

(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2013-542851

(P2013-542851A)

(43) 公表日 平成25年11月28日 (2013. 11. 28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 5 D 7/24 (2006. 01)	B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y	4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/06 (2006. 01)	B 0 5 D 3/06 1 0 2 Z	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00 (2006. 01)	B 3 2 B 27/00 1 0 1	
B 3 2 B 27/16 (2006. 01)	B 3 2 B 27/16 1 0 1	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-533992 (P2013-533992)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成23年10月13日 (2011. 10. 13)		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25年4月10日 (2013. 4. 10)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/056064		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(87) 国際公開番号	W02012/051371		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成24年4月19日 (2012. 4. 19)		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/393, 493		ム センター
(32) 優先日	平成22年10月15日 (2010. 10. 15)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線によるシリコンの架橋

(57) 【要約】

官能性シリコンと非官能性シリコンとを架橋する方法を記載する。これらの方法は、不活性雰囲気にて 2 4 0 n m 未満で少なくとも 1 つの強度ピークを含むスペクトルを有する紫外線にシリコンを曝露することを含む。そのような方法によって調整された剥離ライナー及び接着剤物品のような物品についても記載する。

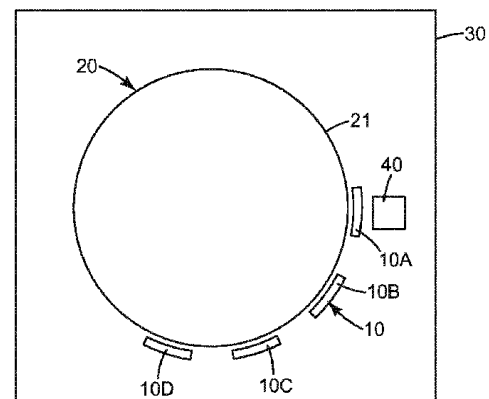


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1 つ以上のアクリレート化されていないポリシロキサン材料を含む組成物の層を基材上に適用することと、不活性雰囲気中において少なくとも 1 つの 240 nm 未満の強度ピークを含むスペクトルを有する紫外線に前記層を曝露することと、を含む、架橋シリコン層の作製方法。

【請求項 2】

前記紫外線が、180 ~ 190 nm の強度ピークを少なくとも 1 つ含むスペクトルを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記紫外線が、180 nm 未満の強度ピークを少なくとも 1 つ含むスペクトルを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記紫外線が、170 ~ 175 nm の強度ピークを少なくとも 1 つ含むスペクトルを有する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

紫外線に前記層を曝露することが、低圧水銀ランプ、低圧水銀アマルガムランプ、又はジキセノンエキシマランプの放射出力に前記層を曝露することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリシロキサン材料の少なくとも 1 つが非官能性ポリシロキサン材料である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリシロキサン材料のそれぞれが非官能性ポリシロキサン材料である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

少なくとも 1 つの非官能性ポリシロキサン材料が、ポリ（ジアルキルシロキサン）、ポリ（アルキルアリールシロキサン）、又はポリ（ジアルキルジアリールシロキサン）である、請求項 6 又は 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリシロキサン材料の少なくとも 1 つが官能性ポリシロキサン材料である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリシロキサン材料のそれぞれが官能性ポリシロキサン材料である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記官能性ポリシロキサン材料の少なくとも 1 つが、ビニル官能性ポリシロキサン材料及びシラノール官能性ポリシロキサン材料からなる群から選択される、請求項 9 又は 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記組成物が、少なくとも 1 つの非官能性ポリシロキサン材料及び少なくとも 1 つの官能性ポリシロキサン材料を含み、前記官能性ポリシロキサン材料と前記非官能性ポリシロキサン材料との重量比が 1 : 1 以下である、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記官能性ポリシロキサン材料と前記非官能性ポリシロキサン材料との重量比が 1 : 3 以下である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記不活性雰囲気が 200 ppm 以下の酸素を含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

前記不活性雰囲気が 50 ppm 以下の酸素を含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記紫外線源が、ピアの法則によって算出されたときの前記層の吸光度が 0.5 以下である波長で少なくとも 1 つの強度ピークを有するスペクトルを有するように選択される、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記紫外線源が、ピアの法則によって算出したときの前記層の吸光度が 0.3 ~ 0.5 である波長で少なくとも 1 つの強度ピークを有するスペクトルを有するように選択される、請求項 16 に記載の方法。

10

【請求項 18】

前記基材上に前記層を適用することが、不連続コーティングを含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法にしたがって作製された架橋シリコン層。

【請求項 20】

基材と、前記基材の少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部分に接着されたシリコン層と、を含む物品において、前記シリコン層は、紫外線で架橋されたアクリレート化されていない少なくとも 1 つのポリシロキサン材料を含み、前記紫外線は、240 nm 未満の少なくとも 1 つの強度ピークを含むスペクトルを有する、物品。

20

【請求項 21】

前記シリコン層が、前記基材の前記少なくとも 1 つの表面に隣接した第 1 面と、前記第 1 面の反対側の第 2 面と、を備え、前記第 2 面は実質的に酸化されていない、請求項 20 に記載の物品。

【請求項 22】

前記シリコン層の厚さが 0.2 ~ 2 マイクロメートルである、請求項 20 又は 21 のいずれかに記載の物品。

【請求項 23】

前記シリコン層に剥離可能に接着された接着剤を更に含む、請求項 20 ~ 22 のいずれか一項に記載の物品。

30

【請求項 24】

前記接着剤が、アクリル系接着剤を含む、請求項 23 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、短波長の紫外線を使用したシリコンの架橋の方法に関する。官能性シリコン及び非官能性シリコンの双方に好適な方法を開示する。

【発明の概要】**【課題を解決するための手段】**

40

【0002】

簡潔に言えば、一態様において、本開示は、架橋シリコン層を作製する方法を提供する。いくつかの実施形態では、方法は、1 つ以上のアクリレート化されていないポリシロキサン材料を含む組成物の層を基材上に適用することと、不活性雰囲気中において 240 nm 未満に少なくとも 1 つの強度ピークを含むスペクトルを有する紫外線にその層を曝露することと、を含む。いくつかの実施形態では、紫外線は、180 nm ~ 190 nm の強度ピークを少なくとも 1 つ含むスペクトルを有する。いくつかの実施形態では、紫外線は、180 nm 未満の強度ピークを少なくとも 1 つ含むスペクトルを有する。いくつかの実施形態では、紫外線は、170 nm ~ 175 nm の強度ピークを少なくとも 1 つ含むスペクトルを有する。いくつかの実施形態では、紫外線に層を曝露することは、低圧水銀ラン

50

ブ、低圧水銀アマルガム、又はジキセノンエキシマーランプの放射出力に層を曝露することを含む。

【0003】

いくつかの実施形態では、ポリシロキサン材料の少なくとも1つは非官能性ポリシロキサン材料である。いくつかの実施形態では、ポリシロキサン材料のそれぞれは非官能性ポリシロキサン材料である。いくつかの実施形態では、少なくとも1つの非官能性ポリシロキサン材料は、ポリ(ジアルキルシロキサン)、ポリ(アルキルアリールシロキサン)、又はポリ(ジアルキルジアリールシロキサン)である。

【0004】

いくつかの実施形態では、ポリシロキサン材料の少なくとも1つは官能性ポリシロキサン材料である。いくつかの実施形態では、ポリシロキサン材料のそれぞれは官能性ポリシロキサン材料である。いくつかの実施形態では、官能性ポリシロキサン材料の少なくとも1つは、ビニル官能基ポリシロキサン材料とシラノール官能基ポリシロキサン材料とからなる群から選択される。

10

【0005】

いくつかの実施形態では、組成物は、少なくとも1つの非官能性ポリシロキサン材料及び少なくとも1つの官能性ポリシロキサン材料を含み、官能性ポリシロキサン材料と非官能性ポリシロキサン材料の重量比は1:1以下である。いくつかの実施形態では、官能性ポリシロキサン材料と非官能性ポリシロキサン材料の重量比は1:3以下である。

【0006】

いくつかの実施形態では、不活性雰囲気は、例えば、50 ppmの酸素であるなど、200 ppm以下の酸素を含む。

20

【0007】

いくつかの実施形態では、紫外線源は、ピアの法則によって算出した層の吸光度が0.5以下である波長に少なくとも1つの強度ピークを有するスペクトルを有するように選択される。いくつかの実施形態では、紫外線源は、ピアの法則によって算出した層の吸光度が0.3~0.5である波長に少なくとも1つの強度ピークを有するスペクトルを有するように選択される。

【0008】

いくつかの実施形態では、基材上に層を適用することは、不連続コーティングを含む。

30

【0009】

別の態様では、本開示は、本明細書に記載した方法に従って作製された架橋シリコーン層を提供する。

【0010】

また別の態様では、本開示は、基材と、その基材の少なくとも1つの表面の少なくとも一部分に接着されたシリコーン層と、を含む物品を提供し、このシリコーン層は、紫外線で架橋されたアクリレート化されていないポリシロキサン材料を少なくとも1つ含み、この紫外線は、240 nm未満の強度ピークを少なくとも1つ含むスペクトルを有する。いくつかの実施形態では、シリコーン層は、基材の少なくとも1つの表面に隣接した第1面と、この第1面の反対側の第2面と、を備え、第2面は実質的に酸化されていない。いくつかの実施形態では、シリコーン層は0.2~2マイクロメートルの厚さである。

40

【0011】

いくつかの実施形態では、物品は、シリコーン層に剥離可能に接着された接着剤を更に含む。いくつかの実施形態では、接着剤は、アクリル系接着剤を含む。

【0012】

上記の本開示の概要は、本発明のそれぞれの実施形態を説明することを目的としたものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、その説明文から、また特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 3 】

【図 1】本開示のいくつかの実施形態で使用される紫外線硬化チャンバ。

【図 2】本開示のいくつかの実施形態による代表的な物品。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

概して、架橋シリコーンは、剥離材、接着剤、及びコーティングとしてなど、広範な用途を有する。シリコーン材料の重合又は架橋は、特定の種類の触媒及び／又は反応開始剤の存在に依存した熱プロセス又は水分／縮合プロセスのいずれかを使用して行われてきた。例えば、白金触媒が付加硬化系に使用されており、過酸化物（例えば、過酸化ベンゾイル）は水素引き抜き硬化系に使用されており、スズ触媒は水分／縮合硬化系に使用されている。

10

【 0 0 1 5 】

概して、これらの方法では、シリコーン材料のシロキサン骨格鎖と結合されている反応性官能基が必要とされてきた。例えば、白金により触媒される系である付加硬化は、一般的にケイ素に結合したビニル官能基とケイ素に結合した水素との間でのヒドロシリル化反応に依存する。概して、これらの触媒又は反応開始剤を使用せずに硬化可能なシリコーン系を有することが望ましい場合がある。適正な硬化のために、特定の官能基を必要としないシリコーン系を提供することも有用であり得る。

【 0 0 1 6 】

電子線硬化型及びUV硬化型シリコーン剥離材料もまた使用されてきた。典型的には、これらのシステムもまた、特定の官能基とともに、光開始剤を含む触媒又は反応開始剤の使用を必要としてきた。具体的には、エポキシ官能基及びアクリレート官能基シリコーンは、触媒及び反応開始剤の存在下で放射線硬化されてきた。最近、国際公開特許第WO 2010/056546 A1号（Zollerらの「Electron Beam Cured Silicone Release Materials」）は、電子線硬化を用いて非官能性シリコーン剥離材料と官能性シリコーン剥離材料とを架橋することを記述している。

20

【 0 0 1 7 】

本願の発明者らは、剥離層の生成に使用されるものを含む、シリコーン材料の架橋のための新規な方法を発見した。より具体的には、本願の発明者らは、短波長の紫外線に曝露することによって官能性シリコーンと非官能性シリコーンとの双方を急速に架橋できることを発見した。本明細書で使用するとき、「短波長の紫外線」は、240ナノメートル（nm）以下の強度ピークを少なくとも1つ含むスペクトルを有する紫外線を指す。いくつかの実施形態では、短波長紫外線は、例えば、180～190 nm、183～188 nm、又は場合によっては184～186 nmなど、190 nm以下に少なくとも1つの強度ピークを含むスペクトルを有する。いくつかの実施形態では、短波長紫外線は、例えば、165～179 nm、170～175 nm、又は場合によっては171～173 nmなど、180 nm未満に少なくとも1つの強度ピークを含むスペクトルを有する。

30

【 0 0 1 8 】

シリコーン材料を硬化する前述の方法とは異なり、本開示の方法は、触媒又は反応開始剤を使用する必要がない。したがって、本開示の方法は、かかる触媒又は開始剤を「実質的に含まない」組成物の硬化に使用し得る。本明細書で使用するとき、組成物が「有効量」の触媒又は反応開始剤を含んでいない場合、組成物は、「触媒又は反応開始剤を実質的に含まない」。よく理解されるように、「有効量」の触媒又は開始剤とは、触媒又は開始剤の種類、硬化性材料の組成、及び硬化方法（例えば、熱硬化、UV-硬化など）を含む様々な因子に依存する。いくつかの実施形態では、同一硬化条件下での同一組成物の触媒又は反応開始剤の非存在下での硬化時間に比較して、触媒又は反応開始剤が、組成物の硬化時間を少なくとも10%低下させない場合には、特定の触媒又は反応開始剤の「有効量」は存在しない。

40

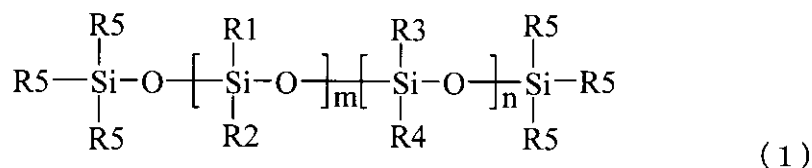
【 0 0 1 9 】

50

一般的に、本開示において有用なシリコン材料は、ポリシロキサン、すなわち、ポリシロキサン主鎖を含む材料である。いくつかの実施形態では、シリコン材料は、様々な置換基を有するシロキサン主鎖を示す以下の式によって記述され得る。

【 0 0 2 0 】

【 化 1 】



10

【 0 0 2 1 】

R 1 ~ R 4 は、シロキサン主鎖からの置換基ペンダントを表す。それぞれの R 5 は、独立に選択することができ、末端基を表す場合がある。下付き文字 n 及び m は整数であり、m 又は n の少なくとも 1 つはゼロではない。

【 0 0 2 2 】

いくつかの実施形態では、シリコン材料は、非官能性ポリシロキサン材料である。本明細書において用いられる、「非官能性ポリシロキサン材料」は、その R 1、R 2、R 3、R 4、及び R 5 基が非官能性基であるものである。本明細書において用いられる場合、「非官能性基」とは、炭素、水素、及び一部の実施形態では、ハロゲン（例えば、フッ素）原子よりなるアルキル基又はアリール基のいずれかである。いくつかの実施形態では、R 1、R 2、R 3、R 4 は、アルキル基及びアリール基からなる群から独立に選択され、R 5 はアルキル基である。いくつかの実施形態では、1 つ以上のアルキル基又はアリール基はハロゲン置換基、例えばフッ素を含み得る。例えば、いくつかの実施形態では、アルキル基のうちの 1 種以上は - C H ₂ C H ₂ C ₄ F ₉ であってもよい。

20

【 0 0 2 3 】

いくつかの実施形態では、R 5 はメチル基であり、すなわち非官能性ポリシロキサン材料はトリメチルシロキシ基により終端される。いくつかの実施形態では、R 1 及び R 2 はアルキル基であり、n はゼロであり、すなわち、この材料は、ポリ（ジアルキルシロキサン）である。いくつかの実施形態では、このアルキル基はメチル基、すなわち、ポリ（ジメチルシロキサン）（「PDMS」）である。いくつかの実施形態では、R 1 はアルキル基であり、R 2 はアリール基であり、n はゼロであり、すなわち、この材料はポリ（アルキルアリールシロキサン）である。いくつかの実施形態では、R 1 はメチル基であり、R 2 はフェニル基であり、すなわち、この材料はポリ（メチルフェニルシロキサン）である。いくつかの実施形態では、R 1 及び R 2 はアルキル基であり、R 3 及び R 4 はアリール基であり、すなわち、この材料はポリ（ジアルキルジアリールシロキサン）である。いくつかの実施形態では、R 1 及び R 2 はメチル基であり、R 3 及び R 4 はフェニル基であり、すなわち、この材料はポリ（ジメチルジフェニルシロキサン）である。

30

【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態では、ポリシロキサン主鎖は直鎖状であってもよい。いくつかの実施形態では、ポリシロキサン主鎖は分岐状であってもよい。例えば、R 1、R 2、R 3、及び / 又は R 4 基の 1 つ以上は、官能性又は非官能性の（例えばアルキル又はアリールであり、ハロゲン化アルキル又はアリールを含む）ペンダント基及び末端基を有する直鎖状又は分岐状のシロキサンであってもよい。

40

【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態では、ポリシロキサン主鎖は環状であってもよい。例えば、シリコン材料はオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、又はドデカメチルシクロヘキサシロキサンであってもよい。

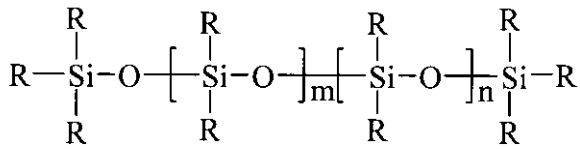
【 0 0 2 6 】

50

いくつかの実施形態では、ポリシロキサン材料は官能性であってもよい。一般的に、官能性シリコーン系は、出発原料の直鎖、分岐鎖、又はポリシロキサン主鎖に結合した特定の反応性基を含む。例えば、直鎖状の「官能性ポリシロキサン材料」は、式 2 中の少なくとも 1 つの R 基が官能基であるものである。

【 0 0 2 7 】

【 化 2 】



(2)

10

【 0 0 2 8 】

いくつかの実施形態では、官能性ポリシロキサン材料は少なくとも 2 つの R 基が官能基であるものである。一般的に、式 2 の R 基は独立して選択され得る。いくつかの実施形態では、全ての官能基が水酸基及び / 又はアルコキシ基である。いくつかの実施形態では、官能性ポリシロキサンは、シラノールで終端されたポリシロキサン、例えば、シラノールで終端されたポリ(ジメチルシロキサン)である。いくつかの実施形態では、官能性シリコーンはアルコキシで末端されたポリ(ジメチルシロキサン)、例えば、トリメチルシロキ

20

【 0 0 2 9 】

その他の官能基としては、アルケン含有基(例えば、ビニル基及びアリール基)及びアルキン含有基のような不飽和炭素-炭素結合を有するものが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

少なくとも 1 つの官能性 R 基に加えて、残りの R 基は非官能性基であってもよく、例えば、ハロゲン化された(例えば、フッ素化された)アルキル基及びアリール基などの、アルキル基又はアリール基であってもよい。いくつかの実施形態では、官能性ポリシロキサン材料は分枝してもよい。例えば、1 つ以上の R 基が官能性及び / 又は非官能性置換基を持つ直鎖状又は分枝状シロキサンであってもよい。いくつかの実施形態では、官能性ポリシロキサン材料は環状であってもよい。

30

【 0 0 3 1 】

一般的にシリコーン材料は、油、流体、粘性物質、エラストマー、又は樹脂、例えば、砕けやすい固体樹脂であってもよい。一般的に、より低分子量、より低粘度の材料は、流体又は油と称される一方、より高分子量、より高粘度の材料は粘性材料と称されるが、これらの用語の間に厳格な区別はない。エラストマー及び樹脂は、ゴムよりも更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 において 1, 000, 000 mPa・秒以下(例えば 600, 000 mPa・秒未満)の動的粘度を有する材料を指し、一方、25 において 1, 000, 000 mPa・秒を超える動的粘度(例えば少なくとも 10, 000, 000 mPa・秒)を有する材料は「ゴム」と呼ばれる。

40

【 0 0 3 2 】

一般的に、例えば、シリコーン剥離材料などいくつかのシリコーンコーティングに望まれる薄い厚さを得るために、基材にそれらをコーティング又は塗布するためには、しばしば高分子量材料を溶媒で希釈することが必要である。いくつかの実施形態では、25 で 200, 000 mPa・秒程度、100, 000 mPa・秒程度、又は更に 50, 000 mPa・秒程度の動的粘度を有するものを含む低分子量シリコーン油又は流体を使用することが好適である。

【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態では、例えば、25 で 50, 000 センチストーク(cSt)(

50

0.05 m²/s) 程度の、例えば、40,000 cSt (0.04 m²/s) 程度の、又は更に20,000 cSt (0.02 m²/s) 程度の動粘性率を有するものを含む、通常の無溶媒コーティング作業に適合する材料を用いることが有用であり得る。いくつかの実施形態では、シリコン材料のうちの少なくとも1つが25で少なくとも5,000 センチストーク (cSt) (0.005 m²/s)、例えば、少なくとも10,000 cSt (0.01 m²/s)、又は更には少なくとも15,000 cSt (1.015 m²/s) の運動粘度を有するシリコン材料の組み合わせを使用することが望ましい場合がある。いくつかの実施形態では、25で1000~50,000 cSt (0.001~0.05 m²/s)、例えば、5,000~50,000 cSt (0.005~0.05 m²/s)、又は更には10,000~50,000 cSt (0.01~0.05 m²/s) の運動粘度を有するシリコン材料を使用することが望ましい場合がある。

【0034】

概して、粘度を含み、選択されたシリコン材料に依存して、任意の既知のコーティング方法を使用することができる。代表的なコーティング方法としては、ロールコーティング、スプレーコーティング、浸し塗り、グラビアコーティング、バーコーティングなどが挙げられる。

【0035】

いったんコーティングされたら、シリコン材料を短波長の紫外線に露出する。エキシマランプを使用して、淡色の紫外線を提供する。好適な紫外線源としては、広帯域又は狭帯域の、少なくとも1つのピークを約240 nm未満の波長域内に有する任意の紫外線源が含まれる。そのような紫外線源としては、水銀ランプ、キセノンランプ及びエキシマランプ、並びにエキシマレーザーのようなUVレーザーが挙げられる。そのような紫外線源は連続波源でもパルス波源でもよい。加えて、好適な放射線源は集中光源でも非集中光源でもよい。

【0036】

好ましい短波長の紫外線源としては、出力が222 nmのKrClエキシマランプ、出力が172 nmのXe₂エキシマランプ、及び出力が254 nm及び185 nmの低圧水銀ランプのようなエキシマランプが挙げられる。特に好ましいランプは、強化された出力が185 nmの低圧水銀アマルガムランプである。単一の紫外線源又は複数の紫外線源を使用することができる。いくつかの実施形態では、複数の種類の短波長の紫外線源の組み合わせを使用してもよい。いくつかの実施形態では、紫外線照度を高めるために反射板を使用してもよい。

【0037】

短波長の紫外線は、例えば、シリカの表面など、架橋シリコン層の表面修飾のために、酸素の存在下で使用されてきた。本願の発明者らは、短波長の紫外線を使用して、架橋されていないポリシロキサン材料を硬化することができることが分かった。本願の発明者らは、更に、非官能性及び官能性のシロキサン材料を不活性雰囲気にて短波長放射線に露出することによって、例えば、感圧性接着剤などとともに剥離材料として使用するために好適な硬化シリコン層がもたらされることを発見した。

【0038】

本明細書で用いるとき、「不活性」雰囲気は、500 ppm以下の酸素含有量を有する雰囲気を指す。いくつかの実施形態では、不活性雰囲気は、200 ppm以下又は場合によっては50 ppm以下の酸素含有量を有する。いくつかの実施形態では、不活性雰囲気は窒素のような不活性ガスを含んでもよい。いくつかの実施形態では、不活性雰囲気は真空であってもよい。

【0039】

本開示のいくつかの実施形態は官能性シリコン材料の使用について記述しているが、所望の架橋された、すなわち硬化されたポリシロキサン材料を得るために、官能基の性質は概して重要ではない。官能基によって何らかの反応は生じ得るが、ポリシロキサン主鎖間の直接の架橋は、所望の効果の程度を得るために十分であることが多い。加えて、前の

紫外線硬化法を含む他の硬化手順と比較して、いくつかの実施形態では、所望の結果を達成するために触媒も反応開始剤も必要とされない。しかし、いくつかの実施形態では、例えば、硬化を加速するために、触媒又は反応開始剤を含める場合がある。

【実施例】

【0040】

表1に要約したように、広範なタイプの官能性及び非官能性シリコン材料を評価した。

【0041】

【表1】

表1：シリコン材料。

樹脂	タイプ	$\eta, \text{cSt} (\text{m}^2/\text{s})$	MW	供給元
A	DC 200 PDMS	1,000(0.001)	—	Dow Corning
B	DC 200 PDMS	5,000(0.005)	—	Dow Corning
C	DC 200 PDMS	10,000(0.01)	—	Dow Corning
D	DC 200 PDMS	30,000(0.03)	—	Dow Corning
E	DC 200 PDMS	100,000(0.1)	—	Dow Corning
F	DC 200 PDMS	300,000(0.3)	—	Dow Corning
G	CR525Bフェニルシロキサン	—	—	GE
H	3-0084シラノール官能性PDMS	14,000(0.014)	—	Dow Corning
I	OHX-4070シラノール官能性PDMS	50,000(0.05)	—	Xiameter
J	DMS-V41ビニール官能性PDMS	10,000(0.01)	55k~70k	Wacker
K	DMS-S42シラノール官能性PDMS	18,000(0.018)	70k~80k	Wacker
L	DMS-V46ビニール官能性PDMS	20,000(0.02)	100k~140k	Wacker

【0042】

それぞれのシリコン材料は、受け取ったままの状態で使用した。ヘキサン溶液で材料をコーティングし、紫外線に露出する前に空气中で乾燥した。乾燥された後の、まだ露出されていないコーティングは、先端が木綿のアプリータで擦ることによって傷つける又は損傷することができ、ヘキサンで拭き取ることによって基材から容易に除去され、「未硬化」のものとして特定された。

【0043】

紫外線が照射されたコーティングに十分な硬化が生じたかどうかを調べるために損傷試験を行い、先端が木綿のアプリータを用いて表面を擦り、表面に染みがつき損なわれるかどうかを試験した。ヘキサン摩擦・テープ剥離試験によるコーティングの評価も行い、この評価では、シリコンコーティングの一部の区域を、ヘキサンで浸したティッシュ又は木綿先端のアプリータのいずれかを用いて拭き、次いで、その拭き取った区域に810 Magic (商標) テープ (3M Companyより入手可能) 又はマスキングテープの一片を貼り、テープを剥がした後の剥離レベルを観察するテープ剥離試験を行った。露出されたコーティングが損傷試験後に損傷なく、ヘキサン摩擦・テープ剥離試験後に良好な剥離特性を示した場合は、コーティングが「硬化された」とみなした。硬化は、コーティングが重合された、架橋された、又はそれらの両方であることを示唆する。テープ剥離試験は、基材に対する露出されたコーティングの接着の指標もまた提供する。

【0044】

実施例セットA：172nmの紫外線へのシリコン樹脂の曝露。

【0045】

実施例セットA1：非官能性シリコン材料 (172nmの紫外線)。

【0046】

実施例セットA1に関しては、ヘキサン中に非官能性シリコン材料A~Gがそれぞれ1重量%のコーティング溶液を調製し、2号メイヤーバーを用いて、厚さ127マイクロメートル (5ミル) のPETフィルムのプライムした表面にコーティングした。乾燥後の

コーティングの厚さは 50 ~ 100 nm になると推測した。

【0047】

それぞれの試料を運搬トレーにテープで留め、ヘキサンを除去するために少なくとも 1 分間ドラフト内に置いた。未硬化の対照として保存するために、コーティングされたフィルムの下 3 分の 1 をそれぞれの試料から取り除いた。次いで、それらの試料を 70 の対流オープン内に 1 ~ 2 分間置いた。オープンから取り出してすぐに、それぞれの試料を波長 172 nm の単色性の紫外線源に曝露した。

【0048】

172 nm で照射された試料は、コンベアベルトの約 5 cm 上の高さに取り付けた UV Solutions, Inc. のジキセノンエキシマランプを用いて曝露した。酸素レベルを 50 ppm 未満に維持するために、ランプと曝露領域を窒素で置換した。曝露されている試料から放射線源を分離する光学窓はなかった。コンベアベルトは、8.00 kV で動作するジキセノンランプの下で試料を 1.5 m / 分 (5 フィート / 分) で運搬した。

10

【0049】

損傷試験を用い、曝露された試料と曝露されていない試料を木綿先端アプリケーションで擦った。曝露されていない試料は損傷され、硬化されておらず、一方、曝露された試料は損傷されなかった。加えて、裏材へのコーティングの接着を決定し、コーティングがヘキサンに可溶性か非可溶性かを示すために、ヘキサン摩擦・テープ剥離試験を行った。シリコーンコーティングを取り除くように、曝露された試料と曝露されていない試料の両方の領域を、ヘキサンに浸した木綿先端アプリケーションで擦った。次いで、それぞれのコーティングの擦られたエリアにマスキングテープ片を貼り、剥離レベルを比較した。それぞれの曝露されていないコーティングに関しては、シリコーンコーティングは擦り取られ、テープは基材のその擦り取られたエリアに接着した。それぞれの曝露された試料に関しては、シリコーンは擦り取られず、テープはその擦られた区域と擦られていない区域の両方で容易に剥離され、実施例 1 ~ 実施例 7 のそれぞれのコーティングが接着し、かつ硬化されたことが示された。

20

【0050】

実施例セット A 2 : 官能性シリコーン材料 (172 nm の紫外線)。

【0051】

実施例セット A 1 に使用した手順を、シラノール官能性 PDMS (シリコーン H 及び I) 及びビニル官能性 PDMS (シリコーン J 及び L) を用いて繰り返した。それぞれのケースで、損傷試験及びヘキサン摩擦・テープ剥離試験は、曝露されていない試料が容易に損傷され、ヘキサンから取り除かれたことを示した。これに対し、172 nm の紫外線に曝露された試料のいずれも損傷されず、それぞれが、ヘキサンに曝露された後、そのテープ剥離を維持した。

30

【0052】

実施例セット A 3 : プライムされていない PET の使用 (172 nm の紫外線)。

【0053】

プライム下 PET フィルム及びプライムしていない PET フィルムの両方に試料をコーティングしたことを除き、実施例セット A 1 に使用した手順を、シラノール官能性 PDMS (シリコーン I)、ビニル官能性 PDMS (シリコーン L) を用いて繰り返した。プライムしていない PET を使用したときでさえ、172 nm の紫外線に曝露されたコーティングは、木綿先端アプリケーションで擦られたときに損傷がなく、ヘキサンで擦られた後も良好な剥離特性を維持した。

40

【0054】

実施例セット A 4 : コート重量の影響 (172 nm の紫外線)。

【0055】

固形分 1 重量 % で、実施例セット A 1 ~ A 3 の乾燥したコーティングの全ては比較的薄く、50 ~ 100 nm であった。表 2 に示した溶液及び実施例セット A 1 のプロセスを用

50

いて、コーティング重量の影響を調べた。172 nmの紫外線源への曝露の後、全てのコーティングが損傷試験に不合格であった。しかし、いくつかの試料から作られたコーティングの表面は表面薄層を形成しており、172 nmの放射線の吸光度が高く、したがって、ほとんどのコーティングに紫外線が浸透しにくかったことが示された。

【0056】

【表2】

表2：172 nmの紫外線への曝露でのコート重量の影響。

シリコン樹脂	固形分 (重量%)	ヘキサン (重量%)	機能性	3月 試験	表面 薄層
H	30	70	シラノール	不合格	いいえ
I	25	75	シラノール	不合格	いいえ
J	30	70	ビニル	不合格	はい
K	30	70	ビニル	不合格	はい
L	25	75	ビニル	不合格	はい
L	50	50	ビニル	不合格	はい
L	75	25	ビニル	不合格	はい

10

20

【0057】

実施例セットA5：シリコン樹脂配合物（172 nmの紫外線）。

【0058】

ヘキサン中に合計1重量%固形分で、官能性シリコン樹脂の配合物を、シラノール官能性シリコン樹脂Iとビニル官能性シリコン樹脂Lとを重量で50：50の配合物から調製した。重量で50：50の非官能性のシリコン樹脂（樹脂A及び樹脂G）配合物もまた、ヘキサン中1重量%の固形分で調製した。これらの配合物試料をコーティングし、上述のように172 nmの紫外線に曝露した。樹脂Iと樹脂Lの配合物は損傷試験及びヘキサン摩擦・テープ剥離試験に合格し、硬化したように見られた。樹脂AとGの配合物はヘキサン摩擦・テープ剥離試験に不合格であった。フェニル基はほぼ172 nmで吸収することが知られており、このことが吸光度の増加及びそれに対応する紫外線浸透及び硬化の低下に寄与した可能性がある。

30

【0059】

実施例セットA6：接着剤剥離及び再接着（172 nmの紫外線）。

【0060】

説明したように、様々なシリコンコーティングされたPETフィルムを調製し、172 nmの紫外線に曝露した。これらの試料を、架橋アクリル系共重合体接着剤（200 MP高性能アクリル系接着剤、3M Company、ミネソタ州St. Paul）を用いて剥離ライナーとして試験した。

【0061】

サンプル調製 ドライラミネーションプロセス又はウェットキャストリングプロセスのいずれかを用いて、テスト用のサンプルを調製した。ドライラミネーションでは、最初に接着テープを（a）接着剤を50マイクロメートル（2.0ミル）のプライムされたPETフィルム（三菱の製品3SAB）にコーティングし、接着剤を乾燥するか、又は（b）接着剤を50マイクロメートル（2.0ミル）のプライムされたPETフィルムに積層するかのいずれかによって調製した。2kgのゴムローラーを2回通過させて、生じたPET裏打ちテープの接着剤を剥離ライナーに積層した。ウェットキャストリングでは、剥離剤コーティングされたライナー上に直接接着剤をコーティングし、乾燥させた。次いで、50マイクロメートルのPETフィルムを、乾燥させた接着剤に積層し、ライナーに接着するPET裏打ちテープを形成する。

40

50

【 0 0 6 2 】

試料の調整 初期の結果は、22、50% RHの制御条件（「CT」）で得られた。熟成した結果は、試料を高温（「HT」）条件、すなわち32.2（90°F）、90%相対湿度で調整した後に得られた。それぞれの試験での調整日数は下記に報告した結果に示す。

【 0 0 6 3 】

剥離試験手順 PET裏材テープ試料を180度の角度で、230cm/分（90インチ/分）の速度でライナーから剥離した。IMASS, Inc.（Accord, Mass.）から入手したIMass model SP2000剥離試験機を用いて、剥離力を記録した。

10

【 0 0 6 4 】

再接着試験手順 再接着値を決定するために、PET裏打ちテープサンプルを剥離試験の方法を用いてライナーから剥がし、続いて、清潔なステンレス鋼パネルの表面にテープを貼付した。2kgのゴムローラーを61cm/分（24インチ/分）の速度で2回通過して、テープ試料をパネルに当てて貼付した。再接着値は、鋼鉄の表面から180度の角度及び30.5cm/分（12インチ/分）の速度でテープを引くために必要な力の測定である。IMass model SP2000剥離試験機を用いて、剥離力を記録した。

【 0 0 6 5 】

結果を表3に要約する。

20

【 0 0 6 6 】

【表3】

表3：剥離及び再接着の結果－172nmの紫外線に曝露されたシリコーン。

樹脂	官能性	剥離（gm/25mm）		再接着（gm/25mm）	
		初期CT	7日HT	初期CT	7日HT
A	いいえ	10.1	121	1210	923
C	いいえ	11.0	191	942	883
D	いいえ	9.3	217	951	1100
E	いいえ	10.8	271	1010	857
G	いいえ	12.8	823	1050	722
I	シラノール	9.0	103	1110	860
I	シラノール	10.1	427	1100	886
50:50配合物 I及びG	シラノール	12.2	260	931	945

30

【 0 0 6 7 】

実施例セットB：185nmの紫外線へのシリコーン樹脂の曝露。

40

【 0 0 6 8 】

実施セットB1：非官能性シリコーン材料（185nmの紫外線）。

【 0 0 6 9 】

実施例セットB1に関しては、ヘキサン中に非官能性シリコーン材料Eがそれぞれ1重量%のコーティング溶液を調製し、2号メイヤーバーを用いて、厚さ127マイクロメートル（5ミル）のPETフィルムのプライムされていない表面にコーティングして、4つの試料を調製した。乾燥後のコーティングの厚さは50nm未満と推測した。

【 0 0 7 0 】

ヘキサンが乾燥・蒸発した後、図1に図示したように、4つの試料10を、真空チャンバ30内に置かれたバックアップロール20の表面21の様々な場所に付着した。チャン

50

バを閉じ、システムを排気した。低圧水銀ランプ40を約11分間温めた。チャンバ内の圧力がいったん約0.27パスカル(2×10^{-3} トール)に下がったら、バックアップロール20を回転して、第1の試料10Aをランプ40と整列し、試料を185nmで強度ピークを有する紫外線に30秒間曝露した。バックアップロールを回転し、第2の試料10Bをランプ40と整列させ、60秒間曝露した。同様に、第3の試料10Cを120秒間、及び第4の試料10Dを240秒間曝露した。

【0071】

第4の試料を処理した後、ランプを消して、空気を再びチャンバ内に導入した。4つの試料を取り出し、木綿先端アプリケータを用いて損傷試験に従って損傷の試験をした。損傷された試料はなかった。

【0072】

非官能性シリコーン樹脂Eから調製され、185nmの紫外線に30秒間曝露された、試料10Bの剥離及び再接着を試験した。結果を表4にまとめて示す。

【0073】

【表4】

表4：172nm及び185nmの紫外線に曝露された樹脂Eの比較。

樹脂	紫外線	剥離 (gm/25mm)		再接着 (gm/25mm)	
		3日CT	3日HT	3日CT	3日HT
E (*)	172nm	10.8	27.1	1010	857
E	185nm	25.0	27.3	1160	1220

【0074】

(*) 表3のデータセットA5より。

【0075】

実施例セットB2：曝露時間の影響(185nmの紫外線)。

【0076】

非官能性シリコーン樹脂Eを用いて、追加の4つの試料を調製した。ランプを約14分間温めるようにしたことを除き、データセットB1に関して記載した手順にしたがった。5秒、10秒、15秒、及び30秒の曝露時間を用いた。それぞれの試料は硬化したように見られ、損傷試験によって損傷したものはなかった。それぞれの試料の剥離及び再接着を上述のように試験し、結果を表5にまとめた。

【0077】

【表5】

表5：曝露時間に応じた剥離及び再接着(185nmの紫外線)。

樹脂	曝露時間(秒)	剥離 (gm/25mm)		再接着 (gm/25mm)	
		5日CT	5日HT	5日CT	5日HT
E	5	30.9	22.4	1240	1220
E	10	22.6	25.2	1250	1190
E	15	16.5	N.T	1370	N.T
E	30	33.0	37.3	1370	1340

【0078】

(*) 試験せず。コーティング不良。

【0079】

実施例セット B 3 : 連続的な紫外線への曝露 (1 8 5 n m の紫外線) 。

【 0 0 8 0 】

非官能性のシリコーン樹脂 E を用いて追加の 2 つの試料を調整した。バックアップロールを連続回転し、曝露時間をロールの表面速度に基づいて算出したことを除き、データセット B 2 に関して記載した手順にしたがった。5 秒、1 0 秒、1 5 秒、及び 3 0 秒の曝露時間を用いた。試料の剥離及び再接着を上述のように試験し、結果を表 6 にまとめた。

【 0 0 8 1 】

【 表 6 】

表 6 : 短縮した曝露時間での剥離及び再接着 (1 8 5 n m) 。

樹脂	ロール速度 (m/分)	曝露時間 (秒)	剥離 (g m / 2 5 m m)		再接着 (g m / 2 5 m m)	
			5 日 C T	5 日 H T	5 日 C T	5 日 H T
E	6. 1	1. 3	1 6. 3	2 8. 9	1 0 3 0	1 1 5 0
E	3. 0	2. 6	1 3. 7	1 8. 6	1 1 3 0	1 0 8 0

10

【 0 0 8 2 】

実施例セット B 4 : 連続的なコーティング及び紫外線曝露 (1 8 5 n m の紫外線) 。

【 0 0 8 3 】

樹脂 D (Dow Corning の DC 2 0 0 シリコーン、3 0 , 0 0 センチストーク (0 . 0 3 m ² / s)) 連続コーティング・硬化ラインを使用して、6 つの異なる樹脂コート重量で試料を調製した。5 本ロールコーターを用いて、5 0 マイクロメートル (2 ミル) のプライムした P E T フィルムにシリコーン樹脂を塗布した。樹脂の約 9 . 5 m m 上に位置付けられた、9 0 ~ 1 0 0 で動作している低圧水銀ランプからの紫外線に樹脂を曝露した。窒素不活性チャンバ (酸素 1 1 ~ 3 0 p p m) 内で紫外線曝露を行った。ドライラミネーションした試料及びウェットキャストイングした試料の両方についての剥離の結果を表 7 に、再接着の結果を表 8 にそれぞれまとめた。

【 0 0 8 4 】

【 表 7 】

表 7 : データセット B 4 のドライラミネートの剥離及び再接着の結果。

サンプル 記号	速度 (m/分)	コート重量 (g m / s q m)	剥離 (g / 2 5 m m)		再接着 (g m / 2 5 m m)	
			4 日 C T	4 日 H T	4 日 C T	4 日 H T
B 4 - 1	0. 6	1. 7 2	1 1. 3	1 4. 5	1 2 8 0	1 2 2 0
B 4 - 2	1. 5	1. 6 8	7. 1	8. 0	1 0 9 0	1 2 3 0
B 4 - 3	3. 0	0. 7 5	9. 4	1 2. 9	1 1 9 0	1 0 8 0
B 4 - 4	3. 8	0. 6 6	1 3. 3	1 6. 9	1 0 8 0	1 1 9 0
B 4 - 5	4. 1	0. 7 1	7. 8	1 0. 7	1 1 6 0	1 1 3 0

40

【 0 0 8 5 】

【表 8】

表 8：データセット B 4 のウェットキャストの剥離及び再接着の結果。

サンプル 記号	速度	コート重量	剥離 (g/25mm)		再接着 (gm/25mm)	
	(m/分)	(gm/sqm)	4日CT	4日HT	4日CT	4日HT
B 4-1	0.6	1.72	19.1	28.9	1180	1080
B 4-2	1.5	1.68	13.5	14.5	1100	1160
B 4-3	3.0	0.75	21.3	21.7	1060	1110
B 4-4	3.8	0.66	23.7	21.3	1210	1250
B 4-5	4.1	0.71	16.4	18.5	1160	1200

10

【0086】

172nmはポリジメチルシロキサンの吸収スペクトルのピークにより近いが、本願の発明者らは、185nmで強度ピークを含むスペクトルを有する紫外線が、特により厚いコーティングに関しては、より優れた硬化をもたらすことができることを見出した。化学放射線によってコーティングを硬化するとき、選択された波長は吸収されなくてはならないが、化学放射線がコーティングの厚さ全体を貫通するのを防ぐために、吸収のレベルが高すぎてはならない。

20

【0087】

いくつかの実施形態では、硬化の対象である特定のシリコン樹脂及びその厚さでのピアの法則によって決定されるように、ゼロより大きく0.5以下である吸光度をもたらす波長で強度ピークを有する紫外線源を選択することが望ましい。吸光度が0.5を超すと、コーティングの厚さに浸透する放射線の欠如のために表面の吸収及び架橋に至り、表の層又は表面層が形成される場合がある。0.3未満の吸光度は許容され得るものであり、より均一の浸透及び硬化プロファイルを与える傾向があるが、放射線の捕獲に関しての効率がより低い。いくつかの実施形態では、ピアの法則によって決定される吸光度は、0.3~0.5、例えば、0.4~0.5、又は場合によっては0.40~0.45である。実際の吸光度及びピアの法則によって算出された吸光度は厚さに比例して増加するので、特定のシリコン樹脂はある1つの厚さ、例えば、1マイクロメートルでは所望の吸光度を有することができても、より大きい厚さ、例えば、10マイクロメートルの厚さにおいては同じシリコン樹脂の吸光度では高すぎる場合がある。

30

【0088】

本開示の方法に従って調製された架橋シリコンコーティングは、例えば、剥離層、低粘着性の裏層、コーティングなどを含む広範な用途に任意に用いることができる。様々な代表的な用途を図2に図示する。物品100は、剥離ライナー210を形成する第1の基材110、及び第1の基材110の第1面111に接着された架橋シリコン層120を備える。いくつかの実施形態では、物品100は剥離ライナー210に加えて、架橋シリコン層120に剥離可能に接着された接着剤140を更に備えて、トランスファーテープ220を形成する。いくつかの実施形態では、物品100は、架橋シリコン層120の反対側に、接着剤140に接着された第2の基材150を更に備える。

40

【0089】

いくつかの実施形態では、第2の基材は、例えば、剥離ライナー210に類似した剥離ライナーである剥離ライナーであり得、物品100はデュアルライナーのトランスファーテープであり得る。いくつかの実施形態では、第2の基材はその接着剤に永久結合され得、接着剤物品100は例えばテープ又はラベルであり得る。

【0090】

図示されていないが、いくつかの実施形態では、基材110は両面が剥離材料でコーティングされ得る。概して、剥離材料は独立に選択することができ、剥離材料は同じであっ

50

ても異なってもよい。いくつかの実施形態では、両方の剥離材料は本開示の方法に従って調製される。いくつかの実施形態では、そのような両面剥離ライナーから、自動巻き接着剤物品が調製される。いくつかの実施形態では、1つ以上のプライマー層を含めることができる。例えば、いくつかの実施形態では、基材 1 1 0 の表面 1 1 1 にプライマー層を配置することができる。

【 0 0 9 1 】

概して、基材 1 1 0 及び 1 5 0 は、一般に使用される様々な材料のどれであってもよい。代表的な材料としては、紙、ポリコート紙、ポリマーフィルム（例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、及びポリカーボネート）、織布及び不織布、金属ホイルが挙げられる。いくつかの実施形態では、基材の表面処理（例えば、コロナ又は火炎処理）をしてもよく、又は例えば、プライマー又は印刷を受け付ける層でコーティングしてもよい。いくつかの実施形態では、多層の基材を使用してもよい。

10

【 0 0 9 2 】

概して、例えば、天然ゴム及び合成ゴム、ブロック共重合体、及びポリオレフィン接着剤を含む、任意の既知の接着剤を使用してもよい。いくつかの実施形態では、接着剤はアクリル系接着剤を含むことができる。

【 0 0 9 3 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更や改変は、当業者には明らかとなるであろう。

【 図 1 】

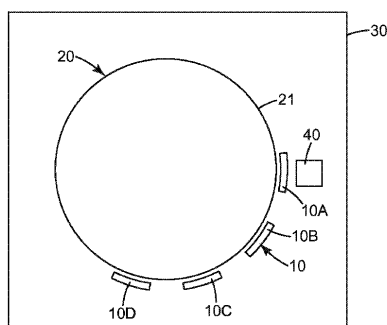


Fig. 1

【 図 2 】

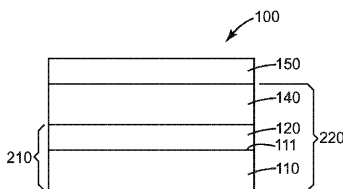


Fig. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/056064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B05D3/04 B05D3/06
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)

B05D

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 practical, 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	WO 2009/110152 A1 (RENIASU KK [JP]; MAEDA SADA0 [JP]) 11 September 2009 (2009-09-11)	1-6, 13-17, 19-24
A,P	the whole document -& US 2010/304133 A1 (MAEDA SADA0 [JP]) 2 December 2010 (2010-12-02)	1-6, 13-17, 19-24
	abstract paragraphs [0002], [0013], [0005], [0016], [0038], [0040] - [0043], [0049], [0054], [0055] claims 1-6 ----- -/--	

☒ 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 document 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 February 2012

Date of mailing of the international search report

23/02/2012

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

Riederer, Florian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/056064

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2007 020655 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 6 November 2008 (2008-11-06) abstract paragraphs [0116], [0117], [0145], [0278], [0289], [0329], [0335], [0339], [0370], [0371] tables 1,3,4 claims 1,3,4,6,12 -----	1,2, 4-12, 14-22
X	WO 97/39837 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 30 October 1997 (1997-10-30) abstract page 3, line 7 - page 4, line 7 claims 1,2,6-8,10,11 -----	1,2,5, 9-11,16, 19-24
A	EP 2 198 981 A1 (INNOVATIVE OBERFLAECHESTECHNOL [DE]) 23 June 2010 (2010-06-23) abstract paragraphs [0001], [0003], [0008], [0010], [0013], [0016], [0019] claims 1-4 -----	1,14,15
A	EP 2 198 980 A1 (INNOVATIVE OBERFLAECHESTECHNOL [DE]) 23 June 2010 (2010-06-23) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/056064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009110152 A1	11-09-2009	CA 2715727 A1 CN 101965230 A EP 2266711 A1 JP 4536824 B2 KR 20100102729 A US 2010304133 A1 WO 2009110152 A1	11-09-2009 02-02-2011 29-12-2010 01-09-2010 24-09-2010 02-12-2010 11-09-2009
US 2010304133 A1	02-12-2010	CA 2715727 A1 CN 101965230 A EP 2266711 A1 JP 4536824 B2 KR 20100102729 A US 2010304133 A1 WO 2009110152 A1	11-09-2009 02-02-2011 29-12-2010 01-09-2010 24-09-2010 02-12-2010 11-09-2009
DE 102007020655 A1	06-11-2008	DE 102007020655 A1 EP 2144714 A2 US 2010173167 A1 WO 2008132230 A2	06-11-2008 20-01-2010 08-07-2010 06-11-2008
WO 9739837 A1	30-10-1997	AU 2076397 A BR 9708782 A CA 2251920 A1 DE 69734649 D1 DE 69734649 T2 DE 69738355 T2 EP 0894029 A1 JP 3995267 B2 JP 2000508963 A KR 20000005517 A US 5891530 A WO 9739837 A1	12-11-1997 03-08-1999 30-10-1997 22-12-2005 10-08-2006 13-11-2008 03-02-1999 24-10-2007 18-07-2000 25-01-2000 06-04-1999 30-10-1997
EP 2198981 A1	23-06-2010	DE 102008061244 A1 EP 2198981 A1	17-06-2010 23-06-2010
EP 2198980 A1	23-06-2010	DE 102008060906 A1 EP 2198980 A1	10-06-2010 23-06-2010

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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 ロビン イー・ライト

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 マルゴー ビー・ミテラ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ジェイシュリー セス

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

F ターム(参考) 4D075 BB46Z BB56Z BB94Z CA07 DB48 DC40 EB43

4F100 AK25C AK42 AK52B AT00A BA02 BA03 CB00C EH46 EJ54B GB90

JL14