

(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2018-522969

(P2018-522969A)

(43) 公表日 平成30年8月16日(2018.8.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 183/04 (2006.01)	C09J 183/04	4J004
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	4J040
C09J 7/20 (2018.01)	C09J 7/20	
C09J 183/05 (2006.01)	C09J 183/05	
C09J 7/38 (2018.01)	C09J 7/38	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2017-563605 (P2017-563605)	(71) 出願人	508229301 モメンティブ パフォーマンス マテリア ルズ インコーポレイテッド アメリカ合衆国ニューヨーク州12188 、ウォータフォード、ハドソン・リバー ・ロード・260
(86) (22) 出願日	平成28年5月16日 (2016.5.16)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
(85) 翻訳文提出日	平成30年1月4日 (2018.1.4)	(74) 代理人	100082946 弁理士 大西 昭広
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/032694	(74) 代理人	100121061 弁理士 西山 清春
(87) 国際公開番号	W02016/200562	(74) 代理人	100195693 弁理士 細井 玲
(87) 国際公開日	平成28年12月15日 (2016.12.15)		
(31) 優先権主張番号	14/733, 178		
(32) 優先日	平成27年6月8日 (2015.6.8)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーン感圧性接着剤組成物およびそれを含有する保護フィルム

(57) 【要約】

本願においては(A)3,000を超える重合度を有する直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム；(B)少なくとも一つのM^H単位および少なくとも一つのQ単位を含むシリコーン樹脂；および(C)ヒドロシリル化触媒を含むシリコーン感圧性接着剤組成物が提供され、ここで組成物は3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンを実質的に有さず、また組成物は基材に対する低い接着強度を有し、基材からきれいに剥離される。またこの組成物を含む保護フィルム、ならびに保護フィルムの作成方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコーン感圧性接着剤組成物であって：

(A) 3,000 を超える重合度を有する直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム；

(B) 式 $M^H = R^1_2HSiO_{1/2}$ の少なくとも一つの M^H 単位、式 $Q = SiO_{4/2}$ の少なくとも一つの Q 単位を含み、式中 R^1 が 1 から 6 の炭素原子一価の炭化水素ラジカルであるシリコーン樹脂；および

(C) ヒドロシリル化触媒

を含み、組成物は約 3,000 未満の重合度を有する低分子量シロキサンを実質的に有さず、基材に対する低い接着強度を有し、基材からきれいに剥離される、シリコーン感圧性接着剤組成物。

10

【請求項 2】

直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)が、約 4,000 から約 10,000 の重合度を有する、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 3】

直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)が、約 5,000 から約 8,000 の重合度を有する、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 4】

直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)が、少なくとも一つのビニルジメチルシロキサン単位、少なくとも一つのビニルメチルシロキサン単位、およびこれらの組み合わせを含む、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

20

【請求項 5】

直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)が、(A)中の全モノマー単位の約 0.1 から約 13.0 モルパーセントがオレフィン基を含むものである、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 6】

シリコーン樹脂(B)が、式 $M^H = R^1_3SiO_{1/2}$ の少なくとも一つの M 単位をさらに含み、式中 R^1 が定義した通りである、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 7】

シリコーン樹脂(B)が、式 $R^1SiO_{3/2}$ の T 単位、式 $HSiO_{3/2}$ の T^H 単位、式 $R^1_2SiO_{2/2}$ の D 単位、および式 $R^1HSiO_{2/2}$ の D^H 単位からなる群より選択される少なくとも一つの他のシリコーン単位をさらに含む、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

30

【請求項 8】

シリコーン樹脂(B)が、重量で約 50 から約 300 ppm のヒドリドを含む、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 9】

シリコーン樹脂(B)が、約 5,000 cps を超える粘度を有する、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

40

【請求項 10】

直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)中のケイ素-オレフィン官能性に対する、シリコーン樹脂(B)中のシリル-ヒドリドのモル比が約 0.25 から約 20 の範囲にある、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 11】

直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)の質量に対するシリコーン樹脂(B)の質量の比が約 0.1 から約 1.5 の範囲にある、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 12】

ヒドロシリル化触媒が白金触媒である、請求項 1 のシリコーン感圧性接着剤組成物。

50

【請求項 13】

ヒドロシリル化触媒がUV活性化白金触媒である、請求項1のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 14】

組成物が、約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンを約5重量パーセント未満の量で含む、請求項1のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 15】

組成物が、約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンを欠如している、請求項1のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 16】

組成物が基材に対し、約1gf/インチから約300gf/インチの剥離強度を有する、請求項1のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 17】

基材がガラス基材である、請求項16のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 18】

ガラス基材からの組成物の剥離が、裸眼により検出可能なシリコーン残渣を残さない、請求項1のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 19】

ガラス基材からの組成物の剥離が、約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンを組成物の全重量を基準として約5重量パーセントを超える量で含む同様の組成物よりも少ないシリコーン残渣を残す、請求項1のシリコーン感圧性接着剤組成物。

【請求項 20】

フィルム表面材料、および：

(A) 約3,000を超える重合度を有する直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム；

(B) 式 $M^H = R^1_2HSiO_{1/2}$ の少なくとも一つの M^H 単位および式 $Q = SiO_4/2$ の少なくとも一つの Q 単位を含み、式中の R^1 が1から6の炭素原子の一価の炭化水素ラジカルであるシリコーン樹脂；および

(C) ヒドロシリル化触媒を含むシリコーン感圧性接着剤組成物

を含む保護フィルムであって、組成物が約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンを実質的に有しない、保護フィルム。

【請求項 21】

フィルム表面材料が、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、トリアセチルセルロース、ポリアセタール、ポリノルボルネンシクロオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、フェノー樹脂、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるプラスチックを含む、請求項20の保護フィルム。

【請求項 22】

請求項20の保護フィルムを含む物品。

【請求項 23】

ガラスまたはポリマー基材および請求項20の保護フィルムを含む物品。

【請求項 24】

ガラスまたはポリマー基材および請求項20の保護フィルムを含む電子ディスプレイ。

【請求項 25】

ディスプレイが、携帯型コンピュータのディスプレイ、携帯電話のディスプレイ、および電子デバイスのディスプレイからなる群より選択される、請求項24の電子ディスプレイ。

【請求項 26】

ガラスまたはポリマー基材および請求項20の保護フィルムを含む電子部品。

10

20

30

40

50

【請求項 27】

保護フィルムがガラスまたはポリマー基材に対して約 1 g f / インチから約 300 g f / インチの剥離接着力を有する、請求項 23 の物品。

【請求項 28】

フィルム表面材料の少なくとも一つの表面に：

(A) 約 3,000 を超える重合度を有する直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム；

(B) 式 $M^H = R^{1/2}HSiO_{1/2}$ の少なくとも一つの M^H 単位および式 $Q = SiO_4/2$ の少なくとも一つの Q 単位を含み、式中の R^1 が 1 から 6 の炭素原子の一価の炭化水素ラジカルであるシリコン樹脂；および

(C) ヒドロシリル化触媒を含むシリコン感圧性接着剤組成物を塗布し、ここで組成物が 3,000 未満の重合度を有する低分子量シロキサンを実質的に有さず；そして

塗布されたフィルム表面材料を硬化することを含む、保護フィルムの作成方法。

【請求項 29】

請求項 28 のプロセスにより作成された保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は感圧性接着剤 (PSA) に向けられており、より特定的には、電子部品および電子ディスプレイ用の剥離可能な保護フィルムにおけるシリコン感圧性接着剤 (SPSA) の使用に向けられている。

【背景技術】

【0002】

感圧性接着剤はしばしば、ガラス表面およびポリマー表面、特に携帯型コンピュータ、携帯電話、電子機器、およびそれらの部品のディスプレイ用の剥離可能な保護フィルムに用いられている。保護フィルムは、製造、組立、輸送、および最終的な使用に際し、これらの基材に付着され、そして剥離されてよい。

【0003】

保護フィルムが一時的に付着される用途においては、フィルムを低い引き剥がし力で剥離可能であることが重要である。保護フィルムが基材に強く接着しすぎると、剥離が困難になる可能性があり、または印刷された図案や電子配線といった繊細な表面の特徴に損傷を生ずる可能性がある。しかしながら、フィルムはまた、通常の手取りの最中に偶発的に剥がれるのを防ぐため、基材に対して十分な強さで付着しなければならない。

【0004】

加えて、剥離可能な保護フィルムは、剥離に際して何も残留物を残してはならない。接着剤が基材に転移されると、表面の外観が劣化し、または化学処理、印刷、または結合といった表面に対する後続の作業への干渉が生じうる。残留物は裸眼で視認可能または不可能であってよく、そうした場合に種々の方法によって検出可能である。

【0005】

さらに、保護フィルムは付着に際して気泡の閉じ込めを最小限にしなければならない。保護フィルムと基材の間に閉じ込められた気泡は、見苦しい不均一な構造を生じ、これは接着剤残渣の基材への転移を増大させる傾向がある。気泡の閉じ込めを低減させるために、基材と接触して置かれる保護フィルムは、表面を横切って前進する、または迅速かつ自発的に「濡れ」る PSA-基材接触面を形成しなければならない。穏やかな圧力を加えることによって、フィルムと基材の間から閉じ込められた気泡を簡単に取り除くことができれば有利である。

【0006】

現在、保護フィルムは、アクリレート、ウレタン、およびシリコン感圧性接着剤のい

10

20

30

40

50

ずれかを用いて作成されている。シリコン P S A は一般に、これら三つの技術の中で最も高価であるが、優れた表面濡れ性および高温挙動を有する。

【 0 0 0 7 】

シリコン P S A は、ポリオルガノシロキサンの液体混合物として提供され、それらは保護フィルム構造体の製造に際して、かき混ぜられ、フィルム表面材料上に被覆され、硬化される。シリコン P S A は通常、有機過酸化物により開始されたラジカル反応である「過酸化物硬化」または金属により触媒されたヒドロシリル化である「付加硬化」のいずれかによって架橋される。保護フィルムに使用される P S A は普通、付加硬化型である。

【 0 0 0 8 】

市場では幾つかのシリコン P S A が入手可能であるが、これらの材料はガラス基材上に検出可能なシリコン残渣を残し、過剰の剥離力を必要とし、または濡れが非常に遅い。これらの技術的困難性はそれぞれ、製造品質およびエンドユーザー品質において固有の問題を生ずる。例えば、利用可能な P S A と接触させて加熱エージングした後に、シリコン残渣はガラス基材の塗布性を喪失することが見出されうる。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 9 】

本願発明者らは予想外にも、低い剥離接着力、基材からのきれいな剥離、および迅速な濡れをもたらすシリコン感圧性接着剤組成物を見出した。

【 0 0 1 0 】

本発明の一つの実施形態において、本願では：

(A) 3, 0 0 0 を超える重合度を有する直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム；

(B) 式 $M^H = R^1_2 H S i O_{1/2}$ の少なくとも一つの M^H 単位および式 $Q = S i O_{4/2}$ の少なくとも一つの Q 単位を含み、ここで R^1 が 1 から 6 の炭素原子の一価の炭化水素ラジカル、より特定的にはメチルまたはエチル、そして幾つかの実施形態では R^1 の上側端点が 3、4 または 5 の炭素原子でありうる、シリコン樹脂；および

(C) ヒドロシリル化触媒

を含むシリコン感圧性接着剤組成物が提供され、

ここで組成物は 3, 0 0 0 未満の重合度を有する低分子量シロキサンを実質的に有さず、そして組成物は基材に対する低い剥離接着力およびきれいな剥離性を有する。

【 0 0 1 1 】

加えて、別の実施形態においては、フィルム表面材料と、上記および本願に記載の成分 (A)、(B) および (C) を含有するシリコン感圧性接着剤組成物とを含む、保護フィルムが提供され、ここで組成物は 3, 0 0 0 未満の重合度を有する低分子量シロキサンを実質的に有しない。

【 0 0 1 2 】

さらに本願においては：

フィルム表面材料の、その少なくとも一つの表面上に、上記および本願に記載の成分 (A)、(B) および (C) を含有するシリコン感圧性接着剤組成物を塗布し、次いで塗布されたフィルム表面材料を硬化することを含む、保護フィルムの作成方法が提供される。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 3 】

驚くべきことに、3, 0 0 0 未満の重合度を有する低分子量シロキサンを実質的に有しないシリコン感圧性接着剤組成物を使用すると、低い接着性(低い剥離力)、少ないシリコン残渣、および迅速な濡れ性を有するシリコン組成物、および基材とそのシリコン組成物を含む保護フィルムを提供可能であることが見出された。

【 0 0 1 4 】

実施例以外において、または特に明記しない限り、材料の量、反応条件、時間の長さ、材料の定量化された特性、その他を表している明細書及び特許請求の範囲の全ての数値は

10

20

30

40

50

、用語「約」がその表現に用いられているか否かを問わず、全ての場合において用語「約」によって修飾されているものとして理解されるべきである。

【0015】

本願で挙げられている全ての数値範囲は、その範囲内の全ての部分範囲、及びそうした範囲または部分範囲の種々の端点の任意の組み合わせを、それらが実施例または明細書の他の個所で記載されているかを問わず、含むものであることが理解されよう。また本願において、明細書の実施例の項目で詳述された、任意の特定のな属または種によって記述されたところの、本願発明の成分のいずれのものも、一つの実施形態においては、その成分に関して明細書の他の個所で記載された範囲の任意の端点のそれぞれの代替的な定義を規定するものとして使用することが可能であり、したがって一つの実施形態においては、他の個所に記載された範囲の端点を置き換えるものとして使用可能であることが理解されよう。

10

【0016】

さらに、構造的、組成的、及び/または機能的に関連する化合物、材料または物質の群に属するものとして、明細書に明示的または黙示的に開示され、及び/または請求の範囲に挙げられた、任意の化合物、材料または物質は、その群の個別の代表例、及びそれらのすべての組み合わせを含むものであることが理解されよう。

【0017】

物質、成分、または構成要素に対する参照は、一つまたはより多くの他の物質、成分、または構成要素との、本開示による最初の接触、現場での形成、ブレンドまたは混合の直前の時点で存在するものについて行われる。反応生成物、得られた混合物、その他として特定される物質、成分、または構成要素は、その固有性、性質、または特徴を、本願の開示にしたがって、常識と関連技術の当業者(例えば化学者)の通常知識を適用して実行される、接触、現場形成、ブレンド、または混合操作の過程における化学反応または変化を通じて獲得する。化学反応物質または出発物質から化学生成物または最終物質への変化は、それが生ずる速度は別にして、連続的に進展するプロセスである。したがって、そうした変化プロセスが進行するにつれ、出発物質と最終物質の混合物がありうるし、また中間種もありうるが、それらはその動力学的寿命に応じて、この技術の当業者に知られた現在の分析技術で容易に検出され、または検出困難でありうる。

20

【0018】

本願の明細書及び特許請求の範囲において、化学名または化学式で参照される反応物質及び成分は、単数または複数のいずれで参照されようと、化学名または化学種で参照される別の物質(例えば別の反応物質または溶媒)と接触する前に存在するものとして特定されうる。得られる混合物、溶液、または反応媒体において生ずる、予備的及び/または遷移的な化学変化、変形、または反応は、存在するのであれば、中間種、マスターバッチ、その他として特定されうるものであり、また反応生成物または最終物質の有用性とは異なる有用性を有してよい。特定された反応物質及び/または成分を、本開示にしたがって要求される条件下で共存させることにより、他の後続する変化、変形、または反応が生じうる。そうした他の後続する変化、変形または反応においては、共存させられる反応物質、構成要素、または成分が、反応生成物または最終物質を特定または示しうる。

30

40

【0019】

本願で記載されるすべての粘度測定は、摂氏25度で回転粘度測定法、例えばブルックフィールド粘度計を使用して行われる。

【0020】

本願で使用するところでは、「包含する」、「含む」、「含有する」、「特徴とする」、およびこれらの文法的な等価物は包括的または開放的な用語であり、追加的な、未引用の要素または方法的工程を排除するものではないが、より制限的な用語「からなる」および「から本質的になる」を含むことも理解されよう。

【0021】

本願で使用するところでは、シリコーン感圧性接着剤組成物について「から本質的にな

50

る」という用語は、3,000を超える重合度を有する直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)、シリコン樹脂(B)、およびヒドロシリル化触媒(C)、ならびに硬化阻害剤、揮発性有機溶媒、反応性希釈剤、密着向上剤、抗酸化剤、難燃化剤、その他のような任意選択成分を含む。

【0022】

本願で使用するところでは、シリコン感圧性接着剤組成物について「からなる」という用語は、3,000を超える重合度を有する直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)、シリコン樹脂(B)、およびヒドロシリル化触媒(C)を含む。

【0023】

約3,000を超える重合度を有する直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴムに関して「ゴム」という用語は、成分(A)が約300,000から約120,000,000、より特定のには約1,000,000から約25,000,000、そして最も特定のには約2,000,000から約4,000,000 cPの粘度を有することである。

10

【0024】

用語「コポリマー」は本願で使用するところでは、例えば成分(A)においては、少なくともジメチルシロキサンD単位およびビニルメチルシロキサン D^{V_i} 単位を含有するシリコン材料を意味するものと理解され、これらの単位は各々潜在的に、シリコン材料がビニルジメチルシロキサン M^{V_i} 、M、TまたはQ単位の任意の一つまたはより多くを任意選択的に含んでいてよく、こうしたMおよびT単位のそれぞれの官能性がすべてメチル

20

【0025】

本願に記載するところでは、「低い」剥離接着は、本願に記載する剥離接着力のレベルのことであると理解される。

【0026】

本願に記載する基材からの「きれいな剥離」は、本願に記載するところの低レベルのシリコン残渣であると理解される。

【0027】

「重合度」(DP)という表現は、本願で使用するところでは、マクロ分子、オリゴマー分子、ブロック、または鎖におけるモノマー単位の数として定義され、そして本願で使用するところでは、数平均分子量を参照すると理解される。

30

【0028】

「感圧性接着剤」に関して「感圧性」という表現は、本願で使用するところでは、接着剤を被着材と合わせるよう圧力が加えられた場合に結合を形成する接着剤を参照するものと理解され、そこにおいて圧力のレベルが増大されると、被着材に対する感圧性接着材料の結合の最大レベルに至るまでの、結合レベルの増大がもたらされる。本願に記載のシリコン感圧性接着剤組成物の結合の最大レベルに至るまでの種々の結合レベルは、一つの非限定的な実施形態において、本願に記載するシリコン組成物の基材に対する剥離接着力によって定量的に反映されるものであり、例えば、本願に記載するように、物品の基材に対して付着されている接着剤に対して、物品に対して適用された保護フィルムのフィルム表面材料を介して圧力が加えられる場合、保護フィルムのフィルム表面材料に対しては、何も圧力が加えられていないレベル、すなわち保護フィルムに固有の重量の圧力のみが加えられているレベルから、線圧で24mmあたり約5kg、より特定のにはから24mmあたり約3kg、そして最も特定のには24mmあたり約1kgまでのレベルが加えられる。本願の一つの非限定的な実施形態においては、圧力は2040g、24mmのローラーによって加えられてよい。

40

【0029】

本願の一つの非限定的な実施形態においては、直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)は約4,000から約10,000、より特定のには約5,00

50

0 から約 8,000、そして最も特定のには約 5,500 から約 7,500 の重合度を有する。一つの非限定的な実施形態において、直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)は、約 7,000 の重合度を有する。

【0030】

直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)は、本願に記載のシリコーン樹脂(B)の硬化に際してその中のシリルヒドリド部分と反応するに十分なオレフィン部分を含み、成分(A)および(B)の間に架橋を形成し、液体ポリマーをゴム様の稠度を有する固体網状構造へと変形させる。

【0031】

一つの実施形態において、オレフィン基は、非限定的な例であるビニル官能性のよう
10
に、2 から約 12 の炭素原子、より特定のには 2 から約 6 の炭素原子を含有する任意のオレフィン基であることができる。オレフィン基は、鎖の末端に配置され、または鎖の長さに沿って配置され、またはその両者であることができる。例えば、直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)は、少なくとも一つのビニルジメチルシロキサン単位、少なくとも一つのビニルメチルジシロキサン単位、およびこれらの組み合わせを含むことができる。一つのより特定のな実施形態において、直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)は、少なくとも二つのオレフィン部分、好ましくは少なくとも二つのビニル部分を含む。

【0032】

一つの実施形態において、直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコ
20
ポリマーゴム(A)は、成分(A)におけるすべてのモノマー単位の約 0.1 から約 13.0 モルパーセント、より特定のには約 0.1 から約 3.8 モルパーセント、そして最も特定のには約 0.2 から約 1.0 モルパーセントがオレフィン基、好ましくはビニル基を含むようになっている。

【0033】

直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)は、本願に記載した
30
ような粘度のものであってよく、そして好ましくは塗布を行うために炭化水素溶媒中に分散可能である。適切な炭化水素溶媒の幾つかの非限定的な例には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびイソパラフィンのような脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタ
30
ノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトンおよびシクロヘキサノンのようなケトン系溶媒；エチルアセテート、プロピルアセテート、イソプロピルアセテート、ブチルアセテートおよびイソブチルアセテートのようなエステル系溶媒；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタンおよび1,4-ジオキサンのようなエーテル系溶媒；2-メトキシエチルアセテート、2-エ
40
トキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよび2-ブトキシエチルアセテートのような多官能性溶媒；ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、トリス(トリメチルシロキシ)メチルシランおよびテトラキス(トリメチルシ
40
ロキシ)シランのようなシロキサン系溶媒；およびこれらの混合溶媒が含まれる。

【0034】

本願に記載のシリコーン樹脂(B)はさらに、式 $M = R^1_3 Si O_{1/2}$ である少なくとも
一つ M 単位を含むことができ、ここで R^1 は 1 から 6 の炭素原子の一価の炭化水素ラ
ジカル、より特定のにはメチルまたはエチルであり、また R^1 は幾つかの実施形態におい
ては 3、4 または 5 の炭素原子という上側端点を有することができる。

【0035】

本願の一つの非限定的な実施形態において、シリコーン樹脂(B)は以下の一般式：



を有することができる、ここで

10

20

30

40

50



式中、 R^1 は本願で記載するように 1 から 6 の炭素原子の一価の炭化水素ラジカル、そして下付文字 a および b は各々、シリコーン樹脂 (B) が M 単位対 Q 単位の比で、約 0.6 : 1 から約 1.2 : 1、より特定のには約 0.7 : 1 から約 1.1 : 1、そして最も特定のには約 0.85 : 1 から約 1.0 : 1 を有するようにされる。一つの非限定的な実施形態において、 $a + b$ の和は約 1 である。

【0036】

本願に記載のシリコーン樹脂 (B) は、M および Q が上記したようなシリコーン単位である MQ 樹脂を、一般式 $(R^1)_d HSiX_{3-d}$ のシリルヒドリド処理剤で処理することによって形成可能であり、ここで R^1 は上記で定義した通りであり、そして X は NH_2 、 NHR^1 、 NR^1_2 、 $(NH)_{1/2}$ 、 Cl 、 $O_{1/2}$ または OR^1 として定義され、そしてここで好ましくは R^1 はメチルであり、そして d は 0.5 から 2 である。

10

【0037】

一つの非限定的な実施形態において、シリルヒドリド処理剤は、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ジメチルクロロシラン、およびその他であることができる。

【0038】

一つの実施形態において、シリコーン樹脂 (B) はさらに、式 $R^1 SiO_{3/2}$ の T 単位、式 $HSiO_{3/2}$ の T^H 単位、式 $R^1_2 SiO_{2/2}$ の D 単位、および式 $R^1 HSiO_{2/2}$ の D^H 単位からなる群より選択される少なくとも一つの他のシリコーン単位を含むことができ、ここで R^1 は上記で定義したとおりである。シリコーン樹脂 (B) は好ましくは、約 50 から約 300 ppm の重量のヒドリド、より特定のには約 150 から約 230 ppm の重量のヒドリド、そして最も特定のには約 180 から約 200 ppm の重量のヒドリドを含むことができる。本願の一つの特定のな実施形態において、シリコーン樹脂 (B) は少なくとも二つのシリルヒドリド部分を含む。

20

【0039】

本願の別の実施形態において、シリコーン樹脂 (B) は少なくとも 5,000 cP の粘度を有する。

【0040】

シリルヒドリド処理剤で処理される MQ 樹脂は、コポリマーが約 0.5 重量% から約 5 重量% のヒドロキシルラジカルを含むようなものであることができ；ここでヒドロキシルラジカルは Q 単位のケイ素原子に直接に結合され；そして処理後にヒドリラジカルは Q 単位のケイ素原子に対して $-OSiHR^1_2$ ラジカルを介して結合し、ここで R^1 は本願で定義したように 1 から 6 の炭素原子を有する一価の炭化水素ラジカルである。シリルヒドリド処理剤で処理される MQ 樹脂は、約 0.4 から約 1.2、より特定のには約 0.5 から約 1.0、そして最も特定のには約 0.6 から約 0.9 の M / Q モル比を有することができる。

30

【0041】

本願の一つの非限定的な実施形態において、シリコーン樹脂 (B) は、本願に記載の成分 (A) との反応に先立って、トリメチルシロキシ (「M 単位」) キャッピング剤で処理されることができる。適切なキャッピング剤は式 $(R^6)_e SiX_{4-e}$ によって表され、ここで各々の R^6 は独立して 1 から 6 の炭素原子を有する一価の炭化水素ラジカルであり、そして X は NH_2 、 NHR^1 、 NR^1_2 、 $(NH)_{1/2}$ 、 Cl 、 $O_{1/2}$ 、 OH または OR^1 として定義され、そして e は約 0.5 から約 3.0 である。

40

【0042】

幾つかの例示的なキャッピング剤には、限定するものではないが、シラザン、ジシラザン、および有機クロロシランが含まれる。例としては、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサシラン、(N, N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、クロロトリス(

50

トリメチルシリル)シラン、トリメチルシラノール、トリフェニルクロロシランが含まれる。

【0043】

本願に記載の成分(A)および(B)の量は、本願に記載のような架橋による硬化をもたらすのに十分な量であることができる。より特定的には、本願に記載の成分(A)および(B)の量は、それらが、直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)にあるケイ素-オレフィン官能性に対するシリコーン樹脂(B)中のシリルヒドリドの比率を、約0.25から約20、より特定的には約1から約4、そして最も特定的には約1.4から約2.0の範囲内にあるようにするものであることができる。より低い比率においては、接着剤は低減された凝集強度および剥離性を有しうる。より高い比率においては、表面に対する接着性が時間と共に過剰に増大しうる。SiHの濃度は、樹脂(B)を生成するのに用いる(CH₃)₂HSiXキャッピング剤の量を変えることによって調節可能である。またオレフィンに対するSiHのモル比は、(A)における単数または複数のゴムの組成を変えることによって調節可能である。

10

【0044】

別の実施形態においては、直鎖オレフィン官能性ポリオルガノシロキサンコポリマーゴム(A)の質量に対するシリコーン樹脂(B)の質量の比は、約0.1から約1.5、より特定的には約0.1から約1.1、さらにより特定的には約0.2から約1.1、そして最も特定的には約0.55から約1.1の範囲にある。より低い比率においては、接着剤は脆弱で不十分な粘着性を示しうる。より高い比率においては、接着剤は劣った表面濡れ性を有し、過剰な粘着性を示しうる。

20

【0045】

ヒドロシリル化触媒(C)は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金、ならびにこれらの金属の錯体を使用する触媒のような、貴金属触媒を含むことができる。本発明において使用するための適切なヒドロシリル化触媒の例には、限定するものではないが：Ashby触媒；Lamoreaux触媒；Karstedt触媒；Modic触媒；およびJeram触媒、ならびにこれらの組み合わせが含まれる。

【0046】

有利には、本発明で使用するヒドロシリル化触媒(C)は、白金含有触媒である。適切な白金含有ヒドロシリル化触媒には、微細分割された金属白金、微細分割されたアルミナのような担体上の白金、塩化白金酸のような白金化合物、および白金化合物の錯体といった、ケイ素に結合した水素原子とケイ素に結合したビニル基の反応を触媒するのに有効な、白金の周知の形態の任意のものが含まれる。一つの非限定的な実施形態において、触媒(C)は紫外(UV)光で活性化される触媒である。

30

【0047】

一つの非限定的な実施形態において、ヒドロシリル化触媒(C)は(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)であり、これは紫外光に曝露することによって活性化される。

【0048】

本発明の組成物に使用される触媒成分(C)の量は、成分(B)のケイ素結合水素と成分(A)のケイ素結合オレフィン炭化水素ラジカルの間での、室温での反応を促進させるのに十分な量である限りは、変動する。かかる触媒成分の正確に必要な量は、具体的な触媒に依存する。そうではあるが、その量は一つの非限定的な実施形態において、成分(A)および(B)の合計重量百万重量部あたり、約5から約500重量部の白金をもたらすのに十分な、白金含有触媒成分の量であることができる。

40

【0049】

上記の成分に加えて、本発明のシリコーン接着剤組成物は、任意選択成分を含んでよい。そうした成分の例には、早すぎるゲル化を防止するための硬化阻害剤が含まれ、その例にはジアリルマレート、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、およびAir Products社のSurfynol登録商標61(ジメ

50

チルヘキシノール)が含まれる。有効濃度は所望とするバスマイクに依存するが、典型的には約0.25%である。別の任意選択成分は、混合物の粘度を調節するための、トルエン、キシレン、またはヘプタンのような揮発性有機溶媒であることができる。溶媒は、PSAを硬化させる前に、低温乾燥工程において除去される。40%から70%の溶媒を含有する溶液は、ローラーコーティングに適した粘度を与えるが、最適な濃度は、選択したゴムの粘度およびコーティング設備の制約に依存することになる。さらに別の任意選択成分は、テトラセセンまたはドデシルビニルエーテルのような反応性希釈剤であることができる。これらの希釈剤はPSAの接着性および弾性率を変え、または組成物の粘度を低減させるために使用することができる。最後に別の任意選択成分は、密着向上剤であることができる。Momentive社のAnchorSil登録商標2000密着添加剤を添加すると、未処理のPETフィルムに対する優れた密着性が付与される。また、Momentive社のSilForce登録商標SL6020架橋剤またはSilForce登録商標SS4300C架橋剤のような低分子量シリコンヒドリドは、未処理のPETに対する密着性を提供する。トリアセトキシビニルシラン、Momentive社のSilQuest登録商標A-186シランのような反応性シラン、並びにDow-Corning社のSil-Off登録商標297密着添加剤のようなシランのブレンド、またはWacker社のHF86接着促進剤もまた、コロナ処理されたPETに対する優れた、永久的な密着性を与える。

10

【0050】

幾つかのさらなる他の任意選択成分には、ポリジメチルシロキサンおよびポリジメチルジフェニルシロキサンのような、アルケニル基を持たない非反応性ポリオルガノシロキサン；フェノール型、キノン型、アミン型、リン型、ホスファイト型、硫黄型、およびチオエーテル型の抗酸化剤のような酸化防止剤；トリアゾール型およびベンゾフェノン型の光安定剤のような光安定剤；ホスフェートエステル型、ハロゲン型、リン型、およびアンチモン型の難燃化剤のような難燃化剤；カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、およびノニオン界面活性剤のような帯電防止剤；塗布時の粘度を低下させるための溶媒、例えば、トルエンおよびキシレンのような芳香族系溶媒、ヘキサン、オクタン、およびイソパラフィンのような脂肪族系溶媒、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンのようなケトン、エチルアセテートおよびイソブチルアセテートのようなエステル、ジイソプロピルエーテルおよび1,4-ジオキサンのようなエーテル；およびこれらの混合物；および染料および顔料が含まれる。

20

30

【0051】

任意選択的に、シリコンPSA組成物は、処理した樹脂(B)上に残存するSiOH官能性が、有機アミン触媒およびビニルシロキサンゴム(A)の存在下に反応するプロセスによって作成することができる。

【0052】

上記および本願において記載するように、シリコン感圧性接着剤組成物は、約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンを実質的に有しない。本願の一つの非限定的な実施形態において、約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンの実質的な欠如とは、約5重量パーセント未満、より特定的には約2重量パーセント未満、そして最も特定的には約0.9重量パーセント未満の量である。本願のさらなる実施形態においては、約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンの実質的な欠如は、約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンの完全な欠如を含むことができる。一つの実施形態においては、PSA組成物が実質的に有しない低分子量シロキサンの重合度の下側端点は、1、2、5、10、25、50、70、90、100、250および500の任意の一つである。

40

【0053】

本願に記載のシリコン感圧性接着剤組成物は、基材に対して約1gf/インチから約300gf/インチ、より特定的には約5gf/インチから約100gf/インチ、そして最も特定的には約10gf/インチから約50gf/インチの剥離接着力を有すること

50

ができる。剥離接着力は一つの実施形態において、A T M I 接着テスターを使用して、ガラス基材から1インチの保護フィルムテープを180度の角度および300mm/分の速度で剥離することによって測定可能である。一つの実施形態において、本願の基材はガラス基材であることができる。

【0054】

さらに本願に記載するように、本願記載のシリコーン感圧性接着剤組成物は基材上に、相当量のシリコーン残渣を残さない。シリコーン残渣を検出する方法は、ヘイズやゴーストに関する視認検査、表面エネルギーの変化を求めるための接触角測定、遊離シリコーンおよびSiHコンタミの存在を検出するための後の接着テスト、表面濡れ性を求めるための塗装性テスト、および表面の化学的性質の変化を検出するための赤外分光分析を含むことができる。より特定的には、本願に記載のシリコーン感圧性接着剤組成物がガラスまたはポリマー基材から剥離された場合、このシリコーンPSA組成物は、約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンを實際上、シリコーンPSA組成物の合計重量に基づいて5重量パーセントを超える、より特定的には約1重量パーセントを超える量で含む同様の組成物よりも、より少ない残渣を残す。

10

【0055】

本願のなおさらなる実施形態においては、フィルム表面材料と、成分(A)、(B)および(C)を含有するシリコーン感圧性接着剤組成物、および本願に記載の任意選択成分を含む、保護フィルムが提供され、そこにおいて組成物は本願記載のように、約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンを実質的に有しない。

20

【0056】

また本願のよりさらなる実施形態においては、シリコーンPSA組成物および/またはこれを含む保護フィルムは、基材、例えばガラスまたはポリマー基材に付着された場合に、より速い濡れ性を有しうる。速い濡れ性の定量的な値は、特定の成分(A)、(B)および(C)、ならびに特定の基材、およびそれが用いられている用途/物品に依存しうる。好ましくは、シリコーンPSA組成物および/または保護フィルムは、同様のシリコーン感圧性接着剤組成物またはシリコーンPSAを含有する同様の保護フィルムであって、シリコーンPSAが約3,000未満の重合度を有する低分子量シロキサンを、シリコーンPSA組成物の合計重量に基づいて5重量パーセント超、より特定的には約1重量パーセントを超える量で含むものよりも、速い濡れ性を有する。

30

【0057】

別の非限定的な実施形態において、本願に記載のシリコーンPSA組成物を含有する保護フィルムは、Polyken社のプローブタック試験装置により重量F、滞留時間1秒、速度1cm/秒で測定して、約30g/cm²から約600g/cm²、より特定的には約40g/cm²から約500g/cm²、そして最も特定的には約60g/cm²から約300g/cm²のプローブタック性を有することができる。

【0058】

本願において理解されるように、本願のシリコーンPSA組成物の低レベルのシリコーン残渣は、本願記載の迅速な濡れ性、改善された塗装性、および低レベルの気泡形成をもたらす。

40

【0059】

保護フィルムのフィルム表面材料は、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、トリアセチルセルロース、ポリアセタール、ポリノルボルネンシクロオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるプラスチックを含むことができる。フィルム表面材料の厚みはプラスチックに応じて選択してよいが、典型的には約10から約300μm、より典型的には約20から約200μmの範囲にある。

【0060】

50

本願に記載の保護フィルムは物品に対して、例えば非限定的な例として電子ディスプレイのような、その物品にあるガラスまたはポリマー基材を保護するために付着させることができる。電子ディスプレイは、携帯型コンピュータのディスプレイ、携帯電話のディスプレイ、および電子デバイスのディスプレイからなる群より選択可能である。そうしたディスプレイの例には、CRTディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機エレクトロルミネセンスディスプレイ、無機エレクトロルミネセンスディスプレイ、LEDディスプレイ、表面伝導型電子放出ディスプレイ、電界放出ディスプレイ、およびこれらのディスプレイを用いたタッチパネルが含まれる。別の実施形態においては、保護フィルムは、例えば上述した何れか一つのディスプレイの電子部品またはそうしたディスプレイの内部または外部部品といった、電子部品である物品に対して付着させることができる。

【0061】

本願記載の保護フィルムは、フィルム表面材料および本願記載のシリコンPSAを含むものであるから、物品に付着される場合、硬化または未硬化のシリコンPSAが、物品のガラスまたはポリマー基材と同時に、フィルム表面材料に接触するように付着される。物品のガラスまたはポリマー基材に対して付着される前またはされた後にシリコンPSA材料が硬化すると、保護フィルムはガラスまたはポリマー基材に対して、このシリコンPSA組成物について上述した値のような剥離接着力を有することができる。

【0062】

上述したように、本願においては保護フィルムの作成方法が提供され、これはその少なくとも一つの表面上にフィルム表面材料を塗布することを含み、シリコン感圧性接着剤組成物は成分(A)、(B)および(C)、ならびに上記および本願で説明した何らかの任意選択成分を含み、次いで塗布されたフィルム表面材料が硬化される。シリコンPSA組成物をフィルム表面材料上に塗布することは、例えばコンマコーター、リップコーター、ロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、キスロールコーター、およびグラビアコーター；スクリーン印刷、浸漬法および鑄造法を使用することにより、任意の既知の手段または方法によって行うことができる。フィルム表面材料上に塗布されるシリコンPSA組成物の量は、硬化した接着剤層が約2から約200 μm 、特に約3から約100 μm の厚みを有するようなものであってよい。硬化は既知の手段を使用して、約80から約150の温度において約30秒から約30分にわたって行ってよい。上述した方法によって作成された保護フィルムは、次いで本願記載の任意の物品、好ましくは電子ディスプレイに対し、保護フィルムを物品の保護すべき基材上に既知の手段を用いて、または手作業により押しつけ、好ましくは約0.1から約10psiの圧力を加えることによって、付着させてよい。保護フィルムの剥離は、本願記載の剥離接着力を克服することを必要とするものであり、本願記載のように、低レベルのシリコン残渣と迅速な濡れ性をもたらすことができる。

【0063】

この発明は、以下の実施例を参照することによってより良好に理解されるであろうが、そこにおいて部およびパーセントは、特記しない限り重量基準である。

【実施例】

【0064】

実施例において示される感圧性接着剤は、別様に記載しない限り、以下の材料と技術を用いて調製され、評価された。

【0065】

1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、およびヘキサメチルジシラザンは、Gelco社から購入した。Surfynol^{登録商標}61(ジメチルヘキシノール)は、Air Products社から購入した。ジ(イソプロピルアミノ)ジメチルシランは、abcrgmbh社から購入した。(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)は、Sigma-Aldrich社から購入した。

【0066】

10

20

30

40

50

保護フィルムの試料は、150 μm(6ミル)のPSA溶液のフィルムを、未処理の76 μm(3ミル)ポリエステルフィルムシート上へと、Gardner社のナイフでキャストリングすることによって調製され、溶媒は20分間にわたって大気温度で蒸発され、135のオープンで5分間にわたって硬化されて、50 μm(2ミル)のフィルムが形成された。

【0067】

粘度はすべて、センチポアズで報告され、25において、ブルックフィールド回転粘度計を用いて測定された。剥離接着力は25 mm(1インチ)の保護フィルムテープについて、180度の角度および300 mm/分の速度でガラス基材から剥離することにより、ATMI接着テスターを用いて測定された。

10

【0068】

プローブタックは、Polyken社のプローブタック試験装置を用いて重量Fで、滞留時間を1秒、速度を1 cm/sとして測定した。

【0069】

塗装性は、Sharpie登録商標キングサイズ油性マーカーを用いて試験した。

【0070】

以下で理解されるように、MおよびM^H単位は、これらの単位の置換基がメチルであるようなものである。

【0071】

以下のゴムのすべての置換基は、上付文字Viによってビニルが特定の示されている場合または上付文字Hによってヒドリドが特定の示されている場合を除き、メチルである。

20

【0072】

実施例 1.1 : HMDZキャッピングを備えたMM^HQ樹脂の合成

この実施例は、SiH官能性MM^HQ樹脂(B)の合成、および残存SiOH基のトリメチルシロキシ基への転換を説明する。

【0073】

本願の実施例においては、記載されたMQ樹脂の%OHは、Q単位が少量のSiOH官能性を含んでいて、記載した%OHがもたらされるということが理解される。

【0074】

916.6 gのMQ樹脂(2%OH、M/Q = 0.7)の、585.6 gのトルエン中溶液(溶液粘度5~7 cP)を、窒素雰囲気下に3 Lの三口丸底フラスコに仕込み、共沸蒸留によって乾燥した。18.1 gの1,1,3,3-テトラメチルジシラザンを30分間かけて滴下により添加し、反応混合物を60分間攪拌した。65.2 gのヘキサメチルジシラザンを次いで容器に添加し、混合物をさらに60分間攪拌した。反応容器の上部空間に置かれた湿ったpH指示片が中性のままとなるまで、窒素で完全にスパーキングすることによってアンモニアを除去した。処理された樹脂をブタノールでガス定量滴定すると、最終ヒドリド濃度として159 ppm(固形分基準)が示された。この樹脂を²⁹Si NMR分光法により分析したところ、1.6%OHおよびM^H/Q = 0.02が示された。

30

【0075】

実施例 1.2 : 高いヒドリド含有量のMM^HQ樹脂の合成

この実施例は、高濃度のヒドリドを有するSiH官能性MM^HQ樹脂(B)の合成を説明する。

【0076】

2340 gのMQ樹脂(2%OH、M/Q = 0.7)の、1560 gのトルエン中溶液を、窒素雰囲気下に5 Lの三口丸底フラスコに仕込み、共沸蒸留によって乾燥した。212.7 gの1,1,3,3-テトラメチルジシラザンを120分間かけて滴下により添加した。反応容器に12インチの、充填蒸留カラムおよびヘッドを装着した。アンモニア、未反応テトラメチルジシラザン、および他の軽質材料を蒸留によって除去した。処理された樹脂をブタノールでガス定量滴定すると、最終ヒドリド濃度として650 ppm(固形分基

40

50

準)が示された。

【0077】

実施例 2.1：超低接着処方

この実施例は、好ましいビニル濃度に到達するように好適な重合度の二つのビニルシロキサンゴムをブレンドして調製された P S A 処方を説明する。

【0078】

シリコン P S A は、実施例 1.1 からの 537.3 g の処理された M Q 樹脂溶液 (60 % 固形分)、16.04 g の $M^H_4 Q_3$ 樹脂、1503 g のトルエン、1213 g のキシレン、式 $M^V_i D^V_i_{48} D_{4950} M^V_i$ を有する 999.1 g のビニルシロキサンゴム、式 $M^V_i D^V_i_8 D_{4990} M^V_i$ を有する 999.7 g ビニルシロキサンゴム、式 $M^H_{33} D_{23} M$ を有する 3.198 g のヒドリドシロキサン、および 2.442 g の 1-エチルシクロヘキサン-1-オールを高剪断ミキサー中で組み合わせ、120 分間にわたり 70 でブレンドすることによって調製した。最終的な P S A は 40.2 % の固形分を含み、38,000 c P の粘度を有していた。この P S A の試料を K a r s t e d t 触媒としての 50 ppm の白金で触媒し、硬化して、剥離接着力が 2 g f / インチでプローブタックが 40 g / c m² のテープを得た。ガラス基材に付着させると、この P S A は速い表面濡れ性と容易な気泡除去性を示した。剥離した場合、ガラス基材の塗装性は優れたままであり、シリコンの転写が無視できるほどであったことが示された。

10

【0079】

実施例 2.2：ゴムが高い重合度を有する超低接着処方

この実施例は、好適な最も高い重合度を有するビニルシロキサンゴムで作成された P S A 処方を説明する。

20

【0080】

シリコン P S A は、実施例 1.1 からの 366.7 g の処理された M Q 樹脂 (60 % 固形分)、11.0 g の $M^H_4 Q_3$ 樹脂、式 $M^H_{30} D_{15} M$ を有する 2.2 g のヒドリドシロキサン、1853 g のトルエン、および式 $M^V_i_{44} D_{7000} M$ を有する 1100 g のビニルシロキサンゴムを高剪断ミキサー中で組み合わせ、90 分間にわたってブレンドすることにより調製した。最終的な P S A は 41.8 % の固形分を含み、54,800 c P の粘度を有していた。P S A の試料を K a r s t e d t 触媒としての 100 ppm の白金で触媒し、硬化して、剥離接着力が 2 g f / インチのテープを得た。ガラス基材に付着させると、この P S A は速い表面濡れ性と容易な気泡除去性を示した。剥離した場合、ガラス基材の塗装性は優れたままであり、シリコンの転写が無視できるほどであったことが示された。

30

【0081】

実施例 2.3：M M^H Q 樹脂の現場合成および低い重合度を有するゴムでの低接着処方

この実施例は、最も低い好適な重合度を有するビニルシロキサンゴムで作成された P S A 処方および S i H 官能性 M M^H Q 樹脂の現場合成並びに有機アミン触媒の存在下でのこの樹脂の反応を説明する。

【0082】

シリコン P S A は、80.1 g の M Q 樹脂、式 $M^V_i D_{3200} D^V_i_7 M^V_i$ を有する 118.3 g のビニルシロキサンゴム、および 132.3 g のトルエンを 1 L の丸底フラスコ中で組み合わせることによって調製された。この混合物は均一になるまで攪拌され、そして 3.1 g の 1,1,3,3-テトラメチルジシラザンが滴下して添加された。30 分後に、この混合物は還流加熱され、0.1 g のジ(イソプロピルアミノ)ジメチルシランが添加された。この混合物はさらに 90 分間還流された。この混合物をブタノールでガス定量滴定したところ、最終ヒドリド濃度として 134 ppm (固形分基準) が示された。この P S A を K a r s t e d t 触媒としての 100 ppm の白金で触媒し、硬化して、剥離接着力が 341 g f / インチの粘性フィルムを得た。ガラス基材に付着させると、この P S A は遅い表面濡れ性を示した。剥離した場合、この接着剤はガラス基材上に視認可能な残渣を残さなかった。

40

50

【0083】

濡れ性は、任意の基準に対して定量的に測定した。「速い」は、入手可能な最良の市販品に相当する性能を示す。「遅い」は、フィルム-基材接触面が自発的および連続的に前進すると見たときの、最も遅い速度である。「なし」は、フィルムが表面を自発的に濡らさず、結合を生成するために圧力の印加を必要としたことを示す。

【0084】

実施例 2.4：ゴムが低い重合度と追加の架橋剤を有する低接着処方

この実施例は、実施例 2.3 からの P S A に対する追加的なヒドリドシロキサン架橋剤の効果を説明する。

【0085】

シリコン P S A は、実施例 2.3 からの 20.0 g の接着剤溶液を、式 $M D^H_{4} D_{17} M$ を有する 0.5 g のヒドリドシリコンと組み合わせることによって調製した。この組成物を K a r s t e d t 触媒としての 100 ppm の白金で触媒し、硬化して、剥離接着力が 101 gf / インチのテープを得た。ガラス基材に付着させると、この P S A は遅い表面濡れ性を示した。剥離した場合、この接着剤はガラス基材上に視認可能な残渣を残さなかった。

【0086】

実施例 2.5：低接着処方

この実施例は、有機アミン触媒なしで調製した P S A 処方を説明する。

【0087】

シリコン P S A は、実施例 1.1 からの 286.2 g の処理された樹脂溶液 (60% 固形分)、600.1 g のトルエン、式 $M^{Vi} D^{Vi}_{48} D_{4950} M^{Vi}$ を有する 150.0 g のビニルシロキサンゴム、式 $M^{Vi} D^{Vi}_{8} D_{4990} M^{Vi}$ を有する 150.0 g のビニルシロキサンゴム、および式 $M D^H_{33} D_{23} M$ を有する 0.294 g のヒドリドシロキサンを高剪断ミキサー中で組み合わせ、120 分間にわたり 70 でブレンドすることによって調製した。最終的な P S A 溶液は、樹脂：ゴム比が 0.6：1 であった。この接着剤の試料を K a r s t e d t 触媒としての 50 ppm の白金で触媒し、硬化して、剥離接着力が 37 gf / インチのテープを得た。ガラス基材に付着させると、この P S A は中程度の表面濡れ性を示した。剥離した場合、ガラス基材の塗装性は優れたままであり、シリコンの転写が無視できるほどであったことが示された。

【0088】

実施例 2.6：任意選択の縮合プロセスを有する低接着処方

この実施例は、実施例 2.5 からの P S A に対する有機アミン触媒の効果を説明する。

【0089】

シリコン P S A は、実施例 2.5 からの 296.3 g の接着剤溶液を 0.23 g のジメチルジ(イソプロピルアミノ)シランと組み合わせ、111 で 1 時間加熱することによって調製された。この接着剤の試料を K a r s t e d t 触媒としての 50 ppm の白金で触媒し、硬化して、剥離接着力が 55 gf / インチのテープを得た。ガラス基材に付着させると、この P S A は中程度の表面濡れ性を示した。剥離した場合、ガラス基材の塗装性は優れたままであり、シリコンの転写が無視できるほどであったことが示された。

【0090】

実施例 2.7：樹脂：ゴム比 1.1：1 での低接着処方

この実施例は、最も高い好適な樹脂：ゴム比の P S A 処方を説明する。

【0091】

シリコン P S A は、実施例 1.1 からの 2516 g の処理された樹脂溶液 (60% 固形分)、1511 g のトルエン、1809 g のキシレン、式 $M^{Vi} D^{Vi}_{48} D_{4950} M^{Vi}$ を有する 1031 g のビニルシロキサンゴム、式 $M^{Vi} D^{Vi}_{8} D_{4990} M^{Vi}$ を有する 343.9 g のビニルシロキサンゴム、式 $M D^H_{33} D_{23} M$ を有する 1.724 g のヒドリドシロキサン、および 3.645 g の 1-エチルシクロヘキサン-1-オールを高剪断ミキサー中で組み合わせ、120 分間にわたって 70 でブレンドすることによって

10

20

30

40

50

調製した。最終的な P S A 溶液は 4 2 0 0 c P の粘度と樹脂：ゴム比 1 . 1 : 1 を有していた。この P S A の試料を K a r s t e d t 触媒としての 5 0 p p m の白金で触媒し、硬化して、剥離接着力が 1 2 6 g f / インチおよびプローブタックが 5 1 8 g / c m ² のテープを得た。ガラス基材に付着させると、この P S A は遅い表面濡れ性を示した。剥離した場合、ガラス基材の塗装性は優れたままであり、シリコンの転写が無視できるほどであったことが示された。

【 0 0 9 2 】

実施例 2 . 8 : 低い S i H および高いビニル含有量の超低接着処方

この実施例は、最も低い好適な樹脂：ゴム比および S i H : ビニル比の P S A 処方を説明する。

【 0 0 9 3 】

シリコン P S A は、実施例 1 . 2 からの 3 . 3 g の処理された樹脂溶液 (6 0 % 固形分) 、 1 8 . 0 g のトルエン、式 $M^{V i} D^{V i} {}_2 {}_5 {}_0 D {}_6 {}_3 {}_0 {}_0 M^{V i}$ を有する 1 0 . 0 g のビニルシロキサンゴム (3 . 8 モル % のビニル) 、 および 0 . 0 8 g の S u r f y n o l 6 1 をブレンドすることによって調製した。最終的な P S A 溶液は、樹脂：ゴム比で 0 . 2 : 1 と、 S i H : ビニル比で 0 . 2 5 : 1 を有していた。この P S A を K a r s t e d t 触媒としての 1 0 0 p p m の白金で触媒し、硬化して、剥離接着力が 6 g f / インチのテープを得た。ガラス基材に付着させると、この P S A は速い表面濡れ性を示した。剥離した場合、ガラス基材上には視認可能なシリコン残渣はなかった。

【 0 0 9 4 】

実施例 2 . 9 : 低いビニル含有量の低接着処方

この実施例は、最も低い好適なビニル含有量を有するビニルシロキサンゴムで作成された P S A 処方を説明する。

【 0 0 9 5 】

シリコン P S A は、実施例 1 . 2 からの 3 . 3 g の処理された樹脂溶液 (6 0 % 固形分) 、 2 6 . 7 g のトルエン、式 $M^{V i} D^{V i} {}_3 D {}_4 {}_9 {}_9 {}_5 M^{V i}$ を有する 1 0 . 0 g のビニルシロキサンゴム (0 . 1 モル % のビニル) 、 および 0 . 0 8 g の S u r f y n o l 6 1 をブレンドすることによって調製した。この P S A を K a r s t e d t 触媒としての 1 0 0 p p m の白金で触媒し、硬化して、剥離接着力が 1 2 7 g f / インチのテープを得た。ガラス基材に付着させると、この P S A は速い表面濡れ性を示した。剥離した場合、ガラス基材上には視認可能なシリコン残渣はなかった。

【 0 0 9 6 】

実施例 2 . 1 0 : U V 放射線の下で硬化された超低接着処方

この実施例は、接着剤組成物を硬化するための紫外光の適用により活性化されるヒドロシリル化触媒の使用を説明する。

【 0 0 9 7 】

シリコン P S A は、実施例 1 . 1 からの 4 . 3 7 g の処理された M Q 樹脂溶液 (6 0 % 固形分) 、 0 . 1 4 g の $M^H {}_4 Q {}_3$ 樹脂、 1 2 . 2 4 g のトルエン、 1 0 . 3 g のキシレン、式 $M^{V i} D^{V i} {}_4 {}_8 D {}_4 {}_9 {}_5 {}_0 M^{V i}$ を有する 6 . 7 1 g のビニルシロキサンゴム、式 $M^{V i} D^{V i} {}_8 D {}_4 {}_9 {}_9 {}_0 M^{V i}$ を有する 6 . 6 7 g のビニルシロキサンゴム、式 $M D^H {}_3 {}_3 D {}_2 {}_3 M$ を有する 0 . 0 2 g のヒドリドシロキサンを組み合わせ、室温において手作業でブレンドすることによって調製した。このシリコン接着剤組成物は、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金 (I V) としての 3 0 p p m の白金で触媒した。保護フィルムの試料は、 1 5 0 μ m (6 ミル) の P S A 溶液のフィルムを、未処理の 7 6 μ m (3 ミル) のポリエステルフィルムシート上へと、 G a r d n e r 社のナイフでキャストイングすることによって調製され、出力が 4 0 0 W / インチの中圧水銀ランプからの紫外放射線に 2 0 秒間曝露するに先立ち、溶媒が 2 0 分間にわたって大気温度で蒸発された。硬化したテープは、 3 g f / インチの剥離接着力を有していた。ガラス基材に付着させると、この P S A は速い表面濡れ性と容易な気泡除去性を示した。剥離した場合、ガラス基材の塗装性は優れたままであり、シリコンの転写が無視できるほどであったことが示された

10

20

30

40

50

。

【0098】

比較例 1.1

この例は、米国特許第8933187号の実施例26に従って調製された組成物が、保護フィルムの用途に適切なPSAを生成しないことを説明する。

【0099】

2 Lの丸底フラスコ内で、式 $M^{Vi}D^{Vi}_7D_{3200}M^{Vi}$ を有する230 gのビニルシロキサングム、式 $M^{Vi}D_{800}M^{Vi}$ を有する426 gのビニルシロキサングム、式 $M^{Vi}_3D_{95}T_{2.5}$ を有する110 gのビニルシロキサン流体、1925 gのトルエン中60%のMQ樹脂溶液、および105 gの1-テトラデセンを組み合わせ、約148 で4時間にわたって還流加熱して、共沸蒸留によって水を除去した。温度を75 に下げ、そして30.2 gの1,1,3,3-テトラメチルジシラザンを混合物に添加し、続いて0.6 gのジメチルジ(イソプロピルアミノ)シラン触媒を添加した。2時間後に、200 gのトルエンを添加し、そして混合物を4時間にわたって還流加熱して、縮合反応により形成された水を除去した。温度を175 に上げ、そして1時間保持する間に溶媒を除去した。この混合物を室温まで冷却し、そして5.0 gの1-エチニルシクロヘキサン-1-オールを添加した。最終的な組成物は、94.7%の固形分と、229 ppmヒドリドを含んでおり、粘度は410,000 cPであった。

10

【0100】

この組成物を $Cl_2Pt(SEt-)_2$ としての25 ppmの白金で触媒し、50 μmのPETフィルム上にキャストイングして、130 での硬化により50 μmの接着剤フィルムを得た。このPSAは剥離強度1922 gf/インチを有しており、ガラス基材に付着させた場合に表面濡れ性や気泡除去性を示さなかった。剥離した場合、このPSAは分岐を示し、そして部分的な凝集破壊を被った。ガラス基材の塗装性はまあまあであり、過剰のシリコン転写のあることが示された。

20

【0101】

比較例 1.2 :

この例は米国特許第8933187号により、実施例26から30に教示されたようにヒドリドシロキサン架橋剤の添加をもって調製された、保護フィルムの用途に適さない別の組成物を説明する。

30

【0102】

12 Lの丸底フラスコ内で、式 $M^{Vi}D^{Vi}_7D_{3200}M^{Vi}$ を有する541 gのビニルシロキサングム、式 $M^{Vi}D_{800}M^{Vi}$ を有する1002 gのビニルシロキサングム、式 $M^{Vi}_3D_{95}T_{2.5}$ を有する386 gのビニルシロキサン流体、6427 gのトルエン中60%のMQ樹脂溶液、および294 gの1-テトラデセンを組み合わせ、約148 で4時間にわたって還流加熱して、11 mLの水を共沸蒸留によって除去した。温度を75 に下げ、そして82.3 gの1,1,3,3-テトラメチルジシラザンを混合物に添加し、続いて1.9 gのジメチルジ(イソプロピルアミノ)シラン触媒を添加した。2時間後に、この混合物を4時間にわたって還流加熱して、縮合反応により形成された水を除去した。この混合物を室温まで冷却し、構造 $MD_{17}D^H_4M$ を有する212 gのヒドリドシロキサン流体、式 $MD_{20}D^H_{10}M$ を有する22.3 gのヒドリドシロキサン流体、式 $MD_{15}D^H_{30}M$ を有する63.9 gのヒドリドシロキサン流体、および5.2 gの1-エチニルシクロヘキサン-1-オールを添加した。最終的な組成物は、92.7%の固形分と、271 ppmのヒドリドを含んでおり、粘度は39,700 cPであった。

40

【0103】

この組成物を $Cl_2Pt(SEt-)_2$ としての25 ppmの白金で触媒し、50 μmのPETフィルム上にキャストイングして、130 での硬化により4.5ミルの接着剤フィルムを得た。このPSAは剥離強度2155 gf/インチを有していた。ガラス基材に付着させた場合に、このPSAは表面濡れ性や気泡除去性を示さなかった。剥離した場合、このPSAは分岐を示し、そして部分的な凝集破壊を被った。ガラス基材の塗装性は

50

まあまあであり、過剰のシリコン転写のあることが示された。

【0104】

比較例 1.3

この例は、比較例 1.2 と同じ材料から調製され、保護フィルムの用途に使用するのに適さない、低接着性組成物を説明する。

【0105】

2 L の丸底フラスコ内で、式 $M^{Vi}D^{Vi}_7D_{3200}M^{Vi}$ を有する 230 g のビニルシロキサンゴム、式 $M^{Vi}D_{800}M^{Vi}$ を有する 426 g のビニルシロキサンゴム、式 $M^{Vi}_3D_{95}T_{2.5}$ を有する 252 g のビニルシロキサン流体、800 g のトルエン中 60% の MQ 樹脂溶液、および 80 g の 1-テトラデセンを組み合わせ、約 148 10
 で 4 時間にわたって還流加熱して、共沸蒸留により水を除去した。温度を 75 に下げ、そして 30.2 g の 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザンを混合物に添加し、続いて 0.2 g のジメチルジ(イソプロピルアミノ)シラン触媒を添加した。2 時間後に、200 g のトルエンを添加し、混合物を 4 時間にわたって還流加熱して、縮合反応により形成された水を除去した。温度を 175 に上げ、そして 1 時間保持する間に溶媒を除去した。この混合物を室温まで冷却し、そして式 $MD_{17}D^H_4M$ を有する 46.2 g のヒドリドシロキサン流体、式 $MD_{20}D^H_{10}M$ を有する 4.9 g のヒドリドシロキサン流体、式 $MD_{15}D^H_{30}M$ を有する 14.0 g のヒドリドシロキサン流体、および 5.0 g の 1-エチニルシクロヘキサン-1-オールを添加した。最終的な組成物は、93.5% の固形分と、303 ppm のヒドリドを含んでおり、粘度は 32,200 cP であった。 20

【0106】

この組成物を $Cl_2Pt(SEt-)_2$ としての 25 ppm の白金で触媒し、50 μm の PET フィルム上にキャストイングして、130 での硬化により 50 μm の接着剤フィルムを得た。この PSA は剥離強度 16 gf / インチを有し、ガラス基材に付着させた場合に、速い表面濡れ性と容易な気泡除去性を示した。剥離した後、ガラス基材の塗装性は劣っており、過剰のシリコン転写のあることが示された。

【0107】

本発明を多数の実施形態に関して説明してきたが、本発明の範囲から逸脱することなしに、本発明に対して種々の変更を行ってよく、またその要素を均等物で置換してよいことが、当業者によって理解されるであろう。加えて、特定の状況または材料に適合するために、本発明の本質的な範囲から逸脱することなしに、本発明の教示に対して多くの修正を行ってよい。従って本発明は、本発明を実施するために考えられたベストモードとして開示された特定の実施形態に限定されるのではなく、添付の特許請求の範囲内に包含されるすべての実施形態を含むことが意図されている。 30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2016/032694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J183/04 C09J183/14 C08L83/04 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) C08G C09J C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/150535 A1 (GRISWOLD ROY MELVIN [US]) 13 June 2013 (2013-06-13) paragraphs [0001], [0006] - [0007] table 6 examples 1B,2-12 -----	1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 July 2016		Date of mailing of the international search report 18/07/2016
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 Queste, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/032694

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013150535 A1	13-06-2013	CN 104093809 A	08-10-2014
		EP 2788448 A1	15-10-2014
		ES 2549146 T3	23-10-2015
		JP 2015505878 A	26-02-2015
		KR 20140101846 A	20-08-2014
		TW 201331324 A	01-08-2013
		US 2013150535 A1	13-06-2013
		WO 2013086121 A1	13-06-2013

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ニューシャム, デイヴィッド

アメリカ合衆国ニューヨーク州12151, ラウンドレイク, ピー・オー・ボックス・403

(72)発明者 グリスウォルド, ロイ

アメリカ合衆国ニューヨーク州12020, ボールストンSPA, ヴィクトリー・サークル・528

(72)発明者 デリス, ヨス

オランダ王国・NL - 4617NJ・ベルヘン・オブ・ゾーム, ヴィッセンダイケ・3

Fターム(参考) 4J004 AA11 AB01 CA01 CA07 CB03 CC02 FA04 FA08

4J040 DA001 EK031 JB08 JB09 KA14 LA01 MA05 MA10 MB03 NA17

NA19