

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4156509号

(P4156509)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 D 5/03 (2006.01) C O 9 D 5/03
C O 9 D 123/00 (2006.01) C O 9 D 123/00
C O 9 D 133/06 (2006.01) C O 9 D 133/06
C O 9 D 201/00 (2006.01) C O 9 D 201/00

請求項の数 24 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2003-502106 (P2003-502106)	(73) 特許権者	390008981
(86) (22) 出願日	平成14年5月24日(2002.5.24)		ビーエーエスエフ コーティングス アク
(65) 公表番号	特表2004-530026 (P2004-530026A)		チェンゲゼルシャフト
(43) 公表日	平成16年9月30日(2004.9.30)		BASF Coatings AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/005700		ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ
(87) 国際公開番号	W02002/098994		ーリトシュトラッセ 1
(87) 国際公開日	平成14年12月12日(2002.12.12)		Glasuritstrasse 1,
審査請求日	平成17年5月6日(2005.5.6)		D-48165 Muenster, Ge
(31) 優先権主張番号	101 26 649.9		rmany
(32) 優先日	平成13年6月1日(2001.6.1)	(74) 代理人	100061815
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 矢野 敏雄
前置審査		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末塗料懸濁液（粉末スラリー）及び粉末塗料の連続的製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末塗料懸濁液のその成分の乳化による連続的製造方法において、

(1) 少なくとも1種の、少なくとも1種のバインダーを含有するか又は該バインダーからなる液状成分(A)を反応容器中で連続的な塊状での、重合、重縮合及び/又は重付加によって製造し、

(2) これらの液状成分(A)を反応容器から連続的に排出し、かつ混合装置に移送し、そこで、これらを、少なくとも1種の、粉末スラリー及び粉末塗料の他の出発生成物を含有するか又は該生成物からなる少なくとも1種の液状成分(B)と連続的に混合し、それによって液状成分(C)を得て、かつ

(3) 該液状成分(C)を連続的に分散装置に移送し、そこで、これらの成分を、連続的に供給される水性媒体(D)中で乳化させ、それにより液状粒子の水性エマルジョン(E)を得て、

次いで粉末スラリー(F)の製造のために

(4) エマルジョン(E)を冷却し、その結果、寸法安定性粒子の懸濁液(F)が形成されることを特徴とする、粉末塗料懸濁液のその成分の乳化による連続的製造方法。

【請求項 2】

粉末塗料のその成分の乳化による連続的製造方法において、

(1) 少なくとも1種の、少なくとも1種のバインダーを含有するか又は該バインダーからなる液状成分(A)を反応容器中で連続的な塊状での、重合、重縮合及び/又は重付加

によって製造し、

(2) これらの液状成分(A)を反応容器から連続的に排出し、かつ混合装置に移送し、そこで、これらを、少なくとも1種の、粉末スラリー及び粉末塗料の他の出発生成物を含むか又は該生成物からなる少なくとも1種の液状成分(B)と連続的に混合し、それによって液状成分(C)を得て、かつ

(3) 該液状成分(C)を連続的に分散装置に移送し、そこで、これらの成分を、連続的に供給される水性媒体(D)中で乳化させ、それにより液状粒子の水性エマルジョン(E)を得て、

次いで粉末スラリー(F)の製造のために

(4) エマルジョン(E)を冷却し、その結果、寸法安定性粒子の懸濁液(F)が形成され、かつ

次いで該寸法安定性の粒子を

(5) 直接、水性エマルジョン(E)から又は選択的に

(6) 懸濁液(F)から

単離することを特徴とする、粉末塗料のその成分の乳化による連続的製造方法。

【請求項3】

反応容器として、少なくとも1つの攪拌槽、攪拌槽カスケード、管形反応器、ループ型反応器、テイラー反応器、押出機又は前記の少なくとも2つの反応器の組み合わせを使用する、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

反応容器が過圧容器である、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

反応容器がテイラー反応器である、請求項3又は4記載の方法。

【請求項6】

バインダー(A)が、オレフィン性不飽和モノマーの(C)ポリマーの群から選択される、請求項5記載の方法。

【請求項7】

バインダー(A)が、(メタ)アクリレートコポリマーの群から選択される、請求項6記載の方法。

【請求項8】

他の出発生成物が架橋剤の群から選択される、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

混合装置として、攪拌槽、押出機又はスタティックミキサを使用する、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

分散装置として、インライン-ディゾルバを使用する、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】

インライン-ディゾルバが、ホルダ上に設置された互いに包囲している相対的に交互に同軸上で回転可能な少なくとも2つの分散機構環(ステータ及びロータ)の円筒状の装置少なくとも1つを有し、その際、ステータ及びロータの間の相対運動によってもたらされる作業スリットが互いに非平行に延びる壁を有する歯状環分散装置である、請求項10記載の方法。

【請求項12】

分散装置における液状成分(A)、(B)及び(C)並びに水性媒体(D)の滞留時間が0.5~20秒である、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】

寸法安定性粒子を懸濁液(F)から噴霧乾燥又は凍結乾燥によって単離する、請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 4】

寸法安定性粒子をエマルジョン（E）から圧力解放によって単離する、請求項 1 から 1 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 5】

水性媒体（D）が少なくとも 1 種の乳化剤を含有する、請求項 1 から 1 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 6】

乳化剤の水溶液が臨界ミセル形成濃度（KMK）において $> 30 \text{ mN/m}$ の表面張力を有する、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 7】

乳化剤が、

（a）少なくとも 1 種のオレフィン性不飽和モノマー及び

（b）少なくとも 1 種の、オレフィン性不飽和モノマー（a）とは異なる一般式 I



〔式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ互いに無関係に水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基又はアリールシクロアルキル基を表すが、但し、少なくとも 2 つの置換基 R₁、R₂、R₃及びR₄は置換又は非置換のアリール基、アリールアルキル基又はアリールシクロアルキル基を表し、その際、前記の置換アルキル基及び置換アリール基の置換基が、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、部分的又は完全にハロゲン化されたアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基及びアリールシクロアルキル基；アリールオキシ基、アルキルオキシ基及びシクロアルキルオキシ基；アリールチオ基、アルキルチオ基及びシクロアルキルチオ基及び第一級、第二級及び／又は第三級のアミノ基からなる群から選択される〕のオレフィン性不飽和モノマーの水性媒体中での 1 段階又は多段階のラジカル共重合によって製造できるコポリマーの群から選択される、請求項 1 6 記載の方法。

【請求項 1 8】

モノマー（b）の少なくとも 2 つの置換基 R₁、R₂、R₃及びR₄は置換又は非置換のアリール基である、請求項 1 7 記載の方法。

【請求項 1 9】

モノマー（b）のアリール基 R₁、R₂、R₃及び／又は R₄はフェニル基又はナフチル基である、請求項 1 7 又は 1 8 記載の方法。

【請求項 2 0】

前記アリール基がフェニル基である、請求項 1 7 から 1 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 1】

少なくとも 1 種のモノマー（a）がカルボキシル基含有のモノマー（a 3）の群から選択される、請求項 1 7 から 2 0 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 2】

水性媒体（D）が少なくとも 1 種の顔料の懸濁液である、請求項 1 から 2 1 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 3】

粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）が物理的又は熱的及び／又は化学線により硬化可能である、請求項 1 から 2 2 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 4】

熱的に又は熱的及び化学線により硬化可能な粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）が 1 成分系である、請求項 2 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は液状成分の乳化によって粉末塗料懸濁液（粉末スラリー）及び粉末塗料を製造するための新規の連続的方法に関する。更に本発明は新規の連続的方法によって製造された粉末スラリー及び粉末塗料に関する。本発明は、車両ボディ及びその部材、車両の内部領域及び外部領域、建築物の内部領域及び外部領域、ドア、窓及び家具の塗装、接着及び封止のため並びに、特に小部品、コイル、コンテナ、包装、電子工学部品及び白色物品の工業的塗装の範囲における塗装、接着及び封止のための被覆材料、接着剤及びシールコンパウンドとしての新規の粉末スラリー及び粉末塗料の使用に関する。

【0002】

実質的に有機溶剤不含の水性懸濁液（粉末スラリー）の形の粉末塗料は液状塗料工学で作業でき、かつその溶融乳化による製造方法はドイツ国特許出願DE 1 9 6 5 2 8 1 3 A 1号から公知である。公知の方法においては、バインダー、架橋剤並びに場合により他の添加物質又は添加剤を粘性の樹脂溶融物として分散装置中に供給し、そこで液相中に微分散させる。しかしながらこれらの成分はその分散の前にも分散装置に液体状態においてまず均質に互いに混合し、かつ次いで第2の工程において液相に微分散させてもよい。引き続き得られたエマルジョンを冷却によって固体の微分散した粒子を有する懸濁液に変換する。

【0003】

分散されたもしくは懸濁された粒子の単離は前記のドイツ国特許出願から明らかである。

【0004】

DE 1 9 6 5 2 8 1 3 A 1号の第7欄第4～9行目によれば安定剤、分散剤又は乳化剤として、アクリル酸、エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート及びリオトロピック相のアニオン性モノマーから連鎖延長重合によって製造できる短鎖の両親媒性のポリアクリレートを使用できる。しかしながら臨界ミセル形成濃度（KMK）での乳化剤の水溶液の表面張力は示されていない。

【0005】

バインダーとしては、ポリアクリレート、ポリウレタン、アミノプラスト樹脂、特にヒドロキシ官能性ポリメタクリレートが該当する。更にエポキシ基含有のバインダー、特にエポキシ基含有のポリアクリレート樹脂を使用できる。バインダーに関して言えば、エポキシ基含有のポリアクリレート樹脂を一般によく知られた方法により重合によって製造できるということだけしか示されていない。溶融乳化によって粉末スラリー及び粉末塗料を連続的に製造する方法にバインダーの連続的な製造を組み入れることは前記のドイツ国特許出願には記載されていない。

【0006】

溶融乳化によって製造される粉末スラリーは本願の優先日時点で公表されていないドイツ国特許出願DE 1 0 0 0 6 6 7 3 . 9号及びDE 1 0 0 1 8 5 8 1 . 9号にも記載されている。しかしながら得られる分散された粉末粒子は単離されず、かつ粉末塗料として使用される。乳化剤としては非イオン性乳化剤、例えばアルコキシ化アルカノール及びポリオール、フェノール及びアルキルフェノール又はアニオン性乳化剤、例えばアルカンカルボン酸、アルカンスルホン酸及びアルコキシ化アルカノール及びポリオール、フェノール及びアルキルフェノールのスルホン酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩を使用できる。しかしながら臨界ミセル形成濃度（KMK）での乳化剤の水溶液の表面張力は示されていない。両者の前記の本願の優先日時点で公表されていないドイツ国特許出願には、バインダーの製造を連続的に実施し、かつ粉末スラリー及び粉末塗料の溶融乳化による連続的な製造方法と統合することは提案されていない。

【0007】

粉末塗料の溶融乳化による製造方法は国際特許出願WO 9 7 / 4 5 4 7 6号から公知である。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

前記の国際特許出願の第 1 3 頁第 5 ~ 2 0 行によれば該方法で乳化剤を使用する。液相の場合にはポリエチレングリコール又はポリビニルアルコールが使用される。乳化剤が、物理的吸着又は化学反応によって乳化剤を溶融物と結びつけるアンカー成分を有することが重要である。適当なアンカー成分の例は極性の(メタ)アクリレートコポリマー又は相応の群である。しかしながら臨界ミセル形成濃度(KMK)での乳化剤の水溶液の表面張力は示されていない。

【 0 0 0 9 】

公知の方法に関しては、粉末塗料の出発生成物を押出機中で溶融させ、かつ互いに混合することが重要である。得られた溶融物を更に押出機中で水と混合する。バインダーの製造を連続的に実施し、かつ粉末スラリー及び粉末塗料の溶融乳化による連続的な製造方法と統合することは提案されていない。

10

【 0 0 1 0 】

前記の公知の方法の欠点は、押出機中の温度及び比較的長い滞留時間を、バインダー及び架橋剤の事前の架橋を回避するために厳密に調整せねばならないことである。

【 0 0 1 1 】

粉末塗料の溶融乳化による他の製造方法は国際特許出願WO 9 8 / 4 5 3 5 6号から公知である。

【 0 0 1 2 】

この場合にはイオン性及び非イオン性の乳化剤(界面活性剤)が使用される。イオン性乳化剤としては、該方法で使用されるカルボキシ基含有のオレフィンコポリマーとアンモニウムヒドロキシド、トリエタノールアミン、モルホリン及びジメチルエタノールアミンとのインサイチュー反応生成物が使用される。有利な非イオン性乳化剤はアルキルフェノールチオオキシレート及びエチレンオキシド-プロピレングリコール-コポリマーである。しかしながら臨界ミセル形成濃度(KMK)での乳化剤の水溶液の表面張力は示されていない。

20

【 0 0 1 3 】

公知の方法においては出発生成物は押出機で溶融され、かつ互いに混合される。その溶融物は引き続きオートクレーブに導入され、かつそこで乳化される。溶融された粒子のエマルジョンを次いで圧力下及びその融点より高い温度において攪拌して、粒子を球形にする。前記の国際特許出願の第 4 頁第 2 0 ~ 2 3 行目によればこのために少なくとも 3 0 秒間が必要である。該方法は連続的又は不連続的に実施できる。

30

【 0 0 1 4 】

匹敵する方法は米国特許US 4 , 0 5 6 , 6 5 3 号Aから明らかである。該特許の第 2 欄第 6 ~ 9 行目によれば前記のプロセス工程のために同様に少なくとも 3 0 秒間が必要である。

【 0 0 1 5 】

前記の公知の方法に関する欠点は、比較的長い処理時間の間に方法条件の僅かな変化だけで、溶融された粒子の不所望な凝集にもたらすことである。更にオレフィン、例えばエチレンのコポリマーに限定されている。バインダーの製造を連続的に実施し、かつ粉末スラリー及び粉末塗料の溶融乳化による連続的な製造方法と統合することは提案されていない。

40

【 0 0 1 6 】

粉末塗料の溶融乳化による前記の公知の製造方法は更に、分散装置として使用される押出機が比較的低い効率を有するので、均質な溶融物を作成するために比較的高いエネルギー入力が必要なことである。更に、使用される乳化剤は第一に生じる乳化された溶融粒子又はエマルジョンの冷却により生じる懸濁された固体粒子のいずれかが十分な程度で安定化されるにすぎないか、十分な程度で全く安定化されないか、両者が同時に十分な程度で安定化されないかのいずれかである。公知の方法では従って、これらの粒子が方法条件の僅かな変更に対しても不利に作用し、かつ規格を満たす粉末塗料が得られない危険性があ

50

る。

【 0 0 1 7 】

国際特許出願 W O 0 0 / 1 7 2 5 6 号からなおも、粉末塗料の溶融乳化による他の製造方法が公知である。この方法では、出発生成物、特にバインダーは超臨界的又はほぼ超臨界的条件下で液体、例えば五フッ化硫黄、フルオロホルム及び / 又はキセノン中に分散される。これらの液体は、バインダーが容易に膨潤するように選択される。更に液体の密度を圧力及び温度の変更によって出発生成物の密度に適合させる。このための前提条件は超臨界的又はほぼ超臨界的な条件である。前記の粉末塗料は圧力解放によって得られる。この方法のために高価な圧力定格プラント及び、公知のように顕著に高い温室効果を引き起こす化合物の使用が必要である（前記の国際特許出願の第 1 5 頁第 2 8 ~ 2 9 行を参照のこと）。更に該方法は不連続的に実施できるにすぎない。

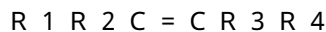
10

【 0 0 1 8 】

1 工程又は多工程の

a) 少なくとも 1 種のオレフィン性不飽和モノマー及び

b) オレフィン性不飽和モノマー (a) とは異なる一般式 I



[式中、R 1、R 2、R 3 及び R 4 はそれぞれ互いに無関係に水素又は置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基又はアリールシクロアルキル基を表すが、但し、前記の置換基 R 1、R 2、R 3 及び R 4 の少なくとも 2 つは置換又は非置換のアリール基、アリールアルキル基又はアリールシクロアルキル基、特に置換又は非置換のアリール基を表す] の少なくとも 1 種のオレフィン性不飽和モノマーのラジカル共重合によって水性媒体中で製造できるコポリマーの分散液を被覆材料、特に水系塗料（ドイツ国特許出願 D E 1 9 9 3 0 6 6 5 号 A 1 を参照）、サーフェイサー及びストーンチップ保護プライマー（ドイツ国特許出願 D E 1 9 9 3 0 0 6 7 号 A 1 を参照）及びクリヤーコート（ドイツ国特許出願 D E 1 9 9 3 0 6 6 4 号 A 1 を参照）におけるバインダーとして使用することは公知である。その安定剤、乳化剤又は分散剤としての使用は前記の特許文献には記載されていない。

20

【 0 0 1 9 】

モノマーの塊状重合によるバインダーの連続的製造はドイツ国特許出願 D E 1 9 8 8 2 7 4 2 号 A 1 から公知である。これらのバインダーは粉末塗料又は粉末スラリー中で使用できる。溶融乳化による粉末塗料又は粉末スラリーの製造は記載されていない。同様に溶融乳化による粉末塗料又は粉末スラリーの連続的製造方法へのバインダーの連続的製造方法の組み込みは記載されていない。

30

【 0 0 2 0 】

本発明の課題は、従来の技術の欠点をもはや有さず、容易に確実かつ再現的に短い滞留時間で前記のプラントにおいて迅速に規格を満たす粉末スラリー及び粉末塗料を提供する、粉末懸濁液（粉末スラリー）及び粉末塗料のそれらの成分の乳化による新規の連続的な製造方法を提供することである。

【 0 0 2 1 】

従って

(1) 少なくとも 1 種の、少なくとも 1 種のバインダーを含有するか又は該バインダーからなる液状成分 (A) を反応容器中で連続的な塊状での重合、重縮合及び / 又は重付加によって製造し、

(2) これらの液状成分 (A) を反応容器から連続的に排出し、かつ混合装置に移送し、そこで、これらを、少なくとも 1 種の、粉末スラリー及び粉末塗料の他の出発生成物を含有するか又は該生成物からなる液状成分 (B) と連続的に混合し、それによって液状成分 (C) を得て、かつ

(3) 該液状成分 (C) を連続的に分散装置に移送し、そこで、これらの成分を、連続的に供給された水性媒体 (D) 中で乳化させ、それにより液状粒子の水性エマルジョン (E

40

50

）を得て、

次いで粉末スラリー（F）の製造のために

（4）エマルジョン（E）を冷却し、その結果、寸法安定性粒子が形成され、かつ

次いで粉末塗料（G）の製造のために該寸法安定性の粒子を

（5）直接、水性エマルジョン（E）から又は選択的に

（6）懸濁液（F）から単離する、粉末塗料懸濁液（粉末スラリー）及び粉末塗料のそれらの成分の乳化による新規の連続的製造方法が見いだされた。

【0022】

以下に粉末塗料の乳化による新規の製造方法を“本発明による方法”と呼称する。

【0023】

他の本発明による対象物、方法及び使用は発明の詳細な説明から明らかである。

【0024】

先行技術に関しては、本発明の基となる課題は本発明による方法を用いて解決することができることは意想外であり、かつ当業者に予測できることではなかった。まさに今までバインダーとしてのみ使用されたモノマー（a）及び（b）からのコポリマーが本発明による方法に関して考慮される必要な特性を有することは更により意想外であった。依然として本発明による方法は、比較的低いエネルギー入力でかつ非常に短い滞留時間で、また乳化された液状粒子の後処理なく規格を満たす粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）を提供することは意想外であった。本発明による方法が、バインダーを溶液からストリッピングによって又は熔融物から冷却によって単離する必要がなく、かつ乳化法のために精製する必要がない、バインダーのモノマーから完成粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）への直接的な経路を開くことが特に優れている。

【0025】

本発明による方法において使用される、粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）の製造のための出発生成物は所望の組成及び粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）の硬化のメカニズムに関して選択される。

【0026】

粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）は物理的に硬化させることができる。

【0027】

本発明の範囲において概念“物理的な硬化”は、粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）の粒子からなる層の皮膜形成による硬化を意味し、その際、被覆内の結合はバインダーのポリマー分子のループ形成を介して行われる（概念についてはRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、Bindemittel、73及び74頁を参照）。しかしながら皮膜形成は、バインダー粒子の融合を介して行われる（Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、274～275頁、“Haertung”を参照）。通常はこのために架橋剤は不要である。場合により物理的硬化は空気酸素、熱又は化学線による照射によって促進されてよい。

【0028】

粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）は熱的に硬化させることができる。この場合にこれらは自己架橋的又は異種架橋的であってよい。

【0029】

本発明の範囲においては概念“自己架橋的”は、それ自体と架橋反応を行うバインダーの特性をいう。このためには、バインダー中に既に両方の種類の、架橋に必要な相補的反応性官能基が含まれているか、又は“それ自体と”反応する反応性官能基が含まれていることが前提条件である。それに対して異種架橋とは、バインダー中に1種類の相補的反応性官能基が存在し、かつ硬化剤又は架橋剤中にもう1種類が存在するような被覆材料をいう。補足的に、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、Haertung、274及び276頁を指摘する。

【0030】

10

20

30

40

50

粉末スラリー（Ｆ）及び粉末塗料（Ｇ）は化学線によって硬化可能であってよい。

【００３１】

この場合には、硬化は化学線によって活性化可能な結合を有する基を介して行われる。本発明の範囲において、化学線とは電磁線、例えば可視光、ＵＶ線又はＸ線、特にＵＶ線及び粒子線、例えば電子線を意味する。

【００３２】

粉末スラリー（Ｆ）及び粉末塗料（Ｇ）は熱的及び化学線によって硬化可能であってよい。

【００３３】

粉末スラリー（Ｆ）又は粉末塗料（Ｇ）において熱的硬化及び化学線による硬化を一緒に使用する場合に、“デュアルキュア”及び“デュアルキュア・粉末塗料（Ｇ）又は粉末スラリー（Ｆ）”とも呼称される。

10

【００３４】

粉末スラリー（Ｆ）及び粉末塗料（Ｇ）は有利には１成分系（１Ｋ）である。

【００３５】

本発明の範囲において１成分系（１Ｋ）とは熱的に又は熱的及び化学線により硬化可能な、バインダー及び架橋剤が同時に粒子中に存在する粉末スラリー（Ｆ）及び粉末塗料（Ｇ）を表す。このためには、両方の成分がまず高温及び／又は化学線による照射において互いに架橋することが前提条件である。

【００３６】

20

粉末スラリー（Ｆ）中の固体粒子の含量は非常に広範に変化してよく、かつ個々の場合の要求に依存する。有利には該含量は、それぞれ本発明による粉末スラリー（Ｆ）の全量に対して５．０～６０質量％、１０～５５質量％、特に有利には１５～５０質量％、より特に有利には２０～４５質量％、特に２５～４０質量％である。

【００３７】

同様に粉末スラリー（Ｆ）の寸法安定性粒子の平均粒度は広範に変化してよい。有利には該平均粒度は０．１～１００、有利には０．２～８０、特に有利には０．３～６０、より特に有利には０．４～４０、特に０．５～２０μｍである。より特に要求の多い使用目的、例えば車両塗装のためには１～１０μｍの粒度がより特に有利である。

【００３８】

30

粉末塗料（Ｇ）の寸法安定性粒子の寸法は同様に広範に変化してよい。有利には該寸法は５～５００、有利には５～４００、特に有利には５～３００、より特に有利には１０～２００、特に１０～１００μｍである。該平均粒度は１０～３００、有利には１０～２００、特に有利には１０～１５０、より特に有利には１０～１００、特に１０～５０μｍである。この場合、粒度分布は狭くても又は広くてもよい。殆どの場合に、特許出願及び文献部位ＥＰ０６８７７１４号Ａ１、ＤＥ４２０４２６６号Ａ１、ＤＥ４０３８６８１号Ａ１、Ｐ．Ｇ．de Lange und P．Selierの“Korngroessenverteilung und Eigenschaften von elektrostatischen Spritzpulvern (1)-Fraktionierung des Pulvers und Charakterisierung der Fraktionen”、Farbe und Lack、79. Jahrgang、Nr. 5、1973、403～412頁、Ｐ．Ｇ．de Lange und P．Selierの“Korngroessenverteilung und Eigenschaften von elektrostatischen Spritzpulvern (2)-Verhalten der Pulverfraktionen beim Spritzen und nach dem Einbrennen”、Farbe und Lack、79. Jahrgang、Nr. 6、1973、509～517頁及びＥＰ０５３６７９１号Ａ１に記載されるような狭い粒度分布が有利である。

40

【００３９】

本発明の範囲において、“寸法安定性”は、粒子が慣用かつ公知の、粉末塗料又は粉末塗料懸濁液の貯蔵条件及び使用条件下に、殆ど凝集せずかつ／又はより小さな粒子に分解されず、また剪断力の影響下にも実質的にその本来の形状を保持することを意味する。この場合には、粒子は高粘性及び／又は固体であってよい。有利には寸法安定性粒子は固体である。

【００４０】

50

粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）は、有利には揮発性有機化合物（揮発性有機化合物、VOC）、特に有機溶剤（助溶剤）を含有しない。このことは、本発明の範囲において、該スラリーが＜１質量％、有利には＜０．５質量％、特に有利には＜０．２質量％のVOCの残留含量を有することを意味する。本発明によれば、残留含量がガスクロマトグラフィー検出限界未満にある場合により特に有利である。

【００４１】

本発明による方法は、少なくとも１種のバインダーを含有するか又は該バインダーからなる少なくとも１種の液状成分（A）を反応容器中で連続的に塊状で重合、重縮合及び／又は重付加することによって製造することから出発する。

【００４２】

重合、重縮合及び重付加並びにバインダーの概念にはRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、457頁、Polyaddition und Polyadditionsharze (Polyaddukte)、463及び464頁、Polykondensate、Polykondensation und Polykondensationsharze及び464及び465頁、Polymerisation、Polymerisationsharze und Polymerisationshilfsmittel並びに73及び74頁、Bindemittelを指摘する。

【００４３】

連続的に塊状で重合、重縮合及び／又は重付加する際には、更にモノマーの全量に対して２５質量％までの、固体、液体及び気体の低分子化合物からなる群から選択される少なくとも１種の低分子化合物が存在してよい。低分子化合物は、とりわけ液状成分（A）の粘度及び従ってプロセス温度の増大に役立つ。有利には低分子化合物は、有機溶剤又は有機液体からなる群から選択される。

【００４４】

適当な有機溶剤の例及びそれらの特性は書籍Paints、Coatings and Solvents、Edit. D. Stoye und W. Freitag、Wiley-VCH、Weinheim、New York、1993、Kapitel 14. Solvents、277～373頁、特にKapitel 14.9. Solvent Groups、327～373頁に記載されている。適当な液体の例は国際特許出願WO 00 / 1 7 2 5 6号の第１２頁の表１及び第１４頁の表２に記載されている。有機溶剤及び有機液体の選択において、これらが重合、重付加及び／又は重縮合を阻害しないことを顧慮すべきである。粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）が有利にはVOC不含であるべき点において、これらは、容易に揮発する場合に、本発明による方法の経過においても十分に又は完全に粉末塗料（G）及び粉末スラリー（F）から除去できるべきである。

【００４５】

バインダーはそれ自体、物理的、熱的、化学線により及び熱的及び化学線により硬化可能であることが好ましい。一般にバインダーは粒子中に、それぞれ粒子の全量に対して５．０～１００、有利には６．０～９５、有利には７．０～９０、特に有利には８．０～８５、より特に有利には９．０～８０、特に１０～８０質量％の量で含まれている。

【００４６】

有利にはバインダーは０～１１０、有利には５～１００、特に有利には１０～９０、より特に有利には１５～８５、特に２０～８０のガラス転移温度 T_g （示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した）を有する。

【００４７】

バインダーの分子量は非常に広範に変化してよい。本発明によればバインダーの分子量はあまり高くないように選択することが有利である。それというのもその塊状での連続的製造及びその皮膜形成において問題が生じうるからである。有利には分子量は５００～３００００、有利には５００～２５０００、特に有利には５００～２００００、より特に有利には５００～１５０００、特に５００～１００００である。

【００４８】

バインダーはオリゴマー及びポリマーの樹脂である。オリゴマーとは、少なくとも２～１５個のモノマー単位がその分子中に含まれる樹脂を意味する。本発明の範囲において、

10

20

30

40

50

ポリマーとは少なくとも10個の反復したモノマー単位がその分子中に含まれる樹脂を意味する。補足的に前記概念には、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、Oligomere、425及び606頁を指摘する。

【0049】

バインダーの最低皮膜形成温度がそれらのガラス転移温度 T_g の範囲内、特に少なくとも25であることが有利である。最低皮膜形成温度は、バインダーの水性分散液をドクターブレードでガラス板上に施与し、かつ勾配炉で加熱することで測定できる。粉末状の層が皮膜形成される温度を最低皮膜形成温度と呼称する。補足的に、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998 Mindestfilmbildetemperatur、391頁を指摘する。

10

【0050】

適当なバインダーのための例はランダムに、交互にかつ／又はブロック状に構成された直鎖状及び／又は分枝鎖状及び／又は櫛状に構成された、オレフィン性不飽和モノマーの(コ)ポリマー又は重付加樹脂及び／又は重縮合樹脂である。

【0051】

適当な(コ)ポリマーの例は、(メタ)アクリレート(コ)ポリマー又は部分鹸化されたポリビニルエステル、有利には(メタ)アクリレートコポリマー、特に以下に記載されるオレフィン性不飽和モノマー(a)から製造できる(メタ)アクリレートコポリマー(A)である。

【0052】

適当な重付加樹脂及び／又は重縮合樹脂の例はポリエステル、アルキド、ポリウレタン、ポリラクトン、ポリカーボネート、ポリエーテル、エポキシ樹脂-アミン-付加物、ポリ尿素、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル-ポリウレタン、ポリエーテル-ポリウレタン又はポリエステル-ポリエーテル-ポリウレタン、特にポリエステル-ポリウレタンである。

20

【0053】

適当なポリエステル及びアルキド樹脂の例は、例えば更に基準品のUllmanns Encyklopaedie der technische Chemie、第3版、第14巻、Urban & Schwarzenberg、Muenchen、Berlin、1963、80~89頁及び99~105頁、並びにT. C. Pattonによる書籍："Resins Alkydes-Polyesters" von J. Bourry、Paris、Verlag Dunod、1952、"Alkyd Resins" von C. R. Martens、Reinhold Publishing Corporation、New York、1961、sowie"Alkyd Resin Technology"、Interscience Publishers、1962に記載されている。

30

【0054】

適当なポリウレタン及び／又はアクリル化されたポリウレタンの例は、例えば特許出願EP 0 708 788号A1、DE 4 401 544号A1又はDE 1 953 436 1号A1に記載されている。

【0055】

前記のバインダーのなかでも(メタ)アクリレート(コ)ポリマーが特に有利であり、従って特に有利に使用される。

【0056】

熱的に硬化可能な本発明による粉末塗料(G)の自己架橋性バインダーは、その種類の基と("自体で")又は相補的反応性官能基と架橋反応しうる反応性官能基を有する。

40

【0057】

異種架橋性バインダーは、架橋剤中に存在する相補的反応性官能基と架橋反応しうる反応性官能基を有する。

【0058】

本発明により使用されるべき適当な相補的反応性官能基の例を以下の一覧表にまとめる。一覧表において、置換基Rは非環式又は環式の脂肪族、芳香族及び／又は芳香族-脂肪族(芳香脂肪族)の基を表し、置換基R及びRは同一又は異なる脂肪族基を表すか、又は互いに脂肪族又は複素脂肪族環に結合している。

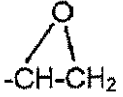
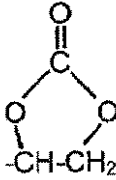
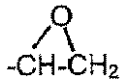
50

【 0 0 5 9 】

一覧表：相補的官能基の例

【 0 0 6 0 】

【表 1】

バインダー	及び	架橋剤	
	又は		
架橋剤	及び	バインダー	
-SH		-C(O)-OH	10
-NH ₂		-C(O)-O-C(O)-	
-OH		-NCO	
-O-(CO)-NH-(CO)-NH ₂		-NH-C(O)-OR	
-O-(CO)-NH ₂		-CH ₂ -OH	
>NH		-CH ₂ -O-R	
		-NH-CH ₂ -O-R	20
		-NH-CH ₂ -OH	
		-N(-CH ₂ -O-R) ₂	
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) ₂	
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)	
		-NH-C(O)-NR'R''	30
		> Si(OR) ₂	
			
			40
-C(O)-OH			
		-C(O)-N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	

【 0 0 6 1 】

それぞれの相補的な基の選択は、一方でこれらがバインダーの製造時に及び液状成分（A）中で並びに粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）の製造、貯蔵、適用及び溶融時に不所望な反応をせず、特に事前の架橋をせず、かつ／又は場合により化学線による硬化を妨げてはならないか又は抑制してはならないことに依存し、かつ他方でその温度範囲で架

橋が惹起されるべきことに依存する。

【 0 0 6 2 】

有利には粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）の場合には 6 0 ～ 1 8 0 の架橋温度が使用される。従って有利には一方でチオ基、ヒドロキシル基、 N - メチロールアミノ、 N - アルコキシメチルアミノ基、イミノ基、カルバメート基、アロファネート基及び / 又はカルボキシル基、有利にはヒドロキシル基又はカルボキシル基を有するバインダー及び有利には他方で無水物基、カルボキシル基、エポキシ基、封鎖されたイソシアネート基、ウレタン基、メチロール基、メチロールエーテル基、シロキサン基、カーボネート基、アミノ基、ヒドロキシ基及び / 又は β - ヒドロキシアルキルアミド基、有利にはエポキシ基、 β - ヒドロキシアルキルアミド基、封鎖されたイソシアネート基、ウレタン基又はアルコキシメチルアミノ基を有する架橋剤が使用される。

10

【 0 0 6 3 】

自己架橋性の粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）の場合においては、バインダー（ A ）は特にメチロール基、メチロールエーテル基及び / 又は N - アルコキシメチルアミノ基を含有する。

【 0 0 6 4 】

粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）で使用するために特により適当な相補的反応性官能基は

- 一方でカルボキシル基及び他方でヒドロキシアルキルアミド基であり、かつ
- 一方でヒドロキシル基及び他方で封鎖されたイソシアネート基、ウレタン基又はアルコキシメチルアミノ基である。

20

【 0 0 6 5 】

前記の反応性官能基に関するバインダー（ A ）の官能性は非常に広範に変化してよく、かつ特に達成しようとする架橋密度及び / 又はそれぞれ使用される架橋剤の官能性に依存する。例えばカルボキシ基含有のバインダー（ A ）の場合には酸価は 1 0 ～ 1 0 0 、有利には 1 5 ～ 8 0 、特に有利には 2 0 ～ 7 5 、より特に有利には 2 5 ～ 7 0 、特に 3 0 ～ 6 5 m g K O H / g である。又はヒドロキシル基含有のバインダー（ A ）の場合には O H 価は、有利には 1 5 ～ 3 0 0 、有利には 2 0 ～ 2 5 0 、特に有利には 2 5 ～ 2 0 0 、より特に有利には 3 0 ～ 1 5 0 、特に 3 5 ～ 1 2 0 m g K O H / g である。又はエポキシ基含有のバインダー（ A ）の場合にはエポキシ当量は有利には 4 0 0 ～ 2 5 0 0 、有利には 4 2 0 ～ 2 2 0 0 、特に有利には 4 3 0 ～ 2 1 0 0 、より特に有利には 4 4 0 ～ 2 0 0 0 、特に 4 4 0 ～ 1 9 0 0 である。

30

【 0 0 6 6 】

前記の相補的な官能基は、慣用かつ公知のポリマー化学の手法によりバインダー（ A ）中に組み込まれてよい。これは、例えば相応の反応性官能基を有するモノマー（ a ）の組み込みによって、かつ / 又はポリマー類似反応によって行ってもよい。

【 0 0 6 7 】

反応性官能基を有する適当なオレフィン性不飽和モノマー（ a ）の例は以下に記載されるモノマー（ a ） 、特に

（ i ）少なくとも 1 つのヒドロキシル基、アミノ基、アルコキシメチルアミノ基、カルバメート基、アロファネート基又はイミノ基を 1 分子中に有するモノマー、例えば

40

- アクリル酸、メタクリル酸又は、酸によって鹸化されているアルキレングリコールから誘導されるか又は α , β - オレフィン性不飽和カルボン酸とアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応によって得られる別の α , β - オレフィン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、特にアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸又はイタコン酸の、ヒドロキシルアルキル基が 2 0 個以下の炭素原子を有するヒドロキシアルキルエステル、例えば 2 - ヒドロキシエチル - 、 2 - ヒドロキシプロピル - 、 3 - ヒドロキシプロピル - 、 3 - ヒドロキシブチル - 、 4 - ヒドロキシブチルアクリレート、 - メタクリレート、 - エタクリレート、 - クロトネート、 - マレイネート、 - フマレート又は - イタコネート；又はヒドロ

50

キシシクロアルキルエステル、例えば 1, 4 - ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン - 、オクタヒドロ - 4, 7 - メタノ - 1 H - インデン - ジメタノール - 又はメチルプロパンジオールモノアクリレート、 - モノメタクリレート、 - モノエタクリレート、 - モノクロトネート、 - モノマレイネート、 - モノフマレート又は - モノイタコネート；環式エステルからの反応生成物、例えば ϵ - カプロラクトン及びそのヒドロキシアルキルエステル又は - シクロアルキルエステル；

- オレフィン性不飽和アルコール、例えばアリルアルコール；
- ポリオール、例えばトリメチロールプロパンモノ - 又はジアリルエーテル又はペンタエリトリットモノ - 、 - ジ - 又は - トリアリルエーテル；

- アクリル酸及び / 又はメタクリル酸と 1 分子あたり 5 ~ 18 個の炭素原子を有する α 位で分枝したモノカルボン酸、特に Versatic^(R) 酸のグリシジルエステルとからの反応生成物又は該反応生成物の代わりに、重合反応の間又は後に、1 分子あたり 5 ~ 18 個の炭素原子を有する α 位で分枝したモノカルボン酸、特に Versatic^(R) 酸と反応する 1 当量のアクリル酸及び / 又はメタクリル酸；

- アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、アリルアミン又は N - メチルイミノエチルアクリレート；

- N, N - ジ (メトキシメチル) アミノエチルアクリレート又は - メタクリレート又は N, N - ジ (ブトキシメチル) アミノプロピルアクリレート又は - メタクリレート；

- (メタ) アクリル酸アミド、例えば (メタ) アクリル酸アミド、N - メチル - 、N - メチロール - 、N, N - ジメチロール - 、N - メトキシメチル - 、N, N - ジ (メトキシメチル) - 、N - エトキシメチル - 及び / 又は N, N - ジ (エトキシエチル) - (メタ) アクリル酸アミド；

- アクリロイルオキシ - 又はメタクリロイルオキシエチル - 、プロピル、又はブチルカルバメート又は - アロファネート；カルバメート基を有する他の適当なモノマーの例は特許文献 US - A - 3, 479, 328 号、US - A - 3, 674, 838 号、US - A - 4, 126, 747 号、US - A - 4, 279, 833 号又は US - A - 4, 340, 497 号に記載されている；

(ii) 1 分子あたり少なくとも 1 つの酸基を有するモノマー (a3)、例えば

- アクリル酸、 β - カルボキシエチルアクリレート、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸又はイタコン酸；

- オレフィン性不飽和スルホン酸又はホスホン酸又はその部分エステル；

- マレイン酸モノ (メタ) アクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノ (メタ) アクリロイルオキシエチルエステル又はフタル酸モノ (メタ) アクリロイルオキシエチルエステル；又は

- ビニル安息香酸 (全ての異性体)、 α - メチルビニル安息香酸 (全ての異性体) 又はビニルベンゼンスルホン酸 (全ての異性体)；

(iii) エポキシ基を有するモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸又はイタコン酸のグリシジルエステル又はアリルグリシジルエーテルである。

【0068】

これらは、有利には本発明により有利な (メタ) アクリレートコポリマー (A)、特にグリシジル基含有のものの製造のために使用される。

【0069】

前記の種類の高官能性モノマー (a) を一般に副次的な量で使用する。本発明の範囲において高官能性モノマー (a) の副次的な量とは、意図的に架橋されたポリマー性マイクロ粒子を製造する限りでなければ、コポリマー (A)、特に (メタ) アクリレートコポリマー (A) の架橋又はゲル化を引き起こさない量を意味する。

【0070】

反応性官能基をポリエステル又はポリエステル - ポリウレタン (A) 中に導入するために適当なモノマー単位の例は、ケトンで封鎖されている 2, 2 - ジメチロールエチル - 又

10

20

30

40

50

は - プロピルアミン (得られたケトキシム基は導入の後に再び加水分解される) ; 又は 2 つのヒドロキシル基又は 2 つの第一級及び / 又は第二級のアミノ基並びに少なくとも 1 つの酸基、特に少なくとも 1 つのカルボキシル基及び / 又は少なくとも 1 つのスルホン酸基を含有する化合物、例えばジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシコハク酸、ジヒドロキシ安息香酸、2, 2 - ジメチロール酢酸、2, 2 - ジメチロールプロピオン酸、2, 2 - ジメチロール酪酸、2, 2 - ジメチロールペンタン酸、2, 2 - ジアミノ吉草酸、3, 4 - ジアミノ安息香酸、2, 4 - ジアミノトルエンスルホン酸又は 2, 4 - ジアミノ - ジフェニルエーテルスルホン酸である。

【0071】

連続的なポリマー類似反応による反応性官能基の導入のための例は、ヒドロキシル基を含有する樹脂とホスゲンとを反応させ、それによってクロロホルミエート基を含有する樹脂を得て、かつ該クロロホルミエート基を含有する樹脂とアンモニア及び / 又は第一級及び / 又は第二級アミンとのポリマー類似反応によりカルバメート基を含有する樹脂を得ることである。適当なこの種の方法の更なる例は特許文献 US 4, 758, 632 号 A 1、US 4, 301, 257 号 A 1 又は US 2, 979, 514 号 A 1 から公知である。更にカルボキシル基を、ヒドロキシル基と無水カルボン酸、例えば無水マレイン酸又は無水フタル酸とのポリマー類似反応によって導入することも可能である。

【0072】

更にデュアルキュア - 粉末スラリー (F) 及び - 粉末塗料 (G) のバインダーは、1 分子中に少なくとも 1 個の化学線により活性化可能な結合を有する統計平均で少なくとも 1 個の、有利には少なくとも 2 個の基を有する。

【0073】

本発明の範囲において、化学線により活性化可能な結合とは、化学線での照射の際に反応性であり、かつその種類の別の活性化される結合と、ラジカル及び / 又はイオンのな機構で進行する重合反応及び / 又は架橋反応を生ずる結合を意味する。適当な結合の例は、炭素 - 水素 - 単結合又は炭素 - 炭素 - 、炭素 - 酸素 - 、炭素 - 窒素 - 、炭素 - リン - 又は炭素 - ケイ素 - 単結合又は - 二重結合である。これらのうちで、炭素 - 炭素 - 二重結合が特に有利であり、かつ従って本発明によればより特に有利に使用される。簡潔さのためにこれらを以下に " 二重結合 " と呼称する。

【0074】

従って本発明により有利な基は 1 個の二重結合又は 2 個、3 個又は 4 個の二重結合を有する。1 個より多い二重結合を有するのであれば、これらの二重結合は共役であってよい。しかしながら本発明によれば、二重結合が孤立である、特に各それ自体が末端で当該基中に存在することが有利である。本発明によれば 2 個、特に 1 個の二重結合を使用することが特に有利である。

【0075】

デュアルキュア - バインダーは統計平均で少なくとも 1 個の前記の化学線により活性化可能な基を有する。このことは、バインダーの官能性がこの点において整数、すなわち 2、3、4、5 又はそれより大きい、又は非整数、すなわち例えば 2.1 ~ 10.5 又はそれより大きいことを意味する。どの程度の官能性を選択するかは、それぞれのデュアルキュア - 粉末スラリー (F) 及び粉末塗料 (G) に課される要求に従う。

【0076】

1 分子中に統計平均で 1 個より多い化学線により活性化可能な基を使用するのであれば、該基は構造的に互いに異なるか、又は同一の構造の基である。

【0077】

これらの基が構造的に互いに異なるのであれば、このことは本発明の範囲において、2 個、3 個、4 個又はそれより多く、特に 2 個のモノマークラスから誘導される 2 個、3 個、4 個又はそれより多く、特に 2 個の化学線により活性化可能な基が使用されることを意味する。

【0078】

適当な基の例は、例えば(メタ)アクリレート-、エタクリレート-、クロトネート-、シンナメート-、ビニルエーテル-、ビニルエステル-、ジシクロペンタジエニル-、ノルボルネニル-、イソプレニル-、イソプロペニル-、アリル-又はブテニル基；ジシクロペンタジエニル-、ノルボルネニル-、イソプレニル-、イソプロペニル-、アリル-又はブテニルエーテル基又はジシクロペンタジエニル-、ノルボルネニル-、イソプレニル-、イソプロペニル-、アリル-又はブテニルエステル基、特にアクリレート基である。

【0079】

有利にはこれらの基はウレタン基、尿素基、アロファネート基、エステル基、エーテル基及び/又はアミド基、特にエステル基を介して、バインダーのそれぞれの基本構造に結合されている。通常、これは慣用かつ公知の連続的なポリマー類似反応、例えば側鎖のグリシジル基と前記の酸基を含有するオレフィン性不飽和モノマーとの反応、側鎖のヒドロキシル基と前記のモノマーのハロゲン化物との反応、ヒドロキシル基と二重結合含有のイソシアネート、例えばビニルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート及び/又は1-(1-イソシアナト-1-メチルエチル)-3-(1-メチルエテニル)-ベンゼン(CYTEC社のTMI^(R))との反応又はイソシアネート基と前記のヒドロキシル基含有のモノマーとの反応によって行われる。

【0080】

しかしながら粒子中で純粋に熱的硬化可能なバインダー及び純粋に化学線により硬化可能なバインダーからなる混合物を使用してもよい。

【0081】

バインダーの物質組成は基本的に特徴を有さないが、

- 米国特許文献US4,268,542号A1又はUS5,379,947号A1及び特許出願DE2710421号A1、DE19540977号A1、DE19518392号A1、DE19617086号A1、DE19613,547号A1、DE19618657号A1、DE19652813号A1、DE19617086号A1、DE19814471号A1、DE19841842号A1又はDE19841408号A1、本願の優先日時点で公表されていないドイツ国特許出願DE19908018.6号又はDE19908013.5号又は欧州特許文献EP0652264号A1に記載される全ての熱的及び/又は化学線により硬化可能な粉末クリヤーコート-スラリーの使用のために予定されるバインダー、

- 特許出願DE19835296号A1、DE19736083号A1又はDE19841842号A1に記載される全てのデュアルキュア-クリヤーコートに予定されるバインダー又は

- ドイツ国特許出願DE4222194号A1、BASF Lacke + Farben AG社の製品情報"Pulverlacke (G)"、1990又はBASF Coatings AG社の会社文書"Pulverlacke (G)、Pulverlacke (G) für industrielle Anwendungen"、Januar、2000に記載される全ての、熱的硬化可能な粉末クリヤーコートにおける使用のために予定されるバインダーが該当する。

【0082】

デュアルキュア-粉末スラリー(F)及び粉末塗料(G)のための付加的なバインダーとしては、欧州特許出願EP0928800号A1、EP0636669号A1、EP0410242号A1、EP0783534号A1、EP0650978号A1、EP0650979号A1、EP0650985号A1、EP0540884号A1、EP0568967号A1、EP0054505号A1又はEP0002866号A1ドイツ国特許出願DE19709467A1、DE4203278A1、DE3316593A1、DE3836370A1、DE2436186A1又はDE2003579B1、国際特許出願WO97/46549号又はWO99/14254号又は米国特許文献US5,824,373号A1、US4,675,234号A1、US4,634,602号A1、US4,424,252号A1、US4,208,313号A1、US4,163,810

10

20

30

40

50

号 A 1、U S 4、1 2 9、4 8 8 号 A 1、U S 4、0 6 4、1 6 1 号 A 1 又は U S 3、9 7 4、3 0 3 号 A 1 に記載される、U V 硬化可能なクリヤーコート及び粉末クリヤーコートでの使用のために予定されるバインダーが該当する。

【 0 0 8 3 】

前記のバインダーのうち、エポキシ当量 4 0 0 ~ 2 5 0 0、有利には 4 2 0 ~ 2 2 0 0、特に有利には 4 3 0 ~ 2 1 0 0、より特に有利には 4 4 0 ~ 2 0 0 0、特に 4 4 0 ~ 1 9 0 0、数平均分子量（ゲルクロマトグラフィーによりポリスチレン標準を使用して測定する）、有利には 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0、特に 3 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0、及びガラス転移温度（ T_g ）、有利には 3 0 ~ 8 0、有利には 4 0 ~ 7 0、特に 4 0 ~ 6 0（示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した）を有する、特に熱的硬化可能な粉末クリヤーコート - スラリーにおける使用のために該当する（前記参照）及び更に特許文献及び特許出願 E P 0 2 9 9 4 2 0 号 A 1、D E 2 2 1 4 6 5 0 号 B 1、D E 2 7 4 9 5 7 6 号 B 1、U S 4、0 9 1、0 4 8 号 A 1 又は U S 3、7 8 1、3 7 9 号 A 1 に記載されるエポキシ基含有の（メタ）アクリレートコポリマーが特に有利であり、かつ特に有利に使用される。

【 0 0 8 4 】

本発明によればバインダーが製造され、かつ場合によりそれらは通常、重合、重縮合又は重付加において連続的に使用される反応容器中で連続的にポリマー類似反応により後変性が行われる。適当な反応容器の例は、例えば特許文献及び特許出願 D E 1 0 7 1 2 4 1 B 1、E P 0 4 9 8 5 8 3 A 1 もしくは D E 1 9 8 2 8 7 4 2 A 1 又は刊行物 K. Kataoka の Chemical Engineering Science、第 5 0 巻、第 9 号、1995、1409 ~ 1416 頁に記載される攪拌槽、攪拌カスケード、管形反応器、ループ型反応器又はテイラー反応器である。この場合にテイラー反応器が有利であり、かつ従って特に有利に使用される。反応容器は過圧容器であってもよい。場合によりその際には該反応器の出口に減圧のための装置が後接続されている。

【 0 0 8 5 】

液状成分（A）の、重合、重縮合及び／又は重付加並びに場合によりポリマー類似反応による後変性による製造において、プロセス温度は、（i）最も容易に分解する出発生成物の分解温度、（ii）バインダーの分解温度並びに場合により（iii）自己架橋性バインダー（A）の架橋温度を上回らない。有利には 5 0 ~ 2 5 0、好ましくは 6 0 ~ 2 2 0、特に有利には 7 0 ~ 2 0 0、より特に有利には 8 0 ~ 1 9 0、特に 9 0 ~ 1 8 0 のプロセス温度が使用される。場合により粘度及びプロセス温度を前記の有機溶剤及び／又は有機液体を用いて低下させる。

【 0 0 8 6 】

反応容器中の出発生成物の流量は非常に広範に変化してよく、かつとりわけ重合、重付加及び重縮合の反応速度並びに場合によりポリマー類似反応による後変性の反応速度に依存する。有利には該流量は、出発生成物及び得られるバインダーの熱的負荷ができる限り低いように調整される。一般に流量は、出発生成物及び得られるバインダーの反応容器の反応領域における滞留時間が 5 秒から 5 時間であるように選択される。

【 0 0 8 7 】

更に液状成分（A）は更に少なくとも 1 種の以下に記載する乳化剤、顔料又は添加物質を含有してよい。これらの添加物質、例えば顔料は使用されるプロセス温度において液体でなくてよい。但し、かかる非液状の添加物質は溶融物（A）中に均質に分散されねばならず、かつ混合装置又は分散装置において混合過程を妨げてはならない。有利には添加物質は液状又は溶融可能である。

【 0 0 8 8 】

本発明による方法の更なる過程において、少なくとも 1 種の前記の液状成分（A）を連続的に反応容器から排出し、かつ混合装置に移送する。大抵の場合においては、液状成分（A）は粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）を優れた応用技術的特性で製造するために十分である。有利には反応容器の出口と混合装置の入り口の間に緩衝容器が存在し、該装置によって反応容器からの、例えばモノマーと開始剤との間の圧力及び／又は供給の変

動を調整でき、かつ／又は顔料、乳化剤及び／又は添加物質を液状成分（Ａ）中に導入できる。

【００８９】

本発明によれば、液状成分（Ａ）は混合装置中で連続的に少なくとも１種、特に１種の液状成分（Ｂ）と混合される。液状成分（Ｂ）は少なくとも１種の、粉末スラリー（Ｆ）及び粉末塗料（Ｇ）の他の出発生成物を含むか、又は該生成物からなる。

【００９０】

物理的に硬化する又は化学線により硬化可能な粉末スラリー（Ｆ）及び粉末塗料（Ｇ）の製造のために本発明による方法を使用する場合に、少なくとも１種の他の液状成分（Ｂ１、Ｂ２乃至Ｂ_n）又は他の液状成分（Ｂ）は、有利には以下に記載する少なくとも１種の添加物質の溶融物である。更に前記の液状成分（Ｂ）は更に少なくとも１種の以下の以下に記載される顔料及び／又は少なくとも１種の以下の以下に記載される乳化剤を含むしてよい。当該液状成分（Ｂ）は混合装置に、有利には粉末スラリー（Ｆ）及び粉末塗料（Ｇ）において添加物質並びに場合により顔料及び／又は乳化剤の所望の含有量が設定されるような量及び速度で供給される。顔料及び／又は乳化剤の含有量は同様に非常に広範に変化してよく、かつ個々の場合の要求に依存し、特に顔料及び／又は乳化剤の性質及び調整される技術的作用に依存する。

【００９１】

熱的に又は熱的及び化学線により硬化可能な粉末スラリー（Ｆ）及び粉末塗料（Ｇ）の製造のために本発明による方法を使用する場合に、少なくとも１種の他の液状成分（Ｂ）又は他の液状成分（Ｂ）は、有利には以下に記載する少なくとも１種の架橋剤の溶融物である。

【００９２】

適当な架橋剤の例は、

- 例えばRompp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、1998、29頁、Aminoharze、Johan Bielemanによる書籍"Lackadditive"、Wiley-VCH、Weinheim、New York、1998、242頁以降、書籍"Paints、Coatings and Solvents"、second completely revised edition、Edit. D. Stoye und W. Freitag、Wiley-VCH、Weinheim、New York、1998、80頁以降、特許文献US 4 710 542号A1又はEP 0 245 700号A1並びにB. Singh und Mitarbeiterによる刊行物 "Carbamylmethylated Melamines、Novel Crosslinkers for the Coatings Industry"、in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series、1991、Band 13、193~207頁に記載されるアミノプラスチック樹脂、

- 例えば特許文献DE 1 965 281 3号A1又は1 984 140 8号A1に記載されるカルボキシル基含有の化合物又は樹脂、特に1、12-ドデカン2酸（1、10-デカンジカルボン酸）、

- 例えば特許文献EP 0 299 420号A1、DE 2 214 650号B1、DE 2 749 576号B1、US 4,091,048号A1又はUS 3,781,379号A1に記載されるエポキシ基含有の化合物又は樹脂、

- 例えば特許文献US 4,444,954号A1、DE 1 961 708 6号A1、DE 1 963 126 9号A1、EP 0 004 571号A1又はEP 0 582 051号A1に記載される封鎖されたポリイソシアネート、

- β-ヒドロキシアルキルアミド、例えばN,N,N',N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）アジパミド又はN,N,N',N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）アジパミド及び／又は

- 特許文献US 4,939,213号A1、US 5,084,541号A1、US 5,288,865号A1又はEP 0 604 922号A1に記載されるトリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジンである。

【００９３】

更に液体架橋剤成分（Ｂ）は更に少なくとも１種の以下の以下に記載される顔料、少なくとも

1種の以下に記載される、プロセス温度で液状又は固体の添加物質及び／又は少なくとも1種の以下に記載される乳化剤を含有してよい。顔料、添加物質及び／又は乳化剤の含有量は同様に非常に広範に変化してよく、かつ個々の場合の要求に依存し、特に顔料、添加物質及び／又は乳化剤の性質及び調整される技術的作用に依存する。

【0094】

当該液状成分（B）は混合装置に、有利には粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）において架橋剤の所望の含有量が設定されるような量及び速度で供給される。その含有量は同様に非常に広範に変化してよく、かつ個々の場合の要求、特に存在する反応性官能基の数及び、例えば粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）から製造される被覆、接着層及びシーリング中に存在すべき架橋密度に依存してよい。有利には該含量は、それぞれ粉末ス

10

【0095】

液状成分（B）の製造は方法上の特徴を有さないが、溶融物の製造のために慣用かつ公知の方法及び装置、押出機、攪拌槽、テイラー反応器、管形反応器、ループ型反応器などを用いて実施する。

【0096】

液化において、プロセス温度は、最も容易に分解する出発生成物の分解温度を上回らないように選択される。有利には50～250、好ましくは60～220、特に有利には70～200、より特に有利には80～190、特に90～180のプロセス温度が使用される。

20

【0097】

本発明による方法において、液状成分（A）及び（B）は混合装置中で、それらの成分が粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）中に存在すべき量比で連続的に混合される。

【0098】

有利には液状成分（A）及び（B）はそれぞれ、混合過程において一方の液状成分が他方の液状成分によって、固体の凝集物が形成されるまで冷却されないような高いプロセス温度を有する。他方で液状成分（A）又は（B）のプロセス温度は、一方の液状成分が他方の液状成分によって、例えば分解反応がもたらされるまで加熱するほど高くは選択されない。特に有利には液状成分（A）及び（B）は混合過程において同一のプロセス温度又はほぼ同一のプロセス温度を有する。

30

【0099】

混合装置としては、溶融物の混合のために慣用かつ公知の全ての装置、例えば押出機、攪拌槽又はスタティックミキサが該当する。有利にはスタティックミキサが使用される。適当な混合機の例は、Sulzer Chemtech GmbH社によって市販されるSulzer型の混合機である。

【0100】

有利にはスタティックミキサ中の液状成分の滞留時間は0.5～20、有利には1～18、特に有利には1.5～16、より特に有利には1.5～15、特に1.5～10秒である。

40

【0101】

前記の液状成分（A）及び（B）の混合により得られる液状成分（C）を引き続き連続的に分散装置に供給し、そこで該成分を水性媒体（D）中で乳化させ、結果として、場合により非液状成分を含有する液状粒子の水性エマルジョン（E）が得られる。

【0102】

水性媒体（D）は実質的に水を含有するか、又は水からなる。この場合、水性媒体（D）は副次的な量で、以下に詳細に記載される添加物質及び／又は有機溶剤及び／又はその他の溶解される固体の、液体の又は気体の有機及び／又は無機の、低分子及び／又は高分子の物質を含有し、これらは、粒子の凝集を引き起こしてさえも乳化に悪影響を及ぼさな

50

い。本発明の範囲において、表現 " 副次的な量 " とは、水性媒体 (D) の水性特徴を打ち消さない量を意味する。添加物質を含有する水性媒体 (D) は、以下に記載される顔料ペースト又は顔料調製物であってもよい。有利には水性媒体 (D) は以下に記載されるモノマー (a) 及び (b) をベースとする以下に記載のコポリマーを乳化剤として含有する。

【 0 1 0 3 】

分散装置としては、水性媒体中での液体の乳化のために適当な慣用かつ公知の全ての分散装置を使用してよい。

【 0 1 0 4 】

適当な分散装置の例はロータ - ステータ構造を有する、例えばドイツ国特許出願 D E 1 9 6 5 2 8 1 3 号 A 1 の第 8 欄第 1 9 行 ~ 2 5 行に記載されるインライン - ディゾルバ、有利には、特に、ホルダ上に設置された互いに包囲している相対的に交互に同軸上で回転可能な少なくとも 2 つの分散機構環 (ステータ及びロータ) の少なくとも 1 つの円筒状の装置を有し、その際、ステータ及びロータの間の相対運動によってもたらされる作業スリットが互いに非平行に延びる壁を有する歯状環分散装置である。この場合に、ロータが解放している作業スリットの範囲で回転する場合に有利である。より適当な歯状環分散装置の例は特許文献 E P 0 6 4 8 5 3 7 号 A 1 に詳細に記載されている。これらは市販名 " K - G e n e r a t o r " として K i n e m a t i c a A G 社 (Luzern, Schweiz) から市販されている。

【 0 1 0 5 】

分散相 (液状成分 (C)) と連続相 (水性媒体 (D)) との比はこの場合に広範に変化してよく、かつ個々の場合の要求に従う。有利には液状成分 (C) と水性媒体 (D) との容量比は、少なくとも 1 0 質量 %、有利には少なくとも 1 5 質量 %、特に有利には少なくとも 2 0 質量 %、より特に有利には少なくとも 2 5 質量 %、特に 3 0 質量 % の固体含量のエマルジョン (E) 及び懸濁液 (F) が得られるように選択される。

【 0 1 0 6 】

有利には分散装置中の液状成分 (C) 及び水相 (D) もしくはエマルジョン (E) の滞留時間は 0 . 5 ~ 2 0、有利には 1 ~ 1 8、特に有利には 1 . 5 ~ 1 6、より特に有利には 1 . 5 ~ 1 5、特に 1 . 5 ~ 1 0 秒である。

【 0 1 0 7 】

乳化の後に、得られる乳化された液状粒子を冷却し、それによって懸濁された寸法安定性粒子が得られる。有利にはエマルジョン (E) はその製造の直後に更なる後処理なく冷却される。この場合に、有利には D E 1 9 6 5 2 8 1 3 号 A 1 の第 8 欄の第 9 ~ 1 7 行に記載される方法が使用される。

【 0 1 0 8 】

冷却によって、液状粒子は寸法安定性になり、それによって懸濁液 (F) 又は粉末スラリー (F) が得られる。

【 0 1 0 9 】

それらの適用又は以下に記載される粉末塗料 (G) への更なる加工の前に、本発明による方法で得られる粉末スラリー (F) を適当な粉碎装置、例えば攪拌ミルを用いて所望の粒度にまで粉碎してよい。引き続き又は粉碎の代わりに粉末スラリー (F) を更に濾過してよい。このために慣用かつ公知の濾過装置及びフィルタを使用する。フィルタのメッシュ幅は広範に変化してよく、かつ第一に懸濁液 (F) の粒子の粒度及び粒度分布に依存する。従って当業者は適当なフィルタを前記の物理的パラメータをもとに規定できる。適当なフィルタの例はバグフィルタである。これらは商標 P o n g ^(R) 又は C u n o ^(R) として市販されている。有利にはメッシュ幅 1 0 ~ 5 0 μ m を有するバグフィルタ、例えば P o n g ^(R) 1 0 ないし P o n g ^(R) 5 0 を使用する。

【 0 1 1 0 】

粉末塗料 (G) の製造のために懸濁された寸法安定性粒子を単離する。方法的に単離は特徴を有さないが、例えば濾過、噴霧乾燥又は凍結乾燥ので使用される慣用かつ公知の装置及び方法を使用して行われる。例えば国際特許出願 W O 9 9 / 0 1 4 9 9 号の第 5 頁、

10

20

30

40

50

第 24 頁、～第 7 頁、第 27 行、及び第 27 頁の第 16 行、～28 頁、第 19 行に記載される回転噴霧器、圧力噴霧器又は圧縮噴霧器を使用する乾燥方法がより適当である。

【0111】

寸法安定性粒子を懸濁液 (F) から単離する前記の変法の外に、寸法安定性粒子を液状粒子のエマルジョン (E) から得ることができる。有利にはこのことは、エマルジョン (E) がジュール・トムソン効果に基づいて冷却する圧力解放 (フラッシュ) によって生じ、その際、同時に連続相 (D) が蒸発する。この目的のために、粉末塗料 (G) の収容のための圧力容器及び減圧容器を含む慣用かつ公知の装置が使用される。

【0112】

化学線により架橋可能な粉末スラリー (F) 及び粉末塗料 (G) の製造の場合に、化学線の排除下に作業することが有利である。

10

【0113】

有利には本発明による方法では少なくとも 1 種の乳化剤が使用される。該乳化剤は、特にエマルジョン (E) の溶解された粒子及び懸濁液 (D) の固体粒子の安定化に役立つ。該乳化剤は溶融物 (A)、溶融物 (B) 又は水性媒体 (D) に添加されてよい。本発明による方法のためには、乳化剤が水性媒体 (D) 中に存在する場合に有利である。

【0114】

この場合に、例えば冒頭で引用された特許出願に記載される慣用かつ公知の乳化剤が該当する。乳化剤の他の例は非イオン性乳化剤、例えばアルコキシ化アルカノール及びポリオール、フェノール及びアルキルフェノール又はアニオン性乳化剤、例えばアルカンカルボン酸、アルカンスルホン酸及びアルコキシ化アルカノール及びポリオール、フェノール及びアルキルフェノールのスルホ酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩である。

20

【0115】

有利には粉末スラリー (F) 及び粉末塗料 (G) の製造のために、その水溶液が臨界ミセル形成濃度 (KMK) において表面張力 > 30、有利には > 35、特に > 40 mN/m を有する乳化剤が使用される。

【0116】

本発明の範囲において、臨界ミセル形成濃度 (KMK) とは、水溶液中の界面活性分子から規定の温度 (クラフト点) より高温でミセルを形成する特徴的な濃度を表す (Rompp-Chemie-Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 第 9 版, 1991, 第 4 巻, 2769 及び 2770 頁, Micellen を参照のこと)。

30

【0117】

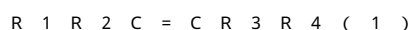
それによれば粉末スラリー (F) 及び粉末塗料 (G) の製造のために前記の条件を満たす全てのイオン性及び非イオン性の乳化剤が該当する。

【0118】

特に有利には乳化剤として、

(a) 少なくとも 1 種のオレフィン性不飽和モノマー及び

(b) 少なくとも 1 種のオレフィン性不飽和モノマー (a) とは異なる式 I



[式中、基 R₁、R₂、R₃ 及び R₄ はそれぞれ互いに無関係に水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール・アリールアルキル基又はアリールシクロアルキル基を表すが、但し、少なくとも 2 つの置換基 R₁、R₂、R₃ 及び R₄ は置換又は非置換のアリール基、アリールアルキル基又はアリールシクロアルキル基、特に置換もしくは非置換のアリール基を表す] の少なくとも 1 種のオレフィン性不飽和モノマーの 1 段階又は多段階の、特に 1 段階のラジカル的な、特に調節されたラジカル共重合によって水性媒体中で製造可能なコポリマーが使用される。

40

【0119】

適当なモノマー (a) の例は

(a1) 実質的に酸基不含の (メタ) アクリル酸、例えばアルキル基中に 20 個以下の炭

50

素原子を有する(メタ)アクリル酸アルキル-又は-シクロアルキルエステル、特にメチル-、エチル、プロピル-、n-ブチル、s-ブチル-、t-ブチル-、ヘキシル-、エチルヘキシル-、ステアシル-及びラウリルアクリレート又は-メタクリレート；脂環式(メタ)アクリル酸エステル、特にシクロヘキシル-、イソボルニル-、ジシクロペンタジエニル-、オクタヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン-メタノール-又はt-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸オキサアルキルエステル又は-オキサシクロアルキルエステル、例えば有利には550の分子量 M_n を有するエチルトリグリコール(メタ)アクリレート及びメトキシオリゴグリコール(メタ)アクリレート又は別のエトキシ化及び/又はプロポキシ化されたヒドロキシ基不含の(メタ)アクリル酸誘導体である。これらは副次的な量で高官能性の(メタ)アクリル酸アルキル-又はシクロアルキルエステル、例えばエチレングリコール-、プロピレングリコール-、ジエチレングリコール-、ジプロピレングリコール-、ブチレングリコール、ペンタン-1,5-ジオール-、ヘキサン-1,6-ジオール-、オクタヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン-ジメタノール-又はシクロヘキサン-1,2-, -1,3-又は-1,4-ジオール-ジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン-ジ-又は-トリ(メタ)アクリレート；又はペンタエリトリット-ジ-、-トリ-又は-テトラ(メタ)アクリレートを含有してよい。本発明の範囲において、この場合に高官能性モノマーの副次的な量とは、コポリマーの架橋又はゲル化をもたらさない量を表す

(a2) 1分子あたりに少なくとも1個のヒドロキシ基、アミノ基、アルコキシメチルアミノ基又はイミノ基を有し、かつ実質的に酸基不含のモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸又は、酸で鹸化されているアルキレングリコールから誘導される又は α , β -オレフィン性不飽和カルボン酸とアルキレンオキシドとの反応によって得られる α , β -オレフィン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、特にアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸又はイタコン酸の、ヒドロキシアルキル基が20個以下の炭素原子を有するヒドロキシアルキルエステル、例えば2-ヒドロキシエチル-、2-ヒドロキシプロピル-、3-ヒドロキシプロピル-、3-ヒドロキシブチル-、4-ヒドロキシブチルアクリレート、-メタクリレート、-エタクリレート、クロトネート、-マレイネート、-フマレート又は-イタコネート；又はヒドロキシシクロアルキルエステル、例えば1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン-、オクタヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン-ジメタノール-又はメチルプロパンジオールモノアクリレート、-モノメタクリレート、-モノエタクリレート、-モノクロトネート、-モノマレイネート、-モノフマレート又は-モノイタコネート；又は環式エステルからの反応生成物、例えば ϵ -カプロラクトン及びそのヒドロキシアルキル-又は-シクロアルキルエステル；又はオレフィン性不飽和アルコール、例えばアリルアルコール又はポリオール、例えばトリメチロールプロパンモノ-又はジアリルエーテル又はペンタエリトリットモノ-、-ジ-又は-トリアリルエーテル(前記の高官能性モノマー(a2)に関しては、高官能性モノマー(a1)について言われたことが合理的であるとみなされる)；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、アリルアミン又はN-メチルイミノエチルアクリレート又はN,N-ジ(メトキシメチル)アミノエチルアクリレート及び-メタクリレート又はN,N-ジ(ブトキシメチル)アミノプロピルアクリレート及び-メタクリレート。

(a3) 相応の酸アニオン基に変換可能な少なくとも1つの酸基を1分子中に有するモノマー、例えばアクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸又はイタコン酸；オレフィン性不飽和スルホン酸又はホスホン酸又はその部分エステル；又はマレイン酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル又はフタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル。

(a4) 1分子中に5~18個の炭素原子を有する α 位で分枝したモノカルボン酸のビニルエステル。これらの分枝鎖状モノカルボン酸は、ギ酸又は一酸化炭素及び水とオレフィンとの液状の強酸性触媒の存在下の反応によって得ることができる；これらのオレフィン

10

20

30

40

50

はパラフィン性炭化水素の分解生成物、例えば鉱油留分であってよく、かつ分枝鎖状と同様に直鎖状の非環式及び／又は脂環式オレフィンを含有してよい。かかるオレフィンとギ酸もしくは一酸化炭素及び水との反応において、カルボキシル基が主に第四級炭素原子上にあるカルボン酸からの混合物が生じる。別のオレフィン性出発物質は、例えばプロピレン三量体、プロピレン四量体及びジイソブチレンである。ビニルエステル (a 4) はしかしながら自体公知のように、例えば酸をアセチレンと反応させて酸から製造することができる。特に有利にはその良好な利用性のゆえに、 α 位で分枝している 9 ~ 11 個の炭素原子を有する不飽和脂肪族モノカルボン酸、特に Versatic^(R) 酸が使用される。(a 5) アクリル酸及び／又はメタクリル酸と α 位で分枝した 1 分子あたり 5 ~ 18 個の炭素原子を有するモノカルボン酸、特に Versatic^(R) 酸との反応生成物又は、該反応生成物の代わりに、重合反応の間又は後に α 位で分枝した 5 ~ 18 個の炭素原子を 1 分子中に有するモノカルボン酸のグリシジルエステル、特に Versatic^(R) 酸と反応された 1 当量のアクリル酸及び／又はメタクリル酸。

10

(a 6) 環式及び／又は非環式オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブチ - 1 - エン、ペンテ - 1 - エン、ヘキセ - 1 - エン、シクロヘキセン、シクロペンテン、ノルボネン、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエン。

(a 7) (メタ) アクリル酸アミド、例えば (メタ) アクリル酸アミド、N - メチル - 、N, N - ジメチル - 、N - エチル - 、N, N - ジエチル - 、N - プロピル - 、N, N - ジプロピル - 、N - ブチル、N, N - ジブチル、N - シクロヘキシル - 、N, N - シクロヘキシル - メチル及び／又は N - メチロール - 、N, N - ジメチロール - 、N - メトキシメチル、N, N - ジ(メトキシメチル) - 、N - エトキシメチル - 及び／又は N, N - ジ(エトキシエチル) - (メタ) アクリル酸アミド。後者の種類のモノマーはとりわけ自己架橋性バインダー (A) の製造のために使用される。

20

(a 8) エポキシ基含有のモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及び／又はイタコン酸のグリシジルエステル。

(a 9) ビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、 α - アルキルスチレン、特に α - メチルスチレン及び／又はビニルトルエン；ビニル安息香酸 (全ての異性体)、N, N - ジエチルアミノスチレン (全ての異性体)、 α - メチルビニル安息香酸 (全ての異性体)、N, N - ジエチルアミノ - α - メチルスチレン (全ての異性体) 及び／又はビニルベンゼンスルホン酸。

30

(a 10) ニトリル、例えばアクリルニトリル及び／又はメタクリルニトリル。

(a 11) ビニリデンジハロゲン化物、例えば塩化ビニル、フッ化ビニル、二塩化ビニリデン又は二フッ化ビニリデン；N - ビニルアミド、例えばビニル N - メチルホルムアミド、N - ビニルカプロラクタム、1 - ビニルイミダゾール又は N - ビニルピロリドン；ビニルエーテル、例えばエチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル及び／又はビニルシクロヘキシルエーテル；及び／又はビニルエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル及び／又は 2 - メチル - 2 - エチルヘプタン酸のビニルエステル。

(a 12) アリル化合物、特にアリルエーテル及び - エステル、例えばアリルメチル - 、 - エチル - 、 - プロピル - 又は - ブチルエーテル又はアリルアセテート、プロピオネート又は - ブチレート。

40

(a 13) 数平均分子量 M_n 1000 ~ 40000 及び平均して 0.5 ~ 2.5 個のオレフィン性不飽和二重結合を 1 分子中に有するポリシロキサンマクロモノマー；特に数平均分子量 M_n 2000 ~ 20000、特に有利には 2500 ~ 10000、特に 3000 ~ 7000 及び平均して 0.5 ~ 2.5、有利には 0.5 ~ 1.5 個のオレフィン性不飽和二重結合を 1 分子中に有する、例えば DE - A 3807571 号の第 5 ~ 7 頁、DE - A 3706095 号の第 3 ~ 7 欄、EP - B - 0358153 号の第 3 ~ 6 頁、US - A 4,754,014 号の第 5 ~ 9 欄、DE - A 4421823 号又は国際特許出願 WO 92/22615 号の第 12 頁第 18 行 ~ 第 18 頁第 10 行目に記載されるポリシロキサンマ

50

クロモノマー及び/又は

(a 1 4) ヒドロキシ官能性シランとエピクロロヒドリンとの反応、引き続いての該反応生成物と(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキル-及び/又は-シクロアルキルエステル(モノマー a 2)を参照)との反応。

【0 1 2 0】

前記のモノマー(a 1)から(a 1 4)のそれぞれは単独でモノマー(b)と重合してよい。しかしながら本発明によれば、少なくとも2つのモノマー(a)、特に少なくとも1つのモノマー(a 1)及び少なくとも1つのモノマー(a 3)を使用することが有利である。それというのもそれによって得られるコポリマーの特性プロファイルが特に有利に非常に広範に変化してよく、かつそれぞれ本発明による方法に正に意図的に適合できるからである。特に、前記のようにコポリマー中に反応性官能基を組み込み、それによって該コポリマーを本発明による粉末スラリー(F)及び粉末塗料(G)から製造される被覆、接着層及びシーリングへと架橋導入させることができる。

10

【0 1 2 1】

モノマー(b)としては一般式 I の化合物が使用される。

【0 1 2 2】

一般式 I において、R 1、R 2、R 3 及び R 4 はそれぞれ互いに無関係に水素又は置換又は非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール-アリールアルキル基又はアリールシクロアルキル基を表すが、但し、置換基 R 1、R 2、R 3 及び R 4 の少なくとも2個は置換又は非置換のアリール基、アリールアルキル基又はアリールシクロアルキル基、特に置換又は非置換のアリール基を表す。

20

【0 1 2 3】

適当なアルキル基の例はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、ヘキシル又は2-エチルヘキシルである。

【0 1 2 4】

適当なシクロアルキル基の例はシクロブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシルである。

【0 1 2 5】

適当なアルキルシクロアルキル基の例はメチレンシクロヘキサン、エチレンシクロヘキサン又はプロパン-1, 3-ジイル-シクロヘキサンである。

30

【0 1 2 6】

適当なシクロアルキルアルキル基の例は2-、3-又は4-メチル-、-エチル-、-プロピル-又は-ブチルシクロヘキシ-1-イルである。

【0 1 2 7】

適当なアリール基の例はフェニル、ナフチル又はビフェニリルである。

【0 1 2 8】

適当なアルキルアリール基の例はベンジル又はエチレン-又はプロパン-1, 3-ジイル-ベンゼンである。

【0 1 2 9】

適当なシクロアルキルアリール基の例は2-、3-又はフェニルシクロヘキシ-1-イルである。

40

【0 1 3 0】

適当なアリールアルキル基の例は2-、3-又は4-メチル-、-エチル-、-プロピル-又は-ブチルフェン-1-イルである。

【0 1 3 1】

適当なアリールシクロアルキル基の例は2-、3-又は4-シクロヘキシルフェン-1-イルである。

【0 1 3 2】

前記の基 R 1、R 2、R 3 及び R 4 は置換されていてよい。このために電子求引性又は

50

電子供与性の原子又は有機基を使用してよい。

【0133】

適当な置換基の例は、ハロゲン原子、特に塩素及びフッ素、ニトリル基、ニトロ基、部分的又は完全にハロゲン化された、特に前記で例として挙げたものを含む塩素化された及び/又はフッ素化されたアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基及びアリールシクロアルキル基、特に *t*-ブチル；アリールオキシ基アルキルオキシ基及びシクロアルキルオキシ基、特にフェノキシ、ナフトキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブチルオキシ又はシクロヘキシルオキシ；アリールチオ基、アルキルチオ基及びシクロアルキルチオ基、特にフェニルチオ；ナフチルチオ、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ又はシクロヘキシルチオ；ヒドロキシル基；及び/又は第一級、第二級及び/又は第三級アミノ基、特にアミノ、*N*-メチルアミノ、*N*-エチルアミノ、*N*-プロピルアミノ、*N*-フェニルアミノ、*N*-シクロヘキシルアミノ、*N,N*-ジメチルアミノ、*N,N*-ジエチルアミノ、*N,N*-ジプロピルアミノ、*N,N*-ジフェニルアミノ、*N,N*-ジシクロヘキシルアミノ、*N*-シクロヘキシル-*N*-メチルアミノ又は *N*-エチル-*N*-メチルアミノである。

10

【0134】

本発明により特に有利に使用されるモノマー (b) のための例はジフェニルエチレン、ジナフタリンエチレン、シス-もしくはトランスのスチルベン、ビニリデン-ビス (4-*N,N*-ジメチルアミノベンゼン)、ビニリデン-ビス (4-アミノベンゼン) 又はビニリデン-ビス (4-ニトロベンゼン) である。

20

【0135】

本発明によれば、モノマー (b) は単独又は少なくとも2つのモノマー (b) からの混合物として使用できる。

【0136】

反応実施及び得られたコポリマー、特にアクリレートコポリマーの特性に関しては、ジフェニルエチレンがより特に有利であり、従って本発明によればより特に有利に使用される。

【0137】

本発明により使用されるモノマー (a) 及び (b) は少なくとも1種のラジカル開始剤の存在下に互いに反応してコポリマーが得られる。使用される開始剤のための例としては、以下のものが挙げられる：ジアルキルペルオキシド、例えばジ-*t*-ブチルペルオキシド又はジクミルペルオキシド；ヒドロペルオキシド、例えばクメンヒドロペルオキシド又は *t*-ブチルヒドロペルオキシド；ペルエステル、例えば *t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルピバレート、*t*-ブチルペル-3,5,5-トリメチル-ヘキサノエート又は *t*-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート；カリウム-、ナトリウム-又はアンモニウムペルオキシジスルフェート；アゾジニトリル、例えばアゾビスイソブチロニトリル；C-C開裂性の開始剤、例えばベンズピナコールシリルエーテル；又は非酸化性開始剤と過酸化水素との組み合わせ。

30

【0138】

有利には比較的多量のラジカル開始剤が添加され、その際、反応混合物中の開始剤の割合は、それぞれモノマー (a) 及び開始剤の全量に対して、特に有利には0.5~50質量%、より特に有利には1~20質量%、特に2~15質量%である。

40

【0139】

有利には開始剤とモノマー (b) との質量比は4:1~1:4、特に有利には3:1~1:3、特に2:1~1:2である。開始剤が前記の限度内で過剰に使用される場合に特に有利である。

【0140】

有利にはラジカル共重合は前記の装置、特に攪拌槽又はテイラー反応器中で実施され、その際、共重合に基づいて反応媒体の動学的粘度が大きく変化する、特に増大する場合

50

でさえも、テイラー反応器は、全反応器長でテイラー流れの条件を満たすように設計される。

【 0 1 4 1 】

共重合は水性媒体中で実施される。

【 0 1 4 2 】

水性媒体は実質的に水を含有するか、又は水からなる。この場合、水性媒体は副次的な量で、前記に詳細に記載される添加物質及び／又は有機溶剤及び／又はその他の溶解される固体の、液体の又は気体の有機及び／又は無機の、低分子及び／又は高分子の物質を、これらが共重合に悪影響を及ぼさない又は阻害しない限りは含有する。本発明の範囲において、表現 " 副次的な量 " とは、水性媒体の水性特徴を打ち消さない量を意味する。

10

【 0 1 4 3 】

有利には共重合は少なくとも１種の塩基の存在下を実施する。特に有利には低分子の塩基、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ - 、ジ - 及びトリエチルアミン、及び／又はジメチルエタノールアミン、特にアンモニア及び／又はジ - 及び／又はトリエタノールアミンである。

【 0 1 4 4 】

共重合は、有利には室温より高く、それぞれ使用されるモノマーの最低の分解温度未満の温度で実施され、その際、有利には 10 ~ 150 、より特に有利には 70 ~ 120 、特に 80 ~ 110 の温度範囲が選択される。

20

【 0 1 4 5 】

特に容易に揮発するモノマー (a) 及び／又は (b) の使用において、共重合はまた圧力下、有利には 1 . 5 ~ 3000 パール、有利には 5 ~ 1500 パール、特に 10 ~ 1000 パールで一緒に実施される。

【 0 1 4 6 】

分子量分布に関しては該共重合体は全く制限は受けない。しかしながら有利には、スタンダードとしてポリスチレンを使用するゲル透過クロマトグラフィーによって測定される分子量分布 4、有利には 2、特に 1 . 5、並びに個々の場合には 1 . 3 が得られるように共重合が行われる。成分 (A) の分子量はモノマー (a) とモノマー (b) とラジカル開始剤とのモル比の選択によって広い限界で調節可能である。この場合、特にモノマー (b) の含有量は分子量を規定し、特にモノマー (b) の割合が大きいほど、得られる分子量が小さいと規定される。

30

【 0 1 4 7 】

共重合によって得られるコポリマーは水性媒体との混合物として一般に分散液の形で生じる。前記の形で直接、乳化剤として使用されるか、又は固体としても単離され、次いで本発明による方法でのその使用に供される。

【 0 1 4 8 】

この場合、乳化剤は、特に固体として、液状成分 (A) 及び／又は (B) で、及び／又は特に分散液として水性媒体 (D) 中に導入してよい。有利には該乳化剤は分散液の形で水性媒体 (D) 中に導入する。

40

【 0 1 4 9 】

顔料着色された粉末スラリー (F) 及び粉末塗料 (G) の製造でとりわけ使用される本発明による方法の特に有利な実施形において、特に有利な乳化剤を少なくとも１種の以下に記載される顔料ペースト又は顔料調製物によって水性媒体 (D) 中に導入する。しかしながら当該顔料ペースト又は顔料調製物は水性媒体 (D) を形成する。

【 0 1 5 0 】

本発明による方法で使用される乳化剤の量は大きく変化してよく、かつ個々の場合の要求に依存する。このように先行技術から公知の乳化剤に慣用の量を使用される。有利には乳化剤は溶融粒子又は固体粒子並びに乳化剤の量に対してそれぞれ 0 . 01 ~ 5 . 0、有利には 0 . 02 ~ 4 . 5、特に有利には 0 . 03 ~ 4、より特に有利には 0 . 04 ~ 3 .

50

5、特に0.05～3質量%の量で使用される。

【0151】

粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）の使用目的に応じて、これらは色付与及び／又は効果付与する蛍光性の、導電性の及び／又は磁気を遮断する顔料、金属粉末、有機及び無機の透明の又は乳白色の充填剤及び／又はナノ粒子（まとめて“顔料”と呼ぶ）を含有してよい。これらの顔料は、粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）を顔料着色された被覆材料、接着剤及び封止剤として使用すべき場合に使用される。

【0152】

有利にはこれらの顔料は本発明による方法において顔料ペースト又は顔料調製物（Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、Pigmentpraeparationen、452頁）で水性媒体（D）中に分散導入されるか、又はこれらの顔料は、前記に既に挙げたように水性媒体（D）を形成する。有利にはこれらは前記の乳化剤を含有する。

10

【0153】

本発明による方法の実施態様において、乳化された又は懸濁された粒子は少なくとも1種の顔料を含有する；すなわち使用される顔料の全量が粒子上及び／又は粒子中に存在する。

【0154】

本発明による方法の更なる実施形において、乳化された又は懸濁された粒子は顔料を含有しない；すなわち全ての顔料は別個の固相として存在する。その粒度については前記のことが合理的であるとみなされる。

20

【0155】

本発明による方法の更なる実施形において、乳化された又は懸濁された粒子は、前記で示された範囲で一部の使用される顔料を含有するが、それに対して他の部分の顔料は別個の固相として存在する。この場合に、粒子上及び／又は粒子中に存在する割合は主要量である、すなわち使用される顔料の50%より多い。しかしながら50%未満が粒子中に存在してよい。粒度に関してここでも前記のことが合理的であるとみなされる。

【0156】

顔料着色された粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）の製造において本発明によるどの変法を選択するかは、特に顔料の性質及びその官能性に依存する。特に有利には、全ての又は十分な割合の顔料が乳化された粒子及び懸濁された粒子上及び／又はそれらの粒子中に存在する変法が使用される。

30

【0157】

適当な効果顔料の例は、金属片顔料、例えば慣用のアルミニウムブロンズ、DE 3 6 3 6 1 8 3 号 A 1 によるクロメート化されたアルミニウムブロンズ、及び慣用の特殊鋼ブロンズ並びに非金属性の効果顔料、例えば真珠光沢顔料もしくは干渉顔料、酸化鉄をベースとするローズないし赤褐色の色調を有する小片状効果顔料又は液晶効果顔料である。補足的にRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、1998、Seiten 1 76、Effektpigmente und Seiten 380 und 381 Metalloxid-Glimmer Pigmente bis Metal lpigmente及び特許出願及び特許 DE 3 6 3 6 1 5 6 A 1 号、DE 3 7 1 4 4 6 A 1 号、DE 3 7 1 9 8 0 4 A 1 号、DE 3 9 3 0 6 0 1 A 1 号、EP 0 0 6 8 3 1 1 号、EP 0 2 6 4 8 4 3 A 1 号、EP 0 2 6 5 8 2 0 A 1 号、EP 0 2 8 3 8 5 2 A 1 号、EP 0 2 9 3 7 4 6 A 1 号、EP 0 4 1 7 5 6 7 A 1 号、US 4, 8 2 8, 8 2 6 A 号又はUS 5, 2 4 4, 6 4 9 A 号を指摘する。

40

【0158】

適当な無機の色付与する顔料のための例は、白色顔料、例えば二酸化チタン、亜鉛ホワイト、硫化亜鉛又はリトポン；黒色顔料、例えばカーボンブラック、鉄ブラック、マンガンブラック又はスピネルブラック；カラー顔料、例えば酸化クロム、酸化クロム水和物グリーン、コバルトグリーン又はウルトラマリングリーン、コバルトブルー、ウルトラマリブルー又はマンガンプルー、ウルトラマリンバイオレット又はコバルトバイオレット及

50

びマンガンバイオレット、酸化鉄レッド、スルホセレン化カドミウム、モリブデンレッド又はウルトラマリンレッド；酸化鉄ブラウン、混合ブラウン、スピネル相及びコランダム相又はクロムオレンジ；又は酸化鉄イエロー、ニッケルチタンイエロー、クロムチタンイエロー、硫化カドミウム、硫化カドミウム亜鉛、クロムイエロー又はバナジン酸ビスマスである。

【0159】

適当な有機の色付与する顔料の例は、モノアゾ顔料、ビスアゾ顔料、アントラキノン顔料、ベンズイミダゾール顔料、キナクリドン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ジオキサジン顔料、インダントロン顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、アゾメチン顔料、チオインジゴ顔料、金属錯体顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、フタロシアニン顔料又はアニリンブラックである。

10

【0160】

補足的にRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、1998、180及び181頁、"Eisenblau-Pigmente"から"Eisenoxidschwarz"、451～453頁"Pigmente"から"Pigmentvolumenkonzentration"、563頁"Thioindigo-Pigmente"、567頁"Titandioxid-Pigmente"、400及び467頁、"Natuerlich vorkommende Pigmente"、459頁"Polycyclische Pigmente"、52頁、"Azomethin-Pigmente"、"Azopigmente"及び379頁、"Metallkomplex-Pigmente"を指摘する。

【0161】

蛍光性顔料のための例は（デイルイト顔料）に対してビス（アゾメチン）顔料である。

20

【0162】

適当な電導性顔料のための例は二酸化チタン／酸化スズ顔料である。

【0163】

磁気を遮断する顔料のための例は酸化鉄又は二酸化クロムをベースとする顔料である。

【0164】

適当な金属粉末のための例は、金属及び金属合金、例えばアルミニウム、亜鉛、銅、ブロンズ又は真鍮からの粉末である。

【0165】

適当な有機及び無機の充填物質の例は白亜、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸塩、例えばタルク、雲母又はカオリン、ケイ酸、酸化物、例えば水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウム又は有機充填物質、例えばプラスチック粉末、特にポリアミド又はポリアクリルニトリルからのプラスチック粉末である。補足的にRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、1998、250頁以降、"Fuellstoffe"を指摘する。

30

【0166】

有利には、本発明による粉末塗料（G）から製造される被覆の耐引掻性が改善されるべき場合には、雲母及びタルクが使用される。

【0167】

更に小片状の無機の充填物質、例えばタルク又は雲母及び非小片状の無機の充填物質、例えば白亜、ドロマイト、硫酸カルシウム、又は硫酸バリウムの混合物を使用することが有利である。それというのもそれによって粘度及び流動挙動が非常に良好に調整できるからである。

40

【0168】

適当な透明な充填物質の例は二酸化ケイ素、酸化アルミニウム又は酸化ジルコニウムをベースとする充填物質である。

【0169】

適当なナノ粒子は、親水性及び疎水性、特に親水性の、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム及び遷移金属、有利にはモリブデン及びタングステンのポリ酸及びヘテロポリ酸をベースとする一次粒度<50nm、有利には5～50nm、特に10～30nmを有するナノ粒子からなる群から選択される。有利には親水性ナノ粒子はつや消し効果を有さない。特に有利には二酸化ケイ素をベースとするナノ粒子が使用さ

50

れる。

【0170】

より特に有利には、凝集体及び集合体が鎖状構造を有し、かつ四塩化ケイ素の爆鳴気火炎中での火炎加水分解によって製造できる親水性の熱分解二酸化ケイ素が使用される。これらは、例えばデグサ社から商標Aerossil^(R)として市販されている。より特に有利には、沈降水ガラス、例えばSuedchemie社から商標Optigel^(R)として、又はLaporte社から商標Laponite^(R)として市販されているナノヘクトライトが使用される。

【0171】

顔料ペースト又は顔料調製物は、前記の、特に有利に使用される乳化剤を使用する際に、特に高いナノ粒子の含有量を有し、これはこの乳化剤の更なる有用な利点である。

10

【0172】

粉末スラリー(F)及び粉末塗料(G)は前記の乳化剤及び顔料の他に又は前記の分子分散された有機染料を添加物質として含有してよい。

【0173】

本発明による方法において、有機染料は別個の溶融物として又は溶融物(A)及び/又は(B)においてスタティックミキサに供給してよく、かつ/又は該染料は前記の水性媒体(D)中に存在してよい。

【0174】

分子分散された染料は、本発明による方法において、乳化された又は懸濁された粒子中又は連続相、すなわち水性媒体(D)中のいずれかに存在してよい。しかしながらこれらは粒子中にも又は連続相(D)中にも存在してよい。この場合に粒子中に存在する割合は主要量である、すなわち使用される有機染料の50%より大きい。しかしながら50%未満が粒子中に存在してもよい。有機染料の相間での分配は相中の有機染料の溶解度から得られる熱力学的平衡に相当する。しかしながら分配は熱力学的平衡から遠く離れていてもよい。有利にはこれらの染料は乳化された粒子及び懸濁された粒子にのみ含まれている。

20

【0175】

粉末スラリー(F)及び粉末塗料(G)中に前記のように溶解性である全ての有機染料が適当である。退色しない有機染料がより適当である。粉末スラリー(F)及び粉末塗料(G)から製造される被覆、接着層及びシーリングからのマイグレーションの傾向が少ないか又は存在しない、退色しない有機染料が特に適当である。マイグレーション傾向は当業者にその一般的な専門知識をもとに評価でき、かつ/又は簡単な方向付けられた予備的な範囲測定試験を用いて、例えば色調試験の範囲において調査することができる。

30

【0176】

粉末スラリー(F)及び粉末塗料(G)中の分子分散的に分散された有機染料の含量は、極めて広範に変化してよく、かつ第一に調節されるべき色及び色調並びに場合により存在する顔料の量に従う。

【0177】

顔料着色された及び顔料着色されていない粉末スラリー(F)及び粉末塗料(G)は更に少なくとも1種の他の添加物質を含有してよい。これは本発明による方法の範囲において別個の液状成分(B)として混合装置に供給してよい。しかしながらまた、液状成分(A)、液状架橋剤成分(B)及び/又は液状媒体(D)によって粉末スラリー(F)及び粉末塗料(G)に導入してよい。その官能性に応じて、他の添加剤は粉末スラリー(F)の分散相及び/又は連続相中に存在してよい。

40

【0178】

適当な他の添加物質の例は、UV吸収剤、酸化防止剤、光保護剤、ラジカル開始剤、脱ガス剤、湿潤剤、スリップ添加剤、重合禁止剤、架橋のための触媒、熱反応性のラジカル開始剤、光開始剤、熱硬化性反応性希釈剤、化学線により硬化可能な反応性希釈剤、定着剤、均展剤、皮膜形成助剤、レオロジー助剤(増粘剤)、難燃剤、腐蝕保護剤、流動助剤、ワックス、乾燥剤、殺生剤及び/又はつや消し剤である。

50

【 0 1 7 9 】

適当な熱的硬化可能な反応性希釈剤の例は位置異性体のジエチルオクタンジオール又はヒドロキシル基含有のハイパーブランチ型の化合物又はドイツ国特許出願 D E 1 9 8 0 9 6 4 3 号 A 1、D E 1 9 8 4 0 6 0 5 号 A 1 又は D E 1 9 8 0 5 4 2 1 号 A 1 に記載される dendrimer である。

【 0 1 8 0 】

化学線により硬化可能な適当な反応性希釈剤の例は、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、491頁の見出語 Reaktiverduenner に記載されている。

【 0 1 8 1 】

適当な光保護剤の例は H A L S 化合物、ベンズトリアゾール又はオキサリアニリドである。

【 0 1 8 2 】

適当な酸化防止剤の例はヒドラジン及びリン化合物である。

【 0 1 8 3 】

適当な重合禁止剤の例は有機ホスファイト又は 2 , 6 - t - ブチルフェノール誘導体である。

【 0 1 8 4 】

適当な熱反応性ラジカル開始剤の例は、ジアルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ペルエステル、アゾニトリル又は C - C 開裂性開始剤である。

【 0 1 8 5 】

適当な光開始剤の例は Roempp Chemie Lexikon、9. 改訂版、Georg Thieme Verlag Stuttgart、第 4 巻、1991 又は Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag Stuttgart、1998、444 ~ 446 頁に記載されている。

【 0 1 8 6 】

架橋のために適当な触媒の例は、酢酸ビスマス、- クエン酸塩、- エチルヘキサン酸塩又はジメチロールプロピオン酸塩、ジブチルスズジラウレート、デカン酸リチウム又はオクタン酸亜鉛、アミンで封鎖された有機スルホン酸、第四級化されたアンモニウム化合物、アミン、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、例えば 2 - スチリルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール及び、例えばベルギー特許第 7 5 6 6 9 3 号に記載される 2 - ブチルイミダゾール、又はホスホニウム触媒、例えば米国特許文献 U S 3 , 4 7 7 , 9 9 0 号 A 又は U S 3 , 3 4 1 , 5 8 0 号に記載されるエチルトリフェニルホスホニウムヨージド、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート、エチルトリフェニルホスホニウムアセト酢酸錯体、テトラブチルホスホニウムヨージド、テトラブチルホスホニウムプロミド及びテトラブチルホスホニウム - アセテート - 酢酸錯体である。

適当な脱ガス剤の例はジアザジシクロウンデカン又はベンゾインである。

【 0 1 8 7 】

適当な湿潤剤の例はシロキサン、フッ素含有化合物、カルボン酸半エステル、リン酸エステル、ポリアクリル酸及びそのコポリマー又はポリウレタンである。

【 0 1 8 8 】

適当な定着剤のための例はトリシクロデカンジメタノールである。

【 0 1 8 9 】

適当な皮膜形成性助剤の例はセルロース誘導体である。

【 0 1 9 0 】

適当なレオロジー助剤（増粘剤）の例は特許文献 W O 9 4 / 2 2 9 6 8 号、E P 0 2 7 6 5 0 1 号 A 1、E P 0 2 4 9 2 0 1 号 A 1 又は W O 9 7 / 1 2 9 4 5 号から公知の；架橋された、例えば E P 0 0 0 8 1 2 7 号 A 1 に開示されているポリマー性マイクロ粒子；無機層状ケイ酸塩、例えばモンモリロナイト型のアルミニウム - マグネシウム - ケイ酸塩、ナトリウム - マグネシウム及びナトリウム - マグネシウム - フッ素 - リチウム - 層状ケ

10

20

30

40

50

イ酸塩；ケイ酸、例えばエアロシル；又はイオン性及び／又は会合性に作用する基を有する合成ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリビニルピロリドン、スチレン - 無水マレイン酸 - 又はエチレン - 無水マレイン酸 - コポリマー及びその誘導体又は疎水性に変性された、例えば特許文献 D E 1 9 6 5 2 8 1 3 号 A 1 の第 5 欄の第 2 8 ～ 5 9 行目に記載されるエトキシ化ウレタン又はポリアクリレートである。

【 0 1 9 1 】

適当なつや消し剤のための例はステアリン酸マグネシウムである。

【 0 1 9 2 】

前記に挙げた添加物質のための更なる例並びに適当な均展剤、難燃剤、乾燥剤、ドライヤー、腐蝕保護剤、殺生剤及びワックスの例は教科書 Lackadditive von Johan Bieleman、Wiley-VCH、Weinheim、New York、1998 に詳細に記載される。

【 0 1 9 3 】

更に、低分子及び高分子（“ ロング ”）の有機溶剤、例えば慣用に被覆材料の分野で使用する有機溶剤を添加物質として該当する。本発明による粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）が有利には V O C 不含である点では、有機溶剤を例外的にのみ使用する。

【 0 1 9 4 】

粉末塗料（ G ）は優れた流動性、貯蔵性及び輸送性を有し、かつまた長期の貯蔵においても凝結しない。適用挙動は優れている。これらは、被覆材料、接着剤及び封止剤として又はその製造のために極めて適当である。

【 0 1 9 5 】

粉末スラリー（ F ）は優れた安定性及び貯蔵性並びに優れた適用挙動を有する。

【 0 1 9 6 】

新規のデュアル - キュア - 被覆物質は、単層又は複層の、色付与及び／又は効果付与する電導性の、磁気を遮断する、又は蛍光性被覆、例えばサーフェイサー塗装系、ベースコート系、ソリッドカラーベースコート系又は組み合わせ効果層の製造のために、又は単層又は複層のクリアーコート系の製造のために極めて適当である。

【 0 1 9 7 】

接着剤は接着層の製造のために優れており、かつ本発明によるシールコンパウンドはシーリングの製造のために優れている。

【 0 1 9 8 】

顔料着色されていない粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）を単層又は複層のクリアーコート系の製造のためのクリアーコートとして使用する場合により特に有利である。特にクリアーコートをウェット - イン - ウェット法による色付与及び／又は効果付与する複層塗装系の製造のために使用し、その場合にベースコート、特に水系ベースコートを基体の表面上に適用し、次いで得られたベースコート層を、それらを硬化させることなく乾燥させ、かつクリアーコート層で積層する。引き続き両者の層を一緒に硬化させる。

【 0 1 9 9 】

更に顔料着色された粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）を、一層又は複層の、色付与及び／又は効果付与する塗装系又は組み合わせ効果層の製造のために使用する場合により特に有利である。組み合わせ効果層とは、色付与及び／又は効果付与する被覆において少なくとも 2 つの機能を満たす被覆を意味する。前記の種類の機能は、特に腐食保護、付着媒介、機械的エネルギーの吸収及び色付与及び／又は効果付与である。有利には該組み合わせ効果層は機械的エネルギーの吸収並びに色付与及び／又は効果付与に利用され、これらは従ってサーフェイサー塗装系又はストーンチップ保護プライマー及びベースコート系の機能を満たしている。有利には組み合わせ効果層は更に腐蝕保護作用及び／又は定着作用を有する。

【 0 2 0 0 】

顔料着色された被覆又は塗装系は同様にウェット - イン - ウェット法で製造できる。例えば顔料着色された粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）は硬化されていない又は不完

10

20

30

40

50

全に硬化された電着塗料層状に適用し、次いで上に存在する層と一緒に硬化させることができる。

【 0 2 0 1 】

粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）のより特定の利点は、それらを用いて、完全に又は主に粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）をベースとする全ての種類の複層塗装系を製造できることである。

【 0 2 0 2 】

また粉末塗料（ G ）の適用は方法上の特徴を有さず、例えば慣用かつ公知の、BASF Coatings AG社の会社文書Pulverlacke (G)、 fuer industrielle Anwendungen 、 Januar 2000又は Coatings Partner、 Pulverlack Spezial 、 1/2000又はRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben、 Georg Thieme Verlag、 Stuttgart、 New York、 1998、 187及び188頁から公知の流動層法、静電的粉末噴霧、静電的噴霧及び静電的流動床法により行われる。

10

【 0 2 0 3 】

方法上、粉末スラリー（ F ）の適用は特徴を有さず、全ての慣用の適用法、例えば噴霧、ブレード塗布、塗沫、注入塗布、浸漬塗布、含浸塗布又はローラ塗布によって実施してよい。有利には噴霧適用法と、例えば圧縮空気噴霧、エアレス噴霧、高速回転、静電噴霧塗布（ E S T A ）を高温噴霧適用、例えばホットエアー高温噴霧とを組み合わせ使用される。またここでは、本発明によるデュアルキュア - 被覆材料、接着物質及びシールコンパウンドの事前の架橋を回避するために化学線の排除下に作業することが推奨される。

20

【 0 2 0 4 】

基体としては、その表面が熱及び／又は化学線の使用によって、その上に存在する層の硬化の際に傷害されない全てのものが該当する。有利には基体は、金属、プラスチック、木材、セラミック、石材、テキスタイル、繊維複合体、皮革、ガラス、ガラス繊維、ガラスウール及び石綿、無機建材及び樹脂複合建材、例えば石膏板及びセメント板又は屋根瓦並びに前記の材料の複合材料からなる。

【 0 2 0 5 】

従って該被覆材料、接着剤及びシールコンパウンドは車両ボディ及びその部材、車両の内部領域及び外部領域、建築物の内部領域及び外部領域、ドア、窓及び家具の塗装、接着及び封止のため並びに、特に小部品、コイル、コンテナ、包装、電子工学部品及び白色物品の工業的塗装の範囲における塗装、接着及び封止のために適当である。

30

【 0 2 0 6 】

電導性の基体の場合には、通常及び公知のように電着塗料から製造されるプライマーを使用してよい。このためには、アノード電着塗料もカソード電着塗料も、しかしながら特にカソード電着塗料が該当する。官能化されていない及び／又は非極性のプラスチック表面の場合に、被覆の前に公知のように、例えばプラズマ又は火炎により前処理してよい、又はハイドロプライマーを施してよい。

【 0 2 0 7 】

また適用された粉末スラリー（ F ）及び粉末塗料（ G ）の硬化は、方法上の特徴を有さず、慣用かつ公知の熱的方法、例えば強制空気炉における加熱又は I R 灯での照射により実施される。化学線による硬化のためには、照射源、例えば 4 0 5 n m までの照射ウィンドウを開くために、場合により鉛でドーピングされている水銀高圧 - 又は - 低圧ランプ又は電子線源が該当する。化学線での硬化のための適当な方法及び装置の更なる例は、ドイツ国特許出願 D E 1 9 8 1 8 7 3 5 号 A 1 の第 1 0 欄、第 3 1 ~ 6 行目に記載されている。

40

【 0 2 0 8 】

得られた被覆、特に単層又は複層の、色付与及び／又は効果付与する塗装系、組み合わせ効果層及びクリアーコート系は容易に製造でき、かつ優れた光学的特性及び非常に高い耐光性、耐化学薬品性、耐水性及び耐候性を有する。特にこれらは混濁及び不均一性を有さない。これらは硬質、可撓性及び耐引掻性である。これらは非常に良好なリフロー挙動

50

を有し、中間層接着及び、慣用かつ公知の自動車補修塗装に良好ないし非常に良好な付着を示す。

【 0 2 0 9 】

これらの接着層は種々の基体を長期間互いに強固に結合し、かつこれらは極度の温度及び／又は温度変動においても高い化学的及び機械的な安定性を有する。

【 0 2 1 0 】

同様に本発明によるシーリングは基体を長期間封止し、その際、これらのシーリングは極度の温度及び／又は温度変動においても、激しい化学薬品の作用と組み合わせられても高い化学的及び物理的安定性を有する。

【 0 2 1 1 】

デュアルキュア - 被覆材料、 - 接着剤及び - シールコンパウンドの更なる利点は、これらが複雑に構成された三次元基体、例えばボディ、ラジエータ又は電気巻き線物の影領域において、最適な、特に完全な化学線による影領域の照射なくしても、それらの応用技術的特性が影領域外の被覆、接着層及びシーリングに少なくとも匹敵する被覆、接着層及びシーリングを提供することである。それにより影領域に存在する被覆、接着層及びシーリングにおいては、被覆されたボディに車両の他の部品を取り付ける際に生じうる機械的及び／又は化学的な作用によってもはや容易に損傷されない。

【 0 2 1 2 】

従って、前記に挙げた技術分野において慣用に使用される下塗りされた又は下塗りされていない、少なくとも１種の被覆で被覆された、少なくとも１種の本発明による接着層で接着された及び／又は少なくとも１種の本発明によるシーリングで封止されている基体は、特に有利な応用技術的特性プロフィールにおいて特に長い使用期間を有し、これは該基体を経済的に特に魅力的なものにする。

【 0 2 1 3 】

実施例

製造例 1

乳化剤の製造

３つの供給容器、攪拌機、還流冷却器及び油加熱器を備えた適当な反応容器に 5 2 . 5 6 質量部の脱塩水を装入し、かつ 9 0 に加熱した。引き続き前記温度で 3 つの別個の供給を平行してかつ同時に初充填に供給した。第一の供給は 1 0 . 1 8 質量部のアクリル酸、1 8 . 3 5 質量部のメチルメタクリレート及び 1 . 4 9 質量部のジフェニルエチレンからなる。第 2 の供給は 9 . 9 質量部の 2 5 質量 % の水中のアンモニア溶液からなる。第 3 の供給は 5 . 2 5 質量部の脱塩水中の 2 . 2 5 質量部のアンモニウムペルオキシ二硫酸塩の溶液からなる。第 1 及び第 2 の供給を 1 時間にわたり供給した。第 3 の供給を 1 . 2 5 時間にわたり供給した。添加の完了後に 4 時間にわたり後重合させた。この際に反応混合物の温度を緩慢に低下させた。3 3 質量 % の固体含量を有する乳化剤の分散液が得られた。乳化剤の水溶液は臨界ミセル形成濃度において 5 0 m N / m の表面張力を有した。

【 0 2 1 4 】

例 1

本発明による方法を用いた粉末スラリー (F) 及び粉末スラリー (G) の製造

ドイツ国特許出願 D E 1 9 8 2 8 7 4 2 号 A 1 の第 1 1 欄の第 4 3 行ないし第 1 2 欄、第 2 6 頁に図 1 と組み合わせて記載されている円錐形のテイラー反応器中で

- 2 8 質量部のグリシジルメタクリレート、
- 3 5 質量部のメチルメタクリレート、
- 2 5 質量部のスチレン、
- 1 1 質量部の n - ブチルメタクリレート及び
- 1 . 0 質量部のジ - t - アミルペルオキシド

からなるモノマー - 開始剤混合物を重合させた。この場合にモノマー混合物及び開始剤を相応の受容容器から別個に供給ポンプを介してテイラー反応器に連続的に導入した。重合はテイラー流れの条件下に実施する (D E 1 9 8 2 8 7 4 2 号 A 1 の第 1 欄第 1 3 ~ 6 7

10

20

30

40

50

行を参照)。テイラー反応器から排出された樹脂溶融物(A)は160で44Pasの粘度及び522ミリ当量/g樹脂のエポキシ当量を有した。

【0215】

溶融物(A)を連続的に、加熱された緩衝容器に移送し、そこでこれらを添加物質と混合し、結果として以下の組成のバインダー-添加物質-溶融物(A)が得られた:

- 95.1質量%のエポキシ基含有のメタクリレートコポリマー、
- 2.5質量%のTinuvin^(R)CGL1545(Ciba Specialty Chemicals社の通常市販されているUV吸収剤)、
- 1.3質量%のTinuvin^(R)123(Ciba Specialty Chemicals社の通常市販されている可逆的ラジカル捕捉剤)、
- 0.3質量%のIrgafos^(R)P-EPQ(Ciba Specialty Chemicals社の通常市販されている酸化防止剤)、
- 0.8質量%のTroy^(R)EX542(Troy社(米国)の通常市販されているベンゾイン含有の脱ガス剤)。

10

【0216】

溶融物(A)をSulzer型のスタティックミキサ(空容量:0.0463リットル)中に34kg/hの質量流量で移送した。分散相中のそれらの割合は73.6質量%であった。

【0217】

第1の溶融物容器から平行してかつ連続的に154でドデカン二酸(B1)を7.2kg/hの質量流量で前記ミキサにポンプ導入した。分散相中のそれらの割合は16.2質量%であった。

20

【0218】

第2の溶融物容器から、3,5-ジメチルピラゾールで封鎖された、15.5質量%のNCO含量を有するイソホロンジイソシアネートをベースとするポリイソシアネート(B2)を134の温度で5.0kg/hの質量流量で前記ミキサ中にポンプ導入した。分散相中のその割合は10.8質量%であった。

【0219】

溶融物(A)及び両者の溶融物(B1)及び(B2)の混合によって溶融物(C)が得られた。混合装置における滞留時間は3.5秒であった。

30

【0220】

ミキサの出口を歯状環分散装置(Kinematica AG社、Luzern、Schweizの"K-Generator")と接続し、そこで分散相(溶融物(C))に平行して連続的に供給容器から、95質量%の脱塩水及び5.0質量%の製造例1の乳化剤分散液からなる水性の連続相(D)を77.5kg/hの質量流量で供給した。

【0221】

歯状環-分散装置の回転数は9000回転/分であった。滞留時間は5秒であった。

【0222】

得られたエマルジョン(E)を、歯状環-分散装置の通過後に管形冷却器で迅速に冷却した。得られた懸濁液(粉末スラリー(F))は12.9μmのz平均粒度(Malvern社のレーザ回折装置を使用して測定された)を有した。

40

【0223】

該粉末スラリー(F)は完全に沈殿安定性であり、かつ優れた輸送特性及び適用特性を有する。該スラリーは平坦な、高い光沢を有する、耐引掻性の、可撓性の、硬質かつ耐化学薬品性の、優れた付着特性を有するクリヤーコート系を提供する。更に該スラリーは粉末スラリー(G)の製造のために適当であった。

【0224】

懸濁液(F)を前記の目的のために噴霧棟中で、粒子の温度が40を上回らないように噴霧した。乾燥気流の温度は110であった。本発明による粉末塗料の含水量は0.5質量%未満であった。その平均粒度は25μmであった。

50

【0225】

粉末スラリー（G）は貯蔵安定及び輸送安定性であり、かつ凝結傾向にない。その流動性及び適用特性は優れている。該スラリーは平坦な、高い光沢を有する、耐引掻性の、可撓性の、硬質かつ耐化学薬品性の、優れた付着特性を有するクリヤーコート系を提供する。

【0226】

例2

本発明による方法を用いた粉末スラリー（F）及び粉末塗料（G）の製造

例1を繰り返すが、添加物質を溶融物（A）に添加せず、かつ封鎖されたポリイソシアネートの溶融物（B2）の代わりに

- 55.49質量部のTACT^(R)（CYTEC社のトリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジン、

- 23.12質量部のTinuvin^(R)CGL1545（Ciba Specialty Chemicals社の通常市販されているUV吸収剤）、

- 11.56質量部のTinuvinO123（Ciba Specialty Chemicals社の通常市販されている可逆性ラジカル捕捉剤、HALS）、

- 2.89質量部のIrgafos^(R)P-EPQ（Ciba Specialty Chemicals社の通常市販されている酸化防止剤）及び

- 6.94質量部のTroy^(R)EX542（Troy社（USA）の通常市販されているベンゾイン含有の脱ガス剤）

からなる溶融物（B2）を使用した。

【0227】

溶融物（A）と溶融物（B1）（ドデカン二酸；例1を参照）と溶融物（B2）との質量比は75.18：16.17：8.65であった。得られた溶融物（C）と水性媒体（D）（例1を参照）との質量比は37：83であった。

【0228】

得られたエマルジョン（E）を、歯状環 - 分散装置の通過後に管形冷却器で迅速に冷却した。

【0229】

得られた懸濁液（粉末スラリー（F））は12.9μmのz平均粒度（Malvern社のレーザ回折装置を使用して測定された）を有した。

【0230】

該粉末スラリー（F）は完全に沈殿安定性であり、かつ優れた輸送特性及び適用特性を有する。該スラリーは平坦な、高い光沢を有する、耐引掻性の、可撓性の、硬質かつ耐化学薬品性の、優れた付着特性を有するクリヤーコート系を提供する。更に該スラリーは粉末スラリー（G）の製造のために適当であった。

【0231】

懸濁液（F）を前記の目的のために噴霧棟中で、粒子の温度が40℃を上回らないように噴霧した。乾燥気流の温度は110℃であった。本発明による粉末塗料の含水量は0.5質量%未満であった。その平均粒度は25μmであった。

【0232】

粉末スラリー（G）は貯蔵安定及び輸送安定性であり、かつ凝結傾向にない。その流動性及び適用特性は優れている。該スラリーは平坦な、高い光沢を有する、耐引掻性の、可撓性の、硬質かつ耐化学薬品性の、優れた付着特性を有するクリヤーコート系を提供する。

フロントページの続き

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ハイッツ - ペーター リンク

ドイツ連邦共和国 ミュンスター ローヘーフェナー ヴェーク 4 4

(72)発明者 ヴェルナー - アルフォンス ユング

ドイツ連邦共和国 アッシェベルク ウーアヴェルカーシュトラッセ 5 5

(72)発明者 ミヒャエル シュタング

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ミューラウシュトラッセ 4

(72)発明者 ハイコ ヴォルフ

ドイツ連邦共和国 フランケンタール オイローパリング 3 3

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 8 0 3 7 1 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 0 6 2 9 7 (J P , A)

特開平 0 6 - 1 0 0 6 0 5 (J P , A)

特表 2 0 0 3 - 5 0 4 4 5 1 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 3 3 4 8 1 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 1 7 4 0 9 (J P , A)

特表 2 0 0 3 - 5 2 2 8 2 4 (J P , A)

特表 2 0 0 3 - 5 2 6 7 0 9 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 3 0 0 2 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D

CA(STN)

REGISTRY(STN)