(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3887675号
(P3887675)
(45)発行日　平成19年2月28日(2007.2.28)　(24)登録日　平成18年12月8日(2006.12.8)

(51)Int.Cl.　　F I
C09C 1/30 (2006.01)　C09C 1/30
C08K 9/04 (2006.01)　C08K 9/04

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平9-509748
(86)(22)出願日　平成8年7月20日(1996.7.20)
(65)公表番号　特表平11-512124
(43)公表日　平成11年10月19日(1999.10.19)
(86)国際出願番号　PCT/EP1996/003246
(87)国際公開番号　WO1997/008250
(87)国際公開日　平成9年3月6日(1997.3.6)
審査請求日　平成15年3月26日(2003.3.26)
(31)優先権主張番号　9517607.9
(32)優先日　平成7年8月29日(1995.8.29)
(33)優先権主張国　英国(GB)

(73)特許権者
イネオス　シリカス　リミテッド
イギリス国　ウオリングトン　ダブリュエイ５　１エイビイ．バンク　クアイ　(番地なし)
(74)代理人
弁理士　浜野　孝雄
(74)代理人
弁理士　森田　哲二
(72)発明者　オルドクラフト，デレツク
イギリス国　サウス　ウイラル　エル６６　２ワイゼツト，グレート　サツトン，ブルーベリーズ，ワーズワース　ウエイ，ザ　ゲーブルス　５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリカ製品及びＵＶ硬化性系

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ワックス被覆したシリカからなる艶消し剤であって該シリカが非晶質シリカであり且つ該ワックスが合成ポリエチレンワックスである艶消し剤において、前記シリカが少なくとも1.5cm^3／gの細孔容積をもつものであり且つ前記ワックスが85℃未満の融点をもつものであってしかも艶消し剤の5.6～15重量％の範囲内にあるものである（但し、1.8 cm^3／g以下の細孔容積をもつシリカについては、前記ワックス含有量は艶消し剤の６重量％を越えるものである）ことを特徴とする艶消し剤。
【請求項２】
前記ワックス被覆が艶消し剤の10～15重量％の範囲にあるものである請求項１に記載の艶消し剤。
【請求項３】
請求項１又は請求項２に記載の艶消し剤を3～15重量％含有するUV硬化性系。
【発明の詳細な説明】
発明の技術分野
本発明はUV硬化性系の艶消しにおいて使用される艶消し剤であってワックス被覆したシリカからなる艶消し剤(wax coated silica matting agent)及びそれを含有するUV硬化性系に関する。
発明の背景
UV硬化は官能性オリゴマー及びモノマーを架橋重合体網状構造(network)に光重合させる

ことに基づいている。紫外線硬化性被覆剤(coating)をこのようにしてUVエネルギーに暴露すると、極めて滑らかな表面をもつ比較的硬い皮膜(film)を生成し、従って高い光沢をもつ皮膜を生成する。放射線硬化された被覆剤が種々様々な用途に次第に普及してゆくのに従って、光沢を調節し且つ低下させることができることが益々重要になりつつある。艶消し面はよりいっそう上品且つ優美な(elegant)外観をもつ最終製品を与え、しかも特に木材、家具及びPVCフロアリング用途において表面における欠陥を隠すことは周知であり、そしてＵＶ硬化性被覆剤の光沢を低下させる方法が幾つか報告されており、例えば“二重硬化”法又は“勾配輝度硬化(gradient intensity cure)”法、特異的光重合開始剤及び非シリカ型艶消し剤の使用が報告されている。

伝統的な艶消し剤であってシリカからなる艶消し剤は、溶剤型及び水性型の仕上げ塗り(finish)の光沢を低下させるのに慣用されており、UV工業においては合成シリカが半光沢又は艶消し効果を付与するのに使用されるが、通常は配合者により一般に高濃度が必要とされる。粒子の最適濃度を保証するのに必要とされる、UV硬化性系の高い固形分特性と、適切な皮膜収縮がない状態とが、硬化膜の表面において存在し、効率的な艶消しを困難にする。従って、光沢の低下を許容し得る程度まで達成するのには、慣用のシリカは高濃度で使用することが必要となる。かかる高濃度のシリカは、被覆方法及び硬化方法に害になり得るラッカーのレオロジー特性の変化を頻繁に生じ得、しかも硬化皮膜の光学特性を損ない得る。

この問題を克服するための試みにおいて、過去には厚膜用途及び薄膜用途の両方について粒度の大きいシリカを使用することが奨励されてきている。かかる材料シリカは、特に薄膜中で許容できない程の粗さを生じ得、しかも長期間保存すると前記の系の粘度に応じてより一層沈降する傾向を招き得る。従って、UV硬化性系用の、合成シリカからなる艶消し剤であって、配合物の粘度と皮膜特性とに対して良好な効率を有し且つ及ぼす影響が最小である艶消し剤を提供することが望ましい。

従って、これらの問題を克服する新規な艶消し剤に対するニーズがある。

定義及び試験方法

i. 窒素表面積－細孔容積

窒素表面積(nitrogen surface area)はブルナウアー、エメット及びテーラー(Brunauer, Emmett and Teller)(BET)の標準窒素吸着法により、U.S.A.所在のMicrometrics社製のASAP 2400装置を用いて多点法を使用して測定する。試料は測定する前に真空下に270℃で少なくとも１時間脱気する。表面積はp/po 0.98において吸着された窒素ガスの容量から算出する。また、この装置は細孔寸法分布を与え、この分布から細孔寸法(D_{10})を得ることができる。この細孔寸法(D_{10})は細孔全体の10%がこの細孔寸法よりも小さいことを示すものである。同じ方法で、細孔全体の50%(D_{50})及び90%(D_{90})がこの細孔寸法よりも小さいことを示す細孔寸法を得ることができる。さらにまた、所定の範囲の細孔寸法に関する細孔容積(cm^3/g)を脱着曲線から得ることができる。

ii. UV硬化性系における艶消し効率

艶消し効率を試験する目的で、２種類の市販のUV硬化性系を試験用に選択した。一つはウレタンアクリレート配合物(配合物２)であり、他の一つは代表的なエポキシアクリレート配合物(配合物１)であり、これらの詳細を下記の表に示す。

配合物２	%	配合物１	%
Ebecryl 294	62.1	Ebecryl 608	44.7
N-ビニルピロリドン	9.5	OTA 480	22.2
アクリル酸2-ｴﾁﾙﾍｷｼﾙ	19.2	TPGDA	22.2
ベンゾフェノン	2.85	ベンゾフェノン	3.3
Darocur 1173	0.95	Irgacure 651	2.2
シリカからなる艶消し剤	5.4	シリカからなる艶消し剤	5.4

前記の配合物の調製には下記の方法を採用した。結合剤と希釈剤とを、60mlの琥珀色ガラス製ジャーに加え、ホモジナイザーIKA Ultra Turrax T25を使用して8000 rpmで１分間撹拌した。次いで、残りの添加剤とシリカとを手で撹拌することによって一緒にし、次いで8000 rpmで１分間分散させた。得られた硬化性系を脱泡し、次いで12ミクロンのバー・アプリケーター(bar applicator)(配合物１について)又は40ミクロンのバー・アプリケーター(配合物２について)のいずれかを使用して黒いガラス板上に塗布延伸した。このガラス板を、標準的な工業的方法を用いて制御して(in line with normal industrial practice)、Fusion H-bulb(水銀ランプ、120W/cm)の下で3.5m/分の線速度を使用してワンパス(single pass)で硬化させた。BYKマルチ光沢計で60°(光沢)及び85°〔シーン(sheen)〕での光沢計の読みを測定した。

iv.重量平均粒度

重量平均(mean)粒度を、標準寸法測定装置Malvern Mastersizerを用いてパスレングス(path length)100 mmのレンズを使用して測定した。Malvern Instruments社(英国Worcestershire所在)製のこの装置は低出力He／Neレーザーを利用するフラウンホーファー回折の原理を使用している。測定する前に、試料を超音波に使用して水に７分間分散させて水性分散物を形成させた。Malvern Mastersizerによりシリカの重量粒度分布を測定する。この装置によって得られたデータから重量平均(mean)粒度(d_{50})、パーセンタイル値10(d_{10})及びパーセンタイル値90(d_{90})が容易に得られる。

v. 被覆されたシリカのワックス含有量

被覆されたシリカの炭素含有量は誘導電気炉Leco HF 100と炭素分析装置Leco CS 244で定量する。存在する炭素を前記誘導電気炉を使用して高温で二酸化炭素に転化させる。次いで、二酸化炭素ガスを赤外線検出装置で検出する。得られた炭素濃度からワックス含有量（重量／重量%）を算出する。

発明の一般的説明

本発明の第一の目的は、ワックス被覆したシリカからなる艶消し剤において、前記シリカが少なくとも1.5 cm^3/g、好ましくは少なくとも1.8 cm^3/gの細孔容積をもつ非晶質シリカであり、前記ワックス被覆が艶消し剤の重量の６%～15%の範囲内にあるものであり且つ85℃未満、好ましくは80℃未満の融点をもつ合成ポリエチレンワックスを含有してなるものであることを特徴とする艶消し剤を提供することにある。

前記非晶質シリカが2.5 cm^3/gよりも小さい細孔容積をもつものである場合には、前記ワックス被覆は艶消し剤の重量の10%～15%の範囲内にあるのが好ましい。

本発明の第二の目的は、艶消し剤を３～15重量%含有してなるUV硬化性系であって、前記艶消し剤がワックス被覆したシリカであり、前記シリカが少なくとも1.5 cm^3/g、好ましくは少なくとも1.8 cm^3/gの細孔容積をもつ非晶質シリカであり、前記ワックス被覆が艶消し剤の重量の６%～15%の範囲内にあるものであり且つ85℃未満、好ましくは80℃未満の融点をもつ合成ポリエチレンワックスを含有してなるものであるUV硬化性系を提供することにある。

前記のワックス被覆したシリカからなる艶消し剤は、前記ワックスを溶融し且つ同時に前記シリカを所望の粒度分布まで粉砕する方法によって製造される。かかる方法は、流体エネルギーミル又は超微粉砕機で最も効率的に行われる。この場合、操作温度はワックスの必要条件に応じて変化させ得る。前記の流体エネルギーミルに供給される空気の入口温度は粉砕装置の滞留時間分布内でワックスの溶融を確実にするのに十分高くなければならない。

発明の詳細な説明

本発明を下記の実施例によりさらに詳しく説明する。

種々のワックスを下記の方法を使用して種々のワックスで被覆した。

供給原料シリカと適当なワックス(非晶質シリカの粒度と同様の粒度をもつ)との配合物を流動床ミルAFG 200〔Alpine AG社(ドイツ国アウグスブルグ所在)製〕に供給し、180℃の空気入口温度で操作した。分級速度及び供給速度は所望の範囲の重量平均粒度をもつ超微粉砕生成物を得るのに合わせて設定される。下記の特性をもつ被覆した非晶質シリカを製造した。

	PV(*) (cm^3/g)	APS(**) (μm)	被覆剤	ワックス含量 (%)
実施例1	1.2	8.4	なし	
実施例2	1.2	8.8	三成分配合物 (1)	10.0
実施例3	1.2	8.7	ミクロワックス (2)	11.4
実施例4	1.2	8.2	ポリエチレン (3)	6.0
実施例5	1.2	8.1	ポリエチレン (3)	11.4
実施例6	1.8	9.2	ミクロワックス	13.2
実施例7	1.8	7.2	ミクロワックス	8.7
実施例8	1.8	6.9	三成分配合物	14.8
実施例9	1.8	6.7	ポリエチレン (3)	6.0
実施例10	1.8	7.2	ポリエチレン (3)	11.6
実施例11	1.8	7.4	ポリエチレン (4)	11.1
実施例12	1.8	8.0	ポリエチレン (5)	12.9
実施例13	1.8	7.4	ポリエチレン (6)	12.2
実施例14	1.8	7.3	ポリエチレン (7)	10.4
実施例15	2.5	9.0	ポリエチレン (3)	5.6
実施例16	2.5	8.3	ポリエチレン (3)	13.4
実施例17	2.5	3.9	ポリエチレン (3)	12.3
実施例18	2.5	7.7	ミクロワックス	8.1

(*) 未被覆の非晶質シリカの細孔容積

(**)被覆シリカの平均粒度

(1) 欧州特許出願公開第541,359A号明細書に記載のもの

(2) Petrolite社からCrown 700という商品名で入手し得る

(3) Petrolite社からPolywax 400(融点79.5℃)という商品名で入手し得る

(4) Petrolite社からPolywax 500(融点88℃)という商品名で入手し得る

(5) Petrolite社からPolywax 655(融点99℃)という商品名で入手し得る

(6) Petrolite社からPolywax 1000(融点113℃)という商品名で入手し得る

(7) Petrolite社からPolywax 2000(融点126℃)という商品名で入手し得る

次いで前記の配合物1及び2について、60°と85°で艶消し効率を測定した。得られた結果を下記の表に要約する。小さい数値は艶消し効果が良好なことを示す。

	配合物１		配合物２	
	60°	85°	60°	85°
実施例１	85	96	86	100
実施例２	82	90	85	96
実施例３	83	97	80	95
実施例４	91	95	81	94
実施例５	88	98	85	96
実施例６	88	90	84	90
実施例７	80	95	85	96
実施例８	88	90	78	95
実施例９	91	93	75	93
実施例10	54	93	9	32
実施例11	77	98	57	92
実施例12	89	101	75	90
実施例13	88	99	82	99
実施例14	88	96	83	97
実施例15	60	95	27	79
実施例16	57	98	13	55
実施例17	71	98	20	76
実施例18	91	92	83	90

前記の表から認め得るように、実施例10、15、16及び17のみが良好な艶消し特性を示した。

実施例１～５からは、使用した被覆剤に関係なく満足な艶消し特性が得られないことが認められる。実施例１～５は1.2 cm^3/gの細孔容積に特徴がある。

実施例６～14（1.8 cm^3/gの細孔容積）では、実施例10のみが満足な艶消し特性を示し、これに対して実施例10と実施例９との違いはシリカのワックス含有量のみであり、1.8 cm^3/gの細孔容積であることを条件として、６％のワックス含有量では所望の艶消し特性を得るのには十分でない。

実施例10～14（種々の種類のポリエチレンワックス）では、実施例10のみが、その融点によって定義されるようなポリエチレンワックスが臨界的であることを条件として、満足な艶消し性能を与える。

実施例15～18（2.5 cm^3/gの細孔容積）では、実施例15～17は添加量が少ない場合でも満足な艶消し特性を与えるが、これに対し実施例18は添加量が8.1%でも必要な特性を与えない。

フロントページの続き

(72)発明者 バテス，シヤロン
イギリス国 チエシヤー シイダブリユ１１ ９ゼツトジエイ，サンドバツク，エチレイ ヒース，メイスフイールド ウエイ ４
(72)発明者 エアール，グラーム，ジエームス
イギリス国 チエシヤー シイダブリユ７ １エスイー，ウインフオード，ムアース パーク，オスプレイ アベニユ ２１

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 米国特許第０５３２６３９５（ＵＳ，Ａ）
特開平０７－１６６０９１（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第００５４１３５９（ＥＰ，Ａ１）
特開平０５－０９８１８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２４５６１０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１２０１２（ＪＰ，Ａ）
米国特許第００５４１３５９（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09C 1/30
C08K 9/04