

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-172631

(P2020-172631A)

(43) 公開日 令和2年10月22日(2020.10.22)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C O 8 L	83/08	(2006.01)	C O 8 L	83/08	4 F O 7 1
C O 8 K	3/20	(2006.01)	C O 8 K	3/20	4 J O O 2
C O 8 K	3/22	(2006.01)	C O 8 K	3/22	
C O 8 J	5/18	(2006.01)	C O 8 J	5/18	C F H

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2020-46428 (P2020-46428)	(71) 出願人	596170170
(22) 出願日	令和2年3月17日(2020.3.17)		ゼロックス コーポレイション
(31) 優先権主張番号	16/378, 670		XEROX CORPORATION
(32) 優先日	平成31年4月9日(2019.4.9)		アメリカ合衆国 コネチカット州 O 6 8
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		5 1 - 1 0 5 6 ノーウォーク メリット
			7 2 0 1
		(74) 代理人	100094569
			弁理士 田中 伸一郎
		(74) 代理人	100109070
			弁理士 須田 洋之
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 除去可能なシリコンフィルム及び関連方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 除去可能な架橋フィルムを形成するための可逆架橋性組成物の提供。

【解決手段】 式 - N H - (C = O) - X - C O O H (X が、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基) を有するペンダント官能基を含むポリシロキサンの交絡鎖と、複数の無機酸化物ナノ粒子と、溶媒と、を含み、ペンダント官能基と無機酸化物ナノ粒子との間の非共有結合は、交絡鎖を架橋して、溶媒の非存在下でポリマーマトリックスを形成し、非共有結合は、解離し、ポリマーマトリックスは、水及び熱の存在下で崩壊する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可逆架橋性組成物であって、式 $-NH-(C=O)-X-COOH$ (式中、X が、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基である) を有するペンダント官能基を含むポリシロキサンの交絡鎖と、複数の無機酸化物ナノ粒子と、溶媒と、を含み、前記ペンダント官能基と前記無機酸化物ナノ粒子との間の非共有結合が、前記交絡鎖を架橋して、前記溶媒の非存在下でポリマーマトリックスを形成し、前記非共有結合が、解離し、前記ポリマーマトリックスが、水及び熱の存在下で崩壊する、可逆架橋性組成物。

【請求項 2】

前記熱が、70 以下の温度である、請求項 1 に記載の可逆架橋性組成物。

10

【請求項 3】

前記ペンダント官能基が、 $-NH-(C=O)-(CH=CH)-COOH$ 、 $-NH-(C=O)-(CH_2CH_2)-COOH$ 、 $-NH-(C=O)-(CH_2C=CH_2)-COOH$ 、 $-NH-(C=O)-(C_6H_4)-COOH$ 、 $-NH-(C=O)-(CH_2CH_2)-COOH$ 、 $-NH-(C=O)-(CH_2CHCH_2CH=CH(CH_2)_8CH_3)-COOH$ 、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載の可逆架橋性組成物。

【請求項 4】

前記ペンダント官能基が、2%~30%のモルパーセントで前記ポリシロキサン中に存在する、請求項 1 に記載の可逆架橋性組成物。

20

【請求項 5】

前記ポリシロキサンが、アミノ官能化ポリシロキサンと環状無水物との反応から誘導される、請求項 1 に記載の可逆架橋性組成物。

【請求項 6】

前記アミノ官能化ポリシロキサンが、 $[OSiR_2]$ モノマー単位 (式中、R が、非置換アルキル又は非置換フェニルである) と、 $[OSiR'_2]$ モノマー単位 (式中、R' が、一級アミン ($-NH_2$) 基で置換された、前記アルキル又は前記フェニルである) と、を含む、コポリマーである、請求項 5 に記載の可逆架橋性組成物。

【請求項 7】

前記アミノ官能化ポリシロキサンが、20%アミノエチルアミノプロピル-メチルシロキサンジメチルシロキサンコポリマー、6~7%アミノプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、4~5%アミノプロピルメチルシロキサン-(ジメチルシロキサン)コポリマー、18~24%アミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 5 に記載の可逆架橋性組成物。

30

【請求項 8】

前記無機酸化物ナノ粒子が、酸化亜鉛ナノ粒子、二酸化ケイ素ナノ粒子、二酸化チタンナノ粒子、酸化アルミニウムナノ粒子、又はこれらの組み合わせである、請求項 1 に記載の可逆架橋性組成物。

【請求項 9】

前記無機酸化物ナノ粒子が、10nm~500nmの範囲の平均直径を有する、請求項 8 に記載の可逆架橋性組成物。

40

【請求項 10】

前記無機酸化物ナノ粒子が、10重量%~50重量%の範囲の量で存在する、請求項 1 に記載の可逆架橋性組成物。

【請求項 11】

前記ペンダント官能基が、2%~10%のモルパーセントで前記ポリシロキサン中に存在し、 $-NH-(C=O)-(CH=CH)-COOH$ 、 $-NH-(C=O)-(CH_2CH_2)-COOH$ 、 $-NH-(C=O)-(CH_2C=CH_2)-COOH$ 、 $-NH-(C=O)-(C_6H_4)-COOH$ 、 $-NH-(C=O)-(CH_2CH_2)-COO$

50

H、 $-NH-(C=O)-(CH_2CHCH_2CH=CH(CH_2)_8CH_3)-COO$
H、及びこれらの組み合わせから選択され、前記無機酸化物ナノ粒子が、 $20\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲の平均直径を有し、かつ $15\text{ 重量}\% \sim 30\text{ 重量}\%$ の範囲の量で存在する、請求項1に記載の可逆架橋性組成物。

【請求項12】

前記ペンダント官能基を含む前記ポリシロキサンが、前記組成物中の唯一のポリマー成分である、請求項1に記載の可逆架橋性組成物。

【請求項13】

前記ペンダント官能基を含む前記ポリシロキサンと、前記複数の無機酸化物ナノ粒子と、前記溶媒と、任意選択的に、界面活性剤、湿潤剤、接着促進剤、pH調整剤、及び安定剤から選択される1つ以上の添加剤と、から本質的になる、請求項1に記載の可逆架橋性組成物。

10

【請求項14】

除去可能な架橋フィルムであって、基材と、前記基材の表面上のポリマーマトリックスと、を含み、前記ポリマーマトリックスが、式 $-NH-(C=O)-X-COO^-$ （式中、Xが、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基である）を有するペンダント官能基を含むポリシロキサンの架橋交絡鎖と、無機酸化物ナノ粒子と、を含み、前記ペンダント官能基と前記無機酸化物ナノ粒子との間の非共有結合が、前記交絡鎖を架橋し、前記非共有結合が、解離し、前記ポリマーマトリックスが、水及び熱の存在下で崩壊する、除去可能な架橋フィルム。

20

【請求項15】

水及び 50°C の温度の熱の存在下で、 10 未満の耐摩擦性を呈する、請求項14に記載の除去可能な架橋フィルム。

【請求項16】

水及び室温の存在下で、 10 を超える耐摩擦性を呈する、請求項15に記載の除去可能な架橋フィルム。

【請求項17】

請求項1に記載の可逆架橋性組成物を製造する方法であって、ある温度において、かつある期間、前記ペンダント官能基を含む前記ポリシロキサンを、前記複数の無機酸化物ナノ粒子と混合することを含む、方法。

30

【請求項18】

前記ペンダント官能基を形成する条件下で、アミノ官能化ポリシロキサンを環状無水物と反応させることによって、前記ポリシロキサンを製造することを更に含む、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

請求項1に記載の可逆架橋性組成物を使用する方法であって、前記組成物を基材の表面上に堆積させることと、前記溶媒を除去して前記非共有結合及び前記架橋を誘導し、それによって前記ポリマーマトリックスを形成することと、を含む、方法。

【請求項20】

水及び 70°C 以下の温度の熱を使用して、前記基材の前記表面から前記ポリマーマトリックスを除去することを更に含む、請求項19に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

プラスチックのリサイクルは、膨大な量のプラスチック廃棄物が使用されることに起因する、広範な汚染の問題に対処するために不可欠である。しかしながら、リサイクルに伴う課題は、プラスチック包装に使用されるインク及び接着剤の除去を含む。このようなインク及び接着剤を適切に除去することができない場合、かなりの量のプラスチックパッケージは、リサイクルすることができない。このようなインク及び接着剤を除去するための典型的な方法は、毒性化学物質及び高温の使用を伴い、追加の健康、環境、及びコストの

50

懸念をもたらす。いくつかの除去可能なポリマー接着剤が開発されてきた。しかしながら、これらの接着剤は、依然として一般的に、除去を達成するために、化学物質及び/又は高温を必要とし、これは、特定の基材材料、特にプラスチックには好適ではない。他の除去可能な材料は、除去可能な材料の直下に配置された剥離ライナに依存する。これらの材料及び剥離ライナは、多くの場合、高価な化学成分を使用する。

【発明の概要】

【0002】

可逆架橋性組成物、及びそれらの組成物から形成される除去可能な架橋フィルムが提供される。可逆架橋性組成物を製造及び使用する方法も提供される。

【0003】

一態様では、可逆架橋性組成物が提供される。実施形態では、このような組成物は、式 -NH-(C=O)-X-COOH (式中、X が、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基である) を有するペンダント官能基を含むポリシロキサン¹⁰の交絡鎖と、複数の無機酸化物ナノ粒子と、溶媒と、を含み、ペンダント官能基と無機酸化物ナノ粒子との間の非共有結合は、交絡鎖を架橋して、溶媒の非存在下でポリマーマトリックスを形成し、非共有結合は、解離し、ポリマーマトリックスは、水及び熱の存在下で崩壊する。

【0004】

別の態様では、除去可能な架橋フィルムが提供される。実施形態では、このようなフィルムは、基材と、基材の表面上のポリマーマトリックスと、を含み、ポリマーマトリックスは、式 -NH-(C=O)-X-COO⁻ (式中、X は、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基である) を有するペンダント官能基を含むポリシロキサンの交絡鎖と、無機酸化物ナノ粒子と、を含み、ペンダント官能基と無機酸化物ナノ粒子との間の非共有結合は、交絡鎖を架橋し、非共有結合は、解離し、ポリマーマトリックスは、水及び熱の存在下で崩壊する。²⁰

【0005】

可逆架橋性組成物を製造及び使用する方法も提供される。

【発明を実施するための形態】

【0006】

可逆架橋性組成物、及びそれらの組成物から形成される除去可能な架橋フィルムが提供される。可逆架橋性組成物を製造及び使用する方法も提供される。可逆架橋性組成物は、少数の成分のみを含み、無機酸化物ナノ粒子と剛性の非共有結合性ポリマーマトリックスを形成する特定のポリシロキサンに基づく。非共有結合性架橋ポリマーマトリックスは、水及び比較的低温、例えば、50℃を含む穏和な条件を使用して崩壊させることができる。³⁰これにより、非共有結合性架橋ポリマーマトリックスは、それらが形成された下地基材から除去されることを可能にする。従来のシリコン組成物は、典型的には、比較的過酷な溶媒及び高温を使用して放出/除去することができる、効果的に恒久的な共有結合性架橋ネットワークを形成する多成分系である。

【0007】

一態様では、可逆架橋性組成物が提供される。実施形態では、このような組成物は、式 -NH-(C=O)-X-COOH 及び複数の無機酸化物ナノ粒子を有するペンダント官能基を含むポリシロキサンを含む。⁴⁰「-」という記号は、ポリシロキサンの骨格に対する共有結合を示す。X は変化し得るが、実施形態では、X は、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基である。これらの群及び例示的な種は、以下に更に記載される。「ペンダント」という用語は、単一の共有結合 (この場合、-NH-(C=O)-アミド結合) が官能基をポリシロキサン骨格に接続することを示す。ポリシロキサン骨格は、可逆架橋性組成物から形成される、除去可能な架橋フィルムの機械的特性に対する主な寄与因子である。ペンダント官能基は、ポリシロキサンの交絡鎖 (又はその部分) の間に形成される可逆架橋の形成に対する主な寄与因子である。具体的には、ペンダント官能基と無機酸化物ナノ粒子との間の非共有結合は、交絡鎖 (又はその部分) を架橋して、ポリマーマトリックスを形成する。⁵⁰

【 0 0 0 8 】

非共有結合は、ペンダント官能基のカルボキシレート形態と無機酸化物ナノ粒子との間のイオン結合を含むが、これに限定されない。水素結合及び双極子 - 双極子相互作用は、ペンダント官能基と無機酸化物ナノ粒子との間の他の種類の非共有結合である。加えて、交絡鎖（又はその部分）の異なるペンダント官能基間の非共有結合もまた、架橋を提供することができる。この種類の非共有結合は、部分的に、ペンダント官能基における X の選択に依存する。例示として、X がアリアル基（例えば、ベンゼン）を含む場合、異なるペンダント官能基の間に $\pi - \pi$ 積み重ねが生じ得る。非共有結合の種類にかかわらず、非共有結合及び結果として得られる架橋は、熱及び水の存在下で解離するものである。これらの条件下で、架橋によって形成されたポリマーマトリックスは崩壊し、個々のポリシロキサン鎖を放出する。

10

【 0 0 0 9 】

ペンダント官能基を含むポリシロキサンは、アミノ官能化ポリシロキサンと環状無水物との反応から誘導されるポリシロキサンであり得る。アミノ官能化ポリシロキサンは、 $[OSiR_2]$ モノマー単位（式中、R は、非置換アルキル又は非置換フェニルである）と、 $[OSiR'_2]$ モノマー単位（式中、R' は、一級アミン（ $-NH_2$ ）基で置換されたアルキル/フェニルである）と、を含む、コポリマーであり得る。一級アミン含有モノマー単位の量は、ポリシロキサン中に所望の量のペンダント官能基を提供するように選択され得る。所望の量は、所望の非共有結合相互作用の数、したがって架橋の所望の強度に依存する。架橋の強度は、架橋組成物の機械的特性を決定し、この場合、より多くの架橋は、より高い弾性率を有する材料を提供する。一級アミン含有モノマー単位の量は、モル % として与えられ得る。実施形態では、量は、2 % ~ 30 %、2 % ~ 15 %、及び 2 % ~ 10 % の範囲である。例示的なアミノ官能化ポリシロキサンとしては、20 % アミノエチルアミノプロピル - メチルシロキサンジメチルシロキサニコポリマー、6 ~ 7 % アミノプロピルメチルシロキサン - ジメチルシロキサニコポリマー、4 ~ 5 % アミノプロピルメチルシロキサン - （ジメチルシロキサン）コポリマー、18 ~ 24 % アミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン - ジメチルシロキサニコポリマーが挙げられる。このようなアミノ官能化ポリシロキサンは、Gelest Inc. から市販されている。

20

【 0 0 1 0 】

アミノ官能化ポリシロキサンは、その重量平均分子量（ M_w ）によって特徴付けられ得る。実施形態では、アミノ官能化ポリシロキサンの M_w は、3,000 ~ 200,000 の範囲である。これは、 M_w が 5,000 ~ 100,000 又は 10,000 ~ 75,000 の範囲である実施形態を含む。

30

【 0 0 1 1 】

上記のように、アミノ官能化ポリシロキサンは、環状無水物と反応して、ペンダント官能基を含む架橋性ポリシロキサンを提供し得る。環状無水物は、低分子化合物であり得る。これは、オリゴマー又はポリマー（環状無水物を含む）とは対照的である。例示的な低分子環状無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、及び（2 - ドデセン - 1 - イル）無水コハク酸が挙げられる。これらの環状無水物は、上記のアミノ官能化ポリシロキサンのいずれかと、ある温度（例えば、30 ~ 60 の範囲）において、かつある時間（例えば、2 時間 ~ 24 時間の範囲）、混合され得る。これらの条件により、アミノ官能化ポリシロキサンの一級アミン基による環状無水物分子の開環反応をもたらし、アミド結合、及び結果として得られる $-NH-(C=O)-X-COOH$ ペンダント官能基を形成する。したがって、X の同一性は、環状無水物の選択に依存する。しかしながら、上述したように、X は、アルキル基、アルケニル基、又はアリアル基であり得る。

40

【 0 0 1 2 】

例示として、無水マレイン酸は、アミノ官能化ポリシロキサンの一級アミン基と反応して、式 $-NH-(C=O)-(CH=CH)-COOH$ （すなわち、X はエチレン基である）を有するペンダント官能基を提供する。以下の表 1 は、いくつかの環状無水物及びペ

50

ンダント官能基（アミノ官能化ポリシロキサンの一級アミン基との反応から結果として得られる）を列挙する。

【 0 0 1 3 】

【表 1】

表 1. 環状無水物及び対応するペンダント官能基

環状無水物	ペンダント官能基	X
無水コハク酸	$-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-\text{COOH}$	エチル基
無水イタコン酸	$-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2)-\text{COOH}$	アリル基
無水フタル酸	$-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COOH}$	フェニル基
無水グルタル酸	$-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-\text{COOH}$	プロピル基
(2-オドデセン-1-イル) 無水コハク酸	$-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3)-\text{COOH}$	テトラデカ-4-エニル基

10

【 0 0 1 4 】

ペンダント官能基を含む所望のポリシロキサンは、ペンダント官能基の量によって特徴付けられ得る。これは、アミノ官能化ポリシロキサン中の一級アミン含有モノマー単位の量、アミノ官能化ポリシロキサン及び環状無水物の相対量、及び反応効率によって制御される。しかしながら、実施形態では、（ペンダント官能基のモル％として言及される）量は、2％～30％、2％～15％、又は2％～10％の範囲である。

【 0 0 1 5 】

上記のように、可逆架橋性組成物は、無機酸化物ナノ粒子も含む。無機酸化物粒子は、ペンダント官能基のカルボキシレート形態と非共有結合することができるものである。例示的な無機酸化物としては、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、二酸化チタン、及び酸化アルミニウムが挙げられる。無機酸化物ナノ粒子の寸法及び形状は、特に限定されない。これらのパラメータを選択して、少なくとも部分的に、非共有結合相互作用の数を調整し得る（例えば、より大きな表面積を有するナノ粒子は、ペンダント官能基とのより多くの非共有結合を可能にすることができる）。上記のように、これは、除去可能な架橋フィルムの架橋の強度及び機械的特性に影響を及ぼす。しかしながら、実施形態では、無機酸化物ナノ粒子の寸法の各々は、1000nm未満であり、形状は球状である。実施形態では、無機酸化物ナノ粒子は、10nm～500nm、10nm～250nm、又は20nm～100nmの範囲の直径を有する球状である。直径は、代表的な数の無機酸化物ナノ粒子から決定される平均直径であり得る。市販の無機酸化物ナノ粒子を使用することができる。

20

30

【 0 0 1 6 】

可逆架橋性組成物は、様々な相対量のペンダント官能基を含むポリシロキサンと、無機酸化物ナノ粒子と、を含み得る。ここでも、相対量は、所望の数の非共有結合相互作用、架橋強度、及び架橋組成物の機械的特性に基づいて選択され得る。しかしながら、実施形態では、可逆架橋性組成物は、10重量（wt）％～50重量％の範囲の量の無機酸化物ナノ粒子を有する。この重量パーセントは、（無機酸化物ナノ粒子の重量）／（無機酸化物ナノ粒子と、ペンダント官能基を含むポリシロキサンの総重量）* 100を指す。実施形態では、無機酸化物ナノ粒子の量は、10重量％～50重量％、20重量％～40重量％、又は15～30重量％の範囲である。

40

【 0 0 1 7 】

可逆架橋性組成物は、追加の成分を含み得る。実施形態では、組成物は、溶媒、例えば、有機溶媒、又は有機溶媒の混合物を含む。例示的な有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トルエン、ヘキサン、ヘプタン；メタノール、エタノール、及びプロパノールなどのアルコール；並びにジエチレングリコール及びエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールが挙げられる。添加剤は、界面活性剤、湿潤剤、接着促進剤、pH調整剤、及び安定剤などの組成物中に含まれ得る。

【 0 0 1 8 】

しかしながら、実施形態では、可逆架橋性組成物は、特定の成分が存在しないことによ

50

って特徴付けられる。実施形態では、ペンダント官能基は、ポリシロキサン骨格の唯一の官能基である。すなわち、ペンダント官能基を含むポリシロキサンは、いかなる他の官能基も含まない。これは、ペンダント官能基を含むポリシロキサンがアミン基を含まない実施形態を含む。実施形態では、ペンダント官能基を含むポリシロキサンは、可逆架橋性組成物中の唯一のポリマー成分である。すなわち、可逆架橋性組成物は、環状無水物ポリマーなどのいかなる他のポリマー（又はオリゴマー）成分も含まない。実施形態では、可逆架橋性組成物は、化学硬化剤、すなわち、共有架橋を達成するために、可逆架橋性組成物の成分間の反応を誘導することができる化合物を含まない。実施形態では、可逆架橋性組成物は、オルガノシラン化合物、すなわち、単一のケイ素原子を含有する低分子化合物を含まない。実施形態では、可逆架橋性組成物は、ペンダント官能基を含むポリシロキサンと、無機酸化物ナノ粒子と、溶媒と、任意選択的に、界面活性剤、湿潤剤、接着促進剤、pH調整剤、及び安定剤から選択される1つ以上の添加剤と、から本質的になるか、又はこれらからなる。

10

【0019】

別の態様では、可逆架橋性組成物を製造する方法が提供される。実施形態では、このような方法は、ペンダント官能基を含むポリシロキサンを無機酸化物ナノ粒子と、ある温度（例えば、室温）において、かつある期間（例えば、30分～24時間）、混合することを含む。各成分は、上記の溶媒中のうちのいずれかにおいて溶液又は分散液として、上記の相対的ポリシロキサン/無機ナノ粒子の量のいずれかを提供するのに適切な量で、提供され得る。

20

【0020】

別の態様では、可逆架橋性組成物を使用する方法が提供される。実施形態では、このような方法は、可逆架橋性組成物を基材の表面上に堆積させることと、可逆架橋性組成物から溶媒を除去して、架橋フィルムを形成することと、を含む。プラスチック、ガラス、及び金属基材を含む、様々な基材を使用することができる。堆積工程は、任意の数の薄膜堆積技法を介して達成され得る。溶媒を除去することは、堆積させたままの可逆架橋性組成物を高温（例えば、50～90の範囲の温度）に曝露することによって達成され得る。しかしながら、周囲条件下での蒸発が使用され得る。溶媒除去は、ポリシロキサンの未処理官能基と無機酸化物ナノ粒子との非共有会合を促進し、それによって、ポリシロキサンの交絡鎖（又はその鎖の部分）を非共有結合的に架橋して、ポリマーマトリックスを形成する。このポリマーマトリックスは、架橋フィルムと称され得る。架橋フィルムは、概して薄いフィルムである。除去可能な架橋フィルムの厚さは、1μm～10μmの範囲であり得る。これは、フィルムの代表的な断面数から決定される平均厚さであり得る。

30

【0021】

架橋により、架橋フィルムは、堆積されたままの可逆架橋性組成物よりも本質的により剛性である。架橋フィルムは、上記のように調整可能なその機械的特性によって特徴付けられ得る。例えば、架橋フィルムの弾性率は、0.1～1MPaの範囲であり得、ショアA硬度は、20～80の範囲であり得る。架橋フィルムはまた、以下に更に記載されるような耐摩擦性によって特徴付けられ得る。

【0022】

架橋フィルムはまた、以下の実施例に記載される方法を使用して、1又は0の粘着性に対応する非粘着性であると記載され得る。

40

【0023】

架橋フィルムの組成物はまた、上記の可逆架橋性組成物の成分の説明を参照して特徴付けられ得る。例えば、可逆架橋性組成物が化学硬化剤を含まないことを特徴とする実施形態では、架橋フィルムはまた、そのような薬剤と、化学硬化剤（又はそのような薬剤の反応生成物）と共に典型的に使用される触媒又は開始剤とを含まないことを特徴とし得る。架橋フィルムは、共有結合架橋を含まない、すなわち、ポリシロキサンの交絡鎖（又はその鎖の部分）間の共有結合を含まないものとして記載され得る。

【0024】

50

架橋フィルムにおける非共有会合及び架橋が可逆的であるため、架橋フィルムは、その上に形成された基材表面から除去され得る。したがって、架橋フィルムは、除去可能な架橋フィルム（又は可逆架橋フィルム）と称され得る。従来のシリコンフィルムとは対照的に、除去は、穏和な条件、例えば、水（純水を含む）及び低温を使用して達成され得る。実施形態では、温度は、60以下、50以下、又は30～60の範囲である。これらの条件下で、非共有結合及び架橋は解離し、ポリマーマトリックスが崩壊し、個々のポリシロキサン鎖を放出する。崩壊したポリマーマトリックスはまた、上記の可逆架橋性組成物のいずれかとして回収及び再構成することもできる。

【0025】

除去可能な架橋フィルムは、特定の条件下、すなわち、その「耐摩擦性」下での除去に対する耐性によって特徴付けられ得る。耐摩擦性は、以下の実施例に記載されるように測定され得る。実施形態では、除去可能な架橋フィルムは、水又はテトラヒドロフランに曝露されたときに、室温で10、20、30、又は40を超える耐摩擦性を有する。これらの耐摩擦性は、条件が非共有結合／架橋を逆にし、かつフィルムを除去するのに不十分であることを示し得る。実施形態では、除去可能な架橋フィルムは、水に曝露されたときに、50で10、7、又は5未満の耐摩擦性を有する。これらの耐摩擦性は、条件が非共有結合／架橋を逆にし、かつフィルムを除去するのに十分であることを示し得る。

10

【0026】

本開示では、特に示されない限り、以下の定義が適用される。アルキル基は、炭素数が、例えば2～12、2～6、又は2～4の範囲であり得る、直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル基を意味する。アルキル基は、非置換であり得、これによって、アルキル基がヘテロ原子を含有しないことを意味する。アルキル基は置換され得、これによって、炭素（複数可）又は水素（複数可）への1つ以上の結合が、非水素及び非炭素原子への結合によって置き換えられる非置換アルキル基を意味する。

20

【0027】

アルケニル基は、炭素数が例えば2～12、2～6、又は2～4の範囲であり得る、モノ又はポリ不飽和、直鎖、分岐鎖、又は環状アルケニル基を意味する。アルケニル基は、アルキル基に関して上述したように、非置換又は置換であり得る。

【0028】

アリール基は、1つの芳香環を有する単環式、又は縮合芳香環を有する多環式（例えば、2環、3環など）であり得る。単環式アリール基は、アルキル基に関して上述したように、非置換又は置換であり得る。しかしながら、置換単環式アリール基はまた、1つ以上の炭素原子が非置換若しくは置換アルカン、非置換若しくは置換アルケン、又は非置換若しくは置換単環式アリール基若しくは多環式アリール基に結合している、非置換単環式アリール基も指す。非置換及び置換アルカン並びに非置換及び置換アルケンの意味は、それぞれ、非置換及び置換アルキル及びアルケニル基について上述した意味に従う。多環式アリール基は、非置換である。

30

【実施例】

【0029】

実施例1．無水フタル酸及び酸化亜鉛ナノ粒子で官能化されたシリコンポリマー芳香族部分を有する官能化シリコンポリマーを調製するために、2gの（6～7%アミノプロピルメチルシロキサン）-ジメチルシロキサンコポリマー、 $M_w \sim 50,000$ Daを、1000RPMの撹拌速度で50で3gのテトラヒドロフランに溶解した。次に、50mgの無水コハク酸を0.5gのテトラヒドロフランに溶解し、ポリマー溶液に滴下し、続いて50で4時間撹拌した。別々に、0.6gの酸化亜鉛ナノ粒子100nmを、2mLのエタノールに60分間超音波処理することによって溶解させた。酸化亜鉛ナノ粒子分散液を、連続的に激しく撹拌しながら、60分間にわたってポリマー溶液に滴下した。結果として得られた溶液（可逆架橋性組成物）をアルミニウム基材上に堆積させ、70で乾燥させて、均質な白色の外観を有する架橋フィルム（除去可能な架橋フィルム）を形成した。

40

50

【 0 0 3 0 】

実施例 2 . 無水フタル酸及び二酸化ケイ素ナノ粒子で官能化されたシリコーンポリマー二酸化ケイ素ナノ粒子、L u d o x T M A (1 . 8 g の溶液、0 . 6 g の粒子) を使用したこと以外は、実施例 1 の手順を繰り返した。この場合、架橋フィルムは、透明であった。

【 0 0 3 1 】

実施例 3 . 無水コハク酸及び酸化亜鉛ナノ粒子で官能化されたシリコーンポリマー芳香族部分を有しない官能化シリコーンポリマーを調製するために、2 g の (6 ~ 7 % アミノプロピルメチルシロキサン) - ジメチルシロキサンコポリマー、M w ~ 5 0 , 0 0 0 D a を、1 0 0 0 R P M の攪拌速度で 5 0 で 3 g のテトラヒドロフランに溶解した。次に、3 3 m g の無水コハク酸を 0 . 5 g のテトラヒドロフランに溶解し、ポリマー溶液に滴下し、続いて 5 0 で 4 時間攪拌した。別々に、0 . 6 g の酸化亜鉛ナノ粒子 1 0 0 n m を、2 m L のエタノールに 6 0 分間超音波処理することによって溶解させた。酸化亜鉛ナノ粒子分散液を、連続的に激しく攪拌しながら、6 0 分間にわたってポリマー溶液に滴下した。結果として得られた溶液 (可逆架橋性組成物) をアルミニウム基材 (除去可能な架橋フィルム) 上に堆積させ、7 0 で乾燥させて、均質な白色の外観を有する架橋フィルムを形成した。

【 0 0 3 2 】

実施例 4 . 無水コハク酸及び二酸化ケイ素ナノ粒子で官能化されたシリコーンポリマー二酸化ケイ素ナノ粒子、L u d o x T M A (1 . 8 g の溶液、0 . 6 g の粒子) を使用したこと以外は、実施例 3 の手順を繰り返した。この場合、架橋フィルムは、透明であった。

【 0 0 3 3 】

結果として得られた架橋フィルムを、粘着性及び耐摩擦性について評価した。粘着性は、0 (粘着性なし) から 5 (高粘着性) までの相対的な尺度で評価した。耐摩擦性は、溶媒 (水又はテトラヒドロフラン) で湿潤された架橋フィルムの表面にわたって、金属スパチュラを使用した二重摩擦によって評価した。二重摩擦の数は、架橋フィルムが基材から剥離した点に対応し、例えば、5 の耐摩擦性は、基材から架橋フィルムを除去するために 5 回の二重摩擦が必要とされたことを示す。結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 4 】

【表 2】

表 2 . 架橋フィルムの粘着性及び耐摩擦性。

環状無水物	無機酸化物ナノ粒子 (重量%)	粘着性 (23℃)	粘着性 (50℃)	水での 耐摩擦性 (23℃)	水での 耐摩擦性 (50℃)	テトラヒドロフラン (23℃)での 耐摩擦性
無水フタル酸	酸化亜鉛(30%)	1	5	20	5	10
無水フタル酸	酸化亜鉛(40%)	1	5	50	5	20
無水フタル酸	二酸化ケイ素(30%)	0	0	10	5	10
無水フタル酸	二酸化ケイ素(40%)	0	0	10	5	20
無水コハク酸	酸化亜鉛(30%)	0	5	20	10	10
無水コハク酸	酸化亜鉛(40%)	0	5	50	10	20
無水コハク酸	二酸化ケイ素(30%)	0	1	30	5	10
無水コハク酸	二酸化ケイ素(40%)	0	1	30	5	20

【 0 0 3 5 】

架橋フィルムは、室温で非粘着性であり、かつ水を使用する除去に耐性を示した。一方、5 0 では、架橋フィルムは粘着性になり、水で容易に除去することができる。

【 0 0 3 6 】

様々な上記で開示された及び他の特徴及び機能、又はこれらの代替物が、他の異なるシステム又は用途に組み合わせられ得ることが理解されるであろう。様々な現在予期されない

、又は先行例のないそこでの代替物、修正、変形、又は改善が、当業者によって行われてもよく、これらはまた、次の特許請求の範囲によって包含されることが意図されている。

フロントページの続き

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(74)代理人 100120525

弁理士 近藤 直樹

(74)代理人 100139712

弁理士 那須 威夫

(72)発明者 クリスティーナ・レセコー

カナダ国 オンタリオ州 エム4ダブリュ 3ジー9 トロント ブロアー・ストリート・イース
ト 88 ユニット 2707

Fターム(参考) 4F071 AA67 AA78 AB18 AB26 AF01 AF28Y AF58Y AG05 AG34 BA02

BB02 BC02

4J002 CP091 CP151 DE106 DE136 DE146 DJ016 FD016 FD037 FD207 FD317

GJ01 GJ02 HA03