



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329162 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101145849

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C08L83/04 (2006.01)**

(30)優先權：2011/12/27 日本 2011-284674

(71)申請人：道康寧東麗股份有限公司 (日本) DOW CORNING TORAY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：小野寺哲 ONODERA, SATOSHI (JP)；佐佐木基 SASAKI, MOTOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

室溫可硬化型被覆組合物

ROOM TEMPERATURE-CURABLE COATING COMPOSITION

(57)摘要

本發明提供一種具有優良耐候性之室溫可硬化型被覆組合物，其因在硬化時不產生副產物而不隨時間開裂，且其因不包括有機溶劑而具有低環境負荷。本發明係關於一種室溫可硬化型被覆組合物，其包含(A)環氧官能有機聚矽氧烷及(B)胺基官能有機聚矽氧烷。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329162 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101145849

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08L83/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/27 日本

2011-284674

(71)申請人：道康寧東麗股份有限公司 (日本) DOW CORNING TORAY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：小野寺哲 ONODERA, SATOSHI (JP)；佐佐木基 SASAKI, MOTOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

室溫可硬化型被覆組合物

ROOM TEMPERATURE-CURABLE COATING COMPOSITION

(57)摘要

本發明提供一種具有優良耐候性之室溫可硬化型被覆組合物，其因在硬化時不產生副產物而不隨時間開裂，且其因不包括有機溶劑而具有低環境負荷。本發明係關於一種室溫可硬化型被覆組合物，其包含(A)環氧官能有機聚矽氧烷及(B)胺基官能有機聚矽氧烷。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 101145849

※ 申請日： 101.12.6

※IPC 分類：~~C09D183~~

C08L83/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

室溫可硬化型被覆組合物

ROOM TEMPERATURE-CURABLE COATING COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明提供一種具有優良耐候性之室溫可硬化型被覆組合物，其因在硬化時不產生副產物而不隨時間開裂，且其因不包括有機溶劑而具有低環境負荷。本發明係關於一種室溫可硬化型被覆組合物，其包含(A)環氧官能有機聚矽氧烷及(B)胺基官能有機聚矽氧烷。

三、英文發明摘要：

To provide a room temperature-curable coating composition that has superior weatherability, in which cracking over time is suppressed due to by-products not being produced when curing, and the environmental burden is low due to an organic solvent not being included. This invention relates to a room temperature-curable coating composition comprising (A) an epoxy-functional organopolysiloxane and (B) an amino-functional organopolysiloxane.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種室溫可硬化型被覆組合物。

【先前技術】

習知耐候性塗料包括包含環氧樹脂作為基質化合物及多胺作為硬化劑之兩部分室溫乾燥型塗料以及包含多元醇樹脂作為基質化合物及異氰酸酯作為硬化劑之兩部分室溫乾燥型塗料。例如，日本未審查專利申請公開案第2000-26769號描述一種包含有機環氧樹脂及胺硬化劑之被覆組合物；日本未審查專利申請公開案第2001-19899號描述一種包含包括多元醇樹脂之基質化合物及異氰酸酯硬化劑之樹脂被覆組合物或一種包含包括環氧樹脂之基質化合物及胺硬化劑之樹脂被覆組合物；且日本未審查專利申請公開案第2002-167548號描述一種包含環氧樹脂及胺基甲酸酯-胺化合物之被覆組合物。

另外，已知包含矽化合物之被覆組合物。例如，日本未審查專利申請公開案第2003-64301號描述一種包含環氧樹脂、有機矽烷及/或其部分水解產物及含胺基化合物之被覆組合物；且日本未審查專利申請公開案第2003-49113號描述一種包含環氧聚矽氧樹脂及含胺基化合物之被覆組合物。

然而，包含在此等被覆組合物中之基質化合物皆具有有機樹脂作為其主鏈，且因此尚未獲得令人滿意之長期耐候性。另外，諸多被覆組合物包含有機溶劑，且因此就環境

法規及節約資源而言，需要轉變為水性被覆組合物或無溶劑被覆組合物。

為滿足此需求，日本未審查專利申請公開案第2009-149791號描述一種含水被覆組合物，其包含包括環氧樹脂乳液之基質組分及顏料及胺硬化劑(作為水性被覆組合物)。然而，與有機溶劑型被覆組合物相比，該等水性被覆組合物具有諸如可加工性、硬化薄膜防水性、抗腐蝕性、對金屬材料之黏著性及類似性質下降之問題。因此，尚未獲得其中所有性能均完全令人滿意之組合物。

另外，正在開發其中增加固體含量以減少有機溶劑含量之塗料。例如，WO2007/102587描述一種被覆組合物，其包含包括雙酚環氧樹脂之基質化合物及包括苯二甲胺之環氧加成物及聚醯胺之環氧加成物之硬化劑。然而，尚未獲得完全不含有機溶劑之被覆組合物。另外，雖然日本未審查專利申請公開案第H09-020878號描述一種包含以提供無溶劑被覆組合物為目的之低黏度芳香烴甲醛樹脂之被覆組合物，但尚未獲得其中長期耐候性可令人滿意之被覆組合物。

此外，日本未審查專利申請公開案第2011-111490號描述一種被覆組合物，其包含其中聚矽氧組分被引入有機樹脂主鏈中之複合樹脂；且日本未審查專利申請公開案第2011-21157號描述一種包含矽化合物(矽烷及矽氧烷)的被覆組合物，該矽化合物係用於賦予包含有機樹脂作為基質化合物的被覆組合物耐候性。然而，由剩餘縮合反應基團

引起之縮合反應隨時間進行，此導致由產生的低沸點組分所引起的硬化收縮及開裂問題。

因此，該等組分之混合量係受限。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本未審查專利申請公開案第2000-26769號；

專利文獻2：日本未審查專利申請公開案第2001-19899號；

專利文獻3：日本未審查專利申請公開案第2002-167548號；

專利文獻4：日本未審查專利申請公開案第2003-64301號；

專利文獻5：日本未審查專利申請公開案第2003-49113號；

專利文獻6：日本未審查專利申請公開案第2009-149791號；

專利文獻7：WO2007/102587；

專利文獻8：日本未審查專利申請公開案第H-09-20878號；

專利文獻9：日本未審查專利申請公開案第2011-111490號；

專利文獻10：日本未審查專利申請公開案第2011-21157號。

【發明內容】

技術問題

因此，習知室溫可硬化型被覆組合物具有因包含大量有機溶劑而環境負荷較高的問題。另外，就現有的水性被覆組合物或無溶劑被覆組合物而言，所存在之問題係硬化薄膜之耐候性較低及所產生的低沸點組分會引起開裂。

開發本發明以解決上述問題。本發明之目標係提供一種具有優良耐候性之室溫可硬化型被覆組合物，其因在硬化時不產生副產物而不隨時間開裂且因不包括有機溶劑而具有低環境負荷。

問題解決方法

為實現前述目標，經過勤奮研究，本發明者已完成本發明。明確言之，本發明之目標係藉由以下來實現：

室溫可硬化型被覆組合物，其包含：(A)環氧官能有機聚矽氧烷；及

(B)胺基官能有機聚矽氧烷。

該組分(A)較佳具有分支鏈或網狀分子結構。

該組分(A)於25℃下較佳係液體。

該組分(A)較佳係一分子中具有至少兩個環氧官能基。

該組分(A)之環氧當量較佳係150至2,000且更佳係150至1,500。

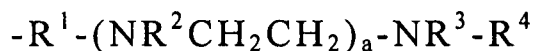
該組分(B)較佳具有分支鏈或網狀分子結構。

該組分(B)於25℃下較佳係液體。

該組分(B)之胺基當量較佳係80至2,000且更佳係150至

1,500。

該組分(B)之胺基官能基係不受特定限制，但較佳係由下式表示之胺基官能基：



(其中a係不小於0之整數； R^1 係二價烴基； R^2 、 R^3 及 R^4 係氫原子、單價烴基、鹼基或 $-CH_2CH(OH)R^5$ (其中 R^5 係單價有機基團)；且 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少一者係氫原子)。

另外， R^3 及 R^4 較佳係氫原子。

該組分(A)之環氧官能基對該組分(B)之胺基官能基之比例較佳係0.5至2.0。

本發明之有利作用

根據本發明，可提供一種室溫可硬化型被覆組合物，其因不包括有機溶劑而具有低環境負荷，在硬化時不產生副產物且可獲得具有優良耐候性之硬化薄膜。

就本發明室溫可硬化型被覆組合物而言，在硬化時不產生副產物，且因此可抑制硬化薄膜開裂。

【實施方式】

本發明室溫可硬化型被覆組合物包含：

(A)環氧官能有機聚矽氧烷；及

(B)胺基官能有機聚矽氧烷。

該組分(A)之分子結構不受特定限制，但較佳係分子中具有由 $R_2SiO_{2/2}$ (其中R係氫原子或單價烴基)表示之直鏈雙官能矽氧烷單元及由 $RSiO_{3/2}$ 表示之三官能矽氧烷單元或由 $SiO_{4/2}$ 表示之四官能矽氧烷單元之分支鏈或網狀分子結

構。由於該組分(A)具有分支鏈或網狀分子結構，因此本發明被覆組合物之可硬化性優良且可賦予所得被覆薄膜足夠的硬度及強度。

該組分(A)可包含由 $R_3SiO_{1/2}$ 表示之單官能矽氧烷單元。

該組分(A)可係單一類型之有機聚矽氧烷或可係兩種或更多種類型之有機聚矽氧烷之混合物。其實例包括含有2至10個由 $R_2SiO_{2/2}$ 表示之雙官能矽氧烷單元之直鏈或環狀有機聚矽氧烷與具有分支鏈或網狀分子結構(分子中具有由 $R_2SiO_{2/2}$ 表示之雙官能矽氧烷單元、由 $RSiO_{3/2}$ 表示之三官能矽氧烷單元或由 $SiO_{4/2}$ 表示之四官能矽氧烷單元)之有機聚矽氧烷之混合物。

本發明之室溫可硬化型被覆組合物可經組態成其中未混合有機溶劑之無溶劑被覆組合物。在此情況下，就可操作性及類似性質而言，該組分(A)於25°C下較佳係液體。

該組分(A)較佳於一分子中具有至少兩個環氧官能基。該等環氧官能基與胺基官能有機聚矽氧烷之胺基官能基反應(下文所述)，以使本發明之室溫可硬化型被覆組合物硬化。在一分子中存在至少兩個環氧官能基之情況下，趨於賦予該組合物有利的可硬化性。

該組分(A)之環氧當量較佳係150至2,000且更佳係150至1,500。本發明中之環氧當量係藉由滴定法測量，且較佳可根據JIS K 7236來測量。當該環氧當量係於上述範圍內時，本發明被覆組合物之可硬化性將極佳，且硬化產物之機械強度、可撓性及黏著性將趨於優良。

該組分(A)之環氧官能基係具有至少一個環氧基之官能基。該環氧基不受特定限制且其實例包括：縮水甘油基；縮水甘油氧基；3,4-環氧丁基；4,5-環氧戊基；環氧環己基；2-縮水甘油氧基乙基、3-縮水甘油氧基丙基、4-縮水甘油氧基丁基或類似縮水甘油氧基烷基；2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(3,4-環氧環己基)丙基或類似3,4-環氧環己基烷基；及4-環氧乙基丁基、8-環氧乙基辛基或類似環氧乙基烷基。在此等中，就易於獲取原料中間物而言，以縮水甘油氧基烷基或3,4-環氧環己基烷基較佳。該縮水甘油氧基烷基較佳具有4至10個碳，且該3,4-環氧環己基烷基較佳具有8至16個碳。

該組分(A)中除該等環氧官能基以外之矽鍵結有機基團之實例包括：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基及類似烷基；苯基、甲苯基及類似芳基； β -苯乙基及類似芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、己烯基及類似烯基；3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基及類似鹵代烷基；及類似物。另外，該組分(A)可包含少量矽鍵結氫原子、羥基或烷氧基。

該組分(B)之分子結構係不受特定限制，但較佳係分子中具有由 $R_2SiO_{2/2}$ (其中R係氫原子或單價烴基)表示之直鏈雙官能矽氧烷單元及由 $RSiO_{3/2}$ 表示之三官能矽氧烷單元或由 $SiO_{4/2}$ 表示之四官能矽氧烷單元之分支鏈或網狀分子結構。由於該組分(B)具有分支鏈或網狀分子結構，因此本發明被覆組合物之可硬化性係優良且可賦予所得被覆薄膜

足夠的硬度及強度。

該組分(B)可包含由 $R_3SiO_{1/2}$ 表示之單官能矽氧烷單元。

該組分(B)可係單一類型之有機聚矽氧烷或可係兩種或更多種類型之有機聚矽氧烷之混合物。其實例包括含有2至10個由 $R_2SiO_{2/2}$ 表示之雙官能矽氧烷單元之直鏈或環狀有機聚矽氧烷與具有分支鏈或網狀分子結構(分子中具有由 $R_2SiO_{2/2}$ 表示之雙官能矽氧烷單元、由 $RSiO_{3/2}$ 表示之三官能矽氧烷單元或由 $SiO_{4/2}$ 表示之四官能矽氧烷單元)之有機聚矽氧烷之混合物。

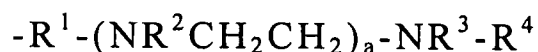
本發明室溫可硬化型被覆組合物可組態成其中未混合有機溶劑之無溶劑被覆組合物。在此情況下，就可操作性及類似性質而言，該組分(B)於25°C下較佳係液體。

一分子該組分(B)具有至少兩個衍生自胺基官能基之氮鍵結氫原子。該組分(B)之胺基官能基係與上述環氧官能有機聚矽氧烷之環氧官能基反應，以使本發明室溫可硬化型被覆組合物硬化。在其中該組分(B)中之胺基官能基為二級胺之情況下，以一分子中存在至少兩個胺基官能基較佳。應注意就本發明室溫可硬化型被覆組合物之可硬化性而言，該組分(B)較佳係一分子中具有至少兩個含有一級胺之胺基官能基。

該組分(B)之胺基當量較佳係80至2,000且更佳係150至1,500。本發明中之胺基當量係根據藉由使用0.01 N過氯酸溶液電位滴定溶解於氯仿中之樣品所測得的胺基值計算的值，且較佳可根據JIS K 2501來測量。當胺基當量位於上

述範圍內時，本發明被覆組合物之可硬化性將係極佳，且硬化產物之機械強度、可撓性及黏著性將趨於優良。

該組分(B)之胺基官能基係一分子中具有至少一個胺基之官能基。該胺基官能基係不受特定限制，但較佳係由下式表示之胺基官能基：



(其中a係不小於0之整數； R^1 係二價烴基； R^2 、 R^3 及 R^4 係氫原子、單價烴基、鹼基或 $-CH_2CH(OH)R^5$ (其中 R^5 係單價有機基團)；且 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少一者係氫原子)。

該式中之二價烴基(R^1 基團)係不受特定限制，且其實例包括：亞甲基、二亞甲基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基及具有1至8個碳之類似直鏈或分支鏈伸烷基；伸乙烯基、伸烯丙基、伸丁烯基、伸己烯基、伸辛烯基及具有2至8個碳之類似伸烯基；伸苯基及具有6至8個碳之類似伸芳基；二亞甲基伸苯基及具有7至8個碳之類似伸烷基-伸芳基；及其中鍵結至此等基團中之碳原子之氫原子係至少部分經氟或類似鹵原子或具有甲醇基、環氧基、縮水甘油基、鹼基、羧基、胺基、(甲基)丙烯鹼基、巯基、鹼胺基、氧伸烷基或類似物之有機基團取代之基團。該等二價烴基較佳係具有1至8個碳之伸烷基，更佳係具有1至6個碳之伸烷基，且甚至更佳係具有3至5個碳之伸烷基。

該等 R^2 、 R^3 及 R^4 單價烴基部分係不受特定限制，且其實例包括：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、

辛基及類似烷基；環戊基、環己基及類似環烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基及類似烯基；苯基、甲苯基及類似芳基；苄基及類似芳烷基；及其中鍵結至此等基團中之碳原子之氫原子係至少部分經氟或類似鹵原子或環氧基、縮水甘油基、醯基、羧基、胺基、甲基丙烯醯基、巰基或類似有機基團取代之基團。該等單價烴基較佳具有1至8個碳。該等 R^3 及 R^4 基團較佳係氫原子。

該式中之 R^5 單價有機基團部分係不受特定限制，但較佳係經取代或未經取代之單價烴基、甲基丙烯醯基、醯胺基、甲醇基或酚基。該經取代或未經取代之單價烴基之實例包括描述為 R^2 、 R^3 及 R^4 單價烴基部分之實例之基團。

該組分(B)中除該等胺基官能基以外之矽鍵結有機基團之實例包括：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基及類似烷基；苯基、甲苯基及類似芳基； β -苄乙基及類似芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、己烯基及類似烯基；3,3,3-三氟丙基、3-氟丙基及類似鹵代烷基及類似物。另外，該組分(B)可包含少量鍵結氫原子、羥基或烷氧基。

該組分(A)之環氧官能基對該組分(B)之胺基官能基之比例較佳係0.5至2.0。當該等環氧官能基對該等胺基官能基之比例位於上述範圍內時，本發明被覆組合物之可硬化性將係極佳，且硬化產物之機械強度、可撓性及黏著性將趨於優良。

本發明室溫可硬化型被覆組合物可包含其他可選添加

劑，只要不妨礙本發明之目標即可。此等添加劑之實例包括通常混合於被覆組合物中之顏料、無機填充劑、稀釋劑、防銹劑及類似物。可根據本發明室溫可硬化型被覆組合物之用途適當調整該等添加劑之類型及混合量。

可添加至本發明室溫可硬化型被覆組合物中之顏料之實例包括氧化鈦、群青藍、普魯士藍、氧化鋅、紅色氧化鐵、鉻黃、鉛白、碳黑、氧化鐵、鋁粉及類似無機顏料；及偶氮顏料、三苯甲烷顏料、喹啉顏料、蔥醌顏料、酞菁顏料及類似有機顏料。

可添加至本發明室溫可硬化型被覆組合物中之無機填充劑之實例包括乾法矽石、濕法矽石、微細石英粉末、二氧化鈦粉末、矽藻土粉末、氫氧化鋁粉末、微細氧化鋁粉末、氧化鎂粉末、氧化鋅粉末、滑石、雲母及表面經矽烷、矽氮烷、低聚合度聚矽氧烷或其他無機填充劑細粉塗佈之前述產物。

本發明之室溫可硬化型被覆組合物不需要硬化觸媒，但可包含錫化合物或類似物作為硬化觸媒以加快被覆薄膜之硬化。

在其中本發明之組分(A)及(B)於室溫下為液體之情況下，不需要混合溶劑，但根據因塗佈方法或類似原因而產生的需求，可混合石油英(ligroin)或類似非芳香烴溶劑或甲醇、乙醇、異丙醇、甲基乙基酮、乙酸乙酯或類似已知溶劑。另外，視需要地，可於界面活性劑之存在下使該等組分(A)及(B)於水中乳化並依此使用。

本發明之室溫可硬化型被覆組合物可用作任何類型基板的被覆層。該基板不受特定限制且可使用各種類型的無機基板及有機基板或其組合。無機基板之實例包括由鋁或類似金屬形成的基板。有機基板之實例包括由有機樹脂、木材、紙或類似物質形成的基板。該等有機樹脂之更具體實例包括氟樹脂、丙烯酸系樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚酯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、ABS樹脂、聚氯乙烯、聚矽氧、丙烯酸系聚矽氧及類似的改質聚矽氧。在此等中，以聚矽氧、改質聚矽氧、聚氯乙烯、氟樹脂、聚碳酸酯及丙烯酸系聚合物較佳。該基板之形式不受特定限制且可係任何所需形狀(例如立方體、長方體、球形、片狀及類似形狀)。應注意該基板亦可係多孔。

可藉由習知方法(如(例如)浸漬、噴塗、刷塗、刮塗及類似方法)將本發明之室溫可硬化型被覆組合物塗佈於基板上。可施加一個被覆層或可堆疊施加複數個被覆層。施加後，可藉由使該施加的被覆層靜置並於加熱或室溫條件下(較佳於室溫條件下)硬化來獲得被覆薄膜。可視需要設定該被覆薄膜之厚度，但以1至500 μm 較佳。

實例

在下文中，將使用實例來更詳細地描述本發明。在該等實例中，以「份」指示的組分含量意指「重量份」。應注意本發明不限於此等實例。

合成實例1

苯基三氯矽烷水解縮合產物之製法

將 250 g 水及 400 g 甲苯置於具有溫度計及回流冷卻器之 2,000 mL 燒瓶中。然後，於調整至 10℃ 的溫度下滴加 300 g 苯基三氯矽烷及 200 g 甲苯之混合物。完成該添加後，加熱該混合物至回流，持續 6 小時，且然後分離甲苯溶液。使用 300 g 水對該甲苯溶液進行重複水洗直至沖洗液成中性。然後，藉由於減壓下加熱該甲苯溶液來蒸餾移除該甲苯。因此，獲得 177.7 g 白色固體苯基三氯矽烷水解縮合產物。

環氧官能有機聚矽氧烷之合成

將 371 g 如上所述獲得之苯基三氯矽烷水解縮合產物(分子量：1,000，矽烷醇基含量：8.0 重量%)、577 g 縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、564 g 八甲基環四矽氧烷及 927 g 甲苯置於具有攪拌器、溫度計、回流管及滴液漏斗之反應容器(已加熱至 50℃)中並攪拌。使用滴液漏斗將 2.3 g 氫氧化鉀及 47.1 g 水之混合物逐漸添加至該反應容器中。完成該添加後，使該混合物回流 1 小時。藉由共沸脫水移除產生的甲醇及過量水且隨後使所得產物於回流下於甲苯中反應 8 小時。冷卻後，使用乙酸中和該產物，且藉由減壓蒸餾加熱並移除該甲苯及低沸組分。隨後過濾該中和鹽。因此，獲得 600 mPa·s 棕黃色透明液體。此液體具有 6,000 的重量平均分子量及 510 g/mol 之環氧基含量且經由 ^{13}C 核磁共振光譜分析證實該液體係由以下結構式表示之含 3- 縮水甘油氧基丙基之矽氧烷化合物：

$$(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.57}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_{0.21}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.22}$$

(其中「Me」表

示甲基；「Ep」表示縮水甘油氧基丙基；且「Ph」表示苯基)。羟基或甲氧基及類似烷氧基之含量係小於1重量%。

合成實例2

環氧官能有機聚矽氧烷之合成

將341 g如上所述獲得之苯基三氯矽烷水解縮合產物(分子量：1,000，矽烷醇基含量：8.0重量%)、528 g縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、517 g聚二甲基矽氧烷(其具有三甲基矽烷基末端且於25℃下之動力黏度為5 mm²/s)及183 g甲苯置於具有攪拌器、溫度計、回流管及滴液漏斗之反應容器(已加熱至50℃)中並攪拌。使用滴液漏斗將2.5 g氫氧化鉀及43.2 g水之混合物逐漸添加至該反應容器中。完成該添加後，使該混合物回流1小時。藉由共沸脫水移除產生的甲醇及過量水且隨後使所得產物於回流下於甲苯中反應8小時。冷卻後，使用乙酸中和該產物，且藉由減壓蒸餾加熱並移除該甲苯及低沸組分。隨後過濾該中和鹽。因此，獲得270 mPa·s棕黃色透明液體。此液體具有4,100的重量平均分子量及530 g/mol之環氧基含量且經由¹³C核磁共振光譜分析證實該液體係由以下結構式表示之含3-縮水甘油氧基丙基之矽氧烷化合物：

$$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.12}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.44}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.22}$$

其中「Me」表示甲基；「Ep」表示縮水甘油氧基丙基；且「Ph」表示苯基)。羟基或甲氧基及類似烷氧基之含量係小於1重量%。

合成實例3

胺基官能有機聚矽氧烷之合成

將 388 g 如上所述獲得之苯基三氯矽烷水解縮合產物(分子量：1,000，矽烷醇基含量：8.0重量%)、352 g 胺基丙基甲基二甲氧基矽烷之水解產物、466 g 十甲基四矽氧烷及 388 g 甲苯置於具有攪拌器、溫度計、回流管及滴液漏斗之反應容器(已加熱至 50°C)中並攪拌。添加 0.72 g 之 11 N 氫氧化鉀並加熱該混合物。回流 1 小時後，藉由共沸脫水移除產生的水且隨後使所得產物於回流下於甲苯中反應 8 小時。冷卻後，添加 0.72 g 乙酸以中和該混合物。藉由減壓蒸餾移除該甲苯及低沸組分，且然後過濾該中和鹽。因此，獲得 300 mPa·s 無色透明液體。此液體具有 3,500 的重量平均分子量及 380 g/mol 之胺基含量且經由 ^{13}C 核磁共振光譜分析證實該液體係由以下結構式表示之含 3-胺基丙基之矽氧烷化合物： $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.21}((\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.26}(\text{AmMeSiO}_{2/2})_{0.27}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.26})$ (其中「Me」表示甲基；「Am」表示胺基丙基；且「Ph」表示苯基)。羥基或甲氧基及類似烷氧基之含量係小於 1 重量%。

黏度測量

使用旋轉黏度計 VG-DA(由 Shibaura System Co., Ltd. 製造)測量 25°C 下之黏度。

製備實例 1

使用高速分散器(Dispermat®)將 4 份顏料(CRENOX，由 LANXESS 製造)分散於 96 份於合成實例 1 中獲得之環氧官能有機聚矽氧烷中。因此，獲得白色環氧樹脂基質。

製備實例 2

使用高速分散器(Dispermat®)將4份顏料(CRENOX，由LANXESS製造)分散於96份於合成實例2中獲得之環氧官能有機聚矽氧烷中。因此，獲得白色環氧樹脂基質。

製備實例 3

使用高速分散器(Dispermat®)將4份顏料(CRENOX，由LANXESS製造)分散於96份於合成實例3中獲得之胺基官能有機聚矽氧烷中。因此，獲得白色胺基樹脂基質。

實際實例 1

將製備實例1之環氧樹脂基質與製備實例3之胺基樹脂基質混合，以使該等胺基與該等環氧基係1:1當量。因此，製得無溶劑被覆組合物。

實際實例 2

將製備實例2之環氧樹脂基質與製備實例3之胺基樹脂基質混合，以使該等胺基與該等環氧基係1:1當量。因此，製得無溶劑被覆組合物。

比較例 1

使用高速分散器(Dispermat®)將4份顏料(CRENOX，由LANXESS製造)、2份交聯劑(SH6020，由Dow Corning Toray Co., Ltd.製造)及3份硬化觸媒(NEOSTANN U-200，由Nitto Kasei Co., Ltd.製造)分散於96份甲氧基官能苯基聚矽氧樹脂中。因此，獲得白色縮合型被覆組合物。

比較例 2

將Muki Fusso(由Kansai Paint Co., Ltd.製造)作為基質樹

脂與硬化劑以14/1之比例混合。隨後，添加10份溶劑並均勻混合該混合物。因此，獲得具有溶劑型氟樹脂基質之白色被覆組合物。

被覆薄膜之形成

使用6密耳塗佈器將如上所述製得之被覆組合物施加至SUS或鋁面板上。於室溫下乾燥/硬化7天後，獲得被覆薄膜。

開裂評估方法

將製得之面板放置於耐候性測試儀、熱循環測試儀及超強UV測試儀中且在預定時間後目測其開裂狀態。

評估條件

<耐候試驗機>

使用氙弧耐候試驗機Ci 4000(由Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.製造)。評估條件係示於下表中。

表 1

照射(340 nm)	0.51±0.02 W/m ²
黑板溫度	63±3℃
測試儀內部溫度	38±3℃
濕度	50±10% RH
循環	照射102分鐘，接著噴射(用純水噴射)18分鐘→ 然後重複

<熱循環測試>

使用LH43(由Nagano Science Co., Ltd製造)。於以下條件下進行評估。

-40℃×10分鐘→ (80分鐘)→ 90℃×10分鐘→ (80分鐘)→ (-40℃)

<超強 UV 測試>

使用 SUV-W151(由 Iwasaki Electric Co., Ltd.製造)。評估條件係示於下表中。

表 2

照射時	黑板溫度	63℃
	濕度	50% RH
	照度	100 mW/cm ²
	時間	10小時
冷凝時	黑板溫度	25℃
	濕度	95% RH
	時間	2小時
淋浴		照射時：10秒/1小時

評估結果

<耐候試驗機測試>

表 3

	曝露時間	實際實例1	實際實例2	比較例1	比較例2
色差(ΔE)	1140h	0.99	0.78	3.22	2.38
	2020 h	0.81	0.67	3.30	2.57
	3048 h	0.81		3.36	2.80

<熱循環測試>

表 4

循環數	實際實例1	實際實例2	比較例1	比較例2
100	無裂紋	無裂紋	無裂紋	無裂紋
150	無裂紋	無裂紋	出現裂紋	無裂紋
1000	無裂紋			無裂紋

<超強UV測試>

表 5

曝露時間	實際 實例1	實際 實例2	比較例1	比較例2
1週(168 h)	無變化	無變化	無變化	無變化
2週(336 h)	無變化	無變化	觀察到被覆表面15%開裂 及被覆薄膜浮起	無變化
3週(504 h)	無變化	無變化	觀察到被覆表面20%開裂 或被覆薄膜脫落/分離	無變化
4週(672 h)	無變化	無變化	觀察到被覆表面30%開裂 或被覆薄膜脫落/分離	無變化
5週(840 h)	無變化	無變化	觀察到被覆表面中之被覆 薄膜80%脫落/分離	無變化

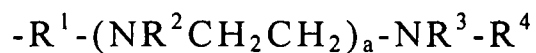
表3顯示耐候試驗機測試之結果。自表3明顯可知，在使用實際實例1及實際實例2之被覆組合物之情況下，色差(ΔE)係極低。另一方面，明顯地，當使用比較例1及2時，色差係極大且其變化隨曝露時間的增加而增加。

另外，表4顯示熱循環測試之結果。在使用比較例1之被覆組合物之情況下，於100至150次循環之間出現裂紋，但在使用實際實例1及實際實例2之被覆組合物之情況下，未出現裂紋。

另外，表5顯示超強UV測試之結果。在使用實際實例1及實際實例2之被覆組合物之情況下，甚至在已過去6週(1008 h)後仍無變化。然而在使用比較例1之被覆組合物之情況下，在已過去2週(336 h)後，觀察到被覆表面15%開裂及被覆薄膜浮起。此外，在被覆表面中，在已過去5週(840 h)後，觀察到被覆薄膜80%脫落/分離。

七、申請專利範圍：

1. 一種室溫可硬化型被覆組合物，其包含：
(A)環氧官能有機聚矽氧烷；及
(B)胺基官能有機聚矽氧烷。
2. 如請求項1之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(A)具有分支鏈或網狀分子結構。
3. 如請求項1或2之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(A)於25°C下係液體。
4. 如請求項1至3中任一項之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(A)於一分子中具有至少兩個環氧官能基。
5. 如請求項1至4中任一項之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(A)之環氧當量係150至2,000。
6. 如請求項5之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(A)之環氧當量係150至1,500。
7. 如請求項1至6中任一項之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(B)係分支鏈或網狀分子結構。
8. 如請求項1至7中任一項之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(B)於25°C下係液體。
9. 如請求項1至8中任一項之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(B)之胺基當量係80至2,000。
10. 如請求項9之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(B)之胺基當量係150至1,500。
11. 如請求項1至10中任一項之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分(B)具有由下式表示之胺基官能基：



其中 a 係不小於 0 之整數； R^1 係二價烴基； R^2 、 R^3 及 R^4 係氫原子、單價烴基、鹼基或 $-CH_2CH(OH)R^5$ (其中 R^5 係單價有機基團)；且 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少一者係氫原子。

12. 如請求項 11 之室溫可硬化型被覆組合物，其中 R^3 及 R^4 係氫原子。

13. 如請求項 1 至 12 中任一項之室溫可硬化型被覆組合物，其中該組分 (A) 之環氧基對該組分 (B) 之胺基之比例係 0.5 至 2.0。