

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年2月15日 (15.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/10965 A1

- | | | |
|------------------------------|---------------------------------------|--|
| (51) 国際特許分類 ⁷ : | C09D 183/04, 183/06 | LTD.) [JP/JP]; 〒662-8586 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 Hyogo (JP). |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP00/05193 | |
| (22) 国際出願日: | 2000年8月2日 (02.08.2000) | (72) 発明者; および |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 張 祖依 (ZHANG, Zuyi) [JP/CN]. 川部和広 (KAWABE, Kazuhiro) [JP/JP]. 熊野 聡 (KUMANO, Satoshi) [JP/JP]. 若林 肇 (WAKABAYASHI, Hajimu) [JP/JP]. 小西明男 (KONISHI, Akio) [JP/JP]; 〒662-8586 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | |
| (30) 優先権データ:
特願平11/223063 | 1999年8月5日 (05.08.1999) JP | |
| (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): | 日本山村硝子株式会社 (NIHON YAMAMURA GLASS CO., | (74) 代理人: 内山 充 (UCHIYAMA, Mitsuru); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目4番1号 TSI須田町ビル8階 Tokyo (JP). |

[続葉有]

(54) Title: COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: コーティング組成物

(57) Abstract: A coating composition characterized by comprising an ingredient (A) which is a solution of a silicone oligomer having average structural units represented by $R^1_nSiO_{x/2}(OH)_y(OR^2)_z$ (wherein R^1 's may be the same or different and each represents C_{1-3} alkyl, vinyl, or phenyl; R^2 's may be the same or different and each represents C_{1-3} alkyl; and $0.8 \leq n \leq 1.7$, $2 < x < 3.2$, $y > 0$, and $z > 0$, provided that $y+z=4-n-x$) and an ingredient (B) which is a buffered latent acid catalyst. The silicone oligomer solution is obtained by subjecting an alkoxy silane to hydrolysis and condensation polymerization. The coating composition containing the solution can form an organopolysiloxane film excellent especially in chemical durability such as resistance to water and boiling water.

(57) 要約:

(A)成分として、平均構造単位 $R^1_nSiO_{x/2}(OH)_y(OR^2)_z$ (ただし、式中、 R^1 は炭素数1~3のアルキル基、ビニル基又はフェニル基であり、全て同一でも異なってもよく、 R^2 は炭素数1~3のアルキル基であり、全て同一でも異なってもよく、 $0.8 \leq n \leq 1.7$ であり、 $2 < x < 3.2$ であり、 $y > 0$ 、 $z > 0$ であり、かつ $y + z = 4 - n - x$ である。)を有するシリコンオリゴマーを含有する溶液、及び、(B)成分として、緩衝化潜在性酸触媒を配合してなることを特徴とするコーティング組成物。本発明のコーティング組成物は、アルコキシランを加水分解、縮重合させ、得られたシリコンオリゴマー溶液から、特に耐水性、耐沸騰水性などの化学的耐久性に優れたオルガノポリシロキサン塗膜を形成し得る。



WO 01/10965 A1



(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

コーティング組成物

技術分野

本発明は、コーティング組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、緩衝化潜在性酸触媒を硬化剤として用い、特に耐水性、耐沸騰水性などの化学的耐久性に優れたオルガノポリシロキサン塗膜を形成し得るコーティング組成物に関する。

背景技術

従来より、耐候性、耐水性、耐薬品性などの化学的耐久性や硬度などの機械的性質に優れたバルク材料、塗膜及び独立膜が求められており、オルガノアルコキシシランからシリコンオリゴマーを調製する研究開発が盛んに行われている。また、得られたシリコンオリゴマー溶液に、硬化剤を添加して塗膜を形成する方法の研究開発も盛んに行われている。

例えば、特開昭63-117074号公報には、金属、セラミックス、ガラスなどの表面に硬度が高く、物性の良好な塗膜を形成する保存安定性の優れたコーティング組成物として、オルガノトリアルコキシシランの縮合物、コロイド状シリカ、水及び親水性有機溶媒、さらに必要に応じて、硬化剤としてアミン系シランカップリング剤を含有するコーティング組成物が提案され、特開昭63-137972号公報には、オルガノトリアルコキシシランの縮合物、コロイド状シリカ、水、親水性有機溶媒及び硬化剤として窒素原子を2～3個含む複素環化合物、アルミニウムアルコキシド又はアルミニウムのβ-ジケトン類キレート化合物を含有するコーティング組成物が提案されている。しかし、これらのコーティング組成物から得られた塗膜は、ポリシロキサン骨格に歪みの大きい結合が残りにやすいために、耐沸騰水性が低いという問題があった。

また、特開平6-199528号公報には、加水分解可能な有機金属化合物を、ホウ素イオンの存在下でハロゲンイオンを触媒とし、pH4.5～5.0に調整しな

がら加水分解、脱水縮合させたのち、基材に塗布してガラス膜を形成する技術が開示されている。しかし、この方法で得られたガラス膜も、耐沸騰水性が低いという問題があった。

また、フェニルシルセスキオキサン ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}]_n$) では、水酸化カリウム触媒を用いて、250°Cで安定なラダーポリマーを合成する方法が知られている (J. F. Brown, Jr.ら、J. Am. Chem. Soc.、1960年、第82巻、6194頁)。しかし、この方法はフェニルシルセスキオキサンに限られ、また、塗膜の常温硬化及び界面との接着に必要なシラノール基が少ないという問題があった。

従来より、強酸触媒によってオルガノアルコキシシランを加水分解し得ることが知られている。しかし、メチルトリアルコキシシランを酸触媒存在下で加水分解、縮重合させ、メチルシルセスキオキサン ($[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n$) を合成する場合には、8量体の沈澱を生じやすく、コーティング剤に適した安定なオリゴマー溶液を製造することは困難であった (Z. Zhangら、J. Non-Cry st. Solids、1995年、第189巻、212頁)。

従って、アルコキシシランを加水分解、縮重合することにより得られるシリコーンオリゴマーを、塗膜形成の際に、結合に歪みのない安定なポリシロキサン骨格に再配列が可能で、硬化も促進し得るコーティング組成物の開発が望まれていた。

本発明は、アルコキシシランを加水分解、縮重合させ、得られたシリコーンオリゴマー溶液から、特に耐水性、耐沸騰水性などの化学的耐久性に優れたオルガノポリシロキサン塗膜を形成し得るコーティング組成物を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アルコキシシランを加水分解、縮重合させて製造したシリコーンオリゴマー溶液に、塗膜形成時に緩衝化潜在性酸触媒として作用する硬化触媒を配合することにより、耐水性、

耐沸騰水性、耐酸性などに優れたオルガノポリシロキサン塗膜が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) (A)成分として、平均構造単位 $R^1_n Si O_{x/2} (OH)_y (OR^2)_z$ (ただし、式中、 R^1 は炭素数1～3のアルキル基、ビニル基又はフェニル基であり、全て同一でも異なってもよく、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基であり、全て同一でも異なってもよく、 $0.8 \leq n \leq 1.7$ であり、 $2 < x < 3.2$ であり、 $y > 0$ 、 $z > 0$ であり、かつ $y + z = 4 - n - x$ である。)を有するシリコンオリゴマーを含有する溶液、及び、(B)成分として、緩衝化潜在性酸触媒を配合してなることを特徴とするコーティング組成物、

(2) (A)成分のシリコンオリゴマーが、金属キレート化合物を触媒として、アルコキシシランを加水分解、縮重合することにより製造されたものである第(1)項記載のコーティング組成物、

(3) 金属キレート化合物の配位子が、 β -ジケトン類及び大環状ポリエーテルの内の少なくとも1種である第(2)項記載のコーティング組成物、

(4) (A)成分のシリコンオリゴマーが、平均構造単位 $R^3_a Si O_{b/2} (OH)_c (OR^4)_d$ (ただし、式中、 R^3 は炭素数1～3のアルキル基、ビニル基又はフェニル基であり、全て同一でも異なってもよく、 R^4 は炭素数1～3のアルキル基であり、全て同一でも異なってもよく、 $0 \leq a < 3$ であり、 $0 < b < 4$ であり、 $c > 0$ 、 $d \geq 0$ であり、かつ $c + d = 4 - a - b$ である。)を有し、親水性有機溶媒に可溶なケイ素化合物を含有する溶液を自己触媒としてアルコキシシランに添加し、アルコキシシランを加水分解、縮重合させることにより製造されたものである第(1)項記載のコーティング組成物、

(5) (B)成分が、 $M^1 (Che)_p (OR^5)_q$ (ただし、式中、 M^1 は3価以上の金属であり、 Che はキレート化剤であり、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基であり、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $p + q \geq 3$ である。)又はその部分加水分解物と、水溶液中における酸解離定数の逆数の対数値 (pK_a) が3以下の酸 $H_r A$ (ただし、 r は共役塩基である A の電荷数の絶対値である。)を配合してなる第(1)項記載の

コーティング組成物、

(6) (B)成分が、 M^1-A 結合を有する化合物（ただし、 M^1 は3価以上の金属であり、 A は水溶液中における酸解離定数の逆数の対数值（ pK_a ）が3以下の酸の共役塩基である。）を含む第(1)項記載のコーティング組成物、

(7) (B)成分が、 SiX^1R^{6-1} （ただし、 X^1 は Cl 、 Br 、 I 、 CH_3COO 、 SCN のいずれかであり、 R^6 は水素又は炭素数1～4のアルキル基であり、 1 は1、2、3又は4である。）カルボン酸エステル、硝酸エステル、硫酸ジアルキル、 δ -ラクトン、酸無水物、酸塩化物、スルホニル化合物の内の少なくとも1種を含む第(1)項記載のコーティング組成物、

(8) (B)成分が、 $M^1(Ch e)_p(OR^5)_q$ 。（ただし、式中、 M^1 は3価以上の金属であり、 $Ch e$ はキレート化剤であり、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基であり、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $p + q \geq 3$ である。）又はその部分加水分解物を含む第(6)項又は第(7)項記載のコーティング組成物、

(9) M^1 が、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Y^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} のいずれかである第(5)項、第(6)項又は第(8)項記載のコーティング組成物、

(10) A が、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 $CH_{3-m}X^2_mCOO^-$ （ただし、 X^2 は F 、 Cl 、 Br 、 CN のいずれかであり、 m は1、2又は3である。） CH_3COCOO^- の内の少なくとも1種である第(5)項又は第(6)項記載のコーティング組成物、及び、

(11) キレート化剤が、 β -ジケトン類である第(5)項又は第(8)項記載のコーティング組成物、
を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のコーティング組成物は、(A)成分として、平均構造単位 $R^1_nSiO_x/2(OH)_y(OR^2)_z$ を有するシリコンオリゴマーを含有する溶液及び(B)成分として、緩衝化潜在性酸触媒を配合してなるものである。ただし、式中、 R^1 は炭

素数1～3のアルキル基、ビニル基又はフェニル基であり、全て同一でも異なってもよく、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基であり、全て同一でも異なってもよく、 $0.8 \leq n \leq 1.7$ 、より好ましくは $1 \leq n \leq 1.3$ であり、 $2 < x < 3.2$ 、より好ましくは $2 < x < 3$ であり、 $y > 0$ 、 $z > 0$ であり、かつ $y + z = 4 - n - x$ である。なお、平均構造単位とは、シリコンオリゴマー中のSi原子について平均した構造単位である。

本発明組成物に用いる(A)成分である平均構造単位 $R^1_n Si O_{x/2} (OH)_y (OR^2)_z$ を有するシリコンオリゴマーを含有する溶液において、 n が0.8未満であると、塗膜の乾燥段階で応力が緩和し難く、塗膜にクラックが生ずるおそれがある。 n が1.7を超えると、三次元網目構造を形成し難くなり、塗膜の機械的性質が低下するおそれがある。 x が2以下であると、線状ポリマーが形成され難く、揮発成分が多くなるおそれがある。 x が3.2以上であると、塗膜の乾燥段階で応力が緩和し難く、塗膜にクラックが生ずるおそれがある。基材上に塗膜を形成する際は、塗工前に硬化剤を添加するが、シリコンオリゴマーのヒドロキシル基OHは、硬化剤の作用によって架橋する架橋点となるために、ヒドロキシル基が存在すること、すなわち $y > 0$ であることが必須である。また、アルコキシ基 OR^2 は、硬化剤添加前の溶液の保存安定性を向上させるために、アルコキシ基が存在すること、すなわち $z > 0$ であることが必須である。

(A)成分の製造に用いるアルコキシシランに特に制限はなく、例えば、テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)などのテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン(MTMS)、メチルトリエトキシシラン(MTES)、エチルトリメトキシシラン(ETMS)、フェニルトリエトキシシラン(PhTES)、ビニルトリエトキシシラン(VTES)、 n -プロピルトリメトキシシラン(n -PrTMS)、イソプロピルトリメトキシシラン(iso-PrTMS)などのトリアルコキシシラン、ジメチルジエトキシシラン(DMDE)、ジフェニルジメトキシシラン(DPhDM)、メチルエチルジメトキシシラン(MEDM)などのジアルコキシシラン、トリメチルメトキシシラン(TMMS)などのモノアルコキシシランなどを挙げるができる。

本発明組成物に用いる(A)成分の製造においては、水とアルコキシシランを H_2O/Si のモル比が1.4~4.0となるように混合して、加水分解、縮重合反応を行うことが好ましく、 H_2O/Si のモル比が1.5~2.5となるように混合して加水分解、縮重合反応を行うことがより好ましい。 H_2O/Si のモル比が1.4未満であると、シリコンオリゴマー溶液の製造において未反応のアルコキシル基が多く残り、オリゴマーの高分子化率が低くなり、塗膜の機械的性質に悪影響を及ぼすおそれがある。 H_2O/Si のモル比が4.0を超えると、シリコンオリゴマー溶液の安定性が低下するおそれがある。また、スプレー時に結露しやすく、成膜時に均一な塗膜を形成することが困難となるおそれもある。 H_2O/Si のモル比を1.4~4.0とすることにより、アルコキシル基の一部が残存して、(A)成分であるシリコンオリゴマーを含有する溶液の安定性を向上させる効果をもたらす。

本発明組成物においては、(A)成分の製造に際して、加水分解の触媒として、金属キレート化合物又は酸を用いることができる。金属キレート化合物は、アルコキシシランの加水分解に触媒効果を果たすのみならず、原料に多量のメチルトリアルコキシシランを用いる場合には、結晶の析出をも抑制する。また、金属キレート化合物は、加水分解触媒としての作用のほかに、シラノールの脱プロトン化を促進し、縮重合反応をより線状に進行させる作用も有するので、得られるシリコンオリゴマー溶液はゲル化時間が長く、液の長期保存安定性に優れ、塗膜形成に有利にはたらく。酸触媒を用いる場合には、金属キレート化合物を併用することが好ましい。使用する金属キレート化合物に特に制限はないが、1,3-ジオキソプロピレン鎖を有する β -ジケトン類又は大環状ポリエーテルを配位子とする金属キレート化合物を好適に使用することができる。また、金属イオンの種類に特に制限はないが、配位子との錯体生成定数の大きい金属を好適に使用することができる。

このような金属キレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III)、トリス(エチルアセトアセタト)アルミニウム(III)、トリス(ジエチルマロナト)アルミニウム(III)、ビス(アセチルアセトナト)銅(II)、

テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム(IV)、トリス(アセチルアセトナト)クロム(III)、トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III)、酸化チタン(II)アセチルアセトネート $[(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{TiO}]$ などの β -ジケトン類金属キレート、希土類金属の β -ジケトン類金属キレート、18-クラウン-6-カリウムキレート化合物塩、12-クラウン-4-リチウムキレート化合物塩、15-クラウン-5-ナトリウムキレート化合物塩などの大環状ポリエーテル化合物金属キレートなどを挙げるができる。

金属キレート化合物触媒の添加量に特に制限はなく、触媒効果に応じて選定することができるが、通常はアルコキシシランに対して0.001~5モル%であることが好ましく、0.005~1モル%であることがより好ましい。金属キレート化合物触媒の添加量がアルコキシシランに対して0.001モル%未満であると、加水分解の触媒効果が十分に発現しないおそれがある。金属キレート化合物触媒の添加量がアルコキシシランに対して5モル%を超えると、塗膜形成時に金属キレート化合物が析出し、塗膜の性質に悪影響を及ぼすおそれがある。なお、自己触媒を用いる場合には、金属キレート化合物の添加量は、自己触媒由来のものも含む。

本発明組成物においては、(A)成分のシリコンオリゴマーは、平均構造単位 $\text{R}^3_a\text{SiO}_{b/2}(\text{OH})_c(\text{OR}^4)_d$ を有し、親水性有機溶媒に可溶性ケイ素化合物を含有する溶液を自己触媒とし、アルコキシシランを加水分解、縮重合反応させることによって製造することもできる。ただし、式中、 R^3 は炭素数1~3のアルキル基、ビニル基又はフェニル基であり、全て同一でも異なってもよく、 R^4 は炭素数1~3のアルキル基であり、全て同一でも異なってもよく、 $0 \leq a < 3$ 、より好ましくは $0.8 \leq a \leq 2$ であり、 $0 < b < 4$ 、より好ましくは $1 < b < 3$ であり、 $c > 0$ 、 $d \geq 0$ であり、かつ $c + d = 4 - a - b$ である。また、平均構造単位とは、ケイ素化合物中のSi原子について平均した構造単位である。aが3以上であると、上記ケイ素化合物が揮発しやすくなるとともに、縮合して失活するおそれがある。c>0であってヒドロキシル基が存在することにより、アルコキシシランがシラノールのプロトンによりプロトン化され、水との加

水分解反応が進み、さらに縮重合反応が進む。得られたシリコンオリゴマー溶液中のシリコンオリゴマーも、上記の平均構造単位 $R^3_3SiO_{1.5}(OH)_x(O-R^4)_y$ を有するケイ素化合物となり得るので、このような触媒を自己触媒と定義する。自己触媒の添加量は、アルコキシシランに対し、0.1～50重量%であることが好ましく、1～40重量%であることがより好ましい。自己触媒の添加量がアルコキシシランに対して0.1重量%未満であると、プロトンの授受が少なく、加水分解反応の効率が低下するおそれがある。自己触媒の添加量がアルコキシシランに対して50重量%を超えると、反応で得られるシリコンオリゴマー溶液には、自己触媒に由来するシリコンオリゴマーの量が多くなるために、シリコンオリゴマーの生産効率が低下するおそれがある。また、得られたシリコンオリゴマー溶液の品質が不安定となるおそれがある。

自己触媒溶液をアルコキシシランから調製する場合には、酸及び金属キレート化合物の内の少なくとも1種を触媒として添加することが好ましい。酸としては、通常のゾルーゲル反応で用いられる硝酸、塩酸などの無機酸や、酢酸などの有機酸などを用いることができる。本発明のシリコンオリゴマー溶液を製造する際に、自己触媒の添加量が多い場合には、ここで酸触媒を使用すると液の保存安定性が低下するおそれがあるために、金属キレート化合物触媒を用いることが好ましい。

このようにして得られた自己触媒溶液を触媒として、さらにアルコキシシランを加水分解、縮重合反応させることにより、新たな自己触媒溶液を調製することができる。この場合、金属キレート化合物を触媒として併用することがより好ましい。

自己触媒溶液を調製する際に使用するアルコキシシランに特に制限はなく、例えば、テトラメトキシシラン (TMOS)、テトラエトキシシラン (TEOS) などのテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン (MTMS)、メチルトリエトキシシラン (MTES)、エチルトリメトキシシラン (ETMS)、フェニルトリエトキシシラン (PhTES)、ビニルトリエトキシシラン (VTES)、*n*-プロピルトリメトキシシラン (*n*-PrTMS)、イソプロピルト

リメトキシシラン (iso-Pr TMS) などのトリアルコキシシラン、ジメチルジエトキシシラン (DMDE)、ジフェニルジメトキシシラン (DP h DM)、メチルエチルジメトキシシラン (MEDM) などのジアルコキシシラン、トリメチルメトキシシラン (TMMS) などのモノアルコキシシランなどを挙げる事ができる。

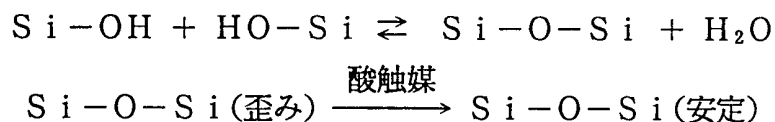
自己触媒溶液を調製する際に使用する金属キレート化合物触媒に特に制限はないが、 β -ジケトン類又は大環状ポリエーテルを配位子とする金属キレート化合物を好適に使用することができる。また、金属イオンの種類に特に制限はないが、配位子との錯体生成定数の大きい金属を好適に使用することができる。このような金属キレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III)、トリス(エチルアセトアセタト)アルミニウム(III)、トリス(ジエチルマロナト)アルミニウム(III)、ビス(アセチルアセトナト)銅(II)、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム(IV)、トリス(アセチルアセトナト)クロム(III)、トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III)、酸化チタン(II)アセチルアセトネート $[(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{TiO}]$ などの β -ジケトン類金属キレート、希土類金属の β -ジケトン類金属キレート、18-クラウン-6-カリウムキレート化合物塩、12-クラウン-4-リチウムキレート化合物塩、15-クラウン-5-ナトリウムキレート化合物塩などの大環状ポリエーテル化合物金属キレートなどを挙げる事ができる。

自己触媒溶液を調製する際の金属キレート化合物触媒の添加量に特に制限はなく、触媒効果に応じて選定することができるが、通常はアルコキシシランに対して0.001モル%以上であることが好ましく、0.005モル%以上であることがより好ましい。金属キレート化合物触媒の添加量がアルコキシシランに対して0.001モル%未満であると、加水分解の触媒効果が十分に発現しないおそれがある。金属キレート化合物触媒の添加量のアルコキシシランに対する上限値は特になく、金属キレート化合物が均一に溶解する範囲内であればよい。

本発明組成物において、(A)成分であるシリコンオリゴマーを含有する溶液の溶媒は、ほとんどがアルコキシシランの加水分解により生成したアルコールで

ある。他の溶媒を添加することなく、加水分解により生成したアルコールを溶媒として利用することにより、安定でかつ固形分濃度の高いシリコンオリゴマー溶液を調製することが可能となる。本発明組成物において、シリコンオリゴマーの分子量に特に制限はなく、アルコキシシランの加水分解、縮重合反応により生成したシリコンオリゴマーが、同時に生成したアルコールに溶解して均一な溶液を形成する限り、分子量の大きいシリコンオリゴマーも使用することができる。

本発明組成物において、(B)成分として用いる緩衝化潜在性酸触媒は、(A)成分であるシリコンオリゴマー溶液に配合した後に酸を発生する触媒である。すなわち、シリコンオリゴマー溶液中又は形成された塗膜中で、水、アルコール又はシラノールと反応するにつれ、系を徐々に酸性に変化させる、又は、系の酸性度を徐々に高める触媒である。この触媒が、シロキサンの縮重合を促進しながら歪みの大きいシロキサン結合を再配列させ、より安定なシロキサン骨格を形成する。



これによって、安定なシロキサン骨格が強化され、耐水性、耐沸騰水性、耐酸性などの化学的耐久性に優れた塗膜が得られる。

本発明組成物に用いる緩衝化潜在性酸触媒に特に制限はなく、例えば、 $\text{M}^1(\text{Che})_p(\text{OR}^5)_q$ 。(ただし、式中、 M^1 は3価以上の金属であり、 Che はキレート化剤であり、 R^5 は炭素数1~4のアルキル基であり、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $p + q \geq 3$ である。)又はその部分加水分解物と、水溶液中における酸解離定数の逆数の対数值 (pK_a) が3以下の酸 H_rA (ただし、 r は共役塩基である A の電価数の絶対値である。)を配合してなる緩衝化潜在性酸触媒、 M^1-A 結合を有する化合物 (ただし、 M^1 は3価以上の金属であり、 A は水溶液中における酸解離定数の逆数の対数值 (pK_a) が3以下の酸の共役塩基である。)を含む緩衝化

潜在性酸触媒、 $\text{SiX}^1\text{R}^{6}_{4-1}$ （ただし、 X^1 はCl、Br、I、 CH_3COO 、 SCN のいずれかであり、 R^6 は水素又は炭素数1～4のアルキル基であり、1は1、2、3又は4である。）、カルボン酸エステル、硝酸エステル、硫酸ジアルキル、 δ -ラクトン、酸無水物、酸塩化物及びスルホニル化合物の内の少なくとも1種を含む緩衝化潜在性酸触媒、上記の $\text{M}^1\text{-A}$ 結合を有する化合物と上記の $\text{M}^1(\text{Ch e})_p(\text{OR}^5)_q$ 又はその部分加水分解物を含む緩衝化潜在性酸触媒、上記の $\text{SiX}^1\text{R}^{6}_{4-1}$ 、カルボン酸エステル、硝酸エステル、硫酸ジアルキル、 δ -ラクトン、酸無水物、酸塩化物及びスルホニル化合物の内の少なくとも1種と上記の $\text{M}^1(\text{Ch e})_p(\text{OR}^5)_q$ 又はその部分加水分解物を含む緩衝化潜在性酸触媒などを挙げるができる。

緩衝化潜在性酸触媒に用いる $\text{M}^1(\text{Ch e})_p(\text{OR}^5)_q$ 又はその部分加水分解物において、 M^1 で表される3価以上の金属イオンに特に制限はないが、硬化しつつある塗膜中においてもシロキサン結合を再配列させるために、緩衝化性の高い金属イオンであることが好ましく、例えば、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Y^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} などを挙げるができる。これらの中で、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 及び Zr^{4+} を特に好適に用いることができる。また、部分加水分解物としては、単にアルコキシル基 OR^5 の一部がヒドロキシル基 OH に変換された部分加水分解物のみならず、縮合して多核錯体となった部分加水分解物も用いることができる。多核錯体中の M^1 は、全て同一でも異なってもよい。

反応性の官能基であるアルコキシル基 OR^5 としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 tert -ブトキシ基などを挙げるができる。 $\text{M}^1(\text{Ch e})_p(\text{OR}^5)_q$ において、アルコキシル基 OR^5 は必ずしも存在しなくてもよいが、 $q > 0$ であってアルコキシル基 OR^5 が存在する場合は、加水分解によりシリコンオリゴマーの脱水縮合が促進される。 $q \geq 2$ であることがより好ましく、反応性のアルコキシル基 OR^5 の数を2以上とすることにより、緩衝化潜在性酸触媒が、シリコンオリゴマー溶液中又は形成された塗膜中で、系を徐々に酸性に変化させる、又は、系の酸性度を徐々に高める効果を示すほかに、自身が架橋剤となる効果が

発現する。Ch eで表されるキレート化剤は、必ずしも存在しなくてもよいが、 $p > 0$ であってキレート化剤が存在することにより、緩衝化潜在性酸触媒の安定性が高められ、その取り扱いが容易になる。 $p \geq 1$ であることがより好ましい。キレート化剤に特に制限はないが、 β -ジケトン類を好適に用いることができる。 β -ジケトン類としては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、マロン酸ジエチルなどを挙げることができる。

緩衝化潜在性酸触媒に用いる酸 $H_r A$ （ただし、 r は共役塩基である A の電価数の絶対値である。）は、水溶液中における酸解離定数の逆数の対数值（ pK_a ）が3以下の強酸であって、 $M^1(Ch e)_p(OR^5)_q$ 又はその部分加水分解物と反応して、 M^1 と A 及び/又は $Ch e$ とプロトンが何らかの相互作用を有する状態になると考えられる。 $M^1(Ch e)_p(OR^5)_q$ 又はその部分加水分解物と酸 $H_r A$ を配合してなる緩衝化潜在性酸触媒と、 (A) 成分であるシリコンオリゴマーを含有する溶液を混合したとき、 (A) 成分中の水又はシラノールによって、これらの相互作用が失われて緩衝化潜在性酸触媒の機能が発現すると考えられる。 $H_r A$ の共役塩基 A に特に制限はなく、例えば、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 $CH_3-mX^2_mCOO^-$ （ただし、 X^2 は F 、 Cl 、 Br 、 CN のいずれかであり、 m は1、2又は3である。）、 CH_3COCOO^- などを挙げることができる。 pK_a が3を超える酸の共役塩基では、発生する酸の強度が不十分になり、塗膜の耐沸騰水性が低下するおそれがある。 M^1 と A のモル比に特に制限はないが、 $0.001 \leq A/M^1 \leq 2$ （モル比）であることが好ましく、 $0.01 \leq A/M^1 \leq 1.5$ （モル比）であることがより好ましい。発生する酸によって、シリコンオリゴマー溶液中又は形成された塗膜中の歪みの大きいシロキサン結合が再配列し、より安定なシロキサン骨格が形成される。 A/M^1 （モル比）が0.001未満であると、発生する酸の量が不十分になり、耐沸騰水性が低下するおそれがある。 A/M^1 （モル比）が2を超えると、溶液の酸性が高くなり、塗膜の性質やコーティング基板に対し悪影響を与えるおそれがある。

$M^1(Ch e)_p(OR^5)_q$ 又はその部分加水分解物と酸 $H_r A$ を配合してなる緩衝化潜在性酸触媒は、市販のアルコキシド原料と酸をキレート化剤の存在下又は不

存在下で反応させることより調製することができる。このとき、必要に応じて、微量の水を添加することができる。また、塩酸、臭化水素酸成分などとしては、塩化水素ガス、臭化水素ガスなどを用いることもできる。

本発明組成物において、緩衝化潜在性酸触媒として用いる M^1-A 結合を有する化合物は、上述と同様の M^1 及び A を含む化合物であって、常温で固体の化合物は、有機溶媒に溶解して用いることができる。このような化合物としては、例えば、塩化チタン、臭化チタン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、硝酸アルミニウム、 $Al(CH_3COCHCOCH_3)Cl_2$ 、塩化鉄、硝酸インジウムなどを挙げるることができる。

M^1-A 結合を有する化合物も、 (A) 成分であるシリコンオリゴマーを含有する溶液と混合したときに、 M^1 と A の結合が水、シラノールなどの求核攻撃によって失われることにより、緩衝化潜在性酸触媒の機能が発現すると考えられる。

本発明組成物において、緩衝化潜在性酸触媒として用いる SiX^1R^{6-1} （ただし、 X^1 は Cl 、 Br 、 I 、 CH_3COO 、 SCN のいずれかであり、 R^6 は水素又は炭素数1～4のアルキル基であり、 1 は1、2、3又は4である。）で表されるケイ素化合物としては、例えば、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリヨードシラン、四酢酸ケイ素、クロロトリメチルシラン、トリクロロメチルシラン、プロモトリメチルシラン、ジクロロジメチルシランなどを挙げるることができる。緩衝化潜在性酸触媒として用いるカルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、トリクロロ酢酸エチル、ギ酸エチル、クロロギ酸エチル、ピルビン酸エチルなどを挙げるることができる。

緩衝化潜在性酸触媒として用いる硝酸エステルとしては、例えば、硝酸メチル、硝酸エチルなどを挙げるることができる。緩衝化潜在性酸触媒として用いる硫酸ジアルキルとしては、例えば、硫酸ジメチル、硫酸ジエチルなどを挙げるることができる。緩衝化潜在性酸触媒として用いる δ -ラクトンとしては、例えば、クマリン、 δ -バレロラクトンなどを挙げるることができる。緩衝化潜在性酸触媒として用いる酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸などを挙げるこ

とができる。緩衝化潜在性酸触媒として用いる酸塩化物としては、例えば、塩化アセチル、塩化クロロアセチルなどを挙げることができる。緩衝化潜在性酸触媒として用いるスルホニル化合物としては、例えば、メタンスルホニルクロリド、ベンゼンスルホニルクロリドなどを挙げることができる。これらの化合物も、シリコンオリゴマー溶液中又は形成された塗膜中で、水又はアルコールと反応するにつれ、系を徐々に酸性に変化させ、又は、系の酸性度を徐々に高めることにより、緩衝化潜在性酸触媒の機能を発現し、歪みの大きいシロキサン結合を再配列させ、より安定なシロキサン骨格を形成する。

本発明組成物において、緩衝化潜在性酸触媒として上記の M^1-A 結合を有する化合物又は上記の SiX^1R^{6-1} 、カルボン酸エステル、硝酸エステル、硫酸ジアルキル、 δ -ラクトン、酸無水物、酸塩化物及びスルホニル化合物の内の少なくとも1種を用いるとき、上記の $M^1(Ch e)_p(OR^5)_q$ 又はその部分加水分解物をさらに添加して緩衝化潜在性酸触媒として用いることができる。上記の $M^1(Ch e)_p(OR^5)_q$ 又はその部分加水分解物をさらに添加することにより、塗膜の指触乾燥速度を速めることができる。

本発明のコーティング組成物は、(A)成分の固形分換算100重量部に対して、(B)成分が(A)成分に添加されたときに発生しうる酸が H_rA 換算で0.001~10重量部であることが好ましい。(A)成分の固形分換算100重量部に対する発生しうる酸 H_rA の量が0.001重量部未満であると、緩衝化潜在性酸触媒の効果が不十分となり、耐沸騰水性などの物性が低下するおそれがある。(A)成分の固形分換算100重量部に対する発生しうる酸 H_rA の量が10重量部を超えると、(A)成分と(B)成分を混合したコーティング組成物から形成される塗膜の性質や、基材に対して悪影響を与えるおそれがある。

本発明のコーティング組成物から得られる塗膜の物性を向上させるために、シリコンオリゴマー溶液に、有機溶媒を分散媒とするシリカゾル、酸化アンチモンゾル、アルミナゾルなどの酸化物ゾルを添加することができる。また、耐候性が高い無機顔料を、シリコンオリゴマー溶液に分散して使用することもできる。無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、アルミナ、酸化亜鉛、チタン

イエロー、コバルトブルー、カオリンなどの酸化物などを挙げることができる。さらに、必要に応じて、ガラス繊維、ウイスキーなどの針状物質や、カーボンブラックなどの粉末状物質を添加することもできる。シリコーンオリゴマー溶液に顔料を多く添加する場合には、生成したアルコール及び酸化物ゾル中の分散媒以外に、原料として用いたアルコキシシラン100重量部に対し、50重量部未満の親水性有機溶媒を添加することもできる。アルコキシシラン100重量部に対する親水性有機溶媒の添加量が50重量部以上であると、揮発成分が増え、経済性が損なわれるおそれがある。親水性有機溶媒の添加量は、原料として用いたアルコキシシラン100重量部に対し20重量部以下であることがより好ましい。添加する親水性有機溶媒に特に制限はないが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、アセトンなどの揮発しやすい低沸点の溶媒を好適に用いることができる。なお、本発明のシリコーンオリゴマー溶液の製造において、親水性有機溶媒とは、常温で水と任意の割合で均一に混合する有機溶媒をいう。

本発明のコーティング組成物から、オルガノポリシロキサン塗膜を形成する際の液の塗工方法に特に制限はなく、被塗物の形状、塗工の目的などに応じて、任意の公知の塗工方法を選択することができる。例えば、スプレー法、浸漬法、フロー法、ロール法などの各種の塗工方法を選択することができる。塗膜の厚さは塗工の目的に応じて適宜選択することができるが、通常は1~50 μ mであることが好ましい。金属、ガラス、セラミックス、コンクリートなどの無機基材や、アクリル樹脂、ABS樹脂、木材、紙などの有機基材に塗工してオルガノポリシロキサン塗膜を形成し、基材の表面を保護するとともに、美観を高めることができる。また、光触媒膜と基材との間の中間層として、好適に使用することができる。

本発明のコーティング組成物から形成した塗膜の硬度を高めるために、塗工、乾燥後に、室温~400 $^{\circ}$ C、より好ましくは80~200 $^{\circ}$ Cで熱処理することができる。熱処理温度が400 $^{\circ}$ Cを超えると、有機基の分解によって塗膜が劣化し、塗膜物性が低下するおそれがある。

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

製造例 1 (シリコンオリゴマー溶液の製造)

178重量部のメチルトリエトキシシラン [信越化学工業(株)、LS-1890] と45重量部のエタノールとの混合液に、0.1重量部のトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III) [(株)同仁化学研究所] を添加した。この液を室温で30分間攪拌し、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III)を溶解したのち、32重量部の蒸留水を攪拌しながら1時間で添加した。1日間室温で静置し、透明なシリコンオリゴマー溶液A-1を得た。このシリコンオリゴマー溶液の固形分は、約26重量%である。

製造例 2 (シリコンオリゴマー溶液の製造)

178重量部のメチルトリエトキシシラン [信越化学工業(株)、LS-1890] に自己触媒として50重量部の溶液A-1を添加し、さらに0.1重量部のトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III) [(株)同仁化学研究所] を添加した。この液を室温で30分間攪拌し、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III)を溶解したのち、32重量部の蒸留水を攪拌しながら1時間で添加した。1日間室温で静置し、透明なシリコンオリゴマー溶液A-2を得た。このシリコンオリゴマー溶液の固形分は、約31重量%である。

製造例 3 (シリコンオリゴマー溶液の製造)

126重量部のメチルトリエトキシシラン [信越化学工業(株)、LS-1890] と45重量部のフェニルトリメトキシシラン [信越化学工業(株)、LS-2750] の混合溶液に、自己触媒として50重量部の溶液A-2を添加し、さらに0.1重量部のトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III) [(株)同仁化学研究所] を添加した。この液を室温で30分間攪拌し、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III)を溶解したのち、33重量部の蒸留水を攪拌しながら1時間で添加した。1日間室温で静置し、透明なシリコンオリゴマー溶液A-3を得た。このシリコンオリゴマー溶液の固形分は、約36重量%である。

製造例4（シリコンオリゴマー溶液の製造）

130重量部のメチルトリエトキシシラン〔信越化学工業(株)、LS-1890〕と42重量部のジメチルジエトキシシラン〔信越化学工業(株)、LS-1370〕の混合溶液に、自己触媒として50重量部の溶液A-2を添加し、さらに0.1重量部のトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III)〔(株)同仁化学研究所〕を添加した。この液を室温で30分間攪拌し、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III)を溶解したのち、29重量部の蒸留水を攪拌しながら1時間で添加した。1日間室温で静置し、透明なシリコンオリゴマー溶液A-4を得た。このシリコンオリゴマー溶液の固形分は、約35重量%である。

製造例5（緩衝化潜在性酸触媒の製造）

500重量部のイソプロパノールに100重量部のチタニウムテトラ-n-ブトキシドを添加したのち、29重量部のアセチルアセトンを反応させた。この溶液に、7重量部の濃塩酸を添加し、緩衝化潜在性酸触媒B-1を得た。

製造例6（緩衝化潜在性酸触媒の製造）

200重量部のイソプロパノールに50重量部のアルミニウムトリ-n-ブトキシドを添加したのち、20重量部のアセチルアセトンを反応させた。この溶液に、22重量部の濃塩酸を添加し、緩衝化潜在性酸触媒B-2を得た。

製造例7（緩衝化潜在性酸触媒の製造）

500重量部のイソプロパノールに100重量部のチタニウムテトラ-n-ブトキシドを添加したのち、29重量部のアセチルアセトンを反応させた。この溶液に、5重量部の濃硫酸を添加し、緩衝化潜在性酸触媒B-3を得た。

製造例8（緩衝化潜在性酸触媒の製造）

500重量部のアセトンに100重量部のジルコニウムテトラ-n-ブトキシドの80重量% n-ブタノール溶液〔アズマックス(株)〕を添加したのち、21重量部のアセチルアセトンを反応させた。この溶液に、2重量部のトリクロロメチルシラン〔信越化学工業(株)、LS-40〕を添加し、緩衝化潜在性酸触媒B-4を得た。

製造例9（緩衝化潜在性酸触媒の製造）

500重量部のアセトンに100重量部のジルコニウムテトラ-n-ブトキシドの80重量% n-ブタノール溶液 [アズマックス(株)] を添加したのち、21重量部のアセチルアセトンと反応させた。この溶液に、6重量部のトリクロロ酢酸エチルを添加し、緩衝化潜在性酸触媒B-5を得た。

製造例10 (緩衝化潜在性酸触媒の製造)

500重量部のイソプロパノールに100重量部のチタニウムテトラ-n-ブトキシドを添加したのち、29重量部のアセチルアセトンと反応させた。この溶液に、3重量部の四塩化チタンを添加し、緩衝化潜在性酸触媒B-6を得た。

製造例11 (緩衝化潜在性酸触媒の製造)

500重量部のアセトンに100重量部のジルコニウムテトラ-n-ブトキシドの80重量% n-ブタノール溶液 [アズマックス(株)] を添加したのち、21重量部のアセチルアセトンと反応させた。この溶液に、3重量部の塩化アセチルを添加し、緩衝化潜在性酸触媒B-7を得た。

製造例12 (硬化剤の製造)

500重量部のアセトンに100重量部のジルコニウムテトラ-n-ブトキシドの80重量% n-ブタノール溶液 (アズマックス) を添加したのち、21重量部のアセチルアセトンと反応させ硬化剤Cを得た。

実施例1

100gのシリコンオリゴマー溶液A-1に10gの緩衝化潜在性酸触媒B-1を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー法を用いてガラス基板 (厚さ2mm) に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、120℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約14μmであり、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は5Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬したのち、空気中で冷却したが、塗膜にクラック発生及び表面白化は観察されなかった。

実施例2

100gのシリコンオリゴマー溶液A-2に10gの緩衝化潜在性酸触媒B-1を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレ

一法を用いてガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、120℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約17μmであり、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は5Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬したのち、水道水で急冷したが、塗膜にクラック発生及び表面白化は観察されなかった。

実施例3

100gのシリコンオリゴマー溶液A-2に20gの緩衝化潜在性酸触媒B-2を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー法を用いてガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、100℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約5μmで、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は5Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に1時間浸漬したのち、空気中で冷却したが、塗膜にクラック発生及び表面白化は観察されなかった。

実施例4

100gのシリコンオリゴマー溶液A-2に10gの緩衝化潜在性酸触媒B-3を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー法を用いてガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、150℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約7μmで、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は6Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬したのち、空気中で冷却したが、塗膜にクラック発生及び表面白化は観察されなかった。

実施例5

100gのシリコンオリゴマー溶液A-2に10gの緩衝化潜在性酸触媒B-4を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー法を用いてガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、130℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約10μmで、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は5Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬したのち、空気中で冷却したが、塗膜に

クラック発生及び表面白化は観察されなかった。

実施例6

100 gのシリコンオリゴマー溶液A-2に10 gの緩衝化潜在性酸触媒B-5を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー法を用いてガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、140℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約5 μmで、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は6Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬したのち、空气中で冷却したが、塗膜にクラック発生及び表面白化は観察されなかった。

実施例7

100 gのシリコンオリゴマー溶液A-2に10 gの緩衝化潜在性酸触媒B-6を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー法を用いてガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、120℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約15 μmであり、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は5Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬したのち、水道水で急冷したが、塗膜にクラック発生及び表面白化は観察されなかった。

実施例8

100 gのシリコンオリゴマー溶液A-3に10 gの緩衝化潜在性酸触媒B-1を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー法を用いてガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、120℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約16 μmで、JIS K 5400 8.4.2に準じて鉛筆引っかき値は5Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬したのち、水道水で冷却したが、塗膜にクラック発生及び表面白化は観察されなかった。

実施例9

100 gのシリコンオリゴマー溶液A-4に10 gの緩衝化潜在性酸触媒B-1を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー

一法を用いてガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、100℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約10 μ mで、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は3Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬したのち、空気中で冷却したが、塗膜にクラック発生及び表面白化は観察されなかった。

実施例10

100gのシリコンオリゴマー溶液A-2に10gの緩衝化潜在性酸触媒B-7を添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー法を用いてガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、140℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約5 μ mで、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は6Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬したのち、空気中で冷却したが、塗膜にクラック発生及び表面白化は観察されなかった。

比較例1

100gのシリコンオリゴマー溶液A-1に10gの硬化剤Cを添加し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を、スプレー法でガラス基板（厚さ2mm）に塗工し、室温で2時間乾燥したのち、120℃で30分間熱処理を行った。得られた塗膜の膜厚は約8 μ mで、JIS K 5400 8.4.2に準じて測定した鉛筆引っかき値は4Hであった。さらに、このサンプルを沸騰水に2時間浸漬し、空気中に上げたところ、塗膜に細かいクラックが発生した。

産業上の利用可能性

本発明のコーティング組成物は、シリコンオリゴマー溶液に塗膜形成時に緩衝化潜在性酸触媒として作用する硬化触媒が配合されているので、歪みの大きいシロキサン結合を再配列させ、より安定なシロキサン骨格を形成することができ、特に耐沸騰水性に優れたオルガノポリシロキサン塗膜を形成することが可能となる。

請求の範囲

1. (A)成分として、平均構造単位 $R^1_n Si O_{x/2}(OH)_y(OR^2)_z$ （ただし、式中、 R^1 は炭素数1～3のアルキル基、ビニル基又はフェニル基であり、全て同一でも異なってもよく、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基であり、全て同一でも異なってもよく、 $0.8 \leq n \leq 1.7$ であり、 $2 < x < 3.2$ であり、 $y > 0$ 、 $z > 0$ であり、かつ $y + z = 4 - n - x$ である。）を有するシリコンオリゴマーを含有する溶液、及び、(B)成分として、緩衝化潜在性酸触媒を配合してなることを特徴とするコーティング組成物。
2. (A)成分のシリコンオリゴマーが、金属キレート化合物を触媒として、アルコキシシランを加水分解、縮重合することにより製造されたものである請求項1記載のコーティング組成物。
3. 金属キレート化合物の配位子が、 β -ジケトン類及び大環状ポリエーテルの内の少なくとも1種である請求項2記載のコーティング組成物。
4. (A)成分のシリコンオリゴマーが、平均構造単位 $R^3_a Si O_{b/2}(OH)_c(OR^4)_d$ （ただし、式中、 R^3 は炭素数1～3のアルキル基、ビニル基又はフェニル基であり、全て同一でも異なってもよく、 R^4 は炭素数1～3のアルキル基であり、全て同一でも異なってもよく、 $0 \leq a < 3$ であり、 $0 < b < 4$ であり、 $c > 0$ 、 $d \geq 0$ であり、かつ $c + d = 4 - a - b$ である。）を有し、親水性有機溶媒に可溶なケイ素化合物を含有する溶液を自己触媒としてアルコキシシランに添加し、アルコキシシランを加水分解、縮重合させることにより製造されたものである請求項1記載のコーティング組成物。
5. (B)成分が、 $M^1(Ch e)_p(OR^5)_q$ （ただし、式中、 M^1 は3価以上の金属であり、 $Ch e$ はキレート化剤であり、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基であり、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $p + q \geq 3$ である。）又はその部分加水分解物と、水溶液中における酸解離定数の逆数の対数値（ pK_a ）が3以下の酸 $H_r A$ （ただし、 r は共役塩基であるAの電荷数の絶対値である。）を配合してなる請求項1記載のコーティング組成物。

6. (B)成分が、 M^1-A 結合を有する化合物（ただし、 M^1 は3価以上の金属であり、 A は水溶液中における酸解離定数の逆数の対数值（ pK_a ）が3以下の酸の共役塩基である。）を含む請求項1記載のコーティング組成物。
7. (B)成分が、 SiX^1R^{6-1} （ただし、 X^1 はCl、Br、I、 CH_3COO 、 SCN のいずれかであり、 R^6 は水素又は炭素数1～4のアルキル基であり、 1 は1、2、3又は4である。）、カルボン酸エステル、硝酸エステル、硫酸ジアリル、 δ -ラクトン、酸無水物、酸塩化物、スルホン化合物の内の少なくとも1種を含む請求項1記載のコーティング組成物。
8. (B)成分が、 $M^1(Ch e)_p(OR^5)_q$ （ただし、式中、 M^1 は3価以上の金属であり、 $Ch e$ はキレート化剤であり、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基であり、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $p + q \geq 3$ である。）又はその部分加水分解物を含む請求項6又は請求項7記載のコーティング組成物。
9. M^1 が、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Y^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} のいずれかである請求項5、請求項6又は請求項8記載のコーティング組成物。
10. A が、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 CH_3
 $-mX^2_mCOO^-$ （ただし、 X^2 はF、Cl、Br、CNのいずれかであり、 m は1、2又は3である。）、 CH_3COCOO^- の内の少なくとも1種である請求項5又は請求項6記載のコーティング組成物。
11. キレート化剤が、 β -ジケトン類である請求項5又は請求項8記載のコーティング組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C09D183/04, C09D183/06		
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) Int.Cl. ⁷ C09D183/04, C09D183/06		
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) WPI (DIALOG)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-331173, A (Toray Industries, Inc.), 19 December, 1995 (19.12.95) (Family: none)	1-11
A	JP, 7-331172, A (Toray Industries, Inc.), 19 December, 1995 (19.12.95) (Family: none)	1-11
A	JP, 9-279096, A (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97) (Family: none)	1-11
A	JP, 7-330908, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95) (Family: none)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 31 October, 2000 (31.10.00)		Date of mailing of the international search report 14 November, 2000 (14.11.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09D183/04, C09D183/06		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09D183/04, C09D183/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI (DIALOG)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP7-331173, A (東レ株式会社) 19. 12月. 1995年 (19. 12. 95) (ファミリーなし)	1-11
A	JP7-331172, A (東レ株式会社) 19. 12月. 1995年 (19. 12. 95) (ファミリーなし)	1-11
A	JP9-279096, A (大八化学工業株式会社) 28. 10月. 1997年 (28. 10. 97) (ファミリーなし)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	31. 10. 00	国際調査報告の発送日
		14.11.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原 健司 印	4V 7915
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP7-330908, A (信越化学工業株式会社) 19.12月.1995年(19.12.95) (ファミリーなし)	1-11