

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成26年5月15日(2014.5.15)

【公表番号】特表2013-528670(P2013-528670A)

【公表日】平成25年7月11日(2013.7.11)

【年通号数】公開・登録公報2013-037

【出願番号】特願2013-503123(P2013-503123)

【国際特許分類】

C 08 L 101/00 (2006.01)

C 08 K 5/109 (2006.01)

C 08 G 61/04 (2006.01)

C 09 D 201/02 (2006.01)

C 09 D 167/00 (2006.01)

C 09 D 175/04 (2006.01)

C 09 D 133/00 (2006.01)

C 09 D 169/00 (2006.01)

C 09 D 7/12 (2006.01)

【F I】

C 08 L 101/00

C 08 K 5/109

C 08 G 61/04

C 09 D 201/02

C 09 D 167/00

C 09 D 175/04

C 09 D 133/00

C 09 D 169/00

C 09 D 7/12

【手続補正書】

【提出日】平成26年3月20日(2014.3.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

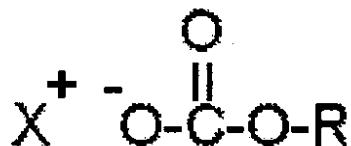
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩基触媒で架橋可能な少なくとも1の架橋可能な成分及び潜在的塩基の架橋触媒を含む架橋可能なポリマーコーティング組成物において、該架橋可能な組成物は、少なくとも55重量% (架橋組成物の総重量に対する、架橋後の乾燥重量) の固形分を有し、該潜在的塩基の触媒は、式1に従う置換されたカーボネット塩であり、



### 式 1

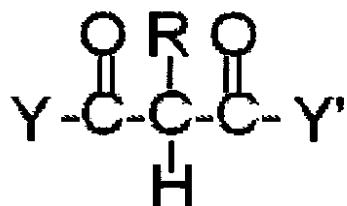
ここで、 $X^+$  は非酸性のカチオンを表わし、R は水素、アルキル、アリール、又はアラルキル基であり、該潜在的塩基触媒において、乾燥すると該カーボネート塩が分解して二酸化炭素を放出して、少なくとも 1 の架橋可能な成分の架橋を触媒する強い塩基を生成する前記架橋可能なポリマーコーティング組成物。

#### 【請求項 2】

少なくとも 1 の架橋可能な成分が、反応性成分 A 及び B を含み、A 及び B のそれぞれは少なくとも 2 の反応性基を含み、ここで成分 A の該少なくとも 2 の反応性基は、活性化されたメチレン又はメチン基における酸性のプロトン (C - H) であり、成分 B における少なくとも 2 の反応性基は、二酸化炭素の蒸発により潜在的塩基の触媒 C が脱プロック化すると真のマイケル付加 (R M A) 反応による架橋を行う活性化された不飽和基 (C = C) である、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

#### 【請求項 3】

成分 A が、式 2 に従う構造を有する 1 以上の活性化された C - H 基を含み、



### 式 2

ここで R は水素又はアルキル、アラルキル、若しくはアリール置換基であり、Y 及び Y' は同一又は異なる置換基であるか、又は  $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$  及び / 又は  $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'$  は、CN 又はフェニルにより置き換えられている、請求項 2 に記載の架橋可能な組成物。

#### 【請求項 4】

成分 A における活性化された C - H 基が、Y 及び Y' が  $-\text{O}\text{R}^*$  であるところのマロネート、又は Y が  $-\text{O}\text{R}^*$  であり、Y' が  $-\text{R}^*$  であるところのアセトアセテートである、請求項 2 に記載の架橋可能な組成物。

#### 【請求項 5】

成分 A は 1 分子当たり、平均で 2 ~ 20 の活性な C - H 官能基を含む化合物である、請求項 2 に記載の架橋可能な組成物。

#### 【請求項 6】

成分 B が不飽和アクリロイル又はマレエート官能基を含む、請求項 2 に記載の架橋可能な組成物。

#### 【請求項 7】

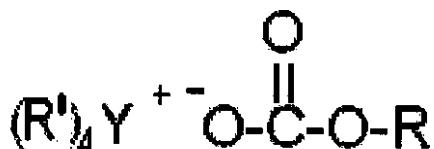
成分 A における活性化された反応性の酸性プロトン (C - H) の数 : 成分 B における活性化された不飽和基 (C = C) の数の比が、1.0 ~ 0.1 の範囲である、請求項 2 に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 8】

該潜在的な架橋触媒が、0.001～0.3ミリ当量/g固体の範囲の量において使用される、請求項1に記載の架橋可能な組成物(ミリ当量/g固体は、架橋可能な組成物の総乾燥重量に対する潜在的塩基のモル数として定義される)。

## 【請求項 9】

該潜在的な架橋触媒におけるカチオンが、式3に従う4級アンモニウム又はホスホニウムカーボネート塩であり、



式3

ここでYは、N又はPを表わし、各R'は同じ又は異なるアルキル、アリール、又はアラルキル基であることができ、Rは水素、アルキル、アリール又はアラルキル基であることができ、R及びR'は互いに結合して環構造を形成するか、又はR及び/又はR'はポリマーであることができる、請求項1に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 10】

成分Aが、マロネートを含み、かつ該組成物が(コーティング組成物の総重量に対して)0.1～10重量%の水をさらに含む、請求項2に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 11】

水の量が、水なしの同じ組成物と比較してゲル時間を少なくとも15分又は少なくとも10%、50%、又は100%増大させるのに有効な量で選択される、請求項10に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 12】

化合物(RO-C(=O)O-R)、ここでRは式1, 3又は4におけるRと同じであるが、水素ではない、をさらに含む、請求項1に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 13】

該架橋可能な組成物が、成分Aに加えて、反応性の酸性プロトンを含む第二の成分A2を含み、ここでA2は成分Aより高い酸性度を有し、RMA反応で成分Bに対してもまた反応性がある、請求項2に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 14】

Aがマロネートであり、A2が、異なるR及び/又は異なるY及び/又はY'の選択により、より高い酸性度を有する、式2に従う成分である、請求項13に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 15】

成分A2のpKaが成分AのpKaより0.5～6単位、より低い、請求項13に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 16】

より低いpKa(A2)を有するメチン又はメチレン官能基における活性化されたC-Hの量が(メチン又はメチレン官能基中の活性化されたC-Hの総モル数の)0.1～50モル%である、請求項13に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 17】

成分Aがマロネート含有成分であり、成分A2がアセトアセテート又はアセチルアセトン含有成分である、請求項16に記載の架橋可能な組成物。

## 【請求項 18】

成分A2のC-H官能性がAのC-H官能性より低く、A2のC-H官能性が2～10であり、C-H官能性とは分子A又はA2当たりの活性C-Hの平均数として定義される、

請求項 1 6 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 1 9】

少なくとも一部はアルコールである有機溶媒を含み、該アルコールが、該架橋可能組成物の総重量に対して少なくとも 1 重量 % かつ 4 5 重量 % 以下の量において存在する、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 2 0】

バインダーとして請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の架橋可能な組成物を含むコーティング組成物。

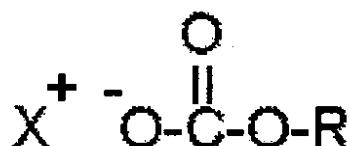
【請求項 2 1】

5 5 ~ 1 0 0 重量 % の固体分及び 0 ~ 4 5 重量 % の希釀剤を有し、5 ~ 1 2 0 分 の室温における指触乾燥時間、及び少なくとも 3 時間 の室温におけるゲル化時間有する、請求項 2 0 に記載のコーティング組成物。

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 1 9 に記載の、架橋可能な組成物において潜在的塩基の架橋触媒として使用するための触媒組成物において、

a. 式 1 に従う、置換されたカーボネート塩触媒



式 1

ここで、 $\text{X}^+$  は、非酸性のカチオンを表わし、R は水素、アルキル、アリール又はアラルキル基である。

を、少なくとも 0 . 0 1 ミリ当量 / グラム触媒組成物の量において含み、特徴 b ) ~ e )

b. 該触媒は、式 4 に従う置換されたカーボネート塩であり、

c. 式 1 又は 3 中の R はアルキル、アリール又はアラルキル基であり、

d. 式  $\text{R O - C}(=\text{O})\text{O - R}$  を有する追加の化合物 II をさらに含み、ここで R はアルキル、アリール又はアラルキル基であり、化合物 II : 該潜在的塩基の触媒における置換されたカーボネート塩のモル数のモル比が 0 . 0 1 ~ 5 0 であり、

e. 該触媒組成物の総重量に対して 0 . 1 ~ 8 0 重量 % の量の水をさらに含む、

の 1 以上をさらに備える、前記触媒組成物。

【請求項 2 3】

一部がアルコールである有機溶媒をさらに含む、請求項 2 2 に記載の触媒組成物。

【請求項 2 4】

式 1、3、又は 4 に従う、置換されたカーボネート塩、 $\text{X}^+ - \text{O C}(=\text{O})\text{O - R}$  を含み、R はアルキル、アリール、又はアラルキル基であり、潜在的塩基の濃度は総重量の触媒組成物に基づいて 0 . 0 3 ~ 3 ミリ当量 / グラムである、請求項 2 2 に記載の触媒組成物。

【請求項 2 5】

式 1、3 又は 4 に従う、置換されたカーボネート塩  $\text{X}^+ - \text{O - C}(=\text{O})\text{O - R}$  及び式  $\text{R O - C}(=\text{O})\text{O - R}$ 、ここで R は H ではない、の化合物 II を含む、請求項 2 2 に記載の触媒組成物。

【請求項 2 6】

化合物 II : 触媒におけるカーボネートのモル数のモル比が 0 . 0 1 ~ 5 0 である、請求項 2 5 に記載の触媒組成物。

## 【請求項 27】

硬化温度が0～80である、低温硬化性コーティング組成物において使用するための請求項22～26のいずれか1項に記載の触媒組成物。

## 【請求項 28】

過剰のCO<sub>2</sub>を架橋可能な組成物のポットライフを延ばすために使用する方法において、過剰のCO<sub>2</sub>を請求項20又は21に記載のコーティング組成物に添加することを含む、前記方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

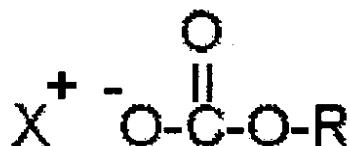
【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明に従うと、塩基触媒で架橋可能な成分及び潜在的塩基の架橋触媒を含む架橋可能なポリマーコーティング組成物が提供され、該架橋可能な組成物は、少なくとも55重量%（架橋組成物の総重量に対する、架橋後の乾燥重量）の固形分を有し、該潜在的塩基の触媒は、式1に従う置換されたカーボネート塩であり、該潜在的塩基触媒において、乾燥するとカーボネート塩が分解して二酸化炭素を放出して、少なくとも1の架橋可能な成分の架橋を触媒する強い塩基を生成する。



## 式 1

ここで、X<sup>+</sup>は、（非酸性の）カチオンを表わし、Rは水素、アルキル、アリール、又はアラルキル基である。R基は置換されていない又は置換されていることができるが、もし置換されているならば、それは当業者に公知であり容易に確立されることができる架橋反応を実質的に妨げる置換基を含むべきではない。特に、酸性の置換基、例えばカルボン酸は、実質的でない量でのみ好ましくは存在し、最も好ましくは含まれない。これは同様に架橋可能な成分上の置換基及びカチオンXにも当てはまる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

最も好ましい態様において、該架橋可能な組成物は、上記の成分A、BおよびCを含み、ここで成分Aはマロネートである（Y及びY'は、式2において-O-Rである）。驚いたことに、成分Aがマロネートである組成物（Y及びY'は、式2において-O-Rである）であって、該組成物が（コーティング組成物の総重量に対して）0.1～10重量%、好ましくは0.1～5、より好ましくは0.2～3、最も好ましくは0.5～1.5、最も好ましくは0.5～2重量%の水をさらに含む組成物において、有意によりよいポットライフが達成されることが見出された。好ましくは、水の量はゲル時間を水なしの同じ組成物に比較して少なくとも15分、好ましくは少なくとも30分、より好ましくは少なくとも1時間、さらにより好ましくは少なくとも5時間、最も好ましくは少なくとも24時間

、48時間、又は少なくとも10%、50%、又は100%増大させるのに有効な量で選択される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

一般的に、より低いpKaを有する活性化されたメチル又はメチレン官能基(A2)の量が(活性化されたメチル又はメチレン官能基の総モルの)0.1~50モル%、好ましくは1~35モル%、好ましくは1~40モル%、より好ましくは2~30モル%、より好ましくは2~20モル%であるとき、成分A2のC-H官能性がAのC-H官能性より低いときに、好ましくはA2のC-H官能性が1~10、2~10、2~6、2~4、又は2~3であるときに特に、良好な結果が得られる。ここで、該官能性とは1分子当たりの活性C-Hの平均数である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

架橋可能な成分、特にRMA系における成分A及びBの選択に依存して、該架橋可能な組成物はある量の有機溶媒を有することができるか、又は全く溶媒を有しないことができる。しかし、本発明者らは、もし、架橋可能な組成物において、溶媒の少なくとも一部がアルコール溶媒であるならば、開放時間及び硬度の進展において特別のかつ予想外の利点が達成されることを見出した。該溶媒は、非アルコール性溶媒とアルコール溶媒との混合物であることができる。好ましくは、該アルコールは、該架橋可能組成物の総重量に対して少なくとも1、好ましくは1.5、好ましくは2、より好ましくは3、最も好ましくは少なくとも5、さらにより好ましくは少なくとも10重量%、かつ VOC抑制の観点から好ましくは45重量%以下、好ましくは40重量%以下、好ましくは50重量%以下の量において存在する(該架橋組成物の総重量に対する重量%)。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

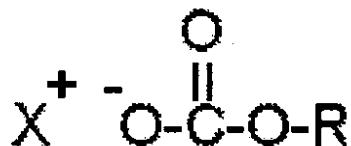
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

まとめると、最も好ましい態様は、

- a) 成分Aとしての、マロネート含有化合物、
- b) 成分Bとしての不飽和アクリロイル官能性化合物、
- c) 任意的に成分A2、ここで該成分A2は、成分A及びA2におけるメチル又はメチレン官能性基中の活性化されたC-Hの合計に対して、活性化されたC-Hを有するアセトアセテート又はアセチルアセトン基を0.1~50モル%含み、成分A+A2における活性化された酸性プロトンの数：成分B上の活性化された不飽和基の数の比は0.5~2.0の範囲である、
- d) 該架橋可能な組成物は、好ましくは少なくとも55重量%の固形分を有し(架橋組成物の総重量に対する、架橋後の乾燥重量)、
- e) 0.001~0.3ミリ当量/g固体(架橋可能な組成物の総乾燥重量に対するカーボネートのモル数)の潜在的塩基の架橋触媒C、ここで該潜在的塩基の架橋触媒Cは式1に従う置換されたカーボネート塩である、



## 式 1

ここで X は、非酸性のカチオンを表わし、R は水素、アルキル、又はアラルキル基である。

f ) 任意的に、(コーティング組成物の総重量に対して) 0.1 ~ 5 重量% の水、

g ) 任意的に、アルコールを含有する溶媒を含む架橋可能組成物である。

コーティング組成物 :

本発明は、バインダーとして及び任意の通常のコーティング添加物として本発明に従う架橋可能な組成物を含むコーティング組成物に、さらにに関する。該コーティング組成物は好ましくは 55 ~ 100 % の固体分及び 0 ~ 45 重量% の溶媒を有し、5 ~ 120 分、好ましくは 5 ~ 60 分の室温における指触乾燥時間及び室温において少なくとも 3 時間、好ましくは少なくとも 6 時間、最も好ましくは少なくとも 9 時間、のゲル化時間有する。該コーティング組成物は上記のように、低い VOC 及び優れた性質、特に良好なポットライフ / 乾燥のバランスを有する。そのようなコーティング組成物は好ましくは禁止 (inhibition) がなく、8 時間内は取扱い自由であり、7 日以内に十分な硬化を示し、正確な施与に依存して詳細な要求を示す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

本発明は、式 1, 3、又は 4 に従う、置換されたカーボネート塩  $X^+ - \text{C}(\text{=O})\text{O}-\text{R}$  を含む、潜在的塩基の架橋触媒として使用するための触媒組成物において、潜在的塩基の濃度は総重量に基づいて 0.03 ~ 3 ミリ当量 / グラム、好ましくは 0.1 超、好ましくは 0.2、より好ましくは 0.4 ミリ当量 / グラム 触媒組成物、であり、好ましくはさらに (触媒組成物の総重量に対して) 0.5 ~ 70 重量% の水を含む、該触媒組成物に関する。上記のように、これらの新規な触媒組成物は、架橋組成物における酸塩基触媒として非常に有用な性質を示す。