

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4722040号  
(P4722040)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C07C 51/41</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 51/41	
<b>C07C 57/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 57/04	
<b>C09K 3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 3/00	103N
<b>C09D 4/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 4/00	
<b>C09D 201/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 201/00	

請求項の数 17 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-515698 (P2006-515698)	(73) 特許権者	507069531
(86) (22) 出願日	平成16年7月2日(2004.7.2)		サゾル ソルベンツ ジャーマニー ゲー
(65) 公表番号	特表2007-506648 (P2007-506648A)		エムペーハー
(43) 公表日	平成19年3月22日(2007.3.22)		ドイツ、20537 ハンブルク、アンケ
(86) 国際出願番号	PCT/DE2004/001414		ルマンスプラッツ 1
(87) 国際公開番号	W02005/005364	(74) 代理人	100085198
(87) 国際公開日	平成17年1月20日(2005.1.20)		弁理士 小林 久夫
審査請求日	平成18年3月9日(2006.3.9)	(74) 代理人	100098604
(31) 優先権主張番号	10330217.4		弁理士 安島 清
(32) 優先日	平成15年7月3日(2003.7.3)	(74) 代理人	100061273
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 佐々木 宗治
		(74) 代理人	100070563
			弁理士 大村 昇
		(74) 代理人	100087620
			弁理士 高梨 範夫

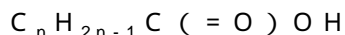
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩の製造方法及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- 金属アルコラート化合物を、
- 2位又は3位に二重結合を有する一般式



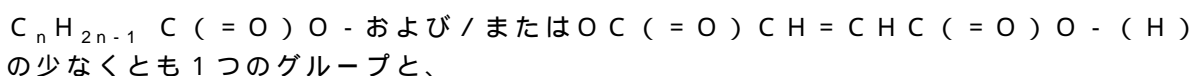
[式中、nは2、3、4、5又は6を表す]のカルボン酸

および/またはマレイン酸と、

- 酸素(O<sub>2</sub>)の存在下で、その際、反応溶液が少なくとも90%まで酸素飽和となるように酸素を連続的に供給して反応させることにより

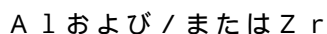
短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩を製造し、

前記金属塩は、式



の少なくとも1つのグループと、

次の

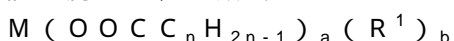


の金属又は前記金属の混合物を有する、

短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩の製造方法。

【請求項2】

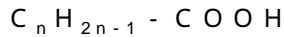
前記金属塩は、一般式



10

20

に相当し、かつ、式



[ 式中、n は 2、3、4、5 又は 6 であり、かつ 2 位又は 3 位に二重結合を有する ] の線状又は分枝状の不飽和カルボン酸を、一般式



又は、



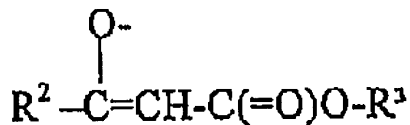
[ 前記式中、

a は少なくとも 1 であり、b は 0、1、2 又は 3 であり、かつ ( a + b ) 及び c は相互に無関係に 2 ~ 4 の整数であり、

M は、請求項 1 記載の金属を表し、

R<sup>1</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - 炭化水素基を有するアルコラート基を表し、その際、R<sup>1</sup> は飽和、線状又は分枝状のアルコラート基であり、少なくとも 1 つの - OH 基を有するアルコールから製造可能であり、その際、前記 - OH 基は、1 級および / または 2 級の - OH 基であるか、又は

【化 1】



( 式中、R<sup>2</sup> もしくは R<sup>3</sup> は - CH<sub>3</sub>、- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 又は - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> を表す ) を表し、その際、n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は a、b もしくは c のそれぞれに対して異なることができ、かつ M ( R<sup>1</sup> )<sub>c</sub> 中の少なくとも 1 つの R<sup>1</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - 炭化水素基を有するアルコラート基を表す ] の金属化合物と、反応させることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記反応を、連続的に供給された酸素の存在下で、酸素を 5 ~ 30 体積 % の濃度で含有するガス混合物の形で実施することを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記反応を 0 ~ 150 の温度で実施する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記反応を、2 bar<sub>abs</sub> ~ 0.01 bar<sub>abs</sub> の圧力で実施することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記反応を溶剤不含で実施することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記反応を、少なくとも 1 種の次に記載する溶剤：炭化水素、エステル、エーテル、グリコール及びグリコールモノエーテル / グリコールジエーテル中で実施する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記カルボン酸は、アクリル酸又はメタクリル酸であることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記反応を水の不在下 ( 100 ppm より少 ) で行うことを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

コーティングとして又はコーティング中での、コーティングの硬度および / またはコーティングの付着性を改善するための添加物としての、及びゴム材料中での、カルボキシル

10

20

30

40

50

基中に 3 ~ 7 個の炭素原子を有する、少なくとも 1 種の不飽和カルボキシル基を有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された金属塩もしくはその反応生成物の使用。

【請求項 1 1】

皮革、ガラス、セラミック、紙、厚紙、プラスチック、金属及び繊維をコーティングするための、1 つ又は複数のコーティング材料としての又はコーティング材料中での、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された金属塩の使用。

【請求項 1 2】

重合プロセスにおけるモノマーとしての、カルボキシル基中に 3 ~ 7 個の炭素原子を有する、少なくとも 1 つの不飽和カルボキシル基を有する、請求項 1 および / または 3 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された金属塩の使用。

10

【請求項 1 3】

それぞれさらに光開始剤を含有する、放射線硬化性の、接着剤組成物又はプラスチック組成物中での添加物としての、カルボキシル基中に 3 ~ 7 個の炭素原子を有する、少なくとも 1 つの不飽和カルボキシル基を有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された金属塩の使用。

【請求項 1 4】

印刷インキ組成物中での、放射線硬化性モノマーとしての、カルボキシル基中に 3 ~ 7 個の炭素原子を有する、少なくとも 1 つの不飽和カルボキシル基を有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された金属塩の使用。

20

【請求項 1 5】

レオロジー変性剤としての、印刷インキ中での、カルボキシル基中に 3 ~ 7 個の炭素原子を有する、少なくとも 1 つの不飽和カルボキシル基を有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された金属塩もしくはその反応生成物の使用。

【請求項 1 6】

酸素および / または水の侵入に対するシート用のバリアコーティングとしての又はバリアコーティング中での、カルボキシル基中で 3 ~ 7 個の炭素原子を有する、少なくとも 1 つの不飽和カルボキシル基を有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された金属塩もしくはその反応生成物の使用。

【請求項 1 7】

金属塩を含有する、使用された組成物が、さらに、  
 - 光開始剤および / または  
 - UV 安定剤および / またはラジカル安定剤と、を含有することを特徴とする、請求項 10 から 16 までのいずれか 1 項記載の、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された金属塩の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、不飽和カルボン酸と金属アルコラートとの反応による短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩の製造方法に関する。本発明は、さらに、短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩の使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

1 個の不飽和を有するカルボン酸は、その同族列において、次の一般総和式  $C_n H_{2n-1} - COOH$  を表す。このカルボン酸は無色の液体であり、これは短い鎖長の場合にそれぞれ任意の割合で水と混合可能であり、重合してガラス状ペーストになる傾向がある。同様にアクリル酸の金属塩も無色である。これは溶液として又は粉末として製造される。

【0003】

アクリル酸のアルミニウム塩の製造方法は自体公知である。特開昭 48 - 91012 号公報は、 $Al(OH)_3$  - ゲル又は塩基性硫酸アルミニウム (これは  $Al_2(SO_4)_3$  の水

50

溶液から  $\text{SO}_4^{2-}$  の全部又は一部を除去することにより不溶性塩として得られる)を純粋なアクリル酸又はアクリル酸と有機酸又は無機酸との混合物と反応させることによる、アクリル酸アルミニウム及びその塩基性塩(又は錯塩)の製造を記載している。前記の方法の欠点は、生成物を汚染してしまうか又は費用のかかる分離工程で分離しなければならない塩の生成にある。

【0004】

同様に、米国特許第3,957,598号明細書は、カルボン酸-金属塩の製造を開示している。これによると、カルボン酸の金属塩は、カルボン酸を活性金属と反応させることにより生成される。この活性化された金属は、第1の金属を水素親和性を有する第2の金属とプロトン供給源の存在下で反応させる場合に生成する。この場合、高度に精製されたアルミニウム棒からなる活性化されたアルミニウムが使用され、ガリウムとインジウムの合金と、塩酸の存在下で反応させる。過剰量の水を添加することにより、カルボン酸及び活性化された金属の存在下で、水溶性カルボン酸からなるポリマーの金属塩が生成される。

10

【0005】

この方法の欠点は、合金化されたアルミニウム金属を利用する必要があることで、この場合、合金の成分は部分的に環境上の著しい問題があり、かつその回収は極めて費用のかかる分離技術を必要とすることにある。

【0006】

米国特許第3,923,716号明細書は、2工程でのアクリル酸アルミニウムの製造について記載されている。最初に、アクリル酸を水性苛性ソーダ液に添加して、アクリル酸ナトリウムを得て、これを再び三塩化アルミニウムと反応させて(モノ-、ジ-、トリ-)アクリル酸アルミニウムと塩化ナトリウムとにする。このアクリル酸アルミニウムは、そのわずかな可溶性に基づいて、溶解した塩化ナトリウムの水性反応混合物から分離することができる。この方法の欠点は、水中に溶解しかつ部分的に生成物で汚染された大量の食塩が生じ、かつこれを廃棄しなければならないことである。

20

米国特許第5998646号明細書からは、チタンの相応する塩の製造は公知である。反応のため及び所定の  $\text{O}_2$  飽和のための酸素の連続的な供給は前記明細書には開示されていない。反対に、減圧下で、大気遮断でかつ高温で反応させているため、酸素の不在及び溶剤雰囲気を予想することができる。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

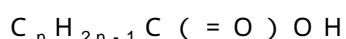
本発明の課題は、前記した欠点を克服し、かつ特に、もっぱら問題なくかつ容易でかつ完全に分離される副生成物を生じ、かつ多様な金属イオンの極めて純粋なカルボン酸金属塩を、好ましくは不所望なポリマーの化合物の生成を抑制しながら製造するために適している、かつ費用のかかる付加的な精製工程を実施する必要がない方法を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題は、本発明の場合に、

- 金属アルコラート化合物を、
- 2位又は3位に二重結合を有する一般式



[式中、nは2、3、4、5又は6を表す]のカルボン酸

および/またはマレイン酸(あまり好ましくない)と、

酸素の存在下で、その際、反応溶液が少なくとも50%まで酸素飽和となるように酸素を連続的に供給して反応させることにより

短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩を製造し、

前記金属塩は、式

40

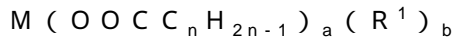
50

$C_n H_{2n-1} C(=O)O$  - および / または  $OC(=O)CH=CHC(=O)O - (H)$  の少なくとも1つのグループと、  
次の

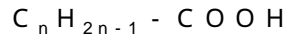
A l、S i、S n、L a、Z r、C u および / または Z n の金属又は前記金属の混合物を有する方法により解決される。

【0009】

特に、短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩は、一般式



を有し、かつ、式



[式中、 $n$  は2、3、4、5又は6であり、かつ2位又は3位に二重結合を有する、好ましくは2位に二重結合を有する]の線状又は分枝状の不飽和カルボン酸を、一般式  $II I M(R^1)_c$

及び場合により殊に



[前記式中、

$a$  は少なくとも1であり、

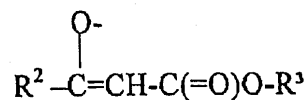
$b$  は0、1、2又は3であり、かつ

$(a + b)$  及び  $c$  は相互に無関係に2～4の整数であり、

$M$  は、A l、S i、S n、L a、Z r、C u 又は Z n、特に A l 又は Z r であり、

$R^1$  は、 $C_1 \sim C_6$  - 炭化水素基を有するアルコラート基を表し、その際、 $R^1$  は飽和、線状又は分枝状のアルコラート基であり、少なくとも1つの - OH 基を有するアルコールから製造され、その際、前記 - OH 基は好ましくは1級および / または2級の - OH 基であるか、又は

【化2】



(式中、 $R^2$  もしくは  $R^3$  は -  $CH_3$ 、-  $C_2H_5$ 、-  $C_3H_7$  又は -  $C_4H_9$  を表す) を表し、その際、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は  $a$ 、 $b$  もしくは  $c$  のそれぞれに対して異なることができ、かつ  $M(R^1)_c$  中の少なくとも1つの  $R^1$  は  $C_1 \sim C_6$  - 炭化水素基を有するアルコール基を表す]の金属化合物と、

酸素 ( $O_2$ ) の存在下で、その際、反応溶液が少なくとも50%まで酸素飽和となるように酸素を連続的に供給して反応させることにより得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の有利な実施態様は、さらに独立請求項2、従属請求項の対象であるか、又は次に詳説されている。

本発明の場合には、前記の反応は、酸素の存在下で実施されるため、この反応溶液は、例えば酸素を5～30体積%、好ましくは15～25体積%の濃度で含有するガス混合物を供給することにより、少なくとも50%まで、好ましくは少なくとも90%まで酸素飽和されている。特に空気混合物が乾燥している場合には、空気混合物の形で酸素を供給することも適している。酸素の存在により、製造時に生成物の重合する傾向が抑制される。

【0011】

前記方法は、本発明の場合に、0～150、好ましくは20～100、特に好ましくは少なくとも一時的に40 を上回る温度で行われる。その際に、本発明の場合に、2  $bar_{abs} \sim 0.01 bar_{abs}$  の圧力で作業するのが有利である。

【0012】

10

20

30

40

50

この方法は溶剤不含で、つまり上記の反応体を除いて、場合により過剰量で、付加的な溶剤又は希釈剤なしで実施することができる。溶剤を使用する場合には、炭化水素、エステル、特に  $C_1 \sim C_{18}$  - モノカルボン酸と  $C_1 \sim C_8$  - アルコールとのエステル及びエーテルアルコール（ポリオール、エーテル、グリコールおよび/またはグリコールモノエーテル/グリコールジエーテルを含む）が適している。

【 0 0 1 3 】

本発明の場合には、特に有利な不飽和カルボン酸は、アクリル酸及びメタクリル酸又は式  $R - CH = CH - CH_2 - COOH$  のカルボン酸である。

【 0 0 1 4 】

この反応した金属化合物は、本発明の場合には金属アルコラートである。結合された金属イオンは、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、スズ、ランタン、チタン、ジルコニウム、銅及び亜鉛、好ましくはアルミニウム、ジルコニウム及びチタン、特にアルミニウムの金属イオンである。本発明による金属アルコラートの例は、アルミニウム - トリ - *sec* - ブタノラート、アルミニウムトリイソプロピラート、ジルコニウムテトラブチラート、チタンテトラブチラート、マグネシウムジブチラートである。特に有利な金属アルコラートは、3 ~ 4 個の炭素原子を有するアルコール、例えばイソプロパノール、*n* - ブタノール及び *sec* - ブタノール、特にイソプロパノール及び *sec* - ブタノールのアルコラートである。場合により、アルコール基はポリオールから得ることもできる。

【 0 0 1 5 】

本発明による方法の本質的な利点は、高純度の生成物の極めて簡単な製造にあり、前記生成物は純粋な形で得ることができるか又は上記の溶剤中の溶液として得ることができる。この新規の方法は、アルコラートの形で提供される金属のカルボン酸塩を得ることを可能にする。

【 0 0 1 6 】

慣用の方法と比較して、この方法は、特に次の改善点を提供する：

- 簡単な合成経路、
- わずかな重合の傾向
- 外来イオンに関して高い純度、好ましくは 100 ppm よりわずかな塩化物及び硫酸塩
- アルコラートとして提供される金属に転用可能であること、
- 生成物は高純度の固体として又は溶液として製造されること。

【 0 0 1 7 】

本発明による不飽和カルボン酸の金属化合物、特にアルミニウムモノ〜トリ - (メタ) アクリレートの最も頻繁な利用領域は、ゴム材料、合成樹脂並びに難燃性物質の製造、並びにコーティング用及びコーティング中に適用される添加物用である。このコーティングは、ガラス、セラミック、有機ポリマー、金属、紙及び厚紙上に行うことができる。

【 0 0 1 8 】

この金属 - (メタ) アクリレートの他の適用分野を次に挙げる：金属の腐食保護、ガラスファイバー、サンドコア、紙、プラスチック等のコーティング又は製造、(直流) 導線の被覆、建材及び光硬化性セメント用の添加物、感光性の及び光の作用に基づき画像を生じる媒体、写真用紙コーティング、研磨剤、ポリマー用の安定剤、固体状の水性ペンキのリムーバー、レオロジーを改善する添加物及び殺菌剤として作用する添加物及び塗料、ペンキ及び印刷インキの製造の際の乾燥剤、並びに医薬品においてはゲル状プラスター用のベース、又は歯科医学においてはセメント。

【 0 0 1 9 】

短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩は、多様な種類の保護コーティングにおいて使用することができる。それ自体、前記の樹脂、例えばアルキド含有、エポキシド含有又はアクリル含有のポリマーであり、これは大理石又は天然石からなる作業ボード、寄せ木細工ボード又はファイバーボードのシーリングのために使用することができる。この樹脂により、

10

20

30

40

50

前記作業ボードは攻撃性および/または腐食性の化学薬品に対する、並びに機械的負荷及び熱的負荷に対する高い耐性が付与される。鋼製水中建造物、海洋領域及び造船における使用のために、エポキシ樹脂がビチューメン又はアスファルトと一緒に組み合わせられてエポキシ樹脂/タールコーティングにされる。ポリウレタンコーティングは、家具、自動車及び航空機製造において使用される。他の適用分野は、コンクリート表面、大理石像及び同様の石像の保護コーティングである。フェノール樹脂は、高い腐食耐性を有し、缶詰用の食品包装において極めて頻繁に使用される。変性されたフェノール樹脂は、海洋での適用のために防汚塗料として及び船舶及び車両用の腐食保護用のベースとして利用される。

【0020】

短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩を前記の樹脂に添加することは、例えば硬度を改善すると同時に、機械的、熱的及び化学的影響に対して改善された保護を生じる。

10

【0021】

本発明の場合に、短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩を使用することができる他のコーティングは、溶剤含有および/または水含有の塗料、例えばアルキド樹脂塗料、PU塗料、NC塗料、エポキシ樹脂塗料及びアクリル樹脂塗料である。この種の塗料は、材料、特に金属、プラスチック、紙又は厚紙及び木材をシールにより補強するため、及びそれと共にこれらの材料を分解又は攻撃性の環境条件による攻撃から保護するために使用される。例として、屋外階段の金属製の階段の手すり上の錆保護塗料、又は船舶用の保護塗料が挙げられる。同様に、園芸用家具用のUV保護塗料、木材保護塗料、又は紙又は厚紙用の含浸塗料が効果がある。アクリル樹脂塗料は、第1にその速乾性にに基づき、プラスチック（音響機器/テレビ受像器、玩具、乗用車内装部材）の塗装のために使用され、第2に化学的に架橋性の塗料として高価値の黄変しない耐候性のコーティング（2K塗料、ファッサード塗料、焼き付け塗料）用に使用される。空気乾燥するアルキド樹脂塗料は原則として、家具用塗料用に使用されるが、船舶及び機械塗料用、鋼材構築物用及びジャンボ機の塗装のためにも使用される。室温で硬化するエポキシ樹脂をベースとするコーティング材料用の使用用途は、極めて多岐にわたる。この材料は、焼き付け塗料が使用できないような分野、管材、コンテナ容器、ボート船体、船舶船体において重大な腐食保護のために、高価値の耐酸性及び耐溶剤性コーティングに適している。工業的な家具塗装において、非セルローズ塗料が使用される、それというのもこの塗料は透明性及び被覆性であり、並びに下塗塗料においても、同様に上塗塗料においても使用することができるためである。非セル

20

30

【0022】

この短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩は、PP又はPETからなるポリマーシート中にも使用でき、このシートは例えば包装材料として保護すべき対象物を包装し、接着又は溶接される。これについての例として、携帯用ディスプレイ又は食料品用の保護シートが挙げられる。高圧にさらされるガラス容器及び複合ガラス板も同様に、破壊から安全シートによって保護される。

40

【0023】

本明細書に記載された用途において、短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩の添加により、バリア特性、引掻抵抗性、付着性及び機械的引裂強さに関する利点を達成できる。

【0024】

短鎖の不飽和カルボン酸の金属塩は、有機コーティングの他に、無機保護コーティングにおいても使用することができる：例えばこれは対象物に金属層を蒸着することにより行われる。

【0025】

50

このような無機コーティングの他の用途は、金属上での金属酸化物層の形成又は金属又はセラミックの表面（ガラスも同様）を有することができる実用品上のこのような金属酸化物層の被着である。アルミニウムは、例えば保護のために人工的な酸化物層を用いてコーティングされる。この方法は、アノダイズといわれ、又は一般に陽極酸化とも呼ばれる。

【 0 0 2 6 】

この場合には例えば食品領域のための拡散バリアが挙げられる。この拡散バリアの例として、次のコーティングが挙げられる：この拡散バリアは、2つのアクリル酸ポリマー層の間に設けられた酸化アルミニウム層からなる。このコーティングは、包装された製品と環境との間の酸素透過性を最小限にする。

10

【 0 0 2 7 】

酸化アルミニウムは、上記した多くの用途において使用される。この酸化アルミニウムの欠点は、固体で、不溶性でかつ反応性がわずかであることである。これは、一般に、有機化合物中には不溶性であるため、この酸化アルミニウムを有機化合物中に混入するためには特別な装置又は反応を必要とする。

【 0 0 2 8 】

本発明の目的は、短鎖の不飽和カルボン酸の利点と金属酸化物および/または金属塩の利点とを統合することによる、不飽和カルボン酸の金属塩の有利な使用であり、前記の不飽和カルボン酸の金属塩は、物質の形で又は他の材料と組み合わせた形で、単独で又は混合した形で、液体（溶解した）状で又は固体の形で多方面で使用され、前記材料と混合可能/相溶性でありかつその反応基を介して重合可能であるかもしくは組み込み可能である。

20

【 0 0 2 9 】

重合可能な有機基とイオン結金属との組み合わせは、フレキシブルに使用可能でかつ高い硬度を有する材料の用途を開くものである。さらに、ルイス酸とルイス塩基との間の相互作用は、前記のルイス酸又は加水分解によるブレンステッド酸と相応する塩基成分とからなる新規材料の強度を向上させるさらなる可能性を提供する。

【 0 0 3 0 】

重合性化合物の利点は、高い環境耐久性かつ臭いがわずかであることにもある。

意外にも、少なくとも1つの短鎖（3～7個の炭素原子）の不飽和カルボキシル基を有する有機金属塩は、次の使用に特に適していることが見出された：

30

【 0 0 3 1 】

前記の有機金属化合物は、表面コーティングに特に有利に使用することができる。良好な耐摩耗性及び耐引掻性と関連して意外に高い硬度の他に、UV線、電子線又は慣用の化学的ラジカル開始剤によって硬化可能なこのコーティングは、良好なUV耐性、並びに金属、鉱物性の基材及びガラス上での並びに多様な有機ポリマー材料上での良好な付着性を示す。この効果は、少量の有機金属化合物を有機コーティング材料（樹脂又は一般的なモノマー）に添加することによって有利に利用できる。

【 0 0 3 2 】

他の適用分野は、いわゆる「改質ポリマー材料」である。この場合に、前記の化合物の添加により、プラスチック又は樹脂のより良好でかつ/又はより迅速な硬化が達成される。この場合、前記化合物は、材料の粘度を硬化プロセスの間に変化させるためにも利用できる。

40

【 0 0 3 3 】

他の金属化合物、例えば金属アルコラート又は金属塩、例えばTi、Zr又はSiの金属アルコラート又は金属塩と混合することで、次に記載するような優れた特性を有するコーティングが得られる。

【 0 0 3 4 】

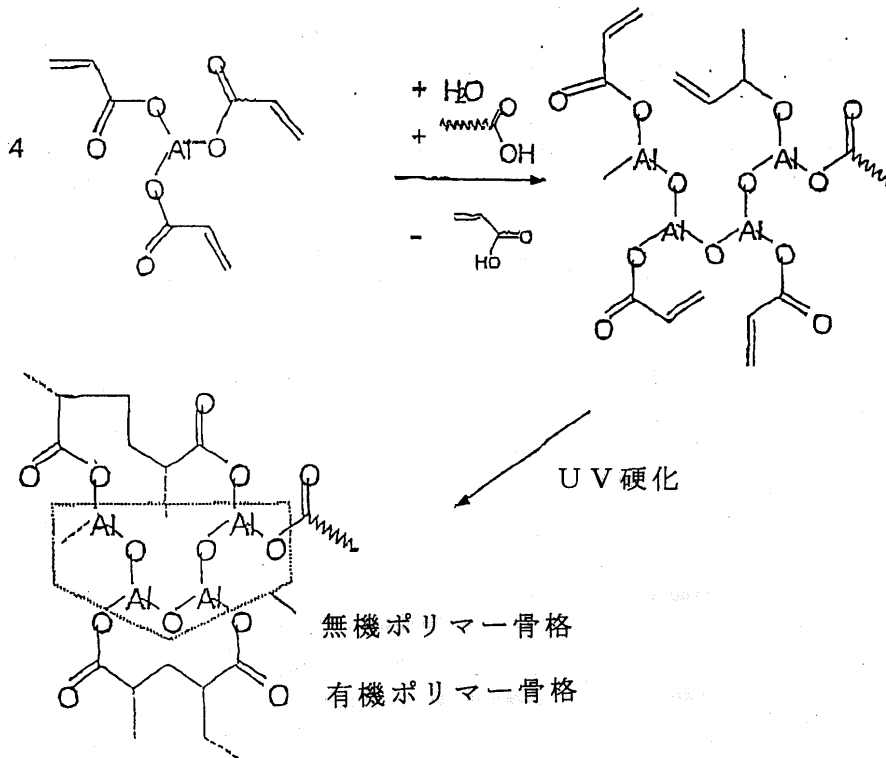
溶液又はエマルションからなる重合により、ポリマー粒子が製造される。これは、例えばUVにより開始される懸濁重合/乳化重合/溶液重合により水性系からも行われる。

50

## 【0035】

前記の有機金属化合物は、例えばゾルゲル反応で、例えば次ぎに記載する、Al-アクリレート为例とする前記化合物の反応のための反応図により利用することもできる：

## 【化3】



10

20

## 【0036】

次に挙げる適用分野は、この記載された有機金属化合物にとって有利である：

- 例えば成形品および/またはシートの製造、コーティング又は変性のための重合プロセスにおける又は合成ゴムの製造におけるモノマー又はコモノマー、

- ペイント及び塗料中の添加物、

- 顔料及び着色剤用の担体材料、

- UV硬化性接着剤又はプラスチック中の成分、

- 櫛状ポリマーの製造のため、

- 有機および/または無機材料、例えばイオン交換体、触媒及び担体材料、また、クロマトグラフィーの用途のための製造又は変性のために、

- 表面のコーティングによる有機成分のカプセル化、

- 例えば膜の形での帯電防止加工のための導電性材料の製造又はボードの製造のため、

- 化学薬品及び環境からの影響に対する耐性を改善するための添加物、付着改善剤（例えば鋳物性モルタル用の）又は流動挙動の改善のため（例えばコンクリートの）及び保護すべき対象の被覆保護のため、

- 例えば金属、セラミック、木材又は木材ベースの製品、プラスチック及びガラス用の耐引掻コーティングおよび/または硬質コーティング、

- 皮革、ガラス、紙、厚紙、プラスチック、金属及び繊維のコーティング又は処理のため、

- コーティングの形の又は添加物としての親水化剤又は疎水化剤として

- 付着防止コーティングの製造のため、

- 船舶又は海洋建築物用のいわゆる「防汚」塗料の製造のための基本材料として、

- 植林工業における、例えば樹木用の「絆創膏」としておよび/または農業における有害生物からの保護のための保護塗料としての使用のため、

30

40

50

- 印刷インキ中の放射線硬化性モノマーとして
- レオロジーを変性する添加物として、
- 酸素、水の侵入に対する又は微生物の侵入に対する保護のためのバリアコーティングにおいて
  - 研磨材料の製造のため、
  - 製剤学および/または医薬品工業におけるコーティング、接着剤又は治療剤として、例えば歯科用セメントとして、歯牙用の封止塗料として、又は医薬品の遅延放出のため、
  - 塩基性充填物、例えばガラスとの併用成分として、前記化合物は特別な硬度及び耐久性を有する材料にすることができる、
  - 消泡剤として又は消泡作用を有する製品の製造のため、
  - 官能基を含有することができる無機製品の製造および/または変性のため、及び
  - セラミックの製造及び変性のため。

10

## 【実施例】

## 【0037】

## 不飽和カルボン酸の液体金属塩の製造

この試験を、温度計、蒸留装置、滴下漏斗、攪拌機及びガス供給管を備えた、ガラス製の500ml反応フラスコ中で実施した。第1の試験実施例は窒素による保護下で実施し、第2の試験実施例は圧縮空気供給下で実施した。反応熱の搬出のために、反応容器を水浴を用いて冷却した。供給されたガスの酸素含有量は、例2~7において15~30体積% (約21体積%)の間であった。実施例8~10については、反応混合物は酸素飽和で存在した。

20

## 【0038】

実施例1：溶液状のアルミニウム - トリアクリレートの製造 (本発明によるものではない)

フラスコ中にアルミニウム - トリ - sec - ブタノラート123.1g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル119.9g、4 - メトキシフェノール0.7g及び銅チップ2gを装入し、それにアクリル酸108gを室温(25)で1時間4分の内に滴下漏斗を用いて滴加した。この場合、温度は反応熱により36に上昇した。水浴を用いて、この混合物を25に冷却し、温度が再び上昇するまで23分間攪拌し、生成物はゲル化した。この生成物は、反応の際に重合阻害物質、例えば銅チップ及び4 - メトキシフェノールを添加したにもかかわらず不所望にも重合した。

30

## 【0039】

## 実施例2： 溶液状のアルミニウム - トリアクリレートの製造

フラスコ中に、アルミニウム - トリ - イソプロパノラート102.1g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル120.1g、4 - メトキシフェノール0.7gを装入し、これにアクリル酸108gを室温(25)で15分間内に滴下漏斗を用いて滴加した。この場合、温度は反応熱により53に上昇した。水浴を用いて、この混合物を39に冷却した。この生成物は液体のまま安定であり、従って次のように継続処理することができた。これを30分間内で60に加熱し、かつ連続的に243mbarの値にまで真空に調節することで、2時間の間に、副生成物のイソプロパノールを追い出した。

40

## 【0040】

実施例3：溶液状のアルミニウム - モノ - アクリレートジ - イソプロパノラートの製造

フラスコ中に、アルミニウム - トリ - イソプロパノラート142.9g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル151.3g、4 - メトキシフェノール0.7gを装入し、これにアクリル酸50.4gを室温(25)で8分間内に滴下漏斗を用いて滴加した。この場合、温度は反応熱により55に上昇した。この生成物は液体のまま安定であり、従って30分の間に60に加熱することができた。連続的に245mbarにまで真空に調節することにより、38分内に副生成物のイソプロパノールを追い出した。

50

## 【0041】

実施例4： 溶液状のアルミニウム - モノ - アクリレートジ - エチルアセトアセタートの製造

フラスコ中に、アルミニウム - トリ - イソプロパノラート 81.7 g、4 - メトキシフェノール 0.7 g を装入し、これにエチルアセトアセタート 104.1 g を 50 の温度で、8分間に滴下漏斗を用いて滴加した。この場合、温度は反応熱により 61 に上昇した。水浴を用いて、混合物を 32 に冷却した。次いで、ジエチレングリコールモノブチルエーテル 142.6 g を少量ずつ添加した。引き続き、アクリル酸 28.8 g を滴下漏斗を用いて急速に滴加した。温度はこの場合 4 に上昇した。この生成物は液体のまま安定であり、従って 30分 の間に 60 に加熱することができた。200 m b a r の値までの真空により、1時間内に副生成物のイソプロパノールを追い出した。

10

## 【0042】

実施例5： 溶液状のジルコニウム - テトラ - アクリレートの製造

フラスコ中に、ジルコニウム - テトラ - ブタノラート 509.3 g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル 498.6 g 及び 4 - メトキシフェノール 2.8 g を装入した。引き続き、アクリル酸 382.7 g を滴下漏斗を用いて急速に滴加した。温度はこの場合 45 に上昇した。この生成物は液体のまま安定であり、従って 30分 の間に 90 に加熱することができた。200 m b a r の値までの真空により、1時間内に副生成物のブタノールを追い出した。

## 【0043】

実施例6： 溶液状のチタン - テトラ - アクリレートの製造 (本発明によるものではない)

20

フラスコ中に、チタン - テトラ - ブタノラート 510.6 g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル 498.6 g 及び 4 - メトキシフェノール 2.8 g を装入した。引き続き、アクリル酸 432.6 g を滴下漏斗を用いて急速に滴加した。温度はこの場合 50 に上昇した。この生成物は液体のまま安定であり、従って 30分 の間に 90 に加熱することができた。200 m b a r の値までの真空により、1時間内に副生成物のブタノールを追い出した。

## 【0044】

実施例7： 溶液状のマグネシウム - ジ - アクリレートの製造 (本発明によるものではない)

30

フラスコ中に、マグネシウム - ジ - ブタノラート 510.55 g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル 498.6 g 及び 4 - メトキシフェノール 2.8 g を装入した。引き続き、アクリル酸 431.7 g を滴下漏斗を用いて急速に滴加した。温度はこの場合約 48 に上昇した。この生成物は液体のまま安定であり、従って 30分 の間に 90 に加熱することができた。200 m b a r の値までの真空により、1時間内に副生成物のブタノールを追い出した。

## 【0045】

不飽和カルボン酸の固体金属塩の製造

さらに、固体として不飽和カルボン酸の金属化合物を製造するために試験を実施した。

40

一般的な手法 / 装置：

この試験は、回転蒸発器及び接続された真空ポンプを備えたガラス製の 1000 ml 反応フラスコ中で実施した。750 m b a r の真空をかけることにより、アクリル酸をガラス管を通してフラスコ中に吸い込んだ。

## 【0046】

実施例8： アルミニウムトリアクリレートの製造、溶剤不含

フラスコ中に、アルミニウム - トリ - イソプロパノラート 204.2 g を装入し、これにアクリル酸 216 g を室温 (25 ) で 8分間に前記したように添加した。この場合、反応熱により温度が 32 に上昇し、白色の固体が生じた。その後、回転蒸発器の加熱を始め、段階的に 70 に加熱した。同時に、段階的に 24 m b a r にまで減圧に調節

50

した。このようにして、イソプロパノールを追い出し、白色固体が粉末の形で得られた。

【0047】

実施例9： アルミニウム - モノアクリレートジイソプロパノラートの製造、溶剤不含  
フラスコ中に、アルミニウム - トリ - イソプロパノラート 204.2 g を装入し、これ  
にアクリル酸 72 g を室温 (25 ) で8分間に前記したように添加した。この場合、  
反応熱により温度が32 に上昇し、白色の固体が生じた。その後、回転蒸発器の加熱  
を始め、段階的に70 に加熱した。同時に、段階的に24 m b a r にまで減圧に調節し  
た。このようにして、イソプロパノールを追い出し、粉末状の白色固体が得られた。

【0048】

大工業的規模により良好に転用するために、同じ条件下で5リットルの特殊鋼反応器中  
で溶液状の生成物を製造する試験を実施した。酸を供給するためにポンプを使用すること  
により、ガラス容器での試験と比較して供給時間は2時間に高まった。

【0049】

実施例10： ジルコニウム - テトラアクリレートの製造、溶剤不含  
フラスコ中に、ジルコニウム - テトラブチレート 1021.3 g を装入し、これにアク  
リル酸 767.5 g を室温 (25 ) で8分間に前記したように添加した。この場合、  
反応熱により温度が35 に上昇し、白色の固体が生じた。その後、回転蒸発器の加熱  
を始め、段階的に90 に加熱した。同時に、段階的に20 m b a r にまで減圧に調節し  
た。このようにして、ブタノールを追い出し、粉末状の白色固体が得られた。

【0050】

実施例2 ~ 10において製造されたアクリル酸の金属塩は無色であり、刺すような臭い  
のするアクリル酸とは対照的にほとんど臭いが無かった。

【0051】

調製物1

調製物1はアルミニウムトリアクリレート50%とブチルトリグリコール50%からな  
る。透明で、わずかに黄色がかった、粘性の液体が生じた。

調製物2

調製物2はアルミニウムトリメタクリレート50%とブチルトリグリコール50%と  
からなる。透明で、わずかに黄色がかった、粘性の液体が生じた。

調製物3

調製物3はアルミニウムトリアクリレート31%と、n - ブチルアクリレート45%と  
、2 - プロパノール24%とからなる。透明で、わずかに粘性の液体が生じた。

調製物4

調製物4はアルミニウムトリアクリレート30%と、2 - ヒドロキシエチルメタクリ  
レート32%と、2 - ブタノール38%とからなる。透明で、わずかに粘性の液体が生じた  
。

調製物5

調製物5はアルミニウムトリメタクリレート35%と、n - ブチルアクリレート43%  
と、2 - プロパノール22%とからなる。透明で、わずかに粘性の液体が生じた。

調製物6

調製物6はアルミニウムトリアクリレート21%と、n - ブチルアクリレート31%と  
、ヒドロキシエチルメタクリレート48%とからなる。透明で、わずかに粘性の液体が生  
じた。

【0052】

調製物7 (本発明によるものではない)

調製物7は調製物3を90%と、テトラ - n - ブチルジルコナート10%とからなる。  
透明で、わずかに粘性の液体が生じた。

調製物8 (本発明によるものではない)

調製物8は調製物3を70%と、テトラ - n - ブチルジルコナート30%とからなる。  
透明で、わずかに粘性の液体が生じた。

10

20

30

40

50

## 調製物 9 (本発明によるものではない)

調製物 9 は調製物 3 を 90% と、テトラ - n - ブチルチタナート 10% とからなる。透明で、わずかに黄色がかった、わずかに粘性の液体が生じた。

## 調製物 10 (本発明によるものではない)

調製物 10 は調製物 3 を 70% と、テトラ - n - ブチルチタナート 30% とからなる。透明で、わずかに黄色がかった、わずかに粘性の液体が生じた。

全ての調製物 1 ~ 10 は、なお光開始剤 (2, 2 - ジエトキシアセトフェノン) 3 重量% と、安定剤 (4 - メトキシ - フェノール) 0.15 ~ 0.2 重量% を含有する。

## 【0053】

次の適用例 (適用例 11 ~ 18) 中で、試験された上記の調製物に対する対照物質として、市販のアクリル - 有色塗料 (白色、光沢、建築資材チェーン店 Hornbach のアクリル - 有色塗料)、並びに UV 硬化性接着ゲル (Wilke Cosmetics 社の UV - 1 - フェース - ゲル) を使用した。

アクリル塗料を用いたコーティングは、空気乾燥により硬化させ、UV 硬化は行わなかった。

## 【0054】

適用例 11 - Wolff - Wilborn による引掻硬度 (ISO 15184)

Wolff - Wilborn による引掻硬度 (ISO 15184) は、異なる硬度の鉛筆を用いて測定した。この鉛筆を、同じ角度で、同じ力を異なる試料キャリアに加えるスライダを用いて、試料面上に滑走させた。この皮膜硬度は、書き込み効果と食い込み効果との間の境界の両方の硬度等級によって決定された。鉛筆硬度は 6B ~ 9H まで変化させた。

## 【0055】

## 【表 1】

	ガラス	ポリカーボネート	ポリプロピレン	鋼	アルミニウム
未被覆	>9H	2B/B	B/HB	8H/9H	3B/2B
UV-接着ゲル	HB/F	<6B	<6B	2B/B	3B/2B
アクリル塗料 (空気乾燥)	F/H	F/H	3B/2B	F/H	H/2H
調製物 3	H/2H	HB/F	2B/B	7H/8H	6H/7H
調製物 6	F/H	HB/F	4B/3B	---	H/2H
調製物 7	F/H	---	---	X	2B/B
調製物 8	---	---	---	X	---
調製物 9	---	---	---	X	H/2H
調製物 10	---	---	---	X	---

X によって示された表のフィールドは、試料成形品がそれに属するコーティングと共に試験されなかったことを意味する ; 「---」 は試料キャリアの皮膜が剥がれ、試料はもはや測定できなかったことを意味する。使用した鉛筆の硬度スケールは軟質から硬質まで : 6B、5B、4B、3B、2B、B、HB、F、H、2H、3H、4H、5H、6H、7H、8H、9H である。

## 【0056】

UV 硬化後の 7 日間の貯蔵の後に、調製物 3 は鋼、ガラス、ポリプロピレン及びアルミニウム上で最良の値を示した。ポリプロピレン及びアルミニウム上の調製物 3 のコーティングの引掻硬度は未被覆の材料の値を上回った。ポリカーボネートについては、アクリル塗料を用いたコーティングが最良の結果を示した。

## 【0057】

適用例 12 - Clemen による引掻硬度 (ISO 1518)

Clemen による引掻硬度 (ISO 1518) は、定義された力 (0 ~ 20N) で負荷された球状の硬質金属彫刻刀を用いた試料の運動による引掻応力を記載する。この引

掻硬度は、コーティングに完全に傷を付けるために必要な力に相当する。C l e m e n による引掻硬度については、UV硬化後に7日間の貯蔵時間の後に行われた結果を表す：

【 0 0 5 8 】

【表 2】

	ガラス	ポリカーボ ネート	ポリプロピ レン	鋼	アルミニウ ム
UV-接着ゲル	10	5	---	15	13
アクリル塗料 (空 気乾燥)	3	4	1	16	12
調製物 3	10	5	2	12	4
調製物 6	4	6	1	---	5
調製物 7	4	---	---	X	2
調製物 8	---	---	---	X	---
調製物 9	---	---	---	X	17
調製物 10	---	---	---	X	---

Xによって示された表のフィールドは、試料成形品がそれに属するコーティングと共に試験されなかったことを意味する；「---」は試料キャリアの皮膜が剥がれ、試料はもはや測定できなかったことを意味する。

【 0 0 5 9 】

対照物質として利用されたアクリル塗料は、鋼上での最良の引掻硬度を示しかつアルミニウム上で良好な比較値を達成した。アルミニウム上での最良の引掻硬度は調製物 9 が示した。アクリル塗料、調製物 3、調製物 6 及び UV 硬化性ゲルは、ポリカーボネート成形品上でわずかな引掻硬度を示した。調製物 3 及び UV 接着ゲルはガラス上で最良の引掻硬度を達成した。ポリプロピレン試料成形品上では、アクリル塗料、調製物 3 及び調製物 6 はわずかな引掻硬度を示しただけであった。

【 0 0 6 0 】

適用例 13 - K o e n i g による振り子硬度 ( D I N 5 3 1 5 7、I S O 1 5 2 2 )

コーティング上で振動する振り子の減衰が、規格規定により評価される。この振り子は 2 個の鋼製半球上に置かれていて、この鋼製半球が試験すべきコーティング上で振動させられる。高い振動回数は、高い硬度と同じ意味を有する。

【 0 0 6 1 】

【表 3】

	ガラス	ポリカーボ ネート	ポリプロピ レン	鋼	アルミニウ ム
UV-接着ゲル	48	56	25	42	32
アクリル塗料 (空 気乾燥)	141	196	113	83	132
調製物 3	180	202	---	162	206
調製物 6	160	191	115	---	189
調製物 7	119	---	---	X	179
調製物 8	---	---	---	X	---
調製物 9	---	---	---	X	193
調製物 10	---	---	---	X	182

Xによって示された表のフィールドは、試料成形品がそれに属するコーティングと共に試験されなかったことを意味する；「---」は試料キャリアの皮膜が剥がれ、試料はもはや測定できなかったことを意味する。

【 0 0 6 2 】

調製物 3 は、ガラス、ポリカーボネート、鋼及びアルミニウム上で最も高い振り子硬度を示した。ポリプロピレン上では、調製物 6 及びアクリル塗料が良好な結果を示したが、一方で調製物 3 は試料キャリアから剥がれた。

## 【 0 0 6 3 】

## 適用例 1 4 - 時間的経過

記載された調製物の利点は、多様な時間が評価に影響を及ぼす場合に、より明らかになる。

使用した調製物は、極めて急速に（調製物 3）でも、同様に貯蔵後（調製物 6）でも良好な結果を提供することが示された。これは、多様な適用における使用にとって利点である。

## 【 0 0 6 4 】

## 【表 4】

Clemen による引 掻 硬 度 ( I S O 1 5 1 8 )	ガラス			ポリカーボネ ート			ポリプロピレ ン			鋼			アルミニウム		
	UV硬化後の貯蔵時間														
	1h	1T	7T	1h	1T	7T	1h	1T	7T	1h	1T	7T	1h	1T	7T
UV-接 着ゲル	12	9	10	5	11	5	3	3	---	19	16	15	11	11	13
アクリル 塗料 (空 気乾燥)	5	4	3	4	4	4	1	1	1	10	10	16	6	7	12
調製物 1	4	6	12	5	4	---	<1	---	---	4	4	---	5	4	---
調製物 3	4	8	10	2	7	5	2	2	2	3	7	10	5	6	4
調製物 6	1	6	4	2	5	6	1	1	1	1	4	---	1	5	5
調製物 7	2	2	5	3	2	---	3	2	---	X	X	X	2	2	2
調製物 8	---	---	---	---	---	---	---	---	---	X	X	X	---	---	---
調製物 9	5	2	---	---	---	---	---	---	---	X	X	X	10	13	17
調製物 1 0	5	7	---	---	---	---	---	---	---	X	X	X	2	4	---

## 【 0 0 6 5 】

10

20

30

【表 5】

Koenig による振 り子硬度 (DIN 5315 7;ISO 1522)	ガラス			ポリカーボネ ート			ポリプロピレ ン			鋼			アルミニウム		
	UV硬化後の貯蔵時間														
	1h	1T	7T	1h	1T	7T	1h	1T	7T	1h	1T	7T	1h	1T	7T
UV-接 着ゲル	55	48	48	42	91	56	25	45	25	22	56	42	20	50	32
アクリル 塗料 (空 気乾燥)	83	127	141	167	183	196	85	118	113	34	69	83	74	134	132
調製物 1	137	174	---	200	199	182	105	---	---	129	158	123	118	181	133
調製物 3	147	179	180	207	220	202	127	111	---	136	160	162	185	188	206
調製物 6	24	118	160	35	144	164	49	90	115	27	111	---	27	120	189
調製物 7	105	136	119	69	81	---	89	92	---	X	X	X	115	153	179
調製物 8	---	---	---	---	---	---	---	---	---	X	X	X	---	---	---
調製物 9	121	179	---	---	---	---	---	---	---	X	X	X	179	176	193
調製物 1 0	183	189	---	---	---	---	---	---	---	X	X	X	186	190	182

10

20

【0066】

【表 6】

Wolff-W ilborn による 引掻硬 度 (IS O 15 184)	ガラス			ポリカーボネ ート			ポリプロピレ ン			鋼			アルミニウム		
	UV硬化後の貯蔵時間														
	1h	1T	7T	1h	1T	7T	1h	1T	7T	1h	1T	7T	1h	1T	7T
UV-接 着ゲル	3B/ 2B	B/ HB	HB /F	4B/ 3B	3B/ 2B	>6B	6B/ 5B	>6B	>6B	3B/ 2B	HB /F	2B/ B	2B/ B	3B/ 2B	3B/ 2B
アクリ ル塗料 (空気 乾燥)	B/ HB	HB /F	F/H	HB /F	F/H	F/H	3B/ 2B	3B/ 2B	3B/ 2B	3B/ 2B	HB /F	F/H	B/ HB	HB /F	H/ 2H
調製物 3	B/ HB	HB /F	H/ 2H	F/H	B/ HB	HB /F	2B/ B	2B/ B	2B/ B	F/H	H/ 2H	7H/ 8H	F/H	H/ 2H	6H/ 7H
調製物 6	<6B	B/ HB	F/H	6B/ 5B	B/ HB	HB /F	<6B	5B/ 4B	4B/ 3B	6B/ 5B	B/ HB	---	6B/ 5B	H/ 2H	H/ 2H
調製物 7	F/H	F/H	F/H	5B/ 4B	5B/ 4B	---	4B/ 3B	4B/ 3B	---	X	X	X	2H/ 3H	2H/ 3H	2B/ B
調製物 8	---	---	---	---	---	---	---	---	---	X	X	X	---	---	---
調製物 9	F/H	F/H	---	---	---	---	---	---	---	X	X	X	6B/ 5B	6B/ 5B	H/ 2H
調製物 10	---	---	---	---	---	---	---	---	---	X	X	X	HB /F	F/H	H/ 2H

30

40

Xによって示された表のフィールドは、試料成形品がそれに属するコーティングと共に試験されなかったことを意味する；「---」は試料キャリアの皮膜が剥がれ、試料はもはや測定できなかったことを意味する。

50

## 【 0 0 6 7 】

適用例 1 5 - T e s a (登録商標) - 引き剥がし (付着性)

テープ (T e s a (登録商標) フィルム) をコーティング上に貼り付け、引き続いて急激に剥がす。コーティングを鑑定して、5つの等級に分類 (0 ~ 4) した。この等級の意味を次の表中で説明する :

## 【 0 0 6 8 】

## 【表 7】

評価	0	1	2	3	4
引き剥がれ率 (%)	0 (引き剥がれなし)	<25	50	>50	100 (接着テープにより覆われた面は完全に引き剥がれる)

10

## 【 0 0 6 9 】

アクリル塗料、調製物 3 及び調製物 6 は 1 0 0 % で次の試料成形品 : ガラス、鋼及びアルミニウム上に付着した。ポリカーボネート表面上では、UV 接着ゲル皮膜だけが付着した。ポリプロピレン成形品上では、全てのコーティングが 1 0 0 % で引き剥がれた。

## 【 0 0 7 0 】

## 【表 8】

	ガラス	ポリカーボネート	ポリプロピレン	鋼	アルミニウム
UV - 接着ゲル	0	0	4	0	4
アクリル塗料 (空気乾燥)	0	4	4	0	0
調製物 3	0	4	4	0	0
調製物 6	0	4	---	0	0
調製物 7	0	---	---	X	2
調製物 8	---	---	---	X	---
調製物 9	---	---	---	X	0
調製物 1 0	---	---	---	X	0

20

30

Xによって示された表のフィールドは、試料成形品がそれに属するコーティングと共に試験されなかったことを意味する ; 「---」は試料キャリアの皮膜が剥がれ、試料はもはや測定できなかったことを意味する。

## 【 0 0 7 1 】

適用例 1 6 - 格子切り込み

この試験の場合に、コーティングの弾性率が測定される。規格化された鋼製薄板に沿って、鋭利なカッターで切り込む。相互に直角に配置されているそれぞれ 2 つの切り込みが実施されるため、チェス盤模様が生じる。この格子切り込みは、T e s a 引き剥がしと同様の等級分類を示し、このパーセント分布が異なるように等級付けされている。

40

## 【 0 0 7 2 】

## 【表 9】

評価	0	1	2	3	4
剥がれ落ちた切り込み縁部 (%)	滑らかな縁部	5	15	35	65

## 【 0 0 7 3 】

この格子切り込みは、皮膜に関して試験され、この皮膜は、UV 硬化後に 7 日間の期間にわたり空調室中に貯蔵された。UV 接着ゲル及びアクリル塗料は、ガラス上で最良の結果を示した。ポリカーボネート上では、アクリル塗料及び UV 接着ゲル並びに調製物 3 及

50

び6が最良の結果が達成された。ポリプロピレン上では、アクリル塗料の皮膜だけが格子切り込み試験において最良の結果が達成された。調製物3並びにUV接着ゲルは、鋼上で極めて良好な結果を達成したが、一方でアクリル塗料は明らかに悪い結果を示した。アルミニウム上では、全ての試験された調製物及び対照物質が極めて良好な皮膜特性を示した。

【0074】

【表10】

	ガラス	ポリカーボ ネート	ポリプロピ レン	鋼	アルミニウ ム
UV-接着 ゲル	0	0	4	0	0
アクリル塗 料（空気乾 燥）	0	0	0	4	0
調製物3	1	0	---	0	0
調製物6	1	0	---	---	0
調製物7	2	---	---	X	0
調製物9	---	---	---	X	0
調製物10	---	---	---	X	0

Xによって示された表のフィールドは、試料成形品がそれに属するコーティングと共に試験されなかったことを意味する；「---」は試料キャリアの皮膜が剥がれ、試料はもはや測定できなかったことを意味する。

【0075】

適用例17 - 耐摩耗性

耐摩耗性は市販の研磨スポンジを用いて試験した。このために、このスポンジをスライダ中に挟み付け、このスライダを前後に動かした。このサイクルは、この場合、スライダの1回の前後運動に相当する。評価基準として、皮膜が破壊されずにスポンジが皮膜上を擦ったサイクルの数をを用いた。この試験は、最大5000サイクルの後に停止した。このスポンジ及びスライダの重量は134gであり、これは4g/cm<sup>2</sup>の圧力に相当する。試験された調製物及び対照物質の皮膜の厚さは、湿った状態で50μmであった。UV硬化後の貯蔵は標準条件で行った。

【0076】

調製物3は、UV接着ゲルと同様に、全ての試験貯蔵時間に対して>5000サイクルの耐摩耗性を達成した。この皮膜は摩耗跡を有していたが、なお損傷はなかった。調製物6は貯蔵時間が増加すると共に耐摩耗性は改善された。アクリル塗料は、貯蔵時間が増加すると共に耐摩耗性は失われた。

【0077】

【表11】

	1時間の貯蔵時間後の サイクル	24時間の貯蔵時間後 のサイクル	7日の貯蔵時間後のサ イクル
UV-接着ゲル	2400	3200	1500
アクリル塗料（空気乾 燥）	>5000	>5000	>5000
調製物3	>5000	>5000	>5000
調製物6	840	1200	4500

【0078】

適用例18 - 付着引き剥がし試験（ASTM D 4541に従う）

【表 1 2】

試料成形品	UV-接着ゲル		調製物 3		アクリル塗料
	UV硬化後の貯蔵時間				空気乾燥
	1日	7日	1日	7日	14日
ガラス	2,0	>3,5	3,5	2,5	1,0
ポリプロピレン	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	X
ポリカーボネート	0,5	<0,5	0,5	1,0	X
PVC	<0,5	0,5	<0,5	0,5	X
鋼	1,0	1,0	1,25	1,25	X
アルミニウム	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0
銅	0,5	0,5	1,0	1,0	X

Xによって示された表のフィールドは、試料成形品がそれに属するコーティングと共に試験されなかったことを意味する。

## 【0079】

剥離試験による付着性試験を次の方法で実施した。空調室に貯蔵された皮膜を、注意深く脱脂するかもしくはサンドペーパーをかけた試料成形品、いわゆる「Dollys」に2成分エポキシ接着剤で接着した。過剰の接着剤は除去した。硬化時間は23で8時間であった。接着された試験プランジャにかけられる引っ張り応力を、試験成形品が引き剥がれるまで連続的に上昇させた（付着性の数値的な確認）。ASTM D 4541に従って、正確な剥離試験のために、少なくとも3回の個別試験が必要とされた。第1の試験結果は、引張指示指針でN/mmで読み取り可能な、剥離が行われた引っ張り応力である。

## 【0080】

次のコーティングが試験された：アクリル塗料、UV接着ゲル及び調製物3。

調製物3を用いたコーティングは、鋼、銅及びポリカーボネート上で最大の剥離値を示した。この値は、既にUV硬化後の1日間の貯蔵後に達成された。ポリプロピレン及びPVC上では、UV接着ゲル及び調製物3を用いたコーティングは相互に異ならなかった。ガラス上では、7日間の貯蔵後のUV接着ゲルはその値を向上したが、調製物3の値はそれに対して低下した。

## 【0081】

適用例19 - レオロジー

印刷樹脂は、高速での印刷プロセスを実現するために特別に調節されたレオロジーを必要とする。レオロジーのデータを測定する際の重要な値は見掛け粘度である。多様な金属アクリレート含有調製物の添加による印刷樹脂結合剤の見掛け粘度の変化が測定された。対照材料として、未処理の印刷インキ結合剤並びにDOROX（登録商標）D515を混入した結合剤を使用した。

全ての試験試料は、レオロジー特性の調節が可能であった。

## 【0082】

10

20

30

40

【表 1 3】

試料	測定温度 (°C)	結合剤中のA 1濃度 (%)	見掛け粘度 (5 0 s <sup>-1</sup> ) (Pa*S)	見掛け粘度 (5 s <sup>-1</sup> ) (Pa*S)
印刷インキ結合剤 (DFBM)	20	0,000	134	152
DFBM+DOROX-D515	20	0,060	204	292
DFBM+DOROX-D515	20	0,080	226	362
DFBM+DOROX-D515	20	0,100	269	491
DFBM+調製物 1	20	0,060	203	297
DFBM+調製物 1	20	0,080	284	495
DFBM+調製物 1	20	0,100	246	459
DFBM+調製物 2	20	0,060	205	295
DFBM+調製物 2	20	0,080	248	395
DFBM+調製物 2	20	0,100	278	473

10

## 【0083】

適用例 20 - 紙の吸水性

紙の吸水性を、市販の紙品質で試験した。このために、調製物 1、3 及び 6 を 50 μm の層厚（紙の両面）で試験した。対照材料として未被覆の紙を使用した。この紙は UV 照射の 1 時間後に、2 時間もしくは 24 時間水浴中に入れられた。他の試験において、これらの試料は UV 照射後の 7 日間の貯蔵後に、2 時間もしくは 24 時間水浴中に入れられた。この吸水性は、秤量差により測定し、このデータは吸水率 % で表された。

20

## 【0084】

調製物 3 でコーティングされた紙は、UV 照射後の 1 時間の貯蔵時間の後の試験の際に最も少ない吸水率を達成した。7 日間の貯蔵時間の後で、調製物 6 でコーティングされた紙が最少の吸水率を達成した。

## 【0085】

【表 1 4】

	水浴中での処理による吸水率 (%)							
	2時間	2時間	24時間	24時間	2時間	2時間	24時間	24時間
未被覆の紙	101,4	101,1	105,0	104,6	---	---	---	---
	UV照射の1時間後				UV照射の7日後			
調製物 1	38,4	38,3	41,7	49,1	65,6	74,6	72,3	82,7
調製物 3	37,2	37,0	37,6	36,6	56,0	56,0	57,8	57,9
調製物 6	40,7	39,7	44,7	43,5	33,6	30,2	41,5	39,4

30

## 【0086】

適用例 21 - ガラス上でのアルミニウムアクリレート調製物の UV 照射

この試験の場合に、調製物 3、6 及び 1 を湿った状態で 50 μm の層厚でそれぞれガラス試料キャリア上に塗布し、UV 放射線により硬化させた。このガラス成形品を約 54 で 225 時間の期間にわたり UV 光で照射した。この評価は、DIN 55980 に従って、「青色 - 黄色」値の形で行った。この表記において、プラスの青色 - 黄色値は黄色気味を意味し、マイナスは青色気味を意味する。利用された校正タイルの曇り値は：+7.24 であった。

40

## 【0087】

【表 1 5】

試料	開始値	UV照射後の値
調製物 3	+7,51	+7,40
調製物 6	+7,44	+7,54
調製物 1	+7,62	+6,97

## 【0088】

50

UV照射された皮膜の「青色 - 黄色値」は、測定開始に達成された値（開始値）と比較して低下したかもしくは本質的に変化がなかった。このことは、このコーティングが「黄変」の傾向がないことを意味する。

## 【0089】

## 適用例22 - 耐薬品性

調製物3、調製物6、調製物1及びUV接着ゲルをガラス上に50µmの層厚で塗布し、UV硬化させた。1時間及び24時間の貯蔵時間の後に、この皮膜を次の化学薬品で処理した：メチルエチルケトン、2-プロパノール、酢酸、リン酸、鉱油及び30%苛性ソーダ液。これらの化学薬品は2時間の期間にわたり前記の皮膜に作用させた。

## 【0090】

## 【表16】

	MEK		2-プロパノール		酢酸		リン酸		鉱油		苛性ソーダ液30%	
	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h
	UV硬化後の貯蔵時間											
UV-接着ゲル	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+	+/-	+/-
調製物1	+/-	A	+	a	-	-	-	-	+/-	a	-	-
調製物2	-	-	+/-	-	-	-	-	-	+/-	+	-	-
調製物3	+/-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-
調製物6	-	+/-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-

記号の説明： - は耐性なし； +/- は皮膜が攻撃されたが、なお損傷なし； + は耐性； a は剥離した。

## 【0091】

調製物3の皮膜は、UV硬化後の1時間の貯蔵時間の後に既に、メチルエチルケトン、2-プロパノール及び鉱油に対して耐性であったかもしくは部分的に耐性であった。UV接着ゲル及び調製物6は、24時間の貯蔵時間の後によく耐性に達した（例外：UV接着ゲルの皮膜は鉱油に対しては同様に1時間後にも耐性）。UV接着ゲルは、30%の苛性ソーダに対して部分的に耐性であった。試験された物質のいずれもが酸に対して耐性を示さなかった。

## 【0092】

## 適用例23 - スポーツ用機能繊維のコーティング

スポーツ用機能ウェアの調製物3によるコーティングは繊維の疎水化を行った。コーティングされかつUV照射されたスポーツ用機能繊維上に吹き付けられた水は水滴を形成し、この水滴はこの材料の表面にとどまった。未被覆のスポーツ用機能繊維は、それに対して水をすぐに吸収した。このスポーツ用機能繊維を洗濯液で選択し、乾燥し、3週間の貯蔵の後で新たに吹き付け試験にかけられた。この結果は変化なくポジティブであった。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 D	7/12	(2006.01)	C 0 9 D	7/12	
C 0 9 J	4/00	(2006.01)	C 0 9 J	4/00	
C 0 9 J	11/06	(2006.01)	C 0 9 J	11/06	
C 0 9 D	5/14	(2006.01)	C 0 9 D	5/14	
C 0 7 F	5/06	(2006.01)	C 0 7 F	5/06	D
C 0 7 F	7/00	(2006.01)	C 0 7 F	7/00	A
C 0 7 F	7/28	(2006.01)	C 0 7 F	7/28	B
C 0 7 F	3/02	(2006.01)	C 0 7 F	3/02	Z

- (72)発明者 フィンマンズ、ペーター  
ドイツ、47199 デュイスブルク、グラフィックテル シュトラーセ 1
- (72)発明者 ホエル、デトレフ  
ドイツ、47441 モエルズ、クラウデウスシュトラーセ 34
- (72)発明者 ニケル、エベリン  
ドイツ、47495 ラインベルク、ウルメナリ 18
- (72)発明者 グラムゼ、エルマル  
ドイツ、47445 モエルズ、ロミンテル ハイド 35

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 特開平06-336485(JP,A)  
特開平10-077288(JP,A)  
特開昭57-131798(JP,A)  
特開平04-210664(JP,A)  
特開昭52-071414(JP,A)  
特開昭48-091012(JP,A)  
特開昭52-042546(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/00  
C07C 57/00  
C09D 4/00  
C09D 5/00  
C09D 7/00  
C09D 201/00  
C09J 4/00  
C09J 11/00  
C09K 3/00  
C07F 3/00  
C07F 5/00  
C07F 7/00  
CA/REGISTRY(STN)