

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6783245号  
(P6783245)

(45) 発行日 令和2年11月11日 (2020. 11. 11)

(24) 登録日 令和2年10月23日 (2020. 10. 23)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 8 G 59/18 (2006. 01)** C O 8 G 59/18  
**C O 8 G 75/04 (2016. 01)** C O 8 G 75/04  
**C O 9 D 183/08 (2006. 01)** C O 9 D 183/08  
**C O 9 D 163/00 (2006. 01)** C O 9 D 163/00  
**C O 9 D 7/40 (2018. 01)** C O 9 D 7/40

請求項の数 26 (全 69 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-553365 (P2017-553365)  
 (86) (22) 出願日 平成28年4月11日 (2016. 4. 11)  
 (65) 公表番号 特表2018-518547 (P2018-518547A)  
 (43) 公表日 平成30年7月12日 (2018. 7. 12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/026898  
 (87) 国際公開番号 W02016/168107  
 (87) 国際公開日 平成28年10月20日 (2016. 10. 20)  
 審査請求日 平成31年3月11日 (2019. 3. 11)  
 (31) 優先権主張番号 62/146, 597  
 (32) 優先日 平成27年4月13日 (2015. 4. 13)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

(73) 特許権者 508229301  
 モメンティブ パフォーマンス マテリア  
 ルズ インコーポレイテッド  
 Momentive Performance Materials Inc.  
 アメリカ合衆国ニューヨーク州12188  
 , ウォーターフォード, ハドソン・リバー  
 ・ロード・260  
 (74) 代理人 100087642  
 弁理士 古谷 聡  
 (74) 代理人 100082946  
 弁理士 大西 昭広  
 (74) 代理人 100121061  
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】メルカプト官能性ケイ素化合物含有反応性組成物

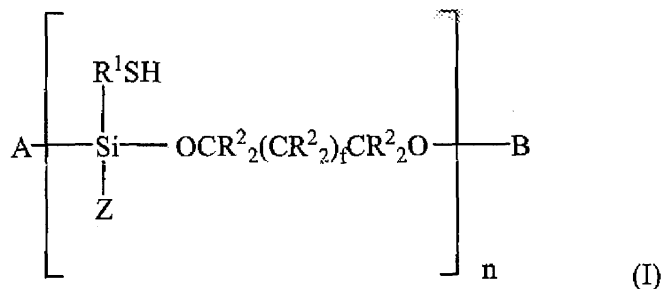
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

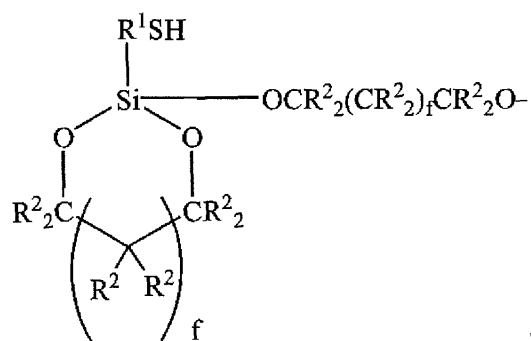
組成物であって：

(a) 一般式 (I) を有する少なくとも一つのメルカプト官能性ケイ素化合物：

【化60】

式中Aは $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、または

【化 6 1】

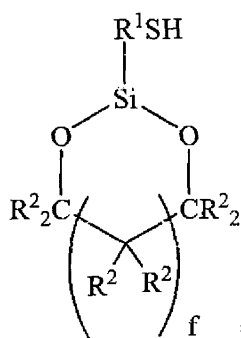


; および

10

BはH、または

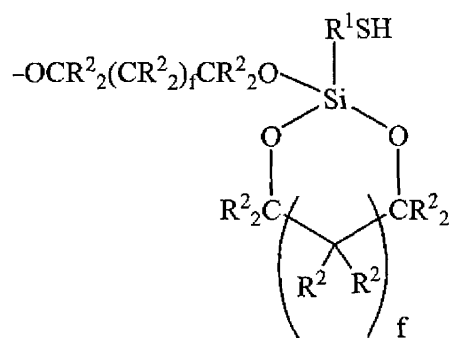
【化 6 2】



20

式中Zの各々は独立して $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、

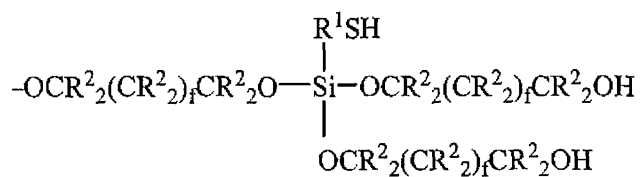
【化 6 3】



, および

30

【化 6 4】



40

からなる群より選択され、

式中 $\text{R}^1$ の各々は、1から10の炭素原子を有するアルキレン、5から12の炭素原子を有するシクロアルキレン、フェニレン、および6から10の炭素原子を有するアラルキルからなる群より独立して選択される二価の基；

50

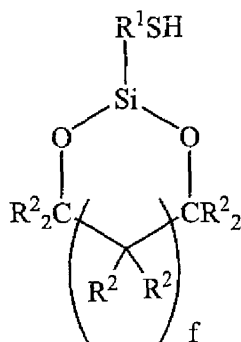
式中  $R^2$  の各々は、1 から 4 の炭素原子を有するアルキルおよび水素からなる群より独立して選択される一価の基；

式中  $R^3$  の各々は、水素、1 から 12 の炭素原子を有するアルキル、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキル、フェニル、およびベンジルからなる群より独立して選択され；

式中下付文字  $f$  の各々は、独立して 0 から 4 の整数；そして

式中下付文字  $n$  は 0 から 15 の整数、但し  $n$  が 0 のとき、 $B$  は

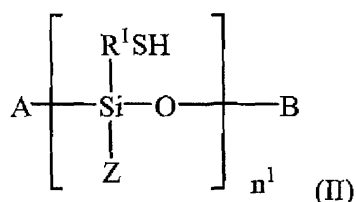
【化 6 5】



10

および／または一般式 (I I)：

【化 6 6】



20

を有する部分加水分解物またはその縮合物であり

式中  $A$ 、 $B$ 、 $R^1$  および  $Z$  は上記に定義されており下付文字  $n^1$  は 2 から 15 の整数；  
(b) 少なくとも一つのエポキシ基および／または少なくとも一つの(メタ)アクリレート基を有する反応性樹脂を含む組成物。

30

【請求項 2】

$R^1$  が  $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、または  $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$  からなる群より選択され、 $R^2$  が水素、 $-CH_3$  または  $-CH_2CH_3$  であり、 $f$  が 0 または 1 であり；そして  $n$  が 0、1、2 または 3 である、請求項 1 の組成物。

【請求項 3】

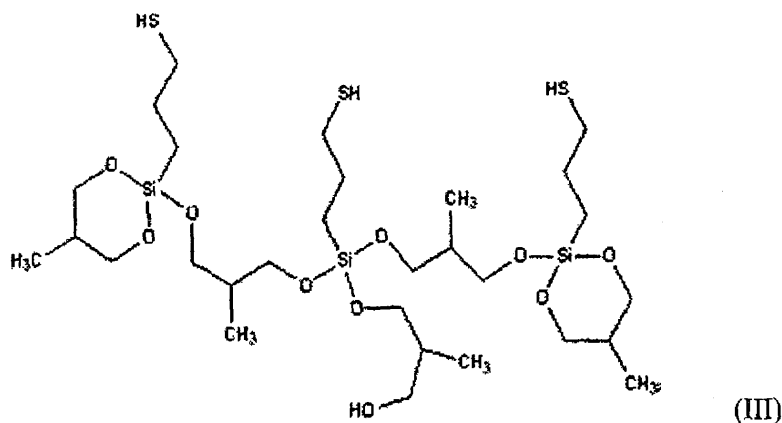
$R^1$  が  $-CH_2CH_2CH_2-$ ； $R^2$  が水素または  $-CH_3$  から選択され； $f$  が 1；そして  $n$  が 0 または 1 である、請求項 1 の組成物。

40

【請求項 4】

シリコン化合物が式 (I I I)：

【化 6 7】



10

のメルカプト官能性シリコン化合物である、請求項 1 の組成物。

【請求項 5】

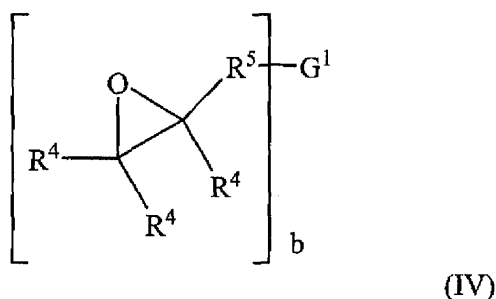
反応性樹脂成分 (b) が、分子当たり少なくとも一つの 1,2-エポキシ基と約 100 から約 2,000 グラム当量のエポキシド当量重量を有する少なくとも一つの有機化合物である、請求項 1 の組成物。

【請求項 6】

20

樹脂 (b) が一般式 (I V) :

【化 6 8】



30

を有し、式中：

$R^4$  の各々は独立して水素、または 1 から 8 の炭素原子のアルキル基、フェニル基、または 7 から 12 の炭素原子のアラルキルまたはアレーニル基；

$R^5$  の各々は 1 から 12 の炭素原子の二価の有機基または化学結合；

$G^1$  は 1 から 2,000 の炭素原子を含有する二価または多価の有機基；そして  $b$  は 2 から 8 の整数である、請求項 1 の組成物。

【請求項 7】

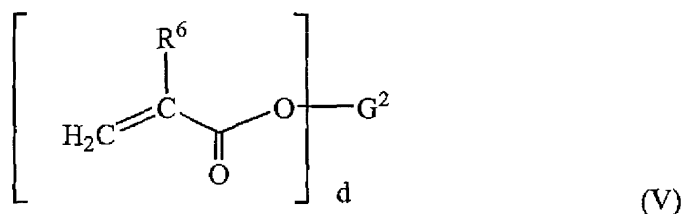
反応性樹脂成分 (b) が、分子当たり少なくとも一つの (メタ) アクリレート基と約 100 から約 12,000 の範囲にある数平均分子量を有する有機化合物または有機化合物の混合物である、請求項 1 の組成物。

40

【請求項 8】

反応性樹脂成分 (b) が一般式 (V) :

【化 6 9】



を有し、式中：

R<sup>6</sup> の各々は独立して水素またはメチル；G<sup>2</sup> は 1 から 2,000 の炭素原子を含有する二価または多価の有機基であり、但し H<sub>2</sub>C=C(R<sup>6</sup>)C(=O)O-基の酸素は G<sup>2</sup> 基の炭素原子に結合しており；そして

d は 2 から 8 の整数である、請求項 1 の組成物。

【請求項 9】

さらに(c)硬化剤を含む、請求項 1 の組成物。

【請求項 10】

硬化剤(c)が、紫外放射線、ガンマ放射線、触媒、硬化架橋剤、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 9 の組成物。

【請求項 11】

反応性樹脂(b)がエポキシ樹脂であり、硬化剤(c)がジメチルプロピルアミン、ジメチルフェニルアミン、トリエチルアミンおよびこれらの組み合わせからなる群より選択される三級アミン触媒である、請求項 9 の組成物。

【請求項 12】

反応性樹脂(b)がエポキシ樹脂であり、硬化剤が(c)硬化架橋剤である、請求項 9 の組成物。

【請求項 13】

硬化架橋剤が、脂肪族第一級アミン、芳香族第一級アミン、脂肪族第二級アミン、芳香族第二級アミン、脂肪族第一級ポリアミン、芳香族第一級ポリアミン、脂肪族第二級ポリアミン、芳香族第二級ポリアミン、ポリアミド、アミドアミン、ケチミン、アルジミン、メルカプタン、イソシアネート、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、カルボン酸、カルボン酸無水物、またはこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 12 の組成物。

【請求項 14】

反応性樹脂(b)が(メタ)アクリレート樹脂であり、硬化剤(c)が放射線活性開始剤と組み合わせての放射線である、請求項 9 の組成物。

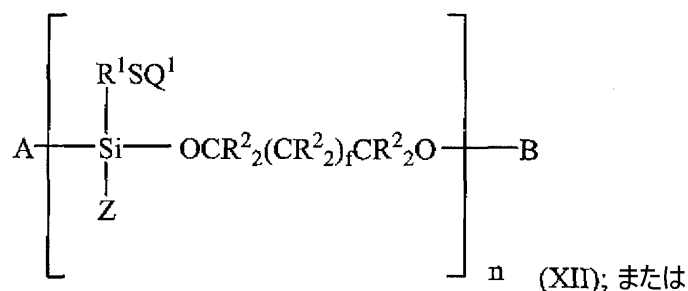
【請求項 15】

請求項 1 の組成物を含む、成分(a)および(b)の反応生成物を含有するシリル化樹脂。

【請求項 16】

一般式(X I I)～(X I I I)を有し：

【化 7 0】



10

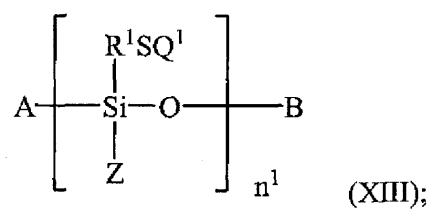
20

30

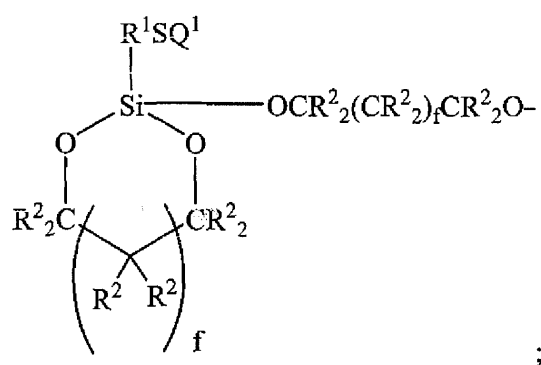
40

50

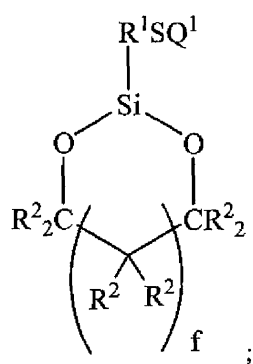
【化 7 1】



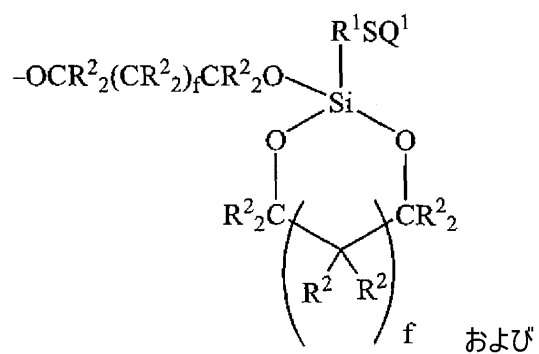
式中Aは $-OR^3$ 、 $-OCR^2_2(CR^2_2)_fCR^2_2OH$ または  
【化 7 2】



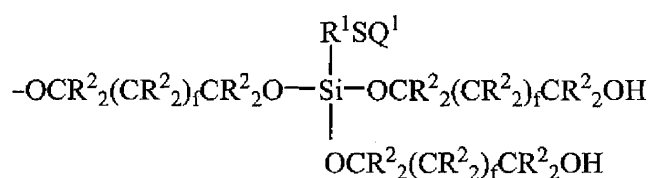
BはHまたは  
【化 7 3】



式中Zの各々は独立して $-OR^3$ 、 $-OCR^2_2(CR^2_2)_fCR^2_2OH$ 、  
【化 7 4】



【化 7 5】



からなる群より選択され、

10

式中  $\text{R}^1$  の各々は、1 から 10 の炭素原子を有するアルキレン、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキレン、フェニレン、および 6 から 10 の炭素原子を有するアラルキルからなる群より独立して選択される二価の基；

式中  $\text{R}^2$  の各々は、1 から 4 の炭素原子を有するアルキルおよび水素からなる群より独立して選択される一価の基；

式中  $\text{R}^3$  の各々は、水素、1 から 12 の炭素原子を有するアルキル、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキル、フェニル、およびベンジルからなる群より独立して選択され；

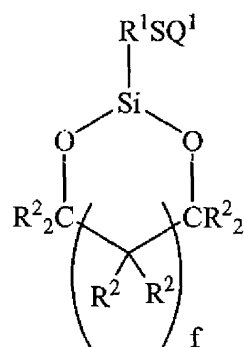
式中下付文字  $f$  は独立して 0 から 4 の整数；

式中下付文字  $n^1$  は 2 から 15 の整数；そして

20

式中下付文字  $n$  は 0 から 15 の整数、但し  $n$  が 0 のとき、 $B$  は

【化 7 6】

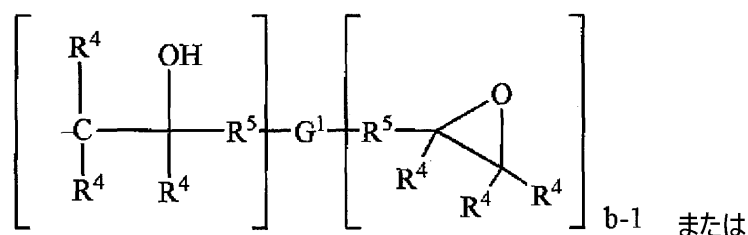


30

であり、そして

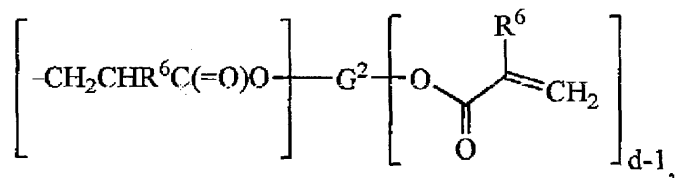
$\text{Q}^1$  の各々は水素、

【化 7 7】



40

【化 7 8】



式中  $\text{R}^4$  の各々は独立して、水素、または 1 から 8 の炭素原子のアルキル基、フェニル基、または 7 から 12 の炭素原子のアラルキルまたはアレーニル基；

10

式中  $\text{R}^5$  の各々は 1 から 12 の炭素原子の二価の有機基または化学結合；

式中  $\text{R}^6$  の各々は水素またはメチル、

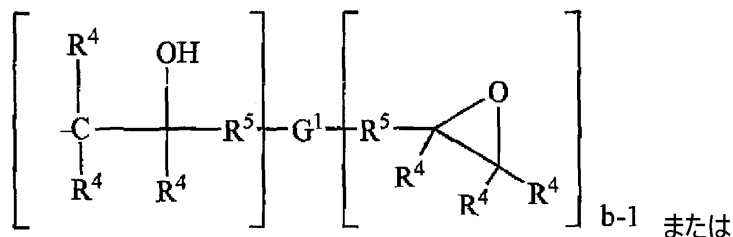
式中  $\text{G}^1$  は 1 から 2,000 の炭素原子を含有する二価または多価の有機基；

式中  $\text{G}^2$  は 1 から 2,000 の炭素原子を含有する二価または多価の有機基、但し  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^6)\text{C}(=\text{O})\text{O}$ -基の酸素は  $\text{G}^2$  基の炭素原子に結合され；

式中  $b$  は 2 から 8 の整数、および

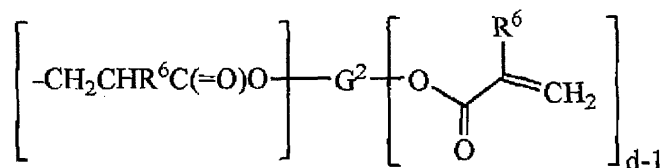
式中  $d$  は 2 から 8 の整数、但し少なくとも一つの  $\text{Q}^1$  は

【化 7 9】



20

【化 8 0】



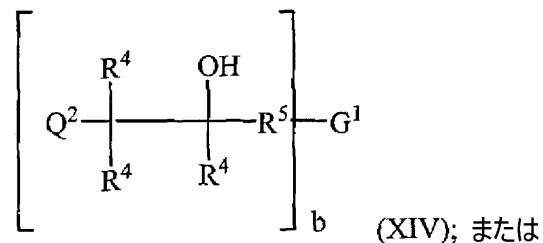
30

である、請求項 15 のシリル化樹脂。

【請求項 17】

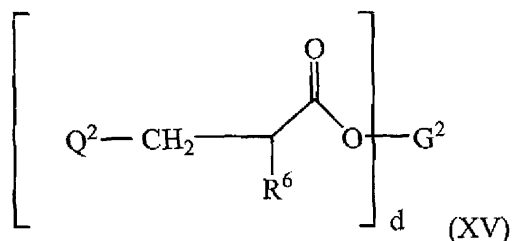
シリル化樹脂が一般式 (XIV) ~ (XV) を有し：

【化 8 1】



40

【化 8 2】



10

ここで式中  $\text{R}^4$  の各々は独立して、水素、1 から 8 の炭素原子、より特定的には 1 から 6 の炭素原子のアルキル基、フェニル基、または 7 から 12 の炭素原子、より特定的には 7 から 10 の炭素原子のアラルキルまたはアレーニル基；

式中  $\text{R}^5$  の各々は 1 から 12 の炭素原子の二価の有機基または化学結合；

式中  $\text{R}^6$  の各々は水素またはメチル、

式中  $\text{G}^1$  は 1 から 2,000 の炭素原子を含有する二価または多価の有機基；

式中  $\text{G}^2$  は 1 から 2,000 の炭素原子を含有する二価または多価の有機基、但し  $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}^6) - \text{C}(=\text{O})\text{O}-$  基の酸素は  $\text{G}^2$  基の炭素原子に結合し；

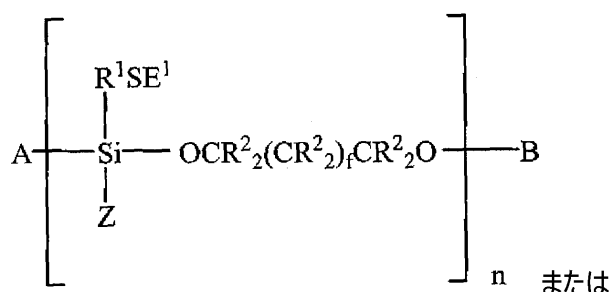
式中  $b$  は 2 から 8 の整数、そして

式中  $d$  は 2 から 8 の整数であり、

またここで  $\text{Q}^2$  の各々は独立して

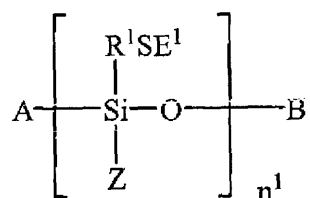
20

【化 8 3】



30

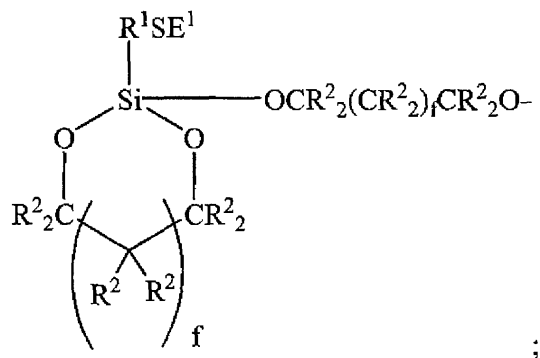
【化 8 4】



式中  $\text{A}$  は  $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$  または

40

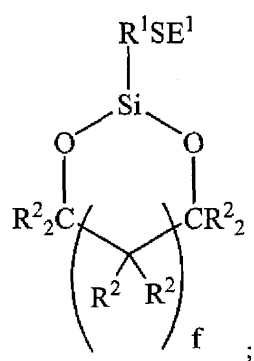
【化 8 5】



10

BはHまたは

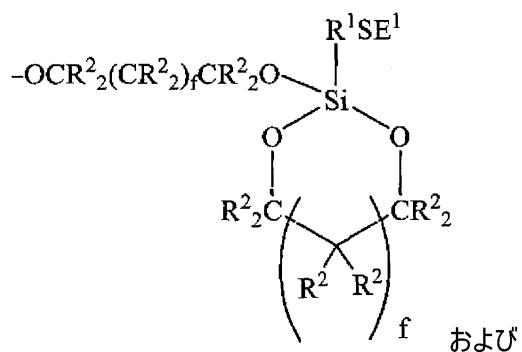
【化 8 6】



20

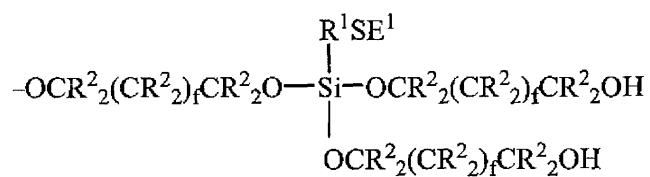
式中Zの各々は $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、

【化 8 7】



30

【化 8 8】



40

からなる群より独立して選択され、

式中 $\text{R}^1$ の各々は、1から10の炭素原子を有するアルキレン、5から12の炭素原子を有するシクロアルキレン、フェニレン、および6から10の炭素原子を有するアラルキ

50

ルからなる群より独立して選択される二価の基；

式中  $R^2$  の各々は、1 から 4 の炭素原子を有するアルキルおよび水素からなる群より独立して選択される一価の基；

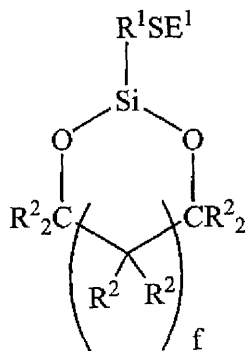
式中  $R^3$  の各々は、水素、1 から 12 の炭素原子を有するアルキル、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキル、フェニル、およびベンジルからなる群より独立して選択され；

式中  $E^1$  は水素または硫黄原子と炭素原子の間の化学結合；

式中下付文字  $f$  の各々は独立して 0 から 4 の整数；

式中下付文字  $n$  は 0 から 15 の整数、 $n^1$  は 2 から 15 の整数、但し  $(i)n$  が 0 のとき、 $B$  は

【化 89】

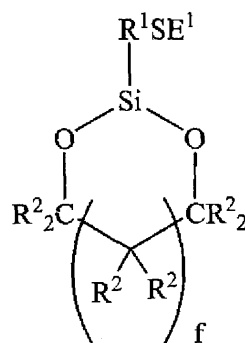


であり、 $(i i) Q^2$  についての構造中の一つの  $E^1$  のみが化学結合である、請求項 15 のシリル化樹脂。

【請求項 18】

$Q^2$  が  $A-B$  であり、ここで  $A$  は  $-OR^3$ 、 $-OCR^2_2(CR^2_2)_fCR^2_2OH$  として  $B$  は

【化 90】



であり、式中  $R^1$  の各々は、1 から 10 の炭素原子を有するアルキレン、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキレン、フェニレン、および 6 から 10 の炭素原子を有するアラルキルからなる群より独立して選択される二価の基；

式中  $R^2$  の各々は、1 から 4 の炭素原子を有するアルキルおよび水素からなる群より独立して選択される一価の基；

式中  $R^3$  の各々は、水素、1 から 12 の炭素原子を有するアルキル、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキル、フェニルおよびベンジルからなる群より独立して選択され；

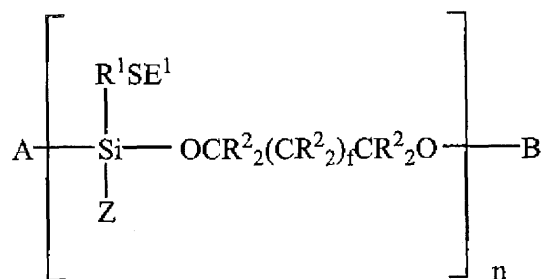
式中  $E^1$  は水素または硫黄原子と炭素原子の間の化学結合；

式中下付文字  $f$  の各々は独立して 0 から 4 の整数である、請求項 17 のシリル化樹脂。

【請求項 19】

 $Q^2$  が

【化 9 1】

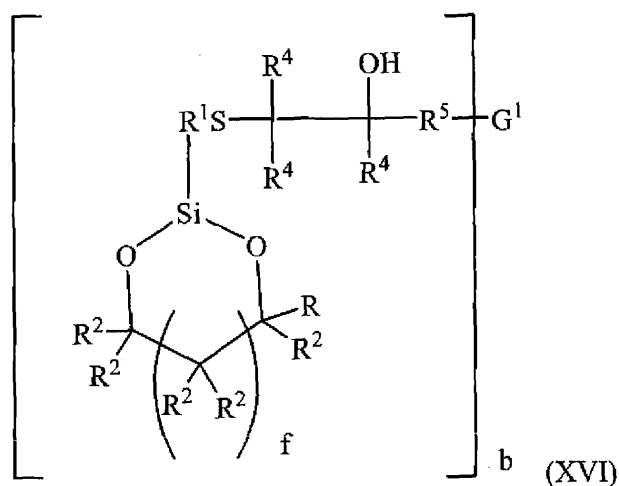


であり、式中Aは $-\text{OR}^3$ または $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、Bは水素、Zは $-\text{OR}^3$ または $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、 $\text{E}^1$ は化学結合、そしてnは1である、請求項17のシリル化樹脂。

【請求項 20】

シリル化樹脂が一般式(X V I)を有し：

【化 9 2】



式中  $R^1$  の各々は独立して  $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$  または  $-CH_2CH_2CH_2-$ ； $R^2$  の各々は独立して水素またはメチル； $R^4$  は水素またはメチル、 $R^5$  は化学結合、または  $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C_cH_{2c}-$  または  $-C_cH_{2c}O-$  基であり、ここで下付文字  $c$  は 1 から 4 の整数； $G^1$  は 1 から 2,000 の炭素原子を含有する二価または多価の有機基；そして  $b$  および  $f$  は整数であって、 $b$  は 2 から 8 であり  $f$  は 0 または 1 である、請求項 15 のシリル化樹脂。

【請求項 21】

さらにフィラーを含有する、請求項 1 の組成物。

【請求項 22】

請求項 1 の組成物を含有するコーティング。

【請求項 23】

請求項 1 の組成物を含むシーラント。

【請求項 24】

請求項 15 のシリル化樹脂を含有するコーティング組成物。

【請求項 25】

請求項 15 のシリル化樹脂を含有するシーラント組成物

## 【請求項 26】

請求項1の組成物を含有するプライマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、メルカプト官能性ケイ素化合物含有反応性組成物に向けられており、より特定のにはシリル化樹脂を形成するための、メルカプト官能性ケイ素化合物と反応性エポキシおよび／または(メタ)アクリレート樹脂の混合物を含む反応性組成物、またはメルカプト官能性ケイ素化合物とエポキシ樹脂および／または(メタ)アクリレート樹脂の反応生成物を含む反応性組成物、ならびに複合体、コーティング、接着剤およびシーラントのような用途における、これらの組成物の各々の使用に向けられている。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

一成分系および二成分系の硬化性組成物は、複合体、コーティング、接着剤、シーラントおよび他の類似の産業用途に広く使用されている。一成分系の硬化性組成物の特定のな種類はエポキシ樹脂および(メタ)アクリレート樹脂であり、これらは放射線、例えば紫外光、ガンマ放射線または電子ビーム放射線に曝露された際、および／または硬化剤の添加によって硬化する。二成分系の幾つかの特定のな種類は、エポキシ樹脂および(メタ)アクリレート樹脂であり、これらはアミンまたはアミノ官能性シランと硬化する。これらの系は一般に、硬化促進を容易にするため、スズ触媒の添加を必要とする。しかしながら残念なことに、スズ触媒は依然として、増大する環境的な懸念に直面している。

20

## 【0003】

アミンまたはアミノ官能性シランの代替として、エポキシ樹脂を硬化するために、またはエポキシ樹脂または(メタ)アクリレート樹脂組成物のための接着促進剤として、メルカプト官能性シランが限定的に使用されてきた。アミノ官能性シランまたはメルカプト官能性シランはエポキシ樹脂と反応して、シランとエポキシ樹脂の間に化学結合を形成し、そして次の工程において、湿気に曝露された際の加水分解とシリル基の縮合を通じて硬化する。しかしながら、メルカプト官能性シラン化合物は、そのメルカプト基とメルカプト官能性シランの高い揮発性によって生ずる刺激臭という、望ましくない副作用を有する。

30

## 【0004】

他の代替手段は、エポキシ官能性アルコキシシランおよびアミノ官能性アルコキシシランを使用することであったが、これらの化合物は硬化の間に、メタノールのような揮発性有機化合物(VOC)または人体や環境に有害でありうる化合物を生じやすい。接着促進剤として使用される、これらのエポキシ官能性アルコキシシランおよびアミノ官能性アルコキシシランはまた、Si-O-金属結合が不安定であること、またはSi-O-金属結合を形成するのに必要な金属-OH基が低レベルであることのいずれかに起因して、亜鉛表面のようなある種の金属に対する接着性が最適とは言えないという不具合を有する。

## 【0005】

40

産業界においては、唯一の硬化機構として、または二成分硬化機構の一部として、および／または金属表面、特にシリル基と金属との間に安定なSi-O-金属結合を容易には形成しない金属表面に対する接着性を改善する接着促進剤として、エポキシ樹脂および／または(メタ)アクリレート樹脂の架橋をもたらす、改良されたシランエンドキャップーに対するニーズがあり、その場合にシランエンドキャップーと接着促進剤は、使用時の揮発性有機化合物の発生を低減または排除する。

## 【発明の概要】

## 【0006】

予期せぬことに本発明者らは、唯一の硬化機構として、または二成分硬化機構の一部として、および／または金属表面、特にシリル基と金属との間に安定なSi-O-金属結合を

50

容易には形成しない金属表面に対する接着性を改善する接着促進剤として、エポキシ樹脂および／または(メタ)アクリレート樹脂の架橋をもたらし、シランエンドキャップと接着促進剤が使用時の揮発性有機化合物の発生を低減または排除する、シランエンドキャップを見出した。

【0007】

加えて、本発明者らは予期せぬことに、殆どのメルカプト官能性アルコキシシランの刺激臭を避け、金属基材に対するエポキシおよび／または(メタ)アクリレート樹脂の改良された接着性をもたらし、および／またはメルカプト官能性ケイ素化合物およびエポキシおよび／または(メタ)アクリレート樹脂の反応生成物であるシリル化樹脂をもたらす、メルカプト官能性ケイ素化合物を見出した。ここでシリル化樹脂は湿気硬化性であり、接着促進剤および湿気硬化性架橋剤として使用する際に、VOCのレベルを大きく低減させる。

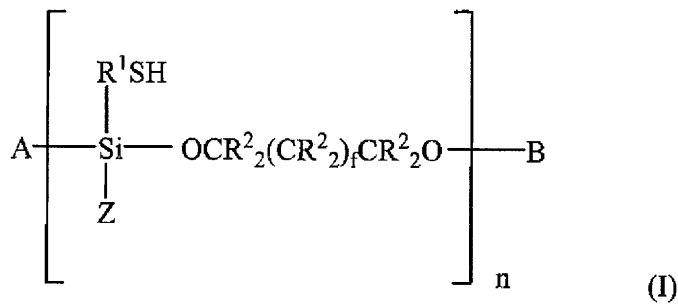
10

【0008】

本発明の一つの実施形態によれば、組成物であって：

(a)一般式(I)を有する少なくとも一つのメルカプト官能性ケイ素化合物：

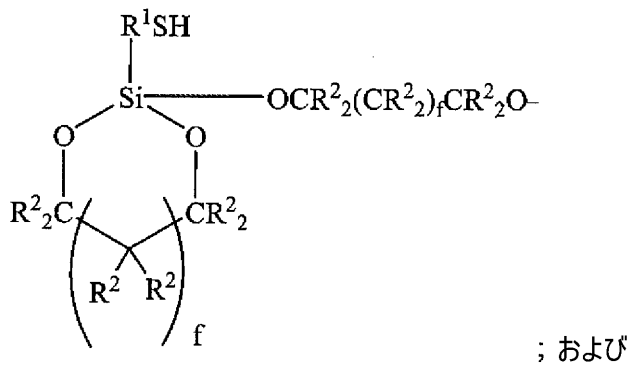
【化1】



20

式中Aは $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、または

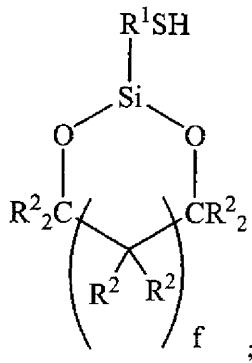
【化2】



30

BはH、または

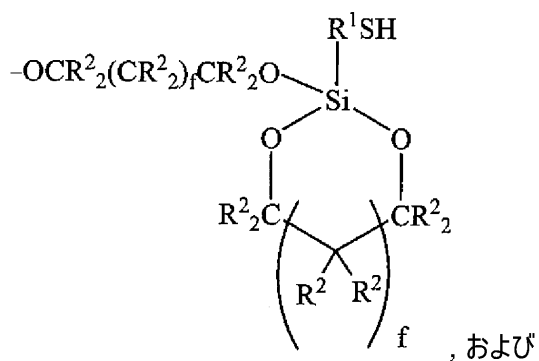
【化 3】



10

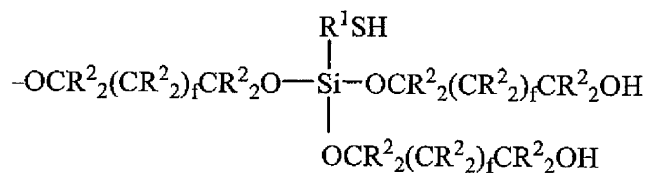
式中 Z の各々は独立して  $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、

【化 4】



20

【化 5】



30

からなる群より選択され；

式中  $\text{R}^1$  の各々は、1 から 10 の炭素原子を有するアルキレン、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキレン、フェニレン、および 6 から 10 の炭素原子を有するアラルキルからなる群より独立して選択される二価の基；

式中  $\text{R}^2$  の各々は、1 から 4 の炭素原子を有するアルキルおよび水素からなる群より独立して選択される一価の基；

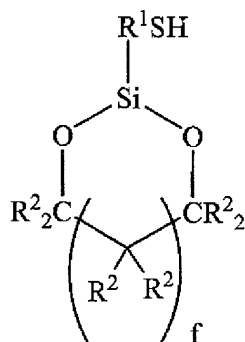
40

式中  $\text{R}^3$  の各々は、水素、1 から 12 の炭素原子を有するアルキル、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキル、フェニルおよびベンジルからなる群より独立して選択され；

式中下付文字 f の各々は、独立して 0 から 4 の整数；そして

式中下付文字 n は 0 から 15 の整数であり、但し n が 0 のとき、B は

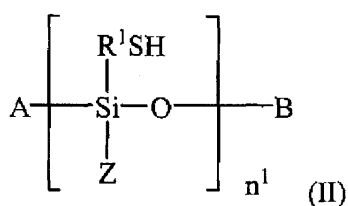
## 【化 6】



10

および／または一般式 (I I) :

## 【化 7】



20

を有するその部分加水分解物または縮合物であり、式中 A、B、Z および R<sup>1</sup> は上掲の定義を有し、n<sup>1</sup> は 2 から 15 の整数；および

(b) 少なくとも一つのエポキシ基および／または少なくとも一つの(メタ)アクリレート基を有する反応性樹脂を含む組成物が提供される。

## 【0009】

本発明の別の実施形態においては、一般式 (I) のメルカプト官能性ケイ素化合物および／または一般式 (I I) のその部分加水分解物または縮合物を、エポキシ樹脂、(メタ)アクリレート樹脂またはエポキシ基と(メタ)アクリレート基の両方を含む樹脂と反応させることにより、シリル化樹脂が得られる。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0010】

図 1 は GC/MS トレースであり、例 1 の反応混合物についての m/e イオンピークおよび当該イオンピークに関連する構造を示す。

## 【0011】

図 2 は例 1 の反応生成物の主成分 (30.26 分の保持時間) についての断片化パターンのディスプレイである。

## 【0012】

図 3 は例 1 の反応生成物の <sup>13</sup>C NMR スペクトルである。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

驚くべきことに、一般式 (I) のメルカプト官能性ケイ素化合物および式 (I I) のその部分加水分解物 (単数または複数) または縮合物は、殆どのメルカプト官能性シランの刺激臭を回避することが見出されたが、これはメルカプト官能性ケイ素化合物のメルカプト基が非常に低い蒸気圧を有する構造に結合しており、これがメルカプト官能性ケイ素化合物のメルカプト官能性シランモノマーの蒸発を防止するためである。また、メルカプト官能性ケイ素化合物が、エポキシ環、(メタ)アクリレート基またはエポキシ環と(メタ)アクリレート基の両者を含有する反応性樹脂と反応するに際して、メルカプト官能性ケイ素化合物由来のチオール(メルカプト)基とエポキシ環および／または(メタ)アクリレート基との反

50

応によって得られる反応生成物は、チオールエーテル基(C-S-C)を形成するが、これは匂いが少なく、また得られる反応生成物は低い蒸気圧を有し、したがって蒸発せず、不快な匂いのより少ない組成物と、低レベルのVOCが得られる結果になる。

#### 【0014】

実施例以外において、または特に明記しない限り、材料の量、反応条件、時間の長さ、材料の定量化された特性、その他を表している明細書及び特許請求の範囲のすべての数値は、用語「約」がその表現に用いられているか否かを問わず、すべての場合において用語「約」によって修飾されているものとして理解されるべきである。

#### 【0015】

本願で挙げられているすべての数値範囲は、その範囲内のすべての部分範囲、及びそうした範囲または部分範囲の種々の端点の任意の組み合わせを、それらが実施例または明細書の他の個所で記載されているかを問わず、含むものであることが理解されよう。また本願において、明細書の実施例の項目で詳述された、任意の特定の属または種によって記述されたところの、本願発明の成分のいずれのものも、一つの実施形態においては、その成分に関して明細書の他の個所で記載された範囲の任意の端点のそれぞれの代替的な定義を規定するものとして使用することが可能であり、したがって一つの非限定的な実施形態においては、他の個所に記載された範囲の端点を置き換えるものとして使用可能であることが理解されよう。

#### 【0016】

さらに、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、明細書に明示的または黙示的に開示され、および／または請求の範囲に挙げられた、任意の化合物、材料または物質は、その群の個別の代表例、及びそれらのすべての組み合わせを含むものであることが理解されよう。

#### 【0017】

物質、成分、または構成要素に対する参照は、一つまたはより多くの他の物質、成分、または構成要素との、本開示による最初の接触、現場での形成、ブレンドまたは混合の直前の時点で存在するものについて行われる。反応生成物、得られた混合物、その他として特定される物質、成分、または構成要素は、その固有性、性質、または特徴を、接触、現場形成、ブレンド、または混合操作が、本願の開示にしたがって、常識と関連技術の当業者(例えば化学者)の通常の知識を適用して実行されるならば、その過程における化学反応または変化を通じて獲得する。化学反応物質または出発物質から化学生成物または最終物質への変化は、それが生ずる速度は別にして、連続的に進展するプロセスである。したがって、そうした変化プロセスが進行するにつれ、出発物質と最終物質の混合物がありうるし、また中間種もありうるが、それらはその動力学的寿命に応じて、この技術の当業者に知られた現在の分析技術で容易に検出され、または検出困難でありうる。

#### 【0018】

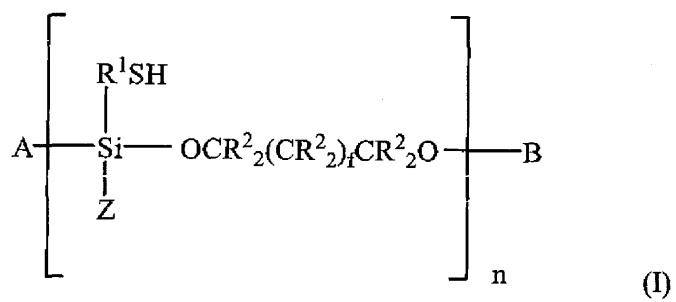
本願の明細書及び特許請求の範囲において、化学名または化学式で参照される反応物質及び成分は、単数または複数のいずれで参照されようと、化学名または化学種で参照される別の物質(例えば別の反応物質または溶媒)と接触する前に存在するものとして特定されうる。得られる混合物、溶液、または反応媒体において生ずる、予備的および／または遷移的な化学変化、変形、または反応は、存在するのであれば、中間種、マスターバッチ、その他として特定されうるものであり、また反応生成物または最終物質の有用性とは異なる有用性を有してよい。特定された反応物質および／または成分を、本開示にしたがって要求される条件下で共存させることにより、他の後続する変化、変形、または反応が生じうる。そうした他の後続する変化、変形または反応においては、共存させられる反応物質、構成要素、または成分が、反応生成物または最終物質を識別または特定しうる。

#### 【0019】

本発明の一つの実施形態によれば、組成物であって：

(a)一般式(I)を有する少なくとも一つのメルカプト官能性ケイ素化合物：

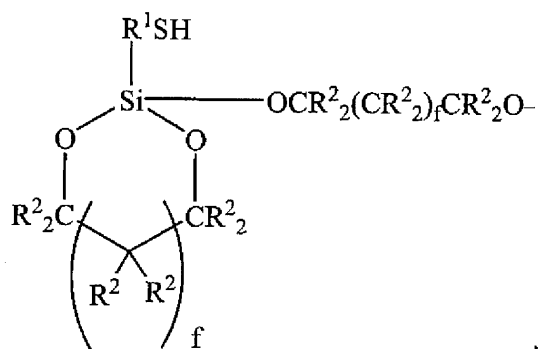
【化 8】



10

式中Aは $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、または

【化 9】

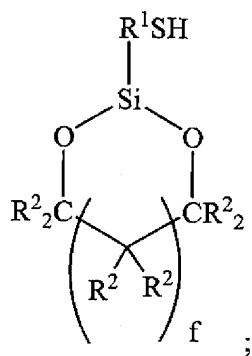


20

; および

BはH、または

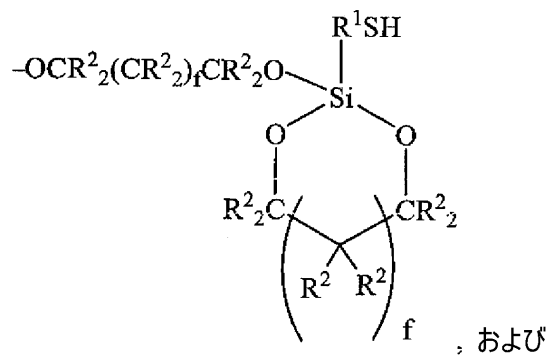
【化 10】



30

式中Zの各々は独立して $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、

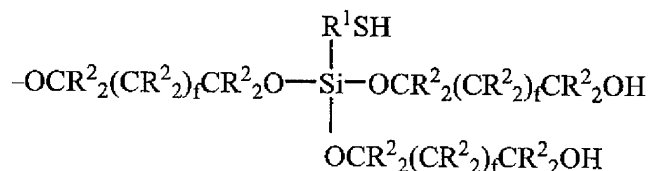
【化 11】



40

50

## 【化 1 2】



からなる群より選択され；

式中  $\text{R}^1$  の各々は、1 から 10 の炭素原子を有するアルキレン、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキレン、フェニレン、および 6 から 10 の炭素原子を有するアラルキルからなる群より独立して選択される二価の基；

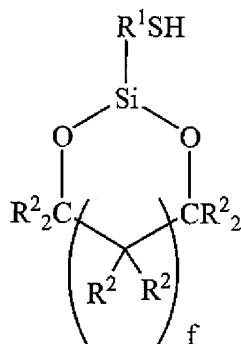
式中  $\text{R}^2$  の各々は、1 から 4 の炭素原子を有するアルキルおよび水素からなる群より独立して選択される一価の基；

式中  $\text{R}^3$  の各々は、水素、1 から 12 の炭素原子を有するアルキル、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキル、フェニルおよびベンジルからなる群より独立して選択され；

式中下付文字  $f$  の各々は、独立して 0 から 4 の整数；そして

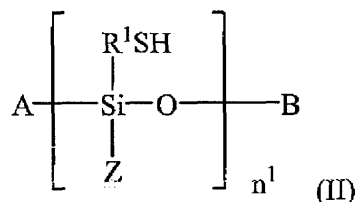
式中下付文字  $n$  は 0 から 15 の整数であり、但し  $n$  が 0 のとき、 $B$  は

## 【化 1 3】



および／または一般式 (I I)：

## 【化 1 4】



を有するその部分加水分解物または縮合物であり、式中  $A$ 、 $B$  および  $\text{R}^1$  は上掲の定義を有し、 $n^1$  は 2 から 15 の整数；および

(b) 少なくとも一つのエポキシ基および／または少なくとも一つの(メタ)アクリレート基を有する反応性樹脂を含む組成物が提供される。

## 【0 0 2 0】

本願の一つのより特定のな実施形態において、一般式 (I) のメルカプト官能性ケイ素化合物 (a) または一般式 (I I) のその部分加水分解物 (単数または複数) および／または縮合物 (単数または複数) を含む反応性組成物は、 $\text{R}^1$  が  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、または  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$

10

20

30

40

50

-からなる群より選択され、 $R^2$ が水素、 $-CH_3$ または $-CH_2CH_3$ からなる群より選択され、 $f$ が0または1であり； $n$ が0、1、2または3であり；そして $n^1$ が1、2または3である。

#### 【0021】

さらに一つのより特定のな実施形態において、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物(単数または複数)を含む反応性組成物は、 $R^1$ が $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $R^2$ が水素または $-CH_3$ 、 $f$ が1、そして $n$ が0または1、好ましくは0、および $n^1$ が1である。

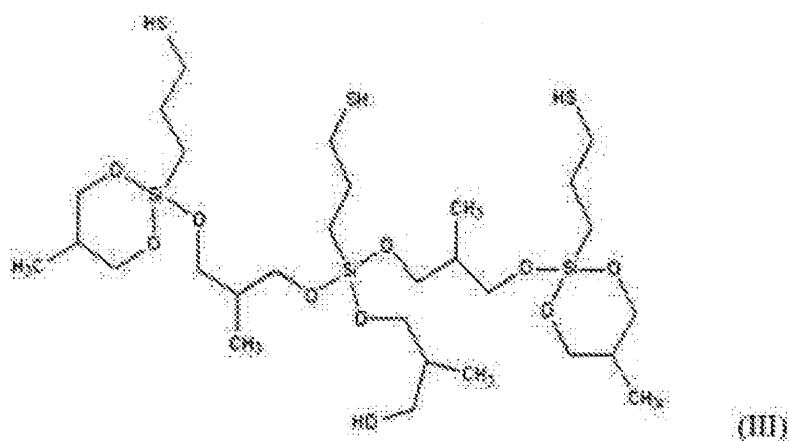
#### 【0022】

さらに別のより特定のな実施形態において、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物(単数または複数)または一般式(II)のその部分加水分解物および/または縮合物を含む反応性組成物は、 $R^1$ が $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、または $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ からなる群より選択され、 $R^2$ が水素、 $-CH_3$ または $-CH_2CH_3$ からなる群より選択され、 $A$ が $-OCR^2_2(CR^2_2)_fCR^2_2OH$ であり； $Z$ が $-OCR^2_2(CR^2_2)_fCR^2_2OH$ であり； $f$ が0または1であり； $n$ が0、1、2または3であり；そして $n^1$ が1、2または3である。

#### 【0023】

一つのより特定のな実施形態において、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物(a)を含む反応性組成物は式(III)：

#### 【化15】



のものである。

#### 【0024】

本願の一つの実施形態においては、本願に記載した一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物の部分加水分解物または縮合物が提供され、この部分加水分解物または縮合物は一般式(II)のものである。またさらに、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物の部分加水分解物または縮合物は、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物の製造方法の殆どにおいて、副生物として包含されることが理解される。また、部分加水分解物または縮合物は、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物の貯蔵に際して、特に湿気の高い条件下で、またはその調製に由来して残存する水が調製後に完全に除去されない状態の下で、生じうる。さらにまた、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物の部分的なまたは実質的な加水分解は、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物に関して本願に記載する調製方法中に、適切な化学量論量または過剰の水を導入することによって、意図的に調製してもよい。また、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物のシロキサン含有量は、本願に記載するシランについての調製方法中に、適切な化学量論量または過剰の水を導入することによって、意図的に調製してもよい。

## 【0025】

別の実施形態においては、部分加水分解物は、AまたはZ基の少なくとも一つが少なくとも一つのケイ素原子に結合し、-OHとして定義され、ケイ素原子当たりの-OH基数のモル比が0.1から1である、式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物として定義される。

## 【0026】

本願の別の実施形態においては、(a)本願に記載の一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物、(b)少なくとも一つのエポキシ基および／または少なくとも一つの(メタ)アクリレート基を有する反応性樹脂、および(c)硬化剤、例えば、放射線、触媒、架橋剤または連鎖延長剤を含む、反応性組成物が提供される。

10

## 【0027】

本願の別の実施形態においては、反応性樹脂(b)はエポキシ樹脂(成分)であり、ここでエポキシ樹脂は、分子当たり少なくとも一つの1,2-エポキシ基を有する有機化合物または有機化合物混合物であり、エポキシド当量重量は約100から約12,000グラム当量、より特定的には約150から約2,000グラム当量、そしてさらにより特定的には約185から約500グラム当量の範囲にある。より特定的には、エポキシ樹脂は、分子当たり2から8の反応性1,2-エポキシ基を有する有機化合物または有機化合物混合物である。

## 【0028】

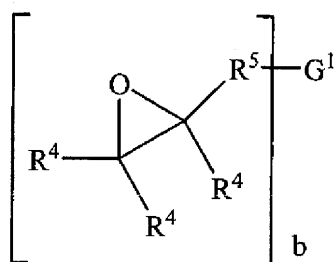
一つの実施形態において、エポキシ当量重量は、ASTMD1652-11e1、エポキシ樹脂のエポキシ含有量の標準試験法によって決定される。別の実施形態においては、エポキシ当量重量は、「プロトン核磁気共鳴分光法によるグリシジルエーテルのエポキシ当量重量の決定、J.G.Dorsey, G.F.Dorsey, A.C.Rutenberg, L.A.Green, Anal.Chem. 1977, 49(8), pp1144-1145」に記載の方法によって決定される。好ましい方法は、ASTMD1652-11e1である。

20

## 【0029】

さらに一つの実施形態において、反応性樹脂(b)は一般式(IV)を有するエポキシ樹脂であり：

## 【化16】



30

(IV)

式中：

40

R<sup>4</sup>の各々は独立して、水素、または1から8の炭素原子、より特定的には1から6の炭素原子のアルキル基、7から12の炭素原子、より特定的には7から10の炭素原子のフェニル基またはアラルキルまたはアレーニル基；

R<sup>5</sup>の各々は1から12の炭素原子の二価の有機基または化学結合；

G<sup>1</sup>は1から2,000の炭素原子を含む二価または多価の有機基；そしてbは2から8の整数である。

## 【0030】

別の実施形態においては、式(IV)を有するエポキシ樹脂は、R<sup>4</sup>が水素またはメチル；R<sup>5</sup>が化学結合または-C(=O)-、-C(=O)O-、-C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>-、-C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>O-、-C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>OC(=O)-、-C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>C(=O)-、-C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>C(=O)O-または-(C<sub>c</sub>

50

$\text{H}_2\text{cO-})_d$  基であり、ここで  $c$  および  $d$  の各々は独立して整数であり、 $c$  は 1 から 8 および  $d$  は 1 から 6 であり、但し、 $G^1$  基に対する連結原子である  $R^5$  が酸素のとき、この酸素原子は  $G^1$  の炭素原子に結合され；そして  $G^1$  は 1 から 2,000 の炭素原子、より特定的には 1 から 700 の炭素原子を含有する二価または多価の炭化水素基であり、直鎖又は分岐鎖のアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アレーニルから誘導され、或いは 1 から 2,000 の炭素原子、より特定的には 1 から 700 の炭素原子と、 $-\text{O}-$ 、 $\text{N}\equiv$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  および  $-\text{C}(=\text{O})\text{S}-$  からなる群より選択される少なくとも一つの官能基を有するヘテロ炭素から導かれた基から誘導され、そして  $b$  は 2 から 5 である。

【0031】

10

$R^4$  の代表的で非限定的な例には、水素、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、フェネチル、フェニル、トリル、キシリルが含まれる。好ましくは、 $R^4$  は水素またはメチルであり、より好ましくは水素である。

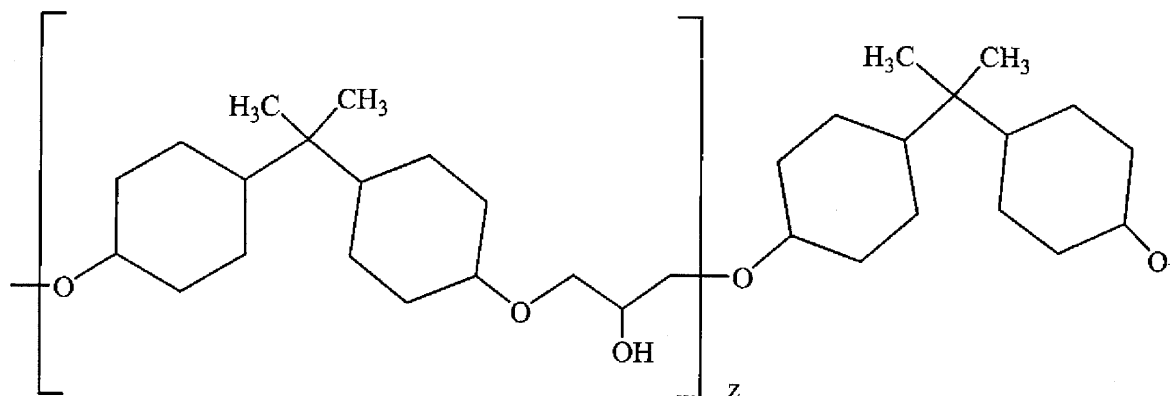
【0032】

$R^5$  の代表的で非限定的な例には、化学結合、メチレン、エチレン、プロピレン基、 $-\text{CH}_2\text{O}-$  および  $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-$  が含まれる。

【0033】

$G^1$  の代表的で非限定的な例には、水素化されたシクロヘキサンジメチル、  
【化17】

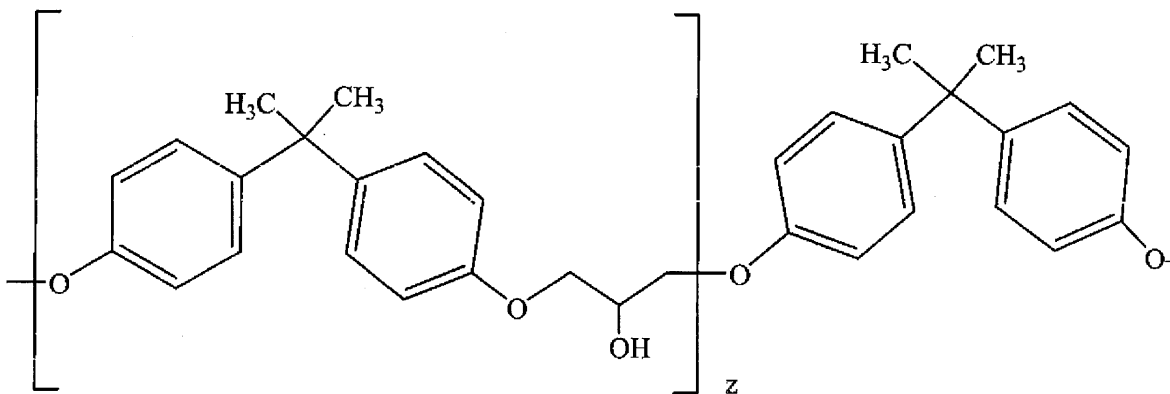
20



30

式中  $z$  は 0 から 12 の整数；

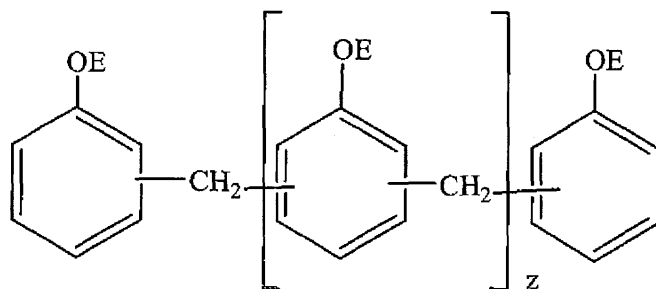
【化18】



40

式中  $z$  は 0 から 12 の整数；

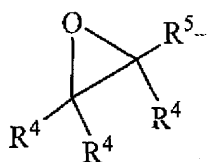
【化 1 9】



10

式中 E は水素または式 ( I V ) の基

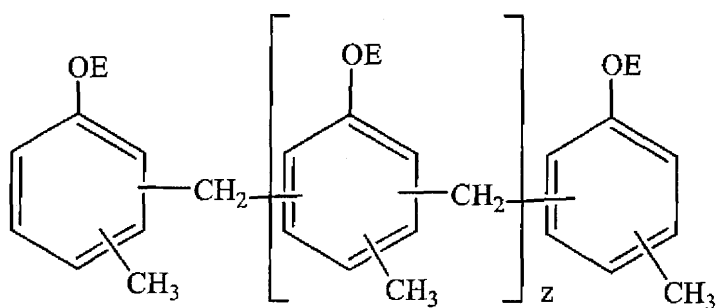
【化 2 0】



に対する結合；そして z は 0 から 12 の整数；

20

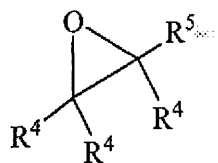
【化 2 1】



30

式中 E は水素または ( I V ) の基

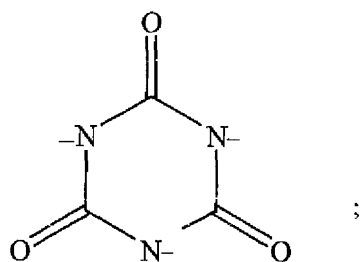
【化 2 2】



40

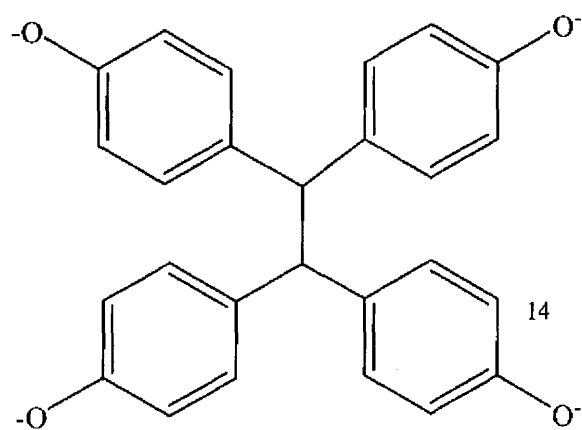
に対する結合；そして z は 0 から 12 の整数；

【化 2 3】



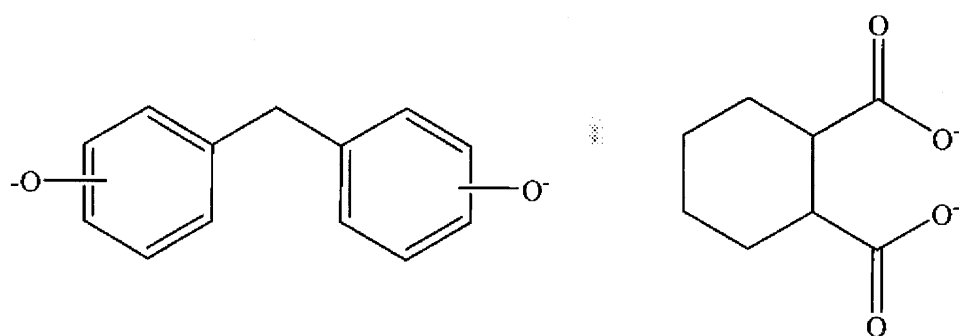
50

【化 2 4】



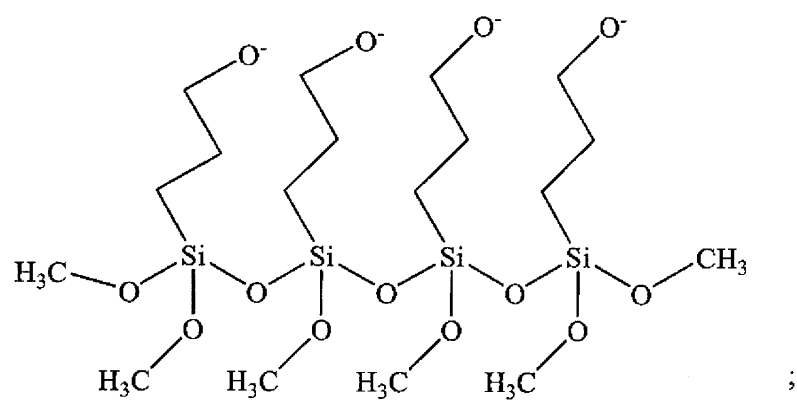
10

【化 2 5】



20

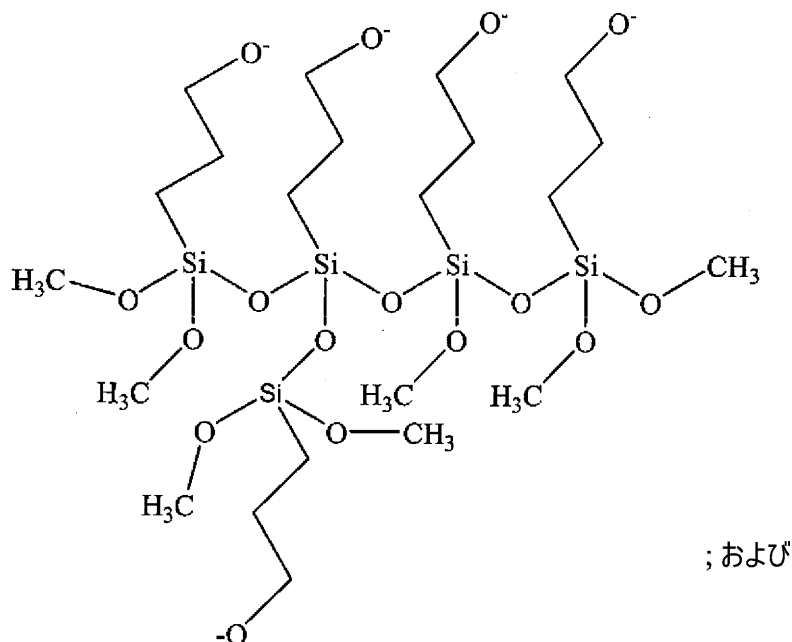
【化 2 6】



30

40

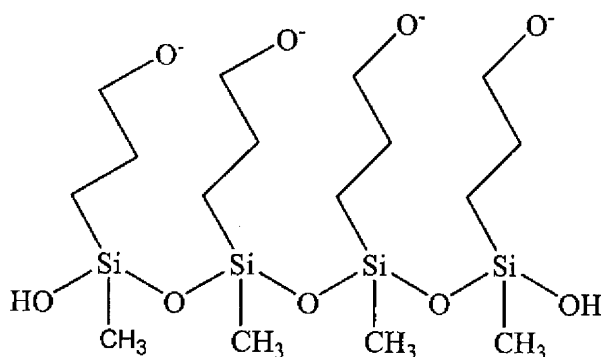
## 【化 2 7】



10

20

## 【化 2 8】



30

## 【0034】

エポキシ樹脂成分の代表的で非限定的な例には、2- {4-[1-メチル-1-(4-オキシラニルメトキシ-シクロヘキシル)-エチル]-シクロヘキシルオキシメチル} -オキシラン、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素化されたビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシフェノールノボラック樹脂、エポキシシリル化ノボラック樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル、トリグリシジル-p-アミノフェノール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、トリグリシジルイソシアヌレート、[メチル-(3-オキシラニルメトキシ-プロピル)-ヒドロキシ-シロキシ]-メチル-(3-オキシラニルメトキシ-プロピル)-シラノールおよびヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエーテルが含まれる。

40

## 【0035】

他の適切なエポキシ樹脂成分は、エポキシ基を含有するアクリル系ポリマーである。こうしたアクリル系ポリマーは、例えばグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートモノマーのような、不飽和エポキシ含有モノマーを、少なくとも一つのCH<sub>2</sub>=CH-を含有するモノマー化合物、スチレン、アルファメチルスチレン、1,3-ブタジエン、イソプレンその他のようなモノオレフィン系およびジオレフィン系炭化水素、アルファクロロスチレン、塩化ビニル、クロロブタジエンその他のようなハロゲン化モノオレフィン系およびジオレフィン系炭化水素、および酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニ

50

ル、メチルアクリレート、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、ブチルアクリレート、イソ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、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、3,5,5-トリメ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、メチルメタクリレート、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、ブチルメタクリレート、イソ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、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、3,5,5-トリメチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレートおよびドデシルメタクリレートその他のような有機酸エステルと共重合させることによって形成される。

10

#### 【0036】

好ましくは、エポキシド樹脂はグリシジルエーテルまたはエステル基を含み、液状であり、そしてエポキシド当たり約100から500グラムの範囲にあるエポキシド当たり重量を有する。

#### 【0037】

反応性樹脂(b)について好ましいエポキシド樹脂は、EPON液状エポキシ樹脂825、826、828、830、834、862、863、813、815C、824、872、896、8131、8132、8201、8280、8281、CS-241、CS-242およびCS-377；エポキシ樹脂溶液Epikoteレジン874L；EPONエポキシ樹脂溶液834-F-90、834-X-90、872-X-75、874-CX、1001-B-80、1001-CX、1001-H-75、1001-K-65、1001-O-75、1001-T-75、1001-X-75、1001-UY、8521-MX、CS-267およびCS-373；EPON固形および粉末グレードのエポキシ樹脂溶液1001F、1002F、1004F、1007F、1009F、2002、2004、2005、2014、2024および3002；エポキシノボラック樹脂Epikoteレジン170；EPONエポキシノボラック樹脂154、160、161、162、164、165、170、1031、1031-A-70、SU-2.5およびSU-8；EPONエポキシポリアクリレート8021、8111および8161；EPONエラストマー変性エポキシ樹脂58005、58006、58034および58901；超高分子量樹脂EPONOLレジン53-BH-35；環状脂肪族エポキシ樹脂EPONEXレジン1510；EPI-REZレジン環状脂肪族エポキシ水性エポキシ樹脂および硬化剤3510-W-60、3515-W-60、3520-WY-55、3521-WY-53、3522-W-60、3540-WY-55、3546-WH-53、5003-W-55、5520-W-60、5522-WY-55、6006-W-68、6520-WH-53、WD-510およびWD-512；Epoxy ResearchレジンRSW-4364；EPONレジンRSW-2801；Epon DPL-862、Eponex 1510、Heloxyl 107およびEponex 1513(水素化ビスフェノールA-エピクロロヒドリンエポキシ樹脂)のような水素化ビスフェノールA型のエポキシド樹脂の非芳香族水素化シクロヘキサジメタノールおよびジグリシジルエーテル、これらはすべてテキサス州ヒューストンのShell Chemical社から入手可能；マサチューセッツ州スプリングフィールド所在のMonsanto社から入手可能なSantolink LSE-120；ペンシルバニア州アレントン所在のPacific Anchor社から入手可能なEpodil 757(シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル)；ニューヨーク州ホーソーン所在のCibaGeigy社から入手可能なAraldite XUGY 358およびPY 327；ケンタッキー州ルイスビル所在のローヌプーラン社から入手可能なEpiRez 505；フロリダ州ペンサコーラ所在のReichold社から入手可能なAroflint 393および607；およびDow Chemical社から入手可能なERL 4221といったものである。他の適切な非芳香族エポキシ樹脂には、DER 732およびDER 736が含まれる。一つの実施形態において、本発明の組成物に使用するのに適切な非

20

30

40

50

芳香族エポキシド樹脂は、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、Silquest\*MP200のようなメチル-(3-オキシラニルメトキシ-プロピル)官能性ポリシロキサン、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される、環状脂肪族エポキシド樹脂である。

#### 【0038】

本願の別の実施形態においては、反応性樹脂(b)は(メタ)アクリレート樹脂であり、ここでメタアクリレート樹脂は、分子当たりになくとも一つの(メタ)アクリレート基を有し、数平均分子量が100から12,000、より特定的には150から2,000、そしてさらにより特定的には185から500の範囲にある有機化合物または有機化合物混合物である。より特定的には、(メタ)アクリレート樹脂は、分子当たりになくとも2から8の反応性(メタ)アクリレート基を有する有機化合物または有機化合物混合物である。

10

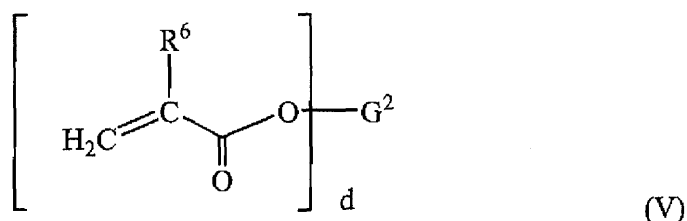
#### 【0039】

一つの実施形態において、数平均分子量は、ASTMD5396-11、一連のポリスチレン標準を用いた、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法によって求められる。

#### 【0040】

一つの実施形態において、反応性樹脂(b)は一般式(V)を有する(メタ)アクリレート樹脂であり：

#### 【化29】



20

式中R<sup>6</sup>の各々は独立して水素またはメチル、好ましくは水素；

式中G<sup>2</sup>は1から2,000の炭素原子を含有する二価または多価の有機基であり、但しH<sub>2</sub>C=C(R<sup>6</sup>)C(=O)O-基の酸素はG<sup>2</sup>基の炭素原子に結合し；そして

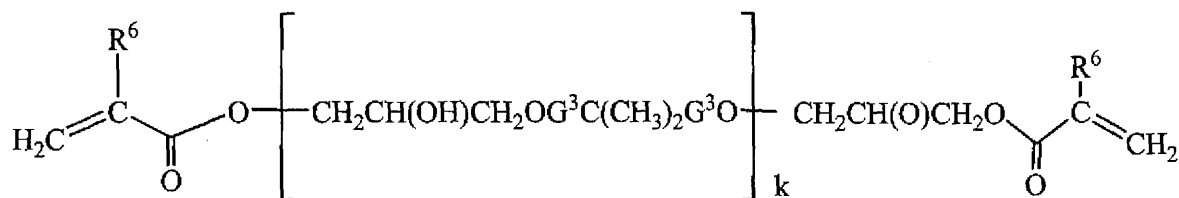
式中dは2から8の整数である。

30

#### 【0041】

一つの実施形態において、(メタ)アクリレート樹脂は、一般式(VI)を有するビスフェノールジグリシジルエーテルポリマーの(メタ)アクリレートまたは水素化ビスフェノールジグリシジルエーテルポリマーの(メタ)アクリレートであり：

#### 【化30】



40

式中R<sup>3</sup>は水素またはメチル、好ましくは水素、G<sup>3</sup>は独立してパラフェニレンまたは二価のシクロヘキシル基、そしてkは1から10の整数である。ビスフェノールジグリシジルエーテルポリマーの(メタ)アクリレートは、ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびビスフェノールSのジグリシジルエーテルポリマーの(メタ)アクリレートを含み、そして特にkは5未満である。好ましくは、数平均分子量は400と3,000の間にある。

#### 【0042】

ビスフェノールAジグリシジルエーテルポリマーの代表的で非限定的なアクリレートは

50

、商品名SP-1507、SP-1509、SP-1519-1、SP-1563、SP-2500、VR-60、VR-77、VR-90(昭和高分子社製造)、Viscoat 540(大阪有機化学工業社製造)、およびEpoxy Ester 3000A、3000M(共栄社化学社製造)の下で商業的に入手可能である。

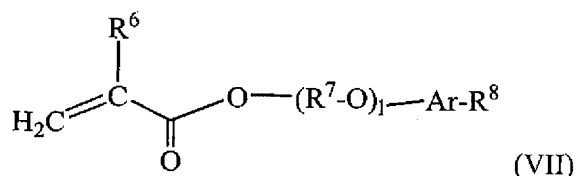
#### 【0043】

反応性樹脂(b)には、モノ(メタ)アクリレート化合物、二よりも多い(メタ)アクリレート基を有するマルチ(メタ)アクリレート化合物、およびモノ(メタ)アクリレート化合物および／または二よりも多い(メタ)アクリレート基を有するマルチ(メタ)アクリレート化合物の混合物が含まれる。

#### 【0044】

単官能性モノマーの代表的で非限定的な例には、アクリルアミド、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチルアクリレート、イソブトキシメチルアクリルアミド、イソボルニルオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルジエチレングリコールアクリレート、t-オクチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ジシクロペンタジエンアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミドテトラクロロフェニルアクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラブロモフェニルアクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチルアクリレート、2-トリクロロフェノキシエチルアクリレート、トリブロモフェニルアクリレート、2-トリブロモフェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレート、ペンタブロモフェニルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ボルニルアクリレート、メチルトリエチレングリコールアクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチルメタクリレート、イソブトキシメチルメタクリルアミド、イソボルニルオキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、エチルジエチレングリコールメタクリレート、t-オクチルメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ジシクロペンタジエンメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、N,N-ジメチルメタクリルアミド、テトラクロロフェニルメタクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、テトラブロモフェニルメタクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチルメタクリレート、2-トリクロロフェノキシエチルメタクリレート、トリブロモフェニルメタクリレート、2-トリブロモフェノキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、ペンタブロモフェニルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ボルニルメタクリレート、メチルトリエチレングリコールメタクリレート、および一般式(VI I)-(IX)によって表される化合物のような、(メタ)アクリロイル基含有モノマーが含まれ：

#### 【化31】



10

20

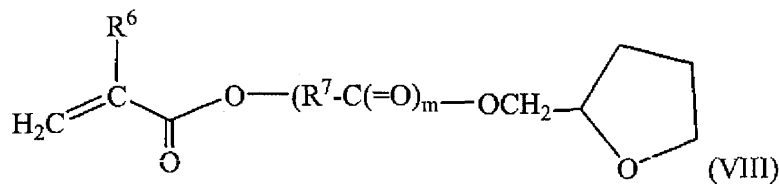
30

40

50

式中 $R^6$ は水素またはメチル、 $R^7$ は2から6の炭素原子のアルキレン基、 $R^8$ は水素または1から12の炭素原子を有するアルキル基、Arは6から10の炭素原子を有する二価の芳香族基、そして1は0から12の整数；

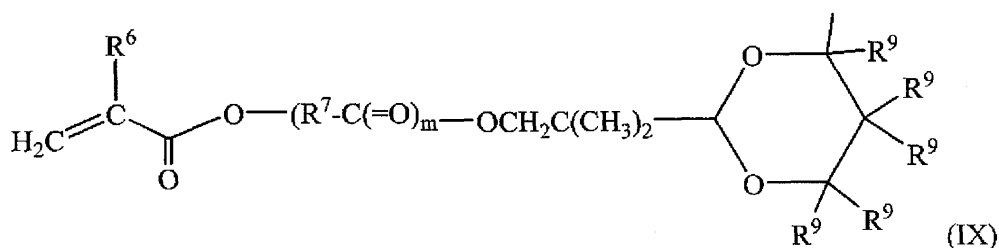
【化32】



10

式中 $R^6$ は水素またはメチル、 $R^7$ は2から6の炭素原子のアルキレン基、そしてmは1から8の整数；および

【化33】



20

式中 $R^6$ は水素またはメチル、 $R^7$ は2から6の炭素原子のアルキレン基； $R^9$ は独立して水素またはメチル、そしてmは1から8の整数である。

【0045】

商業的に入手可能なジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレートの代表的で非限定的な例には、商品名SR399、SR399E、SR9041 (Sartomer社製造)が含まれる。

【0046】

多官能性(メタ)アクリレート樹脂の代表的で非限定的な例には、エチレングリコールジアクリレート、ジシクロペンテニルジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチルアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端ジアクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジシクロペンテニルジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチルメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端ジメタクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、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、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ポリエステルジメタクリレート、ポ

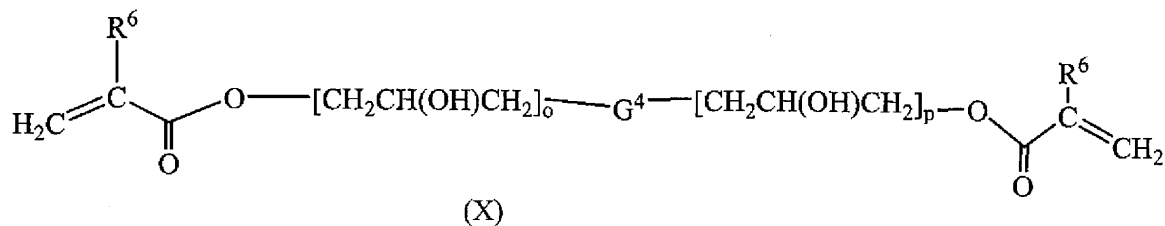
30

40

50

リエチレングリコールジメタクリレート、および一般式(X)を有する(メタ)アクリレート基含有樹脂が含まれ：

【化34】



10

式中 $\text{R}^6$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{G}^4$ は2から6の炭素原子、好ましくは2から4の炭素原子を有するアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基のような二価の基を表し、 $p$ は独立して1から10、好ましくは1から5の整数、そして $q$ は独立して1から10、好ましくは1から5の整数である。

【0047】

式(X)の(メタ)アクリレート樹脂の代表的で非限定的な例には、トリシクロデカンジエリジメチレンジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジエリジメチレンジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、およびポリエチレングリコールジメタクリレートが含まれる。

20

【0048】

一つの特定的な実施形態において、列挙した(メタ)アクリレート樹脂は、アクリレート基のみを含むものである。

【0049】

これらの多官能性モノマーは、例えばY u プライマーUV、SA1002(三菱化学社製造)、Viscoat 700(大阪有機化学工業社製造)、KAYARADR-604、DPCA-60、DPCA-30、DPCA-120、HX-620、D-310、D-330(日本化薬社製造)、Aronix M-210、M-315(東亜合成社製造)、Epoxy Ester 40EM、70PA、200PA、1600A、80MFA、3002M、3002A、3000M、3000A、200EA、400EA(共栄社化学社製造)という商品名の下に、商業的に入手可能である。

30

【0050】

上記した単官能性モノマーおよび多官能性モノマーは単独で、または二またはより多くを組み合わせ使用してよい。

【0051】

ある種の実施形態において、反応性樹脂成分(b)は組成物中に、5から99.9重量パーセント、より特定的には10から80重量パーセント、さらにより特定的には20から50重量パーセント、または幾つかの場合には、さらにより特定的に30から40重量パーセントの範囲の量で存在し、ここで重量パーセントは反応性樹脂組成物の成分(a)および(b)の合計重量に基づいている。

40

【0052】

他の実施形態において、メルカプト官能性ケイ素化合物(a)は組成物中に、0.1から95重量パーセント、より特定的には20から90重量パーセント、さらにより特定的には50から70重量パーセント、または幾つかの場合には、さらにより特定的に60から70重量パーセントの範囲の量で存在し、ここで重量パーセントは樹脂組成物の成分(a)および(b)の合計重量に基づいている。

【0053】

50

一つの特定的な実施形態において、メルカプト官能性ケイ素化合物(a)の、反応性樹脂(b)つまり(メタ)アクリレート含有樹脂に対する重量比は、成分(a)および(b)の重量を基準として、メルカプト官能性ケイ素化合物(a)が10から30重量パーセント、好ましくは20から25重量パーセント、そして少なくとも一つの(メタ)アクリレート基を含有している反応性樹脂(b)が70から90重量パーセント、好ましくは75から80重量パーセントである。

#### 【0054】

本願のさらに別の実施形態においては、反応性樹脂組成物はさらに硬化剤(c)を含み、ここで硬化剤は、放射線例えば紫外放射線、ガンマ放射線または電子ビーム放射線、触媒、硬化架橋剤例えば連鎖延長剤または架橋剤、およびこれらの組み合わせからなる群より

10

#### 【0055】

より特定的には、反応性樹脂(b)がエポキシ樹脂である場合、触媒は、非限定的な例がジメチルプロピルアミン、ジメチルフェニルアミン、トリエチルアミンおよびこれらの組み合わせであるような、三級アミン触媒であることができる。

#### 【0056】

別の実施形態において、エポキシ樹脂を含有する反応性組成物のための硬化剤(c)は、硬化架橋剤である。

#### 【0057】

硬化剤成分(c)としての硬化架橋剤は、少なくとも一つのエポキシ官能基を含有する反応性樹脂(b)と反応する官能基を含む有機化合物である。これらの硬化架橋剤はエポキシ樹脂と反応して樹脂を架橋する。硬化架橋剤には例えば、脂肪族第一級アミン、芳香族第一級アミン、脂肪族第二級アミン、芳香族第二級アミン、脂肪族第一級ポリアミン、芳香族第一級ポリアミン、脂肪族第二級ポリアミン、芳香族第二級ポリアミン、ポリアミド、アミドアミン、ケチミン、アルジミン、メルカプタン、イソシアネート、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、カルボン酸、カルボン酸無水物、またはこれらの組み合わせからなる群より選択されるものが含まれる。

20

#### 【0058】

成分(c)としての硬化架橋剤の代表的で非限定的な例には、ジシアンジアミド、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ベンゼン-1,4-ジアミン、m-フェニレンジアミン、ポリ(オキシプロピレンジアミン)、ポリ(オキシプロピレントリアミン)、ポリ(グリコールアミン)、1,2-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ジヒドロキシルエチルジエチレントリアミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、トール油脂肪酸とジエチレントリアミンの反応生成物、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナド酸無水物、クロロエンド酸無水物、イソホロンジイソシアネート、およびその他が含まれる。

30

#### 【0059】

本願の硬化剤(c)として作用することができる幾つかの商業的な硬化架橋剤の例は、EPIKURE水性硬化剤6870-W-53、8290-Y-60、8535-W-50、8536-MY-60、8537-MY-60、8540-MU-60および8538-Y-68；EPIKUREアミドアミン硬化剤3010、3015、3030、3046、3055、3061、3072および3090；EPIKUREポリアミド硬化剤3100-ET、3115、3115-E-73、3115-X-70、3125、3140、3155、3164、3175、3180-F-75、3192、3115A、3115-X-70A、3125Aおよび3140A；EPIKURE脂肪族アミン硬化剤3200、3223、3234、3245、3202、3230、3233および3253；EPIKURE変性脂肪族アミン硬化剤3213、3251、3270、3271、3273、3274、32

40

50

77、3282、3290、3292-FX-60および3295；EPIKURE環状脂肪族アミン硬化剤3300、3370、3378、3380、3381、3382、3383、3387、3388および3389；EPIKUREケチミン硬化剤3502；およびEPIKURE粉末コーティング硬化剤P-1101、P-101、P-103、P-104、P-108、P-201およびP-202である。

#### 【0060】

特定の実施形態において、硬化剤(c)は、エポキシ樹脂上のエポキシC<sub>2</sub>Oの当量当たりのポリアミン硬化架橋剤(硬化剤)上のN-Hが0.1から1.9当量、好ましくはエポキシ樹脂上のエポキシC<sub>2</sub>Oの当量当たりのポリアミン硬化架橋剤上のN-Hが0.5から1.25当量、そしてより好ましくはエポキシ樹脂上のエポキシC<sub>2</sub>Oの当量当たりのポリ

10

#### 【0061】

別の実施形態において、硬化架橋剤はエポキシ系組成物中に、1から95重量パーセント、より特定のには2から40重量パーセント、または幾つかの場合には、さらにより特定の5から18重量パーセントの範囲の量で存在し、ここで重量パーセントは、成分の合計重量に基づく。

#### 【0062】

反応性組成物が反応性樹脂(b)として(メタ)アクリレート樹脂を含む場合、硬化剤(c)は放射線であり、放射線活性開始剤と組み合わせられる。放射線活性開始剤としては、放射線に曝露されることにより分解してラジカルを生成し、重合を開始する任意の化合物を

20

#### 【0063】

本願で使用するところでは、「放射線」にはUV光、可視光、X線、電子ビーム、α線、β線、γ線、およびその他が含まれる。

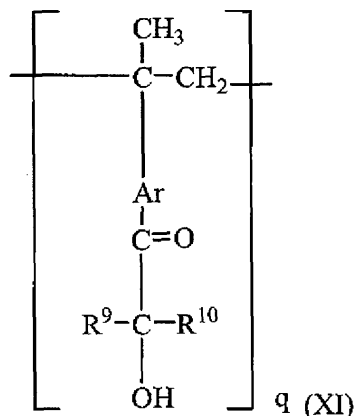
#### 【0064】

そうした放射線活性開始剤として使用される化合物の代表的で非限定的な例は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、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、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、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、ビスアシルホスフィンオキシド、メチルベンゾイルホルメート、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンジルメチルケタール、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ミヒラーケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、アセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、アセトフェノンベンジルケタール、トリフェニルアミン、カルバゾール、4-クロロベンゾフェノン、アントラキノン、キサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、およびBTTBとキサントン、チオキサンテン、クマリン、ケトクマリンその他のような着色物質の光増感剤との組み合わせである。また、以下の式(XI)で表される化合物も使用してよい。

30

40

## 【化 3 5】



10

式中 $R^9$ および $R^{10}$ は独立して1から5の炭素原子を有するアルキル基を表し、Arはフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基その他のような6から10の炭素原子を有する二価の芳香族基を表し、そしてqは2から50、好ましくは2から20の整数を示す。

## 【0065】

式(XI)におけるアルキル基の例には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、およびその他が含まれる。これらの基の中で、1から3の炭素原子を有するアルキル基が好ましい。

20

## 【0066】

放射線活性開始剤の代表的で非限定的な例には、ベンジルメチルケタール、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンネート、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-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、その他が特に望ましい。また、商業的に入手可能な製品の例には、Irgacure 184、651、500、907、369、784、2959(Ciba-Geigy社製造)、Lucirin TPO、LR 8893(BASF社製造)、Darocur 1116、1173(Merck社製造)、Ubecryl P36(UCB社製造)、ESCACURE KIP150、ESCACURE KIP100F(LAMBERTI社製造)、およびその他が含まれる。これらの放射線活性開始剤は個別に、または二またはより多くの組み合わせで使用してよい。

30

## 【0067】

成分(c)の量は、成分(a)、(b)および(c)の合計重量に基づいて、0.1から10重量部、より特定のには0.5から8重量部、そしてさらにより特定のには1から6重量部である。

40

## 【0068】

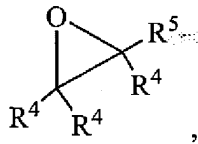
一つの特定的な実施形態においてはシリル化樹脂が提供されるが、これはメルカプト官能性ケイ素化合物および／またはその部分加水分解物または縮合物(a)と反応性樹脂(b)の反応生成物であり、ここでメルカプト官能性ケイ素化合物および／またはその部分加水分解物または縮合物(a)の少なくとも一つのメルカプト基は、少なくとも一つのエポキシ基および／または(メタ)アクリレート基を有する反応性樹脂の少なくとも一つのエポキシ基および／または(メタ)アクリレート基と反応して、C-S-C結合を形成している。

## 【0069】

別の実施形態においては、反応生成物は、メルカプト官能性ケイ素化合物および／またはその部分加水分解物または縮合物(a)を、少なくとも一つのエポキシ基を有する反応性

50

樹脂(b)と、メルカプト基-SHの反応性エポキシ官能基  
【化36】



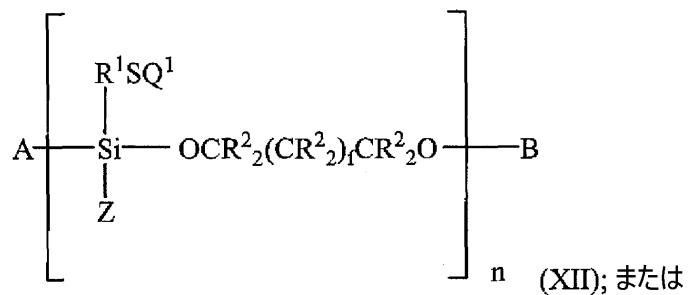
に対するモル当量比を0.001から1.5まで、より特定のには0.002から1、さらにより特定のには0.1から1の範囲で、または少なくとも一つの(メタ)アクリレート官能基を有する反応性樹脂(b)と、0.001から1.5まで、より特定のには0.002から1、さらにより特定のには0.1から1の範囲で反応させることによって形成される。

【0070】

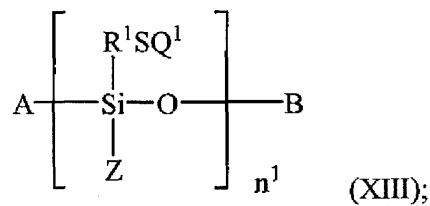
さらに別の実施形態においては、シリル化樹脂は一般式(XII)-(XIII)を有する

:

【化37】

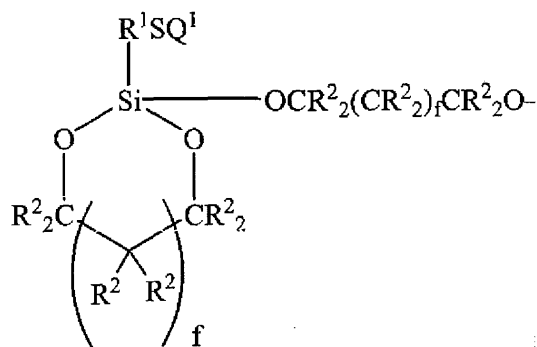


【化38】



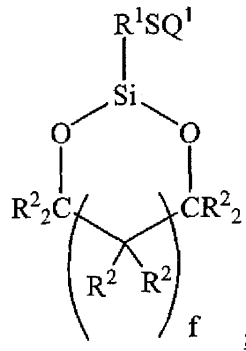
ここでAは-OR<sup>3</sup>、-OCR<sup>2</sup><sub>2</sub>(CR<sup>2</sup><sub>2</sub>)<sub>f</sub>CR<sup>2</sup><sub>2</sub>OHまたは

【化39】



BはHまたは

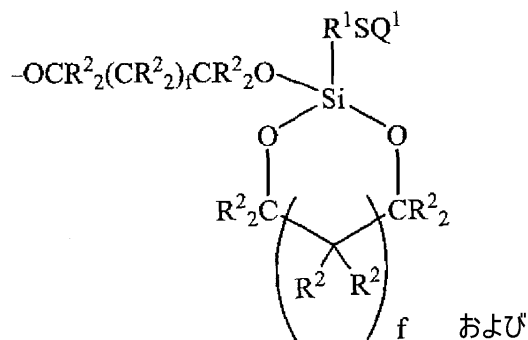
【化 4 0】



10

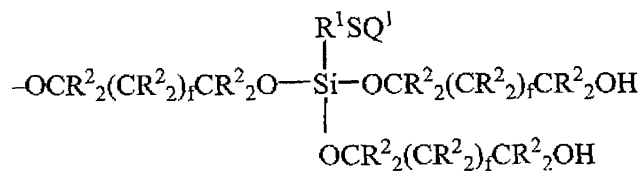
式中 Z の各々は独立して  $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、

【化 4 1】



20

【化 4 2】



30

からなる群より選択され、

式中  $\text{R}^1$  の各々は、1 から 10 の炭素原子を有するアルキレン、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキレン、フェニレン、および 6 から 10 の炭素原子を有するアラルキルからなる群より独立して選択される二価の基；

式中  $\text{R}^2$  の各々は、1 から 4 の炭素原子を有するアルキルおよび水素からなる群より独立して選択される一価の基；

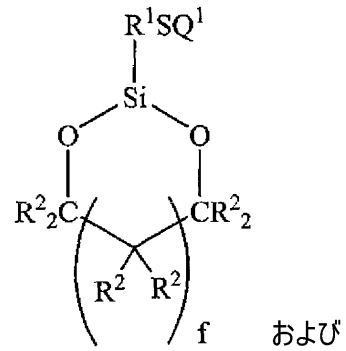
式中  $\text{R}^3$  の各々は、水素、1 から 12 の炭素原子を有するアルキル、5 から 12 の炭素原子を有するシクロアルキル、フェニルおよびベンジルからなる群より独立して選択され；

40

式中下付文字 f の各々は、独立して 0 から 4 の整数；および

式中下付文字 n は 0 から 15 の整数であり、但し n が 0 のとき、B は

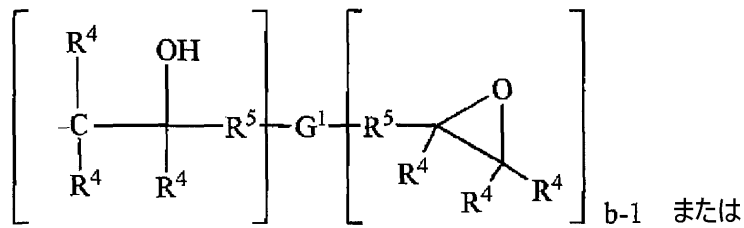
【化 4 3】



10

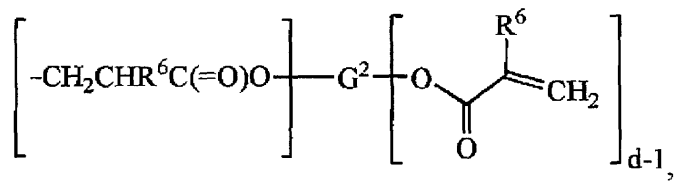
であり、そして  
 $Q^1$  の各々は水素、

【化 4 4】



20

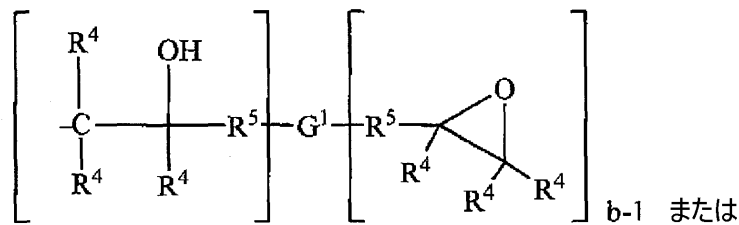
【化 4 5】



30

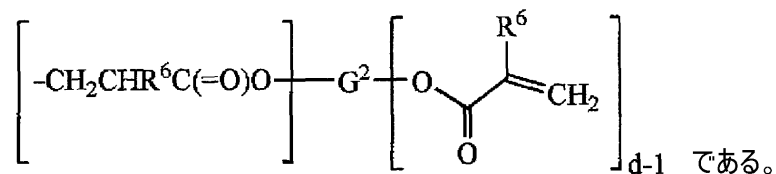
式中  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $G^1$ 、 $G^2$ 、b および d の各々は上記で定義した前述の意味のいずれかを有し、そして少なくとも一つの  $Q^1$  は

【化 4 6】



40

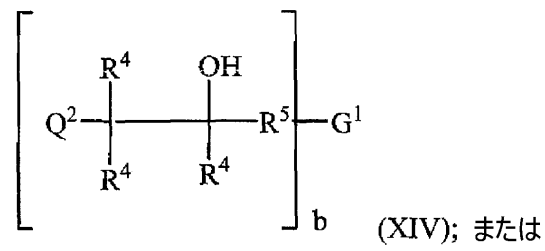
【化 4 7】



【0071】

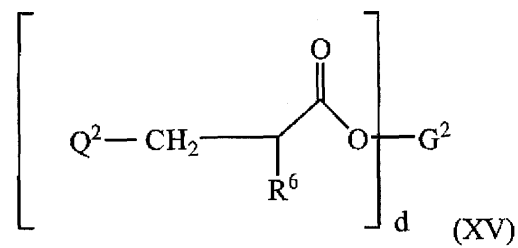
50

別の実施形態においては、本発明のシリル化樹脂は一般式(XIV)-(XV)を有し：  
【化48】



10

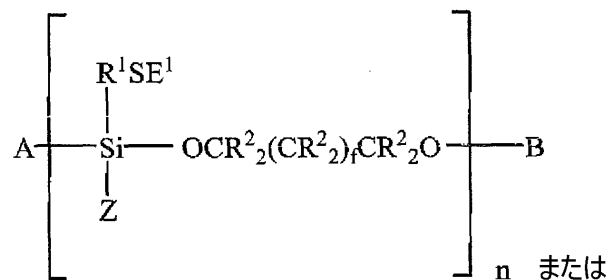
【化49】



20

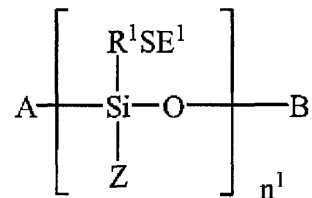
式中 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{G}^1$ 、 $\text{G}^2$ 、 $b$ および $d$ の各々は上記で定義した前述の意味のいずれかを有し、そして $\text{Q}^2$ は

【化50】



30

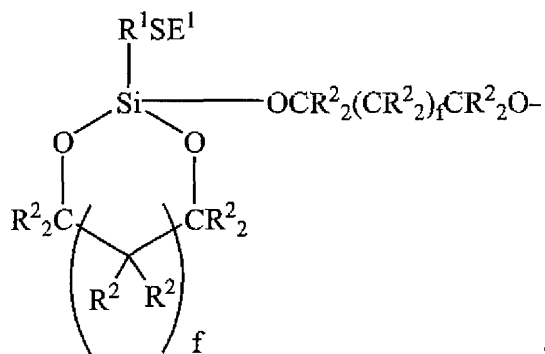
【化51】



40

であり、式中 $\text{A}$ は $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、または

【化 5 2】

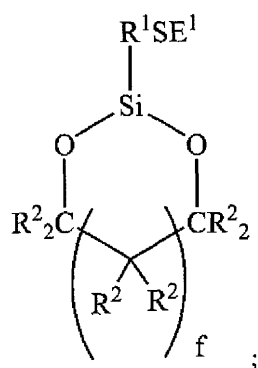


; および

10

BはH、または

【化 5 3】

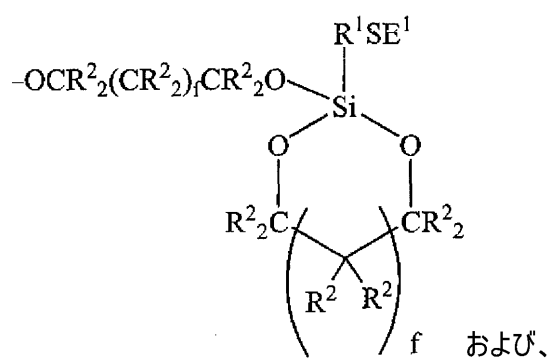


;

20

Zの各々は独立して $-\text{OR}^3$ 、 $-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{OH}$ 、

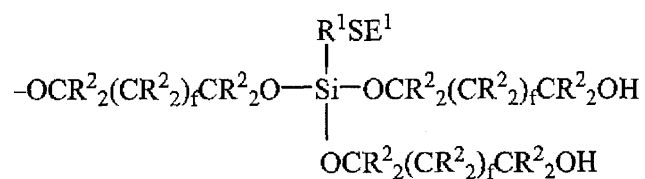
【化 5 4】



および、

30

【化 5 5】



からなる群より選択され、

 $\text{R}^1$ の各々は、1から10の炭素原子を有するアルキレン、5から12の炭素原子を有

50

するシクロアルキレン、フェニレン、および6から10の炭素原子を有するアラルキルからなる群より独立して選択される二価の基；

$R^2$  の各々は、1から4の炭素原子を有するアルキルおよび水素からなる群より独立して選択される一価の基；

$R^3$  の各々は、水素、1から12の炭素原子を有するアルキル、5から12の炭素原子を有するシクロアルキル、フェニルおよびベンジルからなる群より独立して選択され；

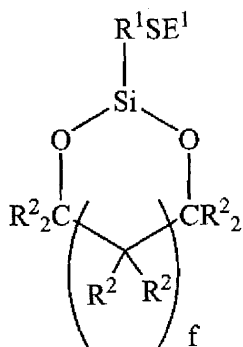
$E^1$  は水素または硫黄原子と炭素原子の間の化学結合；

下付文字  $f$  の各々は、独立して0から4の整数；

下付文字  $n$  は0から15の整数、 $n^1$  は2から15の整数であり、但し  $(i)n$  が0のとき  $B$  は

10

【化56】



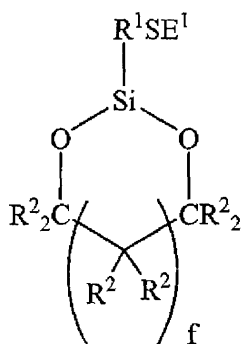
20

であり、そして  $(i)Q^2$  についての構造中の一つの  $E^1$  のみが化学結合である。

【0072】

特定の実施形態において、 $Q^2$  は  $A-B$  であり、ここで  $A$  は  $-OR^3$ 、 $-OCR^2_2(CR^2_2)_fCR^2_2OH$  そして  $B$  は

【化57】



30

であり、式中  $R^1$ 、 $R^2$  および  $f$  は上記で定義したいずれかの意味を有し、そして  $E^1$  は硫黄原子と炭素原子の間の化学結合である。

40

【0073】

別の特定の実施形態において、 $Q^2$  は

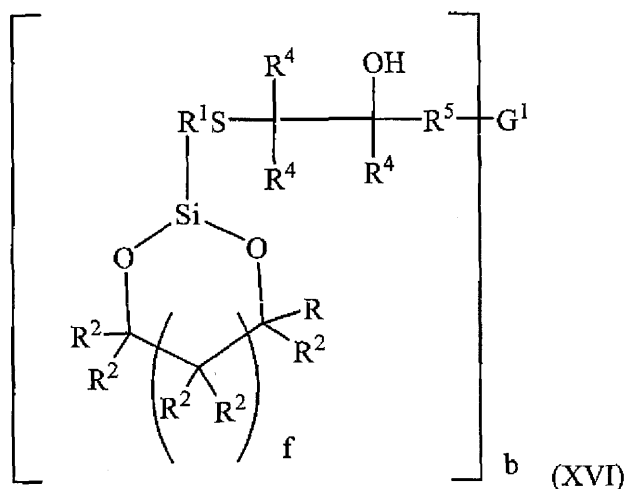
$$\left[ \begin{array}{c} \text{R}^1\text{SE}^1 \\ | \\ \text{A}-\text{Si}-\text{OCR}^2_2(\text{CR}^2_2)_f\text{CR}^2_2\text{O} \\ | \\ \text{Z} \end{array} \right]_n \text{B}$$

10

20

メルカプト官能性ケイ素化合物(a)と反応性樹脂(b)の反応生成物の一つの非限定的な例は、一般式(XVI)：

\_\_\_\_\_



40

50

## 【0077】

本発明の一つの実施形態によれば、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物(a)と反応性樹脂(b)を含有する反応性組成物は種々の産業用途において有用である。例示的な反応性組成物には、接着剤およびシーラントとして、またガラス繊維、炭素、鉱物フィラーまたはポリフェニレンテレフタルアミド(デラウェア州ウィルミントンのE. I. Du Pont社のKevlar)補強材を備えた強化複合材としての、産業用および建築用コーティング、木材用コーティング、ハードコート、塗料または接着剤用の接着促進プライマー、UVまたはEB硬化アクリルコーティング、および参照によってその全内容を本願に取り入れる米国特許第7,053,149号に記載されたような酸-エポキシ系クリアコートが含まれる。本技術の当業者には明らかなように、コーティング、シーラント、接着剤、組積造シーラー、ガラス繊維バインダーおよびサイジング剤、典型的に有機官能性シランおよびエポキシ樹脂および(メタ)アクリレート樹脂のような反応性樹脂を使用するインクその他の系において、本発明の膨大な応用範囲がある。

10

## 【0078】

本願の一つの非限定的な実施形態においては、本願に記載する低レベルのまたは低減したレベルのVOCは、それが本願記載の組成物中にあると、または応用品中にあると、 $\leq 100$ グラム/リットル、より特定のには $\leq 50$ グラム/リットル、さらにより特定のには $\leq 20$ グラム/リットル、そして最も特定のには $\leq 10$ グラム/リットルのレベルであることができ、ここで一つの実施形態において、こうした範囲は0.01グラム/リットル、0.10グラム/リットル、0.50グラム/リットル、および1グラム/リットルの何れか一つを下側の端点として有することができる。

20

## 【0079】

一つの実施形態において、揮発性有機化合物(VOC)は、760mmHg(101.325キロパスカル)において180℃超、より特定のには190℃から350℃、そしてさらにより特定のには210℃から250℃の沸点を有する有機化合物として定義される。

## 【0080】

本発明の組成物は、メルカプト官能性アルコキシシランの高い蒸気圧に起因する、これらのシランにつきものの刺激臭が大きく低減されており、またはこれを回避する。本発明の組成物の刺激臭の低減または回避は、メルカプト官能性ケイ素化合物(a)の蒸気圧が非常に低いことに基づく。刺激臭はメルカプト官能性ケイ素化合物の蒸気圧が20℃において0.1キロパスカル未満、より好ましくは0.001キロパスカル未満、そしてさらにより好ましくは0.0001から0.00000001キロパスカルの間である場合に低減または回避される。

30

## 【0081】

一つの実施形態において、メルカプト官能性ケイ素化合物(a)の蒸気圧は、ASTM E-1719-12、沸点上昇法による液体の蒸気圧の標準試験法にしたがって測定される。より特定のには、メルカプト官能性ケイ素化合物(a)の蒸気圧は化合物について、存在しうるモノアルコールおよびジオールのような非硫黄含有成分が、0.13キロパスカルから15キロパスカル、そしてより好ましくは0.2キロパスカルから7キロパスカルの範囲の減圧下に、また50℃から200℃、より好ましくは80℃から150℃の範囲の昇温において、化合物をストリップングして除去された後に測定される。

40

## 【0082】

本願に記載するシリル化樹脂は、湿気硬化性コーティングおよびシーラントが非限定的な例であるような、コーティングおよびシーラント処方に使用可能である。

## 【0083】

さらに別の実施形態においては、溶媒系または水性コーティングが提供され、これはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)、少なくとも一つのエポキシおよび/または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)、任意選択的に硬化剤(c)を含む。

## 【0084】

一つのさらなる実施形態においては、水性コーティングが提供され、これは粒状金属；

50

界面活性剤；本発明のシリル化樹脂；およびpH調節剤、共溶媒およびエポキシアルコキシシランモノマーからなる群より選択される一つまたはより多くの任意選択成分を含む。

【0085】

本発明の別の実施形態によれば、水性コーティング組成物は、粒状金属を約0.1から約80重量パーセントの量、界面活性剤を約0.05から約10重量パーセントの量、シリル化樹脂を約0.1から約30重量パーセントの量、水を約5から約99重量パーセントの量、任意選択のpH調節剤を存在する場合には約4から約6のpHをもたらすのに十分な量、任意選択の共溶媒を存在する場合には約0.1から約60重量パーセントの量、そして任意選択のシランモノマーを存在する場合には約10重量パーセントまでの量で含む。

10

【0086】

シリル化樹脂の分散を補助する目的で、pH調節剤は、水性系中へのシリル化樹脂の分散の間に添加される。pHは4から6の間に調節されてよい。pH調節剤はホウ酸であってよい。本発明の別の実施形態によれば、pH調節剤はオルトリン酸、酢酸またはクエン酸、あるいは腐食防止に悪影響を及ぼさない任意の他の酸、例えばカルボン酸である。

【0087】

本発明の組成物は、必要に応じて有機溶媒によって希釈される条件において使用してよい。成分(a)、成分(b)および存在するならば成分(c)を溶解可能である限り、有機溶媒の種類について限定はない。しかしながら、有機溶媒の沸点は50℃から350℃、より好ましくは60から300℃、そしてさらにより好ましくは180℃から250℃である。50℃未満の沸点を有する溶媒は、本発明の組成物を適用した後に溶媒を除去するため乾燥を行う過程において、高い発火リスクを伴う。加えて、そうした溶媒は蒸発しがちであるから、コーティング層の厚みを制御するのが困難である。他方、180℃を上回る沸点を有する溶媒は殆ど蒸発しないため乾燥によってその有機溶媒を除去するのは困難である。これらの溶媒は、組成物の合計のVOCを減少させる。本発明において使用される有機溶媒の例には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、シクロヘキサノールその他のアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸-3-メトキシメチルその他のようなエステル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンその他のようなケトン類、およびベンゼン、トルエン、キシレンその他のような芳香族炭化水素が含まれる。これらの溶媒は個別に、または二またはより多くの組み合わせで使用してよい。希釈溶媒の好ましい例には、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、およびこれらのアルコール系溶媒の各々と、酢酸エチル、酢酸ブチルその他のようなエステル系溶媒、またはトルエン、キシレン、パラクロロベンゾトリフルオライド、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサンその他のような芳香族炭化水素との混合溶媒が含まれる。

20

30

【0088】

本発明の別の実施形態によれば、共溶媒は、水性系におけるシリル化樹脂の分散の間に添加される。共溶媒は、ジプロピレングリコールメチルエーテル(例えばDow Chemical社から入手可能なDowanol登録商標DPM)または他のグリコールエーテルおよびアルコールであってよい。

40

【0089】

本発明の別の実施形態によれば、pH調節剤と共溶媒の組み合わせが、水性系の処方中への本発明のシリル化樹脂の分散の間に添加される。

【0090】

本発明の別の実施形態によれば、水性系中へのシリル化樹脂の分散の間に、界面活性剤が添加される。界面活性剤は、アルキルフェノールエトキシレート(APEO)界面活性剤または非APEO界面活性剤のいずれであってもよい。本発明の別の実施形態によれば、界面活性剤はカチオン性、アニオン性またはノニオン性界面活性剤、またはポリエーテルシロキサン系界面活性剤またはこれらの任意の組み合わせである。本発明のさらに別の実

50

施形態によれば、親水性-親油性バランス(HLB)13を有する界面活性剤が使用される。本発明の別の実施形態によれば、界面活性剤は、約5から約15の範囲の異なるHLB値の幾つかの界面活性剤のパッケージ、またはシロキサン界面活性剤を含むノニオン性界面活性剤のパッケージであることができる。本発明の別の実施形態によれば、界面活性剤は、アルキルフェノールエトキシレート界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ポリエーテルシロキサン系界面活性剤、およびこれらの任意の組み合わせからなる群より選択可能である。界面活性剤の特定の例には、エトキシ化アルコール、エトキシ化ソルビタンエステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、脂肪酸エステル、アルキルスルホコハク酸、ジアルキルスルホコハク酸、アルキルエーテルスルフェート、アルキルホスフェートエステル、糖脂質、アルキルグルコシド、アミンエトキシレート、アルキルフェノールエーテルスルフェート、アミドエトキシレート、およびこれらの任意の組み合わせが含まれる。

10

**【0091】**

本発明の別の実施形態によれば、シリル化樹脂は、水性亜鉛リッチプライマーまたは保護コーティング系、金属顔料ペースト分散物、金属ペースト分散物とプライマー用水性ラテックスまたは分散物の混合物、コーティングまたはインク、水性保護コーティング、水性ショッププライマー、金属顔料分散物および印刷インキまたはコーティングにおけるそれらの使用、アニオン性分散物およびカチオン性分散物などを含むがこれらに限定されない水性ラテックスおよび分散物用の架橋剤、(メタ)アクリル樹脂、およびエポキシ分散物、上記したのと同じ系のための接着促進剤、金属フィラーおよび顔料の分散のための添加剤またはバインダー類、炭酸カルシウム、カオリン、クレイその他のような無機フィラー用の顔料分散物、亜鉛および他の金属顔料を犠牲顔料として使用した水性保護コーティング、金属、プラスチックその他の基材用の水性装飾塗料において用いられる。

20

**【0092】**

本発明の別の実施形態によれば、水性コーティング組成物が提供され、それは溶媒含量の約5から約99重量パーセントの水、粒状金属、界面活性剤および本発明のシリル化樹脂を含む水性媒体を含む。

**【0093】**

コーティング組成物の粒状金属は一般に、微細化アルミニウム、マンガン、カドミウム、ニッケル、ステンレス鋼、スズ、マグネシウム、亜鉛、これらの合金、または鉄合金のような、任意の金属含量であってよい。本発明の別の実施形態によれば、粒状金属は、粉末またはペースト分散形態の亜鉛ダストまたは亜鉛フレークあるいはアルミニウムダストまたはアルミニウムフレークである。粒状金属は以上のものの任意の混合物であってよく、またそれらの合金および中間体の混合物を含んでよい。フレークは粉末状金属パウダーと混合してよいが、典型的にはパウダーの量は僅かである。金属粉末は典型的には、すべての粒子が100メッシュを通過し、そして主要量が325メッシュ(本願で使用する「メッシュ」は米国の標準ふるい系列である)を通過するような粒径を有する。粉末は一般に球形であり、これはフレークが枚葉状の性質有するのと異なる。

30

**【0094】**

本発明の別の実施形態によれば、金属粒子はアルミニウムと亜鉛の組み合わせである。金属粒子が亜鉛とアルミニウムの組み合わせである場合、アルミニウムはごく僅かな量、例えば粒状金属の約2から約5重量パーセントの少量で存在してよく、それでも依然として光輝性外観のコーティングをもたらす。通常、アルミニウムは粒状金属の少なくとも約10重量パーセントを占める。かくして多くの場合、かかる組み合わせにおけるアルミニウムと亜鉛の重量比は、少なくとも約1:9である。他方、経済的に、アルミニウムは有利には亜鉛とアルミニウムの合計の約50重量パーセントを超えず、したがってアルミニウムと亜鉛の重量比は1:1にまで到達しうる。コーティング組成物の粒状金属含有量は、最良のコーティング外観を維持するためには組成物の合計重量の約35重量パーセントを超えず、しかし所望とする光輝なコーティング外観を着実に達成するためには、通常は少なくとも約10重量パーセントを占める。有利には、アルミニウムが存在する場合、そ

40

50

して特にそれが他の粒状金属なしに存在する場合、アルミニウムは全組成物重量の約 1.5 から約 35 重量パーセントをもたらす。典型的には、粒状亜鉛が組成物中に存在する場合、それは全組成物重量の約 10 から約 35 重量パーセントをもたらす。金属は液体、例えばジプロピレングリコールまたはミネラルスピリットの僅かな量であってよい。粒状金属が関与している液体は通常ペーストとして利用され、それらのペーストは他の組成物成分と直接に使用可能である。しかしながら、粒状金属はまた、コーティング組成物中に乾燥形態で用いられてもよいことが理解されよう。

#### 【0095】

本発明の別の実施形態によれば、金属粒子は、防食顔料含有クロメート(例えば亜鉛クロメートおよび亜鉛カリウムクロメート)、ホスフェート含有顔料(例えば亜鉛ホスフェート、アルミノトリホスフェート、カルシウムマグネシウムホスフェート、バリウムホスフェート、アルミニウム亜鉛ホスフェート、モリブデート、タングステート、ジルコネートおよびバナデート)、5-ニトロフタル酸の亜鉛塩のような金属有機インヒビターまたはリン化鉄のような導電性顔料といった、腐食防止フィラーまたは顔料であることができる。

#### 【0096】

粒状金属の分散を補助する目的で、分散剤すなわち、本願で使用する用語では「湿潤剤」または「ウェット剤」として作用する界面活性剤を添加してよい。適切な湿潤剤または湿潤剤の混合物には、例えばノニオン性のアルキルフェノールポリエトキシ付加物のようなノニオン剤が含まれる。また、アニオン性湿潤剤も採用可能であり、これらは最も有利には泡立ちを制御されたアニオン性湿潤剤である。これらの湿潤剤または湿潤剤の混合物には、有機ホスフェートエステル、ならびにビストリデシルスルホコハク酸ナトリウムによって代表されるジエステルスルホスクシネートのようなアニオン剤が含まれる。そうした湿潤剤の量は、典型的には、全コーティング組成物の約 0.01 から約 3 重量パーセントの量で存在する。

#### 【0097】

組成物は pH 調節剤を含有してよいことが考慮されており、これは最終的な組成物の pH を調節することができる。通常、組成物は pH 調節剤がなければ、約 6 から約 7.5 の範囲内の pH である。理解されるように、コーティング組成物が生成されるに際して、特に組成物が全部ではないが幾つかの成分を有する一つまたはより多くの段階において、特定の段階における pH は 6 未満でありうる。しかしながら、コーティング組成物の生成が完了した場合、そして特にそれが熟成-この熟成については以下で説明する-された後、組成物は必要な pH を達成する。調節剤が使用される場合には、pH 調節剤は一般に、アルカリ金属の酸化物および水酸化物から選択され、コーティングの一体性を向上させるためにはリチウムおよびナトリウムが好ましいアルカリ金属である；またはそれは、一般に周期律表の IIA および IIB 族に属する金属の酸化物および水酸化物から選択され、これらの化合物はストロンチウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、亜鉛およびカドミウムの化合物のように、水溶液に可溶である。pH 調節剤はまた、別の化合物、例えば以上の金属の炭酸塩または硝酸塩であってもよい。

#### 【0098】

本発明の別の実施形態によれば、コーティング組成物は、本願で通常「ホウ酸成分」または「ホウ素含有化合物」と証するものを含有してよい。「成分」または「化合物」については、これらの用語が本願で使用されるところでは、「ホウ酸」として商業的に入手可能な、オルトホウ酸を使用することが便利であるが、メタホウ酸、テトラホウ酸、および酸化ホウ素のような、オルトホウ酸を加熱および脱水して得られる種々の製品を使用することも可能である。

#### 【0099】

コーティング組成物はまた、増粘剤を含有してよい。これまで考えられていたところでは、参照によってその全内容を本願に取り入れる米国特許第 5,868,819 号に記載されているように、増粘剤は重要な成分であった。しかしながら今般見出されたところでは、増粘剤を含まない実用的なコーティング組成物を製造可能であり、それでも貯蔵安定性

10

20

30

40

50

のような所望のコーティング組成物特性を達成可能である。かくして本発明については、増粘剤は任意選択的な置換成分である。増粘剤は存在する場合には、組成物の合計重量の約0.01から約2.0重量パーセントの量を占めることができる。この増粘剤は、「Cellulose」(商品名)増粘剤などの水溶性セルロースエーテルであることができる。適切な増粘剤には、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、メチルエチルセルロースのエーテル、またはこれらの物質の混合物が含まれる。これらのセルロースエーテルは、コーティング組成物の増粘性を増大させるために、水溶性である必要があるが、有機液体に可溶である必要はない。増粘剤が存在する場合、組成物に有利な増粘性を付与するためには約0.02重量パーセント未満の増粘剤では不十分であるが、組成物中の約2重量パーセントよりも多い増粘剤は、作業性を困難にする組成物をもたらすような粘度の上昇につながりうる。本発明の実施形態によれば、有害な粘度上昇なしに増粘を行うためには、全組成物に約0.1から約1.2重量パーセントの増粘剤が含有される。理解されるように、セルロース系の増粘剤を使用することが考慮されており、したがって増粘剤は本願においてセルロース系増粘剤として参照されてよいが、幾つかのまたはすべての増粘剤が別の増粘剤成分であってもよい。そうした他の増粘剤には、キサンタンガム、ウレタン会合性増粘剤および非ウレタンノニオン会合性増粘剤のような会合性増粘剤が含まれるが、これらは典型的には不透明で、例えば100℃超で沸騰する高沸点の液体である。他の適切な増粘剤には、高度選鉱されたヘクトライトクレイおよび有機変性され活性化されたスメクタイトクレイのような、変性クレイが含まれる。さらに他の適切な増粘剤には、酢酸セルロースブチレートおよびポリアミドワックス増粘剤が含まれる。増粘剤が使用される場合、増粘剤は通常、破碎されたペースト状中間体であり、また増粘剤が表出するのを避けるため、塗料製造の初期段階において添加される。

#### 【0100】

コーティング組成物は、以上に列挙した成分に加えて、さらに追加的な成分を含んでよい。これらの他の成分には、ホスフェートを含んでよい。理解されるように、リン含有置換基は、僅かに可溶または不溶な形態であるとしても、例えばリン化鉄のような顔料として存在してよい。この追加的な成分は多くの場合、金属コーティング技術において、いくらかの耐食性または耐食性向上をもたらすため、しばしば採用されている無機塩などの物質である。物質には硝酸カルシウム、リン酸二アンモニウム、スルホン酸カルシウム、1-ニトロプロパンリチウムカーボネート(pH調節剤としても有用)その他が含まれ、また使用された場合、これらは最も普通にはコーティング組成物中に、組み合わせた合計で約0.1から約2重量パーセントの量で用いられる。リチウムカーボネートが腐食防止剤およびpH調節剤としても使用されるといったように、用途の組み合わせについて用いられる場合は、そうした追加的な成分は約2重量パーセントよりも多く存在してよい。最も普通には、コーティング組成物はそうした追加的な成分を含まない。

#### 【0101】

本発明の別の実施形態においては、処方には必要な場合、発泡を低減させまたは脱気を補助するための表面活性剤を含むことができる。この消泡及び脱気剤は、鉱油系材料、シリコン系材料、ポリエーテルシロキサンまたはこれらの任意の組み合わせを含んでよい。この表面活性剤の濃度は、活性材料の約0.01重量パーセントから約5重量パーセントの範囲に調節可能である。活性材料とは、メルカプト官能性ケイ素化合物(a)、反応性樹脂(b)、そして存在する場合には、硬化剤(c)の重量の合計である。表面活性剤は、純物質として、あるいは水または最終の水性組成物へと分散させるのに適した任意の他の溶媒中の分散物として使用してよい。

#### 【0102】

コーティング組成物はまた、増大した耐損傷性、低減した摩擦係数、艶消し効果、および改善された耐摩耗性のように、コーティング組成物の表面を修正するための表面効果剤を含んでよい。例に含まれるものとしては、例えばSilwet登録商標L-7608およびMomentive Performance Materials社から入手可能な他のバリエーションのような、

シリコーンポリエーテルコポリマーがある。

【0103】

本発明のコーティング組成物には、典型的な架橋剤も使用可能である。例えば架橋剤は、エポキシ硬化剤、アミノ剤、アミノアミド剤、エポキシアミノ付加物、メラミン、無水物、ポリカルボン酸無水物、カルボン酸樹脂、アジリジン、有機官能性シラン、その他であることができる。

【0104】

以上に記載した添加剤は、本発明により製造されるシリル化樹脂を使用する任意の段階において、または本発明により製造される水性組成物の異なる製造工程のいずれかにおいて添加することができる。

10

【0105】

コーティング処方または防腐防止剤を含有してよい。防止剤の例としては、クロメート、ナイトライトおよびナイトレート、ホスフェート、タングステートおよびモリブデートを含んでよく、また有機インヒビターは安息香酸ナトリウムまたはエタノールアミンを含む。

【0106】

本発明の別の実施形態によれば、本発明のシリル化樹脂を使用して本願で説明されている処方は、クロムフリー(クロムを含まない)であってよい。本発明の別の実施形態によれば、本発明のシリル化樹脂を使用して、クロム含有処方を調製することが望ましくあつてよい。そうしたクロム含有の耐食性顔料は、例えば、亜鉛カリウムクロメートおよび亜鉛テトラヒドロキシクロメートのような亜鉛クロメートある。他の耐食性顔料には、モリブデート、タングステート、ジルコネート、バナデート、亜鉛ホスフェート、クロムホスフェート、アルミニウムトリホスフェート、バリウムホスフェート、およびアルミニウム亜鉛ホスフェートが含まれてよい。こうした耐食性顔料はまた、例えば5-ニトロフタル酸の亜鉛塩のような有機防腐防止剤と組み合わせてよい。

20

【0107】

代替的には、水溶液中の粒状金属の分散物を含む、本発明の水性組成物が提供され、この水溶液は、本願で上記に記載した少なくとも一つのシリル化樹脂を、界面活性剤、pH調節剤、共溶媒、シランモノマー、バインダー、および例えば増粘剤、架橋剤などのコーティングに典型的に使用される他の任意の成分からなる群より選択される一つまたはより多くの任意選択成分と共に含む。

30

【0108】

バインダーは、無機バインダーおよび／または有機バインダーであることができる。無機バインダーは、シリケート、エチルシリケート、シリカナノ粒子溶液またはシリコーン樹脂であることができる。

【0109】

有機バインダーは、ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルコポリマー、酢酸ビニルコポリマー、酢酸ビニルコポリマー、アクリル系コポリマー、スチレンブタジエンコポリマー、アクリレート、アクリレートコポリマー、ポリアクリレート、スチレンアクリレートコポリマー、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアミド、ポリアミドアミン樹脂、ポリビニルエーテル、ポリブタジエン、ポリエステル樹脂、オルガノシリコーン樹脂、オルガノポリシロキサン樹脂、およびこれらの任意の組み合わせであることができる。ニトロセルロース樹脂、カルボキシメチルセルロース、有機酸のセルロースエステル、ヒドロキシメチルまたはエチルセルロースのようなセルロースエーテルといったセルロース誘導体のような天然バインダー、変性天然ラバー、天然ゴムまたは前述したポリマーおよびコポリマーの溶液形態。

40

【0110】

有機バインダーはまた、ノニオン性安定化樹脂、アニオン性安定化乳化物、またはカチオン性安定化乳化物であることができる。

50

## 【0111】

コーティング組成物は、各種の手順で処方することができる。例えば上述した本発明に従ってシリル化樹脂を直接的に使用することに代えて、シリル化樹脂は濃縮された形態で、またはシリル化樹脂を希釈剤と混合したような、シリル化樹脂のより希薄なプレミックスとして、結合剤として使用してよい。希釈剤は、水、または水とホウ酸成分、または水とアセトンなどの低沸点有機溶媒といった、コーティング組成物の液体媒体を提供する置換物から選択してよい。加えて、シリル化樹脂結合剤は最初は、他の必要な組成物成分のいずれかと混合されてよいと考えられる。かくして、希釈剤中といったような液体状のシリル化樹脂は、固体状または液体状の他のコーティング組成物成分と混合されてよい。しかしながら、任意の組成物において、それは殆ど通常、その組成物に粒状金属が添加される前に存在している。

10

## 【0112】

加えて、シリル化樹脂は、上記に説明した本発明によれば、多くの異なる用途を持つ多くの異なる処方中に取り入れてよい。例えば、本発明の例示的な実施形態によれば、水性組成物が提供され、それは本願で上記に記載した本発明によって作成された少なくとも一つのシリル化樹脂を、界面活性剤、pH調節剤、共溶媒、シランモノマー、バインダー、架橋剤および顔料ペースト分散物からなる群より選択された一つまたはより多くの任意選択成分と共に含む。シリル化樹脂は、第一の実施形態では組成物の約0.05から約40重量パーセントの範囲で、第二の実施形態では組成物の約0.1から約20重量パーセントの範囲で、第三の実施形態では組成物の約0.1から約10重量パーセントの範囲で、第四の実施形態では組成物の約0.5から約10重量パーセントの範囲で存在する。

20

## 【0113】

組成物の成分を一緒にする場合には、コーティング組成物をどのように調製するかについて、パッケージングの概念、ならびに処方上の判断を考慮に入れることが可能である。かくして考慮されるように、他の組成物プレミックスでは、全部よりも少ないコーティング組成物の成分が存在してよい。それは例えば、湿潤剤、または湿潤剤とホウ酸成分、または水性媒体とホウ酸成分を含むことができる。そうしたプレミックスは、水性媒体を含みまたは含まず、また有機液体を含みまたは含まない液体から構成されていてよい。

## 【0114】

さらに貯蔵安定性を考えると、組成物はすべてのコーティング組成物成分の一液型処方、または二液型処方であってよい。最終的なコーティング処方、および個別のプリブレンドパッケージは、濃縮形態で調製されてよいことが理解されよう。

30

## 【0115】

粒子状アルミニウムがコーティング組成物に使用される場合、特に粒子状亜鉛と粒子状アルミニウムの両方が用いられる場合、上記のパッケージ化の概念の変種を用いてよい。本発明の別の実施形態によれば、亜鉛とアルミニウムの組み合わせを使用し、パッケージ化しやすい、約0.1から15パーセントの湿潤剤、約0.1から5パーセントのホウ酸成分、約0.5から35パーセントのシラン結合剤、および混合物の合計重量を100重量パーセントで提供するためのバランス量の水性媒体の混合物から始めるのが望ましい。この混合物中に、粒状金属を通常はフレークとして、例えば亜鉛フレークとして分散させることができる。追加の水性媒体を添加してよく、それによって得られる金属含有分散物は、約25から約45重量パーセントの粒状金属と、約40から約60重量パーセントまでの水性媒体を含むことができ、これらの両者は得られる金属含有分散物の合計重量を基準とする。

40

## 【0116】

典型的には、次いで、粒子状アルミニウムを最終コーティング組成物中へと導入するための、追加のパッケージ化前駆体ブレンドが別個に調製される。この粒子状アルミニウムは一般にアルミニウムフレークであるが、フレーク状の他の金属、例えば亜鉛フレークも、アルミニウムと共に存在してよいことが理解されよう。

## 【0117】

50

一液型処方として作成される場合であっても、最終のコーティング組成物は非常に望ましい貯蔵安定性を有する。このことは、本発明によるシリル化樹脂の結合能力が、長期の貯蔵中に、粒状金属を他の組成物成分との有害な反応から保護することを確認している。こうした長期の貯蔵安定性は、水希釈系において認識される粒状金属の反応の問題、例えば粒子状亜鉛を含有する水性組成物からの水素ガスの発生からすれば、予期しないことであった。しかしながら単一のパッケージとして長期貯蔵を行った後においてさえ、本発明の組成物は取り出して、素早く攪拌するなどによってコーティング用途のために調製し、次いで容易に適用することができる。得られるコーティングは、新たに調製された組成物から適用されたコーティングの所望の耐食性、そして多くの場合は他のコーティング性能を有しうる。

10

**【0118】**

一つの実施形態において、コーティング組成物の浴が調製された場合には、このブレンドを熟成させることが望ましい。熟成は、よりよいコーティング性能をもたらすのを助けることができる。通常、ブレンドの熟成は少なくとも1時間、そして有利には少なくとも約2時間から約7日間、またはそれ以上である。1時間未満の熟成は、所望の浴特性の発現には不十分でありえ、これに対して、7日間を超える熟成は不経済でありうる。

**【0119】**

最終のコーティング組成物は、新たに調製されようと貯蔵後であろうと、浸漬ドレーンおよび浸漬回転法手順といった浸漬コーティング法を含む浸漬技術のような、種々の技術によって適用されてよい。成分に適合性がある場合には、コーティングは、スプレーコーティング、フローコーティング、カーテンコーティング、ブラシコーティング、ローラーコーティング、およびスクリーン印刷法、および以上のものの組み合わせを含むものによって適用可能である。また、スプレー技術ならびにその組み合わせ、例えばスプレーおよびスピンならびにスプレーおよびブラシ技術を使用することが考慮される。高温にあるコーティング物品は、多くの場合過剰な冷却を行うことなしに、浸漬回転法、浸漬ドレーン、またはスプレーコーティングといった手順によってコーティングされてよい。

20

**【0120】**

コーティングされた(例えば保護された)基材は、任意の基材、例えばセラミックまたは類似の基材であることができるが、最も特定のには亜鉛または鉄、例えばスチール、例えば冷間圧延スチールの基材といった金属基材であり、その場合に重要な考慮事項は、そうしたどのような基材もコーティング用の熱硬化条件に耐えるということである。「亜鉛」基材の意味するところは、亜鉛または亜鉛合金の基材、または亜鉛または亜鉛合金でコーティングされたスチールのような金属、ならびに亜鉛を金属間化合物混合物中に含有する基材である。同様に基材の鉄は、合金または金属間化合物混合物の形態であることができる。特に基材が金属基材、最も普通には鉄系基材の場合は、下塗りコーティングを適用する前に、それらを例えばクロメートまたはホスフェート処理によって前処理してよい。かくして、基材は前処理して、例えばリン酸鉄コーティングを平方フィート当たり約50ミリグラムから平方フィート当たり約100ミリグラム( $\text{mg}/\text{ft}^2$ )の量で、あるいはリン酸亜鉛コーティングを平方フィート当たり約200から約2,000ミリグラムの量で有してよい。

30

40

**【0121】**

別の実施形態においては、これらの方法は一般に、結果的に0.1マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )から50マイクロメートル、好ましくは1から10マイクロメートルの範囲の厚みを有する硬化コーティングとなる、組成物の層を基材にもたらす。より好ましくは、硬化コーティングの厚みは3マイクロメートルまたはそれ超である。本発明の組成物が適用された後、組成物は典型的には通常は0から200℃、好ましくは20から150℃、そしてより好ましくは40から100℃の温度において、1秒から24時間、好ましくは10秒から1時間乾燥されて、揮発性成分が必要に応じて除去され、その後放射線に曝露されて組成物が硬化される。

**【0122】**

50

適用されたコーティング組成物を有する基材については、続いての基材上の組成物の硬化は通常、熱風オープンでの硬化であるが、他の硬化手順、例えば赤外線焼成および誘導加熱硬化を使用することも可能である。別の実施形態においては、コーティング組成物は高温、例えば約  $450^{\circ}\text{F}$  ( $232^{\circ}\text{C}$ ) 程度の、しかし通常はより高い熱風温度で熱硬化される。この硬化は典型的には、通常は金属のピーク温度として、少なくとも約  $450^{\circ}\text{F}$  ( $232^{\circ}\text{C}$ ) の基材温度をもたらし、熱風温度は  $650^{\circ}\text{F}$  ( $343^{\circ}\text{C}$ ) 程度といったようにより高くあってよいが、経済面から、基材温度は約  $450^{\circ}\text{F}$  ( $232^{\circ}\text{C}$ ) を超える必要はない。熱風対流オープンにおけるような硬化は、数分間実行することができる。硬化時間は5分未満であってよいが、より典型的には約10から約40分程度である。理解されるように、硬化時間および硬化温度は、一層より多いコーティングが適用されている場合や、続いて適用された熱硬化性トップコートが使用される場合には、影響を受けうる。かくして、高温でより長い硬化時間焼成される一層またはより多くの追加コーティングやトップコートが適用されることになる場合は、より短時間で低温の硬化を行うことが可能である。また、一層より多いコーティングが適用されたり熱硬化性トップコートが適用される場合には、最初のコーティングまたは下塗りコーティングは、これまで説明したように、乾燥を必要とするだけでよい。次いで硬化は、多くの場合にウェットオンウェットコーティング適用と称される、第二のコーティング、または熱硬化性トップコートの適用の後に行うことができる。再仕上げ技術においては、硬化は室温から約  $60^{\circ}\text{C}$  である。自動車部品および付属品については、硬化温度は典型的には、低温焼き付けプラスチックについては  $48^{\circ}\text{C}$  から  $82^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、また  $83^{\circ}\text{C}$  から  $121^{\circ}\text{C}$  の範囲にある。もとの装置材料においては、典型的な硬化温度(高温焼き付け)は金属について  $93^{\circ}\text{C}$  から  $140^{\circ}\text{C}$  である。コイルコーティングおよび押し出しコーティングは典型的には、 $148^{\circ}\text{C}$  よりも高い温度で硬化する。

#### 【0123】

金属基材上に得られるコーティングの重量は、相当程度に変動してよいが、しかし常に、平方フィート当たり  $500$  ミリグラム ( $\text{mg}/\text{ft}^2$ ) よりも多いコーティングを供給する量で存在する。量がより少ないと、所望の通り向上された耐食性は導かれない。有利には、最適な耐食性を得るためには、コーティングされた基材の平方フィート当たり約  $1,000$  ミリグラム よりも多いコーティングが存在するが、最も典型的には平方フィート当たり約  $2,000$  から  $5,000$  ミリグラムのコーティングが存在する。このコーティングは一般的には、金属の平方フィート当たり約  $400$  ミリグラムから平方フィート当たり約  $4,500$  ミリグラムで存在する。

#### 【0124】

別の実施形態においては、本発明の組成物を硬化する目的で、放射線にUV線を使用することが望ましい。使用されるUV線は一般に、波長が  $400$  ナノメートル ( $\text{nm}$ ) またはそれ未満のものを含む。光源としては、例えば、金属ハロゲンランプまたは水銀ランプ(高圧型、中圧型、または低圧型であってよい)を  $0.01$  から  $10$  ジュール毎センチメートル ( $\text{J}/\text{cm}$ )、好ましくは  $0.1$  から  $3$  ジュール毎センチメートル ( $\text{J}/\text{cm}$ ) の線量で使用してよい。

#### 【0125】

使用に先立ち、コーティングされた基材は、例えばシリカ物質でトップコートされてよい。用語「シリカ物質」は、本願でトップコートについて使用するところでは、シリケートおよびコロイド状シリカの両方を含むことを意図している。コロイド状シリカは、溶剤系および水系の両方のコロイド状シリカを含み、経済面から水系のコロイド状シリカが最も有利である。典型的には、例えばそうしたコロイド状シリカは、例えば約  $5$  重量パーセントまでの上述した水溶性セルロースエーテルのような増粘剤を追加成分として含有することができる。また少量の、例えば  $20$  から  $40$  重量パーセント、また通常はより少ない量のコロイド状シリカを、コロイド状アルミナによって置き換えることもできる。一般に、コロイド状シリカを使用すると、下塗り(アンダーコート)された基材材料上に、シリカ物質の重いトップコートがもたらされる。 $50$  重量パーセントまでの固形分を含有するコ

ロイド状シリカを使用することが考慮されているが、しかし典型的には、例えばトップコートのスプレー塗布が使用される場合には、より濃縮されているシリカは希釈される。

#### 【0126】

トップコート用シリカ物質がシリケートの場合、それは有機または無機シリケートであってよい。有用な有機シリケートには、アルキルシリケート、例えばエチル、プロピル、ブチルおよびポリエチルシリケート、ならびにエチレングリコールモノエチルシリケートのようなアルコキシシリケートが含まれる。経済面からより一般的には、有機シリケートはエチルシリケートである。有利には、最良の経済性および耐食性挙動の面からは無機シリケートが使用される。これらは典型的には水溶液として用いられるが、溶媒系の分散物もまた使用してよい。シリケートに関して本願で使用する時、用語「溶液」は真の溶液およびヒドロゾルを含むことを意味している。好ましい無機シリケートは、ナトリウム、カリウム、リチウム、およびナトリウム／リチウムの組み合わせ、並びに他の関連する組み合わせを含む水溶性シリケートである、水性シリケートである。

10

#### 【0127】

シリカ物質のトップコート組成物中には、他の成分、例えば湿潤剤および着色剤が存在してよく、またこの組成物は所望ならばクロム置換基を含んでよいが、しかし完全にクロムフリーのコーティングをもたらすため、上に定義したようにクロムフリーであることができる。存在してよい物質にはさらに、増粘剤および分散剤、ならびにpH調節剤が含まれるが、向上されたコーティング組成物の安定性および補強されたコーティング一体性を組み合わせてもたらすため、これらのすべての成分は合計で、典型的にはトップコート組成物の約5重量パーセント超にはならず、通常はそれ未満である。シリカ物質のトップコート組成物は、浸漬ドレーンおよび浸漬回転法を含む浸漬技術といった、コーティング組成物について使用される上記の種々の技術の任意のものによって、適用してよい。

20

#### 【0128】

どのようなコーティング手順によっても、トップコートはコーティングされた基材の平方フィート当たり約50ミリグラム( $\text{mg}/\text{ft}^2$ )を上回る量で存在すべきである。経済面から、硬化トップコートについてのトップコート重量は、コーティングされた基材の平方フィート当たり約2,000ミリグラムを超えない。この範囲は、硬化したシリカ物質のトップコートについてのものである。好ましくは、最良のコーティング効率およびシリカ物質のトップコートの経済性からすると、トップコートは、硬化したシリケートトップコートの平方フィート当たり約200から約800ミリグラムをもたらす無機シリケートである。

30

#### 【0129】

シリカ物質のトップコートの硬化については、使用される特定のシリカ物質に応じて、硬化条件を選択するのが典型的である。コロイド状シリカについては、風乾が十分でありうるが；しかし効率面からは、すべてのシリカ物質について、高温での硬化が好ましい。高温での硬化については、風乾のような乾燥を先行して行うことができる。先行乾燥を行うかどうかに関わらず、コロイド状シリカおよび有機シリケートについては、低い硬化温度、例えば約65℃から約149℃が有用である。無機シリケートについては、硬化は典型的には、約149℃から約260℃程度の温度で行われる。一般に、金属のピーク温度として約65℃から約427℃またはそれ超程度の硬化温度が有用でありうる。より高い温度においては、硬化時間は約10分と速くてよいが、より長い、約20分までの硬化時間がより普通である。また物品は、物品が水希釈性コーティング組成物の硬化から生ずるような高温状態にある間に、シリカ物質のトップコートでトップコートすることができる。これはスプレーコーティングまたは浸漬ドレーンによって、すなわち高温の物品をトップコート組成物中に浸漬することなどによって行うことができ、これによって物品の冷却がもたらされうる。トップコート組成物から取り出した際に、物品から液切りが可能である。トップコート硬化の幾らかまたは全部を、この操作によって達成することが可能である。

40

#### 【0130】

50

水希釈性コーティング組成物からのコーティングが塗布された基材は、使用前に、任意の他の適切なトップコート、すなわち電着プライマーおよび典型的には電気抵抗溶接前に適用されてよい亜鉛リッチプライマーのような溶接可能プライマーを含む、塗料またはプライマーでさらにトップコートされてよい。トップコート塗料はバインダー中に顔料を含んでいてよく、または例えば一般的にはセルロースラッカー、樹脂ワニス、および例えば桐油ワニスのような含油樹脂ワニスといった無着色のものであることができる。塗料は溶媒で希釈可能であり、または、例えば変性または可溶性アルキドなどのラテックスまたは水に可溶の樹脂といった、水希釈性のものであってよく、あるいは塗料はポリエステルやポリウレタンにおけるように反応性溶媒を有することができる。使用可能なさらなる適切な塗料には、フェノール樹脂塗料などの油性塗料、溶剤希釈されたアルキド、エポキシ、

10

#### 【0131】

特に興味深いこととして、水希釈性コーティング組成物からのコーティングが塗布された基材は、電着による塗料の付着に特に適した基材を形成可能である。膜形成性材料の電着は周知であり、浴中において、または一つまたはより多くの顔料、金属粒子、乾性油、染料、増量剤などを含有してよい浴中において、単純に膜形成性材料を電着することを含むことができ、そして浴は分散物または見かけ上の溶液等であってよい。膜形成性材料として有用な幾つかの周知の樹脂材料には、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、アクリレート樹脂、炭化水素樹脂、およびエポキシ樹脂が含まれ、そうした材料は、エチレングリコール、一価アルコール、エーテル、およびケトンのような炭化水素を含む、他の有機モノマーおよび／またはポリマーと反応させることができる。

20

#### 【0132】

適切なトップコート組成物は、着色された分散物または乳化物であってよい。これらには、液体媒体中へのコポリマー分散物、ならびに適切なワックスの水性乳化物および分散物が含まれる。物品は、これらの組成物中でトップコートすることができ、その物品は、浸漬ドレーンまたはスプレーコーティング操作などの手順によって適用された水希釈性コーティングの硬化後のごとく、高温状態にある。そうした冷却コーティング操作によって、さらに加熱を行うことなしに、トップコート全部の硬化を達成してよい。

#### 【0133】

コーティングを行う前には、殆どの場合、完全に洗浄し脱脂するなどにより、基材表面から異物を除去することが望ましい。脱脂は既知の剤、例えばメタケイ酸ナトリウム、苛性ソーダ、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどを含有する剤を用いて、達成してよい。洗浄およびマイルドな研磨処理を組み合わせた市販のアルカリ洗浄組成物、例えばリン酸三ナトリウム-水酸化ナトリウム水溶液を、洗浄に用いることができる。洗浄に加えて、基材には洗浄およびエッチング、または洗浄およびショットブラストを施してよい。

30

#### 【0134】

さらに、有機および無機バインダーは、イソシアネート、エポキシ硬化剤、アミノまたはアミノアミド剤、エポキシアミノ付加物、カルボジイミド、メラミン、無水物、ポリカルボン酸無水物およびカルボン酸樹脂、アジリジン、チタネート、有機官能性チタネート、エポキシシラン、アミノシラン、イソシアネートシラン、メタクリルシラン、ビニルシランといった有機官能性シランのような、外部からの架橋剤を用いて硬化することができる。

40

#### 【0135】

本願のさらに別の実施形態においては、上述のシリル化ポリマーを無機フィラーおよび任意選択的に、硬化触媒、および可塑剤、揺変剤、酸化防止剤、紫外線安定剤および接着促進剤のような一つまたはより多くの任意選択的な従来の機能性助剤と共に完全に混合することにより、上述したシリル化ポリマーからシーラント組成物を得ることができる。種々の成分の効果的な混合は、ダブルプラネタリーミキサー(バッチ法)を使用して達成可能である。しかしながら、シーラントはまた、連続法を使用して製造することもできる。典

50

型的には、シリル化ポリマー、フィラー、安定剤および可塑剤は約60℃で約60から約90分間混合される。約50℃に冷却した後に、所望のシラン接着促進剤、脱水剤および硬化触媒が添加され、混合物は約30分間攪拌される。

#### 【0136】

無機フィラー粒子の例に含まれるものとしては、シリカ粒子、ガラス粒子、アルミナ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、タルク、酸化チタン、その他が挙げられる。これらの中で、シリカ粒子、ガラス粒子、炭酸カルシウム、およびタルクが望ましい。シリカ粒子は、Nipsil E220A、E220、K300、E1011、HD、E743、SS-10F、SS-178B(日本シリカ工業社製造)、Sildex H31、H32、L-31(旭硝子社製造)、SO-E2、SO-E3、SO-E5(アドマテックス社製造)、およびその他の商品名の下に商業的に入手可能である。

10

#### 【0137】

タルクは、商品名LMS-300、LMS-200、LMS-100、LMP-100、LMG-100、LMR-100、PKP-53(富士タルク工業社製造)の下に商業的に入手可能である。炭酸カルシウムは、商品名Calcies、Calcies-P、PL、-X、Star Brandマイクロ炭酸カルシウム(神島化学工業社製造)の下に商業的に入手可能である。これらの無機粒子は、単独でまたは二またはより多くの組み合わせで使用してよい。

#### 【0138】

本発明のシリル化樹脂の量、またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび/または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物の合計重量が100重量部であるとき、無機粒子の割合は好ましくは0.2から5重量部、そしてより好ましくは0.3から2重量部である。無機粒子の割合が0.1重量部未満の場合は、指紋の付着や表面滑り性に対する抵抗が不十分である。

20

#### 【0139】

この分野で典型的に用いられる可塑剤は、本発明において、伸びを増大させてフィラーを高いレベルで使用するのを容易にすべく使用するのに適している。例示的な可塑剤には、フタレート、ジプロピレンジベンゾエートおよびジエチレングリコールジベンゾエートおよびこれらの混合物、エポキシか大豆油およびその他が含まれる。ジオクチルフタレートおよびジイソデシルフタレートの有用な供給元には、ExxonMobil Chemical社から商品名Jayflex登録商標DOPおよびJayflex登録商標DIDPの下に入手可能なものが含まれてよい。ジベンゾエートは、Velsicol Chemical社からBenxoflex登録商標9-88、Benxoflex登録商標400として入手可能である。可塑剤は典型的には、第一の実施形態においては、本発明のシリル化樹脂、またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび/または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物の合計重量100部当たり、約100部までの量で存在し、第二の実施形態においては、本発明のシリル化樹脂、またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび/または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物の合計重量100部当たり、約40から約80部の量で存在する。

30

40

#### 【0140】

本発明のシーラント組成物は典型的には、紫外線防止剤および/または酸化防止剤を、第一の実施形態においては、本発明のシリル化樹脂、またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび/または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物の合計重量100部当たり、約0から約5部の範囲の量で、そして第二の実施形態においては、本発明のシリル化樹脂、またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび/または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物の合計重量100部当たり、約0.5から約2.0部の範囲の量で取り入れる。代表的な添加剤には、限定するものではないが、Tinuvin登録商標

50

770、Tinuvin 登録商標 327、Tinuvin 登録商標 213、Tinuvin 登録商標 622 および Irganox 登録商標 1010 が含まれる。これらの安定化剤は単独または組み合わせて使用可能である。

#### 【0141】

適切な硬化剤(c)には、硬化剤が触媒であるとき、ブレンステッド酸、ブレンステッド塩基、ルイス酸、ルイス塩基、および金属触媒が含まれる。本発明の別の実施形態によれば、硬化触媒はスズ、ビスマス、ジルコニウム、またはチタンからなる群より選択される金属触媒であることができる。しかし一つの非限定的な実施形態においては、硬化触媒はスズ触媒以外、またはスズ触媒を除外することができる。

#### 【0142】

種々の揺変剤または垂れ落ち防止剤には、各種のヒマシ油ワックス、ヒュームドシリカ、処理クレイおよびポリアミドが含まれる。これらの添加剤は典型的には、本発明のシリル化樹脂、またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび/または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物の合計重量100部当たり、約1から約10部を占める。本発明の別の実施形態によれば、これらの添加剤は、本発明のシリル化樹脂、またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび/または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物の合計重量100部当たり、約1から約6部を占める。揺変剤には、Degussa社からのAerosil 登録商標、Cabot社からのCab-O-Sil 登録商標 TS720、CasChem社からのCastorwax 登録商標、Rheox社からのThixatrol 登録商標 および Thixcin 登録商標、および King Industries 社からの Disparlon 登録商標 として入手可能なものが含まれる。

#### 【0143】

本発明のシーラント組成物は、他の添加剤を含んでよい。そうした他の添加剤の例には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリル基含有モノマーのポリマーおよびN-ビニルピロリドン、ウレタンアクリレート、ビニルエーテル、プロペニルエーテル、マレイン酸誘導体のような重合性化合物、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー、スチレン/エチレン/ブテン/スチレンブロックコポリマー、スチレン/イソブレン/スチレンブロックコポリマー、スチレンを主鎖成分として有するアクリル基含有樹脂、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素含有オリゴマー、シリコーン含有オリゴマー、およびポリスルフィド型オリゴマーのような、ポリマーまたはオリゴマーが含まれる。本発明の製造においては各成分の混合順序は本質的ではないが、操作の簡便性および無機粒子の分散の観点から、成分(a)、(b)および存在するならば(c)の混合物に対して無機粒子を添加し、そして上記の任意選択的成分を必要に応じて添加し、無機粒子が均一に分散するまで、得られた混合物を攪拌することが望ましい。得られた組成物の25℃における粘度は一般に、1から10,000 mPa-s、好ましくは5から1,000 mPa-sである。

#### 【0144】

本発明の別の実施形態によれば、混合後、シーラントは約23℃および約50%の相対湿度で3日間、そして約37℃および約95%の相対湿度でさらに4日間硬化させてよい。硬化したシーラントの物性は次いで、米国材料試験協会(ASTM)の方法D412およびD624を用いて、引張試験、引裂試験、および伸び試験によって求められる。

#### 【0145】

本発明のシリル化ポリマーは、湿気(水蒸気、液体の水、水系、その他)に曝露されることによって、加硫または硬化により、架橋した三次元網状構造となる。硬化速度は、大気温度、相対湿度、その他に依存する。本発明の別の実施形態によれば、シリル化ポリマーは、シリル化ポリマーおよびシリル化ポリマーの架橋、または加硫を容易にするための触媒を含む、シーラント組成物の形態で用いられる。これらの組成物は、本発明の一部を形成する。

## 【0146】

また、湿気硬化型のシーラント組成物が提供され、これは湿気硬化型ポリマーおよび少なくとも一つのフィラーを含む。湿気、例えば大気中の水分に対して曝露することによる湿気硬化型シーラントの硬化は、硬化したシーラントをもたらす。本願の一つの特定の実施形態においては、一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレートを含む反応性樹脂(b)を含む湿気硬化型シーラント組成物、またはシリル化樹脂を形成する成分(a)および(b)の反応生成物、および得られる硬化シーラントが提供される。

## 【0147】

本発明のシリル化樹脂および／または本発明のメルカプト官能性ケイ素化合物(a)と少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基含有反応性樹脂(b)の反応性組成物はまた、別の表面に対して接着する性能が非常に望ましいシーラント組成物用の、接着促進剤として有用である。この用途においては、本発明のシリル化樹脂および／またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物は、典型的には、シーラントまたは接着剤組成物の配合の後の方の段階の間に添加される。これらの材料は典型的には、第一の実施形態においては、組成物の約0.25から約5重量パーセントのレベルで、第二の実施形態においては、組成物の約0.50から約2.5重量パーセントのレベルで、第三の実施形態においては、組成物の0.8から1.5重量パーセントのレベルで用いられ、ここで成分(a)および(b)の反応性組成物の重量は、これら二つの成分の合計重量に基づいている。

## 【0148】

本発明のシリル化樹脂および／または本発明のメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物に加えて、適切な他の接着促進剤には、限定するものではないが、Momentive Performance Materials社から入手可能なSilquest登録商標A-1120シラン、Silquest登録商標A-2120シラン、Silquest登録商標A-1170シラン、およびSilquest登録商標A-187シランが含まれてよい。

## 【0149】

本発明の別の例示的な実施形態によれば、シーラント組成物が提供され、これはすべてが加水分解性アルコキシ基である同数の加水分解性部位を所有するシランの加水分解によって生成されるものと比較して、加水分解された場合に低減された量の揮発性有機化合物を生成する接着促進剤として、本発明のシリル化樹脂および／またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の反応性組成物と、そして揺変剤、可塑剤、安定剤、顔料、およびフィラーからなる群より選択される一つまたはより多くの任意選択的成分を含む。

## 【0150】

本発明のさらに別の例示的な実施形態によれば、本発明のシリル化樹脂および／またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物、および触媒を含むシーラント組成物が提供され、これは加水分解された場合に、すべてが加水分解性アルコキシ基である同数の加水分解性部位を所有するシランの加水分解によって生成されるものと比較して、低減された量の揮発性有機化合物を生成し、また揺変剤、可塑剤、安定剤、顔料、およびフィラーからなる群より選択される一つまたはより多くの任意選択的成分を含む。

## 【0151】

本発明のシリル化樹脂および／または本発明のメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の反応性組成物は、建造物、航空機、浴室建具、自動車設備、または改良された伸びおよび可撓性を持つエラストマー系ポリマーが望まれるどこについてでも、コーキングおよびシール用途に有用である。これらのシリル化樹脂および／またはメルカプト官能性ケ

イ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物について所望とされる別の特徴は、湿ったまたは濡れた表面に適用され、有害な影響なしに架橋エラストマーへと硬化され、この硬化製品が比較的短時間の間にタックフリー(非粘性)となる性能である。さらにまた、本発明の硬化ポリマーは単独で、またはプライマーに補助されて、ガラス、磁器、木材、金属、ポリマー材料その他のような広範な各種基材に対して強く接着するため、任意のタイプのコーキング、接着および積層用途に特に適したものとなる。

#### 【0152】

一つの実施形態において、本発明のシリル化樹脂は、全固形分含量に基づいて約5重量パーセント以下のケイ素を含む。別の実施形態においては、本発明のシリル化ポリマーは、全固形分含量に基づいて約2重量パーセント以下のケイ素を含む。さらに別の実施形態においては、本発明のシリル化ポリマーは、全固形分含量に基づいて約1重量パーセント以下のケイ素を含む。

10

#### 【0153】

本発明の別の実施形態によれば、本発明のシリル化樹脂および／またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物に対する水のモル比は、約0.1から約1.5である。本発明のさらに別の実施形態によれば、本発明のシリル化樹脂および／またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物に対する水のモル比は、約0.4から約1.0である。本発明のなおさらに別の実施形態によれば、本発明のシリル化樹脂および／またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物に対する水のモル比は、約0.5未満である。本発明のシリル化樹脂および／またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物に対して水が添加される場合、部分加水分解物および／または縮合物が形成される。

20

#### 【0154】

本発明の硬化ポリマーは、引裂耐性、伸展性、弾性回復その他のような所望の性質の組み合わせをもたらす。また同時に、改良された伸びおよび可撓性ならびに低い弾性率の所望の性質をもたらす。改良された伸びおよび低い弾性率は、例えば、ジョイントの拡張および収縮の際に、基材との界面におけるポリウレタンシーラントに対する応力を著しく低減させることができる。これらの性質は、シーラントの接着破壊を最小限にするのを助ける。

30

#### 【0155】

本願のさらに一つの実施形態においては、本発明のシリル化樹脂および／またはメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および少なくとも一つのエポキシおよび／または(メタ)アクリレート基を含有する反応性樹脂(b)の組成物を含む、インク組成物が提供される。

#### 【0156】

本願の一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物は、メルカプト官能性アルコキシ置換シランとジオールを、触媒を用いてまたは用いずにエステル交換することにより、メルカプト官能性シリルハライドをジオールとエステル化することにより、またはメルカプト置換アルケンを複素環式ケイ素基を分有するヒドロシランでヒドロシリル化して一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物を生成することにより、調製してよい。

40

#### 【0157】

メルカプト官能性アルコキシ置換シランとジオールのエステル交換は、触媒を用いてまたは用いずに行ってよい。触媒は、酸、塩基、または遷移金属触媒であってよい。適切な酸性触媒は、塩酸、p-トルエンスルホン酸、その他である。典型的な塩基性触媒は、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドである。適切な遷移金属触媒は、テトライソプロピルチタネート、ジブチルスズジラウレートである。

50

## 【0158】

本発明の別の実施形態においては、式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物は、メルカプト官能性シラン反応物質とジオールの触媒された混合物を、同時に蒸留しながら反応させることによって調製可能である。この反応は、メルカプト官能性シラン反応物質のケイ素原子にある一つまたはより多くのアルコキシ基の、ジオールとの選択的なアルコール交換を導く。この反応は、蒸留によってより揮発性のアルコール副生物を除去することによって推進される。適切な触媒にはp-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸、クロロシラン、クロロ酢酸、リン酸、これらの混合物その他のような酸；ナトリウムエトキシドのような塩基；およびチタンアルコキシド、チタン含有キレート、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウム含有キレート、およびこれらの混合物のような遷移金属含有触媒が含まれる。

10

## 【0159】

本発明のさらに別の実施形態においては、式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物は、メルカプト官能性シランとジオールの混合物を、第一の実施形態においては、エステル交換されるアルコキシシリル基当たりでジオールが少なくとも約0.5モルのモル比で、第二の実施形態においては、トリアルコキシシランに対して約0.5から約1.5のモル比で；そして第三の実施形態においては、トリアルコキシシランに対して約1.0から約1.5のモル比で触媒反応させることによって調製可能である。以上の実施形態の各々において、反応温度は約10℃から約150℃、別の実施形態においては約30℃から90℃の範囲にあることができ、他方圧力は、約0.013キロパスカルから約266キロパスカル、そして別の実施形態においては約0.13キロパスカルから約10.6キロパスカルの範囲に維持される。過剰のジオールは、反応速度を増大させるために使用可能である。

20

## 【0160】

別の実施形態においては、式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物は、所望の反応温度および減圧下に、ジオールをメルカプト官能性シランに対して触媒の存在下、ゆっくりと添加することによって調製可能である。所望ならば、中和工程を利用して、使用された任意の酸性または塩基性触媒を中和してよく、それによって製品寿命が改善される。

## 【0161】

任意選択的に、不活性溶媒をプロセス中で使用してよい。この溶媒は、希釈剤、キャリア、安定剤、還流助剤、または加熱剤として作用してよい。一般に、任意の不活性溶媒、すなわち反応中に入り込まずまたは反応に悪影響を与えない溶媒を使用してよい。一つの実施形態において、溶媒は標準状態で液体であり、約150℃未満の沸点を有するものである。例としては、トルエン、キシレン、ヘキサン、ブタン、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、四塩化炭素、塩化メチレン、およびその他といった、芳香族類、炭化水素類、エーテル類、非プロトン性溶媒、および塩素化炭化水素溶媒がある。

30

## 【0162】

本発明の別の実施形態においては、式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物は、メルカプト官能性シラン反応物質、ジオール、および触媒(用いられる場合)のフローストリームを適切な比率で連続的にプレミックスし、次いでこの反応物質のプレミックスを反応性蒸留システム、一つの実施形態においては、所望の反応温度および真空条件で作動している薄膜蒸留装置中へと導入することによって調製可能である。反応を真空下の薄膜中で行うと、アルコール副生物の除去が加速され、エステル交換反応の速度が改良される。薄膜からアルコール副生物を蒸発させ除去すると、反応の化学平衡は所望の生成物の形成を指向するようにシフトし、望ましくない副反応を最小限にする。

40

## 【0163】

本願のプロセスの以上の実施形態は、以下の工程を含む：

- a) 薄膜反応器において、メルカプト官能性アルコキシシラン、ジオール、および触媒を含む薄膜反応媒体を反応させ、ジオール由来のメルカプト官能性シランおよびアルコール副生物をもたらす；
- b) 薄膜からアルコール副生物を蒸発させて反応を推進し；

50

- c)式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物反応生成物を回収し；  
d)任意選択的に、アルコール副生物を凝縮により回収し；および  
e)任意選択的に、式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物生成物を中和して、その貯蔵安定性を改善する。

#### 【0164】

以上の連続薄膜プロセスにおいて使用されるジオールとメルカプト官能性シラン反応物質のモル比は、ジオールで置換することが望ましいアルコキシ基の数に依存する。薄膜プロセスの一つの実施形態においては、化学量論量で等しいモル比である1が使用され、その場合一つのジオールが二つのアルコキシ基を置換する。一般に、この実施形態の実施については、ジオールとメルカプト官能性シランのモル比は、エステル交換されるアルコキシシリル基のそれぞれについて、等化学量論量の約95から約125パーセントの範囲内で変動可能である。好ましい実施形態においては、メルカプト官能性シランに対するジオールのモル比は、等化学量論量の約100から約110パーセントの範囲内にあることができる。別の実施形態においては、このモル比は、メルカプト官能性シランに対するジオールのモル比の等化学量論量の約100から約105パーセントの範囲内にあることができる。当業者が認識するように、過剰のジオールは反応速度を増大させるために用いることができるが、そうしたことは通常、薄膜中で反応を行う場合には何ら有意な利点をもたらさず、コストの追加を招くだけである。

#### 【0165】

膜の外観や膜の形成方法は重要でなく、当技術で既知の任意のものであることができる。既知の典型的な装置には、流下液膜式蒸発器またはワイプド薄膜蒸留装置などが含まれる。膜の最小厚みおよび流量は、膜形成表面の最小濡れ速度に依存する。膜の最大厚みおよび流量は、膜および装置の溢れ点に依存する。膜からのアルコールの蒸発は、膜を加熱することにより、膜上の圧力を低減させることにより、または両者の組み合わせによって行われる。本発明の式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物を形成するためには、穏やかな加熱と減圧を用いることが好ましい。薄膜プロセスを進行させるのに最適な温度と圧力(真空)は、出発物質であるメルカプト官能性シランの特定のアルコキシ基、およびプロセスに使用されるジオールに依存している。加えて、任意選択の不活性溶媒がプロセス中で使用されるならば、その選択は、使用される最適温度と圧力(真空)に影響する。

#### 【0166】

膜から蒸発するアルコール副生物は、標準的な部分真空形成装置によって反応性蒸留装置から除去され、凝縮され、収集され、他のプロセスに対する供給物としてリサイクル可能である。一般式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物生成物は、標準的な手段によって、反応性蒸留装置から液相として回収される。不活性溶媒が使用されており、あるいは付加的な精製が必要または望ましい場合には、式(I)のメルカプト官能性ケイ素化合物生成物は、類似した別の蒸留装置またはそうした分離を行う蒸留カラムに供給してよい。任意選択的に、生成物は中和して製品寿命を改善させてよい。

#### 【0167】

本発明は以下の実施例を参照することによってより良く理解されてよく、実施例中、別様に表示しない限り、部およびパーセントは重量による。

#### 【実施例】

#### 【0168】

##### 実施例1.メルカプト官能性ケイ素化合物の合成

5リットルの丸底フラスコ中に、1190グラムの3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン(Momentive PerformanceMaterials社から受け取った商品名Silquest<sup>登録商標</sup> A-1891のシラン)および1.27グラムの硫酸(500ppm)を入れた。フラスコは8キロパスカルの真空下に置き、50℃に加熱した。その攪拌混合物中に、添加漏斗を使用し3時間をかけて、1350グラムの2-メチル-1,3-プロパンジオールを滴下した。この混合物は、受器に材料が追加収集されなくなるまでストリップングした。この攪拌混合物中に、エタノール中21%のナトリウムエトキシドを4.1グラム添加して、

混合物を中和した。必要であれば追加のナトリウムエトキシドを添加して、pHを6.0と6.5の間とした。フラスコを高真空下に置いて、残存するすべてのエタノールを除去し、次いで混合物を室温まで放冷した。50グラムのセライト(Celite)を添加して混合物を20～30分間攪拌し、次いで30マイクロメートルのフィルターパッドを介して濾過した。

#### 【0169】

反応生成物は、Agilent Technologies社の5973ベンチトップGC/MS(ガスクロマトグラフ質量分析計)を用いて、ガスクロマトグラフィ/質量分析により分析した。試料は塩化メチレン中で10重量パーセントに希釈し、1 $\mu$ Lを30m $\times$ 0.25mmのHP5カラムに注入した。GCは50 $^{\circ}$ Cで2分間保持し、8 $^{\circ}$ C毎分で昇温されるようプログラムされ、340 $^{\circ}$ Cで2分間保持された。注入ポートは250 $^{\circ}$ Cに設定された。このGC/MSの再構成した全イオンのクロマトグラムを以下で図1に、割り当てられた主要なピークと共に示す。主成分(30.26分の保持時間)についての断片化パターンを図2に示す。GC/MS分析の示すところによれば、反応混合物は幾つかのメルカプト官能性ケイ素化合物の混合物であった。

#### 【0170】

反応生成物は、7.05Tの磁界強度で作動するBruker社のAC-P300分光計を用いて、核磁気共鳴(NMR)分光法によって分析した； $^1\text{H}$ の共鳴は300MHzであった。試料は10mmのNMRチューブに入れ、0.1Mの $\text{Cr}(\text{AcAc})_3/\text{CDCl}_3$ で希釈した。インバースゲートデカップリングパルスシーケンスが、45度のパルス幅と30%のデューティサイクルと共に用いられた( $^1\text{H}$ ：遅延時間3.8s、取り込み時間1.6s)。試料の $^1\text{H}$  NMR分析の示すところによれば、主な信号は環状および架橋メルカプト官能性ケイ素化合物に関連していた。このケイ素原子は二つのSi原子を橋架け可能であるか、または同じSi原子に結合することによって環を形成する。 $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルは、 $\delta$ -44から $\delta$ -46の範囲で観測される一組の強い信号からなっており、 $\text{T}^0$ 種と一致する。 $^1\text{H}$  NMRスペクトルを、割り当てられた化学シフトと共に図3に示す。この反応混合物の $^1\text{H}$  NMRと割り当てられた化学シフトは、ジオールが単一のケイ素原子と6員環を形成し、また二つのケイ素原子間に架橋を形成したことを示した。

#### 【0171】

**実施例2：**冷間圧延スチール金属基材パネルの調製および洗浄

試験に用いた基材は、ACT Test Panels社から入手可能な冷間圧延スチールAPR10184基材であった。

#### 【0172】

冷間圧延スチールを洗浄する溶液は、0.06重量パーセントのTriton X-100、0.52%重量パーセントのメタケイ酸ナトリウム(無水物)、0.49重量パーセントの炭酸ナトリウム(無水物)、0.35重量パーセントの二塩基性リン酸ナトリウム(無水物)-これらはすべてAldrich社から入手可能である-および98.57重量パーセントの脱イオン水からなっていた。冷間圧延スチールパネルを洗浄するプロセスは、以下の手順からなっていた。上記の材料を共に混合し、65 $^{\circ}$ Cから70 $^{\circ}$ Cの温度に加熱した。次いで、攪拌された溶液中に冷間圧延スチールパネルを2から3分間浸漬して、油性汚染物質を除去した。次いでパネルを溶液から取り出し、直ちに脱イオン水で洗い流した。続いてKimberly Clark社から入手可能なキムテック繊細作業用ワイパーKimwipeを使い、パネルを拭いて乾燥させた。次いでパネルに水を軽くスプレーして、洗浄したパネルの水切れを確かめた。パネル上に水玉が生じたら洗浄プロセスを繰り返したが、水が連続的な光沢を示したら、パネルをKimwipeワイパーで乾燥させ、使用に備えて貯蔵した。

#### 【0173】

**実施例3：**研磨ペーストの調製

Cowles破碎ブレードを備えたミキサーにしっかりと固定された400mLのブラ

スティック製トリコーナービーカーに、顔料、樹脂、および溶媒、78.45グラムのn-ブチルアセテート溶媒(Aldrich社から入手)、31.68グラムのEpon 1001Fおよび60.72グラムのEpon 828樹脂(いずれもHexion/MSC社から入手)を破碎するため、250グラムの酸化ジルコニウム( $ZrO$ )ビーズを入れた。ミキサーを高速に設定し、CowlesミルがすべてのEpon 1001F固体フレークを溶液中に十分に溶解するまで破碎した。

#### 【0174】

ゆっくりと混合攪拌しながら、66.00グラムの酸化チタン(DuPont社から商品名R960  $TiO_2$ で入手)を混合物中にゆっくりと添加し、続いて16.50グラムの硫酸バリウム(J.M.Huber社から入手)、3.30グラムのカーボンブラック318 NM(Lanxess社から入手)、16.50グラムのMicrotal cMP-15-38(Barretts Minerals社から入手)、および0.66グラムのBentone 34(Elementis社から入手)を添加した。

10

#### 【0175】

すべての材料がビーカー中に取り入れられたら、ミキサーをおおよそ35分間にわたって高速に設定した。35分後にヘグマングラインド値をチェックして、破碎物の品質を判定した。ヘグマングラインド値で約5の破碎細度が達成された。この時点で、破碎されたペーストを濾過し、広口瓶に注いで、多数のプライマーコーティングを調製するための破碎ペーストを収集した。

#### 【0176】

20

#### 比較例 I：コントロールプライマー処方の調製

エポキシ樹脂混合物とアミン硬化剤を別個に調製した。

#### 【0177】

エポキシ樹脂混合物(比較例 I A)は、47.18グラムの実施例 3 の破碎ペーストと11.37グラムのエポキシ樹脂Epon 828を100mLの広口瓶に入れることによって調製した。これらの材料は十分に混合し、次いで必要になるまで貯蔵した。

#### 【0178】

アミン硬化剤(比較例 I B)は、2.91グラムのEpiKure 3115 E-73、1.09グラムのEpiKure 3200、および7.44グラムのEpiKure 3251を25mLの広口瓶に入れることによって調製した。これらの材料は十分に混合し、必要になるまで貯蔵した。EpiKure 3115 E-73、EpiKure 3200、およびEpiKure 3251はHexion/MSC社から入手した。

30

#### 【0179】

触媒されたプライマーは、12.55グラムのエポキシ樹脂混合物と、2.45グラムのアミン硬化剤を25mLのプラスチック製ビーカーに入れることによって調製した。この組成物は、スプレー塗布する前に十分に混合した。

#### 【0180】

#### 実施例 4：プライマー処方 # 1 の調製

エポキシ樹脂混合物とアミン硬化剤を別個に調製した。

#### 【0181】

40

エポキシ樹脂混合物(実施例 4 A)、すなわち少なくとも一つのエポキシ基を有する反応性樹脂(b)は、47.04グラムの実施例 3 の破碎ペーストと11.34グラムのエポキシ樹脂Epon 828を100mLの広口瓶に入れることによって調製した。これらの材料は十分に混合し、次いで必要になるまで貯蔵した。

#### 【0182】

アミン硬化剤である実施例 4 Bは、2.89グラムのEpiKure 3115 E-73、1.08グラムのEpiKure 3200、0.27グラムの実施例 1 で調製したメルカプト官能性ケイ素化合物、および7.39グラムのEpiKure 3251を25mLの広口瓶に入れることによって調製した。これらの材料は十分に混合し、次いで必要になるまで貯蔵した。

50

## 【0183】

触媒されたプライマーは、12.51グラムのエポキシ樹脂混合物と、2.49グラムの実施例1からのメルカプト官能性ケイ素化合物を含有するアミン硬化剤を25mLのプラスチック製ビーカーに入れることによって調製した。この組成物は、スプレー塗布する前に十分に混合した。

## 【0184】

実施例5：プライマー処方#2の調製

エポキシ樹脂混合物とアミン硬化剤を別個に調製した。

## 【0185】

エポキシ樹脂混合物である実施例5Aは、46.87グラムの実施例3の破碎ペーストと11.30グラムのエポキシ樹脂Epon828を100mLの広口瓶に入れることによって調製した。この材料は十分に混合し、次いで必要になるまで貯蔵した。

10

## 【0186】

アミン硬化剤である実施例5Bは、2.81グラムのEpiKure 3115E-73、1.05グラムのEpiKure 3200、0.81グラムの実施例1で調製したメルカプト官能性ケイ素化合物、および7.17グラムのEpiKure 3251を25mLの広口瓶に入れることによって調製した。この材料は十分に混合し、次いで必要になるまで貯蔵した。

## 【0187】

触媒されたプライマーは、12.46グラムのエポキシ樹脂混合物と、2.54グラムのアミン硬化剤を25mLのプラスチック製ビーカーに入れることによって調製した。この組成物は、スプレー塗布する前に十分に混合した。

20

## 【0188】

比較例II：比較用プライマー処方#1の調製

エポキシ樹脂混合物とアミン硬化剤を別個に調製した。

## 【0189】

エポキシ樹脂混合物(比較例IIA)は、47.20グラムの実施例3の破碎ペースト、11.10グラムのエポキシ樹脂Epon828、および0.27グラムのSilquest A-187(Momentive Performance Materials社から入手)を100mLの広口瓶に入れることによって調製した。これらの材料は十分に混合し、次いで必要になるまで貯蔵した。

30

## 【0190】

アミン硬化剤(比較例IIB)は、2.91グラムのEpiKure 3115E-73、1.05グラムのEpiKure 3200、および7.43グラムのEpiKure 3251を25mLの広口瓶に入れることによって調製した。この材料は十分に混合し、次いで必要になるまで貯蔵した。

## 【0191】

触媒化されたプライマーは、12.55グラムのエポキシ樹脂混合物と、2.45グラムのアミン硬化剤を入れることによって調製した。この組成物は、スプレー塗布する前に十分に混合した。

40

## 【0192】

比較例III：比較用プライマー処方#2の調製

エポキシ樹脂混合物とアミン硬化剤を別個に調製した。

## 【0193】

エポキシ樹脂混合物(比較例IIIA)は、46.14グラムの実施例3の破碎ペーストおよび11.36グラムのエポキシ樹脂Epon828を100mLの広口瓶に入れることによって調製した。この材料は十分に混合し、次いで必要になるまで貯蔵した。

## 【0194】

アミン硬化剤(比較例IIIB)は、2.86グラムのEpiKure 3115E-73、1.06グラムのEpiKure 3200、0.27グラムのSilquest A-11

50

10 (Momentive Performance Materials社から入手)、および7.30グラムのEpiKure 3251を25mLの広口瓶に入れることによって調製した。これらの材料は十分に混合し、次いで必要になるまで貯蔵した。

#### 【0195】

触媒されたプライマーは、12.54グラムのエポキシ樹脂混合物と、2.46グラムのアミン硬化剤を25mLのプラスチック製ビーカーに入れることによって調製した。この組成物は、スプレー塗布する前に十分に混合した。

#### 【0196】

表1は、メルカプト官能性ケイ素化合物(a)および反応性樹脂(b)をエポキシ-アミンプライマー処方中に、エポキシ樹脂固形分100部を基準として1重量パーセントおよび3重量パーセントの添加量で含む、反応性組成物の使用をまとめたものである。含まれているメルカプト官能性ケイ素化合物(a)はこのとき、アミン硬化剤に入れられる。含有されたメルカプト官能性ケイ素化合物(a)および反応性樹脂(b)を含むこれらのプライマー処方は、有機官能性シランを含有しないプライマー、およびエポキシ混合部分に入れた、エポキシ樹脂固形分100に対して1重量パーセントのエポキシシランを含有するプライマー、およびエポキシ樹脂固形分100部に基づいて1重量パーセントのアミノシランを含有する系に対して比較された。しかしながらこの例では、このときアミノシランはアミン硬化剤部分に添加されている。

#### 【0197】

#### 【表1】

プライマー処方のまとめ

| 材料の例                               | 比較例 I | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 II | 比較例 III |
|------------------------------------|-------|-------|-------|--------|---------|
|                                    | グラム数  | グラム数  | グラム数  | グラム数   | グラム数    |
| エポキシ樹脂                             | IA    | 4A    | 5A    | IIA    | IIIA    |
| 実施例 3 の破砕ペースト                      | 47.19 | 47.03 | 46.86 | 47.21  | 47.15   |
| Epon 828                           | 11.37 | 11.34 | 11.3  | 11.1   | 11.36   |
| Silquest <small>登録商標</small> A-187 | 0     | 0     | 0     | 0.27   | 0       |
| エポキシ樹脂混合物の合計重量                     | 58.56 | 58.37 | 58.16 | 58.58  | 58.51   |
|                                    |       |       |       |        |         |
| アミン硬化剤                             | IB    | 4B    | 5B    | IIB    | IIIB    |
| EpiKure 3115E-73                   | 2.91  | 2.89  | 2.81  | 2.91   | 2.86    |
| EpiKure 3200                       | 1.09  | 1.08  | 1.05  | 1.08   | 1.06    |
| 実施例 1 のメルカプト官能性ケイ素化合物              | 0     | 0.27  | 0.81  | 0      | 0       |
| Silquest A-1110                    | 0     | 0     | 0     | 0      | 0.27    |
| EpiKure 3251                       | 7.44  | 7.39  | 7.17  | 7.43   | 7.3     |
| アミン硬化剤の合計重量                        | 11.44 | 11.63 | 11.84 | 11.42  | 11.49   |
| 合計重量                               | 70    | 70    | 70    | 70     | 70      |

## 【0198】

実施例4および5ならびに比較例I、II、およびIIIからのプライマーコーティングのスプレー塗布。

## 【0199】

プライマーコーティングは、2インチ(約5センチメートル)×2インチの正方形に切断した素地の冷間圧延スチールパネル上にスプレー塗布した。プライマーのスプレー塗布は、DeVilbiss社から入手可能なStarting Line HVLP重力供給式サイホン噴霧ハンドスプレーガンを用いて行った。コーティングは、25lb/in<sup>2</sup>の壁圧で噴霧した。このスプレー塗布技術は、おおよそ3.0ミルの厚みの乾燥プライマーコーティングがパネル上に塗布されるまで、おおよそ1,000インチ(約25.4メートル)／分の速度でパネル上にスプレーを左右に掃引し、掃引当たりにパネルを上下におおよそ2インチずつ間欠的に移動させるものであった。

10

## 【0200】

プライマー硬化時間

プライマーは、白色の単層被覆(モノコート)トップコートでコーティングするに先立ち、大気硬化条件の下で、24時間以上硬化した。

## 【0201】

プライマーの調整(コンディショニング)温度

プライマーを大気条件下で24時間以上硬化した後、これらのプライマーは大気条件下または-25℃の温度条件下のいずれかにおいて、3日間以上、但し10日間以下の時間間隔を置くように調整した。

20

## 【0202】

したがって、4組の温度および時間条件が得られた。

- 1)大気硬化、3日後にトップコート
  - 2)-25℃で冷凍調整、3日後にトップコート
  - 3)大気硬化、10日後にトップコート
- 25℃で冷凍調整、10日後にトップコート。

## 【0203】

白色トップコート処方の調製

以下は、プライマーの実施例4および5ならびに比較例I、IIおよびIII上に塗布された白色トップコートの処方に用いた例である。

30

## 【0204】

実施例8Aは、白色トップコートの流動性制御中間体の調製を説明する。

## 【0205】

実施例8Bは、n-ブチルアセテート中5重量パーセントのジブチルスズジラウレート溶液である。

## 【0206】

実施例8Cは、白色破碎ペーストの調製を説明する。

## 【0207】

実施例8Dは、Desmodur N3300(Bayer Materials Science社から入手)およびn-ブチルアセテートの70重量パーセント溶液である。

40

## 【0208】

実施例8Eは、白色トップコートの処方を説明する。

## 【0209】

実施例8Aは、白色トップコート用に調製される流動性制御中間体を説明する。Cowles破碎ブレードを備えたミキサーにしっかりと固定された500mLのプラスチック製ビーカー中に、顔料、樹脂、および溶媒、137.14グラムのn-ブチルアセテートおよび142.86グラムのAcrylamac 232-1375(PCCR USA社から入手)を破碎するための、250グラムの酸化ジルコニウム(ZrO)ビーズを入れた。この混合物をゆっくりと攪拌して、Acrylamac 232-1375を希釈した。次な

50

る添加には、非常にゆっくりとしたミキサー攪拌の下での、20.00グラムのAerossil R812(Evonik社から入手)のゆっくりとした取り込みが含まれていた。すべてのAerossil R812が溶液中に入れられたならば、ミキサーの速度およびCowlesでの破碎を少なくとも40分間、高速に増大させた。ヘグマン破碎細度のグラインド値を定期的にチェックした。ヘグマンのグラインド値で5またはそれ超の破碎細度が達成されたら、追加的に50グラムのn-ブチルアセテートを添加してこの流動性添加剤ブレンドを希釈し、低から中間の攪拌の下に、5分間かき混ぜを行った。さらに追加的に50グラムのn-ブチルアセテートを添加して、流動性添加剤ブレンドを希釈し、5分間にわたってゆっくりと攪拌した。最後に、最終の75グラムのn-ブチルアセテートを混合物に添加し、ゆっくりとした攪拌の下におおよそ5分間にわたり追加的に混合を行った。

10

#### 【0210】

この流動性制御中間体(添加剤ペースト)は濾過し、広口瓶中に注いで、白色モノコートの調製のための流動性制御中間体(添加剤ペースト)を収集した。

#### 【0211】

実施例8Bは、n-ブチルアセテート中5重量パーセントのジブチルスズジラウレート溶液である。

#### 【0212】

実施例8Cは、白色破碎ペーストの調製を説明する。Cowles破碎ブレードを備えたミキサーにしっかりと固定された500mLのプラスチック製ビーカー中に、顔料、樹脂、および溶媒、55.37グラムのAcrylamac 232-1375、5.70グラムの実施例8Aの流動性制御中間体(添加剤ペースト)、および31.54グラムのn-ブチルアセテートを破碎するための、100グラムの酸化ジルコニウム(ZrO)ビーズを仕込んだ。攪拌速度は低から中間であった。ゆっくりと、199.80グラムのDuPont社のTiO<sub>2</sub>R960を攪拌しながら添加した。すべての白色顔料が容器内へと添加されたなら、材料の破碎を開始するために、混合速度を高速に設定した。20分後およびそれ以降、ヘグマン破碎細度のグラインド値を定期的にチェックした。ヘグマンのグラインド値で5またはそれ超の破碎細度が達成されたら、追加的に7.59グラムのn-ブチルアセテートを添加し、次いで混合速度を低から中間に設定して混合を行った。

20

#### 【0213】

この白色破碎ペーストは濾過し、広口瓶中に注いで、白色モノコートの調製のための白色破碎ペーストを収集した。

30

#### 【0214】

実施例8Dは、Desmodur N3300(Bayer Materials Science社から入手)およびn-ブチルアセテートの70重量パーセント溶液である。

#### 【0215】

実施例8Eは、白色モノコート処方のポリオール部分の調製を説明する。

#### 【0216】

250mLの容器中に、ゆっくりと混合攪拌しながら、2.68グラムの実施例8Aの流動性制御中間体、28.05グラムの実施例8Cで調製した白色ペースト中間体、続いて20.73グラムのAcrylamac 232-1375を仕込んだ。攪拌速度を中間まで増大させ、0.66グラムのTinuvin 328をゆっくりと添加し、続いて0.19グラムのTinuvin 登録商標 292(BASF社から入手)、0.02グラムのCoatOSil 登録商標 7001(Momentive Performance Materials社から入手)、0.94グラムの実施例8Bの触媒溶液、および最後に1.65グラムのn-ブチルアセテートを添加した。この混合物を中程度に攪拌しながらさらに5分間混合し、次いで容器を閉じて、材料を後の使用のために貯蔵した。

40

#### 【0217】

実施例8Fは、2成分系白色モノコートを作成するのに使用される混合量を説明する。25mLの容器中に低攪拌下で、11.77グラムの実施例8Eで調製した白色ポリオー

50

ルベース、および3.23グラムの実施例8Dを仕込んだ。これを中程度の攪拌下に1分間かき混ぜた。この2成分系白色モノコートは、スプレー塗布用に準備のできたものであった。

#### 【0218】

表2は、白色モノコート処方を表形式配合処方で記載する。

#### 【表2】

##### 実施例8F - 白色モノコート

| A部. 実施例8E - 白色ポリオールベース | グラム数  |
|------------------------|-------|
| 材料                     | 全固形分  |
| 実施例8A - 流動性添加剤         | 2.68  |
| 実施例8C - 白色着色ペースト       | 28.05 |
| Acrylamac 232-1375     | 20.73 |
| Tinuvin 328            | 0.66  |
| Tinuvin 292            | 0.19  |
| CoatOSil* 7001         | 0.02  |
| 実施例8B - 触媒溶液           | 0.94  |
| N-ブチルアセテート             | 1.65  |
|                        | 54.92 |

B部. 実施例8D - イソシアネートブレンド 15.08

白色モノコートの合計重量 70.00

#### 【0219】

実施例4および5ならびに比較例I、II、およびIIIからのプライマーコーティングのスプレー塗布。

#### 【0220】

プライマーコーティングは、2インチ×2インチの正方形に切断した素地の冷間圧延スチールパネル上にスプレー塗布した。プライマーのスプレー塗布は、DeVilbiss社から入手可能なStartingLine HVLP重力供給式サイホン噴霧ハンドスプレーガンを用いて行った。コーティングは、25lb/in<sup>2</sup>の壁圧で噴霧した。このスプレー塗布技術は、およそ3.0ミルの厚みの乾燥プライマーコーティングがパネル上に塗布されるまで、およそ1,000インチ/分の速度でパネル上にスプレーを左右に掃引し、掃引当たりにパネルを上下におおよそ2インチずつ間欠的に移動させるものであった。

#### 【0221】

プライマー硬化時間

プライマーは、白色のモノコートのトップコートでコーティングするに先立ち、大気硬化条件の下で、24時間以上硬化した。

#### 【0222】

プライマーの調整温度

プライマーを大気条件下で24時間以上硬化した後、これらのプライマーは大気条件下または-25℃の温度条件下のいずれかにおいて、3日間以上、但し10日間以下の時間間隔を置くように調整した。

#### 【0223】

したがって、4組の温度および時間条件が得られた。

4) 大気硬化、3日後にトップコート

5) -25℃で冷凍調整、3日後にトップコート

6) 大気硬化、10日後にトップコート

7) -25℃で冷凍調整、10日後にトップコート。

#### 【0224】

## 実施例 8 F の白色トップコートのスプレー塗布

次いで実施例 8 F の白色モノコートを、実施例 1 1 で列挙した時間に基づいて、2 インチ×2 インチの正方形に切断されている多数のプライミングされたパネル上にスプレー塗布して、白色トップコートでオーバーコートした。白色トップコートのスプレー塗布は、DeVilbiss 社から入手可能な StartingLine HVLP 重力供給式サイホン噴霧ハンドスプレーガンを用いて行った。コーティングは、 $25\text{ lb/in}^2$  の壁圧で噴霧した。このスプレー塗布技術は、おおよそ 3.7 ミルの厚みの乾燥白色トップコートコーティングがパネル上に塗布されるまで、おおよそ 1,000 インチ/分の速度でパネル上にスプレーを左右に掃引し、掃引当たりにパネルを上下におおよそ 2 インチずつ間欠的に移動させるものであった。

10

## 【0225】

## 白色トップコート+プライマー硬化時間および調整

パネルが白色トップコートでコーティングされたら、次いでコーティング系を大気条件下で少なくとも 24 時間硬化した。その後、接着試験の前少なくとも一週間、パネルを -25℃ の冷凍庫に入れ、または大気条件下で調整(コンディショニング)した。

## 【0226】

## プライミング+白色トップコートされたパネルの接着結果

パネルにクロスカット工具で切り込みを入れた後に破壊が生じた場合を除き、3M 898 テープを用いた 2 回のテープ引き剥がしの後に、ASTM 3359 方法 B の接着結果を報告した。接着試験用のゴバン目は 2 mm×2 mm であった。

20

## 【0227】

接着試験の結果を以下に示す：

## 【表 3 A】

## 3 日間大気温度でプライマー調整

| プライマーコーティング      | 比較例 I          | 実施例 4   | 実施例 5   | 比較例 II  | 比較例 III |
|------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|
| 最初の切り込み後の接着破壊    | 金属に対して 100% 破壊 | 100% 合格 | 100% 合格 | 100% 合格 | 100% 合格 |
| 二回のテープ引き剥がし後の接着性 | 事前に破壊          | 100% 合格 | 100% 合格 | 100% 合格 | 100% 合格 |

30

## 【0228】

## 【表 3 B】

## 10 日間大気温度でプライマー調整

| プライマーコーティング      | 比較例 I          | 実施例 4   | 実施例 5   | 比較例 II  | 比較例 III |
|------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|
| 最初の切り込み後の接着破壊    | 金属に対して 100% 破壊 | 100% 合格 | 100% 合格 | 100% 合格 | 100% 合格 |
| 二回のテープ引き剥がし後の接着性 | 事前に破壊          | 100% 合格 | 100% 合格 | 100% 合格 | 100% 合格 |

40

## 【0229】

## 【表 3 C】

3 日間、温度-25℃でプライマー調整

| プライマーコーティング      | 比較例 I             | 実施例 4  | 実施例 5  | 比較例 II | 比較例 III |
|------------------|-------------------|--------|--------|--------|---------|
| 最初の切り込み後の接着破壊    | 金属に対して<br>100% 破壊 | 100%合格 | 100%合格 | 100%合格 | 100%合格  |
| 二回のテープ引き剥がし後の接着性 | 事前に破壊             | 100%合格 | 100%合格 | 100%合格 | 100%合格  |

## 【0230】

10

## 【表 3 D】

10 日間、温度-25℃でプライマー調整

| プライマーコーティング      | 比較例 I             | 実施例 4  | 実施例 5  | 比較例 II | 比較例 III |
|------------------|-------------------|--------|--------|--------|---------|
| 最初の切り込み後の接着破壊    | 金属に対して<br>100% 破壊 | 100%合格 | 100%合格 | 100%合格 | 100%合格  |
| 二回のテープ引き剥がし後の接着性 | 事前に破壊             | 100%合格 | 100%合格 | 100%合格 | 100%合格  |

## 【0231】

20

実施例 6：シラン化合物の揮発性有機化合物の計算値

表 4 は、各々のシランから発生する VOC および HAP の近似計算値を列挙している。

## 【表 4】

| シラン | なし  | 実施例 1 のメルカプト官能性ケイ素化合物 | Silquest®A-187 | Silquest®A-1110 |
|-----|-----|-----------------------|----------------|-----------------|
| VOC | N/A | < 10.5 g/L            | ~415 g/L       | ~580 g/L        |
| HAP | N/A | なし<br>EtOH 痕跡量        | あり<br>MeOH     | あり<br>MeOH      |

## 【0232】

30

実施例 7～15 ならびに比較例 I V および V のコーティング処方および硬化性能

材料は 50 mL のプラスチック製ビーカー中で混合した。これらの材料は表 5 に示す添加順序で添加した。すべての材料がプラスチック製ビーカー中に添加されたら、ビーカー内にフィットする小型のブレードを用いて材料のブレンドを攪拌した。試料は、成分が共に完全にブレンドされるまで混合した。

## 【0233】

結果を表 5 にまとめた。量はグラム単位で示されている。

【表 5】

## 実験処方および乾燥時間の結果

| 材料                           | 比較<br>例 IV | 比較<br>例 V | 実施<br>例 7 | 実施<br>例 8 | 実施<br>例 9 | 実施<br>例 10 | 実施<br>例 11 | 実施<br>例 12 | 実施<br>例 13 | 実施<br>例 14 | 実施<br>例 15 |
|------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| PSX700 パート<br>A <sup>1</sup> | 30.09      | 30.09     | 30.09     | 30.09     | 30.09     | 30.09      | 30.09      | 30.09      | 30.09      | 30.09      | 30.09      |
| PSX700 硬化剤 <sup>1</sup>      | 4.91       | ---       | ---       | ---       | ---       | ---        | ---        | ---        | ---        | ---        | ---        |
| Silquest A-1100 <sup>2</sup> | ---        | 4.67      | ---       | ---       | 2.33      | ---        | ---        | ---        | ---        | ---        | ---        |
| メルカプトシラ<br>ン                 | ---        | ---       | 10.3      | 10.31     | 5.15      | 7.22       | 8.25       | 9.28       | 10.31      | 11.34      | 10.31      |
| DBTDL <sup>3</sup>           | ---        | 0.25      | 0.25      | 0.25      | 0.25      | 0.25       | 0.25       | 0.25       | 0.25       | 0.25       | ---        |
| Epikure 3253 <sup>4</sup>    | ---        | ---       | ---       | 0.25      | 0.25      | 0.25       | 0.25       | 0.25       | 0.25       | 0.25       | 0.25       |
| 乾燥時間の結果<br><sup>5</sup>      |            |           |           |           |           |            |            |            |            |            |            |
| 指触乾燥 / 時間                    | 4.33       | 4.00      | 硬化<br>せず  | 5.00      | 3.00      | 4.00       | 3.50       | 3.50       | 3.75       | 3.50       | 1.25       |
| タックフリー /<br>時間               | 6.50       | 5.50      | 硬化<br>せず  | 6.25      | 5.00      | 5.00       | 4.00       | 4.50       | 4.50       | 5.50       | 1.75       |
| 硬化乾燥 / 時間                    | 7.50       | 8.00      | 硬化<br>せず  | 7.50      | 6.33      | 8.00       | 5.00       | 7.00       | 7.00       | 9.50       | 2.00       |

## 【0234】

<sup>1</sup> PSX700 はエポキシ／ポリシロキサンコーティング、PSX700CURE はエポキシコーティング硬化剤であり、PPG Industries 社から入手可能[これらの記載を確認されたい]

<sup>2</sup> Silquest A-1100 はMomentive Performance Materials 社から入手したガンマ-アミノプロピルトリエトキシシラン

<sup>3</sup> DBTDL = Aldrich 社から入手したジブチルスズジラウレート

<sup>4</sup> Epikure 3253 は、Momentive Specialty Chemicals 社から入手した三級アミン触媒

<sup>5</sup> 乾燥時間の結果は、英国サリー GU5 9LJ ゴンシャルギルドフォードのMickle Laboratory Engineering Groupから入手可能な B.K. 乾燥レコーダーを使用して得た

## 【0235】

表5に示すように、本発明は、三級アミン触媒の存在でもって、エポキシ／ポリシロキサンコーティング系を硬化するための無臭の硬化剤として使用可能であり、また実施例15と比較例IVおよびVのコントロール処方の対比に示されるように、スズ触媒を排除することによってより速い乾燥時間が得られた。

## 【0236】

実施例16. 2-メチル-2,4-ペンタンジオールおよび3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンチオールからの3-(2-メチル-2,4-ペンタンジオキシエトキシシリル)-1-プロパンチオールの調製

マグネチックス攪拌バー、水凝縮器(真空ポンプに接続)、滴下漏斗、内部温度計、および加熱マントルを備えた250mLの丸底フラスコに、122.2gの3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンチオール(98.5%、0.505モル)、111mgのパトルエンスルホン酸、および61.02gの2-メチル-2,4-ペンタンジオール(99%、0.511モル)を仕込んだ。この反応フラスコの内容物を33℃に加熱し、形成されたエタノールを除去するために真空(11mmHg)を適用した。2時間後に温度を60℃に上昇させて、反応を完了させ、残存するエタノールを除去した。2時間後に温度を60℃に上昇させて、反応を完了させ、残存するエタノールを除去した。135.6gの3-(

2-メチル-2,4-ペンタンジオキシエトキシシリル)-1-プロパンチオール生成物(純度84%、0.431モル、収率99.2%)が得られた。

【0237】

以上においては本発明を多数の実施形態を参照して記載してきたが、当業者は、発明の範囲から逸脱することなしに、種々の変更を行ってよく、また均等物でその要素の置換を行ってよいことを理解するであろう。加えて、本発明の教示に対しては、その本質的な範囲から逸脱することなしに、特定の状況または材料に適合するため、多くの修正を行ってよい。したがって本発明は、この発明を実施するために考慮された最適モードとして開示された具体的な実施形態に限定されるものではなく、本発明は特許請求の範囲内に含まれるすべての実施形態を含むことが意図されている。

10

【図1】

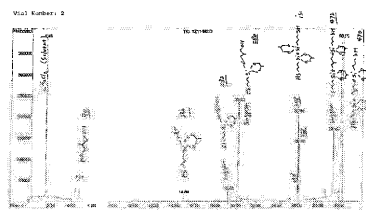


Figure 1.

【図2】

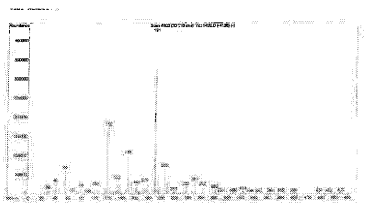


Figure 2.

【図3】

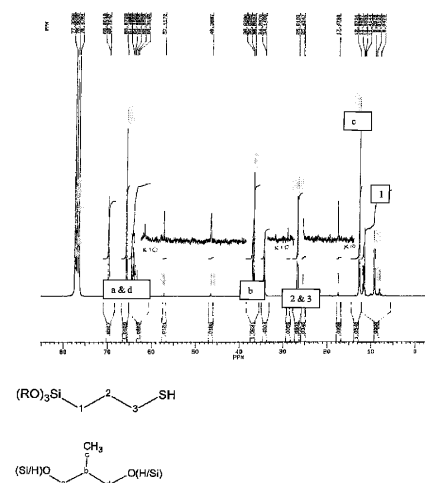


Figure 3.

フロントページの続き

|             |        |           |         |        |
|-------------|--------|-----------|---------|--------|
| (51)Int.Cl. |        | F I       |         |        |
| C 0 9 D     | 5/00   | (2006.01) | C 0 9 D | 5/00 D |
| C 0 9 D     | 4/02   | (2006.01) | C 0 9 D | 4/02   |
| C 0 9 D     | 133/00 | (2006.01) | C 0 9 D | 133/00 |
| C 0 9 K     | 3/10   | (2006.01) | C 0 9 K | 3/10 G |
|             |        |           | C 0 9 K | 3/10 L |
|             |        |           | C 0 9 K | 3/10 E |

(74)代理人 100195693

弁理士 細井 玲

(72)発明者 コンドス, コンスタンチン

アメリカ合衆国ニューヨーク州10606, ホワイトプレーンズ, マッキンレイ・アベニュー・8  
5, ユニット・A35

(72)発明者 クマル, ヴィクラム

アメリカ合衆国ニューヨーク州10591, タリータウン, ホワイト・プレーンズ・ロード・17  
7, アpartment・15x

(72)発明者 ウシク, マーティン

アメリカ合衆国コネティカット州06811, ダンバリー, ダグラス・ドライブ・12

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2014-0080998 (KR, A)

特表2010-505837 (JP, A)

米国特許出願公開第2008/0083350 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 59/00-59/72

C 0 9 D 1/00-201/10

C 0 9 K 3/00-3/32

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )