

(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2017-508013

(P2017-508013A)

(43) 公表日 平成29年3月23日 (2017.3.23)

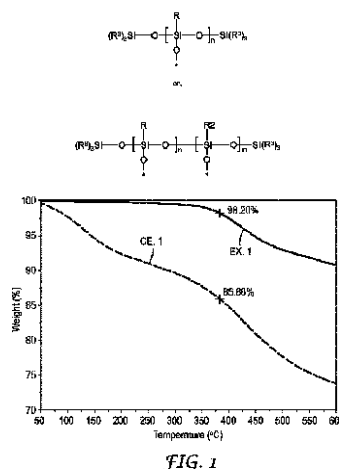
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 77/20 (2006.01)	C08G 77/20	4D075
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	4J002
C09D 183/07 (2006.01)	C09D 183/07	4J011
C08L 83/07 (2006.01)	C08L 83/07	4J038
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36	4J127
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-536164 (P2016-536164)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成26年12月8日 (2014.12.8)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月1日 (2016.8.1)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/068982		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02015/088932		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成27年6月18日 (2015.6.18)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/913, 568		ム センター
(32) 優先日	平成25年12月9日 (2013.12.9)	(74) 代理人	100110803
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 赤澤 太朗
(31) 優先権主張番号	62/014, 735	(74) 代理人	100135909
(32) 優先日	平成26年6月20日 (2014.6.20)		弁理士 野村 和歌子
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100133042
			弁理士 佃 誠玄
		(74) 代理人	100157185
			弁理士 吉野 亮平
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 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、かかるポリマーを含む組成物、硬化性ポリマー及び／又は硬化ポリマーを含み、その上に配置される層を有する物品、並びに硬化コーティングの形成方法を提供し、ここで、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、以下の式を有する三次元分岐状ネットワーク。式中、*における酸素原子は、三次元分岐状ネットワーク内で、別の Si 原子と結合し、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、R³ は、非加水分解性基であり、n 又は n+m は 3 よりも大きい整数である。

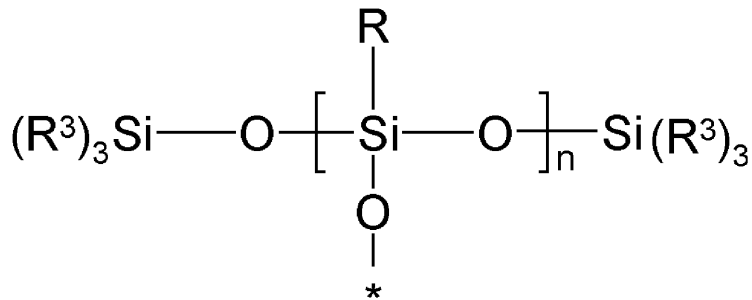


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式を有する三次元分岐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。

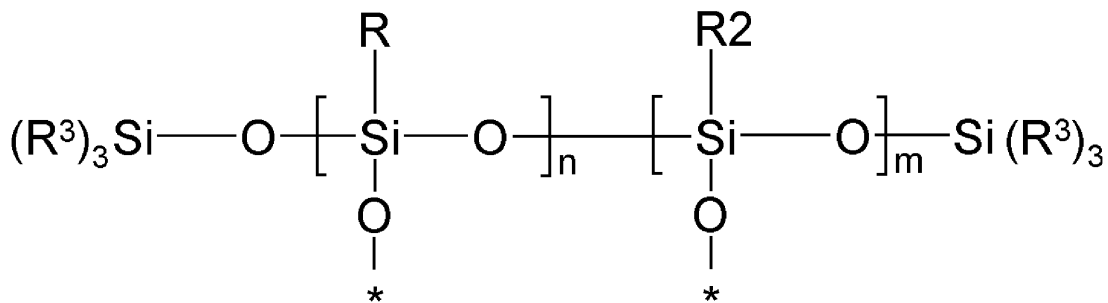
【化 1】



10

又は、

20



30

[式中、

* における酸素原子は、三次元分岐状ネットワーク内で、別の Si 原子と結合し、

R は、エチレン性不飽和基を含む有機基であり、

R 2 は、エチレン性不飽和基ではない有機基であり、

R³ は、非加水分解性基であり、

n 又は n + m は 3 よりも大きい整数である。]

【請求項 2】

R³ は独立して、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールから選択され、任意に置換基を含む、請求項 1 に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 3】

40

前記ポリマーは、前記シルセスキオキサンポリマーの 5 重量%以下の量で存在する -OH 基を更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 4】

前記シルセスキオキサンポリマーは -OH 基を含まない、請求項 1 又は 2 に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 5】

n は 200 以下の整数である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 6】

R は式：Y-Z [式中、Y は示された共有結合、又はアルキレン、アリーレン、アルキ

50

ルアリーレン、及びアラアルキレンから選択される基を示し、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。]を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキササンポリマー。

【請求項7】

Rは式： $Y-X$ [式中、Yは示された共有結合、又はアルキレン、アリーレン、アルキルアリーレン、及びアリアルアルキレンから選択される基を示し、Xは、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルであり、又は、エチレン性不飽和基ではない反応性基である。]を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキササンポリマー。

10

【請求項8】

Yは、(C1～C20)アルキレン基、(C6～C12)アリーレン基、(C6～C12)アルキル(C1～C20)アリーレン基又は(C6～C12)アリール(C1～C20)アルキレン基である、請求項6又は7に記載の硬化性シルセスキオキササンポリマー。

【請求項9】

少なくとも1N/dmの対ガラス剥離力を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキササンポリマー。

【請求項10】

式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ を有する化合物の反応生成物である三次元分岐状ネットワークを含む硬化性シルセスキオキササンポリマー。

20

[式中、

Yは、結合基、又はアルキレン、アリーレン、アルキルアリーレン、及びアリアルアルキレンから選択される基であり、

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 基は独立して加水分解基であり、

前記加水分解基は、 $OSi(R^3)_3$ に変換されており、 R^3 は独立して、任意に置換基を含むアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリールである。]

【請求項11】

式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ を有する化合物と式： $X-Y-Si(R^1)_3$ を有する化合物との反応生成物である三次元分岐状ネットワークを含む硬化性シルセスキオキササンポリマー。

30

[式中、

Yは、結合基、又はアルキレン、アリーレン、アルキルアリーレン、及びアリアルアルキレンから選択される基であり、

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、

Xは、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、又はエチレン性不飽和基ではない反応基であり、

各 R^1 基は独立して加水分解された基であり、

40

前記加水分解された基は、 $OSi(R^3)_3$ に変換されており、 R^3 は独立して、任意に置換基を含むアルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリールである。]

【請求項12】

Yは、(C1～C20)アルキレン基、(C6～C12)アリーレン基、(C6～C12)アルキル(C1～C20)アリーレン基又は(C6～C12)アリール(C1～C20)アルキレン基である、請求項10又は11に記載の硬化性シルセスキオキササンポリマー。

【請求項13】

前記ポリマーは、前記シルセスキオキササンポリマーの5重量%以下の量で存在する—O

50

H基を更に含む、請求項10～12のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項14】

前記シルセスキオキサンポリマーは—OH基を含まない、請求項10～12のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項15】

光開始剤及び請求項1～14のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマーを含む、硬化性組成物。

【請求項16】

ヒドロシリル化触媒、任意にポリヒドロシロキサン架橋剤、及び請求項1に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマーを含む、硬化性組成物。

10

【請求項17】

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15又は16に記載の硬化性組成物。

【請求項18】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面の少なくとも一部分上に配置された層で請求項15～17のいずれか一項に記載の硬化性組成物と、を含む物品。

【請求項19】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面の少なくとも一部分上に配置された請求項15又は17に記載の組成物をUV硬化することによって調製される硬化コーティング層と、を含む物品。

20

【請求項20】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面の少なくとも一部分上に配置された請求項16又は17に記載の組成物を熱硬化することによって調製される硬化コーティング層と、を含む物品。

【請求項21】

基材表面上に硬化コーティングを作成する方法であって、前記方法は、

請求項15又は17に記載の硬化性組成物を、少なくとも一方の基材表面の少なくとも一部分上に塗布することと、

前記塗布された硬化性組成物を、有機溶媒（存在する場合）を前記硬化性組成物から蒸発させることを可能にする条件下で任意に曝すことと、

30

前記硬化性組成物をUV硬化することと、を含む、方法。

【請求項22】

基材表面上に硬化コーティングを作成する方法であって、前記方法は、

請求項16又は17に記載の硬化性組成物を、少なくとも一方の基材表面の少なくとも一部分上に塗布することと、

前記塗布された硬化性組成物を、有機溶媒（存在する場合）を前記硬化性組成物から蒸発させることを可能にする条件下で任意に曝すことと、

前記硬化性組成物を加熱することと、を含む、方法。

【請求項23】

式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の化合物を、任意に、式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の化合物と一緒に反応させることと、

40

[式中、

Yは、結合基、又はアルキレン、アリーレン、アルキルアリーレン、及びアリールアルキレンから選択される基であり、

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から選択されるエチレン性不飽和基であり、

Xは、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、又はエチレン性不飽和基ではない反応基であり、

各 R^1 基は独立して、反応中に加水分解基に変換される加水分解性基である。]

50

前記加水分解基と末端封止剤とを反応させて、前記加水分解基を $\text{OSi}(\text{R}^3)_3$ [式中、 R^3 は、独立して、任意に置換基を含むアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールである。] に変換することと、を含む、硬化性シルセスキオキサンポリマーを調製する方法。

【請求項 24】

前記ポリマーは、前記シルセスキオキサンポリマーの 5 重量%以下の量で存在する -OH 基を更に含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記シルセスキオキサンポリマーは -OH 基を含まない、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

前記硬化性ポリマーは、 200°C で 90%未満の重量損失及び／又は 500°C で 80%、85%又は 90%未満の重量損失を有する、請求項 1～25 のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 27】

X 及び又は Y は置換基を更に含む、請求項 1～26 のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 28】

前記エチレン性不飽和基は、ビニル基又はアルケニル基である、請求項 1～27 のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 29】

エチレン性不飽和基を含む少なくとも 1 つのモノマー、オリゴマー、又はポリマーを更に含む、請求項 15 に記載の硬化性組成物。

【請求項 30】

前記モノマー、オリゴマー、又はポリマーの前記エチレン性不飽和基は、(メタ)アクリレート、ビニル、又はこれらの組み合わせである、請求項 29 に記載の硬化性組成物。

【請求項 31】

前記モノマー、オリゴマー、又はポリマーは、モノマー、オリゴマー又はポリマーを含むシロキサンである、請求項 28～30 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[概要]

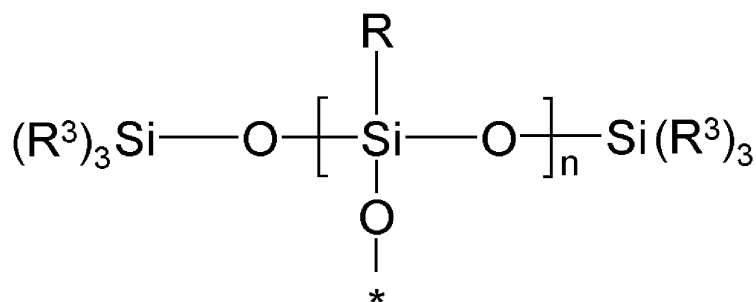
本開示は、硬化性シルセスキオキサンポリマー、かかるポリマーを含む組成物、層を有し、その層上に硬化性ポリマー及び／又は硬化ポリマーが配置された物品、並びに硬化コーティングの形成方法を提供する。

【0002】

1 つの実施形態では、本開示は、以下の式を有する三次元分岐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、

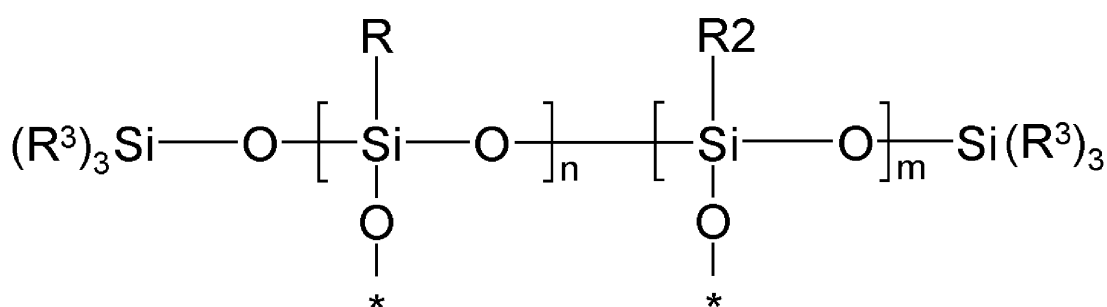
【0003】

【化 1】



10

又は



20

(式中、*における酸素原子は、三次元分岐状ネットワーク内で、別のSi原子と結合し、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、R3は、非加水分解性基であり、n又はn+mは3よりも大きい整数である。)

【0004】

30

1つの実施形態では、本開示は、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ を有する化合物の反応生成物である三次元分岐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し、式中、Yは、結合基又は、アルキレン、アリーレン、アルキルアリーレン、及びアラアルキレンから選択される二価基であり、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R¹基は独立して加水分解性基であり、ここで、加水分解性基の反応生成物は、 $OSi(R^3)_3$ [式中、R³は、非加水分解性基である。]に変換される。

【0005】

別の実施形態では、前述の式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ 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である三次元分岐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が提供され、式中、各R¹基及びYは、前述と同じであり、Xは、水素、並びに、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、又は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から選択される基である。アルキル基は、任意に、フルオロアルキルの場合などにおいて、置換基(例えば、ハロゲン)を含み得る。

40

【0006】

いくつかの実施形態では、シルセスキオキサンポリマーは、-OH基などの加水分解された基を含まない。他の実施形態では、シルセスキオキサンポリマーは、典型的には、5重量%以下の量で加水分解された基を更に含む。

【0007】

50

1つの実施形態では、（例えば、フリーラジカル）光開始剤及び本明細書に記載されるような硬化性シルセスキオキサンポリマーを含む硬化性組成物が記載されている。別の実施形態では、白金触媒などのヒドロシリル化触媒、任意にポリヒドロシロキサン架橋剤、及び本明細書に記載されるような硬化性シルセスキオキサンポリマーを含む硬化性組成物が記載されている。特定の実施形態では、硬化性組成物は、任意にナノ粒子を含み得る。特定の実施形態では、硬化性組成物は、任意に有機溶媒を含み得る。

【0008】

1つの実施形態では、本開示は、基材及び本開示の硬化性組成物を基材の少なくとも一方の面の少なくとも一部分上に配置した層中に含む物品を提供する。

【0009】

1つの実施形態では、本開示は、基材及び本明細書に記載されるような硬化性組成物をUV硬化及び／又は熱硬化することで調製される硬化コーティング層を基材の少なくとも一方の面の少なくとも一部分上に配置した層中に含む物品を提供する。

【0010】

1つの実施形態では、本開示は、基材表面に硬化コーティングを作成する方法を提供する。1つの実施形態では、本方法は、少なくとも一方の基材表面の少なくとも一部分上に本開示の硬化性組成物を塗布することと、塗布された硬化性組成物を、有機溶媒（存在する場合）を硬化性組成物から蒸発させることを可能にする条件下で任意に曝すことと、硬化性組成物をUV硬化及び／又は熱硬化することと、を含む。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例EX-1及び比較例CE-1の熱重量分析（TGA）曲線を示す。

【0012】

〔詳細な説明〕

本明細書で使用する時、用語「有機基」は、脂肪族基、環状基又は脂肪族基と環状基との組み合わせ（例えば、アルキルアリール及びアリールアルキル基）として分類される、炭化水素基（酸素、窒素、硫黄、ケイ素、及びハロゲンなどの炭素及び水素以外の任意の元素を含む）を意味する。本発明の文脈において、有機基は、硬化性シルセスキオキサンの形成を妨げないものである。用語「脂肪族基」は、飽和又は不飽和の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。用語「アルキル基」は以下で定義される。用語「アルケニル基」は、ビニル基などの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「環状基」は、脂環式基、芳香族基、又は複素環基として分類される閉環炭化水素基を表す。用語「脂環式基」は、脂肪族基の特性に似た特性を有する環式炭化水素基を意味する。用語「芳香族基」又は「アリール基」は、本明細書中、以下で定義される。用語「複素環基」は、環内の1つ以上の原子が、炭素以外の元素（例えば、窒素、酸素、硫黄など）である閉環炭化水素を意味する。有機基は任意の好適な価数を有し得るが、多くの場合は一価又は二価である。

【0013】

用語「アルキル」は、アルカンのラジカルである一価の基を意味し、直鎖、分枝鎖、環式、及び二環式のアルキル基並びにこれらの組み合わせである基を含み、これには非置換及び置換両方のアルキル基が含まれる。別段の指示がない限り、アルキル基は一般的には1～30個の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、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。アルキル基の非限定的な例としては、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。

【0014】

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。別段の指示がない限り、アルキレン基は、典型的には1～30個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、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。アルキレン基の非限定的な例としては、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-シクロヘキシルジメチレンが挙げられる。

【0015】

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

10

【0016】

用語「アリール」は、芳香族であって、任意に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でも、部分的に飽和していても、飽和していても、又は芳香族であってもよい。任意に、芳香環は、芳香環に縮合される1つ以上の更なる炭素環を有し得る。別段の指示がない限り、アリール基は一般的には6～30個の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、アリール基は6～20個、6～18個、6～16個、6～12個、又は6～10個の炭素原子を含有する。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。

【0017】

用語「アリーレン」は、芳香族であって、任意に炭素環式である、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。任意に、芳香環は、芳香環に縮合される1つ以上の更なる炭素環を有し得る。別段の指示がない限り、アリーレン基は、多くの場合、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。

20

【0018】

用語「アリールアルキル」は、アリール基で置換されたアルキル基である一価の基（例えば、ベンジル基など）を指す。用語「アルキルアリール」は、アルキル基で置換されたアリール基である一価の基（例えば、トリル基など）を指す。別段の指示がない限り、どちらの基においても、アルキル部分は多くの場合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、アリール部分は多くの場合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。

30

【0019】

用語「アリールアルキレン」は、アリーレン基に結合されるアリール基又はアルキレン基で置換されたアルキレン基である二価の基を指す。用語「アルキルアリーレン」は、アルキレン基に結合されるアルキル基又はアリーレン基で置換されたアリーレン基である二価の基を指す。別段の指示がない限り、どちらの基においても、アルキル又はアルキレン部分は、典型的には、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。別段の指示がない限り、どちらの基においても、アリール又はアリーレン部分は、典型的には、6～20個の炭素原子、6～18個の炭素原子、6～16個の炭素原子、又は6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。

40

【0020】

用語「加水分解性基」は、大気圧の条件下で1～10のpHを有する水と反応し得る基を指す。加水分解性基は、多くの場合、反応の際に、ヒドロキシル基に変換される。典型的な加水分解性基としては、アルコキシ、アリールオキシ、アリールアルキルオキシ、アルキルアリールオキシ、アシルオキシ、又はハロゲン（直接ケイ素原子に結合する）が挙げられるが、これらに限定されない。加水分解反応によって、加水分解性基から加水分解

50

された基（例えば、ヒドロキシル基）に変換され、縮合反応などの更なる反応を受ける。本明細書で使用するとき、この用語は、多くの場合、シリル基中のケイ素原子に結合する1つ以上の基に関して使用される。

【0021】

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

【0022】

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

【0023】

用語「アリールアルキルオキシ」及び「アルキルアリーロキシ」は、アリールアルキル基又はアルキルアリール基のそれぞれに直接結合されるオキシ基を有する一価の基を指す。

【0024】

用語「アシルオキシ」は、 R^b が、アルキル、アリール、又はアリールアルキルである式： $-O(CO)R^b$ （式中、 R^b は、アルキル、アリール、アリールアルキル、又はアルキルアリールである）の一価の基を指す。多くの場合、好適なアルキル R^b 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、好適なアリール R^b 基は、例えばフェニルなどの、6～12個の炭素原子を有する。好適なアリールアルキル及びアルキルアリール R^b 基は、多くの場合、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、及び6～12個の炭素原子を有するアリール基を有する。

【0025】

用語「ハロ」は、フルオロ、ブロモ、ヨード、又はクロロなど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。

【0026】

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($-O-(CO)-CH=CH_2$)及びメタアクリロイルオキシ基($-O-(CO)-C(CH_3)=CH_2$)を含む。

【0027】

用語「(メタ)アクリロイルアミノ基」としては、アクリロイルアミノ基($-NR-(CO)-CH=CH_2$)及びメタアクリロイルアミノ基($-NR-(CO)-C(CH_3)=CH_2$)が挙げられ、式中、アミド窒素が水素、メチル基、又はエチル基(R はH、メチル、又はエチル)と結合される実施形態が含まれる。

【0028】

用語「含む」及びこの変化形は、明細書及び特許請求の範囲においてこれらの用語が用いられる箇所において限定的な意味を有するものではない。

【0029】

「好ましい」及び「好ましくは」の言葉は、特定の状況下で、特定の利益をもたらす得る本開示の実施形態のことを指す。しかしながら、同様又は他の環境下では、他の実施形態が好ましい場合もある。更に、1つ又は複数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、かつ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。

【0030】

本出願において、「a」、「an」、及び「the」といった語は、1つの実体のみを指すことを意図したものではなく、その説明のために具体的な例が用いられ得る一般的な部類を含む。「a」、「an」、及び「the」なる語は、「少なくとも1つの」なる語と互換可能に使用される。リストがその後に続く「～のうちの少なくとも1つ」及び「～のうちの少なくとも1つを含む」という語句は、リスト内の品目のうちの任意の1つ、及びリスト内の品目のうちの2つ以上の品目の任意の組み合わせを指す。

【0031】

本明細書で使用する時、用語「又は」は、内容が明確に他を指示しない限り、概ね、「及び／又は」を含む普通の意で利用される。用語「及び／又は」は、1つ若しくは全ての列挙した要素、又は2つ以上の列挙した要素のいずれかの組み合わせを意味する。

【0032】

また、本明細書においては、全ての数は「約」という用語で修正されたとみなされ、好ましくは「厳密に」という用語で修正されたとみなされる。本明細書において、測定された量に関連して使用する時、用語「約」は、測定をし、測定の対象物及び使用された測定装置の精度と同等の水準の注意を行使した当業者によって期待される測定量における変動を指す。

10

【0033】

本明細書ではまた、端点による数値範囲の列挙には、範囲並びに端点内に含まれる全ての数が包含される（例えば、1～5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5、などを含む）。

【0034】

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しまいと、「独立に」選択される。例えば、式中に2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、これらの基に含まれる下位基も独立して選択される。例えば、各R基がYを含むとき、各Yも独立して選択される。

【0035】

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

20

【0036】

シルセスキオキサンは、実験化学式： $R'SiO_3/2$ を有する有機ケイ素化合物であって、式中、Siは、ケイ素元素であり、Oは酸素であり、R'は水素、若しくは脂肪族基又は芳香族有機基のいずれかである。したがって、シルセスキオキサンポリマーは、3つの酸素原子に結合されるケイ素原子を含む。ランダムに分岐した構造を有するシルセスキオキサンポリマーは、典型的には室温で液体である。立方体、六角柱、八角柱、十角柱、及び十二角柱のような非ランダム構造を有するシルセスキオキサンポリマーは、典型的には室温で固体である。

30

【0037】

上記概要は、開示された各実施形態、又は本開示の全ての実現形態を記載することを意図したものではない。以下の説明は、例示的实施形態をより詳細に例証する。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うことができる。いずれの場合も、記載されるリストは、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、排他的なリストとして解釈すべきではない。

【0038】

硬化性シル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時、用語「ポリマー」は、別段の指示がない限り、ホモポリマー及びコポリマーを指す。

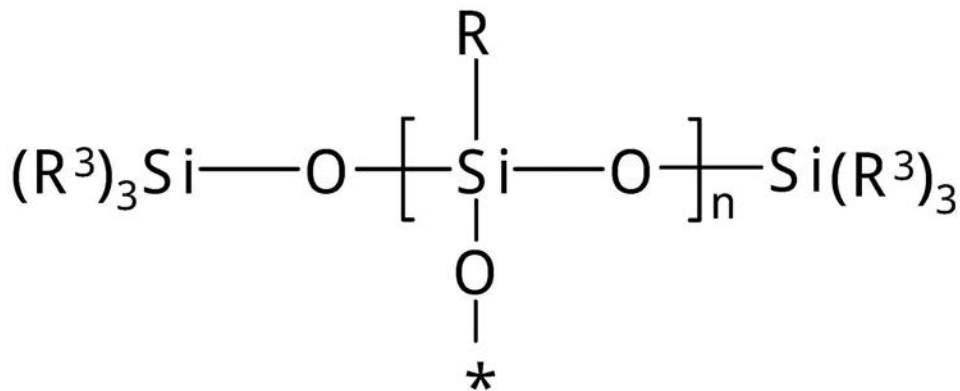
40

【0039】

1つの実施形態では、本開示は、以下の式を有する三次元分岐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、

【0040】

【化 2】



10

式中、*における酸素原子は、三次元分岐状ネットワーク内で、別の Si 原子と結合し、R は、エチレン性不飽和基を含む有機基であり、

R³ は、独立して、非加水分解性基である。典型的な実施形態では、R³ は、任意にハロゲン置換基、アリール、又はこれらの組み合わせを含む C₁～C₁₂ アルキルである。

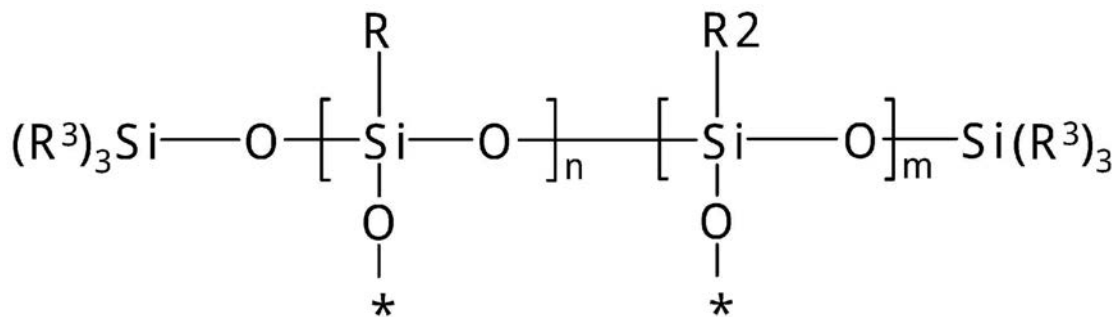
【0041】

別の実施形態では、本開示は、以下の式を有する三次元分岐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。

20

【0042】

【化 3】



30

式中、*における酸素原子は、三次元分岐状ネットワーク内で、別の Si 原子と結合し、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、R³ は、非加水分解性基であり、n 又は n+m は 3 よりも大きい整数である。）

【0043】

三次元分岐状ネットワークという用語は、分岐したシルセスキオキサンポリマーを指す。分岐状シルセスキオキサンポリマーは、架橋可能なエチレン性不飽和基を含む。したがって、分岐状シルセスキオキサンポリマーは、ゲル化点にまだ到達していない前駆体であるとみなされ得る。

40

【0044】

硬化性シルセスキオキサンポリマーの特定の実施形態では、R は、エチレン性不飽和基を含む有機基である。硬化性シルセスキオキサンポリマーの特定の実施形態では、以下に記載されるように、R は、式 Y-Z を有する。

【0045】

硬化性シルセスキオキサンポリマーの特定の実施形態では、R₂ は、エチレン性不飽和基を含まない有機基である。硬化性シルセスキオキサンポリマーの特定の実施形態では、以下に記載されるように、R₂ は、式 Y-X を有する。

【0046】

50

SSQポリマーは、少なくとも2つのエチレン性不飽和基を含む。したがって、 n は少なくとも2の整数であり、いくつかの実施形態では、少なくとも3、4、5、6、7、8又は9の整数である。実施形態において、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、 n 及び m 単位の両方を含むコポリマーであって、 m は少なくとも1、2、3、4、5、6、7、8、9であり、 $n+m$ の総計は3又は3を超える整数である。特定の実施形態では、 n 、 m 、又は $n+m$ は、少なくとも10、15、20、25、30、35、40、45、又は50の整数である。特定の実施形態では、 n 又は m は、500以下、450以下、400以下、350以下、300以下、250以下、又は200以下の整数である。したがって、 $n+m$ は最大で1000である。特定の実施形態では、 $n+m$ は、175以下、150以下、又は125以下の整数である。いくつかの実施形態では、 n 及び m は、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少なくとも25、26、27、28、29、又は30モル%含むように選択される。いくつかの実施形態では、 n 及び m は、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モル%以下、80モル%以下、75モル%以下、70モル%以下、65モル%以下、又は60モル%含むように選択される。

10

【0047】

いくつかの実施形態では、シルセスキオキサンポリマーは、 $-OH$ 基などの加水分解された基を含まない。他の実施形態では、シルセスキオキサンポリマーは、 $-OH$ 基などの加水分解された基を含まない。いくつかの実施形態では、加水分解された基（例えば、 $-OH$ 基）の量は、15、10、又は5重量%以下である。更に他の実施形態では、加水分解された基（例えば、 $-OH$ 基）の量は、4、3、2、又は1重量%以下である。シルセスキオキサンポリマー及び前述のようなものを含む硬化性組成物は、高濃度の $-OH$ 基を有する硬化性シルセスキオキサンポリマーと比較して、貯蔵寿命及び熱安定性の向上を示し得る。

20

【0048】

図1を参照すると、実施例において更に記載されるように、 $-OH$ 基の濃度を低減させることで、熱重量分析によって測定され得る際、加熱時に、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、実質的な重量減少の低下を示し得る。いくつかの実施形態では、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、200℃において、90%未満、91%未満、92%未満、93%未満、94%未満、95%未満、96%未満、97%未満、99%未満、又は98%未満の重量減少を有する。更には、いくつかの実施形態では、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、300℃～400℃にわたる温度において、85%未満、90%未満、又は95%未満の重量低減を有する。いくつかの実施形態では、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、500℃において、80%未満、85%未満、又は90%未満の重量減少を有する。

30

【0049】

1つの実施形態では、本開示は、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ を有する化合物の反応生成物である三次元分岐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。この実施形態では、 R は、式： $Y-Z$ を有する。

【0050】

別の実施形態では、本開示は、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ を有する化合物とび $X-Y-Si(R^1)_3$ を有する化合物との反応生成物である三次元分岐状ネットワークを含む硬化性シルセスキオキサンコポリマーを提供する。この実施形態では、 R は式 $Y-Z$ を有し、 R_2 は式 $Y-X$ を有する。

40

【0051】

Y 基は、共有結合（上記の式で示される通り）であるか、又はアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン（alkaryylene）基、及びアリールアルキレン基から選択される二価の有機基である。特定の実施形態では、 Y は、（C1～C20）アルキレン基、（C6～C12）アリーレン基、（C6～C12）アルキル（C1～C20）アリーレン基、（C6～C12）アリール（C1～C20）アルキレン基、又はこれらの組み合わせで

50

ある。Yは、任意に、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、又はハロゲン置換基、及びこれらの組み合わせを（例えば、連続して）更に含み得る。いくつかの実施形態では、Yは、熱安定性が低いことがある酸素又は窒素置換基を含まない。

【0052】

Z基は、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、任意にメチル又はエチルなどのアルキルで置換される実施形態を含む）。特定の実施形態では、Zはビニル基である。Yがアルキレンであり、Zがビニル基である場合、Y-Zはアルケニル基である。かかるアルケニル基は、式： $(H_2C=CH(CH_2)_n-)$ 、[式中、 $-(CH_2)_n$ は、上記で定義されるようなアルキレンである。]を有してもよい。

10

【0053】

X基は、水素、又は任意にハロゲン又は他の置換基を含むアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルから選択される（一価）有機基、又は、エチレン性不飽和基ではない反応性基である。Xは、任意に、（例えば、連続して）酸素、窒素、硫黄、ケイ素、置換基を更に含み得る。いくつかの実施形態では、Xは、（C4～C6）フルオロアルキル、（C6～C12）アリール基、（C6～C12）アルキル（C1～C20）アリール基、（C6～C12）アリール（C1～C20）アルキル基などの任意にハロゲン化された（C1～C20）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。いくつかの実施形態では、Xはエポキシド環を含む。

【0054】

20

硬化性シルセスキオキサンポリマーは、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の加水分解及び縮合によって作成され得る。かかる反応体の例としては、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルフエ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。かかる反応体の縮合は、実施例の項で例示される通り、従来技術を使用して実行され得る。いくつかの実施形態では、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ 及び $X-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の加水分解及び縮合によって作成される。

【0055】

式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ 及び $X-Y-Si(R^1)_3$ のそれぞれにおいて、 R^1 は、独立して、加水分解中、 $-OH$ などの加水分解された基に変換される加水分解性基である。 $Si-OH$ 基は、多くのケイ素原子が3つの酸素原子に結合されるように、互いに結合してケイ素-酸素結合を形成する。加水分解後、 $-OH$ 基は、末端封止剤と反応して、加水分解された基、例えば、 $-OH$ 、を $-OSi(R^3)_3$ に変換する。シルセスキオキサンポリマーは、末端封止後、式： $-Si(R^3)_3$ を有する末端基を含む。

30

【0056】

様々なアルコキシシラン末端封止剤が既知である。いくつかの実施形態では、末端封止剤は、一般構造： $R^5OSi(R^3)_3$ 又は $O[Si(R^3)_3]_2$ を有し、式中、 R^5 は、メトキシ又はエトキシなどの加水分解性基であり、 R^3 は、独立して非加水分解性基である。したがって、いくつかの実施形態では、 R^3 は、一般的には、ケイ素原子に直接結合される酸素原子又はハロゲンを含まない。したがって、 R^3 は、一般的には、アルコキシ基を含まない。 R^3 は、独立して、アルキル、アリール（例えば、フェニル）、又はこれらの組み合わせ（例えば、アリールアルキレン、アルキルアリーレン）であり、任意にハロゲン置換基（例えば、クロロ、ブロモ、フルオロ）を含む。任意に置換されるアルキル基は、直鎖、分枝鎖、又は環状構造を有し得る。いくつかの実施形態では、 R^3 は、任意にハロゲン置換基を含む $C_1 \sim C_{12}$ 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。 R^3 は、任意に、酸素、窒素、硫黄、又はケイ素置換基を（例えば、連続して）含み得る。いくつかの実施形態では、 R^3 は、熱安定性が低いことがある酸素又は窒素置換基を含まない。

40

【0057】

末端封止剤の実例における非限定的なリスト及び生じる R^3 基は以下の通りである：

50

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

末端封止剤	R ³
n-ブチルジメチルメトキシシラン	n-ブチルジメチル
t-ブチルジフェニルメトキシシラン	t-ブチルジフェニル
3-クロロイソブチルジメチルメトキシシラン	3-クロロイソブチルジメチル
フェニルジメチルエトキシシラン	フェニルジメチル
n-プロピルジメチルメトキシシラン	n-プロピルジメチル
トリエチルエトキシシラン	トリエチル
トリメチルメトキシシラン	トリメチル
トリフェニルエトキシシラン	トリフェニル
n-オクチルジメチルメトキシシラン	n-オクチルジメチル
ヘキサメチルジシロキサン	トリメチル
ヘキサエチルジシロキサン	トリエチル
1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフェニルジシロキサン	トリフェニル
1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサキス(4-ジメチルアミノ)フェニル)ジシロキサン	トリ-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]
1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサキス(3-フルオロベンジル)ジシロキサン	トリ-(3-フルオロベンジル)

10

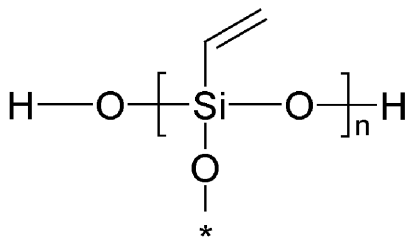
20

【 0 0 5 9 】

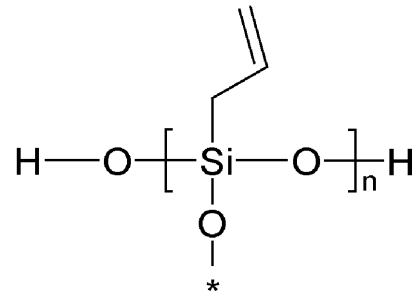
末端封止に先だって、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の反応体から調製される代表的なポリマーは、以下の通りである：

【 0 0 6 0 】

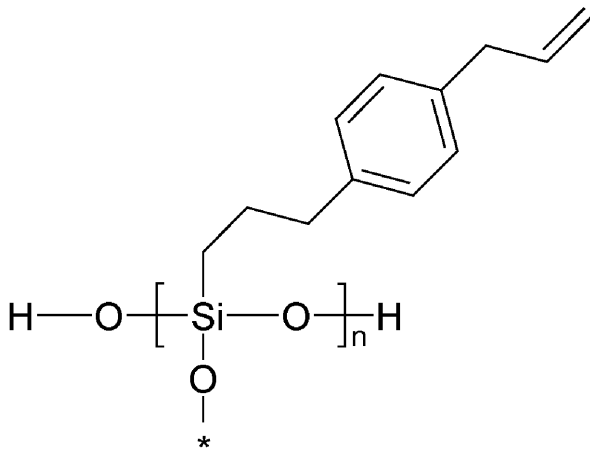
【化 4】



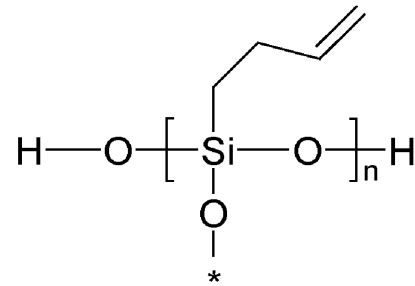
A



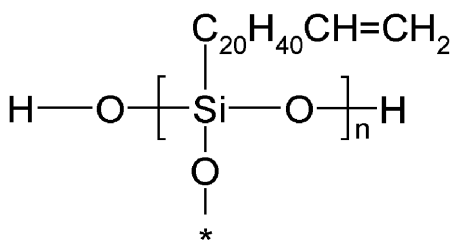
B



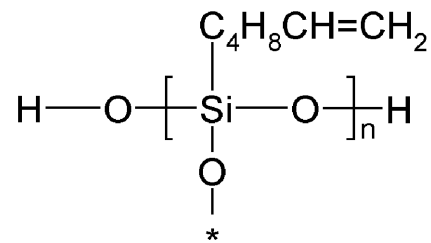
C



D



E



F

【0061】

かかる式： $\text{Z}-\text{Y}-\text{Si}(\text{R}^1)_3$ の反応体から作成されるポリマーは、ポリ（ビニルシルセスキオキサン）（A）、ポリ（アリルシルセスキオキサン）（B）、ポリ（アリルフェニルプロピルシルセスキオキサン）（C）、ポリ（3-ブテニルシルセスキオキサン）（D）、ポリ（ドコセニルシルセスキオキサン）（E）、及びポリ（ヘキセニルシルセスキオキサン）（F）である。

【0062】

1つの命名規則において、末端封止剤から誘導される R^3 基は、ポリマーの名称に含まれる。エトキシトリメチルシランで末端封止された、本開示の1つの例示的な硬化性シルセスキオキサンポリマーは、以下の一般式を有するトリメチルシリルポリ（ビニルシルセ

10

20

30

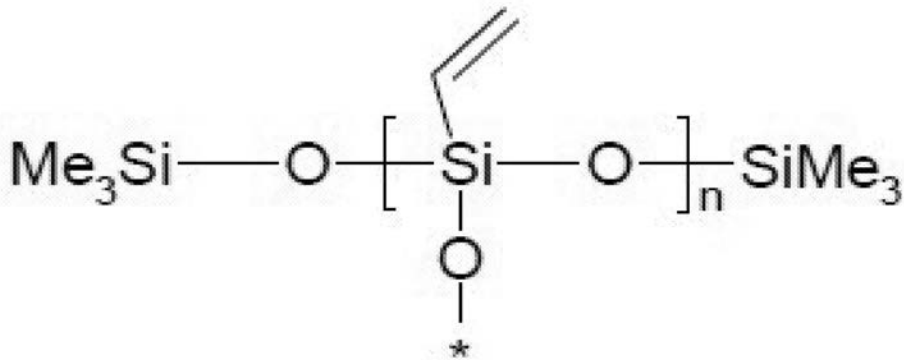
40

50

スキオキサン) である。

【0063】

【化5】

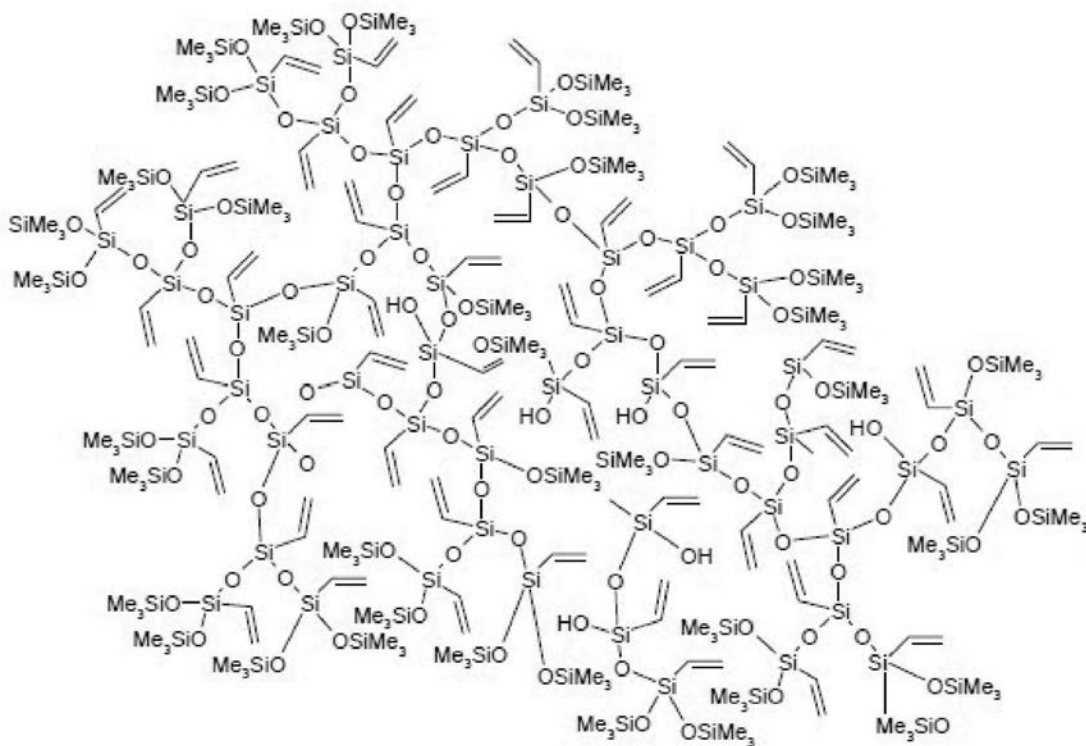


10

ここで、上記の式中の*における酸素原子は、三次元分岐状ネットワーク内で別のSi原子と結合されている。かかる三次元分岐状ネットワーク構造は、以下の通りに示される。

【0064】

【化6】



20

30

40

【0065】

他の実施形態では、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の2つ以上の反応体から作成され得る。例えば、ビニルエトキシシラン又はアリルトリエトキシシランは、3-ブテ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と共反応され得る。本実施形態では、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、Z'及びZ''）、更には同じY基を含み得る。あるいは、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Y基（例えば、Y'及びY''）、更には同じZ基（例えば、ビニル）を含み得る。更には、シルセスキオキサンポリマーは、少なくとも2つの反応体を含んでよく、ここで、Y及びZの両方は互いに異なっている。かかる実施形態では、硬化性シルセスキオキサンポリマー式のRは、独立して、エチレン性不

50

飽和基（例えば、ビニル基など）を含む有機基である。更には、nは、独立してエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位の総数を表す。

【0066】

更に他の実施形態では、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つの反応体、及び式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の少なくとも1つの反応体から作成され得る。式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の例としては、フェニルトリメトキシシランなどの芳香族トリアルコキシシラン、メチルトリメトキシシランなどの（例えば、C1～C12）アルキルトリアルコキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリエトキシシランなどのフルオロアルキルトリアルコキシシラン、及びグリシドオキシプロピルトリエトキシシランなどのエチレン性不飽和基ではない反応性基を含むトリアルコキシシラン、（3-グリシドオキシプロピルトリエトキシシラン5，6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン3-（ジフェニルホスフィノ）プロピルトリエトキシシラン、メルカプロプロピルトリエトキシシラン、s-（オクタノイル）メルカプロプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル] トリエトキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、及び2-（4-ピリジルエチル）トリエトキシシラン、が挙げられる。

【0067】

他の市販の $X-Y-Si(R^1)_3$ 反応体には、例えば、トリメチルシロキシトリエトキシシラン、p-トリルトリエトキシシラン、テトラヒドロフルフリルオキシプロピルトリエトキシシラン；n-プロピルトリエトキシシラン、（4-ペルフルオロオクチルフェニル）トリエトキシシラン；ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリエトキシシラン、1-ナフチルトリエトキシシラン、3，4-メチレンジオキシフェニルトリエトキシシラン、p-メトキシフェニルトリエトキシシラン、3-イソオクチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、（ヘプタデカフルオロ-1，1，2，2-テトラヒドロデシル）トリエトキシシラン、3，5-ジメトキシフェニルトリエトキシシラン、（n，n-ジエチルアミノメチル）トリエトキシシラン、n-シクロヘキシルアミノメチル）トリエトキシシラン、11-クロロウンデシルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、p-クロロフェニルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、ブチルポリ（ジメチルシロキサニル）エチルトリエトキシシラン、

n，n-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、及び、2-[（アセトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル] トリエトキシシラン、が挙げられる。

【0068】

硬化性シルセスキオキサンポリマーが式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の2つ以上の反応体から作成される際、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X基（例えば、X'及びX''）、更には同じY基を含み得る。あるいは、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Y基（例えば、Y'及びY''）、更には同じX基を含み得る。更には、シルセスキオキサンポリマーは、少なくとも2つの反応体を含んでよく、ここで、Y及びXの両方は互いに異なっている。かかる実施形態では、硬化性シルセスキオキサンポリマー式のR2は、独立して、エチレン性不飽和基（例えば、ビニル基など）を含む有機基である。更には、mは、独立して、エチレン性不飽和基を含まない繰り返し単位の総数を表す。

【0069】

式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の共反応体の封入は、R2基の選択に応じて特定の特性を向上させるのに使用され得る。例えば、R2がフェニルなどの芳香族基を含む場合、（ビニルトリメトキシシランのホモポリマーに対して）熱安定性が向上され得る。R2がエポキシなどの反応性基を含む場合、（ビニルトリメトキシシランのホモポリマーに対して）

硬度の向上が得られる。更には、R²がフルオロアルキル基を含む場合、疎水性が向上され得る。

【0070】

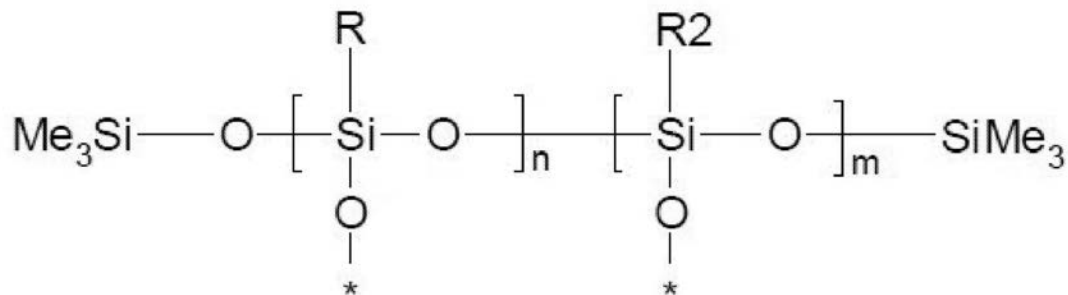
式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の量は、ホモポリマーの場合には、最大で100モル%に及び得る。コポリマーは、典型的には、99、98、97、96、95、94、93、92、91、又は90モル%の式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の反応体を含む。いくつかの実施形態では、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の量は、85、80、75、70、又は60モル%以下である。いくつかの実施形態では、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の量は、少なくとも15、20、25、又は30モル%である。

【0071】

式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の量は、コポリマーの1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10モル%以下であり得る。式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の量は、典型的には、75モル%又は70モル%以下である。いくつかの実施形態では、式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の量は、少なくとも15、20、25、又は30モル%である。いくつかの実施形態では、式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の量は、65又は60モル%以下である。式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ 又は式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の反応体の量は、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ 又は式： $X-Y-Si(R^1)_3$ から誘導される繰り返し単位の量に等しいことが理解される。いくつかの実施形態では、式： $Z-Y-Si(R^1)_3$ の反応体のモル比と、式： $X-Y-Si(R^1)_3$ の反応体のモル比とは、約10：1；15：1、又は10：1～1：4；又は1：3、又は1：2に及ぶ。本開示の例示的な硬化性シルセスキオキサシランコポリマーは、以下の一般式を有し得る。

【0072】

【化7】



式中、上記の式中の*における酸素原子は、三次元分岐状ネットワーク内で別のSi原子と結合されており、Rはビニル基であり、nは3を超える整数であり、及びR²は、水素、フェニル、メチル、ノナフルオロヘキシル、又はグリシドキシプロピルは、以下で示される。

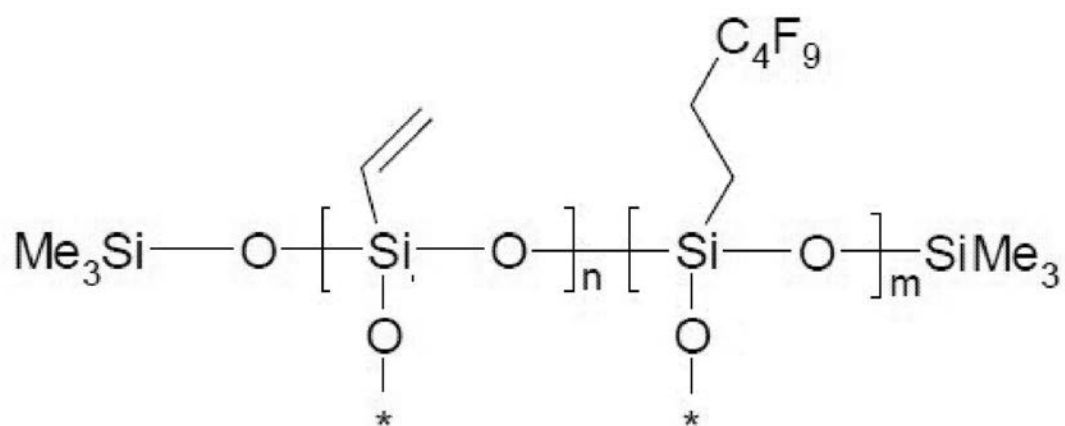
【0073】

10

20

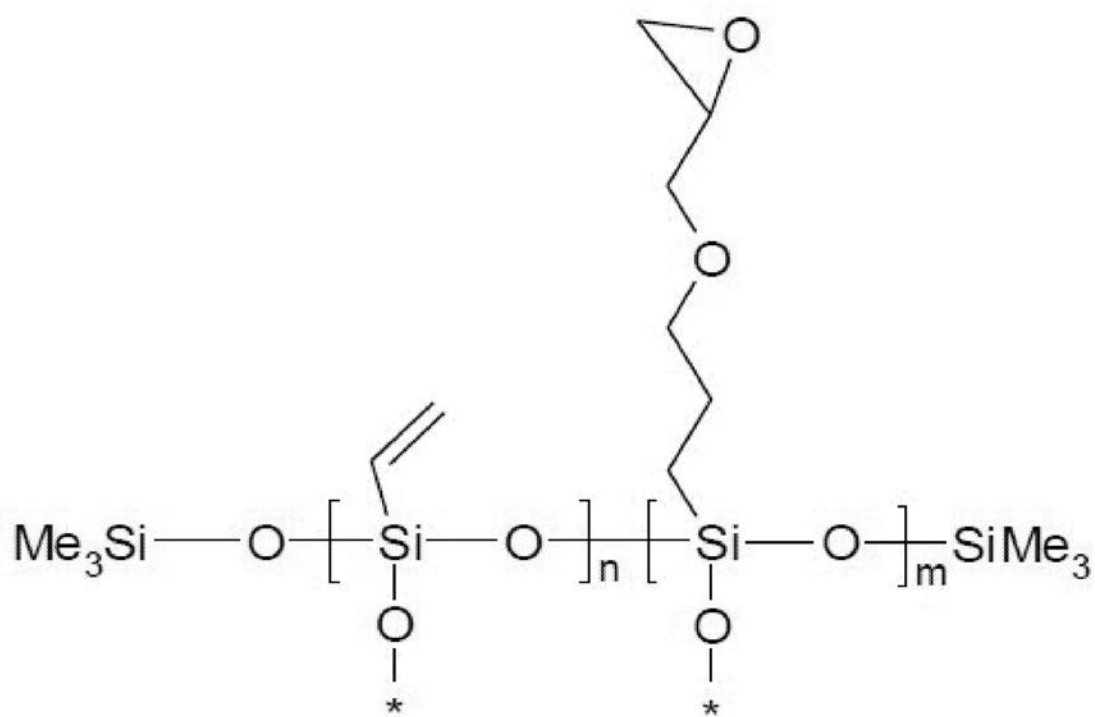
30

10



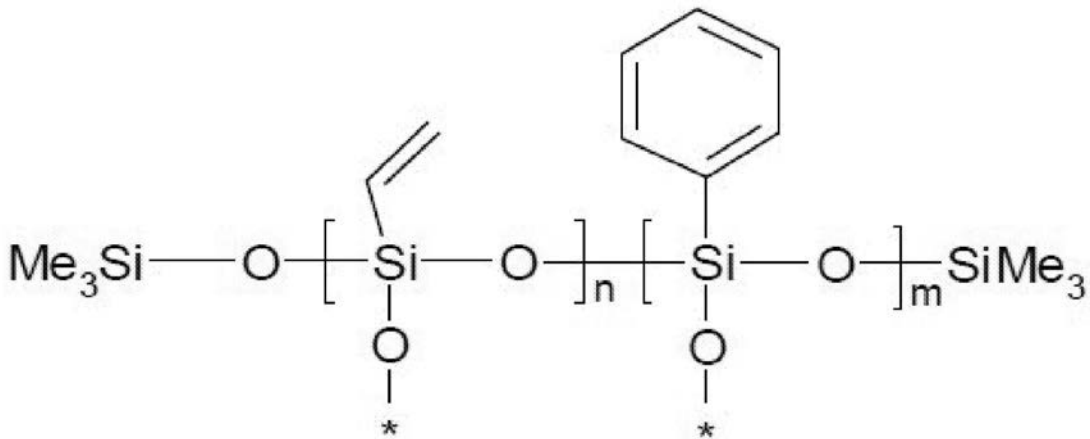
20

30



40

【化 1 0】

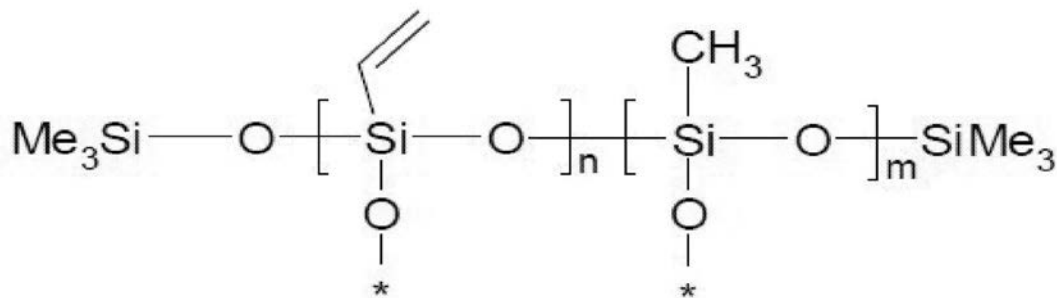


10

トリメチルシリルビニル- c o - フェニルシルセスキオキサン、

【 0 0 7 6】

【化 1 1】

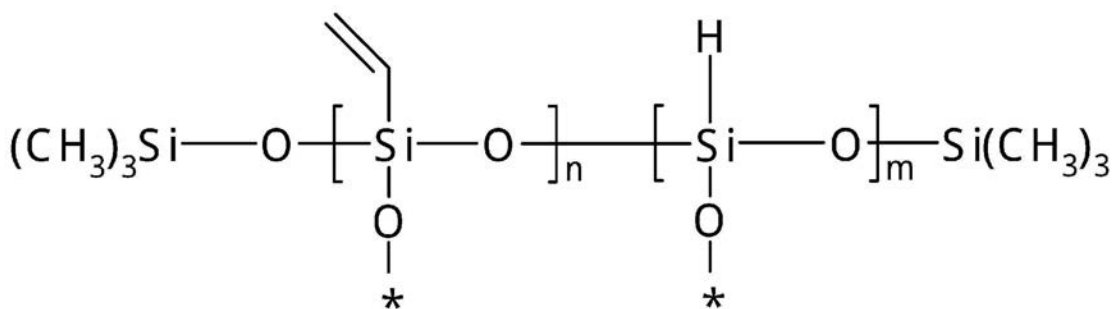


20

トリメチルシリルビニル- c o - メチルシルセスキオキサン、及び

【 0 0 7 7】

【化 1 2】



30

トリメチルシリルビニル- c o - ヒドロシルセスキオキサン。

【 0 0 7 8】

本明細書で示される各式において、 SiMe_3 の 1 つ以上のメチル末端基は、前述の他の任意の非加水分解性基であり得る。

【 0 0 7 9】

いくつかの実施形態では、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、一般的には、有機溶媒（特に、極性有機溶媒）において粘着質かつ可溶性であり、塗布可能である。したがって、かかる硬化性シルセスキオキサンポリマーは、容易に加工され得る。これは、基材に容易に塗布され得る。また、様々な基材にも良好に付着する。例えば、特定の実施形態では、本開示の硬化性ポリマーは、実施例の項目で詳述される剥離接着剤測定法により、少なくとも 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 又は 1 ニュートン/デシメートル (N

40

50

／dm)、又は少なくとも2N／dm、の対ガラス剥離力を有する。特定の実施形態では、本開示の硬化性シルセスキオキサンポリマーは、実施例の項目で詳述される剥離接着力測定法により、6N／dm以下の対ガラス剥離力を有する。

【0080】

他の実施形態では、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、複数の用途を有する保護性(例えば、耐候性)硬質コーティングをもたらし得る。例えば、かかるコーティングは、光学的透明度、耐久性、疎水性などの更なる特性を必要とする、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において、又は、温度、放射線、又は湿気がフィルムの劣化を引き起こし得るような任意の他の用途において、抗かき傷及び耐摩耗性コーティングとして使用され得る。

10

【0081】

本明細書に記載する通り、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、光開始剤と混和され、UV硬化され得る。好適な光開始剤は、様々なフリーラジカル光開始剤を含む。例示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、安息香酸ベンゾイル、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、 α , α -ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-エタン(商標名「IRGACURE 184」でBASF Corp., (Florham Park, NJ)から入手可能)、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(商標名「DAROCURE 1173」でBASF Corp.から入手可能)、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、商標名「DAROCURE 4265」でBASF Corp.から入手可能な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50:50重量比混合物)から選択され得る。

20

【0082】

光開始剤は、典型的には、コーティング組成物の硬化性材料の総重量に対して、少なくとも0.01重量パーセント(重量%)の量でコーティング組成物中に存在する。光開始剤は、典型的には、コーティング組成物の硬化性材料の総重量に対して、5重量%以下の量でコーティング組成物中に存在する。

30

【0083】

本明細書に記載されるように、エチレン性不飽和基を硬化性シルセスキオキサンポリマーは、他のエチレン性不飽和モノマー、オリゴマー、及び／又はポリマーと架橋するのに用いられ得る。驚くべきことに、ビニル及びアルケニル基を含むシルセスキオキサンポリマーは、光硬化(例えば、室温、25℃)によってフリーラジカル重合することが分かっている。

【0084】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマーは、ポリジメチルシロキサン材料など、ビニル又は(メタ)アクリレート官能性シロキサンを架橋するのに用いられ得る。いくつかの実施形態では、ポリジメチルシロキサンは、ビニル又は(メタ)アクリレートで終端されており、一般式： $\text{R-L}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-L-R}$ を有し、式中、 n は、繰り返しモノマー $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$ 単位の数であり、 L は二価(例えば、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$)アルキレン)連結基であり、 R はビニル又は(メタ)アクリレートである。あるいは、ポリジメチルシロキサンは、商品名「VMS-T11」でGelestから入手可能なビニルメチルシロキサンホモポリマーの場合などに、主鎖にビニル基を含み得る。様々な他のビニル又は(メタ)アクリレート官能性ポリジメチルシロキサンは、主鎖中に他のシロキサン単位、他の末端基を含み、及び／又は異なる構造を有することが知られている。

40

【0085】

50

かかるビニル又は（メタ）アクリレート官能性シロキサン分子量（ M_w ）は、典型的には、約 200～約 200,000 g/mol である。いくつかの実施形態では、分子量は、100,000 又は 50,000 g/mol 以下である。いくつかの実施形態では、分子量は、約 20,000；15,000；10,000 又は 5,000 g/mol 以下である。官能性シロキサンのビニル又は（メタ）アクリレートの重量％は、典型的には、少なくとも 0.02、0.03、0.04、又は 0.05 重量％であって、最大で約 10、15、20、25、又は 30 重量％に及ぶ。いくつかの実施形態では、ビニル又は（メタ）アクリレートの重量％は、1～0.5 重量％未満である。

【0086】

本明細書に記載する通り、硬化性シルセスキオキサンポリマーは、ヒドロシリル化触媒、及び任意にポリヒドロシロキサン架橋剤と混和され、硬化性コーティングを加熱することによって熱硬化され得る。

【0087】

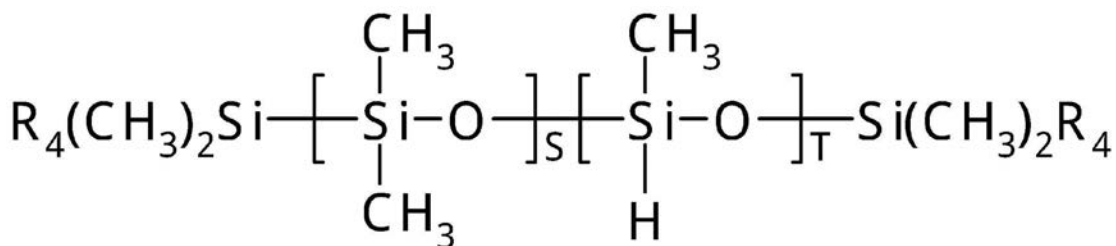
様々なヒドロシリル化触媒が知られている。例えば、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、又は白金の様々な錯体を、ケイ素が結合した水素を含有する化合物と脂肪族不飽和を含有する化合物との間の熱活性化付加反応を促進するための触媒として使用することが、多くの特許に教示されている。様々な白金触媒、米国特許第 4,530,879 号；米国特許第 4,510,094 号；米国特許第 4,600,484 号；米国特許第 5,145,886 号；及び欧州特許第 0 398701 号などで既知であり、これらは参照として本明細書に組み込まれる。1つの実施形態では、触媒は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 3,775,452 号に記載される通り、白金及び不飽和シラン又はシロキサンを含む錯体である。この種類の 1つの例示的な触媒は、ビス（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金である。

【0088】

様々なヒドロシロキサン架橋剤が知られている。ヒドロシロキサン架橋剤は、以下の一般式：

【0089】

【化 13】



であり、式中、T は 0、1、2 であってよく、典型的には 300 未満であり、

S は 0、1、2 であってよく、典型的には 500 未満であり、

R_4 は、独立して、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、更に典型的には H、メチル又はエチルである。

但し、T が 0 である場合、少なくとも 1つの R_4 は水素である。

【0090】

硬化性シルセスキオキサンポリマーは、コーティングに硬度を付与し得るナノ粒子と混和され得る。本開示の好適なナノ粒子には、無機酸化物が含まれる。例示的なナノ粒子としては、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、ジルコニウム、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。金属及び非金属酸化物の組み合わせには、アルミニウム及びケイ素の酸化物が含まれる。

【0091】

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。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。

【0092】

様々なナノ粒子が、市販されている。ナノ粒子の市販品は、Nyacol Co. (Ashland, MA)、Solvay-Rhodia (Lyons, France)、及びNalco Co. (Naperville, IL)から入手可能である。ナノ粒子は、当該技術分野において既知の技術を使用して作成することもできる。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には、例えば、米国特許第7,241,437号(Davidsonら)に記載のものもある。

【0093】

いくつかの実施形態では、ナノ粒子はコロイド状分散体の形態であり得る。極性溶媒においては、コロイド状シリカナノ粒子が特に望ましい。イソプロパノールなどの極性溶媒中のシリカゾルは、商品名「ORGANOSILICASOL IPA-ST-ZL」、「ORGANOSILICASOL IPA-ST-L」、及び「ORGANOSILICASOL IPA-ST」で、Nissan Chemical Industries, Ltd. (Chiyoda-Ku Tokyo, Japan)から市販されている。

【0094】

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している。使用する場合、ナノ粒子は、典型的には、組成物の総重量に対して、少なくとも5重量%の量でコーティング組成物中に存在する。使用する場合、ナノ粒子、典型的には、組成物の総重量に対して、80重量%以下、又は50重量%以下の量でコーティング組成物中に存在する。ナノ粒子の粒径及びナノ粒子の添加量に応じて、特定の組成物は濁ることがある。例えば、10ナノメートルのナノ粒子を50重量%を超えて含む組成物は濁ることがあるが、かかる組成物は特定の用途において有用であり得る。

【0095】

硬化性シルセスキオキサンポリマー、光開始剤、光学ナノ粒子を含むコーティング組成物は、所望であれば、任意に有機溶媒を含み得る。コーティング組成物に有用な溶媒には、化合物が所望の濃度で可溶性であるものが含まれる。典型的には、かかる有機溶媒は極性有機溶媒である。例示的な有用な極性溶媒としては、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。

【0096】

任意の有機溶媒は、いかなる量でも使用され得る。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所望の粘度を提供するために、溶媒を加えることができる。いくつかの実施形態では、硬化性コーティング組成物中に、溶媒は使用されないか、又は低濃度でのみ(例えば、最大10重量%)有機溶媒が使用される。

【0097】

コーティング組成物は、典型的には、塗布条件及び方法に適切な粘度の均質混合物(例えば、硬化性シルセスキオキサンポリマーと光開始剤との単純混合物)である。例えば、ブラシ又はローラー塗布される材料は、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。典型的には、コーティング組成物は、コーティング組成物の総重量に対して、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、コーティング組成物の総重量に対して、80重量%以下のポリマーを含む。

【0098】

ブラッシング、スプレー、ディッピング、ローリング、スプレッディングなどの広範な塗布方法が使用され、本開示の組成物が塗布され得る。特に、コーティング組成物に溶媒が含まれない場合、他の塗布方法も使用され得る。かかる方法としては、例えば、ナイフ塗布、グラビア塗布、ダイ塗布、及び押出塗布が挙げられる。

【0099】

本開示の硬化性コーティング組成物は、連続層又はパターン層に塗布され得る。かかる層は、基材の少なくとも一方の面の少なくとも一部分上に配置される。硬化性組成物が溶媒を含む場合、硬化した硬化性組成物は、硬化性組成物をUV硬化する前に、有機溶媒を硬化性組成物から蒸発させる条件に曝され得る。かかる条件としては、例えば、組成物を室温、又は高温（例えば、60℃～70℃）に曝すというものである。

10

【0100】

本開示の硬化性組成物は、UV照射又は加熱（熱硬化の場合には、約50℃～120℃に及ぶ温度によって硬化され得る。典型的には、硬化は、コーティングが、触れる際に実質的に非粘着性となるのに有効な時間、行われる。

【0101】

いくつかの実施形態では、硬化後の鉛筆硬度は、少なくとも3B、B、HB、H、2H、又は3Hである。いくつかの実施形態では、鉛筆硬度は、6H、5H、又は4H以下である。

【0102】

コーティングが配置される基材は、広範な硬質又は可撓性材料のいずれでもあり得る。有用な基材としては、セラミクス、ガラスを含むシリカ系基材、金属、天然及び人造石、熱プラスチック及び熱硬化性などのポリマー材料が挙げられる。好適な材料としては、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、スチレンアクリロニトリルコポリマーなどのスチレンコポリマー、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

20

【0103】

以下は、本開示の例示的な実施形態の一覧である。

【実施例】

【0104】

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、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。これら実施例は単に例示のためのものに過ぎず、添付の「特許請求の範囲」の範囲を限定することを意図するものではない。

30

【0105】

原料

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全ての部、百分率、及び比率などは、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。

40

【0106】

【表 2】

名称	説明	供給元
モノマー1	ビニルトリエトキシシラン	Gelest, Inc. (Morrisville, PA)
モノマー2	フェニルトリメトキシシラン	
モノマー3	メチルトリエトキシシラン	
モノマー4	ノナフルオロヘキシルトリエトキシシラン	
モノマー5	グリシドキシプロピルトリエトキシシラン	
モノマー6	トリエトキシシラン	
カールシュテット触媒	ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金(0); 2重量%白金(キシレン中)	BASF Corp. (Florham Park, NJ)
CAP-1	ヘキサメチルジシロキサン	
CAP-2	エトキシトリメチルシラン	
「IRGACURE 184」	1-ヒドロキシ-シクロヘキシル- フェニルケトン	
「IPA-ST-ZL」	粒径70~100nm、IPA中30重量%の コロイド状シリカ、商標名 「ORGANOSILICASOL IPA-ST-ZL」で 市販。	
「IPA-ST-L」	粒径40~50nm、IPA中30重量%の コロイド状シリカ、商標名 「ORGANOSILICASOL IPA-ST-L」で市販。	
「IPA-ST」	粒径10~15nm、IPA中30重量%の コロイド状シリカ、商標名 「ORGANOSILICASOL IPA-ST」で市販。	Nissan Chemical Industries, Ltd. (Chiyoda-Ku Tokyo, Japan)
IPA	イソプロパノール	
MEK	メチルエチルケトン	
酒石酸	2,3-ジヒドロキシブタン二酸	
ヘプタン	直鎖及び分枝鎖ヘプタンの混合物	
「3SAB PET」	片面が化学処理又は下塗りされて、 シリコンコーティングの接着力が向上した 2ミル(0.058ミリメートル(mm))厚の ポリエステルテレフタレート、商標名 「HOSTAPHAN 3SAB」で市販。	
「Syl-Off 7048」	「100%ポリメチルヒドロシロキサン」を含み、 商標名「Syl-Off 7048」で入手。	Dow Corning Corporation (Midland, Michigan)

10

20

30

【0107】

試験法

FTIRによるOH基の算出(%)手順

以下で記載する実施例1及び比較例1にしたがって調製した試料に存在する-OH基の量を、以下のように測定した。乾燥した臭化カリウムペレット上に、約0.1gのポリ(ビニルシルセスキオキサン)を均一厚の層になるように直接塗布した後、そのまま、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)(Nicolet 6700 FTIRモデル、Thermo Fisher Scientific(Madison, WI))によって分析した。統合ソフトウェア(「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、 500 cm^{-1} ~ 4000 cm^{-1} の総ピーク面積を、 3100 ~ 3600 cm^{-1} のブロードな-OH吸光度ピーク面積とともに算出した。-OH吸光度ピーク面積対総ピーク面積を使用してOH(%)を算出した。

40

【0108】

鉛筆硬度の方法

以下で記載する実施例及び比較例にしたがって調製した硬化フィルムの硬度を、ASTM D3363-05(2011)e2「Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test」(ASTM International(West Conshohocken, PA)から入手可能

50

）を使用して確認した。本研究に使用される器具は、ELCOMETER 3086 Scratch Boy (Elcometer Instruments Limited, MI) から入手) であった。指定された硬度等級 (すなわち、9 B、8 B、7 B、6 B、5 B、4 B、3 B、2 B、B、HB、F、H、2 H、3 H、4 H、5 H、6 H、7 H、8 H、9 H：最も柔らかい等級～最も硬い等級の鉛筆) の鉛筆を動かした後、顕微鏡で表面にひっかき傷があるか否か観察することで鉛筆硬度を測定した。試料は、試料の表面を顕微鏡的にひっかき傷のない最も硬い鉛筆に対応する硬度値に指定した。

【0109】

熱重量分析法 (TGA)

TGA 2950 熱重量分析計 (TA Instruments (New Castle, DE)) において、約 8～10 g のポリマーを 600℃ までの温度のパンでランピングする (ランプ速度：10℃/分) ことでポリマーの TGA 分析を実行した。温度ランプに対する温度ポリマーの重量損失を記録した。

10

【0110】

実施例 1 (EX1)

実施例 1 において、モノマー 1 (100 g；0.52 モル)、蒸留水 (50 g)、酒石酸 (1.0 g) を、室温で、コンデンサを備えた 500 mL 丸底フラスコ中で一緒に混合した。この混合物を室温で攪拌し、攪拌 20 分後、発熱が観察され、その後、70℃ の温度で 3～4 時間維持した。反応混合物に CAP-1 (50 g) 又は CAP-2 (80 g) を加え、続けて、70℃ で 3 時間攪拌して、シラノール基をトリアルキルシリル (すなわち、トリメチルシリル) 基に変換した。溶媒 (水/エタノール混合物) を蒸発させて、ヘプタン (200 mL) に溶解した、粘稠液であるビニルシルセスキオキサンを得た。ヘプタン溶液を 1 マイクロメートルの濾紙に通し、不溶性の酒石酸を分離させた。ヘプタンを 100℃ の減圧下で蒸発させ、ゴム状の液体を得た。

20

【0111】

比較例 CE1 において、モノマー 1 (100 g；0.52 モル)、蒸留水 (50 g)、酒石酸 (1.0 g) を、室温で、コンデンサに備えた 500 mL 丸底フラスコ中で一緒に混合した。この混合物を室温で攪拌し、攪拌 20 分後、発熱が観察され；その後、70℃ の温度で 5～6 時間維持した。溶媒 (水/エタノール混合物) を蒸発させて、ヘプタン (200 mL) に溶解した、粘稠液であるビニルシルセスキオキサンを得た。ヘプタン溶液を 1 マイクロメートルの濾紙に通し、不溶性の酒石酸を分離させた。ヘプタンを 100℃ の減圧下で蒸発させ、ゴム状の液体であるビニルシルセスキオキサンを得た。

30

【0112】

実施例 2～実施例 9 のコポリマーを、以下の表 1 で列挙されるモノマーをそれぞれ使用する以外は、実施例 1 と同じ方法で調製した。

【0113】

【表 3】

表 1

実施例	モノマー及び量	シルセスキオキサン	物理状態
実施例2	モノマー1(100g;0.52モル) モノマー2(104g;0.51モル)	トリメチルシリルビニル-コー フェニルシルセスキオキサン	粘性液体
実施例3	モノマー1(100g;0.52モル) モノマー3(100g;0.56モル)	トリメチルシリルビニル-コー メチルシルセスキオキサン	粘性液体
実施例4	モノマー1(50g;0.26モル) モノマー3(100g;0.56モル)	トリメチルシリルビニル-コー メチルシルセスキオキサン	粘性液体
実施例5	モノマー1(50g;0.26モル) モノマー4(10g;0.048モル)	トリメチルシリルビニル-コー ノナフルオロヘキシルシルセスキオキサン	粘性液体
実施例6	モノマー1(100g;0.52モル) モノマー5(50g;0.18モル)	トリメチルシリルビニル-コー グリコシドキシプロピルシルセスキオキサン	粘性液体
実施例7	モノマー1(50g;0.26モル) モノマー5(50g;0.18モル)	トリメチルシリルビニル-コー グリコシドキシプロピルシルセスキオキサン	粘性液体
実施例8	モノマー1(100g;0.52モル) モノマー6(16.4g;0.10モル)	トリメチルシリルビニル-コー ヒドロシルセスキオキサン	粘性液体
実施例9	モノマー1(100g;0.52モル) モノマー6(8.2g;0.05モル)	トリメチルシリルビニル-コー ヒドロシルセスキオキサン	粘性液体

10

【0114】

実施例10～16（EX1～EX16）

実施例10において、30gのEX1を、ヘプタン／MEK（70：30）（100g）混合物中に溶解し、続けて、IRGACURE 184（0.3g）を加えた。次に、8番のマイヤーロッドを使用して、混合物を3SAB PETフィルム上に塗布した。塗布したフィルムを、12メートル／分で、試料の5.3cm上方に位置するH-バルブ15を備える、「LIGHT HAMMER 6」UVチャンバ（商標名「LIGHT HAMMER 6」で、Fusion UV Systems, Inc.（Gaithersburg, Maryland）から入手）に通過させた。触れられるようになるまでコーティングを硬化し、PETフィルムにしっかりと付着させた。

20

【0115】

実施例11～実施例13を、対応するコーティング混合物が、それぞれ40gのIPA-ST-L、60gのIPA-ST、及び10gのIPA-ST-ZLを更に含有する以外、実施例10と同じ方法で調製した。触れられるようになるまで実施例11～実施例13の試料を硬化し、PETフィルムにしっかりと付着させた。

30

【0116】

実施例14～実施例16試料を、使用されるコポリマーを表2で要約されるように変更した以外、実施例10と同じ方法で調製した。

【0117】

【表 4】

表 2

実施例	シルセスキオキサン
実施例14	トリメチルシリルビニル-コーメチルシルセスキオキサン
実施例15	トリメチルシリルビニル-コーノナフルオロヘキシルシルセスキオキサン
実施例16	トリメチルシリルビニル-コーグリコシドキシプロピルシルセスキオキサン

40

【0118】

実施例17～19（EX17～EX19）

実施例17において、30gの実施例1で調製した材料を、ヘプタン／MEK（70：30）（100g）混合物中で溶解し、続けて、「Syl-off 7048」（1g）及びカールシュテット触媒（総固体に対して200ppmのPt）を加えた。次に、8番のマイヤーロッドを使用して、混合物を3SAB PETフィルム上に塗布した。塗布した層を、溶媒排出孔を備えたオープン内において110℃で60秒間硬化させた。触れら

50

れるようになるまでコーティングを硬化し、PETフィルムにしっかりと付着させた。

【0119】

実施例18において、30gの実施例8で調製した材料を、ヘプタン／MEK（70：30）（100g）混合物中で溶解し、続けて、カールシュテット触媒（総固体に対して200ppmのPt）を加えた。次に、8番のマイヤーロッドを使用して、混合物を3SAB PETフィルム上に塗布した。塗布した層を、溶媒排出孔を備えたオープン内において110℃で60秒間硬化させた。触れられるようになるまでコーティングを硬化し、PETフィルムにしっかりと付着させた。

【0120】

実施例19において、実施例18に記載されるのと同じプロセスを使用して実施例9で調製した材料を硬化した。

10

【0121】

実施例20において、実施例17に記載されるのと同じプロセスを使用して比較例1で調製した材料を硬化した。

【0122】

剥離接着力試験方法

以下に記載する実施例1及び比較例1にしたがって調製した、ポリ（ビニルシルセスキオキサン）（50重量％メチルエチルケトン溶液）試料を、ナイフコーターを使用して、3SAB PETフィルムに塗布して、2～3ミル（0.058～0.076mm）の厚さを有する乾燥コーティングをもたらした。塗布したPETフィルムを、70℃（2分間）で維持された熱風乾燥機中に載置して溶媒を蒸発させた。乾燥後、塗布したPETフィルムを、以下に記載する方法にしたがって、剥離接着力の測定用の試料に切断した。

20

【0123】

次に、0.5インチ×5インチ（約1.25cm×12.7cm）の試料を使用して、IMASS SP-2000剥離試験機（IMASS, Inc.（Accord, MA）から入手）で実施例1及び比較例1の試料の剥離接着力を測定した。試料を、2kgの硬質ゴムローラを合計4回通過させて清潔なガラスパネルに塗布した。試験前、この試料を室温及び相対湿度50％にて20分間そのままにしておいた。次に、パネルをIMASS SP-2000剥離試験機に取り付け、試料を30.48cm／分の速度で90度の角度でパネルから引き剥がした。剥離力は、オンス／インチ（oz／inch）単位で測定され、3つの試料の最小値から平均剥離力を算出するのに使用し、次に、ニュートン／デシメートル（N／dm）に変換した。

30

【0124】

【表5】

剥離接着力&－OH含有量

実施例	剥離力 (N／dm)	－OH基 (%)
1	2.0	1.3
2	1.5	1.8
3	1.7	0.8
4	1.5	0.5
5	1.2	0.7

40

【0125】

【表 6】

鉛筆硬度

実施例	鉛筆硬度
10	1H
11	3H
12	3H

【0126】

10

TGA

図1は、周囲条件下及び10℃/分で40～600℃の温度をランピングすることで、TGA曲線を、TA instrument（商標）で記録した。TGA曲線から明らかのように、実施例1は、比較例1と比較して、著しく良好な熱安定性を示した。

【0127】

実施例21

実施例1のSSQ材料（SSQ-1、5g）及び商標名「DMS-V00」でGelbst, Inc.（Morrisville, PA）から入手可能なビニル末端ポリジメチルシロキサン（5g）を、100gのヘプタン/メチルエチルケトン混合物（50/50）中に溶解し、続けて、IRGACURE 184（0.3g）を加えてコーティング可能な混合物を形成した。次に、8番のマイヤーロッドを使用して、コーティング可能な混合物を2ミル（0.058ミリメートル（mm）厚の3SAB PETフィルム上に塗布した。塗布したフィルムを、12メートル/分で、試料の5.3cm上方に位置するハーバルブを備える、UVチャンバ（商標名「LIGHT HAMMER 6」で、Fusion UV Systems, Inc.（Gaithersburg, Maryland）から入手）に通過させた。触れられるようになるまで、コーティングを硬化した。

20

【0128】

実施例22～31

以下の表で指定される材料の種類及び量を用いて、実施例21と同じ方法で、実施例22～31を作成し、硬化した。これらのコーティングも、触れられるようになるまで硬化した。

30

【0129】

【表 7】

実施例	SSQ材料 (グラムによる量)	ポリマー材料 (グラムによる量)
22	実施例1のSSQ (2g)	商標名「DMS-V00」でGelest, Inc. から入手可能な ポリジメチルシロキサン(5g)
23	実施例1のSSQ (2g)	商標名「DMS-V03」でGelest, Inc. から入手可能な ポリジメチルシロキサン(5g)
24	実施例1のSSQ (2g)	商標名「DMS-V05」でGelest, Inc. から入手可能な ポリジメチルシロキサン(5g)
25	実施例1のSSQ (2g)	商標名「DMS-V35」でGelest, Inc. から入手可能な ポリジメチルシロキサン(5g)
26	実施例1のSSQ (2g)	商標名「VMS-T11」でGelest, Inc. から入手可能な ビニルメチルシロキサン(5g)
27	実施例1のSSQ (1g)	商標名「VMS-T11」でGelest, Inc. から入手可能な ビニルメチルシロキサン(5g)
28	実施例1のSSQ (5g)	商標名「VMS-T11」でGelest, Inc. から入手可能な ビニルメチルシロキサン(5g)
29	実施例1のSSQ (1g)	商標名「DMS-R05」でGelest, Inc. から入手可能な メタクリルオキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン(5g)
30	実施例1のSSQ (0.5g)	商標名「DMS-R05」でGelest, Inc. から入手可能な メタクリルオキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン(5g)
31	実施例1のSSQ (0.25g)	商標名「DMS-R05」でGelest, Inc. から入手可能な メタクリルオキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン(5g)

10

20

【図 1】

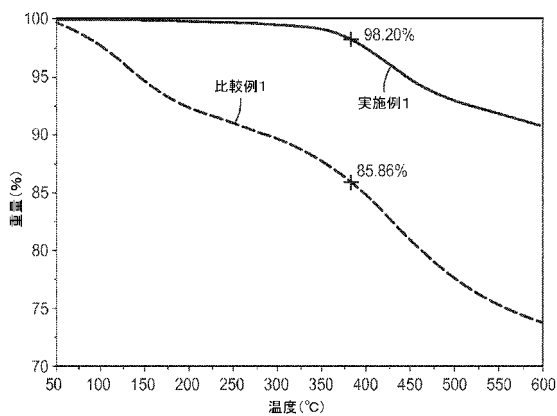


FIG. 1

【手続補正書】

【提出日】平成29年1月11日(2017.1.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

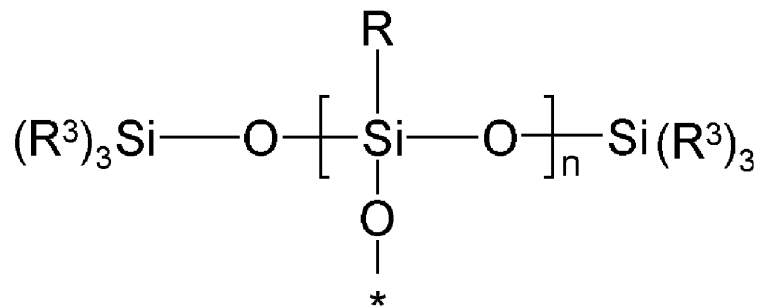
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の式を有する三次元分岐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。

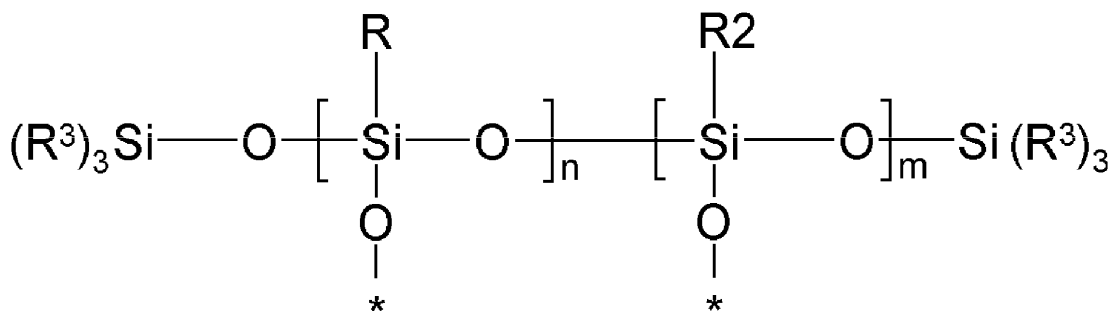
【化1】



[式中、

*における酸素原子は、三次元分岐状ネットワーク内で、別のSi原子と結合し、
 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、
 R³は、非加水分解性基であり、
 nは少なくとも2の整数である。]、又は

【化2】



[式中、

*における酸素原子は、三次元分岐状ネットワーク内で、別のSi原子と結合し、
 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、
 R³は、非加水分解性基であり、
 n+mは3よりも大きい整数である。]

【請求項2】

R³は独立して、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリールから選択され、任意に置換基を含む、請求項1に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項3】

前記ポリマーは、前記シルセスキオキサンポリマーの5重量%以下の量で存在する-OH基を更に含む、請求項1に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項4】

n は 200 以下の整数である、請求項 1 に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 5】

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

【請求項 6】

ヒドロシリル化触媒、任意にポリヒドロシロキサン架橋剤、及び請求項 1 に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマーを含む、硬化性組成物。

【請求項 7】

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 5 又は 6 に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

前記硬化性 シルセスキオキサンポリマーは、200℃で90%未満の重量損失を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 9】

前記エチレン性不飽和基は、ビニル基又はアルケニル基である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の硬化性シルセスキオキサンポリマー。

【請求項 10】

エチレン性不飽和基を含む少なくとも1つのモノマー、オリゴマー、又はポリマーを更に含み、

前記エチレン性不飽和基は、（メタ）アクリレート、ビニル、又はこれらの組み合わせから選択される、請求項 5 に記載の硬化性組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/068982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D183/04 C08G77/04 C08G77/20 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) C09D C08G		
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 2013/139963 A1 (LEE BONG KUK [KR]) 6 June 2013 (2013-06-06) paragraphs [0028], [0029], [0035], [0036], [0040] -----	1-31
X	US 5 360 878 A (SHEN THOMAS C [US]) 1 November 1994 (1994-11-01) column 4, line 52 - column 7, line 19 claims 8-11; example 1 -----	10-14, 19-22 1-9, 15-18, 23-31
A	US 2007/073024 A1 (WARIISHI KOJI [JP]) 29 March 2007 (2007-03-29) paragraph [0009] - paragraph [0073] examples 1-7 -----	1-31
☐ 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 10 March 2015		Date of mailing of the international search report 16/03/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stinchcombe, John

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/068982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013139963 A1	06-06-2013	KR 20130062054 A US 2013139963 A1	12-06-2013 06-06-2013
US 5360878 A	01-11-1994	NONE	
US 2007073024 A1	29-03-2007	JP 2007112977 A US 2007073024 A1	10-05-2007 29-03-2007

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	2/00	(2006.01)	C 0 8 F	2/00
C 0 8 F	299/08	(2006.01)	C 0 8 F	299/08
C 0 8 F	290/06	(2006.01)	C 0 8 F	290/06
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24
			3 0 2 Y	

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

(74)代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹

(74)代理人 100107456
弁理士 池田 成人

(74)代理人 100128381
弁理士 清水 義憲

(74)代理人 100162352
弁理士 酒巻 順一郎

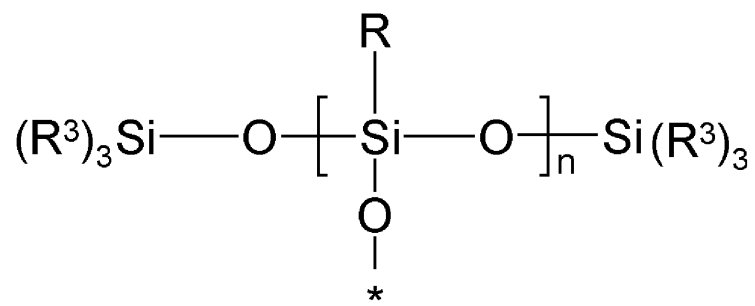
(72)発明者 ラソア, ジテンドラ エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 ガッドム, バブ エヌ.
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 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

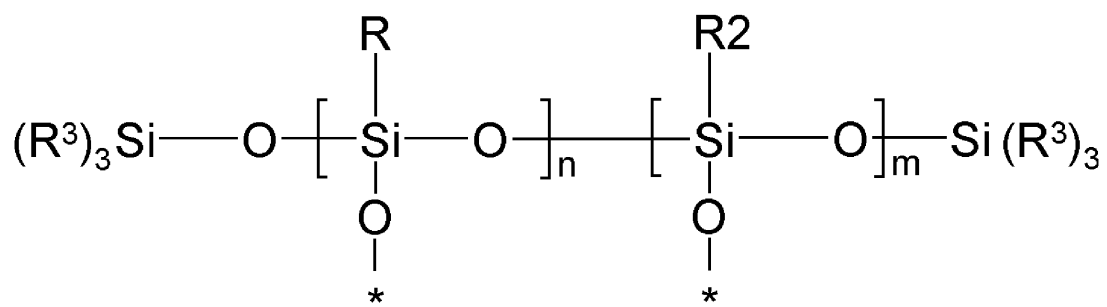
(72)発明者 マズレク, ミェチスワフ エイチ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

Fターム(参考) 4D075 BB24Z BB26Z BB46Z DB01 DB13 DB14 DB31 DB37 DB43 DB48
EA19 EA21 EB22 EB43 EB52 EC30
4J002 CP121 DJ016 GH00 HA08
4J011 CA01 CA08 CC10
4J038 DL031 DL111 MA07 PA17 PA19 PC08
4J127 AA03 BB041 BB081 BB151 BB191 BC061 BC141 BC151 BD321 BD331
BE571 BE57Y BF711 BF71Y BF721 BF72Y BF751 BF75Y BG051 BG05Y
BG071 BG07Y BG101 BG10Y BG201 BG20Y CB001 FA08
4J246 AA03 AB05 AB11 BA120 BA12X BB020 BB022 BB02X CA010 CA01X
CA240 CA24E CA24X CA340 CA34X CA390 CA400 CA40X CA460 CA46X
CA56 CA650 CA680 CA68X CA750 FA081 FA121 FA131 FA321 FA421
FA621 FB081 FE04 FE06 FE13 FE14 FE22 FE25 FE32 FE34
GA12 GB02 GC03 GC12 GC18 GC26 GC37 GD08 HA22 HA25
HA26

【要約の続き】



又は、



【選択図】 図1