

(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2006-97019

(P2006-97019A)

(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 52 頁)

(21) 出願番号	特願2005-262351 (P2005-262351)	(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 Material Science 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	102004043540.5	(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】 化学線硬化性の基を含有する低粘度アロファネート

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、アロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーの製造方法、該方法によって得られるバインダーならびに該バインダーを含有する被覆組成物を提供する。

【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またはそれ以上の化合物を、
- (B) 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(放射線硬化性基)を含有する1またはそれ以上のOH官能性化合物、
- (C) 任意に、(B)以外のNCO反応性の化合物と、
- (D) 少なくとも1つの亜鉛化合物を含有する触媒の存在下に、
≤130℃の温度で反応させて、ウレトジオン環の開環によってアロファネート基を形成させることを含んで成る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

アロファネート基を含有する放射線硬化性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またはそれ以上の化合物を、

(B)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1またはそれ以上のOH官能性化合物、

(C)任意に、(B)以外のNCO反応性の化合物と、

(D)少なくとも1つの亜鉛化合物を含んで成る触媒の存在下に、

≤130℃の温度で反応させて、ウレトジオン環の開環によってアロファネート基を形成させる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および/または4-ヒドロキシブチルアクリレート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および/または4-ヒドロキシブチルアクリレートを含んで成る請求項2に記載の方法。

【請求項5】

成分(D)が、実質的に、亜鉛化合物から成る請求項1に記載の方法。

【請求項6】

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2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3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4に記載の方法。

【請求項10】

反応を40～100℃の温度で行なう請求項1に記載の方法。

【請求項11】

アロファネート基を含有する放射線硬化性バインダーであって、

(A)ウレトジオン基を含有する1またはそれ以上の化合物を、

(B)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1またはそれ以上のOH官能性化合物、

(C)任意に、(B)以外のNCO反応性の化合物と、

(D)少なくとも1つの亜鉛化合物を含んで成る触媒の存在下に、

≤130℃の温度で反応させて、ウレトジオン環の開環によってアロファネート基を形成させることを含んで成る方法によって製造される放射線硬化性バインダー。

【請求項12】

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11に記載の放射線硬化性バインダー。

【請求項13】

成分(B)が、2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび/または4-ヒドロキシブチルア

クリレートを含んで成る請求項11に記載の放射線硬化性バインダー。

【請求項14】

成分(B)が、2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび/または4-ヒドロキシブチルアクリレートを含んで成る請求項12に記載の放射線硬化性バインダー。

【請求項15】

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11に記載の放射線硬化性バインダー。

【請求項16】

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12に記載の放射線硬化性バインダー。

【請求項17】

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13に記載の放射線硬化性バインダー。

【請求項18】

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14に記載の放射線硬化性バインダー。

【請求項19】

下記の成分を含んで成る被覆組成物：

(a)請求項11に記載のアロファネート基を含有する1またはそれ以上の放射線硬化性バインダー；

(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含有しない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、遊離またはブロック化NCO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；

(e)1またはそれ以上の開始剤；および

(f)任意に溶媒。

【請求項20】

請求項11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被覆剤で被覆された支持体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコール(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活性基を含有する)とポリイソシアネートとの低粘度反応生成物、その製造方法、および被覆組成物におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

紫外線、赤外線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】

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。

【0004】

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ルキルアクリレート)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)。

【0005】

低モノマー含量のアロファネート含有のポリウレタンに基づく放射線硬化性バインダーの製造が、特許文献6および特許文献7に記載されている。しかし、これらのバインダーは活性二重結合を有さず、その代わりに、不活性アリルエーテル基(構造： $R-O-CH_2-CH=CH_2$)を有する。従って、必要とされる紫外線反応性を与える反応性希釈剤(アクリル酸の低分子量エステル)を添加する必要がある。

【0006】

特許文献8は、オキサジアジントリオンからアロファネート基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9は、活性二重結合を有するヒドロキシ官能性モノマーと、アロファネート修飾イソシアヌレートポリイソシアネートのイソシアネート基との反応による、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。アロファネート結合基は、その結果として飽和される。

【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1および特許文献10を参照)。しかし、この目的に必要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($\geq 130^\circ\text{C}$)。

【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2)。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℃で始まると言われている(非特許文献3)。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、低粘度の放射線硬化性アロファネートの製造は、先行文献に詳しく記載されていないと言うことができる。

【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0867457号明細書

【特許文献7】 米国特許第5739251号明細書

【特許文献8】 欧州特許出願公開第0825211号明細書

【特許文献9】

米国特許第5777024号明細書

【特許文献10】米国特許出願公開第2003/0153713号明細書

【非特許文献1】Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001、第28回、405-419

【非特許文献2】F.Schmitt、Angew.Makromol.Chem. (1989)、171、p.21-38

【非特許文献3】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】

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)との反応により、130°C以下の温度であっても触媒として特定の亜鉛化合物を使用することによって、低粘度の放射線硬化性アロファネート(低い残留モノマー含量を有し、好ましくは23°Cで測定して100,000 mPa s未満の粘度を有する)が得られることがわかった。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、アロファネート基を含有する放射線硬化性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またはそれ以上の化合物を、
 (B)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OH官能性化合物、
 (C)任意に、(B)以外のNCO反応性の化合物と、
 (D)少なくとも1つの亜鉛化合物を含有する触媒の存在下に、
 ≤130°Cの温度で反応させて、ウレトジオン環の開環によってアロファネート基を形成させる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、下記の成分を含有する被覆組成物に関する：
 (a)本発明に従って得られる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含有しない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、遊離またはブロック化NCO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；
 (e)1またはそれ以上の開始剤；および
 (f)任意に溶媒。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

成分(A)として使用するのに適する化合物には、少なくとも1個のウレトジオン基を含有する全ての有機化合物が包含される。これらは、脂肪族、脂環式および/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を既知の方法によって触媒二量化することによって得られる化合物であるのが好ましい(J.Prakt.Chem. 1994、336、p.196-198を参照)。

【0016】

適するジイソシアネートの例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。1,6-ジイソシアナトヘキサンが好ましい。

【0017】

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。

【0018】

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°Cにおける粘度20~500mPas、好ましくは50~200mPasを有する。

【0019】

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、NCO基を含有する場合もあり、NCO基を含有しない場合もある。

【0020】

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。

【0021】

(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、ペンタエリトールまたはそのアルコキシル化誘導体を包含する。

【0022】

化学線とは、電磁放射線、電離放射線、特に電子線、紫外線および可視光線を意味する(Roche Lexikon Medizin、第4版；Urban & Fischer Verlag、Munich 1999)。

【0023】

成分(B)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(放射線硬化性の基)を有する化合物から選択される。その例は、ビニル、ビニルエーテル、プロベニル、アリル、マレイル、フマリル、マレイミド、ジシクロペンタジエニル、アクリルアミド、アクリルおよびメタクリル基、好ましくはビニルエーテル、アクリレートおよび/またはメタクリレート基、より好ましくはアクリレート基である。

【0024】

適するヒドロキシル含有化合物(B)の例は、下記の化合物である：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、PEA 6/PEM 6；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、PPA 6、PPM 5 S；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、PEM 6 3 P；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]。

【0025】

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。

【0026】

好ましくは、成分(B)の化合物は、OH官能価0.9~1.1を有する上記化合物に対応する。より好ましくは、第一級ヒドロキシル基を含有する化合物、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートおよび4-ヒドロキシブチルアクリレートを、成分(B)に使用する。

【0027】

成分(B)のOH官能性不飽和化合物に加えて、(B)の化合物とは異なり、OH、SHまたはNHのようなNC=O反応性の基を含有する化合物(C)を、本発明の方法において使用することもできる。その例は、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NH-またはSH-官能性化合物である。

【0028】

さらに、特に水性媒体からの使用(例えば、水性被覆材料における使用)を意図する場合には、親水性作用を有する基を導入することができる。親水性作用を有する基は、イオン性の基(陽イオン性または陰イオン性のどちらであってもよい)および/または非イオン性の親水性基を包含する。陽イオンの、陰イオンのまたは非イオンの分散する化合物は、例えば、スルホニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボキシレート基、スルホネート基もしくはホスホネート基または塩の形成によってこれらの基に変換する基(潜在的イオン性基)を含有する化合物、あるいは、ポリエーテル基を含有し、存在するイ

ソシアネート反応性の基によって導入しうる化合物である。好ましいイソシアネート反応性の基は、ヒドロキシル基およびアミノ基である。

【0029】

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NaHSO₃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しうる構造単位、例えばN-メチルジエタノールアミン。

【0030】

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。

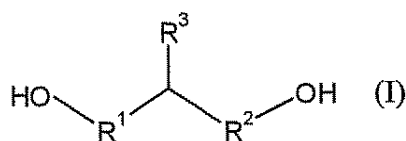
【0031】

適する非イオン性の親水性化合物は、少なくとも1個のヒドロキシル基またはアミノ基を含有するポリオキシアルキレンエーテルを包含する。これらのポリエーテルは、エチレンオキシドから誘導される単位30～100重量%の分画を含有する。

【0032】

適する化合物は、官能価1～3を有する直鎖ポリエーテル、および下記の式(I)で示される化合物を包含する：

【化1】



〔式中、

R¹ および R² は、互いに独立してそれぞれ、酸素および/または窒素原子によって中断されていてもよい1～18個の炭素原子を有する二価脂肪族、脂環式または芳香族基であり；

R³ は、アルコキシ末端のポリエチレンオキシド基である〕。

【0033】

非イオン性の親水性化合物は、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する一価ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコール、例えば、適する出発分子のアルコキシ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)をも包含する。

【0034】

適する出発分子の例は、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ン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン、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を包含し、これらは、アルコキシ化反応において、任意の順序でまたは混合物として使用することができる。

【0036】

ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、単独ポリエチレンオキシドポリエーテルであるか、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)の作用へのその影響を調べる必要がある。このような理由から、非イオン性の化合物が親水性物質として好ましい。

【0038】

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。

【0039】

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(DABCO)、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。

【0040】

適する亜鉛化合物は、下記の化合物である：あらゆる有機または無機の亜鉛化合物、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。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。触媒(D)として亜鉛化合物のみを使用するのが好ましい。

【0041】

触媒(D)を、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。

【0042】

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。

【0043】

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%の量で使用される。

【0044】

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である。溶媒を全く添加しないのが好ましい。

【0045】

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、NC O基に対して不活性である化合物を使用することができる。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化誘導体を使用することもできる。

【0046】

適する二価アルコールは、例えば下記アルコールである：エチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、異性体ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサン-1,6-ジオール、2-エチルヘキサジオール、トリプロピレングリコールまたはこれらアルコールのアルコキシ化誘導体。好ましい二価アルコールは、ヘキサン-1,6-ジオール、ジプロピレングリコール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化誘導体を包含する。

【0047】

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しう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。

【0048】

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。

【0049】

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。

【0050】

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で飽和させる。

【0051】

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。

【0052】

[成分(B)のOH基]/[成分(A)のNCO基およびウレトジオン基の合計]の比率は、好ましくは1.5:1.0~1.0:1.9、より好ましくは1.0:1.0~1.0:1.9、最も好ましくは1.0:1.0~1.0:1.2である。本発明の方法は、好ましくは20~130℃、より好ましくは40~100℃、最も好ましくは80~90℃の温度で行なう。

【0053】

存在するNCO基は、通常、成分(B)のヒドロキシル基と、成分(A)のウレトジオン基が反応するよりも速く反応する。従って、2つまたはそれ以上の異なる成分が(B)中に存在する場合、(B)の1つの成分は、好ましくはウレタン化反応中に導入するが、最後に添加される成分は、好ましくはアロファネート化反応中に導入するというような成分の添加順序によって、ウレタン化およびアロファネート化を制御することができる。

【0054】

成分(A)と、成分(B)およびさらなるNCO反応性化合物(C)との反応は、全てのNCO基が、選択された化学量論比率に従って、(B)および(C)からのNCO反応性の基と反応し、全てのウレトジオン基が、選択された化学量論比率に従って、(B)からのヒドロキシル基と反応したときに終了する。また、触媒を不活性化する化合物(例えば、酸性リン酸エステルのような強酸)を添加するか、または成分(B)の残存化合物を除去する他のイソシアネート含有化合物を添加することによって、アロファネート化を終了させることもできる。

【0055】

本発明の方法を、例えば、静的ミキサー、押出機または配合機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かは重要でない。好ましくは、本発明の方法を攪拌反応器において行い、成分(A)~(E)の添加順序は任意である。

【0056】

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、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。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)を調べるためにはIRを使用するのが好ましく、(B)および(C)からの未反応化合物についてはGC分析が好ましい。

【0057】

本発明の1つの好ましい態様においては、成分(A)の化合物のアロファネート化およびウレタン化が平行して存在する。この目的のために、(A)を初めに導入し、次に安定剤、および適切であれば(E)の添加剤を添加し、続いて成分(B)～(E)を添加し、反応混合物を反応温度にする。

【0058】

他の好ましい態様においては、初めに、NCO基が完全に反応するまで(A)を(B)と反応させる。(E)またはその一部が既に存在していてよい。次に、(D)を添加し、さらに、適切であれば温度を調節することによって、(A)のウレトジオン基と(B)との反応を開始させる。

【0059】

1つの特に好ましい態様においては、イソシアネート基およびウレトジオン基を、成分(B)の過剰のヒドロキシル基と反応させる。次に、触媒(D)を使用して、(A)と(B)との反応後に残存しているヒドロキシル基を、好ましくはさらなるイソシアネート含有化合物と、特に成分(B)として記載した化合物と、ウレタン化を伴って反応させる。

【0060】

本発明の方法によって得られる不飽和アロファネートは、23℃でコーンプレート粘度計を使用して測定した粘度が、好ましくは $\leq 100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $\leq 75,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり；数平均分子量 M_n が、好ましくは600～3000g/モル、より好ましくは750～1500g/モルであり；遊離のジおよび／またはトリイソシアネートモノマーを、好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満で含有する。

【0061】

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。

【0062】

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る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含有しない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、遊離またはブロック化NCO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；

(e)開始剤；および

(f)任意に溶媒。

【0063】

本発明の被覆組成物に使用される成分(b)のポリイソシアネートは既知である。好ましいポリイソシアネートは、イソシアヌレート、アロファネート、ビウレット、ウレトジオンおよび／またはイミノオキサジアジンジオン基を任意に含有し、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、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび／またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートから製造されるポリイソシアネートである。NCO基は、成分(A)をブロックするのに適するとして先に記載したブロック化剤を使用してブロックしてもよい。

【0064】

化合物(c)は、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、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび／またはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートから製造されるウレタンアクリレートを含む。これらは、イソシアヌレート、アロファネート、ビウレット、ウレトジオンおよび／またはイミノオキサジアジンジオン基を含有するように修飾されてよく、そしてイソシアネート反応性の基を含有しない。NCO含有のウレタンアクリレートは、Bayer MaterialScience 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。

【0065】

また、先に記載した放射線硬化性被覆剤の分野で既知の反応性希釈剤も、それらがNCO反応性の基を含有しないならば、成分(c)として適している。

【0066】

化合物(d)は、飽和または不飽和であってよく、イソシアネート反応性の基、例えばヒドロキシル、アミンまたはチオール基を含有する。好ましい化合物は、飽和ポリヒドロキシ化合物、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリレートポリオールおよび／またはポリウレタンポリオールであり、これらは、被覆剤、接着結合、印刷インキまたはシーラント技術から既知であり、また、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。

【0067】

不飽和のヒドロキシ官能性化合物は、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ウレタンアクリレートおよびアクリル化ポリアクリレートを含む。これらは、放射線硬化性被覆剤の分野で既知であり、OH価30~300 mg KOH/gを有する。また、先に記載した放射線硬化性被覆剤の分野で既知の反応性希釈剤を、それらがNCO反応性の基を含有するならば、成分(d)として使用することができる。

【0068】

成分(e)として使用しう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、ベンズ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-トリメチルベンズ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 -ヒドロキシルアルキルフェノンを包含する。

【0069】

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。

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

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。

【0073】

添加剤(e)は、(E)に関して先に記載した種類の溶媒を包含する。さらに、(e)に関して、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：トリフェニルトリアジン型[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。

【0074】

また、成分(e)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。

【0075】

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(e)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)を包含する。

【0076】

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、スピンコーティング、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。

【0077】

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鋳物質支持体。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。

【0078】

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。

【0079】

光開始剤を(d)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るか、または高エネルギー電子(電子線、150～300keV)での衝撃によって、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。水銀灯は、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。

【0080】

照射は、酸素の不在下、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によって行なってもよい。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。

【0081】

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。

【0082】

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、200～600 nmの波長帯で測定して200～3000 mJ/cm²の照射線量を使用するのが好ましい。

【0083】

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。

【0084】

適用される皮膜厚み(硬化前)は、通常は0.5～5000 μm、好ましくは5～1000 μm、より好ましくは15～200 μmである。溶媒を使用した場合には、これを、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】

【0085】

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。

【0086】

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℃；インジェクター温度150℃；キャリアーガス：ヘリウム；装置：6890N、Agilent、Waldbronn、独国；カラム：Restek RT 50、30 m、0.32 mm内径；フィルム厚み：0.25 μm)。

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℃を室温とする。

【0087】

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185 mPa s/23℃；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。

【0088】

実施例1：本発明のアロファネート含有バインダー

還流冷却器、攪拌機および滴下漏斗を備え、空気(0.5 L/時)を通した三口フラスコに、Desmodur(商標)N3400(263.13 g)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.50 g)およびDesmorapid(商標)Z(0.07 g)を室温で導入し、次に、この最初の導入物を60℃に加熱した。2-ヒドロキシエチルアクリレート(219.25 g)をゆっくり滴下し、その間に、最高温度70℃に達した。次に、NC O含量が<0.1%になるまで、反応混合物を65℃に維持した。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート(14.41 g)およびエチルヘキサン酸亜鉛(II)(2.14 g)の混合物を滴下した。反応混合物をさらに加熱し、3.5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℃に維持した。イソフタル酸ジクロリド(0.50g)を添加し、混合物を急速に室温まで冷却した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより4.96%であることがわかった。次に、Desmodur(商標)N3400(41.33g)およびDesmorapid(商標)Z(0.07g)を添加した。 $\nu=2272\text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにおいてイソシアネート基のシグナルが存在しなくなるまで、混合物を60℃で攪拌した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより0.14%であることがわかった。粘度62,800mPa s/23℃、APHA色数8およびNCO含量0.1%未満を有する生成物が得られた。

【0089】

実施例2：本発明のアロファネート含有バインダー

エチルヘキサン酸亜鉛(II)の代わりにアセチルアセトン酸亜鉛(II)(1.59g)を使用したこと以外は、実施例1を繰り返した。触媒の添加後の反応時間は1.5時間であった。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより4.08%であることがわかった。次に、Desmodur N3400(34.00g)およびDesmorapid Z(0.07g)を添加した。 $\nu=2272\text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにおいてイソシアネート基のシグナルが存在しなくなるまで、混合物を60℃で攪拌した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより0.40%であることがわかった。次に、Desmodur N3400(3.5g)を添加した。 $\nu=2272\text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにおいてイソシアネート基のシグナルが存在しなくなるまで、混合物を60℃で攪拌した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより0.09%であることがわかった。粘度71,000mPa s/23℃、APHA色数91およびNCO含量0.1%未満を有する生成物が得られた。

【0090】

比較例3：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活性二重結合を含まない高分子ヒドロキシル化合物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。

実施例3の触媒の代わりに水酸化テトラブチルアンモニウム(0.51g)を触媒として使用して、実施例1を繰り返した。反応混合物を加熱し、2時間後に $\nu=1768\text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルに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℃に維持した。塩化ベンゾイル(0.10g)を添加し、混合物を急速に室温まで冷却した。この冷却中に、反応混合物が曇った。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより2.4%であることがわかった。Desmodur(商標)N3400(5.20g)を反応混合物に添加し、 $\nu=2272\text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにおいてイソシアネート基のシグナルが存在しなくなるまで、70℃で攪拌した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより0.17%であることがわかった。粘度84,000mPa s/23℃およびNCO含量0%を有する曇った生成物が得られた。

【0091】

比較例4：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活性二重結合を含まない高分子ヒドロキシル化合物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。

実施例3の触媒の代わりにフッ化テトラブチルアンモニウム(0.67g)を触媒として使用して、実施例1を繰り返した。反応混合物を加熱し、3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℃に維持した。塩化ベンゾイル(0.10g)を添加し、混合物を急速に室温まで冷却した。この冷却中に、反応混合物が曇り、無色沈殿物が生成した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより1.7%である

ことがわかった。Desmodur(商標) N3400(4.30g)を反応混合物に添加し、 $\nu = 2272\text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルにおいてイソシアネート基のシグナルが存在しなくなるまで、70°Cで撹拌した。採取した試料のアクリル酸ヒドロキシエチル含量は、ガスクロマトグラフィーにより0.15%であることがわかった。粘度92,000 mPa s / 23°CおよびNCO含量0%を有する曇った生成物が得られた。

【0092】

比較例3および4は、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を含有する粉末被覆組成物を架橋するのに適する触媒は、ウレトジオンおよびアルコールからのアロファネートの標的合成に適していないことを示す。得られた生成物は、曇っており、比較的高い粘度を有するので、被覆剤の製造に適していない。

【0093】

実施例5：被覆配合物および被覆物

実施例1および2の生成物の一部をそれぞれ、3.0%の光開始剤Darocur(商標)1173と十分に混合した。90 μm 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の形態で適用した。紫外線照射(中圧水銀灯、IST Metz GmbH、Nuertingen、独国、750 mJ / cm^2)によって、硬くて透明な被覆物を得た。これは、耐溶剤性であり、振子硬度153 sまたは154 sを有し、薄膜に対して500 gの力で10回の前後ストロークにおいてスチールウール(等級0 / 0 / 0)を用いる引掻きによってほとんど損傷せず、酢酸ブチルに浸した脱脂綿での100回の前後ストローク後に可視的な変化がなかった。

【0094】

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—51519オーデンタール、ベルクシュトラークセ115アー番
- (72)発明者 クリストフ・デトランブルール
ベルギー4000リエージュ、リュ・オート42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—40699エルクラート、アウフ・デン・ゼンゲン43番
- (72)発明者 フランク・リヒター
ドイツ連邦共和国デー—51373レーフェルクーゼン、ハイマンシュトラークセ40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—40668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—51065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—42929ヴェルメルスキルヒェン、ロルツィングシュトラークセ11番
- Fターム(参考) 4J034 AA03 FA02 FB01 FC01 FD01 HA01 HA07 HB07 HC03 HC34
JA01 KA01 KB02 KC08 KD02 KE02 QA07 RA07
4J038 FA161 FA281 LA01 NA19 PA17
4J127 AA01 AA02 AA03 AA04 BA151 BB051 BB131 BB221 BC031 BC121
BD411 BD421 BD451 BE24Y BE24Z BE241 BF61Y BF61Z BF611 BG17Y
BG17Z BG171 BG22Y BG22Z BG221 BG27Y BG27Z BG271 FA08

【外国語明細書】

5 **LOW VISCOSITY ALLOPHANATES CONTAINING**
 ACTINICALLY CURABLE GROUPS

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

10 The present invention relates to low viscosity reaction products of alcohols with polyisocyanates, the alcohols containing activated groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation, to a process for preparing them 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 technology. Coating compositions based on this principle are thus referred to as
20 radiation- or actinically curing or curable systems.

 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 none at all, for adjusting the viscosity, there is a desire to use coatings raw
25 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.

 In industry these substances are prepared by reacting a monohydric or polyhydric
30 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

- 2 -

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.

The preparation of low-monomer-content, allophanate-containing, polyurethane-based, radiation-curing binders is described in EP-A 0 867 457 and US-A 5 739 251. These binders, however, do not carry activated double bonds but instead carry inert allyl ether groups (structure R-O-CH₂-CH=CH₂). It is therefore necessary to add reactive diluents (low molecular weight esters of acrylic acid), which introduce the required UV reactivity.

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

US-A 5 777 024 describes the preparation of low-viscosity radiation-curing allophanates by reacting hydroxy-functional monomers which carry activated double bonds with isocyanate groups of allophanate-modified isocyanurate polyisocyanates. The allophanate-bound radicals are saturated as a result.

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.

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. 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). 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 low-viscosity radiation-curing allophanates by ring-opening reaction of alcohols carrying activated double bonds with uretdiones at temperatures $\leq 130^\circ\text{C}$ is not disclosed in detail in the prior art.

Surprisingly it has now been found that from the reaction of uretdiones with olefinically unsaturated alcohols, preferably containing activated double bonds, low-viscosity radiation-curing allophanates, which have a low residual monomer content and preferably have viscosities measured at 23°C of less than 100 000 mPas, can be obtained using specific zinc compounds as catalysts even at temperatures under 130°C.

25

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a process for preparing radiation-curing binders containing allophanate groups reacting at temperatures of $\leq 130^\circ\text{C}$

A) one or more compounds containing uretdione groups with

- 4 -

- B) one or more OH-functional compounds which contain groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups),
- C) optionally NCO-reactive compounds other than B),
- 5 in the presence of
- D) a catalyst containing at least one zinc compound, to form allophanate groups by opening the uretdione ring.

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

The present invention further relates to coating compositions containing

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

25

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Suitable compounds for use as component A) include all organic compounds which contain at least one uretdione group. Preferably they are compounds obtained by the catalytic dimerization of aliphatic, cycloaliphatic and/or araliphatic

diisocyanates or polyisocyanates by known methods (cf. J. Prakt. Chem. 1994, 336, page 196-198).

Examples of suitable diisocyanates include 1,4-diisocyanatobutane, 1,6-
5 diisocyanatohexane (HDI), trimethylhexane diisocyanate, 1,3- and 1,4-bis-
isocyanatomethylcyclohexane, isophorone diisocyanate (IPDI), 4,4'-
diisocyanatodicyclohexylmethanes, 1,3- and 1,4-xylylene diisocyanates (XDI
commercial product from Takeda, Japan), diphenylmethane 4,4'-diisocyanate and
diphenylmethane 2,4'-diisocyanate (MDI), 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate (TDI),
10 or mixtures thereof. 1,6-Diisocyanatohexane is preferred.

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
15 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
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
20 uretdiones also contain other structural units, such as isocyanurate and/or
iminooxadiazinedione.

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
25 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.

The generally NCO-functional compounds obtained by catalytic dimerization are
preferably used directly as part of component A), but they can also first be

- 6 -

- 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 NCO-reactive compounds having a functionality of two or more to form iminooxadiazinedione, isocyanurate, urethane, allophanate, biuret urea, oxadiazinetriene, oxazolidinone, acylurea or carbodiimide groups. This results in compounds containing uretdione groups having a higher molecular weight, which, depending on the chosen proportions, may contain NCO groups or may be free from NCO groups.
- 5
- 10 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-dimethylpyrazole, ϵ -caprolactam, N-tert-butylbenzylamine, cyclopentanone
- 15 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 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

- 7 -

By actinic radiation is meant electromagnetic, ionizing radiation, especially electron beams, UV radiation and also visible light (Roche Lexikon Medizin, 4th edition; Urban & Fischer Verlag, Munich 1999).

- 5 Component B is selected from compounds having groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups). Examples include vinyl, vinyl ether, propenyl, allyl, maleyl, fumaryl, maleimide, dicyclopentadienyl, acrylamide, acrylic and methacrylic groups, preferably vinyl ether, acrylate and/or methacrylate groups,
10 and more preferably acrylate groups.

- Examples of suitable hydroxyl-containing compounds B) include 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylate (e.g. PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), polypropylene oxide
15 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. Tone M100[®] Dow, Schwalbach, DE), 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, hydroxybutyl vinyl ether, 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl
20 (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 penta(meth)acrylate, which are obtained by reacting polyhydric, optionally alkoxyated, alcohols such as trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol or dipentaerythritol with (meth)acrylic
25 acid.

Also suitable as component B) are alcohols obtained from the reaction of acids 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 unsaturated acid anhydrides with hydroxy compounds and epoxide compounds that optionally contain acrylate groups. Examples include the reaction products of
5 maleic anhydride with 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and glycidyl (meth)acrylate. Preferably, the compounds of component B) correspond to the preceding compounds that have an OH functionality of from 0.9 to 1.1. More preferably, compounds containing primary hydroxyl groups are used in B), such as 2-hydroxyethyl acrylate and 4-hydroxybutyl acrylate.

10

Besides the OH-functional unsaturated compounds of component B) it is possible in the process of the invention to also use compounds C), which are different from those of B) and contain NCO-reactive groups such as OH, SH or NH. Examples include NH- or SH-functional compounds containing groups which react, with
15 polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation.

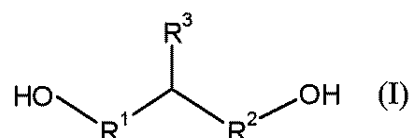
Additionally it is possible to incorporate groups having a hydrophilic action, particularly if use from an aqueous medium is envisaged, such as in an aqueous
20 coating material. Groups with a hydrophilic action include ionic groups, which may be either cationic or anionic in nature, and/or nonionic hydrophilic groups. Cationically, anionically or nonionically dispersing compounds are those which contain, for example, sulphonium, ammonium, phosphonium, carboxylate, sulphonate or phosphonate groups or the groups which can be converted into these
25 groups by forming salts (potential ionic groups) or which contain polyether groups and can be incorporated by means of existing isocyanate-reactive groups. Preferred isocyanate-reactive groups are hydroxyl and amino groups.

Examples of suitable ionic compounds or compounds containing potential ionic groups are mono- and dihydroxycarboxylic acids, mono- and diaminocarboxylic 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, dimethyl-olbutyric acid, hydroxypivalic acid, N-(2-aminoethyl)- β -alanine, 2-(2-aminoethylamino)-ethanesulphonic acid, ethylenediamine-propyl- or butylsulphonic acid, 1,2- or 1,3-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 NaHSO₃ (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 carboxylate, sulphonate groups and/or ammonium groups. Particularly preferred ionic compounds are those which contain carboxyl and/or sulphonate groups as 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.

Suitable nonionic hydrophilic compounds include polyoxyalkylene ethers containing at least one hydroxyl or amino group. These polyethers include a fraction of from 30% to 100% by weight of units derived from ethylene oxide. Suitable compounds include linear polyethers having a functionality of from 1 to 3, and also compounds of formula (I),

- 10 -



wherein

R¹ and R² independently of one another are each a divalent aliphatic, cycloaliphatic
or aromatic radical having 1 to 18 carbon atoms, which may be interrupted
5 by oxygen and/or nitrogen atoms, and

R³ is an alkoxy-terminated polyethylene oxide radical.

Nonionic hydrophilic compounds also include monohydric polyalkylene oxide
polyether alcohols containing on average 5 to 70, preferably 7 to 55, ethylene
oxide units per molecule, such as those obtained in known manner by alkoxyating
10 suitable starter molecules (e.g. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,
4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pp. 31-38).

Examples of suitable starter molecules include saturated monoalcohols such as
methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, the
15 isomeric pentanols, hexanols, octanols and nonanols, n-decanol, n-dodecanol, n-
tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, cyclohexanol, the isomeric
methylcyclohexanols, hydroxymethylcyclohexane, 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane,
tetrahydrofurfuryl alcohol, diethylene glycol monoalkyl ethers such as diethylene
glycol monobutyl ether, unsaturated alcohols (such as allyl alcohol,
20 1,1-dimethylallyl alcohol or oleyl alcohol), aromatic alcohols such as phenol, the
isomeric cresols or methoxyphenols, araliphatic alcohols (such as 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)
25 and also heterocyclic secondary amines (such as morpholine, pyrrolidine, piperidine
or 1H-pyrazole). Preferred starter molecules are saturated monoalcohols.

Particular preference is given to using diethylene glycol monobutyl ether as the starter molecule.

Alkylene oxides suitable for the alkoxylation reaction include, in particular,
5 ethylene oxide and propylene oxide, which can be used in any order or in a mixture in the alkoxylation reaction.

The polyalkylene oxide polyether alcohols are either straight polyethylene oxide polyethers or mixed polyalkylene oxide polyethers wherein at least 30 mole %, preferably at least 40 mole %, 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.

15 Especially when using a hydrophilic agent containing ionic groups it is necessary to investigate its effect on the action of catalyst D). For this reason preference is given to nonionic compounds as hydrophilic agents.

Suitable catalyst compounds D) include, in addition to the zinc compounds for use
20 in accordance with the invention, the compounds known for catalyzing the reaction of isocyanate groups with isocyanate-reactive groups, individually or in mixtures with one another.

Examples include tertiary amines such as triethylamine, pyridine, methylpyridine,
25 benzyldimethylamine, N,N-endoethylenepiperazine, N-methylpiperidine, penta-methyldiethylenetriamine, 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,

- 12 -

dibutyltin(IV) dilaurate, dibutyltin(IV) diacetate and molybdenum glycolate or mixtures of such catalysts.

Suitable zinc compounds include any organic or inorganic zinc compounds, such as
5 zinc oxide, zinc sulphide, zinc carbonate, zinc fluoride, zinc chloride, zinc bromide, zinc iodide, zinc phosphate, zinc borate, zinc titanate, zinc 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
10 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate, zinc trifluoroacetate, zinc trifluoromethane-sulphonate, zinc dimethyldithiocarbamate and mixtures of these compounds.
Preferred catalysts D) are zinc octoate and/or zinc acetylacetonate. Preferably, zinc compounds are exclusively used as catalysts D).

15 It is also possible to apply catalysts D) to support materials by known methods 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
20 zinc compounds for use in accordance with the invention dissolve very well in the 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
25 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.

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

- 13 -

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
5 dimethylformamide. It is preferred not to add any solvent.

As reactive diluents it is possible to use compounds which during UV curing are also (co)polymerized and hence incorporated into the polymer network and inert towards NCO groups. Such reactive diluents are described, by way of example, in
10 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;
15 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.

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

The binders of the invention must be stabilized against premature polymerization. Therefore, as a constituent of component E), before and/or during the reaction,

- 14 -

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.

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.

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.

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.

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.

- 5 The ratio of OH groups from component B) to the sum of NCO and uretdione groups from A) is preferably from 1.5:1.0 to 1.0:1.9, more preferably from 1.0:1.0 to 1.0:1.9 and most preferably from 1.0:1.0 to 1.0:1.2. The process of the invention is preferably carried out at temperatures of 20 to 130°C, more preferably of 40 to 100°C and most preferably of 80 to 90°C.

10

Normally the NCO groups that may be present react more rapidly with the hydroxyl groups of component B) than do the uretdione groups of component A). Therefore, if two or more different constituents are present in B), it is possible to control the urethanization and allophanatization by means of the sequence of addition of the constituents such that one constituent of B) is preferably incorporated during the urethanization reaction, while the constituent added last is preferably incorporated during the allophanatization reaction.

15 The reaction of component A) with B) and further NCO-reactive compounds C) is over when all of the NCO groups, in accordance with the chosen stoichiometric proportions, have reacted with NCO-reactive groups from B) and C) and all uretdione groups, in accordance with the chosen stoichiometric proportions, have reacted with the hydroxyl groups from B). It is also possible to end the allophanatization by adding catalyst-deactivating compounds (for example, strong acids such as acidic phosphoric esters) or adding other isocyanate-containing compounds which scavenge the remaining compounds of component B).

25 It is immaterial whether the process of the invention is carried out continuously, for example, in a static mixer, extruder or compounder or batchwise, for example, in a

- 16 -

stirred reactor. Preferably, the process of the invention is carried out in a stirred reactor, the sequence of addition of components A)-E) being arbitrary.

5 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 on samples taken. Suitable techniques are known. They include viscosity measurements, measurements of the refractive index or the OH content, gas chromatography (GC), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), infrared spectroscopy (IR) and near infrared spectroscopy (NIR). Preference is given to
10 using IR to check for any free NCO groups present (for aliphatic NCO groups, 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).

15 In one preferred embodiment of the invention there is parallel allophanatization and urethanization of the compounds of component A). For that purpose A) is introduced initially, then stabilizers and, where appropriate, additives from E) are added, subsequently components B)-E) are added and the reaction mixture is brought to reaction temperature.

20

In another preferred embodiment initially A) is reacted with B) until the NCO groups have reacted completely. E) or parts thereof may already be present. Subsequently the reaction of the uretdione groups of A) with B) is initiated by adding D) and additionally, where appropriate, by adapting the temperature.

25

In one particularly preferred embodiment the isocyanate groups and the uretdione groups are reacted with an excess of hydroxyl groups of component B. The hydroxyl groups which remain following the reaction of A) with B), with catalysis of D), are subsequently reacted preferably with further isocyanate-containing

compounds, in particular with those compounds described as component B), with urethanization.

The unsaturated allophanates obtained by the process of the invention preferably
5 have viscosities measured using a cone-plate viscosimeter at 23°C of \leq
100 000 mPas, more preferably \leq 75 000 mPas; preferably have number average
molecular weights M_n of from 600 to 3000 g/mol, more preferably from 750 to
1500 g/mol; and preferably contain less than 0.5% by weight of free di- and/or
10 triisocyanate monomers, more preferably less than 0.1% by weight.

10

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
15 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.

20 The coating compositions according to the invention contain

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

- 18 -

- e) initiators, and
- f) optionally solvents.

The polyisocyanates of component b), which are used in the coating compositions
5 according to the invention, are known. Preferred are polyisocyanates which
optionally contain isocyanurate, allophanate, biuret, uretdione and/or
iminoxadiazinedione groups and are prepared from hexamethylene diisocyanate,
isophorone diisocyanate, 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane and/or
trimethylhexamethylene diisocyanate. The NCO groups may also be blocked with the
10 blocking agents previously described as suitable for blocking component A).

Compounds c) include urethane acrylates prepared from hexamethylene
diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane
and/or trimethylhexamethylene diisocyanate, which may have been modified to
15 contain isocyanurate, allophanate, biuret, uretdione and/or iminoxadiazinedione
groups, and which do not contain isocyanate-reactive groups. NCO-containing
urethane acrylates are available commercially from Bayer MaterialScience AG,
Leverkusen, DE as Roskydal[®] UA VP LS 2337, Roskydal[®] UA VP LS 2396 or
Roskydal[®] UA XP 2510.

20

Also suitable as component c) are the reactive diluents already described and
known in the art of radiation-curing coatings, provided that they do not contain
any NCO-reactive groups.

25 Compounds d) can be saturated or unsaturated and contain isocyanate-reactive
groups, such as hydroxyl, amine or thiol. Preferred are saturated polyhydroxy
compounds, such as polyether polyols, polyester polyols, polycarbonate polyols,
poly(meth)acrylate polyols and/or polyurethane polyols which are known from the
technology of coating, adhesive bonding, printing inks or sealants and which

- 19 -

contain no groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation.

Unsaturated hydroxy-functional compounds include the epoxy acrylates, polyester
5 acrylates, polyether acrylates, urethane acrylates and acrylated polyacrylates which are known in the art of radiation-curing coatings and have an OH number of from 30 to 300 mg KOH/g. It is also possible to use the reactive diluents, previously described and known in the art of radiation-curing coatings, as a constituent of d), provided that they contain NCO-reactive groups.

10

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
15 (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
20 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
25 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.

- 20 -

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
5 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
10 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 peroxy 2-ethylhexanoate; inorganic peroxides such as ammonium peroxodisulphate or
15 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], 1-[(cyano-1-methylethyl)azo]formamides, 2,2'-azobis(N-butyl-2-methylpropionamides), 2,2'-azobis(N-cyclohexyl-2-methylpropionamides), 2,2'-
20 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 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.

25

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

Additives e) include solvents of the type specified above under E). Additionally, it is possible for e), in order to increase the weather stability of the cured coating film, to contain UV absorbers and/or HALS stabilizers. Preferred is a combination 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 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.

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

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

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.

- 22 -

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, 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, 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 and optionally to detach them again, in order to produce films.

15

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.

20

If necessary the thermal curing can take place at room 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.

25

Where photoinitiators are used in d) the radiation cure takes place preferably by exposure to high-energy radiation, in other words UV radiation or daylight, such as light having a wavelength 200 to 700 nm or by bombardment with high-energy electrons (electron beams, 150 to 300 keV). 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 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 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.

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.

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 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.

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.

5

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.

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.

- 26 -

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

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

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

10

Example 1 – Inventive allophanate-containing binder

A three-necked flask with reflux condenser, stirrer and dropping funnel, and through which air was passed (0.5 l/h), was charged at RT with 263.13 g of
15 Desmodur[®] N3400, 0.50 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol and 0.07 g of Desmorapid[®] Z and this initial charge was then heated to 60°C. 219.25 g of 2-hydroxyethyl acrylate were slowly added dropwise, during which a maximum temperature of 70°C was attained. Thereafter the reaction mixture was held at
20 65°C until the NCO content was < 0.1%. Subsequently a mixture of 14.41 g of 2-hydroxyethyl acrylate and 2.14 g of zinc(II) ethylhexanoate was added dropwise. The reaction mixture was heated up again and held at 80°C until after 3.5 h only a very weak signal for uretdione groups was detected in the IR spectrum at $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$. 0.50 g of isophthalic dichloride was added and the mixture was cooled rapidly to RT. The hydroxyethyl acrylate content of a sample taken was
25 found by gas chromatography to be 4.96%. 41.33 g of Desmodur N3400 and 0.07 g of Desmorapid[®] Z were then added. The mixture was stirred at 60°C until in the IR spectrum at $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ there was no longer any signal present for isocyanate groups. The hydroxyethyl acrylate content of a sample taken was found by gas chromatography to be 0.14%. A product was obtained with a viscosity of

- 27 -

62,800 mPas/23°C, an APHA color number of 8 and an NCO content of less than 0.1%.

Example 2 - Inventive allophanate-containing binder

5

Example 1 was repeated with the difference that, instead of zinc(II) ethylhexanoate, 1.59 g of zinc(II) acetylacetonate were used. The reaction time following addition of the catalyst was 1.5 h. The hydroxyethyl acrylate content of a sample taken was found by gas chromatography to be 4.08%. 34.00 g of Desmodur N3400 and 0.07
10 g of Desmorapid® Z were then added. The mixture was stirred at 60°C until in the IR spectrum at $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ there was no longer any signal present for isocyanate groups. The hydroxyethyl acrylate content of a sample taken was found by gas chromatography to be 0.40%. 3.5 g of Desmodur N3400 were then also added. The mixture was stirred at 60°C until in the IR spectrum at $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ there
15 was no longer any signal present for the isocyanate group. The hydroxyethyl acrylate content of a sample taken was found by gas chromatography to be 0.09%. A product was obtained with a viscosity of 71,000 mPas/23°C, an APHA color number of 91 and an NCO content of less than 0.1%.

20 **Comparison Example 3** - Attempt to prepare an allophanate-containing binder

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
25 suitability:

Example 1 was repeated with the difference that, instead of the catalyst from Example 3, 0.51 g of tetrabutylammonium hydroxide was used as catalyst. The reaction mixture was heated to and held at 80°C until after 2 h only a very weak

- 28 -

signal for uretdione groups was detected in the IR spectrum at $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$.
0.10 g of benzoyl chloride was added and the mixture was cooled rapidly to RT.
During this cooling the reaction mixture turned cloudy. The hydroxyethyl acrylate
content of a sample taken was found by gas chromatography to be 2.4%. 5.20 g of
5 Desmodur[®] N3400 were added to the reaction mixture, which was stirred at 70°C
until in the IR spectrum at $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ there was no longer any signal for
isocyanate groups. The hydroxyethyl acrylate content of a sample taken was found
by gas chromatography to be 0.17%. A cloudy product was obtained with a
viscosity of 84,000 mPas/23°C and an NCO content of 0%.

10

Comparative Example 4 Attempt to prepare an allophanate-containing binder
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
15 suitability:

Example 1 was repeated with the difference that, instead of the catalyst from
Example 3, 0.67 g of tetrabutylammonium fluoride was used as catalyst. The
reaction mixture was heated to and held at 80°C until after 3 h only a very weak
20 signal for uretdione groups was detected in the IR spectrum at $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$.
0.10 g of benzoyl chloride was added and the mixture was cooled rapidly to RT.
During this cooling the reaction mixture turned cloudy, and a colorless precipitate
formed. The hydroxyethyl acrylate content of a sample taken was found by gas
chromatography to be 1.7%. 4.30 g of Desmodur[®] N3400 were added to the
25 reaction mixture, which was stirred at 70°C until in the IR spectrum at $\nu =$
2272 cm^{-1} there was no longer any signal for isocyanate groups. The hydroxyethyl
acrylate content of a sample taken was found by gas chromatography to be 0.15%.
A cloudy product was obtained with a viscosity of 92,000 mPas/23°C and an NCO

Comparison Examples 3 and 4 show that the catalysts which are suitable for crosslinking powder coating compositions containing uretdione group-containing curing agents and polymeric hydroxyl compounds are not suitable for the targeted synthesis of allophanates from uretdiones and alcohols. The resulting products are cloudy and have a relatively high viscosity making them unsuitable for producing coatings.

Example 5 - Coating formulation and coating material

10 In each case a portion of the products from Examples 1 and 2 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 down in the form of a thin film onto a glass plate. UV irradiation (medium pressure mercury lamp, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE, 750 mJ/cm^2) gave a hard, transparent coating which was solvent-resistant, had a pendulum hardness of 153 s or 154 s, could hardly be damaged by scratching using steel wool (grade 0/0/0) in ten back-and-forth strokes with a force of 500 g directed onto the film and was not visibly altered after 100 back-and-forth strokes with a wad of cotton wool soaked in butyl acetate.

20 Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that 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 radiation-curing binder containing allophanate groups which comprises reacting at temperatures of $\leq 130^{\circ}\text{C}$
 - 5 A) one or more compounds containing uretdione groups with
 - B) one or more OH-functional compounds which contain groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation,
 - C) optionally NCO-reactive compounds other than B),
 - 10 in the presence of
 - D) a catalyst comprising at least one zinc compound, to form allophanate groups by opening the uretdione ring.
2. The process of Claim 1 wherein said compounds containing
15 uretdione groups are prepared from hexamethylene diisocyanate.
3. The process of Claim 1 wherein component B) comprises 2-hydroxyethyl acrylate and/or 4-hydroxybutyl acrylate.
- 20 4. The process of Claim 2 wherein component B) comprises 2-hydroxyethyl acrylate and/or 4-hydroxybutyl acrylate.
5. The process of Claim 1 wherein component D) consists essentially of zinc compounds.
25
6. The process of Claim 1 wherein component D) comprises zinc acetylacetonate and/or zinc ethylhexanoate.

- 31 -

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

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

5

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

10. The process of Claim 1 wherein the reaction is carried out at a temperature of 40 to 100°C.

11. A radiation-curing binder containing allophanate groups which is prepared by a process comprising reacting at temperatures of $\leq 130^{\circ}\text{C}$

A) one or more compounds containing uretdione groups with

15 B) one or more OH-functional compounds which contain groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation,

C) optionally NCO-reactive compounds other than B),
in the presence of

20 D) a catalyst comprising at least one zinc compound,
to form allophanate groups by opening the uretdione ring.

12. The radiation-curing binder of Claim 11 wherein said compounds containing uretdione groups are prepared from hexamethylene diisocyanate.

25

13. The radiation-curing binder of Claim 11 wherein component B) comprises 2-hydroxyethyl acrylate and/or 4-hydroxybutyl acrylate.

14. The radiation-curing binder of Claim 12 wherein component B) comprises 2-hydroxyethyl acrylate and/or 4-hydroxybutyl acrylate.

5 15. The radiation-curing binder of Claim 11 wherein component D) comprises zinc acetylacetonate and/or zinc ethylhexanoate.

16. The radiation-curing binder of Claim 12 wherein component D) comprises zinc acetylacetonate and/or zinc ethylhexanoate.

10 17. The radiation-curing binder of Claim 13 wherein component D) comprises zinc acetylacetonate and/or zinc ethylhexanoate.

18. The radiation-curing binder of Claim 14 wherein component D) comprises zinc acetylacetonate and/or zinc ethylhexanoate.

15

19. A coating composition comprising

- a) one or more of the radiation-curing binders containing allophanate groups of Claim 11,
 - b) optionally one or more polyisocyanates containing free or blocked isocyanate groups, which are free from groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation,
 - c) optionally compounds other than a), which contain groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation, and optionally contain free or blocked NCO groups,
 - d) optionally one or more isocyanate-reactive compounds,
 - e) one or more initiators, and
 - f) optionally solvents.
- 20
- 25

- 33 -

20. A substrate coated with a coating obtained from the radiation-curing binder containing allophanate groups of Claim 11.

**LOW-VISCOSITY ALLOPHANATES CONTAINING
ACTINICALLY CURABLE GROUPS**

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The present invention relates to a process for preparing radiation-curing binders containing allophanate groups by reacting at temperatures of $\leq 130^{\circ}\text{C}$

- A) one or more compounds containing uretdione groups with
- B) one or more OH-functional compounds which contain groups which react, with polymerization, with ethylenically unsaturated compounds on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups),
- C) optionally NCO-reactive compounds other than B),
in the presence of
- D) a catalyst containing at least one zinc compound,
to form allophanate groups by opening the uretdione ring.

The present invention also relates to the binders obtained by the process of the invention and to coating compositions containing these binders.

