

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-524511

(P2024-524511A)

(43)公表日 令和6年7月5日(2024.7.5)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 83/04 (2006.01)	C 0 8 L 83/04	4 J 0 0 2
C 0 8 L 63/00 (2006.01)	C 0 8 L 63/00	A 4 J 0 3 8
C 0 8 L 83/08 (2006.01)	C 0 8 L 83/08	4 J 0 4 0
C 0 9 J 163/00 (2006.01)	C 0 9 J 163/00	
C 0 9 J 183/04 (2006.01)	C 0 9 J 183/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全30頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2024-500023(P2024-500023)	(71)出願人	391008825
(86)(22)出願日	令和4年6月21日(2022.6.21)		ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・
(85)翻訳文提出日	令和6年3月1日(2024.3.1)		ウント・コムパニー・コマンドिटツゲ
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/066797		ゼルシャフト・アウフ・アクチェン
(87)国際公開番号	WO2023/280560		Henkel AG & Co. KGaA
(87)国際公開日	令和5年1月12日(2023.1.12)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ
(31)優先権主張番号	202141030111		ヘンケルシュトラッセ 67
(32)優先日	令和3年7月5日(2021.7.5)		Henkelstrasse 67, D
(33)優先権主張国・地域又は機関	インド(IN)		- 40589 Duesseldorf
			, Germany
(81)指定国・地域	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,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100145403
			弁理士 山尾 憲人
		(74)代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74)代理人	100172605
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高性能シリコーン - エポキシ組成物

(57)【要約】

本発明は、変性エポキシ樹脂に基づく2成分(2K)組成物を対象とする。より具体的には、本発明は、第1成分としての、エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂、および、第2成分としての、少なくとも1つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂を含む硬化剤を含む、2成分(2K)組成物を対象とする：前記組成物の前記2つの成分の反応は、耐摩耗性および耐食性を示す硬化生成物を与える。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 第 1 成分であって、以下：

a) エポキシ官能基を含む少なくとも 1 つのシリコーン系樹脂、および

b) 任意に、少なくとも 1 つのエラストマー変性エポキシ樹脂

を含む第 1 成分；

(B) 第 2 成分であって、以下：

c) 1 分子当たり少なくとも 2 つのエポキシド反応性基を有する少なくとも 1 つの化合物からなる硬化剤であって、該硬化剤は、少なくとも 1 つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂を含むことを特徴とする硬化剤

を含む第 2 成分

を含む 2 成分 (2 K) 組成物であって、該組成物は触媒不含であり、前記硬化剤 c) で提供されるエポキシド反応性基：エポキシド基のモル比が、1.5 : 1 ~ 1 : 1.5、好ましくは 1.1 : 1 ~ 1 : 1.1、より好ましくは 1 : 1 であることを特徴とする、2 成分 (2 K) 組成物。

## 【請求項 2】

A) 第 1 成分の重量に基づいて、以下：

10 ~ 60 重量%の、a) 前記少なくとも 1 つシリコーンエポキシ樹脂 a)；

1 ~ 40 重量%の、b) 少なくとも 1 つのエラストマー変性エポキシ樹脂 b)；

を含む第 1 成分、

B) 以下：

c) 1 分子当たり少なくとも 2 つのエポキシド反応性基を有する少なくとも 1 つの化合物からなる硬化剤であって、該硬化剤は、少なくとも 1 つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂を含むことを特徴とする硬化剤

を含む、好ましくはこれからなる、第 2 成分

を含む、請求項 1 に記載の 2 成分組成物であって、ここで、該組成物は触媒不含であり、前記硬化剤 c) で提供されるエポキシド反応性基：エポキシド基のモル比が 1.5 : 1 ~ 1 : 1.5、好ましくは 1.1 : 1 ~ 1 : 1.1、より好ましくは 1 : 1 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の 2 成分組成物。

## 【請求項 3】

エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂は、100 ~ 1500 g / eq の範囲、好ましくは 200 ~ 1000 g / eq の範囲、より好ましくは 300 ~ 700 g / eq の範囲のエポキシ当量を有する、請求項 1 又は 2 に記載の 2 成分組成物。

## 【請求項 4】

前記エラストマー変性エポキシ樹脂 b) は、200 ~ 2500 g / eq、好ましくは 200 ~ 500 g / eq のエポキシド当量を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の 2 成分組成物。

## 【請求項 5】

前記少なくとも 1 つのエラストマー官能化エポキシ樹脂 b) は、少なくとも 1 つのダイマー酸変性エポキシ樹脂を含むか、または、少なくとも 1 つのダイマー酸変性エポキシ樹脂からなる、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の 2 成分組成物。

## 【請求項 6】

前記少なくとも 1 つのダイマー酸変性エポキシ樹脂は、エポキシド化合物と C<sub>36</sub> ~ C<sub>44</sub> 脂肪族二酸との触媒付加反応の生成物として得られる、請求項 5 に記載の 2 成分組成物。

## 【請求項 7】

前記硬化剤 c) は、以下：

90 ~ 100 モル%の前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂；

0 ~ 10 モル%のセカンダリーエポキシド反応性化合物

からなる、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の 2 成分組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 8】

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、以下：

- i) 100 ~ 1500 g / eq のアミン水素当量；および、
- ii) ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される、150 ~ 10000 g / モルの重量平均分子量 (Mw)

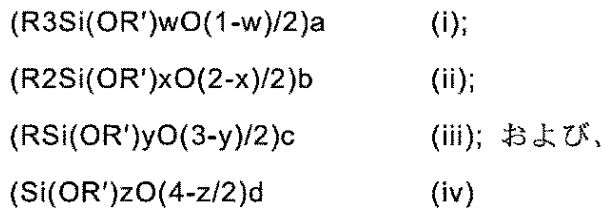
の少なくとも1つを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の 2 成分組成物。

## 【請求項 9】

前記硬化剤 c) は、1 分子あたり少なくとも 2 個のアミン水素原子を有し、100 ~ 1500 g / eq . のアミン水素当量を有し、かつ、ケイ素のモル数に基づいて 10 ~ 40 モル% の総アルコキシ含量 (AC) を有する、少なくとも 1 つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂 (C1) を含む、または、これからなり、該樹脂 (C1) は、以下の単位を含む：

10

## 【化 1】



20

ここで、

各 R は独立して、C1 - C18 アルキル基、C6 - C18 アリール基、または式 - R2NHR3 または - R2NHR2NHR3 を有するアミノ官能性炭化水素基から選択され、各 R2 は独立して C2 - C20 アルキレン基であり、R3 は C1 - C6 アルキル基であり；

a、b、c、および d は、それぞれ、 $a + b + c + d = 1$  となるように (i) ~ (iv) の各単位のモル分率を定義し；かつ、

w、x、y、および z は、 $0 < w < 1$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ 、および  $0 < z < 4$  となるようにアルコキシ基のモル分率を定義する、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の 2 成分組成物。

30

## 【請求項 10】

樹脂 (C1) 中の各 R が、独立して、C1 - C6 アルキル基、C6 - C18 アリール基、または式 - R1NHR2 または - R1NHR1NHR2 を有するアミノ官能性炭化水素基から選択される、ここで、各 R1 は独立して C2 - C8 アルキレン基であり、R2 は C1 - C2 アルキル基である、請求項 9 に記載の 2 成分組成物。

## 【請求項 11】

前記アミノ官能性シリコーン樹脂 (C1) が、R においてメチル置換およびフェニル置換の両方を有する、請求項 9 または 10 に記載の 2 成分組成物。

## 【請求項 12】

前記アミノ官能性シリコーン樹脂 (C1) は、 $0 < a < 0.10$  の a 値を有し、b は  $0.15 < b < 0.6$  の値を有し、c は条件  $0 < c < 0.85$  を満たし、d は  $0 < d < 0.05$  の値を有する、請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の 2 成分組成物。

40

## 【請求項 13】

トリアルコキシ官能性シリコーンプレポリマー、潤滑粒子添加剤、および/または、希釈剤を、好ましくは成分 (A) 中に、さらに含む、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の 2 成分組成物。

## 【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の 2 成分 (2K) 組成物から得られる、硬化生成物。

## 【請求項 15】

50

請求項 1 4 に記載の硬化反応生成物の、コーティング、シーラント、または接着剤としての、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性エポキシ樹脂に基づく 2 成分 ( 2 K ) 組成物に関する。より具体的には、本発明は、第 1 成分としてエポキシ官能基を含むシリコン系樹脂と、第 2 成分として少なくとも 1 種のアルコキシ含有アミノ官能性シリコン樹脂を含む硬化剤とを含む、2 成分 ( 2 K ) 組成物に関する：前記組成物の 2 つの成分の反応により、耐摩耗性および耐腐食性を示す硬化生成物が得られる。

10

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、主に、樹脂と架橋剤 ( または硬化剤 ) の特定の選択によって硬化したエポキシ樹脂の特性を調整し、特定の性能特性を達成できることに基づいて、幅広い用途が見出されてきた。

【0003】

多用途性が認められているため、適切に硬化させたエポキシ樹脂は、特に次のような他の複数の利点も備えている：特にアルカリ性環境に対する、優れた耐薬品性；高い引張強度および圧縮強度；高い疲労強度；硬化時の小さい収縮；ならびに、電気絶縁特性、および、経年変化または環境暴露時のその保持。しかし、Sadeghianら、第 3 2 回パワーシステムカンファレンス ( 2 0 1 7 ) によって特定されたように、硬化したエポキシ樹脂系は、低い耐破壊性と衝撃強度、低い熱安定性、低い顔料保持力、低柔軟性、および低疎水性などの不利な特徴も示し得る。

20

【0004】

これらのネガティブな特性を軽減するために、一部の著者はゴムやシリコンなどの改質剤をエポキシ樹脂に添加することを提案してきた。例示の目的で、これに関して、Ualetら、Developments in Smart Anticorrosive Coatings with Multifunctional Characteristics, Progress in Organic Coatings ( 多機能特性を備えたスマート防食コーティングの開発、有機コーティングの進歩 )、第 1 1 1 巻、294 - 314 ( 2 0 1 7 ) ；および、Giaveriら、Polysiloxane-Epoxy Resin for High Temperature Coatings ( 高温コーティング用ポリシロキサン - エポキシ樹脂 ) : 450 処理後の層性能に対する構造効果、<https://doi.org/10.3390/coatings7120213>、ここでは、バインダーの相互侵入ポリマーネットワーク ( IPN ) が、シリコンおよびエポキシドプレポリマーの重合と同時に形成される。

30

【0005】

エポキシ樹脂系組成物へのシロキサンの改質剤としての組み込みは、物理的なブレンドにより行われる傾向にあるが、そのようなブレンドは系の粘度の有害な増加を促進し、さらには、いわゆるブレンド系からのシロキサン成分の相分離やブリードを促進する可能性がある。さらに、これらのブレンド系が触媒下で硬化される際、硬化速度が速いために、特定のコーティング、接着剤、またはシーラント用途では適切なレベリングが妨げられるだけでなく、材料のブリージングも制限される：硬化時に水分がコーティングの表面下に閉じ込められ、接着剤またはシーラント組成物が蒸発し、硬化した組成物中に泡立ちや座屈、または少なくともナノスケールの材料破損を引き起こす可能性がある。もちろん、材料破壊はナノスケールで始まり、ミクロスケール、そしてマクロスケールに拡大する：摩耗条件への暴露は、この一連の破壊を加速し得る。

40

【0006】

硬化性ブレンド系のさらなる問題は、触媒反応により硬化組成物のゲル化が促進され、反応物質 ( マクロ ) モノマーの分子運動が制限され、それによって求められる物理的特性の適切な発現が遅れる可能性があることである。このようなゲル化を回避するだけでなく、硬化組成物の過剰な可塑化を回避するには、マクロモノマーの配合比、樹脂と硬化剤の

50

比、および使用する触媒を厳密に制御せねばならない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Ualetorã、Developments in Smart Anticorrosive Coatings with Multifunctional Characteristics, Progress in Organic Coatings (多機能特性を備えたスマート防食コーティングの開発、有機コーティングの進歩)、第111巻、294-314(2017)

【非特許文献2】Giaveriã、Polysiloxane-Epoxy Resin for High Temperature Coatings(高温コーティング用ポリシロキサン-エポキシ樹脂): 450 処理後の層性能に対する構造効果、<https://doi.org/10.3390/coatings7120213>

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、保存中に安定であり、硬化生成物の物理的特性を損なうことなく完全な硬化を達成できる、シリコン変性エポキシ樹脂系硬化性組成物を開発する必要があることを認識した。

【発明を実施するための形態】

【0009】

発明の概要

20

本発明の第1の態様によれば、以下を含む2成分(2K)組成物が提供される:

(A) 第1成分であって、以下:

a) エポキシ官能基を含む少なくとも1つのシリコン系樹脂、および

b) 任意に、少なくとも1つのエラストマー変性エポキシ樹脂

を含む第1成分;

(B) 第2成分であって、以下:

c) 1分子当たり少なくとも2つのエポキシド反応性基を有する少なくとも1つの化合物からなる硬化剤であって、該硬化剤は少なくとも1つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコン樹脂を含むことを特徴とする硬化剤

を含む第2成分

30

ここで、前記組成物は触媒不含であり、前記硬化剤c)で提供されるエポキシド反応性基:エポキシド基のモル比が、1.5:1~1:1.5、好ましくは1.1:1~1:1.1、より好ましくは1:1であることを特徴とする。

【0010】

多くの実施形態において、2成分(2K)組成物は以下を含む:

A) 第1成分の重量に基づいて、以下:

10~60重量%の、a)前記少なくとも1つシリコンエポキシ樹脂a);

1~40重量%の、b)少なくとも1つのエラストマー変性エポキシ樹脂b);

を含む第1成分、

B) 以下を含む、好ましくは以下からなる、第2成分:

40

c) 1分子当たり少なくとも2つのエポキシド反応性基を有する少なくとも1つの化合物からなる硬化剤であって、該硬化剤は少なくとも1つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコン樹脂を含むことを特徴とする、硬化剤

ここで、前記組成物は触媒不含であり、前記硬化剤c)で提供されるエポキシド反応性基:エポキシド基のモル比が1.5:1~1:1.5、好ましくは1.1:1~1:1.1、より好ましくは1:1であることを特徴とする。

【0011】

前記エポキシ官能基を含むシリコン系樹脂は、100~1500g/eqの範囲、好ましくは200~1000g/eqの範囲、より好ましくは300~700g/eqの範囲のエポキシ当量を有することが好ましい。

50

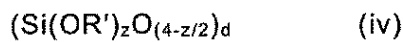
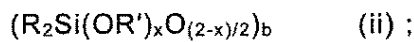
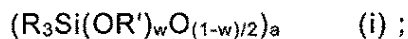
## 【0012】

前記エラストマー変性エポキシ樹脂 b) は、200 ~ 2500 g / eq、例えば 200 ~ 500 g / eq のエポキシド当量を有することが好ましい。該当量的特徴とは独立に、または、それに加えて、前記少なくとも1つのエラストマー官能化エポキシ樹脂 b) は、望ましくは、少なくとも1つのダイマー酸変性エポキシ樹脂を含むか、またはそれからなるべきである。特に、前記少なくとも1つのダイマー酸変性エポキシ樹脂が、エポキシド化合物と C<sub>36</sub> ~ C<sub>44</sub> 脂肪族二酸との間の触媒付加反応の生成物として得られる場合、良好な結果が達成された。

## 【0013】

前記硬化剤 c) は、1分子あたり少なくとも2個のアミン水素原子を有し、100 ~ 1500 g / eq のアミン水素当量を有し、かつ、ケイ素のモル数に基づいて10 ~ 40 モル%の総アルコキシ含量 (AC) を有する、少なくとも1つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂 (C<sup>1</sup>) を含むことが好ましく、前記樹脂 (C<sup>1</sup>) は、以下の単位を含む：

## 【化1】



ここで、

各 R は、独立して、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキル基、C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、または式 - R<sup>2</sup> NHR<sup>3</sup> または - R<sup>2</sup> NHR<sup>2</sup> NHR<sup>3</sup> を有するアミノ官能性炭化水素基から選択され、各 R<sup>2</sup> は、独立して、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> アルキレン基であり、R<sup>3</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキル基であり； a、b、c、および d は、それぞれ、a + b + c + d = 1 となるように、各単位 (i) ~ (iv) のモル分率をそれぞれ定義し、かつ、w、x、y、および z は、0 < w < 1、0 < x < 2、0 < y < 3、および、0 < z < 4 となるように、アルコキシ基のモル分率を定義する。

## 【0014】

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂 (C<sup>1</sup>) に関して、各 R が、独立に、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキル基、C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アリール基、または式 - R<sup>1</sup> NHR<sup>2</sup> または - R<sup>1</sup> NHR<sup>1</sup> NHR<sup>2</sup> を有するアミノ官能性炭化水素基から選択されることが好ましく、式中、各 R<sup>1</sup> は独立して C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> アルキレン基であり、R<sup>2</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> アルキル基である。さらに、アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂 (C<sup>1</sup>) が R にメチル置換とフェニル置換の両方を有する場合、良好な結果が得られた。

## 【0015】

理論に束縛されるものではないが、本発明の組成物は、デュアル硬化メカニズムにより、触媒の不存在下で硬化する：アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂硬化剤のアミン水素原子と、エポキシド基との反応；および、その硬化剤化合物の反応性アルコキシ基の自己縮合。この硬化メカニズムは、周囲条件下で効果的であることがわかっており、高度に架橋された系が得られる。さらに、触媒が存在しないにもかかわらず、該組成物のオープンタイムは価値を下げるものとはみなされない。

## 【0016】

本発明の第2の態様によれば、上記および添付の特許請求の範囲で定義される2成分 (2K) 組成物から得られる硬化生成物が提供される。本発明はさらに、コーティング、シーラントまたは接着剤としての該硬化反応生成物に関する。

## 【0017】

定義

10

20

30

40

50

本明細書で使用される場合、単数形「a」、「an」および「the」は、文脈状明らかに別段の指定がない限り、複数の指示対象を含む。

【0018】

本明細書で使用される用語「含む (comprising)」、「含む (comprises)」および「含んでなる (comprised of)」という用語は、「含む (including)」、「含む (includes)」、「含有する (containing)」、または「含有する (contains)」と同義であり、包括的またはオープンエンドであり、追加の列挙されていないメンバー、要素、または方法ステップを排除するものではない。使用される場合、用語「からなる (consisting of)」は、クローズドであり、全ての追加的要素が除外される。さらに、用語「から本質的になる (consisting essentially of)」は、追加の重要な要素を除外するが、本発明の性質を実質的に変更しない、重要ではない要素を含めることは許される。

10

【0019】

量、濃度、寸法、およびその他のパラメータが、範囲、好ましい範囲、上限値、下限値、または好ましい上限値および下限値で表現される場合、任意の上限値または好ましい値と、任意の下限値または好ましい値とを組み合わせることにより得られるあらゆる範囲も、得られた範囲が本文中で明確に言及されているか否かに関係なく、具体的に開示されていると理解されるべきである。

【0020】

用語「好ましい (preferred)」、「好ましくは (preferably)」、「望ましくは (desirably)」、「特に (particularly)」、およびそれらの同義語は、特定の事情下において、特別の利益をもたらす得る本開示の実施形態を表すために本明細書中でしばしば使用される。しかし、1またはそれ以上の好ましい、好ましくは、望ましい、または特定の態様の列挙は、他の態様が有用でないことを示すものではなく、かかる他の態様を本開示範囲から除くことを意図するものではない。

20

【0021】

本出願全体で使用される「かもしれない、得る (may)」なる語は、強制的な意味ではなく、可能性を有するという許容的な意味、つまり潜在的な意味で使用される。

【0022】

本明細書で使用される場合、室温は23 プラスマイナス2 である。本明細書で使用される場合、「周囲条件」は、組成物が置かれる環境、またはコーティング層もしくは前記コーティング層の基材が置かれる環境の、温度および圧力を意味する。

30

【0023】

本明細書で使用される「eq .」という用語は、化学表記で通常のように、反応中に存在する反応性基の相対数に関する。

【0024】

本明細書で使用される「当量 (equivalent weight)」という用語は、分子量を、関係する官能基の数で割ったものを指す。したがって、「エポキシ当量」(EEW)は、1当量のエポキシを含む樹脂の重量(グラム)を意味し、同様に、「アミン水素当量」(AHEW)は、1個のアミン水素を含む有機アミンの重量(グラム)である。

40

【0025】

本明細書で使用される「(コ)ポリマー」という用語には、ホモポリマー、コポリマー、ブロックコポリマー、およびターポリマーが含まれる。

【0026】

本明細書で使用される「エポキシド」という用語は、少なくとも1つの環状エーテル基、すなわちエーテル酸素原子が2つの隣接する炭素原子に結合し、それによって環状構造を形成しているものが存在することを特徴とする化合物を指す。この用語は、モノエポキシド化合物、ポリエポキシド化合物(2つ以上のエポキシド基を有する)およびエポキシド末端プレポリマーを包含することが意図される。用語「モノエポキシド化合物」は、1つのエポキシ基を有するエポキシド化合物を指すことを意味する。用語「ポリエポキシド

50

化合物」は、少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシド化合物を指すことを意味する。用語「ジエポキシド化合物」は、2つのエポキシ基を有するエポキシド化合物を指すことを意味する。

**【0027】**

エポキシドは非置換であってもよいが、不活性に置換されていてもよい。不活性置換基の例としては、塩素、臭素、フッ素およびフェニルが挙げられる。

**【0028】**

エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂 a) および場合によりエラストマー変性されたエポキシ樹脂 b) は異なる物質であり、両方が存在する場合、1つの樹脂が a) および b) の両方として作用することはできない。

10

**【0029】**

本明細書で使用される場合、「 $C_1 - C_n$ アルキル」基は、1~n個の炭素原子を含む一価の基を指し、アルカンの基(radical)であり、直鎖および分枝鎖の有機基を含む。したがって、「 $C_1 - C_{30}$ アルキル」基は、1~30個の炭素原子を含む一価の基を指し、アルカンの基(radical)であり、直鎖および分枝鎖の有機基を含む。アルキル基の例としては、これらに限定されないが、以下が挙げられる：メチル；エチル；プロピル；イソプロピル；n-ブチル；イソブチル；sec-ブチル；tert-ブチル；n-ペンチル；n-ヘキシル；n-ヘプチルおよび、2-エチルヘキシル。本発明において、このようなアルキル基は非置換であってもよく、またはハロ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノ、スルホニル、スルフィニル、スルファニル、スルホキシ、尿素、チオ尿素、スルファモイル、スルファミドおよびヒドロキシなどの1つまたは複数の置換基で置換されていてもよい。上記に例示した炭化水素基のハロゲン化誘導体は、特に、適当な置換アルキル基の例として挙げるができる。しかしながら一般に、1~18個の炭素原子を含む非置換アルキル基( $C_1 - C_{18}$ アルキル)、例えば、1~12個の炭素原子を含む非置換アルキル基( $C_1 - C_{12}$ アルキル)または1~6個の炭素原子を含む非置換アルキル基( $C_1 - C_6$ アルキル)が好ましいことに留意すべきである。

20

**【0030】**

用語「 $C_3 - C_{30}$ シクロアルキル」は、3~30個の炭素原子を有する、飽和の単環式、二環式または三環式炭化水素基を意味すると理解される。概して、3~18個の炭素原子を含むシクロアルキル基( $C_3 - C_{18}$ シクロアルキル基)が好ましいことに留意すべきである。シクロアルキル基の例としては、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、シクロオクチル、アダマンタンおよびノルボルナンが挙げられる。

30

**【0031】**

本明細書で使用される「 $C_6 - C_{18}$ アリール」基は、単独で、または、より大きな部分の一部として(「アルキル基」中のように)使用され、場合により置換された、単環式、二環式および三環式環系を指し、ここで、単環式環系は、芳香族または環系であるか、または、二環式または三環式環系における少なくとも1つの環が芳香族である。二環式および三環式環系としては、ベンゾ縮合した2-3員炭素環式環が挙げられる。アリール基の例としては、以下が挙げられる：フェニル；インデニル；ナフタレニル、テトラヒドロナフチル、テトラヒドロインデニル；テトラヒドロアントラセニル；および、アントラセニル。また、フェニル基が好ましい場合があり得ることに留意すべきである。

40

**【0032】**

本明細書で使用される「 $C_2 - C_{20}$ アルケニル」基は、2~20個の炭素原子と少なくとも1個のエチレン性不飽和単位とを有するヒドロカルビル基を表す。該アルケニル基は、直鎖、分枝鎖、または環状であってもよく、場合により置換されていてもよい。用語「アルケニル」は、当業者に理解されるように、「シス」および「トランス」配置、またはその代わりに「E」および「Z」配置を有する基も包含する。しかしながら概して、2~10個( $C_2 - C_{10}$ )または2~8個( $C_2 - C_8$ )の炭素原子を含む非置換アルケニル基が好ましいことに留意すべきである。前記 $C_2 - C_{12}$ アルケニル基の例としては、これらに

50



限定されないが、以下が挙げられる： $-CH=CH_2$ ； $-CH=CHCH_3$ ； $-CH_2CH=CH_2$ ； $-C(=CH_2)(CH_3)$ ； $-CH=CHCH_2CH_3$ ； $-CH_2CH=CHCH_3$ ； $-CH_2CH_2CH=CH_2$ ； $-CH=C(CH_3)_2$ ； $-CH_2C(=CH_2)(CH_3)$ ； $-C(=CH_2)CH_2CH_3$ ； $-C(CH_3)=CHCH_3$ ； $-C(CH_3)CH=CH_2$ ； $-CH=CHCH_2CH_2CH_3$ ； $-CH_2CH=CHCH_2CH_3$ ； $-CH_2CH_2CH=CHCH_3$ ； $-CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$ ； $-C(=CH_2)CH_2CH_2CH_3$ ； $-C(CH_3)=CHCH_2CH_3$ ； $-CH(CH_3)CH=CHCH_3$ ； $-CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$ ； $-CH_2CH=C(CH_3)_2$ ；1-シクロペンタ-1-エニル；1-シクロペンタ-2-エニル；1-シクロペンタ-3-エニル；1-シクロヘキサ-1-エニル；1-シクロヘキサ-2-エニル；および、1-シクロヘキシル-3-エニル。

10

## 【0033】

本明細書で使用される場合、「アルキルアリアル」は、アルキル置換アリアル基を表し、「置換アルキルアリアル」は、上記のような1つ以上の置換基をさらに有するアルキルアリアル基を表す。

## 【0034】

本明細書で使用される「ヘテロ」という用語は、N、O、SiおよびSなどの1つまたは複数のヘテロ原子を含む基または部分を指す。したがって、例えば「ヘテロ環式」は、例えばN、O、SiまたはSを環構造の一部として有する環式基を指す。「ヘテロアルキル」および「ヘテロシクロアルキル」部分は、それぞれ、その構造の一部としてN、O、SiまたはSを含む、上記で定義したアルキル基およびシクロアルキル基である。

20

## 【0035】

本明細書で使用する場合、「触媒量」という用語は、特に明記しない限り、反応物に対する触媒の準化学量論的な量を意味する。

## 【0036】

・本明細書で使用される場合、「第一級アミノ基」は、有機基に結合した $NH_2$ 基を指し、「第二級アミノ基」は、2つの有機基に結合したNH基を指し、これらは一緒になって環の一部であってもよい。使用される場合、「アミン水素」という用語は、第一級および第二級アミノ基の水素原子を指す。

## 【0037】

・本明細書で「アミン価」について言及する場合、これは、薄めた、通常は1NのHCl溶液による、アミン酢酸イオンの滴定により決定することができる。純粋な物質の場合、アミン価は、純粋な化合物の分子量とKOH(56.1g/mol)を用いて計算することができる。有益なガイダンスは、説明のために、[https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a\\_id/12987](https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/12987)に見ることができる。本発明に関して、「二成分系(2K)組成物」は、バインダー成分(A)および硬化剤成分(B)が、それらの(高い)反応性のために、別々の容器に貯蔵せねばならない組成物であると理解される。2つの成分は、塗布の直前にのみ混合され、次いで、通常は追加の活性化なしに反応して結合形成し、それによって、ポリマーネットワークを形成する。ここで、架橋反応を促進するために、より高い温度が適用される。

30

## 【0038】

本明細書に記載のコーティング組成物の粘度は、別段の規定がない限り、ブルックフィールド粘度計、Model RVTを使用して、20℃、相対湿度(RH)50%の標準条件で測定される。粘度計は、5,000cps~50,000cpsの範囲で変化する既知の粘度のシリコンオイルを使用して校正される。粘度計に取り付けられたRVスピンドルのセットが校正に使用される。塗料組成物の測定は、粘度計が平衡になるまで、No.6スピンドルを使用して、毎分20回転の速度で1分間行う。次に、平衡読み取り値に対応する粘度が、キャリブレーションを使用して計算される。

40

## 【0039】

本明細書で使用される用語「ポリオール」には、ジオールおよびより高官能性のヒドロキシル化合物が含まれる。

50

## 【 0 0 4 0 】

本明細書において与えられるヒドロキシル (OH) 価は、日本工業規格 (JIS) K - 1557, 6.4 に従い測定される。ここで与えられるイソシアネート含量値は、EN ISO 11909 に従い測定される。

## 【 0 0 4 1 】

本明細書において言及される分子量は、ASTM 3536 に従って行われるような、ポリスチレン校正標準を使用するゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定することができる。

## 【 0 0 4 2 】

本明細書で使用されるように、「無水」とは、関連する組成物が 0.25 重量%未満の水を含むことを意味する。例えば、組成物は、0.1 重量%未満の水を含むか、又は、水を完全に含まなくてもよい。「溶媒を本質的に含まない」という語は、関連する組成物が、0.25 重量%未満の溶媒を含むことを意味すると同様に理解されるべきである。

## 【 0 0 4 3 】

発明の詳細な説明

## a) エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂

本発明の 2 (2K) 成分系組成物は、典型的には、a) その第 1 成分の重量に基づいて、10 ~ 60 重量%、好ましくは 10 ~ 40 重量%の量の、エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂を含む。本組成物の好ましい構成の別の表現では、これは上記の記載と相互に排他的であることを意図するものではなく、該組成物は、組成物の重量に基づいて、5 ~ 40 重量%の、エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂 a) を含有してもよい。例えば、本発明の組成物は、全組成物の重量に基づいて、5 ~ 30 重量%、例えば 5 ~ 20 重量%の、エポキシ官能基を含む前記シリコーン系樹脂 a) を含有してよい。

## 【 0 0 4 4 】

エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂は、シリコーン樹脂の特性を示すが、本明細書に記載されるようなエポキシ硬化剤により架橋され得るエポキシ部分も含む。特に、エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂は、アルコキシシリコーン部分を含むことが好ましい。典型的には、エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂は、シリコーン - エポキシエラストマーである。エポキシ官能基を含むこのようなシリコーン系樹脂は、少なくとも 1 つのエポキシ樹脂および少なくとも 1 つのアルコキシ - シリコーン樹脂から得られうる。典型的には、これらは、少なくとも 1 つのエポキシ樹脂と、少なくとも 1 つのアルコキシシリコーン樹脂と、好ましくは少なくとも 1 つのヒドロキシ官能性化合物との反応により得られ、これらは、少なくとも 1 つのエポキシ樹脂と、少なくとも 1 つのアルコキシシリコーン樹脂と、好ましくは少なくとも 1 つのヒドロキシル官能性化合物とを反応させることにより得られ得る。脂肪族エポキシ樹脂は特に好ましい。好ましくは、エポキシ官能基を含む該シリコーン系樹脂は、周囲温度および周囲圧力で液状である。これに関して、エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂は、25 で ASTM D 445 に従い、500 ~ 2500 mPa s の範囲、好ましくは 800 ~ 2200 mPa s の範囲、より好ましくは 1000 ~ 2000 mPa s の範囲、さらにより好ましくは 1200 ~ 1800 mPa s の範囲の粘度を有することが好ましい。より高い、またはより低い粘度は、本開示の範囲では実用的ではないことがわかった。

## 【 0 0 4 5 】

エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂は、本明細書に記載されるような硬化剤に架橋力を与えるエポキシ部分を一般に含む。エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂中に存在するエポキシ部分に関して、エポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂は、100 ~ 1500 g / eq の範囲、好ましくは 200 ~ 1000 g / eq の範囲、より好ましくは 300 ~ 700 g / eq の範囲の、ASTM D 1652 に従うエポキシ当量を有することが好ましい。本開示の範囲内で有利に使用されるエポキシ官能基を含むシリコーン系樹脂の例は、Silikopon (登録商標) EF (Evonik Industries) である。

## 【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

## b) エラストマー変性エポキシ樹脂

本発明の2成分(2K)組成物は、エラストマー変性エポキシ樹脂を必然的に含み、この樹脂は、望ましくは200~2500g/eq.、例えば200~500g/eq.のエポキシ当量を有するべきである。

## 【0047】

本発明を限定する意図はないが、前記エラストマー変性エポキシ樹脂b)は、該組成物の第1成分の1~40重量%、好ましくは5~30重量%を構成することが好ましい。本組成物の望ましい構成の別の表現では、上記のものと相互に排他的であることを意図しないが、該組成物は、全組成物の重量に基づいて、1~20重量%、好ましくは1~15重量%の、前記エラストマー変性エポキシ樹脂b)を含有する。

10

## 【0048】

エポキシ樹脂(以下、E1と示す)のエラストマー変性は、当業者に既知の任意の適切な方法によって行ってよいが、一般に、変性剤(以下、M1と示す)の官能基とエポキシ樹脂(E1)のオキシラン基との間の触媒付加反応によって行うべきである。このような付加反応は、適切な溶媒中、以下の条件のうち少なくとも1つのもで行われ得る：i)温度40~200；ii)0.5~5時間の反応時間；iii)触媒作用。触媒の例としては、以下が挙げられる：トリブチルアミンなどの第三級アミン触媒；第四級アンモニウム塩、例えば塩化テトラブチルアンモニウム；第三リン酸塩、例えばトリフェニルフォスフェート；第4級ホスホニウム塩、例えばヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム(ETPPI)；金属塩、例えばAMC-2(オクタン酸クロム塩)；およびこれらの組合せ、ここで、段階的な付加反応が行われる。

20

## 【0049】

変性されるエポキシ樹脂(E1)は、1より大きい、好ましくは少なくとも2の、1,2-エポキシ当量を有する。エポキシ樹脂(E1)は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、脂肪族、脂環式、芳香族、またはヘテロ環式であってよい。エポキシ樹脂(E1)の例として、以下のものが挙げられる：多価(polyhydric)化合物のポリグリシジルエーテル；臭素化エポキシ(brominated epoxies)；エポキシノボラック、または同様のポリヒドロキシフェノール樹脂；グリコールまたはポリグリコールのポリグリシジルエーテル；および、ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル。前記エポキシ樹脂(E1)として、多価フェノールのポリグリシジルエーテルを使用することが好ましいことが認められる。

30

## 【0050】

官能化変性剤(M1)は、末端または非末端のいずれかにおいて、エポキシ樹脂(E1)のオキシラン基に対する反応性の基で官能化されている。適当な官能基としては、これらに限定されないが、以下が挙げられる：カルボキシル；アミノ；ヒドロキシル；エポキシ；メルカプタン；アンヒドリド；およびイソシアネート。さらに、変性剤(M1)は、官能化されたホモポリマーまたは官能化されたランダム、ブロック、またはスターコポリマーであってよい。

## 【0051】

重要な実施形態では、エポキシ樹脂(E1)を変性するために使用される官能性変性剤(M1)は、一般式：

40

$$X-B-X$$

を有する官能基末端ジエン含有ポリマーであり、ここで、

Bは、以下から選択されるモノマーから重合されたポリマー骨格であり：C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>ジエン；C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>ジエンおよび少なくとも1つのビニル芳香族モノマー、例えばスチレン、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル置換スチレン、またはハロゲン置換スチレン；C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>ジエンおよび少なくとも1つのビニルニトリルモノマー、例えばアクリロニトリルまたはメタクリロニトリル；C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>ジエン、少なくとも1つのビニルニトリルモノマーおよび少なくとも1つのビニル芳香族モノマー；または、C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>ジエン、少なくとも1

50

つのビニルニトリルモノマーおよび式  $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}^1$  のアクリレート（式中、 $\text{R}$  および  $\text{R}^1$  は互いに独立して水素または  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル基から選択される）；および、

$\text{X}$  は、オキシラン基と反応できる任意の官能基であってよく、その適切な例としては、カルボキシ、アミノ、ヒドロキシル、エポキシ、メルカプタン、無水物およびイソシアネート基が挙げられる。

【0052】

反応物改質剤（ $\text{M}1$ ）として、官能基末端ジエン含有ポリマーは、典型的には、 $1.1 \sim 2.5$ 、例えば  $1.5 \sim 2.5$ 、または  $1.6 \sim 2.4$  の官能性によって特徴付けられるべきである。これは一方で、ポリマーの骨格（ $\text{X}$ ）が部分的に水素化されることを排除するものではない。

【0053】

非限定的な例として、官能基末端ジエン含有ポリマー（ $\text{M}1$ ）は、以下から選択してよい：カルボキシル末端ポリブタジエン；カルボキシル末端ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）；および、カルボキシル末端ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸）。

【0054】

カルボキシル末端ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）（ $\text{CTBN}$ ）用の改質剤（ $\text{M}1$ ）が好ましいとして注目され得り、特に、以下で構成されるカルボキシル末端ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）（ $\text{CTBN}$ ）が好ましい： $5 \sim 30$  重量%のアクリロニトリル；および、 $70 \sim 95$  重量%のブタジエン。この構成とは独立して、またはこの構成に加えて、カルボキシル末端ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）（ $\text{CTBN}$ ）は、 $1000 \sim 50000 \text{ g/mol}$ 、例えば  $2000 \sim 10000 \text{ g/mol}$  の数平均分子量（ $\text{Mn}$ ）を有するべきである。さらに、カルボキシル末端ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）は、末端カルボキシル基に加えて、鎖上にペンダントした他の官能基（例えば、アミノ基、フェノール基、ヒドロキシル基、エポキシ基、メルカプタン基または無水物基）を含むことを排除されない。

【0055】

官能基末端ジエン含有ポリマーとは別に、鎖骨格に沿って非末端官能基化されたジエン含有ポリマーの使用は、いくつかの実施形態において有用であり得る。このような官能化ポリマー（ $\text{M}1$ ）としては、例えば、以下のものが挙げられる：カルボキシル化ポリブタジエン；カルボキシル化ポリ（ブタジエン-スチレン）；ミッドブロックカルボキシル化ポリ（スチレン-エチレン/ブタジエン-スチレン）；アミド化ポリ（ブタジエン-スチレン）；メルカプトポリブタジエン；エポキシ化ポリブタジエン；および、エポキシ化ポリ（ブタジエン-スチレン）。

【0056】

本発明のさらなる実施形態では、2成分（ $2\text{K}$ ）組成物は、前記少なくとも1つのエラストマー官能化エポキシ樹脂が、少なくとも1つのウレタン変性エポキシ樹脂を含むか、またはそれから構成されることを特徴とする。本実施形態において、エポキシ樹脂（ $\text{E}1$ ）を変性する官能化変性剤（ $\text{M}1$ ）は、ポリイソシアネート化合物（ $\text{I}$ ）とポリヒドロキシル（ $\text{P}$ ）化合物とを反応させることにより得られる、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーである。この実施形態を限定する意図はないが、ウレタンプレポリマー（ $\text{M}1$ ）は、以下によって特徴付けられるべきである： $i$ ）プレポリマーに基づいて、 $5 \sim 30$  重量%、好ましくは  $10 \sim 25$  重量%の  $\text{NCO}$  含量； $ii$ ） $1.1 \sim 2.5$  の官能性。これらの特徴的な特性は、既知の市販のプレポリマーに見られ得る。あるいは、成分（ $\text{I}$ ）および（ $\text{P}$ ）を、得られるプレポリマーのこれらの特性が達成されるような比率および条件下で反応させてもよい。

【0057】

プレポリマー（ $\text{M}1$ ）の調製に使用されるポリイソシアネート（ $\text{I}$ ）には、少なくとも  $2.0$  の平均イソシアネート官能価および少なくとも  $80$  の当量を有する任意の脂肪族、

10

20

30

40

50

脂環式、アリアル脂肪族、ヘテロ環式もしくは芳香族のポリイソシアネート、またはそれらの混合物が含まれる。ポリイソシアネート（I）のイソシアネート官能価は、より一般的には2.2～4.0、例えば2.3～3.5である。4.0を超える官能価を使用してもよいが、その使用により過剰な架橋が生じる可能性がある。ポリイソシアネートの当量は、典型的には100～300、好ましくは110～250、より好ましくは120～200である。

【0058】

ポリイソシアネートは、必要な場合、英国特許第889,050号に記載されているような一般に既知の方法によってビウレット化および/またはイソシアヌレート化されていてもよい。

10

【0059】

適切なポリイソシアネート（I）の例としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない：エチレンジイソシアネート；1,4-テトラメチレンジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）；ビウレットまたはHDIの三量体；1,12-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート シクロヘキサン-1,3-および1,4-ジイソシアネート、ならびにこれらの異性体の混合物；1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン；2,4-および2,6-ヘキサヒドロトリレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物；ヘキサヒドロール、3-および/または1,4-フェレンジイソシアネート；ペルヒドロ-2,5'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート；1,3-および1,4-フェレンジイソシアネート；2,4-および2,6-トリレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物；ジフェニルメタン-2,4'-および/または4,4'-ジイソシアネート（MDI）；ナフチレン-1,5-ジイソシアネート；トリフェニルメタン-4,4',4'-トリイソシアネート；および、英国特許第874,430号および第848,671号に記載されているような、アニリンとホルムアルデヒドを縮合し、続いてホスゲン化することによって得られるタイプのポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート。エステル、尿素、アロファネート、カルボジイミド、ウレトジオンおよび/またはウレタン基を含むジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートも本発明による方法で使用できることに留意されたい。

20

【0060】

ウレタンプレポリマー（M1）を誘導するために使用されるポリヒドロキシ化合物（P）は、通常、400～10000g/molの数平均分子量（Mn）を有すべきである。ポリヒドロキシ化合物（P）の水酸基価は、通常20～850mg KOH/g、好ましくは25～500mg KOH/gである。さらに、ポリヒドロキシ化合物（P）は、2価または多価の以上の、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリ（エーテルエステル）ポリオール；ポリ（アルキレンカーボネート）ポリオール；水酸基含有ポリチオエーテル；ポリマーポリオール、およびそれらの混合物から選択されることが望ましい。

30

【0061】

・低分子量のジオールおよびトリオール、例えば60～400または300g/molは、イソシアネート（I）に対して反応性であり得、これらのポリオールは通常、1つ以上の活性水素化合物（P）を含む反応混合物中で、出発分子、鎖延長剤および/または架橋剤としてのみ使用される。これに関して、2～14個、好ましくは4～10個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式および/または芳香脂肪族ジオール、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、o-、m-、p-ジヒドロキシシクロヘキサン；ジエチレングリコール；ジプロピレングリコール；ビス（2-ヒドロキシエチル）ヒドロキノン；および、1,2,4-および1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサン、グリセロール、トリメチロールプロパンなどのトリオールが言及され得る。

40

【0062】

50

・ポリエーテルポリオールは当技術分野で周知であり、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、およびポリテトラメチレンエーテルのジオールおよびトリオールが挙げられる。ポリエーテルポリオールは、一般に、400～10000g/mol、例えば1000～7000g/molの重量平均分子量(Mw)を有し得、例えば米国特許第4,269,994号、第4,218,543号、および第4,374,210号に記載されているように、活性水素含有開始剤化合物の存在下でアルキレンオキシドを重合することによって調製される。アルキレンオキシドモノマーは、典型的には、以下からなる群から選択される：エチレンオキシド、プロピレンオキシド；ブチレンオキシド；スチレンオキシド；エピクロロヒドリン；エピプロモヒドリン；およびそれらの混合物。活性水素開始剤は、典型的には、以下からなる群から選択される：水；エチレングリコール；プロピレングリコール；ブタンジオール；ヘキサジオール；グリセリン；トリメチロールプロパン；ペンタエリスリトール；ヘキサントリオール；ソルビトール；スクロース；ハイドロキノン；レゾルシノール；カテコール；ビスフェノール；ノボラック樹脂；リン酸；アミン；およびそれらの混合物。

10

#### 【0063】

・当技術分野で知られているように、ポリエステルポリオールは、ポリカルボン酸またはその無水物を多価アルコールと反応させることによって製造することができる。適切なポリカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、エンドメチレン無水テトラヒドロフタル酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、フマル酸、およびそれらの混合物が挙げられる。ポリエステルポリオールの製造に有用な多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびそれらの混合物が挙げられる。本発明に関して、有用なポリエステルポリオールは、典型的には、1000～10000g/molの重量平均分子量(Mw)を有する。

20

#### 【0064】

本発明の一実施形態において、反応物ポリヒドロキシル化合物(P)は、少なくとも1.5、好ましくは少なくとも1.8、より好ましくは少なくとも2.0であるが、4.0以下、好ましくは約3.5以下、より好ましくは3.0以下である平均官能価を有する。独立してまたは追加的に、反応物ポリヒドロキシル化合物(P)の当量は、少なくとも200g/eq、好ましくは少なくとも500g/eq、より好ましくは少なくとも1,000g/eqであるが、3500g/eq以下、好ましくは3000g/eq以下、より好ましくは2500g/eq以下である。

30

#### 【0065】

上記で定義した成分(P)および(I)から出発して、ポリウレタンプレポリマー(M1)は、バルク重合および溶液重合などの任意の適切な方法によって無水条件下で調製され得る。ポリヒドロキシル化合物(P)は、ほとんどのイソシアネート基と反応するのに十分な量で存在するが、ウレタンプレポリマー(M1)の所望の遊離イソシアネート含有量に対応するのに十分なイソシアネート基を残す。そして、ポリヒドロキシル化合物(P)がジオールとトリオールの混合物を含む実施形態では、ウレタンプレポリマー(M1)の所望のイソシアネート官能性を達成するために、ジオールとトリオールの比率を選択しなければならない。

40

#### 【0066】

本発明のさらなる好ましい実施形態では、2成分(2K)組成物は、前記少なくとも1つのエラストマー官能化エポキシ樹脂b)が、少なくとも1つのダイマー酸変性エポキシ樹脂を含むか、またはそれからなることを特徴とする。ダイマー酸修飾剤(M1)は環状

50

または非環状であってよいが、通常はC 1 8 ~ C 2 2の不飽和一酸の酸化カップリングによって調製され得るC 3 6 ~ C 4 4の脂肪族二酸である。オレイン酸、リノール酸、またはトール脂肪酸の酸化カップリングにより得られるダイマー酸が、ダイマー酸変性剤 ( M 1 ) の例として挙げられ得る。

【 0 0 6 7 】

本明細書において上記で論じた好ましい実施形態を考慮すると、適切なエラストマー変性エポキシ樹脂の市販例としては、以下が挙げられる：CVC Thermosetsから入手可能な、Hypox DA 323を含むHypox(R)樹脂；Miller-Stephensonから入手可能なEPO N 58005 および EPON 58034；三菱化学株式会社から入手可能なJER871 および J ER872；Croda Coatings and Polymers から入手可能な、B-Tough A1、A2、および A3；新日鉄化学株式会社から入手可能な、YD-171 および YD-172；ならびに、A D E K A 社から入手可能な、EPU-6、EPU-7N、EPU-11F、EPU-15F、EPU-1395、EPU-738、EPU-17、EPU-17T-6、および、EPU-80。

10

【 0 0 6 8 】

c) 硬化剤

硬化剤 c) は、1分子当たり少なくとも2つのエポキシド反応性基を有する少なくとも1つの化合物からなることを必要とし、該硬化剤は少なくとも1つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコン樹脂を含むことを特徴とする。エポキシド反応性基は、エポキシ基と反応できる基である。アルコキシ含有アミノ官能性シリコン樹脂は、以下の少なくとも1つを特徴とすべきである：i) アミン水素当量が80 ~ または100 ~ 1500 g / e q .、好ましくは150 ~ 700 g / e q .、例えば200 ~ 500 g / e q .である；および、i i) ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される重量平均分子量 ( M w ) が、150 ~ 10000 g / モル、好ましくは150 ~ 8, 000 g / モル、例えば150 ~ 5, 000 g / モルである。

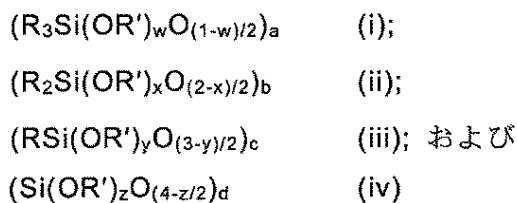
20

【 0 0 6 9 】

本発明の重要な実施形態では、硬化剤 c) は、1分子あたり少なくとも2個のアミン水素原子を有し、100 ~ 1500 g / e q .のアミン水素当量を有し、かつ、ケイ素のモル数に基づいて10 ~ 40モル%の総アルコキシ含量 ( A C ) を有する、少なくとも1つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコン樹脂 ( C <sup>1</sup> ) を含む、または、これからなり、該樹脂 ( C <sup>1</sup> ) は、以下の単位を含む：

30

【 化 2 】



ここで、

各 R は独立して、C 1 - C 1 8アルキル基、C 6 - C 1 8アリール基、または式 - R <sup>2</sup> N H R <sup>3</sup> または - R <sup>2</sup> N H R <sup>2</sup> N H R <sup>3</sup> を有するアミノ官能性炭化水素基から選択され、各 R <sup>2</sup> は独立してC 2 - C 2 0アルキレン基であり、R <sup>3</sup> はC 1 - C 6アルキル基であり；

40

a、b、c、d は、それぞれ、a + b + c + d = 1となるように ( i ) ~ ( i v ) の各単位のモル分率を定義し；かつ、

w、x、y、および z は、0 < w < 1、0 < x < 2、0 < y < 3、および 0 < z < 4となるようにアルコキシ基のモル分率を定義し、上記に定められる総アルコキシ含量 ( A C ) を満たすように選択される。

【 0 0 7 0 】

好ましい実施形態において、C <sup>1</sup> の各 R は、C 1 - C 1 2アルキル基、C 6 - C 1 8アリール基、または式 - R <sup>2</sup> N H R <sup>3</sup> または - R <sup>2</sup> N H R <sup>2</sup> N H R <sup>3</sup> を有するアミノ官能性炭

50

化水素基から独立して選択され、ここで、各  $R^2$  は独立して  $C_2 - C_{12}$  アルキレン基であり、 $R^3$  は  $C_1 - C_4$  アルキル基である。

【0071】

特に好ましい実施形態では、 $C^1$  の各  $R$  は、 $C_1 - C_6$  アルキル基、 $C_6 - C_{18}$  アリール基、または式  $-R^1NHR^2$  または  $-R^1NHR^1NHR^2$  を有するアミノ官能性炭化水素基から独立して選択され、ここで、各  $R^1$  は独立して  $C_2 - C_8$  アルキレン基であり、 $R^2$  は  $C_1 - C_2$  アルキル基を表す。決定的に好ましいのは、 $R$  にメチル置換とフェニル置換の両方を有するアミノ官能性シリコーン樹脂 ( $C^1$ ) である。

【0072】

上述したように、上の式のアミノ官能性シリコーン樹脂 ( $C^1$ ) の下付き文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  は、 $a + b + c + d = 1$  となるように、各単位のモル分率を表す。これらのモル分率は以下の条件を満たすべきである：i)  $a$  は  $0 \sim 0.40$ 、好ましくは  $0 \sim 0.20$ 、例えば  $0 \sim 0.10$  の値を有する；ii)  $b$  は、 $0.15$  以上、好ましくは  $0.15 \sim 0.8$ 、例えば  $0.15 \sim 0.6$  の値を有する；iii)  $c$  は、 $0 < c < 0.85$ 、好ましくは  $0 < c < 0.80$  の条件を満たす；iv)  $d$  は、 $0 \sim 0.20$ 、好ましくは  $0 \sim 0.10$ 、例えば  $0 \sim 0.05$  の値を有する。

【0073】

当業者であれば、上の式のアлкоキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂 ( $C^1$ ) の総アルコキシ含量 ( $AC$ ) が、 $(wa) + (xb) + (yc) + (zd)$  の和で表されることを認識するであろう。望ましくは、総アルコキシ含量は、樹脂中のケイ素のモル数に基づいて  $10 \sim 30$  モルパーセントの範囲内であるべきであり、好ましくは  $10 \sim 25$  モルパーセントの範囲内、または  $10 \sim 20$  モルパーセントの範囲内であるべきである。

【0074】

本明細書に記載のアлкоキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂 ( $C^1$ ) を調製することができる方法を限定する意図はないが、US 2012/0251729 (Horstmanら) の開示は、例示的な合成プロセスに関して有益である。

【0075】

本発明を限定する意図はないが、硬化剤  $c$ ) として、または硬化剤  $c$ ) において、有用性を有するアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂の例として、以下のものが挙げられ得る： - アミノプロピルトリエトキシシラン； - アミノプロピルトリエトキシシラン； - アミノプロピルトリメトキシシラン； - アミノプロピルシルセスキオキサン； - アミノプロピルトリメトキシシラン；N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン；ベンジルアミノ - シラン；bis - ( - トリエトキシシリルプロピル) アミン；bis - ( - トリメトキシシリルプロピル) アミン；N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン；および、N - エチル - 3 - トリメトキシシリル - メチルプロパミン。

【0076】

また、以下の市販のアлкоキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂も有益であり得る： Momentive Performance Materials Inc から入手可能な、Silquest A-1130, Silquest A-1387, Silquest Y-19139, Silquest VX 225、および Silquest Y-15744；ならびに、Wacker Chemie から入手可能な、HP2000。

【0077】

硬化剤  $c$ ) が前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーンからなるか、または本質的にそれからなることが好ましいが、前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーンの総モルに基づいて  $10$  モル%までの量の他の硬化剤の存在は、本発明によって排除されない。補助硬化剤としては、特に、エポキシド基に対して反応性の少なくとも  $2$  つのメルカプト基を有するメルカプト化合物、またはアルコキシ官能基を有さない少なくとも  $1$  つのポリアミン化合物が挙げられる。

【0078】

硬化性組成物を配合する場合、組成物が、エポキシド反応性基：エポキシド基のモル比

10

20

30

40

50



が 1.5 : 1 ~ 1 : 1.5、例えば 1.1 : 1 ~ 1 : 1.1 によって特徴付けられることが好ましい。特に、1 : 1 のエポキシド反応性基 : エポキシド基のモル比は、これらの記載範囲内に含まれており、それ自体、非常に好ましいモル比を表す。

#### 【0079】

##### 添加剤および補助成分

本発明で得られる前記組成物は、典型的には、これらの組成物に改善された特性を与えることができる補助剤および添加剤をさらに含む。例えば、補助剤および添加剤は、以下のうちの1つまたは複数を付与することができる：改善された弾性特性；改善された弾性回復力；より長い有効処理時間；より速い硬化時間；および、より低い残留タック。このような補助剤および添加剤には、可塑剤、UV安定剤を含む安定剤、酸化防止剤、強化剤、充填剤、反応性希釈剤、乾燥剤、接着促進剤、殺菌剤、難燃剤、レオロジー補助剤、着色顔料またはカラーペースト、および/または場合により、少量の非反応性希釈剤が含まれる（これらは互いに独立して、二成分系（2K）組成物の1つの成分または両方の成分に含まれてよい）。

10

#### 【0080】

完全を期すために、一般に、エポキシド反応性基を含む補助材料および添加剤は、2（2K）成分組成物の硬化剤成分にブレンドされることに留意されたい。エポキシド基を含む材料、または硬化剤と反応する材料は、一般に、2（2K）成分組成物のエポキシド含有成分中に配合される。非反応性材料は、A成分とB成分のいずれかまたは両方に配合してよい。

20

#### 【0081】

本発明の目的における「可塑剤」は、組成物の粘度を低下させ、したがってその加工性を促進する物質である。ここで、可塑剤は、組成物の総重量に基づいて、10重量%まで、または5重量%までを構成することができ、好ましくは、以下からなる群から選択される：ポリジメチルシロキサン（PDMS）；ジウレタン；Cetiol OE（デュッセルドルフのCognis Deutschland GmbHから入手可能）などの、単官能性の直鎖または分枝鎖C4 - C16アルコールのエーテル；アビエチン酸、酪酸、チオブチル酸、酢酸、プロピオン酸エステルおよびクエン酸のエステル；ニトロセルロースとポリ酢酸ビニルに基づくエステル；脂肪酸エステル；ジカルボン酸エステル；OH基を有する脂肪酸またはエポキシ化脂肪酸のエステル；グリコール酸エステル；安息香酸エステル；リン酸エステル；スルホン酸エステル；トリメリット酸エステル；エポキシ化可塑剤；エンドキャップされたポリエチレンまたはポリプロピレングリコールなどのポリエーテル可塑剤；ポリスチレン；炭化水素系可塑剤；塩素化パラフィン；およびそれらの混合物。原理的には、フタル酸エステルを可塑剤として使用できるが、これらは毒性の可能性があるため好ましくないことに留意されたい。可塑剤は、1つ以上のポリジメチルシロキサン（PDMS）を含むか、またはそれからなることが好ましい。

30

#### 【0082】

本発明の目的における「安定剤」は、酸化防止剤、UV安定剤または加水分解安定剤として理解されるべきである。本明細書では、安定剤は、組成物の総重量に基づいて、合計で10重量%まで、または5重量%までを構成することができる。本明細書での使用に適した安定剤の標準的な市販例としては、以下が挙げられる：立体障害フェノール；チオエーテル；ベンゾトリアゾール；ベンゾフェノン；安息香酸塩；シアノアクリレート；アクリレート；ヒンダードアミン光安定剤（HALS）タイプのアミン；リン；硫黄；およびそれらの混合物。

40

#### 【0083】

本発明のこれらの組成物は、場合により、エポキシ樹脂マトリックス中に分散されたコアシェル粒子の形態の強化ゴムを含有してもよい。「コアシェルゴム」またはCSRという用語は、当該技術分野における標準的な意味に従って、主成分としてエラストマー状またはゴム状ポリマーを含むポリマーによって形成されたゴム粒子コア、および、コアにグラフト重合されたポリマーによって形成されたシェル層を表すものとして使用される。シ

50

ェル層は、グラフト重合プロセスにおいて、ゴム粒子コアの表面を部分的または全体的に覆う。重量で、コアはコアシェルゴム粒子の少なくとも50重量%を構成すべきである。

【0084】

・コアのポリマー材料は、0以下のガラス転移温度( $T_g$ )、好ましくは-20以下、より好ましくは-40以下、さらにより好ましくは-60以下のガラス転移温度( $T_g$ )を有すべきである。シェルのポリマーは、室温より高い、好ましくは30より高い、より好ましくは50より高いガラス転移温度( $T_g$ )を有する非エラストマー性、熱可塑性または熱硬化性ポリマーである。

【0085】

・本発明を限定する意図はないが、コアは、ジエンホモポリマー、例えばブタジエンまたはイソプレンのホモポリマー；ジエンコポリマー、例えばブタジエンまたはイソプレンと、1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマー（例えばビニル芳香族モノマー（メタ）アクリロニトリルまたは（メタ）アクリレート）などとのコポリマー；（メタ）アクリル酸エステルモノマーに基づくポリマー、例えばポリブチルアクリレート；および、ポリシロキサンエラストマー、例えばポリジメチルシロキサンおよび架橋ポリジメチルシロキサンから構成されてもよい。

【0086】

・同様に、本発明を限定する意図はないが、シェルは、以下から選択される1つ以上のモノマーのポリマーまたはコポリマーを含んでなることができる：メチルメタクリレートなどの（メタ）アクリレート；スチレンなどのビニル芳香族モノマー；アクリロニトリルなどのシアン化ビニル；アクリル酸などの不飽和酸および無水物；ならびに、（メタ）アクリルアミド。シェルに使用されるポリマーまたはコポリマーは、金属カルボン酸塩の形成を通じて、特に二価金属カチオンの塩の形成を通じて、イオンの架橋される酸基を有していてもよい。シェルポリマーまたはコポリマーは、1分子当たり2つ以上の二重結合を有するモノマーによって共有結合的に架橋されていてもよい。

【0087】

・含まれるコアシェルゴム粒子はいずれも、10nm~300nm、例えば50nm~200nmの平均粒径( $d_{50}$ )を有することが好ましい。前記粒径は、粒子の分布における粒子の直径または最大寸法を指し、動的光散乱によって測定される。

【0088】

本出願は、得られる硬化生成物の重要な特性（剪断強度、剥離強度および樹脂破壊靱性を含む）のバランスを提供するために、組成物中に異なる粒径を有する2種類のコアシェルゴム(CSR)粒子が存在することを排除するものではない。この実施形態では、含有されるより小さな粒子(1<sup>st</sup> CSRタイプ)は、10~100nmの平均粒径を有し得、含有されるより大きな粒子(2<sup>nd</sup> CSRタイプ)は、例えば、120nm~300nm、例えば150~300nmの平均粒径を有し得る。より小さなコアシェルゴム粒子は、典型的には、重量基準でより大きな粒子よりも過剰に使用されるべきである：例えば、3:1~5:1の、より小さなCSR粒子：より大きなCSR粒子の重量比が使用され得る。

【0089】

・コアシェルゴムを市販品から選択してもよく、例えば以下が挙げられる：The Dow Chemical Companyから入手可能なParaloid EXL 2650A、EXL 2655およびEXL2691A；Kaneka Corporationから入手可能なKane Ace（登録商標）MXシリーズ、特にMX 120、MX 125、MX 130、MX 136、MX 551、MX 553；および、Mitsubishi Rayonから入手可能なMETABLEN SX-006。

【0090】

・コアシェルゴム粒子は、組成物の総重量に基づいて、0~10重量%、例えば0~5重量%の量で組成物中に含まれるべきである。

【0091】

上述したように、本発明の組成物はさらに充填剤を含有することができる。ここで適して

10

20

30

40

50

いるのは、例えば以下である：チョーク、石灰粉末、沈降ケイ酸および/または熱分解ケイ酸、ゼオライト、ベントナイト、炭酸マグネシウム、珪藻土、アルミナ、粘土、タルク、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、砂、石英、フリント、雲母、ガラス粉、および、その他の鉱物粉砕物。有機充填剤、特にカーボンブラック、グラファイト、木繊維、木粉、おがくず、セルロース、綿、パルプ、綿、木材チップ、刻んだ藁、もみがら、粉碎したクルミの殻、および他の刻んだ繊維も使用することができる。ガラス繊維、ガラスフィラメント、ポリアクリロニトリル、炭素繊維、ケブラー（登録商標）繊維、またはポリエチレン繊維等の短繊維を添加することもできる。アルミニウム粉末も同様に充填剤として適している。

**【0092】**

10

熱分解ケイ酸および/または沈降ケイ酸は、 $10 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$  の BET 表面積を有することが有利である。それらを使用した場合、それらは本発明の組成物の粘度をさらに増加させることはないが、硬化した組成物の強化に寄与する。

**【0093】**

より高い BET 表面積、有利には  $100 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に  $110 \sim 170 \text{ m}^2 / \text{g}$  の BET 表面積を有する熱分解ケイ酸および/または沈降ケイ酸を充填剤として使用することも同様に考えられる。BET 表面積がより高いために、硬化した組成物を強化する効果が、より少ない重量割合のケイ酸で達成される。

**【0094】**

鉱物シェルまたはプラスチックシェルを有する中空球も充填剤として適している。これらは、例えば、商品名 Glass Bubbles（登録商標）の商品名で市販されている中空のガラス球であり得る。Expancel（登録商標）や Dualite（登録商標）などのプラスチック系の中空球体を使用することができ、これは EP 0 520 426 B1 に記載されている：これらは無機または有機物質で構成されており、それぞれ、1 mm 以下、好ましくは  $50 \mu\text{m}$  以下の直径を有する。

20

**【0095】**

組成物にチキソトロピー性を付与する充填剤は、多くの用途に好ましくあり得る：そのような充填剤は、レオロジー助剤とも記載され、例えば、硬化ヒマシ油、脂肪酸アミド、または PVC などの膨潤性プラスチックである。

**【0096】**

30

本発明の組成物中に存在する充填剤の総量は、組成物の総重量に基づいて、好ましくは  $0 \sim 30$  重量%、より好ましくは  $0 \sim 20$  重量%であろう。硬化性組成物の望ましい粘度は、通常、添加される充填剤の総量によって決定され、チューブなどの適切なディスプレイ装置から容易に押し出すためには、硬化性組成物は、 $3000 \sim 150,000$ 、好ましくは  $40,000 \sim 80,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、さらには  $50,000 \sim 60,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  の粘度を有するべきである。

**【0097】**

金属キレート特性を有する化合物を本発明の組成物に使用して、硬化した接着剤の基材表面への接着力の向上を補助してよいことに留意されたい。さらに、K - F L E X X M - B 3 0 1 という商品名で King Industries から販売されているアセトアセテート官能化変性樹脂も、接着促進剤として使用するのに適している。

40

**【0098】**

適当な含量の例は、二酸化チタン、酸化鉄、またはカーボンブラックである。

**【0099】**

貯蔵寿命をさらに延ばすために、乾燥剤を使用して湿気の浸透に関して本発明の組成物をさらに安定させることがしばしば賢明である。反応性希釈剤を使用することにより、特定の用途のために本発明による接着剤またはシーラント組成物の粘度を下げる必要性も時々存在する。存在する反応性希釈剤の総量は、組成物の総重量に基づいて、典型的には  $15$  重量%まで、好ましくは  $0.5 \sim 5$  重量%である。好ましくは、シラノールが希釈剤として存在する。

50

## 【0100】

本発明の組成物中の溶媒および非反応性希釈剤の存在も排除されず、これにより、その粘度を有効に低減することができる。例えば、例示にすぎないが、本発明の組成物は以下の1つ以上を含有してよい：キシレン；2-メトキシエタノール；ジメトキシエタノール；2-エトキシエタノール；2-プロポキシエタノール；2-イソプロポキシエタノール；2-ブトキシエタノール；2-フェノキシエタノール；2-ベンジルオキシエタノール；ベンジルアルコール；エチレングリコール；エチレングリコールジメチルエーテル；エチレングリコールジエチルエーテル；エチレングリコールジブチルエーテル；エチレングリコールジフェニルエーテル；ジエチレングリコール；ジエチレングリコールモノメチルエーテル；ジエチレングリコールモノエチルエーテル；ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル；ジエチレングリコールジエチルエーテル；ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル；プロピレングリコールブチルエーテル；プロピレングリコールフェニルエーテル；ジプロピレングリコール；ジプロピレングリコールモノメチルエーテル；ジプロピレングリコールジメチルエーテル；ジプロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル；N-メチルピロリドン；ジフェニルメタン；ジイソプロピルナフタレン；Solvesso（登録商標）製品（Exxon から入手可能）などの石油留分；tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、および、8, 11, 14-ペンタデカトリエニルフェノール等のアルキルフェノール類；スチレン化フェノール；ビスフェノール；芳香族炭化水素樹脂、特にエトキシ化またはプロポキシ化フェノールなどのフェノール基を含むもの；アジベート；セバケート；フタレート；ベンゾエート；有機リン酸エステルまたは有機スルホン酸エステル；およびスルホンアミド。

10

20

## 【0101】

上記とは別に、該溶媒および非反応性希釈剤は、組成物の総重量に基づいて、合計で10重量%未満、特に5重量%未満、または2重量%未満を構成することが好ましい。

## 【0102】

完全性のために、本発明の組成物は、ヘキシルアミンおよびベンジルアミンなどの1つまたは複数のモノアミンを含んでもよい。

## 【0103】

物理的特性を高めるために、2成分(2K)組成物は、樹脂a)とは異なるトリアルコキシ官能性シリコーンプレポリマーをさらに含むことが好ましい。このプレポリマーは、縮合硬化性であり、架橋を助けることができる。好ましくは、2成分(2K)組成物は、トリメトキシシリコーンプレポリマーをさらに含む。例は、Silmer TMS Di-400のような商品名Silmer TMSで市販され入手可能である。好ましい実施形態では、トリアルコキシ官能性シリコーンプレポリマーは、組成物の総重量に基づいて、0.1~5重量%、より好ましくは0.5~3重量%の量で存在する。

30

## 【0104】

さらに、潤滑粒子添加剤を、好ましくは成分(A)に添加することができる。適切な潤滑粒子添加剤のいくつかの例は、グリセリド、ワックス、および他のポリマーである。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、合成直鎖炭化水素、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびそれらの組み合わせが、適切な潤滑粒子添加剤である。最も好ましいものは、ポリテトラフルオロエチレン、特に微粉化ポリテトラフルオロエチレンである。好ましい実施形態では、潤滑粒子添加剤は、組成物の総重量に基づいて、0.1~5重量%、より好ましくは0.5~3重量%の量で存在する。

40

## 【0105】

好ましい実施形態では、2成分(2K)組成物は以下を含む：

(A) 第1成分であって、以下：

a) 少なくとも1つのシリコーンエポキシ樹脂、および

b) 任意に、少なくとも1つのエラストマー変性エポキシ樹脂を含む第1成分；

50

(B) 第2成分であって、以下：

c) 1分子当たり少なくとも2つのエポキシド反応性基を有する少なくとも1つの化合物からなる硬化剤であって、該硬化剤は、少なくとも1つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂を含むことを特徴とする硬化剤を含む第2成分、

ここで、前記組成物は触媒を含まず、該硬化剤c)で提供されるエポキシド反応性基：エポキシド基のモル比が、1.5：1～1：1.5、好ましくは1.1：1～1：1.1、より好ましくは1：1であり、好ましくは成分(A)中に、トリアルコキシ官能性シリコーンプレポリマー、潤滑粒子添加剤および/または希釈剤をさらに含むことを特徴とする。

【0106】

さらにより好ましい実施形態では、2成分(2K)組成物は以下を含む：

A) 第1成分であって、該第1成分の総重量に基づいて、

10～60重量%のa)前記少なくとも1つのシリコーンエポキシ樹脂a)；

1～40重量%のb)少なくとも1つのエラストマー変性エポキシ樹脂b)；

を含む、第1成分、

B) 第2成分であって、以下：

c) 1分子当たり少なくとも2つのエポキシド反応性基を有する少なくとも1つの化合物からなる硬化剤であって、該硬化剤は、少なくとも1つのアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂を含むことを特徴とする硬化剤

を含む、好ましくはこれからなる、第2成分、

ここで、前記組成物は触媒を含まず、該硬化剤c)で提供されるエポキシド反応性基：エポキシド基のモル比が、1.5：1～1：1.5、好ましくは1.1：1～1：1.1、より好ましくは1：1であり、成分(A)中に以下：

それぞれ該組成物の総量に基づいて、

- 0.5～5重量%の少なくとも1つの希釈剤、好ましくはシラノール、

- 0.1～5重量%の少なくとも1つのトリアルコキシ官能性シリコーンプレポリマー、好ましくはトリメトキシシリコーンプレポリマー、および/または、

- 0.1～5重量%の少なくとも1つの潤滑粒子添加剤、好ましくはポリテトラフルオロエチレン

を含むことを特徴とする。

【0107】

方法および用途

2成分(2K)硬化性組成物について、反応性成分はその硬化を誘発するような方法と一緒に混合される：反応性化合物は、均一な混合物を得るために十分な剪断力下で混合すべきである。これは特別な条件や特別な装置を用いずに達成できると考えられる。とはいえ、適当な混合装置としては次のものが挙げられる：静的混合装置；磁気攪拌子装置；ワイヤー式泡立て装置；オーガー；パッチミキサー；プラネタリーミキサー；C.W. Brabender または Banburry (登録商標) スタイルミキサー；ならびに、ブレード型ブレンダーおよびロータリーインペラなどの高せん断ミキサー。

【0108】

一般に2リットル未満の容量が使用される小スケールライナー用途の場合、2成分(2K)組成物の好ましい包装は、2つの管状チャンバーが互いに並んで、又は互いの内側に配置され、ピストンで密閉された、並列型ダブルカートリッジまたは同軸カートリッジである：これらのピストンの駆動により、有利には密接に取り付けられたスタティックミキサーまたはダイナミックミキサーを介して、該カートリッジから成分を押し出すことができる。より大量の用途の場合、組成物の2つの成分は、ドラムまたはバケツに有利に保管され得り、この場合、2つの成分は、油圧プレスを介して、特に従動プレートを介して押し出され、パイプラインを介して混合装置に供給され、それにより硬化剤成分とバインダー成分とを細かく均一に混合することができる。いずれにしても、どのような包装でも、バインダー成分を気密および防湿シールして配置し、両方の成分を長期間(理想的には1

10

20

30

40

50

2 か月以上) 保存できるようにすることが重要である。

【0109】

本発明に適し得る二成分吐出装置および方法の非限定的な例としては、米国特許第6, 129, 244号および米国特許第8, 313, 006号に記載されているものが挙げられる。

【0110】

2成分(2K)の硬化性組成物は、25 で、200000 mPa・s未満、例えば100000 mPa・s未満の初期粘度(混合直後、例えば混合後2分以内に測定)を示すように広く配合されるべきである。前記粘度特性とは独立して、または前記粘度特性に加えて、2成分(2K)組成物は、混合およびその後の硬化時に気泡(泡)が生じないように配合されるべきである。さらに、2成分(2K)組成物は、以下の特性の少なくとも1つ、望ましくは少なくとも2つ、最も望ましくは全てを示すように配合されるべきである：i) 長いポットライフ、典型的には少なくとも25分、通常は少なくとも60分または120分、ここでのポットライフとは、20 における混合物の粘度が50,000 mPa・s以上に上昇するまでの時間であると理解されたい；ii) 最高発熱温度が120 以下、好ましくは100 以下、より好ましくは80 以下；および、iii) 硬化後、室温および相対湿度50%で7日間保管した後のショアA硬度が、少なくとも50、好ましくは60、より好ましくは少なくとも70である。

10

【0111】

本発明の組成物の硬化は、-10 ~ 120 、好ましくは0 ~ 70 、特に20 ~ 60 の範囲の温度で起こり得る。適切な温度は、存在する特定の化合物および所望の硬化速度に依存し、必要に応じて簡単な予備試験を使用して当業者が個々の場合に決定することができる。もちろん、10 ~ 35 または20 ~ 30 の温度での硬化は、混合物を通常の周囲温度から実質的に加熱または冷却する必要がなくなるので、特に有利である。しかしながら、適用可能な場合には、2成分(2K)組成物のそれぞれの成分から形成される混合物の温度は、マイクロ波誘導を含む従来の手段を使用して、混合温度および/または適用温度よりも高くしてもよい。

20

【0112】

本発明による硬化性組成物は、特に以下の用途に使用できる：ワニス；インク；繊維および/または粒子用の結合剤；ガラスのコーティング；石灰および/またはセメント-結合石膏、石膏含有表面、ファイバーセメント建築材料およびコンクリートなどの鉱物建築材料のコーティング；合板、ファイバーボード、および紙などの、木材および木質材料のコーティングおよびシーリング；金属表面のコーティング；アスファルトおよびアスファルトを含む舗装のコーティング；さまざまなプラスチック表面のコーティングおよびシール；ならびに、レザーおよび繊維製品のコーティング。

30

【0113】

特に好ましい実施形態では、本発明の組成物を基材に塗布し、付着性の高耐摩耗性のコーティングを生成する。接着操作は室温で影響を受けることが多く、硬化後に、効果的な耐摩耗性が得られる。さらに、機械的構造の表面または床もしくは舗装に結合させる場合、コーティング組成物は表面に腐食保護をもたらすことができ、特定の構造の操作または効率性に悪影響を与える化合物と表面が接触するのを防ぐことができる。

40

【0114】

上述の適用のそれぞれにおいて、該組成物は、以下のような従来塗布方法によって塗布することができる：ブラッシング；例えば、組成物が無溶剤の場合には4塗布ロール装置を使用し、溶剤を含む組成物には2塗布ロール装置を使用する、ロールコーティング；ドクターブレードアプリケーション；印刷法；スプレー法(エア霧化スプレー、エアアシストスプレー、エアレススプレー、および大量低圧スプレーが包含されるが、これらに限定されない)。コーティングおよび接着剤用途に使用する場合、10~500 μm程度の湿潤膜厚に塗布することが推奨される。この範囲内でより薄い層を塗布するとより経済的であり、コーティング用途にサンディングが必要となり得る厚い硬化領域ができる可能性

50

が低くなる。しかしながら、不連続な硬化膜の形成を避けるために、より薄いコーティングまたは層を塗布する際には、細心の注意を払う必要がある。

【0115】

・完全性のために、本発明は「フィルム接着剤」の形態のエポキシ接着剤の調製を妨げるものではないことに留意されたい。エポキシ樹脂、硬化剤、およびその他の望ましい成分のプレポリマー混合物は、ポリマーフィルム基材上にコーティングとして塗布され、ロールアップされ、成分間の化学反応を抑制するのに十分な低温で保管される。必要に応じて、フィルム接着剤を低温環境から取り出し、金属または複合部品に適用し、裏紙を剥がして組み立てを完了し、オープンまたはオートクレーブ中で硬化させる。

【0116】

以下の実施例は本発明を説明するものであり、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

【実施例】

【0117】

実施例では、以下の市販製品を使用した：

エポキシ-シリコン樹脂	Silikopon EF	～450g/モルのエポキシ当量を有するシリコンエポキシ樹脂	
エポキシ樹脂	B-tough A1	Croda Coatings and Polymers EEW-376製、反応性エポキシ機能性強化成分	
希釈剤	シラノール		
添加剤 1	Silmer TMS Di-400	直鎖状トリメトキシシラン末端ポリシロキサン	
添加剤 2	Fluo 400XF	Micro Powders Inc. 製、マイクロ化ポリテトラフルオロエチレン	
充填剤 1	炭化ケイ素		
充填剤 2	酸化亜鉛		
チキソトロピー剤	Aerosil R 972		
添加剤 3	カーボンブラック		
触媒	DBTDL		
硬化剤*	Silres HP 2000	Wacker Chemie 社製、2.6～2.9のアミン価を有する、アミノ官能性メチルフェニルアルコキシシロキサン樹脂	

【0118】

実施例では、以下の試験を実施した。

オープンタイム：これは、室温、湿度50%において、組成物を基材に塗布後、接着結合が形成される最長の時間として測定した。例えば、組成物が最初のボール紙片に塗布され：i) 5秒後に、別のボール紙片になお塗布がされ、まだ最初のボール紙片になお接着されるが、ii) 6秒後、組成物が硬すぎて固定され、2つのボール紙片の間に結合が形成され得ると、オープンタイムは5秒になる。

【0119】

タックフリータイム：これは、23℃、相対湿度50%において、湿潤層の厚さ75μmでコーティングを塗布することによって決定された。清潔で乾燥した指で表面に触れた後、指紋がもはや観察できなくなった場合、コーティングが粘着性がない(タックフリーである)とみなした。タックフリータイムは計時装置を用いて測定した。

【0120】

残りの試験(耐摩耗性、耐食性、および鉛筆硬度)は、組成物を室温で24時間硬化さ

10

20

30

40

50

せた後に実施した。

#### 【0121】

耐摩耗性：標準Taber Abraser Model 5150に取り付けられ、それぞれにさらに1 kgの負荷をかけた、CS-17ホイールを使用して、以下に説明する本発明の組成物および比較組成物でコーティングした、取り付けられた基板のストリップ(10 cm × 10 cm)の表面を研磨した。付着した粒子状物質を除去するために、まずは試験片を洗浄し、次に研磨前に重量を測定した。完全性のために、CS-17研磨ホイールは、Byk-Gardnerから入手し、各サンプルテストの前に、S-11リフェーシングディスクに対して、50サイクルで、再調整した。サイクルを自動的にカウントするTaber Abraserに通電し、Taber Abraserによる有機コーティングの耐摩耗性に関するASTM D4060 10  
標準試験法に従って、3000サイクル後のサンプルについて、重量減少法を使用して摩耗を評価した。以下の実施例は、摩耗前後の試験片の重量の差として重量損失(L, mg)を報告する。

#### 【0122】

耐食性：塩水噴霧試験は、金属基材に適用したコーティングの耐食性を判定するための標準化された方法である。本試験を、塩水噴霧キャビネット内で実施し、塩水(5重量% NaCl)を噴霧して、本発明の塗料組成物を塗布した試験パネルの表面に噴霧し、パネルに線を引いた。線を引いたパネルを、高度に腐食性の環境を再現する塩霧の中で500時間保持した。試験パラメータは、ASTM B117 塩霧装置の操作に関する標準慣行に従って使用された。 20

#### 【0123】

鉛筆硬度：コーティングの硬度、および傷や摩耗に対する耐性は、ASTM 3363 鉛筆試験によるフィルム硬度の標準試験方法に従って測定した。

#### 【0124】

実施例1~20

実施例の組成を表1および表2に示す。実施例1では、結合剤、充填剤、硬化剤を含むベース配合物を使用している。実施例2~12は、基本配合物に様々な量の添加剤、充填剤、および希釈剤が組み込むことにより、性能を改良するために配合されている。実施例13~16は、実施例12のシリコンエポキシ樹脂を変性エポキシ樹脂で部分的に置き換えて調製される。実施例17および18は、硬化剤と結合剤の混合比の±5%による組成物の許容限界を研究している。比較実験例18および19は、組成物の硬化特性を研究するために、触媒としてDBDLを使用して実施される。 30

#### 【0125】

2つの部分を混合後、得られた混合物のオープンタイム、タックフリーおよびタッチドライタイムを評価した。室温で24時間硬化させた後、コーティング厚さ、鉛筆硬度試験による硬度、耐摩耗性、接触角、及び表面自由エネルギーを測定した。

#### 【0126】

表に、硬化した組成物のさまざまなパラメータとそれぞれの性能を説明する。実施例1~12の全ての組成物は、240~260ミクロンの範囲のコーティング厚さで、40~50分の良好なオープンタイム、45~55分のタックフリータイム、150分を超えるタッチドライタイムを示す。 40

#### 【0127】

他のすべての特定の添加剤および希釈剤を含まないベース組成物(実施例1)は、非常に高い摩耗値、高い表面自由エネルギーを有し、比較的低い接触角を有する。添加剤1(実施例2)、添加剤2(実施例7、8)、及び希釈剤(実施例5、6)を部分的に添加しても、摩耗特性は変化しなかった。しかし、添加剤2をパートAの全組成物の2重量%を超えて添加すると(実施例3、4)、耐摩耗特性は顕著に増加する。

#### 【0128】

希釈剤(実施例5、6)及び添加剤1(実施例7、8)のみの部分的な添加は、ベース組成物(実施例1)の接触角を顕著に増加させ、表面自由エネルギーを減少させた。 50



## 【0129】

実施例9～12では、添加剤1および希釈剤が、添加剤2の異なる重量比でベース配合物に含まれている。添加剤1および希釈剤とともに添加剤2の配合量を増やすと、摩耗量が減少し、接触角が増加し、表面自由エネルギーが低下するため、性能が向上する。したがって、実施例12は、より優れた性能を示す。

## 【0130】

耐摩耗性、耐衝撃性、接触角および表面自由エネルギーなどの重要な特性のいくつかは、パートAの共結合剤として変性エポキシ樹脂を用いて、実施例12組成物を変更することにより、顕著に改善することができる。実施例13-16に見られるように、実施例12の組成物においてシリコンエポキシ樹脂をエポキシ樹脂に部分的に置き換えると、顕著に改善された耐衝撃性とともに、耐摩耗性、接触角、表面自由エネルギーの点で組成物の性能がさらに改善される。エポキシ樹脂を添加すると、添加剤や希釈剤の相分離がさらに強化され、組成物に柔軟性が付与されるため、性能の向上が観察される。

10

## 【0131】

実施例1～18は触媒を使用せずに硬化され、40分を超える良好なオープンタイム、通常45分を超えるタックフリータイムを示す。しかし、触媒(DBTDL)硬化組成物(比較例19および20)は、25分の非常に短いオープンタイムを示し、タックフリータイムは25分未満である。また、タッチドライタイムは触媒の存在によりマイナスに作用する。さらに、触媒硬化組成物(比較例19および20)のコーティング厚さは、触媒がより速い反応を促進するにつれて大きくなり、これにより、2つの成分を混合後、配合物の粘度が急速に増加し、その結果、240～260ミクロンの厚さを示す触媒不含の組成物と比較すると、コーティング厚さが厚くなる。より速い硬化は、コーティングの性能、すなわち、摩耗値の増加、耐衝撃性の低下、および急速な硬化と不十分な機械的特性による表面自由エネルギーの増加にも影響を与える。

20

## 【0132】

実施例13～18は鉛筆硬度9Hを得る。これらの触媒不含の組成物は、非常に高い耐摩耗性(すなわち、CS-17 Taber Abraser ホイール、1kg荷重で、3000サイクルの摩耗を実施後でさえ、重量損失が30mg未満)を有する。しかし、その一方で、触媒ベースの組成物(19および20)は、同じ試験でより多くの重量損失(すなわち>50mg)を与える。

30

## 【0133】

40

50

【表 1】

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10
成分、パートA										
エポキシシリコーン樹脂	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0
エポキシ樹脂										
希釈剤					1	2			2	2
添加剤 1							0.5	1	1	1
添加剤 2		1	2	3						1
充填剤 1	52.4	51.4	50.4	49.4	51.4	50.4	51.9	51.4	49.4	48.4
充填剤 2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
チキソトロピー剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
添加剤 3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
触媒	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成分、パートB										
<sup>1</sup> 硬化剤	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1
特性										
オープンタイム [分]	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50
膜形成タイム [分]	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55
タッチドライタイム [分]	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180
乾燥フィルム厚 [ミクロン]	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260
鉛筆硬度	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H
<sup>2</sup> 摩耗性、3000サイクル [mg]	>200	>200	>50	>50	>200	>200	>200	>100	>100	>100
<sup>3</sup> 衝撃強度 [lb/inch]	8	6	8	6	8	8	8	8	8	8

<sup>1</sup>パートA 100グラムに対する硬化剤の重量

上の表の全ての性能特性は、室温で24時間の硬化後に測定される。

<sup>2</sup>重量1kgのCS-17 ホイール、3000サイクルでの重量損失、ASTM D4060

<sup>3</sup>ガーデナー衝撃試験機、BYK

【0134】

10

20

30

40

50

【表 2】

	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18	Ex. 19	Ex. 20
成分、パートA										
エポキシシリコーン樹脂	42.0	42.0	37.0	35.0	32.0	27.0	35.0	35.0	35.0	35.0
エポキシ樹脂			5.0	7.0	10.0	15.0	7.0	7.0	7.0	7.0
希釈剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
添加剤 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
添加剤 2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
充填剤 1	47.4	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4	45.8	45.2
充填剤 2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
チキソトロピー剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
添加剤 3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
触媒	-	-	-	-	-	-	-	-	0.62	1.24
成分、パートB										
<sup>1</sup> 硬化剤	23.1	23.1	23.6	23.8	24.1	24.7	25.0	22.6	23.8	23.8
特性										
オープンタイム [分]	40-50	40-50	45-55	45-55	35-45	35-45	50-60	60-70	15-25	10-15
膜形成タイム [分]	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	35-40	55-65	20-25	10-20
タッチドライタイム [分]	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180	190	50-80	40-70
乾燥フィルム厚 [ミクロン]	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260	240-260	350-400	350-400
鉛筆硬度	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H
<sup>2</sup> 摩耗性、3000サイクル [mg]	>50	<50	<30	<30	<30	<30	<30	<30	>50	>100
<sup>3</sup> 衝撃強度 [lb/inch]	8	8	10	10	10	10	6	8	6	6

<sup>1</sup>パートA 100グラムに対する硬化剤の重量

上の表の全ての性能特性は、室温で24時間の硬化後に測定される。

<sup>2</sup>重量1kgのCS-17 ホイール、3000サイクルでの重量損失、ASTM D4060

<sup>3</sup>ガーデナー衝撃試験機、BYK

10

20

30

40

50

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No <b>PCT/EP2022/066797</b>
--

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV.	C08G59/30	C08G59/32 C08G59/50 C09D163/00 C09J163/00
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>C08G C09J C09D</b>		
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) <b>EPO-Internal</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<b>Y</b>	<b>WO 2021/004624 A1 (HENKEL AG &amp; CO KGAA [DE]) 14 January 2021 (2021-01-14) page 1, lines 5-9; claims 1,2,14</b> -----	<b>1-15</b>
<b>Y</b>	<b>CN 107 502 132 B (LONGWOOD NINGBO NEW MATERIAL TECH CO LTD) 24 July 2020 (2020-07-24) paragraph [0001]; claims 1,3</b> -----	<b>1-15</b>
<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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <b>1 September 2022</b>	Date of mailing of the international search report <b>09/09/2022</b>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Goulis, Panagiotis</b>	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

1

50

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

**PCT/EP2022/066797**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
<b>WO 2021004624 A1</b>	<b>14-01-2021</b>	<b>AU 2019456207 A1</b>	<b>03-03-2022</b>
		<b>CA 3146215 A1</b>	<b>14-01-2021</b>
		<b>CN 114096583 A</b>	<b>25-02-2022</b>
		<b>EP 3997153 A1</b>	<b>18-05-2022</b>
		<b>US 2022127449 A1</b>	<b>28-04-2022</b>
		<b>WO 2021004624 A1</b>	<b>14-01-2021</b>
-----			
<b>CN 107502132 B</b>	<b>24-07-2020</b>	<b>NONE</b>	
-----			

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

C 0 9 D 163/00 (2006.01)  
C 0 9 D 183/04 (2006.01)

## F I

C 0 9 D 163/00  
C 0 9 D 183/04

## テーマコード (参考)

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,N  
E,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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,J  
O,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,M  
Z,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,  
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 岩木 郁子

## (72)発明者

クッチェラパティ, サティアナラヤナ ラジュ

インド 4 1 1 0 5 7 プネー、ヒンジャワディー・フェイズ - 1、マルジ・ロード、シデワスティ、  
マイトゥリー・コンプレックス、ビー - 3 0 3

## (72)発明者

パテル, ミヒルクマール

インド 4 1 1 0 5 7 プネー、ワカッド、ダッタ・マンディル・ロード、ナンダン・インスペラ・オ  
ポジット・ボラリス・ヘルスケア、ビー 1 - 9 0 5

## (72)発明者

シャー, ジャイエシュ ピー

インド 4 1 1 0 0 1 プネー、コレガオン・パーク、シュリー・ゴバルダン・ナート、レイン・ビー  
、アパートメント 3 ビー

## F ターム (参考)

4J002 CD20X CP053 CP05W CP09X FD14X GH01 GJ01 GJ02

4J038 DL031 DL052 GA07 HA026 HA446 KA03 KA08 NA11 PC08 PC10

4J040 EK031 EK052 GA11 HA306 KA16 KA42 MA09 MA10