

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月2日(02.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/090149 A1

(51) 国際特許分類:

C07F 7/08 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/036008

(22) 国際出願日: 2023年10月3日(03.10.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-169656 2022年10月24日(24.10.2022) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.,) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 土田 和弘 (TSUCHIDA Kazuhiro); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人英明国際特許事務所 (PATENT ATTORNEY CORPORATION EIMEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, 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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, 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.

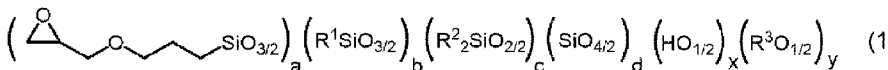
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE, ADHESION-IMPARTING AGENT, AQUEOUS COATING MATERIAL COMPOSITION, AND PRIMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサン、密着性付与剤、水性塗料組成物およびプライマー組成物



(57) Abstract: Provided is a water-soluble organopolysiloxane which is represented by formula (1) and exhibits excellent storage stability. (In the formula, R¹ is a monovalent hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, R² moieties are each independently a monovalent hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms which may be substituted with a glycidyl group, R³ is a methyl group or an ethyl group, a, b, c and d are numbers that satisfy the relationships a ≥ 0.5, b ≥ 0, c > 0, d ≥ 0, and a+b+c+d=1, and x and y are numbers that satisfy the relationships x ≥ 1 and y ≤ 0.5.)

(57) 要約: 下記式(1)で表され、保存安定性に優れる水溶性のオルガノポリシロキサンを提供する。(式中、R¹は、炭素数1~10の1価炭化水素基であり、R²は、それぞれ独立して、グリシジルオキシ基で置換されていてもよい炭素数1~10の1価炭化水素基であり、R³は、メチル基またはエチル基であり、a、b、c、dは、a ≥ 0.5、b ≥ 0、c > 0、d ≥ 0、かつ、a + b + c + d = 1を満たす数であり、x、yは、x ≥ 1、y ≤ 0.5を満たす数である。)

WO 2024/090149 A1

明 細 書

発明の名称：

オルガノポリシロキサン、密着性付与剤、水性塗料組成物およびプライマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、オルガノポリシロキサン、密着性付与剤、水性塗料組成物およびプライマー組成物に関し、さらに詳述すると、3-グリシジルオキシプロピル基含有シロキサン単位と、ジオルガノシロキサン単位とを構成単位として含み、かつ、シラノール基を有するオルガノポリシロキサン、該オルガノポリシロキサンからなる密着性付与剤、該オルガノポリシロキサンを含む水性塗料組成物およびプライマー組成物に関する。

背景技術

[0002] 1分子中に2種以上の異なる反応性官能基を有する化合物は、異種の材料を結合するカップリング剤として知られており、その中でも、アルコキシシリル基等の加水分解性シリル基を反応性基の一つとして有し、さらに、第一級アミノ基、第二級アミノ基、グリシジルエーテル基、メタクリル基、ウレイド基、ビニル基、メルカプト基、イソシアネート基等の様々な有機反応性基を有するシランカップリング剤は、塗料の密着性を向上させるプライマーとして、また、塗料組成物に添加する密着促進剤として知られている。

[0003] また、シランカップリング剤をモノマーとして用い、加水分解性シリル基を加水分解縮合させて得られた反応性オルガノポリシロキサンを添加した組成物等が報告されている。例えば、特許文献1には、エポキシ基を有するオルガノシルセスキオキサンを含むコーティング材料および接着シートが提案されており、特許文献2～4には、エポキシ基を有するシランカップリング剤を部分的に加水分解縮合させた比較的低分子量のオリゴマーを密着向上剤として利用することが提案されている。

[0004] シランカップリング剤に比べて、これを加水分解縮合させたオリゴマーお

よび／またはポリマーを使用する利点として、まず、分子量が高く、低揮発性であることから、乾燥等の工程において有効成分が減少する懸念が払拭される点が挙げられる。

また、揮発性有機化合物（VOC）の発生量が少ない点が挙げられ、昨今の溶剤系塗料の水性化、無溶剤化といった環境負荷低減の観点から、加水分解によりアルコールを発生するシランカップリング剤と比較して、事前に部分加水分解しているオリゴマーは、有効成分の単位質量当たりのアルコール発生量が低減されており、このような要望に適した材料といえる。

[0005] さらにVOCの低減を志向し、シランカップリング剤を完全に加水分解させ、発生したアルコールを除去して得られた加水分解縮合物を含む水溶液も提案されており、特許文献5～7には、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基等の官能基を含有する加水分解縮合物を含む水性シラン組成物が、特許文献8には、エチレングリコール基を有する加水分解縮合物を含む水性シラン組成物が提案されている。

[0006] このような水性シラン組成物は、何れもシランカップリング剤の加水分解縮合物の活性が高く、ハンドリング、安定性の観点から水溶液とすることが必須となっていたが、保存安定性が十分ではなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2019-143161号公報
特許文献2：国際公開第2018/34232号
特許文献3：特開2018-127507号公報
特許文献4：特開2022-27097号公報
特許文献5：欧州特許第0675128号明細書
特許文献6：特開2016-44278号公報
特許文献7：特開2015-34097号公報
特許文献8：特開2017-114852号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、有機官能基を有し、保存安定性に優れた水溶性オルガノポリシロキサンを提供することを目的とする。

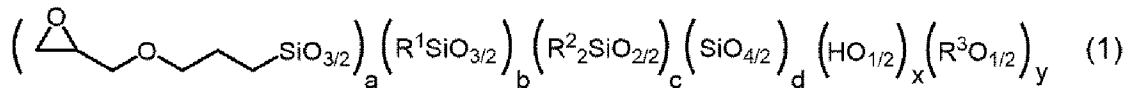
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、3-グリシジルオキシプロピル基を有するシロキサン単位およびジオルガノシロキシ単位をそれぞれ特定量有し、かつシラノール基を有するオルガノポリシロキサンが、保存安定性に優れたことを見出すとともに、該オルガノポリシロキサンを含む水性組成物が、密着性に優れ、プライマーとして好適であることを見出し、本発明をなすに至った。

[0010] すなわち、本発明は、

1. 下記式(1)で表されるオルガノポリシロキサン、

[化1]



(式中、R¹は、炭素数1～10の1価炭化水素基であり、R²は、それぞれ独立して、グリシジルオキシ基で置換されていてもよい炭素数1～10の1価炭化水素基であり、R³は、メチル基またはエチル基であり、a、b、c、dは、a ≥ 0.5、b ≥ 0、c > 0、d ≥ 0、かつ、a + b + c + d = 1を満たす数であり、x、yは、x ≥ 1、y ≤ 0.5を満たす数である。)

2. a、b、c、dが、0.5 ≤ a ≤ 0.9、b = 0、0.1 ≤ c ≤ 0.5、d = 0を満たす数である1記載のオルガノポリシロキサン、

3. 1または2記載のオルガノポリシロキサンからなる密着性付与剤、

4. 1または2記載のオルガノポリシロキサンを含む水性塗料組成物、

5. 1または2記載のオルガノポリシロキサンを含むプライマー組成物を提供する。

5. 1または2記載のオルガノポリシロキサンを含むプライマー組成物を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明のオルガノポリシロキサンは、反応性に富むエポキシ基を持ち、有機樹脂の改質、樹脂基材への密着向上効果に優れ、かつ、安定性に優れるため、可使用期間の長期化が達成される。また、本発明のオルガノポリシロキサンは、シラノール基を有していることから、無機基材との反応性に優れるほか、高い水溶性を発現し、水性塗料組成物への添加剤として有用である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1-1で得られたオルガノポリシロキサンEp1の¹H-NMRスペクトル図である。

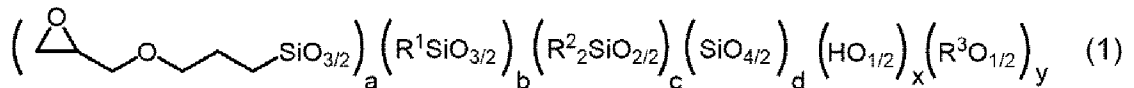
発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について具体的に説明する。

(1) オルガノポリシロキサン

本発明に係るオルガノポリシロキサンは、下記一般式(1)で表されるものである。

[0014] [化2]



[0015] 上記式中、R¹は、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の1価炭化水素基であり、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-デシル基等のアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、オクテニル基等のアルケニル基；フェニル、ナフチル基等のアリール基などが挙げられる。これらの中でも、メチル、エチル、n-プロピル、フェニル基が好ましく、メチル、エチル基がより好ましく、メチル基がより一層好ましい。

[0016] R²は、それぞれ独立して、グリシジルオキシ基で置換されていてもよい炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の1価炭化水素基であり、その具体例としては、上記R¹で例示されたものと同様のもの、および、グリシジルオ

キシプロピル基等のグリシジルオキシ基置換アルキル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル、エチル、*n*-プロピル、グリシジルオキシプロピル、フェニル基が好ましく、メチル、エチル基がより好ましく、メチル基がより一層好ましい。

[0017] R³は、メチル基またはエチル基である。

[0018] a、b、cおよびdは、各シロキサン単位のリモル比率を表し、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数である。

aは、0.5以上の数であり、0.5~0.9の数が好ましい。aが0.5未満であると、有効エポキシ基量が少なくなり、密着性向上効果が期待できない他、式(1)で表されるオルガノポリシロキサンが、高粘度、ガム状または固体状となり、ハンドリング性に劣り、水溶性も低下する。

bは、0以上の数であるが、本発明のオルガノポリシロキサンに含まれるエポキシ基量の点から、0が好ましい。

cは、0を超える数であり、0.1~0.5の数が好ましい。cが0の場合は、上記オルガノポリシロキサンが、トリシロキサン単位およびテトラシロキサン単位のみから構成される構造となり、含有するシラノール基の反応性が高いため、保存安定性が十分でなく、実用に適さなくなる問題が生じる。

dは、0以上の数であるが、シラノール基の反応性の点から0が好ましい。

[0019] xおよびyは、それぞれSi原子1モルに対して結合しているヒドロキシ基およびアルコキシ基のリモル数を表す。

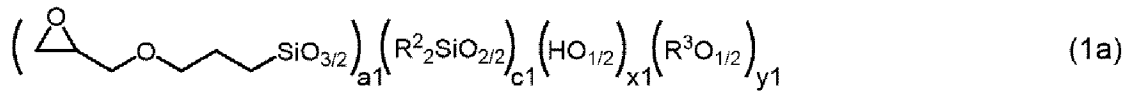
xは、1以上の数であり、保存安定性の点から、1~2の数が好ましい。1未満であるとオルガノポリシロキサンの水溶性および無機基材との反応性が劣る。

yは、0.5以下の数であり、加水分解によって生じるアルコールを低減する点から、0.4以下の数が好ましい。

[0020] 本発明のオルガノポリシロキサンとしては、下記式(1a)で表されるも

のが好ましい。

[0021] [化3]



[0022] 式(1a)中、 R^2 および R^3 は、上記と同じであり、 $a1$ 、 $c1$ は、 $0.5 \leq a1 \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c1 \leq 0.5$ 、かつ $a1 + c1 = 1$ を満たす数であり、 $x1$ 、 $y1$ は、 $x1 \geq 1$ 、 $y1 \leq 0.5$ を満たす数である。

[0023] 本発明のオルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、水溶性およびハンドリング性の観点から、 $500 \sim 10000$ が好ましく、 $500 \sim 1000$ がより好ましい。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレン換算値である。

また、本発明のオルガノポリシロキサンの動粘度は、 $100 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ が好ましく、 $200 \sim 450 \text{ mm}^2/\text{s}$ がより好ましい。なお、動粘度は、キャノン・フェンスケ型粘度計で測定した 25°C における値である。

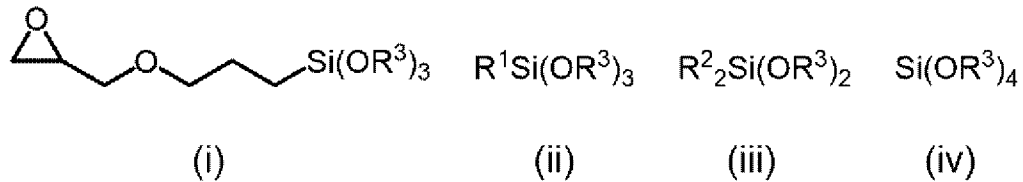
[0024] 本発明のオルガノポリシロキサンは、不純物としての水および遊離アルコールの含有量が、それぞれ1質量%以下であることが好ましい。水はVOCに該当しないが、過剰に存在した場合、エポキシ基と反応し得るため、本発明のオルガノポリシロキサンを長期保管する場合は、極力含まれないことが望ましい。

[0025] (2) オルガノポリシロキサンの製造方法

本発明のオルガノポリシロキサンの製造方法は特に制限されないが、例えば、下記式(i)で表される3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランまたはそれらの混合物と、下記式(iii)で表されるジオルガノジメトキシシラン、ジオルガノジエトキシシランまたはそれらの混合物と、必要により、下記式(ii)で表されるオルガノトリメトキシシラン、オルガノトリエトキシシランまたはそれらの混合物と、下記式(iv)で表されるテトラメトキシシラン、

テトラエトキシシランまたはそれらの混合物とのいずれか1種または2種以上を含むアルコキシシランを、酸性条件において共加水分解縮合させることによって製造することができる。

[0026] [化4]



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、上記と同じである。)

[0027] 上記式 (i) (ii) (iii) で表されるジオルガノジメトキシシランおよびジオルガノジエトキシシランの具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシラン、メチルオクチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0028] 上記式 (i) (ii) で表されるオルガノトリメトキシシランおよびオルガノトリエトキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン

、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシランが挙げられる。

また、上記シラン化合物の加水分解縮合物を用いてもよい。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0029] これらのシランモノマーの使用量は、目的とするオルガノポリシロキサンを構成する各シロキサン単位のリモル比率（式（1）におけるa～dの値）に応じて調整することが好ましい。

[0030] アルコキシシランモノマーの加水分解に用いる水の量は、エポキシ基との反応を抑制し、残存アルコキシシリル基を低減する観点から、アルコキシシリル基1モルに対し、0.8倍モル～1.1倍モル量が好ましく、より好ましくは同モル～1.1倍モル量である。

[0031] 加水分解反応時に酸性条件に調整する酸分としては、市場に流通するブレンステッド酸であれば特に制限されないが、その中でも入手の容易度の観点から、ギ酸、酢酸、クエン酸、塩酸、硝酸が好ましい。酸の使用量は、シラノール間の過度な脱水縮合反応により得られるオルガノポリシロキサンの分子量の増大およびシラノール基量の減少による水溶性の低下を抑制する観点から、シランモノマー1モルに対して0.0001～0.01モルが好ましい。

[0032] 加水分解反応において、反応を阻害しない範囲で、必要に応じて有機溶媒を使用してもよい。使用する有機溶媒としては、反応原料である水と相溶するものが好ましく、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類等が好ましい。また、発生するアルコールを除去する際の留去条件を勘案すると、有機溶媒の沸点は、低い方が好ましく、大気圧下において150℃以下の沸点を有する溶媒であることが望ましい。

アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、シクロヘキシルアルコール

等が挙げられる。

エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等が挙げられる。

[0033] 加水分解反応の温度は、55～70℃が好ましく、反応時間は、1～5時間が好ましい。

また、シランモノマーの加水分解反応後、減圧条件で、30～80℃の温度範囲において、水、アルコキシシリル基の加水分解により生成したアルコールおよび上記有機溶媒を留去する工程を行うことが好ましい。

[0034] 本発明のオルガノポリシロキサンは、密着性付与剤として塗料等の硬化性組成物に用いることができるほか、水溶性に優れるため水性塗料組成物とすることができる。

[0035] (3) 水性塗料組成物

本発明の水性塗料組成物は、上記オルガノポリシロキサンを含有する。上記オルガノポリシロキサンとしては、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

本発明の水性塗料組成物は、溶媒として水を含むことが好ましく、特に、溶媒として水のみを含む水溶液であることが好ましい。また、組成物中の上記オルガノポリシロキサンの配合量は、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。

[0036] 水性塗料組成物の具体例としては、水性エポキシ樹脂組成物、水性ウレタン樹脂組成物等の水性樹脂を含む組成物が挙げられ、これらの水性樹脂組成物の一成分として本発明のオルガノポリシロキサンを用いることができる。

水性樹脂の具体例としては、水性エポキシ樹脂、水性ポリウレタン樹脂のほか、水性ポリエステル樹脂、水性アクリル樹脂等が挙げられる。

また、本発明の水性塗料組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、有

機溶剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、増粘剤、分散剤、接着促進剤等の任意の添加剤を含んでいてもよい。

[0037] 本発明の水性塗料組成物の製造方法は特に制限されず、例えば、上記オルガノポリシロキサン、溶媒、必要により水性樹脂、その他の添加剤を常法にしたがって混合する方法等が挙げられる。

[0038] 得られた水性塗料組成物を所定の基材上に直接またはプライマー層等の他の層を介して塗布し、20～50℃、30～60%RHの環境下で1～60分間乾燥させることで、塗膜を形成することができる。

基材としては、特に限定されるものではないが、プラスチック成形体、木材系製品、セラミックス、ガラス、金属、これらの複合物等が挙げられる。

水性塗料組成物の塗布方法としては、特に制限されず、従来公知の方法から適宜選定することができ、例えば、刷毛塗り、拭き塗り、スプレー、浸漬、バーコート、フローコート、ロールコート、カーテンコート、スピコート、ナイフコート等の各種塗布方法が挙げられる。

[0039] (4) プライマー組成物

本発明のオルガノポリシロキサンは、水性プライマー組成物（塗料）におけるカップリング成分や水性反応性バインダーとして好適に使用することができる。

本発明のプライマー組成物は、上記オルガノポリシロキサンを含むものであるが、上記オルガノポリシロキサンとしては、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

また、本発明のプライマー組成物は、溶媒として水を含むことが好ましく、特に、溶媒として水のみを含む水溶液であることが好ましい。組成物中の上記オルガノポリシロキサンの配合量は、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。

さらに、本発明のプライマー組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、任意の添加剤を含んでいてもよく、その具体例としては、水性塗料組成物で例示したものと同様のものが挙げられる。

[0040] 本発明のプライマー組成物の製造方法、プライマー層の形成方法は特に制限されず、水性塗料組成物と同様の方法がそれぞれ挙げられる。

[0041] また、プライマー層の表面に他の層を形成してもよく、他の層としては、例えば、水性アクリル樹脂、水性ポリエステル樹脂、水性エポキシ樹脂、水性ウレタン樹脂等を含む水性樹脂組成物の硬化被膜からなる被覆層が挙げられる。これらの中でも、水性ウレタン樹脂組成物の硬化被膜からなる被覆層が好ましい。被覆層の形成方法も、水性塗料組成物と同様の方法が挙げられる。

実施例

[0042] 以下、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記の例において、特に断らない限り、「部」および「%」は、それぞれ「質量部」および「質量%」を意味する。また、GPC測定およびプロトン核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) 測定条件は、以下のとおりであり、動粘度は、キャノン・フェンスケ型粘度計で測定した25℃における値である。

[0043] (1) GPC測定条件

装置：東ソー（株）製 HLC-8320GPC

展開溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

流量：0.6 mL/min

検出器：示差屈折率検出器（RI）

カラム：TSK Guardcolumn SuperH-H

TSK gel SuperHM-N (6.0 mm I. D. × 15 cm × 1)

TSK gel SuperH2500 (6.0 mm I. D. × 15 cm × 1)

（いずれも東ソー（株）製）

カラム温度：40℃

試料注入量：50 μL（濃度2.0%のTHF溶液）

標準：単分散ポリスチレン

(2) $^1\text{H-NMR}$ 測定条件

装置：BURKER社製 AVANCE III 400

溶媒： CDCl_3

内部標準：テトラメチルシラン (TMS)

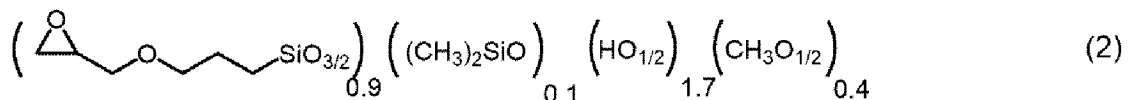
[0044] [1] オルガノポリシロキサンの合成

[実施例1-1]

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび温度計を備えた1Lの3つ口フラスコに3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン425g (1.8モル) およびジメチルジメトキシシラン24g (0.2モル) を納めた。この中に0.2%塩酸を104.4g (水量として5.8モル) 滴下した (滴下中は、内温20~40°Cに温度管理を行った)。滴下終了後、70°Cで1時間攪拌し、その後70°Cで減圧留去を行い、加水分解反応により発生したアルコールと余剰の水を除くことで無色透明液体のオルガノポリシロキサン (Ep1) を得た。

得られたオルガノポリシロキサンの25°Cにおける動粘度は、429 mm²/sであり、含有するエポキシ基の官能基量は、202 g/モルであり、重量平均分子量は、610であった。 $^1\text{H-NMR}$ およびGPC測定により分析した結果、オルガノポリシロキサン (Ep1) は、下記式(2)で表される構造であった。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図1に示した。

[0045] [化5]



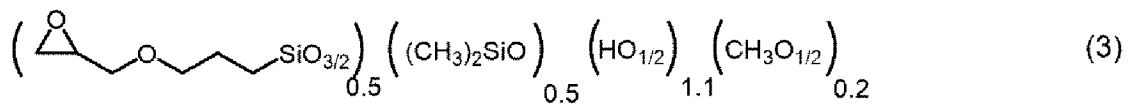
[0046] [実施例1-2]

実施例1-1において、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを236g (1.0モル)、ジメチルジメトキシシランを120g (1.0モル)、および、0.2%塩酸を90g (水量として5.0モル) に変更した以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、無色透明液体のオルガノポ

リシロキサン（E p 2）を得た。

得られたオルガノポリシロキサンの25℃における動粘度は、218 mm²/sであり、含有するエポキシ基の官能基量は、258 g/モルであり、重量平均分子量は、700であった。¹H-NMRおよびGPC測定により分析した結果、オルガノポリシロキサン（E p 2）は、下記式（3）で表される構造であった。

[0047] [化6]



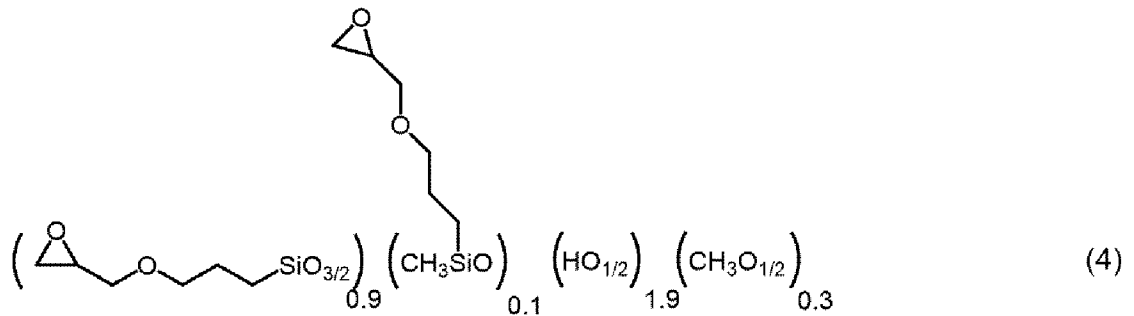
[0048] [実施例1-3]

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび温度計を備えた1Lの3つ口フラスコに3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン425g（1.8モル）および3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン44g（0.2モル）を納めた。この中に0.2%塩酸を104.4g（水量として5.8モル）滴下した（滴下中は、内温20~40℃に温度管理を行った）。滴下終了後、70℃で1時間攪拌し、その後70℃で減圧留去を行い、加水分解反応により発生したアルコールと余剰の水を除くことで無色透明液体のオルガノポリシロキサン（E p 3）を得た。

得られたオルガノポリシロキサンの25℃における動粘度は、361 mm²/sであり、含有するエポキシ基の官能基量は、200 g/モルであり、重量平均分子量は、510であった。¹H-NMRおよびGPC測定により分析した結果、オルガノポリシロキサン（E p 3）は、下記式（4）で表される構造であった。

[0049]

[化7]

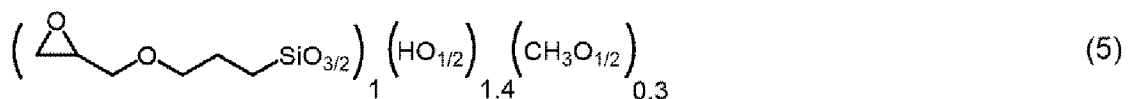


[0050] [比較例 1 - 1]

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび温度計を備えた 1 L の 3 つ口フラスコに 3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン 472 g (2.0 モル) を納めた。この中に 0.2% 塩酸を 108 g (水量として 6.0 モル) 滴下した (滴下中は、内温 20 ~ 40 °C に温度管理を行った)。滴下終了後、70 °C で 1 時間攪拌し、その後 70 °C で減圧留去を行い、加水分解反応により発生したアルコールと余剰の水を除くことで無色透明液体のオルガノポリシロキサン (E p 4) を得た。

得られたオルガノポリシロキサンの 25 °C における動粘度は、726 mm² / s であり、含有するエポキシ基の官能基量は、189 g / モルであり、重量平均分子量は、830 であった。¹H-NMR および GPC 測定により分析した結果、オルガノポリシロキサン (E p 4) は下記式 (5) で表される構造であった。

[0051] [化8]



[0052] [比較例 1 - 2]

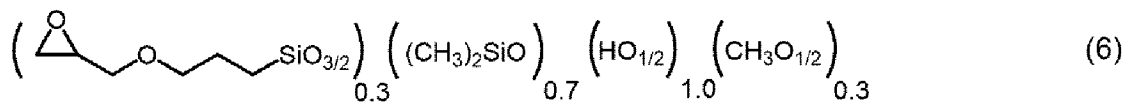
実施例 1 - 1 において、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを 141.6 g (0.6 モル)、ジメチルジメトキシシランを 168 g (1.4 モル)、および 0.2% 塩酸を 82.8 g (水量として 4.6 モル) に変更した以外は実施例 1 - 1 と同様の操作を行い、無色透明液体のオルガ

ノポリシロキサン（E p 5）を得た。

得られたオルガノポリシロキサンの25℃における動粘度は、181 mm² / sであり、含有するエポキシ基の官能基量は、288 g / モルであり、重量平均分子量は、930であった。¹H-NMRおよびGPC測定により分析した結果、オルガノポリシロキサン（E p 5）は、下記式（6）で表される構造であった。

なお、オルガノポリシロキサン（E p 5）は、イオン交換水と混合した際に相溶せず、白濁し、水溶性に劣るものであった。

[0053] [化9]



[0054] [2] 保存安定性評価

[実施例2-1～2-3、比較例2-1]

実施例1-1～1-3および比較例1-1で合成したオルガノポリシロキサン（E p 1～E p 4）について、室温（25℃）および5℃で保管した際の、製造直後、1ヵ月、2ヵ月、および、3ヵ月経過後の動粘度および水溶性を評価した。結果を表1に示す。

なお、水溶性は、25℃で各オルガノポリシロキサンを濃度10%になるようにイオン交換水と混合した際に、均一に溶解した場合を「○」、白濁が生じた場合を「×」として評価した。

[0055]

[表1]

		実施例			比較例	
		2-1	2-2	2-3	2-1	
オルガノポリシロキサン		Ep1	Ep2	Ep3	Ep4	
製造直後	動粘度(mm ² /s)	429	218	361	726	
	水溶性	○	○	○	○	
25℃	1ヵ月	動粘度(mm ² /s)	1040	301	384	1847
		水溶性	○	○	○	×
	2ヵ月	動粘度(mm ² /s)	2474	320	414	8016
		水溶性	○	○	○	×
	3ヵ月	動粘度(mm ² /s)	3561	373	420	ゲル化
		水溶性	○	○	○	×
5℃	1ヵ月	動粘度(mm ² /s)	430	220	363	1010
		水溶性	○	○	○	○
	2ヵ月	動粘度(mm ² /s)	442	222	373	2679
		水溶性	○	○	○	×
	3ヵ月	動粘度(mm ² /s)	448	223	377	6969
		水溶性	○	○	○	×

[0056] 表1に示されるように、ジシロキサン単位を含まず、トリシロキサン単位のみからなるオルガノポリシロキサンEp4を用いた比較例2-1は、シランールの活性が高く、縮合反応が進行することに起因した経時での粘度増加および水溶性の低下が著しいことが明らかとなった。このような材料は、製造直後のみ取り扱い可能であり、実用に適さない品質であるといえる。

これに対して、実施例1-1～1-3で得られたオルガノポリシロキサンEp1～Ep3は、25℃において同様の経時変化挙動がみられるものの、その程度は小さく、5℃での保管においては殆ど変化を示さないことが明らかである。

[0057] [3] プライマー組成物の製造および評価

[実施例3-1～3-3、比較例3-1～3-5]

下記表2記載のプライマー成分をイオン交換水で固形分30%に希釈調製した組成物をミガキ鋼板に拭き塗りし、25℃、50%RHの環境下で30

分間乾燥させた。

その後、水性塗料用樹脂BURNOCK WD-551（DIC（株）製）を100部、イソシアネート系硬化剤BURNOCK DNW-5500（DIC（株）製）を30部混合し、水で希釈した水性ウレタン塗料をバーコーターNo. 14で塗布し、25℃、50%RHの環境下で3日間静置したのち、80℃×4時間の条件で硬化させた。

[0058] 上記で得られた塗膜に関して、下記の評価を行った。結果を表2に示す。

（1）塗膜外観

塗膜を目視で観察し、異常の有無を判定した。

○：異常なし

×：異物、ムラ、白濁の異常あり

（2）初期密着性

JIS K5600に準じ、カミソリ刃を用いて塗膜に2mm間隔で縦、横6本

ずつ切れ目を入れて25個の碁盤目を作製し、セロテープ（登録商標、ニチバン

（株）製）をよく付着させた後、90°手前方向に急激に剥がしたとき、塗膜が

剥離せずに残存したマス目数（X）を、 $X/25$ で表示した。

（3）煮沸密着性

評価サンプルを、沸騰水に10時間浸漬した後の密着性を、上記初期密着性と同

様に評価した。

（4）鉛筆硬度

JIS K5600-5-4記載の鉛筆引掻き試験に準じた方法で750gの荷

重をかけて測定した。

[0059]

[表2]

	実施例			比較例				
	3-1	3-2	3-3	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
プライマー成分	Ep1	Ep2	Ep3	KBM403	KBE903	MP200	Eg-Pr	無し
塗膜外観	○	○	○	○	×	○	○	○
初期密着性	25	25	25	15	25	20	5	0
煮沸密着性	25	25	25	0	25	0	0	0
鉛筆硬度	4H	4H	4H	3H	2H	3H	3H	3H

KBM403：3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製）

KBE903：3-アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業（株）製）

MP200：3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの加水分解縮合物（Momentive Performance Materials社製、CoatOSil MP200シラン）

Eg-Pr：特開2017-114852号公報の実施例4に記載の〔3-（2，3-ジヒドロキシプロパー1-オキシ）プロピル〕シラノールオリゴマー含有組成物

[0060] 表2に示されるように、実施例1-1～1-3で得られたオルガノポリシロキサンEp1～Ep3をプライマー成分に用いた実施例3-1～3-3では、ウレタン塗料の塗膜外観、密着性、硬度に優れることが示された。この結果は、本発明のオルガノポリシロキサンは、環境負荷の少ない水性塗料の密着寄与成分として有用であり、プライマーに限らず、塗料内添型の密着向上剤としての応用の可能性を示すものである。

一方、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランおよびその加水分解縮合物をプライマー成分に用いた比較例3-1および比較例3-3では、密着性が不足する結果となった。

比較例3-2は、ウレタン塗料との反応性が高いアミノ基を有するプライマー成分であり、結果として良好な密着性向上を示したものの、反応性が高

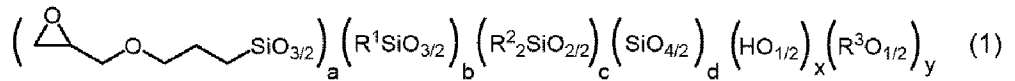
すぎる傾向がみられ、ウレタン塗料の塗工性が著しく悪化し、塗膜の外観を損なう結果となった。

比較例 3 - 4 は、エチレングリコール構造基とウレタン塗料との反応性が十分でないためか、密着性に劣る結果であった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表されるオルガノポリシロキサン。

[化1]



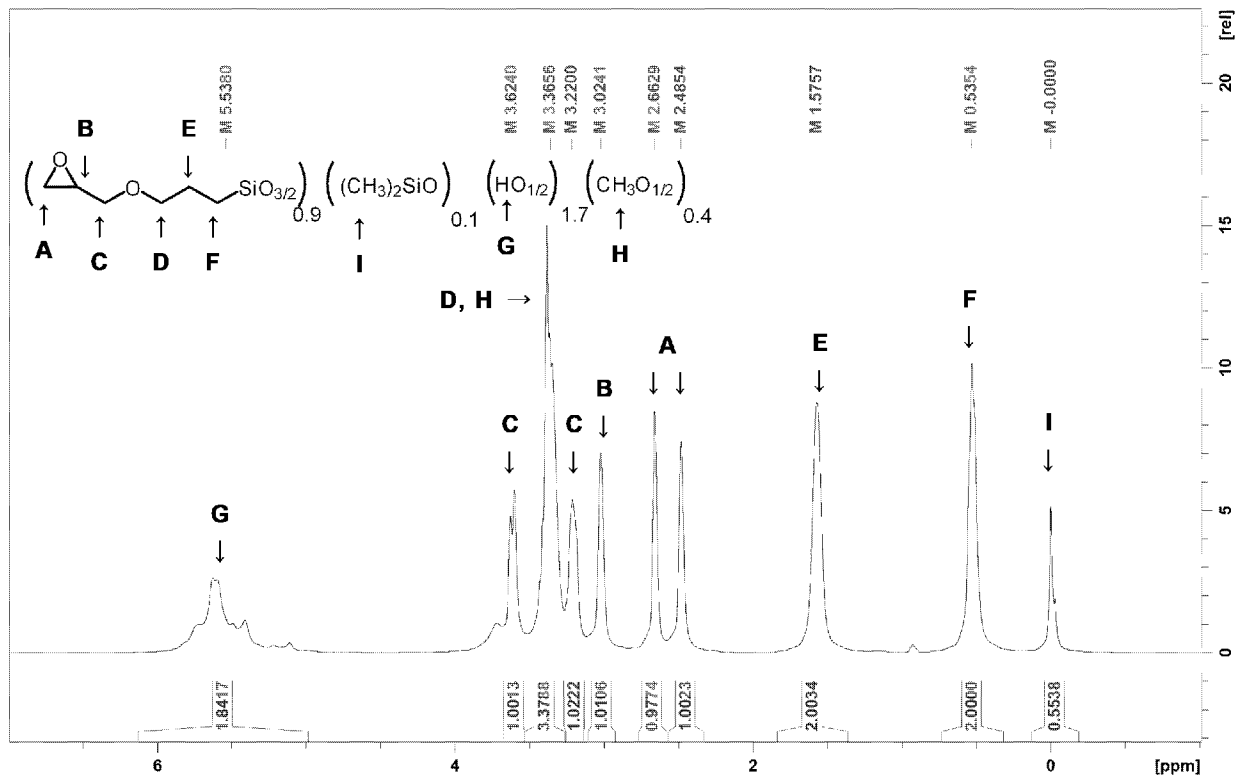
（式中、R¹は、炭素数1～10の1価炭化水素基であり、R²は、それぞれ独立して、グリシジルオキシ基で置換されていてもよい炭素数1～10の1価炭化水素基であり、R³は、メチル基またはエチル基であり、a、b、c、dは、a ≥ 0.5、b ≥ 0、c > 0、d ≥ 0、かつ、a + b + c + d = 1を満たす数であり、x、yは、x ≥ 1、y ≤ 0.5を満たす数である。）

[請求項2] a、b、c、dが、0.5 ≤ a ≤ 0.9、b = 0、0.1 ≤ c ≤ 0.5、d = 0を満たす数である請求項1記載のオルガノポリシロキサン。

[請求項3] 請求項1または2記載のオルガノポリシロキサンからなる密着性付与剤。

[請求項4] 請求項1または2記載のオルガノポリシロキサンを含む水性塗料組成物。

[請求項5] 請求項1または2記載のオルガノポリシロキサンを含むプライマー組成物。

[] 1]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/036008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07F 7/08</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/14</i> (2006.01)i; <i>C09D 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 183/04</i> (2006.01)i FI: C07F7/08 Y; C09D183/04; C09D5/00 D; C08G77/14		
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) C07F7/08; C08G77/14; C09D5/00; C09D183/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106146850 A (NEW MATERIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHANDONG ACADEMY OF SCIENCES) 23 November 2016 (2016-11-23) entire text	1-5
A	CN 104892942 A (CHENGDU TALY CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 09 September 2015 (2015-09-09) entire text	1-5
A	JP 2017-206673 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 24 November 2017 (2017-11-24) entire text	1-5
A	JP 2021-176943 A (NITTO BOSEKI CO LTD) 11 November 2021 (2021-11-11) entire text	1-5
A	JP 2005-68361 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 17 March 2005 (2005-03-17) entire text	1-5
A	CN 109054022 A (SHENZHEN SISUN ORGANIC SILICON TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 December 2018 (2018-12-21) entire text	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 12 December 2023		Date of mailing of the international search report 26 December 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/036008

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-298561 A (DAINIPPON TORYO CO LTD) 27 October 2005 (2005-10-27) entire text	1-5
A	JP 2008-516019 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 15 May 2008 (2008-05-15) entire text	1-5
A	JP 10-110101 A (HUELS AG) 28 April 1998 (1998-04-28) entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/036008

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 106146850	A 23 November 2016	(Family: none)	
CN 104892942	A 09 September 2015	(Family: none)	
JP 2017-206673	A 24 November 2017	US 2017/0226285 A1 entire text EP 3202816 A1 CA 2957108 A1 CN 107099027 A	
JP 2021-176943	A 11 November 2021	(Family: none)	
JP 2005-68361	A 17 March 2005	(Family: none)	
CN 109054022	A 21 December 2018	(Family: none)	
JP 2005-298561	A 27 October 2005	(Family: none)	
JP 2008-516019	A 15 May 2008	US 2009/0030162 A1 entire text WO 2006/037380 A1 EP 1799750 A1 CN 101048445 A KR 10-2007-0097410 A CN 102516776 A	
JP 10-110101	A 28 April 1998	US 5885341 A entire text EP 832911 A1 CA 2216825 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07F 7/08(2006.01)i; C08G 77/14(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i FI: C07F7/08 Y; C09D183/04; C09D5/00 D; C08G77/14		
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）） C07F7/08; C08G77/14; C09D5/00; C09D183/04 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 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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 請求項の番号
A	CN 106146850 A (NEW MATERIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHANDONG ACADEMY OF SCIENCES) 23.11.2016 (2016 - 11 - 23) 全文	1-5
A	CN 104892942 A (CHENGDU TALY CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 09.09.2015 (2015 - 09 - 09) 全文	1-5
A	JP 2017-206673 A (エボニック デグサ ゲーエムベーハー) 24.11.2017 (2017 - 11 - 24) 全文	1-5
A	JP 2021-176943 A (日東紡績株式会社) 11.11.2021 (2021 - 11 - 11) 全文	1-5
A	JP 2005-68361 A (信越化学工業株式会社) 17.03.2005 (2005 - 03 - 17) 全文	1-5
A	CN 109054022 A (SHENZHEN SISUN ORGANIC SILICON TECHNOLOGY CO., LTD.) 21.12.2018 (2018 - 12 - 21) 全文	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的な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の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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
12.12.2023	26.12.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤代 亮 4H 3850 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求項の番号
A	JP 2005-298561 A (大日本塗料株式会社) 27.10.2005 (2005 - 10 - 27) 全文	1-5
A	JP 2008-516019 A (エポニック デグサ ゲーエムペーハー) 15.05.2008 (2008 - 05 - 15) 全文	1-5
A	JP 10-110101 A (ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト) 28.04.1998 (1998 - 04 - 28) 全文	1-5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/036008

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 106146850 A	23.11.2016	(ファミリーなし)	
CN 104892942 A	09.09.2015	(ファミリーなし)	
JP 2017-206673 A	24.11.2017	US 2017/0226285 A1 全文 EP 3202816 A1 CA 2957108 A1 CN 107099027 A	
JP 2021-176943 A	11.11.2021	(ファミリーなし)	
JP 2005-68361 A	17.03.2005	(ファミリーなし)	
CN 109054022 A	21.12.2018	(ファミリーなし)	
JP 2005-298561 A	27.10.2005	(ファミリーなし)	
JP 2008-516019 A	15.05.2008	US 2009/0030162 A1 全文 WO 2006/037380 A1 EP 1799750 A1 CN 101048445 A KR 10-2007-0097410 A CN 102516776 A	
JP 10-110101 A	28.04.1998	US 5885341 A 全文 EP 832911 A1 CA 2216825 A1	