

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6576347号
(P6576347)

(45) 発行日 令和1年9月18日 (2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日 (2019.8.30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 83/07 (2006.01)

C O 8 L 83/07

C O 8 L 83/08 (2006.01)

C O 8 L 83/08

C O 8 L 83/05 (2006.01)

C O 8 L 83/05

C O 9 D 183/04 (2006.01)

C O 9 D 183/04

C O 9 K 3/00 (2006.01)

C O 9 K 3/00

R

請求項の数 11 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2016-539979 (P2016-539979)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月16日 (2014.12.16)
 (65) 公表番号 特表2017-505361 (P2017-505361A)
 (43) 公表日 平成29年2月16日 (2017.2.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/070564
 (87) 国際公開番号 W02015/095173
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)
 審査請求日 平成29年10月10日 (2017.10.10)
 (31) 優先権主張番号 61/916,466
 (32) 優先日 平成25年12月16日 (2013.12.16)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 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 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74) 代理人 100157185
 弁理士 吉野 亮平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合剥離材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも2個のエチレン性不飽和有機基を有する官能性非フッ素化シリコーンポリマーと、

(b) 官能性フルオロシリコーンポリマーと、

(c) 非官能性フルオロシリコーンポリマーと、

の混合物を含み、前記混合物が、前記 (a) 及び (b) の総重量に対して少なくとも50重量%の官能性非フッ素化シリコーンポリマーを含む、組成物。

【請求項 2】

前記混合物が、前記 (a) 及び (b) の総重量に対して少なくとも65重量%の官能性非フッ素化シリコーンポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記官能性フルオロシリコーンポリマーが少なくとも2個のエチレン性不飽和有機基を有し、

前記官能性非フッ素化シリコーンポリマーのビニル当量に対する前記官能性フルオロシリコーンポリマーのビニル当量の比が、少なくとも1である、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

シリコーン架橋剤及びフルオロシリコーン架橋剤の少なくとも一方を更に含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

20

【請求項 5】

少なくとも 1 つの架橋剤が、ケイ素結合ヒドリドの基を含む、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物を含む硬化剥離材料であって、

前記官能性非フッ素化シリコンポリマー及び前記官能性フルオロシリコンポリマーが架橋されている、硬化剥離材料。

【請求項 7】

(a) (a) 及び (b) の総重量に対して少なくとも 80 重量 % 以上 95 重量 % 以下の、少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基を有する官能性非フッ素化シリコンポリマーと、

(b) (a) 及び (b) の総重量に対して少なくとも 5 重量 % 以上 20 重量 % 以下の、少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基を有する官能性フルオロシリコンポリマーと、

(c) 100 重量部の (a) 及び (b) に対して少なくとも 1 重量部以上 15 重量部以下の非官能性フルオロシリコンポリマーと、の混合物を含む、組成物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の組成物を含む硬化剥離材料であって、

前記官能性非フッ素化シリコンポリマー及び前記官能性フルオロシリコンポリマーが架橋されている、硬化剥離材料。

【請求項 9】

基材と、前記基材の少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部に接合された請求項 8 に記載の硬化剥離材料と、を含む、剥離ライナー。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の剥離ライナーと、前記硬化剥離材料の少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部に接触するシリコン接着剤と、を含む、接着物品。

【請求項 11】

前記非官能性フルオロシリコンポリマーが、2 個以上のフッ素化炭素原子を有する 1 個以上のフッ素化基を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[分野]

本開示は、高性能の混合された剥離材料に関する。詳細には、架橋シリコン、架橋フルオロシリコン、及び非官能性フルオロシリコンを含む剥離材料について述べる。剥離ライナーを有する物品及び接着物品についても述べる。本開示は、かかる混合剥離材料及びそれらを組み込んだ物品の製造方法にも関する。

【0002】

[概要]

簡単に述べると、本開示は、(a) 官能性の非フッ素化シリコンポリマーと、(b) 官能性フルオロシリコンポリマーと、(c) 非官能性フルオロシリコンポリマーと、の混合物を含む組成物を提供する。

【0003】

特定の実施形態では、前記混合物は、(a) 及び (b) の総重量に対して少なくとも 50 重量 % の官能性非フッ素化シリコンポリマーを含み、例えば、特定の実施形態では、混合物は、(a) 及び (b) の総重量に対して 65 ~ 97 重量 %、例えば 80 ~ 95 重量 % (端点を含む) の官能性非フッ素化シリコンポリマーを含む。特定の実施形態では、前記混合物は、(a) 及び (b) の総重量に対して少なくとも 3 重量 %、例えば少なくとも 5 重量 % の官能性フルオロシリコンポリマーを含む。例えば、前記混合物は、(a) 及び (b) の総重量に対して 3 ~ 35 重量 %、例えば 4 ~ 30 重量 %、5 ~ 20 重量 %、

10

20

30

40

50

又は 8 ~ 15 重量%の官能性フルオロシリコンポリマーをしばしば含む。特定の実施形態では、前記混合物は、100重量部の(a)及び(b)当り、少なくとも1重量部の非官能性フルオロシリコンポリマーを含む。特定の実施形態では、前記混合物は、100重量部の(a)及び(b)当り、30重量部以下、例えば、15重量部以下の非官能性フルオロシリコンポリマーを含む。

【0004】

特定の実施形態では、前記官能性非フッ素化シリコンポリマーは少なくとも2個のエチレン性不飽和有機基を有する。特定の実施形態では、前記官能性非フッ素化シリコンポリマーは、1当量当たり500~5000gのビニル当量を有する。

【0005】

特定の実施形態では、前記官能性フルオロシリコンポリマーは、少なくとも2個のエチレン性不飽和有機基を有する。特定の実施形態では、前記官能性フルオロシリコンポリマーは、1当量当たり500~40,000g、例えば、1当量当り1,000~20,000g、例えば1,500~10,000gのビニル当量を有する。特定の実施形態では、官能性非フッ素化シリコンポリマーのビニル当量に対する官能性フルオロシリコンポリマーのビニル当量の比は少なくとも1であり、例えば、特定の実施形態では、官能性非フッ素化シリコンポリマーのビニル当量に対する官能性フルオロシリコンポリマーのビニル当量の比は、少なくとも2~6(端点を含む)の間である。

【0006】

特定の実施形態では、非官能性フルオロシリコンポリマーは、2個以上のフッ素化炭素原子を有するフッ素化基を有し、例えば、特定の実施形態では、非官能性フルオロシリコンポリマーのフッ素化基はノナフルオロヘキシル基、すなわち、 $-CH_2CH_2-C_4F_9$ を含む。

【0007】

特定の実施形態では、官能性フルオロシリコンポリマーは、2個以上のフッ素化炭素原子を有するフッ素化基を有し、例えば、特定の実施形態では、官能性フルオロシリコンポリマーのフッ素化基はノナフルオロヘキシル基、すなわち、 $-CH_2CH_2-C_4F_9$ を含む。

【0008】

特定の実施形態では、組成物は更に、シリコン架橋剤及びフルオロシリコン架橋剤の少なくとも一方、例えば、ケイ素結合ヒドリドの基を有する少なくとも1つの架橋剤を含む。

【0009】

別の態様では、本開示は、上記の実施形態のいずれかに記載の組成物を含む硬化剥離材料であって、前記官能性非フッ素化シリコンポリマー及び前記官能性フルオロシリコンポリマーが架橋されている、硬化剥離材料を提供する。特定の実施形態では、前記架橋された官能性非フッ素化シリコンポリマーは、前記官能性非フッ素化シリコンポリマーとシリコン架橋剤との反応生成物を含む。特定の実施形態では、前記架橋された官能性フルオロシリコンポリマーは、前記官能性フルオロシリコンポリマーとフルオロシリコン架橋剤との反応生成物を含む。

【0010】

更なる別の態様では、本開示は、基材と、前記基材の少なくとも1つの表面の少なくとも一部に接合された、上記の実施形態のいずれかに記載の硬化剥離材料と、を含む剥離ライナーを提供する。

【0011】

別の態様では、本開示は、上記の実施形態のいずれかに記載の剥離ライナーと、前記硬化剥離材料の少なくとも1つの表面の前記少なくとも一部に接触する接着剤と、を含む接着物品を提供する。特定の実施形態では、前記接着剤は、シリコン接着剤、例えば、電子線硬化型シリコン接着剤、シリコンポリ尿素接着剤、又はポリジオルガノジロキサン-ポリオキサミド接着剤である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

別の態様では、本開示は、剥離物品を形成する方法であって、上記の実施形態のいずれかに記載の組成物を、基材の少なくとも1つの表面の少なくとも一部に塗布することと、前記官能性非フッ素化シリコーンポリマー及び前記官能性フルオロシリコーンポリマーを架橋することと、を含む方法を提供する。特定の実施形態では、前記官能性非フッ素化シリコーンポリマーを架橋することは、前記官能性非フッ素化シリコーンポリマーをシリコーン架橋剤と反応させることを含む。特定の実施形態では、前記官能性フルオロシリコーンポリマーを架橋することは、前記官能性フルオロシリコーンポリマーをフルオロシリコーン架橋剤と反応させることを含む。

【 0 0 1 3 】

別の態様では、本開示は、接着物品を形成する方法であって、上記実施形態のいずれかに記載の剥離材料に接着剤を塗布することを含む方法を提供する。特定の実施形態では、前記接着剤を塗布することは、硬化した接着剤を前記剥離材料にラミネートすることを含む。特定の実施形態では、前記接着剤を塗布することは、未硬化の接着剤を前記剥離材料に塗布することと、前記接着剤を硬化することとを含む。

【 0 0 1 4 】

更なる一態様では、本開示は、(a)(a)及び(b)の総重量に対して少なくとも80重量%以上95重量%以下の、少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する官能性非フッ素化シリコーンポリマーと、(b)(a)及び(b)の総重量に対して少なくとも5重量%以上20重量%以下、例えば少なくとも8重量%かつ15重量%以下の、少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する官能性フルオロシリコーンポリマーと、(c)10重量部の(a)及び(b)に対して少なくとも1重量部以上15重量部以下の非官能性フルオロシリコーンポリマーと、の混合物を含む、組成物を提供する。

【 0 0 1 5 】

本開示の上記の概要は本発明の各実施形態を述べることを目的としたものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細について、以下の説明文においても記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、かかる説明文及び特許請求の範囲より明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図1】本開示の特定の実施形態に基づく剥離物品を示す。

【図2】本開示の特定の実施形態に基づく接着物品を示す。

【 0 0 1 7 】

[詳細な説明]

感圧接着剤(PSA)は重要な材料の1つのクラスである。一般的に、PSAは軽い圧力(例えば、指の圧力)で基材に接着し、その最大接着強度を得るうえで後硬化(例えば熱又は照射による)を通常は必要としない。PSAの様々な化学的性質が利用可能である。シリコーンPSAは以下の有用な特徴の1つ以上を提供する。すなわち、低表面エネルギー(LSE)面との接着性、極端に高い温度及び低い温度での性能、耐候性(紫外線(UV)、酸化、及び湿度に対する耐性を含む)、耐化学物質性(例えば、溶媒及び可塑剤)、並びに生物学的物質(例えば、カビ及び真菌類)に対する耐性である。

【 0 0 1 8 】

残念なことに、適当である一方で費用効果の高い剥離材料を見つけることは主要な課題の1つであり、シリコーン感圧接着剤が広く採用されるうえでの妨げとなっている。例えば、ウェットキャストシリコーン接着剤の安定した、一定で、滑らかな剥離を可能とする剥離材料は少ない。これらの接着剤自体はシリコーンベースのものであることから、ポリジメトキシシラン(PDMS)の化学的性質に基づいた従来の剥離ライナーは一般的には効果的でない。例えば、電子線硬化型シリコーン接着剤(例えば米国特許第8,541,181号(ブレスニック(Bresnick))に記載のもの)、シリコーンポリ尿素接着剤(例えば米国特許第7,078,093号(シェリダン(Sheridan))に記載のもの)、及びポリオルガノシロキサン-ポリオキサミド接着剤(例えば国際公開第WO2011/0

10

20

30

40

50

82069号(ヘイズ(Hays)に記載のもの)などのシリコン接着剤は、安定した、一定の、滑らかでかつ費用効果の高い剥離の点で課題がある。

【0019】

フッ素化剥離コーティングはこれまでも使用されてきたが選択は限定されていた。最も一般的なフッ素化剥離コーティングは、フルオロシリコン材料、すなわち、少なくともいくらかのフッ素原子を含んだシリコン材料である。しかしながら、市販のフルオロシリコン剥離コーティングは通常、多くの一般的なフッ素化材料及びシリコン剥離材料よりも高価である。

【0020】

シリコンPSAと使用するための費用効果の高いフルオロシリコンベースの剥離材料を提供するために幾つかのアプローチが試みられてきた。例えば、米国特許出願公開第2012-0219794-A1号(「Fluorosilicone Blend Release Materials」)は、官能性フルオロシロキサンポリマーと官能性非フッ素化シロキサンポリマーとの混合物を含む剥離材料について記載している。また、米国特許出願公開第2011-0244226-A1号(「Blended Fluorosilicone Release Materials」)は、フルオロシロキサンポリマーと直鎖状フルオロポリマーとの混合物を含む剥離材料について記載している。これらの材料は、広範囲のシリコンベースの接着剤との使用に適しているものの、特により強力に剥離が困難なシリコンベースのPSAと使用するための、より効果的な剥離組成物が依然として求められている。

【0021】

一般的に、本開示の剥離材料は、官能性の非フッ素化シロキサンポリマーと、官能性フルオロシリコンポリマーと、非官能性フルオロシリコンポリマーとの混合物を含む。架橋剤などの適当な添加剤も存在してもよい。

【0022】

「ビニル当量」なる用語は、本明細書中の様々なポリマーを述べるために用いられる。本明細書で使用する、ポリマーなどのある物質の「ビニル当量」とは、グラムで表した参照物質の質量を、その物質中のエチレン性不飽和官能基のモル数で割った商のことを指す。したがって、5000gの質量及び2モルのエチレン性不飽和官能基を有するポリマー試料のビニル当量は $5,000 \div 2$ 、すなわち2,500gである。一般に、硬化性組成物中のポリマーのビニル当量が大きくなるのに従って、硬化後の組成物の架橋密度は小さくなる。

【0023】

本明細書に述べられる様々なポリマーの重合度は、所望のビニル当量を有するポリマーを与えるようにしばしば選択される。あるポリマーのビニル当量とそのポリマーの重合度とは関連している。しかしながら、両者の間の正確な関係は、それぞれの重合したモノマー又はコモノマーの分子量、及びそれぞれの重合したモノマー又はコモノマー中のオレフィン単位の数などの、ポリマー中の各モノマー単位の化学的性質に依存している。したがって、当業者であれば、適当なモノマー又はコモノマー及び適当な重合度を選択することにより、所望のビニル当量を有するポリマーを容易に得ることができる。

【0024】

官能性非フッ素化シリコンポリマー。一般的に、官能性非フッ素化シリコンポリマーは、少なくとも2個の架橋性反応基、例えば、2個のエチレン性不飽和有機基を有するオルガノポリシロキサンポリマーである。特定の実施形態では、官能性非フッ素化シリコンポリマーは、2個の末端架橋性基、例えば2個の末端エチレン性不飽和基を有する。特定の実施形態では、官能性非フッ素化シリコンポリマーは、ペンダント官能基、例えば、ペンダントエチレン性不飽和有機基を有する。特定の実施形態では、官能性非フッ素化シリコンポリマーは、1当量当たり20,000g以下、例えば、1当量当たり15,000g以下、又は更には10,000g以下のビニル当量を有する。特定の実施形態では、官能性非フッ素化シリコンポリマーは、1当量当たり少なくとも250g、例

えば、1当量当たり少なくとも500g、又は更には少なくとも1000gのビニル当量を有する。特定の実施形態では、シリコーンポリマーは、1当量当たり500～5000g、例えば、1当量当たり750～4000g、又は更には1当量当たり1000～3000gのビニル当量を有する。

【0025】

代表的な官能性非フッ素化シリコーンポリマーとしては、トリオルガノシロキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマーを含むものが挙げられる。特定の実施形態では、ポリマーは、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位（すなわち、「D」単位）、及び $R_3SiO_{1/2}$ 単位（すなわち、「M」単位）を含み、ただし、各R基は、少なくとも2個のR基が末端エチレン性不飽和結合を有するものとして、独立して飽和又はエチレン性不飽和の、置換又は非置換の炭化水素ラジカルを表す。特定の実施形態では、残りのR基は飽和炭化水素ラジカルである。特定の実施形態では、残りのR基はメチルラジカルである。

10

【0026】

特定の実施形態では、エチレン性不飽和ラジカルは、式 $-(CH_2)_mCH=CH_2$ （式中、mは、0、1、2、3、又は4である）からなる群から独立して選択される。特定の実施形態では、mは0であり、エチレン性不飽和ラジカルはビニルラジカルである。特定の実施形態では、mは4であり、エチレン性不飽和ラジカルは、5-ヘキセニルラジカルである。

【0027】

特定の実施形態では、エチレン性不飽和ラジカルは、ビニルラジカル、及び式 $R'(CH_2)_xCH=CH_2$ （式中、 R' は、 $-(CH_2)_y-$ 、又は $-(CH_2)_zCH=CH-$ であり、xは、1、2、又は3の値を有し、yは0、3、又は6の値を有し、zは3、4、又は5の値を有する）により表される高級アルケニルラジカルからなる群から独立して選択される。

20

【0028】

特定の実施形態では、微量の非直鎖状シロキサン単位、すなわち $SiO_{4/2}$ 単位（すなわち「Q」単位）及び $RSiO_{3/2}$ 単位（すなわち「T」単位）が存在する。特定の実施形態では、ヒドロキシル及びアルコキシルなどの微量の他のケイ素結合ラジカルが存在してもよい。

【0029】

平均で少なくとも2個のエチレン性不飽和有機基を有する代表的な官能性非フッ素化シリコーンポリマーとしては、式 $M^{Vi}D_xD^{Vi}_yM^{Vi}$ を有するものが挙げられる（式中、MはM単位を表し、DはD単位を表し、上付き文字「Vi」はM又はD単位上のエチレン性不飽和官能基の存在を示し、 $x+y$ は重合度であり、x及びyの個々の値は上記に示した官能性当量を満たす）。

30

【0030】

市販の $M^{Vi}D_xD^{Vi}_yM^{Vi}$ の非フッ素化シリコーンポリマーとしては、例えばDMS-V05、DMS-V21、DMS-V22、DMS-V25、DMS-V31、及びDMS-V33などのジェレスト社（Gelest Inc.）よりDMS-Vの商品名で販売されるものが挙げられる。平均で少なくとも2個のエチレン性不飽和有機基を有する他の市販の非フッ素化シリコーンポリマーとしては、SYL-OFF 2-7170及びSYL-OFF 7850（ダウ・コーニング社（Dow Corning Corporation）より入手可能）、VMS-T11及びSIT7900（ジェレスト社（Gelest Inc.）より入手可能）、SILMER VIN 70、SILMER VIN 100及びSILMER VIN 200（シルテック社（Siltech Corporation）より入手可能）、並びに2、4、6、8-テトラメチル-2、4、6、8-テトラビニルシクロテトラシロキサン（アルドリッチ社（Aldrich）より入手可能）が挙げられる。

40

【0031】

官能性フルオロシリコーンポリマー。一般的に、少なくとも2個の架橋性反応性基、例えば、2個のエチレン性不飽和有機基を有する任意の周知のフルオロシリコーンポリマー

50

を官能性フルオロシリコーンポリマーとして使用することができる。特定の実施形態では、官能性フルオロシリコーンポリマーは、2個の末端架橋性基、例えば、2個の末端エチレン性不飽和基を有する。特定の実施形態では、官能性フルオロシリコーンポリマーは、ペンダント官能基、例えば、ペンダントエチレン性不飽和有機基を有する。

【0032】

代表的な官能性フッ素化シリコーンポリマーとしては、トリオルガノシロキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマーを含むものが挙げられる。特定の実施形態では、ポリマーは、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位（すなわち、「D」単位）、及び $R_3SiO_{1/2}$ 単位（すなわち、「M」単位）（各 R 基は、少なくとも2個の R 基が末端エチレン性不飽和結合を有するものとして、独立して飽和又はエチレン性不飽和の、置換又は非置換の炭化水素ラジカルを表す）を含む。残りの R 基の少なくとも一部はフッ素化炭化水素ラジカルである。

10

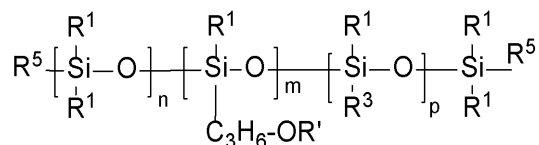
【0033】

特定の実施形態では、官能性フルオロシリコーンは、シロキサン主鎖と、少なくとも1個のペンダントフッ素化基、例えば連結基によってシロキサン主鎖に結合されたフルオロアルキル又はフルオロエーテル基とを有するフルオロオルガノポリシロキサンポリマーである。特定の実施形態では、ペルフルオロアルキル基は、 $C_1 \sim C_6$ 、例えば、 $C_2 \sim C_6$ 、又は $C_2 \sim C_4$ のペルフルオロアルキル基、例えば、 $-C_4F_9$ である。特定の実施形態では、連結基は少なくとも2個の炭素原子、例えば、 $-C_2H_4$ を有するアルキレン基である。例えば、特定の実施形態では、官能性フルオロシリコーンポリマーは、シロキサン主鎖と、 $-C_2H_4-$ 連結基によって主鎖と結合されたペンダント $-C_4F_9-$ 基とを有する。特定の実施形態では、ペンダントフッ素化基はフルオロエーテル基である。適当なフルオロエーテル基については、米国特許出願第 61/829,577 号（2013年5月31日出願）の詳細な説明に記載されており、下記に示す構造中の OR' に代表される。

20

【0034】

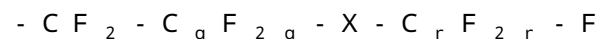
【化1】



30

下記構造中、各 R^1 は、独立してアルキル又はアリールであり、

R' は、式：



（式中、 q 及び r は独立して $0 \sim 4$ であり、

X は共有結合、 $-O-$ 、又は $-NR_f^{1-}$ （ただし R_f^{1-} は、 $C_1 \sim C_3$ のペルフルオロアルキルである）である）のペルフルオロアルキルである。

例えば、好ましいフルオロエーテル基の1つは、 $-OCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ の構造を有し、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 連結基によってシロキサン主鎖と結合されている。

40

【0035】

特定の実施形態では、エチレン性不飽和ラジカルは、式 $-(CH_2)_mCH=CH_2$ （式中、 m は、 $0, 1, 2, 3$ 、又は 4 である）により表わされるアルケニルラジカルからなる群から独立して選択される。特定の実施形態では、 m は 0 であり、エチレン性不飽和ラジカルはビニルラジカルである。特定の実施形態では、 m は 4 であり、エチレン性不飽和ラジカルは、 5 -ヘキセニルラジカルである。

【0036】

特定の実施形態では、エチレン性不飽和ラジカルは、ビニルラジカル、及び式 $R'(CH_2)_xCH=CH_2$ （式中、 R' は、 $-(CH_2)_y-$ 、又は $-(CH_2)_zCH=C$

50

H - であり、 x は、1、2、又は3の値を有し、 y は0、3、又は6の値を有し、 z は3、4、又は5の値を有する)により表される高級アルケニルラジカルからなる群から独立して選択される。

【0037】

平均で少なくとも2個のエチレン性不飽和有機基を有する代表的な官能性フッ素化シリコンポリマーとしては、式 $M^{Vi} D_x D^{RF}_y D^{Vi}_z M^{Vi}$ を有するものが挙げられる(式中、 M は M 単位を表し、 D は D 単位を表し、 D^{RF} はフッ素化された D 単位を表し、上付き文字「 Vi 」は D 又は M 単位上のエチレン性不飽和官能基の存在を示し、 $x + y + z$ の合計は全体の重合度であり、 x 及び y 及び z の個々の値は上記に示した官能性当量を満たす)。 y の値は少なくとも1であり、好ましくは、 y は $x + y + z$ の合計の少なくとも10%である。

10

【0038】

特定の実施形態では、微量の非直鎖状シロキサン単位、すなわち $SiO_{4/2}$ 単位(すなわち、「 Q 」単位)及び $RSiO_{3/2}$ 単位(すなわち、「 T 」単位)が存在する。特定の実施形態では、ヒドロキシル及びアルコキシルなどの微量の他のケイ素結合ラジカルが存在してもよい。

【0039】

特定の実施形態では、官能性フルオロシリコンポリマーは、1当量当たり50,000g以下、例えば、1当量当たり30,000g以下、又は更には25,000g以下のビニル当量を有する。特定の実施形態では、官能性フルオロシリコンポリマーは、1当量当たり少なくとも500g、例えば、1当量当たり少なくとも1,000g、例えば、1当量当たり少なくとも2,000g、又は更には3,000gのビニル当量を有する。特定の実施形態では、官能性フルオロシリコンポリマーは、1当量当たり500~40,000g、例えば1当量当たり1000~20,000g、例えば1当量当たり1500~10,000g、例えば、1当量当たり2000~8000g、又は更には1当量当たり3000~7000gのビニル当量を有する。

20

【0040】

更に、本発明者らは、官能性非フッ素化シリコンポリマーのビニル当量に対する官能性フルオロシリコンポリマーのビニル当量の比を用いて剥離力を調節することが可能であることを見出した。詳細には、この比が大きくなるのにしたがってより低い剥離力を得ることができる。特定の実施形態では、官能性非フッ素化シリコンポリマーのビニル当量に対する官能性フルオロシリコンポリマーのビニル当量の比は少なくとも1、例えば、少なくとも2、少なくとも2.5、又は更には少なくとも3である。特定の実施形態では、この比は、2~20、例えば2~15、2~10、2~5、2.5~5.5、又は3~5である。上記に述べた範囲のいずれか1つを本明細書に述べられるいずれかの実施形態で用いることができ、本明細書の他のいずれかの実施形態又は態様と組み合わせることができる。

30

【0041】

多くの有用な市販の官能性フルオロシリコンポリマーが、ダウ・コーニング社(Dow Corning Corporation)(ミシガン州ミッドランド)から、例えばSYL-OFF Q2-7785及びSYL-OFF 7786などの商品名のSYL-OFFシリーズとして入手可能である。他の官能性フルオロシリコンポリマーが、モメンティブ社(Momentive)(オハイオ州コロンバス)、信越化学工業株式会社(日本)、及びワッカー・ケミー(Wacker Chemie)(ドイツ)より市販されている。更なる官能性フルオロシリコンポリマーについて、米国特許第5,082,706号(タングニー(Tangney))の第5段67行~第7段27行に成分(e)として記載されている。

40

【0042】

架橋剤。官能性フルオロシリコンポリマー及び官能性非フッ素化シリコンポリマーは、適当な架橋剤と組み合わせられた場合に、剥離コーティング組成物を形成するうえで特に有用である。適当な架橋剤は一般的に知られている。代表的な架橋剤としては、オルガ

50

ノ水素シロキサン架橋剤、すなわち、ケイ素結合ヒドリドの基を有するシロキサンポリマーが挙げられる。適当なヒドリド官能性シリコーン架橋剤としては、ダウ・コーニング社 (Dow Corning Corporation) より SYL - OFF 7488、SYL - OFF 7048 及び SYL - OFF 7678 の商品名で販売されるものが挙げられる。適当なヒドリド官能性フルオロシリコーン架橋剤としては、ダウ・コーニング社 (Dow Corning Corporation) より SYL - OFF Q2 - 7560 及び SL - 7561 の商品名で販売されるものが挙げられる。他の有用な架橋剤が、米国特許第 5,082,706 号 (タングニー (Tangney)) 及び同第 5,578,381 号 (ハマダ (Hamada) ら) に開示されている。

【0043】

非官能性フルオロシリコーンポリマー。本明細書で使用するところの非官能性フルオロシリコーンポリマーとは、エチレン性不飽和基も Si - H 基も有さず、これらのいずれかと反応する基も有さないフルオロシリコーンポリマーのことを指す。特定の実施形態では、非官能性フルオロシリコーンポリマーは、エポキシ及びアルコキシ基などの特定の反応性基を有してもよいが、これはこれらの基がエチレン性不飽和基とも Si - H 基とも容易に反応しないことによる。非官能性フルオロシリコーンポリマーは任意の適当な分子量を有することができる。一般的な数平均分子量は、250 ~ 250,000 ダルトン、例えば 1,000 ~ 200,000 ダルトン、例えば 5,000 ~ 175,000 ダルトン、例えば 10,000 ~ 150,000 ダルトンである。上記に述べた範囲のいずれか 1 つを本明細書に述べられるいずれかの実施形態で用いることができ、本明細書の他のいずれかの実施形態又は態様と組み合わせることができる。

【0044】

特定の実施形態では、非官能性フルオロシリコーンポリマーは、官能性フルオロシリコーンから、官能基のすべて又はほぼすべてを非官能性基に変換することによって調製することができる。本明細書で使用するところの「キャッピング」なる用語は、例えば反応を通じて官能基を非官能性基に変換するプロセスのことを指す。特定の実施形態では、エチレン性不飽和基は、ペンタメチルジシロキサンなどのモノヒドリド官能性化合物と反応させることによってキャッピングすることができる。

【0045】

代表的な非官能性フッ素化シリコーンポリマーとしては、式 $MD_xD^{Rf}_yM$ を有するものが挙げられる (式中、M は M 単位を表し、D は D 単位を表し、 D^{Rf} はフッ素化された D 単位を表し、 $x + y$ の合計は重合度であり、y の値は少なくとも 1 であり、好ましくは y は $x + y$ の合計の少なくとも 10 % である)。特定の実施形態では、微量の非直鎖状シロキサン単位、すなわち $SiO_{4/2}$ 単位 (すなわち、「Q」単位) 及び $RSiO_{3/2}$ 単位 (すなわち、「T」単位) が存在する。

【0046】

特定の実施形態では、非官能性フルオロシリコーンは、シロキサン主鎖と、1 個以上のペンダントフッ素化基、例えば連結基によってシロキサン主鎖に結合されたフルオロアルキル又はフルオロエーテル基とを有するフルオロオルガノポリシロキサンポリマーである。特定の実施形態では、ペルフルオロアルキル基は、C1 ~ C6、例えば C2 ~ C6、又は C2 ~ C4 のペルフルオロアルキル基、例えば、 $-C_4F_9$ である。特定の実施形態では、連結基は少なくとも 2 個の炭素原子、例えば、 $-C_2H_4$ を有するアルキレン基である。例えば、特定の実施形態では、非官能性フルオロシリコーンポリマーは、シロキサン主鎖と、 $-C_2H_4$ - 連結基によって主鎖と結合されたペンダント $-C_4F_9$ - 基とを有する。特定の実施形態では、ペンダントフッ素化基はフルオロエーテル基である。適当なフルオロエーテル基については、米国特許出願第 61/829,577 号 (2013 年 5 月 31 日出願) の詳細な説明に記載されており、上記で述べた構造中の OR' に代表される。これらの基は、本明細書に開示されるいずれの実施形態又は実施形態の組み合わせとも使用することができる。

【0047】

代表的な非官能性フッ素化シリコーンポリマーとしては、式 $M^c D_x D^{Rf}_y D^c_z M^c$ を有するものが挙げられる（式中、MはM単位を表し、DはD単位を表し、 D^{Rf} はフッ素化されたD単位を表し、cはM又はD単位上に存在する任意の官能基のキャッピングを示し、 $x + y + z$ の合計は重合度であり、yの値は少なくとも1であり、好ましくはyは $x + y + z$ の合計の少なくとも10%である）。

【0048】

触媒。特定の実施形態では、1種類以上の触媒が存在してもよい。適当な触媒としては、例えば、白金系及びパラジウム系の触媒などの貴金属触媒が挙げられる。特定の実施形態では、例えば、スズ系及び鉄系の触媒などの他の触媒が用いられてもよい。

【0049】

本開示の組成物は、(a)官能性非フッ素化シリコーンポリマー、(b)官能性フルオロシリコーンポリマー、及び(c)非官能性フルオロシリコーンポリマー、を含む。剥離組成物を形成するために混合される異なる成分の相対量は、例えば、所望の剥離特性、硬化後の剥離組成物とともに使用される接着剤、並びに、官能性非フッ素化シリコーンポリマー、官能性フルオロシリコーンポリマー、及び非官能性フルオロシリコーンポリマーの特定の選択を含む、様々な因子によって決まる。

【0050】

特定の実施形態では、組成物は、(a)及び(b)の総重量に対して少なくとも50重量%(wt%)の官能性非フッ素化シリコーンポリマー、例えば、(a)及び(b)の総重量に対して少なくとも65重量%、又は更には80重量%の官能性非フッ素化シリコーンポリマーを含む。特定の実施形態では、組成物は、(a)及び(b)の総重量に対して97重量%以下、例えば、95重量%以下の官能性非フッ素化シリコーンポリマーを含む。例えば、特定の実施形態では、組成物は、(a)及び(b)の総重量に対して65~97重量%、例えば80~95重量%の官能性非フッ素化シリコーンポリマーを含む。

【0051】

特定の実施形態では、組成物は、(a)及び(b)の総重量に対して少なくとも3重量%、例えば、少なくとも5重量%、又は更には少なくとも8重量%の官能性フルオロシリコーンポリマーを含む。特定の実施形態では、組成物は、(a)及び(b)の総重量に対して50重量%以下、例えば、35重量%、例えば、20重量%以下、又は更には15重量%以下の官能性フルオロシリコーンポリマーを含む。例えば、特定の実施形態では、組成物は、(a)及び(b)の総重量に対して3~35重量%、例えば、4~30重量%、5~20重量%、又は更には8~15重量%の官能性フルオロシリコーンポリマーを含む。

【0052】

特定の実施形態では、組成物は、100重量部の(a)及び(b)当り、少なくとも1重量部の非官能性フッ素化シリコーンポリマーを含む。特定の実施形態では、組成物は、100重量部の(a)及び(b)当り、少なくとも3重量部、例えば、少なくとも5重量部の非官能性フッ素化シリコーンポリマーを含む。特定の実施形態では、組成物は、100重量部の(a)及び(b)当り、30重量部以下、例えば25重量部以下、又は更には15重量部以下の非官能性フッ素化シリコーンポリマーを含む。特定の実施形態では、組成物は、100重量部の(a)及び(b)当り、3~30重量部、例えば、5~15重量部の非官能性フッ素化シリコーンポリマーを含む。

【0053】

代表的な項目の一覧

以下の項目は、本明細書の異なる態様を代表するものであるが、限定を目的とするものではない。

【0054】

項目1。

- (a)官能性非フッ素化シリコーンポリマーと、
- (b)官能性フルオロシリコーンポリマーと、

(c) 非官能性フルオロシリコーンポリマーと、の混合物を含む、組成物。

【0055】

項目2。前記混合物が、(a)及び(b)の総重量に対して少なくとも50重量%の官能性非フッ素化シリコーンポリマーを含む、項目1に記載の組成物。

【0056】

項目3。前記混合物が、(a)及び(b)の総重量に対して65～97重量%(端点を含む)の官能性非フッ素化シリコーンポリマーを含む、項目2に記載の組成物。

【0057】

項目4。前記混合物が、(a)及び(b)の総重量に対して少なくとも3重量%の官能性フルオロシリコーンポリマーを含む、項目1～3のいずれか1つに記載の組成物。

10

【0058】

項目5。前記混合物が、(a)及び(b)の総重量に対して3～35重量%の官能性フルオロシリコーンポリマーを含む、項目4に記載の組成物。

【0059】

項目6。前記混合物が、100重量部の(a)及び(b)当り、少なくとも1重量部の非官能性フルオロシリコーンポリマーを含む、項目1～5のいずれか1つに記載の組成物。

【0060】

項目7。前記混合物が、100重量部の(a)及び(b)当り、30重量部以下の非官能性フルオロシリコーンポリマーを含む、項目6に記載の組成物。

20

【0061】

項目8。前記官能性非フッ素化シリコーンポリマーが少なくとも2個のエチレン性不飽和有機基を有する、項目1～7のいずれか1つに記載の組成物。

【0062】

項目9。前記官能性非フッ素化シリコーンポリマーが、1当量当たり500～5000グラムのビニル当量を有する、項目8に記載の組成物。

【0063】

項目10。前記官能性フルオロシリコーンポリマーが少なくとも2個のエチレン性不飽和有機基を有する、項目1～9のいずれか1つに記載の組成物。

【0064】

30

項目11。前記官能性フルオロシリコーンポリマーが、1当量当たり500～40,000グラムのビニル当量を有する、項目10に記載の組成物。

【0065】

項目12。前記官能性非フッ素化シリコーンポリマーのビニル当量に対する前記官能性フルオロシリコーンポリマーのビニル当量の比が少なくとも1である項目10又は11に記載の組成物。

【0066】

項目13。前記官能性非フッ素化シリコーンポリマーのビニル当量に対する前記官能性フルオロシリコーンポリマーのビニル当量の比が2～20である、項目12に記載の組成物。

40

【0067】

項目14。前記非官能性フルオロシリコーンポリマーが、2個以上のフッ素化炭素原子を有する1個以上のフッ素化基を有する、項目1～13のいずれか1つに記載の組成物。

【0068】

項目15。前記非官能性フルオロシリコーンポリマーのフッ素化基が、ノナフルオロヘキシル又はフッ素化エーテル基を含む、項目14に記載の組成物。

【0069】

項目16。前記官能性フルオロシリコーンポリマーが、2個以上のフッ素化炭素原子を有するフッ素化基を有する、項目1～15のいずれか1つに記載の組成物。

【0070】

50

項目 17。前記官能性フルオロシリコンポリマーのフッ素化基が、ノナフルオロヘキシル又はフッ素化エーテル基を含む、項目 16 に記載の組成物。

【0071】

項目 18。シリコン架橋剤及びフルオロシリコン架橋剤の少なくとも一方を更に含む、項目 1 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【0072】

項目 19。少なくとも 1 つの架橋剤がケイ素結合ヒドリドの基を含む、項目 18 に記載の組成物。

【0073】

項目 20。項目 1 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の組成物を含む硬化剥離材料であって、前記官能性非フッ素化シリコンポリマー及び前記官能性フルオロシリコンポリマーが架橋されている、硬化剥離材料。

10

【0074】

項目 21。前記架橋された官能性非フッ素化シリコンポリマーが、前記官能性非フッ素化シリコンポリマーとシリコン架橋剤との反応生成物を含む、項目 20 に記載の硬化剥離材料。

【0075】

項目 22。前記架橋された官能性フルオロシリコンポリマーが、前記官能性フルオロシリコンポリマーとフルオロシリコン架橋剤との反応生成物を含む、項目 20 又は 21 に記載の硬化剥離材料。

20

【0076】

項目 23。基材と、前記基材の少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部に接合された項目 20 ~ 22 のいずれか 1 つに記載の硬化剥離材料と、を含む、剥離ライナー。

【0077】

項目 24。項目 23 の剥離ライナーと、前記硬化剥離材料の少なくとも 1 つの表面の前記少なくとも一部に接触する接着剤と、を含む、接着物品。

【0078】

項目 25。前記接着剤がシリコン接着剤である、項目 24 に記載の接着物品。

【0079】

項目 26。前記シリコン接着剤が電子線硬化シリコン接着剤である、項目 25 に記載の接着物品。

30

【0080】

項目 27。前記シリコン接着剤がシリコンポリ尿素接着剤である、項目 25 に記載の接着物品。

【0081】

項目 28。前記シリコン接着剤がポリジオルガノシロキサンポリオキサミド接着剤である、項目 25 に記載の接着物品。

【0082】

項目 29。剥離物品を形成する方法であって、項目 1 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の組成物を、基材の少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部に塗布することと、前記官能性非フッ素化シリコンポリマー及び前記官能性フルオロシリコンポリマーを架橋することと、を含む方法。

40

【0083】

項目 30。前記官能性非フッ素化シリコンポリマーを架橋することが、前記官能性非フッ素化シリコンポリマーをシリコン架橋剤と反応させることを含む、項目 29 に記載の方法。

【0084】

項目 31。前記官能性フルオロシリコンポリマーを架橋することが、前記官能性フルオロシリコンポリマーをフルオロシリコン架橋剤と反応させることを含む、項目 29 又は 30 に記載の方法。

50

【 0 0 8 5 】

項目 3 2。前記組成物を塗布することが、溶媒中の前記組成物を塗布することを含み、前記方法が、溶媒を除去することを更に含む、項目 2 9 ~ 3 1 のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 8 6 】

項目 3 3。接着物品を形成する方法であって、項目 2 0 ~ 2 3 のいずれか 1 つに記載の剥離材料に接着剤を塗布することを含む、方法。

【 0 0 8 7 】

項目 3 4。前記接着剤を塗布することが、硬化した接着剤を前記剥離材料にラミネートすることを含む、項目 3 3 に記載の方法。

10

【 0 0 8 8 】

項目 3 5。前記接着剤を塗布することが、未硬化の接着剤を前記剥離材料に塗布することと、前記接着剤を硬化することを含む、項目 3 3 に記載の方法。

【 0 0 8 9 】

項目 3 6。

(a) (a) 及び (b) の総重量に対して少なくとも 8 0 重量 % 以上 9 5 重量 % 以下の、少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基を有する官能性非フッ素化シリコンポリマーと、

(b) (a) 及び (b) の総重量に対して少なくとも 5 重量 % 以上 2 0 重量 % 以下の、少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基を有する官能性フルオロシリコンポリマーと、

20

(c) 1 0 0 重量部の (a) 及び (b) に対して少なくとも 1 重量部以上 1 5 重量部以下の非官能性フルオロシリコンポリマーと、の混合物を含む、組成物。

【 0 0 9 0 】

項目 3 7。前記官能性非フッ素化シリコンポリマーが、1 当量当たり 5 0 0 ~ 5 0 0 0 グラムのビニル当量を有し、前記官能性フルオロシリコンポリマーが、1 当量当たり 5 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0 グラムのビニル当量を有し、前記官能性非フッ素化シリコンポリマーのビニル当量に対する前記官能性フルオロシリコンポリマーのビニル当量の比が、少なくとも 2 ~ 6 (端点を含む) の間である、項目 3 6 に記載の組成物。

【 0 0 9 1 】

項目 3 8。前記非官能性フルオロシリコンポリマーが、2 個以上のフッ素化炭素原子を有するフッ素化基を含み、前記官能性フルオロシリコンポリマーが、2 個以上のフッ素化炭素原子を有するフッ素化基を有する、項目 3 6 又は 3 7 に記載の組成物。

30

【 0 0 9 2 】

項目 3 9。項目 3 6 ~ 3 8 のいずれか 1 つに記載の組成物を含む硬化剥離材料であって、前記官能性非フッ素化シリコンポリマー及び前記官能性フルオロシリコンポリマーが架橋されている、硬化剥離材料。

【 0 0 9 3 】

項目 4 0。前記架橋された官能性非フッ素化シリコンポリマーが、前記官能性非フッ素化シリコンポリマーとシリコン架橋剤との反応生成物を含み、前記架橋された官能性フルオロシリコンポリマーが、前記官能性フルオロシリコンポリマーとフルオロシリコン架橋剤との反応生成物を含む、項目 3 9 に記載の硬化剥離材料。

40

【 0 0 9 4 】

項目 4 1。基材と、前記基材の少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部に接合された項目 4 0 に記載の硬化剥離材料と、を含む、剥離ライナー。

【 0 0 9 5 】

項目 4 2。項目 4 1 の剥離ライナーと、前記硬化剥離材料の少なくとも 1 つの表面の少なくとも一部に接触するシリコン接着剤と、を含む、接着物品。

【 実施例 】

【 0 0 9 6 】

官能性非フッ素化シリコンポリマー : $F_n - X F - S P$ 。

50

【0097】

官能性非フッ素化シリコーンポリマーであるFn-XF-SP-Aを以下のようにして調製した。ポリエチレン製ボトルに750.0g(2.529mol)のオクタメチルシクロテトラシロキサン(D₄、ジェレスト社(Gelest))、51.0g(0.273mol)の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン(M^{Vi}-M^{Vi}、ジェレスト社(Gelest))、4.0gの活性炭、及び0.8gの濃硫酸を入れた。得られた混合物を室温で36時間振盪させた。混合物を濾過し、圧力20Pa(0.15Torr)及びジャケット温度175で動作するワイプフィルムエバポレーターを使用して濾液から揮発性物質を除去し、635.0gの生成物Fn-XF-SP-Aを透明な無色の液体として得た。Fn-XF-SP-Aの¹H及び²⁹Si NMRは、所望の構造と一致していた。

10

【0098】

【表1】

表1A:官能性非フッ素化シリコーンポリマーの概要

試料識別番号	官能基	当量(g/mol)	商標名	供給元
Fn-XF-SP-A	ビニル	1400	本明細書に述べた調製法	
Fn-XF-SP-B	ビニル	2000	VIN 70	Siltech
Fn-XF-SP-D	ビニル	3000	V21	Gelest
Fn-XF-SP-E	ビニル	4700	V22	Gelest

20

【0099】

官能性フルオロシリコーンポリマー：Fn-FSP

【0100】

【表2】

表1B:官能性フルオロシリコーンポリマーの概要

試料識別番号	官能基	当量(g/mol)	フッ素化基	商標名	供給元
Fn-FSP-A	ビニル	2600	トリフルオロプロピル	FSR 2000	Momentive
Fn-FSP-B	ビニル	5100	トリフルオロプロピル	7555	Dow Corning
Fn-FSP-C	ビニル	5500	ノナフルオロヘキシル	7786	Dow Corning
Fn-FSP-D	ビニル(*)	17,000(#)	ノナフルオロヘキシル	Q2-7785	Dow Corning
Fn-FSP-E	ビニル(*)	30,000(##)	(###)	X-70-201S	信越化学工業

30

【0101】

非官能性フルオロシリコーンポリマー：NFn-FSP

ビニル官能性ポリオルガノシロキサンポリマーにキャッピングすることによって非官能性フルオロシリコーンポリマーを調製した。詳細には、モノヒドリド官能性キャッピング剤であるペンタメチルジシロキサンと反応させることによってビニル官能基をキャッピングした。

【0102】

非官能性フルオロシリコーンポリマー：NFn-FSP-A。100.00gのダウ・コーニング社(DowCorning)製SYL-OFF 7786(白金ヒドロシリル化触媒と配合されたビニル官能性フルオロシリコーンポリマー。固形分100重量%、約16.6mmolのビニル官能基)を、50mLのヘプタン、50mLの酢酸エチル、及び7.37g(49.7mmol)のペンタメチルジシロキサン(ジェレスト社(Gelest))に加えた。得られた混合物を60で6時間加熱した。溶媒及び過剰なペンタメチルジシロキサンを減圧下で分離して102.40gの生成物NFn-FSP-Aを粘稠な琥珀色液体として得た。NFn-FSP-Aの¹H及び²⁹Si NMRスペクトルは、出発物質のビニル官能基が完全に消費されたことを示し、所望の生成物の構造と一致した。

40

【0103】

50

非官能性フルオロシリコーンポリマー：NF_n-FSP-B。米国特許出願第61/829,577号（「Fluoroalkyl Silicones」、キウ（Qui）及びラソーレ（Rathore）、2013年5月31日出願）の実施例4に従って、-C₃H₆OC₄F₉ペンダント基を有する非官能性フルオロシリコーンポリマーを調製した。

【0104】

非官能性フルオロシリコーンポリマー：NF_n-FSP-F。50.00gのモメンティブ社（Momentive）製FF160（ビニル官能性フルオロシリコーンポリマー。固形分100重量%、約2.0mmolのビニル官能基）を、50mLのヘプタン及び1.48g（10.0mmol）のペンタメチルジシロキサン（ジェレスト社（Gelest））に加えた。得られた混合物を60℃に加熱し、2.1～2.4重量%の白金（0）をキシレンに加えた溶液（ジェレスト社（Gelest））50mgを加えた。反応混合物を60℃に一晩維持した。溶媒及び過剰なペンタメチルジシロキサンを減圧下で分離して50.30gの生成物NF_n-FSP-Fを粘稠な明るい琥珀色の液体として得た。NF_n-FSP-Fの¹H及び²⁹Si NMRスペクトルは、出発物質のビニル官能基が完全に消費されたことを示し、所望の生成物の構造と一致した。

【0105】

非官能性フルオロシリコーンポリマー：NF_n-FSP-G。110.11gのダウ・コーニング社（Dow Corning）製Sy1-Off Q2-7785（白金ヒドロシリル化触媒と配合されたビニル官能性フルオロシリコーンポリマー。ヘプタン中、固形分88重量%、96.9gのポリマー、約32.3mmolのビニル官能基）を、更に100mLのヘプタン及び13.10g（88.3mmol）のペンタメチルジシロキサン（ジェレスト社（Gelest））に加え、得られた混合物を60℃に一晩加熱した。溶媒及び過剰なペンタメチルジシロキサンを減圧下で分離して100.45gの粘稠な明るい琥珀色の液体を得た。これに25.11gのヘプタンを加えて生成物NF_n-FSP-Gの固形分80重量%の溶液を得た。¹H及び²⁹Si NMRスペクトルは、出発物質のビニル官能基が完全に消費されたことを示し、所望の生成物の構造と一致した。

【0106】

【表3】

表1C:非官能性フルオロシリコーンポリマーの概要

試料識別番号	MW (g/mol)	フッ素化された基	商標名	供給元
NFn-FSP-A	11,000	ノナフルオロヘキシル	本明細書に述べた調製法	
NFn-FSP-B	13,300	-C ₃ H ₆ -O-C ₄ F ₉	米国特許出願第61/829,577号（実施例4）	
NFn-FSP-C	14,000	トリフルオロプロピル	FMS-141	Dow Corning
NFn-FSP-F	51,000	トリフルオロプロピル	本明細書に述べた調製法	
NFn-FSP-G	137,000	ノナフルオロヘキシル	本明細書に述べた調製法	

【0107】

【表4】

表1D:架橋剤の概要

クラス	試料識別番号	官能基	当量 (g/mol)	商標名	供給元
シリコーン架橋剤	SXL-1	ヒドリド	76	7488	Dow Corning
	SXL-2	ヒドリド	97	7678	Dow Corning
フルオロシリコーン架橋剤	FXL-1	ヒドリド	166	SL 7561	Dow Corning
	FXL-2	ヒドリド	224	Q2 7561	Dow Corning

【0108】

下記の実施例及び比較例において断わらない限り、剥離コーティングは以下の一般的な方法を用いて調製した。配合された各剥離溶液は、各官能性シリコーンポリマー（非フッ素化及び/又はフッ素化されたもの）を適当な量のヒドリド官能性架橋剤と20：80のヘ

ブタン：酢酸エチル中で混合することによって調製した。複数の官能性ポリマーを含む配合物では、適当な架橋剤を各官能性成分に必要とされる量で加えた。表 1 E に、各官能性シリコンポリマーについて使用した架橋剤及びヒドリド／ビニル比を示す。

【 0 1 0 9 】

【表 5】

表1E: 各官能性シリコンポリマーに使用した架橋剤及びヒドリド／ビニル比

官能性ポリマー識別番号	架橋剤	ヒドリド／ビニル比
F _n -XF-SP-A	SXL-2	1.20
F _n -XF-SP-B	SXL-2	1.20
F _n -XF-SP-C	SXL-1	1.20
F _n -XF-SP-D	SXL-2	1.32
F _n -XF-SP-E	SXL-2	1.55
F _n -FSP-A	SXL-1	1.5
F _n -FSP-B	FXL-1	1.6
F _n -FSP-C	FXL-2	2.0
F _n -FSP-D	FXL-2	2.92(＃)

10

【 0 1 1 0 】

架橋剤とフルオロシリコンの混合物として販売される F_n-FSP-E は、製造者より入手したものをそのまま使用した。

20

【 0 1 1 1 】

表 1 E に示される官能性シリコンポリマーのすべては、F_n-XF-SP-B、F_n-FSP-A 及び F_n-FSP-E を除き、白金ヒドロシリル化触媒及び阻害剤を予め含んでいた。F_n-XF-SP-B、F_n-FSP-A 及び F_n-FSP-E はこれらの一方又は両方を含んでいなかった。F_n-XF-SP-B には、120 ppm の Pt 触媒（ジェレスト社（Gelest）の白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液）及び 0.2 重量％の阻害剤（モメンティブ社（Momentive）より入手可能なマレイン酸ジアリル）を加えた。F_n-FSP-A には、0.2 重量％の阻害剤（モメンティブ社（Momentive）より入手可能なマレイン酸ジアリル）を加えた。100 部の F_n-FSP-E に 0.5 部の CAT-50-Pl（信越化学工業より販売される Pt 触媒の溶媒溶液）を製造者の推奨するところに従って加えた。

30

【 0 1 1 2 】

一部の溶液には、更なる非官能性ポリマーが加えられており、100 重量部の官能性ポリマーに対する重量パーツ・パー・ハンドレッド（pph）として記載されている。

【 0 1 1 3 】

ロッドコーティング。配合された各剥離溶液は、20：80 のヘブタン：酢酸エチル中、固形分 15 重量％となるように調製した。次いでこれらの溶液を、5 番のメイヤーロッド（アール・ディー・エス社（RDS, Inc.）より入手可能なワイヤ巻回ロッド）を使用して Hostaphan 3SAB ポリエステル支持体（三菱・ポリエステル・フィルム社（Mitsubishi Polyester Film, Inc）より入手可能なプライマー処理したポリエステル）にコーティングし、120 のオープン中で 5 分間熱硬化した。

40

【 0 1 1 4 】

グラビアコーティング。あるいは、一部の剥離コーティングを、固形分 7 又は 11 重量％のヘブタン：酢酸エチル（20：80）溶液を、60 角錐ローラーによって Hostaphan 3SAB ポリエステルフィルム上にグラビアコーティングすることによって調製した。グラビアコーティングした各試料をインラインで 120 で約 45 秒間硬化させた（オープンの長さ 11.3 m、ライン速度 15.2 m/分）。

【 0 1 1 5 】

調製した各剥離ライナーを、試験を行う前に 23、相対湿度 50％で少なくとも 1 週間エイジングした。特に断らない限り、剥離試験の各試料は、各剥離ライナーを異なる硬

50

化シリコーン接着剤にラミネートする（幅 15 cm の軟らかいゴムローラー及び軽い圧迫を用いて）ことによって調製した。得られた各試料を 50 または 70 で、例えば 3 日間、14 日間、28 日間、56 日間、及び 112 日間のように所定の長さの時間にわたってエイジングした。この後、すべての試料を、試験前に少なくとも 1 日間、23 及び相対湿度 50 % で再平衡化した。

【0116】

エイジング及び再平衡化後、幅 2.54 または 1.6 cm、長さ約 20 cm の試験試料の試料片を、試験片用かみそりカッターを用いて切断した。切断した試料を、3M Double Coated Paper Tape 410M（スリー・エム社（3M Company）（米国、ミネソタ州セントポール）より入手可能）を使用して剥離接着力試験装置（アイマス社（IMASS, Inc.）（マサチューセッツ州アコード）より入手した IMASS SP-2100 試験装置）のプラテン表面上に長さ方向に貼着した。剥離ライナーを接着剤から 180° の角度で例えば 30.5 cm / 分で剥離した。

10

【0117】

剥離試験によって露出した接着ストリップを、汚れのないステンレス鋼プレート又は汚れのないガラスプレートに、幅 4.4 cm の 2 kg ゴムローラーを 2 回前後に（合計 4 回）通過させることによって貼着することにより再接着試料を調製した。ADH1、ADH2 及び ADH3 の再接着力はすべてステンレス鋼プレートを使用して測定し、ADH4、ADH5 及び ADH6 の再接着力ではすべて基材としてガラスを使用した。使用した基材によらず、再接着力は、ドウェル時間を置くことなく、180° の角度で例えば 30.5 cm / 分で接着剤をプレートから剥離するのに要した力を測定することにより測定した。

20

【0118】

一部の試料では、下記に示す結果に示されるように 30.5 cm / 分よりも速い速度で剥離力及び再接着力を試験した。762 cm / 分よりも速い速度では、IMASS ZPE-1100W 試験装置（アイマス社（IMASS, Inc.）（マサチューセッツ州アコード）より入手したもの）及び長さ約 40 cm の試料を使用した。

【0119】

電子線硬化シリコーン接着剤（ADH1、ADH2）。ADH1 は、12 ミクロンのポリエステルエラストマーフィルムを有するレーヨンを含む不織布上に接着剤をコーティングした点以外は、米国特許第 8,541,481 号に述べられる実施例 24 に従って調製した。接着剤の厚さは 4 ミル（100 ミクロン）であった。ADH2 は、ADH2 が 38 重量 % の MQ 粘着付与剤を含み、残部がシラノール官能性 PDMS 液である点を除いて同様に調製した。

30

【0120】

市販のシリコーン接着テープ（ADH3、ADH4）。ADH3 は、スリー・エム社（3M Company）より 3M Kind Removal Silicone Tape（商標）2775-1 として市販されるものである。ADH3 は、皮膚に粘着するように設計されたソフトシリコーン接着剤であり、ADH1 及び ADH2 に似ている。ADH4 は、スリー・エム社（3M Company）より 3M Polyester Tape（商標）8403 Green テープとして市販されるものである。ADH4 は、ADH3 よりも硬い接着剤である過酸化物硬化シリコーン接着剤である。

40

【0121】

熱乾燥されたシリコーン接着剤（ADH5、ADH6）。ADH5 は、粘着付与されたポリジオルガノシロキサンポリ尿素ブロックコポリマーシリコーン接着剤であり、米国特許第 7,078,093 号に述べられる実施例 28 に従って調製した。ADH6 は、粘着付与されたポリジオルガノシロキサンポリオキサミドブロックコポリマーシリコーンである。ADH6 は、国際公開第 2011/082069 号の実施例 12 の組成物によりエラストマーを調製し、これをモメンティブ社（Momentive）より購入した、乾燥重量で 100 部の SR545 MQ 樹脂と混合することで調製した。溶媒を加え、酢酸エチル / IPA / トルエンの 63 / 19 / 18 の溶媒混合物中、全体の固形分を 35 重量 % とした。A

50

D H 5 及び A D H 6 はいずれも H o s t a p h a n 3 S A B 上にコーティングすることによって熱乾燥（A D H 5 の調製法に述べられる）後の乾燥厚さを 5 1 ミル（1 3 0 ミクロン）とした。

【 0 1 2 2 】

コントロール 1 は、スリー・エム社（3M Company）より S C O T C H P A K 9 7 4 1 剥離ライナーとして入手可能な、シリコン P S A とともに使用される市販の剥離ライナーとした。このライナーは、過フッ素化ポリマーコーティングされたポリエステル基材からなるものである。このライナーは一部のシリコン接着剤に対してより低い剥離力（すなわち、高品質）を与えるものであり、多くの用途で商業的に許容されるものであることから、実施形態によっては、コントロール 1 の性能と同等の剥離力の値が望ましい場合がある。

10

【 0 1 2 3 】

C E - 1 は、シリコネーチャー社（SiliconatureLLC）より M 1 1 7 剥離ライナーとして入手可能な、シリコン P S A とともに使用される市販の剥離ライナーとした。このライナーは、ポリエステル基材上にコーティングされたトリフルオロプロピル基を有するフルオロシリコンポリマーからなるものと考えられる。このライナーは、様々なシリコン接着剤に対してコントロール 1 よりも高い剥離力を与えることが一般的に知られている。

【 0 1 2 4 】

実施例 E X 1 及び E X 2 。各実施例は、（X）官能性非フッ素化シリコンポリマー、（Y）官能性フルオロシリコンポリマー、及び（Z）非官能性フルオロシリコンポリマー、を加え合わせることで、表 2 にまとめて示される剥離コーティングを形成することにより調製した。試料はすべて、5 番のメイヤーロッドを使用して 3 S A B 支持体上にコーティングした。

20

【 0 1 2 5 】

【表 6】

表2:実施例EX1及びEX2の組成

試料識別番号	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	組成	コーティング溶液
EX-1	B	C	G	90:10X:Y+ 12pph Z	20:80ヘプタン: EthAc中、15重量%
EX-2	B	C	A		

30

【 0 1 2 6 】

各試料は、接着剤 A D H 1（電子線硬化シリコン接着剤）を使用してコントロール 1、C E - 1、E X - 1 及び E X - 2 の材料で調製した。剥離及び再接着試験を、上記に述べた剥離／再接着試験の一般的な方法に従って行った。再接着力の値を測定する場合にはステンレス鋼プレートを使用した。表 3 に示されるように、混合された剥離組成物では、コントロール 1 の高コストの過フッ素化された剥離材料で得られる剥離力に匹敵する高品質の（すなわちより低い）剥離力が得られ、非官能性材料を剥離組成物中に添加した場合に予想されうる再接着力の喪失は見られなかった。

【 0 1 2 7 】

40

【表 7】

表3:電子線硬化シリコン接着剤を表2の各ライナーとともに使用した結果

試料識別番号	50℃で3日間		50℃で14日間	
	剥離力(g/25mm)	再接着力(g/25mm)	剥離力(g/25mm)	再接着力(g/25mm)
コントロール1	43	204	39	206
EX-1	21	199	19	195
EX-2	15	213	31	207
CE-1	85	211	100	214

【 0 1 2 8 】

表 3 に示されるように、本開示の混合された各剥離組成物では、従来のフルオロシリコ

50

ーン剥離材料であるCE-1で得られた剥離力よりも大幅に低い剥離力が得られた。本開示の特定の実施形態に基づく代表的な1つの剥離材料の剥離性能を、幅広い剥離速度にわたって各種の他の一般的なフルオロシリコン剥離材料と比較した。

【0129】

EX1の混合物(90:10重量部のFn-XF-SP-B:Fn-FSP-Cと12pphのNFn-FSP-G)を固形分11重量%でHostaphan 3SABポリエステルフィルム上にグラビアコーティングし、インラインで硬化して約1.0g/m²の乾燥コーティング重量とした。一般的なフルオロシリコン剥離材料を、異なる溶媒及び溶媒混合物から、5番のメイヤーロッドを使用してHostaphan 3SABポリエステルフィルム上にコーティングし、硬化させて約1.0g/m²の乾燥コーティング重量とした。得られた各試料を接着剤ADH3にラミネートし、50℃で14日間エイジングした。本開示の各混合組成物の高品質の剥離特性が、表4にまとめた結果より明らかである。

【0130】

【表8】

表4:市販のフルオロシリコン剥離材料と比較した剥離力及び再接着力

試料識別番号	組成物	剥離力(gm/25mm)					再接着力(gm/25mm)
		30.5cm/分	229cm/分	762cm/分	1524cm/分	3048cm/分	
EX-1	混合物*	6	30	137	215	336	434
CE-2	Fn-FSP-A	61	217	N/T	428	589	364
CE-3	Fn-FSP-B	62	236	384	468	614	348
CE-4	Fn-FSP-C	43	193	356	468	593	407
CE-5	Fn-FSP-D	87	263	460	580	724	371

【0131】

本開示の代表的な混合剥離組成物の性能を、本開示の混合剥離組成物中に存在する3つの成分のうちの1つ又は2つのみを含んだ同様の系と比較した。これらの比較例の組成物を表5Aにまとめて示す。

【0132】

【表9】

表5A:1成分又は2成分系を3成分組成物と比較した剥離組成物

試料識別番号	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	組成物	コーティング溶液
CE-6	—	C	—	100X	HFE 7500中、 11.2重量%
CE-7	—	C	G	100 Y+ 12pph Z	
CE-8	B	C	—	90:10 X:Y	20:80ヘプタン: EthAc中、15重量%
EX-1	B	C	G	90:10 X:Y+ 12pph Z	
EX2	B	C	A		

【0133】

約1.0g/m²の乾燥コーティング重量となるように各剥離コーティングを調製した。接着剤ADH1を各剥離コーティングにラミネートした。その剥離力及び再接着力を表5Bにまとめて示す。実施例EX1及びEX2の3成分系の組成物及び結果も比較のために含める。

【0134】

【表10】

表5B:接着剤ADH1を使用した場合の剥離力及び再接着力

試料識別番号	50℃で3日間		50℃で14日間	
	剥離力(g/25mm)	再接着力(g/25mm)	剥離力(g/25mm)	再接着力(g/25mm)
CE-6	67	212	75	225
CE-7	23	223	21	220
CE-8	105	222	123	260
EX-1	21	199	19	195
EX-2	15	213	31	207

【 0 1 3 5 】

低速及び高速での接着剤からのライナーの剥離はいずれも重要でありうる。表 2 から選択したライナーを使用して高速剥離試験を行った。結果を表 6 にまとめて示す。表に示されるように、C E - 7 は、低速では E X 1 及び E X 2 で得られたのと同等の剥離力の値を有したが、高速では C E - 7 の剥離力の値は、本開示の代表的な剥離材料の約 2 倍高くなった。

【 0 1 3 6 】

【表 1 1】

表6:高速剥離試験の結果

試料識別番号	剥離力(g/25mm)		
	30.5cm/分	229cm/分	762cm/分
EX-1	19	58	140
EX-2	31	78	120
CE-7	21	81	250

10

【 0 1 3 7 】

特定の用途では、剥離力を特定の目的に合わせて調整することが望ましい場合がある。特定の実施形態では、本開示の混合剥離材料の 3 つの必須成分のうちの 1 つ以上の異なる性質を調整することにより、結果として得られる剥離特性を、多くの場合再接着特性に悪影響を及ぼすことなく改変することができる。

20

【 0 1 3 8 】

E X 1 及び E X 2 の剥離材料は、ノナフルオロヘキシルフッ素化基を有する非官能性フルオロシリコンポリマーを使用して調製した。他の非官能性ポリマーを用いて調製した試料を表 7 A にまとめて示す。剥離力及び再接着力の結果を、比較のために表 3 のものを繰り返して示す E X 1 及び E X 2 で得られた結果とともに表 7 B にまとめて示す。

【 0 1 3 9 】

すべての試料は、12pphのZを含むX:Yの90:10混合物として調製した。各コーティングは、ヘプタンと酢酸エチルの20:80混合物中、固形分15重量%の溶液として調製した。実施例EX3及びEX4は、トリフルオロプロピルフッ素化基を有する非官能性フルオロシリコンポリマーを用いて調製した(それぞれNF_n-FSP-C及びNF_n-FSP-F)。CE-9は、非官能性非フッ素化シリコンポリマー(ジェレスト社(Gelst)より入手可能なシリコンポリマーDMS-T35、分子量49,400g/mol)を用いて調製した。

30

【 0 1 4 0 】

【表 1 2】

表7A:実施例EX1及びEX2、並びに異なる比較例の組成

試料識別番号	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NF _n -FSP	組成	コーティング溶液
EX-3	B	C	C	90:10 X:Y + 12pph Z	20:80ヘプタン: EthAc中、15重量%
EX-4	B	C	F		
CE-9	B	C	*		

40

【 0 1 4 1 】

表 7 B に示されるように、複数のフッ素化炭素を有するフッ素化基、例えばノナフルオロヘキシル基を有する非官能性フルオロポリマーの使用により、剥離力は低下した。これに対して、1 個のみのフッ素化炭素を有するフッ素化基、例えばトリフルオロプロピル基を有する非官能性フルオロポリマーを使用した同様の組成物は、非フッ素化非官能性シリコンポリマーを使用した場合と同等の大幅に高い剥離力を示した。したがって、フッ素化された炭素の数を利用して本開示の組成物の剥離力を調整することが可能である。特定の実施形態では、所望の接着力及び剥離力に応じて、少なくとも 2 個のフッ素化炭素、例えば少なくとも 4 個のフッ素化炭素原子を有するフッ素化基を有する非官能性フルオロシ

50

リコーンを使用することが望ましい場合がある。

【 0 1 4 2 】

【表 1 3】

表7B:剥離力及び再接着力の結果

試料識別番号	NF _n -FSPのフッ素化基	50℃で3日間		50℃で14日間	
		剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)
EX-1	ノナフルオロヘキシル	21	199	19	195
EX-2	ノナフルオロヘキシル	15	213	31	207
EX-3	トリフルオロプロピル	99	216	126	215
EX-4	トリフルオロプロピル	80	214	103	213
CE-9	なし(シリコーン)	87	208	119	208

10

【 0 1 4 3 】

表 8 A にまとめられるように、各剥離組成物は、同様の組成物であるが当量の異なる官能性非フッ素化シリコーンポリマーを含む組成物を用いて調製した。すべての試料は、8 p p h の Z を含む X : Y の 9 0 : 1 0 重量比として調製した。各組成物を、ヘプタン：酢酸エチルの 2 0 : 8 0 混合物中、固形分 7 重量%の溶液として調製した。これらの溶液を H o s t a p h a n 3 S A B 上にグラビアコーティングし、これをインラインで熱硬化させて約 0 . 7 g / m² の乾燥剥離コーティング重量とすることによって乾燥した剥離コーティングを調製した。

【 0 1 4 4 】

20

【表 1 4】

表8A:異なる当量のシリコーンポリマーを含む剥離組成物

試料識別番号	(X)Fn-XF-SP	(X)当量	(Y)Fn-FSP	(Z)NF _n -FSP
EX-5	A	1400	C	G
EX-6	D	3000	C	G
EX-7	E	4700	C	G

【 0 1 4 5 】

A D H 2 を各剥離コーティングにラミネートした。試験結果を表 8 B に示す。コントロール 1 のライナーで得られた結果を比較のために示す。一般的に、ビニル当量が大きくなるにしたがって架橋密度は低下する。表 8 B に示されるように、ビニル当量が大きくなると剥離力もまた大きくなることから、特定の実施形態では、ビニル当量を用いて、再接着力に影響を及ぼすことなく、剥離力を調整することができる。

30

【 0 1 4 6 】

【表 1 5】

表8B:剥離力及び再接着力に対する官能性シリコーンのビニル当量の影響

試料識別番号	50℃で3日間		50℃で14日間	
	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)
コントロール1	82	288	50	216
EX-5	26	249	15	269
EX-6	55	229	41	257
EX-7	88	257	112	260

40

【 0 1 4 7 】

特定の実施形態では、剥離力は、非官能性フルオロシリコーンポリマーの量を変えることによって調整することもできる。表 9 A にまとめるように、各剥離組成物は、非官能性フルオロシリコーンポリマーである Z の量を変えて、X : Y を 9 0 : 1 0 の重量比として調製した。

【 0 1 4 8 】

【表 16】

表9A:異なる量の非官能性フルオロシリコンポリマーを含む剥離組成物

試料識別番号	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	(Z)pph
CE-10	B	C	—	0
EX-8	B	C	G	1
EX-9	B	C	G	2
EX-10	B	C	G	4
EX-11	B	C	G	12

【0149】

A D H 3 を、調製した各剥離コーティングにラミネートした。次いで各試料を 50 で 28 日間エイジングした。剥離力及び再接着力を低速及び高速で試験した。表 9 B にまとめた結果は、非官能性フルオロシリコンポリマーの量を用いることで、再接着力に悪影響を及ぼすことなく剥離性能を調整することができることを示している。

10

【0150】

【表 17】

表9B:非官能性フルオロシリコンの量にともなう剥離力及び再接着力の変化

試料識別番号	pph Z	30.5cm/分		229cm/分	
		剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)
CE-10	0	91	148	222	331
EX-8	1	35	133	95	323
EX-9	2	19	138	57	334
EX-10	4	4	154	67	335
EX-11	12	6	140	22	321

20

【0151】

異なる混合された剥離組成物の剥離性能を、各種の標準的かつ強力なシリコン接着剤を用いて評価した。表 10 A にまとめて示した各剥離組成物を、Hostaphan 3 S A B ポリエステルフィルム上にグラビアコーティングし、インラインで硬化させた。EX 13 の乾燥コーティング重量は、約 0.85 g/m^2 の目標値よりもわずかに低かった。A D H 4 を、調製した各剥離コーティングにラミネートした。得られた試料を 70 で 14 日間エイジングした。

【0152】

30

【表 18】

表10A:剥離組成物

試料識別番号	(X)Fn-XF-SP	(Y)Fn-FSP	(Z)NFn-FSP	組成	コーティング溶液
EX-12	B	C	G	95:5 X:Y+ 4pph Z	20:80ヘプタン: 酢酸エチル中、11重量%
EX-13	A	C	G	90:10 X:Y+ 4pph Z	20:80ヘプタン: 酢酸エチル中、9重量%
EX-14	B	C	G	90:10 X:Y+ 12pph Z	20:80ヘプタン: 酢酸エチル中、11重量%

【0153】

表 10 B にまとめられるように、本開示の異なる混合された剥離組成物は、この過酸化物硬化型のシリコン接着剤を用いて高品質の剥離特性を与えた。成分 (Z) の量を増やすことによって剥離力の更なる低減を実現することができるが、非官能性フッ素化シリコンポリマーである EX 14 は、再接着力の結果に悪影響が及ぼされうること示している。

40

【0154】

【表 19】

表10B: 過酸化化物硬化されたシリコン接着剤による剥離力及び再接着力の結果

試料識別番号	30.5cm/分		229cm/分	
	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)
EX-12	18	509	25	894
EX-13	5	704	5	1038
EX-14	3	359	4	568

【0155】

表 11A にまとめた各剥離組成物を、シリコンポリ尿素接着剤である ADH5 を用いて試験した。この試験では、CE-11 は、高品質の性能を実現するため、1.0 g/m₂ よりも大幅に厚くコーティングした。

【0156】

【表 20】

表11A: 剥離組成物

試料識別番号	(X) Fn-XF-SP	(Y) Fn-FSP	(Z) NFn-FSP	組成	コーティング溶液
CE-11	--	C	--	100Y	HFE7500中、21重量%を グラビアコーティング
CE-12	A	C	--	90:10 X:Y	20:80ヘプタン: 酢酸エチル中、15重量%を #5メイヤーロッドでコーティング
EX-15	A	C	G	90:10 X: YY+12pph Z	
EX-16	B	C	G	90:10 X: Y+12pph Z	

【0157】

表 11B にまとめられるように、本開示の異なる混合された剥離組成物により、この強力なシリコン接着剤においても高品質の剥離特性が得られた。更に、比較例 CE-11 及び CE-12 に代表される 1 成分及び 2 成分剥離配合物に対して、本開示の 3 成分組成物を用いた場合に得られる剥離力は、長期のエージングによる悪影響を受けなかった。

【0158】

【表 21】

表11B: シリコン尿素接着剤を用いた場合の剥離力の結果

試料識別番号	152cm/分(g/25mm)での剥離力				
	50℃で7日間	50℃で14日間	50℃で28日間	50℃で56日間	50℃で112日間
CE-11	28	39	57	96	121
CE-12	72	103	180	279	304
EX-15	5	6	5	5	6
EX-16	9	11	10	9	11

【0159】

表 11A にまとめられる同じ剥離組成物を、シリコンポリオキサミドブロックコポリマー系接着剤である ADH6 を使用して更に試験した。シリコンポリ尿素接着剤である ADH5 と同様、ADH6 は強力なシリコン接着剤である。表 11C にまとめられるように、本開示の異なる混合された剥離組成物により、この強力なシリコン接着剤においても高品質の剥離特性が与えられた。更に、比較例の剥離配合物と異なり、剥離力は長期のエージングによる悪影響を受けなかった。

【0160】

【表 22】

表11C: シリコンポリオキサミドブロックコポリマー系接着剤を用いた場合の剥離力の結果

試料識別番号	152cm/分(g/25mm)での剥離力				
	50℃で7日間	50℃で14日間	50℃で28日間	50℃で56日間	50℃で112日間
CE-11	38	55	74	76	168
CE-12	241	277	359	411	458
EX-15	4	5	4	7	9
E-X16	8	9	10	19	24

【 0 1 6 1 】

いくつかの従来技術の剥離コーティングの欠点の1つとして、剥離材料に接着剤を直接コーティングして硬化させることができないことがある。こうした場合には、しばしば、接着剤を別の処理ライナーにコーティングして硬化させた後、所望の剥離材料に転写する。こうしたプロセスは、更なる工程及びコストを必要とする。更に、特定の用途では、接着剤を発泡材のような多孔質の基材に接合させることが望ましい場合がある。こうした実施形態では、接着剤を基材に直接コーティングすることは困難であるか又は不可能である場合があり、接着剤を剥離材料にコーティングすることがより実用的又は効率的である場合がある。

【 0 1 6 2 】

表12Aにまとめられる各剥離材料を調製し、コーティングして、硬化させた。接着剤ADH1は、剥離材料に直接コーティングした後、電子線で硬化させた。支持体の代わりに剥離ライナーに接着剤をコーティングした点以外は、ADH1の調製で述べたのと同じ一般的な手順を行ってこれらの試料を調製した。電子線硬化の後、接着剤がコーティングされた剥離ライナーに支持体をラミネートして試験試料を作製した。その剥離力及び再接着力の結果を表12Bにまとめて示す。表に示されるように、本開示の混合された剥離組成物により、市販の高品質の剥離ライナーと比較しても優れた剥離力及び再接着力の結果が得られた。

【 0 1 6 3 】

【表23】

表12A:剥離組成物

試料識別番号	(X) Fn-XF-SP	(Y) Fn-FSP	(Z) NFn-FSP	組成	コーティング溶液
コントロール1	--	W9741	--		市販の高品質剥離ライナー
CE13	B	C	--	90:10 X:Y	20:80ヘプタン; 酢酸エチル中、15重量%を #5メイヤードでコーティング
EX-17	B	C	G	90:1010 X: Y+12pph Z	
EX-18	B	C	A	90:10 X: YY+12pph Z	

【 0 1 6 4 】

【表24】

表12B:接着剤を直接コーティングした場合の剥離力及び再接着力

試料識別番号	50℃で3日間		50℃で14日間	
	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)
コントロール1	430	106	406	73
CE-13	150	139	154	120
EX-17	75	138	78	112
EX-18	16	142	35	113

【 0 1 6 5 】

表7A及び7Bに示されるように、1個のみのフッ素化炭素を有するフッ素化基(すなわち、トリフルオロプロピル基)を有する非官能性フルオロシリコンを用いた一部の組成物は、2個以上のフッ素化炭素を有するフッ素化基(例えば、ノナフルオロヘキシル基)を有する非官能性フルオロシリコンを用いた組成物ほどの性能は示さなかった。表13Aの各剥離組成物を、トリフルオロプロピル基を有する官能性フルオロシリコン(すなわち、Fn-FSP-B)をトリフルオロプロピル基及びノナフルオロヘキシル基を有する各種の非官能性フルオロシリコンとともに用いて調製した。

【 0 1 6 6 】

【表 2 5】

表13A:トリフルオロプロピル基を有する官能性フルオロシリコンを用いた剥離組成物

試料識別番号	(X) Fn-XF-SP	(Y) Fn-FSP	(Z) NFn-FSP	(Z)フッ素化基	組成
CE-14	B	B	—	なし	70:30 X:Y
EX-19	A	B	G	ノナフルオロヘキシル	90:1010 X:Y+8pph Z
EX-20	A	B	G	ノナフルオロヘキシル	80:20 X:Y+8pph Z
EX-21	B	B	G	ノナフルオロヘキシル	70:30 X:Y+12pph Z
EX-22	B	B	A	ノナフルオロヘキシル	70:30 X:Y+12pph Z
EX-23	B	B	F	トリフルオロプロピル	70:30 X:Y+12pph Z
EX-24	B	B	C	トリフルオロプロピル	70:30 X:Y+12pph Z

10

【0 1 6 7】

表13Bにまとめられるように、各組成物に適当な改変を行うことで、トリフルオロプロピル基を有する官能性フルオロシリコンポリマーを用いて高品質の剥離力を得ることができた。しかしながら、この例では、高品質の剥離力を実現するうえでより高濃度の官能性フルオロシリコンを必要とした。上記と同様、1個のみのフッ素化炭素原子を有する非官能性フルオロシリコンを使用した場合には高品質の剥離力は得られなかったのに対して、2個以上のフッ素化炭素原子を有する（例えば、ノナフルオロヘキシル基）非官能性フルオロシリコンを使用した場合には同様の組成物において高品質の剥離力が得られた。したがって、特定の実施形態では、少なくとも2個のフッ素化炭素原子、例えば、

20

【0 1 6 8】

【表 2 6】

表13B:剥離力及び再接着力の結果

試料識別番号	229cm/分(g/25mm)での剥離力及び再接着力		
	50℃で3日間		50℃で14日間
	剥離力	剥離力	再接着力
CE-14	566	793	461
EX-19	N/T	685	395
EX-20	N/T	280	366
EX-21	130	301	416
EX-22	30	57	572
EX-23	645	822	493
EX-24	496	638	490

30

【0 1 6 9】

少なくとも4個の完全にフッ素化された炭素原子を有する非官能性フルオロシリコンポリマーを用いて各剥離組成物を調製した。これらの組成物を表14Aにまとめて示す。

40

【0 1 7 0】

【表 2 7】

表14A:剥離組成物

試料識別番号	(X) Fn-XF-SP	(Y) Fn-FSP	(Z) NFn-FSP	(Z)フッ素化基	組成
CE-15	B	C	—	なし	90:10 X:Y
EX-25	B	C	G	ノナフルオロヘキシル	90:10 X:Y+12pph Z
EX-26	B	C	B	C3H6-O-C4F9	90:10 X:Y+12pph Z

【0 1 7 1】

剥離材料にラミネートされた接着剤ADH1を使用した剥離力及び再接着力の結果を表

50

14Bにまとめる。コントロール1で得られた結果を比較のために含める。これらのデータは、複数のフッ素化炭素を有するフッ素化基を有する非官能性フルオロポリマーを添加することで剥離力が低下することを示している。

【0172】

【表28】

表14B:剥離力及び再接着力

試料識別番号	229cm/分(g/25mm)での剥離力及び再接着力			
	50℃で3日間		50℃で14日間	
	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)
コントロール1	43	499	39	483
CE-15	212	530	217	529
EX-25	43	484	21	479
EX-26	22	395	21	401

10

【0173】

少なくとも4個の完全にフッ素化された炭素原子を有する他のフルオロシリコンポリマーから各剥離組成物を調製した。これらの組成物を表15Aにまとめて示す。CE-16及びCE-27はヘプタンと酢酸エチルの20:80混合物中で15重量%の溶液として調製し、CE-17は、製造者の推奨するところに従ってFSシンナー（信越化学工業より入手可能）で5重量%溶液に希釈し、CE-18及びEX26は、溶解度を高めるためにヘプタンと酢酸エチルの20:80混合物中で固形分8重量%の溶液に希釈した。

20

【0174】

【表29】

表15A:剥離組成物

試料識別番号	(X) Fn-XF-SP	(Y) Fn-FSP	(Z) NFn-FSP	(Z)フッ素化基	組成
CE-16	B	C	--	なし	90:10 X:Y
CE-17		E		なし	100 Y
CE-18	B	E	--	なし	90:10 X:Y
EX-27	B	C	G	ノナフルオロヘキシル	90:10 X:Y+12pph Z
EX-28	B	E	G	ノナフルオロヘキシル	90:10 X:Y+12pph Z

30

【0175】

剥離材料にラミネートされた接着剤ADH2を使用した剥離力及び再接着力の結果を表15Bにまとめる。コントロール1で得られた結果を比較のために含める。上記と同様、複数のフッ素化炭素を有するフッ素化基を有する官能性フルオロポリマーを添加することで剥離力が低下している。更に、3成分組成物によって、1成分及び2成分系と比較してより低い剥離力が与えられた。

【0176】

【表30】

表15B:剥離力及び再接着力

試料識別番号	30.5cm/分(g/25mm)での剥離力及び再接着力			
	50℃で3日間		50℃で14日間	
	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)	剥離力 (g/25mm)	再接着力 (g/25mm)
コントロール1	51	177	40	188
CE-16	141	135	163	115
CE-17	41	149	38	177
CE-18	125	125	151	163
EX-27	45	143	51	154
EX-28	16	135	20	156

40

50

【 0 1 7 7 】

上記の各実施例により示され、また、図 1 に示されるように、本発明の剥離組成物は剥離ライナーの剥離層として使用することができる。図 1 を参照すると、剥離ライナー 1 0 は、基材 2 0 と、基材 2 0 の第 1 の主面 2 1 に接合された剥離層 3 0 とを有している。特定の実施形態では、剥離層は基材に直接接合される。特定の実施形態では、剥離層は基材と間接的に接合されてもよく、例えば 1 つ以上の介在層（例えば、プライマー層）が剥離層と基材との間に配置されてもよい。一般的には、例えば紙、グラシン、ポリマーフィルム、ポリコート紙などをはじめとする任意の基材を使用することができる。

10

【 0 1 7 8 】

本開示の剥離組成物はまた、広範な接着物品における使用にも適当である場合がある。例えば、特定の実施形態では、支持された、又は支持されていない接着層を剥離層と接触させてもよい。かかる剥離層は基材と接合することができる（すなわち、剥離組成物は剥離ライナー上の剥離層でありうる）。特定の実施形態では、接着剤は支持体と直接的又は間接的に接合することができる。

【 0 1 7 9 】

接着剤はシリコン接着剤であってよい。代表的なシリコン接着剤としては、例えば米国特許第 8 , 5 4 1 , 1 8 1 号（ブレスニック（Bresnick））に述べられるものなどの電子線硬化型シリコン接着剤、及び、例えば米国特許第 7 , 0 7 8 , 0 9 3 号（シェリダン（Sheridan））に述べられるものなどのシリコンポリ尿素接着剤、並びに例えば国際公開第 2 0 1 1 / 0 8 2 0 6 9 号（ヘイズ（Hays））に述べられるものなどのポリジオルガノシロキサン - ポリオキサミド接着剤が挙げられる。

20

【 0 1 8 0 】

例えば、図 2 を参照すると、本開示の特定の実施形態に基づく代表的な接着物品 1 0 0 は、支持体 1 5 0 を有している。一般的に、紙、ポリマーフィルム、金属箔、発泡材などの 1 つ以上の層を有するものなどの任意の既知の支持体を使用することができる。接着剤 1 4 0 の第 1 の主面 1 4 1 は、支持体 1 5 0 に接合されている。反対側の第 2 の主面 1 4 2 又は接着剤 1 4 0 は剥離層 1 3 0 と接触しており、剥離層 1 3 0 自体は基材 1 2 0 に接合されている。上記の説明において、ある層はその隣接層に直接的又は間接的に接合されてもよい。

30

【 0 1 8 1 】

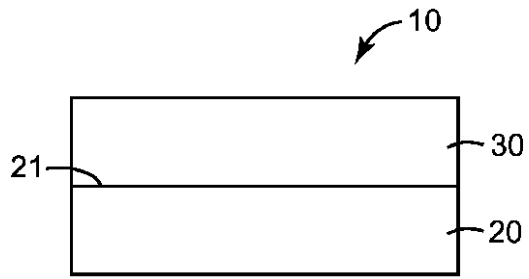
特定の実施形態では、接着物品は剥離ライナーを有さなくてもよい。例えば、特定の実施形態では、剥離材料は支持体の一方の主面と接合され、接着剤が反対側の主面に接着されてよい。次いで接着剤を、1 つの層の接着剤が下層の剥離材料と接触するようにしてそれ自体で巻くか、又は積層することができる。特定の実施形態では、接着物品は、接着剤に付随した支持体を有さずともよい。例えば、転写テープなどの特定の実施形態では、接着剤は 1 枚の剥離ライナーと接触させるか、又は 2 枚の剥離ライナーの間に配置することができる。

【 0 1 8 2 】

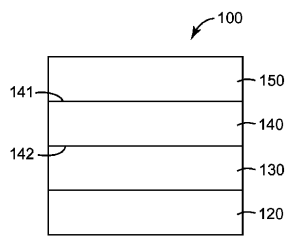
当業者には、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく本発明の様々な改変及び変更が可能であることは明らかであろう。

40

【図 1】

*Fig. 1*

【図 2】

*Fig. 2*

フロントページの続き

- (72)発明者 カルバハル, ダニエル
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 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 キニング, デーヴィッド 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 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 ディターマン, マイケル 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 ツィ, キウ-ユエン
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 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 アピーニング, マリア 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

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 特開平06-279681(JP,A)
特開昭63-108066(JP,A)
特表2013-510921(JP,A)
特開平05-098162(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 83/07
C08L 83/05
C08L 83/08