

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 18 年 6 月 8 日 (2006.6.8)

【公開番号】特開 2000-26800 (P2000-26800A)

【公開日】平成 12 年 1 月 25 日 (2000.1.25)

【出願番号】特願 平 11-113840

【国際特許分類】

C 0 9 D 175/14 (2006.01)

C 0 8 G 18/73 (2006.01)

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 155/00 (2006.01)

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

C 0 8 F 299/06 (2006.01)

【F I】

C 0 9 D 175/14

C 0 8 G 18/73 Z

C 0 9 D 5/00 Z

C 0 9 D 155/00

C 0 9 D 175/04

C 0 8 F 299/06

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 4 月 11 日 (2006.4.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) (メタ) アクリロイル基と、場合により遊離イソシアネート基をもつウレタン (メタ) アクリレートと、

b) 場合により別のポリイソシアネートと、

c) ラジカルメカニズムにより重合を開始する紫外線開始剤と、

d) イソシアネート反応性基を含む 1 種以上の水性結合剤

を含む水性塗料組成物。

【請求項 2】 ウレタン (メタ) アクリレートが遊離イソシアネート基を含み、ポリイソシアネートと 1 価アルコールとの 1 : 0.2 ~ 1 : 0.8 の NCO 基対 OH 基当量比の反応生成物である請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 3】 水性結合剤がポリオールである請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 4】 成分 a) の (メタ) アクリロイル基と、成分 a) 及び b) の遊離イソシアネート基の合計との当量比が 0.5 : 2.0 ~ 2.0 : 0.5 である請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 5】 390 nm までの吸収範囲をもつ紫外線吸収剤を更に含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項 6】 HALS 安定剤を更に含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の塗料組成物を塗布した支持体。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の塗料組成物を塗布した金属支持体。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

【従来の技術】

ラジカルメカニズムにより進行する紫外線重合により（メタ）アクリロイル基を含む塗料組成物を硬化することは知られており、工業的に確立された方法である。この方法は塗料技術で最も迅速な硬化方法の1つである。しかし、紫外線硬化性ラッカーは、硬化中に相当の体積が収縮するため、密着性の問題などの欠点がある。この系に固有の高い架橋密度は脆性、弾性低下及び衝撃強さの低下の原因となる。また、紫外線硬化性（メタ）アクリロイル基を含む塗料組成物の硬化は適切な波長の放射線を十分な線量で利用できるか否かに依存する。十分に照射されない領域は硬化しにくく、表面抵抗が著しく低下し、照射されない領域は全く硬化しない。

ポリイソシアネートとイソシアネート反応性基をもつ化合物を含む水性結合剤組成物、好ましくは例えばEP-A358,979に記載されているようなポリオールから製造した塗料も知られている。

これらの塗料は反応体の選択範囲が広いため、密着性、弾性、衝撃強さ及び耐候性等の技術的性質を広範に変化させることができる。しかし、放射線硬化性系に比較すると、高温でも水性2成分ポリウレタン組成物の硬化に長時間を要する。硬化に紫外線を必要としないという点も異なる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は水性結合剤を含み、紫外線硬化により塗布部分を迅速に処理できる塗料組成物を提供することである。本発明の別の目的は、架橋成分、好ましくは活性水素原子を含むポリオールの選択により特定用途に応じて性質を変えられるようにすることである。本発明の更に別の目的は、全く又は十分に照射されない領域でも十分な硬化を達成することである。

驚くべきことに、これらの目的は、（メタ）アクリロイル基と場合により遊離NCO基をもつウレタン（メタ）アクリレートと、水性ポリオールと、場合によりポリイソシアネートを含む本発明の塗料組成物により達成することができる。これらの組成物では、紫外線硬化を実施し、迅速に処理可能な塗膜を形成することができる。その後、NCOの反応により架橋が完全に進み、高い化学的及び機械的耐性を示す塗膜が得られる。多少の残留密度の二重結合がある場合に十分に照射されない領域でもNCOの反応により架橋が確保され、こうして必要最小限の耐性が確保される。

これらの2種の反応プロセスは相互に妨げ合い、即ち迅速な紫外線重合はNCOの遅い反応を「凍結」させ、イソシアネート反応性基を含む化合物とNCO基の反応は完全に行われないと予想されていたので、これは予想外のことである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

- a) (メタ)アクリロイル基と、場合により遊離イソシアネート基をもつウレタン(メタ)アクリレートと、
 - b) 場合により別のポリイソシアネートと、
 - c) ラジカルメカニズムにより重合を開始する紫外線開始剤と、
 - d) イソシアネート反応性基を含む1種以上の水性結合剤
- を含む水性塗料組成物に関する。

本発明は、種々の支持体、特に金属支持体に塗布するための前記塗料組成物の使用にも関する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

ウレタン(メタ)アクリレートa)を水性結合剤d)に配合し易くするためには、親水性にしておいたポリイソシアネートを単独で又は親水性にしていない上記ポリイソシアネートと混合して使用し、成分a)を製造することもできる。親水性にするには、ポリエーテル等の内部又は外部乳化剤によりアニオン、カチオン又はノニオンを利用する。親水性ポリイソシアネートは例えばEP-A443,138、EP-A469,389、EP-A486,881、EP-A510,438、EP-A540,985、EP-A645,410、EP-A697,424及びEP-A728,785に記載されている。

上記付加反応はオクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート又は第3級アミン等の適当な触媒を加えることにより公知方法で加速することができる。

こうして得られ、場合により遊離NCO基を含むウレタン(メタ)アクリレートa)にフェノール又はヒドロキノン等の適当な禁止剤及び酸化防止剤を加えたり、2,5-ジ-tert-ブチルキノン等のキノンを加えると、早期重合に対して安定化することができる。これらの禁止剤は製造中又は製造後に各々0.001~0.3重量%を加える。成分a)は場合により、成分a)の製造及び使用中に不活性な溶剤中で製造してもよい。これらの溶剤を補助溶剤i)として分類する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

利用可能なHALS安定剤f)としては、Tinuvin 292又はTinuvin 123(Ciba)とSanduvor 3058(Clariant)が挙げられる。HALS安定剤は結合剤の固形分を基にして0.5%~2.5%の量を加えることが好ましい。

ラッカー添加剤g)の例としては流れ増進剤、脱泡剤、消泡剤、増粘剤及びチキソトロピー剤が挙げられる。

ポリウレタン架橋反応を加速するために、場合により触媒h)を加えてもよい。利用可能な触媒としては、オクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート又は第3級アミン等の2成分ポリウレタン技術から公知のものが挙げられる。

硬化剤成分I)は好ましくは23で50~10,000、好ましくは50~2000 mPa・s(D=40)の粘度をもつ。必要に応じてポリイソシアネートを少量の不活性溶剤と混合し、その粘度をこの範囲内の値に下げてもよい。但し、これらの溶剤の最大量は本発明の塗料組成物中に最大20重量%、好ましくは10重量%の溶剤が存在するよう

に選択する。場合により樹脂分散液 d) に存在する溶剤もこの量に含まれる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

塗膜の乾燥及び硬化は次のように実施することが好ましい。

1．室温又は場合により高温、好ましくは 100 までの温度で通気することにより水分と場合により補助溶剤を除去。

2．紫外線硬化。市販水銀高圧又は中圧放射線エミッターを利用できる。これらの放射線エミッターはドーパント等の他のエレメントを含んでいてもよく、80～240 W / cm ランプ長の出力をもつものが好ましい。

3．これに続き、イソシアネート反応性成分による NCO 含有成分の架橋。これは室温又は好ましくは < 150 の高温で実施することができる。

本発明は木材、金属、プラスチック等の種々の支持体及び材料上に塗膜を形成するためのこれらの塗料組成物の使用にも関する。塗料組成物は自動車の車体部分のコーティングに使用することが好ましい。