

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-97021

(P2006-97021A)

(43) 公開日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/67	(2006.01)	CO8G 18/67	4J034
CO8F 299/06	(2006.01)	CO8F 299/06	4J038
CO9D 4/00	(2006.01)	CO9D 4/00	4J127
CO9D 175/14	(2006.01)	CO9D 175/14	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 59 頁)

(21) 出願番号	特願2005-262353 (P2005-262353)	(71) 出願人	504037346 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 Bayer MaterialScien ce AG ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルクーゼン
(22) 出願日	平成17年9月9日(2005.9.9)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔
(31) 優先権主張番号	102004043538.3	(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(32) 優先日	平成16年9月9日(2004.9.9)	(74) 代理人	100104592 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】 放射線硬化性バインダーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、(1)アロファネート基；(2)化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基(放射線硬化性の基)；および(3)任意にNCO反応性の基；を含有するバインダーの製造方法ならびに該方法によって得られるバインダーを提供する。

【解決手段】 本発明の方法は、

(A)ウレトジオン基を含有する1またはそれ以上のNCO官能性化合物を、

(B)イソシアネート反応性の基および放射線硬化性の基を含有する1またはそれ以上の化合物と、次に、

(C)(B)以外の1またはそれ以上の飽和のヒドロキシル含有化合物(これら化合物の少なくとも1つは ≥ 2 のOH官能価を有する)と、

(D)1またはそれ以上の亜鉛化合物を含有する触媒の存在下に、 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ の温度で反応させ、化合物(C)との反応を、アロファネート基の形成と少なくとも比例して行なうことによる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

(1)アロファネート基；(2)化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基(放射線硬化性の基)；および(3)任意にNCO反応性の基；を含有するバインダーの製造方法であって、

(A)ウレトジオン基を含有する1またはそれ以上のNCO官能性化合物を、

(B)イソシアネート反応性の基を含有し、かつ、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基(放射線硬化性の基)を含有する1またはそれ以上の化合物と、次に、

(C)(B)以外の1またはそれ以上の飽和のヒドロキシル含有化合物(これら化合物の少なくとも1つは ≥ 2 のOH官能価を有する)と、

(D)1またはそれ以上の脂肪族または脂環式カルボン酸のアンモニウム塩またはホスホニウム塩を含有する触媒の存在下に、 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ の温度で反応させ、化合物(C)との反応を、アロファネート基の形成と少なくとも比例して行なうことを含んで成る方法。

【請求項2】

ウレトジオン基を含有する化合物を、ヘキサメチレンジイソシアネートから製造する請求項1に記載の方法。

【請求項3】

成分(B)が、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)アクリレートおよ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から成る群から選択される化合物を含んで成る請求項1に記載の方法。

【請求項4】

成分(B)が、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)アクリレートおよ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から成る群から選択される化合物を含んで成る請求項2に記載の方法。

【請求項5】

成分(C)が、モノマージオール、モノマートリオール、これらから誘導される1000g/モル以下の数平均分子量を有するポリエーテルおよびポリアセトンから成る群から選択される化合物を含んで成る請求項1に記載の方法。

【請求項6】

成分(D)が、実質的に垂鉛化合物から成る請求項1に記載の方法。

【請求項7】

成分(D)が、アセチルアセトン酸亜鉛および/またはエチルヘキサン酸亜鉛を含んで成る請求項1に記載の方法。

【請求項8】

成分(D)が、アセチルアセトン酸亜鉛および/またはエチルヘキサン酸亜鉛を含んで成る請求項2に記載の方法。

【請求項9】

成分(D)が、アセチルアセトン酸亜鉛および/またはエチルヘキサン酸亜鉛を含んで成る請求項3に記載の方法。

【請求項10】

成分(D)が、アセチルアセトン酸亜鉛および/またはエチルヘキサン酸亜鉛を含んで成る請求項4に記載の方法。

【請求項11】

反応を20～100℃の温度で行なう請求項1に記載の方法。

【請求項12】

(1)アロファネート基；(2)化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基(放射線硬化性の基)；および(3)任意にNCO反応性の基；を含有するバインダーであって、

(A)ウレトジオン基を含有する1またはそれ以上のNCO官能性化合物を、

(B)イソシアネート反応性の基を含有し、かつ、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基(放射線硬化性の基)を含有する1またはそれ以上の化合物と、次に、

(C)(B)以外の1またはそれ以上の飽和のヒドロキシル含有化合物(これら化合物の少なくとも1つは ≥ 2 のOH官能価を有する)と、

(D)1またはそれ以上の亜鉛化合物を含有する触媒の存在下に、 $\leq 130^\circ\text{C}$ の温度で反応させ、化合物(C)との反応を、アロファネート基の形成と少なくとも比例して行なうことを含んで成る方法によって製造されるバインダー。

【請求項13】

ウレトジオン基を含有する化合物を、ヘキサメチレンジイソシアネートから製造する請求項12に記載のバインダー。

【請求項14】

成分(B)が、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)アクリレートおよ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から成る群から選択される化合物を含んで成る請求項12に記載のバインダー。

【請求項15】

成分(B)が、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)アクリレートおよ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から成る群から選択される化合物を含んで成る請求項13に記載のバインダー。

【請求項16】

成分(C)が、モノマージオール、モノマートリオール、これらから誘導される1000g/モル以下の数平均分子量を有するポリエーテルおよびポリアセトンから成る群から選択される化合物を含んで成る請求項12に記載のバインダー。

【請求項17】

成分(C)が、モノマージオール、モノマートリオール、これらから誘導される1000g/モル以下の数平均分子量を有するポリエーテルおよびポリアセトンから成る群から選択される化合物を含んで成る請求項13に記載のバインダー。

【請求項18】

成分(C)が、モノマージオール、モノマートリオール、これらから誘導される1000g/モル以下の数平均分子量を有するポリエーテルおよびポリアセトンから成る群から選択される化合物を含んで成る請求項15に記載のバインダー。

【請求項19】

下記の成分を含んで成る被覆組成物：

(a)請求項8に記載の1またはそれ以上のバインダー；

(b)任意に、遊離またはブロック化イソシアネート基を含有する1またはそれ以上のポリイソシアネートであって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を任意に含有するポリイソシアネート；

(c)任意に、(a)以外の化合物であって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有し、NCO反応性の基を任意に含有する化合物；

(d)任意に、1またはそれ以上のイソシアネート反応性の化合物であって、化学線への

暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有しない化合物；および
(e) 1 またはそれ以上の開始剤。

【請求項20】

請求項12に記載のアロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーから得られる
【発明の詳細な説明】持体。

【技術分野】

【0001】

本発明は、アロファネート基、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有し、さらに、任意にイソシアネート反応性の基をも含有するバインダーの製造方法、得られるバインダーおよび被覆組成物における該バインダーの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

紫外線、赤外線また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。それは、被覆技術における最も迅速な硬化法の1つである。従って、この原理に基づく被覆組成物は、放射線または化学線硬化または硬化性の系と称される。

【0003】

特に有利な特性は、放射線硬化を第2の架橋工程と組合せて、これをそれとは独立して制御しうるようにしたときに得ることができる。この種の被覆系は、二元硬化系と称される(例えば、非特許文献1)。

【0004】

最近の被覆系に課される環境的および経済的な要求条件(即ち、粘度調節のために、できるだけ少ない有機溶媒を使用すべきであるか、または全く使用すべきではないという要求条件)により、元から低粘度である被覆剤原料を使用することが必要とされている。特に特許文献1に記載されているように、アロファネート基を有するポリイソシアネートがこの目的に知られている。

【0005】

工業的に、このような物質は、一価または多価アルコールと、過剰の脂肪族および/また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(特許文献2~4を参照)。次に、減圧蒸留によって、未反応のジイソシアネートが除去される。特許文献5によれば、この方法は、活性二重結合を有するOH官能性化合物(例えばヒドロキシアクリレート)を使用して行なうこともできるが、特に低モノマー生成物の製造に関して問題が生じる。残留イソシアネート含量を十分に低下させるために(<0.5重量%の残留モノマー)、蒸留工程を135℃までの温度で行なわなければならないので、精製工程中であっても、二重結合が、熱開始下に重合を伴って反応することができる(これは理想的な生成物がもはや得られないことを意味する)。

【0006】

特許文献6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。マレエートおよび/またはフマレート含有ポリエステルを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。

特許文献7は、活性二重結合を有するヒドロキシ官能性モノマーと、NC O基を含有する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。

【0007】

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原理的に知られている(非特許文献2および特許文献8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(≥13

0°C)。

【0008】

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2K(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(非特許文献3)。しかし、適切な触媒を使用すると、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°Cで始まると言われている(非特許文献4)。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。

【0009】

まとめると、活性二重結合を有するアルコールとウレトジオンとの $\leq 130^\circ\text{C}$ の温度での開環反応による、イソシアネート反応性の基を有する低粘度の放射線硬化性アロファネートの製造は、先行文献に明確に記載されていないとすることができる。

【0010】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0682012号明細書

【特許文献2】英国特許出願公開第994890号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0000194号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第0712840号明細書

【特許文献5】独国特許出願公開第19860041号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第0825211号明細書

【特許文献7】米国特許第5777024号明細書

【特許文献8】米国特許出願公開第2003/0153713号明細書

【非特許文献1】Macromol.Symp. 187, 531-542, 2002, p.534

【非特許文献2】Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001、第28回、405-419

【非特許文献3】F.Schmitt、Angew.Makromol.Chem. (1989)、171、p.21-38

【非特許文献4】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)、p.77-89

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

ここに驚くべきことに、ウレトジオンと、オレフィン性不飽和アルコール(好ましくは活性二重結合を含む)および少なくとも2個のイソシアネート反応性の基を有する飽和化合物との反応により、触媒として脂肪族カルボン酸のアンモニウム塩またはホスホニウム塩を使用して、 $\leq 130^\circ\text{C}$ の温度で、低残留モノマー分画を有する低粘度の放射線硬化性アロファネートが得られることがわかった。このような架橋剤が、放射線硬化性機能だけでなくNCO基と反応する機能をも有している場合、これらは二元硬化性の架橋剤と称される。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、(1)アロファネート基；(2)化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基(放射線硬化性の基)；および(3)任意にNCO反応性の基；を含有するバインダーの製造方法であって、

(A)ウレトジオン基を含有する1またはそれ以上のNCO官能性化合物を、

(B)イソシアネート反応性の基ならびに化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基(放射線硬化性の基)を含有する1またはそれ以上の化合物と、次に、

(C)(B)以外の1またはそれ以上の飽和のヒドロキシル含有化合物(これら化合物の少なくとも1つは ≥ 2 のOH官能価を有する)と、

(D) 1またはそれ以上の亜鉛化合物を含有する触媒の存在下に、 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ の温度で反応させ、化合物(C)との反応を、アロファネート基の形成と少なくとも比例して行なうことによる方法に関する。

【0013】

また本発明は、本発明の方法によって得られるバインダーに関する。

【0014】

さらに本発明は、下記の成分を含んで成る被覆組成物に関する：

(a) 本発明に従って得られた1またはそれ以上のバインダー；

(b) 任意に、遊離またはブロック化イソシアネート基を含有する1またはそれ以上のポリイソシアネートであって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を任意に含有するポリイソシアネート；

(c) 任意に、(a)以外の化合物であって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有し、NCO反応性の基を任意に含有する化合物；

(d) 任意に、活性水素を含有する1またはそれ以上のイソシアネート反応性の化合物であって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有しない化合物；および

(e) 1またはそれ以上の開始剤。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の目的のために、「放射線硬化性の基」、「化学線硬化性の基」および「化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基」なる用語は、同義に使用する。

【0016】

成分(B)の化合物は、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基、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、アクリロイルおよびメタクリロイル基を含有する。好ましい活性基は、ビニルエーテル、アクリレートおよび/またはメタクリレート基であり、より好ましくはアクリレート基である。

【0017】

NCO反応性の基は、OH-、SH-およびNH-官能性の化合物を包含し、好ましくはヒドロキシル基、第一級または第二級アミノ基およびアスパルテート基、より好ましくはヒドロキシル基を包含する。

【0018】

成分(A)は、少なくとも1個のウレトジオン基および1個のNCO基を有するあらゆる有機化合物を包含する。(A)において使用される化合物は、好ましくは3~60重量%、より好ましくは10~50重量%、最も好ましくは25~40重量%のウレトジオン基含量($\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2 = 84\text{ g/モル}$ として計算)を有する。

【0019】

(A)において使用される化合物は、ウレトジオン基を有することに加えて、好ましくは3~60重量%、より好ましくは10~50重量%、最も好ましくは15~25重量%のNCO基($\text{NCO} = 42\text{ g/モル}$ として計算)をも有する。

【0020】

これらの化合物は、既知の方法(J.Prakt.Chem. 1994, 336, p.196-198を参照)を使用して、脂肪族、脂環式、芳香族および/または芳香脂肪族ジイソシアネートまたはポリイソシアネートの触媒二量化によって製造するのが好ましい。

【0021】

適するジイソシアネートは下記のものである：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(HDI)、トリメチルヘキサンジイソシアネート、1,3-および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-および1,4-キシレンジイソ

シアネート(XDI)(Takeda、日本の市販製品)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよびジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート(MDI)、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネート(TDI)、またはこれらの混合物。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またはこれらの混合物を使用するのが好ましい。

【0022】

二量化反応に使用される触媒の例は、トリアルキルホスフィン、ジメチルアミノピリジン、およびトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンである。二量化反応の結果は、既知のように、使用される触媒、操作条件、およ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、およ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および/また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。

【0023】

特に好ましい生成物は、HDIの触媒二量化によって得られ、遊離HDI含量0.5重量%未満、NCO含量17~25重量%、好ましくは21~24重量%、および23℃における粘度20~500mPas、好ましくは50~200mPasを有する。

【0024】

触媒二量化によって得られる通常はNCO官能性の化合物は、成分(A)の一部として直接使用するのが好ましいが、それを先ずさらなる反応に付し、次いで成分(A)として使用することもできる。さらなる反応は、遊離NCO基のブロック化、あるいは、イミノオキサジアジンジオン、イソシアヌレート、ウレタン、アロファネート、ビウレット尿素、オキサジアジントリオン、オキサゾリジノン、アシル尿素またはカルボジイミド基を形成させるための、NCO基と2またはそれ以上の官能価を有するNCO反応性の化合物とのさらなる反応を包含する。これによって、より高い分子量を有するウレトジオン基含有化合物が得られ、該化合物は、選択した比率に依存して、異なるNCO含量を有する。

【0025】

適するブロック化剤は、下記のを包含する：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、ピラゾールおよびアミン、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-tert-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、またはこれらブロック化剤の混合物。NCO基をブロックする方法はよく知られており、文献(Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172)に記載されている。

【0026】

(A)に使用されるウレトジオンの誘導体化用の、2またはそれ以上の官能価を有するNCO反応性の化合物は、上記のジおよび/またはポリイソシアネート、ならびに、2またはそれ以上の官能価を有する単純アルコール、例えば、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-エチルヘキサンジオール、トリプロピレングリコールおよびこれらアルコールのアルコキシル化誘導体であってよい。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およびトリプロピレングリコールである。適する三価アルコールは、グリセロールまたはトリメチロールプロパンまたはこれらのアルコキシル化誘導体を包含する。四価アルコールは、ペンタエリトリールまたはそのアルコキシル化誘導体を包含する。

【0027】

さらに、親水性作用を有し、かつ誘導体化のための少なくとも1つのイソシアネート反

応性の基を含有する化合物を、個々にまたは混合物として使用することもできる。親水性作用を有する化合物は、本発明の生成物を、水中または水性混合物中に溶解または分散させる場合に使用するのが好ましい。

【0028】

親水性作用を有する適する化合物は、少なくとも1つのイソシアネート反応性の基を有するあらゆるイオン性、潜在的イオン性および非イオン性の親水性化合物を包含する。イソシアネート反応性の基として、これらの化合物は、ヒドロキシおよび/またはアミノ官能基を含有するのが好ましい。

【0029】

イオン性または潜在的イオン性の親水性化合物は、少なくとも1つのイソシアネート反応性の基ならびにさらに少なくとも1つの官能基、例えば、 $-COOY$ 、 $-SO_3Y$ 、 $-P(O(OY))_2$ ($Y=H, NH_4^+$ 、金属カチオン)、 $-NR_2$ 、 $-NR_3^+$ 、 $-PR_3^+$ ($R=H$ 、アルキル、アリアル)を有する化合物である。潜在的イオン性の親水性化合物とは、水性媒体と相互作用したときに、任意にpH依存性の解離平衡状態になり、こうして陰性、陽性または中性の電荷を有する化合物である。

【0030】

適するイオン性化合物または潜在的イオン性基を含有する化合物の例は、モノおよびジヒドロキシカルボン酸、モノおよびジアミノカルボン酸、モノおよびジヒドロキシスルホン酸、モノおよびジアミノスルホン酸、モノおよびジヒドロキシホスホン酸またはモノおよびジアミノホスホン酸およびこれらの塩である。その例は、下記のものである：ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバル酸、N-(2-アミノエチル)- β -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-プロピルまたはブチルスルホン酸、1,2-または1,3-プロピレンジアミン- β -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、リシン、3,5-ジアミノ安息香酸、IPDIとアクリル酸の付加物(欧州特許出願公開第0916647号明細書、実施例1)およびそのアルカリ金属および/またはアンモニウム塩、亜硫酸水素ナトリウムとブタ-2-エン-1,4-ジオールとの付加物、ポリエーテルスルホネート、2-ブテンジオールと $NaHSO_3$ とのプロポキシ化付加物(例えば、独国特許出願公開第2446440号明細書、第5~9頁、式I~III)、および陽イオン性基に変化する構造単位、例えばN-メチルジエタノールアミン。

【0031】

好ましいイオン性または潜在的イオン性の化合物は、カルボキシル基またはカルボキシレート基、スルホネート基および/また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、カルボキシル基および/またはスルホネート基を、イオン性基または潜在的イオン性基として含有する化合物、例えば、N-(2-アミノエチル)- β -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、IPDIとアクリル酸との付加物(欧州特許出願公開第0916647号明細書、実施例1)およびジメチロールプロピオン酸である。

【0032】

親水性の非イオン性化合物として、ポリエーテル構造を有する化合物、好ましくは、イソシアネート反応性の基として少なくとも1つのヒドロキシまたはアミノ基を含有するアルキレンオキシドに基づくポリエーテルを使用することができる。

【0033】

これらポリエーテル構造を有する化合物は、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有し、少なくとも30モル%のエチレンオキシドを含む一価ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコール、例えば、適する開始分子のアルコキシル化によって既知の方法で得られる化合物(例えば、Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie、第4版、第19巻、Verlag Chemie、Weinheim、p.31-38)を包含する。

【0034】

適する開始分子の例は、下記の分子である：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、オクタノールおよびノナノール、*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また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)、異性体クレゾールまた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またはシンナミルアルコール)、第二級モノアミン(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*-メチルおよび*N*-エチルシクロヘキシルアミンまたはジシクロヘキシルアミン)、および複素環式第二級アミン(例えば、モルホリン、ピロリジン、ピペリジンまたは1*H*-ピラゾール)。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。

【0035】

アルコキシ化反応に適するアルキレンオキシドは、特にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドであり、これらを、アルコキシ化反応において、相互に独立して任意の順序でまたは混合物として使用して、ブロックポリエーテルまたはコポリエーテルを得ることができる。

【0036】

ポリエーテル構造を有する化合物は、好ましくは単独ポリエチレンオキシドポリエーテルまたは混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルであり、該ポリエーテルにおいて、少なくとも30モル%、好ましくは少なくとも40モル%のアルキレンオキシド単位はエチレンオキシド単位である。好ましい非イオン性化合物は、少なくとも40モル%のエチレンオキシド単位および60モル%以下のプロピレンオキシド単位を含有する一官能の混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

【0037】

特に、イオン性基を含有する親水性物質を使用する場合、触媒(D)の活性に対するその影響を調べる必要がある。この理由から、親水性ポリイソシアネートを使用する場合、非イオン性の親水性物質が好ましい。

【0038】

適する化合物(B)の例は、下記の化合物である(これらを単独でまたは混合して使用することができる)：2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート(例えば、PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd.、英国)、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; Laporte Performance Chemicals Ltd.、英国)、ポリアルキレンオキシドモノ(メタ)アクリレート(例えば、PEM63P; Laporte Performance Chemicals Ltd.、英国)、ポリ(ϵ -カプロラクトン)モノ(メタ)アクリレート(例えば、Tone M100(商標); Dow, Schwalbach, 独国)、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、ヒドロキシブチルビニルエーテル、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、ジまたは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、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレートまたはジペンタエリトリールペンタ(メタ)アクリレート[これらは、任意にアルコキシ化した多価アルコール、例えば、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリールまたはジペンタエリトリールと、(メタ)アクリル酸との反応によって得られる]。

【0039】

また、成分(B)として適するのは、二重結合を有する酸と二重結合を任意に有するエポキシド化合物との反応によって得られるアルコール、例えば、(メタ)アクリル酸とグリシジル(メタ)アクリレートまたはビスフェノールAジグリシジルエーテルとの反応生成物である。さらに、任意に不飽和の酸無水物と、任意にアクリレート基を含有するヒドロキシ化合物およびエポキシド化合物との反応によって得られる不飽和アルコールを使用することもできる。その例は、無水マレイン酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびグリシジル(メタ)アクリレートとの反応生成物を包含する。

【0040】

特に好ましい成分(B)の化合物は、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(商標)(Dow, Schwalbach, 独国)、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; Laporte Performance Chemicals Ltd., 英国)、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; Laporte Performance Chemicals Ltd., 英国)、およびアクリル酸とグリシジルメタアクリレートとの反応生成物である。

【0041】

成分(C)は、(B)以外の1またはそれ以上の飽和のヒドロキシル含有化合物から選択されるが、これら化合物の少なくとも1つは ≥ 2 のOH官能価を有する。これら化合物は、モノマー性および/またはポリマー性であってよい。

【0042】

適する化合物は、低分子量のモノ、ジまたはポリオールであり、例えば短鎖の、即ち2~20個の炭素原子を含む脂肪族、芳香脂肪族または脂環式モノアルコール、ジオールまた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、ならびに、ジアセトンアルコール、脂肪アルコールまたはフッ素化アルコール[例えば、DuPontからZonyl(商標)の名称で得られるアルコール]を包含する。

【0043】

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、位置異性のジエチルオクタンジオール、1,3-ブチレングリコール、シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール、1,2-および1,4-シクロヘキサジオール、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]、および2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルを包含する。適するトリオールの例は、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンまたはグリセロールを包含し、適するポリオールの例は、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およびソルビトールを包含する。好ましいアルコールは、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオールおよびトリメチロールプロパンである。

【0044】

より高分子量の適するポリオールは、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または対応するハイブリッドを包含する(Roempp Lexikon Chemie, p.465-466, 第10版、1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgartを参照)。

【0045】

ヒドロキシ官能性ポリエステルの製造のために、特に、使用しうる6群のモノマー成分が存在する。

1. (シクロ)アルカンジオール、例えば(シクロ)脂肪族結合したヒドロキシル基を有する二価アルコール。その例は、上記した低分子量ジオール、さらに、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリブチレングリコール(その数平均分子量は、200~4000、好

ましくは300~2000、より好ましくは450~1200である)を包含する。これらのジオールと ϵ -カプロラクトンまたは他のラクトンとの反応生成物も、適するジオールである。

2. 3またはそれ以上の官能価を有するアルコール(その分子量は92~254である)、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およびソルビトール; これらアルコールから出発して製造したポリエーテル、例えば、トリメチロールプロパン1モルとエチレンオキシド4モルとの反応生成物; またはこれらアルコールと ϵ -カプロラクトンまた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-および2-プロパノール、1-および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およびベンジルアルコール。

【0046】

4. ジカルボン酸(その数平均分子量は104~600である)および/またはその無水物、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、および水素化ダイマー脂肪酸。

5. 高級多官能カルボン酸および/またはその無水物、例えば、トリメリト酸および無水トリメリト酸。

6. モノカルボン酸、例えば、安息香酸、シクロヘキサカルボン酸、2-エチルヘキサ酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、および天然および合成の脂肪酸。

【0047】

適するヒドロキシル含有ポリエステルは、群1または2からの少なくとも1つの成分と群4または5からの少なくとも1つの成分との反応生成物を包含する。上記したアルコールとラクトンとの反応生成物を使用することもできる。これらのヒドロキシル含有ポリエステルは、数平均分子量500~10,000 g/モル、好ましくは800~3000 g/モル、ならびに、ヒドロキシル基含量1~20重量%、好ましくは3~15重量%を有する。これらポリエステルは、100%固体で、または溶媒もしくは反応性希釈剤(本発明の方法に適するものであり、下記で説明する)中の溶液として使用することができる。

【0048】

上記したポリエステルポリオールに加えて、デンドリマーまたは超分岐化合物も適している。これらは、例えば、エトキシ化ペンタエリトリールおよびジメチロールプロピオン酸から得られる化合物である。

【0049】

適するポリカーボネートポリオールは、ポリエステルポリオールの製造のために上記したアルコールを、有機カーボネート(例えば、ジフェニル、ジメチルまたはジエチルカーボネート)と、既知の方法に従って反応させることによって得られる。これらは、好ましくは、数平均分子量が500~5000 g/モル、より好ましくは750~2500 g/モルであり、ヒドロキシル官能価が1.5~3である。

【0050】

適するポリエーテルの例は、上記した低分子量のモノ、ジまたはポリオールから製造されるアルキレンオキシドポリエーテルを包含する。また適するのは、テトラヒドロフランの重合によって得られるポリエーテルである。これらのポリエーテルは、数平均分子量が400~13,000 g/モル、好ましくは400~2500 g/モル、より好ましくは500~1200 g/モルであり、ヒドロキシル基含量が1~25重量%、好ましくは3~15重量%である。

【0051】

(メタ)アクリレート(コ)ポリマーは、適する製造方法と共に、国際特許出願公開W O 0 3 / 0 0 0 8 1 2 の第8～16頁に詳細に記載されている。本発明に従って適する(メタ)アクリレート(コ)ポリマーは、少なくとも1個のヒドロキシル基を有するポリマーである。(メタ)アクリレート(コ)ポリマーは、好ましくは、数平均分子量が500～10,000g/モル、より好ましくは1000～5000g/モルであり、ヒドロキシル基含量が1～20重量%、好ましくは3～15重量%である。

【0052】

特に好ましいのは、モノマーのジオールまたはトリオール、さらに、これらから誘導される数平均分子量が1000g/モル以下のポリエーテルおよび/またはポリラクトンである。

【0053】

適する触媒化合物(D)は、本発明に従って使用される亜鉛化合物に加えて、イソシアネート基とイソシアネート反応性の基との反応を触媒することが知られている化合物(個々の化合物または相互の混合物)を包含する。

【0054】

その例は、下記の触媒である：第三級アミン、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または1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC O)、または金属塩、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)ジアセテートおよびグリコール酸モリブデン、またはこのような触媒の混合物。

【0055】

適する亜鉛化合物は、あらゆる有機または無機の亜鉛化合物を包含する。これらは、例えば、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、フッ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、リン酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、チタン酸亜鉛、ヘキサフルオロケイ酸亜鉛、亜硫酸亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、テトラフルオロホウ酸亜鉛、酢酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、シクロヘキサン酪酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、クエン酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、アセチルアセトン酸亜鉛、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン酸亜鉛、トリフルオロ酢酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛およびこれら化合物の混合物である。

【0056】

好ましい触媒(D)は、オクタン酸亜鉛および/またはアセチルアセトン酸亜鉛である。好ましくは、触媒(D)として亜鉛化合物のみを使用する。

触媒(D)を、当業者に既知の方法で支持物質に適用し、それを不均一系触媒として使用することもできる。

【0057】

触媒成分(D)の化合物を、本方法において使用される成分の1つまたはその一部に好都合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亜鉛化合物は、極性ヒドロキシアルキルアクリレートに極めてよく溶解するので、少量の(B)中の溶液状態の(D)を、液体形態の濃厚溶液として供給することができる。

【0058】

本発明の方法において、触媒成分(D)は、生成物の固体含量に基づいて、好ましくは0.001～5.0重量%、より好ましくは0.01～2.0重量%、最も好ましくは0.05～1.0重量%の量で使用する。

【0059】

成分(E)として、溶媒または反応性希釈剤を使用することができる。適する溶媒は、その添加時点から方法の最後まで、生成物中に存在する官能基に対して不活性である。適する溶媒は、被覆剤工業において使用される溶媒、例えば、炭化水素、ケトンおよびエステル、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およびジメチルホルムアミドを包含する。溶媒を全く添加しないのが好ましい。

【0060】

反応性希釈剤として、紫外線硬化中に(共)重合し、それによってポリマー網状構造中に導入される化合物を使用することができる。これらの反応性希釈剤を、NCO含有化合物(A)と接触させるときに、これらはNCO基に対して不活性でなければならない。これらを(A)と(B)との反応後にのみ添加するときには、この制限は当てはまらない。このような反応性希釈剤は、例えば、P.K.T.Oldring編、Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol.2, 1991, SITA Technology, London, p.237-285に記載されている。これらは、アクリル酸またはメタクリル酸(好ましくはアクリル酸)と一官能または多官能価アルコールとのエステルであってよい。適するアルコールの例は、下記のアアルコールである：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、ノナノールおよびデカノール；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およ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；アリール脂肪族アルコール、例えば、フェノキシエタノールおよびノニルフェニルエタノール；およびテトラヒドロフルフリルアルコール。さらに、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。

【0061】

適する二価アルコールは、例えば下記のアアルコールである：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-1,6-ジオール、2-エチルヘキサンジオール、トリプロピレングリコールまた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-1,6-ジオール、ジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコールである。適する三価アルコールは、グリセロールまたはトリメチロールプロパンまたはこれらアルコールのアルコキシル化誘導体を包含する。四価アルコールは、ペンタエリトールまたはそのアルコキシル化誘導体を包含する。

【0062】

本発明のバインダーは、尚早な重合に対して安定化すべきである。従って、成分(E)の構成成分として、反応前および/または反応中に、重合を抑制するフェノール系安定剤を添加するのが好ましい。これに関して、パラ-メトキシフェニル、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンまたは2,6-ジ-tert-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)また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中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、それらがさらなる遊離の脂肪族アルコール基または第一級もしくは第二級アミン基を有し、従ってウレタン基または尿素基を介して成分(A)の化合物に化学的に結合す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および/または2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールが好ましい。

【0063】

対照的に、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)のような他の安定剤は、(E)において使用する好ましさが低い。その理由は、これらは上記のような効果的な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うるためである。

【0064】

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、反応混合物中および/または反応混合物上に通すことができる。イソシアネート存在下の望ましくない反応を防止するために、ガスは、極めて低い水分含量を

有するのが好ましい。

【0065】

一般に、安定剤は、本発明のバインダーの製造中に添加され、そして最後に、長期安定性を得るために、フェノール系安定剤による安定化を繰り返し、任意に反応生成物を空気飽和させる。

【0066】

本発明の方法において、安定剤成分は、生成物の固体含量に基づいて、通常は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。

【0067】

本発明の方法は、初めに(A)を(B)と反応させ、全てのNCO基が反応するまで行う。得られた中間体を、任意に貯蔵および/または輸送することができる。これに続いて、ウレトジオン基と成分(C)との反応を行う。

【0068】

(A)中のNCO基と(B)中のNCO反応性の基との比率は、1:1～1:1.5、好ましくは1:1～1:1.2、より好ましくは1:1である。(A)中のウレトジオン基と(C)中のヒドロキシル基との比率は、1:0.4～1:6、好ましくは1:0.9～1:4、より好ましくは1:0.9～1:2である。さらに、(A)中のNCO基とウレトジオン基の合計は、(B)中のNCO反応性の基とウレトジオン反応性の基の合計を超えていることが必須である。

【0069】

選択した比率に依存して、生成物は、ヒドロキシル基を含まずに、またはヒドロキシル基をなお含んで得られる。これらの生成物は、好ましくは、放射線硬化性の基だけでなくNCO反応性の基をも含有する。本発明の方法は、好ましくは20～130℃、より好ましくは40～90℃の温度で行なう。

【0070】

本発明に従って得られるバインダーの粘度は、特に、成分(C)の官能価、分子量および化学的性質に、また、使用される化学量論比率に依存する。好ましいモノマーオールまたはトリオール、ならびに、これらから誘導される数平均分子量が1000g/モル以下のポリエーテルおよび/またはポリアセトンを使用する場合、これにより、好ましくは23℃で100,000mPas以下、より好ましくは23℃で75,000mPas以下の粘度を有するバインダーが得られる。数平均分子量は、好ましくは500～5000g/モル、より好ましくは800～2000g/モルである。

【0071】

本発明の方法を、例えば、静的ミキサーにおいて連続的に行なうか、または、例えば攪拌反応器においてバッチ式で行なうことができる。

好ましくは、本発明の方法を攪拌反応器において行なう。この場合、第1の工程における成分(A)および(B)の添加順序、ならびに、第2の工程における中間体(AB)および成分(C)の添加順序は任意である。(E)中に存在する安定剤を、好ましくは、成分(B)を熱負荷に暴露する前に添加する。成分(E)の他の部分は、いずれかの望ましい時点で添加することができる。(D)の垂鉛化合物は、好ましくは、中間体(AB)の製造後までは添加しない。

【0072】

反応の進行を、反応容器に取り付けた適当な測定装置によって、そして/また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。適する方法は既知である。そのような方法は、例えば、粘度測定、屈折率またはOH含量の測定、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)および近赤外スペクトル法(NIR)を包含する。好ましくは、IRを使用して、存在するあらゆる遊離NCO基(脂肪族NCO基については、約 $\nu=2272\text{cm}^{-1}$ におけるバンド)、および特に、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、 $\nu = 1761 \text{ cm}^{-1}$ におけるバンド)をチェックし、GC分析を使用して、(B)および(C)からの未反応化合物をチェックする。

【0073】

ウレトジオン基とヒドロキシル基との反応を完全に行なわず、その代わりに、ある変換率に到達したときに反応を停止させることができる。次に、さらなる(クリーピング)反応を、イソシアネート基を安定化するための既知の酸性物質を添加することによって抑制することができる。好ましい酸または酸誘導体は、塩化ベンゾイル、塩化フタロイル、亜ホスフィン酸、亜ホスホン酸および/または亜リン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸および/またはリン酸、先の6種類の酸の酸性エステル、硫酸およびその酸性エステルおよび/またはスルホン酸を包含する。

【0074】

本発明のバインダーは、被覆剤および塗料ならびに接着剤、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、複合材料用樹脂およびシーラントの製造に使用することができる。接着結合または封止において、紫外線硬化の場合には、相互に結合または封止される2つの支持体の少なくとも1つは、紫外線透過性である必要がある、即ち、それは透明であるべきである。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、塗料および被覆剤において使用するのが好ましい。

【0075】

本発明の被覆組成物は、下記の成分を含有する：

(a)本発明に従って得られた1またはそれ以上のバインダー；

(b)任意に、遊離またはブロック化イソシアネート基を含有する1またはそれ以上のポリイソシアネートであって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を任意に含有するポリイソシアネート；

(c)任意に、(a)以外の化合物であって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有し、NCO反応性の基を任意に含有する化合物；

(d)任意に、活性水素を含有する1またはそれ以上のイソシアネート反応性の化合物であって、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有しない化合物；

(e)1またはそれ以上の開始剤；および

(f)任意に添加剤。

【0076】

適するポリイソシアネート(b)は、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族または脂環式のジまたはポリイソシアネートである。これらジイソシアネートまたはポリイソシアネートの混合物を使用することもできる。適するジイソシアネートまたはポリイソシアネートの例は、下記のものを含む：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-および/または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)メタンまたはその任意の所望の異性体含量の混合物、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-シクロヘキシ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-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または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'-または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、あるいは、これらのジおよびポリイソシアネートから製造されるポリイソシアネート付加体であって、ウレタン、尿素、カルボジイミド、アシル尿素、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基を含有する付加体、ならびに、これらの混合物。

【0077】

好ましいのは、適する方法により過剰のジイソシアネートを含有しないようにしたオリゴマー化および/または誘導体化したジイソシアネートに基づくポリイソシアネート付加

体、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および異性体ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンから製造した付加体ならびにこれらの混合物である。特に好ましいのは、HD Iから製造されイソシアヌレートおよび/またはイミノオキサジアジンジオン基を含有するポリイソシアネート付加体ならびにIPDIから製造されイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネート付加体である。

【0078】

既知のブロック化剤でブロックされた上記イソシアネートを使用することもできる。ブロック化剤の例は、下記のものを含む：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、ピラゾールおよびアミン、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-tert-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、およびこれらの混合物。

【0079】

ポリイソシアネート(b)は、任意に、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する1またはそれ以上の官能基を含有することができる。これらの群は、(B)として特定した不飽和かつイソシアネート反応性の化合物(好ましい範囲を含む)を、飽和ポリイソシアネートと、既知の方法によって反応させることによって製造することができる。この種のNCO含有ウレタンアクリレートは、Bayer AG (Leverkusen、独国)から、Roskydal(商標) UA VP LS 2337、Roskydal(商標) UA VP LS 2396またはRoskydal(商標) UA XP 2510として市販されている。

【0080】

成分(c)として使用するのに適する化合物は、化学線への暴露時に重合を伴ってエチレン性不飽和化合物と反応する基を含有するポリマーである(例えば、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、ポリカーボネートおよびポリエーテル)。これらの群は、下記のものを含む： α 、 β -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、マレイミドおよびアクリルアミド；ビニルエーテル；プロペニルエーテル；アリルエーテル；およびジシクロペンタジエニル単位を含有する化合物。好ましいのはアクリレートおよびメタクリレートである。その例は、放射線硬化技術において既知であり、(E)として使用するのに適すると記載した反応性希釈剤(Roempp Lexikon Chemie、p.491、第10版、1998、Georg-Thieme-Verlag、Stuttgart)、あるいは、放射線硬化技術から既知であるバインダー、例えば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、シリコンアクリレート、ポリカーボネートアクリレートおよびアクリル化ポリアクリレート(これらは、任意にイソシアネート反応性の基、好ましくはヒドロキシル基を含有する)を含む。

【0081】

適する化合物(d)は、(C)として記載したヒドロキシ官能性のモノマーまたはポリマー化合物、およびさらに水(これは、任意に大気中水分の形態で、被覆後にのみ残存成分と接触させる)を含む。さらに、NH官能性の化合物、例えばアミン末端のポリエーテル、ポリアミンおよびアスパルテートを使用することができる。

【0082】

成分(e)として使用するラジカル重合用の適する開始剤は、熱および/または放射線によって活性化しうる開始剤である。ここで、紫外線または可視光線によって活性化される光開始剤が好ましい。光開始剤は既知の化合物である。一分子(I型)および二分子(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、第三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)、アントロンおよびハロゲン化ベンゾフェノンまたはこれらの混合物を含む。適する(II型)開始剤は、ベンゾインおよびその誘導体

、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、ビスアシルホスフィンオキシド、フェニルグリオキシル酸エステル、カンファーキノン、 α -アミノアルキルフェノン、 α, α -ジアルコキシアセトフェノンおよび α -ヒドロキシアルキルフェノンを包含する。

【0083】

開始剤は、皮膜形成バインダーの重量に基づいて、0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の量で使用される。開始剤は、個々に、または有利な相乗作用を得るために相互に組合せて使用することができる。

【0084】

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。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、チタン箔を通して、硬化されるバインダーに誘導される。電子線硬化の一般原理は、「Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints」、第1巻、P.K.T. Oldring編、SITA Technology、ロンドン、英国、p.101-157、1991に詳しく記載されている。

【0085】

活性二重結合の熱硬化は、熱分解性フリーラジカル開始剤の添加によって行なうことができる。適する開始剤は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-tert-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；芳香族または脂肪族酸の過エステル、例えば過安息香酸tert-ブチルまたはペルオキシ2-エチルヘキサン酸tert-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また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(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、ジクミルペルオキシドまたはtert-ブチルヒドロペルオキシド；およびアゾ化合物、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}または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-ジオールまたはこれらのシリル化誘導体も適している。

【0086】

紫外線およ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。

【0087】

添加剤(f)は、(E)として先に記載した種類の溶媒を包含する。さらに、(f)は、硬化した被覆皮膜の気候安定性を増加させるために、紫外線吸収剤および/または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、390nm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：トリフェニルアジン型[例えば、Tinuvin(商標)400 (Ciba Spezialitaetenchemie GmbH, Lampertheim, 独国)]、ベンゾトリアゾール、例えばTinuvin(商標)622 (Ciba Spezialitaetenchemie GmbH, Lampertheim, 独国)、またはシュウ酸ジアニリド[例えば、Sanduvor(商標)3206 (Clariant, Muttenz, スイス国)]。これらは、樹脂固体含量に基づいて0.5~3.5重量%で添加される。また、適するHALS安定剤も市販されており、Tinuvin(商標)292またはTinuvin(商標)123 (Ciba Spezialitaetenchemie GmbH, Lampertheim, 独国)、またはSanduvor(商標)3258 (Clariant, Muttenz, スイス国)を包含する。これらは、樹脂固体含量に基づいて0.5~2.5重量%の量で添加するのが好ましい。

【0088】

また、成分(f)は、顔料、染料、充填剤、均染添加剤および脱蔵添加剤を含有すること

もできる。

【0089】

さらに、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(f)中に存在することもできる。これらは、スズ塩、亜鉛塩、有機スズ化合物、スズ石鹼および/または亜鉛石鹼、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、または第三級アミン、例えばジアザビスクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、ビスマス化合物、ジルコニウム化合物またはモリブデン化合物を包含する。

【0090】

本発明の被覆組成物の、被覆すべき材料への適用は、被覆技術において既知の方法を使用して、例えば、吹付け、ナイフ塗布、ロール塗布、流し込み、浸漬、スピコーティング、はけ塗または噴射によって、または印刷法(例えば、スクリーン、グラビア、フレキソまたはオフセット印刷)および転写法を使用して行なう。

【0091】

適する支持体は、下記のものを含む：木材、金属(特に、ワイヤエナメリング、コイル被覆、缶塗装またはコンテナ塗装の適用に使用される金属を含む)、およびプラスチック(皮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およびUP(DIN 7728T1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、無機的に結合した支持体、例えば木板および繊維セメントスラブ、電子アセンブリまたは鉱物質支持体。種々の上記材料を含有する支持体を被覆することもでき、また、既に被覆された支持体、例えば、自動車、飛行機または船およびこれらの部品、特に車体または外部取付用部品を被覆することもできる。被覆組成物を支持体に一時的に適用し、次に、それを部分的または完全に硬化させ、それを任意に剥離して皮膜を形成させることもできる。

【0092】

硬化のために、存在する溶媒を、蒸発分離によって完全または部分的に除去することもできる。次にまたは同時に、任意の熱硬化操作および光化学硬化操作を、連続的にまたは同時に行なうことができる。必要であれば、熱硬化を、室温または高温、好ましくは40~160℃、好ましくは60℃~130℃、より好ましくは80~110℃で行なうことができる。

【0093】

光開始剤を(e)に使用する場合には、高エネルギー放射線、即ち紫外線または日光、例えば200~700nmの波長を有する光への暴露によって、放射線硬化を行なうのが好ましい。光または紫外線の放射源は、高圧または中圧の水銀灯を包含する。水銀蒸気は、ガリウムまた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)、ハロゲンランプまたはエキシマーエミッターを使用することもできる。これらのデザインの固有部分として、または特殊フィルターおよび/また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またはUV-Cおよび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、またはエミッターを可動性にし、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、架橋のために通常は十分な照射線量は80~5000mJ/cm²である。

【0094】

照射は、酸素の不存在下、例えば不活性ガス雰囲気下、または酸素減少雰囲気下で行なうこともできる。適する不活性ガスは、好ましくは、窒素、二酸化炭素、貴ガスまたは燃

焼ガスである。照射を、被覆物を放射線透過性の媒体で覆うことを行なってもよい。その例は、ポリマー皮膜、ガラスまたは水のような液体である。

【0095】

照射線量および硬化条件に依存して、既知の方法において使用される任意の開始剤の種類および濃度を変化させることができる。

【0096】

固定的に設置した高圧水銀灯を使用して硬化を行なうのが特に好ましい。そのとき、光開始剤を、被覆組成物の固体含量に基づいて、0.1~10重量%、より好ましくは0.2~3.0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、200~600nmの波長帯で測定して200~3000mJ/cm²の照射線量を使用するのが好ましい。

【0097】

熱活性化可能な開始剤を(d)において使用する場合、温度を上昇させることによって硬化を行なう。熱エネルギーは、被覆剤技術において既知のオープン、近赤外線ランプおよび/または赤外線ランプを使用して、照射、熱伝導および/または対流によって、被覆剤に導入することができる。

【0098】

適用される皮膜厚み(硬化前)は、通常は0.5~5000μm、好ましくは5~1000μm、より好ましくは15~200μmである。溶媒を使用したときには、これを、適用後および硬化前に、既知の方法によって除去する。

【実施例】**【0099】**

全ての割合(%)は、特に示すことがなければ重量%である。

NC O含量(%)は、DIN EN ISO 11909に従って、ブチルアミンとの反応後に、0.1モル/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、Paar Physica、Ostfildern、独国からのコーンプレート粘度計(SM-KP)、Viskolab LC3/ISOを使用して行なった。

赤外スペクトル法は、Perkin Elmer、Ueberlingen、独国からのモデル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なった。

【0100】

残留モノマーの量およ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°C;インジェクター温度150°C;キャリアガス:ヘリウム;装置:6890N、Agilent、Waldbronn、独国;カラム:Restek RT 50、30m、0.32mm内径;フィルム厚み:0.25μm)。

固体含量は、DIN 53216/1ドラフト4/89、ISO 3251に従って測定した。

実験を行なった時期の周囲温度23°Cを室温とする。

【0101】

Desmodur(商標)N3400:ウレトジオン基を多く含有するHDIポリイソシアネート;粘度185mPa s/23°C;NC O含量21.4%;Bayer MaterialScience AG、Leverkusen、独国の市販製品。

Desmorapid(商標)Z:ジブチルスズジラウレート(DBTL);Bayer MaterialScience AG、Leverkusen、独国の市販製品。

Darocur(商標)1173:光開始剤;Ciba Spezialitaetenchemie GmbH、Lampertheim、独国の市販製品。

【0102】

実施例1は、ウレタン化による、ウレトジオン基を含有するウレタンアクリレートの製造を記載するものであり、このアクリレートは実施例2~4において使用される。

【0103】

実施例1:ウレトジオン基を含有するウレタンアクリレート

初めに、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および空気導入(0.5 L/時)を備えた三口フラスコに、室温で、Desmodur(商標)N3400(194.90 g)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.31 g)およびDesmorapid(商標)Z(0.005 g)を導入し、この最初の混合物を60°Cに加熱した。2-ヒドロキシエチルアクリレート(116.00 g)をゆっくり滴下し、その間に、最高温度70°Cに達した。次に、NCO含量が<0.1%になるまで、反応混合物を70°Cに維持した。冷却中に、生成物はワックス状固体に固化した。

【0104】

実施例2：本発明のアロファネート含有バインダー

実施例1において使用した装置と同様の装置において、実施例1で得たウレタンアクリレート(175.35 g)を80°Cで溶解し、酢酸ブチル(50.0 g)、トリメチロールプロパンから出発して製造した平均して4重エトキシ化されたポリエーテル(ヒドロキシル価550、23°Cでの動力学粘度505 mPa s)(24.1 g)およびアセチルアセトン酸亜鉛(II)(0.64 g)を添加した。この反応混合物を、14.0時間後に $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにおいてウレトジオン基の極めて弱いシグナルしか検出されなくなるまで、80°Cで攪拌した。得られた透明な生成物は、粘度3100 mPa s / 23°C、固体含量81.1%およびNCO含量0%を有していた。

【0105】

実施例3：本発明のアロファネート含有バインダー

ウレタンアクリレート(167.13 g)およびポリエーテル(32.04 g)を使用したことが相違して、実施例2を繰り返した。反応混合物を、2時間後に $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにおいてウレトジオン基の極めて弱いシグナルしか検出されなくなるまで、80°Cで攪拌した。次に、イソフタルジクロリド(0.20 g)を攪拌しながら添加し、反応混合物を室温まで冷却した。得られた透明な生成物は、粘度1870 mPa s / 23°C、固体含量80.2%、ヒドロキシル価32(理論値：35)およびNCO含量0%を有していた。

【0106】

実施例4：本発明のアロファネート含有バインダー

ウレタンアクリレート(66.8 g)、ポリエーテル(12.8 g)、酢酸ブチル(20.0 g)およびエチルヘキサ酸亜鉛(II)(0.34 g)を使用したことが相違して、実施例2を繰り返した。反応混合物を、8.5時間後に $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにおいてウレトジオン基の極めて弱いシグナルしか検出されなくなるまで、80°Cで攪拌した。次に、イソフタルジクロリド(0.08 g)を攪拌しながら添加し、反応混合物を室温まで冷却した。得られた透明な生成物は、粘度1730 mPa s / 23°C、固体含量80.8%、ヒドロキシル価37(理論値：35)およびNCO含量0%を有していた。

【0107】

比較例5および6：アロファネート含有バインダーを製造する試み

ウレトジオン基含有硬化剤および高分子ヒドロキシル化合物(活性二重結合を含まない)を含有する粉末被覆組成物の架橋のための、米国特許出願公開第2003/0153713号明細書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5：実施例1からの触媒を、等モル量の水酸化テトラブチルアンモニウムと交換したことが相違して、実施例3を繰り返した。

比較例6：実施例1からの触媒を、等モル量のフッ化テトラブチルアンモニウムと交換したことが相違して、実施例3を繰り返した。

【0108】

【表1】

実施例（比較例）	2	5	6
触媒添加後の反応時間	3.0時間	2.5時間	2.0時間
視覚による評価	透明	非常に曇る	非常に曇る
固体含量（%）	81.1	81.7	82.2
23℃での粘度（m P a s）	5,000	12,000	16,000

この比較は、比較例5および6の生成物は、比較的高い粘度を有し、発生する大きな曇りのゆえに、被覆組成物として実質的に適さないことを示す。

【0109】

実施例7：塗料配合物および塗料

実施例3の生成物の一部を、3.0%の光開始剤Darocur(商標)1173と十分に混合した。90 μ mの間隙を有するボンドクターブレード(bone doctor blade)を使用して、混合物をガラス板上に薄膜として適用した。紫外線照射(中圧水銀灯、IST Metz GmbH、Nuertingen、独国、750mJ/cm²)によって、ペンデル(Pendel)硬度が97sである透明な硬い耐溶剤性の被覆を得た。この被覆は、酢酸ブチルに浸した綿パッドでの100往復拭き後に可視的な変化を示さなかった。

【0110】

本発明を例示の目的で上に詳しく説明したが、この説明は、該目的のためだけのものであり、特許請求の範囲によって限定される以外は、本発明の思想および範囲から逸脱することなく、当業者によってそれに変更を加えうることを理解すべきである。

- (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、バルクシュトラークセ1 1 5アー番
- (72)発明者 ドロタ・グレシュターフランス
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、エッシェンドンク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ークセ1 1番
- (72)発明者 クリストフ・デトランブルール
ベルギー4 0 0 0リエージュ、リュ・オート4 2番
- Fターム(参考) 4J034 DA01 DB01 DB04 DB05 DB07 DG02 FA02 FB01 FC01 HA06
HA07 HB07 HC34 HD03 HD04 HD05 HD07 HD12 KA01 KC08
KD02 KD08 KD12 KD14 LA23 RA07 RA08
4J038 FA161 FA281 JA66 KA03 LA01 PA17
4J127 AA01 AA02 AA03 AA04 BA151 BB031 BB051 BB111 BB221 BC031
BC051 BC121 BC141 BC151 BD411 BD431 BD451 BE24Y BE241 BF22Z
BF221 BF27Z BF271 BF61Y BF611 BG12X BG12Z BG121 BG13Z BG131
BG17Y BG171 BG22Z BG221 BG27Y BG271 FA08

【外国語明細書】

5

**RADIATION-CURING BINDERS AND A
PROCESS FOR THEIR PREPARATION****BACKGROUND OF THE INVENTION****Field of the Invention**

10 The present invention relates to a process for preparing binders which contain allophanate groups, groups that react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation and which optionally also contain isocyanate-reactive groups, to the resulting binders and to their use in coating compositions.

15

Description of Related Art

The curing of coating systems which carry activated double bonds by actinic radiation, such as UV light, IR radiation or electron beams, is known and is established in industry. It is one of the most rapid curing methods in coating
20 technology. Coating compositions based on this principle are thus referred to as radiation- or actinically curing or curable systems.

Particularly advantageous properties can be obtained if the radiation cure is combined with a second crosslinking step so that it can be controlled
25 independently therefrom. Coating systems of this kind are referred to as dual-cure systems (e.g. Macromol. Symp. 187, 531-542, 2002, defined on p. 534).

Because of the environmental and economic requirements imposed on modern coating systems, i.e., that they should use as little organic solvents as possible, or
30 none at all, for adjusting the viscosity, there is a desire to use coatings raw materials which are already of low viscosity. Known for this purpose are polyisocyanates having allophanate groups as described, inter alia, in EP-A 0 682 012.

-2-

In industry these substances are prepared by reacting a monohydric or polyhydric alcohol with excess aliphatic and/or cycloaliphatic diisocyanate (cf. GB-A 994 890, EP-A 0 000 194 or EP-A 0 712 840). This is followed by removal of unreacted diisocyanate by means of distillation under reduced pressure. According to DE-A 198 60 041 this procedure can also be carried out with OH-functional compounds having activated double bonds, such as hydroxyalkyl acrylates, although difficulties occur in relation to the preparation of particularly low-monomer products. Since the distillation step has to take place at temperatures up to 135°C, in order to be able to lower the residue isocyanate content sufficiently (< 0.5% by weight of residual monomer), it is possible for double bonds to react, with polymerization, under thermal initiation, even during the purification process, meaning that ideal products are no longer obtained.

EP-A 0 825 211 describes a process for synthesizing allophanate structures from oxadiazinetrienes, although no radiation-curing derivatives with activated double bonds are known. All that is mentioned is the use of maleinate- and/or fumarate-containing polyesters; the possibility of radiation curing is not described.

US 5 777 024 describes the preparation of radiation-curing allophanates of low viscosity by a reaction of hydroxy-functional monomers that carry activated double bonds with allophanate-modifier isocyanurates that contain NCO groups.

The formation of allophanate compounds by ring opening of uretdiones with alcohols is known in principle as a crosslinking mechanism in powder coating materials (cf. Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419, and also US-A 2003/0153713). Nevertheless, the reaction temperatures required for this purpose are too high ($\geq 130^\circ\text{C}$) for a targeted preparation of radiation-curing monomers based on allophanate with activated double bonds.

30

-3-

Historically the direct reaction of uretdione rings with alcohols to allophanates was first investigated for solventborne, isocyanate-free, 2K [2-component] polyurethane coating materials. Without catalysis this reaction is of no technical importance, due to the low reaction rate (F. Schmitt, *Angew. Makromol. Chem.* (1989), 171, pp. 5 21-38). With appropriate catalysts, however, the crosslinking reaction between HDI-based uretdione curatives and polyols is said to begin at 60 to 80°C (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), pp. 77-89). 10 The structure of these catalysts has not been published to date. Commercial products prepared by utilizing this reaction are also undisclosed to date.

In summary it may be stated that the preparation of radiation-curing allophanates of low viscosity having isocyanate-reactive groups by a ring-opening reaction of 15 alcohols that carry activated double bonds with uretdiones at temperatures $\leq 130^{\circ}\text{C}$ is not explicitly described by the prior art.

Surprisingly it has now been found that from the reaction of uretdiones with olefinic unsaturated alcohols that preferably contain activated double bonds and 20 saturated compounds having at least two isocyanate-reactive groups it is possible, using ammonium salts or phosphonium salts of aliphatic carboxylic acids as catalysts, to obtain radiation-curing allophanates of low viscosity with low residual monomer fractions at temperatures even of $\leq 130^{\circ}\text{C}$. When such crosslinkers contain not only radiation-curing functions but also functions that are 25 reactive towards NCO groups, they are referred to as dual-cure crosslinkers.

SUMMARY OF THE INVENTIONN

The invention relates to a process for preparing binders which contain 1) allophanate groups, 2) groups that react with ethylenically unsaturated compounds

-4-

with polymerization on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups) and

3) optionally NCO-reactive groups, by reacting at temperatures $\leq 130^{\circ}\text{C}$

A) one or more NCO-functional compounds containing uretdione groups with

B) one or more compounds that contain isocyanate-reactive groups and

5 groups that react with ethylenically unsaturated compounds with
polymerization on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups),
and then

C) with one or more saturated, hydroxyl-containing compounds other than B),

at least one of these compounds having an OH functionality of ≥ 2 , in the presence

10 of

D) a catalyst containing one or more zinc compounds,

the reaction with compounds C) taking place at least proportionally with the
formation of allophanate groups.

15 The present invention also relates to the binders obtained by the process of the
invention.

The present invention further relates to coating compositions comprising

a) one or more binders obtained in accordance with the invention,

20 b) optionally one or more polyisocyanates containing free or blocked
isocyanate groups, which optionally contain groups which react with
ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to
actinic radiation,

c) optionally compounds other than a), which contain groups which react
25 with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on
exposure to actinic radiation, and optionally contain NCO-reactive groups,

d) optionally one or more isocyanate-reactive compounds containing an
active hydrogen which are free from groups which react with ethylenically
30 unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic
radiation, and

e) one or more initiators.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

For the purposes of the present inventions the terms "radiation-curing groups", "actinically curing groups" and "groups that react with ethylenically unsaturated
5 compounds with polymerization on exposure to actinic radiation" are used synonymously.

The compounds of component B) include groups that react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation, such
10 as vinyl, vinyl ether, propenyl, allyl, maleyl, fumaryl, maleimide, dicyclopentadienyl, acrylamide, acryloyl and methacryloyl groups. Preferred activated groups are vinyl ether, acrylate and/or methacrylate groups, more preferably acrylate groups.

15 NCO-reactive groups include OH-, SH- and NH-functional compounds, preferably hydroxyl groups, primary or secondary amino groups and aspartate groups, and more preferably hydroxyl groups.

Component A) includes any organic compounds which have at least one uretdione
20 and one NCO group. The compounds used in A) preferably have a uretdione group content (calculated as $C_2N_2O_2 = 84$ g/mol) of from 3% to 60%, more preferably from 10% to 50%, and most preferably from 25% to 40% by weight.

The compounds used in A), in addition to having uretdione groups, also preferably
25 have from 3% to 60%, more preferably from 10% to 50%, and most preferably from 15% to 25% by weight of NCO groups (calculated as $NCO = 42$ g/mol).

These compounds are preferably prepared by the catalytic dimerization of aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and/or araliphatic di- or polyisocyanates using
30 known processes (cf. J. Prakt. Chem. 1994, 336, page 196-198).

-6-

Suitable diisocyanates include 1,4-diisocyanatobutane, 1,6-diisocyanatohexane, trimethylhexane diisocyanate, 1,3- and 1,4-bis-isocyanatomethylcyclohexane, isophorone diisocyanate (IPDI), 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 1,3- and 1,4-xylylene diisocyanate (XDI commercial product of Takeda, Japan),
5 diphenylmethane 4,4'-diisocyanate and diphenylmethane 2,4'-diisocyanate (MDI), 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate (TDI), or mixtures thereof. For the purposes of the invention it is preferred to use 1,6-diisocyanatohexane, isophorone diisocyanate or mixtures thereof.

10 Examples of catalysts employed for the dimerization reaction include trialkylphosphines, dimethylaminopyridines and tris(dimethylamino)phosphine. The result of the dimerization reaction depends in known manner on the catalyst used, on the process conditions and on the diisocyanates employed. In particular it is possible for products to be formed which contain on average more than one
15 uretdione group per molecule, the number of uretdione groups being subject to a distribution. Depending upon the catalyst used, the process conditions and the diisocyanates employed, product mixtures are also formed which in addition to uretdiones also contain other structural units, such as isocyanurate and/or iminooxadiazinedione.

20 Particularly preferred products may be obtained by the catalytic dimerization of HDI and have a free HDI content of less than 0.5% by weight; an NCO content of 17 to 25% by weight, preferably of 21 to 24% by weight; and a viscosity at 23°C of from 20 to 500 mPas, preferably from 50 to 200 mPas.

25 The generally NCO-functional compounds obtained by catalytic dimerization are preferably used directly as part of component A), but they can also first be subjected to further reaction and then used as component A). Further reactions include blocking the free NCO groups or further reaction of the NCO groups with
30 NCO-reactive compounds having a functionality of two or more to form iminooxadiazinedione, isocyanurate, urethane, allophanate, biuret urea,

-7-

oxadiazinetrione, oxazolidinone, acylurea or carbodiimide groups. This results in compounds containing uretdione groups having a higher molecular weight, which, depending on the chosen proportions, have different NCO contents.

5 Suitable blocking agents include alcohols, lactams, oximes, malonates, alkyl acetoacetates, triazoles, phenols, imidazoles, pyrazoles and amines, such as butanone oxime, diisopropylamine, 1,2,4-triazole, dimethyl-1,2,4-triazole, imidazole, diethyl malonate, ethyl acetoacetate, acetone oxime, 3,5-
10 dimethylpyrazole, ϵ -caprolactam, N-tert-butylbenzylamine, cyclopentanone carboxyethyl ester or mixtures of these blocking agents. The procedure for the blocking of NCO groups is well known and described in Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172.

NCO-reactive compounds having a functionality of two or more for derivatizing
15 the uretdiones used in A) can be the preceding di- and/or polyisocyanates, and also simple alcohols with a functionality of two or more, such as ethylene glycol, propane-1,2-diol, propane-1,3-diol, diethylene glycol, dipropylene glycol, the isomeric butanediols, neopentyl glycol, hexane-1,6-diol, 2-ethylhexanediol, tripropylene glycol and the alkoxyated derivatives of these alcohols. Preferred
20 dihydric alcohols are hexane-1,6-diol, dipropylene glycol and tripropylene glycol. Suitable trihydric alcohols include glycerol or trimethylolpropane or their alkoxyated derivatives. Tetrahydric alcohols include pentaerythritol or its alkoxyated derivatives.

25 Additionally it is also possible to use compounds having a hydrophilic action and containing at least one isocyanate-reactive group for the derivatization, individually or as a mixture. Compounds having a hydrophilic action are preferably used when the product of the invention is to be dissolved or dispersed in water or aqueous mixtures.

30

-8-

Suitable compounds with a hydrophilic action include all ionic, potential ionic and nonionic hydrophilic compounds having at least one isocyanate-reactive group. As isocyanate-reactive groups, these compounds preferably contain hydroxy and/or amino functions.

5

Ionic or potential ionic hydrophilic compounds are compounds which have at least one isocyanate-reactive group and also at least one functionality, such as $-\text{COOY}$, $-\text{SO}_3\text{Y}$, $-\text{PO}(\text{OY})_2$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{NH}_4^+$, metal cation), $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$ ($\text{R} = \text{H}$, alkyl, aryl). By potential ionic hydrophilic groups are those compounds which on
10 interaction with aqueous media enter into an optionally pH-dependent dissociation equilibrium and thus have a negative, positive or neutral charge.

Examples of suitable ionic compounds or compounds containing potential ionic groups are mono- and dihydroxycarboxylic acids, mono- and diaminocarboxylic
15 acids, mono- and dihydroxysulphonic acids, mono- and diaminosulphonic acids, mono- and dihydroxyphosphonic acids or mono- and diaminophosphonic acids and their salts. Examples include dimethylol propionic acid, dimethylolbutyric acid, hydroxypivalic acid, N-(2-aminoethyl)- β -alanine, 2-(2-aminoethylamino)-ethanesulphonic acid, ethylenediamine-propyl- or butylsulphonic acid, 1,2- or 1,3-
20 propylenediamine- β -ethylsulphonic acid, malic acid, citric acid, glycolic acid, lactic acid, glycine, alanine, taurine, lysine, 3,5-diaminobenzoic acid, an adduct of IPDI and acrylic acid (EP-A 0 916 647, Example 1) and its alkali metal and/or ammonium salts, the adduct of sodium bisulphite with but-2-ene-1,4-diol, polyethersulphonate, the propoxylated adduct of 2-butenediol and NaHSO_3
25 (described for example in DE-A 2 446 440, page 5-9, formula I-III) and also structural units which can be converted into cationic groups, such as N-methyldiethanolamine.

Preferred ionic or potential ionic compounds are those having carboxyl or
30 carboxylate, sulphonate groups and/or ammonium groups. Particularly preferred ionic compounds are those which contain carboxyl and/or sulphonate groups as

-9-

ionic or potential ionic groups, such as the salts of N-(2-aminoethyl)- β -alanine, 2-(2-aminoethylamino)ethanesulphonic acid, the adduct of IPDI and acrylic acid (EP-A-0 916 647, Example 1) and also dimethylolpropionic acid.

- 5 As hydrophilic nonionic compounds it is possible to use compounds with a polyether structure, preferably alkylene oxide-based polyethers which contain at least one hydroxy or amino group as isocyanate-reactive group.

10 These compounds with a polyether structure include monofunctional polyalkylene oxide polyether alcohols containing on average 5 to 70, preferably 7 to 55, ethylene oxide units per molecule, with at least 30 mol% of ethylene oxide, such as those obtained in known manner by alkoxyating suitable starter molecules (e.g. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 19, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 31-38).

15

Examples of suitable starter molecules include saturated monoalcohols such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, the isomeric pentanols, hexanols, octanols and nonanols, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, cyclohexanol, the isomeric
20 methylcyclohexanols, hydroxymethylcyclohexane, 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane, tetrahydrofurfuryl alcohol, diethylene glycol monoalkyl ethers such as diethylene glycol monobutyl ether, unsaturated alcohols (such as allyl alcohol, 1,1-dimethylallyl alcohol or oleyl alcohol), aromatic alcohols such as phenol, the isomeric cresols or methoxyphenols, araliphatic alcohols (such as
25 benzyl alcohol, anisyl alcohol or cinnamyl alcohol), secondary monoamines (such as dimethylamine, diethylamine, dipropylamine, diisopropylamine, dibutylamine, bis(2-ethylhexyl)amine, N-methyl- and N-ethylcyclohexylamine or dicyclohexylamine) and also heterocyclic secondary amines (such as morpholine, pyrrolidine, piperidine or 1H-pyrazole). Preferred starter molecules are saturated
30 monoalcohols. Particular preference is given to using diethylene glycol monobutyl ether as the starter molecule.

Alkylene oxides suitable for the alkoxylation reaction are, in particular, ethylene oxide and propylene oxide, which can be used in any order, separately from one another or in a mixture, in the alkoxylation reaction, so that block polyethers or
5 copolyethers are obtained.

The compounds with a polyether structure are preferably pure polyethylene oxide polyethers or mixed polyalkylene oxide polyethers in which at least 30 mol%, preferably at least 40 mol%, of the alkylene oxide units are ethylene oxide units.
10 Preferred nonionic compounds are monofunctional mixed polyalkylene oxide polyethers which contain at least 40 mole % of ethylene oxide units and not more than 60 mole % of propylene oxide units.

Especially when using a hydrophilic agent containing ionic groups it is necessary
15 to examine its effect on the activity of the catalyst D). For this reason, if the hydrophilic polyisocyanates are to be used, nonionic hydrophilic agents are preferred.

Examples of suitable compounds B), which can be used alone or in admixture,
20 include 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylate (e.g. PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), polypropylene oxide mono(meth)acrylate (e.g. PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), polyalkylene oxide mono(meth)acrylate (e.g. PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), poly(ϵ -caprolactone) mono(meth)acrylates (e.g.
25 Tone M100[®] Dow, Schwalbach, DE), 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, hydroxybutyl vinyl ether, 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl (meth)acrylate, the hydroxy-functional mono-, di- or higher functional acrylates such as glyceryl di(meth)acrylate, trimethylolpropane di(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate or dipentaerythritol
30 penta(meth)acrylate, which are obtained by reacting polyhydric, optionally

-11-

alkoxylated, alcohols such as trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol or dipentaerythritol with (meth)acrylic acid.

Also suitable as component B) are alcohols obtained from the reaction of acids
5 containing double bonds with epoxide compounds optionally containing double
bonds, such as the reaction products of (meth)acrylic acid with glycidyl
(meth)acrylate or bisphenol A diglycidyl ether. Additionally, it is also possible to
use unsaturated alcohols which are obtained from the reaction of optionally
10 unsaturated acid anhydrides with hydroxy compounds and epoxide compounds
that optionally contain acrylate groups. Examples include the reaction products of
maleic anhydride with 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and glycidyl (meth)acrylate.

Particularly preferred compounds of component B) are 2-hydroxyethyl acrylate, 2-
hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, Tone M100[®] (Dow, Schwalbach,
15 DE), polyethylene oxide mono(meth)acrylate (e.g. PEA6/PEM6; Laporte
Performance Chemicals Ltd., UK), polypropylene oxide mono(meth)acrylate (e.g.
PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK) and the reaction
products of acrylic acid with glycidyl methacrylate.

20 Component C) is selected from one or more saturated hydroxyl-containing
compounds other than B), at least one of these compounds having an OH
functionality of ≥ 2 . The compounds may be monomeric and/or polymeric.

Suitable compounds are low molecular weight mono-, di- or polyols such as short-
25 chain, i.e., containing 2 to 20 carbon atoms, aliphatic, araliphatic or cycloaliphatic
monoalcohols, diols or polyols. Examples of monoalcohols include methanol,
ethanol, the isomeric propanols, butanols, pentanols, and also diacetone alcohols,
fatty alcohols or fluorinated alcohols (such as those obtained under the name
Zonyl[®] from DuPont.

30

-12-

Examples of diols include ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 2-ethyl-2-butylpropanediol, trimethylpentanediol, positionally isomeric diethyloctanediols, 1,3-butylene glycol, 5 cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 1,6-hexanediol, 1,2- and 1,4-cyclohexanediol, hydrogenated bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxy-cyclohexyl)propane), and 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl 2,2-dimethyl-3-hydroxypropionate. Examples of suitable triols include trimethylolpropane, trimethylolpropane or glycerol and examples of suitable polyols include 10 ditrimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol and orbitol. Preferred alcohols are 1,4-butanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 1,6-hexanediol and trimethylolpropane.

Suitable higher molecular weight polyols include polyester polyols, polyether 15 polyols, hydroxy-functional (meth)acrylate (co)polymers, hydroxy-functional polyurethanes or the corresponding hybrids (cf. Römpp Lexikon Chemie, pp. 465-466, 10th ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart).

For the preparation of the hydroxy-functional polyesters there are 6 groups of 20 monomer constituents in particular that may be employed.

1. (Cyclo)alkanediols such as dihydric alcohols having (cyclo)aliphatically bound hydroxyl groups. Examples include the preceding low molecular weight diols, and also polyethylene, polypropylene or polybutylene glycols having a 25 number average molecular weight of 200 to 4000, preferably 300 to 2000 and more preferably 450 to 1200. Reaction products of these diols with ϵ -caprolactone or other lactones are also suitable diols.

2. Alcohols with a functionality of 3 or more and having a molecular weight 30 of 92 to 254, such as glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol and sorbitol; polyethers prepared starting from these alcohols,

-13-

such as the reaction product of 1 mol of trimethylolpropane with 4 mol of ethylene oxide; or alcohols obtained by the reaction of these alcohols with ϵ -caprolactone or other lactones.

- 5 3. Monoalcohols such as ethanol, 1- and 2-propanol, 1- and 2-butanol, 1-hexanol, 2-ethylhexanol, cyclohexanol and benzyl alcohol.
4. Dicarboxylic acids having a number average molecular weight of 104 to 600 and/or their anhydrides, such as phthalic acid, phthalic anhydride, isophthalic
10 acid, tetrahydrophthalic acid, tetra-hydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic acid, hexahydrophthalic anhydride, cyclohexanedicarboxylic acid, maleic anhydride, fumaric acid, malonic acid, succinic acid, succinic anhydride, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid, and hydrogenated dimer fatty acids.
- 15 5. Higher polyfunctional carboxylic acids and/or their anhydrides such as trimellitic acid and trimellitic anhydride.
6. Monocarboxylic acids, such as benzoic acid, cyclohexanecarboxylic acid,
20 2-ethylhexanoic acid, caproic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, and natural and synthetic fatty acids.

Suitable hydroxyl-containing polyesters include the reaction product of at least one constituent from group 1 or 2 with at least one constituent from group 4 or 5.

- 25 It is also possible to use the previously described reaction products of alcohols with lactones. The hydroxyl-containing polyesters have number-average molecular weights of 500 to 10,000, preferably 800 to 3000 g/mol and a hydroxyl group content of 1% to 20%, preferably 3% to 15% by weight. The polyesters can be employed at 100% solids or in solution in the solvents or reactive diluents that
30 are described below and are suitable for the process of the invention.

-14-

In addition to the preceding polyester polyols, dendrimeric or hyperbranched compounds are also suitable, such as those obtained from ethoxylated pentaerythritol and dimethylolpropionic acid.

- 5 Suitable polycarbonate polyols are obtained by reacting the alcohols mentioned above for preparing the polyester polyols with organic carbonates such as diphenyl, dimethyl or diethyl carbonate in accordance with known methods. They preferably have number average molecular weights of 500 to 5000, more preferably 750 to 2500 g/mol, and hydroxyl functionalities of 1.5 to 3.

10

- Examples of suitable polyethers include the alkylene oxide polyethers that are prepared from the previously mentioned low molecular weight mono-, di- or polyols. Also suitable are polyethers obtained by polymerizing tetrahydrofuran. The polyethers have number average molecular weights of 400 to 13,000, preferably 400 to 2500, and more preferably 500 to 1200 g/mol, and a hydroxyl group content of 1% to 25%, preferably 3% to 15% by weight.

15

- (Meth)acrylate (co)polymers are described at length in WO 03/000812 on pages 8 to 16 as well as suitable preparation processes, the (meth)acrylate (co)polymers that are suitable in accordance with the invention are those which have at least one hydroxyl group. The (meth)acrylate (co)polymers preferably have number average molecular weights of 500 to 10,000, more preferably 1000 to 5000, and a hydroxyl group content of 1% to 20%, preferably 3% to 15% by weight.

20

- 25 Particular preference is given to monomeric di- or triols, and also polyethers and/or polylactones derived therefrom and having a number average molecular weight below 1000 g/mol.

- Suitable catalyst compounds D) include, in addition to the zinc compounds for use in accordance with the invention, the compounds known for catalyzing the

30

-15-

reaction of isocyanate groups with isocyanate-reactive groups, individually or in mixtures with one another.

Examples include tertiary amines such as triethylamine, pyridine, methylpyridine, benzyldimethylamine, N,N-endoethylenepiperazine, N-methylpiperidine, penta-
5 methyl-diethylenetriamine, N,N-dimethylaminocyclohexane, N,N'-dimethylpiperazine or 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), or metal salts such as iron(III) chloride, tin(II) octoate, tin(II) ethylcaproate, tin(II) palmitate, dibutyltin(IV) dilaurate, dibutyltin(IV) diacetate and molybdenum glycolate or
10 mixtures of such catalysts.

Suitable zinc compounds include any organic or inorganic zinc compounds, such as zinc oxide, zinc sulphide, zinc carbonate, zinc fluoride, zinc chloride, zinc bromide, zinc iodide, zinc phosphate, zinc borate, zinc titanate, zinc
15 hexafluorosilicate, zinc sulphite, zinc sulphate, zinc nitrate, zinc tetrafluoroborate, zinc acetate, zinc octoate, zinc cyclohexanebutyrate, zinc laurate, zinc palmitate, zinc stearate, zinc beherate, zinc citrate, zinc gluconate, zinc acetylacetonate, zinc 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate, zinc trifluoroacetate, zinc trifluoromethane-sulphonate, zinc dimethyldithiocarbamate and mixtures of these compounds.

20

Preferred catalysts D) are zinc octoate and/or zinc acetylacetonate. Preferably, zinc compounds are exclusively used as catalysts D).

It is also possible to bring the catalysts D) by methods known to the skilled
25 worker onto support materials and to use them as heterogeneous catalysts.

The compounds of catalyst component D) can be dissolved advantageously in one of the components used in the process, or in a portion thereof. In particular, the zinc compounds for use in accordance with the invention dissolve very well in the
30 polar hydroxyalkyl acrylates, so that D) in solution in small amounts of B) can be metered in as a concentrated solution in liquid form.

In the process of the invention catalyst component D) is preferably used in amounts of 0.001 to 5.0% by weight, more preferably 0.01 to 2.0% by weight and most preferably 0.05 to 1.0% by weight, based on solids content of the product.

5

As component E) it is possible to use solvents or reactive diluents. Suitable solvents are inert towards the functional groups present in the product from the time of their addition until the end of the process. Suitable solvents include those used in the coating industry, such as hydrocarbons, ketones and esters, e.g. toluene, xylene, isooctane, acetone, butanone, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, tetrahydrofuran, N-methylpyrrolidone, dimethylacetamide and dimethylformamide. It is preferred not to add any solvent.

As reactive diluents it is possible to use compounds which during UV curing are (co)polymerized and thus incorporated into the polymer network. When these reactive diluents are contacted with NCO-containing compounds A), they must be inert towards NCO groups. When they are added only after the reaction of A) with B), this restriction does not apply. Such reactive diluents are described, by way of example, in P. K. T. Oldring (Ed.), *Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints*, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, pp. 237-285. They may be esters of acrylic acid or methacrylic acid, preferably acrylic acid, with mono- or polyfunctional alcohols. Examples of suitable alcohols include the isomeric butanols, pentanols, hexanols, heptanols, octanols, nonanols and decanols; cycloaliphatic alcohols such as isobornol, cyclohexanol and alkylated cyclohexanols; dicyclopentanol; arylaliphatic alcohols such as phenoxyethanol and nonylphenylethanol; and tetrahydrofurfuryl alcohols. Additionally, it is possible to use alkoxyated derivatives of these alcohols.

Suitable dihydric alcohols include alcohols such as ethylene glycol, propane-1,2-diol, propane-1,3-diol, diethylene glycol, dipropylene glycol, the isomeric butanediols, neopentyl glycol, hexane-1,6-diol, 2-ethylhexanediol, tripropylene

30

-17-

glycol or alkoxyated derivatives of these alcohols. Preferred dihydric alcohols are hexane-1,6-diol, dipropylene glycol and tripropylene glycol. Suitable trihydric alcohols include glycerol or trimethylolpropane or their alkoxyated derivatives. Tetrahydric alcohols include pentaerythritol or its alkoxyated derivatives.

5

The binders of the invention must be stabilized against premature polymerization. Therefore, as a constituent of component E), before and/or during the reaction, preferably phenolic stabilizers are added which inhibit the polymerization. Use is made in this context of phenols such as para-methoxyphenyl, 2,5-di-tert-butylhydroquinone or 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol. Also suitable are N-oxyl compounds for stabilization, such as 2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxide (TEMPO) or its derivatives. The stabilizers can also be incorporated chemically into the binder; suitability in this context is possessed by compounds of the abovementioned classes, especially if they still carry further free aliphatic alcohol groups or primary or secondary amine groups and thus can be attached chemically to compounds of component A) by way of urethane or urea groups. Particularly suitable for this purpose are 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine N-oxide. Preferred are phenolic stabilizers, especially para-methoxyphenol and/or 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol.

10
15
20

Other stabilizers, such as hindered amine light stabilizers (HALS), in contrast, are used less preferably in E), since they are known not to enable such effective stabilization and instead may lead to "creeping" free-radical polymerization of unsaturated groups.

25

In order to stabilize the reaction mixture, in particular the unsaturated groups, against premature polymerization it is possible to pass an oxygen-containing gas, preferably air, into and/or over the reaction mixture. It is preferred for the gas to have a very low moisture content in order to prevent unwanted reaction in the presence of isocyanate.

30

-18-

In general a stabilizer is added during the preparation of the binders of the invention, and at the end, in order to achieve a long-term stability, stabilization is repeated with a phenolic stabilizer, and optionally the reaction product is saturated with air.

5

In the process of the invention the stabilizer component is typically used in amounts of 0.001 to 5.0% by weight, preferably 0.01 to 2.0% by weight and more preferably 0.05 to 1.0% by weight, based on the solids content of the product.

10 The process of the invention is carried out is such that A) is first reacted with B) until all of the NCO groups have been reacted. The resulting intermediate can optionally be stored and/or transported. This is then followed by the reaction of the uretdione groups with component C).

15 The ratio of NCO groups in A) to NCO-reactive groups in B) is from 1:1 to 1:1.5, preferably 1:1 to 1:1.2 and more preferably 1:1. The ratio of uretdione groups in A) to hydroxyl groups in C) is 1:0.4 to 1:6, preferably 1:0.9 to 1:4 and more preferably 1:0.9 to 1:2. In addition it is essential that the sum of the NCO groups and uretdione groups in A) exceeds the sum of the NCO-reactive groups and
20 uretdione-reactive groups in B).

Depending upon the proportions selected, products are obtained which either are free from hydroxyl groups or still contain hydroxyl groups. These products preferably contain not only the radiation-curing groups but also NCO-reactive
25 groups. The process of the invention is carried out preferably at temperatures of 20 to 130°C, more preferably of 40 to 90°C.

The viscosity of the binders obtained in accordance with the invention depends in particular on functionality, molecular weight and the chemical nature of
30 component C) and also on the stoichiometric proportions used. When the preferred monomeric diols or triols, and also polyethers and/or polyacetones

-19-

derived therefrom having a number average molecular weight below 1000 g/mol are used, this results in binders preferably having a viscosity of below 100,000 mPa.s at 23°C, more preferably below 75,000 mPa.s at 23°C. The number average molecular weight is preferably 500 to 5000, more preferably 800 and 2000 g/mol.

The process of the invention may be carried out continuously, e.g., in a static mixer, or batchwise, e.g., in a stirred reactor.

10 Preferably the process of the invention is carried out in a stirred reactor, in which case the sequence of addition of components A) and B) in the first process step and of intermediate AB) and component C) in the second process step is arbitrary. The stabilizers present in E) are added preferably before component B) is exposed to a thermal load. The other parts of component E) can be added at any desired
15 time. The zinc compounds of D) are preferably not added until after the preparation of the intermediate AB).

The course of the reaction can be monitored by means of suitable measuring instruments installed in the reaction vessel and/or on the basis of analyses of
20 samples taken. Suitable techniques are known. They include, for example, viscosity measurements, measurements of the refractive index, of the OH content, gas chromatography (GC), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy and near-infrared (NIR) spectroscopy. Preferred is using IR to check for any free NCO groups present (for aliphatic NCO groups,
25 band at approximately $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$) and, in particular, for uretdione groups (e.g. band for uretdiones based on hexamethylene diisocyanate at $\nu = 1761 \text{ cm}^{-1}$) and to GC analyses for unreacted compounds from B) and C).

It is possible not to carry out the reaction of the uretdione groups with the
30 hydroxyl groups completely, but instead to terminate the reaction on reaching a certain conversion. A further (creeping) reaction can then be suppressed by adding

-20-

known acidic agents for stabilizing isocyanate groups. Preferred acids or acid derivatives include benzoyl chloride, phthaloyl chloride, phosphinous, phosphonous and/or phosphorous acid, phosphinic, phosphonic and/or phosphoric acid, the acidic esters of the preceding 6 acid types, sulphuric acid and its acidic esters and/or sulphonic acids.

The binders of the invention can be used for producing coatings and paints and also adhesives, printing inks, casting resins, dental compounds, sizes, photoresists, stereolithography systems, resins for composite materials and sealants. In the case of adhesive bonding or sealing, it is a requirement, in the case of UV radiation curing, at least one of the two substrates to be bonded or sealed to one another is permeable to UV radiation, i.e, it must be transparent. In the case of electron beams, sufficient permeability for electrons should be ensured. Preferably, the binders are used in paints and coatings.

15

The coating compositions according to the invention contain

- a) one or more binders obtained in accordance with the invention,
- b) optionally one or more polyisocyanates containing free or blocked isocyanate groups, which optionally contain groups which react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation,
- c) optionally compounds other than a), which contain groups which react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation, and optionally contain NCO-reactive groups,
- d) optionally one or more isocyanate-reactive compounds containing an active hydrogen which are free from groups which react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation,
- e) one or more initiators and
- f) optionally additives.

-21-

Suitable polyisocyanates b) are aromatic, araliphatic, aliphatic or cycloaliphatic di- or polyisocyanates. Mixtures of such diisocyanates or polyisocyanates can also be used. Examples of suitable diisocyanates or polyisocyanates include butylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI),
5 2,2,4- and/or 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, the isomeric bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methanes or mixtures thereof of any desired isomer content, isocyanatomethyl-1,8-octane diisocyanate, 1,4-cyclohexylene diisocyanate, the isomeric cyclohexanedimethylene diisocyanates, 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- and/or 2,6-tolylene diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, 2,4'- or 4,4'-
10 diphenylmethane diisocyanate, triphenylmethane 4,4',4''-triisocyanate or polyisocyanate adducts prepared these di- and polyisocyanates and containing urethane, urea, carbodiimide, acylurea, isocyanurate, allophanate, biuret, oxadiazinetrione, uretdione, iminooxadiazine dione groups, and mixtures thereof.

15 Preferred are polyisocyanate adducts based on oligomerized and/or derivatized diisocyanates which have been freed from excess diisocyanate by suitable methods, particularly those adducts prepared from hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate and of the isomeric bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)-methanes and also mixtures thereof. Especially preferred are polyisocyanate
20 adducts containing isocyanurate and/or iminooxadiazine dione groups and prepared from HDI and also to polyisocyanate adducts containing isocyanurate groups and prepared from IPDI.

It is also possible to use the preceding isocyanates blocked with known blocking
25 agents. Examples include alcohols, lactams, oximes, malonates, alkyl acetoacetates, triazoles, phenols, imidazoles, pyrazoles and also amines, such as butanone oxime, diisopropylamine, 1,2,4- triazole, dimethyl-1,2,4-triazole, imidazole, diethyl malonate, ethyl acetoacetate, acetone oxime, 3,5-dimethylpyrazole, ϵ -caprolactam, N-tert-butyl-benzylamine, cyclopentanone
30 carboxyethyl ester and mixtures thereof.

-22-

- Polyisocyanates b) may optionally contain one or more functional groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation. These groups may be prepared by reacting the unsaturated and isocyanate-reactive compounds specified under B), including the preferred ranges, with saturated polyisocyanates by known methods. NCO-containing urethane acrylates of this kind are available commercially from Bayer AG, Leverkusen, DE as Roskydal[®] UA VP LS 2337, Roskydal[®] UA VP LS 2396 or Roskydal[®] UA XP 2510.
- 10 Suitable compounds for use as component c) are polymers (such as polyacrylates, polyurethanes, polysiloxanes, polyesters, polycarbonates and polyethers) containing groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds through exposure to actinic radiation. Such groups include α,β -unsaturated carboxylic acid derivatives such as acrylates, methacrylates, 15 maleates, fumarates, maleimides and acrylamides; vinyl ethers; propenyl ethers; allyl ethers; and compounds containing dicyclopentadienyl units. Preferred are acrylates and methacrylates. Examples include the reactive diluents known in radiation curing technology and described as suitable for use under E) (cf. Römpp Lexikon Chemie, p.491, 10th ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) or the 20 known binders from radiation curing technology, such as polyether acrylates, polyester acrylates, urethane acrylates, epoxy acrylates, melamine acrylates, silicone acrylates, polycarbonate acrylates and acrylated polyacrylates, which optionally contain isocyanate-reactive groups, preferably hydroxyl groups.
- 25 Suitable compounds d) include the hydroxy-functional monomeric or polymeric compounds described under C), and also water, which is contacted with the remaining constituents only after coating, optionally in the form of atmospheric moisture. Additionally it is possible to use NH-functional compounds such as amine-terminated polyethers, polyamines and aspartates.

30

-23-

Suitable initiators for free-radical polymerization, which can be used as component e), are those which can be activated thermally and/or by radiation. Photoinitiators, which are activated by UV or visible light, are preferred in this context. The photoinitiators are known compounds. A distinction is made between unimolecular (type I) and bimolecular (type II) initiators. Suitable (type I) systems include aromatic ketone compounds, e.g. benzophenones in combination with tertiary amines, alkylbenzophenones, 4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone (Michler's ketone), anthrone and halogenated benzophenones or mixtures thereof. Suitable (type II) initiators include benzoin and its derivatives, benzil ketals, acylphosphine oxides, 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide, bisacylphosphine oxides, phenylglyoxylic esters, camphorquinone, α -aminoalkylphenones, α,α -dialkoxyacetophenones and α -hydroxyalkylphenones.

The initiators are used in amounts of 0.1% to 10% by weight, preferably 0.1% to 5% by weight, based on the weight of the film-forming binder. The initiators can be used individually or, to obtain advantageous synergistic effects, in combination with one another.

When electron beams are used instead of UV irradiation there is no need for a photoinitiator. Electron beams are generated by means of thermal emission and accelerated by way of a potential difference. The high-energy electrons then pass through a titanium foil and are guided onto the binders to be cured. The general principles of electron beam curing are described in detail in "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", Vol. 1, P.K.T Oldring (Ed.), SITA Technology, London, England, pp. 101-157, 1991.

Thermal curing of the activated double bonds can take place with the addition of thermally decomposing free-radical initiators. Suitable initiators include peroxy compounds such as dialkoxy dicarbonates, for example, bis(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate; dialkyl peroxides such as dilauryl peroxide; peresters of aromatic or aliphatic acids such as tert-butyl perbenzoate or tert-amyl

-24-

peroxy 2-ethylhexanoate; inorganic peroxides such as ammonium
peroxodisulphate or potassium peroxodisulphate; organic peroxides such as
2,2-bis(tert-butylperoxy)butane, dicumyl peroxide or tert-butyl hydroperoxide;
and azo compounds such as 2,2'-azobis[N-(2-propenyl)-2-methylpropionamides],
5 1-[(cyano-1-methylethyl)azo]formamides, 2,2'-azobis(N-butyl-2-
methylpropionamides), 2,2'-azobis(N-cyclohexyl-2-methylpropionamides), 2,2'-
azobis{2-methyl-N-[2-(1-hydroxybutyl)]propionamides}, 2,2'-azobis{2-methyl-
N-[2-(1-hydroxybutyl)]propionamides, or 2,2'-azobis{2-methyl-N-[1,1-
bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propionamides. Also suitable are highly
10 substituted 1,2-diphenylethanes (benzpinacols) such as 3,4-dimethyl-3,4-
diphenylhexane, 1,1,2,2-tetraphenylethane-1,2-diol or the silylated derivatives
thereof.

It is also possible to use a combination of initiators activable by UV light and
15 thermally.

Additives f) include solvents of the type specified above under E). Additionally, it
is possible for f), in order to increase the weather stability of the cured coating
film, to contain UV absorbers and/or HALS stabilizers. Preferred is a combination
20 of these stabilizers. The UV absorbers should have an absorption range of not
more than 390 nm, such as the triphenyltriazine types (e.g. Tinuvin[®] 400 (Ciba
Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE)), benzotriazoles such as Tinuvin[®]
622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) or oxalic dianilides (e.g.
Sanduvor[®] 3206 (Clariant, Muttenz, CH)). They are added at 0.5% to 3.5% by
25 weight, based on resin solids. Suitable HALS stabilizers are also available
commercially and include (Tinuvin[®] 292 or Tinuvin[®] 123 (Ciba
Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) or Sanduvor[®] 3258 (Clariant,
Muttenz, CH). They are preferably added in amounts of 0.5% to 2.5% by weight
based on resin solids.

30

-25-

It is also possible for component f) to contain pigments, dyes, fillers, levelling additives and devolatilizing additives.

5 Additionally it is possible, if necessary, for the catalysts known from polyurethane chemistry for accelerating the NCO/OH reaction to be present in f). They include tin salts or zinc salts or organotin compounds, tin soaps and/or zinc soaps, such as tin octoate, dibutyltin dilaurate, dibutyltin oxide, tertiary amines such as diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), bismuth compounds, zirconium compounds or molybdenum compounds.

10

The application of the coating compositions of the invention to the material to be coated takes place using the methods known in coatings technology, such as spraying, knife coating, rolling, pouring, dipping, spin coating, brushing or squirting or by means of printing techniques such as screen, gravure, flexographic or offset printing and also by means of transfer methods.

15

Suitable substrates include wood, metal, including in particular metal as used in the applications of wire enamelling, coil coating, can coating or container coating, and also plastic, including plastic in the form of films, especially ABS, AMMA, 20 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, and UP (abbreviations according to DIN 7728T1), paper, leather, textiles, felt, glass, wood, wood materials, cork, inorganically bonded substrates such as wooden boards and fiber cement slabs, 25 electronic assemblies or mineral substrates. It is also possible to coat substrates containing a variety of the preceding materials, or to coat already coated substrates such as vehicles, aircraft or boats and also parts thereof, especially vehicle bodies or parts for exterior mounting. It is also possible to apply the coating compositions to a substrate temporarily, then to cure them partly or fully 30 and optionally to detach them again, in order to produce films.

-26-

For curing it is possible to remove solvents present entirely or partly by flashing off. Subsequently or simultaneously it is possible for the optional thermal and the photochemical curing operation or operations to be carried out in succession or simultaneously. If necessary the thermal curing can take place at room
5 temperature or at elevated temperature, preferably at 40 to 160°C, preferably at 60 to 130°C and more preferably at 80 to 110°C.

Where photoinitiators are used in e) the radiation cure takes place preferably by exposure to high-energy radiation, in other words UV radiation or daylight, such
10 as light having a wavelength 200 to 700 nm. Radiation sources of light or UV light include high-pressure or medium-pressure mercury vapor lamps. It is possible for the mercury vapor to have been modified by doping with other elements such as gallium or iron. Lasers, pulsed lamps (known under the designation of UV flashlight lamps), halogen lamps or excimer emitters may also
15 be used. As an inherent part of their design or through the use of special filters and/or reflectors, the emitters may be equipped so that part of the UV spectrum is prevented from being emitted. By way of example, for reasons of occupational hygiene, for example, the radiation assigned to UV-C or to UV-C and UV-B may be filtered out. The emitters may be installed in stationary fashion, so that the
20 material for irradiation is conveyed past the radiation source by means of a mechanical device, or the emitters may be mobile and the material for irradiation may remain stationary during curing. The radiation dose which is normally sufficient for crosslinking in the case of UV curing is from 80 to 5000 mJ/cm².

25 Irradiation can also be carried out in the absence of oxygen, such as under an inert gas atmosphere or an oxygen-reduced atmosphere. Suitable inert gases are preferably nitrogen, carbon dioxide, noble gases or combustion gases. Irradiation may additionally take place by covering the coating with media transparent to the radiation. Examples include polymeric films, glass or liquids such as water.

30

-27-

Depending on the radiation dose and curing conditions it is possible to vary the type and concentration of any initiator used in known manner.

Particular preference is given to carrying out curing using high-pressure mercury
5 lamps in stationary installations. Photoinitiators are then employed at concentrations of from 0.1% to 10% by weight, more preferably from 0.2% to 3.0% by weight, based on the solids content of the coating composition. For curing these coatings it is preferred to use a dose of from 200 to 3000 mJ/cm², measured in the wavelength range from 200 to 600 nm.

10

When thermally activable initiators are used in d), curing is carried out by increasing the temperature. The thermal energy may be introduced into the coating by means of radiation, thermal conduction and/or convection using ovens, near-infrared lamps and/or infrared lamps that are known in coatings technology.

15

The applied film thicknesses (prior to curing) are typically between 0.5 and 5000 μm, preferably between 5 and 1000 μm and more preferably between 15 and 200 μm. Where solvents are used, they are removed after application and before curing by known methods.

-28-

EXAMPLES

All percentages are by weight unless indicated otherwise.

- 5 The determination of the NCO contents in % was determined by back-titration with 0.1 mol/l hydrochloric acid following reaction with butylamine in accordance with DIN EN ISO 11909.

- 10 The viscosity measurements were carried out with a cone-plate viscosimeter (SM-KP), Viskolab LC3/ISO from Paar Physica, Ostfildern, DE in accordance with ISO/DIS 3219:1990.

Infrared spectroscopy was on liquid films applied between sodium chloride plates on a model 157 instrument from Perkin Elmer, Überlingen, DE.

- 15 The amount of residue monomers and amount of volatile synthesis components were analyzed by means of GC (method using tetradecane as internal standard, oven temperature 110°C, injector temperature 150°C, carrier gas helium, instrument: 6890 N, Agilent, Waldbronn, DE, column: Restek RT 50, 30 m,
20 0.32 mm internal diameter, film thickness 0.25 µm).

The solids content was determined in accordance with DIN 53216/1 draft 4/89, ISO 3251.

- 25 An ambient temperature of 23°C, which prevailed at the time when the experiments were conducted is referred to as RT.

- 30 Desmodur[®] N 3400 - HDI polyisocyanate predominantly containing uretdione groups, viscosity 185 mPas/23°C, NCO content 21.4%, commercial product of Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

-29-

Desmorapid[®] Z - dibutyltin dilaurate (DBTL), commercial product of Bayer
MaterialScience AG, Leverkusen, DE

Darocur[®] 1173 - photoinitiator, commercial product of Ciba
5 Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE

Example 1 describes the preparation of a urethane acrylate containing uretdione
groups by urethanization, and this acrylate is used in Examples 2-4.

10 **Example 1** - Urethane acrylate containing uretdione groups

A three-neck flask with reflux condenser, stirrer, dropping funnel and air passage
(0.5 l/h) was initially charged at RT with 194.90 g of Desmodur[®] N3400, 0.31 g
of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol and 0.005 g of Desmorapid[®] Z and this initial
15 charge was then heated to 60°C. 116.00 g of 2-hydroxyethyl acrylate was slowly
added dropwise, during which a maximum temperature of 70°C was attained.
Thereafter the reaction mixture was held at 70°C until the NCO content was
< 0.1%. During cooling, the product solidified to a waxy solid.

20 **Example 2** - Inventive allophanate-containing binder

In an apparatus similar to that used in Example 1, 175.35 g of the urethane
acrylate from Example 1 were melted at 80°C and 50.0 g of butyl acetate, 24.1 g
of a polyether with an average of 4-fold ethoxylation, prepared starting from
25 trimethylolpropane (hydroxyl number 550, dynamic viscosity 505 mPa·s at 23°C)
and 0.64 g of zinc(II) acetylacetonate were added. The reaction mixture was
stirred at 80°C until after 14.0 h only a very weak signal for uretdione groups was
detected in the IR spectrum at $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$. The resulting clear product had a
viscosity of 3100 mPa·s/23°C, a solids content of 81.1% and an NCO content of
30 0%.

Example 3 - Inventive allophanate-containing binder

Example 2 was repeated with the difference that 167.13 g of the urethane acrylate
5 and 32.04 g of the polyether were used. The reaction mixture was stirred at 80°C
until after 2 h only a very weak signal for uretdione groups was detected in the IR
spectrum at $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$. Thereafter 0.20 g of isophthal dichloride was stirred in
and the reaction mixture was cooled to RT. The resulting clear product had a
viscosity of 1870 mPa.s/23°C, a solids content of 80.2%, a hydroxyl number of 32
10 (theoretical: 35) and an NCO content of 0%.

Example 4 - Inventive allophanate-containing binder

Example 2 was repeated with the difference that only 66.8 g of the urethane
15 acrylate, 12.8 g of the polyether, 20.0 g of butyl acetate and 0.34 g of
zinc(II)ethylhexanoate were used. The reaction mixture was stirred at 80°C until
after 8.5 h only a very weak signal for uretdione groups was detected in the IR
spectrum at $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$. Thereafter 0.08 g of isophthal dichloride was stirred in
and the reaction mixture was cooled to RT. The resulting clear product had a
20 viscosity of 1730 mPa.s/23°C, a solids content of 80.8%, a hydroxyl number of 37
(theoretical: 35) and an NCO content of 0%.

Comparison Examples 5 and 6 – Attempts to prepare an allophanate-containing
binder

25

The catalysts described in US-A 2003/0153713 for the crosslinking of powder
coating compositions containing uretdione group-containing curing agents and
polymeric hydroxyl compounds without activated double bonds were examined
for suitability.

30

-31-

Comparison Example 5 - Example 3 was repeated with the difference that the catalyst from Example 1 was replaced with an equal molar amount of tetrabutylammonium hydroxide.

- 5 Comparison Example 6 - Example 3 was repeated with the difference that the catalyst from Example 1 was replaced with an equal molar amount of tetrabutylammonium fluoride.

(Comparison) Example	2	5	6
Reaction time after addition of catalyst	3.0 h	2.5 h	2.0 h
Visual assessment	Clear	Very cloudy	Very cloudy
Solids content [%]	81.1	81.7	82.2
Viscosity [mPa s] at 23°C	5,000	12,000	16,000

- 10 The comparison shows that the products according to the comparison Examples 5 and 6 have higher viscosities and because of the significant cloudiness that occurs, are virtually unsuitable as coating compositions.

Example 7 - Paint formulation and paint

15

A portion of the product from Example 3 was mixed thoroughly with 3.0% of the photoinitiator Darocur[®] 1173. Using a bone doctor blade with a gap of 90 μm, the mixture was drawn as a thin film onto a glass plate. UV irradiation (medium-pressure mercury lamp, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE, 750 mJ/cm²) gave a
 20 transparent, hard and solvent-resistant coating having a Pendel hardness of 97 s, which showed no visible change after 100 double rubs with a cotton pad soaked with butyl acetate.

- Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose
 25 of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that

-32-

variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for preparing a binder which contains 1) allophanate groups, 2) groups that react with ethylenically unsaturated compounds with
5 polymerization on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups) and 3) optionally NCO-reactive groups, which comprises reacting at temperatures $\leq 130^{\circ}\text{C}$
- A) one or more NCO-functional compounds containing uretdione groups with
B) one or more compounds that contain isocyanate-reactive groups and
10 contain groups that react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups), and then with
- C) one or more saturated, hydroxyl-containing compounds other than B),
at least one of these compounds having an OH functionality of ≥ 2 , in the presence
15 of
- D) a catalyst containing one or more ammonium salts or phosphonium salts of aliphatic or cycloaliphatic carboxylic acids,
the reaction with compounds C) taking place at least proportionally with the
formation of allophanate groups.
20
2. The process of Claim 1 wherein said compounds containing uretdione groups are prepared from hexamethylene diisocyanate.
3. The process of Claim 1 wherein component B) comprises a
25 member selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylate, polypropylene oxide mono(meth)acrylate and the reaction product of acrylic acid with glycidyl methacrylate.
- 30 4. The process of Claim 2 wherein component B) comprises a member selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl acrylate, 2-

-34-

hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylate, polypropylene oxide mono(meth)acrylate and the reaction product of acrylic acid with glycidyl methacrylate.

5 5. The process of Claim 1 wherein component C) comprises a member selected from the group consisting of monomeric diols, monomeric triols, polyethers and polyacetones derived therefrom having a number average molecular weight of below 1000 g/mol.

10 6. The process of Claim 1 wherein component D) consists essentially of zinc compounds.

 7. The process of Claim 1 wherein component D) comprises zinc acetylacetonate and/or zinc ethylhexanoate.

15

 8. The process of Claim 2 wherein component D) comprises zinc acetylacetonate and/or zinc ethylhexanoate.

 9. The process of Claim 3 wherein component D) comprises zinc
20 acetylacetonate and/or zinc ethylhexanoate.

 10. The process of Claim 4 wherein component D) comprises zinc acetylacetonate and/or zinc ethylhexanoate.

25 11. The process of Claim 1 wherein the reaction is carried out at a temperature of 20 to 100°C.

 12. A binder which contains 1) allophanate groups, 2) groups that react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to
30 actinic radiation (radiation-curing groups) and 3) optionally NCO-reactive groups, which is prepared by a process comprising reacting at temperatures $\leq 130^\circ\text{C}$

-35-

- A) one or more NCO-functional compounds containing uretdione groups with
B) one or more compounds that contain isocyanate-reactive groups and
contain groups that react with ethylenically unsaturated compounds with
polymerization on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups),
5 and then with
C) one or more saturated, hydroxyl-containing compounds other than B),
at least one of these compounds having an OH functionality of ≥ 2 , in the presence
of
D) a catalyst containing one or more zinc compounds,
10 the reaction with compounds C) taking place at least proportionally with the
formation of allophanate groups.

13. The binder of Claim 12 wherein said compounds containing
uretdione groups are prepared from hexamethylene diisocyanate.

15

14. The binder of Claim 12 wherein component B) comprises a
member selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl acrylate, 2-
hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, polyethylene oxide
mono(meth)acrylate, polypropylene oxide mono(meth)acrylate and the reaction
20 product of acrylic acid with glycidyl methacrylate.

15. The binder of Claim 13 wherein component B) comprises a
member selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl acrylate, 2-
hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, polyethylene oxide
25 mono(meth)acrylate, polypropylene oxide mono(meth)acrylate and the reaction
product of acrylic acid with glycidyl methacrylate.

16. The binder of Claim 12 wherein component C) comprises a
member selected from the group consisting of monomeric diols, monomeric triols,
30 polyethers and polyacetones derived therefrom having a number average
molecular weight of below 1000 g/mol.

-36-

17. The binder of Claim 13 wherein component C) comprises a member selected from the group consisting of monomeric diols, monomeric triols, polyethers and polyacetones derived therefrom having a number average
5 molecular weight of below 1000 g/mol.

18. The binder of Claim 15 wherein component C) comprises a member selected from the group consisting of monomeric diols, monomeric triols, polyethers and polyacetones derived therefrom having a number average
10 molecular weight of below 1000 g/mol.

19. A coating composition comprising

- a) one or more of the binders of Claim 8,
- b) optionally one or more polyisocyanates which contain free or blocked
15 isocyanate groups and optionally contain groups which react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation,
- c) optionally compounds other than a) which contain groups which react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to
20 actinic radiation and optionally contain NCO-reactive groups,
- d) optionally one or more isocyanate-reactive compounds which are free from groups which react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation, and
25
- e) one or more initiators.

20. A substrate coated with a coating obtained from the radiation-curing binder containing allophanate groups of Claim 12.
30

**RADIATION-CURING BINDERS AND A
PROCESS FOR THEIR PREPARATION**

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The invention relates to a process for preparing binders which contain 1) allophanate groups, 2) groups that react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups) and 3) optionally NCO-reactive groups, by reacting at temperatures $\leq 130^{\circ}\text{C}$

A) one or more NCO-functional compounds containing uretdione groups with

B) one or more compounds that contain isocyanate-reactive groups and groups that react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups), and then

C) with one or more saturated, hydroxyl-containing compounds other than B), at least one of these compounds having an OH functionality of ≥ 2 , in the presence of

D) a catalyst containing one or more zinc compounds, the reaction with compounds C) taking place at least proportionally with the formation of allophanate groups.

The present invention also relates to the binders obtained by the process of the invention.

