

(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2016-507613

(P2016-507613A)

(43) 公表日 平成28年3月10日(2016.3.10)

| (51) Int.Cl.                | F 1               | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|-------------------|-------------|
| <b>C08G 77/20</b> (2006.01) | C08G 77/20        | 4 F 006     |
| <b>C08F 30/08</b> (2006.01) | C08F 30/08        | 4 J 038     |
| <b>C08G 77/16</b> (2006.01) | C08G 77/16        | 4 J 100     |
| <b>C08G 77/26</b> (2006.01) | C08G 77/26        | 4 J 127     |
| <b>C08J 7/04</b> (2006.01)  | C08J 7/04 C E R M | 4 J 246     |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

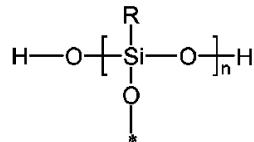
|               |                              |          |   |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2015-549518 (P2015-549518) | (71) 出願人 | 505005049<br>スリーエム イノベイティブ プロパティ<br>ズ カンパニー                                   |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年12月16日 (2013.12.16)     |          | アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133<br>-3427, セントポール, ポストオ<br>フィス ボックス 33427, スリーエ<br>ム センター |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成27年8月17日 (2015.8.17)       | (74) 代理人 | 100088155<br>弁理士 長谷川 芳樹   |
| (86) 國際出願番号   | PCT/US2013/075237            | (74) 代理人 | 100107456<br>弁理士 池田 成人  |
| (87) 國際公開番号   | W02014/099699                | (74) 代理人 | 100128381<br>弁理士 清水 義憲  |
| (87) 國際公開日    | 平成26年6月26日 (2014.6.26)       | (74) 代理人 | 100162352<br>弁理士 酒巻 順一郎   |
| (31) 優先権主張番号  | 61/740,590                   |          |   |
| (32) 優先日      | 平成24年12月21日 (2012.12.21)     |          |   |
| (33) 優先権主張国   | 米国(US)                       |          |   |
| (31) 優先権主張番号  | 61/829,357                   |          |   |
| (32) 優先日      | 平成25年5月31日 (2013.5.31)       |          |   |
| (33) 優先権主張国   | 米国(US)                       |          |   |

最終頁に続く

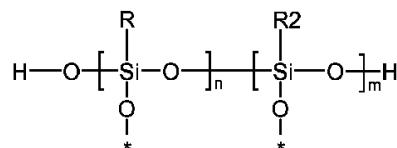
(54) 【発明の名称】硬化性シルセスキオキサンポリマー、組成物、物品、及び方法

## (57) 【要約】

硬化性シルセスキオキサンポリマー、そのようなポリマーを含む組成物、そのような硬化性ポリマー及び/又は硬化したポリマーを含んで表面に配置される層を有する物品、並びに、硬化したコーティングを形成する方法であって、ここで、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、式(I)又は(I I)を有する3次元分枝状ネットワークを含み、式中、\*印の酸素原子は、3次元分枝状ネットワーク内で別のSi原子に結合し、Rはエチレン性不飽和基を含む有機基であり、R2はエチレン性不飽和基ではない有機基であり、n又はn+mは、3より大きい整数であり、-OH基は、ポリマーに対して少なくとも15重量%の量で存在する。



(I)



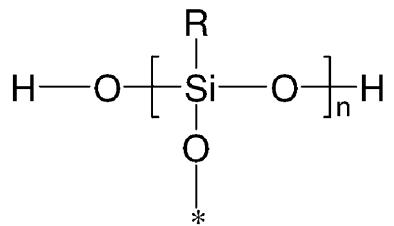
(II)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

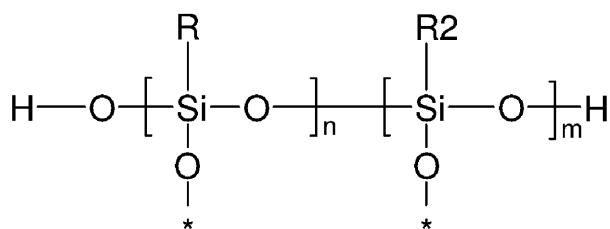
式：

## 【化 1】



、又は

10



を有する 3 次元分枝状ネットワークを含む硬化性シリセスキオキサンポリマー。

[式中、\*印の酸素原子は、該 3 次元分枝状ネットワーク内で別の Si 原子に結合し、

20

R はエチレン性不飽和基を含む有機基であり、

R<sub>2</sub> はエチレン性不飽和基ではない有機基であり、

n 又は n + m は、3 より大きい整数であり、

- OH 基は、該ポリマーに対して少なくとも 15 重量 % の量で存在する。]

## 【請求項 2】

前記 - OH 基が、前記ポリマーに対して 60 重量 % 以下の量で存在する、請求項 1 に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

## 【請求項 3】

n が 100 以下の整数である、請求項 1 に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

## 【請求項 4】

30

R が式 - Y - Z を有する、請求項 1 に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

[式中、Y は、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、Z は、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基である。]

## 【請求項 5】

Y が、結合、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキレン基、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>) アリーレン基、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>) alk (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アリーレン基、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>) ar (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキレン基、又はこれらの組み合わせである、請求項 4 に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

## 【請求項 6】

40

R<sub>2</sub> が式 - Y - X を有する、請求項 1 に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

[式中、Y は、結合、アルキレン基、アリーレン基、更に O、N、若しくは S を含むこれらの基、又はこれらの組み合わせであり、X は水素、所望によりハロゲン置換基を含むアルキル、アリール、アルカリル、アリールアルキル、又はエチレン性不飽和基でない反応性基である。]

## 【請求項 7】

ガラスに対する剥離力が少なくとも 1 N / dm である、請求項 1 に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

## 【請求項 8】

式 Z - Y - Si (R<sup>1</sup>)<sub>3</sub> を有する化合物の縮合反応生成物である 3 次元分枝状ネット

50

ワークを含む硬化性シルセスキオキサンポリマー。

[式中、Yは、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、Zは、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基であり、

各R<sup>1</sup>基は、独立に、加水分解性基であり、

ここにおいて、該ポリマーは、該ポリマーに対して少なくとも15重量%の量の-OH基を含む。]

#### 【請求項9】

式Z-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>を有する化合物と、式X-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>を有する化合物との縮合反応生成物である3次元分枝状ネットワークを含む、硬化性シルセスキオキサンポリマー。

[式中、Yは、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、

Zは、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基であり(窒素が所望によりメチル又はエチルで置換されている実施形態を含む)、

Xは、水素、所望によりハロゲン置換基を含むアルキル、アリール、アルカリル、アリールアルキル、又はエチレン性不飽和基でない反応性基であり、

各R<sup>1</sup>基は、独立に、加水分解性基であり、

ここにおいて、該ポリマーは、該ポリマーに対して少なくとも15重量%の量の-OH基を含む。]

#### 【請求項10】

Yが、結合、(C1~C20)アルキレン基、(C6~C12)アリーレン基、(C6~C12)alk(C1~C20)アリーレン基、(C6~C12)ar(C1~C20)アルキレン基、又はこれらの組み合わせである、請求項7又は8に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

#### 【請求項11】

光開始剤と、請求項1に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマーとを含む、硬化性組成物。

#### 【請求項12】

ナノ粒子、有機溶媒、又はこれらの混合物を更に含む、請求項11に記載の硬化性組成物。

#### 【請求項13】

基材と、該基材の少なくとも一表面の少なくとも一部分の上に配置された層内の請求項11の前記硬化性組成物とを含む、物品。

#### 【請求項14】

基材と、該基材の少なくとも一表面の少なくとも一部分の上に配置された請求項10に記載の組成物を紫外線硬化させることによって調製された硬化したコーティング層とを含む、物品。

#### 【請求項15】

基材表面上に硬化したコーティングを作製する方法であって、  
少なくとも1つの基材表面の少なくとも一部分の上に、請求項11の硬化性組成物をコーティングする工程と、

所望により、該コーティングされた硬化性組成物を、該硬化性組成物から有機溶媒(存在する場合)を蒸発させる条件に曝す工程と、

該硬化性組成物を紫外線硬化させる工程と、を含む、方法。

#### 【請求項16】

式Z-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>の化合物と、所望により式X-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>の化合物とを組み合わせて縮合反応させる工程を含む、硬化性シルセスキオキサンポリマーの調製方法。

[式中、Yは、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、

10

20

30

40

50

Zは、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基であり(窒素が所望によりメチル又はエチルで置換されている実施形態を含む)、

Xは、水素、所望によりハロゲン置換基を含むアルキル、アリール、アルカリル、アリールアルキル、又はエチレン性不飽和基でない反応性基であり、

各R<sup>1</sup>基は、独立に、加水分解性基であり、

ここで、該縮合反応は、該ポリマーに対して少なくとも15重量%~60重量%の量の-OH基を該ポリマーが含むように終結される。】

【発明の詳細な説明】

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

[背景]

ハードコーティングは一般に、比較的軟らかい基材に適用した場合に、磨耗及び傷に対する保護を提供する透明なコーティングとして定義することができる。磨耗及び傷に対する耐性に加え、更に、耐久性に優れていることが望ましい。一般に、ハードコートはシリカナノ粒子とベースポリマー(例えば、エポキシ系又はアクリレート系ポリマー)とを混合することにより調製できる。いくつかのエポキシ系又はアクリレート系コーティングの主な欠点は、屋外耐候性に乏しい点である。よって、より良い屋外耐候性を有し、かつハードコートの調製に使用できるような新しいポリマーが必要とされている。

20

【0002】

[概要]

本開示は、硬化性シルセスキオキサンポリマー、そのようなポリマーを含む組成物、硬化性ポリマー及び/又は硬化したポリマーを含んで表面に配置される層を有する物品、並びに、硬化したコーティングを形成する方法を提供する。そのようなシルセスキオキサン(SSQ)ポリマーは、優れた屋外耐候性を有し、かつ望ましい耐紫外線特性及び耐湿特性を有し得る。

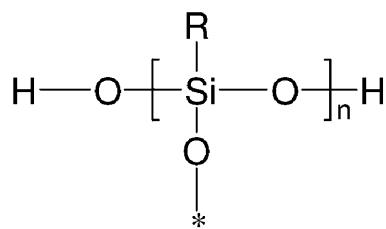
【0003】

一実施形態において、本開示は、次の式を有する3次元分枝状ネットワークを含む硬化性シルセスキオキサンポリマーを提供する。

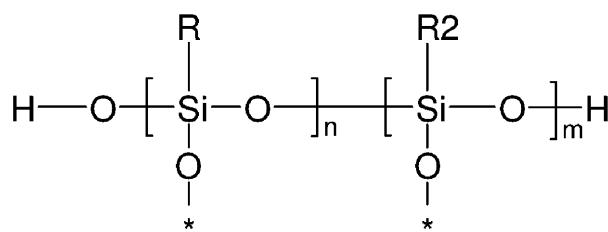
30

【0004】

【化1】



又は、



40

[式中、\*印の酸素原子は、3次元分枝状ネットワーク内で別のSi原子に結合し、Rはエチレン性不飽和基を含む有機基であり、R<sub>2</sub>はエチレン性不飽和基ではない有機基であり、n又はn+mは、3より大きい整数であり、-OH基は、ポリマーに対して少なくとも15重量%の量で存在する。]

50

## 【0005】

一実施形態において、本開示は、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$  [式中、Yは、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、Zは、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基であり、各 $R^1$ 基は、独立に、加水分解性基であり、ここにおいて、ポリマーは、少なくとも15重量%の量の-OH基を含む。]を有する化合物の縮合反応生成物である3次元分枝状ネットワークを含む硬化性シリセスキオキサンポリマーを提供する。

## 【0006】

別の一実施形態において、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$  [式中、Xは水素、アルキル、アリール、アラルキル、アルキルアリール(alkyaryl)、エチレン性不飽和基でない反応性基、又はこれらの組み合わせである。]を有する化合物と、式 $X - Y - Si(R^1)_3$ を有する化合物との縮合反応生成物である3次元分枝状ネットワークを含む、硬化性シリセスキオキサンポリマーが提供される。このアルキル基は、所望によりハロゲン置換基を含み得る(例えばフルオロアルキルの場合など)。

10

## 【0007】

一実施形態において、本開示は、光開始剤(例えば、フリーラジカル反応開始剤)と、本開示の硬化性シリセスキオキサンポリマーとを含む、硬化性組成物を提供する。特定の実施形態において、この硬化性組成物は所望によりナノ粒子を含み得る。特定の実施形態において、この硬化性組成物は所望により有機溶媒を含み得る。

20

## 【0008】

一実施形態において、本開示は、基材と、その基材の少なくとも一表面の少なくとも一部分の上に配置された層内の本開示の硬化性組成物とを含む、物品を提供する。

## 【0009】

一実施形態において、本開示は、基材と、その基材の少なくとも一表面の少なくとも一部分上に配置された本開示の硬化性組成物を紫外線硬化させることにより調製された硬化したコーティング層とを含む、物品を提供する。

## 【0010】

一実施形態において、本開示は、基材表面上に硬化したコーティングを作製する方法を提供する。この方法には、少なくとも1つの基材表面の少なくとも一部分の上に本開示の硬化性組成物をコーティングする工程と、所望により、このコーティングされた硬化性組成物を、その硬化性組成物から有機溶媒(存在する場合)を蒸発させる条件に曝す工程と、その硬化性組成物を紫外線硬化させる工程と、が含まれる。

30

## 【0011】

本明細書で使用するとき、用語「有機基」は、脂肪族基、環式基、又は脂肪族基と環式基との組み合わせ(例えば、アルカリル及びアラルキル基)として分類される、炭化水素基(酸素、窒素、硫黄、ケイ素、及びハロゲンのような、炭素及び水素以外の任意元素を含む)を意味する。本発明の文脈において、この有機基は、硬化性シリセスキオキサンポリマーの形成を妨げないものである。用語「脂肪族基」は、飽和又は不飽和である直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。この用語は、例えば、アルキル、アルケニル、及びアルキニル基を包含するのに使用される。用語「アルキル基」は、下記に定義される。用語「アルケニル基」は、ビニル基のような、1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する不飽和の、直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。用語「アルキニル基」は、1つ以上の炭素-炭素三重結合を有する不飽和の、直鎖又は分枝鎖炭化水素基を表す。用語「環式基」は、脂環式基、芳香族基、又は複素環式基として分類される閉じた環状炭化水素基を表す。用語「脂環式基」は、脂肪族基の特性と類似する特性を有する環状炭化水素基を意味する。用語「芳香族基」又は「アリール基」は、下記に定義される。用語「複素環式基」は、環の1つ以上の原子が炭素以外の元素(例えば、窒素、酸素、硫黄等)である閉じた環状炭化水素を表す。有機基は、任意の好適な価数を有するが、しばしば一価又は二価である。

40

## 【0012】

50

用語「アルキル」は、アルカンのラジカルである一価の基を指し、直鎖、分枝状、環式、及び二環式のアルキル基、及びこれらの組み合わせを含み、無置換のアルキル基と置換されたアルキル基の両方を含む。別途記載のない限り、アルキル基は、典型的には、1～30個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキル基は、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、1～4個の炭素原子、又は1～3個の炭素原子を含有する。アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソブチル、t-ブチル、イソプロピル、n-オクチル、n-ヘプチル、エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル、及びノルボルニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0013】

10

用語「アルキレン」は、アルカンのラジカルである二価の基を指し、直鎖、分枝鎖、環式、二環式、又はこれらの組み合わせである基を含む。別途記載のない限り、アルキレン基は典型的に、1～30個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態において、このアルキレン基は、1～20個の炭素原子、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。アルキレン基の例としては、メチレン、エチレン、1,3-プロピレン、1,2-プロピレン、1,4-ブチレン、1,4-シクロヘキシレン、及び1,4-シクロヘキシリジメチレンが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0014】

20

用語「アルコキシ」は、アルキル基に直接結合するオキシ基を有する一価の基を指す。

## 【0015】

用語「アリール」は、芳香族であり、かつ所望により炭素環式である一価の基を指す。アリールは少なくとも1つの芳香環を有する。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、飽和、又は芳香環であり得る。所望により、芳香環は、芳香環に縮合される1つ以上の更なる炭素環式環を有することができる。別途記載のない限り、アリール基は典型的に、6～30個の炭素原子を含む。いくつかの実施形態において、アリール基は、6～20、6～18、6～16、6～12、又は6～10個の炭素原子を含む。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、フェナンスリル、及びアントラシルが挙げられる。

## 【0016】

用語「アリーレン」は、芳香族であり、かつ所望により炭素環式である、二価の基を指す。アリーレンは少なくとも1つの芳香環を有する。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。所望により、芳香環は、芳香環に縮合される1つ以上の更なる炭素環式環を有することができる。別途記載のない限り、アリーレン基はしばしば、6～20個の炭素原子、6～18個の炭素原子、6～16個の炭素原子、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。

## 【0017】

30

用語「アラルキル」は、アリール基で置換されたアルキル基である一価の基を指す（例えば、ベンジル基）。用語「アルカリル」は、アルキル基で置換されたアリール基である一価の基を指す（例えば、トリル基）。別途記載のない限り、両方の基について、アルキル部分はしばしば1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有し、アリール部分はしばしば6～20個の炭素原子、6～18個の炭素原子、6～16個の炭素原子、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。

40

## 【0018】

用語「アラルキレン」は、アリール基で置換されたアルキレン基、又はアリーレン基に結合されたアルキレン基である二価の基を指す。用語「アルカリーレン」は、アルキル基で置換されたアリーレン基、又はアルキレン基に結合されたアリーレン基である二価の基を指す。別途記載のない限り、両方の基について、アルキル又はアルキレン部分は典型的に、1～20個の炭素原子、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。別途記載のない限り、両方の基について、アリール又はアリーレン部分は典型的に、6～20個の炭素原子、6～18個の炭素原子、6～16個の炭素原子、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。

50

## 【0019】

用語「加水分解性基」は、大気圧下で1～10のpHを有する水と反応することができる基を指す。加水分解性基は、多くの場合、それが反応するとき、ヒドロキシル基に変換される。ヒドロキシル基は、多くの場合、更に反応を受ける。典型的な加水分解性基は、アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ、アルカリルオキシ、アシリオキシ、又はハロを含むが、これらに限定されない。本明細書で使用されるように、本用語は、多くの場合、シリル基中のケイ素原子に結合された1つ以上の基に関して使用される。

## 【0020】

用語「アルコキシ」は、アルキル基に直接結合するオキシ基を有する一価の基を指す。

## 【0021】

用語「アリールオキシ」は、アリール基に直接結合するオキシ基を有する一価の基を指す。

10

## 【0022】

用語「アラルキルオキシ」及び「アルカリルオキシ」は、それぞれアラルキル基又はアルカリル基に直接結合した酸素基を有する一価の基を指す。

## 【0023】

用語「アシリオキシ」は、式-O(CO)R<sup>b</sup>で、R<sup>b</sup>がアルキル、アリール、アラルキル、又はアルカリルである一価の基を指す。多くの場合、R<sup>b</sup>に好適なアルキル基は、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。多くの場合、R<sup>b</sup>に好適なアリール基は、例えばフェニル等の、6～12個の炭素原子を有する。好適なアラルキル及びアルカリルR<sup>b</sup>基はしばしば、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基と、6～12個の炭素原子を有するアリール基とを有する。

20

## 【0024】

用語「ハロ」は、フルオロ、ブロモ、ヨード、又はクロロ等のハロゲン原子を指す。ハロ基は、反応性シリルの一部であるとき、多くの場合、クロロである。

## 【0025】

用語「(メタ)アクリロイルオキシ基」は、アクリロイルオキシ基(-O-(CO)-CH=CH<sub>2</sub>)と、メタクリロイルオキシ基(-O-(CO)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)とを含む。

30

## 【0026】

用語「(メタ)アクリロイルアミノ基」は、アクリロイルアミノ基(-NR-(CO)-CH=CH<sub>2</sub>)と、メタクリロイルアミノ基(-NR-(CO)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)とを含み、式中、アミド窒素が水素、メチル基、又はエチル基に結合している実施形態を含む(RがH、メチル、又はエチルである)。

## 【0027】

用語「含む(comprise)」及びこの変形は、これらの用語が現れる明細書及び特許請求の範囲を制限する意図を持たない。

## 【0028】

「好ましい」と「好ましくは」という語は、特定の状況下で、特定の効果をもたらし得る本開示の実施形態のことを指す。しかしながら、同一又は他の環境下で、他の実施形態も好ましい可能性がある。更に、1つ以上の好ましい実施形態の説明は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を除外することを目的としたものではない。

40

## 【0029】

本願では、「a」、「an」、及び「the」等の用語は、1つの実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示のために用いることができる一般分類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つ」と互換的に使用される。一覧を伴った、「の少なくとも1つ」及び「の少なくとも1つを含む」という表現は、その一覧の項目の任意の1つ、及びその一覧の項目の2つ以上の任意の組み合わせを指す

50

。

### 【0030】

本明細書で使用するとき、用語「又は」は、内容が明確にそれ以外を指図しないかぎり、一般的に「及び／又は」を含む意味で使用される。用語「及び／又は」は、列挙された要素の1つ又は全てを、若しくは列挙された要素の任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

### 【0031】

同様に、本明細書においては、全ての数は「約」という用語で修飾されたとみなされ、好ましくは「厳密に」という用語で修飾されたとみなされる。本明細書において測定した量と関連して使用されるとき、用語「約」は、測定を行い測定の目的及び使用測定機器の精度に対応するレベルの注意を払う熟練した技術者によって期待されるような測定量の変化を指す。  
10

### 【0032】

また本明細書において、端点による数の範囲の列挙には、その範囲内に包含される全ての数及び端点（例えば、1～5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等）が包含される。

### 【0033】

ある基が本明細書で記載した式中に2回以上存在するとき、各基は特に記載しようともいと、「独立して」選択される。例えば、式中に1つ以上のR基が存在するとき、各R基は独立して選択される。更に、これらの基の中に含まれるサブグループも独立に選択される。例えば、各R基がY基を含むとき、各Yも独立に選択される。  
20

### 【0034】

本明細書で使用するとき、用語「室温」は、20～25又は22～25の温度を指す。

### 【0035】

本開示の上記概要は、本開示の各実施形態又はすべての実現形態を説明することを目的としたものではない。以下の説明は、例示的な実施形態をより具体的に例示するものである。本出願の全体を通じて幾つかの箇所で、実施例のリストによって指針が与えられるが、これらの実施例は異なる組み合わせで使用することができる。いずれの場合も、記載される列挙は、あくまで代表的な群としてのみの役割を果たすものであって、排他的な列挙として解釈するべきではない。  
30

### 【0036】

#### [実施形態の詳細な説明]

本開示は、保護コーティングを調製するのに良好なものとなるような、優れた屋外耐候性を有し、かつ、望ましい耐紫外線特性及び耐湿特性を有する、硬化性シルセスキオキサン(SSQ)ポリマーを提供する。

### 【0037】

一実施形態において、本開示は、光開始剤（例えば、フリーラジカル反応開始剤）と、本開示の硬化性シルセスキオキサンポリマーとを含む、硬化性組成物を提供する。特定の実施形態において、この硬化性組成物は所望により、コーティングに硬さを付与し得るナノ粒子（例えば、シリカ、チタニア、又はジルコニア）を含み得る。特定の実施形態において、この硬化性組成物は所望により有機溶媒を含み得る。  
40

### 【0038】

この技法は、複数の適用を有する耐候性シルセスキオキサンガラスコーティング又はハードコーティングを提供し得る。例えば、そのようなコーティングは様々なポリカーボネートレンズ及びポリエステルフィルム用の傷防止及び摩耗防止コーティングとして使用することができ、これは例えば光学的透明性、耐久性、疎水性などの追加の特性を必要とし、又は、温度、放射線、又は水分の使用によりフィルムの劣化を引き起こし得るようなその他の用途で、使用することができる。

### 【0039】

10

20

30

40

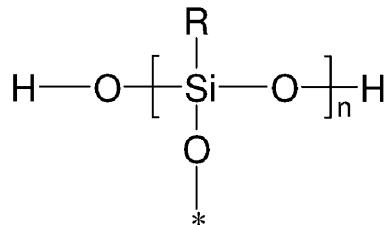
50

硬化性シリセスキオキサンポリマーは、ホモポリマー又はコポリマーであり得る。本明細書で使用するとき、ポリマーとは、他に記載のない限り、ホモポリマー及びコポリマーを指す。

【0040】

一実施形態において、本開示は、次の式を有する3次元分枝状ネットワークを含む硬化性シリセスキオキサンポリマーを提供する。

【化2】



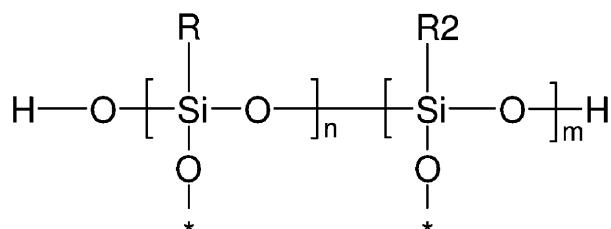
10

[式中、\*印の酸素原子は、3次元分枝状ネットワーク内で別のSi原子に結合している。]

【0041】

別の一実施形態において、本開示は、次の式を有する3次元分枝状ネットワークを含む硬化性シリセスキオキサンポリマーを提供する。

【化3】



20

[式中、\*印の酸素原子は、3次元分枝状ネットワーク内で別のSi原子に結合している。]

【0042】

硬化性シリセスキオキサンポリマーの特定の実施形態において、Rは、エチレン性不飽和基を含む有機基である。硬化性シリセスキオキサンポリマーの特定の実施形態において、Rは、式-Y-Zを有する。

【0043】

硬化性シリセスキオキサンポリマーの特定の実施形態において、R2は、エチレン性不飽和基を含まない有機基である。硬化性シリセスキオキサンポリマーの特定の実施形態において、R2は、式-Y-Xを有する。

【0044】

硬化性シリセスキオキサンポリマーの特定の実施形態において、nは3より大きい整数である。特定の実施形態において、nは少なくとも10の整数である。特定の実施形態において、nは100以下の整数である。特定の実施形態において、nは25以下の整数である。

【0045】

硬化性シリセスキオキサンポリマーがn及びm個の単位両方を含むコポリマーである実施形態において、n+mの合計は、3より大きい整数である。特定の実施形態において、n+mは少なくとも10の整数である。特定の実施形態において、n+mは100以下の整数である。特定の実施形態において、n+mは25以下の整数である。いくつかの実施形態において、n及びmは、そのようなコポリマーがエチレン性不飽和基Rを含む繰り返

30

40

50

し単位を少なくとも 25、26、27、28、29、又は 30 mol % 含むように選択される。いくつかの実施形態において、n 及び m は、そのようなコポリマーがエチレン性不飽和基 R を含む繰り返し単位を 85、80、75、70、65、又は 60 mol % 以下含むように選択される。

#### 【0046】

硬化性シリセスキオキサンポリマーの特定の実施形態において、-OH 基は、ポリマーに対して少なくとも 15 重量 % の量で存在する。ヒドロキシル含有量が増加すると、引き剥がし粘着力が増加し得る。特定の実施形態において、-OH 基は、ポリマーに対して少なくとも 16、17、18、19、又は 20 重量 % の量で存在する。いくつかの実施形態において、-OH 基は、ポリマーに対して少なくとも 21、22、23、24、又は 25 重量 % の量で存在する。いくつかの実施形態において、-OH 基は、ポリマーに対して少なくとも 26、27、28、29、又は 30 重量 % の量で存在する。引き剥がし粘着力は一般に、最適の -OH 濃度でピーク値に達する。引き剥がし粘着力は、-OH 含有量がこの最適濃度を超えると、減少し得る。更に、最適濃度は、ホモポリマーのモノマー、及びコポリマーのモノマーに応じて異なり得る。特定の実施形態において、-OH 基は、ポリマーに対して 60 重量 % 以下の量で存在する。特定の実施形態において、-OH 基は、ポリマーに対して 55 重量 %、又は 50 重量 %、又は 45 重量 %、又は 40 重量 %、又は 35 重量 % 以下の量で存在する。特定の実施形態において、-OH 基は、ポリマーに対して 30 重量 % 以下の量で存在する。

10

#### 【0047】

一実施形態において、本開示は、式 Z - Y - Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub> を有する化合物の縮合反応生成物である 3 次元分枝状ネットワークを含む硬化性シリセスキオキサンポリマーを提供する。

20

#### 【0048】

別の一実施形態において、本開示は、式 Z - Y - Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub> を有する化合物と、式 X - Y - Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub> を有する化合物との縮合反応生成物である 3 次元分枝状ネットワークを含む、硬化性シリセスキオキサンコポリマーを提供する。

30

#### 【0049】

硬化性シリセスキオキサンポリマー及び / 又は反応物質 Z - Y - Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub> の R 基の特定の実施形態において、Y は、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせである。特定の実施形態において、Y は、結合、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキレン基、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>) アリーレン基、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>) alk(C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アリーレン基、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>) ar(C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキレン基、又はこれらの組み合わせである。

30

#### 【0050】

硬化性シリセスキオキサンポリマー及び / 又は反応物質 Z - Y - Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub> の R 基の特定の実施形態において、Z は、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び (メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基である (窒素が所望によりアルキル (例えばメチル若しくはエチル) で置換されている実施形態を含む)。特定の実施形態において、Z はビニル基である。

40

#### 【0051】

硬化性シリセスキオキサンポリマー及び / 又は反応物質 X - Y - Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub> の R<sub>2</sub> 基の特定の実施形態において、X は、水素、所望によりハロゲン化された (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキル基 (例えば (C<sub>4</sub> ~ C<sub>6</sub>) フルオロアルキル)、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>) アリール基、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>) alk(C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アリール基、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>) ar(C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキル基、エチレン性不飽和基ではない反応性基、又はこれらの組み合わせである。

40

#### 【0052】

いくつかの実施形態において、X はエポキシド環を含む。

#### 【0053】

50

硬化性シリセスキオキサンポリマー及び／又は反応物質 $Z - Y - Si(R^1)_3$ 及び／又は反応物質 $X - Y - Si(R^1)_3$ の $R$ 基の特定の実施形態において、各 $R^1$ 基は、独立に加水分解性基である。 $R^1$ の特定の実施形態において、この加水分解性基は、アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ、アルカリルオキシ、アシルオキシ、及びハロから選択される。 $R^1$ の特定の実施形態において、この加水分解性基は、アルコキシ基である。

## 【0054】

硬化性シリセスキオキサンポリマーは、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質の縮合によって作製することができる。そのような反応物質の例には、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルフェニルプロピルトリエトキシシラン、3-ブテニルトリエトキシシラン、ドコセニルトリエトキシシラン、及びヘキセニルトリエトキシシランが挙げられる。そのような反応物質の縮合は、実施例セクションに例示されているような、従来の技法を使用して実施することができる。

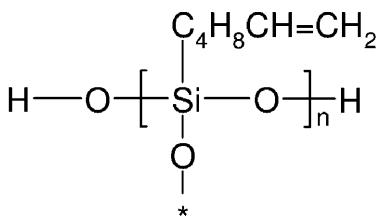
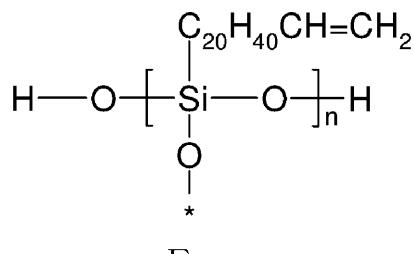
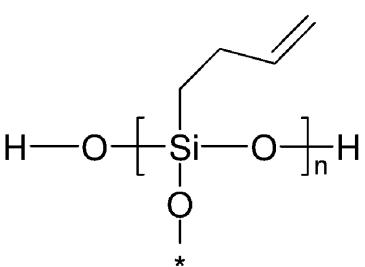
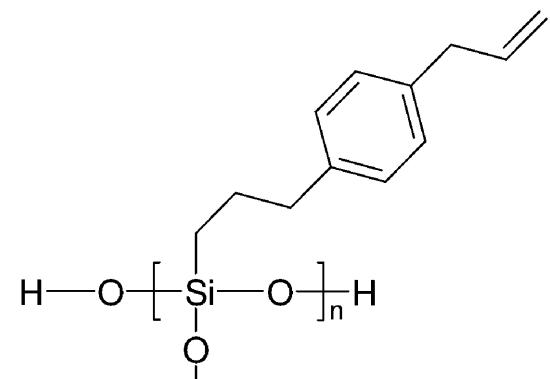
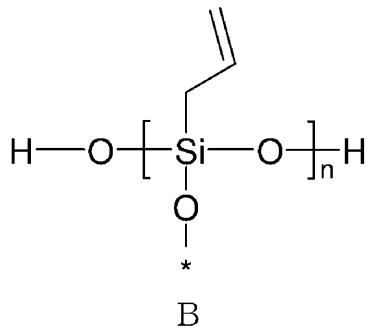
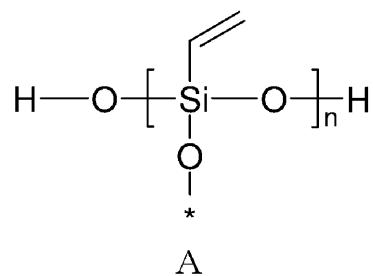
10

## 【0055】

本開示の代表的なシリセスキオキサンポリマーは、下記のような、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の代表的な反応物質の縮合によって作製することができる。

## 【0056】

## 【化4】



20

30

40

## 【0057】

これらのポリマーは、ポリ(ビニルシリセスキオキサン)(A)、ポリ(アリルシリセ

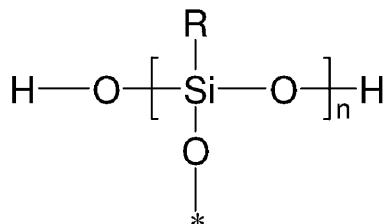
50

スキオキサン) (B)、ポリ(アリルフェニルプロピルシリセスキオキサン) (C)、ポリ(3-ブテニルシリセスキオキサン) (D)、ポリ(ドコセニルシリセスキオキサン) (E)、及びポリ(ヘキセニルシリセスキオキサン) (F)である。

【0058】

次の一般式を有する本開示の代表的な硬化性シリセスキオキサンポリマー:

【化5】



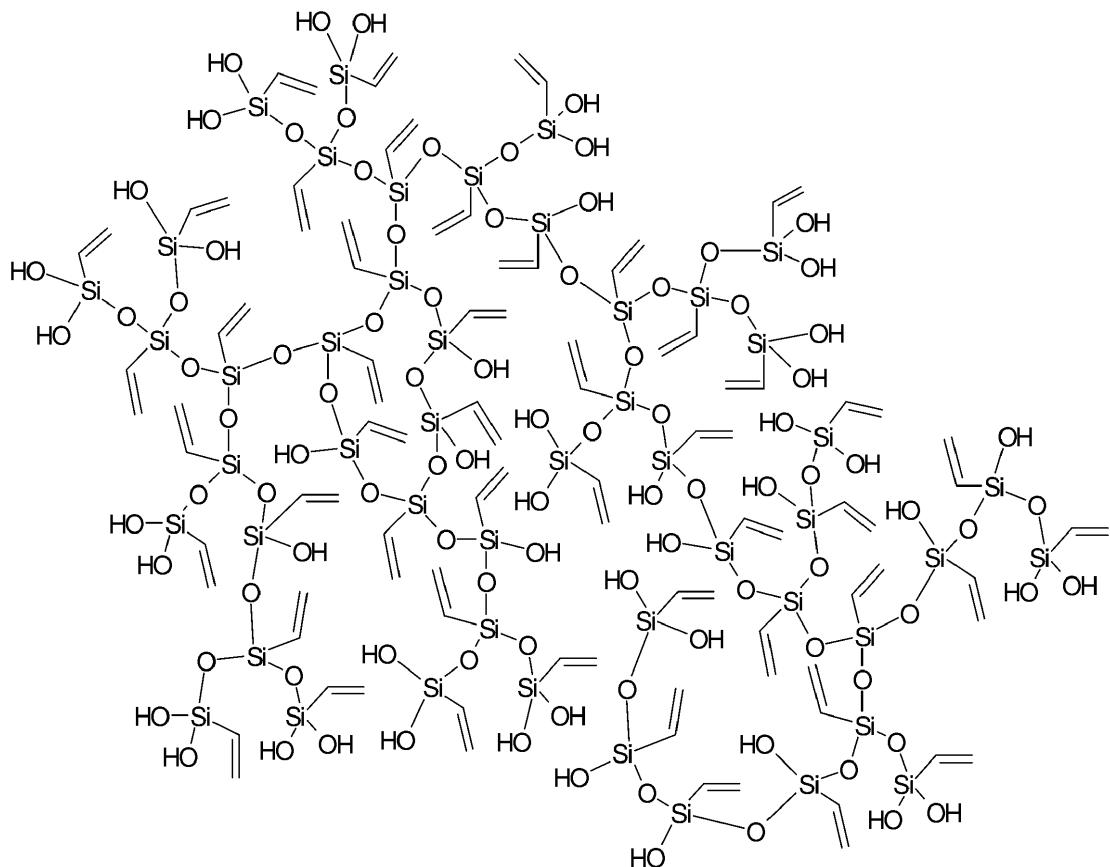
10

は、次のような、より具体的な3次元分枝状ネットワーク構造を有する[式中、上記の\*印の酸素原子は、3次元分枝状ネットワーク内で別のSi原子に結合し、Rはビニル基であり、nは3より大きい整数であり、-OH基は、ポリマーに対して少なくとも15重量%の量で存在する]。

【0059】

【化6】

20



30

40

【0060】

他の実施形態において、硬化性シリセスキオキサンコポリマーは、式 $Z-Y-Si(R^1)_3$ の2つ以上の反応物質の縮合によって作製することができる。例えば、ビニルトリエトキシリラン又はアリルトリエトキシリランは、アルケニルアルコキシリラン(例えば、3-ブテニルトリエトキシリラン及びヘキセニルトリエトキシリラン)と共に反応させることができる。この実施形態において、このシリセスキオキサンポリマーは、少なくとも2つの異なるZ基(例えば、Z'及びZ")を含むが、同じY基を含み得る。あるいは

50

は、このシルセスキオキサンポリマーは、少なくとも2つの異なるZ基（例えば、Y'及びY''）を含むが、同じZ基（例えば、ビニル）を含み得る。更に、シルセスキオキサンポリマーは、少なくとも2つの反応物質を含み得、ここでYとZの両方が互いに異なる。そのような実施形態において、硬化性シルセスキオキサンポリマーの化学式中のRは独立に、エチレン性不飽和基（例えば、ビニル基）を含む有機基である。

#### 【0061】

更に他の実施形態において、硬化性シルセスキオキサンコポリマーは、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の少なくとも1つの反応物質と、式 $X - Y - Si(R^1)_3$ の少なくとも1つの反応物質との縮合により作製することができる。反応物質の例としては、例えば、芳香族トリアルコキシラン（例えば、フェニルトリメトキシラン、C1～C12アルキルトリアルコキシラン（例えば、メチルトリメトキシラン）、フルオロアルキルトリアルコキシラン（例えば、ノナフルオロヘキシルトリエトキシラン）、及び、エチレン性不飽和基でない反応性基を含むトリアルコキシラン（例えば、グリシドキシプロピルトリエトキシラン）が挙げられる。10

#### 【0062】

式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の共反応物質を含めて使用することで、R2基の選択に応じて特定の特性を強化することができる。例えば、R2が芳香族基（例えば、フェニル）を含む場合、熱安定性が改善され得る（ビニルトリメトキシランのホモポリマーに比較して）。例えば、熱重量分析による重量喪失は、ポリ（ビニルシルセスキオキサン）の場合が27%であるのに比べ、ビニル-co-フェニルシルセスキオキサンでは17%である。別の例において、R2がメチルである場合、そのガラス転移温度（Tg）は増加し得る（ビニルトリメトキシランのホモポリマーに比較して）。R2が反応性基（例えば、エポキシ）を含む場合、硬さの改善が達成され得る（ビニルトリメトキシランのホモポリマーに比較して）。更に、R2がフルオロアルキル基を含む場合、疎水性が改善され得る。20

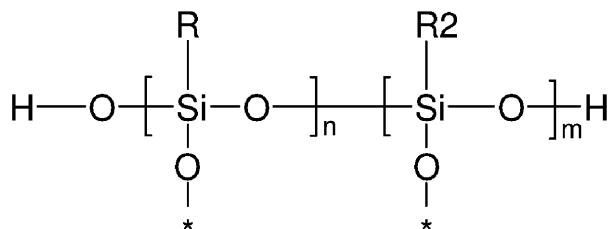
#### 【0063】

式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質の量は、ホモポリマーの場合、最高100mol%までの範囲であり得る。このコポリマーは典型的に、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質を、99、98、97、96、95、94、93、92、91、又は90mol%以下含む。いくつかの実施形態において、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質の量は、85、80、75、70、又は60mol%以下である。いくつかの実施形態において、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質の量は、少なくとも15、20、25、又は30mol%である。30

#### 【0064】

式 $X - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質の量は、コポリマーのうち、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10mol%以上であり得る。いくつかの実施形態において、式 $X - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質の量は、少なくとも15、20、25、又は30mol%である。式 $X - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質の量は、典型的に、75mol%又は70mol%以下である。いくつかの実施形態において、式 $X - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質の量は、少なくとも15、20、25、又は30mol%である。いくつかの実施形態において、式 $X - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質の量は、65又は60mol%以下である。式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ 又はX-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>の反応物質の量は、Z-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>又はX-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>由來の繰り返し単位の量に等価であることが理解される。いくつかの実施形態において、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質と、式 $X - Y - Si(R^1)_3$ の反応物質とのモル比は、約10:1、15:1、又は10:1～1:4、又は1:3、又は1:2の範囲である。次の式を有する、本開示の硬化性シルセスキオキサンコポリマー：40

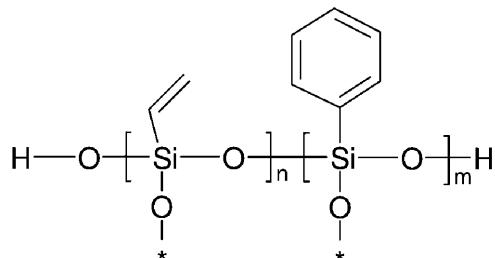
【化 7】



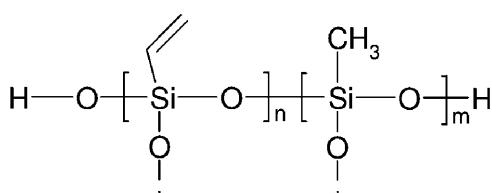
は、次のような、より具体的な 3 次元分枝状ネットワーク構造を有する [ 式中、上記の \* 印の酸素原子は、3 次元分枝状ネットワーク内で別の S i 原子に結合し、R はビニル基であり、n は 3 より大きい整数であり、R 2 はフェニル、メチル、ノナフルオロヘキシリル、又はグリシドキシプロピルであり、-OH 基は、ポリマーに対して少なくとも 15 重量 % の量で存在する ]。

【 0 0 6 5 】

【化 8】



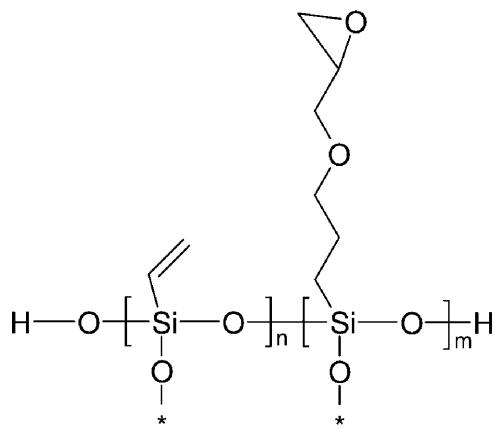
## ビニル-co-フェニルシリセスキオキサン



## ビニル-*co*-メチルシリセスキオキサン

$$\text{H}-\text{O}-[\text{Si}(\text{O})_2-\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{O}]_n[\text{Si}(\text{O})_2-\text{C}_4\text{F}_9-\text{O}]_m\text{H}$$

ビニルーコーノナフルオロヘキシリ  
シリセスキオキサン



ビニルーコーグリシドキシプロピル  
シルセスキオキサン

【 0 0 6 6 】

硬化性シリセスキオキサンポリマーは一般に、粘着性であり（-OH含有による）、有機溶媒（特に極性有機溶媒）に可溶性であり、かつコーティング可能である。よって、そのような硬化性シリセスキオキサンポリマーは容易に加工処理することができる。これらは容易に基材に適用することができる。また、様々な基材に対する接着が良好である。例えば、特定の実施形態において、本開示の硬化性シリセスキオキサンポリマーは、実施例セクションに詳述されている剥離接着測定方法により、ガラスに対して、1デシメートル当たり少なくとも1ニュートン（N/dm）、又は少なくとも2N/dmの剥離力を有する。特定の実施形態において、本開示の硬化性シリセスキオキサンポリマーは、実施例セ

クションに詳述されている剥離接着測定方法により、ガラスに対して、6 N / d m 以下の剥離力を有する。

#### 【0067】

そのような硬化性シルセスキオキサンポリマーは、光開始剤と混合することができ、また紫外線で硬化され得る。好適な光開始剤には、様々なフリーラジカル光開始剤が挙げられる。代表的なフリーラジカル光開始剤は、ベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、ベンゾイルベンゾエート、フェニルアセトフェノン、2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、, , - ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシリ - フェニル - ケトン(商品名 IRGACURE 184として BASF Corp. ( Florham Park, NJ ) から市販)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、ビス - ( 2 , 6 - ジメトキシベンゾイル ) - 2 , 4 , 4 - トリメチルベンチルホスフィンオキシド、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン(商品名 DAROCURE 1173として BASF Corp. から市販)、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド、及びこれらの組み合わせ(例えば、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシドと、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンとの重量比 50 : 50 の混合物(商品名 DAROCURE 4265として BASF Corp. から市販))から選択される。10

#### 【0068】

光開始剤は典型的に、コーティング組成物の硬化性材料の合計重量に対して、少なくとも 0 . 01 重量パーセント( wt % )の量でコーティング組成物中に存在する。光開始剤は典型的に、コーティング組成物の硬化性材料の合計重量に対して、5 重量%以下の量でコーティング組成物中に存在する。20

#### 【0069】

そのような硬化性シルセスキオキサンポリマーは、コーティングに硬さを付与し得るナノ粒子と混合することができる。本開示の好適なナノ粒子には、無機酸化物が挙げられる。代表的なナノ粒子には、非金属の酸化物、金属の酸化物、又はこれらの組み合わせが挙げられ得る。非金属の酸化物として、例えばケイ素又はゲルマニウムの酸化物が挙げられる。金属の酸化物としては、例えば、鉄、チタン、セリウム、アルミニウム、ジルコニア、バナジウム、亜鉛、アンチモン、及びスズの酸化物が挙げられる。金属及び非金属の酸化物の組み合わせには、アルミニウムとケイ素の酸化物が挙げられる。30

#### 【0070】

このナノ粒子は、100 ナノメートル( nm )以下、75 ナノメートル以下、50 ナノメートル以下、25 ナノメートル以下、20 ナノメートル以下、15 ナノメートル以下、又は 10 ナノメートル以下の平均粒径を有し得る。このナノ粒子は、少なくとも 1 ナノメートル、少なくとも 5 ナノメートル、少なくとも 15 ナノメートル、少なくとも 20 ナノメートル、少なくとも 25 ナノメートル、少なくとも 50 ナノメートル、又は少なくとも 75 ナノメートルの平均粒径を有し得る。

#### 【0071】

種々のナノ粒子が、市販されている。ナノ粒子の市販品は、Nyacol Co. ( Ashland, MA )、Solvay - Rhodia ( Lyon, France )、及び Nalco Co. ( Naperville, IL ) から入手できる。ナノ粒子は、当該技術分野において既知の技法を使用して作製することもできる。例えば、ジルコニアナノ粒子は、例えば国際公開第 2009 / 085926 号( Kolbら )に記載されているように、水熱技術を使用して調製され得る。好適なジルコニアナノ粒子は、更に、例えば、米国特許番号第 7 , 241 , 437 号( Davidsonら )にも記述されている。40

#### 【0072】

いくつかの実施形態において、ナノ粒子は、コロイド状分散体の形態であり得る。極性溶媒中のコロイド状シリカナノ粒子が特に望ましい。極性溶媒(例えばイソプロパノール)中のシリカゾルは、商品名 ORGANOSILICASOL IPA - ST - ZL 、50

R G A N O S I L I C A S O L I P A - S T - L、及びO R G A N O S I L I C A S O L I P A - S T として、日産化学工業株式会社（東京都千代田区）から入手可能である。

【0073】

好ましくは、ナノ粒子は本開示の硬化性コーティング組成物中に分散されている。ナノ粒子は、使用する場合、典型的に、硬化性コーティング組成物の合計重量に対して少なくとも5重量%の量で、組成物中に存在する。ナノ粒子は、使用する場合、典型的に、硬化性コーティング組成物の合計重量に対して、80重量%以下、又は50重量%以下の量で、組成物中に存在する。ナノ粒子の粒径及び添加するナノ粒子の量によっては、特定の組成物は濁っていることがある。例えば、10ナノメートルのナノ粒子を50重量%超含む組成物は濁っていることがあるが、そのような組成物は特定の用途に有用であり得る。

10

【0074】

硬化性シルセスキオキサンポリマー、光開始剤、及び所望によりナノ粒子を含むコーティング組成物は更に、望ましい場合には所望により有機溶媒を含み得る。このコーティング組成物に有用な溶媒には、組成物が望ましい濃度で可溶性であるものが挙げられる。典型的に、そのような有機溶媒は極性有機溶媒である。代表的な有用な極性溶媒には、エタノール、イソプロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、及びテトラヒドロフランが挙げられるがこれらに限定されない。これらの溶媒は、単独で又はそれらの混合物として使用できる。

20

【0075】

任意の量の、所望による有機溶媒が使用できる。例えば、硬化性コーティング組成物は、最大50重量%又はそれ以上の有機溶媒を含み得る。コーティング組成物に望ましい粘度をもたらすために、溶媒を加えることができる。いくつかの実施形態において、この硬化性コーティング組成物には、溶媒を使用しないか、わずかな量の（例えば、最大10重量%）有機溶媒だけが使用される。

【0076】

コーティング組成物は典型的に、適用の条件及び方法に適した粘度を有する均質混合物である（例えば、硬化性シルセスキオキサンポリマーと光開始剤のみの混合物）。例えば、ブラシ又はローラーコーティングされる材料は、ディップコーティング組成物より高い粘度を有することが好ましい可能性がある。典型的に、コーティング組成物は、コーティング組成物の合計重量に対して少なくとも5重量%のポリマーを含む。コーティング組成物はしばしば、コーティング組成物の合計重量に対して、80重量%以下のポリマーを含む。

30

【0077】

本開示の組成物を適用するには、ブラッシング、スプレー、ディッピング、ローリング、スプレッディング、及び同様物のような広範なコーティング方法を使用することができる。特に、コーティング組成物に溶媒が含まれていない場合には、その他のコーティング方法も使用することができる。そのような方法には、例えば、ナイフコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、及び押出コーティングが挙げられる。

【0078】

本開示の硬化性コーティング組成物は、連続層として、又はパターン層として適用することができる。そのような層は、基材の少なくとも一表面の少なくとも一部分の上に配置され得る。この硬化性組成物が有機溶媒を含む場合は、硬化性組成物から有機溶媒を蒸発させるような条件に、コーティングされた硬化性組成物を曝してから、硬化性組成物を紫外線硬化させることができる。そのような条件には例えば、室温、又は高温（例えば、60～70）に曝すことが含まれる。

40

【0079】

本開示の硬化性組成物の硬化は、紫外線照射を用いて行われる。典型的に、この硬化は、さわれる程度の非粘着性をコーティングに付与するのに効果的な時間にわたって行われる。

50

## 【0080】

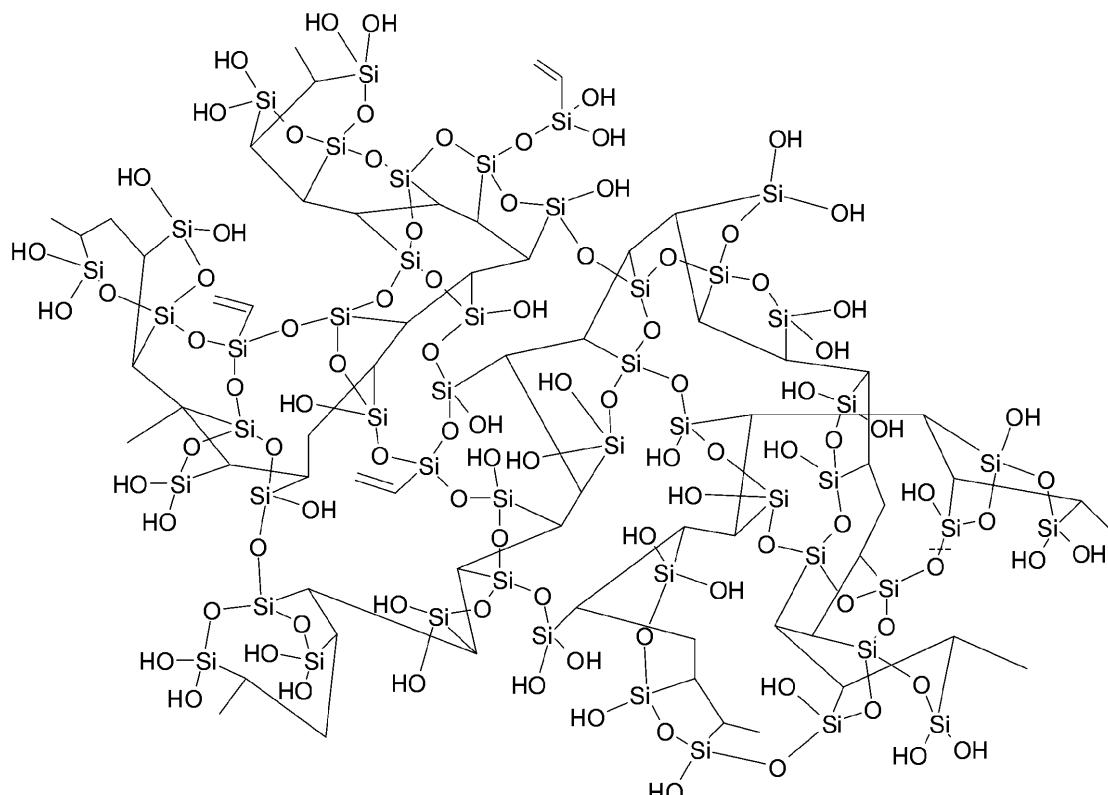
いくつかの実施形態において、硬化後の鉛筆硬度は、少なくともH、2H、又は3Hである。いくつかの実施形態において、この鉛筆硬度は、5H又は4H以下である。

## 【0081】

本開示の代表的な紫外線硬化されたシリセスキオキサンポリマーは、下記の3次元分枝状ネットワーク構造(R(例えばビニル)残基を備えている)を有する。

## 【0082】

## 【化9】



10

20

30

## 【0083】

コーティングを配置することができる基材は、広範な任意の硬質又は可撓性材料であり得る。有用な基材には、セラミックス、ケイ酸質基材(ガラスを含む)、金属、天然石及び人工石、並びにポリマー材料(熱可塑性及び熱硬化性を含む)が挙げられる。好適な材料には、例えば、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレンコポリマー(例えばスチレンアクリロニトリルコポリマー)、ポリエステル、ポリエチレンテレファレートが挙げられる。

## 【0084】

以下は、本開示の例示的な実施形態のリストである。

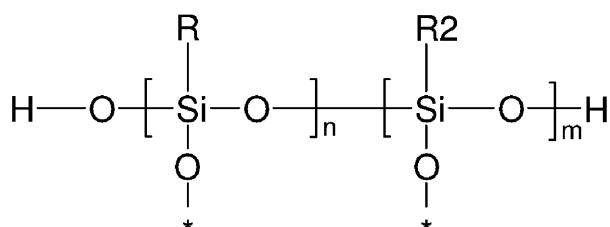
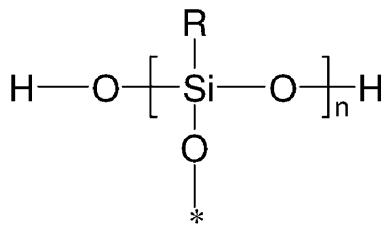
## 【0085】

代表的な実施例

1.式:

40

## 【化10】



10

を有する3次元分枝状ネットワークを含む硬化性シリセスキオキサンポリマー。

[式中、\*印の酸素原子は、該3次元分枝状ネットワーク内で別のSi原子に結合し、Rはエチレン性不飽和基を含む有機基であり、

R<sub>2</sub>はエチレン性不飽和基ではない有機基であり、

n又はn+mは、3より大きい整数であり、

20

-OH基は、該ポリマーに対して少なくとも15重量%の量で存在する。]

2. 前記-OH基が、前記ポリマーに対して少なくとも20重量%の量で存在する、実施形態1に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

3. 前記-OH基が、前記ポリマーに対して60重量%以下の量で存在する、実施形態1又は2に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

4. 前記-OH基が、前記ポリマーに対して50重量%以下の量で存在する、実施形態3に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

5. 前記-OH基が、前記ポリマーに対して30重量%以下の量で存在する、実施形態4に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

## 【0086】

30

6. nが少なくとも10の整数である、実施形態1~5のいずれか一つに記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

7. nが100以下の整数である、実施形態1~6のいずれか一つに記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

8. nが25以下の整数である、実施形態7に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

9. Rが式-Y-Zを有する、実施形態1~8のいずれか一項に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー(窒素が所望によりメチル又はエチルで置換されている実施形態を含む)。[式中、Yは、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、Zは、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基である。]

40

10. R<sub>2</sub>が式-Y-Xを有する、実施形態1~9のいずれか一つに記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。[式中、Yは、結合、アルキレン基、アリーレン基、更にO、N、若しくはSを含むこれらの基、又はこれらの組み合わせであり、Xは水素、所望によりハロゲン置換基を含むアルキル、アリール、アルカリル、又はエチレン性不飽和基でない反応性基、又はこれらの組み合わせである。]

## 【0087】

50

11. Yが、結合、(C1~C20)アルキレン基、(C6~C12)アリーレン基、(C6~C12)alk(C1~C20)アリーレン基、(C6~C12)ar(C1~C20)アルキレン基、又はこれらの組み合わせである、実施形態9又は10に記載の硬

化性シルセスキオキサンポリマー。

12. Zがビニル基である、実施形態9又は10に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【0088】

13. ガラスに対する剥離力が少なくとも1N/dmである、実施形態1～12のいずれか一つに記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

14. ガラスに対する剥離力が少なくとも2N/dmである、実施形態13に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

15. ガラスに対する剥離力が6N/dm以下である、実施形態1～14のいずれか一つに記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。 10

16. 式Z-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>を有する化合物の縮合反応生成物である3次元分枝状ネットワークを含む硬化性シルセスキオキサンポリマー。

[式中、

Yは、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、

Zは、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基であり(窒素が所望によりメチル又はエチルで置換されている実施形態を含む)、

各R<sup>1</sup>基は、独立に、加水分解性基であり、

ここにおいて、該ポリマーは、少なくとも15重量%の量の-OH基を含む。]

17. 式Z-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>を有する化合物と、式X-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>を有する化合物との縮合反応生成物である3次元分枝状ネットワークを含む、硬化性シルセスキオキサンポリマー。 20

[式中、

Yは、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、

Zは、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基であり(窒素が所望によりメチル又はエチルで置換されている実施形態を含む)、

Xは、アルキル、フルオロアルキル、アリール、アルカリル、又はエチレン性不飽和基でない反応性基、あるいはこれらの組み合わせであり、

各R<sup>1</sup>基は、独立に、加水分解性基であり、

ここにおいて、該ポリマーは、少なくとも15重量%の量の-OH基を含む。]

18. Yが、結合、(C1～C20)アルキレン基、(C6～C12)アリーレン基、(C6～C12)alk(C1～C20)アリーレン基、(C6～C12)ar(C1～C20)アルキレン基、又はこれらの組み合わせである、実施形態16又は17に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

19. Zがビニル基である、実施形態16～19のいずれか一つに記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

20. 前記加水分解性基が、アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ、アルカリルオキシ、アシリルオキシ、及びハロから選択される、実施形態16～19のいずれか一つに記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。 40

【0089】

21. 前記加水分解性基がアルコキシ基である、実施形態20に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

22. 前記-OH基が、ポリマーに対して少なくとも20重量%の量で存在する、実施形態16～21のいずれか一つに記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

23. 前記-OH基が、ポリマーに対して60重量%以下の量で存在する、実施形態16～21のいずれか一つに記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

24. ガラスに対する剥離力が少なくとも1N/dmである、実施形態16～23のいずれか一つに記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

25. ガラスに対する剥離力が少なくとも2N/dmである、実施形態24に記載の硬

化性シルセスキオキサンポリマー。

【0090】

26. ガラスに対する剥離力が6N/dm以下である、実施形態15～25のいずれか一つに記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

27. 光開始剤と、実施形態1～26のいずれか一つに記載の硬化性シルセスキオキサンポリマーとを含む、硬化性組成物。

28. 前記光開始剤がフリーラジカル光開始剤である、実施形態27に記載の硬化性組成物。

29. 前記フリーラジカル光開始剤が、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、ベンゾイルベンゾエート、フェニルアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、-ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシシクロ-ヘキシリフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、及びこれらの組み合わせから選択される、実施形態28に記載の硬化性組成物。10

30. ナノ粒子を更に含む、実施形態27～29のいずれか一つに記載の硬化性組成物。20

【0091】

31. 前記ナノ粒子がシリカナノ粒子を含む、実施形態30に記載の硬化性組成物。

32. 有機溶媒を更に含む、実施形態27～31のいずれか一つに記載の硬化性組成物。20

33. 前記有機溶媒が極性溶媒である、実施形態32に記載の硬化性組成物。

34. 前記極性有機溶媒が、イソプロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルアルコール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態33に記載の硬化性組成物。

35. 基材と、該基材の少なくとも一表面の少なくとも一部分の上に配置された層内の実施形態27～34のいずれか一つに記載の硬化性組成物とを含む、物品。30

【0092】

36. 前記層がパターン化されている、実施形態35に記載の物品。

37. 基材と、該基材の少なくとも一表面の少なくとも一部分の上に配置された実施形態27～34のいずれか一つに記載の硬化性組成物を紫外線硬化させることによって調製された硬化したコーティング層とを含む、物品。

38. 前記層がパターン化されている、実施形態37に記載の物品。

39. 基材表面上に硬化したコーティングを作製する方法であって、該基材の少なくとも一表面の少なくとも一部分の上に、実施形態27～34のいずれか一つに記載の硬化性組成物をコーティングする工程と、

所望により、該コーティングされた硬化性組成物を、該硬化性組成物から有機溶媒(存在する場合)を蒸発させる条件に曝す工程と、40

該硬化性組成物を紫外線硬化させる工程と、を含む、方法。

40. 前記硬化性シルセスキオキサンポリマーが、式Z-Y-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>の化合物を縮合反応させる工程を含む方法によって調製される実施形態39に記載の方法。

[式中、

Yは、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、

Zは、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基であり(窒素が所望によりメチル又はエチルで置換されている実施形態を含む)、

各R<sup>1</sup>基は、独立に、加水分解性基であり、

ここにおいて、該ポリマーは、少なくとも15重量%の量の-OH基を含む。]50

## 【0093】

41. 前記硬化性シリセスキオキサンポリマーが、式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の化合物と、式 $X - Y - Si(R^1)_3$ を有する化合物とを縮合反応させる工程を含む方法によって調製される実施形態39に記載の方法。

[式中、

$Y$ は、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、

$Z$ は、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基であり(窒素が所望によりメチル又はエチルで置換されている実施形態を含む)、

$X$ は、アルキル、フルオロアルキル、アリール、アルカリル、又はエチレン性不飽和基でない反応性基、あるいはこれらの組み合わせであり、

各 $R^1$ 基は、独立に、加水分解性基であり、

ここにおいて、該ポリマーは、少なくとも15重量%の量の-OH基を含む。]

42. 式 $Z - Y - Si(R^1)_3$ の化合物と、所望により式 $X - Y - Si(R^1)_3$ の化合物とを組み合わせて縮合反応させる工程を含む、硬化性シリセスキオキサンポリマーの調製方法。

[式中、

$Y$ は、結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、

$Z$ は、ビニル基、ビニルエーテル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選択されるエチレン性不飽和基であり(窒素が所望によりメチル又はエチルで置換されている実施形態を含む)、

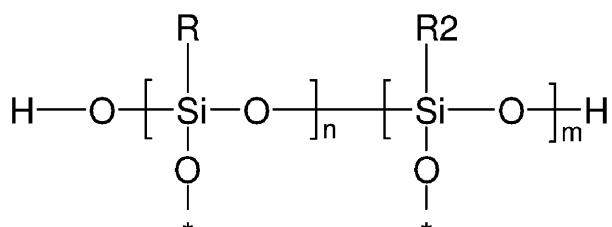
$X$ は、アルキル、フルオロアルキル、アリール、アルカリル、又はエチレン性不飽和基でない反応性基、又はこれらの組み合わせであり、

各 $R^1$ 基は、独立に、加水分解性基であり、

ここで、該縮合反応は、該ポリマーに対して少なくとも15重量%~60重量%の量の-OH基を該ポリマーが含むように終結される。]

43. 式:

## 【化11】



30

を有する3次元分枝状ネットワークを含む硬化性シリセスキオキサンポリマー。

[式中、\*印の酸素原子は、該3次元分枝状ネットワーク内で別のSi原子に結合し、Rはエチレン性不飽和基を含む有機基であり、

R2はエチレン性不飽和基ではない有機基であり、

式中、n及びmは、該コポリマーが、Rを含む繰り返し単位を30~80mol%含むように選択される。]

44. 前記-OH基が、前記ポリマーに対して少なくとも15重量%の量で存在する、請求項43に記載の硬化性シリセスキオキサンポリマー。

## 【実施例】

## 【0094】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。以下の実施例はあくまで例示を目的としたものにすぎず、付属の「特許請求の範囲」に対して限定的であることを意図するものではない

40

50

## 【0095】

## 材料

特に記載のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、百分率、及び比率等は、重量による。特に記載のない限り、すべての化学物質は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)などの化学物質供給元から入手した又は入手可能である。

## 【0096】

## 【表1】

| 表記              | 説明   | 供給元  |
|-----------------|--|--|
| モノマー-1          | ビニルトリエトキシシラン   | Gelest, Inc.<br>(Morrisville, PA)                    |
| モノマー-2          | アリルトリエトキシシラン   |  |
| モノマー-3          | アリルフェニルプロピルトリエトキシシラン   |  |
| モノマー-4          | 3-ブテニルトリエトキシシラン  |  |
| モノマー-5          | ドコセニルトリエトキシシラン   |  |
| モノマー-6          | ヘキセニルトリエトキシシラン   |  |
| モノマー-7          | フェニルトリメトキシシラン  |  |
| モノマー-8          | メチルトリエトキシシラン   |  |
| モノマー-9          | ノナフルオロヘキシルトリエトキシシラン  |  |
| モノマー-10         | グリシドキシプロピルトリエトキシシラン  |  |
| モノマー-11         | 3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン  |  |
| 「IRGACURE 184」  | 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル-ケトン   | BASF Corporation<br>(Florham park, NJ)               |
| 「DAROCURE 1173」 | 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン  |  |
| 「DAROCURE 4265」 | 2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシドと、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンとの、重量比50:50の混合物                                      |  |
| 「IPA-ST-ZL」     | コロイドシリカゾル、粒径70~100nm、IPA中30重量%、商品名「ORGANOSILICASOL IPA-ST-ZL」として市販   | 日産化学工業株式会社<br>(東京都千代田区、日本)                           |
| 「IPA-ST-L」      | コロイドシリカゾル、粒径40~50nm、IPA中30重量%、商品名「ORGANOSILICASOL IPA-ST-L」として市販   |  |
| 「IPA-ST」        | コロイドシリカゾル、粒径10~15nm、IPA中30重量%、商品名「ORGANOSILICASOL IPA-ST」として市販   |  |
| MEK             | メチルエチルケトン  | Sigma-Aldrich<br>Chemical Company<br>(St. Louis, MO) |
| IPA             | イソプロパノール   |  |
| 亜酸              | 亜酸   |  |
| 酒石酸             | 酒石酸  |  |
| 3SAB PET        | 厚さ2mil(0.058ミリメートル(mm))のポリエステルテレフタレート(PET)フィルム、シリコーンコーティングの接着を改善するために片面が化学処理又はプライム処理されているもの、商品名「HOSTAPHAN 3SAB」として市販 | Mitsubishi Polyester Film(Greer, SC)                 |

10

20

30

40

50

## 【0097】

## 試験方法

## 剥離接着測定方法

後述のEX1及びCE1に従って調製したポリ(ビニルシリセスキオキサン)(メチルエチルケトン中50重量%溶液)サンプルを、ナイフコーテーを用いて3SAB PETフィルム上にコーティングし、厚さ2~3mil(0.058~0.076mm)の乾燥コーティングを得た。コーティングされたPETフィルムを、70℃に保った熱風乾燥機に入れ(2分間)、溶媒を蒸発させた。乾燥後、コーティングされたPETフィルムを、後述の方法に従って剥離接着測定用のサンプルに切断した。

## 【0098】

次に、EX1及びCE1サンプルの剥離接着を、0.5インチ×5インチ(約1.25cm×12.7cm)のサンプルを用いて、IMASS SP-2000剥離試験機(IMASS, Inc. (Accord, MA)から入手)で測定した。サンプルは、2kgゴムローラーを4回通過させて、きれいなガラスパネルに付着させた。試験前に、サンプルを室温及び湿度50パーセントの環境に20分間なじませた。次いでパネルをIMASS SP-2000剥離試験機に搭載し、角度90°、速度30.48cm/分で、サンプルをパネルから引き剥がした。剥離力は、1インチ当たりのオンス(oz/インチ)の単位で測定され、これを使用して最低3つのサンプルの平均剥離力を算出し、次に1デシメートル当たりのニュートン(N/dm)に換算した。

## 【0099】

## FTIRによるOH基(%)の算出のための手順

後述のEX1及びCE1により調製されたサンプル中に存在する-OH基の量が、次のように決定された。約0.1gのポリ(ビニルシリセスキオキサン)を、乾燥した臭化カリウムペレット上に直接、均一な薄層として適用し、次に、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)(モデルNicolet 6700 FTIR, Thermo Fisher Scientific(Madison, WI)から入手)によって直接分析した。積分ソフトウェア(「OMNIC」ソフトウェアバージョン7.3, Thermo Fisher Scientific(Madison, WI)から入手)を使用して、500cm<sup>-1</sup>~4000cm<sup>-1</sup>の合計ピーク面積と、3100~3600cm<sup>-1</sup>の広い-OH吸収ピークの面積とが計算された。OHの%は、-OH吸収ピークの面積対合計ピーク面積の割合によって計算された。

## 【0100】

## 鉛筆硬度方法

ASTM D3363-05(2011)e2「鉛筆試験によるフィルム硬度の標準試験法」(ASTM International(West Conshohocken, PA)から入手)を使用して、後述の実施例及び比較例により調製した硬化フィルムの硬度を調べた。この試験に使用した装置は、ELCOMETER 3086 Scratch Boy(Elcometer Instruments Limited(MI)から入手)であった。鉛筆硬度は、指定の硬度等級(すなわち、鉛筆の最も軟らかい等級から最も硬い等級まで順に9B、8B、7B、6B、5B、4B、3B、2B、B、HB、F、H、2H、3H、4H、5H、6H、7H、8H、9H)の鉛筆を動かし、表面を顕微鏡で見て、表面に傷ができるかどうかを調べることにより測定された。サンプルの硬度は、顕微鏡下でサンプル表面に傷がない最も硬い鉛筆に対応する硬度値とされた。

## 【0101】

## 熱重量分析法(TGA)

ポリマーのTGA分析は、TGA 2950熱重量分析計(TA Instruments(New Castle, DE)から入手)を用い、試料皿温度勾配により(温度勾配-10℃/分)、ポリマー約8~10mgで、600℃まで実施した。ポリマーの喪失重量が、温度勾配に対して記録された。

10

20

30

40

50

## 【0102】

実施例1～8(EX1～EX8)及び比較例1(CE1)

CE1については、凝縮器を備えた500mL丸底フラスコ内で、モノマー1(100g)、脱イオン水(50g)、及び亜酸(0.5g)を室温で混合した。この混合物を70℃で24時間攪拌した後、溶媒(水/エタノール混合物)を一部蒸発させた。結果として得られた固体物を脱イオン水(100mL)で3回洗った。洗浄後、減圧下でMEKを蒸発させ、高度に架橋したポリビニルシリセスキオキサンを得た。

## 【0103】

EX1については、冷却器を備えた500mL丸底フラスコ内で、モノマー1(100g)、蒸留水(脱イオン水)(50g)、及びシウ酸(0.5g)を室温で混合した。この混合物を室温で6～8時間攪拌した後、溶媒(水/エタノール混合物)を蒸発させた。結果として得られた液体をMEK(100mL)に溶かし、脱イオン水(100mL)で3回洗った。洗浄後、減圧下でMEKを蒸発させ、粘稠な液体としてポリマー生成物ポリビニルシリセスキオキサンを得た。

10

## 【0104】

EX2～EX7ポリマーは、下記表1に記載のそれぞれのモノマーを用いて、EX1と同様に調製された。

## 【0105】

EX8ポリマーは、EX1と同様にして、ただし反応混合物の攪拌時間を3時間だけにして、調製された。

20

## 【0106】

## 【表2】

表1

| 実施例 | モノマー    | ポリマー                        |
|-----|---------|-----------------------------|
| EX2 | モノマー-2  | ポリ(アリルシリセスキオキサン)            |
| EX3 | モノマー-3  | ポリ(アリルフェニルプロピルシリセスキオキサン)    |
| EX4 | モノマー-4  | ポリ(3-ブテニルシリセスキオキサン)         |
| EX5 | モノマー-5  | ポリ(ドコセニルシリセスキオキサン)          |
| EX6 | モノマー-6  | ヘキセニルシリセスキオキサン              |
| EX7 | モノマー-11 | ポリ(3-メタアクリロキシプロピル)シリセスキオキサン |
| EX8 | モノマー1   | ポリ(ビニルシリセスキオキサン)            |

30

## 【0107】

EX1、EX8及びCE1のサンプルが試験され、上述の方法を用いて、存在する-OH基%、並びに平均剥離接着力が決定された。データを下記の表2に示す。

## 【0108】

## 【表3】

表2

| 実施例 | 平均剥離接着力(N/dm) | %(-OH) |
|-----|---------------|--------|
| EX1 | 4.36          | 25.6   |
| EX8 | 1.7           | 56     |
| CE1 | 0.10          | 11.7   |

40

## 【0109】

実施例9(EX9)

上記EX1で調製されたポリ(ビニルシリセスキオキサン)(30g)を、100gのIPA:MEK(重量比70:30)混合物に溶かし、次いでIRGACURE184(0.3g)を加えた。次に、No.8マイヤーロッドを使って、この混合物を3SABPEETフィルム上にコーティングした。コーティングしたフィルムを、サンプル上方5

50

.3 cmの位置にHバルブを備えた「LIGHT HAMMER 6」UVチャンバー( Fusion UV Systems, Inc. (Gaithersburg, MD) から商品名「LIGHT HAMMER 6」として入手)に、速度12メートル/分で通し、コーティングを硬化させた。このコーティングは触れる程度に硬化し、PETフィルムに良好に接着された。前述の方法を用いて測定した、硬化したEX9サンプルの鉛筆硬度は、3Hであった。

#### 【0110】

##### 実施例10～13(EX10～EX13)

EX10～EX13は、EX9と同様にして、ただしポリシルセスキオキサンと光開始剤を、下記の表3にまとめられているように変化させて、調製された。EX10～EX13サンプルは、触れる程度に硬化し、PETフィルムに良好に接着された。

10

#### 【0111】

#### 【表4】

表3

| 実施例  | ポリシルセスキオキサン | 光開始剤          | 鉛筆硬度 |
|------|-------------|---------------|------|
| EX10 | EX2         | IRGACURE 184  | 3H   |
| EX11 | EX3         | IRGACURE 184  | 3H   |
| EX12 | EX1         | Darocure 1173 | 3H   |
| EX13 | EX1         | Darocure 4265 | 3H   |

20

#### 【0112】

##### 実施例14～16(EX14～EX16)

EX14～EX16は、EX9と同様にして調製されたが、ただし対応するコーティング混合物には更にそれぞれ、40gのIPA-ST-L、60gのIPA-ST、及び10gのIPA-ST-ZLシリカゾルが含められた。EX14～EX16サンプルは、触れる程度に硬化し、PETフィルムに良好に接着された。

#### 【0113】

##### 実施例17(EX17)

EX17については、冷却器を備えた500mL丸底フラスコ内で、モノマー1(100g、0.52モル)、モノマー7(104g、0.51モル)、蒸留水(100g)、及びシュウ酸(1.0g)を室温で混合した。この混合物を室温で6～8時間攪拌した後、溶媒(水/エタノール混合物)を蒸発させた。結果として得られた粘稠な液体を、IPA:MEK混合物(重量比70:30、100mL)に溶かし、脱イオン水(100mL)で3回洗った。洗浄後、減圧下でMEKを蒸発させ、粘着性の粘稠な液体としてポリビニル-co-フェニルシリセスキオキサンを得た。

30

#### 【0114】

EX18～EX25コポリマーは、EX17と同様にして、ただし下記表4に記載されているそれぞれのモノマーを使用して、調製された。

#### 【0115】

## 【表5】

表4

| 実施例  | モノマーとその量                                 | コポリマー                          | 物理的状態  |
|------|--|--------------------------------|--------|
| EX18 | モノマー1(100g、0.52モル)<br>モノマー7(104g、0.51モル) | ビニル-co-フェニルシルセスキオキサン           | 粘着性の液体 |
| EX19 | モノマー1(50g、0.26モル)<br>モノマー7(104g、0.51モル)  | ビニル-co-フェニルシルセスキオキサン           | 粘着性の液体 |
| EX20 | モノマー1(100g、0.52モル)<br>モノマー8(100g、0.56モル) | ビニル-co-メチルシルセスキオキサン            | 粘着性の液体 |
| EX21 | モノマー1(50g、0.26モル)<br>モノマー8(100g、0.56モル)  | ビニル-co-メチルシルセスキオキサン            | 粘着性の液体 |
| EX22 | モノマー1(100g、0.52モル)<br>モノマー9(10g、0.048モル) | ビニル-co-ノナフルオロヘキシル<br>シルセスキオキサン | 粘着性の液体 |
| EX23 | モノマー1(50g、0.26モル)<br>モノマー9(10g、0.048モル)  | ビニル-co-ノナフルオロヘキシル<br>シルセスキオキサン | 粘着性の液体 |
| EX24 | モノマー1(100g、0.52モル)<br>モノマー10(50g、0.18モル) | ビニル-co-グリシドキシプロピル<br>シルセスキオキサン | 粘着性の液体 |
| EX25 | モノマー1(50g、0.26モル)<br>モノマー10(50g、0.18モル)  | ビニル-co-グリシドキシプロピル<br>シルセスキオキサン | 粘着性の液体 |

10

20

## 【0116】

## 熱重量分析(TGA)

実施例1及び18に対して、熱重量分析を行った。結果は次の通りである。

EX1ポリマーの合計重量喪失パーセンテージは27%、

EX18コポリマーの合計重量喪失パーセンテージは17%であった。

## 【0117】

## 比較例2～3(CE2～CE3)

30

CE1については、冷却器を備えた500mL丸底フラスコ内で、モノマー1(10g、0.052モル)、モノマー8(104g、0.56モル)、蒸留水(100g)及びシュウ酸(1.0g)を室温で混合した。この混合物を室温で6～8時間攪拌した後、溶媒(水/エタノール混合物)を蒸発させ、これにより硬い泡状固形としてビニル-co-メチルシルセスキオキサンを得た。

## 【0118】

CE2～CE3コポリマーは、下記表5に記載されているそれぞれのモノマーを使用して、CE1と同様に調製された。

## 【0119】

## 【表6】

表5

| 実施例 | モノマーとその量                                 | コポリマー                | 物理的状態   |
|-----|--|----------------------|---------|
| CE2 | モノマー1(15g、0.077モル)<br>モノマー3(100g、0.56モル) | ビニル-co-メチルシルセスキオキサン  | 非粘着性の固体 |
| CE3 | モノマー1(10g、0.052モル)<br>モノマー2(104g、0.51モル) | ビニル-co-フェニルシルセスキオキサン | 非粘着性の固体 |

40

## 【0120】

## 実施例26～32(EX26～EX32)

EX26については、上記EX17で調製したビニル-co-フェニルシルセスキオキサン(30g)を、IPA:MEK混合物(重量比70:30、100g)に溶かし、次いでIRGACURE184(0.3g)を加えた。次に、No.8メイヤーロッドを

50

使って、この混合物を 3 S A B P E T フィルム上にコーティングした。コーティングしたフィルムを、サンプル上方 5 . 3 c m の位置に H バルブ 1 5 を備えた「 L I G H T H A M M E R 6 」 UV チャンバー ( F u s i o n U V S y s t e m s , I n c . ( G a i t h e r s b u r g , M D ) から商品名「 L I G H T H A M M E R 6 」として入手) に、速度 1 2 メートル / 分で通し、コーティングを硬化させた。このコーティングはさわれるほどに硬化し、 P E T フィルムに良好に接着された。

#### 【 0 1 2 1 】

E X 2 7 ~ E X 2 9 は、 E X 2 6 と同様にして調製されたが、ただし対応するコーティング混合物には更にそれぞれ、 4 0 g の I P A - S T - L 、 6 0 g の I P A - S T 、及び 1 0 g の I P A - S T - Z L シリカゾルが含められた。E X 2 7 ~ E X 2 9 サンプルは、さわれるほどに硬化し、 P E T フィルムに良好に接着された。  
10

#### 【 0 1 2 2 】

E X 3 0 ~ E X 3 2 は、 E X 2 6 と同様にして、ただし下記の表 6 にまとめられているように、使用するコポリマーを変えて調製された。

#### 【 0 1 2 3 】

#### 【 表 7 】

表 6

| 実施例     | コポリマー                          |
|---------|--------------------------------|
| E X 3 0 | ビニル - co - メチルシルセスキオキサン        |
| E X 3 1 | ビニル - co - ノナフルオロヘキシルシルセスキオキサン |
| E X 3 2 | ビニル - co - グリシドキシプロピルシルセスキオキサン |

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2013/075237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C09D183/06  
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 C09D 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. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | US 2011/048787 A1 (ALLEN ROBERT DAVID [US]<br>ET AL) 3 March 2011 (2011-03-03)<br>examples 1,2<br>-----<br>A US 2011/160330 A1 (NAGAI AKINORI [JP] ET<br>AL) 30 June 2011 (2011-06-30)<br>examples 1-3<br>paragraph [0001]<br>----- | 1-16                  |
|           |   |                       |



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 January 2014

30/01/2014

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/US2013/075237            |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |  | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| US 2011048787                          | A1 03-03-2011    | CN 102482533 A          |  | 30-05-2012       |
|  |                  | DE 112010003502 T5      |  | 14-03-2013       |
|  |                  | GB 2485283 A            |  | 09-05-2012       |
|  |                  | JP 2013503220 A         |  | 31-01-2013       |
|  |                  | TW 201120143 A          |  | 16-06-2011       |
|  |                  | US 2011048787 A1        |  | 03-03-2011       |
|  |                  | US 2013292163 A1        |  | 07-11-2013       |
|  |                  | WO 2011057832 A1        |  | 19-05-2011       |
| <hr/>                                  |                  |                         |  |                  |
| US 2011160330                          | A1 30-06-2011    | CN 102131819 A          |  | 20-07-2011       |
|  |                  | TW 201016712 A          |  | 01-05-2010       |
|  |                  | US 2011160330 A1        |  | 30-06-2011       |
|  |                  | WO 2010024119 A1        |  | 04-03-2010       |
| <hr/>                                  |                  |                         |  |                  |

## 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 F 299/08 (2006.01) | C 0 8 J 7/04   | C E Z      |
| C 0 9 D 183/07 (2006.01) | C 0 8 F 299/08 |            |
| C 0 9 D 7/12 (2006.01)   | C 0 9 D 183/07 |            |
|                          | C 0 9 D 7/12   |            |

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,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,R,S,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,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,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

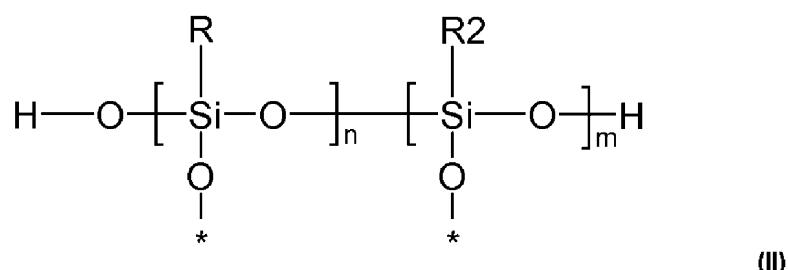
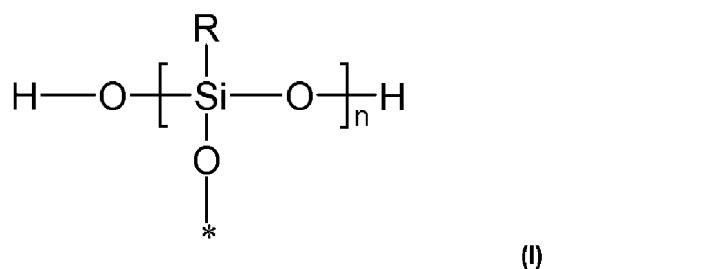
(72) 発明者 ラソレ, ジテンドラ

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

F ターム(参考) 4F006 AA35 AB39 BA02 EA03

4J038 DL101 DL111 KA03 MA09 PA17 PC08  
4J100 AP17P BA81P DA48 EA01 FA08 FA19 HA53 HE22 JA01  
4J127 AA01 AA03 AA04 AA06 BB041 BB091 BB151 BB191 BC061 BD321  
BD331 BE571 BE57Y BF711 BF71Y BF721 BF72Y BF751 BF75Y BF761  
BF76Y BG051 BG05Y BG071 BG07Y BG201 BG20Y BG381 BG38Y CA01  
FA08  
4J246 AA03 BA120 BA12X BB020 BB022 BB02X CA120 CA12X CA240 CA24X  
CA330 CA33X CA340 CA34X CA400 CA40X CA650 CA65X CA680 CA68X  
CA750 FA071 FA131 FA441 FB081 FE04 FE23 GA12 GB02 GC03  
GC26 GD08 HA25

## 【要約の続き】



## 【選択図】なし