

【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 20 年 9 月 25 日 (2008.9.25)

【公表番号】特表 2004-506776 (P2004-506776A)

【公表日】平成 16 年 3 月 4 日 (2004.3.4)

【年通号数】公開・登録公報 2004-009

【出願番号】特願 2002-519570 (P2002-519570)

【国際特許分類】

C 0 9 D 4/00 (2006.01)

C 0 7 F 7/18 (2006.01)

C 0 8 F 2/48 (2006.01)

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

C 0 9 D 183/10 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 D 4/00

C 0 7 F 7/18 X

C 0 8 F 2/48

C 0 9 D 5/00 Z

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 183/10

【手続補正書】

【提出日】平成 20 年 8 月 5 日 (2008.8.5)

【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】 安定な傷のつきにくい表面を有するコーティングの製造方法であって

、

(1) (A) エチレン性不飽和重合性化合物と、

(B) 配合物の重量に基づき 0 . 1 ~ 5 重量 % の光開始剤と、を含んでなる光硬化性配合物を調製し；

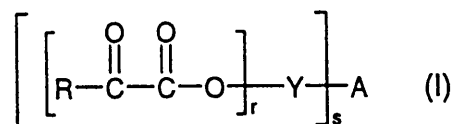
(2) この配合物を基材に塗布し；そして

(3) 配合物を、波長が 2 0 0 nm ~ 赤外領域の電磁線に曝露することによってのみ、あるいは波長が 2 0 0 nm ~ 赤外領域の電磁線に曝露しかつその前、それと同時および / またはそれに引き続いて加熱することのいずれかにより硬化させる；

製造方法であり、

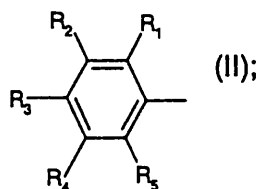
配合物が、光開始剤 (B) として、配合物の表面に堆積する、下記一般式 I

【化 1】



[式中、R は式 I I

【化 2】



の基；または

R はナフチル、アントラシル、フェナントリルまたはヘテロ環基であり、

ナフチル、アントラシル、フェナントリルおよび / またはヘテロ環の基は、非置換であるかあるいは $C_1 - C_8$ アルキル、フェニル、 OR_6 、 SR_7 および / または NR_8R_9 で置換されており、ここで、置換基 OR_6 、 SR_7 、 NR_8R_9 は、 R_6 、 R_7 、 R_8 および / または R_9 の基を介して、ナフチル、アントラシルもしくはフェナントリル環上またはヘテロ環上の他の置換基と、あるいはナフチル、アントラシルもしくはフェナントリル環の炭素原子の一つとまたはヘテロ環の炭素原子の一つと 5 員環または 6 員環を形成してもよく；そして

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに独立に、水素原子；非置換の $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、ハロゲン、 CN および / もしくは $-O(CO)R_{10}$ で置換された $C_1 - C_{12}$ アルキルであり；または 1 つ以上の非連続の酸素原子で割り込まれた $C_2 - C_{12}$ アルキルであり；または OR_6 ； SR_7 ； NR_8R_9 ；ハロゲン；非置換または $C_1 - C_4$ アルキル - および / もしくは $C_1 - C_4$ アルコキシ - 置換フェニルであり、ここで置換基 OR_6 、 SR_7 、 NR_8R_9 は、 R_6 、 R_7 、 R_8 および / または R_9 の基を介して、フェニル環上の他の置換基またはフェニル環の炭素原子の一つと 5 員環または 6 員環を形成してもよく；

R_6 および R_7 は互いに独立に、水素原子；非置換の $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシ、フェニル、フェノキシおよび / もしくは $-O(CO)R_{10}$ で置換された $C_1 - C_{12}$ アルキルであり；または 1 つ以上の非連続の酸素原子で割り込まれた $C_2 - C_{12}$ アルキルであり；または非置換フェニル、 $C_3 - C_6$ アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシルもしくはナフチルであり；あるいは $C_1 - C_4$ アルコキシ - 、フェニル - および / もしくは $C_1 - C_4$ アルキル - 置換フェニル、 $C_3 - C_6$ アルケニル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはナフチルであり；

R_8 および R_9 は互いに独立に、水素原子；非置換の $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは OH 、 $C_1 - C_4$ アルコキシおよび / もしくはフェニルで置換された $C_1 - C_{12}$ アルキルであり；または 1 つ以上の非連続の酸素原子で割り込まれた $C_2 - C_{12}$ アルキルであり；またはフェニル、 $-(CO)R_{10}$ もしくは SO_2R_{11} ；あるいは、

R_8 および R_9 は、それらに結合した窒素原子と共に、 $-O-$ もしくは $NR_{12}-$ で割り込まれまたは割り込まれていない 5 員環、6 員環または 7 員環を形成し；

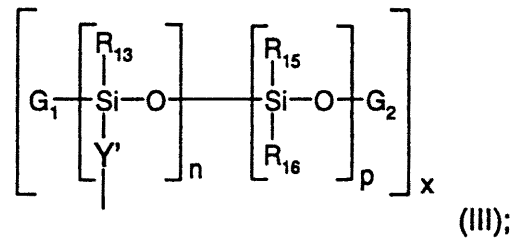
R_{10} は、 $C_1 - C_8$ アルキル；非置換フェニル；または $C_1 - C_4$ アルキルおよび / もしくは $C_1 - C_4$ アルコキシで置換されたフェニルであり；

R_{11} は、 $C_1 - C_{12}$ アルキル；非置換フェニルまたは $C_1 - C_4$ アルキルで置換されたフェニルであり；

R_{12} は、水素原子；非置換の $C_1 - C_8$ アルキル； OH もしくは $C_1 - C_4$ アルコキシで置換された $C_1 - C_8$ アルキル；非置換フェニル；または OH 、 $C_1 - C_4$ アルキルおよび / もしくは $C_1 - C_4$ アルコキシで置換されたフェニルであり；そして

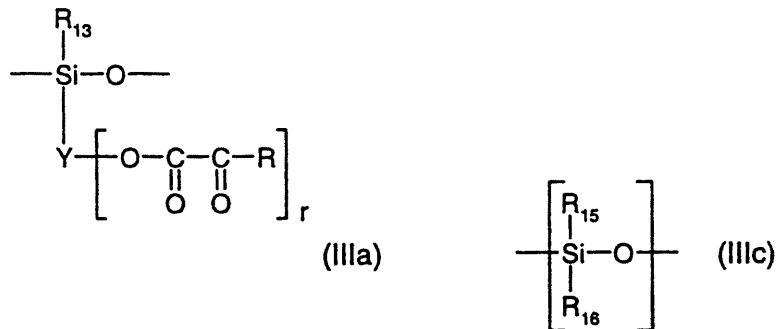
A は、s が 1 の場合、下記式 I I I；

【化 3】



{ 式中、III a、および / または III c

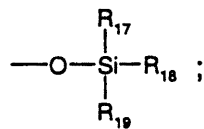
【化 4】



の単位は、ランダムまたはブロックに配列されており、ここで Y は A が Y に結合する位置を示し；そして

G₁は、C₁ - C₁₈アルキルもしくは下記式

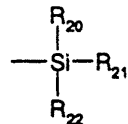
【化 5】



の基であり；

G₂は、C₁ - C₁₈アルキルもしくは下記式

【化 6】



の基であり（ただし、G₂ = アルキルの場合、G₂の基は酸素を介さずにケイ素原子に直接結合している）；または

G₁およびG₂は、一緒になって、単結合であり；

R₁₃、R₁₅、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁およびR₂₂は互いに独立に、C₁ - C₁₈アルキル、フェニル、C₂ - C₆ヒドロキシアルキル、C₂ - C₆アミノアルキルまたはC₅ - C₈シクロアルキルであり；

R₁₆は、非置換のC₁ - C₁₈アルキル；ヒドロキシ、C₁ - C₁₂アルコキシ、ハロゲン、C₃ - C₈シクロアルキルおよび / もしくはN(R₈)(R₉)で置換されたC₁ - C₁₈アルキル；非置換フェニル；C₁ - C₁₂アルキル、C₁ - C₁₂アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ

および／もしくは $N(R_8)(R_9)$ で置換されたフェニル；または $C_5 - C_8$ シクロアルキルである}の界面活性基のいずれかであり；

あるいは

A は、 s が 1 より大きい場合、 n が数 s である式 I I I の基に相当し；

\underline{r} は 1 または 2 であり； r が 2 の場合、式 I の化合物は、同一または異なる、二つの基 R を含有し；

s は $1 \sim 20$ の数であり；

n は $1 \sim 20$ の数であり；

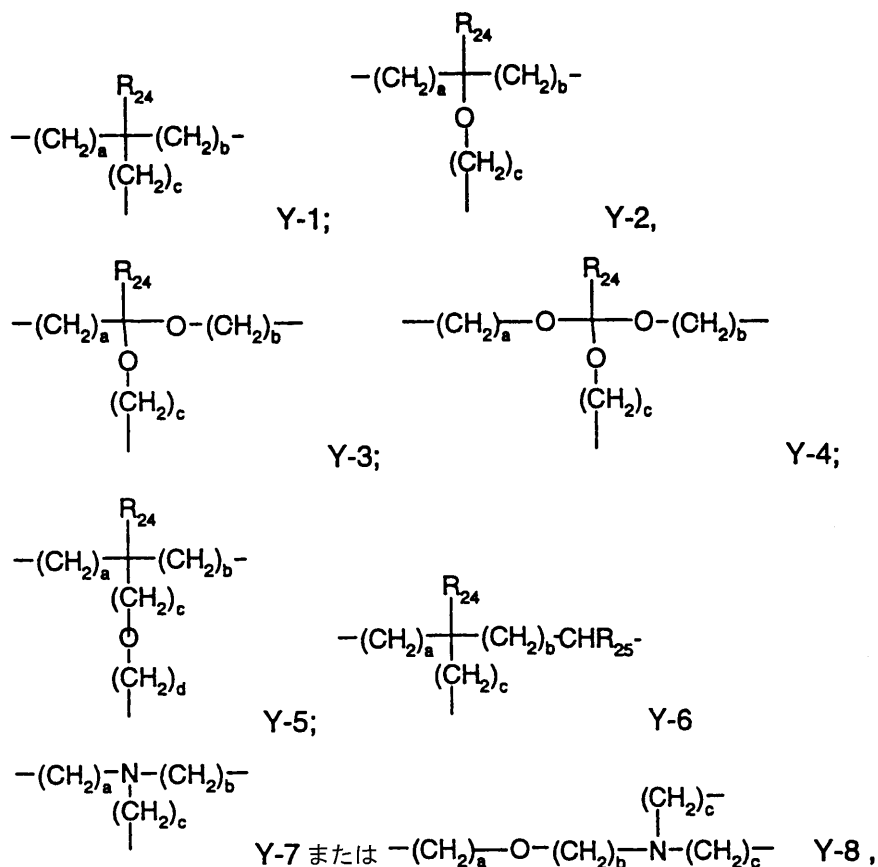
p は、 $0 \sim 25$ の数であり；

x は、1 であり；

Y は、 $r = 1$ および $x = 1$ の場合、2 価の基 - $(CH_2)_a - O -$ 、 $- [(CH_2)_a - O - (CH_2)_b]_c -$ 、 $- [(CH_2)_a - O]_q - (CH_2)_b -$ 、 $- (CH_2)_a - O - (CH_2)_b - O -$ 、 $- (CH_2)_a - NR_8 - (CH_2)_b -$ 、 $- (CH_2)_a - O - (CH_2)_b - NR_8 - (CH_2)_c -$ 、 $- (C_2 - C_{10} \text{アルケニレン}) - O - (CH_2)_a -$ 、 $- (C_2 - C_{10} \text{アルキニレン}) - O - (CH_2)_a -$ であり、

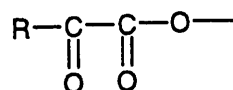
\underline{Y} は、 $r = 2$ の場合、式：

【化 7】



の 3 価の基であり、ここで、 R_{24} は水素または $C_1 - C_4$ アルキルであり、 R_{25} は $C_1 - C_4$ アルキルであり；そして光開始剤基

【化 8】



に対する結合の側では、常に少なくとも 1 個のメチレン基がある必要があり；そして

a は 1 ~ 10 の数であり；

b、c および d は互いに独立に、0 ~ 10 の数であり；ただし、それらは、しかしながら、当該メチレン基が二つの酸素原子または一つの酸素原子と一つの窒素原子の間にある場合は、少なくとも 1 であり、そして

q は 1 ~ 10 の数である。]

の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種を含んでなるもの（ただし、前記配合物は、前記表面に堆積される式 I の光開始剤の他にはいかなるシロキサン改質樹脂成分を含まない）である、製造方法。

【請求項 2】 配合物が、光開始剤（B）として、配合物の表面に堆積する、一般式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種を含んでなるものであり、一般式 I において、

R は式 I I の基であり、ここで

R₁、R₂、R₃、R₄ および R₅ は互いに独立に、水素原子；非置換の C₁ - C₁₂ アルキル；1 以上の非連続の酸素原子で割り込まれた C₂ - C₁₂ アルキルであり；または O R₆；S R₇；N R₈ R₉；ハロゲン；非置換フェニルであり、ここで置換基 O R₆、S R₇、N R₈ R₉ は、R₆、R₇、R₈ および / または R₉ の基を介して、フェニル環上の他の置換基またはフェニル環の炭素原子の一つと 5 員環または 6 員環を形成してもよく；

R₆ および R₇ は互いに独立に、水素原子；非置換の C₁ - C₁₂ アルキル；OH 置換 C₁ - C₁₂ アルキル；非置換フェニル、シクロペンチル、またはシクロヘキシルであり；

R₈ および R₉ は互いに独立に、水素原子；非置換の C₁ - C₁₂ アルキル；OH - またはフェニル - 置換 C₁ - C₁₂ アルキル；フェニル、- (CO) R₁₀；あるいは R₈ および R₉ は、それらに結合した窒素原子と共に、- O - もしくは - N R₁₂ - で割り込まれまたは割り込まれていない 5 員環、6 員環または 7 員環を形成し；

R₁₀ は、C₁ - C₈ アルキルあるいは非置換または C₁ - C₄ アルキル - および / もしくは C₁ - C₄ アルコキシ - 置換フェニルであり；

R₁₂ は、水素原子；非置換または OH - もしくは C₁ - C₄ アルコキシ - 置換 C₁ - C₈ アルキル；非置換または OH - 、C₁ - C₄ アルキル - もしくは C₁ - C₄ アルコキシ - 置換フェニルであり；

A は、s が 1 の場合、式 I I I（式中、G₁ および G₂ は請求項 1 に示した定義を有し、そして

R₁₃、R₁₅、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁ および R₂₂ は互いに独立に、C₁ - C₁₈ アルキル、フェニル、C₂ - C₆ ヒドロキシアルキル、C₂ - C₆ アミノアルキル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルであり；

R₁₆ は、非置換の C₁ - C₁₈ アルキル；ヒドロキシ、C₁ - C₁₂ アルコキシ、ハロゲン、シクロヘキシル、シクロペンチルおよび / もしくは N (R₈) (R₉) で置換された C₁ - C₁₈ アルキル；非置換フェニル；C₁ - C₁₂ アルキル、C₁ - C₁₂ アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシおよび / もしくは N (R₈) (R₉) で置換されたフェニル；またはシクロヘキシル、シクロペンチルである) の界面活性基のいずれかであり；

r は請求項 1 で定義されたとおりであり；

s は 1 ~ 10、とくに 1 または 2 の数であり；

n は 1 ~ 10 の数であり；

p は、0 ~ 25 の数であり；

x は、1 であり；

Y は請求項 1 で定義されたとおりである、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 配合物が、光開始剤（B）として、配合物の表面に堆積する、一般式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種を含んでなるものであり、一般式 I において、

R はフェニルであり、

A は、s が 1 の場合、式 I I I（式中、G₁ および G₂ は請求項 1 に示した定義を有し、そして R₁₃、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁ および R₂₂ はメチルである）の

界面活性基のいずれかであり；

\underline{r} は 1 または 2 であり；

\underline{s} は 1 または 2 であり；

\underline{n} は 1 ～ 10 の数であり；

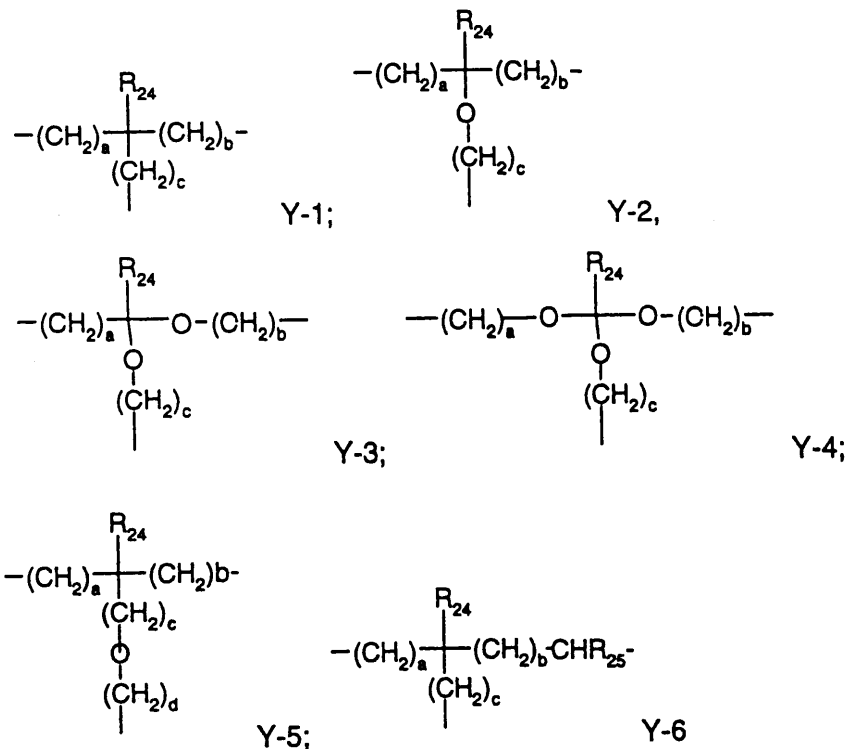
\underline{p} は、0 ～ 25 の数であり；

\underline{x} は、1 であり；

\underline{Y} は、 $r = 1$ および $x = 1$ の場合、2 価の基 $-(CH_2)_a-O-$ 、 $-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_c-$ 、 $-[(CH_2)_a-O]_q-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-(C_2-C_{10}\text{アルケニレン})-O-(CH_2)_a-$ 、 $-(C_2-C_{10}\text{アルキニレン})-O-(CH_2)_a-$ であり、

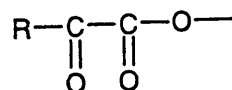
\underline{Y} は、 $r = 2$ の場合、式：

【化 9】



の 3 価の基であり、そして R_{24} は水素または $C_1 - C_4$ アルキルであり、 R_{25} は $C_1 - C_4$ アルキルであり、そして光開始剤基

【化 10】



に対して結合される側では、常に少なくとも 1 個のメチレン基がある必要があり；そして \underline{a} は 1 ～ 10 の数であり；

\underline{b} 、 \underline{c} および \underline{d} は互いに独立に、0 ～ 10 の数であり；ただし、それらは、当該メチレン基が二つの酸素原子または一つの酸素原子と一つの窒素原子の間にある場合は、少なくとも 1 であり、そして

\underline{q} は 1 ～ 10 の数である、

請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 配合物が、光開始剤 (B) として、配合物の表面に堆積する、一般式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種を含んでなるものであり、一般式 I において、

R はフェニルであり、

A は式 I I I (式中、 G_1 および G_2 は請求項 1 に示した定義を有し、そして R_{13} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} および R_{22} はメチルである) の界面活性基であり；

r は 1 または 2 であり；

s は 1 または 2 であり；

n は 1 ~ 10 の数であり；

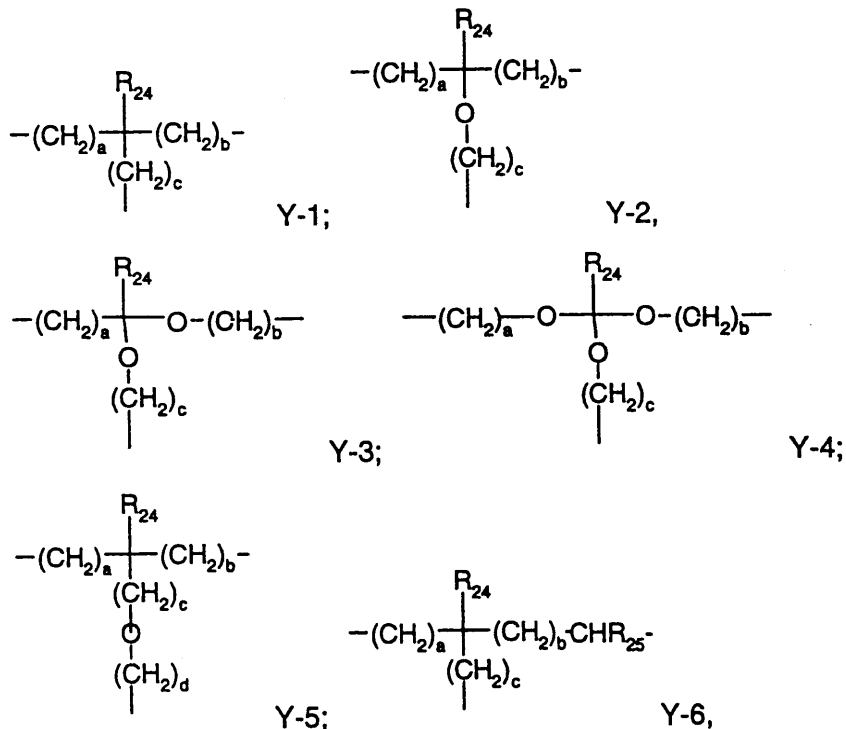
p は、0 ~ 25 の数であり；

x は、1 であり；

Y は、 $r = 1$ および $x = 1$ の場合、2 価の基 - $(CH_2)_a - O -$ 、 $- [(CH_2)_a - O - (CH_2)_b]_c -$ 、 $- [(CH_2)_a - O]_q - (CH_2)_b -$ 、 $- (CH_2)_a - O - (CH_2)_b - O -$ 、 $- (C_2 - C_{10} \text{アルケニレン}) - O - (CH_2)_a -$ 、 $- (C_2 - C_{10} \text{アルキニレン}) - O - (CH_2)_a -$ であり；

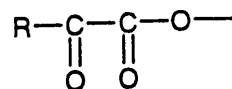
\underline{Y} は、 $r = 2$ の場合、式：

【化 1 1】



の 3 価の基であり、 R_{24} は水素または $C_1 - C_4$ アルキルであり、 R_{25} は $C_1 - C_4$ アルキルであり、そして光開始剤基

【化 1 2】



に対して結合される側では、常に少なくとも 1 個のメチレン基がある必要があり；そして
a は 1 ~ 10 の数であり；

b、c および d は互いに独立に、0 ~ 10 の数であり；ただし、それらは、当該メチレ

ン基が二つの酸素原子または一つの酸素原子と一つの窒素原子の間にある場合は、少なくとも1であり、そして

q は 1 ~ 10 の数である、

請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 光硬化性配合物が、更なる成分として、少なくとも 1 種の熱架橋性化合物 (C) を含んでなり、そして、波長が 200 nm ~ 赤外領域の電磁線に曝露しかつその前、それと同時および / またはそれに引き続いて加熱することにより硬化される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 熱架橋性化合物 (C) が、メラミンまたはメラミン誘導体を伴うポリアクリレートベースの結合剤、あるいはブロックされていないポリイソシアナートまたはポリイソシアヌラートを伴うポリアクリレートポリオールおよび / またはポリエステルポリオールベースの系である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 エチレン性不飽和光重合性化合物を含んでなる光重合性混合物に、請求項 1 に記載の式 I の界面活性光開始剤を混合物の重量に基づき 0.1 ~ 5 重量% 添加することを含んでなる、エチレン性不飽和光重合性化合物を含んでなるコーティングの表面に光開始剤を堆積させるのを生起する方法 (ただし、前記混合物は、前記表面に堆積される式 I の光開始剤の他にはいかなるシロキサン改質樹脂成分を含まない)。

【請求項 8】 請求項 1 に記載の、式 I の界面活性光開始剤。

【請求項 9】 請求項 1 に記載の式 I の化合物を、光開始剤とエチレン性不飽和化合物またはそれを含む混合物との合計重量に基づき 0.1 ~ 5 重量% の量で使用する、エチレン性不飽和化合物またはそれを含む混合物を光重合するための、表面堆積光開始剤としての式 I の組成物の使用 (ただし、前記組成物または混合物は、式 I の前記表面堆積光開始剤の他にはいかなるシロキサン改質樹脂成分を含まない)。

【請求項 10】 (A) エチレン性不飽和フリーラジカル光重合性化合物の少なくとも 1 種 ; および

(B) 請求項 1 に記載の式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種 を組成物の重量に基づき 0.1 ~ 5 重量% ;

を含んでなる組成物 (ただし、組成物は、光開始剤以外に、いかなるシロキサン改質樹脂も含有しない)。

【請求項 11】 (A) エチレン性不飽和フリーラジカル光重合性化合物の少なくとも 1 種 ;

(B) 請求項 1 に記載の式 I の界面活性光開始剤の少なくとも 1 種 を組成物の重量に基づき 0.1 ~ 5 重量% ; および

(C) 熱架橋性化合物 ;

を含んでなる組成物 (ただし、組成物は、光開始剤以外に、いかなるシロキサン改質樹脂も含有しない)。

【請求項 12】 成分 (A) および (B) あるいは成分 (A) , (B) および (C) に加えて、更なる成分 (D) および / または追加の光開始剤 (E) を含んでなる、請求項 10 または 11 に記載の組成物 (ただし、成分 (B) および (E) の合計量は、組成物の重量に基づき 0.1 ~ 5 重量% である)。

【請求項 13】 顔料添加および顔料非添加塗料並びにワニス、粉末コーティング素材、ゲルコート、複合材料またはグラスファイバーケーブルコーティングを調製するための、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】 請求項 10 または 11 に記載の組成物で表面の少なくとも一方を塗布されている、塗布された基材。

【請求項 15】 単独での、あるいは更なる慣用の流動性改善剤と組み合わせての、流動性改善剤としての式 I の化合物の使用。