

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6865768号
(P6865768)

(45) 発行日 令和3年4月28日 (2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月8日 (2021.4.8)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 4/00 (2006.01) C O 9 D 4/00
C O 8 F 220/36 (2006.01) C O 8 F 220/36

請求項の数 14 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2018-551902 (P2018-551902)	(73) 特許権者	513160707
(86) (22) 出願日	平成28年12月20日 (2016.12.20)		ビーティーティー グローバル ケミカル
(65) 公表番号	特表2019-505651 (P2019-505651A)		パブリック カンパニー リミテッド
(43) 公表日	平成31年2月28日 (2019.2.28)		タイ 1 0 9 0 0 バンコク、チャトゥチャック、
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/067806		チャトゥチャック、ウィパワディー・
(87) 国際公開番号	W02017/112680		ランシット・ロード、エナジー・コンプレ
(87) 国際公開日	平成29年6月29日 (2017.6.29)		ックス 5 5 5 / 1、ビルディング・エイ、
審査請求日	令和1年12月11日 (2019.12.11)		フォーティーンスーエイティーンズ・フロ
(31) 優先権主張番号	62/270,377		ア
(32) 優先日	平成27年12月21日 (2015.12.21)	(74) 代理人	100101454
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100172605
			弁理士 岩木 郁子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング用途に有用なジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー

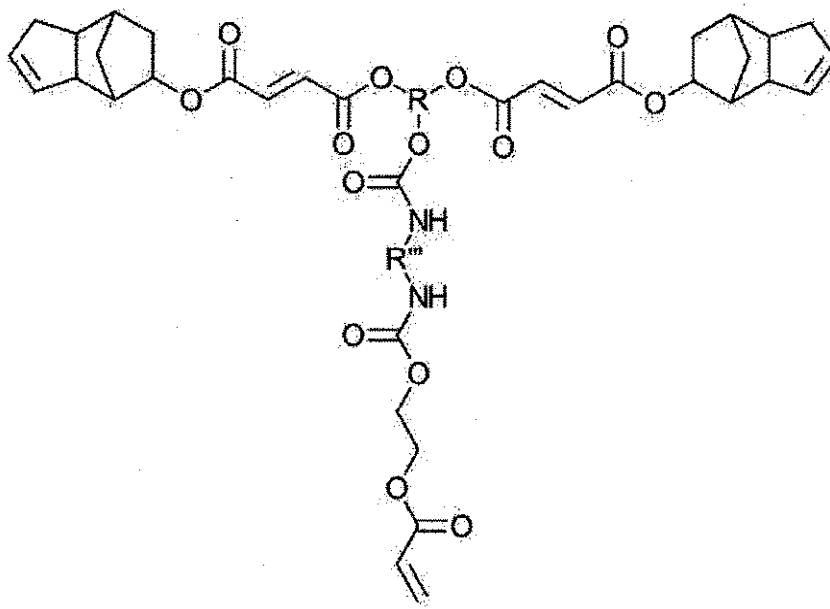
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】

(I)



[式中、Rは、1～20の炭素原子を含む炭化水素基であり、R'は、1～20の炭素原子を含む炭化水素基である]

で示されるジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー。

【請求項 2】

Rは6個の炭素原子を含む、請求項1に記載のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー。

【請求項 3】

R'は10個の炭素原子を含む、請求項2に記載のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー。

【請求項 4】

請求項1に記載のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーおよび少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含む、コーティング組成物。

【請求項 5】

請求項3に記載のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーおよび少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含む、コーティング組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーが、スチレン、p-ビニルトルエン、α-メチルスチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、ビニルエーテル、2-エチルヘキシルアクリレート (2-EHA)、アクリル酸イソボルニル (IBOA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA) およびポリエーテルポリテトラアクリレートからなる群から選択される、請求項4に記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーが、スチレン、p-ビニルトルエン、α-メチルスチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、ビニルエーテル、2-エチルヘキシルアクリレート (2-EHA)、アクリル酸イソボルニル (IBOA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA) およびポリエーテルポリテトラアクリレートからなる群から選択される、請求項5に記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

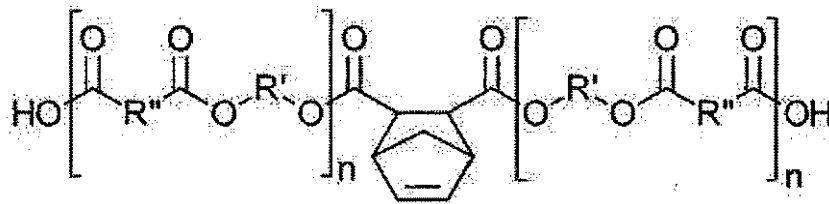
光開始剤をさらに含む、請求項6または7に記載のコーティング組成物。

【請求項9】

式(II)または式(III)：

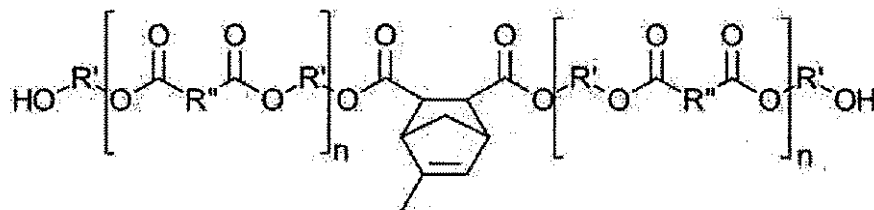
【化2】

(II)



10

(III)



20

[式中、R'は1～20個の炭素原子を含む炭化水素基であり、R''は1～20個の炭素原子を含む炭化水素基であり、nは1～10である]

で示されるジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー。

【請求項10】

R'は3個の炭素原子を含み、R''は4個の炭素原子を含み、nは4である、請求項9に記載のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー。

【請求項11】

請求項9に記載のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーおよび少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含む、コーティング組成物。

30

【請求項12】

請求項10に記載のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーおよび少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含む、コーティング組成物。

【請求項13】

前記少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーが、スチレン、p-ビニルトルエン、α-メチルスチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、ビニルエーテル、2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)、アクリル酸イソボルニル(IBOA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA)およびポリエーテルポリテトラアクリレートからなる群から選択される、請求項11に記載のコーティング組成物。

40

【請求項14】

前記少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーが、スチレン、p-ビニルトルエン、α-メチルスチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、ビニルエーテル、2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)、アクリル酸イソボルニル(IBOA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA)およびポリエーテルポリテトラアクリレートからなる群から選択される、請求項12に記載のコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

(関連出願の相互参照)

本出願は、2015年12月21日に出願された米国仮出願第62/270,377号明細書に対する優先権を主張するものである。

【0002】

本発明は、バイオ系高含量の不飽和ポリマー樹脂、および、過酸化物または紫外線もしくは電子線照射または熱エネルギーを使用する硬化性の水性コーティングにおけるその適用の分野にある。

【背景技術】

【0003】

近年、乳酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、コハク酸およびイタコン酸などのカルボン酸、ならびに1,3-プロパンジオールおよびブタンジオールなどのジオールの幾つかを、再生可能な生物学的原料を使用する生物学的発酵によって、工業規模で製造することが可能になった。また、バイオ系カルボン酸およびアルコールのかなりの百分率を有するエステルオリゴマーを含む高分子樹脂を製造する際に、かなりの技術的な進歩が見られている。かなりの量のバイオ系成分を含むこれらのエステルオリゴマーは、液状エチレン性不飽和モノマーと混合してコーティング用途に有用な高分子樹脂を得ることができる。

10

【0004】

また、揮発性有機含分を含まないこと、硬化工程の速さおよび効率のために、コーティング用途に有用な高分子樹脂の放射線硬化の開発に対する関心が高まっている。コーティング用途に有用な高分子樹脂の製造における、放射線硬化工程およびバイオ系モノマー成分の使用は、一緒に合わせれば、化学工業の持続可能性の目標を達成する道を開く。

20

【0005】

Desoto Inc.にすべて譲渡された米国特許第3,166,434号明細書、米国特許第3,340,327号明細書および米国特許第3,399,153号明細書は、ジシクロペンタジエンおよびシクロペンタジエン改質ポリエステル樹脂を教示している。

【0006】

Chemische Werkeに譲渡された米国特許第3,347,806号明細書はジシクロペンタジエン改質不飽和ポリエステル、およびそれを調製する方法を教示している。

【0007】

PPG Industries, Inc.に譲渡された米国特許第3,448,066号明細書は、ポリオール、シクロペンタジエンおよびジカルボン酸の付加物から調製された不飽和ポリエステル樹脂の空気乾燥を教示している。

30

【0008】

SCM Corporationにすべて譲渡された米国特許第3,883,612号明細書および米国特許第3,933,757号明細書は、ジシクロペンタジエン改質ポリエステル樹脂を教示している。

【0009】

ダウ・ケミカル社にすべて譲渡された米国特許第4,029,848号明細書、米国特許第4,148,765号明細書、米国特許第4,167,542号明細書、米国特許第4,348,499号明細書、米国特許第4,360,647号明細書、米国特許第4,435,530号明細書、米国特許第4,443,580号明細書、米国特許第4,496,688号明細書および米国特許第4,540,829号明細書は、1種または他のジシクロペンタジエンまたはシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを教示している。

40

【0010】

USスチール社に譲渡された米国特許第4,233,432号明細書は、多量のジシクロペンタジエンを含有する不飽和ポリエステル樹脂を調製する方法を教示している。

【0011】

Hoechst Aktiengesellschaftに譲渡された米国特許第4,322,504号明細書は、ノルボルナン環系を含む樹脂バインダーを教示している。

【0012】

50

武田薬品工業株式会社に譲渡された米国特許第4,332,931号明細書は、ジカルボン酸とジシクロペンタジエンの反応生成物の存在下で、ジカルボン酸無水物をアルキレンオキシドと反応させることにより製造された不飽和ポリエステルを教示している。

【0013】

ユニオンカーバイドコーポレーションにすべて譲渡された米国特許第4,522,977号明細書、米国特許第4,522,978号明細書、米国特許第4,532,296号明細書、米国特許第4,532,297号明細書および米国特許第4,626,570号明細書は、1種または他のジシクロペンタジエンまたはシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを教示している。

【0014】

アルファコーポレーションに譲渡された米国特許第4,525,427号明細書は、ジシクロペンタジエンを用いて改質されたポリエステル組成物を教示している。

【0015】

ともに株式会社日本触媒に譲渡された米国特許第5,770,653号明細書および米国特許第6,384,151号明細書は、ジシクロペンタジエン改質ポリエステル樹脂を教示している。

【0016】

BASF Aktiengesellschaftにすべて譲渡された米国特許第6,288,146号明細書、米国特許第6,632,481号明細書および米国特許第6,803,393号明細書は、ジシクロペンタジエンまたはその誘導体を含むバインダー組成物を教示している。

【0017】

Ashland Inc.に譲渡された米国特許第6,515,071号明細書は、ジシクロペンタジエン改質不飽和ポリエステルの調製の方法を教示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】 米国特許第3,166,434号明細書

【特許文献2】 米国特許第3,340,327号明細書

【特許文献3】 米国特許第3,399,153号明細書

【特許文献4】 米国特許第3,347,806号明細書

【特許文献5】 米国特許第3,448,066号明細書

【特許文献6】 米国特許第3,883,612号明細書

【特許文献7】 米国特許第3,933,757号明細書

【特許文献8】 米国特許第4,029,848号明細書

【特許文献9】 米国特許第4,148,765号明細書

【特許文献10】 米国特許第4,167,542号明細書

【特許文献11】 米国特許第4,348,499号明細書

【特許文献12】 米国特許第4,360,647号明細書

【特許文献13】 米国特許第4,435,530号明細書

【特許文献14】 米国特許第4,443,580号明細書

【特許文献15】 米国特許第4,496,688号明細書

【特許文献16】 米国特許第4,540,829号明細書

【特許文献17】 米国特許第4,233,432号明細書

【特許文献18】 米国特許第4,322,504号明細書

【特許文献19】 米国特許第4,332,931号明細書

【特許文献20】 米国特許第4,522,977号明細書

【特許文献21】 米国特許第4,522,978号明細書

【特許文献22】 米国特許第4,532,296号明細書

【特許文献23】 米国特許第4,532,297号明細書

【特許文献24】 米国特許第4,626,570号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 25】 米国特許第 4,525,427 号明細書
【特許文献 26】 米国特許第 5,770,653 号明細書
【特許文献 27】 米国特許第 6,384,151 号明細書
【特許文献 28】 米国特許第 6,288,146 号明細書
【特許文献 29】 米国特許第 6,632,481 号明細書
【特許文献 30】 米国特許第 6,803,393 号明細書
【特許文献 31】 米国特許第 6,515,071 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明は、コーティング用途のためのバイオ系成分に由来する不飽和エステルオリゴマーを含むポリエステル樹脂組成物を配合する方法、および、過酸化処理または熱エネルギー処理または UV 照射もしくは高エネルギー放射線硬化処置の後、様々な表面を積層するためにそのポリエステル樹脂組成物を使用することに関する。より具体的には、本発明は、エステルオリゴマーの改質が、エステルオリゴマーの末端でのジシクロペンタジエンの組み込み、またはエステルオリゴマーの骨格でのナジック酸もしくはメチルナジック酸の組み込みを伴う、改質エステルオリゴマーを調製するための手順を提供する。ジシクロペンタジエンまたはナジック酸もしくはメチルナジック酸で改質されたエステルオリゴマーを調製するための手順が、本発明において提供される。また、ジシクロペンタジエンまたはナジック酸もしくはメチルナジック酸で改質されたエステルオリゴマーをエチレン性不飽和モノマーと組み合わせることによる、ポリエステル樹脂を調製するための手順、および好適な硬化手順を用いてコーティング用途におけるその使用が、本発明において提供される。本発明のコーティング組成物は広範囲の基材の表面での使用にとって適切である。また、本発明のコーティング組成物はインク、塗料および塗料ニスとしても有用である。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明は、コーティング用途において有用なポリエステル樹脂を配合するのに有用であるエステルオリゴマーの製造方法、および、過酸化処理または熱エネルギーまたは紫外線もしくは電子線照射の使用を含む硬化プロセスを使用して、様々な基材上でそのようなポリエステル樹脂を硬化させる方法を提供する。

【0021】

一実施形態において、本発明は、少なくとも 1 種のカルボン酸、少なくとも 1 種のジオールおよびジシクロペンタジエンを包含するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを調製する方法を教示している。この実施形態の一態様において、エステルオリゴマーの各末端に 1 個で、2 個のジシクロペンタジエン単位を有するエステルオリゴマーの製造方法が提供される。別の態様において、本発明は、ジシクロペンタジエンの単一単位を有するエステルオリゴマーを調製する方法を提供する。この実施形態のまた別の態様において、本発明は、酸性官能基もしくはヒドロキシル官能基、またはウレタンアクリレート官能基を含むジシクロペンタジエン改質されたオリゴマーを製造する方法を提供する。この実施形態の一態様において、バイオ系 1,3-プロパンジオールがジオールとして使用され、バイオ系コハク酸がジカルボン酸として使用される。

【0022】

この実施形態の別の態様において、ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーは液状エチレン性不飽和モノマーとブレンドされ、様々な基材上のコーティング用途におけるポリエステル樹脂配合物として使用される。この実施形態のまた別の態様において、コーティング用途に有用なポリエステル樹脂配合物は、1 種または複数の光開始剤をさらに含み、紫外線または電子線照射を使用して、基材を覆って硬化される。紫外線または電子線照射を使用する硬化のために開発されたポリエステル樹脂配合物は、エステルオリゴマーとエチレン性不飽和モノマーとの間の化学的架橋を容易にするある種の過酸化開始剤を

10

20

30

40

50

さらに含んでもよい。

【0023】

本発明の別の実施形態において、その骨格にナジック酸を含有するエステルオリゴマーを製造する方法が提供される。この実施形態によると、ジシクロペンタジエンが140℃～180℃の範囲の温度にさらされると、シクロペンタジエンが生成し、これはディールス-アルダー反応で無水マレイン酸と反応してナジック酸無水物が得られる。ナジック酸無水物をジオールおよびジカルボン酸と反応させると、骨格にナジック酸を含むエステルオリゴマーが生成する。この実施形態の一態様において、バイオ系1,3-プロパンジオールがジオールとして使用され、バイオ系コハク酸がジカルボン酸として使用される。この実施形態のまた別の態様において、本発明は、酸性官能基もしくはヒドロキシル官能基、またはウレタンアクリレート官能基を含むナジック酸無水物改質オリゴマーを製造する方法を提供する。この実施形態の別の態様において、ナジック酸無水物、ジオールおよびジカルボン酸を含むエステルオリゴマーが、液状エチレン性不飽和モノマーとブレンドされ、様々な基材上のコーティング用途のポリエステル樹脂配合物として使用される。本発明のまた別の態様において、コーティング用途に有用なポリエステル樹脂配合物は、1種または複数の光開始剤をさらに含み、紫外線照射または電子線照射を使用して基材を覆って硬化される。シクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを含む樹脂配合物は、エステルオリゴマーとエチレン性不飽和モノマーとの間の化学的架橋を容易にするある種の過酸化物開始剤をさらに含んでもよい。

10

【0024】

本発明のまた別の実施形態において、メチルナジック酸改質エステルオリゴマーを製造するために、メチルナジック酸無水物がナジック酸無水物の代わりに使用される。この実施形態の一態様において、バイオ系1,3-プロパンジオールがジオールとして使用され、バイオ系コハク酸がジカルボン酸として使用される。この実施形態のまた別の態様において、本発明は、酸性官能基もしくはヒドロキシル官能基、またはウレタンアクリレート官能基を有するシクロペンタジエン改質オリゴマーを製造する方法を提供する。この実施形態の別の態様において、メチルナジック酸無水物、ジオールおよびジカルボン酸を含むエステルオリゴマーは、液状エチレン性不飽和モノマーとブレンドされ、様々な基材上でコーティング用途のポリエステル樹脂配合物として使用される。本発明のまた別の態様において、コーティング用途に有用なポリエステル樹脂配合物は、1種または複数の光開始剤をさらに含み、紫外線照射または電子線照射を使用して基材を覆って硬化される。シクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを含む樹脂配合物は、エステルオリゴマーとエチレン性不飽和モノマーとの間の化学的架橋を容易にするある種の過酸化物開始剤をさらに含んでよい。

20

30

【0025】

本発明の別の実施形態においてジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー、ナジック酸改質エステルオリゴマーおよびメチルナジック酸改質エステルオリゴマーを、液状エチレン性不飽和モノマー中で異なる割合で混合して、コーティング用途に有用な高分子樹脂を得ることができる。

【発明の効果】

40

【0026】

本発明に従って調製されたポリエステル樹脂は、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびガラスおよび鋼鉄を含む広範囲の基材上でのコーティング用途に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0027】

以下の図は本発明の特定の態様を説明するために用いられ、排他的な実施形態として見るべきではない。開示した主題は、当業者が、およびこの開示から利益の得る者が思い付く場合に、形態および機能において、相当の改質、変更、組み合わせおよび均等物も可能である。

50

【0028】

【図1】ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを調製する方法。この方法の第1のステップにおいて、無水マレイン酸を高温で水と反応させてマレイン酸を得、これをジシクロペンタジエンと反応させて、マレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物とも称するマレイン酸-ジシクロペンタジエンハーフエステルを生成する。ジオールおよび追加のジカルボン酸のさらなる付加によって、エステルオリゴマーが形成される。結果として得られたエステルオリゴマー中に、2個のマレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物が、エステルオリゴマーの各末端に1個存在する。ジオール中のR'およびジカルボン酸中のR''は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および芳香族炭化水素基を表し、エステルオリゴマー中のnは好ましくは1～10である。

10

【0029】

【図2】マレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物からのエステルオリゴマーの形成において使用される反応混合物中のジオールおよびジカルボン酸の相対的比率に応じて、酸性官能基を有するエステルオリゴマー（上に示す）、またはヒドロキシル官能基を有するエステルオリゴマー（中間に示す）のいずれかが形成される。本明細書に記載される所定の実験条件下で、アクリレート官能基を有するエステルオリゴマー（下に示す）は、反応媒体中でイソフォロンジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートの包含を伴い製造される。

【0030】

【図3】ヒドロキシル官能基を有するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー、および、アクリレート官能基を有するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーの調製。本方法の第1のステップにおいて、マレイン酸-ジシクロペンタジエンハーフエステルをトリメチロールプロパンと反応させて、非常に高いヒドロキシル価を有するヒドロキシル官能基を有するエステルオリゴマー（上に示す）を得る。次のステップにおいて、第1のステップからのヒドロキシル官能基を含むエステルオリゴマーをジイソシアネートおよびアクリレートと反応させて、アクリレート官能基で改質されたジシクロペンタジエン（下に示す）を得る。

20

【0031】

【図4】ナジック部分を組み込んだエステルオリゴマーの調製。ジシクロペンタジエンが140℃～180℃の範囲の高温にさらされる場合、それは分解反応を受けてシクロペンタジエンを与え、これは次にはディールス-アルダー反応によって無水マレイン酸と反応し、ナジック酸無水物が得られる。ジオールおよび追加のジカルボン酸のさらなる付加によって、エステルオリゴマーが形成される。ジオール中のR'およびジカルボン酸中のR''は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および芳香族炭化水素基を表し、エステルオリゴマー中のnは好ましくは1～10である。結果として得られたエステルオリゴマーは、中間に組み込まれた単一のナジック酸を有し、終端部はヒドロキシル基で表される。

30

【0032】

【図5】無水マレイン酸-ナジック酸無水物からのエステルオリゴマーの形成において使用される反応混合物中のジオールおよびジカルボン酸の相対的比率に応じて、酸性官能基を有するエステルオリゴマー（上に示す）、またはヒドロキシル官能基を含むエステルオリゴマー（中間に示す）のいずれかが形成される。本明細書に記載される所定の実験条件下では、アクリレート官能基を含むエステルオリゴマー（下に示す）は、反応媒体中でイソフォロンジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートの包含を伴い製造される。

40

【0033】

【図6】メチルナジック酸無水物の構造。

【0034】

【図7】リンゴ酸無水物-メチルナジック酸無水物からのエステルオリゴマーの形成において使用される反応混合物中のジオールおよびジカルボン酸の相対的比率に応じて、酸性

50

官能基を含むエステルオリゴマー（上に示す）、またはヒドロキシル官能基（中間に示す）を含むエステルオリゴマーのいずれかが形成される。本明細書に記載される所定の実験条件下で、アクリレート官能基を含むエステルオリゴマー（下に示す）は、反応媒体中でイソフォロンジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートの包含を伴い製造される。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明は、優れた接着性を有するコーティング配合物を調製するのに有用な不飽和ポリマー樹脂を製造する方法を提供する。本発明に従って調製されたコーティング配合物は、様々な表面の積層に適切であり、紫外線照射もしくは電子線照射または熱エネルギーおよび過氧化物処理を使用して硬化させることができる。一実施形態において、接着性を高めたコーティング配合物は、65ダイン/cm未満の表面張力を有する基材での使用に適切である。65ダイン/cm未満の表面張力を有する基材のリストとしては、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリルブタジエンスチレンおよびスチレン-ブタジエンゴムが挙げられる。別の実施形態において、本発明は、表面張力が65ダイン/cmを超えるガラスおよび金属などの非常に高い表面エネルギーの基材での使用に適切な、接着性を高めたコーティング配合物を提供する。

【0036】

本発明において定義されるように、用語「高分子樹脂」は、ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂の両方を含む。本発明において有用なポリエステル樹脂は、本発明に従って調製されたエステルオリゴマーを液状エチレン性不飽和モノマーと混合することによって調製される。本発明は、コーティング用途において有用なポリエステル樹脂の調製において有用な、幾つかのエステルオリゴマーを調製するための手順を提供する。エステルオリゴマーの代表的な例としては、以下に限定されないが、ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー、ナジック酸改質エステルオリゴマーおよびメチルナジック酸改質エステルオリゴマーが挙げられ、これらは別々にまたは液状エチレン性不飽和モノマーと組み合わせて混合することができ、広範囲の基材でのコーティング用途において有用なポリエステル樹脂を与える。コーティング用途に有用なポリエステル樹脂配合物は、1種または複数の光開始剤をさらに含み、紫外線または電子線照射を使用して、基材を覆って硬化される。紫外線または電子線照射を使用する硬化のために開発されたポリエステル樹脂配合物は、エステルオリゴマーとエチレン性不飽和モノマーとの間の化学的架橋を容易にするある種の過氧化物開始剤をさらに含んでよい。

【0037】

本発明において定義される用語「エステルオリゴマー」は、少なくとも1種のカルボン酸、1種のジオール、ならびに、ジシクロペンタジエン、ナジック酸無水物およびメチルナジック酸無水物からなる群から選択される試薬の1つを包含する反応から得られる生成物を含む。本発明のエステルオリゴマーの合成は、任意にイソフォロン（isophoronone）ジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートの使用を伴っていてもよい。

【0038】

ポリエステル樹脂の調製において使用されるジカルボン酸は、飽和でも不飽和でもよい。ポリエステル樹脂の調製において使用されるジカルボン酸が飽和カルボン酸である場合、結果として得られるポリエステルは飽和ポリエステルと称される。他方、ポリエステルの調製に使用されるカルボン酸が不飽和二重結合を有する場合、結果として得られるポリエステル樹脂は不飽和ポリエステル樹脂と称される。本発明によるポリエステル樹脂の調製に適当なカルボン酸は、以下からなる群から選択される：コハク酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、桂皮酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、シトラコン酸、セバシン酸、リンゴ酸、イタコン酸、ムコン酸、クエン酸、アコニット酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、トリメシン酸、2-ブチン二酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ジクロロフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリ

ット酸、またはその混合物。コハク酸、ムコン酸、アジピン酸、桂皮酸、フマル酸、イタコン酸、クエン酸、またはその混合物などの、バイオ再生可能な飽和および／または不飽和のジカルボン酸が好ましい。

【0039】

本発明による高分子樹脂の調製に適当なジオールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、シクロヘキサントリオール、またはその混合物からなる群から選択される。エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、イソソルビドまたはその混合物などの、バイオ再生可能な二価および／または三価アルコールが好ましい。

10

【0040】

生体触媒は、グルコース、グリセリンおよびスクロースなどの生物学的原料を使用して、コハク酸、ムコン酸、乳酸および3-ヒドロキシプロピオン酸などの幾つかのカルボン酸、ならびに1,3-プロパンジオールおよびブタノールなどの幾つかのジオールを製造するために開発されている。生物学的材料に由来するこれらの特殊化学品は、本明細書においてバイオ系と称され、所望の特性を有する材料を開発する幾つかの化学およびポリマー工業において使用するのに適当である。これらの材料は石油化学原料に由来する材料に近い特性を有するため、これらのバイオ系原料を化石燃料への依存を回避するために使用することができる。本特許出願において提供される代表例は、1,3-プロパンジオールおよびコハク酸などのバイオ系特殊化学品の、改善された硬化特性を有するコーティング材料の調製における使用を含む。再生可能な生物学的材料に由来する1,3-プロパンジオールおよびコハク酸と、石油化学原料に由来する同じ化学品との間には、C14/C12比以外に化学的差異がないため、本発明によるコーティング配合物の製造方法は、再生可能な生物学的材料に由来する1,3-プロパンジオールおよびコハク酸、または石油化学原料に由来する1,3-プロパンジオールおよびコハク酸のいずれを使用しても実行することができる。本発明の好ましい実施形態において、化学工業の持続可能な目標を達成するために、再生可能な生物学的原料から得た1,3-プロパンジオールおよびコハク酸を使用することが望ましい。

20

30

【0041】

本発明の一実施形態において、ジシクロペンタジエンはエステルオリゴマーを改質し、結果として得られるポリエステル樹脂に空気乾硬性、低プロフィル性、高い熱変形性能、優れた耐候性および充填剤分散の向上を与えるために使用される。エステルオリゴマーを改質する目的でジシクロペンタジエンを使用する際に、以下のステップが続く。ジシクロペンタジエンおよび水を反応器に装入し、温度を80℃に上げ、続いて無水マレイン酸を添加し、マレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物とも称されるマレイン酸-ジシクロペンタジエンハーフエステルの形成を可能にするために温度を125℃に上げる。マレイン酸-ジシクロペンタジエンが形成されれば、適当なジオールおよび追加のカルボン酸が加えられ、エステルオリゴマーの合成を開始させるために容器の温度を205℃に上げる。結果として得られるオリゴマーエステルが望ましい酸価に到達するまで、反応は205℃で保持される(図1)。

40

【0042】

本発明において有用な無水マレイン酸およびジシクロペンタジエンは石油化学原料に由来する。本発明において有用なコハク酸は、微生物発酵による再生可能な生物学的資源、または化学的もしくは生物学的転化のいずれかによる石油化学原料のいずれかに由来する。本発明において有用な1,3-プロパンジオールは、微生物発酵による再生可能な生物学的資源、または化学的もしくは生物学的転化のいずれかによる石油化学原料のいずれかに由来する。本発明において定義されたように、再生可能な生物学的材料は、石油化学原料に由来する材料とは対照的に、植物材料に由来する供給原料を含む。用語「再生可能な生

50

物学的材料」も、用語「バイオマス」と交換可能に使用される。本発明において使用される用語「バイオマス」は、再生可能な植物資源に由来する炭水化物、糖、グリセリンおよびリグノセルロース材料を指し、これらはコハク酸または1,3-プロパンジオールの発酵製造において使用することができる。

【0043】

マレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物、カルボン酸およびジオールを異なる割合で使用することによって、特定の組成および特定の官能基を有するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを合成することが可能である。マレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物の濃度と、ジカルボン酸とジオールとを合わせた濃度との間で低い比を維持することによって、異なる種類のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを合成することが可能である（図2）。

10

【0044】

1つのタイプのジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーにおいて、得られたエステルオリゴマーの各末端に1個で、2個のマレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物が存在する。さらに反応混合物中のジカルボン酸およびジオールの相対濃度を操作することによって、2つのマレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物の間のポリエステル単位の相対的な長さを制御することが可能である。したがって、ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーにおいて、2個のマレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物の間のエステル結合を有する繰り返し単位の数、1～10の範囲であってもよい。

20

【0045】

第2の型のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーにおいては、1分子当たり、1個のマレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物のみがある。1個の分子に1個のマレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物を有するこの型のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーにおいて、さらに、分子の他の末端に特定の官能基を導入することが可能である（図2）。本発明の一態様において、ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーの末端にヒドロキシル官能基を与えることは、反応混合物中のジオールとカルボン酸のより高い比を使用することによって可能である。本発明の別の態様において、反応混合物中のカルボン酸とジオールのより高い比を使用することによって、ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーの末端にカルボン酸官能基を与えることが可能である。

30

【0046】

本発明はまた、ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーの末端にアクリレート官能基を導入する手順を提供する。ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーの末端にアクリレート官能基を導入する本手順の第1ステップにおいて、100を超えるヒドロキシル価でヒドロキシル官能基を有するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーが合成される。アクリレート官能基を有するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーの調製の第2ステップにおいて、第1ステップからのエステルオリゴマーを、イソフォロンジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートと2段階反応で反応させて、図2に示すアクリレート官能基を有するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを得る。

40

【0047】

また別の態様において、本発明は、ヒドロキシル官能基を有するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーおよびアクリレート官能基を有するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを製造する手順を提供する。この方法の第1ステップにおいて、マレイン酸-ジシクロペンタジエンハーフエステルをトリメチロールプロパンと反応させて、非常に高いヒドロキシル価でヒドロキシル官能基を有するエステルオリゴマーを得る（図3の上に示す）。反応の第1ステップからの生成物は、三官能性ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーと称される。次のステップにおいて、第1ステップからのヒドロキシル官能基を有するエステルオリゴマーとイソフォロンジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートとを反応させて、アクリレート官能基を有するジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー（図3の下に示す）を得る。反応の第2ステップからの生成

50

物は、ウレタンアクリレート官能基を有する三官能性ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーと称される。

【0048】

本発明の別の実施形態において、改質エステルオリゴマーを製造するためにジシクロペンタジエンの代わりにシクロペンタジエンが使用される。ジシクロペンタジエンは140℃～180℃の範囲の高温で分解し、その結果としてシクロペンタジエンを形成する。本発明の一態様において、140℃～180℃の範囲に温度を上げることによってジシクロペンタジエンからインサイチューでシクロペンタジエンを製造することが可能である。本発明の別の態様において、シクロペンタジエンは商業的供給業者から調達することができる。シクロペンタジエンおよび無水マレイン酸は、ディールス-アルダー反応を受けて図4に示すナジック酸無水物を与える。ナジック酸無水物は、やはり図4に示すエステルオリゴマーの骨格に組み込むことができる。

10

【0049】

図5に示すように、異なる官能基を有するナジック酸改質エステルオリゴマーを調製することも可能である。本発明の一態様において、反応混合物中でカルボン酸に対してより高い割合でジオールを使用することによって、ナジック酸改質エステルオリゴマーの末端にヒドロキシル官能基を有することが可能である。本発明の別の態様において、反応混合物中でジオールに対してより高い割合でカルボン酸を使用することによって、ナジック酸改質エステルオリゴマーの末端にカルボン酸官能基を有することが可能である。

【0050】

20

本発明は、ナジック酸改質エステルオリゴマーの末端にアクリレート官能基を導入する手順も提供する（図5）。ナジック酸改質エステルオリゴマーの末端にアクリレート官能基を導入するこの手順の第1ステップにおいて、ヒドロキシル官能基を有するナジック酸改質エステルオリゴマーが合成される。アクリレート官能基を有するナジック酸改質エステルオリゴマーの調製の第2ステップにおいて、第1ステップからのエステルオリゴマーをイソフォロンジイソシアネートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートと反応させて、図5に示すアクリレート官能基を有するナジック酸改質エステルオリゴマーが得られる。

【0051】

本発明のまた別の実施形態において、シクロペンタジエン誘導体を、エステルオリゴマーを改質するために使用することができる。シクロペンタジエンをメチル化してメチルシクロペンタジエンを得ることができ、これをディールス-アルダー反応でマレイン酸と反応させて、図6に示すメチルナジック酸無水物を製造し、これを、エステルオリゴマーの骨格に組み込んで図7に示す改質エステルオリゴマーを得ることができる。代替として、メチルナジック酸無水物は、メチル化反応によるナジック酸無水物に由来する。

30

【0052】

メチルナジック酸無水物は、図7に示すグリコールおよび二酸を使用するポリエステル合成経路を介してヒドロキシルを有するメチルナジック酸改質エステルオリゴマーを製造するための、出発材料として使用することができる。エステルオリゴマーの合成に至る反応において、ジオールおよびカルボン酸の比を変えることによって、両端に酸性官能基を有するメチルナジック酸改質エステルオリゴマーを合成することができる。

40

【0053】

本発明は、メチルナジック酸改質エステルオリゴマーの末端にアクリレート官能基を導入する手順も提供する（図7）。メチルナジック酸改質エステルオリゴマーの末端にアクリレート官能基を導入するこの手順の第1ステップにおいて、ヒドロキシル官能基を有するメチルナジック酸改質エステルオリゴマーが合成される。アクリレート官能基を有するメチルナジック酸改質エステルオリゴマーの調製の第2ステップにおいて、第1ステップからのエステルオリゴマーをジイソシアネートおよびアクリレートと反応させて、図7に示すアクリレート官能基を有するメチルナジック酸改質エステルオリゴマーが得られる。

【0054】

50

マレイン酸-ジシクロペンタジエン付加物、ナジック酸無水物およびメチルナジック酸無水物は、適正量のジオールおよびジカルボン酸の存在下で、重合触媒のない状態でさえオリゴマー形成を開始する。ニッケルおよびスズ触媒のような金属触媒の存在は、重合反応を促進する。

【0055】

本発明に従って調製される改質エステルオリゴマーのいずれかを、単独で、または少なくとも1種の希釈剤モノマー、エポキシアクリレートまたはウレタンアクリレートおよび光開始剤との任意の所望の組み合わせで配合して、コーティング用途のための紫外線または電子線照射で硬化可能なポリエステル樹脂が得られる。例えば、ポリエステル樹脂配合物は、ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーまたはナジック酸改質エステルオリゴマーまたはメチルナジック酸改質エステルオリゴマーなどの単一の改質エステルオリゴマーに基づくことができる。代替として、ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを、ナジック酸改質エステルオリゴマーまたはメチルナジック酸改質オリゴマーと異なる比率で組み合わせ、ポリエステル樹脂を製造することができる。本発明の別の態様において、本発明に記載される3種の改質エステルオリゴマーはすべて、特定の比率で組み合わせ、コーティング用途に有用なポリエステル樹脂を製造することができる。コーティング用途のためのポリエステル樹脂を配合するのに適当な希釈剤モノマーとしては、ビニル不飽和を含有する幾つかの類似モノマーに加えて、スチレン、p-ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、フタル酸ジアリルおよびシアヌル酸トリアリルが挙げられる。さらに、少なくとも50の市販のアクリレートおよびメタクリレートモノマーがあり、そのいずれもが本発明に使用するのに適当である。市販のアクリレートおよびモノマーの代表例は、MIRAMER M4004、POLYESTER ACRYLATE 03-849、GENOMER^{*} 2252/TP20、トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA)、2-エチルヘキシルアクリレートおよびアクリル酸イソボルニル (IBOA) を含むがこれらに限定されない。

【0056】

本発明に従って調製されるコーティング用途のポリエステル樹脂は、基材に塗布され、硬化が施される。一般に、ラジカル開始剤および促進剤を使用して硬化が達成される。種々様々の開始剤がポリエステル樹脂の硬化に利用可能である。ケトンペルオキシド (メチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド)、ヒドロペルオキシド (クメンペルオキシド)、ジアシルペルオキシド (過酸化ジベンゾイル)、ジアルキルペルオキシド (ジクミルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド)、アルキルペルエステル (tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-アミルペルオキシベンゾエート、tert-ヘキシルペルオキシベンゾエート) およびペルカルボネート (ビス (4-tertブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカルボネート) を含む幾つかの過酸化物は、本発明のポリエステル樹脂を硬化させるために適当である。これらの過酸化物硬化剤は、単独でまたは組合せて使用することができる。当業者は所望の組合せで硬化剤を使用することができる。

【0057】

一般に、不飽和ポリエステル樹脂のコーティングは光感応性の光開始剤を用いて硬化される。通常の光開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、2,2-ジメトキシ-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オン、 α -ヒドロキシ-アセトフェノン (α -hydroxy-acetophenone)、ビス (2,6-ジメトキシベンゾイル) - 2,4,4,-トリメチルペンチルホスフェートオキシド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1フェニル-プロパン-1-オン、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およびビス (2,6-ジクロロベンゾイル) - (4-プロピルフェニル) ホスフィンオキシド (Bis (2,6-dichlorobenzoyl) - (4-propylphenyl) phosphine oxide) が挙げられる。光開始剤は、単独でまたは過酸化物開始剤と組合せて使用することができる。当業者は、所望の組合せで光感応性の光開始剤を使用することができる。

【0058】

硬化サンプルは当業者によく知られる技法を使用して評価することができる。硬化の程度は、爪で傷つけるかまたは親指を捻った後のフィルム完全性などの特定の定性的手法によって容易に測定されるが、幾つかの硬化効率の定量的測定が可能である。例えば、フーリエ変換赤外分光法を使用する 1636 cm^{-1} のアクリレート $\text{C}=\text{C}$ 結合の消失を測定することが、硬化効率を評価するゴールドスタンダードである。さらに、実施例の項に示すような、クロスハッチ接着、可撓性、接着、硬度および衝撃耐性などの他の幾つかの定量的試験は、コーティング用途の本発明の改質ポリエステル樹脂の硬化効率および適合性を定量的に評価するために続けて行うことができる。

本明細書の当初の開示は、少なくとも下記の態様を含む。

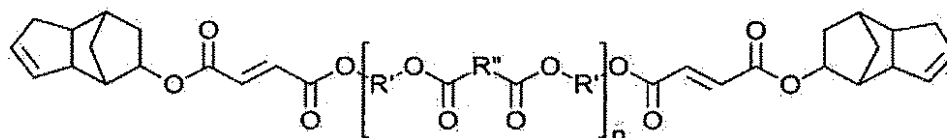
〔1〕 少なくとも1種のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを含むコーティング組成物であって、ジシクロペンタジエンの少なくとも1個の分子、少なくとも1種のジオールおよび少なくとも1種のジカルボン酸を含み、前記コーティング組成物は、65ダイン/cm未満の表面張力を有する基材をコーティングするのに有用であるコーティング組成物。

10

〔2〕 前記ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーが、式 (i)、(ii)、(iii) および (iv) :

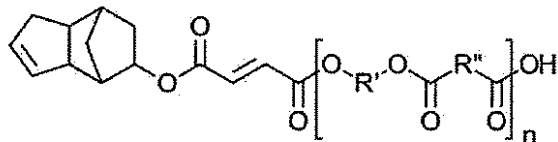
【化1】

(i)



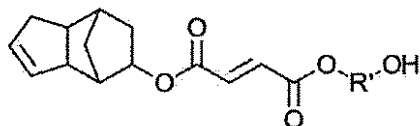
20

(ii)

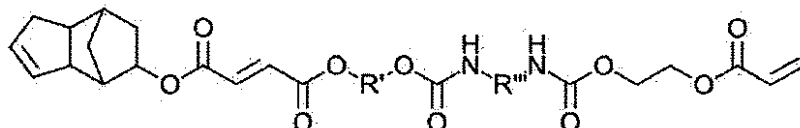


30

(iii)



(iv)



40

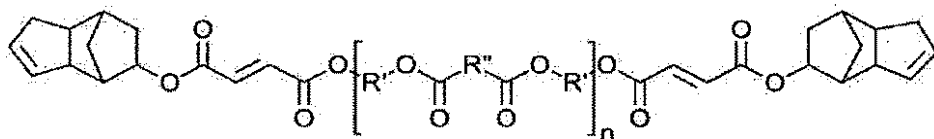
〔式中、R'、R''およびR'''は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基であり、nは1～10である〕

の構造単位を有する分子からなる群から選択される、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔3〕 前記ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーが、式 (i) :

【化 2】

(i)



[式中、R' および R'' は、1～20 の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および芳香族炭化水素基であり、n は 1～10 である]

10

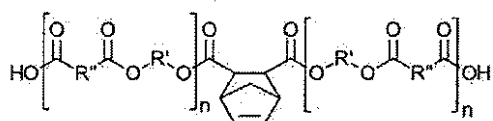
の構造単位を含む、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔4〕少なくとも 1 種のナジック酸改質エステルオリゴマーをさらに含む、前記〔3〕に記載のコーティング組成物。

〔5〕前記ナジック酸改質エステルオリゴマーが、式 (v)、(vi) および (vii)：

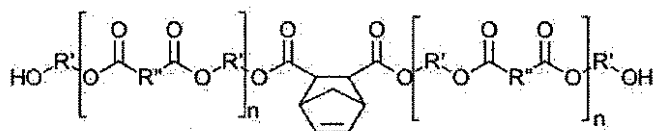
【化 3】

(v)

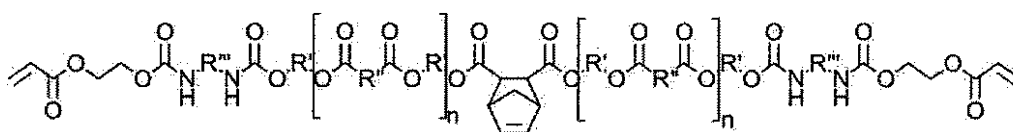


20

(vi)



(vii)



30

[式中、R'、R'' および R''' は、1～20 の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基であり、n は 1～10 である]

の構造単位を有する分子からなる群から選択される、前記〔4〕に記載のコーティング組成物。

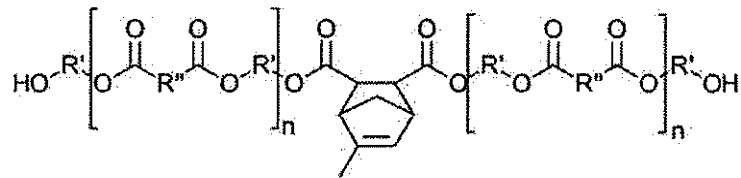
〔6〕少なくとも 1 種のメチルナジック酸改質エステルオリゴマーをさらに含む、前記〔3〕に記載のコーティング組成物。

40

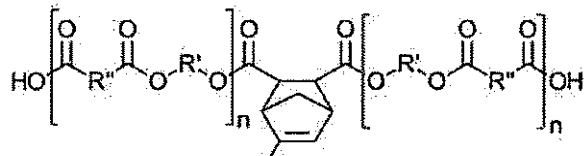
〔7〕前記メチルメチルナジック酸改質エステルオリゴマーが、式 (viii)、(ix) および (x)：

【化 4】

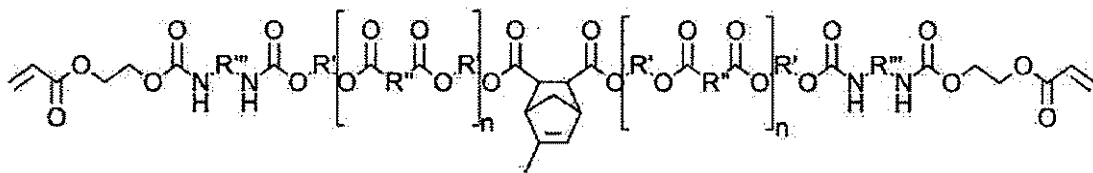
(viii)



(ix)



(x)



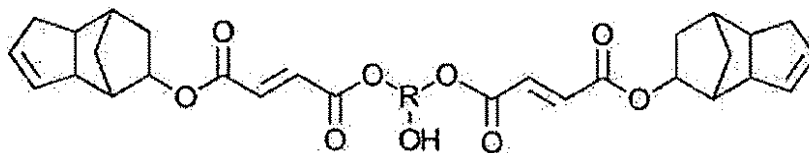
[式中、R'、R''およびR'''は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基であり、nは1～10である]

の構造単位を有する分子からなる群から選択される、前記〔6〕に記載のコーティング組成物。

〔8〕式 (xi) :

【化 5】

(xi)



[式中、Rは、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基である]

の構造単位を有する三官能性DCPD改質エステルオリゴマーをさらに含む、前記〔3〕に記載のコーティング促進組成物。

〔9〕式 (xii) :

10

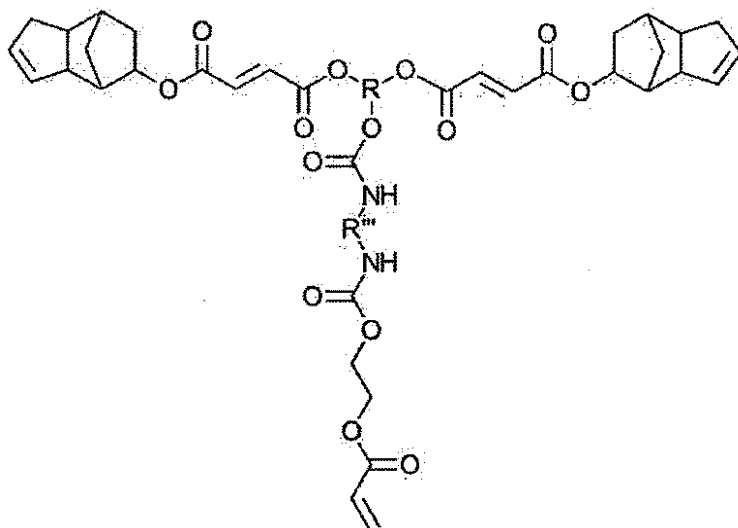
20

30

40

【化 6】

(xii)



10

[式中、RおよびR'''は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基である]

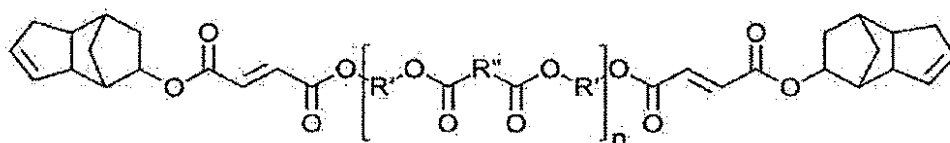
20

の構造単位を有する三官能性DCPD改質エステルオリゴマーをさらに含む、前記〔3〕に記載のコーティング促進組成物。

〔10〕少なくとも1単位の構造式 (i) および少なくとも1単位の構造式 (v) :

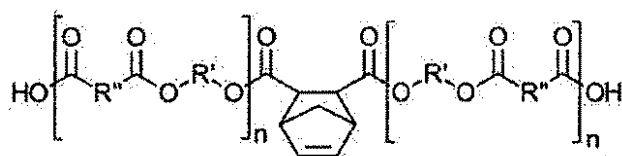
【化 7】

(i)



30

(v)



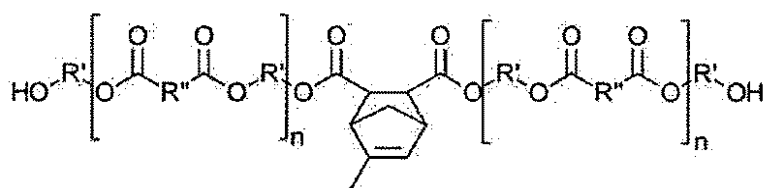
40

がある、前記〔4〕に記載のコーティング組成物。

〔11〕少なくとも1単位の構造式 (viii) :

【化 8】

(viii)



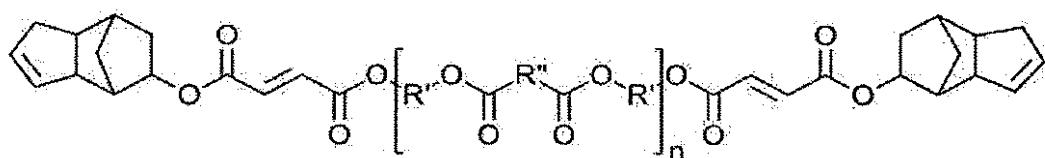
をさらに含む、前記〔10〕に記載のコーティング組成物。

10

〔12〕 少なくとも1単位の構造式 (i) および少なくとも1単位の構造式 (viii) :

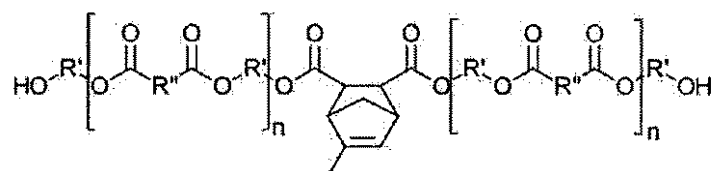
【化 9】

(i)



20

(viii)



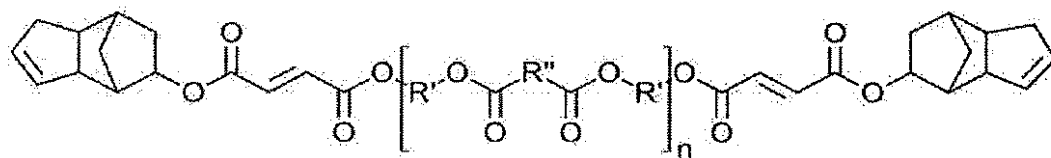
がある、前記〔6〕に記載のコーティング組成物。

〔13〕 2単位の構造式 (i) および少なくとも1単位の構造式 (v) :

【化 10】

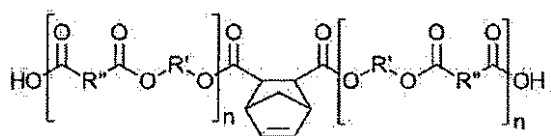
30

(i)



(v)

40

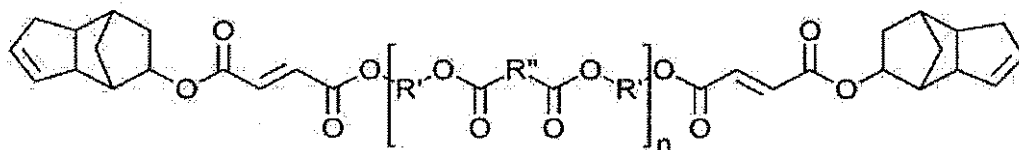


がある、前記〔4〕に記載のコーティング組成物。

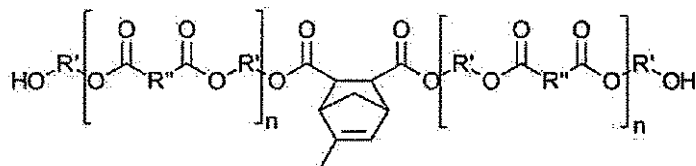
〔14〕 2単位の構造式 (i) および少なくとも1単位の構造式 (viii) :

【化 1 1】

(i)



(viii)



がある、前記〔6〕に記載のコーティング組成物。

〔15〕前記カルボン酸が、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、桂皮酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、シトラコン酸、セバシン酸、フマル酸、リンゴ酸、イタコン酸、ムコン酸、クエン酸、アコニット酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、トリメシン酸、2-ブチン二酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ジクロロフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸およびその混合物からなる群から選択される、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔16〕前記カルボン酸がバイオ系である、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔17〕前記カルボン酸がコハク酸である、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔18〕前記カルボン酸がマレイン酸である、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔19〕前記ジオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ペンタエリトリール (pentaerythritol)、ジペンタエリトリール、シクロヘキサントリオールおよびその混合物からなる群から選択される、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔20〕前記ジオールがバイオ系である、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔21〕前記ジオールが1,3-プロパンジオールである、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔22〕前記ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーが粘性のある液体である、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔23〕前記ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーが1～50の範囲の酸価を有する、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔24〕前記ジシクロペンタジエン改質オリゴマーが20～30の範囲の酸価を有する、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔25〕65ダイン/cm未満の表面張力を有する前記基材が、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびポリスチレンからなる群から選択される、前記〔1〕に記載のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを含むコーティング組成物。

〔26〕少なくとも1種の液状エチレン性不飽和モノマーをさらに含む、前記〔1〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

〔27〕ジシクロペンタジエン改質オリゴマーとエチレン性不飽和モノマーの重量比が、約5:1～1:2の範囲にある、前記〔26〕に記載のコーティング組成物。

10

20

30

40

50

〔28〕前記液状エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、p-ビニルトルエン、a-メチルスチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリルおよびビニルエーテルからなる群から選択される、前記〔26〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

〔29〕前記液状エチレン性不飽和モノマーが、IBOA、2-EHA、TMPTMAおよびM4004からなる群から選択される、前記〔26〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

〔30〕少なくとも1種の光開始剤をさらに含む、前記〔26〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

〔31〕少なくとも1種の過酸化剤開始剤をさらに含む、前記〔26〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

10

〔32〕硬化が紫外線を用いる照射によって達成される、前記〔30〕に記載の、ジシクロペンタジエン改質オリゴマー、少なくとも1種の液状エチレン性不飽和モノマーおよび少なくとも1種の光開始剤を含むコーティング組成物。

〔33〕硬化が電子線の使用により達成される、前記〔30〕に記載の、ジシクロペンタジエン改質オリゴマー、少なくとも1種の液状エチレン性不飽和モノマーおよび少なくとも1種の光開始剤を含むコーティング組成物。

〔34〕前記コーティング配合物がインクである、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

〔35〕前記コーティング配合物が塗料である、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

20

〔36〕前記コーティング配合物が上塗り塗料ニスである、前記〔1〕に記載のコーティング組成物。

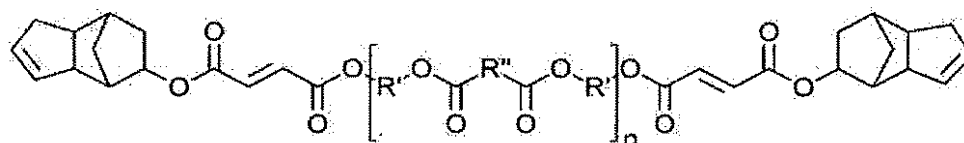
〔37〕ジシクロペンタジエンの少なくとも1つの分子、少なくとも1種のジオールおよび少なくとも1種のジカルボン酸を含む少なくとも1種のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを含むコーティング組成物であって、前記コーティング組成物は、65ダイン/cmを超える表面張力を有する基材をコーティングするのに有用である、コーティング組成物。

〔38〕前記ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーが式(i)、(ii)、(iii)および(iv)：

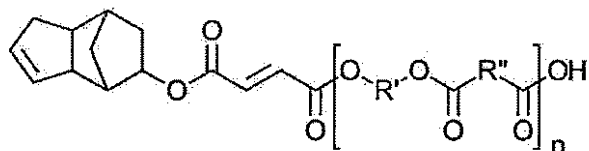
30

【化 1 2】

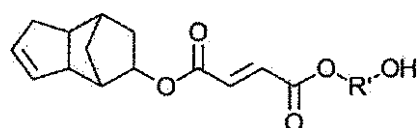
(i)



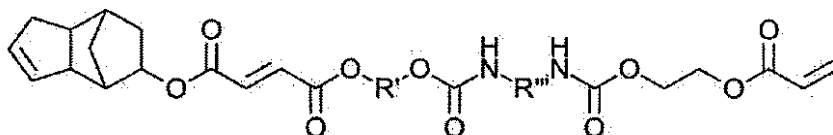
(ii)



(iii)



(iv)



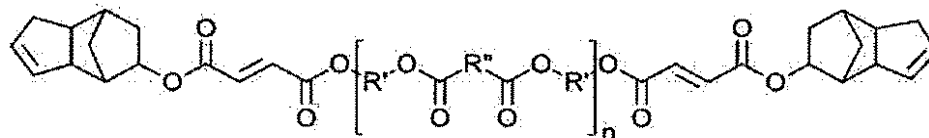
[式中、 R' 、 R'' および R''' は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基であり、 n は1～10である]

の構造単位を有する分子からなる群から選択される、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔39〕前記ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーが、式(i)：

【化 1 3】

(i)



[式中、 R' および R'' は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および芳香族炭化水素基であり、 n は1～10である]

の構造単位を含む、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔40〕少なくとも1種のナジック酸改質エステルオリゴマーをさらに含む、前記〔39〕に記載のコーティング組成物。

〔41〕前記ナジック酸改質エステルオリゴマーが、式(v)、(vi)および(vii)：

10

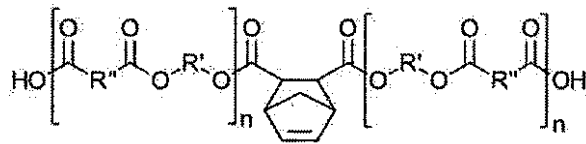
20

30

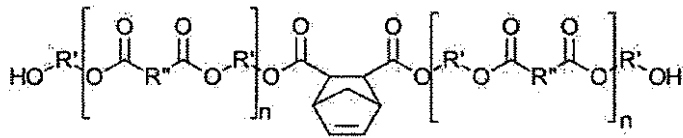
40

【化 1 4】

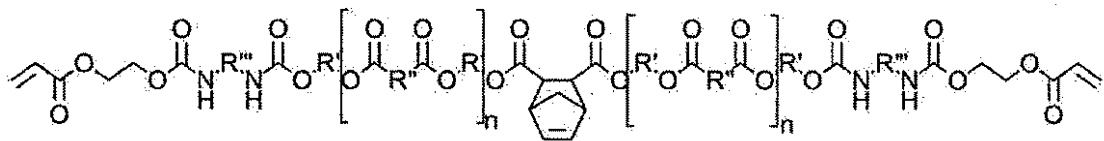
(v)



(vi)



(vii)



[式中、R'、R''およびR'''は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基であり、nは1～10である]

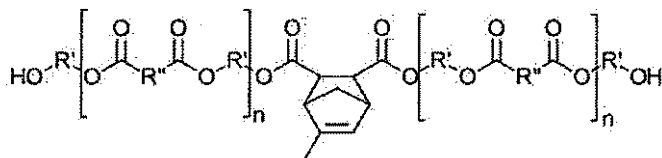
の構造単位を有する分子からなる群から選択される、前記〔40〕に記載のコーティング組成物。

〔42〕少なくとも1種のメチルナジック酸改質エステルオリゴマーをさらに含む、前記〔39〕に記載のコーティング組成物。

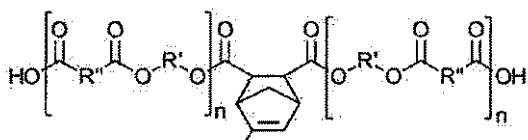
〔43〕前記メチルナジック酸改質エステルオリゴマーが、式(viii)、(ix)および(x)：

【化 1 5】

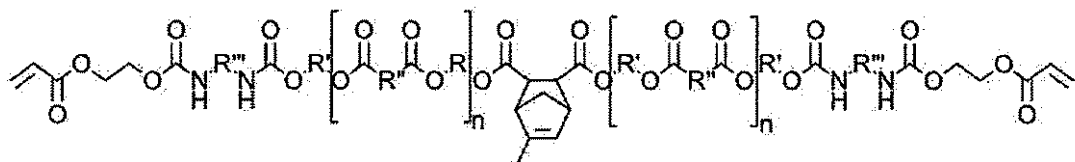
(viii)



(ix)



(x)



10

20

30

40

50

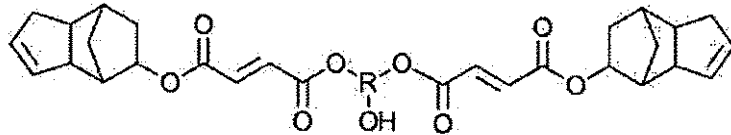
[式中、 R' 、 R'' および R''' は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基であり、 n は1～10である]

の構造単位を有する分子からなる群から選択される、前記〔42〕に記載のコーティング組成物。

〔44〕式 (xi) :

【化16】

(xi)



10

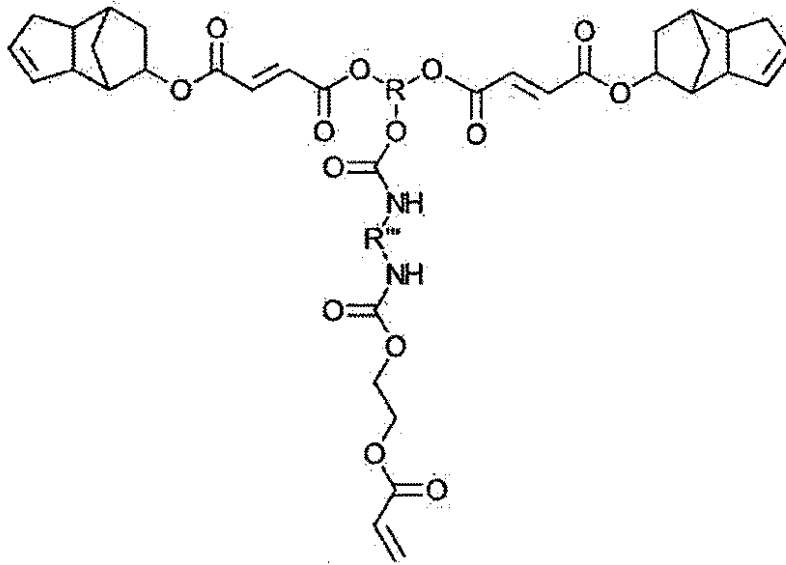
[式中、 R は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基である]

の構造単位を有する三官能性DCPD改質エステルオリゴマーをさらに含む、前記〔39〕に記載のコーティング促進組成物。

〔45〕式 (xii) :

【化17】

(xii)



20

30

[式中、 R および R''' は、1～20の炭素原子の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および炭化水素基である]

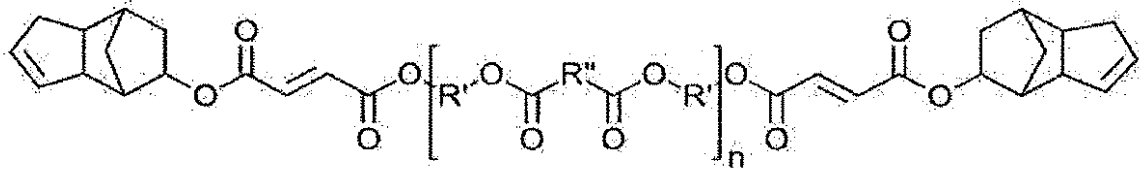
の構造単位を有する三官能性DCPD改質エステルオリゴマーをさらに含む、前記〔39〕に記載のコーティング促進組成物。

〔46〕少なくとも1単位の構造式 (i) および少なくとも1単位の構造式 (v) :

40

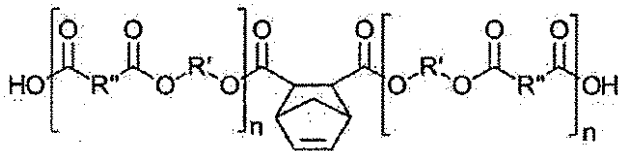
【化 1 8】

(i)



10

(v)



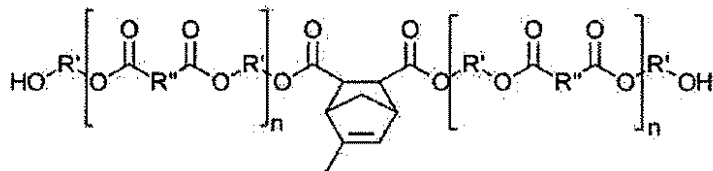
がある、前記〔40〕に記載のコーティング組成物。

〔47〕 少なくとも1単位の構造式 (viii) :

【化 1 9】

20

(viii)



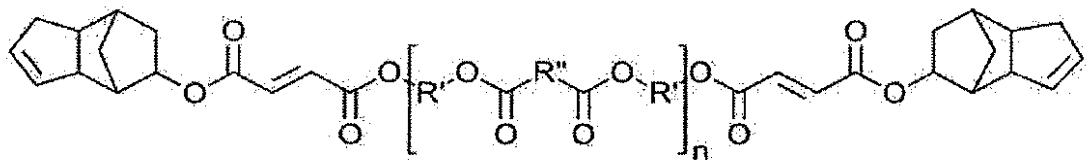
をさらに含む、前記〔46〕に記載のコーティング組成物。

〔48〕 少なくとも1単位の構造式 (i) および少なくとも1単位の構造式 (viii) :

【化 2 0】

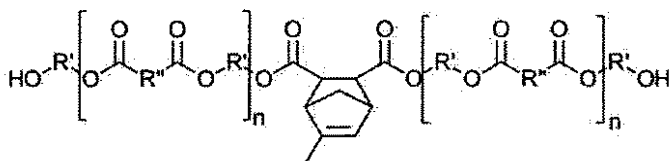
30

(i)



(viii)

40

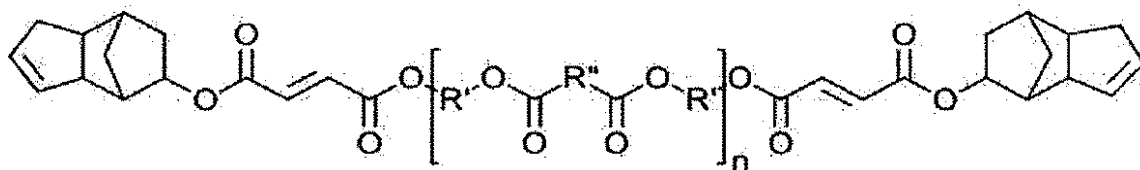


がある、前記〔42〕に記載のコーティング組成物。

〔49〕 2単位の構造式 (i) および少なくとも1単位の構造式 (v) :

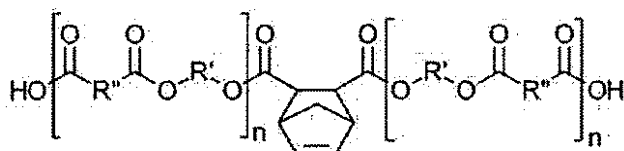
【化 2 1】

(i)



10

(v)



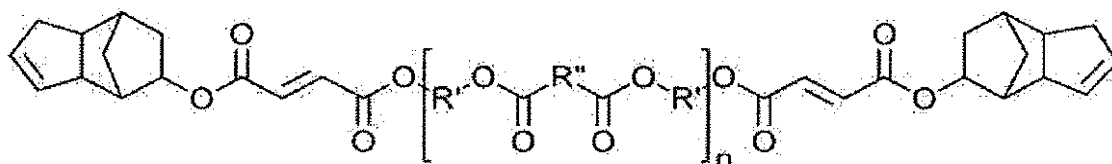
がある、前記〔40〕に記載のコーティング組成物。

20

〔50〕2単位の構造式(i)および少なくとも1単位の構造式(viii)：

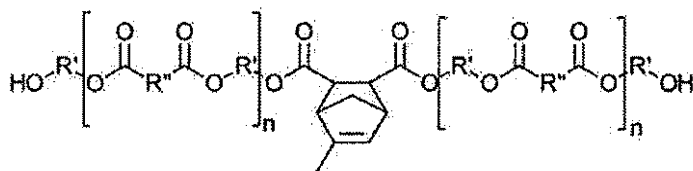
【化 2 2】

(i)



30

(viii)



がある、前記〔42〕に記載のコーティング組成物。

40

〔51〕前記カルボン酸が、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、桂皮酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、シトラコン酸、セバシン酸、フマル酸、リンゴ酸、イタコン酸、ムコン酸、クエン酸、アコニット酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、トリメシン酸、2-ブチン二酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ジクロロフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸およびその混合物からなる群から選択される、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔52〕前記カルボン酸がバイオ系である、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔53〕前記カルボン酸がコハク酸である、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔54〕前記カルボン酸がマレイン酸である、前記〔37〕に記載のコーティング組成物

〔55〕前記ジオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、シクロヘキサントリオールおよびその混合物からなる群から選択される、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔56〕前記ジオールがバイオ系である、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔57〕前記ジオールが1,3-プロパンジオールである、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔58〕前記ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーが粘性のある液体である、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔59〕前記ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーが1～50の範囲の酸価を有する、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔60〕前記ジシクロペンタジエン改質オリゴマーが20～30の範囲の酸価を有する、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔61〕65ダイン/cm未満の表面張力を有する前記基材が、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびポリスチレンからなる群から選択される、前記〔37〕に記載のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを含むコーティング組成物。

〔62〕少なくとも1種の液状エチレン性不飽和モノマーをさらに含む、前記〔37〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

〔63〕ジシクロペンタジエン改質オリゴマーとエチレン性不飽和モノマーの重量比が、約5:1～1:2の範囲にある、前記〔62〕に記載のコーティング組成物。

〔64〕前記液状エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、p-ビニルトルエン、α-メチルスチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリルおよびビニルエーテルからなる群から選択される、前記〔62〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

〔65〕前記液状エチレン性不飽和モノマーが、IBOA、2-EHA、TMPTMAおよびM4004からなる群から選択される、前記〔62〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

〔66〕少なくとも1種の光開始剤をさらに含む、前記〔62〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

〔67〕少なくとも1種の過酸化剤開始剤をさらに含む、前記〔62〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマーを含むコーティング組成物。

〔68〕硬化が紫外線を用いる照射によって達成される、前記〔66〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマー、少なくとも1種の液状エチレン性不飽和モノマーおよび少なくとも1種の光開始剤を含むコーティング組成物。

〔69〕硬化が電子線の使用により達成される、前記〔66〕に記載のジシクロペンタジエン改質オリゴマー、少なくとも1種の液状エチレン性不飽和モノマーおよび少なくとも1種の光開始剤を含むコーティング組成物。

〔70〕前記コーティング配合物がインクである、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔71〕前記コーティング配合物が塗料である、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

〔72〕前記コーティング配合物が上塗り塗料ニスである、前記〔37〕に記載のコーティング組成物。

【実施例】

【0059】

〔一般的注意〕

（エステルオリゴマーの酸価の測定）

エステルオリゴマーの酸価は以下のプロトコルを使用して求めた。約1.00～2.00

10

20

30

40

50

グラムの試料をエルレンマイヤーフラスコに秤量し、約75ミリリットルのトルエンを加えた。試料が完全に溶解するまで溶液を攪拌した。得られた溶液を、0.1N水酸化カリウム溶液をフェノールフタレインなどのpH指示薬染料の存在下で用いて、直ちに滴定した。ピンク色の終点に到達するのに必要な0.1N水酸化カリウム溶液の量をミリリットルで記録し、試料の酸価を以下の式を使用して求めた：酸価 $= [v \times N \times 56.1] / \text{試料重量}$ ここで、 v は使用した水酸化カリウム溶液の量であり、 N は使用した水酸化カリウム溶液の規定度である。

【0060】

(エステルオリゴマーのヒドロキシル価の測定)

エステルオリゴマーのヒドロキシル価は以下のプロトコルを使用して求める。1.0グラムのジメチルアミノピリジン、エルレンマイヤーフラスコ中、トルエン85mlに溶解させ、続いて15mlの無水酢酸を加える。この溶液はDMA P溶液と称され、調製後3時間のみ安定である。別のフラスコ中、ジブチルアミン40mlに、500mlのトルエンを加え、得られた溶液はDBA溶液と称される。ヒドロキシル価を求める際、0.5～1.0グラムの試験試料を、250mlのガラス栓付きのエルレンマイヤーフラスコ中の50mlのトルエンに加え、試験試料サンプルが完全に溶解するまで攪拌ホットプレート上に置く。試料が完全に溶解したら、5mlのDMA P溶液を加え、フラスコを60℃のオーブンに正確に15分間入れ、続いて攪拌しながら20mlのDBA溶液を加え、「試料溶液」を得る。同様の手順に従って、試験試料を加えない「ブランク溶液」を調製する。「試料」および「ブランク」の溶液に、2滴のプロモフェノールブルー指示薬を加え、続いて溶液の紫色が鮮黄色の終点に変化するまで0.5NのHCLで滴定する。終点に到達するために加えた0.5N塩酸の全量を、「サンプル溶液」および「ブランク溶液」についての滴定を書き留める。試験試料のヒドロキシル価は下記式を使用して計算される：ヒドロキシル価 $= [(\text{「ブランク溶液」に加えた0.5N塩酸の量} - \text{「サンプル溶液」に加えた0.5N塩酸の量}) \times 28.05] / \text{試料重量}$ 。

【0061】

(パーセントイソシアネートの測定)

パーセントイソシアネートは以下のプロトコルを使用して求められる。フラスコ中、40mlのジブチルアミンを500mlのトルエンに加え、得られた溶液をDBA溶液と称する。パーセントイソシアネートを定める際に、1.0～3.0グラムの試験試料を、250mlのエルレンマイヤーフラスコ中、50mlのトルエンに加え、試験試料が完全に溶解するまで攪拌プレートに置く。試料が完全に溶解したら、2滴のプロモフェノールブルー指示薬を加え、続いて溶液の紫色の色が鮮黄色の終点に変化するまで、イソプロパノール中の0.5N HCLで滴定する。50mlのトルエンおよびプロモフェノールブルー指示薬のみを含有する「ブランク」を調製し、同様にして滴定する。「ブランク」および「試料」溶液の両方について、終点に到達するまでに加えた0.5N塩酸の合計量を書き留める。試験試料のパーセントイソシアネートは下記式を使用して計算される：パーセントイソシアネート $= [(\text{「ブランク」に加えた0.5N塩酸の量}) - \text{「試料」に加えた0.5N塩酸の量}) \times 2.101] / \text{試料重量}$ 。

【0062】

(クロスハッチ接着試験)

硬質の表面に関して、クロスハッチ接着試験をASTM D3359標準によって行った。

【0063】

(バイオ系1,3-プロパンジオールおよびコハク酸の特定)

本発明により製造したバイオ系コハク酸および1,3-プロパンジオールは、全米材料試験協会によって提供される方法ASTM-D6866に従って、炭素14含量に基づき、石油原料を含む旧来の方法により製造されたコハク酸および1,3-プロパンジオールと識別することができる。宇宙線は、窒素の中性子衝撃によって成層圏で ^{14}C （「放射性炭素」）を生成する。 ^{14}C 原子は大気中の酸素原子と結合して重い $^{14}\text{CO}_2$ を形成し、これは、放射性崩壊しているもの以外は、通常の二酸化炭素と判別不能である。 CO_2 濃度および ^{14}C

10

20

30

40

50

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は地球上で均一であり、また、それが植物によって使用されるので、比 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ はバイオマスによって保持されるが、化石原料中の ^{14}C の含量は、元来は光合成のエネルギー転化に由来し、5730年の短い半減期のために崩壊している。 ^{14}C と ^{12}C の比の分析によって、化石燃料由来の炭素とバイオマス由来の炭素の比を求めることが可能である。国際公開第2009/155085 A2号明細書および米国特許第6,428,767号明細書は、化学組成物中のバイオマス由来の炭素含量のパーセントを求めるASTM-D6866の方法の使用について詳細を提供している。米国特許第6,428,767号明細書に開示された、炭素年代測定に関連する詳細は、参照によって本明細書に組み込まれる。「液体シンチレーションベータ分光測定法による化石とバイオ燃料との間の区別-直接法」と題するPerkin Elmerからのアプリケーションノートは、ASTM標準D6866を包含する方法に関する詳細を提供している。

10

【0064】

(比較例において使用する市販試料)

本発明において調製したポリエステル樹脂の接着性能を、市販のコーティング材料と比較することを目的とする実験において、以下の4種の試料を使用した。(1) MYR 113-43、本発明において調製したジシクロペンタジエン改質ポリエステル樹脂。(2) Dystar DCPD Oligomer (Dystar LP, Reidsville, NC.) ; Dystar DCPDは、ジシクロペンタジエン、無水マレイン酸、ジエチレングリコールおよびエチレングリコールを含む。

(3) Rahn USA Corp.からのGENOMER[®]2252/TP20。これは、20%TPGDA(トリプロピレングリコールジアクリレート)中のビスフェノールAエポキシアクリレートである。これはラジカル硬化性インク、コーティングおよび接着剤用の樹脂である。この製品は以下の用途において使用される: スクリーンインクおよびニス; フレキシソインクおよびニス; 活版印刷インク; 板紙およびプラスチック用のコーティング; 木材コーティング; および接着剤。(4) Rahn USA Corp.からのポリエステルアクリレート03-849これは、ラジカル硬化性インク、コーティングおよび接着剤用のポリエステルアクリレート樹脂である。この製品は、PVC、ポリオレフィン、ポリエステルおよびポリスチレンなどの各種基材に良好な接着を提供する。これは、印刷インクおよびニス、オーバープリントニス、プラスチックコーティング、ならびに木材および産業用コーティングの使用に推奨される。MYR 113-43は、実施例1におけるように、UV照射を使用して硬化させた。

20

【0065】

[実施例1]

(ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーの調製バッチ1~23)

バッチ1~23のジシクロペンタジエン改質オリゴマーの調製における試薬の供給源は、以下の通りであった: ジシクロペンタジエン-シグマアルドリッチ; 無水マレイン酸-シグマアルドリッチ; バイオ系1,3-プロパンジオール-デュポン(サステラ)、石油系コハク酸-カワサキ; バイオ系コハク酸-ミリアント(LP140720-11、LP150429-2およびLP151202-2); カージュラE10P-モメンティブ; トリメチロールプロパン-アルファエイス; およびプリポール1010-LQ(GD)-クロード。

30

【0066】

バッチ1(MYR 093-62)は、水15.40グラムにジシクロペンタジエン107.72グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸79.89グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール100.78グラムおよび石油系コハク酸96.21グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。溶液を205℃で90分間維持した後、溶液を二等分し、その1つに、パーサティック酸のグリシジルエステル、カージュラE10P(モメンティブ)26グラムを、耐薬品性を改善するために加えた。カージュラを添加しない画分の酸価は25.02であり、カージュラを含有する画分の酸価は9.7であった。

40

【0067】

バッチ2(MYR 093-66)は、水15.64グラムにジシクロペンタジエン19

50

0.4グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸81.14グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール94.4グラム、石油系コハク酸85.50グラム、トリメチロールプロパン13.88グラムおよびプリポール 1010=LQ (GD) 59.21グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は22.85であった。可撓性を高めるためにプリポールを加えたが、オリゴマーの分子量が高すぎ、反応性は低すぎた。

【0068】

バッチ3 (MYR 093-69) は、水15.18グラムにジシクロペンタジエン106.17グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸78.74グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール91.65グラム、石油系コハク酸94.83グラムおよびトリメチロールプロパン13.47グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は24.1であった。官能基を増やすためにトリメチロールプロパンを加えたが、オリゴマーの分子量が高すぎ、反応性は低すぎた。

【0069】

バッチ4 (MYR 113-3) は、水15.98グラムにジシクロペンタジエン107.46グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸79.84グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール92.6グラム、バイオ系コハク酸95.52グラムおよびトリメチロールプロパン14.06グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は21.3であった。

【0070】

バッチ5 (MYR 113-14) は、水94.8グラムにジシクロペンタジエン663.5グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸492.1グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール572.78グラム、石油系コハク酸592.62グラムおよびトリメチロールプロパン84.2グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は22.4であった。これは、バッチ3のスケールアップである。

【0071】

バッチ6 (MYR 113-16) は、水94.85グラムにジシクロペンタジエン663.48グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸492.1グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール572.78グラム、石油系コハク酸592.62グラムおよびトリメチロールプロパン84.16グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は22.7であった。これはバッチ5の繰り返しであり、バッチ3のスケールアップである。

【0072】

バッチ7 (MYR 113-18) は、水94.85グラムにジシクロペンタジエン663.48グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸492.1グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール572.78グラム、石油系コハク酸592.62グラムおよびトリメチロールプロパン84.16グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は29.5であった。これはバッチ5の繰り返しであり、バッチ

3のスケールアップである。

【0073】

バッチ8 (MYR 113-20) は、水94.85グラムにジシクロペンタジエン663.48グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸492.10グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール572.78グラム、バイオ系コハク酸592.78グラムおよびトリメチロールプロパン84.16グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は24.0であった。これは、バッチ4のスケールアップである。

10

【0074】

バッチ9 (MYR 113-22) は、水25.23グラムにジシクロペンタジエン176.52グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸130.92グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、トリメチロールプロパン67.32グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的な調製物の酸価は24.4であった。1,3-プロパンジオールおよびコハク酸の添加はなかった。得られた生成物は室温で固体であった。

【0075】

バッチ10 (MYR 113-24) は、水19.35グラムにジシクロペンタジエン135.33グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸100.38グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。バイオ系コハク酸60.44グラムおよび1,3-プロパンジオール84.51グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的な調製物の酸価は22.5であった。

20

【0076】

バッチ11 (MYR 113-43) は、水120.87グラムにジシクロペンタジエン845.5グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸627.1グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール486.03グラム、バイオ系コハク酸377.6グラムおよびトリメチロールプロパン42.9グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は24.7であった。

30

【0077】

バッチ11材料の代表的な調製において、ジシクロペンタジエン845.5グラムおよび水120.87グラムを3L丸底フラスコに装入した。フラスコ中の成分の攪拌を窒素雰囲気下に開始し、80℃の温度に到達するまで内容物をゆっくり暖めた。80℃に到達した後、無水マレイン酸627.10グラムを、125℃未満の温度に維持しながら混合物にゆっくり加えた。無水マレイン酸の添加が完了後、温度を125℃まで上げ、2時間その温度に維持した。2時間のインキュベーションの最後に、デュボン テイト アンド ライルからの1,3-プロパンジオール (サステラTM) 486.03グラム、トリメチロールプロパン (TMP) 42.90グラムおよびミリアントのバイオコハク酸377.60グラムを一度に加えた。加熱して205℃まで上げ、ガラスフラスコ内の内容物の酸価が22~28の範囲の酸価に到達するまで、反応容器をその温度で維持した。

40

【0078】

バッチ12 (MYR 113-58) は、水44グラムにジシクロペンタジエン1010グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸747グラムを、窒素下でジシクロペンタジエンおよび水の混合物に徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール619グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的な調製物の酸価は

50

5.63であった。この調製物はウレタン合成に適当なOH官能基を含んでいた。

【0079】

バッチ13 (MYR 113-68) は、水121グラムにジシクロペンタジエン847グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸627.10グラムを、窒素下でジシクロペンタジエンおよび水の水溶液に徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール486.03グラム、バイオ系コハク酸377.6グラムおよびトリメチロールプロパン42.90グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は24.7であった。これはバッチ11の繰り返しである。

【0080】

バッチ14 (MYR 160-3) は、水20.05グラムにジシクロペンタジエン140.28グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸104.04グラムを、窒素下でジシクロペンタジエンおよび水の混合物に徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、エチレングリコール69グラム、バイオ系コハク酸63グラムおよびトリメチロールプロパン7.12グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は24.1であった。

【0081】

バッチ15 (MYR 113-178) は、水17.96グラムにジシクロペンタジエン125.6グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸93.16グラムを、窒素下でジシクロペンタジエンおよび水の混合物に徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、ジエチレングリコール100.82グラム、バイオ系コハク酸56.09グラムおよびトリメチロールプロパン6.37グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は24.9であった。

【0082】

バッチ16 (MYR 159-13) は、水18.7グラムにジシクロペンタジエン132.8グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸103グラムを、窒素下でジシクロペンタジエンおよび水の混合物に徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,4-ブタンジオール90グラム、バイオ系コハク酸59グラムおよびトリメチロールプロパン6.6グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は25.0であった。

【0083】

バッチ17 (MYR 113-181) は、水18.67グラムにジシクロペンタジエン135グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸96.86グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール79グラム、アジピン酸73.3グラムおよびトリメチロールプロパン6.63グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は25.5であった。

【0084】

バッチ18 (MYR 160-33) は、水23グラムにジシクロペンタジエン157グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸116グラムを、窒素下でジシクロペンタジエンおよび水の混合物に徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、トリメチロールプロパン105.6グラムを加え、210℃まで徐々に加熱した。酸価が8.5に落ちたとき、温度を130℃に設定し、カージュラE10P 15.3グラムを加えた。最終的なオリゴマー調製物の酸価は1.553であり、最終的なヒドロキシル価は144.2であった。

【0085】

バッチ19 (MYR 160-61) は、MYR 160-33 197グラムをヘキサシジオールジアクリレート157.5グラムと前もって混合し、温めて完全に混ぜることによって調製した。イソフォロンジイソシアネート106.9グラム、ブチル化ヒドロキシトルエン0.175グラム、トルヒドロキノン0.175グラムおよびジラウリン酸 (dilaureate) ジブチルスズ0.10グラムを反応容器に装入し、空気下で70℃まで加熱した。2-ヒドロキシエチルアクリレート56グラムを反応容器上の添加漏斗に装入した。イソフォロンジイソシアネートが70℃に到達したら、2-ヒドロキシエチルアクリレートを滴下し、80℃未満に発熱を制御した。2-ヒドロキシエチルアクリレートの添加が完了した後、反応を5分間攪拌し、予備混合したMYR 160-33およびヘキサシジオールジアクリレート338グラムを加えた。パーセントイソシアネートが0.1%未満に落ちるまで、温度を最高70℃まで徐々に上げた。

10

【0086】

バッチ20 (MYR 113-83) は、水107グラムにジシクロペンタジエン740グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸550グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール465グラムおよびバイオ系コハク酸660グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は115.7であった。

【0087】

バッチ21 (MYR 113-159) は、水145グラムにジシクロペンタジエン1008グラムを窒素下に加え、混合物を80℃まで加熱することにより調製した。無水マレイン酸748グラムを、ジシクロペンタジエンおよび水の混合物に窒素下で徐々に加え、125℃で2時間保持した。125℃で2時間のインキュベーションの最後に、1,3-プロパンジオール617グラムを加え、205℃まで徐々に加熱した。最終的なオリゴマー調製物の酸価は3.2であった。

20

【0088】

バッチ22 (MYR 160-12) は、MYR 113-159 408.8グラムをヘキサシジオールジアクリレート89.3グラムと前もって混合し、温めて完全に混ぜることによって調製した。イソフォロンジイソシアネート246.8グラム、ブチル化ヒドロキシトルエン0.215グラム、トルヒドロキノン0.215グラムおよびジラウリン酸ジブチルスズ0.17グラムを反応容器に装入し、空気下で70℃まで加熱した。2-ヒドロキシエチルアクリレート129.3グラムを反応容器上の添加漏斗に装入した。イソフォロンジイソシアネートが70℃に到達したら、2-ヒドロキシエチルアクリレートを滴下し、80℃未満に発熱を制御した。2-ヒドロキシエチルアクリレートの添加が完了した後、予備混合したMYR 113-159およびヘキサシジオールジアクリレート474グラムを添加する前に、反応物を5分間攪拌した。パーセントイソシアネートが0.1%未満に落ちるまで、温度を最高70℃まで徐々に上げた。

30

【0089】

バッチ23 (MYR 160-8) は、MYR 113-159 377グラムをジエチレングリコールジメタクリレート84グラムと前もって混合し、温めて完全に混ぜることによって調製した。イソフォロンジイソシアネート228グラム、ブチル化ヒドロキシトルエン0.20グラム、トルヒドロキノン0.20グラムおよびジラウリン酸ジブチルスズ0.16グラムを反応容器に装入し、空気下で70℃まで加熱した。2-ヒドロキシエチルメタクリレート133.3グラムを反応容器の添加漏斗に装入した。イソフォロンジイソシアネートが70℃に到達したら、2-ヒドロキシエチルアクリレートを滴下し、80℃未満に発熱を制御した。2-ヒドロキシエチルアクリレートの添加が完了した後、予備混合したMYR 113-159およびジエチレングリコールジメタクリレート474グラムを加える前に、反応を5分間攪拌した。パーセントイソシアネートが0.1%未満に落ちるまで、温度を最高70℃まで徐々に上げた。

40

【0090】

50

〔実施例 2〕

(ナジック酸改質エステルオリゴマーの調製)

ナジック酸改質エステルオリゴマーの代表的な調製において、272グラムのメチルナジック酸無水物（シグマ社）、デュポン テイト アンド ライル（サステラ^{T M}）からの1,3-プロパンジオール356グラム、ミリアントのバイオコハク酸180.2グラムを、1 L丸底フラスコに一度に加え、温度を205℃まで上げ、約25の酸価が得られるまで、その温度で保持した。次いでReaxis C256有機スズ触媒（Reaxis）0.2グラムを加え、望ましい酸価が得られるまで、温度は205℃で保持する。本発明の別の態様において、メチルナジック酸無水物の商業的供給はナジック酸無水物と置き換えることができる。

【0091】

この実施例の別の態様において、以下の方法でナジック酸無水物をジシクロペンタジエンから3 L丸底フラスコ内で製造する。ジシクロペンタジエン845.5グラム、水120.87グラム、マレイン酸無水物627.10グラム、デュポン テイト アンド ライル（サステラ^{T M}）からの1,3-プロパンジオール486.03グラム、トリメチロールプロパン（TMP）42.90グラムおよびミリアントのバイオコハク酸377.60グラムを、3 L丸底フラスコに一度に加え、温度を205℃まで上げ、所望の酸価に到達するまでその温度で維持した。

【0092】

〔実施例 3〕

(ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーMYR 113-43のUV硬化)

接着性能実験は、エステルオリゴマーMYR 113-43において、2種の市販のアクリレート系オリゴマー試験標準（すなわちGENOMER 2252/TP20およびポリエステルアクリレート03-849（ともにRahn, USAから））ならびにDCPD含有オリゴマー（すなわちDystar DCPD（Dystar, LP, Reidsville, NC, USA））に対して行った。Dystar DCPDは、ジシクロペンタジエン、無水マレイン酸、ジエチレングリコールおよびエチレングリコールを含む。好適な配合物を下記比較例1～5に記載した通り調製し、24時間平衡化させた。次いで、1枚の紙の上にテープで留めた基材の長方形の細片の上面に、各ブレンドを塗布した。次いで、塗布したコーティングをNo.3マイヤーロッドで引き、均質なコーティング厚を得た。引いたものを、中圧水銀灯を有するUV設備（Sugarmanの装置）を使用して250-500WPIの強度で硬化させた。硬化エネルギーは放射計を使用して測定した。試験料を、毎分100フィートの速度でUV設備に通した。各被覆面を3回通過させた。テープ接着試験はASTM標準に従い行った。フィルムなどの可撓性の切断可能な基材については、クロスハッチのない直線状の接着試験であった。硬質表面については、クロスハッチ接着試験をASTM D3359標準に従い行った。

【0093】

〔比較例 1〕

この実験において、4種の異なるエステルオリゴマー、すなわち、MYR 113-43、Dystar DCPDオリゴマー、GENOMER^{*} 2252/TP20およびポリエステルアクリレート 03-849のそれぞれ35グラムの、アクリル酸イソボルニル（Allnex-UV/EB Curable Resins）38グラム、MIRAMER M4004ポリエーテルポリテトラアクリレート（Rahn USA Corp.）22グラム、およびLTD（Rahn USA Corp.からの光開始剤）5グラムと配合し、ポリエステル、ポリプロピレン、鋼鉄、ポリエチレンおよびガラスの表面の接着試験にかけた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。4種の異なるポリエステル樹脂を用いたこの接着試験の結果を表1に示す。数字のない「合格」は100%の接着を示す。数字は、基材に残ったコーティングのおよその数を示す。したがって、95%の「合格」はコーティングの95%が基材にとどまったが、5%はテープに付いて剥がれたことを意味する。50%の「破損」は、基材およびテープの両方にコーティングが互角に分布したことを意味する。

【0094】

〔比較例 2〕

この実験において、4種の異なるエステルオリゴマー、すなわち、MYR 113-43、Dystar DCPDオリゴマー、GENOMER^{*} 2252/TP20およびポリエステルアクリレート 03-849のそれぞれ35グラムを、アクリル酸イソボルニル (Allnex-UV/EB Curable Resins) 33グラム、MIRAMER M4004ポリエーテルポリテトラアクリレート (Rahn USA Corp.) 22グラム、LTD (Rahn USA Corp.) 5グラムおよびG^{*}40 (Genorad 40, Rahn USA Corp.) 5グラムと配合し、ポリエステル、ポリプロピレン、鋼鉄、ポリエチレンおよびガラスの表面の接着試験にかけた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。4種の異なるポリエステル樹脂を用いたこの接着試験の結果を表2に示す。数字のない「合格」は100%の接着を示す。数字は、基材に残ったコーティングのおよその数を示す。したがって、95%の「合格」はコーティングの95%が基材にとどまったが、5%はテープに付いて剥がれたことを意味する。50%の「破損」は、基材およびテープの両方にコーティングが互角に分布したことを意味する。実施例1と実施例2との間の差異は、実施例2の追加成分としてのG^{*}40の存在である。

【0095】

〔比較例3〕

この実験において、4種の異なるエステルオリゴマー、すなわち、MYR 113-43、Dystar DCPDオリゴマー、GENOMER^{*} 2252/TP20およびポリエステルアクリレート 03-849のそれぞれ35グラムを、2-エチルヘキシルアクリレート (DOW) 38グラム、MIRAMER M4004ポリエーテルポリテトラアクリレート (Rahn USA Corp.) 22グラムおよびLTD (Rahn USA Corp.) 5グラムと配合し、ポリエステル、ポリプロピレン、鋼鉄、ポリエチレンおよびガラスの表面の接着試験にかけた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。4種の異なるポリエステル樹脂を用いたこの接着試験の結果を表3に示す。数字のない「合格」は100%の接着を示す。数字は、基材に残ったコーティングのおよその数を示す。したがって、95%の「合格」はコーティングの95%が基材にとどまったが、5%はテープに付いて剥がれたことを意味する。50%の「破損」は、基材およびテープの両方にコーティングが互角に分布したことを意味する。

【0096】

〔比較例4〕

この実験において、4種の異なるエステルオリゴマー、すなわち、MYR 113-43、Dystar DCPDオリゴマー、GENOMER^{*} 2252/TP20およびポリエステルアクリレート 03-849のそれぞれ35グラムを、2-エチルヘキシルアクリレート (DOW) 33グラム、MIRAMER M4004ポリエーテルポリテトラアクリレート (Rahn USA Corp.) 22グラム、LTD (Rahn USA Corp.) 5グラムおよびG^{*}40 (Genorad 40, Rahn USA Corp.) 5グラムと配合し、ポリエステル、ポリプロピレン、鋼鉄、ポリエチレンおよびガラスの表面の接着試験にかけた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。4種の異なるポリエステル樹脂を用いたこの接着試験の結果を表4に示す。数字のない「合格」は100%の接着を示す。数字は、基材に残ったコーティングのおよその数を示す。したがって、95%の「合格」はコーティングの95%が基材にとどまったが、5%はテープに付いて剥がれたことを意味する。50%の「破損」は、基材およびテープの両方にコーティングが互角に分布したことを意味する。

【0097】

〔比較例5〕

この実験において、MYR 113-43オリゴマー70グラムをトリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA-BASF) 30グラム、およびジフェニル (2,4,6-トリメチルペンゾイル) ホスフィンオキシド (CAS 75980-60-8)、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン (CAS 7473-98-5) を含む液体光開始剤ブレンドを100部あたり5部配合し、ガラスおよび鋼鉄の表面でコーティング特性について試験した。試験した2種のサンプルの1つにおいて、tert-ブチルペルオキシベンゾエート (TBPB, CAS# 614-45-9) を

100部あたり2部加えた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。これらの異なる2種のポリエステル樹脂を用いるクロスハッチ接着試験を使用した結果を、表5に示す。数字のない「合格」は100%の接着を示す。数字は、基材に残ったコーティングのおよその数を示す。したがって、95%の「合格」はコーティングの95%が基材にとどまったが、5%はテープに付いて剥がれたことを意味する。75%の「破損」は、基材およびテープの両方にコーティングが互角に分布したことを意味する。

【0098】

〔比較例6〕

この実験において、3種の異なるエステルオリゴマー、すなわち、MYR 160-3、エポキシアクリレートおよびポリエステルアクリレートのそれぞれ35グラムを、アクリル酸イソボルニル (Allnex-UV/EB 硬化性樹脂) 38グラム、MIRAMER M4004ポリエーテルポリテトラアクリレート (Rahn USA Corp.) 22グラムおよびLTD (Rahn USA Corp.からの光開始剤) 5グラムと配合し、ポリエステル、ポリエチレンおよびポリプロピレンの表面の接着試験にかけた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。3種の異なるポリエステル樹脂を用いたこの接着試験の結果を、表6に示す。「合格」は100%の接着を示す。「破損」は、塗布したコーティングが接着試験した基材から剥がれたことを意味する。

【0099】

〔比較例7〕

この実験において、3種の異なるエステルオリゴマー、すなわち、MYR 113-178、エポキシアクリレートおよびポリエステルアクリレートのそれぞれ35グラムを、アクリル酸イソボルニル (Allnex-UV/EB 硬化性樹脂) 38グラム、MIRAMER M4004ポリエーテルポリテトラアクリレート (Rahn USA Corp.) 22グラムおよびLTD (Rahn USA Corp.からの光開始剤) 5グラムと配合し、ポリエステル、ポリエチレンおよびポリプロピレンの表面の接着試験にかけた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。3種の異なるポリエステル樹脂を用いたこの接着試験の結果を、表7に示す。「合格」は100%の接着を示す。「破損」は、塗布したコーティングが接着試験した基材から剥がれたことを意味する。

【0100】

〔比較例8〕

この実験において、3種の異なるエステルオリゴマー、すなわち、MYR 159-13、エポキシアクリレートおよびポリエステルアクリレートのそれぞれ35グラムを、アクリル酸イソボルニル (Allnex-UV/EB 硬化性樹脂) 38グラム、MIRAMER M4004ポリエーテルポリテトラアクリレート (Rahn USA Corp.) 22グラムおよびLTD (Rahn USA Corp.からの光開始剤) 5グラムと配合し、ポリエステル、ポリエチレンおよびポリプロピレンの表面の接着試験にかけた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。3種の異なるポリエステル樹脂を用いたこの接着試験の結果を、表8に示す。「合格」は100%の接着を示す。「破損」は、塗布したコーティングが接着試験した基材から剥がれたことを意味する。

【0101】

〔比較例9〕

この実験において、3種の異なるエステルオリゴマー、すなわち、MYR 113-18、エポキシアクリレートおよびポリエステルアクリレートのそれぞれ35グラムを、アクリル酸イソボルニル (Allnex-UV/EB 硬化性樹脂) 38グラム、MIRAMER M4004ポリエーテルポリテトラアクリレート (Rahn USA Corp.) 22グラムおよびLTD (Rahn USA Corp.からの光開始剤) 5グラムと配合し、ポリエステル、ポリエチレンおよびポリプロピレンの表面の接着試験にかけた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。3種の異なるポリエステル樹脂を用いたこの接着試験の結果を、表9に示す。「合格」は100%の接着を示す。「破損」は

、塗布したコーティングが接着試験した基材から剥がれたことを意味する。

【0102】

〔比較例10〕

この実験において、3種の異なるエステルオリゴマー、すなわち、MYR 160-61、エポキシアクリレートおよびポリエステルアクリレートのそれぞれ35グラムを、アクリル酸イソボルニル (Allnex-UV/EB 硬化性樹脂) 38グラム、MIRAMER M4004ポリエーテルポリテトラアクリレート (Rahn USA Corp.) 22グラムおよび LTD (Rahn USA Corp.からの光開始剤) 5グラムと配合し、ポリエステル、ポリエチレンおよびポリプロピレンの表面の接着試験にかけた。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。3種の異なるポリエステル樹脂を用いたこの接着試験の結果を、表10に示す。「合格」は100%の接着を示す。「破損」は、塗布したコーティングが接着試験した基材から剥がれたことを意味する。

10

【0103】

〔比較例11〕

この実験において、本発明のジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマー (MYR 113-43) を、ヒドロキシエチルアクリレート (CAS 818-61-1) を無水コハク酸 (CAS 108-30-5) と反応させることにより得られた、モノ (2-アクリロキシエチル) スクシネート (Myribond AF) と組み合わせる可能性。モノ (2-アクリロキシエチル) スクシネート (MAES) はまた、Dixie Chemicals, Pasadena TXからコーティング試薬として市販されている。本発明による1つのポリエステル樹脂配合物の調製において、MYR 113-43 50グラムをモノ (2-アクリロキシエチル) スクシネート 50グラムと合わせ、合わせた混合物に、Irgacure 184 (CIBA) を100部あたり1部、Genomer CPK (Rahn USA Corp.) を100部あたり4部、およびDow Corning Additive 57溶液を1滴、加えた。第2の配合物の調製において、MYR 113-43 25グラムをモノ (2-アクリロキシエチル) スクシネート 75グラムと合わせ、合わせた混合物に、Irgacure 184 (CIBA) を100部あたり1部、Genomer CPK (Rahn USA Corp.) を100部あたり4部、およびDow Corning Additive 57溶液を1滴、加えた。これらの2種のポリエステル樹脂配合物を、ガラスおよび鋼鉄の表面でのコーティング特性について試験した。3/10ミリメートル厚のコーティングを塗布し、UV照射設備に100フィート/分のベルト速度で3回通した。コーティング配合物の接着性はクロスハッチ試験を使用して試験した。「合格」は100%の接着を示す。

20

30

【0104】

出願人らの発明は、好ましい実施形態に対して具体的な言及をして上に詳細に記載した。上の詳細な記載に精通している当業者は、以下の請求項の趣旨から離れることなく、いかなる変更もすることができる。

【0105】

【表 1】

表 1. 異種基材上の異なるポリエステル樹脂についてのテープ接着試験					
ポリエステル樹脂	基材				
	ポリエステル	ポリプロピレン	鋼鉄	ポリエチレン	ガラス(クロスハッチ)
MYR 113-43	合格	合格	破損	合格	破損
Dystar DCPDオリゴマー	合格(95%)	破損(75%)	破損	合格	破損
Genomer* 2252/TP20	破損(50%)	破損(40%)	破損	破損	破損
ポリエステルアクリレート 03-849	破損	破損	破損	破損	破損

10

【0106】

【表 2】

表 2. 異種基材上の異なるポリエステル樹脂についてのテープ接着試験					
ポリエステル樹脂	基材				
	ポリエステル	ポリプロピレン	鋼鉄	ポリエチレン	ガラス(クロスハッチ)
MYR 113-43	合格	合格	合格	合格	合格(95%)
Dystar DCPDオリゴマー	合格	合格	合格	合格	合格(99%)
Genomer* 2252/TP20	破損	合格	破損(80%)	破損	破損
ポリエステルアクリレート 03-849	破損	破損(50%)	破損(50%)	破損	破損(50%)

20

30

【0107】

【表 3】

表 3. 異種基材上の異なるポリエステル樹脂についてのテープ接着試験					
ポリエステル樹脂	基材				
	ポリエステル	ポリプロピレン	鋼鉄	ポリエチレン	ガラス(クロスハッチ)
MYR 113-43	合格	破損(50%)	破損(80%)	合格	破損
Dystar DCPD オリゴマー	合格	合格	破損(25%)	合格	破損
Genomer* 2252/TP20	破損	破損	破損	合格(95%)	破損
ポリエステルアクリレート 03-849	破損	破損	破損	合格	破損

40

【0108】

50

【表 4】

表4. 異種基材上の異なるポリエステル樹脂についてのテープ接着試験					
ポリエステル樹脂	基材				
	ポリエステル	ポリプロピレン	鋼鉄	ポリエチレン	ガラス(クロスハッチ)
MYR 113-43	合格	破損(25%)	合格	合格	破損(15%)
Dystar DCPD オリゴマー	合格	合格	合格	合格	破損(75%)
Genomer* 2252/TP20	破損	破損	破損	合格	破損
ポリエステルアクリレート 03-849	破損	破損	破損	合格	破損

10

【 0 1 0 9 】

【表 5】

表5. 2種の異なる基材上の2種の異なる樹脂についてのテープ接着試験						
サンプル#	高分子樹脂の成分				試験した材料	
	MYR 113-43	TMPTMA	液体光開始剤ブレンド	TBPB	ガラス	鋼鉄
サンプル#1	70グラム	30グラム	100部あたり5部	0	合格(95%)	破損(75%)
サンプル#2	70グラム	30グラム	100部あたり5部	100部あたり2部	合格(90%)	合格

20

【 0 1 1 0 】

【表 6】

表6. 異種基材上の異なるポリエステル樹脂についてのテープ接着試験			
ポリエステル樹脂	基材		
	ポリエステル	ポリエチレン	ポリプロピレン
MYR160.3	合格	合格	合格
エポキシアクリレート	破損	破損	破損
ポリエステル アクリレート	破損	破損	破損

30

40

【 0 1 1 1 】

【表 7】

表7. 異種基材上の異なるポリエステル樹脂についてのテープ接着試験			
ポリエステル樹脂	基材		
	ポリエステル	ポリエチレン	ポリプロピレン
MYR 113-178	合格	合格	合格
エポキシアクリレート	破損	破損	破損
ポリエステル アクリレート	破損	破損	破損

10

【0 1 1 2】

【表 8】

表8. 異種基材上の異なるポリエステル樹脂についてのテープ接着試験			
ポリエステル樹脂	基材		
	ポリエステル	ポリエチレン	ポリプロピレン
MYR 159-13	合格	合格	合格
エポキシアクリレート	破損	破損	破損
ポリエステル アクリレート	破損	破損	破損

20

【0 1 1 3】

【表 9】

表9. 異種基材上の異なるポリエステル樹脂についてのテープ接着試験			
ポリエステル樹脂	基材		
	ポリエステル	ポリエチレン	ポリプロピレン
MYR 113-181	合格	合格	合格
エポキシアクリレート	破損	破損	破損
ポリエステル アクリレート	破損	破損	破損

30

40

【0 1 1 4】

【表 10】

表10. ウレタンアクリレート官能基、エポキシアクリレートおよびポリエステルアクリレートを有する三官能性ジシクロペンタジエン改質エステルオリゴマーを使用して調製したポリエステル樹脂についてのテープ接着試験			
ポリエステル樹脂	基材		
	ポリエステル	ポリエチレン	ポリプロピレン
MYR 160-61	合格	合格	合格
エポキシアクリレート	破損	破損	破損
ポリエステルアクリレート	破損	破損	破損

10

【0115】

【表 11】

表11. 2種の異なる基材上の2種の異なる樹脂についてのテープ接着試験				
サンプル	MYR 113-43	MAES	ガラス表面	鋼鉄表面
サンプル#1	50グラム	50グラム	合格	合格
サンプル#2	75グラム	25グラム	合格	合格

20

【0116】

(参照)

参照はすべて読み手の便宜のために列挙する。各参照はその全体が参照によって組み込まれる。

30

米国特許第3,166,434号明細書
 米国特許第3,347,806号明細書
 米国特許第3,399,153号明細書
 米国特許第3,448,066号明細書
 米国特許第3,883,612号明細書
 米国特許第3,340,327号明細書
 米国特許第3,933,757号明細書
 米国特許第4,029,848号明細書
 米国特許第4,100,120号明細書
 米国特許第4,100,133号明細書
 米国特許第4,148,765号明細書
 米国特許第4,167,542号明細書
 米国特許第4,183,833号明細書
 米国特許第4,233,432号明細書
 米国特許第4,252,701号明細書
 米国特許第4,322,504号明細書
 米国特許第4,332,931号明細書
 米国特許第4,339,367号明細書
 米国特許第4,348,499号明細書
 米国特許第4,360,647号明細書

40

50

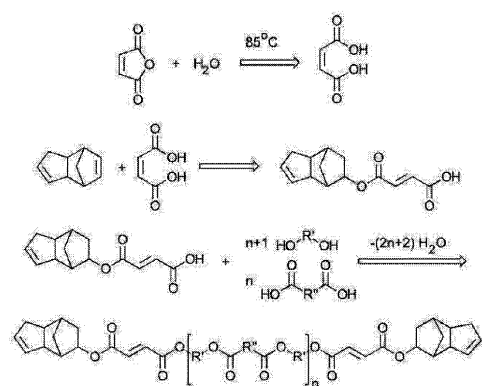
米国特許第4,435,530号明細書
米国特許第4,443,580号明細書
米国特許第4,496,688号明細書
米国特許第4,522,977号明細書
米国特許第4,522,978号明細書
米国特許第4,525,427号明細書
米国特許第4,532,296号明細書
米国特許第4,532,297号明細書
米国特許第4,540,829号明細書
米国特許第4,623,696号明細書
米国特許第4,626,570号明細書
米国特許第4,921,883号明細書
米国特許第5,318,808号明細書
米国特許第5,559,163号明細書
米国特許第5,770,653号明細書
米国特許第6,228,146号明細書
米国特許第6,632,481号明細書
米国特許第6,384,151号明細書
米国特許第6,384,152号明細書
米国特許第6,515,071号明細書
米国特許第6,632,481号明細書
米国特許第6,803,393号明細書
米国特許第8,449,960号明細書
米国特許出願公開第2003/0134929A1号明細書
米国特許出願公開第2008/0139691A1号明細書
米国特許出願公開第2013/0324644A1号明細書
米国特許出願公開第2014/0171589A1号明細書
欧州特許第1,131,372号明細書

10

20

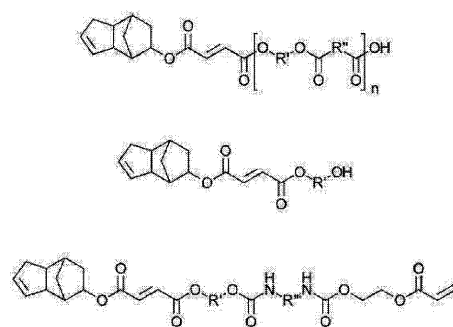
【図 1】

Figure 1



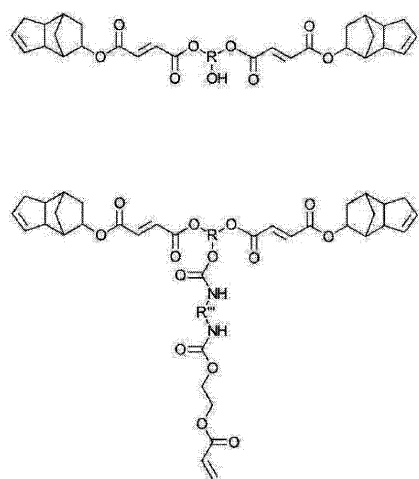
【図 2】

Figure 2



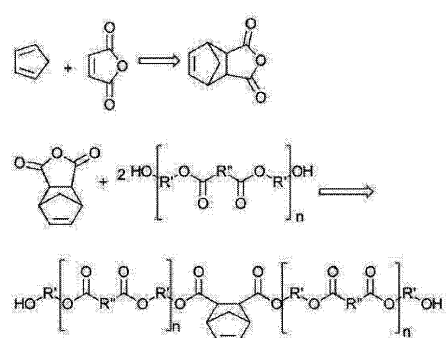
【図 3】

Figure 3



【図 4】

Figure 4



フロントページの続き

- (72)発明者 アーネ・マシュー・ターウィルガー
 アメリカ合衆国27284ノースカロライナ州カーナーズビル、ハウ・メドウズ・ドライブ758
 9番
- (72)発明者 チャールス・デニストン
 アメリカ合衆国02478マサチューセッツ州ベルモント、ホワイト・ストリート140番
- (72)発明者 ヌッタラ・ジャモナク
 タイ10210バンコク、バンケン、ラクシ、ジャンワッタナ・ロード、ハリブンチャイ2/26
 番
- (72)発明者 チダラト・トスコウォン
 アメリカ合衆国01821マサチューセッツ州ビレリカ、ハーnden・ロード9番

審査官 菅野 芳男

- (56)参考文献 特開平04-065410 (JP, A)
 特開平11-080661 (JP, A)
 特開平09-188730 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C09D 4/00
 C08F 220/36