

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4733637号
(P4733637)

(45) 発行日 平成23年7月27日 (2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日 (2011.4.28)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 18/67 (2006.01) CO8G 18/67
CO8F 290/06 (2006.01) CO8F 290/06
CO9D 4/00 (2006.01) CO9D 4/00
CO9D 175/06 (2006.01) CO9D 175/06

請求項の数 10 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-524304 (P2006-524304)	(73) 特許権者	505456584
(86) (22) 出願日	平成16年8月20日 (2004.8.20)		サイテク サーフェイス スペシャルティ
(65) 公表番号	特表2007-503491 (P2007-503491A)		ーズ オーストリア ゲーエムペーハー
(43) 公表日	平成19年2月22日 (2007.2.22)		オーストリア, エー-8402 ヴェルン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/009338		ドルフ, ブンデスシュトラッセ 175
(87) 国際公開番号	W02005/021614	(74) 代理人	100094112
(87) 国際公開日	平成17年3月10日 (2005.3.10)		弁理士 岡部 譲
審査請求日	平成19年6月28日 (2007.6.28)	(74) 代理人	100064447
(31) 優先権主張番号	A1347/2003		弁理士 岡部 正夫
(32) 優先日	平成15年8月27日 (2003.8.27)	(74) 代理人	100085176
(33) 優先権主張国	オーストリア (AT)		弁理士 加藤 伸晃
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100091889
			弁理士 藤野 育男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステル A、多官能性イソシアナート B およびヒドロキシル基を含むオレフィン系不飽和モノマー C から誘導される構造単位を含む放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂 A B C であって、前記ポリエステル A が、炭素原子 2 ~ 20 個を有する直鎖、分枝または環式の 2 価脂肪族アルコール A 1 と、炭素原子 3 ~ 20 個を有する 3 価以上の脂肪族アルコール A 2 と、炭素原子 2 ~ 40 個を有する脂肪族または芳香族の少なくとも二塩基性の酸 A 3 と、炭素原子 6 ~ 30 個を有する不飽和脂肪酸 A 4 とから誘導されたものであることを特徴とする放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂 A B C。

【請求項 2】

前記ポリエステル A がさらに、炭素原子 2 ~ 6 個を含むアルキレン基を有し、数平均重合度が 2 ~ 40 の構造単位ポリオキシアルキレンポリオール A 1' を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂 A B C。

【請求項 3】

前記ポリエステル A を調製するための縮合混合物中の前記成分 A 1 ~ A 4 の質量分率が、2% ~ 20%、5% ~ 40%、5% ~ 50% および 15% ~ 60% であり、それぞれの場合に質量分率の和が 100% であることを特徴とする請求項 1 に記載の放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂 A B C。

【請求項 4】

前記ポリエステル A が、ヒドロキシル価 0 mg / g ~ 150 mg / g および酸価 5 mg

/ g ~ 200 mg / g を有することを特徴とする請求項 1 に記載の放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂 A B C。

【請求項 5】

成分 A 1、A 2、A 3 及び A 4 を重縮合させてポリエステル A を生成する工程、

多官能性イソシアナート B とヒドロキシル基を含有する不飽和化合物とからなる反応生成物 B C であって、反応性イソシアナート基を有し、平均して、少なくとも一つのイソシアナート基と少なくとも一つのオレフィン系二重結合とを有する反応生成物 B C を調製する工程、

反応生成物 B C の反応性イソシアナート基が完全に消費するまで、ポリエステル A を該反応生成物 B C と反応させる工程

からなる請求項 1 に記載の放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂 A B C の製造方法。

10

【請求項 6】

反応性の高い希釈剤 D および請求項 1 に記載の放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂 A B C を含むコーティング剤であって、前記反応性の高い希釈剤 D が、不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂と共重合可能な 2 重結合を 1 分子あたり少なくとも 1 個含み、かつ、酸 C 2 1 の 2 分子とエステル化するアルコール A 1 の直鎖アセタールおよび酸 C 2 1 の少なくとも 1 分子とエステル化するアルコール A 2 の環式アセタールからなる群から選ばれたものであり、前記アルコール A 1 は炭素原子 2 ~ 20 個を有する直鎖、分枝または環式の 2 価脂肪族アルコールであり、前記アルコール A 2 は炭素原子 3 ~ 20 個を有する 3 価以上の脂肪族アルコールであり、酸 C 2 1 はオレフィン系不飽和モノカルボン酸であることを特徴とするコーティング剤。

20

【請求項 7】

前記反応性の高い希釈剤 D が、(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパンホルマールおよびジ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトールホルマールからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項 6 に記載のコーティング剤。

【請求項 8】

前記反応性の高い希釈剤 D が、ヒドロキシル価 0 mg / g ~ 10 mg / g を有することを特徴とする請求項 6 に記載のコーティング剤。

【請求項 9】

固形分の質量分率が、50% ~ 70% であることを特徴とする請求項 6 に記載のコーティング剤。

30

【請求項 10】

請求項 6 に記載のコーティング剤を塗布すること、および高エネルギー放射線を照射することによって前記コーティングを硬化させることを含むことを特徴とする基材をコーティングする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂に関する。本発明はさらに、その調製方法、およびコーティング用、特に金属上のコーティング用バインダとしてその使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ポリエステル・ウレタン・アクリレートをベースとした放射線硬化性樹脂は、たとえばドイツ特許出願公開第 198 35 849 A 1 から公知である。

【特許文献 1】ドイツ特許出願公開第 198 35 849 A 1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

50

粉体コーティング用のそうした樹脂と異なり、本発明の目的は、固形物の質量分率が50%を超える粘性でも、スプレーまたはロール塗によって速いコーティング速度で室温(23)での塗布が可能な樹脂溶液を提供することである。こうしたコーティング剤の粘度は、反応性の高い希釈剤を加えることによって低下させることができるが、その希釈剤は放射線硬化時にコーティング中に組み込まれ、脆化および基材への接着力の減損をもたらす。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明を導いた実験で、場合によっては不飽和の脂肪酸をポリエステル・ウレタン・アクリレート中に組み込むことにより、その粘度が低下し、同時に基材、特に金属への接着が著しく改善されることが分かった。

10

【0005】

本発明は、場合によっては不飽和のポリエステル樹脂A、多官能性イソシアナートBおよびヒドロキシル基を含むオレフィン系不飽和モノマーCから誘導される構造単位を含む、放射線硬化性不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂ABCを提供する。不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂を、反応性の高い希釈剤Dと混合することによってコーティング剤が調製され、希釈剤Dは、不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂と共重合可能な2重結合を1分子あたり少なくとも1個含み、好ましくはヒドロキシル価が0mg/g~10mg/g、特に好ましくは0mg/g~5mg/gである。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0006】

ポリエステル樹脂Aは、炭素原子2~20個を有する直鎖、分枝または環式の2価脂肪族アルコールA1と、場合によっては、炭素原子2~6個、好ましくは2~4個を有するアルキレン基を含み、好ましくは1分子あたり平均2個のヒドロキシル基を有し、数平均重合度が2~40、好ましくは3~35のポリオキシアルキレンポリオールA1'と、炭素原子3~20個を有する3価以上の脂肪族アルコールA2と、炭素原子2~40個を有する脂肪族または芳香族の少なくとも2価の酸A3と、炭素原子6~30個を有する、場合によっては不飽和の脂肪酸A4とから誘導される構造単位を含む。ポリエステルAを調製するための縮合混合物中のA1~A4成分の質量分率は、好ましくは2%~20%、5%~40%、5%~50%および15%~60%であり、それぞれの場合に、質量分率の和は100%である。A1~A4成分の質量分率は、好ましくは5%~15%、10%~30%、10%~40%および20%~50%である。

30

【0007】

好ましい成分A1は、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、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ジヒドロキシ-3-オキサペンタン、1,8-ジヒドロキシ-3,6-ジオキサオクタン、ネオペンチルグリコール、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-シクロヘキサジメタノール、ならびにいわゆる「TCDAアルコール」(オクタヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンジメタノール)などの二環式脂肪族アルコールや多環式脂肪族アルコールである。

40

【0008】

好ましいポリオキシアルキレンポリオールA1'は、オリゴエチレン、ポリエチレングリコール、オリゴプロピレン、ポリプロピレングリコールおよびいわゆるポリ-THF(オリゴ-1,4-ブチレングリコール、およびポリ-1,4-ブチレングリコール)である。こうしたポリオキシアルキレンポリオールA1'の数平均モル質量M_nは、好ましくは62g/mol~3000g/mol、特に好ましくは300g/mol~2000g/molである。

【0009】

好ましい成分A2は、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールエタン、ジトリメチロールプロパン、ジペン

50

タエリスリトール、ソルビトールおよびマンニトールである。

【 0 0 1 0 】

好ましい成分 A 3 は、二塩基性酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン - 2 , 3 - ジカルボン酸、ナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸およびシクロヘキサジカルボン酸であり、好ましい三塩基性酸は、トリメリト酸、トリメシン酸およびスルホイソフタル酸である。ベンゼンテトラカルボン酸やベンゾフェノンテトラカルボン酸など四塩基性以上の酸も、酸 A 3 の物質の量に対して最高 0 . 1 モル / モルまでの小さい割合で使用することができる。

【 0 0 1 1 】

もちろん、酸 A 3 の無水物または他の反応性の高い誘導体、たとえばそのメチルエステルも、少なくとも部分的に重縮合で使用することができる。同様にアルコール A 1 および / または A 2 と酢酸など揮発性の酸のエステルも少なくとも部分的に使用することができる。

【 0 0 1 2 】

好ましい成分 A 4 は、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、エラエオステアリン酸、アラキドン酸、およびイワシ酸である。アマニ油脂肪酸、トール油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、落花生油脂肪酸など天然油から得られるこうした脂肪酸の混合物も適している。

【 0 0 1 3 】

多官能性イソシアナート B は、少なくとも 2 個のイソシアナート基を有し、好ましくは、アルキレン基中に炭素原子 4 ~ 12 個を有する直鎖、分枝および環式の脂肪族ジイソシアナート；アリール基中に炭素原子 6 ~ 18 個を有する芳香族ジイソシアナート；ならびに前記イソシアナート由来のアロファン酸エステル、イソシアヌル酸エステル、ピウレットおよびウレトジオンから選択される。1, 4 - テトラメチレンジイソシアナート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、2, 4 - トルイレンジイソシアナート、2, 6 - トルイレンジイソシアナート、ビス(4 - イソシアナートフェニル)メタン、テトラメチルキシリレンジイソシアナートおよびこれらイソシアナートの上記誘導体が好ましい。

【 0 0 1 4 】

ヒドロキシル基を含むオレフィン系不飽和モノマー C は、アリルアルコール、メタリルアルコール、ならびに A 1 および A 2 の項であげた 2 価以上のアルコールとアクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イソクロトン酸などオレフィン系不飽和モノカルボン酸 C 2 1 とのモノエステル C 2 からなる群から選択される。(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチルおよび(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルエチルが好ましい。

【 0 0 1 5 】

反応性の高い希釈剤 D は、不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂と共重合可能な 2 重結合を少なくとも 1 個含む。その希釈剤のヒドロキシル価は、好ましくは 0 mg / g ~ 10 mg / g、特に好ましくは 0 mg / g ~ 5 mg / g である。好ましくは、C 2 1 項であげた酸の 2 分子とエステル化する 2 価アルコール A 1 の直鎖アセタール、ならびに C 2 1 項であげた酸の一つの少なくとも 1 分子とエステル化する多価アルコール A 2 の環式アセタールである。(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパンホルマールおよびジ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトールホルマールが特に好ましい。

【 0 0 1 6 】

不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂 A B C は、成分 A 1 ~ A 4 を重縮合させてポリエステル A を得、次いでそれを好ましくは触媒および重合抑制剤の存在下で、多官能性イソシアナート B とヒドロキシル基を含む不飽和化合物 C との反応生成物 B C と反応させること

10

20

30

40

50

によって調製され、BC中の反応性の高いイソシアナート基が完全に消費される。反応生成物BCは、少なくとも平均1個のイソシアナート基および少なくとも平均1個のオレフィン系2重結合を有する。

【0017】

重縮合は温度120 ~ 200で行い、反応時間は2 ~ 20時間である。縮合生成物（水または、反応性の高い誘導体の場合、低級アルコールまたは揮発性の酸）の除去は、生成した水と共沸混合物を形成し、かつ縮合および相分離後に再循環されるエントレインメント剤を加えることによって促進することができる。反応終了後、エントレインメント剤を好ましくは減圧蒸留によって分離する。

【0018】

次いで、ポリエステルAを、イソシアナートBの別個に調製した付加物およびヒドロキシル基を含む不飽和化合物Cと反応させ、場合によっては、ジラウリン酸ジブチルスズ、有機チタン化合物、ビスマス塩、ビスマス・キレート化合物など金属有機化合物を触媒として加える。ウレタンの形成の終了後（BCのイソシアナート基が完全に消費）、反応性の高い希釈剤Dを加えるのが好ましく、この場合、固形物の質量分率を液体混合物ABCおよびDの質量に対して約50% ~ 約70%に調整する。反応性の高い希釈剤は、好ましくは重縮合用の反応温度で加えることができる。それにより混合物は低い粘度に保持され、十分攪拌することができるからである。

【0019】

不飽和ポリエステル・ウレタン樹脂と反応性の高いシンナーの混合物は、任意の基材、好ましくは金属、特に卑金属に20 μm ~ 80 μmの薄い層（乾燥した層の厚さ）で塗布することができる。通常、光開始剤を加えて高エネルギー光または照射による硬化を促進する。

【0020】

次いで、コートした基材を、紫外線または電子ビームの照射によって硬化させる。好ましい基材は、金属、木材、紙、厚紙またはプラスチックである。硬化したコーティングは、基材、特に金属に対して優れた接着性を示す。このようにしてコートした金属シートを、同じ場所で90度まで数回曲げてもコーティングの剥落はない。従って、本発明によるコーティング剤は、引き続いてプレス、深絞りまたはパンチングによって変形される金属ストリップをコート（コイル・コーティング）するのに特に適している。

以下の実施例は、本発明を例示する。

【実施例1】

【0021】

ポリエステルの調製

グリコール62.1g、トリメチロールプロパン134.2g、アジピン酸146.1gおよび落花生油脂肪酸280gを混合し、オクト酸スズ0.2gおよびメチルイソブチルケトン30gを加えて180に加熱した。留出物を凝縮し、相分離後溶媒を再循環させた。酸価は約10時間後で5mg/g未満であった。溶媒を減圧下で留去すると、ポリエステル約569gが残った。

【実施例2】

【0022】

オレフィン系不飽和モノイソシアナートの調製

トルイレンジイソシアナート174gを冷却しながら25でアクリル酸ヒドロキシエチル116gと混合した。混合物を注意深く65に加熱し、イソシアナート濃度が一定になるまでその温度で保持した。

【実施例3】

【0023】

コーティング剤の調製

実施例1のポリエステル100gを、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.2gおよびジラウリン酸ジブチルスズ0.2gとともに50に加熱した。実施例2の不飽和イソシ

10

20

30

40

50

アナート70gを分割してその混合物に加えた。冷却によって温度を80 未満に保持した。添加終了後、イソシアナートがもはや検出不能になるまで、攪拌を80 で継続した(4時間)。次いで、アクリル酸トリメチロールプロパンホルマール113.4gを加え、得られた混合物を室温(23)に冷却した。混合物は、固形物の質量分率約60%、粘度2980mPa・s(23 、25s⁻¹)であった。

【実施例4】

【0024】

コーティングの試験

実施例3のコーティング剤、および比較のための、反応性の高い希釈剤であるアクリル酸トリメチロールプロパンホルマールを含む市販のアクリル酸ポリエステル・ウレタン樹脂(固形物の質量分率:55%)を、反応性の高い希釈剤を含むバインダ100gあたり光開始剤(Darocure(登録商標)1173、ベンゾフェノン・タイプ)5gを加えて調製した。粘度(23 、25s⁻¹)は、実施例3のコーティング剤で3000mPa・s、比較例で7660mPa・sであった。

【0025】

硬化後24時間で膜の振り型硬度(pendulum hardness)(層厚50μmの乾燥膜についてガラス板上で測定)は、実施例3のコーティング剤で83秒、比較例で33秒であった。

【0026】

錆止めボンデ金属板(無処理、片面研磨の鋼板ST 1405、実施例4.1および4.1C)および鋼板26S/60/OC(スプレー式リン酸塩被膜付のST 1405、実施例4.2および4.2C)をこうしたワニス塗料でコートし、コーティングを水銀蒸気ランプ(出力80W、距離10cm、コンペア・ベルト速度毎分4m)の紫外光照射によって硬化させた。濡れ膜厚さはそれぞれの場合に50μmであった。濡れ膜厚さ8μmの膜が、他の鋼板26S/60/OCに付着した(実施例4.3および4.3C)。

以下の結果が得られた。

【0027】

【表1】

表1 コート付金属板の機械的試験

実施例	4.1	4.1C	4.2	4.2C	4.3	4.3C
エリクセン塗膜強度 単位はmm	9	9	9	9.5	9.5	9
エリクセン衝撃 単位はin·lb 単位はJ	80; 80 9.04; 9.04	80; 80 9.04; 9.04	80; 80 9.04; 9.04	80; 80 9.04; 9.04	80; 80 9.04; 9.04	80; 80 9.04; 9.04
クロスハッチ試験	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0
T-バンド	0T	2T; 3T	0T	2T; 3T	0T	2T; 3T

(1 in·lb = 25.4 mm · 0.45359 kg · 9.81 m/s² = 113.0249 · 10⁻³ J = 0.1130249 J)

【0028】

エリクセン塗膜強度(Erichsen cupping)試験およびクロスハッチ(crosshatch)試験を、それぞれDIN EN ISO 1520およびDIN EN ISO 2409に従って行い、評価した。示されたカップpingは、衝撃球による変形(単位はmm)であり、ワニス塗料が、変形したスポットから衝撃球のために剥落することはまだない。クロスハッチ試験で「0」は、硬化したワニス塗料をクロスハッチにカットして生成した四角部分のいずれも、カット部分に粘着テープを被覆し、そのテープを剥ぎ取ったときでも、破断点を示さないことを意味する。

【0029】

エリクセン衝撃試験は、ASTM D2794に従って行う。この試験は、ワニス塗料の層が突出部(bulge)から未だ剥ぎ取られない(球の衝撃点から側方に)落下球の

エネルギーを示す。

【 0 0 3 0 】

T - ベンドは、ASTM D 4145に従って測定された。T 0 は、基材を180度まで曲げた場合どんなクラックもなく、ベンドを粘着テープで被覆し、そのテープを剥ぎ取った場合接着のどんな損失もないことを意味する。従って、T 1 等は、基材をそれぞれの場合180度まで平らに2回、3回等曲げた場合、そうした損傷特性が全くないことを意味する。第1回の曲げの半径がもちろん最小である。

フロントページの続き

- (74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
- (74)代理人 100128646
弁理士 小林 恒夫
- (74)代理人 100128668
弁理士 齋藤 正巳
- (74)代理人 100134393
弁理士 木村 克彦
- (72)発明者 ルンツァー, フロリアン
オーストリア, エー - 8 0 1 0 グラーツ, ヴィツェクヴェグ 1 1
- (72)発明者 アワード, ラミ - ライムンド
オーストリア, エー - 8 0 4 2 グラーツ, オイヒェンヴェグ 3 9

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平04 - 059817 (JP, A)
特表2003 - 511531 (JP, A)
特開平07 - 292323 (JP, A)
特開昭52 - 017517 (JP, A)
特開平08 - 176471 (JP, A)
特開平05 - 262848 (JP, A)
特開平09 - 157337 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00- 18/87
C08F 290/00-290/14
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)