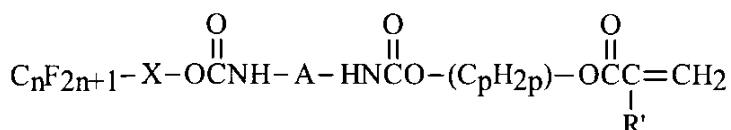
接着剤物品であって、

第1及び第2の主表面を有する基材、前記第1の主表面の少なくとも一部と接触する第1の感圧接着剤層、及び

前記第1の接着剤層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第1の剥離ライナーを含み、前記第1の剥離ライナーは第1の支持材料及び第1の剥離材料を含み、前記第1の剥離材料は前記第1の支持材料の少なくとも1つの主表面に位置し、前記第1の剥離材料は第1の硬化性組成物の反応生成物を含み、前記第1の硬化性組成物は、

(a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

【化9】



10

20

30

40

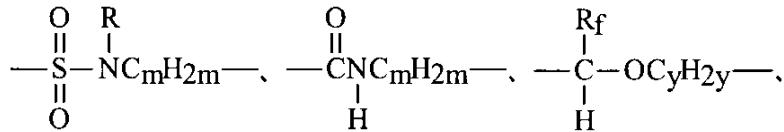
50

式中、

n は、1 ~ 6 の範囲の整数であり、

X は、

【化 1 0】



10

- O C_q H_{2q} -、又は - C_q H_{2q} - であり、

式中、

R は、H 又は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

m は、2 ~ 8 の範囲の整数であり、

R_f は、C_nF_{2n+1} であり、

y は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、

q は、1 ~ 8 の範囲の整数であり、さらに

A は、ヒドロカルビレン基であり、

p は、2 ~ 30 の範囲の整数であり、又

R' は、H、C H₃、又はF である、

(b) 複数個のビニル基を有する第1のシリコーン、

(c) 複数個のSi-H 基を有する第1のシリコーン、及び

(d) 第1のヒドロシリル化触媒、を含む。

【請求項 6】

接着剤物品であって、

第1及び第2の主表面を有する基材、

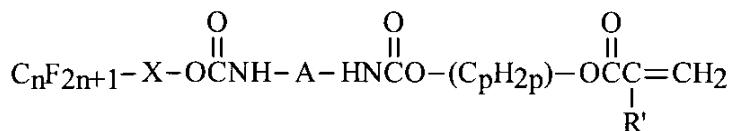
前記第1の主表面の少なくとも一部と接触する感压接着剤層、及び

前記第2の主表面に固着する低付着性バックサイズを含み、前記低付着性バックサイズは硬化性組成物の反応生成物を含み、前記硬化性組成物は、

30

(a) 以下の式で表される第2のフルオロアクリレートモノマー、及び第2の多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

【化 1 1】



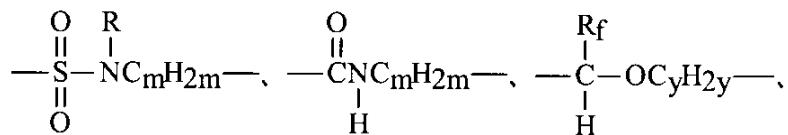
40

式中、

n は、1 ~ 6 の範囲の整数であり、

X は、

【化12】



- OC_qH_{2q} -、又は - C_qH_{2q} - であり、

式中、

10

R は、H 又は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

m は、2 ~ 8 の範囲の整数であり、

R_f は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、

y は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、

q は、1 ~ 8 の範囲の整数であり、さらに

A は、ヒドロカルビレン基であり、

p は、2 ~ 30 の範囲の整数であり、及び

R' は、H、 CH_3 、又は F である、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個の Si-H 基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

20

【請求項7】

接着剤物品であって、

第1及び第2の主表面を有する基材、

前記第1の主表面の少なくとも一部に固着する第1の剥離材料層、

前記第2の主表面の少なくとも一部に固着する第2の剥離材料層、

前記第1の剥離材料層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第1の感圧接着剤層、

前記第2の剥離材料層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第2の感圧接着剤層、

30

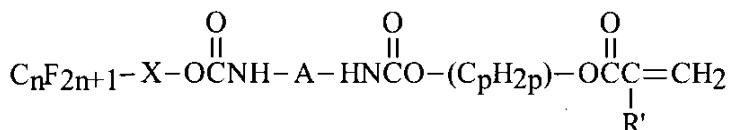
前記第1の感圧接着剤層の少なくとも一部に固着する第1の基材、

前記第2の感圧接着剤層の少なくとも一部に固着する第2の基材、を含み、

前記第1の剥離材料層及び前記第2の剥離材料層の少なくとも1つは、硬化性組成物の反応生成物を含み、前記硬化性組成物は、

(a) 以下の式で表される第2のフルオロアクリレートモノマー、及び第2の多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

【化13】

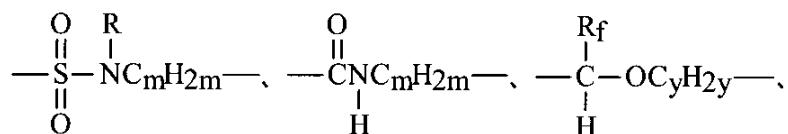


式中、

n は、1 ~ 6 の範囲の整数であり、

X は、

【化14】



- OC_qH_{2q} -、又は- C_qH_{2q} -であり、

式中、

10

Rは、H又は、1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

mは、2~8の範囲の整数であり、

R_f は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、

yは、0~6の範囲の整数であり、

qは、1~8の範囲の整数であり、さらに

Aは、ヒドロカルビレン基であり、

pは、2~30の範囲の整数であり、及び

R' は、H、 CH_3 又はFである、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個のSi-H基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

20

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

感圧粘着テープ及びその他の感圧接着剤コーティング物品の多くは、製造時又は製造後にその接着剤に剥離ライナーが貼り付けられる。剥離ライナーは、例えば、剥離材料が貼り付けられる単なるポリマー被膜や、コーティングされた紙又はフィルムであってよい。剥離ライナーは様々な目的で使用される。例えば、感圧接着剤層の汚染又は時期尚早な接着の防止、感圧接着剤コーティング物品に対する支持体の提供（例えば、感圧接着剤転写テープの場合）、剥離ライナーの貼り付け対象である物品の特定などが目的として挙げられる。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

さらに、ロール形態や積み重ね体として供給される多数の感圧接着剤コーティング物品は、低付着性バックサイズ（つまり、感圧接着剤層とは反対側のキャリアフィルムの表面に貼り付けられる剥離材料）を組み込むことによって、上述の汚染や時期尚早な接着などの問題を克服している。

【0003】

剥離ライナーや低付着性バックサイズの選択は、通常、使用された特定の感圧接着剤によって異なる。既知の剥離材料としては、例えば、ポリオレフィン、シリコーン、フッ素重合体などが挙げられる。

40

【0004】

いずれにせよ、剥離材料は通常、製造、加工、発送及び保管の最中に感圧接着剤層に付着する一方で、使用時には感圧接着剤層から簡単かつスムーズにはがれるように選択される。

【課題を解決するための手段】

【0005】

一態様において、本発明が提供する硬化性組成物は、

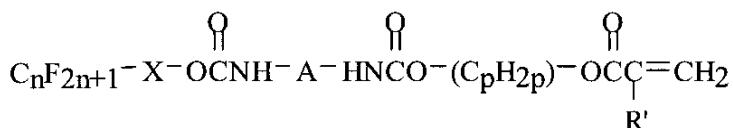
(a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性（メタ）アク

50

リレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

【0006】

【化1】



10

【0007】

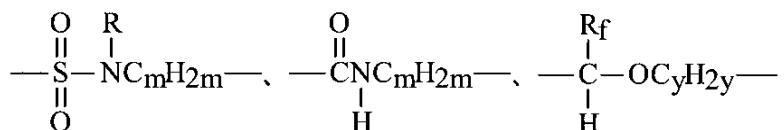
式中、

n は、1 ~ 6 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

X は、

【0008】

【化2】



20

【0009】

$-\text{OC}_q\text{H}_{2q}-$ 又は $-\text{C}_q\text{H}_{2q}-$ であり、

式中、

R は、 H 又は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

m は、2 ~ 8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R_f は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、

y は、0 ~ 6 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

30

q は、1 ~ 8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに

A は、ヒドロカルビレン基であり、

p は、2 ~ 30 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、及び

R' は、 H 、 CH_3 、又は F である、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個の $\text{Si}-\text{H}$ 基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

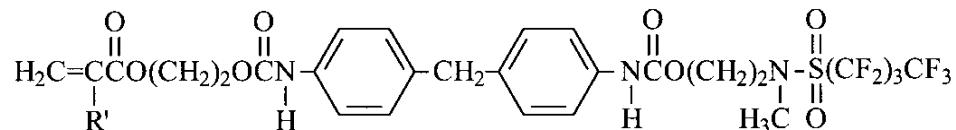
【0010】

いくつかの実施形態において、フルオロポリマーは、以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であり、

40

【0011】

【化3】



50

【 0 0 1 2 】

ここで、R'は、H、CH₃、又はFである。

【 0 0 1 3 】

いくつかの実施形態において、少なくとも1つのシリコーンはフルオロシリコーンを含む。

【 0 0 1 4 】

本発明の別の態様では、本発明に従う硬化性組成物を少なくとも部分的に硬化させる工程を含む組成物の製造方法を提供する。

【 0 0 1 5 】

本発明の更に別の態様では、本発明に従う硬化性組成物の反応生成物を含む組成物を提供する。 10

【 0 0 1 6 】

本発明に従う硬化性組成物の反応生成物は、通常、剥離材料として有用であり、例えば感圧接着剤物品の製造過程などで使用される。硬化が十分であれば、本発明に従う硬化性組成物の反応生成物は、通常、良好な耐溶媒性を有しており、場合によっては、他の既知の剥離材料より1桁以上低いレベルで使用することができる。

【 0 0 1 7 】

それ故、本発明の別の形態では、本発明は支持材料及び剥離材料を含む剥離ライナーを提供し、剥離材料は、支持材料の少なくとも1つの主表面上に存在し、さらに、本発明に従う硬化性組成物の反応生成物を含む。 20

【 0 0 1 8 】

一部の実施形態において、本発明に従う硬化性組成物の反応生成物では、それら（つまり、硬化性組成物の反応生成物）を組み込んだ剥離材料が接着性のポリジオルガノシロキサンポリ尿素ブロックコポリマー感圧接着剤層から分離される際の衝撃が弱くなる。

【 0 0 1 9 】

更に別の態様において、本発明が提供する接着剤物品は、

対向する第1及び第2の主表面を有する基材、

第1の主表面の少なくとも一部と接触する第1の感圧接着剤層、及び

第1の接着剤層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第1の剥離ライナーを含み、この第1の剥離ライナーは第1の支持材料及び第1の剥離材料を含み、第1の剥離材料は第1の支持材料の少なくとも1つの主表面に位置し、第1の剥離材料は本発明に従う硬化性組成物の反応生成物を含む。 30

【 0 0 2 0 】

1つの実施形態において、第2の感圧接着剤層は、第2の主表面の少なくとも一部と接触し、第2の剥離ライナーは、第2の接着剤層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着し、この第2の剥離ライナーは第2の支持材料及び第2の剥離材料を含み、第2の剥離材料は第2の支持材料の少なくとも1つの主表面に位置し、第2の剥離材料は本発明に従う第2の硬化性組成物の反応生成物を含む。

【 0 0 2 1 】

更に別の態様において、本発明が提供する接着剤物品は、

対向する第1及び第2の主表面を有する基材、

第1の主表面の少なくとも一部と接触する感圧層、及び

第2の主表面に固着する低付着性バックサイズを含み、この低付着性バックサイズは、本発明に従う硬化性組成物の反応生成物を含む。 40

【 0 0 2 2 】

更に別の態様において、本発明が提供する接着剤物品は、

第1及び第2の主表面を有する基材、

第1の主表面の少なくとも一部に固着する第1の剥離材料層、

第2の主表面の少なくとも一部に固着する第2の剥離材料層、

第1の剥離材料層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第1の感圧接着剤層、 50

第2の剥離材料層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第2の感圧接着剤層、第1の感圧接着剤層の少なくとも一部に固着する第1の基材、

第2の感圧接着剤層の少なくとも一部に固着する第2の基材を含み、

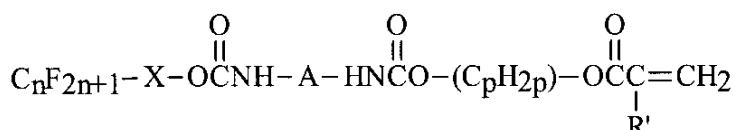
第1の剥離材料層及び第2の剥離材料層の少なくとも一方は、硬化性組成物の反応生成物を含み、この硬化性組成物は、

(a) 以下の式で表される第2のフルオロアクリレートモノマー、及び第2の多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

【0023】

【化4】

10



【0024】

式中、

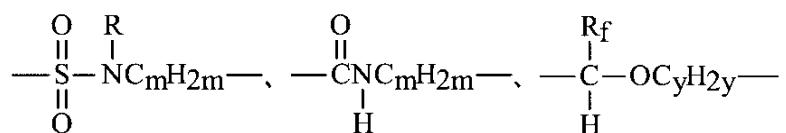
nは、1～6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

Xは、

【0025】

【化5】

20



【0026】

-OC_qH_{2q}-、又は-C_qH_{2q}-であり、

30

式中、

Rは、H、又は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

mは、2～8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R_fはC_nF_{2n+1}であり、

yは、0～6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

qは、1～8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに

Aは、ヒドロカルビレン基であり、

pは、2～30の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、及び

R'は、H、CH₃、又はFである、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

40

(c) 複数個のSi-H基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

【0027】

本明細書で使用するとき、用語

「フルオロシリコーン」とは、フッ素原子を少なくともいくつか含むシリコーンを指し

「ヒドロカルビレン」とは、炭化水素から2個の水素原子を取り除くことにより形成される二価基であって、そこに含まれる遊離価が二重結合されないものを指し、

「(メタ)アクリル」は、アクリル及びメタアクリルを含み、

「多官能性(メタ)アクリレート」とは、1つ以上の(メタ)アクリレート基を有する

50

ことを意味し、さらに

分子式において、「Me」はメチル、「Et」はエチルを指し、「Ph」は、一価又は二価のいずれの状態で使用されるかにより、フェニル又は1,4-フェニレンを指す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

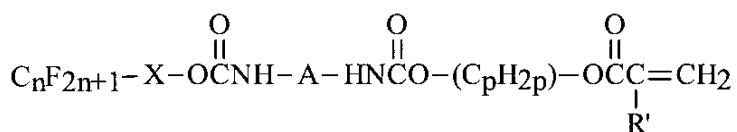
本発明に従う硬化性組成物は、以下に述べるフルオロポリマー、複数個のビニル基を有するシリコーン、複数個のSi-H基を有するシリコーン、及びヒドロシリル化触媒を含む。

【0029】

フルオロポリマーは、以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物を含む。 10

【0030】

【化6】



20

【0031】

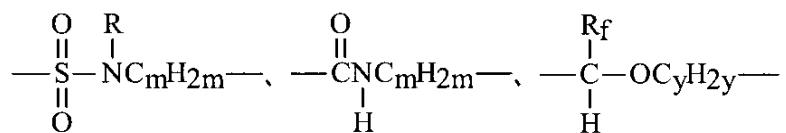
nは、1~6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものである。例えば、nは1、2、3、4、又は5であってよい。

【0032】

Xは、

【0033】

【化7】



30

【0034】

-OC_qH_{2q}-、又は-C_qH_{2q}-であり、
式中、

Rは、H又は、1~4個の炭素原子を有するアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル)であり、

mは、2~8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R_fはC_nF_{2n+1}であって、

nは先に定義したものであり、

yは、0~6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに

qは、1~8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものである。

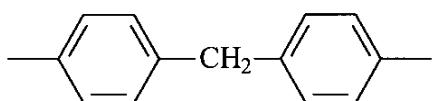
【0035】

Aは、例えばメチレン、エチレン、フェニレン、又は

【0036】

40

【化 8】



【0037】

などのヒドロカルビレン基を表す。

【0038】

いくつかの実施形態において、ヒドロカルビレン基が18個未満、16個未満、12個未満、又は更には7個未満の炭素原子を有していてもよい。ヒドロカルビレン基は、直鎖又は分岐鎖であってもよく、さらに、1つ以上の環を含んでもよい。

10

【0039】

pは、2~30の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R'は、H、CH₃、又はFである。

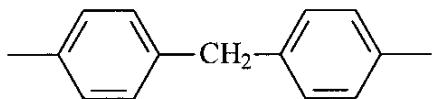
【0040】

いくつかの実施形態において、nは4、pは2、Aは

【0041】

【化9】

20



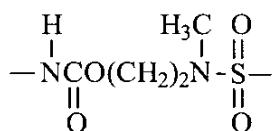
【0042】

であり、Xは

【0043】

【化10】

30



【0044】

である。

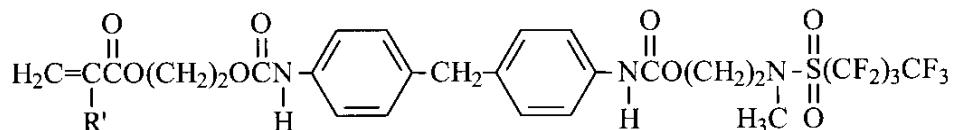
【0045】

そのような場合、フルオロアクリレートモノマーは次の式で表される。

40

【0046】

【化11】



50

【0047】

ここで、R'は先に定義したものである。R'がHの場合、このモノマーは一般にMethyl Methacrylate-MDI-HEAと呼ばれる（以下「C4MH」という）。

【0048】

フルオロアクリレートモノマーの作成方法は周知である。フルオロアクリレートモノマーは、例えば、まず、対応するフッ素性化学物質アルコールと溶媒中のジイソシアネートとを化合させ、次いで、例えば米国特許出願公開第2005/0143541A1号（カルドウエル（Caldwell）ら）に記載されたヒドロキシ終端アルキル（メタ）アクリレートを追加することにより作成してもよい。有用な溶媒としては、エステル類（例えば、エチルアセテート）、ケトン類（例えば、メチルエチルケトン）、エーテル類（例えば、メチル-t-ブチルエーテル）、及び芳香族溶媒（例えば、トルエン）が挙げられる。通常、それらの場合には、可能性のある反応生成物の数を削減するために対称イソシアネートを使用することが好ましい。10

【0049】

有用な多官能性（メタ）アクリレート類は、少なくとも2個のラジカル重合性（メタ）アクリル基を有する。有用な多官能性（メタ）アクリレート類としては、（メタ）アクリレートモノマー類、（メタ）アクリレートオリゴマー類、（メタ）アクリル化されたポリマー類などが挙げられるが、これらは、例えば、米国ペンシルバニア州エクストン（Exton）のサートマー社（Sartomer Company）や、米国ジョージア州スマーナ（Smyrna）のUCBラドキュア社（UCB Radcure）などから市販されている。代表的な（メタ）アクリレートモノマー類としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エトキシリ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレート、アルコキシリ化シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、アルコキシリ化ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アルコキシリ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシリ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート類（例えば、エトキシリ化（2）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシリ化（3）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシリ化（4）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシリ化（6）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシリ化（8）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシリ化（10）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシリ化（30）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート）、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート類（例えば、ポリエチレングリコール（200）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（400）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（400）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（600）ジ（メタ）アクリレート、及びポリエチレングリコール（700）ジ（メタ）アクリレート）、ポリプロピレングリコール（400）ジ（メタ）アクリレート、プロポキシリ化（2）ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロポキシリ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシリ化（15）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシリ化（3）トリ20
30
40
50

メチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化(12)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化(6)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化(9)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(5.5)グリセリルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(3)グリセリルトリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(3)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(6)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ジ-トリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エトキシル化(5)ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0050】

代表的な有用な(メタ)アクリレートオリゴマー類としては、(メタ)アクリル化エボキシオリゴマー類(例えば、ビスフェノール-A系エポキシアクリレートオリゴマー類(例えば、UCBラドキュア社から「EBECRYL 3500」、「EBECRYL 3600」、「EBECRYL 3720」、及び「EBECRYL 3700」の商業表記で市販されているものなど)、脂肪酸ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー類(例えば、UCBラドキュア社製の商業表記「EBECRYL 8402」)、芳香族ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー類、及び(メタ)アクリル化ポリエステル類(例えば、UCBラドキュア社製の商業表記「EBECRYL 870」)が挙げられる。更なる有用な多官能性(メタ)アクリレートオリゴマー類としては、例えば、ポリエチレングリコール200ジアクリレート(例えば、サートマー社製の商業表記「SR259」)、ポリエチレングリコール400ジアクリレート(例えば、サートマー社製の商業表記「SR344」)、及びこれらの組み合わせなどの、ポリエーテルオリゴマー類が挙げられる。

【0051】

1つ以上の1官能性ラジカル重合性モノマー類は、フルオロポリマーを構成するために、M e F B S E - M D I - H E A 及び少なくとも1個の多官能性(メタ)アクリレートを用いてコポリマー化されてもよい。代表的な1官能性ラジカル重合性モノマー類としては、1官能性(メタ)アクリレート類(例えば、2-アクリル酸-2-(ブチルアミノ)カルボニル)オキシエチルエステル、カプロラクトン(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、4-メチル-2-ペンチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、メトキシ-ポリエチレングリコール-モノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、エトキシル化ノニル(メタ)アクリレート、アルコキシル化ラウリル(メタ)アクリレート、アルコキシル化フェノール(メタ)アクリレート、アルコキシル化環状トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、エトキシル化(10)ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシル化ノニルフェノール(メタ)アクリレート(例えば、エトキシル化(4)ノニルフェノール(メタ)アクリレート)、イソデシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(350)モノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(550)モノ(メタ)アクリレート、ポリブロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(2)アリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-デシル

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタアクリレート)、(メタ)アクリル酸、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、又はジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなど)、(メタ)アクリルアミド類(例えば、N-メチル(メタ)アクリルアミド又はN,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなど)、N-ビニルラクタム類(例えば、N-ビニルピロリドンやN-ビニルカプロラクタムなど)、(メタ)アクリロニトリル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0052】

フルオロポリマーの作成に使用される構成成分は、少なくとも1つの連鎖移動剤をさらに含んでもよい。連鎖移動剤を含む場合、通常は、構成成分の0.1~5重量パーセントの範囲内の量の連鎖移動剤を使用するが、この範囲外の量の連鎖移動剤を使用してもよい。適した連鎖移動剤としては、通常、ヒドロキシル、アミノ、又はメルカプト基のうちの少なくとも1つが挙げられるが、例えば、ハロゲン化連鎖移動剤(例えば、四臭化炭素、プロモトリクロロメタン、又はヘキサプロモエタン)や芳香族(例えばクメン)、これらの混合物などの、他の連鎖移動剤も使用してよい。連鎖移動剤は、そのようなヒドロキシル、アミノ、又はメルカプト基を2つ以上含んでもよい。代表的な有用な連鎖移動剤としては、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-2-プロパンジオール、2-メルカプト-エチルアミン、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン又はメルカプト官能化ポリシロキサン(3-(トリメトキシシリル)プロピルメルカプタンなど)の中から選択されるものが挙げられる。

【0053】

いくつかの実施形態において、フルオロポリマーは酸性基(例えば、-SO₃H、-PO₃H、-CO₂H)を本質的に含まない。

【0054】

本発明に従う硬化性組成物は、複数個のビニル基を有するシリコーンを少なくとも1つ含む。複数個のビニル基を有する有用なシリコーンの実施例としては、式H₂C=CHSiMe₂O(SiMe₂O)_nSiMe₂CH=CH₂(CAS:68083-19-2)を有するビニル末端ポリジメチルシロキサン、式H₂C=CHSiMe₂O(SiMe₂O)_n(SiPh₂O)_nSiMe₂CH=CH₂(CAS:68951-96-2)を有するビニル末端ジメチルシロキサン ジフェニルシロキサンコポリマー、式H₂C=CHSiMePhO(SiMePhO)_nSiMePhCH=CH₂(CAS:225927-21-9)を有するビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン、ビニル-フェニル-メチル末端ビニルフェニルシロキサン-メチルフェニルシロキサンコポリマー(CAS:8027-82-1)、式H₂C=CHSiMePhO(SiMe₂O)_n(SiMeCH₂CH₂CF₃O)_mSiMePhCH=CH₂(CAS:68951-98-4)を有するビニル末端トリフルオロプロピルメチルシロキサン ジメチルシロキサンコポリマーコポリマー、式H₂C=CHSiMe₂O(SiMe₂O)_n(SiEt₂O)_nSiMe₂CH=CH₂を有するビニル末端ジメチルシロキサン-ジエチルシロキサンコポリマー、式Me₃SiO(SiMe₂O)_n(SiMe(CH=CH₂)O)_mSiMe₃(CAS:67762-94-1)を有するトリメチルシロキシ末端ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、式H₂C=CH(SiMe₂O)_n(SiMeCH=CH₂O)_mSiMe₂CH=CH₂(CAS:68063-18-1)を有するビニル末端ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、式Me₃SiO(SiMe(CH=CH₂)O)_nSiMe₃を有するビニルメチルシロキサンホモポリマー(環状及び線状)、及び、式MeSi[O(SiMe₂O)_mSiMe₂CH=CH₂]₃を有するビニルT構造ポリマーが挙げられる。これらはすべて市販されており、例えば、米国ペンシルバニア州モリスビル(Morrisville)のゲレスト社(Gelest, Inc.)や、米国ミシガン州ミッドランド(Midland)のダウ・

10

20

30

40

50

コーニング社 (Dow Corning Corp.) などのベンダーから入手できる。複数個のビニル基を有するさらなる有用なシリコーンとしては、ビニル末端フルオロシリコーンが挙げられ、ダウ・コーニング社から商業表記「SYL-OFFQ2-7785」として市販されている。

【0055】

本発明に従う硬化性組成物は、複数個のSi-H基を有するシリコーン（当該技術分野において一般に「架橋剤」という）も少なくとも1つ含む。シリコーンを含有する有用なSi-H基としては、式 $HMe_2SiO(SiMe_2O)_nSiMe_2H$ (CAS 70900-21-9) を有する水素化末端ポリジメチルシロキサン、式 $HMe_2SiO(SiMe_2O)_n(SiMeHO)_nSiMe_2H$ (CAS 69013-23-6) を有する水素化末端メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、式 $Me_3SiO(SiMe_2O)_n(SiMeHO)_nSiMe_3$ (CAS 63148-57-2) を有するトリメチルシロキサン末端ポリエチルヒドロシロキサン、式 $Me_3SiO(SiMe_2O)_n(SiMeHO)_nSiMe_3$ (CAS 68037-59-2) を有するトリメチルシロキサン末端メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、式 $Et_3SiO(SiEt_2HO)_nSiEt_3$ (CAS 24979-95-1) を有するトリメチルシロキサン末端ポリエチルヒドロシロキサン、式 $HSiMe_2O(SiPh(OSiMe_2H))_nSiMe_2H$ を有する水素化末端ポリ(フェニル-ジメチルヒドロシロキシシロキサン)が挙げられる。これらはすべて市販されており、例えば、ゲレスト社(Gelest)やダウ・コーニング社(Dow Corning Corp.)から入手できる。10 20

【0056】

いくつかの実施形態において、複数個のビニル基を有するシリコーン又は複数個のSi-H基を有するシリコーンの少なくとも1つは、少なくとも部分的にフッ素化されてもよい（つまり、フルオロシリコーンであってよい）。複数個のビニル基を有するフッ素化シリコーンの調合及び架橋の詳細については、例えば、米国特許第4,980,440号（ケンドジオロスキー(Kendziorski)ら）、米国特許第4,980,443号（ケンドジオロスキー(Kendziorski)ら）、米国特許第5,356,719号（ハマダ(Hamada)ら）に見ることが出来る。市販されているこれらのタイプのフルオロシリコーンであって、ヒドロシリル化反応に関与しやすいものとしては、ゲレスト社製のビニル末端（35-45%トリフルオロプロピルメチルシロキサン）-ジメチルシロキサンコポリマーと、ダウ・コーニング社製の商業表記「SYL-OFFQ2-7560CROSSLINKER」を有する100%活性固体フルオロ官能性シリコーン架橋剤が挙げられる。30

【0057】

複数個のビニル基を有するシリコーンと、複数個のSi-H基を有するシリコーンは、ヒドロシリル化により反応を示す。それ故、硬化を促進するため、少なくとも1つのヒドロシリル化触媒（光触媒を含む）が本発明に従う硬化性組成物に含まれる。有用なヒドロシリル化触媒としては、熱触媒類（例えば、白金触媒類）が挙げられ、シリコーン結合水素基とシリコーン結合エチレン基との間のヒドロシリル化反応に触媒作用を及ぼす上で効果的である。熱的ヒドロシリル化触媒に関する更に詳細な説明は、例えば、米国特許第2,823,218号（スピア(Speier)ら）、米国特許第2,970,150号（ベーリー(Bailey)）、米国特許第3,159,601号及び米国特許第3,159,662号（いずれもアシュビー(Ashby)）、米国特許第3,220,972号（ラモレックス(Lamoreaux)）、米国特許第3,516,946号（モディック(Modic)）、米国特許第3,814,730号（カールステッド(Karstedt)）、米国特許第4,029,629号（ジャーム(Jeram)）、米国特許第4,533,575号及び米国特許第4,504,645号（メランコン(Melancon)）、米国特許第5,741,552号（タカヤマ(Takayama)）に見ることが出来る。40

【0058】

光活性化されたヒドロシリル化触媒（つまり、光触媒）も使用してよい。ヒドロシリル化光触媒類及びそれらの使用方法（例えば、光硬化条件）については、例えば、米国特50

許第4,510,094号及び特許第4,530,879号(ドラナック(Drahnak))、米国特許第5,145,886号(オクスマネット(Oxmanet)ら)に見ることが出来る。

【0059】

ヒドロシリル化触媒類と光触媒及び/又は硬化方法の組み合わせもまた使用してよい。

【0060】

触媒は、通常、ヒドロシリル化反応に触媒作用を及ぼすために効果的な量が存在する。更に一般的には、触媒は、ビニル基を有するシリコーンの100万分の1又はそれ以下の反応に足りる量で存在する。その一方、ビニル基を有するシリコーンの1000分の1~1000分の10又はそれ以上の反応に足りる量の触媒も使用されてよい。 10

【0061】

いくつかの実施形態において、フルオロポリマー対シリコーン構成成分の重量比は、1:2から2:1まで、5:1まで、さらには10:1までの範囲のいずれかであるが、他も包含し得、ここで挙げた範囲以外の重量比も使用してよい。

【0062】

通常、本発明に従う硬化性組成物は、型通りの混合工程で作成してよい。しかしながら、一般には、最後に触媒を加えることが好ましい。これは、耐用期間の限界まで硬化性組成物のるつぼを使用できるようにするためである。本発明に従う硬化性組成物は、一般に良好な剥離特性を有する組成物を作成するために、少なくとも一部が硬化されてもよいが、これは必須の要件ではない。そのような組成物は、その剥離特性により、例えば剥離ライナー及び接着剤物品の製造において有用なものとなる。 20

【0063】

代表的な剥離ライナーを図1に示す。ここで図1を参照すると、剥離ライナー100は主表面120を備えた支持材料110を有する。剥離材料130は、主表面120の少なくとも一部に固着する。剥離材料130は、本発明に従う硬化性組成物の反応生成物を含む。

【0064】

適した支持材料としては、例えば、プラスチックフィルム類(例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、又はポリエチレンフィルム)及び紙類(例えば、クラフト紙)が挙げられる。支持材料は、通常、0.002インチ(0.05mm)~0.05インチ(0.12mm)の範囲の厚さを有するが、この範囲外の厚さも使用してよい。通常、支持材料は平滑であるが、用途に応じて非平滑な支持材料が有用な場合もある。 30

【0065】

剥離材料130は、例えば、バーコート法、スプレー法、ロールコート法、ナイフコート法、ディップコート法などのいずれの適した方法で、支持材料110に張り付けられてもよい。

【0066】

本発明に従う硬化性組成物は、例えば、接着剤物品の構成にも有用である。

【0067】

代表的な接着剤物品を図2に示す。ここで図2を参照すると、接着剤物品200は、対向する第1及び第2の主表面210、211を有する基材205を含む。第1の感圧接着剤層220は、第1の主表面210の少なくとも一部に接着固着される。第1の剥離ライナー230は、第1の感圧接着剤層220の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着される。第1の剥離ライナー230は、第1の支持材料240と、第1の剥離材料層245を含み、この第1の剥離材料層245は、接着剤層220と接触する。第1の剥離材料245は、本発明に従う第1の硬化性組成物の反応生成物を含む。任意の第2の感圧接着剤層221は、第2の主表面211の少なくとも一部と接触し、更に、任意の第2の剥離ライナー231は、第2の感圧接着剤層221の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着される。任意の第2の剥離ライナー231は、第2の支持材料241を含み、更に、第2の支持材料241の少なくとも1つの主表面上に第2の剥離材料層246を有する。第2の剥 40

離材料 246 は、本発明に従う第 2 の硬化性組成物の反応生成物を含む。いくつかの実施形態では、第 1 及び第 2 の硬化性組成物は同一のものであるが、その他の実施形態では異なる。

【0068】

適した基材としては、例えば、プラスチックフィルム類（例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、又はポリエチレンフィルム）、紙、及び金属フォイル類が挙げられるが、固体材料であればいかなるものを使用してもよい。

【0069】

第 1 及び第 2 の感圧接着剤は、例えば、ホットメルト PSA 類、アクリル PSA 類、ウレタン PSA 類、シリコーン PSA 類などの、あらゆる感圧接着剤（PSA）を含んでよい。いくつかの実施形態において、感圧接着剤は、例えば、米国特許第 6,569,521 号（シェリダン（Sheridan）ら）、米国特許第 5,461,134 号（リア（Leir）ら）、米国特許第 5,512,650 号（リア（Leir）ら）、米国特許第 5,792,554 号（リア（Leir）ら）、米国特許第 6,407,195 号（シャーマン（Sherman）ら）、米国特許 6,730,397 第号（メランコン（Melancon）ら）に記載されているように、粘着性のポリジオルガノシロキサンポリ尿素ブロックコポリマーを含んでよい。10

【0070】

別の実施形態において、接着剤物品は、図 3 に示すようなロールを含んでもよい。ここで図 3 を参照すると、接着剤物品 300 は、対向する第 1 及び第 2 の主表面 310、311 を有する基材 305 を含む。感圧接着剤層 320 は、第 1 の主表面 310 の少なくとも一部に接着固着される。低付着性バックサイズ層 330 は、第 2 の主表面 311 の少なくとも一部に固着され、本発明に従う硬化性組成物の反応生成物を含む。図 3 に示すロール形態において、感圧接着剤層 320 は、剥離可能な状態でバックサイズ 330 に固着される。本発明に従う接着剤物品は、ロール形態以外の他の形態に製造されてもよい（例えば、接着シートの積み重ね体など）。20

【0071】

別の実施形態において、接着剤物品は、図 4 に示すように剥離ライナーを両面に含んでもよい。ここで図 4 を参照すると、接着剤物品 400 は、対向する第 1 及び第 2 の主表面 410、411 を有する第 1 の基材 405 を含む。第 1 の剥離材料層 420 は、第 1 の主表面 410 の少なくとも一部に固着される。第 2 の剥離材料層 421 は、第 2 の主表面 411 の少なくとも一部に固着される。第 1 の接着部材 430 は、第 1 の感圧接着剤層 445 に固着される第 2 の基材 440 を含む。第 1 の感圧接着剤層 445 は、第 1 の剥離材料 420 に剥離可能な状態で固着される。第 2 の接着部材 431 は、第 2 の感圧接着剤層 446 に固着される第 3 の基材 441 を含む。第 2 の感圧接着剤層 446 は、第 2 の剥離材料 421 に剥離可能な状態で固着される。30

【0072】

図 3 及び図 4 の基材、感圧接着剤、及び剥離材料には、一般に図 1 及び図 2 に関する説明と同様の説明があてはまる。

【0073】

第 1 及び第 2 の感圧接着剤層及び／又はそれらに付随する第 1 及び第 2 の剥離材料層は、それぞれ、同一又は異なるものであってよいが、通常は、異なるレベルの剥離力が印加されたときに各感圧接着剤がそれに付隨する剥離材料からはがれるように選択される。40

【0074】

本発明の目的および利点を以下の非限定的な実施例により更に例示するが、これらの実施例の中で挙げた特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に限定するように解釈されるべきではない。

【実施例】

【0075】

別に記載されない限り、実施例中及び本明細書の他所における全ての部、パーセント、50

比率などは重量基準であり、並びに実施例で使用された全ての試薬は、一般的な化学品供給元から、例えばミズーリ州セントルイス (Saint Louis) のシグマ・アルドリッヂ社 (Sigma-Aldrich Company) から入手又は入手可能であり、或いは、従来方法により合成することができる。

【0076】

試験方法

剥離試験

剥離試験のためのサンプルを作成した。サンプルの作成にあたっては、裏材 / 接着剤 / ライナーの3層ラミネートを $17.8 \text{ cm} \times 33 \text{ cm}$ の鋼パネルに取り付けた。この取り付けには、二重コーティングされた接着剤テープ (スリーエム社 (3M Company) から商業表記「410B」として市販されている) を使用し、 2.3 kg のゴム製ローラーを使用してライナーの非剥離面を介して取り付けた。次いで、裏材 / 接着剤をライナーから、角度 180° 、速度 $2.3 \text{ m} / \text{分}$ (90 インチ / 分) で剥離させた。すべての試験は、一定温度 (70°C) かつ一定湿度 ($50\% \text{RH}$) の設備内で実施された。衝撃性剥離の場合は、衝撃度のレベルを示すために、剥離値の最小値、最大値、平均値がすべて報告され、この報告には剥離の説明も含められた。再接着値を決定するために、剥離された接着ストリップを、清潔なガラスプレートの表面に、 2.3 kg のゴム製ローラーを使用して張り付けた。再接着値は、テープをガラス表面から 180° の角度に $2.3 \text{ m} / \text{分}$ (90 インチ / 分) の速度で引っ張るために必要とされる力の測定値であった。すべての実施例において、米国マサチューセッツ州アコード (Accord) の IMASS 社から入手した IMass モデル SP2000 剥離試験装置を使用した。測定値は、g / インチで取得したものを N / dm に変換した。10 20

【0077】

磨耗試験

指でフィルムを 15 回ほど擦り、剥離コーティングの損失評価を行った。損失の判断は、目視観測 (スリーエム社製の商業表記「SCOTCH MAGIC TAPE」を有する透明テープを使用した剥離力の変化)、又は、米国イリノイ州ベルウッド (Bellwood) のサンフォード社 (Sanford Corp.) から商業表記「SHARPIE PERMANENT MARKER」で市販されている黒色マーカーの湿潤特性により行った。

【0078】

動的接触角測定

コーティング溶液 (通常は重量で約 5 パーセント固形分) を作成した。ナイロン - 6, 6 フィルム (米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) のイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール社 (E. I. du Pont de Nemours & Co.) 製) に以下のような事前処理を施した。

【0079】

フィルムを切断して $85 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ の長方形状のストリップを作成した。ストリップの表面に触れないように注意しながら、各ストリップをメチルアルコールに浸して汚れを除去し、ティッシュペーパー (米国ジョージア州ボズウェル (Boswell) のキンバリー・クラーク社 (Kimberly Clark Corp.) から商業表記「キムワイプ (KIMWIPE)」で市販されている) で拭いた後、15 分間放置して乾燥させた。次いで、小型バインドクリップでストリップの片方の端部を留め、用意したコーティング溶液にストリップを浸した後、ゆっくりとなめらかにストリップを溶液から引き上げた。コーティングされたフィルムストリップを傾け、流れ落ちる溶液がストリップの角に溜まるようにした。そして、角に溜まった溶液はティッシュペーパー (「キムワイプ (KIMWIPE)」) で取り除いた。コーティングされたフィルムストリップについては、保護された場所で最低 10 分間風乾させた後、150°で 2 分間硬化させた。40

【0080】

コーティングされたフィルムにおける接触角の増減を測定した。この測定には、CAHN 動的接触角分析器 (モデル DCA322) (制御用及びデータ処理用のコンピュータを

装備したWillhelmy式バランス装置、米国ウィスコンシン州マディソン(Madison)のエー・ティー・アイ社(ATI)製を使用した。プローブ液として、水とヘキサデカンを使用した。水及びヘキサデカンの両方の値を、この器具の標準プロトコルを用いて測定した。

【0081】

マーカー耐久性試験

マーカー耐久性試験には、油性黒色マーカー(米国イリノイ州ベルウッド(Bellwood)のサンフォード社(Sanford Corp.)製の商業表記「SHARPIE PERMANENT MARKER」をマーカー1、及び「KING SIZE PERMANENT MARKER」をマーカー2とする)を使用した。マーカー2のチップをカミソリの刃を用いて、広いマーキング幅が得られるような角度に切断した。試験試料の上に、定規を用い約0.15m/秒(6インチ/秒)の速度で、そのマーキングで直線を描いた。次いでそのマーキングした試料を、1が最も薄く、5が最も濃い1~5の評価標準の横に置いた。この手順を3回繰り返し、三回の試験の平均を報告した。

【0082】

【表1】

実施例で使用した略称の表

略称	説明
C4MH	$C_4F_9SO_2N(Me)C_2H_4OC(=O)NH-Ph-CH_2-Ph-NHC(=O)O-(CH_2)_2OC(=O)CH=CH_2$ 、米国特許出願公開第2005/0143541A1号(カルドウェル(Caldwell)ら)に記載された方法で作成、実施例3
C4HD	$C_4F_9SO_2NMeC_2H_4OC(=O)NH(CH_2)_6NHC(=O)O-(CH_2)_{10}OC(=O)CH=CH_2$ 、米国特許出願公開第2005/0143541A1号(カルドウェル(Caldwell)ら)に記載された方法で作成、実施例2、HO(CH_2)_{10}OC(=O)CH=CH_2に代えてHO(CH_2)_{10}OC(=O)CH=CH_2を使用した場合を除く
C4HDD	$C_4F_9SO_2N(Me)C_2H_4OC(=O)NH(CH_2)_6NHC(=O)O-(CH_2)_{12}OC(=O)CH=CH_2$ 、米国特許出願公開第2005/0143541A1号(カルドウェル(Caldwell)ら)に記載された方法で作成、実施例2
PEGDA	$CH_2=CHC(=O)O(CH_2CH_2O)_nC(=O)CH=CH_2$ 、ポリエチレングリコールジアクリレート、分子量(MW)~700g/mol
HDDA	$CH_2=CHC(=O)O(CH_2)_6OC(=O)CH=CH_2$ 、サートマー社製の商業表記「SR-238」
MS	式HS(CH_2)_3Si(OMe)_3を有するメルカプトシラン、商業表記「A-189」で市販されている

【0083】

10

20

30

40

【表2】

AA	アクリル酸
E t O A c	エチルアセテート
M E K	メチルエチルケトン
D M F	ジメチルホルムアミド
シリコーン-1	C ₄ F ₉ -含有ビニル末端ポリシロキサン、ダウ・コーニング社から商業表記「SYL-OFFQ2-7785」で市販（ヘプタン固形分80%で供給）されている白金触媒を配合
シリコーン-2	C ₄ F ₉ -含有ビニル末端ポリシロキサン、ダウ・コーニング社から商業表記「SYL-OFFQ2-7786」で市販されている白金触媒を配合
シリコーン-3	ビニル末端ポリジメチルシロキサン、分子量～17, 200g／モル、ゲレスト社製の商業表記「DMS-V25」
架橋-1	C ₄ F ₉ -含有水素末端ポリシロキサン、ダウ・コーニング社から商業表記「SYL-OFFQ2-7560」で市販されている白金触媒を配合
架橋-2	ポリシロキサン、メチルヒドロシロキサン（15～18%）及びジメチルシロキサン（82～85%）を配合、米国ペンシルバニア州ブリストル（Bristol）のユナイテッド・ケミカル・テクノロジーズ社（United Chemical Technologies）、ペトラルカ・システムズ社（Petrarch Systems）から市販されている
架橋-3	水素末端ヒドロメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサンコポリマー、H-(SiMePh-O) _n -(SiHMe-O) _m -SiMePh-H (n/m=50～55/45～50)、米国ペンシルバニア州ブリストル（Bristol）のHuels America社から商業表記「PS-129-5」として市販されている
白金触媒	ヘプタン中に0.15%溶液として含有されるビニルシリコーン中の白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、ゲレスト社から商業表記「SIP6830-3」として市販されている

【0084】

【表3】

10

20

30

接着剤1	感圧接着剤、米国特許第6, 569, 521号（シェリダン（Sheridan）ら）に記載された方法で作成、実施例28
テープ1	感圧接着テープ、スリーエム社製の商業表記「SCOTCH 845 BOOK TAPE」
テープ2	感圧接着テープ、スリーエム社製の商業表記「SCOTCH 610 TAPE」
P E Tフィルム-1	51-マイクロメートル（2.0mm）厚さのコロナ処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム、スリーエム社製
P E Tフィルム-2	127-マイクロメートル（5mm）厚さのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール社製の商業表記「MELINEX 618」
P E Tフィルム-3	51-マイクロメートル（2.0mm）厚さのプライムポリエチレンテレフタレートフィルム、米国サウスカロライナ州グリーア（Greer）のミツビシ社（Mitsubishi）から商業表記「35AB」で市販されている
重合開始剤	熱ラジカル重合開始剤、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール社製の商業表記「VAZO 67」

【0085】

40

50

フッ素化ポリマー溶液の作成

コポリマー - 1、C4MH / PEGDA / MS (90 / 10 / 2、CP - 1) :

ガラス瓶の中に、45.0 g の C4MH (62.2 mmol)、5.0 g の PEGDA、0.50 g の MS、151.5 g の EtOAc 及び 1.25 g の重合開始剤 (2.47 重量%) を入れた。この溶液を 1 分間窒素バージした後、瓶を密封して 70 の油浴に漬け、24 時間攪拌した。出来上がった透明なポリマー溶液 (固形分 20%) を、5 / 95 DMF / EtOAc 溶媒混合物で 3 ~ 5 重量%まで希釈した。溶液のクロマトグラフ分析は、転換が 95.4%、 $M_n \sim 7270$ 、 $M_w \sim 56500$ 、及び $M_w / M_n = 7.8$ であることを示した。

【0086】

10

コポリマー - 2、C4MH / HDDA / MS (90 / 10 / 2、CP - 2) :

ガラス瓶の中に、EtOAc に溶解した C4MH の 37.5 重量% 溶液 24 g (C4MH 9.0 g、12.45 mmol)、HDDA 1.03 g (4.56 mmol)、MS 0.2 g、追加の EtOAc 26.8 g、及び重合開始剤 0.15 g を入れた。この溶液を 2 分間窒素バージした後、瓶を密封して 70 の油浴に漬け、24 時間攪拌した。出来上がった透明なポリマー溶液を、5 / 95 DMF / EtOAc 溶媒混合物で 3 ~ 5 重量%まで希釈した。

【0087】

コポリマー - 3、C4HD / PEGDA / MS (90 / 10 / 2、CP - 3) :

20

ガラス瓶の中に、C4HD 9.0 g (11.95 mmol)、PEGDA 1.0 g (1.43 mmol)、MS 0.2 g、EtOAc 40 g、及び重合開始剤 0.15 g を入れた。この溶液を 2 分間窒素バージした後、瓶を密封して 70 の油浴に漬け、24 時間攪拌した。出来上がった透明なポリマー溶液を、5 / 95 DMF / EtOAc 溶媒混合物で 3 ~ 5 重量%まで希釈した。

【0088】

コポリマー - 4、C4HDD / PEGDA / MS (90 / 10 / 2、CP - 4) :

20

ガラス瓶の中に、C4HDD 9.0 g (11.52 mmol)、PEGDA 1.0 g (1.43 mmol)、MS 0.2 g、EtOAc 40 g、及び重合開始剤 0.15 g を入れた。この溶液を 2 分間窒素バージした後、瓶を密封して 70 の油浴に漬け、24 時間攪拌した。出来上がった透明なポリマー溶液を、5 / 95 DMF / EtOAc 溶媒混合物で 固形分 3 ~ 5 %まで希釈した。

30

【0089】

コポリマー - 5、C4MH / PEGDA / AA (90 / 10 / 4、CP - 5) :

ガラス瓶の中に、C4MH 9.0 g (12.44 mmol)、PEGDA 1.0 g (1.43 mmol)、AA 0.4 g (0.56 mmol)、EtOAc 40 g、及び重合開始剤 0.149 g を入れた。この溶液を 2 分間窒素バージした後、瓶を密封して 70 の油浴に漬け、24 時間攪拌した。出来上がった透明なポリマー溶液を、5 / 95 DMF / EtOAc 溶媒混合物で 固形分 3 ~ 5 %まで希釈した。

【0090】

40

架橋混合用のシリコーン溶液

SC - 1 : ヘプタンに溶解した重量比 25 / 0.8 のシリコーン - 1 と架橋 - 1 の 5 % 溶液。

【0091】

SC - 2 : ヘプタンに溶解した重量比 25 / 0.8 のシリコーン - 2 と架橋 - 1 の 5 % 溶液。

【0092】

SC - 3 : 白金触媒を使用し、シリコーン - 2 を 0.5 と架橋 - 1 を 0.5 の割合で溶解した溶液。

【0093】

SC - 4 : ヘキサンに溶解した重量比 5 % の溶液として、シリコーン - 1 / 架橋 - 3 の

50

混合物（100 / 2重量%）を作成した。

【0094】

S C - 5 : ヘキサンに溶解した5重量%の溶液として、シリコーン - 3 / 架橋 - 1 / 白金触媒の混合物（100 / 3 / 0.2重量%）を作成した。

【0095】

混合が剥離特性に及ぼす影響

比較例C 1

C P - 1 溶液（M E Kで固形分0.2重量%まで希釈）でP E Tフィルム - 1 をコーティングして剥離フィルムを作成した。このコーティングには、メイヤー（Mayer）ロッド（No. 6）を使用し、コーティングされたフィルムは、次に150°で2分間乾燥させた。この剥離フィルム上に接着剤1を塗布して接着剤1を湿式成形した。接着剤の塗布には、幅15cm（6インチ）、ウェットギャップ356マイクロメートル（14mil）のノッチバーコーターを使用した。この接着剤コーティングされた剥離フィルムをファイバーボード枠に取り付け、70°で10分間乾燥させた。その後、この接着剤 / 剥離フィルムシステムをP E Tフィルム - 3 に張り付けた。これによりできた積層体を、次に、剥離試験にかけた。結果を表1に示す。
10

【0096】

（実施例1）

白金触媒を使用して、C P - 1 を5、S C - 3 を1の割合でブレンドした混合溶液（M E K中の固形分0.5%）をP E Tフィルム - 1 にコーティングして剥離フィルムを作成した。コーティングにはメイヤー（Mayer）ロッド（No. 6）を使用し、次いで、コーティングされたフィルムを150°で10分間乾燥させた。この剥離フィルム上に接着剤を塗布して接着剤1を湿式成形した。接着剤の塗布には、幅15cm（6インチ）、ウェットギャップ356マイクロメートル（14mil）のノッチバーコーターを使用した。この接着剤コーティングされた剥離フィルムをファイバーボード枠に取り付け、70°で10分間乾燥させた。その後、この接着剤 / 剥離フィルムシステムをP E Tフィルム - 3 に張り付けた。これによりできた積層体を、次に、剥離試験にかけた。結果を表1に示す。
20

【0097】

（実施例2）

C P - 1 を5、S C - 1 を1の割合でブレンドした混合溶液（M E K中の固形分0.2重量%）をP E Tフィルム - 1 にコーティングして剥離フィルムを作成した。コーティングにはメイヤー（Mayer）ロッド（No. 6）を使用し、次いで、コーティングされたフィルムを150°で10分間乾燥させた。この剥離フィルム上に接着剤を塗布して接着剤1を湿式成形した。接着剤の塗布には、幅15cm（6インチ）、ウェットギャップ356マイクロメートル（14mil）のノッチバーコーターを使用した。この接着剤コーティングされた剥離フィルムをファイバーボード枠に取り付け、70°で10分間乾燥させた。その後、この接着剤 / 剥離フィルムシステムをP E Tフィルム - 3 に張り付けた。これによりできた積層体を、次に、剥離試験にかけた。結果を（下記の）表1に示す。
30

【0098】

40

【表4】

表1

実施例	最小剥離力 N/dm	最大剥離力 N/dm	平均剥離力 N/dm	剥離の説明
C 1	- 8. 6	1 6	3. 5	極めて衝撃の強い動作
1	- 3. 9	5. 3	1. 2	衝撃の強い動作の振幅点と周波数がC 1より低い
2	1. 9	2. 7	2. 2	滑らかな剥離動作

10

【0099】

エージング後にフッ素化コポリマーが性能に及ぼす影響

比較例 C 2

S C - 2 溶液 (M E K 中の固体分 2.5 重量 %) で P E T フィルム - 1 をコーティングして剥離フィルムを作成した。コーティングには、メイヤー (Mayer) ロッド (No. 6) を使用し、コーティングされたフィルムは、次に 150 °で 10 分間乾燥させた。この剥離フィルム上に接着剤を塗布して接着剤 1 を湿式成形した。接着剤の塗布には、幅 15 cm (6 インチ)、ウェットギャップ 356 マイクロメートル (14 mil) のノッチバーコーターを使用した。この接着剤コーティングされた剥離フィルムをファイバー ボード 枠に取り付け、70 °で 10 分間乾燥させた。その後、この接着剤 / 剥離フィルムシステムを P E T フィルム - 3 に張り付けた。積層体の試料は、22 °で 1 日間、70 °で 7 日間、更に 70 °で 14 日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。その結果を表 2 に記す。

20

【0100】

(実施例 3)

実施例 2 で作成した剥離フィルムは、P E T フィルム - 1 / 接着剤 1 / 剥離フィルムの積層体を作成するために、実施例 2 の方法に従って使用される。積層体の試料は、22 °で 1 日間、70 °で 7 日間、更に 70 °で 14 日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。その結果を表 2 に記す。

30

【0101】

(実施例 4)

C P - 1 を 1、S C - 1 を 1 の割合でブレンドした混合溶液 (M E K 中の固体分 1.0 重量 %) を P E T フィルム - 1 にコーティングして剥離フィルムを作成した。コーティングにはメイヤー (Mayer) ロッド (No. 6) を使用し、次いで、コーティングされたフィルムを 150 °で 10 分間乾燥させた。この剥離フィルム上に接着剤を塗布して接着剤 1 を湿式成形した。接着剤の塗布には、幅 15 cm (6 インチ)、ウェットギャップ 356 マイクロメートル (14 mil) のノッチバーコーターを使用した。この接着剤コーティングされた剥離フィルムをファイバー ボード 枠に取り付け、70 °で 10 分間乾燥させた。その後、この接着剤 / 剥離フィルムシステムを P E T フィルム - 3 に張り付けた。積層体の試料は、22 °で 1 日間、70 °で 7 日間、更に 70 °で 14 日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。その結果を表 2 に記す。

40

【0102】

(実施例 5)

C P - 5 を 5、S C - 1 を 1 の割合でブレンドした混合溶液 (M E K 中の固体分 4.0 重量 %) を P E T フィルム - 1 にコーティングして剥離フィルムを作成した。コーティングにはメイヤー (Mayer) ロッド (No. 6) を使用し、次いで、コーティングされたフィルムを 150 °で 10 分間乾燥させた。P E T フィルム - 3 上に接着剤を塗布して接着剤 1 を湿式成形した。接着剤の塗布には、幅 15 cm (6 インチ)、ウェットギャップ 356 マイクロメートル (14 mil) のノッチバーコーターを使用した。この接着剤コー

50

ティングされたフィルムをファイバー ボード枠に取り付け、70で10分間乾燥させた。その後、この接着剤 / フィルムシステムを剥離フィルムに張り付けた。積層体の試料は、22で1日間、70で7日間、更に70で14日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。結果を表2(以下)に報告する。

【0103】

【表5】

表2

実施例	22°Cで 1日経過後の 剥離力 N/dm	再接着 N/dm	70°Cで 7日経過後の 剥離力 N/dm	再接着 N/dm	70°Cで 14日経過後の 剥離力 N/dm	再接着 N/dm
C2	0.62	70	21	51	34	50
3	0.73	58	1.2	56	1.6	59
4	1.9	54	2.0	42	3.1	51
5	0.7	62	1.8	59	3.3	60

【0104】

異なる接着剤とフッ素重合体の剥離性能

(実施例6)

実施例2に従って作成した剥離フィルムを、2.3kgのゴム製ローラーを使用して、テープ1に張り付けた。積層体の試料は、22で1日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。結果を表3に報告する。

【0105】

(実施例7)

実施例2に従って作成した剥離フィルムを、2.3kgのゴム製ローラーを使用して、テープ1に張り付けた。積層体の試料は、22で1日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。結果を表3に報告する。

【0106】

(実施例8)

CP-2を6、SC-1を1の割合でブレンドした混合溶液(MEK中の固形分1.8重量%)をPETフィルム-1にコーティングして剥離フィルムを作成した。コーティングにはメイヤー(Mayer)ロッド(No.6)を使用し、次いで、コーティングされたフィルムを150で10分間乾燥させた。その後、この剥離フィルムをテープ1に張り付けた。積層体の試料は、22で1日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。結果を表3に報告する。

【0107】

(実施例9)

CP-2を6、SC-1を1の割合でブレンドした混合溶液(MEK中の固形分1.8重量%)をPETフィルム-1にコーティングして剥離フィルムを作成した。コーティングにはメイヤー(Mayer)ロッド(No.6)を使用し、次いで、コーティングされたフィルムを150で10分間乾燥させた。PETフィルム-3上に接着剤を塗布して接着剤1を湿式成形した。接着剤の塗布には、幅15cm(6インチ)、ウェットギャップ356マイクロメートル(14mil)のノッチバーコーターを使用した。この接着剤コーティングされたフィルムをファイバー ボード枠に取り付け、70で10分間乾燥させた。その後、この接着剤 / フィルムシステムを剥離フィルムに張り付けた。積層体の試料は、22で1日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。結果を表3に報告する。

10

20

30

40

50

【0108】

(実施例10)

C P - 3 を 9、 S C - 1 を 1 の割合でブレンドした混合溶液（M E K 中の固体分 5 重量 %）を P E T フィルム - 1 にコーティングして剥離フィルムを作成した。コーティングにはメイヤー（Mayer）ロッド（No. 6）を使用し、次いで、コーティングされたフィルムを 150 度で 10 分間乾燥させた。その後、この剥離フィルムをテープ 1 に張り付けた。積層体の試料は、22 度で 1 日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。結果を表 3 に報告する。

【0109】

(実施例11)

C P - 3 を 9、 S C - 1 を 1 の割合でブレンドした混合溶液（M E K 中の固体分 5 重量 %）を P E T フィルム - 1 にコーティングして剥離フィルムを作成した。コーティングにはメイヤー（Mayer）ロッド（No. 6）を使用し、次いで、コーティングされたフィルムを 150 度で 10 分間乾燥させた。その後、この剥離フィルムをテープ 1 に張り付けた。積層体の試料は、22 度で 1 日間のエージングを実施した。この積層体試料を、次に、剥離試験にかけた。結果を表 3（以下）に報告する。

【0110】

【表6】

10

表3

実施例	22°Cで1日経過後の剥離力 N/dm	再接着 N/dm
6	1.3	39
7	2.0	54
8	1.3	42
9	0.54	51
10	1.2	43
11	1.2	38

20

30

【0111】

摩擦試験に基づく耐久性の研究

比較例 C 3

比較例 C 1 に基づいて剥離フィルムを作成した。上述のように摩擦試験を実施した際、剥離材料が大量に剥がれたことが検出された。

【0112】

(実施例12)

実施例 2 に基づいて剥離フィルムを作成した。上述のように摩擦試験を実施した際、指による摩擦では剥離材料がまったく剥がれなかったことが検出された。

40

【0113】

混合が忌避剤及びマーカー耐久性試験に及ぼす影響

実施例 13 ~ 33 及び比較例 C 4 ~ C 6

実施例 13 ~ 33 では、溶液 1 ~ 7 を使用した。表 4 に示された量に従って溶液の混合物を作成した。この混合物で P E T フィルム - 2 をコーティングした。コーティングにはメイヤーロッド（No. 6）を使用した。次いで、コーティングを室温で 2 分間乾燥させた後、150 のオープンで 2 分間硬化させた。コーティングされたフィルムについて、冷めてから、接触角データの測定を行った。測定は上述の試験方法を使用して実施し、この測定結果を表 4（以下）に示す。

【0114】

50

【表7-1】

(表7)
表4

実施例	溶液混合物 (割合)	水との接触角、度		油との接触角、度	
		拡大	縮小	拡大	縮小
13	CP-1/SC-1 (90/10)	117	90	75	55
14	CP-1/SC-1 (80/20)	116	91	70	56
15	CP-1/SC-4 (90/10)	123	98	74	54
16	CP-1/SC-4 (80/20)	120	89	76	57
17	CP-1/SC-5 (90/10)	116	65	71	54
18	CP-1/SC-5 (80/20)	117	92	68	53
C4	CP-1	123	102	75	62
19	CP-3/SC-1 (90/10)	118	97	64	45
20	CP-3/SC-1 (80/20)	115	85	68	47
21	CP-3/SC-4 (90/10)	117	92	68	51

10

20

【0115】

【表7-2】

(表7の続き)

表4

実施例	溶液混合物 (割合)	水との接触角、度		油との接触角、度	
		拡大	縮小	拡大	縮小
22	CP-3/SC-4 (80/20)	114	90	64	40
23	CP-3/SC-5 (90/10)	118	95	67	55
24	CP-3/SC-5 (80/20)	114	102	62	52
C5	CP-3	117	92	71	63
25	CP-4/SC-1 (90/10)	115	96	67	53
26	CP-4/SC-1 (80/20)	114	93	67	54
27	CP-4/SC-4 (90/10)	115	97	69	52
28	CP-4/SC-4 (80/20)	115	92	68	53
29	CP-4/SC-5 (90/10)	115	97	70	58
30	CP-4/SC-5 (80/20)	116	91	68	56
C6	CP-4	114	96	73	70
31	CP-2/SC-1 (14/86)	118	93	70	53
32	CP-2/SC-1 (25/75)	112	92	63	48
33	CP-2/SC-1 (50/50)	112	90	70	52

10

20

30

【0116】

実施例34～41及び比較例C7～C8

実施例34～41について、表5に示された溶液混合物でPETフィルム-2をコーティングした。コーティングには、メイヤーロッド(No.6)を使用した。室温で2分間乾燥させた後、コーティングされたフィルムは150°のオーブンで5分間硬化させた。コーティングされたフィルムについて、室温まで冷めてから、マーカー試験データの収集を行った。収集は上述の試験方法を使用して実施し、この収集結果を表5(以下)に示す。

【0117】

40

【表8】

表5

実施例	溶液混合物 (割合)	マーカー1	マーカー2
34	CP-1/SC-1 (90/10)	2	2
35	CP-1/SC-1 (80/20)	1	1
36	CP-1/SC-1 (50/50)	1	1
37	CP-1/SC-1 (67/33)	1	1
C7	CP-1	5	5
38	CP-5/SC-1 (90/10)	2	3
39	CP-5/SC-1 (33/67)	1	1
40	CP-5/SC-1 (50/50)	1	1
41	CP-5/SC-1 (33/67)	1	1
C8	CP-5	5	5

10

20

30

【0118】

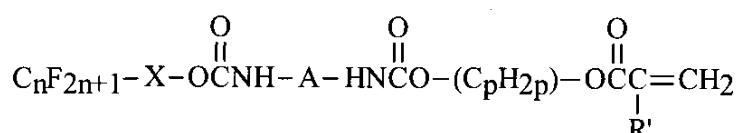
本発明の種々の修正および変更を本発明の範囲および精神を逸脱せずに当業者によって行ってもよい。本発明は本明細書に記載された例示的な実施形態に不当に限定されるべきではないことが理解されるべきである。

以下に、本願発明に関連する発明の実施の形態を列挙する。

実施形態1

硬化性組成物であって、

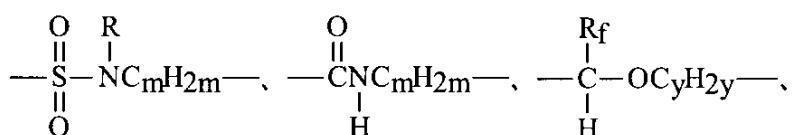
(a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー及び、多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、
【化15】



40

式中、nは、1~6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、Xは、

【化16】



- $\text{O C}_q\text{H}_{2q}$ -、又は - C_qH_{2q} - であり、

式中、

10

R は、H 又は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

m は、2 ~ 8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R_f は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、

y は、0 ~ 6 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

q は、1 ~ 8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに

A は、ヒドロカルビレン基であり、

p は、2 ~ 30 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R' は、H、 CH_3 、又は F である、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個の Si-H 基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

20

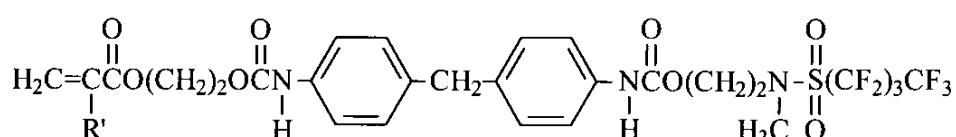
実施形態 2

前記構成成分は更に連鎖移動剤を含む、実施形態 1 に記載の硬化性組成物。

実施形態 3

前記フルオロポリマーは、以下の式で表される フルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であり、

【化17】



30

式中、 R' は、H、 CH_3 、又は F である、実施形態 1 に記載の硬化性組成物。

実施形態 4

少なくとも 1 つの前記シリコーンはフルオロシリコーンを含む、実施形態 1 に記載の硬化性組成物。

実施形態 5

前記多官能性(メタ)アクリレートは、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートである、実施形態 1 に記載の硬化性組成物。

40

実施形態 6

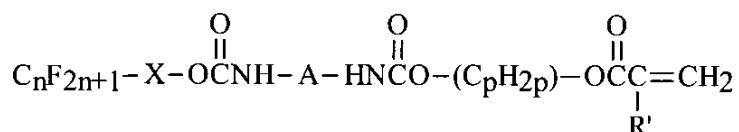
フルオロポリマー対シリコーンの重量比は、1 : 2 ~ 5 : 1 の範囲であるが、他も包含し得る、実施形態 1 に記載の硬化性組成物。

実施形態 7

組成物の製造方法であって、硬化性組成物を少なくとも部分的に硬化させる工程を含み、前記硬化性組成物は、

(a) 以下の式で表される フルオロアクリレートモノマー 及び、多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

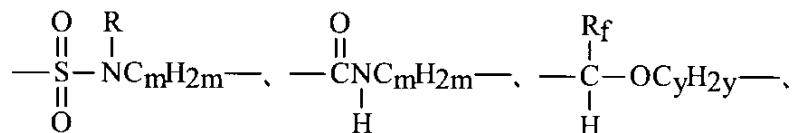
【化18】



式中、

 n は、1～6 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、 X は、

【化19】

- $\text{O C}_q\text{H}_{2q}$ -、又は - C_qH_{2q} - であり、

式中、

 R は、H 又は、1～4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 m は、2～8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、 R_f は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、 y は、0～6 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、 q は、1～8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに A は、ヒドロカルビレン基であり、 p は、2～30 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、 R' は、H、 CH_3 、又は F である、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個の Si-H 基を有するシリコーン、及び

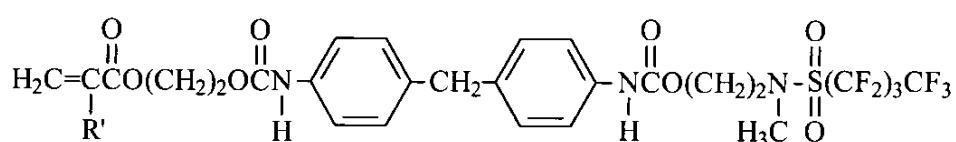
(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

実施形態 8

前記構成成分は更に連鎖移動剤を含む、実施形態 7 に記載の方法。

実施形態 9前記フルオロポリマーは、以下の式で表される フルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であり、

【化20】

式中、 R' は、H、 CH_3 、又は F である、実施形態 7 に記載の方法。実施形態 10

少なくとも 1 つの前記シリコーンはフルオロシリコーンを含む、実施形態 7 に記載の方法。

実施形態 11

10

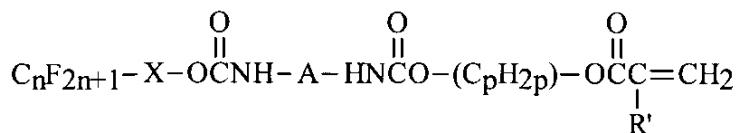
20

30

40

50

硬化性組成物の反応生成物を含む組成物であって、前記硬化性組成物は、
 (a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー及び、多官能性(メタ)アクリ
 レートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、
 【化21】



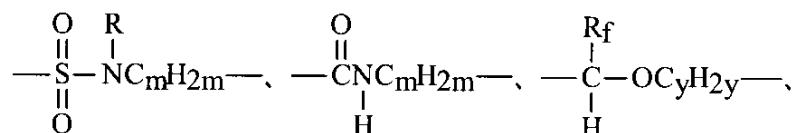
10

式中、

nは、1~6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

Xは、

【化22】



20

-OC_qH_{2q}-、又は-C_qH_{2q}-であり、

式中、

Rは、H又は、1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

mは、2~8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R_fは、C_nF_{2n+1}であり、

yは、0~6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

qは、1~8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに

Aは、ヒドロカルビレン基であり、

30

pは、2~30の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R'は、H、CH₃、又はFである、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個のSi-H基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

実施形態12

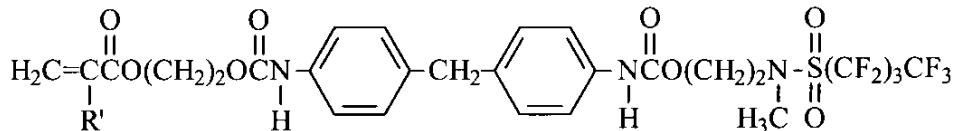
前記構成成分は更に連鎖移動剤を含む、実施形態11に記載の組成物。

実施形態13

前記フルオロポリマーは、以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であり、

40

【化23】



式中、

R'は、H、CH₃、又はFである、実施形態11に記載の組成物。

50

実施形態 1 4

前記多官能性(メタ)アクリレートは、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートである、実施形態 1 1 に記載の組成物。

実施形態 1 5

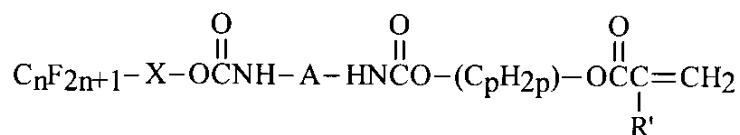
フルオロポリマー対シリコーンの重量比は、1:2~5:1の範囲であるが、他を包含し得る、実施形態 1 1 に記載の組成物。

実施形態 1 6

支持材料と剥離材料を含む剥離ライナーであって、前記剥離材料は前記支持材料の少なくとも 1 つの主表面に存在し、前記剥離材料は硬化性組成物の反応生成物を含み、前記硬化性組成物は、

(a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー及び、多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

【化 2 4】



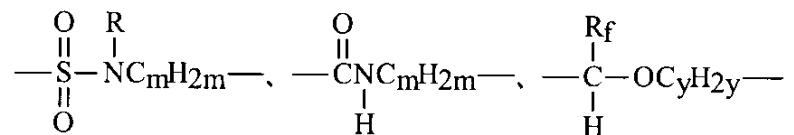
10

式中、

n は、1~6 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

X は、

【化 2 5】



20

-OC_qH_{2q}-、又は-C_qH_{2q}-であり、

式中、

R は、H 又は、1~4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

m は、2~8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R_f は、C_nF_{2n+1} であり、

y は、0~6 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

q は、1~8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに

A は、ヒドロカルビレン基であり、

p は、2~30 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、及び

R' は、H、CH₃、又は F である、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個の Si-H 基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

40

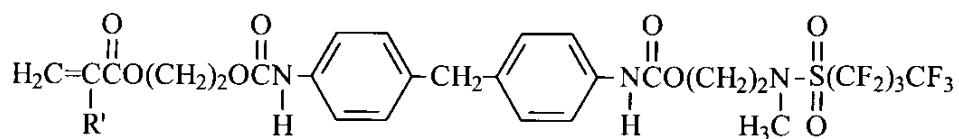
実施形態 1 7

前記構成成分は更に連鎖移動剤を含む、実施形態 1 6 に記載の剥離ライナー。

実施形態 1 8

前記フルオロポリマーは、以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であり、

【化 2 6】



式中、

R' は、H、CH₃、又はFである、実施形態16に記載の剥離ライナー。

10

實施形態 1 9

少なくとも1つの前記シリコーンはフルオロシリコーンを含む、実施形態16に記載の剥離ライナー。

實施形態 20

前記支持材料は、少なくとも1つの紙又は熱可塑性ポリマーフィルムを含む、実施形態16に記載の剥離ライナー。

実施形態 2 1

前記多官能性(メタ)アクリレートは、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートである。実施形態1.6に記載の剥離ライナー。

審施形態??

フルオロポリマー対シリコーンの重量比は、1：2～5：1の範囲であるが、他も包含し得る。実施形態16に記載の剥離ライナー。

塞施形態 23

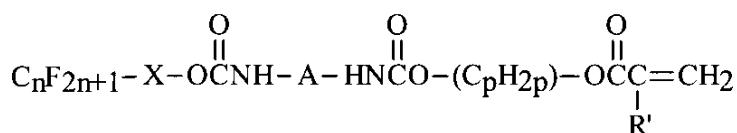
接着剤物品であって

対向する第1及び第2の主表面を有する基材、前記第1の主表面の少なくとも一部と接触する第1の感圧接着剤層、及び

前記第1の接着剤層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第1の剥離ライナーを含み、前記第1の剥離ライナーは第1の支持材料及び第1の剥離材料を含み、前記第1の剥離材料は前記第1の支持材料の少なくとも1つの主表面に位置し、前記第1の剥離材料は第1の硬化性組成物の反応生成物を含み、前記第1の硬化性組成物は、

(a) 以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物である第1のフルオロポリマー。

【化 2 7】



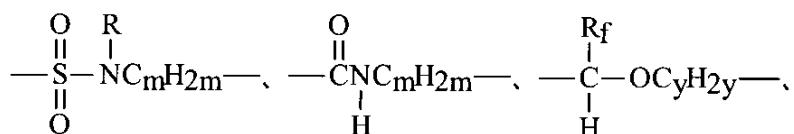
武中

n は、1～6の範囲の整数であるが、他を含むし得るものであり、

x は

40

【化28】



- $\text{O C}_q\text{H}_{2q}$ -、又は - C_qH_{2q} - であり、

式中、

10

R は、H 又は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

m は、2 ~ 8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R_f は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、

y は、0 ~ 6 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

q は、1 ~ 8 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに

A は、ヒドロカルビレン基であり、

p は、2 ~ 30 の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、又

R' は、H、 C H_3 、又は F である、

(b) 複数個のビニル基を有する第1のシリコーン、

(c) 複数個の Si-H 基を有する第1のシリコーン、及び

(d) 第1のヒドロシリル化触媒、を含む。

20

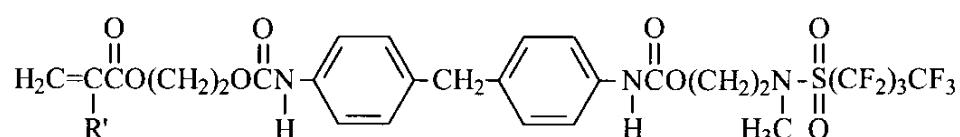
実施形態24

前記構成成分は更に連鎖移動剤を含む、実施形態23に記載の接着剤物品。

実施形態25

前記第1のフルオロポリマーは、以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であり、

【化29】



30

式中、 R' は、H、 C H_3 、又は F である、実施形態23に記載の接着剤物品。

実施形態26

少なくとも1つの前記第1のシリコーンはフルオロシリコーンを含む、実施形態23に記載の接着剤物品。

実施形態27

前記第1の支持材料は、少なくとも1つの紙又は熱可塑性ポリマーフィルムを含む、実施形態23に記載の接着剤物品。

40

実施形態28

前記第1の感圧接着剤はシリコーンを含む、実施形態23に記載の接着剤物品。

実施形態29

前記第1の感圧接着剤は、接着性のポリジオルガノシロキサンポリ尿素ブロックコポリマーを含む、実施形態23に記載の接着剤物品。

実施形態30

前記多官能性(メタ)アクリレートは、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートである、実施形態23に記載の接着剤物品。

実施形態31

50

フルオロポリマー対シリコーンの重量比は、1：2～5：1の範囲のいずれかであるが、他を包含し得る、実施形態23に記載の接着剤物品。

実施形態32

更に、

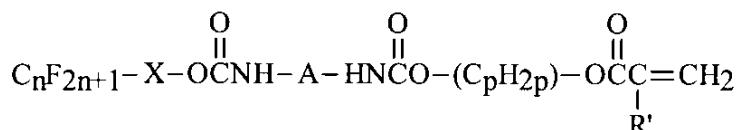
前記第2の主表面の少なくとも一部と接触する第2の感圧接着剤層、及び

前記第2の接着剤層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第2の剥離ライナーを含み、前記第2の剥離ライナーは第2の支持材料及び第2の剥離材料を含み、前記第2の剥離材料は前記第2の支持材料の少なくとも1つの主表面に位置し、前記第2の剥離材料は第2の硬化性組成物の反応生成物を含み、前記第2の硬化性組成物は、

(a) 以下の式で表される第2のフルオロアクリレートモノマー、及び第2の多官能性 10

(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物である第2のフルオロポリマー、

【化30】

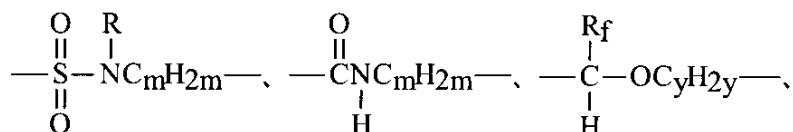


式中、

nは、1～6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

Xは、

【化31】



-OC_qH_{2q}-、又は-C_qH_{2q}-であり、

式中、

Rは、H又は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

mは、2～8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

R_fは、C_nF_{2n+1}であり、

yは、0～6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、

qは、1～8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに

Aは、ヒドロカルビレン基であり、

pは、2～30の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、及び

R'は、H、CH₃、又はFである、

(b) 複数個のビニル基を有する第2のシリコーン、

(c) 複数個のSi-H基を有する第2のシリコーン、及び

(d) 第2のヒドロシリル化触媒、を含む、

実施形態23に記載の接着剤物品。

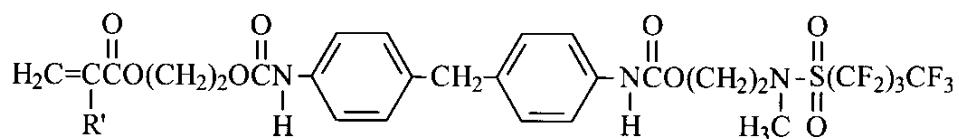
実施形態33

前記構成成分は更に連鎖移動剤を含む、実施形態32に記載の接着剤物品。

実施形態34

前記第2のフルオロポリマーは、以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び第2の多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であり、

【化32】



式中、

 R' は、 H 、 C_H_3 、 又は F である、 実施形態32に記載の接着剤物品。

10

実施形態35

少なくとも1つの前記第2のシリコーンはフルオロシリコーンを含む、 実施形態32に記載の接着剤物品。

実施形態36

前記第1及び第2の剥離ライナーは同一ではない、 実施形態32に記載の接着剤物品。

実施形態37

接着剤物品であって、

対向する第1及び第2の主表面を有する基材、

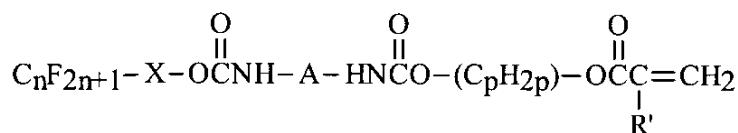
前記第1の主表面の少なくとも一部と接触する感圧接着剤層、 及び

前記第2の主表面に固着する低付着性バックサイズを含み、 前記低付着性バックサイズは硬化性組成物の反応生成物を含み、 前記硬化性組成物は、

20

(a) 以下の式で表される第2のフルオロアクリレートモノマー、 及び第2の多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、

【化33】

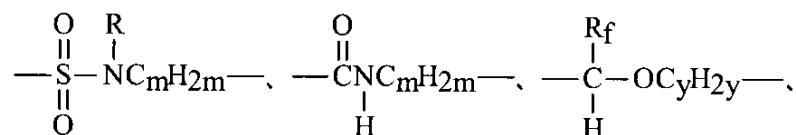


30

式中、

 n は、 1 ~ 6 の範囲の整数であるが、 他を包含し得るものであり、 X は、

【化34】



40

- OC_qH_{2q} -、 又は - C_qH_{2q} - であり、

式中、

 R は、 H 又は、 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 m は、 2 ~ 8 の範囲の整数であるが、 他を包含し得るものであり、 R_f は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、 y は、 0 ~ 6 の範囲の整数であるが、 他を包含し得るものであり、 q は、 1 ~ 8 の範囲の整数であるが、 他を包含し得るものであり、 さらに A は、 ヒドロカルビレン基であり、

50

p は、2～30の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、及び
 R' は、H、CH₃、又はFである、
(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、
(c) 複数個のSi-H基を有するシリコーン、及び
(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

実施形態38

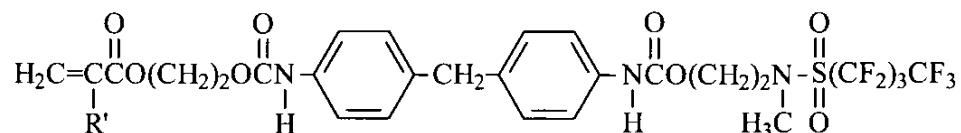
前記構成成分は更に連鎖移動剤を含む、実施形態37に記載の接着剤物品。

実施形態39

前記フルオロポリマーは、以下の式で表されるフルオロアクリレートモノマー、及び多官能性(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であり、

10

【化35】



式中、

R' は、H、CH₃、又はFである、実施形態37に記載の接着剤物品。

20

実施形態40

少なくとも1つの前記シリコーンはフルオロシリコーンを含む、実施形態37に記載の接着剤物品。

実施形態41

前記感圧接着剤層の少なくとも一部は前記低付着性バックサイズと接触する、実施形態37に記載の接着剤物品。

実施形態42

前記多官能性(メタ)アクリレートは、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートである、実施形態37に記載の接着剤物品。

実施形態43

30

フルオロポリマー対シリコーンの重量比は、1:2～2:1の範囲であるが、他も包含し得る、実施形態37に記載の接着剤物品。

実施形態44

前記第1の感圧接着剤はシリコーンを含む、実施形態37に記載の接着剤物品。

実施形態45

前記第1の感圧接着剤は、接着性のポリジオルガノシロキサンポリ尿素ブロックコポリマーを含む、実施形態38に記載の接着剤物品。

実施形態46

接着剤物品であって、

対向する第1及び第2の主表面を有する基材、

40

前記第1の主表面の少なくとも一部に固着する第1の剥離材料層、

前記第2の主表面の少なくとも一部に固着する第2の剥離材料層、

前記第1の剥離材料層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第1の感圧接着剤層、

前記第2の剥離材料層の少なくとも一部に剥離可能な状態で固着する第2の感圧接着剤層、

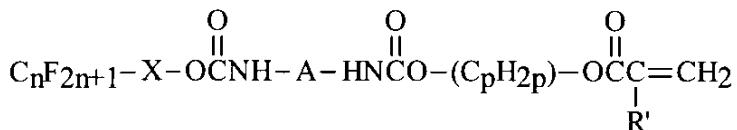
前記第1の感圧接着剤層の少なくとも一部に固着する第1の基材、

前記第2の感圧接着剤層の少なくとも一部に固着する第2の基材、を含み、

前記第1の剥離材料層及び前記第2の剥離材料層の少なくとも1つは、硬化性組成物の反応生成物を含み、前記硬化性組成物は、

50

(a) 以下の式で表される第2のフルオロアクリレートモノマー、及び第2の多官能性
(メタ)アクリレートを含む構成成分の反応生成物であるフルオロポリマー、
【化36】

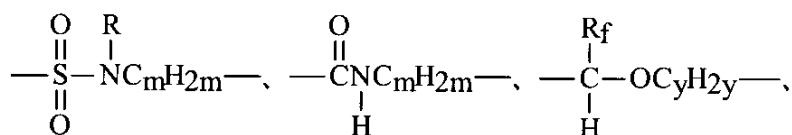


10

式中、

 n は、1～6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、 X は、

【化37】



20

- OC_qH_{2q} -、又は- C_qH_{2q} -であり、

式中、

 R は、H又は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、 m は、2～8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、 R_f は、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、 y は、0～6の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、 q は、1～8の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、さらに A は、ヒドロカルビレン基であり、 p は、2～30の範囲の整数であるが、他を包含し得るものであり、及び R' は、H、 CH_3 又はFである、

(b) 複数個のビニル基を有するシリコーン、

(c) 複数個のSi-H基を有するシリコーン、及び

(d) ヒドロシリル化触媒、を含む。

30

実施形態47

前記構成成分は更に連鎖移動剤を含む、実施形態46に記載の接着剤物品。

実施形態48前記第1及び第2の感圧接着剤層及び/又はそれらに付随する前記第1及び第2の剥離
材料層は、それぞれ、異なるレベルの剥離力が印加されたときに各感圧接着剤層がそれ
ぞれに付随する剥離材料からはがれるように選択される、実施形態46に記載の接着剤物品
。

40

【図面の簡単な説明】

【0119】

【図1】本発明の1つの実施形態による代表的な剥離材料の側面図。

【図2】本発明の1つの実施形態による代表的な接着剤物品の側面図。

【図3】本発明の1つの実施形態によるロール形態の代表的な接着剤物品の斜視図。

【図4】本発明の1つの実施形態による代表的な接着剤物品の側面図。

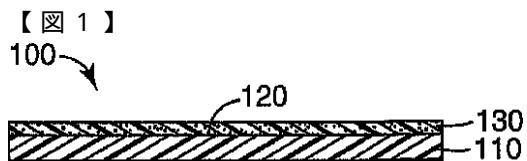


Fig. 1

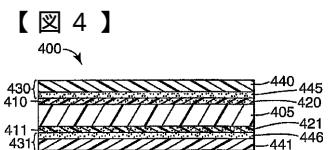


Fig. 4

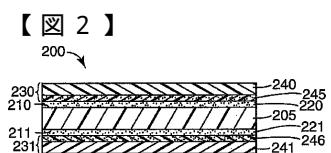


Fig. 2

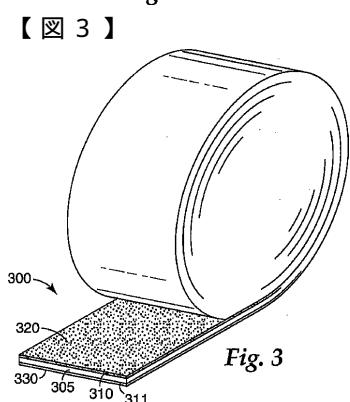


Fig. 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 9 J 183/07 (2006.01)	C 0 9 J 183/07
C 0 9 J 183/05 (2006.01)	C 0 9 J 183/05
C 0 9 J 133/16 (2006.01)	C 0 9 J 133/16
C 0 9 K 3/00 (2006.01)	C 0 9 K 3/00 S

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛾谷 厚志

(72)発明者 ハルティーン,ジョン シー.

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 ポック
ス 33427,スリーエム センター

(72)発明者 キュー,ザイ-ミン

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 ポック
ス 33427,スリーエム センター

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開平07-145322(JP,A)

特開平01-172416(JP,A)

特開平08-291254(JP,A)

特開昭58-111898(JP,A)

特開昭61-252220(JP,A)

特表2007-523971(JP,A)

特表2009-500474(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16

C08K 3/00- 13/08

C09J 1/00-201/10

C09K 3/00

C08F 2/00-299/08

CA/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)