

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-505079

(P2016-505079A)

(43) 公表日 平成28年2月18日 (2016. 2. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 83/04 (2006.01)	C08L 83/04	4J002
C09J 183/04 (2006.01)	C09J 183/04	4J038
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	4J040
C08K 5/3492 (2006.01)	C08K 5/3492	
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-541809 (P2015-541809)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成25年10月31日 (2013. 10. 31)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成27年7月6日 (2015. 7. 6)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/067636		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02014/074372		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成26年5月15日 (2014. 5. 15)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/723, 817		ム センター
(32) 優先日	平成24年11月8日 (2012. 11. 8)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 UV硬化性シリコン剥離組成物

(57) 【要約】

シリコンと、ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンと、任意でシリケート粘着付与剤とを含む硬化性組成物について開示する。該組成物は、感圧接着剤及び剥離コーティングの調製において有用である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

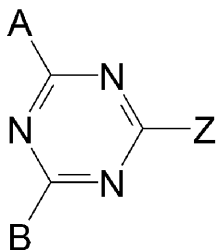
【請求項 1】

シリコンポリマーと、ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンとを含む放射線硬化性組成物。

【請求項 2】

前記ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンが、以下の式を有する、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 1】



10

[式中、

A は、モノ、ジ、又はトリハロメチルであり、

B は、A、 $-N(R^1)_2$ 、 $-OR^1$ 、 R^1 、 $L-R^{増感剤}$ 又は $-L-R^{PI}$ (式中、 R^1 は、H、アルキル又はアリールである) であり、

20

Z は、共役発色団、 $L-R^{増感剤}$ 、又は $-L-R^{PI}$ であり、

L は、共有結合又は (ヘテロ) ヒドロカルビル連結基である。]

【請求項 3】

A 及び B が、トリクロロメチルである、請求項 2 に記載の放射線硬化性組成物。

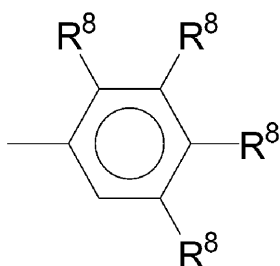
【請求項 4】

Z が、アリール基である、請求項 2 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 5】

Z が、以下のものである、請求項 4 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 2】



30

[式中、

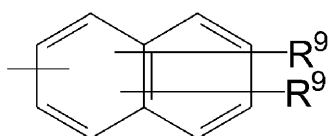
各 R^8 は、独立して、H、アルキル、又はアルコキシであり、前記 R^8 基のうちの 1 ~ 3 個は、H である。]

40

【請求項 6】

Z が、以下のものである、請求項 4 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 3】



[式中、各 R^9 は、独立して、H、アルキル、又はアルコキシである。]

50

【請求項 7】

Z が、L - R 増感剤である、請求項 2 に記載の放射線硬化性組成物。

[式中、L は、増感剤部分をトリアジン核に連結する（ヘテロ）ヒドロカルビル基を表すが、ただし、前記トリアジン核の発色団は、共有結合又は共役結合によって直接、前記 R 増感剤の増感剤部分の発色団に結合することはない、

R 増感剤は、シアニン基、カルボシアニン基、スチリル基、アクリジン基、多環式芳香族炭化水素基、ポリアリーールアミン基、又はアミノ置換カルコン基を表す。]

【請求項 8】

Z が、L - R^{P I} である、請求項 2 に記載の放射線硬化性組成物。

[式中、L は、増感剤部分をトリアジン核に連結する（ヘテロ）ヒドロカルビル基を表し、

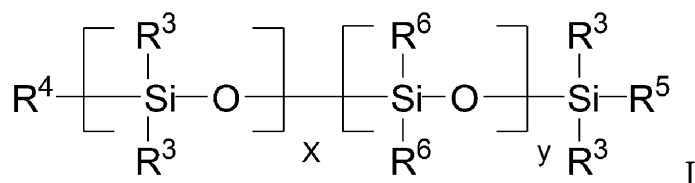
R^{P I} は、水素引き抜き型光開始剤基を表す。]

10

【請求項 9】

前記シリコーンが、以下の式を有する、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 4】



20

[式中、

R³ は、それぞれ独立して、アルキル、アリーール、又はアルコキシ基であり、

R⁴ は、H、アルキル、アリーール、アルコキシ基、又は、エポキシ、アミン、ヒドロキシ基を含む官能性基、又は - Si (R³)₂ R⁵ であり、

R⁵ は、H、アルキル、アリーール、アルコキシ基、若しくはエポキシ、アミン、ヒドロキシ基を含む官能性基、又は - Si (R³)₂ R⁵ であり、

R⁶ は、H、アルキル、アリーール、アルコキシ基、若しくはエポキシ、アミン、ヒドロキシ基を含む官能性基、又は - Si (R³)₂ R⁵ であり、

y は、0 ~ 20、好ましくは 1 ~ 75 であり、

x は、少なくとも 10 である。]

30

【請求項 10】

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

【請求項 11】

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

【請求項 12】

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

40

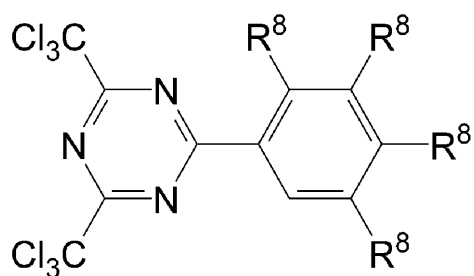
【請求項 13】

前記シリコーンが、1 × 10⁶ ~ 20 × 10⁶ センチストークスの運動粘度を有する、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 14】

前記ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンが、以下の式を有する、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 5】



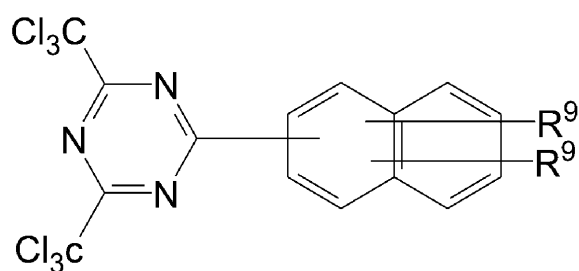
10

[式中、各 R⁸ は、独立して、水素、アルキル、又はアルコキシであり； R⁸ 基のうちの 1 ～ 3 個は、水素である。]

【請求項 15】

前記ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンが、以下の式を有する、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 6】



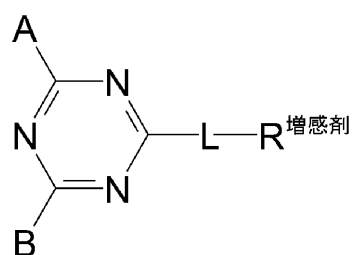
20

[式中、各 R⁹ は、独立して、水素、アルキル、又はアルコキシである。]

【請求項 16】

前記ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンが、以下の式を有する、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 7】



30

[式中、

A は、モノ、ジ、又はトリハロメチルであり、

40

B は、A、- N (R¹)₂、- O R¹、R¹、L - R_{増感剤} 又は - L - R^{P I} (式中、

R¹ は、H、アルキル又はアリールであり、

L は、共有結合又は (ヘテロ) ヒドロカルビル連結基であり、

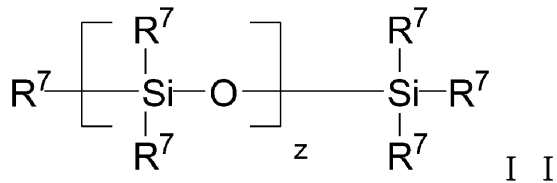
R_{増感剤} は、増感剤基であり、

L は、増感剤部分をトリアジン核に連結する (ヘテロ) ヒドロカルビル基を表す。]

【請求項 17】

前記シリコンが、以下の式を有する、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 8】



[式中、

各 R^7 は、独立して、アルキル、アルコキシ、アリール、又は官能性基であるが、ただし、少なくとも 1 つの R^7 基は、官能性基であり、 z は、少なくとも 10 である。]

10

【請求項 18】

R^7 基のうちの少なくとも 1 個が、ヒドリド基、アミン基、ヒドロキシ基、及びエポキシ基からなる群から選択され、残りの R^7 基が、非官能性基である、請求項 17 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 19】

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

【請求項 20】

前記シリコンが、以下から選択される、請求項 17 に記載の放射線硬化性組成物。

【表 1】

20

$\text{CH}_3 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{>10} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{>10} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\text{H}_2\text{N} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{>10} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{>10} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

30

【請求項 21】

基材上の、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物を含む硬化コーティング。

【請求項 22】

a) 95 ~ 99 . 9 重量部のシリコンと、

b) 0 . 1 ~ 5 重量部のハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン架橋剤と（合計は、100 重量部である）、の反応生成物を含む、請求項 21 に記載の硬化コーティング。

【請求項 23】

200 g / インチ（0 . 772 N / cm）未満の剥離試験値を有する、請求項 22 に記載の硬化コーティング。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[背景]

本開示は、剥離層及び感圧接着剤を調製するための硬化性シリコン組成物、及び硬化組成物の層を有する基材に関する。より具体的には、本発明は、化学線で硬化可能なシリコン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

接着材料が基材に接着しないようにするために、シリコン組成物が剥離コーティング

50

として用いられている。このようなシリコン組成物は、一般的に、エチレン性不飽和オルガノポリシロキサンと、オルガノヒドロジェンポリシロキサンと、ヒドロシリル化反応を用いて混合物を硬化させるための触媒との混合物を含む。

【0003】

例えば、米国特許第4,609,574号には、高温でより速やかに硬化する、即ち、低温ではより緩徐に硬化する硬化性シリコンコーティング組成物が開示されている。この組成物は、(A)全ての有機基の90~99.5%がメチルであり、全ての有機基の0.5~10%がビニル及び高級アルケニル基から選択される、ポリジオルガノシロキサンと、(B)有効な量の金属ヒドロシリル化触媒と、(C)(A)と相溶性であり、1分子当たり平均で少なくとも3個のケイ素結合水素原子を有するメチルヒドロジェンポリシロキサン架橋剤と、(D)有効な量の金属ヒドロシリル化触媒の阻害剤と、を含み、組成物中の不飽和基毎に0.8~1.5個のケイ素結合水素原子を含有する。

10

【0004】

低剥離性及び速硬性を有するコーティングを提供するシリコン組成物は知られているが、触媒を必要としない剥離コーティングを提供するシリコン組成物が求められている。

【0005】

感圧接着剤として、シリコン組成物が知られている。感圧接着剤は、高い熱安定性、高い酸化安定性、多くの気体に対する透過性、低い表面エネルギー、低い屈折率、低い親水性、誘電特性、生体適合性、及び接着特性のうちの1つ以上の特性を有し得るので、用途は様々である。このような感圧接着剤の例は、米国特許第5461134号(Leirら)、米国特許第5512650号(Leirら)、米国特許第5475124号(Mazurekら)、米国特許第5792554号(Leirら)、米国特許第6355759号(Shermanら)、及び米国特許第6458454号(Kreckel)に開示されている。

20

【0006】

シリコン感圧接着剤は、様々な基材に接着することが知られているが、触媒、又は基材の他の化学的若しくは物理的表面処理を必要とすることなく、このような基材に有効なピール強度及び剪断強度を提供する接着剤及び接着物品、特に、テープが更に必要とされている。更に、組成物を未希釈で(neat)又は溶媒中で調製し、溶媒を用いて基材に塗布するか又はホットメルトコーティングすることができる。

30

【0007】

[概要]

本開示は、硬化性シリコンポリマー又はオリゴマー、及びハロメチル-1,3,5-トリアジン架橋剤を提供する。硬化性組成物は、新規な剥離コーティングをもたらす、粘着付与されると、感圧接着剤を提供する。シリコンは、非官能性であっても官能性であってもよい。

【0008】

1つの実施形態では、本発明は、基材(又は支持体)と、該基材上に配置された、硬化性組成物を含む本組成物の剥離コーティングと、を含む物品を提供する。剥離コーティングは、テープが巻き取られており、使用するためにはテープロールの巻きを解く必要がある接着テープロールで用いることができる。このような剥離コーティングは、典型的に、LABと呼ばれる。ロール構造とは対照的に、接着物品が一般的にシート状構造として供給されるラベル又は医療用包帯等の他の接着物品では、「ライナー」として剥離コーティングを用いることもできる。

40

【0009】

別の実施形態では、本開示は、基材(又は支持体)と、該基材上に配置された、粘着付与硬化性組成物を含む接着コーティングと、を含む接着物品を提供する。

【0010】

本開示の硬化性組成物から調製される剥離コーティングは、本明細書に記載する「剥離

50

試験」及び「再接着試験」によって特性評価される。

【0011】

本開示の硬化性組成物から調製される感圧接着剤は、粘着力、引き剥がし接着力、及び剪断保持力の所望のバランスを提供し、更に、ダルキスト (Dahlquist) 基準に準拠している、即ち、塗布温度 (典型的には、室温) における接着剤の弾性率が、周波数 1 Hz において 3×10^{-6} ダイン / cm 未満である。

【0012】

本明細書で使用するとき、

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

10

【0013】

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

【0014】

「アルケニル」とは、1～約12個の炭素原子を有する直鎖状の飽和一価炭化水素、又は3～約12個の炭素原子を有する分枝鎖状の不飽和炭化水素を意味する。

【0015】

「アリール」とは、フェニル、ナフチル等の一価芳香族を意味する。

20

【0016】

「アリーレン」とは、フェニレン、ナフタレン等の多価芳香族を意味する。

【0017】

用語「ヒドロカルビル」は、飽和又は不飽和の、直鎖状、分枝鎖状、環式、又は多環式炭化水素基を意味する。特に断らない限り、ヒドロカルビル基は、典型的には、最大30個の炭素原子、多くの場合、最大20個の炭素原子、更により多くの場合、最大10個の炭素原子を含有する。この用語は、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、並びに脂環式基及び芳香族基等の環式基を包含するために使用されている。

【0018】

[詳細な説明]

30

本開示は、ポリシロキサン及びハロメチル-1, 3, 5-トリアジン架橋剤を含む硬化性組成物を提供する。前記組成物は、硬化すると、有用な剥離コーティングを提供する。本開示は、更に、硬化すると感圧接着剤組成物を提供する、ポリシロキサン、ハロメチル-1, 3, 5-トリアジン架橋剤、及び粘着付与剤 (例えば、MQ樹脂) を含む硬化性組成物を提供する。上記組成物は、更なる触媒又は架橋剤を必要としない。

【0019】

シリコーン

硬化性組成物で用いられるシリコーンは、任意の非官能性シリコーンであってもよく、従来、縮合硬化性シリコーン、付加硬化性 (又はヒドロシリル化硬化性) シリコーン、フリーラジカル硬化性シリコーン、又はカチオン性硬化性シリコーンとして分類される任意の官能性シリコーンであってもよい。硬化性シリコーンポリマーに関する一般的な参考文献としては、Kirk - Othmer Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd edition, Wiley - Interscience Pub., 1989, volume 15, pp. 235~243; Comprehensive Organometallic Chemistry, Ed. Geoffrey Wilkinson, Vol. 2, Chapter 9.3, F.O. Stark, J.R. Falender, A.P. Wright, pp. 329~330, Pergamon Press: New York, 1982; Silicones and Industry: A Compendium for Practical Use, Instruction, and Reference

40

50

, A. Tomanek, Carl Hanser: Wachter - Chemie: Munich, 1993; Siloxane Polymers, S. J. Clarson, Prentice Hall: Englewood Cliffs, N. J., 1993; 及び Chemistry and Technology of Silicones, W. Noll, Verlag Chemie: Weinheim, 1960 が挙げられる。

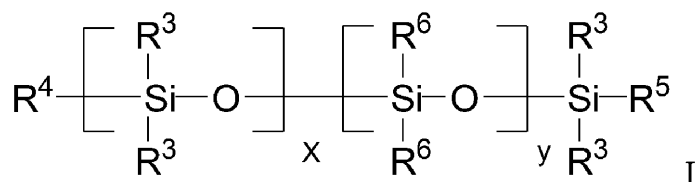
【0020】

本開示において有用なシリコン材料は、ポリジオルガノシロキサン、即ち、ポリシロキサン骨格を含む材料である。幾つかの実施形態では、非官能化シリコン材料は、以下の式の直鎖状の又は分枝鎖状の材料であってよい。

10

【0021】

【化1】



(式中、

R^3 は、それぞれ独立して、アルキル、アリール、又はアルコキシ基であり、

20

R^4 は、H、アルキル、アリール、アルコキシ基、又は、エポキシ、アミン、ヒドロキシ基を含む官能性基、又は $-\text{Si}(R^3)_2R^5$ であり、

R^5 は、H、アルキル、アリール、アルコキシ基、若しくはエポキシ、アミン、ヒドロキシ基を含む官能性基、又は $-\text{Si}(R^3)_2R^5$ であり、

R^6 は、H、アルキル、アリール、アルコキシ基、若しくはエポキシ、アミン、ヒドロキシ基を含む官能性基、又は $-\text{Si}(R^3)_2R^5$ であり、

y は、0 ~ 20、好ましくは 1 ~ 75 であり、

x は、少なくとも 10 である)。

【0022】

幾つかの実施形態では、 R^4 及び R^5 は、メチル基である、即ち、非官能化ポリジオルガノシロキサン材料は、トリメチルシロキシ基で終端する。幾つかの実施形態では、 R^3 はアルキル基であり、 y はゼロである、即ち、材料は、ポリ(ジアルキルシロキサン)である。幾つかの実施形態では、アルキル基は、メチル基である、即ち、ポリ(ジメチルシロキサン) (「PDMS」) である。幾つかの実施形態では、1つの R^3 は、アルキル基であり、別のジェミナルな R^3 は、アリール基であり、 y は、ゼロである、即ち、材料は、ポリ(メチルフェニルシロキサン)等のポリ(アルキルアリールシロキサン)である。幾つかの実施形態では、 R^3 はアルキル基であり、 R^6 はアリール基である、即ち、材料は、ポリ(ジメチルジフェニルシロキサン)等のポリ(ジアルキルジアリールシロキサン)である。非官能化ポリジオルガノシロキサン材料は、分枝鎖状であってよい。例えば、 R^3 及び / 又は R^6 基のうちの 1 つ以上は、アルキル又はアリール置換基、並びに末端 R^4 及び R^5 基を有する直鎖状又は分枝鎖状シロキサンであってよい。

30

40

【0023】

本明細書で使用するとき、「非官能性基」は、炭素と水素からなるアルキル、アルコキシ、又はアリール基である。本明細書で使用するとき、「非官能化ポリジオルガノシロキサン材料」は、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 基が非官能性基であるものである。

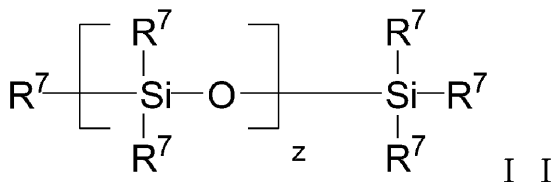
【0024】

官能性シリコン系は、出発材料のポリシロキサン骨格に結合している特定の反応性基 (例えば、ヒドリド、アミノ、エポキシ、又はヒドロキシル基) を含む。本明細書で使用するとき、「官能化ポリジオルガノシロキサン材料」は、式 2 の R^7 基のうちの少なくとも 1 つが官能性基であるものである。

50

【 0 0 2 5 】

【 化 2 】



(式 中、

各 R^7 は、独立して、アルキル、アルコキシ、アリール、又は官能性基であるが、ただし、少なくとも1つの R^7 基は、官能性基であり、 z は、少なくとも10である)。

10

【 0 0 2 6 】

幾つかの実施形態では、官能性ポリジオルガノシロキサン材料は、官能性 R^7 基のうちの少なくとも2つが官能性基であるものである。一般的に、式 I I の R^7 基は、独立して、ヒドリド基、アミン基、ヒドロキシ基、及びエポキシ基からなる群から選択してよい。官能性 R^7 基に加えて、残りの R^7 基は、非官能性基、例えば、アルキル又はアリール基であってよい。幾つかの実施形態では、官能化ポリジオルガノシロキサン材料は、分枝鎖状であってよい。例えば、 R^7 基のうちの1つ以上が、官能性及び/又は非官能性置換基を有する直鎖状又は分枝鎖状シロキサンであってよい。

20

【 0 0 2 7 】

幾つかの特に好ましい実施形態では、シリコーンは、式 I の前記 R^4 及び R^5 基のうちの少なくとも1つ、又は式 I I の前記 R^7 基のうちの少なくとも1つが、エポキシ、 $-\text{OH}$ 、又は $-\text{NH}_2$ 、例えば、エポキシ、ヒドロキシ、又はアミン末端シリコーンである、官能性シリコーンである。特に、一端又は両端にヒドロキシ又はアミノ基を有するポリ(ジメチルシロキサン)が想到される。

【 0 0 2 8 】

【 表 1 】

$\text{CH}_3 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{>10} \text{---Si---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3 \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{>10} \text{---Si---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\text{H}_2\text{N} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{>10} \text{---Si---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{>10} \text{---Si---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

30

【 0 0 2 9 】

一般的にシリコーン材料は、油、流体、ゴム、エラストマー、又は樹脂、例えば、脆い固体樹脂であってよい。一般的に、低分子量で低粘度の物質は、流体又は油と呼ばれ、一方、高分子量で高粘度の物質は、ゴムと呼ばれるが、これらの用語は厳格に区別されるものではない。エラストマー及び樹脂は、ゴムよりも遥かに高い分子量を有し、典型的には、流動しない。本明細書で使用する時、用語「流体」及び「油」は、 25°C で 1×10^6 cSt 以下 (例えば、 6×10^5 cSt 未満) の動粘度を有する物質を指すが、 25°C で 1×10^6 cSt 超 (例えば、少なくとも 1×10^7 cSt) の動粘度を有する物質を「ゴム」と呼ぶ。シリコーンは、一般的に、分子量又は繰り返し単位の数ではなく運動粘度の観点で記載される。

40

【 0 0 3 0 】

剥離コーティングを調製するために硬化性組成物で用いられるとき、好ましいシリコーンは、 $1 \times 10^6 \sim 20 \times 10^6$ センチストークスの運動粘度を有する。感圧接着剤を調製するために硬化性組成物で用いられるとき、好ましいシリコーンは、 $30,000 \sim 20 \times 10^6$ センチストークスの運動粘度を有する。

50

【 0 0 3 1 】

ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン架橋剤は、高効率で信頼性の高いUV架橋剤であることが見出されている。該架橋剤は、酸素耐性であり、スカベンジング能を有し、低強度の光照射下で本組成物を硬化させることが見出されている。驚くべきことに、硬化組成物は、長期間高熱及び/又は高湿度に曝露したときに安定である。シリコーンは、酸に曝露したときに分解することが知られており、これは、ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンによる架橋機構の副生成物である。

【 0 0 3 2 】

理論に束縛されるものではないが、ハロメチルトリアジン架橋剤は、シリコーンの水素引き抜きと、それに続くラジカル - ラジカルカップリングによって機能すると考えられる。より具体的には、シリコーン原子のアルファ位の水素を引き抜いてラジカルを形成することができ、このラジカルが別のこのようなラジカルとカップリングし得る。あるいは、ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン自体が架橋剤として機能することもあり、それによってハロメチルラジカルが生成され、これがシリコーンからプロトンを引き抜いたり、シリコーンにおけるラジカルとカップリングしたりし得る。結果は、以下の一般構造の架橋シリコーンであり得る。

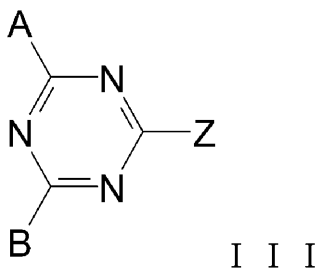
シリコーン - C X₂ - トリアジン - C X₂ - シリコーン (式中、X は、下記ハロゲンである)

【 0 0 3 3 】

ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンは、以下の一般式を有する。

【 0 0 3 4 】

【 化 3 】



(式中、

A は、モノ、ジ、又はトリハロメチル、好ましくはトリクロロメチルであり、

B は、A、- N (R¹)₂、- O R¹、R¹、L - R^{増感剤}又は - L - R^{P I} (式中、R¹ は、H、又は好ましくはアルキル又はアリールである) であり、

Z は、共役発色団、L - R^{増感剤}、又は - L - R^{P I}であり、

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

【 0 0 3 5 】

1 つの実施形態では、ハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジンは、米国特許第 4 , 3 3 0 , 5 9 0 号 (V e s l e y) に記載の通りであり、以下の式を有する。

【 0 0 3 6 】

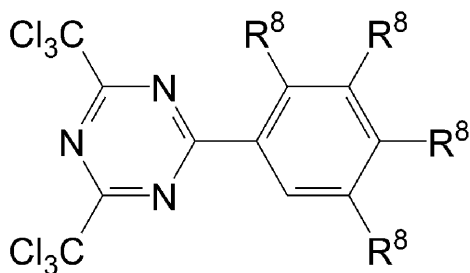
10

20

30

40

【化 4】



10

(式中、各 R^8 は、独立して、水素、アルキル、又はアルコキシであり、 R^8 基のうちの 1 ~ 3 個は、水素である。) 好ましくは、アルキル基及びアルコキシ基は、12 個以下の炭素原子を有し、多くの場合、4 個以下の炭素原子を有する。好ましくは、メタ及び/又はパラ R^8 基のうちの 1 又は 2 個は、アルコキシであるが、その理由は、反応時間をより短くする傾向があるためである。隣接するアルコキシ置換基は、相互連結して環を形成してもよい。トリアジン成分は、Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 42, page 2924 (1969) の記載に従って、HCl ガス及びルイス酸 ($AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等) の存在下で、アリアルニトリルをトリクロロアセトニトリルと共三量体化することによって調製され得る。

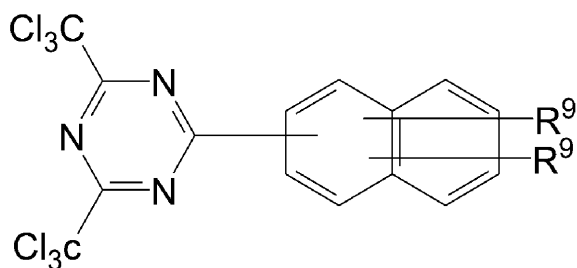
20

【0037】

別の実施形態では、ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン は、米国特許第 4, 329, 384 号 (Vesley) に記載の通りであり、以下の式を有する。

【0038】

【化 5】



30

(式中、各 R^9 は、独立して、水素、アルキル、又はアルコキシである。) この表現は、 R^9 基が、縮合環のいずれかに存在し得ることを意味する。好ましくは、光活性 s - トリアジン成分の任意のアルキル基又はアルコキシ基は、12 個以下の炭素原子を有し、2 個以下のアルキル基及びアルコキシ基は、6 個を超える炭素原子を有する。特定の実施形態では、これらは、4 個以下の炭素原子を有し、アルキルは、多くの場合、メチル又はエチルであり、アルコキシは、多くの場合、メトキシ又はエトキシである。隣接するアルコキシ置換基は、相互連結して環を形成してもよい。ハロメチル - トリアジン成分は、Bull. Chem. Soc. Jap., Vol. 42, pages 2924 ~ 2930 (1969) の記載に従って、HCl ガス及びルイス酸 ($AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等) の存在下で、多核性ニトリルをトリクロロアセトニトリルと共三量体化することによって調製され得る。

40

【0039】

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

50

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

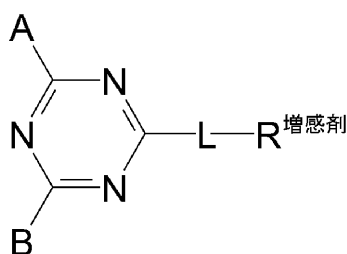
【0040】

幾つかの実施形態では、ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンは、更に、以下の式で示される光増感剤基を含む。ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンに組み込まれる光増感剤は、その生来の感度範囲を広げる。

10

【0041】

【化6】



20

(式中、

Aは、モノ、ジ、又はトリハロメチルであり、

Bは、A、 $-N(R^1)_2$ 、 $-OR^1$ 、 R^1 、 $-L-R^{\text{増感剤}}$ 又は $-L-R^{PI}$ (式中、 R^1 は、H、又は好ましくはアルキル又はアリールである)であり、

Lは、共有結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

$R^{\text{増感剤}}$ は、トリアジン発色団の一部ではなく且つ化学線を吸収することができる増感剤部分であり、好ましくは、該増感剤部分は、少なくとも330nmのmaxを有し、Lは、該増感剤部分をトリアジン核に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を表すが、ただし、該トリアジン核の発色団が、共有結合又は共役結合によって直接該増感剤部分の発色団に結合することはない。)

30

【0042】

増感剤基は、少なくとも330nm、好ましくは350nmから900nmまでのmaxを有する。増感剤部分の存在は、このような増感剤部分を有しないハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン化合物よりも高いスペクトル感度を本発明の化合物に付与する。増感剤基は、シアニン基、カルボシアニン基、メロシアニン基、芳香族カルボニル基、スチリル基、アクリジン基、多環式芳香族ヒドロカルビル基、ポリアリーールアミン基、アミノ置換カルコン基、及び当該技術分野において公知である他の基によって表すことができる。ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンの化学線に対する生来の感度は、周知である。2 - メチル - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン等の単純な誘導体は、例えば、300nm未満等のより短い紫外線領域の化学線を吸収する。

40

【0043】

より具体的には、Lは、増感剤部分(単数又は複数)をトリアジン核に連結する(ヘテロ)ヒドロカルビル基を表す。Lの正確なアイデンティティは重要ではないが、化合物の光感度に干渉しない又は有害な影響を与えないように選択しなければならない。更に、Lは、ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン核の発色団及び増感剤部分の発色団と共有結合又は共役結合によって直接連結しないように選択しなければならない。しかし、発色団同士のような空間での分子内錯体化は排除されるものではない。Lは、単一の基であってもよく、基の組み合わせから形成されてもよい。連結基に好適な基としては、カルバマト(carbamate)($-NHCO_2-$)、尿素($-NHCONH-$)、アミノ($-NH-$)、アミド($-CONH_2-$)、例えば10個までの炭素原子を有する脂肪族、例えば10個ま

50

での炭素原子を有するアルキル、例えば 10 個までの炭素原子を有するアルケニル、例えば 1 個の環を有するアリール、スチリル、エステル ($-\text{CO}_2-$)、エーテル ($-\text{O}-$)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。合成の容易さに基づいて、トリアジン核に直接結合するのに最も好ましい基は、カルバメート、尿素、アミノ、アルケニル、アリール、及びエーテルである。トリアジン核に直接結合している基がアルケニル基又はアリール基のどちらかである場合には必ず、増感剤部分がトリアジン核と共役結合を形成するのを防ぐために、アルケニル基又はアリール基と増感剤部分との間に別の基が介在しなくてはならない。

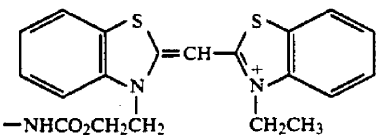
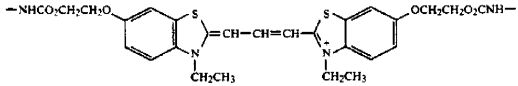
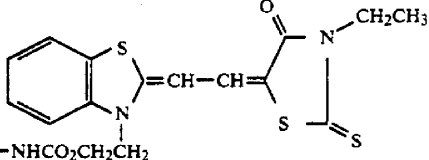
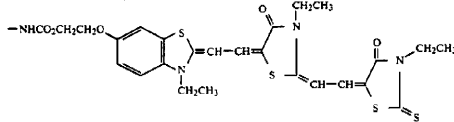
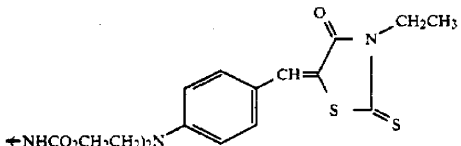
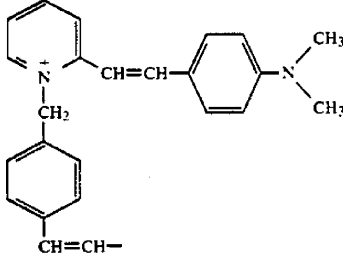
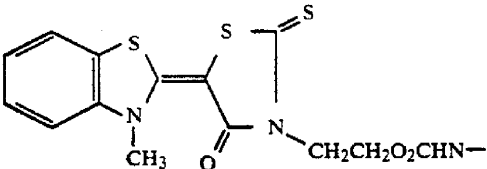
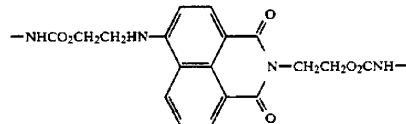
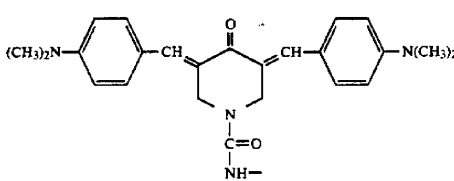
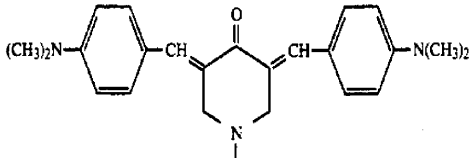
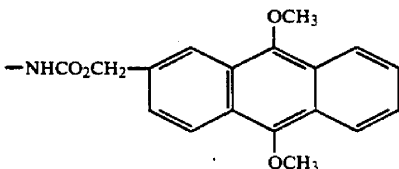
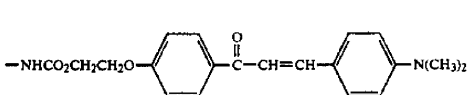
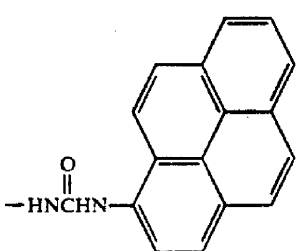
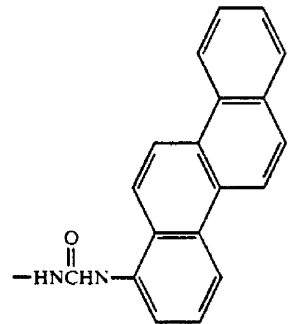
【 0044 】

以下の構造は、有用な $-\text{L}-\text{R}$ 増感剤基を例示する。

10

【 0045 】

【表 2】

10

20

30

40

【0046】

本発明の化合物を調製する1つの方法は、イソシアナト置換ハロメチル-1,3,5-トリアジンと、イソシアネート基と反応性である基を有する増感剤との付加反応による方法である。イソシアナト置換トリアジンは、U. Von Gizycki, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1971, 10, 403に記載の手順に従って、対応するアミノ誘導体から調製することができる。この反応に好適なイソシアナト-1,3

50

、5 - トリアジンとしては、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - イソシアナト - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - メチル - 6 - トリクロロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - フェニル - 6 - トリクロロメチル - 1 - 3, 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - メトキシ - 6 - トリクロロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - (p - メトキシフェニル) - 6 - トリクロロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - (p - メトキシスチリル) - 6 - トリクロロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - イソシアナト - 4 - (m, p, - ジメトキシフェニル) - 6 - トリクロロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン、及び2, 4, 6 - トリス(イソシアナト) - 1 - 3, 5 - トリアジンが挙げられる。

【0047】

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

【0048】

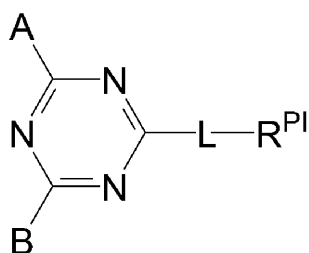
本発明の化合物を調製する別の方法は、Wakabayashi et al, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1969, 42, 2924 ~ 30の教示に従って、増感剤置換基を有する有機ニトリルとハロアセトニトリルとの共三量体化であり、本発明の化合物を調製する更に別の方法は、参照により本明細書に援用される米国特許第3, 987, 037号(Bonhamら)の教示に従って、光開始剤官能性基を有するアルデヒド化合物の縮合反応である。本発明の化合物を調製する更に別の方法は、遊離ヒドロキシ又はアミノ基を有する増感剤を用いるハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンにおける求核置換反応である。増感剤基を有するハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンに関する更なる言及は、参照により本明細書に援用される米国特許第5, 187, 045号(Bonhamら)に見出すことができる。

【0049】

幾つかの実施形態では、ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンは、更に、以下の式の様に、光開始剤基 - R^{PI} を含む。

【0050】

【化7】



(式中、

Aは、モノ、ジ、又はトリハロメチルであり、

Bは、A、 $-N(R^1)_2$ 、 $-OR^1$ 、 R^1 又は $-L-R^{PI}$ (式中、 R^1 は、H、又は好ましくはアルキル又はアリールである)であり、

Lは、共有結合又は(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、

R^{PI} は、化学線に曝露した際にフリーラジカル又はイオン性連鎖重合を開始することができる光開始剤部分であり、Lは、(ヘテロヒドロカルビル連結基を表す。)

【0051】

R^{PI} は、好ましくは、ベンゾイン基、ジアルコキシアセトフェノン基、ベンゾフェノン基、アントラキノン基、チオキサントノン基、トリアリールスルホニウム基、ジアリールヨードニウム基、 α - アシルオキシム基、アジド基、ジアゾニウム基、3 - ケトクマリン基、ビスイミダゾール基、フルオレノン基、又は式Iのトリアジン核に共有結合している

ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン基からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を表す。

【0052】

L は、光開始剤部分（単数又は複数）をトリアジン核に連結する基を表す。L の正確なアイデンティティは重要ではないが、化合物の光開始特性又は光感度に干渉しない又は有害な影響を与えないように選択しなければならない。L は、単一の基から形成されてもよく、基の組み合わせから形成されてもよい。更に、L は、共有結合も含む。連結基に好適な基としては、カルバメート（ $-\text{NHCO}_2-$ ）、尿素（ $-\text{NHCONH}-$ ）、アミノ（ $-\text{NH}-$ ）、アミド（ $-\text{CONH}-$ ）、例えば 10 個までの炭素原子を有する脂肪族、例えば 10 個までの炭素原子を有するアルキレン、例えば 10 個までの炭素原子を有するハロアルキレン、例えば 10 個までの炭素原子を有するアルケニル、例えば 1 個の環を有するアリール、スチリル、エステル（ $-\text{CO}_2-$ ）、エーテル（ $-\text{O}-$ ）、及びこれらの組み合わせが挙げられる。合成の容易さに基づいて、トリアジン核に直接結合するのに最も好ましい基は、カルバメート、尿素、アミノ、アルケニル、アリール、及びエーテルである。L がアルケニル基、即ち、 $\text{CH}=\text{CH}_n$ を表すとき、トリアジン部分が光開始剤部分とエチレン性共役しないことが必要である。他の種類の共役、例えば、芳香族共役、カルボニル共役が、前述の要件によって除外されることを意図するものではない。

10

【0053】

以下は、典型的な $-\text{L}-\text{R}^{\text{PI}}$ 基を例示する。

【0054】

20

【表 3】

10

20

30

【0055】

本発明の化合物を調製する1つの方法は、増感剤置換トリアジンについて上に教示した通り、イソシアナト置換ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンと、イソシアネート基と反応性である基を有する増感剤との付加反応による方法である。イソシアナト基と結合する典型的な光開始剤としては、1 - ベンゾイルシクロヘキサノール (Irgacure 184)、4 - ヒドロキシアセトフェノン、4 - ヒドロキシベンゾフェノン、4 - アミノベンゾフェノン、2 - アミノ - 9 - フルオレノン、2 - アミノアントラキノン、2 - ヒドロキシメチルアントラキノン、4' - ピペリジノアセトフェノン、4 - ヒドロキシジフェニルヨードニウム塩、ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウム塩、及び2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - ヒドロキシエチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジンが挙げられる。

40

【0056】

光開始剤基を有するハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンに関する更なる言及は、参照により本明細書に援用される米国特許第5153323号 (Rossmanら) に見出すことができる。

【0057】

本開示は、ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンによって硬化したときに、低表面エネ

50

ルギー剥離コーティングを提供する硬化性組成物を提供する。有用な剥離コーティングは、指定の剥離試験法に従って、 200 g/in (0.772 N/cm) 未満、好ましくは 100 g/in (0.386 N/cm) 未満の剥離試験値を有する。

【0058】

特に、剥離コーティングは、

a) 95 ~ 99.9 重量部のシリコン、及び

b) 0.1 ~ 5 重量部のハロメチル-1, 3, 5-トリアジン架橋剤 (合計は100重量部である)、から調製することができる。特定の好ましい実施形態では、シリコンは、 $1 \times 10^6 \sim 20 \times 10^6$ センチストークスの動粘度を有し、組成物は、98 ~ 99.5 重量部のシリコン、及び2 ~ 0.5 重量部の架橋剤を含む (合計は100重量部である)。

10

【0059】

本開示は、更に、ポリシロキサン、ハロメチル-1, 3, 5-トリアジン、及び「MQ樹脂」として知られているシリケート粘着付与樹脂の硬化反応生成物を含む感圧接着剤組成物を提供する。

【0060】

本接着剤組成物において有用なMQシリケート樹脂としては、構造単位M、D、T、Q、及びこれらの組み合わせで構成されるものが挙げられる。例えば、MQシリケート樹脂、MQDシリケート樹脂、及びMQTシリケート樹脂は、共重合シリケート樹脂と呼んでもよく、好ましくは、約100 ~ 50,000、より好ましくは約500 ~ 約10,000の数平均分子量を有し、且つ一般的に、メチル置換基を有する。シリケート樹脂は、非官能性樹脂及び官能性樹脂の両方を含み、官能性樹脂は、例えば、ケイ素結合水素、ケイ素結合アルケニル、及びシラノール等を含む1つ以上の官能性基を有する。

20

【0061】

MQ樹脂は、 $R^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 (M単位) 及び $\text{SiO}_{4/2}$ (式中、 R^3 は、アルキル又はアリアル基であり、メチル基の頻度が最も高い) を有する共重合シリコン樹脂である。

【0062】

このような樹脂は、例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, N.Y., 1989, pp. 265 ~ 270、並びに米国特許第2,676,182号 (Daudtら)、同第3,627,851号 (Brady)、同第3,772,247号 (Flannigan)、及び同第5,248,739号 (Schmidtら) (これら特許の開示は、参照により本明細書に援用される) に記載されている。官能性基を有するMQシリコン樹脂は、シリルヒドリド基について記載している米国特許第4,774,310号 (Butler)、ビニル及びトリフルオロプロピル基について記載している米国特許第5,262,558号 (Kobayashiら)、並びにシリルヒドリド及びビニル基について記載している米国特許第4,707,531号 (Shirahata) に記載されており、これらの開示は、本明細書に援用される。上記樹脂は、一般に、溶媒中で調製される。乾燥又は無溶媒MQシリコン樹脂は、米国特許第5,319,040号 (Wengroviusら)、同第5,302,685号 (Tsumuraら)、及び同第4,935,484号 (Wolfguberら) に記載の通り調製され、これらの開示は、参照により本明細書に援用される。

30

40

【0063】

MQDシリコン樹脂は、例えば、米国特許第5,110,890号 (Butler) (この開示は、参照により本明細書に援用される) 及び特開平2-36234号に記載の通り、 $R^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 (M単位) 及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位 (Q単位)、並びに $R^3_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位 (D単位) を有するターポリマーである。

【0064】

MQTシリコン樹脂は、例えば、参照により本明細書に援用される米国特許第5,1

50

10, 890号に教示されている通り、 $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位(M単位)、 $SiO_{4/2}$ 単位(Q単位)、及び $R^3SiO_{3/2}$ 単位(T単位)を有するターポリマーである。

【0065】

市販のシリケート樹脂としては、SR-545、トルエン中のMQ樹脂(Momentive Inc. (Columbus, OH)から入手可能)、トルエン中のMQシリケート樹脂であるMQOH樹脂(PCRI Inc. (Gainesville, FL)から入手可能)、トルエン中のMQD樹脂であるMQR-32-1、MQR-32-2、及びMQR-32-3樹脂(Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (Torrance, CA)から入手可能)、並びにトルエン中のヒドリド官能性MQ樹脂であるPC-403(Rhone-Poulenc, Latex and Specialty Polymers (Rock Hill, SC)から入手可能)が挙げられる。このような樹脂は、一般に、有機溶媒中にある状態で供給され、受け取られた状態で本発明の組成物に用いてよい。しかし、これらシリケート樹脂の有機溶液は、本発明の組成物において使用するための不揮発性含量約100%のシリケート樹脂を提供するために、噴霧乾燥、オープン乾燥、蒸気乾燥等の任意の数の当該技術分野において既知の技術により、乾燥させてもよい。また、2つ以上のシリケート樹脂のブレンドも本発明の組成物において有用である。

10

【0066】

接着剤組成物では、MQ粘着付与樹脂は、典型的に、使用温度である程度の接着性粘着力を硬化組成物に付与するのに十分な量で感圧接着剤組成物中に存在する。

20

【0067】

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

a) 30~100重量部のシリコーンと、

b) 15~65重量部のシリケート粘着付与剤と、

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

【0068】

本開示の感圧接着剤は、粘着力、引き剥がし接着力、及び剪断保持力の所望のバランスを提供し、更にダルキスト基準に準拠している、即ち、塗布温度(典型的には、室温)における接着剤の弾性率が、周波数1Hzにおいて 3×10^6 ダイン/cm未満である。

30

【0069】

シリコーン、ハロメチル-1, 3, 5-トリアジン、及び任意でMQ粘着付与剤を含む組成物に活性化紫外線を照射して、シリコーン成分を架橋させることができる。紫外光源は、1) 280~400ナノメートルの波長で、一般的に、 10 mW/cm^2 以下(例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA)によって製造されたUVIMAP UM 365 L-S線量計により、米国標準技術局によって承認された手順に従って測定したとき)を提供するブラックライト等の比較的光強度の低い光源、及び2) 一般的に、 10 mW/cm^2 超、好ましくは $15 \sim 450 \text{ mW/cm}^2$ の強度を提供する中圧水銀灯等の比較的光強度の高い光源、の2つのタイプであり得る。シロップ組成物を完全に又は部分的に重合させるために化学線を用いる場合、高強度及び短い曝露時間が好ましい。例えば、 600 mW/cm^2 の強度及び約1秒間の曝露時間を成功裏に用いることができる。強度は、 $0.1 \sim 150 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$ であってよい。このような光開始剤は、好ましくは、未変性酸官能性(メタ)アクリルコポリマーを形成する100重量部の全モノマー含量に対して、 $0.1 \sim 1.0$ 重量部の量で存在する。

40

【0070】

組成物の架橋又は硬化は、シロップ組成物の成分の官能性基と反応しない酢酸エチル、トルエン、及びテトラヒドロフラン等の好適な溶媒の存在下で、又は好ましくは非存在下

50

で行ってよい。

【0071】

架橋前に組成物をコーティングすることが好ましい。未希釈又は溶液の組成物は、従来のコーティング技術によって、可撓性支持体等の好適な基材上に容易にコーティングされ、次いで、更に重合され、硬化されて、接着剤でコーティングされたシート材料を生成する。可撓性支持体は、テープ支持体、光学フィルム、又は任意の他の可撓性材料として従来利用されている任意の材料であってよい。

【0072】

上記組成物は、特定の基材に適するように修正された従来のコーティング技術を使用して基材上にコーティングされ得る。例えば、これら組成物は、ローラーコーティング、フロアコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティング等の方法によって様々な固体基材に塗布することができる。これら種々のコーティング法により、組成物を様々な厚さで基材上に定置することができ、それによって組成物をより広い用途で 사용할ことが可能となる。コーティングの厚さはさまざまであり得る。溶液は、その後のコーティングのために任意の所望の濃度でよいが、溶媒中、典型的には20～70重量パーセント(wt%)のポリマー固形分、より典型的には30～50重量%の固形分である。幾つかの実施形態では、組成物を未希釈でコーティングしてよい。コーティング組成物を更に希釈することにより、又は部分乾燥させることにより、所望の濃度を得ることができる。

【0073】

接着物品及び剥離物品は、可撓性支持体等の好適な支持体上に組成物をコーティングすることによって調製することができる。可撓性支持体を含めることができる材料の例としては、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン(アイソタクチックポリプロピレンを含む)、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(カプロラクタム)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリラクチド、酢酸セルロース、及びエチルセルロース等が挙げられる。本開示において有用な市販の支持体としては、HOSTAPHAN 3SAB下塗りポリエステルフィルム(Mitsubishi Polyester Film Inc. (Greer, SC)から入手可能)、クラフト紙(Monadnock Paper, Inc.から入手可能)、セロファン(Flexel Corp.から入手可能); TYVEK及びTYPAR(DuPont, Inc.から入手可能)等のスパンボンドポリ(エチレン)及びポリ(プロピレン)、並びにTESLIN(PPG Industries, Inc.から入手可能)及びCELLGUARD(Hoechst-Celaneseから入手可能)等のポリ(エチレン)及びポリ(プロピレン)から得られる多孔質膜が挙げられる。

【0074】

また、支持体は、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス、セラミック材料等の合成若しくは天然材料の系から形成される織布、あるいは天然若しくは合成繊維、又はこれらのブレンドのエアレイドウェブ等の不織布等の布地から調製されてもよい。また、支持体は、金属、金属化ポリマーフィルム、又はセラミックシート材料から形成されてもよく、ラベル、テープ、サイン、カバー、マーキング表示等の、感圧接着剤組成物と共に利用されていることが従来から知られている任意の物品の形態をとってもよい。

【実施例】

【0075】

本明細書で使用する時、全ての重量、部、及び百分率は、特に断らない限り、重量に基づく。表記「pph」は、ポリマー、例えば、ポリジメチルシロキサン100部当たりの部を意味する。

【0076】

材料

・PDMS - 固形分30%のナフサ溶液として提供されるSS4191Aシリコーンゴ

ム溶液；Momentive Performance Materials；Watford，NY

・トリアジン - 2，4 - ビス - トリクロロメチル - 6（4 - メトキシ - フェニル） - S - トリアジン

・ヘプタン - EMD Chemicals Inc.，Gibbstown，NJ

・MEK - メチルエチルケトン；JT Baker；Phillipsburg，NJ

・MIBK - メチルイソブチルケトン，Alfa Aesar；Ward Hill，MA

・PETフィルム - Hostaphan（登録商標）2364 ポリエステルフィルム、厚さ0.1mm、片側がコロナ処理されている；Mitsubishi Polyester Film，Inc.；Greer，SC

・光開始剤1 - Irgacure 1173（Darocur 1173） - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノン、BASF；Basel，Switzerland

・光開始剤2 - Darocur 4265 - MAPO / アルファ - ヒドロキシケトン，BASF；Basel，Switzerland

【0077】

試験方法

剥離試験

剥離試験は、感圧接着テープを剥離ライナーからどのくらい容易に引き剥がすことができるかという尺度である。市販の接着テープ（3M Industrial Packaging Tape，Scotch 373，3M Company；St. Paul，MN）を用いて剥離特性を測定した。テープ上の感圧接着剤は、ゴム樹脂接着剤である。テープを1インチ×6インチ（2.54cm×15.24cm）のストリップに切断し、気泡が入らないように注意しながら剥離ライナーに慎重に貼り付けることによって試験サンプルを調製した。4.51b（2kg）のローラを、61cm/分（24インチ/分）の速度で2回、各試験サンプル上で転がした。試験サンプルの1つのセットを、70に設定したオーブンで8日間コンディショニングし、試験サンプルの第2のセットは、CTH（一定温度（25）及び一定湿度（相対湿度50%））で8日間コンディショニングした。次いで、コンディショニングした接着テープを、引き剥がし試験機（IMASSモデルSP2000引き剥がし試験機、IMASS，Inc.；Accord，MA）を用いて、230cm/分（90インチ/分）の引き剥がし速度で180°の角度でライナーから引き剥がした。剥離値は、グラム/インチ幅（g/in）で報告する。各値は、試験した3つのサンプルの平均結果である。

【0078】

再接着試験

再接着試験は、接着剤を剥離ライナーと接触した状態でコンディショニングした後の、ガラス基材に対する感圧接着テープの接着値の尺度である。試験サンプルを調製し、剥離試験について上記した通りコンディショニングした。

【0079】

パネル上にヘプタンを塗布し、KIMWIPEティッシュで拭き取り、これを更に2回繰り返す。次いで、乾燥させることによって、ガラスパネルを洗浄した。コンディショニングした接着テープのストリップをライナーから取り除き、洗浄したガラスパネルに貼り付けた。4.51bのローラを、61cm/分（24インチ/分）の速度で2回、ストリップ上で転がした。テープを、引き剥がし試験機（IMASSモデルSP2000引き剥がし試験機）を用いて180°の角度及び30.5cm/分（12インチ/分）の引き剥がし速度でガラスパネルから引っ張った。また、比較のための初期接着値を得るために、コンディショニングすることなく、ガラスパネル上で接着テープのストリップを試験した。値は、グラム/インチ（g/in）で報告し、各値は、試験した3つのサンプルの平均結果である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

シリコンコーティングの重量

フィルム上にコーティングされたシリコンの量を、EDXRF分光光度計（OXFORD LAB X3000、Oxford Instruments；Elk Grove Village，IL）を用いて測定した。コーティングされていないフィルム、及びシリコンでコーティングされたフィルムの直径3．69cmのサンプルについて、シリコンの量を測定し、比較した。これらの値を用いてシリコンのコーティング重量を決定した。

【 0 0 8 1 】

シリコンの抽出可能物

未反応シリコンを硬化シリコンの薄膜上で測定して、シリコンポリマーの架橋の程度を決定した。PETフィルム上におけるシリコンのコーティング重量を上記の通り測定した。直径3．69cmのディスク上でシリコンのコーティング重量を測定した後、コーティングされたディスクをメチルイソブチルケトン（MIBK）に浸漬し、機械的振盪器（VWR Advanced Digital Shaker，VWR International；Batavia IL）で5分間振盪し、取り出し、乾燥させた。シリコンのコーティング重量を再度測定し、抽出可能な、即ち、未反応のシリコンを以下の等式に従って決定した。

抽出可能なシリコンの重量パーセント = $((a - b) / a) \times 100$

式中、aは、MIBKで抽出する前の初期コーティング重量であり、bは、MIBKで抽出した後の最終コーティング重量である。

【 0 0 8 2 】

（実施例1～4）

各実施例について、ガラスジャーの中で、50部のヘプタン及び50部のMEKの溶媒混合物でPDMSを10固形分重量%（PDMSポリマー）に希釈することによって100グラムの溶液を調製した。表1に示す量のトリアジンに添加した。トリアジンの量は、PDMSポリマー100部当たりの部（pph）である。各ジャーに蓋をし、ローラーミキサー上で2～3時間混合した。

【 0 0 8 3 】

8番のメイヤーロッドを用いてPETフィルム上に各溶液の薄層をコーティングすることによって、剥離ライナーを調製した。コーティングされたフィルムを70℃の対流式オーブンで10分間乾燥させ、次いで、室温まで冷却した。コーティングを、UVプロセッサ（Fusion UV System，Inc．，Gaithersburg，MD）内で、600mJ/cm²の紫外線（UV-B）に曝露した。

【 0 0 8 4 】

コーティング重量及び抽出可能物のパーセントを各剥離ライナーについて測定し、次いで、上記試験手順に従ってエージングした後の剥離及び再接着について試験した。結果を表1に示す。

【 0 0 8 5 】

【表4】

表1

実施例	組成		剥離g/in(N/cm)		再接着oz/in(N/cm)			コーティング重量	抽出可能物
	PDMS (部)	トリアジン (pph)	CTH	70℃	初期	CTH	70℃	(gsm)	%
1	100	0.5	8(0.03088)	15(0.0579)	39.1(4.26)	30.3(3.30)	31.4(3.42)	1.036	19.9
2	100	1	21(0.8106)	34(0.13124)	39.1(4.26)	35.5(3.87)	36.3(3.96)	0.988	6.4
3	100	1.5	30(0.1158)	56(0.21616)	39.1(4.26)	35.1(3.83)	38.3(4.17)	1.131	6.3
4	100	2	24(0.09264)	46(0.17756)	39.1(4.26)	38.3(4.17)	36.4(3.97)	1.071	5.9

【 0 0 8 6 】

比較例C1

トリアジンの代わりに2．0pphの光開始剤1を添加したことを除いて、実施例1に

記載の通り剥離ライナーを調製した。UV硬化後、コーティングは硬化せず、フィルム上のコーティングを指でこすることによって除去することができた。

【0087】

比較例2：

トリアジンの代わりに2.0pphの光開始剤2を添加したことを除いて、実施例1に記載の通り剥離ライナーを調製した。UV硬化後、コーティングは硬化せず、フィルム上のコーティングを指でこすることによって除去することができた。

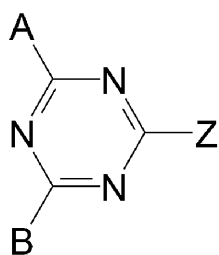
【0088】

本開示は、以下の例示的な実施形態を提供する。

1. シリコーンポリマーと、ハロメチル-1, 3, 5-トリアジンとを含む放射線硬化性組成物。

2. 前記ハロメチル-1, 3, 5-トリアジンが、以下の式を有する、実施形態1に記載の放射線硬化性組成物。

【化8】



[式中、

Aは、モノ、ジ、又はトリハロメチルであり、

Bは、A、 $-N(R^1)_2$ 、 $-OR^1$ 、 R^1 、 $L-R$ 増感剤又は $-L-R^{PI}$ （式中、 R^1 は、H、アルキル又はアリールである）であり、

Zは、共役発色団、 $L-R$ 増感剤、又は $-L-R^{PI}$ であり、

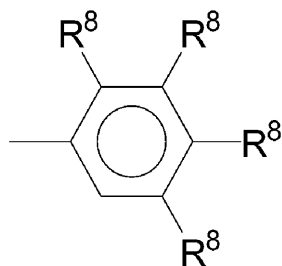
Lは、共有結合又は（ヘテロ）ヒドロカルビル連結基である。]

3. A及びBが、トリクロロメチルである、実施形態2に記載の放射線硬化性組成物。

4. Zが、アリール基である、実施形態2に記載の放射線硬化性組成物。

5. Zが、以下のものである、実施形態4に記載の放射線硬化性組成物。

【化9】



[式中、

各 R^8 は、独立して、H、アルキル、又はアルコキシであり、前記 R^8 基のうちの1~3個は、Hである。]

【0089】

6. Zが、以下のものである、実施形態4に記載の放射線硬化性組成物。

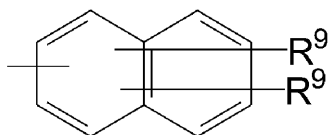
10

20

30

40

【化 1 0】



[式中、各 R⁹ は、独立して、H、アルキル、又はアルコキシである。]

7 . Z が、L - R^{増感剤}

[式中、

L は、増感剤部分をトリアジン核に連結する（ヘテロ）ヒドロカルビル基を表すが、ただし、前記トリアジン核の発色団は、共有結合又は共役結合によって直接、前記 R^{増感剤}の増感剤部分の発色団に結合することはなく、

R^{増感剤} は、シアニン基、カルボシアニン基、スチリル基、アクリジン基、多環式芳香族炭化水素基、ポリアリールアミン基、又はアミノ置換カルコン基を表す。] である、実施形態 2 に記載の放射線硬化性組成物。

8 . Z が、L - R^{P I}

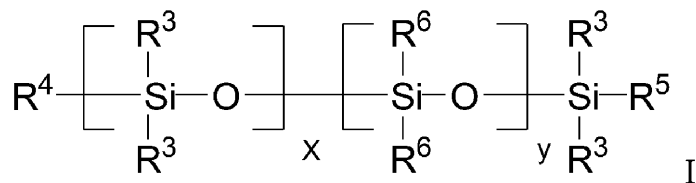
[式中、

L は、増感剤部分をトリアジン核に連結する（ヘテロ）ヒドロカルビル基を表し、

R^{P I} は、水素引き抜き型光開始剤基を表す。] である、実施形態 1 又は 2 に記載の放射線硬化性組成物。

9 . 前記シリコーンが、以下の式を有する、実施形態 1 ~ 8 のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

【化 1 1】



[式中、

R³ は、それぞれ独立して、アルキル、アリール、又はアルコキシ基であり、

R⁴ は、H、アルキル、アリール、アルコキシ基、又は、エポキシ、アミン、ヒドロキシ基を含む官能性基、又は - Si (R³)₂ R⁵ であり、

R⁵ は、H、アルキル、アリール、アルコキシ基、若しくはエポキシ、アミン、ヒドロキシ基を含む官能性基、又は - Si (R³)₂ R⁵ であり、

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

y は、0 ~ 20、好ましくは 1 ~ 75 であり、

x は、少なくとも 10 である。]

10 . 前記シリコーンが、ポリ（ジアルキルシロキサン）である、実施形態 1 ~ 9 のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

【0090】

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

12 . 前記シリコーンが、アミン末端ポリ（ジアルキルシロキサン）である、実施形態 1 ~ 10 のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

13 . 前記シリコーンが、1 × 10⁶ ~ 20 × 10⁶ センチストークスの運動粘度を有する、実施形態 1 ~ 12 のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

14 . 前記ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンが、以下の式を有する、実施形態 1 に記載の放射線硬化性組成物。

10

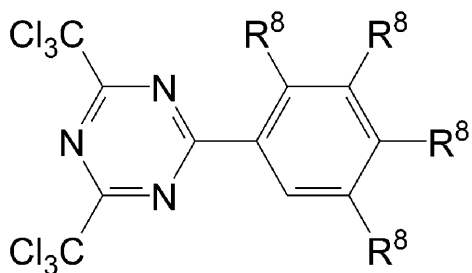
20

30

40

50

【化 1 2】

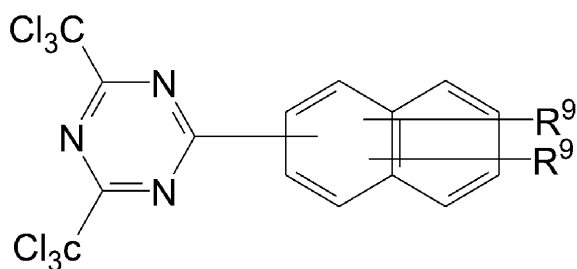


10

[式中、各 R⁸ は、独立して、水素、アルキル、又はアルコキシであり； R⁸ 基のうちの 1 ～ 3 個は、水素である。]

15. 前記ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンが、以下の式を有する、実施形態 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 1 3】



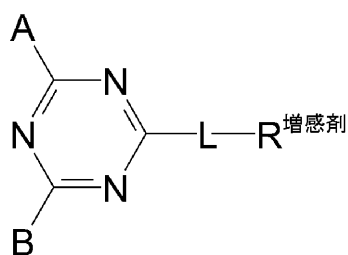
20

[式中、各 R⁹ は、独立して、水素、アルキル、又はアルコキシである。]

【 0 0 9 1】

16. 前記ハロメチル - 1, 3, 5 - トリアジンが、以下の式を有する、実施形態 1 に記載の放射線硬化性組成物。

【化 1 4】



30

[式中、

A は、モノ、ジ、又はトリハロメチルであり、

B は、A、- N (R¹)₂、- O R¹、R¹、L - R^{増感剤} 又は - L - R^{P I} (式中、
R¹ は、H、アルキル又はアリールである) であり、

40

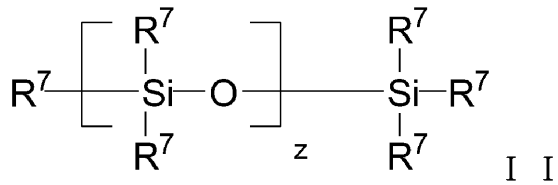
L は、共有結合又は (ヘテロ) ヒドロカルビル連結基であり、

R^{増感剤} は、増感剤基であり、

L は、増感剤部分を triazine 核に連結する (ヘテロ) ヒドロカルビル基を表す。]

17. 前記シリコンが、以下の式を有する、実施形態 1 ～ 16 のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

【化 1 5】



〔式中、

各 R^7 は、独立して、アルキル、アルコキシ、アリール、又は官能性基であるが、ただし、少なくとも 1 つの R^7 基は、官能性基であり、 z は、少なくとも 10 である。]

10

18. R^7 基のうちの少なくとも 1 個が、ヒドリド基、アミン基、ヒドロキシ基、及びエポキシ基からなる群から選択され、残りの R^7 基が、非官能性基である、実施形態 17 に記載の放射線硬化性組成物。

19. 前記シリコーンが、ポリ（ジアルキルシロキサン）である、実施形態 1 ~ 18 のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/067636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D183/04 C09D183/08 C09J7/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D C08K C09J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5 308 887 A (KO CHAN U [US] ET AL) 3 May 1994 (1994-05-03) columns 7-11; example 1	1-10, 13-17,21 2-12, 14-20, 22,23
Y	----- US 4 329 384 A (VESLEY GEORGE F ET AL) 11 May 1982 (1982-05-11) the whole document	2-8, 14-16
Y	----- US 4 330 590 A (VESLEY GEORGE F) 18 May 1982 (1982-05-18) the whole document	2-8, 14-16
Y	----- US 4 925 671 A (ABBER HERMAN [US] ET AL) 15 May 1990 (1990-05-15) columns 4-5 ----- -/-	9,10,17, 19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2013

Date of mailing of the international search report

02/01/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/067636

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"DOW CORNING Q2-7406 Adhesive Adhesives Product Information TYPICAL PROPERTIES", 31 August 2001 (2001-08-31), XP055092188, Retrieved from the Internet: URL: http://www2.dowcorning.com/DataFiles/090007c8800032da.pdf [retrieved on 2013-12-09]	1-10, 13-17,21
Y	"Description"	2-8, 10-12, 14-20, 22,23
Y	----- "Silicones", 15 April 2003 (2003-04-15), ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, WILEY, US, PAGE(S) 765 - 841, XP007918236, pages 803-808, page 784	11,12, 18,20, 22,23
X	----- US 2001/031798 A1 (WRIGHT ROBIN E [US] ET AL) 18 October 2001 (2001-10-18)	1-10, 13-17, 19,21,22
Y	paragraphs [0056], [0062]; example 1 -----	9,23
X	EP 1 772 479 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]) 11 April 2007 (2007-04-11)	1-11, 13-22
Y	paragraph [0018]; claims 6-7; example 1 -----	23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/067636

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5308887	A	03-05-1994	AU	662157 B2	24-08-1995
			AU	2008792 A	30-12-1992
			AU	2011092 A	30-12-1992
			BR	9206038 A	02-08-1994
			BR	9206039 A	02-08-1994
			CA	2103359 A1	24-11-1992
			CA	2109712 A1	26-11-1992
			DE	69221148 D1	04-09-1997
			DE	69221148 T2	29-01-1998
			EP	0587752 A1	23-03-1994
			EP	0593514 A1	27-04-1994
			ES	2104933 T3	16-10-1997
			JP	H06508168 A	14-09-1994
			JP	H07500359 A	12-01-1995
			MY	131182 A	31-07-2007
			US	5308887 A	03-05-1994
			WO	9220751 A1	26-11-1992
			WO	9220752 A1	26-11-1992

US 4329384	A	11-05-1982	BR	8106700 A	22-12-1981
			CA	1145294 A1	26-04-1983
			DE	3105342 A1	17-12-1981
			EP	0045769 A1	17-02-1982
			ES	8205844 A1	01-11-1982
			IT	1170718 B	03-06-1987
			JP	S643238 B2	20-01-1989
			JP	S57500105 A	21-01-1982
			US	4329384 A	11-05-1982
			WO	8102261 A1	20-08-1981
			ZA	8100988 A	31-03-1982

US 4330590	A	18-05-1982	BR	8106438 A	29-12-1981
			CA	1157998 A1	29-11-1983
			DE	3105343 A1	10-12-1981
			EP	0045802 A1	17-02-1982
			ES	8204754 A1	16-08-1982
			IT	1142313 B	08-10-1986
			JP	H0372664 B2	19-11-1991
			JP	S57500106 A	21-01-1982
			US	4330590 A	18-05-1982
			WO	8102262 A1	20-08-1981
			ZA	8100989 A	31-03-1982

US 4925671	A	15-05-1990	NONE		

US 2001031798	A1	18-10-2001	AR	018638 A1	28-11-2001
			AU	2564699 A	30-12-1999
			BR	9911084 A	06-03-2001
			DE	69937681 T2	20-11-2008
			EP	1093471 A1	25-04-2001
			EP	1471078 A1	27-10-2004
			JP	4288003 B2	01-07-2009
			JP	2002517569 A	18-06-2002
			NZ	508550 A	31-10-2003
			US	6224949 B1	01-05-2001
			US	2001031798 A1	18-10-2001
			WO	9964472 A1	16-12-1999

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/067636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1772479	A1	11-04-2007	NONE

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 7/12 (2006.01) C 0 9 D 7/12

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 チャタージー, ジューン
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター

(72)発明者 イ, ヘ - スン
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター

(72)発明者 パーゲット, マーク ディー .
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター

(72)発明者 ラトール, ジテンドラ エス .
 アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
 , スリーエム センター

F ターム(参考) 4J002 CP031 CP041 CP051 CP061 CP091 EU186 FD146 GH00 GJ00
 4J038 DL031 DL081 JA07 JB34 KA03 MA06 NA10 NA18 PA17 PC03
 PC08 PC09
 4J040 EK051 GA05 GA14 HB04 HC25 JA01 JB08 JB09 KA16 MA10
 PA42