

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-189564

(P2019-189564A)

(43) 公開日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/18 (2006.01)	C07F 7/18	CSPX 4H049
C08G 77/48 (2006.01)	C08G 77/48	4J246
C08G 77/18 (2006.01)	C08G 77/18	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2018-84946 (P2018-84946)
 (22) 出願日 平成30年4月26日 (2018.4.26)

(71) 出願人 504255685
 国立大学法人京都工芸繊維大学
 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 中 建介
 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
 国立大学法人京都工芸繊維大学内
 (72) 発明者 井本 裕顕
 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
 国立大学法人京都工芸繊維大学内
 (72) 発明者 リ レイナ
 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
 国立大学法人京都工芸繊維大学内

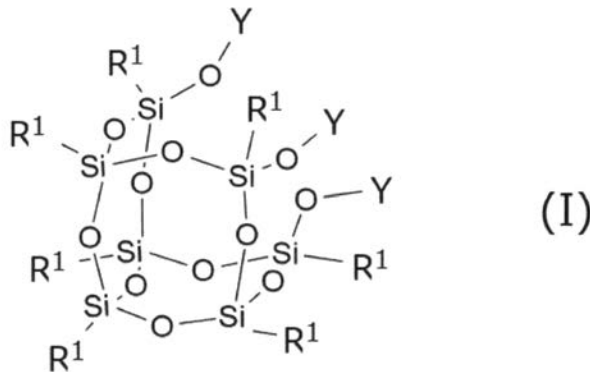
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコキシシリル基を含むシルセスキオキサン誘導体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 分子同士のカップリングが生じにくいアルコキシシリル基含有シルセスキオキサン誘導体の提供。

【解決手段】 式(I)で表わされるシルセスキオキサン。



(各 R¹ ; 炭化水素基又はフッ化アルキル、各 Y ; - (CH₂)_m - Si (OR²)₃、 - (CH₂)_m - S - (CH₂)_n - Si (OR²)₃、 - (CH₂)_m - S - (CH₂)_n - Si (OR²)₂CH₃、または - Si - Z (CH₃)₂、mおよびn ; 1 から 4 までの整数、各 R² ; メチルもしくはエチル)

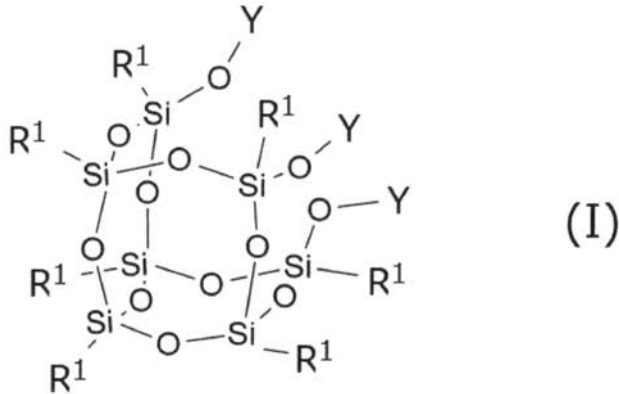
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で表わされるシルセスキオキサン。

【化 1】



10

(式中、各 R^1 は、各々独立に、炭化水素基またはフッ化アルキルを示し、
各 Y は、各々独立に、
 $-(CH_2)_m - Si(OR^2)_3$ 、
 $-(CH_2)_m - S - (CH_2)_n - Si(OR^2)_3$ 、
 $-(CH_2)_m - S - (CH_2)_n - Si(OR^2)_2 CH_3$ 、または
 $-Si - Z(CH_3)_2$ であり、

20

m および n は、各々独立に、1 から 4 までの整数であり、

各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであり、

Z は、
 $-(CH_2)_p - Si(OR^3)_3$ 、
 $-(CH_2)_p - S - (CH_2)_q - Si(OR^3)_3$ 、
 $-(CH_2)_p - S - (CH_2)_q - Si(OR^3)_2 CH_3$ 、
 $-(CH_2)_s - O - CO(NH) - (CH_2)_t - Si(OR^3)_3$ 、または
 $-(CH_2)_s - O - CO(NH) - (CH_2)_t - Si(OR^3)_2 CH_3$ であり

p および q は、各々独立に、1 から 4 までの整数であり、

s および t は、各々独立に、1 から 6 までの整数であり、

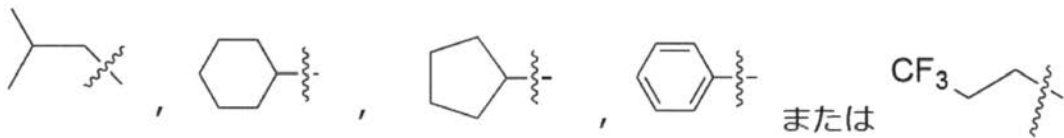
各 R^3 は、各々独立に、メチルまたはエチルである。))

30

【請求項 2】

各 R^1 は、各々独立に、

【化 2】



であり、

40

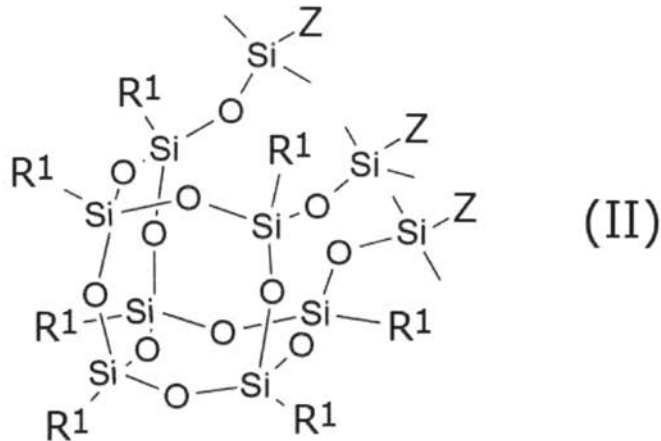
各 Y は、各々独立に、
 $-(CH_2)_m - Si(OR^2)_3$ 、
 $-(CH_2)_m - S - (CH_2)_n - Si(OR^2)_3$ 、または
 $-(CH_2)_m - S - (CH_2)_n - Si(OR^2)_2 CH_3$ であり、

m および n は、各々独立に、1 から 4 までの整数であり、

各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルである請求項 1 に記載のシルセスキオキサン。

【請求項 3】
式 (II) で表わされる請求項 1 に記載のシルセスキオキサン。

【化 3】



(式中、各 R^1 は、各々独立に、炭化水素基またはフッ化アルキルを示し、
 各 Z は、各々独立に、
 $-(CH_2)_p - Si(OR^3)_3$ 、
 $-(CH_2)_p - S - (CH_2)_q - Si(OR^3)_3$ 、
 $-(CH_2)_p - S - (CH_2)_q - Si(OR^3)_2 CH_3$ 、
 $-(CH_2)_s - O - CO(NH) - (CH_2)_t - Si(OR^3)_3$ 、または
 $-(CH_2)_s - O - CO(NH) - (CH_2)_t - Si(OR^3)_2 CH_3$ であり

10

20

式中、 p および q は、各々独立に、1 から 4 までの整数であり、
 s および t は、各々独立に、1 から 6 までの整数であり、
 各 R^3 は、各々独立に、メチルもしくはエチルである。)

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のシルセスキオキサンの重合体を含む光学的透明材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコキシシリル基を含むシルセスキオキサン誘導体に関する。

【背景技術】

30

【0002】

有機と無機のハイブリッド材料のナノビルディングブロックとして、かご型シルセスキオキサン (POSS) が着目されている。他方、フルオロアルキル化合物は化学的に安定で、耐熱性、耐薬品性、耐候性、耐酸性に優れ、また分子間凝集力が小さく、表面自由エネルギーが低いために、優れた撥水性、撥油性、非粘着性、防汚性を得ることができる。そして、含フッ素シランカップリング剤は分子中の含フッ素有機基が特性付与を担い、同一分子中の別の官能基が固体表面のヒドロキシル基と反応するように設計され、樹脂やガラス表面改質に利用されている。含フッ素かご型シルセスキオキサン化合物は、剛直でかさ高いサイコロ状の無機骨格に高密度に多数の含フッ素基が導入された構造であるため、短いパーフルオロアルキル鎖であっても分子運動性が抑えられ上記の性質がより強調される材料が得られる。このため、含フッ素かご型シルセスキオキサン化合物にアルコキシシリル基を導入したシランカップリング剤が開発され、強靱な塗膜への応用展開が行われている (特許文献 1)。

40

【0003】

しかしながら、特許文献 1 の含フッ素シランカップリング剤中の上記の官能基は水溶液中でシラノール基であるため、カップリング剤同士の反応などにより、固体表面上に効果的に均一な含フッ素有機基のコーティングを施すことができない。

【0004】

また、含フッ素かご型シルセスキオキサン化合物へのアルコキシシリル基の導入は 1 官能に限られる (特許文献 2)。この場合、含フッ素かご型シルセスキオキサン化合物の結

50

晶性の高さから、高密度に含フッ素かご型シルセスキオキサン化合物を含むアモルファスな光学的透明材料を得ることは困難である。また、これらのアルコキシシリル基を導入したかご型シルセスキオキサン化合物は常温で固体であるため、ゾルゲル反応を進行させるためには共溶媒として有機溶剤が必須である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-152246

【特許文献2】特開2007-15977

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の一つの目的は、カップリング剤同士の反応が生じにくい、アルコキシシリル基を有するシルセスキオキサンを提供することにある。

【0007】

本発明の別の目的は、常温で液体または半固体で、無溶媒でゾルゲル反応が進行するアルコキシシリル基を有するシルセスキオキサンを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく、シルセスキオキサン化合物に複数のアルコキシシランを反応させ、機能性新素材である不完全縮合型シルセスキオキサンシラン (Incompletely condensed POSS, IC-POSS) カップリング剤の開発に成功した。この新規シランカップリング剤は、種々の有機溶媒に可溶であるとともに、常温で流動性があるため無溶媒でもゾルゲル反応が可能である。

20

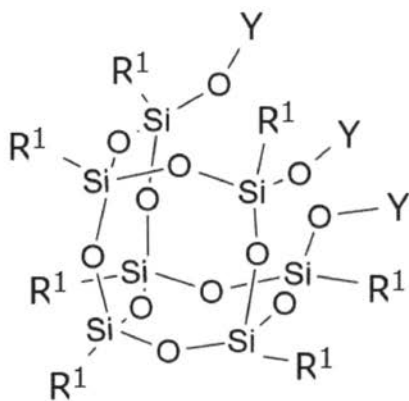
【0009】

本発明によれば、以下の態様が提供される。

[1]式(I)で表わされるシルセスキオキサン。

【0010】

【化1】



(I)

30

【0011】

(式中、各 R¹ は、各々独立に、炭化水素基またはフッ化アルキルを示し、

各 Y は、各々独立に、 $-(CH_2)_m - Si(OR^2)_3$ 、

$-(CH_2)_m - S - (CH_2)_n - Si(OR^2)_3$ 、

$-(CH_2)_m - S - (CH_2)_n - Si(OR^2)_2 - CH_3$ 、または

$-Si - Z - (CH_3)_2$ であり、

m および n は、各々独立に、1 から 4 までの整数であり、

各 R² は、各々独立に、メチルもしくはエチルであり、

Z は、 $-(CH_2)_p - Si(OR)_3$ 、

$-(CH_2)_p - S - (CH_2)_q - Si(OR^3)_3$ 、

40

50

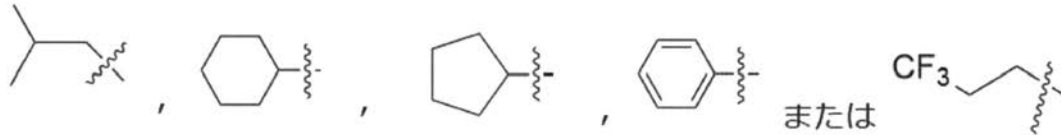
- (CH₂)_p - S - (CH₂)_q - Si(OR³)₂CH₃、
 - (CH₂)_s - O - CO(NH) - (CH₂)_t - Si(OR³)₃、または
 - (CH₂)_s - O - CO(NH) - (CH₂)_t - Si(OR³)₂CH₃であり

pおよびqは、各々独立に、1から4までの整数であり、
 sおよびtは、各々独立に、1から6までの整数であり、
 各R³は、各々独立に、メチルまたはエチルである。)

[2] 各R¹は、各々独立に、

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 3 】

であり、

各Yは、各々独立に、- (CH₂)_m - Si(OR²)₃、
 - (CH₂)_m - S - (CH₂)_n - Si(OR²)₃、または
 - (CH₂)_m - S - (CH₂)_n - Si(OR²)₂CH₃であり、

20

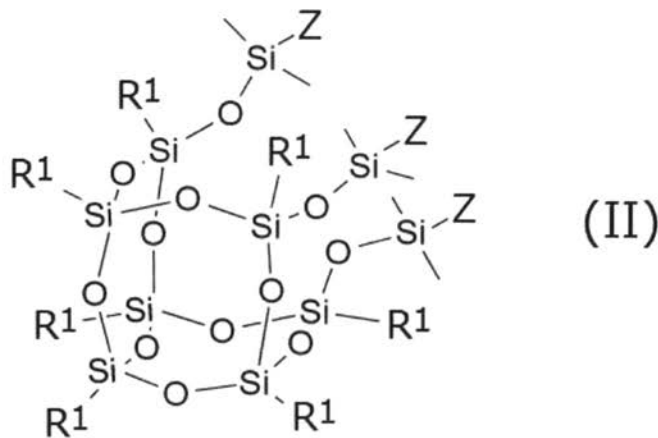
mおよびnは、各々独立に、1から4までの整数であり、

各R²は、各々独立に、メチルもしくはエチルである [1] に記載のシルセスキオキサン。

[3] 式 (II) で表わされる [1] に記載のシルセスキオキサン。

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



30

【 0 0 1 5 】

(式中、各R¹は、各々独立に、炭化水素基またはフッ化アルキルを示し、

40

各Zは、各々独立に、- (CH₂)_p - Si(OR³)₃、
 - (CH₂)_p - S - (CH₂)_q - Si(OR³)₃、
 - (CH₂)_p - S - (CH₂)_q - Si(OR³)₂CH₃、
 - (CH₂)_s - O - CO(NH) - (CH₂)_t - Si(OR³)₃、または
 - (CH₂)_s - O - CO(NH) - (CH₂)_t - Si(OR³)₂CH₃であり

式中、pおよびqは、各々独立に、1から4までの整数であり、

sおよびtは、各々独立に、1から6までの整数であり、

各R³は、各々独立に、メチルもしくはエチルである。)

[4] [1] ~ [3] のいずれかに記載のシルセスキオキサンの重合体を含む光学的透明

50

材料。

【発明の効果】

【0016】

本発明のシルセスキオキサンによれば、表面改質剤を初めとするより均一なコーティングを提供することができる。また、有機溶媒を使用しなくてもゾルゲル反応を生じさせることができるため、光学的透明材料、高水蒸気バリア性材料等の種々の材料の製造に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例1のIC-POSS（化合物1）の¹H-NMRスペクトル。

10

【図2】実施例1のIC-POSS（化合物1）²⁹Si-NMRスペクトル。

【図3】実施例2のIC-POSS（化合物2）の¹H-NMRスペクトル。

【図4】実施例2のIC-POSS（化合物2）の²⁹Si-NMRスペクトル。

【図5】実施例3のフッ素含有シルセスキオキサンから製造されたガラス状の透明材料の写真。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書において、「常温」とは20℃を指す。

【0019】

本明細書において、「透明」とは、可視光領域の平均透過率が80%以上、好ましくは90%以上であることを意味する。

20

【0020】

本明細書において、「半透明」とは、可視光領域の平均透過率が80%未満であって、下地を完全に隠蔽しないことを意味し、好ましくは可視光領域の平均透過率が30%～70%である。

【0021】

本明細書において、「半固体」とは、液体と固体の両方の性質を合わせ持つ状態を指す。

【0022】

本発明のシルセスキオキサンは下記式（I）で表わされる。本発明のシルセスキオキサンはかご型シルセスキオキサン（POSS）の頂点が一つ欠損した構造を有する不完全縮合型シルセスキオキサンシラン（Incompletely condensed POSS, IC-POSS）である。このため、ケイ素に結合している官能基が同じかご型シルセスキオキサンと比べて、同等の耐熱性を有するが、結晶性が低下する。

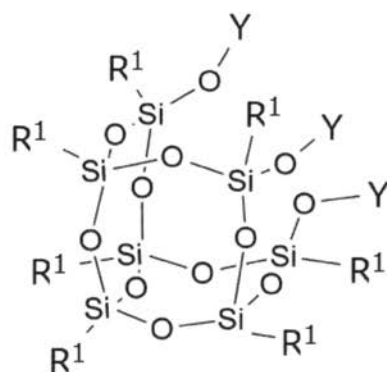
30

【0023】

本発明のシルセスキオキサンは、以下の式（I）で表わされる。

【0024】

【化4】



(I)

40

【0025】

式中、各R¹は、各々独立に、炭化水素基またはフッ化アルキルを示し、

50

各 Y は、各々独立に、 $-(CH_2)_m-Si(OR^2)_3$ 、 $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-Si(OR^2)_3$ 、 $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-Si(OR^2)_2CH_3$ 、または $-Si-Z(CH_3)_2$ であり、

m および n は、各々独立に、1 から 4 までの整数であり、

各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであり、

Z は、 $-(CH_2)_p-Si(OR^3)_3$ 、

$-(CH_2)_p-S-(CH_2)_q-Si(OR^3)_3$ 、

$-(CH_2)_p-S-(CH_2)_q-Si(OR^3)_2CH_3$ 、

$-(CH_2)_s-O-CO(NH)-(CH_2)_t-Si(OR^3)_3$ 、または

$-(CH_2)_s-O-CO(NH)-(CH_2)_t-Si(OR^3)_2CH_3$ であり、

p および q は、各々独立に、1 から 4 までの整数であり、

s および t は、各々独立に、1 から 6 までの整数であり、

各 R^3 は、各々独立に、メチルまたはエチルである。

【0026】

R^1 が炭化水素基である場合、 R^1 は飽和炭化水素および不飽和炭化水素のいずれであってもよい。また、 R^1 は、脂肪族非環式（つまり直鎖または分岐鎖の炭化水素基）、脂肪族環式（つまり脂環式の炭化水素基）、および芳香族であってもよく、非環式脂肪族および環式脂肪族は飽和および不飽和のいずれであってもよい。

【0027】

R^1 が脂肪族非環式の場合、炭素数は 1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 6 であることがより好ましい。 R^1 がアルキルの場合、 R^1 としてはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ヘプチル等が挙げられる。 R^1 が脂肪族環式の場合、炭素数は 1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 6 であることがより好ましい。そのような脂肪族環式の R^1 としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等が挙げられる。 R^1 が芳香族炭化水素基である場合、炭素数は 4 ~ 15 であることが好ましく、5 ~ 8 であることがより好ましい。そのような芳香族炭化水素基の R^1 としては、フェニル基、ベンジル基等が挙げられる。

【0028】

R^1 がフッ化アルキルである場合、 R^1 の炭素数は、溶媒への溶解性を考慮すると、1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 6 であることがより好ましい。また、 R^1 は直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。 R^1 のアルキルとしては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ヘプチル等が挙げられる。 R^1 のフッ素の数は 1 個、2 個、3 個、4 個、5 個、又はそれより多くてもよい。直鎖の R^1 の例として、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、分岐鎖の R^1 の例として $-CH_2CH_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CH_2CH(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2CF_3$ 、 $-C(CF_3)_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CF(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2C(CF_3)_2CF_3$ 等が挙げられる。

【0029】

R^1 はパーフルオロアルキル（ R^1 の炭素に結合する官能基がすべてフッ素）であることができる。そのような R^1 の例としては、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-C(CF_3)_3$ 、 $-(CF_2)_4CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2C(CF_3)_3$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_5CF_3$ 、 $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_4CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_7CF_3$ 、 $-(CF_2)_5CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_6CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_9CF_3$ 等が挙げられる。

【0030】

10

20

30

40

50

R^1 がフッ化アルキルである場合、シルセスキオキサンは、フッ化アルキル基を有する不完全縮合型シルセスキオキサンシランカップリング剤となる。かかる新規シランカップリング剤は、種々の有機溶媒に可溶であるとともに、常温で流動性があるため無溶媒でもゾルゲル反応が可能である。また、かかる新規シランカップリング剤は、優れた撥水性、撥油性、防汚性、耐熱性、低屈折率を備えているため、塗膜（コーティング）、樹脂またはガラス表面の改質、光学的透明材料等の用途に好適に用いることができる。

【0031】

R^1 は、各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^1 はすべて同じであることが好ましい。

【0032】

各 Y は、各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^1 はすべて同じであることが好ましい。

【0033】

Y が $-(CH_2)_m-Si(OR^2)_3$ である場合、 m は1、2、3または4であり、好ましくは m は1または2である。各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。 R^2 は各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^2 はすべて同じであることが好ましい。

【0034】

Y が $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-Si(OR^2)_3$ である場合、 m は1、2、3または4であり、かつ n は1、2、3または4であり、好ましくは m は1または2であり、かつ n は1、2、3または4である。各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。 R^2 は各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^2 はすべて同じであることが好ましい。

【0035】

Y が $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-Si(OR^2)_2CH_3$ である場合、 m は1、2、3または4であり、かつ n は1、2、3または4であり、好ましくは m は1または2であり、かつ n は1、2、3または4である。各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。 R^2 は各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^2 はすべて同じであることが好ましい。

【0036】

Y が $-Si-Z(CH_3)_2$ である場合、 Z は、 $-(CH_2)_p-Si(OR^3)_3$ 、 $-(CH_2)_p-S-(CH_2)_q-Si(OR^3)_3$ 、 $-(CH_2)_p-S-(CH_2)_q-Si(OR^3)_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_s-O-CO(NH)-(CH_2)_t-Si(OR^3)_3$ 、または $-(CH_2)_s-O-CO(NH)-(CH_2)_t-Si(OR^3)_2CH_3$ である。

【0037】

Z が $-(CH_2)_p-Si(OR^3)_3$ である場合、 p は1、2、3または4であり、好ましくは p は1または2である。各 R^3 は、各々独立に、メチルまたはエチルであることができる。 R^3 は各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^3 はすべて同じであることが好ましい。

【0038】

Z が $-(CH_2)_p-S-(CH_2)_q-Si(OR^3)_3$ である場合、 p は1、2、3または4であり、かつ q は1、2、3または4であり、好ましくは p は1または2であり、かつ q は1、2、3または4である。各 R^3 は、各々独立に、メチルまたはエチルであることができる。 R^3 は各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^3 はすべて同じであることが好ましい。

【0039】

10

20

30

40

50

Zが $-(\text{CH}_2)_p-\text{S}-(\text{CH}_2)_q-\text{Si}(\text{OR}^3)_2\text{CH}_3$ である場合、pは1、2、3または4であり、かつqは1、2、3または4であり、好ましくはpは1または2であり、かつqは1、2、3または4である。各 R^3 は、各々独立に、メチルまたはエチルであることができる。 R^3 は各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^3 はすべて同じであることが好ましい。

【0040】

Zが $-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-\text{CO}(\text{NH})-(\text{CH}_2)_t-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ である場合、sは1、2、3、4、5または6であり、かつtは1、2、3、4、5または6であり、好ましくはsは1、2、3、または4であり、かつtは1、2、3、または4である。各 R^3 は、各々独立に、メチルまたはエチルであることができる。 R^3 は各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^3 はすべて同じであることが好ましい。

10

【0041】

Zが $-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-\text{CO}(\text{NH})-(\text{CH}_2)_t-\text{Si}(\text{OR}^3)_2\text{CH}_3$ である場合、sは1、2、3、4、5または6であり、かつtは1、2、3、4、5または6であり、好ましくはsは1、2、3、または4であり、かつtは1、2、3、または4である。各 R^3 は、各々独立に、メチルまたはエチルであることができる。 R^3 は各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^3 はすべて同じであることが好ましい。

20

【0042】

本発明のシルセスキオキサンは、好ましくは常温で液体または半固体である。このため、有機溶媒を使用せずとも、無溶媒でゾルゲル反応を進行させることができる。

【0043】

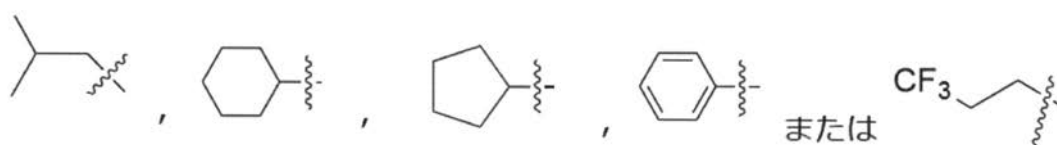
また、本発明のシルセスキオキサンは、好ましくは透明または半透明である。このため、光学的透明材料等の透明性または半透明性が要求される用途に好適に使用することができる。

【0044】

一実施形態において、各 R^1 は、各々独立に、

【0045】

【化5】



30

【0046】

であり、各Yは、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ 、または $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR}^2)_2\text{CH}_3$ である。

40

【0047】

mおよびnは、各々独立に、1から4までの整数であり、各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルである。

【0048】

Yが $-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ である場合、mは1、2、3または4であり、好ましくはmは1または2である。各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。 R^2 は各々異なってもよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^2 はすべて同じであることが好ましい。

【0049】

50

Yが $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-Si(OR^2)_3$ である場合、mは1、2、3または4であり、かつnは1、2、3または4であり、好ましくはmは1または2であり、かつnは1、2、3または4である。各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。 R^2 は各々異なっていてよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^2 はすべて同じであることが好ましい。

【0050】

Yが $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-Si(OR^2)_2CH_3$ である場合、mは1、2、3または4であり、かつnは1、2、3または4であり、好ましくはmは1または2であり、かつnは1、2、3または4である。各 R^2 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。 R^2 は各々異なっていてよいし、少なくとも一部が同じであってもよいし、すべて同じであってもよいが、製造容易性の点で R^2 はすべて同じであることが好ましい。

10

【0051】

このような構成によれば、常温で液体または半固体で、無溶媒でゾルゲル反応が進行するアルコキシシリル基を有するシルセスキオキサンが提供される。

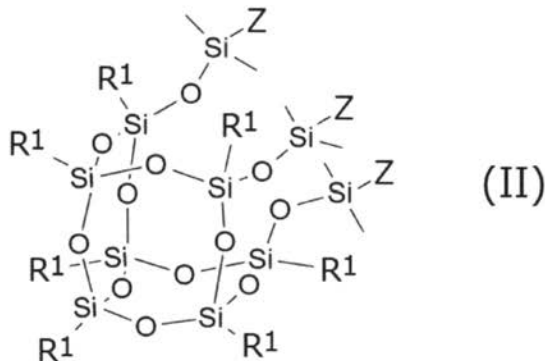
【0052】

別の実施形態において、本発明のシルセスキオキサンは、式(II)で表わされる。

【0053】

【化6】

20



30

【0054】

式中、各 R^1 は、各々独立に、炭化水素基またはフッ化アルキルを示し、

各Zは、各々独立に、 $-(CH_2)_p-Si(OR^3)_3$ 、

$-(CH_2)_p-S-(CH_2)_q-Si(OR^3)_3$ 、

$-(CH_2)_p-S-(CH_2)_q-Si(OR^3)_2CH_3$ 、

$-(CH_2)_s-O-CO(NH)-(CH_2)_t-Si(OR^3)_3$ 、または

$-(CH_2)_s-O-CO(NH)-(CH_2)_t-Si(OR^3)_2CH_3$ であり、

式中、pおよびqは、各々独立に、1から4までの整数であり、sおよびtは、各々独立に、1から6までの整数であり、各 R^3 は、各々独立に、メチルもしくはエチルである。

40

【0055】

各Zが、各々独立に、 $-(CH_2)_p-Si(OR^3)_3$ である場合、pは1、2、3または4であり、好ましくはpは1または2である。各 R^3 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。

【0056】

各Zが、各々独立に、 $-(CH_2)_p-S-(CH_2)_q-Si(OR^3)_3$ である場合、pは1、2、3または4であり、かつqは1、2、3または4であり、好ましくはpは1または2であり、かつqは1、2、3または4である。各 R^3 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。

【0057】

50

各 Z が、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_p-\text{S}-(\text{CH}_2)_q-\text{Si}(\text{OR}^3)_2\text{CH}_3$ である場合、p は 1、2、3 または 4 であり、かつ q は 1、2、3 または 4 であり、好ましくは p は 1 または 2 であり、かつ q は 1、2、3 または 4 である。各 R^3 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。

【0058】

各 Z が、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-\text{CO}(\text{NH})-(\text{CH}_2)_t-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ である場合、s は 1、2、3、4、5 または 6 であり、かつ t は 1、2、3、4、5 または 6 であり、好ましくは s は 1、2、3、または 4 であり、かつ t は 1、2、3、または 4 である。各 R^3 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。

【0059】

各 Z が、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_s-\text{O}-\text{CO}(\text{NH})-(\text{CH}_2)_t-\text{Si}(\text{OR}^3)_2\text{CH}_3$ である場合、s は 1、2、3、4、5 または 6 であり、かつ t は 1、2、3、4、5 または 6 であり、好ましくは s は 1、2、3、または 4 であり、かつ t は 1、2、3、または 4 である。各 R^3 は、各々独立に、メチルもしくはエチルであることができる。

【0060】

R^3 については上述した通りである。

【0061】

このような構成によれば、常温で液体または半固体で、無溶媒でゾルゲル反応が進行するアルコキシシリル基を有するシルセスキオキサンが提供される。

【0062】

本発明はまた、本発明の上記シルセスキオキサンの製造方法を包含する。

【0063】

本発明者らは、不完全縮合型シルセスキオキサンに、アルコキシシランを反応させることにより、上記の式 (I) のシルセスキオキサンを製造することに成功した。不完全縮合型シルセスキオキサンとは、公知のものを用いてもよい。

【0064】

一実施形態において、式 (I) のシルセスキオキサンは、不完全縮合型シルセスキオキサンの欠損した頂点付近の 3 つの Si に結合されたビニル基と、アルコキシシランのアルコキシシリル基とは反対側の端部のチオール基との結合により合成される。

【0065】

別の実施形態において、式 (I) のシルセスキオキサンは、

不完全縮合型シルセスキオキサンに反応させるアルコキシシランは、不完全縮合型シルセスキオキサンの欠損した頂点付近の 3 つの Si の各 Si とそれに結合された水素基とにより形成された Si-H と、アルコキシシランのアルコキシシリル基とは反対側の端部のビニル基との結合により合成される。

【0066】

本発明の上記シルセスキオキサンの製造方法によれば、高い収率でシルセスキオキサンの製造することができる。収率は好ましくは 60% 以上、より好ましくは 70% 以上、さらに好ましくは 78% 以上である。

【0067】

本発明はまた、本発明の上記シルセスキオキサンの重合体を含む光学的透明材料を包含する。

【0068】

本発明の光学的透明材料の屈折率は限定されないが、好ましくは $1.2 \sim 1.5$ であり、より好ましくは $1.25 \sim 1.35$ である。本発明の光学的透明材料は低屈折率を達成することができる。

【0069】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0070】

実施例 1

トリス(ジメチルビニルシロキシ)ヘプタトリフルオロプロピル不完全POSS(0.112g, 0.084 mmol)と2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(0.0007 g, 0.0038 mmol)の無水テトラヒドロフラン(THF)(0.75 ml)溶液に、窒素雰囲気下で3-メルカトプロピルトリメトキシラン(0.23 ml, 1.26 mmol)を加えた。反応溶液を80℃で6時間反応後、減圧下で揮発性分を留去した。得られた残渣をHPLCで精製することで、無色半固体状の生成物1を収率78%で得た(0.0903g, 0.047 mmol)(図1, 2)。

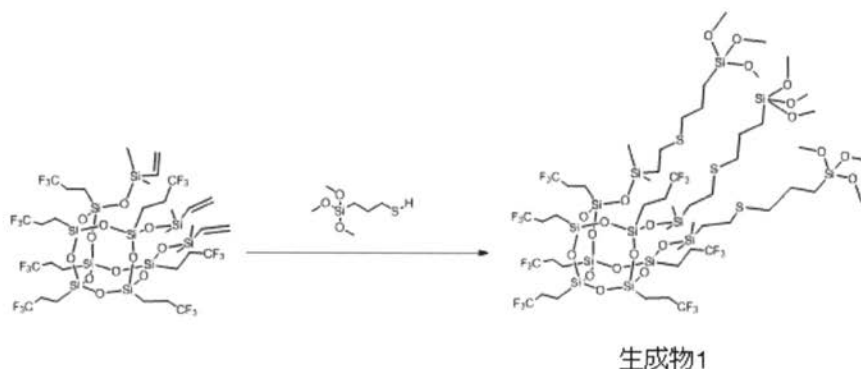
【0071】

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , 400MHz): 3.58-3.54 (m, 27H, $-\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_3)_3$); 2.26-2.51 (m, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_3)_3$); 2.10-2.09, (m, 14H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$); 1.70-1.68 (m, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_3)_3$); 0.97-0.72 (m, 26H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_3)_3$, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$); 0.21-0.17 (m, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (in CDCl_3 , 80MHz): 11.17, -42.36, -66.25, -68.13, -69.31 ppm.

【0072】

【化7】



【0073】

実施例 2

トリス(ジメチルビニルシロキシ)ヘプタトリフルオロプロピル不完全POSS(0.199g, 0.160 mmol)のテトラヒドロフラン(THF)(0.89 ml)溶液に、窒素雰囲気下でビニルトリメトキシシラン(0.077 ml, 0.719 mmol)と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)錯体キシレン溶液(0.1 M)(0.015 ml, 1.60×10^{-3} mmol)を加えて50℃で6時間反応させた。反応終了後、減圧下で揮発性分を留去した。得られた残渣をHPLCで精製することで、無色液状の生成物2を収率78%で得た(図3, 4)。

【0074】

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , 400MHz): 3.58-3.57 (m, 27H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_3)_3$); 2.13-2.06, (m, 14H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$); 1.08-0.79 (m, 14H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$); 0.62-0.52 (m, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_3)_3$); 0.19-0.14 (m, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (in CDCl_3 , 80MHz): 13.05, 13.01, 12.43, -66.28, -68.26, -69.49, -69.55, -69.61 ppm.

【0075】

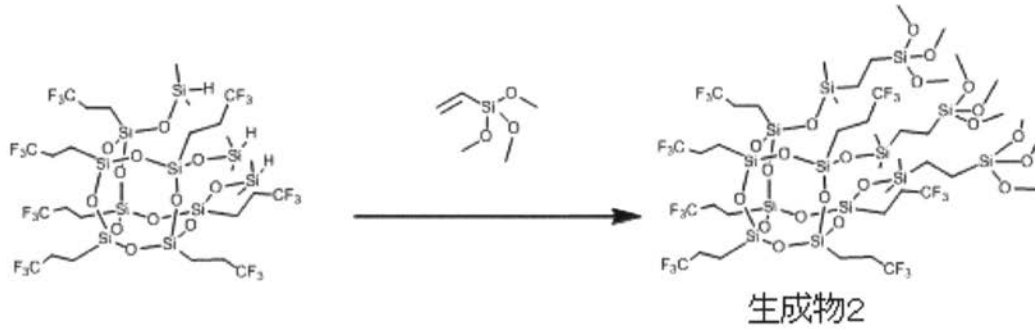
10

20

30

40

【化 8】



10

【0076】

実施例 3 . フッ素含有シルセスキオキサン重合体の透過率測定

実施例 2 のシルセスキオキサン (0.20 g, 0.059 mmol) に H_2O (0.02 ml) とテトラヒドロフラン (0.2 ml) を加え、1M塩酸水溶液 1 滴を加えた後、室温で 1 時間激しく攪拌した。得られたゾルをポリプロピレン製ビーカーに入れ、一晚室温で放置後、70 で 3 時間縮合反応を行った。その結果、光学的透明なガラス体を得られた (図 5)。

【0077】

以上、本発明の実施形態および実施例について具体的に説明したが、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

20

【0078】

例えば、上述の実施形態および実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値等はあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値等を用いてもよい。

【0079】

また、上述の実施形態の構成、方法、工程、形状、材料および数値等は、本発明の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

【産業上の利用可能性】

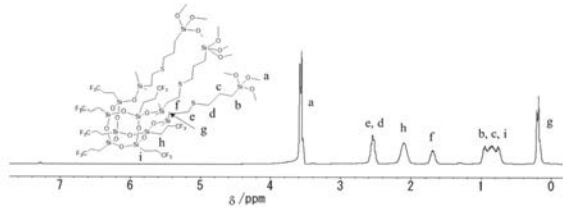
【0080】

本発明によるシルセスキオキサンは、フッ素含有シルセスキオキサンを含め、目的に応じたシルセスキオキサンを得ることができる。特に、本発明のシルセスキオキサンがフッ素を有する場合、剛直でかさ高いサイコロ状の無機骨格に高密度に多数の含フッ素基が導入された構造であるため、短いパーフルオロアルキル鎖であっても分子運動性が抑えられ、優れた耐候性、撥水性、撥油性、非粘着性、防汚性を示す。このため、本発明によるシルセスキオキサンは、例えば、耐傷性および / または耐熱性に優れたコーティング、耐候性、撥水性、撥油性、非粘着性、および / または防汚性に優れた表面改質剤、耐熱性に優れた低屈折率な紫外線透過性及び / 又は可視光透過性の光学的透明材料 (ガラス代替材)、低屈折率を有するシルセスキオキサン透明材料、撥水性材料 (特に高水蒸気バリア性材料)、撥油性材料、防汚剤、低誘電率層間絶縁膜等の電子材料、ポリマー光ファイバーのクラッド材等の光通信材料、反射防止膜等の光学部材等の用途も想定される。

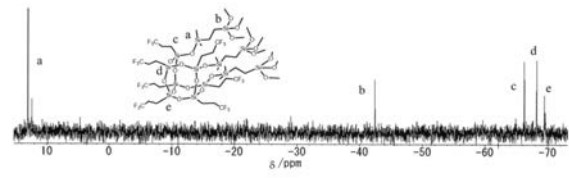
30

40

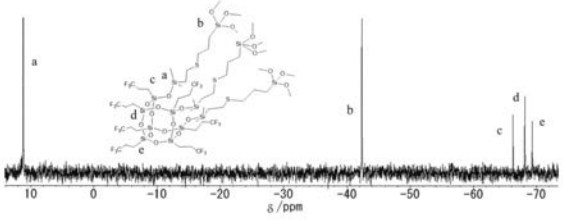
【 図 1 】



【 図 4 】



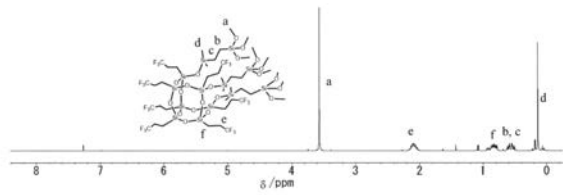
【 図 2 】



【 図 5 】

luminescence
been paid
reversible s
molecule a

【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP09 VQ88 VR21 VR43 VU12 VU21 VW02
4J246 AA11 AB11 AB15 BA110 BA11X BB020 BB021 BB022 BB02X BB140
BB143 BB14X BB330 BB333 BB360 BB363 BB36X CA010 CA01E CA01U
CA01X CA140 CA14E CA14M CA14X CA220 CA22U CA250 CA25U CA340
CA34E CA34U CA34X CA400 CA40U CA460 CA46U CA46X FA071 FA121
FA131 FA221 FA231 FA321 FA431 FB051 FB211 FC161 FC281 FE24
FE26 GB07 GB11 GB14 GC03 GC08 GC09 GC12 GC23 GC24
GC38 GC46 GC49 HA11 HA14 HA26 HA36 HA63