

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6696894号
(P6696894)

(45) 発行日 令和2年5月20日 (2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月27日 (2020.4.27)

(51) Int. Cl.	F I
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 3 O 1 P
C09D 163/00 (2006.01)	C09D 163/00
C09D 7/20 (2018.01)	C09D 7/20
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00 D
B05D 5/00 (2006.01)	B05D 5/00 H

請求項の数 18 (全 56 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-504492 (P2016-504492)	(73) 特許権者	501477945
(86) (22) 出願日	平成26年3月21日 (2014.3.21)		ヘンベル エイ/エス
(65) 公表番号	特表2016-518970 (P2016-518970A)		デンマーク、デーコー—2800コンゲン
(43) 公表日	平成28年6月30日 (2016.6.30)		ス・リュンビュー、ルントフテゴーズヴァ
(86) 国際出願番号	PCT/DK2014/050069		イ91番
(87) 国際公開番号	W02014/166492	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成26年10月16日 (2014.10.16)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成29年2月14日 (2017.2.14)	(74) 代理人	100084146
(31) 優先権主張番号	13161381.2		弁理士 山崎 宏
(32) 優先日	平成25年3月27日 (2013.3.27)	(74) 代理人	100156122
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 佐藤 剛
		(72) 発明者	ペーター・クリスティアン・ヴァインリッ
			ヒ・トルラクセン
			デンマーク、デーコー—2680ソールレ
			ズ・ストラン、ドルマーケン7番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノシラン付加物を含むタイコート組成物用の硬化剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に汚損除去塗装系を塗布する方法であって、(a) タイコート組成物を表面に塗布するステップを備え、前記タイコート組成物は、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

ii) ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C_{1-4} -アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された1つ以上の接着促進剤と、

iii) 式 I :

$$HMWA - \{N(Y) - Q - X - Z\}_p \quad (I)$$

の amino シラン付加物と、を含み、

ここで、 $HMWA - \{N(Y) - \}_p$ は、少なくとも一部が1級または2級アミノ基である3個以上のアミノ基を含む部分であり、

前記 $HMWA - \{N(Y) - H\}_p$ 部分は、 C_{7-20} -アルキルフェノールと、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、またはテトラアミンから選択された1つ以上のアミン(群)とのマンニッヒ縮合反応生成物であるフェナルカミンであり、

各 $N(Y)$ は、2級または3級アミンであり、Y は、水素および C_{1-4} -アルキルから選択され、

p は、1 ~ 20 であり、

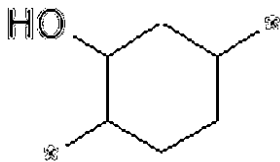
- Q - は、 $-C(R^1)_2 - C(R^2)(OH) -$ 、 $-C(=O) - N(R^3) -$ 、 $-C(R^1)_2 - C(R^1)_2 - C(=O) - O -$ 、 $-C(R^1)_2 - C(R^1)_2 - C($

10

20

= O) - N (R ⁴) - 、および

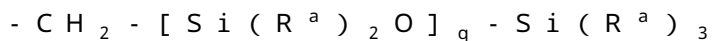
【化 1】



から選択され、R ¹ および R ² は、それぞれ独立して、水素および C ₁ - 4 - アルキルから選択され、R ³ および R ⁴ は、独立して、水素、C ₁ - 8 - 直鎖または分岐アルキル、
10

ビニル、アリル、アリール、およびアリール - C ₁ - 4 - アルキルから選択され、
- X - は、ヒドロキシルおよび C ₁ - C ₄ アルキルから選択された 1 つ以上の置換基により任意に置換され得る C ₁ - 6 - アルキレン、- (C O) - 、- N R ^{*} - 、- O - 、- N R ^{*} - C (= O) - N R ^{*} - 、- N R ^{*} - C (= O) - 、- C (= O) - N R ^{*} - 、- アリーレン、およびそれらの組み合わせから選択されるリンカ部分であり、R ^{*} は、H および C ₁ - 6 - アルキルから選択され、

- Z は、分子式：



を有する部分であり、R ^a は、それぞれ独立して、C ₁ - 8 - 直鎖または分岐アルキル、
20
ビニル、アリル、アリール、アリール - C ₁ - 4 - アルキル、C ₁ - 6 アルコキシ、C ₃ - 6 - アルケニルオキシ、および C ₃ - 6 - アルキリデンアミノキシルから選択され、但し、少なくとも 1 つの R ^a は、C ₁ - 6 アルコキシ、C ₃ - 6 - アルケニルオキシ、および C ₃ - 6 - アルキリデンアミノキシルから選択され、

q は、0 以上 5 以下の整数であり、

前記式 I の前記アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g / mol の範囲内であり、

更に (b) 続いて汚損除去トップコートを塗布するステップを備える方法。

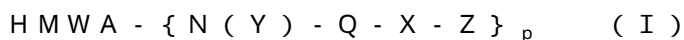
【請求項 2】

表面に汚損除去塗装系を塗布する方法であって、(a) タイコート組成物を表面に塗布するステップを備え、前記タイコート組成物は、
30

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

ii) 任意に、ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C ₁ - 4 - アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された 1 つ以上の接着促進剤と、

iii) 式 I :



のアミノシラン付加物と、を含み、

ここで、HMWA - { N (Y) - } _p は、少なくとも一部が 1 級または 2 級アミノ基である 3 個以上のアミノ基を含む部分であり、

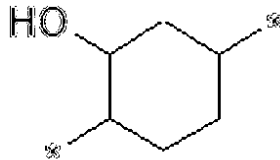
前記 HMWA - { N (Y) - H } _p 部分は、C ₇ - 20 - アルキルフェノールと、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、またはテトラアミンから選択された 1 つ以上のアミン (群) とのマンニッヒ縮合反応生成物であるフェナルカミンであり、
40

各 - N (Y) - は、2 級または 3 級アミンであり、Y は、水素および C ₁ - 4 - アルキルから選択され、

p は、1 ~ 20 であり、

- Q - は、- C (R ¹) ₂ - C (R ²) (OH) - 、- C (= O) - N (R ³) - 、- C (R ¹) ₂ - C (R ¹) ₂ - C (= O) - O - 、- C (R ¹) ₂ - C (R ¹) ₂ - C (= O) - N (R ⁴) - 、および

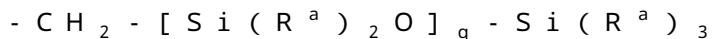
【化 2】



から選択され、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素および C_{1-4} -アルキルから選択され、 R^3 および R^4 は、独立して、水素、 C_{1-8} -直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリール、およびアリール- C_{1-4} -アルキルから選択され、

- X - は、ヒドロキシルおよび C_{1-4} -アルキルから選択された 1 つ以上の置換基により任意に置換され得る C_{1-6} -アルキレン、- (CO) -、- NR^{*} -、- O -、- NR^{*} - C(=O) - NR^{*} -、- NR^{*} - C(=O) -、- C(=O) - NR^{*}、- アリーレン、およびそれらの組み合わせから選択されるリンカ部分であり、 R^* は、H および C_{1-6} -アルキルから選択され、

- Z は、分子式：



を有する部分であり、 R^a は、それぞれ独立して、 C_{1-8} -直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリール、アリール- C_{1-4} -アルキル、 C_{1-6} -アルコキシ、 C_{3-6} -アルケニルオキシ、および C_{3-6} -アルキリデンアミノキシルから選択され、但し、少なくとも 1 つの R^a は、 C_{1-6} -アルコキシ、 C_{3-6} -アルケニルオキシ、および C_{3-6} -アルキリデンアミノキシルから選択され、

q は、0 以上 5 以下の整数であり、

前記式 I の前記アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/mol の範囲内であり、

更に (b) 縮合硬化型タイコートをステップ (a) のタイコートに塗布するステップと、(c) 続いて汚損除去トップコートを塗布するステップと、を備える方法。

【請求項 3】

前記 HMWA 部分は、少なくとも 1 個のフェノール部分を含む、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記 HMWA - {N(Y) - H}_p 部分は、カルダノールと、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、またはテトラアミンから選択された 1 つ以上のアミン (群) とのマンニッヒ縮合反応生成物であり、任意に準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂と更に反応させる、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

q は、1 または 0 である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

p は、1 ~ 15 である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

Q は、- C(R¹)₂ - C(R²)(OH) - であり、 R^1 および R^2 は、共に水素であり、X は、 C_{1-6} -アルキレンである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記タイコート組成物は、更に、式 (II)：



の 1 つ以上のアルコキシシラン含み、ここで、 R^b は R^a について請求項 1 に定める通りであり、 R^c は C_{1-8} の直鎖または分岐アルキルであり、v は、1、2、または 3 である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記タイコート組成物は、更に、縮合触媒を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記 iii) アミノシラン付加物が、

I. 第1のマンニッヒ型反応において、 C_{7-20} アルキルフェノールと、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、およびテトラアミンから選択された1つ以上のアミン(群)とを反応させ、任意に準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂と更に反応させて、HMWA、Y、およびpを請求項1に定める通りとしたHMWA - {N(Y) - H}_p成分を形成すること、および

II. 第2の反応において、第1の反応からのHMWA - {N(Y) - H}_p成分をエポキシシランと反応させて、アミノシラン付加物を形成することにより得たアミノシラン付加物であって、前記アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g / mol の範囲内である、請求項1に記載の方法。

10

【請求項 11】

前記 iii) アミノシラン付加物が、

I. 第1の反応において、1,3 - シクロヘキサンプス(メチルアミン)を準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂またはエポキシ官能性反応性希釈剤と反応させて、HMWA - {N(Y) - H}_p成分を形成すること、

ここで、HMWA - {N(Y) - }_pは、少なくとも一部が1級または2級アミノ基である3個以上のアミノ基を含む部分であり、各 - N(Y) - は、2級または3級アミンであり、Yは、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、

pは、1 ~ 20であり、

20

および

II. 第2の反応において、第1の反応からのHMWA - {N(Y) - H}_p成分をエポキシシランと反応させて、アミノシラン付加物を形成することにより得たアミノシラン付加物であって、前記アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g / mol の範囲内である、請求項1に記載の方法。

【請求項 12】

表面を有する基材と、前記表面上のタイコートとを備える物品であって、前記タイコートは、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

ii) ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C_{1-4} - アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された1つ以上の接着促進剤と、

30

iii) 式I:

HMWA - {N(Y) - Q - X - Z}_p (I)

のアミノシラン付加物と、を含み、

ここで、HMWA - {N(Y) - }_pは、少なくとも一部が1級または2級アミノ基である3個以上のアミノ基を含む部分であり、

前記HMWA - {N(Y) - H}_p部分は、 C_{7-20} - アルキルフェノールと、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、またはテトラアミンから選択された1つ以上のアミン(群)とのマンニッヒ縮合反応生成物であるフェナルカミンであり、

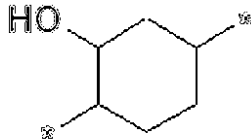
各 - N(Y) - は、2級または3級アミンであり、Yは、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、

40

pは、1 ~ 20であり、

- Q - は、- C(R¹)₂ - C(R²)(OH) - 、 - C(=O) - N(R³) - 、 - C(R¹)₂ - C(R¹)₂ - C(=O) - O - 、 - C(R¹)₂ - C(R¹)₂ - C(=O) - N(R⁴) - 、および

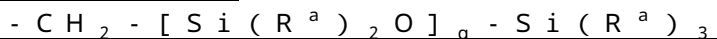
【化 3】



から選択され、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、 R^3 および R^4 は、独立して、水素、 C_{1-8} - 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリール、およびアリール - C_{1-4} - アルキルから選択され、

- X - は、ヒドロキシルおよび C_{1-4} アルキルから選択された 1 つ以上の置換基により任意に置換され得る C_{1-6} - アルキレン、- (CO) -、- NR^* -、- O -、- $NR^* - C(=O) - NR^*$ -、- $NR^* - C(=O) -$ 、- $C(=O) - NR^*$ 、- アリレン、およびそれらの組み合わせから選択されるリンカ部分であり、 R^* は、H および C_{1-6} - アルキルから選択され、

- Z は、分子式：



を有する部分であり、 R^a は、それぞれ独立して、 C_{1-8} - 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリール、アリール - C_{1-4} - アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{3-6} - アルケニルオキシ、および C_{3-6} - アルキリデンアミノキシルから選択され、但し、少なくとも 1 つの R^a は、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{3-6} - アルケニルオキシ、および C_{3-6} - アルキリデンアミノキシルから選択され、

q は、0 以上 5 以下の整数であり、

のアミノシラン付加物であって、重量平均分子量が $500 \sim 20000 \text{ g/mol}$ の範囲内であるアミノシラン付加物とを含むタイコート組成物から調製される、物品。

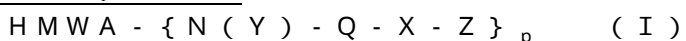
【請求項 13】

表面を有する基材と、前記表面上の第 1 のタイコートとを備える物品であって、前記第 1 のタイコートは、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

ii) ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C_{1-4} - アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された 1 つ以上の接着促進剤と、

iii) 式 I：



[式中、 $HMWA - \{N(Y) - \}_p$ は、少なくとも一部が 1 級または 2 級アミノ基である 3 個以上のアミノ基を含む部分であり、

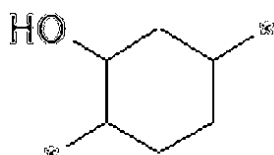
前記 $HMWA - \{N(Y) - H\}_p$ 部分は、 C_{7-20} - アルキルフェノールと、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、またはテトラアミンから選択された 1 つ以上のアミン(群)とのマンニッヒ縮合反応生成物であるフェナルカミンであり、

各 - $N(Y) -$ は、2 級または 3 級アミンであり、Y は、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、

p は、1 ~ 20 であり、

- Q - は、- $C(R^1)_2 - C(R^2)(OH) -$ 、- $C(=O) - N(R^3) -$ 、- $C(R^1)_2 - C(R^1)_2 - C(=O) - O -$ 、- $C(R^1)_2 - C(R^1)_2 - C(=O) - N(R^4) -$ 、および

【化 4】



10

20

30

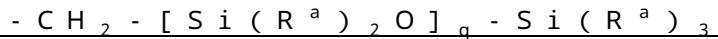
40

50

から選択され、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、 R_3 および R_4 は、独立して、水素、 C_{1-8} 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリール、およびアリール- C_{1-4} アルキルから選択され、

- X - は、ヒドロキシルおよび C_{1-4} アルキルから選択された 1 つ以上の置換基により任意に置換され得る C_{1-6} アルキレン、- (CO) -、- NR^* -、- O -、- $NR^* - C(=O) - NR^*$ -、- $NR^* - C(=O) -$ 、- $C(=O) - NR^*$ 、- アリレン、およびそれらの組み合わせから選択されるリンカ部分であり、 R^* は、H および C_{1-6} アルキルから選択され、

- Z は、分子式：



を有する部分であり、 R^a は、それぞれ独立して、 C_{1-8} 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリール、アリール- C_{1-4} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{3-6} アルケニルオキシ、および C_{3-6} アルキリデンアミノキシルから選択され、但し、少なくとも 1 つの R^a は、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{3-6} アルケニルオキシ、および C_{3-6} アルキリデンアミノキシルから選択され、

q は、0 以上 5 以下の整数である」のアミノシラン付加物を含み、

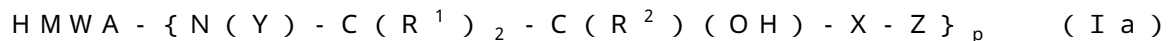
前記式 I の前記アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/mol の範囲内であるタイコート組成物から調製され、更に前記第 1 のタイコート上に縮合硬化型タイコートを備える、物品。

【請求項 14】

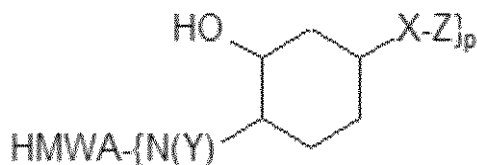
更に、前記タイコート（群）上に汚損除去塗装を備える、請求項 12 または 13 記載の物品。

【請求項 15】

以下の式 (Ia) または式 (Ib) のアミノシラン付加物を含む硬化剤組成物であって、



【化 5】



(Ib)

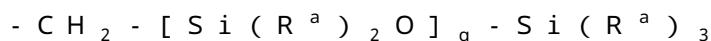
ここで、 $HMWA - \{N(Y) - \}_p$ は、少なくとも一部が 1 級または 2 級アミノ基である 3 個以上のアミノ基を含む部分であり、各 - $N(Y) -$ は、2 級または 3 級アミンであり、Y は、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、前記 $HMWA - \{N(Y) - H\}_p$ 部分は、 C_{7-20} アルキルフェノールと、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、またはテトラアミンから選択された 1 つ以上のアミン（群）とのマンニッヒ縮合反応生成物であり、前記 HMWA 部分は、少なくとも 1 個のフェノール部分および少なくとも 1 個の C_{7-20} 脂肪族部分を含み、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、

p は、1 ~ 20 であり、

- X - は、 C_{1-4} アルキルから選択された 1 つ以上の置換基により任意に置換され得る C_{1-6} アルキレン、- O -、およびそれらの組み合わせから選択されるリンカ部分であり、

- Z は、分子式：



を有する部分であり、 R^a は、それぞれ独立して、 C_{1-8} 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリール、アリール- C_{1-4} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{3-6} アルケニルオキシ、および C_{3-6} アルキリデンアミノキシルから選択され、但し

10

20

30

40

50

、少なくとも1つのR^aは、C₁ - 6 アルコキシ、C₃ - 6 - アルケニルオキシ、およびC₃ - 6 - アルキリデンアミノキシルから選択され、

qは、0以上5以下の整数であり、

前記アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/molの範囲内である、硬化剤組成物。

【請求項16】

硬化剤組成物であって、

I. 第1のマニッチ型反応において、C₇ - 20 - アルキルフェノールと、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、およびテトラアミンから選択された1つ以上のアミン(群)とを反応させ、任意に準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂と更に反応させて、HMWA、Y、およびpを請求項15に定める通りとしたHMWA - {N(Y) - H}_p成分を形成すること、および

II. 第2の反応において、第1の反応からのHMWA - {N(Y) - H}_p成分をエポキシシランと反応させて、アミノシラン付加物を形成することにより得たアミノシラン付加物を含み、

前記アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/molの範囲内である、硬化剤組成物。

【請求項17】

前記C₇ - 20 - アルキルフェノールはカルダノールである、請求項16記載の硬化剤組成物。

【請求項18】

請求項15 ~ 17のいずれかに記載の硬化剤組成物を含むタイコート組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面に汚損除去塗装系を塗布する方法に関する。更に、表面を有する基材と、前記表面上のタイコートとを備える物品を提供する。アミノシラン付加物を含む硬化剤組成物と、前記硬化剤組成物を含むタイコートとを更に提供する。

【背景技術】

【0002】

水上構造物、具体的には、水、特に海水に接触する水中海洋構造物は、海洋生物により汚損される傾向にある。防汚および汚損除去塗料系は、こうした構造物、例えば船、ブイ、船舶構造物等に対して、こうした海洋生物の付着を抑制するため、或いはその除去を促進するために大量に用いられている。

【0003】

スチール構造物の汚損除去塗装系は、一般に、3つの主要な層、即ち、スチール基材に塗布されたエポキシ系防食層と、汚損除去層と、「タイコート」と呼ばれる場合が多い中間層で、他の形では適合しないエポキシ系防食層とポリシロキサン系汚損除去層との間に強力な結合を構築するための層とを含む。

【0004】

WO2005/033219では、エポキシ官能性ポリシロキサン、アミノ官能性ポリシロキサン、およびポリシロキサン型の特定の接着促進剤から選択された少なくとも2種類の官能性ポリシロキサン化合物を含む塗装組成物を開示している。

【0005】

EP1 013 727 A1並びにUS6,391,464およびUS6,110,536(General Electric Co.)では、エポキシ-シリコーン接着塗料を汚損除去塗装用のタイコートとして開示している。塗料は、80 ~ 85重量%のエポキシ樹脂塗料と、15 ~ 20重量%のケイ素系接着促進剤とを含む。ケイ素系接着促進剤は、揮発性炭化水素溶媒、部分的に縮合したオルガノシリケート、可溶化金属触媒、およびアミノアルキルトリアルコキシシランを含む。

【 0 0 0 6 】

E P 1 6 7 0 8 6 6 では、汚損除去タイコートを開示している。

【 0 0 0 7 】

一般に、タイコート組成物は、プライマまたは防食組成物（一般に、エポキシ、アクリル、またはポリウレタン塗装）と主にポリシロキサンに基づく組成物（一般に、シリコン系タイコートまたはシリコン系トップコート）との界面において、低温で良好な接着を提供するのが困難であることが分かっている。膨れも問題であり、接着の喪失の原因となる場合が多い。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

【 0 0 0 8 】

上記に鑑みて、改良された、または少なくとも代替となる、汚損除去塗装用タイコート組成物が必要である。特に、組成物の塗布温度が低い場合でも、表面とポリシロキサン系層との間に強力な結合をもたらすことが可能なタイコート系が必要である。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、特定のクラスの硬化剤を含むタイコート組成物が、表面（例えば、防食層）と汚損除去層との間において、低い塗布温度でも有効な接着を提供することを見出した。

【 0 0 1 0 】

20

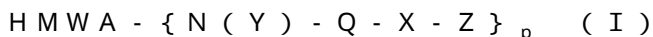
本発明によるタイコート組成物の硬化は、溶媒の蒸発、エポキシ - アミンの添加、およびシリコンの縮合という主に 3 つのプロセスを含む。効果的な硬化は、単にこれらのプロセスを個別に加速することが問題となるのではなく、これらの間で正しいバランスを達成し、硬化プロセス全体を 15 未満、例えば 10 未満、例として 5 未満等の低温で可能にすることが問題となる。そのため、第 1 の態様において、本発明は、防食被膜であることが適切な表面に汚損除去塗装系を塗布する方法に関し、前記方法は、(a) タイコート組成物を表面に塗布するステップと、(b) 続いて汚損除去トップコートを塗布するステップとを備える。タイコート組成物は、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

i i) ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C_{1-4} アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された 1 つ以上の接着促進剤と、

30

i i i) 式 I :



のアミノシラン付加物と、を含み、ここで、HMWA - N(Y) - 、p、Q、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、X、および Z は、本明細書に定める通りであり、式 I のアミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/mol の範囲内である。

【 0 0 1 1 】

接着促進剤 (群) が任意であり、(b) 縮合硬化型タイコートをステップ (a) のタイコートに塗布した後、(c) 続いて汚損除去トップコートを塗布するステップを行う態様も考えられる。

40

【 0 0 1 2 】

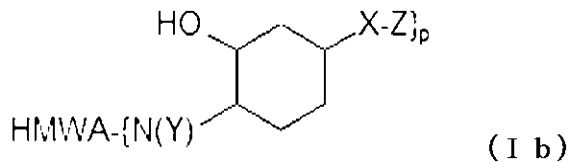
本発明は、更に、表面を有する基材と、前記表面上のタイコートとを備える物品を提供し、タイコートは、本明細書に定める構成要素 i、i i、および i i i を含むタイコート組成物から調製される。表面を有する基材と、前記表面上の第 1 のタイコートとを備える物品を更に提供し、第 1 のタイコートは、構成要素 i i が任意であるタイコート組成物から調製され、前記物品は、更に前記第 1 のタイコート上に縮合硬化型タイコートを備える。

【 0 0 1 3 】

本発明は、以下の式 (I a) または式 (I b) のアミノシラン付加物を含む硬化剤組成物を提供し、

50

$\text{HMWA} - \{ \text{N}(\text{Y}) - \text{C}(\text{R}^1)_2 - \text{C}(\text{R}^2)(\text{OH}) - \text{X} - \text{Z} \}_p$ (I a)
 【化 1】



ここで、 $\text{HMWA} - \text{N}(\text{Y}) -$ 、 R^1 、 R^2 、 p 、 X 、および Z は、本明細書に定める通りであり、式 I a のアミノシラン付加物の重量平均分子量は、 $500 \sim 20000 \text{ g/mol}$ の範囲内である。

10

【0014】

本発明による硬化剤組成物を含むタイコート組成物を更に提供する。

本発明の他の詳細は、従属請求項および以下の説明に記載する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

したがって、第 1 の態様において、本発明は、防食被膜であることが適切な表面に汚損除去塗装系を塗布する方法を提供する。

【0016】

「基材」という用語は、塗装組成物が塗布され得る固体材料を意味するものである。基材は、一般に、スチール、鉄、アルミニウム等の金属またはガラス繊維を含む。最も興味深い実施形態において、基材は、金属基材、特に、スチール基材である。他の実施形態において、基材は、ガラス繊維基材である。

20

【0017】

「表面」という用語は、通常の意味で用いられ、本発明の汚損除去塗装系が塗布される物体の外側境界を示す。そのため、基材の表面は、「未処理の」表面（例えば、スチール表面）であってよい。しかしながら、基材は、一般に、例えば防食塗装で被覆され、基材の表面はこのような塗装により構成される。或いは、基材は、塗膜、例えば、摩耗した汚損除去被膜または類似するものを有してもよい。存在する場合、防食塗装は、一般に、 $100 \sim 600 \mu\text{m}$ 、例として $150 \sim 450 \mu\text{m}$ 、例えば $200 \sim 400 \mu\text{m}$ の合計乾燥膜厚で塗布される。

30

【0018】

本発明による塗装に適した表面の特定の例には、船舶（限定では無いが、全ての種類のボート、ヨット、モーターボート、発動機艇、遠洋航行船、タグボート、タンカ、コンテナ船および他の貨物船、潜水艦、および艦艇を含む）、パイプ、沿岸および沖合の機械、建築物、および全ての種類の物体、例えば栈橋、杭、橋梁下部構造、水力設備および構造物、水中油井構造物、網および他の養殖設備、並びにブイ等の表面が挙げられる。

【0019】

防食被膜は、一般に、エポキシ系被膜である。適切なエポキシ系被膜は、同時係属特許出願である WO 08 / 125610 および WO 11 / 092278 に記載されている。

【0020】

「エポキシ系被膜」という用語は、1 つ以上のエポキシ樹脂、1 つ以上の硬化剤、任意の反応性エポキシ希釈剤、および任意の反応性アクリル変性剤の組み合わせとして解釈されるべきである。

40

【0021】

「エポキシ系被膜」は、始端、末端、または環状構造上に配置された 1 分子当たり 1 個より多くのエポキシ基を含む芳香族または非芳香族エポキシ樹脂（例えば、水素化エポキシ樹脂）から選択された 1 つ以上のエポキシ樹脂を、架橋剤として機能する 1 つ以上の適切な硬化剤と共に含む。脂肪族、脂環式、または芳香族化合物の単官能グリシジルエーテルまたはエステルのクラスからの反応性希釈剤との組み合わせを、粘度の低減および塗布および物理特性の改善のために含めることができる。

50

【 0 0 2 2 】

適切なエポキシ系被膜には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラックエポキシ、非芳香族エポキシ、脂環式エポキシ、エポキシ化ポリスルフィド、グリシジルエステル、およびエポキシ官能性アクリル、またはこれらの任意の組み合わせから選択されたエポキシおよび変性エポキシ樹脂が含まれると考えられる。

【 0 0 2 3 】

エポキシ系被膜は、更に、窒素に結合した少なくとも2個の反応性水素原子を含む化合物またはポリマから選択された1つ以上の硬化剤を含む。

【 0 0 2 4 】

適切な硬化剤には、脂肪族アミンおよびポリアミン（例えば、脂環式アミンおよびポリアミン）、ポリアミドアミン、ポリオキシアルキレンアミン（例えば、ポリオキシアルキレンジアミン）、アミノ化ポリアルコキシエーテル（例えば、「J e f f a m i n e」として市販されるもの）、アルキレンアミン（例えば、アルキレンジアミン）、アラルキルアミン、芳香族アミン、マンニツヒ塩基（例えば、「p h e n a l k a m i n e」として市販されるもの）、アミノ官能性シラン、およびそれらのエポキシ付加物および誘導体を含めたものから選択されたアミンまたはアミノ官能性ポリマが含まれると考えられる。Kurt Weigel "EPOXIDHARZLACKE", 1965, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H, Stuttgart, pp 203-210に記載の通り、エポキシ付加物が、準化学量論的量のエポキシと、窒素分子に結合した活性水素を含む1つ以上のアミンとの反応生成物であることは、当業者に既知であろう。

【 0 0 2 5 】

「塗布」という用語は、塗料産業における通常の意味で用いられる。したがって、「塗布」は、例えば、ブラシ、ローラ、吹き付け、浸し塗り等、任意の従来の手段を用いて実施される。塗装組成物を「塗布」する商業的に最も興味深い方法は、吹き付けである。吹き付けは、当業者に既知である従来の吹き付け装置を用いて達成される。塗装は、一般に、20~900 μm、例として20~750 μm、例えば50~600 μmの乾燥膜厚で塗布される。本発明の第1の態様によれば、方法は、(a) タイコート組成物を表面に塗布するステップと、(b) 続いて汚損除去トップコートを塗布するステップとを備える。

【 0 0 2 6 】

本発明の第2の態様によれば、方法は、(a) タイコート組成物を表面に塗布するステップと、(b) 縮合硬化型タイコートをステップ(a)のタイコートに塗布するステップと、(c) 続いて汚損除去トップコートを塗布するステップとを備える。

【 0 0 2 7 】

いずれの態様の実施形態においても、タイコート組成物は、前記表面上の防食被膜に塗布され、或いは、タイコート組成物は、前記表面上の汚損除去被膜に塗布することが可能であり、或いは、タイコート組成物は、防汚被膜に塗布することが可能である。一般に、その実施形態において、タイコート組成物は、前記表面上の防食被膜に塗布され、或いは、タイコート組成物は、前記表面上の汚損除去被膜に塗布することが可能である。他の実施形態において、タイコート組成物は、前記表面上の防食被膜に塗布され、或いは、タイコート組成物は、防汚被膜に塗布することが可能である。具体的な実施形態において、タイコート組成物は、前記表面上の防食被膜に塗布される。他の具体的な実施形態において、タイコート組成物は、前記表面上の防汚被膜に塗布される。

【 0 0 2 8 】

いずれの態様の実施形態においても、タイコート組成物は、プライマ等のエポキシ系被膜に塗布される。一実施形態において、前記タイコートは、2重機能を有し、更に防食性を有する。その一実施形態において、本発明のタイコートは、防食被膜の代わりとなり、したがって、塗装系において、層の合計数を防食層1枚分減少させる。当該技術分野において従来使用される塗装系には、2枚の防食被膜が含まれ、こうした場合、本発明の2重機能タイコート組成物は、防食被膜の数を1枚に減少させる。

【 0 0 2 9 】

一部の実施形態において、本発明のタイコートは、
 - 汚染除去のために洗浄された、または
 - 汚染除去のために洗浄され且つサンディング、スリーピング等により粗化された、古いエポキシ系被膜上に塗布される。

【0030】

本発明の他の実施形態によれば、方法は、1枚より多くの汚損除去トップコートの層（群）を、本明細書に開示した態様のいずれかの上に塗布するステップを含む。

【0031】

本発明の第1の態様において、タイコート組成物は、3つの主要な構成要素、即ち、
 i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、
 ii) ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび $C_1 - 4$ アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された1つ以上の接着促進剤と、
 iii) 式 I :

$$HMWA - \{ N(Y) - Q - X - Z \}_p \quad (I)$$

 のアミノシラン付加物と、を含む。

10

【0032】

本発明の第2の態様において（縮合硬化型タイコートが本発明のタイコートと汚損除去トップコートとの間に存在する場合）、タイコート組成物は、2つの主要な構成要素と、任意の構成要素とを含み、即ち、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、
 ii) 任意に、ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび $C_1 - 4$ アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された1つ以上の接着促進剤と、
 iii) 式 I :

$$HMWA - \{ N(Y) - Q - X - Z \}_p \quad (I)$$

 のアミノシラン付加物と、を含む

20

【0033】

この第2の態様の実施形態において、タイコート組成物は、
 i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、
 ii) ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび $C_1 - 4$ アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された1つ以上の接着促進剤と、
 iii) 式 I :

$$HMWA - \{ N(Y) - Q - X - Z \}_p \quad (I)$$

 のアミノシラン付加物と、を含む。

30

【0034】

この第2の態様の他の実施形態において、タイコート組成物は、
 i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、
 ii) 式 I :

$$HMWA - \{ N(Y) - Q - X - Z \}_p \quad (I)$$

 のアミノシラン付加物と、を含む。

【0035】

様々な構成要素を以下において更に詳細に説明する。
 エポキシ系バインダ系

本発明の両態様によるタイコート組成物の第1の構成要素は、エポキシ系バインダ系（＝エポキシ樹脂を含むバインダ系）である。「エポキシ系バインダ系」という用語は、1つ以上のエポキシ樹脂、任意の硬化剤、任意の反応性エポキシ希釈剤、任意のエポキシ変性剤、および任意の増量樹脂の組み合わせとして解釈されるべきである。

エポキシ系バインダ系は、始端、末端、または環状構造上に配置された1分子当たり1個より多くのエポキシ基を含む芳香族または非芳香族エポキシ樹脂（例えば、水素化エポキシ樹脂）から選択された1つ以上のエポキシ樹脂を、架橋剤として機能する任意の適切な硬化剤と共に含み得る。本発明の一実施形態において、前記エポキシ樹脂は、芳香族エ

40

50

ポキシ樹脂群から選択される。他の実施形態において、前記エポキシ樹脂は、各分子上に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂群から選択される。その具体的な実施形態において、エポキシ樹脂は、ビスフェノールAおよび/またはビスフェノールFに基づく。他の具体的な実施形態において、エポキシ樹脂は、2個以上のビスフェノールA若しくはビスフェノールF単位またはその混合物から成る分子に基づく。他の実施形態において、前記エポキシ樹脂は、各分子上に2個より多くのエポキシ基を有するエポキシ樹脂群から選択される。変形例である具体的な実施形態において、エポキシ樹脂は、ビスフェノールAまたはビスフェノールFに基づくノボラックである。他の具体的な実施形態において、エポキシ樹脂は、ビスフェノールAに基づき、ペンダントヒドロキシル基を含有する。

【0036】

脂肪族、脂環式、または芳香族化合物の単官能グリシジルエーテルまたはエステル、のクラス等からの反応性希釈剤との組み合わせを、粘度の低減および塗布および物理特性の改善のために含めることができる。

【0037】

適切なエポキシ系バインダ系には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラックエポキシ、非芳香族エポキシ、脂環式エポキシ、ゴム変性エポキシ、エポキシ化ポリスルフィド、グリシジルエステル、およびエポキシ官能性アクリル、またはこれらの任意の組み合わせから選択されたエポキシおよび変性エポキシ樹脂が含まれると考えられる。特定のエポキシ系バインダ系は、ビスフェノールAを含む。その一実施形態において、エポキシ系バインダ系に含まれるエポキシ樹脂は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびノボラックエポキシから成る群から選択される。他の実施形態において、前記エポキシ樹脂は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラックエポキシの混合物を含む。更に他の実施形態において、前記エポキシ樹脂は、ビスフェノールAで作製される。更に他の実施形態において、前記エポキシ樹脂は、ビスフェノールFで作製される。更に他の実施形態において、前記エポキシ樹脂は、ノボラックエポキシで作製される。

【0038】

適切な市販の溶剤型エポキシ樹脂の例は、以下の通りである。

Epikote 828、Momentive (米国)、ビスフェノールA型
Araldite GY 250、Huntsman Advanced Materials (スイス)、ビスフェノールA型
Epikote 1004、Momentive (米国)、ビスフェノールA型
DER 664-20、Dow Chemicals (ドイツ)、ビスフェノールA型
Epikote 1001 X 75、Momentive (米国)、ビスフェノールA型
Araldite GZ 7071X75BD、Huntsman Advanced Materials (ドイツ)、キシレン中のビスフェノールA型
Araldite GZ 7071X75CH、Huntsman Advanced Materials (スイス)、ビスフェノールA型
DER 352、Dow Chemicals (ドイツ)、ビスフェノールAおよびビスフェノールFの混合物
Epikote 235、Momentive (米国)、ビスフェノールAおよびビスフェノールFの混合物
Epikote 862、Momentive (米国)、ビスフェノールF型
DEN 438-X 80、Dow Chemical Company (米国)、エポキシノボラック
Epikote 1009、Momentive (米国)、ビスフェノールA型
DER 684-EK40、Dow Chemicals (ドイツ)、ビスフェノールA型
Epikote 154、Momentive (米国)、エポキシノボラック

【0039】

更に本明細書に開示した式(Ⅰ)の硬化剤について、タイコート組成物は、アミノシラン付加物ではない硬化剤を更に含み得る。したがって、エポキシ系バインダ系は、当該技術分野において従来使用される1つ以上の硬化剤を含み得る。したがって、エポキシ系バインダ系は、窒素に結合された少なくとも2個の反応性水素原子を含む化合物またはポリマから選択された1つ以上の硬化剤を含み得る。

【0040】

溶剤型エポキシ樹脂に適した硬化剤には、脂肪族アミンおよびポリアミン(例えば、脂環式アミンおよびポリアミン)、ポリアミドアミン、ポリオキシアルキレンアミン(例えば、ポリオキシアルキレンジアミン)、アミノ化ポリアルコキシエーテル(例えば、「Jeffamine」として市販されるもの)、アルキレンアミン(例えば、アルキレンジアミン)、アラルキルアミン、芳香族アミン、マンニツヒ塩基(例えば、「phenalkamine」として市販されるもの)、イソシアネート、およびそれらのエポキシ付加物および誘導体を含めたものから選択されたアミンまたはアミノ官能性ポリマが含まれると考えられる。一実施形態において、硬化剤は、ポリアミドアミン付加物である。

【0041】

適切な市販の硬化剤の例は次の通りである。

Jeffamine EDR-148、Huntsman Corporation(米国)、トリエチレングリコールジアミン

Jeffamine D-230、Huntsman Corporation(米国)、ポリオキシプロピレンジアミン

Jeffamine D-400、Huntsman Corporation(米国)、ポリオキシプロピレンジアミン

Jeffamine T-403、Huntsman Corporation(米国)、ポリオキシプロピレントリアミン

Ancamine 1693、Air Products(米国)、脂環式ポリアミン付加物

Ancamine X2280、Air Products(米国)、脂環式アミン

Ancamine 2074、Air Products(米国)、脂環式ポリアミン付加物

Ancamide 350 A、Air Products(米国)、ポリアミノアミド
Sunmide CX-105X、Air Products Inc.、マンニツヒ塩基

Epikure 3140 硬化剤、Momentive(米国)、ポリアミドアミン

SIQ Amin 2030、SIQ Kunstharze GmbH(ドイツ)、ポリアミドアミン

Epikure 3115X-70 硬化剤、Momentive(米国)、ポリアミドアミン

SIQ Amin 2015、SIQ Kunstharze GmbH(ドイツ)、ポリアミドアミン

Polypox VH 40309/12、Dow Chemicals(米国)、ポリオキシアルキレンアミン

CeTePox 1490 H、CTP Chemicals and Technologies for Polymers(ドイツ)、ポリオキシアルキレンアミン

エポキシ硬化剤MXDA、Mitsubishi Gas Chemical Company Inc(米国)、アラルキルアミン

ジエチルアミノプロピルアミン、BASF(ドイツ)、脂肪族アミン

Gaskamine 240、Mitsubishi Gas Chemical Company Inc(米国)、アラルキルアミン

Cardolite Lite 2002、Cardolite Corporation(米国)、マンニツヒ塩基

10

20

30

40

50

Cardolite (NX5454)、ex Cardolite Corporation (米国)、マンニッヒ塩基

Aradur 42 BD、Huntsman Advanced Materials (ドイツ)、脂環式アミン

イソホロンジアミン、BASF (ドイツ)、脂環式アミン

Epikure 3090 硬化剤、Momentive (米国)、エポキシを含むポリアミドアミン付加物

Crayamid E260 E90、Arkema (France)、エポキシを含むポリアミドアミン付加物

Crayamid 140、Arkema (France)、アミノポリアミド樹脂

Aradur 943 CH、Huntsman Advanced Materials (スイス)、エポキシを含むアルキレンアミン付加物

Aradur 863 XW 80 CH、Huntsman Advanced Materials (スイス)、エポキシを含む芳香族アミン付加物

Cardolite NC-541、Cardolite Corporation (米国)、マンニッヒ塩基

Cardolite Lite 2001、Cardolite Corporation (米国)、マンニッヒ塩基

【0042】

適切な反応性エポキシ希釈剤の例には、例えば、脂肪族、脂環式、または芳香族化合物の単官能グリシジルエーテルまたはエステルが含まれ、例えば以下が含まれる。

Araldite DY-E/BD、Huntsman Advanced Materials (ドイツ)、

Araldite DY-H/BD、Huntsman Advanced Materials (ドイツ)、

Cardura ELOP、Momentive (オランダ)、

Araldite DY-D/CH、Huntsman Advanced Materials (ドイツ)、

Epodil 757、Air Products (米国)、

PEG-400-DEG、Raschig Chemical Division (ドイツ)

【0043】

適切なエポキシ変性剤の例には、例えば、油、油誘導体、変性油、例えば、アマニ油およびその誘導体、ヒマシ油およびその誘導体、ダイズ油およびその誘導体が含まれる。他の適切なエポキシ変性剤には、可塑剤が含まれ、その例には、フタル酸塩、ジアリールおよびトリアリール化合物、スルホンアミド、およびポリエーテルが含まれることは、当業者に既知であろう [WO2005033219A2、pp. 27-28]。適切な増量樹脂の例には、例えば、飽和ポリエステル樹脂と、ポリビニルアセレートと、ポリビニルブチレートと、酢酸ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体と、塩化ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体と、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、変性芳香族炭化水素樹脂の共重合体と、スチレン/ブタジエン共重合体等のスチレンコポリマと、アクリル樹脂と、ヒドロキシ-アクリレート共重合体と、脂肪酸と、環化ゴムと、エポキシエステルとが含まれる。

【0044】

一実施形態において、エポキシ系バインダ系は、a) ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびノボラックから選択された1つ以上のエポキシ樹脂と、b) マンニッヒ塩基、ポリアミドアミン、ポリオキシアリキレンアミン、アルキレンアミン、アラキルアミン、ポリアミン、並びにその付加物および誘導体とから選択された1つ以上の硬化剤とを含む。

【0045】

10

20

30

40

50

他の実施形態において、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、100～9000、100～2000、例として100～1500 例えば150～1000、例として150～700 となり得る。他の実施形態において、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、300～600 である。他の実施形態において、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、100～350、例えば150～300 である。

【0046】

更に他の実施形態において、エポキシ系バインダ系は、エポキシ当量が150～700 である1つ以上のビスフェノールAエポキシ樹脂および1つ以上のポリアミドアミンまたはその付加物および誘導体を含み得る。

【0047】

いずれかの態様の実施形態において、エポキシ系バインダ系は、

a) ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびノボラックから選択された1つ以上のエポキシ樹脂と、

b) マンニヒ塩基、ポリアミドアミン、ポリオキシアルキレンアミン、アルキレンアミン、アラキルアミン、ポリアミン、並びにその付加物および誘導体から選択された1つ以上の硬化剤と、

c) 飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチレート、酢酸ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体、塩化ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、変性芳香族炭化水素樹脂の共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体等のスチレンコポリマ、アクリル樹脂、ヒドロキシ-アクリレート共重合体、脂肪酸、環化ゴム、エポキシエステルから選択された1つ以上の増量樹脂と、を含む。

【0048】

いずれかの態様の他の実施形態において、エポキシ系バインダ系は、

a) ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびノボラックから選択された1つ以上のエポキシ樹脂と、

b) マンニヒ塩基、ポリアミドアミン、ポリオキシアルキレンアミン、アルキレンアミン、アラキルアミン、ポリアミン、並びにその付加物および誘導体から選択された1つ以上の硬化剤と、

c) ビニルイソブチルエーテル、塩化ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体等のスチレンコポリマ、アクリル樹脂、ヒドロキシ-アクリレート共重合体、脂肪酸、環化ゴム、エポキシエステルから選択された、1つ以上の増量樹脂と、を含む。

【0049】

いずれかの態様の更に他の実施形態において、エポキシ系バインダ系は、

a) ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびノボラックから選択された1つ以上のエポキシ樹脂と、

b) マンニヒ塩基、ポリアミドアミン、ポリオキシアルキレンアミン、アルキレンアミン、アラキルアミン、ポリアミン、並びにその付加物および誘導体から選択された1つ以上の硬化剤と、

c) ビニルイソブチルエーテル、塩化ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体から選択された1つ以上の増量樹脂と、を含む。

【0050】

いずれかの態様の更に他の実施形態において、エポキシ系バインダ系は、

a) エポキシ当量が150～300 である1つ以上のビスフェノールAエポキシまたはビスフェノールFエポキシ樹脂と、

b) 1つ以上のマンニヒ塩基またはその付加物および誘導体と、

c) ビニルイソブチルエーテル、塩化ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体から選択された1つ以上の増量樹脂と、を含み得る。

【0051】

いずれかの態様の更に他の実施形態において、エポキシ系バインダ系は、

a) ビスフェノール A、ビスフェノール F、およびノボラックから選択された 1 つ以上のエポキシ樹脂と、

b) ビニルイソブチルエーテル、塩化ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体等のスチレンコポリマ、アクリル樹脂、ヒドロキシ-アクリレート共重合体、脂肪酸、環化ゴム、エポキシエステルから選択された 1 つ以上の増量樹脂と、を含む。

【0052】

いずれかの態様の更に他の実施形態において、エポキシ系バインダ系は、

a) ビスフェノール A、ビスフェノール F、およびノボラックから選択された 1 つ以上のエポキシ樹脂と、

b) アクリル樹脂、ビニルイソブチルエーテル、塩化ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体から選択された 1 つ以上の増量樹脂と、を含む。

【0053】

いずれかの態様の更に他の実施形態において、エポキシ系バインダ系は、エポキシ当量が 150 ~ 300 である 1 つ以上のビスフェノール A エポキシまたはビスフェノール F エポキシ樹脂と、アクリル樹脂、ビニルイソブチルエーテル、塩化ビニルおよびビニルイソブチルエーテルの共重合体から選択された 1 つ以上の増量樹脂と、を含み得る。

【0054】

一実施形態において、エポキシ系バインダ系は、フタル酸塩、ジアリールおよびトリアリール化合物、スルホンアミド、およびポリエーテル等の 1 つ以上の可塑剤を含み得る。

【0055】

一実施形態において、エポキシ系バインダ系は、常温硬化型バインダ系である。

タイコート組成物において、エポキシ系バインダ系（成分 i）の合計量は、実体積でタイコート組成物の 10 ~ 90 %、例として 20 ~ 70 %、例えば 30 ~ 50 % の範囲である。他の実施形態において、エポキシ系バインダ系（成分 i）の前記合計量は、実体積でタイコート組成物の 20 ~ 60 %、例えば 20 ~ 40 % である。他の実施形態において、エポキシ系バインダ系（成分 i）の前記合計量は、実体積でタイコート組成物の 10 ~ 60 %、例として 10 ~ 40 %、例えば 15 ~ 30 % である。他の実施形態において、エポキシ系バインダ系（成分 i）の前記合計量は、実体積でタイコート組成物の 40 ~ 90 %、例として 50 ~ 80 %、例えば 50 ~ 60 % である。

【0056】

本明細書での使用において、「水素当量」という用語は、窒素に結合した反応性水素原子のみを対象とするものである。

【0057】

1 つ以上の硬化剤に関連する「水素当量」数は、1 つ以上の硬化剤のそれぞれからの寄与の合計である。1 つ以上の硬化剤のそれぞれからの水素当量への寄与は、硬化剤の水素当量重量で割った硬化剤のグラム数として定義され、硬化剤の水素当量重量は、1 mol の活性水素に相当する硬化剤のグラム数として決定される。エポキシ樹脂を有する付加物については、付加物形成前の反応物の寄与を用いて、エポキシ系バインダ系における「水素当量」数を決定する。

【0058】

1 つ以上のエポキシ樹脂に関連する「エポキシ当量」数は、1 つ以上のエポキシ樹脂のそれぞれからの寄与の合計である。1 つ以上のエポキシ樹脂のそれぞれからのエポキシ当量への寄与は、エポキシ樹脂のエポキシ当量で割ったエポキシ樹脂のグラム数として定義され、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、1 mol のエポキシ基に相当するエポキシ樹脂のグラム数として決定される。エポキシ樹脂を有する付加物については、付加物形成前の反応物の寄与を用いて、エポキシ系バインダ系における「エポキシ当量」数を決定する。

【0059】

1 つ以上の硬化剤の水素当量と 1 つ以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量との比は、20

10

20

30

40

50

: 100 ~ 200 : 100 の範囲内、例えば 50 : 100 ~ 130 : 100、または 60 : 100 ~ 130 : 110、または例えば 80 : 100 ~ 140 : 100 の範囲内としてよい。他の実施形態において、前記比は、80 : 100 ~ 110 : 100、例えば 85 : 100 ~ 105 : 100、または 80 : 100 ~ 95 : 100 の範囲内としてよい。

【0060】

接着促進剤

本発明の第1の態様によるタイコート組成物は、ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび $C_1 - 4$ アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択される1つ以上の接着促進剤を含む。本発明の第2の態様において、この成分は、任意である。本発明の他の一実施形態において、タイコート組成物は、ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび $C_1 - 4$ アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択される接着促進剤を含まない。他の実施形態において、タイコート組成物は、接着促進剤を全く含まない。

【0061】

一実施形態において、接着促進剤 (ii) は、省略され、中間縮合硬化型オルガノポリシロキサンが本発明によるタイコート組成物と汚損除去トップコートとの間に導入される。これの一変形例において、中間縮合硬化型オルガノポリシロキサン組成物は、縮合硬化型 RTV - 1 であり、例えば式 [IV] :

【0062】

【化2】



【0063】

の構造の組成物であり、ここで、R14は、独立して、 $C_1 - 8$ アルキル (例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、および *n*-オクチル)、 $C_4 - 8$ シクロアルキル (例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、およびメチルシクロヘキシル)、 $C_2 - 4$ アルケニル (例えばビニル、アリル、またはブテン-2-イル)、アリル (例えばフェニル)、およびアリール- $C_1 - 4$ アルキル (例えばトリルおよびキシリル) から選択され、R15は、独立して、-CH₃、-C₂H₅、-CH=CH₂、および -C₆H₅ から選択され、R16は、独立して、 $C_1 - 4$ アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチルと、-N=C($C_1 - 4$ アルキル)($C_1 - 4$ アルキル)、例えば -N=C(CH₃)(CH₂CH₃) または -N=C(CH₃)₂ とから選択され、*v* は、0 ~ 2 の整数であり、*g* は、100 ~ 10000、例えば 100 ~ 5000、例えば 150 ~ 1000 の範囲の整数である。

【0064】

他の実施形態において、接着促進剤 (ii) は、シラノール末端ポリシロキサンであり、中間縮合硬化型オルガノポリシロキサンが本発明によるタイコート組成物と汚損除去トップコートとの間に導入される。これの一変形例において、中間縮合硬化型オルガノポリシロキサン組成物は、式 [IV] によるオキシム硬化型 RTV - 1 である。

【0065】

更に他の実施形態において、接着促進剤は、式 [VI] による縮合硬化型オルガノポリシロキサンである。

【0066】

他の実施形態において、接着促進剤は、式 [V] によるシラノール末端オルガノポリシロキサンである。

【0067】

特定の理論に縛られることなく、「接着促進剤」という用語は、対象となる作用剤がタイコートとタイコートに塗布された後続層との間の接着に有益な影響を与えることを意味するものである。

【0068】

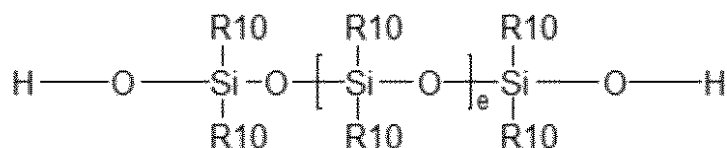
一実施形態において、接着促進剤は、25℃での粘度が60～10,000mPa・s、例として60～5,000mPa・s、例えば60～10,000mPa・sのポリジオルガノシロキサンである。他の粘度には、50～750mPa・s、例えば60～300mPa・sまたは60～150mPa・s、更に100～750mPa・s、例えば500～750mPa・sが含まれる。

【0069】

一実施形態において、接着促進剤は、以下の式(V)：

【0070】

【化3】



【0071】

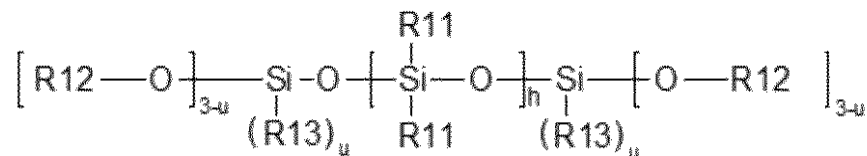
の一般構造により特定されるシラノール末端ポリシロキサン群から選択され、ここで、R10は、独立して、C₁～8アルキル（例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、およびn-オクチル）、C₄～8シクロアルキル（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、およびメチルシクロヘキシル）、C₂～4アルケニル（例えばビニル、アリル、またはブテン-2-イル）、アリル（例えばフェニル）、およびアリール-C₁～4アルキル（例としてトリルおよびキシリル）から選択され、eは、4～1,000、例えば10～250の範囲の整数である。他の実施形態において、R10は、メチル基であり、接着促進剤の粘度は、60～750mPa・s、例えば60～300mPa・s、更に60～150mPa・sの間となる。

【0072】

他の実施形態において、接着促進剤は、構造(VI)

【0073】

【化4】



【0074】

の湿気硬化型ポリジオルガノシロキサンであり、ここで、R11は、独立して、C₁～8アルキル（例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、およびn-オクチル）、C₄～8シクロアルキル（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、およびメチルシクロヘキシル）、C₂～4アルケニル（例えばビニル、アリル、またはブテン-2-イル）、アリル（例えばフェニル）およびアリール-C₁～4アルキル（例えばトリルおよびキシリル）から選択され、R13は、独立して、-CH₃、-C₂H₅、-CH=CH₂、および-C₆H₅から選択され、R12は、C₁～4アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソ

10

20

30

40

50

プロピル、 n -ブチルと、 $-N=C(C_{1-4} \text{ アルキル})(C_{1-4} \text{ アルキル})$ 、例えば
 $-N=C(CH_3)(CH_2CH_3)$ または $-N=C(CH_3)_2$ とから選択され、 u は
 $0 \sim 2$ の整数であり、 h は、 $4 \sim 1000$ 、例えば $10 \sim 250$ の範囲の整数である。
 構造(VI)の湿気硬化型ポリジオルガノシロキサンの一実施形態において、粘度は、 $60 \sim 750 \text{ mPa s}$ 、例えば $60 \sim 300 \text{ mPa s}$ 、更に $100 \sim 200 \text{ mPa s}$ の間で
 ある。

【0075】

接着促進剤は、ケイ素結合して末端に位置するヒドロキシ基、例えば、 $-$ ジヒ
 ドロキシ-ポリジオルガノシロキサン、または末端位置のケイ素結合加水分解性基、例え
 ば、 C_{1-4} アルコキシ基 (例えば、メトキシ基)、 $-O-N=C(C_{1-4} \text{ アルキル})$
 $(C_{1-4} \text{ アルキル})$ 型のオキシム (例えば、メチルエチルオキシム) 等のケイ素結合加
 水分解性基を先端に有する湿気硬化型ポリジオルガノシロキサンを含むことが好ましい。
 より好ましくは、接着促進剤は、式 $Si(R^I)_2O-$ のジオルガノシロキシ繰り返し単
 位により形成され、ここで、 R^I は、 C_{1-8} アルキル (例えばメチル、エチル、 n -ブ
 ロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、2-エチルヘキシル
 、および n -オクチル)、 C_{4-8} シクロアルキル (例えばシクロペンチル、シクロヘキ
 シル、およびメチルシクロヘキシル)、 C_{2-4} アルケニル (例えばビニル、アリル、ま
 たはブテン-2-イル)、アリル (例えばフェニル)、およびアリール- C_{1-4} アルキ
 ル (例えばトリルおよびキシリル) から選択される。他の場合においては、上述した末端
 反応性に加え、繰り返し単位上の1つ以上の有機 R^I 基は、アミン含有置換基、例えば、
 $-NH_2$ または $-N(H)-$ 等、末端反応性とは異なる反応基を含んでよく、これはケイ
 素原子に直接、または、より好ましくは $-C_{1-4}$ 等の架橋アルキル基を介して結合し
 てよく、置換基は、1個より多くのアミン、例えば、アミノエチルアミノプロピル基を含
 み得る。

【0076】

適切な $-$ ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンの更に具体的な例は、式 $HO-[Si(R^{II})_2O]_n-H$ のものであり、ここで、 R^{II} は、それぞれ独立して、メ
 チルおよびフェニルから選択され、 n は、 $4 \sim 1000$ 、例えば $10 \sim 250$ の範囲の整
 数である。

【0077】

適切な湿気硬化型ポリシロキサンの更に具体的な例は、式 $(O-R^{III})_3-mSi(R^V)_mO-[Si(R^V)_2O]_n-Si-(R^V)_m(O-R^{III})_3-m$
 $(R^V)_mO-[Si(R^V)_2O]_n-Si-(R^V)_m(O-R^{III})_3-m$ のものであり、ここで、 R^V は、それぞれ独立して、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH=CH_2$ 、および $-C_6H_5$ から選択される。 R^{III} は、 R^V の対象となる種に加え
 $-N=C(CH_3)(CH_2CH_3)$ または $-N=C(CH_3)_2$ を含み、ここで
 n は、 $4 \sim 100$ 、例えば $10 \sim 50$ の範囲の整数であり、 m は、 $0 \sim 2$ の整数である
 。

【0078】

接着促進剤の例は、特に、ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C_{1-4} アルコキシ
 官能性ポリシロキサンから成る群から選択されたものであり、特に、ヒドロキシ官能性ポ
 リシロキサンおよび C_{1-4} アルコキシ官能性ポリシロキサンであり、例えば、直前に例
 示したものである。

【0079】

市販のポリシロキサン接着促進剤の例示的な例は、Blue starのRhodorsil oil 48V750 (シラノール官能性ポリジメチルシロキサン)、Xiame
 ter (登録商標) PMX-0156 SILANOL FLUID、東レ・ダウコーニン
 グのBY 16-392 (ジメチル、(アミノエチルアミノプロピル)メチルシロキサン
 、ヒドロキシ末端) 等である。

【0080】

$-$ ジヒドロキシポリジオルガノシロキサン型から選択された接着促進剤が、特に

10

20

30

40

50

好適となる。

【0081】

存在する場合、タイコート組成物は、湿潤重量で接着促進剤（群）の0.1～20%、または0.1～20%、例として0.1～15%、例えば0.5～10%を構成する。

【0082】

一部の有利な実施形態において、接着促進剤の（重量）平均分子量 M_w は、50,000 g/mol未満、または25,000 g/mol未満、例えば、500～50,000 g/mol、または1000～10,000 g/molである。

【0083】

アミノシラン硬化剤

本発明の両態様において、タイコート組成物は、上記式（I）のアミノシラン付加物を含む。式（I）において、HMWA-N(Y)-は、少なくとも一部が1級または2級アミノ基である3個以上のアミノ基、好ましくは4個以上のアミノ基を含む高分子量アミン（High-Molecular Weight Amine）部分である。一実施形態において、HMWA部分は、少なくとも1個のフェノール部分を含む。HMWA部分は、少なくとも1個の C_{7-20} 脂肪族部分、例えばアルカンおよびアルケンから独立して選択された C_{7-20} 脂肪族部分を含み得る。特定の実施形態において、前記少なくとも1個の C_{7-20} 脂肪族部分は、アルカンおよびアルケンの群から選択され、前記アルケンは、5つまでの二重結合、例えば4つまでの二重結合、好ましくは1つ、2つ、または3つの二重結合を含み得る。具体的な実施形態において、前記少なくとも1個の C_{12-17} 脂肪族部分は、独立して、 $(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_5CH_3$ 、 $-(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_2CH_3$ 、および $(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH_2$ から成る群から選択される。好ましくは、HMWA部分は、 C_{7-20} アルキルフェノール（特に、カルダノール）と、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、またはテトラアミンから選択された1つ以上のアミン（群）とのマンニッヒ縮合反応生成物であり、任意に準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂と更に反応させる。

【0084】

HMWAの形成に用いる好適なポリアミンは、エチレンジアミン（EDA）、m-フェニレンビス（メチルアミン）（MXDA）、ジエチレントリアミン（DETA）、トリエチレントリアミン（TETA）、テトラエチレンペンタミン（TEPA）、1,3-シクロヘキサジメタンアミン（1,3-BAC）、イソホロンジアミン（IPD）、1,6-ヘキサンジアミン、2,2,4-トリメチル-（TMD）である。他の適切なポリアミンは、特許CA1082229Aに記載されている。他の実施形態において、HMWAの形成に用いるポリアミンは、例えば、エチレンジアミン（EDA）、ジエチレントリアミン（DETA）、トリエチレントリアミン（TETA）、テトラエチレンペンタミン（TEPA）、または1,6-ヘキサンジアミン、2,2,4-トリメチル-（TMD）である。具体的な実施形態において、HMWAの形成に用いる好適なポリアミンは、エチレンジアミン（EDA）およびm-フェニレンビス（メチルアミン）（MXDA）から成る群から選択され、例えばエチレンジアミン（EDA）、または例えばm-フェニレンビス（メチルアミン）（MXDA）である。

【0085】

好適な一実施形態において、HMWAは、更に、「エポキシ系バインダ系」の節に記載される種類の、準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂と反応させ、付加物を形成する。この実施形態において、適切なエポキシ官能性樹脂には、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、およびノボラック型エポキシ樹脂が含まれる。

【0086】

式（I）の硬化剤において、-N(Y)-は、それぞれ2級または3級アミンであり、ここで、Yは、水素および C_{1-4} アルキルから選択される。好適には、Yは、水素であ

10

20

30

40

50

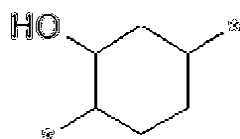
る。

p は 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 15、より好ましくは 2 ~ 10 である。

- Q - は、 $-C(R^1)_2-C(R^2)(OH)-$ 、 $-C(=O)-N(R^3)-$ 、 $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(=O)-O-$ 、 $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(=O)-N(R^4)-$ 、および

【0087】

【化5】



10

【0088】

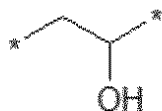
から選択され、 R^1 および R^2 は、独立して、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、 R^3 および R^4 は、独立して、水素、 C_{1-8} 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリール、およびアリール- C_{1-4} アルキルから選択される。好ましくは、Q は、 $-C(R^1)_2-C(R^2)(OH)-$ である。好適には、 R^1 および R^2 は、共に水素である。* が架橋する共有結合であるものとして定義されることは、当業者には理解されよう。

【0089】

好適な実施形態において、Q は、構造 $-[CH_2-CH(OH)]-$ であるものとして定義される。

【0090】

【化6】

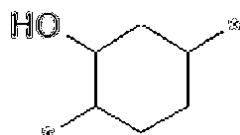


【0091】

他の実施形態において、Q は、次の構造であるものとして定義される。

【0092】

【化7】



30

【0093】

- X - は、ヒドロキシルおよび C_{1-4} アルキルから選択された 1 つ以上の置換基により任意に置換され得る C_{1-6} アルキレン、 $-(CO)-$ 、 $-NR^*-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^*-C(=O)-NR^*-$ 、 $-NR^*-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^*$ 、アアリーレン、およびそれらの組み合わせから選択されるリンカ部分であり、 R^* は、H および C_{1-6} アルキルから選択される。一部の実施形態において、X は、ヒドロキシルおよび C_{1-4} アルキル、 $-(CO)-$ 、 $-O-$ 、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される。具体的な実施形態において、X は、 C_{1-4} アルキルおよび $-O-$ 、並びにそれらの組み合わせから成る群から選択される。好適には、X は、 C_{1-6} アルキレンである。この定義には、X がポリ(アルキルエーテル)、ポリアミン、ポリアミド、またはポリウレアリンカ部分であるリンカ部分 X が含まれる。

【0094】

40

50

好適な一実施形態において、Xは、アルキルエーテルであり、例えば次の構造により定義されるアルキルエーテルである。

【0095】

【化8】

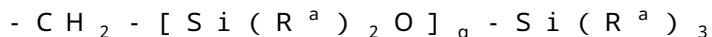


【0096】

他の実施形態において、Xは、メチレン架橋、 $-[CH_2]-$ である。

10

- Zは、分子式：



を有する分岐または直鎖オルガノシロキサン部分であり、 R^a は、それぞれ独立して、 C_{1-8} 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリアル、アリアル- C_{1-4} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{3-6} アルケニルオキシ、および C_{3-6} アルキリデンアミノキシルから選択され、但し、少なくとも1つの R^a は、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{3-6} アルケニルオキシ、および C_{3-6} アルキリデンアミノキシルから選択される。一実施形態において、 R^a は、 C_{1-8} 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、 C_{1-6} アルコキシ、および C_{3-6} アルケニルオキシから成る群から選択され、例えば C_{1-6} アルコキシおよび C_{3-6} アルケニルオキシから成る群から選択される。好適な実施形態において、 R^a は、 C_{1-6} アルコキシ、例えば C_{1-2} アルコキシである。好適には、-Zは、 $-CH_2-Si(OCH_3)_3$ である。好ましくは、-Zは、直鎖オルガノシロキサン部分である。-Zの定義において、qは、0以上5以下の整数であり、好適には、qは、1または0である。

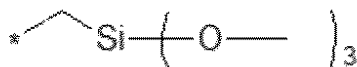
20

【0097】

好適な一実施形態において、Zは、次の構造により定義される。

【0098】

【化9】



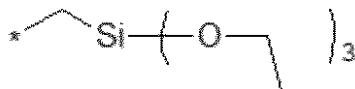
30

【0099】

他の好適な実施形態において、Zは、次の構造により定義される。

【0100】

【化10】



40

【0101】

一実施形態において、 $(-Q-X-Z)$ 群の調製用の出発物質として用いられる有機官能性シランは、エポキシシランである。好適な一実施形態において、 $(-Q-X-Z)$ 群の調製用の出発物質として用いられる有機官能性シランは、 $[3-(\text{グリシジルオキシ})\text{プロピル}]$ トリメトキシシラン型のエポキシシランである。

【0102】

一実施形態において、前記有機官能性シランは、以下から成る群から選択される：

- KBM-303： $[2-(3,4\text{-エポキシシクロヘキシル},)\text{エチル}]$ トリメトキシシラン（信越化学工業、日本）、KBM-403、 $[3-(\text{グリシジルオキシ})\text{プロピル}]$

50

〕トリメトキシシラン（信越化学工業、日本）、
- K B E - 4 0 2 : [3 - (グリシジルオキシ) プロピル] メチルジエトキシシラン（信越化学工業、日本）、
- K B E - 4 0 3 : [3 - (グリシジオリオキシ) プロピル] トリエトキシシラン（Shin Etsu、Japan）、
- Silquest A - 1 8 6 : [2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル、) エチル] トリメトキシシラン（Momentive、米国）、
- Silquest A - 1 8 7 : [3 - (グリシジルオキシ) プロピル] トリメトキシシラン、（Momentive、米国）、
- CoatOSil 1 7 7 0 : [2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル、) エチル] トリエトキシシラン（Momentive、米国）；
- Silquest A - Link 2 5 : 3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート（Momentive、米国）；
- Silquest A - Link 3 5 : 3 - (トリメトキシシリル) プロピルイソシアネート（Momentive、米国）、
- Dynasylan GLYMO : [3 - (グリシジルオキシ) プロピル] トリメトキシシラン（Evonik、ドイツ）。

【 0 1 0 3 】

一実施形態において、タイコート組成物は、湿潤重量で式（I）のアミノシラン付加物の 0 . 1 ~ 6 0 % 、または 0 . 1 ~ 5 0 % 、例として 0 . 1 ~ 4 5 % 、例えば 4 . 5 ~ 4 0 % を構成する。

【 0 1 0 4 】

好適な一実施形態において、HMWAは、オルガノシランと、「エポキシ系バインダ系」の節に記載の種類の、準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂とに同時に反応させる。適切なエポキシ官能性樹脂には、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、およびノボラック型のエポキシ樹脂が含まれる。

【 0 1 0 5 】

他の実施形態において、HMWAは、2ステップの反応において調製され、この場合、HMWAは、オルガノシランと、「エポキシ系バインダ系」の節に記載の種類の、準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂とに、2ステップの反応において反応させる。適切なエポキシ官能性樹脂には、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂およびノボラック型のエポキシ樹脂が含まれる。

【 0 1 0 6 】

アミノシラン付加物の重量平均分子量は、本明細書に記載の方法により測定した際に 5 0 0 ~ 2 0 0 0 0 g / m o l の範囲内であり、好適には 1 0 0 0 ~ 1 6 0 0 0 g / m o l の範囲内、より好適には 2 0 0 0 ~ 1 4 0 0 0 g / m o l の範囲内、更により好適には 2 5 0 0 ~ 1 4 0 0 0 g / m o l の範囲内である。他の適切な範囲には、5 0 0 0 ~ 1 4 0 0 0 g / m o l 、例えば 8 0 0 0 ~ 1 2 0 0 0 g / m o l または 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 g / m o l 、例えば 5 0 0 0 ~ 8 0 0 0 g / m o l が含まれる。一部の变形例においては、1 0 0 0 ~ 8 0 0 0 g / m o l 、例として 2 0 0 0 ~ 7 0 0 0 g / m o l 、更に 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 g / m o l である。

【 0 1 0 7 】

経年劣化した汚損除去面等の多孔質面上では、5 0 0 g / m o l を下回る分子量のシランは、タイコートから表面内へ、シランがタイコートバインダ内で化学的に結合する前に移動する傾向を有し、そのためタイコートの表面における濃度を低下させる。これは、トップコートの接着の劣化につながる。

【 0 1 0 8 】

経年劣化した防汚面等の多孔質面上では、5 0 0 g / m o l を下回る分子量のシランは、タイコートから表面内へ、シランがタイコートバインダ内で化学的に結合する前に移動する傾向を有し、そのためタイコートの表面における濃度を低下させる。これは、トップ

10

20

30

40

50

コート of the 接着の劣化につながる。

【0109】

500g/molを上回るアミノシランは、タイコートにおける移動性が小さいため、表面へ移動する傾向が低い。

【0110】

HMWA - {N(Y) - H}_p の合成

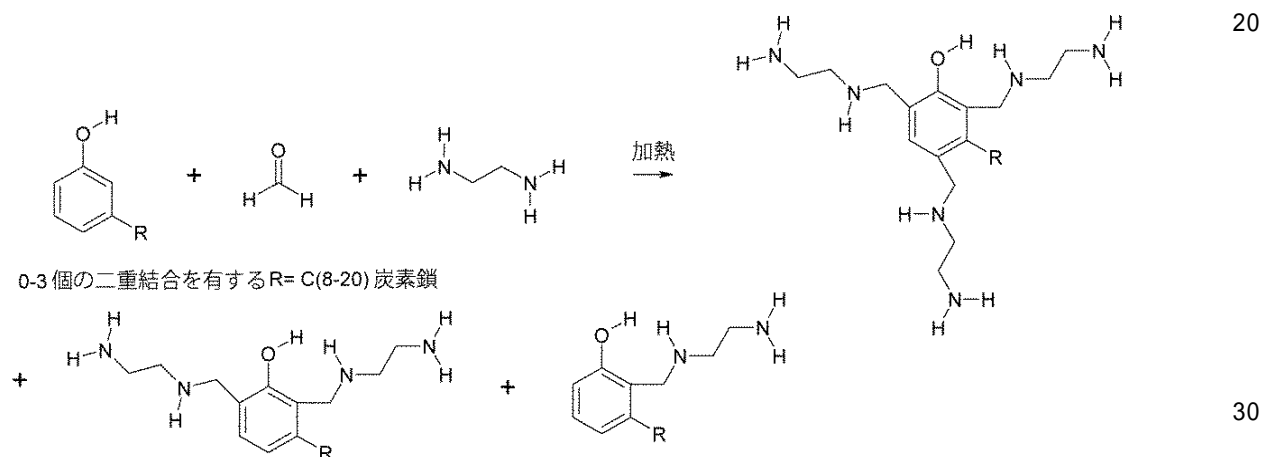
Phenalkamine は、HMWA - {N(Y) - H}_p 型構造の一例である。Phenalkamines は、本質的には、アミン、ホルムアルデヒド、およびカルダノールのマンニッヒ反応により形成されるマンニッヒ塩基である。カルダノールは、メタ位において不飽和 C₁₅ 炭素鎖により置換されたフェノールである。反応成分の化学量論に応じて、異なる生成物を形成することができる。本発明において有用なマンニッヒ塩基は、例えば、フェノール、*t*-ブチルフェノール、ビスフェノールA、およびノニルフェノールから調製することもできる。

【0111】

提案されるカルダノール、ホルムアルデヒド、およびエチレンジアミン(EDA)間のマンニッヒ反応を HMWA - {N(Y) - H}_p の合成の例として以下に示す(スキーム1)。

【0112】

【化11】



【0113】

スキーム 1

反応は、熱を加え、蒸留により生成水を除去して行われる。形成された生成物は、置換フェノール(この例ではカルダノール)、ホルムアルデヒド、およびポリアミン(この例では、エチレンジアミン)の個別の比により決定される。高分子量マンニッヒ塩基の形成は、ポリアミン/ホルムアルデヒド比を低減することにより達成され、スキーム2に示す構造が得られる。構造は、3つのジアミン部分全てにおいても分岐することができる。

【0114】

10

20

30

40

[illegible]

10

スキーム 2

高分子量アミンは、代わりに、アミノ官能性樹脂（好ましくは、ポリアミン）を、準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂またはエポキシ官能性反応性希釈剤と反応させ、HMWA構成要素を形成することにより提供してもよい。これの一般的な例は、1, 3 - シクロヘキサンプス（メチルアミン）、BAC（1分子当たり4個の反応性水素）のエポキシとの反応である。1分子当たり2個の反応性エポキシ基を有するビスフェノールAエポキシと、1分子当たり平均3.6個の反応性エポキシ基を有するノボラックエポキシとの重量比1:1の混合物が、この例となる。反応は、好ましくは、粘度を低下させるために溶媒中で行われる。エポキシ：水素比は、溶液中で加工可能な粘度、好ましくは5000cps以下を有する付加物を得るために、実験に基づいて選択される。実際には、このエポキシ：水素比は、エポキシおよびアミン原料に応じて、1:100~15:100、より好ましくは2:100~10:100の範囲となる。反応が完了すると、実質的に全てのエポキシ基が反応し、HMWA - {N(Y) - H}_pの一般構造を有する高分子量アミンが形成される。

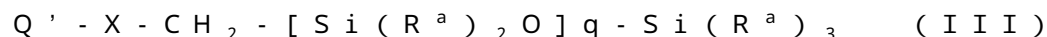
20

アミノシラン付加物の調製

上述した式 $\text{H M W A} - \{ \text{N} (\text{Y}) - \text{H} \}_p$ のアミンは、更に、準化学量論的量の有機官能性シランと反応させ、高分子量アミノシラン付加物を得る。有機官能性シランは、分子内に有機官能基を有し且つケイ素原子に直接結合した少なくとも 1 個の加水分解性基を有するシランである。通常、有機官能性シランは、分子内にケイ素原子を 1 個のみ有するが、一部のシランは、複数のケイ素原子を有する。

30

有機官能性シランの一般構造は、次のように表される（式ⅠⅠⅠ）。





- X - は、ヒドロキシルおよび $C_1 - C_4$ アルキルから選択された 1 つ以上の置換基により任意に置換され得る $C_1 - 6$ アルキレン、 $-(CO)-$ 、 $-NR^*$ 、 $-O-$ 、 $-NR^*-C(=O)-NR^*$ 、 $-NR^*-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^*$ 、アリーレン、およびそれらの組み合わせから選択されるリンカ部分であり、 R^* は、H および $C_1 - 6$ アルキルから選択される。好適には、X は、 $C_1 - 6$ アルキレンである。この定義には、X がポリ(アルキルエーテル)、ポリアミン、ポリアミド、またはポリウレアリ
ンカ部分であるリンカ部分 X が含まれる。 R^a は、それぞれ独立して、 $C_1 - 8$ 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリアル、アリアル- $C_1 - 4$ アルキル、 $C_1 - 6$ アルコキシ、 $C_3 - 6$ アルケニルオキシ、および $C_3 - 6$ アルキリデンアミノキシルから選択され、但し、少なくとも 1 つの R^a は、 $C_1 - 6$ アルコキシ、 $C_3 - 6$ アルケニルオキシ、および $C_3 - 6$ アルキリデンアミノキシルから選択される。好適には、 R^a は、 $-($

40

50

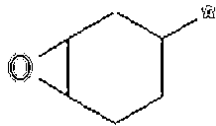
OC₃H₇)から選択される。qは、0以上5以下の整数であり、好適には、qは、1または0である。Q'は、1級または2級アミンと反応して、式Iに定義した-Q-を形成することが可能な有機官能基である。好ましくは、Q'は、エポキシド基である。

【0118】

シランにおける有機部分(式IIIのQ')の機能性は、Yが水素となるH₂MA- {N(Y)-H}_pにおいて利用可能な水素との反応が可能となるように選択するべきである。したがって、シランは、H₂MA- {N(Y)-H}_pと共有結合し、これにより式(I)の高分子量アミノシラン付加物を形成する。こうした有機部分の例には、エポキシ、イソシアネート、、不飽和エステル、、不飽和アミド、およびSILQUEST A-186:

【0119】

【化13】



【0120】

が含まれる。

【0121】

市販される有用な有機官能性シランの例には、以下が含まれる。

KBM-303: [2-(3,4-エポキシシクロヘキシル、)エチル]トリメトキシシラン、信越化学工業、日本

KBM-403: [3-(グリシジルオキシ)プロピル]トリメトキシシラン、信越化学工業、日本

KBE-402: [3-(グリシジルオキシ)プロピル]メチルジエトキシシラン、信越化学工業、日本

KBE-403: [3-(グリシジオリオキシ)プロピル]トリエトキシシラン、信越化学工業、日本

Silquest A-186: [2-(3,4-エポキシシクロヘキシル、)エチル]トリメトキシシラン、Momentive、米国

Silquest A-187: [3-(グリシジルオキシ)プロピル]トリメトキシシラン、Momentive、米国

CoatOSil 1770: [2-(3,4-エポキシシクロヘキシル、)エチル]トリエトキシシラン、Momentive、米国

Silquest A-Link 25: 3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート、Momentive、米国

Silquest A-Link 35: 3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネート、Momentive、米国

Dynasylan GLYMO: [3-(グリシジルオキシ)プロピル]トリメトキシシラン、Evonik、ドイツ

【0122】

好適には、タイコート組成物は、湿潤重量で式(I)のアミノシラン付加物の0.1~60%、または0.1~50%、例として0.1~45%、例えば4.5~40%を構成する。

【0123】

高分子量アミノシラン付加物は、高分子量アミンと、エポキシ樹脂、例えば「エポキシ系バインダ系」の節に記載のエポキシ樹脂との間の反応に由来する付加物から任意に調製してもよい。これは、有機官能性シランとの反応前に、高分子量アミンと予備反応させることが可能であり、或いは、エポキシ樹脂を有機官能性シランと同時に高分子量アミンと反応させる単一のプロセスにおいて行うこともできる。適切なエポキシ官能性樹脂には、

10

20

30

40

50

ビスフェノール A 系エポキシ樹脂、ビスフェノール F 系エポキシ樹脂、およびノボラック型のエポキシ樹脂が含まれる。

【0124】

本発明の第 1 のおよび第 2 の態様によれば、各方法は、続いて汚損除去トップコートを塗布するステップを含む。汚損除去トップコートは、任意の従来の縮合硬化型シロキサン含有汚損除去塗装組成物により構築することができる。汚損除去トップコートは、好適には、縮合硬化型ポリシロキサン系塗装である。或いは、汚損除去塗装は、縮合硬化型シロキサン末端を含む共重合体である。一実施形態において、ポリシロキサン系塗装組成物は、縮合硬化型ポリジメチルシロキサンを含む。その例には、加水分解性基を含むシランにより架橋されたシラノール末端ポリジオルガノシロキサンに基づく 2 成分縮合硬化型トップコート、またはバインダの末端基にアルコキシ反応性を有するポリジオルガノシロキサンに基づく 1 成分湿気硬化型トップコートが挙げられる。

10

【0125】

或いは、汚損除去トップコートは、フッ素化樹脂をポリシロキサンと組み合わせて、例えば、50 ~ 95 % のフルオロポリマと 5 ~ 50 % のポリシロキサンとを含む組成物を用いて構築してもよい。こうしたフッ素化樹脂は、例えば、W001 / 094446 または W002 / 074870 に開示されている。単独で用いる場合、フッ素化樹脂は、一般に、官能基、例えば、ヒドロキシ基と反応可能な官能基を含む。

【0126】

トップコートは、一般に、20 ~ 500 μm 、例として 20 ~ 400 μm 、例えば 50 ~ 300 μm の乾燥膜厚で塗布される。

20

【0127】

汚損除去トップコートは、好適には、本発明のタイコートに直接塗布され、即ち、ステップ (a) および (b) は互いに直後に行われる。しかしながら、方法は、中間層が、ステップ (a) の前 (即ち、中間層は防食被膜と本発明のタイコートとの間に塗布される)、ステップ (a) と (b) との間 (即ち、中間層 (群) は本発明のタイコートと汚損除去トップコートとの間に塗布される)、またはステップ (b) の前 (即ち、追加のトップコート (群) が汚損除去トップコート上に塗布される) に含まれる場合を含む。

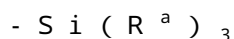
【0128】

特に、本発明の第 2 の態様によれば、縮合硬化型タイコートは、本発明のタイコートと汚損除去トップコートとの間に存在する。縮合硬化型タイコートは、単一または複数の成分 (群) を有することができる。1 成分の組成物は、水分との接触時に硬化し、複数成分の組成物 (一般に、2 または 3 成分) は、架橋網状構造を形成するために架橋剤 / 硬化剤を必要とする。

30

【0129】

汚損除去トップコートまたは縮合硬化型タイコートにおける縮合硬化型末端基の他の例には、



が含まれ、ここで、 R^a は、それぞれ独立して、 C_{1-8} 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリアル、アリアル - C_{1-4} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{3-6} アルケニルオキシ、および C_{3-6} アルキリデンアミノキシルから選択され、但し、少なくとも 1 つの R^a は、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{3-6} アルケニルオキシ、および C_{3-6} アルキリデンアミノキシルから選択される。好適には、 R^a は、メトキシまたはメチルエチルアミノキシル基から選択される。

40

【0130】

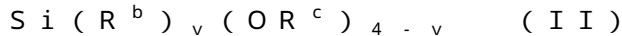
或いは、トップまたは中間塗装組成物は、W013 / 000479 に記載のもの等、縮合硬化型末端基を有する共重合体を含み得る。

【0131】

タイコート組成物の付加的構成要素

水捕捉剤として、タイコート組成物は、更に、式 (II) :

50



のアルキルオキシシランを1つ以上含んでよく、ここで、 R^b および R^c は、 R^a について請求項1に定める通りであり、 v は、1、2、または3である。

市販の有用なアルキルオキシシランの例には以下が含まれる。

Dynasylan VTMO: ビニルトリメトキシシラン、Evonik、ドイツ

Dynasylan MTMS: メチルトリメトキシシラン、Evonik、ドイツ

Silane A 171: ビニルトリメトキシシラン、Momentive、米国

Silquest A 1630: メチルトリメトキシシラン、Momentive、米国

【0132】

タイコート組成物は、更に、架橋を促進するために縮合触媒を含み得る。適切な触媒の例には、有機カルボン酸の有機金属塩および金属塩、例えばジラウリン酸ジブチル錫、二酢酸ジブチル錫、ジオクタン酸ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸ジブチル錫、ジラウリン酸ジオクチル錫、二酢酸ジオクチル錫、ジオクタン酸ジオクチル錫、2-エチルヘキサン酸ジオクチル錫、ジネオデカン酸ジオクチル錫、ナフテン酸錫、酪酸錫、オレイン酸錫、カプリル酸錫、2-エチルヘキサン酸鉄、2-エチルオクタン酸鉛、2-エチルヘキサン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、およびナフテン酸チタンと、グアニジン誘導体との3級アミン、例えば1,2-ジシクロヘキシル-3-(1-ピペリジル)グアニジンを含有する触媒(FR2930778)、1-ブチル-2,3-ジシクロヘキシル-1,3-ジメチルグアニジン(WO2010149869)および他の3級アミン、例えば1,4-エチレンピペラジン(DABCO)および2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを含有する触媒とが含まれる。

【0133】

触媒は、単独で用いても、2つ以上の触媒を組み合わせて用いてもよい。使用すべき触媒の量は、触媒および架橋剤(群)の反応性と、所望の後続被膜の重ね塗りの間隔/乾燥時間とに応じて決まる。好適な実施形態において、触媒濃度は、エポキシ系バインダ系と硬化剤とを合わせた総重量の0.01~10%、例えば0.01~4%、例えば0.005~2%、特に0.001~1%である。

【0134】

タイコート組成物は、更に、溶媒および添加剤を含み得る。

溶媒の例には、メタノール、エタノール、プロパノール、およびブタノール等のアルコールと、ホワイトスピリット、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、およびナフサ溶媒等の脂肪族、脂環式、および芳香族炭化水素と、酢酸メトキシプロピル、酢酸n-ブチル、および酢酸2-エトキシエチル等のエステルと、オクタメチルトリシロキサンと、それらの混合物とが含まれる。

【0135】

溶媒は、含まれる場合、一般にタイコート組成物の5~50体積%を構成する。

【0136】

添加剤の例は、次の通りである。

(i) 非反応性流体、例としてオルガノポリシロキサン、例えばポリジメチルシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、石油、およびそれらの組み合わせ、

(ii) 界面活性剤、例としてアルキルフェノールエチレンオキシド縮合物(アルキルフェノールエトキシレート)等のプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドの誘導体、リノール酸のエトキシ化モノエタノールアミド等の不飽和脂肪酸のエトキシ化モノエタノールアミド、ドデシル硫酸ナトリウム、および大豆レシチン、

(iii) 湿潤剤および分散剤、例としてM. Ash and I. Ash, "Handbook of Paint and Coating Raw Materials, Vol. 1", 1996, Gower Publ. Ltd., Great Britain, pp 821-823 and 849-851に記載のもの、

(iv) 増粘剤および沈降防止剤、例としてコロイドシリカ、水和ケイ酸アルミニウム

(ベントナイト)、アルミニウムトリステアレート、アルミニウムモノステアレート、キサンタンガム、クリソタイル、焼成シリカ、水素添加ヒマシ油、有機変性粘土、ポリアミドワックス、およびポリエチレンワックス、および

(v) 染料、例として1,4-ビス(ブチルアミノ)アントラキノンおよび他のアントラキノン誘導体、トルイジン染料等。

【0137】

任意の添加剤は、一般に、乾燥重量でタイコート組成物の0~30%、例として0~15%を構成する。

【0138】

更に、タイコート組成物は、顔料およびフィラーを含み得る。

顔料およびフィラーは、本発明に関連して、接着性との関係が僅かであり、共にタイコート組成物に添加し得る構成要素と見做されるものである。「顔料」は、通常、最終的なタイコートを不透明および非透光性にすることを特徴とし、「フィラー」は、通常、タイコートを非透光性にしないため、塗装された組成物の下の任意の材料を隠すことに有意に寄与しないこと特徴とする。

【0139】

顔料の例は、様々な等級の二酸化チタン、赤色酸化鉄、酸化亜鉛、カーボンブラック、グラファイト、黄色酸化鉄、赤色モリブデート、黄色モリブデート、硫化亜鉛、酸化アンチモン、ナトリウムアルミニウムスルホシリケート、キナクリドン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、黒色酸化鉄、インダンスロンブルー、コバルトアルミニウムオキシド、カルバゾールジオキサジン、酸化クロム、イソインドリンオレンジ、ビス-アセト酢酸-o-トリジオール、ベンズイミダゾロン、キナフタロンイエロー、イソインドリンイエロー、テトラクロロイソインドリノン、キノフタロンイエローである。

【0140】

フィラーの例は、カルサイト等の炭酸カルシウム、ドロマイト、タルク、マイカ、長石、硫酸バリウム、カオリン、霞石、シリカ、パーライト、酸化マグネシウム、および石英粉末等である。フィラー(および顔料)は、ナノチューブまたは繊維の形態で添加してもよく、したがって、タイコート組成物は、上述したフィラーの例とは別に、繊維、例えば、出典を明記することにより本願明細書の一部としたWO 00/77102に全般的および具体的に記載されるものを含み得る。

【0141】

任意の顔料および/またはフィラーは、一般に、乾燥重量でタイコート組成物の0~60%、例えば0~50%、好ましくは5~45%、例えば5~40%、または5~35%を構成する。

【0142】

タイコート組成物の(例えば、スプレ、ブラシ、またはローラ塗布手法による)容易な塗布を促進する目的で、タイコート組成物は、一般に、25~25,000 mPa・s、例えば150~15,000 mPa・sの範囲、特に200~4,000 mPa・sの範囲の粘度を有する。

【0143】

タイコート組成物の調製

タイコート組成物は、塗料製造分野において一般的に用いられる任意の適切な手法により調製し得る。したがって、様々な構成要素を、ミキサ、高速分散機、ボールミル、パールミル、粉碎機、3本ロールミル等を利用して混ぜ合わせてよい。タイコート組成物は、一般に、使用直前に組み合わせて完全に混合すべき2成分または3成分系として調製および出荷される。本発明による塗料は、パトロンフィルタ、ワイヤギャップフィルタ、ウェッジワイヤフィルタ、メタルエッジフィルタ、EGLM turnocleanフィルタ(Cuno)、DELTAストレインフィルタ(Cuno)、およびJenagストレインフィルタ(Jenag)を用いて、或いは振動濾過により、濾過し得る。適切な調製方法の例は、実施例に記載している。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 4 】

本発明の方法において用いるべきタイコート組成物は、一般に、2種類以上の成分、例えば、例えば、1つ以上の反応性エポキシバインダを含む1種類の予混合物と1つ以上の硬化剤を含む1種類の予混合物との2種類の予備混合物を混合することにより調製される。

【 0 1 4 5 】

本発明の方法の付加的な態様は次の通りである。

表面に汚損除去塗装系を塗布する方法が提供され、前記方法は、(a)タイコート組成物を表面に塗布するステップを備え、前記タイコート組成物は、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

ii) ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C_{1-4} アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された1つ以上の接着促進剤と、

iii) アミノシラン付加物であり、

I. 第1のマンニッヒ型反応において、 C_{7-20} アルキルフェノール（特に、カルダノール）と、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、およびテトラアミンから選択された1つ以上のアミン（群）とを反応させ、任意に準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂と更に反応させて、HMWA、Y、およびpを本明細書に定める通りとしたHMWA- $\{N(Y)-H\}_p$ 成分を形成すること、および

II. 第2の反応において、第1の反応からのHMWA- $\{N(Y)-H\}_p$ 成分をエポキシシランと反応させて、アミノシラン付加物を形成することにより得たアミノシラン付加物と、を含み、

アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500～20000g/molの範囲内であり、

更に(b)続いて汚損除去トップコートを塗布するステップを備える。

【 0 1 4 6 】

加えて、表面に汚損除去塗装系を塗布する方法が提供され、前記方法は、(a)タイコート組成物を表面に塗布するステップを備え、前記タイコート組成物は、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

ii) 任意に、ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C_{1-4} アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された1つ以上の接着促進剤と、

iii) アミノシラン付加物であり、

I. 第1のマンニッヒ型反応において、 C_{7-20} アルキルフェノール（特に、カルダノール）と、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、およびテトラアミンから選択された1つ以上のアミン（群）とを反応させ、任意に準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂と更に反応させて、HMWA、Y、およびpを本明細書に定める通りとしたHMWA- $\{N(Y)-H\}_p$ 成分を形成すること、および

II. 第2の反応において、第1の反応からのHMWA- $\{N(Y)-H\}_p$ 成分をエポキシシランと反応させて、アミノシラン付加物を形成することにより得たアミノシラン付加物と、を含み、

【 0 1 4 7 】

アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500～20000g/molの範囲内であり、

更に(b)縮合硬化型タイコートをステップ(a)のタイコートに塗布するステップと、(c)続いて汚損除去トップコートを塗布するステップと、を備える。

【 0 1 4 8 】

更に、表面（好ましくは防食被膜）に汚損除去塗装系を塗布する方法が提供され、前記方法は、(a)タイコート組成物を表面に塗布するステップを備え、前記タイコート組成物は、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

ii) ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C_{1-4} アルコキシ官能性ポリシロキサ

10

20

30

40

50

ンから成る群から選択された１つ以上の接着促進剤と、

i i i) アミノシラン付加物であり、

I. 第１の反応において、アミノ官能性樹脂（好ましくは、ポリアミン）を準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂またはエポキシ官能性反応性希釈剤と反応させて、HMWA、Y、およびpを本明細書に定める通りとしたHMWA - {N(Y) - H}_p成分を形成すること、および

II. 第２の反応において、第１の反応からのHMWA - {N(Y) - H}_p成分をエポキシシランと反応させて、アミノシラン付加物を形成することにより得たアミノシラン付加物と、を含み

アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/molの範囲内であり、

更に(b)続いて汚損除去トップコートを塗布するステップを備える。

【0149】

更に、表面（好ましくは防食被膜）に汚損除去塗装系を塗布する方法が提供され、前記方法は、(a)タイコート組成物を表面に塗布するステップを備え、前記タイコート組成物は、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

ii) 任意に、ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよびC₁ - 4アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択された１つ以上の接着促進剤と、

iii) アミノシラン付加物であり、

I. 第１の反応において、アミノ官能性樹脂（好ましくは、ポリアミン）を準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂またはエポキシ官能性反応性希釈剤と反応させて、HMWA、Y、およびpを本明細書に定める通りとしたHMWA - {N(Y) - H}_p成分を形成すること、および

II. 第２の反応において、第１の反応からのHMWA - {N(Y) - H}_p成分をエポキシシランと反応させて、アミノシラン付加物を形成することにより得たアミノシラン付加物と、を含み、

アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/molの範囲内であり、

更に(b)縮合硬化型タイコートをステップ(a)のタイコートに塗布するステップと、(c)続いて汚損除去トップコートを塗布するステップと、を備える。

【0150】

本発明の方法のこれらの付加的な態様において、アミノシラン付加物の詳細は、全て上述した第１の実施形態の方法の通りである。加えて、アミノシラン付加物の好適な特徴は、所望通りに組み合わせて、より好適な本発明の実施形態を提供し得る。

【0151】

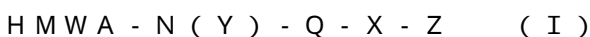
塗装物品

他の実施形態において、本発明は、表面を有する基材と、前記表面上のタイコートとを備える物品を提供し、タイコートは、タイコート組成物から調製され、前記タイコート組成物は、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と

ii) ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよびC₁ - 4アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択される１つ以上の接着促進剤と、

iii) 式I:



のアミノシラン付加物と、を含み、HMWA、-N(Y)-、Q、X、およびZは、上述した通りとなる。

【0152】

他の態様において、本発明は、表面を有する基材と、前記表面上の第１のタイコートとを備える物品を提供し、第１のタイコートは、タイコート組成物から調製され、前記タイ

10

20

30

40

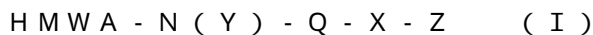
50

コート組成物は、

i) エポキシ樹脂を含むバインダ系と、

ii) 任意に、ヒドロキシ官能性ポリシロキサンおよび C_{1-4} アルコキシ官能性ポリシロキサンから成る群から選択される 1 つ以上の接着促進剤と、

iii) 式 I :



のアミノシラン付加物と、を含み、HMWA、 $-N(Y)-$ 、Q、X、および Z は、上述した通りであり、前記物品は、追加として、前記第 1 のタイコート上の縮合硬化型タイコートを備える。

【0153】

10

いずれの態様においても、本発明による物品は、好ましくは、前記タイコート(群)上に汚損除去塗装を備え、即ち、表面は、汚損除去塗装により画定される。汚損除去トップコートは、本明細書に開示した任意のこうしたトップコートにしてよい。基材は、一般に、スチール、鉄、アルミニウム等の金属、またはグラスファイバを含む。

【0154】

更に、いずれの態様においても、防食被膜が、前記基材の表面の少なくとも一部に存在することが好ましく、タイコート組成物/第 1 のタイコート組成物は、前記防食皮膜上に塗装される。

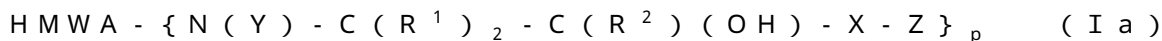
【0155】

硬化剤組成物

20

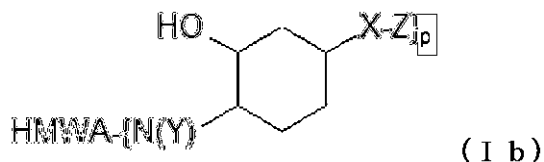
他の実施形態において、本発明は、硬化剤組成物を提供する。この実施形態の第 1 の態様において、硬化剤組成物は、式 (Ia) または (Ib) のアミノシラン付加物を含む。

【0156】



【0157】

【化 14】



30

【0158】

硬化剤組成物は、式 (Ia) のアミノシラン付加物を含むことが好ましい。

式 Ia および Ib において、 $HMWA - \{ N(Y) - \}_p$ は、少なくとも一部が 1 級または 2 級アミノ基である 3 個以上のアミノ基を含む部分であり、 $-N(Y)-$ は、それぞれ、2 級または 3 級アミンであり、Y は、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、前記 HMWA 部分は、少なくとも 1 つのフェノール部分および少なくとも 1 つの C_{7-20} 脂肪族部分を含む。少なくとも 1 つの C_{7-20} 脂肪族部分は、例えば、独立して、 $(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_5CH_3$ 、 $-(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_2CH_3$ 、および $(CH_2)_7CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH$ から選択される。 $HMWA - \{ N(Y) - \}_p$ 部分は、 C_{7-20} アルキルフェノール(特に、カルダノール)と、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、またはテトラアミンから選択された 1 つ以上のアミン(群)とのマンニッヒ縮合反応生成物であり、任意に準化学量論的のエポキシ官能性樹脂と更に反応させる。

40

【0159】

式 Ia において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素および C_{1-4} アルキルから選択され、好ましくは共に水素である。

式 Ia および Ib において、p は、1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 15 である。

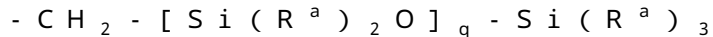
式 Ia および Ib において、 $-X-$ は、 C_{1-4} アルキルから選択される 1 つ以上の置換基により任意に置換され得る C_{1-6} アルキレン、 $-O-$ 、およびそれらの組み合わせ

50

せから選択されるリンカ部分である。好適には、Xは、C₁ - 6 アルキレンである。この定義には、Xがポリ(アルキルエーテル)リンカ部分であるリンカ部分Xが含まれる。

【0160】

式I aおよびI bにおいて、- Zは、分子式：



を有する分岐または直鎖オルガノシロキサン部分であり、R^aは、それぞれ独立して、C₁ - 8 直鎖または分岐アルキル、ビニル、アリル、アリアル、アリアル - C₁ - 4 アルキル、C₁ - 6 アルコキシ、C₃ - 6 アルケニルオキシ、およびC₃ - 6 アルキリデンアミノキシルから選択され、但し少なくとも1つのR^aは、C₁ - 6 アルコキシ、C₃ - 6 アルケニルオキシ、およびC₃ - 6 アルキリデンアミノキシルから選択される。好適には、- Zは、- CH₂ - Si(OCH₃)₃である。

10

【0161】

式I aおよびI bにおいて、qは、0以上5以下の整数であり、好適には、qは、1または0である。

アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/molの範囲内である。

【0162】

式I aおよびI bのアミノシラン付加物の重量平均分子量は、本明細書の方法により測定した際に500 ~ 20000 g/molの範囲内、好適には1000 ~ 16000 g/molの範囲内、より好適には2000 ~ 14000 g/molの範囲内、更により好適には2500 ~ 14000 g/molの範囲内である。

20

【0163】

他の態様においては、硬化剤組成物であって、

I. 第1のマンニッヒ型反応において、C₇ - 20 アルキルフェノール(特に、カルダノール)と、ホルムアルデヒドと、ジアミン、トリアミン、およびテトラアミンから選択された1つ以上のアミン(群)とを反応させ、任意に準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂と更に反応させて、HMWA、Y、およびpを本明細書に定める通りとしたHMWA - {N(Y) - H}_p成分を形成すること、および

II. 第2の反応において、第1の反応からのHMWA - {N(Y) - H}_p成分をエポキシシランと反応させて、アミノシラン付加物を形成することにより得たアミノシラン付加物を含む硬化剤組成物が提供され、

30

アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/molの範囲内、より好適には2000 ~ 15000 g/molの範囲内である。

【0164】

アミノシラン付加物を含む硬化剤組成物は、更に、

I. 第1の反応において、アミノ官能性樹脂(好ましくは、ポリアミン)を準化学量論的量のエポキシ官能性樹脂またはエポキシ官能性反応性希釈剤と反応させて、HMWA、Y、およびpを本明細書に定める通りとしたHMWA - {N(Y) - H}_p成分を形成すること、および

II. 第2の反応において、第1の反応からのHMWA - {N(Y) - H}_p成分をエポキシシランと反応させて、アミノシラン付加物を形成することにより得てもよく、

40

アミノシラン付加物の重量平均分子量は、500 ~ 20000 g/molの範囲内、より好適には2000 ~ 15000 g/molの範囲内である。

【0165】

本発明は、上述した硬化剤組成物を含むタイコート組成物を提供する。タイコート組成物は、汚損除去塗装系との関連において特に有用となる。本発明は、更に、本発明による硬化剤を含むタイコート組成物自体を提供する。本発明の硬化剤の詳細は、全てタイコート組成物にも関連する。

【実施例】

【0166】

50

【表 1】

材料

製品	供給業者	説明	実施例における名称
Araldite(登録商標)GZ 7071 X 75	Huntsman Advanced Materials(スイス)	キシレン中の固体ビスフェノールAエポキシ	BPA-エポキシ1
n-ブタノール、テクニカルグレード	地元の供給業者	—	ブタノール
キシレン、テクニカルグレード	地元の供給業者	—	キシレン
Dynasylan DAMO-T	Evonik Industries(ドイツ)	3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルメチシラン	アミノシラン
Dynasylan GLYMO	Evonik Industries(ドイツ)	γ-グリシドキシプロピルトリメチシラン	エポキシシラン
Xiameter(登録商標)PM X-0156 Silanol Fluid	Xiameter	シラノール末端ボリシロキサン	接着促進剤
Araldite(登録商標)GY 250	Huntsman Advanced Materials(スイス)	ビスフェノールA-ジグリシドエーテル、平均分子量700g/mol	BPA-エポキシ2
NC-541-X-90	Cardolite Corporation(米国)	マンニツ塩基(カルダノール、ホルムアルデヒド、およびエチレンジアミン)のマンニツ塩基反応により得られた高分子量アミン	マンニツ塩基1
Dynasylan VTMO	Evonik Industries(ドイツ)	ビストリメチシラン	ビストリメチシラン
1,3-シクロヘキサンビス(メチルアミン)	Sigma-Aldrich(登録商標)(フランス)	1,3-シクロヘキサンビス(メチルアミン)、異性体の混合物	1,3-BAC
メタノール、テクニカルグレード	地元の供給業者	—	メタノール
Araldite(登録商標)EPN 1180 X 80	Huntsman Advanced Materials(スイス)	半固体エポキシフェノールノック	ノックエポキシ
Cardolite(登録商標)Lite 2002	Cardolite Corporation(米国)	マンニツ塩基(カルダノール、ホルムアルデヒド、MXDA、およびTEPA)のマンニツ塩基反応により得た高分子量アミン	マンニツ塩基2
Crayamid 147	Arkema(インド)	ボリアミナミド	ボリアミナミド
Cardolite(登録商標)NX 5454	Cardolite Corporation(米国)	マンニツ塩基(カルダノール、ホルムアルデヒド、およびMXDA)のマンニツ塩基反応により得た高分子量アミン	マンニツ塩基3
Laroflex MP 25	BASF(ドイツ)	ビスニル樹脂	ビスニル樹脂

10

20

30

【表 2】

15570-50630	Hempel A/S(フランス)	HEMPADUR 15570、エポキシプライマ(混合剤)	15570-50630
45551-11630	Hempel A/S(フランス)	Hempel's Light Primer、エポキシプライマ(混合剤)	45551-11630
15579-50630	Hempel A/S(フランス)	HEMPADUR 15570、エポキシプライマ(成分1、エポキシ系)	15579-50630
87500-59151	Hempel A/S(フランス)	Hempasil X3、シリコン系汚損除去トップコート(混合剤)	87500-59151
8190N-62900	Hempel A/S(フランス)	Hempel's Antifouling Globic NCT	8190N-62900
27500-23410	Hempel A/S(フランス)	Hempasil Nexus X-Tend	27500-23410
Intersleek 737 (Pink)	International Paint	Intersleek(登録商標)737、シリコンエラストマイト(混合剤)	IS-737
Intersleek 970 (Red)	International Paint	Intersleek(登録商標)970、フルボリマ汚損除去塗装(混合剤)	IS-970
Intersleek 757 (Grey)	International Paint	Intersleek(登録商標)757、シリコンエラストマ汚損除去塗装(混合剤)	IS-757

40

【表 3】

材料、つづき

製品	供給業者	説明	実施例における名称
Kemira X660	Kemira Pigments OY(フィンランド)	球形型二酸化チタン	球形型二酸化チタン
Black Iron Oxide 318M	Bayer(ドイツ)	黒色酸化鉄	黒色酸化鉄
Minex S20	North Cape Nefelin A/S(ノルウェー)	アルミニウム、カリウム、ケイ酸ナトリウム	体質顔料
Crayvallac Super	Arkema(フランス)	ポリリミットラックス	レオロジー剤
Gaskamine 240	三菱ガス化学(日本)	m-キシリレンジアミンスチレン付加物	(m-XDA)スチレン付加物
SIV9280.0	Gelest Ltd(米国)	ビニルメチシロシラン	VOS

10

【0168】

エポキシ樹脂組成物（構成要素1）の調製

エポキシ樹脂組成物は、本発明の詳細な開示において説明したように、エポキシバインダ（群）と共にバインダエクステンダ、可塑剤、フィラー、顔料等を含む可能性がある。

20

750ml ずつ1000ml 金属缶（塗料用ブリキ缶）において調製した。

実験用の塗料は、以下の表1および1aに記載の成分および量（湿潤重量、グラム単位）を用いて作成した。

【0169】

【表 4】

表1

原料# 組成物番号			1、2、3、4、6、7、14、15、18、19	5、16、17	8、10	9、11、12、13	20、21
構成要素1 (エポキシ樹脂組成物)	1	15579-50630		729.2			
	2	BPA-エポキシ 1	592.1				
	3	ブタノール	98.7		109.6	50.5	52.7
	4	キシレン			109.6	252.7	263.3
	5	接着促進剤	59.2	20.8	65.8	30.3	
	6	BPA-エポキシ 2			464.9	214.3	223.3
	7	ビニル樹脂				202.2	210.7
合計(エポキシ樹脂組成物)			750.0	750.0	750.0	750.0	750.0

30

40

【0170】

【表 5】

表 1 a

原料# 組成物番号			22	23、26、 27、28、 29	24、25
成分1 (エポキシ樹脂 組成物)	1a	球形型二酸化チタン	28.4	27.8	29.0
	2a	黒色酸化鉄	12.0	11.8	12.3
	3a	レオゾール剤	4.4	4.3	4.5
	4a	体質顔料	163.8	160.3	167.4
	5a	ブタノール	27.3	26.7	27.9
	6a	キシレン	272.9	267.1	279.0
	7a	接着促進剤	16.4	32.1	
	8a	BPA-エポキシ 2	115.7	113.2	118.3
	9a	ビニル樹脂	109.2	106.8	111.6
	合計(エポキシ樹脂組成物)			750.0	750.0

10

【 0 1 7 1 】

20

組成物 1 ～ 4、6、7、14、15、18、および 19：原料 # 2、3、および 5 を溶解機において均質になるまで完全に混合する。乳状の溶液が生成される。組成物は、使用前に完全に攪拌して、相分離を避ける。

【 0 1 7 2 】

組成物 5、16、および 17：市販のエポキシプライマ系組成物（原料 # 1、15579 - 50630、Hempel A / S）を接着促進剤（原料 # 5、接着促進剤）に添加し、溶解機において均質になるまで攪拌する。

【 0 1 7 3 】

組成物 8 および 10：原料 # 3 ～ 6 を溶解機において均質になるまで完全に混合する。乳状の溶液が生成される。組成物は、使用前に完全に攪拌して、相分離を避ける。

30

【 0 1 7 4 】

組成物 9 および 11 ～ 13：原料 # 7（ビニル樹脂）を原料 # 4（キシレン）中に溶解機において溶解し、残りの原料を添加して、均質になるまで混合する。混合物は、使用前に完全に攪拌して、相分離を避ける。

【 0 1 7 5 】

組成物 20 および 21：原料 # 7（ビニル樹脂）を原料 # 4（キシレン）中に溶解機において溶解し、残りの原料を添加して、均質になるまで混合する。

【 0 1 7 6 】

組成物 22、23、26、27、28、および 29：原料 # 9a（ビニル樹脂）を原料 # 6a（キシレン）中に溶解機において溶解する。# 7a（接着促進剤）を除く残りの原料を添加して、温度が 70 に達するまで分散させる。室温まで冷却し、原料 # 7a（接着促進剤）を添加して、均質になるまで分散させる。

40

【 0 1 7 7 】

組成物 24 および 25：原料 # 7a（接着促進剤）を省略する点を除き、22、23、26、27、28、および 29 と同様に調製する。

硬化剤（構成要素 2）の調製

【 0 1 7 8 】

硬化剤は、加水分解性シランを含有することから感湿性であり、大気中の水分との不要な反応を避けるため、反応槽には乾燥窒素を流すことが有利となる。製造中の反応槽への水分の侵入を更に防ぐため、反応槽には蓋を付けることが好ましく、或いは生成物を混合

50

直後に缶に詰め、缶内で反応させる。以下の例では、密閉蓋を有する金属缶（塗料用ブリキ缶）を反応槽として用いている。

【 0 1 7 9 】

硬化剤は、１ステップのプロセス（硬化剤の全原料を１つの反応槽／溶解機において攪拌しながら共に混合する）において調製し、室温（２５℃）で１日反応させることができる。場合によっては、例えばシランと反応しないアミンを組み込むことが好ましい場合、或いは高分子量アミン付加物をシランと反応させる前の第１の反応において、高分子量アミン付加物を調製する場合には、２つ以上のステップで硬化剤を調製することが有利となり得る。ステップ２が化学反応（例えば、エポキシノアミンの添加）を含む場合、完了までに１日の反応時間を要する。

【 0 1 8 0 】

各硬化剤 750 g を、密閉蓋付の 1000 ml 塗料用ブリキ缶において、表 2 および表 2 a に記載の原料および量（湿潤重量、グラム単位）を用いて調製した。

【 0 1 8 1 】

【表 5 - 1】

原料 # 組成物番号			1、10、 11、 20、 22、 23、24	2、8、 9	3	4、5	6	7	12	13	14、 15、 21、 25、 27	16	17	18、 19	
構成要素 2 (硬化剤)	ステップ 1	1	エポキシシラン					100. 2	109. 9						
		2	ビス(トリメトキシ)シラン					44.0	48.3			74.2			
		3	マンニツと塩基 1	348.3				328. 8	360. 5	348. 3	438. 8				
		4	1,3-BAC				256. 6								
		5	メタノール				49.3			46.7					
		6	キシレン	223.9	232. 6	257. 1	278. 7	49.3	211. 0	231. 3	223. 9	281. 9	356. 2	395. 3	373. 4
		7	マンニツと塩基 2			288. 9									
		8	マンニツと塩基 3		332. 8										
		9	ポリ(アミノ)アミド				250. 1						319. 6	354. 7	335. 1

【 0 1 8 2 】

【表 5 - 2】

ステップ 2	10	ノボラックエポキシ				49.3							
	11	BPA-エポキシ 2	24.9	25.8	28.6	31.0	49.3	22.0		24.9	29.4		41.5
	12	エポキシシラン	106.2	110.3	121.9	132.2	296.1			106.2			
	13	ビス(トリメトキシ)シラン	46.7	48.5	53.6	58.1							
	14	マンニツと塩基 3					44.0						
合計(硬化剤)			750.0	750.0	750.0	750.0	750.0	750.0	750.0	750.0	750.0	750.0	750.0
重量平均 Mw(測定値)			10400	3150	2090	1100	1400	10400	-	-	参考用の非アミノシラン付加物		

表 2

【 0 1 8 3 】

【表 6】

原料 #			組成物番号	29	28	26
成分 2 (硬化剤)	ステップ ^o 1	1a	エポ ^o キシシラン		106. 2	
		2a	ビ ^o ニルトリメトキシシラン	46. 3	46. 7	
		3a	マンニヒ塩基 1	345. 9	348. 6	84. 9
		4a	2- (3, 4 エポ ^o キシシクロヘキシル) エチルトリメト キシシラン	111. 1		
		5a	(m-XDA) スチレン付加物			208. 7
		6a	キシレン	222. 0	223. 7	254. 7
		7a	BPA-エポ ^o キシ 2	24. 7	24. 9	28. 3
	ステップ ^o 2	8a	エポ ^o キシシラン			120. 3
		9a	ビ ^o ニルトリメトキシシラン			53. 1
	合計(硬化剤)				750. 0	750. 0

表 2 a

【0184】

組成物 1 - 6、8 - 11、13、20、22、23 および 24

硬化剤は、2ステップの反応において調製する。高分子量アミン付加物をステップ1で調製した後、新たに形成した高分子量アミンをエポキシシランと反応させる。ステップ1：原料#1～11を1000ml金属缶（塗料用ブリキ缶）において共に混合する。缶に窒素を10秒間流し、蓋を閉めた。Red Devil Equipment Co.のシングルアーム型電動ペイントシェーカにおいて缶を15分間振盪し、室温（25℃）で1日反応させた。ステップ2：エポキシシラン（原料番号12）およびアルキルトリメトキシシラン（ビニルトリメトキシシラン、原料番号13）を添加した。缶に窒素を10秒間流し、蓋を閉めた。Red Devil Equipment Co.のシングルアーム型電動ペイントシェーカにおいて缶を15分間振盪し、室温で（25℃）1日反応させた。硬化剤は、使用可能な状態となる。

【0185】

組成物 7

硬化剤は、2ステップの反応において調製する。高分子量アミノシラン付加物をステップ1で調製した後、別個のアミンをステップ2において添加する。ステップ1：原料#1～11を1000ml金属缶（塗料用ブリキ缶）において共に混合する。缶に窒素を10秒間流し、蓋を閉めた。Red Devil Equipment Co.のシングルアーム型電動ペイントシェーカにおいて缶を15分間振盪し、室温（25℃）で1日反応させた。ステップ2：追加のアミン（原料番号14）を添加した。缶に窒素を10秒間流し、蓋を閉めた。Red Devil Equipment Co.のシングルアーム型電動ペイントシェーカにおいて缶を15分間振盪した。硬化剤は、使用可能な状態となる。

【0186】

組成物 12、14～19、21、25、および 27

これらの硬化剤は、1ステップの反応において生成される。全ての原料（原料#1～11）を1000ml金属缶（塗料用ブリキ缶）において共に混合する。缶に窒素を10秒間流し、蓋を閉めた。Red Devil Equipment Co.のシングルアーム型電動ペイントシェーカにおいて缶を15分間振盪し、室温（25℃）で1日反応させた。硬化剤は、使用可能な状態となる。

【0187】

組成物 29、表 2 a：硬化剤は、1ステップの反応において生成する。全ての原料（原料#2a～#4aおよび#6a～#7a）を1000ml金属缶（塗料用ブリキ缶）において共に混合する。缶に窒素を10秒間流し、蓋を閉めた。Red Devil Equ

10

20

30

40

50

ipment Co. のシングルアーム型電動ペイントシェーカにおいて缶を 15 分間振盪し、室温 (25) で 1 日反応させた。硬化剤は、使用可能な状態となる。

【0188】

組成物 28、表 2a：硬化剤は、1 ステップの反応において生成される。全ての原料 (原料 #1a ~ #3a および #6a ~ #7a) を 1000 ml 金属缶 (塗料用ブリキ缶) において共に混合する。缶に窒素を 10 秒間流し、蓋を閉めた。Red Devil Equipment Co. のシングルアーム型電動ペイントシェーカにおいて缶を 15 分間振盪し、室温 (25) で 1 日反応させた。硬化剤は、使用可能な状態となる。

【0189】

組成物 26、表 2a：硬化剤は、2 ステップの反応において調製する。高分子量アミン付加物をステップ 1 で調製した後、新たに形成した高分子量アミンをエポキシシランと反応させる。ステップ 1：原料 #3a および #5a - #7a を 1000 ml 金属缶 (塗料用ブリキ缶) において共に混合する。缶に窒素を 10 秒間流し、蓋を閉めた。Red Devil Equipment Co. のシングルアーム型電動ペイントシェーカにおいて缶を 15 分間振盪し、室温 (25) で 1 日反応させた。ステップ 2：エポキシシラン (原料番号 #8a) およびアルキルトリメトキシシラン (ビニルトリメトキシシラン、原料番号 #9a) を添加した。缶に窒素を 10 秒間流し、蓋を閉めた。Red Devil Equipment Co. のシングルアーム型電動ペイントシェーカにおいて缶を 15 分間振盪し、室温 (25) で 1 日反応させた。硬化剤は、使用可能な状態となる。

【0190】

添加剤 (構成要素 3)

添加剤は、参考実施例 14 ~ 19 および 21 において使用されており、エポキシシランまたはアミノシランを含み、これらは塗布の直前に組成物に添加される。したがって、こうした組成物は、高分子量アミノシラン付加物を含まない。

【0191】

表 3a において、実施例 24 および参考実施例 25 に使用された添加剤は、50 g のシラノール末端ポリジメチルシロキサン (Xiameter (登録商標) PMX-0156 Silanol Fluid) を 20 g のビニルオキシミノシラン SIV9280.0 と、窒素を流した 100 ml 密閉容器内において 24 時間 45 で反応させて形成した、オキシムが先端にあるポリジメチルシロキサンである。

【0192】

【表 7 - 1】

表 3：タイコート組成物

組成物 #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
構成要素 1 (エポキシ樹脂組成物)	15579-50630				108.4								
	BPA-エポキシ 1	30.0	30.0	30.0	30.0	350.0	30.0						
	フタノール	5.0	5.0	5.0	5.0	58.3	5.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	キシレン							2.5	12.5	2.5	12.5	12.5	12.5
	接着促進剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.1	35.0	3.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	BPA-エポキシ 2							10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	ビニル樹脂								10.0		10.0	10.0	10.0
合計 (構成要素 1)		38.0	38.0	38.0	38.0	111.5	443.3	38.0	17.1	37.1	17.1	37.1	37.1

【0193】

【表 7 - 2】

構成要素 2 (硬化剤)	ステップ 1	エポキシシラン						3.4					3.4		
		ビニルトリメトキシシラン						1.5					1.5		
		マンニヒ塩基 1	11.2					11.2			11.2	11.2	11.2	11.2	
		1,3-BAC					26.0								
		メタノール					5.0							1.5	
		キシレン	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	5.0	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
		マンニヒ塩基 2			8.1										
		マンニヒ塩基 3		10.3					10.3	10.3					
		ボリアミノアミド				6.5	6.5								
		ノボラックエポキシ						5.0							
	BPA-エポキシ 2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	5.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		0.8	
	ステップ 2	エポキシシラン	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	30.0		3.4	3.4	3.4	3.4		3.4
		ビニルトリメトキシシラン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			1.5	1.5	1.5	1.5		
		マンニヒ塩基 3							1.5						
	合計 (構成要素 2)		24.1	23.2	21.0	19.4	19.4	76.0	25.6	23.2	23.2	24.1	24.1	23.3	24.1
構成要素 3 (他の塗装添加剤 (存在する場合))	アミノシラン														
	エポキシシラン														
	合計 (構成要素 3)														

表内の項目は全て湿潤重量 (グラム)

【 0 1 9 4 】

【表 8 - 1】

表 3 : タイコート組成物、つづき

組成物 #		14	15	16	17	18	19	20	21
構成要素 1 (エポキシ樹脂組成物)	15579-50630			108.4	108.4				
	BPA-エポキシ 1	30.0	30.0			30.0	30.0		
	メタノール	5.0	5.0			5.0	5.0	2.5	2.5
	キシレン							12.5	12.5
	接着促進剤	3.0	3.0	3.1	3.1	3.0	3.0		
	BPA-エポキシ 2							10.6	10.6
	ビニル樹脂							10.0	10.0
	合計 (構成要素 1)	38.0	38.0	111.5	111.5	38.0	38.0	35.6	35.6
構成要素 2 (硬化剤)	ステップ 1	エポキシシラン							
		ビニルトリメトキシシラン			1.5				
		マンニヒ塩基 1	11.2	11.2				11.2	11.2
		1,3-BAC							
		メタノール							
		キシレン	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
		マンニヒ塩基 2							
		マンニヒ塩基 3							
		ボリアミノアミド			6.5	6.5	6.5	6.5	
		ノボラックエポキシ							
		BPA-エポキシ 2	0.8	0.8		0.8	0.8	0.8	0.8
	ステップ 2	エポキシシラン						3.4	

【 0 1 9 5 】

【表 8 - 2】

	ビニルトリメトキシシラン							1.5	
	マンニヒ塩基 3								
合計(構成要素 2)		19.2	19.2	15.2	13.7	14.5	14.5	24.1	19.2
構成要素 3 (他の塗装添加剤 (存在する場合))	アミノシラン		3.5				3.5		
	エポキシシラン	3.5		3.5	3.5	3.5			3.5
	合計(構成要素 3)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5		3.5

表内の項目は全て湿潤重量(グラム)

【0196】

10

【表 9 - 1】

表 3 a : タイコート組成物

組成物#		22	23	24	25	26	27	28	29
成分 1 (エポキシ樹脂組成物)	ルチル型二酸化チタン	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	黒色酸化鉄	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	レオジン [®] 剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	体質顔料	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	BPA-エポキシ 1								
	フタノール	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	キシレン	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	接着促進剤	1.5	3.0			3.0	3.0	3.0	3.0
	BPA-エポキシ 2	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
	ビニル樹脂	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
合計(成分 1)		68.7	70.2	67.2	67.2	70.2	70.2	70.2	70.2
成分 2 (硬化剤)	エポキシシラン							3.4	
	ビニルトリメトキシシラン							1.5	1.5
	マンニヒ塩基 1	11.2	11.2	11.2	11.2	2.4	11.2	11.2	11.2
	2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン								3.6
	(m-XDA) スチレン付加物					5.9			

20

30

【0197】

【表 9 - 2】

		キシレン	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
		BPA-エポ ⁺ キシ 2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	ステップ ⁺ 2	エポ ⁺ キシシラン	3.4	3.4	3.4		3.4		
		ビ ⁺ ニルトリメトキシシラン	1.5	1.5	1.5		1.5		
		合計(成分 2)		24.1	24.1	24.1	19.2	21.2	19.2
成分 3 (他の塗装添加 剤(存在する場 合))		アミノシラン					3.5		
		VOS キャップ ⁺ 化 PDMS			4.2	4.2			
		エポ ⁺ キシシラン							
	合計(成分 3)				4.2	4.2		3.5	

表内の項目は全て湿潤重量(グラム)

40

【0198】

50

タイコート組成物の説明 - 表 3

組成物 1 ~ 3

組成物 1 ~ 3 は、マンニヒ塩基 1 ~ 3 とエポキシシランおよび準化学量論的量の液体エポキシ (BPA - エポキシ 2) との反応生成物である本発明による高分子量アミノシラン付加物を含有する。硬化剤は、式 $Si(R^b)_v(OR^c)_{4-v}$ のアルコキシシランを含有する (この実施例ではビニルトリメトキシシランを使用)。組成物は、更に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤および固体エポキシ (BPA - エポキシ 1) を含む。

【0199】

組成物 4 ~ 5

組成物 4 ~ 5 は、ポリアミノアミドとエポキシシランおよび準化学量論的量の液体エポキシ (BPA - エポキシ 2) との反応生成物である本発明による高分子量アミノシラン付加物を含有する。硬化剤は、式 $Si(R^b)_v(OR^c)_{4-v}$ のアルコキシシランを含有する (これらの実施例ではビニルトリメトキシシランを使用)。組成物は、更に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤および固体エポキシ (BPA - エポキシ 1) を含有する。組成物 5 は、成分 1 中にフィラー、顔料、およびチキソトロップ要素を含む (市販の防食プライマベース製剤 15579-50630)。

【0200】

組成物 6

組成物 6 は、1, 3 - シクロヘキサンプス (メチルアミン) (1, 3 - BAC) と準化学量論的量の液体エポキシ (BPA - エポキシ 2)、ノボラックエポキシ (ノボラックエポキシ)、およびエポキシシランとの反応生成物である本発明による高分子量アミノシラン付加物を含有する。硬化剤は、式 $Si(R^b)_v(OR^c)_{4-v}$ のアルコキシシランを含有する (この実施例ではビニルトリメトキシシランを使用)。組成物は、更に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤および固体エポキシ (BPA - エポキシ 1) を含む。

【0201】

組成物 7

組成物 7 は、マンニヒ塩基 1 とエポキシシランおよび準化学量論的量の液体エポキシ (BPA - エポキシ 2) との反応生成物である本発明による高分子量アミノシラン付加物を含有する。アミノシラン付加物は、更に、アミノシラン付加物の一部ではないマンニヒ塩基 (マンニヒ塩基 3) を含有する。硬化剤は、更に、式 $Si(R^b)_v(OR^c)_{4-v}$ のアルコキシシラン (この例ではビニルトリメトキシシランを使用)、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤、および固体エポキシ (BPA - エポキシ 1) を含む。

【0202】

組成物 8 および 10

組成物 8 および 10 は、マンニヒ塩基 1 および 3 (組成物 8 はマンニヒ塩基 3 に対応し、組成物 10 はマンニヒ塩基 1 に対応) とエポキシシランおよび準化学量論的量の液体エポキシ (BPA - エポキシ 2) との反応生成物である本発明による高分子量アミノシラン付加物を含有する。硬化剤は、式 $Si(R^b)_v(OR^c)_{4-v}$ のアルコキシシランを含有する (この実施例ではビニルトリメトキシシランを使用)。組成物は、更に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤および液体エポキシ (BPA - エポキシ 2) を含む。

【0203】

組成物 9 および 11

組成物 9 は、組成物 8 に対応するが、更にビニル樹脂を含む。組成物 11 は組成物 10 に対応するが、更にビニル樹脂を含む。

【0204】

組成物 12

10

20

30

40

50

組成物 12 は、マンニヒ塩基 1 ~ 3 とエポキシシランとの反応生成物である本発明による高分子量アミノシラン付加物を含有する。硬化剤は、式 $\text{Si}(\text{R}^b)_v(\text{OR}^c)_4-v$ のアルコキシシランを含有する（この実施例ではビニルトリメトキシシランを使用）。組成物は、更に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤、液体エポキシ（BPA - エポキシ 2）、およびビニル樹脂を含む。

【0205】

組成物 13

組成物 13 は、組成物 11 に対応するが、アルコキシシランをメタノールに置き換えている。

【0206】

参考組成物 14 ~ 19

参考組成物 14

組成物 14 は、塗布の直前に組成物に添加したエポキシシランのみを含有する。したがって、この組成物は、高分子量アミノシラン付加物を含まない。バインダ系は、マンニヒ塩基 1 と準化学量論的量の液体エポキシ（BPA - エポキシ 2）との反応生成物である高分子量マンニヒ塩基付加物を含む。組成物は、更に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤および固体エポキシ（BPA - エポキシ 1）を含む。

【0207】

参考組成物 15

参考組成物 15 は、組成物 14 と同一だが、エポキシシランを重量で 1 : 1 のアミノシラン（ $Mw = 222 \text{ g/mol}$ ）に置き換え、塗布の直前に組成物に添加している。したがって、この組成物は、高分子量アミノシラン付加物を含まない。

【0208】

参考組成物 16 ~ 17

参考組成物 16 ~ 17 は、塗布の直前に組成物に添加したエポキシシランのみを含有する。したがって、これらの組成物は、高分子量アミノシラン付加物を含まない。バインダ系は、ポリアミノアミドと準化学量論的量の液体エポキシ（BPA - エポキシ 2）との反応生成物である高分子量ポリアミノアミド付加物を含む。組成物 16 は、更に、式 $\text{Si}(\text{R}^b)_v(\text{OR}^c)_4-v$ のアルコキシシランを含む（この実施例ではビニルトリメトキシシランを使用）。両組成物は、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤および固体エポキシ（BPA - エポキシ 1）を含む。両組成物は、成分 1 中にフィラー、顔料、およびチキソトロップ要素を含む（市販の防食プライマベース製剤 15579 - 50630）。

【0209】

参考組成物 18

参考組成物 18 は、塗布の直前に組成物に添加したエポキシシランのみを含有する。したがって、この組成物は、高分子量アミノシラン付加物を含まない。バインダ系は、ポリアミノアミドと準化学量論的量の液体エポキシ（BPA - エポキシ 2）との反応生成物である高分子量ポリアミノアミド付加物を含む。組成物は、更に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤および固体エポキシ（BPA - エポキシ 1）を含む。

【0210】

参考組成物 19

組成物 19 は、組成物 18 と同一だが、エポキシシランを重量で 1 : 1 のアミノシラン（ $Mw = 222 \text{ g/mol}$ ）に置き換え、塗布の直前に組成物に添加している。したがって、この組成物は、高分子量アミノシラン付加物を含まない。

【0211】

組成物 20

組成物 20 は、マンニヒ塩基 1 とエポキシシランおよび準化学量論的量の液体エポキシ（BPA - エポキシ 2）との反応生成物である本発明による高分子量アミノシラン付加物を含む。硬化剤は、式 $\text{Si}(\text{R}^b)_v(\text{OR}^c)_4-v$ のアルコキシシランを含有する

10

20

30

40

50

(この実施例ではビニルトリメトキシシランを使用)。組成物は、更に、固体エポキシ (BPA - エポキシ 1) を含む。組成物は、ポリシロキサン接着促進剤を含まない。

【0212】

参考組成物 2 1

組成物 2 1 は、塗布の直前に組成物に添加したエポキシシランのみを含有する。したがって、この組成物は、高分子量アミノシラン付加物を含まない。組成物は、マンニツヒ塩基 1 と準化学量論的量の液体エポキシ (BPA - エポキシ 2) との反応生成物である硬化剤を含む。硬化剤は、式 $\text{Si}(\text{R}^b)_v(\text{OR}^c)_4-v$ のアルコキシシランを含有する (この実施例ではビニルトリメトキシシランを使用)。組成物は、更に、固体エポキシ (BPA - エポキシ 1) を含む。組成物は、ポリシロキサン接着促進剤を含まない。

10

【0213】

組成物 2 2

組成物 2 2 は、マンニツヒ塩基 3 とエポキシシランおよび準化学量論的量の液体エポキシ (BPA - エポキシ 2) との反応生成物である本発明による高分子量アミノシラン付加物を含有する。硬化剤は、式 $\text{Si}(\text{R}^b)_v(\text{OR}^c)_4-v$ のアルコキシシランを含有する (この実施例ではビニルトリメトキシシランを使用)。組成物は、更に、シラノール末端ポリジメチルシロキサン接着促進剤および液体エポキシ (BPA - エポキシ 2) を含む。組成物は、組成物 1 0 と同等だが、フィラーおよび顔料を含み、モデル塗料組成物を形成する。

【0214】

20

組成物 2 3

組成物 2 3 は、組成物 2 2 に対応するが、組成物 2 2 に用いられているものの 2 倍の量の接着促進剤を含有している。

【0215】

組成物 2 4

組成物 2 4 は、組成物 2 3 に対応するが、シラノール末端接着促進剤を本発明による VOS キャップ化ポリジメチルシロキサンに置き換えている。

【0216】

参考組成物 2 5

参考組成物 2 5 は、組成物 2 4 に対応するが、高分子量アミノシランを含有しない。

30

【0217】

組成物 2 6

組成物 2 6 は、組成物 2 3 に対応するが、更に、他のアミン (m-XDA スチレン付加物) を、本発明による高分子量アミノシラン合成用の原料として含む。

【0218】

参考組成物 2 7

参考組成物 2 7 は、組成物 2 3 に対応するが、低分子量アミノシランを高分子量アミノシランの代わりに含有する。

【0219】

組成物 2 8

組成物 2 8 は、組成物 2 3 と同じ原料から成るが、硬化剤は、本発明による 1 ステップの反応において生成されている。

40

【0220】

組成物 2 9

組成物 2 9 は、1 ステップの反応において調製され、組成物 2 8 と同等だが、高分子量アミノシランの合成に用いられるエポキシシランを、本発明による 2 - (3, 4 エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランに置き換えている。

【0221】

試験パネルの作成

ガラス基材

50

100×150mmの大きさのガラスパネルを機械洗浄し、乾燥させた後で使用した。硝子パネルは、不活性の非多孔性基材として用いた。

【0222】

防食表面を有する基材

サンドブラストした冷延スチールパネル(70×150×3mm)に、市販の防食エポキシプライマ(Hempadur 15570-50630、Hempel A/S)75~100μ(乾燥膜厚、DFT)をエアレススプレーにより塗布した。24時間、室温20、相対湿度(RH)40%で乾燥させた後、実験用のタイコート(群)をドクタブレードにより隙間300μでパネルに重ね塗りした。タイコート層は、下の表に示した実験設定による様々な条件(温度、相対湿度)の下で硬化させた後、トップコートを塗布する。トップコート(指定に応じてHempasil X3 87500またはIntersleek(登録商標)970またはIntersleek(登録商標)757)は、ドクタブレードを用いて、乾燥硬化後に乾燥膜厚(DFT)が170μとなるように塗布する。接着試験を行うまでの硬化間隔は、実施例毎に指定する。

10

【0223】

防汚表面を有する基材

塗装の付着を促進するために片側をサンドブラストしたアクリルパネル(150×200×5mm)を、エアスプレーにより塗布した市販のエポキシ(HEMPEL'S Light Primer 45551)100μm(DFT)により被覆する。室温で6時間乾燥後、Hempel A/SのHEMPEL'S ANTI FOULING GLOB IC NCT 8190N型の防汚被膜をドクタブレードにより隙間400μmで塗布する。パネルを少なくとも72時間乾燥させた後、平均温度17~18で塩分濃度が37~38パーミルの範囲の海水に漬ける。防汚塗装したパネルは、72週間に亘り静止状態で恒常的に浸漬する。暴露後、パネルを高圧淡水洗浄により洗浄し、全ての汚れを取り除き、その後、1週間、室温(20、40%RH)で乾燥させる。実験用のタイコート(群)をドクタブレードにより隙間150μでパネルに重ね塗りした。タイコート層を8時間、20、40%RHで硬化させた後、トップコートを付与する。トップコート(Hempasil X3 87500)は、ドクタブレードを用いて乾燥膜厚(DFT)170μで塗布し、24時間に亘り、タイコートと同じ硬化条件で硬化させた後、接着試験を行う。

20

30

【0224】

浸漬試験用パネル

温度調節付きのスプレキャビンにおいて、Fine(G)(ISO 8503-1)に等しい表面状態で、最小のSa2 1/2(ISO 8501-1)までブラストした軟鋼パネル(150×75×3mm)に、市販のエポキシプライマ(HEMPADUR Quattro 17634)150μm(乾燥膜厚、DFT)をエアレススプレー装置により塗布する。硬化条件(温度および湿度)は、塗布および硬化ステップ全体で最終的な暴露まで一定に保つ。24時間硬化させた後、タイコート組成物を隙間300μmのドクタブレードにより内部幅60mmで塗布し、更に指定された時間に亘り硬化させる。中間タイコートを塗布する場合には、隙間500μmのドクタブレードにより内部幅60mmで塗布し、更に指定された時間に亘り硬化させる。乾燥後、トップコート塗料組成物を隙間400μmのドクタブレードにより内部幅50mmで塗布する。パネルは、24時間硬化させた後、浸漬試験において暴露する。

40

【0225】

試験方法

分子量の決定

分子の大きさは、ゲル浸透クロマトグラフィ(Agilent technologyの1260シリーズ)を用いて測定した。カラムは、2本のPLgel 5μm mixed-Cに続いて、1本のPLgel 5μm 50(Polymer Labs)を用い、3本全てを直列に接続した。検出器は、蒸発光散乱検出器(380 ELSA、A

50

gilent technologies)を用いた。ELSD検出器は、ネブライザ温度40、蒸発温度35、窒素ガス流1.2SLM(標準リットル毎分)で動作させた。測定は、カラム温度を摂氏25.0度とし、濾過済みテトラヒドロフラン(テクニカルグレード、250ppmのtert-ブチルヒドロキシトルエンを阻害剤として含有)に5%メタノールおよび0.5%トリエチルアミン(共にテクニカルグレード)を添加したものを溶離剤として流速1.0ml/分で行った。注入量は、THF(テクニカルグレード)中で略0.02gの濃度の付加物を50μlとした。

【0226】

分子量は、重量平均分子量として、Agilent technologiesから入手可能なChemStation GPC Data Analysis Software(rev.B.01.01)を用いて決定した。未反応の出発物質に対応するピークは解析に含めなかった。キャリブレーション用に、7種類の狭小なポリスチレン標準を用いた。標準の重量は、それぞれ1,200,000(Waters)、128,000(Polymer labs)、39,000(Polymer labs)、5,700(Polymer labs)、950(Polymer labs)、278(Polymer labs)、92(Polymer labs)Daとした。校正曲線は、3次の多項式回帰に合わせた。

【0227】

接着試験

表面に対する塗装配合物の接着は、以下の手順によるクロスカット剥離試験により試験する。ナイフを用いて、2本の垂直な切り込みを十字(X)型に入れる。十字の中心から外側へ指を用いて擦ることにより、ポリシロキサン塗装の除去を試みる。

【0228】

試験対象の層内の凝集破壊のみが生じ、層と表面との間で接着破壊が生じなかった場合に、塗装が試験に合格したものとする。

【0229】

いずれかの層と他の層との間、または層と表面との間で接着破壊が生じた場合に、塗装は不合格とする。

【0230】

浸漬試験

本明細書に記載した浸漬試験は、水への暴露に対する耐性、特に、接着および膨れを判定するために使用し得る。

使用する水は、水道水であり、水温は、22で一定に保つ。

パネルは、2週間に亘り暴露し、1週間の暴露後および2週間の暴露後に検査する。

様々な塗料層の接着は、前節「接着試験」において説明した接着試験により評価する。膨れの傾向は、ASTM D 714により評価する。

【0231】

結果

実施例1

エポキシシランと高分子量アミンとを予め反応させる効果。一定の温度範囲でのトップコートの接着に対する影響。24時間後の接着の評価。ガラス基材を使用した。

【0232】

10

20

30

40

【表 10】

硬化条件	重ね塗り間隔(h)	組成物#	87500-59151の接着	
20℃、40%RH	8	1	合格	10
		11	合格	
		13	合格	
		14 (参考)	合格	
		15 (参考)	合格	
10℃、75%RH	8	1	合格	20
		11	合格	
		13	合格	
		14 (参考)	不合格	
		15 (参考)	不合格	
0℃、65%RH	24	1	合格	30
		11	合格	
		13	合格	
		14 (参考)	不合格	
		15 (参考)	不合格	

【0233】

組成物 1、11、および 13 は、全て高分子量アミノシラン付加物を含み、組成物 11 および 13 は、アルコキシシランをそれぞれ含む / 含まないことで異なる。組成物 14 および 15 は、参考実施例であり、オルガノシランを高分子量アミンと予め反応させていない。高分子量アミン（マンニヒ塩基 1 に基づく）は、高分子量アミノシラン付加物を調製するために組成物 1、11、および 13 に用いられ、硬化剤として参考組成物 14 および 15 にも用いられている。20 を下回る温度では、シランを予め反応させた組成物のみが、接着試験に合格する組成物となることが実証された。本実施例では、更に、水捕捉剤であるアルコキシシランが、トップコートの接着をもたらす上で必須ではないことが、組成物 11 と組成物 13 との比較により実証された。

【0234】

実施例 2

代替高分子量アミノシラン付加物の例。20 での汚損除去トップコートの接着。24 時間後の接着の評価。ガラス基材を使用した。

【0235】

【表 1 1】

硬化条件	重ね塗り間隔(h)	組成物#	87500-59151の接着
20℃、40%RH	8	1	合格
		2	合格
		3	合格
		4	合格
		6	合格
		12	合格

10

【 0 2 3 6 】

実施例 2 は、本発明による高分子量アミノシラン付加物を調製する高分子量アミンの変形例を示している。組成物 1 ～ 3：マンニヒ塩基を準化学量論的液体 B P A - エポキシ (B P A - エポキシ 2) と予め反応させ、更にエポキシシランと反応させて、高分子量アミノシランを形成。組成物 4：ポリアミノアミドを準化学量論的液体 B P A - エポキシ (B P A - エポキシ 2) と予め反応させ、更にエポキシシランと反応させて、高分子量アミノシラン付加物を形成。組成物 6：1 級アミン (1 , 3 - B A C) を準化学量論的液体 B P A - エポキシ (B P A - エポキシ 2) およびノボラックエポキシ (ノボラックエポキシ) と予め反応させ、更にエポキシシランと反応させて、高分子量アミノシラン付加物を形成。組成物 1 2：マンニヒ塩基 1 をエポキシシランと反応させて、高分子量アミノシラン付加物を形成。全ての組成物が接着試験に合格する。

20

【 0 2 3 7 】

実施例 3

マンニヒ塩基を含む硬化剤と共に用いる代替エポキシ系バインダ系の例。2 4 時間後の接着の評価。ガラス基材を使用した。

【 0 2 3 8 】

【表 1 2】

硬化条件	重ね塗り間隔(h)	組成物#	87500-59151の接着
10℃、70%RH	8	1	合格
		7	合格
		8	合格
		9	合格
		10	合格
		11	合格
		12	合格
		14 (参考)	不合格
		15 (参考)	不合格

30

40

【 0 2 3 9 】

組成物 1、7、8、9、10、11、12 は、全てマンニヒ塩基を含む高分子量アミノシラン付加物により硬化した液体エポキシ (B P A - エポキシ 2) バインダを含んでいた。組成物 9、11、および 12 は、更にビニル樹脂を含む。参考実施例 1 4 および 1 5 は、マンニヒ塩基 (マンニヒ塩基 1) および準化学量論的量の液体エポキシ (B P A - エポキシ 2) を含む高分子量アミン付加物により硬化した固体エポキシ (B P A - エポキシ)

50

シ 1) である。これらは更に、塗布前に添加したエポキシシランおよびアミノシランをそれぞれ含む。バインダ系は、固体エポキシを含む必要がないことが実証された。更に、ビニル樹脂をバインダエクステンダとして使用可能であることが実証された。更に、シランは、20 を下回る温度でトップコートの接着をもたらすためには、高分子量のものである必要があることが実証された。

【 0 2 4 0 】

実施例 4

ポリアミノアミドバインダマトリクス

【 0 2 4 1 】

【表 1 3】

硬化条件	重ね塗り間隔(h)	組成物#	87500-59151の接着
10℃、70%RH	8	4	合格
		18 (参考)	不合格
		19 (参考)	不合格

【 0 2 4 2 】

本実施例は、代替バインダマトリクスを構成する。本実施例において、硬化剤は、ポリアミノアミド高分子量アミンを含む。組成物 4 において、高分子量ポリアミノアミドは、エポキシシランと更に反応させ、本発明による高分子量アミノシラン付加物を形成している。参考実施例 1 8 および 1 9 は、ポリアミノアミド並びにエポキシシランおよびアミノシランをそれぞれ含み、これらは高分子量ポリアミノアミド付加物と予め反応させていない。本実施例は、代替硬化剤の使用が 20 未満でのトップコートの接着をもたらすことを示しており、参考実施例 1 8 および 1 9 は、高分子量バインダと反応させていないシランが、高分子量ポリアミノアミド付加物を硬化剤として利用した際に、20 未満でトップコートの接着を提供できないことを示している。

【 0 2 4 3 】

実施例 5

20 での汚損除去トップコートの接着に対する多孔性基材の影響。24 時間後の接着の評価。2 種類の基材を比較した：ガラス基材および経年劣化した防汚表面（経年劣化した 8 1 9 0 N、H e m p e l A / S ）を有する基材。

【 0 2 4 4 】

【表 1 4】

基材	重ね塗り 間隔(h)	組成物#	87500-59151の接着
ガラス	8	5	合格
		16 (参考)	合格
		17 (参考)	合格
8190N、経年劣化防汚 表面		5	合格
		16 (参考)	不合格
		17 (参考)	不合格

【 0 2 4 5 】

全ての組成物は、製剤化されたエポキシプライマベース組成物を含む（H e m p a d u r 1 5 5 7 9 - 5 0 6 3 0 (H e m p e l)、固体エポキシ、フィラー、顔料、溶媒、可塑剤、チキソトロップ剤を含む）。組成物 5 は、エポキシシランと反応させた高分子量ポリアミノアミド付加物から作成され且つ本発明によるアルキルアルコキシシラン（ビニルトリメトキシシラン）を更に含む高分子量アミノシラン付加物により硬化させる。組成

物 1 6 は、組成物 5 と同じエポキシプライマベース組成物だが、高分子量ポリアミノアミド付加物により硬化させ、更にアルキルアルコキシシラン（ビニルトリメトキシシラン）およびエポキシシランを第 3 の成分として含む。組成物 1 7 は、組成物 1 6 と同一だが、アルキルアルコキシシランを含まない。非多孔性の不活性ガラス基材を用いると、全ての組成物が、トップコートとの接着をもたらす。経年劣化した防汚表面上では、組成物 5 のみがトップコートの接着をもたらす。本実施例は、バインダと予め反応させていないエポキシシランを用いた場合、防汚被膜上での塗装の問題が解決されないことを示している。本実施例は、更に、アルキルアルコキシシランの添加が、組成物においてトップコートの接着に効果が無いことを示している。

【 0 2 4 6 】

10

実施例 6

様々な汚損除去トップコートの接着

【 0 2 4 7 】

【表 1 5】

タイコート 組成物 #	上塗りまで の時間	接着評価 までの時 間	硬化条件	87500-5 9151	IS-970	IS-757
1	8時間	24時間	20℃、40%RH	合格	合格	合格
	24時間		5℃、75%RH	合格	合格	合格
	24時間		0℃、65 %RH	合格	合格	合格

20

【 0 2 4 8 】

実施例 6 は、本発明によるタイコート組成物 1 に対する 3 種類の市販の汚損除去トップコートの接着を示す。Hempasil 87500-59151 (87500-59151) は、シリコンヒドロゲル組成物であり、Intersleek 757 (IS-757) は、シリコンエラストマ汚損除去塗装であり、Intersleek 970 (IS-970) は、フルオロポリマ汚損除去塗装である。3 種類全てのトップコートが、本実施例において指定した温度範囲および重ね塗り間隔において接着試験に合格している。

30

【 0 2 4 9 】

実施例 7

タイコート組成物の様々な表面に対する 20 、 40 % RH での接着。24 時間後の接着の評価。

【 0 2 5 0 】

【表 16】

基材	重ね塗り間隔(h)	組成物#	トップコート組成物の接触
ガラス	該当せず	1	合格
		4	合格
		5	合格
		10	合格
		11	合格
		12	合格
8190N、経年劣化汚表面	該当せず	5	合格
15570-50630、防食表面	24	1	合格
		4	合格
		5	合格
		10	合格
		11	合格
		12	合格

10

【0251】

本実施例は、本発明において用いたバインダ系の選択を示す。全ての組成物が様々な基

20

材に対して良好に接着することが分かった。

【0252】

実施例 8

【表 17】

接着促進剤を含まない組成物

トップコート組成物#	上塗りまでの時間	硬化条件	87500-59151(150 μ D FT)	27500-23410(120 μ D FT) + 87500-59151(150 μ D FT)	IS-970(150 μ DF T)	IS-737(100 μ DF T) + IS-970(150 μ DF T)
20	24時間	20℃、40%RH	不合格	合格	不合格	合格
	24時間	10℃、65%RH	不合格	合格	不合格	合格
	24時間	0℃、65%RH	不合格	合格	不合格	合格
21 (参考)	24時間	20℃、40%RH	不合格	合格	不合格	合格
	24時間	10℃、65%RH	不合格	合格	不合格	合格
	24時間	0℃、65%RH	不合格	不合格**	不合格	不合格*

30

40

*) IS - 737 の組成物 21 に対する接着は接着試験に合格しない。

**) 27500 - 23410 の組成物 21 に対する接着は接着試験に合格しない。

【0253】

接着は、トップコート塗布の 24 時間後に評価した。

50

【 0 2 5 4 】

実施例 8 は、接着促進剤を有しない本発明による高分子量アミノシラン付加物を含む組成物（組成物 2 0）と、接着促進剤を有しない高分子量アミン付加物を含む参考組成物（組成物 2 1）とを一定の温度範囲で示している。本実施例は、タイコート組成物に直接トップコートを接着する上での接着促進剤の重要性を実証している。接着促進剤を省いた場合、トップコートは、タイコート組成物に対する接着試験に合格しない。本実施例では、更に、中間タイコートを含む場合には、接着促進剤を省略しても、本発明による高分子量アミノシラン付加物を含む組成物を用いると、驚くべきことに 0 に至っても良好な接着が得られることが実証された。エポキシシランを第 3 の成分として塗布直前に添加した高分子量アミン付加物を含む参考組成物 2 1 での結果と比較すると、0 では、中間タイコート組成物（2 7 5 0 0 - 2 3 4 1 0 および I S - 7 3 7）が接着試験に合格しないことが分かる。低温で良好な接着を得るための高分子量アミノシランの必要性が実証された。

10

【 0 2 5 5 】

実施例 9

タイコート組成物の暴露

タイコート組成物の被膜を塗布し、指定された時間間隔後に汚損除去トップコート（Hempasil X3、8 7 5 0 0 - 5 9 1 5 1）を塗布するという意味において、「浸漬試験用パネル」の節において述べた手順に従い、1 4 枚のスチールパネルを作成した。パネルは、浸漬試験に用いた。

20

【 0 2 5 6 】

【表 1 8】

表 4：浸漬試験における暴露用試験パネルの概略

試験パネル#	タイコート組成物 #	硬化条件	上塗り間隔(タイコート組成物からトップコートまで) [時]
A	22	20℃、50%RH	8
B	1	20℃、50%RH	
C	23	20℃、50%RH	
D	24	20℃、50%RH	
E	25	20℃、50%RH	
F	26	20℃、50%RH	
G	11	20℃、50%RH	
H	12	20℃、50%RH	
I	15	20℃、50%RH	
J	27	20℃、50%RH	
K	29	20℃、50%RH	
L	28	5℃、40%RH	
M		10℃、80%RH	
N		20℃、50%RH	

30

40

パネルは、「浸漬試験」の節の説明に従って暴露および検査した。結果を下の表 5 に示す。

【 0 2 5 7 】

【表 19】

表5：浸漬試験の結果

試験パネ ル #	組成物	タイコート組成物		87500-59151	
		1週間	2週間	1週間	2週間
A	22	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
B	1	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
C	23	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
D	24	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
E	25	合格/10	合格/10	不合格/10	不合格/4D
F	26	合格/10	合格/10	合格/10	合格/8F
G	11	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
H	12	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
I	15	合格/10	合格/10	不合格/6D	不合格/6D
J	27	合格/10	合格/10	不合格/4D	不合格/4D
K	29	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
L	28	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
M		合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
N		合格/10	合格/10	合格/10	合格/10

10

20

【0258】

本発明による全てのタイコート組成物が基材に対して良好に接着し、浸漬試験に合格することが分かった。

【0259】

浸漬試験の結論

パネルA、G、およびC（組成物22、11、および23の比較）：組成物は、本発明による高分子量アミノシラン付加物に基づくが、接着促進剤の濃度が異なる。両方の組成物が良好なトップコートの接着を有し、接着試験に合格することが分かった。2種類のレベルの接着促進剤が共に良好なトップコートの接着をもたらすと言える。組成物11は、組成物22のバインダ系であり、2つを比較すると、フィラーおよび顔料の影響が明らかとなる。組成物11および22のトップコートの接着は、浸漬試験中は同等であり、したがって、フィラーおよび顔料の影響は低いと言える。

30

【0260】

パネルHおよびG（組成物12および組成物11の比較）：組成物11および12は、共に本発明による高分子量アミノシランを含むが、組成物12は、準化学量論的量のBP A - エポキシ2を含まない。両組成物は、良好なトップコートの接着を有し、接着試験に合格することが確認された。

40

【0261】

パネルBおよびI（組成物1および参考組成物15の比較）：組成物1は、本発明による高分子量アミノシランにより硬化させる。参考組成物15は、同じエポキシバインダ系に基づくが、低分子アミノシランを用いて、同等の量のトリメトキシシリル基を提供する。本発明による高分子量アミノシランを含む組成物1におけるトップコートの接着は、浸漬試験全体に亘り良好なままだが、低分子アミノシランを含む参考実施例15におけるトップコートの接着は、浸漬後に急速に劣化し、膨れが生じることが分かった。

【0262】

パネルDおよびE（組成物24および参考組成物25の比較）：組成物24は、VOSを先端に有するポリジメチルシロキサンを接着促進剤として含み、更に本発明による高分

50

子量アミノシランを含む。参考組成物 25 は、高分子量アミノシランを含まない。本発明による高分子量アミノシランを含む組成物 24 におけるトップコートの接着は、浸漬試験全体に亘り良好なままだが、高分子量アミノシランを含まない参考実施例 25 におけるトップコートの接着性は低いことが分かった。VOS を先端に有するポリジメチルシロキサンを接着促進剤として組み込んでも、本発明による高分子量アミノシランを配合しない限り、トップコートの接着はもたらされないとえる。

【0263】

パネル F および K (組成物 26 および 29) : 組成物には、本発明による高分子量アミノシランの 2 種類の変形例を配合している。両組成物は、良好なトップコート接触性を有し、浸漬試験全体に亘り接着試験に合格することが分かった。

【0264】

パネル N および J (組成物 28 および参考組成物 27 の比較) : 組成物 28 は、本発明による高分子量アミノシランにより硬化させる。参考組成物 27 は、同じ顔料エポキシバインダ系に基づくが、低分子アミノシランを用いて、同等の量のトリメトキシシリル基を提供する。本発明による高分子量アミノシランを含む組成物 28 におけるトップコートの接着は、浸漬試験全体に亘り良好なままだが、低分子アミノシランを含む参考実施例 27 におけるトップコートの接着は、浸漬後に急速に劣化し、膨れが生じることが分かった。

【0265】

パネル L、M、および N (組成物 28) : 塗料系を様々な気候条件下で塗布し、硬化させ、浸漬試験を施した。浸漬試験全体に亘り良好なタイコートおよびトップコートの接着が観察され、タイコート組成物は、温度範囲全体で良好なトップコートの接着をもたらしとえる。

【0266】

実施例 10

中間タイコートを含むタイコート組成物の暴露

タイコート組成物の被膜の塗布に続き、指定時間間隔後に中間タイコート (Hempasil X-Tend 27500-23410) を塗布し、指定時間間隔後に汚損除去トップコート (Hempasil X3、87500-59151) の被膜を塗布するという意味において、「浸漬試験用パネル」の節において述べた手順に従い、3 枚のスチールパネルを作成した。パネルには浸漬試験を施した。

【0267】

【表 20】

表 5 : タイコートとトップコートとの間に中間タイコートを有する浸漬試験における暴露用試験パネルの概略

試験パネル #	タイコート組成物 #	硬化条件	上塗り間隔(タイコート組成物から中間タイコートまで) [時]	上塗り間隔(中間タイコートからトップコートまで) [時]
O	28	5°C、40%RH	8	12
P		10°C、80%RH	8	12
Q		20°C、50%RH	8	12

中間タイコート : Hempasil X-Tend、27500-23410

トップコート : Hempasil X3、87500-59151

【0268】

【表 2 1】

表 6：中間縮合硬化型タイコートを含む塗料系の浸漬試験の結果

試験パ ネル #/組成物	組成物	タイコート組成物		27500-23410		87500-59151	
		1週間	2週間	1週間	2週間	1週間	2週間
O	28	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
P		合格/10	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10
Q		合格/10	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10	合格/10

10

【0 2 6 9】

パネル O、P、および Q（組成物 28）：中間縮合硬化型タイコートを含む塗装系を、様々な気候条件下で塗布し、硬化させ、浸漬試験を施した。浸漬試験全体に亘り良好なタイコート、中間タイコート、およびトップコートの接着が観察され、タイコート組成物は、温度範囲全体で中間タイコートに対する良好な接着性をもたらすと言える。

多数の実施形態および実施例に関連して本発明を説明してきたが、保護の範囲は、これらに限定されず、同封の特許請求の範囲において画定される。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 183/04 (2006.01) B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y
B 0 5 D 7/24 3 0 2 U
C 0 9 D 183/04

(72)発明者 アンドレアス・ルンタン・パウルセン
デンマーク、デューコー - 2 7 2 0 ヴァンレーゼ、エスケアヴァイ 2 番 1

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 2 3 4 3 1 2 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 0 7 3 3 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 1 5 6 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 1 5 5 7 2 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 2 4 4 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 4 9 1 1 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 1 0 9 6 0 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0 , 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0