

(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2019-513163

(P2019-513163A)

(43) 公表日 令和1年5月23日(2019.5.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 69/48 (2006.01)	C08G 69/48	2H113
C09J 5/00 (2006.01)	C09J 5/00	4F073
C09J 183/08 (2006.01)	C09J 183/08	4J001
C09J 7/38 (2018.01)	C09J 7/38	4J002
C09J 7/20 (2018.01)	C09J 7/20	4J004
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-544464 (P2018-544464)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成29年2月23日 (2017. 2. 23)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成30年10月22日 (2018. 10. 22)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/019014		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02017/147229		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成29年8月31日 (2017. 8. 31)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/299, 221		ム センター
(32) 優先日	平成28年2月24日 (2016. 2. 24)	(74) 代理人	100110803
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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】 紫外光によるシロキサンポリオキサミドコポリマーの改質

(57) 【要約】

ポリマー組成物を改質する方法は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物を、Bスペクトル領域以下の紫外線に曝露して、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合を実施することを含む。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物は追加成分を含んでもよく、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物を物品に含めることができる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを含むポリマー組成物を提供することと、

前記ポリマー組成物を、Bスペクトル領域以下の紫外線に曝露して、前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合を実施することと、を含む、ポリマー組成物を改質する方法。

【請求項 2】

前記ポリマー組成物が、少なくとも1つのポリマー層を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

基材を更に含み、前記ポリマー層が基材上に配置されている、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも1つのポリマー層が、感圧性接着剤を含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤層の少なくとも一部分の解重合により、前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの前記部分が非感圧性になる、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリマー層が、剥離層を含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリマー層が、ポリマーコーティング層を含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリマーコーティング層が、粘着付与樹脂、可塑化樹脂、充填剤、微粒子、ナノ粒子、顔料、染料、伝熱粒子、磁気転写粒子、安定剤、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも1種の添加剤を更に含む、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを含む前記ポリマー層が、非接着性架橋ポリマー層を含み、前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合により、前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの前記部分が接着剤になる、請求項3に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリマー層をBスペクトル領域以下の紫外線に曝露して、前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合を実施することが、前記ポリマー層の他から区別された部分の選択的曝露を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

前記ポリマー組成物が、前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーと少なくとも1種の他のポリマー材料とを含む混成組成物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 12】

前記ポリマー組成物が、自立型三次元物品を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 13】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーと

Bスペクトル領域以下の紫外線と

の反応生成物を含む、改質ポリマー組成物。

【請求項 14】

前記反応生成物が、Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露の前に前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー中に存在しなかったシラノール官能基を含む、請求項13に記載の組成物。

【請求項 15】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーとBスペクトル領域以下の紫外線との反応生成物を含む、

10

20

30

40

50

改質ポリマー組成物を含む、物品であって、前記ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが、解重合によって改質される、物品。

【請求項 16】

前記物品が、多コンポーネント物品、混成物品、又はこれらの組み合わせを形成するための少なくとも 1 種の追加成分を更に含む、請求項 15 に記載の物品。

【請求項 17】

前記物品が、

第 1 主面及び第 2 主面を有する第 1 基材と、

前記第 1 基材の前記第 1 主面上に配置された改質ポリマー層と、

を含む多コンポーネント物品を含み、前記改質ポリマー層が、前記改質ポリマー組成物を含む、請求項 16 に記載の物品。

10

【請求項 18】

第 1 主面及び第 2 主面を有する第 2 基材を更に含み、前記第 2 基材の前記第 2 主面が、改質ポリマー層と接触している、請求項 17 に記載の物品。

【請求項 19】

前記ポリマー層の改質後まで前記第 1 基材が前記改質ポリマー層から除去することができない、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 20】

前記物品が、

改質ポリマー組成物と、

少なくとも 1 種の追加コポリマーと、

を含む混成物品を含み、前記改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが、B スペクトル領域以下の紫外線への曝露によって少なくとも部分的に解重合される、請求項 16 に記載の物品。

20

【請求項 21】

前記改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが、前記混成物品から少なくとも部分的に除去可能である、請求項 20 に記載の物品。

【請求項 22】

前記混成物品が、自立型三次元物品である、請求項 20 に記載の物品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを紫外光で改質する方法、及びそのような改質コポリマーを用いて調製した物品が開示される。

【背景技術】

【0002】

シロキサンポリマーは、シロキサン結合の物理的及び化学的特徴に主として由来する特有の性質を有する。これらの特性としては、低ガラス転移温度、熱安定性及び酸化安定性、紫外線に対する耐性、低表面エネルギー及び低疎水性、多くの気体に対する高透過性、並びに生体適合性が挙げられる。しかしながら、シロキサンポリマーは、引張強度が不足することが多い。

40

【0003】

シロキサンポリマーの低い引張強度は、ブロックコポリマーを形成することによって改善することができる。いくつかのブロックコポリマーは、「ソフトな」シロキサンポリマーブロック又はセグメント、及び任意の様々な「ハードな」ブロック又はセグメントを含む。例示的なブロックコポリマーは、ポリジオルガノシロキサンポリアミド及びポリジオルガノシロキサンポリウレアである。

【0004】

ポリジオルガノシロキサンポリアミドは、アミノ末端化シリコーンと短鎖ジカルボン酸

50

との縮合反応により調製される。あるいは、これらのコポリマーは、カルボキシ末端化シリコーンと短鎖ジアミンとの縮合反応により調製される。ポリジオルガノシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン）及びポリアミドは、多くの場合、溶解度パラメータが著しく異なるために、高重合度の、特にポリオルガノシロキサンセグメントのより大きな同族体を有するシロキサン系ポリアミドを生成するための反応条件を見出すことは困難となる場合がある。周知のシロキサン系ポリアミドコポリマーの多くは、ポリジオルガノシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン）の比較的短いセグメント、例えば、約30個以下のジオルガノシロキシ（例えば、ジメチルシロキシ）単位を有するセグメントを含有するか、又は上記コポリマー内のポリジオルガノシロキサンセグメントの量が比較的少ない。すなわち、得られたコポリマー中のポリジオルガノシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン）ソフトセグメントの割合（すなわち、重さに基づく量）は、少なくなる傾向がある。

10

【0005】

ポリジオルガノシロキサンポリウレアは、別の種類のブロックコポリマーである。これらのブロックコポリマーは、多くの望ましい特徴を有するが、それらの一部は、高温、例えば250℃以上に曝されると分解する傾向がある。

【発明の概要】

【0006】

本明細書に開示されるのは、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを紫外光で改質する方法、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー、及びそのような改質コポリマーを使用して調製した物品である。

20

【0007】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを含むポリマー組成物を提供することと、ポリマー組成物を、Bスペクトル領域以下の紫外線に曝露して、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合を実施することと、を含む、ポリマー組成物を改質する方法が開示される。

【0008】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーとBスペクトル領域以下の紫外線との反応生成物を含む改質ポリマー組成物（modified polymer composition：改質したポリマー組成物）も開示される。

30

【0009】

また、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーとBスペクトル領域以下の紫外線との反応生成物を含む改質ポリマー組成物を含む物品であって、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、解重合によって改質されている、物品が開示される。物品は、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーのみを含んでもよく、又は物品は、基材、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーとブレンドされる作用剤等の追加成分を含んでもよい。

【発明を実施するための形態】

【0010】

ポリマー材料は、現代産業に普及しており、広範囲の製品及び用途において広く使用されていることが知られている。ポリマーに伴う1つの問題は、一旦形成すると、ポリマーを改質することが非常に困難となり得ることである。これは、環境安定性が望ましい又は必要である場合には良好かつ必要な特徴となり得るが、他の場合には著しい欠点となり得る。例えば、フィルム、シート、部品、又はその他のポリマー物品を製造し、何らかの形で欠陥があることが確認された場合、その物品は廃棄せざるを得ないことが多い。いくつかの種類の材料、例えば、熱可塑性材料は、再加熱して再形成することができるが、架橋材料及びエラストマー材料等である他の種類の材料は、概ね、加熱して再形成することができない。

40

【0011】

欠陥のあるポリマー材料の再加工の他に、形成後にポリマーを改質することが容易であ

50

ることが望ましいその他の用途が多数存在する。接着剤の領域では、例えば、接着性物品を分解できるように、接着剤の接着特性を「オフ」にすることが望ましい用途が多数存在する。多くの例の中には、ラベル及びグラフィック物品があり、物品が脱落する又は改ざんされることがないように強力に接着することが望まれるが、取り外したいときは、ラベル又はグラフィック物品を容易に取り外すことができるように接着剤を不活化できることが望ましいであろう。

【 0 0 1 2 】

広い用途が確認されているポリマー材料の 1 つの分類は、シロキサンポリマーである。シロキサンポリマーの別称はシリコンであり、この用語は本開示において互換的に使用される。

10

【 0 0 1 3 】

シロキサンポリマーは、シロキサン結合の物理的及び化学的特徴に主として由来する特有の性質を有する。これらの特性としては、低ガラス転移温度、熱安定性及び酸化安定性、紫外線に対する耐性、低表面エネルギー及び低疎水性、多くの気体に対する高透過性、並びに生体適合性が挙げられる。しかしながら、シロキサンポリマーは、引張強度が不足することが多い。

【 0 0 1 4 】

シロキサンポリマーの低い引張強度は、ブロックコポリマーを形成することによって改善することができる。いくつかのブロックコポリマーは、「ソフトな」シロキサンポリマーブロック又はセグメント、及び任意の様々な「ハードな」ブロック又はセグメントを含む。例示的なブロックコポリマーは、ポリジオルガノシロキサンポリアミド及びポリジオルガノシロキサンポリウレアである。

20

【 0 0 1 5 】

最近、シロキサンポリマーの新たな分類であるポリジオルガノシロキサンポリオキサミドが開発された。これらの材料は、シロキサンポリマーの望ましい特徴の多くを維持し、オキサミド結合が非常に熱的に安定であるという追加の利点を有する。この強化された熱安定性により、例えば、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを分解することなくより高温で熱処理することが可能となり、これにより、これらのポリマーを、従来のシロキサンポリマーの分類よりも高温で押出加工できる。

【 0 0 1 6 】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマーは、高い熱及び環境安定性を有するが、オキサミド結合はBスペクトル領域以下の波長の紫外線を吸収することが発見されている。紫外線を吸収すると、オキサミド結合が破れ、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマーの解重合が起きる。これは、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマーを改質する方法を可能にする。改質は、選択的に実施すること（すなわち、ポリマーの一部分のみを改質することによって）も、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマーのバルク全体に実施することもできる。また、多くの材料はBスペクトル領域以下の波長で紫外線を吸収しないことから、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマーを含む混成物品を、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマーのみが改質された状態で改質することができる。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマーを改質する方法、改質ポリマー組成物、及び改質ポリマー組成物を含む物品が開示される。

30

40

【 0 0 1 7 】

用語「a」、「an」、及び「the」は、「少なくとも1つの」と互換的に使用され、記載される要素のうちの1つ以上を意味する。

【 0 0 1 8 】

用語「アルケニル」は、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素であるアルケンのラジカルである一価の基を指す。アルケニルは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであってもよく、典型的には、2～20個の炭素原子を含む。一部の実施形態において、アルケニルは、2～18個、2～12個、2～10個、4～10

50

個、4～8個、2～8個、2～6個、又は2～4個の炭素原子を含有する。例示的なアルケニル基としては、エテニル、n-プロペニル、及びn-ブテニルが挙げられる。

【0019】

用語「アルキル」は、飽和炭化水素であるアルカンのラジカルである一価の基を指す。アルキルは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであってもよく、典型的には、1～20個の炭素原子を有する。一部の実施形態において、アルキル基は、1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を含有する。アルキル基の例としては、限定されるものではないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、及びエチルヘキシルが挙げられる。

10

【0020】

用語「アルキレン」は、アルカンのラジカルである二価又はそれ以上の価数の基を指す。アルキレンは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。アルキレンは、多くの場合、1～20個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態において、アルキレンは、1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を含有する。アルキレンのラジカル中心は、同一の炭素原子上であってもよく（すなわち、アルキリデン）、あるいは異なる炭素原子上であってもよい。

【0021】

用語「アルコキシ」は、式、-OR [式中、Rはアルキル基である] の一価の基を指す。

20

【0022】

用語「アルコシカルボニル」は、式-(CO)OR [式中、Rはアルキル基であり、(CO)は、炭素が二重結合で酸素に結合しているカルボニル基を意味する] の一価の基を指す。

【0023】

用語「アラルキル」は、式-R^a-Ar [式中、R^aはアルキレンであり、Arはアリール基である] の一価の基を指す。すなわち、アラルキルは、アリールで置換されたアルキルである。

【0024】

用語「アラルキレン」は、式-R^a-Ar^a- [式中、R^aはアルキレンであり、Ar^aはアリーレンである（すなわち、アルキレンはアリーレンに結合している）] の二価又はそれ以上の価数の基を指す。

30

【0025】

用語「アリール」は、芳香族かつ炭素環式である、一価の基を指す。アリールは、芳香環に接続又は縮合した、1～5個の環を有し得る。その他の環状構造は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであることができる。アリール基の例としては、限定されるものではないが、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、アントラキノニル、フェナントリル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル、及びフルオレニルが挙げられる。

40

【0026】

用語「アリーレン」は、炭素環式かつ芳香族である二価の基を指す。この基は、結合しているか、縮合しているか、又はこれらの組み合わせである、1～5個の環を有する。これらの他の環は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであってもよい。一部の実施形態において、アリーレン基は、最大で5個の環、最大で4個の環、最大で3個の環、最大で2個の環、又は1個の芳香環を有する。例えば、アリーレン基は、フェニレンであってもよい。

【0027】

用語「アリーロキシ」は、式-OAr [式中、Arはアリール基である] の一価の基を指す。

50

【 0 0 2 8 】

用語「カルボニル」は、式 - (C O) - [式中、炭素原子は二重結合で酸素原子に結合している] の二価の基を指す。

【 0 0 2 9 】

用語「ハロ」は、フルオロ、クロロ、ブロモ、又はヨードを指す。

【 0 0 3 0 】

用語「ハロアルキル」は、少なくとも 1 個の水素原子がハロで置換されているアルキルを指す。いくつかのハロアルキル基は、フルオロアルキル基、クロロアルキル基、又はブロモアルキル基である。

【 0 0 3 1 】

用語「ヘテロアルキレン」は、チオ、オキシ、又は - N R - [式中、R はアルキルである] によって結合された少なくとも 2 個のアルキレン基を含む二価又はそれ以上の価数の基を指す。ヘテロアルキレンは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであることができ、最大 6 0 個の炭素原子及び最大 1 5 個のヘテロ原子を含むことができる。いくつかの実施形態では、ヘテロアルキレンは、最大 5 0 個の炭素原子、最大 4 0 個の炭素原子、最大 3 0 個の炭素原子、最大 2 0 個の炭素原子、又は最大 1 0 個の炭素原子を含む。いくつかのヘテロアルキレンは、ポリアルキレンオキシドであり、ここでヘテロ原子は酸素である。

10

【 0 0 3 2 】

用語「オキサリル」は、式 - (C O) - (C O) - [式中、各 (C O) はカルボニル基を意味する] の二価の基を指す。

20

【 0 0 3 3 】

用語「オキサリルアミノ」及び「アミノオキサリル」は、互換的に用いられ、式 - (C O) - (C O) - N H - [式中、各 (C O) はカルボニルを意味する] の二価の基を指す。

【 0 0 3 4 】

用語「アミノオキサリルアミノ」は式 - N H - (C O) - (C O) - N R ^d [式中、各 (C O) はカルボニル基を意味し、R ^d は水素、アルキル、又はそれら両方が結合した窒素と共に複素環基の一部である] の二価の基を指す。ほとんどの実施形態において、R ^d は水素又はアルキルである。多くの実施形態において、R ^d は水素である。

30

【 0 0 3 5 】

用語「ポリマー」及び「ポリマー材料」は、ホモポリマー等の 1 種のモノマーから調製された材料、又はコポリマー、ターポリマー等の 2 種以上のモノマーから調製された材料の両方を指す。同様に、用語「重合させる」は、ホモポリマー、コポリマー、及びターポリマー等であり得るポリマー材料を製造するプロセスを指す。「コポリマー」及び「コポリマー材料」という用語は、少なくとも 2 種のモノマーから調製されたポリマー材料を指す。

【 0 0 3 6 】

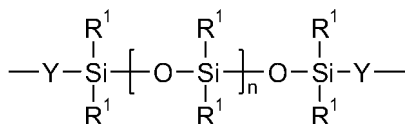
上記のように、用語「シロキサン」及び「シリコーン」は互換的に使用され、シロキサン単位を含有するポリマー又はポリマー前駆体を指す。シロキサン単位は、ジアルキル又はジアリールシロキサン (- S i R ₂ O -) 繰り返し単位を指す。

40

【 0 0 3 7 】

用語「ポリジオルガノシロキサン」は式：

【 化 1 】



[式中、各 R ¹ は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ若しくはハロで置換されたアリールであり、各 Y は、

50

独立して、アルキレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせであり、下付き文字 n は、独立して、 $0 \sim 1500$ の整数である」の二価のセグメントを指す。

【0038】

用語「室温」及び「周囲温度」は、互換的に使用されて、 $20 \sim 25$ の範囲の温度を意味する。

【0039】

用語「 T_g 」及び「ガラス転移温度」は、互換的に使用される。測定する場合、 T_g 値は、別段の指定がない限り、 10 / 分の走査速度で示差走査熱量測定法 (DSC) によって測定される。典型的には、コポリマーの T_g 値は測定されず、当業者によく理解されるように、モノマー供給業者によって提供されるモノマー T_g 値を用いて、周知の Fox 式を用いて計算される。

10

【0040】

本明細書において使用される場合、「接着剤」という用語は、2つの被着体を一緒に接着するのに有用なポリマー組成物を指す。接着剤の例は、熱活性化接着剤、及び感圧性接着剤である。

【0041】

熱活性化接着剤は、室温で非粘着性であるが、高温で粘着性になり、基材に結合できるようになる。これらの接着剤は、通常、室温よりも高いガラス転移温度 (T_g) 又は融点 (T_m) を有する。温度が T_g 又は T_m より高くなったとき、貯蔵弾性率は通常低下し、接着剤は粘着性になる。

20

【0042】

感圧性接着剤組成物は、室温において：(1) アグレッシブで持続的な粘着性、(2) 指圧以下の圧力による接着、(3) 被着体に取り付く十分な能力、並びに(4) 被着体からきれいに取り外し可能であるために十分な凝集力等の特性を保有することが、当業者には周知である。感圧性接着剤として十分に機能することが判明している材料は、所望のバランスの粘着力、剥離粘着力、及び剪断保持力をもたらすのに必要な粘弾性特性を呈するように設計かつ配合されたポリマーである。特性の適正なバランスを得ることは、単純なプロセスではない。

【0043】

特に指示のない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用する加工寸法 (feature size)、量、及び物理的特性を表す全ての数は、全ての場合において、「約」という用語により修飾されていると理解すべきである。したがって、そうでない旨が示されない限り、記載されている数字は、本明細書に開示されている教示を使用した所望の特性に応じて変わり得る近似値である。

30

【0044】

本明細書に開示されるのは、ポリマー組成物の改質方法である。これらの方法は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを含むポリマー組成物を提供することと、ポリマー層を、周囲条件下で、Bスペクトル領域以下の紫外線に曝露して、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合を実施することと、を含む。

40

【0045】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマー組成物は、層の形態でもよく、又は三次元構造の形態でもよい。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマー組成物は、単一のポリマー組成物でもよく、又はポリジオルガノシロキサンポリオキサミドポリマー組成物は、混成組成物の一部でもよい。例えば、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、様々な基材、表面を含んでもよく、ポリマー材料及び非ポリマー材料を含むことができる物品の一部であってもよい。

【0046】

いくつかの実施形態において、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、 $(AB)_n$ 型の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であり、

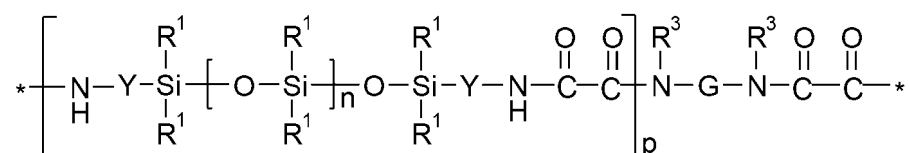
50

(a) 一級又は二級アミノ基を有するジアミンと、(b) 少なくとも1個のポリジオルガノシロキサンセグメント及び少なくとも2個のオキサリルアミノ基を有する前駆体と、の縮合反応生成物である。コポリマーは、低いガラス転移温度、熱的安定性及び酸化安定性、Bスペクトル領域を超える紫外線に対する耐性、低表面エネルギー及び低疎水性、並びに多くのガスに対する高透過性等のポリシロキサンの望ましい特徴の多くを有する。更に、コポリマーは、ポリシロキサンと比較して、改善された機械的強度及びエラストマー特性を有することができる。コポリマーの少なくともいくつかは、光学的に透明であるか、低屈折率を有するか、又はその両方である。

【0047】

いくつかの実施形態において、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は、次式Iの繰り返し単位を少なくとも2つ含む直鎖状コポリマーである。

【化2】



式I

この式において、各 R^1 は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ若しくはハロで置換されたアリールである。各Yは、独立して、アルキレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせである。下付き文字nは、独立して、0～1500の整数であり、下付き文字pは、1～10の整数である。基Gは、この場合、式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ のジアミンから $-\text{NHR}^3$ 基を除いたものに等しい残基単位である二価基である。基 R^3 は、水素若しくはアルキル（例えば、1～10個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を有するアルキル）であるか、又は R^3 は、G及びこれら両方が結合している窒素と一緒になって複素環式基を形成する（例えば、 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ がピペラジン等の場合）。各アスタリスク(*)は、繰り返し単位がコポリマー内の別の基、例えば式Iの別の繰り返し単位等に結合する部位を示す。

【0048】

式I中の R^1 に好適なアルキル基は、典型的には、1～10個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を有する。例示的なアルキル基としては、これらに限定されるものではないが、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、及びイソブチルが挙げられる。 R^1 に好適なハロアルキル基は、多くの場合、対応するアルキル基の水素原子の一部分のみがハロゲンで置き換えられている。例示的なハロアルキル基としては、1～3個のハロ原子及び3～10個の炭素原子を有するクロロアルキル基及びフルオロアルキル基が挙げられる。 R^1 に好適なアルケニル基は、多くの場合、2～10個の炭素原子を有する。エテニル、n-プロペニル、及びn-ブテニル等の例示的なアルケニル基は、多くの場合、2～8個、2～6個、又は2～4個の炭素原子を有する。 R^1 に好適なアリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子を有する。フェニルは、例示的なアリール基である。アリール基は、非置換であってもよく、又はアルキル（例えば、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキル）、アルコキシ（例えば、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルコキシ）、若しくはハロ（例えば、クロロ、ブromo、又はフルオロ）で置換されていてもよい。 R^1 に好適なアラルキル基は、通常、1～10個の炭素原子を有するアルキレン基及び6～12個の炭素原子を有するアリール基を有する。一部の例示的なアラルキル基において、アリール基はフェニルであり、アルキレン基は、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有する（すなわち、アラルキルの構造は、アルキレン-フェニルであり、アルキレンがフェニル基に結合している）。

【0049】

式 I の一部の繰り返し単位においては、 R^1 基の少なくとも 50 パーセントがメチルである。例えば、 R^1 基の少なくとも 60 パーセント、少なくとも 70 パーセント、少なくとも 80 パーセント、少なくとも 90 パーセント、少なくとも 95 パーセント、少なくとも 98 パーセント、又は少なくとも 99 パーセントがメチルであってもよい。残りの R^1 基は、少なくとも 2 個の炭素原子を有するアルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ若しくはハロで置換されたアリールから選択することができる。

【0050】

式 I 中の各 Y は、独立してアルキレン、アラルキレン、又はそれらの組み合わせである。好適なアルキレン基は、典型的には、最大で 10 個の炭素原子、最大で 8 個の炭素原子、最大で 6 個の炭素原子、又は最大で 4 個の炭素原子を有する。例示的なアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。好適なアラルキレン基は、通常、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレン基に結合した、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリーレン基を有する。一部の例示的なアラルキレン基において、アリーレン部分はフェニレンである。すなわち、二価のアラルキレン基は、フェニレン - アルキレンであり、ここでフェニレンは、1 ~ 10 個、1 ~ 8 個、1 ~ 6 個、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレンに結合している。本明細書において使用される場合、Y 基に関して、「これらの組み合わせ」とは、アルキレン基及びアラルキレン基から選択される 2 種以上の基の組み合わせを指す。例えば、組み合わせは、単一のアルキレンに結合した単一のアラルキレン（例えば、アルキレン - アリーレン - アルキレン）であり得る。1 つの例示的なアルキレン - アリーレン - アルキレンの組み合わせにおいて、アリーレンはフェニレンであり、各アルキレンは、1 ~ 10 個、1 ~ 6 個、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。

【0051】

式 I 中の各下付文字 n は、独立して、0 ~ 1500 の整数である。例えば、下付き文字 n は、最大で 1000、最大で 500、最大で 400、最大で 300、最大で 200、最大で 100、最大で 80、最大で 60、最大で 40、最大で 20、又は最大で 10 の整数であり得る。n の値は、多くの場合、少なくとも 1、少なくとも 2、少なくとも 3、少なくとも 5、少なくとも 10、少なくとも 20、又は少なくとも 40 である。例えば、下付き文字 n は、40 ~ 1500、0 ~ 1000、40 ~ 1000、0 ~ 500、1 ~ 500、40 ~ 500、1 ~ 400、1 ~ 300、1 ~ 200、1 ~ 100、1 ~ 80、1 ~ 40 又は 1 ~ 20 の範囲であり得る。

【0052】

下付き文字 p は、1 ~ 10 の整数である。例えば、p の値は、多くの場合、最大で 9、最大で 8、最大で 7、最大で 6、最大で 5、最大で 4、最大で 3、又は最大で 2 の整数である。p の値は、1 ~ 8、1 ~ 6、又は 1 ~ 4 の範囲内にあり得る。

【0053】

式 I における基 G は、式 $R^3HN - G - NHR^3$ のジアミン化合物から 2 個のアミノ基（すなわち、 $-NHR^3$ 基）を除いたものに等しい残基単位である。ジアミンは、第一級又は第二級アミノ基を有し得る。基 R^3 は、水素若しくはアルキル（例えば、1 ~ 10 個、1 ~ 6 個、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル）であるか、又は R^3 は、G 及びそれら両方が結合している窒素と一緒になって複素環式基を形成する（例えば、 $R^3HN - G - NHR^3$ はピペラジンである）。ほとんどの実施形態において、 R^3 は、水素又はアルキルである。多くの実施形態において、ジアミンのアミノ基は両方とも第一級アミノ基であり（すなわち、 R^3 基は両方とも水素である）、ジアミンは、式 $H_2N - G - NH_2$ のジアミンである。

【0054】

一部の実施形態において、G は、アルキレン、ヘテロアルキレン、ポリジオルガノシロキサン、アリーレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせである。好適なアルキレンは、多くの場合、2 ~ 10 個、2 ~ 6 個、又は 2 ~ 4 個の炭素原子を有する。例示的なア

ルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。好適なヘテロアルキレンは、多くの場合、少なくとも2個のエチレン単位を有するポリオキシエチレン、少なくとも2個のプロピレン単位を有するポリオキシプロピレン、又はこれらのコポリマー等のポリオキシアルキレンである。好適なポリジオルガノシロキサンとしては、下記のポリジオルガノシロキサンジアミンから2個のアミノ基を除いたものが挙げられる。例示的なポリジオルガノシロキサンとしては、限定されるものではないが、アルキレンY基を有するポリジメチルシロキサンが挙げられる。好適なアラルキレン基は、通常、1～10個の炭素原子を有するアルキレン基に結合した、6～12個の炭素原子を有するアリーレン基を含有する。いくつかの例示的なアラルキレン基は、フェニレン-アルキレンであり、このフェニレンは、1～10個の炭素原子、1～8個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキレンに結合している。本明細書において使用される場合、基Gに関する「これらの組み合わせ」とは、アルキレン、ヘテロアルキレン、ポリジオルガノシロキサン、アリーレン、及びアラルキレンから選択される2種以上の基の組み合わせを指す。組み合わせは、例えば、アルキレンに結合したアラルキレン（例えば、アルキレン-アリーレン-アルキレン）であってもよい。例示的なアルキレン-アリーレン-アルキレンの組み合わせの1つにおいて、アリーレンはフェニレンであり、各アルキレンは、1～10個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を有する。

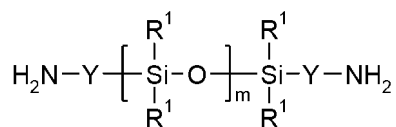
10

【0055】

いくつかの特定の実施形態において、Gは、次式のポリジオルガノシロキサンジアミン：

20

【化3】



〔式中、基 R^1 及びYは上記と同じであり、下付き文字mは1よりも大きい整数であり、Gはジアミンから2個の $-\text{NH}_2$ 基を除いたものである〕から調製されるポリジオルガノシロキサンである。例示的なポリジオルガノシロキサンとしては、限定されるものではないが、アルキレンY基を有するポリジメチルシロキサンが挙げられる。

【0056】

30

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、式：

$-\text{R}^a-(\text{CO})-\text{NH}-$ 〔式中、 R^a はアルキレンである〕を有する基を含まない傾向がある。コポリマー材料の主鎖に沿うカルボニルアミノ基の全ては、オキサリルアミノ基（すなわち、 $-(\text{CO})-(\text{CO})-\text{NH}-$ 基）の一部である。すなわち、コポリマー材料の主鎖に沿うあらゆるカルボニル基は、別のカルボニル基に結合しており、オキサリル基の一部となっている。より具体的には、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、複数のアミノオキサリルアミノ基を有する。

【0057】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、直鎖のブロックコポリマーであり、エラストマー材料であり得る。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、一般的に脆性固体又は硬質プラスチックとして配合される公知のポリジオルガノシロキサンポリアミドの多くとは異なり、コポリマーの重量に基づいて、50重量パーセント超のポリジオルガノシロキサセグメントを含むように配合することができる。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドにおけるジオルガノシロキサンの重量パーセントは、より高分子量のポリジオルガノシロキサセグメントを使用することによって増大させることができ、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドにおいて、60重量パーセント超、70重量パーセント超、80重量パーセント超、90重量パーセント超、95重量パーセント超、又は98重量パーセント超のポリジオルガノシロキサセグメントを提供することができる。より多量のポリジオルガノシロキサンを使用することで、適切な強度を維持しながら、弾性率がより低いエラストマー材料を調製することができる。

40

50

【0058】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドの一部は、材料の顕著な分解を伴わずに、最大で200、最大で225、最大で250、最大で275、又は最大で300の温度まで加熱することができる。例えば、空気の下で、熱重量分析計において加熱した場合、コポリマーは、20～約350の範囲を毎分50の速度で走査したときの重量低下が、10パーセント未満であることが多い。加えて、コポリマーは、多くの場合、空気中において例えば250の温度で1時間加熱することができ、冷却時に機械的強度の低下が検出されないことから明らかな分解を伴わないことが判定される。

【0059】

式Iのコポリマー材料は、光学的に透明であり得る。本明細書で使用するとき、用語「光学的に透明」とは、人間の目に透明に見える材料を意味する。光学的に透明なコポリマー材料は、多くの場合、少なくとも約90%の視感透過率、約2%未満のヘイズ、及び400nm～700nmの波長領域での約1%未満の不透明度を有する。視感透過率及びヘイズはいずれも、例えば、ASTM-D 1003-95の方法を使用して測定することができる。

【0060】

更に、式Iのコポリマー材料は、低い屈折率を有することができる。本明細書で使用するとき、用語「屈折率」とは、材料（例えば、コポリマー材料）の絶対屈折率を意味し、自由空間内の電磁放射線速度の、対象材料中での電磁放射線速度に対する比である。電磁放射線は、白色光である。屈折率は、例えばFisher Instruments (Pittsburgh, PA) から市販されているAbbeの屈折計を使用して測定される。屈折率の測定は、ある程度、使用する具体的な屈折計に依存する場合がある。コポリマー材料は、通常、約1.41～約1.50の範囲内の屈折率を有する。

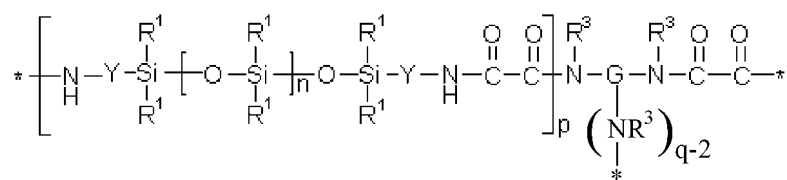
【0061】

このようなコポリマーの調製は、例えば、米国特許第7,501,184号、同第7,883,652号、同第8,586,668号、同第8,853,323号、及び同第9,206,290号に記載されている。

【0062】

この開示の他の実施形態において、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は、少なくとも1つの式IIの繰り返し単位：

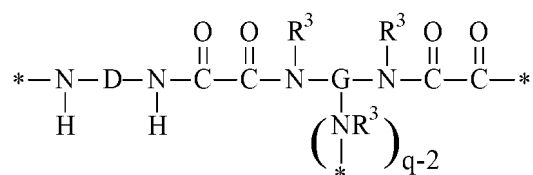
【化4】



式II

と、少なくとも1つの式IIIの繰り返し単位：

【化5】



式III

と、を含む非直鎖状コポリマーである。

【 0 0 6 3 】

これらの式において、各 R^1 は、独立して、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ若しくはハロで置換されたアリールである。Gは、式 $G(NHR^3)_q$ から $q - NHR^3$ 基を除いたものに等しい q 価の残基単位であり、 q は2以上の整数である。いくつかの実施形態において、 q は、例えば2、3又は4に等しくてもよい。基 R^3 は、水素若しくはアルキル（例えば、1～10個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を有するアルキル）であるか、又は R^3 は、G及びこれら両方が結合している窒素と一緒になって複素環式基（例えば、 $R^3HN - G - NHR^3$ はピペラジン等である）を形成する。各 Y は、独立して、アルキレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせである。Dは、有機ソフトセグメント残基である。下付き文字 n は、独立して、0～1500の整数であり、下付き文字 p は、1～10の整数である。各アスタリスク（*）は、繰り返し単位がコポリマー内の別の基に結合する部位を示す。

10

【 0 0 6 4 】

式 I I 中の R^1 に好適なアルキル基は、典型的には、1～10個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を有する。例示的なアルキル基としては、限定されるものではないが、メチル、エチル、イソプロピル、 n -プロピル、 n -ブチル、及びイソブチルが挙げられる。 R^1 に好適なハロアルキル基は、多くの場合、対応するアルキル基の水素原子の一部分のみがハロゲンで置き換えられている。例示的なハロアルキル基としては、1～3個のハロ原子及び3～10個の炭素原子を有するクロロアルキル基及びフルオロアルキル基が挙げられる。 R^1 に好適なアルケニル基は、多くの場合、2～10個の炭素原子を有する。エテニル、 n -プロペニル、及び n -ブテニル等の例示的なアルケニル基は、多くの場合、2～8個、2～6個、又は2～4個の炭素原子を有する。 R^1 に好適なアリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子を有する。フェニルは、例示的なアリール基である。アリール基は、非置換であってもよく、又はアルキル（例えば、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキル）、アルコキシ（例えば、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルコキシ）、若しくはハロ（例えば、クロロ、ブロモ、又はフルオロ）で置換されていてもよい。 R^1 に好適なアラルキル基は、通常、1～10個の炭素原子を有するアルキレン基及び6～12個の炭素原子を有するアリール基を有する。一部の例示的なアラルキル基において、アリール基はフェニルであり、アルキレン基は、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有する（すなわち、アラルキルの構造は、アルキレン-フェニルであり、アルキレンがフェニル基に結合している）。

20

30

【 0 0 6 5 】

式 I I の一部の繰り返し単位においては、全ての R^1 基が、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ若しくはハロで置換されたアリールのうち1つであってよい（例えば、全ての R^1 基が、メチル等のアルキル又はフェニル等のアリールである）。式 I I の一部の化合物において、 R^1 基は、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、及びアルキル、アルコキシ又はハロで置換されたアリールからなる群から選択される2種以上の任意の比での混合物である。したがって、例えば、式 I I のある化合物において、 R^1 基の0%、1%、2%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、98%、99%、又は100%がメチルであってよく、 R^1 基の100%、99%、98%、95%、90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、5%、2%、1%、又は0%がフェニルであってよい。

40

【 0 0 6 6 】

式 I I の一部の繰り返し単位においては、 R^1 基の少なくとも50パーセントがメチルである。例えば、 R^1 基の少なくとも60パーセント、少なくとも70パーセント、少なくとも80パーセント、少なくとも90パーセント、少なくとも95パーセント、少なくとも98パーセント、又は少なくとも99パーセントがメチルであってもよい。残りの R^1 基は、少なくとも2個の炭素原子を有するアルキル、ハロアルキル、アラルキル、アル

50

ケニル、アリール、又はアルキル、アルコキシ若しくはハロで置換されたアリールから選択することができる。

【0067】

式 I I 中の各 Y は、独立して、アルキレン、アラルキレン又はこれらの組み合わせである。好適なアルキレン基は、典型的には、最大で 10 個の炭素原子、最大で 8 個の炭素原子、最大で 6 個の炭素原子、又は最大で 4 個の炭素原子を有する。例示的なアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、及びブチレン等が挙げられる。好適なアラルキレン基は、通常、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレン基に結合した、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリーレン基を有する。一部の例示的なアラルキレン基において、アリーレン部分はフェニレンである。すなわち、二価のアラルキレン基は、フェニレン - アルキレンであり、ここでフェニレンは、1 ~ 10 個、1 ~ 8 個、1 ~ 6 個、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレンに結合している。本明細書において使用される場合、Y 基に関して、「これらの組み合わせ」とは、アルキレン基及びアラルキレン基から選択される 2 種以上の基の組み合わせを指す。例えば、組み合わせは、単一のアルキレンに結合した単一のアラルキレン（例えば、アルキレン - アリーレン - アルキレン）であり得る。1 つの例示的なアルキレン - アリーレン - アルキレンの組み合わせにおいて、アリーレンはフェニレンであり、各アルキレンは、1 ~ 10 個、1 ~ 6 個、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。

10

【0068】

式 I I 中の各下付き文字 n は、独立して、0 ~ 1500 の整数である。例えば、下付き文字 n は、最大で 1000、最大で 500、最大で 400、最大で 300、最大で 200、最大で 100、最大で 80、最大で 60、最大で 40、最大で 20、又は最大で 10 の整数であり得る。n の値は、多くの場合、少なくとも 1、少なくとも 2、少なくとも 3、少なくとも 5、少なくとも 10、少なくとも 20、又は少なくとも 40 である。例えば、下付き文字 n は、40 ~ 1500、0 ~ 1000、40 ~ 1000、0 ~ 500、1 ~ 500、40 ~ 500、1 ~ 400、1 ~ 300、1 ~ 200、1 ~ 100、1 ~ 80、1 ~ 40、又は 1 ~ 20 の範囲であり得る。

20

【0069】

下付き文字 p は、1 ~ 10 の整数である。例えば、p の値は、多くの場合、最大で 9、最大で 8、最大で 7、最大で 6、最大で 5、最大で 4、最大で 3、又は最大で 2 の整数である。p の値は、1 ~ 8、1 ~ 6、又は 1 ~ 4 の範囲内であり得る。

30

【0070】

式 I I 及び / 又は式 I I I の基 G は、式 $G(NHR^3)_q$ のジアミン又はポリアミン化合物から、q 個のアミノ基（すなわち、 $-NHR^3$ 基）を除いたものに等しい残基単位であり、ここで q は 2 以上の整数である。ジアミン及び / 又はポリアミンは、一級及び / 又は二級アミノ基を有し得る。基 R^3 は、水素若しくはアルキル（例えば、1 ~ 10 個、1 ~ 6 個、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル）であるか、又は R^3 は、G 及びこれら両方が結合している窒素と一緒になって複素環式基を形成する（例えば、 $R^3HN-G-NHR^3$ はピペラジンである）。ほとんどの実施形態において、 R^3 は、水素又はアルキルである。多くの実施形態において、ジアミン及び / 又はポリアミンの全てのアミノ基が一級アミノ基であり（すなわち、全ての R^3 基が水素である）、ジアミン及び / 又はポリアミンは、式 $G(NH_2)_q$ である（例えば、 $q = 2$ のとき、 $H_2N-G-NH_2$ のジアミン）。

40

【0071】

いくつかの実施形態において、式 I I 及び / 又は式 I I I の基 G は、(i) 式 $R^3HN-G-NHR^3$ のジアミン化合物から 2 個のアミノ基（すなわち、 $-NHR^3$ 基）を除いたもの及び (ii) 式 $G(NHR^3)_q$ のポリアミン化合物から、q 個のアミノ基（すなわち、 $-NHR^3$ 基）を除いたものに等しい残基単位の混合物であり、ここで q は 2 よりも大きい整数である。このような実施形態において、式 $G(NHR^3)_q$ のポリアミン化合物は、トリアミン化合物（すなわち、 $q = 3$ ）、テトラアミン化合物（すなわち、 $q =$

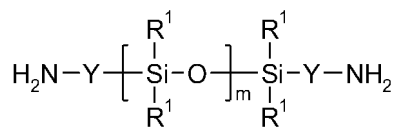
50

4)、及びこれらの組み合わせであってよいが、これらに限定されない。このような実施形態において、ジアミン(i) 1当量当たりのポリアミン(ii)の当量数は、一般的に少なくとも0.001であり、より一般的には少なくとも0.005であり、より一般的には少なくとも0.01である。このような実施形態において、ジアミン(i) 1当量当たりのポリアミン(ii)の当量数は、一般的に多くとも3であり、より典型的には多くとも2、最も典型的には多くとも1である。

【0072】

Gが、(i)式 $R^3HN-G-NHR^3$ のジアミン化合物から2個のアミノ基(すなわち、 $-NHR^3$ 基)を除いたものに等しい残基単位を含む場合、Gは、アルキレン、ヘテロアルキレン、ポリジオルガノシロキサン、アリーレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせであり得る。好適なアルキレンは、多くの場合、2~10個、2~6個、又は2~4個の炭素原子を有する。例示的なアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。好適なヘテロアルキレンは、多くの場合、少なくとも2個のエチレン単位を有するポリオキシエチレン、少なくとも2個のプロピレン単位を有するポリオキシプロピレン、又はこれらのコポリマー等のポリオキシアルキレンである。好適なポリジオルガノシロキサンとしては、式：

【化6】



[式中、基 R^1 及びYは上記と同じであり、下付き文字mは1よりも大きい整数である]から2個のアミノ基を除いたポリジオルガノシロキサジアミンが挙げられる。例示的なポリジオルガノシロキサンとしては、限定されるものではないが、アルキレンY基を有するポリジメチルシロキサンが挙げられる。好適なアラルキレン基は、通常、1~10個の炭素原子を有するアルキレン基に結合した、6~12個の炭素原子を有するアリーレン基を含有する。いくつかの例示的なアラルキレン基は、フェニレン-アルキレンであり、このフェニレンは、1~10個の炭素原子、1~8個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するアルキレンに結合している。本明細書において使用される場合、基Gに関する「これらの組み合わせ」とは、アルキレン、ヘテロアルキレン、ポリジオルガノシロキサン、アリーレン、及びアラルキレンから選択される2種以上の基の組み合わせを指す。組み合わせは、例えば、アルキレンに結合したアラルキレン(例えば、アルキレン-アリーレン-アルキレン)であってもよい。例示的なアルキレン-アリーレン-アルキレンの組み合わせの1つにおいて、アリーレンはフェニレンであり、各アルキレンは、1~10個、1~6個、又は1~4個の炭素原子を有する。

【0073】

各Dは、有機ソフトセグメントを示す式IIIである。有機ソフトセグメントとしては、典型的には、例えば、ポリオキシエチレン残基、ポリオキシプロピレン残基、ポリ(オキシエチレン-コ-オキシプロピレン)残基、及びこれらの組み合わせなどの1種以上のポリエーテル残基が挙げられる。有機ソフトセグメントは、一般的に少なくとも450g/mol、より一般的には少なくとも700g/mol、最も一般的には少なくとも2000g/molの数平均分子量を有する。有機ソフトセグメントは、一般的に多くとも8000g/mol、より一般的には多くとも6000g/mol、最も一般的には多くとも4000g/molの数平均分子量を有する。多種多様な有機ソフトセグメント、例えば、米国特許第4,119,615号(Schulze)に記載のもの等を使用することができる。

【0074】

いくつかの特定の実施形態では、アミド末端保護された(例えば、オキサレート化)有機ソフトセグメントを有するポリジオルガノシロキサンポリアミドは、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドである。ポリジオルガノシロキサンポリアミドは、式 $-R^a-(CO)-NH-$ [式中、 R^a はアルキレンである]を有する基を含まない傾向がある。コ

ポリマー材料の主鎖に沿うカルボニルアミノ基の全ては、オキサリルアミノ基（すなわち、 $-(CO)-(CO)-NH-$ 基）の一部である。すなわち、コポリマー材料の主鎖に沿うあらゆるカルボニル基は、別のカルボニル基に結合しており、オキサリル基の一部となっている。より具体的には、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドは、複数のアミノオキサリルアミノ基を有する。

【0075】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドのいくつかは、材料を著しく分解させることなく、最高で200℃、最高で225℃、最高で250℃、最高で275℃、又は最高で300℃の温度まで加熱することができる。例えば、空気存在下で、熱重量分析器内で加熱したとき、コポリマーは、多くの場合、20℃～350℃の範囲内を毎分50℃の速度で往査したとき、10%未満の重量低下を有する。更に、コポリマーは、多くの場合、冷却時に機械的強度の低下が検出されないことから判定して、明らかな分解を伴うことなく、空气中で例えば250℃の温度で1時間加熱することができる。

10

【0076】

式II及び式IIIの繰り返し単位を有するコポリマー材料は、光学的に透明となり得る。本明細書で使用するとき、用語「光学的に透明」とは、人間の目に透明に見える材料を意味する。光学的に透明なコポリマー材料は、多くの場合、400nm～700nmの波長領域において、少なくとも90%の視感透過率、2%未満のヘイズ、及び1%未満の不透明度を有する。視感透過率及びヘイズはいずれも、例えば、ASTM-D 1003-95の方法を使用して測定することができる。

20

【0077】

更に、式II及び式IIIの繰り返し単位を有するコポリマー材料は、低い屈折率を有することができる。本明細書で使用するとき、用語「屈折率」とは、材料（例えば、コポリマー材料）の絶対屈折率を意味し、自由空間内での電磁放射線速度の、対象材料中での電磁放射線速度に対する比である。電磁放射線は、白色光である。屈折率は、例えばFisher Instruments (Pittsburgh, PA) から市販されているAbbeの屈折計を使用して測定される。屈折率の測定は、ある程度、使用する具体的な屈折計によって変わり得る。いくつかの実施形態（例えば、コポリマーがポリジメチルシロキサンセグメントを含む実施形態）では、コポリマー材料は、1.41～1.50の範囲の屈折率を有し得る。いくつかの他の実施形態（例えば、コポリマーがポリフェニルシロキサン又はポリジフェニルシロキサンセグメントを含む実施形態）では、コポリマー材料は、1.46～1.55の範囲の屈折率を有し得る。

30

【0078】

このようなポリマーの調製は、例えば、米国特許第8,063,166号、同第8,361,626号、同第8,623,988号、及び同第9,018,331号に記載されている。

【0079】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを改質するには、コポリマーをBスペクトル領域以下の紫外線に曝露して、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合を実施する。

40

【0080】

紫外線(Ultraviolet or UV radiation)は、可視光とX線放射との間の波長領域内に位置する電磁スペクトルの一部分で、400ナノメートル(nm)～10nmの波長を有する。紫外線は、典型的には、UVA(315～400nm)、UVB(280～315nm)及びUVC(100～280nm)として記述される領域に細分化される。自然界では、長波長UVA光はオゾン層に吸収されず、中波長UVBは大部分がオゾン層吸収され、短波長UVCは完全にオゾン層に吸収される。したがって、自然光にはUVC及び大量のUVB放射は存在しない。

【0081】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、可視光及びUVA放射を透過

50

し、315 nm以下の範囲（UVB及びUV C波長領域）の光を吸収する。類似のシロキサンポリウレアコポリマーは、この吸光挙動を示さないことから、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー中のオキサミド結合がこの吸光に関与する。この吸光の結果、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーがBスペクトル領域以下の紫外線に曝露されたとき、コポリマーが紫外線を吸収し、この吸収は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの解重合を引き起こす。この解重合の少なくとも1つの生成物はシロキサン流体である。

【0082】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーをUV光に曝露する方法は、主に、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが取る形態及びポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーと共に存在する追加成分の性質によって決まる。1つの基材のみが存在する実施形態、又はポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが自立物品を備える実施形態、又は基材のうちの少なくとも1つが所望の波長領域のUV光に対して透明である実施形態においては、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを直接曝露してもよい。ただし、いくつかの実施形態において、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、UV光に対して不透明な2つの基材の間に配置されてもよい。これらの実施形態では、露出した縁部にUV光を照射することで、所望の解重合を実施するのに十分となり得る。しかし、他の実施形態では、UV光は、全内部反射によって縁部からポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー層内に移送される場合がある。このプロセスは、米国特許出願公開第2011/0134623号及び同第2011/0176325号（Sherman et al.）に記載のように、粘弾性ライトガイド等のライトガイドでよく理解されている。

【0083】

シロキサンポリマー、特に、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、概ね、紫外線に対して安定であると考えられ、報告されており（例えば、米国特許第7,501,184号、同第7,883,652号、同第8,586,668号、同第8,853,323号、同第9,206,290号；及び米国特許第8,063,166号、同第8,361,626号、同第8,623,988号、同第9,018,331号）、したがって環境的に安定である。これらのコポリマーは自然界に存在する紫外線に対して安定であることから、この解釈は間違いではない。しかし、これらのコポリマーによってBスペクトル領域以下の紫外線が吸収されること、及びこの吸収がポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの解重合を引き起こすことは、予想外であった。コポリマーは、自然光中で環境安定性を有するが、殺菌灯のような自然界に存在しないが容易に利用できる光の中で解重合することによって改質できることから、これはまったく思いがけないことである。

【0084】

本開示の一般的方法は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物の改質に対する広い適用性を有する。上記のように、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物は、層状等の広範な構成、又は広範な三次元構成とすることができる。また、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、存在する唯一のポリマー組成物であってもよく、又は追加のポリマー成分が、別々かつ区別された層として存在してもよく、又は追加のポリマー成分が、例えば、ブレンド若しくは類似の混合物の形態で、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーと密接していてもよい。典型的には、他のポリマー成分が存在する場合、それらの追加ポリマー成分は、Bスペクトル領域以下の紫外線を吸収しない。

【0085】

いくつかの実施形態において、改質されるポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの層を備える。この層は、自立層でもよく、又は基材上に配置されて存在してもよい。更に、層は連続的でも不連続でもよく、1つよりも多くの層が存在してもよい。1つよりも多くの層が存在する場

合、多層構造は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの追加の層を含んでもよく、他のポリマー又は非ポリマー材料の追加の層を含んでもよく、又はその両方であってもよい。

【0086】

いくつかの実施形態では、層は接着剤層を含む。接着剤層は、感圧性接着剤層、熱活性化層、又はプレ接着剤層であってもよい。プレ接着剤層とは、層がそれ自体は接着剤層ではないが、改質されると接着剤層になることを意味する。典型的には、プレ接着剤層は、重合すると接着剤層を形成するモノマーを含むが、本発明のコンテキストにおいて、プレ接着剤層は、例えば、解重合すると接着剤層となる架橋層を含む。

【0087】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドをシリコン粘着付与樹脂のような粘着付与剤と組み合わせることにより、感圧性接着剤又は熱活性化接着剤のいずれかの配合物とすることができる。本明細書で使用する時、用語「感圧性接着剤」とは、以下の性質を有する接着剤を指す：(1)アグレッシブで持続的な粘着性、(2)指圧以下の圧力による基材への接着、(3)被着体に取り付く十分な能力、並びに(4)被着体からきれいに取り外し可能であるために十分な凝集力。本明細書で用いられるとき、用語「熱活性化接着剤」は、本質的に室温で非粘着性であるが、室温を上回る、例えば30 超などの活性化温度を超えた温度にて粘着性となる、接着剤組成物を意味する。熱活性化接着剤は、典型的には、活性化温度を超えると、感圧性接着剤の特性を有する。

【0088】

シリコン粘着付与樹脂などの粘着付与樹脂を、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーに添加して、コポリマーの接着特性を提供するか又は高める。これらの粘着付与樹脂は、以前は「シリケート」粘着付与樹脂と呼ばれた。シリコン粘着付与樹脂は、得られる接着剤組成物の物理的特性に影響を与え得る。例えば、シリコン粘着付与樹脂含量が増大するにつれて、接着剤組成物のガラス状からゴム状への転移が、次第に高温で起こるようになる。いくつかの例示的な接着剤組成物では、複数のシリコン粘着付与樹脂を使用して、所望の性能を得ることができる。

【0089】

好適なシリコン粘着付与樹脂としては、以下の構造単位M(すなわち、一価の $R'_3SiO_{1/2}$ 単位)、D(すなわち、二価の $R'_2SiO_{2/2}$ 単位)、T(すなわち、三価の $R'_SiO_{3/2}$ 単位)及びQ(すなわち、四価の $SiO_{4/2}$ 単位)、並びにこれらの組み合わせで構成される樹脂が挙げられる。典型的な例示的なシリコン樹脂としては、MQシリコン粘着付与樹脂、MQDシリコン粘着付与樹脂、及びMQTシリコン粘着付与樹脂が挙げられる。これらのシリコン粘着付与樹脂は通常、100~50,000の範囲、又は500~15,000の範囲の数平均分子量を有し、通常、メチル R' 基を有する。

【0090】

MQシリコン粘着付与樹脂は、 $R'_3SiO_{1/2}$ 単位(「M」単位)及び $SiO_{4/2}$ 単位(「Q」単位)を有するコポリマー樹脂であり、ここで、M単位はQ単位に結合しており、その各々が少なくとも1つの他のQ単位に結合している。 $SiO_{4/2}$ 単位(「Q」単位)の一部は、ヒドロキシル基に結合して $HO-SiO_{3/2}$ 単位(「 T^{OH} 」単位)をもたらし、それにより、シリコン粘着付与樹脂のケイ素結合ヒドロキシル含量を説明でき、一部は他の $SiO_{4/2}$ 単位にのみ結合している。

【0091】

このような樹脂は、例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp. 265-270、並びに米国特許第2,676,182号(Daudt et al.)、同第3,627,851号(Bradly)、同第3,772,247号(Flannigan)、及び同第5,248,739号(Schmidt et al.)に記載されている。その他の例は、米国特許第

10

20

30

40

50

5,082,706号(Tangney)に開示されている。上記の樹脂は、概して、溶媒中で調製される。乾燥させた又は無溶媒の、Mシリコーン粘着付与樹脂は、米国特許第5,319,040号(Wengrovius et al.)、同第5,302,685号(Tsumura et al.)、及び同第4,935,484号(Wolfg rubber et al.)に記載されているように調製できる。

【0092】

いくつかのMQシリコーン粘着付与樹脂は、米国特許第2,676,182号(Daude et al.)に記載され、米国特許第3,627,851号(Brady)、及び米国特許第3,772,247号(Flannigan)によって改良されている、シリカヒドロゾルキャッピングプロセスにより調製することができる。これらの改良されたプロセスは、多くの場合、ケイ酸ナトリウム溶液の濃度、及び/又はケイ酸ナトリウム中のケイ素対ナトリウムの比、及び/又は中和されたケイ酸ナトリウム溶液をキャッピングする前の時間を、Daudeらによって開示されている値よりも概して低い値に制限することを含む。中和されたシリカヒドロゾルは、多くの場合、2-プロパノール等のアルコールによって安定化され、 $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位により、中和後できる限り早くキャッピングされる。MQ樹脂上のケイ素結合ヒドロキシル基(すなわち、シラノール)の濃度は、シリコーン粘着付与樹脂の重量に基づいて、1.5重量%以下、1.2重量%以下、1.0重量%以下又は0.8重量%以下まで低減することができる。これは、例えば、ヘキサメチルジシラザンをシリコーン粘着付与樹脂と反応させることによって実施されてもよい。このような反応は、例えば、トリフルオロ酢酸によって触媒してもよい。あるいは、トリメチルクロロシラン又はトリメチルシリルアセトアミドをシリコーン粘着付与樹脂と反応させてもよく、この場合、触媒は必要ではない。

10

20

【0093】

MQDシリコーン粘着付与樹脂は、例えば、米国特許第2,736,721号(Dexter)に教示されているとおり、 $R'_3SiO_{1/2}$ 単位(「M」単位)、 $SiO_{4/2}$ 単位(「Q」単位)、及び $R'_2SiO_{2/2}$ 単位(「D」単位)を有するターポリマーである。MQDシリコーン粘着付与樹脂では、 $R'_2SiO_{2/2}$ 単位(「D」単位)のメチル R' 基の一部を、ビニル($CH_2=CH-$)基(「D^{vi}」単位)で置き換えてもよい。

30

【0094】

MQTシリコーン粘着付与樹脂は、例えば、米国特許第5,110,890号(Butler)及び特開平2-36234号に教示されているとおり、 $R'_3SiO_{1/2}$ 単位、 $SiO_{4/2}$ 単位、及び $R'SiO_{3/2}$ 単位(「T」単位)を有するターポリマーである。

【0095】

好適なシリコーン粘着付与樹脂は、Dow Corning(Midland, MI)、Momentive Performance Materials(Waterford, NY)、及びBluestar Silicones(Rock Hill, SC)等の供給元から市販されている。特に有用なMQシリコーン粘着付与樹脂の例としては、SR-545及びSR-1000の商品名で入手可能なものが挙げられ、これらはいずれもMomentive Performance Materials(Waterford, NY)から市販されている。このような樹脂は一般に、有機溶媒中にて供給され、受け取ったままの状態では本開示の接着剤の配合物に用いてもよい。2種以上のシリコーン樹脂のブレンドを接着剤組成物に含むことができる。

40

【0096】

接着剤組成物は、典型的には、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド及びシリコーン粘着付与樹脂の合計重量を基準にして、20~80重量%のポリジオルガノシロキサンポリオキサミドと、20~80重量%のシリコーン粘着付与樹脂とを含有する。例えば、接着剤組成物は、30~70重量%のポリジオルガノシロキサンポリオキサミドと30~70重量%のシリコーン粘着付与樹脂、35~65重量%のポリジオルガノシロキサンポ

50

リオキサミドと35～65重量%のシリコーン粘着付与樹脂、40～60重量%のポリジオルガノシロキサンポリオキサミドと40～60重量%のシリコーン粘着付与樹脂、又は45～55重量%のポリジオルガノシロキサンポリオキサミドと45～55重量%のシリコーン粘着付与樹脂を含有し得る。

【0097】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを含むポリマー層が感圧性接着剤を含む実施形態において、Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露により改質することで、感圧性接着剤は、その感圧接着特性を失うことになる。理論に束縛されるものではないが、感圧接着特性の低下をもたらすポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の改質は、シロキサン流体へと変換されつつあるポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの複数部分から粘着性が低下した結果である可能性があり、又は解重合によって引き起こされる凝集力の低下によるものである可能性があり、又はこれらの要因又は他の要因の組み合わせの可能性もある。

10

【0098】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の改質は、感圧性接着剤層の少なくとも一部分で実施される。いくつかの実施形態において、層全体又は層の少なくとも大部分は、Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露によって改質される。他の実施形態において、改質は、選択的領域又は区別された領域で実施される。選択的領域又は区別された領域のみの曝露は、UVレーザなどの区別されたUV光源を使用して行うことができ、又は改質されない領域をマスキング若しくは他の遮蔽機構によって遮蔽することによって実施できる。

20

【0099】

感圧性接着剤層を改質して、感圧性接着剤層の少なくとも一部分を非感圧性(non-pressure sensitive)にする、特に好適な用途の1つは、積層体の解体におけるものである。積層体は、材料の複数の層を備える物品である。最も簡単な感圧性接着剤積層体は、基材-1/感圧性接着剤/基材-2というタイプの物品である。このタイプの積層体では、2つの基材は、同一でも異なってもよく、フィルム又は剛性基材であることができ、ガラス、金属、木材、セラミック等のポリマー材料又は非ポリマー材料であってもよい。例えば、両基材が、2枚のガラス板のような剛性基材である場合、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の接着強度により、一旦積層体が形成されると、基材を分離することは、ほぼ不可能になる。しかし、本開示の方法を使用して、Bスペクトル領域以下の紫外線に曝露することによって、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の少なくとも一部分により、その感圧接着特性が失われ、その結果2枚の剛性ガラス基材を分離できるように、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤を改質することができる。このようなプロセスは、このような積層体構造が形成される製造作業において特に有利となり得る。これらの作業において、積層体に欠陥が存在する場合、欠陥を排除するために積層体を解体する(unmake)ことは極めて困難である。積層体中に、基材の位置ずれ、基材の欠陥、又は埃若しくはその他の異物によるボンドラインの汚染等、広範囲の欠陥が発生する可能性がある。本発明の方法によれば、欠陥が検出された場合、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤を改質することによって、積層体を解体することができ、積層体中の欠陥を修復することができる。

30

40

【0100】

接着積層体における本開示の方法の別の用途は、耐用年数終了時にリサイクルすることである。積層体は、一旦その目的を達すると、上記のように、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の接着強度により、基材を分離することはほぼ不可能である。しかし、本開示の方法を使用して、Bスペクトル領域以下の紫外線に曝露することによって、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の少なくとも一部分がその感圧接着特性を損失し、その結果2枚の基材を分離できるように、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤を改質することができ

50

る。2つの基材は剛性基材である必要はなく、例えば1つはフィルムであってもよく、1つは剛性基材であってもよい。この例では、フィルム基材は除去して廃棄し、剛性基材は再利用することができる。この例は、例えばコンピュータ、タブレット、又は携帯電話の画面（保護フィルムをその下の基材表面を損傷することなく除去できる）、又は窓（窓表面を損傷することなく窓用フィルムを容易に除去できる）である。

【0101】

上記のように、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミド層は、多層物品の一部であることができる。いくつかの実施形態では、多層物品は、感圧性接着剤の複数の層を含むことができる。これらの実施形態において、感圧性接着剤の層のうちの少なくとも1つは、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤を含む。多層構造のうちの少なくとも1つの層を改質可能とすることで、多層構造の取り扱い及び使用における広い柔軟性をもたらすことができる。例えば、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の薄層を、他の2つの感圧性接着剤の層の間に挟んで、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤が改質されると、他の2つの感圧性接着剤の間に弱い点境界層を形成し、その分離を可能にすることができる。あるいは、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤が基材と接触するように、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の薄層を、感圧性接着剤層の外面のスキン層として使用できる。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤を改質すると、感圧性接着剤層と基材との間に弱い境界層が形成され、その分離が可能になる。本開示の方法を利用して、広い範囲の類似の多層構造が想定できる。

【0102】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤は、連続層を形成する必要がなく、又は層の唯一の成分である必要がない。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の不連続層を使用することができる。更に、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤と、他の感圧接着性材料等の追加のポリマー材料及び非ポリマー材料とのブレンドにより得られる接着剤層は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤の改質時に層全体を十分に改質して、分離を可能にするのに十分なほど接着性を弱めることができる。

【0103】

上記のように、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの改質は、接着性を非接着性に変換できるだけでなく、非接着性を接着性に変換することもできる。このようなプロセスの一例の、プレ接着剤ポリマーを使用し、それをBスペクトル領域以下の紫外線に曝露することによって改質して接着剤を形成することは、架橋ポリマー組成物の解重合である。このシナリオでは、架橋ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、エラストマー性ポリマーであって、解重合によって粘弾性の感圧性接着剤に変化し得る。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、架橋剤の使用によって又は電子ビーム線への曝露によってのいずれかで架橋できる。このようにして、例えば、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤層を電子ビーム線によって架橋して、架橋エラストマーの非粘着層を形成することができる。架橋エラストマーの非粘着層は、取り扱い、輸送、及び変換がはるかに容易であり、保護（例えば剥離ライナーによる）を必要としない。架橋エラストマーの非粘着層を処理した後、Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露により、接着剤層を改質することができる。

【0104】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの層を含む他の物品の例としては、剥離物品が挙げられる。剥離物品の例としては、剥離ライナー及び低接着性バックサイズを有する物品が挙げられる。低接着性バックサイズは、テープ物品に使用される剥離コーティングであり、該物品において、低接着性バックサイズコーティングはテープバックキングの裏面上に配置され、接着剤層が低接着性バックサイズコーティングに接触するようにテープを巻き取ることを可能にする。これらの剥離物品は、バックキング及びポリジオル

ガノシロキサンのポリオキサミドポリマーの剥離コーティングを含む。上記の接着剤層と同様に、ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマーの剥離コーティングは、Bスペクトル領域以下の紫外線に曝露することによって同様に改質することができる。剥離層で実施できる改質の例としては、剥離層の複数部分を選択的に改質して、差異のある剥離特性をもたらすこと、又は層全体を改質して剥離層の容易な除去を可能にすることが挙げられる。

【0105】

ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマーから調製される多種多様なその他のコーティングも、Bスペクトル領域以下の紫外線に曝露することによって改質することができる。コーティングは、粘着付与樹脂、可塑化樹脂、充填剤、微粒子、ナノ粒子、顔料若しくは染料等の着色剤、伝熱粒子、磁気転写粒子、安定剤等の様々な添加剤、又はこれらの組み合わせを含むことができる。このようなコーティングの例としては、保護コーティング、光学特性改質コーティング等が挙げられる。これらのコーティングの多くは、強靱性を増強するため又は光学的性質を改質するために微粒子又はナノ粒子等の追加成分を含む。これらのコーティングで実施できる改質の例としては、コーティングの複数部分の選択的改質、又は層全体の改質により、コーティングの容易な除去を可能にすることが挙げられる。コーティングの選択的改質の例は、微粒子を含有する拡散性コーティングを改質して、当該拡散性コーティングを不連続にすることである。コーティングの複数部分をBスペクトル領域以下の紫外線に曝露することで当該部分を解重合して改質し、その後拭き取り又はその他の除去手段によって解重合部分を除去することによって、コーティングの当該部分が非拡散性となるように、連続拡散コーティングを選択的に改質できる。

【0106】

いくつかの実施形態において、ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマー組成物は、層の形態ではなく、三次元物品の形態である。これら三次元物品は、広い範囲の形状、サイズ及び形態を有することができ、ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマーを含有するだけでなく、他のポリマー材料及び非ポリマー材料を含有することもできる。Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露によるポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマー組成物の改質によって形成され得る三次元物品の例は、三次元発泡体物品である。ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマーとBスペクトル領域以下の紫外線に対して非感受性の1又は複数のポリマー成分とのブレンドを調製し、所望の形状に成形することができる。その後、物品をBスペクトル領域以下の紫外線に曝露して、解重合によってポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマー組成物を改質することができる。その後、解重合された材料を、注ぎ出し、真空除去、拭き取り等によって物品から除去して、ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマー組成物が存在していた場所に空隙を含む発泡体物品を形成することができる。

【0107】

また、ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマー組成物を含む物品は、例えば、米国特許第6,790,403号及び同第6,070,107号に記載のように、三次元印刷プロセスによって調製することができる。この急速に発達しつつある技術により、幅広い三次元物品の形成が可能になる。その後、三次元印刷された物品を、Bスペクトル領域以下の紫外線によって改質して、改質された物品を形成することができる。ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマー組成物は、ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマーのみを含んでもよく、又は上記の広範な追加的成分を含んでもよい。

【0108】

ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマー組成物とBスペクトル領域以下の紫外線との反応生成物である改質ポリマー組成物も開示される。改質ポリマー組成物を記述する1つの方法は、ポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマーに上記の方法を適用した場合に形成される生成物として記述することである。好適なポリジオルガノシロキサンのポリオキサミドポリマー及び好適な紫外線は、上に詳細に記載されている。更

に、上記のように、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物は、追加のポリマー材料及び非ポリマー材料を含んでもよく、層状又は三次元物品の形態であってもよい。同じく上記のように、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物全体を改質してもよく、又は別個の場所で選択的に改質を実施することもできる。

【0109】

いくつかの実施形態において、反応生成物は、Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露の前にポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー中に存在しなかったシラノール官能基（すなわち、-SiOH基）を含む。これらのシラノール官能基は、例えばNMR（核磁気共鳴）分光法により検出することができる。

【0110】

いくつかの実施形態において、生成した反応生成物は、シロキサン流体を含む。上記のように、シロキサン流体は、多くの場合、拭き取り、注ぎ出し、真空除去等によって組成物から除去できる。

【0111】

いくつかの実施形態では、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、架橋ポリマーであり、上記のように、感圧接着特性を有さない。しかし、反応生成物は、粘着性などの感圧接着特性を有する。

【0112】

改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物を含有する物品もまた本明細書で開示される。物品は、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物のみを含んでもよく、又はポリマーは追加のポリマー成分又は非ポリマー成分を含んで、多コンポーネント物品又は混成物品を形成してもよい。多コンポーネント物品とは、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物と追加成分とが別々の層を形成する物品である。このような物品の例は、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー組成物の層がその上に配置された基材である。混成物品とは、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーと追加成分とが混合され、別個の層に存在しない物品である。

【0113】

多コンポーネント物品のいくつかの実施形態において、追加成分は、第1主面及び第2主面を有する基材、及び基材の第1主面上に配置された改質ポリマー層であってもよく、上記改質ポリマー層は、Bスペクトル領域以下の紫外線に少なくとも部分的に曝露されたポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを含む。

【0114】

広範囲の基材が、これらの物品への使用に適している。基材は、剛性、半剛性、又は可撓性であってもよい。剛性基材の例としては、ガラス板、ポリカーボネート（PC）又はポリメチルメタクリレート（PMMA）の板のような比較的厚いポリマー板、セラミックス、金属板、又はデバイスの外面が挙げられる。半剛性基材の例としては、比較的厚いポリマーフィルム（モノリシックフィルム又は多層フィルムのいずれか）、厚い金属箔等が挙げられる。可撓性基材の例としては、テープバックング、フィルム（光学フィルムと非光学フィルムの両方を含む）、及び剥離ライナーが挙げられる。

【0115】

特に好適な基材の分類は、光学フィルムである。本明細書で使用される場合、用語「光学フィルム」は、光学的効果を生み出すために使用できるフィルムを指す。光学フィルムは、典型的には、単層又は複数層であり得る、ポリマー含有フィルムである。光学フィルムは可撓性であり、任意の好適な厚さであり得る。光学フィルムは、多くの場合、電磁スペクトルの一部の波長（例えば電磁スペクトルの可視領域、紫外領域、又は赤外領域の波長）に対して、少なくとも部分的に透過性、反射性、反射防止性、偏光性、光学的に透明、又は拡散性である。例示的な光学フィルムとしては、限定されるものではないが、可視光鏡面フィルム、カラー鏡面フィルム、太陽光反射フィルム、赤外線反射フィルム、紫外線反射フィルム、輝度上昇フィルム、反射型偏光フィルム（デュアル輝度上昇フィルム等

10

20

30

40

50

）、吸収性偏光フィルム、光学的に透明なフィルム、色付きフィルム、及び反射防止フィルムが挙げられる。

【0116】

一部の光学フィルムは、ポリマー含有材料（例えば、染料を含むポリマー又は含まないポリマー）の複数層、又は金属含有材料とポリマー材料との複数層等の複数層を有する。一部の光学フィルムは、異なる屈折率を有するポリマー材料の層を交互に有する。他の光学フィルムは、ポリマー層と金属含有層とを交互に有する。例示的な光学フィルムは、以下の特許に記載されている：米国特許第6,049,419号（Wheatley et al.）；同第5,223,465号（Wheatley et al.）；同第5,882,774号（Jonza et al.）；同第6,049,419号（Wheatley et al.）；米国再発行特許第34,605号（Schrenk et al.）；米国特許第5,579,162号（Bjornard et al.）；及び同第5,360,659号（Arends et al.）。

10

【0117】

他の実施形態において、基材はテープバックングである。テープバックングは不透明でも半透明でもよく、又は多様な異なる色を呈してもよく、多孔性でも無孔性でもよい。テープバックングは、ペーパーシート、天然若しくは合成繊維ウェブ、並びにナイロン、ポリエステル、ポリアセテート、ポリアクリル酸、エチレンプロピレンジエン系ゴム、天然ゴム、ポリエステル、ポリイソブチレン、ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン - ポリエチレンコポリマー、エチレン - プロピレンコポリマー、及びエチレン - ブチレンコポリマー）、ポリウレタン（ポリウレタン発泡体を含む）、ポリ塩化ビニル及びエチレン - ビニルアセテート等のビニル、ポリアミド、ポリスチレン、ガラス繊維、セラミック繊維、及び/又はこれらの組み合わせを含むフィルム等の多種多様な形態を含み得る。

20

【0118】

いくつかの実施形態では、物品は、第1主面及び第2主面を有する第2基材を更に含み、第2基材の第2主面は、改質ポリマー層と接触している。好適な第2基材は、上記の基材を含む。第2基材は、第1基材と同じでもよく、異なってもよい。特に好適な物品は、剛性の第1基材と剛性の第2基材とを含むもの、剛性の第1基材と可撓性の第2基材とを含むもの、及び2つの可撓性基材を含むものである。

【0119】

上記の方法には、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤が、基材のうちの少なくとも1つを分離できるように改質された、基材 - 1 / 感圧性接着剤 / 基材 - 2 のタイプの物品のものがある。ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤がBスペクトル領域以下の紫外線への曝露によって改質されるまで、基材 - 1 及び基材 - 2 が物品から除去可能とならない、このタイプの物品も開示される。

30

【0120】

いくつかの実施形態において、第1基材又は第2基材のうちの少なくとも1つは、Bスペクトル領域以下の紫外線を透過する。この方法では、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを、基材の1つを通して直接改質することができる。

【0121】

他の実施形態では、第1基材及び第2基材のいずれもBスペクトル領域以下の紫外線を透過せず、改質ポリマー層は、Bスペクトル領域以下の紫外線を移送する手段を更に含む。これらの実施形態では、露出した縁部にUV光を照射することで、所望の解重合を実施するのに十分となり得る。しかし、他の実施形態では、UV光は、全内部反射によって縁部からポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー層内に移送される場合がある。このプロセスは、米国特許出願公開第2011/0134623号及び同第2011/0176325号（Sherman et al.）に記載のように、粘弾性ライトガイド等のライトガイドでよく理解される。

40

【0122】

改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーと少なくとも1種の追加ポリ

50

マー材料とを含む混成物品であって、上記改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが、少なくとも部分的にBスペクトル領域以下の紫外線への曝露によって少なくとも部分的に解重合されている混成物品も開示される。これらの混成物品では、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーと少なくとも1種の追加ポリマー材料とが緊密に混合されて実質的に均質な混合物を形成し、他の混成物品では、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー及び少なくとも1種の追加ポリマー材料の個別のドメインが存在する。

【0123】

いくつかの実施形態において、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが、混成物品から少なくとも部分的に除去可能である。改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーは、注ぎ出し、真空除去、拭き取り等によって混成物品から除去できる。

10

【0124】

本開示の混成物品は、上記のように基材上に配置されてもよく、又は自立型三次元物品 (free standing three dimensional article) であってもよい。上記のように、自立型三次元物品は、三次元印刷等の多種多様な方法で製造することができる。

【0125】

多種多様なポリマー材料を、追加ポリマー材料として使用できる。追加ポリマー材料は、混成物品の所望の特性及び用途に応じて、熱可塑性、熱硬化性、エラストマー性、又は粘弾性であってもよい。

20

【0126】

本開示は、以下の実施形態を含む。

実施形態には、ポリマー組成物を改質する方法がある。

【0127】

実施形態1は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを含むポリマー組成物を提供することと、ポリマー組成物を、Bスペクトル領域以下の紫外線に曝露して、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合を実施することと、を含む、ポリマー組成物を改質する方法を含む。

【0128】

実施形態2は、ポリマー組成物が、少なくとも1つのポリマー層を含む、実施形態1に記載の方法である。

30

【0129】

実施形態3は、基材を更に含み、ポリマー層が基材上に配置されている、実施形態2に記載の方法である。

【0130】

実施形態4は、基材が、剛性基材、半剛性基材、又は可撓性基材を含む、実施形態3に記載の方法である。

【0131】

実施形態5は、基材が、ガラス板、ポリカーボネート (PC) のポリマー板、ポリメチルメタクリレート (PMMA) のポリマー板、セラミック基材、金属板、又はデバイスの外面から選択される剛性基材を含む、実施形態3又は4に記載の方法である。

40

【0132】

実施形態6は、基材が、厚いモノリシックポリマーフィルム、厚い多層ポリマーフィルム、又は厚い金属箔から選択される半剛性基材を含む、実施形態3又は4に記載の方法である。

【0133】

実施形態7は、基材が、テープバックング、光学フィルム、非光学フィルム、及び剥離ライナーから選択される可撓性基材を含む、実施形態3又は4に記載の方法である。

【0134】

実施形態8は、基材が、可視光鏡面フィルム、カラー鏡面フィルム、太陽光反射フィル

50

ム、赤外線反射フィルム、紫外線反射フィルム、輝度上昇フィルム、反射型偏光フィルム、デュアル輝度上昇フィルム、吸収性偏光フィルム、光学的に透明なフィルム、色付きフィルム、及び反射防止フィルムから選択される光学フィルムを含む、実施形態 7 に記載の方法である。

【0135】

実施形態 9 は、基材がテープバックグを含み、テープバックグが、ペーパーシート、天然若しくは合成繊維ウェブ、又はナイロン、ポリエステル、ポリアセテート、ポリアクリル酸、エチレンプロピレンジエン系ゴム、天然ゴム、ポリエステル、ポリイソブチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリウレタン発泡体、ポリ塩化ビニル、エチレン-ビニルアセテート、ポリアミド、ポリスチレン、ガラス繊維、セラミック繊維、又はこれらの組み合わせを含むフィルムを含む、実施形態 7 に記載の方法である。

10

【0136】

実施形態 10 は、少なくとも 1 つのポリマー層が、感圧性接着剤を含む、実施形態 2 ~ 9 のいずれかに記載の方法である。

【0137】

実施形態 11 は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー感圧性接着剤層の少なくとも一部分の解重合により、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分が非感圧性になる、実施形態 10 に記載の方法である。

【0138】

実施形態 12 は、ポリマー層が、剥離層を含む、実施形態 2 ~ 9 のいずれかに記載の方法である。

20

【0139】

実施形態 13 は、ポリマー層が、ポリマーコーティング層を含む、実施形態 2 ~ 9 のいずれかに記載の方法である。

【0140】

実施形態 14 は、ポリマーコーティング層が、粘着付与樹脂、可塑化樹脂、充填剤、微粒子、ナノ粒子、顔料、染料、伝熱粒子、磁気転写粒子、安定剤、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 種の添加剤を更に含む、実施形態 13 に記載の方法である。

【0141】

実施形態 15 は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを含むポリマー層が、非接着性架橋ポリマー層を含み、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合により、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分が接着剤になる、実施形態 2 ~ 9 のいずれかに記載の方法である。

30

【0142】

実施形態 16 は、接着剤が感圧性接着剤を含む、実施形態 15 に記載の方法である。

【0143】

実施形態 17 は、接着剤が熱活性化接着剤を含む、実施形態 15 に記載の方法である。

【0144】

実施形態 18 は、ポリマー層を B スペクトル領域以下の紫外線に曝露して、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの少なくとも一部分の解重合を実施することが、ポリマー層の他から区別された部分の選択的曝露を含む、実施形態 1 ~ 17 のいずれかに記載の方法である。

40

【0145】

実施形態 19 は、ポリマー組成物が、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーと少なくとも 1 種の他のポリマー材料とを含む混成組成物を含む、実施形態 1 ~ 18 のいずれかに記載の方法である。

【0146】

実施形態 20 は、ポリマー組成物が、自立型三次元物品を含む、実施形態 1 ~ 19 のい

50

ずれかに記載の方法である。

【0147】

改質ポリマー組成物も開示される。

【0148】

実施形態21は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーとBスペクトル領域以下の紫外線との反応生成物を含む、改質ポリマー組成物を含む。

【0149】

実施形態22は、反応生成物が、Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露の前にポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマー中に存在しなかったシラノール官能基を含む、実施形態21に記載の組成物である。

10

【0150】

実施形態23は、反応生成物がシロキサン流体を含む、実施形態21又は22に記載の組成物である。

【0151】

実施形態24は、シロキサン流体が除去可能である、実施形態23に記載の組成物である。

【0152】

実施形態25は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが、Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露の前に、非接着性の架橋コポリマーを含み、Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露の後に、接着剤を含む、実施形態20～24のいずれかに記載の組成物である。

20

【0153】

実施形態26は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーの一部分のみが、Bスペクトル領域以下の紫外線への曝露によって改質されている、実施形態20～25のいずれかに記載の組成物である。

【0154】

物品もまた開示される。

【0155】

実施形態27は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーとBスペクトル領域以下の紫外線との反応生成物を含む、改質ポリマー組成物を含む物品を含む。

30

【0156】

実施形態28は、物品が、多コンポーネント物品、混成物品、又はこれらの組み合わせを形成するための少なくとも1種の追加成分を更に含む、実施形態27に記載の物品である。

【0157】

実施形態29は、物品が、第1主面及び第2主面を有する第1基材と、第1基材の第1主面上に配置された改質ポリマー層と、を含む多コンポーネント物品を含み、上記改質ポリマー層が、改質ポリマー組成物を含む、実施形態28に記載の物品である。

【0158】

実施形態30は、第1基材が、剛性基材、半剛性基材、又は可撓性基材を含む、実施形態29に記載の物品である。

40

【0159】

実施形態31は、第1基材が、ガラス板、ポリカーボネート(PC)のポリマー板、ポリメチルメタクリレート(PMMA)のポリマー板、セラミック基材、金属板、又はデバイスの外面から選択される剛性基材を含む、実施形態29又は30に記載の物品である。

【0160】

実施形態32は、第1基材が、厚いモノリシックポリマーフィルム、厚い多層ポリマーフィルム、又は厚い金属箔から選択される半剛性基材を含む、実施形態29又は30に記載の物品である。

【0161】

50

実施形態 33 は、第 1 基材が、テープバックング、光学フィルム、非光学フィルム、及び剥離ライナーから選択される可撓性基材を含む、実施形態 29 又は 30 に記載の物品である。

【0162】

実施形態 34 は、第 1 基材が、可視光鏡面フィルム、カラー鏡面フィルム、太陽光反射フィルム、赤外線反射フィルム、紫外線反射フィルム、輝度上昇フィルム、反射型偏光フィルム、デュアル輝度上昇フィルム、吸収性偏光フィルム、光学的に透明なフィルム、色付きフィルム、及び反射防止フィルムから選択される光学フィルムを含む、実施形態 33 に記載の物品である。

【0163】

実施形態 35 は、第 1 基材がテープバックングを含み、テープバックングが、ペーパーシート、天然若しくは合成繊維ウェブ、又はナイロン、ポリエステル、ポリアセテート、ポリアクリル酸、エチレンプロピレンジエン系ゴム、天然ゴム、ポリエステル、ポリイソブチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリウレタン発泡体、ポリ塩化ビニル、エチレン-ビニルアセテート、ポリアミド、ポリスチレン、ガラス繊維、セラミック繊維、又はこれらの組み合わせを含むフィルムを含む、実施形態 33 に記載の物品である。

【0164】

実施形態 36 は、第 1 主面及び第 2 主面を有する第 2 基材を更に含み、第 2 基材の第 2 主面が、改質ポリマー層と接触している、実施形態 29 ~ 35 のいずれかに記載の物品である。

【0165】

実施形態 37 は、第 1 基材と第 2 基材とが同じである、実施形態 36 に記載の物品である。

【0166】

実施形態 38 は、第 1 基材と第 2 基材とが異なる、実施形態 36 に記載の物品である。

【0167】

実施形態 39 は、ポリマー層の改質後まで第 1 基材が改質ポリマー層から除去することができない、実施形態 29 ~ 38 のいずれかに記載の物品である。

【0168】

実施形態 40 は、第 1 基材又は第 2 基材のうちの少なくとも 1 つが、B スペクトル領域以下の紫外線を透過する、実施形態 36 ~ 39 のいずれかに記載の物品である。

【0169】

実施形態 41 は、第 1 基材及び第 2 基材のいずれも B スペクトル領域以下の紫外線を透過せず、改質ポリマー層は、全内部反射によって B スペクトル領域以下の紫外線を移送する手段を更に含む、実施形態 36 ~ 39 のいずれかに記載の物品である。

【0170】

実施形態 42 は、物品が、改質ポリマー組成物と、少なくとも 1 種の追加コポリマーと、を含む混成物品を含み、上記改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが、B スペクトル領域以下の紫外線への曝露によって少なくとも部分的に解重合される、実施形態 28 に記載の物品である。

【0171】

実施形態 43 は、改質ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが、混成物品から少なくとも部分的に除去可能である、実施形態 42 に記載の物品である。

【0172】

実施形態 44 は、ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーが、注ぎ出し、真空除去、又は拭き取りによって混成物品から少なくとも部分的に除去可能である、実施形態 43 に記載の物品である。

【0173】

実施形態 45 は、混成物品が、基材上に配置されている、実施形態 42 ~ 44 のいずれかに記載の物品である。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 4 】

実施形態 4 6 は、混成物品が、自立型三次元物品を含む、実施形態 4 2 ~ 4 4 のいずれかに記載の物品である。

【 0 1 7 5 】

実施形態 4 7 は、物品が、三次元印刷によって調製される、実施形態 4 6 に記載の物品である。

【実施例】

【 0 1 7 6 】

ポリジオルガノシロキサンポリオキサミドコポリマーを、紫外光への曝露によって改質した。これらの実施例は、単に例示を目的とするものに過ぎず、添付の特許請求の範囲を限定することを意味するものではない。本明細書の実施例及び他の箇所における全ての部、百分率、比などは、特に断りのない限り、重量に基づくものである。使用した溶媒及び他の試薬は、特に明記されていない限り、Sigma - Aldrich Chemical Company (St. Louis, Missouri) から得た。従来の略語が本明細書で使用され、例えば、cm = センチメートル、J = ジュール、mW = ミリワット、及び mol = モルである。

10

【 0 1 7 7 】

試験方法

H - NMR スペクトル

試料の分子構造を判定するために、プロトン核磁気共鳴 (^1H NMR) を使用した。測定は、インバースプローブヘッドを備えた Varian Inova 600 MHz NMR 分光計 (Varian Associates (Palo Alto, CA, USA) 製) で実施した。

20

【 0 1 7 8 】

粘着性 / 接着性の比較

粘着性は、物質が別のものに接触した際に付着する傾向である。粘着性の差は、処理試料表面及び未処理試料表面に、手袋をした指で触れることによって評価した。処理試料及び未処理試料の引張力 (接着性) の差は、基材から試料を手で剥がすことによって評価した。

30

【 0 1 7 9 】

FTIR スペクトル

試料のオキサミド部分の NH 伸縮の構造を明らかにするため、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) を用いた。測定は、Nicolet 380 FT - IR (Thermo Scientific (Waltham, MA, USA)) で実施した。

【表 1】

略語表

40

略語又は商品名	説明
3K PDMS ジアミン	Wacker AG (Munich Germany) から WACKER FLUID NH 40 D として受け取った平均分子量約 2,500g/モルのポリジメチルシロキサンジアミン。アミン当量重量 (Amine equivalent weight, AEW) は 1250g/当量。
14K PDMS ジオキサミドエステル	米国特許第 7,501,184 号の Preparative Example 5 に記載のとおり調製したポリジメチルシロキサンジオキサミドエステル。
エラストマー I	米国特許第 7,501,184 号の Example 16 に記載のとおり調製したポリジメチルシロキサンポリオキサミドエラストマー。
PSA 1	米国特許第 7,501,184 号の Example 16 及び Preparative Example 5 に記載のとおり調製したポリジメチルシロキサンポリオキサミドエラストマー 50 部 (エステル当量重量 20,010g/当量) と、Wacker AG (Munich Germany) から入手可能な MQ 樹脂 POWDER 803 TF 50 部とを、トルエン及びイソプロピルアルコールそれぞれ 70/30 重量% 中に含む 20% 固体溶液の感圧性接着剤。
PET フィルム	ポリエチレンテレフタレートのパリエステルフィルム

【 0 1 8 0 】

調製例 P - 1 :

50

エラストマー 1 の試料 0.0403 g を 0.83 g の CDCl_3 に溶解し、NMR 管に加えた。エラストマー 1 の ^1H -NMR スペクトルを取得した結果、プロトンの大部分が 0.06 ppm 付近で PDM S メチルプロトンに割り当てられたことを示した。残りのプロトンは、オキサミドハードセグメント内にあるか又はそれに隣接するプロトンに対応した。

【0181】

実施例 1 A :

エラストマー 1 の試料 0.040 g を時計皿上に置いた。時計皿を、UV POWER PUCK II (EIT Inc. (Sterling, VA, USA) から入手可能) で測定したときに約 3.8 mW/cm^2 の出力の 15 W 殺菌灯 (三共電気から入手可能な G15T8 (2 本ピン)) の下に置いた。試料を 24 時間 (線量 = 約 325 J/cm^2) に曝露し、この時点でエラストマーの大部分は液化していた。液体を、 CDCl_3 中に溶解し、NMR 管に加えた。改質エラストマー 1 の ^1H -NMR を取得した。そのピークは、ハードオキサミド領域に関連する全てのプロトンが存在しないことを示した。プロトンの大部分は、PDM S 骨格に関連するものとして割り当てられた。約 1.6 の大きなピークは、試料調製中に凝縮された水に割り当てられた。

10

【0182】

実施例 1 B :

約 1 インチ \times 2 インチ \times 0.002 インチ (2.5 cm \times 5.1 cm \times 51 μm) のエラストマー 1 のフィルムを、FTIR 透過試料ホルダーに取り付けた。初期 FTIR スペクトル (Nicolet 380 FT-IR、Thermo Scientific (Waltham, MA, USA)) を採取し、その後試料を実施例 1 A に記載の 15 W 殺菌灯による UVC に曝露した。試料を空气中で 5 分照射した後、 3302 cm^{-1} のアミドピークをモニタリングしながら FTIR スペクトルを採取した。このプロセスを、試料が劣化して損傷するまで、5 分ずつ曝露を増やして繰り返した。アミドの進行性の低下が観察された。

20

【0183】

実施例 2 :

2 インチ \times 3 インチ \times 0.014 インチ (5.1 cm \times 7.6 cm \times 0.036 cm) のゴリラガラス片 (Corning Inc. (Corning, NY, USA)) をイソプロピルアルコールで洗浄した後、自然乾燥させた。このガラス片を、PET バッキングフィルムを有する約 0.004 インチ (102 μm) 厚のエラストマー 1 のフィルムに積層した。試料を熱風オーブン内で 80 で 1 時間加熱した後、室温まで冷却させた。ガラス表面の半分を、マスキング材として黒色絶縁テープで覆い、試料を UV POWER PUCK II (EIT Inc. (Sterling, VA, USA) から入手可能) で測定したときに約 3.8 mW/cm^2 の出力の 15 W 殺菌灯 (三共電気から入手可能な G15T8 (2 本ピン)) に曝露した。2 時間の曝露 (線量 = 約 27 J/cm^2) の後、試料を取り除いた。フィルムの角部を引き剥がし、曝露領域と非曝露領域とを比較した。試料の UVC 曝露した半分のガラスからフィルムを剥がすのに必要な力は、未曝露の半分に比べて大幅に少なかった。

30

40

【0184】

実施例 3 :

2 インチ \times 3 インチ \times 0.014 インチ (5.1 cm \times 7.6 cm \times 0.036 cm) のゴリラガラス片 (Corning Inc. (Corning, NY, USA)) をイソプロピルアルコールで洗浄した後、自然乾燥させた。このガラス片を、PET バッキングフィルムを有する約 0.004 インチ (102 μm) 厚の PSA 1 のフィルムに積層した。ガラス表面の半分を、マスキング材として黒色絶縁テープで覆い、試料のガラス側を UV POWER PUCK II (EIT Inc. (Sterling, VA, USA) から入手可能) で測定したときに約 3.8 mW/cm^2 の出力の 15 W 殺菌灯 (三共電気から G15T8 (2 本ピン)) として入手可能) に曝露した。2 時間の曝露 (線量 =

50

約 27 J/cm^2) の後、試料を取り除いた。フィルムの角部を引き剥がし、曝露領域と非曝露領域とを比較した。試料のUV C 曝露した半分のガラスからフィルムを剥がすのに必要な力は、未曝露の半分に比べて著しく少なかった。

【0185】

実施例 4 :

116.82 g (4.65×10^{-2} モル) の 14 K PDMS ジオキサミドエステルと 524.89 g (4.65×10^{-2} モル) の 3 K PDMS ジアミンを、火炎乾燥した透明なガラスジャーに加えた。ジャーに蓋をし、激しく振盪して混合し、ローラミル上に載置した。16 時間後、蓋を外し、ジャーを 80 の熱風オープン内に 48 時間置いて、639.1 g の 14 K : 3 K ポリジメチルシロキサンポリオキサミドガムを得た。14 K : 3 K ポリジメチルシロキサンポリオキサミドガムの試料 0.062 g を時計皿上に置いた。時計皿を、UV POWER PUCK II (EIT Inc. (Sterling, VA, USA) から入手可能) で測定したときに約 3.8 mW/cm^2 の出力の 15 W 殺菌灯 (三共電気から入手可能な G15T8 (2 本ピン)) の下に置いた。試料を 2 時間 (線量 = 約 27 J/cm^2) に曝露し、この時点でガムの大部分は液化していた。

10

【0186】

実施例 5 :

6 マイクロメートルの PSA1 のコーティングを有する PET フィルムを、E ビームプロセス (Energy Sciences Inc. (Wilmington, MA) から入手可能な CB-300 モデル、窒素雰囲気、加速電圧 220 kV、線量 = 16 Mrad) に曝露して、PSA1 を化学的に架橋した。架橋 PSA1 の表面は、わずかな粘着性を有する軟らかいゴム状であった。フィルムの 1 インチ \times 4 インチ ($2.5 \text{ cm} \times 10.2 \text{ cm}$) の試料の PSA1 面を、UV POWER PUCK II (EIT Inc. (Sterling, VA, USA) から入手可能) で測定したときに約 3.8 mW/cm^2 の出力の 15 W 殺菌灯 (三共電気から G15T8 (2 本ピン) として入手可能) に曝露した。4 時間の曝露 (線量 = 約 55 J/cm^2) の後、試料を取り除いた。UV C 曝露した PSA1 試料は、未曝露の PSA1 よりも粘着性が有意に高かった。

20

【0187】

実施例 6 :

1 インチ \times 1 インチ \times 0.040 インチ ($2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm} \times 0.10 \text{ cm}$) の エラストマー 1 / PC ブレンド (20 重量 % のエラストマー 1 と、Bayer Material Science から入手可能な MAKROLON OD2015 とのブレンド) の試料を、UV POWER PUCK II (EIT Inc. (Sterling, VA, USA) から入手可能) で測定したときに約 3.8 mW/cm^2 の出力の 15 W 殺菌灯 (三共電気から G15T8 (2 本ピン) として入手可能) に曝露した。24 時間の曝露 (線量 = 約 325 J/cm^2) の後、試料を取り除いた。曝露面を、手袋をした指で表面をスワイプすることによって試験した。表面は容易に汚れ (marred)、グリース状の残留物が手袋の表面にはっきりと見えた。

30

【0188】

比較例 C1 :

PET バッキングフィルムを有する二液型プラチナ硬化シリコーン (Dow Corning (Midland MI) より SYLGARD 184) として入手可能) の 0.010 インチ (0.0254 cm) 厚のフィルムを、UV POWER PUCK II (EIT Inc. (Sterling, VA, USA) から入手可能) で測定したときに約 3.8 mW/cm^2 の出力の 15 W 殺菌灯 (三共電気から G15T8 (2 本ピン) として入手可能) に曝露した。48 時間の曝露 (線量 = 約 655 J/cm^2) の後、試料を取り除いた。曝露表面のトップ面を未曝露領域と比較した。目視又は物理的検査では、2 つの表面間に明らかな差異は確認されなかった。

40

【0189】

比較例 C2 :

50

シリコーンポリウレアエラストマー（米国特許第 5,512,650 号の Example 6 により調製）の 0.010 インチ（0.0254 cm）厚のフィルムを、UV POWER PUCK II（EIT Inc.（Sterling, VA, USA）から入手可能）で測定したときに約 3.8 mW/cm^2 の出力の 15 W 殺菌灯（三共電気から G15T8（2 本ピン）として入手可能）に曝露した。48 時間の曝露（線量 = 約 655 J/cm^2 ）の後、試料を取り除いた。曝露表面のトップ面をポリウレアエラストマーの未曝露の試料と比較した。2 つの試料の間に、視覚的に判断できる明らかな違いは存在しなかった。手袋をした指で表面をスワイプしたところ、表面の汚れ（mar）又は油性残渣の手袋表面への移行はなかった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2017/019014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/54 C08G77/455 C09J183/14
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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7 883 652 B2 (LEIR CHARLES M [US] ET AL) 8 February 2011 (2011-02-08) cited in the application column 2, line 13 - column 3, line 44 column 5, line 35 - column 16, line 67 -----	1-22
A	US 7 501 184 B2 (LEIR CHARLES M [US] ET AL) 10 March 2009 (2009-03-10) cited in the application column 2, line 8 - column 3, line 15 column 5, line 31 - column 16, line 64 -----	1-22
A	US 2 754 312 A (ELLIOTT JOHN R) 10 July 1956 (1956-07-10) example 2 -----	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2017

Date of mailing of the international search report

13/04/2017

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

Stinchcombe, John

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2017/019014

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7883652	B2	08-02-2011	AT 504620 T 15-04-2011
			CN 101346414 A 14-01-2009
			EP 1963404 A1 03-09-2008
			JP 5266061 B2 21-08-2013
			JP 2009521545 A 04-06-2009
			KR 20080078683 A 27-08-2008
			US 2007148474 A1 28-06-2007
			US 2009133832 A1 28-05-2009
			US 2011092638 A1 21-04-2011
			US 2014050872 A1 20-02-2014
			US 2014370243 A1 18-12-2014
			US 2016053057 A1 25-02-2016
			WO 2007075317 A1 05-07-2007

US 7501184	B2	10-03-2009	AT 504620 T 15-04-2011
			CN 101346414 A 14-01-2009
			EP 1963404 A1 03-09-2008
			JP 5266061 B2 21-08-2013
			JP 2009521545 A 04-06-2009
			KR 20080078683 A 27-08-2008
			US 2007148474 A1 28-06-2007
			US 2009133832 A1 28-05-2009
			US 2011092638 A1 21-04-2011
			US 2014050872 A1 20-02-2014
			US 2014370243 A1 18-12-2014
			US 2016053057 A1 25-02-2016
			WO 2007075317 A1 05-07-2007

US 2754312	A	10-07-1956	GB 783784 A 02-10-1957
			US 2754312 A 10-07-1956

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)	
C 0 8 L	101/00	(2006.01)	C 0 8 L	101/00	4 J 0 4 0
C 0 8 L	77/06	(2006.01)	C 0 8 L	77/06	
C 0 8 J	7/00	(2006.01)	C 0 8 J	7/00	3 0 4
B 4 1 M	3/06	(2006.01)	C 0 8 J	7/00	C F G
			B 4 1 M	3/06	C

(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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(72) 発明者 ハンパル, ポール イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 0 8 2, スティルウォーター, オリオル アヴェニュー ノース 1 9 3 0

(72) 発明者 シャーマン, オードリー エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 2H113 AA01 AA03 AA04 BA27 BA39 BB23 BC09 BC10 BC11 CA47
DA64 EA13 FA16 FA43
4F073 AA01 BA28 BA29 BA43 BA46 BA47 BB01 CA45 HA11 HA12
4J001 DB02 DB05 EB04 EC82 EE83A FB03 FC03 GA11 GE00 JA12
JA18 JB45 JB50
4J002 AA00X CL00W GJ01 GT00
4J004 AA11 AB01 CE02 DB02 EA06 FA08
4J040 EK071 JA09 JB09 MA05 MA10 MB03 MB05 NA17 PA01 PA23