

(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2013-515090

(P2013-515090A)

(43) 公表日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 163/00 (2006.01)	C09D 163/00	4J038
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2012-544807 (P2012-544807)	(71) 出願人	590001418
(86) (22) 出願日	平成22年12月16日 (2010.12.16)		ダウ コーニング コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成24年7月24日 (2012.7.24)		DOW CORNING CORPORA TION
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/060657		アメリカ合衆国 48686-0994
(87) 国際公開番号	W02011/084556		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ ルツバーグ ロード 2200
(87) 国際公開日	平成23年7月14日 (2011.7.14)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	61/288, 620		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成21年12月21日 (2009.12.21)	(74) 代理人	100119530
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 富田 和幸
		(74) 代理人	100165951
			弁理士 吉田 憲悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂を有するコーティング組成物

(57) 【要約】

本発明は、(A) 100重量部の少なくとも1種のエポキシ樹脂；(B) 40～900重量部の少なくとも1種のアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂；(C) 最大50重量部の少なくとも1種の有機硬化剤；(D) 最大100重量部の少なくとも1種のエポキシ官能性シリコーン樹脂；及び(E) 最大10重量部の少なくとも1種の硬化促進剤を含み、アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)がシリコン(Si)1モル当たり26～80モルパーセントの範囲内の総アルコキシ含有量を有する、コーティング組成物に関する。上述の組成物の調製方法及び基板処理方法についても開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 100重量部の少なくとも1種のエポキシ樹脂；

(B) 40～900重量部の、単位：

$(R_3 Si(OR')_w O_{(1-w)/2})_a$ (i)

$(R_2 Si(OR')_x O_{(2-x)/2})_b$ (ii)

$(R Si(OR')_y O_{(3-y)/2})_c$ (iii) 及び

$(Si(OR')_z O_{(4-z)/2})_d$ (iv)

(ここで、各Rは独立して、アルキル基、アリール基、又はアミノ官能性炭化水素基であり、各R'は独立してアルキル基であり、aが0.4未満の値を有し、bが0.15より

10

大きい値を有し、cが0より大きい～0.8の値を有し、dが0.2未満の値を有し、a + b + c + d = 1であり、wが0～1未満の値を有し、xが0～2未満の値を有し、yが0～3未満の値を有し、zが0～4未満の値を有する単位を含む。)

を有し、100～1500の-NH-当量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少なくとも1種；

(C) 最大50重量部の少なくとも1種の有機硬化剤；

(D) 最大100重量部の、単位：

$(R^3)_3 Si O_{1/2}$ e (i)

$(R^3)_2 Si O_{2/2}$ f (ii) 及び

$(R^3) Si O_{3/2}$ g (iii)

20

(ここで、R³は独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、1～8個の炭素原子を有するアリール基、グリシジルエーテル基、アルキルエポキシ基、又は脂環式エポキシ基であり、eが0.1～0.5の値を有し、fが0.1～0.5の値を有し、gが0.5～0.9の値を有する。)

を有し、200～700のエポキシ当量を有するエポキシ官能性シリコーン樹脂の少なくとも1種；並びに

(E) 最大10重量部の少なくとも1種の硬化促進剤を含み、

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)が、シリコン(Si)1モル当たり26～80モルパーセントの範囲内の総アルコキシ含有量を有する、コーティング組成物。

30

【請求項 2】

成分(B)について、cが0を超え～0.7の値を有する、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)が、シリコン(Si)1モル当たり30～70モルパーセントの範囲内の総アルコキシ含有量を有する、請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)が、シリコン(Si)1モル当たり35～60モルパーセントの範囲内の総アルコキシ含有量を有する、請求項1又は2

40

【請求項 5】

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)の粘度が、8か月間でその初期粘度の3倍以下に増加する、請求項1～4のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 6】

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)の粘度が、8か月間でその初期粘度の2倍以下に増加する、請求項1～4のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)が、総アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂重量に対して85パーセント以上の不揮発性物質を含有する、請求項

50

1 ~ 6 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【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 (B) が、総アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂重量に対して 90 パーセント以上の不揮発性物質を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

エマルジョンの形態である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

(F) 少なくとも 1 種の界面活性剤をさらに含む、請求項 9 に記載のコーティング組成物。

10

【請求項 11】

前記界面活性剤が、アニオン性、カチオン性、非イオン性及び両性界面活性剤のうちから選択される、請求項 10 に記載のコーティング組成物。

【請求項 12】

(G) 水をさらに含む、請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のコーティング組成物を反応させる工程を含む方法によって得られた硬化コーティング組成物。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のコーティング組成物を基板に塗布する工程を含む基板処理方法。

20

【請求項 15】

前記コーティング組成物を反応させる工程をさらに含む、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、(A) 100 重量部の少なくとも 1 種のエポキシ樹脂；(B) 40 ~ 900 重量部の少なくとも 1 種のアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂；(C) 最大 50 重量部の少なくとも 1 種の有機硬化剤；(D) 最大 100 重量部の少なくとも 1 種のエポキシ官能性シリコーン樹脂；及び(E) 最大 10 重量部の少なくとも 1 種の硬化促進剤を含み、アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂 (B) が、シリコン (Si) 1 モル当たり 26 ~ 80 モルパーセントの範囲内の総アルコキシ含有量を有する、コーティング組成物に関する。上述の組成物の調製方法及び基板の処理方法についても開示する。

30

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂を含有するコーティング組成物へのアミノ官能性シリコーン樹脂の添加は、アミノ官能性シリコーン樹脂を含まないコーティングより向上した特性をもたらすことが知られている。しかしながら、時間とともに、これらのコーティングはひび割れる、又は濁ることがあり得る。従って、向上した耐候性を有する、エポキシ樹脂及びアミノ官能性シリコーン樹脂含有コーティング組成物を提供することは有用であるだろう。

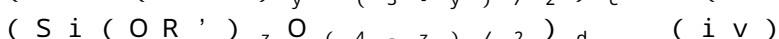
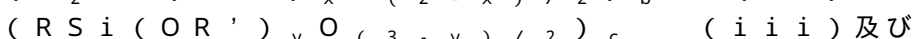
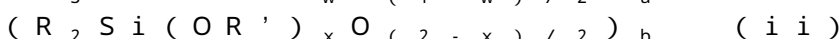
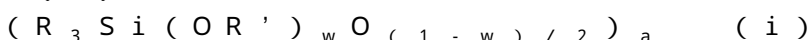
40

【発明の概要】

【0003】

本発明は、(A) 100 重量部の少なくとも 1 種のエポキシ樹脂；

(B) 40 ~ 900 重量部の、単位：



(ここで、各 R は独立して、アルキル基、アリール基、又はアミノ官能性炭化水素基であり、各 R' は独立してアルキル基であり、a が 0.4 未満の値を有し、b が 0.15 より

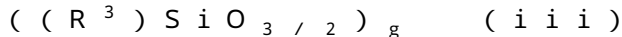
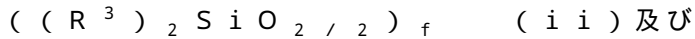
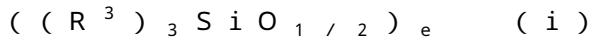
50

大きい値を有し、cが0より大きい～0.8の値を有し、dが0.2未満の値を有し、 $a + b + c + d = 1$ であり、wが0～1未満の値を有し、xが0～2未満の値を有し、yが0～3未満の値を有し、zが0～4未満の値を有する単位を含む。)

を有し、100～1500の-NH-当量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少なくとも1種；

(C)最大50重量部の少なくとも1種の有機硬化剤；

(D)最大100重量部の、単位：



(ここで、 R^3 は独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、1～8個の炭素原子を有するアリール基、グリシジルエーテル基、アルキルエポキシ基、又は脂環式エポキシ基であり、eが0.1～0.5の値を有し、fが0.1～0.5の値を有し、gが0.5～0.9の値を有する。)

を有し、200～700のエポキシ当量を有するエポキシ官能性シリコーン樹脂の少なくとも1種；並びに

(E)最大10重量部の少なくとも1種の硬化促進剤を含み、

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)が、シリコン(Si)1モル当たり26～80モルパーセントの範囲内の総アルコキシ含有量を有する、コーティング組成物である。

【0004】

本発明者らは予想外に、前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂の総アルコキシ含有量が、シリコン(Si)1モル当たり26～80モルパーセントの範囲内である場合、アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂が、向上した耐候性を有するコーティング組成物もたらずことを見出した。本発明において有用なこれらのアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、向上した保存寿命をももたらずことができ、総アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂重量に対して85パーセントより大きい不揮発性物質を含有し、これらのコーティングに付加的な利益をもたらすことができる。

【0005】

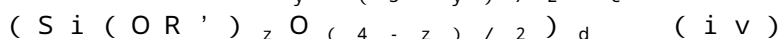
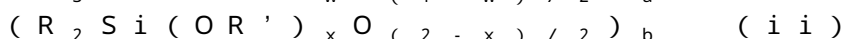
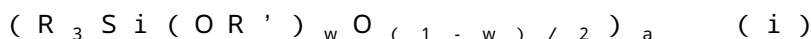
本明細書において用いる-NH-当量は、1モルのアミン水素を含有する物質の重量を意味する。本明細書において用いるエポキシ当量は、1モルのエポキシエーテルを含有する物質の重量を意味する。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明は、(A)100重量部の少なくとも1種のエポキシ樹脂；

(B)40～900重量部の、単位：

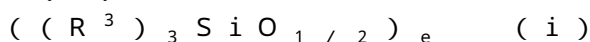


(ここで、各Rは独立して、アルキル基、アリール基、又はアミノ官能性炭化水素基であり、各R'は独立してアルキル基であり、aが0.4未満の値を有し、bが0.15より大きい値を有し、cが0より大きい～0.8の値を有し、dが0.2未満の値を有し、 $a + b + c + d = 1$ であり、wが0～1未満の値を有し、xが0～2未満の値を有し、yが0～3未満の値を有し、zが0～4未満の値を有する単位を含む。)

を有し、100～1500の-NH-当量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少なくとも1種；

(C)最大50重量部の少なくとも1種の有機硬化剤；

(D)最大100重量部の、単位：



10

20

30

40

50

$((R^3)_2 SiO_{2/2})_f$ (ii) 及び
 $((R^3) SiO_{3/2})_g$ (iii)

(ここで、 R^3 は独立して、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、1～8個の炭素原子を有するアリール基、グリシジルエーテル基、アルキルエポキシ基、又は脂環式エポキシ基であり、 e が0.1～0.5の値を有し、 f が0.1～0.5の値を有し、 g が0.5～0.9の値を有する。)

を有し、200～700のエポキシ当量を有するエポキシ官能性シリコーン樹脂の少なくとも1種；並びに

(E) 最大10重量部の少なくとも1種の硬化促進剤を含み、アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)が、シリコン(Si) 1モル当たり26～80モルパーセントの範囲内の総アルコキシ含有量を有する、コーティング組成物である。

10

【0007】

成分(A)は、少なくとも1種のエポキシ樹脂を含む。このエポキシ樹脂は、硬化剤との組み合わせにより硬化させることができる、1分子中少なくとも2つのエポキシ基を有するいずれかのエポキシ樹脂とすることができる。その分子構造及び分子量について、特定の制限はない。成分(A)の例としては、ジグリシジルエーテル樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、*o*-クレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、多価フェノールのグリシジルエーテル、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル(DGEBPA)及びビスフェノールFのジグリシジルエーテル(DGEBPF)、他のビスフェノールのグリシジルエーテル及び単核ジフェノールのグリシジルエーテル、例えばレゾルシノールのグリシジルエーテル、ヒドロキノンのグリシジルエーテル、及びカテコールのグリシジルエーテル、フェノールホルムアルデヒドノボラックのようなフェノールノボラックエポキシ樹脂のポリグリシジルエーテル、オレフィン結合のエポキシ化から誘導される脂環式エポキシ樹脂、2,2-ビス-(ヒドロキシ-フェニル)-プロパン(ビスフェノールA)とエピクロロヒドリンとの反応の生成物、トリグリシジレイソシアヌレート、並びにビス-(4-ヒドロキシ-フェニル)-メタン(ビスフェノールF)とエピクロロヒドリンとの反応から得られる生成物が挙げられる。

20

【0008】

成分(A)の例としては、より具体的には、例えば、Wilmington ChemicalよりHELOXY(登録商標)69として市販されるレゾルシノールジグリシジルエーテル{1,3-ビス-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゼン}；The Dow Chemical Company(ミシガン州ミッドランド)よりDER(登録商標)331として市販されるビスフェノールAエポキシ樹脂のジグリシジルエーテル；The Dow Chemical Company(ミシガン州ミッドランド)よりERL(登録商標)4221Dとして市販される脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジル*p*-アミノフェノール{4-(2,3-エポキシプロポキシ)-*N,N*-ビス(2,3-エポキシプロピル)アニリン}；プロモビスフェノールA{2,2-ビス(4-2,3-エポキシプロポキシ)3-プロモ-フェニル}プロパンのジグリシジルエーテル；ビスフェノールF(2,2-ビス(*p*-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル)メタン)のジグリシジルエーテル；メタ及び/又はパラ-アミノフェノール(3-(2,3-エポキシプロポキシ)*N,N*-ビス(2,3-エポキシプロピル)アニリン)のトリグリシジルエーテル；並びにテトラグリシジルメチレンジアニリン(*N,N,N',N'*-テトラ(2,3-エポキシプロピル)4,4'-ジアミノジフェニルメタン)又は本発明に用いることができる2つ以上のエポキシ樹脂の混合物が挙げられる。本発明において有用であると見出されたエポキシ樹脂のより完全なリストは、Lee, H. and Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, MacGraw-Hill Book Company, 1982 reissueに記載されている。

30

40

【0009】

成分(B)は、単位：

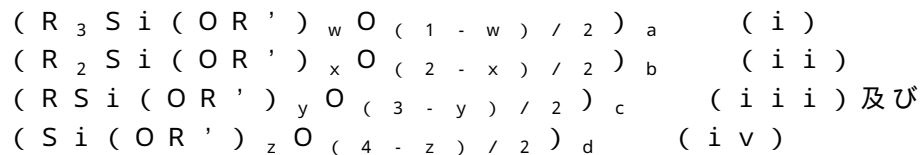
$(R_3 Si(OR'))_w O_{(1-w)/2}$ (i)

50

あるいは0.15より大きい~0.6の値を有する。下付き文字cは0より大きい~0.85未満、あるいは0より大きい~0.80、あるいは0より大きい~0.70の値を有する。下付き文字dは0.2未満、あるいは0~0.1、あるいは0の値を有する。単位
 のモル分率の合計は下付き文字 $a + b + c + d = 1$ により表される。

【0015】

アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂中の下付き文字w、x、y、及びzは、各
 単位中のアルコキシ基のモル分率を表す。下付き文字wは0~1未満の値を有する。下付
 き文字xは0~2未満の値を有する。下付き文字yは0~3未満の値を有する。下付き文
 字zは0~4未満の値を有する。アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂の総アルコ
 キシ含有量は、シリコン(Si)1モル当たり26~80モルパーセント、あるいは30
 ~80モルパーセント、あるいは30~70モルパーセント、あるいは30~60モルパ
 ーセント、あるいは35~60モルパーセントの範囲内である。総アルコキシ含有量は、
 各アミノ官能性シリコーン単位中のアルコキシのモル分率にその単位のモル分率をかけた
 後、これらの量を足すことにより割り出すことができる。具体的には、組成物：



を用いることにより、総アルコキシ含有量 = $(wa + xb + yc + zd)$ である。

【0016】

成分(B)のアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、100~1500、ある
 いは150~700、あるいは200~500の-NH-当量を有する。

【0017】

成分(B)のアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、一般的には、ゲル透過ク
 ロマトグラフィー測定に基づき、500g/mol~10,000g/mol、あるいは
 1,000~10,000、あるいは1,500~8,000の範囲内の重量平均分子量
 (Mw)を有する。

【0018】

本発明において有用なアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、一般的には向上
 した保存寿命を有する。本明細書において用いるアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン
 樹脂は、室温(25)で8か月間ゲル化しない場合、あるいはその粘度が同じ条件下で
 その初期粘度3倍以下に増加する場合、あるいはその粘度が同じ条件下でその初期粘度2
 倍以下に増加する場合、「向上した保存寿命」を有する。

【0019】

さらに、一般的には、本明細書において有用なアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン
 樹脂はニートな液体又は溶融可能な固体であり、高い不揮発性物質を含有する。本明細書
 において用いる「不揮発性物質含有量」の語は、実施例において記載する試験方法により
 測定されるように、どれくらいの物質が蒸発しないかを示す。環境選好のため、多くの場
 合高い不揮発性物質を含有する物質を用いることが好適である。あるいは、アルコキシ含
 有アミノ官能性シリコーン樹脂は、総アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂重量に
 対して85重量パーセント以上の不揮発性物質を含有する。あるいは、アルコキシ含有ア
 ミノ官能性シリコーン樹脂は、総アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂重量に対
 して90重量パーセント以上の不揮発性物質を含有する。

【0020】

一般的には、本発明において有用なアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、2
 つの方法のうちの一つによるアルコキシシランの加水分解重縮合によって調製することが
 できる。例えば、非アミノ官能性アルコキシシランの加水分解は、強酸での触媒後、アミ
 ノ官能性シランの添加、これらの種の塩基触媒平衡化を行い、アミノ官能性シリコーン樹
 脂を生成することにより達成することができる。他の例では、全加水分解は塩基触媒条件
 下、開始から存在するアミノ官能性アルコキシシランで行うことができる。両方の例にお

10

20

30

40

50

いて、加水分解後、副生成物アルコールの蒸留除去、ろ過及び溶媒の除去を行い、生成物をもたらすだろう。

【0021】

より具体的には、本発明のアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、アルキルトリアルコキシシラン、ジアリールジアルコキシシラン及びアミノアルキルジアルコキシシランの混合物を調製することにより製造することができる。この混合物を次に1~20重量%の脱イオン水で加水分解した後、副生成物アルコールの蒸留除去を行う。混合物を次にろ過し、アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂を生成する。一般的には、アリール基はフェニルであり、アルキル基はメチルであり、アルコキシ基はメトキシ又はエトキシのいずれかであり、アミノ基は上述のアミノ官能性炭化水素基である。

10

【0022】

本発明のアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、0~0.05重量%のトリフルオロメタンスルホン酸(TFMSA)で触媒される20~50重量%のアリールトリアルコキシシラン及び/又はアリールアルキルジアルコキシシランを脱イオン水(0~10重量%)で加水分解した後、副生成物アルコールの蒸留除去を行うことにより製造することもできる。最大35重量%のヘキサメチルジシロキサン(HMDS)及び最大10重量%の水を添加し、混合物を50~60℃まで加熱した後、任意で揮発物の蒸留除去を行う。最大20重量%の - アミノアルキルトリアルコキシシラン(APTES)、 - アミノアルキルモノアルコキシシラン、 - アミノアルキルモノアルコキシシラン又は - アミノアルキルジアルコキシアルキルシランを最大10重量%の水とともに添加した後、アルコールの蒸留除去を行う。最大10重量%の水及び任意で触媒量の(0~0.1重量%のKOHを生成する)1.0Nの水酸化カリウム水溶液を添加し、共沸によって水を除去する。添加する場合、水酸化物を1.0NのHCl水溶液又は酢酸で中和し、再度共沸によって水を除去した。混合物をろ過し、溶媒を除去し、アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂を生成した。一般的には、アリール基はフェニルであり、アルキル基はメチルであり、アルコキシ基はメトキシ又はエトキシのいずれかであり、アミノ基は上述のアミノ官能性炭化水素基である。

20

【0023】

本発明のアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、任意でキシレン中に溶解し、脱イオン水で加水分解したアリールトリアルコキシシラン、アリールアルキルジアルコキシシラン、及び - アミノアルキルジアルコキシアルキルシランの混合物を調製した後、副生成物アルコールの蒸留除去を行うことにより製造することもできる。得られる生成物を次にトリアルキルアルコキシシラン、追加のキシレン及び追加の水と反応させた後、水の共沸除去を行う。この反応混合物の一部に、追加のキシレン及びコロイドシリカ分散液を添加し、水を共沸によって除去する。混合物をろ過し、溶媒を除去し、シリコーン樹脂を生成する。一般的には、アリール基はフェニルであり、アルキル基はメチルであり、アルコキシ基はメトキシ又はエトキシのいずれかであり、アミノ基は上述のアミノ官能性炭化水素基である。

30

【0024】

本発明のアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂は、任意でキシレン中に溶解し、脱イオン水で加水分解したアリールトリアルコキシシラン及びアリールアルキルジアルコキシシランの混合物を調製した後、副生成物アルコールの蒸留除去を行うことにより製造することもできる。得られる生成物を次にシクロシラザンと反応させる。混合物をろ過し、溶媒を除去し、シリコーン樹脂を生成する。一般的には、アリール基はフェニルであり、アルキル基はメチルであり、アルコキシ基はメトキシ又はエトキシのいずれかであり、アミノ基は上述のアミノ官能性炭化水素基である。

40

【0025】

成分(B)は、成分(A)100部に対して40~900重量部、あるいは100~500重量部、あるいは200~400重量部の量で添加される。

【0026】

50

任意の成分(C)は、追加の架橋をもたらすことができる有機硬化剤である。この有機硬化剤はいずれかの多官能性第1級若しくは第2級ポリアミン及びそれらの付加化合物、無水物、又はポリアミドとすることができる。有機硬化剤は、エポキシ基と反応することができる活性基を有するいずれかの化合物とすることができる。それはアミノ、酸、無水物又はアジド基を有する化合物から選択することができる。有機硬化剤の例としては、ジアミノジフェニル-スルホンのような芳香族ジアミン、4,4'-メチレンジアニリンのようなメチレンジアニリン、ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、4,4'-チオジアニン、4-メトキシ-6-m-フェレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,4-トルレンジアミン、及びジアニシジンが挙げられる。メンタンジアミンのような脂環式アミン及びピリジンのような複素環アミンを用いることもできる。いくつかの例では、通常は高速反応硬化剤である第2級アルキルアミンのような脂肪族アミンを単独で又は他の有機硬化剤と組み合わせて用いることができるが、ただし、濃度及び/又は硬化温度は十分に低く、硬化速度の制御を可能にする。いくつかの好適な市販の有機硬化剤の例としては、Cognis(オハイオ州シンシナティ)より市販されるVersamine(登録商標)C-30脂環式アミン硬化剤及びDupont(デラウェア州ウィルミントン)より市販されるDytek(登録商標)EP脂肪族アミン硬化剤が挙げられる。

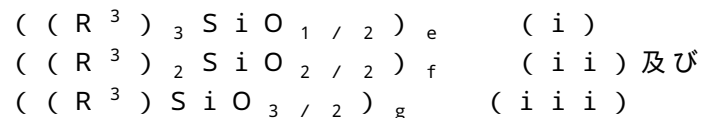
10

【0027】

成分(C)は、成分(A)100部に対して最大50重量部、あるいは0~20重量部、あるいは0.5~20重量部の量で添加することができる。

【0028】

任意の成分(D)は、単位：



(ここで、 R^3 は独立して、1~8個の炭素原子を有するアルキル基、1~8個の炭素原子を有するアリール基、グリシジルエーテル基、アルキルエポキシ基、又は脂環式エポキシ基であり、eが0.1~0.5の値を有し、fが0.1~0.5の値を有し、gが0.5~0.9の値を有する。)

を有し、200~700のエポキシ当量を有するエポキシ官能性シリコーン樹脂の少なくとも1種である。

30

【0029】

成分(D)中、 R^3 のアルキル基は1~18個の炭素原子を有し、例としてはRについて上述したアルキル基が挙げられる。 R^3 のアリール基は6~12個の炭素原子を有し、ハロゲン原子で置換してもよく、又は非置換であってもよい。これらのアリール基の例としてはRについて上述したアリール基が挙げられる。グリシジルエーテル基の例としては、2-グリシドキシエチル、3-グリシドキシプロピル、4-グリシドキシブチル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルのようなアルキルグリシジルエーテル基が挙げられる。アルキルエポキシ基の例は、2,3-エポキシプロピル、3,4-エポキシブチル、及び4,5-エポキシペンチルであり、脂環式エポキシ基の例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル、3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル、3,4-エポキシシクロヘキシルブチル、及びアルキルシクロヘキセンオキシド基のような一価エポキシシクロアルキル基が挙げられる。

40

【0030】

あるいは、各 R^3 は独立して1~8個の炭素原子を有するアルキル基、6~8個の炭素原子を有するアリール基、グリシジルエーテル基、アルキルエポキシ基、脂環式エポキシ基及び炭化水素基から選択される。あるいは、各 R^3 は独立してメチル、フェニル、グリシジルエーテル基、アルキルエポキシ基、脂環式エポキシ基及び炭化水素基から選択される。

【0031】

成分(D)中の下付き文字e、f、及びgは各単位のモル分率を表す。下付き文字eは

50

0.1 ~ 0.5、あるいは0.1 ~ 0.2の値を有する。下付き文字 f は 0.1 ~ 0.5、あるいは0.1 ~ 0.3の値を有する。下付き文字 g は 0.5 ~ 0.9、あるいは0.3 ~ 0.9の値を有する。

【0032】

成分(D)のエポキシ官能性シリコーン樹脂は、200 ~ 700、あるいは300 ~ 500のエポキシ当量を有する。

【0033】

任意の成分(E)、硬化促進剤は、エポキシ樹脂中のエポキシ基と硬化剤中の活性基との間の反応を促進する化合物である。硬化促進剤の例としては、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(ヒドロキシプロピル)ホスフィン及びトリス(シアノエチル)ホスフィンのような、ホスフィン化合物；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウムテトラフェニルボレート及びメチルトリシアノエチルホスホニウムテトラフェニルボレートのような、ホスホニウム塩；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1,4-ジシアノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-5-トリアジン及び2,4-ジシアノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル-(1)]-エチル-5-トリアジンのような、イミダゾール；1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリレート、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-エチル-4-メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート及び2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾリウムテトラフェニルボレートのような、イミダゾリウム塩；2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、テトラメチルブチルグアニジン、N-メチルピペラジン及び2-ジメチルアミノ-1-ピロリンのような、アミン；トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートのような、アンモニウム塩；1,5-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノネン及び1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)-オクタンのような、ジアザビシクロ化合物；これらのジアザビシクロ化合物のテトラフェニルボレート、フェノール塩、フェノールノボラック塩及び2-エチルヘキサノエート、並びにレゾルシノールのようなアルコールが挙げられる。ジシアンジアミド及び三フッ化ホウ素を硬化促進剤として用いることもできる。

【0034】

本発明のコーティング組成物中、-NH-(アミンH)当量対エポキシ環当量の比は一般的には0.8 : 1 ~ 1.2 : 1、あるいは0.95 : 1 ~ 1.05 : 1である。

【0035】

本説明はアルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂についてのみアルコキシ含有量を有することを記載するが、当業者であれば、総アルコキシ含有量が記載の範囲内に維持される限り、他のアルコキシ含有Si樹脂部分を組成物(例えば非アミノ官能性Si樹脂)に添加することができ、アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂について必要な実際のアルコキシを低減するが、組成物中に同じ総アルコキシ基含有量をもたらすことを理解するだろう。

【0036】

本発明のコーティング組成物をエマルジョンとして製剤する場合、少なくとも1種の界面活性剤(任意の成分(F))をさらに含むことができる。界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、非イオン性、又は両性界面活性剤であってもよい。界面活性剤は別々に又は2つ以上の組み合わせで用いてもよい。適切なアニオン性界面活性剤の例としては、アルカリ金属スルホリシネート、ココナツ油酸のスルホン化モノグリセリドのような脂肪酸のスルホン化グリセリルエステル、ナトリウムオレイルイセチアネートのようなスルホン化一価アルコールエステルの塩、オレイルメチルタウリドのナトリウム塩のようなアミノスルホン酸のアミド、パルミトニトリルスルホネートのような脂肪酸ニトリルのスルホン化生成物、ナトリウム-ナフタレンモノスルホネートのようなスルホン化芳香族炭化水素

10

20

30

40

50

、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒドとの縮合生成物、ナトリウムオクタヒドロアントラセンスルホネート、アルカリ金属アルキルスルフェート、例えばナトリウムラウリルスルフェート、アンモニウムラウリルスルフェート又はトリエタノールアミンラウリルスルフェート、炭素原子8個以上のアルキル基を有するエーテルスルフェート、例えばナトリウムラウリエーテルスルフェート、アンモニウムラウリエーテルスルフェート、ナトリウムアルキルアリエーテルスルフェート、及びアンモニウムアルキルアリエーテルスルフェート、炭素原子8個以上のアルキル基を1個以上有するアルキルアリエールスルホネート、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、例えば、ヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、及びミリスチルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{SO}_3\text{H}$ 、及び $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{SO}_3\text{H}$ を含むポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル、アルキルナフチルスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、及びアミン塩が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0037】

カチオン性界面活性剤の例としては、各種脂肪酸アミン及びアミド、それらの誘導体、並びに脂肪酸アミン及びアミドの塩が挙げられる。脂肪族脂肪酸アミンの例としては、ドデシルアミンアセテート、オクタデシルアミンアセテート、及び獣脂脂肪酸のアミンのアセテート、ドデシルアナリンのような脂肪酸を有する芳香族アミンの同族体、ウンデシルイミダゾリンのような脂肪族ジアミンから誘導される脂肪アミド、オレイルアミノジエチルアミンのような二置換アミンから誘導される脂肪アミド、エチレンジアミンの誘導体、第4級アンモニウム化合物及びそれらの塩、例えば：塩化獣脂トリメチルアンモニウム；塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム；塩化ジドデシルジメチルアンモニウム；塩化ジヘキサデシルアンモニウム；水酸化オクチルトリメチルアンモニウム、水酸化ドデシルトリメチルアンモニウム、又は水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムのような水酸化アルキルトリメチルアンモニウム；水酸化オクチルジメチルアンモニウム、水酸化デシルジメチルアンモニウム、水酸化ジドデシルジメチルアンモニウム、水酸化ジオクタデシルジメチルアンモニウムのような水酸化ジアルキルジメチルアンモニウム；水酸化獣脂トリメチルアンモニウム；ココナツ油；水酸化トリメチルアンモニウム；塩化メチルポリオキシエチレンココアンモニウム；及びジパルミチルヒドロキシエチルアンモニウムメトスルフェート； β -ヒドロキシエチルステアリルアミドのようなアミノアルコールのアミド誘導体、並びに長鎖脂肪酸のアミン塩が挙げられる。

【0038】

非イオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンラウリエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエチレングリコール、エトキシ化トリメチルノナノール、及びポリオキシアルキレングリコール変性ポリシロキサン界面活性剤が挙げられる。

【0039】

用いることができる両性界面活性剤の例としては、アミノ酸界面活性剤及びベタイン酸界面活性剤が挙げられる。

【0040】

一般的な市販の界面活性剤としては、11～15個の炭素原子を有する線状アルキル基を含有するトリメチルノニルポリエチレングリコールエーテル及びポリエチレングリコールエーテルアルコール、例えば2,6,8-トリメチル-4-ノニルオキシポリエチレンオキシエタノール(6EO)(ミシガン州ミッドランドのThe Dow Chemical CompanyよりTergitol(登録商標)TMN-6として市販)、2,

6, 8 - トリメチル - 4 - ノニルオキシポリエチレンオキシエタノール (10EO) (ミシガン州ミッドランドのThe Dow Chemical CompanyよりTergitol (登録商標) TMN - 10として市販)、アルキレン - オキシポリエチレンオキシエタノール (C₁₁₋₁₅ 第2級アルキル、9EO) (ミシガン州ミッドランドのThe Dow Chemical CompanyよりTergitol (登録商標) 15-S-9として市販)、アルキレン - オキシポリエチレンオキシエタノール (C₁₁₋₁₅ 第2級アルキル、15EO) (ミシガン州ミッドランドのThe Dow Chemical CompanyよりTergitol (登録商標) 15-S-15として市販)、オクチルフェノキシポリエトキシエタノール (40EO) (ペンシルベニア州フィラデルフィアのRohm and Haas CompanyよりTriton (登録商標) X405として市販) のような各種量のエチレンオキシド単位を有するオクチルフェノキシポリエトキシエタノール、サウスカロライナ州モールドインのEmery Industriesから一般的な商品名Trycolで市販の非イオン性エトキシ化トリデシルエーテル、ニュージャージー州ウエインのAmerican Cyanamid Companyから一般的な商品名Aerosolで市販のジアルキルスルホスクシネートのアルカリ金属塩、ポリエトキシ化第4級アンモニウム塩及びイリノイ州シカゴのArmak Companyから商品名Ethoquad、Ethomeen、又はArquadで市販の第1級脂肪アミンのエチレンオキシド縮合生成物、並びにポリオキシアルキレングリコール変性ポリシロキサンが挙げられる。これらの好適な界面活性剤は他の供給業者から異なる商品名で入手することもできる。

【0041】

本発明において有用な界面活性剤としては、シリコンから誘導されるもの、ソルビタン誘導体、及び脂肪アルコール誘導体も挙げられる。より具体的には、適切な界面活性剤としては、これらに限定されないが、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンオレエート、ソルビタンイソステアレート；ラウレス - 4、ラウレス - 7、デセス - 12、ステアレス - 10を含むエトキシ化脂肪アルコールのようなアルコキシ化アルコール；ジメチコンコポリオールのような、ポリマーシリコンのヒドロキシ化誘導体；セチルジメチコンコポリオールのようなヒドロキシ化ポリマーシリコンのアルキル化誘導体；ポリグリセリル - 4 - イソステアレートのようなグリセリルエステル；並びにこれらの混合物、とくにポリマーシリコンのヒドロキシ化誘導体、ヒドロキシ化ポリマーシリコンのアルキル化誘導体及びグリセリルエステルの混合物、中でもとくにジメチコンコポリオール、セチルジメチコンコポリオール及びポリグリセリル - 4 - イソステアレートの混合物が挙げられる。もっとも好適なものは、こうした界面活性剤、すなわち、ジメチコンコポリオール、ソルビタンセスキオレエート及びラウレス - 7の混合物である。

【0042】

成分(F)はコーティング組成物に、コーティング組成物100重量部当たり最大25重量部、あるいは1~20重量部の量で添加することができる。

【0043】

本発明のコーティング組成物をエマルジョンとして製剤する場合、水(任意の成分(G))をさらに含むことができる。一般的には、水はコーティング組成物100重量部当たり0~100重量部、あるいは20~80重量部のレベルで存在する。コーティング組成物がエマルジョンの形態である場合、エマルジョンを噴霧乾燥し、樹脂/活性複合粒子を形成することができる。

【0044】

本発明のコーティング組成物は、重合性系に従来より用いられる他の成分をさらに含むことができる。これらの成分としては、これらに限定されないが、防腐剤、可塑剤、顔料、着色剤、染料、界面活性剤、増粘剤、熱安定剤、レベリング剤、へこみ防止剤、充填剤、沈殿阻害剤、紫外線吸収剤、等が挙げられる。促進剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、等のような添加剤は反応混合物中に密接に分散させることができ、明らかにこれによりポリマ

ーの一体部分となる。好適な抗酸化剤は立体ヒンダードフェノール化合物である。有機ホスファイトのような安定剤も有用である。好適なUV阻害剤はベンゾトリアゾール化合物である。

【0045】

本発明のコーティング組成物は少なくとも1種の充填剤、例えば中空マイクロスフィア、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、粉碎石英、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪藻土、ウォラストナイト、焼成クレイ、クレイ、タルク、カオリン、酸化チタン、ベントナイト、酸化第一鉄、酸化亜鉛、ガラスパール、ガラスビーズ、雲母、ガラス粉末、石炭粉、アクリル樹脂粉末、フェノール樹脂粉末、セラミック粉末、ゼオライト、スレート粉末、有機繊維、及び無機繊維をさらに含むことができる。

10

【0046】

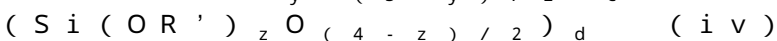
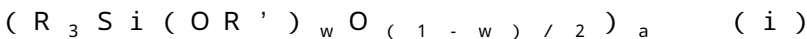
本発明のコーティング組成物は、成分(A)及び(B)、並びに任意の成分を混合(又は機械的に攪拌)し、均質な混合物を形成することにより調製することができる。これは当技術分野において知られるいずれかの便利な混合方法、例えば、へら、機械的攪拌器、パッフル及び/又はブレードを含有するインライン混合系、電動インラインミキサー、ホモジナイザー、ドラムローラー、3ロールミル、シグマブレードミキサー、パン生地ミキサー、及び2ロールミルにより達成することができる。混合の順序は重要とはみなされない。

20

【0047】

本発明は、(A)100重量部の少なくとも1種のエポキシ樹脂；

(B)40~900重量部の、単位：



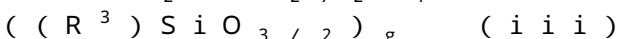
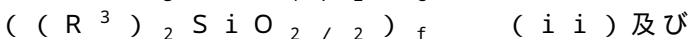
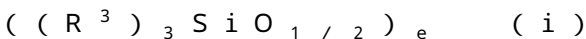
(ここで、各Rは独立して、アルキル基、アリール基、又はアミノ官能性炭化水素基であり、各R'は独立してアルキル基であり、aが0.4未満の値を有し、bが0.15より大きい値を有し、cが0より大きい~0.8の値を有し、dが0.2未満の値を有し、a+b+c+d=1であり、wが0~1未満の値を有し、xが0~2未満の値を有し、yが0~3未満の値を有し、zが0~4未満の値を有する単位を含む。)

30

を有し、100~1500の-NH-当量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少なくとも1種；

(C)最大50重量部の少なくとも1種の有機硬化剤；

(D)最大100重量部の、単位：



(ここで、R³は独立して、1~8個の炭素原子を有するアルキル基、1~8個の炭素原子を有するアリール基、グリシジルエーテル基、アルキルエポキシ基、又は脂環式エポキシ基であり、eが0.1~0.5の値を有し、fが0.1~0.5の値を有し、gが0.5~0.9の値を有する。)

40

を有し、200~700のエポキシ当量を有するエポキシ官能性シリコーン樹脂の少なくとも1種；並びに

(E)最大10重量部の少なくとも1種の硬化促進剤を含み、

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)が、シリコン(Si)1モル当たり26~80モルパーセントの範囲内の総アルコキシ含有量を有する、コーティング組成物を反応させる工程を含む方法により得られるコーティング組成物にも関する。

【0048】

本発明は、(A)100重量部の少なくとも1種のエポキシ樹脂；

50

(B) 40 ~ 900 重量部の、単位：

$(R_3 Si(OR')_w O_{(1-w)/2})_a$ (i)

$(R_2 Si(OR')_x O_{(2-x)/2})_b$ (ii)

$(R Si(OR')_y O_{(3-y)/2})_c$ (iii) 及び

$(Si(OR')_z O_{(4-z)/2})_d$ (iv)

(ここで、各Rは独立して、アルキル基、アリール基、又はアミノ官能性炭化水素基であり、各R'は独立してアルキル基であり、aが0.4未満の値を有し、bが0.15より大きい値を有し、cが0より大きい~0.8の値を有し、dが0.2未満の値を有し、a + b + c + d = 1であり、wが0~1未満の値を有し、xが0~2未満の値を有し、yが0~3未満の値を有し、zが0~4未満の値を有する単位を含む。)

を有し、100~1500の-NH-当量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少なくとも1種；

(C) 最大50重量部の少なくとも1種の有機硬化剤；

(D) 最大100重量部の、単位：

$(R^3)_3 SiO_{1/2}$ e (i)

$(R^3)_2 SiO_{2/2}$ f (ii) 及び

$(R^3) SiO_{3/2}$ g (iii)

(ここで、R³は独立して、1~8個の炭素原子を有するアルキル基、1~8個の炭素原子を有するアリール基、グリシジルエーテル基、アルキルエポキシ基、又は脂環式エポキシ基であり、eが0.1~0.5の値を有し、fが0.1~0.5の値を有し、gが0.5~0.9の値を有する。)

を有し、200~700のエポキシ当量を有するエポキシ官能性シリコーン樹脂の少なくとも1種；並びに

(E) 最大10重量部の少なくとも1種の硬化促進剤を含み、

前記アルコキシ含有アミノ官能性シリコーン樹脂(B)が、シリコン(Si)1モル当たり26~80モルパーセントの範囲内の総アルコキシ含有量を有する、コーティング組成物の製造方法にも関する。

【0049】

本発明は、基板に成分(A)、(B)及びいずれか又はすべての任意の成分の混合物を含む組成物を塗布する工程を含む基板処理方法にも関する。コーティング組成物は、アミン官能性Si樹脂中のアルコキシ基の水分硬化及びアミン官能性Si樹脂のアルコキシとエポキシアミン系中で形成されるヒドロキシル基との間のエーテル化反応と組み合わせたエポキシアミン反応によって硬化するだろう。硬化は室温で長時間かけて又は硬化を促進する高温で誘発することができる。

【0050】

本発明において有用な基板としては、アルミニウム及びスチールのような金属並びにプラスチックが挙げられる。コーティング組成物は、スプレーコーティング又はディッピングを含む当技術分野において知られるいずれかの方法により塗布することができる。

【0051】

本発明のコーティング組成物は、独立したコーティングとして又は難燃剤コーティング組成物、UV抵抗性コーティング組成物、塗料製剤、粉末コーティング、建築コーティング及び接着剤中の成分として有用である。本発明のコーティング組成物は、とくにコーティング、塗料、粉末コーティング、建築コーティング、及び接着剤に用いられる場合、向上した耐候性及び光沢度を有する。

【実施例】

【0052】

以下の実施例は本発明の実施形態を示すために含める。しかしながら、当業者であれば、本開示を踏まえ、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく、開示する特定の実施形態において多くの変更を行うことができ、さらに同様又は類似の結果が得られることを理解すべきである。

10

20

30

40

50

【0053】

<試験方法>

QUV - A 耐候性 (ASTM G - 53)

実施例1～12のコーティング製剤を、回転ホイール上で2時間混合した後、A1パネル上にコーティングを施した。コーティングしたA1パネルを、25℃で3日間及び60℃（強制空気オープン）で11日間硬化させた。これらの硬化コーティングを、加速風化チャンバーに配置した。パネルを、340nm波長光を用いるUV放射及び水分暴露の両方を組み合わせて加速耐候性試験をもたらすDew Cycle Weathermeter s中で加速風化に暴露した。とくに、60℃での8時間のQUV暴露後、50℃での4時間の縮合を行った。

10

【0054】

コーティングについて、完全性（ピンホール、地金が露出した領域）、黄変、透明度（長時間後のヘイズの発生）を評価し、少なくとも4つの光沢度値を平均し、コーティング安定性の定量的測定を得た。結果については表1を参照されたい。

【0055】

光沢度 (60度) (ASTM D523 - 89)

実施例1～12について測定される光沢度評価は、試料からの正反射率を黒ガラス標準のそれと比較することによって得た。コーティング表面から少なくとも5つの測定値を取り、平均を報告した。結果については表1を参照されたい。

20

【0056】

NMR:

各種アルコキシ含有アミノ官能性シリコン樹脂組成物の組成は、NMRを用いて割り出した。核磁気共鳴（NMR）分析は、Mercury 400 MHz超伝導スペクトロメータを用いて行った。装置は、シリコンを含まないプローブを用いた。

【0057】

不揮発性物質含有量 (NVC%) -

数グラムの試料を、アルミニウム皿に配置して計量し、1時間105℃の対流式オーブンに配置した。NVCを熱処理後の試料重量/熱処理前の試料重量として計算した。結果については表1を参照されたい。

30

【0058】

粘度 -

粘度は、25mm平行板を用い、定常せん断モードでTA装置ARES RDAレオメータを用いて25℃で測定した。試料を室温で放置した。初期粘度はアルコキシ含有アミノ官能性Si樹脂を合成した1日後に測定した。試料をそれぞれ室温でガラス瓶中に別々に保存した。別のデータ点を各試料について8か月まで（又はゲル化のどちらか早いほうまで）毎月取った。8か月の値を次に初期粘度測定値で割り、結果を表1に報告した。

【0059】

アルコキシ含有量 -

アルコキシ含有量を、2つの方法のうち1つによって計算した。方法1は、 ^{13}C NMRから測定されるアルコキシのフェニルに対する比を用い、この比を ^{29}Si NMRから測定されるフェニル含有量に乗じた。得られた結果をmol%とした。方法2は、 ^{13}C NMRにおいて、重水素化クロロホルム内部標準を用いた。NMR試料に添加する樹脂及びクロロホルムの重量を用い、アルコキシ重量%を割り出した。次にアルコキシmol%を、この情報とともに、 ^{29}Si NMRから得られる組成を用いて計算した。

40

【0060】

分子量

樹脂の分子量（ M_n 及び M_w ）についての分析は、ゲル透過クロマトグラフィーを用いて行った。試料を、0.5%濃度のTHF中で調製し、無水酢酸でキャップし、ろ過し、RI検出を用いてポリスチレン標準に対して分析した。カラムは、2つの300mm 5µM Mixed Cと、1つの50mmガードカラムだった。流速は1ml/分だった。

50

【 0 0 6 1 】

試薬：

ジフェニルジメトキシシラン	Gelest
メチルトリメトキシシラン	Dow Corning (登録商標) Z-6070
アミノプロピルトリエトキシシラン	Dow Corning (登録商標) Z-6011
フェニルトリメトキシシラン	Dow Corning (登録商標) Z-6124
アミノプロピルメチルジエトキシシラン	Dynasylan 1505
ジメチルジメトキシシラン	Dow Corning (登録商標) Z-6194
ヘキサメチルジシロキサン	Gelest
n-ヘプタン	Fisher Scientific
脱イオン (DI) 水	Building Supply
トリフルオロメタンスルホン酸 (FC24)	Sigma Aldrich

10

【 0 0 6 2 】

以下の実施例の目的のため：

Mは $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ を示し、 D^{Ph} は $C_6H_5(CH_3)SiO_{2/2}$ を示し、 D^{Ph^2} は $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$ を示し、 D^{NH^2} は $X = \text{アミノプロピル}(-CH_2CH_2CH_2-NH_2)$ である、 $(CH_3)_X$ $SiO_{2/2}$ を示し、 T^{Me} は $(CH_3)SiO_{3/2}$ を示し、 T^{NH^2} は $X = \text{アミノプロピル}(-CH_2CH_2CH_2-NH_2)$ である、 $XSiO_{3/2}$

を示し、

 T^{Ph} は $C_6H_5SiO_{3/2}$ を示し、

ORはアルコキシを示す。

【 0 0 6 3 】

< 樹脂及びコーティングの調製 >

樹脂 2 : $D^{Ph^2}_{0.23}T^{NH^2}_{0.29}T^{Me}_{0.48}$ 77 mol% OR、アミン
当量 232 g / eq NH

5 L 3口丸底フラスコに、ジフェニルジメトキシシラン (1124.1 g、4.6 mol)、メチルトリメトキシシラン (1307.7 g、9.6 mol) 及びアミノプロピルトリエトキシシラン (1283.9 g、5.8 mol) を入れた。フラスコは、温度計、水冷コンデンサ、及び圧縮空気駆動式テフロン攪拌パドルを備えていた。テフロンスリーブをすべてのガラスジョイントに用いた。窒素ブランケットを適用した。354.9 gのDI水をゆっくりと室温から添加した。エキソサームが発生し、22 から65 までの昇温をもたらした。反応混合物を還流 (70) で1時間加熱し、アルコールを120 のポット温度まで蒸留した。残留アルコールを120 、30 mmHgの真空下で、1時間かけて除去した。この反応において除去されたアルコールの総量は1205 gだった。得られた物質は窒素を用い、Osmonics MAGNA Nylon Supported Plain 5 µmフィルターを通して加圧ろ過した。

30

40

【 0 0 6 4 】

樹脂 3 : $D^{NH^2}_{0.29}D^{Ph^2}_{0.23}T^{Me}_{0.48}$ 76 mol% OR、アミン
当量 232 g / eq NH

5 L 3口丸底フラスコに、メチルトリメトキシシラン (1307.7 g、9.60 mol)、ジフェニルジメトキシシラン (1124.1 g、4.60 mol)、及びアミノプロピルメチルジエトキシシラン (1109.8 g、5.80 mol) を入れた。フラスコは、ガラス攪拌軸上の圧縮空気駆動式 Teflon (登録商標) 攪拌ブレード、温度計、及び水冷コンデンサを備えていた。Teflon (登録商標) スリーブをすべてのガラス

50

ジョイントに用い、Teflon（登録商標）攪拌ベアリングをガラス攪拌ロッドに用いた。窒素ブランケットを適用した。攪拌しながら室温で、DI水（302.67g、16.80mol）をゆっくりと添加した。反応混合物を還流で1時間加熱した。Dean Stark装置を挿入し、揮発物を120のポット温度まで除去した。120のポット温度を維持しながら30mmHgの真空を1時間適用し、残留アルコールを除去した。生成物を室温まで冷却し、窒素圧下で5μmフィルターを通してろ過した。生成物収率は2498gだった。

【0065】

樹脂4：D_{0.14}T^{Ph}_{0.53}T^{Pr}NH₂_{0.33} 63mol%OR、アミン当量197g/eqNH

樹脂を、シランとしてフェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン及びアミノプロピルトリメトキシシランを用いた以外は、樹脂2について用いたものと同様の合成手順に従って調製した。

【0066】

樹脂5：D^{Ph}_{0.32}T^{Me}_{0.68}(OCH₂CH₂NH₂)_{0.29} 62mol%OR、アミン当量245g/eqNH

250mL3口丸底フラスコに、ジフェニルジメトキシシラン（78.20g、0.320mol）、メチルトリメトキシシラン（92.63g、0.680mol）、エタノールアミン（17.71g、0.290mol）、及びテトラブトキシチタネート（0.21g）を入れた。フラスコは、ガラス攪拌軸上の圧縮空気駆動式Teflon（登録商標）攪拌ブレード、温度計、及び水冷コンデンサを備えていた。Teflon（登録商標）スリーブをすべてのガラスジョイントに用い、Teflon（登録商標）攪拌ベアリングをガラス攪拌ロッドに用いた。窒素ブランケットを適用した。反応混合物を55まで加熱した。DI水（14.32g、0.795mol）をゆっくりと添加した。反応混合物を次に還流で1時間加熱した。Dean Stark装置を挿入し、揮発物を150のポット温度まで蒸留した。150に達すると、この温度を1時間維持した。反応混合物を75まで冷却した後、75のポット温度を維持しながら10mmHgの真空を1時間適用した。生成物を室温まで冷却し、窒素を用いて5μmフィルターを通して加圧ろ過した。

【0067】

樹脂6：D^{NH}₂_{0.29}D^{Ph}_{0.23}T^{Me}_{0.48} 59mol%OR、アミン当量221g/eqNH

用いた合成方法は、より低いアルコキシ含有量に達するように適当な量の水を添加した以外、樹脂3と同様だった。

【0068】

樹脂7：D^{NH}₂_{0.29}D^{Ph}_{0.23}T^{Me}_{0.48} 41mol%OR、アミン当量206g/eqNH

用いた合成方法は、より低いアルコキシ含有量に達するように適当な量の水を添加した以外、樹脂3と同様だった。

【0069】

樹脂8：D^{NH}₂_{0.17}D^{Ph}_{0.35}T^{Me}_{0.48} 39mol%OR、アミン当量399g/eqのNH：

250mL3口丸底フラスコに、メチルトリメトキシシラン（65.39g、0.480mol）、ジフェニルジメトキシシラン（85.53g、0.350mol）、及びアミノプロピルメチルジエトキシシラン（32.53g、0.170mol）を入れた。フラスコは、ガラス攪拌軸上の圧縮空気駆動式Teflon（登録商標）攪拌ブレード、温度計、及び水冷コンデンサを備えていた。Teflon（登録商標）スリーブをすべてのガラスジョイントに用い、Teflon（登録商標）攪拌ベアリングをガラス攪拌ロッドに用いた。窒素ブランケットを適用した。攪拌しながら室温（約25）で、DI水（18.74g、1.040mol）をゆっくりと添加した。反応混合物を次に還流で1時間

10

20

30

40

50

加熱した。Dean Stark装置を挿入し、揮発物を120 のポット温度まで除去した。反応混合物を冷却した後、容易なる過のためいくらかのヘプタンを添加して粘度を低減した。反応混合物は窒素を用い、1.2 μmフィルターを通してろ過した。生成物を回転蒸発器上、120 の油浴温度及び25 mmHgで揮散した。

【0070】

樹脂9：D^{NH₂}_{0.29} D^{Ph₂}_{0.23} T^{Me}_{0.48} 25 mol% OR、アミン当量196 g / eq NH

用いた合成方法は、より低いアルコキシ含有量に達するように適当な量の水を添加した以外、樹脂3と同様だった。

【0071】

樹脂10：D^{NH₂}_{0.29} D^{Ph₂}_{0.23} T^{Me}_{0.48} 10 mol% OR、アミン当量210 g / eq NH

用いた合成方法は、より低いアルコキシ含有量に達するように適当な量の水を添加した以外、樹脂3と同様だった。

【0072】

樹脂11：M_{0.25} D^{NH₂}_{0.10} D^{Ph₂}_{0.35} T^{Ph}_{0.30} 5 mol% OR、アミン当量709 g / eq NH

5 L 3口丸底フラスコに、フェニルトリメトキシシラン(981.5 g、4.95 mol)、ジフェニルジメトキシシラン(1411.2 g、5.78 mol)、及びヘキサメチルジシロキサン(392.0 g、4.83 mol Si)を入れた。フラスコは、ガラス攪拌軸上の圧縮空気駆動式Teflon(登録商標)攪拌ブレード、温度計、及び水冷コンデンサを備えていた。Teflon(登録商標)スリーブをすべてのガラスジョイントに用い、Teflon(登録商標)攪拌ベアリングをガラス攪拌ロッドに用いた。攪拌しながら室温で、FC24(1.39 g、0.0093 mol)を添加した後、DI水(107.1 g、5.945 mol)を一滴ずつ添加した。反応混合物を60 で3時間加熱した。アミノプロピルメチルジエトキシシラン(315.7 g、1.65 mol)を添加した後、DI水(428.2 g、23.77 mol)を添加した。反応混合物を還流で3時間加熱した。Dean Stark装置を挿入し、633 gの揮発物を除去した。ヘプタン(633 g)を添加した後、さらに633 gの揮発物を除去した。さらなるヘプタン(633 g)を添加した。反応混合物を還流で3時間加熱し、樹脂を増粘し、残留水を除去した。樹脂を室温まで冷却し、0.45 μmフィルターを通してろ過した。溶媒を回転蒸発器上、120 の油浴温度、20 mmHgで除去した。生成物収率は2299 gだった。

【0073】

樹脂12：M_{0.25} D^{NH₂}_{0.25} D^{Ph₂}_{0.25} T^{Ph}_{0.25} 11 mol% OR、アミン当量256 g / eq NH：

12 L 3口丸底フラスコに、フェニルトリメトキシシラン(1905.9 g、9.612 mol)、ジフェニルジメトキシシラン(2348.7 g、9.612 mol)、及びヘキサメチルジシロキサン(913.1 g、11.25 mol Si)を入れた。フラスコは、ガラス攪拌軸上の圧縮空気駆動式Teflon(登録商標)攪拌ブレード、温度計、及び水冷コンデンサを備えていた。Teflon(登録商標)スリーブをすべてのガラスジョイントに用い、Teflon(登録商標)攪拌ベアリングをガラス攪拌ロッドに用いた。攪拌しながら室温で、FC24(2.58 g、0.0172 mol)を添加した後、DI水(181.83 g、10.09 mol)を一滴ずつ添加した。反応混合物を60 で3時間加熱した。アミノプロピルメチルジエトキシシラン(1839.3 g、9.612 mol)を添加した後、DI水(727.31 g、40.37 mol)を添加した。反応混合物を還流で1時間加熱した。Dean Stark装置を挿入し、1637.2 gの揮発物を除去した。この量の揮発物は、メタノール+生成されたエタノール+過剰水の理論的な量の60%である。ヘプタン(1730.2 g)を添加し、樹脂を74.5重量%の理論的な樹脂粘度まで希釈した。反応混合物を還流で3時間加熱し、樹脂を増粘し、

10

20

30

40

50

残留水を除去した。樹脂を室温まで冷却し、 $0.45\ \mu\text{m}$ フィルターを通してろ過した。溶媒を回転蒸発器上、 120°C の油浴温度、 $\sim 25\ \text{mmHg}$ で除去した。生成物収率は $50.26\ \text{g}$ だった。

【0074】

コーティング製剤：

実施例 1：

Ameronの米国特許第5,804,616号明細書において提供される情報に基づき、アミン-エポキシコーティング(Ameron文献においてPSX 700と称される)を、非アミンアルコキシ官能性シリコン樹脂、アミン官能性シラン、エポキシ及び触媒(30gのDow Corning(登録商標)3074、15gのDow Corning(登録商標)Z-6011、25gのEponex 1510(Hexion)及び1gのジブチルスズジラウレート(DBTDL、Aldrich))を回転ホイール上で2時間混合することにより調製した。これは最終コーティング製剤である。Si 1モル当たり140モルパーセントのアルコキシ含有量は、製剤中の3074及びZ-6011の混合物のアルコキシ含有量に基づいて計算した。

10

【0075】

実施例 2 ~ 12：

樹脂 2 ~ 12 (成分1)を、Eponex 1510 (成分2、エポキシ1mol当たり212gのエポキシ当量)及びジブチルスズジラウレートと回転ホイール上で約2時間混合した。化学量論的な混合物は以下の式を用いて生成した。

20

【0076】

成分1 = アルコキシ含有アミノ官能性シリコン樹脂のグラム量 = $(1\ \text{mol} \times \text{エポキシ} 1\ \text{mol} \text{ 当たり } 212\ \text{g}) / \text{アミン当量アルコキシ含有アミノ官能性シリコン樹脂}$

【0077】

成分2 = $1\ \text{mol} \times \text{エポキシ} 1\ \text{mol} \text{ 当たり } 212\ \text{g}$ のEponex 1510

【0078】

ジブチルスズジラウレート(DBTDL、Aldrich)はコーティング製剤の総固体含有量の1%で用いた。

【0079】

【 表 1 】

製剤実施例	樹脂	樹脂中 OR mol%	初期 光沢度	光沢度 が10% 低下す る時間 h	1000時 間の 光沢度	1000時 間の 外観	樹脂の 初期粘度 cP	8ヵ月 後の 初期粘度 cP	樹脂の 不揮発 性物質 含有量 %
1 (比較)	アミノシラン/非アミンアルコキシシリコーン 樹脂ブレンド	140	127	>1000	118	ひび割れ	<30	ゲル化	<70
2	D ^{Ph2} _{0.23} T ^{NH2} _{0.29} T ^{Me} _{0.48}	77	131	800	119	滑らか	282	2.2	96
3	D ^{NH2} _{0.29} D ^{Ph2} _{0.23} T ^{Me} _{0.48}	76	126	700	120	滑らか	49	1	87
4 (比較)	D ^{0.14} T ^{Ph} _{0.53} T ^{PrNH2} _{0.33}	63	65	n/a	62	濁り	5300	ゲル化	データなし
5 (比較)	D ^{Ph2} _{0.32} T ^{Me} _{0.68} (OCH ₂ CH ₂ NH ₂) _{0.29}	62	139	400	40	濁り	98	2.0	データなし
6	D ^{NH2} _{0.29} D ^{Ph2} _{0.23} T ^{Me} _{0.48}	59	126	800	114	滑らか	121	1.25	92
7	D ^{NH2} _{0.29} D ^{Ph2} _{0.23} T ^{Me} _{0.48}	41	125	>1000	112	滑らか	637	1.3	97
8	D ^{NH2} _{0.17} D ^{Ph2} _{0.35} T ^{Me} _{0.48}	39	138	600	115	滑らか	600	1.5	98.5
9 (比較)	D ^{NH2} _{0.29} D ^{Ph2} _{0.23} T ^{Me} _{0.48}	25	126	>1000	117	滑らか	781	ゲル化	データなし
10 (比較)	D ^{NH2} _{0.29} D ^{Ph2} _{0.23} T ^{Me} _{0.48}	10	樹脂試料 ゲル化				ゲル化	ゲル化	データなし
11 (比較)	M _{0.25} D ^{NH2} _{0.10} D ^{Ph2} _{0.35} T ^{Ph} _{0.30}	5	129	200	3.9	濁り、滑らか	7059	1.6	98
12 (比較)	M _{0.25} D ^{NH2} _{0.25} D ^{Ph2} _{0.25} T ^{Ph} _{0.25}	1	133	400	4.2	濁り、滑らか	41542	1.2	97

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2010/060657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D183/08 C08L63/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D C08L C09J		
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.
A	WO 2005/010115 A1 (DOW CORNING [US]; GORDON GLENN [US]; HORSTMAN JOHN BERNARD [US]; LILES) 3 February 2005 (2005-02-03) paragraph [0008] - paragraph [0038] examples 1-39	1-15
A	US 2005/148752 A1 (KLAASSENS LARS I [NL] ET AL) 7 July 2005 (2005-07-07) example 18	1-15
<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 doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 March 2011		Date of mailing of the international search report 14/03/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stinchcombe, John

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/060657

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005010115 A1	03-02-2005	EP 1651734 A1	03-05-2006
		JP 2007523964 T	23-08-2007
US 2005148752 A1	07-07-2005	AU 2003233204 A1	17-11-2003
		BR 0309760 A	06-06-2006
		CA 2483867 A1	13-11-2003
		CN 1662581 A	31-08-2005
		WO 03093352 A1	13-11-2003
		JP 2005529198 T	29-09-2005
		KR 20050025171 A	11-03-2005

フロントページの続き

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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72)発明者 ジョン パーナード ホーストマン
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ウェスト リヴァー ロード 2 8 0
 6

(72)発明者 ランドール シュミット
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ハニーサックル サークル 8 1 3

(72)発明者 スティーブン スワイヤー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド オークリッジ ドライブ 4 4 0 0

Fターム(参考) 4J038 DB041 DB061 DB071 DL031 GA07 GA09 JB07 JB32 JC21 JC29

KA03 KA04 KA09 MA08 MA10 PA18 PA19 PC02 PC08