

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

**特表2006-505639****(P2006-505639A)**(43) 公表日 **平成18年2月16日(2006.2.16)**

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C O 9 D 167/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 167/00	4 J O 3 8
<b>C O 9 D 5/03</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 5/03	
<b>C O 9 D 7/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 7/12	
<b>C O 9 D 133/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 133/14	
<b>C O 9 D 163/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 163/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)			

(21) 出願番号	特願2004-548802 (P2004-548802)	(71) 出願人	505000055
(86) (22) 出願日	平成15年10月29日 (2003.10.29)		サーフェース スペシャルティーズ、エス
(85) 翻訳文提出日	平成17年5月6日 (2005.5.6)		. エイ.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/011972		ベルギー国 ビー - 1070 ブリュ
(87) 国際公開番号	W02004/041943		ッセル、アレー ドゥ ラ ルシュエルシ
(87) 国際公開日	平成16年5月21日 (2004.5.21)		ュ 60
(31) 優先権主張番号	02024806.8	(74) 代理人	100066692
(32) 優先日	平成14年11月7日 (2002.11.7)		弁理士 浅村 皓
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100107146
			弁理士 高松 武生
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 粉末塗装組成物

## (57) 【要約】

本発明は粉末化された熱硬化性の塗装組成物に関するものであって、グリシジル基を含むアクリルコポリマー、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー、カルボン酸基を含むポリエステル共反応性混合物を含有し、高いT<sub>g</sub>を有する全ての3種の化合物、これに加えて、1～3のこれらの化合物の低T<sub>g</sub>の対応品、そして熱硬化の触媒を含有する。これらの熱硬化性粉末塗装は特に、感熱性の基質に塗装するため、そして減少した光沢を示す仕上がりを作るために設計されている。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

共反応性の配合物を含有する熱硬化性の粉末塗装組成物であって、

(i) +45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有し、そして2000 ~ 5000の範囲の数平均分子量を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー(A)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー(A')の間で選ばれた、5 ~ 50重量%の少なくとも1種のグリシジル基を含むアクリルコポリマー、そしてこれらの混合物、

(ii) 15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価を有し、そして+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むポリエステル(B)、15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価、そして-50 ~ +40 のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含むポリエステル(B')の間で選ばれた、5 ~ 90重量%の少なくとも1種のカルボン酸基を含むポリエステル、そしてこれらの混合物、

(iii) +45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度、10 ~ 90 mg KOH/gの酸価、そして2000 ~ 5000の範囲の数平均分子量を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度、10 ~ 90 mg KOH/gの酸価を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C')の間で選ばれた、5 ~ 50重量%の少なくとも1種の、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー、そしてこれらの混合物、

(A)、(A')、(B)、(B')、(C)、及び(C')の全ての成分について重量%で算定されており、そして

(iv) 熱硬化性の触媒(D)の配合物であり、そして少なくとも1種の低ガラス転移温度ポリマー(A')、(B')、そして(C')、が組成物中に存在すると言う条件の粉末塗装組成物。

## 【請求項 2】

グリシジル基を含むアクリルコポリマー(A)、(A')が、1.0 ~ 10.0のエポキシ当量、そして好ましくは、アクリルコポリマーのグラム当り1.5 ~ 5.0のミリエポキシ当量を有する、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 3】

グリシジル基を含むアクリルコポリマー(A)及び(A')は、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールグリシジリエーテル(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールグリシジリエーテル(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールエーテル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールエーテル(メタ)アクリレート、1,3-(2-エチル-2-ブチル)-プロパンジオールグリシジリエーテル(メタ)アクリレート、及びアクリルグリシジリエーテルから選ばれる、1 ~ 95モル%の少なくとも1種のグリシジル基を含む(メタ)アクリルモノマー、そして、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、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(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、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、メタクリル酸のエステル、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、スチレン、n-メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルクロライド、エチレン、プロピレン、プロピ

レン、C<sub>4</sub>～20オレフィン及び -オレフィンから選ばれる、99～5モル%の1種又はそれ以上のモノマーから作られる、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

カルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C)及び(C')が、1～95モル%の少なくとも1種の、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、又は不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル、そして99～5モル%の、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、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(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、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、メタクリル酸のエステル、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルクロライド、エチレン、プロピレン、C<sub>4</sub>～20のオレフィン及び -オレフィンから選ばれる、1種又はそれ以上のモノマーから作られる、請求項1～3項の任意の1項に記載の組成物。

【請求項5】

カルボン酸基を含むポリエステル(B)が、非晶質で、そして

- 15～100mgKOH/g、そして好ましくは30～70mgKOH/gの酸価
- ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定された、1100～15000の範囲の、そして好ましくは1600～8500の範囲の数平均分子量
- 5～15000mPaの範囲の、ASTMD4287-88に従って、200 で測定した、ICIコーン及びプレート粘度

を有する請求項1～4項の任意の1項に記載の組成物。

【請求項6】

カルボン酸基を含むポリエステル(B')が半結晶性であり、そして

- 15～100mgKOH/gの、そして好ましくは30～70mgKOH/gの酸価
- 1100～1700、そして好ましくは1400～11200の範囲の数平均分子量
- ASTMD3418に従って、毎分20 の熱勾配で、示差走査熱分析(DSC)によって測定した、50～150 の熔融域
- ASTMD3418に従って、毎分20 の熱勾配で、示差走査熱分析(DSC)によって測定した、-50～40 のガラス転移温度
- ASTMD3415に従って、示差走査熱分析(DSC)によって測定した、少なくとも5J/g、そして好ましくは少なくとも10J/g の結晶性の程度
- ASTMD4287-88に従って、100 で測定した、少なくとも100mPa.s. のICI(コーン/プレート)粘度

を有する、請求項1～5項の任意の1項に記載の組成物。

【請求項7】

カルボン酸基を含む非晶質ポリエステル(B)が、50～100モル%のテレフタル酸又はイソフタル酸またはこれらの混合物、そして0～50モル%の少なくとも1種の、多価酸の構成成分に関連する、テレフタル酸又はイソフタル酸とは異なる、脂肪族、脂環式又は芳香族の多価酸、そして40～100モル%のネオペンチルグリコール、そして0～60モル%の少なくとも1種の、ポリオール構成成分として、他の脂肪族、及び/又は脂環式ポリオールから得られる、請求項1～6の任意の1項に記載の組成物。

【請求項8】

10

20

30

40

50

カルボン酸基を含む半結晶性ポリエステル（Ｂ'）が、７０～１００モル％のテレフタル酸、１，４-シクロヘキサジカルボン酸、及び／又は４～１６の炭素原子を含む直鎖ジカルボン酸、そして多価酸の構成成分として、０～３０モル％の少なくとも１種の、他の芳香族、脂肪族、又は脂環式多価酸、そしてポリオール構成成分として、７０～１００モル％の少なくとも１種の、脂環式、又は２～１６の炭素原子を含む直鎖脂肪族ジオール、そして０～３０モル％の少なくとも１種の他の脂肪族ポリオールから得られる、請求項１～７の任意の１項に記載の組成物。

【請求項９】

カルボン酸基を含む非晶質、そして／又は半結晶性のポリエステルが、線状の又は枝分かれした、そして／又はポリ酸無水物の末端がキャップされた基を含有する、請求項１～

10

【請求項１０】

熱硬化性の触媒（Ｄ）が、アミン、フォスフィン、アンモニウム塩、フォスフォニウム塩、酸ブロックされたアミン、又は酸ブロックされたフォスフィンを含む化合物であり、そしてこれらは（Ａ）、（Ａ'）、（Ｂ）、（Ｂ'）、（Ｃ）、そして（Ｃ'）の合計重量の重量について０．１～５重量％の量で存在する、請求項１～９の任意の１項に記載の組成物。

【請求項１１】

ＵＶ-光吸収剤、そして／又はヒンダードアミン光安定剤、流れ調整剤、そして脱泡剤から選ばれる、少なくとも１種の添加剤を含む、請求項１～１０の任意の１項に記載の熱硬化性粉末塗装組成物。

20

【請求項１２】

透明ラッカーとして用いられる、請求項１１の熱硬化性粉末塗装組成物。

【請求項１３】

顔料、染料、充填剤を含む、請求項１１の熱硬化性粉末塗装組成物。

【請求項１４】

物品上に低光沢塗装を得る方法であって、請求項１～１３の任意の１項に記載の熱硬化性粉末塗装組成物を、前記物品上に静電又は摩擦荷電スプレーガン、又は流動床技術によって適用し、そしてこのようにして塗装された物品を、８０～１５０の温度で硬化する方法。

30

【請求項１５】

請求項１～１３の任意の１項に記載の熱硬化性の粉末塗装組成物を、金属、及び非-金属族表面に塗装する使用方法。

【請求項１６】

請求項１～１３の任意の１項に記載の熱硬化性の粉末塗装組成物を、紙、厚紙、木材、ファイバーボード、布、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンのコポリマー、そしてセルロースアセテートブチレートのような感熱性の基質に塗装する使用方法。

【請求項１７】

請求項１４のプロセスを用いて、完全に又は部分的に塗装された基質。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は粉末熱硬化性の塗装組成物に関するものであって、グリシジル基を含むアクリルコポリマー、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー、カルボン酸基を含むポリエステル、そして熱硬化性触媒の共反応性の混合物を含有するものである。特に、これらの熱硬化性の粉末塗装材料は、従来の塗装物が硬化されるために必要とされる過度の熱／時間の条件には耐えることが出来ない、木材、ファイバーボード及びその他の材料のような、感熱性基板への塗装のために設計されているものである。従って、本発明の粉末塗装物は、

50

実に優れた表面の様相、硬さ、そして耐侯性に加えて、低い～中間の範囲の低光沢を示す仕上がりを作り出すのである。

【背景技術】

【0002】

ドライの、微粉の、自由に流動する、室温で固体物質の、粉末塗装材料は、近年において、液体の塗装材以上に人気を得てきている。これらの多くの長所にもかかわらず、熱硬化性の粉末塗装は、現今では一般に、少なくとも140の温度で硬化されている。この推奨された温度未満では、塗装物は不十分な物理的なそして化学的な特性と同様に、著しく劣る外観を呈する。この制限の結果として、粉末塗装は一般に、感熱性の基質の塗装には採用されていない。最近、感熱性の基質、例えば木材、ファイバーボード、そしてプラスチックに用いる粉末塗装材料を見出そうとする努力がかなり為されてきている。粉末塗装の重要な可能性は、一般に、台所や浴室で用いられているような、木製の、そしてファイバーボードのキャビネットの扉である。このような応用のための塗装材料は、これらの表面が激しく使用されるための極めて優れた耐久性を、そして仕上がり面を黄変化させる傾向を持つUV光に曝されるための耐侯性、この両者を有していなければならない。更に、美的目的のため、低いグロス(ASTM D523による5～50の範囲における60°グロス)仕上げが高く望まれている。

10

【0003】

感熱性基質に現在有用であり、そしてこれは低い光沢仕上げを提供している組成物は、一般にビスフェノールAエポキサイドを基本にしている。しかしながら、これらの組成物は、例えば、白色表面仕上げを有しているキッチンキャビネットのような、確かな応用に要求されているUV安定性を提供していない。長い時間、日光に曝すと、ビスフェノールAエポキシから作られた表面仕上げ物は、色あせてゆきあるいは黄変化してゆく。従って、本発明の目的は、低温硬化可能な粉末塗装を提供することにあり、応用及び硬化の面において、減少した光沢及び屋外曝露の耐性を示す平滑な仕上げを提供することにある。

20

【0004】

グリシジル基を含むアクリルコポリマー、そしてカルボン酸基を含むアクリルコポリマー、そして/又はカルボン酸基を含むポリエステルを含有する粉末塗装組成物であって、そしてこれらは金属や感熱性の基質上への適用を意図され、そして高い光沢、そして減少された光沢のため、通常の又は低い温度で硬化される組成物は、すでに幾つの特許(出願)に従属されている。

30

【0005】

例えば、WO 01/92367号は、10～90重量%のカルボン酸基を含むアクリルコポリマー、そして90～10重量%のポリエポキシ樹脂、及び触媒を含有する粉末塗装組成物を特許請求している。任意のタイプのポリエポキシ樹脂を、それ自体で、或いは他の結晶性又は非結晶性ポリエポキシ樹脂との混合で用いることが出来る。粉末塗装組成物は、感熱性の基質上に適用すべく意図され、高い硬度そしてコントロールできる光沢によって特徴づけられる仕上げを作る。まだどこにも明記され或いは説明されていない、カルボキシ官能性ポリエステルが、所望により柔軟材として処方に50%までの量で添加することが出来る。

40

【0006】

EP 504,732号は、カルボン酸基を含む化合物及び/又は樹脂、エポキシ基を含む化合物及び/又は樹脂、同様に低温硬化作用のための硬化触媒を含有する粉末塗装組成物を特許請求している。カルボン酸基を含む化合物は、カルボン酸基を含むポリエステル、又はカルボン酸基を含むアクリルコポリマーである。良好な溶剤抵抗性を示す高光沢塗装物は、160で15分間の焼付け時間の後に得られる。

【0007】

US 6,294,610号は、エポキシ樹脂、カルボン酸機能性ポリマー、そして特に触媒を含有する粉末塗装用のバインダー組成物を特許請求している。カルボン酸機能性ポリマーは、カルボン酸機能性ポリエステル、又はカルボン酸基を含むアクリルコポリマーで

50

あることが出来る。低温硬化の適用を考える場合、好ましくは200～1000の間のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂が、200～2000の間の平均分子量重量を有するアクリルコポリマーである。プレートのメルトフローと150のゲル化時間が、本発明に従う触媒を含む粉末に対して、従来の触媒を含む粉末から得られた値と比較される。粉末は150～175の範囲の温度で5分間硬化される。平滑な、低光沢仕上げは、セバシン酸のような、結晶性ポリカルボン酸を8重量%含有する化合物を含んでいるカルボン酸粉末から得られる。

#### 【0008】

US6,407,181号は、グリシジル基を含む成分、及びカルボン酸基を含む成分を含有する粉末塗装組成物を特許請求している。グリシジル基を含む成分は、250～450のエポキシ当量を有する少なくとも1種のグリシジル基を含むアクリルコポリマーを含有し、所望により500～800のエポキシ当量を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー、そして/又は結晶性の芳香族エポキシとの組み合わせを含有する。カルボン酸基を含む成分は、30～60mgKOH/gの酸価を有するカルボン酸基を含むポリエステルであり、所望により結晶性のポリカルボン酸又は酸無水物、そして/又は100～400mgKOH/gの酸価を有するカルボン酸基を含むアクリルコポリマーと組み合わせられる。粉末は平滑な、耐候性のある、減少した光沢の塗装を、感熱性の基質上に設ける。表1に再現した様に全ての実施例から、グリシジル基を含むアクリルコポリマー、酸基を含むポリエステル、そして所望によりカルボン酸基を含むアクリルコポリマーを含有する粉末塗装組成物は、オープン中で350～425の間の所定温度で5分間硬化される際、減少された光沢を、そして中位から重大なゆず肌を生ずる仕上げ塗装を全て示している。

#### 【0009】

JP57-205458は、バインダーとして、60～96重量%の20～200mgKOH/gの酸価を有するカルボン酸基を含むポリエステルと、5～40重量%の300～5000の数平均分子量を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー、そして1～20重量%の10～200mgKOH/gの酸価、及び300～10000の数平均分子量を有するカルボン酸基を含むアクリルコポリマーの、共反応し得る混合物を含有する粉末ペイントを特許請求している。“カルボン酸-エポキシ”の反応に対する触媒化合物が含まれていない粉末組成物は、例えば、180で20分のような、従来からの硬化サイクルの後に得られる平滑な高光沢仕上げを意図するものである。

#### 【0010】

上記引用の、これら全ての粉末塗装組成物は、いずれも従来の通常の硬化スケジュール又は低い硬化温度に対して開発されているもので、平滑の様相に加えて、良好な表面硬度、そして耐候性のような性能の組み合わせが望まれるような場合には、その欠点、又は制限が出現してくる。

#### 【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、カルボン酸基を含むポリエステル、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー、そしてグリシジル基を含むアクリルコポリマー、これに加えて適当量の触媒化合物の、特定の、修正可能な混合物を含有するバインダーから誘導された粉末塗装組成物が、適用されそして80～150の温度で硬化されるとき、グリシジル基を含むアクリルコポリマー、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー、及びカルボン酸基を含むポリエステルの少なくとも1種が、低いガラス転移温度のポリマーであるという条件で、良好な溶剤耐性、硬度、そして耐候性を与え、非常に平滑な、減少した光沢の仕上げを可能とすることを見出したのである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

従って本発明は、熱硬化性の粉末塗装組成物に関するものであって、少なくとも1種の、低ガラス転移温度のポリマー(A')、(B')、そして(C')が、組成物中に存在

10

20

30

40

50

すると言う条件で、以下の共-反応性の配合物を含有するものである。

【0013】

(i) +45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有し、そして2000 ~ 5000の範囲の数平均分子量を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー(A)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー(A')の間で選ばれた、5 ~ 50重量%の少なくとも1種のグリシジル基を含むアクリルコポリマー、そしてこれらの混合物、

【0014】

(ii) 15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価を有し、そして+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むポリエステル(B)、15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価、そして-50 ~ +40 のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含むポリエステル(B')の間で選ばれた、5 ~ 90重量%の少なくとも1種のカルボン酸基を含むポリエステル、そしてこれらの混合物、

【0015】

(iii) +45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度、10 ~ 90 mg KOH/gの酸価、そして2000 ~ 5000の範囲の数平均分子量を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度、10 ~ 90 mg KOH/gの酸価を有するカルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C')の間で選ばれた、5 ~ 50重量%の少なくとも1種の、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー、そしてこれらの混合物；

(A)、(A')、(B)、(B')、(C)、及び(C')の全ての成分について重量%で、算定される。

【0016】

(iv) 熱硬化性の触媒(D)

【0017】

低い、又は減少された光沢によって、光沢はASTMD 523に従って、角度60°で測定するよう意図され、50%以下である。

本発明におけるガラス転移温度は、ASTMD 3418に従って、毎分20 の熱勾配で、示差走査熱量計によって測定される。

【0018】

本発明において、数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定される。本発明に従う組成物中に用いられ、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有する、グリシジル基を含むアクリルコポリマー(A')は、好ましくは10000 ~ 20000の範囲の数平均分子量を持っている。

【0019】

-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度、10 ~ 90 mg KOH/gの酸価を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C')は、好ましくは10000 ~ 20000の範囲の数平均分子量を持っている。

【0020】

本発明に用いられる、グリシジル基を含むアクリルコポリマー(A)及び(A')は、好ましくは1.0 ~ 10.0のエポキシ当量を有し、更に好ましくはポリマーのエポキシ/グラムの1.5 ~ 5.0のミリ-当量を有している。

【0021】

本発明に従う組成物中に用いられる、グリシジル基を含むアクリルコポリマー(A)及び(A')は、好ましくは1 ~ 95モル%の少なくとも1種のグリシジル基を含む(メタ)アクリルモノマーから得られ、好ましくはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールグリシジル-エーテル(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールグリシジル-エーテル(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールエーテル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサン

10

20

30

40

50

ジオールエーテル(メタ)アクリレート、1,3-(2-エチル-2-ブチル)-プロパンジオールグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、及びアクリルグリシジルエーテルから選ばれる。

#### 【0022】

グリシジル基を含むモノマーと共重合し得る他のモノマーは、5～99の範囲のモルパーセントで用いられ、そして好ましくはメチル(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、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(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、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、メタクリル酸のエステル、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルクロライド、エチレン、プロピレン、C<sub>4</sub>～20オレフィン及び $\alpha$ -オレフィンから選ばれる。これらは、それら自身で又は、2種又はそれ以上を組み合わせで用いられる。

10

20

#### 【0023】

本発明のカルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C)、及び(C')は、10～90 mg KOH/gの、そして好ましくは25～70 mg KOH/gの酸価を有している。

#### 【0024】

カルボン酸基を含むコポリマー(C)及び(C')は、好ましくは1～95モル%の少なくとも1種のカルボン酸基を含むモノマーから得られ、モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステルから選ばれる。これらは、それら自身で、又は2種又はそれ以上の組み合わせで用いられる。

#### 【0025】

カルボン酸基を含むモノマーと共重合し得る他のモノマーは、5～99の範囲のモルパーセントで用いられ、そして好ましくはメチル(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、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(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、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、メタクリル酸のエステル、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルクロライド、エチレン、プロピレン、C<sub>4</sub>～20のオレフィン及び $\alpha$ -オレフィンから選ばれる。これらはそれ自身で、又は2種又はそれ以上の組み合わせで用いられる。

30

40

#### 【0026】

本発明の1つの態様に従って、グリシジル基を含むアクリルコポリマー(A)又はカルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C)は、いずれも単独で用いることが出来る。

#### 【0027】

50



本発明の他の態様に従って、高ガラス転移コポリマー（Ａ）、各々の（Ｃ）、そして低ガラス転移アクリルコポリマー（Ａ'）、それぞれの（Ｃ'）の配合物が用いられる。グリシジル基を含むアクリルコポリマー又はカルボン酸基を含むアクリルコポリマー、又はその両者が配合物として用いられるとき、好ましくは

- +45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有する、50 ~ 95 重量部のアクリルコポリマー（Ａ）、それぞれの（Ｃ）、

- -50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有する、5 ~ 50 重量部のアクリルコポリマー（Ａ'）、夫々の（Ｃ'）、から構成される。

#### 【0028】

当業者らに良く知られているように、高いＴｇは、モノマーを適当に選択することによって得ることが出来る。例えば、大部分のメタクリレートは高いＴｇを有するコポリマーを与え、然るにアクリレートの大部分は、低いＴｇのコポリマーを与える。両者のタイプの混合物は任意の望ましいＴｇを与える。

#### 【0029】

カルボン酸基を含むコポリマーと同様に、グリシジル基を含むアクリルコポリマーは、一般に塊重合であっても、エマルションの又は有機溶媒の溶液中の重合であってもいずれも、従来の重合技術によって作ることができる。溶媒の性質は、もし不活性でそして容易にモノマーを溶解し、そしてコポリマーが合成されるとすれば、その重要性は殆どない。適当な溶媒としては、トルエン、エチルアセテート、ブチルアセテート、キシレン、等が含まれる。モノマーは通常、フリーラジカルの重合開始剤（ベンゾイルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、アゾ-ビス-イソブチロニトリル、及びこれらの類似物）の存在下、モノマーの0.1 ~ 4.0 重量%として表わされる量で共重合される。

#### 【0030】

分子量及びその分布の良好なコントロールを達成するために、好ましくは、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデカンチオール、イソ-オクチルメルカプタンのようなメルカプタンタイプ、カーボントトラブロマイド、プロモトリクロロメタン、等のようなカーボンハライドタイプの連鎖移動剤を、また反応の過程に添加することが出来る。連鎖移動剤は、共重合に用いられるモノマーの10 重量%までの量で通常用いられる。

#### 【0031】

攪拌機、コンデンサー、不活性ガス（例えば窒素）の入り口と出口、定量ポンプ供給システムを設けた、円柱状二重壁の反応器が用いられ、グリシジル基を含むアクリルコポリマーを作成する。重合は通常の条件下で行われる。従って、重合が溶液中で実行される場合、例えば、有機溶剤が最初に反応器に導入され、次いで不活性ガス（窒素、二酸化炭素及びその他類似物）の雰囲気下で還流温度まで加熱し、必要とされるモノマー、フリーラジカル重合開始剤そして必要に応じ連鎖移動剤の均一混合物を、その後、徐々に数時間をかけて溶剤に添加する。反応混合物を、その後一定時間、攪拌しつつ示された温度で保持する。その後、溶剤を得られたコポリマーから真空中で除去する。

#### 【0032】

本発明のカルボキシ官能ポリエステルは、15 ~ 100 mg KOH/g そして好ましくは30 ~ 70 mg KOH/g の酸価を有している。

#### 【0033】

本発明の1つの態様に従って、カルボキシ官能ポリエステル（Ｂ）は、単独で用いられる。発明の他の態様に従って、カルボキシ官能ポリエステル（Ｂ）は、低いＴｇのポリエステル（Ｂ'）と組み合わせられて用いられる。カルボキシ官能ポリエステル（Ｂ）は、好ましくは非晶質のポリエステルである。カルボキシ官能ポリエステル（Ｂ'）は、好ましくは半晶質のポリエステルである。ブレンドして用いる場合、非晶質のポリエステル（Ｂ）と半晶質のポリエステル（Ｂ'）の間の重量比率は、好ましくは95 : 5 ~ 50 : 50 の範囲である。

#### 【0034】

本発明に従う組成物中において用いられるカルボン酸官能ポリエステル（Ｂ）は、好ま

10

20

30

40

50

しくは、

- 1100 ~ 15000 の、そして更に好ましくは 1600 ~ 8500 の範囲の数平均分子量、
- ASTM D 4287 - 88 に従う ICI コーン及びプレート粘度が、200 の測定値で 5 ~ 15000 mPa.s. の範囲の粘度を有する。

#### 【0035】

カルボキシル官能ポリエステル (B) は、通常、酸の構成成分とポリオール構成成分から得られる。酸の成分は好ましくは、50 ~ 100 モルパーセントのテレフタル酸又はイソフタル酸又はこれらの混合物、そして1種又はそれ以上の脂肪族、脂環式又は芳香族の多価の酸から選ばれる 0 ~ 50 モルパーセントの他の多価の酸成分から構成され、脂肪族、脂環式又は芳香族の多価の酸としては例えばフマル酸、マレイン酸、無水フタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、琥珀酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼアリン酸、セバシン酸、1,12-ドデカンジオン酸、トリメリット酸、又はピロメリット酸、等、或いはこれに対応する酸無水物がある。

10

#### 【0036】

本発明に従う組成物に用いられる、ポリエステル (B) のポリオール構成成分は、好ましくは 40 ~ 100 モルパーセントのネオペンチルグリコール、そして 0 ~ 60 のモルパーセントの他のポリオール成分から構成されており、他のポリオール成分は、1種またはそれ以上の脂肪族、又は脂環式ポリオールから、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、水素添加されたビスフェノール A、ネオペンチルグリコールのヒドロキシビバレート、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、等から選択される。

20

#### 【0037】

本発明に従う組成物に用いられる、ポリエステル (B') は、15 ~ 100 mg KOH/g、そして好ましくは 30 ~ 70 mg KOH/g のカルボキシ指数を有している。

#### 【0038】

カルボキシル官能性ポリエステル (B') は、更に好ましくは、

- 1100 ~ 17000 の、そして更に好ましくは 1400 ~ 11200 の範囲の数平均分子量
- 毎分 20 の加熱勾配で、ASTM D 3418 に従って示差走査熱量計 (DSC) によって測定した、50 ~ 150 の溶融域
- 40 未満のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)
- 少なくとも 5 J/g、そして更に好ましくは少なくとも 10 J/g の、ASTM D 3415 に従う示差走査熱量計 (DSC) によって測定した、結晶性の程度
- 100 で測定した、少なくとも 100 mPa.s. の、ASTM D 4287 - 88 に従う ICI (コーン/プレート) 粘度によって、特徴付けられる。

30

#### 【0039】

本発明に従う組成物に用いられるポリエステル (B') は、通常、酸構成成分とポリオール成分から得られる。酸の構成成分は好ましくは、混合物で又は単独で用いられ、70 ~ 100 モルパーセントのテレフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、そして/又はコハク酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカンジオイン酸、1,11-ウンデカンジオイン酸、1,12-ドデカンジオイン酸、1,13-トリアデカンジオイン酸、1,14-テトラデカンジオイン酸、1,15-ペンタデカンジオイン酸、1,16-ヘキサデカンジオイン酸、等、のような、4 ~ 16 の炭素原子を含む直鎖ジカルボン酸、そして 30 ~ 0 モルパーセントの少なくとも1種の他の、フマル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、等のような、脂肪族、脂環式、又は芳香族の多価酸から

40

50

構成される。

【0040】

ポリエステル(B')のポリオール構成成分は、好ましくは、70～100モルパーセントの脂環式、及び/又は1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタノール、又は4,8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5,2,10]デカン、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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-テトラデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール、等のような、単独の混合物で用いられる、2～16の炭素原子を含む直鎖脂肪族ジオール、そしてプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコールのヒドロキシピバレート、などのような、30～0モルパーセントの少なくとも1種の他の脂肪族ポリオールから構成される。

【0041】

本発明に従う組成物に用いられる、カルボン酸基を含むポリエステル(B)及びカルボン酸基を含むポリエステル(B')は、当業界によく知られている従来のエステル化の方法を用いて作ることが出来る。ポリエステルは一般に、1つの又はそれ以上の反応工程から成る手順に従って作られる。

【0042】

カルボン酸基を含むポリエステルはまた、ヒドロキシル基を含むポリエステルのヒドロキシル基上で、望みの酸及び/又はヒドロキシル価が得られるまで、120～200の温度で、多塩基、有機カルボン酸無水物の開環反応から得ることが出来る。

【0043】

本発明に従う組成物に用いられる熱硬化触媒(D)は、一般に、硬化の間の熱硬化粉末の架橋反応を、加速するために添加される。好ましい、このような触媒のサンプルとしては、アミン(例えば、2-フェニルイミダゾリン)、フォスフィン(例えばトリフェニルフォスフィン)、アンモニウム塩(例えばテトラブチルアンモニウムプロマイド、又はテトラプロピルアンモニウムクロライド)、フォスフォニウム塩(例えば、エチルトリフェニルフォスフォニウムプロマイド、又はテトラプロピルフォスフォニウムクロライド)、又は例えば、酸ブロックされたアミン又はフォスフィン触媒のような、酸ブロックされた触媒が含まれる。これらの触媒は、好ましくは(A)、(A')、(B)、(B')、(C)、及び(C')の総重量に関して、0.1～5%の量で用いられる。

【0044】

発明の好ましい態様に従って、組成物は、+45～+100の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー(A)、-50～+40の範囲のガラス転移温度を持つグリシジル基を含むアクリルコポリマー(A')、+45～+100の範囲のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含む非晶質のポリエステル(B)、+45～+100の範囲のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C)、そしてフォスフィン、アミン、フォスフォニウム塩、アンモニウム塩、酸ブロックされたアミン、又は酸ブロックされたフォスフィンタイプの化合物から選択された熱硬化性の触媒(D)を含有する。

【0045】

発明の他の好ましい態様に従えば、組成物は、+45～+100の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー(A)、15～100mgKOH/gの範囲の酸価を有し、+45～+100の範囲のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含む非晶質ポリエステル(B)、15～100mgKOH/gの範囲の酸価を有し、そして-50～+40の範囲のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含む半晶質ポリエステル(B')、+45～+100の範囲のガラス転移温度、10～90mgKOH/gの範囲の酸価を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー(C)、そしてフォスフィン、アミン、フォスフォニウム塩、アンモニウム塩、酸ブロックされたアミン、又は酸ブロックされた

フォスフィンタイプの化合物から選択された熱硬化性の触媒 (D) を含有する。

【0046】

更に本発明の好ましい他の態様に従えば、組成物は+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー (A)、15 ~ 100 mg KOH/g の範囲の酸価を有し、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含む非晶質ポリエステル (B)、+45 ~ +100、5000まで、の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C')、そしてフォスフィン、アミン、フォスフォニウム塩、アンモニウム塩、酸ブロックされたアミン、又は酸ブロックされたフォスフィンタイプの化合物から選択された熱硬化性の触媒 (D)、

10

【0047】

更に本発明の好ましい他の態様に従えば、組成物は+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー (A)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー (A')、15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価を有し、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含む非晶質ポリエステル (B)、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C')、そしてフォスフィン、アミン、フォスフォニウム塩、アンモニウム塩、酸ブロックされたアミン、又は酸

20

【0048】

更に発明に従う他の好ましい態様によれば、組成物は、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー (A)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー (A')、15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価を有し、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含む非晶質ポリエステル (B)、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C)、そしてフォスフィン、アミン、フォスフォニウム塩、アンモニウム塩、酸ブロックされたアミン、又は酸

30

【0049】

更に発明に従う他の好ましい態様によれば、組成物は、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー (A)、15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価を有し、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含む非晶質ポリエステル (B)、15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価を有し、そして-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含む半晶質ポリエステル (B')、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度、10 ~ 90 mg KOH/gの酸価、そして10000 ~ 20000の範囲の数平均分子量を有する、カルボン酸

40

【0050】

最後に、発明の他の好ましい態様に従えば、組成物は、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー (A)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有するグリシジル基を含むアクリルコポリマー (A')、15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価を有し、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含む非晶質ポリエステル (B)、15 ~ 100 mg KOH/gの範囲の酸価を有し、そして-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有するカルボン酸基を含む半晶質

50

ポリエステル (B')、+45 ~ +100 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C)、-50 ~ +40 の範囲のガラス転移温度を有する、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C')、そしてフォスフィン、アミン、フォスフォニウム塩、アンモニウム塩、酸ブロックされたアミン、又は酸ブロックされたフォスフィンタイプの化合物から選択された熱硬化性の触媒 (D) を含有する。

#### 【0051】

発明の熱硬化性組成物のバインダーシステムは、好ましくはカルボン酸基を含むポリエステル ((B))、及び/又は ((B'))、そしてカルボン酸基を含むアクリルコポリマー ((C)) 及び/又は ((C')) 中に存在するカルボキシル基の各々の当量に対して、グリシジル基を含むアクリルコポリマー ((A)) 及び/又は ((A')) からのエポキシ基エポキシ当量が、0.3と2.0の間、更に好ましくは0.6 ~ 1.7の間にあるような方法で構成されている。

10

#### 【0052】

上記の本質的な成分に加えて、本発明の範囲内の組成物は、レジフロー P-675 (エストロン) (Resiflow P-675(Estron))、モダフロー (モンサント) ((Modaflow ((Montanto))), アクロナール 4F (Acronal 4F(BASF)) 等のような流れ調整剤、そしてベンゾイン (Benzoin (BASF)) 等のようなガス抜き剤を、また含ませることが出来る。処方にチヌビン 900 (チバ) (Tinuvin 900 (Ciba)) のような紫外線吸収剤、チヌビン 144 (Tinuvin 144 (Ciba)) で表されるヒンダードアミン光安定剤、チヌビン 312、及び 1130 (Tinuvin 312、及び 1130 (Ciba)) のような他の安定剤、イルガノックス (Irganox 1010 (Ciba)) のような酸化防止剤、フォスフォナイト、又はフォスファイトタイプの安定剤もまた添加することが出来る。

20

#### 【0053】

着色した、そしてクリアーなラッカー、両者を作ることが出来る。各種の染料、および顔料を、この発明の組成物に用いることが出来る。有用な顔料、染料の例としては：酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、などのような金属酸化物、金属水酸化物、金属粉、硫化物、硫酸塩、炭酸塩、アンモニウムシリケートのようなシリケート、カーボンブラック、タルク、白土、バライト、アイアンブルー、鉛ブルー、有機レッド、有機マルーンその他の類似物がある。

#### 【0054】

発明に従う組成物の各成分を、ミキサー又はブレンダー (例えばドラムミキサー) 中でドライブレンドすることによって混合する。その後プレミックスは、50 ~ 120 の範囲の温度で、バスコ - クネター (BUSSKo-Kneter) のような 1 軸スクリュウ押し出し機中で、又はブリズム又は APV (PRISM 又は APV) のような 2 軸スクリュウ押し出し機で均質化される。冷却、温度降下したとき、押し出し物は 10 ~ 150  $\mu\text{m}$  の範囲の粒子サイズの粉末に細かく碎かれる。粉末化した組成物は、静電コロナ (CORONA) 噴霧器又はトリボ (TRIBO) 噴霧器のような粉末吹付け器を用いて、基質上に塗装することが出来る。一方、流動床技術のような粉末沈積の公知の方法もまた用いることが出来る。沈積後、粉末は一般に、80 ~ 150 の間の温度に加熱され、粒子を流動そして互いに融着させ滑らかな、均一な、連続した、クレーターの無い塗装を、基質の表面に形成する。

30

40

#### 【0055】

本発明は、更に発明に従う熱硬化粉末塗装組成物の使用法に関するものであって、金属、及び非金属の表面に、特に紙、カードボード、木材、ファイバーボード、布、ポリカーボネート、ポリ (メタ) アクリレート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンのコポリマー、そしてセルロースアセテートブチレートのような感熱性の基質表面に塗装することに関する。

#### 【0056】

以下の実施例は、発明のより良い理解のために提示するものであって、発明を限定するものではない。

50

## 【 0 0 5 7 】

( 実施例 1 及び 2 )

高い  $T_g$  - 低い  $M_n$ 、そして低い  $T_g$  - 高い  $M_n$  の、グリシジル基を含むアクリルコポリマーの合成

## 【 0 0 5 8 】

工程 1 : 高い分子量を有する低い  $T_g$  樹脂の合成 ( A' )

2 6 1 . 3 8 部の  $n$ -ブチルアセテートを、攪拌機、水冷コンデンサー、そして窒素用の入り口、そして温度調節器に付属のサーモプローブを装備した、5 l の二重壁フラスコに注入する。

フラスコの内容物を加熱し、そして連続的に攪拌している間、溶剤を通して窒素をパージする。9 2  $\pm$  1 の温度で、0 . 8 2 部の 2,2' -アゾビス ( 2-メチルブタンニトリル ) を有する 6 5 . 3 4 部の  $n$ -ブチルアセテートの混合物を、ぜん動性のポンプで 2 1 5 分の間、フラスコに供給する。この供給開始の 5 分後、第二の部分が他のポンプで開始され、これは M 1 の混合物である。この供給は 1 8 0 分を要する。合成の合計時間、3 1 5 分の後、合成温度を一定の 9 2  $\pm$  1 ( マスの温度を測定 ) に保ち、工程 2 を開始する。

10

## 【 0 0 5 9 】

工程 2 : 工程 1 で作成されたプレポリマー中の低分子量を有する高  $T_g$  樹脂の合成 ( A )

工程 1 に記載のフラスコの内容物を連続的に窒素でパージする。同一の温度、9 2  $\pm$  1 で、5 . 1 7 部の 2,2' -アゾビス ( 2-メチルブタンニトリル ) を含んだ 8 1 . 6 8 部の  $n$ -ブチルアセテートの混合物を、2 1 5 分の間、ぜん動ポンプで、フラスコに供給する。この供給の開始の 5 分後、第二の部分が他のポンプで開始され、これは M 2 の混合物である。この供給は 1 8 0 分を要する。

20

## 【 0 0 6 0 】

工程 2 の合計合成時間、3 1 5 分の後、フラスコの内容物を徐々に、1 2 0 分の時間をかけて、ロータリーエバポレーターを横断させる。乾燥サイクルの前、ロータリーエバポレーター内の周囲の圧力を、1 0 hPa に減圧する。エバポレーターフラスコの内容物を加熱するオイルの温度は、全体の蒸発サイクルの間中、1 8 0 に保たれる。1 8 0 分蒸発した後、溶剤を含んでいないアクリル樹脂が分離され、室温に冷却される。ガスクロマトグラフィーで残存溶剤含量を分析するため、サンプルを取り出す。残存溶剤含量は、0 . 3 重量 % 以下であるべきである。

30

## 【 0 0 6 1 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2
M1		
GMA	91.48	68.61
BuA	71.88	79.67
BuMA		15.7
Tg, °C	-22	-20
Mn	11240	11000
M2		
GMA	228.7	171.53
MMA	39.12	91.03
BuMA		44.93
Styrene	140.57	100.92
Tg, °C	57	54
Mn	4450	4500
ブルックフィールド粘度, 200°C mPa.s	2000	2500
EEW, g/当量	257	390

10

20

## 【0062】

30

実施例 1 及び 2 の両方において、得られた混合物は、従って、28.6 重量%の低 Tg のグリシジル基を含むアクリルコポリマー (A') と 71.4 重量%の高 Tg グリシジル基を含むアクリルコポリマー (A) のブレンドである。

## 【0063】

この表において、次の省略形が用いられる：

GMA	グリシジルメタクリレート
BuA	ブチルアクリレート
BuMA	ブチルメタクリレート
MMA	メチルメタクリレート
Tg	ガラス転移温度
Mn	数平均分子量
EEW	エポキシ当量

40

## 【0064】

(実施例 3)

実施例 3： 高 Tg - 低 Mn グリシジル基を含むアクリル (A) の合成

390.88 部の n-ブチルアセテートを、攪拌機、水冷コンデンサー、そして窒素用の入り口、そして温度調節器に付属のサーモプローブを装備した、5 l の二重壁フラスコに注入する。

## 【0065】

フラスコの内容物を加熱し、そして連続的に攪拌している間、溶剤を通して窒素をパー

50

ジする。92 ± 1 の温度で、6.18部の2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)と、97.72部のn-ブチルアセテートとの混合物を、ぜん動性のポンプで215分の間、フラスコに供給する。この供給を開始した5分後、第二の部分が他のポンプで開始され、そしてこれは273.62部のグリシジルメタクリレート、46.81部のメチルメタクリレート、そして168.18部のスチレンの混合物である。

【0066】

この供給は180分を要する。合成の合計時間、315分の後、フラスコ内容物を徐々に、120分の時間をかけて、ロータリーエバポレーターを横断させる。乾燥サイクルの前に、ロータリーエバポレーター内の周囲の圧力は、10hPaに減圧される。エバポレーターフラスコの内容物を加熱する、オイルの温度は、全体の蒸発サイクルの間中、180に保たれる。180分蒸発した後、溶剤を含んでいないアクリル樹脂が分離され、室温に冷却される。ガスクロマトグラフィーで残存溶剤含量を分析するため、サンプルを取り出す。残存溶剤含量は、0.3重量%以下であるべきである。

10

【0067】

このようにして得られた、グリシジル基を含むアクリルコポリマーは、260 g/当量のエポキシ当量、4300の数平均分子量、55 のガラス転移温度、そして200 で測定したブルックフィールドのコーン/プレート粘度、によって、特徴付けられる。

【0068】

(実施例4及び5)

高T<sub>g</sub>-低M<sub>n</sub>、そして低T<sub>g</sub>-高M<sub>n</sub>のカルボン酸基を含むアクリルコポリマーの合成

20

【0069】

工程1: 高分子量を有する低T<sub>g</sub>樹脂(C')の合成

261.1部のn-ブチルアセテートを、攪拌機、水冷コンデンサー、そして窒素用の入り口、そして温度調節器に付属のサーモプローブを装備した、51の二重壁フラスコに注入する。

【0070】

フラスコの内容物を加熱し、そして連続的に攪拌している間、溶剤を通して窒素をパージする。125 ± 1 の温度で、0.81部のt-ブチルパーオキシベンゾエートと、65.0部のn-ブチルアセテートとの混合物を、ぜん動性のポンプで215分の間、フラスコに供給する。この供給の開始5分後、第二の部分が他のポンプで開始され、そしてこれはM1の混合物である。

30

【0071】

合成の合計時間、315分の後、合成温度を一定の125 ± 1 (マスの温度を測定)に保ち、そして工程2を開始する。

【0072】

工程1で創造されたプレポリマーにおける、低分子量を有する高T<sub>g</sub>樹脂(C)の合成

【0073】

工程1に記載のフラスコ内容物を、連続的に窒素でパージする。同一の温度、125 ± 1 で、12.23部のt-ブチルパーオキシベンゾエートを含んだ80.57部のn-ブチルアセテートの混合物を、215分の間で、ぜん動ポンプで、フラスコに供給する。この供給の開始の5分後、第二の部分が他のポンプで開始され、これはM2の混合物である。この供給は180分を要する。

40

【0074】

工程2の合計合成時間、315分の後、フラスコの内容物を徐々に、120分の時間をかけて、ロータリーエバポレーター中を横断させる。乾燥サイクルの前、ロータリーエバポレーター内の周囲の圧力は、10hPaに減圧される。エバポレーターフラスコの内容物を加熱するオイルの温度は、全体の蒸発サイクルの間中、180に保たれる。180分の蒸発の後、溶剤を含んでいないアクリル樹脂が分離され、室温に冷却される。ガスクロマトグラフィーで残存溶剤含量を分析するためサンプルが取り出される。残存溶剤含量は、0.3重量%以下であるべきである。

50



【 0 0 7 5 】

【 表 2 】

	実施例 4	実施例 5
M1		
MA (メタクリル酸)	8.32	13.75
MMA	10.93	5.47
BuA	111.26	111.03
スチレン	32.63	32.56
Tg, °C	-12	-10
Mn	12560	11800
M2		
MA	20.80	34.37
MMA	142.33	128.44
BuMA	163.13	162.80
スチレン	81.57	81.40
Tg, °C	49	52
Mn	6070	5900
ブルックフィールド粘度, 200°C mPa.s	2000	2500
酸価, mg KOH/g	30.6	50.0

10

20

【 0 0 7 6 】

30

実施例 4 及び 5 の両者において、得られた混合物は、従って、28.6 重量 % の低 T g のカルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C') と 71.4 重量 % の高 T g カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C) のブレンドである。

【 0 0 7 7 】

( 実施例 6 及び 7 )

高 T g - 低 M n のカルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C) の合成

【 0 0 7 8 】

( 実施例 6 ) ; 390.16 部の n-ブチルアセテートを、攪拌機、水冷コンデンサー、そして窒素用の入り口、そして温度調節器に付属のサーモプローブを装備した、5 l の二重壁フラスコに注入する。

40

【 0 0 7 9 】

フラスコの内容物を加熱し、そして連続的に攪拌し、その間溶剤を通して窒素をパージする。125 ± 1 の温度で、14.63 部の t-ブチルパーオキシベンゾエートと、97.54 部の n-ブチルアセテートとの混合物を、ぜん動性のポンプを用いて 215 分かけてフラスコに供給する。この供給を開始した 5 分後、第二の部分が他のポンプで開始され、そしてこれは 25.09 部のメタクリル酸、97.54 部のスチレン、195.08 部のブチルメタクリレート、そして 170.21 メチルメタクリレートの混合物である。この供給は 180 分を要する。カルボン酸基を含むアクリルコポリマーは 30.2 mg KOH/g の酸価、4800 の数平均分子量、200 で測定した 3000 mPa.s のブルックフィールドのコーン/プレート粘度、そして 57 のガラス転移温度によって特徴づけられる。

50

## 【 0 0 8 0 】

## ( 実施例 7 )

3 8 6 . 5 4 部のn-ブタノールを、攪拌機、水冷コンデンサー、そして窒素用の入り口、そして温度調節器に付属のサーモプローブを装備した、5 1 の二重壁フラスコに注入する。

## 【 0 0 8 1 】

フラスコの内容物を加熱し、そして連続的に攪拌し、その間溶剤を通して窒素をパージする。1 1 8 ± 1 の温度で、1 4 . 5 0 部のt-ブチルパーオキシベンゾエートと、9 6 . 6 4 部のn-ブタノールとの混合物を、ぜん動性のポンプで2 1 5 分の間、フラスコに供給する。この供給を開始した5 分後、第二の部分が他のポンプで開始され、そしてこれは8 7 . 8 9 部のメタクリル酸、9 6 . 6 4 部のスチレン、1 9 3 . 2 7 部のブチルメタクリレート、そして1 0 5 . 2 1 部のメタクリレートの混合物である。この供給は1 8 0 分を要する。カルボン酸基を含むアクリルコポリマーは、1 0 2 mg K O H / g の酸価、5 3 0 0 の数平均分子量、2 0 0 で測定した9 3 0 0 m P a . s のブルックフィールドのコーン/プレート粘度、そして6 3 のガラス転移温度によって特徴づけられる。

10

## 【 0 0 8 2 】

合計の合成時間、3 1 5 分の後、実施例 6 及び 7 の内容物を夫々、徐々に、1 2 0 分の時間をかけて、ロータリーエバポレーター中を横断させる。乾燥サイクルの前、ロータリーエバポレーター内の周囲の圧力は、1 0 h P a に減圧される。エバポレーターフラスコの内容物を加熱するオイルの温度は、全体の蒸発サイクルの間中、1 8 0 に保たれる。1 8 0 分の蒸発の後、溶剤を含んでいないアクリル樹脂が分離され、室温に冷却される。ガスクロマトグラフィーで残存溶剤含量を分析するためサンプルを取り出す。残存溶剤含有量は、0 . 3 重量% 以下であるべきである。

20

## 【 0 0 8 3 】

## ( 実施例 8 )

カルボン酸基を含むポリエステル ( B ) の合成

4 2 2 . 3 0 部のネオペンチルグリコールを、攪拌機、水冷コンデンサーに接続した蒸留塔、窒素用の入り口、そして温度調節器に付属の温度計を装備した、通常の4 口丸底フラスコに入れる。フラスコの内容物を窒素雰囲気下、攪拌しつつ約1 4 0 の温度まで加熱し、その温度で5 7 3 . 1 5 部のテレフタル酸、3 0 . 1 7 部のアジピン酸、そして1 . 2 5 部のn-ブチル錫トリオクトエートが加えられる。反応は2 4 0 、大気圧下で、約9 5 % の理論量の水が蒸留されるまで継続され、そして以下の特性を有する透明なヒドロキシル官能性のプレポリマーが得られる：

30

$$A N = 7 . 6 \text{ mg K O H / g}$$

$$O H N = 5 6 . 6 \text{ mg K O H / g}$$

## 【 0 0 8 4 】

2 0 0 で静置されている第一の工程のプレポリマーに、1 1 0 . 1 4 部のイソフタル酸を添加する。そこで直ちに、混合物を徐々に2 3 0 に加熱する。2 3 0 で2 時間後、そして反応混合物が透明になるとき、1 . 0 部のトリブチルフォスファイトと1 . 0 部のn-ブチル錫トリオクトエートを添加し、そして5 0 mm H g に徐々に減圧を適用する。2 3 0 で5 0 mm H g で3 時間後、次の特性が得られる。

40

$$A N = 3 5 . 5 \text{ mg K O H / g}$$

$$O H N = 2 . 5 \text{ mg K O H / g}$$

$$\text{ブルックフィールド}^{200} \text{ (コーン/プレート)} = 5 0 0 0 \text{ m P a . s .}$$

## 【 0 0 8 5 】

カルボキシ官能化されたポリエステルは1 8 0 に冷却され、そして樹脂が取り出される。

## 【 0 0 8 6 】

## ( 実施例 9 )

カルボン酸基を含むポリエステル ( B ) の合成

50

375.2部のネオペンチルグリコールと1.9部のn-ブチル錫トリオクトエートの混合物を、実施例8に記載のような通常の4口丸底フラスコ中に入れる。

窒素雰囲気下で、フラスコの内容物を攪拌しつつ、約140の温度に加熱する。その上に、47.8部のアジピン酸のほかに483.3部のテレフタル酸を攪拌しつつ添加し、そして混合物を温度230に徐々に加熱する。蒸留は約185から開始する。理論量の約95%の水が蒸留され、透明なプレポリマーが得られた後、混合物は200に冷却される。

#### 【0087】

かくして、ヒドロキシル官能性のプレポリマーが得られ、

$$AN = 8 \text{ mg KOH/g}$$

$$OHN = 60 \text{ mg KOH/g}$$

によって、特徴付けられる。

10

#### 【0088】

200で静置されている第一の工程のプレポリマーに、56.9部のトリメリット酸無水物、及び36.7部のアジピン酸を添加する。そこで直ちに、混合物を徐々に225に加熱する。225で2時間後、そして反応混合物が透明になるとき、0.8部のトリブチルフォスファイトを添加し、そして徐々に50mmHgの減圧が適用される。225、50mmHgで3時間後、次の特性が得られる。

$$AN = 48 \text{ mg KOH/g}$$

$$OHN = 6 \text{ mg KOH/g}$$

$$\text{ブルックフィールド}^{175} = 8700 \text{ mPa.s}$$

20

#### 【0089】

(実施例10)

(シクロ)脂肪族半結晶性ポリエステル(B')の合成

532.1部の1,4-シクロヘキサジメタノール、15.9部のトリメチロールプロパン、591.3部のアジピン酸、及び2.5部のn-ブチル錫トリオクトエートを、実施例8のような反応器に入れる。窒素雰囲気下で、フラスコの内容物を攪拌しつつ、約140の温度に加熱し、この点で水が反応器から蒸留される。徐々に220の温度まで加熱は継続される。大気圧下での蒸留が停止したとき、1.0部のトリブチルフォスファイト及び1.0部のn-ブチル錫トリオクトエートを添加し、そして50mmHgの減圧が徐々に適用される。220そして50mmHgで5時間の後に、次の特性が得られた。

30

$$AN = 22 \text{ mg KOH/g}$$

$$OHN = 3 \text{ mg KOH/g}$$

$$\text{ブルックフィールド}^{200} (\text{コーン/プレート}) = 6800 \text{ mPa.s}$$

$$\text{溶融域} = 79 \sim 96$$

#### 【0090】

(実施例11)

グリシジル基を含む、実施例1～3のアクリルコポリマー、カルボン酸基を含む、実施例4～7のアクリルコポリマー、実施例8～10のポリエステル、これに加えてイミダゾールタイプの触媒エピキュアP1(Epicure P1)と共に、さらにまた以下に記載のごとき1つの処方に従って、粉末が調合される。

40

#### 【0091】

【表 3】

処方 A 白ペンキ処方		処方 B 白ペンキ処方	
バインダー	69.06	バインダー	78.33
クロノス 2310	29.60	ベイフェロックス 130	4.44
レジフロー PV5	0.99	ベイフェロックス 3950	13.80
ベンゾイン	0.35	カーボンブラック FW2	1.09
エピキュアー P1	0.50	レジフロー PV5	0.99
		ベンゾイン	0.35
		エピキュアー P1	0.50

10

## 【0092】

最初に粉末は、異なる各成分を乾燥ブレンドし、そしてその後に、押出し温度 85 で、プリズム (PRISM) 16mm L/D 15/1 の二軸スクリー押出し機を用い、メルト中で均質化することにより作られる。均質化された配合物は、しかる後冷却され、アルパイン (Alpine) 中で粉砕される。続いて、粉末は篩い分けされて、10 ~ 110  $\mu\text{m}$  の間の粒子サイズを得る。このようにして得られた粉末を、ジェマ-ボルスタチック PCG1 (GEMA-Volstatic PCG1) スプレーガンを用いて、1mm の厚さを持ったクロメート ( $\text{Cr}^{6+}$ ) 処理したアルミニウム H5005、DIN 50939 上に、静電塗装することによって付着させる。フィルム厚さが 50 ~ 80  $\mu\text{m}$  のパネルを空気換気されたオープン中に移し、それぞれ 140 の温度で 10 分間、そして 120 で 25 分間、硬化を進める。完成された塗装のペイント特性をこの後の表に示す。

20

## 【0093】

【表 4】

処方番号	処方のタイプ	グリシジル アクリル	カルボキシ アクリル	カルボキシ ポリエステル	光沢	外觀	鉛筆硬度	MEK-摩擦
実験 12	A	実施例 1: 12.0	実施例 4: 44.0	実施例 8: 4 4 4.0	7/8	g/g	2H/2H	>200/>200
実験 13	A	実施例 2: 25.4	実施例 5: 37.3	実施例 9: 37.3	30/29	g/g	3H/3H	>200/>200
実験 14	A	実施例 2: 20.0	実施例 5: 20.0	実施例 8: 60.0	10/10	g/g	3H/3H	>200/>200
実験 15	A	実施例 2: 20.0	実施例 5: 20.0	実施例 8: 54.0 実施例 10: 6.0	8/9	g/g	H/H	>200/>200
実験 16	B	実施例 2: 20.0	実施例 5: 20.0	実施例 8: 54.0 実施例 10: 6.0	10/10	g/g	H/H	>200/>200
実験 17	A	実施例 1: 12.0	実施例 6: 44.0	実施例 8: 4 4 4.0	10/9	g/g	3H/3H	>200/>200
実験 18	A	実施例 3: 12.0	実施例 4: 44.0	実施例 8: 4 4 4.0	11/12	g/g	2H/3H	>200/>200
実験 19	A	実施例 3: 12.0	実施例 6: 44.0	実施例 8: 4 4 4.0	5/5	b-t/b-t	3H/3H	>200/>200
実験 20	A	実施例 1: 22.8	実施例 7: 38.6	実施例 8: 38.6	8/8	t-s/t-s	3H/3H	>200/>200

## 【0094】

この表において、

カラム 1 : 処方の識別番号を示す。

カラム 2 : 処方のタイプを示す。

A = ホワイト (RAL 9010)

10

20

30

40

50

B = メディウムブラウン (RAL 8014)

カラム 3 : バインダー中に用いた、グリシジル基を含むアクリルコポリマー (A)、又は (A) と (A') のタイプと量を示す。

カラム 4 : バインダー中に用いた、カルボン酸基を含むアクリルコポリマー (C)、又は (C) と (C') のタイプと量を示す。

カラム 5 : バインダー中に用いた、カルボン酸基を含むポリエステル (B)、又は (B) と (B') のタイプと量を示す。

カラム 6 : ASTM D 523 (10° 140 / 25° 120) に従って測定した 60° 光沢をしめす。

カラム 7 : 塗装の外観 (10° 140 / 25° 120) を示す。

10

G : 非常に平滑

B : 強いゆず肌

T : 表面模様付き

S : サンドペーパー状

カラム 8 : ウォルフ - ウイルボーン (Wolff-Wilborn) に従うスクラッチ硬度テスターによる鉛筆硬度 (10° 140 / 25° 120) を示す。

カラム 9 : MEK 耐性を示すもので、これは硬化したフィルムの表面の外観には有害な影響を与えない、MEK をしみ込ませた二つに折りたたんだ綿パッドを有する摩擦稼動部 (あちらこちらに) の回数に対応する。(10° 140 / 25° 120)

【0095】

20

処方番号 12 ~ 18 から明らかに分かるように、平滑な低光沢仕上げは本発明に従う粉末塗装組成物から得ることが出来る。

これに反して、カルボン酸基含むポリエステルを、これに加えて高 T<sub>g</sub> - 低 M<sub>n</sub> のカルボン酸基を含むアクリルコポリマー、そして高 T<sub>g</sub> - 低 M<sub>n</sub> のグリシジル基を含むアクリルコポリマーを含有する粉末塗装組成物は、応用の際に、そして硬化の際に、低光沢塗装を示し、強いオレンジピール及び/又は梨地の - サンドペーパー状 - の外観を示す。

【0096】

これに比べると、本発明に従う塗装は全て、優れた戸外の耐候性を満足することが証明され、現今では市販で入手でき、広く用いられている粉末に匹敵するか又はより良いことが証明されている。

30

【0097】

かくして、実験 16 の粉末から得られた塗装を、Q - UV 加速耐候試験にさらすとき、相対的な 60° の光沢の値 (ASTM D 523) が初期の値の 50% まで減少するには、2200 時間の曝露が必要とされ、一方 E\* の値

【0098】

【数 1】

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2}$$

【0099】

40

(“Compagnie Internationale d'Eclairage” L\*a\*b\*-色測定法 (CIE-L\*a\*b\*)) の 4 の値は、1500 時間の曝露の後に測定される。

【0100】

耐候性の測定は非常に過酷な環境下で行われる。すなわち、ASTM G 53-88 (光と水の曝露装置が作用する標準のやり方 - 非金属材料の曝露のための蛍光 UV / 凝縮タイプ) に従う Q - パネル社 (Q-Panel Co) の Q - UV 耐候性促進テスターが用いられる。

【0101】

これらの測定のため、蛍光 UV - A ランプ (340 nm、I = 0.77 W/m<sup>2</sup>/nm) (60、8 時間) によってシミュレートされる、太陽光の損傷効果と同様に、塗装されたパネルは間欠性の凝縮作用に曝露される (50、4 時間)。

50

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/11972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09D5/03 C09D133/14 C09D167/02 C09D133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198305 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1983-10593K XP002239102 & JP 57 205458 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) 16 December 1982 (1982-12-16) cited in the application abstract	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 12, 25 December 1997 (1997-12-25) & JP 09 221612 A (KANSAI PAINT CO LTD), 26 August 1997 (1997-08-26) abstract	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2004

Date of mailing of the international search report

10/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 03/11972
---

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 184 431 A (ROHM & HAAS) 6 March 2002 (2002-03-06) claim 1	1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 03/11972
---

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 57205458	A	16-12-1982	JP 1357125 C JP 61021573 B	13-01-1987 28-05-1986
JP 09221612	A	26-08-1997	NONE	
EP 1184431	A	06-03-2002	US 6407181 B1 CA 2354826 A1 EP 1184431 A2	18-06-2002 21-02-2002 06-03-2002

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA ,ZM,ZW

(72)発明者 モエンス、ルク

ベルギー国、サン ジェネシウス - ロード、 イュスフォーゲルラン 3 0

(72)発明者 クノーブス、ネル

ベルギー国、ヘレント、ベルゼナークシュトラート 4

(72)発明者 ファン ムイルダー、マーク

ベルギー国、オウデナールデ、アストリドラーン 5 1

(72)発明者 マーテンス、ダニエル

ベルギー国、ブリュッセル、アヴニユ ルネ コンエール、 1 0 8

F ターム(参考) 4J038 CG011 CG012 CG141 CG142 CH031 CH032 CH041 CH042 CH051 CH052  
CH071 CH072 CH081 CH082 CH171 CH172 CH221 CH222 DB221 DB222  
DD001 DD002 DD061 DD062 DD081 DD082 DD241 DD242 GA06 JB01  
JC21 JC26 KA04 KA08 KA10 KA12 MA02 MA13 MA14 PA03  
PA05 PC02 PC06 PC08 PC10