

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6396884号

(P6396884)

(45) 発行日 平成30年9月26日(2018.9.26)

(24) 登録日 平成30年9月7日(2018.9.7)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 77/50 (2006.01)

C O 8 G 77/50

請求項の数 10 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2015-503566 (P2015-503566)	(73) 特許権者	590001418
(86) (22) 出願日	平成25年3月28日 (2013.3.28)		ダウ シリコーンズ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2015-515521 (P2015-515521A)		アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
(43) 公表日	平成27年5月28日 (2015.5.28)		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/034316		ルツバーグ ロード 2 2 0 0
(87) 国際公開番号	W02013/148979	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成25年10月3日 (2013.10.3)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	平成27年12月22日 (2015.12.22)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	61/616,689		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成24年3月28日 (2012.3.28)	(74) 代理人	100133400
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 阿部 達彦
前置審査		(72) 発明者	アンドレ コラス
			ベルギー国 1 3 3 0 リクサンサール
			アブニュ ベル エール 3 4
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両親媒性樹脂－直鎖状オルガノシロキサンブロックコポリマー

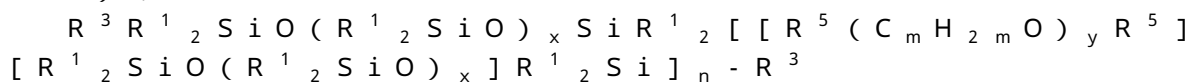
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物を調製するためのプロセスであって、

I)

a) 式



の直鎖状オルガノシロキサンであって、

式中、 x が 0 であり、 m が 2 ~ 4 であり、 y が 3 であり、 n が 1 であり、

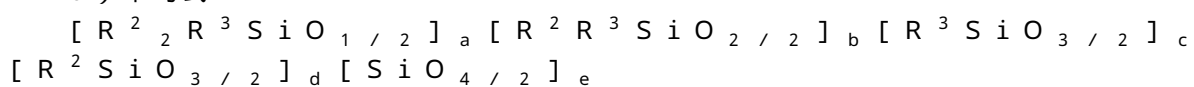
R^1 が独立して脂肪族不飽和結合を含まない $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルであり、

R^5 が、2 ~ 30 個の炭素を含有する二価の炭化水素であり、

R^3 が独立して、H 又は R^4 であり、

R^4 が、少なくとも 1 つの脂肪族不飽和結合を有する $C_2 \sim C_{12}$ のヒドロカルビルである、直鎖状オルガノシロキサンと、

b) 平均式



を有するオルガノシロキサン樹脂であって、

式中、 R^2 が独立して脂肪族不飽和結合を含まない $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルであ

10

20

り、添字 a、b、c、d、及び e が、前記オルガノシロキサン樹脂中に存在する各シロキシ単位のマール分率を表し、範囲は次の通りであり、

a は、0 ~ 0.7 まで様々であってよく、

b は、0 ~ 0.3 まで様々であってよく、

c は、0 ~ 0.8 まで様々であってよく、

d は、0 ~ 0.9 まで様々であってよく、

e は、0 ~ 0.7 まで様々であってよく、

但し、 $a + b + c > 0$ 、 $c + d + e = 0.6$ 、及び $a + b + c + d + e = 1$ であり、かつ少なくとも 1 つの R^3 置換基が、前記直鎖状オルガノシロキサン又はオルガノシロキサン樹脂のうちのいずれかで H であり、1 つの R^3 置換基が、他方のオルガノシロキサンで R^4 である、オルガノシロキサン樹脂と、

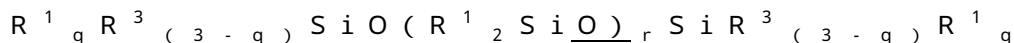
c) ヒドロシリル化触媒と、を反応させ、

樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物を形成する工程であって、

工程 I において使用される a) 及び b) の量が、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物に存在する総シロキシ単位の 10 ~ 90 マール% のジシロキシ単位 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ 、及び 10 ~ 70 マール% の $[R^2SiO_{3/2}]$ 又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位を有する前記樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物をもたらしように選択され、

工程 I で添加される前記直鎖状オルガノシロキサンの少なくとも 95 重量パーセントが、前記樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに組み込まれる工程を含み、

II) 工程 I) からの前記樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物を、式



を有する架橋剤であって、

式中、r は、0 ~ 50 であり、q は、0、1、又は 2 であり、 R^3 は、H 又は R^4 であり、 R^1 及び R^4 は、上で定義したとおりであり、但し、工程 I) からの前記樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物が残留 Si-H 単位を含有する場合には、 R^3 は R^4 であり、工程 I) からの前記樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物が残留不飽和基を含有する場合には、 R^3 は H である、架橋剤と反応させる工程を更に含む、プロセス。

【請求項 2】

工程 I において溶媒がさらに添加される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

R^1 がメチルであり、 R^5 が、エチレン、プロピレン、又はイソブチレンであり、m が 2 である、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 4】

R^2 がフェニルである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセスによって調製される、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物から形成される、固形組成物。

【請求項 7】

前記固形組成物が、25 で少なくとも 1 KPa の貯蔵弾性率 (G') を有する、請求項 6 に記載の固形組成物。

【請求項 8】

少なくとも $30 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ の水蒸気透過率を有する、請求項 7 に記載の固形組成物。

【請求項 9】

加熱硬化性である、請求項 5 に記載の樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物の硬化生成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、2012年3月28日に出願された米国仮出願第61/616,689号の利益を主張し、その全体は、それが本明細書に完全に記載されているように参照することにより組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーは、特定の固体又は半固体形態に操作することができる多目的材料である。しかしながら、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーからそのような固体又は半固体材料を形成するためには、しばしば、追加の化学的架橋が達成されなければならない。更に、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに含まれ得る添加剤（例えば、窒素及び硫黄部分を含有する添加剤）の量及び種類に対して、そのような添加剤の存在が、化学的硬化（例えば、白金触媒されたヒドロシリル化）を阻害する可能性があるため、いくつかの制限がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって、特定の固体又は半固体形態を形成するために追加の化学的架橋をあまり必要とせず、かつ／又はそうでなければ硬化に負の影響を与える可能性がある添加剤をより包含しやすい、樹脂直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

実施形態 1 は、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに関し、

i) 式 $B - [AB]_n$ を有する繰返し単位の直鎖状ブロックであって、式中、

B は、平均で 10 ~ 400 個の式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ のジシロキシ単位を有するジオルガノポリシロキサンであり、

A は、少なくとも 1 つのポリエーテル基を含む二価の有機基であり、

n は 1 である、直鎖状ブロックと、

ii) 少なくとも 500 g/mol の分子量を有する非直鎖状ブロックに配列された、式 $[R^2SiO_{3/2}]$ の繰返し単位の樹脂性ブロックであって、

式中、

R^1 は、独立して $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルであり、

R^2 は、独立して $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルである、樹脂性ブロックと、

を含み、

各直鎖状ブロックは、二価の $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレン基によって、少なくとも 1 つの非直鎖状ブロックに連結されており、

このオルガノシロキサンプロックコポリマーは少なくとも 20,000 g/mol の分子量を有する。

【0005】

実施形態 2 は、実施形態 1 の樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンに関し、直鎖状ブロックは、式

- $R^1_2 SiO(R^1_2 SiO)_x SiR^1_2 [[R^5(C_mH_{2m}O)_y R^5] [R^1_2 SiO(R^1_2 SiO)_x] R^1_2 Si]_n$ - を有し、
 式中、 x は 0 であり、 m は 2 ~ 4 であり、 y は 3 であり、 n は 1 であり、
 R^1 は、独立して、1 ~ 30 個の炭素を含有する一価の炭化水素基であり、
 R^5 が、2 ~ 30 個の炭素を含有する二価の炭化水素である。

【0006】

実施形態 3 は、実施形態 2 の樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンに関し、 R^1 はメチルであり、 R^5 は、エチレン、プロピレン、又はイソブチレンであり、 m は 2 である。

【0007】

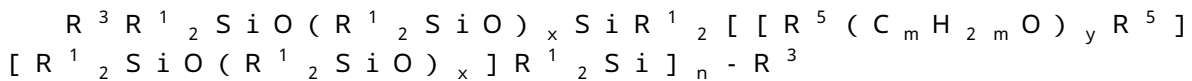
実施形態 4 は、実施形態 2 又は 3 の樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンに関し、 R^2 はフェニルである。

【0008】

実施形態 5 は、樹脂直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを調製するためのプロセスに関し、

I)

a) 式



の直鎖状オルガノシロキサンであって、式中、 x は 0 であり、 m は 2 ~ 4 であり、 y は 3 であり、 n は 1 であり、

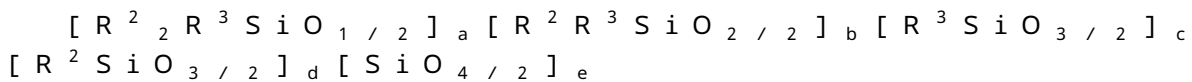
R^1 は、独立して $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルであり、

R^5 は、2 ~ 30 個の炭素を含有する二価の炭化水素であり、

R^3 は、独立して、H 又は R^4 であり、

R^4 は、少なくとも 1 つの脂肪族不飽和結合を有する $C_2 \sim C_{12}$ のヒドロカルビルである、直鎖状オルガノシロキサンと、

b) 平均式



を有するオルガノシロキサン樹脂であって、式中、添字 a 、 b 、 c 、 d 、及び e は、オルガノシロキサン樹脂中に存在する各シロキシ単位のもル分率を表し、範囲は次の通りであり、 a は、0 ~ 0.7 まで様々であってよく、

b は、0 ~ 0.3 まで様々であってよく、

c は、0 ~ 0.8 まで様々であってよく、

d は、0 ~ 0.9 まで様々であってよく、

e は、0 ~ 0.7 まで様々であってよく、

但し、 $a + b + c > 0$ 、 $c + d + e = 0.6$ 、及び $a + b + c + d + e = 1$ であり、

かつ少なくとも 1 つの R^3 置換基は、直鎖状オルガノシロキサン又はオルガノシロキサン樹脂のうちのいずれかで H であり、1 つの R^3 置換基は、他方のオルガノシロキサンで R^4 である、オルガノシロキサン樹脂と、

c) ヒドロシリル化触媒と、を反応させ、

樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを形成する工程を含み、

工程 I において使用される a) 及び b) の量が、10 ~ 90 モル% のジシロキシ単位 $[R^1_2 SiO_{2/2}]$ 、及び 10 ~ 70 モル% の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位の樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーをもたらすように選択され、

工程 I で添加される直鎖状オルガノシロキサンの少なくとも 95 重量パーセントが、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに組み込まれる。

【0009】

実施形態 6 は、実施形態 5 のプロセスに関し、溶媒を更に含む。

【0010】

10

20

30

40

50

実施形態 7 は、実施形態 5 のプロセスに関し、

II) 樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの平均分子量 (M_w) を少なくとも 50% 増加させるのに十分なだけ、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位を架橋させるように、工程 I) からの樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを反応させる工程を更に含む。

【0011】

実施形態 8 は、実施形態 5 ~ 7 のプロセスに関し、 R^1 はメチルであり、 R^5 は、エチレン、プロピレン、又はイソブチレンであり、 m は 2 である。

【0012】

実施形態 9 は、実施形態 5 ~ 8 のプロセスに関し、 R^2 はフェニルである。

【0013】

実施形態 10 は、実施形態 5 ~ 9 により調製されるように、樹脂直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに関する。

【0014】

実施形態 11 は、実施形態 1 ~ 4 又は 10 の樹脂直鎖状オルガノシロキサンを含む固体組成物に関する。

【0015】

実施形態 12 は、実施形態 11 の固体組成物に関し、固体は、25 で、少なくとも 1 KPa の貯蔵弾性率 (G') を有する。

【0016】

実施形態 13 は、少なくとも $30 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ の水蒸気透過率を有する、実施形態 12 の固体組成物に関する。

【0017】

実施形態 14 は、硬化性である実施形態 11 の固体組成物に関する。

【0018】

実施形態 15 は、実施形態 14 の組成物の硬化生成物に関する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本開示は、両親媒性オルガノシロキサンプロックコポリマー及びそれらを作製するための方法に関する。組成物は、両親媒性「直鎖状」部分と「樹脂性」部分とを組み込み、直鎖状部分は、ポリエーテルブロックと、ポリジオルガノシロキサンプロックとを含有する。そのようなブロックコポリマーの例としては、一般式 $(AB)_n$ を有するポリエーテル修飾されたポリジオルガノシロキサンが挙げられ、式中、A は、ポリエーテルブロックに対応し得、B は、例えば、少なくとも 1 つの不飽和炭素 - 炭素 2 重結合 (例えば、ビニル基) を担持するシリコーン樹脂と反応して、両親媒性樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを得ることができる Si - H 末端基 (例えば、シルセスキオキサン) を有するポリジオルガノシロキサンプロックに対応し得る。そのような両親媒性オルガノシロキサンプロックコポリマーは、有機溶媒に可溶性であり、熱によって処理することができる。両親媒性の性質は、シロキサンマトリックスにおける親水性薬学的活性成分の可溶性を改善するために使用することができる。

【0020】

いくつかの実施形態では、本明細書に提供される実施例の両親媒性オルガノシロキサンプロックコポリマー中に存在する樹脂性部分の性質に応じて、それらの樹脂性部分は、両親媒性オルガノシロキサンプロックコポリマーが、いずれの追加の化学架橋も必要とすることなく、室温でエラストマー、ゲル、又はフィルムを形成することができるように、物理的架橋点を有することができる。

【0021】

本明細書に記載される両親媒性オルガノシロキサンプロックコポリマーの更なる利点は、窒素及び硫黄部分を含有するため、さもなければ化学的硬化を阻害するであろう活性薬

10

20

30

40

50

学的成分などの添加剤を導入する能力を含む。そのような部分は、白金触媒されたヒドロシリル化を阻害することが知られている。両親媒性オルガノシロキサンプロックコポリマーの更なる利点は、室温を下回って、室温で、又は室温を上回って存在するように調整することができる樹脂相のガラス転移の制御を含む。例えば、室温を上回るガラス転移は、不粘着性フィルムを形成するために使用され得る一方で、室温を下回る、又は室温に近いガラス転移は、ある用途に関して粘着性を調整するために使用され得る。本プロセスは、両親媒性の可撓性ブロックのアリール含有樹脂性硬性ブロックとの化学移植により光学的に透明な材料を形成する組成物も提供する。場合によっては、例えば、エチレンオキシド部分も組み込む光学的に透明なシリコン含有材料を得ることは困難であることが証明されている。

10

【0022】

本開示は、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに関し、

i) 式 $B - [AB]_n$ を有する繰返し単位の直鎖状ブロックであって、

式中、

A は、少なくとも 1 つのポリエーテル基を含む二価の有機基であり、

B は、平均で 10 ~ 400 個の式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ のジシロキシ単位を有するジオルガノポリシロキサンであり、

n は 1 である、直鎖状ブロックと、

ii) 少なくとも 500 g/mol の分子量を有する非直鎖状ブロックに配列された、式 $[R^2SiO_{3/2}]$ の繰返し単位の樹脂性ブロックであって、

20

式中、

R^1 は、独立して $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルであり、

R^2 は、独立して $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルである、樹脂性ブロックと、

を含み、

各直鎖状ブロックは、二価の $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレン基によって、少なくとも 1 つの非直鎖状ブロックに連結されており、

このオルガノシロキサンプロックコポリマーは少なくとも 20,000 g/mol の分子量を有する。

【0023】

本明細書で使用されるとき、用語「 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレン」は、2つの遊離原子価を有する任意の $C_2 \sim C_{12}$ (例えば、 $C_2 \sim C_6$ 、 $C_3 \sim C_8$ 、又は $C_4 \sim C_{12}$) 炭化水素を広く指す。そのような炭化水素は、 $-H_2CCH_2-$ 、 $-H_2CCH_2CH_2-$ 、

30

$-H_2CHC(CH_3)CH_2-$ 、 $-H_2CCH_2C(CH_3)_2-$ 、 $-H_2CCH_2CH_2CH_2-$ 、

$-H_2CCH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、及び $-H_2CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ を含むがこれらに限定されないアルキレン基、並びにフェニレン基 (例えば、2つの開放性原子価 (open valence) を有するフェニル基) を含むがこれに限定されないアリーレン基、又はアルキレン基とアリーレン基の組み合わせ (例えば、アルキレン基がアリーレンに接続され、アルキレン基及びアリーレン基がそれぞれ開放性原子価を有するアルキレン - アリーレン基) を含むが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、ヒドロカルビレン基は、 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレン基である。いくつかの実施形態では、 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレン基は、 $-CH_2CH_2-$ である。

40

【0024】

「樹脂 - 直鎖状」オルガノシロキサンプロックコポリマーとして本明細書に記載されている、前記実施形態のオルガノポリシロキサン。オルガノポリシロキサンは、 $(R_3SiO_{1/2})$ 、 $(R_2SiO_{2/2})$ 、 $[RSiO_{3/2}]$ 、又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位から独立して選択されるシロキシ単位を含有するポリマーであり、式中、R は、例えば、有機基であり得る。これらのシロキシ単位は、一般にそれぞれ M、D、T、及び Q 単位と称される。これらのシロキシ単位は、様々な方法で組み合わせられて、環状、直鎖状

50

、又は分枝状構造を形成することができる。結果として得られるポリマー構造の化学的及び物理的性質は、オルガノポリシロキサン中のシロキシ単位の数とタイプによって変化する。例えば、「直鎖状」オルガノポリシロキサンは、主として、D、又は $[R_2SiO_2]_n$ シロキシ単位を含有し得、その結果、このポリジオルガノシロキサン内のD単位の数により示される「重合度」若しくは「dp」に応じて、様々な粘度の流体であるポリジオルガノシロキサンを生じる。「直鎖状」オルガノポリシロキサンは、25 よりも低いガラス転移温度(T_g)を有することができる。「樹脂」オルガノポリシロキサンは、シロキシ単位の大半がT又はQシロキシ単位から選択される場合に生じる。Tシロキシ単位がオルガノポリシロキサンを調製するために主に使用されるとき、得られるオルガノシロキサンは、しばしば、「樹脂」又は「シルセスキオキサン樹脂」と称される。オルガノポリシロキサン内のT又はQのシロキシ単位の量の増加により、硬度の増加及び/又はガラスのような特性を有するポリマーをもたらすことができる。そのため、「樹脂」オルガノポリシロキサンは、高い T_g 値を有し、例えば、シロキサン樹脂の T_g 値は、多くの場合、40 を上回り、例えば、50 を上回り、60 を上回り、70 を上回り、80 を上回り、90 を上回り、又は100 を上回る。いくつかの実施形態では、シロキサン樹脂の T_g は、約60 ~ 約100、例えば、約60 ~ 約80、約50 ~ 約100、約50 ~ 約80、又は約70 ~ 約100 である。

【0025】

本明細書で使用されるとき、「樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー」は、「樹脂」Tシロキシ単位と組み合わせて繰返しDシロキシ単位とポリエーテル単位の「直鎖状」ブロックを含有するオルガノポリシロキサンを指す。本発明のオルガノシロキサンコポリマーは、「ランダム」コポリマーとは対照的に、「ブロック」コポリマーである。

【0026】

本発明の樹脂-直鎖状(RL)オルガノシロキサンプロックコポリマーの「直鎖状ブロック」は、少なくとも1つのポリエーテル基を含有する二価の有機基であるAと、ジオルガノポリシロキサンであるBの繰返し単位を有する $-B[AB]_n-$ シリコンポリエーテルコポリマーを含有する。添字nは、概して、コポリマー内の $[AB]$ の繰返し単位の数を表し、nは 1、例えば、2、4、又は 8 である。あるいは、nは、約1 ~ 約50、例えば、約1 ~ 約10、約1 ~ 約20、約1 ~ 約30、約1 ~ 約40、約10 ~ 約20、約10 ~ 約30、約10 ~ 約40、約10 ~ 約40、約10 ~ 約50、約25 ~ 約35、又は約25 ~ 約50の範囲である。

【0027】

Aと表される少なくとも1つのポリエーテル基を含有する二価の有機基は、少なくとも1つのポリエーテル基を含む。本明細書で使用されるとき、「ポリエーテル」は、ポリオキシアルキレン基を意味する。ポリオキシアルキレン基は、式 $(C_mH_{2m}O)_y$ によって表すことができ、式中、mは、約2 ~ 約4であり、yは、約3超、例えば、4超であるか、あるいはyは、約4 ~ 約60、例えば、約5 ~ 約30、約4 ~ 約30、約4 ~ 約15、約5 ~ 約50、約10 ~ 約50、約15 ~ 約50、約20 ~ 約50、約20 ~ 約60、約40 ~ 約60、又は約30 ~ 約60の範囲であり得る。ポリオキシアルキレン基は、オキシエチレン単位(C_2H_4O)、オキシプロピレン単位(C_3H_6O)、オキシブチレン単位(C_4H_8O)、又はこれらの組み合わせを含み得る。いくつかの実施形態では、ポリオキシアルキレン基は、オキシエチレン単位(C_2H_4O)、又はオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の組み合わせを含む。

【0028】

式 $B-[AB]_n$ を有する繰返し単位の直鎖状ブロックは、Bと表されるジオルガノポリシロキサンも含有する。ジオルガノポリシロキサンは、平均で10 ~ 400個の式 $[R_2SiO_2]_n$ のジシロキシ単位(例えば、平均で約10 ~ 約350個のD単位、約10 ~ 約300個のD単位、約10 ~ 約200個のD単位、約10 ~ 約100個のD単位、約50 ~ 約400個のD単位、約100 ~ 約400個のD単位、約150 ~ 約400個

10

20

30

40

50

のD単位、約200～約400個のD単位、約300～約400個のD単位、約50～約300個のD単位、約100～約300個のD単位、約150～約300個のD単位、約200～約300個のD単位、約100～約150個のD単位、約115～約125個のD単位、約90～約170個のD単位又は約110～約140個のD単位)を有する。

【0029】

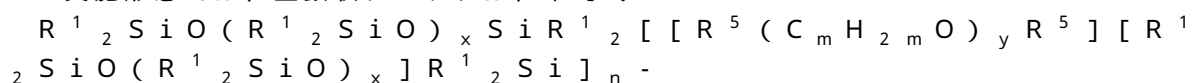
各発生で、上記のジシロキシ単位における各 R^1 は、独立して、 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルであり、ヒドロカルビル基は、独立して、アルキル基、アリール基、又はアルキルアリール基であり得る。各 R^1 は、各発生で、独立して、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基であり得、あるいは各発生で、各 R^1 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基であり得る。あるいは、各 R^1 は、各発生で、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、又はヘキシルなどの $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり得る。あるいは、各 R^1 は、各発生で、メチルであり得る。各 R^1 は、各発生で、フェニル基、ナフチル基、又はアントリル基などのアリール基であり得る。あるいは、各 R^1 は、いくつかの実施形態では、各ジシロキシ単位が2つのアルキル基(例えば、2つのメチル基)、2つのアリール基(例えば、2つのフェニル基)、又はアルキル(例えば、メチル)とアリール基(例えば、フェニル)を有することができるように、各発生で、前述のアルキル基又はアリール基の任意の組み合わせであり得る。あるいは、各 R^1 は、各発生で、フェニル又はメチルである。

【0030】

本明細書全体を通して使用されるとき、ヒドロカルビルは、置換されたヒドロカルビルも含む。本明細書全体を通して使用されるとき、「置換された」は、基の水素原子のうちの1つ以上を当業者に既知の置換基と置換することを広く指し、本明細書に記載される安定した化合物をもたらす。好適な置換基の例としては、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アリール、アルカリル、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、カルボキシ(すなわち、 CO_2H)、カルボキシアルキル、カルボキシアリール、シアノ、ニトロなどが挙げられるが、これらに限定されない。置換されたヒドロカルビルは、ハロゲン置換されたヒドロカルビルも含み、ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、又はこれらの組み合わせであり得る。

【0031】

一実施形態では、直鎖状ブロックは、平均式



によって表すことができるシリコーンポリエーテルコポリマーを含み、式中、各 x は、独立して、0(例えば、1超、2超、4超、8超、25超、50超、100超、約2～約100、約2～約50、約10～約100、約10～約50、約25～約100、約50～約100、又は約25～約75)であり、各 m は、独立して、2～4であり、各 y は、独立して、4であり、 n は1であり、 R^1 は、本明細書で定義される通りであり、各 R^5 は、独立して、2～30個の炭素原子を含有する二価の炭化水素である。

【0032】

いくつかの実施形態では、各ポリエーテルブロックAの少なくとも一端は、二価の炭化水素基によってシリコーンブロックBに連結され、 R^5 と表される。この連結は、 $-B[A B]_n-$ ブロックシリコーンポリエーテルコポリマーを調製するために採用される反応によって判定される。二価の炭化水素基である R^5 は、独立して、約2～約12個の炭素原子、例えば、約2～約4個の炭素原子、約2～約6個の炭素原子、約3～約6個の炭素原子、約2～約8個の炭素原子、又は約6～約8個の炭素原子を含有する二価の炭化水素基(直鎖状又は分枝状)から選択され得る。そのような二価の炭化水素基の代表的な非限定例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレンなどが挙げられる。そのような二価の有機官能性炭化水素基の代表的な非限定例としては、アクリレート及びメタクリレートが挙げられる。いくつかの実施形態では、各 R^5 は、独立して、エチレン若しくはプロピレン($-CH_2CH_2CH_2-$)、又はイソブチレン($-CH_2CH(CH_3)CH_2-$)である。

【0033】

いくつかの実施形態では、 R^5 は、用語が本明細書において定義されるように、 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンであり得る。

【0034】

樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーは、少なくとも500 g / モル (例えば、少なくとも1000 g / モル、少なくとも2000 g / モル、少なくとも3000 g / モル、若しくは少なくとも4000 g / モル、又は約500 g / モル ~ 約4000 g / モル、約500 g / モル ~ 約3000 g / モル、約500 g / モル ~ 約2000 g / モル、約500 g / モル ~ 約1000 g / モル、約1000 g / モル ~ 約2000 g / モル、約1000 g / モル ~ 約1500 g / モル、約1000 g / モル ~ 約1200 g / モル、約1000 g / モル ~ 約3000 g / モル、約1000 g / モル ~ 約2500 g / モル、約1000 g / モル ~ 約4000 g / モル、約2000 g / モル ~ 約3000 g / モル、若しくは約2000 g / モル ~ 約4000 g / モルの分子量を有する) の数平均分子量を有する非直鎖状ブロックの中に配置される式 $[R^2 SiO_{3/2}]$ の繰返し単位の樹脂性ブロックを含有する。

10

【0035】

上記のトリシロキシ単位における各 R^2 は、各発生で、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルであり、ヒドロカルビル基は、独立して、アルキル基、アリール基、又はアルキルアリール基であり得る。各 R^2 は、各発生で、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり得、あるいは、各 R^2 は、各発生で、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基であり得る。あるいは、各 R^2 は、各発生で、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、又はヘキシルなどの $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり得る。あるいは、各 R^2 は、各発生で、メチルであり得る。各 R^2 は、各発生で、フェニル基、ナフチル基、又はアントリル基などのアリール基であり得る。あるいは、各 R^2 は、いくつかの実施形態では、各ジシロキシ単位が2つのアルキル基 (例えば、2つのメチル基)、2つのアリール基 (例えば、2つのフェニル基)、又はアルキル (例えば、メチル) とアリール基 (例えば、フェニル) を有することができるように、各発生で、前述のアルキル基又はアリール基の任意の組み合わせであり得る。あるいは、各 R^2 は、各発生で、フェニル又はメチルである。

20

【0036】

樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー内の直鎖状及び樹脂性ブロックの量は様々であってよい。いくつかの実施形態では、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーは、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに存在する総シロキシ単位の10 ~ 70 モル・パーセントのトリシロキシ単位、あるいは20 ~ 60 モル・パーセントのトリシロキシ単位、あるいは10 ~ 20 モル・パーセントのトリシロキシ単位、10 ~ 30 モル・パーセントのトリシロキシ単位、10 ~ 35 モル・パーセントのトリシロキシ単位、10 ~ 40 モル・パーセントのトリシロキシ単位、10 ~ 50 モル・パーセントのトリシロキシ単位、20 ~ 30 モル・パーセントのトリシロキシ単位、20 ~ 35 モル・パーセントのトリシロキシ単位、20 ~ 40 モル・パーセントのトリシロキシ単位、20 ~ 50 モル・パーセントのトリシロキシ単位、30 ~ 40 モル・パーセントのトリシロキシ単位、30 ~ 50 モル・パーセントのトリシロキシ単位、30 ~ 60 モル・パーセントのトリシロキシ単位、40 ~ 50 モル・パーセントのトリシロキシ単位、又は40 ~ 60 モル・パーセントのトリシロキシ単位をもたらずのに十分な量の樹脂性ブロックを含有する。

30

40

【0037】

本発明のオルガノシロキサンプロックコポリマー内の様々なシロキシ単位のモル分率は、 ^{29}Si NMR 技術により容易に判定することができる。

【0038】

いくつかの実施形態では、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー内の直鎖状及び樹脂性ブロックの量は、樹脂成分の重量パーセントで報告され得る。例えば、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーは、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロック

50

コポリマーにおいて、10～90重量%、あるいは20～70重量%、あるいは20～60重量%の樹脂性ブロックをもたらすのに十分な量の樹脂性ブロックを含有する。

【0039】

いくつかの実施形態では、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーは、少なくとも20,000g/モルの重量平均分子量(M_w)、あるいは少なくとも40,000g/モルの重量平均分子量、あるいは少なくとも50,000g/モルの重量平均分子量、あるいは少なくとも60,000g/モルの重量平均分子量、あるいは少なくとも70,000g/モルの重量平均分子量、あるいは少なくとも80,000g/モルの重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される実施形態の樹脂直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーは、約20,000g/モル～約250,000g/モル又は約100,000g/モル～約250,000g/モルの重量平均分子量(M_w)、あるいは約40,000g/モル～約100,000g/モルの重量平均分子量、あるいは約50,000g/モル～約100,000g/モルの重量平均分子量、あるいは約50,000g/モル～約80,000g/モルの重量平均分子量、あるいは約50,000g/モル～約70,000g/モルの重量平均分子量、あるいは約50,000g/モル～約60,000g/モルの重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載される実施形態のオルガノシロキサンプロックコポリマーは、約15,000g/モル～約50,000g/モル、約15,000g/モル～約30,000g/モル、約20,000g/モル～約30,000g/モル、約20,000g/モル～約25,000g/モルの数平均分子量(M_n)を有する。平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)技術を使用して容易に判定することができる。

【0040】

いくつかの実施形態では、ジシロキシ及びトリシロキシ単位の構造順序は、次のように更に説明することができる：ジシロキシ単位及びポリエーテル単位は、直鎖状ブロック当たり平均で10～400個のジシロキシ単位を有する直鎖状ブロックの中に配置され、トリシロキシ単位は、少なくとも500g/モル(例えば、少なくとも1000g/モル、少なくとも2000g/モル、少なくとも3000g/モル、若しくは少なくとも4000g/モルか、又は約500g/モル～約4000g/モル、約500g/モル～約3000g/モル、約500g/モル～約2000g/モル、約500g/モル～約1000g/モル、約1000g/モル～2000g/モル、約1000g/モル～約1500g/モル、約1000g/モル～約1200g/モル、約1000g/モル～3000g/モル、約1000g/モル～約2500g/モル、約1000g/モル～約4000g/モル、約2000g/モル～約3000g/モル、若しくは約2000g/モル～約4000g/モルの分子量を有する)の分子量を有する非直鎖状ブロックの中に配置される。各直鎖状ブロックは、ブロックコポリマーの中の少なくとも1個の非直鎖状ブロックに連結されている。更に、非直鎖状ブロックの少なくとも30%は互いに架橋されている、あるいは非直鎖状ブロックの少なくとも40%は互いに架橋されている、あるいは非直鎖状ブロックの少なくとも50%は互いに架橋されている。

【0041】

別の実施形態では、非直鎖状ブロックの約30%～約80%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約30%～約70%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約30%～約60%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約30%～約50%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約40%～約80%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約40%～約70%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約40%～約60%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約40%～約50%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約50%～約80%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約50%～約70%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約50%～約60%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約60%～約80%は互いに架橋されており、非直鎖状ブロックの約60%～約70%は互いに架橋されている。

【 0 0 4 2 】

非直鎖状ブロックの架橋反応は、様々な化学的機序及び／又は部分を介して達成され得る。例えば、ブロックコポリマー内の非直鎖状ブロックの架橋は、コポリマーの非直鎖状ブロック中に存在する残留シラノール基の縮合、及び／又は例えば、Si-H結合と非直鎖状ブロックに存在する不飽和との間のヒドロシリル化を介して生じ得る。ブロックコポリマー内の非直鎖状ブロックの架橋は、シラノール縮合及び／又はヒドロシリル化を介して、「遊離樹脂」成分と非直鎖状ブロックとの間でも生じ得る。「遊離樹脂」成分は、ブロックコポリマーの調製中に過剰量のオルガノシロキサン樹脂を使用する結果として、ブロックコポリマー組成物中に存在し得る。遊離樹脂成分は、ブロック以外の部分及び遊離樹脂に存在する残留シラノール基の縮合により、非直鎖状ブロックと架橋し得る。遊離樹脂は、架橋剤として添加された低分子量化合物と反応することにより、架橋をもたらし得る。遊離樹脂は、本明細書に記載の実施形態のオルガノシロキサンプロックコポリマーの約10重量％～約20重量％まで、例えば、本明細書に記載の実施形態のオルガノシロキサンプロックコポリマーの約15重量％～約20重量％までの量で存在し得る。遊離樹脂は、架橋剤として添加された低分子量化合物と反応することにより、架橋をもたらし得る。

10

【 0 0 4 3 】

あるいは、本明細書に論じられるように、ブロックコポリマーの調製中に特定の化合物を添加して、非樹脂ブロックを特異的に架橋することもできる。

【 0 0 4 4 】

20

オルガノシロキサンプロックコポリマーは、本開示において、以下に更に説明される方法によって調製され得る。これらの調製の代表例はまた、下記の実施例の項において詳細に説明される。

【 0 0 4 5 】

いくつかの実施形態では、本開示は、

I)

a) 式

$R^3 R^1_2 SiO(R^1_2 SiO)_x SiR^1_2 [R^5(C_m H_{2m} O)_y R^5] [R^1_2 SiO(R^1_2 SiO)_x] R^1_2 Si]_n - R^3$ を有する直鎖状オルガノシロキサンであって、

30

式中、

各 x は、独立して、0であり、各 m は、独立して、2～4であり、各 y は、独立して、4であり、 n は1であり、

各 R^1 は、各発生で、独立して、 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルであり、

各 R^5 は、各発生で、独立して、2～30個の炭素原子を含有する二価の炭化水素であり、

各 R^3 は、各発生で、独立して、H又は R^4 であり、各 R^4 は、各発生で、独立して、少なくとも1つの脂肪族不飽和結合を有する $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビル基である、直鎖状オルガノシロキサンと、

b) 平均式

40

$[R^2_2 R^3 SiO_{1/2}]_a [R^2 R^3 SiO_{2/2}]_b [R^3 SiO_{3/2}]_c [R^2 SiO_{3/2}]_d [SiO_{4/2}]_e$ を有するオルガノシロキサン樹脂であって、

式中、

各 R^2 は、各発生で、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルであり、

各 R^3 は、各発生で、独立して、H又は R^4 であり、各 R^4 は、各発生で、独立して、少なくとも1つの脂肪族不飽和結合を有する $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビル基であり、

添字 a 、 b 、 c 、 d 、及び e は、オルガノシロキサン樹脂中に存在する各シロキシ単位のモル分率を表し、範囲は次の通りであり、

a は、約0～約0.7又は約0～約0.3であり、

b は、約0～約0.3又は約0～約0.2であり、

50

c は、約 0 ~ 約 0.8 又は約 0 ~ 約 0.3 であり、
 d は、約 0 ~ 約 0.9 又は約 0.4 ~ 約 0.9 であり、
 e は、約 0 ~ 約 0.7 又は約 0 ~ 約 0.4 であり、
 但し、 $a + b + c > 0$ 、 $c + d + e = 0.6$ 、及び $a + b + c + d + e = 1$ であり、
 かつ少なくとも 1 つの R^3 置換基は、直鎖状オルガノシロキサン又はオルガノシロキサン樹脂のうちのいずれかで H であり、少なくとも 1 つの R^3 置換基は、他方のオルガノシロキサンで R^4 である、オルガノシロキサン樹脂と、

c) ヒドロシリル化触媒と、を
 有機溶媒中で反応させ、

樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを形成する工程であって、

工程 I に使用される a) 及び b) の量は、10 ~ 90 モル% のジシロキシ単位 $[R^1_2 SiO_2 / 2]$ 、並びに 10 ~ 70 モル% の $[R^2 SiO_3 / 2]$ 、及び / 又は $[SiO_4 / 2]$ シロキシ単位を有する樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーをもたらすように選択され、

工程 I で添加される直鎖状オルガノシロキサンの少なくとも 95 重量% が樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの中に組み込まれる、工程と、

II) 任意に、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの重量平均分子量 (M_w) を少なくとも 50 % 増加させるのに十分なだけ、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの $[R^2 SiO_3 / 2]$ 及び / 又は $[SiO_4 / 2]$ シロキシ単位を架橋させるように、工程 I) からの樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを反応させる工程とを含む、樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを調製するためのプロセスを提供する。

【0046】

工程 I で使用される直鎖状オルガノシロキサン (a) は、参照することによりその全体が本明細書に組み込まれる、国際公開第 WO 2008 / 127519 号に記載される方法に従い調製することができる。例えば、直鎖状オルガノシロキサンは、A) ポリオキシアリキレンの各終端に不飽和の炭化水素基を有するポリオキシアリキレンと、B) Si - H 終端オルガノポリシロキサンを、C) ヒドロシリル化触媒、及び任意に、D) 任意の溶媒の存在下で反応させることにより調製することができる。

【0047】

A. ポリオキシアリキレン

本発明のプロセスに有用なポリオキシアリキレンは、各終端 (すなわち、アルファ及びオメガ位置) に不飽和炭化水素基を有する任意のポリオキシアリキレン基であり得る。ポリオキシアリキレンは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、1, 2 - エポキシヘキサン、1, 2 - エポキシオクタン (epoxyoctane)、シクロヘキセンオキシド又はエキソ - 2, 3 - エポキシノルボルネン (epoxynorborane) などの環状エポキシドの重合により得ることができる。

【0048】

あるいは、ポリオキシアリキレンは、式 $(C_m H_{2m} O)_y$ によって表すことができ、式中、m は、約 2 ~ 約 4 であり、y は、約 3 超、例えば、4 超であるか、あるいは、y は、約 4 ~ 約 60、例えば、約 5 ~ 約 30、約 4 ~ 約 30、約 4 ~ 約 15、約 5 ~ 約 50、約 10 ~ 約 50、約 15 ~ 約 50、約 20 ~ 約 50、約 20 ~ 約 60、約 40 ~ 約 60、又は約 30 ~ 約 60 の範囲であり得る。ポリオキシアリキレン基は、オキシエチレン単位 ($C_2 H_4 O$)、オキシプロピレン単位 ($C_3 H_6 O$)、オキシブチレン単位 ($C_4 H_8 O$)、又はこれらの組み合わせを含み得る。いくつかの実施形態では、ポリオキシアリキレン基は、オキシエチレン単位 ($C_2 H_4 O$)、又はオキシエチレン単位及びオキシプロピレン単位の組み合わせを含む。

【0049】

不飽和有機基は、アルケニル基又はアルキニル基を含む。アルケニル基の代表的な非限定例は、次の構造： $H_2 C = C H -$ 、 $H_2 C = C H C H_2 -$ 、 $H_2 C = C (C H_3) C H$

10

20

30

40

50

$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、及び $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で示される。アルキニル基の代表的な非限定例は、次の構造： $\text{HC}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2-$ 、 $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2-$ 、及び $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ で示される。

【0050】

あるいは、不飽和有機基は、アクリレート($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$)、メタクリレート($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-$)などの有機官能性炭化水素であり得る。

【0051】

ポリオキシアルキレンは、平均式

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^6)\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_y\cdot(\text{PO})_{y'}\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^6)=\text{CH}_2$ を有するものから選択することができ、

式中、

y' は1であり、あるいは、 y' は0~60(例えば、約4~60、約4~約30、約4~約15、約1~約10、約1~約20、約1~約30、約10~約60、約20~約60、約30~約60、約10~約50、約~、又は約30~60)であり、

y は0であり、あるいは y は0~60(例えば、約0~約10、約0~約20、約0~約30、約0~約15、約10~約60、約20~約60、約30~約60、約10~約50、約~、又は約30~約60)であり、

但し、 $y'+y=4$ (例えば、 $y'+y$ は、約4~約60、約5~約30、約4~約30、約4~約15、約5~約50、約10~約50、約15~約50、約20~約50、約20~約60、約40~約60、又は約30~約60の範囲であり得る)であり、

R^6 は、水素、又は1~6個の炭素原子(例えば、約2~約4個の炭素原子、約1~約5個の炭素原子、又は約3~約6個の炭素原子)を含有するアルキル基であり、

EO は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ であり、

PO は、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ である。

【0052】

各分子末端に不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリオキシアルキレンは、当該技術分野において既知であり、多くが市販されている。ポリオキシアルキレンの代表的な非限定例としては、

$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{EO})_y\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_y\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ 、

$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{EO})_y\cdot(\text{PO})_{y'}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、及び

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_y\cdot(\text{PO})_{y'}\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ が挙げられ、

式中、

y' は1である、あるいは、 y' は0~60(例えば、約4~60、約4~約30、約4~約15、約1~約10、約1~約20、約1~約30、約10~約60、約20~約60、約30~約60、約10~約50、約~、又は約30~60)であり、

y は0であり、あるいは y は0~60(例えば、約0~約10、約0~約20、約0~約30、約0~約15、約10~約60、約20~約60、約30~約60、約10~約50、約~、又は約30~約60)であり、

Me はメチルであり、

EO は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ であり、

PO は、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ である。

【0053】

各分子末端に不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリオキシアルキレンは、NOF(Nippon Oil and Fat(Tokyo, Japan))及びClariant Corp.(Charlottesville, NC)から市販されている。

【0054】

B) SiH終端オルガノポリシロキサン

10

20

30

40

50

本発明のプロセスに有用な Si - H 終端オルガノポリシロキサンは、式 M' DM' によって表すことができ、式中、「M'」は、式 $R^1_2HSiO_{1/2}$ のシロキサン単位を意味し、「D」は、式 $R^1_2SiO_{2/2}$ のシロキサン単位を意味し、式中、各 R^1 は、各発生で、 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビル基である。いくつかの実施形態では、Si - H 終端オルガノポリシロキサンは、平均式 $Me_2HSiO(Me_2SiO)_xSiHMe_2$ を有するジメチル水素シロキシ終端ポリジメチルシロキサンであり、式中、x は 10 (例えば、1 超、2 超、4 超、8 超、25 超、50 超、100 超、約 2 ~ 約 100、約 2 ~ 約 50、約 10 ~ 約 100、約 10 ~ 約 50、約 25 ~ 約 100、約 50 ~ 約 100、又は約 25 ~ 約 75) である。Si - H 終端オルガノポリシロキサン及びそれらを調製するための方法は、当該技術分野において周知である。

10

【0055】

C) ヒドロシリル化触媒

各終端に不飽和有機基を有する Si - H 終端オルガノポリシロキサン及びポリオキシエチレンは、当該技術分野において既知であるヒドロシリル化触媒の存在下で反応する。ヒドロシリル化反応は当該技術分野において周知であり、Si - H 基を含有するポリシロキサンと、不飽和、例えば、ビニル基を含有する化合物との間の反応を伴う。いくつかの実施形態では、反応は、ポリシロキサンを含有する Si - H と、不飽和を含有する化合物との間の反応をもたらすために触媒を使用する。ヒドロシリル化触媒は、白金、ロジウム、イリジウム、パラジウム、又はルテニウムから選択される任意の好適な第 V I I I 族金属系触媒であり得る。ヒドロシリル化反応を触媒するのに有用である触媒を含有する第 V I I I 族金属は、ケイ素結合水素原子の不飽和炭化水素基を含むケイ素結合部分との反応を触媒することが知られている任意の触媒であり得る。いくつかの実施形態では、ヒドロシリル化をもたらすために触媒として使用するための第 V I I I 族金属は、白金金属、白金化合物、及び白金錯体などの白金系触媒である。

20

【0056】

好適な白金触媒としては、米国特許第 2,823,218 号 (例えば、「Speier 触媒」)、及び米国特許第 3,923,705 号 (それらの両方の全体は、本明細書に完全に記載されているように、参照することにより組み込まれる) に記載される触媒が挙げられるが、これらに限定されない。他の好適な白金触媒としては、米国特許第 3,715,334 号及び第 3,814,730 号に記載される「Karstedt 触媒」と称される白金触媒が挙げられる、これに限定されない。Karstedt 触媒は、場合によっては、トルエンなどの溶媒中に約 1 重量パーセントの白金を含有する白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体である。あるいは、白金触媒としては、その全体が本明細書に完全に記載されているように参照することにより組み込まれる米国特許第 3,419,593 号に記載される触媒を含む、塩化白金酸と終端脂肪族不飽和を含有する有機ケイ素化合物の反応生成物が挙げられるが、これに限定されない。あるいは、ヒドロシリル化触媒としては、米国特許第 5,175,325 号に記載される塩化白金及びジビニルテトラメチルジシロキサンの中和された錯体が挙げられるが、これに限定されない。更に好適なヒドロシリル化触媒は、例えば、米国特許第 3,159,601 号、第 3,220,972 号、第 3,296,291 号、第 3,516,946 号、第 3,989,668 号、第 4,784,879 号、第 5,036,117 号、及び第 5,175,325 号、並びに欧州特許第 E P 0 3 4 7 8 9 5 B 1 号に記載されている。

30

40

【0057】

ヒドロシリル化触媒は、100 重量部当たり 0.00001 ~ 0.5 部の Si - H 含有ポリシロキサンの量で添加され得る。あるいは、触媒は、総組成物当たり 0.1 ~ 15 百万分率 (ppm) Pt 金属をもたらすのに十分な量で使用されるべきである。

【0058】

D) 任意の溶媒

ヒドロシリル化反応は、そのまま、又は溶媒の存在下で行うことができる。溶媒は、アルコール (例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、又は n

50

- プロパノール)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、又はメチルイソブチルケトン)、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエン、又はキシレン)、脂肪族炭化水素(例えば、ヘプタン、ヘキサン、又はオクタン)、グリコールエーテル(例えば、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、又はエチレングリコールn-ブチルエーテル)、ハロゲン化炭化水素(例えば、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、又は塩化メチレン)、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、揮発油、石油スピリット、又はナフサであり得る。前述の溶媒のうちの1つ以上の組み合わせも想定される。

10

【0059】

溶媒の量は、最大70重量パーセント(例えば、約20~約70重量パーセント、約20~約50重量パーセント、約30~約50重量パーセント、又は約40~約50重量パーセント)であり得るが、いくつかの実施形態では、20~50重量パーセントであり、前記重量パーセントは、ヒドロシリル化反応における成分の総重量に基づく。ヒドロシリル化反応中に使用される溶媒は、様々な既知の方法によって、得られた生成物から、後で除去され得る。

【0060】

式B-[AB]_nの繰返し単位を有する直鎖状ブロックは、ヒドロシリル化反応により調製され、式中、式[R¹₂SiO_{2/2}](成分B)のジオルガノポリシロキサン(Si-H単位は、少なくとも1つのポリエーテルを含む二価の有機基の不飽和脂肪族炭化水素基(成分A)と反応して、Si-C結合を形成する。反応は、ヒドロシリル化反応をもたらし、ために当該技術分野において既知のこれらの条件下で行うことができる。

20

【0061】

そのような反応を強化することが知られる追加の成分をヒドロシリル化反応に添加することができる。これらの成分は、白金触媒と組み合わせて緩衝作用を有する酢酸ナトリウムなどの塩を含む。

【0062】

式B-[AB]_nの繰返し単位を有する直鎖状ブロックを調製するために使用される成分A及びBの量は、反応において成分Bに存在するSi-Hのモル量、及び成分Aに存在する不飽和基のモル量により様々であり得る。いくつかの実施形態では、A及びBの量は、成分Aの不飽和基に対する成分BからのSi-H単位のモル過剰を確保するように選択され、これは、末端Si-H単位を有する式B-[AB]_n(すなわち、R³=Hの場合)の繰返し単位を有する直鎖状ブロックをもたらす。

30

【0063】

E) オルガノシロキサン樹脂

樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを調製するためのプロセスにおいて成分b)として好適なオルガノシロキサン樹脂は、平均式[R²₂R³SiO_{1/2}]_a[R²R³SiO_{2/2}]_b[R³SiO_{3/2}]_c[R²SiO_{3/2}]_d[SiO_{4/2}]_eを有し、式中、各R²及び³は上記に定義される通りであり、添字a、b、c、d、及びeは、オルガノシロキサン樹脂中に存在する各シロキシ単位のモル分率を表し、範囲は次の通りであり、aは、約0~約0.7又は約0~約0.3であり、bは、約0~約0.3又は約0~約0.2であり、cは、約0~約0.8又は約0~約0.3であり、dは、約0~約0.9又は約0.4~約0.9であり、eは、約0~約0.7又は約0~約0.4であり、但し、a+b+c>0、c+d+e=0.6、及びa+b+c+d+e=1である。

40

【0064】

オルガノシロキサン樹脂は、他のM、D、T、及びQシロキシ単位の任意の量及び組み合わせを含有し得、但し、オルガノシロキサン樹脂は、少なくとも60モル%の[R²SiO_{3/2}](T単位)及び/又は[SiO_{4/2}](Q単位)シロキシ単位を含有し、

50

あるいはオルガノシロキサン樹脂は、少なくとも70モル%の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位、少なくとも80モル%の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位を含有し、あるいはオルガノシロキサン樹脂は、少なくとも90モル%の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位を含有し、あるいはオルガノシロキサン樹脂は、少なくとも95モル%の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位を含有する。いくつかの実施形態では、オルガノシロキサン樹脂は、約60～約100モル%の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位、例えば、約60～約95モル%の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/若しくは $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位、約60～約85モル%の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/若しくは $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位、約80～約95モル%の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/若しくは $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位、又は約90～約95モル%の $[R^2 SiO_{3/2}]$ 及び/若しくは $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位を含有する。成分b)として有用なオルガノシロキサン樹脂は、「シルセスキオキサン」樹脂、及びM単位の一部が本明細書に定義される R^3 基を含有するMQ樹脂を含む「MQ」樹脂として知られるものを含む。「Vi」がビニル基を含む部分を広く指す M^H Q又は $M^{Vi}Q$ などのMQ樹脂は、本明細書に完全に記載されているように参照することにより組み込まれる米国特許第2,857,356号に開示されるものを含むが、これに限定されない。'356特許は、アルキルケイ酸塩及び加水分解性トリアルキルシランの混合物と、水を含むオルガノポリシロキサンとの同時加水分解 (cohydrolysis) によるMQ樹脂の調製方法を開示する。

【0065】

上記のオルガノシロキサン樹脂において、各発生で、各 R^2 は、独立して、脂肪族不飽和を含まない $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル (例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル) であり、ヒドロカルビル基は、独立して、アルキル基、アリール基、又はアルキルアリール基であり得る。各 R^2 は、各発生で、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ (例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル) アルキル基であり得、あるいは各 R^2 は、各発生で、独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基であり得る。あるいは、各発生で、各 R^2 は、独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、又はヘキシルなどの $C_1 \sim C_6$ アルキル基であり得る。あるいは、各発生で、各 R^2 は、独立して、メチルであり得る。各 R^2 は、各発生で、独立して、フェニル基、ナフチル基、又はアントリル基などのアリール基であり得る。あるいは、各発生で、各 R^2 は、独立して、前述のアルキル基又はアリール基の任意の組み合わせであり得る。あるいは、いくつかの実施形態では、各ジシロキシ単位が2つのアルキル基 (例えば、2つのメチル基)、2つのアリール基 (例えば、2つのフェニル基)、又はアルキル (例えば、メチル) とアリール基 (例えば、フェニル) を有することができるように、各発生で、各 R^2 は、独立して、フェニル又はメチルであり得る。

【0066】

オルガノシロキサン樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、限定されないが、いくつかの実施形態では、1000～10000、あるいは1500～5000 g/molの範囲である。

【0067】

成分b)として選択されたオルガノシロキサン樹脂は、式 $[R^2_2 R^3 SiO_{1/2}]$ 、 $[R^2 R^3 SiO_{2/2}]$ 、 $[R^3 SiO_{3/2}]$ 、又はこれらの組み合わせを有するものから選択されるシロキシ単位も含有し、式中、 R^3 は、本明細書に定義されるように、H又は R^4 である。上述のように、オルガノシロキサン樹脂中に R^3 基を含有するシロキシ単位の存在は、工程I)のヒドロシリル化反応に反応性置換基をもたらす。いくつかの実施形態では、 R^3 がオルガノシロキサン樹脂のシロキシ単位においてHである場合、直鎖状オルガノシロキサンの R^3 は、不飽和脂肪族結合を含有する R^4 基であってよく、逆もまた同様である。

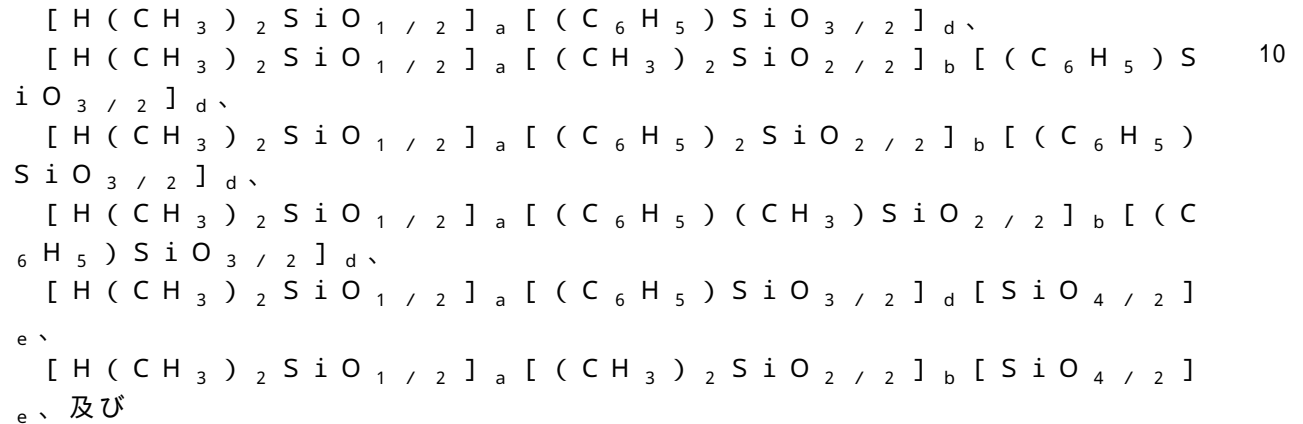
【0068】

モル分率を使用する上記の式及び関連する式は、本発明のオルガノシロキサンを説明す

るために本明細書において使用されるとき、コポリマー内の様々なシロキシ単位の構造順序を示さない。むしろ、この式は、添字を介して本明細書に記載されるモル分率によりコポリマー内のシロキシ単位の相対量を説明するための便宜的表記法をもたらすことを目的としている。本発明のオルガノシロキサン内の様々なシロキシ単位のモル分率並びにシラノール含有量は、 ^{29}Si NMR技術により容易に判定することができる。

【0069】

上記の式の $\text{Si}-\text{H}$ 含有オルガノシロキサン樹脂（すなわち、 R^3 が H である場合）の代表的な非限定例としては、

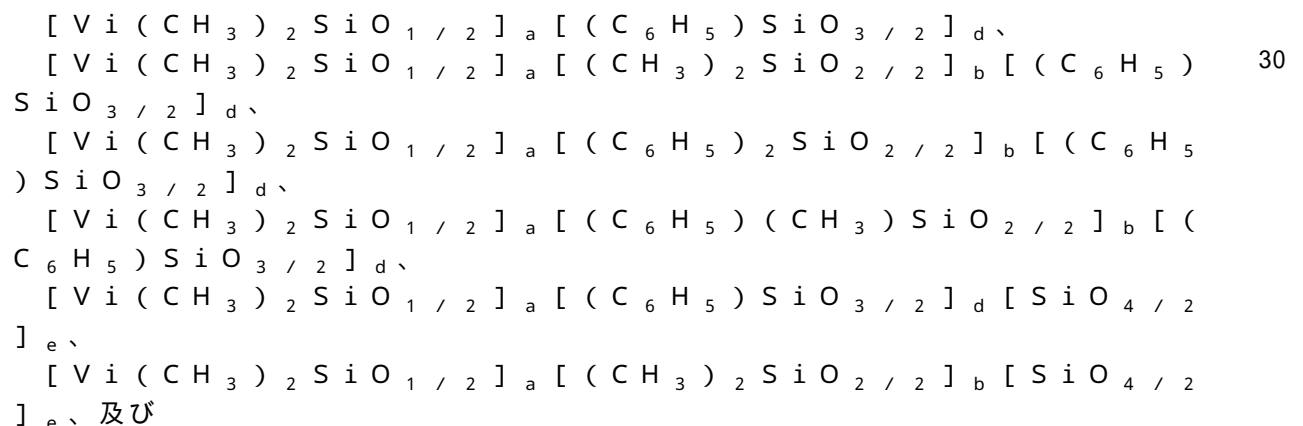


$[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_a [\text{SiO}_{4/2}]_e$ が挙げられるがこれらに限定されず、

式中、添字 a 、 b 、 c 、 d 、及び e は、本明細書において定義される通りである。そのような $\text{Si}-\text{H}$ 官能性オルガノシロキサン樹脂を使用する場合、成分 a) として選択された直鎖状オルガノシロキサンは、終端不飽和基を含有するであろう（すなわち、成分 a) の式の R^3 は R^4 基であろう）。

【0070】

上記の式の不飽和脂肪族結合を含有するオルガノシロキサン樹脂（すなわち、 R^3 は R^4 である）の代表的な非限定例としては、



$[\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_a [\text{SiO}_{4/2}]_e$ が挙げられ、

式中、添字 a 、 b 、 c 、 d 、及び e は、本明細書において定義される通りであり、「 Vi 」は、ビニル基を含む部分（すなわち、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ 基）を広く指す。これらのオルガノシロキサン樹脂を使用する場合、成分 a) として選択された直鎖状オルガノシロキサンは、終端 $\text{Si}-\text{H}$ 基を含有するはずである（すなわち、成分 a) の式の R^3 は、 H であろう）。

【0071】

当業者は、このような多量の $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ シロキシ単位を含有するオルガノシロキサンが特定の濃度の $\text{Si}-\text{OZ}$ を有し得、式中、 Z は、水素（すなわち、シラノール）、又はアルキル基（その結果、 OZ はアルコキシ基である）であり得ることを理解している。オルガノシロキサン樹脂に存在する全てのシロキシ基のモル百分率としての $\text{Si}-$

ＯＺ含有量は、 ^{29}Si NMRにより容易に判定され得る。オルガノシロキサン樹脂に存在するＯＺ基の濃度は、樹脂の調製モード及びその後の処理により様々であってよい。いくつかの実施形態では、本発明のプロセスにおける使用に好適なオルガノシロキサン樹脂のシラノール（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）含有量は、最大２５モル％、あるいは最大２０モル％、あるいは最大１５モル％、あるいは最大１０モル％、あるいは最大５モル％のシラノール含有量を有する。別の実施形態では、シラノール含有量は、約０．５モル％～約２５モル％、例えば、約５モル％～約２５モル％、約５モル％～約１０モル％、約１０モル％～約２５モル％、約５モル％～約１５モル％、又は約５モル％～約２０モル％である。

【００７２】

当業者は更に、そのような多量の $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ シロキシ単位及びシラノール含有量を含有するオルガノシロキサン樹脂がまた、特に高湿度条件下で、水分子を保持し得ることも理解している。したがって、工程Ⅰ）における反応前にオルガノシロキサン樹脂を「乾燥」させることにより、樹脂に存在する過剰な水を除去することが、多くの場合、有益である。これは、オルガノシロキサン樹脂を有機溶媒中に溶解させ、加熱して還流させ、分離技術（例えば、Dean Starkトラップ又は同等のプロセス）により水を除去することによって達成され得る。

【００７３】

式 $[\text{R}^2_2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}]_a[\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{2/2}]_b[\text{R}^3\text{SiO}_{3/2}]_c[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]_d[\text{SiO}_{4/2}]_e$ を有するオルガノシロキサン樹脂、及びそれらを調製するプロセスは、当該技術分野において既知である。

【００７４】

少なくとも６０モル％の $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ 又は $[\text{SiO}_{4/2}]$ シロキシ単位、及び式 $[\text{R}^2_2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}]$ 、 $[\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{2/2}]$ 、 $[\text{R}^3\text{SiO}_{3/2}]$ 、又はそれらの組み合わせを有するものから選択される少なくとも２つのシロキシ単位を含有するオルガノシロキサン樹脂、並びにそれらを調製するための方法は、当該技術分野において既知である。いくつかの実施形態では、それらは、有機溶媒中のハロゲン又はアルコキシ基など、ケイ素原子に３つの加水分解性基を有するオルガノシランを加水分解することにより調製される。シルセスキオキサン樹脂の調製に関する代表的な例は、米国特許第５，０７５，１０３号に見出すことができる。更に、多くのオルガノシロキサン樹脂は市販されており、固体（フレーク又は粉末）か又は有機溶媒溶液のいずれかとして販売されている。成分ｂ）として有用な、好適な非限定的な市販のオルガノシロキサン樹脂としては、Dow Corning（登録商標）２１７フレーク樹脂、２３３フレーク、２２０フレーク、２４９フレーク、２５５フレーク、Ｚ－６０１８フレーク（Dow Corning Corporation（Midland，MI））が挙げられる。しかしながら、そのような樹脂が $\text{Si}-\text{H}$ 結合、又はビニル基などの不飽和基を含むように修飾されなければならないであろうことが言及されなければならない。そのような市販の樹脂を修飾するための方法は、当該技術分野において既知である。

【００７５】

工程Ⅰ）の反応で使用されるａ）及びｂ）の量は、樹脂－直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに４０～９０モル％のジシロキシ単位 $[\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}]$ 及び１０～６０モル％のトリシロキシ単位 $[\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}]$ をもたらすように選択される。成分ａ）及びｂ）内に存在するジシロキシ単位及びトリシロキシ単位のモル％は、 ^{29}Si NMR技術を使用して、容易に測定され得る。次いで、開始モル％により、工程Ⅰ）において使用される成分ａ）及びｂ）の質量を判定する。

【００７６】

いくつかの実施形態では、工程Ⅰ）で使用される成分ａ）及びｂ）の量は、成分に存在する $\text{Si}-\text{H}$ 単位及び不飽和結合のモル量に応じて $\text{Si}-\text{H}$ ／不飽和結合比をもたらすように選択される。いくつかの実施形態では、 $\text{Si}-\text{H}$ ／不飽和結合のモル比は、１０／１～１／１０（例えば、８：１～１：８、７：１～１：７、６：１～１：６、５：１～１：５、４：１～１：４、３：１～１：３、２：１～１：２、及び１：１）まで様々であり得

10

20

30

40

50

る。ある実施形態では、 Si-H / 不飽和結合のモル比は、 Si-H 単位が工程 I) の形成された樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに残存することを確保するために、反応においてモル過剰の Si-H 単位を提供する。一実施形態では、 Si-H / 不飽和結合のモル比は、 $10/1 \sim 1.5/1$ 、例えば、 $7:1$ 、 $6:1$ 、 $5:1$ 、 $3:1$ 、 $2:1$ 、又は $1.5:1$ まで様々である。

【0077】

いくつかの実施形態では、成分 a) 及び b) の量は、工程 I) で添加される直鎖状オルガノシロキサンの大部分 (例えば、 75% 超、 80% 超、 90% 超、 95% 超、若しくは 99% 、又は約 $75\% \sim$ 約 95% 、約 $80\% \sim$ 約 90% 、若しくは約 $75\% \sim$ 約 85%) が樹脂と反応するように十分な量のオルガノシロキサン樹脂が添加されることを確保するために選択される。これらの量は、最初に成分 a) 及び b) に存在する Si-H 及び不飽和基のモル量に基づき計算することができる。いくつかの実施形態では、これらの量は、工程 I) において添加された直鎖状オルガノシロキサンの少なくとも 95 重量パーセントが工程 I) において形成された樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー内に組み込まれるように選択される。

【0078】

本プロセスの一実施形態では、得られる樹脂 - 直鎖状オルガノポリシロキサンプロックコポリマーがごく少量の Si-H 単位を有するか、又は残留 Si-H 単位を有しないような、工程 I) において使用される成分 a) 及び b) の量及び選択である。本プロセスの他の実施形態では、得られる樹脂 - 直鎖状オルガノポリシロキサンプロックコポリマーがごく少量の脂肪族不飽和を有するか、又は残留脂肪族不飽和を有しないような、工程 I) において使用される成分 a) 及び b) の量及び選択である。

【0079】

前述の a) 直鎖状オルガノシロキサンを b) オルガノシロキサン樹脂と反応させるための反応条件は、限定されない。様々な非限定的な実施形態及び反応条件が、下記の実施例において説明される。いくつかの実施形態では、a) 直鎖状オルガノシロキサンと、b) オルガノシロキサン樹脂は、室温で反応する。他の実施形態では、a) 及び b) は、室温を超え、かつ最大約 50 、 75 、 100 、又は更には最大 150 の範囲の温度で反応する。あるいは、a) 及び b) は溶媒の還流と一緒に反応することができる。また他の実施形態では、a) 及び b) は、室温を 5 、 10 、又は更には 10 超を下回る温度で反応する。また他の実施形態では、a) 及び b) は、 1 分、 5 分、 10 分、 30 分、 60 分、 120 分、若しくは 180 分、又は更にはそれ以上の時間の間反応させる。いくつかの実施形態では、a) 及び b) は、窒素又は希ガスなどの不活性雰囲気下で反応させる。あるいは、a) 及び b) は、一部の水蒸気及び / 又は酸素を含む雰囲気下で反応し得る。更に、a) 及び b) は、あらゆるサイズの槽で、及びミキサー、ボルテックスミキサー (vortexer)、攪拌器、加熱器等を含むいずれの装置を使用して反応させることができる。他の実施形態では、a) 及び b) は、上述の代表的な溶媒などの極性又は非極性であり得る 1 つ以上の有機溶媒中で反応させる。有機溶媒中に溶解されるオルガノシロキサン樹脂の量は様々であるが、いくつかの実施形態では、その量は、直鎖状オルガノシロキサンの鎖延長又はオルガノシロキサン樹脂の早すぎる縮合を最小化するように選択されるべきである。

【0080】

成分 a) と b) の添加順序は、様々であってよい。いくつかの実施形態では、直鎖状オルガノシロキサンを、有機溶媒に溶解したオルガノシロキサン樹脂の溶液に添加する。別の実施形態では、オルガノシロキサン樹脂を、有機溶媒に溶解した直鎖状オルガノシロキサンの溶液に添加する。

【0081】

工程 I) における反応の進行及び樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの形成は、GPC、IR 又は ^{29}Si NMR などの様々な分析技術によりモニターされ得る。いくつかの実施形態では、工程 I) における反応は、工程 I) で添加される直鎖状

10

20

30

40

50

オルガノシロキサン少なくとも95重量%（例えば、少なくとも96重量%、少なくとも97重量%、少なくとも98重量%、少なくとも99重量%、又は100重量%）が樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの中に組み込まれるまで、持続させる。

【0082】

本発明のプロセスの工程II)は、工程I)から得た樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを更に反応させて、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの $[R^2SiO_{3/2}]$ 又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位を架橋させ、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの分子量を少なくとも50%、あるいは少なくとも60%、あるいは少なくとも70%、あるいは少なくとも80%、あるいは少なくとも90%、あるいは少なくとも100%増加させる工程を伴う。いくつかの実施形態では、本発明のプロセスの工程II)は、工程I)で得た樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを更に反応させて、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの $[R^2SiO_{3/2}]$ 又は $[SiO_{4/2}]$ シロキシ単位を架橋させ、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの分子量を約50%～約100%、例えば、約60%～約100%、約70%～約100%、約80%～約100%、又は約90%～約100%増加させる工程を伴う。

【0083】

工程I)で形成された樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーの $[R^2SiO_{3/2}]$ 及び/又は $[SiO_{4/2}]$ ブロックが、工程II)の反応により架橋され、これがブロックコポリマーの平均分子量を増加させ得ると考えられる。 $[R^2SiO_{3/2}]$ 又は $[SiO_{4/2}]$ ブロックの架橋により、ブロックコポリマーに $[R^2SiO_{3/2}]$ 又は $[SiO_{4/2}]$ ブロックの凝集による濃縮をもたらすことも可能であり、これは最終的にはブロックコポリマーの固体組成物内に「ナノドメイン」を形成するのに役立ち得る。換言すれば、この $[R^2SiO_{3/2}]$ 又は $[SiO_{4/2}]$ ブロックの凝集による濃縮は、ブロックコポリマーがフィルム又は硬化されたコーティングなどの固体形態において単離されるときに相分離し得る。ブロックコポリマー内の $[R^2SiO_{3/2}]$ 又は $[SiO_{4/2}]$ ブロックの凝集による濃縮、及びブロックコポリマーを含有する固体組成物内での「ナノドメイン」のその後の形成は、これらの組成物の光学的透明度並びにこれらの物質に関連する他の物理的特性の向上をもたらし得る。

【0084】

工程II)における架橋反応は、様々な化学的機序及び/又は部分を介して達成され得る。例えば、ブロックコポリマー内の非直鎖状ブロックの架橋は、コポリマーの非直鎖状ブロックに存在する残留シラノール基の縮合、及び/又は例えば、非直鎖状ブロックのSi-H結合と未反応のままの R^4 基との間のヒドロシリル化を介して生じ得る。ブロックコポリマー内の非直鎖状ブロックの架橋は、シラノール縮合及び/又はヒドロシリル化を介して、「遊離樹脂」成分と非直鎖状ブロックとの間でも生じ得る。「遊離樹脂」成分は、ブロックコポリマーの調製中に過剰量のオルガノシロキサン樹脂を使用する結果として、ブロックコポリマー組成物中に存在し得る。遊離樹脂成分は、ブロック以外の部分及び遊離樹脂に存在する残留シラノール基の縮合により、非直鎖状ブロックと架橋し得る。遊離樹脂は、架橋剤として添加された低分子量化合物と反応することにより、架橋をもたらし得る。遊離樹脂は、本明細書に記載の実施形態のオルガノシロキサンプロックコポリマーの約10重量%～約20重量%まで、例えば、本明細書に記載の実施形態のオルガノシロキサンプロックコポリマーの約15重量%～約20重量%までの量で存在し得る。遊離樹脂は、架橋剤として添加された低分子量化合物と反応することにより、架橋をもたらし得る。

【0085】

好適な架橋は、式 $R^1_q R^3_{(3-q)} SiO(R^1_2 SiO_{2/2})_r SiR^3_{(3-q)} R^1_q$ を有するものから選択することができ、式中、各 R^1 は、本明細書において定義される通りであり、 r は、0～50（例えば、約10～約50D単位、約20～約5

10

20

30

40

50

0 D 単位、約 5 ~ 約 40 D 単位、又は約 10 ~ 約 40 D 単位)、あるいは 0 ~ 10、あるいは 0 ~ 5 まで様々であり、あるいは r は 0 であり、 q は、0、1、又は 2 であり、あるいは q は 2 であり、 R^3 は、 H 又は R^4 であり、各用語は本明細書において定義される通りである。いくつかの実施形態では、架橋剤は、工程 I I) において追加成分として添加される。

【0086】

いくつかの実施形態では、 R^3 が成分 a) 及び b) の両方において H である場合、 R^3 は、例えば、架橋剤に少なくとも 1 つの脂肪族不飽和結合を有する $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビルであり得る。他の実施形態では、 R^3 が成分 a) 及び b) に少なくとも 1 つの脂肪族不飽和結合を有する $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビルである場合、 R^3 は、架橋剤で H である。工程 I) で添加される架橋剤の量は、いくつかの実施形態では様々であり得るが、いくつかの実施形態では、モル化学量により、架橋剤が実質的に (例えば、完全に) 消費され得るような量をもたらすように選択される。

10

【0087】

よって、架橋剤は、 $Si-H$ 単位 ($R^3 = H$ のとき) を含有するか、又は不飽和基 ($R^3 = R^4$ のとき) を含有するかのいずれかであり得る。そのようなものとして、架橋剤は、ヒドロシリル化反応を介して、工程 I において形成された直鎖状 - 樹脂オルガノシロキサンプロックコポリマーと反応し得る。工程 I で得た樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーが残留 $Si-H$ 単位を含有する場合、工程 I I) において選択された架橋剤は、ヒドロシリル化が進行することを可能とするように、 R^4 基を含有するだろう。逆に、工程 I で得た樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーが残留不飽和基を含有する場合、工程 I I) において選択された架橋剤は、ヒドロシリル化が進行することを可能とするように、 $Si-H$ 単位を含有するだろう。

20

【0088】

いくつかの実施形態では、例えば、過剰な不飽和基が工程 I) で得た樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに残存するとき、架橋剤は、テトラメチルジシロキサン $H(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2H$ である。

【0089】

更なる実施形態では、例えば、過剰な $Si-H$ 単位が工程 I) で得た樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーに残存するとき、架橋剤は、ジビニルテトラメチルジシロキサン $(H_2C=CH)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(HC=CH_2)$ である。

30

【0090】

他の実施形態では、式 $R^6_q SiX_{4-q}$ を有するオルガノシランは、式 $R^1_q R^3_{(3-q)} SiO(R^1_2 SiO_{2/2})_m SiR^3_{(3-q)} R^1_q$ の架橋剤に加えて、又はその代わりに、工程 I I) 中に架橋剤として添加され得る。式 $R^6_q SiX_{4-q}$ を有するオルガノシランにおいて、 R^6 は、 $C_1 \sim C_8$ ヒドロカルビル又は $C_1 \sim C_8$ ハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、 X は加水分解性基であり、 q は、0、1、又は 2 である。 R^5 は $C_1 \sim C_8$ ヒドロカルビル又は $C_1 \sim C_8$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであるか、あるいは R^6 は $C_1 \sim C_8$ アルキル基あるいはフェニル基であるか、あるいは R^6 はメチル、エチル、又はメチルとエチルの組み合わせである。 X は、オキシモ (oximo) 基、エポキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、又はそれらの組み合わせを含む任意の加水分解性基である。あるいは、加水分解性基は、式 $R^1 C(=O)O-$ 、 $R^1_2 C=N-O-$ 、又は $R^1 C=N-O-$ を有することができ、式中、 R^1 は、本明細書において定義される通りである。一実施形態では、加水分解性基は、 $H_3CC(=O)O-$ (アセトキシ) である。別の実施形態では、加水分解性基は、 $(CH_3)(CH_3CH_2)C=N-O-$ (メチルエチルケトキシミル (methylethylketoximyl)) である。あるいは、 X は、ハロゲン原子、ヒドロキシル (OH)、又はアルコキシ基であり得る。一実施形態では、オルガノシランは、アルキルトリアセトキシシラン、例えば、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン又はこれらの組み合わせである。市販の代表的

40

50

なアルキルトリアセトキシシランとしては、ETS-900 (Dow Corning Corp. (Midland, MI)) が挙げられる。いくつかの実施形態において有用な、他の好適な非限定のオルガノシランとしては、メチル-トリス(メチルエチルケトキシム)シラン(MTO)、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラオキシムシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジオキシムシラン、及びメチルトリス(メチルメチルケトキシム)シランが挙げられる。

【0091】

工程II)中に添加されるとき、式 $R^6_q SiX_{4-q}$ を有するオルガノシランの量は様々であり得るが、いくつかの実施形態では、本プロセスにおいて使用されるオルガノシロキサン樹脂の量に基づく。使用されるシランの量は、オルガノシロキサン樹脂中のSiのモル当たり2~15モル%のオルガノシラン、例えば、オルガノシロキサン樹脂中のSiのモル当たり2~10モル%のオルガノシラン、オルガノシロキサン樹脂中のSiのモル当たり5~15モル%のオルガノシラン、オルガノシロキサン樹脂中のSiのモル当たり2~5モル%のオルガノシラン、オルガノシロキサン樹脂中のSiのモル当たり10~15モル%のオルガノシラン、オルガノシロキサン樹脂中のSiのモル当たり5~10モル%のオルガノシラン、又はオルガノシロキサン樹脂中のSiのモル当たり2~12モル%のオルガノシランのモル化学量をもたらし得る。更に、工程II)中に添加された式 $R^6_q SiX_{4-q}$ を有するオルガノシランの量は、いくつかの実施形態では、オルガノシロキサンプロックコポリマーのシラノール基全てを消費しない化学量が確保されるように制御され得る。一実施形態では、工程II)において添加されるオルガノシランの量は、0.5~10モル・パーセントのシラノール基[SiOH](例えば、0.5~5モル・パーセントのシラノール基)を含有するオルガノシロキサンプロックコポリマーをもたらしように選択され得る。

【0092】

溶媒が工程I)において使用されるとき、溶媒は任意に除去され得る。溶媒が除去される場合、溶媒は任意の既知の技術によって除去され得る。いくつかの実施形態では、溶媒は、大気条件又は減圧下のいずれかで樹脂-直鎖状オルガノシロキサンコポリマー組成物を高温で加熱することにより除去される。いくつかの実施形態では、溶媒全てを除去するわけではない。いくつかの実施形態では、溶媒の少なくとも20%、少なくとも30%、少なくとも40%、又は少なくとも50%を除去するものであって、例えば、溶媒の少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、又は少なくとも90%を除去する。いくつかの実施形態では、溶媒の20%未満を除去するものであって、例えば、溶媒の15%未満、10%未満、5%未満又は0%未満を除去する。別の実施形態では、溶媒の約20%~約100%を除去するものであって、例えば、溶媒の約30%~約90%、約20%~約80%、約30%~約60%、約50%~約60%、約70%~約80%、又は約50%~約90%を除去する。

【0093】

樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する固体組成物は、本明細書に記載されるオルガノシロキサンプロックコポリマー組成物から溶媒を除去することにより調製され得る。一実施形態では、オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する固体組成物のフィルムが形成され、そのフィルムから溶媒を蒸発させる。フィルムを高温及び/又は減圧にかけることにより、溶媒除去及び固体硬化性組成物のその後の形成を促進させ得る。フィルムは、有機溶媒(例えば、ベンジン、トルエン、キシレン、又はそれらの組み合わせ)中のブロックコポリマーの溶液から成型され得、溶媒を蒸発させる。これらの条件において、前記オルガノシロキサンプロックコポリマーは、約50重量%~約80重量%の固形分、例えば、約60重量%~約80重量%、約70重量%~約80重量%又は約75重量%~約80重量%の固形分を含有する有機溶媒溶液として供給され得る。いくつかの実施形態では、溶媒はトルエンである。いくつかの実施形態では、そのような溶液は、25で約1500cSt~約4000cSt、例えば、25で1500cSt~約3

10

20

30

40

50

000 cSt、約2000 cSt～約4000 cSt、又は約2000 cSt～約3000 cStの粘度を有し得る。

【0094】

あるいは、固体組成物は、樹脂-直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを含む組成物を押出成形機に通して溶媒を除去し、リボン又はペレットの形態で固体組成物を提供することにより形成され得る。剥離フィルムに対するコーティング作業もまた、スロットダイコーティング、ナイフオーバーロール、ロッド又はグラビアコーティングにおけるように、使用してよい。また、固体フィルムを調製するにあたりロールツーロールコーティング作業も使用され得る。コーティング作業では、コンベアオープン又は他の溶液の加熱及び排気手段を使用して、溶媒を除去し、最終的な固体フィルムを得ることができる。

10

【0095】

固体を乾燥又は形成するとき、ブロックコポリマーの非直鎖状ブロックは、更に一緒に凝集し、「ナノドメイン」を形成する。本明細書で使用されるとき、「主に凝集される」は、オルガノシロキサンプロックコポリマーの非直鎖状ブロックの大部分（例えば、50%超、60%超、75%超、80%超、90%超、約75%～約90%、約80%～約90%、又は約75%～約85%）が、本明細書において「ナノドメイン」として記載される固体組成物の特定の領域において見出されることを意味する。本明細書で使用されるとき、「ナノドメイン」は、固体ブロックコポリマー組成物内で分離した相であり、1～100ナノメートルのサイズの少なくとも1つの次元を保有する固体ブロックコポリマー組成物内のこれらの相領域を指す。ナノドメインの形状は様々であってよく、但し、ナノドメインの少なくとも1つの次元は1～100ナノメートルのサイズである。したがって、ナノドメインは、規則的又は不規則的な形状であり得る。ナノドメインは、球状、管状、場合によっては層状であり得る。

20

【0096】

いかなる理論にも束縛されることを望むものではないが、ブロックコポリマーの固体組成物を形成する際、本明細書に記載されるオルガノシロキサンプロックコポリマー内のジシロキシ単位とトリシロキシ単位の構造順序により、コポリマーに特定の特異な物理的特性特徴をもたらし得ることが可能である。例えば、コポリマー内のジシロキシ単位とトリシロキシ単位の構造順序は、可視光の（例えば、350 nmを上回る波長で）高い光透過率を可能にする固体コーティングをもたらし得る。構造順序はまた、流動し、加熱時に硬化し、室温にて安定性を保持するオルガノシロキサンプロックコポリマーを可能にし得る。これらはまた、積層技術を使用して加工され得る。これらの特性は、様々な電子物品の耐候性及び耐久性を改善させ、一方で、低コストかつ容易な手順を提供するためのコーティングを生成するのに有用である。

30

【0097】

本開示は更に、前述のオルガノシロキサンプロックコポリマーの固体形状及びこのオルガノシロキサンプロックコポリマーを含む上記硬化性組成物から誘導される固体組成物に関する。

【0098】

更なる実施形態では、本明細書に記載される固体オルガノシロキサンプロックコポリマーは、第1の相と不相溶性の第2の相とを含有し、第1の相は主に、本明細書において定義されるジシロキシ単位 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ を含有し、第2の相は主に、本明細書において定義されるトリシロキシ単位 $[R^2_3SiO_{3/2}]$ を含有し、非直鎖状ブロックは、十分に凝集されると、第1の相と不相溶性のナノドメインとなる。

40

【0099】

固体組成物が、本明細書に記載されるように、オルガノシロキサン樹脂も含有し得るオルガノシロキサンプロックコポリマーの硬化性組成物から形成される場合、オルガノシロキサン樹脂もまた主にナノドメイン内で凝集する。

【0100】

本開示の固体ブロックコポリマー内のジシロキシ及びトリシロキシ単位の構造順序、並

50

びに、ナノドメインの特徴は、透過型電子顕微鏡（TEM）法、原子間力顕微鏡法（AFM）、中性子線小角散乱法、X線小角散乱法及び走査型電子顕微鏡法などの特定の分析技術を使用して明示的に測定され得る。

【0101】

あるいは、ブロックコポリマー内のジシロキシ及びトリシロキシ単位の構造順序、並びに、ナノドメインの形成は、本発明のオルガノシロキサンプロックコポリマーから生じるコーティングの特定の物理的特性を特徴付けることにより、示され得る。例えば、本発明のオルガノシロキサンプロックコポリマーは、95%を超える可視光透過率を有するコーティングをもたらし得る。当業者は、可視光がこのような媒質を通過することができ、かつ150ナノメートルを超えるサイズを有する粒子（又は本明細書で使用されるようなドメイン）により回折されないことができる場合にのみ、このような光学的透明度が（2つの相の屈折率が一致する以外に）可能であることを理解している。粒径又はドメインが更に小さくなるにつれて、光学的透明度は更に改善され得る。そのため、本発明のオルガノシロキサンプロックコポリマーから誘導されるコーティングは、可視光の光透過率が少なくとも95%、例えば、可視光の透過率が少なくとも96%、少なくとも97%、少なくとも98%、少なくとも99%、又は100%であり得る。本明細書で使用する時、用語「可視光」には、350nm以上の波長の光が包含される。

【0102】

一実施形態では、オルガノシロキサンプロックコポリマーの固体組成物は、「溶融処理性」と考えられ得る。いくつかの実施形態では、オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する溶液のフィルムから形成されたコーティングなどの固体組成物は、高温、つまり「溶融」時に流体挙動を呈する。オルガノシロキサンプロックコポリマーの固体組成物の「溶融処理性」特徴は、固体組成物の「溶融流動温度」、つまり固体組成物が液体挙動を示すときを測定することにより監視され得る。溶融流動温度は、具体的には、市販の装置を使用して、貯蔵弾性率（ G' ）、損失弾性率（ G'' ）及び貯蔵温度の関数としての $\tan \delta$ （ $\tan \delta$ ）を測定することにより判定され得る。例えば、貯蔵弾性率（ G' ）、損失弾性率（ G'' ）及び温度の関数としての $\tan \delta$ を測定するためには、市販のレオメーター（TA Instrumentsの、2KSTD標準屈曲旋回軸スプリング変換器を備えるARES-RDAなどと、強制対流炉）が使用され得る。試験標本（例えば、8mm幅、1mm厚さ）は平行なプレートの間に装填することができ、25 ~ 300 の範囲で2 /分にて温度を徐々に上げながら小さな歪みの振動レオロジーを使用して測定され得る（振動数1Hz）。いくつかの実施形態では、固体組成物の「流動」はまた、オルガノシロキサンプロックコポリマー内の非直鎖状セグメント（すなわち、樹脂成分）のガラス転移温度に相関する。

【0103】

更なる実施形態では、固体組成物は、25 ~ 200 、あるいは25 ~ 160 、あるいは50 ~ 160 の範囲の溶融流動温度を有するものとして、特徴付けられ得る。

【0104】

オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する固体組成物は、25 で少なくとも1KPaの貯蔵弾性率（ G' ）を有し、あるいは25 での貯蔵弾性率（ G' ）は、0.01MPa ~ 500MPaの範囲であり得る。

【0105】

一実施形態では、本発明の両親媒性樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマーを含有する固体組成物は、その構造にポリエーテル単位を含有しない類似するコポリマーと比較して、改善された水蒸気透過率（WVPR）を有する。この実施形態では、0.3 ~ 0.4mmの厚さを有する樹脂 - 直鎖状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物の固体フィルムは、少なくとも30g/m²・日、あるいは少なくとも40g/m²・日、あるいは少なくとも50g/m²・日、あるいは少なくとも60g/m²・日のWVPRを有する。いくつかの実施形態では、0.3 ~ 0.4mmの厚さを有する樹脂 - 直鎖

状オルガノシロキサンプロックコポリマー組成物の固体フィルムは、約 $30 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ 約 $500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 、例えば、約 $30 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ $60 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 、約 $30 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ 約 $50 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 、約 $50 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ 約 $100 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 、約 $40 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ 約 $75 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 、約 $75 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ 約 $250 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 、約 $100 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ 約 $250 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 、約 $200 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ 約 $350 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 、又は約 $250 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ 約 $500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ の WVP R を有する。

【0106】

本明細書で使用されるとき、用語「約」は、値又は範囲の変動の程度、例えば、記載される値又は記載される範囲の限度の 10 % 以内、5 % 以内又は 1 % 以内を許容することができる。

10

【0107】

範囲形式で表される値は、範囲の限界として明示的に記述される数値を含むだけでなく、それぞれの数値及び部分的範囲が明示的に記述されているかのように、その範囲内に包含される全ての個々の数値又は部分的範囲も含む柔軟な形で解釈されるべきである。例えば、「約 0.1 % ~ 約 5 %」又は「約 0.1 % ~ 5 %」の範囲は、約 0.1 % ~ 約 5 % を含むだけでなく、示される範囲内の個々の値（例えば、1 %、2 %、3 %、及び 4 %）及び部分的範囲（例えば、0.1 % ~ 0.5 %、1.1 % ~ 2.2 %、3.3 % ~ 4.4 %）も含むものと解釈されるべきである。

【0108】

本明細書に開示及び主張される本発明の実施形態は、これら実施形態が本開示の複数の態様の例示を目的とするものであることから、本明細書に開示される特定の実施形態により範囲が限定されるものではない。任意の同等の実施形態は、本開示の範囲内にあるものとする。事実、当業者には、本明細書に表示及び説明する実施形態と共に実施形態の様々な変更が前述の説明から自明であろう。かかる変更はまた、添付の特許請求の範囲の範囲内に含まれるものとする。

20

【0109】

要約書は、技術的な開示の特質を読者が素早く確認できるように示す。要約書は、特許請求の範囲の範囲又は目的を解明又は制限するために使用されるものではないという了解のもとで提示する。

【実施例】

30

【0110】

以降の実施例（但し、参考例である実施例 1 を除く。）は、本発明の特定の実施形態を示すために挙げられている。しかしながら、本開示に照らして、開示される特定の実施形態において、本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく、多くの変更をなすことができ、依然として類似する、又は同様の結果を得ることができることが、当業者には認識されるべきである。全ての百分率は、重量 % である。特に指定しない限り、測定は全て 23 °C で行った。

【0111】

実施例 1（72 重量 % の PDMS、0 重量 % の EO、28 重量 % のシルセスキオキサン - T_g、22 °C）

40

1 L の 4 首丸底フラスコに、150 dp の Si-H 終端ポリジメチルシロキサン（PDMS; Dow Corning; 115.2 g、0.0206 mol の Si-H）、トルエン（Fisher Scientific、221.6 g）、及びトルエン中 70.9 重量 % のビニル官能性シルセスキオキサン樹脂の溶液（63.2 g の溶液、44.81 g の固体、0.0557 mol のビニル）を充填した。樹脂は、 $M_{\text{Vi}}^{0.14} T_{\text{Pr}}^{0.26} T_{\text{Ph}}^{0.59}$ の構造、及び 2470 の M_w を有した。このフラスコに、攪拌パドル、温度計、及び水冷凝縮器を装備させた。窒素封入を行った。トルエンに溶解した 2540 ppm の Pt (IV) の溶液（1.18 g）を室温で添加した。反応混合物を還流で（110 °C）1 時間加熱した。室温付近に冷却し、次いで、トルエン中 10 重量 % のテトラメチルジシロキサン（Dow Corning）の溶液（2.59 g、0.00386 m

50

olsのSi-H)を添加した。反応混合物を還流で(110)2時間加熱した。キャストフィルム(溶液を型枠に注ぎ、室温で一晩溶媒を蒸発させることにより作製)は光学的に透明であった。

実施例2(54重量%のPDMS、18重量%のEO、28重量%のシルセスキオキサン-T_g、8)

1Lの4首丸底フラスコに、Si-H終端PDMS(Dow Corning、86.88g、0.128モルのSi-H)、ジメチアリル終端ポリエチレンオキシド(Clariant DMAL 500、28.32g、0.114モルのVi)、トルエン(Fisher Scientific、172.8g)、及びトルエンに溶解された1重量%のトコフェロールの溶液(2.32g)(混合トコフェロール95-DSM Nutritional Products Inc.)を充填した。このフラスコに、攪拌パドル、温度計、及び水冷凝縮器を装備させた。窒素封入を行った。トルエンに溶解した2350ppmのPt(IV)の溶液(0.93g)を室温で添加した。反応混合物を室温で2.5時間混合した。トルエン中65.0重量%のビニル官能性シルセスキオキサン樹脂の溶液(68.92gの溶液、44.80gの固体、0.0548モルのビニル)を、追加のトルエン(43.08g)と共に室温で添加した。樹脂は、 $M^{Vi}_{0.14}T^{Pr}_{0.26}T^{Ph}_{0.59}$ の構造、及び1870のM_wを有した。反応混合物を還流で(110)1時間加熱した。室温付近に冷却し、次いで、トルエン中50重量%のテトラメチルジシロキサン(Dow Corning)の溶液(4.39g、0.0327モルのSi-H)を添加した。反応混合物を還流で(110)2時間加熱した。キャストフィルム(溶液を型枠に注ぎ、室温で一晩溶媒を蒸発させることにより作製)は光学的に透明であった。

【0112】

実施例3(54重量%のPDMS、18重量%のEO、28重量%のシルセスキオキサン-T_g、43)

1Lの4首丸底フラスコに、Si-H終端PDMS(Dow Corning、86.88g、0.128モルのSi-H)、ジメチアリル終端ポリエチレンオキシド(Clariant DMAL 500、28.32g、0.114molのVi)、トルエン(Fisher Scientific、172.8g)、及びトルエンに溶解された1重量%のトコフェロールの溶液(2.32g)(混合トコフェロール95-DSM Nutritional Products Inc.)を充填した。このフラスコに、攪拌パドル、温度計、及び水冷凝縮器を装備させた。窒素封入を行った。トルエンに溶解した2160ppmのPt(IV)の溶液(1.01g)を室温で添加した。反応混合物を室温で2.5時間混合した。トルエン中70.4重量%のビニル官能性シルセスキオキサン樹脂の溶液(63.64gの溶液、44.80gの固体、0.0542モルのビニル)を、追加のトルエン(48.36g)と共に室温で添加した。樹脂は、 $M^{Vi}_{0.14}T^{Pr}_{0.16}T^{Ph}_{0.69}$ の構造、及び2130のM_wを有した。反応混合物を還流で(110)1時間加熱した。室温付近に冷却し、次いで、トルエン中25重量%のテトラメチルジシロキサン(Dow Corning)の溶液(5.40g、0.0201モルのSi-H)を添加した。反応混合物を還流で(110)2時間加熱した。キャストフィルム(溶液を型枠に注ぎ、室温で一晩溶媒を蒸発させることにより作製)は光学的に透明であった。

【0113】

実施例4(47.4重量%のPDMS、24.6重量%のEO、28.0重量%のシルセスキオキサン-T_g、62)

500mLの3首丸底フラスコに、Si-H終端PDMS(Dow Corning、23.73g、0.0349モルのSi-H)、ジメチアリル終端ポリエチレンオキシド(NOF AA-800、12.29g、0.0306molのVi)、トルエン(Fisher Scientific、171.4g)、及びトルエンに溶解された1重量%のトコフェロールの溶液(0.83g)(混合トコフェロール95-DSM Nutri

ditional Products Inc.)を充填した。このフラスコに、攪拌パドル、温度計、及び水冷凝縮器を装備させた。窒素封入を行った。トルエン中1670 ppmのPt(IV)の溶液(0.93 g)を室温で添加した。反応混合物を室温で2時間混合した。トルエン中70.1重量%のビニル官能性シルセスキオキサン樹脂の溶液(19.97 gの溶液、14.00 gの固体、0.0182モルのビニル)を追加のトルエン(8.97 g)と共に室温で添加した。樹脂は、 $M^{Vi}_{0.15}T^{Ph}_{0.75}Q_{0.08}$ の構造、及び2460の M_w を有した。反応混合物を65で3.5時間加熱した。次に、トルエン中10重量%のテトラメチルジシロキサン(Dow Corning)の溶液(4.62 g、0.00688モルのSi-H)を添加した。反応混合物を65で1時間加熱した。

10

【0114】

実施例5(54.2重量%のPDMS、17.8重量%のEO、28.0重量%のシルセスキオキサン-T_g、140)

500 mLの3首丸底フラスコに、Si-H終端PDMS(Dow Corning、57.97 g、0.0859 molのSi-H)、ジメチアリル終端ポリエチレンオキシド(Clarient DMAL 500、19.03 g、0.0765モルのVi)、トルエン(Fisher Scientific、115.50 g)、及びトルエンに溶解された1重量%のトコフェロールの溶液(1.54 g)(混合トコフェロール95-DSM Nutritional Products Inc.)を充填した。このフラスコに、攪拌パドル、温度計、及び水冷凝縮器を装備させた。窒素封入を行った。トルエン中2370 ppmのPt(IV)の溶液(0.61 g)を室温で添加した。反応混合物を30で3.25時間混合した。分析用に12.7 gの試料を取り出した。トルエン中63.8重量%のビニル官能性シルセスキオキサン樹脂の溶液(43.89 gの溶液、28.00 gの固体、0.024モルのビニル)を、追加のトルエン(26.11 g)と共に室温で添加した。樹脂は、 $M^{Vi}_{0.096}T^{Pr}_{0.269}T^{Ph}_{0.538}Q_{0.091}$ の構造、及び5060の M_w を有した。反応混合物を110で1時間加熱した。次に、トルエン中25重量%のテトラメチルジシロキサン(Dow Corning)の溶液(2.20 g、0.00819モルのSi-H)を添加した。反応混合物を110で2時間加熱した。

20

【0115】

実施例6(26.2重量%のPDMS、13.8重量%のEO、60.0重量%のシルセスキオキサン-T_g、140)

500 mLの4首丸底フラスコに、Si-H終端PDMS(Dow Corning、11.5 dpのPDMS、23.77 g、0.0567モルのSi-H)、ジメチアリル終端ポリエチレンオキシド(Clarient DMAL 500、12.56 g、0.0505モルのVi)、トルエン(Fisher Scientific、54.50 g)、及びトルエンに溶解された1重量%のトコフェロールの溶液(0.73 g)(混合トコフェロール95-DSM Nutritional Products Inc.)を充填した。このフラスコに、攪拌パドル、温度計、及び水冷凝縮器を装備させた。窒素封入を行った。トルエン中1850 ppmのPt(IV)の溶液(0.37 g)を室温で添加した。反応混合物を30で2.5時間混合した。分析用に7.56 gの試料を取り出した。トルエン中63.8重量%のビニル官能性シルセスキオキサン樹脂の溶液(78.37 gの溶液、50.00 gの固体、0.0429モルのビニル)を、追加のトルエン(46.63 g)と共に室温で添加した。樹脂は、 $M^{Vi}_{0.096}T^{Pr}_{0.269}T^{Ph}_{0.538}Q_{0.091}$ の構造、及び5060の M_w を有した。反応混合物を110で1時間加熱した。次に、トルエン中25重量%のテトラメチルジシロキサン(Dow Corning)の溶液(4.05 g、0.0151モルのSi-H)を添加した。反応混合物を110で2時間加熱した。

30

40

【0116】

分子量

50

シリコーンポリエーテル試料に一般的に使用されるTHFを溶離剤として使用し、試料を分析した。分子量平均は、ポリスチレン標準に対してであり、統合の分割としてピーク間で垂直に降下する個々のピーク領域について判定された。クロマトグラフィー装置は、真空脱ガス装置を装備したWaters 2695 Separations Moduleと、Waters 2410示差屈折率計からなった。分離は、2つの(300mm×7.5mm) Polymer Laboratories PLgel 5µm mixed-Cカラム(分子量分離範囲200~2,000,000ute、PLgel 5µmガードカラム(50mm×7.5mm)が先行する)により行われた。溶離剤として1.0mL/分で流動する認定級のTHFを使用して分析を行い、カラム及び検出器は両方とも35℃に加熱された。試料は、約0.5% w/v固体のTHF中で調製され、約3時間時折振盪しながら溶媒和され、分析前に0.45µmのPTFEシリンジフィルタを通して濾過された。100µLの注入量を使用され、データは25分間収集された。データ収集及び分析は、ThermoLab systems Atlasクロマトグラフィーソフトウェア及びPolymer Laboratories Cirrus GPCソフトウェアを使用して行われた。分子量平均は、580~2,300,000の分子量範囲を網羅するポリスチレン標準を使用して作成された校正曲線(第3次)に対して判定された。

10

【0117】

レオロジー

両親媒性樹脂 - 直鎖状物は、8mmのステンレススチール穿孔プローブを使用して調製された。レオロジーは、ARES S/N816602レオロジー計器を使用して生成された材料から測定された。以下のプログラム設定が使用された。

20

周波数: 1ラド/秒

歪み制限: 最小 - 0.002262%、最大 - 226.2446%

自動歪: 入

初期温度: 25.0

最終温度(区域1): 70.0

歪み(区域1): 8%

最終温度(区域2): 200.0

歪み(区域2): 10%

ランプ速度: 2.0 /分

時間/測定: 2秒

30

【0118】

熱分析

試薬及び両親媒性樹脂 - 直鎖状物の熱分析は、TA InstrumentsのDSC Q2000 V24.2 Build 107計器を使用して行われた。Mettler Toledo AB135-S/FAC5箇所天秤を使用して測定されたおよそ0.5g重量の試料を、アルミニウム気密DSC皿中で調製し、同じ種類の皿中の既知の重量の参照試料と比較した。以下のプログラム設定が使用された。

質量流動制御設定: 試料#1 - ヘリウム、流速 - 25mL/分

校正設定: 0) LM Tzero He 25mL/分

40

【0119】

試料を - 160℃で平衡化し、次いで、20℃/分のランプ速度で最大200℃まで測定した。測定を止め、このサイクルを繰り返し、測定を2サイクル行った。

【0120】

水吸収

Mettler Toledo AE-100 50箇所天秤を使用して約0.5gを計量することにより両親媒性樹脂 - 直鎖状試料を調製した。初期重量を記録した。次いで、各角がネジ蓋ネジ山の開始レベルにあるように、2インチ×2インチの正方形のワイヤメッシュを歯科用ミキサーカップサイズの中に挿入した。試料をメッシュの上に設置し、

50

カップを脱イオン水でネジ山のレベルまで充填した。次いで、カップを密封し、24時間放置した。試料を取り出し、目に見える表面上のあらゆる水を取り除き、再度計量した。試料の1グラム当たりの試料の水吸収の重量パーセントを計算するために、この最終重量を使用した。

【0121】

透湿度

両親媒性樹脂 - 直鎖状物の試料を0.3～0.4mmの厚さに成型した。これらのフィルムを45mm直径の円形に切断した。内径35mm(A)のPayneカップを0.5gの脱イオン水で充填し、フィルムを装着した。Mettler Toledo AG2046箇所天秤を使用して初期重量のpayneカップ全体の装備を計量し、温度設定18及び相対湿度設定52%の一定環境空間に設置した。フィルムを通して蒸発する水蒸気の量を判定するために、26時間の期間にわたって2時間間隔でこれらのカップを再度計量した。これらの測定値をグラフにし、以下の計算式を使用して最終水蒸気透過率(WVPR)を判定するために、線(B)の傾斜を使用した。

【0122】

【化1】

$$WVPR \left(\frac{g}{m^2 \cdot \text{日数}} \right) = \frac{(B) \cdot 24 \text{ 時間}}{\pi \cdot \left(\frac{(A)}{2 \cdot 1000} \frac{mm}{m^2} \right)^2}$$

【0123】

WVPRの結果を下の表1に示す。

【0124】

【表1】

表1

	25℃での G' MPa	T _g 、 硬いブロック、℃	吸水率、%	WVPR、 g/m ² ・日	外観	流動>120℃
実施例1 0% EO	0.018	22	7	25	光学的に透明	あり
実施例2 18% EO	0.011	8	23	72	光学的に透明	あり
実施例3 18% EO	0.012	43	20	61	光学的に透明	あり
実施例4 25% EO	0.030	62		314	光学的に透明	あり

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン バーナード ホーストマン
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ウェスト リヴァー ロード 2 8 0
6

(72)発明者 スティーブン スウィアー
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド オークリッジ ドライブ 4 4 0 0

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特表2011-518892(JP,A)
特表2015-505896(JP,A)
米国特許第03294737(US,A)
特開平07-292119(JP,A)
特表2010-540721(JP,A)
特開昭60-053539(JP,A)
特公昭49-027120(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 77/00 - 77/62
C08L 1/00 - 101/16
C09D 1/00 - 201/10
C09J 1/00 - 201/10
CAplus/REGISTRY(STN)