

(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2016-527341

(P2016-527341A)

(43) 公表日 平成28年9月8日(2016.9.8)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 L</b> 33/04	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L 33/04	4 J O O 2
<b>C O 9 J</b> 133/06	<b>(2006.01)</b>	C O 9 J 133/06	4 J O 4 O
<b>C O 9 J</b> 4/02	<b>(2006.01)</b>	C O 9 J 4/02	
<b>C O 8 L</b> 83/12	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L 83/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-521445 (P2016-521445)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成26年6月10日 (2014.6.10)		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28年2月17日 (2016.2.17)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/041693		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02014/209599		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成26年12月31日 (2014.12.31)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/838, 468		ム センター
(32) 優先日	平成25年6月24日 (2013.6.24)	(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】 自己濡れ性 (Self-Wetting) 接着剤組成物

## (57) 【要約】

低 $T_g$  (メタ) アクリレート溶質コポリマー成分と、低 $T_g$  モノマー、多官能性アクリレートを含む低 $T_g$  溶媒モノマー成分と、少なくとも1つのポリジオルガノシロキサンセグメント及び少なくとも1つのオキシアルキレンセグメントを有する重合性シロキサンコポリマーと、の反応生成物を含む、自己濡れ性 (self-wetting) 接着剤組成物が記載される。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a) 5 ~ 40 重量部の低  $T_g$  (メタ) アクリレート溶質コポリマー成分と、  
 b) 低  $T_g$  モノマー及び多官能性アクリレートを含み、a) 及び b) の合計が、100 重量部である、60 ~ 95 重量部の低  $T_g$  溶媒モノマー溶媒モノマー成分と、  
 c) a) 及び b) 100 部当たり少なくとも1つのポリジオルガノシロキサンセグメント及び少なくとも1つのオキシアルキレンセグメントを有する a) 及び b) 当たり 5 ~ 50 重量部のシロキサンコポリマーと、を含む、シロップポリマー組成物。

## 【請求項 2】

前記組成物が、a) 及び b) 100 部当たり 5 ~ 20 部のシロキサンコポリマーを含む、請求項 1 に記載のシロップポリマー組成物。

10

## 【請求項 3】

前記溶質コポリマーが、

- a) 95 ~ 100 重量部の低  $T_g$  モノマー単位と、  
 b) 0 ~ 5 部の酸官能性モノマー単位と、  
 c) 0 ~ 5 部の非酸官能性極性モノマーと、

を含み、合計が 100 重量部である、請求項 1 又は 2 に記載のシロップポリマー組成物。

## 【請求項 4】

前記溶媒モノマー成分が、

- a) 60 ~ 90 重量部の低  $T_g$  モノマーと、  
 b) 0 ~ 5 部の酸官能性モノマーと、  
 c) 10 ~ 40 部の多官能性アクリレートと、

を含み、合計が 100 重量部である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

20

## 【請求項 5】

a) 及び b) 100 部当たり 20 ~ 50 部のシロキサンコポリマーを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

## 【請求項 6】

前記溶質低  $T_g$  コポリマーが、1 ~ 5 重量部の酸官能性モノマー単位及び 5 ~ 95 重量部の低  $T_g$  モノマー単位を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

30

## 【請求項 7】

前記溶質低  $T_g$  コポリマーが、1 ~ 5 重量部の非酸官能性モノマー単位を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

## 【請求項 8】

前記溶媒モノマー成分が、1 ~ 5 重量部の酸官能性モノマー単位を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

## 【請求項 9】

前記溶質低  $T_g$  コポリマーが、100 重量部の低  $T_g$  モノマー単位を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

40

## 【請求項 10】

前記溶質低  $T_g$  コポリマーが、0 未満、好ましくは -20 未満、より好ましくは -50 未満の  $T_g$  を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

## 【請求項 11】

前記セグメント化されたシロキサンコポリマーが、少なくとも2つの(メタ)アクリレート基を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

## 【請求項 12】

前記セグメント化されたシロキサンコポリマーが、式：

50



のものであり、式中、Xが、H又はフリーラジカル重合性基であり、

R<sup>2</sup>が、アルキレン基であり、

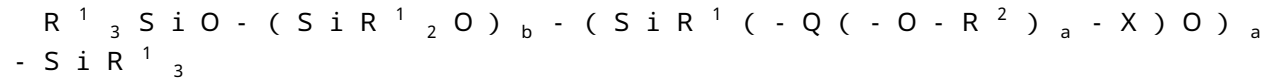
Qが、2官能性結合基であり、

R<sup>1</sup>が、アルキル又はアリール基であり、

a及びbが独立して、1より大きい整数であり、但し、少なくとも1つのXが、フリーラジカル重合可性基である、請求項1～11のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

#### 【請求項13】

前記セグメント化されたシロキサンコポリマーが、式：



のものであり、式中、R<sup>1</sup>が、アルキル又はアリール基であり、

Xが、フリーラジカル重合性基であり、

R<sup>2</sup>が、アルキレン基であり、

Qが、2官能性結合基であり、

a及びbが独立して、1より大きい整数である、請求項1～11のいずれか一項に記載のシロップポリマー組成物。

#### 【請求項14】

請求項1～13のいずれか一項に記載の硬化シロップポリマー組成物を含む、接着剤。

#### 【請求項15】

接着剤を作製する方法であって、

低T<sub>g</sub>モノマー及び任意の酸官能性モノマーを部分的に重合させて粘度生成シロップポリマー組成物にする工程と、多官能性アクリレート架橋剤、任意の更なるモノマー、並びに少なくとも1つのポリジオルガノシロキサンセグメント及び少なくとも1つのオキシアルキレンセグメントを有するシロキサンコポリマーを添加する工程と、更に光重合させる工程と、を含む、方法。

#### 【請求項16】

前記シロップポリマー組成物が、22℃で500～10,000cPの粘度を有する、請求項15に記載の方法。

#### 【請求項17】

前記シロップコポリマーが、溶媒モノマー中に最大30重量部の前記溶質コポリマーを含む、請求項15又は16に記載の方法。

#### 【請求項18】

低T<sub>g</sub>モノマー及び他の任意のモノマーを部分的に重合して、請求項1に記載のシロップポリマー組成物を生成する工程と、多官能性アクリレート架橋剤、更なるモノマー、及び可塑剤を添加する工程と、更に光重合させる工程と、を含む、請求項15～17のいずれか一項に記載の方法。

#### 【請求項19】

前記他の任意の更なるモノマーが、非酸官能性極性モノマーを含む、請求項15～18のいずれか一項に記載の方法。

#### 【請求項20】

総モノマー100部当たり、最大20部の更なるモノマーが添加される、請求項18に記載の方法。

#### 【請求項21】

基材と、その表面上の請求項1～13のいずれか一項に記載の硬化接着剤のコーティングと、を備える、接着剤物品。

#### 【請求項22】

前記接着剤が、5ニュートン/デシメートル以下の180°剥離値を有する、請求項21に記載の接着剤物品。

10

20

30

40

50

## 【請求項 2 3】

前記基材が透明である、請求項 2 1 に記載の接着剤物品。

## 【請求項 2 4】

前記接着剤が、可視域において 9 0 % より大きい透過率を有する、請求項 2 1 に記載の接着剤物品。

## 【請求項 2 5】

前記基材が太陽光制御フィルムである、請求項 2 1 に記載の接着剤物品。

## 【請求項 2 6】

可視域において少なくとも 8 0 % の透過率を有する、請求項 2 1 に記載の接着剤物品。

## 【請求項 2 7】

a) 1 0 ~ 4 0 重量部の低  $T_g$  (メタ) アクリレート溶質コポリマー成分と、  
b) 6 0 ~ 9 0 重量部の架橋された低  $T_g$  溶媒コポリマー成分と、  
c) a) 及び b) 当たり少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサンセグメント及び少なくとも 1 つのオキシアルキレンセグメントを有する、5 ~ 5 0 重量部のシロキサンコポリマーと、を含む、接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【背景技術】

## 【0 0 0 1】

感圧テープは、家庭及び職場の実質上至る所に存在する。その最も簡単な構成において、感圧テープは、接着剤と裏材とを備え、その全体的な構造は、使用温度で粘りがあり、固着を形成するのに適度な圧力のみを使用して様々な基材に接着する。この様式において、感圧テープは、完全で自己完結的な固着システムを構成する。

## 【0 0 0 2】

感圧テープ評議会 (Pressure - Sensitive Tape Council) によると、接着剤は、以下、( 1 ) 指圧を超えない圧力での接着、( 2 ) 被着体への十分な保持力、及び ( 3 ) 被着体から手際よく除去するのに十分な粘着力、を含む特性を有することが知られている。接着剤として良好に機能することが見出されている材料としては、必要な粘弾性特性を示し、タック、剥離接着力、及び剪断保持力の所望のバランスをもたらすように設計及び配合されたポリマーが挙げられる。これらの要件は概して、A . V . Pocius in Adhesion and Adhesives Technology : An Introduction , 2<sup>nd</sup> Ed . , Hanser Gardner Publication , Cincinnati , OH , 2 0 0 2 に記述されるように、タック、接着 (剥離強度)、及び粘着 (剪断保持力) を個々に測定するように設計された試験手段によって評価される。これらの測定値は全体として、接着剤を特徴付けるうえでしばしば用いられる特性のバランスを構成している。

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0 0 0 3】

本開示は、高度に架橋された低  $T_g$  (メタ) アクリル (コ) ポリマーと、少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサンセグメント及び少なくとも 1 つのオキシアルキレンセグメントを有するシロキサンコポリマー (「シロキサンコポリマー」) と、を含む、新たな接着剤組成物を提供する。

## 【0 0 0 4】

本開示の接着剤は、タック、剥離接着力、及び剪断保持力の所望のバランスを提供し、ダルキスト基準 (Dahlquist criteria) に更に従う、即ち、典型的には室温である適用温度での接着剤の弾性率が 1 Hz の周波数で  $3 \times 10^6$  ダイン / cm 未満である。本開示の接着剤は、低表面エネルギー (LSE) 基材に対して強力な固着を形成するために特に有用であり、上昇した温度では更にこれら基材に卓越した接着力を呈する。

## 【0 0 0 5】

硬化接着剤組成物は、硬化されると、低剥離強度を呈し、自己濡れ性 (Self-Wetting) である。「自己濡れ性」とは、硬化接着剤配合物が、外部圧力をほとんど又は全く伴わずに、それが適用される滑らかな表面上で、自発的な濡れを呈することを意味する。自己濡れ性接着剤配合物の更なる特徴は、硬化接着剤が、それが適用された表面にほとんど又は全く残渣を残さずに除去可能であることである。硬化配合物の初期の 180 °での剥離強度は、約 5 N / dm 未満であり、場合によっては、約 1 N / dm 未満である。

#### 【0006】

この接着剤組成物は、硬化したとき黄変せず、低収縮率、低複屈折率、及び低感湿性 (曇点耐性) を示すので、液晶ディスプレイ (LCD) のモジュールに偏光器を固着させること、及び様々な光学フィルムを、例えば、携帯ハンドヘルド (MHH) デバイスのガラスレンズに付着させることを含むがこれらに限定されない、多くの光学用途に好適にする。

10

#### 【0007】

いくつかの実施形態では、この接着剤は、接着するが、なおも、基材を損傷させることなく又は表面にいかなる接着剤残渣又は染みも残すことなく、長期間にわたって、マット又は光沢仕上げの表面を有するガラス、金属、木製、紙などの種々の滑らかな基材又はポリマー基材から繰り返し剥離可能なままである。例えば、二軸配向ポリエチレンテレフレートなどの柔軟な裏材を含む接着剤物品が提供される。

#### 【0008】

理想的には、基材に応じて、除去可能接着剤は、基材への濡れ性能力、及び接着剤を所望の基材に迅速に固定するための迅速な初期接着性 (十分な初期タック又は瞬間粘着) を提供しなければならない。一方で、接着剤は、長期の滞留後にきれいに剥がす剥離能力を確保するように、時間とともに、更には上昇温度であっても、低い、いずれにしても許容される接着積重のみを呈するべきである。接着剤は、接着剤を除去するときに基材を損傷させることなく、基材に信頼できる高性能接着力を提供するのに十分な剥離強度を更に特徴としなければならない。接着剤は、十分な粘着力及び引張強度、つまり適切な取り扱い、及び特に、1回又は数回剥離した後の基材への物品の再適用を可能にする、接着剤物品の形態及び寸法の安定性を呈する。また、時間とともに剥離強度の不要な蓄積をもたらすプロセスである表面上の接着剤の低温流を制限するために、十分な粘着強度も望ましい。静的剪断強度は、永久的な接着力をもたらすほど高くなりすぎることなく、低負荷用取付用途を可能にするほど十分高くなければならない。いくつかの実施形態では、接着剤は、屋外用途を可能にするために高度な耐水性を更に呈する必要がある。更に、有機溶媒に対して高耐性であることが、望ましい。

20

30

#### 【0009】

いくつかの実施形態では、接着剤は、ガラス又は透明ポリマーなどの透明基材上に本質的に不可視の物体を取り付けることを可能にするために、可視光に対して透明である。本開示は、基材の主要面に配置された光学的に透明かつ硬化された光学接着剤組成物を含む光学的に透明な接着剤物品を提供する。本開示は、第1及び第2の光学的に透明な基材を備え、その2つの基材の間に硬化接着剤が配置された、光学透明物品を更に提供する。本開示の物品は、約 0.03 ミリメートル超の厚さ、一般的に  $1 \times 10^{-6}$  未満の複屈折率 (絶対値)、(対象のスペクトル領域にわたって) 約 85 % 超、好ましくは 90 % 超、より好ましくは 95 % 超の光透過率、及び 500 マイクロメートルの接着剤の厚さのサンプルについて約 1.5 単位未満、好ましくは約 1.0 単位未満の CIELAB  $b^*$  を有し得る。

40

#### 【0010】

また、例示的な配合物は、例えば画面保護材として使用されたとき、消費者が除去することを望めば、又は他の正当な状況で、画面を損傷することなく、又は残渣を残すことなく、覆っているフィルムを除去することができるよう、容易に除去することができる。例示的な配合物は、硬化時に容易に除去可能な接着剤をもたらす低剥離強度も呈する

50

。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

本開示の接着剤組成物は、部分的に、低 $T_g$ モノマー及び任意の酸官能性モノマーを含む低 $T_g$ コポリマー成分を含む。コポリマーの $T_g$ は、0以下、好ましくは-20以下、最も好ましくは-50以下である。

## 【0012】

低 $T_g$ （メタ）アクリレート（コ）ポリマーの調製において有用な（メタ）アクリレートエステルモノマーは、非三級アルコールのモノマー（メタ）アクリル酸エステルであり、このアルコールは、1～18個の炭素原子、好ましくは平均4～12個の炭素原子を含む。かかるモノマーの混合物を使用してもよい。

10

## 【0013】

（メタ）アクリレートエステルモノマーとしての使用に好適なモノマーの例としては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロールなどの非三級アルコールを含むアクリル酸又はメタクリル酸のいずれかのエステルが挙げられる。いくつかの実施形態では、好ましい（メタ）アクリレートエステルモノマーは、ブチルアルコール若しくはイソオクチルアルコール又はこれらの組み合わせを含む（メタ）アクリル酸のエステルであるが、2つ以上の異なる（メタ）アクリレートエステルモノマーの組み合わせが好適である。

20

## 【0014】

一部の実施形態では、好ましい（メタ）アクリレートエステルモノマーは、（メタ）アクリル酸と、2-オクタノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロールなどの再生可能な供給源由来のアルコールと、のエステルである。

30

## 【0015】

いくつかの実施形態では、上記（メタ）アクリレートエステルの一部は、米国特許第8137807号（Lewandowskiら）（参照により本明細書に組み込まれる）に記載されるように、2-アルキルアルカノール（ゲルベアルコール）由来の（メタ）アクリレートで置換されてよい。

40

## 【0016】

低 $T_g$ （メタ）アクリレートエステルモノマーは、低 $T_g$ コポリマーの調製に使用される総モノマー含量100部を基準として、90～100重量部、好ましくは95～100重量部の量で存在する。好ましくは、（メタ）アクリレートエステルモノマーは、低 $T_g$ コポリマーの総モノマー含量100部を基準として、95～99重量部の量で存在する。

50

## 【0017】

ポリマーは、酸官能性モノマーを更に含んでよく、ここで酸官能性基は、カルボン酸などそれ自体酸であるか、又は一部がアルカリ金属カルボン酸塩など、その塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、 $\alpha$ -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

50

## 【0018】

その入手可能性により、酸官能性コポリマーの酸官能性モノマーは、概して、エチレン性不飽和カルボン酸、即ち、(メタ)アクリル酸から選択される。更に強い酸が望まれるとき、酸性モノマーとしては、エチレン性不飽和スルホン酸、及びエチレン性不飽和ホスホン酸が挙げられる。酸官能性モノマーは、存在する場合、一般に、低 $T_g$ コポリマーの総モノマー100重量部に基づいて、0.5～5重量部の量で使用される。

#### 【0019】

低 $T_g$ モノマー及び酸官能性モノマーに加えて、コポリマーは、非酸官能性極性モノマー、ビニルモノマー、及びビニルエーテルモノマーなどの他のモノマーを任意に含んでもよいが、結果として得られるコポリマーが、0未満の $T_g$ を有し、シロキサンコポリマーとの適合性を維持し、必要な光学及び接着特性を有することを条件とする。かかる更なるモノマーは、総モノマー100重量部当たり、最大5重量部の量で使用する事ができる。

10

#### 【0020】

好適な極性モノマーの代表的な例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカプロラクタム；アクリルアミド；モノ-又はジ-N-アルキル置換アクリルアミド；t-ブチルアクリルアミド；ジメチルアミノエチルアクリルアミド；N-オクチルアクリルアミド；2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリ(アルコキシアルキル)(メタ)アクリレート；ビニルメチルエーテルなどのアルキルビニルエーテル；及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい極性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びN-ビニルピロリジノンからなる群から選択されるものが挙げられる。

20

#### 【0021】

様々なモノマーの特定の組み合わせについてインターポリマーの $T_g$ の有用な予測値は、Fox等式： $1/T_g = \sum W_i/T_{gi}$ の適用によって計算することができる。この等式において、 $T_g$ は、混合物のガラス転移温度であり、 $W_i$ は、混合物中の成分iの重量分率であり、 $T_{gi}$ は、成分iのガラス転移温度であり、全てのガラス転移温度は、ケルビン(K)で計算される。本明細書で使用されるとき、用語「低 $T_g$ モノマー」は、単重合されると、Fox等式を用いて計算された際に、20以下、0以下、より好ましくは、-20以下の $T_g$ を有する(メタ)アクリレートコポリマーを生成するモノマーを指す。あるいは、ガラス転移温度は、例えば示差走査熱量計(DSC)などの様々な公知の方法で測定してもよい。

30

#### 【0022】

接着剤組成物の十分な貼着力を提供するために、多官能性(メタ)アクリレートが重合性モノマーのブレンドに組み込まれる。多官能性(メタ)アクリレートは、本明細書に記載の量で使用されると、低タック、高剪断弾性率、低剥離を有する接着剤を提供し、自己濡れ性特性を促進する。有用な多官能性(メタ)アクリレートの例には、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、及びテトラ(メタ)アクリレート、例えば、1,6-ヘキサジオールジ(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、ポリブタジエンジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンジ(メタ)アクリレート、及びプロポキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレート、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。多官能性(メタ)アクリレートの量及び識別は、接着剤組成物の用途に応じて調整される。

40

#### 【0023】

典型的には、多官能性(メタ)アクリレートは、100部の低 $T_g$ 溶質コポリマー及び溶媒モノマー成分に基づいて5部を超える量で存在する。より具体的には、多官能性(メタ)アクリレートは、100部の低 $T_g$ 溶質コポリマー及び溶媒モノマー成分に基づいて5～50部、好ましくは少なくとも10部の量で存在し得る。

50

## 【0024】

硬化性組成物は、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーを更に含む。広い範囲のフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーがこの用途に適している。典型的には、フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーは、少なくとも1つのフリーラジカル重合可能な(メタ)アクリレート基を有するセグメント化シロキサン系コポリマーを含む。

## 【0025】

フリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーの好適な種類の1つは、いわゆる「シリコーン-ポリエーテル」ブロックコポリマー系のフリーラジカル重合性コポリマーである。これらのコポリマーは、典型的には、少なくとも1つのシロキサブロック(即ち、ジアルキル又はジアリールシロキサン( $-SiR^1_2O-$ )繰り返し単位を含むジオルガノを有する)、及び少なくとも1つのポリエーテル又は(ポリ)オキシアルキレンブロックを含む。シリコーン-ポリエーテルブロックコポリマー系のフリーラジカル重合性コポリマーは、少なくとも2つのフリーラジカル重合性基を有することが多い。いくつかのシリコーン-ポリエーテルブロックコポリマー系のフリーラジカル重合性コポリマーは、2つを超えるフリーラジカル重合性基を有する。

## 【0026】

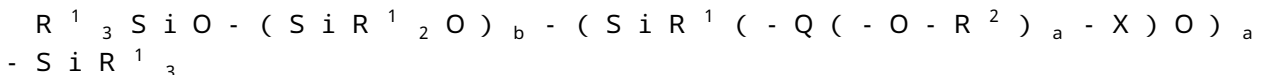
ブロックコポリマーは、次の種類の一般構造を有する直鎖で有り得る。



式中、Xは、Hは、(ビニル、アリル、及び好ましくは(メタ)アクリレート基を含む)フリーラジカル重合性基であり、 $R^2$ は、アルキレン基であり、典型的には、エチレン基( $-CH_2-CH_2-$ )であり、Qは、2官能性結合基、典型的には、プロピレン基( $-CH_2-CH_2-CH_2-$ )などのアルキレン基であり、 $R^1$ は、アルキル又はアリール基、典型的にはメチル基であり、a及びbは独立して、1より大きい整数であるが、但し、少なくとも1つのXが、フリーラジカル重合性基であることを条件とする。

## 【0027】

他のブロックコポリマーは、次の一般型のペンダント構造を有する。



式中、 $R^1$ は、アルキル又はアリール基、典型的には、メチル基であり、Xは、上述の通りフリーラジカル重合性基であり、 $R^2$ は、アルキレン基であり、典型的には、エチレン基( $-CH_2-CH_2-$ )であり、Qは、2官能性結合基、典型的には、プロピレン基( $-CH_2-CH_2-CH_2-$ )などのアルキレン基であり、a及びbは独立して、1より大きい整数である。

## 【0028】

いくつかの有用なフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーは、「滑り剤」として市販されているシリコーン添加剤である。滑り剤として市販されている薬剤が、自己濡れ性性能を改善させ、接着剤(コ)ポリマー鎖にフリーラジカル重合可能であったことは、予想外であった。有用なフリーラジカル重合可能なセグメント化シロキサン系コポリマーであるシリコーン添加剤の例としては、Momentive Performance Materials, Columbus, OHからの商標名が「COAT-O-SIL」のCOAT-O-SIL 3503及びCOAT-O-SIL 3509など、Cytec Industries, Inc., Woodland Park, NJからの商標名が「EBECRYL」のEBECRYL 350及びEBECRYL 1360など、並びにEvonik Industries, AG, Essen, Germanyから市販されているTEGORAD 2200Nが挙げられる。

## 【0029】

使用されるシロキサコポリマーの量は、基材及びポリマーフィルムを含む材料、並びにそれらの寸法に応じて様々である。一般に、使用されるシロキサコポリマーの量は、100重量部の溶質(コ)ポリマー及び溶媒モノマー(シロップポリマー組成物)当たり



、又は硬化アクリルコポリマー当たり、5重量部を超える。好ましくは、シロキサンコポリマーの量は、有用な固着時間及び基材のより速い濡れ性を提供するために、100重量部のシロップポリマー組成物当たり、又は硬化アクリルコポリマー当たり、5～50重量部である。

#### 【0030】

硬化性組成物は、好ましくは、シロップ重合法によって調製される。「シロップポリマー組成物」とは、1つ以上の溶媒モノマー中の溶質(コ)ポリマーの溶液を指し、この組成物は、22で500～10,000cPsの粘度を有する。ここでは、(メタ)アクリレートモノマー、任意の酸官能性モノマー、及びその他のモノマーからなるモノマー混合物が組み合わされ、熱反応開始剤又は光開始剤を用いて部分的に重合される。溶質(メタ)アクリレートコポリマー及び未反応の溶媒モノマーを含む、結果として得られるシロップポリマーは、その後、多官能性アクリレート架橋剤及び光開始剤と組み合わされる。所望の場合、更なる溶媒モノマー及び開始剤が、初期部分重合の後に添加されてもよい。

10

#### 【0031】

光開始剤の存在下では、紫外線照射を用いる後続の処理は、同時に溶媒モノマーを重合し、組成物を多官能性アクリレートと架橋させる。

#### 【0032】

任意の従来のフリーラジカル開始剤を使用して、初期重合を生成してシロップポリマー組成物を形成することができる。好適な熱反応開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ジベンゾイル、過酸化ジラウリル、過酸化シクロヘキサン、過酸化メチルエチルケトン、ヒドロペルオキシド、例えば、tert-ブチルヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシド、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、2,2'-アゾ-ビス(イソブチロニトリル)、及びt-ブチルペルベンゾエートなどの過酸化物が挙げられる。市販の熱反応開始剤の例としては、VAZO(商標)67(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))、VAZO(商標)64(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))、及びVAZO(商標)52(2,2'-アゾビス(2,2-ジメチルバレロニトリル))などのVAZOの商品名でDuPont Specialty Chemical(Wilmington, Del.)から入手可能な反応開始剤、並びにLucidol(商標)70の商品名でElf Atochem North America(Philadelphia, Pa.)から入手可能な反応開始剤が挙げられる。

20

30

#### 【0033】

溶質(コ)ポリマーは、非モノマー性溶媒中に従来の方法で調製し、その後高度(重合度)に変換してもよい。溶媒(モノマー又は非モノマー)を使用する際、溶媒はシロップポリマーの形成前又は形成後のいずれかで(例えば、真空蒸留で)除去することができる。これは許容できる方法ではあるが、高度に変換された官能性ポリマーが関わるこの手順は、追加的な溶媒除去工程が必要で、別の材料(非モノマー溶剤)が必要とされ、また高分子量の、モノマー混合物内の高度に変換された溶質ポリマーの溶解には相当な時間を必要とし得るため、好ましくない。更なる溶媒モノマーをシロップポリマー組成物に添加して、所望に応じて粘度を低下させてもよい。

#### 【0034】

コーティング可能なシロップポリマーの調製の好ましい方法は、光開始されたフリーラジカル重合である。光重合法の利点は、1)モノマー溶液を加熱する必要がないこと、及び2)活性光源がオフになると光開始が完全に停止することである。コーティング可能な粘性を達成するための重合は、モノマーからポリマーへの変換が最大約30%であるように行ってよい。重合は、所望の変換及び粘性が達成されたときに、光源を取り除き、溶液に空気(酸素)泡を送って、増殖しているフリーラジカルを抑えることで停止させることができる。

40

#### 【0035】

モノマー混合物は、一般に、部分的に重合(変換)されて、溶媒モノマー中最大30重量部の溶質コポリマーを含むシロップコポリマーを生成し、22で500～10,000

50

0 c P s の粘度を有する。部分的変換後、多官能性アクリレート、シロキサンコポリマー、及び任意の更なるモノマーが添加され、シロップポリマー組成物は、好ましくは光開始剤を用いる光重合によって、更に重合される。

#### 【0036】

有用な光開始剤には、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル、Irgacure (商標) 651 光開始剤 (Ciba Specialty Chemicals) 又は Esacure (商標) KB-1 光開始剤 (Sartomer Co. (West Chester, PA)) として入手可能な 2、2-ジメトキシアセトフェノン等の置換アセトフェノン、及びジメトキシヒドロキシアセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン等の置換-ケトール、2-ナフタレン-スルホニルクロリド等の芳香族スルホニルクロリド、並びに 1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシ-カルボニル)オキシム等の光活性オキシムが含まれる。これらの中で特に好ましいものは、置換アセトフェノンである。

10

#### 【0037】

好ましい光開始剤は、ノリッシュ I 開裂を受けて、アクリル二重結合に付加して開始できるフリーラジカルを生成する、光学活性化化合物である。コポリマーが形成された後に、コーティングされる混合物に追加の光開始剤を追加することができる、すなわち、光開始剤をシロップポリマー混合物に追加することができる。

#### 【0038】

シロップポリマー組成物及び光開始剤に活性化紫外線を照射して、モノマー成分(複数可)を重合することができる。紫外線源は、以下の2種類である: 1) 280~400 ナノメートルの波長範囲にわたって、一般に  $10 \text{ mW/cm}^2$  以下(例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA)) によって製造された UV I MAP (商標) UM 365 L-S 放射計を用いて、米国国立標準技術研究所によって許可された手順に従って測定)を供給するバックライト等の比較的低い光強度供給源、及び 2) 一般に  $10 \text{ mW/cm}^2$  超、好ましくは  $15 \sim 450 \text{ mW/cm}^2$  の強度を供給する中圧水銀ランプ等の比較的高い光強度供給源。シロップポリマー組成物を完全に又は部分的に重合するために化学線を用いる場合、高強度で短い時間曝露することが好ましい。例えば、 $600 \text{ mW/cm}^2$  の強度と約 1 秒間の曝露時間とをうまく用いることができる。強度は、約  $0.1 \sim 150 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは約  $0.5 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ 、及びより好ましくは約  $0.5 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$  の範囲であり得る。そのような光開始剤は、好ましくはポリマーシロップ組成物  $100 \text{ pbw}$  当たり  $0.1 \sim 1.0 \text{ pbw}$  の量で存在する。

20

30

#### 【0039】

(コポリマーに対するモノマーの)変換の程度は、照射中に重合物の屈折率を測定することによって監視することができる。有用なコーティング粘度は、最大 30% まで、好ましくは 2~20%、より好ましくは 5~15%、及び最も好ましくは 7~12% の範囲の変換(即ち、利用可能なモノマーが重合された割合)によって達成される。溶質ポリマーの分子量(重量平均)は少なくとも 100,000、好ましくは少なくとも 250,000、より好ましくは少なくとも 500,000 である。

40

#### 【0040】

シロップ重合法は、初期のフリーラジカル重合において「デッドポリマー」(即ち、完全に重合され、フリーラジカル重合が不可能なポリマー)を生成すると理解される。その後、溶媒モノマーは、存在する溶質コポリマーにフリーラジカル重合しない。シロップポリマーを化合する際、紫外線を更に照射することにより、溶媒モノマーと多官能性アクリレート架橋剤とのフリーラジカル重合が開始されて、異なる架橋されたコポリマーが生成される。硬化時に、この生成物は、a) 初期重合からの低  $T_g$  (コ)ポリマー、b) モノマー及び多官能性アクリレート成分の後続の重合からの高度に架橋された低  $T_g$  (コ)ポリマー、並びに c) シロキサンコポリマーの、均一な混合物であることを特徴とし得る。

#### 【0041】

50

シロップ法は、溶媒又は溶液重合法に比較して、より高い分子量を産生する点で、利点をもたらす。このより高い分子量が、鎖の絡み合い量を増加させるため、凝集力が増大する。

【0042】

シロップポリマー組成物は、

a) 5 ~ 40 重量部、好ましくは、10 ~ 40 重量部の低 $T_g$  (メタ) アクリレート溶質 (コ) ポリマー成分と、

b) 低 $T_g$  モノマー及び多官能性アクリレートを含み、a) 及び b) の合計が、100 重量部である、60 ~ 95 重量部、好ましくは60 ~ 90 重量部の低 $T_g$  溶媒モノマー成分と、

c) a) 及び b) 100 部当たり 5 ~ 50 重量部の可塑剤と、を含み得る。

【0043】

この熱反応開始剤及び光開始剤は、モノマー 100 p b w あたり、約 0.0001 ~ 約 3.0 p b w、好ましくは約 0.001 ~ 約 1.0 p b w、より好ましくは約 0.005 ~ 約 0.5 p b w の範囲の濃度で用いることができる。

【0044】

接着剤は、

1) モノマーからポリマーへの変換が最大約 30 % であるように、低 $T_g$  モノマーと任意の酸官能性及び他のモノマーとの混合物をフリーラジカル重合させて、シロップポリマー組成物を生成する工程と、

2) 多官能性アクリレート架橋剤と、シロキサンコポリマーと、任意の更なるモノマーと、光開始剤と、をシロップポリマー組成物に添加する工程と、

3) 好ましくは光重合によって、混合物を更に重合させる工程と、によって調製され得る。

【0045】

所望の場合、シロップポリマー組成物は、更なる重合の前に基材にコーティングされてもよい。

【0046】

いくつかの実施形態では、工程 2) における更なるモノマーの充填が、望ましい。このような更なるモノマーは、シロップポリマーの粘度を更に低下させることができる。更に、工程 1) において酸官能性モノマー及び/又は非酸官能性極性モノマーを添加して、剥離接着が基材に積重されることを避けることが望ましいことが見出されている。更なるモノマーの第 2 の充填が使用された場合、最大 70 重量部、好ましくは最大 50 重量部のモノマーが、初期モノマー充填から工程 2) の第 2 のモノマー充填のために保存され得る。したがって、初期モノマー充填は、初期充填において 30 部以下を含んでもよく、混合物は、シロップポリマー組成物に部分的に重合され、その後、最大 70 部の更なるモノマーが、第 2 の充填で添加される。

【0047】

当業者はまた、充填剤、酸化防止剤、安定化剤、及び着色剤といった他の添加剤が、有益な特性のために接着剤とブレンドされてもよいことを理解するであろう。

【0048】

一部の実施形態において、組成物は充填剤を含んでもよい。多くの実施形態では、充填剤は、1つの種類のものであり、その混入が接着剤の光学及び接着特性に悪影響を及ぼさないような量で使用される。いくつかの実施形態では、接着剤の粘着強度を改善するために、少量の充填剤が使用されてもよい。

【0049】

このような組成物は、シロップポリマー組成物の総重量に基づいて、少なくとも 1 重量%、より好ましくは少なくとも 5 重量%、及び最も好ましくは少なくとも 10 重量%の充填剤を含み得る。いくつかの実施形態では、充填剤の総量は、最大で 50 重量%、好ましくは最大で 40 重量%、及びより好ましくは最大で 30 重量%の充填剤である。

## 【0050】

充填剤は、当該技術分野において既知の多様な材料のうちの1つ以上から選択されてよく、有機及び無機充填剤を含む。無機充填剤粒子としては、米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載の種類の、シリカ、1マイクロメートル未満のシリカ、ジルコニア、1マイクロメートル未満のジルコニア、及び非ガラス状微小粒子が挙げられる。

## 【0051】

充填剤成分としては、ナノサイズのシリカ粒子、ナノサイズの金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。ナノ充填剤は、また、米国特許第7,090,721号(Craigら)、同第7,090,722号(Buddら)、同第7,156,911号(Kangasら)、及び同第7,649,029号(Kolbら)に記載されている。

10

## 【0052】

いくつかの実施形態では、組成物は、好ましくは、約100ナノメートル未満、好ましくは約50ナノメートル未満、及びより好ましくは約10ナノメートル未満の平均一次粒径を有するナノ粒子充填剤を含む。本明細書で使用する時、用語「一次粒径」は、会合していない単一粒子のサイズを指す。典型的には、少なくとも約1ナノメートル(nm)、好ましくは少なくとも約5nmの平均一次粒径を有する。このような充填剤の平均表面積は、好ましくは少なくとも約20平方メートル毎グラム( $m^2/g$ )、より好ましくは少なくとも約50 $m^2/g$ 、最も好ましくは少なくとも約100 $m^2/g$ である。

20

## 【0053】

いくつかの実施形態では、表面改質充填剤を使用することができる。充填剤用の表面改質剤は、分散性又はレオロジー特性を向上させることができる。この種類のシランの例としては、例えば、アリアルポリエーテル、アルキル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアリアル、又はアミノアルキル官能性シランが挙げられる。

## 【0054】

多くの実施形態では、好ましい充填剤は、Degussa製のAerosil(商標)R972ヒュームドシリカなどの疎水性ヒュームドシリカである。

## 【0055】

結果として得られる接着剤は、自己濡れ性であり、かつ除去可能である。接着剤は、それが基材の自発的な濡れを可能にする、優れた適合性を呈する。この表面の特性はまた、接着剤が、再配置又は再加工のために繰り返し基材に固着及びそれから除去されることを可能にする。接着剤の強い貼着強度は、永続的に除去可能であることに加えて、低温流を制限し高温耐性を与える、構造的な一体性を与える。いくつかの実施形態では、以下の実施例の部分に記載する180°剥離接着剤試験により測定したとき、ガラス基材に固着された、接着剤でコーティングされた物品の初期除去性は、5ニュートン/デシメートル以下である。室温で1週間のエージング時に、180°剥離接着剤試験によって測定されると、除去性は、10ニュートン/デシメートル以下である。他の実施形態では、180°剥離接着剤試験によって測定されると、室温で少なくとも1週間エージングした後の除去性は、5N/dm以下である。

30

40

## 【0056】

接着剤物品は、可撓性裏材などの好適な支持体上に接着剤組成物又はプレ接着剤(pre-adhesive)組成物をコーティングすることによって調製され得る。可撓性裏材に含めることができる材料の例としては、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン(アイソタクチックポリプロピレンを含む)、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(カプロラクタム)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリラクチド、セルロースアセテート、及びエチルセルロースなどが挙げられる。本発明に有用な市販の支持体材料としては、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(商標)及びTypha

50

r (商標) などのスパンボンドポリ (エチレン) 及びポリ (プロピレン) (DuPont, Inc. から入手可能) ; 並びに Teslin (商標) (PPG Industries, Inc. から入手可能) 及び Cellguard (商標) (Hoechst-Celanese から入手可能) などのポリ (エチレン) 及びポリ (プロピレン) から得られる多孔質フィルムが挙げられる。

【0057】

裏材はまた、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、印、カバー、マーキング印などの、感圧接着剤組成物と共に利用されていることが従来から既知であるあらゆる物品の形態を取ってもよい。

【0058】

上記組成物は、特定の基材に適するように調節された従来のコーティング技術を使用して基材にコーティングされる。例えば、これらの組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、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のような方法により、様々な固体基材に適用され得る。これらの各種コーティング方法によって、組成物を様々な厚さで基材上に置くことができ、これによって組成物のより広い用途が可能となる。コーティング厚さは変動してもよいが、2 ~ 500 マイクロメートル (乾燥厚さ)、好ましくは約 25 ~ 250 マイクロメートルのコーティング厚さが企図される。

【0059】

いくつかの好ましい実施形態では、部分的に硬化された組成物、即ち、溶質 (コ) ポリマー、未反応モノマー、多官能性アクリレート架橋剤、及びシロキサンコポリマーは、裏材又は剥離ライナー上にコーティングされ、その後更に重合される。

【0060】

基材は、使用される具体的な用途に応じて選択される。例えば、接着剤は、シート製品 (例えば、装飾用の図柄及び反射製品)、ラベルストック、及びテープ裏材に適用することができる。加えて、接着剤は、別の基材又は物体をパネル又は窓に接着することができるよう、自動車用パネル、又はガラス窓などの基材上に直接適用することもできる。

【0061】

接着剤は、接着剤転写テープの形態で提供することもでき、このようなテープでは、後に永久基材に貼り付けるために、接着剤の層が剥離ライナー上に少なくとも 1 層配置される。接着剤は、片面コーティング又は両面コーティングされ接着剤が永久裏材上に配置されたテープとして提供することもできる。

【0062】

自己濡れ性及び除去性の特性が特に重要である代表的な接着剤物品としては、例えば、グラフィック物品及び保護フィルムのような大型物品、並びに情報ディスプレイ装置が挙げられる。

【0063】

大型グラフィック物品又は保護フィルムは、典型的には、接着剤で裏打ちされた薄いポリマーフィルムを含む。これらの物品は、取り扱い及び基材表面上への適用が難しい場合がある。大型物品は、時に「湿式」適用プロセスと呼ばれるものにより、基材表面上に適用してもよい。湿式適用プロセスは、液体、典型的には水 / 界面活性剤溶液を、大型物品の接着剤面上、及び所望により基材表面上に噴霧することを伴う。この液体は、一時的に接着剤の「粘着性を低下」させ、よって設置者は、基材表面の上の所望の位置に、大型物品を取り扱い、スライド、及び、再配置できる。また、この液体は、大型物品がくっつく、又は時期尚早に基材の表面上に接着した場合に、設置者が大型物品を引き離すことも可能にする。接着剤に液体を適用すると、基材の表面上に積重される優れた接着性とともに、滑らかで気泡のない外観をもたらすことによって、設置された大型物品の外観を向上させることもできる。

【0064】

大型保護フィルムの例としては、太陽光制御フィルム、飛散保護フィルム、装飾フィル

10

20

30

40

50

ムなどのような窓用フィルムが挙げられる。場合によっては、フィルムは、米国特許第 5,360,659 号 (Arend s ら) に記載される、光学的に透明であるが赤外線を反射するフィルムのような、選択的透過性を有するマイクロ層フィルムのような、多層 I R フィルム (即ち、赤外反射フィルム) などの多層フィルムであってもよい。

【0065】

湿式適用プロセスは多くの場合うまく用いられているが、時間がかかり、面倒なプロセスである。大型グラフィック物品を設置するためには、「乾式」適用プロセスが一般に望ましい。自己濡れ性であり除去可能な接着剤を、乾式設置プロセスで適用することができる。物品は、自己濡れ性であり、それでも必要に応じて容易に除去し再配置できるため、大きな基材に容易に付着する。

10

【0066】

情報ディスプレイ装置のような他の用途では、湿式適用プロセスを用いることができない。情報ディスプレイ装置の例としては、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、フロント及びリアプロジェクションディスプレイ、ブラウン管及び看板などの、広範な表示面の構成を有する装置が挙げられる。そのような表示域構成を、携帯情報端末、携帯電話、タッチスクリーン、腕時計、カーナビゲーションシステム、汎世界測位システム、測深器、計算機、電子書籍、CD又はDVDプレーヤー、投射型テレビスクリーン、コンピュータモニター、ノートパソコンのディスプレイ、計器、計器パネルカバー、グラフィックディスプレイ (屋内及び屋外グラフィック、バンパーステッカー等を含む) 反射シートなどの看板などを含む、種々の持ち運び可能な及び持ち運びできない情報ディスプレイ装置

20

【0067】

広範な情報ディスプレイ装置が、照射装置及び無照射装置の両方で用いられている。これらの装置の多くは、その構成の一部として、接着剤でコーティングされたフィルムのような接着剤物品を利用する。情報ディスプレイ装置で頻繁に用いられる 1 つの接着剤物品は、保護フィルムである。そのようなフィルムは、頻繁に取り扱われる、又は露出した画面を有する情報ディスプレイ装置上で頻繁に用いられる。

【0068】

いくつかの実施形態では、本開示の接着剤を用いて、そのようなフィルムを情報ディスプレイ装置に付着させることができるが、それはこの接着剤が光学的透明性、自己濡れ性、及び除去性を有するためである。接着剤特性の光学的透明性により、接着剤を通して阻害されることなく情報を見ることが可能になる。自己濡れ性及び除去性の特徴により、フィルムをディスプレイ表面に容易に適用し、組立中に必要に応じて除去及び再加工し、また情報ディスプレイ装置の実用寿命中に除去し交換することが可能になる。

30

【0069】

本開示の物品は、約 0.03 ミリメートル超の厚さ、一般的に、 $1 \times 10^{-6}$  未満の複屈折率 (絶対値)、(対象のスペクトル領域にわたって) 約 85% 超、好ましくは 90% 超、より好ましくは 95% 超の光透過率、及び 500 マイクロメートルの接着剤厚さのサンプルについて約 1.5 単位未満、好ましくは約 1.0 単位未満の C I E L A B  $b^*$  を有し得る。更に、これらの物品の接着層は、透過性に関しては、物品の光学特性と少なくとも等しい光学特性を有する。

40

【0070】

一般に、接着層自体の光学特性は、物品 (接着剤でコーティングされた基材) 及び基材単独の光学特性を測定することによって間接的に測定される。透過率などの光学特性は、一般に、対象のスペクトル領域、即ち紫外線、可視光、及び I R にわたる平均として報告される。それゆえ、本開示の接着剤は、 $1 \times 10^{-6}$  未満の複屈折率 (絶対値)、(対象のスペクトル領域にわたって) 約 85% 超、好ましくは 90% 超、より好ましくは 95% 超の光透過率、及び対象のスペクトル領域にわたって、約 1.5 単位未満、好ましくは約 1.0 単位未満の C I E L A B  $b^*$  を有する。

【0071】

50

いくつかの実施形態では、本開示は、紫外線、可視光、及び赤外線などの対象のスペクトル領域にわたって透過率を低下させるために、窓に適用することができる太陽光制御物品を提供する。太陽光制御物品は、太陽光制御フィルムと、その主要面上に本開示の接着剤の層と、を含む。

#### 【0072】

太陽光制御フィルムは既知であり、入射光、即ち太陽光からの種々のスペクトル領域の透過率を減少させる染色され真空コーティングされたポリマーフィルムを含む。入射光からの熱負荷を減少させるために、太陽光スペクトルの可視光部分又は赤外部分のいずれか（即ち、400nm～2500nm以上の範囲の波長で）の太陽光の透過が遮断される。着色フィルムは、主に吸収を通じて可視光の透過を制御することができ、その結果、グレアの減少をもたらす。しかし、着色フィルムは一般に近赤外太陽エネルギーを遮断することがなく、そのため太陽光制御フィルムとして完全に有効ではない。知られているその他のウィンドウフィルムは、ステンレス鋼合金、インコネル合金、モネル合金、クロム合金、又はニクロム合金などの真空蒸着灰色金属を用いて作られている。蒸着させた灰色金属フィルムは、太陽光スペクトルの可視部及び赤外部で、ほぼ同程度の透過率をもたらす。灰色金属フィルムは、光、酸素及び/又は、水分に曝されても比較的安定しており、酸化によってコーティングの透過率が上昇するケースでも、一般に変色は検出されない。灰色金属は、透明ガラスに塗布した後、太陽光の反射量及び吸収量とほぼ等しい量で光の透過を遮断する。銀、アルミニウム、及び、銅などの真空蒸着層は、主に反射によって太陽放射を制御するとともに、高レベルの可視反射が原因で、限られた数の用途でしか有用でない。銅及び銀といった特定の反射性物質によって、適度な選択性（即ち、赤外透過率よりも高い可視透過率）が可能になる。

#### 【0073】

ここ最近では、数百又は更には数千のフィルム層及び任意のナノ粒子を含み、隣接するフィルム層の屈折率におけるわずかな差及びナノ粒子の反射率又は吸光度に基づいて選択的に透過又は反射する、多層光学フィルム（MLOF）に基づく太陽光制御フィルムが、開発されている。それらのフィルム層は異なる屈折率特性を有しており、そのため一部の光は隣接する層間の境界面において反射される。この層は、フィルムに所望の反射又は透過特性をもたらす目的で、複数の境界面で反射した光が建設的又は破壊的干渉を受けるほど十分に薄い。紫外線、可視線、又は、近赤外線の波長の光を反射するように設計されている光学フィルムでは、各層の光学的厚さ（すなわち、物理的厚さに屈折指数を乗じた数値）は一般に、約1マイクロメートル未満である。但し、これよりも厚い層、例えば、フィルム外面にある表面薄層、又は層の束を区切るフィルム内に配置されている保護境界層も含めることができる。

#### 【0074】

1つのこのような太陽光制御多層フィルムは、第1のポリマータイプと第2のポリマータイプとが交互に配置された層を有する多層フィルムを反射させる赤外線、硬化ポリマーバインダー中に分散された複数の金属酸化物ナノ粒子を含むナノ粒子層を吸収する赤外線を含み、1～20マイクロメートルの範囲の厚さを有する、多層フィルム物品を説明する米国特許第2006154049号（Weberら、参照により本明細書に組み込まれる）に説明される。ナノ粒子層は、多層フィルムに隣接して配置される。

#### 【0075】

その他の有用な太陽光制御フィルムとしては、参照により本明細書に組み込まれる、欧州特許第355962号（Gilbert）、米国特許第3290203号（Antonsonら）、同第3681179号（Theissen）、同第4095013号（Burger）、同第6565992号（Ouderkerkら）、同第5227185号（Gobran）、同第4329396号（Arribanら）、同第7368161号（McGurránら）、同第6811867号（McGurránら）、同第7906202号（Padiyathら）、及び同第6040061号（Blandら）に記載のものが挙げられる。

## 【実施例】

## 【0076】

材料市販の試薬をそのまま使用した。特定されない場合、試薬は、Sigma Aldrichから入手した。

- ・2-OA-2-オクチルアクリレート
- ・HDDA-ヘキサジオールジアクリレート
- ・IOA-イソオクチルアクリレート
- ・Coatosil-Coatosil(商標)3509(Momentive(Columbus, OH)からのアクリル化シリコンポリエーテルコポリマー)

## 【0077】

## 試験方法

## 180°剥離接着力試験(剥離)

試験試料を、実施例に指定されるように、幅0.5(12.2cm)インチ×長さ7インチ(17.8cm)の接着剤がコートされたテープを、100cm×250cmのガラス又はステンレス鋼プレート上に置くことによって、調製した。試験前に、プレートをイソプロパノールで拭き取ることによって洗浄した。テープを、2kgのローラーを2回通過させることによってパネル上に圧延した。試料を、ガラスに対して、23で10分間若しくは23で24時間、又はオープン内で85にて24時間エージングした。試験は、滑り/剥離試験装置(Instrumentors Inc.; Strongsville, OH)上で行った。そのテープを、180°の剥離角度で、及び1分当たり90インチの圧盤速度(2.288m/分)で合計2秒間プレートから除去した。テープを除去するのに必要な力を、0.5インチ(0.1デシメートル)当たりのグラムで測定し、ニュートン/デシメートル(N/dm)に変換した。結果は、各接着剤につき3回の試験の平均であり、それらを表1及び2に示す。

## 【0078】

## 濡れ性試験

3インチ×1インチ(8センチメートル×2.5センチメートル)の寸法のガラススライドを、69°の角度で保持し、自己濡れ性接着表面に落下させた。ガラススライドを濡らす時間を、秒刻みで記録し、濡れ面積で割った(即ち、ガラススライドにつき3in<sup>2</sup>(19cm<sup>2</sup>))。この試験を、各試料につき3回実施し、その平均を、表1及び2に示される通り報告した。

## 【0079】

## (実施例1~21)

実施例1~21のシロップを、200gの1.08モルの2-オクチルアクリレート(2-OA、3M Company, St. Paul, MNにより提供)及び0.32重量%のIrgacure 651(BASF, Florham Park, New Jersey)を透明のクオートジャーに加え、窒素で15分間散布することによって、調製した。その後、この試料を、紫外線光(Sylvania Blacklight 350nm)で30秒間照射して、組成物をシロップポリマーに部分的に重合させた。照射完了時に、酸素でそのシロップポリマーを泡立てて、30秒間重合を停止させた。この材料を、均一な混合物が達成されるまで磁気攪拌した。このシロップポリマー材料から20gのアリコートを取り出し、アンバージャーの中に置いた。HDDA、Coatosil 3509、及びIrgacure 651を、表1に示される量で20gのアリコートに添加した。この材料を、均一な混合物が達成されるまで圧延した。

## 【0080】

## (実施例21~42)

シロップ中に2-オクチルアクリレートの代わりにイソオクチルアクリレートを使用したことを除いては同様の手順を使用して、実施例21~42を調製した。配合物を、表2に示す。

## 【0081】



## 自己濡れ性接着剤のコーティング

圧延した後、シロップポリマー組成物を、下塗りされたPETフィルム(Mitsubishi Hostaphan(商標)3SAB Polyester Film, Mitsubishi Polyester Film Inc.; Greer, SC)の下塗りされていない側の上にナイフコーティングした。その後、コーティングされた接着剤を、UVA光(約350mJ/cm<sup>2</sup>)及び紫UV光(約70mJ/cm<sup>2</sup>)で硬化させた。硬化接着剤は、約2ミル(約50マイクロメートル)の厚さを有していた。

【0082】

【表1】

表1: 2-OA系配合物

実施例	HDDA (重量%)	Coatosil 3509 (重量%)	濡れ(s/in <sup>2</sup> (s/cm <sup>2</sup> ))	剥離(N/dm) 10分、23℃	剥離(N/dm) 24時間、23℃	剥離(N/dm) 24時間、85℃
1	1.96	0.00	6.8(1.1)	3.79	7.59	15.18
2	1.95	0.49	6.0(0.93)	2.78	5.56	11.12
3	1.94	0.97	5.8(0.90)	2.74	5.48	10.96
4	1.87	4.67	4.0(0.62)	1.61	3.22	6.45
5	1.79	8.93	4.6(0.71)	1.07	—	—
6	1.71	12.82	4.4(0.68)	0.55	—	—
7	1.64	16.39	4.6(0.71)	1.45	—	—
8	4.76	0.00	8.5(1.3)	1.29	1.76	1.12
9	4.74	0.47	3.9(0.60)	1.26	1.04	1.27
10	4.72	0.94	4.5(0.70)	0.92	1.11	1.37
11	4.55	4.55	2.8(0.43)	0.59	—	0.59
12	4.35	8.70	3.0(0.50)	—	—	—
13	4.17	12.50	2.9(0.45)	—	—	—
14	4.00	16.00	8.1(1.3)	—	—	—
15	9.09	0.00	5.7(0.88)	0.90	1.04	0.82
16	9.05	0.45	5.6(0.87)	0.89	1.29	0.99
17	9.01	0.90	5.4(0.84)	0.87	1.63	0.96
18	8.70	4.35	4.2(0.650)	0.68	0.77	1.44
19	8.33	8.33	11.1(1.72)	—	—	—
20	8.00	12.00	11.5(1.78)	—	—	—
21	7.69	15.38	6.1(0.95)	—	—	—

10

20

【0083】

【表2】

表2: IOA系配合物

実施例	HDDA (重量%)	Coatosil 3509 (重量%)	濡れ(s/in <sup>2</sup> (s/cm <sup>2</sup> ))	剥離(N/dm) 10分、23℃	剥離(N/dm) 24時間、23℃	剥離(N/dm) 24時間、85℃
22	2	0	6.4(0.99)	2.97	2.87	2.46
23	1.95	0.49	4.6(0.71)	1.74	1.40	1.94
24	1.94	0.97	3.8(0.59)	1.63	1.23	1.93
25	1.87	4.67	3.3(0.51)	1.08	0.61	1.60
26	1.79	8.93	3.0(0.5)	0.67	0.32	1.38
27	1.71	12.82	2.9(0.45)	0.47	0.13	1.07
28	1.64	16.39	3.8(0.59)	0.37	0.16	0.91
29	4.76	0.00	4.1(0.64)	1.15	1.10	0.96
30	4.74	0.47	4.0(0.62)	0.82	0.64	0.84
31	4.72	0.94	5.3(0.82)	0.74	0.54	0.86
32	4.55	4.55	3.4(0.53)	0.59	0.25	0.90
33	4.35	8.70	3.2(0.50)	0.44	0.25	0.78
34	4.17	12.50	2.8(0.43)	0.29	0.08	0.68
35	4.00	16.00	3.3(0.51)	—	—	—
36	9.09	0.00	5.0(0.8)	0.66	0.76	0.66
37	9.05	0.45	4.7(0.73)	0.56	0.38	0.64
38	9.01	0.90	6.0(0.9)	0.45	0.47	0.63
39	8.70	4.35	3.9(0.60)	0.47	0.25	0.53
40	8.33	8.33	3.3(0.51)	—	—	—
41	8.00	12.00	2.8(0.43)	—	—	—
42	7.69	15.38	2.7(0.42)	—	—	—

30

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2014/041693

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV. B32B27/08	C09J133/06	C08L33/06
C09J133/08	C08L33/08	C09D4/00
ADD. C08F220/18	C08F222/10	C08F230/08
C09J133/12	C08L33/12	
C09D4/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B C09J C08L C09D C08F		
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, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 905 099 A (EVERAERTS ALBERT I [US] ET AL) 18 May 1999 (1999-05-18) abstract; claims 1-15 examples 1,4,7-10 -----	1-27
X A	US 5 879 759 A (ZANG DONALD H [US]) 9 March 1999 (1999-03-09) abstract; claims 1-12 -----	1,14,15  2-13, 16-27
X,P	EP 2 674 467 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 18 December 2013 (2013-12-18) abstract; claims 1-21 -----	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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  13 August 2014		Date of mailing of the international search report  21/08/2014
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  Bergmans, Koen

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/041693

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5905099	A	18-05-1999	AU 702114 B2	11-02-1999
			AU 7444196 A	29-05-1997
			CN 1201478 A	09-12-1998
			DE 69605940 D1	03-02-2000
			DE 69605940 T2	15-06-2000
			EP 0859819 A1	26-08-1998
			JP 4168180 B2	22-10-2008
			JP 2000500510 A	18-01-2000
			US 5905099 A	18-05-1999
			WO 9717411 A1	15-05-1997
-----				
US 5879759	A	09-03-1999	EP 0924276 A1	23-06-1999
			US 5879759 A	09-03-1999
-----				
EP 2674467	A1	18-12-2013	CN 103459543 A	18-12-2013
			EP 2674467 A1	18-12-2013
			US 2013309487 A1	21-11-2013
-----				

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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 フォーノフ, アン アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター

(72)発明者 デジゴ, ジェームズ ピー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター

Fターム(参考) 4J002 BG031 BG041 BG071 CP182 GJ01

4J040 DF031 EK031 FA131 HB18 JB08 KA13 PA32