

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6146882号  
(P6146882)

(45) 発行日 平成29年6月14日(2017.6.14)

(24) 登録日 平成29年5月26日(2017.5.26)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 101/02	(2006.01)	CO8L 101/02
CO8L 33/00	(2006.01)	CO8L 33/00
CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00
CO8L 69/00	(2006.01)	CO8L 69/00
CO8L 75/04	(2006.01)	CO8L 75/04

請求項の数 20 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-13117 (P2016-13117)
(22) 出願日	平成28年1月27日(2016.1.27)
(62) 分割の表示	特願2013-503123 (P2013-503123) の分割
原出願日	平成23年4月7日(2011.4.7)
(65) 公開番号	特開2016-135870 (P2016-135870A)
(43) 公開日	平成28年7月28日(2016.7.28)
審査請求日	平成28年2月25日(2016.2.25)
(31) 優先権主張番号	10159253.3
(32) 優先日	平成22年4月7日(2010.4.7)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	505396349 ヌプレクス レジズ ビー. ブイ. オランダ国, 4612 アールビー ベル ゲン オブ ツーム, シンゼバーン 1
(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(72) 発明者	リカルド ヘンドリクス ゲリット ブリ ンクフェイス オランダ国, 8011 ジェイエックス ツウォール, グロート ウェツェンランド 33
(72) 発明者	ヤン アンドレ ヨゼフ シュッタイサー オランダ国, 6952 ジェイジェイ デ イーレン, ベヴェルオデラーン 32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋可能な組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1の架橋可能な成分及び塩基架橋触媒を含む架橋可能な組成物において、該少なくとも1の架橋可能な成分が、成分A及びBを互いに別の分子上に含み、または成分AおよびBを1の分子上に含み、成分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における該少なくとも2の反応性基は、塩基架橋触媒の存在下で真のマイケル付加(RMA)反応による架橋を行う活性化された不飽和基(C=C)であり、ここで上記架橋可能な組成物は、成分Aに加えて、活性化されたメチレンまたはメチン基においてC-H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、かつRMA反応で成分Bに対してもまた反応性がある、前記架橋可能な組成物。

【請求項2】

成分Aにおける活性化されたC-Hがマロネート又はアセトアセテートである、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1に記載の架橋可能な組成物。

【請求項4】

成分Aは1分子当たり、平均で4~10の活性なC-H官能基を含む化合物である、請求

項 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 5】

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 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 6】

成分 A が、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル又はポリカーボネート又はこれらの混合物 / ハイブリッドであり、B が不飽和のアクリロイル官能性成分である、請求項 1 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、 $10 \sim 0.1$  の範囲である、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

10

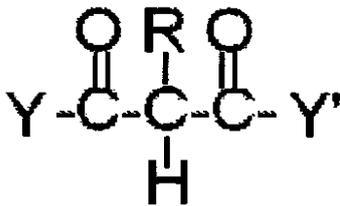
【請求項 8】

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、 $5 \sim 0.2$  の範囲である、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 9】

A がマロネートであり、A 2 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、下記式 2

20



式 2

(式中、R は水素又はアルキル、アラルキル、若しくはアリーール置換基であり、Y 及び Y ' は同一又は異なり、アルキル、アラルキル、又はアリーール (R<sup>\*</sup>) 又はアルコキシ (-OR<sup>\*</sup>) であり、又は -C(=O)-Y 及び / 又は -C(=O)-Y ' は、CN 又はフェニルにより置き換えられている) に従う成分である、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

30

【請求項 10】

成分 A 2 の pKa が成分 A の pKa より  $0.5 \sim 6$  単位、より低い、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 11】

成分 A 2 の pKa が成分 A の pKa より  $1 \sim 5$  単位、より低い、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

40

【請求項 12】

成分 A 2 の pKa が成分 A の pKa より  $1.5 \sim 4$  単位、より低い、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 13】

より低い pKa (A 2) 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)  $0.1 \sim 50$  モル% である、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 14】

より低い pKa (A 2) 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)  $1 \sim 35$  モル

50

%である、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 15】

より低い  $pK_a$  (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) 2 ~ 20 モル % である、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 16】

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 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 17】

成分 A2 の C-H 官能性が A の C-H 官能性より低い、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物 (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)。

10

【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、かつ A2 の C-H 官能性が 2 ~ 4 である、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物 (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 19】

少なくとも 5.5 重量%の固形分を有する (架橋組成物の総重量に対する、架橋後の乾燥重量)、請求項 1 に記載の架橋可能な組成物。

【請求項 20】

バインダーとしての請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の架橋可能な組成物と、コーティング添加物とを含むコーティング組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 の架橋可能な成分と潜在的塩基の架橋触媒とを含む架橋可能な組成物に関し、該架橋可能な組成物は、少なくとも 5.5 重量% (該架橋する組成物の総重量に対して架橋後の乾燥重量) の固形分を有する。本発明は、少なくとも 2 の活性化された不飽和基を有する成分と、活性化されたメチレン又はメチン基において少なくとも 2 の酸性プロトン C-H を活化する成分が、強塩基触媒の存在において互いに反応して架橋する真のマイケル付加 (RMA) 反応により架橋可能な組成物に特に関する。本発明は、新規な触媒組成物である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、及び本発明に従う該触媒組成物をコーティング組成物において、好ましくは RMA 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方法に関する。

30

【0002】

該架橋可能な組成物は、2 成分系 (架橋する触媒が、架橋可能な成分に使用の少し前に添加され、かつ混合されることを意味する) である。混合の瞬間から、架橋組成物は、潜在的に反応性があり、架橋し始め得る。そのような架橋組成物は粘度形成の程度が、該組成物がもう、よく使用されることができないようなものになる相対的に少し前にのみ、使用されることができる。この有効使用時間はポットライフと呼ばれる。潜在的な架橋触媒は、素早い乾燥を許しながらこのポットライフを延ばすために使用される。潜在的な触媒は、主に、組成物が例えばコーティングとして使用されるときにのみ、活性になる。環境的な負荷及び / 又は有害な溶媒の蒸気への塗装者の暴露を減らすため、高固形分系が好ましい又は法律により要求される。

40

【0003】

コーティング系、特に低温 ~ 中温において硬化される系、を開発することにおける中心的なチャレンジは、一方で、施与の間の速い架橋 (「硬化」又は「乾燥」とも呼ばれる) と、他方で、長いポットライフ、即ち製造後、合理的な量の時間の間、少なくとも 1 時間、しかし、好ましくはもっと長く、問題なく該塗料を使って作業する能力、を維持することとの間で、よいバランスを達成することである。施与すると蒸発する、より少ない溶媒を含む高固形分系の場合、このチャレンジは、揮発性である溶媒をより多く含む低又は中固

50

形分系の場合より、有意に重要である。装飾、乗り物の再塗装、金属、プラスチック、海洋又は保護コーティングは、例えば、アプリケーションがよく制御された態様で基体に塗料組成物をもっていくことを可能にする数時間のポットライフを必要とする。高固形分系への粘度及び低溶媒含有量の要求は、樹脂設計者に、高固形分塗料の場合、乾燥フィルムに相当するレベルまでネットワークのTgを上げるために、架橋剤とのよりたくさんの反応を必要とする、より低い分子量及び/又はより低いガラス転移温度を有する樹脂を選択することを強制する。使用される溶媒のより少ない量は、より多くの揮発性の溶媒を使用する塗料におけるよりも、フィルムのより少ない「物理的乾燥」効果（溶媒の損失故の、物理的な硬化/減少された可塑性）を作りだし、また、塗料から施与されたコーティングへ行く反応速度の増加は、より少ない、なぜなら溶媒の損失を通じての活性基の濃度の増加は、より低位に役に立つからである。これらのすべての現象は高固形分系の場合、速い乾燥と長いポットライフの組み合わせは達成することが非常に困難であり、中又は低固形分系の場合におけるよりもずっとそうであるという問題を増加させる。

10

**【背景技術】****【0004】**

上記の問題は、低VOCの高固形分ポリマーコーティング組成物のための架橋反応としての潜在的塩基により触媒されるマイケル付加の使用を記載する、Progress in Organic Coatings第32巻(1997年)137~14頁においてNoomenにより取り組まれてきた。Noomenは必要とされる塩基性を有する架橋触媒のいくつかの例、例えばアミジンタイプ(例えばテトラ-メチル-グアニジン)1,5-ジアザピシクロ(4,3,0)ノン-5-エン(DBN),1,8-ジアザピシクロ(5,4,0)ウンデセ-7-エン(DBN),テトラ-ブチルアンモニウムフルオリド又は3級アミン(例えば1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン:DABCO)とエポキシとからインシチューで形成される触媒を記載している。そのような先行技術の触媒はRMAフィルムにおいてきわめて受容可能な硬化挙動を示すかもしれないが、短いポットライフは、コーティングのローリング、刷毛塗り、及び噴霧のために受容可能な施与時間を得るには余りにも制限されており、又はより低温での乾燥速度が低すぎる。

20

**【0005】**

Noomenは、フィルムの性質(例えばマロン酸ポリエステルを使用したときの耐久性)は、見込みがあるようであるが、このコーティング組成物には、高固形分コーティングの分野において特に、やはり深刻な欠点がある、なぜなら環境及び強制された乾燥条件における硬化は、推論するに、粘着性のあるコーティング表面をもたらす空気中の二酸化炭素と強塩基との相互作用のせいであるところの阻害又は低い硬化度若しくは少ない粘着性をもたらす基体の酸性基との相互作用による阻害を明らかにした、とさらに述べている。これは触媒の量を増加させることにより克服されたが、特に高固形分配合物及び低温での施与、例えばクリアコートの自動車の再塗装、海洋、保護、及び飛行機、木材のコーティング等のための、顔料を付与されたトップコートを使用するとき特に、これは短すぎる、許容され得ないポットライフをもたらした。別の問題は、しばしば焼き付け条件で特に誘発されるコーティングの黄色化であった。

30

**【0006】**

欧州特許第0448154号(やはりNoomenからのもの)は、ある種のカルボン酸を強い塩基性触媒のためのブロック化剤として使用することを記載している。より長いポットライフが達成されることができるとは、欧州特許第448514号に記載されたカルボン酸を有する塩基性触媒は、不十分なダスト及びタッチ乾燥挙動及び特に環境条件においては低い通風乾燥を与える。先行技術の触媒は、阻害問題が避けられることができるときには、作業可能なポットライフを与えず、特に高固形分コーティングの場合、速い、扱いが自由なコーティングを与えない。さらに、例えばカルボン酸でブロックされた触媒の脱ブロック化は高温において適用可能なだけである。

40

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】**

50

## 【0007】

従って、特にコーティング組成物において、良好なポットライフ/乾燥のバランス、特に作業可能なポットライフ及び良好な乾燥挙動をより低い温度においても与える架橋可能な成分、好ましくはRMA架橋可能なポリマー及び潜在的塩基の架橋触媒、を含む高固形分を有する架橋可能な組成物に対する需要はまだある。

## 【0008】

T. Jungら Farbe und Lacke、2003年10月から公知の、例えば、光潜在性アミン触媒を含む組成物と反対に、環境条件において簡単に硬化されることのできる触媒を含む架橋可能な組成物に対する所望もまたある。UV照射すると強い塩基を発生させる、そのような光潜在性アミン触媒は、表面の一部がUV又は可視光で届かないところのより複雑な不規則な基体をコーティングするのに適切でない。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明に従うと、架橋可能な成分及び塩基架橋触媒を含む架橋可能な組成物が提供され、該少なくとも1の架橋可能な成分が、成分A及びBを互いに別の分子上に含み、または成分AおよびBを1の分子上に含み、成分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における該少なくとも2の反応性基は、塩基架橋触媒の存在下で真のマイケル付加(RMA)反応による架橋を行う活性化された不飽和基(C=C)であり、ここで上記架橋可能な組成物は、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、好ましくは活性化されたメチレンまたはメチン基においてC-H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、かつRMA反応で成分Bに対してもまた反応性がある。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

触媒Cは、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強い塩基、ヒドロキサイド又はアルコキシ又はアラルキロキシ塩基のいずれか、を生成するので、潜在的塩基の触媒である。ポット、特に閉鎖されたポット、において、分解はゆっくりのみ起きる。なぜならCO<sub>2</sub>が漏れることができず、反応平衡を完結の方へシフトできず、良好な(長い)ポットライフをもたらすが、コーティング層として施与されたときは架橋可能な組成物の乾燥の間に、塩基は素早く再生されて、作られた高い表面積からCO<sub>2</sub>が漏れると良好な硬化速度をもたらすからである。該架橋可能な組成物は、非常に高い固形分においてさえ、長い作業可能なポットライフ及び、もし全部でないとしても殆どの硬化条件において、望ましくは速い乾燥と硬度の形成を有することが見出された。より高い量の触媒は、ポットライフに有意に影響を与えることなく使用されることができ、該架橋可能な組成物は刷毛塗り、又はローリング又は噴霧によりコーティングのポット施与において使用されることができる。余分の利点は、高温での焼き付け条件下でさえ、黄色化がないことである。

30

## 【0011】

我々は驚いたことに、潜在的な架橋触媒として、置換されたカーボネート塩を含む架橋可能な組成物は、乾燥の間の高い硬化速度を有すると同時に、高固形分ポリマーコーティング組成物における長いポットライフの良好なバランスを与えることをもたらすことを見出した。良好な結果は、非常に高い固形分、好ましくは少なくとも60、65、又は70超さえ又は75超の重量% (架橋可能な組成物の総重量に対する架橋後の乾燥重量) を有する架橋可能組成物において得られた。固形分は、後の段階、例えばコーティング組成物を作るとき、において添加されてもよい粒状フィラー又は顔料を含まない架橋組成物に関することに留意されたい。

40

## 【0012】

特に好ましい実施態様において、該架橋可能な組成物は、反応性成分A及びBを含む架橋可能な成分を含み、A及びB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

50

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を脱ブロック化すると真のマイケル付加(RMA)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。複数の該成分は分子であり、官能基は該分子における酸性のプロトンC-H及び不飽和のC=C基である。ある成分の反応性官能性は該成分の1分子当たりの官能基の平均の数として定義される。成分A及びBが別の分子である系においては、成分A又はBの少なくとも1が架橋されたネットワークを達成するためには、平均して2超の反応性官能性基を含む。これはもし成分A及びBが一つの分子に統合されているならば、当てはまらない。

## 【0013】

1以上の反応性成分A及びB並びに触媒Cは最も便宜的には、別の分子として架橋可能な組成物に存在する。好ましくは、反応性成分A及び/又はBは別であり、それぞれは独立して、少なくとも2の反応性基を含むポリマー、オリゴマー、ダイマー又はモノマーの形である。例えば、成分Aはマロン酸塩であることができる、は、成分Aは1以上のマロネート基、を例えばポリマー中に含むことを意味する。コーティングの用途のために、成分A又はBの少なくとも1は、好ましくはオリゴマー又はポリマーである。

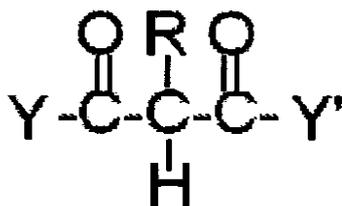
## 【0014】

反応性成分A及びBは一つのA-Bタイプの分子に統合されることもできる。架橋組成物のこの実施態様においては、C-H及びC=Cの両方の反応性基が一つのA-B分子に存在する。触媒Cもまた成分A及び/又はBと一つの分子に、好ましくはAC又はBCの組み合わせとして、統合されることができることが想定される。しかし、触媒を使用直前に成分A及びBを含む組成物に混合することが好ましいので、触媒Cは最も好ましくは、別の成分である。

成分A：活性化されたメチレン又はメチン(C-H)基含有成分

## 【0015】

適する成分Aは式2に従う構造を有する活性化されたC-H誘導体を好ましくは含む。



式 2

## 【0016】

ここでRは水素又はアルキル若しくはアリールであり、Y及びY'は同一又は異なる置換基であり、好ましくはアルキル、アラルキル、又はアリール(R\*)又はアルコキシ(-OR\*)であり、又は式2において-C(=O)-Y及び/又は-C(=O)-Y'は、CN又はアリール好ましくはせいぜい1つのフェニル、により置き換えられている。Y又はY'はアミドであることができるが、好ましくは両方ともではない。最も好ましいのは、Aがマロネート(Y及びY'は-OR\*である)又はアセトアセテート(Yは-OR\*であり、かつY'は-R\*である)を含み、好ましくはポリマー、好ましくはポリエステル、ポリウレタン、アクリル又はポリカーボネートを含むマロネートを含む。また、これらのポリマータイプの混合物又は複合体も可能である。

## 【0017】

該架橋可能な組成物の最も好ましい実施態様において、成分Aはマロネート含有化合物である。架橋可能な組成物においては、活性化されたC-H基の大部分はマロネートからの

10

20

30

40

50

ものであり、即ち架橋可能な組成物における全ての活性化されたC-H基の50%超、好ましくは60%超、より好ましくは70%超、最も好ましくは80%超はマロネートからのものである。別の実施態様においては、該架橋可能な組成物は、活性化されたC-H基の50%超、より好ましくは70%超、より好ましくは80%超、最も好ましくは90%超がマロネートからのものである成分A、例えばポリマー、及び、マロネートからではない活性化されたC-H基を含む別の成分、例えば別のポリマー、オリゴマー又はモノマーを含む。

**【0018】**

本発明の利点は、高固形分を含むだけでなく、高い架橋密度をもまた目的としている、相対的に高い濃度及び官能基の官能性を有する非常に難しい組成物において、例えば成分Aが、ポリマー鎖1本当たり、平均で2~30、好ましくは4~20、より好ましくは4~10の活性C-Hを含む化合物、特に、オリゴマー又はポリマーである場合、特に明確である。置換基R又はR\*基は置換されていなくてもされていてもよいが、上記のように、もし置換されているならば、架橋反応を実質的に妨害する置換基を明らかに含むべきではない。

10

**【0019】**

活性化されたメチレン又はメチン基を含む適切な成分の例は、米国特許第4871822号(特に第4欄第15~28行を参照のこと)に一般的に記載されており、該成分は2つの活性化基、例えばカルボニル、シアノ、スルホキサイド及び/又はニトロ基のアルファ位におけるメチレン基及び/又はモノ置換されたメチレン基を含む。好ましいのは、2つのカルボニル基のアルファ位にメチレン基を含む成分、例えばマロネート及び/又はアセトアセテート基含有成分であり、マロネートが最も好ましい。

20

**【0020】**

マロネート基含有成分の適切な例は、米国特許第2759913号(第8欄、第51~52行)に開示されたマロン酸エステル及び米国特許第4602061号(第1欄第10行~第2欄第13行)に開示されたマロネート基含有オリゴマー状及びポリマー状成分が挙げられ得る。好ましいのは、オリゴマー状及び/又はポリマー状のマロネート基含有成分、例えば主鎖、ペンダント鎖又は両方にマロネート基を含むポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート、エポキシ樹脂、ポリアミド、及びポリビニル樹脂である。

**【0021】**

マロネート基含有ポリエステルは、好ましくは、マロン酸のメチル又はエチルジエステルの、ポリマー性又はオリゴマー性であることができる多官能性アルコールとのエステル交換により得られることができる。マロネート含有ポリウレタンは、ポリイソシアネートをポリオールとマロン酸とのヒドロキシ基含有エステルと反応させることにより、又は例えばヒドロキシ官能性ポリウレタンをジアルキルマロネートでエステル交換することにより得られることができる。マロネート基含有エポキシエステルは、エポキシ樹脂をマロン酸又はマロン酸モノエステル又は酸官能性マロネートポリエステルでエステル化することにより、又はジアルキルマロネート、任意的に他のカルボン酸及びその誘導体でエステル交換することにより、得られることができる。マロネート基含有ポリアミド又はポリアミドエステルは、ポリエステルと同じ方法で得られることができ、該方法においては、ヒドロキシ成分の少なくとも一部がモノ及び/又はポリ官能性一級及び/又は二級アミンで置き換えられる。マロンアミド官能性を有するマロネート含有ポリアミドは、より低位に好まれる。他のマロネート基含有ポリマーは、ヒドロキシ官能性アクリルポリマーによる過剰のジアルキルマロネートのエステル交換により得られ得る。この方法において、マロネート基含有側鎖を有するポリマーが形成され得る。過剰のジアルキルマロネートは、減圧下において除去され得るか又は任意的に活性溶媒として使用され得る。

30

40

**【0022】**

本発明での使用に特に好ましいマロネート基含有成分は、1~50、より好ましくは2~10のマロネート基を1分子当たり含むマロネート基含有オリゴマー状又はポリマー状エステル、エーテル、ウレタン、及びエポキシエステルである。実際にはポリエステル及び

50

ポリウレタンが好ましい。そのようなマロネート基含有成分は約100～約5000、より好ましくは250～2500の範囲の数平均分子量(Mn)及び約2以下の酸価を有することもまた好ましい。また、モノマロネートは、1分子当たり2の反応性C-Hを有するので、モノマロネートもまた使用されることができる。さらに、単量体のモノマロネートは、反応性希釈剤として使用されることができる。

【0023】

適するアセトアセテート基含有成分は、米国特許第2759913号(第8欄、第53～54行)に開示されているようなアセト酢酸エステル、米国特許第4217396号(第2欄、第65行～第3欄、第27行)に記載されているジアセトアセテート、及び米国特許第4408018号(第1欄、第51行～第2欄第6行)に開示されているようなアセトアセテート基含有オリゴマー状及びポリマー状成分である。好ましいのは、オリゴマー状及び/又はポリマー状のアセトアセテート基含有成分である。

10

【0024】

適するアセトアセテート基含有オリゴマー状及び/又はポリマー状成分は、例えばポリアルコール及び/又はヒドロキシ官能性ポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリレート、ビニル及びエポキシオリゴマー及びポリマーからジケテンとの反応又はアルキルアセトアセテートとのエステル交換により得られることができる。そのような成分は、アセトアセテート官能性(メタ)アクリルモノマーと他のビニル及び/又はアクリル官能性モノマーとの共重合によってもまた得られることができる。

20

【0025】

本発明での使用のための、アセトアセテート基含有成分の特に好ましいものは、少なくとも1、好ましくは2～10のアセトアセテート基を含むアセトアセテート基含有オリゴマー及びポリマーである。そのようなアセトアセテート基含有成分は約100～約5000の範囲のMn及び約2以下の酸価を有するべきであることもまた特に好ましい。

【0026】

同じ分子にマロネート基及びアセトアセテート基の両方を含む成分もまた適切である。さらに、マロネート基及びアセトアセテート基含有成分の物理的混合物が適する。アルキルアセトアセテートは、さらに反応性希釈剤として使用されることができる。

【0027】

前に取り込まれた参考文献により再び例示されているように、本組成物において使用されることのできるこれら及び他のマロネート及び/又はアセトアセテート基含有成分、及びそれらの製造方法は一般的に当業者に公知であり、さらなる説明は本明細書においては必要ない。

30

成分B：活性化された不飽和基 - 含有成分

【0028】

適切な成分Bは、一般的に、炭素-炭素二重結合が電子吸引基、例えばアルファ位のカルボニル基、により活性化されているエチレン性不飽和成分であることができる。そのような成分の代表的な例は、米国特許第2759913号(第6欄、第35行～第7欄、第45行)、独国-PS-835809号(第3欄、第16行～第41行)、米国特許第4871822号(第2欄、第14行～第4欄、第14行)、米国特許第4602061号(第3欄、第14行～第4欄、第14行)、米国特許第4408018号(2欄、第19行～第68行)及び米国特許第4217396号(第1欄、第60行～第2欄、第64行)に記載されている。アクリレート、フマレート及びマレエートが好ましい。最も好ましくは、成分Bは不飽和のアクリロイル官能性成分である。

40

【0029】

適切な成分Bの第一の好ましい群は、2～6のヒドロキシ基及び1～20の炭素原子を含む成分のアクリルエステルである。これらのエステルは、任意的にヒドロキシル基を含んでいてもよい。特に好ましい例は、ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジ-トリメチロールプロパントトラアクリレートを含む。アクリロイルエステルは別にして、適切な成分Bの

50

種類はアクリルアミドである。

【0030】

第二の好ましい例としてマレイン酸、フマル酸及び/又はイタコン酸（及びマレイン酸とイタコン酸の酸無水物）及び2価又は多価ヒドロキシ成分に基づくポリエステルであって、任意的に1価のヒドロキシル及び/又はカルボキシル成分を含んでいてもよいものが挙げられ得る。

【0031】

第三の好ましい例として、ペンダント状の活性化された不飽和基を含むポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル及び/又はアルキド樹脂のような樹脂が挙げられ得る。これらは、例えば、ポリイソシアネートとヒドロキシル基含有アクリルエステル、例えばアクリル酸のヒドロキシルアルキルエステルとの反応により得られたウレタンアクリレート又はポリヒドロキシル成分と化学量論量未満の量のアクリル酸とのエステル化により製造された成分；ヒドロキシル基含有ポリエーテルとアクリル酸とのエステル化により得られるポリエーテルアクリレート；ヒドロキシルアルキルアクリレートとポリカルボン酸及び/又はポリアミノ樹脂との反応により得られたポリ官能性アクリレート；アクリル酸とエポキシ樹脂との反応により得られがポリアクリレート；及びモノアルキルマレエートエステルとエポキシ樹脂及び/又はヒドロキシ官能性オリゴマー又はポリマーとの反応により得られたポリアルキルマレエートを含む。

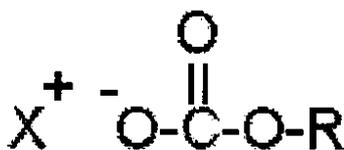
【0032】

最も好ましい、活性化された不飽和基含有成分Bは、不飽和アクリロイル官能性成分である。該活性化された不飽和基含有成分の酸価は、実質的に触媒の活性を損なわないために十分に低く、従って、好ましくは約2、最も好ましくは1 mg KOH / g 未満であることもまた好ましい。前に取り込まれた文献により例示されているように、これら及び他の活性化された不飽和基含有成分、それらの製造方法、は一般的に当業者に公知であり、本明細書において更なる説明を必要としない。好ましくは官能性は2～20であり、当量重量（equivalent weight）（EQW：1の反応性官能基当たりの平均分子量）は100～2000であり、数平均分子量は好ましくはMn200～5000である。

成分C：潜在的塩基の触媒

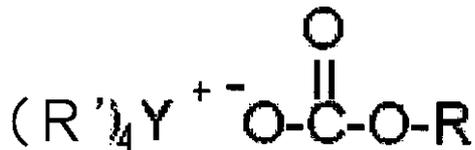
【0033】

潜在的塩基の触媒は一般的に、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<sup>+</sup>は、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。カチオンは、塩基触媒を妨害しないように非酸性でなければならず、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属特にリチウム、ナトリウム又はカリウムであることができるが、好ましくは式3に従う4級アンモニウム又はホスホニウムイオンである。

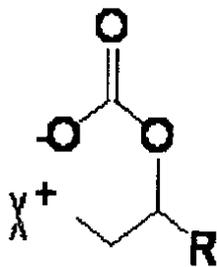


式 3

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  
 10 ことができ、ここで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。上記のように、R及びR'は当業者に公知であるように、  
 RMA架橋化学を妨害しない又は実質的に妨害しない置換基で置換されていることができ  
 る。好ましくはRはアルキル又はアラルキル基、最も好ましくはRは1～4の炭素原子を  
 有するアルキルである。これらの簡単なアルキルカーボネートは、対応する水酸化物とジ  
 アルキルカーボネートとの反応により又はアルコール中での三級アミンとジアルキルカー  
 ボネートとの反応により容易に製造されることができる。

【0034】

該カーボネート基及び該カチオンは、1つの分子において結合されることができ、例えば  
 潜在的架橋触媒は、式4に従う置換されたカーボネート塩である。 20



式 4

【0035】

別の実施態様において、潜在性架橋触媒における基Rは、ポリマーである及び/又はXは  
 R'基がポリマーである、4級アンモニウム又はホスホニウムである。そのような触媒は  
 ぶら下がっている3級アミンを含むポリマー、好ましくはポリアクリレート、好ましくは  
 2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレートをジアルキルカーボネートで4級化して、  
 式1、3又は4に従う4級アンモニウムカーボネートを形成することにより、得られ得る  
 。 40

【0036】

4級アンモニウム化合物成分、例えばジデシル-ジメチルアンモニウムカーボネート及び  
 ジデシル-ジメチルアンモニウムクロライドは、周知であり、その抗菌活性及び木材保存  
 のために使用される。4級アンモニウムカーボネートの製造は当該技術において周知であ  
 る。米国特許第6989459号及び第452635100号は、高い収率で3級アミン  
 、メタノール、並びに環状カーボネート、脂肪族ポリエステル、及びエステルの少なくと  
 も1からの4級アンモニウムメチルカーボネート塩及び4級アンモニウムアルキルカー  
 ボネート塩のインシチューでの製造方法及びワンポット反応における、4級アンモニウムバ  
 イカーボネート、4級アンモニウムカーボネート又は両方へのそれらの次なる転化を記載  
 する。 50

【 0 0 3 7 】

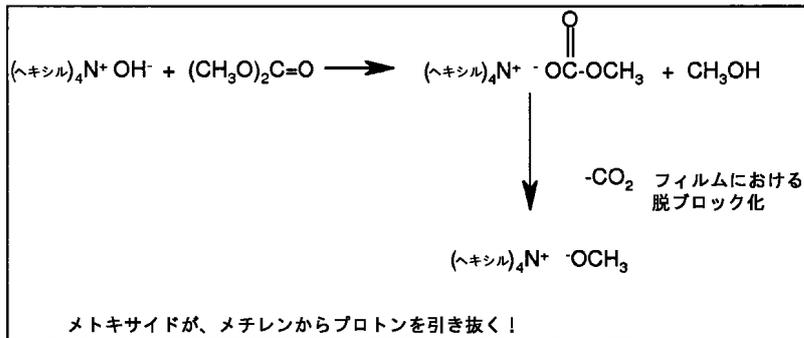
ジアルキルカーボネート又は環状カーボネートでのトリアルキルアミンの4級化は、高温における自重下条件の下で式1の成分をもたらす。3級アミン基を含むポリマーもまた、例えばジメチルカーボネートで4級化されたポリマー状アンモニウムメチルカーボネート塩に4級化されることができる。2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(MADAM)を唯一のモノマー又はコモノマーとしてポリアクリレートにおいて使用することは、ジメチルカーボネートでの4級化に適する3級アミンを含むポリマーを得る手段を提供する。多くの他のもの、例えば2級アミンで変性されたエポキシ含有樹脂又は例えば2-ジメチルアミノエタノールで処理された、イソシアネート含有製品が可能である。記載された先行技術の方法及び新規な方法は、参照にすることにより本明細書に取り込まれる。

10

【 0 0 3 8 】

触媒を合成する好ましい方法は、4級水酸化アンモニウムとジアルキルカーボネートとの反応により、式1又は3に従う触媒又は式4に従う環状カーボネートを形成する方法である。これは同じモル過剰の液状カーボネートをアンモニウム塩基の溶液と混合することにより室温において行われる。ブロック化(ヒドロキシドのアルキルカーボネートへの転化)は、水性HCl滴定による滴定による示されることができる:ブロック化された触媒の場合、より低いpHにおける当量点が見出される。下のスキームは本発明の一つの実施態様、ブロック化された触媒の合成及びアルコキサイド塩基へのその分解を説明する。RMAバインダー組成物において使用されると、該アルコキサイドは、活性化されたメチレン又はメチンからプロトンを引き抜き、それは次に親核性アニオンとして活性化された不飽和基の二重結合に付加し、別の酸性メチレンからプロトンを引き抜き、次の反応を開始させる。

20



30

【 0 0 3 9 】

式1の4級アンモニウムアルキルカーボネートが4つのR基のうちの2つ、好ましくは3つが独立してそれぞれ4超の炭素を有するが、18以下の炭素を有し、残りのRは少なくとも2の炭素を有するとき、ポットライフ(粘度を2倍にするために必要とされる時間として定義される)又はゲル化時間(即ち、非流動性配合物を得るまでの時間)はより長いことが見出された。もし4級カチオンのR基が4~18の炭素原子を含むならば、良好な結果が一般的に得られる。驚いたことに、良好な結果は、カチオンが少なくとも2、好ましくは3又はより好ましくは全ての4つのR'基が5~18の炭素原子を有し、かつ残りのR'基が1~18の炭素原子を含む、より長いアルキル基でもまた得られた。テトラヘキシルアンモニウムメチルカーボネート、テトラデシル(即ちC-14)-トリヘキシルアンモニウム-メチルカーボネート及びテトラデシルアンモニウムメチルカーボネートは、例えばテトラブチルアンモニウムメチルカーボネート、ベンジルトリメチルアンモニウムメチルカーボネート、又はトリヘキシルメチルアンモニウムメチルカーボネート又はトリオクチルメチルアンモニウムメチルカーボネートより長いポットライフを与えた。4級アンモニウム又はホスホニウムカチオン上のこれらの有機基は、良好なポットライフと同様に、ポリマーバインダー及び有機溶媒との触媒の良好な相容性を与える。

40

【 0 0 4 0 】

50

良好な結果は、テトラヘキシルアンモニウムバイカーボネートで得られた。テトラヘキシルアンモニウムバイカーボネートは、テトラヘキシルアンモニウムメチルカーボネートと匹敵するポットライフ/乾燥のバランスを示すが、テトラブチルアンモニウムメチルカーボネートよりはよく、テトラブチルアンモニウムバイカーボネートよりはずっと良いポットライフ/乾燥のバランスを示す。それゆえ、窒素上の嵩高い置換基は、カーボネートのタイプより、ポットライフを決定することにおいてより重要である。本発明者らの実験作業は非常に良好なポットライフ/乾燥挙動及び樹脂の相容性が、テトラブチルアンモニウムメチルカーボネートで触媒されるRMAで、そして確かにより嵩高いアルキル基を有するアルキルアンモニウムメチルカーボネートで得られたことを示した。良好なポットライフは、式1中の少なくとも1のR基がポリマー、例えばジメチルカーボネートで4級化されたポリアクリレートを含むMADAMであるときにもまた、得られることができた。

10

架橋可能な組成物：

【0041】

本発明は、上記の成分A、B及びCを含む架橋可能な組成物に特に関する。本発明に従う該架橋可能な組成物は、種々の用途、例えばコーティング、接着剤、インク、フィルム形成性物質、複合体、型の材料等、に適する。最も重要な用途は、コーティング組成物、例えば塗料、含浸用組成物、シーリング組成物及び結合組成物、特に金属、プラスチック、木材、及び他の周知の基体のための保護コーティング、における使用である。これらのコーティング組成物は、延ばされたポットライフ、非常に良好な硬化速度、及び特に、該組成物を上記の用途に特によく適するようにする物理的性質及び機械的性質の良好なバランスを有する。

20

【0042】

架橋可能な位置において、成分Aにおける活性化された酸性プロトンCHの数：成分Bにおける活性化された不飽和基(C=C)の数の比は、10~0.1、より好ましくは5~0.2、さらにより好ましくは2~0.5、最も好ましくは1.5~0.8の範囲であることが好ましい。先に述べたように、記載された成分A及びBは、成分Bの活性化されたCH基が、脱プロトン化されたとき、成分Aの活性化された不飽和基の炭素原子の1つに付加するマイケル付加により互いに反応する。これにより、活性化されたメチレンは、原則として2つの活性化されたメチン(CH)基と等価であることができる。これは、両方のプロトンが反応性のある、それらのA/Bの組み合わせの場合にのみ真実である。例えばアクリロイル/マロネート反応性基を含む系の場合、マロネート基の2つのプロトンが反応できる。マレエートでの硬化の場合、これは真実ではない。ひとたびマレエートが付加されると、第二のC-Hはもはや反応性がない。

30

【0043】

さらに、該潜在的架橋触媒は、0.001~0.3ミリ当量/g固体、好ましくは0.01~0.2ミリ当量/g固体、より好ましくは0.02~0.1ミリ当量/g固体の範囲量で使用されることが好ましい(ミリ当量/g固体は、粒状フィラー又は顔料を勘定に入れない、架橋可能な組成物の総乾燥重量に対するミリモルの潜在的塩基として定義される)。

【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-OR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-OR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0.5~2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。

40

50

## 【 0 0 4 5 】

好ましくは、該組成物は、アルコール R' - OH、ここで R' は、カーボネートの R と同じ又は異なる置換又は置換されていないアルキル（又はアラルキル）である、をさらに含む。好ましくは、該触媒はそのようなアルコール溶媒において、該架橋可能な組成物の他の成分に添加されるか、又は該アルコールが存在するか、又は該架橋成分に添加される。

## 【 0 0 4 6 】

もし該触媒が化合物  $RO - C(=O)OR$ 、ここで R は好ましくは式 1、3 又は 4 の触媒の R と同じである、をさらに含み、好ましくは、触媒のカーボネートのモルに対する II のモル比が 0.01 ~ 50 であり、水及び成分 II が触媒に関して 1 モル% 超の量で存在するならば、使用される該触媒溶液の保存可能期間の改善が得られる。架橋可能な組成物における化合物  $RO - C(=O)OR$  の存在が、時期尚早な  $CO_2$  の損失が起きるときに、ブロック化された触媒の再生を許すと考えられる。

10

## 【 0 0 4 7 】

上記の、成分 A 及び B を含む架橋可能な組成物が好ましくはマロネートである成分 A に加えて、反応性の酸性プロトンを含むが、成分 A より高い酸性度を有し、好ましくは、成分 B に対しても反応性がある第二の成分 A 2 をもまた含むとき、開放時間が改善されることができると見出された。これは、使用される潜在的塩基の触媒の性質にかかわらず、成分 A 及び成分 B を含む架橋可能な組成物に一般的に当てはまることが見出された。更なる改良された実施態様においては、本発明の架橋可能な組成物もまた、好ましくはマロネートである成分 A に加えて、反応性のある酸性プロトンを含むが、成分 A より高い酸性度を有し、好ましくは、成分 B に対しても反応性がある第二の成分 A 2 をもまた含む。

20

## 【 0 0 4 8 】

好ましくは、該架橋可能な組成物は、成分 A に加えて、RMA 反応で成分 B に対してもまた反応性のある、成分 A の酸性度より高い酸性度を有する第二の C - H 酸性成分 A 2 を含む。成分 A 2 は、任意的に、1 つの分子において成分 A にも結合されていてもよい。驚いたことに、そのような架橋可能な組成物は、より速い硬度の構築、より少ない溶媒の含有 (solvent inclusion)、及び改良された外観、特により低位のスキン形成及び硬化の間の皺形成を有するコーティングをもたらすことが見出された。これは、配合物によってはポットライフを延ばすことができる。第二の、より酸性の C - H 酸性成分 A 2 の存在の上記の利点は、本発明に従う潜在的塩基の触媒以外の触媒系、例えば上記の先行技術、特に Noomen による先行技術に記載された潜在的塩基の触媒との組み合わせを有する RMA 系においても得られることができる。これらの全ての利益は、とにかく本発明の RMA 組成物の場合特に非常に速い、表面乾燥における制限された時間のみを犠牲にする間に得られる。

30

## 【 0 0 4 9 】

理論に束縛されることを望まないが、RMA 成分 A 上の酸性のメチレン又はメチン基からのプロトンの引き抜きは、ポットの中では非常にゆっくり進行し、フィルムを乾燥及び硬化させるときに、触媒を活性化するとより速く進行する、第二の RMA 成分 A 2 からのプロトンが使用し尽くされるまで実質的に起きないと考えられる。成分 A 2 のアニオンの反応性は、成分 A のアニオンの反応性より低いと考えられる。ひとたび、減速 (moderator) 成分 A 2 の C - H' が成分 B と反応してしまうと、主成分 A は脱プロトン化されて、成分 B との反応を始め、架橋と硬化が始まり、成分 A 2 の初期の存在により実質的に影響されずに、素早く進行し、調節可能な阻害時間により延期されるだけである。触媒からの全ての塩基は、完全に乾燥させると、成分 A を脱プロトン化するために再び利用可能になる。

40

## 【 0 0 5 0 】

好ましくは、この実施態様においては、A はマロネートであり、A 2 は異なる 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。2 つの C - H 酸性成分 A 及び A 2 の酸性度の差は、成分 A 2 の pKa が、成分 A の p

50

K aより、0.5 ~ 6、好ましくは1 ~ 5、より好ましくは1.5 ~ 4単位、低くなるように好ましくは選択される。好ましくは、成分Aはマロネート含有成分であり、成分A2は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。

【0051】

一般的に、より低いpKaを有する活性化されたメチン又はメチレン官能基(A2)の量が(活性化されたメチン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 ~ 40モル%、より好ましくは2 ~ 30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 ~ 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。

10

【0052】

最も好ましくは、成分A及びA2は、マロネート基を含むポリマー状成分(A1)と、アセトアセテート及び/又はアセチルアセトン基を含むポリマー状成分(A2)との混合物として存在する。この改善は、高い硬度のコーティングのための組成物(高いTg, 架橋密度)において特に有用である。

【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ができていることを見出した。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、該架橋可能な組成物の総重量に対して少なくとも1、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以下、好ましくは40重量%以下の量において存在する。

20

【0054】

該アルコール溶媒は好ましくは1以上の1級アルコール、より好ましくは、1 ~ 20、好ましくは1 ~ 10、より好ましくは1 ~ 6、の炭素原子を有するモノアルコールであり、好ましくは、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-アミルアルコール、及びブチルグリコールの群から選択される。これらの好ましい組成物について、アルコール溶媒の存在の故に、閉じられた容器における該組成物の粘度は、速い乾燥性を維持したまま、延ばされた期間の後であってさえ、非常に低いことを見出された。粘度の絶対値は、選択される使用粘度に依存する。しかし、該粘度が速く増加しないことが重要である。好ましくは、触媒の添加後の該組成物の粘度は、4時間内、好ましくは6時間内、より好ましくは8時間内、最も好ましくは12時間内に、室温における閉じられた容器内において2超の因子、増加しない。メタノールは健康、環境、及び安全リスクの故に、低位に好ましい。

30

【0055】

上記のように、種々の実施態様においてより長いポットライフ及び改善された開放時間を有する本発明の多くの利点は、55重量%未満の固形分を有するコーティング組成物においてもまた得られることができる。特に、本発明は、反応性成分A及びBを含む架橋性組成物において、成分A及びBはそれぞれ少なくとも2の反応性基を含み、ここで真のマイケル付加(RMA)により架橋を達成するために、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プロトン(C-H)であり、成分Bの少なくとも2の反応性基は活性化された不飽和基(C=C)であり、成分Aはマロネート含有成分であり、二酸化炭素の蒸発により潜在的塩基の触媒Cの脱ブロック化が起きると、成分A及びBは反応し、該潜在的塩基の架橋触媒は式1に従う置換されたカーボネート塩であるところの該架橋性組成物にもまた関する。

40

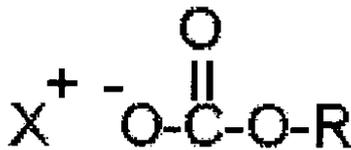
【0056】

まとめると、最も好ましい態様は、

50

- 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 A 2 , ここで該成分 A 2 は、成分 A 及び A 2 におけるメチン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 ~ 5 0 モル% 含み、成分 A + A 2 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 5 5 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 . 0 0 1 ~ 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、

10



式 1

20

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、さらに関する。該コーティング組成物は好ましくは 5 5 ~ 1 0 0 % の固形分及び 0 ~ 4 5 重量% の溶媒を有し、5 ~ 1 2 0 分、好ましくは 5 ~ 6 0 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 時間のゲル化時間を有する。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 ( i n h i b i t i o n ) 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。

30

#### 【 0 0 5 7 】

使用の分野に依存して、本発明に従うコーティング組成物は、任意的に 1 以上の顔料、染料及び通常の中間的な剤、添加剤及び / 又は溶媒を含み得る。適切な不活性な有機溶媒の例は、エステル、ケトン、エーテル、アルコール、芳香族及び脂肪族炭化水素を含む。適切な反応性有機溶媒の例は、ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、エチルアセトアセテート、及び 2 - エチルヘキシルアクリレートを含む ( モノ - アクリレートは全体的な官能性の関係において化合物 B としてみなされるべきであり、それらは鎖ストッパーであるのだから、高すぎる量において存在するべきではない ) 。

40

#### 【 0 0 5 8 】

好ましい添加剤の例として、活性化された不飽和又は C H 酸性基を含まない少量の共バインダー、例えばセルロースアセテートブチレート、アクリル、エポキシ及びポリエステル樹脂が挙げられ得る。当業者に公知であるように、これらの共バインダーは、コーティング産業においてある種の性質、例えば乾燥速度及び基体への接着性を改質するために一般的に使用される。

50

## 【 0 0 5 9 】

前に述べたように、本発明に従うコーティング組成物は、例えばペンキ、含浸組成物、シーリング組成物、ボンディング組成物としての種々のコーティング用途に適する。好ましい用途は、プライマー、トップコート、又はクリアコートとしてである。該コーティング組成物は、任意の簡便な方法、例えば刷毛、噴霧、又は浸漬により基体に施与され得る。適切な基体は、金属、木材、板、プラスチック及び革を含む。

## 【 0 0 6 0 】

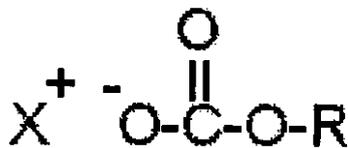
上記のコーティング組成物の硬化は好ましくは、約 0 、一般的には約 5 ~ 約 1 5 0 の高められた温度において行われる。上記の成分 A , B、及び C を含む R M A 架橋可能な組成物に基づく好ましいコーティング組成物は、0 ~ 8 0 、好ましくは 5 ~ 6 0 、最も好ましくは 5 ~ 3 0 の硬化温度において好ましくは硬化される。

10

## 【 0 0 6 1 】

本発明は、好ましくは上記の本発明に従う架橋可能な組成物における、潜在的塩基の架橋触媒としての使用のための触媒組成物において、

a . 少なくとも 0 . 0 1、好ましくは少なくとも 0 . 2、より好ましくは少なくとも 0 . 4 ミリ当量 / グラム触媒組成物の量において、式 1 に従う置換されたカーボネート塩触媒



20

## 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、アリアル又はアラルキル基である、

を含み、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 の R はアルキル、アリアル又はアラルキル基であり、

30

を含み、

d . 式  $RO - C(=O)O - R$  を有する追加の化合物 I I をさらに含み、ここで R はアルキル、アリアル又はアラルキル基であり、化合物 I I : 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 . さらに該触媒組成物の総重量に対して 0 . 1 ~ 8 0 重量 %、好ましくは 1 ~ 5 0 重量 % の量の水をさらに含み、

f . その少なくとも一部がアルコールである有機溶媒をさらに任意的に含んでもよく、

g . 触媒組成物に溶解された過剰の二酸化炭素をさらに任意的に含んでもよい、の 1 以上をさらに備える該触媒組成物である。

40

## 【 0 0 6 2 】

有機溶媒、特にアルコール含有溶媒が触媒に添加されることができ、それは、架橋触媒の硬化及び粘度形成を改善するための別の目的のためであるので、任意であり、好ましくはもし必要であれば該架橋可能な組成物にあとで添加される。該アルコールは触媒の機能のために必要とされるのではなく、ある特定の態様においては、該触媒はアルコールを含まない。同様に、過剰の二酸化炭素も任意的である。

## 【 0 0 6 3 】

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  $X^{+} - C(=O)O - R$  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 . 0 3 ~ 3 ミリ当量 / グラムであり、好ましくはさらに ( 触媒

50

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。

【0064】

好ましい実施態様において、該触媒組成物は、化合物  $RO-C(=O)O-R$ 、ここで R は式 1、3、又は 4 の R と同じであるが、水素ではなく、好ましくは水の量： $RO-C(=O)O-R$  (II) のモル比は約 1 であり、II：触媒組成物中のカーボネートのモル数のモル比は 0.01 ~ 50 である、をさらに含む。上記のように、該触媒組成物は改善された保存可能期間を有する。

【0065】

本発明は、好ましくは RMA 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、式 1、3、又は 4 に従う式  $X^+ \cdot OC(=O)O-R$  の置換されたカーボネート塩を使用する方法、特に硬化温度が 0 ~ 80 °C、好ましくは 5 ~ 60 °C、最も好ましくは 5 ~ 30 °C である、低温硬化コーティング組成物において使用する方法にもまた関する。

【0066】

本発明は、塗料配合物に溶解された過剰の二酸化炭素、例えばドライアイス（固体の二酸化炭素）として供給されたもの、を架橋可能な組成物のポットライフを延長するために使用する方法において、架橋可能な組成物又はコーティング組成物又は本発明に従う触媒組成物にドライアイスを追加することを含む該方法に更に関する。該塗料を気体の  $CO_2$  で圧力をかけることは、この概念への別のアプローチである。

【0067】

本発明の、先行するより一般的な議論は、以下の特定の実施例によりさらに説明されるが、該実施例は例示にすぎない。

【0068】

ゲル化時間は、試料がゲル化し、すべての流動性を失ったときの時間であり、成分及び潜在的塩基の触媒の混合物を製造し、該混合物の 10 ml の試料を 20 ml の閉じられたガラス容器に入れ（50%のヘッドスペース）、該試料をゲル化が起きるまで室温に置くことにより測定された。該容器は規則的な時間間隔において傾けられ、試料がまだ流動するか否か視覚的に検査してチェックされた。ゲル化時間は、容器が、試料の流動なしに、上下さかさまにされることのできる時間である。

【0069】

ダストドライ時間及びタッチドライ時間は、いわゆる TNO 法に従って、コットン・ウールの塊を用いて測定された。ダストドライ時間は、コーティングの表面に該塊を落とし、かつそれを 10 秒間放置した後のコーティングが、該塊を吹き飛ばした後に、表面に付着したウール・コットンが残らないのに要する時間を意味する。タッチドライ時間のために、同じことが有効であるが、今、1 kg の重量負荷が該塊の上に 10 秒間置かれる。

【0070】

溶媒耐性を測定するために、5 分間溶媒に完全に浸しておいたコットンウールの小さな塊とフィルムを接触させることによりスポット試験が行われた。コットンウールの除去の後、該スポットはティッシュで拭いて乾燥され、フィルムへの損傷が視覚的に観察されて、1 ~ 5 として評価された。この得点において、1 は完全に無傷を、5 はひどく冒されている、を表わす。

【0071】

ペルソー振り子硬度は、23 °C 及び 55 ± 5% の相対湿度に保たれた室内において測定された。報告された分子量は GPC により測定され、ポリスチレン等価の重量で表わされた。粘度は、TA インストルメンツ AR 2000 レオメーターで、1 Pa の応力において、コーン及びプレートセットアップ（コーン 4 cm<sup>1</sup>）を使用して測定された。閉じられた容器における粘度の増加はガードナーホルトのバブルチューブを使用して測定され、見出された時間を公知の関係を使用して粘度に換算した。

A：活性化されたメチレン樹脂の合成

10

20

30

40

50

A - 1 マロネートポリエステル A - 1 の製造

## 【 0 0 7 2 】

R a s c h i g リングを充填された蒸留カラムを備えられた反応器に、192.4 g の 2 - ブチル、2 - エチル - プロパンジオール - 1, 3, 125 g のネオペンチルグリコール、269.3 g のジメチルマロネート; 0.58 g のジブチルチンオキサイド及び10 g の o - キシレンが入れられた。該混合物は、窒素雰囲気下、攪拌しながら140 °C まで加熱された。2時間内に、期待されたメタノールの約半分が蒸留除去され、その後43 g の o - キシレンが添加され、温度は4時間内に200 °C まで段階的に ( p r o g r e s s i v e l y ) 上昇された。期待されたメタノールの半分の蒸留除去した後、o - キシレンの大部分は真空の助けで、大部分 ( m a s s ) から除去された。ほとんど無色の物質が冷却され、o - キシレンで90%の固形分まで希釈された。該溶液はコーン及びプレートオメーターで測定された3.4 P a . s の粘度、83.2 m g K O H / g の O H 価、1900 の M n , 及び224 / g 固体物質のメチレン等価重量 ( 合成の理論的仕込み量から計算された ) を有していた。

10

A - 2 マロネートポリエステル A - 2 の製造

## 【 0 0 7 3 】

B - 1 の手順に従って、86.50 g の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、96.20 g の 2 - ブチル、2 - エチル - プロパンジオール - 1, 3, 125 g のネオペンチルグリコール、326.72 g のジエチルマロネート、0.58 g のジブチルチンジオキサイド及び10 g の o - キシレンが反応器に供給され、反応された。得られたほとんど無色の物質は冷却され、o - キシレンで89.3%の固形分に希釈された。この溶液は9.0 P a . s の粘度、84.2 m g K O H / g の O H 価、1700 の M n , 及び219 / g 固体物質のメチレン等価重量を有していた。

20

A - 3 アセトアセテートアクリル樹脂 A - 3 の製造

## 【 0 0 7 4 】

3 ツ口フラスコに17.7グラムの - メチルスチレンダイマー ( A M S D , 0.075 モル ) 及び18.1グラムの o - キシレンが充填された。該フラスコは滴下ロート及び還流冷却機を与えられた。該フラスコは153 °C の油を有する加熱浴に入れられ、フラスコの中身は窒素下、キシレンの還流温度まで加熱された。モノマー/パーオキシドの混合物、132.5 g のアセトアセトキシエチルメタクリレート ( A A E M , 0.618 モル ) 及び4.5グラムの T r i g o n o x 42 S が滴下ロートからフラスコに6時間で滴加された。反応の間、キシレンのリフラックスが減少し、それは170 °C までの油の温度の上昇により補われた。所定の量のモノマー - パーオキシドを添加した後、該フラスコはもう1時間該反応温度に保たれて反応を完結させた。得られた樹脂は1770 の M n 、2825 の M w , 及び83%の固形分 S C を有していた。

30

A - 4 . アセトアセテートアクリル樹脂 A - 4 の製造

## 【 0 0 7 5 】

A - 3 のために記載されたのと同様の手順で、別のアセトアセテート官能性アクリル樹脂が今、7.8 g の A M S D 、11.9 g の o - キシレン、132.9 g の A A E M , 10.7 g の H E M A 及び4.6 g の T r i g o n o x 42 S を使用して製造され、使用された。D o w a n o l が使用されて、74%の S C に希釈した。得られたアクリルは3550 の M n 及び5540 の M w を有していた。

40

A - 5 : マロネートアクリル樹脂 A - 5 の製造

アクリルポリオール中間体 ( 812 g のスチレン、585 g のメチルメタクリレート、1267 g のブチルアクリレート、585 g のヒドロキシプロピルアクリレート、21 g の C a r d u r a E - 10 P の混合物から製造された ) が使用され、M n 2188 , M w 4844、及び800 の O H 等価重量を有する M M D に重合化された。1440グラムのこのポリオールが3 L のフラスコに入れられ、720 g のジエチルマロネートが、充填されたカラム及び用意ができていない ( u n p r i m e d ) デイーンシュタークトラップと一緒に添加されていた。反応混合物はゆっくり200 °C まで加熱され、そのときまでに7

50

5 gのエタノールが蒸留除去された。真空系が接続されて432 gの過剰のジエチルマロネートを除去した。該マロネート化されたアクリルポリマーが次に80.1%のSC、2901のMn、及び27200のMw及び966のマロネート等価重量に363 gのキシレンで希釈された。

#### A - 6 : マロネートポリエステル A - 6 の製造

1980 gのジメチルマロネート及び268 gのトリメチロールプロパンが、充填されたカラム及び用意ができていないディーンシュタークトラップを備えられた5 Lのフラスコに添加された。該溶液は183 まで4.5時間かけて加熱され、その時間に亘って、186 gのメタノールが蒸留除去された。真空系が接続されて、過剰のジメチルマロネートが183 まで除去された。マロネート等価重量は145 g / モルであった。

10

#### A - 7 : マロネートポリエステル A - 7 の製造

387 gのトリメチロールプロパン、1780 gのネオペンチルグリコール、1381 gのイソフタル酸及び50 gのキシレンが、充填されたカラム及びキシレンに用意ができていないディーンシュタークトラップを備えられた5 Lのフラスコに充填され、該混合物は240 まで加熱された。9時間の反応が3.1の酸価まで進行した後、その時までには312 gの水が蒸留除去されていた。1650 gのジメチルマロネートが次に添加され、反応混合物はゆっくり7時間かけて223 まで再加熱され、その時までには518 gのメタノールが充填されたカラムを通して蒸留された。メチルアミルケトン(721 g)が次に添加されて、Mn1818、Mw4598、及び360 g / モルのマロネート等価重量を有する、85%SCの樹脂を与えた。

20

#### B : アクリロイル含有化合物

・ B - 1 : トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA) B1  
がアルドリッチから得られた、MW = 296 ; 25 において100 mPa . s ; グラム当たり10.1ミリ当量のC = C。

・ B - 2 : ジ - (トリメチロールプロパン) テトラアクリレート (ジ-TMP TA) B2

#### 【0076】

がアルドリッチから得られた。MW = 466 ; 25 において1250 mPa . s ; グラム当たり8.6ミリ当量のC = C

・ B - 3 : アクリロイルウレタン B - 3  
が以下のように製造された。243グラムのVestanat T1890 (IPDIトリマー) が160グラムの乾燥ブチルアセテートと混合され、65 まで加熱された。185 mgのDBTLが添加された。117グラムのヒドロキシプロピルアクリレート(前もって酸化アルミニウムで酸レベルを落とすように処理されており、追加の25 mgのMEHQ阻害剤と混合されている) が90分に亘ってゆっくり添加され、温度は67 を超えなかった。供給が完了したとき、反応は、65 において60分間及び75 において3時間続けられた。NCO滴定は転化率が非常に高いことを示した。最後に10グラムのメタノールが添加された。

30

・ B - 4 : アクリロイルウレタン B - 4

1512グラムのIPDIイソシアヌレートトリマーIDT-70B (Rohdia製、ブチルアセテート中70%)、0.25 gのブチレート化ヒドロキシトルエン及び0.38 gのジブチルチンジラウレートが窒素で覆われた3 Lのフラスコに添加され、80 まで加熱された。488 gの2-ヒドロキシエチルアクリレートが80 ~ 81 において1時間に亘って添加された。次に、反応混合物は、80 において6時間に亘って保持され、その間、NCO含有量がFTIRにより監視された。それは194 gのブチルアセテートで希釈された。得られた生成物は70.8%の固形分を有する。

40

#### C : ブロック化された触媒の合成

C - 1 : テトラヘキシルアンモニウムメチルカーボネート

#### 【0077】

10 gの、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキサイド(2.7ミリモル)の10重量%

50

メタノール溶液が、1 g のジメチルカーボネート (DMC) (11 ミリモル) と混合されて、透明、無色の溶液を与えた。24 時間後における水性 HCl での 2 - プロパノール中での滴定は、ブロック化された形対ブロック化されていない形の場合の、より低い pH における当量点を明らかにし、溶液 1 g 当たり 0.26 ミリ当量のメチルカーボネートまでの完全なブロック化を示した。

【0078】

C - 1 と同様の手順で、メタノール中のテトラデシル、-トリヘキシルアンモニウムヒドロキサイド (2.48 ミリモル) が 12.5 ミリモルの DMC と混合された。これは、溶液 1 g 当たり 0.348 ミリ当量のメチルカーボネートの透明で無色の溶液を与えた。

・ C - 3 : テトラキスデシルアンモニウムメチルカーボネート

10

【0079】

上記のように、メタノール中のテトラキスデシルアンモニウムヒドロキサイド (1.0 ミリモル) が 6.7 ミリモルの DMC と混合されて、溶液 1 g 当たり、0.15 ミリ当量のメチルカーボネートの透明な溶液を与えた。

・ C - 4 : テトラブチルアンモニウムメチルカーボネート

【0080】

上記のように、メタノール中のテトラブチルアンモニウムヒドロキサイド (46.0 ミリモル塩基) の 40 重量% 溶液、30 g が、45 g の DMC と混合された。沈殿のデカンテーションの後、溶液 1 g 当たり、0.68 ミリ当量のメチルカーボネートの透明な溶液が得られた。

20

・ C - 5 : テトラブチルアンモニウムエチルカーボネート

【0081】

C - 4 について記載したように、メタノール中の 46 ミリモルのテトラブチルアンモニウムヒドロキサイドが、45 g のジエチルカーボネートと混合されて、0.64 ミリ当量 / g エチルカーボネートの溶液を与えた。

・ C - 6 : テトラブチルアンモニウムプロピレンカーボネート

【0082】

C 4 について記載したように、メタノール中の 31 ミリモルのテトラブチルアンモニウムヒドロキサイドが 30 g (292 ミリモル) のプロピレンカーボネートと混合されて、0.63 ミリ当量 / g ヒドロキシプロピルカーボネートの溶液を得た。

30

・ C - 7 : ヘキサデシルトリメチルアンモニウムメチルカーボネート

【0083】

C 4 について記載したように、メタノール中の 34 ミリモルのヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキサイドが 11 g の DMC と混合されて、0.56 ミリ当量 / g メチルカーボネートの溶液を得た。

・ C - 8 : ベンジルトリメチルアンモニウムエチルカーボネート

【0084】

C 4 について記載したように、メタノール中の 24 ミリモルのベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド (Triton B) が 15 g のジエチルカーボネートと混合されて、0.93 ミリ当量 / g エチルカーボネートの透明な溶液を得た。

40

・ C - 9 : トリヘキシルメチルアンモニウムメチルカーボネート

【0085】

加圧溶液において、75 g のトリヘキシルアミン (0.278 モル) が 150 g の DMC 及び 150 g のメタノールと混合された。この混合物は、8 時間、100 ~ 130 において、10 バールまでの内部圧力において加熱された。冷却後、黄色の溶液は、0.475 ミリ当量 / g のトリヘキシル、メチルアンモニウムメチルカーボネート及び 1 g のトリヘキシルアミン当たり 0.322 ミリ当量の黄色の溶液が得られた。

・ C - 10 : トリオクチルメチルアンモニウムメチルカーボネート

【0086】

C - 9 と同様の手順で、100 g のトリオクチルアミン (0.283 モル) が 152 g の

50

D M C 及び 1 5 0 g のメタノールと混合された。冷却後、該黄色の溶液からトリオクチルアミンが分液ロートにおいて上の層として分離され、残りの溶液の各部分に、1部のD o w a n o l P M、即ちプロピレングリコールメチルエーテルが添加され、透明な溶液を与えた。滴定は、0 . 1 2 4 ミリ当量 / g T O A 及び 1 g のトリオクチルメチルアンモニウムメチルカーボネート当たり 0 . 2 1 3 ミリ当量を示した。

C - 1 1 : ポリマー状触媒の合成 ; ランダムコポリマー含有 M A D A M

【 0 0 8 7 】

アクリル樹脂を製造するための反応容器であって、攪拌機、温度計、及び還流濃縮管を装備されたものに、6 1 . 3 5 g のアルファ - メチルステンダイマー ( A M S D ) , 2 9 . 6 3 g のブチルメタクリレート ( B u M A ) , 1 8 . 0 4 g の 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート ( H P M A ) , 9 . 9 1 g の 2 - エチルヘキシルメタクリレート ( E H M A ) 及び 1 2 . 6 6 g の 2 - (ジメチルアミノ)エチルメタクリレート ( M A D A M ) の均一な混合物が入れられた。該容器は、反応容器の内部の雰囲気窒素を窒素で置換しながら、攪拌下、加熱されて 1 4 5 °C に到らせられた。5 時間の期間に亘って 1 4 5 °C において温度を保ちながら、2 6 7 . 1 4 g のブチルメタクリレート、1 5 5 . 5 8 g の 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、8 9 . 1 3 g のエチルヘキシルメタクリレート、1 1 3 . 9 4 g の 2 - (ジメチルアミノ)エチルメタクリレート ( M A D A M ) 及び 1 1 . 6 2 g の P e r k a d o x A M B N (即ち 2 , 2 - アゾジ ( 2 - メチル - ブチロニトリル) の混合物が投与された。その後、3 0 分以内に、3 1 . 9 0 g のヘプタノン - 2 に溶解された 1 . 1 7 g の P e r k a d o x A M B N が添加される。該物質は冷却され、3 6 9 g のジメチルカーボネート及び 3 6 9 g のメタノールが混合されて、2 4 0 0 の M n を有するランダムポリマーの 4 8 % の溶液を得た。それは 7 8 m g K O H / g 固体の O H 価、及び 1 . 0 5 m 当量 / g 固体のアミン価を有する。該溶液は、次に、1 0 0 ~ 1 1 0 °C における高圧反応器において、7 ~ 1 0 バールの圧力において約 1 2 時間加熱されて、0 . 4 8 ミリ当量 / g メチルカーボネート及び残りの 3 級アミン 1 g 当たり 0 . 0 5 ミリ当量を含む溶液を与えた。

・ C 1 2 : テトラブチルアンモニウムバイカーボネート

【 0 0 8 8 】

テトラブチルアンモニウムバイカーボネートの溶液が、メタノール中の 4 0 重量% のテトラブチルアンモニウムヒドロキサイド溶液の 2 0 g を 3 0 g のメタノールで希釈すること及び 1 g の溶液当たり 0 . 6 6 ミリ当量のブロック化された塩基の含有量が滴定によって見出されるまでの二酸化炭素の気体での処理により作られた。

・ C 1 3 : テトラヘキシルアンモニウムバイカーボネート

【 0 0 8 9 】

テトラヘキシルアンモニウムバイカーボネート溶液は、メタノール中の 1 0 重量% のテトラヘキシルアンモニウムヒドロキサイドの溶液の、0 . 2 7 ミリ当量 / g バイカーボネートの含有量が滴定によって見出されるまでの二酸化炭素の気体での処理により作られた。

・ C 1 4 : テトラブチルホスホニウムメチルカーボネート

【 0 0 9 0 】

テトラブチルホスホニウムヒドロキサイドの水性溶液 ( 水中で 4 0 % ) がメタノールで 1 0 重量% の溶液まで希釈された。この溶液の 1 0 g ( 3 . 6 ミリモル塩基 ) に、1 g の D M C が添加された ( 2 2 ミリモル ) 。1 日後、それは滴定され、1 g のブロック化された塩基当たり 0 . 3 4 6 ミリ当量 / g を含んでいた。

・ C 1 5 : テトラメチルアンモニウムメチルカーボネート

【 0 0 9 1 】

メタノール中の 2 5 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイドの溶液が 1 0 グラムの D M C と混合された。最初、濁っていたが、該溶液は透明になり、1 . 3 7 ミリ当量のブロック化された塩基の濃度を示す。

・ C 1 6 : ベンジルトリメチルアンモニウムバイカーボネート

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50

C - 13のために記載したように、メタノール中のベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド (Triton B) の溶液が気体状のCO<sub>2</sub>と反応されて、0.986ミリ当量/gの透明な溶液を得た。

- ・ C - 17 : 水性のテトラブチルアンモニウムヒドロキサイド及びジメチルカーボネートから製造された

【0093】

フラスコに

テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド40%水溶液、35.8グラム

21.7グラムのジメチルカーボネート

1.5グラムのイソプロパノール

が入れられた。

この混合物は20時間、静かに攪拌され、その活性な塩基の含量が、滴定により測定されて、0.7ミリ当量/gであった。

- ・ CI8 : 1Mのメタノール性テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド及びジメチルカーボネートから製造された

【0094】

フラスコに

- ・ テトラブチルアンモニウムヒドロキサイドメタノールの1Mメタノール溶液、76.68g

- ・ 77gのジメチルカーボネート

- ・ 5gのメタノール

が入れられた。

20時間攪拌され、数日、沈殿するのを許され、ろ過され、次に分析された。滴定は、該触媒の濃度が1gの溶液当たり0.455ミリ当量/gであることを見出した。

【0095】

実施例において使用された他の化学物質

- ・ TMG = テトラメチルグアニジン MW = 115.18 ; 沸点 160

- ・ DBU = 1, 8 - ジアザビシクロ [ 5 , 4 , 0 ] ウンデセ - 7 - エン MW = 152.24 ; 沸点 261

- ・ DABCO = 1, 4 - ジアザビシクロ [ 2 . 2 . 2 . ] オクタン MW = 112.18

- ・ TB AH = 特別の定めがない限り、メタノール中のテトラブチルアンモニウムヒドロキサイド ( MW = 259.46 ) の 40% 溶液

- ・ TH AH = メタノール中のテトラヘキシルアンモニウムヒドロキサイド ( MW = 371.68 ) の 10% 溶液

- ・ Nuplex Resins bv 製の Setalux 8539BA76。ブチルアセテート中のエポキシ含有ポリアクリレート、s.c. = 76%、4.5ミリ当量エポキシ/g 固体、粘度：23 において 14 Pa.s

- ・ アセチルアセトン

- ・ TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート

- ・ TMPTAA : トリメチロールプロパントリアセトアセテート

- ・ Dowanol PMA : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

- ・ MPK : メチルプロピルケトン

- ・ MIBK : メチルイソブチルケトン

- ・ MAK : メチルアミルケトン

- ・ NMP : N - メチルピロリドン

- ・ Tecsol A : Eastman Chemicals 製の製品、85.8%のエタノール、9%のイソプロパノール、4.2%のメタノール及び1%のMIBKの混合物からなる。組成物の番号はイーストマンの情報に従って使用された。

- ・ Setalux 17 - 1450 は Nuplex Resins 製のアセトアセター

10

20

30

40

50

トアクリル樹脂であり、メチル n アミルケトンにおいて 65 % s . c . であり、1150 g / モルのアセトアセテート等価重量を有する。

・ Setalux 26 - 3701 は Nuplex Resins 製のアセトアセテートポリエステル希釈剤であり、100 % 固体、130 のアセトアセテート等価重量を有する。

【実施例】

【0096】

実施例 1

- ・ 100 g の、マロネートポリエステル A - 1 の溶液
- ・ 25 g の Dowanol PMA
- ・ 19.5 g の触媒溶液 C - 1
- ・ 67.4 g のアクリロイル成分 B - 2 (ジTMP TA)

の逐次混合により配合物が製造された。

この配合物は 250 g / L の計算された VOC において 110 mPa . s の粘度を有する。マロネート - メチレン基 : アクリロイル基の比は 1 : 1.5 であり、触媒の量は 0.039 ミリ当量 / g 固体である。

【0097】

この溶液のゲル化時間は 24 時間超であった。120 ミクロンのドクターブレードを使用して、該配合物はその調製後、すぐにガラス板に施与され、続いて室温において硬化されて 85 ミクロンの厚さの透明、無色及び高度に光沢のあるフィルムを得た。30 分未満の TNO ダストドライ時間及び 45 分未満のタッチドライ時間が見出された。ペルソー振り子硬度の形成は下記の表において与えられる。

日数	ペルソー硬度 (秒)
1	62
2	92
9	137
20	148
30	149

【0098】

室温において 1 月硬化されたこれらのフィルム上のスポット試験は、以下の結果を与えた。

接触時間及び溶媒のタイプ	得点
キシレンで 5 分	1
水で 1 晩 + 2 時間の回復	2
MEK で 1 分	1
	2

実施例 2

【0099】

実施例 1 におけるように下記の成分で配合物が製造された：

- ・ 100 g のマロネートポリエステル溶液 A - 2
- ・ 26 g の o - キシレン
- ・ 19.0 g の触媒溶液 C - 1
- ・ 67.0 g のアクリロイル成分 B - 2 (ジTMP TA)
- ・ 0.32 g の Byk 310。

触媒の濃度は 0.032 ミリ当量 / g 固体であった。この配合物は 253 g / L の計算さ

れたVOC、実施例1に類似する成分間のモル比を有する。該溶液のゲル化時間は24時間超であった。実施例1におけるように施与し、室温において硬化すると、30分未満のダストドライ時間、及び1時間未満のタッチドライ時間が見出された。フィルムwのペルソー硬度の形成(65ミクロンドライ)は以下の通りであった。

日数	ペルソー硬度 (得点)
1	56
2	99
3	122
9	149
20	170
30	170

10

## 【0100】

室温において1月硬化されたフィルム上のスポット試験は、以下の結果で行われた。

接触時間及び溶媒のタイプ	得点
o-キシレンで5分	1
水で1晩 +2時間の回復	2 1
MEKで1分	2

20

## 実施例3

## 【0101】

以下の成分から配合物が作られた。

- ・ 100gのマロネートポリエステル溶液A-2
- ・ 22gのo-キシレン
- ・ 19.0gの触媒溶液C-1
- ・ 56.0gのアクリロイル成分B-2(DMPТА)。

30

触媒の濃度は0.034ミリ当量/g固体であった。該配合物は252g/Lの計算されたVOC及び24時間超のゲル化時間を有する。室温において施与すると、30分未満のダストドライ時間、及び1時間未満のタッチドライ時間が見出された。種々の条件下で硬化されたフィルムについてペルソー硬度(秒)が測定された。

	環境	室温における10'のフラッシュ オフ後に30'@80°C	室温における10'のフラッシュ オフ後に140°Cにおいて24'
1日	56	170	330
1月	150	180	-

40

## 実施例4

## 【0102】

以下の成分の逐次的な添加及び混合により72~75%の固形分を有する配合物が作られた。

- ・ 100gのマロネートポリエステル溶液A-1
- ・ 30gのDowanol PMA
- ・ 表に与えられた量及びタイプの触媒、及び
- ・ 50.0gのB-1(TMPA)

全ての配合物において、マロネート-メチレン基：アクリロイル基の比は1：1.26で

50

あった。ガラス上で、120ミクロンの湿ったフィルムが引かれた。結果は下の表に示される。ゲル化時間は時間のオーダーにおいて見出され、C-1が24時間超のポットライフを通じて優れている。全ての場合において、ダストドライ及びタッチドライ時間は短い。

触媒のタイプ	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-1
触媒のグラム数	6	7.5	8.4	7	4.5	15
ミリ当量/g 固体における[触媒]	0.029	0.034	0.037	0.029	0.034	0.029
ゲル化時間(時)	5	3	4	>> 3	6	>24
室温硬化						
外観	O.K.	O.K.	O.K.	じくじくしている	じくじくしている	O.K.
ダストドライTNO時間(分)	30	30	30	255	60	30
タッチドライTNO時間(分)	30	45	30	270	120	30
ペルソー硬度1月	73	65	測定していない	測定していない	34	57
焼き付け、室温において10'及び30' @140°C						
外観	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.
ペルソー硬度1日	344	322	270	163	314	325

10

20

#### 実施例 5

【0103】

75%の固形分を有する配合物が、以下の成分の逐次添加及び混合により作られた。

- ・ 100gのマロネートポリエステル溶液A-2
- ・ 表に与えられたDowanol PMA
- ・ 表に与えられた量及びタイプの触媒、及び
- ・ 56.0gのB-2(即ちジ-トリメチロールプロパン・テトラアクリレート)。

マロネート-メチレン基:アクリロイル基の比は1:1.26であった。ガラス上で、120ミクロンのフィルムが引かれた。両方の触媒がC-1に類似している、24時間超のゲル化時間を与える;C-3は両立せず(not compatible)、硬化は不十分であった。

30

触媒のタイプ	C-2	C-3
触媒溶液のグラム数	11.6	26
ミリ当量/g固体における[触媒]	0.029	0.029
Dowanol PMA (g)	30	15
ゲル化時間(時)	>24時	>24時
室温硬化		
外観	O.K.	べたついている
ダストドライTNO時間(分)	<60	>24時
タッチドライTNO時間(分)	<60	>24時
ペルソー硬度2日	34	測定していない
焼き付け、室温において10'のF.O及び30' @140°C		
外観	O.K.	O.K.ではない
ペルソー硬度1日	280	190

40

#### 比較例 1 及び 2

【0104】

50

配合物（SC75%）が構成要素A及びBを混合することにより製造された。

構成要素A：100gのマロネートポリエステル溶液A-1，14gのo-キシレン，11.3gの20%のDABCOのMEK溶液；構成要素B：41.7gのB-1TMPTA，9.3g（比較例1）又は5.9g（比較例2）のSetalux 8539BA76（Nuplex Resins製のエポキシ官能性樹脂），10.5gのキシレン。（マロネートの）メチレン基：アクリレートの比はそれぞれ100～105当量であった。比較例1の場合、メチレン基の100モル当たり、5.0モルのDABCO及び7.8モルのエポキシ基が使用され、比較例2の場合、100モルのメチレン基当たり、5.0モルのDABCO及び5.0モルのエポキシ基が使用された。ガラス上に120ミクロンの湿ったフィルムが引かれ、両方が環境及び焼き付けにより硬化された。結果は以下の表に示される。

10

比較例	1	2
CH2(マロン)上のDABCOのモル%	5	5
CH2(マロン)上のエポキシのモル%	7.8	5
ゲル化時間(分)	90	135
室温硬化		
外観	O.K.	O.K.ではない
ダストドライTNO時間(分)	240	べたついているエッジ
タッチドライTNO時間(分)	270	べたついているエッジ
2日後のペルソー硬度	134	81
焼き付け、室温において10'のF.O及び30'@140°C		
外観	黄色	黄色
ペルソー硬度1日	270	190

20

#### 【0105】

表から、DABCO/エポキシ触媒（インシチューで形成された強い塩基を生じる）でゲル化時間はむしろ制限されるが、ダストドライ及びタッチドライ時間は、明らかに長いという結論が得られる。より多くの触媒を添加することによりドライ時間を改善することは、ゲル化時間をさらに制限するだけである。アクリロイル基の量を増やすことは改良をもたらさなかった。4-t-ブチルフェノールをいくらか添加することはポットライフを少し延ばしたが、日光への暴露により、フィルムの脱色が数週間後に起きた。DABCO/エポキシ系もまた、焼き付け条件下で黄色化をもたらす。

30

#### 比較例3～6

#### 【0106】

高固形分配合物が、以下の成分の逐次的添加及び混合により作られた。

- ・ 100gのマロネートポリエステル溶液A-1
- ・ 36gのDowanol PMAの量
- ・ 表に与えられた量の触媒溶液
- ・ 56.0gのB-2

40

1.00又は0.5当量のブロック化された又はフリー塩基が100当量のメチレン基当たり使用された。フィルムが120ミクロンの湿潤厚さでガラスの上で引かれた。

比較例	3	4	5	6
触媒のタイプ	メタノール中の 10 % THAH	TBAH-HAc <sup>a)</sup>	DMC中のTMG <sup>b)</sup>	PC中のDBU 溶液 <sup>c)</sup>
溶液の量(g)	14.8	2.56	2.75	3.65
CH <sub>2</sub> (マロン)上のモル%	1	0.5	1	1
ゲル化時間	5分	>3日	90分	60分
室温硬化				
外観	測定していない	O.K.ではない	O.K.ではない	O.K.
ダストドライTNO時間(分)		>1日	<3日	90
タッチドライTNO時間(分)		>1日	>3日	120
ペルソー硬度2日		べとべとしている	べとべとしている	35
焼き付け、室温において10'のF.O 及び 30' @140°C				
外観	測定していない	ひどい焦げ	O.K.でない	O.K.
ペルソー硬度1日		測定していない	べとべとしている	40秒

10

a) 酢酸で中和されたテトラブチルアンモニウムヒドロキシドのメタノールにおける25重量%溶液; 0.78ミリモルのブロック化された塩基/g溶液

b) ジメチルカーボネートに室温において溶解された16.7重量%のテトラメチルグアニジン(TMG)。滴定に従って、1.45ミリ当量のブロック化されていない塩基/g溶液を生じる。

c) プロピレンカーボネートに室温において溶解された16.7重量%の1,8-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DBU)。滴定に従って、1.096ミリ当量のブロック化されていない塩基/g溶液を生じる。

【0107】

表から、高固形分の真のマイケル付加配合物におけるアミジンタイプの触媒TMG又はDBU及びブロック化されていないテトラヘキシルアンモニウムヒドロキシドは、我々の発明の実施例がそうであるように、長いゲル化時間と短い乾燥時間とを合わせ持つことはできないことが明らかである。酢酸のようにカルボン酸でブロック化されたテトラブチルアンモニウムは優れたゲル化時間を与えるが、環境での速い乾燥を与えず、焼き付け条件ではたくさんの焦げを与え、外観を破壊する。

20

30

実施例6及び7

【0108】

以下が混合された。

- ・ 100gの、マロネートポリエステル溶液A-1
- ・ Dowanol PMA又は表に与えられたようなo-キシレン
- ・ 表に与えられた量のC-9又はC-10の触媒
- ・ 67.0gのB-2

40

両方の実施例の配合物は75%の固形分を有していた。得られたすべてのフィルムは無色であり、高度に光沢があった。

実施例	6	7
触媒のタイプ	C-9	C-10
触媒溶液の量 (g)	12.5	15.0
ミリ当量 / g 固体の [触媒]	0.038	0.021
溶媒	33g の $\alpha$ -キシレン	30 g の Dowanol PMA
ゲル化時間	8時	4時
室温硬化 (120ミクロン湿潤)		
外観	O.K.	O.K.
ダストドライTNO時間 (分)	<60分	<60分
タッチドライTNO時間 (分)	<60分	<60分
ペルソー硬度 2日 (秒)	86	64
ペルソー硬度 1月	130	測定していない
強制乾燥、室温において10'及び30' @80°C (90ミクロン湿潤)		測定していない
外観	100	
ペルソー硬度 1日 (秒)	110	
ペルソー硬度 1月	130	
焼き付け、室温において10'の F.O.及び 30' @140°C (90ミクロン湿潤)		
外観	測定していない	O.K.
ペルソー硬度 1日 (秒)		320
$\alpha$ -キシレンによる5'スポット試験		無傷
水との終夜接触		無傷

10

20

### 実施例 8

#### 【0109】

配合物が以下を逐次的に混合することにより作られた。

- ・ 100 g のマロネートポリエステル溶液 A - 2
- ・ 35 g の Dowanol PMA
- ・ 7.5 g の触媒溶液 C - 11
- ・ 56.0 g の B - 2。

30

該触媒濃度は 0.025 ミリ当量 / g 固体であった。該配合物は、75.6 の固形分を有していた。該配合物のゲル化時間は7時間超であった。90ミクロンのドクターブレードを使用して、配合物はガラス板の上に施与され、続いて室温において10'のフラッシュオフ、140'における24'の硬化の後に300秒のペルソー硬度を有する、透明かつ高度に光沢のあるフィルムをもたらした。

### 実施例 9

#### 【0110】

75%の固形分を有する配合物が、以下を順次混合することにより作られた。

- ・ 100 g のマロネートポリエステル溶液 A - 1
- ・ 35 g の Dowanol PMA
- ・ 6 g の C - 12
- ・ 50.0 g の A - 1 (TMP TA)。

40

該触媒濃度は 0.029 ミリ当量 / g 固体であった。ガラスの上に、120ミクロンの湿ったフィルムが引かれ、無色、透明及び光沢になった。アルキルカーボネート触媒 (C-4 触媒を参照のこと) の製造に対して、このブロック化された触媒の、ガスによるむしろ面倒な製造は別にして、テトラブチルアンモニウムバイカーボネートは、この高固形分の配合物において十分よく挙動する。

50

触媒のタイプ: C12	メタノール中の テトラブチルアンモニウムカーボネート
触媒のグラム数	6
CH <sub>2</sub> (マロン)上のモル%	1
ゲル化時間(時)	3.5
室温硬化	
外観	O.K.
ダストドライ TNO 時間(分)	30
タッチドライ時間(分)	30
ペルソー硬度 1月	70

10

実施例 10

## 【0111】

75%の固形分を有する配合物が、以下の成分の逐次的添加及び混合により作られた。

- ・ 100gのマロネートポリエステル溶液 A - 1
- ・ 25gのDowanol PMA
- ・ 17gのC13
- ・ 67.4gのB - 2。

20

該配合物(76%のs.c.)のゲル化時間は、24時間超であった。ガラスの上に90ミクロンの湿ったフィルムが引かれた。すべてのフィルムが1時間未満のTNOダストドライ時間及びタッチドライ時間を有しており、無色、透明及び光沢があった。ペルソー硬度は室温において14日後に103秒であった。フィルムを140度において30'間焼きつけると317秒のペルソー硬度を与えた。

実施例 11

## 【0112】

マロネートポリエステルA - 1(100部)、アクリロイル成分B - 2(76.8部)、触媒溶液C14(12.7部)、Dowanol PMA(36部)で配合物が作られ、s.c75%及び触媒濃度0.026ミリ当量/g固体を有するラッカーを得た。この配合物における水分含有量(触媒溶液と一緒に導入される)は、約0.75重量%であった。この配合物のゲル化時間は50時間であることが見出された。ガラスに施与すると、先の実施例において論じたように、ダストドライ及びタッチドライ時間は、15分未満であると評価された。

30

実施例 12

## 【0113】

マロネートポリエステル樹脂A - 1(9.3g固体)、アクリロイル成分B - 2, 7.26g(マロネートCH<sub>2</sub>-アクリロイル1:1.5)及びタイプC - 4の触媒からなる一連の配合物が先に述べたように作られ(0.034ミリ当量/g固体のレベルを得た)、Dowanol PMAで77%のs.c.まで希釈された。アクリロイル成分が添加される前に、少量の水(全体に対する重量%として列挙された数)が触媒とマロネート樹脂の混合物に添加された。下記の表はゲル化時間及び乾燥の結果を詳述する。結果は、少量の水の存在は、室温において施与されたときに、非常に速い乾燥特性を維持しながら、ゲル化時間の非常に重要な改善をもたらすことを顕著に示す。

40

実施例のコード	A	B	C	D	E	F
CCにおける%水	0	0.14	0.3	0.55	1.11	1.36
ゲル化時間(時)	2.5	3.5	3.5	4.5	19	33
TNO-乾燥						
ダストドライ(分)	15	15	15	15	15	15
タッチドライ(分)	30	15	30	30	45	45

### 実施例 1 3

#### 【 0 1 1 4 】

実施例 1 2 において記載されたように、マロネートポリエステル樹脂 A - 1 ( 9 . 3 g 固体 )、アクリロイル成分 B - 2 , 7 . 2 6 g ( マロネート C H <sub>2</sub> - アクリロイル 1 : 1 . 5 ) 及びタイプ C - 4 の触媒からなる一連の配合物が先に述べたように作られ ( 変化する量のミリ当量 / g 固体を得た )、Dowanol PMA で 7 7 % の s . c . まで希釈された。添加された水の量は、総配合物の 1 重量 % であった。下記の表はゲル化時間及び乾燥の結果を詳述する。

実施例のコード	A	B	C
触媒(ミリ当量/g固体)	0.034	0.04	0.068
ゲル化時間(時)	>24時	>24時	>24時
TNO-乾燥(分)			
ダストドライ	15	15	<15
タッチドライ	30	30	15
ペルソー硬度			
1日後	65	62	64
1週間後	116	101	107

#### 【 0 1 1 5 】

触媒の量が上げられたら、該系のゲル化時間は非常に長いままであることが見られることができる。

### 実施例 1 4

#### 【 0 1 1 6 】

マロネートポリエステル樹脂 A - 1、9 g の固体、アクリロイル成分 B - 2 , 6 . 7 2 g、0 . 0 4 ミリ当量 / g 固体における触媒 C - 1 3 ( テトラブチルアンモニウムバイカーボネート )、キシレン及び全体に対して 1 重量 % に相当する量の水で、上記のように配合物 ( 7 5 % s c ) が製造された。この配合物のゲル化時間は 7 2 時間超であり、ダストドライ及びタッチドライ時間は < 1 5 分であった。

### 実施例 1 5

#### 【 0 1 1 7 】

成分 A - 1 及び B - 2 ( 実施例 1 3 の比 ) 及び触媒濃度が 0 . 0 3 9 ミリ当量 / g 固体であるような量の触媒 C - 1 5 で配合物が上記のように作られた。1 重量 % の水あり及びなしの配合物が比較された：水なしではこれは 1 3 時間であり、1 重量 % の水ありでは、そ

10

20

30

40

50

れは24時間超であった。

#### 実施例 16

##### 【0118】

成分A-1及びB-2（実施例13の比）及び触媒濃度が0.039ミリ当量/g固体であるような量の触媒C-16で配合物が上記のように作られた。1重量%の水あり及びなしの配合物が比較された：水なしではこれは5.5時間であり、1重量%の水ありでは、それは24時間超であった。乾燥速度は、水の存在においてもまた、まだ速い。

#### 実施例 17

##### 【0119】

アセトアセテート樹脂A-3（10g）、アクリロイル成分B-2（5.8g）、触媒C-1（0.04ミリ当量/g固体）及びDowanol PMAに基づいて配合物（66.3% s.c.）が製造された。この配合物のゲル化時間は約4時間であった。上記のように施与すると、60分のダストドライ時間及び105分のタッチドライ時間が見出された。ペルソー硬度は室温において3日後に276秒であった。

10

#### 実施例 18

##### 【0120】

アセトアセテート樹脂A-4、アクリロイル成分B-2、及び触媒C-4（S.C.77%、アクリロイル：アセトアセテート比1.5：1、触媒0.035ミリ当量/g固体）及び変化する量の水（総溶液に対して0、0.4、1.1、及び2.0重量%）から配合物が製造された。水の量の変化は乾燥時間にもゲル化時間（全て約2.5時間）にも有意な影響を有しなかった。マロネート官能性樹脂についての観察とは対照的に、これらのアセトアセテート樹脂については、ゲル化時間への水の有意な有利な効果は観察されなかった。

20

#### 実施例 19

##### 【0121】

活性化されたメチレン樹脂、（活性化されたメチレンのモル数に基づいて）9：1の比におけるA-1（マロネート）及びA-3（アセトアセテート）、アクリロイル成分B-2及び触媒C-4（0.039ミリ当量/g固体）に基づいて配合物（SC77%）が製造された。結果がA-3成分なしの類似の配合物と比較され、以下の結果を与えた。

30

バインダー	マロネート-アセトアセテートの混合物			マロネートのみ		
	ゲル化時間	ダストドライ	タッチドライ	ゲル化時間	ダストドライ	タッチドライ
水の重量%						
0%	2時	30'	45'	3-6時	<15'	15'
1%	4時	30'	45'	>19時	15'	30'

バインダー	マロネート-アセトアセテートの混合物		マロネートのみ	
	0%	1%	0%	1%
配合物中の水の%				
ペルソー硬度(秒)1日	105	115	49	53

40

##### 【0122】

マロネート官能性物質の10%だけをアセトアセテート官能性物質で置き換えると、マロネートに対して相対的に小さな画分のアセトアセテートに基づいて予期されるよりもずっと大きな強い影響が観察される。アセトアセテートに典型的な性質（より短いゲル化時間、これに対する水の有利な効果がないこと）、よりゆっくりとした乾燥、室温硬化の場合のしっかりした、増加された硬度が、90-10のブレンドの結果に強く移されている。

50

この、比例より大きな効果は反応の順番の故であると考えられ、もしより酸性のアセトアセテートとより低位に酸性のマロネートの両方が脱プロトン化のために利用可能な塩基のために競争しなければならぬのであれば、より酸性のアセトアセテートは、より低位に酸性のマロネートより前にほとんど反応すると考えられる。

## 【0123】

ポットの中のアセトアセテート樹脂のより速い反応の、ゲル化時間及びポットライフへの負の影響は、上で使用されたA-3樹脂より、より低い官能性の成分が、マロネート樹脂と混合されるように選択することにより最小化されることができ（そのような時期尚早な反応の粘度の結果がより少ない）。

## 【0124】

次の実施例は、同様の少数派の成分（RMA活性であるが、マロネートより低いpKaを有する）が、全体の性能に対して有することができる影響を説明する。硬度の構築、これらの速い乾燥系の外観にも基づく有意な有利な影響が観察される。

## 実施例20

## 【0125】

マロネート樹脂A-1, アクリロイル成分B-2（活性化されたCH<sub>2</sub>に対して150%）、触媒C-4（0.057ミリ当量/g固体）に基づいて、上記のように配合物（77%SC）が製造された。このシリーズにおいて、マロネート樹脂A-1の一部は低分子量のアセトアセテート成分又はアセチルアセトンの代用とされ、実際は標準のマロネートの10モル%が置き換えられた。水は添加されなかった。このようにして得られた組成物の結果は下に与えられる。

コード	置換	モル%	SC (%)	ゲル時間 (時)	ダストドライ (分)	タッチドライ (分)
A	なし	0	75.0	3.5	10	15
	メチル-					
B	アセトアセテート	10	76.8	3	20	25
C	AATMP	10	76.9	3.5	15	25
D	アセチルアセトン	10	75.8	6	20	25

## 【0126】

このような低い官能性の置換を使用すると、アセチルアセトンの場合、ポットライフにおける改善する見られることができる。

コード	置換	モル%	SC (%)	フィルムの外観		
				室温硬化	30' 60°C	30' 80°C
A	なし	0	75.0	粗い	粗い	しわ
	メチル-					
B	アセトアセテート	10	76.8	滑らか	滑らか	滑らか
C	TMPTAA	10	76.9	滑らか	許容範囲	許容範囲
D	アセチルアセトン	10	75.8	滑らか	滑らか	滑らか

## 【 0 1 2 7 】

これらの非常に速い乾燥配合物の場合、マロネートの一部の置換は改善された外観をもたらす。ペルソー硬度の、日数での時間の関数としての進展が下の表に与えられる。  
秒におけるペルソー硬度

室温硬化	A	B	C	D
			10%	
時間(日数)	なし	10% MeAA	TMPTAA	10% AA
0.2	42		99	126
1	65	93	117	145
7	139	111	142	162
14	142	106	152	163
21	145			172
28	149	107	166	174

10

20

## 【 0 1 2 8 】

非常に柔らかで、低い官能性成分の導入にもかかわらず、硬度の進展は減少されないが、早期の硬化の点では特に有意に改善さえされる。  
秒におけるペルソー硬度

30' 60C 硬化	A	B	C	D
時間(日数)	なし	10% MeAA	10% AATMP	10% AA
0.02	69	207	156	191
1	74	138	137	172
7	91	143	156	177
14	98	136	156	185
21	115			187
28	130	131	169	187

30

## 【 0 1 2 9 】

10分のフラッシュオフの後、60 における30分の硬化が採用される、強制された乾燥条件の場合、硬度構築における利点は、さらにより明確である。80 硬化において、利点は再び低位に顕著になる、なぜなら参照配合物がすでに高温処理に続いて相対的に高い硬度を有しているからである。

40

## 秒におけるペルソー硬度

30' 80C 硬化	A	B	C	D
	なし	10% MeAA	10% AATMP	10% AA
0.02	151	162	194	225
1	130	132	191	219
7	147	150	182	228
14	147	144	196	234
21	148			236
28	168	142	197	233

10

## 【0130】

キシレンでのスポット試験もまた、これらの低い官能性成分の導入が試験された条件下で減少された耐溶媒性をもたらさなかったこと、それは少しより良いことさえを示す。

## 実施例 21

20

## 【0131】

この実施例においては、もし触媒系が D A B C O - エポキシに基づいて使用されるならば、マロネート官能基の一部の、低官能性のより酸性の C H <sub>2</sub> 官能基成分による置換の有利な効果が示される。ここで使用されたエポキシ成分は Nuplex Resins 製のエポキシ官能性アクリルである Setalux 8503 であった。11C-H 等価%のアセチルアセトンを追加するとゲル化時間は2倍超になった。

	A	B
添加	なし	アセチルアセトン
C-H 等価%モデレーター	0%	11%
ミリモルマロネート樹脂 A-1	100	100
ミリモルアクリロイルB-1	105	117
ミリモルエポキシ(Setalux 8503)	7.9	8.8
ミリモル DABCO	5.0	5.6
ゲル化時間 (SC 72%)	1時	2.5時
TNO 乾燥時間		
ダストドライ	2.5-3.5時	3-4時
タッチドライ	>20時	>20時

30

40

## 実施例 22

## 【0132】

(5.95gのDysperbyk 2163、134 Kronos 2310 顔料、0.22gのByk 370を使用して) マロネート樹脂 A - 1 (167g) が顔料化され

50

、48.6グラムのDowanol PMA及び122.8gのDMPTA(B-2)と配合されて、顔料化された配合物が製造された。

このベース樹脂に、AATMPが添加されて、アセトアセテート官能基によるマロネートの13モル%の置換、及び0.04ミリ当量/g固体の触媒C-4溶液を有し、該溶液は水をもまた含むので、最終的な水の含有量は顔料を勘定に入れない固体に対して2重量%であった。該配合物の固形分は、顔料を勘定に入れないで、80%であった。観察されたゲル化時間は7時間超、ダストドライ時間は15分、タッチドライは30分であった。フィルムの外観は良好であり、ペルソー硬度は室温における5時間の乾燥後に82秒であった。

### 実施例 23

#### 【0133】

複数の成分、2成分系として後に混合されるメチレン及びアクリロイル成分、の1つと触媒溶液が予備混合されるラッカー配合物が比較される時、混合する前に置いておく(standing)、活性のいくらかの損失が起きることが観察されることができ。

#### 【0134】

全ての場合に置いて、マロネート樹脂A-1, DMPTA(B-2)(アクリロイル:マロネートのモル比は1.5:1であるように)、全体に対して1重量%のレベルまでの水、及び触媒C-4(0.04ミリ当量/g固体)に基づく最終的な配合物が、目標とされた。水/触媒及びA-1が予備混合され、変化する量の時間後にB-2と混合されるとき、以下の結果が得られた(日数=予備混合から全体の配合までの日数)。

実験	日数	ゲル化時間	TNO-乾燥		ペルソー硬度(秒)	
			dd(分)	td(分)	1日 室温	7日 室温
A	0	>24時	15	30	53	94
B	1	>24時	<30	30	44	87
C	2	>24時	30	45	40	79
D	7	>24時	>2時	>2時	19	

#### 【0135】

水が予備混合されているA-1とあとで配合されるべきB-2と触媒が予備混合されたとき、以下の結果が得られた。

実験	日数	ゲル化時間	TNO-乾燥 限界		ペルソー硬度(秒)	
			dd(分)	td(分)	1日 室温	7日 室温
E	0	>24時	15	30	53	94
F	1	>24時	15	30	52	107
G	2	>24時	15	30	45	102
H	7	>24時	30	45	47	

#### 【0136】

置いておく、水と組み合わせたエステル成分への、該触媒系の延ばされた暴露が反応性のいくらかの損失、潜在的に、存在するエステル基の遅い加水分解をもたらす得、有効に

再生されることのできる塩基の量を減らす酸をもたらすことが観察されることができ。反応性のこの喪失は、ブロック化された塩基及び水と、他のエステル基と比べて、相対的に速い加水分解を示すことが公知であるところのマロネート樹脂との予備混合がされるとき、より顕著であるようだ。

【 0 1 3 7 】

従って、この系が 3 成分系（触媒及び両方のポリマー成分が 3 つの成分として塗料に配合されているもの）として最もよく使用され得ると結論することができる。2 成分系の使用が所望されるときは、最終的な配合で、触媒で活性化される、活性化されたメチレン成分とアクリロイル成分との予備混合物を使用することが好ましい。

実施例 2 4

【 0 1 3 8 】

この実施例は、本触媒系と組み合わせてウレタンアクリロイル化合物をもまた使用することが可能であることを示す。上記のように、マロネート：アクリロイルのモル比が 1：1.5 の A - 1 及び B - 3（ウレタンアクリレート）、S C 6 3 . 5 %、及び 0 . 0 2 8 ミリ当量 / g 固体になる量の触媒 C - 4 に基づいて配合物が製造された。ゲル化時間は 5 ~ 2 0 時間であり、ダストドライ及びタッチドライ時間はそれぞれ 1 0 及び 1 5 分であった。室温で硬化された試料の場合、良好な M E K スポット試験の結果が観察された。室温で硬化された試料のペルソー硬度（秒）の形成は以下の通りであった。

時間(日数)	ペルソー硬度(秒)
0.08	86
0.21	124
1	210
5	300
7	297
14	317
28	320

実施例 2 5

【 0 1 3 9 】

C O <sub>2</sub> でブロックされた触媒溶液の C O <sub>2</sub> の損失に対する安定性を試験するため、触媒溶液の容器が、閉じられ、後に再使用される前に、延長された時間の間、開けたまま放置される状況をシミュレーションするために、7 0 グラムのメタノール中の 1 1 . 0 4 g のテトラエチルアンモニウムバイカーボネートの溶液が作られた。この溶液の一部が、該容器を 1 時間、大きく開けることにより、故意に環境との接触を許された。次に、該容器は再び閉じられて、触媒溶液が終夜、平衡を保つことを許された。8 グラムの D M C が添加された同じ元の溶液及び該 D M C の上にまた 8 グラムの水が添加された第三のセットで同様の実験が行われた。再平衡の夜の後、これらの 6 つの触媒溶液は 1 0 0 部の A - 1 , 7 7 部の B - 2 , 3 0 部のキシレン、及び 1 2 部の D o w a n o l P M A の標準予備混合配合物に添加された（名目上は 0 . 0 5 ミリ当量 / g 固体）。ゲル化時間が試験された：水なしの両方において、ゲル化時間の減少が約 5 ~ < 3 時間観察され、続いて触媒の容器を開けたままにしておいた。D M C 並びに水を含む該触媒溶液は、塗料において使用される

とき、容器が開けたままにされた後にもまた、非常に長いゲル化時間 (> 24 時間) を保った。DMCと水との組み合わせは、いかなる強塩基種が、時期尚早のCO<sub>2</sub>の蒸発により意図的にではなく形成されて、ブロック化されたメトカーボネートに改質されることを許すことが考えられる。溶媒のタイプ及びレベルの影響は以下の実施例において示される。

#### 実施例 26

##### 【0140】

0.04 ミリ当量 / g 固体におけるブロック化された塩基触媒濃度で、以下のように塗料が配合された (グラムにおける量)

実施例 A-5	24.00
実施例 A-6	1.00
実施例 B-4	4.63
TMPA	3.84
触媒 C-17	1.37

10

##### 【0141】

この配合物に、追加の溶媒が添加されて、固形分を 51% まで低下させた。塗料 M1 ~ M6 における該溶媒の組成物 (総組成物に対する重量%) は、下記の表に記載されている。

20

	表記	水	DMC	BuAc	キシレン	MPK	NMP	エタノール	メタノール	MIBK	2-プロパノール
M1	Tecsol A	0.90	0.70	2.42	8.73			31.48	1.58	0.33	3.37
M2	50/50 Tecsol A/MPK	0.90	0.70	2.42	8.73	18.35		15.74	0.79	0.17	1.71
M3	25/75 Tecsol A/MPK	0.90	0.70	2.42	8.73	27.52		7.87	0.40	0.08	0.89
M4	10/90 Tecsol A/MPK	0.90	0.70	2.42	8.73	33.04		3.13	0.16	0.03	0.39
M5	MPK	0.90	0.70	2.42	8.73	36.69					0.06
M6	80/20 Tecsol A/NMP	0.90	0.70	2.42	8.72		7.34	25.20	1.26	0.26	2.71

30

##### 【0142】

ガードナーホルトのバブルチューブを使用して、閉じられた管における粘度の上昇が時間に対して評価された (分における時間、センチポイズにおける粘度)。測定結果は下記の表に示されている。

40

##### 【0143】

Tecsol A (主成分はエタノールである) の、全体に対して 3% (M4) という低いレベルまでの添加でさえ、エステル、芳香族化合物及びケトン類から主になる共溶媒組成物と比較して粘度上昇の速度を有意に減少し、従って、ポットライフを改善することが見られることができる。これらの全ての場合において、乾燥は速いままであり、ドライスルー時間は 15 分以下であった。

	M1		M2		M3		M4		M5		M6
時間	粘度	時間	粘度	時間	粘度	時間	粘度	時間	粘度	時間	粘度
0	22	0	12.5	0	12.5	0	12.5	0	12.5	0	22
60	22	36	12.5	29	12.5	20	12.5	5	12.5	8	22
104	22	80	12.5	73	12.5	64	12.5	49	12.5	54	22
128	22	104	12.5	97	12.5	88	12.5	73	12.5	78	22
255	22	231	12.5	224	12.5	215	12.5	200	12.5	205	22
400	22	376	12.5	369	12.5	360	12.5	345	22	350	22
1459	22	1435	12.5	1428	12.5	1419	12.5	1404	800	1409	22
1868	22	1844	12.5	1837	12.5	1828	12.5			1818	22
2855	22	2831	12.5	2824	12.5	2815	22			2805	22
3271	22	3247	12.5	3240	12.5	3231	32			3221	22
4514	22	4490	12.5	4483	12.5	4474	50			4464	22
7905	27	7881	12.5	7874	12.5	7865	355			7855	22

10

## 実施例 2 7

【 0 1 4 4 】

別の実験セットにおいて、種々のタイプのアルコールをポットライフへのそれらの影響に関して比較した。出発配合物は、以下の組成物で製造され、0.04ミリ当量/g 固体のレベルにおいてブロック化された塩基で触媒された。

20

実施例 A-7	25.00
TMPTA	8.12
実施例 B-4	9.79
触媒 C-17	1.81

【 0 1 4 5 】

この塗料は種々の溶媒で62%のSCまで希釈され、以下の全体的な溶媒組成を有する(全組成物に対する重量%の量)

30

	記	水	DMC	MAK	BG	MPK	BuAc	DEG-BE	P-アミル アルコール	ジアセトン アルコール	n-ブタノール	エタノール	メタノール	MIBK	2-プロパノール	n-プロパノール
N1	MPK	1.1	0.85	6.50		25.3	4.76								0.08	
N2	Tecsol A	1.1	0.85	6.48			4.75					21.9	1.1	0.2	2.43 8	
N3	イソプロパ ノール	1.1	0.85	6.50			4.76								25.4	
N4	ジエチレン グリコール ブチルエーテル	1.1	0.85	6.50			4.76	25.3							0.08	
N5	n-ブタノール	1.1	0.85	6.50			4.76				25.3				0.08	
N6	P-アミル アルコール	1.1	0.85	6.50			4.76		25.3						0.08	
N7	ジアセトン アルコール	1.1	0.85	6.50			4.76			25.3					0.08	
N8	ブチル グリコール	1.1	0.85	6.50	25.3		4.76								0.08	
N9	n-プロパノール	1.1	0.85	6.48			4.75									25.6

40

【 0 1 4 6 】

下記にまとめるように、閉じられた管における粘度の形成が測定された(分における時間

50

、センチポイズにおける粘度)。T e c s o l - A (主成分はエタノール)、n - プロパノール、1 - ブタノール、アミルアルコール、及びブチルグリコールのような短鎖の1級アルコールの共溶媒がこの系のポットライフを長くするのに非常に有効であり、イソプロパノールはより低位に効率的であるが、メチルプロピルケトン、ジエチレングリコールブチルエーテル及びジアセトンアルコールよりはまだ高いことが見られることができる。全ての場合において、乾燥は速いままである(50ミクロンの乾燥フィルム厚さにおいて施与されて、室温において硬化されたときの、最大のドライスルー時間37分)。

N1		N2		N3		N4		N5	
時間	粘度	時間	粘度	時間	粘度	時間	粘度	時間	粘度
0	27	0	27	0	41	0	152.5	0	41
49	27	37	27	123	41	89	165	17	50
146	41	134	27	169	41	134	182.5	122	50
192	41	179	27	233	41	198	182.5	186	50
256	41	243	27	284	50	250	182.5	238	57.5
307	75	295	27	337	50	310	200	290	57.5
360	75	348	27	367	50	333	200	318	57.5
390	85	378	27	421	65	386	220	373	65
444	92.5	432	41	1392	100	1358	340	1346	75
1415	800	1402	41	1544	112.5	1510	340	1507	75
		1555	41	1665	112.5	1630	355	1628	75
		1675	41	1901	125	1871	480	1860	75
		1968	41	2822	182.5			2778	75
		2886	41	2984	200			2883	85
		3051	41	3218	200			3118	92.5
		3286	41	4252	400			4149	100
		4318	41					4490	112.5
		4658	41					8630	125
		8844	65					10310	140
		10524	65					11570	145
		11784	65						
N6		N7		N8		N9			
時間	粘度	時間	粘度	時間	粘度	時間	粘度		
0	75			0	125	0	41		
81	75			51	132.5	24	41		
202	75			172	182.5	41	41		
269	75			239	182.5	64	41		
364	75			334	182.5	92	41		
435	75			407	200	123	41		
1351	75			1328	490	169	41		
1517	85			1490	490	237	41		
1752	92.5			1723	590	325	41		
2783	100					378	41		
3124	112.5					439	41		
7285	132.5					1407	57.5		
8965	165								
10225	230								

実施例 28

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

50

これらのアルコール性共溶媒のポットライフを延ばす効果は、アセトアセテート - アクリレートに基づく組成物についても本触媒系で、効果がある。これは下記のデータで示される。この系は0.04ミリ当量のブロック化された塩基/g 固体で触媒された。

Setalux 17-1450	22.00
Setalux 26-3701	3.00
TMPTA	6.14
触媒 C-17	1.17

10

## 【 0 1 4 8 】

この混合物は種々の共溶媒で55%のSCまで希釈されて、以下の共溶媒のレベルを得た。

	表記	水	DMC	MA K	BG	MP K	BuA c	アロマ ティック 100	エタノ ール	メタノ ール	MIB K	2- プロパ ノール
P1	Tecsol A	0.71	0.56	18					22.12	1.10	0.23	2.32
P2	50/50 Tecsol A/MPK	0.71	0.56	18		13.2			11.06	0.55	0.11	0.80
P3	25/75 Tecsol A/MPK	0.71	0.56	18		19.3			5.53	0.28	0.06	0.58
P4	MPK	0.71	0.56	18		25.7						0.05
P5	フチル グリコール	0.71	0.56	18	25. 7							0.05
P6	n-フチル アセテート	0.71	0.56	18			25.7					0.05
P7	アロマティック 100	0.71	0.56	18				25.7				0.05

20

30

## 【 0 1 4 9 】

閉じられた管での、時間 ( T ) における粘度 ( ビスコ ) の増加が測定された ( 分における時間、センチボイズにおける粘度 )

	P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7
T	ビスコ	T	ビスコ	T	ビスコ	T	ビスコ	T	ビスコ	T	ビスコ	T	ビスコ
0	85	0	57.5	0	57.5	0	65	0	165	0	75	0	112.5
60	85	51	57.5	44	57.5	36	100	26	182.5	17	75	8	112.5
87	85	78	57.5	71	57.5	63	495	53	200	45	152.5	35	132.5
114	85	105	65	98	65	90	800	79	200	71	630	64	225
148	85	139	65	132	75			113	262.5			95	500
180	85	171	75	164	132.5			145	262.5			119	800
244	92.5	235	85	227	340			208	490				
286	100	277	100	270	800			222	495				
332	112.5	323	152.5					251	590				
394	132.5	385	237.5										
446	140	437	490										

40

## 【 0 1 5 0 】

これらのアセトアセテート系のポットライフはマロネート系の場合よりずっと決定的 ( c

50

ritical)である。それでもなお、ブチルグリコールのような一級アルコール、しかし特にTecsol-A(エタノールが主成分である)の使用、が、5重量%のエタノールのように低いレベルにおいてさえ、粘度の形成の有意な遅延を与えることが観察されることができる。

#### 実施例 29

##### 【0151】

追加のアルコール性の共溶媒の影響もまたメタノール性の出発触媒組成物C-18を使用するときに示された。出発配合物は以下の組成物で製造され、0.04ミリ当量/g固体のレベルにおけるブロック化された塩基で触媒された。

実施例 A-7	25.00
TMPTA	8.12
実施例 B-4	9.79
触媒 C-18	2.9

10

##### 【0152】

該塗料は、種々の溶媒で60%の固形分まで希釈された。評価された共溶媒組成物は以下の表において与えられる(総組成物に対する重量%)。

20

	表記	DM C	MA K	B G	MPK	BuA c	DEG -BE	p- アミル アルコ ール	ジアセト ン アルコ ール	n- ブタノ ール	エタノ ール	メタノ ール	MIB K	2- プロパ ノール	NM P
K1	メチル プロピル ケトン	2.3	6.3		25.1 1	4.6						1.72			
K2	Tecsol A	2.3	6.3			4.6					21.54	2.80	0.23	2.26	
K3	イソプロパ ノール	2.3	6.3			4.6						1.72		25.1	
K4	ジエチレン グリコール ブチル エーテル	2.3	6.3			4.6	25. 1					1.72			
K5	n-ブタノール	2.3	6.3			4.6				25.11		1.72			
K6	p-アミル アルコール	2.3	6.3			4.6		25.11				1.72			
K7	ジアセトン アルコール	2.3	6.3			4.6			25.11			1.72			
K8	ブチル グリコール	2.3	6.3	25		4.6						1.72			
K9	NMP	2.3	6.3			4.6						1.72			25. 1
K10	MAK	2.3	31. 4			4.6						1.72			

30

##### 【0153】

閉じられた管における粘度の進展が追跡され、以下に示される(分における時間、センチポイズにおける粘度)。エタノール、n-ブタノール、n-アミルアルコール及びブチルグリコールのような追加の一級アルコールの存在は、全ての配合物は、触媒溶液から受け継がれた2重量%のレベルのメタノールを既に有しているにもかかわらず、他の溶媒の使用に対して粘度の形成を減少させることにおいて明らかに有利である。

40

	K1		K2		K3		K4		K5	
時間	粘度									
0	22	0	22	0	32	0	92.5	0	41	
53	22	43	22	34	32	20	92.5	70	41	
118	22	108	22	100	32	85	100	143	41	
190	22	180	22	172	32	157	100	198	41	
246	22	237	22	228	41	217	100	257	41	
309	22	300	27	288	50	277	112.5	324	41	
375	27	366	27	354	50	343	112.5	393	41	
445	27	435	27	423	50	421	112.5	1365	65	
1417	57.5	1408	27	1395	132.5	1386	132.5	1561	65	
1607	85	1598	27	1591	132.5	1575	152.5	1687	75	
1732	85	1723	27	1715	152.5	1701	152.5	1821	75	
1868	100	1859	27	1851	182.5	1837	152.5	2792	85	
2841	275	2832	41	2824	330	2811	200	3005	85	
3050	435	3042	41	3034	400	3020	200			
	K6		K7		K8		K9		K10	
時間	粘度									
0	50	0	75	0	65	0	85	0	27	
54	50	48	75	76	65	51	140	42	27	
126	50	120	75	135	65	110	225	95	27	
182	50	178	75	195	65	170	330	155	27	
241	50	238	85	261	65	236	880	221	27	
307	50	305	85	339	75			291	32	
377	50	382	85	1305	85			1264	112.5	
1351	85	1348	132.5	1496	85			1460	112.5	
1547	85	1539	140	1625	92.5			1589	132.5	
1673	85	1667	152.5	1755	92.5			1719	132.5	
1807	85	1799	152.5	2731	112.5			2695	330	
2782	112.5	2774	200	2940	112.5			2904	470	
2991	112.5	2983	212.5							

10

20

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 G	63/12 (2006.01)	C 0 8 G 63/12
C 0 8 F	20/26 (2006.01)	C 0 8 F 20/26
C 0 9 D	133/00 (2006.01)	C 0 9 D 133/00
C 0 9 D	175/04 (2006.01)	C 0 9 D 175/04
C 0 9 D	167/00 (2006.01)	C 0 9 D 167/00
C 0 9 D	169/00 (2006.01)	C 0 9 D 169/00
C 0 9 D	201/02 (2006.01)	C 0 9 D 201/02
C 0 9 D	7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12

- (72)発明者 パウルス ヨゼフ ドルフエン  
オランダ国, 4 7 0 8 シーエー ローゼンダール, フルウィジンベルグ 9 3
- (72)発明者 アントニウス ヨハネス ウィルヘルムス ブーザー  
オランダ国, 7 0 3 1 ジーエヌ ヴェール, ベークスウェヒ 4 1
- (72)発明者 ペトルス ヨハン マリア ディビッド エルフリンク  
オランダ国, 5 8 1 3 ピーゼット ボックスメール, タプユイット 1 4
- (72)発明者 マイケル アンソニー ゲスナー  
アメリカ合衆国, ケンタッキー州 4 0 0 3 1, ラ グランジュ, マッキントッシュ アヴェニュー  
- 5 1 1 6
- (72)発明者 モハマッド ディーブ シャラティ  
アメリカ合衆国, ケンタッキー州 4 0 2 4 1, ルイスヴィル, ホワイト プロッサム ブールヴァード 9 9 2 3

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特表2003 - 522817 (JP, A)  
特表2001 - 516789 (JP, A)  
特表2001 - 516787 (JP, A)  
特表2002 - 514673 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 6  
6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 3  
6 9 / 0 0  
7 5 / 0 0 - 7 5 / 1 6  
C 0 8 F 2 0 / 0 0 - 2 0 / 7 0  
C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 3 / 9 1  
C 0 9 D 7 / 0 0 - 7 / 1 4  
1 3 3 / 0 0 - 1 3 3 / 2 6  
1 6 7 / 0 0 - 1 6 7 / 0 8  
1 6 9 / 0 0  
1 7 5 / 0 0 - 1 7 5 / 1 6  
2 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0