

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4297782号  
(P4297782)

(45) 発行日 平成21年7月15日(2009.7.15)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl.	F 1
C07F 7/18	(2006.01) C07F 7/18 X
C08G 77/26	(2006.01) C07F 7/18 W
C09D 183/08	(2006.01) C08G 77/26
C08G 59/50	(2006.01) C09D 183/08 C08G 59/50

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2003-508299 (P2003-508299)
(86) (22) 出願日	平成14年6月11日 (2002.6.11)
(65) 公表番号	特表2004-532897 (P2004-532897A)
(43) 公表日	平成16年10月28日 (2004.10.28)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/018433
(87) 国際公開番号	W02003/002057
(87) 国際公開日	平成15年1月9日 (2003.1.9)
審査請求日	平成17年6月13日 (2005.6.13)
(31) 優先権主張番号	09/896,082
(32) 優先日	平成13年6月29日 (2001.6.29)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	501326584 バージニア テック インテレクチュアル プロパティーズ インコーポレーテッド アメリカ合衆国 24060 バージニア 州 ブラックスバーグ スイート 105 O クラフト ドライブ 2200
(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(72) 発明者	ウィルクス、ガース エル. アメリカ合衆国 24060 バージニア 州 ブラックスバーグ ローレル ドライ ブ 3345

最終頁に続く

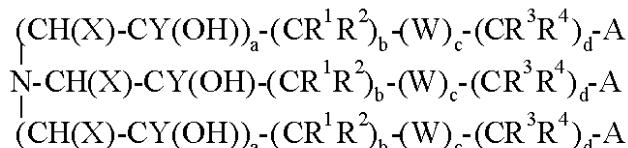
(54) 【発明の名称】アミン化合物およびそれに由来する硬化性組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式(1)

## 【化 1】



... (1)

10

(式中、Wは独立して、

- Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (B)<sub>f</sub>- (CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)<sub>g</sub>- (NR<sup>10</sup>)<sub>h</sub>-  
(CHR<sup>10</sup>)<sub>p</sub>- (CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>)<sub>i</sub>- (O)<sub>j</sub>- であり、XおよびYは独立して水素または炭素数1~6のアルキルであり、あるいは独立してX  
およびYは結合してシクロアルキル部分を形成し、R<sup>10</sup>は独立して - (CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>)<sub>k</sub>- (O)<sub>l</sub>- (CR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>)<sub>m</sub>- A であり；少なくとも1個のAが - Si(R<sup>5</sup>)(R<sup>7</sup>)OR<sup>6</sup>であることを条件に、Aは独立して  
炭素数1~6のアルキルまたは - Si(R<sup>5</sup>)(R<sup>7</sup>)OR<sup>6</sup>であり、Bは独立して酸素、 - O - (CR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>)<sub>n</sub>- O - 、置換または非置換のシクロアルキ  
レン基、置換または非置換のアリーレン基、置換または非置換のアラルキレン基であり、

20

前記シクロアルキレン、アリーレン、またはアラルキレン基のいずれかはN、O、またはSへテロ原子によって更に置換されていてもよく、

R<sup>5</sup>およびR<sup>7</sup>は独立してヒドロキシリ、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり、

R<sup>6</sup>はメチル基であり、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は独立して水素、ヒドロキシリ、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり、

a、c、f、h、j、l、pは独立して0または1であり、

b、d、g、i、k、m、nは独立して0から8である。)

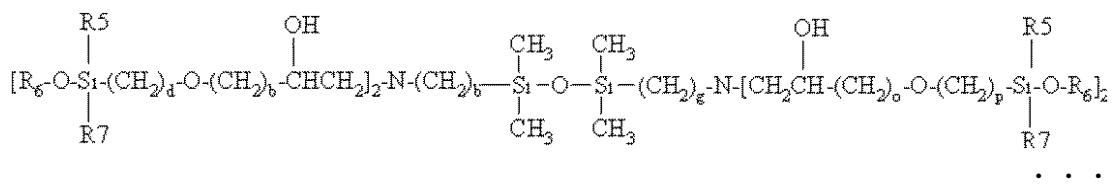
10

で表されるアミン化合物、テトラアルコキシシラン化合物、アルキルトリアルコキシラン化合物及び水を含有する硬化性組成物。

### 【請求項2】

前記アミン化合物が下記式(4)

### 【化2】



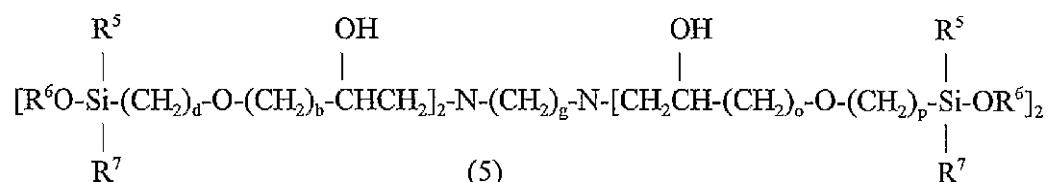
(式中、b、d、g、o、pは独立して1～6である。)

で表される請求項1に記載の硬化性組成物。

### 【請求項3】

前記アミン化合物が下記式(5)

### 【化3】



(式中、b、d、g、o、pは独立して1～4である。)

で表される請求項1に記載の硬化性組成物。

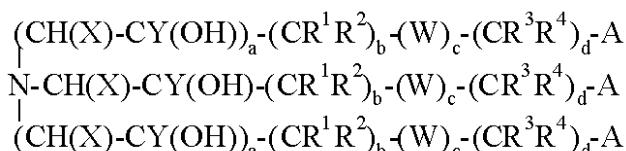
### 【請求項4】

前記アミン化合物の含有量が2～30質量%、前記テトラアルコキシシラン化合物の含有量が5～30質量%、前記アルキルトリアルコキシラン化合物の含有量が2～30質量%である請求項1から3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

### 【請求項5】

組成物の硬化を最小限にするのに十分な条件下、水性媒体中で下記式(1)

### 【化4】



… (1)

(式中、Wは独立して、

- (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) - (B)<sub>f</sub> - (CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)<sub>g</sub> - (NR<sup>10</sup>)<sub>h</sub> - (CHR<sup>10</sup>)<sub>p</sub> - (CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>)<sub>i</sub> - (O)<sub>j</sub> - であり、

XおよびYは独立して水素または炭素数1～6のアルキルであり、あるいは独立してX

50

およびYは結合してシクロアルキル部分を形成し、

R<sup>10</sup>は独立して-(C R<sup>13</sup> R<sup>14</sup>)<sub>k</sub>-(O)<sub>l</sub>-(C R<sup>15</sup> R<sup>16</sup>)<sub>m</sub>-Aであり；

少なくとも1個のAが-Si(R<sup>5</sup>)(R<sup>7</sup>)OR<sup>6</sup>であることを条件に、Aは独立して炭素数1～6のアルキルまたは-Si(R<sup>5</sup>)(R<sup>7</sup>)OR<sup>6</sup>であり、

Bは独立して酸素、-O-(C R<sup>17</sup> R<sup>18</sup>)<sub>n</sub>-O-、置換または非置換のシクロアルキレン基、置換または非置換のアリーレン基、置換または非置換のアラルキレン基であり、前記シクロアルキレン、アリーレン、またはアラルキレン基のいずれかはN、O、またはSヘテロ原子によって更に置換されていてもよく、

R<sup>5</sup>およびR<sup>7</sup>は独立してヒドロキシリル、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり、

R<sup>6</sup>はメチル基であり、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は独立して水素、ヒドロキシリル、炭素数1～6のアルキル、または炭素数1～6のアルコキシであり、

a、c、f、h、j、l、pは独立して0または1であり、

b、d、g、i、k、m、nは独立して0から8である。)

で表されるアミン化合物を、アルキルトリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランと混和する工程を有し、

前記混和工程が、

(a)式(1)の前記アミン化合物と前記テトラアルコキシシラン化合物とを前記水性媒体中で混和してゾル-ゲル混合物を形成させる工程と、

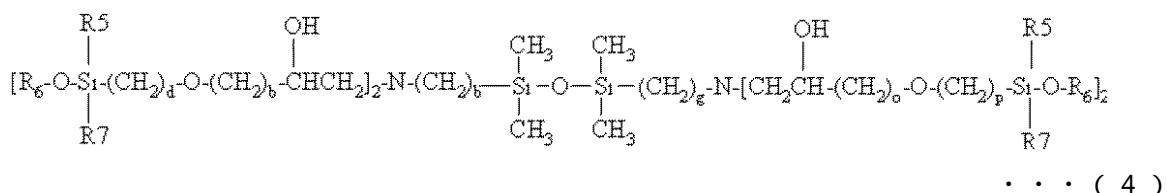
(b)前記アルキルトリアルコキシシラン化合物を前記ゾル-ゲル混合物と混和して保存安定性熱硬化性ゾル-ゲル組成物を形成させる工程と、

を有する、保存安定性熱硬化性ゾル-ゲル組成物の製造方法。

#### 【請求項6】

前記アミン化合物が下記式(4)

#### 【化5】



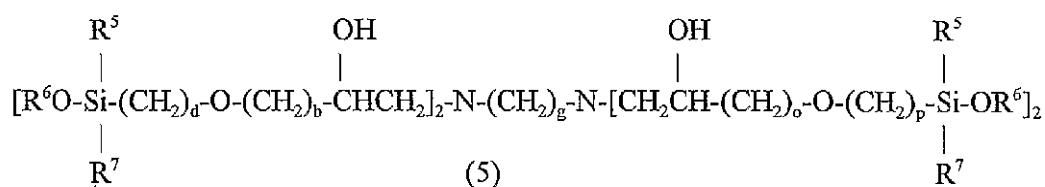
(式中、b、d、g、o、pは独立して1～6である。)

で表される請求項5に記載の保存安定性熱硬化性ゾル-ゲル組成物の製造方法。

#### 【請求項7】

前記アミン化合物が下記式(5)

#### 【化6】



(式中、b、d、g、o、pは独立して1～4である。)

で表される請求項5記載の保存安定性熱硬化性ゾル-ゲル組成物の製造方法。

#### 【請求項8】

前記混和工程(b)が3～5のpHに保たれる、請求項5から7のいずれか1項に記載の方法。

#### 【請求項9】

(a)請求項1から4のいずれか1項に記載の硬化性組成物を基板に接触させること、

および

(b) 前記硬化性組成物を前記基板上で硬化させることを含む、基板をコーティングする方法。

【請求項 10】

請求項 9 の方法によって生成されるコーティングされた基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性高耐磨耗性コーティング組成物のゾル・ゲル生成において特有の用途が見出されるアミン化合物一般に関する。本発明は更に、そのようなアミン化合物を生成させる方法、そのアミン化合物を含む硬化性組成物、そのような組成物を硬化させる方法、およびその組成物に由来する硬化生成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

高耐磨耗性コーティング組成物は、広範のコーティング用途で使用されている。そのような組成物は、基板の硬度および耐磨耗性を増加させる傾向のあるコーティングを形成するので、基板表面を保護するために好適に使用される。例えば、高耐磨耗性コーティング組成物は、建造物の窓、航空機用の窓、眼鏡、およびレンズなど透明の物品を製造する際、表面の曇り、点蝕、および掻き傷を防ぐために用いられる。加えて、高耐磨耗性コーティング組成物は、アルミニウム製品などの金属基板の物理的性質および構造的性質を保持させるために用いられる。

20

【0003】

そのような高耐磨耗性コーティング組成物の有用な品質のものは、ゾル・ゲル処理に由来するものである。従来からそのようなコーティング組成物は、1種以上の無機アルコキシシラン化合物を反応させて、網状のシロキサン結合の(-Si-O-Si)部分を含む硬化性組成物を形成させることによって生成された。

【0004】

近年になり、ゾル・ゲル処理による高耐磨耗性コーティング組成物を形成させるために、アルコキシリル化アミン化合物が無機化合物と組合させて用いられた。ゾル・ゲル由来硬化性組成物を生成させる際に、尿素結合(-NH-C(O)-NH-)および/またはウレタン結合(-NH-C(O)-O-)を含むアルコキシリル化有機化合物を使用することが開示されている(特許文献1および2参照)。そのような有機組成物は、金属アルコキシドまたはセミメタルアルコキシド化合物と反応して硬化性組成物を形成する。

30

【特許文献1】米国特許第5,316,855号明細書

【特許文献2】米国特許第5,371,261号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らは、硬化性組成物において尿素(-NH-C(O)-NH-)結合および/またはウレタン結合(-NH-C(O)-O-)を含む有機化合物を使用することが複数の理由で不利であることを発見した。例えば1つの欠点は、尿素およびウレタン部分を含む有機化合物が加水分解を受け易いことである。水・アルコールによって運搬されるべきゾル・ゲル組成物中のそのような化合物を加水分解すると側基が「結合不能(dangling)」となり、得られたコーティングの耐磨耗性が低下する。加えてその加水分解によって、そのような組成物のpHが上昇し、ゲル化時間が短縮し、組成物の保存期限も短くなる。

40

【0006】

本発明者らは、従来技術のこれらおよびその他の欠点を認識することによって、様々な用途、特にゾル・ゲルコーティング用途で用いられる新規な安定性アルコキシリル化有機化合物の必要性に気づいた。これらおよびその他の目的は、以下に記載されるように本

50

発明によって達成される。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、様々なコーティング用途に用いられるコーティング組成物の生成において特有の用途が見出される、アルコキシリル化アミン化合物類に関し、より詳細にはゾル・ゲル技術によって形成されたものに関する。本発明のアミン化合物は、加水分解に対して安定な部分を組込むことによって従来技術の欠点を克服しており、硬化性組成物の形成時により容易に水に暴露することが可能となり、および保存期限の短縮というリスクを伴わない。その上本発明のアミン化合物を用いれば、従来技術よりも保存期限が長く耐磨耗性が大きい硬化性組成物およびコーティング／フィルムを生成可能となる。

10

【0008】

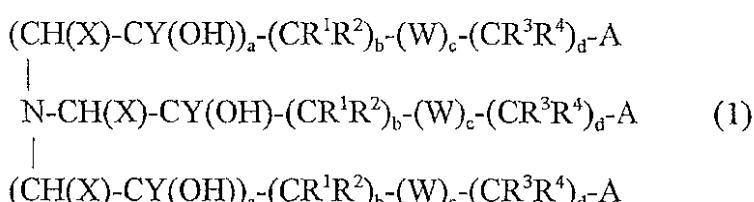
本発明の一態様によれば、アミン反応体をそのエポキシド反応体と反応させて、加水分解に対して安定な炭素・窒素結合を形成させる工程を有する方法によって生成される化合物であって、そのアミンまたはエポキシド反応体の少なくとも一方が末端アルコキシリル基を含んでいる、化合物が提供される。好適な実施形態において、本発明によって提供される化合物は、以下の式Iによって説明される化合物である。

式 I :

【0009】

【化1】

20



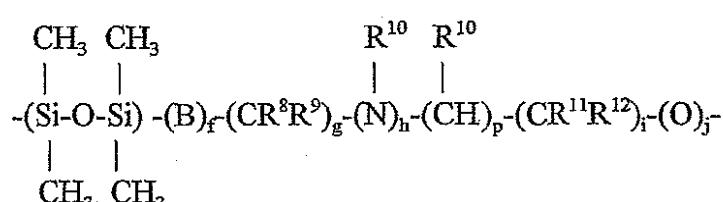
(式中、

Wは独立して

【0010】

30

【化2】



であり、

40

XおよびYは独立して水素または低級アルキルであり、あるいは独立してXおよびYは結合してシクロアルキル部分を形成し、

R<sup>10</sup>は独立して-(C R<sup>13</sup> R<sup>14</sup>)<sub>k</sub>-(O)<sub>l</sub>-(C R<sup>15</sup> R<sup>16</sup>)<sub>m</sub>-Aであり、

少なくとも1個のAが-Si(R<sup>5</sup>)(R<sup>7</sup>)OR<sup>6</sup>であることを条件に、Aは独立して低級アルキルまたは-Si(R<sup>5</sup>)(R<sup>7</sup>)OR<sup>6</sup>であり、

Bは独立して酸素、-O-(C R<sup>17</sup> R<sup>18</sup>)<sub>n</sub>-O-、置換または非置換のシクロアルキレン基、置換または非置換のアリーレン基、置換または非置換のアラルキレン基であり、前記シクロアルキレン、アリーレン、またはアラルキレン基のいずれかはN、O、またはSヘテロ原子によって更に置換されていてもよく、

R<sup>5</sup>およびR<sup>7</sup>は独立してヒドロキシリル、低級アルキル、または低級アルコキシであり、

50

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、および $R^{18}$ は独立して水素、ヒドロキシル、低級アルキル、または低級アルコキシであり、 $a$ 、 $c$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $h$ 、 $j$ 、 $l$ 、および $p$ は独立して0または1であり、 $b$ 、 $d$ 、 $g$ 、 $i$ 、 $k$ 、 $m$ 、および $n$ は独立して約0～約8である。)

本発明の別の態様は、本発明の化合物を含有する硬化性組成物類である。したがって本発明の硬化性組成物は、アミン反応体をエポキシド反応体と反応させて加水分解に対して安定な炭素-窒素結合を形成させる工程を有する方法によって生成されたアミンを少なくとも1種含む。好適な実施形態において、本発明の硬化性組成物は、式(1)のアミン化合物を少なくとも1種含む。

## 【0011】

10

本発明の硬化性組成物は、耐磨耗性コーティングの製造において有用である。それゆえ本発明の更に別の態様は、

(a) 本発明の硬化性組成物の層を基板に塗布する工程と、

(b) 硬化性組成物を基板上で硬化させる工程と、を有する、耐磨耗性コーティングを有した基板の製造方法である。

## 【0012】

本発明の方法は、耐磨耗性コーティングを有する製品を生成させる。それゆえ本発明の更に別の態様は、本発明の方法によって生成される耐磨耗性コーティングを有した基板である。

## 【0013】

20

本発明のアミン化合物を含有する硬化性組成物を硬化させて、フィルムを形成させてもよい。それゆえ本発明は、本発明のアミン化合物の少なくとも1種を含む硬化性組成物を硬化させることによって生成するフィルムも包含する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

上記および明細書全体で使用される以下の用語は、他に指示がない限りは以下の意味を有するものである。

「アルキル」は、直鎖または分枝鎖脂肪族基を意味する。好適なアルキルは、約1～約20個の炭素原子を有するものである。「低級アルキル」は、約1～約6個の炭素原子を有するアルキル基であり、最適である。低級アルキル基の例は、メチル、エチル、 $n$ -ブロピル、イソブロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、 $n$ -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、および $n$ -ヘキシルである。

30

## 【0015】

「アルキレン」は、直鎖または分枝鎖脂肪族基の二重結合を意味する。好適なアルキレンは、約1～約20個の炭素原子を有する。「低級アルキレン」は、約1～約6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、最適となる。低級アルキル基の例は、メチレン、エチレン、 $n$ -ブロピレン、イソブロピレン、ブチレン、sec-ブチレン、tert-ブチレン、 $n$ -ペンチレン、イソペンチレン、ネオペンチレン、および $n$ -ヘキシレンである。

## 【0016】

40

「アルコキシ」は、酸素ラジカルに結合したアルキル基を有する脂肪族基を意味する。好適なアルコキシは、約1～約20個の炭素原子を含むものである。「低級アルコキシ」は、約1～約6個の炭素原子を含むアルコキシ基であり、最適である。低級アルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、 $n$ -プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、 $n$ -ペントキシ、イソペントキシ、ネオペントキシ、および $n$ -ヘキソキシである。

## 【0017】

「アルコキシシリル」は、少なくとも1～約3個のアルコキシ基を有するとともに、いずれかの非アルコキシ置換基がヒドロキシルまたは低級アルキルである、三置換シリル基を意味する。好適なアルコキシシリルは、3個の低級アルコキシ置換基を備えたものであ

50

る。

【0018】

「アミン官能基シラン」は、少なくとも1個のアミン基と、少なくとも1個の末端アルコキシシラン基とを含む化合物を意味する。

「アミン反応体」は、加水分解に安定な炭素-窒素結合を形成すべくエポキシド反応体と反応することが可能なアミン基を少なくとも1個有する化合物を意味する。好適なアミン反応体としては、モノ-、ジ-、トリ-アミン、アミン官能基シラン、ならびにそれらの2個以上の混合物が挙げられる。

【0019】

「シクロアルキル」は、環状脂肪族基を意味する。好適なシクロアルキルは、約3～約20個の炭素原子を有するものである。好適なシクロアルキルの例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、およびシクロドデシルである。

【0020】

「エポキシ官能基シラン」は、少なくとも1個の末端エポキシ基と、少なくとも1個の末端アルコキシシラン基とを有する化合物を意味する。

「エポキシド反応体」は、加水分解に対して安定な炭素-窒素結合を形成すべくアミン反応体と反応することが可能なエポキシ基を少なくとも1個有する化合物を意味する。好適なエポキシ反応体としては、2個以上のエポキシ基、エポキシ官能基シラン、およびそれらの2個以上の混合物を含む化合物が挙げられる。

【0021】

「加水分解に対して安定な」は、有機部分または有機基において最長で3～6ヶ月の期間、中性、弱酸性、または弱塩基性媒体中で水と実質的に反応しないことを意味する。

「ヒドロキシアルキル」は、少なくとも1個のヒドロキシ置換基が結合したアルキル基を意味する。好適なヒドロキシアルキルは、約1～約20個の炭素原子を含むものである。「低級ヒドロキシアルキル」は、約1～約6個の炭素原子を含むヒドロキシアルキル基であり、最適となる。低級ヒドロキシアルキルの例は、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシn-プロピル、ヒドロキシイソプロピル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシsec-ブチル、ヒドロキシtert-ブチル、ヒドロキシn-ペンチル、ヒドロキシイソペンチル、ヒドロキシネオペンチル、およびヒドロキシn-ヘキシリルである。

【0022】

「ヒドロキシアルキレン」は、少なくとも1個のヒドロキシ置換基が結合したアルキレン基を意味する。好適なヒドロキシアルキルは、約1～約20個の炭素原子を含むものである。「低級ヒドロキシアルキル」は、約1～約6個の炭素原子を含むヒドロキシアルキル基であり、最適となる。低級ヒドロキシアルキルの例は、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシn-プロピル、ヒドロキシイソプロピル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシsec-ブチル、ヒドロキシtert-ブチル、ヒドロキシn-ペンチル、ヒドロキシイソペンチル、ヒドロキシネオペンチル、およびヒドロキシn-ヘキシリルである。

【0023】

「独立して」は、化学式内の1箇所を超える位置に見られる所定の変数がその式内の各位置で同一であっても、或いは異なっていてもよいことを意味する。

### アミン化合物

本発明のアミン化合物は、一般にアミン反応体をエポキシド反応体と反応させて加水分解に対して安定な炭素-窒素結合を形成させる工程を有する方法によって形成され、そのアミン反応体またはエポキシド反応体の少なくとも一方は末端アルコキシシリル基を備えている。いずれか特別な操作理論に限定する意図ではないが、以下に示したスキーム1は、アミン反応体をエポキシド反応体と反応させて本発明の炭素-窒素結合を形成させるために取り得る機構の一例を示している。

### スキーム1：

【0024】

10

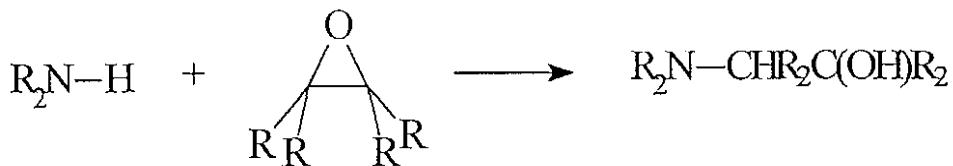
20

30

40

50

## 【化3】



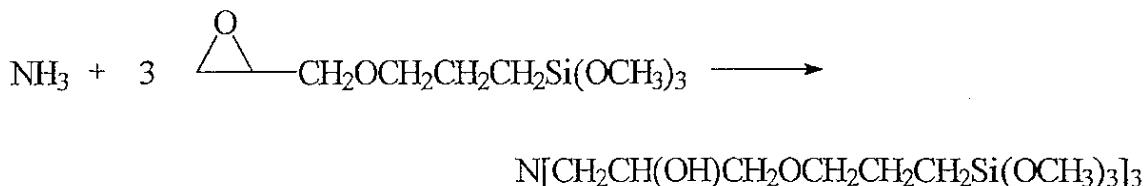
(式中、Rは独立して水素、置換されていない、もしくは置換されている脂肪族基、または、置換されていない、もしくは置換されている芳香族基であり、および／またはエポキシドの2個のR基および／またはアミン化合物の2個のR基が結合して環状化合物を形成することができ、少なくとも1個のR基が末端アルコキシリル基を備える) 10

広範のアミン／エポキシド反応体のいずれかを、本発明の実施に用いてもよい。特定の好適な実施形態によれば、本発明の化合物は、低級アルコール溶液中で、モノ-、ジ-、またはトリ-アミン開始材料、あるいはそれらの2種以上の混合物を、エポキシ官能基シランと反応させることによって生成される。例えばスキーム2は、エタノールの存在下(図示しない)、アンモニアを3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと反応させることによって本発明の化合物を形成させるために取り得る機構の一例を示している。

スキーム2：

【0025】

## 【化4】



20

30

広範のアミンのいずれかを、本発明の化合物の生成に用いてもよい。適切なアミンの例としては、アンモニア、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-アミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、イソホロンジアミンなどが挙げられる。そのような化合物は、一般に市販され(例えばアンモニア、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-アミノプロパン、および1,2-ジアミノプロパンはアルドリッヂケミカルから、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサン、およびN-(3-トリメトキシシリルプロピル)-エチレンジアミンはゲレスト社(Geest Inc.)から)、そのような化合物の多くは、文献で知られ当該技術分野で認められた手順によって得られる。 40

【0026】

本発明での使用に適したエポキシ官能基シラン化合物は、-NH基と反応して-NCH<sub>2</sub>CH(OH)-部分を形成可能ないずれかのエポキシ官能基のあるシラン化合物を包含する。適切なエポキシ官能基シラン化合物の例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、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などが挙げられる。そのような化合物は、一般に市販され(例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランはアルドリッヂケミカルから、3-グリシドキシプロ

50

ピルトリメトキシシランおよび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はゼレスト社から)、そのような化合物の多くは、文献公知であり、当該技術分野で認められた手順によって得られる。

#### 【0027】

当業者には理解されるように、本発明によって用いられるアミンおよびエポキシ官能基シラン化合物の量は、用いられる特別なアミンおよび反応からの所望の収率など多くの変数に依存する。用いられる試薬の量は、アミン開始材料から所望のアミン生成物への転換率が50%を超える、好適には70%を超える、より好適には少なくとも約90%に達するために有効な量であることが好適である。一般に、エポキシ基に対するアミンN-H部分の比は、約2:1~約1:2の範囲で様々であってもよい。好適にはエポキシ基に対するN-H部分の比は、約1.1:1~約1:1.1、より好適には約1:1.05~約1:1.1である。例えば、アミンをエチレンジアミン(分子毎に4個のN-H部分)とし、エポキシ官能基シランを3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(分子毎に1個のエポキシ基)とする特定の好適な方法において、エポキシ基に対するN-H基の当量比は、約2:1~約1:2、好適には約1.1:1~約1:1.1、より好適には約1:1.05~約1:1.1である。

#### 【0028】

反応混合物は、アミンおよびエポキシ官能基シラン化合物に加えて、好適には適切な低級アルコール溶媒を含有する。適切な低級アルコール溶媒の例は、メタノール、エタノール、イソピロパノールなどである。本発明の好適な実施形態において、溶媒はエタノールである。使用されるアルコール溶媒の量は、好適には反応混合物の少なくとも約20重量%である。より好適な実施形態において、使用されるアルコール溶媒の量は、少なくとも約30重量%、より好適には少なくとも約50重量%である。

#### 【0029】

当業者には理解されるように、温度、圧力、および反応期間など反応が生じる条件は、特別な開始試薬の使用および、所望の反応収率など、多数の因子に依存する。本明細書に含まれる技術を考慮すれば、当業者は適切な反応条件を選択して特別な所望の結果を達成することができよう。例えば、アミン反応体をエチレンジアミンとし、エポキシ官能基シランを3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとする好適な実施形態において、反応は好適には約0~約130、より好適には約0~約100、より好適には約0~約70の温度で実施される。そのような実施形態では、反応圧は好適には約1大気圧(atm)~約10atm、より好適には約1atm~約2atm、より好適には約1atm~約1.2atmである。またそのような実施形態では、反応時間は反応温度および圧力に応じ、典型的には約1日~約20日の範囲で様々である。エタノール溶媒中(50重量%)で3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランに対するエチレンジアミンのモル比が約1:4.1の場合、反応時間は典型的には室温(15~25)で10~20日、60で2~4日である。

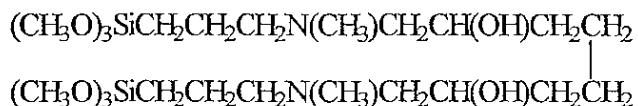
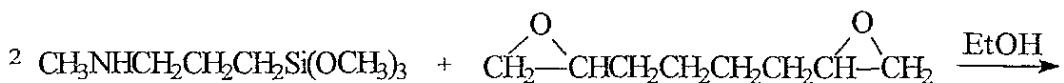
#### 【0030】

さらなる特定の好適な実施形態によれば、本発明のアミン化合物は、2種以上のエポキシ基またはグリシドキシ基を備えたエポキシド反応体を、アミン官能基シラン化合物と反応させることによって生成されてもよい。例えばスキーム3は、アミン官能基シランおよびエポキシド反応体として、それぞれ3-(N-メチルアミノ)プロピルトリエトキシシランおよび1,2,7,8-ジエポキシオクタンを用いた本発明の化合物の合成を示している。

スキーム3:

#### 【0031】

## 【化5】



10

広範のエポキシド化合物が、本発明の化合物の生成への使用に適している。そのような適切な化合物の例としては、1，2，7，8 - ジエポキシオクタン、N，N - ジグリシジル - 4 - グリシジルオキシアニリン、4，4' - メチレンビス (N，N - ジグリシジル) アニリン、トリフェニロールメチルトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノール - A ジグリシジルエーテル、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、フェノールホルムアルデヒド - エポキシドなどが挙げられる。好適なエポキシド化合物としては、例えば1，2，7，8 - ジエポキシオクタン、N，N - ジグリシジル - 4 - グリシジルオキシアニリン、4，4' - メチレンビス (N，N - ジグリシジル) アニリン、トリス (2，3 - エポキシプロピル) イソシアネート、トリフェニロールメチルトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノール - A ジグリシジルエーテルなど2種以上のエポキシ基またはグリシドキシ基を含む化合物が挙げられる。そのような化合物は、一般に市販され（例えば1，2，7，8 - ジエポキシオクタン、N，N - ジグリシジル - 4 - グリシジルオキシアニリン、4，4' - メチレンビス (N，N - ジグリシジル) アニリン、トリス (2，3 - エポキシプロピル) イソシアネート、トリフェニロールメチルトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノール - A ジグリシジルエーテルはアルドリッヂケミカルから）、そのような化合物の多くは、文献によって公知であり、当該技術分野で認められた手順によって得られる。

## 【0032】

20

広範のアミン官能基シラン化合物が、本発明で使用するのに適している。第1アミン官能基シランは、大量に存在するとシステムゲル化 (system gelation) を起こす傾向があるため、本発明のアミン官能基シランは、第2アミン官能基シランが好適である。適切な第2アミン官能基シラン化合物の例としては、3 - (N - メチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - (N - エチルアミノ) プロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。そのような化合物は、一般に市販され（例えば3 - (N - メチルアミノ) プロピルトリメトキシシランおよび3 - (N - エチルアミノ) プロピルトリメトキシシランはゼレスト社から）、そのような化合物の多くは、文献で知られ当該技術分野で認められた手順によって得られる。

## 【0033】

30

当業者には理解されるであろうが、その別の実施形態によって用いられる開始材料の量は、特別な開始剤の使用、および反応における所望の収率など多数の変数に依存する。特定の好適な実施形態によれば、エポキシ化合物の各エポキシ基ごとに約1当量の - NH 部分のある化合物が用いられる。その上用いられる試薬の量は、好適にはアミン開始材料から所望の生成物への転換率が約50%を超え、好適には70%を超え、より好適には少なくとも約90%に達する有効量である。例えばエポキシを有した化合物をトリフェニロールメチルトリグリシジルエーテル（分子毎に3個のエポキシ基）とし、第2アミン官能基シランを3 - (N - メチルアミノ) プロピルトリエトキシシラン（分子毎に1個の - NH ）とする特定の好適な方法において、トリフェニロールメチルトリグリシジルエーテルに対する3 - (N - メチルアミノ) プロピルトリエトキシシランのモル比は、好適には約2

40

50

: 1 ~ 約 3 : 1、より好適には約 2 . 5 : 1 ~ 約 3 : 1、より好適には約 2 . 8 : 1 ~ 約 2 . 9 : 1 である。

**【 0 0 3 4 】**

反応混合物は、アミン官能基シランおよびエポキシ化合物に加えて、好適には適切な低級アルコール溶媒を含有する。適切な低級アルコール溶媒の例は、メタノール、エタノール、イソピロパノールなどである。本発明の好適な実施形態において、溶媒はエタノールである。使用されるアルコール溶媒の量は、好適には反応混合物の約 30 重量 % を超える。ほとんどの用途で、50 重量 % のエタノール溶媒が、不適切なシステムゲル化を阻止するのに有効である。したがって特に好適な実施形態において、本発明の反応混合物は、少なくとも約 50 重量 % のエタノールを含む。

10

**【 0 0 3 5 】**

当業者には理解されるであろうが、温度、圧力、および反応期間など反応が生じる条件は、使用される特別な開始試薬および所望の反応収率など多数の因子に依存する。本明細書に含まれる技術を考慮すれば、当業者は適切な反応条件を選択して特別な所望の結果を達成することができよう。反応体を 3 - (N - メチルアミノ) プロピルトリエトキシシランおよびトリフェニロールメチルトリグリシジルエーテルとする好適な実施形態では、反応は好適には約 0 ~ 約 130 、より好適には約 0 ~ 約 100 、より好適には約 0 ~ 約 70 の温度で実施される。そのような実施形態では、反応圧は好適には約 1 大気圧 (atm) ~ 約 10 atm、より好適には約 1 atm ~ 約 2 atm、より好適には約 1 atm ~ 約 1.2 atm である。またそのような実施形態では、反応時間は反応温度に応じ、好適には約 1 日 ~ 約 20 日である。室温での本発明の反応時間は、一般には約 5 ~ 約 10 日である。60 ~ 70 での反応時間は、一般に約 2 ~ 4 日である。

20

**【 0 0 3 6 】**

特定の好適な実施形態において、本発明の化合物は、上記手順に従って 1 種以上のエポキシド反応体を 1 種以上のアミン反応体と反応させることによって生成されてもよい。そのような実施形態において、得られた化合物は、複雑な構造を持つ傾向がある。しかし本発明のそのような化合物は全て、加水分解に安定な炭素 - 窒素部分を含むことを特徴とする。

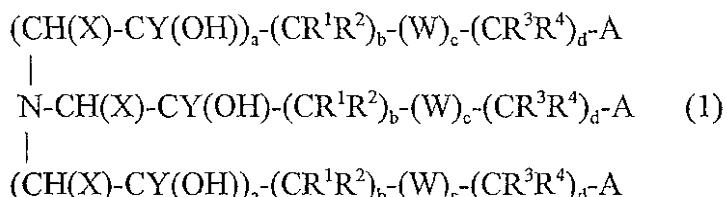
**【 0 0 3 7 】**

一般に、本発明のアミン化合物は、アミンに対して 1 位にあるヒドロキシル基を備えたアミン上の少なくとも 1 個の置換基（アミン置換基）と、アミンに対して 1 位にあるヒドロキシ基を備えたその置換基と同一または異なっていてもよく末端アルコキシシラン基を含む少なくとも 1 個のアミン置換基とを含む。特定の好適な実施形態によれば、本発明の化合物は、以下の式 (1) によって記載される。

30

**【 0 0 3 8 】**

**【 化 6 】**



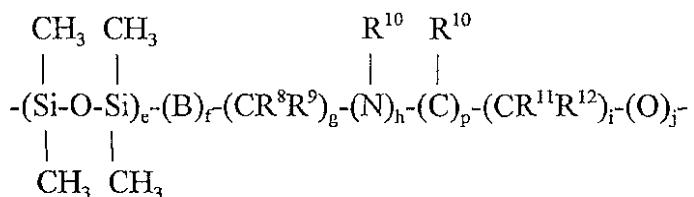
40

(式中、

W は独立して

**【 0 0 3 9 】**

【化 7】



であり、

X および Y は独立して水素または低級アルキルであり、あるいは独立して X および Y は結合してシクロアルキル部分を形成し、

$R^{10}$ は独立して -  $(CR^{13}R^{14})_k$  -  $(O)_l$  -  $(CR^{15}R^{16})_m$  - Aであり、

少なくとも 1 個の A が - Si (R<sup>5</sup>) (R<sup>7</sup>) OR<sup>6</sup> であることを条件に、A は独立して低級アルキルまたは - Si (R<sup>5</sup>) (R<sup>7</sup>) OR<sup>6</sup> であり、

Bは独立して酸素、-O-(CR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>)<sub>n</sub>-O-、置換または非置換のシクロアルキレン基、置換または非置換のアリーレン基、置換または非置換のアラルキレン基であり、前記シクロアルキレン、アリーレン、またはアラルキレン基のいずれかはN、O、またはSへテロ原子によって更に置換されていてもよく、

R<sup>5</sup> および R<sup>7</sup> は独立してヒドロキシル、低級アルキル、または低級アルコキシであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、および R<sup>18</sup> は独立して水素、ヒドロキシル、低級アルキル、または低級アルコキシであり、a、c、e、f、h、j、l、p は独立して 0 または 1 であり、

b、d、g、i、k、m、nは独立して約0～約8である)

上記のように、式1のXおよびY基は、結合してシクロアルキル基を形成してもよい。

本発明の化合物内の結合したX基とY基は、以下の一般式：

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 & 0 \end{bmatrix}$$

【化 8】

(式中、 $\times$ は約2～約20である)の部分を形成する。好適な $\times$ は約3～約12、より好適には約4～約8である。

【0041】

置換または非置換のシクロアルキレンとしての B は、例えばシクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、メチルシクロペンチレン、シクロヘキシレン、メチルシクロヘキシレン、ジメチルシクロヘキシレン、シクロヘプチレン、シクロオクチレン、またはそれらの 2 種以上の混合物などいずれかの  $C_3$  ~  $C_{20}$  シクロアルキレンを含んでいてよい。これらの基のいずれかが、例えばアルコキシ、アリールオキシ、アルキル、フルオロアルキル、およびアリールアルキル基などで置換されていてもよい。シクロアルキレンの好適な分類において、B は、 $C_6$  ~  $C_{10}$  シクロアルキレンである。シクロアルキレンのより好適な分類において、B は、 $C_6$  ~  $C_8$  シクロアルキレンである。

[ 0 0 4 2 ]

置換または非置換のアリーレンとしての B は、例えばフェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、o-キシリル、m-キシリル、p-キシリル、-ナフチル、-ナフ

チル、またはそれらの2種以上の混合物などいずれかのC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリーレンを含んでいてもよい。これらの基のいずれかが、例えばアルコキシ、アリールオキシ、アルキル、フルオロアルキル、およびアリールアルキル基などで置換されていてもよい。アリーレンの好適な分類において、Bは、C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アリーレンである。アリーレンのより好適な分類において、Bは、C<sub>6</sub>～C<sub>9</sub>アリーレンである。

## 【0043】

非置換または置換のアラルキレンとしてのBは、例えばベンジル、4-メチルベンジル、o-メチルベンジル、p-メチルベンジル、ジフェニルメチル、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、またはメチレンジフェニルなどいずれかのC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アラルキレンを含んでいてもよい。これらの基のいずれかが、例えばアルコキシ、アリールオキシ、アルキル、フルオロアルキル、およびアリールアルキル基などで置換されていてもよい。10

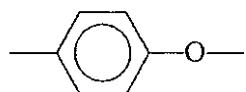
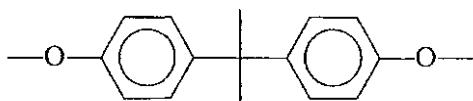
## 【0044】

更に、シクロアルキレン、アリーレン、またはアラルキレン基のいずれかが、N、O、またはSヘテロ原子で更に置換されていてもよい。そのような基のヘテロ原子は、環構造または脂肪族炭素鎖に組込まれていてもよい。本発明で使用される、ヘテロ原子で置換された好適なシクロアルキレン、アリーレン、またはアラルキレン基の例としては、以下の式のものが挙げられる。

## 【0045】

## 【化9】

20

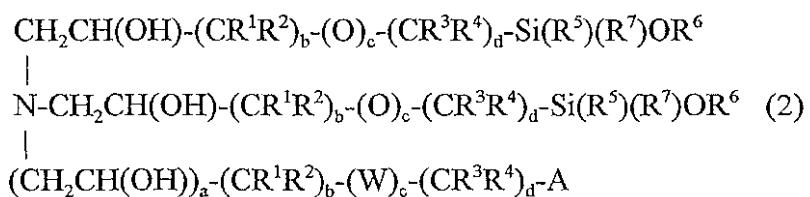


30

式1の特定的好適な化合物は、以下の式2によって更に説明されるものである。

## 【0046】

## 【化10】

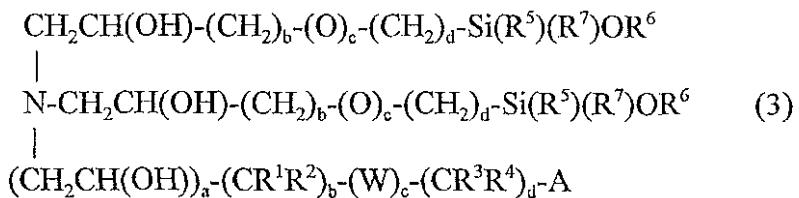


40

(式中、bおよびdは独立して約1～約6である)。その上、式2の好適な化合物は、以下の式3によって説明されるものを含む。

## 【0047】

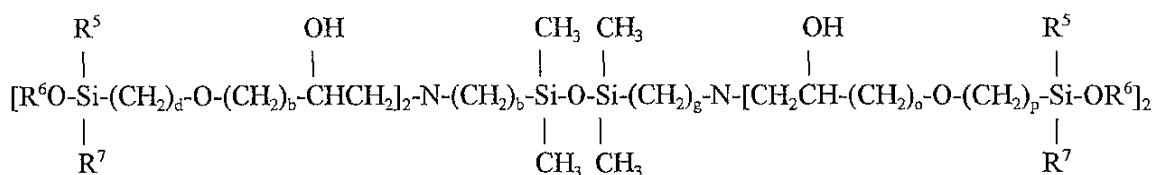
【化11】



(式中、bおよびdは独立して約1～約6である)。式3の好適な化合物は、以下の式  
4～10によって記載される化合物を含む。 10

【0048】

【化12】

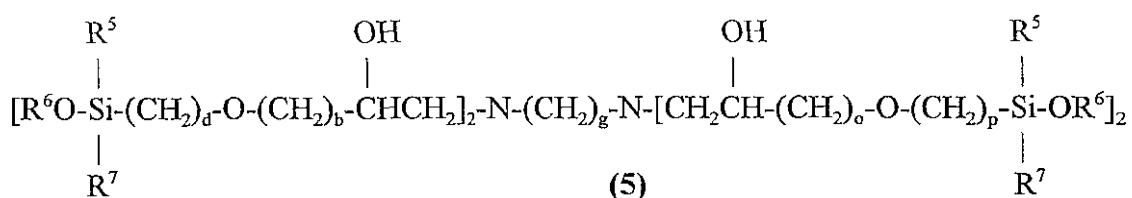


20

(式中、b、d、g、o、pは独立して約1～約6である)

【0049】

【化13】

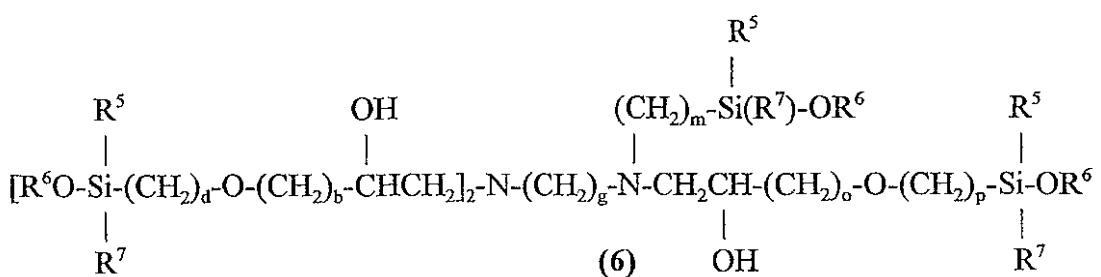


30

(式中、b、d、g、o、pは独立して約1～約4である)

【0050】

【化14】

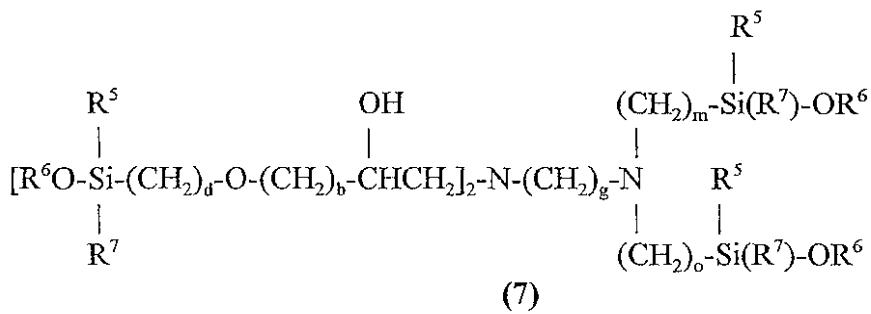


40

(式中、b、d、g、m、o、pは独立して約1～約4である)

【0051】

【化15】

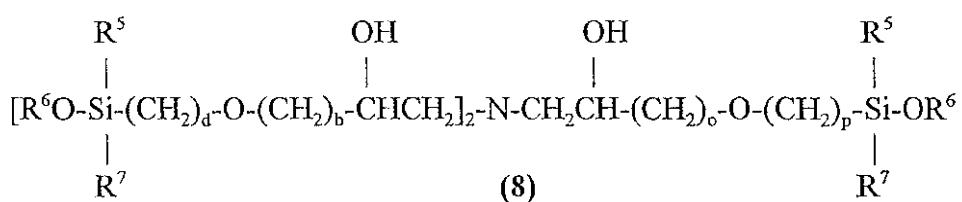


10

(式中、b、d、g、m、oは独立して約1～約6である)

【0052】

【化16】

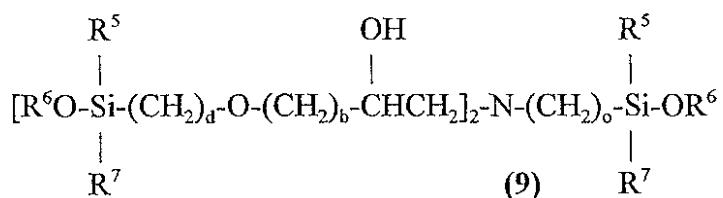


20

(式中、b、d、o、pは独立して約1～約6である)

【0053】

【化17】

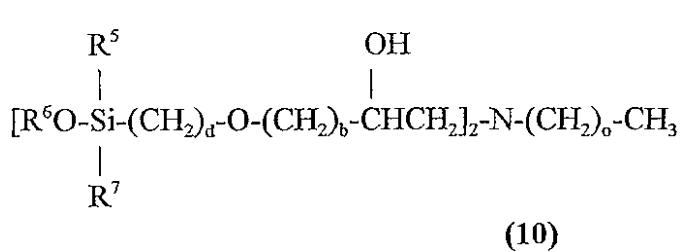


30

(式中、b、d、oは独立して約1～約6である)

【0054】

【化18】



40

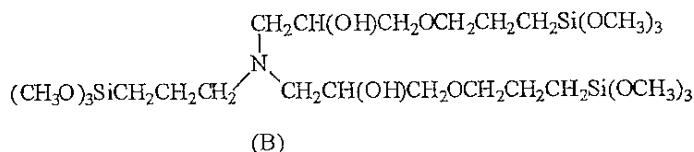
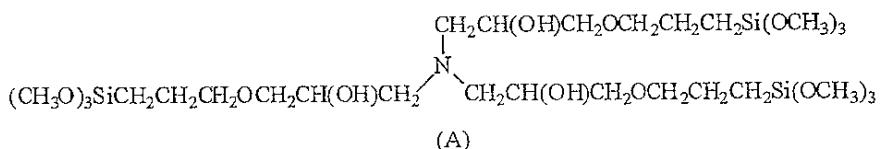
(式中、b、d、oは独立して約1～約6である)

式2の好適な化合物の特別な例(化合物A～F)を、以下に示している。

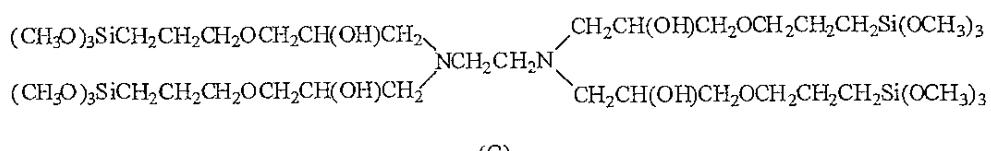
【0055】

50

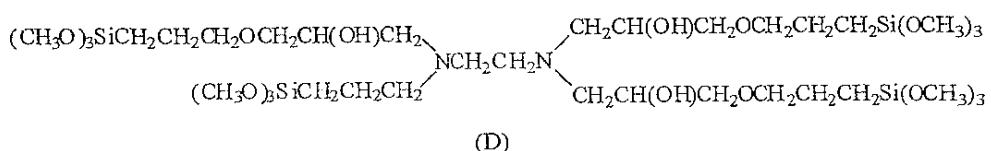
## 【化19】



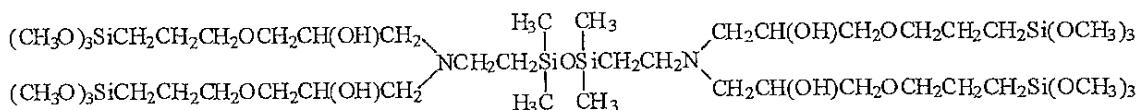
10



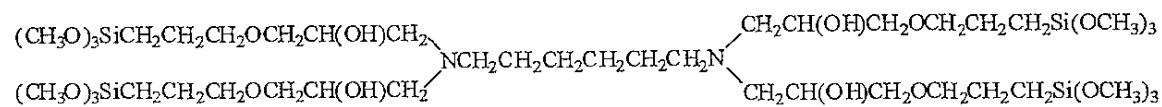
20



20



30



## 硬化性組成物

本発明は、本発明のアミン化合物を少なくとも1種含む硬化性組成物を提供する。一般に本発明の硬化性組成物は、本発明のアミン化合物を1種以上含み、更にアルコキシシリルまたはヒドロキシシリル基を含む任意の有機または無機化合物を更に1種以上含んでよい。本発明での使用に適したアルコキシシリルまたはヒドロキシシリル基を含む無機および有機化合物の例としては：フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン；テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトライソプロポキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソブロキシシラン、テトラブロキシシランなどのテトラアルコキシシランが挙げられる。本発明のアミン化合物と、アルコキシシリル基またはヒドロキシシリル基を有した化合物とのいずれかの混合物を用いて、本発明による硬化性組成物を形成してもよい。好適な実施形態において、その硬化性組成物は、少なくとも1種の本発明のアミン化合物と、少なくとも1種のアルキルトリアルコキシランと、少なくとも1種のテトラアルコキシシランとを含む。

40

50

## 【0056】

本発明のアミン化合物、アルキルトリアルコキシラン、およびテトラアルコキシランのいずれか適切な量を、本発明に用いてもよい。当業者は、本発明による様々な用途で用いられる化合物量を容易に決定することができよう。一般に本発明のアミンは、組成物の約0.5～約40重量%含まれる。好適にはそのアミンは、組成物の約2～約30重量%、より好適には6～約20重量%含まれる。一般に、テトラアルコキシランは、組成物の約0～約40重量%、好適には組成物の約5～約30重量%、より好適には10～約30重量%含まれる。その上アルキルトリアルコキシランは、組成物の約0～約40重量%、好適には組成物の約2～約30重量%、より好適には5～約20重量%含まれる。

## 【0057】

本発明の硬化性組成物は、水、低級アルコール溶媒、および／または酸もしくは塩基触媒などゾル・ゲル硬化性組成物中で古くから用いられるその他の化合物を更に含んでいてもよい。本発明での使用に適した低級アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、メトキシ-2-プロパノールなどC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコールが挙げられる。好適な低級アルコールとしては、エタノールおよびメトキシ-2-プロパノールが挙げられる。適切な酸触媒としては、例えば塩化水素酸、臭化水素酸などの多数の揮発性強酸が挙げられる。好適な実施形態において、酸触媒は、塩化水素酸を含む。適切な塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。特定の好適な実施形態において、添加される塩基の量は、比較的少量、好適には微量である。加えて本発明の特定の実施形態において、本発明のアミン化合物のアミン部分は、本発明の硬化性組成物において塩基触媒として作用する。

## 【0058】

当業者は、本発明の様々な用途で用いられる水および低級アルコールの量を容易に決定できよう。一般に、本発明の組成物で用いられるアルコールの量は、組成物の約5～約50重量%、好適には約10～約50重量%、より好適には約25～約40重量%である。用いられる水の量は、一般に組成物の約1～約50重量%、好適には約5～約40重量%、より好適には約20～約35重量%である。その上、加水分解および縮合の後の組成物の全体的固形濃度は、約5重量～約50重量%、好適には約15重量%～約30重量%、より好適には約18重量%～約25重量%である。

## 【0059】

本発明の硬化性組成物は、UV安定剤および界面活性剤（例えば流れ調整剤として用いられる）などのゾル・ゲル硬化性組成物中で古くから用いられるその他の添加物または化合物を更に含んでいてもよい。例えば、ゾル・ゲル生成におけるUV安定剤の使用およびポリシロキサン・ポリエーテル界面活性剤の使用は、それぞれ本明細書に援用された米国特許第6,072,018号、および同第4,277,287号各明細書に記載されている。

## 【0060】

特定の好適な実施形態によれば、本発明の硬化性組成物は、本発明のアミン化合物とその他の任意アルコキシリル基またはヒドロキシリル基を有した化合物とのゾル・ゲル加水分解および共加水分解（co-hydrolysis）によって生成される。ゾル・ゲル加水分解および共加水分解反応の手順は公知であり、一般に酸性または塩基性条件下、溶媒中でアルコキシリル基またはヒドロキシリル基を備えた化合物を反応させて、シラノール・シラノールまたはシラノール・アルコキシラン縮合によってシロキサン（Si-O-Si）結合を形成させる。

## 【0061】

当業者は、本発明で用いられる公知のゾル・ゲル処理を容易に適用することができようが、最初の工程でアミンおよびテトラアルコキシランを共加水分解し、その後予め加水分解した本発明のアミンとテトラアルコキシランとの混合物でアルキルトリアルコキシラン化合物を共加水分解する場合に、本発明の特定の好適な実施形態によって形成され

10

20

30

40

50

、少なくとも 1 種の本発明のアミン化合物と、少なくとも 1 種のアルキルトリアルコキシランと、少なくとも 1 種のテトラアルコキシランとを含む硬化性組成物では、意外にも保存期限が延長することを本願出願人は発見した。そのような好適な実施形態において、最初の工程は、酸または塩基いずれかの条件下で実施される。最初の加水分解の工程は、本発明のアミン化合物から得られる組成物中に存在するアミン基を全て中和するのに必要な量よりも多量の酸を添加することによって酸性条件下で実施されてもよい。もし酸が用いられない場合また用いられる酸の量が組成物中に存在するアミン基を中和するのに不十分である場合、最初の加水分解の工程が塩基性条件下で行われてもよい。

#### 【 0 0 6 2 】

続いて第 2 の工程は、アルキルトリアルコキシラン化合物を、約 1 ~ 約 6 、好適には約 3 ~ 約 5 の反応 pH をもたらすのに十分な酸で加水分解された混合物に添加することによって実施される。本願出願人は、いずれかの操作理論によって制約されること、またはその理論を制約することを意図しないが、3 ~ 5 の pH 範囲内では、本発明のアミン化合物のアミン基は、酸によってほとんどプロトン化されてアンモニウムイオンを形成すると考えられる。アンモニウムイオンは、同じまたは隣接するクラスター内のシラノール基またはアルコキシラン基が互いに接近して崩壊し、高密粒子になるのを阻止する傾向がある。更にアンモニアイオンは、過剰なクラスターが成長することによって早期に不適切なシステムゲル化が起こる可能性を阻止する。硬化工程の加熱時にアンモニアイオンをアミン基に再度変換することによって、更なるシラン - シラノール、およびシラノール - アルコキシラン縮合を触媒する。

#### 【 0 0 6 3 】

更に、テトラアルコキシランおよびアルキルトリアルコキシラン成分の存在によって本発明の組成物のゲル化が緩やかになり得ると考えられる。そのような成分は、最初に比較的大きな本発明のアミン化合物と反応して、酸媒体中で反応性が低いシラノール / アルコキシラン基を備えた化合物クラスターを形成する傾向がある。その結果、2 種の化合物クラスター間で反応する確率が低下する。

#### コーティング用途

本発明の組成物は、多数の用途、例えば計器盤、光学装置、光学機器、コーティング、ラミネート、フィルム、および透明張り材料などハイテクノロジー分野などで有用である。本発明の化合物に由来するコーティングは、例えばプラスチック、ペイント、金属などのものなどの非孔質連続基板；限定するわけではないがビスフェノール - A ポリカーボネート、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ジエチレングリコールジアリルカーボネート）などを含むものなどのポリマー基板；例えばアルミニウム、銅、黄銅、ステンレス鋼などを含む金属基板；ならびに耐磨耗性または腐食環境での損傷への耐性が改善されたその他の基板に適用されてもよい。本発明の特定の好適な実施形態において、本発明の組成物は、建造物の窓、自動車、電車、および航空機、そして光学器具および眼鏡の高分子プリズムおよびレンズの透明張り材料として用いられてもよい。

#### 【 0 0 6 4 】

上述のように、本発明の別の態様は、コーティングされた基板を生成させる方法、およびその方法に由来するコーティングされた基板を提供する。一般にその方法は、基板上に本発明の硬化性組成物を塗布すること、および基板上の硬化性組成物を硬化させることを含む。

#### 【 0 0 6 5 】

本発明によって、基板上に硬化性組成物を塗布するための広範の方法のいずれかを用いてもよい。適切な方法としては、例えば浸せき塗装、スピンドルコート、ドローバーコート（draw bar coating）、ロール塗布、溶剤塗布、押出被覆、スプレー塗装などが挙げられる。好適な塗布方法としては、浸せき塗装およびスピンドルコートが挙げられる。

#### 【 0 0 6 6 】

特定の好適な実施形態において、コーティング工程の前に基板を洗浄して、コーティン

10

20

30

40

50

グ層の内部と基板／コーティングの境界に不純物が混入するのを防ぐことが望ましい。広範の洗浄材料のいずれかを用いて、本発明による基板を洗浄してもよい。例えば、金属表面は、アセトン、2-プロパノールなどの液体を用いて洗浄してもよく、あるいは磨き仕上げやペーパー仕上げを行ってもよい。高分子基板は、2-プロパノールなどの脱脂液を用いて洗浄してもよい。

#### 【0067】

加えて、特定の好適な実施形態によれば、定着物質を基板に塗布して、基板とコーティング材料との付着をより促進してもよい。例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのプライマーを用いてもよい。当該技術分野で知られるプラズマ処理方法によって基板を前処理して、基板へのコーティングの付着を促進してもよい。

10

#### 【0068】

特定の好適な実施形態において、硬化性組成物を熱に暴露することによって、組成物を硬化させてもよい。容易に理解されるであろうが、オーブンを用いて、あるいは別の熱源に暴露して、その組成物を硬化させてもよい。この好適な実施形態は、硬化性組成物を熱硬化させることを含むが、当業者には理解されるように、本発明のクレームの範囲で、硬化性組成物の素性に応じて方法を多数に変形させることは可能である。例えば、所望なら当該技術分野で知られる電子レンジ処理手順を用いて、硬化性組成物の硬化を加速してもよい。

#### 【0069】

本発明は、本発明の硬化性組成物を硬化させることによって形成されるコーティングまたはフィルムも提供する。

20

#### (実施例)

本発明をより容易に理解するために以下の実施例を参照されたいが、これらは本発明の例示であって、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0070】

以下の実施例において、2種のテーバー試験を利用して、コーティングの耐磨耗性を評価する。最初は、一対のCS10F磨耗輪(500g荷重/磨耗輪)での1000回転テーバー試験である(ASTM D 4060)。ビスフェノール-Aポリカーボネートの正方形基板(約10.16センチメートル(4インチ)×約10.16センチメートル(4インチ)×約0.16センチメートル(1/16インチ))を、その試験の基板として用いる。テーバー試験後のヘイズ値(ASTM D 1044およびASTM D 1003)の増加を、コーティングの耐磨耗性の指標として利用する。

30

#### 【0071】

2番目のテーバー試験では、一対のCS10磨耗輪(CS10Fよりも荒い型、500g荷重/磨耗輪)を利用して500回転の磨耗を行う。この試験では、磨耗されていない部分に対する擦傷跡のヘイズ値および透明度の両方を、耐磨耗性の指標として用いる。島津CS-9000UV-VISスキャナーを利用して420nmの光線(0.1×10mm<sup>2</sup>サイズ)で擦傷跡をスキャニングすることによって、透明度を測定する。擦傷跡と磨耗されていない部分との吸光度の差を測定して、透明度の値に変換する。

#### 【0072】

40

#### (実施例1)

この実施例は、トリメトキシシリル化エチレンジアミンの生成を例示するものである。

エチレンジアミン(10.0g、99.5%、アルドリッヂ)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(156.0g、98%、アルドリッヂ)、および無水エタノール156.0gを、1000ml三角フラスコ中で混合する。3-グリシドキシプロピル-トリメトキシシランが水分によって加水分解されるのを防ぐために、フラスコを膜によって閉蓋し、混合物を室温で24時間攪拌する。その三角フラスコに凝縮器を取り付け、反応混合物が空気に直接接触するのを防ぐために鉱油を含むバブラー(bubbler)を凝縮器の最上部に取付ける。三角フラスコの底を、加熱/攪拌プレート上に載せたシリコンオイルバスに浸し、バスの温度を60℃に制御する。この温度で48時間攪拌した後、

50

フラスコ内の重付加反応が実質的に終了する。最終生成物は、エタノール（微量のメタノールを含む）中のトリメトキシシリル化チレンジアミンの溶液（無色～淡黄色）である。その溶液を密閉容器に保存すると、数ヶ月間有効に保持される。溶媒の蒸発または非アルコール性有機溶媒での希釈は、この化合物の重合を引き起こすことが多い。

#### 【0073】

##### (実施例2)

この実施例は、トリエトキシシリル化1,3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサンの生成を例示するものである。

#### 【0074】

1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(10.0g、ゼレスト)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(38.0g、98%、アルドリッヂ)、および無水エタノール48.0gを、500ml三角フラスコ中で室温で混合する。実施例1の記載と同様の方法を利用して、その混合物を処理する。最終生成物は、エタノール（微量のメタノールを含む）中のトリエトキシシリル化1,3-ビス(3-アミノプロピル)-テトラメチルジシロキサンの溶液（50重量%、無色～淡黄色）である。その化学的性質は、トリメトキシシリル化チレンジアミンのものと同様であり、その生成物は、その後のコーティング生成のために同様に密閉容器に保存する。

#### 【0075】

##### (実施例3)

この実施例は、トリメトキシシリル化ヘキサメチレンジアミンの生成を例示するものである。

#### 【0076】

ヘキサメチレンジアミン(11.6g、98%、アルドリッヂ)、3-グリシドキシプロピル-トリメトキシシラン(94.6g、98%、アルドリッヂ)、および無水エタノール118gを、500ml三角フラスコ中で室温で混合する。実施例1と同様の方法を利用して、混合物を処理する。得られた生成物は、エタノール（微量のメタノールを含む）中のトリメトキシシリル化ヘキサメチレンジアミンの無色～淡黄色溶液（50重量%）である。この生成物の化学的性質および保存は、実施例1および2のものと同様である。

#### 【0077】

##### (実施例4)

この実施例は、トリメトキシシリル化チレンジアミンを含む本発明のコーティング組成物の生成を例示するものである。

#### 【0078】

TMOS 5.0g、トリメトキシシリル化チレンジアミン4.0g（実施例1で生成）、エタノール2.0g、および水2.0gを、50ml三角フラスコ中で混合する。電磁攪拌機を用いて混合物を急速に攪拌しながら、1M塩化水素酸約3.5gを滴下して、最終的pHを約3～約5の範囲にする。30～60分後に、あらかじめ加水分解した溶液中に $C_5H_5Si(OCH_3)_3$  2.0gを添加する。均質溶液が形成されるまで混合物を攪拌する。反応の5～6時間後に、コーティング組成物が得られる。この組成物の保存期限は室温で最長約2週間である。

#### 【0079】

その組成物を上記の正方形基板に塗布して、コーティングを125℃で2時間硬化させる。1000回転のテーパー試験では、これらのコーティングは耐磨耗率が1.2%（ヘイズ値）である。500回転のテーパー試験では、ヘイズ値は3.2%である。

#### 【0080】

##### (実施例5)

この実施例は、トリメトキシシリル化1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンを含む本発明のコーティング組成物の生成を例示するものである。

#### 【0081】

TMOS 5.0g、トリメトキシシリル化1,3-ビス(3-アミノプロピル)テト

10

20

30

40

50

ラメチルジシロキサン 4 . 0 g (実施例 2 で生成)、エタノール 2 . 0 g、および水 2 . 0 g を、50m1 三角フラスコ中で混合する。続いて 1M 塩化水素酸約 3 . 5 g を添加して、最終的 pH を約 3 ~ 約 5 の範囲にする。5 ~ 6 時間後に、あらかじめ加水分解したこの TMOS 溶液に  $C_5H_5Si(OCH_3)_3$  2 . 0 g を添加する。更に 5 ~ 6 時間 TMOS と反応させた後に、コーティング組成物が得られる。この組成物の保存期限は室温で最長約 2 週間である。

#### 【0082】

その組成物を上記の正方形基板に塗布して、コーティングを 125 °C で 2 時間硬化させる。1000 回転のテーバー試験では、これらのコーティングは耐磨耗率が 2 . 2 % (ヘイズ値) である。500 回転のテーバー試験では、ヘイズ値は 4 . 1 % である。

10

#### 【0083】

##### (実施例 6)

この実施例は、トリメトキシシリル化ヘキサメチレンジアミンを含む本発明のコーティング組成物の生成を例示するものである。

#### 【0084】

TMOS 5 . 0 g、化合物 F (実施例 3 で生成) 4 . 0 g、エタノール 2 . 0 g、および水 2 . 0 g を、50m1 三角フラスコ中で混合し、その後 1M 塩化水素酸約 3 . 5 g を添加して、最終的 pH を約 3 ~ 約 5 の範囲にする。30 ~ 60 分後に、あらかじめ加水分解した TMOS 溶液に  $C_5H_5Si(OCH_3)_3$  2 . 0 g を添加する。更に 5 ~ 6 時間反応させた後に、コーティング組成物が得られる。この組成物の保存期限は室温で最長 2 週間である。

20

#### 【0085】

その組成物を上記の正方形基板に塗布して、コーティングを 125 °C で 2 時間硬化させる。1000 回転のテーバー試験では、これらのコーティングは耐磨耗率が 1 . 2 % (ヘイズ値) である。500 回転のテーバー試験では、ヘイズ値は 3 . 0 % である。

#### 【0086】

##### (実施例 7)

この実施例は、トリメトキシシリル化ヘキサメチレンジアミンと、3 種の異なる濃度の TMOS とを含有する 3 種のコーティング組成物の生成を例示するものである。

#### 【0087】

30

3 個の 50m1 三角フラスコに、それぞれ TMOS 5 . 0 g、3 . 8 g、および 2 . 8 g を充填する。トリメトキシシリル化ヘキサメチレンジアミン (4 . 0 g) (実施例 1 で生成)、エタノール 2 . 0 g、および水 2 . 0 g を各フラスコに添加して、混合物を形成させる。各混合物を電磁攪拌機で攪拌して、ピペットを用いて 1 . 0 M 塩化水素酸約 3 . 5 g を滴下して、各混合物の最終的 pH を 3 ~ 5 の範囲にする。反応の 30 ~ 60 分後、あらかじめ加水分解した混合物に PhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 2 . 0 g を添加する。更に 5 ~ 6 時間反応させた後、3 種のコーティング組成物が得られる。これら 3 種の組成物を、TMOS 濃度に従ってそれぞれ f - EPOXY 5 . 0、f - EPOXY 3 . 8、および f - EPOXY 2 . 8 と表示する。それらの保存期限は、室温で最長 2 ~ 4 週間である。

40

#### 【0088】

3 種の組成物を正方形基板に塗布して、上記のように試験する。表 1 に、硬化条件および 500 回転テーバー試験での耐磨耗性試験の結果を列挙している。

#### 【0089】

【表1】

組成物	硬化条件	透明度%
f-EPOXY 5.0	125°C/2 時間	97.9
f-EPOXY 3.8	125°C/2 時間	97.6
f-EPOXY 2.8	125°C/2 時間	97.2

10

## (実施例8)

この実施例は、トリメトキシシリル化エチレンジアミンと、異なる濃度のフェニルトリメトキシシランとを含有するコーティング組成物を例示している。

## 【0090】

100m1三角フラスコに、テトラエトキシシラン13.6g、トリメトキシシリル化エチレンジアミン4.0g（実施例1で生成）、エタノール8.0g、および水6.0gを充填する。電磁攪拌機を用いて、その混合物を室温で24～28時間攪拌し、塩基性加水分解に供する。その後あらかじめ加水分解した混合物を2等分する。第1部にトリメトキシシリル化エチレンジアミン2.0gおよびフェニルトリメトキシシラン2.0gを添加する。第2部に、トリメトキシシリル化エチレンジアミン2.0gおよびフェニルトリメトキシシラン4.0gを添加する。各部を力強く攪拌しながら、ピペットを用いて1M塩化水素酸3.5gを各部に滴下する。混合物を室温で更に5～6時間攪拌した後、2種のコーティング組成物が得られる。これらの組成物は無色の溶液であり、保存期限は室温で最長2～4週間である。

20

## 【0091】

2種の組成物を上記のようにビスフェノールAポリマーボネット基板に塗布して、100で3時間、または125で2時間硬化させる。以下の表は、500回転のテーパー試験（CS10磨耗輪、500g荷重／磨耗輪）に基づく耐磨耗性の結果を列挙している。

30

## 【0092】

【表2】

組成物	硬化条件	透明度%
第1部	100°C/3 時間	96.7
	125°C/2 時間	98.4
第2部	100°C/3 時間	94.0
	125°C/2 時間	96.4

40

## 実施例9

この実施例は、トリメトキシシリル化エチレンジアミンと、異なる濃度のメチルトリメトキシシランとを含有する硬化性組成物の生成を例示している。

## 【0093】

100m1三角フラスコに、テトラエトキシシラン13.6g、トリメトキシシリル化エチレンジアミン4.0g（実施例10で生成）、1-メトキシ-2-プロパノール12.0g、水6.0g、およびエタノール4.0gを充填する。混合物を（電磁攪拌機を用いて）室温で24～48時間攪拌して塩基性加水分解に供すると、粘性の乳濁液が得られ

50

る。その乳濁液を2等分する。第1部にトリメトキシシリル化エチレンジアミン2.0gおよびメチルトリメトキシシラン2.0gを添加する。第2部にトリメトキシシリル化エチレンジアミン2.0gおよびメチルトリメトキシシラン4.0gを添加する。各部を力強く攪拌しながら、ピペットを用いて1M塩化水素酸約3.5gを滴下する。5~6時間反応させた後、2種の乳濁したコーティング組成物が得られる。室温では1部は保存期限が最長約7~8日であり、2部は保存期限が少なくとも約4週間である。

#### 【0094】

2種の組成物を上記のようにビスフェノール-Aポリカーボネート基板に塗布し、80度で3時間、100度で3時間、または125度で2時間硬化させて、透明度の高いコーティングを得る。以下の表は、500回転のテーバー試験(CS10磨耗輪、500g荷重/磨耗輪)に基づく耐磨耗性の結果を列挙している。

#### 【0095】

【表3】

組成物	硬化条件	透明度%
第1部	80°C/3時間	96.7
	100°C/3時間	97.8
	125°C/2時間	99.2
第2部	80°C/3時間	84.9
	100°C/3時間	92.5
	125°C/2時間	98.1

#### 実施例10

この実施例は、トリメトキシシリル化エチレンジアミンとフェニルトリメトキシシランとを含有するコーティング組成物を、トリメトキシシリル化エチレンジアミンとメチルトリメトキシシランとを含有する組成物と比較するものである。

#### 【0096】

100ml三角フラスコに、テトラエトキシシラン27.2g、トリメトキシシリル化エチレンジアミン16.0g(実施例1で生成)、1-メトキシ-2-プロパノール24.0g、水12.0g、およびエタノール6.0gを充填する。混合物を電磁攪拌機によって室温で攪拌し、塩基性加水分解に供する。48時間後にわずかに乳濁した液体が得られる。その乳濁液を2等分する。第1部にメチルトリメトキシシラン4.0gを添加する。第2部にフェニルメトキシシラン4.0gを添加する。各混合物を室温で急速に攪拌して、pHが3~5の範囲になるまでピペットを用いて各部に1M塩化水素酸約7gを滴下する。更に5~6時間反応させた後、2種のコーティング組成物が得られる。室温ではこれらの組成物の保存期限は、少なくとも約4~6週間である。

#### 【0097】

2種の組成物を上記のようにビスフェノール-Aポリカーボネート基板に塗布し、125度で2時間硬化させる。以下の表は、500回転のテーバー試験(CS10磨耗輪、500g荷重/磨耗輪)に基づく耐磨耗性の結果を列挙している。

#### 【0098】

10

20

30

40

【表4】

組成物	硬化条件	透明度%
第1部	100°C/ 3 時間	97.8
	125°C/ 2 時間	99.3
第2部	100°C/ 3 時間	95.2
	125°C/ 2 時間	97.5

10

本発明の特別な実施形態を数例記載したが、当業者は様々な別法、変更、および改良を容易に行えるであろう。この開示によって明らかになるように、そのような別法、変更、および改良は、本明細書に記載されてはいないが本明細書の説明の一部であり、本発明の精神および範囲に含まれるものである。したがって前述の説明は例示に過ぎず、これに限定されるものではない。本発明は、以下のクレームおよびその同等物の定義によってのみ限定される。

---

フロントページの続き

(72)発明者 リー、チェンホン

アメリカ合衆国 28403 ノースカロライナ州 ウィルミントン ミル クリーク コート  
405 - シー

審査官 富永 保

(56)参考文献 特表平09-503780(JP,A)

特開平10-317159(JP,A)

特開平06-080931(JP,A)

米国特許第05206285(US,A)

特開平06-340819(JP,A)

特開平04-318021(JP,A)

特開平01-108272(JP,A)

特開2001-131243(JP,A)

特開平08-337788(JP,A)

国際公開第2000/021967(WO,A1)

特表平06-510740(JP,A)

特開平03-184986(JP,A)

特開平03-184985(JP,A)

特開昭53-135621(JP,A)

特開平08-199132(JP,A)

西獨国特許出願公開第01114642(DE,A)

Chemical Abstracts,vol.71,abs.no.124571,CA 71:124571

Boberski, William G.; Seiner, Jerome A.; Petracca, Victor G., Reducing the viscosity of magnesia cements with organosilicon compounds, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development , 1982年, 21(4), 531-3

Petrinin, M. A.; Gil'dengorn, V. D.; Nazarov, A. P., Anionic activation of aluminum in the presence of adsorbed ion exchangers, Zashchita Metallov , 1994年, 30(2), 155-6

2

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

CPlus(STN)

REGISTRY(STN)