

(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2016-527342

(P2016-527342A)

(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)
C08F 2/44	(2006.01)	C08F 2/44	B	4 J O 1 1
C09J 4/02	(2006.01)	C09J 4/02		4 J O 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2016-521480 (P2016-521480) (86) (22) 出願日 平成26年6月16日 (2014.6.16) (85) 翻訳文提出日 平成28年2月17日 (2016.2.17) (86) 国際出願番号 PCT/US2014/042450 (87) 国際公開番号 W02014/209644 (87) 国際公開日 平成26年12月31日 (2014.12.31) (31) 優先権主張番号 61/838,465 (32) 優先日 平成25年6月24日 (2013.6.24) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター (74) 代理人 100088155 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】 自己浸潤型接着剤組成物

(57) 【要約】

本開示は、基材に適用される際に自己湿潤型であり、基材から剥離可能である、高度に架橋し、可塑化された低 T_g (メタ) アクリル酸コポリマーを含む新規の接着剤組成物を提供する。

【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む、60 ~ 95 重量部の低 T_g 溶媒モノマー成分 ((a) 及び (b) の合計は 100 重量部である) と、
c) a) 及び b) 100 重量部に対して、5 ~ 100 重量部、好ましくは少なくとも 10 重量部の可塑剤と、を含む、シロップポリマー組成物。

【請求項 2】

前記組成物は、a) 及び b) 100 部に対して、10 ~ 40 部の可塑剤を含む、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は、

- 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、
d) その合計は 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は、

- 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) 0 ~ 5 部の非酸官能性極性モノマーと、を含み、
d) 10 ~ 40 部のマルチアクリレートと、を含み、

20

その合計は 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。

【請求項 5】

- a) 及び b) 100 部に対して、20 ~ 50 部の可塑剤を含む、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 コポリマーは、1 ~ 5 重量部の酸官能性モノマー単位と、5 ~ 95 重量部の低 T_g モノマー単位とを含む、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 コポリマーは、1 ~ 5 重量部の非酸官能性極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は、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 コポリマーは、100 重量部の低 T_g モノマー単位を含む、請求項 1 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 コポリマーは、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 に記載のシロップポリマー組成物。

【請求項 11】

前記可塑剤は、脂肪族カルボン酸のモノアルキルエステル、芳香族カルボン酸のモノアルキルエステル、脂肪族カルボン酸のポリアルキルエステル、芳香族カルボン酸のポリアルキルエステル、脂肪族アルコールのポリアルキルエステル、ホスホン酸のポリアルキルエステル、脂肪族カルボン酸のポリ (アルコキシル化) エステル、脂肪族カルボン酸のポリ (アルコキシル化) エステル、芳香族カルボン酸のポリ (アルコキシル化) エステル、

50

脂肪族アルコールのポリ(アルコキシル化)エーテル、フェノールのポリ(アルコキシル化)エーテル、及びこれらの混合物から選択される、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】

請求項1～11のいずれか一項に記載の硬化したシロップポリマー組成物を含む、接着剤。

【請求項13】

低 T_g モノマーと他の任意のモノマーとを部分重合して、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を生成する工程と、多官能性アクリレート架橋剤、任意の追加モノマー、及び可塑剤を添加する工程と、更に光重合する工程とを含む、接着剤を作製する方法。

10

【請求項14】

前記シロップコポリマー組成物は、22で500～10,000cPsの粘度を有する、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記シロップコポリマー組成物は、溶媒モノマー中に最大で30重量部の前記溶質コポリマーを含む、請求項13又は14に記載の方法。

【請求項16】

低 T_g モノマーと他の任意のモノマーとを部分重合して、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、追加モノマー、及び可塑剤を添加する工程と、更に光重合する工程とを含む、請求項13～15のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項17】

前記他の任意の追加モノマーは、非酸官能性極性モノマーを含む、請求項13に記載の方法。

【請求項18】

全モノマー100部に対して、最大で20部の追加モノマーが添加される、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

基材と、その表面上の請求項1～11のいずれか一項に記載の硬化した接着剤のコーティングと、を含む接着剤物品。

30

【請求項20】

前記接着剤は、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19に記載の接着剤物品。

【請求項21】

前記基材は透明である、請求項19に記載の接着剤物品。

【請求項22】

前記接着剤は、可視範囲において90%より大きい透過率を有する、請求項19に記載の接着剤。

40

【請求項23】

前記基材は、太陽光制御フィルムである、請求項19に記載の接着剤物品。

【請求項24】

可視範囲において少なくとも80%の透過率を有する、請求項19に記載の接着剤物品。

【請求項25】

a) 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) 60～90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)に対して、5～100重量部の可塑剤と、を含む、接着剤。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

50

【 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は、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着性を有し、適度な圧力のみによって各種の基材に接着して結合を形成する。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 (P r e s s u r e - S e n s i t i v e T a p e C o u n c i l) によると、接着剤は、以下：(1) 指による圧力を超えない圧力での接着、(2) 被着体上への十分な保持能力、(3) 被着体からきれいに除去されるのに十分な凝集強度、などの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、粘着性、剥離接着性、及び剪断保持力において所望のバランスをもたらすように設計及び処方されたポリマーが挙げられる。

10

【 0 0 0 3 】

これらの要件は、一般的に「 P o c i u s i n A d h e s i o n a n d A d h e s i v e s T e c h n o l o g y 」 : A n I n t r o d u c t i o n , 2 ^{n d} E d . , H a n s e r G a r d n e r P u b l i c a t i o n , C i n c i n n a t i , O H , 2 0 0 2 に記述されるように、粘着性、接着性 (剥離強度) 、及び貼着性 (剪断保持力) を個別に測定するように設計される試験によって、評価される。これらの測定値は、接着剤を特徴化するのにしばしば用いられる特性のバランスをとって構成される。

20

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 4 】

本開示は、高度に架橋及び可塑化された低 T_g (メタ) アクリル酸コポリマーを含む、新規の接着剤組成物を提供する。

【 0 0 0 5 】

本開示の接着剤は、所望のバランスで粘着性、剥離接着性、剪断保持力を提供し、更にダルキスト基準に準拠しており、すなわち、適用温度 (典型的には室温) での接着剤の弾性率は、1 H z の周波数で 3×10^6 ダイン / c m 未満である。

【 0 0 0 6 】

硬化の際、硬化した接着剤組成物は、剥離強度が低く、自己湿潤性を示す。「自己湿潤」とは、外圧がほとんど又は全くかからない平坦な表面上で、硬化した接着剤処方物が自発的な湿潤性を示すことを意味する。自己湿潤型接着剤処方物の更なる特性は、硬化した接着剤が、適用された表面上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。硬化した処方物の初期 1 8 0 ° 剥離強度は、約 5 N / d m 未満であり、約 1 N / d m 未満の場合もある。

30

【 0 0 0 7 】

硬化の際、接着剤組成物は黄変せず、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 (L C D) のモジュールに偏光器を結合させること、及び様々な光学フィルムを、例えば、携帯ハンドヘルド (M H H) デバイスのガラスレンズに付着させるなど、これらに限定されない多くの光学用途に好適である。

40

【 0 0 0 8 】

いくつかの実施形態では、接着剤は付着しても、つや消し仕上げ又は光沢仕上げ表面、あるいは高分子基材を有し、長期間にわたって基材に損傷がなく、又はいかなる接着剤残渣又は汚れをも残さない、ガラス、金属、木、紙などの様々な平坦な基材から繰り返し剥離可能なままである。接着剤物品は、例えば、二軸配向性ポリウレタンテレフタレートなどの可撓性裏材を含んで提供される。

【 0 0 0 9 】

理想的には、基材に応じて、除去可能な接着剤は、基材に湿潤性をもたらし、迅速な初期接着力 (十分な初期粘着力又は迅速な固着力) をもたらし、接着剤を所望の基材に迅速に固定するべきである。一方、この接着剤は、高温下であってとしても、経時的に低速及

50

び任意の速度で許容可能な接着力増大を示し、長期にわたる保持後にもきれいに剥離できるべきである。更には、接着剤は、接着剤を除去する際に基材を損傷することなく、確実且つ優れた接着力を基材に与えるような適切な剥離強度によって特徴付けられるべきである。接着剤は、接着剤物品の適切な取り扱い（特に、1回又は数回剥離した後の物品の基材への再適用）を可能とする十分な凝集強度及び引張強度、並びに寸法安定性を示す。また、経時的な不要な剥離強度の増大を引き起こすプロセスである、表面上の接着剤の低温流を制限するために、十分な凝集強度も望まれる。静的剪断強度は、軽量取付での適用が可能となるように十分に高いが、永久接着できないほどに高すぎではない。いくつかの実施形態では、接着剤は更に、戸外での適用を可能とするために高い耐水性を示す。更には、有機溶剤に対する耐性が高いことが望ましい。

10

【0010】

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の基材上に、対象物を本質的に目に見えないように取り付けるため、可視光に対して透明である。本開示は、光学的に清澄な基材及びその基材の主表面上に配置される硬化した光学用接着剤組成物を含む、光学的に清澄な接着剤物品を提供する。本開示は、第1の光学的に清澄な基材及び第2の光学的に清澄な基材、並びにその2つの基材の間に配置される硬化した接着剤を含む、光学的に清澄な物品を更に提供する。本開示の物品は、約0.03ミリメートルを超える厚さ、一般的には、 1×10^{-6} 未満の複屈折率（絶対値）、約85%より大きい、好ましくは90%より大きい、より好ましくは95%より大きい光透過率（対象物のスペクトル領域にわたって）、及び500マイクロメートル接着剤厚さを有する試料において約1.5単位、好ましくは約1.0単位未満のCIELAB b^* を有する。

20

【0011】

例示的な処方物は、例えば、除去可能なフィルム被膜のような画面保護に使用する際、消費者が除去することを望むか、他の状況において、画面を損傷しないか、又は残渣を取り残さずに、容易に取り除くことも可能である。例示的な処方物は、硬化の際に、容易に除去可能である接着剤をもたらす低剥離強度も示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示の接着剤組成物は、低 T_g モノマー及び任意で酸官能性モノマーを含む、低 T_g コポリマー成分を部分的に含む。コポリマーの T_g は、0であり、好ましくは-20である。

30

【0013】

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個の炭素原子を含有する。かかるモノマーの混合物を使用してもよい。

【0014】

（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-ヘブタノール、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-プロピルヘブタノール、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、ブチルアルコール又はイソオクチルアルコールを含む（メタ）アクリル酸のエステル、又はこれらの組み合わせであるが、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。

40

50

【0015】

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、(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資源由来のアルコールとのエステルである。

【0016】

いくつかの実施形態では、上述の(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得る。

【0017】

低 T_g (メタ)アクリレートエステルモノマーは、低 T_g コポリマーを調製するのに使用される総モノマー含量100部を基準として、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。

【0018】

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、カルボン酸などのようにそれ自体酸であるか、又はアルカリ金属カルボン酸塩などのように一部がそれら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、 α -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。

【0019】

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、一般的には、エチレン性不飽和カルボン酸、すなわち、(メタ)アクリル酸から選択される。より強い酸が望ましいとき、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。存在する場合、酸官能性モノマーは、一般的には低 T_g コポリマーの全モノマー100部に基づいて、0.5~5重量部の量で使用される。

【0020】

低 T_g モノマー及び任意の酸官能性モノマーに加えて、コポリマーは、任意で、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含み得る(但し、生じるコポリマーは、 $T_g < 0$ であり、可塑剤と相溶性を維持し、必要とされる光学的特性及び接着特性を有すること)。かかる追加モノマーは、総モノマー100重量部に対して最大で5重量部の量で使用され得る。

【0021】

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を含むポリ(アルコキシアルキル)(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート; ビニルメチルエーテルを含む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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びN-ビニルピロリドンからなる群から選択されるものが挙げられる。

【0022】

様々なモノマーの特定の組み合わせにおけるインターポリマーの T_g の有用な予測値は

10

20

30

40

50

、F o x 等式： $1/T_g = \sum W_i/T_{g,i}$ の適用によって計算され得る。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、 $T_{g,i}$ 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) で算出される。本明細書で使用する時、用語「低 T_g モノマー」とは、単重合される際に、F o x 等式を使用して算出すると、 $T_g = 0$ 、好ましくは -20 、より好ましくは -50 である (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 (D S C) などの様々な既知の方法で測定され得る。

【0023】

接着剤組成物に十分な凝集強度をもたらすために、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、本明細書に記載される量で使用される際、粘着性が低く、剪断弾性率が高く、剥離性が低く、自己湿潤特性を促進する接着剤を提供する。有用な多官能性 (メタ) アクリレートの例としては、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 - ヘキサンジオールジ (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同定は、接着剤組成物の用途に応じて調整される。

【0024】

典型的には、多官能性 (メタ) アクリレートは、低 T_g 溶質コポリマー及び溶媒モノマー成分 100 部を基準として、5 部を超える量で存在する。典型的には、多官能性 (メタ) アクリレートは、低 T_g 溶質コポリマー及び溶媒モノマー成分 100 部を基準として、5 ~ 50 部、好ましくは少なくとも 10 部の量で存在し得る。

【0025】

接着剤組成物は、ポリマーフィルムの内部改質 (すなわち溶媒和) によって硬化した接着フィルムの柔軟性を増加し、自己湿潤特性を向上するように働く可塑剤を更に含む。可塑剤は、室温で固体又は液体であり得る。固体である場合、可塑剤は加熱によって軟化又は液化され、可塑剤の融解が引き起こされ得る。

【0026】

固体である場合、可塑剤は、典型的には結晶状固体であり、示差走査熱量計 (D S C) を使用して測定される際に、測定可能な融点を示す。本発明で使用する固体可塑剤の融点は、比較的低い (すなわち、必要とされ得る任意の加熱を最小限にするために約 60 未満) のが好ましい。しかしながら、可塑剤は室温で液体であり、そのために高温工程を必要としないことが好ましい。可塑剤が室温で液体で 사용되는場合、加熱を必要としないために、適時に結合して形成される。

【0027】

可塑剤の粘度は、用途に応じて調整され得る。可塑剤の粘度は、基材表面上に配合された接着剤を塗布するのを容易にするほど十分に低いことが好ましい。好ましくは、可塑剤の粘度は、液化される際に約 1, 000 センチポイズ (c P) 未満であり、より好ましくは、可塑剤の粘度は、液化される際に約 500 c P 未満であって、最も好ましくは約 200 c P 未満である。

【0028】

可塑剤は、ポリマーフィルムと相溶性があることが好ましい。ポリマーフィルムが、1 つを超えるポリマーのブレンドである場合、可塑剤は、ブレンド中の各ポリマーと相溶性があることが好ましい。可塑剤とポリマーフィルムとの相溶性は、結合形成に必要とされる時間を最小限にするのに役立つ。更には、可塑剤とポリマーフィルムとの相溶性によって、長期にわたって基材との結合有効性が向上する。

【0029】

「相溶性」とは、(1) 基材から剥離する際に、所望の光学特性を有害なものに変化さ

10

20

30

40

50

せるか、又は残渣を残すグロス相が本質的にないことが視覚的に示される可塑剤を指す。ポリマーフィルムから又はポリマーフィルム中で、可塑剤がある程度移動（組成物の平衡又は温度の影響に起因する軽度の分離など）することは許容され得るが、可塑剤が硬化した接着剤コポリマーと可塑剤との間に相分離が生じる程には移動しない。曇りも、グロス相分離の証拠となり得る。

【0030】

また、可塑剤は非揮発性であることが好ましい。「非揮発性」とは、結合形成条件下において、実質的に揮発しない可塑剤を指す。つまり、可塑剤は、3%未満のVOC（揮発性有機物含有量）を生じさせる。VOC含有量は、ASTM D 5403-93と同様に、可塑剤を配合した接着剤を100の強制通風炉中に1時間晒すことで、測定され得る。配合された接着剤から3%未満の可塑剤が失われた場合、可塑剤は「非揮発性」とみなされる。

10

【0031】

好ましくは、可塑剤は、接着剤の他の成分又は空気に対して非反応である。例えば、可塑剤は、接着性（コ）ポリマー及び基材などの系中の他の成分に対して不活性であるのが好ましい。可塑剤が空気に対して非反応である場合、曇り又は黄変などによる光学特性の損失が最小限となり得る。

【0032】

有用な可塑剤は、広範な分子量及び構造を有する。可塑剤は、ポリマー又はモノマーであり得る。小分子可塑剤は、典型的には、単官能性アルコール又は単官能性酸でそれぞれにエステル化される単官能性又は多官能性の低分子量酸又はアルコールから誘導される。一般的に、これらのモノマー可塑剤は、ミリスチン酸エステル、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、トリメリット酸エステル、グルタル酸エステル、セバシン酸エステルなどの一塩基酸又は二塩基酸のエステル（例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソオクチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソオクチル；2-エチルヘキシルジフェニルニリン酸（2-ethylhexyldiphcnyldiphosphate）；リン酸-t-ブチルフェニルジフェニル；ベンジルフタル酸ブチル；アジピン酸ジブトキシエトキシエチル；アジピン酸ジブトキシプロポキシプロピル；クエン酸アセチルトリ-n-ブチル；セバシン酸ジブチルなどのフタル酸ジアルキル）である。リン酸エステルの可塑剤は、商品名「SANTICIZER」でMonsanto（St. Louis, MO）から市販されている。グルタル酸の可塑剤は、商品名「PLASTHALL 7050」でC. P. Hall Co.（Chicago, IL）から市販されている。

20

30

【0033】

好ましくは、可塑剤は、脂肪族カルボン酸のモノアルキルエステル、芳香族カルボン酸のモノアルキルエステル、脂肪族カルボン酸のポリアルキルエステル、芳香族カルボン酸のポリアルキルエステル、脂肪族アルコールのポリアルキルエステル、ホスホン酸のポリアルキルエステル、脂肪族カルボン酸のポリ（アルコキシル化）エステル、芳香族カルボン酸のポリ（アルコキシル化）エステル、脂肪族アルコールのポリ（アルコキシル化）エーテル、フェノールのポリ（アルコキシル化）エーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択される。いくつかの好ましい実施形態では、エステルは、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源から、又は参照として本明細書に組み込まれる米国特許第8137807号（Lewandowskiら）に記載されるような2-アルキルアルカノール（ゲルベアルコール）からのアルコールから誘導される。

40

【0034】

使用される可塑剤の量は、基材及びポリマーフィルムを含む材料、並びにその寸法に応じて変化する。一般的には、使用される可塑剤の量は、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）に対して、又は硬化したアクリル酸コポリマーに対して、10重量部を超え、いくつかの実施形態では15重量部である。好まし

50

くは、可塑剤の量は、有用な結合時間及びより早い基材の湿潤をもたらすために、100重量部のシロップポリマー組成物に対して、又は硬化したアクリル酸コポリマーに対して、10～50重量部である。

【0035】

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つ以上に溶媒モノマー中の溶質(コ)ポリマーの溶液を指し、組成物の粘度は、22において500～10,000cPsである。ここでは、(メタ)アクリレートモノマー、任意で酸官能性モノマー及び他のモノマーからなるモノマー混合物は、混合されて、熱開始剤又は光開始剤を使用して部分重合される。生じたシロップポリマーは、溶質(メタ)アクリレートコポリマーと未反応の溶媒モノマーとを含み、次に、マルチアクリレート架橋剤及び光開始剤と混合される。所望であれば、追加の溶媒モノマー及び開始剤が、最初の部分重合後に添加され得る。投入される追加モノマーは、最初に投入されたモノマーと同じであるか、又は違っていてもよい。

10

【0036】

続いて、光開始剤の存在下、紫外線での処理と同時に、溶媒モノマーが重合し、組成物とマルチアクリレートとが架橋する。

【0037】

任意の従来のフリーラジカル反応開始剤は、初期重合物を生成し、シロップポリマー組成物を形成するために使用され得る。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

【0038】

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され、その後高度(重合度)に変換され得る。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)除去され得る。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、追加的な溶媒除去作業が必要で、別の材料(非モノマー溶剤)が必要とされ、及び高分子量の、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、好ましいとは言えない。追加の溶媒モノマーは、必要に応じてシロップポリマー組成物に添加され粘度が削減され得る。

【0039】

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、光開始フリーラジカル重合法である。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と、2)活性光源がオフになると光開始(photoinitiation)が完全に停止することである。コーティング可能な粘度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%になるように行なわれ得る。重合は、所望の変換及び粘度が達成されたときに、光源を除去し、溶液に空気(酸素)をバブリングしてフリーラジカルの伝播を抑えることで停止され得る。

40

【0040】

モノマー混合物は、溶媒モノマー中で一般的には部分重合(変換)して最大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500～10,000c

50

P s の粘度を有する。部分変換後、多官能性アクリレート、可塑剤及び任意で追加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使用して光重合によって更に重合される。

【0041】

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など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、及びジメトキシヒドロキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン；2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換-ケトール；2-ナフタレン-スルホニルクロリドなどの芳香族スルホニルクロリド；及び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）オキシムなどの光活性オキシムが挙げられる。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

【0042】

好ましい光開始剤は、ノリッシュI開裂を起こして、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、追加の光開始剤をコーティングする混合物に添加することができ、すなわち、光開始剤をシロップポリマー混合物に添加し得る。

【0043】

シロップポリマー組成物及び光開始剤は、活性化紫外線を照射して、モノマー成分を重合させ得る。紫外線源は、以下の2種類であり得る：1）280～400ナノメートルの波長範囲にわたって、一般的には10mW/cm²以下（米国標準技術局（United States National Institute of Standards and Technology）に承認されている手順に沿って、例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc.（Sterling, VA）製のUvimap（商標）UM 365 L-Sラジオメーターを用いて測定される）の強度を提供するバックライトなどの比較的低い強度の光源、及び2）一般的には10mW/cm²を超え、好ましくは15～450mW/cm²の強度を提供する中圧水銀ランプなどの比較的高い強度の光源。シロップポリマー組成物を完全に又は部分的に重合させるために化学線を使用する場合、高い強度と短い曝露時間が好ましい。例えば、600mW/cm²の強度及び約1秒の曝露時間は良好に使用され得る。強度は、約0.1～約150mW/cm²、好ましくは約0.5～約100mW/cm²、及びより好ましくは約0.5～約50mW/cm²の範囲であり得る。かかる光開始剤は、好ましくはシロップポリマー組成物100pbwあたり0.1～1.0pbwの量で存在する。

20

30

【0044】

（溶質コポリマーに対する溶媒モノマーの）変換の度合いは、照射中に重合混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、最大で30%、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（すなわち、入手可能な重合されたモノマーの割合）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

【0045】

シロップ重合法は、最初のフリーラジカル重合において「デッドポリマー」（すなわち、完全に重合して、フリーラジカル重合が不可能なポリマー）が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とフリーラジカル重合しない。シロップポリマーを配合する際、紫外線に更に曝露することにより、溶媒モノマー及びマルチアクリレート架橋剤のフリーラジカル重合が開始し、異なる架橋コポリマーが生成する。硬化の際、生成物は、（a）低T_g（コ）ポリマー（最初の重合から）、（b）高度に架橋した低T_g（コ）ポリマー（次のモノマー及びマルチアクリレート成分の重合から）、及

50

び(c)可塑剤、の均質な混合物として特徴付けられ得る。

【0046】

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、利点がある。これらのより高い分子量によって、鎖の絡み合い量が増加するため、凝集力が増加する。

【0047】

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；

b) 低 T_g モノマー及び多官能性アクリレートを含む、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(a)及びb)の合計は100重量部である)；

c) a)及びb)100重量部に対して、5～50重量部の可塑剤、を含む。

【0048】

熱開始剤及び光開始剤は、モノマー100pbwあたり、約0.0001～約3.0pbw、好ましくは約0.001～約1.0pbw、より好ましくは約0.005～約0.5pbwの範囲の濃度で用いられ得る。

【0049】

接着剤は、以下の工程：

1) 低 T_g モノマー、及び、任意の酸官能性モノマーと他のモノマーによるモノマーの混合物をフリーラジカル重合して、モノマーからポリマーへの変換が最大で約30%であるようなシロップポリマー組成物を生成する工程、

2) シロップポリマー組成物に、多官能性アクリル酸架橋剤、可塑剤、任意で追加モノマー及び光開始剤を添加する工程、及び

3) 更に、好ましくは光重合によって混合物を重合する工程、によって調製され得る。

【0050】

いくつかの実施形態では、工程2)で追加モノマーを投入することが望ましい。かかる追加モノマーによって、シロップポリマーの粘度は更に減少され得る。更には、工程)で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、基材上に剥離接着性が構築されることを防ぐことが望ましいことが分かっている。2回目の追加モノマーの投入が使用される際、工程2)での2回目のモノマーを投入するために、最初のモノマー投入から最大で70重量部、好ましくは最大で50重量部のモノマーが残され得る。つまりは、最初のモノマー投入分は、最初の投入において30部以下で含まれ、混合物が部分重合されシロップポリマーとなり、その後、2回目の投入で最大で70部の追加モノマーが添加される。

【0051】

所望であれば、更に重合する前に、シロップポリマー組成物は、基材にコーティングされ得る。

【0052】

また、当業者は、充填剤、酸化防止剤、安定剤、及び着色剤などの他の添加剤は、有益な特性のために接着剤とブレンドされ得ることを理解している。

【0053】

いくつかの実施形態では、組成物は充填剤を含有し得る。多くの実施形態では、充填剤は、接着剤の光学特及び性接着特性に悪影響を与えない種類及び取込量で使用される。いくつかの実施形態では、少量の充填剤を使用し、接着剤の凝集強度が向上され得る。

【0054】

かかる組成物は、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%、最も好ましくは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%、より好ましくは最大で30重量%である。

10

20

30

40

50

【0055】

充填剤は、当該技術分野において既知の広範な材料のうちの1つ以上から選択されてよく、有機充填剤及び無機充填剤が挙げられる。無機充填剤粒子としては、シリカ、サブマイクロメートルのシリカ、ジルコニア、サブマイクロメートルのジルコニア、及び米国特許第4,503,169号(Randklev)に記載される種類の非ガラス質微小粒子が挙げられる。

【0056】

充填剤成分としては、ナノサイズシリカ粒子、ナノサイズ金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。また、ナノ充填剤は、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

【0057】

いくつかの実施形態では、組成物は、約100ナノメートル、好ましくは50ナノメートル未満、及びより好ましくは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のが好ましい。本明細書で使用されるとき、「一次粒径」という用語は、非関連の単一粒子の径を指す。平均一次粒径は、典型的には、少なくとも約1ナノメートル(nm)、及び好ましくは少なくとも約5nmである。かかる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。

【0058】

いくつかの実施形態では、表面改質充填剤が使用され得る。充填剤用の表面改質剤は、分散特性又はレオロジー特性を向上し得る。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、又はアクリレート、アミノアルキル官能性シランが挙げられる。

20

【0059】

多くの実施形態では、好ましい充填剤は、Degussa社の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。

【0060】

生じた接着剤は、自己湿潤性であり、かつ、除去可能である。接着剤は、それが自発的に基材を湿潤することを可能にする、優れた適合性を示す。また、その表面特性によって、接着剤を再配置又は再加工のために繰り返し基材に結合させ、除去可能となる。接着剤の強い凝集強度によって、永続的な除去能に加えて、それに低温流れを制限し、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、以下の実施例の項目に記載される180°剥離接着剤試験により測定したとき、ガラス基材に結合した接着剤でコーティングした物品の初期除去能は、5ニュートン/デシメートル以下である。室温で1週間の経時変化において、180°剥離接着剤試験により測定したとき、除去能は、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、室温で少なくとも1週間の経時変化後の除去能は、180°剥離接着剤試験により測定したとき、5N/dm以下である。

30

【0061】

接着剤物品は、可撓性裏張りなどの好適な支持体上に接着剤又はシロップポリマー組成物をコーティングすることによって調製され得る。可撓性裏張りに含まれ得る材料の例としては、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など)、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のポリオレフィンが挙げられる。本発明で有用な市販の裏材は、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)；及びTeslin(商標)(PPG Industries, Inc. から入手可能)、及びCellguard(商標)(Hoechst-Celanesseから入手可能)など

40

50

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。

【0062】

裏張りまたは、金属、金属化ポリマーフィルム、又はセラミックシート材料から形成されてもよく、ラベル、テープ、印、カバー、マーキング印などの、感圧接着剤組成物が利用されていることがかねてから既知である任意の物品の形態を取ってもよい。

【0063】

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。これらの様々なコーティング法は、基材上に厚さを変えて組成物を定置することを可能にするものであり、これにより組成物はより広い範囲で使用できるようになる。コーティング厚さは変更することができるが、2～500マイクロメートル（乾燥厚さ）、好ましくは約10～250マイクロメートルのコーティング厚さが想到される。

10

【0064】

いくつかの好ましい実施形態では、部分硬化組成物（すなわち、溶質（コ）ポリマー、未反応モノマー、マルチアクリレート架橋剤及び可塑剤）は、裏材又は剥離ライナー上にコーティングされた後、更に重合される。

【0065】

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に、自動車用パネル、又はガラス窓などの基材上に直接適用され得る。

20

【0066】

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、後に永久基材上に適用するために、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、接着剤が永久裏材上に配置された片面コーティングテープ又は両面コーティングテープとしても提供され得る。

【0067】

自己湿潤性及び除去能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などの大型物品、並びに情報ディスプレイ装置が挙げられる。

30

【0068】

大型グラフィック物品又は保護フィルムとしては、典型的には、感圧接着剤で裏打ちされたポリマー薄膜が挙げられる。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ことのあるプロセスによって、基材表面上に適用され得る。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、及び任意で基材表面上に噴霧することを含む。この液体は、一時的に感圧性接着剤の「粘着性を低下」させるため、よって設置者は、基材表面の上の所望の位置で大型物品を取り扱い、スライドし、及び、再配置し得る。また、この液体は、大型物品が自身に固着する、又は早期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。また、接着剤に液体を適用することで、基材の表面上に構築される優れた接着性ととも、滑らかで気泡のない外観をもたらすことによって、設置済み大型物品の外観が向上され得る。

40

【0069】

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、装飾フィルムなどの窓用フィルムが挙げられる。いくつかの場合、フィルムは、米国特許第5,360,659号（Arendら）に記載のような、光学的に透明な赤外反射フィルムなどの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IRフィルム（すなわち、赤外反射フィルム）のような多層フィルムであり得る。

50

【 0 0 7 0 】

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。「乾式」適用プロセスは、一般的には大型グラフィック物品を設置するのに望ましい。自己湿潤性であり除去可能な接着剤は、乾式設置プロセスで適用され得る。この物品は自己湿潤性であり、必要に応じて容易に除去し、再配置できるので、大型基材に容易に付着される。

【 0 0 7 1 】

情報ディスプレイ装置などの他の用途では、この湿式適用プロセスを使用することができない。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、陰極線管及びサイネージなどの広範な表示域構成を有する装置が挙げられる。こ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、全地球測位システム、測深器、計算機、電子書籍、CD又はDVDプレイヤー、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（戸内及び戸外グラフィック、バンパーステッカーなどを含む）反射シートなどのサイネージなどの、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で使用する事ができる。

10

【 0 0 7 2 】

広範な情報ディスプレイ装置が、照射装置と無照射装置との両方で使用される。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使用される接着剤物品の1つは、保護フィルムである。かかるフィルムは、頻繁に取り扱われるか、又は露出した視聴画面を有する情報ディスプレイ装置上で頻繁に使用される。

20

【 0 0 7 3 】

いくつかの実施形態では、接着剤が光学的透明性、自己湿潤性、及び除去能を有するため、かかるフィルムを情報ディスプレイ装置に付着させるために本開示の接着剤を使用し得る。接着剤特性の光学的透明性により、干渉なしに接着剤を通して情報を見ることが可能になる。自己湿潤性及び除去能の特徴により、フィルムをディスプレイ表面に容易に適用し、必要に応じて、組立中に除去及び再加工し、また情報ディスプレイ装置の耐用年数の間に除去し、再配置することが可能になる。

30

【 0 0 7 4 】

本開示の物品は、約0.03ミリメートル超の厚さ、一般的に、 1×10^{-6} 未満の平均複屈折率（絶対値）、約85%超、好ましくは90%超、より好ましくは95%超の光透過率（対象のスペクトル領域にわたって）、及び500マイクロメートルの厚さの試料について約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。更には、これらの物品の接着層は、好ましくは、物品が透明に見えるように、複合物品と少なくとも同じ光学特性を有する。

【 0 0 7 5 】

一般的には、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）及び基材単体の光学特性を測定することで間接的に測定される。透過率などの光学特性は、一般的には、紫外、可視及び/又はIRなどの対象のスペクトル領域における平均として記録される。したがって、本開示の物品は、 1×10^{-6} 未満の複屈折率（絶対値）、約85%超、好ましくは90%超、より好ましくは95%超の光透過率（対象のスペクトル領域にわたって）、及び対照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CIELAB b^* を有する。

40

【 0 0 7 6 】

いくつかの実施形態では、本開示は、窓に適用され、UV、可視及びIRなどの対象のスペクトル領域にわたる透過率を選択的に減少させ得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、そのフィルムの主表面上に本開示の接着剤の層とを含む。いくつかの既知の太陽光制御フィルムは、可視範囲（400）～700nm）に

50

において少なくとも80%の透過率を有し、IR(700~2000nm)及び/又はUV(100~400nm)範囲において80%未満、70%未満、又は60%未満の減少した透過率を有するのが望ましい。

【0077】

太陽光制御フィルムは既知であり、入射光(すなわち、日光)からの様々なスペクトル領域の透過率を減少させる、着色又は染色された真空コーティングポリマーフィルムが含まれる。入射光による熱負荷を減少させる際には、太陽光スペクトルの可視部分又は赤外部分のいずれか(すなわち、400nm~2500nm以上の波長)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、グレアの減少がもたらされる。しかしながら、着色フィルムは、一般的には近赤外太陽光エネルギーを遮断することがなく、そのため他の太陽光制御フィルムよりも完全に有効なわけではない。他の既知の窓用フィルムは、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使用して作製される。蒸着した灰色金属フィルムは、太陽光スペクトルの可視部分及び赤外部分で、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/又は水分に晒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場合であっても、一般的には変色は検出されない。灰色金属は、透明ガラスに適用した後は、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によって、限られた数の用途でしか有用でない。銅及び銀などの特定の反射性物質によって、適度な選択性(すなわち、赤外透過率よりも高い可視透過率)が可能になる。また、金属蒸着フィルムは、空気及び水蒸気バリア特性を有し得る。

【0078】

より近年においては、多層光学フィルム(MLOF)を基にした太陽光制御フィルムは、いくつかの実施形態では、数百又は更には数千のフィルム層及び任意でナノ粒子を含み、隣接するフィルム層の屈折率、並びにナノ粒子の反射率又は吸収率の差が少ないことに基づいて、選択的に透過又は反射するように開発されてきた。このフィルム層は、異なった屈折率特性を有するために、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、複数の境界面で反射した光に建設的又は相殺的干渉をもたらし、フィルムに所望の反射又は透過特性をもたらすことができるほどに十分に薄い。紫外線、可視線、又は、近赤外線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、各層の光学的厚み(すなわち、物理的厚みに屈折率を乗じた数値)は一般的には、約1マイクロメートル未満である。しかしながら、これよりも厚い層、例えば、フィルム外面の表面薄層、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まれ得る。

【0079】

かかる太陽光制御多層フィルムの1つが、米国特許第2006154049号(Weberら、本明細書中に参照として組み込まれる)に記載されており、ここには、第1ポリマー型と第2ポリマー型との交互層、及び硬化したポリマーバインダー中に分散した複数の金属酸化物ナノ粒子を有し、1~20マイクロメートルの範囲の厚さを有する赤外光吸収ナノ粒子層、を含む多層フィルム物品が記載されている。ナノ粒子層は、多層フィルムに隣接して配置される。別の有用な多層太陽光制御フィルムは、米国特許第5360659(Arendsら)に記載されており、ここでは、フィルム上の約380~770nmの入射において50%の可視光が透過し、約770~2000nmの波長の赤外光の少なくとも50%を反射する。

【0080】

他の有用な太陽光制御フィルムは、欧州特許第355962号(Gilbert)、米国特許第3290203号(Antonsenら)、米国特許第3681179号(Theissen)、米国特許第4095013号(Burger)、米国特許第6565992号(Ouderkirkら)、米国特許第5227185号(Gobran)、米国特許第4329396号(Arribanら)、米国特許第7368161号(McGu

r r a n ら)、米国特許第 6 8 1 1 8 6 7 号 (M c G u r r a n ら)、米国特許第 7 9 0 6 2 0 2 号 (P a d i y a t h ら) 及び米国特許第 6 0 4 0 0 6 1 号 (B l a n d ら) に記載のものが挙げられ、参照として本明細書に組み込まれる。

【実施例】

【0081】

材料：業務用試薬をそのまま使用した。特定されない場合、試薬は、Sigma Aldrich から得た。

・2-OA：2-オクチルアクリレート (3 M Company, St. Paul, MN)

・SR259：ポリエチレングリコールジアクリレート (Sartomer, Exton, PA) 10

・HDDA：ヘキサンジオールジアクリレート

・EHA：エチルヘキシルアクリレート

・IPM：イソプロピルミリスレート

Roquette (登録商標) : Roquette (登録商標) Polysorb D 37 可塑剤 (Lestrem, France)

・AA：アクリル酸

・Citroflex A4 : Vertellus (Indianapolis, IN)

・Irg 651 : Irgacure 651 20

・Irg 4265 : Irgacure 4265

・Tinuvin 123 : (BASF, Florham Park, New Jersey)

・Tinuvin 928 : (BASF, Florham Park, New Jersey)

・BPO：ベンゾフェノン

・SR351：トリメチルロールプロパンアクリレート (Sartomer, Exton, PA)

・IOA：イソオクチルアクリレート (3 M Company, St. Paul, MN) 30

【0082】

試験法

180°剥離接着試験方法 (剥離)

幅 0.5 インチ (12.2 cm) × 長さ 7 インチ (17.8 cm) の粘着をコーティングしたテープを、本実施例で指定される 100 cm × 250 cm のガラス又はステンレス鋼のプレート上に配置することにより、試験試料を調製した。試験前にプレートをイソプロパノールで拭き取ることで洗浄した。テープを、2 kg 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。23 で 10 分間又は 23 で 24 時間、あるいは 85 の炉中で 24 時間、ガラス上で試料をエイジングした。試験は、スリップ / 剥離試験機 (Instrumentors Inc. ; Strongsville, OH) で実行した 40

。全 2 秒間、剥離角度 180° 及びプラテン速度 90 インチ / 分 (2.288 m / 分) でテープをプレートから除去した。テープを除去するのに必要とされる力を、グラム / 0.5 インチ (/ 1.3 センチメートル) 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、各接着剤における 3 回の試験の平均であり、表 3、6 及び 8 で示す。

【0083】

湿潤性試験

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) ガラススライドを 69° の角度で保持し、自己湿潤型接着剤表面に落下させる。ガラススライドが湿潤するまでの時間を秒単位で記録し、湿潤面積で割る (すなわち、ガラススライドにつき 3 インチ 50

² (19 cm²)。試験は、各試料につき 3 回ずつ行い、平均値を表 4 に示すように報告した。

【 0084 】

ジ (2 - オクチル) サクシネートの調製

コハク酸 (Alfa - Aesar、149.00g、1.26mol)、2 - オクタノール (Alfa - Aesar、350.00g、2.69mol)、トルエン (625 mL)、及びメタンスルホン酸 (Alfa - Aesar、2.00g、21mmol) の混合物を 6 時間加熱還流した。遊離水をディーン・スタークトラップに収集した。混合物を冷却し、飽和重炭酸ナトリウム (300 mL) 及びブライン (100 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。真空下で溶媒を除去し、更に精製を行わずに使用する黄色油を得た (426.39g)。

10

【 0085 】

(実施例 1 ~ 9)

200g (1.08mol) の 2 - オクチルアクリレート (2 - OA、3M Company (St. Paul, MN) から提供) 及び 0.32 重量 % の Irgacure 651 (BASF (Florham Park, New Jersey)) を透明のクオート瓶に加え、窒素を 15 分間スパージングすることで、実施例 1 ~ 9 のシロップを調製した。次に、試料に紫外線 (Sylvania Blacklight 350nm) を 30 秒間照射し、組成物を部分重合した。照射の完了時、部分重合した材料に酸素で 30 秒間バブリングして重合を終了させた。混合物が均質になるまで材料を磁気攪拌した。この前重合材料の 20g アリコートを採取し、褐色瓶に載置した。20g のアリコートに、表 1 に詳述されるように HDDA、Irgacure 651 及び可塑剤を加えた。可塑剤は、Citroflex A4、Roquette (登録商標)、IPM、及びジ (2 - オクチル) サクシネートから選択した。混合物が均質になるまで瓶を回転させた。

20

【 0086 】

自己湿潤型接着剤のコーティング

前重合シロップポリマー組成物を、下塗り PET フィルム (Mitsubishi Hostaphan (商標) 3SAB ポリエステルフィルム、Mitsubishi Polyester Film Inc. (Greer, SC)) の下塗り面にナイフコーティングした。次に、窒素不活性化雰囲気下で、コーティングした接着剤を 30 フィート / 分 (0.2 メートル / 秒) でフュージョン D バルブに 2 回通過させ、約 2 ミル (約 50 マイクロメートル) の厚さの最終硬化接着剤を生成した。

30

【 0087 】

剥離試験及び湿潤性試験を実施した。表 3 及び表 4 に結果を示す。

【 0088 】

【 表 1 】

表 1 : 2-OA シロップを含む処方物

実施例	HDDA (g)	可塑剤の種類	可塑剤 (g)	Irgacure 651 (g)
1	2.0		0.0	0.3
2	3.0		0.0	0.3
3	4.0		0.0	0.3
4	3.0	IPM	3.0	0.3
5	3.0	IPM	4.5	0.3
6	3.0	IPM	6.0	0.3
7	3.0	Citroflex A4	6.0	0.3
8	3.0	ジ (2-オクチル) サクシネート	6.0	0.3
9	3.0	Roquette (登録商標)	6.0	0.3

40

【 0089 】

(実施例 10 ~ 15)

200g (1.08mol) の 2 - オクチルアクリレート (EHA) 及び 0.32 重量 % の Irgacure 651 (BASF (Florham Park, New Jer

50

sey))を透明のクオート瓶に加え、窒素を15分間スパージングすることで、実施例10～15のシロップを調製した。次に、試料に紫外線(Sylvania Blacklight 350nm)を30秒間照射し、組成物を部分重合した。照射の完了時、部分重合した組成物に酸素で30秒間バブリングして重合を終了させた。混合物が均質になるまで材料を磁気撹拌した。この部分重合材料の20gアリコートを採用し、褐色瓶に載置した。実施例10～13において、20gのアリコートに、表2に示されるようにHDDA、AA及びIrgacure 651を加えた混合物が均質になるまで瓶を回転させた。

【0090】

実施例13～18において、20gのアリコートに、表2に示されるようSR259又はHDDA、IPA及びIrgacure 651を加えた。混合物が均質になるまで材料を磁気撹拌した。

【0091】

試料を上述のようにコーティング及び硬化し、剥離試験及び湿潤試験を実施した。表3及び表4に結果を示す。

【0092】

【表2】

表2：EHAシロップを含む処方物

実施例番号	HDDA(g)	IPM	AA(g)	SR259(g)	Irgacure 651(g)
10	0.4	0.0	0.4	0.0	0.3
11	0.4	0.0	1.0	0.0	0.3
12	3.0	0.0	0.4	0.0	0.3
13	3.0	0.0	1.0	0.0	0.3
14	0.0	0.0	0.0	3.0	0.3
15	0.0	0.0	0.0	0.4	0.3
16	3.0	3.0	0.0	0.0	0.3
17	3.0	4.5	0.0	0.0	0.3
18	3.0	6	0.0	0.0	0.3

【0093】

【表3】

表3：ガラス上の180°剥離

実施例	10分間、23℃ (N/dm)での剥離	24時間、23℃ (N/dm)での剥離	24時間、85℃ (N/dm)での剥離
1	0.41	1.08	1.18
2	0.34	1.03	1.14
3	0.35	0.93	0.96
4	0.63	0.36	0.70
5	0.62	0.62	0.61
6	0.73	0.49	0.73
7	0.07	0.07	0.68
8	0.05	0.05	0.94
9	0.05	0.07	4.71
10	3.87	4.04	6.13
11	14.33	14.87	16.66
12	0.74	0.71	0.56
13	1.07	0.84	0.92
14	0.57	0.49	0.51
15	8.40	9.03	9.38
16	0.48	0.51	0.73
17	1.00	0.39	1.02
18	0.61	0.72	1.16

【0094】

【表 4】

表 4：湿潤性 (s/インチ² (s/cm²))

実施例	湿潤性 (s/インチ ² (s/cm ²))
1	5.7 (36.8)
2	4.3 (27.7)
3	6.8 (43.9)
4	1.0 (6.5)
5	1.0 (6.5)
6	0.54 (3.5)
7	1.5 (9.7)
8	1.1 (7.1)
9	1.6 (10.3)
10	8.7 (56.1)
11	8.4 (54.2)
12	5.1 (32.9)
13	17.4 (112.3)
14	3.3 (21.3)
15	6.5 (41.9)

10

20

【0095】

(実施例 19 ~ 30)

200g (1.08mol) の 2 - オクチルアクリレート (IOA) 及び 0.32 重量 % の Irgacure 651 (BASF (Florham Park, New Jersey)) を透明のクオート瓶に加え、窒素を 15 分間スパージングすることで、実施例 19 ~ 30 のシロップを調製した。次に、試料に紫外線 (Sylvania Blacklight 350nm) を 30 秒間照射し、組成物を部分重合した。照射の完了時、前重合した材料に酸素で 30 秒間バブリングして重合を終了させた。混合物が均質になるまで材料を磁気攪拌した。部分重合した材料を、表 5 において IOA シロップと呼ぶ。表 5 で示される比率で、SR351、SR259、IPM、ベンゾフェノン、Tinuvin 123、Tinuvin 928、IOA モノマー、IOA シロップ及び Irgacure 4265 の処方物を褐色瓶に投入した。混合物が均質になるまで瓶を回転させた。

30

【0096】

この処方物を上述のようにコーティングし、硬化し、剥離試験を実行し、表 6 に結果を示した。実施例 21 ~ 23 及び 25 ~ 27 は、コーティング及び硬化の後、接着剤の縁部又は接着剤全体が乳白色であり、視覚的に透明ではない。

【0097】

【表 5】

表 5 : I O A シ ロ ッ プ 及 び 追 加 モ ノ マ ー を 含 む 処 方 物

実施例	IOAシロップ (重量%)	IOAモノマー (重量%)	SR259 (重量%)	SR351 (重量%)	IPM (重量%)	BPO (重量%)	Tinuvin 292 (重量%)	Tinuvin 928 (重量%)	Irg 4265 (重量%)
19	86.2	0.0	12.9	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9
20	62.8	0.0	9.4	0	26.9	0.0	0.0	0.0	0.9
21	50.3	0.0	7.6	0	41.2	0.0	0.0	0.0	0.9
22	50.1	0.0	7.5	0	41.0	0.5	0.0	0.0	0.9
23	48.8	0.0	7.3	0	39.9	0.4	1.8	0.9	0.9
24	42.2	5.8	0.0	14.0	34.5	0.4	1.5	0.8	0.8
25	43.1	3.9	0.0	14.3	35.2	0.4	1.6	0.8	0.8
26	43.9	2.0	0.0	14.6	35.9	0.4	1.6	0.8	0.8
27	48.8	0.0	0.0	7.3	39.9	0.4	1.8	0.9	0.9
28	44.8	0.0	0.0	14.9	36.7	0.4	1.6	0.8	0.8
29	41.4	0.0	0.0	21.3	33.9	0.4	1.5	0.8	0.8
30	38.5	0.0	0.0	26.8	31.5	0.4	1.4	0.7	0.7

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

【表 6】

表 6 : ガラス上の 180° 剥離

実施例	剥離(N/dm)24時間、85℃
19	0.39
20	0.27
21	0.25
22	0.29
23	0.27
24	0.08
25	0.07
26	0.07
27	0.32
28	0.14
29	0.13
30	0.10

10

【0099】

(実施例 31 ~ 35)

実施例 31 ~ 35 に記載する通りに IOA シロップを調製した。実施例 31 ~ 35 において、表 7 で示される量で、IOA シロップポリマー、SR351、IPM、BPO、Tinuvin 123、Tinuvin 928、IOA モノマー及び Irgacure 4265 を褐色瓶に投入した。混合物が均質になるまで処方物を回転させた後、上述するようにコーティング及び硬化した。剥離試験を実施し、結果を表 8 で示す。実施例 31 ~ 35 においては、コーティング及び硬化の後、視覚的に透明のままであった。

20

【0100】

【表 7】

表 7：I O A シロップ及び追加モノマー及び多官能性アクリレート架橋剤を含む処方物

実施例	I O A シロップ (重量%)	I O A モノマー (重量%)	S R 3 5 1 (重量%)	I P M (重量%)	B P O (重量%)	T i n u v i n 2 9 2 (重量%)	T i n u v i n 9 2 8 (重量%)	I r g 4 2 6 5 (重量%)
31	28.93	35.08	9.60	23.67	0.26	1.05	0.53	0.88
32	31.74	28.87	10.53	25.97	0.29	1.15	0.58	0.87
33	35.16	21.32	11.67	28.77	0.32	1.28	0.64	0.85
34	39.40	11.95	13.07	32.24	0.36	1.43	0.72	0.84
35	41.93	6.36	13.91	34.31	0.38	1.52	0.76	0.83

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

【表 8】

表 8 : ガラス上の 180° 剥離

実施例	剥離 (g/インチ (N/m)) 24 時間、85℃
31	0.08 (0.031)
32	0.08 (0.031)
33	0.15 (0.058)
34	0.12 (0.046)
35	0.11 (0.042)

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/042450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J4/06 C09J133/08 ADD. C08F220/18 C08F222/10		
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) C09J 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) EP0-Internal, PAJ, 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 01/45933 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 28 June 2001 (2001-06-28)	1, 13
Y	abstract; claims 1-16 pages 17,24; example 1	1-25
X	US 2004/137222 A1 (WELKE SIEGFRIED K [DE] ET AL) 15 July 2004 (2004-07-15)	1, 13
Y	abstract; claims 1-14	1-25
X, P	EP 2 674 467 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 18 December 2013 (2013-12-18)	1, 13
	abstract; claims 1-21 paragraphs [0057], [0067]	
	----- -/--	
<input checked="" 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		Date of mailing of the international search report
14 August 2014		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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/042450

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/074446 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; CHEN ZHONG [US]; ANDERSON KELLY S [U]) 23 May 2013 (2013-05-23) abstract; claims 1-19 -----	1-25
X	US 2010/068421 A1 (TSE KIU-YUEN [US] ET AL) 18 March 2010 (2010-03-18) abstract; claims 1-20	1, 13
A	-----	2-12, 14-25
X	US 6 624 273 B1 (EVERAERTS ALBERT I [US] ET AL) 23 September 2003 (2003-09-23) abstract; claim 21 paragraph [0168] -----	1, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/042450

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0145933	A2	28-06-2001	AU 5074401 A BR 0015985 A CN 1420919 A DE 60022782 T2 EP 1246882 A2 JP 4763204 B2 JP 2003518149 A US 6475616 B1 WO 0145933 A2	03-07-2001 23-07-2002 28-05-2003 22-06-2006 09-10-2002 31-08-2011 03-06-2003 05-11-2002 28-06-2001

US 2004137222	A1	15-07-2004	NONE	

EP 2674467	A1	18-12-2013	CN 103459543 A EP 2674467 A1 US 2013309487 A1	18-12-2013 18-12-2013 21-11-2013

WO 2013074446	A1	23-05-2013	NONE	

US 2010068421	A1	18-03-2010	CN 102171300 A EP 2334743 A1 JP 2012503076 A KR 20110059641 A TW 201022386 A US 2010068421 A1 WO 2010033558 A1	31-08-2011 22-06-2011 02-02-2012 02-06-2011 16-06-2010 18-03-2010 25-03-2010

US 6624273	B1	23-09-2003	NONE	

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 3 3 4 2 7,
スリーエム センター

(72)発明者 ディジオ, 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 3 3 4 2 7,
スリーエム センター

(72)発明者 クレメンツ, ジョージ ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7,
スリーエム センター

(72)発明者 ジャノスキ, ジョナサン イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7,
スリーエム センター

(72)発明者 レヴァンドフスキ, ケヴィン エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7,
スリーエム センター

(72)発明者 ルンゲ, マイケル 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 3 3 4 2 7,
スリーエム センター

(72)発明者 セシャドリ, カナン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7,
スリーエム センター

F ターム(参考) 4J011 AA05 PA26 PA30 PA69 PB23 PC02 PC03 PC08 PC09 QA03
SA90 TA05 TA10 UA01 VA02 VA05 WA06
4J040 DF021 FA131 JB07 JB09 KA31 LA01 NA05 NA19