

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7526735号
(P7526735)

(45)発行日 令和6年8月1日(2024.8.1)

(24)登録日 令和6年7月24日(2024.7.24)

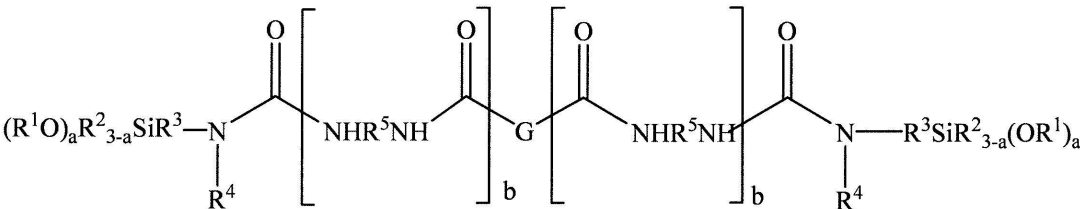
(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	101/06 (2006.01)	C 0 8 L	101/06
C 0 8 L	69/00 (2006.01)	C 0 8 L	69/00
C 0 9 D	167/00 (2006.01)	C 0 9 D	167/00
C 0 9 D	169/00 (2006.01)	C 0 9 D	169/00
C 0 9 D	133/04 (2006.01)	C 0 9 D	133/04
請求項の数 19 (全51頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-546303(P2021-546303)	(73)特許権者	508229301
(86)(22)出願日	令和2年2月3日(2020.2.3)		モメンティブ パフォーマンス マテリア
(65)公表番号	特表2022-530179(P2022-530179		ルズ インコーポレイテッド
	A)		Momentive Performa
(43)公表日	令和4年6月28日(2022.6.28)		nce Materials Inc.
(86)国際出願番号	PCT/US2020/016340		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 2 3
(87)国際公開番号	WO2020/167507		0 9 ニスカユナ ポールタウン ロード
(87)国際公開日	令和2年8月20日(2020.8.20)		2 7 5 0
審査請求日	令和4年2月17日(2022.2.17)	(74)代理人	100087642
(31)優先権主張番号	62/803,684		弁理士 古谷 聡
(32)優先日	平成31年2月11日(2019.2.11)	(74)代理人	100082946
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 大西 昭広
前置審査		(72)発明者	コンドス, コンスタンチン, エイ
			アメリカ合衆国ニューヨーク州1 0 6 0
			6, ホワイトブレンズ, 8 5・マッキ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物および製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

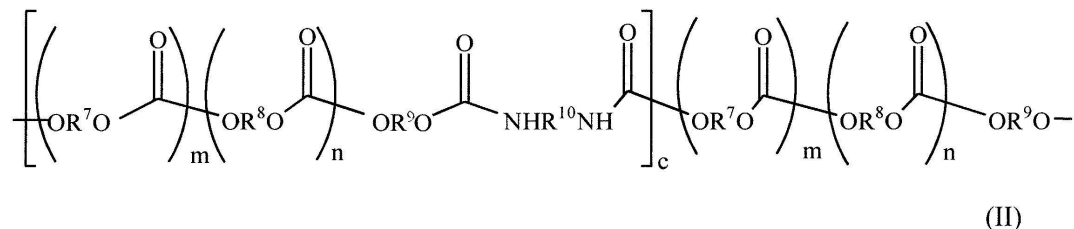
樹脂組成物であって、
(i) 少なくとも1つのアクリルまたはアクリレート含有官能基を含む有機樹脂；および
(i i) 一般式 (I) の湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂を含み、
【化1】



(I)

ここで
G は一般構造 (I I) の部分であり、

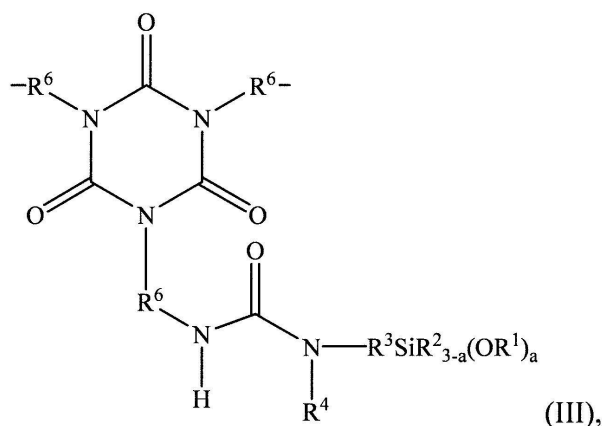
【化 2】



ここで

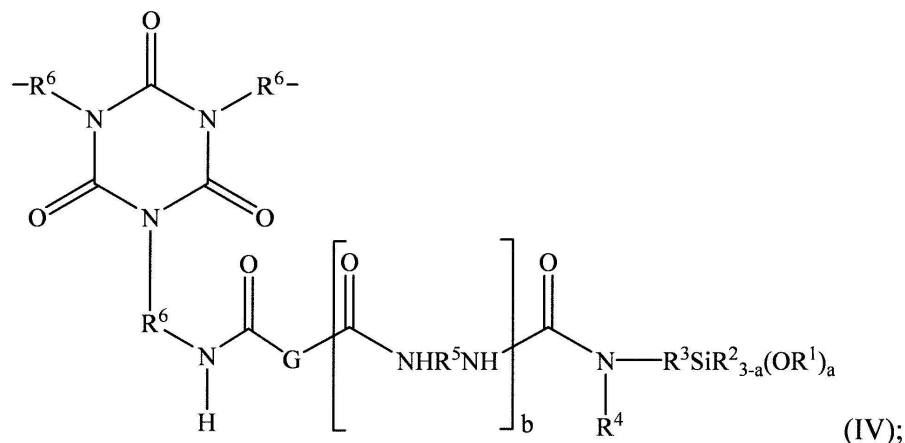
- 各 R^1 は、独立して 1 から 6 個の炭素原子のアルキル基であり；
 各 R^2 は、独立して 1 から 4 個の炭素原子のアルキル基またはフェニル基であり；
 各 R^3 は、独立して 1 から 12 個の炭素原子のアルキレン基であり；
 各 R^4 は、独立して 1 から 6 個の炭素原子のアルキル基、フェニル基、水素、または $-R^3\text{Si}R^2_{3-a}(\text{OR}^1)_a$ 基であり；
 各 R^5 は、独立して、1 から 16 個の炭素原子を有するアルキレン基、5 から 16 個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、および一般式 (III) を有する基 X^1 からなる群から選択される二価有機基であり；

【化 3】



- 各 R^6 は、独立して、1 から 12 個の炭素原子のアルキレン基または 5 から 16 個の炭素原子のシクロアルキレン基であり；
 各 R^7 は、2 から 12 個の炭素原子のアルキレン基であり；
 各 R^8 は、2 から 12 個の炭素原子のアルキレン基であり；
 各 R^9 は、独立して R^7 または R^8 であり；
 各 R^{10} は、独立して、1 から 12 個の炭素原子のアルキレン基、5 から 16 個の炭素原子のシクロアルキレン基、 X^1 および一般式 (IV) を有する基 X^2 からなる群から選択される二価有機基であり；

【化 4】



そして

下付き文字 a、b、c および m は整数であり、ここで a は 1 から 3 であり；b は 0 または 1 であり；c は 1 から 5 であり；m は 1 から 100 であり；そして n は 0 から 100 であり、但し、b が 0 の場合、R⁴ は水素であり；n が 0 の場合、R⁷ は 3 から 12 個の炭素原子の分岐アルキレン基であり；そして、n が 1 から 100 の場合、R⁷ と R⁸ は異なるアルキレン基であるという条件であり、

ここで、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は、有機樹脂 (i) および湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) の総重量に基づいて、1 から 50 重量パーセントの量で存在し、

ここで湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は有機樹脂 (i) に可溶である、樹脂組成物。

【請求項 2】

有機樹脂 (i) が、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) と有機樹脂 (i) との間に、9.0 以下の溶解度パラメーター距離 R' を有する、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

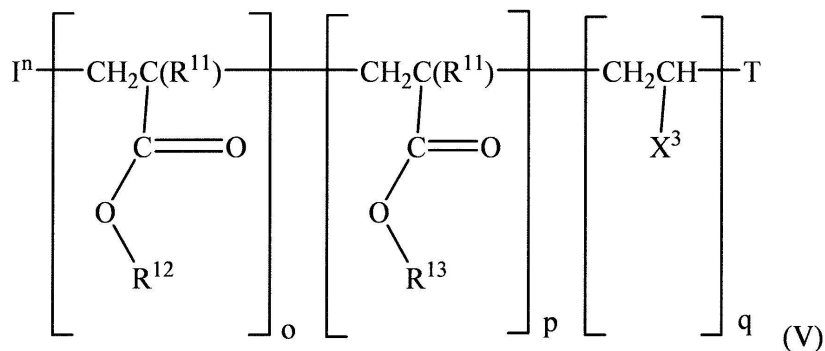
【請求項 3】

有機樹脂 (i) が、ハロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボン酸基及びシアノ基からなる群から選択される少なくとも 1 つの追加の官能基を含む、請求項 1 から 2 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

有機樹脂 (i) が一般式 (V) を有するアクリル樹脂であり、

【化 5】



ここで

各 R¹¹ は、独立して水素またはメチルであり；

各 R^{12} は、独立してメチルまたはエチルであり；

各 R^{13} は、3 から 20 個の炭素原子を含む直鎖アルキル、3 から 20 個の炭素原子を含む分岐鎖アルキル、6 から 12 個の炭素原子を含むシクロアルキル、6 から 10 個の炭素原子を含むアリール、7 から 12 個の炭素原子を含むアラルキル、トリメトキシシリル置換アルキル基、トリエトキシシリルアルキル基、及び 3 から 20 個の炭素原子を含むヒドロキシ置換アルキル基からなる群から独立して選択され；

I^n は開始剤分解部分であり、 $R^{14}O-$ 、 $R^{15}C(=O)O-$ 、 R^{16} からなる群から選択され、ここで R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の各々は、水素、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基、または 1 から 6 個の炭素原子のシ

10

アノ置換アルキルであり；
 T は末端基、水素、 $CH_2=CH-$ 、 $R^{14}O-$ 、 $R^{15}C(=O)O-$ 、 R^{16} または $R^{17}S-$ であり、ここで R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} の各々は、水素、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、及び 7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基からなる群から選択され；

各 X^3 は、 $R^{18}O-$ 、 $R^{19}C(=O)O-$ 、 $Cl-$ 、 $-C\equiv N$ 、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、およびフェニルからなる群から選択され、ここで R^{18} は、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基であり、 R^{19} は、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基であり；そして

20

下付き文字 o 、 p 、および q は整数であり、ここで o は 5 から 300 であり、 p は 0 から 300 であり、 q は 0 から 300 である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

各 R^{13} が、3 から 6 個の炭素原子を含む直鎖アルキル基、3 から 8 個の炭素原子を含む分岐鎖アルキル、及び 3 から 6 個の炭素原子を含むヒドロキシ置換直鎖アルキルからなる群から独立して選択される、請求項 4 に記載の樹脂組成物。

30

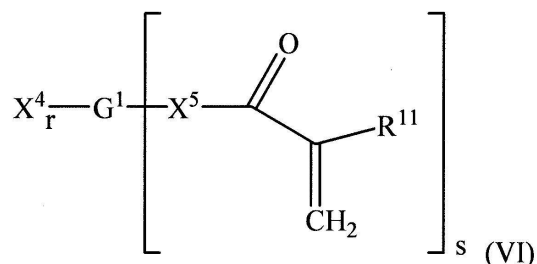
【請求項 6】

アクリル樹脂が、ASTM D5296-11、高性能サイズ排除クロマトグラフィーによるポリスチレンの分子量平均および分子量分布の標準試験方法の手順に従って決定される、1000 から 30,000 の数平均分子量を有する、請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

有機樹脂 (i) は、一般式 (VI) を有するアクリレート含有樹脂であり、

【化 6】



40

ここで

各 R^{11} は、独立して水素またはメチルであり；

各 X^4 は、独立してグリシドキシまたは 7-オキサビシクロ [4.1.0] ヘプチルであり；

各 X^5 は、酸素または $-NR^{20}$ であり、ここで R^{20} は、水素、1 から 5 個の炭素原子

50

のアルキル基、6から8個の炭素原子のシクロアルキル、6から12個の炭素原子のアリール基、または7から10個の炭素原子のアラルキルであり；

G^1 は、2から20個の炭素原子のアルキル基、6から20個の炭素原子のシクロアルキル基、6から20個の炭素原子のアリール基、7から20個の炭素原子のアラルキル基、及びポリウレタン、ポリエステル、またはアクリルポリマーに由来するポリマー基からなる群から選択される多価基であり；

下付き文字 r および s は整数であり、ここで r は0から6であり、そして s は2から6である、

請求項1から3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項8】

アクリレート含有樹脂が、ASTM D5296-11、高性能サイズ排除クロマトグラフィーによるポリスチレンの分子量平均および分子量分布の標準試験方法の手順に従って決定される、170から30,000の数平均分子量を有する、請求項7に記載の樹脂組成物。

【請求項9】

湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は、ASTM D5296-11、高性能サイズ排除クロマトグラフィーによるポリスチレンの分子量平均および分子量分布の標準試験方法に従って決定された、800から20,000の数平均分子量を有する、請求項1から8のいずれかに記載の樹脂組成物。

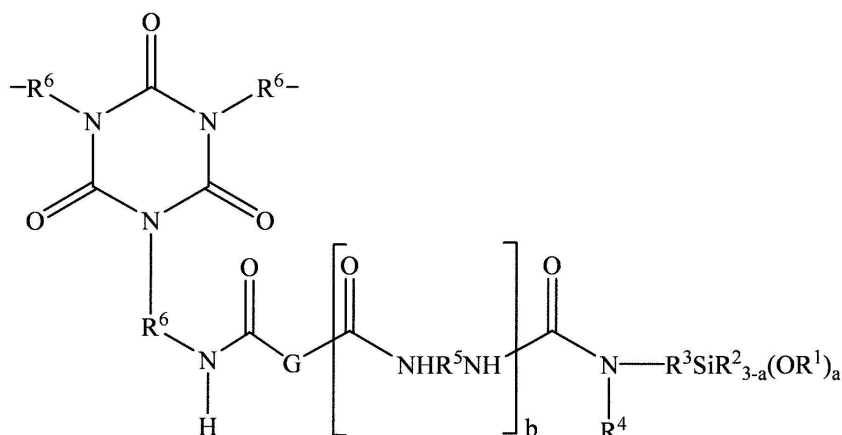
【請求項10】

R^1 は、メチルまたはエチルであり； R^2 は、メチルであり； R^3 は、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルエチレンまたは2-メチルプロピレンであり； R^4 はメチル、エチルまたはブチルであり； R^5 は、1から6個の炭素原子の二価アルキレン基または6から10個の炭素原子のシクロアルキレン基であり； R^7 は1,4-ブチレン、1,6-ヘキシレンまたは1,8-オクチレンであり； R^8 は1,5-ヘキシレン、1,7-ヘプタレンまたは1,9-ノニレンであり； R^{10} は、1から6個の炭素原子の二価のアルキレン基、または6から10個の炭素原子のシクロアルキレン基であり； a は2または3であり、 b は1であり、 c は1または2であり； m は5から15であり； n は5から15である、請求項1から9のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項11】

R^1 はメチルまたはエチルであり； R^2 は、メチルであり； R^3 は、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルエチレンまたは2-メチルプロピレンであり； R^4 はメチル、エチルまたはブチルであり； R^5 は、1から6個の炭素原子の二価アルキレン基または6から10個の炭素原子のシクロアルキレン基であり； R^7 は1,4-ブチレン、1,6-ヘキシレンまたは1,8-オクチレンであり； R^8 は1,5-ヘキシレン、1,7-ヘプタレンまたは1,9-ノニレンであり； R^{10} は以下であり、

【化7】



10

20

30

40

50

a は 2 または 3 であり、b は 1 であり、c は 1 または 2 であり；m は 5 から 15 であり；n は 5 から 15 である、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 12】

R¹ はメチルまたはエチルであり；R² は、メチルであり；R³ は、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルエチレンまたは2-メチルプロピレンであり；R⁴ は水素であり；R⁵ は、1 から 6 個の炭素原子の二価アルキレン基または 6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキレン基であり；R⁷ は 1, 4-ブチレン、1, 6-ヘキシレンまたは 1, 8-オクチレンであり；R⁸ は 1, 5-ヘキシレン、1, 7-ヘプチレンまたは 1, 9-ノニレンであり；R¹⁰ は、1 から 6 個の炭素原子の二価のアルキレン基、または 6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキレン基であり；a は 2 または 3 であり、b は 0 であり、c は 1 または 2 であり；m は 5 から 15 であり；n は 5 から 15 である、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

【請求項 13】

a は 3 であり、b は 1 であり；R¹ はメチルであり；R² はメチルであり；R³ は 2-メチル-1, 3-プロピレンであり；R⁴ はエチルであり；R⁵ はイソホロニル基であり；m は 6.0 であり；n は 7.7 であり、c は 1 であり；R⁶ は 1, 3-プロピレンであり；R⁷ は 1, 6-ヘキシレンであり；R⁸ は 1, 5-ペンチレンであり；R⁹ は 1, 5-ペンチレンであり、そして R¹⁰ は三価の 1, 3, 5-(3-メチレン-3, 5, 5-トリメチル-シクロヘキシル)-[1, 3, 5]-トリアジナン-2, 4, 6-トリオン基である、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の樹脂組成物。

20

【請求項 14】

有機アルコキシシラン、シリコンハードコート、顔料、硬化触媒、レベリング剤、抗酸化剤、UV 安定剤、架橋剤、染料、充填剤、接着促進剤及び溶剤からなる群から選択される少なくとも 1 つの追加の成分をさらに含む、請求項 1 から 13 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 15】

前記樹脂組成物はコーティング組成物である、請求項 1 から 14 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 16】

請求項 1 から 14 のいずれかに記載の組成物を有するコーティング。

30

【請求項 17】

コーティングが塗料である、請求項 16 に記載のコーティング。

【請求項 18】

塗料が自動車用塗料である、請求項 17 に記載のコーティング。

【請求項 19】

請求項 1 から 15 のいずれかに記載の組成物でコーティングされた基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボン酸エステルおよび／またはエーテル官能基を含む有機樹脂および湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂を含む樹脂組成物、ここで湿気硬化性のシリル化ポリカーボネートが有機樹脂に可溶である、コーティング、シーラント、接着剤または他の配合生成物の調製におけるこれらの樹脂組成物の使用、ならびにそれらの製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

様々な有機樹脂が一般的にコーティング配合物に組み込まれている。エステル基、エーテル基、またはエステル基とエーテル基の組み合わせを含む有機樹脂は、しばしば、不十分な耐候性などの不十分な性能特性を被ることになる。太陽、雨、または塩水などの腐食性化学物質にさらされると、樹脂がしばしば劣化することになる。樹脂の劣化は、一部は

50

金属の腐食に起因する、光沢の喪失、亀裂、脆化、および／または基材、特に金属基材への接着の喪失によって示され得る。エステル基、エーテル基、またはエステル基とエーテル基の組み合わせを含むこれらの有機樹脂は、特に湿気の多い環境や湿った環境では、低い耐紫外線性を示すことがあり得る。

【0003】

耐候性は、加速耐候性試験であるQUV試験で評価することができる。これらの試験は、日光、雨、露、およびその他の自然の風化環境によって引き起こされた損傷を再現できる。これらの有機樹脂の紫外線（UV）耐性は、紫外線の波長に依存することがあり得る。異なる波長の紫外線に対する有機樹脂の耐性は、2つの異なるUV波長を使用する加速QUV試験でしばしば測定される。低エネルギー、長紫外線波長の影響は、UVAを使用した加速QUV試験で評価でき、そして高エネルギー、短紫外線波長の影響は、UVBを使用して評価できる。湿気と腐食の影響は、QUV試験サイクル中に水スプレーまたは塩スプレーのいずれかを使用して決定できる。

【0004】

エステル、エーテルまたはエステルおよびエーテル結合を含むこれらの有機樹脂のこれらおよび他の欠点は、多種多様な高性能コーティングおよび他の用途におけるこれらの有機樹脂の広範な使用を制限してきている。

【0005】

これらの有機樹脂で観察された欠陥を克服するための1つの一般的な方法は、多層システムを採用することである。たとえば、2成分（2K）エポキシプライマーを使用して基材をコーティングした後、1成分熱可塑性有機樹脂ベースコート（ベースコート）の適用をすることができる。この熱可塑性有機樹脂ベースコートは、UV吸収剤とヒンダードアミン安定剤（HALS）を含む2成分ウレタンクリアコートでカバーすることができる。プライマー層は基材への接着性を向上させることができ、そしてトップコート（クリアコート）は3層コーティングシステムの耐候性と耐薬品性を向上させることができる。このようなシステムは、自動車アプリケーションでよく見られる。しかしながら、トップコート中のこれらのUV吸収剤およびHALSは、クリアコート組成物から浸出するか、または風化条件にさらされると劣化することがあり得、それにより、熱可塑性有機樹脂ベースコートを保護するそれらの効力を失う。3層コーティングシステムの適用および層間剥離の追加コストのために、より少ないコーティングおよび単一成分（1K）システムを有するシステムと比較して、3つの異なるコーティングおよび2成分コーティングの使用もまた望ましくないことがあり得る。

【0006】

熱可塑性コーティングの不十分さを克服するために使用されてきた別の方法は、ポリイソシアネートなどの硬化剤を有機樹脂組成物に直接組み込むことである。このようなシステムの有機樹脂は、イソシアネートと反応して熱硬化性コーティングを形成できる反応性基を持っていることもあり得、または持っていないこともあり得る。活性水素官能基を欠く有機樹脂は、ポリイソシアネートと反応しないため、ほとんど利点をもたらさない。活性水素基を有する有機樹脂は、ポリイソシアネート硬化剤と反応して、架橋樹脂組成物を形成し得る。しかしながら、エステルおよび／またはエーテル結合を有するこれらの有機樹脂は、依然として分解を受けやすいことがあり得、その結果、光沢および他の望ましい最終用途特性が低下する。硬化剤を含むこれらの有機樹脂組成物は、コーティングの風化による劣化に適切に対処できないことがあり得、したがって、完全に満足できるものであることが示されていない。

【0007】

エステル、エーテル、またはエステルとエーテルの官能基を含む1成分熱可塑性有機樹脂は、空気乾燥樹脂を含むコーティングに配合されることがよくある。これらの空気乾燥樹脂は、通常、高いガラス転移温度のモノマーである。しかしながら、そのような単一成分配合物は、通常、最も堅牢性の低いコーティングをもたらす、なぜなら、空気乾燥樹脂は、しばしば空気酸化を受けやすく、コーティング配合物が環境効果にさらされると、光

10

20

30

40

50

沢および脆化の劣化をもたらすからである。

【0008】

接着不良の問題は、エッチングプライマーを使用することでしばしば対処されてきている。これらは通常、使用できるさまざまな金属表面への接着を最大化するために、樹脂の組み合わせで配合された単一成分の金属プライマーである。一般に、少量のリン酸またはその他のエッチング材料がこれらのプライマーに存在しており、金属表面を粗くして接着性を向上させる。ただし、適用前に金属基板をどのように処理または調製するかによって、エッチングプライマーを使用しても適切な接着が得られないことがよくある。金属基材へのコーティングの接着が不十分であると、湿気または塩が基材からのコーティングの剥離を引き起こし、金属基材を水または塩と接触させることになり得るため、金属の腐食を引き起こすことになり得る。さらに、酸および他のエッチング材料の使用は、環境に有害であることがあり得、労働者を腐食性材料にさらすことがあり得、そして大きな労働力を要する。

【0009】

したがって、従来技術の欠陥を克服する有機樹脂を含む改善された樹脂組成物を提供することが望ましい。

【発明の概要】

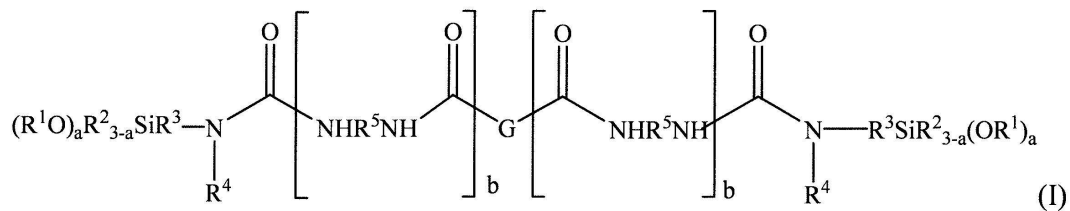
【0010】

一般的に言えば、本発明によれば、耐候性、接着性、保護などにおいて利点を提供することができる樹脂組成物が提供される。本発明の一実施形態によれば、

(i) カルボン酸エステルおよび／またはエーテルからなる群から選択される少なくとも1つの官能基を含む有機樹脂；および

(ii) 一般式 (I) の湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂、を含む樹脂組成物が提供され、

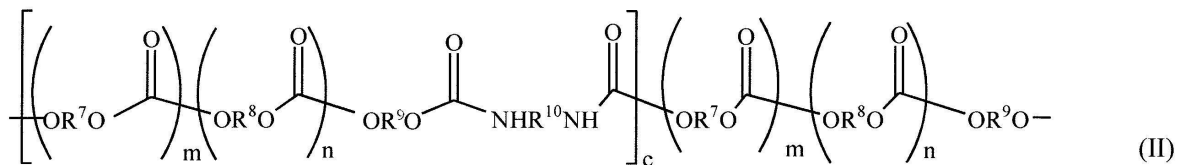
【化1】



ここで

Gは一般構造 (II) の部分であり、

【化2】



ここで

各 R^1 は、独立して1から6個の炭素原子のアルキル基であり；

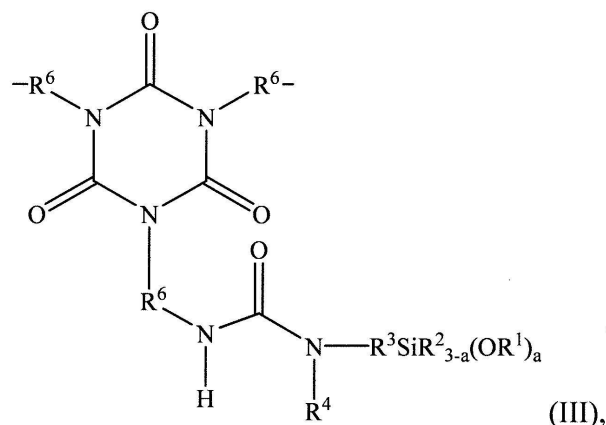
各 R^2 は、独立して1から4個の炭素原子のアルキル基またはフェニル基であり；

各 R^3 は、独立して1から12個の炭素原子のアルキレン基であり；

各 R^4 は、独立して1から6個の炭素原子のアルキル基、フェニル基、水素、または $-R^3SiR^2_{3-a}(OR^1)_a$ 基であり；

各 R^5 は、独立して、1から16個の炭素原子を有するアルキレン基、5から16個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、および一般式 (III) を有する基 X^1 からなる群から選択される二価有機基であり、

【化 3】



ここで

各 R^6 は、独立して、1 から 12 個の炭素原子のアルキレン基または 5 から 16 個の炭素原子のシクロアルキレン基であり；

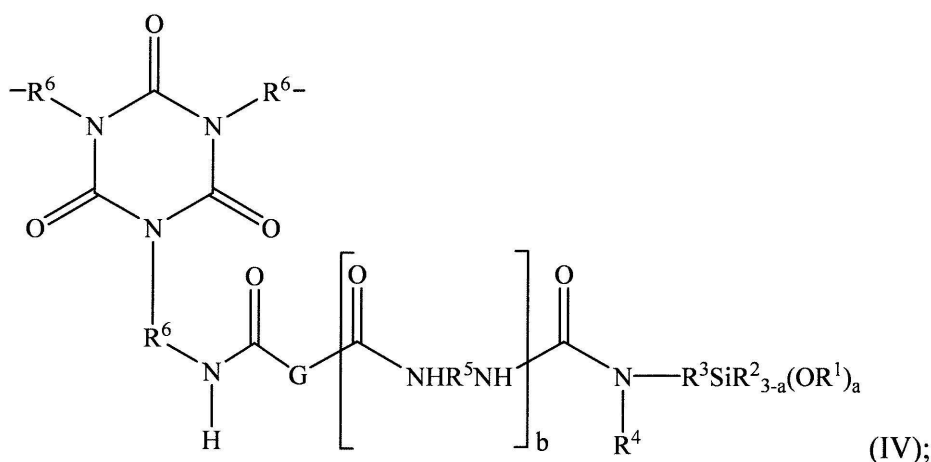
各 R^7 は、2 から 12 個の炭素原子のアルキレン基であり；

各 R^8 は、2 から 12 個の炭素原子のアルキレン基であり；

各 R^9 は独立して R^7 または R^8 であり；

各 R^{10} は、1 から 12 個の炭素原子のアルキレン基、5 から 16 個の炭素原子のシクロアルキレン基、 X^1 および一般式 (IV) を有する基 X^2 からなる群から独立して選択される二価有機基であり、

【化 4】



そして

下付き文字 a 、 b 、 c 、 m 、および n は整数であり、ここで a は 1 から 3 であり； b は 0 または 1 であり； c は 0 から 5 であり； m は 1 から 100 であり；そして n は 0 から 100 であり、但し b が 0 の場合、 R^4 は水素であり； n が 0 の場合、 R^7 は 3 から 12 個の炭素原子の分岐アルキレン基であり；そして n が 1 から 100 の場合、 R^7 と R^8 は異なるアルキレン基であるという条件であり、

ここで湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は有機樹脂 (i) に可溶である。

【0011】

樹脂組成物は、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) を含み、有機樹脂 (i) に対して、強化された耐久性、特に、光、湿気および腐食性材料への曝露による耐候性を提供する。そのような添加は、有機樹脂 (i) の他の特性を高め得る。したがって、樹脂組成物は、乾燥または硬化したコーティングがその寿命の間に風化にさらされるコーティング配合物に使用される成分として特によく適している。

【0012】

有機樹脂（i）には、アクリル樹脂、アクリレート含有樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ビニルエーテル樹脂、酢酸ビニル樹脂および酢酸酪酸セルロース樹脂が含まれる。有機樹脂（i）は、熱可塑性または熱硬化性樹脂であり得る。樹脂はまた、例えば、フルオロ基、アミノ基、カルボン酸基、ヒドロキシル基などの他の官能基を含み得る。

【0013】

有機樹脂（i）および湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂を含む樹脂組成物は、有機樹脂を含むが湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（i）を含まない樹脂組成物と比較して、QUV試験における光沢および色保持の著しい改善および接着性の改善を示し得る。

10

【0014】

本明細書で論じられるように、本発明による好ましいコーティング組成物はまた、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂にシリコンサーマルハードコートの後添加することによって調製することができる。これらのシリコンサーマルハードコートは、好ましくは無機ポリシロキサン骨格に基づいており、そして加熱すると硬化して架橋ポリシロキサン樹脂を形成するシラノールおよび／またはアルコキシシリル基を含むことができる。これらのシリコンサーマルハードコートは、好ましくは、スペクトルの紫外線領域で強い吸収を持たず、風化効果にさらされたときに容易に劣化しないポリシロキサン結合を含む。これらのシリコンサーマルハードコートは、エステル、エーテル、またはエステルとエーテル官能基を含む有機樹脂でよく見られる耐候性の影響を被らない。本発明の他の目的および利点は、明細書および図面から明らかになるであろう。

20

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書の明細書および特許請求の範囲において、以下の用語および表現は、示されるように理解されるべきである。

【0016】

単数形「a」、「an」、および「the」は複数形を含み、そして特定の数値への参照は、文脈が明らかに他のことを指示しない限り、少なくともその特定の値を含む。

【0017】

実施例または他に示された場合を除き、明細書および特許請求の範囲に記載された材料の量、反応条件、持続時間、材料の定量化された特性などを表すすべての数値は、すべての場合において「約」という用語によって修飾されると理解されるべきである。

30

【0018】

本明細書に記載のすべての方法は、本明細書に別段の指示がない限り、または文脈によって明らかに矛盾しない限り、任意の適切な順序で実行することができる。本明細書で提供されるありとあらゆる例、または例示的な言語（例えば、「など」）の使用は、単に本発明をよりよく明らかにすることを意図しており、そして別段の請求がない限り、本発明の範囲に制限を課さない。

【0019】

本明細書のいかなる文言も、本発明の実施に不可欠であるとして請求されていない要素を示すと解釈されるべきではない。

40

【0020】

用語「含む（comprising）」、「含む（including）」、「含む（containing）」、「によって特徴付けられる（characterized by）」という用語、およびそれらの文法上の均等物は、追加の、引用されていない要素または方法のステップを除外しない包括的または制限のない用語であるが、「からなる（consisting of）」および「本質的にからなる（consistingessentially of）」というより限定的な用語を含むと理解されている。

【0021】

本明細書に列挙される任意の数値範囲は、その範囲内のすべての下位範囲、およびその

50

ような範囲または下位範囲の様々な端点の任意の組み合わせを含むことが理解されよう。

【0022】

本明細書で使用される場合、化学量論的下付き文字の整数値は分子種を指し、化学量論的下付き文字の非整数値は、分子量平均ベース、数平均ベース、またはモル分率ベースでの分子種の混合物を指す。

【0023】

構造的、組成的および／または機能的に関連する化合物、材料または物質の群に属するものとして、明示的または暗黙的に明細書に開示され、および／または特許請求の範囲に記載されている任意の化合物、材料または物質が群の個々の代表とそのすべての組み合わせを含むことがさらに理解される。

【0024】

「炭化水素基」または「炭化水素ラジカル」という表現は、1つまたは複数の水素原子が除去された任意の炭化水素を意味し、アルキル、アルケニル、アルキニル、環状アルキル、環状アルケニル、環状アルキニル、アリール、アラルキルおよびアレーニル基を含み、そして少なくとも1つのヘテロ原子を含む炭化水素基を含む。

【0025】

「アルキル」という用語は、任意の一価の、飽和した直鎖、分岐または環状炭化水素基を意味し；「アルケニル」という用語は、1つまたは複数の炭素-炭素二重結合を含む一価の直鎖、分岐、または環状炭化水素基を意味し、ここで基の結合部位は、炭素-炭素二重結合またはその中の他の場所のいずれかにあり得；そして「アルキニル」という用語は、1つまたは複数の炭素-炭素三重結合、および任意選択で1つまたは複数の炭素-炭素二重結合を含む、一価の直鎖、分岐、または環状炭化水素基を意味し、ここで基の結合部位は、炭素-炭素三重結合、炭素-炭素二重結合、またはその中の他の場所のいずれかであり得る。アルキルの例には、メチル、エチル、プロピルおよびイソブチルが含まれる。アルケニルの例には、ビニル、プロペニル、アリル、メタリル、エチリデニルノルボルナン、エチリデンノルボルニル、エチリデニルノルボルネンおよびエチリデンノルボルネニルが含まれる。アルキニルの例には、アセチレニル、プロパルギルおよびメチルアセチレニルが含まれる。

【0026】

本明細書で使用される「有機樹脂」という表現は、使用のためにその最終状態に変換されると固体になる任意の有機高分子液体、および定義された融点を有さず一般的に高分子量の天然または合成由来の任意のクラスの固体または半固体有機材料を意味する。

【0027】

本明細書で使用される「カルボン酸エステル基」という表現は、2つの酸素および炭素原子を含み、構造 $-C(=O)O-$ を有し、ここで開放原子価が炭素原子に結合している官能基を意味する。

【0028】

本明細書で使用される「エーテル基」という表現は、酸素を含む官能基、 $-O-$ を意味し、ここで開放原子価は炭素原子に結合している。「エーテル基」という表現は、例えばエポキシ基のような非環式および環式構造を含む。

【0029】

有機樹脂 (i) に関して本明細書で使用される「可溶性」という用語は、有機樹脂 (i) が、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) と組み合わされると、分子レベルで、有機樹脂 (i) 中に湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) の均一に分散した混合物を形成し、それによって溶液を形成することを意味する。

【0030】

本発明の一実施形態では、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) の有機樹脂 (i) への溶解度は、ハンセン溶解度パラメーターおよび下記式を使用して決定され、

$$[4(22.5 - \delta_d)^2 + (9.0 - \delta_p)^2 + (9.0 - \delta_h)^2]^{0.5} = R,$$

ここで δ_d はハンセン分散溶解度パラメーター、 δ_p はハンセン極性溶解度パラメーター

10

20

30

40

50

、 δ_h は25℃で測定された有機樹脂(i)のハンセン水素結合パラメーターであり、そしてR'は、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)と有機樹脂(i)の間の溶解パラメーター距離である。所与の樹脂のR'が約9.0以下、好ましくは0.0から7.0、より好ましくは0.0から5.0である場合、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)は有機樹脂(i)に可溶であると見なされる。R'の値が9より大きい場合、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)は、有機樹脂(i)に不溶性であると見なされる。

【0031】

有機樹脂(i)のハンセン分散、極性および水素結合パラメーターは、以下に説明する手順に従って決定できる：Hansen, C.M., The three dimensional solubility parameter - key to paint component affinities, I. J. Paint Technol., 39(505), 104-117 (1967)。ハンセン溶解度パラメーターは、さまざまな有機樹脂について表にされており、そして以下に見出され得る：Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, 2^d edition, C. M. Hansen, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007, page 493-505。ハンセン溶解度パラメーターは、付録Aの表A.2に示されている。

【0032】

別の実施形態では、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)の有機樹脂(i)への溶解度の決定は、7.0グラムの有機樹脂(i)を1.13グラムのn-ブチルアセテートと透明な溶液が得られるまで混合することによって決定することができる。有機樹脂(i)とn-ブチルアセテートの混合物の温度は、恒温槽を使用して25℃に維持される。湿気硬化性シリル化ポリカーボネート(ii)(1.88グラム)を加え、12時間攪拌する。有機樹脂(i)、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート(ii)、およびn-ブチルアセテートの混合物を、150ミクロンのドロウダウンスクエアを使用してスライドガラスに滴下し、n-ブチルアセテートを蒸発させて有機樹脂(i)および湿気硬化性のシリル化ポリカーボネート樹脂(ii)の乾燥フィルムを形成する。キャストフィルムを顕微鏡に入れ、そして画像を40倍に拡大する。フィルムが観察され、そして画像が鮮明である場合、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)は有機樹脂(i)に「可溶性」と見なされる。画像が有機樹脂(ii)内に湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)の懸濁液または液滴を含む場合、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)は有機樹脂(i)に不溶性であると見なされる。

【0033】

有機樹脂(i)

カルボン酸エステルおよび／またはエーテルからなる群から選択される少なくとも1つの官能基を含む有機樹脂は、化合物の主骨格が炭素原子を含み、そして酸素、窒素または硫黄のヘテロ原子を含み得る有機化合物を含む。有機樹脂(i)は、ハロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボン酸基および／またはシアノ基から選択される少なくとも1つの他の官能基を含み得る。

【0034】

有機樹脂(i)は、ヒドロキシル官能基を含み得る。有機樹脂(i)のヒドロキシル官能基は、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)のアルコキシシリル基と反応し得る。有機樹脂(i)と湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)との反応により、結果として粘度が上昇し得る。粘度の増加は、時間の経過(エージング)とともに樹脂組成物のレオロジー特性を変化させ得る。

【0035】

本発明の一実施形態では、有機樹脂(i)は、約0から10、好ましくは約0から5、さらにより好ましくは約0のヒドロキシル数を有する。本発明の別の実施形態では、有機樹脂(i)のヒドロキシル数は、ASTME222-10、無水酢酸アセチル化を使用するヒドロキシル基の標準試験方法に記載されている手順に従って決定することができる。

【0036】

本発明の一実施形態では、有機樹脂(i)は、アクリル樹脂、アクリレート含有樹脂、

エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ビニルエーテル樹脂、酢酸ビニル樹脂および／または酢酸酪酸セルロース樹脂からなる群から選択される。

【0037】

本発明の一実施形態では、有機樹脂 (i) は、樹脂がメチル (メタ) アクリレートモノマーに基づくポリマーであるアクリレート樹脂である。メチル (メタ) アクリレートポリマーは、ホモポリマー、すなわち、ポリ (メチル (メタ) アクリレート)、またはコポリマー、すなわち、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、共重合性不飽和カルボン酸、および他の適切な共重合性エチレン性不飽和モノマーなどの1つまたは複数の共重合性モノマーと共重合化されたメチル (メタ) アクリレートのいずれかであり得る。メチル (メタ) アクリレートポリマーは、ホモポリマー、または少なくとも1つの共重合化アルキルアクリレートおよび／またはアルキルメタクリレートモノマー、好ましくは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ナミルアクリレート、イソアミルアクリレート、デシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレートなどの4から16の炭素原子を含むアルキルアクリレート、または、アルファ炭素原子上にハロゲン原子、好ましくは塩素またはフッ素を有する置換アルキルアクリレート、および／またはメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-ヘプチル、メタクリル酸n-オクチル、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートまたは3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートなどの5から16個の炭素原子を含むメタクリル酸アルキルの最大約50重量パーセントの前記ポリマー、および／または最大1パーセントのメタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸など共重合性不飽和カルボン酸、および／またはアクリロニトリル、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、またはフッ化ビニリデンなどの最大10パーセントの他の適切な共重合性モノマーを含むコポリマーのいずれかであり得る。メチル (メタ) アクリレートと共重合することができるアルキルメタクリレートは、2から12個の炭素原子を有するアルキル基を有する。アクリル酸アルキルは、1から13個の炭素原子のアルキル基を有する。

【0038】

好ましいコポリマーには、約47から84.5重量パーセントのメタクリル酸メチル、最大約50重量パーセントの共重合化アクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチルまたはアクリル酸2-エチルヘキシル、および約0.5から3重量パーセントの共重合化メタクリル酸を含むコポリマーが含まれる。

【0039】

メタクリル酸メチル共重合体が望まれる場合、共重合性モノマーの選択、および組み込まれるその量は、最終用途の特性を提供することができる。異なる共重合化モノマーはポリマーに異なる特性を与え、したがってポリマーはさまざまな要件を満たすように簡単に調整できる。メチルメタクリレートポリマー中の共重合化モノマーは、通常、得られる配合樹脂組成物の屋外耐久性を制限する傾向がある。

【0040】

メチルメタクリレートポリマーは、Textbook of Polymer Chemistry, Interscience Publishing Inc., p. 128 (1957)のBillmeyerにより記載された方法に従って、1デシリットルあたり0.5グラムの前記ポリマーの濃度で、クロロホルム溶液中、20℃で決定される場合、約0.15から0.6の固有粘度を有するべきである。固有粘度が約0.15未満のメタクリル酸メチルポリマーを調製することは実用的ではない。固有粘度が約0.6より大きい場合、得られるモノマー中のポリマー溶液の絶対粘度が高すぎて実用的な価値がないことがあり得る。より好ましいのは、約0.2から0.4の固有粘度を有するメタクリル酸メチルポリマーである。

【0041】

メチル（メタ）アクリレートモノマー中のメチル（メタ）アクリレートポリマーの溶液は、ポリマーの重量部あたり1から9重量部のモノマーを含み得る。ポリマー1部あたり1部未満のモノマーが使用される場合、得られる溶液は、望ましくないほど高い粘度を有することがあり得る。ポリマー1部あたり9部を超えるモノマーを使用する場合、硬化速度が望ましくないほど遅くなることがあり得る。さらに、ポリマー1部あたり約9部を超えるモノマーが使用される場合、多孔質基材上でのホールドアウトが不十分であり得、そして硬化中に望ましくない程度の収縮が起こり、滑らかに仕上げられたコーティングの適用を妨げることがあり得る。具体的には、溶液は、ポリマー1重量部あたり1.5から4重量部のモノマーを含み得る。

【0042】

モノマー中のポリマー溶液を硬化させるために選択された条件下でメチル（メタ）アクリレートと共重合する他のモノマーを添加することができる。そのようなモノマーには、メチル（メタ）アクリレートポリマー中で共重合され得るモノマーに関して、上記で定義および記載された、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、カルボン酸、および他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマーが含まれる。そのような追加のモノマーの量は、もしあれば、アクリル酸アルキルおよび／またはメタクリレートアルキルが使用される場合はメチル（メタ）アクリレートモノマーの重量に基づいて1パーセントを超えてはならず、または共重合性不飽和カルボン酸が使用される場合は10パーセントを超えてはならず、またはアクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどの他の適切なモノマーが使用される場合は40パーセントを超えてはならない。具体的には、モノマーは、少なくとも50重量パーセントのメタクリル酸メチルでなければならない。

【0043】

アクリル樹脂は、モノマーの重量に基づいて、少なくとも3つの（メタ）アクリレートエステル基を含む重合性（メタ）アクリレート化合物を3から20パーセント含むことができる。少なくとも3つの（メタ）アクリレートエステル基を含む化合物は、メチル（メタ）アクリレートと共重合する架橋剤として機能し得る。

【0044】

少なくとも3つの（メタ）アクリレートエステル基を含む適切な（メタ）アクリレート化合物には、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ブタントリオールトリメタクリレート、ペンタントリオールトリメタクリレート、2-（ヒドロキシメチル）2-メチルプロパントリオールトリメタクリレート、3-（2-ヒドロキシエチオキシ）プロパンジオールトリメタクリレート、4-メチル-1,2,4-ペンタントリオールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、2（ヒドロキシメチル）-1,2,3-プロパントリオールテトラメタクリレート、トレイトールテトラメタクリレート、ジグリセロールテトラメタクリレート、グルコースペンタメタクリレート、アドニトールペンタメタクリレート、アラビトールペンタメタクリレート、キシリトールペンタメタクリレート、ファミニトールペンタメタクリレートなどが含まれる。具体的には、グリセロールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グルコースペンタメタクリレート、より具体的には、トリメチロールプロパントリメタクリレートは、少なくとも3つのメタクリレート基を有するメタクリレート化合物である。少なくとも3つのメタクリレート基を有する重合性メタクリレート化合物の必要量に加えて、必要に応じて、エチレンジメタクリレートまたはジエチレンジメタクリレートなどのジメタクリレート化合物の少量を添加することができる。

【0045】

本発明の別の実施形態では、有機樹脂（i）は、アクリレート含有樹脂である。アクリレート含有樹脂は、少なくとも2%の多官能性（メタ）アクリレートを含み得、そして最大100%の前記多官能性（メタ）アクリレートを含み得る。

【0046】

脂肪族のモノエチレン性不飽和モノマーを多官能性（メタ）アクリレートに加えることができる。脂肪族のモノエチレン性不飽和モノマーには、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどのビニルニトリル；アクリルアミドやメタクリルアミドなどのビニルアミド；塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどのビニルエステル；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロピルケトン、ビニル*n*-ブチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルオクチルケトンおよびメチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルおよびビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル；ビニリデンクロリド、ビニリデンプロミドおよびビニリデンプロモクロリドなどのビニリデン化合物；メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、グリシジルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレートおよびオクタデシルアクリレートなどのアクリル酸のエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレートおよびオクタデシルメタクリレートなどのメタクリル酸のエステル；ヒドロキシエチルメタクリレートおよびヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルメタクリレート；ヒドロキシエチルアクリレートおよびヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート；ジメチルイタコン酸エステル、ジエチルシトラコン酸エステル、ジ-*n*-プロピルアコニット酸エステル、ジエチルフマル酸エステル、およびジエチルマレイン酸エステルなどの不飽和ジカルボン酸エステル；*N*-モノアルキル、*N*，*N*-ジアルキルおよび*N*-ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドまたはメタクリルアミドなどの置換アクリルアミド、ここでアルキル基は、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシルおよびオクタデシルなどの1から18個の炭素原子を有し得る；2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレートおよび6-ジメチルアミノヘキシルアクリレートなどのアクリルのアミノアルキルエステル；2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメチルアクリレート、および6-ジメチルアミノヘキシルメタクリレートなどのメタクリル酸のアミノアルキルエステル；エチルチオエチルメタクリレートなどのアルキルチオエチルメタクリレート；エチルチオエチルアクリレートなどのアルキルチオエチルアクリレート；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、および2-メチル-5-ビニルピリジンなどのビニルピリジンが含まれる。エチレングリコールジ（メタ）アクリレートまたはトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートなどの二官能性（メタ）アクリレートは、多官能性（メタ）アクリレートの重量に基づいて、最大25重量パーセント、より具体的には10から15重量パーセントの量で多官能性（メタ）アクリレートに加えられる。

【0047】

本発明の一実施形態では、アクリル樹脂は、一般式（V）を有し、

10

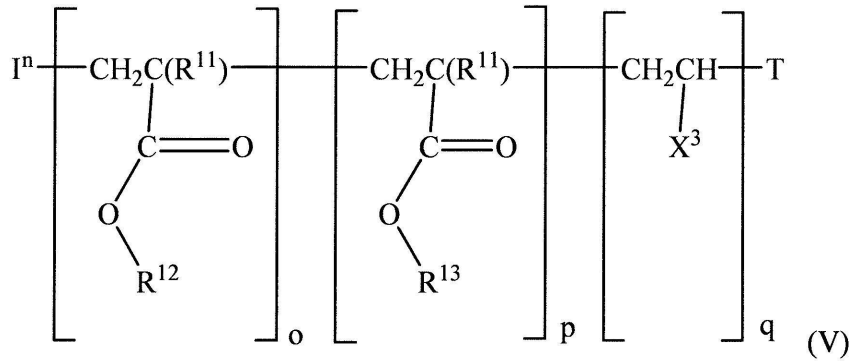
20

30

40

50

【化 5】



10

ここで

各 R^{11} は独立して水素またはメチルであり；

各 R^{12} は独立してメチルまたはエチルであり；

各 R^{13} は、3 から 20 個の炭素原子を含む直鎖アルキル、3 から 20 個の炭素原子を含む分岐鎖アルキル、6 から 12 個の炭素原子を含むシクロアルキル、6 から 10 個の炭素原子を含むアリール、7 から 12 個の炭素原子を含むアラルキル、トリメトキシシリル置換アルキル基、トリエトキシシリルアルキル基、および 3 から 20 個の炭素原子を含むヒドロキシ置換アルキル基、より具体的には、3 から 6 個の炭素原子を含む直鎖アルキル基、3 から 8 個の炭素原子を含む分岐鎖アルキル、または 3 から 6 個の炭素原子を含むヒドロキシ置換直鎖アルキルからなる群から独立して選択され；

20

I^n は開始剤分解部分であり、より具体的には、開始剤は、 $\text{R}^{14}\text{O}-$ 、 $\text{R}^{15}\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 R^{16} からなる群から選択され、ここで R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の各々は、水素、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基、または 1 から 6 個の炭素原子のシアノ置換アルキルであり；

T は末端基、より具体的には水素、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{R}^{14}\text{O}-$ 、 $\text{R}^{15}\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 R^{16} または $\text{R}^{17}\text{S}-$ であり、ここで R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} の各々は、水素、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、または 7 個から 12 個の炭素原子のアラルキル基であり；

30

各 X^3 は、 $\text{R}^{18}\text{O}-$ 、 $\text{R}^{19}\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{Cl}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、トリメオキシシリル、トリエトキシシリル、およびフェニルからなる群から選択され、ここで R^{18} は、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基であり、 R^{19} は、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基、より具体的にはメチル、エチルまたはプロピルであり；そして

下付き文字 o 、 p 、および q は整数であり、ここで o は 5 から 300、 p は 0 から 300、 q は 0 から 300、より具体的には、 o は 15 から 250、 p は 5 から 250、そして q は 0 である。

40

【0048】

本発明の別の実施形態では、アクリル樹脂は、約 1,000 から 30,000、好ましくは約 5,000 から 25,000、より好ましくは約 8,000 から 15,000 の数平均分子量を有し、ここで数平均分子量は、ASTMD5296-11、高性能サイズ排除クロマトグラフィーによるポリスチレンの分子量平均および分子量分布の標準試験方法の手順に従って決定される。

【0049】

適切な有機樹脂 (i) は、アクリロキシ、メタクリロキシ、アクリルアミド、メタクリ

50

ルアミドおよび／またはエポキシ基を含む化合物などのこれらの有機樹脂（i）UV硬化性化合物を作製する官能基をさらに含み得る。

【0050】

有機樹脂（i）は、アクリル化エポキシドなどのカチオン性およびフリーラジカルUV硬化性官能基の両方を含み得る。代表的かつ非限定的な例には、市販製品の Sartomer CN104、CN120およびCN125などのグリシジルメタクリレートまたはビスフェノールAベースのアクリレート化エポキシドが含まれる。

【0051】

有機樹脂（i）は、エチレン性不飽和ウレタンであり得る。エチレン性不飽和ウレタンは、例えば、単純なジオール、トリオールおよびより高次価アルコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオールまたはウレタンポリオールなどのポリオールを、エチレン性不飽和を含むポリイソシアネートと反応させることによって；ウレタン樹脂のイソシアネート基を、重合性不飽和カルボン酸、アルコール、またはアミンなどの活性水素原子を有する不飽和化合物と反応させることによって；ウレタンポリオールのヒドロキシル基を、不飽和カルボン酸またはその無水物と反応させることによって；およびウレタン樹脂のカルボキシル基を、エチレン性不飽和エポキシドと反応させることによって、調製することができる。例えば、エチレン性不飽和ウレタンは、イソシアネートとヒドロキシアシル（メタ）アクリレートとの反応から調製することができる。例示的なイソシアネートには、1，4-テトラメチレンジイソシアネート、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチル-1，6-ジイソシアナトヘキサン、1，10-デカメチレンジイソシアネート、1，4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4，4'-メチレンビス（イソシアナトシクロヘキサン）、p-フェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4，4'-ビスフェニレンジイソシアネート、4，4'-メチレンビス（ジフェニルイソシアネート）、1，5-ナフタレンジイソシアネートおよび1，5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネートが含まれる。イソシアネートと反応させることができるヒドロキシアシルアクリレートの例には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ-およびジ（メタ）アクリレート、ならびにラクトンとの反応により修飾された前述の（メタ）アクリレートのいずれかが含まれる。通常、等量のヒドロキシアシル（メタ）アクリレートとイソシアネートが使用される。エチレン性不飽和ウレタンのさらに追加の例は、遊離イソシアナト基を有するポリウレタンとヒドロキシアシル（メタ）アクリレートとの反応から誘導される化合物を含み、または遊離ヒドロキシル基を有するポリウレタンと（メタ）アクリル酸との反応から誘導され得る。得られる生成物は、反応物の相対量に応じて、遊離イソシアネートまたは遊離ヒドロキシル基を有するポリウレタンである。遊離イソシアネート基を有するこれらのポリウレタンは、上記のようにヒドロキシアシル（メタ）アクリレートと反応させることができ、一方、遊離ヒドロキシル基を有するこれらのポリウレタンは、（メタ）アクリル酸と反応させることができる。

【0052】

エチレン性不飽和ポリエステルは通常、エチレン性不飽和カルボン酸と多価アルコールのエステル化生成物である。通常、エチレン性不飽和は、カルボニル基に対してアルファ、ベータの位置にある。例えば、エチレン性不飽和ポリエステルは、ポリカルボン酸と、アクリル酸とさらに反応する多価アルコールとの反応から誘導することができる。ポリカルボン酸の例には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、マロン酸、ピメリン酸、スベリン酸、2，2-ジメチルコハク酸、3，3-ジメチルグルタル酸、2，2-ジメチルグルタル酸、マレイン酸、フマル酸、およびイタコン酸が含まれる。前述の酸の無水物は、それらが存在する場合、「酸」という用語に含まれることが意図されている。多価アルコールの例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコ

ール、ブチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、および2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートが含まれる。

【0053】

エチレン性不飽和ポリエーテルは、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバル酸ネオペンチルグリコールエステル、トリメチロールプロパン、グリセロール、および／またはペンタエリスリトールなど多価アルコールを、さまざまな量のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと反応させ、そして生成物の遊離ヒドロキシル基を、アリアルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、またはシナミルアルコールなどのエチレン性不飽和アルコールで少なくとも部分的にエーテル化する、および／または前述の生成物の遊離ヒドロキシル基を、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、およびモノアルカノールのジカルボン酸ハーフエステル、例えば、1から4個の炭素原子を含むモノアルコールのマレイン酸、フマル酸およびイタコン酸ハーフエステルなどのアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸とエステル化することによって調製することができる。

【0054】

エチレン性不飽和エポキシ樹脂は、例えば、エポキシ樹脂を不飽和カルボン酸または無水物と反応させることによって調製することができる。エポキシ樹脂の例には、1より多くの1, 2-エポキシ基を含む化合物または化合物の混合物、すなわちポリエポキシドが含まれる。ポリエポキシドの例には、一般に知られているポリフェノールのポリグリシジルエーテルおよび／またはペンダントおよび／または末端の1, 2-エポキシ基を含むアクリル樹脂であるポリエポキシドが含まれる。ポリフェノールのポリグリシジルエーテルは、例えば、アルカリの存在下でのエピクロロヒドリンまたはジクロロヒドリンによるポリフェノールのエーテル化によって調製することができる。適切なポリフェノールの例には、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシターシャリーブチルフェニル)プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリアルフェニル)エタン、およびその水素化誘導体が含まれる。様々な分子量のポリフェノールのポリグリシジルエーテルは、例えば、既知の方法でエピクロロヒドリンとポリフェノールのモル比を変えることによって製造することができる。エポキシ樹脂の例には、単核多価フェノールのポリグリシジルエーテル、例えば、レゾルシノール、ピロガロール、ヒドロキノン、およびピロカテコールのポリグリシジルエーテル、ならびに多価アルコールのポリグリシジルエーテル、例えば、エピクロロヒドリンまたはジクロロヒドリンと、エチレン性不飽和ポリエステルの説明で前述した多価アルコールなどの2から4個のヒドロキシル基を含む脂肪族および脂環式化合物との反応生成物が含まれる。エポキシ樹脂と反応するための不飽和カルボン酸または無水物の例には、アクリル酸、メタクリル酸、2-フェニルアクリル酸、アルファ-クロロアクリル酸などが含まれる。

【0055】

エチレン性不飽和アクリルは、例えば、アクリルポリマーの側鎖に存在するヒドロキシル基を不飽和モノカルボン酸またはポリカルボン酸(または無水物)またはエチレン性不飽和エポキシドと反応させることによって、または、アクリルポリマーの側鎖に存在するカルボキシル基をエチレン性不飽和エポキシドと反応させることによって調製することができる。

【0056】

一実施形態では、有機樹脂(i)は、一般式(VI)を有するエチレン性不飽和化合物であり、

10

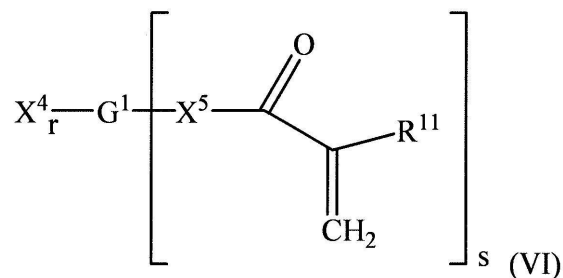
20

30

40

50

【化 6】



ここで

各 R^{11} は独立して水素またはメチルであり；

各 X^4 は独立してグリシドキシまたは 7-オキサ-ビシクロ [4. 1. 0] ヘプチルであり；

各 X^5 は酸素または $-\text{NR}^{20}$ であり、ここで R^{20} は、水素、1 から 5 個の炭素原子のアルキル基、6 から 8 個の炭素原子のシクロアルキル、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、または 7 から 10 個の炭素原子のアラルキルであり、より具体的には酸素であり；

G^1 は、2 から 20 個の炭素原子のアルキル基、6 から 20 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 20 個の炭素原子のアリール基、7 から 20 個の炭素原子のアラルキル基、またはポリウレタン、ポリエステル、またはアクリルポリマーに由来するポリマー基からなる群から選択される多価基であり；

下付き文字 r および s は整数であり、ここで、 r は 0 から 6、好ましくは 0 から 2、より好ましくは 0 であり、そして s は 2 から 6、好ましくは 2、3 または 4 である。

【0057】

本発明の別の実施形態において、エチレン性不飽和化合物は、約 170 から 30,000、好ましくは約 200 から 10,000、より好ましくは約 200 から 1,000 の数平均分子量を有し、ここで数平均分子量は、ASTM D5296-11、高性能サイズ排除クロマトグラフィーによるポリスチレンの分子量平均および分子量分布の標準試験方法の手順に従って決定される。

【0058】

有機樹脂 (i) は、エポキシ含有化合物であり得る。本開示の組成物に有用なエポキシ樹脂には、1 つまたは複数の単官能性または多官能性グリシジルエーテルを含むモノマーなどのエポキシ官能化モノマーに由来するものが含まれる。

【0059】

1 つまたは複数のエポキシ樹脂は、アミン末端ポリアミン硬化剤によって硬化することができる任意のエポキシ樹脂であり得る。一般に、エポキシ樹脂は、1 より大きい、好ましくは、平均して、1 分子当たり 1.5 を超える 1, 2-エポキシ当量を有する任意の硬化性エポキシ樹脂であり得る。エポキシ樹脂は、飽和または不飽和、直鎖状または分枝状、脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式であり得、そして硬化反応を実質的に妨害しない置換基を有し得る。そのような置換基は、臭素を含み得る。エポキシ樹脂は、モノマーまたはポリマー、液体または固体であり得るが、好ましくは、室温で液体である。適切なエポキシ樹脂には、エピクロロヒドリンを、アルカリ反応条件下で実施される、少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つ以上のヒドロキシル基を含む化合物と反応させることによって調製されるグリシジルエーテルが含まれる。本発明での使用に適したエポキシ樹脂の例には、多価フェノールのポリグリシジルエーテル、エポキシノボラックまたは類似のグリシジン化ポリフェノール樹脂、グリコールまたはポリグリコールのポリグリシジルエーテル、およびポリカルボン酸のポリグリシジルエステルが含まれる。

【0060】

特定のエポキシ樹脂は、多価フェノールのポリグリシジルエーテルに基づく樹脂を含み得る。多価フェノールのポリグリシジルエーテルは、例えば、アルカリの存在下でエピハ

ロヒドリンを多価フェノールと反応させることによって生成することができる。適切な多価フェノールの例には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A); 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブタン; ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタン; 1, 5-ジヒドロキシナフタレン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-アルキルフェニル)エタンなどが含まれる。適切な多価フェノールは、フェノールとホルムアルデヒド(ビスフェノール-F)などのアルデヒドとの反応からも得ることができる。これらの多価フェノールのポリグリシジルエーテルとビスフェノールAなどのフェノール化合物との融合生成物は、米国特許第3, 477, 990号および米国特許第4, 734, 468号に記載されているものなどのエポキシ樹脂としても適している。好ましいエポキシ樹脂の商業的な例には、例えば、各々Hexion, Inc. から入手可能な、EPON(商標)樹脂862、EPON(商標)樹脂828、EPON(商標)樹脂826、EPON(商標)樹脂825、EPON(商標)樹脂1001、EPON(商標)樹脂155、および商品名EOI-REZ(商標)で販売されるエポキシ樹脂が含まれる。

【0061】

使用できる追加のエポキシ樹脂には、脂肪族または脂環式アルコールおよびポリアルコールおよびフェノールのモノグリシジルエーテルまたはポリグリシジルエーテルが含まれる。脂肪族グリシジルエーテルは、例えば、ルイス酸触媒の存在下でエピハロヒドリンを脂肪族ジオール(任意選択でエーテル結合またはスルホン結合を含む)と反応させ、続いて水酸化ナトリウムとの反応によりハロヒドリン中間体をグリシジルエーテルに変換することによって生成することができる。芳香族グリシジルエーテルは、例えば、アルカリの存在下でエピハロヒドリンを一価フェノールと反応させることによって生成することができる。

【0062】

エポキシ樹脂組成物は、反応性改質剤を含み得る。反応性改質剤には、エポキシ樹脂をカスタマイズするために使用できるエポキシ官能性アルコール、ジオール、ポリオール、および酸が含まれる。エポキシ反応性改質剤は、改善された取り扱いのため粘度および表面張力を低下させることができ、または強度、接着性および柔軟性などの性能特性を改変することができる。エポキシ機能性材料として、エポキシ反応性改質剤は硬化中に反応し、それによってポリマーネットワークに恒久的に結合するようになる。

【0063】

エポキシ樹脂の市販例には、例えば、各々Hexion Incから入手可能な、HELOX(商標)改質剤68(ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル)、HELOXY(商標)改質剤107(1, 4-シクロヘキサジメタノールのジグリシジルエーテル)、HELOXY(商標)改質剤61(ブチルグリシジルエーテル)、HELOXY(商標)改質剤62(クレシルグリシジルエーテル)およびHELOXY(商標)改質剤9(アルキルC₁₂-C₁₃グリシジルエーテル)が含まれる。

【0064】

適切な脂肪族グリシジルエーテルの代表的かつ非限定的な例には、例えば、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、およびポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル; トリメチロールエタンとトリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルとヒマシ油グリシジルエーテルが含まれる。

【0065】

脂肪族、シクロアキファチン酸および芳香族酸のグリシジルエステルを使用することができる。グリシジルエステルは、例えば、脂肪族、脂環式または芳香族酸をエピクロロヒドリンおよびアルカリ金属水酸化物と反応させることによって生成することができる。市販の例には、各々Hexion, Inc. から入手可能な、HELOXY(商標)改質剤10(ネオデカン酸のグリシジルエステル)、HELOXY(商標)改質剤71(ダイマ

10

20

30

40

50

一酸ジグリシジルエステル)、およびEPON(商標)樹脂A-100(無水ヘキサヒドロフタレートのジグリシジルエステル)が含まれる。

【0066】

典型的なエポキシ樹脂には、二価アレーン、脂肪族ジオールまたは脂環式ジオールのグリシジルエーテルが含まれる。脂肪族ジオールのグリシジルエーテルには、例えば、ポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテルなどの1つまたは複数の末端エポキシ基を有する直鎖状または分岐状ポリマーエポキシドが含まれる。芳香族グリシジルエーテルの例には、二価アレーンを過剰のエピクロロヒドリンと反応させることによって調製できるものが含まれるが、これらに限定されない。本明細書で言及される二価アレーンは、エピクロロヒドリンとの反応に利用可能な2つの水素原子を有するアレーンである。有用な二価アレーンの例には、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、および多核フェノールが含まれ、多核フェノールは、p, p'-ジヒドロキシジベンジル、p, p'-ジヒドロキシフェニルスルホン、p, p'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシフェニルスルホン、p, p'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシー-1, 1'-ジナフリルメタン、および、ジヒドロキシジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルプロピルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルブチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルトリルエタン、ジヒドロキシジフェニルトリルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルジシクロヘキシルメタン、およびジヒドロキシジフェニルシクロヘキサンの2, 2', 2, 3', 2, 4', 3, 3', 3, 4', および4, 4'異性体を含む。

【0067】

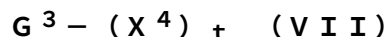
好ましいエポキシ樹脂には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、またはその両方に由来する1つまたは複数の繰り返し単位を有するものが含まれる。エポキシ樹脂の他の好ましい例には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、またはその両方とエピクロロヒドリンによって調製できるものが含まれる。エポキシ樹脂は、約170から約10,000、好ましくは約200から約3000g/モルの範囲の分子量を有し得る。樹脂中の平均エポキシ官能基は、1より大きく4未満でなければならない。ノボラックタイプの樹脂もまた使用され得る。

【0068】

本発明において有用な市販の芳香族および脂肪族エポキシドの例には、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、ドイツのロスバッハにあるHexion Specialty Chemicals GmbHから入手可能な商品名EPON 828、EPON 1001、EPON 1310、およびEPON 1510、Dow Chemical Coから入手可能なDER-331、DER-332、およびDER-334); ビスフェノールFのジグリシジルエーテル(例えば、Dainippon Ink and Chemicals, Inc. から入手可能なEPICLON 830); および難燃性エポキシ樹脂(例えば、Dow Chemical Co. から入手可能なDER 580、臭素化ビスフェノールタイプのエポキシ樹脂)が含まれる。

【0069】

一実施形態では、エポキシ含有化合物は、一般式(VII)を有し、



ここで

G^3 は、2から18個の炭素原子の直鎖アルキル、3から18個の炭素原子を含む分岐鎖アルキル、6から18個の炭素原子を含むシクロアルキル、6からの18個の炭素原子を含むアリール、または7から18個の炭素原子を含むアラルキル、少なくとも1つのオキサ、オキソまたはハロ基および4から18個の炭素原子を含むアルキル、少なくとも1つのオキサ、オキソまたはハロ基および4から18個の炭素原子を含むアリールからなる群から選択される多価基であり;

10

20

30

40

50

各 X^4 は独立してグリシドキシまたは 7-オキサービシクロ [4.1.0] ヘプチルであり；そして

下付き文字 t は整数であり、ここで t は 2 から 6、より具体的には 2、3、または 4 である。

【0070】

本発明の別の実施形態において、エポキシ含有化合物は、約 170 から 30,000、好ましくは約 200 から 10,000、より好ましくは約 200 から 1,000 の数平均分子量を有し、ここで数平均分子量は、ASTM D5296-11、高性能サイズ排除クロマトグラフィーによるポリスチレンの分子量平均および分子量分布の標準試験方法の手順に従って決定される。

【0071】

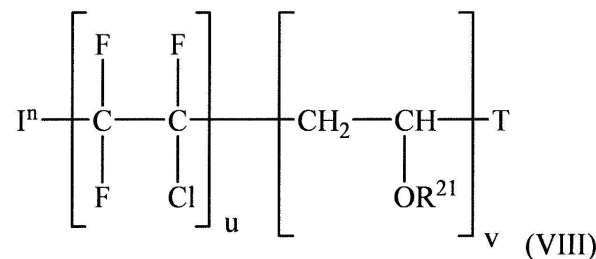
有機樹脂 (i) は、フルオロエチレンビニルエーテル (FEVE) 樹脂であり得る。FEVE 樹脂は、フルオロエチレンと置換ビニルエーテルの繰り返し単位を持つアモルファス A-B タイプのコポリマーである。FEVE 樹脂は、ビニルエーテル基のために溶剤に可溶である。溶剤の溶解性により、FEVE 樹脂は高性能樹脂コーティングに適している。FEVE 樹脂は、フルオロポリマーと炭化水素の両方の特性を備えている。

【0072】

ビニルエーテル基により、FEVE ポリマーは塗料用の樹脂として適している。ビニルエーテル基がないと、これらの樹脂は溶剤に溶けることにならない。この溶解性により、FEVE 樹脂は、工場または現場の設定で適用できるさまざまなコーティング配合物で使用する事ができる。ビニルエーテル基も高光沢に寄与し、そしてヒドロキシルなどの官能基を構造に組み込むことを可能にする。

【0073】

本発明の一実施形態では、FEVE 樹脂は、式 (VIII) の一般構造を有し、
【化7】



ここで

I^n は開始剤分解部分であり、好ましくは開始剤基は、 $R^{14}O-$ 、 $R^{15}C(=O)O-$ 、 R^{16} からなる群から選択され、ここで R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の各々は、水素、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基、または 1 から 6 個の炭素原子のシアノ置換アルキルであり；

T は末端基、好ましくは水素、 $CH_2=CH-$ 、 $R^{14}O-$ 、 $R^{15}C(=O)O-$ 、 R^{16} または $R^{17}S-$ であり、ここで R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} の各々は、水素、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、または 7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基であり；

各 R^{21} は、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基であり、 R^{19} は、1 から 16 個の炭素原子のアルキル基、6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキル基、6 から 12 個の炭素原子のアリール基、または 7 から 12 個の炭素原子のアラルキル基、好ましくはメチル、エチルまたはプロピルであり；

【 0 0 7 4 】

【化 8】



20



【化 1 0】



50

炭素原子を有するシクロアルキル基、2から10個の炭素原子を有するアルケニル基、6から12個の炭素原子を有するアリール基、または7から12個の炭素原子を有するアラルキル基、好ましくは1から3個の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくはメチルであり；

各 R^{23} は独立してフェニル、 $-N(CH_2OR^{22})_2$ または $-NH(CH_2OR^{22})$ であり；

各 R^{24} は独立して水素または $-CH_2OR^{22}$ であり；そして

dおよびzの各々は整数であり、ここでdは0または1、好ましくは1であり、zは約1から40、好ましくは約1から15、より好ましくは1から3である。

【0075】

本発明の一実施形態では、 R^{22} は1から5個の炭素原子のアルキル基であり、 R^{23} および R^{24} の各々は独立して $-N(CH_2OR^{22})_2$ であり、dは1であり、そしてzは1から3である。

【0076】

アミノプラスト樹脂としても知られるアミノ樹脂の代表的かつ非限定的な例は、1, 1, 3, 3-テトラメトキシメチル尿素、1, 3, 3-トリス-メトキシメチル尿素、1, 3-ビス-メトキシメチル尿素、1, 1-ビス-メトキシメチル尿素、1, 1, 3, 3-テトラ-エトキシメチル尿素、1, 3, 3-トリス-エトキシメチル尿素、1, 3-ビス-エトキシメチル尿素、1, 1-ビス-エトキシメチル尿素、1, 1, 3, 3-テトラ-プロポキシメチル尿素、1, 3, 3-トリス-プロポキシメチル尿素、1, 3-ビス-プロポキシメチル尿素、1, 1-ビス-プロポキシメチル尿素、1, 1, 3, 3-テトラ-ブトキシメチル尿素、1, 1, 3, 3-テトラ-フェノキシメチル尿素、N-(1, 3, 3-トリス-エトキシメチルウレイドメチル)-1, 1, 3, 3-テトラ-エトキシメチル尿素、N, N'-ビス-(1, 1, 3-トリス-エトキシメチルウレイドメチル)-1, 3-ビス-エトキシメチル尿素、N, N'-ビス-(1, 1, 3-トリス-エトキシメチルウレイド-メトキシメチル)-1, 3-ビス-エトキシメチル尿素、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサキス-メトキシメチル-[1, 3, 5]トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、N, N, N', N', N''-ペンタキス-メトキシメチル-[1, 3, 5]トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、N, N, N', N', N''-テトラキス-メトキシメチル-[1, 3, 5]トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサキス-エトキシメチル-[1, 3, 5]トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサキス-プロポキシメチル-[1, 3, 5]トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサキス-フェノキシメチル-[1, 3, 5]トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、N, N, N', N', N'', N''-ペンタキス-フェノキシメチル-[1, 3, 5]トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、N, N, N', N', N''-テトラキス-フェノキシメチル-[1, 3, 5]トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、1, 3, 4, 6-テトラキス-メトキシメチル-テトラヒドロ-イミダゾ[4, 5-d]イミダゾール-2, 5-ジオン、1, 3, 4, 6-テトラキス-エトキシメチル-テトラヒドロ-イミダゾ[4, 5-d]イミダゾール-2, 5-ジオン、1, 3, 4, 6-テトラキス-プロポキシメチル-テトラヒドロ-イミダゾ[4, 5-d]イミダゾール-2, 5-ジオン、1, 3, 4, 6-テトラキス-フェノキシメチル-テトラヒドロ-イミダゾ[4, 5-d]イミダゾール-2, 5-ジオン、1, 3, 4-トリス-エトキシメチル-テトラヒドロ-イミダゾ[4, 5-d]イミダゾール-2, 5-ジオン、1, 4-ビス-エトキシメチル-テトラヒドロ-イミダゾ[4, 5-d]イミダゾール-2, 5-ジオン、1, 3, 4, -トリス-メトキシメチル-テトラヒドロ-イミダゾ[4, 5-d]イ

10

20

40

50

ミダゾール-2, 5-ジオン、および1, 3, 4、-トリス-フェノキシメチル-テトラヒドロ-イミダゾ [4, 5-d] イミダゾール-2, 5-ジオンである。

【0077】

アミノプラスト樹脂は市販にて入手することができる。たとえば、アミノ樹脂は、IN EOS Melamine GmbHから、RESIMENE (登録商標) 747ULF、RESIMENE (登録商標) 755、RESIMENE (登録商標) 757、RESIMENE (登録商標) 764、RESIMENE (登録商標) CE8824 ULF、およびMAPRENAL (登録商標) UF134/60Bの商品名で市販されている。

【0078】

有機樹脂(i)は、アルキド樹脂であり得る。アルキド樹脂は、脂肪酸を付加して変性させたポリエステル樹脂である。アルキド樹脂は、ポリオール、ジカルボン酸、カルボン酸無水物から誘導される。

【0079】

アルキド樹脂はロング、ミディアム、ショートの特徴を持つ。これらの用語は、樹脂のオイルの長さを表す。アルキル樹脂は、フェノール樹脂、スチレン、ビニルトルエン、アクリルモノマーおよびポリウレタンで変性されることができる。ポリウレタンアルキドは、残留ヒドロキシル基をポリイソシアネートと反応させることによって提供される。

【0080】

ショートアルキドは、安息香酸またはパラ-tert-ブチル安息香酸で鎖を停止することによって油の長さが制御される有機樹脂(i)として適している。

【0081】

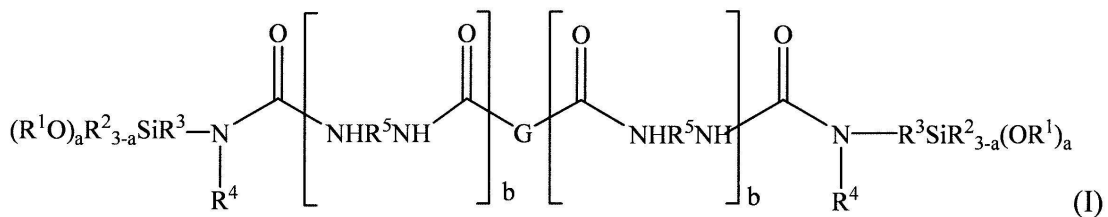
代表的で非限定的なロングオイルアルキドには、Karnakyd 3160および3276が含まれ、ミディアムアルキドには、Karnakyd 2145が含まれ、ショートアルキドには、Karnakyd 1170、1370、1270、176、276および4250が含まれ、これらはKarna Paints Pvt. Ltd. から市販されている。

【0082】

湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)

湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)は、以下の一般式(I)を有し、

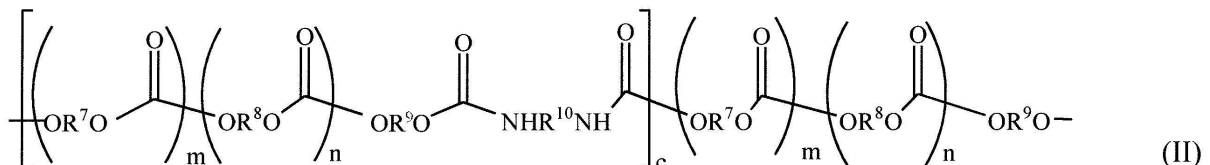
【化11】



ここで

Gは一般構造(II)の部分であり、

【化12】



ここで

各R¹は、独立して1から6個の炭素原子のアルキル基であり；

各R²は、独立して1から4個の炭素原子のアルキル基またはフェニル基であり；

各R³は、独立して1から12個の炭素原子のアルキレン基であり；

10

20

30

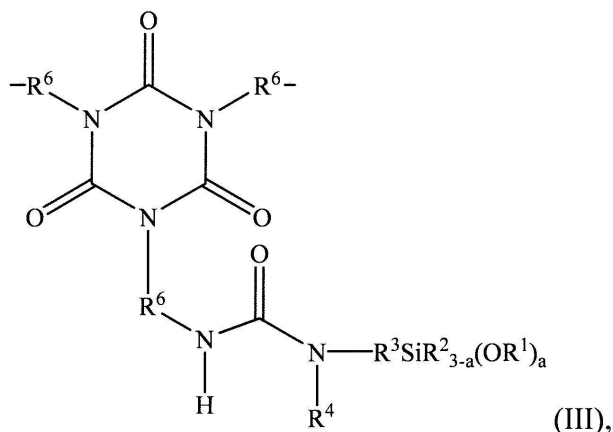
40

50

各 R^4 は、独立して 1 から 6 個の炭素原子のアルキル基、フェニル基、水素、または $-R^3SiR^{2_{3-a}}(OR^1)_a$ 基であり；

各 R^5 は、独立して、1 から 16 個の炭素原子を有するアルキレン基、5 から 16 個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、または一般式 (III) を有する基 X^1 からなる群から選択される二価有機基であり；

【化 13】



各 R^6 は、独立して、1 から 12 個の炭素原子のアルキレン基または 5 から 16 個の炭素原子のシクロアルキレン基であり；

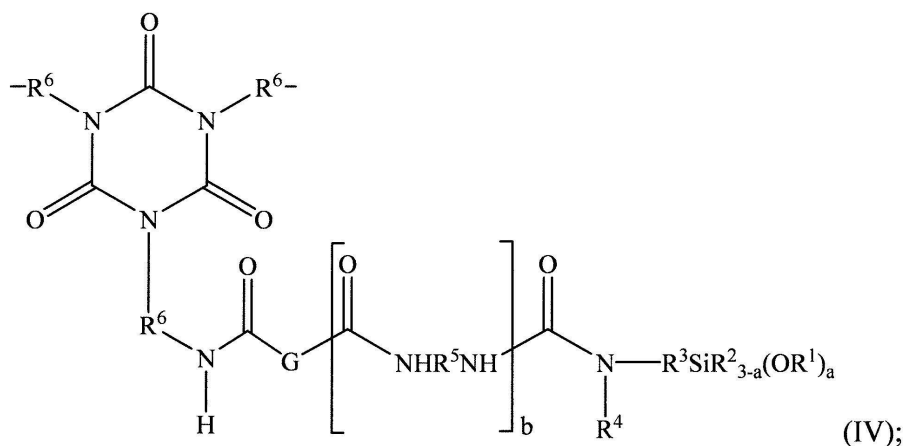
各 R^7 は、2 から 12 個の炭素原子のアルキレン基であり；

各 R^8 は、2 から 12 個の炭素原子のアルキレン基であり；

各 R^9 は、独立して R^7 または R^8 であり；

各 R^{10} は、独立して、1 から 12 個の炭素原子のアルキレン基、5 から 16 個の炭素原子のシクロアルキレン基、 X^1 または一般式 (IV) を有する基 X^2 からなる群から選択される二価有機基であり；

【化 14】



そして

下付き文字 a 、 b 、 c 、 m 、および n は整数であり、ここで a は 1 から 3 であり； b は 0 または 1 であり； c は 0 から 5 であり； m は 1 から 100 であり；そして、 n は 0 から 100 であり、但し b が 0 のとき、 R^4 は水素であり； n が 0 のとき、 R^7 は 3 から 12 個の炭素原子の分岐アルキレン基であり；そして n が 1 から 100 のとき、 R^7 および R^8 は異なるアルキレン基であるという条件である。

【0083】

本明細書の湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は、コーティング、シーラントおよび接着剤の調製に使用することができる樹脂組成物に特に望ましい特性を与え

ることができる。それらの低い結晶化度により、これらの湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（*i i*）は通常、周囲温度、たとえば18から25℃で液体であり、したがって使用前に加熱する必要はない。湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（*i i*）のその他の利点には、溶剤がない場合でも、優れた流動性と平坦化特性が含まれる。

【0084】

湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（*i i*）を含む樹脂組成物は、急速な変形（衝撃）の影響に対して高レベルの耐性を示すこと、ならびに望ましい接着性を示すことができ得る。本発明の樹脂組成物はまた、硬化の際に、優れたレベルの柔軟性および耐食性を示すことができ、そして紫外線（UV）放射に曝されたときの安定性が高く、これらの湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（*i i*）を含まない樹脂組成物よりも空気酸化

10

【0085】

接着剤、特に可撓性層または薄層を互いに接着することを目的とする接着剤の場合、本明細書の樹脂組成物の優れた流動特性は、溶媒などの粘度低下剤がなくても、それらをそのような製品に組み込むために特に望ましいものにする。

【0086】

湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（*i i*）の形成の方法

本発明の湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（*i i*）は、少なくとも1つのシリル化剤を、ポリカーボネートジオール（XII）；有機ポリイソシアネートと過剰のポリカーボネートジオール（XIV）との反応に由来するヒドロキシル末端ポリウレタン（XIII）；および過剰の有機ポリイソシアネートとポリカーボネートジオール（XII）との反応から誘導されるイソシアネート末端ポリウレタン（XIV）のうちの少なくとも1つと反応させることによって得ることができる。

20

【0087】

ポリカーボネートジオール（XII）、ヒドロキシル末端ポリウレタン（XIII）およびイソシアネート末端ポリウレタン（XIV）の調製のためのプロセス、ならびにジオール（XII）およびポリウレタン（XIII）および（XIV）のシリル化のためのプロセスが本明細書の以下に記載される。

【0088】

ポリカーボネートジオール（XII）

ポリカーボネートジオール（XII）は、少なくとも1つのカルボニル化剤を、少なくとも80モルパーセント、好ましくは少なくとも90モル、より好ましくは少なくとも95モルパーセント、さらにより好ましくは100モルパーセントのジオールであって、少なくとも2つの異なる非環式直鎖脂肪族ジオールであって、そのような各ジオールが、最大12個の炭素原子、好ましくは2から12個の炭素原子、より好ましくは2から10個の炭素原子を有するものの混合物；最大12個の炭素原子、好ましくは3から12個の炭素原子、より好ましくは3から10個の炭素原子を有する少なくとも1つの非環式分枝鎖脂肪族ジオール；および、最大12個の炭素原子、好ましくは2から12個の炭素原子、より好ましくは2から10個の炭素原子を有する少なくとも1つの直鎖脂肪族ジオールと、最大12個の炭素原子、好ましくは3から12個の炭素原子、より好ましくは3から10個の炭素原子を有する少なくとも1つの非環式分岐鎖脂肪族ジオールとの混合物；のうちの少なくとも1つと反応させることによって得ることができる。

30

40

【0089】

前述のポリオールと反応してポリカーボネートジオール（XII）を生成するための適切なカルボニル化剤には、ホスゲン、トリホスゲン、[1, 3, 5] トリオキサン-2, 4, 6-トリオン、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキレンカーボネート、アルキルアリールカーボネートなどの脂肪族および芳香族カーボネート（カーボネートエステル）、およびそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。例えば、カーボネート化合物は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニ

50

ルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびそれらの混合物であり得る。これらのカルボニル化剤のうち、ホスゲン、ジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート、ならびにエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートなどのアルキレンカーボネートが一般に好ましく、ここでホスゲンがより好ましい。

【0090】

本発明の一実施形態では、それぞれが2から12個の炭素原子、好ましくは2から10個の炭素原子を有する少なくとも2つの異なる非環式直鎖脂肪族ジオールを、選択されたカルボニル化剤と反応させて、コポリカーボネートジオール(XII)の混合物を提供する。コポリカーボネートジオール(XII)の混合物の調製に使用できる適切な非環式直鎖脂肪族ジオールの中には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールなどがある。非環式直鎖脂肪族ジオールの相互の比率は大きく異なり、例えば、第1の非環式直鎖脂肪族ジオールの20から80モルパーセント、好ましくは40から60モルパーセントであり、残りは第2、第3などの非環式直鎖脂肪族ジオールで構成されている。

【0091】

本発明のこの実施形態に関してさらに、2つ以上の異なる非環式直鎖脂肪族ジオールの混合物であって少なくとも1つのそのようなジオールが偶数の炭素原子を有し、そして少なくとも1つの他のそのようなジオールは奇数の炭素原子を有するものを使用することが特に有利である。偶数の炭素原子を有するジオールは、ジオール混合物の残りを構成する奇数の炭素原子を有するジオールとのジオール混合物の20から80モルパーセント、好ましくは40から60モルパーセントを示すことができる。

【0092】

本発明のこの特定の実施形態によれば、いくつかの適切なジオール混合物は、表1にリストされた以下のものを含む。

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

ジオール 混合物	偶数の炭素数の非環式直鎖脂肪 族ジオール、モルパーセント	奇数の炭素数の非環式直鎖脂肪 族ジオール、モルパーセント
A	エチレングリコール, 50	1,3-プロパンジオール, 50
B	エチレングリコール, 60	1,3-プロパンジオール, 40
C	エチレングリコール, 60	1,5-ペンタンジオール, 40
D	1,4-ブタンジオール, 40	1,3-プロパンジオール, 60
E	エチレングリコール, 30 1,4-ブタンジオール, 20	1,5-ペンタンジオール, 20
F	1,4-ブタンジオール, 60	1,5-ペンタンジオール, 40
G	エチレングリコール, 50	1,7-ヘプタンジオール, 50
H	1,6-ヘキサジオール, 50	1,5-ペンタンジオール, 50
I	1,4-ブタンジオール, 40	1,5-ペンタンジオール, 30 1,7-ヘプタンジオール, 30
J	1,4-ブタンジオール, 60	1,7-ヘプタンジオール, 40
K	エチレングリコール, 35 1,4-ブタンジオール, 40	1,5-ヘプタンジオール, 15 1,7-ヘプタンジオール, 15

10

20

30

【0093】

本発明の一実施形態では、ポリカーボネートジオール（XII）の調製におけるそのような非環式直鎖脂肪族ジオールの混合物の使用は、構成するジオールのすべてまたはほぼすべてが、偶数の炭素原子、または逆に奇数の炭素原子を有する鎖長を有する非環式直鎖コポリカーボネートジオールの混合物の使用と比較して、生成物コポリカーボネートジオールの結晶性をさらに低下させることが見出された。

【0094】

本発明の別の実施形態では、最大12個の炭素原子、好ましくは3から10個の炭素原子を有する少なくとも1つの非環式分岐脂肪族ジオールをカルボニル化剤と反応させて、ポリカーボネートジオール（XII）を提供する。適切な非環式分岐ジオールには、これらに限定されないが、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、2,3-ジメチル-1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、3,3,5-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、2,3,5-トリメチル-1,6-ペンタンジオール、2-メチル-3-エチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-3-プロピル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジメチル-3-エチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-4-メチル-3-プロピル-1,5-ペンタンジオール、2,3-ジエチル-4-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-エチル-2,2,4-トリメチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-4-エチル-3-プロピル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1

40

50

、5-ペンタンジオール、2,4-ジメチル-3-エチル-2-プロピル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジオール、および3-ブチル-2-プロピル-1,5-ペンタンジオール、およびそれらの組み合わせが含まれる。

【0095】

それらの非環式分岐脂肪族ジオールのうち、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、2,3-ジメチル-1,4-ブタンジオールおよび2-メチル-1,5-ペンタンジオールおよびこれらの混合物は、ポリカーボネートジオール(XII)の調製に使用するのに好ましい。非環式分岐鎖脂肪族ジオールの混合物が使用される場合、偶数の炭素原子を有する少なくとも1つのそのようなジオールおよび奇数の炭素原子を有する少なくとも1つのそのようなジオールを使用することが有利であり得る。

10

【0096】

さらに別の実施形態では、ポリカーボネートジオール(XII)およびそのようなジオールの混合物は、選択されたカルボニル化剤と、前述のタイプの少なくとも1つの非環式直鎖ジオールおよび少なくとも1つの非環式分岐鎖脂肪族ジオールを含む混合物との反応から得られる。非環式直鎖脂肪族ジオールおよび非環式分岐鎖ジオールの比率は、これらのジオール混合物において、例えば、ジオール混合物の残部を構成する後者を伴う前者が20から80モルパーセント、好ましくは40から60重量パーセントなど、大きく変化し得る。ここで、例えば非環式直鎖脂肪族ジオールなどの少なくとも1つの構成ジオールが偶数の炭素原子を有し、そして例えば非環式分岐鎖脂肪族ジオールなどの少なくとも1つの他の構成ジオールが奇数の炭素原子を有し、またはその逆も同様である、ジオール混合物をポリカーボネートジオール(XII)の調製に使用することも有利であり得る。ポリカーボネートジオール(XII)の調製のための非環式直鎖脂肪族ジオールと非環式分岐鎖脂肪族ジオールのいくつかの適切な混合物には、表2の以下が含まれる。

20

【0097】

30

40

50

【表 2】

表 2			
ジオール 混合物	非環式直鎖脂肪族ジオール、 モルパーセント	非環式分岐鎖脂肪族ジオール、モルパー セント	
L	エチレングリコール, 50	2-メチル-1,4-ブタンジオール, 50	
M	エチレングリコール, 50	2-メチル-1,4-ブタンジオール, 50	10
N	1,3-プロパンジオール, 50	2-メチル-1,3-プロパンジオール, 50	
O	1,4-ブタンジオール, 65	2,3-ジメチル-1,4-ブタンジオール, 35	
P	エチレングリコール, 30 1,3-プロパンジオール 25	2-メチル-1,3-プロパンジオール, 45	
Q	1,4-ブタンジオール, 60	2-メチル-1,5-ペンタンジオール, 40	
R	1,6-ヘキサジオール, 60	3-メチル-1,5-ペンタンジオール, 40	20
S	エチレングリコール, 30 1,4-ブタンジオール, 20	2-メチル-1,5-ペンタンジオール, 30 2,4-ジメチル-3-エチル-1,5-ペンタン ジオール, 20	
T	1,4-ブタンジオール, 50 1,6-ヘキサジオール, 25	2-メチル-1,4-ブタンジオール, 50	

【0098】

ジオールとカルボニル化剤との反応は、ポリカーボネートジオール（XII）を生成するための既知の従来の手順に従って実施することができる。反応が進行するにつれて、反応の副生成物、例えば、カルボニル化剤としてのホスゲンの場合のHC lおよびカルボニル化剤としてのジアルキルカーボネートの場合のアルカノールは、有利には、反応ゾーンから継続的に除去される。コポリカーボネートジオール（XII）が得られる条件で、ジオールおよびカルボニル化剤の量は変化し得る。したがって、例えば、総ジオール対総カルボニル化剤のモル比は、2.0：1.0から1.01：1.0、好ましくは1.3：1.0から1.1：1.0に変化し得る。本発明の一実施形態では、一般に、カルボニル化剤に対してモル過剰のジオールを使用することが好ましい。

【0099】

いくつかの場合では、カルボニル化剤とジオールとの反応のために少なくとも1つの触媒を使用して、ポリカーボネートジオール（XII）、例えば、エステル交換触媒を生成することが望ましいことがあり得る。適切なエステル交換触媒には、これらに限定されないが、四塩化チタンなどのチタン化合物、ならびにテトラ-n-ブトキシチタンおよびテトライソプロポキシチタンなどのテトラアルコキシチタン；金属スズおよびスズ（II）水酸化物、スズ（II）塩化物、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズオキシド、およびブチルスズトリス（エチルヘキサノエート）などのスズ化合物が含まれる。前述のエステル交換触媒のうち、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズオキシドおよびブチルスズトリス（エチルヘキサノエート）のうちの1つまたは複数を使用することが好ましい。存在することになる触媒は、少なくともエステル交換触媒有効量、例えば、ジオール反応物の重量に基づいて1から5

， 0 0 0 p p m、好ましくは 1 0 から 1 ， 0 0 0 p p m の量のエステル交換反応媒体である。

【 0 1 0 0 】

ポリカーボネートジオール（X I I）を製造するために使用される反応条件は、ポリカーボネート（X I I）が得られるという条件で、再び大きく変化し得る。例えば、特定の反応条件は、反応混合物を 1 1 0 から 2 0 0 °C の温度で周囲大気圧下で 1 から 2 4 時間加熱し、次に、1 1 0 から 2 6 0 °C、好ましくは 1 4 0 から 2 4 0 °C の減圧下で 1 から 2 0 時間、次に 1 4 0 から 2 4 0 °C の徐々に 2 0 m m H g 以下に下げた減圧下で 1 0 . 1 から 2 0 時間、加熱することを含む。反応器は、好ましくは、反応の副生成物が生成されるときに反応の副生成物を除去するための手段、例えば、蒸留塔を備えている。

10

【 0 1 0 1 】

ポリカーボネートジオール（X I I）は、A S T M D 5 2 9 6 - 1 1、高性能サイズ排除クロマトグラフィーによるポリスチレンの分子量平均および分子量分布の標準試験方法に従って測定された、4 0 0 から 5 ， 0 0 0、好ましくは 5 0 0 から 4 ， 0 0 0、より好ましくは 1 5 0 0 から 3 0 0 0 の数平均分子量、および A S T M E 2 2 2 - 1 0、無水酢酸アセチル化を使用したヒドロキシル基の標準試験方法に従って測定された、2 5 から 2 5 0、好ましくは 5 0 から 1 2 5 のヒドロキシル値（K O H m g / g）を有利に有することができる。

【 0 1 0 2 】

1 つの好ましいポリカーボネートジオールは、E T E R N A C O L（登録商標）P H 2 0 0 D の名称で販売されており、U B E から入手可能である。それは、分子量は約 2 0 0 0 であり、O H 値は 5 1 から 6 1 K O H m g / P C D g である。好ましいポリカーボネートジオールは、以下の比率を示すと考えられる。

20

【 0 1 0 3 】

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\text{---}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{O-}$

1，6-ヘキサンジオール／1，5-ペンタンジオール

4 5 C - モル % / 5 5 C - モル %

【 0 1 0 4 】

ヒドロキシル末端ポリウレタン（X I I I）およびイソシアネート末端ポリウレタン（X I V）

30

ヒドロキシル末端ポリウレタン（X I I I）およびイソシアネート末端ポリウレタン（X I V）は、当技術分野で周知のいずれかのようなウレタン形成反応条件下での、ウレタン形成反応のための触媒の有効量の非存在下または存在下で、上記のように少なくとも 1 つのポリカーボネートジオール（X I I）を、少なくとも 1 つの有機ポリイソシアネートと反応させることによって得ることができる。

【 0 1 0 5 】

適切な有機ポリイソシアネートは、式（X V）によって表すことができる。

$\text{Q}(\text{NCO})_x$ （X V）

【 0 1 0 6 】

ここで x は 2 または 3、好ましくは 2 であり、そしてより好ましくは構造（X V）の少なくとも 1 つのジイソシアネートを有するポリイソシアネートのブレンド、ここで x は 2 であり、そして少なくとも 1 つの構造（X V）のトリイソシアネート、ここで x は 3 であり、そして Q は x 価の有機基であり、好ましくは、1 から 3 0 個の炭素原子、好ましくは 6 から 2 4 個の炭素原子を含む脂肪族または脂環式基などの二価または三価の炭化水素基、または炭化水素に由来し、そして少なくとも 1 つのイソシアヌレート環、少なくとも 1 つのウレタン基または少なくとも 1 つの酸素原子を含む二価または三価の有機基である。炭化水素および少なくとも 1 つのウレタン基を含むポリイソシアネートは、ジイソシアネートまたはトリイソシアネートと 3 から 1 0 個の炭素原子のトリヒドロキシアルカンとの反応から調製することができる。

40

50

【0107】

ヒドロキシル末端ポリウレタン（XIII）およびイソシアネート末端ポリウレタン（XIV）の調製に使用するのに適した有機ポリイソシアネートには、ジイソシアネート、トリイソシアネート、二量体、三量体、およびそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。有用なポリイソシアネートの特定の例には、水素化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート二量体、イソホロンジイソシアネート三量体、イソホロンジイソシアネートとトリオールとの反応生成物等、およびそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。本明細書での使用には、イソホロンジイソシアネート、その二量体および三量体ならびにそれらの混合物が好ましい。

10

【0108】

ヒドロキシル末端ポリウレタン（XIII）およびイソシアネート末端ポリウレタン（XIV）の調製に使用するのに適した有機ポリイソシアネートには、ジイソシアネート、トリイソシアネート、二量体、三量体、およびそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。有用なポリイソシアネートの特定の例には、水素化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート二量体、イソホロンジイソシアネート三量体、イソホロンジイソシアネートとトリオールとの反応生成物等およびそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。イソホロンジイソシアネート、その二量体および三量体ならびにそれらの混合物が、本明細書での使用に好ましい。

20

【0109】

本発明の一実施形態では、有機ポリイソシアネート（XV）は、2つのイソシアネート基を含む有機ポリイソシアネートと3つのイソシアネート基を含む有機ポリイソシアネートとを含む混合物である。2つのイソシアネート基を含む有機ポリイソシアネートと3つのイソシアネート基を含む有機ポリイソシアネートのモル比は、10:1から1:10、好ましくは2:1から1:2、より好ましくは1.5:1から1:1.5である。

30

【0110】

鎖延長反応は、鎖延長ポリカーボネートジオール（XII）の所望の特性に応じて、様々な方法で実施することができる。例えば、様々な適切な鎖延長剤が本明細書に記載されているが、ポリイソシアネート（XV）は、鎖延長剤として十分に適している。一実施形態では、少なくとも1つの鎖延長ポリカーボネートジオール（XII）を有することが望まれる場合、少なくとも1つの鎖延長ポリカーボネートジオール（XII）は、モル過剰のポリカーボネートジオール（XII）をポリイソシアネート（XV）と連続的に混合してヒドロキシル末端ポリウレタン（XIII）を生成することによって製造することができる。鎖延長反応でモル過剰のポリカーボネートジオール（XII）は、1:1を超えるOH:NCOMol比を生成する。より好ましい実施形態では、OH:NCOMol比は、1.1:1から10:1、さらにより好ましくは1.5:1から3:1、さらにより好ましくは1.8:1から2.2:1の範囲で、ヒドロキシル末端ポリウレタン（XIII）を提供する。

40

【0111】

本発明の一実施形態では、反応性官能基が末端イソシアネート基である鎖延長ポリカーボネートジオール（XII）を有することが望まれる場合、鎖延長ポリカーボネートジオール（XII）は、モル過剰のポリイソシアネート（XV）をポリカーボネートジオール（XII）と連続的に混合することによってイソシアネート末端ポリウレタン（XIV）を提供することにより製造することができる。

【0112】

50

鎖延長反応におけるモル過剰のポリイソシアネート（X V）は、1：1未満のOH：NCOモル比を生成する。より好ましい実施形態では、OH：NCOのモル比は、0.1：1から0.9：1、さらにより好ましくは0.3：1から0.7：1、さらにより好ましくは0.45：1から0.55：1の範囲で、イソシアネート末端ポリウレタン（X I V）を提供する。

【0113】

ポリウレタン形成反応の条件は、20から180℃、好ましくは60から130℃の反応温度、10から300キロパスカル、好ましくは0から150キロパスカル、より好ましくは100キロパスカルの圧力、および0.50から24時間、好ましくは8時間までの反応時間を含むことができる。

【0114】

鎖延長反応は、ウレタン形成反応に使用される触媒の非存在下または存在下で実施することができる。ウレタン形成反応のための既知の従来の触媒が企図される。適切な触媒には、金属および非金属触媒が含まれる。本発明において有用な金属縮合触媒の金属部分の例には、スズ、チタン、ジルコニウム、鉛、鉄コバルト、アンチモン、マンガン、ビスマスおよび亜鉛化合物が含まれる。第1または第2の中間生成物を製造するために使用される触媒の他の適切な非限定的な例は、当技術分野でよく知られており、さまざまな金属のキレート、例えば、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、エチルアセトアセテート、サリチルアルデヒド、シクロペンタノン-2-カルボキシレート、アセチルアセトンイミン、ビス-アセチルアセトン-アルキレンジイミン、サリチルアルデヒドイミンなどから、Al、Be、Mg、Zn、Cd、Pb、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、および MoO_2^{++} 、 UO_2^{++} などの金属酸化物イオンなどの様々な金属を用いて得ることができるもの；Rが1から18個の炭素原子のアルキルまたはアリールである、 $Ti(OR)_4$ 、 $Sn(OR)_4$ 、 $Sn(OR)_2$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Bi(OR)_3$ などのさまざまな金属のアルコラートおよびフェノラート、および様々な金属のアルコラートとカルボン酸、ベータ-ジケトン、および2-(N,N-ジアルキルアミノ)アルカノールとの反応生成物、例えばこの手順または同等の手順によって得られるチタンのよく知られたキレートなどを含む。さらなる触媒には、四価のスズ、三価および五価のAs、Sb、およびBiの有機金属誘導体、および鉄およびコバルトの金属カルボニル、およびそれらの組み合わせが含まれる。1つの特定の実施形態では、カルボン酸のジアルキルスズ塩である有機スズ化合物は、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジラウリルスズジアセテート、ジオクチルスズジアセテート、ジブチルスズ-ビス(4-メチルアミノベンゾエート)、ジブチルスズジラウリルメルカプチド、ジブチルスズ-ビス(6-メチルアミノカプロエート)など、およびそれらの組み合わせの非限定的な例を含み得る。同様に、別の特定の実施形態では、トリアルキルスズヒドロキシド、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズジアルコキシド、またはジアルキルスズジクロリドおよびそれらの組み合わせを使用することができる。これらの化合物の非限定的な例には、トリメチルスズヒドロキシド、トリブチルスズヒドロキシド、トリオクチルスズヒドロキシド、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジラウリルスズオキシド、ジブチルスズ-ビス(イソプロポキシド)、ジブチルスズ-ビス(2-ジメチルアミノペンチレート)、ジブチルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリドなど、およびそれらの組み合わせが含まれる。これらの触媒は、ポリカーボネートジオール(V)の重量に基づいて、0.001から5重量パーセント、より具体的には0.001から2重量パーセント、さらにより具体的には0.005から1重量パーセント、さらにより好ましくは0.005から0.1重量パーセントで使用される。一実施形態では、触媒は、ポリカーボネートジオール(X I I)に関して、20ppmのSnまたは120ppmの触媒化合物、例えば、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)である。

【0115】

湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂

10

20

30

40

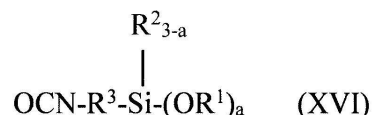
50

上記のポリカーボネートジオール（X I I）、ヒドロキシル末端ポリウレタン（X I I I）およびイソシアネート末端ポリウレタン（X I V）のシリル化は、適切なシリル化剤を使用して、好ましくは少なくとも90パーセント完了、より好ましくは少なくとも95パーセント完了で実施され得る。

【0116】

ポリカーボネートジオール（X I I）、ヒドロキシル末端ポリウレタン（X I I I）およびそれらの混合物のシリル化は、イソシアナトシランとの反応によって達成することができる。適切なイソシアナトシランは、一般式（X V I）のものである。

【化15】



10

【0117】

ここで各 R^1 は、独立して、1から6個の炭素原子、好ましくは1から3個の炭素原子のアルキル基であり、各 R^2 は、独立して、1から4個の炭素原子のアルキル基またはフェニル基、好ましくは1から3個の炭素原子であり、 R^3 は、1から12個の炭素原子、好ましくは1から3個の炭素原子、より好ましくは3個の炭素原子の二価のアルキレン基であり、そして a は1から3の整数である。

20

【0118】

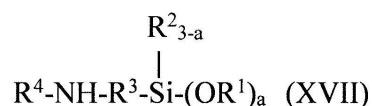
このようなイソシアナトシランの例には、これらに限定されないが、1-イソシアナトメチルトリメトキシシラン、2-イソシアナトエチルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、1-イソシアナトメチルトリエトキシシラン、2-イソシアナトエチルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、1-イソシアナトメチルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、1-イソシアナトメチルメチルジエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、およびそれらの混合物が含まれる。

【0119】

イソシアネート末端ポリウレタン（X I V）のシリル化は、イソシアネート末端ポリウレタン（X I V）と、イソシアネートに対して反応性である少なくとも1つの官能基、例えば、一級アミノ、二級アミノまたはメルカプト（スルフヒドリル）を有する少なくとも1つのシランとの反応によって達成することができる。有利には、シランは、一般式（X V I I）の一次または二次アミノシランである。

30

【化16】



ここで各 R^1 は、独立して、1から6個の炭素原子、好ましくは1から3個の炭素原子のアルキル基であり、各 R^2 は、独立して、1から4個の炭素原子のアルキル基またはフェニル基、好ましくは1から3個の炭素原子であり、 R^3 は、1から12個の炭素原子、好ましくは1から3個の炭素原子、より好ましくは3個の炭素原子の二価のアルキレン基であり、そして R^4 は、1から12個の炭素原子のアルキル基、フェニル基、水素、または $-R^3SiR^{2}_{3-a}(OR^1)_a$ 基であり、好ましくは1から4個の炭素原子のアルキルであり、そして a は好ましくは1から3の整数である。

40

【0120】

一級および二級アミノシランの例には、これらに限定されないが、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルジメトキシメチ

50

ルシラン、N-メチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルジエトキシメチルシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリエトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルメチルジメトキシシラン、N-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ブチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルジメトキシメチルシランおよびN-エチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、N,N-ビス-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンなどが含まれ、ここでN-エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、N-エチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシランおよびN-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。

10

【0121】

ポリカーボネートジオール(XII)、ヒドロキシル末端ポリウレタン(XIII)および／またはそれらの混合物のイソシアナトシラン(XVI)によるシリル化の条件は、20から180℃、好ましくは60から130℃の反応温度、10から300キロパスカル、好ましくは50から150キロパスカル、より好ましくは100キロパスカルの圧力、および0.50から24時間、好ましくは2から8時間の反応時間を含み得る。

【0122】

反応は、ウレタン形成反応を触媒するために使用される触媒の非存在下または存在下で実施することができる。ウレタン形成反応のための既知の従来の触媒が企図されている。適切な触媒には、ポリカーボネートジオール(XII)、ヒドロキシル末端ポリウレタン(XIII)および／またはそれらの混合物のポリイソシアネートとの反応について上記で論じたように、金属および非金属触媒が含まれる。これらの触媒は、ポリカーボネートジオール(XII)の重量に基づいて、0.001から5重量パーセント、より具体的には0.001から2重量パーセント、さらにより具体的には0.005から1重量パーセント、さらにより好ましくは0.005から0.1重量パーセントで使用される。

20

【0123】

本発明の一実施形態では、触媒は、ポリカーボネートジオール(XII)に関して、20ppmのSnまたは120ppmの触媒化合物、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、またはジオクチルスズジアセテート；0.012%重量パーセントである。ヒドロキシル末端ポリウレタン(XIII)の形成に使用される触媒は、ヒドロキシル末端ポリウレタン(XIII)とイソシアナトシラン(XVI)との反応にも使用できることが企図される。

30

【0124】

ポリカーボネートジオール(XII)、ヒドロキシル末端ポリウレタン(XIII)および／またはそれらの混合物のイソシアナトシラン(XVI)に対するヒドロキシル基のモル比は、0.75:1.0から1.5:1、好ましくは0.95:1から1.1である。一実施形態では、モル過剰のイソシアナトシラン(XVI)が使用される。

【0125】

一実施形態では、シリル化反応の完了時またはその近くに存在する過剰のイソシアナトシラン(XVI)を、活性水素含有化合物と反応させて、反応混合物からイソシアネート基の存在を排除する。活性水素含有化合物には、アルコール、ジオール、アミン、メルカプタン、ラクタム、およびそれらの混合物が含まれる。活性水素含有化合物の代表的かつ非限定的な例には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ピロリドン、カプロラクタム、およびそれらの混合物が含まれる。活性水素含有化合物は、シリル化反応の終了時またはその近くに存在するイソシアナトシラン(XVI)の残りのイソシアネート基に対してモル過剰で使用される。一実施形態では、反応混合物中に存在するイソシアネートの量は、ASTM D2572-97(2010)、ウレタン材料またはプレポリマー中のイソシアネート基の標準試験方法に従って決定される。

40

【0126】

50

イソシアネート末端ポリウレタン (XIV) のアミノシラン (XVII) とのシリル化の条件は、0 から 180℃、好ましくは 60 から 130℃ の反応温度、好ましくは 10 から 300 キロパスカル、50 から 150 キロパスカル、より好ましくは 100 キロパスカルの圧力、および 0.50 から 24 時間、好ましくは 2 から 8 時間の反応時間を含み得る。
【0127】

反応は、ウレタン形成反応を触媒するために使用される少なくとも 1 つの触媒の非存在下または存在下で実施することができる。ウレタン形成反応のための既知の従来の触媒が企図されている。適切な触媒には、ポリカーボネートジオール (XII)、ヒドロキシル末端ポリウレタン (XIII) および／またはそれらのポリイソシアネート (XV) との混合物について上で論じたように、金属および非金属触媒が含まれる。これらの触媒は、イソシアネート末端ポリウレタン (XIV) の調製に使用されるポリカーボネートジオール (XII) の重量に基づいて、0.001 から 5 重量パーセント、より具体的には 0.001 から 2 重量パーセント、さらにより具体的には 0.005 から 1 重量パーセント、さらにより好ましくは 0.005 から 0.1 重量パーセントで使用される。

【0128】

本発明の一実施形態では、触媒は、ポリカーボネートジオール (XII) に関して、20 ppm の Sn または 120 ppm の触媒化合物、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテートまたはジオクチルスズジアセテートである。イソシアネート末端ポリウレタン (XIV) の形成に使用される触媒は、イソシアネート末端ポリウレタン (XIV) とアミノシラン (XVII) との反応にも使用できると考えられる。

【0129】

イソシアネート末端ポリウレタン (XIV) のイソシアネート基とアミノシランとのモル比は、0.75 : 1.0 から 1.5 : 1、好ましくは 0.95 : 1 から 1.1 である。一実施形態では、モル過剰のアミノシランが使用される。一実施形態では、イソシアネート末端ポリウレタン (XIV) に存在するイソシアネートの量は、ASTM D2572-97 (2010)、ウレタン材料またはプレポリマー中のイソシアネート基の標準試験方法に従って決定される。

【0130】

本発明の一実施形態では、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は、ASTM D5296-11、高性能サイズ排除クロマトグラフィーによるポリスチレンの分子量平均および分子量分布の標準試験方法に従って測定された、800 から 20,000、好ましくは 1500 から 10,000、より好ましくは 2,000 から 8,000 の数平均分子量を有する。

【0131】

別の実施形態では、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は、ASTM F2625-0、示差走査熱量測定による超高分子量ポリエチレンの融解熱、結晶化度、および融点の測定のための標準試験方法に記載されるように、示差走査熱量測定 (DSC) によって測定される、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) の総重量に基づいて、10 重量パーセント以下の結晶化度、好ましくは 1 重量パーセント以下の結晶化度の結晶含有量を有する。

【0132】

本発明のさらに別の実施形態では、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は、ASTM D1084-08、接着剤の粘度の標準試験方法に従って測定される 100 パスカル秒以下、好ましくは 0.05 から 50 パスカル秒の粘度を有する。

【0133】

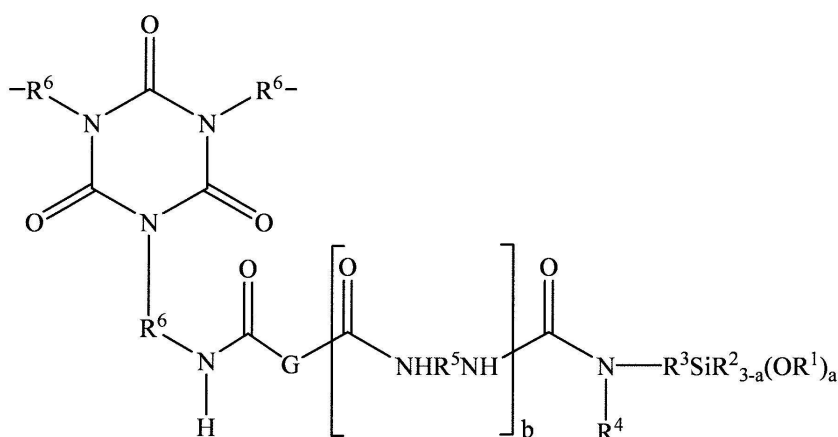
本発明の一実施形態では、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は、式 (I) の構造を有し、ここで R¹ はメチルまたはエチルであり；R² は、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルエチレンまたは 2-メチルプロピレンであり；R⁴ はメチル、エチルまたはブチルであり；R⁵ は、1 から 6 個の炭素原子の二価アルキレン基または 6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキレン基であり；R⁷ は 1,4-ブチレン、1,6

ーヘキシレンまたは1, 8-オクチレンであり; R^8 は1, 5-ヘキシレン、1, 7-ヘプチレンまたは1, 9-ノニレンであり; R^{10} は、1から6個の炭素原子の二価アルキレン基または6から10個の炭素原子のシクロアルキレン基であり; aは2または3、好ましくは3であり、bは1であり、cは0、1または2であり; mは5から15であり; nは5から15である。

【0134】

別の実施形態では、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) は、式 (I) の構造を有し、ここで R^1 は、メチルまたはエチルであり; R^2 は、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルエチレンまたは2-メチルプロピレンであり; R^4 は、メチル、エチルまたはブチルであり; R^5 は、1から6個の炭素原子の二価アルキレン基または6から10個の炭素原子のシクロアルキレン基であり; R^7 は、1, 4-ブチレン、1, 6-ヘキシレンまたは1, 8-オクチレンであり; R^8 は1, 5-ヘキシレン、1, 7-ヘプチレンまたは1, 9-ノニレンであり; R^{10} は以下であり、

【化17】

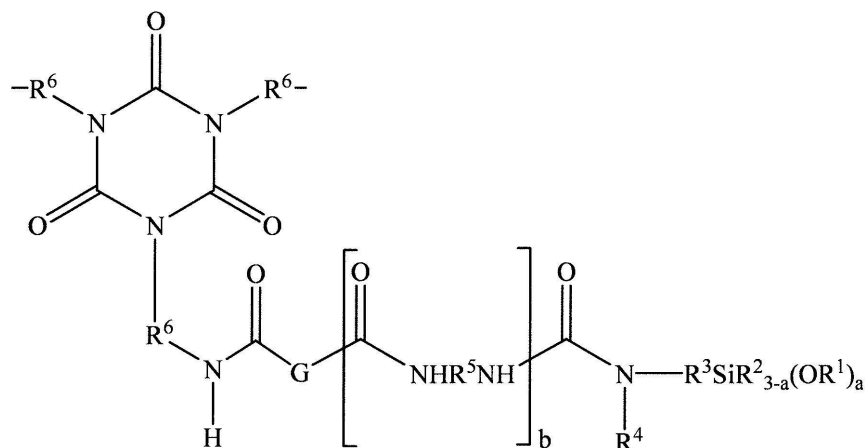


ここでGは前記に定義されており; aは2または3、好ましくは3であり、bは1であり、cは0、1または2であり; mは5から15であり; nは5から15である。

【0135】

本発明のさらに別の実施形態では、樹脂組成物は、少なくとも1つの式 (I) の湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) (a)、ここで R^{10} は以下であり、

【化18】



および少なくとも1つの式 (XII) の湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (ii) (b)、ここで R^{10} は、1から6個の炭素原子の二価のアルキレン基、または6から10個の炭素原子のシクロアルキレン基である、を含む。本発明の一実施形態において、0.3:1.5から1.5:0.3、本発明の別の実施形態において、0.7:1.0か

ら 1.0 : 0.7 の (i i) (a) 対 (i i) (b) のモル比を有する少なくとも 2 つの湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (i i) (a) および (i i) (b) を含む樹脂組成物。

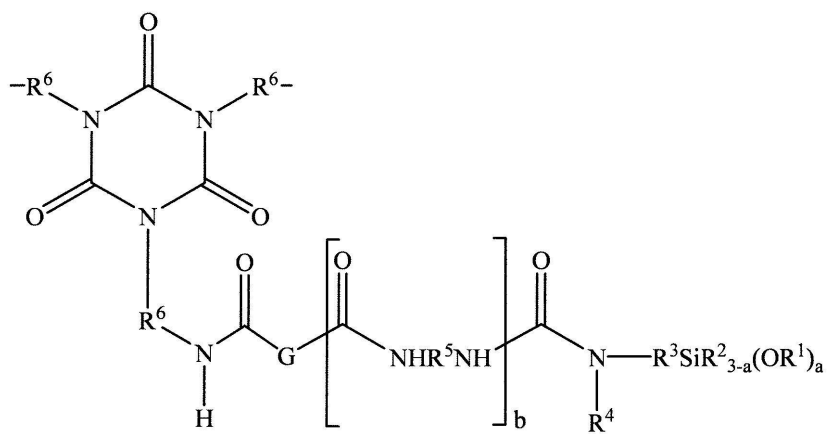
【0136】

本発明の一実施形態では、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (i i) は、式 (I) の構造を有し、ここで R^1 はメチルまたはエチルであり； R^2 は、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルエチレンまたは2-メチルプロピレンであり； R^4 は水素であり； R^5 は、1 から 6 個の炭素原子の二価アルキレン基または 6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキレン基であり； R^7 は、1, 4-ブチレン、1, 6-ヘキシレンまたは 1, 8-オクチレンであり； R^8 は、1, 5-ヘキシレン、1, 7-ヘプチレンまたは 1, 9-ノニレンであり； R^{10} は、1 から 6 個の炭素原子の二価アルキレン基または 6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキレン基であり；a は 2 または 3、好ましくは 3 であり、b は 0 であり、c は 0、1 または 2 であり；m は 5 から 15 であり；n は 5 から 15 である。

【0137】

本発明のもう 1 つの実施形態では、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (i i) は、式 (I) の構造を有し、ここで R^1 は、メチルまたはエチルであり； R^2 は、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルエチレンまたは2-メチルプロピレンであり； R^4 は水素であり； R^5 は、1 から 6 個の炭素原子の二価アルキレン基または 6 から 10 個の炭素原子のシクロアルキレン基であり； R^7 は、1, 4-ブチレン、1, 6-ヘキシレンまたは 1, 8-オクチレンであり； R^8 は、1, 5-ヘキシレン、1, 7-ヘプチレンまたは 1, 9-ノニレンであり； R^{10} は以下であり、

【化 19】



a は 2 または 3、好ましくは 3 であり、b は 0 であり、c は 0、1 または 2 であり；m は 5 から 15 であり；n は 5 から 15 である。

【0138】

本発明のさらなる実施形態では、樹脂組成物は、少なくとも 1 つの式 (XII) の湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂 (i i) (c)、ここで R^{10} は以下であり、

10

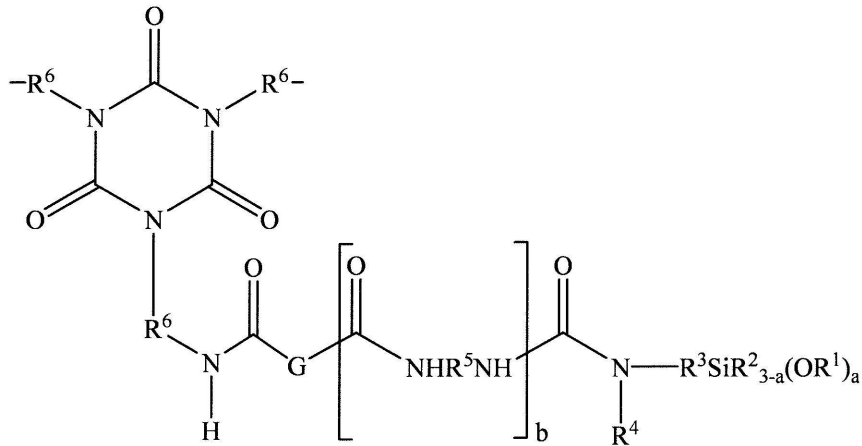
20

30

40

50

【化 20】



および少なくとも1つの式（I）の湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（ii）（d）、ここで式Iの R^{10} は、1から6個の炭素原子の二価アルキレン基または6から10個の炭素原子のシクロアルキレン基である、を含む。少なくとも1つの湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（ii）（c）および少なくとも1つの湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（ii）（d）を含む組成物は、0.3：1.5から1.5：0.3の（ii）（c）対（ii）（d）のモル比を有する。

【0139】

本発明の1つの好ましい実施形態では、本明細書で湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂Aと称される湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（ii）は、式（I）の構造を有し、ここでaは3であり、そしてbは1であり； R^1 はメチルであり； R^2 はメチルであり； R^3 は、2-メチル-1,3-プロピレンであり； R^4 はエチルであり； R^5 は二価のイソホニル基であり；Gは、mが6.0であり；nが7.7であり、cが1であるという特徴があり； R^6 は1,3-プロピレンであり； R^7 は1,6-ヘキシレンであり； R^8 は1,5-ペンチレンであり； R^9 は1,5-ペンチレンであり、そして R^{10} は三価の1,3,5-(3-メチレン-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル)-[1,3,5]-トリアジン-2,4,6-トリオン基である。

【0140】

樹脂組成物

本発明の別の態様によれば、少なくとも1つの有機樹脂（i）および少なくとも1つの湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（ii）を含み、そして、既知および従来の樹脂組成物、特にコーティングに一般的に含まれる1つまたは複数の他の成分を含み得る、樹脂組成物が提供される。樹脂組成物は、一般に、有機樹脂（i）および湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（ii）の総重量に基づいて、50から99重量パーセント、好ましくは65から95重量パーセント、より好ましくは75から90重量パーセントの有機樹脂（i）、および1から50重量パーセント、好ましくは5重量パーセントから35重量パーセント、より好ましくは10から25重量パーセントの湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（ii）を含むことができる。

【0141】

本発明による樹脂組成物に使用することができる追加の成分において、硬度と耐擦傷性を向上させる有機アルコキシシランおよびシリコンハードコート、熱特性を改善するためおよび顔料のための金属微粒子および金属酸化物微粒子、樹脂組成物、硬化触媒、レベリング剤、酸化防止剤、UV安定剤、架橋剤、染料、充填剤、反応性官能基を含むシランなどの接着促進剤、および溶媒がある。これらの追加の成分の組み合わせも使用することができる。

【0142】

適切な有機アルコキシシランには、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシ

ラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、または部分縮合を形成することができるそれらの混合物が含まれる。使用される場合、有機アルコキシシランおよび／またはそれらの部分縮合物は、樹脂組成物の総重量の重量パーセントに基づいて、0.5から50重量パーセント、好ましくは3から20重量パーセントのレベルで存在することができる。

【0143】

樹脂組成物に含まれ得る金属粒子および金属酸化物粒子には、亜鉛、チタン、鉄、アルミニウム、コバルト、鉄、銅、マグネシウム、マンガン、アンチモン、鉛、カルシウム、およびそれらの混合物の金属および金属酸化物が含まれる。金属粒子および金属酸化物粒子は、有機樹脂(i)および湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)を含む樹脂組成物の熱伝導率および／または電気伝導率を改善して、これらの樹脂組成物と接触する金属基材の耐食性を改善すること、または前記組成物に着色を加えるために使用することができる。例えば、粒子状の鉄および酸化鉄は、これらの樹脂組成物を通る熱の輸送を改善する。有機樹脂(i)および湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)および粒子状亜鉛(粉末)を含む樹脂組成物は、鉄や鋼などの金属表面を腐食から保護する。これらの樹脂組成物を着色するために、様々な金属酸化物を使用することができる。代表的で非限定的な顔料には、紅殻、エローオーカ、鉛白、藍銅鉱、呉須、群青が含まれ、この目的に使用できる。利用される場合、粒子状金属および／または金属酸化物は、0.1から80重量パーセント、好ましくは5から40重量パーセントのレベルで湿気硬化性コーティング組成物に組み込むことができ、ここで、重量パーセントは樹脂組成物の総重量に基づく。

【0144】

本発明の樹脂組成物は、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(i)上のアルコキシシリル基と水分との反応およびその後の副産物シラノールの縮合反応を促進するために、既知または従来量の加水分解および／または縮合触媒を含み得る。適切な触媒には、金属および非金属触媒が含まれる。触媒には、湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂を調製するために使用されてきた触媒が含まれる。本発明で有用な金属硬化触媒の金属部分の例には、スズ、チタン、ジルコニウム、鉛、鉄コバルト、アンチモン、マンガン、ビスマスおよび亜鉛化合物が含まれるが、これらに限定されない。触媒の他の適切な非限定的な例には、様々な金属のキレート、例えばアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、エチルアセトアセテート、サリチルアルデヒド、シクロペンタノン-2-カルボキシレート、アセチルアセトンイミン、ビス-アセチルアセトン-アルキレンジイミン、サリチルアルデヒドイミンなどから、Al、Be、Mg、Zn、Cd、Pb、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Niなどの様々な金属および MoO_2++ 、 UO_2++ などの金属酸化物イオンを用いて得ることができるもの；Rが1から18個の炭素原子のアルキルまたはアリールである $Ti(OR)_4$ 、 $Sn(OR)_4$ 、 $Sn(OR)_2$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Bi(OR)_3$ などのさまざまな金属のアルコラートおよびフェノラート、様々な金属のアルコラートとカルボン酸、ペーターゲットン、および2-(N,N-ジアルキルアミノ)アルカノールとの反応生成物、例えばこの手順または同等の手順によって得られるよく知られたチタンのキレートが含まれる。さらなる硬化触媒には、四価スズ、三価および五価のAs、Sb、およびBiの有機金属誘導体、ならびに鉄およびコバルトの金属カルボニル；およびそれらの組み合わせが含まれる。1つの特定の実施形態において、カルボン酸のジアルキルスズ塩である有機スズ化合物は、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジラウリルスズジアセテート、ジオクチルスズジアセテート、ジブチルスズビス(4-メチルアミノベンゾエート)、ジブチルスズジラウリルメルカプチド、ジブチルスズビス(6-メチルアミノカプロエート)など、およびそれらの組み合わせの非限定的な例を含み得る。同様に、別の特定の実施形態では、トリアルキルスズヒドロキシド、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズジアルコキシド、またはジアルキルスズジクロ

10

20

30

40

50

リドおよびそれらの組み合わせを使用することができる。これらの化合物の非限定的な例には、トリメチルスズヒドロキシド、トリブチルスズヒドロキシド、トリオクチルスズヒドロキシド、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジラウリルスズオキシド、ジブチルスズービス（イソプロポキシド）、ジブチルスズービス（2-ジメチルアミノペンチレート）、ジブチルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリドなど、およびそれらの組み合わせが含まれる。

【0145】

これらの触媒は、樹脂組成物の総重量に基づいて、0.001から5重量パーセント、好ましくは0.001から2重量パーセント、より好ましくは0.005から1重量パーセント、さらにより好ましくは0.005から0.1重量パーセントで使用される。本発明の一実施形態では、触媒は、樹脂組成物の総重量に基づいて、スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテートまたはジオクチルスズジアセテートなどの200 ppmから10,000 ppmの触媒化合物である。

【0146】

本明細書の樹脂組成物はまた、レベリング剤として1つまたは複数の界面活性剤を含むことができる。適切なレベリング剤の例には、FLUORAD（商標）（3M Company）などのフッ素化界面活性剤、Silwet（登録商標）およびCoatOSil（登録商標）（Momentive Performance Materials, Inc.）などのシリコーンポリエーテルおよびBYK（BYK Chemie）が含まれる。

【0147】

UV反応性重合性官能基を有する有機樹脂（i）を含む樹脂組成物は、適切な開始剤を含み得る。フリーラジカル重合を開始することができるUV光開始剤を使用することができる。有機樹脂の硬化は、UV硬化性カチオン重合性官能基およびフリーラジカル重合性基の両方をさらに含み、好ましくは、少なくとも2つのUV光開始剤、すなわち、カチオン性UV硬化性官能基を硬化するためのものおよびフリーラジカルUV硬化性官能基を硬化するためのものを含み得る。

【0148】

光開始剤、光増感剤、または光開始剤と光増感剤の両方を、硬化可能な樹脂組成物に含めることができる。これらの材料は、当技術分野で一般的に知られている。光増感剤の例には、ベンゾフェノン、アントラキノン、およびチオキサントンが含まれる。光開始剤の例には、イソブチルベンゾインエーテル、ブチルベンゾインエーテルのブチル異性体の混合物、アルファ、アルファージエトキシアセトフェノン、およびアルファ、アルファージメトキシアルファフェニルアセトフェノンが含まれる。光開始剤および光増感剤の他の例は、米国特許第5,059,059号に見出すことができ、その内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0149】

代表的で非限定的なフリーラジカルUV硬化光開始剤には、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、オリゴ{2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(メチルビニル)フェニル]プロパノン}、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)-2-モルホリノプロパン]-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-(2-ヒドロキシ)フェニル-2-ヒドロキシ-2-(メチルプロピル)ケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾフェノン、安息香酸、(n-5,2,4-シクロペンタジエン-1-イル)[1,2,3,4,5,6-n]-(1-メチルエチル)ベンゼン]-鉄(+)ヘキサフルオロオホスフェート、4-(ジメチルアミノ)-エチルエーテルおよびそれらの混合物が含まれる。市販のフリーラジカル硬化UV光開始剤には、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、例えばCiba Specialty Chemicalsが

ら市販されているDAROCURE（商標）1173、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、例えばCiba Specialty Chemicalsから入手可能なIRGACURE（商標）184、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノンの50：50重量ベースの混合物、例えばCiba Specialty Chemicalsから入手可能なIRGACURE 500、ビス（n，5，2，4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス[2，6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）フェニル]チタン、例えばCiba Specialty Chemicalsから入手可能なIRGACURE 784 DC；2-ベンジル-2-N，N-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-1-ブタノン、例えばCiba Specialty Chemicalsから入手可能なIRGACURE 369、およびSartomer Inc. から入手可能なEB3、KB1、TZZT、KIP 100F、ITX、EDB、X15、およびKT37シリーズのESACURE（商標）光開始剤が含まれる。好ましくは、有機樹脂（i）の重量に基づいて、1から5重量パーセントのフリーラジカルUV硬化光開始剤が使用される。

【0150】

1つまたは複数の異なる波長のUV放射を使用して、UV反応性重合性官能基を含む有機樹脂（i）を硬化させることができる。たとえば、硬化機の中圧水銀アークランプは、広範囲のUV-A、UV-B、およびUV-C放射を照射する。コーティング内の光開始剤は、水銀アークランプによって照射される1つまたは複数の波長に反応性である。たとえば、約325ナノメートル（nm）から約400nmの波長範囲のUV放射は、深層硬化として知られているものを提供する。第1波長の適用と同時に、アークランプによって約240nmから約300nmの波長範囲のUV放射が生成され、表面硬化を提供し、床コーティングの完全な硬化を支援する。

【0151】

UV放射の特定の波長に関して説明されているが、他の波長も確かに可能である。実際、UV硬化性シーラントコーティング組成物内のUV反応性成分が照射されたUV放射の特定の波長に一致していれば、ほとんどすべての波長に反応性のコーティングが可能である。

【0152】

本明細書に記載されるように多波長UV放射を提供することにより、本発明の樹脂組成物および方法は、最小の電力入力で樹脂組成物を硬化させることができる。結果として、それらは、例えば、220ボルト、20アンペアの壁コンセントから、あるいは、別個の発電機から電力を供給され得る。樹脂組成物は、例えば、150ワット／インチ（2.54cm）のUV照射を伴う携帯型UV照射器によって硬化させることができる。しかしながら、正確な樹脂組成に応じて、150ワット／インチ（2.54cm）のUV照射の範囲を下回る範囲と上回る範囲が使用され得る。UV反応性重合性官能基を有する有機樹脂（i）を含む樹脂組成物を瞬時に硬化させることの1つの利点は、硬化プロセスが終了した直後に硬化した樹脂組成物が使用できるようになることである。

【0153】

樹脂組成物はまた、ベンゾトリアゾールなどの既知のまたは従来で量で使用する1つまたは複数のUV吸収剤を含むことができる。UV吸収剤の特定の例には、4-〔ガンマー（トリメトキシシリル）プロポキシル〕-2-ヒドロキシベンゾフェノンおよび4-〔ガンマー（トリエトキシシリル）プロポキシル〕-2-ヒドロキシベンゾフェノンおよび4，6-ジベンゾイル-2-（3-トリエトキシシリルプロピル）レゾルシノールが含まれる。好ましいUV吸収剤が使用される場合、それを基材に適用する前に、樹脂組成物を完全に混合することによって、UV吸収剤が他の反応種と共縮合することが重要である。UV吸収剤を共縮合することにより、風化中に遊離UV吸収剤が環境に浸出することによって引き起こされる樹脂組成の性能低下を防ぐ。

【0154】

本発明による樹脂組成物には、1つまたは複数の充填剤を含めることもできる。適切な

充填剤の例には、鉱物またはポリマーまたはそれらの混合物が含まれる。典型的な鉱物充填剤には、シリカ、雲母、粉碎石灰石、タルク、石膏、粘土などが含まれる。典型的なポリマー充填剤には、ネオプレンなどの熱硬化性ゴム、例えば、K r a t o n（商標）ゴム粒子などのゴム粒子充填剤、クロロプレン、E P D M、ウレタンなどが含まれる。好ましい鉱物充填剤は、シリカ、粉碎石灰石、二酸化チタンおよび粘土である。

【0155】

本発明の1つまたは複数の任意選択の充填剤は、樹脂組成物の総重量に基づいて、1から120重量パーセント、より具体的には5から80重量パーセント、さらにより具体的には25から75重量パーセントの量で存在する。

【0156】

本発明の一実施形態では、有機樹脂（i）が1つまたは複数のエポキシ基を含む場合、ポリアミンを含む硬化剤、またはアミノ基とアミド基の両方を含む化合物、および任意選択で促進剤。エポキシ樹脂は、通常は約100℃未満の、硬化温度より低い温度で、任意の順序で硬化剤と配合または混合することができる。

【0157】

本発明のさらに別の実施形態では、すべての成分が一度に一緒に混合される。配合物を混合する方法は、通常、重要ではない。材料は一度に全部または一つずつ加えることができる。好ましくは、充填剤が含まれる場合、同じ粘度を維持するために、各充填剤の半分はエポキシ樹脂と混合され、残りの半分は硬化剤と混合される。これにより、より適切で簡単な混合に関して便利になり得る。

【0158】

成分は、手で、または業界で一般的に使用されている任意の既知の機械的装置を使用して混合することができる。好ましくは、完全な混合を確実にするため、C o w l e s分散機、H o c k m e i e rミキサーまたはR o s sダブルプラネタリーなどの機械的装置が使用される。

【0159】

さらに、様々な環境での取り扱いまたは適用または使用を容易にするために、硬化剤またはエポキシ樹脂システムは、少量のケトン溶媒、エステル溶媒または芳香族溶媒で希釈することができる。

【0160】

有機樹脂（i）および硬化剤、例えば、アミノ基およびアミド基の両方を含むポリアミンまたは化合物を含む樹脂組成物は、エポキシ樹脂を硬化させるのに有効な時間の間、約-40℃から100℃、好ましくは-10℃から100℃の範囲内の温度で硬化させることができる。

【0161】

本明細書の樹脂組成物はまた、例えば、C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s製のI R G A N O X（登録商標）1010などのヒンダードフェノールなどの既知または従来の量の1つまたは複数の抗酸化剤、例えばメチレングリーン、メチレンブルーなどの通常の量の染料を含むことができる。

【0162】

樹脂組成物は、その固形分を所定のレベルに調整するために、1つまたは複数の有機溶媒を含み得る。有機樹脂（i）および湿気硬化性シリル化ポリカーボネート（ii）は溶媒に可溶でなければならない。ハンセン溶解度パラメーターおよび下記式を使用して、適切な溶媒を決定することができる。

$$[4(\delta_d - \text{溶媒} - \delta_d)^2 + (\delta_p - \text{溶媒} - \delta_p)^2 + (\delta_h - \text{溶媒} - \delta_h)^2]^{0.5} = R'$$

ここで δ_d はハンセン分散溶解度パラメーターであり、 δ_p はハンセン極性溶解度パラメーターであり、 δ_h は有機樹脂（i）のハンセン水素結合パラメーターであり、そして $\delta_d - \text{溶媒}$ は溶媒のハンセン分散溶解度パラメーターであり、 $\delta_p - \text{溶媒}$ はハンセン極性溶解度パラメーターであり、そして $\delta_h - \text{溶媒}$ はハンセン水素結合パラメーターであり、これら

10

20

30

40

50

は25℃で測定され、そしてR'は、溶媒と有機樹脂(i)の溶解度パラメーターの距離である。所与の樹脂のR'が9.0以下、より具体的には7.0以下、さらにより具体的には5.0以下である場合、その溶媒は、樹脂組成物での使用に適し得る。

【0163】

溶媒の適切な例には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのC1-C4アルカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル、トルエンやキシレンなどの芳香族溶媒、および、メチルアセテート、エチルアセテート、n-ブチルアセテート、2-アセチルオキシエタノール、2-アセチルオキシ-2-メチルエタノールなどのエステル、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン溶媒、ならびにそれらの混合物が含まれる。任意選択の溶媒で調整した後、本明細書の樹脂組成物は、有利には、1から99重量パーセントの溶媒、好ましくは10から70重量パーセントの溶媒、より好ましくは20から40重量パーセントの溶媒を含むことになり、ここで溶媒の重量パーセントは、樹脂組成物の総重量に基づいている。

【0164】

本明細書の湿気硬化性コーティング組成物は、実質的に水を含まないことが一般的に好ましい。一実施形態では、樹脂組成物は、0から200ppm以下の水を含み、別の実施形態では、それは、0から50ppm以下の水を含む。必要に応じて、例えばビニルトリメトキシシランなどの水スカベンジャーを既知および従来の量で樹脂組成物に添加して、貯蔵中のその湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂成分の望ましくない加水分解/縮合を防止または阻害することができる。

【0165】

プライマーを有利に使用することができるが、必要に応じて、本発明の樹脂組成物は、プライマーを事前に適用することなく、選択された基材の表面、例えば、セラミック、コンクリート、セメント系基材、ポリマーまたは金属表面に直接適用することができる。

【0166】

セラミック基材の例には、花崗岩および大理石などの建築用石、セラミックタイル、あらゆる種類のガラスおよびガラス質材料などが含まれる。コンクリートの例には、鉄筋コンクリート、プレキャストコンクリート、AEコンクリート、ポリマーコンクリートが含まれる。セメント系基材の例には、ポルトランドセメント、モルタル、漆喰およびグラウトが含まれる。ポリマー基材の例には、ポリカーボネート、アクリルポリマー、例えば、ポリ(メチルメタクリレート)など、ポリエステル、例えば、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)など、ポリアミド、ポリイミド、アクリロニトリル-スチレンコポリマー、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエンターポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンなどが含まれる。金属基材の例には、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、スズ、および真鍮などのこれらの金属を含む合金、あらゆる種類の鋼、例えば冷間圧延鋼、ステンレス鋼、亜鉛メッキ鋼などが含まれる。

【0167】

本発明による樹脂組成物は、噴霧、浸漬、ロールコーティングなどのいくつかの既知または従来のコーティング方法のいずれかを使用して選択された基材の表面に適用され、続いてコーティング層の湿気硬化が可能である。

【0168】

本発明にしたがって有機樹脂(i)を含む樹脂組成物に湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂(ii)を組み込むことにより、QUV試験における光沢保持および色保持の改善、ならびに金属、ガラスまたは鉱物基材への改善された接着が、達成することができる。

【実施例】

【0169】

以下の例は、本発明および試験手順によって得られた結果を例示するものである。例は、本発明の範囲を限定するものとして意図されておらず、またそれらを限定するものとして解釈されるべきではないことを理解されたい。適用し得る技術分野の当業者であれば、これらの例から、本発明が具体的に開示されているもの以外の多くの異なる形態で具体化できることを理解するであろう。

【0170】

例1．湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂Aの合成

機械的攪拌機、滴下漏斗、還流冷却器、窒素ラインを備えた500mLの丸底フラスコに、ポリカーボネートジオールA（45モルパーセントの1，6-ヘキシル基と55モルパーセントの1，5-ペンチル基を含むヒドロキシル末端ポリカーボネート、ヒドロキシル数56、当量1001.5グラム／モル、124.31グラム、0.0621モル）およびSolvesso 100芳香族溶媒（52グラム、ExxonMobilから入手）を入れた。混合物を窒素下で攪拌し、90℃に加熱した。イソホロンジイソシアネート（31.17グラム、0.1402モル）とブチルアセテート中のイソホロンジイソシアネート三量体（80.29グラム、0.084モル、Vencore X ChemicalからTolonate（商標）IDT70Bの商品名で入手）の混合物を加え、そして90℃で2.5時間反応させた。反応混合物のFTIRスペクトルは、残留ヒドロキシル基を検出しなかった。中間体の粘度は10.2パスカル秒であった。N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン（89.31グラム、0.4モル、Momentive Performance MaterialsからA-Link* 15シランの商品名で入手）を90℃に加えた。反応混合物は発熱反応を受け、混合物を118℃に加熱した。混合物を90℃で1.15時間攪拌し、次に46.5℃に冷却した。FTIR分析は、イソシアネート含有量が検出できないことを示した。反応生成物の粘度は27.78パスカル秒であった。乾燥剤としてビニルトリメトキシシラン（3.0グラム）を加えた。最終粘度は23.65パスカル秒であった。湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂Aは、シリル化樹脂Aと称されることになる。

【0171】

例2．シリル化樹脂Aのハンセン溶解度パラメーターの決定

ハンセン溶解度パラメーターは、シリル化樹脂Aについて決定された。例1で調製した100グラムのシリル化樹脂Aに、33グラムの溶媒を加えた。溶媒およびそのハンセン溶解度パラメーターを表Aに示す。混合物を約25℃で一晩平衡化し、次に視覚的相溶性を決定した。

【0172】

溶媒とシリル化樹脂Aの各組み合わせは、透明であることを示す「良好」または1、ごくわずかに曇っていることを示す「普通」または2、そして非常に曇っておりそして2相の形成を示す「非相溶性」または3として評価された。決定が行われると、各溶媒のデータ（ランク1、2、または3）が3つのプロットにグラフ化され、プロットのx座標とy座標は、 δ_d -溶媒と δ_p -溶媒、 δ_h -溶媒と δ_d -溶媒、および δ_p -溶媒と δ_h -溶媒であった。試行錯誤の結果、ハンセン分散パラメーター δ_d 、極性パラメーター δ_p 、および水素結合パラメーターは、シリル化樹脂Aについてそれぞれ22.5、9.0、および9.0と決定された。

10

20

30

40

50

【表 3】

表 A

試験された溶媒とそれに対応する溶解度パラメータ

試験された溶媒材料	δ_d / MPa ^{1/2}	δ_p / MPa ^{1/2}	δ_h / MPa ^{1/2}
n-ブチルアセテート	15.8	3.7	6.3
キシレン	17.6	1.0	3.1
トルエン	18.0	1.4	2.0
パラクロロベンゾトリフルオリド	18.0	5.9	3.9
ケトン	16.0	9.0	5.1
アルコール	15.8	6.1	16.4
エチレングリコールモノメチルエーテル	16.2	9.2	16.4
ヘプタン	14.9	0.0	0.0
シクロヘキサン	14.9	0.0	0.2
水	15.5	16.0	42.3
ミネラルスピリット/ナフサ	15.8	0.1	0.2
エチレングリコール	17.0	11.0	26.0

【0173】

例 3

アクリル樹脂とシリル化樹脂 A を含む白色樹脂ペーストの調製

アクリル樹脂へのシリル化樹脂 A の溶解度を測定した。

【0174】

透明な溶液が得られるまで、アクリル樹脂（7.0 グラム、A l l n e x から市販されている S e t a l u x 17-1291、キシレン、トルエン、およびエチルベンゼンの溶媒混合物中のポリ（メチルメタクリレート／アルキルメタクリレート）の 50 重量% コポリマー）を 1.13 グラムの n-ブチルアセテートと混合した。アクリル樹脂と n-ブチルアセテートの混合物の温度は、恒温槽を使用して 25℃ に維持された。シリル化樹脂 A（1.88 グラム）を加え、12 時間攪拌した。アクリル樹脂、シリル化樹脂 A、および n-ブチルアセテートの混合物を、150 ミクロンのドローダウンスクエアを使用してスライドガラス上にドローダウンした。n-ブチルアセテートを蒸発させて、アクリル樹脂とシリル化樹脂 A の乾燥フィルムを形成した。キャストフィルムを顕微鏡に入れ、画像を 40 倍に拡大した。フィルムが観察され、画像は透明である。シリル化樹脂 A は、アクリル樹脂に「可溶性」と見なされた。

【0175】

例 4、5 および 6 ならびに比較例 I および II。アクリル樹脂とシリル化樹脂 A を含む白色樹脂ペーストの調製

粉碎ブレードを備えたミキサーにしっかりと固定された金属缶に、粉碎用の約 50 mL の Z r O ビーズ（G r i n d i n g M e d i a D e p o t、A N o r s t o n e C o.、C N C Z-B G-2.0-2.2 mm）を加えた。アクリル樹脂（200 グラム、S e t a l u x 17-1291、固形分 50 重量パーセント、A l l n e x から入手可能）および酸化チタン顔料（300 グラム、C h e m o u r s からの R-960）をミキサーに入れた。樹脂と顔料が均一に混合されるまで、ミキサーを C o w l e s ミル粉碎のために中高速に設定した。混合物が均一に見えたら、n-ブチルアセテート（100 グラム）を混合物に加え、そしてミキサーを約 35 分間高速に設定した。35 分後に H e g m a n 粉碎をチェックして、粉碎の品質を決定した。約 5 の H e g m a n 粉碎評価が達成された。この時点で、粉碎ペーストを濾過して収集した。

【0176】

白色樹脂ペースト（3.5 グラム）を 20 mL バイアルに加えた。追加の 3.9 グラム

のアクリル樹脂、3.2グラムのn-エチルアセテートおよび1.4グラムのシリル化樹脂Aを加えた。混合物は、最初にバイアルを手で振って混合し、続いて小さなマグネチックスターラーをバイアルに入れ、バイアルをマグネチックスターラーに約40分間置いた。サンプルは、金属基材上に配合された後約24時間スプレーされ、QUV-AおよびQUV-Bで試験される前に約3日間乾燥された。

【0177】

同様の方法を使用して、アクリル樹脂およびシリル化樹脂Aの総重量に基づいて、シリル化樹脂Aを無しおよび83.3重量パーセント含む比較例IおよびII、ならびにシリル化樹脂Aを10、30および50重量パーセント含む例4、5および6を調製した。

【0178】

樹脂組成物のスプレー適用

例4、5および6ならびに比較例IおよびIIのコーティング組成物は、4インチ（10.16cm）×6インチ（15.24cm）の寸法のはだかの、サンドブラストされ、および洗浄された冷間圧延鋼試験パネルにスプレーすることによって別々に適用された。スプレーは、Starting Line HVLP重力供給サイフォンスプレーハンドスプレーガン（Devilbiss）を使用して実行された。2つの湿気硬化性コーティング組成物のそれぞれは、15ポンド（6.8キロ）／平方インチ（6.45平方センチメートル）の壁圧で噴霧された。スプレー技術は、約5.0から7.0ミルの乾燥コーティング厚さがテストパネルに適用されるまで、毎分約1,000インチの速度でパネル上に噴霧を左右に掃引し、掃引ごとに約2インチのパネルを上下にインデックス付けすることであった。

【0179】

硬化時間とコンディショニング

試験パネルが樹脂組成物でコーティングされると、次に、樹脂組成物を周囲条件下で少なくとも7日間湿気硬化させた。

【0180】

周囲湿気硬化の1週間後、例4、5および5の硬化コーティング組成物のそれぞれでコーティングされたパネル、および比較例IおよびIIでコーティングされたパネルは、ASTM G154サイクリングに従って試験された。

【0181】

QUV-AおよびB放射線に2000時間曝露する前と後で、サンプルの光沢と色の保持を評価した。

【0182】

スクライプ接着は、QUV-AおよびQUV-Bへの2000時間の曝露後に1から5まで評価され、ここで5が最も強い接着、1が最も弱い接着である。結果を表Bに示す。

【0183】

表B．初期光沢色とQUV-AおよびQUV-Bで2000時間エージングした後の光沢および色の変化および接着

【0184】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 B

サンプル	シリル化樹脂 A の量、重量 パーセント	初期 光沢	QUV-A		QUV-B		ガラス スクライ ブ接着
			光沢 $\Delta 60$	色 ΔE	光沢 $\Delta 60$	色 ΔE	
比較例 I	対照	78.6	67.8	1.25	27.7	4.44	1
例 4	10%	83.2	44.1	0.83	24.1	3.51	4
例 5	30	85.7	29.0	0.37	20.0	1.65	5
例 6	50	84.5	20.2	0.38	23.7	0.48	5
比較例 II	83.3	34.5	25.3	0.42	19.5	0.36	5

【0185】

予期せぬことに、アクリル樹脂（有機樹脂（i））およびシリル化樹脂 A（湿気硬化性シリル化ポリカーボネート樹脂（ii））の総重量に基づいて、10 から 30 重量パーセントの間のシリル化樹脂 A の組み込みが、QUV-A および QUV-B 耐候性試験にさらされたときの光沢の喪失と黄色の形成を阻止した。シリル化樹脂 A が高い場合（83.3 重量パーセント）、初期光沢は 34.5 と低かった。色の変化についても同様の傾向が見られた。

【0186】

スクライブ接着試験は、シリル化樹脂 A がアクリル樹脂の接着を驚くほど改善したことを示した。

【0187】

例 5. 1, 6-ヘキシルおよび 1, 5-ペンチル基を含むポリカーボネートジオール、イソホロンジイソシアネート、イソフロンジイソシアネート三量体、トリメチロールプロパンおよび 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランの反応から誘導される湿気硬化性シリル化樹脂の調製

機械的攪拌機、滴下漏斗、還流冷却器および窒素ラインを備えた 500 mL の丸底フラスコに、ポリカーボネートジオール A（45 モルパーセントの 1, 6-ヘキシル基および 55 モルパーセントの 1, 5-ペンチル基を含むヒドロキシル末端ポリカーボネート、ヒドロキシル数 56、当量 1001.5 グラム／モル、162 グラム、0.0581 モル）、トリメチロールプロパン（22.5 グラム、0.16 モル）および n-ブチルアセテート（75 グラム）を入れた。混合物を窒素下で攪拌し、90℃に加熱した。イソホロンジイソシアネート（30.5 グラム、0.14 モル）を加え、90℃で 2.5 時間反応させた。中間体の粘度は 24.9 パスカル秒であった。3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン（84.6 グラム、0.41 モル、Momentive Performance Materials から A-Link 35 シランの商品名で入手）を 90℃で加えた。混合物を 90℃で 1.5 時間攪拌した。反応生成物の粘度は 831.2 パスカル秒であった。乾燥剤としてビニルトリメトキシシラン（3.0 グラム）を加えた。最終的な粘度は 34.2 パスカル秒であった。

【0188】

例 6. アクリレート官能基を有する化合物を含む樹脂組成物および比較例 I II

Sartomer SR295（5.44 グラム、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、Sartomer から入手可能）、Irgacure 184（0.23 グラム、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、Ciba Specialty Chemicals から入手可能）および n-ブチルアセテート（3.42 グラム）を 15 mL の

空のガラスバイアルに入れた。混合物にシリル化樹脂 A (2.91 グラム) を加えた。バイアルをキャップし、溶液が視覚的に均一で透明になるまで溶液を穏やかに振とうすることにより攪拌を加えた。

【0189】

Sartomer SR295 (7.77 グラム)、Irgacure 184 (0.23 グラム) および n-ブチルアセテート (4.00 グラム) を 15 mL の空のバイアルに入れ、溶液が視覚的に均一で透明になるまで溶液を穏やかに振とうすることによって攪拌した。混合物は対照樹脂組成物であった。

【0190】

次に、両方の溶液を、Byk-Gardner から入手可能な 150 ミクロンのドローダウンスクエアを備えた異なる Fisher-Brand 顕微鏡ガラスに適用した。溶媒を完全に蒸発させてサンプルを乾燥させた後、UV 硬化装置に通した。UV 装置のライン速度は毎分 30.5 cm に設定され、ここで約 510 mJ/cm^2 フルエンスおよび約 560 mW/cm^2 フルエンス率の設定であった。両方のサンプルを UV 装置の出口ゾーンから取り出し、目視検査した。比較例の対照システムは、その脆い構造のためにガラス基材からすぐにひび割れて剥離した。驚くべきことに、シリル化樹脂 A を組み込んだサンプルは、ガラス基材への良好な接着性を備えた透明で硬いクリアコートを形成した。

【0191】

本発明は、その特定の実施形態を参照して上記で説明されてきたが、本明細書に開示される本発明の概念から逸脱することなく、多くの変更、修正、および変形を行うことができることは明らかである。したがって、添付の特許請求の範囲の精神および広い範囲に含まれるそのようなすべての変更、修正および変形を包含することが意図されている。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 D 163/00 (2006.01)	C 0 9 D 163/00
C 0 9 D 127/12 (2006.01)	C 0 9 D 127/12
C 0 8 G 64/42 (2006.01)	C 0 8 G 64/42

ンレー・アベニュー・エイ3-5

審査官 中落 臣諭

(56)参考文献	国際公開第2010/047195 (WO, A1)
	特開2010-100738 (JP, A)
	特開2000-327930 (JP, A)
	特開2019-011394 (JP, A)
	国際公開第2017/156269 (WO, A1)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)	
	C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
	C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8