



米国公開特許公報 (A1)

【公報番号】 20200095452A1
 【公報発行日】 20200326
 【出願番号】 16581810
 【出願日】 20190925
 【IPC】 C09D133/12, C09D129/12, C09D133/26
 【優先権情報】
 【出願人情報】 SWIMC LLC(assignee)
 【発明者情報】 Tye Anthony J.

【発明の名称】 硬化性コーティング組成物

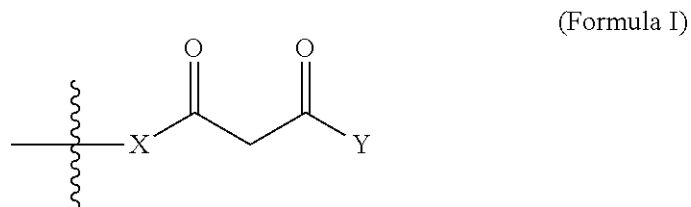
【要約】

本明細書に記載されるのは、コーティング、塗料、プライマー、トップコートなどのための2成分硬化性組成物である。本明細書の系は、生成物配合物中で使用される追加の添加剤の広い自由度を可能にする硬化性成分を含む。一態様では、組成物の硬化性成分は、 β -ジカルボニル基または1以上のジカルボニル官能基を有するポリマーまたはオリゴマーの第1成分を、触媒または開始剤および他の酸性組成成分の存在下で、1以上のアルキリデンマロネート官能基を有するポリマーまたはオリゴマーの別個の第2成分と組み合わせる。

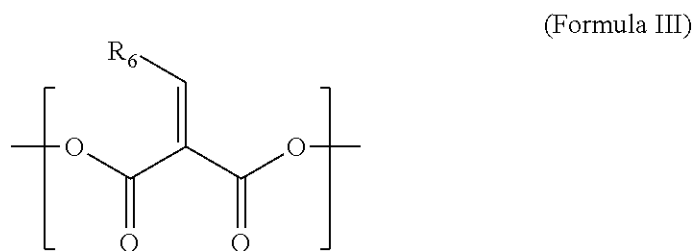
【請求の範囲】

【請求項1】

(i) 式I



(式中、Xはポリマーまたはオリゴマー主鎖に対する異種原子リンカーまたは有機基であり、Yは $-\text{OR}_1$ または $-\text{C}_4$ ヒドロカルビル基に対する $-\text{C}_1$ であり、そして R_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ヒドロカルビル基である)の構造を有するポリマーまたはオリゴマー上の部分により提供される1以上のジカルボニル官能基を有するポリマーまたはオリゴマーの第1硬化成分;(ii) 式III



(式中、 R_6 は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキルまたはアリールである)の構造により提供される1以上のアルキリデンマロネート官能基を有する別のポリマーまたはオリゴマーの第2硬化成分;および触媒または開始剤を含む硬化性組成物。

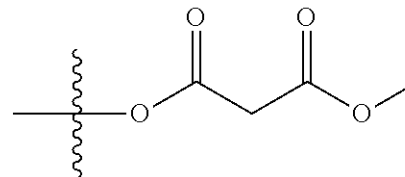
【請求項2】

前記硬化性組成物が、約12未満、約10未満、約8未満、約7未満、又は約6未満の pK_a を有する添加剤を含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

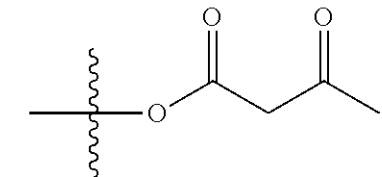
【請求項3】

前記ジカルボニル構造が、式Ia、式Ib、またはそれらの混合物の部分から選択される、請求項1に記載の硬化性組成物。thereof

(Formula Ia)



(Formula Ib)

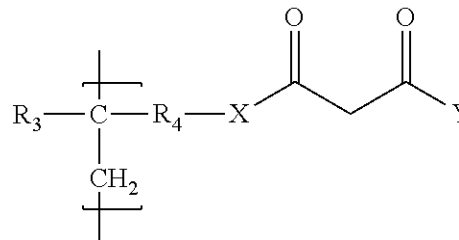


:

【請求項4】

前記第1の硬化成分が、式II

(Formula II)



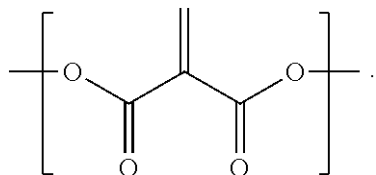
の構造を有するポリマーまたはオリゴマーである、請求項1に記載の硬化性組成物;式中、 R_3 は、水素または直鎖、分岐、もしくは環状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ヒドロカルビル基であり、 R_4 は、直鎖、分岐、もしくは環状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ヒドロカルビル連結基、または R_5 が $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直鎖、分岐、もしくは環状ヒドロカルビル基である $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_5-$ の構造のエステル基である。

【請求項5】

前記第1の硬化成分を形成するポリマーまたはオリゴマーを形成するモノマーが、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリル酸エステル、アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリル酸エステル、アセトアセトキシブチル(メタ)アクリル酸エステル、アセト酢酸アリル、2,3-ジ(アセトアセトキシ)メタクリル酸プロピル、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

前記第2の硬化成分の前記アルキリデンマロネート官能基が、以下のstructure



を有する、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項7】

前記ジカルボニル官能性を有するポリマーまたはオリゴマーが、アクリルモノマー単位、ビニルモノマー単位、ポリエステルモノマー単位、ポリカーボネートモノマー単位、ポリエポキシエステルモノマー単位、ポリウレタンモノマー単位、またはそれらの混合物をさらに含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項8】

前記アルキリデンマロネートモノマーを含む重合体またはオリゴマーは、ジエチルメチレンマロネートと1,4-ブタンジオールとの縮合生成物であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項9】

触媒または開始剤がポリマーまたはオリゴマーである、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項10】

前記触媒または開始剤が、グアニジン類、アミジン類、水酸化物、アルコキシド、酸化物と、第3級アミン、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩;アルカリ金属リン酸塩;アルカリ金属リン酸水素塩;ホスフィン、カルボン酸のアルカリ金属塩;アルカリケイ酸塩、テトラメチルグアニジン(TMG); 1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデカ-7-エン(DBU); 1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)ノナ-5-エン(DBN); 1,4-ジアザビシクロ(2.2.2)オクタン(DABCO); tert-ブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH); 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド;ナトリウムエトキシド;リン酸三カリウム、酸化カルシウムと、トリエチルアミン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸水素カリウム(一塩基性および二塩基性);トリフェニルホスフィン;トリエチルホスフィン、ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム、アクリル酸カリウム、オクタン酸カリウム、これらの組合せからなる群から選択される化合物またはポリマーである、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項11】

前記触媒又は開始剤が、約12以下、約10以下、又は約8以下のpKaを有する、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項12】

ポットライフおよび/または硬化特性を調整するために酸が添加される、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項13】

前記酸が、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、エチルヘキサン酸、又は、これらの組み合わせから選択される、請求項12に記載の硬化性組成物。

【請求項14】

有機顔料、無機顔料、又は、これらの組み合わせを更に含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項15】

前記有機顔料が酸性表面処理を有する、請求項14に記載の硬化性組成物。

【請求項16】

約3～約12、約3～約10、約3～約8、または約3～約7のうちの1つのpKaを有する成分をさらに含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項17】

硬化したときに、約24時間の周囲硬化後に約200回を超えるMEKダブルラブをさらに含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項18】

酸性表面処理を有する無機顔料をさらに含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項19】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤をさらに含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項20】

硬化性組成物が酸性表面を有する基材に適用される、請求項1に記載の硬化性組成物。

【詳細な説明】

[00001]

関連出願への相互参照。

[00002]

関連出願の相互参照本出願は、2018年9月26日に提出された米国仮出願第62/736,523号の利益を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

[00003]

発明の属する技術分野

[00004]

本出願は、一般に、二液型硬化性組成物に関し、特に、マイケル付加反応物に基づく二液型硬化性組成物に関する。

[00005]

従来の技術

[00006]

ポリウレタンは、発泡体、繊維、コーティングおよびシーラントにおいて広く使用されているポリマーのクラスである。コーティングの分野では、2成分ポリウレタンは、自動車用コーティングおよび塗料、建築用コーティングおよび塗料、航空宇宙用コーティング、トップコート、プライマー、タンクライナー、または缶コーティングに使用されることが多く、いくつかの用途を示唆している。ポリウレタンは、その強い物理的および/または化学的特性のために、そのような用途において広く使用されている。

[00007]

ポリウレタンは、イソシアネートとポリオールとの反応生成物を介して得られることが多い。イソシアネートは、トルエンジイソシアネート(TDI)、メチレンビスフェニルジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、ジイソシアネートジシクロヘキシルウレタン等を含む高反応性の低分子量化学物質のファミリーである。イソシアネートを使用するときの適切な取り扱いおよび安全性に関する懸念のために、複雑な取り扱い、貯蔵システム、および使用手順が、しば

しば、この原料を安全に利用するために必要とされる。例えば、イソシアネートを使用する場合には、適切な換気を有する閉鎖系のような工学制御がしばしば必要とされる。他の用途では、そのような材料を取り扱うときに、人工呼吸器および/または防護服などの特殊な機器が一般に推奨される。

[00008]

イソシアネートの使用および取り扱いに伴うさらなる複雑さを考慮して、多くの代替の非イソシアネート材料および製品が開発されている。しかしながら、用途又は使用に応じて、これらの代替物は、従来のイソシアネート生成材料からの性能、加工性、及び/又は属性のトレードオフを有する非イソシアネート生成製品を生じさせ得る欠点を有する傾向がある。

[00009]

二成分硬化性コーティングのための1つのそのような代替法は、アクリレート基などのマイケル受容体を含有する成分と β -ジカルボニル基などのマイケル供与体を含有する成分との間のマイケル付加反応の使用を含む。二液型硬化性コーティングのイソシアネートを含まない代替物を提供する一方で、このような化学物質は、コーティング、塗料、プライマー、トップコートなどのための組成物において適用される場合、性能および加工のトレードオフを有する。特に、化学は、高塩基性条件下で非常に良好に硬化する。しかしながら、多くのコーティング、塗料、プライマー、および/またはトップコートのための製品配合物は、酸性である傾向があるか、または酸処理を有する傾向がある追加の添加剤を含むことが多く、場合によっては、この代替的な化学物質が硬化する能力または完全に硬化する能力を害する可能性がある。配合物中の酸性成分は、系の塩基性を、化学物質が反応しないか、またはその完全な程度まで反応しない点まで変化させる。一例では、多くのコーティングおよび塗料は一般に、最終配合物の一部として有機および/または無機顔料を含む。これらの顔料は、従来の非イソシアネート配合物を被毒させ得る酸性の性質を有する表面処理または他のコンディショニングを有し得る。他の例では例えば、酢酸及び/若しくはプロピオン酸などの揮発性酸、又は安息香酸のような非揮発性酸を、ポットライフ及び/又は粘度を維持するためのレオロジー助剤として製剤に添加してもよい。コーティングおよび塗料における別の一般的な添加剤は、ベンゾトリアゾール系化合物などのUV吸収剤である。これらの添加剤は、典型的には、従来のマイケル付加硬化に影響を及ぼすであろうより低いpKaを有する。このような成分は、配合物のpHを反応を妨げるレベルまで低下させることによって、この代替化学の硬化反応に影響を与える。したがって例えば、代替化学を使用する任意の二成分コーティング配合物は、硬化反応を完了させるために十分に高いpKaを有する組成成分に限定される傾向がある。

[00010]

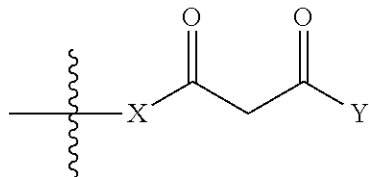
課題を解決するための手段

[00011]

一手法では、第1及び第2の硬化成分を含む硬化性組成物が本明細書に記載される。一態様では、第1の硬化成分は、式Iの構造を有するポリマー又はオリゴマー上の部分によって提供される1以上のジカルボニル官能基を有するポリマー又はオリゴマーである。

[00012]

(Formula I)

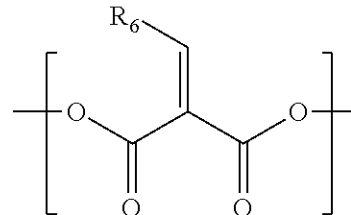


[00013]

Xは、ポリマーまたはオリゴマー骨格への異種原子リンカー(または1つ以上の異種原子を含む二価の連結基)であり、Yは、 —OR_1 または —C1—C4 ヒドロカルビル基であり、そして R_1 は、 C1—C20 ヒドロカルビル基である(波線は、ポリマーまたはオリゴマー骨格または骨格の一部への結合を示す)。第2の硬化成分は、式IIIの構造によって提供される1以上のアルキリデンマロネート官能基を有する別のポリマー又はオリゴマーである。

[00014]

(Formula III)



[00015]

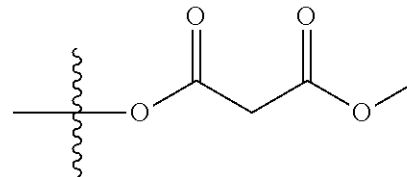
R_6 は、水素、 C1—C9 アルキル(他のアプローチでは、 C1—C6 アルキル)、またはアリールである。硬化性組成物はまた、触媒又は開始剤を含んでもよい。

[00016]

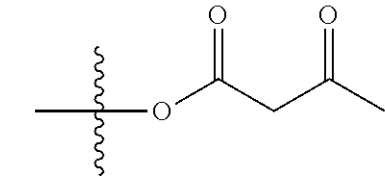
他のアプローチまたは実施形態において、前段落の硬化性組成物は、1つ以上の任意の特徴と、それらの任意の組み合わせで組み合わせられてもよい。これらの追加の特徴は、以下のいずれか1つまたは複数を含み、組成物は、いくつかのアプローチにおいて、約12未満、約10未満、または約8未満のpKaを有する任意選択の添加剤を含み、および/またはジカルボニル構造は、式Ia、式Ib、またはそれらの混合物の部分から選択される。

[00017]

(Formula Ia)



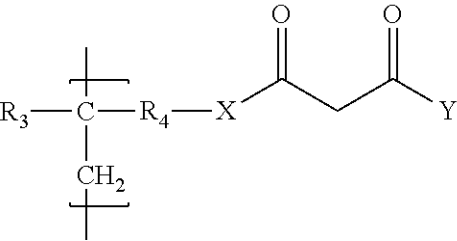
(Formula Ib)



[00018]

及び/又は前記第1の硬化成分が、式IIの構造を有するポリマー又はオリゴマーであり
[00019]

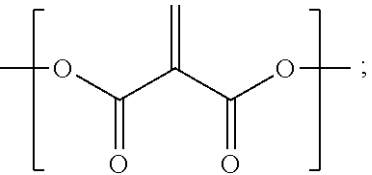
(Formula II)



[00020]

R₃は、水素または直鎖、分岐もしくは環状C1～C4ヒドロカルビル基であり、R₄は、直鎖、分岐もしくは環状C1～C4ヒドロカルビル連結基または構造—C(O)OR₅—のエステル基であり、R₅は、C1～C4直鎖、分岐もしくは環状ヒドロカルビル基であり、および/または第1硬化成分を形成するポリマーまたはオリゴマーを形成するモノマーは、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリル酸エステル;アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリル酸エステル;アセトアセトキシブチル(メタ)アクリル酸エステル;アリルアセトアセテート;2,3-ジ(アセトアセトキシ)メタクリル酸プロピル;およびそれらの混合物からなる群から選択され;および/または第2硬化成分のアルキリデンマロネート官能基は、構造:を有する:

[00021]



[00022]

及び/又は 前記ジカルボニル官能性を有するポリマーまたはオリゴマーは、アクリルモノマー単位、ビニルモノマー単位、ポリエステルモノマー単位、ポリカーボネートモノマー単位、ポリエポキシエステルモノマー単位、ポリウレタンモノマー単位、またはそれらの混合物をさらに含み、

及び/又は アルキリデンマロン酸モノマーを有するポリマー又はオリゴマーは、ジアルキルアルキレンマロネートとジオール又は多価アルコールとの縮合生成物、例えばジエチルメチレンマロネート及び1,4-ブタンジオールであり、

及び/又は 前記触媒または開始剤がポリマーまたはオリゴマーであり、

及び/又は 前記触媒又は開始剤が、グアニジン、アミジン、水酸化物、アルコキシド、酸化物、第3級アミン、炭酸アルカリ、重炭酸アルカリ、リン酸アルカリ、リン酸水素アルカリ、ホスフィン、カルボン酸のアルカリ、ケイ酸アルカリ、テトラメチルグアニジン(TMG)、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデカ-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)ノナ-5-エン(DBN)、1,4-ジアザビシクロ(2.2.2)オクタン(DABCO)、水酸化第3級ブチルアンモニウム(TBAH)、水酸化ナトリウムからなる群から選択される化合物及び/又はポリマーから選択され 水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リン酸三カリウム、酸化カルシウム、トリエチルアミン、炭酸ナトリウム、炭酸カリ

ウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸水素カリウム(一塩基性および二塩基性)、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム、アクリル酸カリウム、オクタン酸カリウム、およびそれらの組み合わせ;

及び/又は 前記触媒又は開始剤は、約12以下、約10以下、又は約8以下(又はそれらの間の範囲)のpKaを有し、

及び/又は 揮発性および/または非揮発性酸が、ポットライフおよび/または硬化特性を調整するために添加され、

及び/又は 前記揮発性酸が、酢酸、プロピオン酸、又は、これらの組み合わせから選択され;

及び/又は 前記非揮発性酸は、安息香酸、エチルヘキサン酸、又は、これらの組み合わせから選択され;

及び/又は、前記顔料が酸性表面処理を有する前記有機顔料、無機顔料、またはそれらの組み合わせ;及び/又はを更に含み;

及び/又は約3～約12、約3～約10、約3～約8、若しくは約3～約7のうちの1つの間のpKaを有する成分を更に含み;

および/または硬化されたときに、約24時間の周囲硬化後などの短い時間のみで良好な耐薬品性および硬化特性(一実施形態では約200回を超えるMEK往復摩擦など)をさらに含み;

および/または、酸性表面処理を有する無機顔料をさらに含み;

及び/又はベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を更に含み、and

及び/又は 前記組成物が、酸性表面含有量を有する基材に適用される

[00023]

詳細な説明

[00024]

本明細書に記載されているのは、コーティング、塗料、プライマー、トップコートなどのために、イソシアネートを含まない二成分硬化性組成物などの二成分硬化性組成物である。 本明細書の系は、生成物配合物中で使用される追加の添加剤の広い自由度を可能にする硬化性成分を含む。 例えば、従来の系におけるように硬化を開始するために高度に塩基性の系を必要とするのではなく、本明細書の組成物は、約12以下のpKaを有する1種以上の酸性添加剤の存在下でさえ反応し得る選択された2成分硬化性ポリマー及び/又はオリゴマーを含む。 であり、他のアプローチでは約10以下、さらに他のアプローチでは約8以下、なおさらなるアプローチでは約7以下である。 このような酸性配合物成分を用いても、本組成物は、開始剤または触媒に暴露されると硬化し、良好な可使時間を示し、迅速な完全硬化を達成する。 更に他の例では、本明細書の組成物はまた、酸性表面又は酸性表面処理を有する基材に適用されたときに硬化しても、迅速な完全硬化を達成することができる。

[00025]

一態様では、本明細書の組成物の硬化性成分は、触媒又は開始剤及び他の酸性組成成分の存在下で、1以上(好ましくは1以上、例えば2以上、3以上、又はいくつかのアプローチでは3)のアルキリデンマロネート官能基を有するポリマー又はオリゴマーの別個の第2成分と組み合わせられた、1以上(好ましくは1以上)のβ-ジカルボニル基又はジカルボニル官能基を有するポリマー又はオリゴマーの第1成分を含む。 開始時 第1成分からのジカルボニル官能基のβ炭素は、マイケル付加反応を介して第2成分のアルキリデン炭素と反応して、架橋ポリマーマトリックスを形成する。 いくつかのアプローチ(理論によって限定されることを望まない)では、本明細書の組成物はまた、第2の成分のアルキリデン炭素を有するβジカルボニル官能基のマイケル付加硬化と組み合わせられた、それ自体と架橋するアルキリデンマロネート部分を用いて単独重合が起こり得る二重硬化を達成し得る。 最終製品組成物中に酸性添加剤が存在していても すなわち、独特に選択された硬化性成分

は、マイケル付加反応スキームを介して十分に硬化し、また驚くべきことに、優れたポットライフおよび予想外に迅速な完全硬化を示す。

[00026]

用語の用語集

[00027]

本明細書で使用される場合、「不透明度」または隠蔽(いくつかのアプローチにおいて)は、一般に、フィルムの厚さに基づいて光を散乱させるフィルムの能力を指す。不透明度は、多くの場合、S/milとして表され、J.E.Mchutt及びH.L.RamsayのAmerican Paint and Coatings Journal, April, 1988, p.46に記載されているASTM D2805-70の修正版を使用して重量ドローダウン法によって決定されるクベルカ・ムンク散乱係数の形態であってもよく、これは参照により本明細書に組み込まれる。

[00028]

「不透明ポリマー」は、本明細書の製剤において使用される場合、一般に、規定された空隙体積を封入するかまたは実質的に封入するポリマーネットワークを指す。いくつかの実施形態では、不透明ポリマーはポリスチレンを含む。不透明ポリマーは、販売業者から市販されている。例示的な市販の不透明ポリマーは、Ropaque Ultra EFまたはRopaque OP-96EF(両方ともDow Chemical Company, Midland, MIから入手可能)である。特定の実施形態では、規定体積の不透明ポリマーは、光を散乱させる空隙を形成する空気を含む。画定された容積内に液体を含む実施形態では、液体は最終的に空気と置換され、光を散乱させる空隙を生成する。不透明ポリマーは、塗料およびコーティングにおける隠蔽および白色度を高めるために、塗料または他のコーティングにおけるTiO₂の部分的代替物として使用され得る。

[00029]

本明細書で使用するとき、「顔料体積濃度」又は「PVC」は、全ての固体の体積と比較した顔料(例えば、不透明ポリマー、二酸化チタン、及び/又は体質顔料粒子)の体積を表す数を指す。塗料およびコーティングの分野において、PVCは有用な手段であるが、それはバインダーがすべての顔料および他の原料を塗料中に結合させる材料として作用し、PVC値が、塗料の他の成分のすべてを含有することに加えて、塗料が塗布されたものに適切に接着することを可能にするのに十分なバインダーが存在することを保証するからである。塗料が顔料を全く有さない場合、それは通常非常に光沢があり、0のPVCを有する。一例は、透明光沢塗料である。フラットペイントは非常に高い顔料充填量を有し、高いPVC(通常約35%から約80%までの範囲)を有する。顔料を充填することができるPVCの別の非限定的な例示的範囲は、約60%～約75%である。プライマーおよびアンダーコートは、半光沢と同様に、30%～約50%PVCで変化する。サテン及び低光沢ペイント。PVCは百分率で表すことができる。例えば、コーティングが30のPVCを有する場合、全バインダーおよび顔料ブレンドの30%は顔料であり、全バインダーおよび顔料ブレンドの70%は体積基準でバインダー固形分である。

[00030]

本明細書で使用される「結合剤」は、フィルム形成材料である長鎖分子またはポリマーを指す。結合剤は、一般に、コーティング材料と一緒におよび基材に接着または結合させる役割を果たす。ラテックスポリマーは、分散剤を使用して水中に分散させることができる結合剤の非限定的な例であり、水が蒸発するか又は他の方法で追い出されるときにこれらの固体粒子の接合(又は合体)によってフィルム形成(又は他のネットワーク形成)が起こる。本開示において使用され得る例示的な結合剤としては、ポリビニルアセテート、ビニルアクリル、スチレンブタジエン、スチレンアクリル、エチレンビニルポリマー、ならびに本明細書でさらに議論されるコポリマーまたはターポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかのアプローチでは、本明細書のコポリマーおよびターポリマーは塗料バインダーとして機能し、さらなるバインダーは利用されない。

[00031]

本明細書で使用される「塗料」は、それぞれがそれ自体の機能を有する異なる種類の原料を含む任意の混合物を指し、最終製品またはフィルムコーティングにおいて所望の特性を達成するためにバランスをとらなければならない。ペイントの2つの主要な機能は装飾と保護である。塗料は、溶媒(溶媒系塗料については石油留出物から誘導される揮発性成分、又は低VOC若しくは非VOC、又は水系塗料については水を含むことができる)、バインダー、顔料、充填剤(増量剤又は異なるサイズの複数の増量剤など)及び塗料又は最終コーティングに異なる機能性を付与することができる添加剤を含有することができる。実施形態は、任意選択で溶媒、結合剤、顔料、充填剤および添加剤のうちの少なくとも1つと組み合わせ、その成分として顔料クラスターを含んでもよい。

[00032]

本明細書で使用される「コーティング」は、塗料、ステイン、ラッカー、トップコート、シーラントなどの組成物を指す。

[00033]

本明細書で使用される「添加剤」は、様々な特性を促進するために本明細書のコーティングに添加され得る成分または他の原材料の一般的なカテゴリーを指す。例としては、界面活性剤、消泡剤、殺生物剤、殺カビ剤、殺藻剤、増粘剤、沈降防止剤、pH緩衝剤、腐食防止剤、乾燥剤、及び/又は皮張り防止剤が挙げられるが、これらに限定されない。以下でさらに説明されるように、添加剤は、約12以下、約10以下、約8以下、または約7以下のpKaを有し得る。他のアプローチでは、添加剤は、約4超～約12未満(約10未満、または約8未満、または約7未満)、または6超～約12未満(約10未満、または約8未満、または約7未満)のpKaを有し得る。

[00034]

「ガラス転移温度」または「T_g」は一般に、非晶質ポリマーが硬質のガラス状材料からより軟質のゴム状材料に転移する温度領域を指す。典型的には、この遷移は可逆的である。T_gは、示差走査熱量測定(DSC)及び/又は動的機械分析(DMA)によって、例えばTA Instruments Q200示差走査熱量計又は同様の機器を用いて測定される。好ましくは、T_gはDSCによって測定される。

[00035]

「揮発性有機化合物」または「VOC」は、一般に、室温で高い蒸気圧を有する有機化合物を指す。多くの場合、VOCは、約0.1mmHgより高い蒸気圧を有する化合物である。本明細書で報告されるVOCは、ASTM D2369-90に従って測定され、グラム/Lでのコーティング固体の体積当たりのVOCの重量である。本明細書で使用される場合、低VOCまたはVOCを実質的に含まないとは、約50gSLHLZL未満、他のアプローチでは約10gSLHLZL未満、さらに他のアプローチでは約5gSLHLZL未満、さらに他のアプローチではVOCなしを意味する。

[00036]

本明細書で使用される場合、必要なしに、実質的なレベルなしに、存在せず、実質的に存在せず、又は存在しない(例えば、非イソシアネート又はイソシアネートを含まないという文脈において)とは、一般に、本明細書のコーティング組成物が、約1重量%未満、他の手法では約0.5重量%未満、他の手法では約0.2重量%未満、約0.1重量%未満、更に他の手法では特定の成分(例えば、イソシアネートなど)を全く有さないことを意味する。

[00037]

本明細書で使用するとき、「(メタ)アクリレート」モノマー又はモノマー単位は、アクリレートモノマー及びモノマー単位並びにメタアクリレートモノマー及びモノマー単位の両方、並びに本明細書に開示される官能化ポリマー又はオリゴマーに組み込むのに好適な官能化(メタ)アクリレートモノマー又はモノマー単位を含む。官能性部分はまた、特定の用途または使用のために必要とされるように、他の架橋基、光反応性基、防汚剤、光吸収

剤、腐食防止剤などを有し得る。特定のモノマーが記載される場合、議論は、ポリマーまたはオリゴマー内で重合された場合のモノマー単位を指すことも意図される。同様に、ポリマーまたはオリゴマーのモノマー単位または繰り返し単位が記載されている場合、対応するモノマーも企図される。

[00038]

本明細書で使用される場合、「官能化された」、「官能性」、または「官能基」は、別の基または原子と反応性であるより大きな分子またはポリマーの基または部分を意味する。例えば、ジカルボニル官能化ポリマーまたはオリゴマーの文脈において、1の官能基は単一のジカルボニル部分を意味し、2の官能基は2つのジカルボニル部分を意味するなどである。アルキリデンマロン酸官能化ポリマーまたはオリゴマーの文脈において、1の官能基は、単一のアルキリデンマロン酸基を意味し、2の官能基は、2つのアルキリデンマロン酸基を意味するなどである。

[00039]

より詳細に目を向けると水性系、溶媒系、または無溶媒系(多くの場合、ポリマーまたはオリゴマーの用途および分子量に依存する)であり得る、本明細書における2成分硬化性コーティング組成物は、第1の硬化性成分(A)を含み、
(i)としてのベータ-ジカルボニルまたはジカルボニル官能化ポリマーまたはオリゴマーと第2の別個の硬化性成分、
(ii)アルキリデンマロネート官能化ポリマーまたはオリゴマー ポリマー又はオリゴマー成分のいずれかは、特定の用途又は使用のために必要に応じて、(メタ)アクリレートモノマー単位、ビニルモノマー単位、酢酸ビニルモノマー単位、アクリルモノマー単位、スチレンモノマー単位、ポリエステルモノマー単位、ポリカーボネートモノマー単位、ポリウレタンモノマー単位、以下に記載される他のモノマー単位、及び/又は、これらの混合物を更に含んでもよい。ジカルボニル官能化ポリマーまたはオリゴマーは、マイケル付加反応を介して、アルキリデン官能化ポリマーまたはオリゴマーのアルキリデン炭素と架橋して、架橋ポリマーネットワークを形成する。

[00040]

2つの硬化成分が溶媒系組成物中で使用される場合、溶媒は、ケトン溶媒、エステル溶媒、グリコールエーテル溶媒、芳香族溶媒、およびグリコールエーテルエステル溶媒などであるがこれらに限定されない有機溶媒の1つまたはブレンドを含んでもよい。有用であり得る溶媒の例示的で非限定的な例としては、キシレン、n-ブチルアセタート、t-ブチルアセタートn-プロピオン酸ブチル、ナフサ、エチル3-エトキシプロピオナート、トルエン、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、メチルプロピルケトン(MPK)、メチル-n-アミルケトン(MAK)、プロピレン・グリコール・メチルエーテル・アセテート(PMA)などが挙げられる。

[00041]

第1の硬化性成分(i):ジカルボニル官能化ポリマーまたはオリゴマー

[00042]

一態様では、本明細書の硬化性組成物は、2成分系の第1の硬化性成分としてジカルボニル官能化ポリマー又はオリゴマーを含む。1つのアプローチまたは実施形態において、ジカルボニル官能基は、ポリマーまたはオリゴマーの選択されたエチレン性不飽和またはビニルモノマー単位(または繰り返し単位)上に提供される。これらのビニルモノマーは、1つのアプローチにおいて、その上のビニル炭素から延びるジカルボニル官能性を提供する側基またはペンダント基としてアセトアセテート誘導部分を有する。他のアプローチまたは実施形態において 選択されたジカルボニル官能基は、ポリエステル、エポキシ、またはエポキシエステルポリマーまたはオリゴマー上に提供される。1つの特定のアプローチにおいて、ジカルボニル官能基は、以下により詳細に議論されるように、主ポリマーまたはオリゴマー骨格の側鎖としてアセトアセテート基を有するアセトアセトキシア

ルキル部分から提供される。1つの特定のアプローチにおいて、ジカルボニル官能基は、以下により詳細に議論されるように、アセトアセテート基を側鎖として有するアセトアセトキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルまたは他のビニルモノマーから提供される。さらに他のアプローチまたは実施形態において ジカルボニル官能基は、ポリエステル、アクリル、セルロース、エポキシ、またはエポキシエステルポリマーまたはオリゴマーから延びるポリマーまたはオリゴマー骨格またはアセトアセトキシエチル部分に重合されたアセトアセトキシエチル(メタ)アクリル酸エステルのモノマーまたは繰り返し単位によって提供される。

[00043]

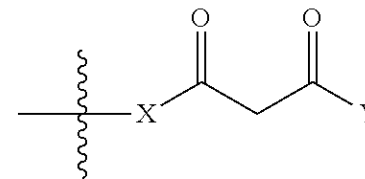
驚くべきことに、本明細書中で選択される特定のジカルボニル官能化ポリマーまたはオリゴマー(例えば、アセトアセテート官能性部分によって提供されるもの)は、アルキリデンマロネート官能化ポリマーまたはオリゴマーと組み合わせられた場合、堅牢な硬化性組成物を可能にする。このジカルボニルモノマーは、イソシアネートを含まない2成分硬化性コーティング、塗料、プライマー、トップコートなどを達成するための配合成分における広い自由度を可能にし、それによって、系のマイケル反応硬化に影響を及ぼすことなく、酸性および/または低pKa成分をそれと組み合わせることができる。本明細書の組成物は、ゲル化または早期硬化のない驚くほど長いポットライフを示し、例えば、約24時間の周囲硬化後に200MEKダブルラブを超える迅速な硬化を達成するが、従来のウレタン系は、完全硬化を達成するのに数日からしばしば1週間以上の硬化時間を必要とすることが多かった。

[00044]

一実施形態では、二成分硬化性系の第1の成分は、前述のように1以上のジカルボニル官能基を有し、以下の式Iの部分によって提供されるポリマーまたはオリゴマーである:

[00045]

(Formula I)

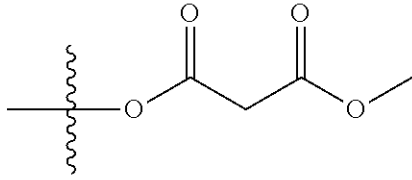


[00046]

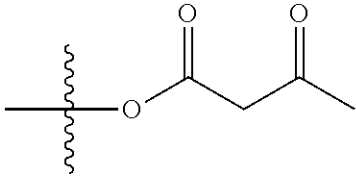
Xは、主ポリマーまたはオリゴマー鎖または骨格(いくつかの場合において、ビニル炭素、アクリレート、ポリエステル、またはエポキシエステルの骨格を含むが、これらに限定されない)に対する異種原子リンカー(酸素原子または窒素原子など)などの二価リンカーであり、Yは、—OR₁またはC1~C4ヒドロカルビル基(好ましくは、メチルまたはエチル基)であり、R₁は、C1~C20ヒドロカルビル基である。1つのアプローチにおいて、式Iの構造は、ポリマーまたはオリゴマー鎖または骨格からのアセトアセテート官能性ペンダント基である。この実施形態のさらに他のアプローチにおいて、ジカルボニル官能基は、式IaまたはIb:の部分によって提供され得る:

[00047]

(Formula Ia)



(Formula Ib)

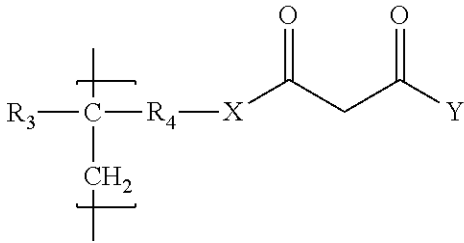


[00048]

第1の硬化性成分を形成するポリマーまたはオリゴマーは、式I、Ia、またはIbの部分を、ポリマーまたはオリゴマーの主鎖または骨格から延びる側基またはペンダント基として有し得る。ポリマー主鎖は、組み合わされて第1の成分のポリマー又はオリゴマーを形成するエチレン性不飽和モノマー(又はビニルモノマー)から構成されてもよく、又はそれに由来してもよい。いくつかのアプローチにおいて、第1の硬化性成分のポリマーまたはオリゴマーは、ペンダント側基として式Iのジカルボニル官能性部分を含む以下の式IIの構造を有する:

[00049]

(Formula II)



[00050]

R₃は水素、直鎖、分岐または環状C1〜C4ヒドロカルビル基であり、R₄は直鎖、分岐または環状C1〜C4ヒドロカルビル連結基または構造—C(O)OR₅—のエステル基であり、R₅はC1〜C4直鎖、分岐または環状ヒドロカルビル基であり、XおよびYは上記で定義されている。式IIのポリマーまたはオリゴマーを形成するのに好適なモノマーとしては、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリル酸エステル、アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリル酸エステル、アセトアセトキシブチル(メタ)アクリル酸エステル、アリルアセトアセト、2,3-ジ(アセトアセトキシ)メタクリル酸プロピルなど、およびこれらの混合物が

挙げられるが、これらに限定されない。

[00051]

さらに他のアプローチでは、アセトアセトキシ官能基または側鎖部分は、*t*-ブチル-アセトアセトート(TBAA)、メチルアセトアセトート(MAA)、エチルアセトアセトート(EAA)、アセトアセトアニリド(AAA)、N,N-ジメチルアセトアセトアミドから提供されてもよく、および/または第1の成分のポリマーまたはオリゴマーのポリエステル、アクリル、セルロース、エポキシ、および/またはエポキシエステルモノマーユニットなどのヒドロキシル含有モノマーと反応したアセトアセトアミドであってもよい。

[00052]

いくつかの手法では、第1の硬化性成分は、標準としてポリスチレンを使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される場合、約200〜50,000の数平均分子量を有し得る。例えば、数平均分子量は、約200、約500、約1,000、約5,000、約10,000〜約5,0000、約30,000、約20,000の範囲であってもよく、特定の用途に必要とされるような終点間の他の範囲であってもよい。

[00053]

一手法では、本明細書の組成物は、(第1及び第2の硬化性成分の総重量%に基づいて)約60〜約85重量%のジカルボニル官能性を有する第1の硬化性成分を含む。他のアプローチでは、本明細書の組成物は、約70〜約80重量%の第1の硬化性成分を含む(第1及び第2の硬化性成分の総重量%に基づく)。

[00054]

別のアプローチ又は実施形態では、本明細書の組成物は、(第1及び第2の硬化性成分の総重量%に基づいて)約15〜約40重量%のジカルボニル官能性を有する第1の硬化性成分を含む。他のアプローチでは、本明細書の組成物は、約20〜約30重量%の第1の硬化性成分(第1及び第2の硬化性成分の総重量%に基づく)を含む。

[00055]

別のアプローチでは、第1の硬化性成分のジカルボニル官能化ポリマーまたはオリゴマーは、特定の用途に必要とされるポリマーまたはオリゴマー鎖または骨格内で重合された任意選択のモノマー単位をさらに含んでもよい。例えば、ポリマー又はオリゴマーは、アクリルモノマー単位、スチレンモノマー単位、酢酸ビニルモノマー単位、ポリカーボネートモノマー単位、ポリエポキシエステルモノマー単位、ポリウレタンモノマー単位又はブレンドを含むことができる。ポリマーまたはオリゴマーは、主鎖中に重合性またはモノマー単位として、ビニルモノマーおよびアクリルモノマー、例えば少なくとも酢酸ビニル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリル酸、スチレンアクリル、およびそれらの組合せを含むことができる。このようなモノマーのアルキル基は、1〜12個の炭素の鎖長を有し得、いくつかのアプローチにおいて、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチルなどの側鎖基である。

[00056]

他のアプローチにおいて、ビニルモノマーまたはモノマー単位は、ビニルエステル、ビニル芳香族炭化水素、ビニル脂肪族炭化水素、ビニルアルキルエーテルおよびそれらの混合物からなる群から選択される。使用され得るビニルエステルの例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ノナン酸ビニル、デカン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、および酢酸ビニルイソプロピルが挙げられる。使用され得るビニル芳香族炭化水素の例としては、スチレン(I)が挙げられる。例えば、メチルスチレンおよび他の低級アルキルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレンおよびジビニルベンゼンである。使用され得るビニル脂肪族炭化水素の例としては、塩化ビニルおよび塩化ビニリデン、ならびに α オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン)、ならびに共役ジエン(例えば、上記1,3ブタジエン、メチル-2-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエ

ン、イソブレン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン、およびジシクロペンタジエン)が挙げられる。使用され得るビニルアルキルエーテルの例としては、メチルビニルエーテルが挙げられる。、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、及びイソブチルビニルエーテルである。

[00057]

他のアプローチでは、本開示のポリマーまたはオリゴマーにおける使用に好適なアクリルモノマーまたはモノマー単位は、アクリル官能性を有する任意の化合物を含む。好ましいアクリルモノマーは、アルキル(メタ)アクリレート、アクリル酸、ならびに(メタ)アクリル酸の芳香族誘導体、アクリルアミドおよびアクリロニトリルからなる群から選択される。典型的には、アルキル(メタ)アクリレートモノマー(本明細書では「(メタ)アクリル酸のアルキルエステル」とも呼ばれる)は、1分子当たり1〜12個、好ましくは約1〜5個の炭素原子を含有するアルキルエステル部分を有する。

[00058]

好適なアクリルモノマーまたはモノマーユニットとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリル酸エステル、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、1-アダマンチルメタクリレート、ならびに(メタ)アクリル酸、アミノ(メタ)アクリレートと反応したブチル、フェニルおよびクレシルグリシジルエーテルなどの種々の反応生成物、ならびに(メタ)アクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -シアノアクリル酸、クロトン酸、 β -アクリルオキシプロピオン酸および β -スチリルアクリル酸などのアクリル酸が挙げられる。

[00059]

好適な(メタ)アクリレートモノマー又はモノマーユニットの他の例としては、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリル酸エステル、C12/C18アルキルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリル酸エステル又はジアクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、ジアセトンアシルハライド、ベンゾフェノン(メタ)アクリレートなどを含むアルキル(メタ)アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。さらに、ビニルモノマーまたは他のモノマーは、官能化され得るか、または架橋、光または熱誘導グラフト化などの適用後機能において利用される官能性部分を有し得る。

[00060]

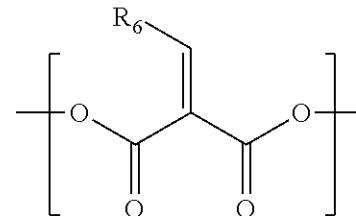
第2の硬化性成分(ii):アルキリデンマロネート官能化ポリマー又はオリゴマー

[00061]

別の態様では、本明細書の硬化性組成物は、アルキリデンマロン酸官能化ポリマー又はオリゴマーを、二成分系の第2の別個の硬化性成分として含む。1つのアプローチにおいて、第2の成分は、ポリマー鎖内に1つ以上のアルキリデンマロネート部分を含むポリエステルベースのポリマーまたはオリゴマーである。別のアプローチでは、第2の硬化性成分のポリエステル系ポリマー又はオリゴマーは、以下の式IIIの1つ以上の繰り返す単位を有する:

[00062]

(Formula III)



[00063]

R₆は、水素、アルキル(例えば、C1〜C9の直鎖若しくは分岐アルキル又はC1〜C6の直鎖若しくは分岐アルキル)又はアリールである。第2の硬化性成分のポリエステルポリマーまたはオリゴマーは、任意の数の式IIIの官能化部分を含んでもよく、様々な官能化部分を連結する二価の連結基または原子を任意に含んでもよい。例えば、二価連結基は、アルキレン基、ヘテロ原子、二価アリールもしくは芳香族基、または特定の用途に必要とされるそれらの任意の組み合わせであってもよい。

[00064]

いくつかの手法では、第2の硬化性成分は、特定の用途に応じて約100〜約5,000の数平均分子量を有するポリマー又はオリゴマーであってもよい。他のアプローチでは、第2の硬化性成分はまた、芳香族ジカルボキシレート、脂肪族ジカルボキシレート、脂環式ジカルボキシレート及び/又は芳香族、脂肪族及び脂環式から選択される2つの異なる2つの異なるヒドロカルビル基を含有するジカルボキシレートなどのジヒドロカルビルジカルボキシレートを含んでもよい。本開示に好適なアルキリデンマロネート部分を有するポリマー又はオリゴマーは、例えば、米国特許第8,609,885号、並びに関連特許及び刊行物に記載されているように製造することができ、これらは参照により本明細書に組み込まれる。適切なアルキリデンマロネートモノマーは、特定の用途に必要とされるように、マロン酸エステルをホルムアルデヒドまたは高級アルデヒドと反応させることによって調製され得る。

[00065]

1つのアプローチでは、本明細書の組成物は、(第1及び第2の硬化性成分に基づいて)約15〜約40重量%のアルキレンマロン酸部分を有する第2の硬化性成分を含む。他のアプローチでは、本明細書の組成物は、(第1及び第2の硬化性成分に基づいて)約20〜約30重量%の第2の硬化性成分を含む。いくつかのアプローチでは、組み合わせは、過剰な第1の硬化性成分、例えば、約2:1〜約4:1の第1の硬化性成分対第2の硬化性成分の比、他のアプローチでは、約3:1の第1の硬化性成分を含む。

[00066]

更に別のアプローチでは、本明細書の組成物は、(第1及び第2の硬化性成分に基づいて)約60〜約85重量%のアルキレンマロン酸部分を有する第2の硬化性成分を含む。他のアプローチでは、本明細書の組成物は、(第1及び第2の硬化性成分に基づいて)約70〜約80重量パーセントの第2の硬化性成分を含む。いくつかの手法では、組み合わせは、第1の硬化性成分と第2の硬化性成分との比が約1:2〜約1:4、他の手法では:2〜約1:4であり、他のアプローチでは約1:3である。

[00067]

開始剤または触媒

[00068]

触媒または開始剤は、好ましくは、約12以下(他のアプローチでは約10以下、さらに他の

アプローチでは約8以下、いくつかのアプローチでは7超または8超)のpKaを有するポリマー材料または化合物であり、ポリマーまたはオリゴマーの一部であってもよい。開始剤または触媒がポリマーまたはオリゴマーである場合、それはポリマーマトリックス内で硬化し得る。いくつかの例では、好適な開始剤又は触媒は、グアニジン(複数可)内の部分を含むか又は有する化合物、ポリマー、又はオリゴマーから選択され得る。ホスフィン類、カルボン酸のアルカリ塩、ケイ酸アルカリ、テトラメチルグアニジン(TMG)、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデカ-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノナ-5-エン(DBN)、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン(DABCO)、水酸化第3ブチルアンモニウム(TBAH)、水酸化ナトリウム、カリウムヒドロキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リン酸三カリウム、カルシウムオキシド、トリメチルアミン例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸水素カリウム(一塩基性および二塩基性)、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム、アクリル酸カリウム、オクタン酸カリウムなど、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

[00069]

酸性成分

[00070]

驚くべきことに、マイケル付加反応は典型的には反応開始のために強塩基性条件(または塩基性基質)を必要とするが、本明細書で議論される2つの硬化性成分の独特の選択は、処方成分および適用のための適切な基質における広い自由度を可能にし、低pKa添加剤でさえ組成物中に含まれることを可能にする。例えば、塗料、コーティング、トップコート、ワニス、および他のそのような組成物は、一般的に低いpKaを有する追加の添加剤を一般的に含み、これは一般的なマイケル付加反応を典型的に阻害する。しかしながら、本明細書で選択された独特の硬化成分のために、酸性添加剤を本明細書で選択された2つの硬化成分と組み合わせることができ、それでも良好なポットライフ及び硬化特性を達成することができる。

[00071]

本明細書の組成物に好適な酸性添加剤の一例としては、例えばポットファイル及び/又は硬化特性を調整するための揮発性及び/又は非揮発性酸の添加が挙げられる。本明細書の硬化性組成物内に含まれ得る揮発性酸の例は、7未満(又は6未満、又は5未満)のpKaを有する酸、例えば酢酸(約4.7のpKa)、プロピオン酸(約4.9のpKa)など、及びこれらの混合物である。加えて、非揮発性酸もまた、硬化特性に影響を及ぼすことなく、特定の用途または機能性のために必要に応じて本明細書の組成物に添加され得る。非揮発性酸の例としては、安息香酸(約4.2のpKa)が挙げられる。例えば、エチルヘキサン酸(約4.8のpKa)などの酸、及びこれらの組み合わせが挙げられる。含まれる場合、組成物は、約3以上、約4以上、約5以上、または約6以上から約12以下、約10以下、約8以下、または約7以下、約6以下、または約5以下の範囲のpKaを有するこのような酸を約2〜約15重量パーセント(他のアプローチでは、約5〜約10重量パーセント)含んでもよい。

[00072]

本明細書の二成分硬化性組成物に現在好適な酸性の性質を有する添加剤の別の例は、表面処理顔料である。コーティング、塗料、ワニスおよび他の用途は、しばしば有機顔料、好ましくは無機顔料を含む。多くの場合、これらの顔料は、それらが酸性特性を有するように表面処理又は調整される。

[00073]

本開示の組成物に使用される好適な顔料粒子又は無機粒子は、二酸化チタン(TiO_2)、亜鉛酸化物(ZnO_2)、カルシウム炭酸塩(CaCO_3)、タルク、粘土材料、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、マグネシウム酸化物、硫酸亜鉛、ナトリウム酸化物、カリウム酸化物、これらの組み合わせ、又は塗料及び他のコーティングに好適な他の既知の顔料若しくは無機粒子

であってもよい。いくつかの手法では、顔料または無機粒子は、アナターゼ型二酸化チタンもしくはルチル型二酸化チタン、または、これら2つの混合物を含み得る二酸化チタンである。他のアプローチにおいて、顔料または無機粒子は、アナターゼ型二酸化チタンを除いて、ルチル型二酸化チタンを含む。いくつかのアプローチにおいて、ルチル型二酸化チタンは、シリカ(SiO_2)などの無機酸化物で表面処理される。一般に、二酸化チタンは、直径約0.2〜約0.3ミクロンの粒径を有し、粉末形態で、または水性スラリーで提供される。本発明での使用に好適な二酸化チタンの例は、E.I.E.I. du Pont de Nemours and Companyから市販されているTi-Pure® R-706である。Ti-Pure® R-706二酸化チタンは、シリカで表面処理されたルチル型二酸化チタンである。顔料または顔料粒子には、有機、無機および体質顔料粒子の両方が含まれる。無機顔料粒子としては、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カリウム等が挙げられること; クレー、ケイ酸アルミニウム、ケイ素、炭酸カルシウムおよびタルク、ケイ酸マグネシウム、二酸化ケイ素はしばしば体質顔料粒子と考えられる, and 前述した不透明ポリマーは、無機顔料粒子と考えることができる。コーティングのタイプに依存して、コーティングのPVCは、約80未満、他のアプローチでは約35〜約80、他のアプローチでは約60〜約75、他のアプローチでは約30〜約50、さらに他のアプローチでは約20〜約50であり得る。

[00074]

例えば、二酸化チタン顔料をアルミナ/シリカで被覆して、顔料の物理的性質を改善し、チタニア表面の化学的活性を低下させることもできる。チタニア顔料上のこのアルミナ/シリカコーティングは酸性である。二酸化チタンの製造中に、硫酸などの強酸がしばしば使用される。したがって、粒子の表面上に残留酸が存在し得る。

[00075]

本明細書のマイケル付加ベースの2成分組成物に現在好適である低pKaまたはより低いpKaの添加剤のさらに別のクラスは、ベンゾトリアゾールベースのUV吸収剤などの光重合性および/または非光重合性UV吸収剤などのUV吸収剤である。好適なUV吸収剤は、米国特許No.5,559,163に記載されており、光重合性ヒドロキシベンゾフェノン及び光重合性ベンゾトリアゾールの群に属するUV吸収剤を含み得る。そのようなUV吸収剤の例としては、2-ヒドロキシ-4-アクリロイルオキシエトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシ)プロポキシベンゾフェノン、または光重合性ベンゾトリアゾールが挙げられる。本開示のコーティング組成物に使用され得る他の光重合性UV吸収剤としては、光重合性エチレン性不飽和トリアジン、サリチレート、アリール置換アクリレート、及び他の有効なUV吸収剤の重合性バージョン、並びにこれらのUV吸収剤の混合物が挙げられる。加えて、非重合性UV吸収剤も、マイケル付加硬化に影響を及ぼすことなく、本開示の組成物に使用することができる。例えば、非重合性UV吸収剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、置換アクリレート、およびサリチレートが挙げられる。代表的な非重合性UV吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールが挙げられるが、これに限定されない; 2-(3',5'-ジアルキル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール; 2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール; 2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール; 2-(3',5'-ジアルキル-2'ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール, and 2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ(1,1-ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等のUV吸収剤。他の有用な重合性及び非重合性UV吸収剤は、米国特許第4,636,408号又は同第5,559,163号に列挙されており、これらは両方とも参照により本明細書に組み込まれる。使用される場合、本明細書の組成物中のUV吸収剤の量は、全組成物の重量の約0.5〜約20重量であってもよく、他のアプローチでは、全組成物の重量の約4〜約15重量であってもよい。いくつかのアプローチでは、本明細書の組成物中のこのようなUV吸収剤添加剤

は、約10以下、好ましくは10未満のpKaを有し得る。

[00076]

いくつかのアプローチでは、本明細書の組成物はまた、酸性表面性質又は酸性表面含有量を有する基材への適用にも好適である。例えば、本明細書の組成物は、タンニン含有量および/またはタンニン酸含有量を有する木材または他のセルロース基材に適用された場合、本明細書で議論されるように、良好な耐薬品性および硬化を形成するように適用され得る。

[00077]

その他の添加剤

[00078]

本明細書における組成物はまた、特定の組成物に必要なとされる任意の他の好適な添加剤を含んでもよい。例としては、流動剤または促進剤、湿潤剤、界面活性剤、消泡剤、殺生物剤、可塑剤、シリコン流体、殺カビ剤、殺藻剤、増粘剤、沈降防止剤、pH緩衝剤、腐食防止剤、乾燥剤、および/または皮張り防止剤が挙げられる。当業者であれば、特定の用途に必要な添加剤を理解するであろう。

[00079]

組成物特性

[00080]

さらに他のアプローチでは、本明細書の組成物は、第1および第2の成分に基づいて、約60～約80重量パーセントのジカルボニル官能基を有する第1の成分と、約20～約40重量パーセントのアルキリデンマロネート官能基を有する第2の成分とを含んでもよい。いくつかのアプローチでは、組成物は、約2:1以上、約3:1以上、または約4:1以上の範囲のジカルボニル官能基対アルキリデンマロン酸官能基の比などの過剰なジカルボニル官能基を有する。他のアプローチでは、過剰のジカルボニル官能基は、約2:1以上、約3:1以上、または約4:1以上から約6:1未満、約5:1未満、または約3:1未満の範囲である。さらに他のアプローチでは、ジカルボニル官能基は、アルキリデンマロネート官能基の約3倍である。

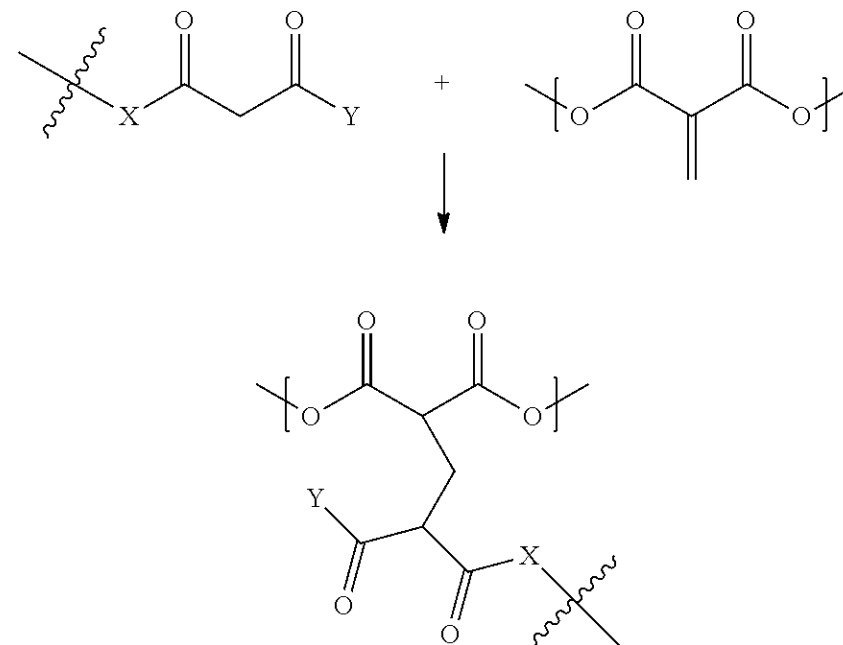
[00081]

さらに他のアプローチでは、本明細書の組成物は、第1および第2の成分に基づいて、約20～約40重量パーセントのジカルボニル官能基を有する第1の成分と、約60～約80重量パーセントのアルキリデンマロネート官能基を有する第2の成分とを含んでもよい。いくつかのアプローチにおいて、組成物は、約1:2以上、約1:3以上、または約1:4以上の範囲のジカルボニル官能基対アルキリデンマロン酸官能基の比を有する。他のアプローチでは、これらの成分の比は、約1:2以上、約1:3以上、または約1:4以上～約1:6未満、約1:5未満、または約1:3未満である。さらに他のアプローチでは、ジカルボニル官能基はアルキリデンマロン酸官能基の約1/3倍である。

[00082]

硬化反応が開始されると、ジカルボニル官能化ポリマー又はモノマーの第1硬化成分(及び好ましくはそのβ炭素)は、第2硬化成分のアルキリデン炭素と反応して、架橋ポリマー又は架橋ポリマーマトリックスを形成する。架橋ポリマーまたはオリゴマーの例示的な反応スキームは、以下の構造を有し得る。

[00083]



[00084]

低pKa添加剤の存在下でのマイケル反応に好適な独特の二成分系を含む、非イソシアネート硬化性組成物などの本明細書の硬化性組成物は、コーティング、塗料、トップコート、プライマーなどの所望の特性を維持する。例えば、組成物は良好なポットライフを証明する。さらに、硬化させた場合、組成物は、周囲硬化の数時間後、例えば周囲硬化の約24時間後(例えば、ASTM4752、ASTM5402などの試験に記載されている試験による)にのみ、200回を超えるMEK往復摩擦に抵抗することが多い。従来のイソシアネート含有ポリウレタンでさえ、数日間、しばしば1週間以上の硬化にわたってそのようなレベルの硬化を達成しなかったため、この急速な硬化は予想外である。

[00085]

加えて、本明細書の組成物は、所望のコーティング用途に必要なとされるような所望の光沢、接着性、乾燥時間、硬度、耐衝撃性、及び可撓性を発揮する能力を有する。

[00086]

他のモノマーまたはポリマー

[00087]

本明細書の二成分硬化系の様々なポリマー又はオリゴマー(又は本開示の他のポリマー)は、ポリマー又はオリゴマー鎖又は骨格(第1硬化成分又は第2硬化成分のいずれか)に重合された他の任意選択のモノマー単位を含んでもよく、又は特定の用途に必要なとされる追加の別個のポリマーとして含んでもよい。例えば、本明細書における官能化ポリマーまたはオリゴマー(または別個のポリマー)を含む骨格は、ウレイドモノマー(複数可)をさらに含み得る。例えば、アミノモノマー、スルホネートモノマー又は界面活性剤、シランモノマー、ホスフェートモノマー又は界面活性剤、カルボキシルモノマー又は界面活性剤、及びこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかのアプローチでは、コポリマーは、特定の用途の必要に応じて、アリルイミダゾリジノン、アリルアセトアセ

テート、アリルエポキシ、エポキシアクリレート、カルボニルモノマー、他のスルホネート、他のホスホネート、ビニルホスホネート、アリルヒドロキシポイルナトリウムスルホネート、アリルオキシヒドロキシプロビルナトリウムスルホネート、およびそれらの組合せなどのビニルモノマーをさらに含むことができる。

[00088]

いくつかの手法では、例えば、本開示のポリマー、コポリマー、またはターポリマー中の他の任意選択のモノマーは、含まれる場合、最大約10重量パーセント、他の手法では約0.1〜約5重量パーセント、他の手法では約0.5〜約2重量パーセントの量であり得るが、量は特定の用途に応じて変動し得る。他のアプローチでは、他のまたは追加のモノマーはそれぞれ、約1重量パーセント未満の量でポリマー骨格中に含まれ得る。

[00089]

実施例

[00090]

以下の実施例は、上記のようなポリマーおよび塗料組成物の調製を示す。実施例は、作製され得るポリマーおよび組成物の代表であることが意図され、本開示の範囲を以下に開示される特定の例示的な実施例に限定することは意図されない。本開示及び実施例における全ての百分率、比率、及び量は、特に明記しない限り重量による。

[00091]

比較例1

[00092]

比較ポリマーを以下の手順を用いて製造した:攪拌機、凝縮器、窒素入口、加熱マントル、熱電対および温度制御装置を備えた2リットルの4つ口丸底フラスコに、188.7グラムのトルエンを入れ、窒素ブランケット下で105°Cに加熱した。175.0グラムのメチルメタクリレート、300.0グラムのn-メタアクリル酸ブチル、25.0グラムの2-エチルヘキシルアクリル酸エステル、2.2グラムの2,2'-アゾジ(2-メチルチオブチロニトリル)、および25.5グラムのトルエンの混合物を180分かけてフラスコに加え、105°Cでさらに60分間保持した。2,2'-アゾジ(2-メチルチオブチロニトリル)および0.2のと8.8グラムのトルエンとの混合物を15分間かけてフラスコに加え、105°Cでさらに180分間保持した。得られたアクリルコポリマーを50°C未満に冷却し、111.3グラムのトルエンおよび167.4グラムのメチルエチルケトンをつラスコに添加して、コポリマー溶液の粘度を低下させた。

[00093]

実施例2

[00094]

以下の手順を用いて本発明のポリマーを製造した:攪拌機、凝縮器、窒素入口、加熱マントル、熱電対および温度制御装置を備えた2リットルの4つ口丸底フラスコに、188.7グラムのトルエンを入れ、窒素ブランケット下で105°Cに加熱した。212.5gのメチルメタクリレート、62.0gのn-メタアクリル酸ブチル、25gの2-エチルヘキシルアクリル酸エステル、200.5gのアセトアセトキシエチルメタクリレート、2.2gの2,2'-アゾジ(2-メチルチオブチロニトリル)及び25.5gのトルエンの混合物を180分間かけてフラスコに加え、105°Cで更に60分間保持した。2,2'-アゾジ(2-メチルチオブチロニトリル)および0.2のと8.8グラムのトルエンとの混合物を15分間かけてフラスコに加え、105°Cでさらに180分間保持した。得られたアクリルコポリマーを50°C未満に冷却し、111.3グラムのトルエンおよび167.4グラムのメチルエチルケトンをつラスコに添加して、コポリマー溶液の粘度を低下させた。

[00095]

実施例3

[00096]

実施例1(比較例)および実施例2(本発明)のポリマーを、以下のように成分Aおよび成分Bを含む2成分配合物に調製した:

[00097]

TABLE 1	
Component A	
Acrylic copolymer from either Polymer Example 1 or 2	37.5 grams
Butanediol di(methylene malonate) oligomer	6.3 grams
Acetic acid	1.9 grams
n-Butyl acetate	18.8 grams

[00098]

TABLE 2	
Component B	
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane	5.0 grams
Toluene	95.0 grams

[00099]

成分Aと成分Bとを組み合わせるために、5滴の成分Bを64.5グラムの成分Aに添加し、混合し、硬化した自動車グレード電着プライマーでコーティングされたスチールパネル上にドローダウンブレードを用いて5ミル(湿潤)厚さで塗布し、周囲温度で硬化させた。混合物のゲル化時間は2時間以上であった。

[00100]

24時間後、メチルエチルケトンダブルラブ(double rub)により硬化を測定した;メチルエチルケトン浸漬ペーパータオルからのダブルラブの数は、フィルム外観の変化を引き起こした。結果を表3に提供する。

[00101]

TABLE 3	
MEK Double Rubs	
Formulation based on Polymer Example 1	39 double rubs
Formulation based on Polymer Example 2	>200 double rubs

[00102]

比較例1のポリマーは、ブタンジオールジ(メチレンマロネート)オリゴマーと反応する官能基を有していない。成分Bを添加したときに生じる比較例1のポリマーの架橋反応は、ブタンジオールジ(メチレンマロネート)オリゴマーの単独重合から生じるものである。2つのポリマー間の共反応のこの欠如は、メチルエチルケトン二重摩擦試験から39回の二重摩擦のみをもたらした。

[00103]

本発明の実施例2のポリマーは、ブタンジオールジ(メチレンマロネート)オリゴマーと反

応するのに利用可能なペンダントアセトアセテート基を有していた。これら2種のポリマー間で架橋反応が全く起こらないか又は限られた架橋反応しか起こらない場合には、硬化フィルムのメチルエチルケトン二重摩擦が比較例1に基づくコーティングのポリマーのものと同様であることが予想される。しかしながら、予期せぬことに、実施例2に基づくコーティングの本発明のポリマーからの硬化フィルムの200を超えるメチルエチルケトン二重摩擦は、ポリマー実施例2上のペンダントアセトアセテート基とブタンジオールジ(メチレンマロネート)オリゴマーとの間の架橋反応が生じたことを示した。

[00104]

特に明記しない限り、本明細書における全ての測定は、 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ および50%相対湿度で行われる。本明細書で言及されるすべての刊行物、特許出願、および発行された特許は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。任意の参考文献の引用は、特許請求された発明に対する先行技術としてのその利用可能性に関する任意の決定に関する承認ではない。

[00105]

本明細書に開示されている寸法及び値は、列挙した正確な数値に厳しく制限されるものとして理解すべきではない。そうではなく、別段の指定がない限り、寸法などは、列挙された値と、その値を囲む機能的に等価な範囲との両方を意味するものとする。示された全ての範囲は、その範囲内の任意の終点を意味することが意図される。例えば、「40mm」として開示された寸法は、「約40mm」を意味することを意図する。

[00106]

本明細書に開示される各成分、化合物、置換基またはパラメータは、単独で、または本明細書に開示されるあらゆる他の成分、化合物、置換基またはパラメータの1つまたは複数と組み合わせて使用するために開示されていると解釈されるべきであることを理解されたい。

[00107]

本明細書に開示される各範囲は、同じ数の有効数字を有する開示された範囲内の各特定の値の開示として解釈されるべきであることがさらに理解される。したがって、例えば、1～4の範囲は、値1、2、3および4ならびにそのような値の任意の範囲の明示的な開示として解釈されるべきである。本明細書に開示される各範囲の各下限は、同じ成分(複数可)について本明細書に開示される各範囲の各上限および各範囲内の各特定の値と組み合わせて開示されると解釈されるべきであることがさらに理解される。、化合物、置換基またはパラメータである。したがって、本開示は、各範囲の各下限を各範囲の各上限と、または各範囲内の各特定の値と組み合わせることによって、または各範囲の各上限を各範囲内の各特定の値と組み合わせることによって導出されるすべての範囲の開示として解釈されるべきである。すなわち、広い範囲内の終点値の間の任意の範囲も本明細書で論じられることもさらに理解される。したがって、本明細書に開示される1～4の例示的な範囲はまた、1～3の範囲を意味する。、1～2、2～4、2～3などが開示されている。

[00108]

さらに、説明または実施例に開示された成分、化合物、置換基またはパラメータの具体的な量/値は、範囲の下限または上限のいずれかの開示として解釈されるべきであり、即ち、本出願の他の箇所に開示された同じ成分、化合物、置換基またはパラメータについての範囲または具体的な量/値の任意の他の下限または上限と組み合わせて、その成分、化合物、置換基またはパラメータについての範囲を形成することができる。

[00109]

以上、例示的な実施形態について説明した。上記のデバイスおよび方法が、本開示の一般的な範囲から逸脱することなく、変更および修正を組み込み得ることは、当業者に明白であろう。本開示の範囲内の全てのそのような修正及び変更を含むことが意図される。さらに、「含む(includes)」という用語が詳細な説明または特許請求の範囲のいずれかで

使用される限り、そのような用語は、「備える(comprising)」が特許請求の範囲において移行語として採用されるときに解釈されるように、「備える(comprising)」という用語と同様に包括的であることが意図される。