

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-537009

(P2008-537009A)

(43) 公表日 平成20年9月11日(2008.9.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 133/00 (2006.01)	C09D 133/00	4 J 0 3 8
C09D 183/00 (2006.01)	C09D 183/00	
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-507701 (P2008-507701)	(71) 出願人	596012272
(86) (22) 出願日	平成18年4月10日 (2006.4.10)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成19年12月12日 (2007.12.12)		アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/013110		ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード
(87) 国際公開番号	W02006/113183		2200
(87) 国際公開日	平成18年10月26日 (2006.10.26)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	60/672, 253		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成17年4月18日 (2005.4.18)	(74) 代理人	100089037
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーン樹脂を含む建築用塗料組成物

(57) 【要約】

建築用塗料組成物が、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、担体、顔料、界面活性剤、および任意の添加剤を含むことを開示している。シリコーン樹脂は、DTシリコーン樹脂、MQシリコーン樹脂、またはMTQシリコーン樹脂である。担体は、水、水相溶性担体、または水と水相溶性担体の混合物である。界面活性剤は、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、または陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の混合物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (i) 建築用塗料組成物の総重量に対し0.5～10重量パーセントのシリコーン樹脂、
 (ii) 建築用塗料組成物の総重量に対し10～50重量パーセントのアクリル樹脂、
 (iii) 建築用塗料組成物の総重量に対し20～80重量パーセントの担体であって、水、水相溶性担体、またはそれらの混合物を含む担体、
 (iv) 建築用塗料組成物の総重量に対し0.5～40重量パーセントの顔料、
 (v) 建築用塗料組成物の総重量に対し0.5～10重量パーセントの界面活性剤であって、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、またはそれらの混合物を含む界面活性剤、および任意に、
 (vi) 建築用塗料組成物の総重量に対し0～5重量パーセントの添加剤であって、増粘剤、顔料分散剤、消泡剤、殺生物剤、およびアミン化合物からなる群から選択される添加剤を含む建築用塗料組成物。

10

【請求項 2】

前記シリコーン樹脂が、DTシリコーン樹脂、MQシリコーン樹脂、またはMTQシリコーン樹脂である、請求項1に記載の建築用塗料組成物。

【請求項 3】

前記シリコーン樹脂が、(i)式 $R_2SiO_{2/2}$ および $RSiO_{3/2}$ の単位、(ii)式 $R_3SiO_{1/2}$ および $SiO_{4/2}$ の単位、または式 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 、および $SiO_{4/2}$ の単位を含み、式中Rは、炭素原子1～8個を含むアルキル基である、請求項2に記載の建築用塗料組成物。

20

【請求項 4】

前記シリコーン樹脂が、(i)式 $R_2SiO_{2/2}$ の単位5～60モルパーセントおよび式 $RSiO_{3/2}$ の単位40～95モルパーセント、(ii)0.5:1から1.5:1の比率で式 $R_3SiO_{1/2}$ の単位および式 $SiO_{4/2}$ の単位、または(iii)式 $(R_3SiO_{1/2})_a$ の単位、式 $(RSiO_{3/2})_b$ の単位、および式 $(SiO_{4/2})_c$ の単位を含み、式中、aは0.05～0.5の値を有し、bは0.05～0.75の値を有し、cは0.05～0.6の値を有し、前記a+b+cの値は1であり、Rは請求項3で定義したものと同一である、請求項2に記載の建築用塗料組成物。

【請求項 5】

水相溶性担体が、アルコール、グリコールエーテル、またはポリグリコールである、請求項1に記載の建築用塗料組成物。

30

【請求項 6】

家の屋内および屋外の木材表面を保護する方法であって、木材または乾式壁の表面に、請求項1に記載の家庭用ペイントを塗布することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2005年4月18日に提出した米国仮特許出願第60/672253号の優先権を主張する。

【0002】

本発明は、ある種のシリコーン樹脂を含む建築用塗料組成物を対象とする。特に、一般に建築用塗料および/または家庭用ペイントおよび染料と呼ばれるペイントを対象とする。

40

【背景技術】

【0003】

ペイントは、ほとんどの場合、使用される結合剤または溶媒の種類により記述される。例えば、アクリル塗料およびアルキド塗料は、ペイントに使用される結合剤または樹脂系の種類を記述しているのに対して、ラテックスまたは水性、および油性または溶媒型は、ペイント配合物に使用される溶媒の種類に言及している。塗料工業においては、溶媒という用語は、一般的には有機炭化水素溶媒を意味し、水を含まない。ほとんどのペイントは

50

、結合剤または樹脂、顔料、溶媒、およびその他の添加剤を含む4種の基本成分から構成されている。いったんペイントを表面に塗布すると、溶媒は蒸発し始めるが、結合剤、顔料、および添加剤は、表面に残り、堅く乾燥した固体薄膜を形成する。

【0004】

ペイントに使用される結合剤および樹脂のいくつかの例としては、アクリル共重合体、ビニル共重合体、およびスチレン共重合体を材料とするラテックスエマルジョンが挙げられる。顔料の種類は、有機および無機着色顔料、ならびに無機体質顔料および充てん顔料を含む。添加剤には、増粘剤、殺生物剤、乾燥剤、共溶媒、顔料分散剤、界面活性剤、消泡剤等の組成物、およびその他の特別な組成物、すなわちペイント配合物中に比較的低濃度で存在しているすべてのものが挙げられる。

10

【0005】

アクリルエマルジョンを主成分とする水性ペイントは、建築用塗料市場の70パーセントを超える。アクリルラテックスエマルジョンベースのペイントは一般に、屋外用として最も耐久性のあるペイントであると認識されている。屋外グレードのペイントは、典型的にメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルまたはアクリル酸2-エチルヘキシルの共重合体を含む。ペイントの外見または仕上がりは、いわゆる顔料体積濃度(PVC)に依存し、屋内用つやなしペイントの最高75から、高光沢のエナメル最低15までの範囲である。屋外用つやなし、屋外用シー光沢、屋内用しゅす光沢、および半光沢仕上げは、その間にある。本発明の焦点は、木材および乾式壁に対する屋内および屋外塗布用の家庭用ペイントを含むアクリルエマルジョンである。

20

【0006】

シランモノマーは、コンクリート、煉瓦、および木材に塗布するための撥水処理剤に使用されてきた。これらは、ペイントおよび染料の耐候性を改良するためにアクリルエマルジョンにも加えられてきた。このような場合には、フェニルベースのシランモノマー、またはこれらのモノマーをあらかじめ反応させ、すなわち加水分解することによって形成される樹脂が使用されてきた。なぜならば、これらが有機樹脂結合剤の有機質部分と、より融和性があると考えられているからである。しかし、建築用ペイントおよび染料に添加剤として使用される場合、ペイントの撥水性は一貫しては改良されず、それらがペイントの有機樹脂結合剤を改良するかどうかわからないことを意味している。ペイントまたは染料の撥水性を改良することは、下地への水の浸入を減少させることができ、したがってペイントと下地の両方の寿命を延ばすので、非常に望ましい。

30

【0007】

ペイントへの樹脂および樹脂エマルジョンの添加により、つやなしおよび高光沢ペイントから染料まで、多くの異なる種類およびブランドのペイントにわたって、撥水性を改良できることが知られている。ペイントおよび染料に添加剤を混合する場合に検討しなければならない2つの別の特性は、ダートピックアップ(dirt pick-up)および光沢である。シランモノマーは、ペイントのダートピックアップを増加させる傾向があるが、DT、MQ、およびMTQベースのシリコーン樹脂は、ペイントのダートピックアップを減少させるまたは影響を及ぼさない傾向がある。MQタイプのシリコーン樹脂などの樹脂は、粗い膜を形成することができるが、したがってペイント中の欠陥を増加させるため、ペイントの光沢を抑えることができるが、MQタイプのシリコーン樹脂は粘性を増して、樹脂中のOH含有量を低減することができるので、これが薄膜の光沢を改良することになり、したがって最終的なペイントの光沢を生じさせない。

40

【0008】

本発明において、DT、MQ、およびMTQシリコーン樹脂は、乳化して、添加剤としてペイントに加えることができる。加えて、その乳化およびペイントへの配合前に、それらはペイントを製造するのに使用される樹脂結合剤に加えることができる。建築用ペイントに添加すると、光沢に影響を与えることなくダートピックアップへの肯定的な効果に加えて、撥水性を改良する。

【0009】

50

ある種のシリコーン樹脂は、米国特許第4446259号(1984年5月1日)などのアクリルポリマーを含むペイント組成物に使用されてきたが、このシリコーン樹脂は、D^{MePhTPh}タイプのシリコーン樹脂であり、上述の不利な点を有している。特に'259特許に関しては、メタクリル酸グリシジルを含むペイント組成物は、家の屋外および屋内への塗布向けではなく、100~200以上などの高耐熱性を有し、大規模工業プラントおよび精製所にあるパイプ、タンク、煙突、および反応器などの金属下地に塗布するのに適しているペイント組成物として、特に配合される。加えて、界面活性剤を含む水性エマルションベースのペイント組成物である本発明と比較して、それは溶媒型のペイント組成物である。

【特許文献1】米国仮特許出願第60/672253号

【特許文献2】米国特許第4446259号

10

【特許文献3】米国特許第5695551号

【特許文献4】米国特許第6323268号

【特許文献5】米国特許第6623399号

【特許文献6】米国仮特許出願第60/541002号

【非特許文献1】The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、1巻、John Wiley & Sons、314~343頁、(1991)、ISBN 0-471-52669-X (v.1)

【非特許文献2】The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、17巻、John Wiley & Sons、1049~1069頁、(1996)、ISBN 0-471-52686-X

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

20

【0010】

本発明は、木材および乾式壁の表面に塗布するための家庭用ペイントとして適している建築用塗料組成物に関する。この塗料組成物は、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、担体、顔料、界面活性剤、および任意の添加剤を含む。このシリコーン樹脂は、DTシリコーン樹脂、MQシリコーン樹脂、またはMTQシリコーン樹脂でよい。この担体は、水、またはアルコール、グリコールエーテル、およびポリグリコールなどの水相溶性担体、または水と水相溶性担体の混合物である。この界面活性剤は陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、または陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の混合物である。前述および他の本発明の特徴は、詳細な説明の検討から明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0011】

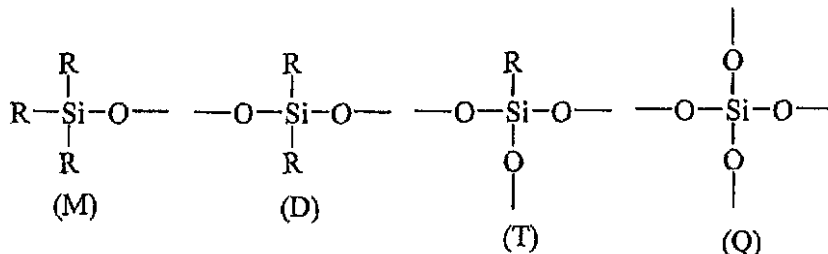
(シリコーン樹脂)

本明細書において、記号M、D、T、およびQは、有機ケイ素流体、ゴム(エラストマー)、および樹脂、特に本発明による樹脂を含むポリオルガノシロキサン構造単位の官能性を表す。これらの記号は、シリコーン工業において確立された解釈に従って使用される。Mは単官能基単位 $R_3SiO_{1/2}$ を表し、Dは二官能基単位 $R_2SiO_{2/2}$ を表し、Tは三官能基単位 $RSiO_{3/2}$ を表し、Qは四官能基単位 $SiO_{4/2}$ を表す。本発明の目的のためのRは、炭素原子1~8個を含むアルキル基、すなわちメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、およびイソオクチルを表す。これらの単位の構造式を以下に示す。

40

【0012】

【化1】



50

【0013】

本発明において使用されるシリコーン樹脂は、DT、MQ、およびMTQと表示される種類のものである。したがって、本明細書におけるDTシリコーン樹脂は、式 $R_2SiO_{2/2}$ および $R'SiO_{3/2}$ の単位を含み、本明細書におけるMQシリコーン樹脂は、式 $R_3SiO_{1/2}$ および $SiO_{4/2}$ の単位を含み、本明細書におけるMTQシリコーン樹脂は、式 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R'SiO_{3/2}$ 、および $SiO_{4/2}$ の単位を含み、式中、RおよびR'は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、およびイソオクチル基などの炭素原子1~8個を含むアルキル基である。

【0014】

特に、(i)DTシリコーン樹脂は、式 $R_2SiO_{2/2}$ の単位5~60モルパーセントおよび式 $R'SiO_{3/2}$ の単位40~95モルパーセントを含み、(ii)MQシリコーン樹脂は、0.5:1から1.5:1の比率で式 $R_3SiO_{1/2}$ の単位および式 $SiO_{4/2}$ の単位を含み、(iii)MTQシリコーン樹脂は、式 $(R_3SiO_{1/2})_a$ の単位、式 $(R'SiO_{3/2})_b$ の単位、および式 $(SiO_{4/2})_c$ の単位を含み、式中、aは0.05~0.5の値を有し、bはゼロより大きい値を有し、好ましくはaの値0.05~0.75で、cは0.05~0.6の値を有し、かつ $a+b+c$ の値は、1である。RおよびR'は上での定義と同一である。MTQシリコーン樹脂について、R'で最も好ましくはプロピル基である。

10

【0015】

このようなシリコーン樹脂およびこれらの製造方法は、一般に知られており、米国特許第5695551号(1997年12月9日)、米国特許第6323268号(2001年11月27日)、米国特許第6623399号(2003年9月23日)、および2004年2月2日出願の米国仮特許出願第60/541002号を参照することができ、前記のすべては、本発明と同一の出願人に出願されている。本明細書における建築用塗料組成物は、担体を含む塗料組成物の総重量に対しシリコーン樹脂1~10重量パーセントを含む。

20

【0016】

(アクリル樹脂)

アクリル樹脂およびアクリル樹脂を含むアクリルラテックスエマルションは、当技術分野で一般的に知られており、The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、1巻、John Wiley & Sons、314~343頁、(1991)、ISBN 0-471-52669-X (v.1)を参照することができる。本明細書における建築用塗料組成物は、塗料組成物の総重量に対しアクリル樹脂10~50重量パーセントを含む。

30

【0017】

本明細書でアクリル樹脂を生成するのに使用できるエチレン性不飽和モノマーのいくつかの例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸フェニル、およびメタクリル酸イソボルニルなどの炭素原子1~12個を有するメタクリル酸アルキル;アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸フェニル、およびアクリル酸イソボルニルなどのアルキル基の中に炭素原子1~12個を有するアクリル酸アルキル;スチレン、ならびに -メチルスチレン、t-ブチルスチレンなどのアルキル置換スチレン、ならびにビニルトルエンが挙げられる。

40

【0018】

(担体)

本発明において好ましい担体は、水である。時として、例えばイソプロピルアルコールを含むアルコール;ジエチレングリコールブチルエーテルもしくはプロピレングリコールメチルエーテルなどのグリコールエーテル;またはエチレングリコールもしくはプロピレングリコールなどのポリグリコール、などの水相溶性担体を使用することが望ましい場合がある。水と水相溶性担体の混合物を含む担体も、使用することができる。本発明の建築

50

用塗料組成物は、塗料組成物の総重量に対し担体25～80重量パーセントを含む。

【0019】

(顔料)

本発明の建築用塗料組成物は、塗料組成物の総重量に対し0.5～40重量パーセントの顔料を含む。建築用塗料組成物に使用するのに適した顔料は、当分野で一般的に知られており、The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、17巻、John Wiley & Sons、1049～1069頁、(1996)、ISBN 0-471-52686-Xを参照することができる。無機または有機着色顔料を、使用することができるが、無機顔料は比較的低価格および不透明にする能力に優れているので、好まれている。加えて、無機着色顔料の屋外耐久性は、一般的に有機の場合より優れている。二酸化チタンなどの白、黒、および他の着色顔料を使用することができる。炭酸カルシウム、タルク、粘土、および二酸化ケイ素などの体質顔料も使用することができる。

10

【0020】

(界面活性剤)

どんな陰イオンまたは非イオン界面活性剤でも、樹脂を乳化するのに使用できるが、最も好まれるのは、高HLB非イオン界面活性剤と低HLB非イオン界面活性剤の共界面活性剤(co-surfactant)混合物である。特に、低HLB非イオン界面活性剤は、14より小さい、好ましくは12より小さいHLB値を有するべきである。高HLB非イオン界面活性剤は、14より大きい、好ましくは15より大きいHLB値を有するべきである。好適な非イオン界面活性剤は、エトキシ化アルコールである。ミシガン州ミッドランドのThe Dow Chemical CompanyからのTERGITOL(登録商標)界面活性剤が、本発明において特に有用であることが見い出された。特に、HLBが13.1のTERGITOL(登録商標)TMN-6、HLBが10.6のTERGITOL(登録商標)15-S-5、HLBが16.4のTERGITOL(登録商標)15-S-20、およびHLBが17.5のTERGITOL(登録商標)15-S-30は、最も好ましい。

20

【0021】

加えて、以下の界面活性剤が、本発明において特に有用であることが見い出された。すなわち、SPAN 20、HLBが8.6の非イオン界面活性剤、ソルビタンモノラウレートとしてデラウェア州ウィルミントンからの商品名ICI Surfactants; ARALONE T、HLBが9.0の非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレン40ソルビトールセプタオレート(septaoleat)すなわちPEG-40 Sorbitol Septaoleateとしてデラウェア州ウィルミントンからの商品名ICI Surfactants; およびG-4280、HLBが19.1の非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレン80ラウリン酸ソルビタンすなわちPEG-80 Sorbitan Laurateとしてデラウェア州ウィルミントンからの商品名ICI Surfactants。

30

【0022】

好適な陰イオン界面活性剤には、スルホン化および硫酸化したアルキル、アラルキルとアルカリル陰イオン界面活性剤; コハク酸アルキル; スルホコハク酸アルキルならびにサルコシンN-アルキルが挙げられる。典型的な界面活性剤は、硫酸アルキルおよび硫酸アラルキルのナトリウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩ならびにモノ、ジ-およびトリエタノールアミン塩、と同様にアルカリルスルホン酸の塩である。一般に、界面活性剤のアルキル基は、合計約12～21個の炭素原子を有し、不飽和でもよく、好ましくは脂肪アルキル基である。硫酸塩は、1モルあたり1～10個のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの単位を含むエーテル硫酸塩でもよい。好ましくは、エーテル硫酸塩は、エチレンオキシド単位2～3個を含む。

40

【0023】

典型的な陰イオン界面活性剤には、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、 C_{14-16} オレフィンスルホン酸ナトリウム、パレス-25硫酸アンモニウム、ミリスチルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸アンモニウム、モノオレアミドスルホコハク酸二ナトリウム(disodium monooleamidofosuccinate)、スルホコハク酸ラウリルアンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールア

50

ミン、およびN-ラウロイルサルコシナトリウムが挙げられる。

【0024】

好適な陰イオン界面活性剤製品は、ニューヨーク州ニューヨークのWitco CorporationによりEMCOL(登録商標)およびWITCONATE(商標);ニュージャージー州ピスカタウエイのHuls America IncorporatedによりMARLON;ニュージャージー州ウェインのAmerican Cyanamid CompanyによりAEROSOL;およびマサチューセッツ州レキシントンのW.R. Grace & CompanyによりHAMPOSYLなどの商品名または商標で販売されている。ペンシルヴェニア州アンブラーのHenkel Corporationにより商品名STANDAPOLで販売されているエトキシ化アルコールの硫酸塩も使用することができる。

【0025】

使用できる陰イオンおよび非イオン界面活性剤として挙げられる他の典型的な界面活性剤は、上記に参照されている'551および'268特許で詳細に列挙されており、使用できる適当な界面活性剤および/または界面活性剤の組合せの具体的な例については、それらを参照することができる。本発明の建築用塗料組成物は、担体中でシリコーン樹脂およびアクリル樹脂を乳化するために、塗料組成物の総重量に対し界面活性剤0.5~10重量パーセントを含む。

【0026】

(添加剤)

本発明の家庭用ペイントの主成分は、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、担体、顔料、および界面活性剤であるが、本明細書における建築用塗料組成物には、他の任意の添加剤を含めることもできる。ラテックスペイントで最も一般的に使用される添加剤には、増粘剤、顔料分散剤、消泡剤、殺生物剤、およびpH調整のためのアミンまたは他の化学物質が挙げられる。本明細書における建築用塗料組成物は、塗料組成物の総重量に対し0~5重量パーセントの添加剤を含む。

【0027】

(調製)

本明細書における建築用塗料組成物は、数種の成分を単に混合することによって調製する。好ましくは、他の成分を添加するより前に、担体中でシリコーン樹脂およびアクリル樹脂をあらかじめ乳化することにより、建築用塗料組成物を調製する。建築用塗料組成物の成分は、以下の量で使用する。

- 1) 塗料組成物の総重量に対し0.5~10重量パーセントのシリコーン樹脂、
- 2) 塗料組成物の総重量に対し10~50重量パーセントのアクリル樹脂固形物、
- 3) 塗料組成物の総重量に対し20~80重量パーセントの担体、
- 4) 塗料組成物の総重量に対し0.5~40重量パーセントの顔料、
- 5) 塗料組成物の総重量に対し0.5~10重量パーセントの界面活性剤、および任意に
- 6) 塗料組成物の総重量に対し0~5重量パーセントの添加剤。

【実施例】

【0028】

以下の実施例は、より詳細に本発明を例示するために記載される。

【0029】

(実施例1)(リファレンス)

フェニルトリメトキシシラン67重量パーセントおよびフェニルメチルジメトキシシラン33重量パーセントを含む2種のシランの混合物を、比較として使用した(実施例1比較添加剤として表示)。一般に、ペイントの耐候性を改良するために、建築用ペイントの結合剤として、アクリルエマルションにこの混合物を使用する。このシラン混合物は、アクリル樹脂エマルションに添加するまでは、乳化させなかった。

【0030】

トルエンまたは他の溶媒に分散させたMQ樹脂も使用できるが、実施例1-1では、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)に分散させたMQ樹脂をシリコーン樹脂添加剤として使用した。溶媒に分散させたDT樹脂も使用できるが、実施例1-2では、100パーセント固形物で

10

20

30

40

50

あるDT樹脂を使用した。

【0031】

【表1】

表1 MQおよびDT樹脂

実施例	樹脂の重量パーセント	溶剤の重量パーセント
1-1	50パーセントMQ	50パーセントD5
1-2	100パーセントDT ^{Mc}	なし

【0032】

10

(実施例2：MT^P「Q Bodiedシリコーン樹脂(リファレンス))

固形物濃度70.8重量パーセントでキシレンに分散させたMQ樹脂、固形物濃度71.0重量パーセントでトルエンに分散させたプロピルシルセスキオキサン樹脂、キシレン、および1N KOH水溶液を、表2に示す比率で三口反応フラスコに加えた。プロピルシルセスキオキサン樹脂は、プロピルトリクロロシランの加水分解によって調製することができる。三口反応フラスコは、攪拌機、温度プローブ、および上部に冷却器を有するディーンスタークトラップを備えていた。ディーンスタークトラップにキシレンをあらかじめ充填して、全固形物50重量パーセントを確実に維持をした。フラスコの内容物を、還流温度100~140で少なくとも3時間加熱した。水が生成されたら、ディーンスタークトラップから共沸により水を除去した。水を除去した後、30分間フラスコの加熱を続けた。シリコーン樹脂を冷却しておき、過剰な酢酸を加えて、フラスコに存在しているKOHを中和した。フラスコの内容物を加圧フィルターに通すことによって塩を除去した。芳香族溶媒とデカメチルシクロペンタシロキサンの間の溶媒交換は、真空下でシリコーン樹脂をストリッピングし、芳香族溶媒の大部分が除去されるまで、ロータリーエバポレーターで、加熱することによって行った。デカメチルシクロペンタシロキサンを加え、ストリッピングを続けて、すべての残留芳香族溶媒も除去した。

20

【0033】

【表2】

表2 Bodied シリコーン樹脂

実施例	MQ樹脂の重量%	T樹脂の重量%	キシレンの重量%	1N KOH水溶液の重量%	水酢酸の重量%
2-1	59.4	10.5	29.1	0.9	0.2
2-2	34.9	34.8	29.1	0.9	0.2
2-3	20.9	48.8	29.2	0.9	0.2
2-4	67.1	3.5	28.3	0.9	0.2
2-5	47.9	20.9	30.3	0.9	0.2

30

【0034】

(実施例3：MQ Bodiedシリコーン樹脂(リファレンス))

40

固形物濃度70.8重量パーセントでキシレンに分散させたMQ樹脂、キシレン、および1N KOH水溶液を、表3に示す比率で、三口反応フラスコに加えた。三口反応フラスコは、攪拌機、温度プローブ、および上部に冷却器を有するディーンスタークトラップを備えていた。ディーンスタークトラップにキシレンをあらかじめ充填して、全固形物50重量パーセントを確実に維持した。フラスコの内容物を、還流温度100~140で少なくとも3時間加熱した。水が生成されたら、ディーンスタークトラップから共沸により水を除去した。水を除去した後、30分間フラスコの加熱を続けた。シリコーン樹脂を冷却しておき、過剰な酢酸を加えて、フラスコに存在しているKOHを中和した。フラスコの内容物を加圧フィルターに通すことによって塩を除去した。実施例3-1はキシレン中に残留させ、一方実施例3-2は、キシレンからデカメチルシクロペンタシロキサン(D₅)に溶媒交換した。シリコーン樹

50

脂を真空下でストリッピングし、同時に芳香族溶媒の大部分が除去されるまで、ロータリーエバポレーターで加熱することによって、これを実施した。その後、デカメチルシクロペンタシロキサンを加え、ストリッピングを続けて、すべての残留芳香族溶媒も除去した。

【 0 0 3 5 】

【表 3】

表 3 Bodied MQ シリコーン樹脂

実施例	樹脂の重量%	溶媒の重量%	1N KOH 水溶液の重量%
3-1 キシレン中のMQ	70.0	29.1	0.9
3-2 D5 中のMQ	69.9	29.0	0.9

10

【 0 0 3 6 】

(実施例4)(リファレンス)

シリコーン樹脂をNMRおよびGPCにより特性解析し、その結果を表4に示す。表4において、MおよびD単位は、 M^{Me_3} および D^{Me_2} 単位すなわちメチルであった。表4で示されるように、T単位は、 T^{Pr} および T^{Me} 単位すなわちプロピルおよびメチルであった。

【 0 0 3 7 】

【表 4】

表 4 NMR および GPC 特性

実施例	NMR 特性	重量% OH	数平均分子重量 M_n	重量平均分子重量 M_w	多分散性 M_w/M_n
1-1	$M_{0.43}Q_{0.57}$	3.7	4,010	14,700	3.7
1-2	$D_{0.15}T^{Me}_{0.85}$				
2-1	$M_{0.374}Q_{0.529}T^{Pr}_{0.097}$	1.4	5,880	271,000	46.1
2-2	$M_{0.248}Q_{0.341}T^{Pr}_{0.412}$	2.1	6,640	3,860,000	581.3
2-3	$M_{0.419}Q_{0.548}T^{Pr}_{0.032}$	1.5	5,730	29,200	34.8
2-4	$M_{0.330}Q_{0.440}T^{Pr}_{0.230}$	1.7	6,782	236,000	34.8
3-1	$M_{0.43}Q_{0.57}$	1.7	5,180	15,470	3.0
3-2	$M_{0.42}Q_{0.58}$	1.7	5,737	17,160	3.0

20

30

【 0 0 3 8 】

(実施例4A：樹脂の乳化(リファレンス))

溶媒中または純樹脂としてのいずれかのシリコーン樹脂を、前述の共界面活性剤(co-surfactant)パッケージを用いて、機械的に乳化した。活性成分すなわち樹脂または樹脂/溶媒混合物を、活性成分の重量に対し0.5~5重量パーセントの範囲内の低HLB界面活性剤、および活性成分の重量に対し0.5~7重量パーセントの範囲内の高HLB界面活性剤と、機械的に混合した。その後、いくつかの配合物を、活性成分の重量に対し0.5~10重量パーセントの範囲内のわずかな比率の水と機械的に混合し、活性成分の全含量60重量パーセントに希釈した。活性成分60重量パーセントを作るのに使用される界面活性剤と水のプレミックスを作ることにより、他のエマルジョンを生成し、そして高圧下で機械的にせん断した。

40

【 0 0 3 9 】

(実施例5)

実施例4で調製したシリコーン樹脂エマルジョンを、様々な市販のペイントおよび染料に加え、撥水性、ダートピックアップ、および光沢への効果について評価した。このペイントおよび染料は、すべてアクリル樹脂ベースのペイントおよび染料であった。このペ

50

ントおよび染料は、カリフォルニア州サンタアナのThe Behr Company;イリノイ州ホイーリングのValspar Corporation;およびイリノイ州シカゴのSherwin Williams Corporationで製造された組成物であった。

【 0 0 4 0 】

撥水性(WR)は、ASTM D4446「Standard Test Method for Anti-Swelling Effectiveness of Water Repellent Formulations and Differential Swelling of Untreated Wood When Exposed to Liquid Water Environments」に従って、黄色材マツの切片で評価した。シリコーン樹脂添加剤を、ペイントまたは染料組成物の重量に対し、シリコーン樹脂濃度2重量パーセント(6%総エマルジョン濃度)で、乳化させた形状でペイントに加えた。その生成物を、シリコーン樹脂添加剤なしの対照ペイントと比較した。この試験方法は、黄色材マツの板が5日連続で毎日雨に降られることをシミュレートしている。

10

【 0 0 4 1 】

この試験プロトコルによれば、板が乾燥重量に達するまで、湿度室で3日間乾燥させた。板のすべての面を、ペイントで塗装し、4日間乾燥させておいた。塗装板を風成レインチャンバー(wind driven rain chamber)の中に置いた。本実施例で使用したレインチャンバーは、ASTM E514「Standard Test Method for Water Penetration and Leakage Through Masonry」で用いられる手順に基づいた実験モデルであった。塗装板を、1時間レインチャンバーに置いておき、レインチャンバーから取り出して5分以内に秤量した。この手順を繰り返す次の日まで、塗装板を湿度室に戻して置いておいた。この手順を、続けて5日繰り返した。

20

【 0 0 4 2 】

表5に、シリコーン樹脂添加剤を含まない対照ペイントと比較して、すべての結果を示す。表5において、*WR-1,3,5は、1日目、3日目、および5日目での撥水性を示す。プラスの結果とは、実施例のペイントが、対照ペイントで塗装した板より良好であったことを意味する。マイナスの結果とは、実施例のペイントが、対照ペイントで塗装された板より劣っていたことを意味する。より高いプラスの数字は、ペイントの撥水性が非常に良好であったことを意味する。

【 0 0 4 3 】

【表 5】

表 5 撥水性

実施例	ペイント1 -Behr's 4050 Flat White 1 *WR-1, 3, 5 42, 44, なし	ペイント2 -Behr's 8050 High Gloss White *WR-1, 3, 5	ペイント3 -Sherwin Williams Flat White 2 *WR-1, 3, 5 -10, -16, なし	ペイント4 -Valspar S.W Flat White *WR-1, 3, 5	固形物染料 -Behr's 210
1-比較シラン					
1-1 D5 中の MQ	30, 28, なし	91.8, 77.7, なし			18.6, 21.0, なし
1-2 DT ^{MC} 樹脂		49.2, 52.7, 53.1			27.6, 26.2, なし
2-1 D5 中の 85:15MQT ^{Pr}	62.9, 54.1, 38.8			68.3, 41.5, 29.2	54.6, 64.0, 72.9
2-2 D5 中の 50:50MQT ^{Pr}	26.6, 9.1, 10				39.5, 38.6, 42.5
2-3 D5 中の 95:5MQT ^{Pr}	35, 46, 36		49, 59.0, なし	67.2, 41.6, 30.5	40.6, 48.4, 49.8
2-4 D5 中の 70:30MQT ^{Pr}	12.8, 11.2, 19.0				35.6, 46.0, なし
3-1 キシレン中の Bodied MQ	48, 59, 53		41, 49, 59		
3-2 D5 中の Bodied MQ	35, 46, 36		38, 49, 57		

(実施例6：ダートピックアップ試験)

ダートピックアップ試験において、天然の下地である木材よりも、一貫して対照することができる下地であるアルミニウムのパネルに、ペイントを塗布した。そのために、ダートピックアップに起因するペイントの色の变化を、より正確に測定することができる。ペイントを、塗布後2日間より長く乾燥させておいた。パネルの一部を、ダート(汚染された部分)にさらし、パネルの残部を、パネルの汚染されない部分として、さらされないままにした。パネルの汚染された部分および汚染されない部分の色の变化を、比色計を用いて測定した。本実施例において、シリコーン樹脂エマルジョンをペイントに加え、ペイントの重量に対し、シリコーン樹脂を2重量パーセントの濃度で、ペイントに混合した。より低い数字は、より少ない色の变化、ゆえにより少ない汚染を示す。

10

【0045】

【表6】

表6 ダートピックアップに起因する色の变化

実施例	Behr's Flat White
対照-添加剤なし	5.52
1-比較-シラン	3.56
3-2 D5 中の Bodied MQ	1.88

【0046】

20

(実施例7)

光沢における効果は、より正確に光沢を測定するために、アルミニウムパネルに塗布したペイントを用いて評価した。光沢は、シリコーン樹脂添加剤を含まない対照ペイントを測定し、シリコーン樹脂添加剤を含むペイントと比較することができる。本実施例において、シリコーン樹脂エマルジョンを、ペイントの重量に対し、シリコーン樹脂の濃度2重量パーセントで、ペイントに混合した。より高い数字は、より高光沢を意味する。

【0047】

【表7】

表7 60° 光沢付与結果-ペイントの光沢における添加剤の効果

実施例	ペイント 2-Behr's 8050 High Gloss White
対照	67.37
1-1 D5 中の Unbodied MQ	48.80
2-5 D5 中の MQT ^{Pr}	65.83

30

【0048】

表5~7は、建築用塗料組成物のペイント添加剤として、シリコーン樹脂添加剤が、シランより優れていることを示す。このように、選択されるペイントに機能するかどうかわからないシランと比較して、シリコーン樹脂が撥水性を改良することは、様々な市販のペイントでも一貫している。ダートピックアップを減少させるシリコーン樹脂と比較して、シランベースの添加剤は、ペイントのダートピックアップも増加させる。シリコーン樹脂、特にBodied樹脂が、表面の欠陥を軽減させることで、ペイントの湿潤性および平滑性を向上させることを示し、その結果、特に高光沢ペイントで、光沢に影響を及ぼさない。

40

【0049】

本発明の本質的な特徴から逸脱することなく、本明細書に記載された化合物、組成物、および方法で、その他の変更を施すことも可能である。添付の請求項での記載を除いて、本明細書に、詳細に例示されている本発明の実施形態は、例示のものであるに過ぎず、その範囲を限定することを意図とするものではない。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2006/013110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D133/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 488 867 B1 (MATSUMOTO SHIGEKAZU ET AL) 3 December 2002 (2002-12-03) example 3	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 August 2006		Date of mailing of the international search report 28/08/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Trauner, H-G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/013110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6488867	B1	03-12-2002 JP 11130975 A	18-05-1999

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 9 D 183/02 (2006.01) C 0 9 D 183/02

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 キャサリン・バーンズ
 アメリカ合衆国・ミシガン・4 8 6 4 2・ミッドランド・ウィルソン・ドライブ・4 0 4

(72) 発明者 ステファニー・ガスマン
 アメリカ合衆国・ミシガン・4 8 6 4 2・ミッドランド・トゥペロ・3 9 7 5

(72) 発明者 デイヴィッド・ブランテ
 アメリカ合衆国・ミシガン・4 8 6 4 2・ミッドランド・ミルフォード・ストリート・3 2 0 8

(72) 発明者 ロリ・スターク - カスリー
 アメリカ合衆国・ミシガン・4 8 6 4 2・ミッドランド・イースト・ミアー・ロード・2 6 8 3

F ターム(参考) 4J038 CG001 DL022 DL032 KA09 MA08 MA10 PB05 PC06