

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6441571号  
(P6441571)

(45) 発行日 平成30年12月19日(2018.12.19)

(24) 登録日 平成30年11月30日(2018.11.30)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 161/26	(2006.01)	C09D 161/26
C08G 12/36	(2006.01)	C08G 12/36
C09D 7/40	(2018.01)	C09D 7/40

請求項の数 21 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-531686 (P2013-531686)
(86) (22) 出願日	平成23年9月23日 (2011.9.23)
(65) 公表番号	特表2013-543533 (P2013-543533A)
(43) 公表日	平成25年12月5日 (2013.12.5)
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/053054
(87) 國際公開番号	W02012/044549
(87) 國際公開日	平成24年4月5日 (2012.4.5)
審査請求日	平成26年5月12日 (2014.5.12)
審判番号	不服2017-9308 (P2017-9308/J1)
審判請求日	平成29年6月26日 (2017.6.26)
(31) 優先権主張番号	10185095.6
(32) 優先日	平成22年9月30日 (2010.9.30)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁 (EP)

(73) 特許権者	518326445 オルネクス ネザーランズ ピー. ウイ. オランダ国 4612 RB ベルヘン オプ ザーム スインテーセバーン 1
(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(72) 発明者	ガブタ、ラム、ピー. アメリカ合衆国、コネティカット、スタン フォード、ウエスト メイン ストリート 511
(72) 発明者	フッド、ローレンス、エイ. アメリカ合衆国、コネティカット、ノーウ ォーク、ウエスト ロックス ロード 1 51

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】環状尿素と多官能性アルデヒドとの非エーテル化反応生成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つの多官能性アルデヒド A、及び少なくとも 1 つの環状尿素 U の反応生成物 UA と、少なくとも一種の活性水素官能基を有する架橋性樹脂とを含み、該反応生成物 UA は、架橋剤であり、該活性水素官能基は、ヒドロキシル官能基、酸官能基、アミド官能基、アミノ官能基、イミノ官能基、メルカプタン官能基、ホスフィン官能基、及びカルバメート官能基からなる群から選択される、コーティング組成物であって、

該反応生成物 UA に化学的に結合している該多官能性アルデヒドのアルデヒド炭素原子の置換基としてのアルコキシ基の物質量 n (- O - R ) の、該反応生成物に化学的に結合している環状尿素 U の物質量 n ( U ) に対する比率 n (- O - R ) / n ( U ) として測定されるエーテル化度が、0.01 mol / mol 未満であり、

該多官能性アルデヒド A におけるアルデヒド基の物質量 n (- CHO ) と、該環状尿素 U におけるアミド基の物質量 n (> NH )との比が、1.0 mol / mol ~ 1.30 mol / mol の条件を充足し、

該反応生成物 UA は、残基 > NH 基の物質量の、該環状尿素 U に由来する部分の物質量に対する比が、0.2 mol / mol 以下である、コーティング組成物。

## 【請求項 2】

(b1) アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド及び構造 Y ( CHO )<sub>n</sub> (式中、Y は n - 官能性脂肪族残基であり、n は 1 より大きい) を有する多官能性脂肪族アルデヒドからなる群から選択される少なくとも 1 つのアルデヒドとの反応生成物、

10

20

- (b 2) 尿素及び／又は環状尿素と脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、
- (b 3) アルコキシカルボニルアミノトリアジン、
- (b 4) 部分的又は完全にブロックされていてもよい多官能性イソシアネート、
- (b 5) フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、
- (b 6) 多官能性エポキシド、
- (b 7) 多官能性アジリジン、及び
- (b 8) 多官能性カルボジイミド

からなる群から選択される少なくとも1つの架橋剤をさらに含む、請求項1に記載のコーティング組成物。

**【請求項3】**

10

前記架橋性樹脂は、ポリオール、ペンダント若しくは末端ヒドロキシ官能基を有するヒドロキシ官能性アクリル樹脂、ペンダント若しくは末端ヒドロキシ官能基を有するヒドロキシ官能性ポリエステル樹脂、ヒドロキシ官能性ポリウレタンプレポリマー、エポキシ化合物とアミンとの反応に由来する生成物、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のコーティング組成物。

**【請求項4】**

水、有機溶媒、触媒、充填剤、顔料、光安定剤、消泡剤、平滑剤、湿潤剤、増粘剤、沈降防止剤、皮張防止剤、及び保存剤の少なくとも1つをさらに含む、請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

**【請求項5】**

20

少なくとも1つの多官能性アルデヒドAと少なくとも1つの環状尿素Uとの反応生成物UAの、活性水素官能基を有する少なくとも1つの架橋性樹脂を含むコーティング組成物における架橋剤としての使用方法であって、

該活性水素官能基は、ヒドロキシル官能基、酸官能基、アミド官能基、アミノ官能基、イミノ官能基、メルカプタン官能基、ホスフィン官能基、及びカルバメート官能基からなる群から選択され、

該反応生成物UAに化学的に結合している該多官能性アルデヒドのアルデヒド炭素原子の置換基としてのアルコキシ基の物質量n(-O-R)の、該反応生成物に化学的に結合している環状尿素Uの物質量n(U)に対する比率n(-O-R)/n(U)として測定されるエーテル化度が、0.01mol/mol未満であり、

30

該多官能性アルデヒドAにおけるアルデヒド基の物質量n(-CHO)と、該環状尿素Uにおけるアミド基の物質量n(>NH)との比が、1.0mol/mol~1.30mol/molの条件を充足し、

該反応生成物UAは、残基>NH基の物質量の、該環状尿素Uに由来する部分の物質量に対する比が、0.2mol/mol以下である、使用方法。

**【請求項6】**

少なくとも1つの追加の架橋剤が、少なくとも1つの多官能性アルデヒドAと少なくとも1つの環状尿素Uとの前記反応生成物UA及び前記少なくとも1つの架橋性樹脂の一方又は両方と混合され、該追加の架橋剤が、

- (b 1) アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド及び構造Y(CHO)<sub>n</sub>(式中、Yはn-官能性脂肪族残基であり、nは1より大きい)を有する多官能性脂肪族アルデヒドからなる群から選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、
- (b 2) 尿素及び／又は環状尿素と脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、
- (b 3) アルコキシカルボニルアミノトリアジン、
- (b 4) 部分的又は完全に封鎖されたものであり得る多官能性イソシアネート、
- (b 5) フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、
- (b 6) 多官能性エポキシド、
- (b 7) 多官能性アジリジン、及び
- (b 8) 多官能性カルボジイミド

からなる群から選択される、請求項5に記載の使用方法。

40

50

**【請求項 7】**

前記架橋性樹脂は、ポリオール、ペンダント若しくは末端ヒドロキシ官能基を有するヒドロキシ官能性アクリル樹脂、ペンダント若しくは末端ヒドロキシ官能基を有するヒドロキシ官能性ポリエステル樹脂、ヒドロキシ官能性ポリウレタンプレポリマー、エポキシ化合物とアミンとの反応に由来する生成物、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 6 に記載の使用方法。

**【請求項 8】**

前記反応生成物 U A と前記架橋性樹脂を混合すること、均一化すること、及び該均一化した混合物を、噴霧、ブラッシング、ワイヤーコーティング、カーテンコーティング、ロールコーティング、浸漬、電気泳動塗装、粉末噴霧又は静電噴霧により、基材に適用することを含む、請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の使用方法。 10

**【請求項 9】**

水、有機溶媒、触媒、顔料、消泡剤、平滑剤、湿润剤、増粘剤、沈降防止剤、皮張防止剤、及び保存剤の少なくとも 1 つが、前記反応生成物 U A と前記架橋性樹脂との混合物に添加される、請求項 5 から 8 のいずれか一項に記載の使用方法。

**【請求項 10】**

前記架橋性樹脂が、水媒介性液体コーティング樹脂、溶媒媒介性液体コーティング樹脂、及び粉末コーティング樹脂からなる群から選択される、請求項 5 から 9 のいずれか一項に記載の使用方法。 20

**【請求項 11】**

前記基材が、プラスチック、プラスチック複合材料、熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチック、ガラス、セラミック、木材、合成木材(fabricated wood)、皮、布地、紙、ボール紙、石膏、コンクリート、石材、半導体表面、及び金属からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 8 から 10 のいずれか一項に記載の使用方法。 30

**【請求項 12】**

少なくとも 1 つの多官能性アルデヒド A と少なくとも 1 つの環状尿素 U との反応生成物 U A の製造方法であって、

該多官能性アルデヒド A におけるアルデヒド基の物質量 n (- C H O ) と、該環状尿素 U におけるアミド基の物質量 n (> N H ) の比が、 1 . 0 m o l / m o l ~ 1 . 3 0 m o l / m o l であり、 U と A との反応が、該少なくとも 1 つの多官能性アルデヒド A 若しくは該少なくとも 1 つの環状尿素 U 、又は該反応生成物 U A に対して反応性の官能基を有しない溶媒の存在下で行われ、 30

該反応生成物 U A に化学的に結合している該多官能性アルデヒドのアルデヒド炭素原子の置換基としてのアルコキシ基の物質量 n (- O - R ) の、該反応生成物に化学的に結合している環状尿素 U の物質量 n ( U ) に対する比率 n (- O - R ) / n ( U ) として測定されるエーテル化度が、 0 . 0 1 m o l / m o l 未満であり、

該反応生成物 U A は、残基 > N H 基の物質量の、該環状尿素 U に由来する部分の物質量に対する比が、 0 . 2 m o l / m o l 以下である、製造方法。

**【請求項 13】**

少なくとも 1 つの多官能性アルデヒド A と少なくとも 1 つの環状尿素 U との反応生成物 U A の製造方法であって、 40

該多官能性アルデヒド A におけるアルデヒド基の物質量 n (- C H O ) と、該環状尿素 U におけるアミド基の物質量 n (> N H ) の比が、 1 . 0 m o l / m o l ~ 1 . 3 0 m o l / m o l であり、少なくとも 2 つの工程を含み、第 1 の工程において、使用される多官能性アルデヒド A の量が、総量の 2 0 % ~ 8 0 % であり、第 1 の工程後に、少なくとも 1 つのさらなる工程において、多官能性アルデヒド A のさらなる量が添加され、前工程で形成された反応混合物と反応させ、

該反応生成物 U A に化学的に結合している該多官能性アルデヒドのアルデヒド炭素原子の置換基としてのアルコキシ基の物質量 n (- O - R ) の、該反応生成物に化学的に結合している環状尿素 U の物質量 n ( U ) に対する比率 n (- O - R ) / n ( U ) として測定 50

されるエーテル化度が、0.01 mol/mol未満であり、

該反応生成物UAは、残基>NH基の物質量の、該環状尿素Uに由来する部分の物質量に対する比が、0.2 mol/mol以下であることを特徴とする、製造方法。

**【請求項14】**

前記少なくとも1つの多官能性アルデヒドA若しくは前記少なくとも1つの環状尿素U、又は前記反応生成物UAに対して反応性の官能基を有しない溶媒が、第1の工程において、前記反応混合物に添加される、請求項13に記載の方法。

**【請求項15】**

前記少なくとも1つの多官能性アルデヒドA若しくは前記少なくとも1つの環状尿素U、又は前記反応生成物UAに対して反応性の官能基を有しない溶媒が、第1の工程後に、  
前記反応混合物に添加される、請求項13に記載の方法。

10

**【請求項16】**

前記少なくとも1つの多官能性アルデヒドAが、水溶液として提供される、請求項12から15までのいずれか一項に記載の方法。

**【請求項17】**

前記少なくとも1つの環状尿素Uが、水溶液として提供される、請求項12から15までのいずれか一項に記載の方法。

**【請求項18】**

前記少なくとも1つの多官能性アルデヒドAと前記少なくとも1つの環状尿素Uの両方が、水溶液として提供される、請求項12から15までのいずれか一項に記載の方法。

20

**【請求項19】**

水が、反応後又は反応中に、完全又は部分的に除去される、請求項12から18までのいずれか一項に記載の方法。

**【請求項20】**

前記反応生成物を乾燥して粉末とする、請求項12から19までのいずれか一項に記載の方法。

**【請求項21】**

前記環状尿素Uが、前記多官能性アルデヒドとの反応前に、再結晶、抽出、錯形成、吸着とイオン交換反応、蒸留、昇華、及び溶融結晶化からなる群から選択される一又は複数のプロセスによって精製されることを特徴とする、請求項12から20までのいずれか一項に記載の方法。

30

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、環状尿素と多官能性アルデヒドとの非エーテル化反応生成物を対象とする。本発明はまた、この反応生成物を製造する方法、この方法によって得られる生成物、並びにこの反応生成物を含むコーティング組成物、及びこのコーティング組成物を使用して基材上にコーティングを行う方法を対象とする。

**【背景技術】**

40

**【0002】**

産業用コーティングは、光、湿気、摩耗、大気中酸素及び他の化学物質の作用によりもたらされる劣化に対して基材の表面を保護するために、並びに、所望の外観、例えば、色、光沢及び表面構造を付与するために用いられる。多くの場合、そのようなコーティングは、基材に対する良好な付着性を示し、空隙又は膨らみなどの欠点のないフィルムを形成する有機ポリマーを基にしている。フィルム形成は、乾燥としても言及されるが、適用されたコーティング組成物の固体状態への移行である。この固体フィルムは、溶液から溶媒を除去することによって、又は分散液から分散剤を除去することによって、又は溶融物の冷却によって形成され得る。この場合、化学的反応が生じなければ、「物理的乾燥」と称される。いわゆる化学的乾燥では、フィルム形成中に化学反応が起り、架橋された高分子

50

子を生じる。このような架橋は、低モル質量の分子、オリゴマー、若しくは高分子同士の間での化学反応（例えば付加若しくは縮合反応、又は放射線誘導若しくは熱誘導による重合）によって、又は、添加された多官能性分子（いわゆる架橋剤）がバインダー樹脂と通常称されるポリマーの官能基と反応する作用によって起こり得る。

#### 【0003】

活性水素含有反応基（例えば、ヒドロキシル基及びカルボキシル基）を有するバインダー樹脂と組み合わせて使用される架橋剤の中でよく知られている種類は、いわゆるアミノ樹脂である。アミノ樹脂は、アルデヒド（一般的にはホルムアルデヒド）と有機アミノ化合物（例えば、トリアジン、特に好ましくはメラミン、及び尿素、又はこれらの誘導体）とのヒドロキシ官能性付加物であり、そのヒドロキシル基は、通常、少なくとも部分的に、低級アルコール（例えば、メタノール、及びn-又はイソ-ブタノール）でエーテル化されている。これらの架橋剤には、とりわけホルムアルデヒドが、硬化又は架橋反応中に遊離するという欠点がある。ホルムアルデヒドの放出は、環境保全上望ましくない。さらに、これらのアミノ樹脂の多くは、架橋剤として作用するために、通常、少なくとも80度の温度を必要とする。そのような高温での加熱には、多くの時間と大量のエネルギーが必要である。10

#### 【0004】

PCT出願WO 2009/073836 A1には、環状尿素と少なくとも2つのアルデヒド基を有する多官能性アルデヒドとの反応生成物に基づく架橋剤を調製するための方法が開示されており、この架橋剤は、活性水素含有樹脂、例えば、ヒドロキシ官能性アルキド樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂又はエポキシ樹脂を含むコーティング組成物において使用することができ、このコーティング組成物は、かかる架橋剤により周囲温度でも硬化し得る。このように調製されたコーティングは、溶媒に対して良好な安定性を示し、黄色化の傾向はなかった。この方法は、多工程反応系列を利用するものであり、その第1の工程で、アルデヒド成分をアルコールと混合し、酸性条件下で反応させて、ヘミアセタール及びアセタールを形成させ、次いで第2の工程で、この混合物と、環状尿素（予め形成されても、in situで形成されたものでもよい）とを反応させる。第1の工程の反応時間、反応条件及び貯蔵時間によって、ヘミアセタール及びアセタールのオリゴマー化、不均化及び縮合反応が進行して、グリオキサールの単量体、二量体若しくは三量体のモノ-及びジアセタール、グリオキシル酸のエステル、及びグリコレートなどの別個の化合物の混合物が形成される可能性がある。S. Mahajan and M. M. Sharma in Organic Process Research and Development, 1997, No. 1, pages 97 to 105; 及びJ. M. Kliegman and R. K. Barnes, J. Org. Chem., Vol. 38 (1973), No. 3, pages 556以下を参照。この混合物の組成の制御が難しいことは明らかにされている。アルデヒドがアセタール又はヘミアセタールに変換されるという事実により、非エーテル化付加物が形成される可能性はない。2030

#### 【0005】

特開昭53-044567号公報には、強酸の存在下でのグリオキサールと環状尿素（2:1モル比）の反応が開示されている。本発明者らが、強酸の存在下でグリオキサールとエチレン尿素との反応（1.2:1mol/molの物質量の比で）を試みたところ、表面コーティングの用途には使用できないゴム状のゲル様固体生成物が形成された。40

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

従って、本発明の課題は、硬化時にホルムアルデヒド及び/又はアルコールを遊離しない、又は慣用のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂架橋剤と比較してホルムアルデヒド及び/又はアルコールの放出が低減され、より低い硬化温度、好ましくは80未満が可能となる架橋組成物又は硬化剤を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

この課題は、少なくとも1つの多官能性アルデヒドAと少なくとも1つの環状尿素Uとの反応生成物UA、並びに、ヒドロキシル官能基、酸官能基、アミド官能基、アミノ官能基、イミノ官能基、メルカプタン官能基、ホスフィン官能基及びカルバメート官能基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基を有する架橋性樹脂を含むコーティング組成物であって、反応生成物UAに化学的に結合している多官能性アルデヒドのアルデヒド炭素原子の置換基としてのアルコキシ基の物質量n(-O-R)の、反応生成物に化学的に結合している環状尿素Uの物質量n(U)に対する比率n(-O-R)/n(U)として測定されるエーテル化度が、0.01mol/mol未満である、コーティング組成物を提供することによって達成される。

10

## 【0008】

本発明のさらなる課題は、少なくとも1つの多官能性アルデヒドAと少なくとも1つの環状尿素Uとの反応生成物UA、並びに、ヒドロキシル官能基、酸官能基、アミド官能基、アミノ官能基、イミノ官能基、メルカプタン官能基、ホスフィン官能基及びカルバメート官能基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基を有する架橋性樹脂を含むコーティング組成物であって、反応生成物UAに化学的に結合している多官能性アルデヒドのアルデヒド炭素原子の置換基としてのアルコキシ基の物質量n(-O-R)の、反応生成物に化学的に結合している環状尿素Uの物質量n(U)に対する比率n(-O-R)/n(U)として測定されるエーテル化度が、0.01mol/mol未満であり、以下からなる群から選択される少なくとも1つの架橋剤(b)：

20

- (b1) アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド及び構造Y(CHO)<sub>n</sub>（式中、Yはn-官能性脂肪族残基であり、nは1より大きい）を有する多官能性脂肪族アルデヒドからなる群から選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、
- (b2) 尿素及び/又は環状尿素と脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、
- (b3) アルコキシカルボニルアミノトリアジン、
- (b4) 部分的又は完全にブロックされてもよい多官能性イソシアネート、
- (b5) フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、
- (b6) 多官能性エポキシド、
- (b7) 多官能性アジリジン、
- (b8) 多官能性カルボジイミド

30

をさらに含む、上記コーティング組成物である。

## 【0009】

本発明のさらなる課題は、少なくとも1つの多官能性アルデヒドAと少なくとも1つの環状尿素Uとの上記反応生成物UAを、単独で、又は以下からなる群から選択される少なくとも1つの架橋剤(b)：

- (b1) アミノトリアジンと、脂肪族モノアルデヒド及び構造Y(CHO)<sub>n</sub>（式中、Yはn-官能性脂肪族残基であり、nは1より大きい）を有する多官能性脂肪族アルデヒドからなる群から選択される少なくとも1つのアルデヒドとの反応生成物、
- (b2) 尿素及び/又は環状尿素と脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、
- (b3) アルコキシカルボニルアミノトリアジン、
- (b4) 部分的又は完全に封鎖されたものであり得る多官能性イソシアネート、
- (b5) フェノールと脂肪族モノアルデヒドとの反応生成物、
- (b6) 多官能性エポキシド、
- (b7) 多官能性アジリジン、
- (b8) 多官能性カルボジイミド

40

と混合して、ヒドロキシル基、酸基、アミノ基、イミノ基、アミド基、メルカプタン基、ホスフィン基、及びカルバメート基からなる群から選択される官能基を有する少なくとも1つの架橋性バインダー樹脂を含むコーティング組成物における架橋剤として、使用する方法である。

## 【0010】

50

本発明のさらなる課題は、少なくとも1つの多官能性アルデヒドAと少なくとも1つの環状尿素Uとの前記反応生成物UAの製造方法であって、多官能性アルデヒドAにおけるアルデヒド基の物質量n(-CHO)と、環状尿素Uにおける基の物質量n(-CO-NH)との比が、0.2mol/mol~4mol/molであり、UとAとの反応は、任意選択的に、少なくとも1つの多官能性アルデヒドA若しくは少なくとも1つの環状尿素U、又は反応生成物UAに対して反応性の官能基を有しない溶媒の存在下で行われる、製造方法である。

#### 【0011】

本発明のさらなる課題は、少なくとも1つの多官能性アルデヒドAと少なくとも1つの環状尿素Uとの前記反応生成物UAの製造方法であって、多官能性アルデヒドAにおけるアルデヒド基の物質量n(-CHO)と、環状尿素Uにおける基の物質量n(-CO-NH)との比が、0.2mol/mol~4mol/molであり、少なくとも2つの工程が含まれ、第1の工程において、使用される多官能性アルデヒドAの量が、Aの総量の20%~80%であり、第1の工程後、少なくとも1つのさらなる工程において、多官能性アルデヒドAのさらなる量が添加され、先の工程で形成された反応混合物と反応する、製造方法である。10

#### 【0012】

本発明のさらなる課題は、本明細書で既述の方法において、少なくとも1つの多官能性アルデヒドA若しくは少なくとも1つの環状尿素U、又は反応生成物UAに対して反応性の官能基を有しない溶媒が、第1の工程において、又は第1の工程後に、反応混合物に添加される、方法である。20

#### 【0013】

本発明のさらなる課題は、活性水素官能基を有する架橋性バインダー樹脂、及び架橋剤として反応生成物UAを含む、コーティング組成物である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

反応生成物UAは、残基>NH基の物質量の、環状尿素Uに由来する部分の物質量に対する比が、0.2mol/mol以下であることが好ましい。

#### 【0015】

多官能性アルデヒドAは、式OHC-R'-CHOを有するものであり、式中、R'は、直接結合であるか、又は直鎖状、分岐状、若しくは環状であり得、1~20個の炭素原子を有し得る脂肪族二価基ができ、これらのR'の選択肢の両方によって、正確に2個の-CHO基を有する二価のアルデヒドとなるか、又は直鎖状、分岐状、若しくは環状であり得、1~20個の炭素原子を有し得、少なくとも1つのさらなるアルデヒド基-CHOを有する脂肪族二価基となり、後の選択肢では、少なくとも3個のアルデヒド基を有する三価又は多価のアルデヒドとなる。30

#### 【0016】

「多官能性」とは、本発明の文脈において、1つより多くの官能基を有する分子を表すために使用される。好ましいアルデヒドは、二価脂肪族アルデヒド、特にグリオキサール、マロン酸ジアルデヒド、コハク酸ジアルデヒド、及びグルタル酸ジアルデヒドである。特に好ましくは、グリオキサールである。これらの混合物も使用可能であり、質量分率で少なくとも50%のグリオキサール、特に好ましくは少なくとも70%のグリオキサールを含む混合物が好ましい。本発明において、グリオキサールは、水溶液の形態で、固体無水物（溶融温度が15であるため、冷却が必要）として、又は二量体若しくは三量体の形態で、任意選択的に二水和物として固体水和形態で、又は、酸性条件下で分解する亜硫酸塩若しくは亜硫酸水素塩との付加生成物の形態で、使用され得る。40

#### 【0017】

本発明により使用され得る環状尿素Uは、少なくとも1つの非置換のアミド型>NH基を有する。これらの環状尿素Uは、環式脂肪族又は二環式脂肪族化合物であり、環構造内に構造-NH-CO-NH-の要素を有し、環原子の総数が好ましくは5~7である化合50

物（エチレン尿素、1，2-プロピレン尿素、1，3-プロピレン尿素、1，4-ブチレン尿素、又はテトラメチレン尿素）である。特に好ましくは、エチレン尿素である。二環式化合物の場合、最も簡単な構造のものは、グリコールウリル又はアセチレン二尿素である。これらの環状尿素は、N-若しくはC-原子又はその両方の原子でアルキル基により置換されていてもよく、このアルキル基は、好ましくは1~4個の炭素原子を有する。窒素原子の少なくとも1つは、アルデヒド官能性分子と反応し得るように、非置換のままでなければならない。好ましくは、少なくとも1つの環状尿素Uは、エチレン尿素、1，2プロピレン尿素、ヒダントイン（グリコリル尿素としても知られる）、パラバン酸（オキサリル尿素としても知られる）、及びグリコールウリルからなる群U1、並びに、さらに少なくとも1つの置換基R<sup>3</sup>を環状尿素U1の少なくとも1つの窒素原子又は炭素原子上有する環状尿素U1からなる群U2から選択される。但し、この場合、少なくとも1つの窒素原子が非置換であり、置換基R<sup>3</sup>が、1~10個の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、及び環状のアルキル基からなる群から選択される。10

#### 【0018】

特に好ましい組合せは、エチレン尿素と反応させたグリオキサール、及び任意選択的に、グリオキサール、エチレン尿素、又はその両方と、他の多官能性アルデヒド及び／又は他の環状尿素とを混合したものである。

#### 【0019】

精製された環状尿素を、市販品質、例えば、約96%の純度を有する商業品のエチレン尿素（ある市販製品のエチレン尿素は、質量分率が（96.0±0.5）%である）に代えて使用すると、多官能性アルデヒドとの反応生成物における色及び安定性の両方が改善されることがわかった。精製は、通常のプロセス、例えば、再結晶、抽出、吸着とイオン交換反応、蒸留、若しくは昇華、又は錯形成、好ましくは溶融結晶化によって行うことができ、ここで溶融結晶化プロセスには、エネルギー消費が少ない、空時収量が高い、及び一定して品質が良いという利点がある。20

#### 【0020】

高いモル質量の反応生成物UAが、多工程プロセスであって、工程a）において、添加される多官能性アルデヒドAの量が、必要とされる化学量論量の90%未満、好ましくは必要とされる化学量論量の20%~80%、特に好ましくは必要とされる化学量論量の30%~70%であり、工程a）の後でさらなる量の多官能性アルデヒドAを添加して、工程a）で形成される反応混合物と反応させ、添加される多官能性アルデヒドAの総量は、多官能性アルデヒドAにおけるアルデヒド基の物質量n(-CHO)と、環状尿素Uにおける基の物質量n(-CO-NH)との比が、0.2mol/mol~4.0mol/mol、好ましくは0.8mol/mol~1.40mol/mol、特に好ましくは1.0mol/mol~1.30mol/molとなるように選択される、多工程プロセスによって作製できることが見出された。30

#### 【0021】

さらに、環状尿素Uと多官能性脂肪族アルデヒドAとの間の反応は、任意選択的に、環状尿素U、多官能性脂肪族アルデヒドA、及びこれらの反応生成物UAのいずれとも反応しない溶媒の存在下で実施し得ることが見いだされた。溶媒は、多工程プロセスにおいて、第1の工程で反応混合物に添加してもよく、又は第1の工程後に反応混合物に添加してもよい。有用な溶媒は、少なくとも部分的に水に混和性の溶媒、即ち、水の質量分率が少なくも5%の混合相を形成する溶媒であり、特に極性非プロトン性溶媒、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド若しくはN-メチルピロリジノン、芳香族及び脂肪族エステル、パラフィン及びこれらの混合物、脂肪族分岐炭化水素、並びに直鎖状、分岐状、及び環状脂肪族エーテルである。これらの溶媒を使用して、水溶液又は水和物の形態で添加され得る出発製品から共沸蒸留で水を除去してもよい。40

#### 【0022】

好ましい変形において、環状尿素U、多官能性アルデヒドA、及び場合により水又は溶媒との混合物は、蒸留又は減圧下での蒸留による揮発成分の除去によって、反応前又は反50

応中に濃縮される。

**【0023】**

本発明による方法では、以下の付加的な好ましい手法を、単独で、又は任意に組み合わせて、行ってもよい：

- 多官能性アルデヒドAを、最初に投入する、
- 環状尿素Uを、最初に投入する、
- 水を、多官能性アルデヒドA、環状尿素U、又はそれらの混合物に加えてもよい、
- 環状尿素U、多官能性脂肪族アルデヒドA、及びこれらの反応生成物UAとは反応しない溶媒を、加えてもよい、
- 多官能性アルデヒドAと環状尿素Uとの混合物のpHを、5.0～8.0、好ましくは5.5～7.5、特に好ましくは6.2～6.8に調整してもよい、
- 環状尿素Uと多官能性アルデヒドとの混合物を、周囲温度～80℃未満、好ましくは35～50℃、に加熱してもよい、
- 反応混合物中に存在する環状尿素Uの質量及びアルデヒドAの質量を、好ましくは多官能性アルデヒドのアルデヒド基及びアルデヒド混合物の場合のアルデヒド基の物質量n(-CHO)と、環状尿素Uにおける基-CO-NH-の物質量との比が、0.2mol/mol n(-CHO)/n(-CO-NH-) 4mol/mol、特に好ましくは、1.0mol/mol n(-CHO)/n(-CO-NH-) 1.30mol/molという条件に適合するように選択する。

**【0024】**

好ましい変形においては、存在する水の少なくとも一部、またさらに任意選択的に、アルデヒド基、アミド基、又はヒドロキシル基と反応する反応基を有しない少なくとも1つの溶媒の少なくとも一部を、共沸蒸留によって除去する。共沸蒸留では、水と非混和性の溶媒を添加して、少なくとも一部に水を含む水相と分離する相を形成させて、蒸留による分離を行う。ここで、水相と異なる相は蒸留器に再利用されるか、又は反応器に戻される。

**【0025】**

固体沈降物又は懸濁化した固体が反応中に形成される場合、この固体物は、遠心分離又は濾過などの通常のプロセスのいずれかによって、分離することが好ましい。

**【0026】**

さらに、環状尿素Uと多官能性脂肪族アルデヒドAとの間の反応が、好ましくは、環状尿素U、多官能性脂肪族アルデヒドA、及びこれらの反応生成物UAのいずれとも反応しない溶媒の存在下で実施し得ることが見出された。有用な溶媒は、芳香族化合物及びその混合物であり、例えば、異性体型キシレン、その混合物、並びにトルエン及びエチルベンゼンとの混合物、芳香族及び脂肪族エステル、パラフィン及びその混合物、脂肪族分岐炭化水素、及び直鎖状、分岐状、及び環状の脂肪族エーテル、及び特に極性非プロトン性溶媒、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、若しくはN-メチルピロリジノンである。これらの溶媒は、水溶液又は水和物の形態で添加され得る出発製品から共沸蒸留で水を除去するためにも使用することができる。

**【0027】**

また溶媒及び水を反応混合物から完全に除去して、粉末コーティング組成物の架橋剤又は硬化剤として使用し得る粉末を得ることも可能である。

**【0028】**

このように得られた反応生成物は、架橋剤組成物として、活性水素官能基（好ましくはヒドロキシル基又はカルボン酸基）を有する溶媒媒介性バインダー樹脂及び水媒介性バインダー樹脂の両方と組み合わせることができる。本発明により調製される架橋剤組成物は、高い反応性を有し、適当な触媒と組み合わせて、室温でさえも、硬化のために使用することができ、硬化されたフィルムの外観も、黄色味、光沢及び濁度において、本発明による架橋剤に有利なものであることがわかった。

**【0029】**

10

20

30

40

50

コーティング組成物は、反応生成物UAを、活性水素原子、即ち、少なくとも1つのヒドロキシル基、酸基（好ましくはカルボキシル基）、カルバメート基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、メルカプタン基、又はホスフィン基の少なくとも1つを有する高分子バインダー樹脂に混合することによって調製される。得られた混合物は、均一化されて、噴霧、ブラッシング、ワイヤーコーティング、カーテンコーティング、ブレードコーティング、ロールコーティング、浸漬、電気泳動塗装、粉末噴霧又は静電噴霧により、基材に適用される。

#### 【0030】

固体バインダー樹脂の質量の、反応生成物UAの質量に対する比は、好ましくは99/1~50/50、特に好ましくは95/5~60/40、最も好ましくは90/10~70/30である。

10

#### 【0031】

さらに好ましい変形において、反応生成物UAと少なくとも1つの上記架橋剤（b）との混合物は、架橋剤（a）の活性化温度と架橋剤（b）の活性化温度とが少なくとも10K異なり、架橋剤（a）の活性化温度が架橋剤（b）の活性化温度よりも低い、架橋組成物として適用される。

#### 【0032】

反応生成物UAと少なくとも1つの上記の架橋剤（b）とのそのような混合物を使用するとき、反応生成物UAの質量m(UA)と、架橋剤（b）の質量m(b)又は架橋剤（b）が2種以上使用されるときの混合物における全ての架橋剤（b）の質量の合計m(b<sub>tot</sub>)との比は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは30/70~70/30である。質量mは、本明細書において使用するとき、他に明示がない場合、常に活性成分の質量を表し、活性成分を含有する溶液の質量を表すものではない。

20

#### 【0033】

本発明による架橋剤組成物の1つの特別な予期しなかった利点は、架橋剤混合物における成分（a）及び（b）の質量画分に応じて、早期に硬化されて埃や接触に対して乾燥状態となり、室温（20~25）で24時間未満又は少し高めの50未満の温度で3時間未満の硬化を行った後に、コーティングされた基材の取扱いが可能になるという事実である。次いで、コーティングされた基材は、大容積のオーブンに移して、架橋剤混合物の成分（b）の活性化に必要な温度に加熱し、最終硬度を獲得してもよい。この大容積オーブンは、オフガスの焼却設備又は吸収設備を備えていることが好ましい。

30

#### 【0034】

コーティング組成物は、反応生成物UAと少なくとも1つの架橋剤（b）とを含む混合物を、活性水素原子、即ち、ヒドロキシル基、酸基（好ましくはカルボキシル基）、カルバメート基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、メルカプタン基、又はホスフィン基の少なくとも1つを有する高分子バインダー樹脂に混合することによって調製される。得られた混合物は、均一化されて、噴霧、ブラッシング、ワイヤーコーティング、カーテンコーティング、ブレードコーティング、ロールコーティング、浸漬、電気泳動塗装、粉末噴霧又は静電噴霧により、基材に適用される。

40

#### 【0035】

固体バインダー樹脂の質量の、反応生成物UA及び添加架橋剤（b）の質量の合計に対する比は、好ましくは99/1~50/50、特に好ましくは95/5~60/40、最も好ましくは90/10~70/30である。

#### 【0036】

上記した種類の樹脂は、水媒介性樹脂として、外的乳化（即ち、イオン性及び/又是非イオン性乳化剤の添加）によって又は内的乳化（即ち、当該分野で公知の樹脂の適切な化学的修飾）によって達成される乳化形態で使用することもできる。

#### 【0037】

コーティング組成物は、水、有機溶媒、触媒、充填剤、顔料、光安定剤、消泡剤、平滑

50

剤、湿潤剤、増粘剤、沈降防止剤、皮張防止剤 (anti-skinning agent)、及び保存剤の少なくとも 1 つをさらに含んでもよい。

#### 【0038】

少なくとも 1 つの多官能性アルデヒド A と少なくとも 1 つの環状尿素 U との反応生成物 UA は、単独で、又は少なくとも 1 つの上記に記載の架橋剤 (b) とともに、ヒドロキシル基、酸基、アミノ基、イミノ基、アミド基、メルカプタン基、ホスフィン基、及びカルバメート基からなる群から選択される官能基を有する少なくとも 1 つの架橋性バインダー樹脂を含むコーティング組成物における架橋剤として、使用できる。

#### 【0039】

適切な活性水素含有材料としては、例えば、多官能性ヒドロキシ基含有材料（例えば、ポリオール）、ペンダント若しくは末端ヒドロキシ官能基を有するヒドロキシ官能性アクリル樹脂、ペンダント若しくは末端ヒドロキシ官能基を有するヒドロキシ官能性ポリエステル樹脂、ヒドロキシ官能性ポリウレタンプレポリマー、エポキシ化合物とアミンとの反応に由来する生成物、及びこれらの混合物が挙げられる。アクリル樹脂及びポリエステル樹脂が好ましい。多官能性ヒドロキシ基含有材料の例としては、市販の材料、例えば、DURAMAC (登録商標) 203-1385 アルキド樹脂 (Eastman Chemical Co.) ; Beckosol (登録商標) 12035 アルキド樹脂 (Reichhold Chemical Co.) 、 JONCRYL (登録商標) 500 アクリル樹脂 (S.C. Johnson & Sons, Racine, Wis.) ; AT-400 アクリル樹脂 (Rohm & Haas, Philadelphia, Pa.) ; CARGILL (登録商標) 3000 及び 5776 ポリエステル樹脂 (Cargill, Minneapolis, Minn.) ; K-FLEX (登録商標) XM-2302 及び XM-2306 樹脂 (King Industries, Norwalk, Conn.) ; CHEMPOL (登録商標) 11-1369 樹脂 (Cook Composites and Polymers, Port Washington, Wis.) ; CRYLCOAT (登録商標) 3494 固体ヒドロキシ末端ポリエステル樹脂 (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ) ; RUCOTE (登録商標) 101 ポリエステル樹脂 (Ruco Polymer, Hicksville, N.Y.) ; JONCRYL (登録商標) SCX-800-A 及び SCX-800-B ヒドロキシ官能性固体アクリル樹脂 (S.C. Johnson & Sons, Racine, Wis.) が挙げられる。

#### 【0040】

カルボキシ官能性樹脂の例としては、CRYLCOAT (登録商標) 固体カルボキシ末端ポリエステル樹脂 (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ) が挙げられる。アミノ基、アミド基、カルバメート基又はメルカプタン基（これらに変換可能な基を含む）を含有する適切な樹脂は、一般に当業者によく知られており、公知の方法、例えば、適切な官能性モノマーとこれに共重合可能なコモノマーとを共重合することによって調製し得る。上記した種類の樹脂は、水媒介性樹脂として、外的乳化（イオン性及び/又は非イオン性乳化剤の添加）によって又は当該分野で公知の樹脂の適切な化学的修飾によって達成される乳化形態で使用することもできる。

#### 【0041】

好適な触媒は、好ましくは酸触媒であり、特に有機スルホン酸、有機リン酸、有機スルホンイミド、及び、ルイス酸、又はルイス酸の塩若しくは錯体（例えばアミン塩若しくはエーテル錯体）からなる群から選択される。有用な触媒は、パラ-トルエンスルホン酸 (pTSA) 、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DDBSA) 、ジノニルナフタレンスルホン酸 (DNNNSA) 、及びジノニルナフタレンジスルホン酸 (DNNDSA) であり、これらは揮発性アミンでブロックされていてもよい。特に好ましいものは、N-メチルスルホニル-p-トルエンスルホンアミド (MTSI) 、パラ-トルエンスルホン酸 (pTSA) 、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DDBSA) 、ジノニルナフタレンスルホン酸 (DNNNSA) 、及びジノニルナフタレンジスルホン酸 (DNNDSA) である。例えば加熱に

10

20

30

40

50

より酸が遊離されるプロック酸触媒も、当然のことながら使用することができ、例えば、酸エステル、又は酸とエポキシド官能性化合物との反応生成物が挙げられる。特に有用な触媒は、酸触媒、例えば、トルエンスルホン酸又はジノニルナフタレンジスルホン酸であり、これらは通常、アルコールに溶解されている。

#### 【0042】

これらの架橋剤組成物は、充分に触媒されたとき、周囲温度(20 ~ 25)で既に活性であるため、熱感受性の基材、例えば、紙、ボール紙、布地、皮、木材、組立木材や、複合材料、熱硬化性プラスチック及び熱可塑性プラスチックを含むプラスチックでコーティングを硬化するのに特に有用である。これらは、当然のことながら、硬化温度が高くてもよい基材、例えば、金属、石材、石膏、セラミック、ガラス、半導体表面、及びコンクリートなどの基材に使用するコーティング組成物の架橋剤としても機能する。硬化温度又は省エネルギーが問題となる場合、当該架橋剤組成物を上記のバインダー樹脂と組み合わせて適用することを考慮するとよい。通常の添加剤、例えば、触媒、消泡剤、光安定剤、充填剤、皮張防止剤、沈降防止剤、粘着促進剤、湿潤剤、たわみ制御剤、及び顔料を、当然ながら本発明の架橋剤組成物を含むコーティング組成物に使用することができる。特に有用な触媒は、酸触媒、例えば、トルエンスルホン酸又はジノニルナフタレンジスルホン酸であり、これらは通常、アルコールに溶解されている。

#### 【0043】

本発明の硬化可能な組成物は、コーティングの一般的分野におけるコーティングとして、例えば、自動車用コーティングを含む相手先ブランド名製品製造(original equipment manufacturing)(OEM)、産業メンテナンス用コーティング、建築用コーティング、農業用コーティング、及び建設設備用コーティング(construction equipment coating)(ACE)を含む一般産業用コーティング、粉末コーティング、コイルコーティング、缶コーティング、木材コーティング、及び低温硬化自動車補修用コーティングとして、好ましく利用され得る。それらは、ワイヤー、器具、自動車部品、家具、パイプ、機械などのためのコーティングとして使用し得る。適切な表面としては、例えば、複合材料、熱可塑性プラスチック及び熱硬化性プラスチックを含むプラスチック、皮、布地、木材、組立木材、セラミック、及び、ガラス、紙、ボール紙、石膏、コンクリート、石材、半導体表面、及び金属(鋼及びアルミニウムなど)が挙げられる。またこれらは、電気用途、例えば、金属化回路基板、半導体表面、ディスプレイ、及び電子回路部品用パッケージングのためのコーティングに使用することもできる。

#### 【0044】

架橋性バインダー樹脂と組み合わせた反応生成物UAの基材への適用は、噴霧、プラッシング、ワイヤーコーティング、カーテンコーティング、ロールコーティング、浸漬、電気泳動塗装、粉末噴霧、又は静電噴霧によって行い得る。

#### 【0045】

本発明による架橋剤組成物は、活性水素原子(好ましくはヒドロキシ官能基、カルボン酸官能基、又はその両方の水素原子)を有する溶媒媒介性又は水媒介性バインダー樹脂(これらの樹脂は、本明細書において、集約して「活性水素材料」とも称する)と組み合わせて、特に、ヒドロキシ又はカルボン酸官能性アルキド樹脂、ヒドロキシ又はカルボン酸官能性アクリル樹脂、ヒドロキシ官能性ポリウレタン樹脂、及びヒドロキシ官能性エポキシ樹脂と組み合わせて、コーティング組成物のための構成成分として使用し得る硬化性組成物を生成し得ることが確認された。これらの触媒された架橋剤組成物は、周囲温度(20 ~ 25)で既に活性であるため、熱に感受性の基材、例えば、紙、ボール紙、布地、皮、木材、組立木材、及びプラスチックにおいてコーティングを硬化するのに、特に有用である。これらは、当然のことながら、硬化温度が高くてもよい基材、例えば、金属、石材、石膏、ガラス、セラミック、及びコンクリートなどの基材上で使用されるコーティング組成物の架橋剤としても作用する。硬化温度又は省エネルギーが問題となる場合、当該架橋剤組成物を上記のバインダー樹脂と組み合わせて適用することを考慮するとよい。

10

20

30

40

50

通常の添加剤、例えば、有機溶媒、触媒、融合助剤（coalescing agent）、消泡剤、平滑剤、充填剤、光安定剤、顔料、流動制御剤、皮張防止剤、沈降防止剤、湿潤剤、保存剤、可塑剤、離型剤、及び腐食防止剤を、当然のことながら、本発明の架橋剤組成物を含むコーティング組成物に使用することができる。

#### 【実施例】

##### 【0046】

以下の実施例は、本発明を例示するが、限定を意図するものではない。「%」で表される全ての濃度（強度）及び比率は、質量分率（特定の物質Bの質量 $m_B$ を、濃度の場合は混合物の質量mで、また比率の場合は第2の物質Dの質量 $m_D$ で割ったもの）である。酸価は、DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402)により、試験対象の試料を中和するために必要な水酸化カリウムの質量 $m_{KOH}$ と、当該試料の質量 $m_B$ との、又は溶液若しくは分散液の場合は試料における固体の質量との比として定義され、慣用単位は「mg/g」である。ヒドロキシル価は、DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240)により、試料と同じ数のヒドロキシル基を有する水酸化カリウムの質量 $m_{KOH}$ と、試料の質量 $m_B$ （溶液若しくは分散液の場合は試料における固体の質量）との比として定義され、慣用単位は「mg/g」である。動的粘度は、ガードナー・ホルト (Gardner-Holdt) スケールで測定され、SI単位 (mPa·s) に変換した。GOはグリオキサールを表し、EUはエチレン尿素を表す。nは、物理的量「物質量」を表す記号であり、SI単位「mol」を有する。Mは、物理的量「モル質量」を表す記号であり、SI単位「kg/mol」を有する。10

##### 【0047】

<sup>13</sup>C-NMR分析は、Bruker-Oxford Avance II 400N MR分光計で、100mmプローブを用いて行った。試料は、反応生成物を、ほぼ同じ質量のジメチルスルホキシド-d<sub>6</sub>で希釈することによって調製した。20

##### 【0048】

反応生成物UAのモル質量の測定は、HPLC又はゲル浸透クロマトグラフィーにより、溶媒としてジメチルアセトアミドを使用し、試料濃度1g/100ml、流速1.0ml/分、カラム温度40°、及び屈折率による検出で、架橋ポリエチレンビーズを充填した一組のカラム（粒子径5μm、ポアサイズ100nm(1x)、50nm(2x)、及び10nm(3x)）を用い、測定範囲100g/mol~50kg/molで、ポリスチレン標準による校正を行って、実施した。データ収集及び分析は、Polymer Standards Service WinGPC systemにより提供されたソフトウェアで行った。30

##### 【0049】

###### (例1) 水中の2-イミダゾリジノン-エタンジアール樹脂

210g(1.45mol)のグリオキサール水溶液（固体分の質量分率40%）を、0.5Lの反応容器に、窒素バージ下で投入した。115g(1.19mol)のエチレン尿素半水和物を添加し、pHは3.0となった。反応温度を(50±5)°に上げた。30分経たないうちに、非常に粘性の反応塊が形成され、この反応塊は水及び他の溶媒にほとんど不溶であった。40

##### 【0050】

###### (例2) 非エーテル化2-イミダゾリジノン-エタンジアール樹脂

本発明によるn(GO):n(EU)=1.18mol/molの比率を有する樹脂を以下の手順で調製した。

290g(2mol)のグリオキサール水溶液（エタンジアール、溶質の質量分率40%）を、窒素バージ下で反応容器に投入し、重炭酸ナトリウム水溶液（固体分の質量分率10%）を添加してpHを6.2に調整した。161.5g(1.7mol)のエチレン尿素半水和物(M=95g/mol; 2-イミダゾリジノン、固体)を、周囲温度で45~60分かけて添加した。反応混合物を25°に加熱すると、穏やかな発熱で35~40となり、0.55~1.5のpHの上昇が観察された。温度を42~48°の範囲50

に上げ、1時間、維持した。次いで加熱を止め、3～4時間かけて反応混合物を周囲温度(20～23)まで冷却した。濾過後、非アルキル化生成物の淡黄色溶液が単離され、その動的粘度の平均値は570mPa·s、固体分の質量分率は56.5%であった。

#### 【0051】

(例3) 非エーテル化2-イミダゾリジノン-エタンジアール樹脂

本発明によるn(GO):n(EU)=1.10mol/molの比率を有する樹脂を以下の手順で調製した。

290g(2mol)のグリオキサール水溶液(エタンジアール、溶質の質量分率40%)を、窒素バージ下で反応容器に投入し、重炭酸ナトリウム水溶液(固体分の質量分率10%)を添加してpHを6.2に調整した。次いで、172g(1.81mol)のエチレン尿素半水和物を、45～60分かけて周囲温度で添加した。反応混合物を25に加熱すると、穏やかな発熱で35～40となり、0.55～1.5のpHの上昇が観察された。温度を42～48の範囲に上げ、1時間、維持した。加熱を止め、3～4時間かけて反応混合物を周囲温度まで冷却した。濾過後、非アルキル化生成物の淡黄色溶液が単離され、その動的粘度の平均値は1070mPa·s、固体分の質量分率は58.6%であった。

#### 【0052】

ゲル浸透クロマトグラフィーを行うと、数平均モル質量 $M_n$ は587g/mol、重量平均モル質量 $M_w$ は854g/mol、多分散度 $M_w/M_n$ は1.45であった。

#### 【0053】

(例4) 非エーテル化2-イミダゾリジノン-エタンジアール樹脂

本発明によるn(GO):n(EU)=1.20mol/molの比率を有する樹脂を以下の手順で調製した。

290g(2mol)のグリオキサール水溶液(エタンジアール、溶質の質量分率40%)を、窒素バージ下で反応容器に投入し、重炭酸ナトリウム水溶液(固体分の質量分率10%)を添加してpHを6.2に調整した。158g(1.66mol)のエチレン尿素半水和物を、周囲温度で50分かけて添加した。反応混合物を25に加熱すると、穏やかな発熱で35～40となり、約1のpHの上昇が観察された。温度を45に上げ、1時間、維持した。加熱を止め、3～4時間かけて反応混合物を周囲温度まで冷却した。濾過後、非エーテル化生成物の淡黄色溶液が単離され、その動的粘度は931mPa·s、固体分の質量分率は57.5%であった。また、その数平均モル質量 $M_n$ は621g/mol、重量平均モル質量 $M_w$ は833g/mol、多分散度 $M_w/M_a$ は1.34であった。

#### 【0054】

溶媒を添加した非エーテル化反応生成物の安定性を、以下のように試験した(例4a):

30gの例4の生成物を、8gのプロピレングリコールモノメチルエーテル溶媒で希釈し、溶質の質量分率が45%の溶液を得た。得られた溶液の $^{13}\text{C}$ -NMRにより、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶媒によるエーテル化がないことが示された。得られた生成物に、50で安定性試験を行った。生成物は、50で1週間安定であり、ガードナー-ホルト粘度がTからUに増加していること(538mPa·sから628mPa·sへの増加と同等)がわかった。

#### 【0055】

水を添加した非エーテル化反応生成物の安定性を、以下のように試験した(例4b):

30gの例4の生成物を、8gの脱イオン水で希釈し、溶質の質量分率が約45%の溶液を得た。得られた溶液に、50で安定性試験を行った。生成物は50で1週間後、ゲル化していた。

#### 【0056】

この比較から、溶媒の添加によって、環状尿素と多官能性アルデヒドとの反応生成物の貯蔵安定性が改善されることがわかった。

10

20

30

40

50

## 【0057】

本発明の別の実施形態においては、驚くべきことに、グリオキサールを分割して投入するとき、エチレン尿素との反応が円滑に進行し、高い重量平均モル質量 $M_w$ 、及び/又は、重量平均モル質量 $M_w$ と数平均モル質量 $M_n$ との比 $M_w/M_n$ によって測定するときの広いモル質量分布を有する非エーテル化生成物が形成されることが見出された。従って、本発明の第2の態様では、エチレン尿素を2つの別個の段階で添加したグリオキサールと反応させることによる、非エーテル化工チレン尿素・グリオキサール縮合樹脂の調製を取り扱う。このことは、例5及び6に示される。

## 【0058】

(例5) グリオキサールの分割添加による非エーテル化2-イミダゾリジノン-エタンジアール樹脂 10

本発明による $n(GO) : n(EU) = 1.10\text{ mol/mol}$ の比率( $0.8\text{ mol}/\text{mol}$ 及び $0.3\text{ mol}/\text{mol}$ に対応する2つの分量で投入)を有する樹脂を、以下の手順により調製した：

197.2 g (1.36 mol)のグリオキサール水溶液(エタンジアール、溶質の質量分率40%)を、窒素バージ下で反応容器に投入し、重炭酸ナトリウム水溶液(固体分の質量分率10%)を添加して、pHを6.4~6.7に調整した。161.5 g (1.7 mol)のエチレン尿素半水和物を、周囲温度で、45~60分かけて添加した。反応混合物を25℃に加熱すると、穏やかな発熱で35~40℃となり、0.55~1.5のpHの上昇が観察された。温度を42~48℃の範囲に上げ、1~3時間、維持した。加熱を止め、3~4時間かけて反応混合物を周囲温度まで冷却した。93 g (0.64 mol)のグリオキサール水溶液(エタンジアール、溶質の質量分率40%)を、pHを観測しながら、ゆっくりとフラスコに投入した。重炭酸ナトリウム水溶液(固体分の質量分率10%)を添加して、pHを6.5に調整した。35℃への穏やかな発熱が観測された。温度を35℃で1時間、維持した。次いで、加熱を止め、3~4時間かけて反応混合物を周囲温度まで冷却した。得られた生成物溶液を濾過した。濾過後、非エーテル化生成物の淡黄色の溶液が単離され、その動的粘度の平均値は820 mPa·sであり、固体分の質量分率は57.8%であった。ゲル浸透クロマトグラフィーを行うと、数平均モル質量 $M_n$ は878 g/mol、重量平均モル質量 $M_w$ は1281 g/mol、多分散度 $M_w/M_n$ は1.46であった。 20

## 【0059】

(例6) グリオキサールの分割添加による非エーテル化2-イミダゾリジノン-エタンジアール樹脂

本発明による $n(GO) : n(EU) = 1.15\text{ mol/mol}$ の比率( $0.7\text{ mol}/\text{mol}$ 及び $0.45\text{ mol}/\text{mol}$ に対応する2つの分量で投入)を有する樹脂を、以下の手順により調製した：

160 g (1.1 mol)のグリオキサール水溶液(エタンジアール、溶質の質量分率40%)を、窒素バージ下で反応容器に投入し、重炭酸ナトリウム水溶液(固体分の質量分率10%)を添加して、pHを6.4~6.7に調整した。150 g (1.57 mol)のエチレン尿素半水和物を、周囲温度で、45~60分かけて添加した。反応混合物を25℃に加熱すると、穏やかな発熱により35~40℃となり、0.55~1.5のpHの上昇が観察された。温度を42~48℃の範囲に上げ、1~3時間、維持した。次いで、加熱を止め、3~4時間かけて反応混合物を周囲温度まで冷却した。101 g (0.70 mol)のグリオキサール水溶液(エタンジアール、溶質の質量分率40%)を、pHを観測しながら、ゆっくりとフラスコに投入した。重炭酸ナトリウム水溶液(固体分の質量分率10%)の添加によって、pHを6.5に調整した。35℃への穏やかな発熱が観測された。温度を35℃で1時間、維持した。次いで加熱を止め、3~4時間かけて反応混合物を周囲温度まで冷却した。25 gの水を添加した。濾過後、非エーテル化生成物の淡黄色の溶液が単離され、その動的粘度の平均値は275 mPa·s、固体分の質量分率は54.8%であった。数平均モル質量 $M_n$ は539 g/mol、重量平均モル質量 40

$M_w$  は 904 g / mol、多分散度  $M_w / M_n$  は 1.68 であった。

【0060】

例 4、5 及び 6 の比較により、 $M_w$  の値は、本発明の好ましい実施形態によるグリオキサールの分割添加プロセスによって増加することが明らかになった。

【0061】

以下の例は、非反応性溶媒の存在下での合成を示す。

【0062】

(例 7) 水 / プロピレングリコールジメチルエーテル中の 2 - イミダゾリジノン - エタンジアール樹脂

本発明の方法による非エーテル化樹脂中間体を、以下の手順で調製した：

288 g (1.99 mol) のグリオキサール水溶液（溶質の質量分率 40%）及び 45 g (0.43 mol) のジプロピレングリコールジメチルエーテルを、窒素バージ下で 1 L の反応器に投入し、重炭酸ナトリウム水溶液（固形分の質量分率 10%）を添加して、pH を 6.4 に調整した。171 g のエチレン尿素半水和物を添加し、次いで、混合物を 45 分に加熱し、120 分間、攪拌した。得られた生成物溶液を濾過した。得られた非エーテル化生成物は、不透明で、色は薄い黄色であり、固形分の質量分率は 52% であった。粘度は、80 mPa・s であった。

【0063】

(例 8) 水 / 1 - メチル - 2 - ピロリジノン中の 2 - イミダゾリジノン - エタンジアール樹脂

本発明の方法による非エーテル化樹脂中間体を、以下の手順で調製した：

288 g (1.99 mol) のグリオキサール水溶液（溶質の質量分率 40%）を、窒素バージ下で 1 L の反応器に投入し、質量分率 10% の重炭酸ナトリウム水溶液を添加して、pH を 6.2 に調整した。次いで、45 g (0.45 mol) の 1 - メチル - 2 - ピロリジノンを反応器に投入し、続けて 162 g のエチレン尿素半水和物を投入した。混合物を 45 分に加熱し、120 分間、攪拌した。得られた生成物溶液を濾過した。得られた非エーテル化生成物は、不透明で、色は薄い黄色であり、固形分の質量分率は 52% であった。粘度は、ガードナー - ホルトスケールにおける E (125 mPa・s に相当) と判定され、APHA 色相は 310 であった。

【0064】

上記例 1 ~ 8 のグリオキサール - エチレン尿素樹脂のいずれもエーテル化工程を施していないため、樹脂に化学的に結合したグリオキサールのアルデヒド炭素原子の置換基としてのアルコキシ基の物質量  $n$  (-O-R) と、樹脂に化学的に結合したエチレン尿素の物質量  $n$  (U)との比は、NMR 分析の検出限界未満であり、全ての例で、0.01 mol / mol 未満であった。

【0065】

(例 9) 塗布試験

架橋性組成物を、以下のように調製した：

63 g のヒドロキシ官能性アクリル樹脂の水性エマルジョン（固形分の質量分率 50%）、ヒドロキシル価 41 mg / g、及び酸価 10 mg / g) (Roshield (登録商標) 1024、Dow) を、23.7 g の例 2 の架橋剤（固形分の質量分率 57%）と混合した。この混合物に、0.9 g のメトキシプロパノールを添加し、よく混合し、次いで、4.5 g の p - トルエンスルホン酸 (40% 強度) 含有イソプロパノール溶液、及び 7.9 g の水を添加して、固形分の質量分率を 45% とし、再びよく混合した。

【0066】

フィルムは、上記のように調製されたコーティング組成物を、101.6 mm × 304.8 mm (4" × 12") リン酸塩処理鋼板の表面、及び、101.6 mm × 152.4 mm (4" × 6") の傷のないガラス板の表面に、巻き線型コーティングバー #52 を用いて、塗布处方物を下に引いて塗布し、均一なフィルムを得ることによって調製した。次いで、コーティングされたパネルに、室温で 15 分間、光をあて (25 の周囲条件；相

10

20

30

40

50

対湿度 50%）、又は 65°で 5 分間硬化させ、その両方について、24 時間後にフィルム性能を測定した。フィルム硬度は、BYK Gardner Pendulum Hardness Tester - ケーニッヒ硬度型（ASTM D 4366 により測定、DIN EN ISO 1522 と同等）を使用して測定した。耐溶媒性は、ASTM D 4572 によるメチルエチルケトンを用いた往復摩擦（double rubs）により、傷及び損傷が生じる（50%より多くのコーティングフィルムが除去される）までの回数として判定し、試験は 200 回の往復摩擦で停止した。

## 【表 1】

表 2 コーティング性能

硬化条件	25°C、24時間	65°C、5分間
傷／損傷が生じるまでの二重摩擦	10   200	10   200
ケーニッヒによる硬度	105秒	94秒

理解できるように、周囲条件下であっても、良好な硬度と耐溶媒性、並びに良好なフィルム外観が得られた。

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 トレジャラー、アーヴィー、ワイ .

アメリカ合衆国、コネティカット、スタンフォード、シカモーア テラス 245

(72)発明者 ロウレス、パリー、エイ .

アメリカ合衆国、コネティカット、ミルフォード、ポーリーン ストリート 41

(72)発明者 ブロガン、コリン

アメリカ合衆国、コネティカット、スタンフォード、ウエスト メイン ストリート 1937、

サイテック インダストリーズ、インコーポレイテッド 気付

合議体

審判長 佐々木 秀次

審判官 阪 崎 裕美

審判官 天野 宏樹

(56)参考文献 國際公開第2009/041358 (WO , A1 )

特開2009-79175 (JP , A )

特開昭57-82580 (JP , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09D 1/00-201/10

C08L 1/00-101/16

C08G12/00-12/46