

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4291415号  
(P4291415)

(45) 発行日 平成21年7月8日(2009.7.8)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8L 33/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 33/14
<b>CO8K 3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/36
<b>CO8K 5/5419</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/5419
<b>CO9D 133/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 133/14

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平10-537231	(73) 特許権者	バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成10年2月12日(1998.2.12)		ドイツ連邦共和国デー51368 レーフ
(65) 公表番号	特表2001-514678(P2001-514678A)		エルクーゼン(番地なし)
(43) 公表日	平成13年9月11日(2001.9.11)	(74) 代理人	弁理士 青山 稔
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/000775		
(87) 国際公開番号	W01998/038251	(74) 代理人	弁理士 柴田 康夫
(87) 国際公開日	平成10年9月3日(1998.9.3)	(72) 発明者	マーガー, ミヒヤエル
審査請求日	平成17年2月9日(2005.2.9)		ドイツ連邦共和国デー51375 レーフ
(31) 優先権主張番号	19707390.5		フエルクーゼン、グルーネヴァルトシユト
(32) 優先日	平成9年2月25日(1997.2.25)		ラーセ 12
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機-無機ハイブリッド材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリアクレートポリオールと、(B) 1 ~ 100 nm の一次粒子直径を有する シリカ 粒子と、

(C) それぞれ 1 ~ 3 個のアルコキシ - もしくはヒドロキシ - 基を持った少なくとも 2 個の珪素原子を有し、それぞれ少なくとも 1 個の Si-C - 結合により珪素原子がこの珪素原子をカップリングした構造単位に結合している多官能性有機シランに基づく 1 種もしくはそれ以上の無機 - 有機結合剤と、

(D) 溶剤と

を含有することを特徴とする透明混合物。

【請求項2】

請求の範囲第1項に記載の混合物から揮発性成分を除去することにより得られる有機 - 無機ハイブリッド材料。

【請求項3】

成形体または表面コーティングを作成するための請求の範囲第2項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料の使用。

【発明の詳細な説明】

本発明は、有機 - 無機ハイブリッド材料を作成するための混合物およびその使用に関するものである。

有機 - 無機ハイブリッド材料を合成することにより、無機および有機物質の典型的性質を

1つの材料に組み合わせることが検討されている。すなわち、ガラスおよびセラミックはその硬度および脆性を特徴とするのに対し、有機ポリマーは弾軟性であるが同時に上記物質よりも実質的に軟質である。一方、多くの有機-無機ハイブリッド材料は有機ポリマーよりも顕著に硬質であるが純粋な無機材料の脆性を持たないことが知られている。

無機成分と有機成分との間の相互作用の種類に応じ、ハイブリッド材料は種々異なる種類に分類される。これに関する検討がジャーナル・マテリアル・ケミストリー、第6巻(1996)、第511頁に見られる。

1つの種類のハイブリッド材料は、有機ポリマーと金属アルコキシド(たとえば $\text{Si}(\text{OEt})_4$ もしくは $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OEt})_3$ )との均質混合物を水と反応させることにより得られる。アルコキシドの加水分解および縮合の後に無機ネットワークが得られ、これは有機ポリマーにより浸透される(「相互浸透ネットワーク」)。無機相に対するポリマーの共有化学結合は存在しない。この種のハイブリッド材料の例はUS-PS-5,346,939号およびWO 93/01226号に見られる。

ポリマー・マテリアル・サイエンス・エンジニアリング(Poly. Mater. Sci. Eng.)、第74巻(1996)、第65頁によれば、たとえばポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドもしくはポリカーボネートのような強極性ポリマーに対する無機相の適合性は特に良好である。しかしながら、たとえばポリ塩化ビニルもしくはポリメチルメタクリレートのような工業上極めて重要である極性の低いポリマーについては相分離がしばしば生じ、すなわち不均質な濁った材料が得られる。この種のシステムにおける適合性を向上させるため、ポリオキサゾリンの添加が提案されている。

他の種類のハイブリッド材料も同様に作成されるが、使用される有機ポリマーは反応性基(たとえば $\text{-Si}(\text{OEt})_3$ 基)を有し、これら反応性基は無機ネットワークに対する共有化学結合を行う。この例がACSシンポジウム・シリーズ、第585巻(1995)、第125頁、アドバンスト・マテリアル、第6巻(1994)、第372頁およびマテリアル・レターズ、第13巻(1992)、第261頁に見られる。

WO 93/01226号には「ポリマー複合物」が記載されており、これは有機および無機のガラス状ポリマーからなっている。有機ポリマーを抽出することができずかつガラス転移点もしくは融点が観察されないことが、これら材料の特性であると言われる。

US-PS 5,346,939号からは、非反応性の熱可塑性ポリマーと液体有機金属化合物とからなる混合物が公知である。水の存在下に複合材料がそれから得られ、ここには分子レベルにて混合が存在せず、有機相と無機相とが分離されている。この種の複合材料は濁り或いは白色であり、従って高透明性材料が必要とされる用途(たとえば被覆ラッカー)には適さない。

従って本発明の課題は、表面の被覆に使用しうると共に、特に良好な付着性、耐久性および摩耗-および引掻き耐性、並びに高い透明性を有する有機ポリマーに基づく透明混合物を提供することにある。これは本発明の混合物により可能となる。

従って本発明の主題は、

- (A) ポリアクリレートポリオール(以下、「有機ポリマー」と称する)と、
- (B) 1~100nmの一次粒子直径を有するシリカ粒子(以下、「無機粒子」と称する)と、
- (C) それぞれ1~3個のアルコキシ-もしくはヒドロキシ-基を持った少なくとも2個の珪素原子を有し、それぞれ少なくとも1個の $\text{Si-C}$ -結合により珪素原子がこの珪素原子をカップリングした構造単位に結合している多官能性有機シランに基づく少なくとも1種の無機-有機結合剤と、
- (D) 少なくとも1種の溶剤と

を含有することを特徴とする透明混合物である。

本発明の意味において、有機ポリマー(A)は成分(B)および(C)に対し反応性もしくは非反応性のポリマーとすることができる。

その際、非反応性有機ポリマーは無機粒子または無機-有機結合剤との安定な共有結合を形成しない。ポリマーのOH-基とアルコキシ基との、たとえば有機-無機結合剤のOH

10

20

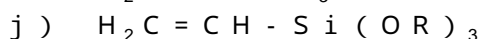
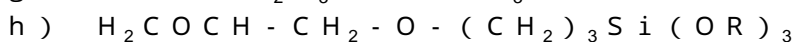
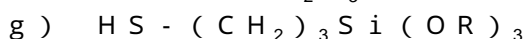
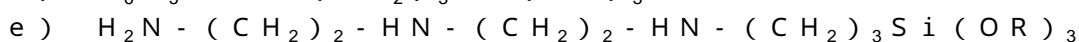
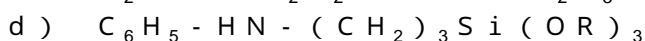
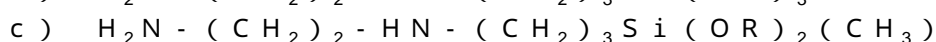
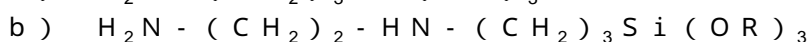
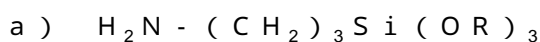
30

40

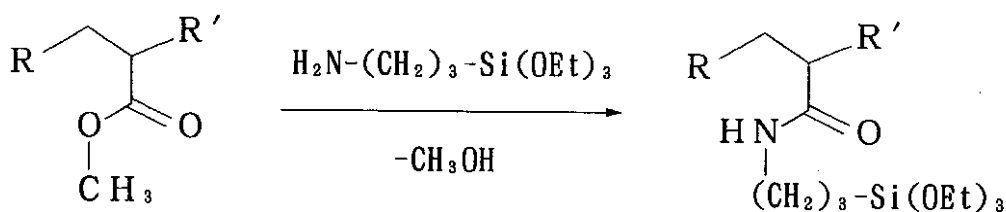
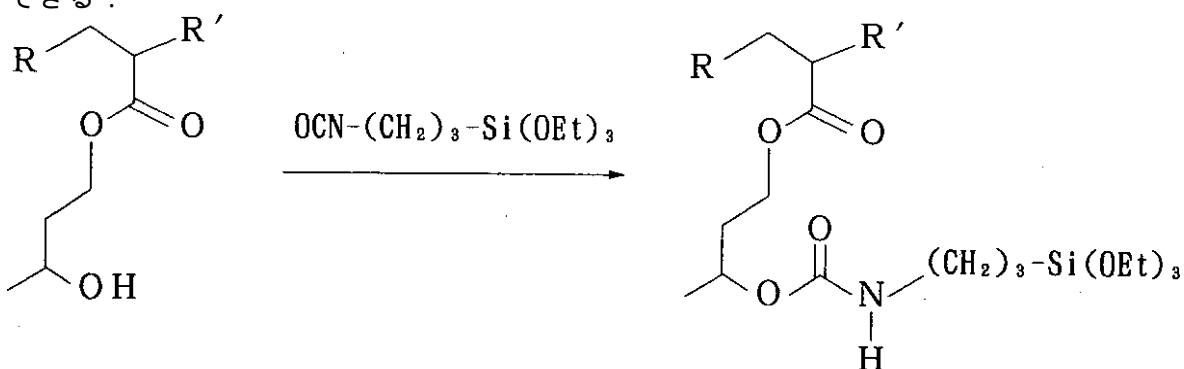
50

基の反応による Si - O - C - 結合の形成は本発明の意味において安定共有結合とは見なされない。何故なら、これらは水により緩和な条件下で再び開裂されうるからである。実質的に、無機成分 (B) および (C) に対する有機ポリマーの「結合」は弱い相互作用 (たとえば水素 - 架橋結合) に基づいている。

本発明の意味で反応性有機ポリマーは、無機成分 (B) および (C) との安定な共有結合 (特に Si - O - Si - 結合もしくは Si - O - Al 結合) を形成する基を有する。対応の反応性基を含む有機ポリマーは、ACS シンポジウム・シリーズ、第 585 巻 (1995)、第 125 頁、アドバンスト・マテリアルズ、第 6 巻 (1994)、第 372 頁及びマテリアル・レターズ、第 13 巻 (1992)、第 261 頁に記載されたような (共) 重合により、或いは非反応性ポリマーの官能化により生成されることができ、この目的に特に適するこの種の物質は、有機ポリマーに対し高レベルの反応性を有すると同時に無機マトリックスに対し容易に結合することもできる。その例としては「カップリング剤」(たとえばポリマーへのガラス繊維の埋設のため既に広範に使用されている二官能性有機シランが挙げられる。詳細には、たとえば次の有機シランが挙げられ、ここで R = アルキル、アリール、好ましくはメチルもしくはエチルとすることができる :



上記二官能性有機シランはたとえば以下に図示したように有機ポリマーと反応することができる :



[式中、R、R' = 任意のポリマー鎖の残基]。

しかしながら、まず最初に無機成分 (B) および / または (C) を必要に応じ二官能性有機シランと実質的に Si - O - Si - 結合を形成しながら反応させると共に、その後初めて有機ポリマーと反応させることも可能である。

有機ポリマー (A) の例としてはポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリア

10

20

30

40

50

ミド、ポリケトン、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル(メタクリレート)エステル、ポリアクリル(アクリレート)エステル、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテルおよびポリオレフィン、並びにそのコポリマーおよび混合物(「配合物」)が挙げられる。

好ましくは、たとえばポリエステル、ポリアクリルエステルもしくはポリメタクリルエステルに基づく市販のポリオール-ポリマーおよびイソシアネート基含有ポリマーが使用される。その例はポリアクリレートまたは直鎖もしくは分枝鎖ポリエステルに基づくポリオール或いはポリエステル/ポリエーテルである。

複数の有機ポリマー(A)を使用する場合、これらはたとえばイソシアネート基を有するポリマーへのポリオールポリマーの付加により互いに反応させることもできる。

本発明の意味において無機粒子(B)は1~100nm、好ましくは5~50nmの一次粒子直径を有する金属-、半金属-もしくは非金属-酸化物またはオキシドハイドレート(水和酸化物)である。粒子直径(一次粒子直径)はコロイド・ポリマー・サイエンス、第267巻(1989)、第1113頁に従い超遠心分離により測定した。これは可視光(約400~700nm)の散乱が無視しうるほど低い範囲であり、従って高い透明性物質が得られる。本発明による無機粒子の例はシリカゾル(SiO<sub>2</sub>)、ベーマイトゾル(Al(O)OHおよび/またはTiO<sub>2</sub>-ゾル)である。有機溶剤におけるシリカゲルが好適である。何故なら、これらはたとえば有機ポリマー(A)を含有する他の溶剤と容易に混合しうるからである。しかしながら、本発明による混合物の固形物含有量を増加させるには、追加溶剤(有機ポリマーを溶解させるのに必要な溶剤は本発明の意味で「追加溶剤」でない)の使用なしに有機ポリマーに無機粒子(B)を分散させることも可能である。極性有機ポリマー(たとえばOH基を有するポリマー)におけるSiO<sub>2</sub>粒子の分散物が好適に使用され、一般にイソシアネートを含有する有機ポリマーと反応するポリオールにおける分散物が特に好適に使用される。

本発明の意味で有機-無機結合剤(C)は、それぞれ1~3個のアルコキシ-もしくはヒドロキシ-基を有する少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個の珪素原子を持った多官能性有機シランであり、ここで珪素原子はそれぞれ珪素原子にカップリングする構造単位に対しそれぞれ少なくとも1個のSi-C-結合で結合する。

本発明の意味でカップリング構造単位としては、たとえば直鎖もしくは分枝鎖のC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキレン鎖、C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>-シクロアルキレン基、芳香族基、たとえばフェニル、ナフチルもしくはピフェニルまたは芳香族基と脂肪族基との組合せが挙げられる。脂肪族基および芳香族基はたとえばSi、N、O、SもしくはFのようなヘテロ原子をも含むことができる。

多官能性有機シランの例は一般式(I)



[式中、

i = 2~4、好ましくはi = 4であり、

n = 1~10、好ましくはn = 2~4、特に好ましくはn = 2であり、

R<sup>6</sup> = アルキル、アリールであり、

R<sup>8</sup> = アルキル、アリール、好ましくはR<sup>8</sup> = メチルであり、

a = 1~3であり、

R<sup>7</sup> = アルキル、アリール、好ましくはR<sup>7</sup> = メチル、エチル、イソプロピルであり、

a = 1である場合、R<sup>7</sup>は水素原子を示すこともできる]

の化合物である。

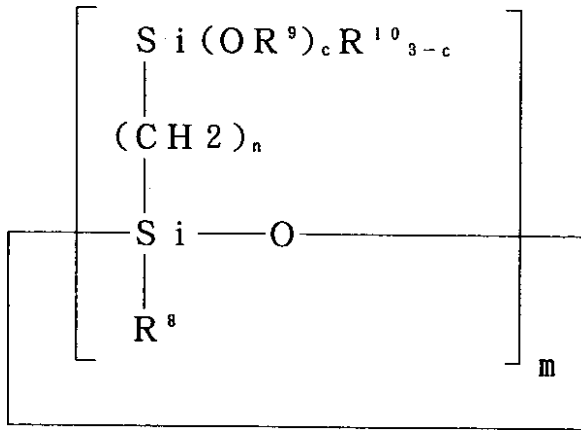
他の例は一般式(II)

10

20

30

40



(I I)

10

〔式中、

m = 3 ~ 6、好ましくはm = 3もしくは4であり、

n = 2 ~ 10、好ましくはn = 2であり、

R<sup>8</sup> = C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキルもしくはC<sub>6</sub> ~ C<sub>14</sub>アリールであり、好ましくはR<sup>8</sup> = メチル、エチル、特に好ましくはR<sup>8</sup> = メチルであり、R<sup>10</sup> = アルキル、アリール、好ましくはR<sup>10</sup> = メチルであり、

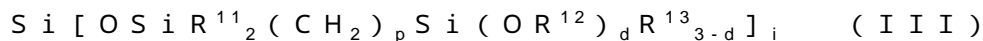
c = 1 ~ 3であり、

R<sup>9</sup> = アルキル、アリール、好ましくはR<sup>9</sup> = メチル、エチル、イソプロピルであり、c = 1である場合、R<sup>9</sup>は水素原子をも示すことができる〕

20

の環式化合物である。

多官能性有機シランの他の例は一般式 (I I I)



〔式中、

p = 1 ~ 10、好ましくはp = 2 ~ 4、特に好ましくはp = 2であり、

R<sup>11</sup> = アルキル、アリール、好ましくはR<sup>11</sup> = メチルであり、R<sup>13</sup> = アルキル、アリール、好ましくはR<sup>13</sup> = メチルであり、

d = 1 ~ 3であり、

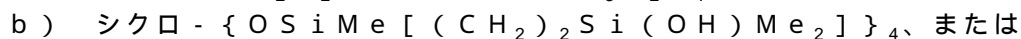
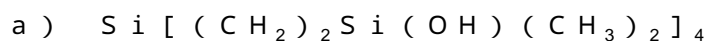
R<sup>12</sup> = アルキル、アリール、好ましくはR<sup>12</sup> = メチル、エチル、イソプロピルであり、d = 1である場合、R<sup>12</sup>は水素原子とすることもできる〕

30

の化合物である。

場合によりオリゴマー、すなわち上記式 (I)、(I I) および/または (I I I) の化合物からの加水分解生成物および/または縮合生成物も使用することができる。

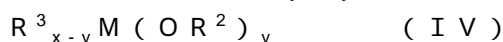
さらに多官能性有機シランとしてはシラノールもしくはアルコキシド、たとえば



も挙げられる。

40

本発明による混合物は、たとえば摩耗耐性を向上させるために、金属アルコキシドおよび非金属アルコキシド (E) をも含有することができる。例としては一般式 (I V)



〔式中、

M = Si、Sn、Ti、Zr (x = 4、y = 1 ~ 4)、または

M = B、Al (x = 3、y = 1 ~ 3) であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> = アルキル、アリールであり、好ましくはR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> = メチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、フェニル、特に好ましくはR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> = メチルおよびエチルである〕

50

のアルコキシドが挙げられる。その例は  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{B}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  または  $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  であり、好ましくは  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  が使用される。モノマーアルコキシドの代わりに、その縮合生成物も使用することができる。たとえば  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -縮合物を市販入手しうる。

さらに、本発明による混合物は加水分解反応および縮合反応を促進するための触媒 (F) および/または着色用もしくは腐食防止用の顔料をも含有することができる。

溶剤 (D) としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1,2-エタンジオールおよびグリセリンのようなアルコール類、たとえばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびブタノンのようなケトン類、たとえば酢酸エチルエステルもしくは酢酸ブチルエステルのようなエステル類、たとえばトルエンもしくはキシレンのような芳香族物質、たとえば *t*-ブチルメチルエーテルのようなエーテル類、並びに脂肪族炭化水素が適している。

触媒 (F) としては有機酸および無機酸もしくは塩基、並びに金属有機化合物、或いは金属アルコキシドも使用することができる。

本発明の好適具体例において、混合物は溶剤 (D) およびたとえば触媒および/または顔料のような全ての追加成分を無視して次の成分を有する：

3 ~ 80 重量%の有機ポリマー (A)、

1 ~ 60 重量%の無機粒子 (B)、

1 ~ 80 重量%の無機-有機結合剤 (C)、および

0 ~ 60 重量%の金属-および非金属-アルコキシド (E)

〔ここで、成分 (A) と (B) と (C) と (E) とは 100% まで添加される〕

本発明の特に好適具体例において、混合物は溶剤 (D) およびたとえば触媒および/または顔料のような全ての追加成分を無視して次の成分を有する：

8 ~ 50 重量%の有機ポリマー (A)、

5 ~ 40 重量%の無機粒子 (B)、

3 ~ 50 重量%の無機-有機結合剤 (C)、および

0 ~ 50 重量%の金属-および非金属-アルコキシド (E)

〔ここで、成分 (A) と (B) と (C) と (E) とは 100% まで添加される〕

好ましくは溶剤 (D) の量は混合物の固形物含有量が 5 ~ 80%、特に好ましくは 10 ~ 60% となるよう選択される。

本発明による混合物を製造するには、各成分を任意の順序で混合する。好ましくは有機ポリマーを溶剤中で使用する。

有機ポリマーと無機成分とが共有結合していない材料をもたらず混合物を製造するには、次の具体例が好適である：有機ポリマー (A) を容器内で溶剤 (D) 中に入れ、無機粒子 (B) を攪拌下に好ましくは溶剤における透明分散物として添加すると共に有機-無機結合剤 (C) を添加し、次いで必要に応じアルコキシド、他の溶剤、水、触媒および/または顔料を添加する。

有機ポリマーと無機成分とが加水分解安定的に共有結合している材料を作成すべき混合物につき、1 好適具体例においては有機ポリマー (A) を先ず最初に二官能性有機シランと反応させる。この反応が完結した後、無機粒子 (B) (好ましくは溶剤における透明分散物として) と有機-無機結合剤 (C) とを添加し、最後に必要に応じ他の溶剤、水、触媒および/または顔料を添加する。

他の具体例においては、先ず最初に二官能性有機シランを無機粒子 (B) および/または有機-無機結合剤 (C) と反応させることもできる。その後、有機ポリマー (A) を添加すると共にアルコキシド、他の溶剤、水、触媒および/または顔料を必要に応じ添加する。

上記の各具体例において、無機粒子 (B) は有機ポリマー (A) における分散物として必要に応じ溶剤の存在下に使用することもできる。

本発明による混合物は各出発成分の混合直後に使用することができ、たとえばラッカー塗

10

20

30

40

50

布につき使用することができる。しかしながら、混合物は好ましくは所定の時間にわたり攪拌される。特に水および縮合触媒の存在下では有機 - 無機結合剤から或いは必要に応じ添加される金属アルコキシドから重縮合物が生成する。このように処理された混合物は、新たに作成されるものよりもずっと急速に硬化する。

有機 - 無機ハイブリッド材料は揮発性成分を本発明による混合物から除去して作成することができる。これは、たとえば揮発性成分を - 10 ~ 200、好ましくは 15 ~ 160 の温度で蒸発させて行うことができる。

このようにして得られる有機 - 無機ハイブリッド材料は、無機および有機成分の浸透性ネットワークまたは分子混合物で構成される。その際、無機ネットワークは無機粒子 (B) と有機 - 無機結合剤 (C) と必要に応じアルコキシドおよび / または二官能性有機シランまたは対応の上記全成分の加水分解生成物および縮合生成物から形成される。珪素原子が有機基を介し結合して無機ネットワークがこれらに Si - C 結合を介して結合される構造単位を有することが、これら材料の特徴である。

これら新規な材料は、たとえばコーティングおよび成型体の製造に適している。その高い無機成分の割合に鑑み、本発明による材料からの成型体はポリウレタンからの成型体と比較して減少した可燃性を有する。

本発明による材料からのコーティングはその良好な付着性、高い透明性、溶剤および薬品に対する耐性、摩耗耐性および弾力性を特徴とする。これらコーティングはガラスおよび金属に極めて良好に付着し、さらに多くの有機材料およびセラミック材料にも良好に付着する。たとえばポリウレタンラッカーからの下塗コートには問題なしに仕上コートすることができる。良好に付着性するコーティングは、たとえばポリカーボネートのような透明プラスチックに予備処理なしに施して引掻き耐性を向上させることもできる。

本発明による有機 - 無機ハイブリッド材料はたとえば高い耐摩耗性、弾力性、並びに薬剤および溶剤に対する耐性が必要とされる用途につき、透明コーティングとして使用することができる。例としては自動車部門、海洋部門 (船舶、港湾設備) における被覆ラッカー塗装および化学装置 (たとえばパイプラインもしくは反応器の内部および外部コーティング) における被覆ラッカー塗装が挙げられる。

自動車部門で使用するには、溶剤および薬品に対する耐性と同時に高い耐摩耗性が重要である。変形による損傷に際しラッカーフィルムの剥離 (大きい領域にわたる) を回避するには、コーティングは或る程度の弾力性をも示さねばならない。コーティングは実用的に試験された最良の被覆ラッカーと同等に良好または部分的にずっと良好である溶剤および薬品に対する耐性を示す本発明による有機 - 無機ハイブリッド材料から作成しうるコーティングは、同時に本発明による材料に顕著に向上した耐摩耗性を与える。高割合の無機成分を有する本発明によるコーティングは、たとえば船舶のための汚染防止コーティングとしても適している。

多くの着色剤に対するその排斥作用および溶剤に対するその良好な耐性にに基づき、本発明によるコーティングはアンチグラフィチ (落書き防止、anti-graffiti) ラッカーとしても良く適している。一方ではコーティングは濡れが少なく着色剤フィルムが凝集して液滴を形成し、他方では乾燥着色剤を難なく除去することができる。さらに、これらコーティングを既存のコーティングに施して車両もしくは建造物を効果的に保護することもできる。

以下、限定を意図するものでないが実施例により本発明をさらに説明する。

#### 実施例

有機ポリマーとして使用したポリアクリレートはバイエル AG 社、D - 51386 (レバークーセン) から商品名デスモフェン (商標) として入手しうる。特記しない限りデスモフェン (商標) A665 (3.0% の OH 基) は n - ブチルアセテート / キシレン (3 : 1) における 65% 溶液として使用し、デスモフェン (商標) A450 (1.0% の OH 基) は n - ブチルアセテートにおける 50% 溶液として使用した。

シクロ - {OSiMe[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)Me<sub>2</sub>]}<sub>4</sub> (「D4 - シラノール」) およびシクロ - {OSiMe[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>Me]}<sub>4</sub> (「D4 - ジエトキシド」) については実施例 1 または 2 に説明するように、HSiClMe<sub>2</sub> もしくは HSi

10

20

30

40

50

$\text{Cl}_2\text{Me}$ によるシクロ -  $\{\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\}_4$ のヒドロシリル化に続く加水分解もしくはアルコール分解により作成した。

$\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{Me}_2]_4$  (「TVS - シラノール」) は相応の方法にてテトラビニルシラン ( $\text{HSiClMe}_2$ ) からおよびその後の加水分解によって DE OS 19603242号に記載されたように作成した。

ヒドロシリル化触媒は、たとえば「シロプレノU触媒Pt/S」(シクロ -  $\{\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\}_4$ リガンドで置換されたPt - 錯体のイソプロパノールにおける68%溶液)として、たとえばバイエルAG社、D - 51368レパークッセンから市販入手でき、或いは上記のように作成した。

上記化合物の合成はアルゴン雰囲気下または減圧下で行った。

使用した(有機)シリカゾルはイソプロパノールにおける約30重量%の $\text{SiO}_2$ (一次粒子直径約9nm)の分散物で構成した。所定の $\text{SiO}_2$ 含有量は、(有機)シリカゾルの添加量( $\text{SiO}_2$ 含有量30%)およびTEOSの添加量(完全縮合にて $\text{SiO}_2$ 含有量28.8%)から全固形物に対して示される。

各フィルムをフィルム展延フレーム(ドクターブレード)によりガラス上に施し、特記しない場合は130にて1時間にわたり循環空気オープン内で硬化させた。

付着性を検査するには、ISO 2409に従いクロスカット付着試験を行った。鉛筆硬度の測定は、「スタビロ - ミクロ8000」ブランド(シュワン社、ドイツ国)硬度B~7Hの鉛筆によりASTM D3363~92aに従って行った。示した鉛筆硬度は、基質に到るまでフィルムを引掻かなかつた硬度である。振子硬度はDIN 53157に従って測定し、エリクセンカップリング指数はDIN ISO 1520に従って測定した。

溶剤耐性は目視検査した(作用時間:1分間もしくは5分間とした):「0」(未変化)~「5」(著しく変化:たとえばブリスタ形成、脱着もしくは溶解または軟化)。

洗浄トレイン試験は回転ブラシ(ポリエチレン刷毛)と摩耗性媒体(石英砂、平均粒子寸法25 $\mu\text{m}$ )を供給する2個のノズルとよりなる実験室洗浄トレインで行った。試験すべき被覆プレートを刷毛の下で10回にわたり前後移動させると同時に水 - 砂混合物を噴霧した。10サイクルの後、表面をエタノールで清浄し、光沢喪失を測定した(20度における光沢測定)。

アンチグラフィチ被覆としての効果は、水 - エタノール - ブチルグリコール(1:1:1)におけるフクシン1%溶液の1時間にわたる作用により試験した。乾燥フィルムをエタノール飽和された紙タオルで拭き、残留染料を肉眼で「弱桃色」および「桃色」に分類した。残留スクシンが識別しえなかつた場合、これは「残留物なしに除去」として示した。特記しない限り%は重量%である。

#### 実施例 1

粉末状活性炭素の $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ による被覆

49.5gの活性炭ノリットCN 1を300mlのダブル蒸留水にスラリー化させ、200mlの $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 水溶液(この水溶液は金属として計算して0.5gのPtを含有する)と混合した。次いで10分間攪拌し、フィルター漏斗で触媒を吸引濾過した。湿潤粗生成物(153g)を0.1Paおよび110にて乾燥させ、アルゴン下で貯蔵した。この触媒は1%の白金を含有した。

シクロ -  $\{\text{OSiMe}[(\text{CH}_2)_2\text{SiClMe}_2]\}_4$ の合成

120mlのTHFにおける50g(145.2ミリモル)のシクロ -  $\{\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\}_4$ に、69gの(726.7ミリモル)のクロルジメチルシランと800mgの触媒(上記したように作成)とを添加した。反応混合物を50まで加温し、2時間後にこの温度にて熱発生は観察されなかつた。さらに55~60にて20時間の後、室温まで冷却すると共に触媒をガラスフリットで濾過した。無色透明な濾液から減圧下で揮発性成分を除去し、生成物を無色油状物として得た。

シクロ -  $\{\text{OSiMe}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{Me}_2]\}_4$ の合成

87.4ml(63.6g、628.3ミリモル)のトリエチルアミンと12.1ml(

10

20

30

40

50

12.1 g、672.2ミリモル)の水と2850 mlのt-ブチルメチルエーテルとからなる混合物に、1時間以内に100 mlのジエチルエーテルにおける105 g (145.2ミリモル)のシクロ - {OSiMe[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiClMe<sub>2</sub>]}<sub>4</sub>を滴下した。添加が終了した後、さらに1時間にわたり攪拌し、次いでトリエチルアンモニウムヒドロクロライドの沈殿物を濾過した。次いで揮発性成分を減圧下に回転蒸発器により除去し、油状残留物を僅かなTHFに取り、シリカゲルで濾過した。全揮発性成分を減圧下で更めて除去した後、生成物が粘性油状物として得られた。

収量：69.5 g、理論値の74%に相当。

#### 実施例 2

シクロ - {OSiMe[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]}<sub>4</sub>の合成

249.5 g (725.5ミリモル)のシクロ - {OSi(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)}<sub>4</sub>を250 mlのトルエン(p.a.)に入れ、50 μlのシロブレンU-触媒を添加した後に100 まで加温した。次いで30 mlのジメチルクロルシランを迅速に添加し、温度を直ちに110 まで上昇させた。次いで332.3 ml (367.2 g ; 3.19モル)のジメチルクロルシランの残量を滴下し始めた。滴下(約2時間)に際し反応混合物の温度はその間に約120 まで上昇したが、最後の30 mlに際し107 まで下降した。黄色の反応混合物をさらに2時間にわたり110 にて攪拌し、次いで室温まで冷却した。減圧下での揮発性成分の凝縮後、淡黄色油状物が得られた。

収量：581.0 g、理論値の99.6%に相当。

シクロ - {OSiMe[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]}<sub>4</sub>の合成

581.0 g (722.2ミリモル)のシクロ - {OSiMe[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]}<sub>4</sub>(上記のように作成)を500 mlに溶解し、攪拌下に476.0 g (10.33モル)のエタノール(p.a.)に滴下した。滴下(約2時間)の後、(その間に反応混合物は約32 まで上昇)、さらに2時間にわたり還流するまで加温し、ここで塩化水素ガスがまだ激しく発生した。最後に揮発性成分を先ず最初に常圧にて、次いで減圧下に蒸留した。弱黄色の油状物が得られた。

#### 実施例 3

追加溶剤なしのD4-シラノール/デスモフェン(商標)A665

15 gのシクロ - {OSiMe[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)Me<sub>2</sub>]}<sub>4</sub>を108.4 gのデスモフェン(商標)A665と共に均質混合物が得られるまで攪拌した。次いで133.5 mlのオルガノゾルと75 mlのTEOSと12 mlの0.1 N塩酸とを添加し、均質混合物をさらに2時間にわたり攪拌した。固形物含有量：43%。

塗布および硬化の後、透明な亀裂のないフィルムが得られ、これは弱い乾燥パターンを有した。

湿潤フィルム厚さ [μm]	乾燥フィルム厚さ [μm]	鉛筆硬度	アンチグラフィチ 試験
240	46	6H	残留物なしに除去

#### 実施例 4

低オルガノゾル割合を含むD4-シラノール/デスモフェン(商標)A665

n-ブタノールにおけるシクロ - {OSiMe[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)Me<sub>2</sub>]}<sub>4</sub>の150 gの10%溶液に108.4 gのデスモフェン(商標)A665と68 mlのオルガノゾルと75 mlのTEOSと12 mlの0.1 N塩酸とを添加した。

塗布および硬化の後、透明な亀裂のないフィルムが得られた。

湿潤フィルム厚さ 〔 $\mu\text{m}$ 〕	乾燥フィルム厚さ 〔 $\mu\text{m}$ 〕	鉛筆硬度	アンチグラフィチ 試験
120	15	5H	淡ピンク色

#### 実施例 5

高オルガノゾル割合を含む D4 - シラノール / デスマフェン (商標) A665  
n - ブタノールにおけるシクロ -  $\{ \text{OSiMe} [ (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OH}) \text{Me}_2 ] \}_4$  の 1  
50 g の 10% 溶液に 108.4 g のデスマフェン (商標) A665 と 135.5 ml の  
オルガノゾルと 75 ml の TEOS と 12 ml の 0.1 N 塩酸とを一緒に添加すると共に  
2 時間にわたり攪拌した。均質混合物が得られた。

塗布を噴霧 (キャリアガス: 窒素) により行った。自動車特異性試験:

乾燥フィ ルム厚さ 〔 $\mu\text{m}$ 〕	振子硬度 〔振動数〕	エリクセンカ ッピング試験 〔mm〕	溶剤 耐性*	薬品 耐性 〔 $^{\circ}\text{C}$ 〕 **	洗浄トレイン 試験 〔%〕 ***
40	130	3.0 ~ 4.5	0	36	82.5
			0	36	60.3
			1	36	22.2
			2	36	
			0	45	

\* キシレン、MPA、酢酸エチル、アセトン (1 分間の作用時間)、ベンジ  
ン (10 分間)。

\*\* 木材樹脂、プレーキ液、パンクレアチン (50%)、NaOH (1%)、  
硫酸 (1%) ;

示した温度は第 1 可視損傷に相当する。

\*\*\* 10 回の洗浄後の光沢損失、 $20^{\circ}$  の入射角度にて測定 (初期光沢、最終  
光沢、差)。

比較: 市販入手しうる 2K - ポリウレタン被覆ラッカーの光沢損失:

35.2。

#### 実施例 6

無機成分の予備反応を伴う D4 - シラノール / デスマフェン (商標) A665  
n - ブタノールにおけるシクロ -  $\{ \text{OSiMe} [ (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OH}) \text{Me}_2 ] \}_4$  の 1  
50 g の 10% 溶液に 68 ml のオルガノゾルと 75 ml の TEOS と 12 ml の 0.1  
N 塩酸とを添加すると共に 2 時間攪拌した。その後、108.4 g のデスマフェン (商標

) A 6 6 5 を添加し、さらに 1 5 分間攪拌した。均質混合物が得られた。  
塗布および硬化の後、透明な亀裂のないフィルムが得られた。

湿潤フィルム厚さ 〔 $\mu\text{m}$ 〕	乾燥フィルム厚さ 〔 $\mu\text{m}$ 〕	鉛筆硬度	アンチグラフィチ 試験
1 2 0	1 5	6 H	淡ピンク色

10

#### 実施例 7

D 4 - シラノール / デスモフェン (商標) A 6 6 5 ( n - ブチルアセテートにおける 7 0 % )

1 . 5 g のシクロ - { O S i M e [ ( C H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S i ( O H ) M e <sub>2</sub> ] } <sub>4</sub> を 1 0 . 0 8 g の  
デスモフェン (商標) A 6 6 5 と共に均質混合物が得られるまで攪拌した。次いで 1 3 .  
6 m l のオルガノゾルと 7 . 5 m l の T E O S と 1 . 2 m l の 0 . 1 N 塩酸とを添加し、  
均質混合物をさらに 2 時間攪拌した。

塗布および硬化の後、透明な亀裂のないフィルムが得られた。

湿潤フィルム厚さ 〔 $\mu\text{m}$ 〕	乾燥フィルム厚さ 〔 $\mu\text{m}$ 〕	鉛筆硬度	アンチグラフィチ 試験
2 4 0	4 6	6 H	淡ピンク色

20

#### 実施例 8 - 1 0

D 4 - ジエトキシド / デスモフェン (商標) A 6 6 5

下表に示した順序で出発物質を互いに混合し、2 時間攪拌した。均質混合物が得られた。

成分	実施例 8	実施例 9	実施例 1 0
D 4 - ジエトキシド [ g ]	5 . 2 5	5 . 2 5	5 . 2 5
T E O S [ g ]	5 . 0 2	5 . 0 2	5 . 0 2
エタノール [ m l ]		1 0 . 0	
ブタノール [ m l ]	1 0 . 0		1 0 . 0
0 . 1 N H C l [ g ]	1 . 1 0	1 . 1 0	1 . 1 0
(有機) シリカゾル [ m l ]	1 0 . 0	1 0 . 0	1 5 . 0
デスモフェン (商標) A 6 6 5 [ g ]	1 . 5 0	1 . 5 0	1 . 5 0
固形物含有量 [ % ]	2 8 . 8	2 9 . 0	2 9 . 0
S i O <sub>2</sub> 含有量 [ % ]	4 9 . 9	4 9 . 9	5 7 . 1

30

40

塗布および硬化の後、透明かつ亀裂のないフィルムが得られた。

実施例 No.	湿潤フィルム 厚さ〔 $\mu\text{m}$ 〕	乾燥フィルム 厚さ〔 $\mu\text{m}$ 〕	鉛筆硬度	アンチグラフィ チ試験
8	120	13	6H	淡ピンク色
9	120	12	6H	淡ピンク色
10	120	14	6H	淡ピンク色

10

## 実施例 11 および 12

無機成分の予備反応を伴う D4 - ジエトキシド / デスマフェン (商標) A665  
下表に示した (無機) 成分を混合すると共に 2 時間攪拌した。次いで有機ポリマー (デスマフェン (商標) A665) を添加し、均質混合物が得られるまで攪拌した。

成分	実施例 11	実施例 12
D4 - ジエトキシド [g]	5.25	5.25
TEOS [g]	5.02	5.02
エタノール [ml]	10.0	10.0
0.1N HCl [g]	1.10	1.10
(有機) シリカゾル [ml]	10.0	10.0
デスマフェン (商標) A665 [g]	1.0	1.50
固形物含有量 [%]	28.3	29.0
SiO <sub>2</sub> 含有量 [%]	51.9	49.9

20

30

塗布および硬化の後、透明かつ亀裂のないフィルムが得られた。

実施例 No.	湿潤フィルム 厚さ〔 $\mu\text{m}$ 〕	乾燥フィルム 厚さ〔 $\mu\text{m}$ 〕	鉛筆硬度	アンチグラフィチ 試験
11	120	20	6H	残留物なしに除去
12	120	12	6H	淡ピンク色

40

## 実施例 13 および 14

デスマフェン (商標) A665 (n - ブチルアセテートにおける 70%) と OCN - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - Si(OEt)<sub>3</sub> との反応

それぞれ 100 g のデスマフェン (商標) A665 を 0.7 g (実施例 13) もしくは 3.5 g (実施例 14) の OCN - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - Si(OEt)<sub>3</sub> と共に攪拌し、次いで乾燥オープン内で 45 にて 5 時間調温した。顕著には変化してない粘度を有する無色混合物が得られた。

D4 - シラノール / デスマフェン (商標) A665 (OCN - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - Si(OEt)

50

)<sub>3</sub>により官能化)

下表に示した順序で出発物質を混合すると共に2時間攪拌した。均質混合物が得られた。

成分	実施例 1 3	実施例 1 4
D 4 - シラノール [g]	1.5 0	1.5 0
ブタノール [ml]	1 3.5	1 3.5
デスマフェン (商標) A 6 6 5 [g] ( (a) に従い改変)	1 0.0	
デスマフェン (商標) A 6 6 5 [g] ( (b) に従い改変)		1 0.0
オルガノゾル [g]	1 3.6	1 3.6
TEOS [ml]	7.5 0	7.5 0
0.1 N HCl [g]	1.2 0	1.2 0
固形物含有量 [%]	3 3.0	3 2.9
SiO <sub>2</sub> 含有量 [%]	4 1.8	4 2.0

10

20

塗布および硬化の後、透明かつ亀裂のないフィルムが得られた。

実施例 No.	湿潤フィルム 厚さ [μm]	乾燥フィルム 厚さ [μm]	鉛筆硬度	アンチグラフィチ 試験
1 3	2 4 0	3 7	6 H	残留物なしに除去
1 4	2 4 0	2 6	6 H	残留物なしに除去

30

#### 実施例 1 5 および 1 7

TVS - シラノール / デスマフェン (商標) A 4 5 0 (n - ブチルアセテート / キシレン 1 : 1 における 5 0 % )

2 . 0 g の Si [ ( CH<sub>2</sub> )<sub>2</sub> Si ( OH ) Me<sub>2</sub> ]<sub>4</sub> と 4 . 0 ml の TEOS と 5 . 0 ml のエタノールと 1 . 0 ml の 0 . 1 N 塩酸とを混合し、1時間攪拌した。次いで、それぞれ 2 ml のこの溶液に 2 g のデスマフェン (商標) A 4 5 0 (実施例 1 5 )、1 . 0 g のデスマフェン (商標) A 4 5 0 (実施例 1 6 ) もしくは 0 . 5 g のデスマフェン (商標) A 4 5 0 (実施例 1 7 ) を添加し、均質混合物が得られるまで攪拌した。

40

このようにして得られた溶液によりそれぞれ 1 枚のポリカーボネート板および 1 枚の ABS 板を被覆し ( 9 0 μm )、このコーティングを 1 3 0 もしくは 9 0 にて 1 時間硬化させた。クロスカット付着試験の結果は次の通りであった :

実施例 No.	ポリカーボネート	A B S
15	0 / 0	0 / 0
16	0 / 0	0 / 0
17	0 / 3	4 / 5

#### 実施例 18

D4 - シラノール / デスモフェン (商標) A450

1.5 g のシクロ -  $\{ \text{O Si Me} [ (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OH}) \text{Me}_2 ] \}_4$  と 10 g のメチルエチルケトンと 10 g のデスモフェン (商標) A450 と 13.6 ml のオルガノゾルと 7.5 ml の TEOS と 1.2 ml の 0.1 N 塩酸とを混合し、2 時間撹拌した。均質混合物が得られた。

塗布および硬化の後、透明な亀裂のないフィルムが得られた。

湿潤フィルム厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	乾燥フィルム厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	鉛筆硬度	アンチグラフィチ 試験
120	16	7H	残留物なしに除去

#### 比較例 1a ~ 1g

TEOS、 $\text{H}_3\text{C} - \text{Si} (\text{OEt})_3$  または  $\text{Ph} - \text{Si} (\text{OEt})_3$  / デスモフェン (商標) A665 (有機 - 無機結合剤なし)

出発物質を下表に示した順序で混合し、2 時間にわたり撹拌した。均質混合物が得られた。

。

このようにして得られた溶液によりそれぞれ 1 枚のガラス板を被覆し (湿潤フィルム厚さ 240  $\mu\text{m}$ )、このコーティングを 130 にて 15 分間にわたり硬化させた。

10

20

30

例	1 a	1 b	1 c	1 d	1 e	1 f	1 g
デスモフェン (商標) A 6 6 5 [g]	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51
(有機) シリカゾル [ml]	2.22	2.20	1.81	2.11	1.97	1.80	2.11
TEOS [g]	0.86	0.53	0.94	0.98	0.77	0.95	0.98
H <sub>3</sub> C-Si(OEt) <sub>3</sub> [g]	0.27	0.53	0.94	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Si(OEt) <sub>3</sub> [g]	-	-	-	0.21	0.41	0.41	0.21
n-BuOH [g]	1.63	1.72	1.63	1.68	1.82	1.79	-
0.1 n塩酸 [g]	0.19	0.17	0.24	0.19	0.18	0.21	0.19
乾燥フィルム厚さ [μm]	28	32	26	24	27	22	38
鉛筆硬度	1H	1H	1H	HB	HB	HB	1H
アンチグラファイチ試験	ピンク色	ピンク色	ピンク色	ピンク色	ピンク色	淡ピンク色	ピンク色

比較例 2 a および 2 b

TEOS、H<sub>3</sub>C-Si(OEt)<sub>3</sub> または実施例 14 からの Ph-Si(OEt)<sub>3</sub> / デスモフェン (商標) A 6 6 5 (有機 - 無機結合剤なし)

出発物質を下表に示した順序で混合し、2 時間にわたり攪拌した。均質混合物が得られた。

このようにして得られた溶液によりそれぞれ 1 枚のガラス板を被覆し (湿潤フィルム厚さ

10

20

30

40

50

240 μm)、このコーティングを130 °Cにて15分間にわたり硬化させた。

例	2 a	2 b
デスモフェン (商標) A 6 6 5 [g]	1.51	1.51
(有機) シリカゾル [ml]	2.11	1.97
TEOS [g]	0.98	0.77
$C_6H_5-Si(OEt)_3$ [g]	0.21	0.41
2-ブタノン [g]	0.84	0.91
0.1 n 塩酸 [g]	0.19	0.18
乾燥フィルム厚さ [μm]	42	38
鉛筆硬度	2H	2H
アンチグラフィチ試験	ピンク色	ピンク色

---

フロントページの続き

- (72)発明者 クラウス, ハラルド  
ドイツ連邦共和国デー5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、フロイデンターラー・ヴェーク 2 5
- (72)発明者 ブツペ, ロタール  
ドイツ連邦共和国デー5 1 3 9 9 ブルシヤイト、アム・ヴァイハー 1 0 アー

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平07 - 330468 (JP, A)  
特開平09 - 003392 (JP, A)  
特開平05 - 004995 (JP, A)  
特開平08 - 311205 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 1/00 - 101/16  
C08K 3/00 - 3/36  
C08K 5/5419