

(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2015-522683

(P2015-522683A)

(43) 公表日 平成27年8月6日(2015. 8. 6)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 8 L 83/05 (2006.01)		C O 8 L	83/05	4 F O 7 O
C O 8 J 3/14 (2006.01)		C O 8 J	3/14	C F H 4 J O O 2
C O 9 D 201/00 (2006.01)		C O 9 D	201/00	4 J O 3 8
C O 9 D 7/12 (2006.01)		C O 9 D	7/12	
C O 9 D 183/04 (2006.01)		C O 9 D	183/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2015-520153 (P2015-520153)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成25年2月18日 (2013. 2. 18)		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27年2月17日 (2015. 2. 17)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/026570		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(87) 国際公開番号	W02014/003827		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成26年1月3日 (2014. 1. 3)		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/666, 019		ム センター
(32) 優先日	平成24年6月29日 (2012. 6. 29)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シルセスキオキサン様粒子

(57) 【要約】

ポリヒドロシロキサン及び水溶性塩基を使用して、シルセスキオキサン様粒子を作製する方法が本明細書に記述される。シルセスキオキサン様粒子は、100マイクロメートル未満の平均粒子径を有し、かつ実質的に - O H 結合を含まない。一実施形態では、シルセスキオキサン様粒子は、フィルムで使用されてもよい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数のシルセスキオキサン様粒子を含み、前記粒子が - O H 結合を実質的に含まず、前記複数のシルセスキオキサン様粒子の少なくとも一部が 1 0 0 マイクロメートル未満の平均粒子径を有する、組成物。

【請求項 2】

前記複数のシルセスキオキサン様粒子の少なくとも一部が、1 0 0 ナノメートル未満の平均粒子径を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の組成物を含む、フィルム。

10

【請求項 4】

前記フィルムが疎水性である、請求項 3 に記載のフィルム。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の組成物を含む、複合材料。

【請求項 6】

複数の粒子を作製する方法であって、
溶液、水溶性塩基、及びポリヒドロシロキサンを提供する工程と、
前記ポリヒドロシロキサンを、前記溶液の存在下で前記水溶性塩基と接触させる工程と、
を含む方法。

20

【請求項 7】

前記ポリヒドロシロキサンが前記水溶性塩基と接触する際に、熱を加えることを更に含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリヒドロシロキサンが、ポリメチルヒドロシロキサン、ポリエチルヒドロシロキサン、ポリプロピルヒドロシロキサン、ポリブチルヒドロシロキサン、ポリベンジルヒドロシロキサン、メチル水素シクロシロキサン、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記溶液が、極性有機溶媒である、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

粒子を含む組成物であって、前記粒子が水溶性塩基及びポリヒドロシロキサンに由来する、組成物。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

シルセスキオキサン様粒子を調製するためのプロセスが、その組成物及び物品とともに記述される。

【背景技術】**【0002】**

疎水性のフィルム及びコーティングは、数多くの魅力的な性質のために近年多大な関心を集めている。高度に疎水性の表面は自然界において知られており、おそらく最も広く知られるものとしては、蓮の葉の表面及びセミの羽根の表面がある。蓮の葉は、その疎水性のために、水滴がその表面を転がり落ちる際に汚れの粒子及び破片を流し去ることによる自己洗浄能力を有している。この自己洗浄能力は、現代における多くの用途において望ましい。

40

【0003】

これらの高度に疎水性の表面を得る目的で、疎水性を付与するためだけではなく、コーティング又はフィルムの機械的特性を改善及び / 又は高めるためにもコーティング及びフィルムに疎水性粒子が添加されてきた。

【0004】

50

疎水性粒子の1つの種類は、疎水性のシリカ又はシリカ様粒子である。疎水性のシリカ粒子は、一般に、第1に発熱性法又は沈殿法のいずれかでシリカ粒子を作製し、次いで、シリカ粒子を、オルガノシリコン化合物、又はオルガノハロゲノシラン化合物などの適当な疎水性の基で官能化することによって調製される。例えば、米国特許第3,677,784号(Nitzscheら)、同第4,191,587号(Kratelら)、及び米国特許公開第2009/0298982号(Meyerら)を参照のこと。有機的に変性されたシリカ粒子を作製する別の方法が、Arkhireevaらによって、J.Mater.Chem.,2003,13,3122~3127に開示され、これは、ゾル-ゲルプロセスを使用するシルセスキオキサンノ粒子の合成を開示する。この合成では、シードとして使用されるケイ酸ナトリウムを、オルガノトリアルコキシシラン前駆体と併用し、シルセスキオキサンノ粒子を形成する。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

有機ケイ素ハイブリッド粒子を作製する代替的な方法を見出すことが望まれている。一実施形態では、方法は、単純かつ/又はコスト効率の高い代替案である。より少ない-OH基を有する有機ケイ素ハイブリッド粒子を有することも望まれている可能性がある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

一態様では、複数のシルセスキオキサン様粒子を含み、粒子が-OH結合を実質的に含まず、複数のシルセスキオキサン様粒子の少なくとも一部が100マイクロメートル未満の平均粒子径を有する、組成物が記載される。

20

【0007】

一実施形態では、本開示の複数のシルセスキオキサン様粒子は、100ナノメートル未満の平均粒子径を有する。

【0008】

別の態様では、溶液、水溶性塩基、及びポリヒドロシロキサンを提供する工程と、二相の溶液の存在下でポリヒドロシロキサンを水溶性塩基と接触させる工程と、を含む、複数の粒子の作製方法が記載される。

【0009】

更に別の態様では、複数のシルセスキオキサン様粒子を含むコーティングが記載され、粒子は、実質的に-OH結合を含まず、複数のシルセスキオキサン様粒子の少なくとも一部は、100マイクロメートル未満の平均粒子径を有する。

30

【0010】

上記の概要は、各実施形態を説明することを目的とするものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。他の特徴、目的、及び利点は、説明文及び「特許請求の範囲」から明らかとなるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書で使用するとき、用語

40

「a」、「an」、及び「the」は互換可能に使用され、1又はそれよりも多くを意味する。

「及び/又は」は、記載される事例の一方又は両方が起こり得ることを示すために使用され、例えば、A及び/又はBは、(A及びB)と(A又はB)とを含む。

【0012】

本開示は、本明細書では粒子と交換可能に称される、シルセスキオキサン様粒子の簡潔な調製を提供する。シルセスキオキサンは、有機及び無機ハイブリッドである。シルセスキオキサンは、一般式 $RSiO_{3/2}$ によって特徴付けられ、式中、Rは、有機置換基を表す。ケイ素原子は、酸素原子を通して、ケイ素原子に接続されるR基と一緒に接続される。Si-O基が、無機特性を提供する一方で、R基は有機特性を提供する。

50

【 0 0 1 3 】

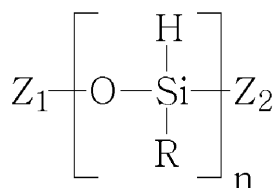
本開示のシルセスキオキサン様粒子は、接触して本開示の粒子を形成する、ポリヒドロシロキサン及び水溶性塩基に由来する。

【 0 0 1 4 】

ポリヒドロシロキサンは、以下の式、

【 0 0 1 5 】

【 化 1 】



式 I

10

のポリマーであり、式中、 Z_1 及び Z_2 は末端基であり、 n は 2 より大きい整数であり、 R は、有機基である。

【 0 0 1 6 】

式 I の末端基は、ポリヒドロシロキサンを作製するために使用される出発原料に由来する。これらの末端基は、特に限定されず、例えば、アルキル化（直鎖、環状、又は分枝状）シランを含むことができる。例示的な末端基としては、

20

- Si (CH₃)₃、- Si (CH₃)₂H、- Si (CH₃)H₂、- Si (CH₂CH₃)₃、- Si (CH₂CH₂CH₂CH₃)₃、- Si (C (CH₃)₃)₃、
- Si (CH₂CH (CH₃)CH₃)₃、及び - Si (CH (CH₃)CH₂CH₃)₃ が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

ポリヒドロシロキサンは、繰返しユニットを含み、式中、 n は、少なくとも 2、4、5、6、8、10、25、50、75、100、150、又は更には 200 であり、かつ最大で 1000、2500、5000、7500、10000、又は更には 15000 である。

【 0 0 1 8 】

30

R は、直鎖又は分枝鎖、環状又は非環式、飽和又は不飽和であってもよい、有機基である。有機基は、最低 1、2、3、4、5、6、7、8、又は更には 9 個の炭素原子、そして最高 15、17、20、25、30、又は更には 35 個の炭素原子を含むことができる。本明細書で使用する場合「有機基」は、炭素原子を介して接続される、炭素系の基を指す。一実施形態では、有機基は、アミン、アンモニウム、エーテル、エステル、又はウレタン基などの官能基を含有してもよい。

【 0 0 1 9 】

一実施形態では、有機基は置換されていない。一実施形態では、有機基はアルキル基である。例示のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、及びフェニルが挙げられる。

40

【 0 0 2 0 】

別の実施形態では、有機基が置換される（すなわち、有機基が炭素及び水素に加えて少なくとも 1 つの原子を含む）。一実施形態では、置換有機基は、少なくとも 1 つのカテナリーヘテロ原子（例えば、O、S、及び / 又は N）、及び / 又はハロゲン（例えば、Cl、Br、及び / 又は I）を含む。

【 0 0 2 1 】

例示的な有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、C₆H₄Y-、C₆H₅(CH₂)-、C₆H₅(CH₂)-、C₆H₅(CH₂Y)-、及び C₆H₅(CY₂)- が挙げられ、式中、Y は、クロロ、ブロモ、ヨード、アルコキシ、又はこれらの組み合わせ、並びにアリル (CH₂=CH-R¹-) 基及びビニル (CH₂=CR¹-) 基と

50

することができ、式中、 R^1 は、直鎖又は分枝鎖アルキル基である。

【0022】

例示的なポリヒドロシロキサンとしては、ポリメチルヒドロシロキサン、ポリエチルヒドロシロキサン、ポリプロピルヒドロシロキサン、ポリブチルヒドロシロキサン、ポリベンジルヒドロシロキサン、メチル水素シクロシロキサン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0023】

ポリヒドロシロキサンは、少なくとも500、1000、1500、1800、2000、2400、又は更には2500グラム/モル、かつ最大で5000、10000、15000、20000、25000、30000、又は更には60000グラム/モルの重量平均分子量を有してもよい。

10

【0024】

本開示の方法では、ポリヒドロシロキサンは、水溶性塩基と接触する。本明細書で使用する場合、水溶性塩基は、周囲の条件で測定するとき、100mL当たり1、10、20、30、50、75、100又は更には200gより大きい水中の溶解度を有する。かかる水溶性塩基としては、珪酸塩（例えば、メタケイ酸ナトリウム、オルト珪酸ナトリウム、ナトリウムトリメチルシラノラート、メタケイ酸リチウム、ヘキサフルオロ珪酸ナトリウム、及びこれらの組み合わせ）、ヒドロキシル塩基（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カルシウム、及び水酸化リチウム）、ルイス塩基（例えば、 NH_3 、一級、二級、及び三級アミン）、ピリジン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0025】

本開示では、水溶性塩基は、少なくとも1:0.1、1:0.5、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:8、1:10、1:15、1:20、1:25、1:30、1:40、1:50、又は更には1:75の水溶性塩基対ポリヒドロシロキサンの質量比で添加される。

【0026】

ポリヒドロシロキサンと水溶性塩基とは、任意の既知の様式で接触されてもよい。ポリヒドロシロキサンは水溶性塩基とバッチ方式の様式で接触してもよく、又はポリヒドロシロキサンは水溶性塩基に連続的に添加（例えば、ある特定の時間をかけてゆっくりと添加）されてもよく、またその逆でもよい。ポリヒドロシロキサンと水溶性塩基との接触時及び/又は接触後、反応混合物をかき混ぜ、かつ/又は攪拌することが好ましい。ポリヒドロシロキサンと水溶性塩基との接触（したがって、反応速度則）を増加するために、任意の好適なかき混ぜ又は攪拌方法を使用することができる。

30

【0027】

一般に、溶液中に水溶性塩基とポリヒドロシロキサンとの両方を有するのが理想的であり、これにより反応速度則が改善される。ポリヒドロシロキサンは、一般に水溶性ではないので、ポリヒドロシロキサンと水溶性塩基とが相互作用する機会を提供するために、反応混合物中で極性有機溶媒が使用される。かかる溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチルアセテート、1,4-ジオキサン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。一実施形態では、水は1つ以上の極性有機溶媒と混合される。

40

【0028】

本開示の一実施形態では、反応混合物は、本質的に溶液中のポリヒドロシロキサンと水溶性塩基とからなる。本明細書で使用する場合、「本質的に～からなる」とは、所望の特性（例えば、疎水性、硬さ、存在する-OH基の量、等々）を有するシルセスキオキサン様粒子が生成される限り、少量の他の構成成分が存在してもよいことを意味する。

【0029】

本開示では、ポリヒドロシロキサンと水性塩基とを含む反応は、少なくとも20、25、30、40、50、60、65、又は更には70で、かつ最高でも80、100、120、150、200、又は更には250の温度で行われてもよい。反応は、室温で行

50

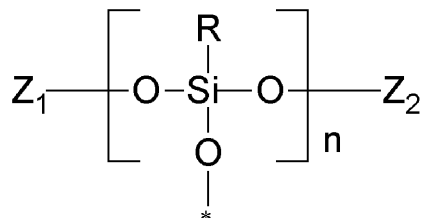
われてもよいが、反応時間を短縮するために、熱を加えるのが好ましい。一般に、反応混合物の温度は、溶液を沸騰して蒸発させない、反応速度則を阻害しない、等々のために、制御されるべきである。有利にも、一実施形態では、本開示の粒子を作製するために使用される温度は、従来の疎水性のシリカ粒子を作製するために使用されるものより低い。

【0030】

本開示の粒子は、下記の式を有する分枝状網状組織を含むので、シルセスキオキサン様粒子と称される。

【0031】

【化2】



10

式中、Rは有機基であり、nは少なくとも3（例えば、3、6、9、10、20、50、100、等々）である整数であり、*における酸素原子は、別のSi原子に結合されて、3次元的な分枝状網状組織を形成する。Z₁及びZ₂は末端基であり、典型的には、使用される出発ポリヒドロシロキサンポリマーに由来する。

20

【0032】

Rは、直鎖又は分枝鎖、環式又は非環式、飽和又は不飽和、及び置換又は非置換とすることができ、これは使用される出発ポリヒドロシロキサンに由来する。一実施形態では、有機基はアルキル基である。例示のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、及びフェニルが挙げられる。別の実施形態では、有機基が置換される（すなわち、有機基が炭素及び水素に加えて少なくとも1つの原子を含む）。一実施形態では、置換有機基は、少なくとも1つのカテナリーヘテロ原子（例えば、O、S、及び/又はN）、及び/又はハロゲン（例えば、Cl、Br、及び/又はI）を含む。例示的な有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、C₆H₄Y-、C₆H₅(CH₂)-、C₆H₅(CH₂)-、C₆H₅(CH₂Y)-、及びC₆H₅(CY₂)-が挙げられ、式中、Yは、クロロ、ブromo、ヨード、アルコキシ、又はこれらの組み合わせ、並びにアリル(CH₂=CH-R¹-)基及びビニル(CH₂=CR¹-)基とすることができ、式中R¹は、直鎖又は分枝鎖アルキル基である。

30

【0033】

本開示の粒子は、少なくとも一般式、RSiO_{3/2}に対応する部分を有し、式中、Rは、有機基を示し、したがってこれは、本明細書ではシルセスキオキサン様と称される。しかしながら、粒子は、出発原料の不完全な反応からの結果として得られるいくつかの末端基、及び/又はいくつかのSi-H基を含んでもよい。典型的には、シルセスキオキサン様粒子の分枝状網状組織の少なくとも75%、80%、85%、90%、95、又は更には99%は、RSiO_{3/2}を含む。

40

【0034】

粒子の作製後、粒子を収集及び/又は精製するために、反応混合物を濾過し、洗浄し、かつ/又は乾燥することができる。乾燥する前に反応混合物から粒子を分離することができる、又は反応混合物から直接乾燥してもよい。単離のために、任意の好適な方法（例えば、濾過又は遠心分離）を使用することができる。

【0035】

一実施形態では、シルセスキオキサン様粒子を含む反応混合物は、乾燥され、粉末を形成する。粒子の乾燥は、任意の好適な様式で行うことができる。例えば、噴霧乾燥、凍結乾燥、排気炉乾燥、及び/又は溶媒乾燥が使用されてもよい。炉内で乾燥するとき、典型的には乾燥温度は、少なくとも40、50、70、80、又は更には90で、かつ最高

50

でも 120、140、150、180、又は更には 200 である。

【0036】

粒子は、単離及び／若しくは乾燥の前又は後に洗浄することができる。粒子の洗浄は、水、水混和性有機溶媒、水不混和性有機溶媒、又はこれらの混合物などの好適な洗浄溶媒を使用して実施することができる。洗浄溶媒は反応混合物に添加されてもよく、得られる混合物は好適に混合された後、濾過、遠心分離、又は乾燥が続き、洗浄した粒子を単離する。代替的には、洗浄の前に反応混合物から粒子を単離することができる。洗浄した粒子を、更なる洗浄工程で、更に洗浄することができ、更なる濾過、遠心分離、及び／又は乾燥手順が続く。

【0037】

理論に束縛されるものではないが、反応混合物中のポリヒドロシロキサンと水溶性塩基との反応は、疎水性のポリヒドロシロキサンと水溶性塩基との間の界面において生じるものと考えられ、粒子の形成及びそれらの実質的に球状の形状が結果として得られる。本明細書で使用する場合、「実質的に球状」は、本開示の粒子の検査時に、これらが多かれ少なかれ球状又は楕円体状の（すなわち、縁又は角を有しない）形状であることを意味する。

【0038】

本開示の粒子は、最初に使用されたポリヒドロシロキサンポリマーのサイズ（又は長さ）に少なくとも部分的に依存する粒径を有する。一般に、ポリヒドロシロキサンの分子量がより大きいほど、粒子がより大きくなる。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、攪拌速度、温度、及びポリヒドロシロキサンに対する水溶性塩基の割合も、粒径に影響を及ぼす場合があると考えられる。粒子のサイズは、当該技術分野において既知である任意の好適な方法、例えば、動的光散乱又は走査電子顕微鏡などによって測定することができる。

【0039】

本開示のシルセスキオキサン様粒子は、100マイクロメートル（ μm ）、50 μm 、25 μm 、10 μm 、1 μm 、100nm（ナノメートル）、又は更には10nm以下、および0.5nm、1nm、2nm、又は更には5nmより大きい平均直径を有する。

【0040】

一実施形態では、形成される個々の粒子は、サイズが均一で、寸法分布が狭い。例えば、粒子の90%が、平均値の25、20、15、10、又は更には5%の範囲内である。粒子の異なるバッチは、二峰性又はより広い寸法分布を生成するように、一緒に混合されてもよい。

【0041】

本開示のシルセスキオキサン様粒子は、典型的には凝集している、つまり実質的に球状の粒子と一緒に結合して凝集体を形成する。典型的には、粒子は鎖状に連結している、つまり一緒に結合して粒子のストリングを形成する。2つの異なる別個の粒子中の所与のポリマー鎖の反応を通じて粒子同士が共有結合すると考えられる。かかる凝集体は、少なくとも2つの個々の実質的に球状の粒子を含んでもよい。一実施形態では、この凝集は、高強度複合材料などのいくつかの用途では改善された性能につながる場合があると考えられる。

【0042】

例えば、本開示のシルセスキオキサン様粒子が、初期のナノ粒子サイズの粒子の凝集である場合、凝集した粒子の最大断面寸法は、10nm、100nm、200nm、500nm、又は更には1000nmより大きい。

【0043】

一実施形態では、本開示のシルセスキオキサン様粒子は、高い表面積を有する。例えば、BET（Brunauer Emmet Teller法）窒素吸着に基づいて、少なくとも50、200、400、又は更には500 m^2/g 、及び最大で1000、1200、1400、1500、又は更には1800 m^2/g である。

10

20

30

40

50

【0044】

一実施形態では、本開示の粒子は熱的に安定である、つまり、少なくとも120、130、140、150、160、170、180、又は更には200、及び最高で250、275、300、325、350、400、500、600、700、又は更には800の温度まで加熱することができ、かつ15%未満の減量を達成することができる。

【0045】

従来の疎水性シリカ又はシリカ様粒子の調製では、シリカ粒子は、その上に外側の疎水性の層が成長するシードとしてか、又は外表面が疎水性部分を含む化合物で官能化されるかのいずれかとして使用される。本開示のプロセスは、予め作製された粒子で出発せず、その代わりに1ステップ手順で粒子を調製し、これは疎水性のシリカタイプの粒子を作製する現在の製造方法より安価である場合がある。

【0046】

上述のように、ポリヒドロシロキサン分子の分子量、添加の割合、温度、等々を制御することによって、得られる粒子のサイズを制御することができる。

【0047】

本明細書に開示されるプロセスは、シルセスキオキサンの新規な調製であると考えられる。本開示のシルセスキオキサン粒子は、-OHを実質的に含まない、又は更には-OHを含まないことが分かっている。OHの量は、これらの基の滴定によって、又はフーリエ変換赤外分光法(FTIR)によって判定することができる。本明細書で使用する場合、実質的に含まないとは、FTIRで分析したときに、2%、1%、0.5%、0.2%、0.1%、又は更には0.5%未満のOH基が存在することを意味する。OHの量は、 3100 cm^{-1} から 3600 cm^{-1} までピーク面積を判定し、 500 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} までの総ピーク面積で除算することによって計算することができる。理論に束縛されるものではないが、水溶性塩基が、ポリヒドロシロキサンのSi-H結合を酸化してSi-OH結合を形成し、これは次いで、ポリヒドロシロキサンポリマーの別の-Si-H部分と反応して水素気体を放出し、かつシルセスキオキサン様粒子を形成し、したがってSi-OH結合を実質的に含まない、又は更にはSi-OH結合を含まない粒子をもたらすと考えられる。

【0048】

本開示の粒子を作製するために用いるプロセスのため、本明細書に記述されるシルセスキオキサン様粒子は、少なくとも0.5、0.6、0.7、0.8、又は更には0.9 GPa(ギガパスカル)、かつ最大で1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、又は更には1.5 GPaの硬さを有する。

【0049】

本開示の粒子は、例えば、トナー組成物、ブロッキング防止剤、接着剤調整剤、ポリマー添加剤(例えば、エラストマー及びシリコンゴムなどのゴムに対する)、耐摩耗コーティング及びフィルム、つや消しコーティング及びフィルム、レオロジー調整剤、並びに機械的/視覚的調整剤(例えば、複合材料及びプラスチックに対する)を含む多くの異なる用途のために使用することができる。

【0050】

一実施形態では、本開示の粒子は充填剤として使用されてもよい。例えば、シリコンゴム、エポキシ、等々に対する充填剤、高強度複合材料、及び衝撃吸収材料である。

【0051】

一実施形態では、本開示の粒子は、ブロッキング防止剤として、又は接着剤調整剤として、音響減衰のために使用されてもよい。

【0052】

一実施形態では、本開示の粒子は、フィルム又は複合材料のために使用されてもよい。

【0053】

一実施形態では、本開示の粒子は、フィルム又はコーティングのために使用されてもよい。一実施形態では、本開示の粒子は、架橋可能なモノマー及び溶媒と混合されて、コー

10

20

30

40

50

ティング組成物を形成してもよい。

【0054】

一実施形態では、コーティング組成物は、少なくとも50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、又は90重量%の、多官能性架橋可能アクリル酸、ウレタン、ウレタンアクリレート、シロキサン、及びエポキシなどの1つ以上の架橋可能であるモノマーを含む。いくつかの実施形態において、架橋性モノマーは、多官能性アクリレート、ウレタンアクリレート、又はエポキシの混合物を含む。

【0055】

いくつかの実施形態では、アクリレートは、フリーラジカル重合可能なモノマー及び/又はオリゴマーであり、これはコーティング組成物がコーティングされると光硬化することができる。有用なマルチ(メタ)アクリレートモノマー及びオリゴマーとしては、例えば、(a) 1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールモノアクリレートモノメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート、アルコキシル化シクロヘキサジメタノールジアクリレート、アルコキシル化ヘキサジオールジアクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジアクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エトキシル化ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、などの化合物を含むジ(メタ)アクリル、(b) グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化トリアクリレート(例えば、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート)、プロポキシル化トリアクリレート(例えば、プロポキシル化グリセリルトリアクリレート、プロポキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、などの化合物を含むトリ(メタ)アクリル、(c) ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシル化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、などの化合物を含む高官能性(メタ)アクリル、が挙げられる。例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、及びエポキシアクリレートなどのオリゴマー性(メタ)アクリル化合物を使用することもできる。かかる(メタ)アクリレート化合物は、例えば、Sartomer Company(米国ペンシルバニア州Exton)、UCB Chemicals Corporation(米国ジョージア州Smyrna)、及びAldrich Chemical Company(米国ウィスコンシン州Milwaukee)などの供給メーカーから広く入手可能である。本明細書で使用する場合、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート($\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$)構造、若しくはメタクリレート($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$)構造のいずれか、又はこれらの組み合わせを含む化合物を指す。

【0056】

硬化を促進するために、コーティング組成物は、少なくとも1つのフリーラジカル熱開始剤及び/又は光開始剤を更に含んでよい。かかる開始剤及び/又は光開始剤が存在する場合、典型的には、コーティング組成物の総重量に基づいて、約10重量%未満、又は更には約5重量%未満のコーティング組成物を含む。フリーラジカル硬化技術は当該分野で周知であり、例えば、熱による硬化法、及び電子ビーム又は紫外放射線などの放射線による硬化法が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0057】

有用なフリーラジカル熱開始剤としては、例えば、アゾ、ペルオキシド、ペルスルフェート、及びレドックス開始剤、並びにこれらの混合物が挙げられる。有用なフリーラジカル光開始剤としては、例えば、米国特許第7718264号(Klunら)に記述されるものなどの、アクリレートポリマーのUV硬化に有用であるとして既知のものが挙げられる。

【0058】

コーティング又はフィルムを作製するために、コーティング組成物を基材上にコーティングすることができる。コーティング組成物を、溶媒(例えばヘプタン類、メチルイソブチルケトン、アセトン、トルエン、1,3ジオキサン、イソプロパノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、等々)を除去するために乾燥し、次いで、例えば、所望の波長の紫外放射(例えば、H-バルブ又は他のランプを使用)への暴露によって、好ましくは、不活性雰囲気(酸素が50ppm未満)中で、又は電子ビームによって硬化する。代替的には、コーティング組成物は、剥離ライナ又はキャリアウェブ上にコーティングされ、少なくとも部分的に硬化し、引き続いて剥離ライナ又はキャリアウェブから除去され、そして所望により更に硬化されてもよい。

【0059】

本開示の粒子を含む組成物は、従来のフィルム塗布技法を使用して、単一層又は多重層として物品又はフィルム基材に直接塗布することができる。通常、基材は連続ウェブのロールの形状であるのが好都合だが、個々のシートにコーティングを塗布してもよい。薄いコーティング層は、ディップコーティング、フォワード及びリバースロールコーティング、巻線ロッドコーティング、並びにダイコーティングなどを含む、様々な技法を使用して基材に塗布することができる。ダイコーティング機としては、特に、ナイフコーティング機、スロットコーティング機、スライドコーティング機、フルイドベアリングコーティング機、スライドカーテンコーティング機、ドロップダイカーテンコーティング機、及び押出コーティング機が挙げられる。

【0060】

本開示の粒子を含むコーティング組成物は、疎水性表面を提供するために、コーティング及びフィルム分野で既知の多様な表面に塗布することができる。かかる表面は、反射防止、ハードコート、光学的、及び/又はイーजीークリーン用途で有用である可能性がある。

【0061】

一実施形態では、本開示の粒子は、疎水性コーティング及びフィルムのために使用されてもよく、コーティング/フィルムは、90、100、125又は更には140°より大きい水に対する接触角を有する。一実施形態では、本開示の粒子は、超疎水性のコーティング及びフィルムに対して使用されてもよく、コーティング/フィルムは、150°より大きい水に対する接触角を有する。一実施形態では、本開示のシルセスキオキサン様粒子を含むコーティング/フィルムは、少なくとも0.05、0.1、0.5、0.6、0.7、0.8、又は更には0.9GPaで、かつ最大で1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、又は更には1.5GPaの硬さを有する疎水性のコーティングをもたらす。

【0062】

上記の開示の例示的な実施形態が、以下に列記される。

実施形態1．複数のシルセスキオキサン様粒子を含み、粒子が-OH結合を実質的に含まず、複数のシルセスキオキサン様粒子の少なくとも一部が100マイクロメートル未満の平均粒子径を有する、組成物。

【0063】

実施形態2．複数のシルセスキオキサン様粒子の少なくとも一部が、100ナノメートル未満の平均粒子径を有する、実施形態1に記載の組成物。

【0064】

実施形態3．複数のシルセスキオキサン様粒子の少なくとも一部が実質的に球状である

、実施形態 1 又は 2 に記載の組成物。

【0065】

実施形態 4 . シルセスキオキサン様粒子が 1.5 GPa より大きい硬さを有する、実施形態 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の組成物。

【0066】

実施形態 5 . シルセスキオキサン様粒子が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい表面積を有する、実施形態 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の組成物。

【0067】

実施形態 6 . 複数のシルセスキオキサン様粒子のシルセスキオキサン様粒子が生成される、実施形態 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の組成物。

10

【0068】

実施形態 7 . 実施形態 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の組成物を含む、フィルム。

【0069】

実施形態 8 . フィルムが疎水性である、実施形態 7 に記載のフィルム。

【0070】

実施形態 9 . フィルムが少なくとも 0.1 GPa の硬さを有する、実施形態 7 ~ 8 のいずれか一つに記載のフィルム。

【0071】

実施形態 10 . ASTM D5946 - 09 「Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements」を使用して測定したときに水接触角が 90° より大きい、実施形態 7 ~ 9 のいずれか一つに記載のフィルム。

20

【0072】

実施形態 11 . 実施形態 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の組成物を含む複合材料。

【0073】

実施形態 12 . 複数の粒子を作製する方法であって、溶液、水溶性塩基、及びポリヒドロシロキサン提供することと、溶液の存在下でポリヒドロシロキサンを水溶性塩基と接触させる工程と、を含む、方法。

【0074】

実施形態 13 . ポリヒドロシロキサンが水溶性塩基と接触する際に、熱を加えることを更に含む、実施形態 12 に記載の方法。

30

【0075】

実施形態 14 . ポリヒドロシロキサンが、ポリメチルヒドロシロキサン、ポリエチルヒドロシロキサン、ポリプロピルヒドロシロキサン、ポリブチルヒドロシロキサン、ポリベンジルヒドロシロキサン、メチル水素シクロシロキサン、及びこれらの組み合わせから選択される、実施形態 12 又は 13 に記載の方法。

【0076】

実施形態 15 . 溶液が、極性有機溶媒である、実施形態 12 ~ 14 のいずれか一つに記載の方法。

40

【0077】

実施形態 16 . 極性有機溶媒が、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、1,4ジオキサン、及びこれらの組み合わせのうち少なくとも一つから選択される、実施形態 15 に記載の方法。

【0078】

実施形態 17 . 水溶性塩基が、珪酸塩、ヒドロキシル塩基、ルイス塩基、及びこれらの組み合わせの金属塩、から選択される、実施形態 12 ~ 16 のいずれか一つに記載の方法。

【0079】

実施形態 18 . 水溶性塩基の、ポリヒドロシロキサンに対する比が、少なくとも $1:0$

50

． 5 である、実施形態 12 ～ 17 のいずれ一つに記載の方法。

【 0 0 8 0 】

実施形態 19 ． ポリヒドロシロキサンの分子量が、少なくとも 500 g / m o l である、実施形態 12 ～ 18 のいずれ一つに記載の方法。

【 0 0 8 1 】

実施形態 20 ． 粒子を含む組成物であって、粒子が水溶性塩基及びポリヒドロシロキサンに由来する、組成物。

【 0 0 8 2 】

実施形態 21 ． 水溶性塩基が、珪酸塩、ヒドロキシル塩基、ルイス塩基、及びこれらの組み合わせの金属塩から選択される、実施形態 20 に記載の組成物。

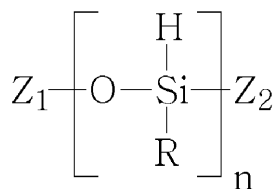
10

【 0 0 8 3 】

実施形態 22 ． ポリヒドロシロキサンが、下記の式、

【 0 0 8 4 】

【 化 3 】



式 I

20

のポリマーであり、式中、 Z_1 及び Z_2 は末端基であり、 n は 2 より大きい整数であり、 R は、有機基である。

【 実施例 】

【 0 0 8 5 】

本開示の利点及び実施形態を以下の実施例によって更に例示するが、これら実施例において列挙される特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、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。これらの実施例では、比率、割合及び比はすべて、特に断らないかぎり重量に基づいたものである。

【 0 0 8 6 】

すべての材料は、特に断らない若しくは明らかな限り、例えば、Sigma - Aldrich Chemical Company (米国ウィスコンシン州 Milwaukee)、又は当業者には既知の業者から市販されているものである。

30

【 0 0 8 7 】

以下の実施例では、次の略語が使用される：c S t = センチストークス、g = グラム、m = メートル、m o l = モル、c m = センチメートル、m m = ミリメートル、m L = ミリリットル、M P a = メガパスカル、G P a = ギガパスカル、及び w t = 重量。

【 0 0 8 8 】

材料

「SYL - OFF 7048」は、固形分 100 重量%のヒドロシリル官能性ポリシロキサン架橋剤 (メチル水素シクロシロキサンを含むと言われている)、30 c S t (3 E - 5 m² / s) であり、Dow Corning Corporation (米国ミシガン州 Midland) から「SYL - OFF 7048 CROSS LINKER」の商品名で入手した。

40

【 0 0 8 9 】

「HMS - 991」は、ポリメチルヒドロシロキサン、トリメチルシロキシ末端ポリマー、粘度 15 ～ 29 c S t、(1.5 E - 5 ～ 2.9 E - 5 m² / s)、分子量 1,400 ～ 1,800 g / m o l であり、Gelles t, Inc. (米国ペンシルバニア州 Morrisville) から「HMS - 991」の商品名で入手した。

【 0 0 9 0 】

50

「HMS - 992」は、ポリメチルヒドロシロキサン、トリメチルシロキシ末端ポリマー、粘度 $24 \sim 30 \text{ cSt}$ ($2.4 \text{ E} - 5 \sim 3 \text{ E} - 5 \text{ m}^2 / \text{s}$)、分子量 $1,800 \sim 2,100 \text{ g/mol}$ であり、Gel est、Inc. から「HMS - 992」の商品名で入手した。

【0091】

「HMS - 993」は、ポリメチルヒドロシロキサン、トリメチルシロキシ末端ポリマー、粘度 $30 \sim 45 \text{ cSt}$ ($3 \text{ E} - 5 \sim 4.5 \text{ E} - 5 \text{ m}^2 / \text{s}$)、分子量 $2,100 \sim 2,400 \text{ g/mol}$ 、であり、Gel est、Inc. から「HMS - 993」の商品名で入手した。

【0092】

メタケイ酸ナトリウム、ナトリウムトリメチルシラノラート、水酸化ナトリウム、及びアセトンは、Sigma - Aldrich Chemical Company (米国ウィスコンシン州 Milwaukee) から入手し、更なる精製をせずに使用された。

【0093】

「SR - 444」は、ペンタエリスリトールトリアクリレートであり、フリーラジカル重合で使用するための低揮発性高速硬化モノマーであり、Sartomer USA、LLC. (米国ペンシルバニア州 Exton) から「SR - 444」の商品名で入手した。

【0094】

「IRGACURE 184」は、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトンであり、非黄変光開始剤であり、BASF (米国ニュージャージー州 Florham Park) から「IRGACURE 184」の商品名で入手した。

【0095】

試験方法

平均 BET (ブルナウアー - エメット - テラー法) 表面積

粒子の平均表面積に5点多点解析を、 $0.1 \sim 0.3$ の分圧に対するヘリウム中の窒素ガスを使用して実行した。約 $0.1 \sim 0.2 \text{ g}$ の試料を、大きいバルブの直径 6 mm のステムの試料セルの中に定置した。試料を、解析の前に 300°C で2時間脱気した。試料セルの重量を再度測定し、 $0.1 \sim 0.3$ の分圧に対するヘリウム中の窒素ガスで、5点多点 BET 解析を使用して試料実行した。

【0096】

平均粒径

シルセスキオキサン様粒子の試料を、導電性接着剤を有する二重コーティングしたテープを使用してアルミニウムスタブの上に載置した。テープに接着しなかった粒子は、缶入り空気を使用して除去した。スタブは、金/パラジウムでスパッタコーティングされ、被検査物は、SEM (Hitachi S - 4500 Field Emission Scanning Electron Microscope、Hitachi High Technologies America、Inc. (米国カリフォルニア州 Pleasanton)) を使用して 3 kV で撮像された。約 $50 \sim 100$ 個の個々の、別個の粒子が、手動で識別され、そして粒径を判定するためにSEM撮像ソフトウェアを使用して測定された。報告された粒径は、測定した $50 \sim 100$ 個の粒子の平均である。

【0097】

存在する OH の %

粒子中に存在する OH の量は以下のように判定した。およそ 1.0 g のシルセスキオキサン様粒子と乾燥した臭化カリウムとの混合物 (重量比 $1:99$) を、乳鉢と乳棒を使用して極微細に粉碎した。混合物は、2枚の臭化カリウムディスクの間で圧縮され、フーリエ変換赤外分光法、すなわち FTIR (Thermo Fisher Scientific (米国ウィスコンシン州 Madison) の、Nicolet 6700 FTIR、) によって直接解析された。Thermo Fisher Scientific からの積分ソフトウェア、「OMNIC」ソフトウェアバージョン 7.3 を使用して、 $500 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の総ピーク面積が、 $3100 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ の - OH

10

20

30

40

50

吸収ピークの面積に沿って計算された。OHの%は、-OH吸収ピークの面積対総ピーク面積を取ることによって計算された。

【0098】

(実施例1)

メタケイ酸ナトリウム5水和物(12.2g)が、2000mLフラスコ内の250gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)の溶液中に65で溶解された。SYL-OFF 7048(30.0g)を、フラスコに攪拌しながら滴状で添加した。泡及び白い析出物の付随生成をとまなう、気体の発生が観察された。SYL-OFF 7048を完全に添加した後、反応混合物を65に維持し、アセトン(20mL、約15分後)を添加して2時間攪拌した。2時間後、攪拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を、過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固形物の乾燥を、排気炉内で150で4時間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

10

【0099】

(実施例2)

2000mLフラスコ内で、メタケイ酸ナトリウム5水和物(12.2g)を250gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に75で溶解し、続いてSYL-OFF 7048(30.0g)を滴状で添加した。攪拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成をとまなう、気体の発生が観察された。SYL-OFF 7048を完全に添加した後、反応混合物を75に維持し、アセトン(20mL、約15分後)を添加して2時間攪拌した。2時間後、攪拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

20

【0100】

(実施例3)

2000mLフラスコ内で、水酸化ナトリウム(5g)を250gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に65で溶解し、続いてSYL-OFF 7048(30.0g)を滴状で添加した。攪拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成をとまなう、気体の発生が観察された。SYL-OFF 7048を完全に添加した後、反応混合物を65に維持し、アセトン(20mL、約15分後)を添加して2時間攪拌した。2時間後、攪拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

30

【0101】

(実施例4)

2000mLフラスコ内で、ナトリウムトリメチルシラノラート(10g)を250gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に75で溶解し、続いてSYL-OFF 7048(40.0g)を滴状で添加した。攪拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成をとまなう、気体の発生が観察された。SYL-OFF 7048を完全に添加した後、反応混合物を75に維持し、アセトン(20mL、約15分後)を添加して2時間攪拌した。2時間後、攪拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

40

【0102】

(実施例5)

2000mLフラスコ内で、メタケイ酸ナトリウム5水和物(12.2g)を250gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に65で溶解し、続いてHMS-991(30.0g)を滴状で添加した。攪拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成

50

をとみなう、気体の発生が観察された。HMS - 991を完全に添加した後、反応混合物を65 に維持し、アセトン(20 mL、約15分後)を添加して2時間撹拌した。2時間後、撹拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150 で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

【0103】

(実施例6)

2000 mLフラスコ内で、水酸化ナトリウム(5 g)を250 gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に65 で溶解し、続いてHMS - 991(30.0 g)を滴状で添加した。撹拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成をとみなう、気体の発生が観察された。HMS - 991を完全に添加した後、反応混合物を65 に維持し、アセトン(20 mL、約15分後)を添加して2時間撹拌した。2時間後、撹拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150 で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

10

【0104】

(実施例7)

2000 mLフラスコ内で、メタケイ酸ナトリウム5水和物(12.2 g)を250 gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に65 で溶解し、続いてHMS - 992(30.0 g)を滴状で添加した。撹拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成をとみなう、気体の発生が観察された。HMS - 992を完全に添加した後、反応混合物を65 に維持し、アセトン(20 mL、約15分後)を添加して2時間撹拌した。2時間後、撹拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150 で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

20

【0105】

(実施例8)

2000 mLフラスコ内で、水酸化ナトリウム(5 g)を250 gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に65 で溶解し、続いてHMS - 992(30.0 g)を滴状で添加した。撹拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成をとみなう、気体の発生が観察された。HMS - 992を完全に添加した後、反応混合物を65 に維持し、アセトン(20 mL、約15分後)を添加して2時間撹拌した。2時間後、撹拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150 で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

30

【0106】

(実施例9)

2000 mLフラスコ内で、メタケイ酸ナトリウム5水和物(12.2 g)を250 gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に65 で溶解し、続いてHMS - 993(30.0 g)を滴状で添加した。撹拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成をとみなう、気体の発生が観察された。HMS - 993を完全に添加した後、反応混合物を65 に維持し、アセトン(20 mL、約15分後)を添加して2時間撹拌した。2時間後、撹拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150 で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

40

【0107】

(実施例10)

2000 mLフラスコ内で、水酸化ナトリウム(5 g)を250 gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に65 で溶解し、続いてHMS - 993(30.0 g)を滴状で添加した。撹拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成をとみなう、気体の

50

発生が観察された。HMS-993を完全に添加した後、反応混合物を65℃に維持し、アセトン(20mL、約15分後)を添加して2時間撹拌した。2時間後、撹拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150℃で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

【0108】

(実施例11)

2000mLフラスコ内で、メタケイ酸ナトリウム5水和物(5g)を250gの脱イオン水/アセトン(重量比50:50)混合物中に65℃で溶解し、続いてSYL-OFF 7048(20.0g)を添加した。撹拌する間に、泡及び白い析出物の付随生成をとともなう、気体の急速な発生が観察された。反応混合物を、65℃に維持し、かつ30分間撹拌した。2時間後、撹拌を停止し、そして反応混合物を濾過した。白い残留物(シルセスキオキサン様ナノ粒子)を過剰の脱イオン水で十分に洗浄した。固体の乾燥を、排気炉内で150℃で4時間の間実施した。結果として得られた生成物の特性を下の表1に要約する。

【0109】

【表1】

表1

実施例	収率(%)	平均BET表面積(m ² /g)	平均粒径(nm)	存在するOHの%
1	≥90	94.2	50	0.1
2	≥90	98.9	48	0.1
3	≥90	70	60	0.09
4	≥90	N/M	N/M	N/M
5	≥90	N/M	60	N/M
6	≥90	N/M	N/M	N/M
7	≥90	N/M	80	N/M
8	≥90	N/M	N/M	N/M
9	≥90	N/M	110	N/M
10	≥90	N/M	N/M	N/M
11	≥90	110	40	0.1

N/M = 測定せず

【0110】

(実施例12~15)

実施例1からのシルセスキオキサン様粒子を、円筒のセラミック粉碎媒体及び混転を使用して、少なくとも24時間の間粉碎した。粉碎されたシルセスキオキサン様粒子を、トルエンと混合して、15重量%の粒子を含む分散体を形成した。分散体を、コーティング溶液を形成するために、下記の表2に示す量で、「SR-444」及び「IRGACURE 184」と混合した。結果として得られるコーティング溶液を、ドロダウンブレードコーターを使用してガラスプレート(15.4cm×15.4cm)上にコーティングした。引き続いて、コーティングを90℃で2分間の間乾燥し、次いでHバルブ(Fusion UV Systems, Inc. (米国メリーランド州Gaithersburg))から入手され、コーティングされたフィルムの5.3cm上方に位置付けられる)を装備した、紫外線(UV)チャンバ(Fusion UV Systems, Inc. から「LIGHT HAMMER 6」の商品名で入手された)を通してコーティングを11メートル/分の速さで2回通過させることによって硬化した。コーティングの間に、様々なドロダウンブレードの高さが使用された。様々な実施例に対する予想される乾燥コーティング厚さを下記の表2に示す。

【0111】

それぞれのコーティング試料に対する水接触角を、ASTM D5946-09「Standard Test Method for Corona-Treated Po

lymer Films Using Water Contact Angle Measurements」に開示されるものと類似の手順に従って測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 2 】

【表 2】

表 2

実施例	使用された量(重量%*)		コーティング厚さ (マイクロメートル)	水接触角(度)
	SR-444	IRGACURE 184		
12	25	0.75	4	126.3
13	27	0.81	10	127.2
14	33	1	2	124.9
15	50	1.5	10	127.2



10

* 重量%は、組成物の総重量に対して与えられる。

【 0 1 1 3 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく本発明に予測可能な改変及び変更を行い得ることは当業者には明らかであろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載される実施形態に限定されるべきものではない。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/026570
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08L 83/04(2006.01)i, C08L 83/06(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08G 77/16(2006.01)i		
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) C08L 83/04; B05D 3/00; C09D 5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: silsesquioxane, particle, hydrophobic, polyhydrosiloxane, film, base, coating.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ARKHIREVA, ANNA et al., "Preparation of Silsesquioxane Particles via a Nonhydrolytic Sol-Gel Route", Chemistry of Materials 2005, Vol. 17, No. 4, 875-880. (22 January 2005) See abstract; pages 876-879; Figure 3; Table 1.	1-5
A		6-8,10
X	BLUM, Y. D. et al., "Modifications of Hydrosiloxane Polymers for Coating Applications", Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, January 2001, Vol. 84, B1, 27-33. See summaries; pages 28-31.	6-8,10
A		1-5
A	US 2008-0090010 A1 (ZHANG, HUA et al.) 17 April 2008 See abstract; paragraphs [0083] & [0096].	1-8,10
A	ARKHIREVA, ANNA et al., "Synthesis of Sub-200 nm Silsesquioxane Particles using a Modified Stoeber Sol-Gel Route", Journal of Materials Chemistry 2003, Vol. 13, 3122-3127. (12 September 2003) See abstract; pages 3122-3123 & 3125.	1-8,10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 22 May 2013 (22.05.2013)		Date of mailing of the international search report 27 May 2013 (27.05.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Dong Seok  Telephone No. 82-42-481-8647

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2013/026570

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DODIUK, H. et al., "Hydrophobic and Self-Cleaning Coatings", Polymers for Advanced Technologies 2007, Vol. 18, 746-750. (06 August 2007) See abstract; pages 747-750.	1-8,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2013/026570

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 9
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/026570

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008-0090010 A1	17.04.2008	W0 2005-068400 A1	28.07.2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(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 ジンダル, カラン

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 シャルマ, アンブジ

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) 4F070 AA60 AC14 AC22 AC38 AC39 AC42 AC43 AC45 AC46 AC54

AE28 BA02 DA23 DB08 DC13

4J002 AA00W BG04W CD00W CP03W CP04X FA08X FD01X FD17X GH01

4J038 DL032 FA111 FA281 KA03 KA04 NA05 NA07 PA17