

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權

①西元1999年8月20日

②西元2000年6月15日

①19939152.1

②10028847.2

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (/)

本發明係關於無機塗被組合物，以環狀碳矽氧烷、無機聚縮合物及 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷為基礎，並且也係關於其製法與其用途以及其所得之無黏性塗層。

以環狀矽氧烷為基礎之無機塗層已長時間敘述於此藝
5 中，並且因為其性質而在許多領域中受重視。大都由無規分佈之 T、D 及 M 單元、以及一部分的 Q 單元所組成之矽酮樹脂漆，是從相對應之氯矽烷中藉著直接或間接水解的輔助而產生。矽烷水解以形成寡聚矽氧烷的步驟是續以縮合步驟，而形成有機聚矽氧烷樹脂，所謂的”稠化”。該生產製程敘述
10 於例如：W. 諾爾(Noll)的”矽酮之化學與技術(Chemie und Technologie der Silicone)”，VCH-微爾拉各(Verlag)出版，1968年及我們時代的化學(Chemie in Unserer Zeit)，23冊，(1989年)，86-99頁。矽酮樹脂的技術及性質也摘要於其中。可產生機械上可負載之硬的、但易碎塗層，特別是用純的甲
15 基矽酮樹脂。為了得到最終的性質，矽酮樹脂漆必須在從 180 至 230°C 的溫度下烘烤。

對照於矽酮樹脂的生產，在溶膠製程的情況下，寡聚矽氧烷溶膠是以烷氧基矽烷之水解及縮合而產生，無後續的”稠化”。與矽酮樹脂比較，該溶膠具有數量多出很多之反應性
20 SiOH 或 SiOR 基團，並且由於較高比例的 Q 單元而擁有較高的交聯密度。溶膠塗層系統具有已知之矽酮樹脂的正面性質，如：高熱穩定性、對溶劑及許多日常使用之液體的抵抗性、無黏性的作用及對氣候的抵抗性。因其較高的反應性及

五、發明說明(2)

交聯密度，溶膠塗層可在較低的溫度下固化，從約 80°C 至約 130°C，並且其在硬度及機械穩定性上勝過矽酮樹脂漆。

縮合交聯溶膠塗層系統的缺點是其較低的固體含量或更確切的是其高 VOC 含量。溶膠漆的固體含量通常是介於 5 10 及 50 重量%之間，通常在最多 30 重量%左右。然而，減少揮發性有機化合物(VOC)在塗層工業上的需求有增加的趨勢。現存之溶膠塗層系統的另外一個缺點是其由於低彈性的斷裂趨勢。因此其只以幾微米的薄層厚度被塗被。另外，在許多用途上，例如：提供在建築物、大型車輛及火車上防塗鴉 10 的保護，如果無機溶膠系統已在室溫固化期間得到該性質，其將是優越的。

因此存在對無上述缺點而有所敘優點之無機溶膠系統的需求。

此技藝之敘述包含在某些限制內、經由用來產生塗被組 15 合物之矽烷及添加物的種類及份量比率，來變化溶膠漆的彈性及硬度。在美國專利-A 4,624,870 中，甲基三烷氧基矽烷以膠狀 SiO_2 水解。經由 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 單元對 SiO_2 單元的比率來控制性質。美國專利-A 3,986,977、美國專利-A 4,027,073 及歐洲專利-A 358 011 敘述有機官能基烷基三烷氧基矽烷-如： 20 甲基三烷氧基矽烷、縮水甘油基氧丙基三烷氧基矽烷或甲基丙烯基氧丙基三烷氧基矽烷及四乙氧基矽烷(TEOS)，以及可選擇之無機那米(nano)顆粒的(共)水解。在這些系統中，性質可經由有機官能基矽烷的種類及對整體組合物的比例來控

五、發明說明(3)

制。在美國專利-A 4,324,712 中，塗被組合物之斷裂的趨勢是以添加 0.5 至 5% 之直線官能基寡聚矽氧烷到由烷基三烷氧基矽烷及膠狀 SiO_2 之(共)水解物來減低。在專利合作條約(PCT)98/52992 及 94/06807 中，多官能基、較佳為環狀的有

5 機矽氧烷被用於有機塗層的改質。

此技藝之敘述也是前述之塗被組合物之疏水及/或疏油的改質，是藉著添加含氟組份，以含氟烷氧基矽烷為較佳。此塗層以良好的無黏性質而被區別，並且敘述於例如：德國專利-A 41 14 184 及世界專利 99/03941 中。

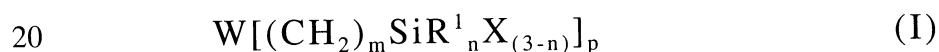
10 然而，根據此藝之敘述的已知所有縮合交聯溶膠系統，存在至少一個上述的缺點，而排除了在許多領域中之延用。

因此本發明的目的是可獲得無機溶膠塗層，其不顯示前述之缺點。本發明的另一個目的是包含獲得一個適當的方法來生產根據本發明之塗被組合物。

15 本發明是以令人驚訝的觀察為基礎，以進行本發明而達到該目的之塗被組合物，可經由環狀碳矽烷及/或碳矽氧烷、無機聚縮合物及 α, ω -官能基直線寡聚矽氧烷的組合而得到。

本發明接著提供塗被組合物，包含：

I) 通式(I)之多官能基的碳矽烷及/或碳矽氧烷：



及/或其(部分)縮合產物，而

R^1 C_1 - C_{18} 烷基及/或 C_6 - C_{20} 芳基，其中在分子中的 R^1 是

相同或不同的，

五、發明說明(4)

X 選自包含 OH、C₁-C₄ 烷氧基、C₆-C₂₀ 芳氧基、C₁-C₆ 醯氧基的殘基，以 OH、甲氧基或乙氧基為較佳，

n 0 至 2，

m 2 至 6，

5 p ≥2 的整數且

W 直線、環狀或有分支的矽烷及/或矽氧烷，

II) 一或多個通式 (II) 之可水解化合物的聚縮合產物：



而

10 M Si、B、Al、Ti、Zr、V、Zn，Si 為較佳

R² 相同或不同之不可水解的 C₁-C₁₄ 烷基殘基、或 C₆-C₂₀ 芳基殘基，其經選自包含 O、N、S、P 的至少一員取代，

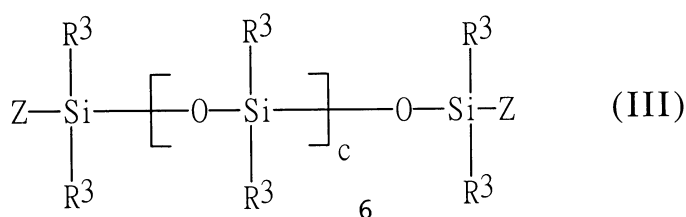
Y 可水解之基團，較佳為 C₁-C₈ 烷氧基或 C₂-C₈ 醯氧基，
15 C₁-C₂ 烷氧基為特佳，

a 0 至 3，較佳為 0 至 1，

b 1 至 4，其中 a+b 等於 3 或 4

且在 OH 官能基溶劑中的固體含量為至少 40 重量%，較佳為至少 50 重量%。

20 III) 通式 (III) 之 α,ω-官能基直線寡聚矽氧烷：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

而

Z 羥基或 C₁-C₄ 烷氧基

R³ C₁-C₁₈ 烷基或烯基，其中在分子中的 R³ 是相同或不同的，

5 c 1 至 60，較佳為 3 至 25，

IV) 選自包含酸性、鹼性或金屬觸媒的觸媒，較佳為選自包含如：鹽酸、硫酸、對-甲苯磺酸、三氟醋酸、三氟甲烷磺酸、醋酸或甲酸的酸類；

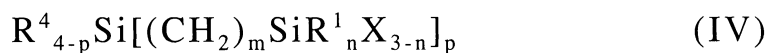
以及可選擇之

10 V) 無機填充物及/或無機那米顆粒，及

VI) 適於塗層技術之習用輔助物質。

根據本發明之塗被組合物顯示溶劑含量最多為 50 重量 %，較佳為最多 40 重量 %。其可以無瑕的方式塗被成乾燥層厚度清楚地大於 30 微米，並且在室溫下固化。固化的薄膜
15 是透明且有彈性的。其為疏水的並且擁有良好的無黏性質。

在本發明意圖內之適當的通式(I)多官能基碳矽烷及/或碳矽氧烷為通式(IV)之矽烷：



及/或其(部分)縮合產物，而

20 R¹ C₁-C₁₈ 烷基及/或 C₆-C₂₀ 芳基，其中在分子中的 R¹ 是相同或不同的，

R⁴ C₁-C₁₈ 烷基及/或 C₆-C₂₀ 芳基，

X 選自包含 OH、C₁-C₄ 烷氧基、C₆-C₂₀ 芳氧基、C₁-C₆

五、發明說明(6)

醯氧基的殘基，以 OH、甲氧基或乙氧基為較佳，

m 2 至 6

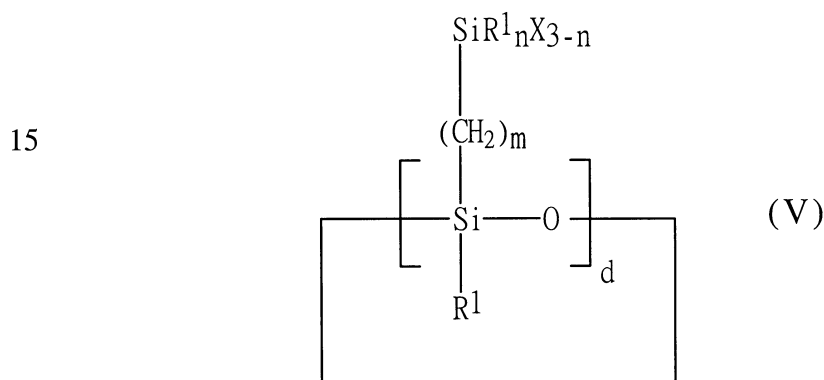
n 0 至 2，且

p 4、3 或 2。

5 在本發明之另一個具體實施例中，通式(I)之多官能基碳矽烷及/或碳矽氧烷是矽烷類，其中 W 是由選自單官能基單元 M 或雙官能基單元 D 的至少兩個結構單元所組成，以及另外小量的三官能基單元 T 或四官能基單元 Q 及/或縮合產物及/或其(部分)縮合產物。

10 根據本發明之矽烷類較佳地顯示(數量平均)分子量在 300 及 5,000 之間。

在本發明之一個較佳具體實施例中，通式(I)之多官能基碳矽烷及/或碳矽氧烷是通式(V)之環狀矽烷類：



及/或其(部分)縮合產物，

20 而

R¹ C₁-C₁₈ 烷基及/或 C₆-C₂₀ 芳基，其中在分子中的 R¹ 是相同或不同的，

X 選自包含 OH、C₁-C₄ 烷氧基、C₆-C₂₀ 芳氧基、C₁-C₆

五、發明說明 (7)

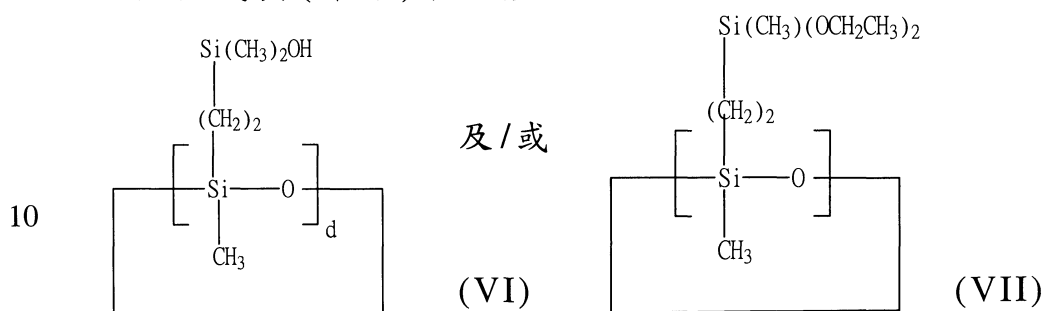
醯氧基的殘基，以 OH、甲氧基或乙氧基為較佳，

d 3 至 6，較佳為 4

n 0 至 2，

m 2 至 6。

- 5 在根據本發明之塗被組合物的一個特佳具體實施例中，多官能基碳矽烷及/或碳矽氧烷是通式 (VI) 及/或 (VII) 之化合物或其(部分)縮合產物：



而 d 等於 3、4、5 或 6，以 4 為較佳。

- 15 縮合產物及(部分)縮合產物被了解成平均寡聚物或聚合物，其是從至少兩個通式 (I) 的分子形成，可選擇的是在 X 基團水解及後續縮合之後，伴隨 Si-O-Si 鍵形成。

幾個通式 (I) 之多官能基碳矽烷及/或碳矽氧烷也可被包含於根據本發明之塗被組合物中。

- 20 通式 (II) 之可水解化合物較佳的是烷氧基矽烷類 $\text{R}^2_a\text{Si}(\text{Y})_{(b)}$ (較佳 a 為 0 或 1，且其中 R^2 、Y 具有與式 (II) 相關的前述意義) 或其混合物。特佳的烷氧基矽烷類是四乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷及/或苯基三乙氧基矽烷。

較佳的通式 (III) α, ω -官能基直線寡聚矽氧烷是羥基為終端之聚二甲基矽烷類，以具有 OH 含量從 0.8 至 9 的那些為

五、發明說明 (8)

特佳。

本發明同樣地提供從通式(II)之可水解化合物及通式(III) α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷所形成之聚縮合產物。在此情況下，烷氧基矽烷類 $R^2_aSi(Y)_{(b)}$ (較佳 a 為 0 或 1，且其中
5 R^2 、Y 具有與式(II)相關的前述意義)或其混合物是較佳地用做通式(II)之可水解化合物，四乙氧基矽烷為特佳。可加入一部份包含於根據本發明之塗被組合物中的 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷到聚縮合產物中，並且添加所餘的部份當做分別組份。

10 包含於根據本發明之塗被組合物中的聚縮合產物顯示固體含量至少為 40 重量%，較佳為至少 50 重量%。提到溶劑，以沸點高於 110°C 且閃點至少 30°C 的 OH 官能基溶劑為較佳。適當的溶劑例如：1-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-甲氧基-2-丙醇或二丙酮醇。

15 提到觸媒，可使用在矽化學中已知的所有縮合觸媒，例如：W. 諾爾 (Noll) 的 "矽酮之化學與技術 (Chemie und Technologie der Silicone)"，VCH-微爾拉各 (Verlag) 出版，威漢 (Weinheim)，1968 年所述的。適當的觸媒例如：有機金屬化合物，如：羧酸、醇酯類及苯酯類的鹽類；螯合特色之錯合化
20 合物；鹼性觸媒，如：鹼性氫氧化物、胺類、鹼性矽烷醇酯類、四級氫氧化銨類；及酸性觸媒。酸性觸媒可以是路易斯 (Lewis) 酸或質子酸類，如：鹽酸、硫酸、對-甲苯磺酸、三氟醋酸、三氟甲烷磺酸、醋酸或甲酸。該觸媒較佳為酸，以對-甲苯磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(9)

酸為特佳。該觸媒可以溶液的形式被使用，較佳是在與組合物已包含的相同溶劑中。

另外的組份也可與根據本發明之塗被組合物混合。例如：無機填充物及/或無機那米顆粒可當做組份(V)被添加。習知此藝者已知添加無機那米顆粒-如：金屬或半金屬氧化物、或元素 Si、Al 或 Ti 的水合物-的結果會改進塗層的機械性質。適於塗層技術之習用輔助物質也可添加做為組份(VI)。習用輔助物質是已知用來產生漆及塗料的所有添加物質，例如：無機及/或有機顏料；漆添加物，如：分散劑、流動控制劑、增稠劑、除泡劑及其他輔助添加物、黏著劑、殺黴菌劑、殺菌劑、穩定劑或抑制劑。當使用根據本發明之塗被組合物時，例如：用來保護海水逆流之無黏塗層，慣用輔助物也包括來自習知技藝中之已知脫模或易熔添加物。這些通常是疏水、無官能性的添加物，其可在其作用期間擴散到塗層的邊界表面，並且減少其表面張力。適當的脫模或易熔添加物是例如：矽酮油類、有機油類、蠟、石蠟或石蠟膠。當然也可添加前述組份的混合物。

在本發明之一個較佳具體實施例中，根據本發明之塗被組合物包含：

- 20 I.20 至 70 重量%之通式(I)多官能基碳矽烷及/或碳矽氧烷，較佳為通式(V)及/或(VI)的化合物或其(部分)縮合產物，
- II.10 至 70 重量%之一或多個通式(II)可水解化合物的聚縮合產物，較佳為至少一個可水解的 Si 化合物，以四乙氧基矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

烷、及/或甲基三乙氧基矽烷及/或苯基三乙氧基矽烷為特佳，在 OH-官能基溶劑中的固體含量為至少 40 重量%，較佳為至少 50 重量%，因此該聚縮合產物也可包含 α, ω -官能基直線寡聚矽氧烷，

- 5 III. 5 至 50 重量%之通式(III) α, ω -官能基直線寡聚矽氧烷，其中後者可以全部或部分包含於由通式(II)可水解化合物所形成之聚縮合產物中。

IV. 0.5 至 20 重量%之觸媒溶液，較佳為對-甲苯磺酸，溶解於有機溶劑。

- 10 但書為組份(I)至(IV)的添加高至 100 重量%，以及可選擇的：
V. 無機填充物及/或無機那米顆粒，及
VI. 適於塗層技術之習用輔助物質。

份量是習用於塗層技術之份量。表示“份量是習用於塗層技術之份量”，要了解意為：組份(V)及(VI)對組份(I)至(IV)的比率

- 15 是不大於 1:1。

根據本發明之塗被組合物的優點是：至少包含於該塗被組合物中的組份(I)至(IV)，在根據本發明之限制內是可以任何隨意比率互相互溶的。可從該塗被組合物中產生之塗層的性質，後續可以簡單的方式變化個別組份而適應特別的需求。以增加 α, ω -官能基直線寡聚矽氧烷的比例，彈性及疏水性可增加。相對於通式(II)可水解化合物之聚縮合產物的增加比例，會改進該塗層的機械性質。

- 20 因為該塗被組合物之組份(I)、(II)及(III) 包含可水解及

五、發明說明 (II)

可縮合的基團，在完全固化之塗層中的該組份，在其結構上、以及用於塗層生產之塗被組合物其百分比比例上有不同。

本發明進一步提供生產根據本發明之塗被組合物的方法，其特徵為：在第一個方法步驟中，在固體含量至少為 40 重量%、較佳為至少 50 重量%之 OH-官能基溶劑中，從通式 (II) 之可水解化合物及可選擇之通式 (III) α, ω -官能基直線寡聚矽氧烷所形成的聚縮合產物，以溶膠製程的方式產生，並且在第二個方法步驟中，在第一個方法步驟中從組份 (II) 及可選擇之 (III) 所產生的聚縮合產物，與組份 (I)、可選擇之組份 (III) 及 (IV)、和其他組份 (V) 及 (VI) 一起均勻攪拌。

通式 (I) 之多官能基的碳矽烷及/或碳矽氧烷，其中 W 是由選自單官能基單元 M 或雙官能基單元 D 的至少兩個結構單元所組成，以及額外小量的三官能基單元 T 或四官能基單元 Q 及/或縮合產物及/或其(部分)縮合產物，通常可經由兩個合成路徑獲得。在一個合成路徑中，氫-官能基的矽烷或矽氧烷被用做起始化合物 W。在另一個合成路徑中，乙烯基-官能基的矽烷或矽氧烷被用做起始化合物 W。適當的氫-或乙烯基-官能基的矽烷或矽氧烷是商業上可獲得的，或可以矽酮技術中已知的直接或間接水解或平衡製程中，從適當的矽烷或矽氧烷產生。在氫-官能基起始化合物 W 的情況下，根據通式 (I) 之 $W[(CH_2)_m SiR^n X_{(3-n)}]_p$ 基團使用鉑觸媒而添加到 W 上，做為相對應之烯基-官能基矽烷。如果乙烯基-官能基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

矽烷或矽氧烷被用做起始化合物 W，則使用相對應之氫矽烷。若需要，自由基 X 然後可在後續的步驟中以對習知此藝者已知的直接或間接水解而被導入。合成的原理更詳細地在歐洲專利-A 866086、世界專利 94/06 807 及德國專利-A 196 03 241 中解釋。

通式(IV)多官能基碳矽烷的生產被敘述於歐洲專利-A 743 313 中，例如：通式(V)及(VI)之多官能基碳矽烷較佳地可根據歐洲專利-A 866 086、德國專利-A 196 03 241 及世界專利/98/52992 所述之方法而獲得。

10 根據本發明，從通式(II)可水解化合物形成之聚縮合產物的生產是以此方式完成：在第一個方法步驟中，以在溶膠技術中習用的方式，將通式(II)可水解化合物水解並且以添加水及觸媒、和可選擇的溶劑來縮合。對水解而言，特優的是若所

15 添加的水對可水解基團 Y 的莫耳比率在從 0.3:1 至 0.7:1 的範圍內，較佳是在從 0.45:1 至 0.55:1 的範圍內。提到觸媒，較佳為混合相對於反應混合物的 250 及 1,000 百萬分之一部分之間的酸。在完成反應之後，聚縮合產物以鹼中和，並且添加沸點高於 110°C 且閃點至少 30°C 的 OH 官能基溶劑。適當的溶劑例如：1-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-甲氧基-2-丙醇或二

20 丙酮醇。然後蒸餾進行到高至所需固體含量為至少 40 重量%，較佳為至少 50 重量%。以中和結果產生的鹽被過濾掉。

本發明之方法的另一個具體實施例是從較佳之 $R^2_aSi(Y)_{(b)}$ (較佳 a 為 0 或 1，且其中 R^2 、Y 具有與式(II)相關

五、發明說明(13)

的前述意義)或其混合物來生產聚縮合產物，特佳是從四乙氧基矽烷及 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷。在生產聚縮合產物之期間，可使用完整份量或只有一部份之包含於塗被組合物中的 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷。優越的是：以溶劑-較佳為乙醇-來稀釋烷氧基矽烷 $R^2_aSi(Y)_{(b)}$ 及 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷的混合物。水解及縮合是以習用於溶膠技術中的方式來完成。然而，證明優越的是：若在中和及高沸點溶劑添加之後，進一步的攪拌進行至少 60 分鐘，較佳地在升溫下。添加 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷的結果是方法中所餘的參數或在產物加工上不發生改變。

令人驚訝的是：以根據本發明之方法、從較佳烷氧基矽烷 $R^2_aSi(Y)_{(b)}$ 及可選擇之 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷所產生的聚縮合產物，是透明的溶液或分散液，儘管固體含量為至少 40 重量%，較佳為至少 50 重量%，並且在室溫下可儲存超過幾個月的時間。

在根據本發明之方法中，包含於該塗被組合物中的組份可就在塗覆之前互相攪拌在一起。在根據本發明之方法的一個較佳具體實施例中，儲存時穩定的 2-組份調配物可從根據本發明之組份(I)至(IV)、以及可選擇之另外組份(V)及/或(VI)產生。在此情況下，較佳的是：通式(I)之多官能基的碳矽烷及/或碳矽氧烷為通式(V)之環狀矽氧烷，其中 X 是甲氧基或乙氧基。例如：混合物可從儲存時穩定的組份(I)、(II)及(III)中產生，在塗覆之前藉著在習用於塗層技術中的方法使組份(IV)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

在其中作用。

本發明進一步提供根據本發明之塗被組合物的使用，用於在無機或有機材質或目標物之塗層的生產。

5 本發明同樣地提供無黏性塗層，其以根據本發明之塗被組合物塗覆於無機或有機材質或目標物上而得到，以保護後者有效地免於灰塵、塗鴉或海生植物生長。

例如：建築物、大型車輛及火車之類的表面，可以被提供有效且持久的保護，使得其可以簡單的方式免於塗鴉，而在底面上留下任何殘跡，並且對後者無任何損害。在漆過的表面上，例如：地下鐵火車或電車或區域火車的那些，根據本發明之塗被組合物可塗覆到表漆上，做為額外的保護層。在吸收性底部礦物表面的情況下，例如：通常是建築物的情況，優越的是塗覆一個適當中間層。適當中間層是例如：根據德國專利-A 197 15 427 教導中所敘述的水性 2-組份胺基甲酸酯類黏合劑。

10

15

因為該塗被組合物已在室溫下固化，不能或必須不曝露升溫下的材質或目標物也可被塗覆。例如：此情況為使用根據本發明之塗被組合物做為抗逆流的塗層、或其用做尚未使用於工廠的抗塗鴉塗層。但該塗層也可在升溫下以加速的方式固化。當塗覆之塗被組合物硬化時，被保護的表面是高度疏水的，並且具有有效的無黏性質。結果是：不只是塗鴉不黏附或很難黏赴到底面上，因此減少其對噴漆者的吸引力，其也可以無殘留的方式、使用高壓清潔裝置以塗鴉移除劑及水移

20

五、發明說明 (15)

除。以根據本發明之塗被組合物塗覆的表面，也有效地保護免於溶劑的損害，因此延長維護工作之間的間隔。由於與習知技藝比較之低溶劑含量，該塗被組合物也可用在許多 VOC 指示限制溶劑含量的領域。根據本發明之塗被組合物的塗覆

5 可以習知的方法進行，如：噴霧、粉刷、浸泡、流動塗被、轉動塗被或刮刀塗被。

實例

以類似於專利合作條約/98/52992 之實例 2 的方式產生乙氧基官能基之矽氧烷，被用做多官能基羰矽氧烷。

10 實例 1

溶解於 400 克乙醇中之 1,000 克(4.8 莫耳)四乙氧基矽氧烷，在添加 810 百萬分之一部份之 HCl 及 173 克(9.6 莫耳)H₂O 之後被水解並預縮合。該反應混合物先是混濁，從室溫加熱到約 65°C 幾分鐘之後，並變得澄清。該混合物被有攪拌地容

15 許冷卻到室溫，添加酸來中和，並且添加 400 克的正-丁醇。在減壓下，溶劑在高至 70°C 被蒸餾掉。在過濾之後，聚縮合的產物以澄清液體的形式累積，固體含量為 64.5 重量%。對進一步的使用而言，以丁醇調整到固體含量為 50 重量%。聚縮合產物在室溫下可儲存幾個月的時間。

20 實例 2

與實例 1 相同的步驟，不同的是在中和之後添加正-戊醇。澄清聚縮合產物的固體含量為 48 重量%的份量。該聚縮合產物在室溫下可儲存幾個月的時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

實例 3

與實例 1 相同的步驟，不同的是以 186 克(10.33 莫耳) H_2O 來水解 1,000 克(4.8 莫耳)四乙氧基矽烷及 85.7 克(0.48 莫耳)甲基三乙氧基矽烷。

5 實例 4

與實例 1 相同的步驟，不同的是以 186 克(10.33 莫耳) H_2O 來水解 1,000 克(4.8 莫耳)四乙氧基矽烷及 68.5 克(0.385 莫耳)甲基三乙氧基矽烷及 23.12 克(0.096 莫耳)苯基三乙氧基矽烷。

10 實例 5

1,000 克(4.8 莫耳)四乙氧基矽烷及 OH 含量約為 7.5% 之 480 克的 α, ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷，溶解於 400 克乙醇中，並以添加 620 百萬分之一部份之 HCl 及 173 克(9.6 莫耳) H_2O 水解且預縮合。該反應混合物先是混濁，從室溫加熱到約 65°C 幾分鐘之後，並變得澄清。該混合物被有攪拌地容許冷卻到室溫，添加酸來中和、添加 760 克的正-丁醇並且在 70°C 下進行攪拌一小時。在減壓下，溶劑在高至 70°C 被蒸餾掉。在過濾之後，聚縮合的產物以澄清液體的形式累積，固體含量為 50.7 重量%。聚縮合產物在室溫下可儲存幾個月的時間。

比較例 1

(包含不根據本發明 OH 含量之 α, ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷的水解化物)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

與實例 5 相同的步驟。取代 OH 含量約為 7.5% 之 α, ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷，而是使用相同份量之 OH 含量約為 0.2% 之 α, ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷。在蒸餾掉溶劑後，該反應混合物形成膠並固化。

5 根據本發明之塗被組合物

實例 6

根據在世界專利 PCT/98/52992 之實例 2 所產生之 63.3 重量% 的乙氧基官能性矽氧烷，與 12.7 重量% 之從實例 1 所產生的聚縮合產物、12.7 重量% 之 OH 含量約為 7.5% 的 α, ω -
 10 羥基官能性聚二甲基矽氧烷及對-甲苯磺酸於正-丁醇中約 2% 的溶液有攪拌地混合。該混合物具有溶劑含量 18 重量% 以及固體含量 61 重量%。以醫生用刮刀將其塗覆到玻璃板上，層厚為 100 微米，並且在室溫下乾燥 24 小時。塗層為透明的。該塗層不以艾丁(Edding)(艾丁 850)所產生之永久標
 15 記濕潤。在塗覆 24 小時之後，標記可以無清潔劑輔助的抹布移除。

實例 7

與實例 6 相同的步驟，除了是 53.2 重量% 的乙氧基官能基矽氧烷、12.8 重量% 之實例 1 中的聚縮合產物、10.6 重量
 20 % 之 OH 含量約 7.5% 的 α, ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷、1.0 重量% 的 3-巰基丙基三乙基矽氧烷、0.3 重量% 的 Byk 306、3.2 重量% 的正-丁醇及 18.9 重量% 之對-甲苯磺酸於 2-乙基己醇中約 2% 的溶液被混合在一起。該混合物具有固體含量為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

54 重量%。

實例 8

與實例 6 相同的步驟。然而，53.7 重量%的乙氧基官能基矽氧烷、來自實例 5 之 40.3 重量%的聚縮合產物及 6 重量%之對-甲苯磺酸於正-丁醇中約 2%的溶液被互相混合。塗層為透明的。該混合物具有溶劑含量 26 重量%及固體含量 55.5 重量%。該塗層不以艾丁(Edding)(艾丁 850)所產生之永久標記濕潤。在塗覆 24 小時之後，標記可以無清潔劑輔助的抹布移除。

10 實例 9

與實例 6 相同的步驟。然而 57.4 重量%的乙氧基官能基矽氧烷、30.9 重量%之來自實例 5 的聚縮合產物及 11.7 重量%之對-甲苯磺酸於正-丁醇中約 2%的溶液被互相混合。塗層為透明的。該混合物具有溶劑含量 27 重量%及固體含量 53.3 重量%。該塗層不以艾丁(艾丁 850)所產生之永久標記濕潤。在塗覆 24 小時之後，標記可以無清潔劑輔助的抹布移除。

實例 10

與實例 6 相同的步驟。然而，22.5 重量%的乙氧基官能基矽氧烷、67.4 重量%之來自實例 5 的聚縮合產物及 10.1 重量%之對-甲苯磺酸於正-丁醇中約 2%的溶液被互相混合。塗層為透明的。該混合物具有溶劑含量 44 重量%及固體含量為 49 重量%。該塗層不以艾丁(艾丁 850)所產生之永久標記濕潤。在塗覆 24 小時之後，標記可以無清潔劑輔助的抹布移

五、發明說明 (19)

除。

實例 11

使用與實例 6 相同的步驟，除了 48.2 重量%的乙氧基官能基矽氧烷，11.6 重量%之來自實例 5 的聚縮合產物、38.6 重量%之 OH 含量約 7.5%的 α,ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷及 1.6 重量%之對-甲苯磺酸於正-丁醇中約 2%的溶液被混合在一起。該混合物具有溶劑含量 7.5 重量%及固體含量 76 重量%。塗層為透明的。不以來自艾丁(艾丁 850)之永久標記黏附到該塗層。在其塗覆 24 小時之後，該標記可以不使用任何清潔劑而以抹布移除。

比較例 2

(不包含 α,ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷的塗被組合物)

與實例 6 相同的步驟。然而，30.8 重量%的乙氧基官能基矽氧烷、55.4 重量%之來自實例 1 的聚縮合產物及 13.8 重量%之對-甲苯磺酸於正-丁醇中約 2%的溶液被互相混合。該混合物具有溶劑含量 41.5 重量%及固體含量 48 重量%。在塗覆 24 小時之後，該標記留下明顯的陰影。

比較例 3

(包含不根據本發明 OH 含量之 α,ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷的塗被組合物)

使用與實例 6 中相同的步驟。取代 OH 含量約為 7.5%之 α,ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷，而是使用相同份量之 OH 含量約為 0.1%之 α,ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷。該混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

是不相容的。

比較例 4

(不包含多官能基矽烷及/或矽氧烷的塗被組合物)

來自實例 1 之 20 重量%的聚縮合產物、75 重量%之來自
5 實例 5 的聚縮合產物及 5.0 重量%之對-甲苯磺酸於正-戊醇中
約 2%的溶液被有攪拌地混合在一起。該混合物具有溶劑含
量 52.5 重量%及固體含量為 47.5 重量%。在塗覆 24 小時之
後，偵測到相當的斷裂形成。

比較例 5

10 (不包含多官能基矽烷及/或矽氧烷的塗被組合物)

87 重量%之來自實例 1 的聚縮合產物、4.4 重量%之 OH
含量約 7.5%的 α,ω -羥基官能性聚二甲基矽氧烷及 8.6 重量%
之對-甲苯磺酸於正-戊醇中約 2%的溶液被有攪拌地混合在
一起。該混合物具有溶劑含量 52.2 重量%及固體含量為 47.8
15 重量%。在塗覆 24 小時之後，相當的斷裂形成被偵測到。

保護表面防塗鴉的塗被組合物：

比較例 6

為了比較的目的，使用高級的水性 2-組份胺基甲酸酯表
塗之組合物，用來塗覆大型車輛及火車：

1.多醇	43.3 重量%貝海卓(Bayhydrol)VPLS 2235/1
2.聚異氰酸酯	13.3 重量%貝海卓(Bayhydrol)VPLS 2319
3.顏料	13.4 重量%
4.添加物及溶劑	29.9 重量%

20

22

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

組份 1(多醇):

45%聚丙稀酯分散於水/溶劑 100/2-丁氧基乙醇中，其以二甲基乙醇胺中和，比率：約 45.6:4.4:1.4，OH 含量為 3.3%，以固體樹脂為基礎。

5 組份 2(聚異氰酸酯):

以 100%六亞甲基二聚異氰酸酯為基礎之親水基脂族聚異氰酸酯，NCO 含量為 18.0%。

組份 3(顏料):

1.7 重量%之伊格任紅 BO(Irgazine Red BO)[西巴特用化學品/巴索(Ciba Specialty Chemicals/Basle)]、2.5 重量%之派利根澄(Paliogen Orange) L 2930 HD[巴司夫公司/路威根哈芬(BASF AG/Ludwigshafen)]、4.2 重量%之斯可波黃(Sicopal Yellow) L 1600[巴司夫公司/路威根哈芬(BASF AG/Ludwigshafen)]、5.0 重量%之抹布朗克飛斯(Blancfixe) M[薩蘭奔化學公司/杜伊司伯格(Sachtleben Chemie GmbH/Duisburg)]。

組份 4(添加物及溶劑):

1.0 重量%之瑟分濃(Surfynol) 104 於 50%濃度之丁二醇[空氣產品公司，荷蘭 BV/優確特(Air Products Nederland BV/Utrecht)]中、0.1 重量%之伯趣格(Borchigel) PW 25 於 25%濃度之丙二醇/水[伯趣斯公司/曼漢(Borchers GmbH/Monheim)]中、1.0 重量%之貝希龍(Baysilone) VPAI 3468:3466(3:7 於 10%濃度之丁氧基中)[伯趣斯公司/曼漢

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

(Borchers GmbH/Monheim)]、2.0 重量%之伯趣根(Borchigen) SN 95(於 25%濃度之水) [伯趣斯公司 / 曼漢 (Borchers GmbH/Monheim)]中、22.4 重量%之脫礦水、3.4 重量%之丁氧基。

5 實例 12

在 DIN 4 杯中準備使用之實例 7 塗被組合物的流出時間測試：

混合之後的時間 水性 2-組份聚胺基甲酸酯 來自實例 7 之塗被組合物 (比較例 6)

0 小時	26 秒	12 秒
1 小時	31 秒	12 秒
2 小時	34 秒	12 秒
3 小時	40 秒	12 秒
6 小時	---	12 秒
24 小時	---	13 秒

實例 7 之塗被組合物，與用於大型車輛及火車之標準塗層系統比較，具有非常長的儲存壽命 (pot life)。

實例 13

在室溫下之乾燥速率測試 (DIN 53150):

乾燥程度 水性 2-組份聚胺基甲酸酯 來自實例 7 之塗被組合物 (比較例 6)

T1	1 小時	6 分鐘
T3	7 小時	12 分鐘
薄膜層厚度	40 微米	30 微米

與用於大型車輛及火車之標準塗層系統比較，實例 7 之塗被組合物，非常快速地乾燥。

五、發明說明(23)

實例 14

根據實例 7 與比較例 6 調配之塗被組合物，以底漆或單色表漆組合物、用氣壓噴霧(經由一個直徑 1.3 毫米的噴嘴、使用噴霧壓力 3.5 巴)被塗被於玻璃板或鋼片上。

5 乾燥薄膜層厚的結果為：

- 來自實例 7 之塗被組合物 約 20 分鐘
- 來自比較例 6 之水性 2-組份聚胺基甲酸酯表塗組合物 約 50 微米

實例 15

塗覆於實例 14 中之塗層的溶劑抵抗性測試(VDA 621-412, 曝露時間:10 分鐘):

溶劑	水性 2-組份聚胺基甲酸酯(比較例 6)	來自實例 7 之塗被組合物
底漆	2	0
汽油		
對二甲苯	5	3
醋酸甲氧基丙酯	5	2

10

分級: 0=在塗層薄膜上無影響

5=大大地膨脹

與用於大型車輛及火車之標準塗層系統比較，實例 7 之塗被組合物能夠有效地要使被保護的表面避免被溶劑損害。

15

實例 16

抗塗鴉性質的測試

一個烷基噴霧塗被組合物、一個丙烯酸噴霧塗被組合

五、發明說明(24)

物、及揮發性標記被塗覆於根據實例 14 塗覆之基材上，並且然後在 50°C 儲存 48 小時，來模擬塗鴉的老化。為了測試清潔能力，使用一種商業化可得之塗鴉移除劑鄧可它迷諾 (Dekontaminol)。在留於表面上作用 10 分鐘之後，鄧可它迷

5 諾以抹布擦拭之。

結果：

塗覆之物質	水性 2-組份聚胺基甲 酸酯(比較例 6)	來自實例 7 之塗被組合物
烷基噴霧組合物	4	0
丙烯基噴霧組合物	2	0
揮發性標記	0	0

移除程度：0=完全移除

5=無影響

10 與用於大型車輛及火車之標準塗層系統比較，表面可有效地並永久地由根據本發明之方法保護，使得塗鴉可以簡單的方式被移除，無任何殘餘留在在下面的表面上，並且對後者無任何損害。另外，根據本發明之方法有進一步的塗覆優點，如：快速乾燥及儲存壽命 (pot life)。

15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

申請日期	89.8.15
案號	89116405
類別	C09D183/00

專利申請案第 89116405 號
 ROC Patent Application No. 89116405
 中文說明書修正頁 - 附件一
 Amended Pages of the Chinese Specification - Encl. I
 (民國 91 年 12 月 31 日送呈)
 (Submitted on December 31, 2002)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 546357

新 型

一、發明 名稱	中 文	塗被組合物，其製法與用途
	英 文	Coating composition, its preparation process and use
二、發明人 創作	姓 名	1. 麥泰爾 (Markus MECHTEL) 2. 普沃夫 (Wolfgang PÜTZ) 3. 史馬提 (Lutz SCHMALSTIEG) 4. 馬史塔 (Holger MUNDSTOCK) 5. 宋塔格 (Michael SONNTAG)
	國 籍	1.-5. 皆德國
三、申請人	住、居所	1. 德國克倫城蘇柏格街 174 號 Sülzburgstr. 174, 50937 Köln, Germany 2. 德國休斯城道斯那街 57 號 Dorstener Str. 57, 46569 Hünxe, Germany 3. 德國克倫城史奈吉街 45 號 Schnurgasse 45, 50676 Köln, Germany 4. 德國威瑪城羅茲街 11 號 Lortzingstr. 11, 42929 Wermelskirchen, Germany 5. 德國奧登城蓋頓街 27a 號 Gartenstr. 27a, 51519 Odenthal, Germany
	代 表 人 姓 名	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

91.12.31 修正
年 月 A5
B5 補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱：塗被組合物，其製法與用途)

本發明係關於無機塗被組合物，以環狀碳矽氧烷、
5 無機聚縮合物及 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷為基礎，並
且也係關於其製法與其用途以及其所得之無黏性塗
層。

10

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Coating compositions, its preparation
15 process and use

15

The invention relates to inorganic coating
compositions based on cyclic carbosiloxanes, inorganic
polycondensates and α,ω -functional linear oligosiloxanes,
20 and also to a process for production thereof and to the use
thereof to a non-stick layer so obtained.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

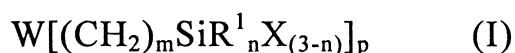
公告本

六、申請專利範圍

專利申請案第 89116405 號
 ROC Patent Appln. No. 89116405
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件三
Amended Claims in Chinese - Encl. III
 (民國 91 年 12 月 21 日送呈)
 (Submitted on December 21, 2002)

1. 一種塗被組合物，至少包含

- I) 20 至 70 重量%之通式(I)之多官能基的矽烷及/
 或矽氧烷：



及/或其(部分)縮合產物，而

R¹ C₁-C₁₈ 烷基及/或 C₆-C₂₀ 芳基，其中在分子中的 R¹ 是相同或不同的，

X 選自包含 OH、C₁-C₄ 烷氧基、C₆-C₂₀ 芳氧基、C₁-C₆ 醯氧基的殘基，

n 0 至 2，

m 2 至 6，

p ≥2 的整數且

W 直線、環狀或有分支的矽烷及/或矽氧烷，

- II) 10 至 70 重量%之一或多個通式(II)之可水解化合物的聚縮合產物：



六、申請專利範圍

而

M Si、B、Al、Ti、Zr、V、Zn，

R² 相同或不同之不可水解的 C₁-C₁₄ 烷基殘基、
或 C₆-C₂₀ 芳基殘基，其經選自包含 O、N、
S、P 的至少一員取代，

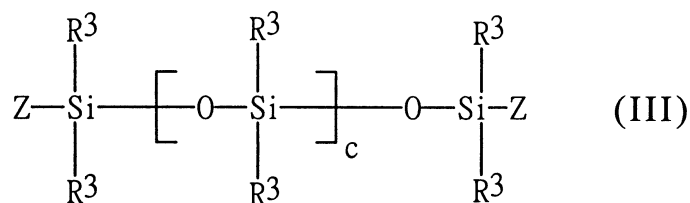
Y 可水解之基團，

a 0 至 3，

b 1 至 4，其中 a+b 等於 3 或 4

且在 OH 官能基溶劑中的固體含量為至少 40 重量
%，

III) 5 至 50 重量%之通式(III)之 α,ω -官能基直線
寡聚矽氧烷：



而

Z 羥基或 C₁-C₄ 烷氧基

R³ C₁-C₁₈ 烷基或烯基，其中在分子中的 R³ 是相
同或不同的，

c 1 至 60，

IV) 0.5 至 20 重量%之選自包含酸性、鹼性或金屬觸
媒的觸媒，

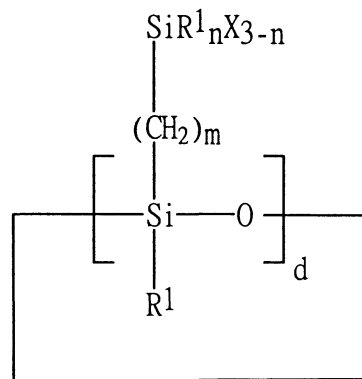
六、申請專利範圍

以及可選擇之

V) 無機填充物及/或無機奈米顆粒，及

VI) 適於塗層技術之習用輔助物質。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物，其特徵在於：通式(I)之多官能基的碳矽烷及/或碳矽氧烷是通式(V)之環狀矽氧烷類：



(V)

及/或其(部分)縮合產物，

而

R^1 C_1 - C_{18} 烷基及/或 C_6 - C_{20} 芳基，其中在分子中的 R^1 是相同或不同的，

X 選自包含 OH、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳氧基、 C_1 - C_6 醯氧基的殘基，

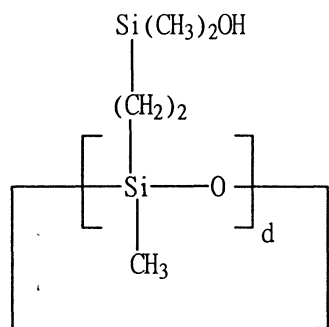
d 3 至 6，

n 0 至 2，

m 2 至 6。

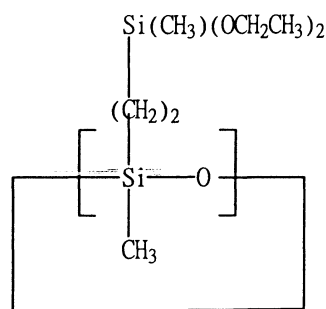
六、申請專利範圍

3. 根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物，其特徵在於：通式(I)之多官能基的碳矽烷及/或碳矽氧烷是通式(VI)及/或(VII)之化合物：



(VI)

及/或



(VII)

及/或其(部分)縮合產物：

而 d 等於 3、4、5 或 6。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物，其特徵在於：通式(II)之可水解化合物是有 M 為矽且 a 等於 0 或 1 的可水解化合物。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物，其特徵在於：通式(II)之可水解化合物是四乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷及/或苯基三乙氧基矽烷。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物，其特徵在於：通式(III)之 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷是 α,ω -羥基官能基聚二甲基矽氧烷類。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物，其特徵在於： α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷是整個或部分加入一或多

六、申請專利範圍

個通式(II)之可水解化合物的聚縮合產物中。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物，其特徵在於：該塗被組合物包含：

I) 20 至 70 重量%之通式(I)多官能基碳矽烷及/或碳矽氧烷，

II) 10 至 70 重量%之一或多個通式(II)可水解化合物的聚縮合產物，在 OH-官能基溶劑中的固體含量為至少 40 重量%，因此該聚縮合產物也可包含 α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷，

III) 5 至 50 重量%之通式(III) α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷，其中後者可以全部或部分包含於由通式(II)可水解化合物所形成之聚縮合產物中，

IV) 0.5 至 20 重量%之觸媒溶液，溶解於有機溶劑中，

但書為組份(I)至(IV)的添加高至 100 重量%，以及可選擇的：

V) 無機填充物及/或無機奈米顆粒，及

VI) 適於塗層技術之習用輔助物質，份量為塗層技術習用的。

9. 一種製造根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物的方法，其特徵在於：在第一個方法步驟中，在固體含量至少為 40 重量%之 OH-官能基溶劑中，從通式(II)之可水解化合物及可選擇之通式(III) α,ω -官能基直線寡聚矽氧烷所形成的聚縮合產物，以溶膠製程的方式產

六、申請專利範圍

生，並且在第二個方法步驟中，在第一個方法步驟中從組份(II)及可選擇之(III)所產生的聚縮合產物，與組份(I)、可選擇之另外組份(III)及(IV)、和可選擇之在第一個方法步驟中所產生的組份(V)及(VI)一起均勻攪拌。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物，其用於製造無機或有機材質或目標物上塗層。
11. 一種無黏性塗層，是塗覆根據申請專利範圍第 1 項之塗被組合物到無機或有機材質或目標物上所產生的，以保護後者免於如：灰塵、塗鴉或海生植物生長。
12. 根據申請專利範圍第 11 項之無黏性塗層，其特徵在於：在建築物、大型車輛及火車的表面有效地保護，免於灰塵、塗鴉或海水污物。