

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4841906号
(P4841906)

(45) 発行日 平成23年12月21日 (2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日 (2011.10.14)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 18/67 (2006.01) C O 8 G 18/67
C O 8 G 18/16 (2006.01) C O 8 G 18/16
C O 8 G 18/79 (2006.01) C O 8 G 18/79 A
C O 8 F 299/06 (2006.01) C O 8 F 299/06
C O 9 D 175/14 (2006.01) C O 9 D 175/14

請求項の数 6 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2005-262352 (P2005-262352)
 (22) 出願日 平成17年9月9日 (2005.9.9)
 (65) 公開番号 特開2006-97020 (P2006-97020A)
 (43) 公開日 平成18年4月13日 (2006.4.13)
 審査請求日 平成20年9月9日 (2008.9.9)
 (31) 優先権主張番号 102004043539.1
 (32) 優先日 平成16年9月9日 (2004.9.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504037346
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ
 エンゲゼルシャフト
 Bayer Material Science AG
 ドイツ連邦共和国デー51368レーフ
 エルクレーゼン
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学線硬化性の基を含有する低粘度アロファネート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーの製造方法であって、

(A) ウレトジオン基を含有し、N C O 含量 17 ~ 25 重量%を有する 1 またはそれ以上の化合物を、

(B) 化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有する 1 またはそれ以上の O H 官能性化合物と、

(D) 脂肪族または脂環式カルボン酸の少なくとも 1 つの四置換アンモニウムまたはホスホニウム塩を含有する触媒の存在下に、130 の温度で反応させて、ウレトジオン環の開環によってアロファネート基を形成させること、および任意に、アロファネート基の形成中または形成後に、N C O 含有化合物を添加して、残存する化合物 (B) と該 N C O 含有化合物を反応させることを含んで成る方法。

【請求項 2】

成分 (D) が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

アロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーであって、

10

20

(A)ウレトジオン基を含有し、N C O 含量 17 ~ 25 重量%を有する 1 またはそれ以上の化合物を、

(B)化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有する 1 またはそれ以上の O H 官能性化合物と、

(D)脂肪族または脂環式カルボン酸の少なくとも 1 つの四置換アンモニウムまたはホスホニウム塩を含有する触媒の存在下に、

130 の温度で反応させて、ウレトジオン環の開環によってアロファネート基を形成させること、および任意に、アロファネート基の形成中または形成後に、N C O 含有化合物を添加して、残存する化合物 (B) と該 N C O 含有化合物を反応させることを含んで成る方法によって製造される放射線硬化性バインダー。

10

【請求項 4】

成分(D)が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る請求項 3 に記載の放射線硬化性バインダー。

【請求項 5】

下記の成分を含んで成る被覆組成物：

(a)請求項 3 に記載のアロファネート基を含有する 1 またはそれ以上の放射線硬化性バインダー；

(b)任意に、遊離またはブロック化イソシアネート基を含有する 1 またはそれ以上のポリイソシアネートであって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有しないポリイソシアネート；

20

(c)任意に、(a)以外の化合物であって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有し、遊離またはブロック化 N C O 基を任意に含有する化合物；

(d)任意に、1 またはそれ以上のイソシアネート反応性の化合物；

(e) 1 またはそれ以上の開始剤；および

(f) 任意に溶媒。

【請求項 6】

請求項 3 に記載のアロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーから得られる被覆剤で被覆された支持体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコール(化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する活性基を含有する)とポリイソシアネートとの低粘度反応生成物、その製造方法、および被覆組成物におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

紫外線、赤外線または電子線のような化学線による、活性二重結合を有する被覆系の硬化は既知であり、工業において確立されている。それは、被覆技術における最も迅速な硬化法の 1 つである。従って、この原理に基づく被覆組成物は、放射線または化学線硬化または硬化性の系と称される。

40

【0003】

最近の被覆系に課される環境的および経済的な要求条件(即ち、粘度調節のために、できるだけ少ない有機溶媒を使用すべきであるか、または全く使用すべきではないという要求条件)により、元から低粘度である被覆剤原料を使用することが必要とされている。特に特許文献 1 に記載されているように、アロファネート基を有するポリイソシアネートがこの目的に知られている。

【0004】

50

工業的に、このような物質は、一価または多価アルコールと、過剰の脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートとを反応させることによって製造される(特許文献2~4を参照)。次に、減圧蒸留によって、未反応のジイソシアネートが除去される。特許文献5によれば、この方法は、活性二重結合を有するOH官能性化合物(例えばヒドロキシアルキルアクリレート)を使用して行なうこともできるが、特に低モノマー生成物の製造に関して問題が生じる。残留イソシアネート含量を十分に低下させるために(< 0.5 重量%の残留モノマー)、蒸留工程を135℃までの温度で行なわなければならないので、精製工程中であっても、二重結合が、熱開始下に重合を伴って反応することができる(これは理想的な生成物がもはや得られないことを意味する)。

【0005】

10

低モノマー含量のアロファネート含有のポリウレタンに基づく放射線硬化性バインダーの製造が、特許文献6および特許文献7に記載されている。しかし、これらのバインダーは活性二重結合を有さず、その代わりに、不活性アリルエーテル基(構造: $R-O-CH_2-CH=CH_2$)を有する。従って、必要とされる紫外線反応性を与える反応性希釈剤(アクリル酸の低分子量エステル)を添加する必要がある。

【0006】

特許文献8は、オキサジアジントリオンからアロファネート基を合成する方法を記載しているが、活性二重結合を有する放射線硬化性誘導体は知られていない。マレエートおよび/またはフマレート含有ポリエステルの使用を記載しているにすぎず、放射線硬化の可能性は記載していない。特許文献9は、活性二重結合を有するヒドロキシ官能性モノマーと、アロファネート修飾イソシアヌレートポリイソシアネートのイソシアネート基との反応による、低粘度の放射線硬化性アロファネートの製造を記載している。アロファネート結合基は、その結果として飽和される。

20

【0007】

アルコールでウレトジオンを開環することによるアロファネート化合物の生成は、粉末被覆剤における架橋メカニズムとして原理的に知られている(非特許文献1および特許文献10を参照)。しかし、この目的に必要とされる反応温度は、活性二重結合を有するアロファネートに基づく放射線硬化性モノマーの目的とする製造のためには高すぎる($130^{\circ}C$)。

【0008】

30

歴史的に、アロファネートを生成するウレトジオン環とアルコールとの直接反応は、溶媒含有のイソシアネート不含の2K(2成分)ポリウレタン被覆剤に対して最初に研究がなされた。触媒作用がなければ、この反応は、その低い反応速度により、技術的重要性がない(非特許文献2)。しかし、適切な触媒を使用すると、HDIに基づくウレトジオン硬化剤とポリオールとの架橋反応が60~80℃で始まると言われている(非特許文献3)。これらの触媒の構造は、現在まで公表されていない。この反応を使用することによって製造された市販製品も現在まで開示されていない。

【0009】

まとめると、活性二重結合を有するアルコールとウレトジオンとの $130^{\circ}C$ の温度での開環反応による、低粘度の放射線硬化性アロファネートの製造は、先行文献に詳しく記載されていないとすることができる。

40

【0010】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0682012号明細書

【特許文献2】英国特許出願公開第994890号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0000194号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第0712840号明細書

【特許文献5】独国特許出願公開第19860041号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第0867457号明細書

【特許文献7】米国特許第5739251号明細書

【特許文献8】欧州特許出願公開第0825211号明細書

50

【特許文献 9】米国特許第 5 7 7 7 0 2 4 号明細書

【特許文献 10】米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 5 3 7 1 3 号明細書

【非特許文献 1】Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001、第28回、405-419

【非特許文献 2】F.Schmitt、Angew.Makromol.Chem. (1989)、171、p.21-38

【非特許文献 3】K.B.Chandalia、R.A.Englebach、S.L.Goldstein、R.W.Good、S.H.Harris、M.J.Morgan、P.J.Whitman、R.T.Wojcik、Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium (2001)、p.77-89

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0011】

驚くべきことに、ウレトジオンとオレフィン性不飽和アルコール(好ましくは活性二重結合を含む)との反応により、130 の温度であっても触媒として脂肪族または脂環式カルボン酸のアンモニウムまたはホスホニウム塩を使用することによって、低粘度の放射線硬化性アロファネート(低い残留モノマー含量を有し、好ましくは23 で測定して100,000 mPa s未満の粘度を有する)が得られることがわかった。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、アロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーの製造方法であって、
(A)ウレトジオン基を含有する1またはそれ以上の化合物を、
(B)化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基(放射線硬化性の基)を含有する1またはそれ以上のOH官能性化合物、
(C)任意に、(B)以外のNCO反応性の化合物と、
(D)脂肪族または脂環式カルボン酸の少なくとも1つの四置換アンモニウムまたはホスホニウム塩を含有する触媒の存在下に、
130 の温度で反応させて、ウレトジオン環の開環によってアロファネート基を形成させることによる方法に関する。

20

【0013】

また本発明は、本発明の方法によって得られるバインダーに関する。

【0014】

さらに本発明は、下記の成分を含有する被覆組成物に関する：
(a)本発明に従って得られる1またはそれ以上のバインダー；
(b)任意に、遊離またはブロック化イソシアネート基を含有する1またはそれ以上のポリイソシアネートであって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有しないポリイソシアネート；
(c)任意に、(a)以外の化合物であって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有し、遊離またはブロック化NCO基を任意に含有する化合物；
(d)任意に、活性水素を含有する1またはそれ以上のイソシアネート反応性の化合物；
(e)1またはそれ以上の開始剤；および
(f)任意に溶媒。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

成分(A)として使用するのに適する化合物には、少なくとも1個のウレトジオン基を含有する全ての有機化合物が包含される。これらは、脂肪族、脂環式および/または芳香脂肪族ジイソシアネートまたはポリイソシアネートを既知の方法によって触媒二量化することによって得られる化合物であるのが好ましい(J.Prakt.Chem. 1994、336、p.196-198を参照)。

【0016】

適するジイソシアネートの例は下記のものである：1,4-ジイソシアナトブタン、1,

50

6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、トリメチルヘキサンジイソシアネート、1,3-および1,4-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(IPDI)、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1,3-および1,4-キシレンジイソシアネート(XDI)(Takeda、日本の市販製品)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよびジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート(MDI)、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)、またはこれらの混合物。1,6-ジイソシアナトヘキサンが好ましい。

【0017】

二量化反応に使用される触媒の例は、トリアルキルホスフィン、ジメチルアミノピリジンおよびトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンである。二量化反応の結果は、既知のように、使用される触媒、操作条件、および使用されるジイソシアネートに依存する。特に、1分子あたりに平均して1個を超えるウレトジオン基を含有する生成物を得ることができる(ウレトジオン基の数は分布を受ける)。使用される触媒、操作条件、および使用されるジイソシアネートに依存して、ウレトジオンに加えて、他の構造単位(例えばイソシアヌレートおよび/またはイミノオキサジアジンジオン)をも含有する生成物の混合物も生成する。

10

【0018】

特に好ましい生成物は、HDIの触媒二量化によって得られ、遊離HDI含量0.5重量%未満、NCO含量17~25重量%、好ましくは21~24重量%、および23における粘度20~500mPas、好ましくは50~200mPasを有する。

20

【0019】

触媒二量化によって得られる通常はNCO官能性の化合物は、成分(A)の一部として直接使用するのが好ましいが、それを先ずさらなる反応に付し、次いで成分(A)として使用することもできる。さらなる反応は、遊離NCO基のブロック化、あるいは、イミノオキサジアジンジオン、イソシアヌレート、ウレタン、アロファネート、ビウレット尿素、オキサジアジントリオン、オキサゾリジノン、アシル尿素またはカルボジイミド基を形成させるための、NCO基と2またはそれ以上の官能価を有するNCO反応性の化合物とのさらなる反応を包含する。これによって、より高い分子量を有するウレトジオン基含有化合物が得られ、該化合物は、選択した比率に依存して、NCO基を含有する場合もあり、NCO基を含有しない場合もある。

30

【0020】

適するブロック化剤は、下記のことを包含する：アルコール、ラクタム、オキシム、マロネート、アルキルアセトアセテート、トリアゾール、フェノール、イミダゾール、ピラゾールおよびアミン、例えば、ブタノンオキシム、ジイソプロピルアミン、1,2,4-トリアゾール、ジメチル-1,2,4-トリアゾール、イミダゾール、ジエチルマロネート、エチルアセトアセテート、アセトンオキシム、3,5-ジメチルピラゾール、 ϵ -カプロラクタム、N-tert-ブチルベンジルアミン、シクロペンタノンカルボキシエチルエステル、またはこれらブロック化剤の混合物。NCO基をブロックする方法はよく知られており、文献(Progress in Organic Coatings 1999、36、148-172)に記載されている。

【0021】

(A)に使用されるウレトジオンの誘導体化用の、2またはそれ以上の官能価を有するNCO反応性の化合物は、上記のジおよび/またはポリイソシアネート、ならびに、2またはそれ以上の官能価を有する単純アルコール、例えば、エチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、異性体ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサン-1,6-ジオール、2-エチルヘキサンジオール、トリプロピレングリコールおよびこれらアルコールのアルコキシル化誘導体であってよい。好ましい二価アルコールは、ヘキサン-1,6-ジオール、ジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコールである。適する三価アルコールは、グリセロールまたはトリメチロールプロパンまたはこれらのアルコキシル化誘導体を包含する。四価アルコールは、ペンタエリトリールまたはそのアルコキシル化誘導体

40

50

を包含する。

【 0 0 2 2 】

化学線とは、電磁放射線、電離放射線、特に電子線、紫外線および可視光線を意味する(Roche Lexikon Medizin、第4版 ; Urban & Fischer Verlag、Munich 1999)。

【 0 0 2 3 】

成分(B)は、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基(放射線硬化性の基)を有する化合物から選択される。その例は、ビニル、ビニルエーテル、プロペニル、アリル、マレイル、フマリル、マレイミド、ジシクロペンタジエニル、アクリルアミド、アクリルおよびメタクリル基、好ましくはビニルエーテル、アクリレートおよび/またはメタクリレート基、より好ましくはアクリレート基である。

10

【 0 0 2 4 】

適するヒドロキシル含有化合物(B)の例は、下記の化合物である：2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート(例えば、P E A 6 / P E M 6 ; Laporte Performance Chemicals Ltd.、英国)、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート(例えば、P P A 6、P P M 5 S ; Laporte Performance Chemicals Ltd.、英国)、ポリアルキレンオキシドモノ(メタ)アクリレート(例えば、P E M 6 3 P ; Laporte Performance Chemicals Ltd.、英国)、ポリ(ε-カプロラクトン)モノ(メタ)アクリレート[例えば、Tone M100(商標)Dow、Schwalbach、独国]、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ官能性モノ、ジまたは高官能性アクリレート、例えば、グリセリルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレートまたはジペンタエリトリトールペンタ(メタ)アクリレート[これらは、任意にアルコキシル化した多価アルコール、例えば、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリトールまたはジペンタエリトリトールと、(メタ)アクリル酸との反応によって得られる]。

20

【 0 0 2 5 】

また、成分(B)として適するのは、二重結合を有する酸と二重結合を任意に有するエポキシド化合物との反応によって得られるアルコール、例えば、(メタ)アクリル酸とグリシジル(メタ)アクリレートまたはビスフェノールAジグリシジルエーテルとの反応生成物である。さらに、任意に不飽和の酸無水物と、任意にアクリレート基を含有するヒドロキシ化合物およびエポキシド化合物との反応によって得られる不飽和アルコールを使用することもできる。その例は、無水マレイン酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびグリシジル(メタ)アクリレートとの反応生成物を包含する。

30

【 0 0 2 6 】

好ましくは、成分(B)の化合物は、OH官能価0.9 ~ 1.1を有する上記化合物に対応する。より好ましくは、第一級ヒドロキシル基を含有する化合物、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび4-ヒドロキシブチルアクリレートを、成分(B)に使用する。

【 0 0 2 7 】

成分(B)のOH官能性不飽和化合物に加えて、(B)の化合物とは異なり、OH、SHまたはNHのようなNCO反応性の基を含有する化合物(C)を、本発明の方法において使用することもできる。その例は、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有するNH-またはSH-官能性化合物である。

40

【 0 0 2 8 】

さらに、特に水性媒体からの使用(例えば、水性被覆材料における使用)を意図する場合には、親水性作用を有する基を導入することができる。親水性作用を有する基は、イオン性の基(陽イオン性または陰イオン性のどちらであってもよい)および/または非イオン性の親水性基を包含する。陽イオンの、陰イオンのまたは非イオンの分散する化合物は、例えば、スルホニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボキシレート基、スルホネート基もしくはホスホネート基または塩の形成によってこれらの基に変換しうる基(

50

潜在的イオン性基)を含有する化合物、あるいは、ポリエーテル基を含有し、存在するイソシアネート反応性の基によって導入しうる化合物である。好ましいイソシアネート反応性の基は、ヒドロキシル基およびアミノ基である。

【0029】

適するイオン性化合物または潜在的イオン性基を含有する化合物の例は、モノおよびジヒドロキシカルボン酸、モノおよびジアミノカルボン酸、モノおよびジヒドロキシスルホン酸、モノおよびジアミノスルホン酸、モノおよびジヒドロキシホスホン酸またはモノおよびジアミノホスホン酸およびこれらの塩である。その例は、下記のものである：ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバル酸、N-(2-アミノエチル)-アラニン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸、エチレンジアミン-プロピルまたはブチルスルホン酸、1,2-または1,3-プロピレンジアミン-エチルスルホン酸、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、タウリン、リシン、3,5-ジアミノ安息香酸、IPDIとアクリル酸の付加物(欧州特許出願公開第0916647号明細書、実施例1)およびそのアルカリ金属および/またはアンモニウム塩、亜硫酸水素ナトリウムとブタ-2-エン-1,4-ジオールとの付加物、ポリエーテルスルホネート、2-ブテンジオールとNaHSO₃とのプロポキシ化付加物(例えば、独国特許出願公開第2446440号明細書、第5~9頁、式I~III)、および陽イオン性基に変化しうる構造単位、例えばN-メチルジエタノールアミン。

【0030】

好ましいイオン性または潜在的イオン性の化合物は、カルボキシル基またはカルボキシレート基、スルホネート基および/またはアンモニウム基を有する化合物である。特に好ましいイオン性化合物は、カルボキシル基および/またはスルホネート基を、イオン性基または潜在的イオン性基として含有する化合物、例えば、N-(2-アミノエチル)-アラニンの塩、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸、IPDIとアクリル酸との付加物(欧州特許出願公開第0916647号明細書、実施例1)およびジメチロールプロピオン酸である。

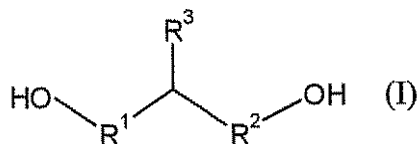
【0031】

適する非イオン性の親水性化合物は、少なくとも1個のヒドロキシル基またはアミノ基を含有するポリオキシアルキレンエーテルを包含する。これらのポリエーテルは、エチレンオキシドから誘導される単位30~100重量%の分画を含有する。

【0032】

適する化合物は、官能価1~3を有する直鎖ポリエーテル、および下記の式(I)で示される化合物を包含する：

【化1】



[式中、

R¹ および R² は、互いに独立してそれぞれ、酸素および/または窒素原子によって中断されていてもよい1~18個の炭素原子を有する二価脂肪族、脂環式または芳香族基であり；

R³ は、アルコキシ末端のポリエチレンオキシド基である]。

【0033】

非イオン性の親水性化合物は、1分子あたりに平均して5~70個、好ましくは7~55個のエチレンオキシド単位を含有する一価ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコール、例えば、適する出発分子のアルコキシ化によって既知の方法で得られる化合物(例えば、Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie、第4版、第19巻、Verlag Chemie、Weinheim、p.31-38)をも包含する。

【 0 0 3 4 】

適する出発分子の例は、下記の分子である：飽和モノアルコール、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、異性体ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびノナノール、*n*-デカノール、*n*-ドデカノール、*n*-テトラデカノール、*n*-ヘキサデカノール、*n*-オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体メチルシクロヘキサノール、ヒドロキシメチルシクロヘキサノール、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテル、不飽和アルコール(例えば、アリルアルコール、1,1-ジメチルアリルアルコールまたはオレイルアルコール)、芳香族アルコール(例えばフェノール)、異性体クレゾールまたはメトキシフェノール、芳香脂肪族アルコール(例えば、ベンジルアルコール、アニシルアルコールまたはシンナミルアルコール)、第二級モノアミン(例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、*N*-メチルおよび*N*-エチルシクロヘキシルアミンまたはジシクロヘキシルアミン)、および複素環式第二級アミン(例えば、モルホリン、ピロリジン、ピペリジンまたは1*H*-ピラゾール)。好ましい出発分子は飽和モノアルコールである。ジエチレングリコールモノブチルエーテルを出発分子として使用するのが特に好ましい。

10

【 0 0 3 5 】

アルコキシ化反応に適するアルキレンオキシドは、特にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを包含し、これらは、アルコキシ化反応において、任意の順序でまたは混合物として使用することができる。

20

【 0 0 3 6 】

ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、単独ポリエチレンオキシドポリエーテルであるか、または混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルであり、該ポリエーテルにおいて、少なくとも30モル%、好ましくは少なくとも40モル%のアルキレンオキシド単位はエチレンオキシド単位である。好ましい非イオン性化合物は、少なくとも40モル%のエチレンオキシド単位および60モル%以下のプロピレンオキシド単位を含有する一官能の混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

【 0 0 3 7 】

特に、イオン性基を含有する親水性物質を使用する場合、触媒(D)の作用へのその影響を調べる必要がある。このような理由から、非イオン性の化合物が親水性物質として好ましい。

30

【 0 0 3 8 】

適する触媒化合物(D)は、本発明に従って使用される脂肪族カルボン酸のアンモニウムまたはホスホニウム塩に加えて、イソシアネート基とイソシアネート反応性の基との反応を触媒することが知られている化合物(個々の化合物または相互の混合物)を包含する。

【 0 0 3 9 】

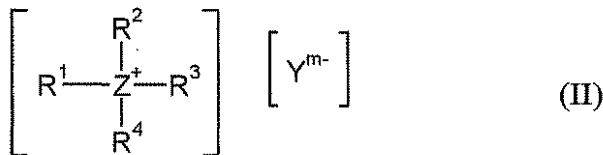
その例は、下記の触媒である：第三級アミン、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、メチルピリジン、ベンジルジメチルアミン、*N,N*-エンドエチレンピペラジン、*N*-メチルピペリジン、ペンタメチルジエチレントリアミン、*N,N*-ジメチルアミノシクロヘキサノール、*N,N'*-ジメチルピペラジンまたは1,4-ジアザビスシクロ[2.2.2]オクタン(DABC O)、または金属塩、例えば、塩化鉄(III)、オクタン酸スズ(II)、エチルカプロン酸スズ(II)、パルミチン酸スズ(II)、ジブチルスズ(IV)ジラウレート、ジブチルスズ(IV)ジアセテートおよびグリコール酸モリブデン、またはこのような触媒の混合物。

40

【 0 0 4 0 】

成分(D)として使用するのに適する触媒は、脂肪族または脂環式カルボン酸の四置換アンモニウムまたはホスホニウム塩、好ましくは下記の式(II)で示される化合物を包含する：

【化 2】



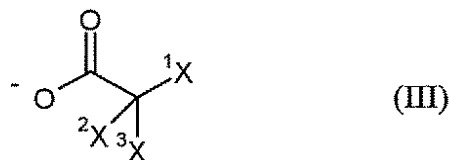
[式中、

Z は、窒素またはリンであり；

R¹、R²、R³、R⁴ は、互いに独立して、水素、または 2 4 個までの炭素原子を有する同一または異なる脂肪族、脂環式または芳香脂肪族基であり；

Y は、下記の式(III)：

【化 3】



で示されるカルボキシレート基であり、ここで、

¹X、²X、³X は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、アミド、エーテル、エステル、チオエーテル、ケトン、アルデヒドおよびカルボキシレート基、および 2 4 個までの炭素原子を有する脂肪族または脂環式基から選択される置換基であり、これらは任意に環式または多環式系の一部であってもよい]。

【0041】

好ましい式(II)の脂肪族または脂環式カルボン酸の四置換アンモニウムまたはホスホニウム塩は、カルボン酸テトラアルキルアンモニウムであり、これらは分岐鎖アルキル基を有し追加の官能基を有さない脂肪族カルボン酸に基づくのが好ましい。

【0042】

特に好ましいカルボン酸テトラアルキルアンモニウムは、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸メチルコリンおよび/またはピバル酸メチルコリンであり、その製造は米国特許第 5,691,440 号に記載されている。

【0043】

本発明の好ましい態様において、上記のカルボン酸塩を成分(D)の唯一の化合物として使用する。

触媒(D)を、既知の方法で支持物質に適用し、それを不均一系触媒として使用することもできる。

【0044】

触媒成分(D)の化合物を、本方法において使用される成分の 1 つまたはその一部に好都合に溶解させることができる。特に、本発明に従って使用されるカルボン酸塩は、極性ヒドロキシアルキルアクリレートに極めてよく溶解するので、少量の(B)中の溶液状態の(D)を、液体形態の濃厚溶液として供給することができる。

【0045】

本発明の方法において、触媒成分(D)は、生成物の固体含量に基づいて、好ましくは 0.001 ~ 5.0 重量%、より好ましくは 0.01 ~ 2.0 重量%、最も好ましくは 0.05 ~ 1.0 重量%の量で使用する。

【0046】

成分(E)として、溶媒または反応性希釈剤を使用することができる。適する溶媒は、その添加から方法の最後まで、生成物中に存在する官能基に対して不活性である。適する溶媒は、被覆剤工業において使用される溶媒、例えば、炭化水素、ケトンおよびエステル、

10

20

30

40

50

例えば、トルエン、キシレン、イソオクタン、アセトン、ブタノン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドおよびジメチルホルムアミドである。溶媒を全く添加しないのが好ましい。

【0047】

反応性希釈剤として、紫外線硬化中に(共)重合し、それによってポリマー網状構造中に導入され、NCO基に対して不活性である化合物を使用することができる。このような反応性希釈剤は、例えば、P.K.T.Oldring編、Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol.2, 1991, SITA Technology, London, p.237-285に記載されている。これらは、アクリル酸またはメタクリル酸(好ましくはアクリル酸)と一官能または多官能価アルコールとのエステルであってよい。適するアルコールの例は、下記のアルコールである：異性体ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノールおよびデカノール；脂環式アルコール、例えば、イソボルノール、シクロヘキサノールおよびアルキル化シクロヘキサノール；ジシクロペンタノール；アリアル脂肪族アルコール、例えば、フェノキシエタノールおよびニルフェニルエタノール；およびテトラヒドロフルフリルアルコール。さらに、これらアルコールのアルコキシル化誘導体を使用することもできる。

【0048】

適する二価アルコールは、例えば下記のアルコールである：エチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、異性体ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサン-1,6-ジオール、2-エチルヘキサンジオール、トリプロピレングリコールまたはこれらアルコールのアルコキシル化誘導体。好ましい二価アルコールは、ヘキサン-1,6-ジオール、ジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコールである。適する三価アルコールは、グリセロールまたはトリメチロールプロパンまたはこれらのアルコキシル化誘導体を包含する。四価アルコールは、ペンタエリトリールまたはそのアルコキシル化誘導体を包含する。

【0049】

本発明のバインダーは、尚早な重合に対して安定化すべきである。従って、成分(E)の構成成分として、反応前および/または反応中に、重合を抑制するフェノール系安定剤を添加するのが好ましい。これに関して、パラ-メトキシフェニル、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンまたは2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールのようなフェノールが使用される。また、N-オキシル化合物、例えば2,2,6,6-テトラメチルピペリジンN-オキシド(TEMPO)またはその誘導体も安定化に適している。安定剤を化学的にバインダー中に導入することもでき、この点で適するのは、上記した種類の化合物であって、特に、それらがさらなる遊離の脂肪族アルコール基または第一級もしくは第二級アミン基を有し、従ってウレタン基または尿素基を介して成分(A)の化合物に化学的に結合しうる場合の化合物である。この目的に特に適する化合物は、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンN-オキシドである。フェノール系安定剤、特にパラ-メトキシフェノールおよび/または2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールが好ましい。

【0050】

対照的に、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)のような他の安定剤は、(E)において使用する好ましさが高い。その理由は、これらは上記のような効果的な安定化を与えないことが知られており、その代わりに、不飽和基の「クリーピング」フリーラジカル重合を導きうるためである。

【0051】

尚早な重合に対して、反応混合物、特に不飽和基を安定化するために、酸素含有ガス、好ましくは空気を、反応混合物中および/または反応混合物上に通すことができる。イソシアネート存在下の望ましくない反応を防止するために、ガスは、極めて低い水分含量を有するのが好ましい。

【0052】

一般に、安定剤は、本発明のバインダーの製造中に添加され、そして最後に、長期安定性を得るために、フェノール系安定剤による安定化を繰り返し、任意に反応生成物を空気

【0053】

本発明の方法において、安定剤成分は、生成物の固体含量に基づいて、通常は0.001 ~ 5.0重量%、好ましくは0.01 ~ 2.0重量%、より好ましくは0.05 ~ 1.0重量%の量で使用される。

【0054】

[成分(B)のOH基]/[成分(A)のNCO基およびウレトジオン基の合計]の比率は、好ましくは1.5 : 1.0 ~ 1.0 : 1.9、より好ましくは1.0 : 1.0 ~ 1.0 : 1.9、最も好ましくは1.0 : 1.0 ~ 1.0 : 1.2である。本発明の方法は、好ましくは20 ~ 130、より好ましくは40 ~ 100、最も好ましくは80 ~ 90の温度で行なう。

【0055】

存在するNCO基は、通常、成分(B)のヒドロキシル基と、成分(A)のウレトジオン基が反応するよりも速く反応する。従って、2つまたはそれ以上の異なる成分が(B)中に存在する場合、(B)の1つの成分は、好ましくはウレタン化反応中に導入するが、最後に添加される成分は、好ましくはアロファネート化反応中に導入するというような成分の添加順序によって、ウレタン化およびアロファネート化を制御することができる。

【0056】

成分(A)と、成分(B)およびさらなるNCO反応性化合物(C)との反応は、全てのNCO基が、選択された化学量論比率に従って、(B)および(C)からのNCO反応性の基と反応し、全てのウレトジオン基が、選択された化学量論比率に従って、(B)からのヒドロキシル基と反応したときに終了する。また、触媒を不活性化化する化合物(例えば、酸性リン酸エステルのような強酸)を添加するか、または成分(B)の残存化合物を除去する他のイソシアネート含有化合物を添加することによって、アロファネート化を終了させることもできる。

【0057】

本発明の方法を、例えば、静的ミキサー、押出機または配合機において連続的に行なうか、または、例えば攪拌反応器においてバッチ式で行なうかは重要でない。好ましくは、本発明の方法を攪拌反応器において行い、成分(A) ~ (E)の添加順序は任意である。

【0058】

反応の進行を、反応容器に取り付けた適当な測定装置によって、そして/または採取した試料の分析に基づいて、モニターすることができる。適する方法は既知である。そのような方法は、粘度測定、屈折率またはOH含量の測定、ガスクロマトグラフィー(GC)、核磁気共鳴スペクトル法(NMR)、赤外スペクトル法(IR)および近赤外スペクトル法(NIR)を包含する。存在するあらゆる遊離NCO基(脂肪族NCO基については、約 $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ におけるバンド)、および特に、ウレトジオン基(例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づくウレトジオンについては、 $\nu = 1761 \text{ cm}^{-1}$ におけるバンド)を調べるためにはIRを使用するのが好ましく、(B)および(C)からの未反応化合物についてはGC分析が好ましい。

【0059】

本発明の1つの好ましい態様においては、成分(A)の化合物のアロファネート化およびウレタン化が平行して存在する。この目的のために、(A)を初めに導入し、次に安定剤、および適切であれば(E)の添加剤を添加し、続いて成分(B) ~ (E)を添加し、反応混合物を反応温度にする。

【0060】

他の好ましい態様においては、初めに、NCO基が完全に反応するまで(A)を(B)と反応させる。(E)またはその一部が既に存在していてよい。次に、(D)を添加し、さらに、適切であれば温度を調節することによって、(A)のウレトジオン基と(B)との反応を開始させる。

10

20

30

40

50

【0061】

1つの特に好ましい態様においては、イソシアネート基およびウレトジオン基を、成分(B)の過剰のヒドロキシル基と反応させる。次に、触媒(D)を使用して、(A)と(B)との反応後に残存しているヒドロキシル基を、好ましくはさらなるイソシアネート含有化合物と、特に成分(A)として記載した化合物と、ウレタン化を伴って反応させる。

【0062】

本発明の方法によって得られる不飽和アロファネートは、23 でコーンプレート粘度計を使用して測定した粘度が、好ましくは 100,000 mPa s、より好ましくは 75,000 mPa s であり；数平均分子量 M_n が、好ましくは 600 ~ 3000 g / モル、より好ましくは 750 ~ 1500 g / モルであり；遊離のジおよび / またはトリイソシアネートモノマーを、好ましくは 0.5 重量%未満、より好ましくは 0.1 重量%未満で含有する。

【0063】

本発明のバインダーは、被覆剤および塗料ならびに接着剤、印刷インキ、注型用樹脂、歯科用コンパウンド、サイズ剤、フォトレジスト、ステレオリトグラフィー系、複合材料用樹脂およびシーラントの製造に使用することができる。接着結合または封止において、紫外線硬化の場合には、相互に結合または封止される2つの支持体の少なくとも1つは、紫外線透過性である必要がある、即ち、それは透明であるべきである。電子線の場合には、電子の十分な透過性を確実にすべきである。バインダーを、塗料および被覆剤において使用するのが好ましい。

【0064】

本発明の被覆組成物は、下記の成分を含有する：

(a) 本発明に従って得られる1またはそれ以上のバインダー；

(b) 任意に、遊離またはブロック化イソシアネート基を含有する1またはそれ以上のポリイソシアネートであって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有しないポリイソシアネート；

(c) 任意に、(a)以外の化合物であって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有し、遊離またはブロック化NCO基を任意に含有する化合物；

(d) 任意に、1またはそれ以上のイソシアネート反応性の化合物；

(e) 開始剤；および

(f) 任意に溶媒。

【0065】

本発明の被覆組成物に使用される成分(b)のポリイソシアネートは既知である。好ましいポリイソシアネートは、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、ウレトジオンおよび / またはイミノオキサジアジンジオン基を任意に含有し、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび / またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートから製造されるポリイソシアネートである。NCO基は、成分(A)をブロックするのに適するとして先に記載したブロック化剤を使用してブロックしてもよい。

【0066】

化合物(c)は、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび / またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートから製造されるウレタンアクリレートを含む。これらは、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、ウレトジオンおよび / またはイミノオキサジアジンジオン基を含有するように修飾されていてよく、そしてイソシアネート反応性の基を含有しない。NCO含有のウレタンアクリレートは、Bayer MaterialScience AG (Leverkusen、独国)から、Roskydal(商標) UA VP LS 2337、Roskydal(商標) UA VP LS 2396またはRoskydal(商標) UA XP 2510として市販されている。

【0067】

また、先に記載した放射線硬化性被覆剤の分野で既知の反応性希釈剤も、それらがN C O反応性の基を含有しないならば、成分(c)として適している。

【0068】

化合物(d)は、飽和または不飽和であってよく、イソシアネート反応性の基、例えばヒドロキシル、アミンまたはチオール基を含有する。好ましい化合物は、飽和ポリヒドロキシ化合物、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリレートポリオールおよび/またはポリウレタンポリオールであり、これらは、被覆剤、接着結合、印刷インキまたはシーラント技術から既知であり、また、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有しない。

10

【0069】

不飽和のヒドロキシ官能性化合物は、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ウレタンアクリレートおよびアクリル化ポリアクリレートを包含する。これらは、放射線硬化性被覆剤の分野で既知であり、OH価30~300 mg KOH/gを有する。また、先に記載した放射線硬化性被覆剤の分野で既知の反応性希釈剤を、それらがN C O反応性の基を含有するならば、成分(d)として使用することができる。

【0070】

成分(e)として使用しうるラジカル重合用の適する開始剤は、熱および/または放射線によって活性化しうる開始剤である。ここで、紫外線または可視光線によって活性化される光開始剤が好ましい。光開始剤は既知の化合物である。一分子(I型)および二分子(II型)開始剤の間に区別がなされる。適する(I型)系は、芳香族ケトン化合物、例えば、第三級アミンと組合せたベンゾフェノン、アルキルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、アントロンおよびハロゲン化ベンゾフェノンまたはこれらの混合物を包含する。適する(II型)開始剤は、ベンゾインおよびその誘導体、ベンジルケタール、アシルホスフィンオキシド、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、ビスアシルホスフィンオキシド、フェニルグリオキシル酸エステル、カンファーキノン、 α -アミノアルキルフェノン、 α -ジアルコキシアセトフェノンおよび α -ヒドロキシアルキルフェノンを包含する。

20

【0071】

開始剤は、皮膜形成バインダーの重量に基づいて、0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の量で使用される。開始剤は、個々に、または有利な相乗作用を得るために相互に組合せて使用することができる。

30

【0072】

紫外線の代わりに電子線を使用する場合には、光開始剤は必要ではない。電子線は、熱放射によって発生し、電位差によって加速される。次に、高エネルギー電子が、チタン箔を通して、硬化されるバインダーに誘導される。電子線硬化の一般原理は、「Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints」、第1巻、P.K.T. Oldring編、SITA Technology、ロンドン、英国、p.101-157、1991に詳しく記載されている。

40

【0073】

活性二重結合の熱硬化は、熱分解性フリーラジカル開始剤の添加によって行なうことができる。適する開始剤は下記の化合物である：ペルオキシ化合物、例えば、ジアルコキシジカーボネート、例えばビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート；ジアルキルペルオキシド、例えばジラウリルペルオキシド；芳香族または脂肪族酸の過エステル、例えば過安息香酸tert-ブチルまたはペルオキシ2-エチルヘキサン酸tert-アミル；無機過酸化物、例えばペルオキシ二硫酸アンモニウムまたはペルオキシ二硫酸カリウム；有機過酸化物、例えば、2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、ジクミルペルオキシドまたはtert-ブチルヒドロペルオキシド；およびアゾ化合物、例えば、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、1-[(シアノ-1-メチルエ

50

チル)アゾ]ホルムアミド、2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}または2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}。高度に置換された1,2-ジフェニルエタン(ベンズピナコール)、例えば、3,4-ジメチル-3,4-ジフェニルヘキサン、1,1,2,2-テトラフェニルエタン-1,2-ジオールまたはこれらのシリル化誘導体も適している。

【0074】

紫外線および熱によって活性化される開始剤の組合せを使用することもできる。

10

【0075】

添加剤(f)は、(E)に関して先に記載した種類の溶媒を包含する。さらに、(e)に関して、硬化した被覆皮膜の気候安定性を増加させるために、紫外線吸収剤および/またはHALS安定剤を含有することもできる。これら安定剤の組合せが好ましい。紫外線吸収剤は、390nm以下の吸収域を有すべきである。これらは例えば下記のものである：トリフェニルトリアジン型[例えば、Tinuvin(商標)400 (Ciba Spezialitaetenchemie GmbH, Lampertheim、独国)]、ベンゾトリアゾール、例えばTinuvin(商標)622 (Ciba Spezialitaetenchemie GmbH, Lampertheim、独国)、またはシュウ酸ジアニリド[例えば、Sanduvor(商標)3206 (Clariant、Muttenez、スイス国)]。これらは、樹脂固体含量に基づいて0.5 ~ 3.5重量%で添加される。また、適するHALS安定剤も市販されており、Tinuvin(商標)292またはTinuvin(商標)123 (Ciba Spezialitaetenchemie GmbH, Lampertheim、独国)、またはSanduvor(商標)3258 (Clariant、Muttenez、スイス国)を包含する。これらは、樹脂固体含量に基づいて0.5 ~ 2.5重量%の量で添加するのが好ましい。

20

【0076】

また、成分(f)は、顔料、染料、充填剤、均染添加剤および脱蔵添加剤を含有することもできる。

【0077】

さらに、必要であれば、NCO/OH反応を促進するために、ポリウレタン化学から既知の触媒が(f)中に存在することもできる。これらは、スズ塩、亜鉛塩、有機スズ化合物、スズ石鹸および/または亜鉛石鹸、例えば、オクタン酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキシド、または第三級アミン、例えばジアザビスクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)を包含する。

30

【0078】

本発明の被覆組成物の、被覆すべき材料への適用は、被覆技術において既知の方法を使用して、例えば、吹付け、ナイフ塗布、ロール塗布、流し込み、浸漬、スピンコーティング、はけ塗または噴射によって、または印刷法(例えば、スクリーン、グラビア、フレキソまたはオフセット印刷)および転写法を使用して行なう。

【0079】

適する支持体は、下記のを包含する：木材、金属(特に、ワイヤエナメリング、コイル被覆、缶塗装またはコンテナ塗装の適用に使用される金属を含む)、およびプラスチック(皮膜の形態のプラスチックを含む)、特に、ABS、AMMA、ASA、CA、CAB、EP、UF、CF、MF、MPF、PF、PAN、PA、PE、HDPE、LDPE、LLDPE、UHMWPE、PET、PMMA、PP、PS、SB、PUR、PVC、RF、SAN、PBT、PPE、POM、PUR-RIM、SMC、BMC、PP-EPDMおよびUP(DIN 7728 T1に従う略語)、紙、革、織物、フェルト、ガラス、材木、木製材料、コルク、無機的に結合した支持体、例えば木板および繊維セメントスラブ、電子アセンブリまたは鉱物質支持体。種々の上記材料を含有する支持体を被覆することもでき、また、既に被覆された支持体、例えば、自動車、飛行機または船およびこれらの部品、特に車体または外部取付用部品を被覆することもできる。被覆組成物を支持体に一時的に適用し、次に、それを部分的または完全に硬化させ、それを任意に剥離して皮膜を

40

50

形成させることもできる。

【0080】

硬化のために、存在する溶媒を、蒸発分離によって完全または部分的に除去することもできる。次にまたは同時に、任意の熱硬化操作および光化学硬化操作を、連続的にまたは同時に行なうことができる。必要であれば、熱硬化を、室温または高温、好ましくは40～160、好ましくは60～130、より好ましくは80～110で行なうことができる。

【0081】

光開始剤を(e)に使用する場合には、高エネルギー放射線、即ち紫外線または日光、例えば200～700 nmの波長を有する光への暴露によるか、または高エネルギー電子(電子線、150～300 keV)での衝撃によって、放射線硬化を行なうのが好ましい。光または紫外線の放射源は、高圧または中圧の水銀灯を包含する。水銀灯は、ガリウムまたは鉄のような他の元素でドーピングすることによって修飾することができる。レーザー、パルス灯(UV閃光灯の名称で既知)、ハロゲンランプまたはエキシマーエミッターを使用することもできる。これらのデザインの固有部分として、または特殊フィルターおよび/またはレフレクターを使用して、紫外線スペクトルの一部が放射されないようにエミッターを装備させることもできる。例えば、職場衛生の理由から、UV-CまたはUV-CおよびUV-Bに割当てられる放射線を、フィルターによって除去してよい。エミッターを固定的に取り付けて、照射される物質が機械的装置によって放射源を通過するようにしてもよく、またはエミッターを可動性にし、照射される物質を硬化中に固定したままにしてもよい。紫外線硬化の場合、架橋のために通常は十分な照射線量は80～5000 mJ/cm²である。

【0082】

照射は、酸素の不存在下、例えば不活性ガス雰囲気下、または酸素減少雰囲気下で行なうこともできる。適する不活性ガスは、好ましくは、窒素、二酸化炭素、貴ガスまたは燃焼ガスである。照射を、被覆物を放射線透過性の媒体で覆うことによって行なってもよい。その例は、ポリマー皮膜、ガラスまたは水のような液体である。

【0083】

照射線量および硬化条件に依存して、既知の方法において使用される任意の開始剤の種類および濃度を变化させることができる。

【0084】

固定的に設置した高圧水銀灯を使用して硬化を行なうのが特に好ましい。そのとき、光開始剤を、被覆組成物の固体含量に基づいて、0.1～10重量%、より好ましくは0.2～3.0重量%の濃度で使用する。これらの被覆剤を硬化させるために、200～600 nmの波長帯で測定して200～3000 mJ/cm²の照射線量を使用するのが好ましい。

【0085】

熱活性化可能な開始剤を(e)において使用する場合、温度を上昇させることによって硬化を行なう。熱エネルギーは、被覆剤技術において既知のオープン、近赤外線ランプおよび/または赤外線ランプを使用して、照射、熱伝導および/または対流によって、被覆剤に導入することができる。

【0086】

適用される皮膜厚み(硬化前)は、通常は0.5～5000 μm、好ましくは5～1000 μm、より好ましくは15～200 μmである。溶媒を使用した場合には、これを、適用後および硬化前に、既知の方法によって除去する。

【実施例】

【0087】

全ての割合(%)は、特に示すことがなければ重量%である。

NCO含量(%)は、DIN EN ISO 11909に従って、ブチルアミンとの反応後に、0.1モル/Lの塩酸での逆滴定によって測定した。

粘度測定は、ISO/DIS 3219:1990に従って、Paar Physica、Ostfildern、独国からのViskolab LC3/ISOプレートコーン粘度計(SM-KP)を使用して行なった。

赤外スペクトル法は、Perkin Elmer、Ueberlingen、独国からのモデル157装置において、塩化ナトリウム板の間に適用した液膜上で行なった。

【0088】

残留モノマーおよび揮発性合成成分の含量は、GCによって分析した(テトラデカンを内部標準として使用する方法；オープン温度110；インジェクター温度150；キャリアガス：ヘリウム；装置：6890N、Agilent、Waldbronn、独国；カラム：Restek RT50、30m、0.32mm内径；フィルム厚み：0.25μm)。

固体含量は、DIN 53216/1ドラフト4/89、ISO 3251に従って測定した。

実験を行なった時期の周囲温度23を室温とする。

【0089】

Desmodur(商標)N3400：ウレトジオン基を多く含有するHDIポリイソシアネート；粘度185mPa s/23；NCO含量21.4%；Bayer MaterialScience AG、Leverkusen、独国の市販製品。

Desmorapid(商標)Z：ジブチルスズジラウレート(DBTL)；Bayer MaterialScience AG、Leverkusen、独国の市販製品。

Darocur(商標)1173：光開始剤；Ciba Spezialitaetenchemie GmbH、Lampertheim、独国の市販製品。

Tone(商標)M100：2当量のε-カプロラクトンと1当量の2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物；OH含量4.97%；粘度82mPa s/23；Dow、Schwalbach、独国の市販製品。

【0090】

実施例1は、適する触媒的に活性なカルボキシレートの製造を記載するものであり、該カルボキシレートは、実施例2において、ウレトジオン基含有化合物とエチレン性不飽和ヒドロキシル化合物とを反応させて、対応するアロファネート含有化合物を得るために使用される。

【0091】

実施例1：エチルヘキサン酸コリン

還流冷却器、加熱可能な油浴、機械的攪拌機および内部温度計を備えたガラスフラスコ中で、水酸化コリンの40%溶液(272.13g)および2-エチルヘキサン酸(145.73g)を、室温で30分間激しく攪拌した。水およびメタノールを、回転蒸発器において、30~45で、20mパールまで徐々に増大する減圧下に留去した。次に、生成物をn-ヘキサン中に取り、回転蒸発器において再蒸発させ、0.1mパール、40で2時間乾燥させ、僅かに着色した粘稠液体を得た。その¹H-NMRスペクトルは、等モル比のコリンおよびエチルヘキサノエートを示したが、脂肪族カルボン酸の領域において弱いシグナルしか示さなかった。

【0092】

実施例2：本発明のアロファネート含有バインダー

Desmodur(商標)N3400(263.47g)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.50g)およびDesmorapid(商標)Z(0.07g)を、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および空気流(0.5L/時)を備えた三口フラスコ中に室温で導入し、次に、60に加熱した。2-ヒドロキシエチルアクリレート(219.54g)をゆっくり滴下し、その間に、最高温度70に達した。次に、NCO含量が<0.1%になるまで、反応混合物を65に維持した。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート(14.43g)および実施例1の触媒(1.49g)の混合物を滴下した。反応混合物をさらに加熱し、2.5時間後に $\eta_{inh} = 1.768 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ におけるIRスペクトルにウレトジオン基の極めて弱いシグナルしか検出されなくなるまで、80に維持した。二塩化イソフタロイル(0.50g)を添加し、混合物を急速に室温まで冷却した。試料のガスクロマトグラフィーは、アクリル酸ヒドロキシエ

10

20

30

40

50

チル含量 4.68% を示した。Desmodur(商標)N3400(39.0 g)およびDesmorapid(商標)Z(0.07 g)を添加した。イソシアネート基のシグナルが $= 2272 \text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルに存在しなくなるまで、混合物を60 で攪拌した。試料のガスクロマトグラフィーは、アクリル酸ヒドロキシエチル含量 0.18% を示した。粘度 $64,500 \text{ mPa s} / 23$ 、APHA色数 104 およびNCO含量 0.1% 未満を有する生成物が得られた。

【0093】

比較例 3：アロファネート含有バインダーを製造する試み

ウレトジオン基含有硬化剤および活性二重結合を含まない高分子ヒドロキシル化合物を含有する粉末被覆組成物の架橋のための、米国特許出願公開第 2003/0153713 号明細書に記載されている触媒を、適合性について試験した。

10

実施例 2 の触媒の代わりに水酸化テトラブチルアンモニウム(0.51 g)を触媒として使用して、実施例 2 を繰り返した。反応混合物を加熱し、2 時間後に $= 1768 \text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにウレトジオン基の極めて弱いシグナルしか検出されなくなるまで、80 に維持した。塩化ベンゾイル(0.10 g)を添加し、混合物を急速に室温まで冷却した。この冷却中に、反応混合物が曇った。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより 2.4% であることがわかった。Desmodur(商標)N3400(5.20 g)を反応混合物に添加し、イソシアネート基のシグナルが $= 2272 \text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルに存在しなくなるまで、70 で攪拌した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより 0.17% であることがわかった。粘度 $84,000 \text{ mPa s} / 23$ およびNCO含量 0% を有する曇った生成物が得られた。

20

【0094】

比較例 4：アロファネート含有バインダーを製造する試み

ウレトジオン基含有硬化剤および活性二重結合を含まない高分子ヒドロキシル化合物を含有する粉末被覆組成物の架橋のための、米国特許出願公開第 2003/0153713 号明細書に記載されている触媒を、適合性について試験した。

実施例 2 の触媒の代わりにフッ化テトラブチルアンモニウム(0.67 g)を触媒として使用して、実施例 2 を繰り返した。反応混合物を加熱し、3 時間後に $= 1768 \text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにウレトジオン基の極めて弱いシグナルしか検出されなくなるまで、80 に維持した。塩化ベンゾイル(0.10 g)を添加し、混合物を急速に室温まで冷却した。この冷却中に、反応混合物が曇り、無色沈殿物が生成した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより 1.7% であることがわかった。Desmodur(商標)N3400(4.30 g)を反応混合物に添加し、イソシアネート基のシグナルが $= 2272 \text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルに存在しなくなるまで、70 で攪拌した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより 0.15% であることがわかった。粘度 $92,000 \text{ mPa s} / 23$ およびNCO含量 0% を有する曇った生成物が得られた。

30

【0095】

比較例 3 および 4 は、ウレトジオン基含有硬化剤および高分子ヒドロキシル化合物を含有する粉末被覆組成物を架橋するのに適する触媒は、ウレトジオンおよびアルコールからのアロファネートの標的合成に適していないことを示す。得られた生成物は、曇っており、比較的高い粘度を有するので、被覆剤の製造に適していない。

40

【0096】

実施例 5：被覆配合物および被覆物

実施例 2 の生成物の一部を、3.0% の光開始剤Darocur(商標)1173と充分に混合した。90 μm の間隙を有するボーンハンドコーター(bone hand coater)を使用して、混合物をガラス板上に薄膜の形態で適用した。紫外線照射(中圧水銀灯、IST Metz GmbH、Nuertingen、独国、750 mJ / cm^2)によって、硬くて透明な被覆物を得た。これは、耐溶剤性であり、振子硬度 152 s を有し、薄膜に対して 500 g の力で 10 回の前後ストローク

50

においてスチールウール(等級 0 / 0 / 0)を用いる引掻きによってほとんど損傷せず、酢酸ブチルに浸した脱脂綿での 100 回の前後ストローク後に可視的な変化がなかった。

【0097】

本発明を例示の目的で上に詳しく説明したが、この説明は、該目的のためだけのものであり、特許請求の範囲によって限定される以外は、本発明の思想および範囲から逸脱することなく、当業者によってそれに変更を加えることを理解すべきである。

本発明の対象およびその好ましい態様を列挙すれば、以下の通りである：

1. アロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーの製造方法であって、
(A)ウレトジオン基を含有する 1 またはそれ以上の化合物を、
(B)化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有する
1 またはそれ以上の OH 官能性化合物、

10

(C)任意に、(B)以外の NCO 反応性の化合物と、
(D)脂肪族または脂環式カルボン酸の少なくとも 1 つの四置換アンモニウムまたはホス
ホニウム塩を含有する触媒の存在下に、

130 の温度で反応させて、ウレトジオン環の開環によってアロファネート基を形成
させることを含んで成る方法；

2. ウレトジオン基を含有する化合物を、ヘキサメチレンジイソシアネートから製造す
る上記 1 に記載の方法；

3. 成分(B)が、2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび/または 4-ヒドロキシブチ
ルアクリレートを含んで成る上記 1 に記載の方法；

20

4. 成分(B)が、2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび/または 4-ヒドロキシブチ
ルアクリレートを含んで成る上記 2 に記載の方法；

5. 成分(D)が、実質的に、脂肪族または脂環式カルボン酸の四置換アンモニウムまた
はホスホニウム塩から成る上記 1 に記載の方法；

6. 成分(D)が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブ
チルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸
メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る
上記 1 に記載の方法；

7. 成分(D)が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブ
チルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸
メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る
上記 2 に記載の方法；

30

8. 成分(D)が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブ
チルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸
メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る
上記 3 に記載の方法；

9. 成分(D)が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブ
チルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸
メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る
上記 4 に記載の方法；

40

10. 反応を 40 ~ 100 の温度で行なう上記 1 に記載の方法；

11. アロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーであって、
(A)ウレトジオン基を含有する 1 またはそれ以上の化合物を、
(B)化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有する
1 またはそれ以上の OH 官能性化合物、

(C)任意に、(B)以外の NCO 反応性の化合物と、
(D)脂肪族または脂環式カルボン酸の少なくとも 1 つの四置換アンモニウムまたはホス
ホニウム塩を含有する触媒の存在下に、

130 の温度で反応させて、ウレトジオン環の開環によってアロファネート基を形成
させることを含んで成る方法によって製造される放射線硬化性バインダー；

50

12. ウレトジオン基を含有する化合物を、ヘキサメチレンジイソシアネートから製造する上記11に記載の放射線硬化性バインダー；

13. 成分(B)が、2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび/または4-ヒドロキシブチルアクリレートを含んで成る上記11に記載の放射線硬化性バインダー；

14. 成分(B)が、2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび/または4-ヒドロキシブチルアクリレートを含んで成る上記12に記載の放射線硬化性バインダー；

15. 成分(D)が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る上記11に記載の放射線硬化性バインダー；

10

16. 成分(D)が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る上記12に記載の放射線硬化性バインダー；

17. 成分(D)が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る上記13に記載の放射線硬化性バインダー；

18. 成分(D)が、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸コリン、ピバル酸コリン、2-エチルヘキサン酸メチルコリンおよびピバル酸メチルコリンから成る群から選択される化合物を含んで成る上記14に記載の放射線硬化性バインダー；

20

19. 下記の成分を含んで成る被覆組成物；

(a)上記11に記載のアロファネート基を含有する1またはそれ以上の放射線硬化性バインダー；

(b)任意に、遊離またはブロック化イソシアネート基を含有する1またはそれ以上のポリイソシアネートであって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有しないポリイソシアネート；

(c)任意に、(a)以外の化合物であって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有し、遊離またはブロック化NCO基を任意に含有する化合物；

30

(d)任意に、1またはそれ以上のイソシアネート反応性の化合物；

(e)1またはそれ以上の開始剤；および

(f)任意に溶媒；

20. 上記11に記載のアロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーから得られる被覆剤で被覆された支持体。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヤン・ヴァイカルト
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、ベルクシュトラークセ 1 1 5 アー番
- (72)発明者 フランク・リヒター
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフェルクゼン、ハイマンシュトラークセ 4 0 番
- (72)発明者 クリストフ・ギュルトラー
ドイツ連邦共和国デー - 5 0 6 7 6 ケルン、マウリティウスヴァル 2 3 番
- (72)発明者 ヴォルフガング・フィッシャー
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 6 8 メーアブッシュ、エッシェンドルク 6 番
- (72)発明者 イェルク・シュミッツ
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 5 ケルン、ヴィーナー・ブラッツ 2 番
- (72)発明者 ホルガー・ムントシュトック
ドイツ連邦共和国デー - 4 2 9 2 9 ヴェルメルスキルヒェン、ロルツィングシュトラークセ 1 1 番

審査官 前田 孝泰

- (56)参考文献 特開昭 5 9 - 0 7 4 1 1 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 1 3 1 4 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 4 8 9 2 7 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 3 3 5 4 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 7 9 6 5 6 (J P , A)
米国特許第 0 5 7 7 7 0 2 4 (U S , A)
特開平 0 8 - 2 4 5 5 4 4 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 8 7 6 0 0 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 1 4 9 2 1 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 0 4 7 2 4 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 9 7 0 1 9 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 9 7 0 2 1 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 9 7 0 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7
C 0 8 L 7 5 / 0 0 - 7 5 / 1 6
C 0 9 D 1 7 5 / 0 0 - 1 7 5 / 1 6
C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4
C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8
C A / R E G I S T R Y (S T N)