

(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2010-520362

(P2010-520362A)

(43) 公表日 平成22年6月10日(2010.6.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	4J038
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00	Z
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	

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2009-552710 (P2009-552710)	(71) 出願人	508229301
(86) (22) 出願日	平成20年3月4日 (2008.3.4)		モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成21年11月4日 (2009.11.4)		アメリカ合衆国ニューヨーク州12211
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/002852		, アルバニー, コーポレート・ウッズ・ブールバード・22, フォース・フロア
(87) 国際公開番号	W02008/109072	(74) 代理人	100087642
(87) 国際公開日	平成20年9月12日 (2008.9.12)		弁理士 古谷 聡
(31) 優先権主張番号	11/713, 888	(74) 代理人	100076680
(32) 優先日	平成19年3月5日 (2007.3.5)		弁理士 溝部 孝彦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100121061
			弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシブルな熱硬化型シリコンハードコート

(57) 【要約】

本発明は、水性/有機溶媒シリコン分散液、オルガノアルコキシシランの部分縮合物、およびシリル化剤によって作製される、熱硬化型シリコンハードコート組成物に関する。新規の熱硬化型シリコンハードコートは、向上したフレキシブル性を有し、様々な基体上で有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

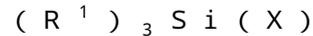
熱硬化型シリコンハードコート組成物であって：

a) コロイド状シリカおよび少なくとも一つのオルガノアルコキシシランの部分縮合物を含有する水性/有機溶媒シリコン分散液であって、前記分散液が約 0.4 から約 1.3 までの $T^3 : T^2$ 比を有するものと、

b) 少なくとも一つのシリル化剤と、
を含有する、組成物。

【請求項 2】

前記シリル化剤が一般式：



を有する単官能性シリル化剤であって、
ここで、

R^1 の各々が独立して、1 から約 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み；そして、

X が、ハロゲン；アルコキシ ($-OR^2$) [式中それぞれの R^2 は、1 から約 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む]；ヒドロキシ ($-OH$)；カルボン酸塩 ($-OC(=O)R^3$) [式中 R^3 は、水素もしくは 1 から 6 個の炭素原子を

含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む]；スルホン酸塩 ($-OSO_2R^4$)

[式中 R^4 は、1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む]；アセトアミド ($-NR^5C(=O)R^6$) [式中 R^5 および R^6 は、水素もしくは

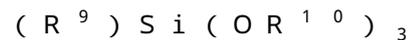
1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む]；アミノ ($-NR^7_2$) [式中 R^7 は独立して、水素もしくは 1 から 6 個の炭素原子を含有する一価の炭化水素ラジカルであり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される

少なくとも一つのヘテロ原子を含む]；またはシラザン ($-NR^8SiR^1_3$) [式中 R^1 の各々は独立して、1 から約 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、そして R^8 は、水素もしくは 1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される

少なくとも一つのヘテロ原子を含む]である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記オルガノアルコキシシランが一般式：



を有し、

ここで、

R^9 が 1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で、酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み；そして

R^{10} の各々が独立して、1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基、水素、ホルミル ($-C(=O)H$)、もしくはアセチル ($-C(=O)CH_3$) 基である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記オルガノアルコキシシランが、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリヒドロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシ

10

20

30

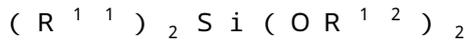
40

50

ラン、フェニルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシランである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

一般式：



〔式中、 R^{11} の各々が独立して、1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み；そして

R^{12} の各々が独立して、1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基、水素、ホルミル(-C(=O)H)、もしくはアセチル(-C(=O)CH₃)基である〕を有する少なくとも一つの追加のオルガノアルコキシシランをさらに含有する、請求項 1 に記載の組成物。

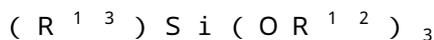
10

【請求項 6】

前記オルガノアルコキシシランが、3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジヒドロキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、およびメチルフェニルジメトキシシランである、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

一般式：



〔式中、

R^{13} が、2 から約 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で、酸素及びフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有し；そして

R^{12} の各々が独立して、1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基、水素、ホルミル(-C(=O)H)、もしくはアセチル(-C(=O)CH₃)基である〕を有する少なくとも一つの追加のシリル化剤をさらに含有する、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 8】

前記シリル化剤が、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、フェニルジメチルクロロシラン、トリメチルアセトキシシラン、N-(t-ブチルジメチルシリル)-N-メチルトリフルオロアセトアミド、t-ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート、n-ブチルジメチル(ジメチルアミノ)シラン、ヘキサメチルジシラザン(HMDZ)、ジビニルテトラメチルジシラザン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルヒドロキシシラン、トリエチルメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメチルアセトキシシラン、およびトリエチルエトキシシランからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 9】

前記オルガノアルコキシシランが、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリヒドロキシシランからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 10】

前記シリル化剤がヘキサメチルジシラザンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記水性/有機溶媒シリコーン分散液が約 0.8 から約 1.2 までの T³:T²比を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記水性/有機溶媒シリコーン分散液が約 0.85 から約 1.15 までの T³:T²比を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

50

UV吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤、他のコロイド状金属酸化物、抗酸化剤、染料、流動性改良剤、平滑剤、および粘着防止剤からなる群より選択される少なくとも一つの追加成分をさらに含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項14】

成分(a)が全組成物の約85から約99.9重量パーセントの範囲の量で存在し、成分(b)が、全組成物の約0.1から約15重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項15】

成分(a)が全組成物の約95から約99重量パーセントの範囲の量で存在し、成分(b)が、全組成物の約1から約5重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項16】

成分(a)が全組成物の約98から約99重量パーセントの範囲の量で存在し、成分(b)が、全組成物の約1から約2重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項17】

請求項1に記載のシリコンハードコート組成物を硬化したものの。

【請求項18】

少なくとも約3.0パーセントの臨界ひずみを有する、請求項17に記載のシリコンハードコート組成物を硬化したものの。

20

【請求項19】

熱硬化型シリコンハードコート組成物を作製するプロセスであって、

a)コロイド状シリカおよび少なくとも一つのオルガノアルコキシシランの部分縮合物を含有する水性/有機溶媒シリコン分散液を調製するステップであって、前記分散液が約0.4から約1.3までの $T^3 : T^2$ 比を有するものと、

b)少なくとも一つのシリル化剤を添加するステップと、そして任意選択で、

c)熱硬化型シリコンハードコート組成物を提供するためにシリル化剤を添加する前に、水性/有機溶媒シリコン分散液を冷却するステップと、

を含有する、プロセス。

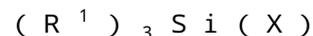
【請求項20】

30

請求項19で生じる組成物を熱で硬化し、硬化したシリコンハードコートを得るステップを含有する、シリコンハードコート組成物を作製するプロセス。

【請求項21】

前記シリル化剤が一般式：



を有する単官能性シリル化剤であって、

ここで、

R^1 の各々が独立して、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み；そして、

40

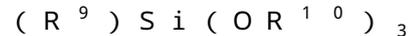
X が、ハロゲン；アルコキシ($-OR^2$)〔式中それぞれの R^2 は、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；ヒドロキシ($-OH$)；カルボン酸塩($-OC(=O)R^3$)〔式中 R^3 は、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；スルホン酸塩($-OSO_2R^4$)〔式中 R^4 は、1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；アセトアミド($-NR^5C(=O)R^6$)〔式中 R^5 および R^6 は、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素

50

およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；アミノ（ $-NR^7_2$ ）〔式中 R^7 は独立して、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価の炭化水素ラジカルであり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；またはシラザン（ $-NR^8SiR^1_3$ ）〔式中 R^1 の各々は独立して、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、そして R^8 は、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕である、請求項19に記載のプロセス。

【請求項22】

前記オルガノアルコキシシランが一般式：



を有し、

ここで、

R^9 が1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で、酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み；そして

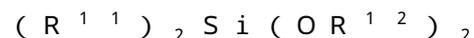
R^{10} の各々が独立して、1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基、水素、ホルミル（ $-C(=O)H$ ）、もしくはアセチル（ $-C(=O)CH_3$ ）基である、請求項19に記載のプロセス。

【請求項23】

前記オルガノアルコキシシランが、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリヒドロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシランである、請求項19に記載のプロセス。

【請求項24】

一般式：



〔式中、 R^{11} の各々が独立して、1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み；そして

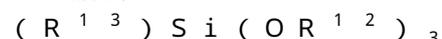
R^{12} の各々が独立して、1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基、水素、ホルミル（ $-C(=O)H$ ）、もしくはアセチル（ $-C(=O)CH_3$ ）基である〕を有する少なくとも一つの追加のオルガノアルコキシシランをさらに含有する、請求項19に記載のプロセス。

【請求項25】

前記オルガノアルコキシシランが、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジヒドロキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、およびメチルフェニルジメトキシシランである、請求項24に記載のプロセス。

【請求項26】

一般式：



〔式中、

R^{13} が、2から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で、酸素及びフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有し、ただし R^{13} が R^{11} と同じでないという条件であり；そして

R^{12} の各々が独立して、1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基、水

10

20

30

40

50

素、ホルミル(- C (= O) H)、もしくはアセチル(- C (= O) C H ₃) 基である] を有する少なくとも一つの追加のシリル化剤をさらに含有する、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 27】

前記シリル化剤が、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、フェニルジメチルクロロシラン、トリメチルアセトキシシラン、N - (t - ブチルジメチルシリル) - N - メチルトリフルオロアセトアミド、t - ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート、n - ブチルジメチル(ジメチルアミノ)シラン、ヘキサメチルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルジメチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルヒドロキシシラン、トリエチルメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルジメチルアセトキシシラン、およびトリエチルエトキシシランからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 19 に記載のプロセス。

10

【請求項 28】

前記オルガノアルコキシシランが、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリヒドロキシシランからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 29】

前記シリル化剤がヘキサメチルジシラザンである、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 30】

前記水性 / 有機溶媒シリコーン分散液が約 0.8 から約 1.2 までの T³ : T² 比を有する、請求項 19 に記載のプロセス。

20

【請求項 31】

前記水性 / 有機溶媒シリコーン分散液が約 0.85 から約 1.15 までの T³ : T² 比を有する、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 32】

UV 吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤、他のコロイド状金属酸化物、抗酸化剤、染料、流動性改良剤、平滑剤、および粘着防止剤からなる群より選択される少なくとも一つの追加成分をさらに含有する、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 33】

成分 (a) が全組成物の約 85 から約 99.9 重量パーセントの範囲の量で存在し、成分 (b) が、全組成物の約 0.1 から約 15 重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項 19 に記載のプロセス。

30

【請求項 34】

成分 (a) が全組成物の約 95 から約 99 重量パーセントの範囲の量で存在し、成分 (b) が、全組成物の約 1 から約 5 重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 35】

成分 (a) が全組成物の約 98 から約 99 重量パーセントの範囲の量で存在し、成分 (b) が、全組成物の約 1 から約 2 重量パーセントの範囲の量で存在する、請求項 19 に記載のプロセス。

40

【請求項 36】

請求項 19 に記載のプロセスより得られるシリコーンハードコートを硬化したもの。

【請求項 37】

少なくとも約 3.0 パーセントの臨界ひずみを有する、請求項 19 に記載のプロセスより得られるシリコーンハードコートを硬化したもの。

【請求項 38】

少なくとも一つの部品が請求項 1 に記載のシリコーンハードコート組成物を硬化したものである、製品。

【請求項 39】

50

少なくとも一つの部品が請求項 19 に記載のプロセスにより得られるシリコンハードコート硬化したものである、製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的にはプラスチック製品の保護コーティングに関し、より詳細には、水性/有機溶媒シリコン分散液およびシリル化剤を含有するフレキシブルな熱硬化型シリコンハードコート組成物に関する。本発明の他の実施態様は、フレキシブルな熱硬化型シリコンハードコート組成物の作製のためのプロセスを指向する。

【背景技術】

【0002】

広い範囲の用途に有用な物理的および化学的性質を有した市販のハードコートコーティングは、当分野に周知である。本明細書の目的のために、ハードコート(別名、ハードコーティング)は、フレキシブル性(フレキシビリティ; flexibility)、引っかき抵抗性、耐摩耗性のような、優れた機械性能を示すコーティングについて言及する。

【0003】

従来の熱硬化型シリコンハードコートは、破碎、すなわち亀裂もしくは基体からの剥離をすることなしに 1.8 パーセントの歪みを超えて折り曲げるかもしくは曲げるには、しばしば堅すぎ、および/もしくは脆弱すぎである。この限界は、シリコンハードコート材料の使用を、基体が表面において 1.8 パーセント歪み以下に歪みを保つのに十分なほど堅い用途へと制限する。制約の結果として、熱硬化型シリコンハードコートは、特に、プラスチックフィルムが操作の際曲げられるときのコーティングが破碎する傾向のせいで、フレキシブルなプラスチックフィルムおよびポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムから排除される。

【0004】

典型的には、より硬く、より多く架橋されたハードコートは改善された引っかき耐性を示すが、それらはよりフレキシブルで無く、高い架橋密度によって生じるフィルムの脆化のために、細かく碎けることもしくは熱機械的な亀裂に対して、より感受性が高い。逆に、よりやわらかく、より少なく架橋されたハードコートは、硬化フィルムの低い架橋密度のために、引っかき、ウォータースポットティング(water spotting)、および酸腐食に対して、感受性である。

【0005】

さらに、熱硬化型シリコンハードコートは、例えば、紫外(UV)光に対する暴露による下地のポリマー基体の分解を防ぐUV吸収材料などの他の材料によって処理され、コーティングの基体への接着と基体の機械的および光学的性質とに影響を及ぼす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

それゆえ、高いフレキシビリティレベル、耐摩耗性、および一般に、熱および/もしくは機械的なストレスに対する暴露下における亀裂に対する改善された耐性を有する、熱硬化型シリコンハードコート組成物を提供することは本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は

a) コロイド状シリカおよび少なくとも一つのオルガノアルコキシシランの部分縮合物を含有する水性/有機溶媒シリコン分散液であって、前記分散液が約 0.4 から約 1.3 までの $T^3 : T^2$ 比を有するものと、

b) 少なくとも一つのシリル化剤と、

を含有する、熱硬化型シリコンハードコート組成物を提供する。

【0008】

10

20

30

40

50

本発明は、

- a) コロイド状シリカおよび少なくとも一つのオルガノアルコキシシランの部分縮合物を含有する水性/有機溶媒シリコーン分散液を調製するステップであって、前記分散液が約0.4から約1.3までの $T^3 : T^2$ 比を有するものと、
 - b) 少なくとも一つのシリル化剤を添加するステップと、そして任意選択で、
 - c) 熱硬化型シリコーンハードコート組成物を提供するためにシリル化剤を添加する前に、水性/有機溶媒シリコーン分散液を冷却するステップと、
- を含有する、熱硬化型シリコーンハードコート組成物を作製するプロセスをさらに提供する。

【0009】

コーティングと基体との間の熱膨張係数(CTE)の違いによる機械的ストレスは、コートされた物質における亀裂の重要な源である。しかしながら、本発明の硬化シリコーンハードコート組成物は、短い作製時間、改善された伸び、機械的および熱機械的ストレスに対する暴露下での改善された亀裂への耐性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

「水性/有機溶媒シリコーン分散液」という用語は、コロイド状シリカと、これ以降より詳細に定義される少なくとも一つのオルガノアルコキシシランの部分縮合物とを含有する分散液であるところでは理解される。水性/有機溶媒シリコーン分散液に対するシリル化剤の添加のあと、生じるシリコーンハードコート組成物は、たとえば、ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリカーボネート(PC)基体のようなさまざまな基体へと直接塗布され得、その後、改善されたフレキシブル性、接着、亀裂への耐性、耐摩耗性、および風化保護を示す、シリコーンハードコート混合物を提供する熱硬化が続く。

【0011】

水性/有機溶媒シリコーン分散液は当分野で既知である。一般に、これらの組成物は、アルキルトリアルコキシシラン(メチルトリメトキシシランであっても良い)の部分縮合物の脂肪族アルコール/水溶液中のコロイド状シリカの分散液を有する。水溶性コロイド状シリカの分散液は一般的に、直径5から150ナノメートル(ミリマイクロン)の範囲の粒径を有している。これらのシリカ分散液は、当分野に周知の方法によって作製され、市販されている。最終コーティング組成物に望まれる固形物のパーセントによって、追加のアルコール、水、もしくは水混和性溶媒を添加する事が出来る。一般に、シラノールの縮合によって作製されるシロキサノールの可溶性を高めるために、溶媒系は、約20から約75重量パーセントのアルコールを含有すべきである。所望なら、さらなる少量の、アセトン、ブチルセロソルブなどのような水混和性極性溶媒を水-アルコール溶媒系へと添加する事が出来る。組成物は、シラノールの部分的な縮合、すなわちシロキサノールの形成を促進するために短い期間の間、熟成される。水性/有機溶媒シリコーン分散液の例は、Clarkへの米国特許第3,986,997号に見られ、pH約3~6のアルコール-水媒体中のヒドロキシシルセスキオキサンとコロイド状シリカの酸性分散液を記載する。また、Ubersaxへの米国特許第4,177,315号は、約5から50重量パーセントの固形物、約10から70重量パーセントのシリカ、および約90から30重量パーセントの一般式 $RSi(OH)_3$ 〔ここで、Rはメチル、およびビニル、フェニル、ガンマグリシドキシプロピル、およびガンマ-メタクリロキシプロピルからなる群より選択される約40%のラジカルより選択される〕の部分的に重合した有機シラノール、そして、約95から50重量パーセントの溶媒からなるコーティング組成物を開示し、前記溶媒は約10から90重量パーセントの水と約90から10重量パーセントの低級脂肪族アルコールを含有し、前記組成物は約6.2より大きく約6.5より小さいpHを有する。Vaughnへの米国特許第4,476,281号は、7.1から7.8のpHを有するハードコート組成物を記載する。他の例では、Olsonらへの米国特許第4,239,798号は、式 $RSi(OH)_3$ のシラノールの縮合産物〔Rは、1から3個の炭素原子のアルキルラジカル、ビニルラジカル、3,3,3-トリフルオロプロピルラジカル、ガンマ

10

20

30

40

50

グリシドキシプロピルラジカル、およびガンマメタクリロキシプロピルラジカル、からなる群より選択される)である、熱硬化性のシリカ充填剤入りのオルガノポリシロキサントップコートを開示し、ここで少なくとも70重量パーセントのシラノールが $\text{C H}_3 \text{ S i}(\text{O H})_3$ である。上述の特許の内容は参照によりここに組み込まれる。

【0012】

本発明のコロイド状シリカ分散液は、以下により詳細に記述されるように、オルガノトリアルコキシシランとジオルガノジアルコキシシランの両方の部分縮合物を含み得、そして、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールのような1から4個の炭素のアルカノール、プロピレングリコールメチルエーテルのようなグリコール及びグリコールエーテル、その同類のものおよびそれらの混合物のような好適な有機溶媒によって調製され得る。

10

【0013】

本発明の熱硬化型シリコンハードコート組成物の理解に重要なことは、水性/有機溶媒シリコン分散液の $T^3 : T^2$ 比である。 $T^3 : T^2$ 比は、分散液中の二成分縮合の、二官能性シラン、すなわち T^2 の量に対する三成分縮合の、三官能性シラン、すなわち T^3 の量の関係であるここでは意味する。 T^3 種は、一つの炭素原子および三つのオキシシリル基と共有結合したケイ素原子、すなわち $\text{C} - \text{S i}(\text{O S i})_3$ である。 T^2 種は、一つの炭素原子、二つのオキシシリル基、および一つのヒドロキシ基もしくはオキシカルビル基と共有結合したケイ素原子、すなわち $\text{C} - \text{S i}(\text{O S i})_2 \text{O H}$ もしくは $\text{C} - \text{S i}(\text{O S i})_2 \text{O C}$ である。 $T^3 : T^2$ 比は、 $\text{S i}^{29} \text{NMR}$ を用いて樹脂溶液におけるそれぞれの型のケイ素種の量を測定し、そして時間に伴うその変化を観測することによってもっとも簡便に測定される。 $\text{S i}^{29} \text{NMR}$ 分析のための試料は、3.0 mLの20~25%固形物のハードコート樹脂溶液を2.0 mLの重水素化アセトン中の0.7% (重量/容量)クロム(III)アセチルアセトンと混合することによって調製される。試料はそれから $H - 1$ 減結合コンデンサ付き $\text{S i} - 29$ の無ノイズプローブを備えた $\text{B r u k e r D P X} - 400 \text{NMR}$ システムにおいて分析された。200 ppmの掃引幅が、-50 ppmのキャリア周波数において用いられた。生データは「z g i g」パルスプログラム、ワルツ16ゲートされた H^1 減結合、および5秒の遅延時間を用いて得られた。典型的には、優れたシグナル-ノイズ比のデータを得るために、合計3600スキャンが取得された。 $T^3 : T^2$ 比を計算するために T^3 と T^2 に対応する共鳴の積分が得られた。時間に伴う $T^3 : T^2$ 比の変化は、樹脂組成、樹脂分子量、pH、濃度、温度などの多くの因子の関数である。時間に伴う $T^3 : T^2$ 比の増加は、樹脂の分子量および溶液粘度の増加と相関する。

20

30

【0014】

本発明の一実施態様によると、水性/有機溶媒シリコン分散液、すなわち本発明の成分(a)の $T^3 : T^2$ 比は、約0.4から約1.3である。本発明の他の実施態様によると、水性/有機溶媒シリコン分散液の $T^3 : T^2$ 比は、約0.8から約1.2であり、そしてさらに他の具体的な実施態様において、 $T^3 : T^2$ 比は、約0.85から約1.15である。

【0015】

本発明の一実施態様によると、コロイド状シリカおよび部分縮合物の水性/有機溶媒シリコン分散液は最初にトリアルコキシシラン、たとえばメチルトリメトキシシランと酢酸とを混合し、その後、コロイド状シリカ、たとえば $\text{L u d o x A S} - 40$ を脱イオン水と共に添加することによって、調製される。生じる混合物は、 $T^3 : T^2$ 比が約0.4から約1.3になるまで、約16時間もしくはそれ以上、熟成され、任意選択で攪拌される。熟成は周囲環境条件で行われ、その間に、イソプロパノール、ブタノール、もしくはそれらの混合物のような適切なアルコールが添加され得る。任意選択で、最初の16時間の期間の後に、約25 から約65 の少し上昇した温度が必要な $T^3 : T^2$ 比を得るための熟成プロセスを促進するために用いられ得る。

40

【0016】

50

代替的に、本発明の水性／有機溶媒シリコーン分散液は、例えばメチルトリメトキシシランのようなトリアルコキシシランを、市販のコロイド状シリカの水性分散液へと添加することによって作製され得る。市販のコロイド状シリカの水性分散液の例は、例えば、Grace-Davidson Co. から入手可能な Ludox HS 40 および Ludox TM 50、Naperville, Ill. の Nalco Chemical から入手可能な Nalco 1034 A を含み、それらは pH を調整するため氷酢酸によって処理されている。メチルトリメトキシシランの添加後、生じる酸性分散液は、pH が約 4.5 で安定するまで約 1 時間置かれる。生じる組成物を、メチルトリメトキシシランの部分縮合物およびシリカメタノール-水分散液の $T^3 : T^2$ 比が、約 0.4 から約 1.3 になるのを確実にするために数日間熟成しても良い。

10

【0017】

本発明のコロイド状シリカ分散液のさらなるソースは、"The Chemistry of Silica", Ralph K. Iler, John Wiley & Sons, (1979), pg. 312-461 (ISBN 0-471-02404-X) の p 312-461 に記載の方法によっても作製され得る。

【0018】

本発明の実施態様によると、本発明の水性／有機溶媒シリコーン分散液において用いられるオルガノアルコキシシランは、一般式(1)：



のオルガノトリアルコキシシランを含み、ここで、

R^9 は 1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で、酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、そして好ましくは、 R^9 は、1 から 4 個の炭素のアルキル、ビニル(-CH=CH₂)、アリル(-CH₂CH=CH₂)、もしくは例えばフェニルのような芳香族基であり；そして

R^{10} の各々は独立して、1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基、水素、ホルミル(-C(=O)H)、もしくはアセチル(-C(=O)CH₃)基である。

【0019】

部分縮合物を生成し得る有用なオルガノトリアルコキシシランは、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリヒドロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリアルコキシシラン(例えば、フェニルトリエトキシシランおよびフェニルトリメトキシシラン)、ならびにそれらの混合物および同類のものを含むがそれらに限定されない。本発明の特定の実施態様によると、本発明の水性／有機溶媒シリコーン分散液を作製するために用いられるオルガノトリアルコキシシランは、メチルトリメトキシシランもしくはメチルトリヒドロキシシラン、またはそれらの混合物である。

30

【0020】

部分縮合物を提供するために追加のオルガノアルコキシシランを水性／有機溶媒シリコーン分散液へと添加しても良い。他の好適なオルガノアルコキシシランは一般式(2)：



のものを含み、

ここで、 R^{11} の各々は独立して、1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、そして好ましくは、 R^{11} は、1 から 4 個の炭素のアルキル、ビニル(-CH=CH₂)、アリル(-CH₂CH=CH₂)、もしくは例えばフェニルのような芳香族基であり；そして

R^{12} の各々は独立して、1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基、水素、ホルミル(-C(=O)H)、もしくはアセチル(-C(=O)CH₃)基である。

40

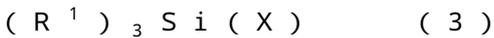
50

【0021】

有用なジオルガノジアルコキシシランは、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジヒドロキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、およびメチルフェニルジメトキシシラン、ならびにそれらの混合物および同類のものを含むがそれらに限定されない。本発明の特定の一実施態様によると、本発明の水性/有機溶媒シリコーン分散液を作製するために用いられるジオルガノジアルコキシシランはジメチルジメトキシシランもしくはジメチルジヒドロキシシラン、またはそれらの混合物である。

【0022】

本発明の熱硬化型シリコーンハードコート組成物の作製において有用なシリル化剤、すなわち成分(b)は、単官能性シリル化剤であって、一般式(3)：



のものを含み、

ここで、

R¹の各々は独立して、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、そして好ましくは、R¹は、1から4個の炭素のアルキル、ビニル(-CH=CH₂)、アリル(-CH₂CH=CH₂)、もしくは芳香族基であり；そして、Xは、ハロゲン(例えば-Cl、-Br、-I)；アルコキシ(-OR²)〔式中それぞれのR²は、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；ヒドロキシ(-OH)；カルボン酸塩(-OC(=O)R³)〔式中R³は、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；スルホン酸塩(-OSO₂R⁴)〔式中R⁴は、1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；アセトアミド(-NR⁵C(=O)R⁶)〔式中R⁵およびR⁶は、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；アミノ(-NR⁷₂)〔式中それぞれのR⁷は独立して、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価の炭化水素ラジカルであり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；またはシラザン(-NR⁸SiR¹₃)〔式中R¹の各々は独立して、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、好ましくは、R¹の各々は、1から4個の炭素のアルキル、ビニル(-CH=CH₂)、アリル(-CH₂CH=CH₂)、もしくは芳香族基であり、そしてR⁸は、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕である。

【0023】

本発明の有用な単官能性シリル化剤は、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、フェニルジメチルクロロシラン、トリメチルアセトキシシラン、N-(t-ブチルジメチルシリル)-N-メチルトリフルオロアセトアミド、t-ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート、n-ブチルジメチル(ジメチルアミノ)シラン、ヘキサメチルジシラザン(HMDZ)、ジビニルテトラメチルジシラザン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルジメチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルヒドロキシシラン、トリエチルメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルジメチルアセトキシシラン、およびトリエチルエトキシシランを含むがそれらに限定されない。

【0024】

10

20

30

40

50

本発明の特定の一実施態様によると、ヘキサメチルジシラザンは、熱硬化型シリコーンハードコート組成物を提供するのに使われるシリル化剤である。

【0025】

追加のシリル化剤を本発明の熱硬化型シリコーンハードコート組成物の作製に用いることができ、そして上述のように、ジオルガノジアルコキシシランと、一般式(4)：



のオルガノトリアルコキシシランとを含み、

ここで、

R^{13} は、2から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で、酸素及びフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有し、ただし R^{13} が R^{11} と同じでないという条件であり；

R^{12} の各々は独立して、1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基、水素、ホルミル(-C(=O)H)、もしくはアセチル(-C(=O)CH₃)基である。

【0026】

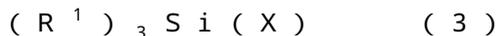
有用なオルガノトリアルコキシシランシリル化剤は、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサルトリメトキシシラン、フェニルトリアルコキシシラン(例えばフェニルトリエトキシシランおよびフェニルトリメトキシシラン)、ならびにそれらの混合物およびその同類のものを含むがそれらに限定されない。

【0027】

本発明の一実施態様によると、熱硬化型シリコーンハードコート組成物は：

a) コロイド状シリカおよび少なくとも一つのオルガノアルコキシシランの部分縮合物を含有する水性/有機溶媒シリコーン分散液であって、前記分散液が約0.4から約1.3までの $T^3 : T^2$ 比を有するものと、

b) 少なくとも一つの単官能性シリル化剤であって、一価のシリル化剤が一般式(3)：



によって記述されるものと、

を含有し、

ここで、

R^1 の各々は独立して、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、そして好ましくは、 R^1 は、1から4個の炭素のアルキル、ビニル(-CH=CH₂)、アリル(-CH₂CH=CH₂)、もしくは芳香族基であり；そして、

Xは、ハロゲン(例えば-CI、-Br、-I)；アルコキシ(-OR²)〔式中 R^2 は、1から約6個の炭素原子を含有する一価の炭化水素ラジカルであり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；ヒドロキシ(-OH)；カルボン酸塩(-OC(=O)R³)〔式中 R^3 は、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；スルホン酸塩(-OSO₂R⁴)〔式中 R^4 は、1から6個の炭素原子を含有する一価の炭化水素ラジカルであり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；アセトアミド(-NR⁵C(=O)R⁶)〔式中 R^5 および R^6 は、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価の炭化水素ラジカルであり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；アミノ(-NR⁷₂)〔式中 R^7 は独立して、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価の炭化水素ラジカルであり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；またはシラザン(-NR⁸SiR¹₃)〔式中 R^1 の各々は独立して、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、好ましくは、 R^1 の各々は、1から4個の炭素のアルキル、ビニル(-CH=CH₂)、アリル(-CH₂CH=CH₂)、もしくは芳香族

基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；またはシラザン(-NR⁸SiR¹₃)〔式中 R^1 の各々は独立して、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、好ましくは、 R^1 の各々は、1から4個の炭素のアルキル、ビニル(-CH=CH₂)、アリル(-CH₂CH=CH₂)、もしくは芳香族

基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；またはシラザン(-NR⁸SiR¹₃)〔式中 R^1 の各々は独立して、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、好ましくは、 R^1 の各々は、1から4個の炭素のアルキル、ビニル(-CH=CH₂)、アリル(-CH₂CH=CH₂)、もしくは芳香族

基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む〕；またはシラザン(-NR⁸SiR¹₃)〔式中 R^1 の各々は独立して、1から約6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、好ましくは、 R^1 の各々は、1から4個の炭素のアルキル、ビニル(-CH=CH₂)、アリル(-CH₂CH=CH₂)、もしくは芳香族

10

20

30

40

50

基であり、そしてR⁸は、水素もしくは1から6個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む]である。

【0028】

特に有用な単官能性シリル化剤は、N-(t-ブチルジメチルシリル)-N-メチルトリフルオロアセトアミド、N-(トリメチルシリル)-N-メチルトリフルオロアセトアミド、ヘキサメチルジシルアザン、およびジビニルテトラメチルジシリザンからなる群より選択される。

【0029】

発明の組成物は、コロイド状シリカおよび少なくとも一つのオルガノアルコキシシランを含有する水性/有機溶媒シリコン分散液、例えば、AS4010(Momentive Performance Materialsより入手可能の、メチルトリメトキシシランの部分縮合物、コロイド状シリカ、およびシリル化ジベンゾレゾルシノールであり、共溶媒としてのイソプロパノールおよびn-ブタノールを有する)と、少なくとも一つのシリル化剤、例えばヘキサメチルジシルアザン(HMDZ)との反応を提供し、改良された熱硬化型シリコン樹脂を生じ、例えばPCもしくはPETのようなポリマー基体上にコートされ、硬化されるとき、曲げられたとき、改善された亀裂耐性および接着性を持つ。

10

【0030】

本発明の一実施態様によると、水性/有機溶媒シリコン分散液、すなわち成分(a)は、熱硬化型シリコンハードコート組成物の約85から約99.9重量パーセントの範囲の量で存在し、シリル化剤、すなわち成分(b)は、熱硬化型シリコンハードコート組成物の約0.1から約15重量パーセントの範囲の量で存在する。他の実施態様によると、成分(a)は、熱硬化型シリコンハードコート組成物の約95から約99重量パーセントの範囲の量で存在し、成分(b)は、熱硬化型シリコンハードコート組成物の約1から約5重量パーセントの範囲の量で存在する。さらに他の実施態様によると、成分(a)は、熱硬化型シリコンハードコート組成物の約98から約99重量パーセントの範囲の量で存在し、成分(b)は、熱硬化型シリコンハードコート組成物の約1から約2重量パーセントの範囲の量で存在する。

20

【0031】

本発明の一実施態様において、本発明は：(a)コロイド状シリカおよび少なくとも一つのオルガノアルコキシシランの部分縮合物を含有する水性/有機溶媒シリコン分散液を調製するステップであって、前記分散液が約0.4から約1.3までのT³:T²比を有するものと、(b)少なくとも一つのシリル化剤を添加するステップと、そして任意選択で、(c)熱硬化型シリコンハードコート組成物を提供するためにシリル化剤を添加する前に、水性/有機溶媒シリコン分散液を冷却するステップとを含有する、熱硬化型シリコンハードコート組成物を作製するプロセスを含む。

30

【0032】

他の実施態様において、

本発明は：

40

(a)コロイド状シリカおよび少なくとも一つのオルガノアルコキシシランの部分縮合物を含有する水性/有機溶媒シリコン分散液を調製するステップであって、前記分散液が約0.4から約1.3までのT³:T²比を有するものと、

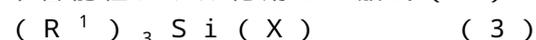
(b)少なくとも一つのシリル化剤を添加するステップと、そして任意選択で、

(c)熱硬化型シリコンハードコート組成物を提供するためにシリル化剤を添加する前に、水性/有機溶媒シリコン分散液を冷却するステップと、

を含有する熱硬化型シリコンハードコート組成物を作製するプロセスを提供し、

ここで、

単官能性シリル化剤は一般式(3)：



50

によって記述され、
式中、

R^1 の各々は独立して、1 から約 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で、酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、そして好ましくは、 R^1 は、1 から 4 個の炭素のアルキル、ビニル ($-CH=CH_2$)、アリル ($-CH_2CH=CH_2$)、もしくは芳香族基であり、そして、 X は、ハロゲン (例えば $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$) ; アルコキシ ($-OR^2$) [式中 R^2 は、1 から約 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む] ; ヒドロキシ ($-OH$) ; カルボン酸塩 ($-OC(=O)R^3$) [式中 R^3 は、水素もしくはは 1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む] ; スルホン酸塩 ($-OSO_2R^4$) [式中 R^4 は、1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む] ; アセトアミド ($-NR^5C(=O)R^6$) [式中 R^5 および R^6 は、水素もしくはは 1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む] ; アミノ ($-NR^7_2$) [式中 R^7 は、水素もしくはは 1 から 6 個の炭素原子を含有する一価の炭化水素ラジカルであり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む] ; またはシラザン ($-NR^8SiR^1_3$) [式中 R^1 の各々は独立して、1 から約 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含み、好ましくは、 R^1 の各々は、1 から 4 個の炭素のアルキル、ビニル ($-CH=CH_2$)、アリル ($-CH_2CH=CH_2$)、もしくは芳香族基であり、そしてそれぞれの R^8 は、水素もしくはは 1 から 6 個の炭素原子を含有する一価のヒドロカルビル基であり、そして任意選択で酸素およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含む] である。

【0033】

ステップ (a) から生じる分散液の冷却ステップは、シリル化剤 (もしくは複数のシリル化剤) が高い反応性のとき、必須である。例えば、HMDZ がシリル化剤として用いられるとき、HMDZ の急速な加水分解のために、冷却ステップは必須である。より低い加水分解感受性であるシリル化剤の場合、冷却ステップは必要とされないかも知れない。

【0034】

本発明のシリコーンハードコート組成物の加速された硬化は、種々の触媒によって実施され得る。好適な触媒は、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、および酢酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムのようなカルボン酸塩 (米国特許第 4, 863, 520 号および米国特許第 4, 348, 431 号を参照)、フッ化テトラエチルアンモニウムおよびフッ化テトラブチルアンモニウムのようなフッ化物塩 (欧州特許第 0 576 166 A 2 を参照) を含む。前述の特許文献の内容は参照によりここに組み込まれる。

【0035】

本発明の熱硬化型シリコーンハードコート組成物へと添加するのに好適な典型的な接着促進剤は、参照によりその内容をここに組み入れる、米国特許第 5, 503, 935 号、米国特許第 5, 411, 807 号、および米国特許第 5, 349, 002 号に記載されるような、アクリルポリオール、アクリル酸エステル、ポリエステルポリオール、およびその同類のものを含む。

【0036】

UV 吸収剤は、全組成物の約 2 から約 20 重量パーセントの濃度で使用され得る。好適な UV 吸収剤は部分加水分解物を反応し、熱硬化の最中に蒸発しにくいようなものである。例示的な UV 吸収剤は、4 - [ガンマ - (トリメトキシシリル) プロポキシ] - 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、4 - [ガンマ - (トリエトキシシリル) プロポキシ] - 2 - ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシベンゾフェノン、トリアジンと同様の役割をするヒドロキシベンゾフェノンおよびベンゾトリアゾール、シアノアクリレート、およびベンジリデンもしくはそれらの混合物を含む。本発明の他の実施態様によると、熱硬化型シリコンハードコート組成物の作製に有用なUV吸収剤は、2 - [(トリエトキシシリル) プロピル] ジベンジルレゾルシノールである。

【0037】

ヒンダードアミン光安定剤、抗酸化剤、染料、流動性改良剤および平滑剤、もしくは粘着防止剤のような他の添加剤を利用できる。他のコロイド状金属酸化物は、コロイド状シリカを含む水性/有機溶媒分散液の約10重量までで存在でき、酸化アンチモン、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、二酸化チタンのような金属酸化物を含む。

10

【0038】

生じるシリコンハードコート組成物は、下塗りされた、もしくは下塗りされていないポリマー基体へと塗布され得、シリコンハードコート組成物の硬化により、耐候性、フレキシブル性、および熱成形性を示す合成物を作製する。好適な基体は、例えば、プラスチック(ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホンなど)、金属、木、紙、ガラス、セラミック、および石版を含む。シリコンハードコート組成物は、General Electric CompanyのLexan(R)ポリカーボネート、およびさまざまな製造元より入手可能なポリエチレンテレフタレートのような芳香族の熱可塑性基体での使用に特によく適している。

20

【0039】

コーティング組成物は、スプレー噴射、ディッピング法、ロール塗布およびその同類のような周知の方法によって基体へと塗布され得る。それは、詳細には約70 から約150 の範囲の温度で、より詳細には約80 から約140 の範囲の温度で、もっとも詳細には約130 の温度で、詳細には約1から約120分間の、より詳細には約10から約90分間の、熱により硬化でき、または赤外線もしくはマイクロ波の使用によっても硬化できる。

【0040】

本発明によって作製される製品および/もしくは合成物は、自動車のヘッドランプ、自動車の車体パネルおよび装飾品、プラスチックの建設用ガラス処理、自動車のための保護フィルム、建設用ガラスの設置およびその同類のもののような用途に用いる事ができる。

30

【0041】

当業者が本発明をよりよく実施することができるように、以下の実施例が、限定のためでなく説明のために提供される。すべての部は重量による。

【実施例】**【0042】**

実施例1および2、ならびに比較例1および2は以下のように作製された:それぞれの例は、20 以下に冷却された100gのAS4010(メチルトリメトキシシランの部分縮合物、コロイド状シリカ、およびシリル化ジベンゾレゾルシノールであり、共溶媒としてのイソプロパノールおよびn-ブタノールを有する)によって作製された。冷却された溶液(すなわちAS4010)に対し、表1に示される1.0gのシリル化剤が添加された(すなわち、実施例1および2はそれぞれ、ヘキサメチルジシラザン(HMDZ)、フェニルトリエトキシシラン(PhSi(OEt)₃)、そして、比較例1および2ではそれぞれ、シリル化剤無しおよびオルトけい酸テトラエチル(TEOS))。約1時間混合した後、例は室温で約3日間置かれた。実施例1~2および比較例1~2は、その後、アクリルの下塗りでコートされた76.2マイクロメートル(0.003'')厚のPETフィルム(Madico, Inc. Woburn, MAから入手可能)へと流し塗りによって塗布された。コートされた試料はその後、揮発性の溶媒を蒸発させるため約20分間、20 で、40%の相対湿度で置かれ、その後、90 で2時間硬化された。

40

【0043】

50

冷却後、実施例 1～2 および比較例 1～2 の亀裂耐性が試験された。2.54 センチメートル (1'') × 10.16 センチメートル (4'') のストリップのコートされた PET フィルムは、涙滴形のループへとコート面を外側にしてやさしく折りたたまれ、既知のサイズのギャップ (ピンチギャップ) を介して引っ張られた。ピンチギャップはコーティングが亀裂を示すまで減少された。ピンチギャップ、フィルム厚、およびコーティング厚は、コーティングに亀裂が生じた時のパーセント歪みを計算するために用いられた。臨界歪みの結果は表 2 に示される。

【0044】

【表 1】

表 1：配合

	シリル化剤	AS4010 充填	添加物充填
比較例 1	—	100.0	0.0
実施例 1	HMDZ	100.0	1.0
実施例 2	PhSi(OEt) ₃	100.0	1.0
比較例 2	TEOS*	100.0	1.0

*TEOS は架橋密度を高める四官能性シランである。フレキシブル性および亀裂耐性に対する架橋密度の影響を説明する例として提供された。

【0045】

【表 2】

表 2：シリコンハードコート配合物の亀裂への臨界歪み

	シリル化剤	臨界歪み	添加物充填
比較例 1	—	1.9%	0.0
実施例 1	HMDZ	3.3%	1.0
実施例 2	PhSi(OEt) ₃	2.3%	1.0
比較例 2	TEOS*	2.0%	1.0

【0046】

表 3 に示されるような様々な T³ : T² 比を持つ AS4010 ハードコート溶液を含む実施例 3～7 および比較例 3～9 が調製され、上述のように PET フィルムへと塗布された。実施例 3～7 および比較例 3～9 のコーティング溶液は、アクリルの下塗りで予め塗装された 3.175 ミリメートル (0.125'') のポリカーボネートパネルへと流し塗りによって塗布された。コートされたポリカーボネート試料は、揮発性の溶媒を蒸発させるために約 20 分間、20 で 40% の相対湿度で置かれ、125 で 1 時間硬化された。パネルを冷却した後、コーティング試料の耐摩耗性が AS TMD1003 / D1044 (Taber 磨耗) を用いて測定された。PET にコートされた実施例 3～7 および比較例 3～9 は臨界歪み分析へと供され、そして PC にコートされた実施例 3～7 および比較例 3～9 は Taber 磨耗試験を受けた。結果は表 4 に示される。

【0047】

10

20

30

【表 3】

表 3：HMDZ によって修飾されたさまざまな AS 4010 コーティング溶液 ($T^3 : T^2$ 比の測定は HMDZ の添加に先立ち行われた。)

	熟成時間@ 35℃ (日)	AS 4010 $T^3 : T^2$	AS 4010 充填 (g)	HMDZ 充填 (g)	HMDZ %
比較例 3	7.5	0.87	—	—	0.0%
実施例 3	8	0.88	3200	32	1.0%
実施例 4	8	0.88	3200	64	2.0%
比較例 4	16.5	1.13	—	—	0.0%
比較例 5	17	1.14	—	—	0.0%
実施例 5	17	1.14	250	1.25	0.5%
実施例 6	17	1.14	250	2.5	1.0%
実施例 7	17	1.14	250	5	2.0%
比較例 6	27	1.33	—	—	0.0%
比較例 7	27	1.33	250	1.25	0.5%
比較例 8	27	1.33	250	2.5	1.0%
比較例 9	27	1.33	250	5	2.0%

10

【0048】

【表 4】

表 4：HMDZ 修飾 AS 4010 の亀裂への臨界歪みおよび Taber 耐摩耗性

	熟成時間@ 35℃ (日)	AS 4010 $T^3 : T^2$	HMDZ %	臨界歪み	Taber $\Delta H 500$
比較例 3	7.5	0.87	0.0%	2.0%	2.2%
実施例 3	8	0.88	1.0%	2.3%	11.3%
実施例 4	8	0.88	2.0%	3.3%	15.6%
比較例 4	16.5	1.13	0.0%	2.4%	5.2%
比較例 5	17	1.14	0.0%	2.4%	5.6%
実施例 5	17	1.14	0.5%	3.1%	6.2%
実施例 6	17	1.14	1.0%	3.0%	9.6%
実施例 7	17	1.14	2.0%	3.2%	27.8%
比較例 6	27	1.33	0.0%	3.0%	6.1%
比較例 7	27	1.33	0.5%	3.2%	8.8%
比較例 8	27	1.33	1.0%	3.0%	20.2%
比較例 9	27	1.33	2.0%	3.0%	27.2%

20

30

【0049】

表 4 に示されるデータは、ハードコート樹脂をシラン処理することの亀裂への臨界歪みに対する効果を説明する。データは、PET フィルムへ塗布される AS 4010 ハードコート樹脂溶液への HMDZ の添加が臨界歪みを向上させる一方、熟成期間を減少させることを示している（たとえば、実施例 3 および 4 ならびに比較例 5 および 6 を参照のこと）。

40

【0050】

比較例 10 は以下のように作製された：350 mL のガラス製反応容器へ 164.5 g のメチルトリメトキシシランおよび、4.0 g の酢酸を充填し、反応容器の内容物の攪拌を開始した。混合物は 10 分間、20 の温度へと冷却され、その後、5.4 g のヘキサメチルジシラザン (HMDZ) が、反応容器の内容物に対して添加された。HMDZ の添加の直後、ゆるやかな発熱が観察され、反応混合物の温度がおおよそ 25 に上昇した。さらに、リアクターの溶液が濁り、結晶性の固体が反応容器の壁部に形成され、混合物が濁った。20 分後、容器の内容物がおおよそ 20 に冷えて戻り、2.0 g の酢酸が反応

50

混合物へと添加された。101.6gのLudox AS40コロイド状のシリカおよび30.4gの脱イオン水の混合物が、15分の時間をかけて反応容器へと添加された。コロイド状のシリカ/水の混合物の最初の数グラムの添加の際、リアクターの濁りと結晶性の固体は消失した(溶解した)。コロイド状のシリカ/水の混合物の添加の開始から5分以内に、発熱が観察され、反応混合物の温度をおおよそ24℃へと上昇させた。反応混合物は60分以内に20℃へと冷えて戻り、混合物は約20時間、攪拌され続けた。反応容器の内容物は分離され、295.0gの反応産物を得た(95.8%収量)。86.6gのn-ブタノール、86.6gのイソプロパノール、18.0gの酢酸、および48.41gの1-メトキシ-2-プロパノール中32重量パーセントの2-(トリエトキシシリルプロピル)-4,6-ジベンジルレゾルシノールが反応産物へと添加された。試料はよく振られ、0.9という $T^3 : T^2$ を持つまで置かれた。全量534.6gのコーティング溶液が作製された。

10

【0051】

比較例10のコーティング溶液はその後、上に記載されたのと同じ方法でPETフィルムおよびポリカーボネートパネルへと塗布された。臨界歪み試験(すなわちPETにコートされた)およびTaber磨耗試験(すなわちPCにコートされた)からのデータは表5に示される。

【0052】

比較例11は以下のように作製された: 350mLのガラスの反応容器へ、164.5gのメチルトリメトキシシランと4.0gの酢酸とを充填し、反応容器の内容物の攪拌を開始した。混合物は10分間、20℃の温度へと冷却され、その後、16.2gのフェニルトリエトキシシランが反応容器の内容物へとすぐに添加された。その後、101.6gのLudox AS40のコロイド状シリカと30.4gの脱イオン水の混合物が15分間かけて反応容器へと添加された。コロイド状シリカ/水の混合物の添加開始の5分以内に、発熱が観察され、それは反応混合物の温度をおおよそ24℃に上昇させた。反応混合物は60分以内に20℃まで冷えて戻り、混合物はおおよそ20時間、攪拌し続けられた。反応容器の内容物分離され、298.3g(94.2%収量)の反応産物を得た。反応産物へ、88.5gのn-ブタノール、88.5gのイソプロパノール、18.4gの酢酸、および、48.3gの1-メトキシ-2-プロパノール中32重量%の2-(トリエトキシシリルプロピル)-4,6-ジベンジルレゾルシノールとが添加された。比較例8はよく振られ、0.75という $T^3 : T^2$ を持つまで置かれた。全量542.0gの比較例11のコーティング溶液が作製された。

20

30

【0053】

比較例11のコーティング溶液はその後、上に記載されたのと同じ方法でPETフィルムおよびポリカーボネートパネルへと塗布された。臨界歪み試験およびTaber磨耗試験からのデータは表5に示される。

【0054】

比較例12は以下のように作製された: 350mLのガラスの反応容器へ、164.6gのメチルトリメトキシシランと4.0gの酢酸とを充填し、反応容器の内容物の攪拌を開始した。混合物は10分間、20℃の温度へと冷却された。その後、101.7gのLudox AS40のコロイド状シリカと30.4gの脱イオン水の混合物が15分間かけて反応容器へと添加された。コロイド状シリカ/水の混合物の添加開始の5分以内に、発熱が観察され、それは反応混合物の温度をおおよそ24℃に上昇させた。反応混合物は60分以内に20℃まで冷えて戻り、混合物はおおよそ20時間、攪拌し続けられた。反応容器の内容物分離され、293.8g(97.7%収量)の反応産物を得た。反応産物へ、88.5gのn-ブタノール、88.5gのイソプロパノール、18.4gの酢酸、および、48.3gの1-メトキシ-2-プロパノール中32重量%の2-(トリエトキシシリルプロピル)-4,6-ジベンジルレゾルシノールとが添加された。比較例9はよく振られ、0.93という $T^3 : T^2$ を持つまで置かれた。全量537.5gの比較例12のコーティング溶液が作製された。

40

50

【 0 0 5 5 】

比較例 1 2 のコーティング溶液はその後、上に記載されたのと同じ方法で P E T フィルムおよびポリカーボネートパネルへと塗布された。臨界歪み試験および T a b e r 磨耗試験からのデータは表 5 に示される。

【 0 0 5 6 】

【表 5】

表 5：HMDZ 修飾およびフェニルトリエトキシシラン修飾の A S 4 0 1 0 の亀裂への臨界歪みおよび T a b e r 耐磨耗性（シランは最初の樹脂合成反応において添加された）

	臨界歪み	T a b e r $\Delta H 5 0 0$
比較例 1 0：（HMDZ）	1. 7 %	8. 2 6 %
比較例 1 1：（P h S i）	2. 0 %	9. 7 6 %
比較例 1 2：	1. 4 %	7. 0 2 %

10

【 0 0 5 7 】

表 2（ここではシリル化剤が、予め作製された樹脂溶液、すなわち A S 4 0 1 0 へと添加された）と表 5（ここではシリル化剤が、予め作製された樹脂の添加より前にシランモノマーの混合物へと添加された）からの臨界歪みの比較は、本発明にとって、シリル化剤の添加のタイミングが決定的に重要な意味を持つことを説明する。実施例 1 および比較例 1 0 は同じ H M D Z 顔料（1 %）を持つが、実施例 1 における、H M D Z を予め作製された樹脂溶液へ添加することが、H M D Z を樹脂作製の前に樹脂モノマーへと添加すること（臨界歪みはたったの 1 . 7 %）と比較して、有意に向上したフレキシブル性性能（臨界歪み 3 . 3 %）という結果になる。

20

【 0 0 5 8 】

本発明の他の実施態様は、この明細書の考察もしくはここに記載された発明の実施から当業者に明らかであろう。明細書および実施例は説明のためのみとして理解されるべきで、本発明の真の範囲および精神は以下の請求項によって定義されるということを強調する。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/002852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G77/02 C08L83/04 C09D183/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08L C09D		
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 practical, 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.
X	US 3 986 997 A (CLARK HAROLD A) 19 October 1976 (1976-10-19) claims; examples	1-39
X	US 4 177 315 A (UBERSAX RICHARD W [US]) 4 December 1979 (1979-12-04) claims; examples 4-6	1-39
A	WO 02/02672 A (WACKER CHEMIE GMBH [DE]; EBENHOCH JOCHEN [DE]; KOEHLER THOMAS [DE]; WI) 10 January 2002 (2002-01-10) Dispersions A-E; examples	1-39
P, X	WO 2007/030287 A (GEN ELECTRIC [US]; HAYES ROBERT F [US] MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIAL) 15 March 2007 (2007-03-15) example 2	1-39
<input 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 document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 June 2008		Date of mailing of the international search report 04/07/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kolitz, Roderich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/002852

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3986997	A	19-10-1976	AT 340017 B 25-11-1977
			AU 7323074 A 18-03-1976
			BE 821403 A1 23-04-1975
			CA 1026504 A1 21-02-1978
			CH 621818 A5 27-02-1981
			DE 2446279 A1 08-01-1976
			FR 2276360 A1 23-01-1976
			GB 1454960 A 10-11-1976
			HK 33479 A 25-05-1979
			JP 910684 C 14-06-1978
			JP 51002736 A 10-01-1976
			JP 52039691 B 06-10-1977
			NL 7412522 A 30-12-1975
			SE 410865 B 12-11-1979
SE 7411424 A 29-12-1975			
SU 621319 A3 25-08-1978			
US 4177315	A	04-12-1979	NONE
WO 0202672	A	10-01-2002	AT 365759 T 15-07-2007
			DE 10032820 A1 24-01-2002
			EP 1299454 A1 09-04-2003
			JP 2004502808 T 29-01-2004
			US 2004026316 A1 12-02-2004
WO 2007030287	A	15-03-2007	AU 2006287785 A1 15-03-2007
			EP 1931442 A2 18-06-2008
			US 2007055046 A1 08-03-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ヘイズ, ロバート, エフ

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 2 0 1 9 , ボールストンレイク, パートン・ドライブ・6

Fターム(参考) 4J038 DL021 DL031 HA446 JC30 KA08 LA06 NA09 NA11 NA12 NA13

PB03 PC08