

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7477265号  
(P7477265)

(45)発行日 令和6年5月1日(2024.5.1)

(24)登録日 令和6年4月22日(2024.4.22)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 83/14 (2006.01)	C 0 8 L 83/14
C 0 8 G 77/54 (2006.01)	C 0 8 G 77/54
C 0 8 K 5/19 (2006.01)	C 0 8 K 5/19
C 0 9 D 183/14 (2006.01)	C 0 9 D 183/14

請求項の数 14 (全19頁)

(21)出願番号	特願2019-97397(P2019-97397)	(73)特許権者	519414848
(22)出願日	令和1年5月24日(2019.5.24)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(65)公開番号	特開2020-41126(P2020-41126A)		ベーパー
(43)公開日	令和2年3月19日(2020.3.19)		Evonik Operations G
審査請求日	令和4年5月20日(2022.5.20)		mbH
(31)優先権主張番号	18193334.2		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(32)優先日	平成30年9月10日(2018.9.10)		レリングハウザー シュトラッセ 1 - 1 1
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		Rellinghauser Stra
			sse 1 - 1 1, 4 5 1 2 8 Ess
			en, Germany
		(74)代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ
			インハルト
		(74)代理人	100098501
			弁理士 森田 拓

最終頁に続く

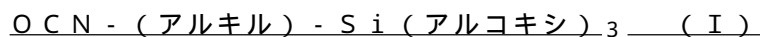
(54)【発明の名称】 シラン官能性ポリウレタン架橋剤のスズフリー触媒反応

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) イソシアナトシランのヒドロキシ官能性化合物への付加物と、B) スズフリー触媒と、C) アミノシランとを少なくとも含む組成物であって、成分C)の量が、前記組成物全体を基準として、5～30質量%であり、かつ、前記スズフリー触媒B)が、アルキルアンモニウムハライドであり、

前記イソシアナトシランが、式(I)



で示される化合物であり、ここで、前記の式(I)中のアルキルが、炭素原子1～4個を有する線状又は分岐状のアルキル基に相当し、かつ前記の式(I)中のアルコキシが、それぞれ互いに独立して、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基に相当し、ここで、式(I)の化合物中の3個のアルコキシ基が、それぞれ同じか又は互いに異なっていてよい、前記組成物。

【請求項 2】

式(I)の化合物中のアルコキシが、それぞれ互いに独立して、メトキシ基及びエトキシ基から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記アルコキシ基は、3個全てのアルコキシ基が同じである場合にはメトキシ基ではない、請求項2に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ヒドロキシ官能性化合物が、モノアルコール又はポリオール、及びヒドロキシル基含有ポリマーから選択されている、請求項 1 又は 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリオールが、ジオール、トリオール、またはテトラオールである、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記ヒドロキシ官能性化合物の OH 基と前記イソシアナトシランの NCO 基との比が、0.8 : 1 ~ 1.2 : 1 である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記スズフリー触媒 B) が、アルキルアンモニウムフルオリドである、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

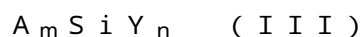
10

【請求項 8】

前記スズフリー触媒 B) が、テトラメチルアンモニウムフルオリド、テトラプロピルアンモニウムフルオリド、テトラエチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムフルオリド又はそれらの混合物である、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記アミノシランが、一般式 ( I I I )



で示されるアミノアルキルシランであり、ここで、A は、置換又は非置換のアミノアルキル基、置換又は非置換のジアミノジアルキル基又は置換又は非置換のトリアミノトリアルキル基であり；基 Y は、それぞれ互いに独立して、OH、OR、OCOR、OSiR<sub>3</sub>、Cl、Br、I 又は NR<sub>2</sub> であり；m は、1 又は 2 であり；かつ n は、1、2 又は 3 であるが、ただし、m + n = 4 であり；ここで、基 R は、それぞれ互いに独立して、水素又は線状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、前記基は、それぞれ炭素原子 1 ~ 18 個を有し、かつそれぞれ任意に置換されている、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

20

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の組成物を少なくとも含む、1 成分 ( 1 K ) 又は 2 成分 ( 2 K ) コーティング組成物。

30

【請求項 11】

少なくとも 1 種のバインダー成分及び / 又は少なくとも 1 種の助剤及び / 又は少なくとも 1 種の添加剤及び / 又は少なくとも 1 種の溶剤をさらに含有する、請求項 10 に記載の 1 K 又は 2 K コーティング組成物。

【請求項 12】

前記の少なくとも 1 種の助剤及び / 又は少なくとも 1 種の添加剤が、安定剤、光安定剤、触媒、顔料、レベリング剤又はレオロジー助剤、マイクロゲル、ヒュームドシリカ、無機又は有機の有色顔料及び / 又は効果顔料又はそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択される、請求項 11 に記載の 1 K 又は 2 K コーティング組成物。

40

【請求項 13】

木材、プラスチック、ガラス又は金属をコーティングするための、請求項 10 から 12 までのいずれか 1 項に記載の 1 K 又は 2 K コーティング組成物の使用。

【請求項 14】

請求項 10 から 12 までのいずれか 1 項に記載の 1 K 又は 2 K コーティング組成物を含有する、コーティング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、A) イソシアナトシランのヒドロキシ官能性化合物への付加物と、B) スズフリー触媒と、C) アミノシランとを少なくとも含有する組成物、並びに少なくとも該組

50

成物を含有するコーティング組成物、及び該コーティング組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

基材の耐久性保護コーティングのためには、今日、周囲温度では緩慢に、かつ高められた温度では急速に硬化することができるポリウレタン系の2成分塗料が通常は使用される。これらは典型的には、塗料用樹脂と架橋剤とからなり、それぞれ官能基を持っており、かつ架橋しながら互いに反応する。温度及び架橋速度への著しい依存性及びそれから生じる、毒性学的に懸念のあるスズ含有触媒を利用する必要性に基づいて、代替のコーティング系を提供することへの要望がある。該系は、一方ではコスト集約的な焼付け技術を削減するために、並びに作業コストを低下させるために、主として室温で急速に硬化することが

10

【0003】

そのような2K系は、例えば、独国特許出願公開第102007013262号明細書( DE 10 2007 013 262 A1 )に記載されている。しかしこれらは、140 以上の高温ではじめて急速に硬化することができる2K系である。

【0004】

国際公開第2014/180623号(WO 2014/180623 A1)には、シラン含有コーティング組成物が記載されており、該コーティング組成物は、もっぱらスズ含有化合物の添加により、0 ~ 40 の範囲の温度で急速な架橋速度を保証することができる。

20

【0005】

従来技術から公知の系は、これらが室温又は高められた温度のいずれかで硬化し、並びに十分な架橋速度を保証するためにしばしば毒性学的に懸念のあるスズ化合物を含有するという欠点を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】独国特許出願公開第102007013262号明細書

30

【文献】国際公開第2014/180623号

【文献】独国特許発明第19529124号明細書

【文献】国際公開第93/15849号

【文献】欧州特許出願公開第0140186号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、好ましくは0 ~ 40 の範囲の温度で硬化することができ、かつスズフリーである組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

前記の課題は、本発明のコーティング組成物によって解決される。

【0009】

本発明の基礎をなす課題は、A) イソシアナトシランのヒドロキシ官能性化合物への付加物と、B) スズフリー触媒と、C) アミノシランとを少なくとも含有する組成物によって解決することができた。

【0010】

本発明による組成物は、殊にコーティング組成物として使用することができる。驚くべきことに、前記の成分A)、B)及びC)を少なくとも含有する本発明による組成物は、これらがコーティング組成物として使用される場合に、既に0 で安定したコーティング

50

をもたらすことが明らかになった。本発明によるこれらのコーティング組成物は、適用が簡単な1成分系(1K)である。該コーティング組成物の低分子量分に基づき、これらは、後の使用に関して、付加的な有機溶剤を用いなくても配合可能及び加工可能である。したがって、100g/l未満のVOC含有量を実現することが可能である。

【0011】

さらに驚くべきことに、前記の成分A)、B)及びC)を少なくとも含有する本発明による組成物は、イソシアナトシランのヒドロキシ官能性化合物への、エトキシベースの付加物も、室温で急速に硬化させることができることが明らかになった。したがって、該系全体のメタノールの潜在的な含有率を低下させることができ、かつ毒性学的な系プロファイルをさらに改善することができる。

10

【0012】

本発明による組成物もしくはコーティング組成物の成分A)は、イソシアナトシランのヒドロキシ官能性化合物への付加物である。

【0013】

好ましくは、該イソシアナトシランは、式(I)  

$$\text{OCN} - (\text{アルキル}) - \text{Si}(\text{アルコキシ})_3 \quad (\text{I})$$
 で示される化合物であり、ここで、前記の式(I)中のアルキルは、炭素原子1~4個を有する線状又は分岐状のアルキル基に相当し、かつ前記の式(I)中のアルコキシは、同時に又は互いに独立してメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基に相当し、ここで、式(I)の化合物中の3個のアルコキシ基は、それぞれ同じか又は互いに異なっていてよい。

20

【0014】

式(I)  $\text{OCN} - (\text{アルキル}) - \text{Si}(\text{アルコキシ})_3$ の化合物として、前記の可能な化合物の全てが原則的に適している。しかし、特に好ましくは、アルコキシは、メトキシ基及びエトキシ基から選択されている。式(I)の化合物中の3個のアルコキシ基は、その際に、同じか又は互いに異なっていてよい。しかしながら好ましくは、該アルコキシ基は、3個全てのアルコキシ基が同じである場合にはメトキシ基ではない。極めて好ましい実施態様において、式(I)の化合物中の3個全てのアルコキシ基は、エトキシ基である。

【0015】

式(I)の適した化合物は、殊に、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリイソプロポキシシラン、2-イソシアナトエチルトリメトキシシラン、2-イソシアナトエチルトリエトキシシラン、2-イソシアナトエチルトリイソプロポキシシラン、4-イソシアナトブチルトリメトキシシラン、4-イソシアナトブチルトリエトキシシラン、4-イソシアナトブチルトリイソプロポキシシラン、イソシアナトメチルトリメトキシシラン、イソシアナトメチルトリエトキシシラン、イソシアナトメチルトリイソプロポキシシラン、3-イソシアナトプロピルジメトキシエトキシシラン及び/又は3-イソシアナトプロピルジエトキシメトキシシランを含む群から選択されるイソシアナトアルキルアルコキシシランである。

30

【0016】

好ましくは、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルジメトキシエトキシシラン及び/又は3-イソシアナトプロピルジエトキシメトキシシラン、特に好ましくは3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルジメトキシエトキシシラン及び/又は3-イソシアナトプロピルジエトキシメトキシシランが、本発明による組成物もしくはコーティング組成物中の式(I)の化合物(成分A)として使用される。

40

【0017】

上述のイソシアナトシランは、ヒドロキシ官能性化合物への付加物として、結合して存在する。対応するヒドロキシ官能性化合物として、一価又は多価のアルコール並びにポリ

50

オールが適している。

【 0 0 1 8 】

適切なヒドロキシ官能性化合物は、例えばモノアルコール又はポリオール、殊にジオール、トリオール、テトラオール及びヒドロキシル基含有ポリマーである。好ましい実施態様において、ヒドロキシ官能性化合物として、ジオール、トリオール又はテトラオール、特に好ましくはジオール又はトリオールが使用される。

【 0 0 1 9 】

モノアルコールの場合には、これらは殊に、炭素原子 1 ~ 2 0 個、好ましくは炭素原子 1 ~ 1 2 個、特に好ましくは炭素原子 1 ~ 9 個を有する一官能性の分岐状又は線状のアルコール又はこれらの混合物、殊にメタノール、エタノール、プロパノール及びブタノール

10

【 0 0 2 0 】

モノアルコールとして、グリコールエーテルも使用することができる。グリコールエーテルとして、殊に、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 1 - オキシピス ( 2 - トリエチレングリコール ) モノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール - 1 - メチルエーテル、プロピレングリコール - 2 - メチルエーテル、プロピレングリコール - 1 - エチルエーテル及びプロピレングリコール - 1 - ブチルエーテルが適している。

20

【 0 0 2 1 】

ジオールとして、炭素原子 1 ~ 2 0 個、好ましくは炭素原子 1 ~ 1 2 個、特に好ましくは炭素原子 1 ~ 1 0 個を有する二官能性の分岐状又は線状のアルコール又はこれらの混合物が殊に適している。

【 0 0 2 2 】

トリオールとして、炭素原子 1 ~ 2 0 個、好ましくは炭素原子 1 ~ 1 2 個、特に好ましくは炭素原子 1 ~ 1 0 個を有する三官能性の分岐状又は線状のアルコール又はこれらの混合物が特に適している。

30

【 0 0 2 3 】

テトラオールとして、炭素原子 1 ~ 2 0 個、好ましくは炭素原子 1 ~ 1 2 個、特に好ましくは炭素原子 1 ~ 1 0 個を有する四官能性の分岐状又は線状のアルコール又はこれらの混合物が特に適している。

【 0 0 2 4 】

さらに、1 0 ~ 5 0 0 m g K O H / g の O H 価及び 2 5 0 ~ 6 0 0 0 g / m o l の数平均モル質量を有するヒドロキシル基含有ポリマーをヒドロキシ官能性化合物として使用することができる。ここで、該ヒドロキシル基含有ポリマーは、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、セルロース誘導体、F E V E (フルオロエチレンビニルエーテル)、アルキド及びポリウレタンからなる群から選択され、ここで、該ポリウレタンは好ましくは、ポリオール及びジイソシアネートモノマーからなるか、もしくは形成される。好ましくは、2 0 ~ 1 5 0 m g K O H / g の O H 価及び 5 0 0 ~ 6 0 0 0 g / m o l の数平均分子量を有するヒドロキシル基含有ポリエステル及び/又はポリアクリレートが使用される。

40

【 0 0 2 5 】

ヒドロキシル価 ( O H N ) は、DIN EN ISO 4629-2 ( 2 0 1 6 - 1 2 ) に従って決定される。この方法の場合に、試料を無水酢酸と、N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) 中で、触媒として N M P 中の 4 - N - ジメチルアミノピリジンの存在下で反応させ、ここで、該ヒドロキシル基はアセチル化される。その際に、ヒドロキシル基 1 個あたり 1 分子の酢酸が生じ、続いて過剰の無水酢酸の加水分解の間に 2 分子の酢酸が生成する。酢酸の消費は、

50

滴定により、主値と、並行して実施されうる空試験値との差から求められる。

【 0 0 2 6 】

数平均分子量は、DIN 55672-1 (2016-03)に従い、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、溶離液としてのテトラヒドロフラン中で、校正のためのポリスチレンを用いて決定される。

【 0 0 2 7 】

さらにまた、上述のヒドロキシ官能性化合物の混合物を使用することもできる。

【 0 0 2 8 】

好ましい実施態様において、付加物 A ) のためのヒドロキシ官能性化合物として、ジオール、トリオール又はテトラオール、特に好ましくはジオール又はトリオールが使用される。

10

【 0 0 2 9 】

付加物 A ) の製造は、無溶剤で又は非プロトン性溶剤を使用して実施することができ、ここで、該反応はバッチ式に又は連続的に行うことができる。該反応は、室温で、つまり 20 ~ 25 の範囲の温度で実施することができるが、しかしながら好ましくは、30 ~ 150 の範囲、殊に 50 ~ 100 の範囲のより高い温度が使用される。該反応の促進のために、ウレタン化学において公知の触媒、例えば Sn、Bi、Zn 及び他の金属のカルボキシレート、第三級アミン、例えば 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、トリエチルアミン等を有利に使用することができる。該反応は、好ましくは、水を遮断して、かつスズフリー触媒、例えば Bi ベースの触媒を利用して実施される。

20

【 0 0 3 0 】

付加物 A ) を形成するための該イソシアナトシラン及び該ヒドロキシ官能性化合物の反応は、その際に、殊に付加物 A ) 中の該ヒドロキシ官能性化合物の OH 基と該イソシアナトシランの NCO 基との比が、0.8 : 1 ~ 1.2 : 1、好ましくは 0.9 : 1 ~ 1.1 : 1 であるように行われ、ここで、化学量論的な反応 (1 : 1) が極めて特に好ましい。極めて特に好ましい実施態様において、該ヒドロキシ官能性化合物の全ての OH 基と、該イソシアナトシランの NCO 基との完全転化、殊に式 (I) の化合物のものが達成される。

【 0 0 3 1 】

双方の反応相手に関して選択される化学量論に依存して、得られる付加物 A ) は、遊離ヒドロキシ基又はイソシアネート基をなお有してよい。しかしながら、付加物 A ) は、好ましくは NCO 基不含である。これに関連して、“NCO 基不含”という表現は、本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物が、遊離 NCO 基 0.5 %、好ましくは遊離 NCO 基 0.05 %、さらに好ましくは遊離 NCO 基 0.01 % を含有し、かつ特に好ましくは遊離 NCO 基を含有しないことであると理解すべきである。このパーセントの記載は、使用されるイソシアナトシランの NCO 基の全量を基準としている。

30

【 0 0 3 2 】

前記の反応の際に、該イソシアナトシランの NCO 基は、該ヒドロキシ官能性化合物の OH 基と、前記の化合物を互いに結合させる NH - CO - O 基を形成しながら反応する。それにより得られる付加物 A ) は殊に、無溶剤型でも、0 で及び 0 を上回る温度で液状である。それらはすなわち、好ましくは非結晶性の、むしろ低分子量の化合物である。

40

【 0 0 3 3 】

付加物 A ) は、無溶剤型で低ないし高粘稠であり、すなわちこれらは、10 ~ 40000 mPa · s の範囲、好ましくは 50 ~ 18000 mPa · s の範囲の粘度 (DIN EN/ISO 3219 (1994-10)、23 で) を有する。より良好な取扱い性のために、該生成物に、付加的に、アルコールのような、プロトン性であってもよい溶剤が添加されていてよい。そのような調製物の固形分は、好ましくは > 80 質量 % であり、かつその際に好ましくは 1000 mPa · s の最大粘度 (DIN EN/ISO 3219 (1994-10)、23 で) を有する。

【 0 0 3 4 】

50

本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物中の成分A)の量は、それぞれ、該組成物全体もしくは該コーティング組成物全体を基準として、好ましくは10～90質量%、殊に好ましくは10～80質量%である。

【0035】

本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物の成分B)は、スズフリー触媒である。したがって、本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物は、好ましくは全体としてスズフリーである。本発明の意味でのスズフリーは、本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物に、スズ化合物が(例えば触媒として)添加されないが、しかし、スズ化合物が、該成分の事前の製造方法からの不純物として微量(該組成物全体を基準として0.01質量%)で、該コーティング組成物中へ導入されうることであると理解すべきである。

10

【0036】

スズフリー触媒B)は、殊に含窒素触媒、リンのオキソ酸の塩及びエステル及びアルキルアンモニウムハライドからなる群から選択されていてよく、ここで、前記の群の化合物の混合物も可能である。好ましい実施態様において、アルキルアンモニウムハライド又は多様なアルキルアンモニウムハライドの混合物が、本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物中の触媒として使用される。

【0037】

本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物中で使用することができる含窒素触媒は、殊にアミジン類及びグアニジン類である。該アミジン類は、好ましくは、二環状アミジン類又は二環状アミジン類の混合物である。二環状アミジンとして、殊にジアザピシクロノネン(DBN)又はジアザピシクロウンデセン(DBU)を使用することができる。該グアニジン類の中では、テトラメチルグアニジン(TMG)が好ましい。

20

【0038】

触媒として使用できるリンのオキソ酸の塩及びエステルは、好ましくは、リン酸のモノエステル又はジエステル、ジホスホン酸ジエステル及びそれらの混合物からなる群から選択されている。リンのオキソ酸の好ましい塩及びエステルは、リン酸のモノエステル又はジエステル及びジホスホン酸ジエステルであり、特に好ましくは、リン酸のモノエステル又はジエステルである。

【0039】

前記のリン酸のモノエステル又はジエステルは、殊に、リン酸のモノアルキルエステル又はジアルキルエステル(いわゆるアルキルホスフェート又はジアルキルホスフェート)である。該アルキルホスフェート又はジアルキルホスフェートのアルキル基は、好ましくは炭素原子1～8個を有し、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヘプチル又はオクチル、特に好ましくは、該ジアルキルホスフェートは、炭素原子2～5個を有する。該ジアルキルホスフェートのアルキル基は、その際に同じか又は互いに異なっていてよく、好ましくはこれらは同じである。極めて特に好ましくは、前記のリン酸のモノアルキルエステル又はジアルキルエステルは、リン酸ブチルエステルであり、例えば、Clariant社の名称Hordaphos(登録商標)MDB又はHordaphos(登録商標)MOBで入手可能である。

30

40

【0040】

該ジホスホン酸ジエステルは、殊にジアルキルジホスホネートである。該ジアルキルジホスホネートのアルキル基は、好ましくは炭素原子1～8個を有し、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヘプチル又はオクチル、特に好ましくは、該ジアルキルジホスホネートは、炭素原子2～5個を有する。該ジアルキルジホスホネートのアルキル基は、その際に同じか又は互いに異なっていてよく、好ましくはこれらは同じである。

【0041】

触媒として、アルキルアンモニウムハライド又は異なるアルキルアンモニウムハライドの混合物を使用することもできる。該アルキル基は、その際に炭素原子1～6個を有していてよい。好ましいアルキルアンモニウムハライドは、アルキルアンモニウムフルオリド

50

、特に好ましくは第四級のアルキルアンモニウムフルオリドであり、ここで、該アルキル基は、その際に炭素原子1～6個を有してよい。極めて特に好ましいアルキルアンモニウムフルオリドとして、テトラメチルアンモニウムフルオリド(TMAF)、テトラエチルアンモニウムフルオリド(TEAF)、テトラプロピルアンモニウムフルオリド(TPAF)及びテトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)を使用することができる。好ましくは、挙げたアルキルアンモニウムフルオリドは、それらの水和物、例えば三水和物の形で使用される。該アルキルアンモニウムハライドは、殊にC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルコール、殊にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール又はヘキサノール中の溶液として、該組成物に添加することができる。

#### 【0042】

本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物中のスズフリー触媒B)の量は、それぞれ、該組成物全体もしくは該コーティング組成物全体を基準として、殊に0.01～3.0質量%、好ましくは0.1～1質量%である。

#### 【0043】

本発明によるコーティング組成物の成分C)は、アミノシランである。殊に、該アミノシランは、一般式(III)



で示されるアミノアルキルシランであり、ここで、Aは、置換又は非置換のアミノアルキル基、置換又は非置換のジアミノジアルキル基又は置換又は非置換のトリアミノトリアルキル基であり；基Yは、それぞれ互いに独立して、OH、OR、OCOR、OSiR<sub>3</sub>、Cl、Br、I又はNR<sub>2</sub>であり；mは、1又は2であり；かつnは、1、2又は3であるが、ただし、m+n=4であり；ここで、基Rは、それぞれ互いに独立して、水素又は線状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、該基は、それぞれ炭素原子1～18個を有し、かつそれぞれ任意に置換されていてよい。

#### 【0044】

好ましくは、mは1であり、かつnは3である。さらに好ましくは、Yは、OH又はORから選択されており、ここで、ORが特に好ましい。この場合に、Rは殊に、メチル基又はエチル基から選択されており、ここで、メチル基が殊に好ましい。

#### 【0045】

そのようなアミノシラン又はアミノアルキルシランは、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピル(ジエトキシメトキシシラン)、3-アミノプロピル(トリプロポキシシラン)、3-アミノプロピル(ジプロポキシメトキシシラン)、3-アミノプロピル(トリドデカノキシシラン)、3-アミノプロピル(トリテトラデカノキシシラン)、3-アミノプロピル(トリヘキサデカノキシシラン)、3-アミノプロピル(トリオクタデカノキシシラン)、3-アミノプロピル(ジドデカノキシ)テトラデカノキシシラン、3-アミノプロピル(ドデカノキシ)テトラデカノキシ(ヘキサデカノキシ)シラン、3-アミノプロピル(ジメトキシメチルシラン)、3-アミノプロピル(メトキシジメチルシラン)、3-アミノプロピル(ヒドロキシジメチルシラン)、3-アミノプロピル(ジエトキシメチルシラン)、3-アミノプロピル(エトキシジメチルシラン)、3-アミノプロピル(ジプロポキシメチルシラン)、3-アミノプロピル(プロポキシジメチルシラン)、3-アミノプロピル(ジイソプロポキシメチルシラン)、3-アミノプロピル(イソプロポキシジメチルシラン)、3-アミノプロピル(ジブトキシメチルシラン)、3-アミノプロピル(ブトキシジメチルシラン)、3-アミノプロピル(ジイソブトキシメチルシラン)、3-アミノプロピル(イソブトキシジメチルシラン)、3-アミノプロピル(ジドデカノキシメチルシラン)、3-アミノプロピル(ドデカノキシジメチルシラン)、3-アミノプロピル(ジテトラデカノキシメチルシラン)、3-アミノプロピル(テトラデカノキシジメチルシラン)、2-アミノエチル(トリメトキシシラン)、2-アミノエチル(トリエトキシシラン)、2-アミノエチル(ジ

10

20

30

40

50

エトキシメトキシシラン)、2-アミノエチル(トリプロポキシシラン)、2-アミノエチル(ジプロポキシメトキシシラン)、2-アミノエチル(トリドデカノキシシラン)、2-アミノエチル(トリテトラデカノキシシラン)、2-アミノエチル(トリヘキサデカノキシシラン)、2-アミノエチル(トリオクタデカノキシシラン)、2-アミノエチル(ジドデカノキシ)テトラデカノキシシラン、2-アミノエチル(ドデカノキシ)テトラデカノキシ(ヘキサデカノキシ)シラン、2-アミノエチル(ジメトキシメチルシラン)、2-アミノエチル(メトキシジメチルシラン)、2-アミノエチル(ジエトキシメチルシラン)、2-アミノエチル(エトキシジメチルシラン)、1-アミノメチル(トリメトキシシラン)、1-アミノメチル(トリエトキシシラン)、1-アミノメチル(ジエトキシメトキシシラン)、1-アミノメチル(ジプロポキシメトキシシラン)、1-アミノメチル(トリプロポキシシラン)、1-アミノメチル(トリメトキシシラン)、1-アミノメチル(ジメトキシメチルシラン)、1-アミノメチル(メトキシジメチルシラン)、1-アミノメチル(ジエトキシメチルシラン)、1-アミノメチル(エトキシジメチルシラン)、3-アミノブチル(トリメトキシシラン)、3-アミノブチル(トリエトキシシラン)、3-アミノブチル(ジエトキシメトキシシラン)、3-アミノブチル(トリプロポキシシラン)、3-アミノブチル(ジプロポキシメトキシシラン)、3-アミノブチル(ジメトキシメチルシラン)、3-アミノブチル(ジエトキシメチルシラン)、3-アミノブチル(ジメチルメトキシシラン)、3-アミノブチル(ジメチルエトキシシラン)、3-アミノブチル(トリドデカノキシシラン)、3-アミノブチル(トリテトラデカノキシシラン)、3-アミノブチル(トリヘキサデカノキシシラン)、3-アミノブチル(ジドデカノキシ)テトラデカノキシシラン、3-アミノブチル(ドデカノキシ)テトラデカノキシ(ヘキサデカノキシ)シラン、3-アミノ-2-メチルプロピル(トリメトキシシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(トリエトキシシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(ジエトキシメトキシシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(トリプロポキシシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(ジプロポキシメトキシシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(トリドデカノキシシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(トリテトラデカノキシシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(トリヘキサデカノキシシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(トリオクタデカノキシシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(ジドデカノキシ)テトラデカノキシ(ヘキサデカノキシ)シラン、3-アミノ-2-メチルプロピル(ドデカノキシ)テトラデカノキシ(ヘキサデカノキシ)シラン、3-アミノ-2-メチルプロピル(ジメトキシメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(メトキシジメチルシラン)、3-メルカプト-2-メチルプロピル(ジエトキシメチルシラン)、3-メルカプト-2-メチルプロピル(エトキシジメチルシラン)、3-メルカプト-2-メチルプロピル(ジプロポキシメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(プロポキシジメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(ジイソプロポキシメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(イソプロポキシジメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(ジプトキシメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(プトキシジメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(ジイソプトキシメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(イソプトキシジメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(ジドデカノキシメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(ドデカノキシジメチルシラン)、3-アミノ-2-メチルプロピル(ジテトラデカノキシメチルシラン)又は3-アミノ-2-メチルプロピル(テトラデカノキシジメチルシラン)、トリアミノ官能性プロピルトリメトキシシラン、ピス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、ピス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、N-ベンジル-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、N-ベンジル-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン-ヒドロアセテート、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-ビニルベンジル-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルポリシロキサン及びN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランであるが、しかしこれらに限定されない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 6 】

好ましいアミノシラン又はアミノアルキルシランは、置換又は非置換のアミノシラン化合物、殊に3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N - ( 2 - アミノエチル ) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノプロピル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノプロピル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - アミノエチル - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノエチル - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン及びN - ( n - ブチル ) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランである。特に好ましくは、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン ( DYNASYLAN(登録商標) AMMO )、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン ( DYNASYLAN(登録商標) AMEO )、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン ( DYNASYLAN(登録商標) 1505 )、N - ( n - ブチル ) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン ( DYNASYLAN(登録商標) 1189 ) 及びN - ( 2 - アミノエチル ) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン ( DYNASYLAN(登録商標) DAMO )、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( Bis-AMMO )、 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ( Bis-AMEO )、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( Bis-DAMO )、それぞれEvonik Industries AG社、がアミノシランC )として使用される。

10

## 【 0 0 4 7 】

本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物中の成分C )の量は、それぞれ、該組成物全体もしくは該コーティング組成物全体を基準として、好ましくは5 ~ 30質量%、特に好ましくは10 ~ 20質量%である。

20

## 【 0 0 4 8 】

本発明による組成物は、上述のように、もっぱら成分A )とB )とC )とからなっていてよく、バインダーフリーであってよく、かつコーティング組成物として使用することができる。該コーティング組成物はそうすると、本発明による組成物からなる1成分コーティング組成物( 1 K )である。

## 【 0 0 4 9 】

それに応じて、本発明の対象は、本発明による組成物( 成分A )、B )及びC )を少なくとも含有するか又は該成分からなる)を少なくとも含むが、しかしながらバインダーを含まない、1 Kコーティング組成物である。好ましい実施態様において、該1 Kコーティング組成物は付加的に、少なくとも1種の助剤及び/又は少なくとも1種の添加剤及び/又は少なくとも1種の溶剤を含有する。

30

## 【 0 0 5 0 】

該溶剤は、好ましくは有機溶剤、例えばケトン、エステル、アルコール又は芳香族化合物である。該溶剤は、それぞれ、該コーティング組成物全体を基準として、好ましくは1 ~ 50質量%、殊に5 ~ 75質量%の量で、本発明による1 Kコーティング組成物中に含まれていてよい。該溶剤の量は、該コーティング組成物の調節されうる適用粘度に従う。

## 【 0 0 5 1 】

該1 Kコーティング組成物は、助剤及び/又は添加剤、例えば安定剤、光安定剤、顔料、充填剤、レベリング剤又はレオロジー助剤、例えばいわゆる“ サグコントロール剤 ”、ミクログル又はヒュームドシリカを、典型的な濃度で含有してよい。該助剤及び/又は添加剤は、顔料フリーのコーティング組成物の場合に、それぞれ、該コーティング組成物全体を基準として、好ましくは0.01 ~ 90質量%、殊に0.1 ~ 20質量%の量で、本発明によるコーティング組成物中に含まれていてよい。顔料含有及び/又は充填剤含有コーティング組成物の場合に、助剤及び/又は添加剤の含有率は、それぞれ、該コーティング組成物全体を基準として、0.01 ~ 99質量%、殊に0.1 ~ 90質量%であってよい。

40

## 【 0 0 5 2 】

しかし、本発明によるコーティング組成物は、バインダー成分を含有していてもよい。

50

それにより、2成分(2K)コーティング組成物が得られる。該2成分(当該の場合に、少なくともA)、B)及びC)の組成物が一方の成分に該当し、かつ該バインダーが他方の成分に該当する)は、互いに別個に貯蔵され、その適用の際にはじめて互いに混合される、それというのも、該バインダーは、例外的な場合にのみ、少なくとも成分A)、B)及びC)の組成物と共に、安定に貯蔵することができるからである。

【0053】

それに応じて、本発明の対象は、少なくとも、成分A)、B)及びC)を少なくとも含有するか又は該成分からなる本発明による組成物と、少なくとも1種のバインダー成分とを含む、2Kコーティング組成物でもある。好ましい実施態様において、該2Kコーティング組成物は付加的に、少なくとも1種の助剤及び/又は少なくとも1種の添加剤及び/又は少なくとも1種の溶剤を含有する。

10

【0054】

バインダー成分として、当業者に公知の全ての種類のバインダー、例えば熱可塑性でもある、つまり非架橋性である、通常 $> 10000 \text{ g/mol}$ の平均分子量を有するバインダーが原則的に適している。しかしながら、好ましくは、酸性水素原子を有する反応性官能基を持っているバインダーが使用される。前記の種類の適切なバインダーは、例えば少なくとも1個、しかしながら好ましくは2個以上のヒドロキシル基を有する。該バインダーのさらに適切な官能基は、例えばトリアルコキシシラン官能基である。

【0055】

官能基を有するバインダーとして、好ましくはヒドロキシル基含有ポリマー、殊に、 $20 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ のOH価及び $250 \sim 6000 \text{ g/mol}$ の平均モル質量を有するヒドロキシル基含有のポリエステル、ポリエーテル、ポリアクリレート、ポリカーボネート及びポリウレタンが使用される。特に好ましくは、本発明の範囲内で、 $20 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ のOH価及び $500 \sim 6000 \text{ g/mol}$ の平均分子量を有するヒドロキシル基含有のポリエステル又はポリアクリレートがバインダー成分として使用される。

20

【0056】

ヒドロキシル基含有(メタ)アクリルコポリマーとして、例えば独国特許発明第19529124号明細書(DE 195 29124 C1)に記載されているようなモノマー組成を有する樹脂を使用することができる。その際に、モノマーとして(メタ)アクリル酸の割合に応じた使用により調節されうる、該(メタ)アクリルコポリマーの酸価は、 $0 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $3 \sim 15 \text{ mg KOH/g}$ であるべきである。該(メタ)アクリルコポリマーの数平均モル質量(ゲル浸透クロマトグラフィーによりポリスチレン標準に対して求めた)は、好ましくは $2000 \sim 20000 \text{ g/mol}$ であり、そのガラス転移温度は、好ましくは $-40 \sim +60$ である。ヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレートの割合に応じた使用により調節されうる、本発明により使用されうる(メタ)アクリルコポリマーのヒドロキシル含量は、好ましくは $70 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ 、特に好ましくは $90 \sim 190 \text{ mg KOH/g}$ である。

30

【0057】

本発明により適切なポリエステルポリオールは、国際公開第93/15849号(WO 93/15849 A1)に記載されているようなジカルボン酸及びポリカルボン酸とジオール及びポリオールとからなるモノマー組成を有する樹脂である。ポリエステルポリオールとして、例えば名称CAPA(登録商標)(Perstorp)で入手可能な、カプロラク톤の低分子量ジオール及びトリオールへの重付加生成物を使用することもできる。計算により決定される数平均モル質量は、好ましくは $500 \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $800 \sim 3000 \text{ g/mol}$ であり、その平均官能価は、好ましくは $2.0 \sim 4.0$ 、より好ましくは $2.0 \sim 3.5$ である。

40

【0058】

本発明により使用されうるウレタン基含有及びエステル基含有ポリオールとして、原則的に、欧州特許出願公開第0140186号明細書(EP 0 140 186 A2)に記載されているようなものも使用される。好ましくは、HDI、IPDI、トリメチルヘキサメチレ

50

ンジイソシアネート ( T M D I ) 又は ( H <sub>12</sub> - M D I ) が製造に使用されるウレタン基含有及びエステル基含有ポリオールが使用される。その数平均モル質量は、好ましくは 500 ~ 2000 g / m o l であり、その平均官能価は、殊に 2 . 0 ~ 3 . 5 の範囲内である。

【 0 0 5 9 】

もちろん、前記のバインダーの混合物を使用することもできる。好ましいバインダーは、単独で又は混合物での、ヒドロキシル基含有ポリエステル及びポリアクリレートである。

【 0 0 6 0 】

本発明によるコーティング組成物中の任意の付加的なバインダーの割合は、該コーティング組成物全体を基準として、殊に 5 ~ 60 質量%、殊に 10 ~ 40 質量%であってよい。

10

【 0 0 6 1 】

バインダーを有する本発明による 2 K コーティング組成物はさらに、コーティング技術において公知の助剤及び / 又は添加剤、例えば安定剤、光安定剤、顔料、充填剤、レベリング剤又はレオロジー助剤、例えばいわゆる “ サグコントロール剤 ”、ミクロゲル又はヒュームドシリカを、典型的な濃度で含有してよい。必要な場合には、本発明によるコーティング組成物中に、コーティング技術において通常は無機又は有機の有色顔料及び / 又は効果顔料を導入することもできる。

【 0 0 6 2 】

該助剤及び / 又は添加剤は、顔料フリーのコーティング組成物の場合に、それぞれ、該コーティング組成物全体を基準として、好ましくは 0 . 0 1 ~ 90 質量%、殊に 0 . 1 ~ 20 質量%の量で、本発明によるコーティング組成物に含まれていてよい。顔料含有及び / 又は充填剤含有コーティング組成物の場合に、助剤及び / 又は添加剤の含有率は、それぞれ、該コーティング組成物全体を基準として、0 . 0 1 ~ 99 質量%、殊に 0 . 1 ~ 90 質量%であってよい。

20

【 0 0 6 3 】

バインダーを有する該 2 K コーティング組成物のための任意に存在する溶剤は、好ましくは、有機溶剤、例えばケトン、エステル、アルコール又は芳香族化合物である。該溶剤は、それぞれ、該コーティング組成物を基準として、好ましくは 1 ~ 50 質量%、殊に 5 ~ 75 質量%の量で、本発明によるコーティング組成物に含まれていてよい。該溶剤の量は、該コーティング組成物の調節されうる適用粘度に従う。

30

【 0 0 6 4 】

該組成物又は該コーティング組成物の全ての成分、すなわち少なくとも成分 A )、B ) 及び C )、並びに付加的に可能なバインダー、助剤及び / 又は添加剤及び溶剤の割合の合計は、常に 100 質量%になる。

【 0 0 6 5 】

本発明による組成物もしくは本発明によるコーティング組成物の製造は、前記の全ての成分、すなわち少なくとも成分 A )、B ) 及び C ) の混合により行われる。該混合は、当業者に公知のミキサー、例えば攪拌槽、ディソルバー、ビーズミル、ロールミル等中で、しかしスタティックミキサーを用いて連続的に行うこともできる。

【 0 0 6 6 】

本発明のさらなる対象は、本発明による組成物を少なくとも含有する 1 K 又は 2 K コーティング組成物の、木材、プラスチック、ガラス又は金属のコーティングのための使用であり、ここで、該コーティング組成物は、殊に 0 ~ 40 の温度で硬化性である。

40

【 0 0 6 7 】

上述のコーティング組成物をベースにして得られるコーティングは、機械的応力に対する高い耐性により特徴付けられている。さらにまた、これらは、極めて良好な耐薬品性、際立って良好な耐候性及び硬度とフレキシビリティとの極めて良好なバランスを示す。

【 0 0 6 8 】

本発明によるコーティング組成物を含有するコーティングは、同様に本発明の対象である。

50

## 【 0 0 6 9 】

さらなる説明なしでも、当業者が前記の記載を最大限の範囲で利用できることを前提としている。したがって、好ましい実施態様及び実施例は、単に説明のための開示として理解すべきであり、決して何らかの方法で限定する開示として理解すべきではない。

## 【 0 0 7 0 】

以下では、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。本発明の選択的な実施態様は、同様にして得ることができる。

## 【実施例】

## 【 0 0 7 1 】

例 1 ) : コーティング組成物 ( 1 K ) の製造

個々の物質を、配合表に応じて、連続してガラスびん中へ入れ、均質で十分に混合された溶液が形成されるまで攪拌する。使用されるアルキルアンモニウムハライド T M A F 及び T B A F を、該組成物へ添加する前に、エタノール中に溶解させた ( T M A F 及び T B A F の 1 0 % 溶液 ) 。全てのコーティング組成物に、レベリング剤 ( Tego Glide 410 / n - ブチルアセテート中 1 0 % ) を添加した。

## 【 0 0 7 2 】

コーティングの製造 :

前記のように製造された組成物を、コーティングバーを用いて、約 1 2 0 μ m の未乾燥膜厚で、試験板 ( Chemetall Group / Gardobond 26S 60 OC ) 上へ塗布する。製造された組成物の概要は、第 1 表に見ることができる。全ての量は、質量パーセントで示されている。

## 【 0 0 7 3 】

該塗布後に、該コーティングを有する試験板を、恒温恒湿室中で 2 3 及び 5 0 % の相対大気湿度で貯蔵する。1日後に、製造されたコーティングの振かん硬度 ( ケーニツヒによる ) を決定する。それに加えて、該コーティングの適用直後にダストドライタイムを把握する。

## 【 0 0 7 4 】

該振かん硬度の基礎は、基材の減衰及び振動エネルギーの吸収が大きければ大きいほど、支点としている振り子の振動振幅の小さくなるのがより速くなることである。試料板 ( コーティングを有する ) を、往復プラテン上に配置する。外部から操作可能なレバーアームを用いて、該往復プラテンを続いて、振り子に接するまで動かす。この振り子を、6 ° の目盛位置まで振り、ワイヤトリガーに固定し、続いて外す。該振り子が鉛直線に対して 6 ° から 3 ° まで弱まるのに必要とする振動の数が求められる。該振動をファクター 1 . 4 で乗ずることにより、ケーニツヒによる振り子減衰 [ 単位 : 秒 ] を算出する。該測定を、該試料内の異なる 2 つの位置で実施し、かつ平均値を算出する。

## 【 0 0 7 5 】

該コーティング材料の乾燥時間の決定は、EN ISO 9177 ( 3 : 2 0 1 0 ) に従うダストドライタイムの決定によって行われる。

## 【 0 0 7 6 】

このためには、該コーティング基材を、試験されうるコーティングにより、目標膜厚でコーティングする。その時点を書き留める。10分の間隔で、重さが約 0 . 3 ~ 0 . 5 g のガラスビーズ ( ガラスビーズ直径 : 2 5 0 ~ 5 0 0 μ m / 製造者 : Carl-Roth GmbH + Co. KG ) を、小さなさじ / へらを用いて、高さ 0 . 5 c m から一箇所、慎重に該コーティング上へ散布する ( 該ガラスビーズの山の直径 約 1 . 5 ~ 2 . 0 c m ) 。10分毎に、ガラスビーズのない新しい箇所にガラスビーズをぶつける。速い系の場合には、該期間を5分に低下させ、遅い系の場合には、これは最初に 1 5 ~ 3 0 分に高められる。しかし、該硬化期間の終了頃に、ついで該時間間隔を再び 1 0 分に短縮する。各箇所について、該コーティングの塗布からの期間を書き留める。該コーティングが目視で乾燥したように見える場合には、柔らかい毛ばけで該ガラスビーズを該板からはき出し、かつガラスビーズが塗膜表面に付着しなくなる時点の時間を記録する。ガラスビーズが塗膜表面に付着す

10

20

30

40

50

る場合は、該試験を続ける。

【 0 0 7 7 】

製造されたコーティングについて得られた結果は、第 2 表に示されている。

【 0 0 7 8 】

【表 1】

第1表: 例1)の製造された組成物の概要

	A*	B*	C	D	E	F	G	H	I	J	K
VESTANAT EP-M 60 (1)	89.41		89.41	89.41	89.41	89.41	89.41	88.69	88.69		
VESTANAT EP-E 95 (2)		89.41								84.50	84.50
Dynasylan AMMO (3)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
TIB Kat 218 (4)	0.09	0.09									
Tego Glide 410 (5)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Hordaphos MOB (6)			0.09								
Hordaphos MDB (7)				0.09							
Polycat DBU (8)					0.09						
TMG (9)						0.09					
K-KAT XK-678 (10)							0.09				
TMAF (11)								0.09		0.5	
TBAF*3H <sub>2</sub> O (12)									0.09		0.5
エタノール								0.72	0.72	4.5	4.5
n-ブチルアセテート	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45

\*で印を付けた組成物は比較例である

(1) VESTANAT EP-M 60、3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランと 1, 6 - ヘキサジオールとの付加物 (3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランと 1, 6 - ヘキサジオールとの比は 2 : 1 に相当)

(2) VESTANAT EP-E 95、3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシランと 1, 6 - ヘキサジオールとの付加物 (3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシランと 1, 6 - ヘ

10

20

30

40

50

キサンジオールとの比は 2 : 1 に相当)

(3) Dynasylan AMMO、Evonik Resource Efficiency GmbHの 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン

(4) TIB Kat 218、ジブチルスズジラウレート、TIB Chemicals AG

(5) Tego Glide 410、ポリエーテルシロキサンコポリマー、Evonik Resource Efficiency GmbH

(6) Hordaphos MOB、リン酸ブチルエステル、Clariant

(7) Hordaphos MDB、リン酸ブチルエステル、Clariant

(8) Polycat DBU、ジアザピシクロウンデセン、Evonik Resource Efficiency GmbH

(9) テトラメチルグアニジン、Merck Millipore

10

(10) K-KAT XK-678、酸性リン酸アルキル、King Industries

(11) テトラメチルアンモニウムフルオリド、Sigma Aldrich

(12) テトラブチルアンモニウムフルオリド三水和物、Sigma Aldrich。

【 0 0 7 9 】

20

30

40

50

【表 2】

第2表: 振かん硬度及びダストドライタイムの測定の結果

測定前の期間		振かん硬度の平均値									
	A*	B*	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1日	97	液状	115	116	113	116	113	126	139	109	108
		ダストドライタイムの平均値(分)									
	A*	B*	C	D	E	F	G	H	I	J	K
	35	液状	45	45	30	30	30	5	5	5	5

10

20

30

40

【0080】

第2表からは、該スズフリー触媒を含有する本発明によるコーティング組成物（試料C～K）が、スズ含有触媒を有する比較例（試料A\*及びB\*）と比べて、室温で匹敵して迅速に又はそれどころかより迅速に硬化することが明らかである。同じことが振かん硬度にも該当し、振かん硬度は、本発明による例の場合には、それぞれ比較例より高い。したがって、前記の本発明による全ての触媒は、公知のスズ含有触媒に対して改善されている。

【0081】

そのうえ驚くべきことに、アルキルアンモニウムハライドを使用することにより（試料J及びK）、室温でのエトキシベースの付加物(2)の硬化さえも達成することができたが、

50

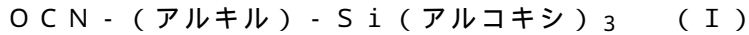
これは公知の組成物（試料 B\*）では不可能であった。

【0082】

本発明の好ましい実施態様は次のとおりである：

1. A) イソシアナトシランのヒドロキシ官能性化合物への付加物と、B) スズフリー触媒と、C) アミノシランとを少なくとも含む組成物であって、成分 C) の量が、前記組成物全体を基準として、5 ~ 30 質量%である、前記組成物。

2. 前記イソシアナトシランが、式 (I)



で示される化合物であり、ここで、前記の式 (I) 中のアルキルが、炭素原子 1 ~ 4 個を有する線状又は分岐状のアルキル基に相当し、かつ前記の式 (I) 中のアルコキシが、それぞれ互いに独立して、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基に相当し、ここで、式 (I) の化合物中の 3 個のアルコキシ基が、それぞれ同じか又は互いに異なっていてよい、前記実施態様 1 に記載の組成物。

3. 式 (I) の化合物中のアルコキシが、それぞれ互いに独立して、メトキシ基及びエトキシ基から選択される、前記実施態様 2 に記載の組成物。

4. 前記アルコキシ基は、3 個全てのアルコキシ基が同じである場合に、メトキシ基ではない、前記実施態様 3 に記載の組成物。

5. 前記ヒドロキシ官能性化合物が、モノアルコール又はポリオール、殊にジオール、トリオール、テトラオール及びヒドロキシル基含有ポリマーから選択されている、前記実施態様 1 又は 4 に記載の組成物。

6. 前記ヒドロキシ官能性化合物の OH 基と前記イソシアナトシランの NCO 基との比が、0.8 : 1 ~ 1.2 : 1 である、前記実施態様 1 から 5 までのいずれか 1 つに記載の組成物。

7. 前記スズフリー触媒 B) が、含窒素触媒、リンのオキソ酸の塩及びエステル及びアルキルアンモニウムハライドからなる群から選択される、前記実施態様 1 から 6 までのいずれか 1 つに記載の組成物。

8. 前記スズフリー触媒 B) が、アルキルアンモニウムハライド、殊にアルキルアンモニウムフルオリドである、前記実施態様 7 に記載の組成物。

9. 前記スズフリー触媒 B) が、テトラメチルアンモニウムフルオリド、テトラプロピルアンモニウムフルオリド、テトラエチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムフルオリド又はそれらの混合物である、前記実施態様 8 に記載の組成物。

10. 前記アミノシランが、一般式 (III)



で示されるアミノアルキルシランであり、ここで、A は、置換又は非置換のアミノアルキル基、置換又は非置換のジアミノジアルキル基又は置換又は非置換のトリアミノトリアルキル基であり；基 Y は、それぞれ互いに独立して、OH、OR、OCOR、OSiR<sub>3</sub>、Cl、Br、I 又は NR<sub>2</sub> であり；m は、1 又は 2 であり；かつ n は、1、2 又は 3 であるが、ただし、m + n = 4 であり；ここで、基 R は、それぞれ互いに独立して、水素又は線状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、前記基は、それぞれ炭素原子 1 ~ 18 個を有し、かつそれぞれ任意に置換されている、前記実施態様 1 から 9 までのいずれか 1 つに記載の組成物。

11. 前記実施態様 1 から 10 までのいずれか 1 つに記載の組成物を少なくとも含む、1 成分 (1K) 又は 2 成分 (2K) コーティング組成物。

12. 少なくとも 1 種のバインダー成分及び / 又は少なくとも 1 種の助剤及び / 又は少なくとも 1 種の添加剤及び / 又は少なくとも 1 種の溶剤をさらに含有する、前記実施態様 11 に記載の 1K 又は 2K コーティング組成物。

13. 前記の少なくとも 1 種の助剤及び / 又は少なくとも 1 種の添加剤が、安定剤、光安定剤、触媒、顔料、レベリング剤又はレオロジー助剤、例えばいわゆる“サグコントロール剤”、マイクロゲル、ヒュームドシリカ、無機又は有機の有色顔料及び / 又は効果顔料又は

10

20

30

40

50

それらの2種以上の混合物からなる群から選択される、前記実施態様12に記載の1K又は2Kコーティング組成物。

14. 木材、プラスチック、ガラス又は金属をコーティングするための、前記実施態様11から13までのいずれか1つに記載の1K又は2Kコーティング組成物の使用。

15. 前記実施態様11から13までのいずれか1つに記載の1K又は2Kコーティング組成物を含有する、コーティング。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (74)代理人 100116403  
弁理士 前川 純一
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100162880  
弁理士 上島 類
- (72)発明者 トビアス ウンケルホイサー  
ドイツ連邦共和国 リューディングハウゼン ケーテ - コルヴィッツ - シュトラーセ 14
- 審査官 前田 直樹
- (56)参考文献 特表2015-531802(JP,A)  
特開2003-238891(JP,A)  
特開2018-003016(JP,A)  
特開2013-028819(JP,A)  
米国特許出願公開第2010/0043945(US,A1)  
国際公開第2007/094276(WO,A1)  
特表2005-501146(JP,A)  
特開2009-035703(JP,A)  
特表2005-535779(JP,A)  
国際公開第2017/055418(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08G  
C08K  
C09D