

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6696909号
(P6696909)

(45) 発行日 令和2年5月20日 (2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月27日 (2020.4.27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F	299/06	(2006.01)	C O 8 F	299/06	
C O 8 G	18/00	(2006.01)	C O 8 G	18/00	C
C O 8 G	18/67	(2006.01)	C O 8 G	18/67	
C O 8 G	18/10	(2006.01)	C O 8 G	18/10	
C O 8 G	18/09	(2006.01)	C O 8 G	18/09	

請求項の数 14 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2016-568514 (P2016-568514)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月19日 (2015.5.19)
 (65) 公表番号 特表2017-515959 (P2017-515959A)
 (43) 公表日 平成29年6月15日 (2017.6.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/060998
 (87) 国際公開番号 W02015/177151
 (87) 国際公開日 平成27年11月26日 (2015.11.26)
 審査請求日 平成30年1月10日 (2018.1.10)
 (31) 優先権主張番号 14169199.8
 (32) 優先日 平成26年5月21日 (2014.5.21)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 505365965
 オルネクス ベルギー エス エー
 ベルギー国 1 6 2 0 ドロゲンボス、ア
 ンデルレヒトストラート 3 3
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (72) 発明者 ティールマン、ミシェル
 ベルギー国、ウェメル、アブニユ ロワ
 アルベール プレミア 6 3
 (72) 発明者 サルヴィアート、ジャン - イブ
 ベルギー国、レ ボン ヴィレ、リュ デ
 サール ダーム サヴェリーヌ、5 4
 (72) 発明者 ボーラン、ジャン - ノエル
 ベルギー国、ディルベーク、ブロンストラ
 ート 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御されたポリマー流を有する放射線硬化性水性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種のポリイソシアナート化合物 (A i) と；前記ポリイソシアナート化合物 (A i) によって供給されるイソシアナート基と反応することができる少なくとも 1 種の反応性基であって、前記イソシアナート基に対する当量比が 50 % を超える前記反応性基を含有する少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物 (A i i) と；イソシアナート基と反応することができる少なくとも 1 種の反応性基及びポリウレタンポリマーをそのまま又は塩形成後に水性媒体中に分散させることができる少なくとも 1 種の他の基を含有する少なくとも 1 種の親水性化合物 (A i i i) と；の反応から得られる少なくとも 1 種のエチレン性不飽和ポリウレタン (A) であって、1, 0 0 0 ダルトンを超える重量平均分子量を特徴とする前記エチレン性不飽和ポリウレタン (A) ；

前記少なくとも 1 種のポリイソシアナート化合物 (A i) と；イソシアナート基と反応することができる少なくとも 1 種の反応性基を含有する前記少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物 (A i i) と；の反応から得られる少なくとも 1 種のエチレン性不飽和ポリウレタン (B) であって、前記ポリウレタン (A) とは異なり、また、好ましくは 1 0, 0 0 0 ダルトン未満の分子量を特徴とする前記エチレン性不飽和ポリウレタン (B) ；を含む水性放射線硬化性組成物 (I) であって、

前記少なくとも 1 種のポリイソシアナート化合物 (A i) と前記少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物 (A i i) は、前記エチレン性不飽和ポリウレタン (A) のイソシアナート前駆体と共に前記エチレン性不飽和ポリウレタン (B) がその場で形成される化学

10

20

量論を有し、

乾燥形態の前記放射線硬化性組成物 (I) が、 1×10^3 Pa・s を超え、好ましくは 1×10^4 Pa・s を超える、 23°C で荷重 $\sigma_0 = 50$ Pa での 30 分の変形時間後の見掛け粘度として表される、定常クリープ粘度 η_{30} を有し、

前記エチレン性不飽和ポリウレタン (B) が、非自己分散性化合物である、前記水性放射線硬化性組成物 (I)。

【請求項 2】

前記ポリウレタン (A) が、前記ポリイソシアナート化合物 (A i) と、前記エチレン性不飽和化合物 (A i i) と、前記親水性化合物 (A i i i) と、少なくとも 1 種のポリオール (A i v) との反応から調製される、請求項 1 に記載の放射線硬化性組成物 (I)

10

【請求項 3】

前記ポリオール (A i v) が飽和ポリオールから選択される、請求項 2 に記載の放射線硬化性組成物 (I)。

【請求項 4】

前記ポリウレタン (A) が、前記ポリイソシアナート化合物 (A i) と、前記エチレン性不飽和化合物 (A i i) と、前記親水性化合物 (A i i i) と、前記ポリオール (A i v) と、前記ポリオール (A i v) とは異なり、且つイソシアナート基と反応することができる少なくとも 1 種の反応性基を含む少なくとも 1 種の更なる化合物 (A v) との反応から調製され、化合物 (A v) が好ましくは、ポリアミンである、請求項 2 又は 3 に記載の放射線硬化性組成物 (I)。

20

【請求項 5】

化合物 (A v) が、アミノ (ポリアルコキシ) シランである、請求項 4 に記載の放射線硬化性組成物 (I)。

【請求項 6】

前記ポリウレタン (A) が、前記ポリイソシアナート化合物 (A i) と、前記エチレン性不飽和化合物 (A i i) と、前記親水性化合物 (A i i i) と、前記ポリオール (A i v) と、前記更なる化合物 (A v) と、少なくとも 1 種の反応性求電子化合物 (A v i) との反応から調製され、化合物 (A v i) が好ましくは、イソシアナート又はエポキシ官能基を含有する、請求項 4 又は 5 に記載の放射線硬化性組成物 (I)。

30

【請求項 7】

前記反応性求電子化合物 (A v i) が、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン及び／又は γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシランから選択される、請求項 6 に記載の放射線硬化性組成物 (I)。

【請求項 8】

前記ポリウレタン (A) が、ポリ (アルコキシシラン) 基を含有し、そして前記ポリオール (A i v) が、使用される場合、飽和ポリオールから及び／又は不飽和ポリオールから選択される、請求項 1 から 7 のうちいずれか一項に記載の放射線硬化性組成物 (I)。

【請求項 9】

前記ポリウレタン (A) が、アロファナート、尿素及び／又はビウレット官能基から選択される少なくとも 1 種の官能基を含有する、請求項 1 から 8 のうちいずれか一項に記載の放射線硬化性組成物 (I)。

40

【請求項 10】

30 と 50 重量% の間の固形分を特徴とする、請求項 1 から 9 のうちいずれか一項に記載の放射線硬化性組成物 (I)。

【請求項 11】

前記水性放射線硬化性組成物 (I) を 23°C で 4 時間及び 80°C で 2 時間乾燥させた後、 23°C のテトラヒドロフランに 24 時間浸漬し、そしてゲル化した組成物 (I) を 110°C で 1 時間乾燥させた後、重量測定される、不溶性分画が 5 重量% を越えることを特徴

50

とする、請求項 1 から 10 のうちいずれか一項に記載の放射線硬化性組成物 (I)。

【請求項 1 2】

イソシアナート基と反応することができる前記反応性基を上回る過剰のイソシアナート基が存在するような化学量論で、且つ、エチレン性不飽和ポリウレタン (B) の混合物が前記エチレン性不飽和ポリウレタン (A) のイソシアナート含有前駆体と一緒にその場で形成されるような化学量論での、少なくとも 1 種の化合物 (A i) と少なくとも 1 種の化合物 (A i i) との反応を含む第 1 ステップ；

任意選択的な過剰量のイソシアナート基が依然として存在するような化学量論で、第 1 ステップで得られた前記イソシアナート含有前駆体と、少なくとも 1 種の化合物 (A i i i) 及び任意選択的に少なくとも 1 種のポリオール (A i v) 及び／又は少なくとも 1 種の化合物 (A v) との反応を含む第 2 ステップ；

第 2 ステップからの任意選択的な過剰量のイソシアナート基のアロファナート及び／又はビウレットへの転化を含む任意選択的な第 3 ステップ；

こうして得られた前記ポリウレタンと少なくとも 1 種の化合物 (A v i) との反応を含む任意選択的な第 4 ステップ；

化合物 (A i i i) によって供給される前記親水性基の少なくとも一部をイオン性塩に転化するための中和剤との反応を含む任意選択的な第 5 ステップ；

こうして得られた前記ポリウレタンの水性媒体における前記分散液を含む第 6 ステップ；そして

こうして得られた前記ポリウレタンと少なくとも 1 種の化合物 (A v) との反応を含む任意選択的な更なるステップ；

を含む、請求項 1 から 9 のうちいずれか一項に記載の水性放射線硬化性組成物 (I) を調製する方法。

【請求項 1 3】

前記第 1 ステップでは、化合物 (A i) によって供給されるイソシアナート基に対する化合物 (A i i) によって供給されるイソシアナート反応性基の当量比が 50 % を超える、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 11 のうちいずれか一項に記載の組成物で、部分的又は全体的のいずれかで被覆され、印刷され又は処理された物品又は基体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、制御されたポリマー流を有する、エチレン性不飽和ポリウレタンをベースとする放射線硬化性組成物、その作成方法及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

溶媒の使用に伴う環境的及び職業的健康上の懸念が高まっているので、コーティング用途の水系ポリマーの市場は拡大している。一般に、これらの水性ポリマーは、屋内及び屋外塗料並びにワニスの用途に対して広く使用される乳化重合から得られるビニル及びアクリルラテックスの場合のように、比較的高いガラス転移温度を有する高分子量ポリマーから作られる。分散ポリマーに要求される固有の特性により、最低フィルム形成温度は、通常、20℃を超えているので、塗布プロセスを容易にするためには、VOC の中に有害な凝集溶剤を使用しなければならない。フィルム形成後に得られるポリマー流により、典型的に、低から中程度の光沢のコーティングが得られる。コーティングの光沢は、適切な配合物の使用により（例えば、コロイドシリカの添加による）、より低い値に容易に低下させることができるが、良好な「ミラー効果」を有する非常に高い光沢のコーティングは、それらの水性ポリマーで得るのは極めて困難である。

【0003】

エチレン性不飽和ポリウレタン分散物は、優れたコロイド安定性に伴う低い平均粒子サ

10

20

30

40

50

イズと狭い粒子サイズ分布を特徴とする。それらは通常、低い最低フィルム形成温度（M F F T）を示す。それらは通常、物理的に乾燥性であり、そしてポリマー中に硬質ウレタン及び尿素セグメントが存在するため、硬化前に乾燥した硬いコーティングを形成する。しかし、フィルム形成の間、かなりより高いポリマー流をもたらす特定のポリマーを設計することが可能であり、その結果、写像性（D O I）を指す優れた「ミラー効果」、及び元の表面粗さが分かるのを最小にするコーティングの能力に関連する「被覆力（b o d y）」又は「隠蔽力」を指す良好な「被覆率（coverage）」を有する非常に高い光沢のコーティングを塗布できる。このようなポリマーは、不揮発性の反応性（ポリアクリレート）希釈剤の存在に関連して、それらの分子量、それらのガラス転移温度（T g）及びそれらの親水特性（イオン性又は非イオン性）をバランスさせることにより得ることができる。塗布プロセスの間に要求される良好なポリマー流と後に要求される化学的及び機械的耐性との間の拮抗作用は、膜形成及び放射線硬化は、ポリマー分散液の塗布の間の2つの特徴的な連続したステップにおいて起こるので、ポリマーのエネルギー硬化によって有利に解決され得る。優れた接着性及び光学特性並びに優れた機械的及び化学的耐性を含む、これらのエネルギー硬化したコーティング組成物の高レベルの性能は、典型的に、高い架橋密度によって達成することができる。

10

【0004】

上記の技術によってもたらされる改良にもかかわらず、塗布中の欠点を回避するためには、フィルム形成中及びその後のポリマー流を制御することが更に必要である。例えば、ポリマーが、スプレーガンの周り又はフィルター若しくは他の機械部品の上に比較的厚い層で蓄積されて、オーバースプレーのリサイクルを確実にさせる場合がある。その後、幾らかの残留水分で膨潤する場合があるこの望ましくない乾燥ポリマー床は、基体上又は他の機械部品中に容易に落下することになる。これにより、欠点及び洗浄の問題が生じ、そして堅牢性及びコーティングプロセス全体の生産性に影響を及ぼす。その上での、硬化前の乾燥コーティングは、非常に粘着性であるか、又は「湿潤」でさえあり、これにより、ダストをピックアップし易く、そして指紋がつき易くなり、そしてコーティングされた物体（粘着性の縁）の操作に厳しい制約が課される。これらのコーティングされた材料は、厳重な予防手段を講ずることなく積み重ねることができない。

20

【0005】

米国特許第2009/270581号は、エチレン性不飽和ポリウレタンプレポリマー（A）を含む水性組成物に関する。実施例1では、このポリウレタン（A）に、別のポリウレタン（E B E C R Y L（登録商標）1290）が添加される。プレポリマー（A）は不飽和度が高い。

30

米国特許第2011/0112244号は、0.2 meq/gのアロファナート基を含むエチレン性不飽和ポリウレタン（A）を含む水性組成物を開示している。ポリウレタン（A）は、ポリイソシアナートを過剰に使用して、他の鎖のウレタン結合上に遊離イソシアナート基を有する鎖をグラフトすることによって前記アロファナート基を形成することができる方法によって得られる。グラフト反応の結果として、他の不飽和ポリウレタンは、その場で（A）とともに検出可能な量では形成されない。

【0006】

40

当該技術分野の組成物は、光学特性、耐薬品性及び機械的特性の間の性能の良好なバランスを欠く。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

乾燥ポリマー流を制御し、それによって前述の問題の一部又は全部を克服することができる、更に改良された水性ポリマー系に対する継続的な需要が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明の概要

50

上記背景技術に対して、次に、我々は：

— 少なくとも1種のポリイソシアナート化合物 (A_i) ; イソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物 (A_{ii}) ; イソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基と、ポリウレタンポリマーを、そのまま又は塩形成後に、水性媒体中に分散させることができる少なくとも1種の他の基とを含有する少なくとも1種の親水性化合物 (A_{iii}) ; 任意選択的に、少なくとも1種のポリオール (A_{iv}) ; 任意選択的に、前記ポリオール (A_{iv}) とは異なり、且つイソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含む少なくとも1種の更なる化合物 (A_v) ; 及び任意選択的に、少なくとも1種の反応性求電子化合物 (A_{vi}) ; の反応から得られる少なくとも1種のエチレン性不飽和ポリウレタン (A) であって、前記エチレン性不飽和ポリウレタン (A) が、好ましくは、1, 000ダルトンを超える分子量を特徴とするもの；

10

— 前記ポリウレタン (A) とは異なり；少なくとも1種のポリイソシアナート化合物 (B_i) ; イソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物 (B_{ii}) ; 任意選択的に、少なくとも1種のポリオール (B_{iv}) ; 任意選択的に、前記ポリオール (B_{iv}) とは異なり、且つイソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含む少なくとも1種の更なる化合物 (B_v) ; 及び任意選択的に、少なくとも1種の反応性求電子化合物 (B_{vi}) ; の反応から得られる少なくとも1種のエチレン性不飽和ポリウレタン (B) であって、前記エチレン性不飽和ポリウレタン (B) が、好ましくは、10,000ダルトン

20

未満の分子量を特徴とするもの；及び

— 任意選択的に、(A) 及び (B) とは異なる少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物 (C) ；

を含む水性放射線硬化性組成物 (I) であって、
乾燥形態の前記放射線硬化性組成物 (I) が、 $1.10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超える、 23°C で荷重 $\sigma_0 = 50 \text{ Pa}$ での30分間の変形時間後の見掛け粘度として表される定常クリープ粘度 η_{30} を有するもの、
を提供する。

【0009】

ポリオール (A_{iv}) 及び／又は (B_{iv}) を使用する場合、(A_{iv}) は、好ましくは、飽和ポリオールであり、一方、(B_{iv}) は、飽和ポリオール及び／又は不飽和ポリオールとすることができる。

30

【0010】

飽和ポリオールとは、放射線及び／又は (光) 開始剤の影響下でラジカル重合を受けることができる炭素－炭素二重結合を含まないポリオールを意味する。芳香環に含有される炭素炭素二重結合は、これらの条件下では不活性であることが一般的に知られているので、このような化合物には、芳香族基が含まれていてもよい。

【0011】

不飽和ポリオールとは、放射線及び／又は (光) 開始剤の影響下でラジカル重合を受けることができる炭素－炭素二重結合を含むポリオールを意味する。炭素－炭素二重結合は、一般的に、(メタ) アクリル及び／又はアリル基から選択され、好ましくは、それらは、(メタ) アクリル基であり、最も好ましくはアクリル基である。本発明では、「(メタ) アクリル」という用語は、アクリル化合物及びメタクリル化合物の両方又は誘導体、並びにそれらの混合物を包含するものと理解されるべきである。多くの場合、アクリレート化合物が好ましい。

40

【0012】

既存の生成物と比べて、制御されたクリープ値 (定常クリープ粘度 η_{30}) を有する本発明の放射線硬化性組成物 (I) の利点は、それらが、塗布に適合する許容可能な流れを達成するために、単に少量の反応性希釈剤の使用が必要である、ということである。

【0013】

50

本発明では、定常クリープ粘度 η_{30} は、以下の方法に従って測定される。重力の応力を受けた樹脂の液滴の流動挙動をシミュレートするために、乾燥ポリマーのクリープ特性を、水を蒸発させた後及びUV硬化前に、回転レオメーターを使用して測定する。通常の重力下で直径 $d = 5 \text{ mm}$ の液滴に作用する応力の推定値は、 $g(\rho_{\text{樹脂}} - \rho_{\text{空気}}) = 50 \text{ Pa}$ で与えられ、 $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ は重力加速度であり、そして $\rho_{\text{樹脂}} = 1 \text{ g/cm}^3$ 及び $\rho_{\text{空気}} = 1 \text{ mg/cm}^3$ はそれぞれ樹脂と空気の比重である。乾燥ポリマーは、アルミニウムカップ中に流動性の分散液 (I) を流延し、そして水を室温で72時間蒸発させ、続いて対流オープン中で 50°C にて24時間熱処理することにより得られる。この全ての乾燥手順の後、ポリマー層の厚さは、 500 と $800 \mu\text{m}$ の間である。通常、アルミニウムカップの底部は、乾燥ポリマーをカップから容易に除去するために、剥離紙 (Loparex Poly Slk111/120) で覆われている。乾燥ポリマーを、直径 25 mm の円形サンプルとして切断する。クリープ特性は、直径 $\phi = 25 \text{ mm}$ の平行プレートシステムと Pel tier 温度制御装置を取り付けた Anton Paar の MCR 300 レオメーターを使用して測定される。プレート間に円形ポリマーサンプルを入れた後、ギャップを、 1 N を超えない垂直な力を使用して約 $500 \mu\text{m}$ に固定する。実際のクリープ試験の前に、1分の振動前せん断ステップを、周波数 $\omega = 0.1 \text{ Hz}$ で行い、続いて2分の休止期間を置く。その後、クリープ試験を、サンプルのせん断変形 γ を記録しながら、30分間かけて $\sigma = 50 \text{ Pa}$ の一定のせん断応力をかけることにより行う。30分後、定常クリープ粘度を、せん断変形の時間微分から $\eta_{30} = \sigma / (d\gamma/dt)$ として計算する。

【0014】

典型的に、本発明の放射線硬化性組成物 (I) は、 $1.10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超える上記定義の 23°C における定常クリープ粘度 η_{30} を有する。

【0015】

しかし、本発明の放射線硬化性組成物 (I) は、好ましくは、 $5.10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超える上記定義の 23°C における定常クリープ粘度 η_{30} を有し、好ましくは $1.10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超え、より好ましくは $1.10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超え、更により好ましくは $1.10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超える。幾つかの実施態様では、この定常状態のクリープ粘度 η_{30} は、 $1.10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超え、更には $1.10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えることができる。

【0016】

一般に、本発明の放射線硬化性組成物 (I) は、 $1.10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $1.10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の間、より好ましくは $1.10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $1.10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の間の上記定義の 23°C における定常クリープ粘度 η_{30} を有する。本発明の一実施態様では、本発明の放射線硬化性組成物 (I) は、 $1.10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と $5.10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の間の 23°C における定常クリープ粘度 η_{30} を有する。本発明の別の実施態様では、本発明の放射線硬化性組成物 (I) は、少なくとも $1.10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の 23°C における定常クリープ粘度 η_{30} を有する。

【0017】

上記定義の 23°C における定常状態のクリープ粘度 η_{30} が、 $1.10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満である場合、ポリマー流は、幾つかの場合には、塗布プロセス中に問題を生じ始める場合がある (序文参照)。前記問題は、例えば、コーティングの欠点及び洗浄の問題を生じる基体又は機械上へのオバースプレーの容易な落下; ほこりの付着及び指紋に対する高い感度; 粘着性のエッジによるコーティングされた物体の操作における厳しい制約である。上記定義の 23°C における定常クリープ粘度 η_{30} が、 $1.10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超える場合、報告された試験条件においては測定値をもはや得ることができないようにポリマー流が低下する場合がある。その後、コーティングは、本発明に開示される高光沢性 (ミラー効果及び/又は隠蔽力等) を示すには次第にあまり適さなくなる。

【0018】

「エチレン性不飽和」化合物とは、少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和基を含む化合物を示すことを意味する。重合性「エチレン性不飽和」基とは、本発明では、放射線

10

20

30

40

50

及び／又は（光）開始剤の影響下でラジカル重合を受けることができる炭素－炭素二重結合を示すことを意味する。重合性エチレン性不飽和基は、一般的に（メタ）アクリル基及び／又はアリル基から選択され、それらは、好ましくは（メタ）アクリル基であり、最も好ましくはアクリル基である。本発明では、「（メタ）アクリル」という用語は、アクリル化合物及びメタクリル化合物の両方又は誘導体、並びにそれらの混合物を包含するものと理解されるべきである。多くの場合、アクリレート化合物が好ましい。

「反応性求電子化合物」とは、ポリウレタンポリマー（A）及び／又は（B）中に取り込まれるか又はその上にグラフトすることができる少なくとも1種の求電子反応性基を含む化合物を示すことを意味する。好ましくは、反応性求電子化合物（v i）は、例えば、ウレタン若しくはポリマー主鎖に存在する尿素官能基、又はポリウレタンポリマー（A）を水性媒体（典型的には水）中に分散させることができる化合物（A i i i）によってもたらされるカルボン酸基等、その上に存在する求核部位と反応することによってポリウレタンポリマー（A）及び／又は（B）上にグラフトされる。求電子反応性基の例としては、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、少なくとも1種のカルボジイミド基及び／又はオキセタン基である。求電子反応性基の他の例としては、尿素ホルムアルデヒド又はメラミンホルムアルデヒドが、最も一般的に使用されるアミノ架橋樹脂（例えば、C y t e cからのC Y M E L（登録商標）シリーズ）又はアミノプラストが挙げられる。更に、この基には、他の主鎖をベースとするホルムアルデヒド樹脂、例えば、グリコールウリル、ベンゾグアナミン又は非ホルムアルデヒド系架橋剤、例えばジヒドロキシエチレン尿素グリオキサールが含まれる。イソシアナート基及びエポキシ基が好ましい。

【0019】

エチレン性不飽和ポリウレタン（A）は、典型的に、少なくとも1種のポリイソシアナート化合物（A i）；イソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物（A i i）；イソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基、及びポリウレタンポリマーにそのまま又は塩形成後に水性媒体中に分散させることができる少なくとも1種の他の基を含有する少なくとも1種の親水性化合物（A i i i）；任意選択的に、少なくとも1種のポリオール（A i v）；任意選択的に、ポリオール（A i v）とは異なり、且つイソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含む少なくとも1種の更なる化合物（A v）；及び任意選択的に、少なくとも1種の反応性求電子化合物（A v i）；の反応から得られる水分散性重合性エチレン性不飽和ポリウレタン（A）である。

【0020】

エチレン性不飽和化合物（A）は、好ましくは、10から50重量％（w t %）の少なくとも1種のポリイソシアナート（A i）、10から90重量％の、イソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物（A i i）、1から15重量％の、イソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基及びポリウレタンに直接的に又は塩を形成する中和剤との反応後に水性媒体中に分散させることができる少なくとも1種の基を含有する少なくとも1種の親水性化合物（A i i i）、0から40重量％の少なくとも1種のポリオール（A i v）、0から20重量％の、ポリオール（A i v）とは異なり、且つイソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含む少なくとも1種の更なる化合物（A v）、及び0から20重量％の少なくとも1種の反応性求電子化合物（A v i）、の反応から得られる。重量パーセントは、本明細書では、ポリウレタン（A）の全重量に対してである。

【0021】

有利には、本発明では、化合物（A i）から（A v i）は全て互いに異なる。

有利には、本発明では、化合物（A i）＋（A i i）＋（A i i i）＋（A i v）＋（A v）＋（A v i）の重量パーセントの合計は、100％に等しい。

一般に、化合物（A i）は、化合物（A）の全重量に対して、少なくとも10重量％、典型的には少なくとも15重量％、より典型的には少なくとも20重量％、好ましくは少

なくとも25重量%の量で使用される。一般的に、それらは、化合物(A)の全量に対して、多くとも50重量%、通常は多くとも40重量%、多くの場合多くとも35重量%、及び最も多くの場合多くとも30重量%の量で使用される。

【0022】

一般に、化合物(A_{ii})は、化合物(A)の全重量に対して、少なくとも10重量%、典型的には少なくとも20重量%、より典型的には少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも40重量%、最も好ましくは少なくとも50重量%の量で使用される。一般に、それらは、化合物(A)の全重量に対して、多くとも90重量%、通常多くとも80重量%、しばしば多くとも70重量%、及び最も多くの場合多くとも60重量%の量で使用される。

10

【0023】

一般に、化合物(A_{iii})は、化合物(A)の全重量に対して、少なくとも1重量%、典型的には少なくとも5重量%、より典型的には少なくとも6重量%、好ましくは少なくとも7重量%の量で使用される。一般に、それらは、化合物(A)の全重量に対して、多くとも15重量%、通常は多くとも12重量%、多くの場合多くとも11重量%、及び最も多くの場合多くとも10重量%の量で使用される。

【0024】

一般に、化合物(A_{iv})は、化合物(A)の全重量に対して、多くとも40重量%、典型的には多くとも30重量%、より典型的には多くとも20重量%、好ましくは多くとも10重量%の量で使用される。使用される場合、それらは、典型的に、化合物(A)の全重量に対して、少なくとも1重量%、より具体的には少なくとも2.5重量%、好ましくは少なくとも5重量%の量で使用される。最も典型的に、化合物(A_{iv})は、飽和ポリオールである。

20

【0025】

一般に、化合物(A_v)は、化合物(A)の全重量に対して、多くとも20重量%、典型的には多くとも15重量%、より典型的には多くとも10重量%、好ましくは多くとも5重量%の量で使用される。使用される場合、それらは、典型的には、化合物(A)の全重量に対して、少なくとも0.25重量%、より具体的には少なくとも0.5重量%、好ましくは少なくとも1重量%の量で使用される。

【0026】

一般に、化合物(A_{vi})は、化合物(A)の全重量に対して、多くとも20重量%、典型的には多くとも15重量%、より典型的には多くとも10重量%、好ましくは多くとも5重量%の量で使用される。使用される場合、それらは、典型的には、化合物(A)の全重量に対して、少なくとも0.25重量%、より具体的には少なくとも0.5重量%、好ましくは少なくとも1重量%の量で使用される。

30

【0027】

本発明の一実施態様では、化合物(A_i)から(A_{iii})の重量パーセントの合計は、少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%に等しく、そして最も好ましくはこの合計は100%に等しい。

【0028】

典型的に、本発明のポリウレタン(A)は、少なくとも1,000ダルトンの重量平均分子量(M_w)を特徴とする。典型的には、M_wは、少なくとも2,500、より典型的には少なくとも5,000、通常は少なくとも7,500、そして一般的には少なくとも10,000ダルトンである。通常、このM_wは、多くとも50,000、多くの場合多くとも30,000、典型的には多くとも25,000、及び最も典型的には多くとも20,000ダルトンである。2,500と20,000の間、好ましくは5,000と20,000ダルトンの間のM_wを有する化合物(A)が好ましい。

40

【0029】

好ましくは、ポリウレタンの数平均分子量(M_n)は、1,500と3,500ダルトンの間である。好ましくは、多分散指数M_w/M_nは、1と10の間、最も好ましくは、2

50

と5の間である。数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及び多分散性は、Polymer Laboratoriesからのポリスチレン標準EasyCalを用いて、従来のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定される (分子量範囲: 200~400,000 g/mol)。少量のサンプルをテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、そして3PLGel Mixed-D LSポリスチレンジビニルベンゼンGPCカラム (300 mm×7.5 mm×5 μ m) を備えた液体クロマトグラフ (Merck-Hitachi L7100) に注入する。サンプルの成分は、溶液中の分子サイズに基づくGPCカラムによって分離され、そして屈折率検出器によって検出される。データは、Polymer Laboratories Cirrus GPCソフトウェアによって集められ、そして処理された。

10

【0030】

典型的に、本発明のポリウレタン (A) は、0.5から7 meq/g、好ましくは1から6 meq/gの二重結合当量 (固体1 g当たりのエチレン二重結合のミリ当量数) を特徴とする。より典型的に、二重結合当量は、2から5 meq/g、そして好ましくは3から4 meq/gである。

【0031】

(メタ) アクリラート及びエチレン性不飽和基の量は、通常、核磁気共鳴分光法によって測定され、そして固体材料1 g当たりのmeqで表される。組成物のサンプルを重水素化溶媒 (例えば、DMSO-d₆) に溶解する。その後、サンプルを、内部標準として1,3,5-ブロモベンゼンを使用して、(メタ) アクリラート及びエチレン性不飽和基のモル濃度を測定するために、定量的¹H-NMR分析に供する。内部標準の芳香族プロトンからの信号と、(メタ) アクリラート及びエチレン性二重結合が有する信号とを比較することにより、式 $(A \times B) / C$ に従って (メタ) アクリラート及びエチレン性不飽和基のモル濃度を計算することができるが、ここで、Aはサンプル中の二重結合からの¹H信号の積分値であり、Bは内部標準のモル数であり、そしてCは1,3,5-ブロモベンゼンからの芳香族¹H信号の積分値である。

20

【0032】

あるいは、更に、(メタ) アクリラート及びエチレン性不飽和基の量は、前記不飽和基へのモルホリンのアザマイケル (Aza-Michael) 付加 (溶媒としてのN-メチルピロリドン及び過剰モルホリンを無水酢酸と反応させる) 後の滴定法によって測定することができる。形成された第三級アミンを、HClを用いて連続的に滴定する。その結果は、測定されたサンプル (固体の1 g当たりのmeqにおけるブランク物質) の塩基度で補正する必要がある。更に、結果は、固体材料1 g当たりのmeqで表される。

30

【0033】

ポリウレタン (A) とは異なるエチレン性不飽和ポリウレタン (B) は、有利には、少なくとも1種のポリイソシアナート化合物 (Bi) ; イソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物 (Bii) ; 任意選択的に、少なくとも1種のポリオール (Biv) ; 任意選択的に、ポリオール (Biv) とは異なり、且つイソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含む少なくとも1種の更なる化合物 (Bv) ; 及び任意選択的に、少なくとも1種の反応性求電子化合物 (Bvi) 、の反応から典型的に得られる非自己分散性化合物である。

40

【0034】

「非自己分散性化合物」とは、化合物自体が、安定なエマルジョン又は分散液として水中で自己分散性ではないことを意味する。「安定な」とは、エマルジョン又は分散液が、沈降、クリーミング又は任意のこのようなタイプの相分離がないことを含む、生成物の物理化学的特性に著しい変化を起こすことなく、周囲温度で6か月又は60℃で10日間経過することを意味する。典型的には、化合物 (B) は水にも溶解しない。

【0035】

このポリウレタン (B) は、典型的には、2.5から45重量%の少なくとも1種のポ

50

リイソシアナート化合物 (B i) ; 5.5 から 97.5 重量% の、イソシアナート基と反応することができる少なくとも 1 種の反応性基を含有する少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物 (B i i) ; 0 から 80 重量% の少なくとも 1 種のポリオール (B i v) ; 0 から 20 重量% の、ポリオール (B i v) とは異なり、且つイソシアナート基と反応することができる少なくとも 1 種の反応性基を含む少なくとも 1 種の更なる化合物 (B v) ; 及び 0 から 20 重量% の少なくとも 1 種の反応性求電子化合物 (B v i) ; の反応から得られる。

【0036】

有利には、本発明では、化合物 (B i) 、 (B i i) 、 (B i v) 、 (B v) 及び (B v i) は全て互いに異なる。

10

有利には、本発明では、化合物 (B i) + (B i i) + (B i v) + (B v) + (B v i) の重量パーセントの合計は 100% に等しい。

本発明の一実施態様では、化合物 (A i) 及び (B i) は同じであるが、それらは異なることもできる。本発明の同じ又は別の実施態様では、化合物 (A i i) 及び (B i i) は同じであるが、それらは異なることもあり得る。本発明の同じ又は別の実施態様では、化合物 (A i v) 及び (B i v) は同じであるが、それらは異なることもあり得る。本発明の同じ又は別の実施態様では、化合物 (A v) 及び (B v) は同じであるが、それらは異なることもあり得る。本発明の同じ又は別の実施態様では、化合物 (A v i) 及び (B v i) は同じであるが、それらは異なることもあり得る。

【0037】

20

一般に、化合物 (B i) は、化合物 (B) の全重量に対して、少なくとも 2.5 重量%、典型的には少なくとも 5 重量%、より典型的には少なくとも 10 重量%、好ましくは少なくとも 15 重量% の量で使用される。一般に、それらは、化合物 (B) の全重量に対して、多くとも 45 重量%、通常は多くとも 40 重量%、多くの場合は多くとも 30 重量%、及び最も多くの場合は多くとも 25 重量% の量で使用される。

一般的、化合物 (B i i) は、化合物 (B) の全重量に対して、少なくとも 55 重量%、典型的には少なくとも 60 重量%、より典型的には少なくとも 70 重量%、好ましくは少なくとも 80 重量% の量で使用される。一般に、それらは、化合物 (B) の全重量に対して、多くとも 97.5 重量%、通常は多くとも 95 重量%、多くの場合は多くとも 90 重量%、及び最も多くの場合は多くとも 85 重量% の量で使用される。

30

【0038】

一般に、化合物 (B i v) は、化合物 (B) の全重量に対して、多くとも 80 重量%、典型的には多くとも 60 重量%、より典型的には多くとも 40 重量%、好ましくは多くとも 20 重量% の量で使用される。使用される場合、それらは、典型的には、化合物 (B) の全重量に対して、少なくとも 1 重量%、より具体的には少なくとも 5 重量%、好ましくは少なくとも 10 重量% の量で使用される。化合物 (B i v) は、飽和ポリオールから及び／又は不飽和ポリオールから選択することができる。多くの場合、それらは飽和ポリオールであるが、典型的にはそれらはポリオール (A i v) と同じである。

【0039】

一般に、化合物 (B v) は、化合物 (B) の全重量に対して、多くとも 20 重量%、典型的には多くとも 15 重量%、より典型的には多くとも 10 重量%、好ましくは多くとも 5 重量% の量で使用される。使用される場合、それらは、典型的には、化合物 (B) の全重量に対して、少なくとも 0.25 重量%、より具体的には少なくとも 0.5 重量%、好ましくは少なくとも 1 重量% の量で使用される。

40

【0040】

一般に、化合物 (B v i) は、化合物 (B) の全重量に対して、多くとも 20 重量%、典型的には多くとも 15 重量%、より典型的には多くとも 10 重量%、好ましくは多くとも 5 重量% の量で使用される。使用される場合、それらは、典型的には、化合物 (B) の全重量に対して、少なくとも 0.25 重量%、より具体的には少なくとも 0.5 重量%、好ましくは少なくとも 1 重量% の量で使用される。

50

本発明の一実施態様では、化合物（B i）から（B i i）の重量パーセントの合計は、少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%に等しく、そして最も好ましくはこの合計は100%に等しい。

【0041】

典型的に、本発明のポリウレタン（B）は、10,000ダルトン未満の分子量（Mw）を特徴とする。通常、Mwは5,000未満、より多くの場合は3,000未満、典型的には2,500未満、及び最も典型的には2,000ダルトン未満である。これらは、理論的な標的の構造又は合成化学量論に基づいて計算される分子量である。

【0042】

典型的には、本発明のポリウレタン（B）は、1から8 meq/g、好ましくは2から7 meq/gの二重結合当量（固体1g当たりのエチレン二重結合のミリ当量数）を特徴とする。より典型的には、二重結合当量は、3から6 meq/g、及び好ましくは4から5 meq/gである。

【0043】

本発明の組成物（I）は、任意選択的に、ポリウレタン（A）及び（B）とは異なる1種以上のエチレン性不飽和化合物（C）を更に含むことができる。化合物（C）は、最も典型的には、（メタ）アクリレート化合物であり、アクリレートが好ましい。好ましくは、化合物（C）は、ポリエステル（メタ）アクリレート；ポリカルボナート（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリエポキシ（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリル（メタ）アクリレート、ポリシロキサン（メタ）アクリレート等のうち1種以上から選択される。本明細書では、アクリレート化合物が好ましい。これらの化合物は、当該技術分野で周知であり、そして例えば、WO 2013/135621に詳細に記載されている。最も典型的には、化合物（C）は、ポリエステル（メタ）アクリレートであり、より具体的には、それらはポリエステルアクリレートである。

【0044】

更に、典型的には、化合物（C）は、自己分散性ではない。それらは水溶性である場合があるが、水溶性ではない化合物が多くの場合に好ましい。

【0045】

典型的には、本発明の化合物（C）は、2,500ダルトン未満の分子量（Mw）を特徴とする。通常、Mwは2,000未満、典型的には1,500未満、そして最も典型的には1,000ダルトン未満である。これらは、理論的な標的の構造又は合成化学量論に基づいて計算される分子量である。

【0046】

典型的には、本発明の化合物（C）は、3から12 meq/g、より典型的には3から10 meq/g、好ましくは4から9 meq/gの二重結合当量（固体1g当たりのエチレン二重結合のミリ当量数）を特徴とする。より典型的には、二重結合当量は、5から8 meq/g、そして好ましくは6から7 meq/gである。

【0047】

本発明の放射線硬化性組成物（I）（上記のうちいずれか）は、様々な方法で調製することができる。化合物（A）、（B）及び（C）を別々に調製するステップ、その後これらの化合物をブレンドし、そして続いて水中に分散させるステップを含む方法に従って調製することができる。あるいは、化合物（A）、（B）及び（C）の各々を水性媒体中（典型的には水中）に供給し、その後これらの化合物をブレンドすることによって調製することができる。その際、化合物（B）及び（C）は、典型的には、エマルジョンを安定化するのに適した外部的な乳化剤を含有する水中のエマルジョンの形態下で供給される。その目的のために、非限定的に、顕著な張力-活性特性を有する両親媒性のイオン性又は非イオン性分子を含む任意の最新の乳化剤を使用することができる。

しかし、本発明の放射線硬化性組成物（I）は、好ましくは、以下のステップを含む方法に従って調製される：

【0048】

ー イソシアナート基と反応することができる反応性基を上回る過剰のイソシアナート基が存在し、且つエチレン性不飽和ポリウレタン（B）の混合物がエチレン性不飽和ポリウレタン（A）のイソシアナート含有前駆体と共にその場で形成されるような化学量論で、少なくとも1種の化合物（A i）と少なくとも1種の化合物（A i i）との反応を含む第1ステップ；

ー 任意選択的な過剰のイソシアナート基が依然として存在するような化学量論で、第1ステップで得られたイソシアナート含有前駆体と、少なくとも1種の化合物（A i i i）及び任意選択的に、少なくとも1種のポリオール（A i v）及び／又は少なくとも1種の化合物（A v）との反応を含む第2ステップ；

ー 第2ステップからの任意選択的な過剰のイソシアナート基のアロファナート及び／又はピウレットへの転化を含む任意選択的な第3ステップ；

ー このようにして得られたポリウレタンと少なくとも1種の化合物（A v i）との反応を含む任意選択的な第4ステップ；

ー 化合物（A i i i）によって供給される親水性基の少なくとも一部を、イオン性塩に転化するために、中和剤との反応を含む任意選択的な第5ステップ；

ー このようにして得られたポリウレタンの水性媒体（典型的には水）における分散液を含む第6ステップ；及び

ー このようにして得られたポリウレタンと少なくとも1種の化合物（A v）との反応を含む任意選択的な更なるステップ。

【0049】

一般的に、ポリオール（A i v）が使用される場合、（A i v）は、好ましくは飽和ポリオールである。

この方法は、有利には、無溶剤法、より具体的には1容器の無溶剤法である。

【0050】

好ましくは、任意選択的な化合物（A v i）は、上記第4ステップにて添加されるが、求核化合物と求電子化合物が次のステップで添加される限り、例えば第2ステップ中でこれらの化合物を添加することも可能である。

【0051】

前記実施態様では、化合物（A i）及び（B i）は同じであり、化合物（A i i）及び（B i i）は同じであり、任意選択的な化合物（A i v）及び（B i v）は同じであり、任意選択的な化合物（A v）及び（B v）は同じであり、そして任意選択的な化合物（A v i）及び（B v i）は同じである。

【0052】

化合物（C）をこのプロセスで添加する場合、その場合は、最も典型的には、それらは、水中に分散する前に添加される。例えば、化合物（C）は、第1ステップから第4ステップのいずれかで添加することができる。最も典型的には、それらは、第1ステップで添加される。

【0053】

このプロセスは、化学量論的に過剰の化合物（A i）を化合物（A i i）、（A i i i）及び存在する場合（A i v）及び／又は（A v）と、好ましくは実質的に無水の条件下で、30℃と130℃の間、より好ましくは、50℃と100℃の間の温度で、イソシアナート基とイソシアナートー反応性基との間の反応が実質的に完了するまで反応させることによって行うことができる。イソシアナート含量は、反応全体に亘って、アミンを用いて滴定することによって追跡することができる。

【0054】

反応物は、一般的に、約1：1から約2：1、好ましくは約1.1：1から約1.5：1、最も好ましくは約1.2：1から1.4：1の、化合物（A i i）、（A i i i）及び任意選択的に化合物（A i v）及び／又は（A v）によって供給されるイソシアナートー反応性基に対する化合物（A i）によって供給されるイソシアナート基の当量比に対応する割合で使用される。反応は、プレポリマーの粘度を低下させるために、5から50重量%

10

20

30

40

50

、好ましくは15から30重量%の溶媒を添加することによって促進させることができる。好適な溶媒は、アセトン及び／又はメチルエチルケトンである。しかし、本発明の利点は、本発明の組成物(I)を、無溶媒プロセスに従って調製することができることである。本発明のプロセスの間に、イソシアナート反応性基(典型的にはヒドロキシル基)に対するイソシアナートの反応を促進するために触媒を使用し、そして反応性不飽和物のラジカル反応を防止するために、阻害剤を使用することが一般的である。本発明の枠内で、化合物(A i)、(A i i)、(A i i i)、(A i v)及び／又は(A v)を、2つの部分又は数個の部分で増加させて又は連続的な供給で添加する連続プロセスを使用することが可能である。この理由は、特に溶媒が存在しない場合に、反応の発熱をより良く制御するためである。また、本発明の枠内では、全ての成分を同時に添加する一ステッププロセスを使用することも可能である。

10

【0055】

化合物(A i)及び(A i i)は、典型的に、約1:0.75から1:0.50、より好ましくは約1:0.70から1:0.50、更により好ましくは約1:0.65から1:0.50、最も好ましくは約1:0.60から1:0.50、及び最も好ましくは約1:0.55から1:0.50の当量比で使用される。

【0056】

化合物(A i)、(A i i)及び(A i i i)は、好ましくは、1:0.5から1:1、より好ましくは1:0.6から1:1、更により好ましくは1:0.7から1:1、最も好ましくは1:0.8から1:1の当量比[(A i)+(A i i):(A i i i)]で使用される。

20

【0057】

化合物(A i)、(A i i)、(A i i i)及び(A i v)は、好ましくは、1:0から1:1の当量比[(A i)+(A i i)+(A i i i):(A i v)]で使用される。化合物(A i v)を使用する場合、この比は好ましくは、1:0.25から1:1、より好ましくは1:0.5から1:1、そして最も好ましくは1:0.75から1:1である。

【0058】

任意選択的な第3ステップ及び第4ステップは、好ましくは、化合物(A v)を、それより後のステップで使用しない場合、残留イソシアナート含量が0.5 meq/g未満、好ましくは0.1 meq/g未満になるまで、高温、通常は80から130℃、好ましくは90から110℃で行われる。

30

【0059】

所望であれば、水性媒体中に分散させる前に、以前のステップで得られたポリウレタンを、少なくとも1種の化合物(A v i)と更に反応させることができる。その場合、ポリウレタンの残留イソシアナート含量は、0.5 meq/g未満、好ましくは0.1 meq/g未満、最も好ましくは0.05 meq/g未満である。

【0060】

一般的に、(A i)、(A i i)、(A i i i)及び任意選択的に(A i v)、(A v)及び／又は(A v i)の反応後に得られたプレポリマーを、そのプレポリマーを水にゆっくり添加することにより、又は逆に、水をプレポリマーに添加することにより、水性媒体中に分散させる。通常、この分散は、高せん断混合下で進行する。通常、分散には、カルボン酸、スルホン酸又はホスホン酸基等の、化合物(A i i i)によって供給される親水性基の塩への予備的な中和が必要である。これは、一般に、有機の若しくは無機の中和剤又はそれらの混合物を、プレポリマーに又は水に添加することにより行われる。好適な中和剤には、揮発性有機第三級アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジ(メチル)エチルシクロヘキシルアミン(N,N-di(m)ethylcyclohexylamine)、N、N-ジ(メチル)エチルアニリン(N,N-di(m)ethylaniline)、N-(メチル)エチルモルホリン(N-(m)ethylmorpholine)、N-メチルピペラジン、N-メチルピロリジン及びN-メチルピペリジン、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジプロピルアミノエタノール、

40

50

2-ジブチルアミノエタノール、並びに1価の金属カチオン、好ましくはリチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属、及び水酸化物、炭酸塩及び重炭酸塩等のアニオンを含む不揮発性無機塩基が含まれる。

【0061】

これらの中和剤の全量は、中和されるべき酸基の全量に従って計算することができる。一般的に、カルボン酸と中和剤との間の化学量論比は1：0.5から1：1の間である。

【0062】

イソシアナート官能性プレポリマー分画は、それを、少なくとも2つのイソシアナート反応性基（典型的にはアミン基）を有する少なくとも1種の化合物（Av）と、一般には水相にて、好ましくは5と90℃、より好ましくは10と30℃、そして最も好ましくは15と20℃の間の温度で更に反応させることにより、鎖を伸長させることができる。使用されるこのような化合物（Av）の全量は、一般的に、ポリウレタンプレポリマー中に存在する残留イソシアナート基の量に従って計算される。鎖伸長の間の化合物（Av）中の活性水素基に対するプレポリマー中のイソシアナート基の当量比は、一般的に、当量に基づいて、約1：0.7から約1：1.3、好ましくは約1：0.9から約1：1の範囲内にある。この比は、残存する遊離イソシアナート基がない完全に反応したポリウレタンポリマーを得るためには、より好ましくは1：1である。

【0063】

一般に、ポリウレタンの分散液を形成した後で且つそれが100℃未満の沸点を有する揮発性溶媒を含有する場合、そのポリマー分散液をストリップする。これは、通常、減圧下で、そして20と90℃、好ましくは40と60℃の間の温度で行われる。ポリウレタン分散液の作成に使用することができる低沸点の典型的な溶媒は、アセトン及びメチルエチルケトンである。ポリウレタン分散液を作成するのに使用することができる高沸点を有する典型的な溶媒は、N-メチルピロリドン及びN-エチルピロリドンであり、他の好適な含酸素溶媒には、非限定的に、エチレンカルボナート及びプロピレンカルボナート、エチル-3-エトキシプロピオナート（Ektapro（登録商標）EEP、Eastman）、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラート（Kodaflex（登録商標）TXBI、Eastman）、プロピレングリコールジアセタート（DOWANOL（登録商標）PGDA）、及びジプロピレングリコールジメチルエーテル（PROGLYDE（登録商標）DMM）が含まれる。更に、例えば乳酸エチル又はコハク酸ジ（メチル）エチル（di(m)ethyl succinate）等のバイオ溶媒を使用することができる。

【0064】

このプロセスの間、反応を促進するために、そして、任意選択的なアロファナート及びビウレットを有するポリウレタン及び／又はポリ尿素に対するイソシアナートの選択性を高めるために、触媒を使用することが一般的である。典型的な触媒には、スズ、ビスマス、ジルコニウム、亜鉛、銅等から誘導される有機金属化合物又は塩が含まれる。ビスマスオクタート及びビスマスネオデカノアートが特に好ましい。

【0065】

このプロセス中、特に室温より高い温度で実施される場合、反応性（メタ）アクリル官能基のラジカル反応を防止するために、更に、ラジカル阻害剤を使用するのが一般的である。幾つかの好適な阻害剤は、酸素の存在下で活性であるヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル又は2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールである。更に、幾つかの場合には、トリフェニルホスフィット、トリスノニルフェニルホスフィット、フェノチアジン等の生成物、及びこれらの混合物を使用することができる。

【0066】

本発明の好ましい実施態様では、この方法の第1ステップにおいて、化合物（Ai）によって供給されるイソシアナート基に対する化合物（Aii）によって供給されるイソシアナート-反応性基の当量比は、50%より高く、より具体的には51%より高い。52%を超える比が好ましく、53%を超える比が更に好ましい。最も好ましい比は54

10

20

30

40

50

%より高く、そして更に55%より高い。この比は高くとも99%であるが、典型的には高くとも75%、より典型的には高くとも60%である。化合物(Aii)のイソシアナート反応性基は、通常、ヒドロキシル基である。

【0067】

このような比を適用することにより、本発明の放射線硬化性組成物(I)の流れを制御するためにポジティブな効果を有することが見出された化合物(B)が、その場で誘導される。

【0068】

化合物(Bi)及び(Bii)は、好ましくは約1:0.1から1:2、より好ましくは約1:0.5から1:2、更により好ましくは約1:1から1:2、そして最も好ましくは約1:1.5から1:2の当量比で使用される。

10

【0069】

化合物(Bi)、(Biv)及び(Bv)は、好ましくは、1:0.8から1:1、より好ましくは1:0.50から1:0、最も好ましくは1:0.25から1:0の当量比[Bi]/(Biv)+(Bv)]で使用される。しかし、最も典型的には、この比は約1:0である。

【0070】

ポリイソシアナート化合物(Ai)及び(Bi)とは、少なくとも2つのイソシアナート基を含む有機化合物を示すことを意味する。ポリイソシアナート化合物は、通常、3つ以下のイソシアナート基を含む。ポリイソシアナート化合物は、最も好ましくは、ジイソシアナートである。

20

【0071】

ポリイソシアナート化合物は、一般的に、脂肪族、脂環式、芳香族及び／又は複素環式ポリイソシアナート又はこれらの組合せから選択される。

【0072】

脂肪族及び脂環式ポリイソシアナートの例としては、1,6-ジイソシアナートヘキサン(HDI)、1,1'-メチレンビス[4-イソシアナートシクロヘキサン](H12MDI)、5-イソシアナート-1-イソシアナートメチル-1,3,3-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアナート、IPDI)が挙げられる。2つより多いイソシアナート基を含有する脂肪族ポリイソシアナートは、例えば1,6-ジイソシアナートヘキサナビウレット及びイソシアヌラート(それぞれ、Desmodur(登録商標)N75BA及びDesmodur(登録商標)N3390BA)等の上記ジイソシアナートの誘導体である。

30

【0073】

芳香族ポリイソシアナートの例としては、1,4-ジイソシアナートベンゼン(BDI)、2,4-ジイソシアナートトルエン(TDI)、1,1'-メチレンビス[4-イソシアナートベンゼン](MDI)、キシリレンジイソシアナート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアナート(TM XD I)、1,5-ナフタレンジイソシアナート(NDI)、トリジンジイソシアナート(TODI)及びp-フェニレンジイソシアナート(PPDI)が挙げられる。

40

ポリイソシアナートは、好ましくは、脂肪族及び脂環式ポリイソシアナート、より好ましくはジイソシアナートから選択される。1,6-ジイソシアナートヘキサン(HDI)及び／又は5-イソシアナート-1-イソシアナートメチル-1,3,3-トリメチルシクロヘキサン(IPDI)が特に好ましい。

【0074】

イソシアナート基と反応することができる少なくとも1種の反応性基を含有するエチレン性不飽和化合物(Aii)及び(Bii)とは、本発明では、少なくとも1種のエチレン性不飽和官能基、例えば、(メタ)アクリル基、及びイソシアナートと反応することができる少なくとも1種の求核性官能基、好ましくはヒドロキシル基を含む化合物を示すことを意味する。

50

【0075】

好ましくは、(メタ)アクリロイルモノヒドロキシ化合物、より具体的には、ポリ(メタ)アクリロイルモノヒドロキシ化合物である。アクリラートが特に好ましい。

【0076】

このカテゴリーにおける有用な化合物(i i)には、脂肪族及び芳香族ポリオールと約1つの残留平均ヒドロキシル官能基を有する(メタ)アクリル酸とのエステル化生成物が含まれる。(メタ)アクリル酸と2価、3価、4価、5価又は6価のポリオール又はこれらの混合物との部分的エステル化生成物が好ましい。これに関連して、このようなポリオールとエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド若しくはこれらの混合物との反応生成物、又はこのようなポリオールとラクトン及びラクチドとの反応生成物を使用すること
10
も可能であるが、これらは開環反応においてこれらのポリオールに加えられる。好適なラクトンの例としては、γ-ブチロラクトン、並びに特にε-カプロラクトン及びδ-バレロラクトンが挙げられる。これらの変性又は未変性ポリオールは、所望の残留ヒドロキシル官能基に達するまで、アクリル酸、メタクリル酸又はこれらの混合物で部分的にエステル化される。あるいは、これらの生成物は、ポリオールと(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換によって得ることができる。ポリオールのエステル化(又はエステル交換)は、典型的に、(メタ)アクリラート成分の混合物をもたらすことは、当業者に知られているが、これは、mg KOH/gで表されるヒドロキシル価(ISOH)を有利に特徴とする。

【0077】

幾つかの場合には、ポリオールのアクリル化から得られる化合物(i i)のこのような混合物を使用することが有益となる場合がある。より広い定義では、化合物(i i)は、典型的には、15から300mg KOH/gの範囲にあるヒドロキシル価(ISOH)を有するポリエステル(メタ)アクリラート、ポリエーテル(メタ)アクリラート、ポリエーテル-エステル(メタ)アクリラート及びポリエポキシ(メタ)アクリラートのうち1種以上から選択される。
20

【0078】

このカテゴリーの好ましい分子は、アルキル基中に1から20個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリラート、そして具体的にはヒドロキシエチル(メタ)アクリラート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリラート及び／又はヒドロキシブチル(メタ)アクリラート等の少なくとも1つのヒドロキシ官能基が遊離して残る直鎖及び分枝ポリオールを有する(メタ)アクリル酸エステルである。グリセロールジアクリラート、トリメチロールプロパンジアクリラート、ペンタエリスリトールトリアクリラート、ジトリメチロールプロパントリアクリラート、ジペンタエリスリトールペンタアクリラート及びそれらの(ポリ)エトキシ化及び／又は(ポリ)プロポキシ化等価物等の少なくとも2つの(メタ)アクリル官能基を有する主要なヒドロキシ化成分を含むアクリル化組成物が特に好ましい。(メタ)アクリル酸と、エポキシ官能基と少なくとも1種の(メタ)アクリル官能基とを共に有する脂肪族、脂環式又は芳香族化合物との反応から得られる化合物(i i)も同様に使用することができる。一例としては、(メタ)アクリル酸とバーサチック酸のグリシジルエステル(Cardura(登録商標)E10)との間の反応が挙げら
30
れる。別の例としては、(メタ)アクリル酸とグリシジルメタクリラートとの間の反応が挙げられる。このカテゴリーにおける追加的な化合物としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸との間の反応の場合のように、ジグリシジル化合物と(メタ)アクリル酸との反応から得られるものが挙げられる。このような化合物は、当該技術分野において周知であり、そして例えばWO2009/147092に記載されている。
40

【0079】

親水性化合物(A i i i)は、一般に、イオン性又は非イオン性の親水性を示すことができる官能性基を含むポリオールである。好ましくは、1種以上のアニオン性塩基、例えばカルボキシラート、スルホナート及びホスホナートの塩基、又はアニオン性塩基に転化
50

することができる酸基、例えばカルボン酸、スルホン酸若しくはホスホン酸基を含有するポリオールである。好ましくは、一般式 $(\text{HO})_x \text{R} (\text{COOH})_y$ により表されるヒドロキシカルボン酸であり、式中、Rは1から12個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖の炭化水素残基を表し、そしてx及びyは、独立的に1から3の整数である。これらヒドロキシカルボン酸の例には、クエン酸、リンゴ酸、乳酸及び酒石酸が含まれる。最も好ましいヒドロキシカルボン酸は、上記一般式中、 $x=2$ 及び $y=1$ である α 、 α -ジメチロールアルカン酸であり、例えば2,2-ジメチロールプロピオン酸及び2,2-ジメチロールブタン酸である。更に、ポリオールは、カルボン酸、スルホン酸又はホスホン酸をそのビルディングブロックの1つとして含有するポリエステルポリオール及び／又はポリカルボナートポリオール及び／又はポリエーテルポリオール及び／又はポリアクリルポリオールとすることができる。更に、化合物(A i i i)が、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はこれらからのランダム及びブロックコポリマー等の非イオン性鎖を含有することも可能である。この一例としては、ポリエトキシ化トリメチロールプロパン(YMER(登録商標)N120)が挙げられる。有利には、化合物(A i i i)は、化合物(A i i)とは異なる。

10

【0080】

ポリウレタンの製造に任意選択的に使用されるポリオール(A i v)及び(B i v)は、少なくとも400の数平均分子量を有する高分子量ポリオール、若しくは400ダルトン未満の分子量を有する低分子量ポリオール又はこれらの任意の組合せ若しくは混合物とすることができる。それらは、飽和又は不飽和とすることができる。典型的には、それらは、飽和ポリオールである。より具体的には、ポリオール(A i v)及び／又は(B i v)を使用する場合、(A i v)は好ましくは飽和ポリオールであり、一方(B i v)は飽和ポリオール及び／又は不飽和ポリオールとすることができる。多くの場合、化合物(B i v)も飽和ポリオールである。しかし、好ましい実施態様では、それらはポリオール(A i v)と同じである。

20

【0081】

高分子量ポリオールは、好ましくは、5,000ダルトンを超えない、より好ましくは1,000ダルトンを超えない数平均分子量を有する。

低分子量ポリオールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジートリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジ-ペンタエリスリトール、シクロヘキサジメタノール、1,4-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオール、1,3-及び1,4-シクロヘキサジオール、シクロオクタジオール、ノルボルナジオール、ピナジオール、デカリンジオール、過水素化ビスフェノールA及びアルキレンブリッジにより連結された2つのシクロヘキサノール単位を含む他の化合物が挙げられる。

30

【0082】

高分子量ポリオールの例としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカルボナートポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリシロキサンポリオール、及びこれらの(これらのうちいずれかの)組み合わせが挙げられる。

40

【0083】

特に好ましくは、ポリエステルポリオール、特にネオペンチルグリコール及びアジピン酸及び／又はイソフタル酸の重縮合から作成されたものである。

分枝を増加させるために、少なくとも3つのヒドロキシル基を有するポリオールを使用することができる。

【0084】

有利には、化合物(A i v)は、(A i i)から(A i i i)のいずれとも異なる。有

50

利には、化合物 (B i v) は、化合物 (B i i) とは異なる。

本発明の一実施態様では、化合物 (i v) は、ポリウレタン (A) 及び／又は (B) を調製するために使用する。本発明の別の実施態様では、化合物 (i v) は、ポリウレタン (A) 及び／又は (B) を調製するためには使用されない。

【0085】

ポリウレタンの調製に任意選択的に使用される化合物 (A v) 及び (B v) には、イソシアナート基と反応することができる少なくとも1つ、多くの場合は少なくとも2つの反応性基が含まれる。有利には、化合物 (A v) は、(A i i) から (A i v) のいずれとも異なる。有利には、化合物 (B v) は、化合物 (B i i) 及び (B i v) とは異なる。化合物 (A v) 及び (B v) は、ポリウレタンの分子量を増加させるために使用することができる。

10

【0086】

化合物 (v) は、典型的には、ポリオールではない。化合物 (v) には、好ましくは、1つ以上の活性アミノ基が含まれる。好適な化合物 (v) の例には、例えば、モノアミン及びジアミン、及び／又は一官能性又は二官能性アミノアルコールが含まれる。他の好ましい化合物 (v) は、1つ以上のメルカプト基、例えばメルカプトタン及び／又はメルカプトアルコールを含むものである。

【0087】

最も典型的には、化合物 (v) はポリアミンであり、多くの場合はジアミンである。好ましくは、60個まで、好ましくは12個までの炭素原子を有する水溶性の脂肪族、脂環式、芳香族若しくは複素環の第一級若しくは第二級ポリアミン、又はヒドラジンである。好ましくは、使用されるポリアミンは、平均2から4個、より好ましくは、2から3個の官能基を有する。好ましいポリアミンは、水よりもイソシアナート基に対して反応性が高いものであり、その理由はポリエステルウレタン (メタ) アクリラートの伸長は、任意選択的に水性媒体中で生じるからである。このような化合物 (v) の例には、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド、1, 2-エチレンジアミン、1, 2-プロパレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミン、メタキシリレンジアミン、ポリエチレンイミン (例えば、Nippon ShokubaiからのEpomin (登録商標))、ポリオキシエチレンアミン及びポリオキシプロピレンアミン (例えば、TexacoからのJeffamines (登録商標))、スルホアルキル化アミン (例えば、RaschigからのPolyeps (登録商標) 520) 並びにこれらの混合物が含まれる。エチレンジアミン及びメタキシレンジアミンが多くの場合好ましい。

20

30

【0088】

典型的に、メルカプトタンは、好ましくは平均2から4個、より好ましくは2から3個のメルカプト官能基を有する。例としては、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン (ArkemaからのDDMO)、エチレングリコールジメルカプトアセタート (SwanからのGDMA)、トリメチロールプロパントリメルカプトアセタート (SwanからのTTMA)、トリメチロールプロパントリ (3-メルカプトプロピオナート) (SwanからのTT-3-MP) が挙げられる。

40

【0089】

追加の官能基、特に反応性の付加的な官能基を有する化合物 (v) も、本発明の枠内で考えられる。アミノ (ポリアルコキシシラン) 化合物が特に好適である。他の好適な化合物は、メルカプト (ポリアルコキシシラン) である。ポリ (アルコキシシラン) 化合物とは、本発明では、少なくとも2つのアルコキシシラン基を含有する化合物を示すことを意味する。このカテゴリーに入る生成物は、N-エチルーアミノ-イソブチルトリメトキシシラン (Silquest (登録商標) A-link15)、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン (Silquest (登録商標) A-1100)、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (Silquest (登録商標) A-1110)、N (β-アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (Silquest (登録商標) A-11

50

20)、N(β-アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(Silquest(登録商標)A-2120)、ビス-(γ-トリメトキシシリルプロピル)アミン(Silquest(登録商標)A-1170)及び/又はN、N'-ビス(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(Silquest(登録商標)A-1130)である。メルカプト(ポリアルコキシシラン)の例としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(Silquest(登録商標)A-189)、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン(Sisib(登録商標)PC2310)、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン(Sisib(登録商標)PC2230)である。

【0090】

追加の官能基、特に非反応性の追加の官能基を有する化合物(v)もまた、本発明の枠内で考えられる。有益であるが非限定的な例として、これらの化合物は、有利にはフルオロアミンとすることができる。フルオロアミンの好適な例は、2, 2, 2-トリフルオロエチルアミンである。

【0091】

本発明の一実施態様では、ポリウレタン(A)及び/又は(B)を調製するために、化合物(v)を使用する。本発明の別の実施態様では、ポリウレタン(A)及び/又は(B)を調製するために、化合物(v)は使用されない。

【0092】

ポリウレタンの調製に任意選択的に使用される化合物(Avi)及び(Bvi)は、少なくとも1つのイソシアナート基、少なくとも1つのエポキシ基、少なくとも1つのアジリジン基、少なくとも1つのカルボジイミド基及び/又は少なくとも1つのオキセタン基を含有する化合物から典型的に選択される反応性求電子化合物である。少なくとも1つのイソシアナート基又はエポキシ基を含有する化合物が好ましい。求核化合物及び求電子化合物の両方を使用して本発明のポリウレタンを調製する場合、その際は、それらがポリマーではなく、互いに反応することを回避するために、好ましくは、連続的なステップで添加する。

【0093】

本発明の一実施態様では、化合物(vi)は、上記のようなポリイソシアナートである(化合物(i)を参照)。イソシアナート(vi)は、イソシアナート(i)と同じとすることができ、又はそれとは異ならせることができる。同じである場合、その際は、このイソシアナート(i)は、アロファナート形成を高めるために、更なる量にて、典型的にはより後のステップ(例えば第3ステップ)で添加される。好ましいイソシアナート(vi)は、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及び/又はメチレンビス[4-イソシアナートシクロヘキサン]である。あるいは、イソシアナートは、ジイソシアナート又はポリイソシアナートと、イソシアナートと反応することができる少なくとも1つの官能基を有する別の分子とが部分的に反応した生成物とすることができる。典型的には、非限定的に、この分子は本発明の生成物(ii)内に見出すことができる。例えば、追加的なイソシアナート基含有化合物を使用して、アロファナートの量、そしてその結果得られる分枝を増加させて、分子量を増加させ、そしてポリマー構造を改変することができる。

【0094】

本発明の同じ又は別の実施態様では、化合物(vi)は反応性であり、そしてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン及び/又はγ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等の少なくとも1種のポリ(アルコキシシラン)基を含有する化合物から選択される。これらの化合物(vi)において、ポリ(アルコキシシラン)基が、少なくとも1つのイソシアナート基、少なくとも1つのエポキシ基、少なくとも1つのアジリジン基、少なくとも1つのカルボジイミド基及び/又は少なくとも1つのオキセタン基に加え、存在する。このような化合物は、例えば他の官能基を導入するために使用するこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0095】

好適な化合物 (v i) の更に他の例としては、フッ素基を含有するものが挙げられる。

本発明の一実施態様では、化合物 (v i) は、ポリウレタン (A) 及び／又は (B) を調製するために使用する。本発明の別の実施態様では、化合物 (v i) は、ポリウレタン (A) 及び／又は (B) を調製するためには使用しない。

本発明の特定の実施態様では、ポリウレタン (A) には、ポリ (アルコキシシラン) 基が含有される。前記実施態様では、任意選択的なポリオール (A i v) 及び／又は (B i v) は、使用される場合、飽和ポリオールから及び／又は不飽和ポリオールから選択することができる。特に、ポリオール (A i v) は、存在する場合、その際には、飽和ポリオールから及び／又は不飽和ポリオールから選択することができるが、一般的に、それらは飽和ポリオールである。

10

【0096】

本発明の別の特定の実施態様では、アミノ (ポリアルコキシシラン) 化合物から選択される化合物 (v) が使用され、及び／又は少なくとも1つのポリ (アルコキシシラン) 基と更に少なくとも1つのイソシアナート基、少なくとも1つのエポキシ基、少なくとも1つのアジリジン基、少なくとも1つのカルボジイミド基及び／又は少なくとも1つのオキセタン基とを含有する化合物から選択される化合物 (v i) が使用される。この特定の実施態様では、任意選択的なポリオール (A i v) 及び／又は (B i v) は、存在する場合、飽和ポリオール及び／又は不飽和ポリオールとすることができる。

20

【0097】

ポリウレタン (A) がポリ (アルコキシシラン) 基を含有するこれらの特定の実施態様では、放射線硬化性組成物 (I) は、典型的に 23°C で少なくとも $1.10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の定常クリープ粘度 η_{30} を有する。

【0098】

任意選択的に、本発明のポリウレタン (A) 及び／又はポリウレタン (B) は、アロファナート、尿素及び／又はビウレット官能基から選択される少なくとも1つの官能基を含有することができる。ウレタンのアロファナートへの転化及び尿素のビウレットへの転化は、ポリマー分枝を生じさせ、その結果、分子量が増加し、そして得られる鎖の絡み合いによりポリマー流を減少させる。更に、分枝は、ポリマーの反応性官能基を増加させ、そして、それは、塗布される場合、効率的な熱硬化を促進する。

30

【0099】

一般に、本発明の放射線硬化性組成物 (I) には、(A)、(B) 及び (C) の全重量に対して、少なくとも10重量%の化合物 (A) が含まれる。一般に、この量は、少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも50重量%、最も好ましくは少なくとも60重量%である。一般に、この量は、多くとも97.5重量%、典型的には多くとも90重量%、好ましくは多くとも80重量%、最も好ましくは多くとも70重量%である。

【0100】

一般に、本発明の放射線硬化性組成物 (I) には、(A)、(B) 及び (C) の全重量に対して、少なくとも2.5重量%の化合物 (B) が含まれる。一般に、この量は、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも7.5重量%、最も好ましくは少なくとも10重量%である。より具体的には、この量は、少なくとも12重量%、好ましくは少なくとも15重量%、より好ましくは少なくとも18重量%である。一般に、この量は、多くとも50重量%、典型的には多くとも40重量%、好ましくは多くとも30重量%、最も好ましくは多くとも20重量%である。

40

【0101】

一般に、本発明の放射線硬化性組成物 (I) には、(A)、(B) 及び (C) の全重量に対して、0から40重量%の化合物 (C) が含まれる。一般に、この量は、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%、最も好ましくは少なくとも15重量%である。一般に、この量は、多くとも40重量%、典型的には多くとも35重量%、好ましく

50

は多くとも30重量%、最も好ましくは多くとも25重量%である。

【0102】

本発明の放射線硬化性組成物(I)の更なる成分は、有利には水である。

水の量は、典型的には、組成物の全重量に対して、50から75重量%の範囲である。より典型的には、この量は、50から65重量%、より具体的には50から60重量%である。

【0103】

典型的には、本発明の放射線硬化性組成物(I)は、1から8meq/g、好ましくは2から7meq/gの二重結合当量(固体1g当たりのエチレン二重結合のミリ当量の数)を特徴とする。より典型的には、二重結合当量は、3から6meq/g、及び好ましくは4から5meq/gである。

10

【0104】

典型的には、本発明の放射線硬化性組成物(I)中のウレタン基-NH-CO-O-の重量は、ポリマー組成物の全重量に対して、2.5から35重量%、より好ましくは5から30重量%、更により好ましくは10から25重量%、そして最も好ましくは15から20重量%である。

【0105】

典型的には、本発明の放射線硬化性組成物(I)中のアロファナート基-NH-CO-N-CO-O-の重量は、ポリマー組成物の全重量に対して、0から10重量%、より好ましくは0.25から7.5重量%、更により好ましくは0.5から5重量%、そして最も好ましくは1から2.5重量%である。

20

【0106】

本発明の組成物及び方法は、揮発性有機化合物含量(VOC)が低く、固形分が高く、粘度が低く、粒子サイズが小さく、コロイド安定性が優れておりそしてフィルム形成温度が低い分散液を提供することができる点で有利である。

典型的には、本発明の組成物は、以下のもののうち1つ以上のものを特徴とする：

- 30と50重量%の間、好ましくは40と50重量%の間の固形分、
- 20と1,000mPa.sの間のブルックフィールド粘度、
- 5と9の間のpH、
- 20と200nmの間の平均粒子サイズ、
- 10℃未満の最低フィルム形成温度、
- 60℃で10日を超えるコロイド安定性。

30

【0107】

本発明の組成物は、一般に、硬化前の粘着性が低いことを特徴とする。

本発明の組成物により、放射線硬化後、優れた光沢及び写像性(DOI)が得られると同時に、水、溶剤及び汚れに対する優れた耐薬品性、スクラッチ及び摩耗に対する優れた機械的耐性を示すコーティングを得ることができる。特性の良好なバランスは、光沢及び写像性(DOI)に悪影響を及ぼすことと、塗布の丈夫さを制御するためにポリマー流を低下させることとの拮抗的な作用に関係する。

【0108】

40

更に、これらのコーティングは、多孔性及び非多孔性の基体上への良好な接着性を示す。本発明の組成物は、優れたミラー効果を有する、木製家具へのコーティング及びプラスチックコーティングを作成するのに特に適している。より具体的には、本発明は、特に木材及びプラスチックの基体上に、高光沢コーティングを作成するための方法及び組成物の使用に関する。

【0109】

本発明の放射線硬化性組成物(I)は、多くの最終的な用途において使用することができる。それらは、例えば、木材、プラスチック、ガラス、繊維、皮革、金属及びコンクリート用のコーティングに使用するのに非常に適している。本発明の組成物は、インク(インクジェットを含む)及びオーバープリントワニス、接着剤並びにコーティングを作成す

50

るのに適している。更に、本発明の組成物は、任意選択的に、同じ又は別の化学的性質を有する他のコーティングで予め被覆された、上記基体から作成された三次元の物体をコーティングするのに適している。

本発明の別の実施態様では、ポリマー組成物（I）は、水に分散されず、単独で、有機溶媒における溶液で及び／又は（ポリアクリレート）反応性希釈剤との組合せで使用される。それらは同様にポリメタクリレート反応性希釈剤との組合せで使用する事ができるが、ポリアクリレート反応性希釈剤が好ましい。

【0110】

従って、本発明は、インク（インクジェットを含む）、ワニス、接着剤又はコーティングを作成するための本発明の組成物の使用、及び上記組成物を使用して、インク（インクジェットを含む）、ワニス、接着剤又はコーティングを作成する方法に関する。更に、本発明は、本発明の放射線硬化性組成物（I）で物品を被覆するステップを含む、被覆された物品を調製するための方法に関する。

【0111】

更に、本発明の放射線硬化性組成物（I）は、ポリウレタン（A）、ポリウレタン（B）及び／又はエチレン性不飽和化合物（C）中に、並びにオリゴマー及びポリマーを含む外部的な化合物中に存在する反応性官能基の存在により、追加的な架橋反応を行うことができる。好適な反応性官能基には、アミン、（ブロックされた）イソシアナート、アジリジン、カルボジイミド、アルコキシシラン、アセトアセトキシ、カルボニル、エポキシ及びオキセタン基が含まれる。好適な外部架橋剤としては、（ブロックされた）ポリイソシアナート、ポリアジリジン、ポリカルボジイミド、炭酸ジルコニウムアンモニウム等の金属塩、ポリエポキシド及びポリアルコキシシランが挙げられる。この場合、ポリマー組成物（I）は、熱硬化を行うことができ、そして異なる熱誘発及び放射線誘発の機構によるポリマー硬化能に関連して、「二重硬化」と称される。要求される被覆力、高い光沢及び写像性を依然として発揮しつつ、ポリマー流を制御するために、ポリマーの予備的な熱自己硬化を、室温から中程度の温度で起こすことができるので、二重硬化は多くの場合に有益である。

【0112】

一方は架橋性官能基を含有し、そして他方はそれを含まないという、2つの特徴的なポリマーを含有するポリマー組成物（I）を有することは、多くの場合更により有益である。この状況では、半相互侵入網目構造（semi-interpenetrated network）を形成し、自由な動きを有するポリマーを閉じ込める、ポリマーの一部分のみの熱架橋により、ポリマー全体の流れを限定し且つ制御することが可能である。更に、架橋された網目構造は、塗布に適した時間枠を経過して形成される場合があり、それは、フィルム形成直後に流れが最も高くなり（光沢及び写像性の形成）、そして、それは、時間と共に徐々に低下する（流れの制御）ことを意味する。この実施態様におけるポリマー材料の熱硬化は、グラフト化ポリ（アルコキシシラン）官能基によって確実になされることができ、これは、中性からアルカリ性の水系分散液に対して安定で且つ相溶性があり、そして周囲又は中程度の架橋温度で有効であることが知られている。通常、このようなポリマー組成物は、適切な連続したプロセスのステップを使用することによって、達成することが可能である。この実施態様では、本発明の最終的な分散液は、有利に、非常に良好なコロイド安定性及び長い貯蔵寿命を有する一成分二重硬化組成物である。

【0113】

この実施態様の二重硬化性組成物は、熱硬化の結果としてフィルム形成後に得られる不溶性分画（ゲル含量）を特徴とする。それはゲル試験によって特徴付けることができる。

【0114】

典型的には、この実施態様の放射線硬化性組成物（I）は、5重量%を超える不溶性分画（ゲル含量）を特徴とし、それは水性放射線硬化性組成物（I）を23℃で4時間、そして80℃で2時間乾燥させ、続いて23℃のテトラヒドロフランに24時間浸漬し、そしてゲル化組成物（I）を110℃で1時間乾燥させた後、重量測定により測定される。

【0115】

本発明では、ゲル含量は以下の方法を使用して測定した。

金属製の吊下げフックを備えた200ミクロンメッシュ（15×45mm）の金属製トレイの、3つの洗浄され且つアセトンで脱脂されたピースの1組について、分析用天秤Mettler（商標）AE163を用いて秤量し、そしてポリウレタン分散液に浸漬する。その後、湿潤トレイを対流オープン中で、23℃で4時間、そして80℃で2時間乾燥させ、続いて室温に冷却する。トレイの初期重量を乾燥した被覆トレイの重量と比べることにより、乾燥したポリウレタン組成物の初期重量W1（グラム）を決定するために、被覆トレイを秤量する。その後、乾燥被覆ピースを、23℃のテトラヒドロフランを満たしたガラス管に24時間浸漬する。その後、最終的に存在する膨潤したポリウレタン組成物の残留物がガラス管の壁に接触しないように注意しながら、トレイを注意深く水から取り出し、そして15分間排水する。その後、最終的なポリウレタン組成物の残留物を保持しているトレイを、オープン中で110℃にて1時間乾燥する。トレイの初期重量をトレイ上の乾燥ポリウレタン組成物の残留物の重量と比べることにより、不溶性物質の重量W2（グラム）を得るために、それらを再び秤量する。不溶性ポリマー含量（ゲル）は、元の重量W1と比較した不溶性物質重量W2のパーセントとして表される。3つの測定値の平均値を報告する。

10

【0116】

本発明の更に別の態様は、本発明の放射線硬化性組成物で部分的又は全体的に被覆、印刷又は処理された物品又は基体に関する。

20

【0117】

本発明の放射線硬化性組成物（I）は、好ましくは、一般に光開始剤の存在下で、200nmと440nmの間の紫（外）線（LED光源によって放射される光を含む）を用いる照射によって硬化される。それらは、電子線照射によっても硬化することができるので、光開始剤を含まない組成物の使用が可能になる。本発明の組成物により、極めて迅速な硬化が得られる。

【0118】

本発明の生成物は、浸漬、ブラシ、カーテン、スプレー、ローラー、ヘリオグラフィア、（回転）スクリーン、フレキソ印刷、リソグラフィ及びインクジェットを含むデジタル印刷技術を含む任意の好適な方法によって塗布することができる。多くの場合、スプレー塗布が好ましい。

30

本発明の生成物は、種々の基体上のベースコート及び／又はトップコートとして使用することができる。

【0119】

以下の実施例は、本発明を限定することなく説明する。

【実施例】

【0120】

[実施例1：本発明の組成物（I）の調製]

（空気入口、機械的攪拌機、熱電対、蒸気凝縮器及び滴下漏斗を備えた）5リットルの二重壁ガラス反応器に、123.63gのヘキサメチレンジイソシアナート（Desmodur（登録商標）H）、0.33gのtert-ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）及び0.22gのビスマスネオデカノアート（Bicat（登録商標）8108M）を穏やかに攪拌（80rpm）しながら添加する。その後、空気散布下で30℃の温度に加熱する。反応温度を55℃未満に維持するために、滴下漏斗から反応器中に約2時間をかけて283.30gのグリセロールトリプロポキシラートージアクリラート（IOH=155mg KOH/g）を添加することにより、反応を開始させる。イソシアナート官能基とヒドロキシル官能基との間の反応化学量論は53%である。反応物を完全に添加した後、残留イソシアナート含量が理論値の1.69meq/gに達するまで、反応混合物を55℃で1時間未満の間、更に加熱する。その後、36.48gのジメチロールプロピオン酸を、粉末として反応混合物中に添加する。反応温度を、80℃の第1のプラトーまで上げ、そして

40

50

その後、温度を、100℃の第2のプラトーまで徐々に上げ、それを、残留イソシアナート含量が理論値の0.33 meq/gに達するまで維持する。その後、残留イソシアナート含量が0.05 meq/g以下に低下するまで、反応は更に起こる。カルボン酸基の中和は、高温のポリマー中に19.67gの水酸化ナトリウム水溶液（31重量%）を添加することにより、95℃にて達成され、その後直ちに、反応器を75℃に冷却する。周囲温度の536.51gの脱塩水を、より高いせん断攪拌（180 rpm）下で30分間かけて反応器に添加する。その後、転相後に得られたポリマー分散液を室温に冷却し、そして1 μmのフィルターバッグを通過させることにより乾燥させる（drummed off）。生成物は44.8%の固形分（2時間120℃）；363 mPa・Sの粘度（Bkf、50 rpm）6.6のpH；47 nmの平均粒子サイズ（DLS）；最低フィルム形成温度<0℃；コロイド安定性（60℃）>10日を示す。

10

【0121】

水性ポリマー分散液の「平均粒子サイズ」は、Coulter（登録商標）Delsa Nano装置を使用してDynamic Light Scatteringを用いて測定した。

【0122】

「コロイド安定性」は、60℃のオープン中に置かれた20gのサンプルについてデカンテーション及び／又は相分離を観察することにより、Turbiscan（登録商標）装置を使用してMultiple Light Scattering（Formula c t i o n（F o r m u l a t i o n））を用いて評価した。標準試験を行った後、分散液／エマルジョンを、沈降又は他の変化、例えば平均粒子サイズ又はpHについて視覚的に検査する。

20

【0123】

[配合例]

その後、本発明の組成物を、2%の光開始剤（Esacure HB）を用いて配合し、そして、粘度を、最大で2%までの、増粘剤Additol V X W 6 3 6 0：水（1：1）を使用して、500 mPa.s（Brookfield）に調整した。配合物を、試験方法に応じて種々の基体上に塗布した。

【0124】

試験結果を、以下の表1に要約する。

30

【表 1】

表1:コーティングの性能

	実施例1
クリープ η_{30} (Pa.s)	$1.9 \cdot 10^5$
硬化前の粘着性 (Leneta(登録商標)) (0-5)	2-3
水分除去 (PVC) (1-5)	2-3
溶解性 (1-5) (ガラス) (24 時間)	2-3
光沢 60° (GU) (ABS)	87.1
光沢 20° (GU) (ABS)	84.3
DOI (%) (ABS)	98.7
Log ヘイズ (ABS)	2.4
ミラー & 被覆力 (PVC) (1-5)	5
黄変 (Leneta(登録商標)) (Δb 値)	1.4
汚れ、コーヒー (Leneta(登録商標))(1-5)	2
汚れ、アンモニア (Leneta(登録商標)) (1-5)	5
振り子硬度 (ガラス) (秒)	337

10

20

本発明全体及び実施例の項に、以下の試験方法を使用した：

【0125】

[粘着性]：粘着性は、コーティング基体上に指を静かに押し当て、そして得られた即時接着の知覚を判断することによって、定性的に評価することができる。指粘着性試験は、1 から 5 の尺度で報告することができ、1 = 湿潤 — 2 = 非常に粘着性 — 3 = 粘着性 — 4 = 僅かに粘着性 — 5 = 非粘着性である。本発明のコーティングは、有利には 2 から 5、好ましくは 3 から 4、最も好ましくは 4 の粘着性値内に位置する。

30

【0126】

[汚れ&薬品耐性]：この方法には、非多孔質基体（白色不透明チャート、Leneta（登録商標））に塗布した 50μ の湿潤コーティングの汚れ&薬品耐性が含まれる。コーティングを、 50°C で 5 分間乾燥させた後、 80 W/cm の UV ランプ (Hg) 下で 5 m/分 にて硬化させた。耐性は、コーティングの硬化の約 24 時間に、試験物質で飽和したガラスマイクロファイバーフィルターをコーティング上に置き、プラスチックキャップで 16 時間覆うことにより評価する。使用した試験物質は、マスタード、コーヒー（水中 4 % のネスカフェ (Nescafe)）、エオシン、イソベタジン、エタノール（50 % 水溶液）及びアンモニア（10 % 水溶液）である。その後、汚れを、水で飽和した布を使用して、数回擦り洗いを。黒いマーカーの汚れを、黒いマーカー（アルコールタイプ、Artline N-70）を用いて作成し、そしてイソプロパノールで飽和した布を使用して、室温で 5 分後に洗浄する。残りの汚れは、1 から 5 の尺度を使用して視覚的に評価する：5 = 汚れなし；4 = 非常に薄い汚れ；3 = 中程度の汚れ；2 = 強度の汚れ；1 = 高強度の汚れである。高い値（5）では、あらゆる家庭製品のこぼれに対して最良の保護を提供することが期待される。

40

【0127】

[ミラー効果と被覆力]：この方法は、以下の条件で作成されたコーティング上の反射像

50

の品質を視覚的に判断する：120 μ の湿潤層を、灰色の微細構造の3 mmのPVC基体上にラクル (racle) を用いて塗布する。水をコーティングから40 $^{\circ}\text{C}$ で20分間蒸発させた。続いて、コーティングを、規定のコンベヤ速度：1 $\times$ 5 m / 分で80ワットHgランプからのUV放射線に曝露した。この評価は、1から5の尺度に基づいており、5 = 最高品質の反射であり、コーティングが基体の構造を隠すことができることを意味する。反射像を重要な特徴とする用途には高い値が必要である。

【0128】

[水分除去]：水分除去は、以下の条件で作成された非着色コーティングの48時間後の視覚的態様を観察することによって評価した：200 μ の湿潤層を灰色のPVCの3 mmシート上にドクターブレードを用いて塗布した。水分をコーティングから40 $^{\circ}\text{C}$ で6分間蒸発させた。続いて、コーティングを、規定のコンベヤ速度：1 $\times$ 5 m / 分で80ワットHgランプからのUV照射に曝露した。評価は、5から0の尺度にあり、5は透明なコーティング（非常に良好な水分除去特性）を表し、そして0は白色の不透明なコーティング（非常に悪い水分除去特性）を表す。使用された評価によれば、1は白色ゾーンのある高度の曇り (hazy) / 灰色を表し、2は高度の曇り / 灰色を表し、3は曇り / 灰色を表し、4は軽度の曇り / 明るい灰色を表し、そして5は透明を表す。

【0129】

[黄変 (Δb)]：黄変 (Δb) は、Braive Instruments（登録商標）Supercolor比色計を用いて測定し、色差を、ASTM法D2244-11に記載されているように計算する。50 μ の湿潤コーティングを、非多孔質基体（白色Leneta（登録商標）紙）に塗布する。コーティングを50 $^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥させ、そしてその後、80 W / cmのUVランプ (Hg) で5 m / 分にて硬化させた。コーティング上 (Lb) 上及びLenetaの非被覆部分 (Ls) 上の黄色を、架橋の1時間後に測定する。 Δb は、LbとLsの間の差である。

【0130】

[光学特性]：光沢 (60 $^{\circ}$ 及び20 $^{\circ}$ の角度)、写像性 (DOI) 及びヘイズ (haze) をRhopoint（登録商標）IQ集積装置を使用して測定した。これらの値を、以下の条件で調製したコーティングについて測定した：コーティングは、バーコーターを用いて黒色ABS上に厚さ120 μ (湿潤) で作成し、40 $^{\circ}\text{C}$ で20分間乾燥し、80 W Hg UVランプを用いて5 m / 分にて硬化させた。光沢を、ISO 2813規格に準拠して測定し、そして曇りを、ISO DIS 13803規格に準拠して測定する。

【0131】

[接着性]：この方法には、所定の厚さにて所定の基体上に塗布され、そして硬化されたコーティングの接着性が含まれる。約1 cmの5つのカットを約1 mmの間隔でコーティングにナイフを使用して作成し、その後、5つの類似のカットを横方向に作成する。接着性を、粘着テープを使用して、クロスカットしたコーティング上にしっかりと押し付け、そして急速に除去して測定し；接着損失によるコーティングのクロスカット表面積の損失を、1から5の尺度で表し、5 = 最良とする。高い接着性 (5) が、コーティングと基体との間の強い永久的な結合を確実にするのに必要である。

【0132】

[硬度]：この方法には、ガラス上に120 μ 湿潤で塗布し、40 $^{\circ}\text{C}$ で20分間乾燥し、そして80 W Hg UVランプを用いて5 m / 分にて硬化したコーティングの表面硬度が含まれる。被覆したサンプルを、24時間、空調した部屋 (20 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度50%) で安定化し、そして振り子硬度 (Persoz) を、表面の3箇所にて数秒で測定する。平均値を計算して、そして報告する。

【0133】

[溶解性]：溶解性は、ガラスプラート上に90 μ 湿潤で塗布し、そして40 $^{\circ}\text{C}$ で20分間乾燥したコーティングについて評価する。コーティングを乾燥した5分後、1時間後、及び24時間後に、水滴をコーティング上に注ぐ。溶解性は、表面を指で擦ることにより評価し、そして1から5の尺度で評価する。5 = 乾燥コーティングは水で容易に溶解する

10

20

30

40

50

、4＝乾燥コーティングは水で溶解する、3＝乾燥コーティングは水で溶解し、不溶性ピールを生じる、2＝乾燥コーティングは水でほとんど溶解しない、1＝乾燥コーティングは水で溶解しない。

【0134】

[スチールウールスクラッチ耐性]：この方法には、黒いLeneta（登録商標）上に120 μ 湿潤で塗布し、40℃で20分間乾燥し、そして5m／分にて80W／cm²Hg UVランプ下で硬化したコーティングのスクラッチ耐性が含まれる。被覆したサンプルを、24時間の間、空調した部屋（20℃、湿度50％）で安定化する。スクラッチは、室温でリニアTaber研磨機を使用して、500gの荷重をかけたスチールウールのref. 00を使用し、そして10回の二重摩擦（20r／分）を適用して評価する。コーティングのスクラッチ損失を、0から5の尺度（5＝目視できるスクラッチはない）を使用して視覚的に評価する。

10

【0135】

実施例3

機械的攪拌機、熱電対、蒸気凝縮器及び滴下漏斗を備えた二重壁ガラス反応器に、26.5gのヘキサメチレンジイソシアナート及び0.04gのビスマスネオデカノアートを入れる。滴下漏斗に、57.8gのグリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを入れ、この反応物の量を、NCO基に対するOH基の当量比が52％になるように、測定されたヒドロキシル価（mg KOH／g）に基づいて計算する。反応器を、空気散布下で攪拌し、そして反応器の設定温度を50℃に固定する。添加を約2.5時間で行い、そして発熱反応により反応器の温度が52℃を超えないように速度を制御する。その後、測定したイソシアナート値（meq／g）が上記の化学量論から計算した目標レベルに達するまで、反応を50℃で完了させる。その後、7.82gのジメチロールプロピオン酸を、0.07gのブチル化ヒドロキシトルエンと共に反応器に入れ、そして100℃に加熱する。イソシアナート値が0.10meq／g未満に下がるか、又は30分で0.02meq／gの最大減少によって規定されるプラトーに達するまで、その温度で反応を続ける。反応混合物を、95℃に冷却し、そして4.00gの31％水酸化ナトリウム水溶液を、反応器に添加し、そして完全に均質になるまで攪拌する。反応器温度を75℃に冷却し、そして攪拌速度を180rpmに上げ、同時に107.20gの脱塩水を約30分で反応器に添加して、転相及び安定なポリマーコロイドの形成を進行させる。完全に均質化した後、反応器を30℃に冷却し、そしてその後、1ミクロンのふるいでろ過ステップを行って乾燥させる（drummed off）。最終的な分散液は、43.1％の固形分、282mPa.sの粘度、6.7のpH、61nmの平均粒子サイズ及び最低フィルム形成温度<0℃を有する。生成物のコロイド安定性は、60℃で48日を超える。

20

30

比較例1A、1B、2A及び実施例3から13を、同じ方法に従って調製し、そして使用した試薬の種類及び量を表2に要約する。比較例2Bは、米国特許第2009270581号の実施例1の処方に従って調製する。分散液の特性を表3に示す。

【0136】

比較例1A

比較例1Aは、実施例3の処方に従って調製する。アクリラート反応物（化合物（ii））の混合物は、トリメチロールプロパントリプロポキシラートージアクリラート、Cardura（登録商標）E10Pモノアクリラート及びヒドロキシプロピルアクリラートから50％の当量化学量論OH／NCOで構成される。水酸化ナトリウム溶液で中和する前に、トリメチロールプロパントリアクリラートをポリマーに添加する。触媒としてビスマスネオデカノアートの代わりに、ジブチルスズジラウラートを幾らかのトリエチルアミンと共に使用する。

40

【0137】

比較例1B

比較例1Bを、実施例3の処方に従って調製する。アクリラート反応物（化合物（ii））の混合物は、グリセロールトリプロポキシラートージアクリラート、Cardur

50

a (登録商標) E 1 0 Pモノアクリラート及びヒドロキシプロピルアクリラートから50%の当量化学量論OH/NC Oで構成される。ビスマスネオデカノアートの代わりに、ビスマスオクタートを使用する。幾らかのA c t i c i d e (登録商標) M B Sを、殺生物剤として分散液に添加する。

【0138】

比較例2A

比較例2Aを、実施例3の処方に従って調製する。グリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを、50%の当量化学量論OH/NC Oが得られるような量で使用する。

【0139】

10

比較例2B

比較例2Bを、米国特許第2009270581号の実施例1の処方に従って調製する。

【0140】

実施例4

実施例4を、実施例3の処方に従って調製する。グリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを、55%の当量化学量論OH/NC Oが得られるような量で使用する。

【0141】

実施例5

20

実施例5を、実施例3の処方に従って調製する。次に、ヘキサメチレンジイソシアナートとイソホロンジイソシアナートとの混合物を使用し、そしてグリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを、55%の当量化学量論OH/NC Oが得られるような量で使用する。

【0142】

実施例6

実施例6を、実施例3の処方に従って調製する。トリメチロールプロパントリプロポキシラートージアクリラートを、52%の当量化学量論OH/NC Oが得られるような量で使用する。

【0143】

30

実施例7

実施例7を、実施例3の処方に従って調製する。グリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを、55%の当量化学量論OH/NC Oが得られるような量で使用するが、水酸化ナトリウム溶液の代わりに、トリエチルアミンにより確実に中和する。

【0144】

実施例8

実施例8を、実施例3の処方に従って調製する。グリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを、55%の当量の化学量論OH/NC Oが得られるような量で、幾らかのトリメチロールプロパンと組み合わせて使用する。

【0145】

40

実施例9

実施例9を、実施例3の処方に従って調製する。グリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを、52%の当量化学量論OH/NC Oが得られるような量で使用する。幾らかのプロピレンジアミンを、遊離イソシアナートとの反応及び尿素の形成後にポリマーを伸長させるために使用する。

【0146】

実施例10

実施例10を、実施例3の処方に従って調製する。グリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを、55%の当量化学量論OH/NC Oが得られるような量で使用する。残りのイソシアナートがアロファナートに消費される前で、ジメチロールプロピオン

50

酸との反応の完了後に、Silquest（登録商標）A1100アミノトリエトキシシロキサンを反応物として導入する。

【0147】

実施例 1 1

実施例 1 1 を、実施例 3 の処方に従って調製する。グリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを、55%の当量化学量論OH/NC Oが得られるような量で使用する。追加的なヘキサメチレンジイソシアナートを、ジメチロールプロピオン酸との反応の完了後に反応物として導入し、そしてアロファナートに更に消費される。

【0148】

実施例 1 2

実施例 1 2 を、実施例 3 の処方に従って調製する。グリセロールトリプロポキシラートージアクリラートを、52%の当量化学量論OH/NC Oが得られるような量で使用する。Silquest（登録商標）A-Link 35 イソシアナートトリメトキシシランを、ジメチロールプロピオン酸との反応の完了後に反応物として導入し、そしてアロファナートに更に消費される。

【0149】

実施例 1 3

実施例 1 3 を、実施例 3 の処方に従って調製する。最終的なポリマー分散液を、Coat osil（登録商標）MP 200 オリゴマーポリ（エポキシ）（メトキシ）シロキサンを用いて配合する。

比較例 1 A、1 B、2 A、2 B 及び実施例 3-1 3 の配合を、実施例 1 の配合に従って作成する。

性能測定値を表 4 及び表 5 に示す。

実施例 1 及び 3-1 3 から、クリープ値と光学特性（DOI；ミラー及び被覆力）との間の特性の良好なバランスが示される。

比較例 1 A では、（良好な光学特性及び耐性にもかかわらず、）クリープ値が非常に低い。

比較例 1 B から、本発明の組成物と比べた場合、光学特性、水分除去、硬度及びスチールウールスクラッチ耐性が劣っていることが示される。

比較例 2 A では、（クリープ値及び耐性が良好であるにもかかわらず、）光学特性が不足している。

比較例 2 B では、（クリープ値及び耐性が良好であるにもかかわらず、）光学特性及び水分除去が悪い。

10

20

30

【表 2】

表2：生成物の組成

	比較例1A	比較例1B	比較例2A	比較例2B	米国特許第2009270581号の発明1										実施例13
ヘキサメチレンジイソシアナート	1000.1	1083.8	641.7		26.5	26.5	193.8	258.1	297.2	290.5	348.5	217.7	261.3	61.8	26.5
ヘキサメチレンジイソシアナート													12.5		
イソホロンジイソシアナート	-	-	-		-	-	64.0	-	-	-	-	-	-	-	-
グリセロール(OP)3ジアクリラート	-	-	1386.8		57.8	61.0	523.4	-	642.1	627.7	755.1	470.4	564.5	138.5	57.8
TMP(OP)3ジアクリラート	1778.1	1920.8	-		-	-	-	668.4	-	-	-	-	-	-	-
Cardura(登録商標) E10P, モノアクリラート	504.9	548.6	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ヒドロキシプロピルアクリラート	21.2	22.8	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
トリメチロールプロパントリアクリラート	1001.6	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
トリメチロールプロパンジメチロールプロピオン酸	311.2	347.3	189.4		7.8	7.8	68.9	76.2	87.7	85.7	99.1	61.9	74.3	18.3	7.8
DBTL	1.27	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ビスマスオクトアート	-	1.96	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ビスマスネオデカノアート	-	-	0.99		0.04	0.04	0.34	0.45	0.46	0.41	0.48	0.30	0.36	0.09	0.04
ブチル化ヒドロキシトルエン	1.81	3.73	0.66		0.07	0.07	0.64	0.75	0.31	0.77	0.90	0.57	0.67	0.16	0.07
プロピレンジアミン	-	-	-		-	-	-	-	-	-	15.1	-	-	-	-
Silquest(登録商標) A1110	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	11.2	-	-	-
Silquest(登録商標) ALink 35	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.4	-
水酸化ナトリウム (31%)	148.6	187.4	102.1		4.00	4.00	37.1	40.3	-	46.2	53.4	33.4	40.0	9.7	4.0
トリエチルアミン	10.8	-	-		-	-	-	-	37.0	-	-	-	-	-	-
水	5705	5873.8	2680.9		107.2	107.2	1045	1224	1283	1237	2762	936	1118	278	107.2
Coatosil(登録商標) MP200	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.03
Acticide(登録商標) MBS	-	9.89	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

10

20

30

40

50

【表 3】

表3:分散液の特性

	比較例1A	比較例1B	比較例2A	比較例2B	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
OH/NCO の比, %	50	50	50	N/A	52	55	55	52	55	55	52	55	55	52	52
固形分 (%)	44.6	38.9	44.7	40.0	43.1	45.2	44.6	44.8	44.8	44.8	30.3	44.8	44.7	44.7	44.6
粘度 (mPa.s)	50	41	81	31	282	91	352	149	271	237	19	158	533	189	207
pH	6.5	6.6	6.8	7.7	6.7	6.6	6.7	6.7	6.8	6.7	7.0	6.7	6.6	6.7	6.6
粒子サイズ (nm)	125	87	77	74	61	85	48	61	68	76	68	100	53	50	67
MFFT (°C)	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0
安定性 60°C (日)	>10	>10	>10	>10	>48	>20	>10	>10	>10	>10	3	>10	>10	>10	1

10

20

30

40

50

【表 4】

表4.:性能の測定

	比較例1A	比較例1B	比較例2A	比較例2B	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
クリープ η_{30} (Pa.s)	$3.9 \cdot 10^2$	$3.3 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^4$	$3.5 \cdot 10^4$	$9.6 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^6$	$6.0 \cdot 10^5$	$>1.0 \cdot 10^9$
粘性 b/c (Leneta(登録商標)) (0-5)	0	2	2-3	4-5	2-3	2	2-3	2-3	2	1	2	2	2	2	2-3
DOI (%) (ABS)	97.9	92	92.6	86.5	99.0	99.2	98.0	98.8	97.2	98.5	98.3	98.4	99.0	98.8	98.4
ミラー & 被覆力 (PVC) (1-5)	5	1	1-2	0	3	4	3	3	4	5	2	3-4	4	2	4

10

20

30

40

50

【表 5】

表5:性能の測定

	比較例1A	比較例1B	比較例2A	比較例2B	実施例3
水分除去 (PVC) (0-5)	2	0-1	2	0	2
溶解性 (1-5) (ガラス) (24 時間)	4	5	4	3	4
汚れ, 10% アンモニア (Leneta(登録商標)) (1-5)	5	4	4	5	4.5
振り子硬度 (ガラス) (秒)	262	179	292	264	289
スチールウールスクラッチ 耐性 (PVC) (0-5)	1	0	2	4-5	2

フロントページの続き

審査官 大久保 智之

- (56)参考文献 特表2011-523674 (JP, A)
特開2014-196418 (JP, A)
特表2009-533504 (JP, A)
特開平09-279017 (JP, A)
特表2011-527361 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 283/01
C08F 290/00-290/14
C08F 299/00-299/08