

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4469718号  
(P4469718)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8G</b> 18/67	<b>(2006.01)</b>	CO8G	18/67
<b>BO5D</b> 3/06	<b>(2006.01)</b>	BO5D	3/06 A
<b>BO5D</b> 7/24	<b>(2006.01)</b>	BO5D	7/24 302T
<b>CO8F</b> 299/06	<b>(2006.01)</b>	CO8F	299/06
<b>CO9D</b> 5/00	<b>(2006.01)</b>	CO9D	5/00 Z

請求項の数 16 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-533410 (P2004-533410)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成15年8月28日(2003.8.28)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2005-537373 (P2005-537373A)		ア
(43) 公表日	平成17年12月8日(2005.12.8)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/009512		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02004/022621		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成16年3月18日(2004.3.18)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成18年4月14日(2006.4.14)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	10241299.5	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成14年9月4日(2002.9.4)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮蔽アミノ基を有する放射線硬化可能なポリウレタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

構造成分として、

- a) 少なくとも1種の有機ジ - 又はポリイソシアネート、  
 b) イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種のラジカル重合可能な不飽和基及び / 又は陽イオン重合可能な基を有する少なくとも1種の化合物、  
 c) イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種の遮蔽アミノ基及び分子量1000g / モル以下を有する少なくとも1種の化合物、  
 d) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種の分散活性基を有する少なくとも1種の化合物、その際、分散可能な基が、 - COOH、 - SO<sub>3</sub>H又は - PO<sub>3</sub>H又は対イオンがそれに会合してよいその陰イオン型から選択されている  
 e) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも2種の基を有する少なくとも1種の化合物及び  
 f) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基を有する、a) ~ d) とは異なる化合物  
 を含有するポリウレタン(A)、この際、アロファナート割合は、最低分子のアロファナート分子について、5 ~ 65モル%である。

【請求項2】

構造成分として、

- a) 少なくとも1種の有機ジ - 又はポリイソシアネート、  
 b) イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種のラジカル重合可能な不飽和基及び / 又は陽イオン重合可能な基を有する少なくとも1種の化合物、  
 c) イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種の遮蔽アミノ基及び分子量1000g / モル以下を有する少なくとも1種の化合物、  
 d) イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種の分散活性基を有する少なくとも1種の化合物1 ~ 30モル%、  
 e) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも2種の基を有する少なくとも1種の化合物及び  
 f) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基を有する、a) ~ d) とは異なる化合物  
 を含有するポリウレタン(A)。

10

## 【請求項3】

構成成分として、

- a) 少なくとも1種の(環状)脂肪族の有機ジ - 又はポリイソシアネート、  
 b) イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種のラジカル重合可能な不飽和基及び / 又は陽イオン重合可能な基を有する少なくとも1種の化合物、  
 c) イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種の遮蔽アミノ基及び分子量1000g / モル以下を有する少なくとも1種の化合物、  
 d) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種の分散活性基を有する少なくとも1種の化合物  
 を含有し、  
 e) イソシアネートに対して反応性の少なくとも2種の基を有する化合物  
 を含有せず、かつ  
 f) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基を有する、a) ~ d) とは異なる化合物  
 を含有するポリウレタン(A)。

20

## 【請求項4】

構成成分c)は分子量750g / モル以下を有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載のポリウレタン(A)。

30

## 【請求項5】

不飽和ラジカル又は陽イオン重合可能な基少なくとも0.01モル / 化合物100g及び / 又は遮蔽アミノ基少なくとも0.01モル / 化合物100gを含有する、請求項1から4までのいずれか1項に記載のポリウレタン。

## 【請求項6】

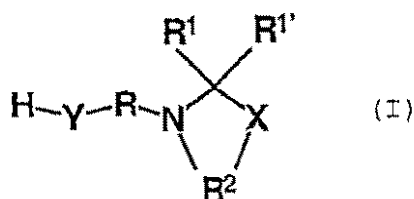
遮蔽アミノ基は、開鎖又は環状アミナル、ケチミン、アルジミン、N, O - アセタール、N, O - ケタール、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド及びアミジンから成る群から選択されている、請求項1から5までのいずれか1項に記載のポリウレタン。

## 【請求項7】

成分c)は、式(I)：

40

## 【化1】



[ 式中、

50

R、R<sup>2</sup>は、相互に無関係で、二価の有機性の、2～20個の炭素原子を有する、脂肪族、環状脂肪族又は芳香族の、場合により官能基、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ハロゲン、ヘテロ原子及び/又は複素環によって置換された有機基を表わし、

R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>は、相互に無関係で、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>-アルキル、場合により1個以上の酸素-及び/又は硫黄原子及び/又は1個以上の置換又は非置換のイミノ基によって遮断されたC<sub>2</sub>～C<sub>18</sub>-アルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>-アリール、C<sub>5</sub>～C<sub>12</sub>-シクロアルキル又は5～6-員の、酸素-、窒素-及び/又は硫黄原子を有する複素環を表わし、この際、前記の基は、各々、官能基、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ハロゲン、ヘテロ原子及び/又は複素環によって置換されていてよく、

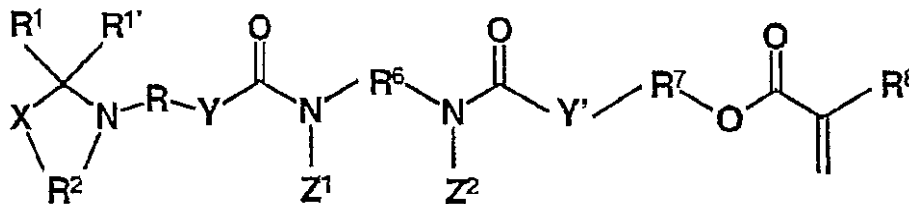
Xは、酸素(-O-)、非置換又は一置換の窒素(-N(R<sup>4</sup>)-)又は>N-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>を表わし、

Yは、酸素(-O-)、非置換の窒素(-N(H)-)又は硫黄(-S-)を表わし、かつR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、相互に無関係で、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルを表わす]を有する、請求項1から6までのいずれか1項に記載のポリウレタン。

【請求項8】

少なくとも1種の、次の式(II)：

【化2】



[式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X及びYは、請求項7に記載したものであり、

Yは、Yと同じ意味を有するが、それとは異なっていてよく、

R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、各々相互に無関係で、二価の有機性の、2～20個の炭素原子を有する、脂肪族、環状脂肪族又は芳香族の、場合により官能基、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ハロゲン、ヘテロ原子及び/又は複素環によって置換された有機基を表わし、

R<sup>8</sup>は、水素、メチル、エチル又はヒドロキシメチルを表わし、かつ

Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、同じ又は異なっていてよく、相互に無関係で、水素又は-(CO)-NH-R<sup>6</sup>-NCOを表わす]の化合物又はその高級同族体を含有する、請求項1から7までのいずれか1項に記載のポリウレタン。

【請求項9】

(A)構成成分d)がその中に存在している、請求項1から8までのいずれか1項に記載のポリウレタン、及び

(C)場合により、1種以上の光化学的及び/又は熱的に活性可能な重合開始剤、及び

(D)場合により、他のラッカー型添加剤

を含有するポリウレタン分散液。

【請求項10】

少なくとも1種の、請求項9に記載のポリウレタン分散液か、又は

少なくとも1種の、請求項1から8までのいずれか1項に記載のポリウレタン(A)及び

(C)場合により、1種以上の光化学及び/又は熱的に活性化可能な重合開始剤、及び

(D)場合により、他のラッカー型添加剤

を含有する被覆材料。

【請求項11】

請求項1から10までのいずれか1項に記載の材料で被覆された支持体を放射線硬化さ

10

20

30

40

50

せ、160 までの温度で熱処理する、支持体の被覆法。

【請求項12】

熱処理は60～160 で行なわれる、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

放射線硬化は不活性ガス下を実施される、請求項11又は12に記載の方法。

【請求項14】

放射線硬化可能な被覆材料における、請求項1から8までのいずれか1項に記載のポリウレタンの使用。

【請求項15】

木、金属又はプラスチックの被覆のための、請求項1から10までのいずれか1項に記載の材料の使用。

10

【請求項16】

車両用ラッカー及び車両用上塗ラッカーにおける、請求項1から10までのいずれか1項に記載の材料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遮蔽アミノ基及び場合によりイソシアネート基又は遮蔽イソシアネート基を有する放射線硬化可能な化合物及び二重 - 及び多重 - 硬化系におけるその使用に関する。

【0002】

20

NCO - 基の遮蔽剤として、例えば、オキシム、フェノール、イミダゾール、ピラゾール、ピラゾリノン、ジケトピペラジン、カプロラクタム、マロン酸エステル又は、Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73 - 99 及びProg. Org. Coat. 9 (1981), 3 - 28 による公表及びHouben - Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/2, 61 ff. Georg, Thieme, Verlag, Stuttgart 1963 に挙げられているような化合物が好適である。

【0003】

二重硬化系は、それが2種の独立した硬化機構、例えば、放射線 - 、水分 - 、酸化的又は熱的硬化によって硬化可能であることを特徴とする。特に、被覆剤の塗布後に、できるだけ短時間の放射線照射によって予備硬化し、乾燥した軟質被膜に成り得る系が望ましい。その後、これらの被膜は熱的に後硬化可能であるか、又は空気中での単純な貯蔵により数日間の経過で更に硬化して、最終的な所望の使用特性を有する硬化被膜が生じるはずである。従って、この二段階硬化法は、第一作業段階で対象物を被膜で被覆し、かつこの被膜を更なる作業段階で継続的に加工し、殊に、既に被覆された対象物に加圧下での放射線照射によって一定のプロフィールを与えるという可能性を被覆剤系の加工者に与えるので特に重要である。要するに、被膜はその成形の際に第二作業段階で既に予備硬化されているべきであり、従って、被膜は、成形の際に、機器に付着して残留することはないが、他方で、伸展及び成形の際に、切り裂けるほどには未だ硬化していない。

30

【0004】

”二重硬化”又は”多重硬化”という概念は、本発明により、二段階又は二段階以上の機構を経て、しかも、放射線 - 、水分 - 、化学的、酸化的又は熱的硬化で行なわれる硬化法を示している。

40

【0005】

WO 00 / 39183 は、ウレタン - 及びアロファナート基を有する、ラジカル重合可能な、活性化C=C - 二重結合含有の化合物を記載している。

【0006】

この種類の化合物は、放射線による1段階の硬化機構を経るだけで得られる。

【0007】

DE - A1 19609617 及びWO97 / 23536 は、一成分 - 及び二成分 - ポリウレタン被覆材料質のための、イソシアネート基及びイソシアネートに反応性の遮蔽基、例えば、オキサゾリジンを含む化合物を記載している。

50

## 【 0 0 0 8 】

この種類の化合物は、単に水分硬化性であり、これは長い硬化時間を必要とし、軟質被膜となる。

## 【 0 0 0 9 】

WO 0 1 / 8 3 5 7 9 は、例えば、オキサゾリジン含有のジイソシアネート及びヒドロキシ基含有の(メタ)アクリレートコポリマーから成る付加体を含有する、多成分の被覆系を記載している。

## 【 0 0 1 0 】

しかし、記載された付加体は、重合開始の(メタ)アクリレートコポリマー中には二重結合が不在であるので、放射線硬化が不可能であり、従って、一般に少なくとも30分間の硬化時間を必要とする。放射線硬化は、放射線硬化可能な成分が付加体とは無関係に混合されている場合だけ可能である。

10

## 【 0 0 1 1 】

DE - A 1 1 0 0 4 7 9 8 9 は、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート及びオキサゾリジンから成るイソシアネート基含有のウレタン及びヒドロキシ基含有の放射線硬化可能な(メタ)アクリレートコポリマーから成る付加体を含有する二重硬化多成分被覆材料質を記載している。使用されるコポリマーは、有利に、分子量 $M_n$  1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 及び $M_w$  2 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 ダルトンを有する。

## 【 0 0 1 2 】

使用されるコポリマーの高分子量によって、生成する付加体は高分子量及び、従って、高粘度を有することがこの系の欠点である。

20

## 【 0 0 1 3 】

本発明の課題は、低粘度を有し、良好な表面特性を示す、放射線硬化可能な二重 - 又は多重硬化系を得ることであった。

## 【 0 0 1 4 】

この課題は、構成成分として、

- a) 少なくとも1種の有機ジ - 又はポリイソシアネート、
  - b) イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種のラジカル重合可能な不飽和基及び / 又は陽イオン重合可能な基を有する少なくとも1種の化合物、
  - c) イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種の遮蔽アミノ基及び分子量 1 0 0 0 g / モル以下を有する少なくとも1種の化合物、
  - d) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基及び少なくとも1種の分散活性基を有する少なくとも1種の化合物、
  - e) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも2種の基を有する少なくとも1種の化合物及び
  - f) 場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも1種の基を有する、a) ~ d) とは異なる化合物
- を含有するポリウレタン(A)によって解明された。

30

## 【 0 0 1 5 】

溶離剤としてテトラヒドロフラン及び標準としてポリスチロールを用いるゲル透過クロマトグラフィーによって測定される、この化合物(A)の数平均分子量 $M_n$  は、例えば、2 0 0 ~ 5 0 0 0 0、有利に2 5 0 ~ 3 0 0 0 0、特に有利に3 5 0 ~ 1 0 0 0 0、及び殊に3 5 0 ~ 5 0 0 0 0 であってよい。

40

## 【 0 0 1 6 】

不飽和ラジカル又は陽イオン重合可能な基の含量は、例えば、少なくとも0.01モル / 化合物 1 0 0 g、有利に少なくとも0.05、特に有利に少なくとも0.1、及び殊に少なくとも0.2モル / 1 0 0 g であってよい。

## 【 0 0 1 7 】

遮蔽アミノ基の含量は、例えば、少なくとも0.01モル / 化合物 1 0 0 g、有利に少なくとも0.05、特に有利に少なくとも0.1、及び殊に少なくとも0.2モル / 1 0

50

0 g であってよい。

【0018】

本発明によるポリウレタン(A)は、構造成分として、実際に、前記の成分a)、b)及びc)及び場合により成分d)、e)及び/又はf)を含有する。

【0019】

更に、この課題を同様に解明し、実際に、  
(A)d)中に構造成分として存在しているポリウレタン、  
(C)場合により、1種以上の光化学的及び/又は熱的に活性可能な重合開始剤、及び  
(D)場合により、他のラッカー型添加剤  
を含有する、水性で加工可能なポリウレタン分散液が判明した。

10

【0020】

化合物(C)及び(D)は、二重硬化ラッカーの製造のためのラッカー組成物を製造しようとする場合に、ポリウレタンに添加されてもよい。

【0021】

成分a)として、例えば、NCO官能度少なくとも1.8、有利に1.8~5、特に有利に2~4を有する脂肪族、芳香族及び環状脂肪族ジ-及びポリイソシアネート、及びそのイソシアヌレート、ピウレット、ウレタン、アロファナート及びウレチジオン(Uretidione)が重要である。

【0022】

ジイソシアネートとは、有利に4~20個のC-原子を有するイソシアネートのことである。慣用のジイソシアネートの例は、脂肪族ジイソシアネート、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(1,6-ジイソシアナトヘキサン)、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トテラデカメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネートの誘導体、トリメチルヘキサジイソシアネート又はテトラメチルヘキサジイソシアネート、環状脂肪族ジイソシアネート、例えば、1,4-、1,3-又は1,2-ジイソシアナトシクロヘキサン、4,4'-又は2,4'-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート)、1,3-又は1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン又は2,4'-又は2,6-ジイソシアナト-1-メチルシクロヘキサン及び芳香族ジイソシアネート、例えば、2,4'-又は2,6-トルイレンジイソシアネート及びその異性体混合物、m-又はp-キシリレンジイソシアネート、2,4'-又は4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及びその異性体混合物、1,3-又は1,4-フェニレンジイソシアネート、1-クロル-2,4-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,4'-ジイソシアナトベンゾール又はジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネートである。

20

30

【0023】

前記のジイソシアネートの混合物が存在していてもよい。

40

【0024】

平均して少なくとも2個のイソシアネート基を有する慣用のイソシアネートとして、例えば、トリイソシアネート、例えば、2,4,6-トリイソシアナトトルオール、トリフェニルメタントリイソシアネート又は2,4,4'-トリイソシアナトジフェニルエーテル又は相応するアニリン/ホルムアルデヒド-縮合体のホスゲン化によって得られ、メチレン架橋を有するポリフェニルポリイソシアネートである、ジ-、トリ-及びより高級のポリイソシアネートから成る混合物が好適である。

【0025】

ポリイソシアネートとして、イソシアヌレート基を有するポリイソシアネート、ウレチジンジイソシアネート、ピウレット基を有するポリイソシアネート、ウレタン-又はア

50

ロファナート基を有するポリイソシアネート、オキサジアジントリオン基又はイミノオキサジアジンジオン基を含有するポリイソシアネート、直鎖又は分枝鎖の $C_4 - C_{20}$ -アルキレンジイソシアネートのウレトニミン-変性ポリイソシアネート、合計して6~20個のC-原子を有する環状脂肪族ジイソシアネート又は合計して8~20個のC-原子を有する芳香族ジイソシアネート又はその混合物がこれに該当する。

【0026】

使用可能なジ-及びポリイソシアネートは、有利に、ジ-及びポリイソシアネート(混合物)に対して、10~60質量%、有利に15~60質量%、特に有利に20~55質量%のイソシアネート基(NCOとして計算、分子量=42)の含量を有する。

【0027】

脂肪族又は環状脂肪族ジ-及びポリイソシアネート、例えば、前記の脂肪族又は環状脂肪族ジイソシアネート又はその混合物が有利である。

【0028】

ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート及びジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタンが特に有利であり、イソホロンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートが極めて特に有利であり、ヘキサメチレンジイソシアネートが殊に有利である。

【0029】

更に、次のものが有利である：

1) イソシアヌレート基を有する、芳香族、脂肪族及び/又は環状脂肪族ジイソシアネートのポリイソシアネート。この際、相応する脂肪族及び/又は環状脂肪族イソシアナト-イソシアヌレートが特に有利であり、かつヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートをベースとするそれが殊に有利である。ここで存在するイソシアヌレートとは、殊に、ジイソシアネートの環状三量体であるトリスイソシアナトアルキル-又はトリス-イソシアナトシクロアルキル-イソシアヌレート、又は1個以上のイソシアヌレート環を有するその高級同族体との混合物のことである。イソシアナト-イソシアヌレートは、一般に、NCO-含量10~30質量%、殊に15~25質量%及び平均NCO-官能度2.6~4.5を有する。

2) 芳香族、脂肪族及び/又は環状脂肪族結合のイソシアネート基を有するウレチジンジイソシアネート、有利に、脂肪族及び/又は環状脂肪族結合の、殊にヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートから誘導されるそれ。ウレチジンジイソシアネートとは、ジイソシアネートの環状二量体化生成物のことである。ウレチジンジイソシアネートは、本発明による調製物中で、単独成分として、又は他の、特に1)に挙げたポリイソシアネートと混合して使用され得る。

3) ピウレット基を有する、芳香族、環状脂肪族又は脂肪族結合した、有利に環状脂肪族又は脂肪族結合したイソシアネート基を有するポリイソシアネート、殊に、トリス(6-イソシアナトヘキシル)ピウレット又はその高級同族体とのその混合物。このピウレット基を有するポリイソシアネートは、一般に、NCO-含量18~22質量%及び平均NCO-官能度2.8~4.5を有する。

4) 例えば、過剰量のヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートと、1個以上のアルコール、例えば、メタノール、エタノール、イソ-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソ-ブタノール、二級-ブタノール、三級-ブタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-デカノール、n-ドデカノール(ラウリル-アルコール)、2-エチルヘキサノール、n-ペンタノール、ステアリルアルコール、セチルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1,3-プロパンジオールモノメチルエーテル、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、パンタエリスリット、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、エチ

10

20

30

40

50

レングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、パンタエチレングリコール、グリセリン、1, 2 - ジヒドロキシプロパン、2, 2 - ジメチル - 1, 2 - エタンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、3 - メチルペンタン - 1, 5 - ジオール、2 - エチルヘキサン - 1, 3 - ジオール、2, 4 - ジエチルオクタン - 1, 3 - ジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリット、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1 - 、1, 2 - 、1, 3 - 及び1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 2 - 、1, 3 - 又は1, 4 - シクロヘキサジオール又はその混合物との反応によって得られ得る、ウレタン - 及び / 又はアロファナート基を有する、芳香族、脂肪族又は環状脂肪族結合の、有利に脂肪族又は環状脂肪族結合のイソシアネート基を有するポリイソシアネート。このウレタン - 及び / 又はアロファナート基を有するポリイソシアネートは、一般に、NCO - 含量 12 ~ 20 質量% 及び平均 NCO - 官能度 2.5 ~ 4.5 を有する。

10

5) 有利に、ヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートから誘導される、オキサジアジントリオン基を有するポリイソシアネート。そのようなオキサジアジントリオン基を有するポリイソシアネートは、ジイソシアネート及び二酸化炭素から製造可能である。

6) 有利に、ヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートから誘導される、イミノオキサジアジンジオン基を有するポリイソシアネート。そのようなイミノオキサジアジンジオン基を有するポリイソシアネートは、特別な触媒を用いて、ジイソシアネートから製造可能である。

20

7) ウレトニミン - 変性ポリイソシアネート。

【0030】

ポリイソシアネート 1) ~ 7) は、混合して、場合により、ジイソシアネートとも混合して使用され得る。

【0031】

成分 b) としては、イソシアネートに対して反応性の少なくとも 1 種の基及び少なくとも 1 種のラジカル又は陽イオン重合可能な基を有する化合物がこれに該当する。

【0032】

イソシアネートに対して反応性の基は、例えば、-OH、-SH、-NH<sub>2</sub> 及び -NHR<sup>4</sup> であってよく、この際、R<sup>4</sup> は、水素又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキルを表わしてよい。

30

【0033】

C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキルは、本明細書の範囲では、メチル、エチル、イソ - プロピル、n - プロピル、n - ブチル、イソ - ブチル、二級 - ブチル又は三級 - ブチルを表わす。

【0034】

重合可能な基は、不飽和結合、有利に、炭素 - 炭素 - 二重結合を有する基であってよい。

【0035】

ラジカル重合可能な基は、例えば、孤立エチレン系不飽和基、共役不飽和基、ビニル芳香族基、ビニル - 及びビニリデンクロリド基、N - ビニルアミド、ビニルピロリドン、ビニルラクタム、ビニルエステル、(メタ)アクリルエステル又はアクリルニトリルである。

40

【0036】

陽イオン重合可能な基は、例えば、イソブチレン単位又はビニルエーテルである。

【0037】

成分 b) は、例えば、  
 - 不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸 (本明細書中、" (メタ)アクリル酸" として略称する)、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アクリルアミドグリコール酸、メタクリルアミドグリコール酸のモノエステル又は有利に 2 ~ 20 個の C - 原子及び少なくとも 2 個のヒドロキシ基を有するジ - 又はポリオール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレ

50

ングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 1 - ジメチル - 1, 2 - エタンジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1, 4 - ブタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2, 4 - ジエチル - オクタン - 1, 3 - ジオール、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1 - 、1, 2 - 、1, 3 - 及び1, 4 - ビス(ヒドロキシメチル) - シクロヘキサン、1, 2 - 、1, 3 - 又は1, 4 - シクロヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリット、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリット、ソルビット、マンニット、ジグリセロール、トレイット、エリスリット、アドニット(リビット)、アラビット(リキシット)、キシリット、ズルシット(ガラクチット)、マルチット、イソマルト、分子量162 ~ 378のポリ - THF、ポリ - 1, 3 - プロパンジオール又は分子量134 ~ 400のポリプロピレングリコール又は分子量238 ~ 458のポリエチレングリコールとのビニルエーテルである。更に、(メタ)アクリル酸とアミノアルコール、例えば、2 - アミノエタノール、2 - (メチルアミノ)エタノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、1 - アミノ - 2 - プロパノール又は2 - (2 - アミノエトキシ)エタノール、2 -メルカプトエタノール又はポリアミノアルカン、例えば、エチレンジアミン又はジエチレントリアミンとのエステル又はアミド、又はビニル酢酸を使用することもできる。

【0038】

更に、平均OH - 官能度2 ~ 10の不飽和ポリエーテル - 又はポリエステロール又はポリアクリレートポリオールも好適である。

【0039】

エチレン系不飽和カルボン酸とアミノアルコールとのアミドの例は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド、例えば、N - ヒドロキシメチルアクリルアミド、N - ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルメタクリルアミド、5 - ヒドロキシ - 3 - オキサペンチル(メタ)アクリルアミド、N - ヒドロキシアルキルクロトンアミド、例えば、N - ヒドロキシメチルクロトンアミド又はN - ヒドロキシアルキルマレインイミド、例えば、N - ヒドロキシエチルマレインイミドである。

【0040】

2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - 又は3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4 - ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ - 及びジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ - 及びジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリットモノ - 、 - ジ - 及び - トリ(メタ)アクリレート及び4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、2 - アミノエチル(メタ)アクリレート、2 - アミノプロピル(メタ)アクリレート、3 - アミノプロピル(メタ)アクリレート、4 - アミノブチル(メタ)アクリレート、6 - アミノヘキシル(メタ)アクリレート、2 - チオエチル(メタ)アクリレート、2 - アミノエチル(メタ)アクリルアミド、2 - アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、3 - アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド又は3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドを使用することが有利である。2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - 又は3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、1, 4 - ブタンジオールモノアクリレート及び3 - (アクリロイルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートが特に有利である。

【0041】

10

20

30

40

50

成分 c ) として、イソシアネート反応性の少なくとも 1 種の基及び少なくとも 1 種の遮蔽アミノ基を有する、分子量 1000 g / モル以下、有利に 750 g / モル以下、特に有利に 500 g / モル以下、殊に 250 g / モル以下を有する化合物が重要である。

## 【 0042 】

遮蔽アミノ基は、それから非置換 - 又はモノ - 置換アミノ基が遊離され得る基であり、例えば、開環又は環状アминаール、N, O - アセタール、N, O - ケタール、ケチミン、アルジミン、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、又はアミジン、有利に、ケチミン、アルジミン、アминаール、N, O - アセタール、N, O - ケタール又はアミジン、特に有利に、アминаール、ケチミン、アルジミン、N, O - アセタール又は N, O - ケタール、及び極めて特に有利に N, O - アセタールを包含する。

10

## 【 0043 】

”遮蔽”の概念は、本明細書中では、当該構造、例えば、アミノ基が、本発明によるポリウレタン及び放射線硬化可能な材料の製造の条件下に本質的に安定であり、かつ硬化条件下で初めて分解し、そして当該構造が有効に遊離されることを意味する。この際、”本質的に安定”とは、反応条件下に、1時間当たり10モル%以下、有利に5モル%/時間以下、特に有利に2モル%/時間以下及び極めて特に有利に1モル%/時間以下が分解されることを意味する。

## 【 0044 】

有利な遮蔽アミノ基を有する化合物は、例えば、EP - A 1659791、S.6、Z.26 ~ S.7、Z.13及び同様にUS5922804、Sp.1、Z.42 ~ Sp.3、Z.45から公知である、オキサゾリジン、アルジミン及びケチミン、特に有利に、オキサゾリジンである。

20

## 【 0045 】

化合物 c ) は、1個以上、例えば、1 ~ 3、有利に1 ~ 2及び特に有利に1個の遮蔽アミノ基を有することができる。

## 【 0046 】

化合物 c ) は、イソシアネートに対して反応性の1個以上、例えば、1 ~ 3、有利に1 ~ 2及び特に有利に1個の基を有することができる。

## 【 0047 】

化合物 c ) は、例えば、DE - A 19609617、S.2、Z.31 ~ S.59及び特に、S.3、Z.33 ~ 55に挙げられている、環中に少なくとも1個の窒素原子を含有する化合物又は、例えば、DE - OS 2245636、S.2、Z.5 ~ S.3、3節及び例1、2、5、6及び9に記載されているオキサゾリジンであってよい。本発明の範囲において、2つの明細書が明確に引用される。

30

## 【 0048 】

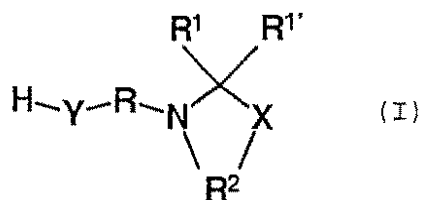
- ヒドロキシアルキル - オキサゾリジンの製造は、DE - OS 2245636、S.3、3節 ~ S.4、1節に記載されている。

## 【 0049 】

有利な成分 c ) は、式 ( I ) :

## 【 0050 】

## 【 化 1 】



40

[ 式中、

R、R<sup>2</sup> は、相互に無関係で、二価の有機性の、2 ~ 20個の炭素原子を有する、脂肪族

50

、環状脂肪族又は芳香族の、場合により官能基、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ハロゲン、ヘテロ原子及び/又は複素環によって置換された有機基を表わし、

$R^1$ 、 $R^1$  は、相互に無関係で、水素、 $C_1 \sim C_{18}$  - アルキル、場合により1個以上の酸素 - 及び/又は硫黄原子及び/又は1個以上の置換又は非置換のイミノ基によって遮断された  $C_2 \sim C_{18}$  - アルキル、 $C_6 \sim C_{12}$  - アリール、 $C_5 \sim C_{12}$  - シクロアルキル又は5 - ~ 6 - 員の、酸素 - 、窒素 - 及び/又は硫黄原子を有する複素環を表わし、この際、前記の基は、各々、官能基、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ハロゲン、ヘテロ原子及び/又は複素環によって置換されていてよく、

Xは、酸素(-O-)、非置換又は一置換の窒素(>NR<sup>4</sup>)又は>N-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>を表わし、

Yは、酸素(-O-)、非置換の窒素(>NH)又は硫黄(-S-)を表わし、かつ

$R^4$ 、 $R^5$ は、相互に無関係で、水素又は $C_1 \sim C_4$  - アルキルを表わす]の化合物である。

#### 【0051】

R及びR<sup>2</sup>の例は、1,2-エチレン、1,2-プロピレン、2-メチル-1,2-プロピレン、1-フェニル-1,2-エチレン、2-アミノエチル-1,2-エチレン、1-イソ-プロピレン-1,2-エチレン、1-t-ブチル-1,2-エチレン、1-ベンジル-1,2-エチレン、1-フェニル-2-メチル-1,2-エチレン、1-フェニル-2-メトキシメチル-1,2-エチレン、ブト-1-エン-3,4-イレン、1,3-プロピレン、2-メチル-1,3-プロピレン、2-エチル-1,3-プロピレン、1,4-ブチレン、1,6-ヘキシレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、2,2-ジメチル-1,4-ブチレン、1,1-、1,2-、1,3-又は1,4-シクロヘキシレン、1,2-又は1,3-シクロペンチレン、1,2-、1,3-又は1,4-フェニレン、4,4-ビフェニレン又は3-オキサ-1,5-ペンチレンである。

#### 【0052】

R及びR<sup>2</sup>は、相互に無関係で、1,2-エチレン、1,2-プロピレン、2-メチル-1,2-プロピレン又は1,3-プロピレンであることが有利であり、1,2-エチレン又は1,2-プロピレンであることが特に有利であり、1,2-エチレンであることが極めて特に有利である。

#### 【0053】

$R^1$ 及び $R^1$ は、相互に無関係で、例えば、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、二級-ブチル、三級-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、2,4,4-トリメチルペンチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、クロルメチル、2-クロルエチル、トリクロルメチル、トリフルオルメチル、ビニル、1-プロペニル、ベンジル、フェニル、トリル、クロルフェニル、ジクロルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,6-ジメトキシフェニル、2,6-ジクロルフェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル又はフリルであってよい。

#### 【0054】

$R^1$ 及び $R^1$ は、相互に無関係で、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、二級-ブチル、三級-ブチル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル又はフリルであることが有利であり、 $R^1$ は、水素、メチル、エチル、プロピル又はイソプロピルであることが特に有利であり、かつ $R^1$ は、水素、メチル又はエチルであることが特に有利であり、 $R^1$ は、水素、メチル及びイソ-プロピルであることが極めて特に有利であり、かつイソプロピルであることが殊に有利であり、かつ $R^1$ は、水素であるか又は $R^1$ 及び $R^1$ が2つともメチルであることが殊に有利である。

#### 【0055】

Xは、酸素(-O-)又は非置換又は1置換の窒素(>NR<sup>4</sup>)であることが有利であり、酸素であることが特に有利である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 6 】

Yは、酸素（-O-）又は非置換の窒素（>NH）であることが有利であり、酸素であることが特に有利である。

## 【 0 0 5 7 】

特に有利な成分c)は、N-(2-ヒドロキシエチル)-オキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-エチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-イソ-プロピルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-プロピルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-フェニルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2,2-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2,2-ジエチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2,4-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-エチル-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-イソ-プロピル-4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-プロピル-4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-フェニル-4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,4-トリメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2,5-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-エチル-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-イソ-プロピル-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-プロピル-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-フェニル-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,5-トリメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-4,4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2,4,4-トリメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-エチル-4,4-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-イソ-プロピル-4,4-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-プロピル-4,4-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-フェニル-4,4-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,4,4-テトラメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-オキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-エチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-イソ-プロピルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-プロピルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-フェニルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2,2-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2,4-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-エチル-4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-イソ-プロピル-4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-プロピル-4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-フェニル-4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2,2,4-トリメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-エチル-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-イソ-プロピル-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-プロピル-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-フェニル-5-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2,2,5-トリメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-4,4-メチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2,4,4-トリメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-エチル-4,4-ジメチルオキサゾリジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-2-イソ-プロピ

ル - 4 , 4 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - プロピル - 4 , 4 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - フェニル - 4 , 4 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) - 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - オキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - エチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - イソ - プロピルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - プロピルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - フェニルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 , 2 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 4 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 , 4 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - エチル - 4 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - イソ - プロピル - 4 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - プロピル - 4 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - フェニル - 4 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 , 2 , 4 - トリメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 5 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 , 5 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - エチル - 5 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - イソ - プロピル - 5 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - プロピル - 5 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - フェニル - 5 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 , 2 , 5 - トリメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 4 , 4 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 , 4 , 4 - トリメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - エチル - 4 , 4 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - イソ - プロピル - 4 , 4 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - プロピル - 4 , 4 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - フェニル - 4 , 4 - ジメチルオキサゾリジン又は N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) - 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチルオキサゾリジンである。

10

20

【 0 0 5 8 】

N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - オキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 - エチルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 - イソ - プロピルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 , 2 - ジメチルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) - オキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - メチルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - エチルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) - 2 - イソ - プロピルオキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) - 2 , 2 - ジメチルオキサゾリジンが極めて特に有利であり、 N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - オキサゾリジン、 N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 - イソ - プロピルオキサゾリジン及び N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 , 2 - ジメチルオキサゾリジンが殊に有利である。

30

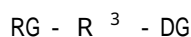
40

【 0 0 5 9 】

成分 d ) として、イソシアネートに対して反応性の少なくとも 1 個の基及び少なくとも 1 個の分散活性基を有する化合物がこれに該当する。

【 0 0 6 0 】

そのような化合物は、例えば、一般式：



[ 式中、

RGは、イソシアネートに対して反応性の少なくとも 1 個の基を表わし、

DGは、少なくとも 1 個の分散可能な基を表わし、かつ

50

R<sup>3</sup> は、1～20個の炭素原子を含有する脂肪族、環状脂肪族又は芳香族基を表わす]によって示される。

【0061】

イソシアネートに対して反応性の基RGの例は、-OH、-SH、-NH<sub>2</sub>又は-NHR<sup>4</sup>であり、この際、R<sup>4</sup>は、前記のものであるが、そこで使用される基とは異なっていてよい。

【0062】

DGの例は、-COOH、-SO<sub>3</sub>H又は-PO<sub>3</sub>H及び任意の対イオン、例えば、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、アンモニウム、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジ-イソ-プロピル-エチル-アンモニウム、ベンジルジメチルアンモニウム、モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、ヒドロキシエチル-ジメチルアンモニウム、ヒドロキシエチル-ジエチルアンモニウム、モノプロパノールアンモニウム、ジプロパノールアンモニウム、トリプロパノールアンモニウム、ピペリジニウム、ピペラジニウム、N,N-ジメチルピペラジニウム、モルホリニウム又はピリジニウムがそれに会合してよいその陰イオン型である。

【0063】

R<sup>3</sup>は、例えば、メチレン、1,2-エチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、1,2-ブチレン、1,4-ブチレン、1,3-ブチレン、1,6-ヘキシレン、1,8-オクチレン、1,12-ドデシレン、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,2-ナフチレン、1,3-ナフチレン、1,4-ナフチレン、1,6-ナフチレン、1,2-シクロペンチレン、1,3-シクロペンチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン又は1,4-シクロヘキシレンであってよい。

【0064】

成分d)とは、有利に、例えば、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、チオ乳酸、メルカプトコハク酸、グリシン、イミノジ酢酸、ザルコシン、アラニン、-アラニン、ロイシン、イソロイシン、アミノ酪酸、ヒドロキシ酢酸、ヒドロキシピバリン酸、乳酸、ヒドロキシコハク酸、ヒドロキシデカン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、エチレンジアミントリ酢酸、ヒドロキシドデカン酸、ヒドロキシヘキサデカン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、アミノナフタリンカルボン酸、ヒドロキシエタンスルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸、メルカプトエタンスルホン酸、メルカプトプロパンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、タウリン、アミノプロパンスルホン酸、及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩であり、特に有利に前記のモノヒドロキシカルボン酸及び-スルホン酸及びモノアミノカルボン酸及び-スルホン酸である。

【0065】

分散液の製造のために、前記の酸を、それが塩ではない場合にはなおのこと、有利にアルカリ金属塩又はアミン、有利に三級アミンで部分的又は完全に中和させる。

【0066】

成分e)として、イソシアネートに対して反応性の少なくとも2個の基、例えば、-OH、-SH、-NH<sub>2</sub>又は-NHR<sup>5</sup>(この際、R<sup>5</sup>は、前記と同じ意味を有する)を有する化合物がこれに該当する。

【0067】

化合物e)として使用可能な有利な化合物は、イソシアネートに対して反応性の2～10個の基、特に有利に2～6個、極めて特に有利に2～4個、殊に2～3個の、イソシアネートに対して反応性の基、有利に-OH又は-NH<sub>2</sub>及び特に有利に-OH-基を有する。

【0068】

この際、例えば、ヒドロキシ基含量0.1～20、有利に0.5～10質量%を有するポリマーが重要である。ポリマーの数平均分子量M<sub>n</sub>は、有利に1000～100000

10

20

30

40

50

、特に有利に2000～10000である。ポリマーとは、有利に、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル(メタ)アクリレート、20個までのC-原子を有するビニル芳香族体、20個までのC-原子を含有するカルボン酸のビニルエステル、ビニルハロゲン、4～8個のC-原子及び1又は2個の二重結合を有する非芳香族炭化水素、不飽和ニトリル及びその混合物から50質量%以上成り立つポリマーである。 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル(メタ)アクリレート、スチロール又はその混合物から60質量%以上成り立つポリマーが特に有利である。

【0069】

更に、ポリマーは、前記のヒドロキシ基含量に相応するヒドロキシ官能性モノマー及び場合により他のモノマー、例えば、エチレン系不飽和酸、殊にカルボン酸、酸無水物又は酸アミドを含有することができる。

10

【0070】

他のポリマーは、例えば、ポリカルボン酸、殊に、ジカルボン酸とポリオール、殊に、ジオールとの縮合によって得られるポリエステルである。

【0071】

更に、ポリマーとして、H-活性成分へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドの付加によって製造されるポリエーテロールも好適である。同様に、ブタンジオールからの重縮合物も好適である。

【0072】

ポリマーとは、当然、一級又は二級アミノ基を有する化合物も重要である。

20

【0073】

成分e)として、ジオール又はポリオール、例えば、2～20個の炭素原子を有する炭化水素ジオール、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,1-ジメチルエタン-1,2-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキサン)イソプロピリデン、テトラメチルシクロブタンジオール、1,2-、1,3-又は1,4-シクロヘキサンジオール、シクロオクタジオール、ノルボルナンジオール、ピナンジオール、デカリンジオール等、単鎖のジカルボン酸、例えば、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸とのそのエステル、ジオールとホスゲンとの反応によって又はジアルキル-又はジアリールカルボネートとのエステル交換によって製造されるそのカルボネート、又は脂肪族ジアミン、例えば、メチレン-、及びイソプロピリデン-ビス-(シクロヘキシルアミン)、ピペラジン、1,2-、1,3-又は1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,2-、1,3-又は1,4-シクロヘキサン-ビス-(メチルアミン)等、ジチオール又は多官能アルコール、二級又は一級アミノアルコール、例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン等、又はチオアルコール、例えば、チオエチレングリコールであることが特に有利である。

30

【0074】

更に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリット、1,2-及び1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,4-ブタンジオール、1,2-、1,3-及び1,4-ジメチロールシクロヘキサン、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジペンタエリスリット、ジトリメチロールプロパン、エリスリット及びソルビット、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール又は2-(2-アミノエトキシ)エタノール、ビスフェノールA又はブタントリオールが考えられる。

40

【0075】

更に、平均OH-官能度2～10を有する不飽和ポリエーテル-又はポリエステル又はポリアクリレートポリオール、及びポリアミン、例えば、ポリエチレンイミン又は遊離アミノ基を有するポリマー、例えば、ポリ-N-ビニルホルムアミドのポリマーも好適で

50

ある。

【 0 0 7 6 】

この際、環状脂肪族ジオール、例えば、ビス - ( 4 - ヒドロキシシクロヘキサン ) イソプロピリデン、テトラメチルシクロブタンジオール、1, 2 -、1, 3 - 又は 1, 4 - シクロヘキサンジオール、シクロオクタンジオール又はノルボルナンジオールが特に好適である。

【 0 0 7 7 】

成分 f ) として、イソシアネートに対して反応性の少なくとも 1 個の基を有する化合物がこれに該当する。これは、例えば、1 ~ 20 個の炭素原子を有するモノアルコール、メルカプタン又はモノアミン、例えば、メタノール、エタノール、イソ - プロパノール、n - プロパノール、n - ブタノール、イソ - ブタノール、二級 - ブタノール、三級 - ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、1, 3 - プロパンジオールモノメチルエーテル、1, 2 - プロパンジオールモノエチルエーテル、1, 2 - プロパンジオールモノメチルエーテル、n - ヘキサノール、n - ヘプタノール、n - オクタノール、n - デカノール、n - ドデカノール、2 - エチルヘキサノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、n - ペンタノール、ステアリルアルコール、セチルアルコール、ラウリルアルコール、シクロペンタ - 2 - エン - 1 - オール、シクロペンタ - 3 - エン - 1 - オール、シクロヘキセ - 2 - エン - 1 - オール、アリルアルコール、メチルアミン、エチルアミン、イソ - プロピルアミン、n - プロピルアミン、n - ブチルアミン、イソ - ブチルアミン、二級 - ブチルアミン、三級 - ブチルアミン、n - ペンチルアミン、n - ヘキシルアミン、n - ヘプチルアミン、n - オクチルアミン、n - デシルアミン、n - ドデシルアミン、2 - エチルヘキシルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、ラウリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジ - イソ - プロピルアミン、ジ - n - ブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、エチルメチルアミン、イソ - プロピル - メチルアミン、n - ブチルメチルアミン、三級 - ブチルメチルアミン、イソ - プロピル - エチルアミン、n - ブチルエチルアミン、三級 - ブチルエチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、N - メチルピペラジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、メタンチオール、エタンチオール、イソ - プロパンチオール、n - プロパンチオール、n - ブタンチオール、イソ - ブタンチオール、二級 - ブタンチオール又は三級 - ブタンチオールであってよい。

【 0 0 7 8 】

光重合開始剤 ( C ) として、当業者に公知の光重合開始剤、例えば、"Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 又は K.K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV - and EB - Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London に挙げられているそれを使用することができる。

【 0 0 7 9 】

例えば、ホスフィンオキシド、ベンゾフェノン、 - ヒドロキシ - アルキル - アリール - ケトン、チオキサントン、アントラキノン、アセトフェノン、ベンゾイン及びベンゾインエーテル、ケタール、イミダゾール又はフェニルグリオキシル酸及びその混合物がこれに該当する。

【 0 0 8 0 】

ホスフィンオキシドは、例えば、モノ - 又はビスアシルホスフィンオキシド、例えば、Irgacure (登録商標) 819 (ビス ( 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル ) フェニルホスフィンオキシド)、例えば、EP - A 7 5 0 8、EP - A 5 7 4 7 4、DE - A 1 9 6 1 8 7 2 0、EP - A 4 9 5 7 5 1 又は EP - A 6 1 5 9 8 0 に記載されているそれ、例えば、2, 4, 6

10

20

30

40

50

- トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (Lucirin (登録商標) TPO)、エチル - 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート又はビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシドであり、ベンゾフェノンは、例えば、ベンゾフェノン、4 - アミノベンゾフェノン、4, 4 - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - クロルベンゾフェノン、ミヒラーケトン、o - メトキシベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2, 4 - ジメチルベンゾフェノン、4 - イソプロピルベンゾフェノン、2 - クロルベンゾフェノン、2, 2 - ジクロルベンゾフェノン、4 - メトキシベンゾフェノン、4 - プロポキシベンゾフェノン又は4 - ブトキシベンゾフェノンであり、

10

- ヒドロキシ - アルキル - アリール - ケトンは、例えば、1 - ベンゾイルシクロヘキサン - 1 - オール (1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン)、2 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチルアセトフェノン (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン)、1 - ヒドロキシアセトフェノン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシ - エトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン又は2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - イソプロペン - 2 - イル - フェニル) - プロパン - 1 - オンを重合導入させて含有するポリマー (Esacure (登録商標) KIP150) であり、キサントン及びチオキサントンは、例えば、10 - チオキサントノン、チオキサントン - 9 - オン、キサントン - 9 - オン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジ - イソ - プロピルチオキサントン、2, 4 - ジクロルチオキサントン又はクロロキサントノンであり、

20

アントラキノン、例えば、- メチルアントラキノン、三級 - ブチルアントラキノン、アントラキノンカルボニル酸エステル、ベンズ [デ] アントラセン - 7 - オン、ベンズ [ア] アントラセン - 7, 12 - ジオン、2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、1 - クロルアントラキノン又は2 - アミルアントラキノンであり、

アセトフェノンは、例えば、アセトフェノン、アセトナフトキノン、バレロフェノン、ヘキサノフェノン、- フェニルブチロフェノン、p - モルホリノプロピオフェノン、ジベンゾスベロン、4 - モルホリノベンゾフェノン、p - ジアセチルベンゾール、4 - - メトキシアセトフェノン、- テトラロン、9 - アセチルフェナントレン、2 - アセチルフェナントレン、3 - アセチルフェナントレン、3 - アセチルインドール、9 - フルオレノン、1 - インダノン、1, 3, 4 - トリアセチルベンゾール、1 - アセトナフトン、2 - アセトナフトン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、1, 1 - ジクロルアセトフェノン、1 - ヒドロキシアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 2 - オン又は2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オンであり、

30

ベンゾイン及びベンゾインエーテルは、例えば、4 - モルホリノデオキシベンゾイン、ベンゾイン、ベンゾイン - イソ - ブチルエーテル、ベンゾイン - テトラヒドロピラニルエーテル、ベンゾイン - メチルエーテル、ベンゾイン - エチルエーテル、ベンゾイン - ブチルエーテル、ベンゾイン - イソ - プロピルエーテル又は7 - H - ベンゾイン - メチルエーテルであり、又は

40

ケタールは、例えば、アセトフェノンジメチルケタール、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、又はベンジルケタール、例えば、ベンジルジメチルケタールである。

#### 【0081】

フェニルグリオキシル酸は、例えば、DE - A 1 9 8 2 6 7 1 2、DE - A 1 9 9 1 3 3 5 3 又はWO 9 8 / 3 3 7 6 1 に記載されている。

#### 【0082】

更に、使用可能な光重合開始剤は、例えば、ベンズアルデヒド、メチルエチルケトン、

50

1 - ナフタルデヒド、トリフェニルホスフィン、トリ - o - トリルホスフィン又は 2 , 3 - ブタンジオンである。

【 0 0 8 3 】

典型的な混合物は、例えば、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 2 - オン及び 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン、ビス ( 2 , 6 - ジメトキシベンゾイル ) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、ベンゾフェノン及び 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン、ビス ( 2 , 6 - ジメトキシベンゾイル ) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド及び 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノン及び 4 - メチルベンゾフェノン又は 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノン及び 4 - メチルベンゾフェノン及び 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドを包含する。

10

【 0 0 8 4 】

他のラッカー型添加剤 ( D ) として、例えば、抗酸化剤、安定剤、活性剤 ( 促進剤 ) 、充填剤、顔料、色料、静電防止剤、防炎剤、粘稠剤、チキソトロップ剤、界面活性剤、粘度変性剤、可塑剤又はキレート化剤を使用することができる。

【 0 0 8 5 】

熱的後硬化のための促進剤として、例えば、錫オクトエート、亜鉛オクトエート、ジブチル錫ラウレート又はジアザ [ 2 . 2 . 2 ] ビシクロオクタンを使用することができる。

20

【 0 0 8 6 】

更に、1種以上の光化学及び / 又は熱的活性可能な重合開始剤、例えば、カリウムペルオキシジスルフェート、ジベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジ - t - ブチルペルオキシド、アゾビス - イソ - ブチロニトリル、シクロヘキシルスルホニルアセチルペルオキシド、ジ - イソ - プロピルペルカルボネート、三級ブチルペルオクトエート又はベンズピナコール、及び、例えば、80 での半減期 100 時間以上を有する熱的活性可能な重合開始剤、例えば、ジ - t - ブチルペルオキシド、クモールヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、三級ブチルペルベンゾエート、例えば、Firma Wacker の商品名 ADDID600 で得られる市販の、シリル化ピナコール又はヒドロキシル基 - 含有の

30

【 0 0 8 7 】

好適な重合開始剤の他の例は、"Polymer Handbook", 2. Aufl., Wiley & Sons, New York に記載されている。

【 0 0 8 8 】

粘稠剤として、ラジカル ( 共 ) 重合された ( 共 ) 重合体のほかに、慣用の有機及び無機粘稠剤、例えば、ヒドロキシメチルセルロース又はベントナイトがこれに該当する。

【 0 0 8 9 】

キレート化剤として、例えば、エチレンジアミン酢酸、及びその塩及び - ジケトンを使用することができる。

40

【 0 0 9 0 】

好適な充填剤は、シリケート、例えば、四塩化珪素の加水分解によって得られるシリケート、例えば、Fa. Degussa の Aerosil ( 登録商標 ) 、珪土、タルク、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸カルシウム等を包含する。

【 0 0 9 1 】

好適な安定剤は、典型的な UV - 吸収剤、例えば、オキサニリド、トリアジン及びベンゾトリアゾール ( 後者は、Ciba - Spezialitaetenchemie の Tinuvin ( 登録商標 ) - Marken として得られる ) 及びベンゾフェノンを包含する。これは、単独で、又は好適なラジカル

50

受容体、例えば、立体障害アミン、例えば、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、2, 6 - ジ - t - プチルピペリジン又はその誘導體、例えば、ビス - ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバシネートと一緒に使用することができる。安定剤は、調製物中に含有される固体成分に対して、通例、0.1 ~ 5.0 質量%の量で使用される。

【0092】

本発明によるポリウレタン ( A ) は、成分 a )、 b ) 及び c ) 相互の反応によって得られる。

【0093】

この際、モル組成 a ) : b ) : c ) は、a ) 中の反応性イソシアネート基 3 モル当たり、  
通例、次のように行なわれる：

b ) イソシアネートに対して反応性の基 0.1 ~ 2.9、有利に 0.5 ~ 2.8、特に有利に 1.0 ~ 2.5 及び殊に 1.5 ~ 2.5 モル、及び

c ) イソシアネートに対して反応性の基 2.9 ~ 0.1、有利に 0.2 ~ 2.5、特に有利に 0.5 ~ 2.0 及び殊に 0.5 ~ 1.5 モル。

【0094】

ポリウレタン ( A ) は、成分 a )、 b ) 及び c ) の反応後に、なお遊離又は場合により遮断されたイソシアネート基を含有することができるが、有利に、反応前に a ) 中に存在するイソシアネート基の 30 % 以上、特に有利に 50 % 以上、極めて特に有利に 60 % 以上及び殊に 65 % 以上が反応し尽くしている。

【0095】

水系でのポリウレタンの使用の際には、有利に本質的に全ての存在したイソシアネート基が反応し尽くしている。

【0096】

有利な 1 実施態様、特に、本発明によるポリウレタンが水性分散液中で使用される場合には、本発明によるポリウレタンは、他の構成成分 d )、 e ) 及び / 又は f ) として、次の量で含有され得る ( ポリウレタン ( A ) 中の反応性イソシアネート基 1 モル当たり ) :  
d ) イソシアネートに対して反応性の基 1 ~ 30 モル%、有利に 2 ~ 20 モル%、特に有利に 3 ~ 15 モル% 及び殊に 5 ~ 10 モル%、

e ) イソシアネートに対して反応性の基 0 ~ 50 モル%、有利に 5 ~ 40 モル%、特に有利に 10 ~ 30 モル% 及び殊に 15 ~ 25 モル% 及び / 又は

f ) イソシアネートに対して反応性の基 0 ~ 50 モル%、有利に 5 ~ 40 モル%、特に有利に 10 ~ 30 モル% 及び殊に 15 ~ 25 モル%。

【0097】

イソシアネート基含有化合物及びイソシアネートに対して反応性の基を含有する化合物からの付加体の形成は、通例、任意の順序での成分の混合によって、場合により高められた温度で行われる。

【0098】

この際、イソシアネートに対して反応性の基を含有する化合物は、イソシアネート基含有化合物に、有利に多段階で添加されることが有利である。

【0099】

イソシアネート基含有化合物を前以て装入させ、イソシアネートに対して反応性の基を含有する化合物を添加することが特に有利である。殊に先ず、イソシアネート基含有化合物 a ) を前以て装入させ、それに続いて b ) 及び引続いて c ) を添加させるか、又は先ず、イソシアネート基含有化合物 a ) を前以て装入させ、それに続いて c ) 及び引続き b ) を添加させる。その後、場合により所望の他の成分を添加させることができる。

【0100】

もう 1 つの実施態様により、a ) 及び b )、及び場合により d )、 e ) 及び / 又は f ) からの付加体 ( A 1 ) 及び a ) 及び c )、及び場合により d )、 e ) 及び / 又は f ) からの付加体 ( A 2 ) を互いに別々に製造し、そうして得られる成分 ( A 1 ) 及び ( A 2 ) を後に

10

20

30

40

50

、例えば、ラッカー組成物又は分散液の製造のために、付加体(A)の形成下に一緒に反応させることが可能である。

【0101】

通例、反応は0～150、有利に20～130、特に有利に25～120及び殊に40～100で実施される。

【0102】

反応は、一般に、材料、溶液又は分散液で、有利に標準圧で行われる。

【0103】

この際、無水条件下に操作することが有利である。

【0104】

この際、無水とは、反応系中の水分含量が5質量%以下、有利に3質量%以下、特に有利に1質量%以下であることを意味する。

【0105】

反応は、少なくとも1種の好適な不活性ガス、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が存在して実施されることが有利である。

【0106】

反応は、不活性溶剤、例えば、アセトン、イソ-ブチルメチルケトン、エチルメチルケトン、トルオール、キシロール、ブチルアセテート又はエトキシエチルアセテートの存在下に行なうこともできる。しかし、反応は溶剤の不在で行なうことが有利である。

【0107】

反応は、通例、反応混合物中のNCO-基と反応性の基が実質的に定量的に反応し尽くした時に終了される。過剰量のモノマーのイソシアネートは、引続いて、有利に1質量%以下の含量まで、真空中で蒸留除去される。

【0108】

モノマーを含有しない本発明によるポリウレタン(A)の、DIN53185によるNCO-含量は、有利に、25～0質量%である。

【0109】

その他の反応パラメーターは、当業者に一般に公知であり、例えば、EP-A585835、EP-A496208、EP-A69866、US-特許5124427、5258482、5290902、及びDE-A4015155で、他のピウレット、アロファナート及びイソシアヌレート製造について記載されているように、選択され得る。

【0110】

通例、モノマーの反応は、使用されるイソシアネートの量に対して、有利に10～5000質量ppmの量で触媒が存在して実施される。

【0111】

触媒としては、イソシアネート基の付加体生成について一般に公知の触媒、要するに、例えば、EP-A649866に記載された四級アンモニウムヒドロキシド、例えば、N,N,N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウムヒドロキシド、又はEP-A182203から公知の四級アンモニウムカルボキシレート、例えば、N,N,N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウム-2-エチルヘキサノエート、又はアロファナート生成触媒として公知の亜鉛-有機化合物、例えば、亜鉛-アセチルアセトネート又は亜鉛-2-エチルカプロエートがこれに該当する。

【0112】

選択的に、他の金属有機化合物、即ち、少なくとも1個の金属-炭素-共有結合を有する化合物、例えば、ジルコン-ビスマスオルガニルも触媒として使用される。

【0113】

本発明によるポリウレタン調製物の製造のための前記モノマーの重付加は、もっと前のドイツ国特許出願、文書番号10161156.0、12.12.2001付けに記載されているように、セシウム塩が存在して特に有利に行なわれる。この際、有利なセシウム塩は、次の陰イオンが使用される化合物である： $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $ClO^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、

10

20

30

40

50

Br<sup>-</sup>、J<sup>-</sup>、JO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、OCN<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup>、SH<sup>-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>、(OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sup>-</sup>、(C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>、(C<sub>n</sub>H<sub>2n-3</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>及び(C<sub>n+1</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>(この際、nは、1～20の数字を表わす)。

## 【0114】

この際、陰イオンが式：(C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>及び(C<sub>n+1</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>に従うセシウムカルボキシレートが特に有利である(nは1～20である)。極めて特に有利なセシウム塩は、陰イオンとして、一般式：(C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>のモノカルボキシレートを有し、この際、nは1～20の数字である。この際、殊に、ホルミエート、アセテート、プロピオネート、ヘキサノエート及び2-エチルヘキサノエートが挙げられる。

10

## 【0115】

セシウム塩は、溶剤を含まないバッチ1kg当たり、セシウム塩0.01～10ミリモルの量で使用される。これは、溶剤を含まないバッチ1kg当たり、セシウム塩0.05～20ミリモルの量で使用されることが有利である。

## 【0116】

セシウム塩は、固形で、しかし有利に溶解された形でバッチに添加され得る。溶剤として、極性、中性溶剤又はプロトン性溶剤も好適である。水のほかにアルコールも特に好適である；更にポリウレタンの成分としても使用されるポリオール、例えば、エタン-、プロパン-及びブタンジオールが極めて特に好適である。セシウム塩の使用によって、重付加を慣用条件下に行なうことができる。

20

## 【0117】

ポリウレタン生成の反応進行は、有利に、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を介して、又は反応混合物のNCO-含量の測定によって追跡される。

## 【0118】

反応は、イソシアネート基と反応性の出発化合物が実質的に完全に反応した時に、即ち、GPCを介してもはや検出不可能である場合に終了される。

## 【0119】

反応の終了は、通例、脱活剤の添加によって行われる。脱活剤として、例えば、無機又は有機酸、相応する酸ハロゲン化物及びアルキル化剤が好適である。例えば、燐酸、モノクロル酢酸、ドデシルベンゾールスルホン酸、ベンゾイルクロリド、ジメチルスルフェート及び有利にジブチルホスフェート及びジ-2-エチルヘキシルホスフェートが挙げられる。脱活剤は、触媒のモルに対して、1～200モル%、有利に20～100モル%の量で使用され得る。

30

## 【0120】

特に有利なポリウレタン(A)は、ゲル透過クロマトグラフィーを介して測定可能な、最低分子のアロファナート分子に対して、0.5～100モル%、極めて特に有利に5～65モル%及び殊に10～50モル%のアロファナート成分を有するポリウレタンである。

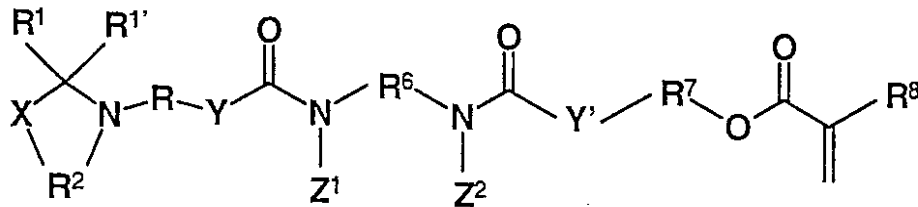
40

## 【0121】

極めて特に有利なポリウレタン(A)は、少なくとも1種の、次の式(II)：

## 【0122】

## 【化2】



【式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、X及びYは、前記のものであり、  
 Yは、Yと同じ意味を有するが、それとは異なっていてよく、  
 R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、各々相互に無関係で、二価の有機性の、2～20個の炭素原子を有する、  
 脂肪族、環状脂肪族又は芳香族の、場合により官能基、アリール、アルキル、アリール  
 オキシ、アルキルオキシ、ハロゲン、ヘテロ原子及び/又は複素環によって置換された有  
 機基を表わし、  
 R<sup>8</sup>は、水素、メチル、エチル又はヒドロキシメチルを表わし、かつ  
 Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、同じ又は異なっていてよく、相互に無関係で、水素又は-(CO)-NH  
 H-R<sup>6</sup>-NCOを表わしてよい】の化合物又はその高級同族体を含む。

10

## 【0123】

R<sup>6</sup>は、例えば、前記のジイソシアネートから誘導される二価の基、例えば、1,4-  
 ブチレン、1,6-ヘキシレン、1,8-オクチレン、1,10-デシレン、1,12-  
 ドデシレン、1,14-テトラデシレン、テトラメチルキシリレン、2,4,4-トリメ  
 チルヘキシ-1,6-イレン、2,2,4,4-テトラメチルヘキシ-1,6-イレン、  
 1,4-、1,3-又は1,2-シクロヘキシレン、ジ(シクロヘキシル)メタン-4,  
 4-イレン、ジ(シクロヘキシル)メタン-2,4-イレン、3,3,5,5-テト  
 ラメチルシクロヘキシ-1,5(1)-イレン、1,4-ジメチルシクロヘキサン-1  
 (1),4(1)-イレン、1,3-ジメチルシクロヘキサン-1(1),3(1)  
 -イレン、1-メチルシクロヘキシ-2,4-又は-2,6-イレン、2,4-  
 又は2,6-トルイレン、m-又はp-キシリレン、ジフェニルメタン-2,4-イレ  
 ン、ジフェニルメタン-4,4-イレン、1,3-又は1,4-フェニレン、1-クロ  
 ル-2,4-フェニレン、1,5-ナフチレン、4,4-ジフェニレン、3,3-ジ  
 メチルジフェン-4,4-イレン又は3-メチルジフェニルメタン-4,4-イレン  
 である。

20

30

## 【0124】

R<sup>6</sup>は、1,6-ヘキシレン、3,3,5,5-テトラメチルシクロヘキシ-1,5(1)  
 -イレンであることが有利であり、1,6-ヘキシレンであることが特に有利であ  
 る。

R<sup>7</sup>は、例えば、1,2-エチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、2-  
 メチル-1,3-プロピレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、2-エチル-1,  
 3-プロピレン、2-ヒドロキシ-1,3-プロピレン、2-ヒドロキシ-メチル-2  
 -エチル-1,3-プロピレン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-プロピレ  
 ン、1,4-ブチレン、1,6-ヘキシレン又は2-エチル-1,3-ヘキシレンである  
 。

40

## 【0125】

R<sup>7</sup>は、1,2-エチレン、1,4-ブチレン又は1,6-ヘキシレンであることが有  
 利であり、R<sup>7</sup>は、1,2-エチレン又は1,4-ブチレンであることが特に有利であり  
 、1,2-エチレンであることが極めて特に有利である。

## 【0126】

Yは、酸素(-O-)であることが有利である。

## 【0127】

R<sup>8</sup>は、水素であることが有利である。

50

## 【 0 1 2 8 】

nは、2であることが有利である。

## 【 0 1 2 9 】

本発明によるポリウレタンは、被覆材料、塗被物又はラッカーにおける結合剤として特に好適である。

## 【 0 1 3 0 】

本発明によるポリウレタン及びポリウレタン分散液は、有利に被覆材料として使用され得る。そのために、必要な場合には、これに成分(C)及び場合により(D)を加える。

## 【 0 1 3 1 】

完成ポリウレタン分散液は、総質量に対して、(C)0~10質量%、有利に1~8質量%、特に有利に2~7質量%及び殊に3~5質量%を含有し得る。

10

## 【 0 1 3 2 】

完成分散液は、総質量に対して、成分(D)0~50質量%、有利に5~40質量%、特に有利に10~30質量%及び殊に15~25質量%を含有する。

## 【 0 1 3 3 】

支持体の被覆は、当業者に公知の常法により行なわれ、この際、少なくとも1種の本発明による分散液又はラッカー組成物を、被覆すべき支持体上に所望の濃度で塗布し、分散液の揮発成分を、場合により加熱下に除去する。所望の場合には、この過程を1回以上繰り返すことができる。支持体上への塗布は、公知方法で、例えば、噴霧、へら塗り、ドクター塗布、ブラシ塗り、回転塗布、ローラー塗布、注入、積層、背面塗布又は同時押出によって行なわれ得る。被覆濃度は、通例、約3~1000g/m<sup>2</sup>、有利に10~200g/m<sup>2</sup>の範囲である。

20

## 【 0 1 3 4 】

更に、支持体の被覆法は公開されていて、この際、本発明によるポリウレタン、本発明によるポリウレタン分散液又はラッカー組成物に、場合により他のラッカー型添加剤及び熱硬化可能な樹脂を加え、支持体上に塗付し、場合により乾燥させ、電子線又はUV照射で、酸素含有雰囲気下に又は有利に不活性ガス下に硬化させ、場合により、乾燥温度の高さまでの温度で、かつ引き続き160℃までの温度で、有利に60~160℃で熱処理する。

## 【 0 1 3 5 】

支持体の被覆法は、本発明によるポリウレタン又はポリウレタン分散液又はラッカー組成物の被覆後に、先ず、160℃までの温度で、有利に60~160℃で熱処理し、かつ引き続き、電子線又はUV照射で、酸素又は有利に不活性ガス下に硬化させるように実施することもできる。

30

## 【 0 1 3 6 】

支持体上に形成された塗膜の硬化を、所望の場合には、熱的だけで行なうことができる。しかし被覆材料は一般に、高エネルギー放射線での照射によっても、熱的によっても硬化される。

## 【 0 1 3 7 】

硬化は、熱硬化に付加的に又はその代わりに、NIR-放射線によって行なうこともでき、この際、波長範囲760nm~2.5μm、有利に900~1500nmの電磁線を、ここではNIR-放射線と称する。

40

## 【 0 1 3 8 】

被覆剤の数層を重ねて塗被する場合に、所望の場合には、各被覆過程後に、NIR-、熱的及び/又は放射線硬化を行なうことができる。

## 【 0 1 3 9 】

放射線硬化のための放射線給源として、例えば、水銀-低圧放射器、高圧放射器及び発光物質管を有する水銀-中圧放射器、パルス放射器、金属ハロゲン化物放射器、電撃装置(これによって光重合開始剤を用いずに放射線硬化が可能である)、又はエキシマー放射器(Excimerstrahler)が好適である。放射線硬化は、高エネルギー放射線、要するにUV-

50

線又は日光、有利に、波長範囲 = 200 ~ 700 nm、特に有利に = 200 ~ 500 nm 及び極めて特に有利に = 250 ~ 400 nmの光の作用によって、又は高エネルギー電子の放射（電子放射；150 ~ 300 keV）によって行なわれる。放射線給源として、例えば、高圧水銀蒸気灯、レーザー、パルス灯（電撃光）、ハロゲン灯又はエクシマー放射器を用いる。UV - 硬化における架橋結合に十分な放射線量は、通例 80 ~ 3000 mJ / cm<sup>2</sup> の範囲である。

【0140】

硬化のために、数種の、例えば、2 ~ 4種の放射線給源も当然使用可能である。

【0141】

これらは各々異なる波長範囲で放射することもできる。

10

【0142】

照射は、場合により、酸素の遮断下に、例えば、不活性ガス - 雰囲気下に実施され得る。不活性ガスとしては、有利に、窒素、希ガス、二酸化炭素、又は燃焼ガスが好適である。更に、照射は、被覆材料を透明な媒体で覆うことによって行なうことができる。透明な媒体は、例えば、プラスチックシート、ガラス又は液体、例えば、水である。例えば、DE - A 19957900に記載されている方法での照射が特に有利である。

【0143】

本発明のもう1つの課題は、支持体の被覆法であり、この際、

- i) 支持体を、前記のようなラッカー組成物又は分散液で被覆し、
- ii) 被膜形成のために、ラッカー組成物又は分散液の揮発成分を、重合開始剤（C）が本質的にはもはや遊離ラジカルを形成しない条件下に除去し、
- iii) 場合により、段階ii)で形成された被膜に高エネルギー放射線を照射し、この際、被膜は予備硬化され、かつ引続いて場合により、予備硬化被膜で被覆された対象物を機械的に加工し、又は予備硬化被膜の表面を他の支持体と接触させ、
- iv) 被膜を熱的に最終硬化させる。

20

【0144】

この際、段階iv)及びiii)を逆の順序で実施することもでき、即ち、被膜を先ず熱的に、次いで高エネルギー放射線で硬化させることができる。

【0145】

本発明による分散液及びラッカー組成物は、支持体、例えば、木、紙、織物、皮革、フリース、プラスチック表面、ガラス、セラミック、鉱物性建築資材、例えば、セメント - 成形材及び繊維セメントプレート、又は金属又は被覆金属、有利に、殊にシート形のプラスチック又は金属の被覆に特に好適である。

30

【0146】

本発明によるラッカー組成物又は分散液は、外側被覆、要するに、日光に曝される適用、有利に、建築物又は建築部分、内部被覆、道路標識、車両及び航空機への被覆として又はその中で特に好適である。本発明によるラッカー組成物又は分散液は、自動車用クリアー及び上塗ラッカーとして又はその中で使用される。

【0147】

本発明によるポリウレタンの硬化において、例えば、次の機序が経過され得る：

40

- 機序1、早い：高エネルギー放射線による二重結合の硬化
- 機序2、遅い：気湿によるイソシアネート - 基の硬化
- 機序3、早い：遮蔽アミンが気湿と反応し、アミン（及び場合によりアルコールも）が遊離される
- 機序4、極めて早い：NCO - 基とアミンとの硬化
- 機序5、早い：NCO - 基とアルコール性ヒドロキシ基との硬化
- 機序6、早い：二重結合とアミンとの硬化（ミカエル - 付加）

機序1及び2だけは、慣例の二重 - 硬化 - 系である。本発明による生成物では、NCOと水との緩慢な反応が、遮蔽アミンと水との連結反応及びNCOとアミンとの継続反応によって明らかに促進される。生成するアミンは、更に、二重結合との反応の可能性を開く。

50

## 【0148】

もう一つの利点は、意図する尿素の生成によって、被膜がより硬くなることである。

## 【0149】

次の実施例につき、本発明の特性を詳説するが、これに限定されるものではない。

## 【0150】

例

本明細書中、“部”とは、他の記載のない限り、“質量部”が解される。

## 【0151】

粘度は、Fa. Paar Physica のRheolab MC 1 System, Z4 DIN により23 で測定した。

## 【0152】

例1

無水メチルエチルケトン500ml中に溶かしたヘキサメチレンジイソシアネート(HDI、即ち、NCO-基1モル)0.5モルを、窒素遮蔽下に、前以て装入させ、ヒドロキシエチルアクリレート0.5モル及び1-ヒドロキシエチル-2-イソプロピル-1,3-オキサゾリジン(DE-OS2245636により製造した)0.5モルを加えた。混合物を70 に加熱し、ジブチル錫ジラウレート200ppm(HDIに対して)を添加した。反応混合物を1時間70 で攪拌し、引き続き、溶剤を回転蒸発器で除去した。NCOを含まない固体生成物の融点は70~80 であった。

## 【0153】

例2

ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を窒素遮蔽下に前以て装入させ、表1に挙げた量のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを添加した。混合物を80 に過熱し、触媒のN,N,N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)-アンモニウム-2-エチルヘキサノエート200質量ppm(ジイソシアネートに対して)を添加した。温度は徐々に120 に上昇した。この温度で反応させ、表1に挙げた混合物のNCO-含量において、ジ-2-(エチルヘキシル)-ホスフェート250質量ppm(ジイソシアネートに対して)の添加によって反応を止めた。引き続き、反応混合物から、薄層蒸発器中で135及び2.5ミリバールで未反応のHDIを除去した。

## 【0154】

最終生成物についてのデータは表1にある。

## 【0155】

## 【表1】

表1

生成物 番号	イソシア ネート	ヒドロキシアルキ ル(メタ)アクリ レート	イソシアネー トに対する量 (モル%)	混合物の NCO含量 (質量%)	蒸留後の NCO含量 (質量%)	23°Cでの 粘度 (mPas)
1	HDI	HEA	5	40,8	20,1	520
2	HDI	HEA	10	39,0	18,5	310
3	HDI	HEA	15	35,6	17,4	290
4	HDI	HEA	20	33,3	16,3	260
5*	HDI	HEA	20	32,0	15,1	1070
6	HDI	HEA	35	18,5	13,0	5530
7	HDI	HEA	50	16,8	11,8	1640
8	HDI	HEMA	30	23,2	14,2	1290

## 【0156】

略語：

HDI = ヘキサメチレンジイソシアネート

HEA = ヒドロキシエチルアクリレート

HEMA = ヒドロキシエチルメタクリレート

\* 生成物番号 4 の場合よりも長い反応時間

例 3

例 2 からの NCO - 含量 16.3% を有する生成物 4 (200 g) を窒素遮蔽下に前以て装入させ、60 に加熱し、30 分間以内に、1 - ヒドロキシエチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - オキサゾリジン 123 g を加えた。この温度で 1 時間反応させた。最終生成物 (生成物番号 9) は、冷却後に、23 で 720 mPas の粘度を有した。

10

【0157】

例 4

第一反応段階で、HDI / HEA - 付加体の製造を、例えば、表 1 からの生成物 5 で行なった。次の段階で、これを 1 - ヒドロキシエチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - オキサゾリジンと次の方法で反応させた：

HDI / HEA - 付加体 (表 1 からの生成物 5) 556.3 g に、ジブチル錫ジラウレート (100% の) 2 滴を加え、60 に加熱した。次いで、30 分間以内に、1 - ヒドロキシエチル - 2 - イソプロピル - 1, 3 - オキサゾリジン (DIN 53185 により分析的に測定した NCO - 値に対して、30、40 又は 50 モル%) を徐々に添加した。約 1 時間 60 で後攪拌した。

20

【0158】

最終生成物についてのデータは表 2 にある。

【0159】

【表 2】

表 2

生成物番号	HEA/HDI- 付加体 例 2 からの 生成物番号	NCO 含量に対す るオキサ ゾリジン (モル%)	NCO-含量 (質量%)	23°Cでの粘度 (mPas)
10	5	30	9,0	9110
11	5	40	7,4	16800
12	5	50	5,9	23200
12b	5	100	0	> 30000

30

【0160】

例 5

ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) を、窒素遮蔽下に、前以て装入させ、表 3 に挙げた量のヒドロキシエチルアクリレート及び 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イソプロピル - 1, 3 - オキサゾリジンを添加した。混合物を 80 に加熱し、触媒 N, N, N - トリメチル - N - (2 - ヒドロキシプロピル) - アンモニウム - 2 - エチルヘキサノエート 200 質量 ppm (ジイソシアネートに対して) を加えた。この温度で 30 分間反応させ、ジ - 2 - (エチルヘキシル) - ホスフェート 250 質量 ppm (ジイソシアネートに対して) の添加によって反応を止めた。引き続き、反応混合物から、薄層蒸発器中で、1.35 及び 2.5 ミリパールで未反応の HDI を除去した。

40

【0161】

最終生成物についてのデータは表 3 にある。

【0162】

## 【表 3】

表 3

生成物番号	HEA, イソシアネート に対する量 (モル%)	オキサゾリジン, イソシアネート に対する量 (モル%)	23°Cでの粘度 (mPas)
13	10	10	730
14	15	15	1150

10

## 【0163】

## 例 6

ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 2000 g を、窒素遮蔽下に、前以て装入させ、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-イソプロピル-1,3-オキサゾリジン 20モル%と反応させ、アロファナートを生成させた。そのために、混合物を 80 に加熱し、触媒 DABCO TMR 1 (Fa. Air Products の商品名、N-(2-ヒドロキシプロピル)-トリメチル-アンモニウム-2-エチルヘキサノエート) 0.4 g を加え、この温度で反応させ、混合物の NCO-含量 39~41 質量%において、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート 0.4 g の添加によって反応を止めた。引き続き、反応混合物を、モノマー HDI の除去のために、薄層蒸発器中で油浴温度 165 及び 2.5 ミリバールで蒸留させた。それによって、最終生成物の HDI-残留モノマー含量は、0.5 質量%以下であった。粘度は 1700 mPas であった (生成物 15)。

20

## 【0164】

引続いてのラッカー組成において、得られた HDI/オキサゾリジン-アロファナート (生成物 15) を表 1 からの生成物番号 5 と混合させた。

## 【0165】

最終生成物についてのデータは表 4 にある。

## 【0166】

## 【表 4】

表 4

生成物番号	量	
	生成物番号 5 (モル%)	生成物番号 15 (モル%)
16	50	50
17	33	67

30

## 【0167】

本発明による生成物を、気湿又は UV-線 で硬化させ、引き続き、気湿で後硬化させた。高粘性のラッカー組成物を ブチルアセテート (BuAc) で 500 mPas に希釈した。ラッカーを被膜引延フレームでガラス又は金属板上に塗布した。

40

## 【0168】

## 試験法:

振子制振 (PD、振動数で): 空気硬化の場合には約 30  $\mu$ m、及び UV-硬化の場合には約 50  $\mu$ m の乾燥ラッカー層厚で、支持体としてガラス上のラッカー (DIN 53157)

## 【0169】

エリクセン深度 (ET; DIN 53156、深度 mm): ボンダー薄板 (Bonderblech) 132 (Fa. Chemmetall 製、寸法 190 x 105 x 1 mm) 上のラッカー。ラッカー厚 25

50

~ 30 μm。

【0170】

クロス - カットでの付着 (HmG ; DIN 5 3 1 5 1、評点で) : ポンダー薄板 1 3 2 (Fa. Chemmetall 製、寸法 1 9 0 x 1 0 5 x 1 mm) 上のラッカー。ラッカー厚、乾燥 2 5 ~ 3 0 μm。

【0171】

UV - 照射 :

場合により室温で溶剤を除去した被膜に、IST - 水銀高圧放射器下に、1 0 m / ベルト速度分間で 5 回照射する。

【0172】

【表 5】

表 5 : UV なしの硬化

生成物	ウレタンアクリレート Laromer ® LR 8987 (BASF AG)	V2, (比較)	1 表 1 から	2 表 1 から	3 表 1 から	4 表 1 から	8 表 1 から
粘度 (mPas)	4000	12300	520	310	290	260	2920
NCO 値 (mg KOH / g)	0	12,8	20,1	18,5	17,4	16,7	15,8
ラッカー 処方	50 T 生成物 8 T BuAc 0,5 T DBTL 10% BuAc 中	50 T 生成物 8 T BuAc 0,5 T DBTL 10% BuAc 中	50 T 生成物 1,5 T BuAc 0,5 T DBTL 10% BuAc 中	50 T 生成物 0,5 T DBTL 10% BuAc 中	50 T 生成物 0,5 T DBTL 10% BuAc 中	50 T 生成物 0,5 T DBTL 10% BuAc 中	50 T 生成物 5,6 TBuAc 0,5 T DBTL 10% BuAc 中
PD 24時間後	硬化不可	32	29	23	24	25	25
PD 2日間後			105	44	30	29	56
PD 5日間後			142	54	32	30	61
PD 7日間後		30	138	49	32	31	68
PD 14日間後			138	49	32	31	
ET 24時間後			9	9	9	9	6,3
ET 7日間後			8,5	9	9	9	6,4

【0173】

略語 :

T : 部

DBTL : ジブチル錫ジラウレート

V 2 : Fa. Bayer の Roskydal ( (登録商標) UA VP LS 2337、HDI - イソシアヌレート をベ

10

20

30

40

50

ースとするウレタンアクリレート

結果：

アロファナートアクリレートは、照射せずに、気湿の影響下に、粘着性のない被膜に硬化した。この被膜は高可撓性である。

【 0 1 7 4 】

【 表 6 】

表 6： UVでの硬化

生成物	ウレタンアクリレート Laromer LR 8987	V2 (比較)	1 表1から	2 表1から	3 表1から	4 表1から
粘度 (mPas)	4000	12300	520	310	290	260

NCO 値 (mg KOH / g)	0	12,8	20,1	18,5	17,4	16,7
ラッカー 処方	50 T 生成物 8 T BuAc 2T Irga- cure 184	50 T 生成物 14,5 T BuAc 2T Irga- cure 184	50 T 生成物 1,5 T BuAc 2T Irga- cure 184	50 T 生成物 2T Irga- cure 184	50 T 生成物 2T Ir- gacure 184	50 T 生成物 2T Irga- cure 184
PD 24時間後	128	42	46	69	71	63
PD 7日間後	129	139	146	144	144	143
ET 24時間後	3,8	8,5	9	9	9	9
ET 7日間後	3,7	4,5	3,9	4	4	4,4
HmG 24時間後	5	0	0	0	0	0
HmG 7日間後	5	1	1	1,5	0,5	1

【 0 1 7 5 】

Irgacure (登録商標) 184 は、Firma Ciba Spezialitaetenchemieから入手した。

【 0 1 7 6 】

結果：

アロファナートをベースとする低粘性イソシアネートは、より高い粘性のウレタンアクリレートV2と同様の硬化特性を示す。金属上での硬化流展、可撓性及び付着性は、比較可能で良好である。UV - 照射後に、アロファナートアクリレートは、粘着性なく硬化している。気湿の影響下に強力な硬度上昇が起こる。

【 0 1 7 7 】

ウレタンアクリレート (Laromer) はその最終特性を照射直後に既に有する。しかし、様々な下地上での付着は著しくより悪い。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 175/14 (2006.01) C 0 9 D 175/14

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 エヴァ ヴァーグナー

ドイツ連邦共和国 シュパイアー ヴェーバーガッセ 7

(72)発明者 ライナー ケーニガー

アメリカ合衆国 ニューヨーク クリフトン パーク スプルース ストリート 29

(72)発明者 ベルトン ブルフマン

ドイツ連邦共和国 フラインスハイム バーンホーフシュトラッセ 58

(72)発明者 ハンス レンツ

ドイツ連邦共和国 メッケンハイム ガルテンシュトラッセ 45

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2000-072839(JP,A)

特開平07-041542(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00-18/87

CA/REGISTRY(STN)