

【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 08 G 18/79 (2006.01)
C 08 G 18/67 (2006.01)
C 09 D 5/00 (2006.01)
C 09 D 175/16 (2006.01)

【F I】

C 08 G 18/79 A
C 08 G 18/67
C 09 D 5/00 Z
C 09 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

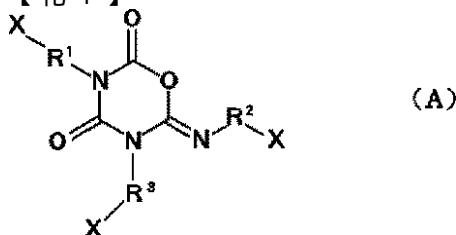
【補正の内容】

【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、

R¹、R²およびR³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C₄~C₂₀(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、ビウレットもしくはオキサジアジントリオン基をも含み、R¹、R²およびR³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C₁~C₁₂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】R¹、R²およびR³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】

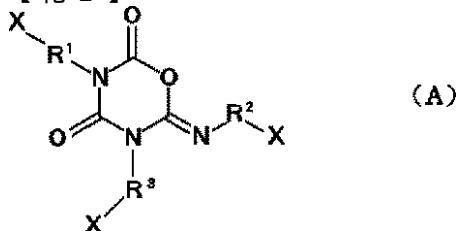
【0005】

【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、

R¹、R² および R³ 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 C₄ ~ C₂₀ (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、ビウレットもしくはオキサジアジントリオン基をも含み、R¹、R² および R³ 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 C₁ ~ C₁₂ 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。

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 E P - A 7 9 8 , 2 9 9 号 (米国特許第 5 , 9 1 4 , 3 8 3 号、ここに参考のため引用する) またはドイツ特許出願 D E - A 1 9 7 3 4 0 4 8 . 2 号 (係属米国特許出願第 0 9 / 1 2 6 , 3 0 3 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 (H₆XDI) 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

マーは 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) アクリレートを包含する。

(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有する成分 (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有しない成分 (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有する場合は、(メタ)アクリル酸エステルを含有する成分の(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シクロオクタンのような第三アミンを包含する。

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うる開始剤を含む。適する光開始剤はP.K.T.オールドリング(編)、コーチング、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0.1~1.0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

1000g(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($Bu_4P^+F^- \times HF$)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 19 824 485.2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磷酸ジ-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が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・スペチアリテー・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:250g/m²)後、被覆試料を高圧水銀蒸気ランプ(ハノビア社、80W/cm、10cmの距離)の下に通過させた。少なくとも10m/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チングが形成された。この場合、「溶剤耐性」という用語は、コーチングが1kg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。