

【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】令和 1 年 5 月 30 日 (2019.5.30)

【公表番号】特表 2018-516290 (P2018-516290A)

【公表日】平成 30 年 6 月 21 日 (2018.6.21)

【年通号数】公開・登録公報 2018-023

【出願番号】特願 2017-554383 (P2017-554383)

【国際特許分類】

C 0 9 D 201/02 (2006.01)

C 0 9 D 7/40 (2018.01)

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

C 0 9 D 183/04 (2006.01)

C 0 9 D 191/00 (2006.01)

C 0 9 D 4/00 (2006.01)

B 0 5 D 7/24 (2006.01)

B 0 5 D 3/02 (2006.01)

B 0 5 D 3/06 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 D 201/02

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 183/04

C 0 9 D 191/00

C 0 9 D 4/00

B 0 5 D 7/24 3 0 3 A

B 0 5 D 7/24 3 0 2 T

B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y

B 0 5 D 7/24 3 0 2 U

B 0 5 D 3/02 Z

B 0 5 D 3/06 1 0 2 Z

B 0 5 D 7/24 3 0 2 F

B 0 5 D 7/24 3 0 1 T

B 0 5 D 7/24 3 0 1 R

【手続補正書】

【提出日】平成 31 年 4 月 18 日 (2019.4.18)

【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】

2 つ以上の異なる硬化メカニズムを含む R M A 架橋性組成物のコーティングの硬化方法であって、前記 R M A 架橋性組成物が少なくとも 1 つの架橋性成分を含み、前記少なくとも 1 つの架橋性成分は、それぞれが少なくとも 2 つの反応性基を含む反応性成分 A および B を含み、成分 A の前記少なくとも 2 つの反応性基が活性化されたメチレンまたはメチン基 (R M A 供与基) の中の酸性プロトン (C - H) であり、そして成分 B の前記少なくとも 2 つの反応性基が活性化された不飽和基 (C = C) (R M A 受容基) であり、塩基触媒

(C) の存在下、これらの反応性基が反応して、リアル・マイケル付加 (Real Michael Addition) (RMA) 反応によって架橋を実現し、前記方法が、

- a. RMA 架橋性組成物を準備するステップと、
- b. 前記 RMA 架橋性組成物の層を塗布するステップと、
- c. RMA 架橋によって前記層を硬化させるステップと、
- d. 前記 RMA 架橋の前、その間、またはその後に、第二の架橋反応ステップを適用するステップと、

を含み、

ここで前記 2 つ以上の異なる硬化メカニズムが、

- a. 前記 RMA 架橋性成分上のヒドロキシ基とポリイソシアナートもしくはシロキサンとの間の第二の架橋反応と組み合わせた RMA 架橋、または
- b. ポリアミンと、成分 B を含む架橋性成分と、そして / もしくは前記 RMA 架橋性成分上のエポキシ基と、の第二の架橋反応と組み合わせた RMA 架橋、
- c. 前記 RMA 架橋性成分上の不飽和基の自動酸化乾燥に基づく第二の架橋反応と組み合わせた RMA 架橋、または
- d. 前記 RMA 架橋性成分および / もしくは選択的な他のラジカル架橋性ポリマー成分上の反応性成分 B の第二のラジカル架橋反応と組み合わせた RMA 架橋、または
- e. それらの組み合わせ、

を含み、

前記第二の架橋反応ステップが、前記 RMA 硬化の前、その間、またはその後に実施される、方法。

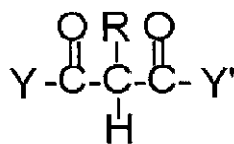
【請求項 2】

RMA 架橋が、UV 硬化または熱硬化による、RMA 架橋性成分および / もしくは選択的な他のラジカル架橋性ポリマー成分上の反応性成分 B の第二のラジカル架橋反応と組み合わせてなされる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 RMA 架橋性組成物が、脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪アミン、脂肪チオール、好ましくは脂肪酸または脂肪アルコールの群から選択される 1 種または複数の脂肪成分と、活性化されたメチレンまたはメチン基内の酸性プロトン (C-H) である少なくとも 2 つの反応性基と、を含有する RMA 架橋性樹脂を含み、前記活性化された C-H 反応性基が、式 1 :

【化 1】



式 1

(式中、R は、水素またはアルキルまたはアリールであり、Y および Y' は、同一または異なる、アルキル、アラルキルもしくはアリール (R*)、またはアルコキシ (-OR*) 置換基であるか、あるいは式中、-C(=O)-Y および / または -C(=O)-Y は、CN またはアリールによって置き換えられている) による構造を有する 1 種または複数の反応性成分 A の中にあり、前記 RMA 架橋性樹脂が、不飽和基、エポキシ基もしくはヒドロキシ基、またはそれらの組み合わせを有する脂肪化合物を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 RMA 架橋性樹脂が、C8 ~ C18 鎖を含む脂肪化合物を含み、脂肪酸の 20、25、30 または 40 ~ 99 wt % が、自動酸化架橋のための不飽和脂肪酸である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 RMA 架橋性樹脂が、ヒドロキシル基を有する C8 ~ C18 鎖を含む、および / ま

たは前記架橋性成分上に他のヒドロキシル基を含む、脂肪化合物を含み、前記 R M A 架橋性組成物が、前記ヒドロキシル基との架橋のためにポリイソシアナートまたはシロキサンをさらに含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 R M A 架橋性樹脂が、エポキシ基を有する C 8 ~ C 1 8 鎖を含む脂肪化合物を含み、前記 R M A 架橋性組成物が、ポリアミンをさらに含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

前記 R M A 架橋性組成物が、前記 R M A 架橋性組成物中に熱または放射線ラジカル架橋のための熱または放射線ラジカル開始剤と、反応性成分 A に対して過剰の反応性成分 B も含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 8】

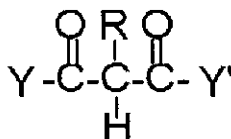
前記 R M A 架橋性組成物が、ラジカル開始剤を含み、架橋が、R M A 硬化後に実施されて、特に前記コーティングの表面エリアにおいて未反応の成分 B のさらなる反応を実現する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記 R M A 架橋性組成物が、ラジカル開始剤を含み、架橋が、R M A 硬化の前に実施されて、R M A 硬化前に前記コーティング層の粘性を上昇させる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪アミン、脂肪チオールの中から選択される 1 種または複数の脂肪成分と、1 種または複数の反応性成分 A の中にある活性化されたメチレンまたはメチン基内の酸性プロトン (C - H) である少なくとも 2 つの反応性基とを含有し、前記活性化された C - H 反応性基が、式 1：



式 1

(式中、R は、水素またはアルキルまたはアリールであり、Y および Y' は、同一または異なる、アルキル、アラルキルもしくはアリール (R*)、またはアルコキシ (-OR*) 置換基であるか、あるいは式中、-C(=O)-Y および / または -C(=O)-Y' は、CN またはアリールによって置き換えられている) による構造を有し、1 種または複数の反応性成分 A が主にマロナートであり、前記 R M A 架橋性樹脂が、不飽和基、エポキシ基もしくはヒドロキシ基、またはそれらの組み合わせを有する脂肪化合物を含む、R M A 架橋性樹脂。

【請求項 11】

前記 R M A 架橋性樹脂が、脂肪酸または脂肪アルコールおよび反応性成分 A で修飾されたオリゴマーまたはポリマーであるか、あるいは前記 R M A 架橋性樹脂が、反応性成分 A で修飾された、脂肪酸または脂肪アルコールを有する、オリゴマーもしくはポリマーのポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、アクリル酸、エポキシ、またはポリオールである、請求項 10 に記載の R M A 架橋性組成物。

【請求項 12】

前記 R M A 架橋性樹脂が、脂肪酸または脂肪アルコールおよび反応性成分 A で修飾されたオリゴマーまたはポリマーであり、樹脂ポリマーがポリエステル、ポリウレタン、アクリル酸、エポキシもしくはポリエーテルのオリゴマーもしくはポリマー、またはそれらのハイブリッドもしくは混合物である、請求項 11 に記載の R M A 架橋性樹脂。

【請求項 13】

前記 R M A 架橋性樹脂が、前記 R M A 架橋性樹脂の総重量に対して 5 ~ 80 w t % の量の脂肪酸または脂肪アルコールを含み、前記 R M A 架橋性樹脂の総重量に対して 1 ~ 80 w t % の量の反応性成分 A を含む、請求項 10 または 11 に記載の R M A 架橋性組成物。

【請求項 14】

a. 分子量 M_w (重量平均) が 1000 ~ 20000 の間であること、
 b. ヒドロキシル価 OHV が 20 ~ 300 の間であること、
 c. 酸価 AV が 5 未満であること、
 d. 等価質量 EQW ($C-H/C=C$ 基あたり) が 85 ~ 1000 の間であること、
 e. 分子あたりの $C-H/C=C$ 基の数平均値として定義された官能性が 2 ~ 30 の間であること、
 f. ガラス転移温度 $T_g = 220 \sim 320$ K (10 K / 分の加熱速度で DSC により測定) であること、
 を特徴とする、請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の RMA 架橋性脂肪樹脂。

【請求項 15】

請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の RMA 架橋性脂肪樹脂を含む RMA 架橋性組成物であって、RMA 架橋性成分 B が、少なくとも 2 つの活性化不飽和基 ($C=C$) と、塩基触媒 (C) と、任意に、1 種または複数の反応性モデレータ D、アルコールの開放時間改善物質 (open time improver)、有機溶媒 T、水、反応性成分 A または B と反応可能な反応性溶媒、たるみ制御剤 E、接着促進剤 P、またはコーティング添加剤をさらに含む、RMA 架橋性組成物。

【請求項 16】

RMA 架橋反応を開始するための塩基触媒 C を含む 1 種または複数の要素 I と、前記塩基触媒 C を含まず前記 RMA 架橋性組成物の他の残りの成分を含む 1 種または複数の要素 11 と、を含む要素のキットの形態の、請求項 15 に記載の RMA 架橋性組成物。

【請求項 17】

従来のシーラー層の上のトップコーティングの塗布のための、または床のコーティングのための、コーティング組成物における、請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の RMA 架橋性樹脂または請求項 15 または 16 に記載の RMA 架橋性組成物の使用。

【請求項 18】

木質床、コンクリート床、ビニル床、テラゾ床、コルク床、フェノール系の床、もしくは金属床をコーティングするための、またはシーラー層を含まないコンクリート床への直接コーティングのための、コーティング組成物における、請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の RMA 架橋性樹脂または請求項 15 または 16 に記載の RMA 架橋性組成物の使用。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0114】

コーティング配合剤 D7、D11 および D12 を調製するために、触媒 15.32 g を各配合剤 I、J および K 100 g に添加して、十分に混合した。その後、それらを前処理されたスチール基板に塗布し、評価した。

【表 10】

触媒を含む塗料配合剤	触媒を含まない塗料配合剤	C-H 等価質量	ヒドロキシル等価質量	可使時間 (時間)	第三段階の乾燥 (分) 透明	KPH (風乾)	KPH (焼成)	MEKダブルラブリンド	MEKダブルラブリンド
D7	I	175	550	7	24	48	88	158	230
D11	J	175	1000	4	7	79	89	207	276
D12	K	175	2000	3.5	2	46	79	190	220

以下において、本願の出願当初の特許請求の範囲に記載した発明を付記する。

[1] 2つ以上の異なる硬化メカニズムを含むRMA架橋性組成物のコーティングの硬化方法であって、前記RMA架橋性組成物が、それぞれが少なくとも2つの反応性基を含む反応性成分AおよびBを含む少なくとも1つの架橋性成分を含み、成分Aの前記少なくとも2つの反応性基が活性化されたメチレンまたはメチン基(RMA供与基)の中の酸性プロトン(C-H)であり、そして成分Bの前記少なくとも2つの反応性基が活性化された不飽和基(C=C)(RMA受容基)であり、塩基触媒(C)の存在下、これらの反応性基が反応して、リアル・マイケル付加(Real Michael Addition)(RMA)反応によって架橋を実現し、前記方法が、

a. RMA架橋性組成物を準備するステップと、
b. 前記RMA架橋性組成物の層を塗布するステップと、
c. RMA架橋によって前記層を硬化させるステップと、
d. 前記RMA架橋の前、その間、またはその後に、第二の架橋反応ステップを適用するステップと、

を含み、

ここで前記2つ以上の異なる硬化メカニズムが、

a. 前記RMA架橋性成分上のヒドロキシ基とポリイソシアナートもしくはシロキサンとの第二の架橋反応と組み合わせたRMA架橋、または

b. ポリアミンと、成分Bを含む架橋性成分と、そして/もしくは前記RMA架橋性成分上のエポキシ基と、の第二の架橋反応と組み合わせたRMA架橋、

c. 前記RMA架橋性成分上の不飽和基の自動酸化乾燥に基づく第二の架橋反応と組み合わせたRMA架橋、または

d. 好ましくはエポキシとの、好ましくはUV硬化もしくは熱硬化による、前記RMA架橋性成分および/もしくは選択的な他のラジカル架橋性ポリマー成分上の反応性成分Bの第二のラジカル架橋反応と組み合わせたRMA架橋、または

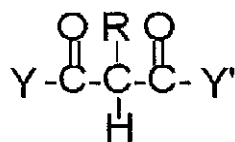
e. それらの組み合わせ、

を含み、

前記第二の架橋反応ステップが、前記RMA硬化の前、その間、またはその後に実施される、方法。

[2] 前記RMA架橋性組成物が、脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪アミン、脂肪チオール、好ましくは脂肪酸または脂肪アルコールの群から選択される1種または複数の脂肪成分と、活性化されたメチレンまたはメチン基内の酸性プロトン(C-H)である少なくとも2つの反応性基と、を含有するRMA架橋性樹脂を含み、前記活性化されたC-H反応性基が、式1:

【化2】



式1

(式中、Rは、水素またはアルキルまたはアリールであり、YおよびY'は、同一または異なる置換基、好ましくはアルキル、アラルキルもしくはアリール(R*)、またはアルコキシ(-OR*)であるか、あるいは式中、-C(=O)-Yおよび/または-C(=O)-Yは、CNまたはアリールによって、好ましくは1つだけのフェニル、好ましくはアセトアセタートまたはマロナートによって置き換えられている)による構造を有する1種または複数の反応性成分Aの中にある、[1]に記載の方法。

[3] 前記1種または複数の反応性成分Aが、主にマロナートである、[1]に記載の方法。

[4] 前記RMA架橋性樹脂が、不飽和基、エポキシ基もしくはヒドロキシ基、またはそれらの組み合わせを有する脂肪化合物、好ましくは脂肪酸を含む、[2]または[3]に記載の方法。

[5] 前記 R M A 架橋性樹脂が、脂肪化合物を含み、好ましくは脂肪酸が、C 8 ~ C 18 鎖を含み、前記脂肪酸の 20、25、30 または 40 ~ 99 w t %、好ましくは 60 ~ 99 w t % が、自動酸化架橋のための不飽和脂肪酸であり、前記 R M A 架橋性組成物が、好ましくはより乾燥した塩も含む、[4] に記載の方法。

[6] 前記 R M A 架橋性樹脂が、脂肪化合物を含み、好ましくは脂肪酸が、ヒドロキシル基を有する C 8 ~ C 18 鎖を含み、そして / または前記架橋性成分上に他のヒドロキシル基を含み、前記 R M A 架橋性組成物が、前記ヒドロキシル基との架橋のためにポリイソシアナートまたはシロキサンをさらに含む、[4] に記載の方法。

[7] 前記 R M A 架橋性樹脂が、エポキシ基を有する C 8 ~ C 18 鎖を含む脂肪化合物、好ましくは脂肪酸を含み、前記 R M A 架橋性組成物が、ポリアミンをさらに含む、[4] に記載の方法。

[8] 前記 R M A 架橋性組成物が、前記 R M A 架橋性組成物中に熱または放射線ラジカル架橋のための熱または放射線ラジカル開始剤と、場合により反応性成分 A に対して過剰の反応性成分 B も含む、[4] に記載の方法。

[9] 前記 R M A 架橋性組成物が、前記 R M A 架橋性組成物中に反応性成分 A に対して過剰の反応性成分 B を含む、[8] に記載の方法。

[10] 前記 R M A 架橋性組成物が、ラジカル開始剤を含み、架橋、好ましくは U V 架橋が、R M A 硬化後に実施されて、特に前記コーティングの表面エリアにおいて未反応の成分 B のさらなる反応を実現する、[8] または [9] に記載の方法。

[11] 前記 R M A 架橋性組成物が、ラジカル開始剤を含み、架橋、好ましくは U V 架橋が、R M A 硬化の前に実施されて、R M A 硬化前に前記コーティング層の粘性を上昇させる、[8] ~ [10] に記載の方法。

[12] 前記 R M A 架橋性組成物が、60 w t % を超える、好ましくは 70、80 または 90 w t % を超えるラジカル硬化性成分と、40 w t % 未満、好ましくは 30、20 または 10 w t % 未満の、成分 A を含む R M A 架橋性成分と（合計で 100 w t % となる）、ラジカル開始剤と、を含み、架橋、好ましくは U V 架橋が、最初の R M A 硬化の後に実施されて、U V 硬化の前に前記コーティング層の粘性を上昇させる、[9] に記載の方法。

[13] 前記 R M A 架橋性組成物が、成分 B（受容体）としてアクリレートおよびメタクリレート受容体を含む、[8] ~ [12] に記載の方法。

[14] [2] ~ [13] のいずれかに記載の R M A 架橋性組成物。

[15] 前記 R M A 架橋性樹脂が、脂肪酸または脂肪アルコールおよび反応性成分 A で修飾されたオリゴマーまたはポリマーであるか、あるいは前記樹脂ポリマーが好ましくは、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル酸、エポキシ、またはポリエーテルオリゴマーまたはポリマーまたはそれらのハイブリッドもしくは混合物である、[14] に記載の R M A 架橋性組成物。

[16] 前記 R M A 架橋性樹脂が、脂肪酸または脂肪アルコールを含むオリゴマーまたはポリマーのポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、アクリル酸、エポキシまたはポリオール、好ましくは反応性成分 A のエステル化または反応性成分 A のエステルのエステル交換によって、反応性成分 A で修飾された、好ましくはアルキドである、[14] に記載の R M A 架橋性組成物。

[17] 前記 R M A 架橋性樹脂が、前記 R M A 架橋性樹脂の総重量に対して 5 ~ 80 w t %、好ましくは 10 ~ 60 w t %、最も好ましくは 20 ~ 40 w t % の量の脂肪酸または脂肪アルコールを含み、前記 R M A 架橋性樹脂の総重量に対して 1 ~ 80 w t %、好ましくは 5 ~ 70 w t %、より好ましくは 10 ~ 40 w t % の量の反応性成分 A を含む、[14] ~ [16] に記載の R M A 架橋性組成物。

[18] 前記 R M A 架橋性樹脂が、少なくとも 250 ダルトンの重量平均分子量 M w を有し、好ましくは 250 ~ 10000 の間、より好ましくは 400 ~ 5000 ダルトンの間の M w と、好ましくは 2 ~ 5 の多分散性と、を有する、[14] ~ [17] に記載の R M A 架橋性組成物。

[1 9] 前記 R M A 架橋性樹脂が、5 m g K O H / グラム未満、好ましくは 4、3、2 m g K O H / グラム未満、最も好ましくは 1 m g K O H / グラム未満の酸価を有する、[1 4] ~ [1 8] に記載の R M A 架橋性組成物。

[2 0] 1 種または複数の反応性モデレータ D、アルコールの開放時間改善物質 (o p e n t i m e i m p r o v e r)、有機溶媒 T、水、反応性成分 A または B と反応可能な反応性溶媒、たるみ制御剤 E、接着促進剤 P、コーティング添加剤をさらに含む、[1 4] ~ [1 9] に記載の R M A 架橋性組成物。

[2 1] R M A 架橋反応を開始するための塩基触媒 (潜在性塩基触媒を含む) C を含む 1 種または複数の要素 I と、前記塩基触媒 C を含まず前記 R M A 架橋性組成物の他の残りの成分を含む 1 種または複数の要素 1 1 と、を含む要素のキットの形態の、[1 4] ~ [2 0] に記載の R M A 架橋性組成物。

[2 2] エポキシ、フェノール系、シラン、シリコーン、アクリル酸、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリアスパラギン酸樹脂およびそれらのハイブリッドをはじめとする 1 種もしくは複数の樹脂に基づく従来のシーラー層の上のトップコーティングの塗布のための、または床、好ましくは木質床、特に体育館の床、コンクリートの床、ビニル床、テラゾ床、コルク床、フェノール系の床、もしくは金属床をコーティングするための、好ましくはシーラー層を含まないコンクリート床への直接コーティングのための、コーティング組成物における、[1 4] ~ [2 1] に記載の R M A 架橋性組成物の使用。

[2 3] [2] ~ [2 2] のいずれかに記載の R M A 架橋性樹脂。

[2 4] 前記 1 種または複数の反応性成分 A が、主にマロナートであり、前記 R M A 架橋性樹脂が、2 0 ~ 3 0 0、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 または 5 0 ~ 1 5 0、より好ましくは 7 5 ~ 1 2 5、最も好ましくは 8 0 ~ 1 1 5 の間のヒドロキシル価 O H V を有する、[2 3] に記載の R M A 架橋性樹脂。

[2 5] 反応性成分 A、好ましくはマロナートもしくはアセトアセタート、最も好ましくはマロナートを含むか、または反応性成分 B、好ましくはアクリロイルを含む、あるいは反応性成分 A もしくは B の両方が、

a . 分子量 M w (重量平均) が 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0、好ましくは 2 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0、より好ましくは 2 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 の間であること、

b . ヒドロキシル価 O H V が 2 0 ~ 3 0 0、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 または 5 0 ~ 1 5 0、より好ましくは 7 5 ~ 1 2 5、最も好ましくは 8 0 ~ 1 1 5 の間であること、

c . 酸価 A V が 5 未満、好ましくは 3、2 または 1 未満であること、

d . 等価質量 E Q W (C - H / C = C 基あたり) が 8 5 ~ 1 0 0 0、好ましくは 1 0 0 ~ 7 5 0、より好ましくは 1 2 5 ~ 5 0 0、1 5 0 ~ 4 0 0 または 1 7 5 ~ 3 0 0 の間であること、

e . 分子あたりの C - H / C = C 基の数平均値として定義された官能性が 2 ~ 3 0、好ましくは 3 ~ 2 0、より好ましくは 4 ~ 1 2 の間であること、

f . ガラス転移温度 T g = 2 2 0 ~ 3 2 0 K、好ましくは 2 3 0 ~ 3 0 0、より好ましくは 2 4 0 ~ 2 9 0、最も好ましくは 2 5 0 ~ 2 8 0 (1 0 K / 分の加熱速度で D S C により測定)、

を特徴とする、R M A 架橋性脂肪樹脂を含む、[2 3] ~ [2 4] に記載の R M A 架橋性コーティング組成物。