

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4768711号
(P4768711)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl.	F I
CO8G 18/79 (2006.01)	CO8G 18/79 A
CO8G 18/67 (2006.01)	CO8G 18/67
CO8G 18/16 (2006.01)	CO8G 18/16
CO8F 290/06 (2006.01)	CO8F 290/06
CO9D 7/12 (2006.01)	CO9D 7/12

請求項の数 8 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-503232 (P2007-503232)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成17年3月5日(2005.3.5)		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
(65) 公表番号	特表2007-529579 (P2007-529579A)		Bayer Material Science AG
(43) 公表日	平成19年10月25日(2007.10.25)		ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルターゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/002333	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開番号	W02005/092943		弁理士 青山 稔
(87) 国際公開日	平成17年10月6日(2005.10.6)	(74) 代理人	100083356
審査請求日	平成20年3月4日(2008.3.4)		弁理士 柴田 康夫
(31) 優先権主張番号	102004012902.9	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成16年3月17日(2004.3.17)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な放射線硬化バインダーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、任意にイソシアネート反応性基を含んでよい、アロファネート基含有バインダーの製造方法であって、

- A) まず、1種以上のウレトジオン基含有イソシアネート官能性化合物を、
 B) 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、アクリル及びメタクリル基からなる群から選択される化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、イソシアネート反応性基を含む、1種以上の化合物と反応させ、次いで、
 C) 成分 B) 以外の1種以上のヒドロキシル基含有化合物(これら化合物の少なくとも1つは2以上のヒドロキシル官能価を有する。)と、
 D) 触媒としての1種以上のフェノキシド基含有化合物、並びに
 E) 任意に助剤及び添加剤の存在下、反応させ、
 成分 C) の化合物との反応が少なくとも部分的にアロファネート基の形成を伴って進行する方法。

【請求項2】

成分 A) のウレトジオン基含有化合物がヘキサメチレンジイソシアネートに基づくことを特徴とする、請求項1に記載のアロファネート基含有バインダーの製造方法。

【請求項3】

成分 B) に、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、及びノ又はアクリル酸とグリシジルメタクリレートとの反応生成物を使用することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のアロファネート基含有バインダーの製造方法。

【請求項 4】

成分 C) に、単量体のジオール及びトリオール、それら由来のポリエーテル、並びに 1,000 g/mol 未満の平均分子量 M_n を有するポリラクトンからなる群から選ばれる 1 種以上の化合物を使用することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアロファネート基含有バインダーの製造方法。

10

【請求項 5】

成分 D) に、触媒として、テトラブチルアンモニウム 4-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルアンモニウム 2-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルアンモニウム 4-ホルミルフェノキシド、テトラブチルアンモニウム 4-ニトリルフェノキシド、テトラブチルホスホニウム 4-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルホスホニウム 2-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルホスホニウム 4-ホルミルフェノキシド、テトラブチルアンモニウムサリチレート及びノ又はテトラブチルホスホニウムサリチレートを使用することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のアロファネート基含有バインダーの製造方法。

【請求項 6】

20

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法によって得られる、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含むアロファネート基含有バインダー。

【請求項 7】

- a) 1 種以上の請求項 6 に記載のアロファネート基含有バインダー、
 - b) 任意に、1 種以上の、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を任意に含んでよい、遊離イソシアネート基又はブロックイソシアネート基含有ポリイソシアネート、
 - c) 任意に、成分 a) の化合物とは異なり、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、任意にイソシアネート反応性基を含んでよい、他の化合物、
 - d) 任意に、1 種以上の、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含まない、活性水素含有イソシアネート反応性化合物、
 - e) 開始剤、
 - f) 任意に助剤及び添加剤
- を含んでなる被覆組成物。

30

【請求項 8】

請求項 6 に記載のアロファネート基含有バインダーから得られた被覆剤で被覆された基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、任意にイソシアネート基に対して反応性である基を含んでよい、革新的なバインダーの製造方法、並びに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、赤外線又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。この硬化は、被覆技術における最も迅速な硬化方法の 1 つである。

【0003】

50

特に有利な特性は、放射線硬化を別個に制御できる第2架橋工程と組み合わせる場合に得ることができる。この種の被覆系は、二重硬化系と称されている（例えば、Macromol. Symp. 187 巻、531～542 頁、2002 年）。

【0004】

粘度調節のために可能な限り少ない有機溶剤を使用すべきか又は全く使用すべきではないという、最近の被覆系に課された環境的及び経済的要求の故に、元から低粘度である被覆剤原料の使用に対する要求が存在する。とりわけ EP-A 0 682 012 に記載されているような、アロファネート構造含有ポリイソシアネートが、長い間、この目的のために知られてきた。

【0005】

工業的に、これらの物質は、一価又は多価アルコールと、過剰の脂肪族及び/又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（GB-A 994 890、EP-A 0 000 194 又は EP-A 0 712 840 参照）。次いで、減圧蒸留によって未反応ジイソシアネートを除去する。DE-A 198 60 041 によれば、この方法は、ヒドロキシアルキルアクリレートのような活性二重結合を有するヒドロキシ官能性化合物を用いて行うこともできるが、特に低モノマー生成物の製造に関しては問題が生じる。残留イソシアネート含有量を十分に低下させるため（0.5 重量%未満の残留モノマー）、蒸留工程を 135 までの温度で行わなければならないので、精製工程時でさえ、二重結合が熱開始下で重合を伴って反応することができ、即ち、理想的な生成物はもはや得られない。

【0006】

EP-A 0 825 211 は、オキサジアジントリオンからアロファネート構造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。マレエート及び/又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。

【0007】

US-A 5 777 024 は、活性二重結合を有するヒドロキシ官能性モノマーと、イソシアネート基含有アロファネート修飾イソシアヌレートとの反応による、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。

【0008】

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知られている（Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001、第 28 回、405～419 頁及び US-A 2003 0153 713 を参照）。しかし、この目的に必要な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（120 以上）。

【0009】

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 2 K（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（F. Schmitt、Angew. Makromol. Chem.、1989 年、171 巻、21～38 頁）。しかし、適切な触媒を使用すると、ヘキサメチレンジイソシアネート（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（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 年、77～89 頁）。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。

【0010】

要約すると、100 未満の温度でのアルコールとウレトジオンとの開環反応による、低粘度の放射線硬化性アロファネートの製造は、従来技術において知られていないというこ

10

20

30

40

50

とができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って、本発明の目的は、化学線硬化性基、有利にはイソシアネート反応性基を含み、それ故、二重硬化用途の架橋剤として適している低粘度アロファネートの製造方法を提供することである。そのアロファネート構造に基づいて、これらの化合物は、ウレタン構造のみを含む対応化合物より低い粘度を有するはずである。更に、これらの製造及び/又は後処理には、100 未満の温度で充分なはずである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

ウレトジオン及びイソシアネート官能性化合物と、化学線硬化性二重結合を有するアルコール及びポリヒドロキシ化合物との、触媒としてフェノキシド塩を用いた反応によって、化学線硬化性基を含み得、任意にイソシアネート反応性基を含んでよく、記載した要求を満たす、バインダーが得られることが見出された。

【0013】

本発明の目的のため、用語「放射線硬化性基」、「化学線硬化性基」及び「化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基」を、同意語として使用する。

【0014】

成分 B) の化合物中の、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基は、例えば、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、アクリル及びメタクリル基であり、ビニルエーテル、アクリレート及び/又はメタクリレート基のような種類の活性基を使用することが好ましく、アクリレート基がより好ましい。

【0015】

イソシアネート反応性基とは、OH-、SH-及び NH-官能性化合物、特にヒドロキシル基、1 級及び/又は 2 級アミノ基、及び/又はアスパルテート基を意味する。ヒドロキシル基が好ましい。

【0016】

従って、本発明は、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、任意にイソシアネート反応性基を含んでよい、アロファネート基含有バインダーの製造方法であって、

- A) まず、1 種以上のウレトジオン基含有イソシアネート官能性化合物を、
 - B) 化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、イソシアネート反応性基を含む、1 種以上の化合物と反応させ、次いで、
 - C) 成分 B) 以外の 1 種以上のヒドロキシル基含有化合物（これら化合物の少なくとも 1 つは 2 以上のヒドロキシル官能価を有する。）と、
 - D) 触媒としての 1 種以上のフェノキシド基含有化合物、並びに
 - E) 任意に助剤及び添加剤の存在下、反応させ、
- 成分 C) の化合物との反応が少なくとも部分的にアロファネート基の形成を伴って進行する方法を提供する。

【0017】

また、本発明は、本発明の方法によって得られたバインダーを提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

成分 A) として、少なくとも 1 個のウレトジオン基及び 1 個の NCO 基を含む有機化合物全てを使用することができる。

【0019】

好ましくは、成分 A) に使用される化合物は、3 重量% ~ 60 重量%、より好ましくは 10 重量% ~ 50 重量%、特に 25 重量% ~ 40 重量% のウレトジオン基含有量を有する (C

10

20

30

40

50

$2\text{N}_2\text{O}_2 = 84 \text{ g/mol}$ として計算)。

【0020】

好ましくは、成分 A) に使用される化合物は、上記ウレトジオン基含有量を有すると同時に、3 重量% ~ 60 重量%、より好ましくは 10 重量% ~ 50 重量%、特に 15 重量% ~ 25 重量% の NCO 基含有量も有する (NCO = 42 g/mol として計算)。

【0021】

この種の化合物は、通常、脂肪族、脂環式、芳香族及びノ又は芳香脂肪族ジイソシアネート又はポリイソシアネートを、それ自体既知の方法により、触媒二量化することによって調製される (J. Prakt. Chem. 1994 年、336 巻、196 ~ 198 頁参照)。

【0022】

適当なジイソシアネートの例は、1,4-ジイソシアナトブタン、1,6-ジイソシアナトヘキサン、トリメチルヘキサジイソシアネート、1,3-及び 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-及び 1,4-キシリレンジイソシアネート (日本国在武田社の市販品である XDI)、ジフェニルメタン 4,4'-ジイソシアネート及びジフェニルメタン 2,4'-ジイソシアネート (MDI)、2,4-及び 2,6-トルエンジイソシアネート (TDI)、又はこれらの混合物を含む。本発明の目的のためには、1,6-ジイソシアナトヘキサン、イソホロンジイソシアネート及びノ又はこれらの混合物の使用が好ましい。

【0023】

これに関して使用される触媒の例は、以下のものを含む：トリアルキルホスフィン、ジメチルアミノピリジン、トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン。

【0024】

二量化反応の結果は、当業者に既知のように、使用される触媒、操作条件、及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、及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、イソシアヌレート及びノ又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。

【0025】

特に好ましい成分 A) の化合物は、HDI の触媒二量化の生成物を含み、0.5 重量% 未満の遊離 HDI 含有量、17 ~ 25 重量%、特に 21 ~ 24 重量% の NCO 含有量、及び 20 ~ 500 mPas、とりわけ 50 ~ 200 mPas の 23 における粘度を有する。

【0026】

触媒作用二量化によって得られる NCO 官能性化合物は、好ましくは、成分 (A) に直接使用されるが、イソシアネート基の一部を、まず更に反応させ、次いで、得られた生成物を成分 A) に使用することもできる。この更なる反応は、例えば、遊離 NCO 基の一部のブロック化、又は、イソシアネート化学において既知であり、とりわけ J. Prakt. Chem. 1994 年、336 巻、185 頁に記載されている、NCO 反応性化合物と NCO 基との、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、尿素、オキサジアジントリオン、オキサゾリジノン、アシル尿素又はカルボジイミド構造を形成する更なる反応であり得る。これにより、選択した比率に依存して異なる量の NCO 基を含有する、より高い分子量のウレトジオン基含有化合物が得られる。

【0027】

適当なブロック化剤の例は、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、ピラゾール及びアミン、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-t-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、又はこれらブロック化剤の所望のあらゆる混合物である。NCO 基をブロックする方法は当業者によく知られており、例えば、Pr

10

20

30

40

50

ogress in Organic Coatings、1999 年、36 巻、148 ~ 172 頁に記載されている。

【 0 0 2 8 】

一例として NCO 基は、部分的に、親水化作用を有し、少なくとも 1 個のイソシアネート反応性基を含む化合物と、個々に又は混合物として、使用することができる。本発明の方法による生成物を、水又は水含有混合物中に分散又は溶解する場合、親水化作用を有する化合物を特に使用する。

【 0 0 2 9 】

親水化作用を有する化合物とは、イオンの、潜在イオンの、及び非イオンの親水化する、少なくとも 1 個のイソシアネート反応性基を有する化合物の全てを意味する。イソシアネート反応性基として、これらの化合物は、好ましくは、ヒドロキシ及び / 又はアミノ官能基を含む。

10

【 0 0 3 0 】

成分 C) のイオンの又は潜在イオンの親水化化合物として、少なくとも 1 個のイソシアネート反応性基及び少なくとも 1 個の官能基、例えば、 $-COOY$ 、 $-SO_3Y$ 、 $-PO(OY)_2$ ($Y = H$ 、 NH_4^+ 、金属カチオン)、 $-NR_2$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-PR_3^+$ ($R = H$ 、アルキル、アリール) を有する化合物を使用することが好ましい。潜在イオンの親水化化合物とは、水性媒体との相互作用時に場合により pH 依存解離平衡に達し、その結果、負又は正に帯電するか或いは中性になる化合物を意味する。

【 0 0 3 1 】

適当なイオンの又は潜在イオンの親水化化合物の例は、モノ-及びジヒドロキシカルボン酸、モノ-及びジアミノカルボン酸、モノ-及びジヒドロキシスルホン酸、モノ-及びジアミノスルホン酸、並びにモノ-及びジヒドロキシホスホン酸、又はモノ-及びジアミノホスホン酸、及びこれらの塩、例えばジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバリン酸、N-(2-アミノエチル)- α -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-又はブチルスルホン酸、1,2-又は 1,3-プロピレンジアミン- α -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、リジン、3,5-ジアミノ安息香酸、IPDI とアクリル酸の付加物 (EP-A 0 916 647、実施例 1) 並びにそのアルカリ金属塩及び / 又はアンモニウム塩；重亜硫酸ナトリウムとブト-2-エン-1,4-ジオールの付加物、ポリエーテルスルホネート、2-ブテンジオール及び $NaHSO_3$ のプロポキシ化付加物 (例えば DE-A 2 446 440 (5~9 頁の式 I~III) に記載)、親水性合成成分としてカチオン基に転化できる構造単位、例えば N-メチルジエタノールアミンである。好ましいイオンの又は潜在イオンの親水化化合物は、カルボキシル基又はカルボキシレート基及び / 又はスルホネート基及び / 又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、イオン性基又は潜在イオン性基として、カルボキシル基及び / 又はスルホネート基を有する化合物であり、例えば、N-(2-アミノエチル)- α -アラニンの塩、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸の塩、又は IPDI とアクリル酸の付加物の塩 (EP-A 0 916 647、実施例 1)、及びジメチロールプロピオン酸の塩である。

20

30

【 0 0 3 2 】

親水性非イオン性化合物として、ポリエーテル構造、好ましくは、少なくとも 1 個のヒドロキシル基又はアミノ基をイソシアネート反応性基として有するアルキレンオキシドベースのポリエーテルを有する化合物を使用することが好ましい。

40

【 0 0 3 3 】

ポリエーテル構造を有するこれらの化合物は、例えば、適当な出発分子のアルコキシ化によって既知の方法 (例えば、Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie、4 版、19 巻、Verlag Chemie、ワインハイム、31~38 頁) で得られるような、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み、少なくとも 30 mol% のエチレンオキシドを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であり得る。

【 0 0 3 4 】

50

適当な出発分子の例は、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、オクタノール及びノナノール、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又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）、異性体クレゾール又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又はシンナミルアルコール）、2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-メチル及びN-エチルシクロヘキシルアミン又はジシクロヘキシルアミン）、及び複素環式2級アミン（例えば、モルホリン、ピロリジン、ピペリジン又は1H-ピラゾール）である。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

【0035】

アルコキシ化反応に適するアルキレンオキドは、特にエチレンオキド及びプロピレンオキドであり、これらは、アルコキシ化反応において、任意の順序で互いに別々に又は混合物として使用することができ、その結果、ブロックポリエーテル又はコポリエーテルが得られる。

20

【0036】

好ましくは、ポリエーテル構造を有する化合物は、単純ポリエチレンオキドポリエーテル、又はアルキレンオキド単位の少なくとも30 mol%、好ましくは少なくとも40 mol%がエチレンオキド単位からなる混合ポリアルキレンオキドポリエーテルである。

【0037】

少なくとも40 mol%のエチレンオキド単位及び60 mol%未満のプロピレンオキド単位を含む単官能性混合ポリアルキレンオキドポリエーテルが、特に好ましい。

【0038】

特に、イオン性基を含有する親水化剤を使用する場合、触媒D)の作用へのその影響を調べる必要がある。この理由から、非イオン性親水化剤が好ましい。

30

【0039】

一例として適当であり、単独又は混合物として使用できる成分B)の化合物は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキドモノ(メタ)アクリレート(例えば、PEA6/PEM6; 英国在 Laporte Performance Chemicals Ltd. 製)、ポリプロピレンオキドモノ(メタ)アクリレート(例えば、PPA6、PPM5S; 英国在 Laporte Performance Chemicals Ltd. 製)、ポリアルキレンオキドモノ(メタ)アクリレート(例えば、PEM63P; 英国在 Laporte Performance Chemicals Ltd. 製)、ポリ(-カプロラクトン)モノ(メタ)アクリレート(例えばドイツ国シュヴァルバッハ在 Dow 社製 Tone M100(登録商標))、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、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-又は可能であれば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)アクリレート又はジペンタエリトリトールペンタ(メタ)アクリレートであり、これらは、場合により工業的に得られる混合物として、任意にアルコキシ化された多価アルコール、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又はジペンタエリトリトールの反応によって得られる。

40

【0040】

同様に成分B)として適当なのは、二重結合を有する酸と、任意に二重結合を有してよいエポキシ化合物との反応から得られるアルコール、例えば、(メタ)アクリル酸と、グ

50

リシジル(メタ)アクリレート又はビスフェノール A ジグリシジルエーテルとの反応生成物である。

【0041】

また、同様に、任意に不飽和であってよい酸無水物と、任意にアクリレート基を含んでよいヒドロキシ化合物及びエポキシ化合物との反応から得られる、不飽和アルコールを使用することもできる。一例として、無水マレイン酸と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びグリシジル(メタ)アクリレートとの反応生成物がある。

【0042】

成分 B) の特に好ましい化合物は、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、Tone M100 (登録商標) (ドイツ国シュヴァルバッハ在 Dow 社製)、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート(例えば、PEA6/PEM6; 英国在 Laporte Performance Chemicals Ltd. 製)、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート(例えば、PPA6、PPM5S; 英国在 Laporte Performance Chemicals Ltd. 製)、及びアクリル酸とグリシジルメタクリレートとの反応生成物である。

10

【0043】

成分 C) は、成分 B) 以外の 1 種以上のヒドロキシル基含有化合物を含み、該化合物の少なくとも 1 つは 2 以上のヒドロキシル官能価を有する。該化合物は、単量体及び/又は重合体であり得る。

【0044】

適当な低分子量のモノオール、ジオール又はポリオールの例は、2~20 個の炭素原子を有する鎖状の、脂肪族、芳香脂肪族又は脂環式モノアルコール、ジオール又はポリオールである。モノアルコールの例は、メタノール、エタノール、異性体プロパノール、ブタノール、ペンタノール、及びジアセトンアルコール、脂肪アルコール、又は例えば DuPont 社から Zonyl (登録商標) の名称で得られるようなフッ素化アルコールである。ジオールの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、トリメチルペンタンジオール、位置異性体ジエチルオクタンジオール、1,3-ブチレングリコール、シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-及び 1,4-シクロヘキサンジオール、水素化ビスフェノール A (2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートである。適当なトリオールの例は、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン又はグリセロールである。適当なポリオールの例は、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール及びソルビトールである。1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサンジオール及びトリメチロールプロパンが好ましいアルコールである。

20

30

【0045】

ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ官能性(メタ)アクリレート(コ)ポリマー、ヒドロキシ官能性ポリウレタン又は対応するハイブリッドのような高分子量ポリオールも適当である (Roempp Lexikon Chemie、465~466 頁、10 版、1998 年、Georg-Thieme-Verlag、シュトゥットガルト参照)。

40

【0046】

ヒドロキシ官能性ポリエステルの製造では、特に、以下の 6 グループのモノマー成分を使用することができる。

1. (環状)脂肪族的結合ヒドロキシル基含有 2 価アルコールのような(シクロ)アルカンジオール、例えば、低分子量ジオールとして既に記載したような化合物、並びに 200~4,000 g/mol、好ましくは 300~2,000 g/mol、より好ましくは 450~1,200 g/mol の分子量 M_n を有する、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリブチレングリコール。前記ジ

50

オールと ϵ -カプロラクトン又は他のラクトンとの反応生成物も、同様にジオールとして使用できる。

2. 3 価以上で 92 ~ 254 g/mol の分子量 M_n を有するアルコール、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール及びソルビトール、これらのアルコール由来のポリエーテル、例えば、トリメチロールプロパン 1 mol とエチレンオキシド 4 mol との反応生成物、或いは ϵ -カプロラクトン又は他のラクトンとの反応によって得られるアルコール。

3. モノアルコール、例えば、エタノール、1-及び 2-プロパノール、1-及び 2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール及びベンジルアルコール。

4. 104 ~ 600 g/mol の分子量 M_n を有するジカルボン酸及びノ又はその無水物、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、水素化二量体脂肪酸。

5. 比較的高官能性のカルボン酸及びノ又はその無水物、例えば、トリメリット酸及び無水トリメリット酸。

6. モノカルボン酸、例えば、安息香酸、シクロヘキサノールカルボン酸、2-エチルヘキサノールカルボン酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、天然及び合成脂肪酸。

【 0 0 4 7 】

適当なヒドロキシル基含有ポリエステルは、グループ 1 又は 2 の少なくとも 1 種の成分と、グループ 4 又は 5 の少なくとも 1 種の成分との反応生成物を含む。また、アルコールとラクトンとの上記反応生成物も使用できる。ヒドロキシル基含有ポリエステルは、500 ~ 10,000 g/mol、好ましくは 800 ~ 3,000 g/mol の数平均分子量 M_n 、及び 1 重量% ~ 20 重量%、好ましくは 3 重量% ~ 15 重量%のヒドロキシル基含有量を有する。ポリエステルは、そのまま、或いは本発明の方法に適当な反応性希釈剤又は溶媒の溶液として使用できる。

【 0 0 4 8 】

記載したポリエステルポリオールだけでなく、例えばエトキシ化ペンタエリトリール及びジメチロールプロピオン酸から得られるような、デンドリマー化合物又はハイパーブリッチ化合物も適当である。

【 0 0 4 9 】

適当なポリカーボネートポリオールは、例えば、ポリエステルポリオールに関連して上記したアルコールと、例えば、ジフェニル、ジメチル又はジエチルカーボネートのような有機カーボネートとの、既知の方法による反応によって得られる。これらは通常、500 ~ 5,000 g/mol、好ましくは 750 ~ 2,500 g/mol の数平均分子量、及び 1.5 ~ 3 のヒドロキシル官能価を有する。

【 0 0 5 0 】

適当なポリエーテルは、例えば、上記した低分子量モノオール、ジオール又はポリオールから出発して調製されたアルキレンオキシドポリエーテルである。テトラヒドロフランの重合によって得られたポリエーテルも適している。ポリエーテルは、400 ~ 13,000 g/mol、好ましくは 400 ~ 2,500 g/mol、特に 500 ~ 1,200 g/mol の数平均分子量 M_n 、及び 1 重量% ~ 25 重量%、好ましくは 3 重量% ~ 15 重量%のヒドロキシル基含有量を有する。

【 0 0 5 1 】

(メタ)アクリレート(コ)ポリマーは、WO 03/000812 の 8 ~ 16 頁に網羅的に記載されており、適当な製造方法も記されている。本発明では、少なくとも 1 個のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート(コ)ポリマーのみが好ましい。(メタ)アクリレート(コ)ポリマーは、好ましくは、500 ~ 10,000 g/mol、特に 1,000 ~ 5,000 g/mol の数平均分子量 M_n 、及び 1 重量% ~ 20 重量%、特に 3 重量% ~ 15 重量%のヒドロキシル基

10

20

30

40

50

含有量を有する。

【0052】

成分 C) に、単量体ジオール及びトリオール、それら由来のポリエーテル、1,000 g/mol 未満の平均分子量 M_n を有するポリラクトンからなる群から選ばれる、1 種以上の化合物を使用することが特に好ましい。

【0053】

触媒成分 D) の化合物として、本発明に従って使用されるフェノキシドに加えて、イソシアネート基とイソシアネート反応性基との反応を触媒する、当業者にそれ自体既知の化合物を、個々に又は互いの所望のあらゆる混合物として、基本的に使用することもできる。

10

【0054】

本発明で記載し得る例は、3 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ン、N,N'-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO)、又は金属塩、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) ジアセテート及びグリコール酸モリブデン、又はこれら触媒の所望のあらゆる混合物を含む。

【0055】

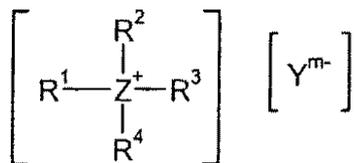
しかしながら、成分 D) に、触媒として、フェノキシド及び/又はフェノキシド基含有化合物のみを使用することが好ましい。

20

【0056】

フェノキシド基を含む成分 D) の化合物は、好ましくは、一般式 (I) :

【化 1】



式 (I)

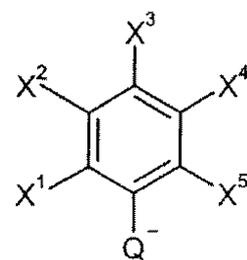
30

[式中、Z は窒素又はリンであり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、相互に独立に、水素、或いは同じ又は異なった、任意に不飽和、置換基含有又はヘテロ原子含有であってよい、24 個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式又は芳香族基であり、

Y は、一般式 (II) :

【化 2】



式 (II)

40

(式中、Q は酸素であり、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は、相互に独立に、水素、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、アミド、アミン、エーテル、エステル、チオエーテル、ケトン、アルデヒド及びカルボキシレート基、並びに任意に不飽和、置換基含有又はヘテロ原子含有であってよい、24 個までの炭素原子を有する、脂肪族、脂環式又は芳香族基からなる群から選ばれる置換基であり、場合により環式系又は多環式系の一部を形成する。)

に相当するフェノキシド基である。]

50

に相当する。

【0057】

式(1)のフェノキシド基含有化合物として、アンモニウムフェノキシド及びホスホニウムフェノキシドを使用することが特に好ましく、テトラアルキルアンモニウムフェノキシド及びテトラアルキルホスホニウムフェノキシドを使用することがとりわけ好ましい。

【0058】

特に好ましいフェノキシドは、テトラブチルアンモニウム 4-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルアンモニウム 2-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルアンモニウム 4-ホルミルフェノキシド、テトラブチルアンモニウム 4-ニトリルフェノキシド、テトラブチルホスホニウム 4-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルホスホニウム 2-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルホスホニウム 4-ホルミルフェノキシド、テトラブチルアンモニウムサリチレート及び/又はテトラブチルホスホニウムサリチレートである。

【0059】

製造工程中にイン・サイチューで成分 D) の前記フェノキシドを生成することもできる。対応するフェノール及び、強塩基、例えば水酸化テトラブチルアンモニウム又は水酸化テトラブチルホスホニウムを用いることによって、製造工程中、実際に、触媒活性フェノキシドを生成できる。

【0060】

ここで、成分 E) のフェノール系安定剤も塩基と反応し、成分 D) の目的で触媒として機能するフェノキシドを形成できることが指摘され得る。この場合、対応するフェノールとは対照的に、このようなフェノキシドがもはや安定化作用を有さないことが確実となるべきである。水酸化テトラブチルアンモニウム又は水酸化テトラブチルホスホニウムのような強塩基が、他のイソシアネート誘導体の形成、特に三量化を触媒することも考慮すべきである。

【0061】

触媒 D) を、当業者に既知の方法によって担体物質に適用し、それを不均一触媒として使用することもできる。

【0062】

触媒成分(D)の化合物を、有利には、本発明の方法で使用される成分の1つ又はその一部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フェノキシド塩は、一般に、極性ヒドロキシ化合物によく溶解するので、少量の C) 中の溶液としての D) を、液状の濃厚溶液として供給することができる。

【0063】

本発明の方法において、触媒成分 D) は、一般に、生成物の固形分に基づいて、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。

【0064】

成分 E) の要素として、本発明の方法では、例えば、溶媒又は反応性希釈剤も使用することができる。

【0065】

適当な溶媒は、その添加時から工程の終了時まで、生成物中に存在する官能基に対して不活性である。適当な溶媒は、塗料工業において使用される溶媒、例えば、炭化水素、ケトン及びエステル、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及びジメチルホルムアミドである。しかしながら、溶媒を全く添加しないのが好ましい。

【0066】

反応性希釈剤として、紫外線硬化中に同様に(共)重合し、それによって高分子網目に組み込まれる化合物を使用することができる。該化合物を、NCO-含有化合物 A) と予め接

10

20

30

40

50

触させる場合は、NCO 基に対して不活性でなければならない。該化合物を、成分 A) と成分 B) との反応後のみ添加する場合は、この制限は適用されない。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、2 巻、1991 年、SITA Technology、ロンドン、237~285 頁に記載されている。これらは、アクリル酸又はメタクリル酸、好ましくはアクリル酸と、単官能性又は多官能性アルコールとのエステルであってよい。適当なアルコールの例は、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、ノナノール及びデカノール、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及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及びノニルフェニルエタノール、並びにテトラヒドロフルフリルアルコールを含む。更に、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。適当な二価アルコールは、例えば下記アルコールである：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-エチルヘキサジオール、トリプロピレングリコール又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及びトリプロピレングリコールである。適当な三価アルコールは、グリセロール又はトリメチロールプロパン或いはこれらのアルコキシル化誘導体である。四価アルコールは、ペンタエリトリトール又はそのアルコキシル化誘導体である。

10

【0067】

20

本発明のバインダーは、尚早な重合に対して安定化されなければならない。従って、成分 E) の要素として、成分 A) ~D) の反応前及び/又は反応中に、好ましくは、重合を抑制するフェノール系安定剤を添加する。これに関して、パラ-メトキシフェニル、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン又は 2,6-ジ-t-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) 又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、それらが更なる遊離の脂肪族アルコール基又は 1 級もしくは 2 級アミン基を有し、従ってウレタン基又は尿素基を介して成分 A) の化合物に化学的に結合し得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及び/又は 2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールが好ましい。

30

【0068】

対照的に、HALS (HALS = ヒンダードアミン光安定剤) の種類の化合物のような他の安定剤は、成分 E) として余り好まれずに使用される。なぜなら、これらは上記のような効果的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得るからである。

【0069】

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、反応混合物中及び/又は反応混合物上に通すことができる。遊離イソシアネート基存在下の望ましくない反応を防止するために、ガスは、極めて低い水分含有量を有するのが好ましい。

40

【0070】

一般に、本発明のバインダーの製造中に安定剤を添加し、そして最後に、長期安定性を実現するため、フェノール系安定剤により安定化を繰り返し、任意に反応生成物を空気飽和する。

【0071】

本発明の方法において、安定剤成分は、一般に、生成物の固形分に基づいて、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。

50

【0072】

本発明の方法は、まず、NCO基が完全に転化されるまで、成分A)を成分B)と反応させるような順序で行う。形成された中間生成物を、任意に、保管及び/又は移動できる。次いで、ウレトジオン基と成分C)とを反応させる。

【0073】

成分A)中のNCO基と成分B)中のNCO反応性基の比は、1:1~1:1.5、好ましくは1:1~1:1.2、特に1:1である。成分A)中のウレトジオン基の成分C)中のヒドロキシル基に対する比は、1:0.4~1:6、好ましくは1:0.9~1:4、特に1:0.9~1:2である。また、成分A)中のNCO基とウレトジオン基の合計は、成分B)中のNCO反応性基とウレトジオン反応性基の合計を超えることが重要である。

10

【0074】

選択した成分A)~C)の比に依存して、OH基のようなイソシアネート反応性基を有さないか又はこのような基をまだ含む反応生成物が得られる。

【0075】

本発明の方法は、好ましくは20~100、より好ましくは40~90の温度で行われる。特に、ウレトジオン基とヒドロキシル基との反応は、60~90の温度で行われる。

【0076】

本発明に従って得られたバインダーの粘度は、特に、使用された成分C)の官能性、分子量及び化学的同一性、並びに使用された化学量論比に依存する。例えば、好ましい単量体ジオール又はトリオール、並びにそれら由来の1,000 g/mol未満の平均分子量を有するポリラクトン及び/又はポリエーテルを使用する場合、23で、好ましくは100,000 mPas未満、より好ましくは75,000 mPas未満、非常に好ましくは40,000 mPas未満の粘度が得られる。数平均分子量は、好ましくは500~5,000 g/mol、特に800~2,000 g/molである。

20

【0077】

本発明の方法を、例えば静的ミキサーで、連続的に行うか、又は例えば攪拌反応器で、回分式に行うかは重要ではない。

【0078】

好ましくは、本発明の方法は攪拌反応器で行われ、第一製造工程における成分A)及び成分B)の添加順序、並びに第二製造工程における成分A)と成分B)の中間生成物と成分C)の添加順序は任意である。好ましくは成分B)を熱負荷に暴露する前に、成分E)として存在する安定剤の添加を行う。成分E)のその他の成分は、所望のあらゆる時点で添加してよい。中間生成物を成分A)及び成分B)から調製し終わるまでは、成分D)のフェノキシド化合物を好ましくは添加しない。

30

【0079】

反応の進行を、反応容器に取り付けた測定装置によって、及び/又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。適する方法は当業者に既知である。このような方法は、例えば、粘度測定、屈折率又はOH含有量の測定、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)及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 $= 2,272 \text{ cm}^{-1}$ におけるバンド)、及び特に、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、 $= 1,761 \text{ cm}^{-1}$ 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、成分B)及び成分C)からの未反応化合物についてはGC分析が好ましい。

40

【0080】

ウレトジオン基とヒドロキシル基を完全に反応させず、代わりに、ある転化率に達した時点で終了することもできる。更なる(クリーピング)反応は、例えば当業者に既知であるような、イソシアネート基を安定化するための酸剤の添加によって抑制することができる。酸又は酸誘導体、例えば、塩化ベンゾイル、塩化フタロイル、亜ホスフィン酸、亜ホスホン酸及び/又は亜リン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸及び/又はリン酸、並びに最後

50

に記載した6種類の酸の酸性エステル、硫酸及びその酸性エステル及び/又はスルホン酸が特に好ましい。

【0081】

本発明のバインダーは、被覆剤及び塗料並びに接着剤、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、複合材料用樹脂及びシーラントの製造に使用することができる。しかしながら、接着結合又は封止において、紫外線硬化の場合には、相互に結合又は封止される2つの基材の少なくとも1つは、紫外線透過性である必要がある、即ち、一般に、それは透明でなければならない。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、塗料及び被覆剤において使用するのが好ましい。

10

【0082】

本発明は更に、

- a) 1種以上の本発明に従って得られたバインダー、
 - b) 任意に、1種以上の、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を任意に含んでよい、遊離イソシアネート基又はブロックイソシアネート基含有ポリイソシアネート、
 - c) 任意に、成分 a) の化合物とは異なり、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、任意にイソシアネート反応性基を含んでよい、他の化合物、
 - d) 任意に、1種以上の、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含まない、活性水素含有イソシアネート反応性化合物、
 - e) 開始剤、
 - f) 任意に助剤及び添加剤
- を含んでなる被覆組成物を提供する。

20

【0083】

ポリイソシアネート b) は、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族又は脂環式の、ジイソシアネート又はポリイソシアネートである。このようなジイソシアネート又はポリイソシアネートの混合物も使用できる。適当なジイソシアネート又はポリイソシアネートの例は、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、2,2,4-及び/又は 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタン又は所望の異性体含有量のそれらの混合物、イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキレンジイソシアネート、異性体シクロヘキサジメチレンジイソシアネート、1,4-フェレンジイソシアネート、2,4-及び/又は 2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、2,4'-又は 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート、或いはウレタン、尿素、カルボジイミド、アシルウレア、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、オキサジアジントリオン、ウレトジオン、イミノオキサジアジンジオン構造を有するそれらの誘導体、並びにこれらの混合物である。適当な方法により過剰のジイソシアネートを含まない、オリゴマー化及び/又は誘導体化ジイソシアネートに基づくポリイソシアネート、特に、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及び異性体ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンのポリイソシアネート並びにこれらの混合物が好ましい。HDI のオリゴマーイソシアヌレート及びイミノオキサジアジンジオン並びにこれらの混合物、及び IPDI のオリゴマーイソシアヌレートが特に好ましい。

30

40

【0084】

場合により、被覆剤技術から当業者に既知の化合物でブロックした上記イソシアネートを使用することもできる。上記ブロック化剤の例は、以下のものであり得る：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、ピラゾール及びアミン、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

50

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、
-カプロラクタム、N-t-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、又はこれらブロック化剤の所望のあらゆる混合物。

【0085】

ポリイソシアネート b) は、任意に、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を
伴って反応する官能基を1個以上含んでよい。これらの基は、好ましい範囲を含む成分 B
)に記載されている不飽和イソシアネート反応性化合物と、飽和ポリイソシアネートとの
、それ自体既知の方法による反応によって調製され得る。この種の NCO 含有ウレタンア
クリレートは、ドイツ国レーフェルクゼン在 Bayer AG から、Roskydal (登録商標) UA
VP LS 2337、Roskydal (登録商標) UA VP LS 2396 又は Roskydal (登録商標) UA XP 25
10

【0086】

成分 c) の化合物として、化学線暴露によってエチレン性不飽和化合物と重合を伴って
反応する基を含む、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリエステル、
ポリカーボネート、ポリエーテルのようなポリマーを使用することができる。このよう
な群は、
、
-不飽和カルボン酸誘導体、例えば、アクリレート、メタクリレート、マレエ
ート、フマレート、マレイミド、アクリルアミド及びビニルエーテル、プロペニルエーテ
ル、アリルエーテル及びジシクロペンタジエニル単位含有化合物である。アクリレート及
びメタクリレートが好ましい。これらの例は、放射線硬化技術で既知であり、例えば成分
E) で記載されている反応性希釈剤 (Roempp Lexikon Chemie、491 頁、10 版、1998 年
20
、Georg-Thieme-Verlag、シュトゥットガルト参照)、又は放射線硬化技術で既知のバイ
ンダー、例えば、任意にイソシアネート反応性基、特にヒドロキシル基を含有してよい、
ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキ
シアクリレート、メラミンアクリレート、シリコーンアクリレート、ポリカーボネートア
クリレート及びアクリレート化ポリアクリレートを含む。

【0087】

適当な化合物 d) は、例えば、成分 C) に記載されているヒドロキシ官能性単量体又は
重合体化合物並びに水である。水は、場合により大気中水分として、塗布後にのみ、残留
成分と接触する。また、アミン末端のポリエーテル、ポリアミン及びアスパルテートのよ
うな NH 官能性化合物を使用することができる。
30

【0088】

遊離基を重合するための成分 e) の開始剤として、熱及び/又は放射線によって活性化
され得る開始剤を使用することができる。ここで、紫外線又は可視光線によって活性化さ
れる光開始剤が好ましい。光開始剤はそれ自体既知の化合物であり、市販されている。一
分子 (I 型) 及び二分子 (II 型) 開始剤の間で区別がなされる。適する (I 型) 系は、
芳香族ケトン化合物、例えば、3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)、アントロン及
びハロゲン化ベンゾフェノン又はこれらの混合物である。(II 型) 開始剤、例えば、ベ
ンゾイン及びその誘導体、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、例えばビスアシルホスフィンオキシド、
40
フェニルグリオキシル酸エステル、カンファーキノン、
-アミノアルキルフェノン、
、
-ジアルコキシアセトフェノン及び
-ヒドロキシアルキルフェノンが更に適している。

【0089】

被膜形成バインダーの重量に基づいて、0.1 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 重量
% ~ 5 重量% の量で使用される開始剤を、個々の物質として、又は幾つもの有利な相乗効
果のために相互に組み合わせて使用することができる。

【0090】

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。当業者に既知
であるように、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、チタン箔を通過して、硬化されるバインダーに誘導される。電子線硬化
50

の一般原理は、Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, 1 巻、P.K.T.Oldring 編、SITA Technology、ロンドン、英国、101~157 頁、1991 年に詳しく記載されている。

【 0 0 9 1 】

活性二重結合の熱硬化の場合、熱分解性フリーラジカル開始剤の添加によって行うことができる。適する開始剤は、当業者に既知であるような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-*t*-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；芳香族又は脂肪族酸の過エステル、例えば過安息香酸 *t*-ブチル又はペルオキシ2-エチルヘキサン酸 *t*-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又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(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン、ジクミルペルオキシド又は *t*-ブチルヒドロペルオキシド；又はアゾ化合物、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}、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-ジオール又はこれらのシリル化誘導体も可能である。

10

20

【 0 0 9 2 】

紫外線及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。

【 0 0 9 3 】

成分 f) の助剤及び添加剤は、成分 E) に記載した種類の溶媒を含む。

また、成分 f) に関して、硬化した被膜の気候安定性を増加させるために、紫外線吸収剤及び/又は 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、390 nm 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triaジン型 [例えば、Tinuvin (登録商標) 400 (ドイツ国ランペルトハイム在 Ciba Spezialitaetenchemie GmbH 製)]、ベンゾトリアゾール、例えば Tinuvin (登録商標) 622 (ドイツ国ランペルトハイム在 Ciba Spezialitaetenchemie GmbH 製)、又はシュウ酸ジアニリド [例えば、Sanduvor (登録商標) 3206 (スイス国ムッテン在 Clariant 社製)]。これらは、樹脂固形分に基づいて 0.5 重量%~3.5 重量%で添加される。適する HALS 安定剤は市販されており、Tinuvin (登録商標) 292 又は Tinuvin (登録商標) 123 (ドイツ国ランペルトハイム在 Ciba Spezialitaetenchemie GmbH 製)、或いは Sanduvor (登録商標) 3258 (スイス国ムッテン在 Clariant 社製) を包含する。これらは、樹脂固形分に基づいて 0.5 重量%~2.5 重量%の量で添加するのが好ましい。

30

【 0 0 9 4 】

また、成分 f) は、顔料、染料、充填材、均展添加剤及び脱蔵添加剤を含有することもできる。

40

【 0 0 9 5 】

更に、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成分 f) 中に存在することもできる。例として、スズ塩、亜鉛塩、有機スズ化合物、スズ石鹼及び/又は亜鉛石鹼、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、3級アミン、例えばジアザビスクロ[2.2.2]オクタン (DABCO)、例えば、ビスマス化合物、ジルコニウム化合物又はモリブデン化合物がある。

【 0 0 9 6 】

本発明の被覆組成物の、被覆すべき材料への塗布は、被覆技術において既知の一般的な方法を使用して、例えば、吹付け、ナイフ塗布、ロール塗布、流し込み、浸漬、スピニング、はけ塗又は噴射によって、或いは印刷法 (例えば、スクリーン、グラビア、

50

フレキソ又はオフセット印刷)及び転写法を使用して行う。

【0097】

適する基材は、例えば、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、缶塗装又はコンテナ塗装の適用に使用される金属を含む）、及びプラスチック（被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 及び 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、無機的に結合した基材、例えば木板及び繊維セメントスラブ、電子アセンブリ又は鉱物質基材。種々の上記材料を含有する基材を被覆することもでき、また、既に被覆された基材、例えば、自動車、飛行機又は船及びこれらの部品、特に車体又は外部取付用部品を被覆することもできる。例えば、被覆組成物を基材に一時的に塗布し、次に、それを部分的又は完全に硬化させ、それを任意に剥離して被膜を形成させることもできる。

10

【0098】

硬化のために、例えば、存在する溶媒を、蒸発分離によって完全に又は部分的に除去することができる。

【0099】

続いて又は同時に、場合により必要な熱硬化操作及び光化学硬化操作を、連続的に又は同時に行うことができる。

【0100】

必要であれば、熱硬化を、室温又は高温、好ましくは 40~160、好ましくは 60~130、より好ましくは 80~110 で行うことができる。

20

【0101】

光開始剤を e) に使用する場合には、高エネルギー放射線、即ち紫外線又は日光、例えば 200~700 nm の波長の光への暴露によるか、又は高エネルギー電子（電子線、150~300 keV）での衝撃によって、放射線硬化を行うのが好ましい。使用される光又は紫外線の放射源は、例えば、高圧又は中圧の水銀灯である。水銀灯は、ガリウム又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）、ハロゲンランプ又はエキシマーエミッターも同様に使用できる。これらのデザインの固有部分として、又は特殊フィルター及び/又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 又は UV-C 及び 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、又はエミッターを可動性にして、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、通常、架橋のために十分な照射線量は 80~5,000 mJ/cm² の範囲である。

30

【0102】

所望の場合、照射は、酸素の不存在下、例えば不活性ガス雰囲気下、又は酸素減少雰囲気下で行うこともできる。適する不活性ガスは、好ましくは、窒素、二酸化炭素、貴ガス又は燃焼ガスである。被覆物を放射線透過性の媒体で覆って照射を行ってもよい。その例は、例えば、ポリマー被膜、ガラス又は水のような液体である。

40

【0103】

照射線量及び硬化条件に依存して、当業者に既知の方法において使用される開始剤の種類及び濃度を变化させることができる。

【0104】

固定的に設置した高圧水銀灯を使用して硬化を行うのが特に好ましい。そのとき、光開始剤を、被覆剤の固形分に基づいて、0.1 重量%~10 重量%、より好ましくは 0.2 重量%~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 200~3,000 mJ/cm² の照射線量を使用するのが好ましい。

【0105】

50

成分 e) に熱活性化可能な開始剤を使用する場合、温度を上昇させることによって硬化を行う。熱エネルギーは、被覆剤技術において一般的なオープン、近赤外線ランプ及び/又は赤外線ランプを通常使用して、照射、熱伝導及び/又は対流によって、被覆剤に導入することができる。

【 0 1 0 6 】

塗布される被膜厚み（硬化前）は、通常は 0.5~5,000 μm 、好ましくは 5~1,000 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、塗布後及び硬化前に、一般的な方法によって除去する。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

〔 1 〕 化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、任意にイソシアネート反応性基を含んでよい、アロファネート基含有バインダーの製造方法であって、

A) まず、1種以上のウレトジオン基含有イソシアネート官能性化合物を、

B) 化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、イソシアネート反応性基を含む、1種以上の化合物と反応させ、次いで、

C) 成分 B) 以外の1種以上のヒドロキシル基含有化合物（これら化合物の少なくとも1つは2以上のヒドロキシル官能価を有する。）と、

D) 触媒としての1種以上のフェノキシド基含有化合物、並びに

E) 任意に助剤及び添加剤の存在下、反応させ、

成分 C) の化合物との反応が少なくとも部分的にアロファネート基の形成を伴って進行する方法。

〔 2 〕 成分 A) のウレトジオン基含有化合物がヘキサメチレンジイソシアネートに基づくことを特徴とする、上記〔 1 〕に記載のアロファネート基含有バインダーの製造方法。

〔 3 〕 成分 B) に、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、及び/又はアクリル酸とグリジルメタクリレートとの反応生成物を使用することを特徴とする、上記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のアロファネート基含有バインダーの製造方法。

〔 4 〕 成分 C) に、単量体のジオール及びトリオール、それら由来のポリエーテル、並びに 1,000 g/mol 未満の平均分子量 M_n を有するポリラクトンからなる群から選ばれる1種以上の化合物を使用することを特徴とする、上記〔 1 〕~〔 3 〕のいずれかに記載のアロファネート基含有バインダーの製造方法。

〔 5 〕 成分 D) に、触媒として、テトラブチルアンモニウム 4-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルアンモニウム 2-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルアンモニウム 4-ホルミルフェノキシド、テトラブチルアンモニウム 4-ニトリルフェノキシド、テトラブチルホスホニウム 4-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルホスホニウム 2-(メトキシカルボニル)フェノキシド、テトラブチルホスホニウム 4-ホルミルフェノキシド、テトラブチルアンモニウムサリチレート及び/又はテトラブチルホスホニウムサリチレートを使用することを特徴とする、上記〔 1 〕~〔 4 〕のいずれかに記載のアロファネート基含有バインダーの製造方法。

〔 6 〕 上記〔 1 〕~〔 5 〕のいずれかに記載の方法によって得られる、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含むアロファネート基含有バインダー。

〔 7 〕 a) 1種以上の上記〔 6 〕に記載のアロファネート基含有バインダー、

b) 任意に、1種以上の、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を任意に含んでよい、遊離イソシアネート基又はブロックイソシアネート基含有ポリイソシアネート、

c) 任意に、成分 a) の化合物とは異なり、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含み、任意にイソシアネート反応性基を含んでよい、他の化合物

。

10

20

30

40

50

d) 任意に、1種以上の、化学線暴露時にエチレン性不飽和化合物と重合を伴って反応する基を含まない、活性水素含有イソシアネート反応性化合物、

e) 開始剤、

f) 任意に助剤及び添加剤

を含んでなる被覆組成物。

〔8〕上記〔6〕に記載のアロファネート基含有バインダーから得られた被覆剤で被覆された基材。

【実施例】

【0107】

全てのパーセントは、特に記載がない限り重量%である。

NCO含有量(%)は、DIN EN ISO 11909に従って、ブチルアミンとの反応後に、0.1 mol/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、ドイツ国オストフィルデルン在 Paar Physica社製コーンプレート粘度計(SM-KP)、Viskolab LC3/ISOを使用して行った。

赤外スペクトル法は、ドイツ国ユーバリンゲン在 Perkin Elmer社製モデル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った。

【0108】

残留モノマーの量及び揮発性合成成分の量は、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;キャリアーガス:ヘリウム;装置:ドイツ国ヴァルトブロン在 Agilent社製6890N、;カラ

ム:Restek RT 50、30 m、0.32 mm内径;フィルム厚み:0.25 μm)。

固形分は、DIN 53216/1ドラフト4/89、ISO 3251に従って測定した。

実験を行った時期の周囲温度23を室温とする。

【0109】

Desmodur(登録商標)N3400:ウレトジオン構造を多く含有するHDIポリイソシアネート;粘度185 mPas/23;NCO含有量21.4%;ドイツ国レーフェルクーゼン在 Bayer AG製の市販品。

Desmorapid(登録商標)Z:ジブチルスズジラウレート(DBTL);ドイツ国レーフェルクーゼン在 Bayer AG製の市販品。

Darocur(登録商標)1173:光開始剤;ドイツ国ランペルトハイム在 Ciba Spezialitae

tenchemie GmbH製の市販品。
Desmophen(登録商標)850:直鎖ヒドロキシル基含有ポリエステル、溶媒不含有、ヒドロキシル基含有量8.5%、当量200 g/Eq、粘度(酢酸メトキシプロピルで75%固形分に希釈)23で850 mPas。

実施例1は、本発明の実施例2~6で使用される、適当な触媒活性フェノキシドの調製を記載する。

【0110】

実施例1:テトラブチルアンモニウムサリチレート

還流冷却器、加熱用オイルバス、機械的攪拌機及び内部温度計を備えたガラス製フラスコに、室温で、35.90 gのサリチル酸エチル及び282.13 gの水を導入し、これらの成分を一緒に十分に攪拌した。次いで、139.98 gの水酸化テトラブチルアンモニウム(40%水溶液)を添加し、反応混合物を60まで加熱した。これを60で1時間攪拌した(フラスコの内容物が透明になった)。そして、反応混合物を冷却し、水を20 mbar、30~45で減圧蒸留した。残留物を、200 mlのトルエン中、60で処理した。続いて、混合物を再蒸留した。残留物を50 mlの酢酸ブチルから再結晶させた。生成物を濾取し、酢酸ブチルで洗浄し、減圧乾燥容器内で、80、10 mbarで乾燥した。これにより、93の融点を有する白色固体を得た。

【0111】

実施例2:本発明のアロファネート基含有バインダー

還流冷却器、攪拌機及び添加漏斗を備え、空気(6 l/時)を通した3口フラスコに、

10

20

30

40

50

室温で、47.02 g の Desmodur (登録商標) N3400、0.10 g の 2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール及び 0.001 g の Desmorapid (登録商標) Z を導入し、次いで、この初期導入物を 60 まで加熱した。28.00 g の 2-ヒドロキシエチルアクリレートをゆっくりと滴加し、その間、最高温度は 70 に達した。その後、NCO 含有量が 0.1 % 未満になるまで、反応混合物を 70 で維持した。続いて、20.00 g の酢酸ブチル及び 4.42 g のトリメチロールプロパンを添加し、反応混合物に溶解した。0.41 g の実施例 1 に記載の触媒を添加した。5.5 時間後に、 $\nu = 1,768 \text{ cm}^{-1}$ での IR スペクトルにおいて僅かに非常に弱いウレトジオン基のシグナルが検出されるまで、反応混合物を加熱し、80 で維持した。得られた生成物は透明であり、23 で 8,700 mPas の粘度、81.8 % の固形分、0 % の NCO 含有量を有していた。

10

【0112】

実施例 3~6 は、実施例 2 と同様に行った。使用した量は、g で下記表に記載した値である。

【表1】

実施例	2	3	4	5	6
Desmodur(登録商標) N3400	47.02	45.93	43.89	41.78	20.12
2-ヒドロキシエチルアクリレート	28.00	27.35	26.14	24.88	11.45
酢酸ブチル	20.00	20.00	20.00	20.00	20.92
トリメチロールプロパン	4.42	6.16	-	-	-
エトキシ化トリメチロールプロパン*	-	-	9.42	12.79	-
Desmophen(登録商標) 850	-	-	-	-	51.10
実施例 1 の触媒	0.41	0.41	0.41	0.41	0.76
実施例 1 の触媒添加後の反応時間	5.5 h	2.0 h	13.0 h	4.0 h	15.0 h
固形分	81.8	81.1	81.3	80.6	81.9
23 °Cでの粘度	8700	4180	5350	2250	2350

20

* 平均 4 倍のエトキシ化によって、トリメチロールプロパンから出発して調製したポリエーテル (ヒドロキシ価 550、23 °Cでの動的粘度 505 mPas)。

【0113】

比較例 1 及び 2 : アロファネート基含有バインダーを製造する試み

30

ウレトジオン基含有硬化剤及び活性二重結合不含有重合体ヒドロキシル化合物を含む粉末被覆剤を架橋するための US-A 2003 301 537 13 に記載されている触媒を、適合性について試験した。

比較例 C1 : 実施例 1 の触媒を、等モル量の水酸化テトラブチルアンモニウムに置き換えた以外は、実施例 2 を繰り返した。

比較例 C2 : 実施例 1 の触媒を、等モル量のフッ化テトラブチルアンモニウムに置き換えた以外は、実施例 2 を繰り返した。

【0114】

【表2】

実施例	2	C1	C2
触媒添加後の反応時間	5.5 h	2.5 h	2.0 h
視覚的評価	透明	著しい曇り	著しい曇り
固形分 [%]	81.8	81.7	82.2
23 °Cでの粘度 [mPas]	8700	12000	16000

40

【0115】

比較によって、比較例 C1 及び C2 に従った生成物は、より高い粘度を有し、生じた著しい曇り故に被覆組成物として使用できないことがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 9 D 175/14 (2006.01) C 0 9 D 175/14
 C 0 9 D 4/00 (2006.01) C 0 9 D 4/00

- (72)発明者 クリストフ・デトランブルール
 ベルギー、ペー - 4 0 0 0 リエージュ、リュ・オート4 2 番
- (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、ベルクシュトラッセ1 1 5 アー番
- (72)発明者 ドロタ・グレシュタ - フランス
 ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 9 9 エルクラート、アウフ・デン・ゼンゲン4 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・プラッツ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ッセ1 1 番

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2 0 0 3 - 0 4 8 9 2 7 (J P , A)
 特開平 1 0 - 2 7 9 6 5 6 (J P , A)
 特開2 0 0 3 - 2 3 8 8 9 1 (J P , A)
 特開平 0 8 - 2 8 3 6 5 7 (J P , A)
 特表平 1 0 - 5 0 3 7 8 7 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 3 0 8 3 5 (J P , A)
 特開2 0 0 2 - 2 2 6 5 3 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 18/00- 18/87
 C08F 290/00-290/14
 C09D 4/00- 4/02
 C09D 175/00-175/16
 CAplus(STN)
 REGISTRY(STN)