

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 19 年 4 月 26 日 (2007.4.26)

【公開番号】特開 2000-154230 (P2000-154230A)

【公開日】平成 12 年 6 月 6 日 (2000.6.6)

【出願番号】特願 平 11-328229

【国際特許分類】

C 0 8 G 18/79 (2006.01)

C 0 8 G 18/67 (2006.01)

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 175/16 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 18/79 A

C 0 8 G 18/67

C 0 9 D 5/00 Z

C 0 9 D 175/16

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 11 月 14 日 (2006.11.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

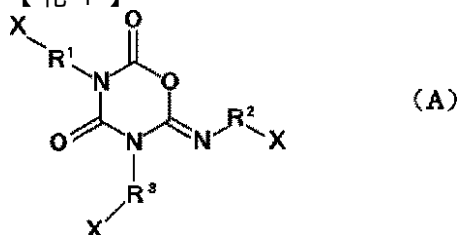
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高エネルギー照射により硬化しうるウレタンアクリレートにおいて、ウレタンアクリレートは

(a) ポリイソシアネート成分 (a) のモル数に対し 20 ~ 100 モル % の式 A :

【化 1】



〔式中、

R^1 、 R^2 および R^3 は同一もしくは異なるものであって直鎖もしくは分枝鎖の $C_4 \sim C_{20}$ (シクロ) アルキル基を示し、

X は同一もしくは異なるものであってイソシアネート基もしくはイソシアネート基含有基を示し、これらの基はさらにイミノオキサジアジンジオン、イソシアヌレート、ウレトジオン、ウレタン、アロファネート、ピウレットもしくはオキサジアジントリオン基をも含み、 R^1 、 R^2 および R^3 は窒素原子に結合する]

に対応するイミノオキサジアジンジオン基含有ポリイソシアネートトリマーを含有するポリイソシアネート成分と、

(b) (メタ)アクリル酸の一塩基性かつヒドロキシ官能性の直鎖もしくは分枝鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルエステル の少なくとも 1 種 を含むアルコール成分との反応生成物であることを特徴とするウレタンアクリレート。

【請求項 2】 R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも 1 部が 1,6-ヘキサメチレン基である請求項 1 に記載のウレタンアクリレート。

【請求項 3】 高エネルギー照射の作用下で硬化しうる、請求項 1 に記載のウレタンアクリレートからなる結合剤を有する被覆組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

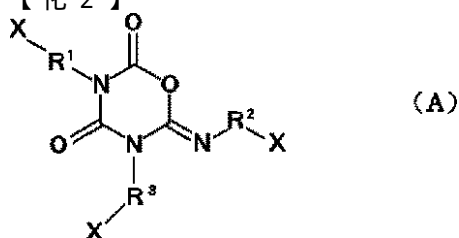
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は高エネルギー照射により硬化しうるウレタンアクリレートに関するものであり、ウレタンアクリレートは

(a) ポリイソシアネート成分(a)のモル数に対し20～100モル%の式A：

【化 2】



〔式中、

R^1 、 R^2 および R^3 は同一もしくは異なるものであって直鎖もしくは分枝鎖の $C_4 \sim C_{20}$ (シクロ) アルキル基を示し、

X は同一もしくは異なるものであってイソシアネート基もしくはイソシアネート基含有基を示し、これらの基はさらにイミノオキサジアジンジオン、イソシアヌレート、ウレトジオン、ウレタン、アロファネート、ピウレットもしくはオキサジアジントリオン基をも含み、 R^1 、 R^2 および R^3 は窒素原子に結合する]

に対応するイミノオキサジアジンジオン基含有ポリイソシアネートトリマーを含有するポリイソシアネート成分と、

(b) (メタ)アクリル酸の一塩基性かつヒドロキシ官能性の直鎖もしくは分枝鎖 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルエステル少なくとも1種を含むアルコール成分と

の反応生成物であることを特徴とする。

さらに本発明は、高エネルギー照射により硬化しうる被覆組成物の結合剤成分としてのウレタンアクリレートの使用にも関するものである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明によるウレタンアクリレートの製造につき使用される式AのイソシアネートトリマーはEP-A798,299号(米国特許第5,914,383号、ここに参考のため引用する)またはドイツ特許出願DE-A19734048.2号(係属米国特許出願第09/126,303号、参考のためここに引用する)から公知である。好適に使用されるイソシアネートトリマーは、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン(H_{12} XDI)もしくはイソホロンジイソシアネート(IPDI)の部分オリゴマー化により製造されるものである。オリゴマー化すべきジイソシアネート出発物質を部分オリゴマー化の後に反応生成物から完全分離するかどうかは重要でない。

本発明によるウレタンアクリレートの製造に好適に使用される式のイソシアネートトリ

マ-は23 にて300～3000 mPa・s、好ましくは500～2000 mPa・s、より好ましくは500～1500 mPa・s、特に好ましくは1000～1500 mPa・sの粘度と、好ましくは15～30重量%、より好ましくは20～25重量%のNCO含有量と、5.0重量%未満、好ましくは1.0重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満の未反応出発ジイソシアネートの含有量とを有するものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

アルコール成分(b)は、(メタ)アクリル酸の一塩基性かつヒドロキシ官能性エステルの1種もしくはそれ以上から選択される。後者はアクリル酸のエステルおよびメタクリル酸のエステルの両者を包含すると理解すべきである。その例は、アクリル酸もしくはメタクリル酸を二価アルコールと反応させて得られるヒドロキシ基含有エステル、たとえば2-ヒドロキシエチル、2-もしくは3-ヒドロキシプロピルまたは2-、3-もしくは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートを含む。

(メタ)アクリロイル基を有する一価アルコールおよび(メタ)アクリル酸でのn-価アルコールのエステル化により得られる一価アルコールを実質的に含有する反応生成物も適しており、ここで「n」は好ましくは2～4、好ましくは3より大の範囲の整数または分数を示し、さらに(n-0.8)～(n-1.2)、好ましくは(n-1)モルの(メタ)アクリル酸がアルコール1モルにつき使用される。種々異なるアルコールの混合物もアルコールとして使用することができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

方法の1好適具体例においては、成分(a)を適する反応容器に入れ、(メタ)アクリル酸のヒドロキシ官能性エステルを含む成分(b)の部分を最初に添加し、次いで前記温度にて(メタ)アクリル酸のヒドロキシ官能性エステルの完全転化に対応するNCO含有量に達するまで反応させる。必要に応じ存在させうるが(メタ)アクリル酸のエステルを含む成分(b)の残部を次いで添加し、再び上記温度にて可能であるヒドロキシ官能性成分の完全反応に対応するNCO含有量に達するまで再び反応させる。

成分(b)が(メタ)アクリル酸のエステルでない成分を含む場合は、(メタ)アクリル酸エステルを含む成分の(メタ)アクリル酸を含まない成分に対するヒドロキシ基に基づく好適モル比を99:1～7:1、より好ましくは50:1～10:1とする。

成分(a)と(b)との反応は、触媒を用い或いは用いずに行うことができる。適する触媒はウレタン化学から公知であり、オクタン酸錫(II)、ジラウリン酸ジブチル錫およびたとえばジアザビスクロオクタンのような第三アミンを含む。

得られる生成物は好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満のNCO含有量を有する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

光開始剤成分も、高エネルギー照射による硬化過程に添加することができる。これら成分は、当業界に公知であって、高エネルギー照射による照射後に遊離基メカニズムにより重合を開始させる開始剤を含む。適する光開始剤は P・K・T・オールドリング(編)、コーティング、インクおよび塗料の UV & EB 処方物の化学および工学、第 3 巻(1991)、SITA テクノロジー、ロンドン、第 61 ~ 325 頁に記載されている。これらは、成分(a)および(b)の重量に対し 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 2 ~ 7 重量部、より好ましくは 3 ~ 4 重量部の量にて使用される。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

【実施例】

実施例 1 成分(a)の製造

1000 g (5.95 モル) の HDI を、内部温度計と還流冷却器とガスインレットチューブと触媒溶液のための計量装置とが装着された攪拌装置に入れ、最初に溶存ガスを 60 および約 0.1 ミリバールの圧力にて 1 時間にわたり除去した。次いで乾燥窒素をバッチに通過させ、メタノール/イソプロパノール中のテトラブチルホスホニウム水素ジフルオライド ($\text{Bu}_4\text{P}^+\text{F}^-\times\text{HF}$) の溶液を少しずつ約 20 ~ 50 分間かけて添加した。添加の際、窒素の緩和な流れをバッチに 60 の内部温度にて、内部温度が 70 を越えないよう通過させた。触媒溶液は 4.75 % の F^- を含有し、これは全弗素含有量を示さず、ドイツ特許出願 DE-A 19824485.2 号(係属米国特許出願第 09/320,366 号、ここに参考のため引用する、例 1a - 保存溶液 1) に記載されたように作成した。屈折率 n_D^{20} が下記する数値に達した後、弗化物のモル消費に相当する量の燐酸ジ-n-ブチルを添加することによりさらなる反応を抑制した(下記、参照)。このバッチを 60 にてさらに 1 時間攪拌し、次いで未反応 HDI を 180 の温度の加熱媒体を用い 0.15 ミリバールにて短チューブ蒸発器における薄層蒸留により分離した。HDI イミノオキサジアジンジオン基を有するポリイソシアネート成分(a)の性質を下記に示す。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

実施例 2 および比較例 6 と実施例 4 および比較例 7 との比較は、本発明による生成物により低い粘度を有すると共に顕著に改善された貯蔵安定性を示したことを示す。

実施例 2 ~ 5 で得られた本発明による生成物および例 6 および 7 で得られた比較生成物をそれぞれ 2.5 重量%のダロキュア 1173 (チバ・スペチアリテン・ヘミー、GmbH から入手しうる光開始剤)で処理した。厚紙に被覆組成物を塗布した(塗布の厚さ: 250 g/m^2)後、被覆試料を高圧水銀蒸気ランプ(ハノピア社、80 W/cm、10 cm の距離)の下に通過させた。少なくとも 10 m/min のベルト速度にて、溶剤耐性および引っ掻き耐性のコーティングが形成された。この場合、「溶剤耐性」という用語は、コーティングが 1 kg の荷重の下で酢酸 n-ブチルが飽和された布により少なくとも 30 回往復させた後にも完全に見えたことを意味する。