(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3853861号
(P3853861)
(45)発行日　平成18年12月6日(2006.12.6)　(24)登録日　平成18年9月15日(2006.9.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 18/32	(2006.01)	C08G	18/32	A
C08G 18/61	(2006.01)	C08G	18/61	
C08G 63/688	(2006.01)	C08G	63/688	
C09K 3/18	(2006.01)	C09K	3/18	
C09J 7/00	(2006.01)	C09J	7/00	

請求項の数 3　(全 28 頁)

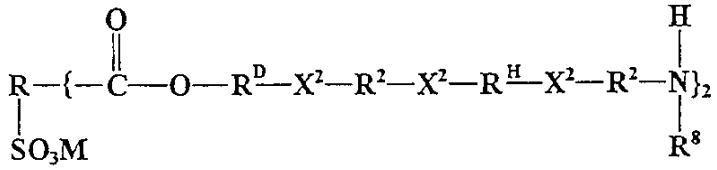
(21)出願番号　特願平7-320372
(22)出願日　平成7年12月8日(1995.12.8)
(65)公開番号　特開平8-239439
(43)公開日　平成8年9月17日(1996.9.17)
審査請求日　平成14年12月9日(2002.12.9)
(31)優先権主張番号　356867
(32)優先日　平成6年12月15日(1994.12.15)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590000422
スリーエム　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１４４－１０００，セント　ポール，スリーエム　センター
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100086276
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

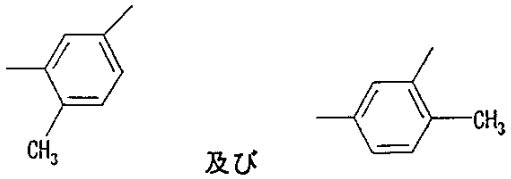
(54)【発明の名称】水分散性ポリマー組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下式：
【化１】



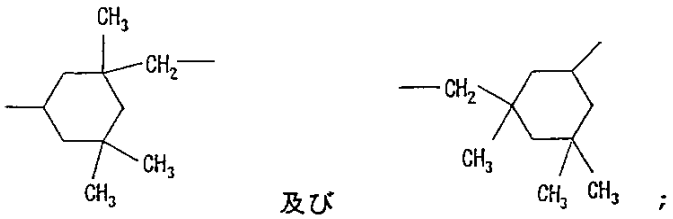
（上式中、
Ｒは、６～１２個の炭素原子を含む３価のアリール基、又は６～１２個の炭素原子を含む３価のアルキル基である；
Ｍは水素又はカチオンである；
R^D は以下の基からなる群より選ばれる：
ａ）以下の基のうちの少なくとも１種：

（１）２～１２個のメチレン基単位中に２０～１５０個の炭素原子を有し、４００～２５００の分子量を有する２価の直鎖又は枝分かれ鎖の有機基、並びに、
（２）６～１２個の炭素原子を有するアリーレン基；
ｂ）２～１２個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキレン基、シクロペンタメチレン基、シクロヘキサメチレン基、５又は６員環アザ環式基、フェニレン基、ナフタレン基、フェニレン－メチレンフェニレン基、トリレンジイソシアネート残基：
【化２】



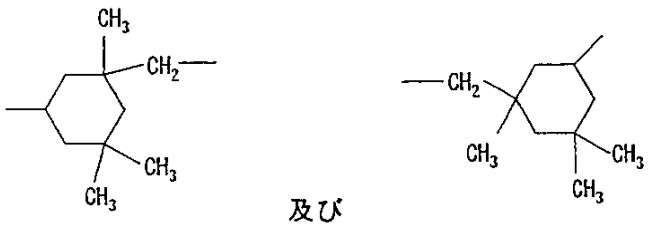
；

イソホロンジイソシアネート残基：
【化３】



；

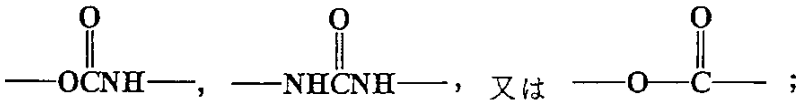
３，５，５－トリメチル－１－イソシアナト－３－イソシアナトメチルシクロヘキサン残基：
【化４】



からなる群より選ばれる有機基；並びに
ｃ）５００～２０００の分子量を有するヒドロキシ末端基が形成されるポリオールとＯＣＮ－R^2－ＮＣＯの構造を有するイソシアネートとの反応により形成される｛－R^1－（X^2－R^2－X^2－R^1）$_n$－｝、式中ｎは０又は１～５の整数である；
R^1は、２～１２個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキレン基又は６～１０個の炭素原子を有するアリーレン基である；

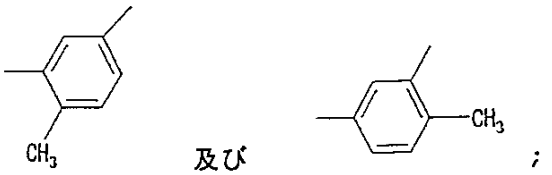
X^2 は下式で表される基のいずれかである：

【化５】



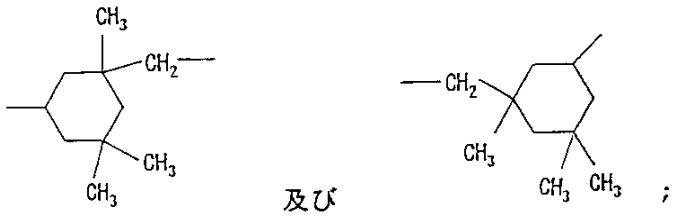
R^2 は、ａ）２～１２個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキレン基、ｂ）シクロペンタメチレン基、ｃ）シクロヘキサメチレン基、ｄ）５又は６員環アザ環式基、ｅ）フェニレン基、ｆ）ナフタレン基、ｇ）フェニレン－メチレンフェニレン基、ｈ）トリレンジイソシアネート残基：

【化６】



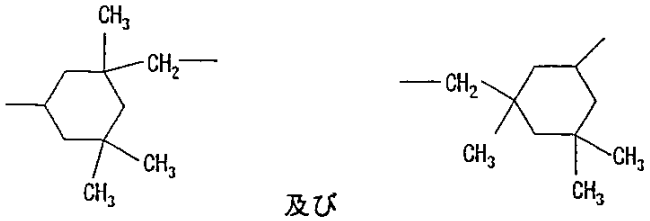
ｉ）イソホロンジイソシアネート残基：

【化７】



及び、ｊ）３，５，５－トリメチル－１－イソシアナト－３－イソシアナトメチルシクロヘキサン残基：

【化８】

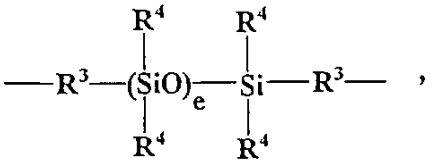


からなる群より選ばれる；

R^H は以下の基からなる群より選ばれる２価の疎水性基である：

ａ）下式で表される構造を有する２価のオリゴマーシロキサン；

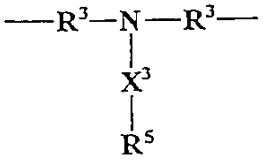
【化９】



，

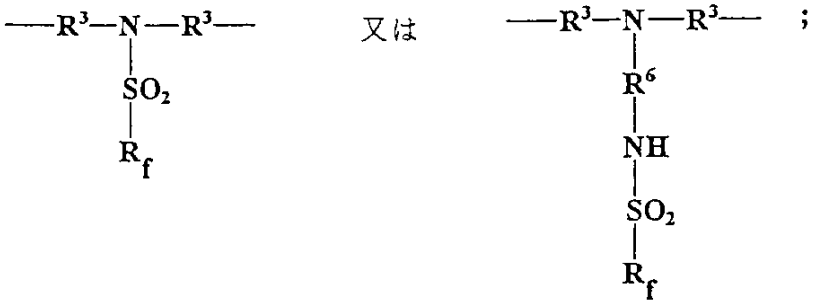
ｂ）ペンダントアルキル基を含む下式で表される構造を有する２価の有機基；

【化１０】



ｃ）下式で表される構造を有する２価の有機基；

【化１１】



上式中、

R^3 は、２～１２個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキレン基及び６～２０個の炭素原子を有するアリーレン基からなる群より選ばれる２価の有機基である；

R^4 は、１～１２個の炭素原子を有するアルキル基、６～１０個の炭素原子を有するアラルキル基、及び６～１０個の炭素原子を有するアリール基からなる群より選ばれる１価の基であり、少なくとも７０％の R^4 はメチルである；

ｅは１０～３００の整数である；

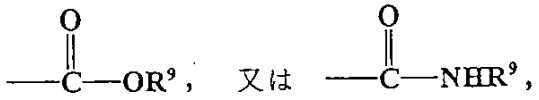
X^3 は、共有結合、カルボニル基及びアミド基からなる群より選ばれる；

R^5 は４～６０個の炭素原子を有するアルキル基である；

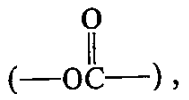
R^6 は２～１２個の炭素原子を有するアルキレン基である；

R_f は、少なくとも４個の完全にフッ素化された炭素原子を有する１価の飽和フルオロ

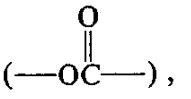
脂肪族基である；
R^8 は、H，
【化１２】



である、
上式中R^9 は－CH_2 R^{10}，－C_2H_4 R^{10}又は－C_3H_6 R^{10}である；及び、
R^{10}は－H，－OH又は－NH_2 である）
で表される構造を有するポリマーを含む水分散性ポリマー組成物であって、乾燥後に接着剤に対して剥離性を有する水分散性ポリマー組成物。
【請求項２】
R^D の前記２価の直鎖又は枝分かれ鎖の有機基ａ）（１）のメチレン基が１～５０個のカテナリーの酸素原子又は１～３０個のオキシカルボニル基：
【化１３】



により介されていることを特徴とする請求項１記載の水分散性ポリマー組成物。
【請求項３】
R^D の前記アリーレン基ａ）（２）が１～５０個のカテナリーの酸素原子又は１～３０個のオキシカルボニル基：
【化１４】



により介されていることを特徴とする請求項１記載の水分散性ポリマー組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は少なくとも１個の疎水性基含有セグメント及び少なくとも１個のスルホ－有機セグメントを有する水分散性スルホ－ポリウレタン又はスルホ－ポリウレア組成物に関する。本発明の組成物は接着剤に対して剥離性を示すインク受容性の低表面エネルギーコーティングとしての利用性を有する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
感圧接着剤に対して剥離性を有する材料は接着ロール材料及びシート材料の剥離コーテ

ィングとして長年使用されてきた。この目的のために、蝋紙、スターチ含浸織物、プラスチックフィルム、プラスチック被覆紙及び種々のシリコーンポリマーを含む多くの非付着性又は「非接着性」の材料が使用されてきた。

【０００３】

ポリシロキサン、高級アルキル（即ち、C_{12}～C_{30}）脂肪族炭化水素ポリマー、及びフルオロケミカルポリマーを含む疎水性ポリマー又はポリマー組成物は、約０．０４Ｎ／ｃｍ～７．０Ｎ／ｃｍ（０．４Ｎ／ｄｍ～７０Ｎ／ｄｍ）の範囲又はこれ以上の剥離強さを有するコーティングを与えることができる。主にジメチルシロキサン単位を含むポリジメチルシロキサンは、例えば０．０４～０．１６Ｎ／ｃｍ（０．４～１．６Ｎ／ｄｍ）の範囲の低い剥離強さのコーティングを、ラベル又は大きな接着シート構成に一般的に使用される接着剤組成物に与えることができる。これらポリマーは、その低い剥離強さのためにロールの不安定性を生じうることから、接着テープの裏面（接着テープの裏面のコーティングは「低接着性バックサイズ（low adhesion backsize;ＬＡＢ）」として公知である）上の剥離コーティングとしてはあまり有用ではない。ロールの形態にあるテープのＬＡＢは典型的には約０．６０～３．５Ｎ／ｃｍ（６．０～３５Ｎ／ｄｍ）の範囲の剥離強さを示す。例えば、米国特許第３，３２８，４８２号、同３，５２７，６５９号、同３，７７０，６８７号、同４，１７１，３９７号及び同４，３１３，９８８号に記載されているように、一般に２．０Ｎ／ｃｍ（２０Ｎ／ｄｍ）を超える剥離強さを示すものは、非シリコーンポリマー、例えばポリウレタンであり、最近になってポリジメチルシロキサン又はポリジメチルシロキサンと有効性に劣る剥離材料とのブレンドの改質により得られるものであることが明らかになっている。剥離コーティングとしてこれらの材料を用いる構成は、溶剤の放出を制御するための高価な溶剤回収装置を使用する溶液塗布作業により一般に形成される。

【０００４】

溶剤塗布作業を必要としない剥離コーティングにとって有用なシリコーン組成物は公知である。これらの組成物は液体であり、且つ官能基及び／又は架橋剤を含む該組成物の支持体上への塗布に続く熱硬化又は化学線硬化により非常に強固なコーティングを形成することが必要とされる。このような液体シリコーン組成物は、例えば米国特許第４，２７９，７１７号及び同５，２１７，８０５号に開示されている。

【０００５】

親水性及び疎水性ジオールから調製される水性溶剤分散性直鎖スルホポリウレタン樹脂は米国特許第４，３０７，２１９号に開示されている。親水性スルホポリウレタン及びスルホポリウレアは米国特許第４，５５８，１４９号、同４，７４６，７１７号及び同４，８５５，３８４号に開示されている。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

簡単には、本発明は少なくとも１個のスルホネート基含有セグメントを含んでなる水分散性ポリマー組成物を提供するものであって、前記セグメントは少なくとも１個のウレタン基又は尿素基を含み、前記組成物が少なくとも１個のウレタン基又は尿素基を含んでなる疎水性セグメントを少なくとも１個提供し、該組成物は乾燥した時に低表面エネルギー（即ち、剥離性）及び好ましくはインク受容性を有する製品を提供する。本発明の組成物は、好ましくは約２，０００～約８，０００ｇ／モルのスルホネート当量及び３～８０重量％の疎水性セグメント含有率を有し、該疎水性セグメントは約２００～約２０，０００の数平均分子量を有する。

【０００７】

本発明は、接着材料、特に感圧接着剤に対して特に剥離性を有する本発明の低表面エネルギーの好ましくはインク受容性コーティングを支持する支持体も提供する。本発明のポリウレタン／ポリウレア組成物の低表面エネルギーのインク受容性コーティングは、好ましくは疎水性セグメントを少なくとも１５重量％含有する。

【０００８】

他の態様において、本発明は、４０重量％以下のポリウレタン／ポリウレア組成物及び６０重量％の水又は極性溶剤（例えば、メチルエチルケトン、アセトン）のような溶剤、並びにそれらの使用にとって適切な量の補助剤を含む水性分散液を含んでなる。本発明の他の態様において、本発明のポリウレタン／ポリウレア組成物の調製方法が提供される。更に本発明の他の態様において、ポリウレタン／ポリウレア組成物の自立構造フィルム、繊維及び成形製品が提供される。

【０００９】

本明細書において、

「熱可塑性」なる用語は、高温において溶融加工可能なポリマー材料を意味する；

「スルホ基」なる用語は、スルホネート基（ASO_3M、式中MはH又はカチオンである）を意味する；

「スルホ化合物」なる用語は、ペンダントスルホネート（スルホ）基を含む化合物を意味する；

「ウレタン／尿素基」なる用語は、ウレタン又は尿素基を意味する；

「ポリウレタン／ポリウレア」なる用語は、ウレタン基若しくは尿素基又はこれらの組み合わせを含んでなるオリゴマー又はポリマーを意味する；

「スルホ有機セグメント」なる用語は、少なくとも１個のペンダントスルホネート（スルホ）基、少なくとも１個のエステル基、並びにウレタン基及び尿素基の少なくとも１個を含んでなる有機基を意味する；

【００１０】

「疎水性セグメント」なる用語は、ポリシロキサンセグメント、高級アルキルセグメント及びフルオロケミカルセグメントの少なくとも１個を含んでなる有機基を意味する；

「ポリシロキサンセグメント」なる用語は、少なくとも１個のポリシロキサンセグメント及び少なくとも１個のウレタン／尿素基を含んでなる有機基を意味する；

「高級アルキルセグメント」なる用語は、少なくとも１個のC_{12}～C_{30}アルキルペンダント基を含むセグメント及び少なくとも１個のウレタン／尿素基を含んでなる有機基を意味する；

「フルオロケミカルセグメント」なる用語は、少なくとも４個の完全にフッ素化された炭素原子を有するペンダントフルオロ脂肪族基を及び少なくとも１個のウレタン／尿素基を含むセグメントを少なくとも１個含んでなる有機基を意味する；

「スルホポリウレタン／スルホポリウレア（ＳＰＵＲ）組成物」なる用語は、スルホ基含有セグメント及び疎水性セグメントを含むポリマーを１種以上、並びに、任意にスルホ有機セグメントのみを含むポリマーの１種以上を含んでなる組成物を意味する；

「分子量」なる用語は、ポリマーのセグメント中又は原子団中の全ての原子の原子量の合計であって、基又はセグメントが２種以上の基又はセグメントの混合である場合には、基又はセグメントの分子量の重量平均である；

「低級アルキル基」なる用語は、１～４個の炭素原子を有するアルキル基を意味する；

「高級アルキル基」なる用語は、５～３０個の炭素原子を有するアルキル基を意味する；

「カテナリー」なる用語は、主鎖中においてカルボニル基中の酸素の形態ではなく、エーテル中の酸素の形態にあることを意味する。

【００１１】

【発明の実施の形態】

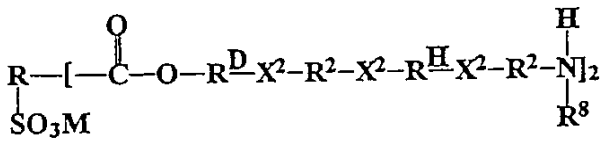
本発明は、１個以上のランダムに配置した水分散性スルホ有機セグメント及び１個以上の疎水性セグメントを含んでなる水分散性スルホポリウレタン／スルホポリウレア（ＳＰＵＲ）組成物に関する。該ポリマー組成物の各々のスルホ有機セグメントは、約８００～５，０００の分子量を有し、１個以上のスルホ基を含有する。各々の疎水性セグメントは約２００～２０，０００の数平均分子量を有し、疎水性セグメントは該ポリマー組成物の約３～８０重量％を構成する。本発明のＳＰＵＲ水分散性組成物のコーティング又は前記組成物から形成される製品は、接着材料、特に感圧接着剤に対して剥離性を示す低表面エ

ネルギーのインク受容性表面を有する。

【００１２】

本発明のポリウレタンポリマー組成物は下式で表される構造を有するポリマーを含んでなる：

【化１５】

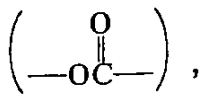


上式中、

ＲはＣ$_6$～Ｃ$_{12}$アリールトリイル基（３価アリール基）又はＣ$_6$～Ｃ$_{12}$アルキルトリイル基（３価アルキル基）であり、Ｍはカチオンであり、好ましくはＭはＮａであるが、Ｍは、Ｈ、Ｋ，Ｌｉのようなアルカリ金属、アルカリ土類金属（例えば、Ｍｇ，Ｃａ，若しくはＢａ）、又は第１級、第２級、第３級若しくは第４級アンモニウムカチオン、例えばアンモニウムカチオン、メチルアンモニウムカチオン、ブチルアンモニウムカチオン、ジエチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、及びベンジルトリメチルアンモニウムカチオンであることが可能である；

R^Dは、１）２～１２個のメチレン基単位中に２０～約１５０個の炭素原子を有する２価の直鎖又は枝分かれ鎖の有機基及び６～１０個の炭素原子を有するアリーレン基の少なくとも１種であり、前記有機基及びアリーレン基は１～５０個のカテナリーの酸素原子又は１～３０個の下式で表されるオキシカルボニル基、好ましくは１～２０個のカテナリーの酸素原子又は１～１０個のオキシカルボニル基で介されていることが可能であり、前記有機基は４００～２，５００、好ましくは６００～１，０００の分子量を有することが可能である；

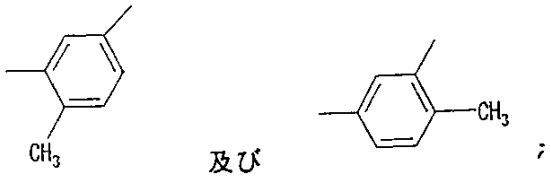
【化１６】



又は、

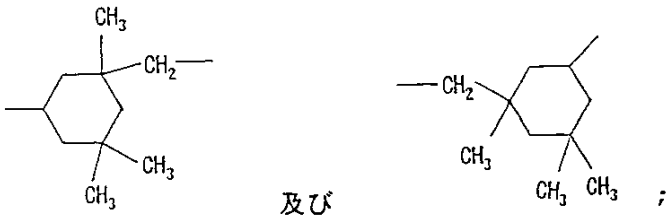
R^Dは、２）２～１２個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキレン基、シクロペンタメチレン基、シクロヘキサメチレン基、５又は６員環アザ環式基、フェニレン基、ナフタレン基、フェニレンメチレンフェニレン基、トリレンジイソシアネート残基：

【化１７】



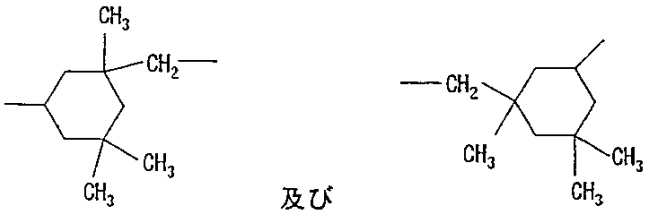
イソホロンジイソシアネート残基：

【化１８】



３，５，５－トリメチル－１－イソシアナト－３－イソシアナトメチルシクロヘキサン残基：

【化１９】

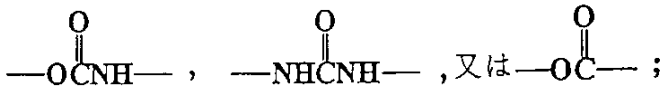


からなる群より選ばれる有機基；又は

R^D は、３）５００～４，０００、好ましくは８００～２，０００の分子量を有するセグメントが形成されるポリオールとＯＣＮ－Ｒ－ＮＣＯの構造を有するイソシアネートとの反応により生成される［－R^1 －（X^2 －R^2 －X^2 －R^1）$_n$ －］の構造を有することが可能である、式中ｎは１～５の整数である；R^1 は２～１２個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキレン基又は６～１０個の炭素原子を有するアリーレン基である；

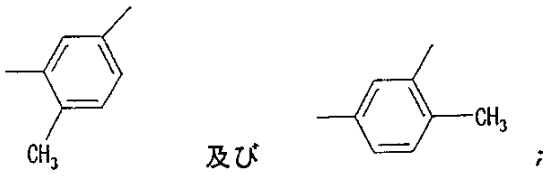
X^2 は下式で表される基のいずれかである：

【化２０】



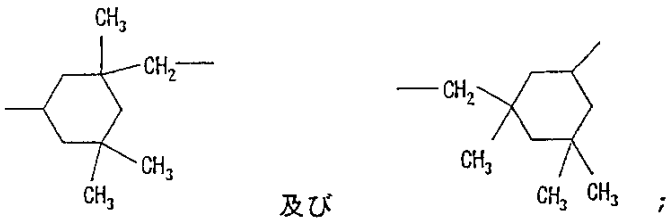
R^2 は、２～１２個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキレン基、シクロペンタメチレン基、シクロヘキサメチレン基、５又は６員環アザ環式基、フェニレン基、ナフタレン基、フェニレンメチレンフェニレン基、トリレンジイソシアネート残基：

【化２１】



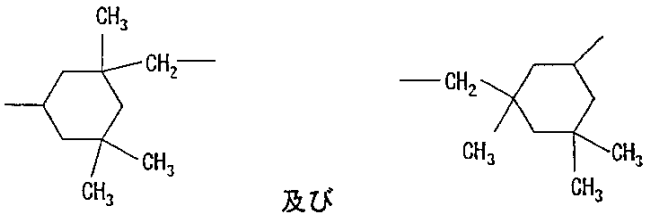
イソホロンジイソシアネート残基：

【化２２】



３，５，５－トリメチル－１－イソシアナト－３－イソシアナトメチルシクロヘキサン残基：

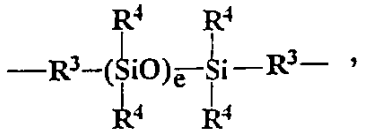
【化２３】



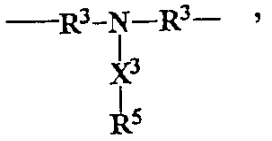
からなる群から選ばれる；

R^H は以下の基からなる群より選ばれる２価の疎水性基である：

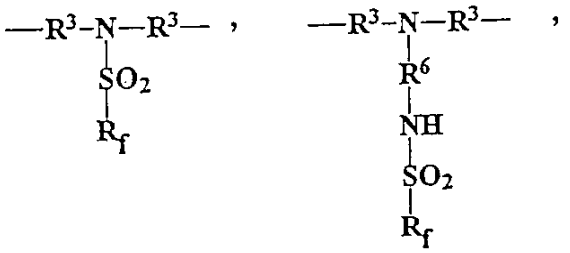
下式で表される構造を有する２価のオリゴマーシロキサン：
【化２４】



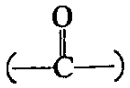
ペンダントアルキル基を含む下式で表される構造を有する２価の基：
【化２５】



又は、下式で表される構造のうちのいずれかを有する２価の有機基若しくはそれらの第４級塩：
【化２６】

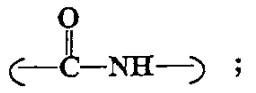


上式中、
R_f は、フルオロカーボンペンダント基である；
R^3 は、２価の有機基、好ましくは２～１２個の炭素原子を有する直鎖又は枝分かれ鎖のアルキレン基であるが、R^3 の各々は６～２０個の炭素原子を有するアリーレン基、例えばフェニレン基又は７～２０個の炭素原子を有するアルカリーレン基であることが可能である；
R^4 は、１～約１２個の炭素原子を有するアルキル基、６～１０個の炭素原子を有するアリール基、又は６～１０個の炭素原子を有するアラルキル基からなる群より選ばれる１価の基であり、R^4 の少なくとも７０％はメチルである；ｅは約１０～約３００の整数である；
X^3 は、共有結合、下式で表されるカルボニル基：
【化２７】



又は、下式で表されるアミド基である：

【化２８】



；

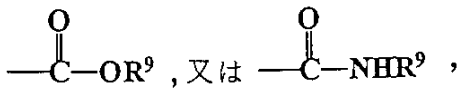
R^5 は、約４～約６０個、好ましくは１２～３０個の炭素原子を有するアルキル基からなる群より選ばれる１価の基である；

R^6 は、２～約１２個の炭素原子を有するアルキレン基からなる群より選ばれる２価の基である；

R_f は６～１２個の炭素原子を有する１価の飽和フルオロ脂肪族基であって、少なくとも４個の炭素原子が完全にフッ素化されている；

R^8 は、

【化２９】



である、

上式中R^9 は－CH_2 R^{10}，－C_2 H_4 R^{10}又はC_3 H_6 R^{10}であり；及び、R^{10}は－Ｈ，－ＯＨ又は－NH_2 である。

【００１３】

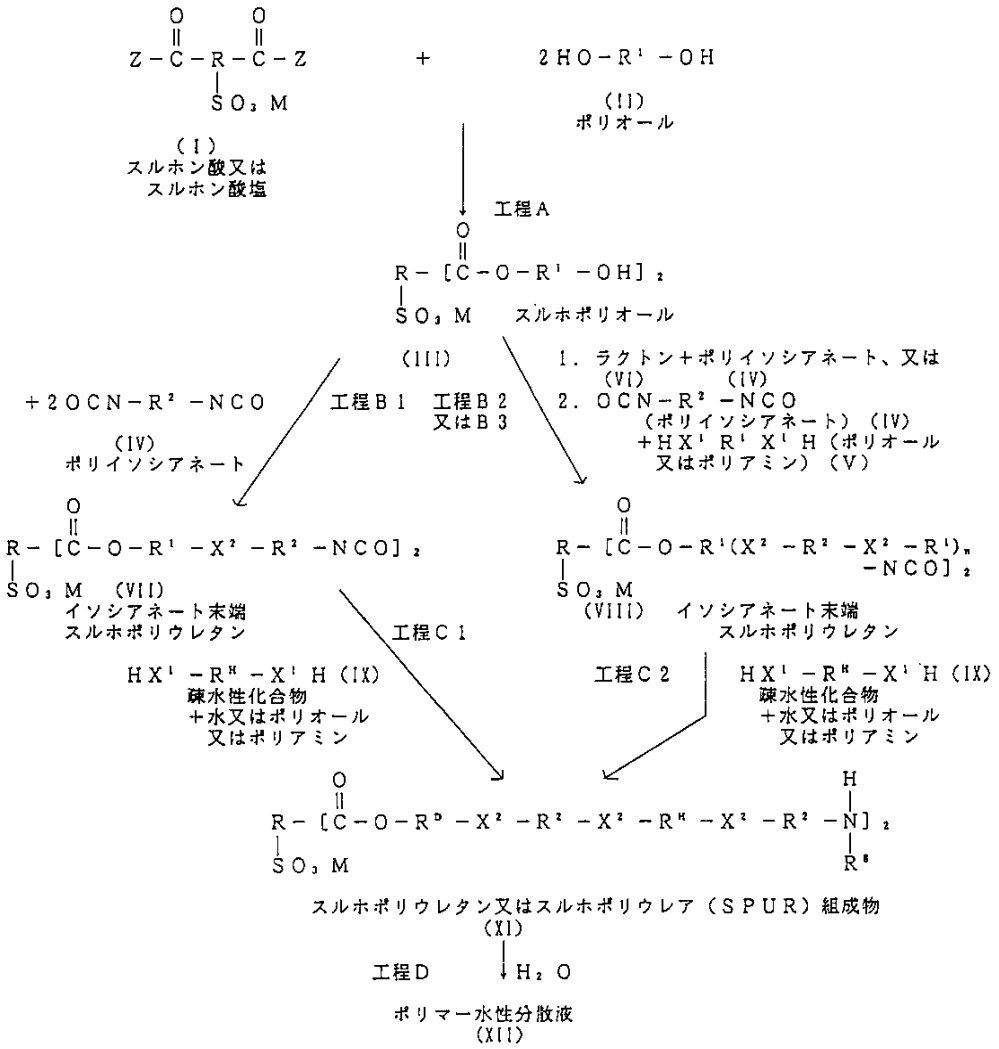
本発明のＳＰＵＲ組成物は、好ましくは、約２，０００～８，０００ｇ／モルのスルホネート当量及び約３～８０重量％の疎水性セグメント含有率を有し、該疎水性セグメントは約２００～２０，０００の数平均分子量を有する。ＳＰＵＲ組成物は、好ましくは２０，０００～５００，０００、より好ましくは３０，０００～１００，０００の範囲の重量平均分子量を有する。

【００１４】

本発明の方法は、以下の反応シーケンスにより概略的に表される：

反応シーケンス

【化３０】



上式中

R^D ＝－R^1－X^2－R^2－又は－R^1－(－X^2 R^2－X^2－R^1－)$_n$－

Z ＝OH又はOR^A，但しR^A＝1～4の炭素原料を有するアルキル、並びにR，M，X^2，R^1，R^2，R^3，R^H及びnは上記定義と同一であり、X^1はN又はOである。

【００１５】

本発明のＳＰＵＲ組成物は以下の工程（工程Ａ，Ｂ１，Ｃ１）を含んでなる方法により調製される：

（ａ）式（Ｉ）で表されるスルホン酸又はスルホン酸塩をポリオールと反応させることにより式（II）で表されるスルホポリマーを供給する工程（工程Ａ）；

（ｂ）前記スルホポリマーをポリイソシアネートと反応させることによりイソシアネート末端スルホポリウレタン（式VII）を供給する工程（工程Ｂ１）；

（ｃ）イソシアネート末端スルホポリウレタン（式VII）を式IXで表されるアミノ－又はヒドロキシ－有機基末端疎水性モノマー又はオリゴマー組成物と不活性有機溶剤（例えば、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジクロロエタン等）中で反応させることにより、スルホ有機セグメントを有するイソシアネート末端ポリウレタン又はポリウレア組成物（ＳＰＵＲ）を形成させる工程であって、好ましくは全ポリマーの３～８０重量％が疎水性セグメントからなり、前記疎水性セグメントは水若しくは有機ジアミン若しくは

有機ジオールとの反応により逐次的に連鎖延長することによりスルホポリウレタン／ポリウレア組成物が形成される工程（工程Ｃ１）；

（ｄ）任意に、ＳＰＵＲ組成物を単離するか、又は有機溶剤の除去に伴なってＳＰＵＲ組成物の有機溶液を該組成物の水性溶液に転化させる工程（工程Ｄ）。

【００１６】

上記方法に記載したイソシアネート末端スルホポリウレタン化合物（構造式VII又はVIII）は、米国特許第４，５５８，１４９号、同４，７４６，７１７号及び同４，８５５，３８４号に記載されている。これらは、スルホアレーンジカルボン酸又はスルホアルカンジカルボン酸（又はこれらのエステル）を、スルホ有機ポリオールの混合物を形成している２当量以上のポリオール、及びある場合には、未反応ポリオールと反応させることにより好ましくは調製される。１．２～８当量の範囲のポリオールが有用であり、３～５当量のポリオールが好ましい。スルホ有機ポリオール又はそれらの過剰量のポリオールとの混合物は、過剰量（約１５モル％までの過剰量）の有機ジイソシアネートと反応する。

【００１７】

イソシアネート末端スルホポリウレタン化合物を調製するのに有用な式（III）で表される脂肪族又は芳香族エステル化スルホポリオールには、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサメチレンジオール、ネオペンチルグリコール及び１，４－（２，２，３，３－テトラメチル）ブタンジオール等のような枝分かれ鎖のジオールが含まれる。高分子量ジオールの例には、ポリオキシアルキレンジオール、有機ジカルボン酸とジオールとのポリエステルジオール、及び１０６～約２，０００の分子量を有するポリラクトンジオールが含まれる。高分子量ジオールの例には、コネチカット州ダンバリー所在のユニオン・カーバイド（Union Carbide）社から入手可能なＣａｒｂｏｗａｘ（商標）ジオールのようなポリオキシエチレンジオール、イリノイ州シカゴ所在のクエッカー・オーツ・カンパニー（Quaker Oats Company）から入手可能なＰｏｌｙｍｅｇ（商標）ジオールのようなポリオキシテトラメチレンジオール、モーベイ・ケミカル・カンパニー（Mobay Chemical Company）から入手可能なＭｕｌｔｒｏｎ（商標）ポリ（エチレンアジペート）ジオール、及びユニオン・カーバイド社から入手可能なＰＣＰ（商標）ジオールのようなポリカプロラクトンジオールが含まれる。

【００１８】

高分子量芳香族ポリオールの例には、ｏ－，ｍ－及びｐ－フタル酸のような芳香族ジカルボン酸とジエチレングリコール、トリエチレングリコール又はグリコールのようなジオールとから調製されるポリエステルジオールが含まれる。

好ましいポリオールは、ブチレングリコール及びネオペンチルグリコールのような脂肪族ジオール、並びにラクトン、好ましくはカプロラクトンのエステル化生成物である。

【００１９】

代替的な反応シーケンスにおいて、好ましくは、式（III）で表されるエステル化されたスルホポリオールはジオールとラクトンとの反応生成物である。これらは、工程Ｂ２及びＣ２による本発明のポリウレタン熱可塑性ポリマーの調製法の修飾された方法によりin-situ で得られる：

（ａ）式（III）のスルホジオール及び過剰量の式（II）のポリオールを式（IV）のラクトンと反応させることによりラクトン化スルホ有機ジオールを形成させ（工程Ｂ２）、次いで、このラクトン化スルホ有機ジオールをポリイソシアネートと反応させることによって、約２，０００～８，０００の分子量当たりスルホ基のスルホネート当量を有する式（VIII）のイソシアネート末端スルホポリウレタンを形成させる工程（工程Ｂ２）。

（ｂ）イソシアネート末端スルホポリウレタン（VIII）を式IXで表される化合物であるアミノ－又はヒドロキシ－有機基末端疎水性モノマー又はオリゴマーと不活性有機溶剤（例えば、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジクロロエタン等）中で反応させることによって、スルホ有機セグメントを有するイソシアネート末端ポリウレタン又はポリウレア組成物（ＳＰＵＲ）を形成させる工程であって、好ましくは全ポリマーの３～８０

重量％が疎水性セグメントからなり、前記疎水性セグメントは水もしくは有機ジアミンもしくは有機ジオールとの反応により逐次的に連鎖延長することによりスルホ－ポリウレタン／ポルウレア組成物が形成される工程（工程Ｃ２）；

（ｃ）工程Ｄは、任意に、上記したのと同様であることが可能である。

【００２０】

代替的に、式（VIII）のイソシアネート末端スルホポリウレタンを、式（III）のスルホポリオールと式（IV）のポリイソシアネート及び式（Ｖ）のポリオールとの連鎖延長反応（工程Ｂ３）により調製することができる。

式（VII）のイソシアネート末端スルホポリウレタンの調製に有用なスルホアリール－及びスルホアルキル－ジカルボン酸は、公知のスルホアリール－及びスルホアルキル－ジカルボン酸のいずれであってよい。これらの例には、スルホコハク酸、２－スルホグルタル酸、２，５－ジスルホアジピン酸、２－スルホドデカンジオン酸のようなスルホアルカンジカルボン酸、５－スルホナフタレン－１，４－ジカルボン酸、４，５－ジスルホナフタレン－１，８－ジカルボン酸のようなスルホアレーンジカルボン酸、米国特許第３，８２１，２８１号に記載されているようなスルホベンジルマロン酸；並びに英国特許第１，００６，５７９号に記載されている９，９－ジ（２’－カルボキシエチル）フルオレン－２－スルホン酸のようなスルホフルオレンジカルボン酸が含まれる。対応する低級アルキルのエステル、ハロゲン化物、酸無水物、及び上記した式（Ｉ）のスルホン酸の塩も前記調製に使用することができる。

【００２１】

式（III）のジオールと反応させることにより式（VII）又は（VIII）のイソシアネート末端スルホポリウレタンを形成させるのに使用することが可能である式（IV）のジイソシアネートは公知のジイソシアネートのいずれであってよい。好ましいジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－ジイソシアナト－ジシクロヘキシルメタン、３，５，５－トリメチル－１－イソシアナト－３－イソシアナトメチルシクロヘキサン、及び４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）である。他のジイソシアネートには、米国特許第３，７００，６４３号及び同３，６００，３５９号、並びに他の多くの特許に記載されているようなものが含まれる。ジイソシアネートの混合物をＭＤＩとヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物のように使用することもできる。

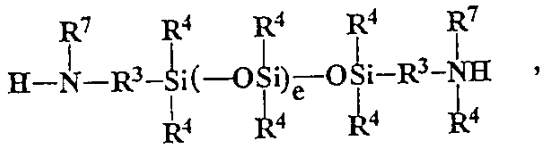
【００２２】

次いで、式VII又はVIIIのイソシアネート末端スルホポリウタンはポリアミン又はポリオール官能性疎水性組成物と反応することによって、本発明の式（ＸＩ）のＳＰＵＲ組成物が生成される。式（IX）の疎水性化合物はポリシロキサン基、ペンダント高級アルキル基又はフルオロケミカル基により提供されうる。

【００２３】

有用なポリシロキサンの例には、下式で表されるアミノ有機基末端ポリシロキサンが含まれる：

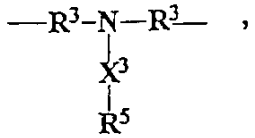
【化３１】



，

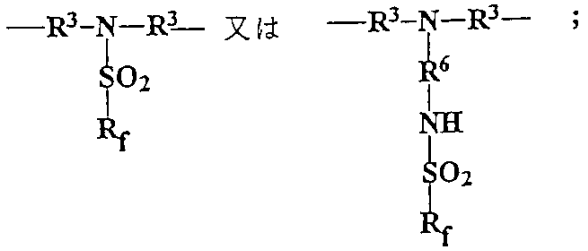
上式中R^3及びR^4は上記定義と同一であり、R^7はＨ－，CH_3－，C_2H_5－，又は他の低級アルキル基である。これらは、米国特許第４，０９８，７４２号及び同５，０９１，４８３号に開示されているような方法により調製されるような公知の化合物である。

【００２４】
本発明のＳＰＵＲ組成物の前駆体となりうる式（IX）の疎水性化合物を調製するのに有用なオルガノポリシロキサンジアミンは、前記ｅが約１０～約３００、好ましくは約１０～１００の整数であって、R^3，R^4，及びR^7が上記定義と同一であるものである。
【００２５】
式（IX）（工程Ｃ１又はＣ２）の化合物を調製するのに有用なヒドロキシ有機基官能性ポリシロキサンは、米国特許第４，０９８，７４２号、同４，８９８，９１８号、及び同５，１２８，４０８号に記載されているような公知の化合物である。
【００２６】
式（IX）の疎水性化合物は、下式で表される構造を有するアミノ有機基末端２価有機基であることも可能である：
【化３２】



，

上式中R^3，R^5及びX^3は上記定義と同一である。これらは、ブロックドジ（ヒドロキシアルキル）アミンをモノ（高級アルキル）イソシアネートと反応させることにより調製されるものであり、R^3は上記定義と同一である。
【００２７】
代替的に、式（IX）の疎水性化合物を、下式で表される構造のいずれか一方を有する２価有機基又はそれらの第４級塩から調製することができる：
【化３３】



フルオロカーボンペンダント基を含む上式で表される構造の各々は、パーフルオロアルキルスルホンアミドをエチレンクロロヒドリンと反応させることにより調製される。但しR^3は上記定義と同一であり、且つR^6は２～１２個の炭素原子を有するアルキレン基からなる群より選ばれる２価の基である。R_fは少なくとも４個の完全にフッ素化された炭素原子を有する飽和１価フルオロ脂肪族基である。もしR_fが十分に大きければ、R_fは直鎖、枝分かれ鎖、又は環状フルオロ脂肪族基又はこれらの組み合わせ、例えばアルキル環状脂肪族基である。フルオロ脂肪族基中の骨格鎖は、骨格鎖の炭素原子にのみ結合したカテナリーの酸素、６価の硫黄原子、及び／又は３価の窒素原子を含むことが可能であり、このようなヘテロ原子はR_f基のフルオロカーボン部分との間に安定な結合を提供する。完全にフッ素化された基であることが好ましいが、炭素原子２個おきに１個超の水素原子及び塩素原子が存在しないならば、水素原子及び塩素原子が置換基として存在していてよい。R_fは多数の炭素原子を含みうるが、大きな基は一般に、より短鎖の基に比してフッ

素原子R_fの有効な利用性に劣るために、２０個以下の炭素原子を有する化合物が適当であり且つ好ましい。約６～約１２個の炭素原子を含有するフルオロ脂肪族基が最も好ましい。一般に、R_fはフッ素原子を４０～７８重量％含有しうる。R_f基の末端部分は少なくとも４個の完全にフッ素化された炭素原子、例えば、CF_3 CF_2 CF_2 CF_2 －を有することが好ましく、好ましい化合物は、R_f基がパーフルオロアルキル、例えばCF_3（CF_2）$_m$ －（式中ｍは１～１９の整数であることが可能である）であるような完全に又は実質的に完全にフッ素化されたものである。好適なR_f基には、例えば、C_8F_{17}－，C_6F_{13}－CH_2 CH_2 －，及び$C_{10}F_{21}$－CH_2 CH_2 －が含まれる。

【００２８】

任意に、式IXのヒドロキシ官能性化合物を工程Ｂ３に導入することが可能であり、次いで式IXのＳＰＵＲ組成物を単一反応で形成することができる。

【００２９】

本発明のポリウレタンポリマー組成物の調製方法の工程Ａは、１種以上のスルホアルカンジカルボン酸又はスルホアレンジカルボン酸を０．２当量以上過剰量のポリオールと反応させることにより行われ、この量は、１．２～８当量の範囲の量のポリオール、好ましくは３～５当量、即ち、分子量約８００～５，０００、好ましくは１，２００～２，０００当たりスルホ有機セグメントに少なくとも１個のスルホ基を与えるような量である。次いで、スルホポリオール及び過剰量のポリオールは過剰量のポリイソシアネートと反応することによりイソシアネート末端スルホポリウレタンを形成し、前記ポリイソシアネートの量は、１５モル％以下の過剰量、好ましくは１．２～１０モル％の過剰量である。溶剤中の反応物の濃度は、最終反応混合物が約２０～６０％固形分になるように調製される。

【００３０】

工程Ｂ１，Ｂ２，又はＢ３により形成されたイソシアネート末端ポリウレタン化合物（式VII又はVIII）のイソシアネート当量に対して１モル当量以下のアミノ－又はヒドロキシ－基官能性疎水性化合物を反応させることにより工程Ｃ１又はＣ２が行われる。反応シーケンスＢ１，Ｃ１，又はＢ２／Ｂ３，Ｃ２は、約１５～６０％、好ましくは１５～３０％の固形物濃度の不活性水混和性溶剤の不活性溶剤中において行われる。

【００３１】

工程Ｃ１は、工程Ｂの反応混合物にポリウレタン１モル当量当たり約２～５モル当量の水を加えることによって、スルホ有機セグメント及び疎水性セグメントを共に有するイソシアネート末端ポリウレタンの連鎖延長が水により開始され、固形物濃度が１５～３０％に調節されることにより行われる。

【００３２】

工程Ｃ２は、工程Ｃ１に記載のように、２～５モル当量の水の代わりに０．８～１．０モル当量のポリアミン又はポリオールを加えることによって、イソシアネート末端ポリウレタンの連鎖延長がポリアミン又はポリオールで開始されることにより行われる。

【００３３】

工程Ｃ１又はＣ２に従って得られる反応混合物は透明溶液である。これをこのまま貯蔵することが可能であり、またコーティング組成物として即座に使用することが可能であり、連鎖延長したポリウレタンは、例えば、木、金属、セラミック、ガラス、紙、印刷された表面、プラスチック、及びコンクリートを含む種々の表面に対して優れた付着性を有し、低表面エネルギーのコーティングを与える。

【００３４】

コーティングの技術分野において公知のように、種々の添加剤を連鎖延長したポリマーの溶剤溶液に加えることが可能であり、該添加剤には、例えば可溶性の着色材料及び顔料、可塑剤、粘度調整剤、融合助剤、ポリマーラテックス、水溶性ポリマー、妨害剤、酸化防止剤、充填剤等が含まれる。

【００３５】

工程Ｃ１又はＣ２の溶剤溶液がほぼ等体積の水及び水－溶剤混合物から蒸留された溶剤と共に充填され、前記混合物に全ての溶剤が分離するまで追加の水が加えられる蒸留装置

内において工程Ｄは行われる。蒸留時に水中のＳＰＵＲ組成物濃度が約１０～４０重量％に保たれるように水が加えられることが好ましい。このように得られたＳＰＵＲ組成物分散液は分散助剤又は乳化剤が用いられなくても安定である。

【００３６】

ガム及び粘着性材料の包装に有用な自立構造フィルムを製造するために本発明のＳＰＵＲ組成物の水性分散液を使用することができる。

種々の材料の接着を防止するため及び接着ロール及びシート材料、例えば接着テープ用の剥離コーティングとして使用するために、本発明の剥離性コーティングを分散液及び溶液として支持体に塗布することが可能であり、疎水性セグメント含有量、又は特にポリシロキサンセグメント含有量を調節することにより約（０．１０～２０．０Ｎ／ｃｍ（１．０～２００Ｎ／ｄｍ）、好ましくは１２．５Ｎ／ｃｍ（１２５Ｎ／ｄｍ）まで又はそれ以上の剥離強さを有するコーティングが得られる。この剥離強さにより該組成物は種々の用途にとって有用である。剥離コーティングは水性及び溶剤を主成分とするインクに対して受容性であり、従ってバックサイズ（back size ）として使用される感圧接着剤に印刷適性を付与することが好ましい。

【００３７】

本発明は、接着材料、特に、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、Ｋｒａｔｏｎ（商標）（シェル・ケミカル・カンパニー製）、及び天然ゴムを主成分とする感圧接着剤に対する剥離特性を有する、支持体に支持されたインク受容性コーティングも提供する。

【００３８】

２８重量％以上のポリシロキサンセグメントを含有する本発明のＳＰＵＲ組成物の低表面エネルギーのインク受容性コーティングは、Ｋｒａｔｏｎを主成分とする感圧接着剤に対して０．２２Ｎ／ｃｍ～０．０５Ｎ／ｃｍ（２．２Ｎ／ｄｍ～０．５Ｎ／ｄｍ）又はそれ以下の剥離強さ示すのに対して、２８重量％未満のポリシロキサンセグメントを含有する該コーティングは０．２２Ｎ／ｃｍ～４．０Ｎ／ｃｍ（２．２Ｎ／ｄｍ～４０Ｎ／ｄｍ）又はそれ以上の剥離強さを示す。

【００３９】

本発明のＳＰＵＲ組成物の水性分散液は、酸化バナジウムの水性コロイド分散液と混合された時に、帯電防止性のインク受容性コーティングを与える。酸化バナジウムの水性コロイド分散液は米国特許第５，２０３，７６９号に開示されている。

【００４０】

【実施例】

試験方法

「剥離強さ」試験

２．２ｋｇのゴムロールをテープの上で１回ローリングすることによって、火炎処理された二軸延伸ポリプロピレン（ＢＯＰＰ）フィルム又はコロナ処理されたポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムの両方の上に形成されたＳＰＵＲ組成物のコーティングの表面に感圧接着テープ［Ｋｒａｔｏｎ（商標）を主成分とする接着剤を有する＃３５５ボックスシーリングテープ、及びアクリレートを主成分とする接着剤を有する＃８４５ブックテープ、共にミネソタ州セントポール所在の３Ｍ社から入手可能］を貼り合わせた。被覆支持体／試験テープ積層物を２．５×２５ｃｍのストリップに切り出し、次いで、試験テープをＳＰＵＲ組成物で被覆された支持体から１８０°の角度でもって２３０ｃｍ／分の速度で剥がすのに要する力（剥離力）を「剥離強さ」としてＮ／ｄｍ単位で記録した。

【００４１】

「再接着強さ」試験

２．２ｋｇのゴムロールをテープ上で１回ローリングすることによって、ＳＰＵＲ組成物で被覆された支持体から剥がした感圧接着剤を清浄なガラス板表面に貼り合わせた。テープをガラス表面から１８０°の角度でもって２３０ｃｍ／分の剥離速度で剥がすことに

より再接着強さを測定した。

【００４２】

「インク受容性」試験

付着力を測定するための以下のようなＡＳＴＭ Ｄ３３５９－９２ 方法Ｂ－横断テープ試験の方法の修飾型に従って、支持体に塗布されたＳＰＵＲ組成物のインク受容性を測定した：

１）ＡＳＴＭ法に従って、支持体の表面に塗布されたＳＰＵＲ組成物にインクの１０ｃｍ幅の縞を付け、乾燥させた；

２）ＡＳＴＭ法に従って、縞に引っ掻き毛羽を付けた；

３）均一な指圧により内包された気泡を除去することによって、引っ掻き毛羽を付けた縞に上記の感圧接着テープを貼り合わせた；

４）試料を室温（２２℃）で２４時間を要してエージングさせた；

５）ＡＳＴＭ法に従って、引っ掻き毛羽を付けた縞からテープを剥がした；

６）以下のスケールに従って、引っ掻き毛羽を付けた縞の退色及び質的劣化を評価した：

５－テープによりインクは除去されなかった、

４－インクで塗られた部分の５％未満が除去された、

３－インクで塗られた部分の５％から１５％が除去された、

２－インクで塗られた部分の１５％～６５％が除去された、

１－インクで塗られた部分の６５％超が除去された。

【００４３】

本発明の目的及び利点は以下の例により更に例示されるが、これらの例に挙げられた特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は甚だしく本発明を制限するものではない。

【００４４】

例１

米国特許第４，７３８，９９２号の例１に従って、ポリオールとしてＣａｒｂｏｗａｘ（商標）６００（２４００ｇ、コネチカット州ダンバリー所在のユニオン・カーバイド社から入手可能）及びスルホン酸としてジメチルスルホイソフタル酸ナトリウム（２９６ｇ、１モル、デラウェア州ウィルミントン所在のイー・アイ・デュポン・ドネムアース・アンド・カンパニーから入手可能）を使用して６４０ｇ／モルのヒドロキシル当量を有するスルホ－有機ジオール－ジオール混合物を調製した。

【００４５】

ビス－（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタン［３９．３ｇ、０．３０モル当量、ペンシルヴェニア州ピッツバーグ所在のモーベイ・ケミカル・カンパニーからＤｅｓｍｏｄｕｒ Ｗ（商標）として入手可能］、メチルエチルケトン（４０ｇ）、及びエタンスルホン酸（０．０４ｇ、ウィスコンシン州ミルウォーキー所在のアルドリッチ・ケミカル社から入手可能）の混合物を反応容器に充填し、攪拌しながら約６５℃に加熱した。反応温度が約８０℃を超えないような割合でこの反応混合物に上記のスルホ－有機ジオール－ジオール溶液（１１６．２ｇ）を加えた。発熱が鎮静化した後に、ジラウリン酸ジブチル錫０．０７ｇを加え、次いで反応混合物を攪拌及び約６５℃の温度で４時間加熱した。メチルエチルケトン（約２５０ｇ）を反応混合物に加え、約２０％固形分のイソシアネート末端スルホ－有機ジオール－ジオール混合物溶液を調製した。

【００４６】

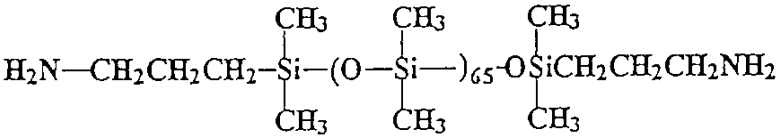
ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（１４．９６ｇ、０．０６モル、アルドリッチ・ケミカル・カンパニーから入手可能）のオクタメチルシクロテトラシロキサン（３５２．９ｇ、ゼネラル・エレクトリック・カンパニーから入手可能）溶液をアルゴンで２０分間パージし、この溶液を１５０℃に加熱し、５０％固形分（ｗ／ｗ）の水酸化セシウム溶液０．０６ｇを加え、結果として得られた反応混合物を更に６時間１５０℃に保つことによって、分子量５，０００のアミノプロピルポリシロキサンを調製した。

この反応混合物を７０℃に冷却し、過剰量のトリエチルアミン及び酢酸で中和し、次いで環状シロキサンを除去するために１３３３Ｐａ（１０ｍｍＨｇ）の減圧下において少なくとも５時間を要して１３０～１６０℃に加熱した。反応混合物を周囲温度に冷却し、酢酸セシウムを除去するために濾過した後に、５，０００の理論分子量を有するアミノプロピルポリシロキサンが得られた。

【００４７】

下式で表されるアミノプロピルポリシロキサン（３１．２ｇ、０．００６モル）のメチルエチルケトン（２００ｇ）溶液を上記のイソシアネート末端スルホ－有機ジオール－ジオール混合物に３０分を要して加え、結果として得られた混合物を窒素気流中において攪拌しながら約６５℃で約１時間加熱した。水（１０ｇ）を反応混合物に加え、この反応混合物を攪拌しながら約８０℃で更に２時間加熱した。

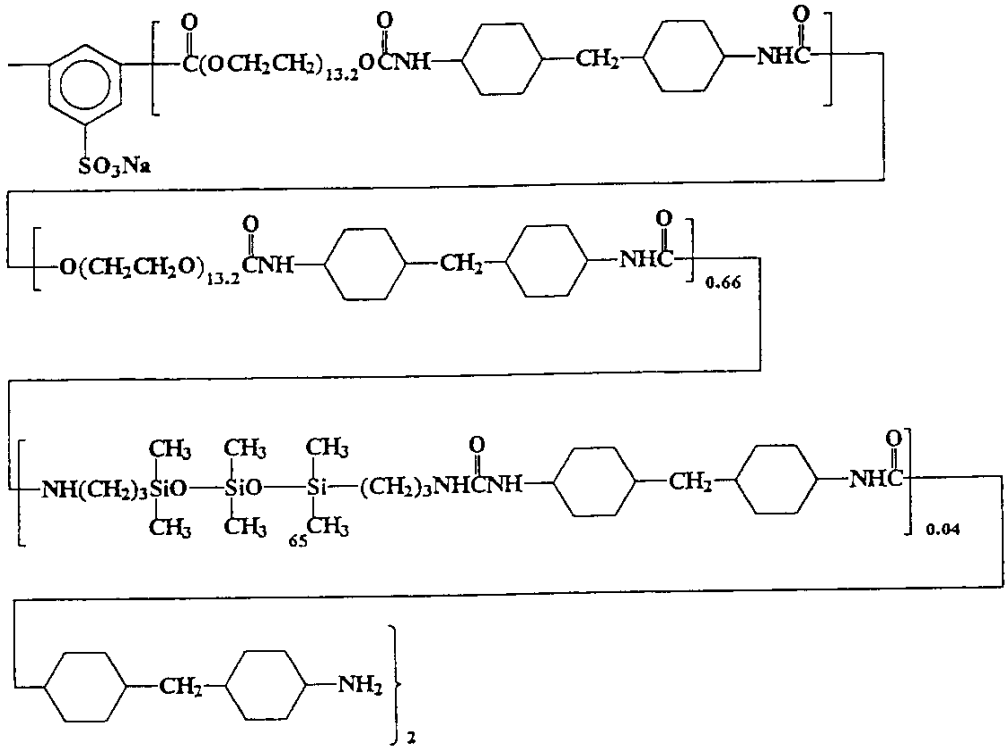
【化３４】



【００４８】

反応混合物を反応容器から取り出して、４２００ｇ／モルのスルホネート当量及び１７％のシリコーン含有率を有する下式の平均的な式で表される水分散性ＳＰＵＲ組成物の溶液が得られた。

【化３５】



前記反応溶液が塗布され、次いで乾燥された表面に、水性マーキングペンで書き込むこ

とができた。

【００４９】

例２

例１の方法に従って、水分散性ＳＰＵＲ組成物を調製し、この反応混合物を８５～９０に加熱し、水（６５０ｇ）を前記反応混合物に約３０分間を要して加え、蒸留物の試験により全てのＭＥＫが除去されたことが示されるまでメチルエチルケトン溶剤を蒸留した。ストリップされた反応混合物に水を加え、２０％固形分の該組成物の分散液を例１のように得た。

【００５０】

例３

ジメチル－５－スルホイソフタル酸ナトリウム（２９６ｇ、１２０℃において２４時間真空乾燥させたもの、デラウェア州ウィルミントン所在のイー・アイ・デュポン・ドネムアース・アンド・カンパニーから入手可能）、ネオペンチルグリコール（５２０ｇ、５モル、アルドリッチ・ケミカル・カンパニーから入手可能）及びメチルエチルケトン（１００ｇ）からなる混合物を窒素パージ下で約８０～９０℃に加熱することによって、ラクトン化スルホ－有機ジオール－ジオール混合物を調製した。テトラブチルチタネート（０．５ｇ、０．０６重量％、アルドリッチ・ケミカル・カンパニーから入手可能）を反応混合物に加え、メタノールの蒸留を伴う２２０℃に加熱した。約４５分後に反応温度を２００℃に下げ、攪拌しながらこの温度を５時間保った。反応物を１８０℃に冷却し、温度を１５０～１８０℃に維持しながら約１時間を要してジラウリン酸ジブチル錫０．５５ｇを含むε－カプロラクトン（９１２ｇ、８モル、アルドリッチ・ケミカル・カンパニーから入手可能）を反応混合物に加えた。この反応混合物を攪拌しながら１５０℃に保ち、次いで窒素パージ下において更に２時間０．５ｔｏｒｒに減圧することによって、１モルのラクトン化スルホ－有機ジオール及び３モルのラクトン化ジオール（１６９０ｇ）からなる混合物を、２３０ｇ／モルのヒドロキシ当量を有する透明淡黄色液体として得た。

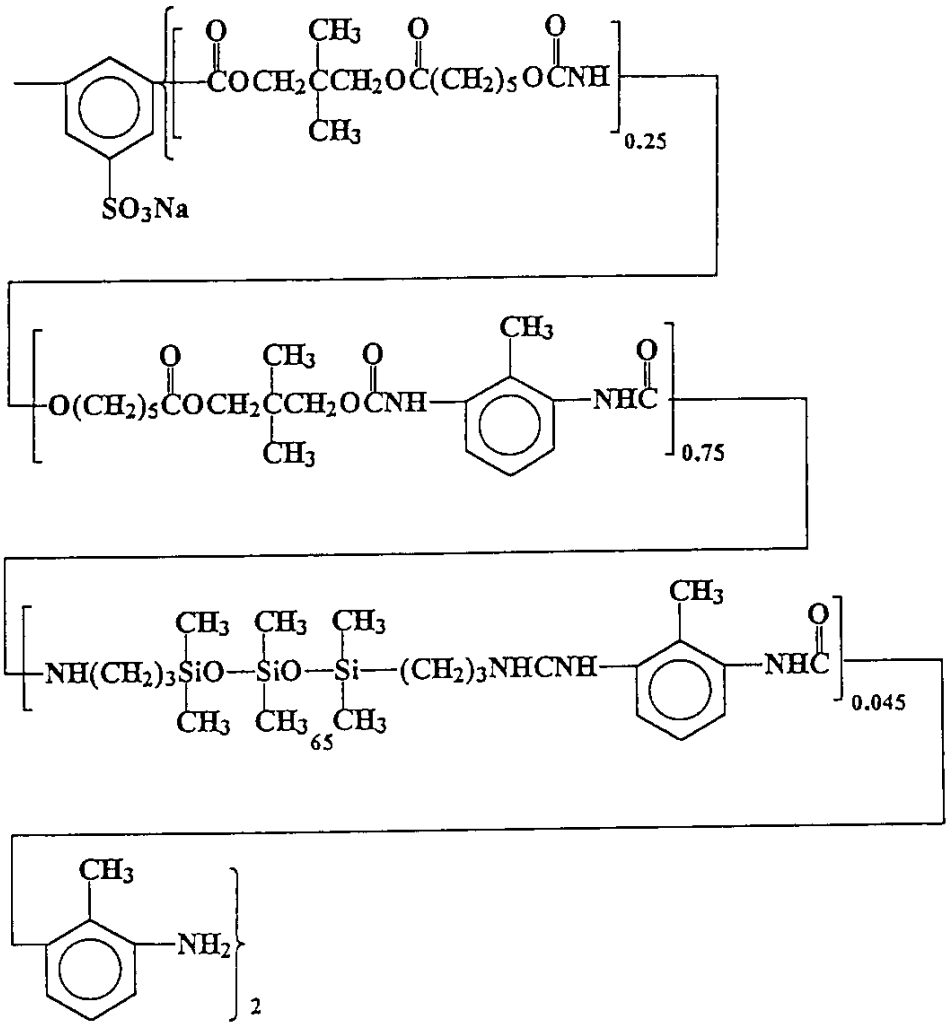
【００５１】

エタンスルホン酸を使用しなかったことを除き、例１の方法を用いてこのように得られたスルホ－有機ジオール－ジオール混合物（２３ｇ）をＭＥＫ（２７ｇ）で稀釈し、トルエンジイソシアネート（９．６ｇ、０．０５５モル、ＴＤＩ、アルドリッチ・ケミカル・カンパニーから入手可能）のＭＥＫ（２０ｇ）溶液に加えた。発熱が鎮静化した後に、ジラウリン酸ジブチル錫（０．０２ｇ）を反応混合物に加え、次いでこの混合物を攪拌しながら約７５℃で３時間加熱した。反応混合物をＭＥＫ（１１０ｇ）で稀釈し、次いで、混合物の温度を約７５℃に維持しながら分子量５０００（平均分子量ではない）のアミノプロピルポリシロキサン（１２．５ｇ、０．００２５モル、上記のように調製されたもの）のＭＥＫ（５０ｇ）溶液を約１時間を要して攪拌しながら加えた。この添加の完了後、混合物を攪拌しながら７５℃で１．５時間保った。水（１０ｇ）を透明な反応溶液に加え、次いで、この反応混合物を攪拌しながら約８０℃で更に２時間加熱した。次いで、ＭＥＫの除去される速度にほぼ等しい速度で水を反応混合物に加えながらＭＥＫを反応混合物から蒸留し、約２０％固形分のＳＰＵＲ組成物の分散液を得た。前記組成物は約３３００のスルホ基当量を有しており、且つポリシロキサンを約２８重量％含有していた。

【００５２】

ＳＰＵＲ組成物は下式の一般式で表されるセグメントを有する。

【化３６】



【００５３】

例４～８

ＴＤＩ溶液をスルホ－有機ジオール－ジオール混合物に１回の充填で加えたことを除き、例１の一般的方法を用いて例４～８のＳＰＵＲ組成物を調製した。使用した反応物を表１に示す。

【表１】

表1

反応物の仕込量（単位グラム）

例No.	4	5	6	7	8
スルホジオール（例3）	16.1	18.7	21.0	22.0	115
TDI（MEK）	8.9 (10)	9.4 (10)	10.2 (10)	9.7 (10)	47.8 (10)
CHDM[1]	2.12	1.7	1.3	0.3	0.0
アミノプロピルポリシロキサン（MEK）	0.75 (20)	2.25 (30)	4.0 (40)	6.25 (60)	62.5 (500)
MEK[2]	75	110	122	140	1000
%シリコーン	3	7	11	16	28

1．　1，4－シクロヘキサンジメタノール、アルドリッチ・ケミカル・カンパニー製。

2．　アミノプロピルポリシロキサンを添加する前にＭＥＫを反応混合物に添加した。

【００５４】

例３に記載した方法により例４～８のＳＰＵＲ組成物のＭＥＫ溶液を水性分散液に転化させ、水で稀釈することにより約３％固形分の濃度のものを得た。Ｎｏ．６メイヤーバーを使用して、火炎処理された二軸延伸ポリプロピレン（ＢＯＰＰ）フィルム及びコロナ処理されたポリ（エチレンテレフタレート）（ＰＥＴ）フィルム上に各々の分散液を塗布し、１１０℃で３分間加熱することに乾燥させて０．３～０．４μｍの厚さを有する剥離コーティングを得た。上記した「剥離強さ」及び「再接着強さ」試験を用いて剥離強さ及び再接着強さを得た。「初期」値［ニュートン／デシメートル（Ｎ／ｄｍ）単位］は貼り合わせた後に室温（２２℃）で３日間保った後に、被覆された表面からテープを剥がすのに要した力である。「エージング後」の剥離強さ（Ｎ／ｄｍ）は、６５℃で３日間エージングした後に、被覆された表面からテープを剥がすのに要した力である。得られたデータを表２に示す。

【００５５】

【表２】

表２

ポリウレタン組成物中のシリコーンの
百分率の関数としての剥離強さ（Ｎ／dm）

テープ		例（%シリコーン）				
		4 (3)	5 (7)	6 (11)	7 (16)	8 (28)
1[a]	初期[d]	38.5	20.9	9.9	4.6	2.2
	再接着[e]	37.4	35.2	34.1	37.4	39.6
	エージング後[d]	46.2	34.1	25.4	5.0	2.2
	エージング後再接着[e]	34.1	33.0	26.4	34.1	39.6
2[b]	初期[d]	39.6	22.0	25.3	22.0	8.2
	再接着[e]	38.5	40.7	30.8	39.6	35.2
	エージング後[d]	39.6	23.1	27.5	26.4	16.5
	エージング後再接着[e]	38.5	36.3	28.6	30.8	29.7
3[c]	初期[d]	16.5	14.3	13.0	1.6	1.1
	再接着[e]	80.3	102	85.8	104	119
	エージング後[d]	158	72.6	66	1.6	1.6
	エージング後再接着[e]	82.5	88	93.5	115	126.5

（ａ）テープ１、ガラスからの剥離強さが４．１Ｎ／ｃｍ（４１Ｎ／ｄｍ）のアクリルアミドを主成分とする接着剤を有する＃８５０感圧接着テープ、ミネソタ州セントポール所在の３Ｍ社から入手可能。

（ｂ）テープ２、ガラスからの剥離強さが４．６Ｎ／ｃｍ（４６Ｎ／ｄｍ）の天然ゴム接着剤を有する＃２３２マスキングテープ、ミネソタ州セントポール所在の３Ｍ社から入手可能。

（ｃ）テープ３、ガラスからの剥離強さが９．１Ｎ／ｃｍ（９１Ｎ／ｄｍ）の＃３５５ボックスシーリングテープ、ミネソタ州セントポール所在の３Ｍ社から入手可能。

（ｄ）３～２８重量％のシリコーンを有するコーティングからの初期剥離強さ。

（ｅ）剥離コーティングから剥離後の再接着強さ。

【００５６】

表１に示されるテープ１及び２に対する例４の組成物（シリコーン３％）の初期剥離強さは、これらのテープにとって剥離コーティングとして機能するような組成物としては高すぎる値である。３種の全てのテープに対して例５～８の組成物（シリコーン７％～２８％）が低い初期剥離強さを有することは、広範囲の接着剤配合物に対して有効な剥離コーティングとして機能しうることを表すものである。エージングされた試料に対して低い剥離強さを示したものは、例７～８の組成物（１６％～２８％）から得られたもののみである。例５～８は有用な剥離特性を与えた。

【００５７】

本発明のＳＰＵＲ組成物のコーティングの剥離特性が、シリコーンを１１％以下含む組成物のコーティングを除き、コーティングが水性分散液から形成されても、又はＭＥＫ溶液から形成されてもほぼ同様であることは、ＭＥＫから誘導された時の低い剥離強さにより表されている。例えば、シリコーンを３％含有するコーティング組成物に対してテープ１の初期剥離強さは、ＭＥＫから誘導された時に１．４３Ｎ／ｃｍ（１４．３Ｎ／ｄｍ）であったのに対して、水性分散液から誘導されたときの同様な組成物の初期剥離強さは３．８５Ｎ／ｃｍ（３８．５Ｎ／ｄｍ）であった。この剥離強さは特定の用途にとって有用である。

【００５８】

上記の「インク受容性」試験を用いてＳＰＵＲ組成物のインク受容性を決定した。火炎処理された二軸延伸ポリプロピレン（ＢＯＰＰ）、コロナ処理されたＢＯＰＰ及びコロナ処理されたポリ（エチレンテレフタレート）フィルム支持体にコーティングを形成した。ＰＥＴ上に塗布された３～２８％のシリコーン含有率を有するＳＰＵＲ組成物は、等級５のインク受容性を有していた。コロナ処理されたＢＯＰＰ上に塗布された３，７及び１１％のシリコーン含有率を有する該組成物は等級１のインク受容性を有していたのに対して、同様の支持体上に塗布された１６及び２８％のシリコーン含有率を有する該組成物は、等級２のインク受容性を有していた。火炎処理されたＢＯＰＰ上に塗布された前記と同様な組成物は等級５のインク受容性を有していた。

【００５９】

これらのデータは支持体下塗とコーティング接着剤との相互依存性を例示し、そして、支持体が適切に下塗りされている場合には、優れたインク受容性が、３％以上のシリコーン含有率を有する本発明のＳＰＵＲ組成物で実現されることを示すものである。

【００６０】

例９

以下の反応物を使用して例１の一般方法を繰り返した：ＭＥＫ（５０ｇ）中の例３のスルホ－有機ジオール－ジオール（２３．０ｇ、０．１モル当量）、トルエンジイソシアネート（９．７ｇ、０．１１モル当量）、ジラウリル酸ジブチル錫（４滴）、理論分子量２０，０００を有するアミノプロピルポリシロキサン（１２．５ｇ、０．０２５モル）及びＭＥＫ（５０ｇ）。ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（３．７４ｇ、０．０１５モル）のオクタメチルシクロテトラシロキサン（３５２．９ｇ）溶液を２０分間を要してアルゴンでパージし、この溶液を１５０℃に加熱し、５０％固形分（ｗ／ｗ）の水酸化セシウム水溶液０．０６ｇを加え、次いで、結果として得られた反応混合物を１５０℃で更に６時間保つことによって、分子量２０，０００のアミノプロピルポリシロキサンを調製した。次いで、この反応混合物を７０℃に冷却し、過剰量のトリエチルアミン及び酢酸で中和し、次いで、環状シロキサンを除去するために１３３３Ｐａ（１０ｍｍＨｇ）の減圧下において少なくとも５時間を要して１３０～１６０℃に加熱した。反応混合物を周囲温度に冷却し、酢酸セシウムを除去するために濾過した後に、理論分子量２０，０００を有するＳＰＵＲ組成物を得た。このＳＰＵＲ組成物は約３，３００のスルホネート当量及び２８重量％のシリコーン含有率を有していた。

【００６１】

例１０

例１の一般方法に従って、１：５の割合のジメチルスルホイソフタレートナトリウムとネオペンチルグリコール（アルドリッチ・ケミカルから入手可能）、並びに触媒トシテ０．０６重量％のテトラブチルチタネートを使用することによりスルホ－有機ジオール－ジオール混合物を調製した。スルホ－有機ジオール－ジオール混合物を冷却することによって凝固させた結果、９４ｇ／モルのヒドロキシ当量を有する白色固形物が得られた。

【００６２】

スルホ－有機ジオール－ジオール混合物（１９４９．７ｇ、２０．７４モル）を１０５℃の空気循環炉内において加熱することにより溶融させ、N_2 雰囲気下で１７０℃の保ったまま反応容器に充填し、次いでこの溶融物にジラウリル酸ジブチル錫（０．７１ｇ）を

加えた。ジラウリル酸ジブチル錫（０．７１ｇ）を含む新鮮な蒸留されたε－カプロラクトン（２３６４．３６ｇ、２０．７４モル）を触媒された溶融物に低速流れとして加え、約１５０℃まで反応温度を降下させた。この添加の完了後、反応混合物が発熱し始めたので熱源を切ったとたんに反応温度が１８０℃に達した。この温度を保ちつつ反応を約２．５時間続けた後に、周囲温度に冷却し、連鎖延長したスルホ－有機ジオール－ジオール混合物を琥珀色の粘性流体として単離した。

【００６３】

ジエタノールアミン（５２．６ｇ、０．５モル、アルドリッチ・ケミカルから入手可能）のメチルエチルケトン（ＭＥＫ，５２ミリリットル）溶液をN_2雰囲気下の反応容器に充填し、約２０ミリリットルのＭＥＫを蒸留することによって前記溶液を乾燥させた。この溶液を約５０℃に冷却し、オクタデシルイソシアネート（１４８．０５ｇ、０．５モル、アルドリッチ・ケミカルから入手可能）のＭＥＫ（１４８ミリリットル）溶液をジエタノールアミン溶液に激しく攪拌しながら約３０分間を要して加えた。この添加時に反応混合物の温度が約８０℃に上昇した。次いで、反応混合物をＭＥＫを含む約２０％固形分に稀釈し、冷却すると溶液からＮ－オクタデシル－Ｎ’，Ｎ’－ビス－ヒドロキシエチルウレア（１６０ｇ、融点４０℃）が晶出した。

【００６４】

連鎖延長したスルホ－有機ジオール－ジオール混合物（５０ｇ、０．１モル）、Ｎ－オクタデシル－Ｎ’，Ｎ’－ビス－ヒドロキシエチルウレア（３３．６ｇ、０．０８３モル）及びＭＥＫ（９３．６ｇ）の混合物をN_2雰囲気下の反応容器に充填し、約１０ミリリットルのＭＥＫを蒸留することによって前記混合物を乾燥させた。

前記混合物を７５℃に冷却し、ビス－（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタン（５１．４３ｇ、０．１９６モル）のＭＥＫ（５１ｇ）溶液を加え、次いで約３０分後にジラウリル酸ジブチル錫（０．０７ｇ、０．０５重量％）を加え、結果として得られた混合物をN_2雰囲気下で攪拌しながら７５℃で約８時間加熱した。水（２０ｇ）を反応混合物に加え、この混合物を攪拌しながら約７５℃で更に２時間加熱した。

【００６５】

追加の水（３８５ｇ）を反応混合物に加え、ＭＥＫを混合物から蒸留することにより２５％固形分のＳＰＵＲ組成物の分散液を得た。この分散液の一部を２％固形分に稀釈し、ＰＥＴフィルム上に塗布し、乾燥させ、次いで約８０℃で融着させることによって、感圧接着テープが容易に接着しない透明な撥水性コーティングを得た。

【００６６】

例１１

$C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$（８８．０５ｇ、０．１５モル、米国特許第４，２８９，８９２号の例２に記載のように調製されたもの、前記記載の方法は本明細書に引例として含まれる）とスルホ－有機ジオール（４１．５ｇ、０．０２５モル、ヒドロキシ当量が８１５ｇ／モルであったことを除き、例９の記載と同様に調製されたもの）とのＭＥＫ（１４４ｇ）溶液を１２０℃に加熱した。約６０ｇのＭＥＫを前記混合物から蒸留した後に、反応温度を約７５～８０℃に降下させた。ＴＤＩ（３０．４５ｇ、０．１７５モル）を２滴のジラウリル酸ジブチル錫と共に反応混合物に加え、反応混合物を８０℃で８時間保った後に周囲温度に冷却した。ＭＥＫ（４０ｇ）及び水（約１０ミリリットル）を反応混合物に加え、残留イソシアネートの反応を完了させるために、この混合物を周囲温度で２時間攪拌した。次いで、例１０の方法に従って、追加の水（１５０ｇ）を前記混合物に加え、次いでポリウレタンポリマー組成物を導入することにより約２５％固形分の分散液に転化した。結果として得られたラテックスを約２％固形分に稀釈し、＃１６メイヤーバーを使用してコロナ処理されたＰＥＴフィルム上に塗布し、８０℃で約１５分間加熱することによって、天然ゴム及びアクリレートを主成分とする接着剤組成物に対して優れた剥離特性を示す低表面エネルギーコーティングを得た。

【００６７】

本発明の範囲及び目的から離れることなく本発明の様々な修飾及び変更がありうること

は当業者にとって明らかであり、本発明を本明細書中に例示した態様に不当に制限すべきでないことは理解されるであろう。

フロントページの続き

(72)発明者　ウェイン　キース　ラーソン
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１４４－１０００，セント　ポール，スリーエム　センター（番地なし）
(72)発明者　リチャード　アール　ベネット
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１４４－１０００，セント　ポール，スリーエム　センター（番地なし）
(72)発明者　ニコル　リザン　フランチャイナ
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１４４－１０００，セント　ポール，スリーエム　センター（番地なし）

審査官　吉宗　亜弓

(56)参考文献　欧州特許出願公開第００６０６５３２（ＥＰ，Ａ１）
英国特許出願公開第０１１６１５３８（ＧＢ，Ａ）
特開平０２－０８４４１９（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５１２０８８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 18/00- 18/87
C09J 7/00- 7/04
C09K 3/18
C08G 63/688