

(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2013-532223

(P2013-532223A)

(43) 公表日 平成25年8月15日(2013.8.15)

(51) Int.Cl.

C08L 83/05 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01)
C08L 83/14 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)

F 1

C08L 83/05
C08L 83/06
C08L 83/08
C08L 83/14
C08K 5/29

テーマコード(参考)

4 F 1 O O
4 J 0 O 2
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-518530 (P2013-518530)
(86) (22) 出願日 平成23年6月27日 (2011.6.27)
(85) 翻訳文提出日 平成25年2月20日 (2013.2.20)
(86) 國際出願番号 PCT/US2011/042006
(87) 國際公開番号 WO2012/003153
(87) 國際公開日 平成24年1月5日 (2012.1.5)
(31) 優先権主張番号 61/360,007
(32) 優先日 平成22年6月30日 (2010.6.30)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 61/360,068
(32) 優先日 平成22年6月30日 (2010.6.30)
(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 100128381
弁理士 清水 義憲
(74) 代理人 100162640
弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オンデマンド型硬化性ポリシロキサンコーティング組成物

(57) 【要約】

硬化性組成物は、

(a) 少なくとも 2 つのヒドロキシシリル部分を含む反応性シラン官能基を含む、少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(b) 少なくとも 2 つのヒドロシリル部分を含む反応性シラン官能基を含む、少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(c) 放射線に曝露すると、アミジン、ゲアニジン、ホスファゼン、プロアザホスファトラン、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの塩基を生じる、光活性化可能な少なくとも 1 つの組成物と、

を含み、成分 (a) 及び (b) のうちの少なくとも一方は少なくとも 3 つの平均反応性シラン官能基を有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも 2 つのヒドロキシシリル部分を含む反応性シラン官能基を含む、少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(b) 少なくとも 2 つのヒドロシリル部分を含む反応性シラン官能基を含む、少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(c) 放射線に曝露すると、アミジン、グアニジン、ホスファゼン、プロアザホスファトラン及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの塩基を生じる少なくとも 1 つの光活性化可能組成物と、
10

を含む、硬化性組成物であって、前記成分 (a) 及び (b) のうちの少なくとも一方が少なくとも 3 つの平均反応性シラン官能基を有する、組成物。

【請求項 2】

前記成分 (a) 及び (b) がそれぞれ少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサンを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリジオルガノシロキサンがポリジメチルシロキサンを含む、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。
20

【請求項 4】

前記成分 (a) がヒドロキシル末端封鎖されている、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記成分 (a) が、以下の一般式：



により表されるポリシロキサンから選択され、式中、各 p は独立して 1、2 又は 3 の整数であり、各 G は独立して二価結合基であり、各 R' は独立して、アルキル、アルケニル、フルオロアルキル、アリール、フルオロアリール、シクロアルキル、フルオロシクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロフルオロアルキル、ヘテロアリール、ヘテロフルオロアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロフルオロシクロアルキル及びこれらの組み合わせから選択され、 q は 0 ~ 約 15, 000 の整数であり、各 t は独立して 0 又は 1 の整数である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。
30

【請求項 6】

各前記 G は独立して、オキシ、アルキレン、アリーレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアリーレン、シクロアルキレン、ヘテロシクロアルキレン及びこれらの組み合わせから選択され各前記 R' は独立してアルキル、フルオロアルキル、アリール及びこれらの組み合わせから選択され、前記 q は 20 ~ 15, 000 の整数であり、並びに / あるいは、前記 t は 0 の整数である、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

各前記 R' が独立して、メチル、 $C_4 F_9 C_2 H_4$ - 、 $C_6 F_{13} C_2 H_4$ - 、フェニル、 $C F_3 C_2 H_4$ - 、 $C_6 H_5 C_2 H_4$ - 及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 6 に記載の組成物。
40

【請求項 8】

前記成分 (a) が、(1) 300, 000 ~ 1, 000, 000 の範囲の重量平均分子量を有する、少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、(2) 約 150 ~ 約 150, 000 の範囲の重量平均分子量を有する、少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、の混合物を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。
50

【請求項 9】

前記成分(b)が少なくとも3つの平均反応性シラン官能基を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記成分(b)が、以下の一般式：



により表されるポリシリコキサンから選択され、式中、各R'は独立して、アルキル、アルケニル、フルオロアルキル、アリール、フルオロアリール、シクロアルキル、フルオロシクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロフルオロアルキル、ヘテロアリール、ヘテロフルオロアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロフルオロシクロアルキル及びこれらの組み合わせから選択され、各R''は独立して水素又はR'であり、rは0～150の整数であり、sは2～150の整数である、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 11】

各前記R'が独立してアルキル、フルオロアルキル、アリール及びこれらの組み合わせから選択される、請求項10に記載の組成物。

【請求項 12】

各前記R'が独立して、メチル、C₄F₉C₂H₄-、C₆F₁₃C₂H₄-、フェニル、CF₃C₂H₄-、C₆H₅C₂H₄-及びこれらの組み合わせから選択される、請求項11に記載の組成物。

20

【請求項 13】

前記R'及び前記R''がメチルであり、前記rが0の整数であり、並びに/又は、前記sが40の整数である、請求項10に記載の組成物。

【請求項 14】

前記光活性化可能な組成物が、少なくとも1つの窒素原子上で少なくとも1つのアラルキルラジカルにより置換される少なくとも1つの1,3-ジアミン化合物を含む、請求項1～13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

前記アラルキルラジカルが、200nm～650nmの波長範囲の光を吸収し、アミジン又はグアニジンを生じる光脱離を引き起こす少なくとも1つの芳香族又はヘテロ芳香族ラジカルを含む、請求項14に記載の組成物。

30

【請求項 16】

前記1,3-ジアミン化合物が、式



により表されるものから選択され、式中、R₁は、200nm～650nmの波長範囲の光を吸収し、未置換であるか、又は、C₁～C₁₈アルキル、C₂～C₁₈アルケニル、C₂～C₁₈アルキニル、C₁～C₁₈ハロアルキル、-NO₂、-NR₁₀R₁₁、-CN、-OR₁₂、-SR₁₂、-C(O)R₁₃、-C(O)OR₁₄、ハロゲン、式N(R₇)(R₆)-CH(R₅)-N(R₄)-C(R₂)(R₃)-(式中、R₂～R₇は式VIIについて定義された通りである)の基及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの一価の基により1回以上置換され、前記吸収時に光脱離を引き起こしてアミジン又はグアニジンを生じる、芳香族ラジカル、ヘテロ芳香族ラジカル及びこれらの組み合わせから選択され、R₂及びR₃はそれぞれ独立して、水素、C₁～C₁₈アルキル、フェニル、置換フェニル(すなわち、C₁～C₁₈アルキル、-CN、-OR₁₂、-SR₁₂、ハロゲン、C₁～C₁₈ハロアルキル及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの一価の基により1回以上置換される)及びこれらの組み合わせから選択され、R₅は、C₁～C₁₈アルキル、-NR₈R₉及びこれらの組み合わせから選択され、R₄、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀及びR₁₁はそれぞれ独立して、水素、C₁～C₁₈アルキル及びこれらの組み合わせから選択され、あるいは、R₄とR₆は一緒に、未置換であるか又はC₁～C₄アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから

40

50

選択される1つ以上の一価の基により置換されたC₂～C₁₂アルキレン架橋を形成し、あるいは、R₅とR₇は一緒に、R₄とR₆とは独立して、未置換であるか又はC₁～C₄アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の一価の基により置換された、C₂～C₁₂アルキレン架橋を形成し、あるいは、R₅が-NR₈R₉である場合には、R₇とR₉は一緒に、未置換であるか又はC₁～C₄アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の一価の基により置換された、C₂～C₁₂アルキレン架橋を形成し、R₁₂とR₁₃はそれぞれ独立して、水素、C₁～C₁₉アルキル及びこれらの組み合わせであり、R₁₄は、C₁～C₁₉アルキル及びこれらの組み合わせから選択される、請求項14又は15に記載の組成物。

【請求項17】

前記R₁が、置換及び未置換の、フェニル、ナフチル、アンスリル、アントラキノン-2-イル、ビフェニリル、ビレニル、チオキサンチル、チアントレニル、フェノチアジル及びこれらの組み合わせから選択され、前記R₂及びR₃はそれぞれ独立して、水素、C₁～C₆アルキル及びこれらの組み合わせから選択され、前記R₄とR₆は一緒に、未置換であるか又はC₁～C₄アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の基により置換された、C₂～C₆アルキレン架橋を形成し、並びに/あるいは、前記R₅とR₇は一緒に、未置換であるか又はC₁～C₄アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の基により置換された、C₂～C₆アルキレン架橋を形成し、あるいは、R₅が-NR₈R₉である場合には、R₉とR₇は一緒に、未置換であるか又はC₁～C₄アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の基により置換された、C₂～C₆アルキレン架橋を形成する、請求項16に記載の組成物。

10

20

30

40

50

【請求項18】

前記R₂及びR₃が水素であり、前記R₄とR₆は一緒にC₃アルキレン架橋を形成し、並びに/あるいは、前記R₅とR₇は一緒にC₃又はC₅アルキレン架橋を形成する、請求項17に記載の組成物。

【請求項19】

前記光活性化可能な組成物が、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(アントラセン-9-イル-メチル)-1,5-ジアザ[4.3.0]ノナン、5-(2'-ニトロベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(4'-シアノベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(3'-シアノベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(アントラキノン-2-イル-メチル)-1,5-ジアザ[4.3.0]ノナン、5-(2'-クロロベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(4'-メチルベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(2',4',6'-トリメチルベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(4'-エテニルベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(3'-トリメチルベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(2',3'-ジクロロベンジル)-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-(ナフタ-2-イル-メチル-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、1,4-ビス(1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナニルメチル)ベンゼン、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、8-ベンジル-6-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、9-ベンジル-1,9-ジアザビシクロ[6.4.0]ドデカン、10-ベンジル-8-メチル-1,10-ジアザビシクロ[7.4.0]トリデカン、11-ベンジル-1,11-ジアザビシクロ[8.4.0]テトラデカン、8-(2'-クロロベンジル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、8-(2',6'-ジクロロベンジル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、4-(ジアザビシクロ[4.3.0]ノナニルメチル)-1,1'-ビフェニル、4,4'-ビス(ジアザビシクロ[4.3.0]ノナニルメチル)-11'-ビフェニル、5-ベンジル-2-メチル-1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナン、5-ベンジル-7-

メチル - 1 , 5 , 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デカン及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの化合物を含む、請求項 1 又は 14 に記載の組成物。

【請求項 20】

前記光活性化可能な組成物が、8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - ベンジル - 6 - メチル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの化合物を含む、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 21】

前記光活性化可能な組成物が少なくとも 1 つの光増感剤を更に含む、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 22】

前記光増感剤が芳香族ケトン、染料及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 23】

前記組成物が、有機金属触媒を含まない組成物である、請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 24】

前記組成物が無溶媒である、請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 25】

前記組成物が硬化した、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 26】

(a) ヒドロキシリル末端封鎖されている、少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(b) 少なくとも 3 つのヒドロシリル部分を含む、少なくとも 1 つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(c) 放射線に曝露すると、1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン (D B U) 、1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン (D B N) 及びこれらの組み合わせを生じる、少なくとも 1 つの光活性化可能な組成物と、を含む、硬化性組成物。

【請求項 27】

30

(a) 請求項 1 ~ 26 のいずれか一項に記載の硬化性ポリシロキサン組成物を準備する工程と、

(b) 少なくとも 1 つの主表面を有する少なくとも 1 つの基材を準備する工程と、

(c) 前記基材の少なくとも 1 つの前記主表面の少なくとも一部分に前記硬化性ポリシロキサン組成物を適用する工程と、

(d) 少なくとも一部の前記硬化性ポリシロキサン組成物を放射線に曝露することにより、前記硬化性ポリシロキサン組成物を誘導して硬化させて、コーティングを形成する工程と、を含む、コーティング方法。

【請求項 28】

前記放射線が、紫外線、可視光線又はこれらの組み合わせを含む、請求項 27 に記載の方法。

40

【請求項 29】

少なくとも 1 つの主表面を有する少なくとも 1 つの基材を含む物品であって、前記基材が少なくとも 1 つの前記主表面の少なくとも一部分上に請求項 27 に記載のコーティング方法により調製されたコーティングを支持する、物品。

【請求項 30】

光重合可能な組成物を前記コーティングに適用し、その後、前記光重合可能な組成物に光照射して光重合させることにより調製される感圧接着剤の層を更に含む、請求項 29 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】**【0001】**

(関連出願の相互参照)

本出願は、米国仮出願特許第61/360,068号(2010年6月30日出願)及び同第61/360,007号(2010年6月30日出願)に対する優先権を請求し、これらの内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、反応性シラン官能基を含む硬化性コーティング組成物に関し、他の態様では組成物をコーティングするためのプロセス及びそれにより調製される物品に関する。

10

【背景技術】**【0003】**

湿分硬化性ポリシロキサン組成物は、水分の存在下で硬化し、剥離コーティング、及び多くの産業で有用である表面処理剤などの、架橋された物質を形成する。例えば、ポリシロキサン又はフッ素化ポリシロキサンは、多くの場合、感圧性接着剤との使用に好適な湿分硬化性剥離コーティングをもたらすために選択される。硬化させるための水分は典型的には雰囲気から又は組成物が適用された基材から得られるが、組成物に添加することもできる(例えば、厚みのある硬化又は限定的な硬化を可能にするために)。

【0004】

湿分硬化性ポリシロキサン組成物は通常、水分の存在下で反応して硬化した(すなわち、架橋された)物質を形成できる基(例えば、アルコキシシリル又はアシルオキシシリル部分)を有するシロキサンポリマーを含む。アルコキシシリル又はアシルオキシシリル官能基を含む湿分硬化性組成物は、典型的には、2つの反応において硬化する。第一の反応では、アルコキシシリル又はアシルオキシシリル基は、水分及び触媒の存在下で加水分解して、ヒドロキシシリル基を有するシラノール化合物を形成する。第二の反応では、ヒドロキシシリル基は、触媒の存在下で他のヒドロキシシリル基、アルコキシシリル基又はアシルオキシシリル基と縮合して、-Si-O-Si-結合を形成する。これらの2つの反応は、シラノール化合物の生成と本質的に同時に生じる。これらの反応によく使用される触媒としては、ブレンステッド酸及びルイス酸が挙げられる。単一の物質が両方の反応を触媒作用する場合もある。

20

【0005】

好ましくは、加水分解及び縮合反応は、湿分硬化性組成物が例え、基材に対して適用された後、素早く進行する。同時に、しかしながら、反応は、例え、加工中又は保存中といったように、硬化させるべき時点よりも早期に生じてはならない。

30

【0006】

多くの場合これらの特性間の良好な均衡を得るのは困難であり、迅速な反応性と保存安定性は互いに対立する特性である。例えば、テトラアルキルチタン酸塩エステルなどの高活性触媒は、湿分硬化反応を促進させるが、同時に、供給槽、コーティング設備並びに他の加工及び操作装置においてゲル化を生じさせてしまうリスクを取らずに物質を加工するのが困難になる恐れがある。水分量の制御は非常に重要であり、水分が極端に少なすぎると硬化速度が遅くなる恐れがあり、あるいは硬化が不完全になる恐れがあり、水分が極端に多量である場合には硬化させるべき時点よりも早期に硬化が引き起こされる恐れがある。

40

【0007】

加工及び保存を難しくせずに、許容可能な硬化速度を有する湿分硬化性組成物を提供するために様々な手法が用いられてきた。例えば、二部が使用の直前に混合される二部系(一方の部はシロキサン官能性ポリマーを含み、他方の部は触媒を含む)が開発されてきた。この手法は小規模用途に有用であるものの、大規模製造への効率性に劣っており、二部を混合しなければならないことにより引き起こされる遅延は望ましくないものであった。更に、コーティング操作は、組成物がポット内で硬化する前に迅速に完了させなければな

50

らないが、表面積の大きい基材又は大容量の組成物で作業を行う場合にこれは困難であった。

【0008】

湿分硬化反応を開始させる酸化合物を遊離させるのに十分に加熱されるまでは不活性であるアンモニウム塩触媒が開発されている。酸の遊離はアミンも生じるが、これは蒸発により除去されなければならない。更に、触媒を活性化するために使用される熱は、組成物が適用された感熱性基材を損傷させる恐れがある。

【0009】

他の物質（例えば、スルホニウム塩及びヨードニウム塩などのオニウム塩）は、照射（例えば、紫外線による照射）時にその場で酸種を生成させるのに使用されてきた。このような物質は、熱活性化を必要としないことから、感熱性基材を損傷させずに（及び除去を必要とされる望ましくない種を生成せずに）使用できるようになるが、これらの物質は比較的高価であり、水分制御を必要とし、一部の基材上では硬化阻害を呈した。

10

【0010】

ジラウリン酸ジブチルスズなどの従来のスズ触媒は、早期にゲル化させずに加工及びコーティングできる安定な硬化性ポリシロキサン組成物をもたらすことができる。典型的な湿分硬化系に加えて、スズ触媒を用いることにより、ヒドロシリル基及びヒドロキシリル基の形態で二重反応性シラン官能基を含む硬化性組成物（脱水硬化系）を硬化させることができることが発見されている。これらの組成物は、感圧性接着剤及び成形型剥離用途に広く使用されてきたが、場合により、貯蔵寿命が比較的短いという欠点があった。更に、スズ触媒の使用は、一般に触媒として採用される有機スズ化合物が現在毒物学的に好ましくないと考えられるため、特に問題となっている。

20

【0011】

硬化の促進は、室温の加硫シリコーン組成物中でスズ触媒と組み合わせた置換グアニジン、ジオルガノスルホキシド、イミダゾール、アミジン及びアミンなどの化合物を使用することにより達成してきた。アミジンなどのアミン化合物はまた、湿分硬化性シリル官能性有機ポリマーを硬化させるためのスズ触媒不在下での使用も提案されてきたが、強力な塩基性アミン（水溶液中で少なくとも13.4のpHを呈するもの）についてのみアルコキシリル官能性有機ポリマーの実用的硬化性及び基材に対する許容可能な接着を達成した。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

それゆえに、（例えば、早期ゲル化に起因する）加工及び保存時の有意な難点を持たない、許容可能な硬化速度をもたらすことができる硬化性ポリシロキサン組成物が尚も必要とされていると認識している。好ましくは、これらの組成物は効率的に加工可能であり（例えば、硬化に先立って二部系を混合する必要がない）、除去を必要とする種を生じない触媒を採用し、並びに／あるいは熱活性化を必要としない（比較的低温での及び／又は感熱性基材を使用しての、硬化が可能になる）。これらの組成物は好ましくは、比較的無毒性である触媒を採用し、溶液中で比較的安定であるが乾燥時には比較的迅速に硬化し、比較的低濃度で有効であり、並びに／又は比較的低（若しくは無）水分条件下で有効である組成物をもたらす。理想的には、これらの組成物は、オンデマンドに硬化することができ（例えば、その場で触媒を生成させることにより）、溶媒を有意に添加せずともコーティング可能である（例えば、100パーセント固体形態で）。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

簡潔には、一態様では、本発明は、二重反応性シラン官能基を含む硬化性ポリシロキサン組成物を提供する。この組成物は、

（a）少なくとも2つのヒドロキシリル部分（すなわち、ケイ素原子に直接結合したヒドロキシリル部分を含む一価の部分）を含む反応性シラン官能基を含む、少なくとも1つ

50

のポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(b) 少なくとも2つのヒドロシリル部分（すなわち、ケイ素原子に直接結合した水素原子を含む一価の部分）を含む反応性シラン官能基を含む、少なくとも1つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせと、

(c) 放射線に曝露すると、アミジン、グアニジン、ホスファゼン、プロアザホスファトラン、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの塩基を生じる、光活性化可能な少なくとも1つの組成物と、

を含み、成分(a)及び(b)のうちの少なくとも一方は、少なくとも3つの平均反応性シラン官能基を有する（すなわち、成分(a)が（平均で）少なくとも3つのヒドロキシシリル部分を有するか、成分(b)が（平均で）少なくとも3つのヒドロシリル部分を有するか、又はその両方である）。成分(a)及び(b)は、好ましくは、少なくとも1つのポリジオルガノシロキサン（より好ましくは少なくとも1つのポリジアルキルシロキサン、最も好ましくは少なくとも1つのポリジメチルシロキサン）を含む。好ましくは、成分(a)は、（平均で）2つの末端ヒドロキシシリル部分を含むように、ヒドロキシル末端封鎖される。

【0014】

光活性化可能な組成物は、好ましくは、少なくとも1つの窒素原子上で少なくとも1つのアラルキルラジカルにより置換される少なくとも1つの1,3-ジアミン化合物を含む。光活性化可能な組成物を放射線に曝露すると生じる塩基は、好ましくは少なくとも1つのアミジン（最も好ましくは1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)）を含む。

【0015】

4,4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)（これは無効である）などの標準的なアミン塩基とは違って、上記塩基は、ヒドロシリル及びヒロドキシシリル部分の形態で反応性シラン官能基を含むポリシロキサン組成物の硬化（明らかに縮合による）を有效地に触媒することができる事が発見された。光活性化可能な組成物が、その場で塩基を生成するために有效地に使用できることが更に発見された。このその場での生成は、保存安定性及び/又は貯蔵寿命の強化を呈することができ、並びに、完全に溶媒を含まない（すなわち、100パーセント固体）又は実質的に溶媒を含まない（比較的少量の溶媒のみを使用する）形態でコーティングできるオンデマンド型硬化性ポリシロキサン組成物をもたらすことが分かった。

【0016】

光活性化すると、これらの硬化性ポリシロキサン組成物は、周囲と同じ程度の低さの温度（例えば、約23℃）であっても、熱による活性化を必要とせずに、比較的急速な硬化をもたらすことができ（例えば、照射すると、硬化が数分以下程度の短い時間内で生じ得る）、並びに、光活性化可能な組成物は、比較的少量でも（例えば、成分(a)、(b)及び(c)の合計重量に基づいて約0.5重量パーセント以下程度の濃度でも）有効であり得る。それゆえに、これらの光活性化可能な組成物を含む硬化性ポリシロキサン組成物は、加熱せずとも、産業的設定での高速コーティング及び硬化操作における使用に好適なものであり得る。このような効率的硬化性にもかかわらず、これらの硬化性ポリシロキサン組成物は、使用直前に二部系を混合する必要なく、100%固体形態で、又は、任意選択で様々な溶媒（例えば、ヘプタン、メチルエチルケトン又はこれらの組み合わせ）中で、比較的良好な保存安定性（例えば、閉じた容器内に数週間にわたって）及び/又は比較的長い貯蔵寿命（例えば、光遮断下で約数日間）を呈することができる。

【0017】

先行技術の組成物とは驚くほど異なり、その場で生じる塩基は、他の縮合触媒が実質的に不在でも及び/又は水分が実質的に不在でも本発明の硬化性ポリシロキサン組成物中で有効であり得る。これらの塩基は、従来のスズ触媒の代用物として使用して、従来のスズで硬化したポリシロキサン組成物（例えば、Dow Corning Corporat

ion (Midland, MI) から入手可能な Sy1-Off (商標) 292 コーティング組成物などの剥離コーティング組成物) のポリシロキサン成分の性質を変化させずとも、有機金属触媒を含まない硬化性ポリシロキサン組成物をもたらすことができる。従来のスズ触媒とは違って、これらの塩基の少なくとも一部 (例えば、DBU) 及びこれらの光活性化可能な前駆体は、比較的無毒で、したがって、比較的環境に調和した、すなわち「環境保護型」ポリシロキサン組成物の調製における使用に好適である。

【0018】

本発明の硬化性ポリシロキサン組成物は、硬化して、様々な異なる用途の要件に合うように (例えば、出発成分 (a) 及び / 又は (b) の反応性シランの官能基の性質、相対量及び / 又は程度を変更することにより) 調整できる特性を有する架橋された網目構造をもたらすことができる。それゆえに、この硬化性ポリシロキサン組成物は、数多くのコーティング用途での使用のために様々な表面特性を有するコーティングをもたらすように、使用することができる (例えば、感圧接着剤のための剥離コーティング、保護コーティング、撥水及び / 若しくは撥油コーティング又は表面処理並びにこれらに類するもの)。本発明の硬化性ポリシロキサン組成物は、塩基触媒及びこれらの光活性化可能な前駆体が除去を必要とする種を生じないものと思われる所以、並びに、一部の実施形態では、塩基触媒及びこれらの光活性化可能な前駆体は加工中に組成物から蒸発するように十分に揮発性であり、これにより、(エレクトロニクスの分野で特に問題になり得る従来のスズ触媒の金属混入とは違って) 硬化した物質中に触媒混入を本質的に残さないので、表面特性の注意深い及び / 又は特注の制御を必要とする比較的繊細な用途 (例えば、剥離コーティング用途) において特に有用であることができる。

10

20

30

30

【0019】

以上の点で、本発明の硬化性ポリシロキサン組成物の少なくとも一部の実施形態は、有意な加工困難性及び保存困難性を生じずに許容可能 (更には非常に優れた) 硬化速度をもたらすことができる、(例えば、硬化前の二部系を混合並びに混入物除去及び / 又は熱活性化する必要がない) 溶媒を含まないオンデマンド型硬化性組成物に対する上記の現行の必要を満たす。硬化性ポリシロキサン組成物の少なくとも一部の実施形態はまた、比較的無毒である一方で、比較的低濃度及び / 又は比較的低 (又は無) 水分条件下でも有効である、触媒及び触媒前駆体を採用する。

【0020】

別の態様では、本発明はまた、
 (a) 本発明の上記硬化性ポリシロキサン組成物を準備する工程と、
 (b) 少なくとも 1 つの主表面を有する少なくとも 1 つの基材を準備する工程と、
 (c) 基材の少なくとも 1 つの主表面の少なくとも一部分に硬化性ポリシロキサン組成物を適用する工程と、
 (d) 少なくとも一部の硬化性ポリシロキサン組成物を放射線に曝露することにより、硬化性ポリシロキサン組成物の硬化を誘導して、コーティングを形成する工程と、を含む、コーティング方法を提供する。

40

【0021】

更に別の態様では、本発明は、少なくとも 1 つの主表面を有する少なくとも 1 つの基材を含む物品であって、基材が少なくとも 1 つの主表面の少なくとも一部分上に上記コーティングプロセスにより調製されたコーティングを支持する、物品を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下の「発明を実施するための形態」では、種々の組の数値範囲 (例えば、特定の部分における炭素原子の数、又は特定の成分の量など) が記載され、各組内では、範囲の任意の下限を範囲の任意の上限と対にすることができる。同様に、このような数値範囲は、範囲内に含まれるすべての数を含むことを意味する (例えば 1 ~ 5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む)。

【0023】

50

本明細書で使用するとき、用語「及び／又は」は、1つ若しくはすべての列挙した要素、又は2つ以上の列挙した要素のいずれかの組み合わせを意味する。

用語「好ましい」及び「好ましくは」は、特定の状況下で、特定の利点をもたらし得る本発明の実施形態を指す。しかしながら、同一又は異なる条件下において、他の実施形態が好ましい場合もある。更に、1以上の好ましい実施形態の引用は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、他の実施形態を本発明の範囲から除外することを目的とするものではない。

「含む (comprises)」という用語及びその変化形は、それらの用語が説明及び請求項に出現する箇所において、限定的な意味を有するものではない。

本明細書で使用するところの「a」、「a n」、「t h e」、「少なくとも1つの」及び「1以上の」は、互換可能に使用される。

上記「課題を解決するための手段」の節は、すべての実施形態又は本発明のすべての実施を説明しようとするものではない。以下の「発明を実施するための形態」が実施形態をより具体的に例示する。「発明を実施するための形態」にわたり、複数の実施例の一覧を通してガイダンスが提供されており、それら実施例は様々な組み合わせで用いられ得る。いずれの場合にも、記載した一覧は、代表的な群としてのみ役立つものであり、排他的な一覧として解釈されるべきではない。

【0024】

定義

本特許出願で使用されるとき、

「連結型ヘテロ原子 (catenatedheteroatom)」とは、(例えば、炭素 - ヘテロ原子 - 炭素鎖又は炭素 - ヘテロ原子 - ヘテロ原子 - 炭素鎖を形成するために) 炭素鎖中で1個以上の炭素原子と置き換わる炭素以外の原子(例えば、酸素、窒素、又は硫黄)を意味する。

「硬化」とは、(例えば、触媒を通した)架橋ポリマーネットワークへの変換を意味する。

「フルオロ - 」(例えば、「フルオロアルキレン」若しくは「フルオロアルキル」、又は「フルオロカーボン」の場合のような基若しくは部分に関して)又は「フッ素化された」とは、炭素に結合した水素原子が少なくとも1つはあるように、部分フッ素化されていることを意味し、

「フルオロケミカル」とはフッ素化又はペルフルオロ化を意味し、

「ヘテロ有機」とは、少なくとも1個のヘテロ原子(好ましくは、少なくとも1個のカチネイトヘテロ原子)を含有する有機基又は部分(例えば、アルキル又はアルキレン基)を意味する。

「ヒドロシリル」は、水素原子に直接結合したケイ素原子を含む一価部分又は基を指す(例えば、ヒドロシリル部分は、式-Si(R)_{3-p}(H)_pを有することができ、式中、pは1、2又は3の整数であり、Rは加水分解性又は非加水分解性基である(好ましくはアルキル又はアリールなどの非加水分解性である))。

「ヒドロキシシリル」は、ヒドロキシリル基に直接結合したケイ素原子を含む一価部分又は基を指す(例えば、ヒドロキシシリル部分は、式-Si(R)_{3-p}(OH)_pを有することができ、式中、pは1、2又は3の整数であり、Rは加水分解性又は非加水分解性基である(好ましくはアルキル又はアリールなどの非加水分解性である))。

「イソシアナト」とは、式-NCOの一価の基又は部分を意味する。

「メルカブト」とは、式-SHの一価の基又は部分を意味する。

「オリゴマー」とは、少なくとも2個の繰り返し単位を含み、かつ分子鎖同士で絡まるような分子量未満の分子量を有する分子を意味し、このような分子は、ポリマーとは異なり、1個の繰り返し単位を除去又は付加しただけでも特性が著しく変化する。

「オキシ」とは、式-O-の二価の基又は部分を意味する。並びに、

「ペルフルオロ」(例えば、「ペルフルオロアルキレン」又は「ペルフルオロアルキル」又は「ペルフルオロカーボン」の場合のような、基又は部分に関して)若しくは「ペル

10

20

30

30

40

50

「フルオロ化」とは、完全にフッ素化されたことを意味し、その結果、特記しない限り、フッ素と置換できる炭素に結合した水素原子がないことを意味する。

【0025】

成分(a)

本発明の硬化性ポリシロキサン組成物の成分(a)としての使用に好適なポリシロキサンとしては、少なくとも2つのヒドロキシシリル部分(すなわち、ケイ素原子に直接結合したヒドロキシル基を含む一価の部分)を含む反応性シラン官能基を含む、ポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン及びこれらの組み合わせ(好ましくはポリジオルガノシロキサン)が挙げられる。これらのポリシロキサンは、オリゴマー、ポリマー又はこれらの組み合わせであることができる。好ましくは、これらのポリシロキサンはポリマーであり、直鎖、分枝鎖又は環状であり得る。有用なポリマーとしては、ランダム、交互、ブロック又はグラフト構造又はこれらの組み合わせを有するものが挙げられる。

10

【0026】

ポリシロキサンの成分(a)の分子量及び反応性シラン官能基(ヒドロキシシリル部分の数及び性質など)は、例えば、成分(b)の反応性シラン官能基の分子量並びに硬化性及び/又は硬化した組成物に所望される特性に依存して、非常に様々であり得る。しかしながら、成分(a)及び(b)のうちの少なくとも一方は、架橋された網目構造の形成を可能にするために、少なくとも3つの平均反応性シラン官能基を有する(すなわち、成分(a)が(平均で)少なくとも3つのヒドロキシシリル部分を有するか、成分(b)が(平均で)少なくとも3つのヒドロシリル部分を有するか、又はその両方である)。

20

【0027】

好ましくは、成分(a)に使用されるポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン及びこれらの組み合わせは、(平均で)2つの末端ヒドロキシシリル部分を含むように、ヒドロキシ末端封鎖される。これらのポリシロキサンは、好ましくは約150~約1,000,000(より好ましくは約1,000~約1,000,000)の重量平均分子量を有する。

20

【0028】

有用なポリシロキサンの好ましい部類としては、以下の一般式によって表すことができるものが挙げられる。

30



式中、各pは独立して1、2又は3(好ましくは1)の整数であり、各Gは独立して二価結合基であり、各R'は独立して、アルキル、アルケニル、フルオロアルキル、アリール、フルオロアリール、シクロアルキル、フルオロシクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロフルオロアルキル、ヘテロアリール、ヘテロフルオロアリール、ヘテロシクロアルキル、ヘテロフルオロシクロアルキル及びこれらの組み合わせから選択され、qは0~約15,000(好ましくは約20~約15,000)の整数であり、各tは独立して0又は1(好ましくは0)の整数である。好ましくは、各R'は独立して、アルキル(好ましくは1~約8個の炭素原子を有する)、フルオロアルキル(好ましくは3~約8個の炭素原子を有し、より好ましくはR_f C_2 H_4 - (式中、R_fは、1~約6個の炭素原子(好ましくは1~約6個の炭素原子)を有するフッ素化又は過フッ素化アルキル基である))、アリール及びこれらの組み合わせから選択される。より好ましくは、各R'は独立して、メチル、C_4 F_9 C_2 H_4 -、C_6 F_13 C_2 H_4 -、C F_3 C_2 H_4 -、C_6 H_5 C_2 H_4 -、フェニル及びこれらの組み合わせ(更により好ましくはメチル、C F_3 C_2 H_4 -、フェニル、C_4 F_9 C_2 H_4 -及びこれらの組み合わせ、最も好ましくはメチル)から選択される。各二価結合基Gは、好ましくは独立して、オキシ、アルキレン、アリーレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアリーレン、シクロアルキレン、ヘテロシクロアルキレン及びこれらの組み合わせから選択される(より好ましくは、オキシ、アルキレン、アリーレン及びこれらの組み合わせから選択される)。(G及び/又はR'中の)ヘテロ原子と

40

50

しては、酸素、イオウ、窒素、リン及びこれらの組み合わせ（好ましくは酸素、イオウ及びこれらの組み合わせ、より好ましくは酸素）を挙げることができる。Gは、少なくとも2個の炭素原子によりケイ素から分離されるのであれば、フッ素を含有することができる。

【0029】

好ましいポリシロキサンとしては、ヒドロキシル末端封鎖されたポリジメチルシロキサンホモポリマー、並びに、ジメチルシロキサン単位と、ジアルキルシロキサン単位、（アルキル）（メチル）シロキサン単位及び（アルキル）（フェニル）シロキサン単位（ここで、各アルキル基は独立して、2～約8個の炭素原子を有するアルキル基（例えば、ヘキシル）から選択される）、ジ（フルオロアルキル）シロキサン単位、（フルオロアルキル）（メチル）シロキサン単位及び（フルオロアルキル）（フェニル）シロキサン単位（ここで、各フルオロアルキル基は独立して、3～約8個の炭素原子を有するフルオロアルキル基（例えば、トリフルオロプロピル又はノナフルオロヘキシル）から選択される）、ジフェニルシロキサン単位、及びこれらの組み合わせから選択される最大で約40又は50モルパーセントの他の単位と、を含むヒドロキシル末端封鎖されたコポリマーが挙げられる。

【0030】

成分（a）として有用なポリシロキサンは、本発明の硬化性組成物中で単独で又は様々なポリシロキサンの混合物の形態で使用することができる。場合により、混合物が好ましいものであり得る。成分（a）としての使用に好ましい組成物は、（1）約300,000～約1,000,000（より好ましくは約400,000～約900,000、最も好ましくは約500,000～約700,000）の範囲の重量平均分子量を有する、少なくとも1つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせ（好ましくは少なくとも1つのポリジオルガノシロキサン）と、（2）約150～約150,000（より好ましくは約10,000～約120,000、最も好ましくは約10,000～約15,000）の範囲の重量平均分子量を有する、少なくとも1つのポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン又はこれらの組み合わせ（好ましくは少なくとも1つのポリジオルガノシロキサン）と、の組み合わせを含む。成分（1）と成分（2）の相対量及びこれらの分子量は、利用される接着剤（又は他の材料）の性質及び所望される剥離レベルに従って、剥離用途に關し選択することができる。

【0031】

例えば、成形型剥離用途については、前者のポリシロキサンと後者のポリシロキサンの重量比は、約3：1～約19：1（好ましくは約4：1～約9：1、より好ましくは約6：1）の範囲であり得る。感圧接着剤（PSA）剥離用途については、前者のポリシロキサンと後者のポリシロキサンの重量比は、例えば、約2：1～約1：10（好ましくは約1：1～約1：6、より好ましくは約1：2～約1：4）の範囲であり得る。

【0032】

成分（a）としての使用に好適なポリシロキサンは、既知の合成方法により調製することができ、多くは市販されている。例えば、Syl-OFF（商標）292コーティング組成物（Dow Corning Corporation（Midland, MI）から入手可能）のヒドロキシリル官能性成分は好ましいポリシロキサンであり、様々な分子量の他の有用なポリシロキサンは、Gelest, Inc.（Morristown, PA）から入手することができる（例えば、Silicon Compounds: Silanes and Silicones, Second Edition（B. Arkles and G. Larson ed., Gelest, Inc. (2008)）を参照されたい）。

【0033】

成分（b）

本発明の硬化性組成物の架橋剤成分（b）としての使用に好適なポリシロキサンとして

10

20

30

40

50

は、少なくとも 2 つのヒドロシリル部分（すなわち、ケイ素原子に直接結合した水素原子を含む一価の部分）を含む反応性シラン官能基を含む、ポリジオルガノシロキサン、フッ素化ポリジオルガノシロキサン及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらのポリシロキサンは、小分子、オリゴマー、ポリマー又はこれらの組み合わせであり得る。好ましくはこれらのポリシロキサンはポリマーである。これらのポリシロキサンは、直鎖、分枝鎖又は環状であることができる。有用なポリマーとしては、ランダム、交互、ブロック又はグラフト構造又はこれらの組み合わせを有するものが挙げられる。

【0034】

成分 (b) の分子量及び反応性シラン官能基（ヒドロシリル部分の数及び性質など）は、例えば、成分 (a) の反応性シラン官能基の分子量並びに硬化性及び / 又は硬化した組成物に所望される特性に応じ、非常に様々であり得る。好ましくは、成分 (b) は、（成分 (a) がヒドロキシル末端封鎖される場合に、架橋された網目構造を形成できるように）少なくとも 3 つの平均反応性シラン官能基を有する。これらのポリシロキサンは、好ましくは約 100 ~ 約 100,000 の重量平均分子量を有する。

10

【0035】

ポリシロキサンの好ましい部類としては、以下の一般式によって表すことができるものが挙げられる。



20

式中、R' は式 (I) について上記で定義した通りであり、各 R'' は独立して水素又は R' であり、r は 0 ~ 約 150 (好ましくは 0 ~ 約 100、より好ましくは 0 ~ 約 20) の整数であり、s は 2 ~ 約 150 (好ましくは約 5 ~ 約 100、より好ましくは約 20 ~ 約 80) の整数である。最も好ましくは R'' 及び R' はどちらもメチルであり、r は 0 であり、並びに / 又は、s は約 40 である。

20

【0036】

好ましい水素化官能性ポリシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサンホモポリマーを含むもの、並びに、ジメチルシロキサン単位と、ジアルキルシロキサン単位、（アルキル）（メチル）シロキサン単位及び（アルキル）（フェニル）シロキサン単位（ここで、各アルキル基は独立して、2 ~ 約 8 個の炭素原子を有するアルキル基（例えば、ヘキシル）から選択される）、ジ（フルオロアルキル）シロキサン単位、（フルオロアルキル）（メチル）シロキサン単位及び（フルオロアルキル）（フェニル）シロキサン単位（ここで、各フルオロアルキル基は独立して、3 ~ 約 8 個の炭素原子を有するフルオロアルキル基（例えば、トリフルオロプロピル又はノナフルオロヘキシル）から選択される）、ジフェニルシロキサン単位、及びこれらの組み合わせから選択される最大で約 40 又は 50 モルパーセントの他の単位と、を含むコポリマー（1つ又は複数）を含むものが挙げられる。ホモポリマーが多くの場合好ましいが、一部の用途についてはコポリマーが好ましいものであり得る。

30

【0037】

成分 (b) として有用なポリシロキサンは、本発明の硬化性組成物中で単独で又は様々なポリシロキサンの混合物の形態で使用することができる。このようなポリシロキサンは既知の合成方法により調製することができ、多くは市販されている。例えば、Syl-O ff (商標) Q2-7560 架橋剤、Syl-O ff (商標) 7678 架橋剤、並びに、Syl-O ff (商標) 292 及び Syl-O ff (商標) 294 コーティング組成物のヒドロシリル官能性成分（例えば、Syl-O ff (商標) 7048 架橋剤）（すべて Dow Corning Corporation (Midland, MI) から入手可能）は好ましいポリシロキサンであり、様々な分子量の他の有用なポリシロキサンは、Gelest, Inc. (Morristown, PA) から入手することができる（例えば、Silicon Compounds: Silanes and Silicones, Second Edition (B. Arkles and G. Larson ed., Gelest, Inc. (2008)) を参照されたい）。

40

50

【0038】

成分(c)

本発明の硬化性組成物の成分(c)としての使用に好適な光活性化可能な組成物としては、放射線(好ましくは、紫外線、可視放射線又はこれらの組み合わせ)に曝露すると、アミジン、グアニジン(ビグアニドなどの置換グアニジンを含む)、ホスファゼン、プロアザホスファトラン(Verkade塩基としても既知)及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの塩基を生じる組成物(既知の又は今後開発される化合物又は混合物)が挙げられる。自己プロトン化可能な形態の塩基(例えば、アルギニンなどのアミノ酸)を生じる光活性化可能な組成物は、通常、自己中和されている塩基の形態ほど好適ではなく、したがって除外される。好ましい光活性化可能な組成物としては、放射線に曝露すると、アミジン、グアニジン及びこれらの組み合わせ(より好ましくはアミジン及びこれらの組み合わせ、最も好ましくは環式アミジン及びこれらの組み合わせ)から選択される少なくとも1つの塩基を生じるもののが挙げられる。

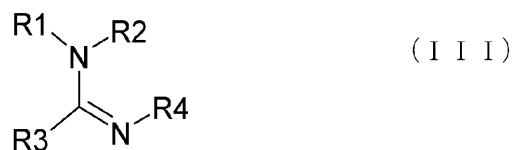
【0039】

列挙されている構造部類の塩基は、上記のように成分(a)と(b)の間の反応を有効に触媒することができることが発見されている。これらの塩基(及びこれらの光活性化可能な前駆体)は、硬化性組成物中で単独で(個別に)又は混合物(異なる構造部類を含む)の形態で使用することができる。

【0040】

有用な光活性化可能な組成物としては、放射線に曝露すると、以下の一般式によって表すことができるアミジンを生じるもののが挙げられる。

【化1】



式中、R1、R2、R3及びR4はそれぞれ独立して、水素、一価の有機基、一価のヘテロ有機基(例えば、炭素原子を通して結合され、カルボキシル又はスルホンなどの酸官能基を含有しない基又は部分の形態で、窒素、酸素、リン又はイオウを含む)及びこれらの組み合わせから選択され、R1、R2、R3及びR4のうちの任意の2つ以上は、一緒に結合して、環構造(好ましくは五員環、六員環又は七員環、より好ましくは六員環又は七員環)を形成することができる。有機基及びヘテロ有機基は、好ましくは1~20個の炭素原子(より好ましくは1~約10個の炭素原子、最も好ましくは1~約6個の炭素原子)を有する。好ましくはR4は水素ではない。

【0041】

少なくとも1つの環構造を含むアミジン(すなわち、環式アミジン)を生じることができると光活性化可能な組成物が、一般に好ましい。2つの環構造を含む環式アミジン(すなわち、二環式アミジン)を生じることができると光活性化可能な組成物がより好ましい。

【0042】

有用な光活性化可能な組成物の代表例としては、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,2-ジエチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1-n-プロピル-2-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1-イソプロピル-2-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-n-プロピル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-イソプロピル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、DBU(すなわち、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)、DBN(すなわち、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせなどのアミジン化合物を生

10

20

30

40

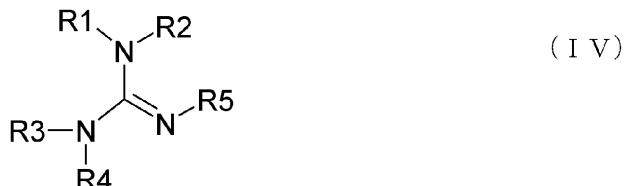
50

じることができるものが挙げられる。好ましい光活性化可能な組成物としては、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、DBU(すなわち、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)、DBN(すなわち、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)及びこれらの組み合わせなどのアミジン化合物を生じることができるもののが挙げられ、DBU、DBN及びこれらの組み合わせを生じができるものがより好ましく、DBUを生じることができるもののが最も好ましい。

【0043】

有用な光活性化可能な組成物としては、放射線に曝露すると、以下の一般式によって表すことができるグアニジンを生じるもののが挙げられる。

【化2】



式中、R1、R2、R3、R4及びR5はそれぞれ独立して、水素、一価の有機基、一価のヘテロ有機基(例えば、炭素原子を通して結合され、カルボキシリ又はスルホンなどの酸官能基を含有しない基又は部分の形態で、窒素、酸素、リン又はイオウを含む)及びこれらの組み合わせから選択され、R1、R2、R3、R4及びR5のうちの任意の2つ以上は、一緒に結合して、環構造(好ましくは五員環、六員環又は七員環、より好ましくは五員環又は六員環、最も好ましくは六員環)を形成することができる。有機基及びヘテロ有機基は、好ましくは1~20個の炭素原子(より好ましくは1~約10個の炭素原子、最も好ましくは1~約6個の炭素原子)を有する。好ましくはR5は水素ではない。

【0044】

少なくとも1つの環構造を含むグアニジン(すなわち、環式グアニジン)を生じることができると光活性化可能な組成物が、一般に好ましい。2つの環構造を含む環式グアニジン(すなわち、二環式グアニジン)を生じることができると光活性化可能な組成物がより好ましい。

【0045】

有用な光活性化可能な化合物の代表例としては、1-メチルグアニジン、1-n-ブチルグアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1-ジエチルグアニジン、1,1,2-トリメチルグアニジン、1,2,3-トリメチルグアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、1,1,2,3-ペンタメチルグアニジン、2-エチル-1,1,3-テトラメチルグアニジン、1,1,3-テトラメチル-2-n-プロピルグアニジン、1,1,3-テトラメチル-2-イソプロピルグアニジン、2-n-ブチル-1,1,3-テトラメチルグアニジン、2-t e r t -ブチル-1,1,3-テトラメチルグアニジン、1,2,3-トリシアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン)、MTBD(すなわち、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン)、MTBD(すなわち、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン)、7-エチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-n-ブロピル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-イソブロピル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-t e r t -ブチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-シクロヘキシリ-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-n-オクチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-2-エチルヘキシリ-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-デシル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.

10

20

30

40

50

. 4 . 0] デカ - 5 - エン、ビグアニド、1 - メチルビグアニド、1 - n - ブチルビグアニド、1 - (2 - エチルヘキシル) ビグアニド、1 - n - オクタデシルビグアニド、1 , 1 - ジメチルビグアニド、1 , 1 - ジエチルビグアニド、1 - シクロヘキシリビグアニド、1 - アリルビグアニド、1 - n - ブチル - N 2 - エチルビグアニド、1 , 1 ' - エチレンビスグアニド、1 - [3 - (ジエチルアミノ) プロピル] ビグアニド、1 - [3 - (ジブチルアミノ) プロピル] ビグアニド、N ' , N " - ジヘキシル - 3 , 1 2 - ジイミノ - 2 , 4 , 1 1 , 1 3 - テトラアザテトラデカンジアミン及びこれらに類するもの並びにこれらの組み合わせなどのグアニジン化合物を生じることができるもののが挙げられる。好ましい光活性化可能な組成物としては、TBD(すなわち、1 , 5 , 7 - トリアザビシクロ[4 . 4 . 0]デカ - 5 - エン)、MTBD(すなわち、7 - メチル - 1 , 5 , 7 - トリアザビシクロ[4 . 4 . 0]デカ - 5 - エン)、2 - tert - ブチル - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルグアニジン及びこれらの組み合わせなどのグアニジン化合物を生じることができるもののが挙げられる。最も好ましい光活性化可能な組成物としては、TBD、MTBD及びこれらの組み合わせを生じることができるもののが挙げられる。

10

20

30

【0046】

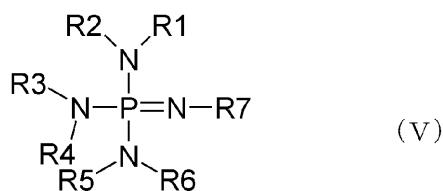
所望される場合には、JIS Z 8802に従って測定したときに13 . 4未満のpH値を呈するアミジン及びグアニジン(例えば、1 , 3 - ジフェニルグアニジン、DBU、DBN又はこれらの組み合わせ、好ましくはDBU、DBN又はこれらの組み合わせ)を生じることができると光活性化可能な組成物を利用することができる。水溶液のpHを判定するための参考方法JIS Z 8802は、重量比10 : 3のイソプロピルアルコールと水の混合溶媒100gに5ミリモルの塩基を添加することにより、塩基の水溶液をまず調製することにより、行われる。次に、得られた溶液のpHを23にてpHメーター(例えば、Horiba Seisakusho Model F - 22のpHメーター)を用いて測定する。

20

【0047】

有用な光活性化可能な組成物としてはまた、放射線に曝露すると、以下の一般式により表すことができるホスファゼンを生じるもののが更に挙げられる。

【化3】



式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6及びR7はそれぞれ独立して、水素、一価の有機基、一価のヘテロ有機基(例えば、炭素原子を通して結合され、カルボキシル又はスルホンなどの酸官能基を含有しない基又は部分の形態で、窒素、酸素、リン又はイオウを含む)及びこれらの組み合わせから選択され、R1、R2、R3、R4、R5、R6及びR7のうちの任意の2つ以上は、一緒に結合して、環構造(好ましくは五員環、六員環又は七員環、より好ましくは五員環又は六員環、最も好ましくは六員環)を形成することができる。有機基及びヘテロ有機基は、好ましくは1~20個の炭素原子(より好ましくは1~約10個の炭素原子、最も好ましくは1~約6個の炭素原子)を有する。好ましくはR7は水素ではない。

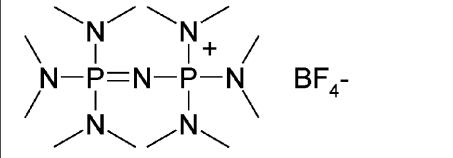
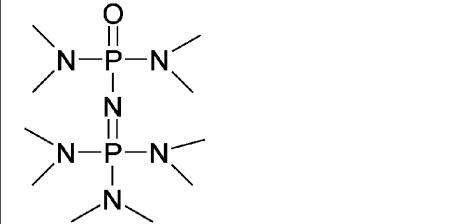
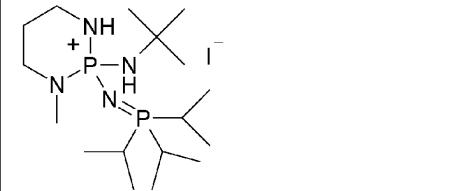
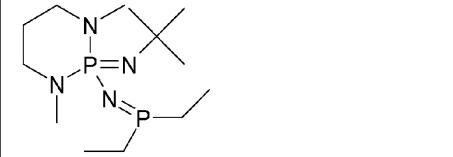
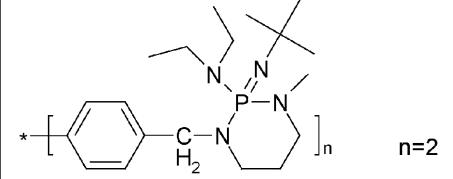
40

【0048】

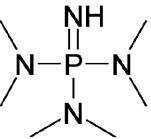
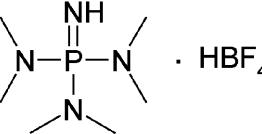
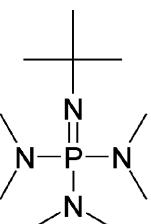
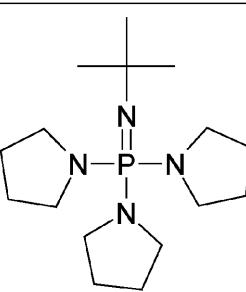
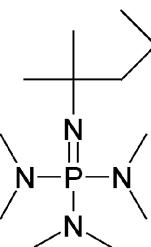
有用な光活性化可能な組成物の代表例としては、以下のものなどのホスファゼンを生じることができるもののが挙げられる:

【0049】

【表 1 - 1】

	1, 1, 1, 3, 3, 3- ヘキサキス(ジメチルアミノ) ジホスファゼニウムテトラフルオロボレート	10
	1, 1, 3, 3, 3-ペンタキス(ジメチルアミノ)-1 λ^5 , 3 λ^5 - ジホスファゼン1-オキシド	
	2-tert-ブチルアミノ-1-メチル-2- [トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノアミノ]- ペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリニウムヨージド	20
	2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1, 3- ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン	
	2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1, 3- ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン	30

【表1 - 2】
(上記表の続き)

	イミノトリス(ジメチルアミノ)ホスホラン
	イミノトリス(ジメチルアミノ) ホスホニウムテトラフルオロボレート塩
	ホスファゼン塩基P1-t-Bu
	ホスファゼン塩基P1-t-Bu-トリス(テトラメチレン) プルム
	ホスファゼン塩基P1-t-Oct

10

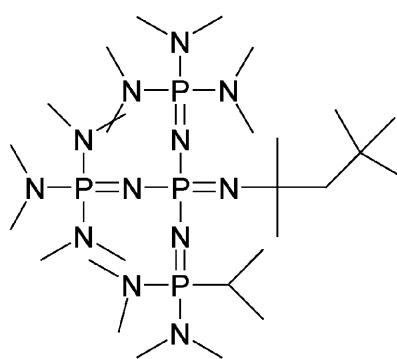
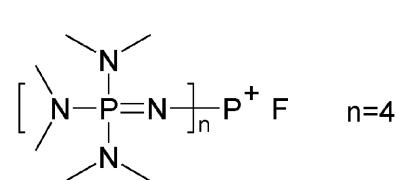
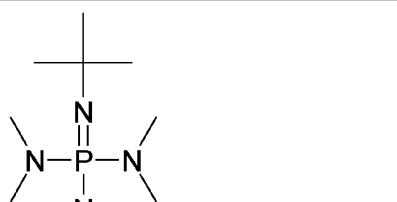
20

30

【表1 - 3】
(上記表の続き)

	ホスファゼン塩基P ₂ -t-Bu	10
	ホスファゼン塩基P ₂ -t-Bu	20
	ホスファゼン塩基P ₄ -t-Bu	30

【表1-4】
(上記表の続き)

	ホスファゼン塩基P ₄ -t-Oct
 n=4	テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ]ホスホニウムフロリド
	tert-ブチルイミノトリス(ジメチルアミノ)ホスホラン

10

20

30

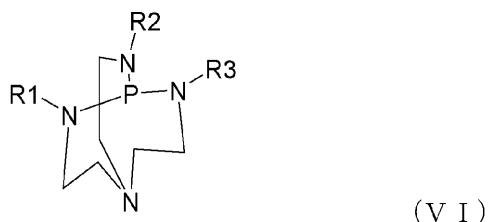
40

及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせ。好ましい光活性化可能な組成物としては、2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン、ホスファゼン塩基P₁-t-Bu-トリス(テトラメチレン)、ホスファゼン塩基P₄-t-Bu及びこれらの組み合わせなどのホスファゼンを生じることができるもののが挙げられる。

【0050】

有用な光活性化可能な組成物としては、放射線に曝露すると、以下の一般式によって表すことができるプロアザホスファトラン(Verkade塩基)を生じるもののが更に挙げられる。

【化4】



式中、R1、R2及びR3はそれぞれ独立して、水素、一価の有機基、一価のヘテロ有機基（例えば、炭素原子を通して結合され、カルボキシル又はスルホンなどの酸官能基を含有しない基又は部分の形態で、窒素、酸素、リン又はイオウを含む）及びこれらの組み合わせから選択される（水素はあまり好ましくない）。有機基及びヘテロ有機基は、好ましくは1～20個の炭素原子（より好ましくは1～約10個の炭素原子、最も好ましくは1～約6個の炭素原子）を有する。

【0051】

有用な光活性化可能な組成物の代表例としては、以下のものなどのプロアザホスファトランを生じることができるもののが挙げられる：

【表2】

	2,8,9-トリイソプロピル-2,5,8,9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3.3.3]ウンデカン
	2,8,9-トリイソブチル-2,5,8,9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3.3.3]ウンデカン
	2,8,9-トリイソプロピル-2,5,8,9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3.3.3]ウンデカン

及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせ。好ましい光活性化可能な組成物としては、2,8,9-トリイソプロピル-2,5,8,9-テトラアザ-1-ホスファビシクロ[3.3.3]ウンデカンを生じることができるもののが挙げられる。

【0052】

上記塩基の生成における使用に好適な光活性化可能な組成物は、既知である。例えば、（例えば、高温下で又は赤外線に曝露して）熱により活性化するとアミジン又はグアニジン塩基を生じることができる塩が、米国特許第5,219,958号（Noomen et al.）に記載されており、この塩の記載は参照により本明細書に組み込まれる。照射するとDBUを生じる第四級アンモニウム塩（すなわち、8-(4'-ベンゾイルフェニルメチル)-8-アザニア-1-アザ-ビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンベンゾホルメート）が、K.Suyama et al., Journal of Photopolymer Science and Technology 19(1), 81(2006)により記載されており、この塩及びその合成の記載は参照により本明細書に組み込まれる。米国特許第6,124,371号（Stanssens et al.）

10

20

30

40

50

)は、照射(例えば、紫外線、電子ビーム、赤外線又はレーザー照射)するとアミジン又はグアニジン塩基を遊離させることができる構造式Z-A(式中、Zは、感光性基であり、Aは強塩基であり、ZはAに共有結合されている)の感光性化合物を記載しており、これらの化合物の記載もまた参照により本明細書に組み込まれる。

【0053】

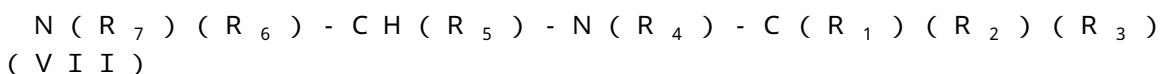
米国特許第6,277,986号(Hall-Goule et al.)は、光照射(可視光又は紫外光)によりアミジン塩基を遊離できる-アミノケトン(200~650ナノメートル(nm)の波長範囲の光を吸収可能である芳香族又はヘテロ芳香族ラジカルを含む)を記載しており、これらのケトンの記載もまた参照により本明細書に組み込まれる。米国特許第6,551,761号(Hall-Goule et al.)は、例えば、-アミジニウムケトンの、テトラアリールアルキルボレート及びトリアリールアルキルボレートなどの光活性化可能な窒素含有塩を記載している。光活性化可能な塩は、可視光線又は紫外線に曝露するとアミジン、グアニジン又はホスファゼン(及び、明らかに延長によりプロアザホスファトラン)塩基を放出することができ、これらの光活性化可能な塩の記載は、参照により本明細書に組み込まれる。10

【0054】

本発明の硬化性組成物での使用に好ましい光活性化可能な組成物としては、米国特許第7,538,104号(Baudin et al.)に記載のものが挙げられ、これらの組成物(及びこれらの調製方法)の記載は、参照により本明細書に組み込まれる。これらの組成物は、少なくとも1つの窒素原子上で少なくとも1つのアラルキルラジカルにより置換される少なくとも1つの1,3-ジアミン化合物を含む。アラルキルラジカルは、好ましくは、200nm~650nmの波長範囲の光を吸収する少なくとも1つの芳香族又はヘテロ芳香族ラジカルを含む。光の吸収は、アミジン又はグアニジンの生成を引き起こす光脱離を生じる。20

【0055】

このような光活性化可能な組成物の好ましい部類は、以下の式により表される少なくとも1つの1,3-ジアミン化合物を含む。



式中、R₁は、200nm~650nmの波長範囲の光を吸収し、未置換であるか、又は、C₁~C₁₈アルキル、C₂~C₁₈アルケニル、C₂~C₁₈アルキニル、C₁~C₁₈ハロアルキル、-NO₂、-NR₁₀R₁₁、-CN、-OR₁₂、-SR₁₂、-C(O)R₁₃、-C(O)OR₁₄、ハロゲン、式N(R_{7})(R₆)-CH(R₅)-N(R₄)-C(R₂)(R₃)-(式中、R₂~R₇は式VIIについて定義された通りである)の基及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの一価の基により1回以上置換され、上記吸収時に光脱離を引き起こしてアミジン又はグアニジンを生じる、芳香族ラジカル、ヘテロ芳香族ラジカル及びこれらの組み合わせから選択され、R₂及びR₃はそれぞれ独立して、水素、C₁~C₁₈アルキル、フェニル、置換フェニル(すなわち、C₁~C₁₈アルキル、-CN、-OR₁₂、-SR₁₂、ハロゲン、C₁~C₁₈ハロアルキル及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの一価の基により1回以上置換される)及びこれらの組み合わせから選択され、R₅は、C₁~C₁₈アルキル、-NR₈R₉及びこれらの組み合わせから選択され、R₄、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀及びR₁₁はそれぞれ独立して、水素、C₁~C₁₈アルキル及びこれらの組み合わせから選択され、あるいは、R₄とR₆は一緒に、未置換であるか又はC₁~C₄アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の一価の基により置換されたC₂~C₁₂アルキレン架橋を形成し、あるいは、R₅とR₇は一緒に、R₄とR₆とは独立して、未置換であるか又はC₁~C₄アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の一価の基により置換されたC₂~C₁₂アルキレン架橋を形成し、あるいは、R₅が-NR₈R₉である場合には、R₇とR₉は一緒に、未置換であるか又はC₁~C₄アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ304050}

以上の一価の基により置換された C₂ ~ C_{1~2} アルキレン架橋を形成し、 R_{1~2} と R_{1~3} はそれぞれ独立して、水素、 C_{1~C_{1~9}} アルキル及びこれらの組み合わせであり、 R_{1~4} は、 C_{1~C_{1~9}} アルキル及びこれらの組み合わせから選択される。

【0056】

アルキル及びハロアルキル基は、直鎖又は分枝鎖であることができ、好ましくは、1~約12個の炭素原子（より好ましくは1~約6個の炭素原子）を含有することができる。ハロゲン原子は、好ましくは塩素、フッ素及び/又は臭素（より好ましくは塩素及び/又はフッ素）である。アルケニル基は、直鎖又は分枝鎖であることができ、好ましくは、2~約12個の炭素原子（より好ましくは2~約6個の炭素原子）を含有することができる。アルキニル基は、直鎖又は分枝鎖であることができ、好ましくは、2~約12個の炭素原子（より好ましくは2~約6個の炭素原子）を含有することができる。
10

【0057】

好ましい式VIIの1, 3-ジアミン化合物としては、式中、 R₁ が、置換及び未置換の、フェニル、ナフチル、フェナンスリル、アンスリル、ピレニル、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ナフト[2, 3 - b]チエニル、チアントレニル、アントラキノニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサンテニル、チオキサンチル、フェノキサチニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ブリニル、キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、ブテリジニル、カルバゾリル、-カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジル、イソオキサゾリル、フラザニル、テルフェニル、スチルベニル、フルオレニル、フェノキサジニル及びこれらの組み合わせから選択され、これらのラジカルが、未置換であるか、あるいは、 C_{1~C_{1~8}} アルキル、 C_{2~C_{1~8}} アルケニル、 C_{2~C_{1~8}} アルキニル、 C_{1~C_{1~8}} ハロアルキル、 -NO₂ 、 -NR_{1~0}R_{1~1} 、 -CN 、 -OR_{1~2} 、 -SR_{1~2} 、 -C(O)R_{1~3} 、 -C(O)OR_{1~4} 、ハロゲン、式N(R₇)(R₆) - CH(R₅) - N(R₄) - C(R₂)(R₃) - のラジカル、又はこれらの組み合わせにより1回以上置換され（式中、 R_{2~R_7} 及び R_{1~0~R_1~4} は式VIIについて定義された通りである）、あるいは、 R₁ が、置換又は未置換のビフェニリルラジカルであり、ここで、各フェニル基が独立して、 C_{1~C_{1~8}} アルキル、 C_{2~C_{1~8}} アルケニル、 -OH 、 -CN 、 -OR_{1~0} 、 -SR_{1~0} 、ハロゲン、式N(R₇)(R₆) - CH(R₅) - N(R₄) - C(R₂)(R₃) - のラジカル及びこれらの組み合わせから選択される0~3（好ましくは0又は1）個の置換基で置換される（式中、 R_{2~R_7} 及び R_{1~0~R_1~4} は式VIIについて定義された通りである）、ものが挙げられる。
20

【0058】

より好ましくは、 R₁ は、置換及び未置換の、フェニル、ナフチル、アンスリル、アントラキノン-2-イル、ビフェニリル、ピレニル、チオキサンチル、チアントレニル、フェノチアジル及びこれらの組み合わせから選択される（更により好ましくは、 R₁ は、置換及び未置換の、フェニル、アンスリル、ナフチル、アントラキノン-2-イル、ビフェニリル及びこれらの組み合わせから選択され、更に一層好ましくは、 R₁ は、4-メチルフェニル、ビフェニリル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、4-シアノフェニル、3-シアノフェニル、2-クロロフェニル、2, 6-ジクロロフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、4-エテニルフェニル、4-メチルチオフェニル、4-トリフルオロメチルフェニル、2-ニトロフェニル、2, 4, 6-トリメトキシフェニル、2, 4-ジメトキシフェニル、ナフチル、アンスリル、アントラキノン-2-イル及びこれらの組み合わせから選択され、あるいは、式N(R₇)(R₆) - CH(R₅) - N(R₄) - C(R₂)(R₃) - のラジカル（式中、 R_{2~R_7} は式VIIについて定義された通りである）で置換された上記ラジカルから選択され、最も好ましくは、 R₁ は、フェ
30

ニル、3 - メトキシフェニル、4 - メトキシフェニル、2 , 4 , 6 - トリメトキシフェニル、2 , 4 - ジメトキシフェニル及びこれらの組み合わせから選択される)。

【0059】

好ましくは、R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立して、水素、C₁ ~ C₆ アルキル及びこれらの組み合わせから選択され(最も好ましくはどちらも水素であり)、R₄ と R₆ は一緒に、未置換であるか又はC₁ ~ C₄ アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の基により置換されたC₂ ~ C₆ アルキレン(好ましくはC₃ アルキレン)架橋を形成し、並びに/あるいは、R₅ と R₇ は一緒に、未置換であるか又はC₁ ~ C₄ アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の基により置換されたC₂ ~ C₆ アルキレン(好ましくはC₃ ~ C₅ アルキレン)架橋を形成し、あるいは、R₅ が -NR₈R₉ である(これは、グアニジン塩基がアミジン塩基ほどには好ましくないために、あまり好ましくない)場合には、R₉ と R₇ は一緒に、未置換であるか又はC₁ ~ C₄ アルキルラジカル及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の基により置換されたC₂ ~ C₆ アルキレン架橋を形成する。
10

【0060】

光により活性化可能な有用な組成物の代表例としては、5 - ベンジル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (アントラセン - 9 - イル - メチル) - 1 , 5 - ジアザ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (2' - ニトロベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (4' - シアノベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (3' - シアノベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (アントラキノン - 2 - イル - メチル) - 1 , 5 - ジアザ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (2' - クロロベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (4' - メチルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (2' , 4' , 6' - トリメチルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (4' - エテニルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (3' - トリメチルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (2' , 3' - ジクロロベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (ナフタ - 2 - イル - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、1 , 4 - ビス (1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) ベンゼン、8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - ベンジル - 6 - メチル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、9 - ベンジル - 1 , 9 - ジアザビシクロ [6 . 4 . 0] ドデカン、10 - ベンジル - 8 - メチル - 1 , 10 - ジアザビシクロ [7 . 4 . 0] トリデカン、11 - ベンジル - 1 , 11 - ジアザビシクロ [8 . 4 . 0] テトラデカン、8 - (2' - クロロベンジル) - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - (2' , 6' - ジクロロベンジル) - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、4 - (ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) - 1 , 1' - ピフェニル、4 , 4' - ビス (ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) - 11' - ピフェニル、5 - ベンジル - 2 - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - ベンジル - 7 - メチル - 1 , 5 , 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デカン及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの化合物を含むものが挙げられる。
20
30
40

【0061】

光により活性化可能な組成物の好ましい群としては、5 - ベンジル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (アントラセン - 9 - イル - メチル) - 1 , 5 - ジアザ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (2' - ニトロベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (4' - シアノベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (3' - シアノベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (アントラキノン - 2 - イル - メチル) - 1 , 5 - ジアザ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (2' - クロロベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (4' - メチルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (2' , 4' , 6' - トリメチルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (4' - エテニルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (2' , 3' - ジクロロベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (ナフタ - 2 - イル - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、1 , 4 - ビス (ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) ベンゼン、8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - ベンジル - 6 - メチル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、9 - ベンジル - 1 , 9 - ジアザビシクロ [6 . 4 . 0] ドデカン、10 - ベンジル - 8 - メチル - 1 , 10 - ジアザビシクロ [7 . 4 . 0] トリデカン、11 - ベンジル - 1 , 11 - ジアザビシクロ [8 . 4 . 0] テトラデカン、8 - (2' - クロロベンジル) - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - (2' , 6' - ジクロロベンジル) - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、4 - (ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) - 1 , 1' - ピフェニル、4 , 4' - ビス (ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) - 11' - ピフェニル、5 - ベンジル - 2 - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - ベンジル - 7 - メチル - 1 , 5 , 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デカン及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの化合物を含むものが挙げられる。
50

' , 4 ' , 6 ' - トリメチルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (4 ' - エテニルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (3 ' - トリメチルベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (2 ' , 3 ' - ジクロロベンジル) - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - (ナフタ - 2 - イル - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、1 , 4 - ビス (1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) ベンゼン、8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - ベンジル - 6 - メチル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - (2 ' - クロロベンジル) - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - (2 ' , 6 ' - ジクロロベンジル) - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、4 - (ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) - 1 , 1 ' - ビフェニル、4 , 4 ' - ビス (ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナニルメチル) - 1 1 ' - ビフェニル、5 - ベンジル - 2 - メチル - 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナン、5 - ベンジル - 7 - メチル - 1 , 5 , 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デカン及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの化合物を含むものが挙げられる。 10

【 0 0 6 2 】

光活性化可能な組成物の第二の好ましい群としては、8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - ベンジル - 6 - メチル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、9 - ベンジル - 1 , 9 - ジアザビシクロ [6 . 4 . 0] ドデカン、1 0 - ベンジル - 8 - メチル - 1 , 1 0 - ジアザビシクロ [7 . 4 . 0] トリデカン、1 1 - ベンジル - 1 , 1 1 - ジアザビシクロ [8 . 4 . 0] テトラデカン及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの化合物を含むものが挙げられる。8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン、8 - ベンジル - 6 - メチル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカン及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの化合物を含む光活性化可能な組成物が最も好ましい。 20

【 0 0 6 3 】

光活性化可能な組成物は、任意選択で（しかしながら、好ましくは）少なくとも1つの光増感剤（例えば、使用される放射線源の発光スペクトルに重複し又は密接に一致し、光活性化可能な組成物の他の成分（1つ又は複数）へのエネルギー移動又は電子移動により生じる量子収率を改善できる吸収スペクトルを有する化合物）を更に含む。有用な光増感剤としては、芳香族ケトン（例えば、置換又は未置換のベンゾフェノン、置換又は未置換のチオキサントン、置換又は未置換のアントラキノン及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせ）、染料（例えば、オキサジン、アクリジン、フェナジン、ローダミン及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせ）及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい光増感剤としては、芳香族ケトン及びこれらの組み合わせ（より好ましくは、置換又は未置換のベンゾフェノン、置換又は未置換のチオキサントン及びこれらの組み合わせ、最も好ましくは置換又は未置換のベンゾフェノン及びこれらの組み合わせ）が挙げられる。光増感剤の量は、例えば、その性質、光活性化可能な組成物の他の成分（1つ又は複数）及び具体的な硬化条件に依存して、非常に様々であり得る。例えば、約0 . 1重量パーセント～約0 . 5重量パーセントの範囲の量が、一部の用途に有用であり得る。 30

【 0 0 6 4 】

硬化性組成物の調製

本発明の硬化性組成物は、（好ましくは搅拌又はかき混ぜながら）本質的に任意の順序で成分（a）、（b）及び（c）を組み合わせることにより調製することができる。好ましくは、成分（a）と（b）をまず組み合わせ、次いで成分（c）を添加する。この組成物は、活性化波長の放射線を実質的に遮断した状態で比較的貯蔵安定的な一部系（三成分すべてを含む）として維持することができる。この組成物は、（任意選択である）溶媒を含む又は含まないこの組成物のコーティング又は他の適用に先立って、例えば、数日又は数週間（比較的長い貯蔵寿命）までの期間にわたって、このような条件下で安定であるこ 40

とができる。

【0065】

成分(a)と(b)の相対量は、これらの性質並びに硬化性及び/又は硬化した組成物に所望される特性に依存して、非常に様々であり得る。化学量論は反応性シラン官能基のモル比は1:1(例えば、ヒドロキシシリル部分のモル当たり1モルのヒドロシリル)であると説明しているが、実践上はヒドロシリル官能基が不足又は過剰していることが有用であり得る(例えば、これは、硬化阻害剤が存在する場合に有用であり得る)。最大で約8:1又は約13:1又は更には約35:1もの(ヒドロシリル部分とヒドロキシシリル部分の)モル比が有用であり得る。成分(c)(光活性化可能な組成物(1つ又は複数))は、硬化性組成物中に、成分(a)、(b)及び(c)の合計重量に基づいて、例えば、約0.1~約10重量パーセント(好ましくは約0.1~約5重量パーセント、より好ましくは約0.5~約2重量パーセント)の範囲の量で存在し得る。10

【0066】

所望される場合には、硬化性組成物には、保存安定性、混合及び/又はコーティングを補助するために、特に成分(a)及び(b)がポリマーである場合、少なくとも1つの溶媒又は希釈剤を含ませることができる。本発明の硬化性組成物で使用するのに好適な溶媒としては、芳香族溶媒(例えば、キシレン、トルエン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物)、ケトン(例えば、メチルエチルケトン(MEK)、シクロヘキサン及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物)、アルキルエステル(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物)、アルカン(例えば、ヘプタン、イソパラフィン系炭化水素及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物)、エーテル(例えば、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物)及びこれらに類するもの、並びにこれらの混合物などの非プロトン性溶媒が挙げられる。好ましい溶媒としては、芳香族溶媒、アルカン、ケトン及びこれらの混合物が挙げられ、キシレン、ヘプタン、メチルエチルケトン及びこれらの混合物がより好ましく、ヘプタン、メチルエチルケトン及びこれらの混合物が最も好ましい。20

【0067】

微量の任意成分を添加して、特定の硬化方法又は用途に対する特定の望ましい特性を硬化性組成物に付与することができる。有用な組成物は、例えば、触媒(所望される場合には共触媒として添加できるスズ触媒などの従来の縮合触媒を含む)、反応開始剤、界面活性剤、安定剤、熱阻害剤、酸化防止剤、難燃剤、接着促進剤、剥離変性剤(例えば、シリケートMQ樹脂)、着色剤及びこれらに類するもの並びにこれらの混合物などの従来の添加剤を含み得る。30

【0068】

硬化性組成物の使用及び硬化

本発明の硬化性組成物は、様々な異なる用途に使用することができる。例えば、組成物(1つ又は複数)は、封止材、剥離コーティング、表面処理、ハードコート及びこれらに類するものとして使用することができる。フッ素化表面処理として使用するとき、ある程度の疎水性及び/又は疎油性を(例えば、表面を保護するため、又は洗浄容易性を高めるために)様々な基材に付与することができる。40

【0069】

本発明の硬化性組成物(又は別 の方法としてその成分)は、様々なコーティングされた物品を形成するように、本質的に任意の既知の又は今後開発される適用方法により、基材(シート、繊維又は成形された物体)の少なくとも1つの主表面の少なくとも一部分に適用することができる。本組成物は、有用なコーティングを生成できる本質的に任意のやり方で(及び本質的に任意の厚さで)適用することができる。

【0070】

有用な適用方法としては、ディップコーティング、スピンドルコーティング、スプレーコー

10

20

30

40

50

ティング、ワイピング、ロールコーティング及びこれらに類するもの、並びにこれらの組み合わせなどのコーティング方法が挙げられる。本組成物は、未希釈形態、又は溶媒溶液（例えば、アルキルエステル、ケトン、アルカン、芳香族及びこれらに類するもの、並びに、これらの混合物などの溶媒）の形態で適用することができる。溶媒を使用する場合、本組成物の有用な濃度は、本組成物の粘度、利用される適用方法、基材の性質、及び所望の特性に依存して、広範囲にわたって変動してもよい（例えば、約1～約90重量%）。

【0071】

コーティングされた基材の調製における使用に好適な基材としては、固体であり、好ましくは使用される任意のコーティング又は適用溶媒に対して実質的に不活性である物質を含む少なくとも1つの表面を有するものが挙げられる。好ましくは、この硬化性組成物は、化学的相互作用、物理的相互作用、又はこれらの組み合わせ（より好ましくは、これらの組み合わせ）を通して基材表面に接着することができる。

10

【0072】

好適な基材は、単一材料又は異なる材料の組み合わせを含んでもよく、事実上均質であっても不均質であってもよい。有用な不均質基材としては、物理的支持材（例えば、ポリマーフィルム）上に存在する材料（例えば、金属又はプライマー）のコーティングを含む、コーティングされた基材が挙げられる。

【0073】

有用な基材としては、木材、ガラス、鉱物（例えば、コンクリートなどの人工セラミックス並びに大理石及びこれらに類するものなどの天然石の両方）、ポリマー（例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート及びこれらに類するもの）、金属（例えば、銅、銀、金、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼、ニッケル、亜鉛及びこれらに類するもの）、金属合金、金属化合物（例えば、金属酸化物及びこれらに類するもの）、皮革、羊皮紙、紙、織物、塗面、及びこれらの組み合わせを含むものが挙げられる。好ましい基材としては、ガラス、鉱物、木材、金属、金属合金、金属化合物、ポリマー、及びこれらの組み合わせ（より好ましくは、金属、金属合金、金属化合物、ポリマー、及びこれらの組み合わせ）が挙げられる。

20

【0074】

好ましい基材としては、感圧接着剤（PSA）製品に使用されるものが挙げられる。例えば、硬化性組成物は、好適な可撓性又は非可撓性裏材に適用し、その後、硬化させることができる。有用な可撓性裏材としては、紙、クラフト紙、ポリオレフィンでコーティングされた紙、プラスチックフィルム（例えば、ポリ（プロピレン）、ポリ（エチレン）、ポリ（塩化ビニル）、ポリエステル（ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリアミド、酢酸セルロース及びエチルセルロースなど）及びこれらに類するもの並びにこれらの組み合わせが挙げられるが、本質的に接着剤に対して剥離を必要とする任意の表面を利用することができます。それゆえに、裏材は、綿、ナイロン、レーヨン、ガラス又はセラミック材料などの合成又は天然材料の糸から形成された織布であってもよく、天然若しくは合成纖維又はこれらのブレンドのエアレイドウェブなどの不織布であってもよい。加えて、好適な裏材は、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することができる。ポリマーを利用することができるが、これらは必ずしも必須ではない。

30

【0075】

本発明の硬化性組成物は、PSAコーティングされたラベル及びテープの製造での使用に好適であるコーティングをもたらすことができる。硬化時にもたらされる剥離の具体的なレベルは、例えば、組成物の成分（a）の重量百分率及び分子量の変動を通して、又は、性質及び／若しくは量が様々であり得る剥離調整剤（例えば、シリケートMQ樹脂）の添加を通して、制御可能に変異させることができる。

40

【0076】

硬化性組成物は、この組成物の少なくとも一部を光活性化可能な組成物を活性化するのに適切な波長の放射線に曝露することにより、硬化させることができる。好ましい硬化条件は、具体的な用途並びにそれに付随する要件及び条件によって変化する。水分は存在し

50

得るが、通常は必須ではない。

【0077】

好みの放射線源及び曝露時間は、例えば、光活性化可能な組成物の性質及び量に依存して、様々である。紫外線、可視光線及び/又は赤外線源（例えば、約200nm～約650又は700nm又は最大で約20,000nmの範囲の波長、好みには紫外線、可視光線又はこれらの組み合わせ）が有用であり得る。好適な放射線としては、太陽光及び人工供給源からの光が挙げられ、点光源及びフラットラジエーター（flat radiator）の両方を包含する。

【0078】

有用な放射線源の代表例としては、炭素アーク灯、キセノンアーク灯、所望される場合に金属ハロゲン化物にドープした（金属ハロゲン灯）、中圧、高圧及び低圧水銀灯、マイクロ波励起金属蒸気ランプ、エキシマランプ、超光化学作用蛍光管、蛍光ランプ、白熱アルゴンランプ、電子閃光灯、キセノン閃光灯、写真投光ランプ、電子ビーム、シンクロトロン又はレーザーブラズマにより作り出されるX線、レーザー光源（例えば、エキシマレーザー）；及びこれらの組み合わせが挙げられる。放射線源とコーティングされた基材の間の距離は、具体的な用途並びに放射線源のタイプ及び/又は出力に依存して、非常に様々であり得る（例えば、約2cm～約150cmの範囲の距離が有用であり得る）。

【0079】

硬化は、通常、室温（例えば、約20～23）から約150まで又はそれ以上の範囲の温度（好みには約20～約125、より好みには約20～約100、最も好みには約20～約80の温度）にて、照射及び/又はそれに続くコーティングされた基材の加工を行うことにより、作用させることができる。硬化時間は、数秒以下（例えば、室温にて、適量の触媒及び光曝露で）～数分又は数時間（例えば、少量の触媒及び少量の光の条件下）の範囲であり得る。

【0080】

本発明の硬化性組成物の硬化を介して得られる剥離コーティングは、一般に、これらと接触するようになるPSAの粘着及び剥離特性に悪影響を及ぼす遊離シリコーンをほとんど又は全く含有しない。本発明の硬化性組成物は、比較的迅速に硬化して、広範囲のPSAタイプ（例えば、アクリレート、粘着付与天然ゴム及び粘着付与合成エラストマー）と共に使用できる比較的強固に定着した高度に架橋された溶媒耐性非粘着コーティングをもたらすことができる。

【0081】

PSA積層体の形態の物品（例えば、剥離ライナー上に支持されたPSAの層を含む）は、乾燥積層、湿潤溶液キャスティングを介して剥離コーティングと接触させながらPSAを配置することにより、あるいは、光重合可能な組成物を剥離コーティングに適用し、その後、光照射して重合させることにより、調製することができる（例えば、記載が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4,181,752号（Martens et al.）に記載のように）。このような物品は、（例えば、剥離コーティングからの剥離のレベル（剥離力）及び/又は所望の基材への接着の後続のレベルにおける任意の変化を評価するための、室温及び/又は熱加速経時処理試験の結果により証明されるように）比較的良好な保存安定性を呈することができる。

【実施例】

【0082】

以下の実施例によって本発明の目的及び利点を更に説明するが、これらの実施例において記載される特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不要に限定するものとして解釈されるべきではない。これらの実施例は単にあくまで例示を目的としたものであり、添付した特許請求の範囲に限定することを意味するものではない。

【0083】

材料

特に記載のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、百分率、

10

20

30

40

50

及び比率などは、重量による。特に記載のない限り、すべての化学物質は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) などの化学物質供給業者から入手されており、あるいは、入手可能である。

【0084】

塩基1～10及び比較塩基C-1～C-12の予備的スクリーニング

キシレン中の反応性ヒドロキシシリル官能性シロキサンポリマー（1つ又は複数）（ヒドロキシリル末端ポリジメチルシロキサンを含むと言われる）とヒドロシリル官能性ポリシリコキサン架橋剤（ポリ（メチル）（水素）シロキサンを含むと言われる）のブレンド（商品名Syl-OFF（商標）292でDow Corning Corporation（Midland, MI）から入手されたプレミアム剥離コーティング組成物）の30重量パーセント固体分散体のサンプルをヘプタンで10重量パーセント固体分に希釈した。塩基1～10及び比較塩基C-1～C-12の各々のために、0.02gの塩基（下記の表1に列挙、すべての塩基はAldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手した）を5gのSyl-OFF（商標）292溶液（ヘプタン中10重量パーセント）に添加し、その後、混合した。得られた混合物を、4番ロッドを用いて、厚さ50マイクロメートルのポリエステルテレフタレート（PET）フィルム（Mitsubishi Polyester Film (Greer, SC) から商品名Hostaphan（商標）3SABで入手、以降3SAB PETフィルムと呼ぶ。シリコーンコーティングの接着を改善するために一方の面が化学的に処理されているか又は下塗りされている）の下塗り面上にコーティングした。得られたコーティングを終えた3SAB PETサンプルを室温（約23）にて取っておき、これらの硬化状態（粘着度）をモニターした。コーティングされたサンプルは、コーティングが5分以内に固化した場合に、硬化したとみなした。コーティングされたサンプルは、コーティングが固化せずに室温にて少なくとも24時間にわたって粘着性を維持した場合に、硬化しなかったとみなした。塩基スクリーニングの結果を以下の表1に示す。

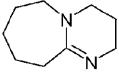
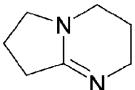
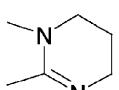
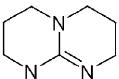
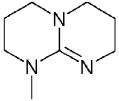
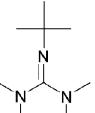
【0085】

10

20

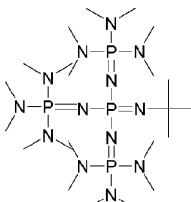
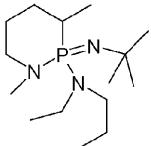
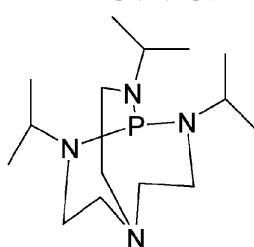
【表3-1】

表1

塩基番号	塩基	硬化	
1	DBU(1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン) 	硬化した	
2	DBN(1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン) 	硬化した	10
3	1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン 	硬化した	
4	TBD(1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン) 	硬化した	
5	MTBD(7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン) 	硬化した	20
6	2-tert-ブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン 	硬化した	

【表3-2】

(表1の続き)

塩基番号	塩基	硬化	
7	ホスファゼン塩基P ₁ -t-Bu-トリス(テトラメチレン) 	硬化した	10
8	ホスファゼン塩基P ₄ -t-Bu溶液(ヘキサン中1M) 	硬化した	
9	2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチルペルヒドロ-1,3,2-ジアザホスホリン 	硬化した	20
10	2, 8, 9-トリイソプロピル-2, 5, 8, 9-テトラазা-1-ホスファビシクロ[3, 3, 3]ウンデカン 	硬化した	30

【表3-3】

(表1の続き)

塩基番号	塩基	硬化
C-1	1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン 	硬化せず
C-2	N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド 	硬化せず
C-3	N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 	硬化せず
C-4	イミダゾール 	硬化せず
C-5	N-メチルイミダゾール 	硬化せず
C-6	1, 2-ジメチルイミダゾール 	硬化せず

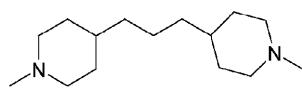
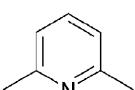
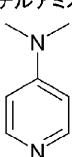
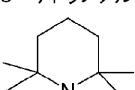
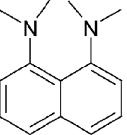
10

20

30

【表3-4】

(表1の続き)

塩基番号	塩基	硬化
C-7	1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン 	硬化せず
C-8	4, 4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン) 	硬化せず
C-9	2, 6-ジメチルピペリジン 	硬化せず
C-10	4-ジメチルアミノピペリジン 	硬化せず
C-11	2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 	硬化せず
C-12		硬化せず

10

20

30

40

50

【0086】

経時処理された剥離及び後続の接着を測定するための試験方法

これらの試験は、一定の温度及び相対湿度にてある時間にわたって経時処理された剥離ライナーの有効性を測定した。経時処理された剥離値は、特定の取り外しの角度及び速度で剥離ライナーから可撓性接着テープを取り外すのに必要とされる力の定量的尺度である。この力は、デシメートル当たりのニュートン(N/dm)で表される。特に記載のない限り、以下の4つの接着テープのうちの1つを用いて、経時処理剥離値と、基材に対する後続の接着(場合により再接着と呼ぶ)と、を測定した。

【0087】

テープIは、3M Company (St. Paul, MN) から商品名 Scotch (商標) Magic Tape 810 で市販されているポリプロピレン裏材を備えるアクリル系感圧接着テープである。

【0088】

テープIIは、3M Company (St. Paul, MN) から商品名 Scotch (商標) Book Tape 845 で市販されているポリプロピレン裏材を備えるアクリル系感圧接着テープである。

【0089】

本発明の剥離ライナー(剥離コーティングされた基材)は、上記接着テープの1つを、剥離ライナーの剥離コーティングが、そのテープの接着剤を支持している面に面している状態で、積層することにより、これらの経時処理した剥離値について試験した。得られた積層体を、幅が約2.54cmであり長さがあよそ12cmである試験片に切断した。この試験片を次に、下記の様々な実施例に特定されるように、一定の温度及び相対湿度(R

H)にてある時間にわたって経時処理した。試験片の剥離ライナー側に適用した2.54cmの幅の二重コーティングされた接着紙テープ(3M Company (St. Paul, MN)から商品名3M(商標)Double Coated Paper Tape 410Bで市販)を用いて、経時処理した試験片をスリップ/剥離テスター(Instructionors, Inc. (Strongsville, OH)から入手したModel SP2000)の作業板に取り付けた。取り付けた試験片に対して2kgゴムローラーを作業板上で1回転がした。試験片の接着テープを次に、180°及び毎分2.3メートル(毎分90インチ)の速度で剥離することにより、剥離ライナーから取り外し、剥離ライナーから接着テープを取り外すために必要とされた力を5秒のデータ収集時間にわたって測定した。

10

【0090】

すべての剥離試験は、一定温度(23)及び一定相対湿度(50パーセント)の設備内で行った。各実施例に対して少なくとも2回の測定を行い、すべての測定値の平均としてデータを報告する。測定はグラム・力/インチで行い、N/dmに変換した。

【0091】

剥離ライナーから接着テープを剥離した後、剥がしたばかりの接着テープ(剥離ライナー無し)を、テープの接着剤を支持する面をパネルに接触させて移動式ガラス製試験パネルに接着することにより、接着テープの後続の(180°剥離)接着力を測定した。取り付けた接着テープを試験パネル上で、まず軽く親指の押圧を用い、次に2kgのゴムローラーを毎分61cmの速度で用いて、擦った。次に、テープの後続の接着値を、上記器具及び試験パラメーターを用いて測定した。これらの測定値を確認して、接着値の低下が、剥離ライナーの剥離コーティングによる接着表面の望ましくない汚染に起因して生じているのかどうかを判定した。後続接着試験も23及び50パーセント相対湿度にて行った。各実施例に対して少なくとも2回の測定を行い、すべての測定値の平均としてデータを報告する。測定はグラム・力/インチで行い、N/dmに変換した。

20

【0092】

(実施例1)

34.0g(0.2mol)の1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセンと200mLのトルエンの混合物を34.2g(0.2mol)のベンジルプロミドと混合した。不溶性油が生じ、その後、10分かけて温度を57に上げると白色固体に変化した。4時間後、この固体を濾過し、乾燥させたところ、62.5gの8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン(DBUの8-ベンジル塩、水に可溶)を得た。NaBH₄溶液(1.58g、5.1mmol、4.4MのNaBH₄の14M NaOH溶液、Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手)を10mLの水で希釈した。次に、この希釈溶液に15mLのt-ブチルメチルエーテル(t-BuOME)を添加し、得られた混合物を磁気攪拌し、3に冷却した。冷却された混合物に、上記のように調製したDBUの8-ベンジル塩3.23gを添加した。2時間後、得られた低温混合物を相分離し、得られた水層をt-BuOMEで抽出し、得られたt-BuOME溶液を組み合わせ、乾燥させ、剥離したところ、0.86gの生成物(光潜在性触媒混合物)を生じた。この生成物のガス-液体クロマトグラフィー(GLC)分析は、この生成物が、39パーセントの8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン(熱伝導度検出器によるGLC面積レスポンス、ガスクロマトグラフィー/質量分析装置(GC/MS)分析により同定)と、13パーセントのN-3-ベンジルアミノプロピルアゼピン(GC/MS及び核磁気共鳴(NMR)分析により同定)と、48パーセントのN-(3-ベンジルアミノプロピル)アゼピン-2-オンと考えられるもの(262のGC/MS質量)と、を含有したことを示した。

30

【0093】

9gのSyl-Off(商標)292剥離コーティング組成物と、0.45gの上記のように調製した光潜在性触媒混合物(39パーセントの8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカンを含有)と、16.34gのヘプタンと、4.1gのメ

40

50

チルエチルケトン（M E K）と、0 . 1 1 g のベンゾフェノンと、を計量して、1 2 0 m L ガラス製広口びんに入れた。ガラス製広口びんを内容物が均質になるまで振盪した。得られた均質な混合物を、厚さ 5 0 マイクロメートルの 3 S A B P E T フィルムの下塗り面上にコーティングした。

【 0 0 9 4 】

コーティングされたフィルムを下地板に貼り付け、次に、センチメートル当たり 2 0 0 ワットの水銀灯（H バルブ）を取り付けた紫外線（U V）処理チャンバー（Model MC - 6 R Q N、F u s i o n U V S y s t e m s , I n c . (G a i t h e r s b u r g , M a r y l a n d) から入手可能）を毎分 1 2 メートルの速度で 2 回通過させた。この灯をコーティングされたフィルムの約 1 5 c m 上に配置した。U V 処理チャンバーに窒素を充填し、酸素濃度を下げた。U V 処理チャンバーに入る前にはフィルム上のコーティングは硬化せず、指で擦ると擦り減った。U V 処理チャンバーの第 1 回通過後、コーティングはほとんど硬化したが、それでも擦り減った。U V 処理チャンバーの第 2 回通過後、コーティングは硬化し、指の押圧でも擦り減らなかった。

10

【 0 0 9 5 】

本質的には上記のように、実施例 1 のコーティング溶液を厚さ 5 0 マイクロメートルの 3 S A B P E T フィルムの下塗り面上にコーティングし、このコーティングを U V 硬化させることにより、硬化した剥離ライナーを調製した。剥離ライナーを 2 3 及び 7 0 にてそれぞれ 5 0 % の相対湿度で 5 日にわたって経時処理した。剥離ライナーについての経時処理剥離値及び後続の接着値を次に、上記試験方法を行うことにより、決定した。得られた結果を以下の表 2 に示す。

20

【 0 0 9 6 】

【 表 4 】

表 2

剥離ライナー 実施例番号	積層テープ	剥離 (N/dm)	剥離 (N/dm)	後続の接着 (N/dm)	後続の接着 (N/dm)
		(23°C)	(70°C)	(23°C)	(70°C)
1	テープI	0. 17	0. 56	36. 79	23. 83
1	テープII	0. 26	0. 57	38. 62	31. 60

30

【 0 0 9 7 】

本明細書で引用した特許、特許文献、及び公報に含まれる参照された記述内容は、その全体が、それぞれが個々に組み込まれているかのように、参照により組み込まれる。本発明に対する様々な予見できない修正及び変更が、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく当業者に明らかとなるであろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、本明細書において以下に記述する特許請求の範囲によってのみ限定されると意図する本発明の範囲に関する例示のためにのみ提示されることを理解すべきである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/US2011/042006												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L83/04 C09D183/04 C09J183/04 C07C279/00 C07F9/6581 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) C08L C09D C07C C07F C09J														
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 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 7 482 391 B1 (CROSS ROBERT [US] ET AL) 27 January 2009 (2009-01-27) columns 12-16; examples 1-2 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-30</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 444 633 A2 (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]) 4 September 1991 (1991-09-04) pages 3-5; examples 1-2 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-30</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 6 235 832 B1 (DENG QIN [US] ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) columns 11-12 ----- - / --</td> <td style="padding: 2px;">1-30</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 7 482 391 B1 (CROSS ROBERT [US] ET AL) 27 January 2009 (2009-01-27) columns 12-16; examples 1-2 -----	1-30	Y	EP 0 444 633 A2 (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]) 4 September 1991 (1991-09-04) pages 3-5; examples 1-2 -----	1-30	Y	US 6 235 832 B1 (DENG QIN [US] ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) columns 11-12 ----- - / --	1-30
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	US 7 482 391 B1 (CROSS ROBERT [US] ET AL) 27 January 2009 (2009-01-27) columns 12-16; examples 1-2 -----	1-30												
Y	EP 0 444 633 A2 (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]) 4 September 1991 (1991-09-04) pages 3-5; examples 1-2 -----	1-30												
Y	US 6 235 832 B1 (DENG QIN [US] ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) columns 11-12 ----- - / --	1-30												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>														
Date of the actual completion of the international search 30 August 2011	Date of mailing of the international search report 06/09/2011													
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dalet, Pierre													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/042006

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KANJI SUYAMA ET AL: "Quaternary Ammonium Salt as DBU-Generating Photobase Generator", JOURNAL OF PHOTOPOLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 19, no. 1, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 81-84, XP55005775, ISSN: 0914-9244, DOI: 10.2494/photopolymer.19.81 cited in the application the whole document -----	1-30
Y	US 6 277 986 B1 (HALL-GOULLE VERONIQUE [CH] ET AL) 21 August 2001 (2001-08-21) cited in the application columns 1,9 -----	1-30
Y	US 6 124 371 A (STANSSENS DIRK A W [BE] ET AL) 26 September 2000 (2000-09-26) cited in the application column 4; claims 1-4 -----	1-30
Y	US 6 551 761 B1 (HALL-GOULLE VERONIQUE [CH] ET AL) 22 April 2003 (2003-04-22) cited in the application columns 1,10 -----	1-30
Y	US 2004/242867 A1 (BAUDIN GISELE [CH] ET AL) 2 December 2004 (2004-12-02) cited in the application columns 3-4,14 -----	1-30
Y	US 3 969 543 A (ROBERTS EDWARD DAVID ET AL) 13 July 1976 (1976-07-13) example 2 -----	1-30

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2011/042006

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 7482391	B1	27-01-2009	NONE		
EP 0444633	A2	04-09-1991	CA 2036993 A1 JP 3044048 B2 JP 3250050 A	29-08-1991 22-05-2000 07-11-1991	
US 6235832	B1	22-05-2001	NONE		
US 6277986	B1	21-08-2001	AU 719308 B2 AU 5987398 A BR 9807502 A CA 2276613 A1 CN 1244198 A DE 69807322 D1 DE 69807322 T2 DK 971924 T3 WO 9832756 A1 EP 0971924 A1 ES 2181162 T3 JP 4246268 B2 JP 2001512421 A TW 432031 B US 2001027253 A1 ZA 9800474 A	04-05-2000 18-08-1998 21-03-2000 30-07-1998 09-02-2000 26-09-2002 17-04-2003 16-12-2002 30-07-1998 19-01-2000 16-02-2003 02-04-2009 21-08-2001 01-05-2001 04-10-2001 22-07-1998	
US 6124371	A	26-09-2000	NONE		
US 6551761	B1	22-04-2003	NONE		
US 2004242867	A1	02-12-2004	AT 360629 T AU 2002346968 B2 BR 0213354 A CA 2459374 A1 CN 1571788 A DE 60219812 T2 WO 030333500 A1 EP 1436297 A1 JP 4454309 B2 JP 2005511536 A KR 20050034614 A MX PA04003564 A US 2009076200 A1 ZA 200401523 A	15-05-2007 10-04-2008 26-10-2004 24-04-2003 26-01-2005 24-01-2008 24-04-2003 14-07-2004 21-04-2010 28-04-2005 14-04-2005 23-07-2004 19-03-2009 14-12-2004	
US 3969543	A	13-07-1976	DE 2445714 A1 FR 2246890 A1	10-04-1975 02-05-1975	
US 3969543	A		GB 1451623 A IT 1022419 B JP 50062437 A	06-10-1976 20-03-1978 28-05-1975	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/31 (2006.01)	C 0 8 K 5/31	
C 0 8 K 5/5399 (2006.01)	C 0 8 K 5/5399	
C 0 8 K 5/3465 (2006.01)	C 0 8 K 5/3465	
C 0 9 D 183/06 (2006.01)	C 0 9 D 183/06	
C 0 9 D 183/08 (2006.01)	C 0 9 D 183/08	
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12	
C 0 9 D 183/04 (2006.01)	C 0 9 D 183/04	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	1 0 1

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,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,R,S,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,IDL,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,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ヤン, ユー

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

(72)発明者 セモニック,マイケル,エー.

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

(72)発明者 ムーア,ジョージジー.,アイ.

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 33427
スリーエムセンター

(72)発明者 ボードマン,ラリー,ディー.

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

(72)発明者 クレートン,ミシェル,エー.

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

F ターム(参考) 4F100 AK03A AK41A AK52B AT00A BA02 CC00B DG10A EH46B EJ52

4J002 CP04X CP06W CP08W CP08X CP19W ER006 ER026 EU096 EW156 FD156

GH01 GH02

4J038 DL031 DL051 DL071 JB20 JB31 JB33 JC35 KA03 NA18 NA26

PA17