

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-141435

(P2017-141435A)

(43) 公開日 平成29年8月17日 (2017.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/91 (2006.01)	C08G 63/91	4 J 0 2 9
C09D 133/06 (2006.01)	C09D 133/06	4 J 0 3 8
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	

審査請求 有 請求項の数 28 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2017-2793 (P2017-2793)	(71) 出願人	513233791
(22) 出願日	平成29年1月11日 (2017.1.11)		オールネックス・ネザーランズ・ビー・ブイ.
(62) 分割の表示	特願2014-533949 (P2014-533949) の分割		A l l n e x N e t h e r l a n d s B. V.
原出願日	平成24年10月8日 (2012.10.8)		オランダ国, 4 6 1 2 アールビー ベルゲン オブ ツーム, シンセゼバーン 1
(31) 優先権主張番号	11184439.5	(74) 代理人	100091683
(32) 優先日	平成23年10月7日 (2011.10.7)		弁理士 ▲吉▼川 俊雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ブリンクホイス, リチャード ヘンドリクス ゲリト
			オランダ国 エヌエルー8011 ジュエイエックス ズウォレ, グロート ウェズエンランド 33

最終頁に続く

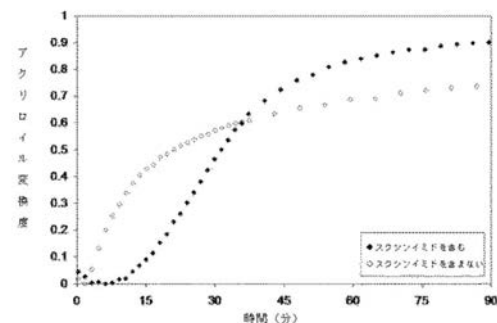
(54) 【発明の名称】 架橋性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】塗工層を作るためのマイケル付加 (RMA) 反応により架橋可能な架橋性組成物の提供。

【解決手段】各自少なくとも2つの反応性基を有する反応性成分Aおよび反応性成分Bを含む少なくとも1種の架橋性成分を含み、本架橋性成分において、成分Aの少なくとも2つの反応性基が活性メチレンまたは活性メチン基 (RMA 供与基) 中の酸性プロトン (C-H) であり、かつ成分Bの少なくとも2つの反応性基が活性不飽和基 (C=C) (RMA 受容基) であることによって、真のマイケル付加 (RMA) 反応による架橋が達成され、本組成物はさらに、塩基触媒 (C)、触媒Cの作用下で同じく成分Bと反応し得るマイケル付加供与体であるX-H基含有成分 (D) (式中、Xは、C、N、P、O、またはSである)、及びたれ抑制成分 (E) を含む、架橋性組成物。塗工層を調製するための前記架橋性組成物の使用方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塗工層を作るための RMA 架橋性組成物であって、該組成物は、各自少なくとも 2 つの反応性基を有する反応性成分 A および反応性成分 B を含む少なくとも 1 種の架橋性成分を含み、該架橋性成分において、成分 A の該少なくとも 2 つの反応性基が活性メチレンまたは活性メチン基（RMA 供与基）中の酸性プロトン（C-H）であり、かつ成分 B の該少なくとも 2 つの反応性基が活性不飽和基（C=C）（RMA 受容基）であることによって、真のマイケル付加（RMA）反応による架橋が達成され、該組成物はさらに、塩基触媒（C）、A とは異なる性質であり触媒 C の作用下で同じく成分 B と反応し得るマイケル付加供与体である X-H 基含有成分 D（式中、X は、C、N、P、O、または S である）、およびたれ抑制成分（E）を含み、

10

前記反応性成分 A は、マロン酸化合物またはアセト酢酸化合物であり、

前記 RMA 受容基 B は、アクリロイル基であり、

成分 D の X-H 基は、成分 A の C-H 基よりも酸性度が高く、成分 D の前記 X-H 基は、 pK_a （水性環境で決定して）は、成分 A の C-H 基の pK_a より、少なくとも 1 単位低いことを特徴とする架橋性組成物。

【請求項 2】

前記 RMA 供与基 A は、50% 超がマロン酸基に由来するものである、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

【請求項 3】

20

成分 D の前記 X-H 基は、 pK_a （水性環境で決定して）が、成分 A の C-H 基の pK_a より、2 単位低いことを特徴とする、請求項 1 から 2 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 4】

成分 D の前記 X-H 基の前記 pK_a は、13 未満である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 5】

成分 D は、以下の群

a. 活性メチレン、活性メチル、または活性メチン基中に C-H 酸性プロトン（X が C である）を有する成分 D（1）

30

b. N-H 酸性化合物（X が N である）を含む成分 D（2）

からの 1 種以上の成分から選択される、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 6】

成分 D（1）はアセト酢酸化合物および／またはアセチルアセトンである、請求項 5 に記載の架橋性組成物。

【請求項 7】

N-H 基含有成分 D 2 は、 $Ar-NH-(C=O)-$ 基、 $-(C=O)-NH-(C=O)-$ 基の一部分として、または $-NH-(O=S=O)-$ 基の一部分として該 N-H 基を含有するか、または該 N-H 基の該窒素が複素環に含まれている複素環化合物である、請求項 5 に記載の架橋性組成物。

40

【請求項 8】

成分 D（2）は、イミド誘導体、ヒダントイン誘導体、スルホンアミド、N-H 基含有複素環化合物の群から選択される、請求項 7 に記載の架橋性組成物。

【請求項 9】

前記イミド誘導体が、環状体、置換されたスクシンイミド、または、グルタルアミドである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 10】

前記ヒダントイン誘導体が、5, 5-ジメチルヒダントインである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

50

【請求項 1 1】

前記スルホンアミドが、ベンゼンスルホンアミド、または、トルエンスルホンアミドである芳香族スルホンアミドである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 1 2】

前記 N-H 基含有複素環化合物が、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ピラゾール、ニトロイミダゾール、またはウラシルである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 1 3】

成分 D (2) は、スクシンイミド、トリアゾール、およびピラゾールの群から選択される、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 1 4】

成分 D (2) の前記 N-H 基は、触媒 C により発生する塩基の量に対して、少なくとも 50 モル%に相当する量で存在する、請求項 5 から 8 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

10

【請求項 1 5】

成分 D (2) の N-H 基は、成分 A 由来の C-H 供与基に対して、30 モル%以下に相当する量で存在する、請求項 5 から 14 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 1 6】

成分 D (1) の C-H 基は、5～50 モル% (全 RMA 供与体 C-H に対して) の量で存在する、請求項 5 から 15 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 1 7】

前記塩基触媒 C は、二酸化炭素二酸化炭素でブロックされた強塩基、および重炭酸化合物または炭酸水素置換の炭酸化合物を含む、請求項 1 から 16 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

20

【請求項 1 8】

以下

a. 活性メチレンまたは活性メチン中に少なくとも 2 つの酸性プロトン C-H を持つ成分 A を 5～95 重量%、および

b. 少なくとも 2 つの活性不飽和基を持つ成分 B を 5～95 重量% (架橋性組成物の全重量に対する重量%)、ならびに

c. 成分 A と成分 B との RMA 反応を活性化することができる塩基性触媒を含有するかまたは発生し得る触媒 C を、0.0001～0.5 meq/g 固形分のレベル、N-H 基含有成分 D 2 を、成分 D の X-H の量が、成分 C により発生する塩基に対して少なくとも 50 モル%となり、かつ成分 A 由来の C-H 活性基に対して 30 モル%未満となるような量、

30

d. 随意に、C-H 含有成分 D (1) を、成分 D (1) の C-H 基が、5～50 モル% (全 RMA 供与体 C-H に対して) となるような量、

e. たれ抑制剤 E、

f. 随意に、溶媒を、少なくとも 1 重量%および随意に水 0.1～10 重量%を含有する有機溶媒を、0.1～80 重量%、

g. 随意に、水を少なくとも 0.5 重量%、

40

含む、請求項 1 から 17 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 1 9】

請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の組成物を製造するためのパーツからなるキットであって、成分 A および成分 B を含むパーツ 1 ならびに成分 C および D を含むパーツ 2 を含むか、または成分 A、成分 B、および成分 D を含むパーツ 1 および成分 C を含むパーツ 2 を含む、キット。

【請求項 2 0】

塗料組成物、膜、またはインクを製造するための、請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物の使用。

【請求項 2 1】

50

請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の架橋組成物、およびさらに 1 種以上の塗料添加剤（顔料、共結合剤、溶媒）を含む、塗料組成物。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の塗料組成物を製造するプロセスであって、使用直前に架橋性成分 A および B と触媒 C を接触させることを含む、プロセス。

【請求項 23】

得られる組成物硬化体の表面外観および硬度が良好である塗工層の製造プロセスであって、該プロセスは、基板に請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物または請求項 21 に記載の塗料組成物を塗布して層とすること、および 10 ～ 60 °C の温度で該層を硬化させることを含む、プロセス。

【請求項 24】

得られる組成物硬化体の表面外観および硬度が良好である塗工層を調製するための、塗料における、RMA 架橋性組成物への添加剤としての、請求項 1 から 23 のいずれか 1 項に記載の成分 D の使用。

【請求項 25】

2 種以上の異なる X-H 基含有成分 D を含有する RMA 塗料添加剤混合物であって、該 X-H 基含有成分 D は、それぞれが、塩基触媒 C の作用下で、少なくとも 2 つの活性不飽和基（C=C）（RMA 受容基）を有する成分 B と反応し得るマイケル付加供与体であり、以下

a. 1 種以上の、活性メチレンまたは活性メチン基中に C-H 酸性プロトンを持つ成分 D1、および

b. 1 種以上の、N-H 含有成分 D2 を含む、成分 D1 とは異なる成分 D、を含む、請求項 24 に記載の RMA 塗料添加剤混合物。

【請求項 26】

以下、

a. 置換または無置換のアセト酢酸基またはアセトアセチル基含有成分の群から選択される成分 D1 を 1 種以上、および

b. Ar-NH-(C=O)-基、-(C=O)-NH-(C=O)-基の一部分として、または-NH-(O=S=O)-基の一部分として前記 N-H を含有するか、または該 N-H 基の該窒素が複素環に含まれている複素環化合物である成分 D の群から選択される成分 D2 を 1 種以上

を含む、請求項 25 に記載の RMA 塗料添加剤混合物。

【請求項 27】

各自少なくとも 2 つの反応性基を有する反応性成分 A および反応性成分 B を含み、成分 A の該少なくとも 2 つの反応性基は活性メチレンまたは活性メチン基（RMA 供与基）中の酸性プロトン（C-H）であり、かつ成分 B の該少なくとも 2 つの反応性基は活性不飽和基（C=C）（RMA 受容基）であり、かつ塩基性架橋触媒 C を含む RMA 架橋性塗料組成物による塗装の外観および硬度を改善する方法であって、該架橋性塗料組成物に請求項 25 または 26 に記載の添加剤混合物を加えることを特徴とする、方法。

【請求項 28】

請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の RMA 架橋性組成物の製造プロセスであって、以下の工程

a. 活性メチレンまたは活性メチン中に少なくとも 2 つの酸性プロトン C-H を持つ成分 A を有機溶媒に溶かした溶液を用意する工程、および続いて

b. 該溶液に異方性コロイド粒子状の第一のポリ尿素生成物をもたらす工程であって、該工程は第一のポリイソシアン酸化合物および第一のアミンを混合し反応させて *in situ* で異方性コロイド粒子状の該第一のポリ尿素を形成させることにより行なわれる、次いで

c. 工程 d) の前または後に、少なくとも 2 つの活性不飽和基を持つ成分 B（架橋性組成物の全重量に対する重量%）を混合する工程、および

10

20

30

40

50

d. 第二のポリイソシアン酸化合物および／または第二のアミンを混合して、該第一のポリ尿素生成物とは異なる第二のポリ尿素生成物を形成させる工程、該工程において、該第二のポリ尿素生成物は該第一反応生成物のコロイド粒子の存在下で沈殿する、次いで

e. 成分Aと成分BとのRMA反応を活性化することができる塩基性触媒を含有するかまたは発生し得る触媒Cを、加える工程、

f. 随意に成分Dを加える工程、

g. 該プロセスにおいて、該組成物は、溶媒を少なくとも1重量%含有する溶媒を0.1～80重量%含有し、

h. 随意に水を少なくとも0.5重量%加える工程、を含む、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強塩基触媒の存在下、少なくとも2つの活性不飽和基を持つ成分（本明細書中以下、RMA受容体とも称する）と、活性メチレンまたは活性メチン基中に少なくとも2つの酸性プロトンC-Hを持つ成分（本明細書中以下、RMA供与体とも称する）が、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架橋性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

RMA化学反応を調整すると、塗料組成物中に、許容できるまたは良好な可使時間および良好な物性を持つ速硬性（また低温でも硬化する）組成物をもたらすことが可能であり、このことが、この化学反応を、塗料組成物の基礎として非常に魅力的にしている。潜在性塩基性架橋触媒を用いるRMA架橋性組成物の詳細は、非先行公開の国際出願EP2011/055463号（特許文献1）に記載されている。国際出願EP2011/055463号は、本明細書により参照として援用される。

【0003】

真のマイケル付加は、強塩基により活性化されるが、塩基触媒を消費してしまう酸性種の存在によって阻害されるものでもある。望ましい乾燥特性を達成するという観点で塗料系の反応性を調整する場合、様々な必須条件のバランスを取らなければならない。乾燥特性（反応特性または硬化特性とも称する）は、時間の関数としての架橋反応の進行具合である。塗装機の生産性を手助けするため、乾燥特性は、機械的性質を可能な限り速く達成させることが可能であることが求められる。さらに、確固たる乾燥特性、すなわち低レベルの酸性混入物が偶然存在してもそれほど影響を受けない反応性（したがってその結果の乾燥特性）を有することも求められる。

【0004】

一方で、得られる塗装の外観が良好であることも求められる。このことは、塗布直後の期間、硬化していく塗料組成物が液体として存在している間に十分に平滑化できるような平滑化作用を塗料組成物が必要とすることを示している。このことは、溶媒封入体または気体封入体あるいは他の表面の凹凸のようなアーチファクトが存在しないことの必要性も示している。こうしたアーチファクトは、硬化が非常に速い場合に、特に表面の方が深層部より速く硬化する場合に起こり得るもので、硬化が溶媒蒸発または触媒の表面活性化の時間規模で起こる場合によくあることである。膜硬度の発達も、溶媒の閉じ込めが起こる条件下では影響を受けるだろう。

【0005】

上記の必須条件は互いにある程度対立している。速い硬化特性のためだけでなく、酸性混入物が偶然存在しても対抗できる高い堅牢性のためにも、高いレベルの触媒が好ましいが、一方で、そのような高レベルの触媒は、同時に、表面外観および硬度発達に悪影響を及ぼす可能性がある。本発明の目的は、これらの明らかに対立する必須条件のバランスが、特に固形分濃度が高い架橋性組成物において必須条件のバランスが良くなっているRM

10

20

30

40

50

A 架橋性組成物を提供することである。

【0006】

例えば光潜在性アミン触媒を含む組成物 (T. Jung et al Farbe und Lacke Oct 2003 (非特許文献1)に見られるもの)とは対照的に、周囲条件下で簡単に硬化可能である架橋性組成物への需要も存在する。UV照射で強塩基を発生させるそのような光潜在性アミン触媒は、表面の何カ所かに紫外光または可視光が届かない複雑に凹凸した基板または濃く着色された系を塗装するのに適さない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

10

【特許文献1】国際出願EP2011/055463号

【特許文献2】欧州特許第0198519号

【特許文献3】欧州特許第0192304号

【特許文献4】欧州特許第1641887号

【特許文献5】欧州特許第1641888号

【特許文献6】欧州特許第1902081号

【特許文献7】欧州特許第1838747号

【非特許文献】

【0008】

20

【非特許文献1】T. Jung et al Farbe und Lacke Oct 2003

【非特許文献2】Osterhold e. a., Progress in Organic Coatings, 2009, vol. 65, no4, pp. 440-443

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に従って、厚い塗工層を作るためのRMA架橋性組成物が提供され、本組成物は、各自少なくとも2つの反応性基を有する反応性成分Aおよび反応性成分Bを含む少なくとも1種の架橋性成分を含み、本架橋性成分において、成分Aの少なくとも2つの反応性基が活性メチレンまたは活性メチン基 (RMA供与基) 中の酸性プロトン (C-H) であり、かつ成分Bの少なくとも2つの反応性基が活性不飽和基 (C=C) (RMA受容基) であることによって、真のマイケル付加 (RMA) 反応による架橋が達成され、本組成物はさらに、塩基触媒 (C)、触媒Cの作用下で、同じく成分Bと反応し得るマイケル付加供与体であるX-H基含有成分 (D) (式中、Xは、C、N、P、O、またはSである)、およびたれ抑制成分 (E) を含む。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】成分Dとしてスクシンイミドを用いる好適なアクリロイル/マロン酸基の系での、アクリロイルの変換を示す (FTIRにより 809 cm^{-1} で追跡したもの)。

40

【図2】硬化塗料の写真を示す。

【図3】硬化塗料の写真を示す。

【図4】硬化塗料の写真を示す。

【図5】硬化塗料の写真を示す。

【図6】硬化塗料の写真を示す。

【図7】硬化塗料の写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明による好適な架橋性組成物において、RMA受容基Bは、アクリロイル基であり、好ましくはRMA供与基Aは主にマロン酸基である。

50

【0012】

本発明者らは、触媒作用によるRMA架橋性組成物に上記のとおりX-H基含有成分Dを用いることにより、RMA架橋性組成物系の塗布および活性化直後の反応速度がまだ遅い初期の誘導時間、続いて反応性が相対的に上昇する後期を含む反応特性を作り出すことが可能であることを見いだした。この誘導時間は調整することが可能であり、これにより「オープンタイム」、すなわち流動可能で溶媒および閉じ込められた気泡が逃れられる期間を可能にする。誘導時間は、RMA架橋性組成物系の流動量および平準化量を顕著に増加させ、これにより、本発明のような添加物なしで非常に急速に硬化させた場合生じる可能性がある表面欠陥を回避し、溶媒の閉じ込めの減少により硬度の発達を向上させ、それでいながらこの誘導時間後に触媒の潜在能力を最大限に活かし、その結果後期での反応の加速をもたらして、単に触媒を低レベルで用いた場合に見られるであろう速度より高速で架橋を完了する。また、触媒レベルが低いと偶然存在していた酸混入物に非常に敏感に影響されるが、それも回避される。

10

【0013】

本発明の利点は、通常の厚みの層でも明らかであるが、本発明による架橋性組成物は、厚層を作るのに特に適している。厚層とは、硬化乾燥時の厚みが少なくとも70マイクロメートルの層であると見なされる。厚層塗布では、空気および溶媒が封入される危険性が増す。この危険性は、樹脂の粘度が高まり平滑化が困難になる10～60℃の範囲の低温でRMA架橋性組成物を硬化させるときに特に顕著である。そのうえ、良好な外観の厚い塗装をもたらし、そして過剰な溶媒の閉じ込めおよびそのせいで生じる可塑化を回避するために、溶媒の性質、および混合溶媒中の各溶媒の相対量が適切に選択されていることが特に重要である。選択の致命度は、塗料組成物を基板に塗布するときの方法および温度にも依存する。例えば、噴射は一般に空気の封入をもたらし、この空気に塗膜から逃げる機会を与えなければならない。溶媒の揮発性が高すぎると、蒸発および硬化が速すぎて気泡が硬化した塗装に閉じ込められる可能性がある。気泡が未硬化の塗工層から逃げ出せるようにする十分な時間がなければならない。溶媒に十分な揮発性がないと、溶媒が揮発するよりも速く塗装が硬化してしまうために溶媒が閉じ込められる可能性があり、そのうえ溶媒の拡散が硬化条件全てにおいて極端に遅いものとなる。溶媒が硬化していく塗工層から逃げ出せるようにする十分なオープンタイムがなければならない。当業者は、空気および溶媒の封入を最小限にする観点から、最適な条件および選択すべき溶媒を決定できる。しかしながら、この決定は、厚層になるほど難しくなる。本発明が特に有利であるのは、オープンタイムが顕著に長くなっていることであり、これにより良好な平滑化が達成できるだけでなく、溶媒封入および空気封入が最小限にとどまるとともに、塗布条件および溶媒の種類の選択の致命度が小さくなっている。

20

30

【0014】

本発明に従って得られる効果を、図1に示す。図1は、成分Dとしてスクシンイミドを用いる好適なアクリロイル／マロン酸基の系での、アクリロイルの変換を示す（FTIRにより809 cm^{-1} で追跡したもの）。成分Dを含まない架橋性組成物は、非常に速く硬度を発達させる（白ぬき菱形）。同一組成で成分Dを含む場合の特性（黒塗り菱形）は、オープンタイムを変更する成分Dが、反応特性において誘導時間を作り出し、その時間中変換速度は遅くなり、その後変換が加速して、速い硬化完了をもたらすことを示す。この効果は、単に触媒Cの量を減らすだけでは得ることはできない。

40

【0015】

架橋性組成物中の各成分により、酸塩基平衡系が形成される。架橋性組成物の反応特性は、組成物中の酸塩基平衡系に寄与する酸性成分AおよびDの相対 pK_a 値、ならびに成分Bに対するこれら成分の脱プロトン化体の相対反応性の選択の結果である。

【0016】

成分DのX-H基は、成分AのC-H基よりも酸性度が高く、好ましくは、成分Dの pK_a （水性環境で決定して）が、成分Aの pK_a より、少なくとも1単位、好ましくは2単位低いことを特徴とする。好ましくは、成分DのX-H基の pK_a は、13未満、好ま

50

しくは12未満、より好ましくは11未満、特に好ましくは10未満である。酸性度が過剰であると、触媒系の成分との間に問題が生じる可能性がある。したがって、 pK_a は、好ましくは7超、より好ましくは8、より好ましくは8.5超である。酸性度の差は、塗料の塗布において、成分Aよりも優先的に成分Dが活性化される（脱プロトン化される）ことを確実にする。

【0017】

成分Dは、マイケル付加において成分Bに対して以下のような反応性を有することが好ましい：混合物中に、成分AのC-H官能基および塩基触媒と一緒に存在する場合、成分AのC-Hと比較して、成分Dの方が速く変換される。Dの方がAよりも速く変換されるというこの優先性は、誘導時間を作り出す助けとなる。そのような優先性は、成分Aおよび成分D（または同様な官能基を持つモデル化合物）の両方を同様な量で用い、成分Bと同様な官能基を持つ成分の量は限定して（例えばアクリル酸ブチルを、RMA供与基対RMA受容基が2対1となるような量で）配合し、塩基の存在下でマイケル付加を完了させ、適切な技法（例えば、LCまたはNMR）を用いて結果を分析することにより、確立させることができる。ついで、硬化で用いられる条件に近い最適な反応条件（例えば温度）を選択する。第一のガイドラインとして、反応は、室温条件下で行なうことができる。

10

【0018】

成分Dは、塩基で活性化された場合に、以下のようなマイケル付加に対する反応性を有することがさらに好ましい：成分DおよびAのそれぞれを、同等な条件下、配合物中、室温で、過剰なRMA受容基Bを用いて、および少なくとも1モル%のRMA供与体を脱プロトン化することができる塩基の存在下で、試験した場合に、成分Dの反応性は、成分AのC-H基と比較して、少なくとも3倍低い。Bに対するDアニオンの反応性がAアニオンの反応性より低いことは、誘導時間を作り出す助けとなっている。他の硬化温度での成分Dの使用を考慮すると、この相対反応性は、調整された温度ごとに最適に決定される。

20

【0019】

触媒Cは、使用の直前に成分Aおよび成分Bと混合される。成分Aおよび成分Bは、通常一緒に貯蔵されており、保存可能期間が長くなければならない。成分Dは、触媒Cと、または成分Aおよび成分Bと混合して貯蔵することができる。特に後者の場合、許容できる可使時間および保存可能期間を維持する観点から、成分DのX-H基は、塩基触媒Cの不在下、すなわち塩基による活性化がない場合、成分B（例、アクリロイル）に対して反応性が高すぎないことが好ましい。したがって、成分Dは、マイケル付加において、成分Bに対して以下のような反応性を有することが好ましい：塩基による活性化がない場合、アクリル酸ブチルに溶解した場合の成分Dの室温での半減時間が、30分より長く、好ましくは1時間より長く、好ましくは2時間より長く、好ましくは4時間より長く、より好ましくは8時間より長く、さらにより好ましくは24時間より長く、特に好ましくは72時間より長い。

30

【0020】

好ましくは、成分Dは、活性メチレンまたは活性メチン基中にC-H酸性プロトンを持つ（XがCである）化合物D1およびN-H酸性化合物を含む（XがNである）化合物D2からなる群からの1種以上の化合物から選択される。

40

【0021】

好適な成分D2は、酸性アザ化合物（XがNである）であり、好ましくは $-(C=O)-NH-(C=O)-$ 基の一部として、または $-(NH)-(O=S=O)-$ 基の一部としてN-Hを含有する分子、またはN-H基の窒素が複素環に含まれている複素環化合物を含み、より好ましくは成分D2は、イミド誘導体、好ましくは（随意に置換された）スクシンイミドまたはグルタルイミドである。

【0022】

適切な成分Dは、上述のとおり pK_a 値に基づいて、スクシンイミド（9.5）、エトスクシミド（9.3）、5,5-ジメチルヒダントイン（10.2）、1,2,4-トリアゾール（10.2）、1,2,3-トリアゾール（9.4）、ベンゾトリアゾール（8

50

． 2)、ベンゼンスルホンアミド(10. 1)、ニトロメタン(10. 2)、イサチン(10. 3)、ウラシル(9. 9)、4-ニトロ-2-メチルイミダゾール(9. 6)、フェノール(10. 0)、アセト酢酸エチル(10. 7)、アセチルアセトン(9. 0)、マロン酸ジエチル(13. 0)からなる群より選択できる。

【0023】

他の適切な成分D2としては、ヒダントイン誘導体(例えば5, 5-ジメチルヒダントイン)、スルホンアミド(例えばベンゼンスルホンアミドまたはトルエンスルホンアミドなどの芳香族スルホンアミド)、または複素環化合物(例えばトリアゾールまたはピラゾール)、またはウラシル誘導体がある。

【0024】

架橋性組成物において、成分DのX-H基は、触媒Cにより発生する塩基の量に対して少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも100モル%、特に好ましくは少なくとも150モル%に相当する量で存在する。適切な量は、成分Aに対する成分Dの酸塩基特性、および対応するアニオンのBに対する反応性に大きく左右され、したがって系が異なれば変わり得る。なお、オープンタイム改善効果は、場合によっては、成分Dの量が非常に少なくても達成可能であり、このことは非常に有利である。なぜなら、そのように少量であれば、得られる組成物硬化体の性質(例えば、塗装の化学的性質および機械的性質)に全くまたはほとんど影響しないからである。典型的には、成分DのX-H基は、成分A由来のC-H供与基に対して30モル%以下、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下、特に好ましくは5モル%以下に相当する量で存在する。

【0025】

なお、成分Dは、その脱プロトン化体(他の成分との酸塩基平衡において)として存在してもよい。成分Dの量について述べる場合、その量は、中性体ならびに脱プロトン化体の両方の形を含む。このことは、塩基触媒Cに対して100%超の量で存在する場合、成分Cおよび成分Dは、平衡状態をとることが可能であり、その結果効果的にDの脱プロトン化体が優勢種として存在してさらなるRMA硬化を開始させることができる(配合物中に、塩基性種(C)および酸性種(D)として同時に存在するのではなく)ことを示す。好ましくは、成分DのX-H官能性(1分子あたりの基の個数)は小さく、好ましくは4未満、より好ましくは2未満、特に好ましくは1である。

【0026】

架橋性組成物は、1つ以上の異なる成分Dの次に、成分D1を含んでもよく、成分D1は、活性メチレンまたは活性メチン基中に成分Aよりも高い酸性度を有する酸性プロトン(C-H)を有するとともに、成分Bに対して反応性を有するものである。そのような成分D1もまた、オープンタイム改善効果に寄与することができるが、しかしながら、有意義な効果を出すためには、D1は典型的には10~40モル%の量で存在しなければならない(RMA供与体Aの全C-Hに対して)。この量は、成分Dについての量よりも顕著に多い量である。

【0027】

2つのC-H酸性成分AおよびD1の酸性度の差は、好ましくは、成分D1のpKaが、成分AのpKaよりも、0. 5~6単位、好ましくは1~5単位、より好ましくは1. 5~4単位低いように選択される。好ましくは、成分Aは、マロン酸基を含有する成分であり、成分D1は、アセト酢酸基またはアセチルアセトン基を含有する成分、好ましくはC-H官能基が少ない(好ましくは10未満、より好ましくは5未満、特に好ましくはC-H官能基は2以下である)成分である。

【0028】

成分A

活性メチレンまたは活性メチン基を有する成分Aの適切な例は、当該分野で周知である。好適なものとして、オリゴマーおよび/またはポリマー型のA基含有成分、例えば、主鎖に含まれた形で、またはペンダント型で、あるいはその両方で、A基を有する、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、エポキシ樹脂、ポリアミド、およびポリビニル

10

20

30

40

50

樹脂がある。

【0029】

成分Aは、好ましくは、マロン酸化合物またはアセト酢酸化合物である。1つの分子内にマロン酸基およびアセト酢酸基の両方を含有する成分も適している。さらに、マロン酸基含有成分とアセト酢酸基含有成分の物理的混合物も適している。

【0030】

架橋性組成物の特に好適な実施形態において、成分Aは、マロン酸基含有化合物である。架橋性組成物において、活性C-H基の大部分がマロン酸基由来である、すなわち架橋性組成物の全ての活性C-H基のうち、50%超、好ましくは60%超、より好ましくは70%超、特に好ましくは80%超がマロン酸基由来であることが好ましい。別の実施形態において、架橋組成物は、成分Aとして、例えば、活性C-H基の50%超、好ましくは70%超、より好ましくは80%超、および特に好ましくは90%超がマロン酸基由来であるポリマー、ならびに別個の成分として、例えば、マロン酸基以外（例えば、アセト酢酸基）に由来する活性C-H基を有する別のポリマー、オリゴマー、またはモノマーを含む。

10

【0031】

本発明での使用に特に適したマロン酸基含有成分は、1分子あたり1～50、より好ましくは2～10のマロン酸基を含有する、マロン酸基含有オリゴマーまたはポリマー型の、エステル、エーテル、ウレタン、およびエポキシエステルである。実用面では、ポリエステルおよびポリウレタンが好適である。また好ましくは、そのようなマロン酸基含有成分は、数平均分子量(Mn)が約100～約5000、より好ましくは、250～2500の範囲にあり、酸価が約2またはそれより低い。モノマロン酸化合物は1分子あたり2つの反応性CHを有するので、それらも使用することができる。この他、モノマー型マロン酸化合物を、反応性希釈剤として使用することができる。

20

【0032】

成分B

成分Bとしては、一般に、電子吸引基、例えばα位のカルボニル基により炭素炭素二重結合が活性化されているエチレン不飽和結合含有成分が可能である。適切な成分Bは、当該分野で既知であり、例えば、アクリロイルエステル、アクリルアミド、その他には、マレイン酸系、フマル酸系、および／またはイタコン酸系（ならびにマレイン酸およびイタコン酸無水物系）ポリエステル、ならびにペンダント型の活性不飽和基を有する、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、および／またはアルキド樹脂がある。アクリル酸化合物、フマル酸化合物、およびマレイン酸化合物が好適である。特に好ましくは、成分Bは、不飽和アクリロイル官能基含有成分である。

30

【0033】

同じく特に好適であるのは、活性不飽和基含有成分の酸価が（組成物に用いられる他の成分のどれでもそうであるように）、触媒の活性を実質的に損なうことがないほど十分に低いこと、つまり好ましくは約2mg KOH/g未満であり、特に好ましくは1mg KOH/g未満であることである。既に援用されている参照で説明されたとおり、これらのおよび他の活性不飽和基含有成分、ならびにそれらの製造方法は、一般に当業者に既知であり、本明細書でさらに説明する必要はない。好ましくは、官能性は2～20であり、当量(EQW: 反応性官能基あたりの平均分子量)は100～2000であり、数平均分子量Mnは好ましくは200～5000である。

40

【0034】

本発明の利点は、固形分を多く含むだけでなく高い架橋密度も目的とし、官能基の濃度も官能性も比較的高いという非常に難しい組成物、例えば、成分Aがポリマー鎖あたり平均で2～30、好ましくは4～20、より好ましくは4～10の活性C-Hを有する化合物、特にオリゴマーまたはポリマーである場合に、特に明らかである。

【0035】

成分AおよびBが、両方の種類の官能基を有するハイブリッド分子に存在することも可

50

能である。

【0036】

典型的には、成分Aおよび成分B中の官能基濃度、およびそれらの相対化学量論的量は、これらの官能基が効率的に使用されて硬化後に良好な膜性質が期待できるように選択される。典型的には、化学量論的量での $C-H/C=C$ は、0.1～10、好ましくは0.5～3、より好ましくは0.7～3、特に好ましくは0.8/1.5となるように選択される。この比に関して、成分Dの $X-H$ は、成分Aの $C-H$ 基に加えられる。

【0037】

成分C

塩基触媒Cは、RMA反応を触媒するのに適していれば、原則として、任意の既知の触媒が可能である。好ましくは、低温硬化性と合わせて良好な可使時間を達成する観点から、架橋性組成物は、揮発性酸でブロックされており、この酸の揮発により活性化される強塩基を含む触媒系Cを含む。適切な触媒系Cは、二酸化炭素でブロックされた強塩基を含むか、またはブロックされた触媒種は式 $ROCO_2^-$ を有し（Rは、随意に置換されるアルキル、好ましくはC1-C4ラジカルまたは水素である）、好ましくは触媒は、ブロックされた塩基アニオン、および第四級アンモニウムまたはホスホニウムカチオンを含む。好適には、架橋触媒は、0.001～0.3 meq/g 固形分、好ましくは0.01～0.2 meq/g 固形分、より好ましくは0.02～0.1 meq/g 固形分（meq/g 固形分は、架橋性組成物の全乾燥重量に対するミリモル単位の塩基量で定義され、粒子状充填剤も顔料も含めない）の範囲の量で用いられる。あるいは、触媒系Cは、エポキシ成分と第三級アミン、またはアニオンとの反応で活性化される。

【0038】

CO_2 ブロック解除触媒系に関して、組成物中の成分Aがマロン酸化合物であり、この組成物がさらに0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.2～3重量%、特に好ましくは0.5～2重量%の水を含有する（塗料組成物の全重量に対して）場合において、著しく良好な可使時間が達成できることが、予期せず見いだされた。好ましくは、水の量は、有効量において、水を含まない同一組成の場合と比較して、ゲル化時間を少なくとも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、特に好ましくは少なくとも24時間、48時間、または少なくとも10%、50%または100%増加させるように選択される。

【0039】

成分E

乾燥時の厚みが少なくとも70、80、90、または100超、および特に少なくとも125マイクロメートルある厚い塗工層の調製に関して、架橋組成物は、好ましくは、たれ抑制剤（SCA）も含有する。RMA硬化で用いられる低温硬化条件では、良好な表面および光学的性質を得る観点から、SCAの選択は特に重要である。曇りの少ない適切なSCAは、欧州特許第0198519号（特許文献2）に記載されている。欧州特許第0198519号は、揺変性塗料組成物を記載しており、この組成物は（1）結合剤、および（2）粒子径が0.01～50ミクロンの中実粒子状の二尿素たれ抑制剤0.1～30重量%を含有し、二尿素たれ抑制剤は、（a）対称な脂肪族または同素環ジイソシアン酸化合物と（b）少なくとも第一級アミノ基およびエーテル基を含有するモノアミンまたはジアミンとの反応生成物である。欧州特許第0192304号（特許文献3）は、イソシアヌル酸化合物に基づく適切なSCAを記載している。

【0040】

低温での使用に好適なSCAは、欧州特許第1641887号（特許文献4）および欧州特許第1641888号（特許文献5）に記載されている。それらは、レオロジー調節剤（SCA）であって、1種以上のポリイソシアン酸化合物と1種以上のモノアミンとの反応により、または1種以上のポリアミンと1種以上のモノイソシアン酸化合物との反応によりポリ尿素化合物を形成させることで得ることができるものであり、ただしモノアミ

ンまたはポリアミンあるいはモノイソシアン酸化合物またはポリイソシアン酸化合物のうち少なくとも1種は、ラセミ混合物ではなく光学活性体であり、アミンまたはイソシアン酸基に隣接する不斉炭素原子を有する。

【0041】

特に好適なSCAは、欧州特許第1902081号（特許文献6）に記載されている。欧州特許第1902081号は、揺変剤SCAを記載しており、このSCAは、第一のポリイソシアン酸化合物と第一のアミンによる第一のポリ尿素反応生成物、および第二のポリイソシアン酸化合物と第二のアミンによる、第一の反応生成物のコロイド粒子の存在下で沈殿した、第一のポリ尿素反応生成物とは異なる第二のポリ尿素反応生成物を含む。このSCAを実施例で用いる。欧州特許第1838747号（特許文献7）は、融点の異なる2種のSCAのブレンドを記載している。

10

【0042】

SCAは、好ましくは供与体樹脂中に形成されるが、*in-situ*でのイソシアン酸化合物とアミン化合物との反応により受容体樹脂組成物中に形成されることも可能である。

【0043】

架橋組成物は、溶媒を含むことができる。CO₂ブロック解除触媒系に関して、本発明者らは、さらに、架橋性組成物において溶媒の少なくとも一部が第一級アルコール溶媒であると、可使時間において利点が発揮され得ることを見いだした。溶媒は、非アルコール溶媒とアルコール溶媒の混合物であってもよい。好ましくは、アルコールは、架橋性組成物の全重量に対して、少なくとも1重量%、好ましくは2重量%、より好ましくは3重量%、特に好ましくは少なくとも5重量%、さらにより好ましくは少なくとも10重量%、またVOCの制約の観点から、好ましくは最大で45重量%、好ましくは最大で40重量%、特に好ましくは30重量%未満の量で存在する。

20

【0044】

アルコール溶媒は、好ましくは1種以上の第一級アルコール、より好ましくは炭素原子を1~20個、好ましくは1~10個、より好ましくは1~6個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、およびブチルグリコールからなる群より選択される。

【0045】

まとめると、本発明による架橋性組成物は、以下を含む：

- a. 活性メチレンまたは活性メチン中に少なくとも2つの酸性プロトンC-Hを持つ成分Aを5~95重量%、および
- b. 少なくとも2つの活性不飽和基を持つ成分Bを5~95重量%（架橋性組成物の全重量に対する重量%）、ならびに
- c. 成分Aと成分BとのRMA反応を活性化することができる塩基性触媒を含有するかまたは発生し得る触媒系Cを、0.0001~0.5meq/g固形分のレベル、
- d. 成分Dを、成分Cにより発生した塩基に対して少なくとも50モル%であり、かつ好ましくは成分A由来の活性C-H基の30モル%未満である量、
- e. 随意に、たれ抑制剤（SCA）、
- f. 随意に、溶媒を、好ましくは第一級アルコールを少なくとも1重量%含有する溶媒を0.1~80重量%（好ましくは45重量%未満）
- g. 随意に、水を少なくとも0.5重量%。

40

【0046】

架橋性組成物が2K組成物であり、実際の使用時の直前に初めて形成されることを考慮すると、本発明は、本発明による組成物を製造するためのパーツからなるキットにも関し、本キットは、成分Aおよび成分Bを含むパーツ1ならびに成分CおよびDを含むパーツ2を含むか、または成分A、成分B、および成分Dを含むパーツ1ならびに成分Cを含むパーツ2を含む。

【0047】

50

本発明はまた、特に、乾燥時の厚みが少なくとも50、好ましくは少なくとも60、75、100、およびより好ましくは少なくとも125マイクロメートルである厚い塗工層を調製するための、RMA架橋性組成物のオープンタイムを改善するための、および得られる組成物硬化体、特に塗装の外観および硬度を改善するための、RMA架橋性組成物への添加剤としての、上記のと通りの成分Dの使用に関する。

【0048】

そのような架橋性組成物において、成分Dの性質および量は、選択した塗布および硬化条件において、成分Dを含まない同一組成と比較した場合に、変換レベルが30%に達するのにかかる時間を、少なくとも3分、好ましくは5分、より好ましくは10分、好ましくは60分未満、より好ましくは30分未満長くするように選択される。

10

【0049】

本発明はまた、塗料組成物、膜、またはインクの製造方法における本発明による架橋組成物の使用、ならびに本発明による架橋組成物を含む塗料組成物、膜、またはインク、およびさらに特定用途向き添加剤、例えば、1種以上の塗装添加剤（顔料、共結合剤、溶媒など）を含む塗料組成物、インク、または膜に関する。RMA架橋性塗料組成物および特に本明細書中厚層用途で記載される厚層調製用組成物は、基板、特に鋼などの金属基板に対する接着促進剤としてアミノシランを含有すると好ましいことが見いだされた。驚いたことに、0.1~2重量%という極少量、さらには1.5、1%、または0.5重量%未満（架橋性組成物の全重量）であってさえも高い接着促進性が観測された。

20

【0050】

本発明はまた、完全硬化乾燥時の厚みが少なくとも70、75、80、または100、およびより好ましくは少なくとも125マイクロメートルであり、かつ得られる組成物硬化体が良好な表面外観および硬度を有する塗工層の製造プロセスにも関し、本プロセスは、成分A、B、Dと触媒Cを使用直前に混合して本発明による塗料組成物を形成させること、基板に塗料組成物を塗布して層とすること、および0~60℃の温度でその層を硬化させることを含む。

【実施例】

【0051】

スクシンイミド実施例

上記の本発明のより全般的な説明は、以下の具体的な実施例によりさらに説明されるが、これらは例示にすぎない。

30

【0052】

分子量は、THFを用いたGPCで測定し、ポリスチレン換算重量で表した。

【0053】

粘度は、ティー・エイ・インスツルメント社のAR2000レオメータでコーンとプレートの一式（コーンは4cmで1°）を用いて1Paの応力にて測定した。

【0054】

管および球を用いる可使時間決定法：2つの印が5cm間隔をあけて付けられている平底試験管（内径15mm、長さ12.5cm）に、塗料20mlを入れる。直径8mmの鋼球を加え、試験管をスナップ式の蓋で閉じる。試験管を10°傾けた状態に保ち、鋼球を試験管の壁にそって転がせる。2つの印の間を転がるのに要した時間を粘度の目安として採用する。粘度が2倍になるのに要した時間を可使時間として採用する。必要な場合は、この時間は、2つの測定の線形補間から計算する。この方法は、着色配合物の場合に用いられた。透明配合物の場合は、ガラスの試験管（長さ12cm、径13mm）に、直径12mmのステンレス鋼球および試験しようとする配合物を入れ、上部にごくわずかな空間を残して密閉した。試験管を垂直に傾けて、球が5cmの距離を落ちて行くのにかかった時間を記録した。2回測定して平均を求めた。

40

【0055】

乾燥記録装置の乾燥時間：記録装置の乾燥時間を求めるため、ガラスパネルに、ドクターブレードを用いて90μの間隔を空けて塗料を塗布した。乾燥時間は、Gardco電

50

子式乾燥時間記録装置DT-5020型を用い、1サイクル60分に設定して測定した。タッチペンが膜に目に見える痕跡を残さなくなった時間を、乾燥時間として記録した。

【0056】

TNO（オランダ応用化学研究機関）式綿ボール乾燥時間：いわゆるTNO方法に従い綿ウールの小塊を用いてダストドライ時間および不粘着性時間を測定した。ダストドライ時間は、塗料表面に小塊を落として10秒放置してから小塊を吹き飛ばしたときに、塗料表面に綿ウールがまったく残っていないようになるまでにかかる時間を意味する。不粘着性時間については、同様に行なうが、ただしこの場合は小塊に10秒間1kgの加重をかける。

【0057】

ペルゾーツ式硬度測定：ペルゾーツ振り子硬度は、23℃および相対湿度55±5%に調節した室内で測定した。硬度は、ASTMD4366に記載されるとおり承認されたペルゾーツ振り子を用いて測定する。層の厚みに勾配があるパネルについては、硬度は、複数箇所測定し、対応する層の厚みを測定する。必要な場合は、特定の層の厚みにおける硬度は、2つの異なる層の厚みでの測定の線形補間から計算する。層の厚みはフィッシャー・インストルメンツ社のPermascope MP40E-Sで測定した。

【0058】

噴射した着色塗料の光学評価：塗料を、デビルビススプレーガンにノズルFF-1.4を付け、気圧3.5barで噴射した。塗料は、噴射されて55×10cmのスチールパネルの表面全体を覆う連続層を形成した。次の層は、右端から10cm空けて噴射して形成させた。右に動きながら複数の層を重ねていったことで、左から右へと層の厚みの勾配が構築された。各塗膜は、23℃、45%RHで水平なまま乾燥させた。層の厚みは、フィッシャー・インストルメンツ社のPermascope MP40E-Sで測定した。層の厚みが100μmのところ、デジタルカメラを取り付けたオリンパスSZX10顕微鏡（倍率1倍）で画像を撮影した。

【0059】

ウェーブ・スキャン分析：上記のとおりのパネルを、Byk instruments社のウェーブ・スキャンIIを用いて分析した。データは、Byk製Autochartソフトウェアを使用して保存した。厚み勾配に対して垂直方向で分析を行なった。この装置では、小さな半導体レーザーの光が試料表面で60°の角度で反射され、反射光は反射角（反対の60°）で検出される。測定中、「ウェーブ・スキャン」を、約10cmのスキャン長にわたって試料表面を横断させ、0.027mmごとのデータ点で記録される。試料の表面構造は、半導体レーザーの光を変調させる。信号は、0.1～30mmの範囲で5つの波長範囲に分割され、機械的フィルタリングで処理される。5つの範囲のそれぞれについて、特性値（Wa0.1～0.3mm、Wb0.3～1.0mm、Wc1.0～3.0mm、Wd3.0～10mm、We10～30mm）ならびに代表的なウェーブ・スキャンの値の長波（LW、約1～10mm）および短波（SW、約0.3～1mm）を計算する。値が低いことは滑らかな表面構造を意味する。さらに、LED光原を、ウェーブ・スキャンDOIに設置し、開口部を通して表面を20°の角度で照射する。散乱光を検出し、いわゆるくすみ値（du、<0.1mm）を測定する。短波範囲の3つの値Wa、Wb、およびduを用いて、DOI値を計算する。（Osterhold e. a., Progress in Organic Coatings, 2009, vol. 65, no 4, pp. 440-443（非特許文献2）を参照）。

【0060】

実験で使った化学物質について以下の略称を用いた：DiTMPTAはジ（トリメチロールプロパン）テトラアクリレート（Aldrichから入手（MW=466g/mol））であるか、またはSartomer SR355（Sartomerから購入）を用いた；Disperbyk 163は、Bykが市販している分散剤である；Byk 310および315は、Bykが市販している添加剤である；Kronos 2310は、Kronosが市販しているTiO₂顔料であり、TBAHは、水酸化テトラブチルア

10

20

30

40

50

ンモニウムであり、BuAcは酢酸ブチルであり、MEKはメチルエチルケトン（２－ブタノン）であり；EtAcAcはアセト酢酸エチルであり；DECは炭酸ジエチルであり；IPAはイソプロパノールであり；RTは室温である。

【0061】

マロン酸ポリエステルAの調製 ラシヒリングを詰めた蒸留塔を取り付けた反応器に、ネオペンチルグリコール17.31mol、ヘキサヒドロフタル酸無水物8.03mol、およびブチルスズ酸0.0047molを入れた。窒素下240℃で、混合物を重合させて0.2mg KOH/gの酸価にした。混合物を130℃に冷却し、マロン酸ジエチル10.44molを加えた。反応混合物を170℃に加熱し、エタノールを減圧除去した。ほぼ無色の物質を冷却し、酢酸ブチル420gで希釈して、固形分90%とした。最終的に得られる樹脂は、酸価が0.3mg KOH/g 固形分、OH価が20mg KOH/g 固形分、重量平均分子量が3400Daであった。

10

【0062】

触媒溶液C1

TBAH溶液（40%水溶液）59.4gをDEC13.5g（RTで一晩反応させる）、共溶媒としてのイソプロパノール14.5gと反応させ、続いて対応するエトカーボネート化学種を発現させることにより、触媒溶液を調製した。滴定から、触媒のブロック化が完了したこと、およびブロックされた塩基の濃度が0.83meq/g 溶液であることが示された。

20

【0063】

触媒溶液C2

45%TBAH水溶液43.6gに、イソプロパノール36.6gおよびDEC60gを加えた。一晩攪拌後、混合物をろ紙で濾過した。滴定から、触媒Cは、溶液1グラムあたりブロックされた塩基を0.52meq含有していることが示された。

【0064】

比較例配合物1、実施例配合物1～4

マロン酸基供与体樹脂A、アクリロイル供与体樹脂としてのDiTMPTA、および提示する量のスクシンイミドを基に配合物を調製し、MEK/BuAcの体積比率1：1混合物で希釈して、粘度を160mPasにした。希釈物を、一定量の触媒溶液C1と混合した。表Aに、組成全体の詳細を示す。触媒量は、50μeq/g 固形分であり、水のレベルは1.8重量%であり、イソプロパノールは0.7重量%であり、エタノールのレベルは0.2重量%と見積もられる。

30

【0065】

表A

【0066】

【表1】

番号	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
マロン酸エステルA/g	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
di-TMPTA/g	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
スクシンイミド/mg	0	149	174	199	298
触媒上のスクシンイミドのモル%	0	150	175	200	300
MEK/BuAc (1:1)/g	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
触媒C1/g	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

40

【0067】

これらの配合物のうち、膜の場合の室温での乾燥挙動が乾燥膜が70～75μ程度の厚

50

みになるものについて、続いてTNO式綿ボール乾燥試験を行い、そしてペルゾーツ振り子硬度発現を求めた。これらの結果も表Bに示す。

【0068】

表B

【0069】

【表2】

番号	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
触媒上のスクシンイミドのモル%	0	150	175	200	300
TNO乾燥法					
ダストドライ (分)	10'	25'	25'	30'	65'
不粘着性 (分)	10'	30'	30'	35'	70'
室温放置後のペルゾーツ硬度 (秒) :					
4時間後	31			107	132
1晩後	42			126	152
1週間後	66	131	137	146	231

【0070】

表から以下を見てとることができる。比較例1は非常に速い乾燥を示すものの、おそらく溶媒が系中に閉じ込められるため実際のペルゾーツ硬度レベルは低い。そのうえ、この比較例1の外観は良くない。スクシンイミドを低レベル（使用した触媒のレベルよりわずかに高いだけ）で添加すると、乾燥がいくらか遅くなるのがわかるが、依然として乾燥時間は速いとみなされるものである。しかしながら、ペルゾーツ硬度の発現が大いに改善されることも観測できる。同時に、スクシンイミドを用いる実施例の膜は、比較例1よりも優れた外観を示す。

【0071】

実施例配合物5～7、および比較例配合物2～3を、表C（量はグラム単位）にまとめるとおりの組成を有する着色塗料として調製した。

【0072】

表C

【0073】

【表 3】

番号	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2	比較例 3
Sartomer SR 355	38. 1 9	38. 1 9	38. 1 9	38. 1 9	39. 1 9
Disperbyk 163	2. 39	2. 39	2. 39	2. 39	2. 39
Kronos 2310	80. 1 2	80. 1 2	80. 1 2	80. 1 2	80. 1 2
マロン酸ポリエステルA	58. 7 0	67. 6 9	67. 6 9	58. 7 0	67. 6 9
Sartomer SR 355	4. 22	1. 15	1. 15	4. 22	4. 22
EtAcAc	4. 81	0. 00	0. 00	4. 81	0. 00
Byk 310/315 [質量比1:4]	0. 60	0. 60	0. 60	0. 60	0. 60
スクシンイミド	0. 79	0. 79	1. 58	0. 00	0. 00
BuAc	2. 52	2. 52	2. 52	2. 52	2. 52
MEK	7. 20	7. 20	7. 20	7. 20	7. 20
触媒溶液C2	9. 34	9. 34	9. 34	9. 34	9. 34
記録装置乾燥時間 (分)	14	15	44	4. 3	8
可使時間 (分)	39	35	37	17	29
24時間後のペルゾーツ 硬度 (秒) (50mu乾燥 膜)	147	147	145	85	66

【0074】

これらの着色塗料の可使時間を測定し、そしてこれらの着色塗料をガラスパネルに塗った場合の乾燥時間を乾燥記録装置で求めた。また、これらの塗料を、鋼製パネルに噴射塗布して、膜厚に勾配のあるパネルとした。室温で24時間硬化後、乾燥膜厚50muでのペルゾーツ硬度を求めた。これらのパネルにおける乾燥膜厚約100muでの生成塗装の顕微鏡画像を撮影した（付属書：写真）。また、これらの着色塗料の可使時間を測定した。結果を表Cにまとめる。

【0075】

比較例3と実施例6および7の比較から、スクシンイミドを配合物に加えると、ペルゾーツ硬度の発達にとって明らかに有利であり、可使時間にもいくぶん有利であることが見てとれる。スクシンイミドのレベルを上げた実施例7は、乾燥時間の顕著な増加を示したが、それでもこの44分という値は、依然として良好な値として許容できるとみなすことができる。実施例6および7を用いたパネルの外観は、顕微鏡画像から判断できるとおり、比較例3を用いたパネルの外観よりはるかに優れており、比較例3は非常に多くの欠陥を示す（付属書：写真）。

【0076】

同様な結論を、こんどは、RMA供与基としてマロン酸基の他にアセト酢酸基を持つ配合物に基づくものである、実施例5と比較例2の比較から導きだすことができる。実施例5（スクシンイミドが添加されている）は、比較例2（スクシンイミドを含有しない）よりも、高いペルゾーツ硬度、良好な可使時間、および良好な外観（付属書：写真）を示す。

【0077】

実施例 8 は、上記（例えば、5～7）と同様に調製および評価を行なった。組成および結果を以下の表 D（量はグラム単位）に示す。1、2、4-トリアゾールがさらに存在すると（実施例 6 と比較した場合）、他の利点はそのままに、可使時間が顕著に改善されることが見てとれる。

【0078】

表 D

【0079】

【表 4】

番号	実施例 8
Sartomer SR355	38.19
Disperbyk 163	2.39
Kronos 2310	80.12
マロン酸ポリエステル A	67.69
Sartomer SR 355	1.15
EtAcAc	0.00
Byk 310/315 [質量比 1:4]	0.60
1、2、4-トリアゾール	0.96
スクシンイミド (s)	0.79
BuAc	2.52
MEK	7.20
触媒溶液 C 2	9.34
記録装置乾燥時間 (分)	16
可使時間 (分)	70
24 時間後のペルゾーツ硬度 (秒) (50 m u 乾燥膜)	147

【0080】

実施例配合物 9 および 10、ならびに比較例配合物 4 および 5 を配合し、同様な系列ごとに評価したが、ここではウェーブ・スキャン分析も含めることで外観の品質の定量的表示を得た。組成および結果を表 E（量はグラム単位）に示す。

【0081】

表 E

【0082】

10

20

30

【表 5】

番号	実施例 9	実施例 10	比較例 4	比較例 5
Sartomer	19.07	19.07	19.07	19.07
Disperbyk 163	1.19	1.19	1.19	1.19
Kronos 2310	40.01	40.01	40.01	40.01
マロン酸ポリエステルA	29.35	33.85	29.35	33.85
Sartomer SR 355	2.11	0.58	2.11	0.58
EtAcAc	2.41	—	2.41	—
Byk 310/315 [質量比1:4]	0.30	0.30	0.30	0.30
スクシンイミド	0.40	0.40	—	—
BuAc	1.26	1.26	1.26	1.26
MEK	3.60	3.60	3.60	3.60
触媒溶液C2	4.67	4.67	4.67	4.67
50 μ でのペルゾーツ硬度 (秒)	122	125	97	93
層の厚み (μ)	51	56	58	58
du (くすみ)	6.30	6.40	8.80	11.30
長波	3.80	1.90	5.30	7.80
短波	2.20	6.40	18.20	24.10
DOI (Dorigon)	94.10	93.90	91.50	88.40
層の厚み (μ)	92	93	92	86
du (くすみ)	5.90	8.70	11.60	23.40
長波	1.00	3.70	11.50	25.10
短波	9.50	24.90	29.70	60.60
DOI (Dorigon)	94.10	90.20	88.10	74.90

【0083】

実施例配合物 9 は、比較例配合物 4 と比較可能であり、実施例配合物 10 は、比較例配合物 5 と比較可能である。それらの違いは少量のスクシンイミドが存在するか否かである。これらの比較両方から、スクシンイミドが存在すると、ペルゾーツ硬度の改善だけでなく、長波および短波で見た粗さ具合、くすみ、および DOI の値に顕著な改善がもたらされると結論づけることができる。

【0084】

実施例 11 変換速度における影響

系中でのアクリロイルの変換は、アクリロイルの特徴である 809 cm^{-1} のバンドに注目することで FTIR により追跡可能である。FTIR で追跡することにより、全変換における添加スクシンイミドの影響を可視化することができる。比較例 1 (スクシンイミドを含まない) および実施例配合物 1 (固形分に対し 150% のスクシンイミドを含む) の組成にしたがって 2 種類の系を配合した。図 1 は、これらの系を ATR 結晶の頂部に塗布した後の系の変換を比較するものである。IR 光線は、基板に近い最深層まで探査する。スクシンイミドを含まない配合物では初期の変換は速いが、これは、溶媒の捕捉および外観に問題を生じる可能性をもたらすものでもある。スクシンイミドを加えると、それがたとえ非常に低レベルであっても、初期の変換に顕著な遅延をもたらすことが見てとれる、と同時に、この初期の遅延期間後、変換速度は加速され、その結果、この初期遅延後にも関わらず速い硬化速度でより高い変換率に向かうことを示す。

【0085】

実施例 12 スクシンイミドのマイケル付加反応性の決定

アクリル酸ブチル 42 グラムとメタノール 42 グラムを混合し、そこにスクシンイミド

5 グラム (50.5 mmol) を溶解させ、そのまま、または強塩基 (1.12 meq / g の水酸化テトラブチルアンモニウムメタノール溶液 9.82 グラム、1.1 meq) を加えてから、室温に維持する。続いて、試料を採取して、時間の関数としてスクシンイミド濃度を決定し、既知の過剰量の HCl 水溶液で中和し、そして KOH 溶液で逆滴定する。塩基による開始がない場合、この溶液中のスクシンイミド N-H は、2 週間の間、ほとんど減少しないことが観測される。塩基を加えた場合、スクシンイミド濃度は、以下の表 F に示すとおり、時間とともに減少することがわかる。スクシンイミド濃度は、使用量に基づく理論レベルに対する % で表される。

【0086】

表 F

【0087】

【表 6】

時間 (分)	残存スクシンイミド (%)
3	99
30	87
60	77
120	60
180	48

10

【0088】

この触媒レベル ([スクシンイミド] / [塩基] = 5) では、スクシンイミドの酸性プロトンの 25% が消費されて失われるのに約 1 時間かかる。これらの条件下では、マロン酸ジエチル (スクシンイミドの代わりに) はアクリル酸化合物とものと速く反応するだろう。

【0089】

厚層実施例

可使時間測定：2 つの印が 5 cm 間をあけて付けられている平底試験管 (内径 15 mm、長さ 12.5 cm) に、塗料 20 ml を入れる。直径 8 mm の鋼球を加え、試験管をスナップ式の蓋で閉じる。試験管を 10° 傾けた状態に保ち、鋼球を試験管の壁にそって転がせる。2 つの印の間を転がるのに要した時間を粘度の目安として採用する。粘度が 2 倍になるのに要した時間を可使時間として採用する。必要な場合は、この時間は、2 つの測定の線形補間から計算する。この方法は、着色配合物の場合に用いられた。

30

【0090】

乾燥時間：記録装置の乾燥時間を求めるため、ガラスパネルに、ドクターブレードを用いて 90 μ の間隔を空けて塗料を塗布した。乾燥時間は、Gardco 電子式乾燥時間記録装置 DT-5020 型を用い、1 サイクル 60 分に設定して測定した。触針が膜に目に見える痕跡を残さなくなった時間を、乾燥時間として記録した。

【0091】

粘度測定：樹脂の粘度は、Physica MCR 300 粘度計で測定コーン CP 50-1 を用いて 23 °C で測定した。

40

【0092】

ペルゾーツ式硬度測定：ペルゾーツ振り子硬度は、23 °C および相対湿度 55 ± 5% に調節した室内で測定した。硬度は、ASTM D 4366 に記載されるとおり承認されたペルゾーツ振り子を用いて測定する。層の厚みに勾配があるパネルについては、硬度は、複数箇所で測定し、対応する層の厚みを測定する。必要な場合は、特定の層の厚みにおける硬度は、2 つの異なる層の厚みでの測定の線形補間から計算する。

【0093】

記載される分子量は、GPC で測定したものであり、ポリスチレン換算重量で表した。

【0094】

50

実験で使用した化学物質について以下の略称を用いた：D i T M P T Aはジ（トリメチロールプロパン）テトラアクリレート（A l d r i c hから入手（MW = 466 g/mol））であるか、またはS a r t o m e r SR355（S a r t o m e rから購入）を用いた；D i s p e r b y k 163は、B y kが市販している分散剤である；B y k 310および315は、B y kが市販している添加剤である；K r o n o s 2310は、K r o n o sが市販しているT i O₂顔料である；T B A Hは、水酸化テトラブチルアンモニウムである；B u A cは酢酸ブチルであり、M E Kはメチルエチルケトン（2-ブタノン）である；E t A c A cはアセト酢酸エチルである；D E Cは炭酸ジエチルである；I P Aはイソプロパノールである；R Tは室温である。

【0095】

10

樹脂Aの調製

ラシヒリングを詰めた蒸留塔を取り付けた反応器に、ネオペンチルグリコール17.31mol、ヘキサヒドロフタル酸無水物8.03mol、およびブチルスズ酸0.0047molを入れた。窒素下240℃で、混合物を重合させて0.2mg KOH/gの酸価にした。混合物を130℃に冷却し、マロン酸ジエチル10.44molを加えた。反応混合物を170℃に加熱し、エタノールを減圧除去した。樹脂を冷却し、酢酸ブチル420gで希釈して、固形分90%とした。最終的に得られる樹脂は、酸価が0.3mg KOH/g固形分、OH価が20mg KOH/g固形分、重量平均分子量が3400Daであった。

【0096】

20

樹脂Bの調製

757gの樹脂Aに酢酸ブチル45gを加えた。混合物を攪拌しながら30℃にした。30℃で、（S）-1-フェニルエチルアミン（C h i P r o s（登録商標）ex B A S F）3.560gを加えた。漏斗を酢酸ブチル10グラムで洗い、この洗液も混合物に加えた。ジイソシアン酸ヘキサメチレン2.47グラムを酢酸ブチル16.2gに溶解させ、この溶液を漏斗から4分かけて滴下しながら激しく攪拌した（（S）-1-フェニルエチルアミンアミンとの反応により第一のたれ抑制剤（S C A）を形成させる）。温度は38℃に上昇した。漏斗を酢酸ブチル6.4gで洗い、この洗液も混合物に加え、攪拌を15分間続けた。続いて、ブチルアミン6.41グラムを加え（ジイソシアン酸ヘキサメチレンで第二のS C Aを形成させるため）そして漏斗を酢酸ブチル10gで洗った。ジイソシアン酸ヘキサメチレン5.06gを酢酸ブチル25.70gに溶解させ、この溶液を漏斗から15分かけて滴下しながら激しく攪拌した。温度は45℃に上昇した。漏斗を酢酸ブチル10gで洗い、この洗液も混合物に加えた。混合物を10分間攪拌し、ついで酢酸ブチル50で希釈した。混合物を攪拌しながら35℃に冷却した。最終的に得られる樹脂は、固形分含量が72.5%であった。樹脂の粘度は、1sec⁻¹で10Pas、および1000sec⁻¹で0.58Pasであった。

30

【0097】

触媒溶液C1

45%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液43.6gに、イソプロパノール36.6gおよび炭酸ジエチル60gを加えた。一晩放置後、混合物をろ紙で濾過し、ろ液にスクシンイミド14.5gを溶解させた。

40

【0098】

触媒溶液C2

テトラブチルアンモニウムスクシンイミド（S i g m a A l d r i c hから入手）54.6gをイソプロパノール45.4gに溶解させた。酸塩基滴定から、生成物の濃度は1.529meq/gであると示される。この触媒は炭酸塩触媒を含まない。

【0099】

触媒溶液C3

A触媒溶液C3は、触媒溶液C1のように調製したが、ただしスクシンイミドは省いた。

【実施例1】

50

【0100】

塗料1の調製

2.73gのDisperbyk 163の助けを借りて91.44gのKronos 2310を43.85gのSartomer SR355に分散させて、塗料1を作った。これに、29.94gの樹脂Aおよび46.17gの樹脂Bを加えた。続いて、4.82のSartomer SR355および5.5gのアセト酢酸エチル、0.14gのByk 310、および0.55gのByk 315を加えた。最後に塗料を酢酸ブチル4.02gおよびメチルエチルケトン9.37gで希釈した。258.26gの塗料1に11.58gの触媒溶液C1を攪拌して加えた。30×20cmで厚みが0.5mmの薄い鋼板に、直径1cmの穴を互いに2cm離して12個あけ、この板に混合物を噴射した。塗料は、層の厚みを厚くしながら噴射した。噴射後、板を垂直に維持した。塗料は、噴射により150ミクロンまで厚くしても、穴の周囲に涙滴をつくらない曇りのない膜とすることができた。

【実施例2】

【0101】

塗料2の調製

塗料2は、塗料1と同様にして、ただし46.17gの樹脂Bを丸ごと39.38gの樹脂Aと6.78gの酢酸ブチルの混合物に置き換えて調製した。そのため塗料2は、樹脂Aしか含有せず、その結果、SCAを含有していない。同様なやり方で触媒C1を加え、同様なやり方で塗料2を噴射した。塗料は、150ミクロンまで厚くしても曇りのない膜とすることができたが、層の厚みが50ミクロンになると深刻な涙滴が生じるようになった。

【実施例3】

【0102】

塗料3の調製

塗料3は、塗料2と同様にして、ただし塗料100gに1.6gの触媒溶液C2を加えて調製した。この塗料は、厚みが150ミクロンになっても、乾燥すると曇りもしわもない膜になった。層の厚みが50ミクロンになると涙滴が生じるようになった。

【0103】

比較例：塗料CE1の調製

比較塗料CE1は、塗料2と同様にして、ただしアセト酢酸エチルのかわりに4.5gの樹脂Aを用いて調製した。塗料CE1に4.16gの触媒溶液C3を加え、塗料1と同様な様式で噴射した。層の厚みが50ミクロンになると塗料の涙滴が生じるようになっただけでなく、層の厚みが60ミクロン以上では明らかにしわが寄った。

【0104】

塗料組成物および触媒溶液まとめ

【0105】

10

20

30

【表 7】

	アセト酢酸 化合物	スクシンイ ミド	SC A	外観
塗料 1	有り	有り	有り	150 μ mまでしわなし、たれなし
塗料 2	有り	有り	なし	150 μ mまでしわなし、50 μ mから たれ発生
塗料 3	有り	TBAース クシンイミ ド	なし	150 μ mまでしわなし、50 μ mから たれ発生
CE 1	なし	なし	なし	60 μ mからしわ発生、50 μ mからた れ発生

10

【実施例 4】

【0106】

配合物を調製し、b o n d e r パネルに噴射塗布して、R Tで乾燥させた。パネルの外観をB y k ウェーブ・スキャン装置で分析した。以下の表に、組成データと合わせて、振子硬度（秒単位、1日後）および長波／短波数（小さいほど良い）を記載する。触媒溶液はC-1と同様であり、濃度が0.7 meq / gであった。用いた希釈剤は、酢酸ブチルとMEKの1：1（重量比）混合物であった。外観に対する本発明による配合物の有利な効果が見てとれる。

20

【0107】

【表 8】

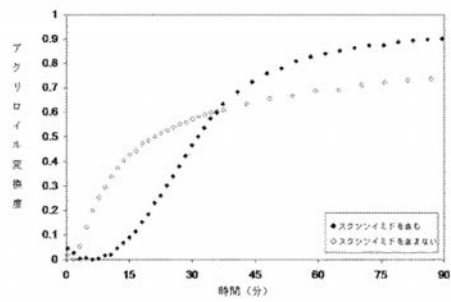
		比較例	A	B	C	D	E
Sartomer SR355		177.0	175.3	172.3	171.9	171.2	170.5
Disperbyk 163		11.1	11.0	10.8	10.8	10.7	10.7
Kronos 2310		371.0	367.7	361.3	360.5	359.0	357.5
樹脂A		298.0	218.7	237.0	236.5	235.5	234.5
SCA樹脂B		0.0	91.1	98.8	98.6	98.2	97.8
Sartomer SR355		17.0	16.8	5.7	5.7	5.7	5.7
EtAcAc		16.5	16.4	0.0	0.0	0.0	0.0
Byk 310/315 [1:4]		2.8	2.8	3.0	3.0	3.0	3.0
スクシンイミド		0.0	4.3	4.2	4.2	4.2	4.2
ベンゾトリアゾール		0.0	0.0	2.2	4.4	8.6	12.5
MEK		33.0	33.1	36.0	35.9	35.8	35.6
BuAc		11.7	11.6	12.6	12.6	12.5	12.5
PrOH		5.6	5.5	6.0	6.0	6.0	5.9
希釈剤		46.2	45.9	50.0	49.9	49.7	49.5
触媒溶液 (0.7 meq/g)		25.0	24.7	23.2	23.2	23.1	23.0
層の厚み (μm)		75	73.9	71.7	75	74.7	77.1
	ペルゾーツ硬度	50	134	127	128	124	130
	長波	17	2.4	5.5	4.5	3.8	2.9
	短波	35	11.7	17.9	15.5	9.8	8.5
層の厚み (μm)			144	142	143	143	150
	ペルゾーツ硬度		64	65	67	67	76
	長波		2.2	2.3	2.1	1.4	2.1
	短波		12	11.4	9.9	7.6	14.7

10

20

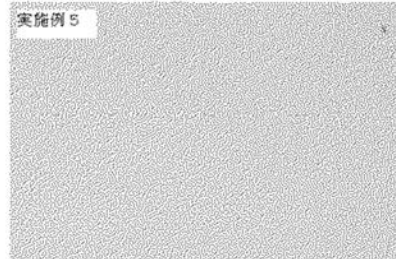
30

【図 1】

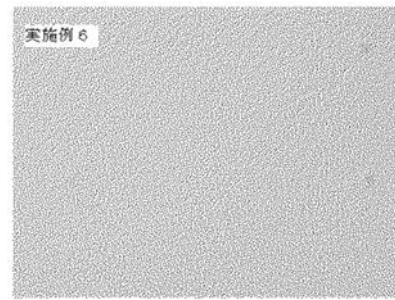


【図 2】

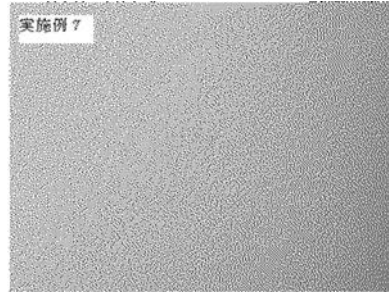
付属書：硬化塗料の写真



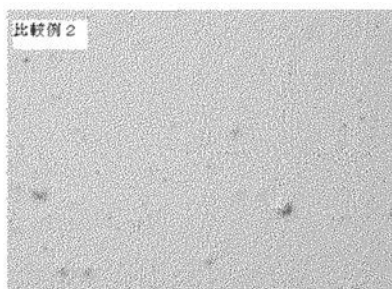
【図 3】



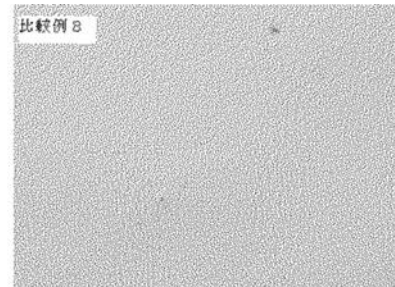
【図 4】



【図 5】



【図 7】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成29年1月12日(2017.1.12)

【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】

塗工層を作るための RMA 架橋性組成物であって、該組成物は、各自少なくとも 2 つの反応性基を有する反応性成分 A および反応性成分 B を含む少なくとも 1 種の架橋性成分を含み、該架橋性成分において、成分 A の該少なくとも 2 つの反応性基が活性メチレンまたは活性メチン基 (RMA 供与基) 中の酸性プロトン (C-H) であり、かつ成分 B の該少なくとも 2 つの反応性基が活性不飽和基 (C=C) (RMA 受容基) であることによって、真のマイケル付加 (RMA) 反応による架橋が達成され、該組成物はさらに、塩基触媒 (C)、A とは異なる性質であり触媒 C の作用下で同じく成分 B と反応し得るマイケル付加供与体である X-H 基含有成分 D (式中、X は、C、N、P、O、または S である)、およびたれ抑制成分 (E) を含み、

前記反応性成分 A は、マロン酸化合物またはアセト酢酸化合物であり、

前記 RMA 受容基 B は、アクリロイル基であり、

成分 D の X-H 基は、成分 A の C-H 基よりも酸性度が高く、成分 D の前記 X-H 基は、 pK_a (水性環境で決定して) は、成分 A の C-H 基の pK_a より、少なくとも 1 単位低いことを特徴とする架橋性組成物。

【請求項 2】

前記 RMA 供与基 A は、50% 超がマロン酸基に由来するものである、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

【請求項 3】

成分 D の前記 X-H 基は、 pK_a (水性環境で決定して) が、成分 A の C-H 基の pK_a より、2 単位低いことを特徴とする、請求項 1 から 2 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 4】

成分 D の前記 X-H 基の前記 pK_a は、13 未満である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 5】

成分 D は、以下の群

a. 活性メチレン、活性メチル、または活性メチン基中に C-H 酸性プロトン (X が C である) を有する成分 D (1)

b. N-H 酸性化合物 (X が N である) を含む成分 D (2)

からの 1 種以上の成分から選択される、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 6】

成分 D (1) はアセト酢酸化合物および／またはアセチルアセトンである、請求項 5 に記載の架橋性組成物。

【請求項 7】

N-H 基含有成分 D 2 は、Ar-NH-(C=O)-基、-(C=O)-NH-(C=O)-基の一部分として、または-NH-(O=S=O)-基の一部分として該 N-H 基を含有するか、または該 N-H 基の該窒素が複素環に含まれている複素環化合物である、請求項 5 に記載の架橋性組成物。

【請求項 8】

成分 D (2) は、イミド誘導体、ヒダントイン誘導体、スルホンアミド、N-H 基含有

複素環化合物の群から選択される、請求項 7 に記載の架橋性組成物。

【請求項 9】

前記イミド誘導体が、環状体、置換されたスクシンイミド、または、グルタルアミドである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 10】

前記ヒダントイン誘導体が、5, 5-ジメチルヒダントインである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 11】

前記スルホンアミドが、ベンゼンスルホンアミド、または、トルエンスルホンアミドである芳香族スルホンアミドである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 12】

前記 N-H 基含有複素環化合物が、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ピラゾール、ニトロイミダゾール、またはウラシルである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 13】

成分 D (2) は、スクシンイミド、トリアゾール、およびピラゾールの群から選択される、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 14】

成分 D (2) の前記 N-H 基は、触媒 C により発生する塩基の量に対して、少なくとも 50 モル % に相当する量で存在する、請求項 5 から 8 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 15】

成分 D (2) の N-H 基は、成分 A 由来の C-H 供与基に対して、30 モル % 以下に相当する量で存在する、請求項 5 から 14 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 16】

成分 D (1) の C-H 基は、5 ~ 50 モル % (全 RMA 供与体 C-H に対して) の量で存在する、請求項 5 から 15 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 17】

前記塩基触媒 C は、二酸化炭素二酸化炭素でブロックされた強塩基、および重炭酸化合物または炭酸水素置換の炭酸化合物を含む、請求項 1 から 16 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 18】

以下

a. 活性メチレンまたは活性メチン中に少なくとも 2 つの酸性プロトン C-H を持つ成分 A を 5 ~ 95 重量 %、および

b. 少なくとも 2 つの活性不飽和基を持つ成分 B を 5 ~ 95 重量 % (架橋性組成物の全重量に対する重量 %)、ならびに

c. 成分 A と成分 B との RMA 反応を活性化することができる塩基性触媒を含有するかまたは発生し得る触媒 C を、0.0001 ~ 0.5 meq / g 固形分のレベル、N-H 基含有成分 D 2 を、成分 D の X-H の量が、成分 C により発生する塩基に対して少なくとも 50 モル % となり、かつ成分 A 由来の C-H 活性基に対して 30 モル % 未満となるような量、

d. 随意に、C-H 含有成分 D (1) を、成分 D (1) の C-H 基が、5 ~ 50 モル % (全 RMA 供与体 C-H に対して) となるような量、

e. たれ抑制剤 E、

f. 随意に、第一級アルコールを少なくとも 1 重量 % 含有する溶媒を、0.1 ~ 80 重量 %、

g. 随意に、水を少なくとも 0.5 重量 %、

含む、請求項 1 から 17 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 19】

請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の組成物を製造するためのパーツからなるキッ

トであって、成分 A および成分 B を含むパーツ 1 ならびに成分 C および D を含むパーツ 2 を含むか、または成分 A、成分 B、および成分 D を含むパーツ 1 および成分 C を含むパーツ 2 を含む、キット。

【請求項 20】

塗料組成物、膜、またはインクを製造するための、請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物の使用。

【請求項 21】

請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の架橋組成物、およびさらに 1 種以上の塗料添加剤（顔料、共結合剤、溶媒）を含む、塗料組成物。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の塗料組成物を製造するプロセスであって、使用直前に架橋性成分 A および B と触媒 C を接触させることを含む、プロセス。

【請求項 23】

得られる組成物硬化体の表面外観および硬度が良好である塗工層の製造プロセスであって、該プロセスは、基板に請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物または請求項 21 に記載の塗料組成物を塗布して層とすること、および 10 ～ 60 °C の温度で該層を硬化させることを含む、プロセス。

【請求項 24】

得られる組成物硬化体の表面外観および硬度が良好である塗工層を調製するための、塗料における、RMA 架橋性組成物への添加剤としての、請求項 1 から 23 のいずれか 1 項に記載の成分 D の使用。

【請求項 25】

2 種以上の異なる X-H 基含有成分 D を含有する RMA 塗料添加剤混合物であって、該 X-H 基含有成分 D は、それぞれが、塩基触媒 C の作用下で、少なくとも 2 つの活性不飽和基（C=C）（RMA 受容基）を有する成分 B と反応し得るマイケル付加供与体であり、以下

a. 1 種以上の、活性メチレンまたは活性メチン基中に C-H 酸性プロトンを持つ成分 D1、および

b. 1 種以上の、N-H 含有成分 D2 を含む、成分 D1 とは異なる成分 D、を含む、RMA 塗料添加剤混合物。

【請求項 26】

以下、

a. 置換または無置換のアセト酢酸基またはアセトアセチル基含有成分の群から選択される成分 D1 を 1 種以上、および

b. Ar-NH-(C=O)-基、-(C=O)-NH-(C=O)-基の一部分として、または-NH-(O=S=O)-基の一部分として前記 N-H を含有するか、または該 N-H 基の該窒素が複素環に含まれている複素環化合物である成分 D の群から選択される成分 D2 を 1 種以上

を含む、請求項 25 に記載の RMA 塗料添加剤混合物。

【請求項 27】

各自少なくとも 2 つの反応性基を有する反応性成分 A および反応性成分 B を含み、成分 A の該少なくとも 2 つの反応性基は活性メチレンまたは活性メチン基（RMA 供与基）中の酸性プロトン（C-H）であり、かつ成分 B の該少なくとも 2 つの反応性基は活性不飽和基（C=C）（RMA 受容基）であり、かつ塩基性架橋触媒 C を含む RMA 架橋性塗料組成物による塗装の外観および硬度を改善する方法であって、該架橋性塗料組成物に請求項 25 または 26 に記載の添加剤混合物を加えることを特徴とする、方法。

【請求項 28】

請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の RMA 架橋性組成物の製造プロセスであって、以下の工程

a. 活性メチレンまたは活性メチン中に少なくとも 2 つの酸性プロトン C-H を持つ成

分 A を有機溶媒に溶かした溶液を用意する工程、および続いて

b. 該溶液に異方性コロイド粒子状の第一のポリ尿素生成物をもたらす工程であって、該工程は第一のポリイソシアン酸化合物および第一のアミンを混合し反応させて *in-situ* で異方性コロイド粒子状の該第一のポリ尿素を形成させることにより行なわれる、次いで

c. 工程 d) の前または後に、少なくとも 2 つの活性不飽和基を持つ成分 B (架橋性組成物の全重量に対する重量%) を混合する工程、および

d. 第二のポリイソシアン酸化合物および／または第二のアミンを混合して、該第一のポリ尿素生成物とは異なる第二のポリ尿素生成物を形成させる工程、該工程において、該第二のポリ尿素生成物は該第一反応生成物のコロイド粒子の存在下で沈殿する、次いで

e. 成分 A と成分 B との RMA 反応を活性化することができる塩基性触媒を含有するかまたは発生し得る触媒 C を、加える工程、

f. 随意に成分 D を加える工程、

g. 該プロセスにおいて、該組成物は、第一級アルコールを少なくとも 1 重量% 含有する溶媒を 0.1 ~ 80 重量% 含有し、

h. 随意に水を少なくとも 0.5 重量% 加える工程、を含む、プロセス。

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 1 月 16 日 (2017.1.16)

【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】

塗工層を作るための RMA 架橋性組成物であって、該組成物は、各自少なくとも 2 つの反応性基を有する反応性成分 A および反応性成分 B を含む少なくとも 1 種の架橋性成分を含み、該架橋性成分において、成分 A の該少なくとも 2 つの反応性基が活性メチレンまたは活性メチン基 (RMA 供与基) 中の酸性プロトン (C-H) であり、かつ成分 B の該少なくとも 2 つの反応性基が活性不飽和基 (C=C) (RMA 受容基) であることによって、真のマイケル付加 (RMA) 反応による架橋が達成され、該組成物はさらに、塩基触媒 (C)、A とは異なる性質であり触媒 C の作用下で同じく成分 B と反応し得るマイケル付加供与体である X-H 基含有成分 D (式中、X は、C、N、P、O、または S である)、およびたれ抑制成分 (E) を含み、

前記反応性成分 A は、マロン酸化合物またはアセト酢酸化合物であり、

前記 RMA 受容基 B は、アクリロイル基であり、

成分 D の X-H 基は、成分 A の C-H 基よりも酸性度が高く、成分 D の前記 X-H 基は、 pK_a (水性環境で決定して) は、成分 A の C-H 基の pK_a より、少なくとも 1 単位低いことを特徴とする架橋性組成物。

【請求項 2】

前記 RMA 供与基 A は、50% 超がマロン酸基に由来するものである、請求項 1 に記載の架橋性組成物。

【請求項 3】

成分 D の前記 X-H 基は、 pK_a (水性環境で決定して) が、成分 A の C-H 基の pK_a より、2 単位低いことを特徴とする、請求項 1 から 2 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 4】

成分 D の前記 X-H 基の前記 pK_a は、1.3 未満である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 5】

成分 D は、以下の群

a. 活性メチレン、活性メチル、または活性メチン基中に C-H 酸性プロトン (X が C である) を有する成分 D (1)

b. N-H 酸性化合物 (X が N である) を含む成分 D (2)

からの 1 種以上の成分から選択される、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 6】

成分 D (1) はアセト酢酸化合物および／またはアセチルアセトンである、請求項 5 に記載の架橋性組成物。

【請求項 7】

N-H 基含有成分 D 2 は、Ar-NH-(C=O)-基、-(C=O)-NH-(C=O)-基の一部として、または-NH-(O=S=O)-基の一部として該 N-H 基を含有するか、または該 N-H 基の該窒素が複素環に含まれている複素環化合物である、請求項 5 に記載の架橋性組成物。

【請求項 8】

成分 D (2) は、イミド誘導体、ヒダントイン誘導体、スルホンアミド、N-H 基含有複素環化合物の群から選択される、請求項 7 に記載の架橋性組成物。

【請求項 9】

前記イミド誘導体が、環状体、置換されたスクシンイミド、または、グルタルアミドである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 10】

前記ヒダントイン誘導体が、5, 5-ジメチルヒダントインである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 11】

前記スルホンアミドが、ベンゼンスルホンアミド、または、トルエンスルホンアミドである芳香族スルホンアミドである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 12】

前記 N-H 基含有複素環化合物が、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ピラゾール、ニトロイミダゾール、またはウラシルである、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 13】

成分 D (2) は、スクシンイミド、トリアゾール、およびピラゾールの群から選択される、請求項 8 に記載の架橋性組成物。

【請求項 14】

成分 D (2) の前記 N-H 基は、触媒 C により発生する塩基の量に対して、少なくとも 50 モル% に相当する量で存在する、請求項 5 から 8 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 15】

成分 D (2) の N-H 基は、成分 A 由来の C-H 供与基に対して、30 モル% 以下に相当する量で存在する、請求項 5 から 14 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 16】

成分 D (1) の C-H 基は、5 ~ 50 モル% (全 RMA 供与体 C-H に対して) の量で存在する、請求項 5 から 15 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 17】

前記塩基触媒 C は、二酸化炭素でブロックされた強塩基、および重炭酸化合物または炭酸水素置換の炭酸化合物を含む、請求項 1 から 16 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 18】

以下

a. 活性メチレンまたは活性メチン中に少なくとも 2 つの酸性プロトン C-H を持つ成

分 A を 5 ～ 95 重量 %、および

b. 少なくとも 2 つの活性不飽和基を持つ成分 B を 5 ～ 95 重量 %（架橋性組成物の全重量に対する重量 %）、ならびに

c. 成分 A と成分 B との RMA 反応を活性化することができる塩基性触媒を含有するかまたは発生し得る触媒 C を、 $0.0001 \sim 0.5 \text{ meq/g}$ 固形分のレベル、N-H 基含有成分 D₂ を、成分 D の X-H の量が、成分 C により発生する塩基に対して少なくとも 50 モル % となり、かつ成分 A 由来の C-H 活性基に対して 30 モル % 未満となるような量、

d. 随意に、C-H 含有成分 D（1）を、成分 D（1）の C-H 基が、5 ～ 50 モル %（全 RMA 供与体 C-H に対して）となるような量、

e. たれ抑制剤 E、

f. 随意に、第一級アルコールを少なくとも 1 重量 % 含有する溶媒を、0.1 ～ 80 重量 %、

g. 随意に、水を少なくとも 0.5 重量 %、

含む、請求項 1 から 17 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物。

【請求項 19】

請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の組成物を製造するためのパーツからなるキットであって、成分 A および成分 B を含むパーツ 1 ならびに成分 C および D を含むパーツ 2 を含むか、または成分 A、成分 B、および成分 D を含むパーツ 1 および成分 C を含むパーツ 2 を含む、キット。

【請求項 20】

塗料組成物、膜、またはインクを製造するための、請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物の使用。

【請求項 21】

請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の架橋組成物、およびさらに 1 種以上の塗料添加剤（顔料、共結合剤、溶媒）を含む、塗料組成物。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の塗料組成物を製造するプロセスであって、使用直前に架橋性成分 A および B と触媒 C を接触させることを含む、プロセス。

【請求項 23】

得られる組成物硬化体の表面外観および硬度が良好である塗工層の製造プロセスであって、該プロセスは、基板に請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の架橋性組成物または請求項 21 に記載の塗料組成物を塗布して層とすること、および 10 ～ 60 °C の温度で該層を硬化させることを含む、プロセス。

【請求項 24】

得られる組成物硬化体の表面外観および硬度が良好である塗工層を調製するための、塗料における、RMA 架橋性組成物への添加剤としての、請求項 1 から 23 のいずれか 1 項に記載の成分 D の使用。

【請求項 25】

2 種以上の異なる X-H 基含有成分 D を含有する RMA 塗料添加剤混合物であって、該 X-H 基含有成分 D は、それぞれが、塩基触媒 C の作用下で、少なくとも 2 つの活性不飽和基（C=C）（RMA 受容基）を有する成分 B と反応し得るマイケル付加供与体であり、以下

a. 1 種以上の、活性メチレンまたは活性メチン基中に C-H 酸性プロトンを持つ成分 D₁、および

b. 1 種以上の、N-H 含有成分 D₂ を含む、成分 D₁ とは異なる成分 D、を含む、RMA 塗料添加剤混合物。

【請求項 26】

以下、

a. 置換または無置換のアセト酢酸基またはアセトアセチル基含有成分の群から選択さ

れる成分 D 1 を 1 種以上、および

b. $\text{Ar}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-$ 基、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-$ 基の一部分として、または $-\text{NH}-(\text{O}=\text{S}=\text{O})-$ 基の一部分として前記 $\text{N}-\text{H}$ を含有するか、または該 $\text{N}-\text{H}$ 基の該窒素が複素環に含まれている複素環化合物である成分 D の群から選択される成分 D 2 を 1 種以上

を含む、請求項 2 5 に記載の RMA 塗料添加剤混合物。

【請求項 2 7】

各自少なくとも 2 つの反応性基を有する反応性成分 A および反応性成分 B を含み、成分 A の該少なくとも 2 つの反応性基は活性メチレンまたは活性メチン基 (RMA 供与基) 中の酸性プロトン ($\text{C}-\text{H}$) であり、かつ成分 B の該少なくとも 2 つの反応性基は活性不飽和基 ($\text{C}=\text{C}$) (RMA 受容基) であり、かつ塩基性架橋触媒 C を含む RMA 架橋性塗料組成物による塗装の外観および硬度を改善する方法であって、該架橋性塗料組成物に請求項 2 5 または 2 6 に記載の添加剤混合物を加えることを特徴とする、方法。

【請求項 2 8】

請求項 1 から 1 8 のいずれか 1 項に記載の RMA 架橋性組成物の製造プロセスであって、以下の工程

a. 活性メチレンまたは活性メチン中に少なくとも 2 つの酸性プロトン $\text{C}-\text{H}$ を持つ成分 A を有機溶媒に溶かした溶液を用意する工程、および続いて

b. 該溶液に異方性コロイド粒子状の第一のポリ尿素生成物をもたらす工程であって、該工程は第一のポリイソシアン酸化合物および第一のアミンを混合し反応させて *in-situ* で異方性コロイド粒子状の該第一のポリ尿素を形成させることにより行なわれる、次いで

c. 工程 d) の前または後に、少なくとも 2 つの活性不飽和基を持つ成分 B (架橋性組成物の全重量に対する重量%) を混合する工程、および

d. 第二のポリイソシアン酸化合物および／または第二のアミンを混合して、該第一のポリ尿素生成物とは異なる第二のポリ尿素生成物を形成させる工程、該工程において、該第二のポリ尿素生成物は該第一反応生成物のコロイド粒子の存在下で沈殿する、次いで

e. 成分 A と成分 B との RMA 反応を活性化することができる塩基性触媒を含有するかまたは発生し得る触媒 C を、加える工程、

f. 随意に成分 D を加える工程、

g. 該プロセスにおいて、該組成物は、第一級アルコールを少なくとも 1 重量% 含有する溶媒を 0.1 ~ 80 重量% 含有し、

h. 随意に水を少なくとも 0.5 重量% 加える工程、を含む、プロセス。

フロントページの続き

- (72)発明者 ブサー, アントニウス ヨハネス ウィルヘルムス
オランダ国 エヌエルー 7 0 3 1 ジーエヌ ウェール, ビークスウェグ 4 1
- (72)発明者 エルフリンク, ペトルス ヨハネス マリア デヴィッド
オランダ国 エヌエルー 5 8 1 3 ピーゼット ボックスメアー, タプイト 1 4
- (72)発明者 ティス, フェリー ルドヴィクス
ベルギー国 ビー 1 9 3 2 スティーブンスーウォルウェ, テニスラーン 1 6
- (72)発明者 デ ウォルフ, エルウィン アロイシウス コーネリウス アドリアヌス
オランダ国 エヌエルー 4 6 3 1 ピーピー ホーゲルハイデ, スポアバーン 2
- Fターム(参考) 4J029 AA02 AB01 AC05 AD01 AD02 AD03 AE11 BA10 CA03 CB04A
HB03A HB06 HD03 JC253 JC751 JF371 KE08 KH01
4J038 FA111 JA53 MA09 PA19