

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4482234号
(P4482234)

(45) 発行日 平成22年6月16日 (2010. 6. 16)

(24) 登録日 平成22年3月26日 (2010. 3. 26)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 5/03 (2006. 01) C O 9 D 5/03
C O 9 D 201/06 (2006. 01) C O 9 D 201/06

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2000-563698 (P2000-563698)	(73) 特許権者	301056281
(86) (22) 出願日	平成11年8月3日 (1999. 8. 3)		ビーエーエスエフ コーティングス アク
(65) 公表番号	特表2002-522573 (P2002-522573A)		チェンゲゼルシャフト
(43) 公表日	平成14年7月23日 (2002. 7. 23)		ドイツ、D-48165、ミュンスター
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/005625	(74) 代理人	100100354
(87) 国際公開番号	W02000/008067		弁理士 江藤 聡明
(87) 国際公開日	平成12年2月17日 (2000. 2. 17)	(72) 発明者	ブルーム, ライナー
審査請求日	平成18年7月28日 (2006. 7. 28)		ドイツ、D-67069、ルートヴィッヒ
(31) 優先権主張番号	198 35 849.0		スハーフェン、リュディガーシュトラッセ
(32) 優先日	平成10年8月7日 (1998. 8. 7)		、64
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	プリート, ロドリゲス, ヨルゲ
			ドイツ、D-48308、ゼンデン、シュ
			ロスフェルト、160アー
		審査官	藤原 浩子
			最終頁に続く

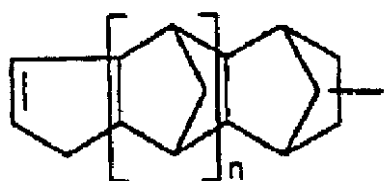
(54) 【発明の名称】 熱及び／又は高エネルギー放射線で硬化可能な官能化構造の粉体塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱及び／又は高エネルギー放射線により硬化可能な、オリゴマー又はポリマー基本構造を有する粉体塗料用結合剤であって、前記結合剤が、末端に及び／又は側方に、少なくとも1個のビニルエーテル基 a) 及び少なくとも1個の、このビニルエーテル基 a) と異なるが、この基 a) に対して反応性を有する基 b) を含み、かつオリゴマー又はポリマー分子当たり平均で少なくとも1個のビニルエーテル基 a) 及び1個の反応性基 b) を有し、そして反応性基 b) が式 I :

【化 1】



n= 0-10

I

で表される構造単位であることを特徴とする結合剤。

【請求項 2】

反応性基 b) がビニルエーテル基 a) と共重合可能である請求項 1 に記載の結合剤。

【請求項 3】

オリゴマー又はポリマー基本構造は、二重結合及びノ又は三重結合を有する C - C 結合から形成され、かつノ又はエステル、エーテル、ウレタン、アミド、イミド、イミダゾール、ケトン、スルフィド、スルホン、アセタール、尿素及びカルボネート結合から選択される結合を有する請求項 1 又は 2 に記載の結合剤。

【請求項 4】

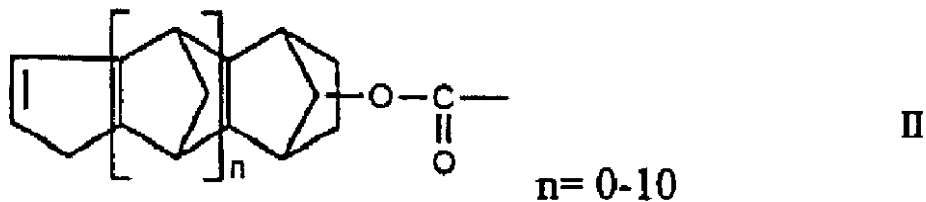
オリゴマー又はポリマー構造が、鎖状、分枝状又は環状である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の結合剤。

【請求項 5】

反応性基 b) の式 I で表される構造単位が、(オリゴ)ジヒドロジシクロペンタジエノールと単官能性又は多官能性カルボン酸との、式 I I :

10

【化 2】



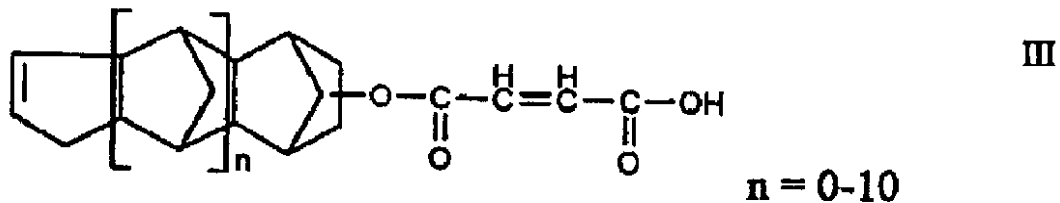
20

で表されるエステルの形で取り込まれている請求項 1 に記載の結合剤。

【請求項 6】

反応性基 b) の内の式 I 及び I I で表される構造単位が、マレイン酸又はフマル酸の、式 I I I :

【化 3】



30

で表される(オリゴ)ジヒドロジシクロペンタジエノールモノエステルの形で取り込まれ、そして前記基本構造との結合が、エステル基及びノ又はアミド基を経由して形成されている請求項 1 又は 5 に記載の結合剤。

【請求項 7】

熱及びノ又は高エネルギー放射線により硬化可能な、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の結合剤を含む粉体塗料。

40

【請求項 8】

請求項 7 に記載の粉体塗料であって、共重合的に取り込まれた光開始剤を含むことを特徴とする塗料。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の粉体塗料であって、熱又は高エネルギー放射線下でフリーラジカル及びノ又はカチオンを供給する化合物を含むことを特徴とする塗料。

【請求項 10】

請求項 7 から 9 のいずれかに記載の粉体塗料を、表面の被覆に使用する方法。

【請求項 11】

自動車の表面層としての、請求項 10 に記載の使用法。

50

【請求項 12】

コイルの被覆のための、請求項 10 に記載の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、熱及び／又は高エネルギー放射線により硬化可能な粉体塗料用結合剤、該結合剤を含む粉体塗料それ自体、及びこれを本発明に従い使用する方法に関する。

【0002】

液体仕様の UV 硬化性塗料、及び粉体塗料は、溶剤消費量を低減させるため、多くの分野で絶えず使用している。しかしながら、公知の UV 塗料による主な不都合は、フィルム
10
の表面での硬化で大気酸素の効果を阻害することである。この阻害を克服するために、アミン共開始剤 (amine coinitiator) により硬化を促進し、かつ極めて高いエネルギー密度を有するランプが必要とされる。このアミンにより、屢々、臭気公害が引き起こされる。

【0003】

UV 粉体塗料の場合、さらに、貯蔵時における粉末の良好な耐ブロッキング性及び溶融加工コーティングフィルムの良好な流展性からの矛盾する条件により、別の不都合が引き起こされる。良好な耐ブロッキング性のため、ガラス転位温度及び融点は可能な限り高くするが、良好な流展性のため、かつ感熱物質の使用を可能にするため、これらは可能な限り低くして、最適な表面平滑性が現れる前の硬化反応を防止し、かつ基質の損害を防止する。
20
同様に、表面平滑性を改善するために、この溶融物が低い粘稠性を有し、そして遅延期間後にのみ反応が開始し、進行する必要がある。この考えは、粉体塗料の硬化が、樹脂と硬化剤、例えばポリエポキシ樹脂とジカルボン酸硬化剤との知られた熱的活性化反応の 1 つに基づいている塗料を使用するため、実現が困難である。なぜなら、粘稠性増大反応が、溶融処理と同時に開始し、進行するからである。一方、放射線硬化性粉体塗料の場合、この溶融処理を架橋と区別することができなければならない。この条件を満たすために、種々の試みが従来技術に開示されている。

【0004】

US - A 4 1 2 9 4 8 8 及び US - A 4 1 6 3 8 1 0 では、エチレン性不飽和ポリマーの特定立体配置を有する UV 硬化性粉体塗料を開示している。ここで、結合剤はエポキシ - ポリエステルポリマーから構成されている。このポリマーにおいて、エポキシ付加体は、鎖状のポリマー鎖によりポリエステル付加体と離れて配置されるように、空間的に配置さ
30
れている。さらに、このポリマーは化学結合性光開始剤を含んでいる。

【0005】

EP - A 0 6 5 0 9 7 8、EP - A 0 6 5 0 9 7 9 及び EP - A 0 6 5 0 9 8 5 では、主成分が比較的高留分の、メタクリル酸構造単位を有するモノマーである共重合体を開示している。このモノマーを、UV 硬化性粉体塗料用の結合剤として使用でき、そしてこれには比較的狭い分子量分布という特徴がある。

【0006】

EP - A 0 4 1 0 2 4 2 では、UV 硬化性粉体塗料用の結合剤を開示しており、これは特定の (メタ) アクリロイル基を有し、架橋剤成分又は過酸化物無しに架橋し得るので、貯蔵時に安定であるポリウレタンから構成される。UV 照射による架橋では、光開始剤を添
40
加する必要がある。

【0007】

EP - A 0 6 3 6 6 6 9 では、さらに、粉体塗料用 UV 硬化性結合剤を開示している。この結合剤は、ジシクロペンタジエンを含んでも良い不飽和ポリマー、及びビニルエーテル基、ビニルエステル基又は (メタ) アクリル酸基を有する架橋剤から構成されている。
。

【0008】

WO - A 9 3 / 2 5 5 9 6 では、自動車の表面塗料として使用するための、多種多様な方法で二重結合と官能化されるポリアクリレートを開示している。

【0009】

10

20

30

40

50

DE - A 4 2 2 6 5 2 0では、不飽和ポリエステル状態である不飽和ポリマー、及び（メタ）アクリロイル基及び／又はビニルエーテル基を含有する化合物を含む液体組成物が開示されている。この組成物を、フリーラジカル開始剤及び放射線硬化の両方により架橋することができ、そして塗料用結合剤として使用する。UV照射による架橋の場合、光開始剤を添加する必要がある。

【0010】

従来技術に引用されたUV塗料を用いると、共開始剤（一般的には、アミン）を使用して、高い感光性を提供し、かつ公知の、表面の酸素阻害を克服する必要があるため、不都合が引き起こる。この光開始剤の除去生成物は、硬化処理された塗料中に残り、そして臭気公害を引き起こす。

10

【0011】

さらに、EP - A 0 3 2 2 8 0 8では、高エネルギー放射線により硬化可能な液体結合剤を明らかにしている従来技術を開示している。この液体結合剤は、エチレン性不飽和ポリエステルオリゴマーを含んでも良いエチレン性不飽和ポリエステル成分、及び非重合処理ビニルエーテル成分の混合物から構成される。この場合、ビニルエーテル成分は、ビニルエーテル成分の分子当たり、平均で少なくとも2個の、ポリエステル成分のエチレン性二重結合に対して反応性を有するビニルエーテル基を含むように選択される。

【0012】

従来技術により、本発明の目的は、熱及び／又は高エネルギー放射線により硬化可能であり、かつ使用される場合にはフィルム表面での酸素阻害を伴い粉体塗料用結合剤を提供して、悪臭アミン及び他の共開始剤の使用に先行可能となることにある。

20

【0013】

上記目的は、結合剤が、末端に及び／又は側方に、少なくとも1個のビニルエーテル基a)及び少なくとも1個の、このビニルエーテル基a)と異なるが、この基a)に対して共反応性を有する基b)を含み、かつオリゴマー又はポリマー分子当たり平均で少なくとも1個のビニルエーテル基a)及び1個の共反応性基b)を有することにより達成されるのが、本発明者等により見出された。

【0014】

驚くべきことに、前記結合剤を含む粉体（粉末）塗料は、高いUV反応性を示し、そして空気中で硬化される場合に表面での酸素阻害を示さない。これは、アミン及び他の共開始剤の使用に先行可能であるという利点を有する。

30

【0015】

B段階、即ち、部分的に硬化された状態（硬化を妨害し、かつ後で再びこれを開始することができる）への硬化も可能である。

【0016】

本発明の結合剤に関して、それ自体当該技術者等に公知の不都合、即ち慣用のポリマーを合成中（統計学的な反応条件で起こる）に、及び／又は重合体類似官能基化の場合に、例えばビニルエーテル基a)による1つの方法のみで官能化されるか、或いは全く官能化されないポリマー分子を形成することができるということについて言及すべきである。官能基化を殆んど伴わないか、又は全然起こらない上記ポリマー基本構造であっても、本発明のポリマーの特性に悪影響を与えるので、このような最小官能化又は完全非官能化ポリマー構造の最小留分が形成されるように製造処理するのが好ましい。このために好適な方法は、高分子分野の技術者等に知られている。これらは、未反応の場合には後で再び分離可能であるか、或いは必要により、仕上げ処理された塗料用結合剤中に過剰に滞留の物質を使用することを含む。それでも残る残渣留分が、請求項に記載の結合剤を使用した場合、本発明が良好の行われた際に悪影響を実質的に与えないことが見出された。

40

【0017】

熱及び／又は高エネルギー放射線により硬化可能な粉体塗料（表面の酸素阻害を伴わない）に本発明の結合剤を使用する場合に極めて高いUV反応性が観察されるのは、本発明の結合剤におけるポリマー基本構造の官能基化により、自己架橋を起こすのが可能になるが

50

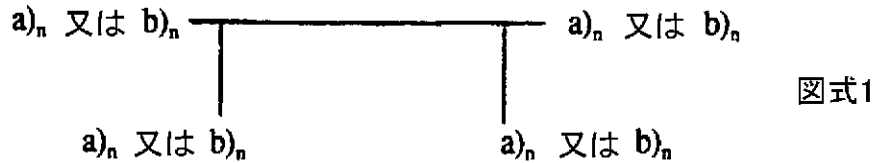
、従来技術の結合剤においては、組成物が相互に架橋される物質混合物であるということによるからである。

【 0 0 1 8 】

本発明の結合剤の図式的構造原理を、以下に示すことができる：

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



10

【 0 0 2 0 】

この構造原理に従い、官能基 a) 及び b) を、同一の及び / 又は異なる点でポリマー基本構造に結合させることができ、そしてこれらは、必要によりこの構造の末端にあっても良い。官能基 a) 及び b) は、同じ基に二度以上存在していても良い。従って、例えば 2 個のグリシジルメタクリレート、末端の NH_2 基で反応させても、或いは末端のエポキシ基でエタノールアミンジビニルエーテルの 1 分子を反応させても良い。さらに、2 個以上の OH 基を同じ側の側方又は末端に有するポリマー基本構造をビニル化しても良い。ここで、 n の値は、0 ~ 5 までであり、1 又は 2 が好ましい。

20

【 0 0 2 1 】

オリゴマー又はポリマー基本構造は、二重結合及び / 又は三重結合を有する C - C 結合から形成してよく、かつ / 或はエステル、エーテル、ウレタン、アミド、イミド、イミダゾール、ケトン、スルフィド、スルホン、アセタール、尿素及びカルボネート結合から選択される。

【 0 0 2 2 】

さらに、オリゴマー又はポリマー基本構造が、組成物中で鎖状、分枝状、環状又は樹枝状であっても良い。

【 0 0 2 3 】

本発明の結合剤を、官能性ポリマーと、官能基 a) 又は b) 及び少なくとも 1 個の、オリゴマー又はポリマー基本構造の官能基に対して反応性を有する別の基を有する化合物との重合体類似反応により得るのが好ましい。

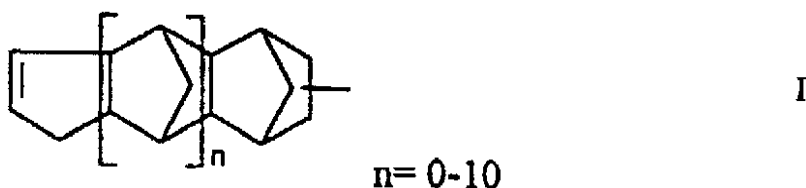
30

【 0 0 2 4 】

特に好適な共反応性、好ましくは共重合性官能基 b) は、マレエート、フマレート、(メタ)アクリレート、アリル、エポキシ、アルケニル、シクロアルケニル、ビニルアリール及びシンナメート基であるか、及び / 又は好ましくは式 I：

【 0 0 2 5 】

【 化 5 】



40

で表される構造単位である。

【 0 0 2 6 】

式 I で表される構造単位が官能基 b) として用いられる場合、粉体塗料は製造の間に、低い感熱性及び酸素雰囲気下でのなお良好な焼き付け治癒可能性；熱及び UV 光を組み合わせ使用して使用する短い硬化時間；貯蔵時の粉末の良好な耐ブロッキング性；並びに得られる被

50

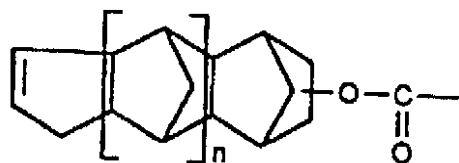
膜の極めて良好な表面平滑性のため、注目に値する。

【 0 0 2 7 】

好ましい態様の 1 つにおいて、共反応性基 b) の内の式 I で表される構造単位が、式 I I :

【 0 0 2 8 】

【 化 6 】



$n = 0-10$

II

10

で表される、(オリゴ)ジヒドロシクロペンタジエノールと単官能性又は多官能性カルボン酸とのエステル状態で取り込まれていても良い。

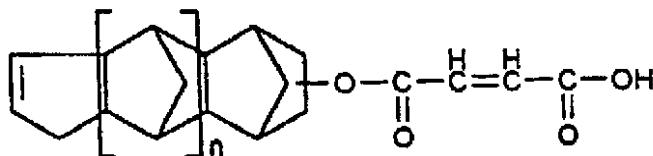
【 0 0 2 9 】

本発明の重要なポリマー分類は、エポキシ樹脂類である。好適な構造は、エポキシ基との反応性を有する化合物と反応させることにより、例えばビスフェノール A エポキシ化合物又はビスフェノール A エポキシ樹脂型で表される、複合エポキシ官能性ポリマー、オリゴマー又はモノマー化合物である。このエポキシ基を、ビニルエーテル基 a) 及びこれと共反応性を有し、かつ 1 個以上の、エポキシドと反応し得る別の基を含む基 b) を有する化合物で官能化することができる。本発明によるこの種類の化合物例としては、慣用の市販されているエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸及び/又は以下の式 I I I :

20

【 0 0 3 0 】

【 化 7 】



$n = 0-10$

III

30

で表される化合物及びアミノビニル化合物(例えば、アミノブチルビニルエーテル又はジエタノールアミンジビニルエーテル)との部分反応生成物か、或いはポリアクリレートと前記化合物を含む共重合されたグリシジル(メタ)アクリレートとの反応生成物か、或いは得られたポリウレタン樹脂と前記化合物とのヒドロキシ官能性エポキシ化合物(例えば、グリジドール(2, 3-エポキシ-1-プロパノール))をさらに使用する反応生成物である。

【 0 0 3 1 】

ポリウレタン樹脂は、本発明によるポリマーの別の重要な分類を構成し、そして多官能性イソシアネート化合物とアクリレート及びビニル化合物、ヒドロキシアクリレート又はアミノアクリレート、及びヒドロキシビニレート又はアミノビニレートとを、例えばヒドロキシ化合物等のイソシアネート反応性化合物をさらに使用する又は使用することなく反応させることにより得られる。

40

【 0 0 3 2 】

使用し得るイソシアネート化合物は、通常市販され、かつ慣用の化合物、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、4, 4'-メチレンジ(フェニルイソシアネート)(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、さらにC₂~C₁₂アルキレンジイソシアネート、さらにC₂~C₁₂シクロアルキレンジイソシアネート、ナフタレン、ジイソシアネート、さらにアルカアールジ

50

イソシアネート (alkaryl diisocyanate)、例えばフェニレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、そして前記化合物の各種位置異性体である。イソシアネート官能性の高いイソシアネートの誘導体、ビウレット化及びイソシアヌレート化の生成物、例えばウレトジオン基を経由するオリゴマー化又は三量化イソシアネート、並びにアミン又は水で二量化又はオリゴマー化することにより前述の簡易なイソシアネートから得られる高級イソシアネートである。

【 0 0 3 3 】

ジイソシアヌレート基を含むポリイソシアネートは、特に重要である。ここで、特に、上述のジイソシアネートの三量化生成物が特記に値する。

【 0 0 3 4 】

本発明の結合剤を製造するために、イソシアネート、又はその混合物は、このイソシアネートに対して反応性を有し、かつイソシアネート反応性基の他に、基 a) 及び b) を含んでいる化合物と反応性を有する。基 a) 又は b) を含まないイソシアネート反応性化合物をさらに使用することも可能である。イソシアネートと反応させるべき化合物は、イソシアネートに対して単独に、又は複合的に反応性を有し、かつ直鎖、枝分かれ、芳香族、脂環式、アリール芳香族又はヘテロ環式か、及び / 又は所望の態様で置換されていても良い。例としては、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキルビニルエーテル、例えばヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシブチルモノビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ヘキサンジオールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル及びポリアルキレングリコールモノビニルエーテル、そしてさらにジエタノールアミンジビニルエーテル、アミノプロピルビニルエーテル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート及びさらにポリアルキレングリコールモノアクリレート、アリールアルコール、ジヒドロジシクロペンタジエノール、ジシクロペンタジエノール (DCPD) とグリコールとの、式 V に対するようなヒドロキシル含有付加体、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオール異性体、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、不飽和ヒドロキシ化合物、例えばアリールアルコール、部分エーテル化多官能性ヒドロキシ化合物、例えばトリメチロールエタンモノアリルエーテル、トリメチロールエタンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、アルキレンジオール、例えば 2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、そしてアルコキシル化アルキレンジオール、好ましくはエトキシル化及びプロポキシル化 2 - ブテン - 1, 4 - ジオール (2 - ブテン - 1, 4 - ジオール 1 モル当たり 1 ~ 10 個のアルキレンオキシド単位のアルコキシル化度を有する) が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

特定の所望の出発化合物の選択及び組み合わせは、これらから製造されるべき結合剤の所望の特性によって異なる。必要とされる分子量及び、必要により粘性は、単官能性化合物をさらに使用することにより確立され得る。前述の測定法、及び溶剤をさらに使用する又は使用しない適当な重合技術の選択、及び触媒による重合の制御は、当該技術者等の高度な知識に基づいて可能である。

【 0 0 3 6 】

本発明の目的のために、用語「ポリウレタン」は、主鎖がウレタン結合を経由して結合されている化合物だけでなく、エステル又はエーテル連鎖、即ちポリエステルウレタン及びポリエーテルウレタンを有する化合物を包含する意図である。

【 0 0 3 7 】

本発明に従い、基 a) 及び b) で官能化される飽和及び不飽和ポリエステル樹脂は、本発明の結合剤のための、別の重要なポリマー分類を構成する。ポリエステル樹脂の合成に好適なのは、慣用で、公知の 2 個を超えるカルボキシル基を有するカルボン酸及び / 又はそ

10

20

30

40

50

の無水物及び／又はそのエステル、そして２個を超えるＯＨ基を有するヒドロキシ化合物である。例えば、さらに単官能性化合物を使用して、重縮合物の分子量を良好に調節することもできる。

【００３８】

好適なカルボン酸成分例としては、 α,ω -エチレン性不飽和カルボン酸、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、飽和脂肪族カルボン酸及びその無水物、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、天然の脂肪酸及び重合処理された天然脂肪酸、例えば亜麻仁油脂肪酸、二量体の亜麻仁油脂肪酸及びポリマーの亜麻仁油脂肪酸、ひまし油、ひまし油脂肪酸、飽和脂環式カルボン酸及びその無水物、例えばテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ノルボルネンジカルボン酸、芳香族カルボン酸及びその無水物、例えば異性体の状態のフタル酸、さらにトリ-及びテトラカルボン酸及びその無水物、例えばトリメリト酸、ピロメリト酸、アリルアルコールで部分的にエステル化されたポリカルボン酸、例えばモノアリルトリメリテート及びジアリルピロメリテートである；特に重要なのは、ベンゾフェノンカルボン酸に結合されている。なぜなら、このカルボン酸經由して、ＵＶ光により励起され得る構造を共重合的に取り込むことが可能となるためである。

【００３９】

好適なヒドロキシ成分の例としては、アルコキシ化又は非アルコキシ化の、少なくとも２価の、脂肪族及び／又は脂環式アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオール異性体、ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、グリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールＡ、水素化ビスフェノールＡ、ＯＨ-多官能性ポリマー、例えばヒドロキシル変性ポリブタジエン又はヒドロキシル含有ポリウレタンプレポリマー、グリセロール、飽和及び不飽和脂肪酸のモノ-及びジグリセリド、特に亜麻仁油又はヒマワリ油のモノグリセリドである。不飽和アルコール、例えば、アリルアルコールで（部分的に）エステル化された多官能性ヒドロキシ化合物（例えば、トリメチロールエタンモノアリルエーテル、トリメチロールエタンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、２-ブテン-１，４-ジオール及びアルコキシ化２-ブテン-１，４-ジオール）も好適である。

【００４０】

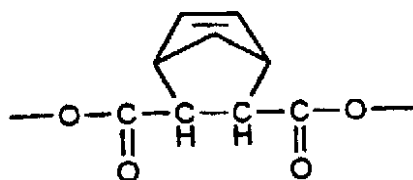
単官能性物質を使用して、分子量を調節する場合、これは単官能性アルコール、例えばエタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、デカノール、イソデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、又はアリルアルコールを表すのが好ましい。本発明に関して、用語「ポリエステル」は、エステル基の他に、アミド及び／又はイミド基（アミノ化合物をさらに使用することにより得られる）に特徴をなす重縮合物を包含する。このように変性されたポリエステルは、例えばＤＥ-Ａ１５７００２７３及びＤＥ-Ａ１７２００３２３２より公知である。このポリエステルアミド又はポリエステルイミドは、多くの場合、例えば熱安定性、耐化学性、硬度及び耐引掻性に関して、特定の条件を、純粋なポリエステルよりも良好に満たす。

【００４１】

使用される不飽和ポリエステルの二重結合が、ＤＣＰＤとの付加反応に付されても良く、これにより、式ⅠⅤ：

【００４２】

【化８】



IV

で表されるエンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造を取り込むのが可能となる。

【 0 0 4 3 】

このエンドメチレンテトラヒドロフタル酸構造は、ポリエステルの鎖内二重結合及び／又は末端二重結合に、例えば式 I I I で表される物質を経由して取り込むようにして存在することができる。

10

【 0 0 4 4 】

本発明の基 a) 及び b) を、共縮合及び／又は官能基によりポリエステルでの重合体類似反応により取り込むのが可能となる。共縮合物の例としては、トリメチロールプロパンジアリル及びモノアリルエーテル、そして 2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール、アルコキシ化 2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール及びアリルアルコールを組み合わせ使用したものである。

【 0 0 4 5 】

官能基によりポリエステルでの重合体類似反応の例としては、不完全に縮合された、直鎖及び／又は分枝の、遊離のカルボキシル基及び遊離の O H 基を有するプレポリマーポリエステル樹脂への付加反応である。この樹脂を、カルボキシル基にて不飽和グリシジル化合物及びビニルエーテルと反応させることができる。まず第一に、遊離のカルボキシル基を不飽和グリシジル化合物と反応させて、ビニルエーテルの酸接触重合を防止するのが好ましい。適当な不飽和グリシジル化合物の例としては、グリシジル (メタ) アクリレート、グリシジルウンデセノエート、多官能性エポキシ樹脂及び／又はアリルグリシジルエーテルの (メタ) アクリル化生成物 (この場合、グリシジル (メタ) アクリレートを添加するのが好ましい) である。この反応後、ヒドロキシル基をジイソシアネート及びヒドロキシビニルエーテルと反応させる。

20

【 0 0 4 6 】

しかしながら、最初に、異なる反応性のイソシアネート基を有するジイソシアネート (例えば、イソホロンジイソシアネート) を半当量のヒドロキシビニルエーテルと反応させ、次いでこの反応生成物をプレポリマーのポリエステルと反応させるのが好ましい。上記反応の場合、ヒドロキシル官能性アクリレートを、ヒドロキシビニルエーテルの他に、使用してもよい。後に述べた態様において、純粋なヒドロキシル官能性プレポリマーポリエステルを、ヒドロキシビニルエーテル及びヒドロキシル官能性化合物 (基 b) を有する)、例えばヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート又はアリルアルコールと反応させても良い。このようにして式 I で表される基を導入するのは、市販のジヒドロジシクロペンタジエノールを同時に使用することにより同様に可能となる。しかしながら、式 I で表される基を、マレイン酸とジヒドロジシクロペンタジエノールとの、式 I I I で表されるモノエ

30

40

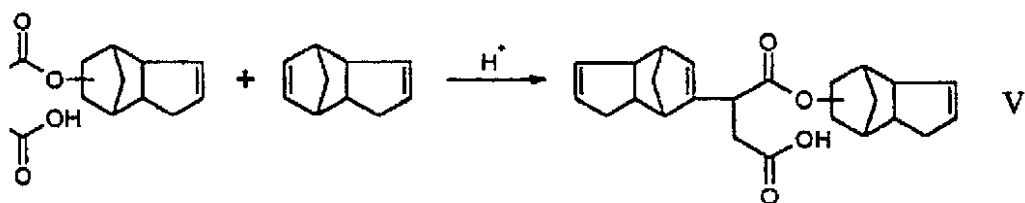
【 0 0 4 7 】

さらに、例えば U S - A 5 2 5 2 6 8 2 により、D C P D 及び M A A の反応において、スキーム V :

【 0 0 4 8 】

50

【化 9】



に従い副反応が殆んど起こらないことが知られている。このような副生成物も同様に式 I で表される基本構造を導入するために機能する。

10

【0049】

式 I で表される基を導入するためのヒドロキシル官能性化合物は、ジヒドロジシクロペンタジエニルアルコール及び、好ましくは D C P D とグリコールとの付加体であり、この付加体は、スキーム V I :

【0050】

【化 10】



20

に従い酸触媒により安価に入手可能である。

【0051】

ポリアクリレート樹脂；本発明に従い、基 a) 及び b) で官能化されるこの樹脂は、本発明のポリマーの他の重要な分類を構成し、そしてアクリル酸エステルを単独で、又は別の共重合性化合物と組み合わせて共重合することにより得られる。

【0052】

ポリアクリレートを製造するための好ましい方法は、大気圧又は過圧下で、攪拌器付反応器において溶剤無しのフリーラジカルバルク重合 (solvent-free, free-radical bulk polymerization) か、或いは得られるポリマーの融点より高い温度、好ましくは 140 を超える温度で連続通気型の反応器での製造が特に好ましい。

30

【0053】

この方法により、低分子量で、かつ分子量分布の狭いポリアクリレートが得られる。この分布は、粉体塗料の場合、狭い融解領域及び低い溶融粘性が得られるため極めて望ましい。さらに、バルク重合では補助溶剤を除去する必要がなく、そして顔料及び被覆助剤を直接この溶融体に導入することができる。或いは、本発明のポリアクリレート樹脂は、溶剤中で製造され得る。

【0054】

40

ポリアクリレート樹脂の合成に好適な成分の例としては、脂肪族、脂環式、アリール脂肪族及び芳香族アルコール (炭素原子数が 1 ~ 40 個である) を有するアクリル酸及びメタクリル酸のエステル；例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、tert - ブチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ)

50

アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート及び3-フェニルアクリル酸のエステル並びにこれの各種異性体、例えばメチルシンナメート、エチルシンナメート、ブチルシンナメート、ベンジルシンナメート、シクロヘキシルシンナメート、イソアミルシンナメート、テトラヒドロフルフリルシンナメート、フルフリルシンナメート、そしてさらにメタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、3-フェニルアクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えばエチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、ブチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、グリコールエーテル（メタ）アクリレート、例えばメトキシエチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、エチルオキシエチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、ブチルオキシエチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、フェニルオキシエチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、そしてアミノ（メタ）アクリレート、例えば2-アミノエチル（メタ）アクリレートである。

10

【0055】

他の好適な成分は、フリーラジカル性共重合可能なモノマー、例えばスチレン、1-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2-クロロスチレン、2~20個の炭素原子を有する脂肪酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、2~20個の炭素原子を有するアルカノールのビニルエーテル、例えばビニルイソブチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアルキルケトン、ジエン、例えばブタジエン及びイソプレン、そしてさらにマレイン酸とクロトン酸のエステルである。他の好適なモノマーは、環式ビニル化合物、例えばビニルピリジン、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、5-ビニルピロリドン及びN-ビニルピロリドンである。アリール部分が不飽和のモノマー、例えばアリールアルコール、アリールアルキルエステル、モノアリールフタレート及びアリールフタレートを使用することも可能である。アクロレイン、メタクロレイン、及び重合性イソシアネートも適当である。

20

【0056】

ビニルエーテル基a)及び共反応性基b)を、ポリアクリレートの製造の間に共重合するか、或いは好ましくは続く重合体類似反応により取り込むことができる。ビニルエーテルとさらに反応する、容易に重合可能な化合物の例としては、共重合性エポキシ化合物、例えばグリシジル（メタ）アクリレート又はジヒドロジシクロペンタジエノール（メタ）アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルエタクリレートジヒドロジシクロペンタジエニルシンナメートである。共重合性グリシジル（メタ）アクリレートのエポキシ基は、カチオン性のメカニズムにより、直接ビニルエーテルと共重合可能であるが、ポリマーの重合体類似官能化反応の固定基(anchor group)でもある。この反応は、例えば、（メタ）アクリル酸との反応によりアクリル酸の二重結合を導入するか、及び/又はアミノビニルエーテル化合物、例えばジエタノールアミンジビニルエーテルと反応させることによりビニルエーテル基を導入するために、行われる。

30

【0057】

共重合されたジヒドロジシクロペンタジエニル化合物のジヒドロジシクロペンタジエニル基を、架橋するか、或いはUV照射の開始剤及び/又はフリーラジカル供与体化合物を使用して熱によりビニルエーテル基と直接共重合させることができる。

40

【0058】

原則として、本発明はポリマーの上述の分類を限定するものではない。異なるポリマー分類の混合物を使用するのが有効である。この場合、比較的軟質で、かつ弾性のポリウレタン樹脂又はポリアクリレート樹脂（それ自体、耐ブロッキング性粉末を形成しない）と良好な耐ブロッキング性を有する硬質のポリエステル樹脂との混合物が特に好ましい。

【0059】

参照される種々の官能基化法は、均一なポリマー前駆体又は異なるポリマー前駆体混合物で任意に組み合わせて行われ得る。これにより、粉体塗料の特性を多種多様な条件に適合可能となるモジュール型システムの1種を提供する。

50

【 0 0 6 0 】

本発明の結合剤を、ビニルエーテル基 a) 及び / 又はこれと共反応性の基 b) と反応性を有する、好ましくは他の固体の化合物と混合することができる。この化合物の例としては、不飽和の、好ましくは部分的に結晶性のポリエステル、モノマー及び / 又はポリマーのアクリレート、ビニルエステル、ビニルエーテル、アリルエステル及びアリルエーテル、例えばポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリウレタンアクリレート及びポリウレタンビニルエーテルである。さらに上記混合物において、表面での分解性酸素阻害が有効に抑制される。

【 0 0 6 1 】

本発明は、本発明の結合剤を含み、かつ熱及び / 又は高エネルギー放射線、好ましくは UV 光により硬化され得る粉体塗料を提供する。ここで、粉体塗料を、驚くべき高い反応性で架橋させることができ、かつ共開始剤を使用しなくても、表面での酸素阻害を示さない。さらに、粉体塗料は、焼き付けにより熱フリーラジカル供与体化合物で硬化され得る。

【 0 0 6 2 】

本発明の粉体塗料を、ノリッシュ I 型又は II 型の慣用光開始剤或いはフリーラジカルを熱的に形成する触媒、例えば過酸化物、アゾ開始剤及び例えばピナコール型等の C - C 不安定物質で硬化する。さらに、マレイン酸及び / 又はフマル酸基の特徴を組み合わせることにより、多くの場合、慣用の被膜厚で焼き付けすることにより空气中で硬化可能となる。

【 0 0 6 3 】

特に好ましい光開始剤は、共重合性結合のものである。使用され得る共重合性光開始剤の例としては、ベンゾフェノンの共重合性誘導体並びに EP - A 4 8 6 8 9 7、DE - A 3 8 2 0 4 6 3、DE - A 4 0 0 7 3 1 8 により公知であり、かつ特に芳香族若しくは部分芳香族ケトンから誘導され、そしてチオオキセトン構造を有する化合物を包含する化合物である。共重合性の光開始剤を、例えばヒドロキシベンゾフェノンを共重合されたエポキシ化合物の、例えばグリシジル (メタ) アクリレート等への付加反応により取り込むことができる。例えば、特に共重合性結合のベンゾフェノン基を有するポリマーを、UV により高い過敏性で架橋できる。この反応性を、式 I で表される構造体が同時に官能基 b) として存在する場合には、さらに増大させる。

【 0 0 6 4 】

本発明の粉体塗料は、熱又は高エネルギー放射線により、フリーラジカル及び / 又はカチオンを提供する化合物を包含することができる。従って、硬化は純粋な熱手段、例えば空气中での焼き付けにより、及び / 又は高エネルギー放射線により、開始剤、例えば過酸化物、アゾ開始剤又は C - C 不安定化合物を用いて起こすことができる。

【 0 0 6 5 】

本発明は、表面被覆用の粉体塗料の使用法を同様に提供する。この表面は、一般的に、平ら又は平らでなく、繊維状又は粒子状の、所望の材料、例えば金属、木材、プラスチック、ガラス、セラミック、等の基質である。組み合わせられるべきポリマー構造及び各粉体塗料の結合剤用の共反応性基 b) の選択は、仕上げ処理された被膜が所定の条件を満たすように、使用目的の条件に従って行う。塗料の基本特性を確立するための、ポリマー構造及び構成モノマーの共反応性基 b) の選択を統制する基本原則は、高分子分野の化学者及び当該技術者等に公知である。

【 0 0 6 6 】

仕上げ処理被膜に要求される条件は、極めて特別であっても良い。自動車のメタリック仕上げの透明な表面層のために、例えば最大限の耐黄変性及び耐候安定性、耐引掻性及び光沢保留性が、高水準の硬度と共に要求される。

【 0 0 6 7 】

コイル塗料、即ち塗料で金属ストリップを被覆し、次いで巻き付け、そして後で形を崩して加工する場合、重要なパラメータは、極めて高い弾性及び接着性である。モノマーの価格は、特定の利用に対して、塗料の高い品質が特に必要とされないが、低価格が重要な条

10

20

30

40

50

件の場合には、選別の判断基準としても良い。

【0068】

例えば、硬度、ガラス転位温度及びポリマーの軟化点を、「硬質」モノマー、例えばスチレン又は $C_1 \sim C_3$ アルコールの(メタ)アクリレートの割合を高くすることにより増大させることが可能となるが、「軟質」モノマーとして、例えばブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート又はトリデシルアクリレートにより、これらの特性を弱められるが、同時に弾性を改善する。さらに、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリルアミドの割合を小さくすると、接着性が改善する。

【0069】

分子量、分子量分布、調節剤を用いる重合の制御、温度条件 (temperature sensing) 及び触媒の選択による影響は、基本的に知られている。

10

【0070】

二重結合の他に、さらに官能基を有するモノマーを、熱活性化性架橋反応に使用することもできる。しかしながら、一般に、これらを少量で使用し、例えば接着性、静電荷充電力 (electrostatic chargeability)、塗料の流れ挙動及び表面平滑性を改善する。さらに、取り込まれた安定剤として、3-フェニルアクリル酸の誘導体により、被膜の耐候安定性が増大させる。

【0071】

塗料配合剤は、さらに慣用の塗料助剤、例えば均展助剤、液化助剤、他の湿潤剤及び分散剤、着色剤、並びにフィラーを含んでも良い。粉末スラリーとして知られている、塗料の水性分散液を、液体で粉体塗料に塗布し始めるために使用することもできる。

20

【0072】

以下の実施例により本発明をさらに詳述する：

【0073】

【実施例】

[前駆体1] (図式Vによるモノカルボン酸の製造)

710.81 g の純度93%のジシクロペンタジエン (5.0モル) 及び

490.30 g の無水マレイン酸 (5.0モル)

を、加熱器及び還流冷却器を備える攪拌フラスコに計量、導入した。

【0074】

この混合物を穏やかな窒素流下に125 に加熱した。その後、95.00 g の水 (5.0モル + 5 g) を1時間に亘り滴下漏斗より加えた。この混合物を125 で1時間反応させ、この間に図式Vに従いモノカルボン酸を形成した。物質は最初液体であったが、徐々に結晶となった。

30

【0075】

[前駆体2] (イソホロンジイソシアネート/ビニルエーテル付加体の製造)

222 g のイソホロンジイソシアネート (IPDI) (1.0モル) 及び

0.34 g のジブチルスズジラウレート (dibutyltin dilaurate) (触媒)

を、加熱器及び還流冷却器を備える攪拌フラスコに計量、導入した。

【0076】

この最初の充填物を60 に加熱し、そして給送流として、

116 g の1, 4-ブタンジオールモノビニルエーテル (1.0モル)

を、1時間に亘り取り込んだ。発熱反応が起こり、その際、温度を逆冷却 (countercooling) により60 に保持した。給送流を止めた後、攪拌を60 で1時間続けた。これにより、12.9%のNCO含有量を有するビスコース樹脂が得られた。

40

【0077】

[前駆体3] (イソホロンイソシアネート/アクリレート付加体の製造)

222 g のイソホロンジイソシアネート (IPDI) (1.0モル)、

0.34 g のジブチルスズジラウレート (触媒)、

0.33 g のtert-ブチルクレゾール (重合開始剤)、

50

0.33 g のヒドロキノンモノメチルエーテル（重合開始剤）及び
 0.33 g のフェノチアジン（重合開始剤）
 を、加熱器及び還流冷却器を備える攪拌フラスコに計量、導入した。

【0078】

この最初の充填物を 60 に加熱し、そして給送流として、
 116 g の 1, 4 - ブタンジオールモノビニルエーテル（HEA）（1.0 モル）
 を、1 時間に亘り取り込んだ。発熱反応が起こり、その際、温度を逆冷却により 60 に
 保持した。給送流を止めた後、攪拌を 60 で 1 時間続けた。これにより、13.2 %
 の NCO 含有量を有するビスコース樹脂が得られた。

【0079】

10

[実施例 1]

ビニルエーテル基、アクリレート基及び式 I の構造 b) を含む不飽和ポリエステル：

240.00 g のジシクロヘキサノールプロパン（1 モル）、

236.0 g の 1, 6 - ヘキサンジオール（2 モル）、

194.00 g のジメチルテレフタレート（1 モル）及び

0.67 g の酢酸スズ

を、アンカー攪拌器及びジャケット型加熱 / 冷却器並びに頂上付属型蒸留装置（top-moun
 ted distillation attachment）を備える実験用攪拌容器に計量、導入した。

【0080】

この最初の充填物を、穏やかな窒素流下に 120 に急熱し、その後、温度を 3 時間に亘
 り徐々に 190 に上げ、この間に、形成した縮合物を蒸留により除去した。

20

【0081】

フラスコの内容物を 90 に冷却し、そして

516.80 g の前駆体 1（2.0 モル）、

116.00 g のフマル酸（1.0 モル）、

120.00 g のジシクロヘキサノールプロパン（0.5 モル）、

4.00 g のジブチルスズジラウレート及び

0.50 g のヒドロキノン

を添加した。

【0082】

30

この反応混合物を穏やかな窒素流下に 130 に急熱し、その後、温度を 6 時間に亘り 1
 90 にゆっくり上げ、この間に、縮合により生成した水を蒸留により除去した。得られ
 た樹脂は、4 の酸価及び 11 の OH 価を有していた。樹脂の温度を 85 の下げ、その後

、
 160 g の前駆体 2 及び

160 g の前駆体 3

をビスコースであるが、なお攪拌可能な溶融物に迅速に添加した。この添加の間に、粘稠
 性が大幅に低減し、そして僅かに発熱反応が観察された（温度を 30 分間に亘り約 90
 に上げた）。その後、反応を約 85 で 2 時間続け、この間に、粘稠性が大幅に増大し、
 そして遊離イソシアネートがもはや検出されなくなった。

40

【0083】

45 g のベンジルジメチルケタール（光開始剤）、

8 g のベンゾイン（液化助剤）及び

10 g のモダフロー粉末 III（Modaflow Powder III）（市販の均展助剤、モンサント
 （Monsanto）社製）

を、10 分間に亘り上記溶融物で攪拌し、そして樹脂溶融物を、穏やかな窒素圧で反応器
 の底部バルブからアルミニウム箔に取り出した。冷却時に、この溶融物が、硬質の、粉碎
 可能な樹脂に固体化した。

【0084】

[実施例 2]

50

ビニルエーテル基及び式 I で表される構造 b) を有するポリエステル :

実施例 1 の手順を繰り返したが、反応は前駆体 2 及び 3 の混合物でなく、320 g の前駆体 2 を用いて行った。

【0085】

[実施例 3]

ビニルエーテル基及びアクリレート基を有する不飽和ポリエステル :

240 . 00 g のジシクロヘキサノールプロパン (1 モル) 、

236 . 0 g の 1 , 6 - ヘキサンジオール (2 モル) 、

194 . 00 g のジメチルテレフタレート (1 モル) 及び

0 . 67 g の酢酸スズ

10

を、アンカー攪拌器及びジャケット型加熱 / 冷却器並びに頂上付属型蒸留装置を備える実験用攪拌容器に計量、導入した。

【0086】

この最初の充填物を、穏やかな窒素流下に120 に急熱し、その後、温度を3時間に亘り徐々に190 に上げ、この間に、縮合により生成した水を蒸留により除去した。

【0087】

フラスコの内容物を90 に冷却し、そして

146 . 00 g のアジピン酸 (2 モル) 、

116 . 00 g のフマル酸 (1 モル) 、

120 . 00 g のジシクロヘキサノールプロパン (0 . 5 モル) 、

20

119 . 00 g の 1 , 6 - ヘキサンジオール (1 . 0 モル) 、

4 . 00 g のジブチルスズジラウレート (DBTL) 及び

0 . 50 g のヒドロキノ

を添加した。

【0088】

この混合物を穏やかな窒素流下に130 に急熱し、その後、温度を6時間に亘り190 にゆっくり上げ、この間に、縮合により生成した水を蒸留により除去した。得られた樹脂は、6の酸価及び59のOH価を有していた。樹脂の温度を85 の下げ、その後、

160 g の前駆体 2 及び

160 g の前駆体 3

30

をビスコースであるが、なお攪拌可能な溶融物に迅速に添加した。この添加の間に、粘稠性が大幅に低減し、そして僅かな発熱反応が観察された (温度を30分間に亘り約90 に上げた) 。その後、反応を約85 で2時間続け、この間に、粘稠性が大幅に増大し、そして遊離イソシアネートがもはや検出されなくなった。

【0089】

45 g のベンジルジメチルケタール (光開始剤) 、

8 g のベンゾイン (液化助剤) 及び

10 g のモダフロー粉末 III (市販の均展助剤、モンサント社製)

を、10分間に亘り上記溶融物に導入して、攪拌し、そして樹脂溶融物を、穏やかな窒素圧で反応器の底部バルブからアルミニウム箔に取り出した。冷却時に、この溶融物が、硬質の、粉碎可能な樹脂に固体化した。

40

【0090】

[実施例 4]

ビニルエーテル基及びアクリレート基を有するポリエステル :

240 . 00 g のジシクロヘキサノールプロパン (1 モル) 、

236 . 0 g の 1 , 6 - ヘキサンジオール (2 モル) 、

194 . 00 g のジメチルテレフタレート (1 モル) 及び

0 . 67 g の酢酸スズ

を、アンカー攪拌器及びジャケット型加熱 / 冷却器並びに頂上付属型蒸留装置を備える実験用攪拌容器に計量、導入した。

50

【 0 0 9 1 】

この最初の充填物を、穏やかな窒素流下に 1 2 0 に急熱し、その後、温度を 3 時間に亘り徐々に 1 9 0 に上げ、この間に、縮合により生成した水を蒸留により除去した。

【 0 0 9 2 】

フラスコの内容物を 9 0 に冷却し、そして

2 1 9 . 0 0 g のアジピン酸 (3 . 0 モル)、

1 2 0 . 0 0 g のジシクロヘキサノールプロパン (0 . 5 モル)、

1 1 9 . 0 0 g の 1 , 6 - ヘキサンジオール (1 . 0 モル)、

4 . 0 0 g のジブチルスズジラウレート (D B T L) 及び

0 . 5 0 g のヒドロキノン

を添加した。

【 0 0 9 3 】

この混合物を穏やかな窒素流下に 1 3 0 に急熱し、その後、温度を 6 時間に亘り 1 9 0 にゆっくり上げ、この間に、縮合により生成した水を蒸留により除去した。得られた樹脂は、6 の酸価及び 5 6 の O H 価を有していた。樹脂の温度を 8 5 の下げ、その後、

7 0 g の前駆体 2 及び

7 0 g の前駆体 3

をビスコースであるが、なお攪拌可能な溶融物に迅速に添加した。この添加の間に、粘稠性が大幅に低減し、そして僅かの発熱の反応が観察された (温度を 3 0 分間に亘り約 9 0 に上げた)。その後、反応を約 8 5 で 2 時間続け、この間に、粘稠性が大幅に増大し、そして遊離イソシアネートがもはや検出されなくなった。

【 0 0 9 4 】

4 5 g のベンジルジメチルケタール (光開始剤)、

8 g のベンゾイン (液化助剤) 及び

1 0 g のモダフロー粉末 I I I (市販の均展助剤、モンサント社製)

を、1 0 分間に亘り上記溶融物に導入して、攪拌し、そして樹脂溶融物を、穏やかな窒素圧で反応器の底部バルブからアルミニウム箔に取り出した。この溶融物の粘稠性は、実施例 1 及び 2 の場合より遙かに低いものであった。冷却時に、この溶融物が、硬質の、粉碎可能な樹脂に固体化した。

【 0 0 9 5 】

[実施例 5]

ビニルエーテル基及びアクリレート基を有するポリエポキシ樹脂 :

1 1 4 6 g のエピコート 8 2 8 (Epikote 828) (シェル社製、ビスフェノール A ビスグリシジル樹脂)、

2 1 6 g のアクリル酸、

1 5 g のトリフェニルホスフィン及び

1 . 5 g のヒドロキノンモノメチルエーテル

を、アンカー攪拌器及びジャケット型加熱 / 冷却器並びに還流冷却器を備える実験用攪拌容器に計量、導入し、そしてこの最初の充填物を窒素下に 7 0 に加熱した。僅かな発熱反応により、9 0 に暖め、そして 6 0 分後、沈殿した。攪拌を 8 0 で 1 2 0 分間続け、その後、酸価が 1 未満に低減した。

【 0 0 9 6 】

4 7 5 g のジエタノールアミンビニルエーテル

を、発熱反応において 8 0 で 1 時間に亘りこの樹脂に滴下した。攪拌を 8 0 ~ 8 5 で 3 0 分間続けた。ビスコース樹脂溶融物が得られ、これに

4 0 g のベンジルジメチルケタール (光開始剤) 及び

6 g のベンゾイン (液化助剤)

を加え、そして 1 0 分間攪拌することにより取り込んだ。その後、樹脂溶融物を、僅かな窒素圧下で反応器の底部バルブからアルミニウム箔に取り出した。冷却時に、この溶融物が、硬質の、粉碎可能な樹脂に固体化した。

【 0 0 9 7 】

〔 実施例の試験 〕

実施例 1、2 及び 3 の樹脂サンプルを実験用ミルにて摩砕して、微粉末とした。手動の篩により、この粉末を洗浄処理されたスチールパネルに、厚さ約 30 ~ 50 μm のコーティングフィルムが得られる量で撒き散らした。次いで、このスチールパネルを 140 の表面温度のホットプレートに 10 分間、載せた。この時点で、撒き散らされた粉末層が溶融して、透明な樹脂フィルムを形成した。樹脂の表面から 30 cm の距離でホットプレート上に、最大放出約 365 nm 及び 24 mJ / cm^2 のエネルギー出力（露光面に対して）を有する UV 水銀灯を取り付けた。粉体塗料を溶融させると共に、ランプのスイッチを入れ、スライドを用いて覆った。粉体塗料を溶融させた後、このスライドを 20 秒間開放し、その後再び閉じた。試験パネルをこのホットプレートから取り除き、そして冷却した。これにより、硬質の、無色から淡黄色がかったコーティングフィルムが得られた。このフィルムは、アセトンに湿らせた綿パッドで 10 分間擦ると作用を受けなくなった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 8 3 0 2 5 (J P , A)
米国特許第 0 5 2 5 2 6 8 2 (U S , A)
特表 2 0 0 2 - 5 2 2 5 8 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D 1/00-201/10

C08F 8/00- 8/50

C08G 18/00- 18/87