

(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2004-501240

(P2004-501240A)

(43) 公表日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 163/00	C09D 163/00	4 J O 3 6
C08G 59/20	C08G 59/20	4 J O 3 8
C08G 59/42	C08G 59/42	
C08G 59/68	C08G 59/68	
C09D 5/03	C09D 5/03	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 65 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-500977 (P2002-500977)	(71) 出願人	591190771
(86) (22) 出願日	平成13年5月8日 (2001.5.8)		エイチ・ビー・フラー・ライセンシング・
(85) 翻訳文提出日	平成14年11月25日 (2002.11.25)		アンド・ファイナンス・インコーポレ
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/014818		ーテッド
(87) 国際公開番号	W02001/092367		アメリカ合衆国、ミネソタ州 5 5 1 1 0
(87) 国際公開日	平成13年12月6日 (2001.12.6)		- 5 1 3 2、セント・ポール、ウィロー・
(31) 優先権主張番号	09/579, 621		レイク・ブルバード 1 2 0 0
(32) 優先日	平成12年5月26日 (2000.5.26)	(74) 代理人	100058479
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鈴江 武彦
(31) 優先権主張番号	09/850, 814	(74) 代理人	100084618
(32) 優先日	平成13年5月8日 (2001.5.8)		弁理士 村松 貞男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎
		(74) 代理人	100095441
			弁理士 白根 俊郎
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 感熱基材のための粉体組成物

(57) 【要約】

本発明は、酸官能性アクリル樹脂、ポリエポキシ樹脂、および触媒を含む新規な熱硬化性粉体塗装組成物に関する。その粉体塗装組成物は、木材基材のような基材、特に感熱基材に適用され得るものであり、制御可能な光沢および／または強い硬度を有する仕上げを提供するのに短い時間、低温または高温で硬化され得る。本発明はまた、木材基材のような感熱基材を含む製品にも関し、基材の少なくとも1表面上で本発明の粉体塗装組成物が硬化される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) (a) プラス (b) に対して、約 10 重量% から約 90 重量% までのカルボン酸官能性アクリル樹脂；
- b) (a) プラス (b) に対して、約 10 重量% から約 90 重量% までのポリエポキシ樹脂；
- c) 主にエポキシ単独重合触媒として機能する第 1 の触媒；および
- d) 主にエポキシ／カルボン酸反応触媒として機能する第 2 の触媒を含む粉体塗装組成物。

【請求項 2】

前記ポリエポキシ樹脂が、芳香族および脂肪族ポリオールグリシジルエーテル、環式脂肪族ポリエポキシド、エポキシ官能性アクリル樹脂、ヘテロ環ポリエポキシド、芳香族および脂肪族ポリカルボン酸グリシジルエステル、グリシジルポリアミンおよびエーテルアミンおよびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 1 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 3】

前記ポリエポキシ樹脂が、芳香族ポリオールグリシジルエーテル、エポキシ官能性アクリル樹脂、ヘテロ環ポリエポキシド、芳香族および脂肪族ポリカルボン酸グリシジルエステル、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 2 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 4】

前記ポリエポキシ樹脂が、芳香族ポリオールグリシジルエーテル、エポキシ官能性アクリル樹脂、ヘテロ環ポリエポキシド、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 3 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 5】

前記ポリエポキシ樹脂が、芳香族ポリオールグリシジルエーテル、エポキシ官能性アクリル樹脂、芳香族および脂肪族ポリカルボン酸グリシジルエステルおよびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 3 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 6】

前記ヘテロ環ポリエポキシドがトリグリシジリソシアヌレートである請求項 4 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 7】

前記ポリエポキシ樹脂が、グリシジリメタクリレートに基づくエポキシ官能性アクリル樹脂である請求項 4 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 8】

前記芳香族および脂肪族ポリカルボン酸グリシジルエステルが、ジまたはトリカルボン酸グリシジルエステルである請求項 5 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 9】

前記第 1 の触媒がイミダゾール、イミダゾール／エポキシアダクト、第 3 級アミンおよびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 10】

前記第 1 の触媒が 2-フェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾールおよびそれらの混合物から選択される請求項 9 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 11】

前記第 2 の触媒が第 3 級アミン、置換および無置換のイミダゾリン、モノまたはジカルボン酸のイミダゾリン塩、テトラアルキルアンモニウム塩、ホスホニウム塩、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 12】

前記第 2 の触媒が 2-フェニルイミダゾリンである請求項 11 記載の粉体塗装組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記モノまたはジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、安息香酸、アゼライン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、酢酸、2-エチルヘキサン酸、マレイン酸およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 11 または 12 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 14】

前記モノまたはジカルボン酸がアジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸およびそれらの混合物から選択される請求項 13 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 15】

前記第 2 の触媒が、2-フェニル-2-イミダゾリンとドデカン二酸の塩である請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 16】

前記組成物が、約 2 から 95 までの 60° 光沢を有する塗膜を提供する請求項 1 ないし 15 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 17】

前記組成物が、約 5 から 60 までの 60° 光沢を有する塗膜を提供する請求項 16 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 18】

前記組成物が、約 10 から 40 までの 60° 光沢を有する塗膜を提供する請求項 17 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 19】

前記組成物が、F から 9H までの鉛筆硬度を有する塗膜を提供する請求項 1 ないし 18 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 20】

a) (a) プラス (b) に対して、約 10 重量% から約 90 重量% までのカルボン酸官能性アクリル樹脂；

b) (a) プラス (b) に対して、約 10 重量% から約 90 重量% のポリエポキシ樹脂；
および

c) 約 300°F 以下の温度で組成物を約 30 分以下で硬化させるのに十分な量の触媒、
を含み、少なくとも 3H の鉛筆硬度を有する仕上げを提供する粉体塗装組成物。

【請求項 21】

前記触媒が、イミダゾール、イミダゾール/エポキシアダクト、第 3 級アミン、イミダゾリン、モノまたはジカルボン酸のイミダゾリン塩、テトラアルキルアンモニウム塩、ホスホニウム塩およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 20 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 22】

前記組成物が、約 2 から 95 までの 60° 光沢を有する塗膜を提供する請求項 20 または 21 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 23】

前記組成物が、約 5 から 60 までの 60° 光沢を有する塗膜を提供する請求項 22 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 24】

前記組成物が、約 10 から 40 までの 60° 光沢を有する塗膜を提供する請求項 23 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 25】

前記組成物が、4H を超える鉛筆硬度を有する塗膜を提供する請求項 20 ないし 24 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 26】

本質的に、

10

20

30

40

50

a) (a) プラス (b) に対して約 10 重量% から約 90 重量% までのカルボン酸官能性アクリル樹脂;

b) (a) プラス (b) に対して約 10 重量% から約 90 重量% までのポリエポキシ樹脂;

c) 約 300 °F 以下の温度で組成物を約 30 分以下で硬化させるのに十分な量の触媒; および

d) 任意に、柔軟化剤

の混合物からなる粒子形態の粉体塗装組成物。

【請求項 27】

(a) プラス (b) に対して、前記カルボン酸官能性アクリル樹脂が約 10 重量% から約 60 重量% の量で存在し、ポリエポキシ樹脂が約 40 重量% から約 90 重量% の量で存在する請求項 26 記載の粉体塗装組成物。 10

【請求項 28】

前記柔軟化剤がポリエステル、スチレンマレイン酸無水物、およびポリ無水物樹脂からなる群より選択される請求項 26 または 27 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 29】

前記触媒が、イミダゾール、イミダゾール／エポキシアダクト、第 3 級アミン、イミダゾリン、モノまたはジカルボン酸のイミダゾリン塩、テトラアルキルアンモニウム塩、ホスホニウム塩、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 26 ないし 28 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。 20

【請求項 30】

前記組成物が、約 2 から 95 までの 60 ° 光沢を有する被覆を提供する請求項 26 ないし 29 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 31】

前記組成物が、約 5 から 60 までの 60 ° 光沢を有する被覆を提供する請求項 30 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 32】

前記組成物が、約 10 から 40 までの 60 ° 光沢を有する被覆を提供する請求項 31 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 33】

前記組成物が、約 F から 9 H までの鉛筆硬度を有する塗膜を提供する請求項 26 ないし 32 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。 30

【請求項 34】

請求項 1 ないし 19 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物で感熱基材の表面の少なくとも 1 つ上を塗装し、仕上げを作り出すように該基材上で硬化される、前記感熱基材を含む製品。

【請求項 35】

前記感熱基材が木材基材またはプラスチック基材である請求項 34 記載の製品。

【請求項 36】

前記木材基材が、パーティクルボード、配向性ストランド板、プライウッドおよび中密度ファイバーボードからなる群より選択される請求項 34 記載の製品。 40

【請求項 37】

請求項 20 ないし 25 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物で感熱基材の表面の少なくとも 1 つ上を塗装し、仕上げを作り出すために該基材上で硬化される、前記感熱基材を含む製品。

【請求項 38】

前記感熱基材が木材基材またはプラスチック基材である請求項 37 記載の製品。

【請求項 39】

請求項 26 ないし 33 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物で感熱基材の表面の少なくとも 1 つ上を塗装し、仕上げを作り出すために該基材上で硬化される、前記感熱基材を含む 50

製品。

【請求項 40】

前記感熱基材が木材基材またはプラスチック基材である請求項 39 記載の製品。

【請求項 41】

A) 約 50 重量%から約 99 重量%までの、

a-1) 少なくとも 1 種のポリエポキシ樹脂；および

a-2) 少なくとも 1 種の触媒

を含む、第 1 の成分、および

B) 約 1 重量%から約 50 重量%までの、少なくとも 1 種のカルボン酸官能性アクリル樹脂を含む、前記第 1 の成分 (A) とドライブレンドされた、第 2 の成分

10

を含む、粉体塗装組成物。

【請求項 42】

前記ポリエポキシ樹脂が、非結晶性ポリエポキシ樹脂、結晶性ポリエポキシ樹脂、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 41 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 43】

前記ポリエポキシ樹脂が、少なくとも 1 種の非結晶性ポリエポキシ樹脂および少なくとも 1 種の結晶性ポリエポキシ樹脂の混合物である請求項 42 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 44】

前記非結晶性ポリエポキシ樹脂が、芳香族ポリオールグリシジルエーテル、エポキシ官能性アクリル樹脂、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 42 または 43 記載の粉体塗装組成物。

20

【請求項 45】

前記結晶性ポリエポキシ樹脂が、トリグリシジルイソシアヌレート (TGIC)、テレフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、テトラメチルビスフェノールジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、2, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン-1, 4-ジグリシジルエーテル、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルイソフタレート、エポキシプロポキシジメチルベンジルアクリルアミドおよびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 42 ないし 44 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 46】

前記触媒が、イミダゾール、イミダゾール/エポキシアダクト、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 41 ないし 45 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

30

【請求項 47】

前記第 2 の成分が少なくとも 1 種の触媒をさらに含む請求項 41 ないし 46 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 48】

前記第 1 の成分または第 2 の成分のいずれかが、酸官能性ポリエステル、フィラー、スリッパ剤、顔料、染料、UV 安定化剤、抗酸化剤、流動化剤、流動制御剤、脱ガス剤、柔軟剤、表面模様付与剤およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の成分をさらに含む請求項 41 ないし 47 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

40

【請求項 49】

前記組成物が約 2 から約 95 までの 60° 光沢を有する被覆を提供する請求項 41 ないし 48 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 50】

前記組成物が約 5 から約 60 までの 60° 光沢を有する被覆を提供する請求項 49 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 51】

前記組成物が約 F を超える鉛筆硬度を有する塗膜を提供する請求項 41 ないし 50 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 52】

50

前記組成物が約 3 H を超える鉛筆硬度を有する塗膜を提供する請求項 5 1 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 5 3】

a) 約 1 重量% から約 5 0 重量% までの少なくとも 1 種のカルボン酸官能性アクリル樹脂；
b) 全エポキシ樹脂に基づいて約 2 重量% から約 1 5 重量% が少なくとも 1 種の結晶性ポリエポキシ樹脂であるところの、約 5 0 重量% から約 9 9 重量% までのポリエポキシ樹脂；および
c) 組成物を硬化させるのに有効な量の触媒を含む粉体塗装組成物。

10

【請求項 5 4】

前記触媒が、イミダゾール、イミダゾール／エポキシアダクト、第 3 級アミン、イミダゾリン、モノまたはジカルボン酸のイミダゾリン塩、テトラアルキルアンモニウム塩、ホスホニウム塩、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 5 3 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 5 5】

前記組成物が、約 2 から約 9 5 までの 6 0 ° 光沢を有する塗膜を提供する請求項 5 3 または 5 4 記載の粉体塗装組成物。

【請求項 5 6】

前記組成物が、約 5 から約 6 0 までの 6 0 ° 光沢を有する塗膜を提供する請求項 5 3 または 5 4 記載の粉体塗装組成物。

20

【請求項 5 7】

前記組成物が、約 3 H より大きい鉛筆硬度を有する塗膜を提供する請求項 5 3 ないし 5 6 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

【請求項 5 8】

前記結晶性ポリエポキシ樹脂が、トリグリシジルイソシアヌレート (TGIC)、テレフタル酸のジグリシジルエステル、トリメリット酸のトリグリシジルエステル、テトラメチルビスフェノールジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、2, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン-1, 4-ジグリシジルエーテル、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルイソフタレート、エポキシプロポキシジメチルベンジルアクリルアミド、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項 5 3 ないし 5 7 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物。

30

【請求項 5 9】

感熱基材を含み、請求項 4 1 ないし 5 2 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物が前記基材の少なくとも 1 表面上に塗装され、硬化された製品。

【請求項 6 0】

感熱基材を含み、請求項 5 3 ないし 5 8 のいずれか 1 項記載の粉体塗装組成物が前記基材の少なくとも 1 表面上に塗装され、硬化された製品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

40

発明の分野

本発明は、新規な熱硬化性粉体塗装組成物に関する。具体的には、本発明は、新規な酸官能アクリル／ポリエポキシ粉体塗装組成物に関する。より具体的には、本発明は、低温硬化または高温での高速硬化により、高い硬度および／または制御可能な光沢を有する仕上げを基材上に作り出すための、木材基材のような感熱基材上の被覆のための新規な酸官能アクリル／ポリエポキシ粉体塗装組成物に関する。

【0 0 0 2】

発明の背景

粉体塗装は、金属基材のような基材上に高品質仕上げを提供する汚染の少ない経費のかからない方法であり、それゆえ、様々の産業で液体仕上げを次々に置き換えて用いられてい

50

ることが周知である。伝統的には、粉体塗装は、例えば、自動車産業および家電産業における金属物品を塗装するために用いられる。金属物品は、きわめて良好な電気伝導体であり、高温に加熱されうる。したがって、従来の粉体塗装組成物は、卓越した仕上げを形成するように、当該技術において公知の静電塗装技術のいずれかにより金属基材上に容易に適用される。塗装された金属基材は、通常、300°Fから450°Fまでの範囲の高温で硬化される。高温は、金属基材を顕著にゆがませないので、工作物の感熱性は、一般的には問題ではない。金属基材上に高性能の塗膜を提供するために、当該技術において、高温で硬化される粉体塗装組成物は十分に開発されてきた。

【0003】

より最近では、例えば、プラスチック、予め組み立てられた製品、および木材製品のような感熱基材として知られる非金属基材に粉体塗装を適用するための努力がなされてきた。木材製品の例には、家庭家具、オフィスの備品、および扉、羽目板、窓枠、棚用材料、回り縁のような建築部材が含まれる。一部のプラスチック製品は、適切な色で製造され得、塗装を必要としないですむけれども、他のプラスチック製品、および特に多くの木材製品は、装飾目的または保護目的または両方のために塗装されねばならない。非金属基材の塗装においても一部の成功は達成されたけれども、特に、金属基材と木材基材との間の異なる性質の差異のために木材基材上の塗装について問題が残っている。

【0004】

もちろん、木材基材は、より多い水分と揮発性化合物を含む。水分と揮発性化合物は、金属基材上の従来の粉体塗装に使用される高温では比較的長い硬化の間に気体として容易に放出される。このガス放出は、塗装材料の表面を破裂させ、塗膜表面中にピンホールおよび他の欠陥をもたらし、それにより塗膜の外観を損傷させる。それゆえ、比較的長時間の高温での通常の硬化は、木材基材上の塗装粉体のためには使用し得ない。現在、塗膜表面中のピンホールおよび欠陥を回避するための1つのアプローチは、例えば、粒状表面組織 (grainy texture) を有する表面模様付き塗膜または下地基材の不均一性を覆うユズ肌外観を有する塗膜を提供することである。ガス放出をなくすためのもう1つのアプローチは、硬化温度を低下させ、および／または、硬化時間を短縮させる低温硬化塗装粉体系を開発することである。しかしながら、より低い硬化温度および／またはより短い硬化時間は、高性能を達成するのがより困難である。同様に、より低い硬化温度および／またはより短い硬化時間は、光沢を制御すること、特に、審美的に所望される弱い光沢を達成することがより困難になる。さらに、より低い硬化温度および／またはより短い硬化時間は、粉体塗膜を加工処理するのをより困難にする。というのは、従来の加工処理温度は、目標とする硬化温度と同じ範囲にあるからである。硬度、引っかかり硬度、表面損傷抵抗、耐化学薬品性および耐衝撃性のような堅牢性と耐久性の試験により規定される高性能塗膜を達成することは、長時間高温で硬化される従来の塗装粉体に対する挑戦となり得るものである。また、この挑戦は、硬化温度が低くなるかまたは硬化時間が短くなるとより大きなものとなる。

【0005】

関連技術においては、金属および木材基材の一方または両方について用いられる様々の粉体塗装組成物が特許文献において記載されている。

【0006】

米国特許第6,022,927号は、金属および木材基材上に用いられるアクリル粉体塗装組成物を開示する。この組成物は、基本的には、酸官能性アクリル樹脂；酸官能性ポリエステルとポリエポキシ（例えば、トリグリシジルイソシアヌレート (TGIC)）のアダクト；ならびに金属および木材基材の両方上にユズ模様表面を提供するために、やはりTGICである硬化剤を含む。カルボキシル官能性アクリル樹脂、硬化剤 (TGIC) およびポリエステルを単純に混合することにより調製される塗装粉体は、所望の物理的特性を有する塗膜を提供しないことが具体的に教示されている。硬化剤 (TGIC) とポリエステルが塗装粉体を形成する前にアダクトを形成する場合にのみ、所望の特性を有する被覆が製造され得る。硬化温度は、硬化触媒の添加の際に300°F以下まで低くされ得る

。金属基材上で試験された60°光沢は75を超える。金属パネル上で試験された被覆表面の鉛筆硬度(Pencil Hardness)は、Fから2Hである。

【0007】

米国特許第5,907,020号は、触媒添加自己硬化性エポキシ樹脂の押し出し物と低温硬化剤の混合物に基づく熱硬化性粉体塗装系を開示する。エポキシ樹脂をまず触媒とともに押し出し、次いで、押し出し物を、塗装粉体を形成するために低温硬化剤とともに混合する。低温硬化剤は、金属および木材基材上に光沢の少ない塗膜を提供するために、イミダゾール触媒のエポキシアダクトであるか、または脂肪族ポリアミンのエポキシアダクトである。硬化温度は290°F以下であり得る。スチールパネル上で試験された60°光沢は、15から80までにわたる。

10

【0008】

米国特許第5,721,052号は、金属および木材の両方の基材上に粒状表面模様の仕上げを形成するための、ビスフェノールAタイプのエポキシ、イミダゾール触媒および表面模様付与剤に基づく熱硬化性粉体塗装組成物を開示する。硬化温度は約350°F以下であり得る。金属パネル上で試験された60°光沢は6未満である。金属パネル上で試験された鉛筆硬度はHから2Hである。

【0009】

しかしながら、開示された全ての粉体塗装組成物は、低速硬化もしくは高速硬化、制御可能な光沢、および高い硬度の有利な組み合わせを備えた塗膜を感熱基材、特に木材基材上に提供しない。

20

【0010】

それゆえ、感熱基材、特に木材基材上に従来の粉体塗装方法により塗装することができ、比較的長時間比較的低温でまたは比較的短時間比較的高温で硬化させて、基材を損傷することなく制御可能な光沢、および硬度のような極めて高い性能を有する仕上げを作り出すことができる新規な粉体塗装組成物に対するニーズが存在する。

【0011】

発明の概要

本発明は、本質的に、

- a) (a) プラス (b) に対して約10重量%から約90重量%のカルボン酸官能性アクリル樹脂；
 - b) (a) プラス (b) に対して約10重量%から約90重量%のポリエポキシ樹脂；
 - c) 約300°F以下の温度で組成物を約30分以下で硬化させるのに十分な量の触媒；および
 - d) 任意に、柔軟化剤
- の混合物からなる粒子形態の新規な粉体塗装組成物を提供する。

30

【0012】

別の側面において、本発明は、

- a) (a) プラス (b) に対して約10重量%から約90重量%のカルボン酸官能性アクリル樹脂；
 - b) (a) プラス (b) に対して約10重量%から約90重量%のポリエポキシ樹脂；および
 - c) 約300°F以下の温度で組成物を約30分以下で硬化させるのに十分な量の触媒を含む新規な粉体塗装組成物であって、
- 該組成物は、少なくとも3Hの鉛筆硬度を有する仕上げを提供する組成物を提供する。

40

【0013】

さらに別の側面において、本発明は、

- a) (a) プラス (b) に対して約10重量%から約90重量%のカルボン酸官能性アクリル樹脂；
- b) (a) プラス (b) に対して約10重量%から約90重量%のポリエポキシ樹脂；
- c) 主にエポキシ単独重合触媒として機能する第1の触媒；および

50

d) 主にエポキシ／カルボン酸反応触媒として機能する第2の触媒を含む新規な粉体塗装組成物を提供する。

【0014】

さらにもう1つの側面において、本発明は、

A) 約50重量%から約99重量%の、

a-1) 少なくとも1種のポリエポキシ樹脂、および

a-2) 少なくとも1種の触媒

を含む第1の成分、並びに

B) 少なくとも1種のカルボン酸官能性アクリル樹脂を含む、約1重量%から約50重量%の、前記第1の成分(A)とドライブレンドされた第2の成分

を含む粉体塗装組成物を特徴とする。

【0015】

さらに別の側面において、本発明は、

a) 約1重量%から約50重量%の少なくとも1種のカルボン酸官能性アクリル樹脂；

b) エポキシ樹脂全量に基づいて約2重量%から約15重量%が少なくとも1種の結晶性ポリエポキシ樹脂であるところの、約50重量%から約99重量%の2種類以上のポリエポキシ樹脂；および

c) 前記組成物を硬化させるのに有効な量の触媒

を含む粉体塗装組成物を特徴とする。

【0016】

本発明の新規な粉体塗装組成物は、制御可能な光沢、およびきわめて高い硬度を含む高性能を有する仕上げを提供するように、様々な基材に、特に感熱基材、例えばプラスチックまたは木材基材に、例えば静電塗装法または流動床法により容易に適用される。

【0017】

本発明の塗膜は、基材、特に木材基材上に被覆フィルムを形成するのに約300°F以下の低い硬化温度で約30分以下で硬化され得るものであり、それにより、基材を損傷させることなく基材からのガス発生をなくす。本発明の硬化された被覆は、約2から約95の60°光沢およびF、好ましくは3Hを超える鉛筆硬度を生み出し得る。

【0018】

特に、本発明の粉体塗装組成物は、静電スプレーにより容易に塗装され、約280°F以下の温度で、約20分以下の時間で感熱基材、特に木材基材上で硬化され、約5から約60、好ましくは約10から約40の審美的に許容可能な低い60°光沢およびHを超え、好ましくは3Hを超える鉛筆硬度を有する仕上げを生成する。

【0019】

本発明の塗膜はまた、基材、特に木材基材上に塗装フィルムを形成するために、約300°F、好ましくは約325°Fを超える高速硬化温度で、約10分、好ましくは約5分以下の時間でも硬化され得るものであり、一方、制御可能な光沢および／または鉛筆硬度のような要求される物理的な性能特性も示す。

【0020】

さらに別の側面において、本発明は、約2から約95の制御可能な60°光沢および用途に応じて耐化学薬品性、硬度、その他に関する制御可能な性能を有する装飾的および／または保護的仕上げを作り出すために、本発明の前記新規な粉体塗装組成物のいずれかで基材の少なくとも1表面上に被覆され、約300°F以下の温度で約30分以下の時間でかまたは、約300°F、好ましくは約325°Fを超える温度で約10分以下の時間でのいずれかで硬化される感熱基材を含む製品を提供する。

【0021】

特に、本発明の製品は、本発明の前記新規な粉体塗装組成物のいずれかで基材の表面の少なくとも1つを被覆され、約300°F以下の温度で約30分以下の時間かまたは、約300°F、好ましくは約325°Fを超える温度で約10分以下の時間かのいずれかで硬化される木材基材を含み、約5から約60、好ましくは約10から約40の60°光沢お

10

20

30

40

50

よびFを超える、好ましくはHを超える、より好ましくは3H以上の鉛筆硬度を有する仕上げを作り出す。

【0022】

発明の詳細な説明

本発明の目的のために、「木材」という用語は、天然木材および合板、パーティクルボード、配向性ストランドボード、ハードボード、中密度ファイバーボードなどのような工作された木材を含むものとして定義される。パーティクルボードは標準的なものであるか、その導電性を高めるために処理され得る。導電性液体塗装組成物で予備被覆され、硬化された木材はまた、本発明の目的のための基材としても用いられ得る。約3から約10重量%の水分含量を有する木材が好ましい。

10

【0023】

本発明の目的のために、「低下した硬化温度または低い硬化温度」とは、伝統的な300°Fよりも高く約450°Fまでの高い硬化温度と比較して、所望の性能を達成するための約300°F以下である、部分温度 (part temperature) としてもまた知られる基材表面温度をいう。

【0024】

本発明の目的のために、「高速硬化」とは、伝統的な硬化温度と同じくらい高くありうる、部分温度としてもまた知られる、基材表面温度のことを指す高速硬化温度で実施される硬化をいうが、硬化時間は、所望の性能を達成するための従来の粉体塗装系を硬化するのに必要とされる時間より短い。

20

【0025】

本発明の熱硬化性粉体塗装組成物には、カルボン酸官能性アクリル樹脂が含まれる。本発明において有用なカルボン酸官能性アクリル樹脂は、アクリル酸またはメタクリル酸；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、ステアシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、1,4-ブタンジオールモノアクリレートおよびジメチルアミノエチルアクリレートのようなアクリル酸誘導体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、1,4-ブタンジオールモノメタクリレートおよびジメチルアミノエチルメタクリレートのようなメタクリル酸誘導体などのような当該技術において公知の典型的なアクリルモノマーから生成する。そのようなモノマーは、それぞれ別々に、または2以上の組み合わせで用いられ得る。スチレン、置換されたスチレン、またはビニルトルエンなどのような他のモノマーもまた含まれ得る。カルボン酸官能性アクリル樹脂の商業的に入手可能な例には、例えば、S. C. ジョンソンによる商標SCX（登録商標）アクリル樹脂の下にある樹脂が含まれる。

30

40

【0026】

本発明によれば、カルボン酸官能性アクリル樹脂は、本発明の粉体塗装組成物において別々に、または2以上の組み合わせで用いられ得る。一部の態様において、組成物は、本発明の粉体塗装組成物において用いられる樹脂の全重量に基づいて約10重量%から約90重量%、好ましくは、約10重量%から約60重量%、および最も好ましくは、約10重量%から約40重量%のカルボン酸官能性アクリル樹脂を含み得る。カルボン酸官能性アクリル樹脂が他の成分とドライブレンドされる一部の態様において、カルボン酸官能性アクリル樹脂の量は、好ましくは、本発明の粉体塗装組成物において用いられる樹脂の全重量に基づいて約1重量%から約50重量%、好ましくは約2重量%から約20重量%であ

50

る。

【0027】

本発明の粉体塗装組成物はまた、ポリエポキシ樹脂も含む。非結晶性ポリエポキシ樹脂および結晶性ポリエポキシ樹脂を含む広範なポリエポキシ樹脂が、本発明の粉体塗装組成物において用いられ得る。典型的には、ポリエポキシ樹脂は、飽和または不飽和、脂肪族、脂環式またはヘテロ環式化合物を含んで分子当たり少なくとも2基のエポキシ基を有するべきであり、ハロゲン原子、アルキル基、エーテル基などのような置換基で置換され得る。適切なポリエポキシ樹脂には、芳香族および脂肪族ポリオール、グリシジルエーテル、環式脂肪族ポリエポキシド、エポキシ官能性アクリル樹脂、ヘテロ環ポリエポキシド、芳香族および脂肪族ポリカルボン酸のグリシジルエステル、グリシジルポリアミンおよびエーテルアミンおよびそれらの混合物が含まれる。例えば、ポリエポキシ樹脂は、ビスフェノールA（2，2'-ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパン）とエピクロロヒドリンに基づく固体エポキシ樹脂、すなわち、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのより高次の付加生成物であり得る。ポリエポキシ樹脂には、ビスフェノールF（4，4'-ジヒドロキシジフェニルメタン）、飽和ビスフェノールA（2，2'-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン）とエピクロロヒドリンに基づく固体エポキシ樹脂および高次の付加生成物が含まれ得る。また、エピクロロヒドリンとノボラック樹脂の反応により作られるエポキシ樹脂も含まれる。ノボラック樹脂は、酸触媒の存在下でのホルムアルデヒドによるフェノール化合物の縮合体である。フェノール化合物は、フェノールそれ自体、またはクレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ナフトールなどのような化合物であり得る。エポキシ樹脂は、リゾリュション・パフォーマンス・プロダクツ（テキサス州ヒューストン）由来のE P O N（登録商標）またはエピコート（登録商標）、バンティコ（ニューヨーク州ホーソーン）由来のアラルダイト（登録商標）およびダウ・ケミカル・カンパニー（ミシガン州ミッドランド）由来のD E Rのような商標の下で広範な商業的供給源から入手可能である。商業的に入手可能なエポキシ樹脂には、リゾリュション・パフォーマンス・プロダクツ由来のエピコート（登録商標）1001、エピコート（登録商標）1002、エピコート（登録商標）1004、エピコート（登録商標）1007、およびエピコート（登録商標）1009；K U K D OケミカルI n d．株式会社由来のエポソートY D - 0 1 2；ダウ・ケミカル社由来のD E R（登録商標）642およびD E R（登録商標）672；バンティコ由来のアラルダイト（登録商標）7220、アラルダイト（登録商標）E C N 1 2 3 5、アラルダイト（登録商標）E C N 1 2 7 3、およびアラルダイト（登録商標）E C N 1 2 8 0が含まれる。他の有用なエポキシ樹脂には、ビスフェノールSエポキシ樹脂；水素化ビスフェノールAエポキシ樹脂が含まれる。芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテルの中では、ビスフェノールAに基づくポリエポキシ樹脂が好ましい。有用なヘテロ環ポリエポキシドには、トリグリシジルイソシアヌレート（T G I C）として知られる1，3，5-トリリス（2，3-グリシジループロピル）1，3，5-トリアジン-2，4，6-（1H，3H，5H）-トリオン、1，3，5-トリリス（2，3-グリシジルー2-メチルプロピル）1，3，5-トリアジン-2，4，6-（1H，3H，5H）-トリオン、テレフタル酸のジグリシジルエステルおよびトリメリット酸のトリグリシジルエステルが含まれる。商業的に入手可能なヘテロ環ポリエポキシドには、バンティコ由来のアラルダイト（登録商標）P T - 8 1 0および日産化学由来のM T - 2 3 9が含まれる。およびグリシジルエステルには、バンティコ由来のP T - 9 1 0が含まれる。他の有用な結晶性ポリエポキシドには、テトラメチルビスフェノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、2，5-ジ-*tert*-ブチルベンゼン-1，4-ジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、2，5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルイソフタレートおよびエポキシプロポキシジメチルベンジルアクリルアミドが含まれる。商業的に入手可能な結晶性ポリエポキシ樹脂には、リゾリュション・パフォーマンス・プロダクツ由来のエポキシ・リサーチ・レジンR S S - 1 4 0 7、K U K D OケミカルI n d．株式会社由来のE P O - T H O T O Y D C - 1 3 1 2が含まれる。適切なエポキシ官能性アクリル樹

10

20

30

40

50

脂は、前述したように、エポキシ官能性アクリレートを単独で、または他のアクリルエステル、スチレンおよび置換されたスチレンを含む他のビニルモノマーと組み合わせで重合させることにより製造されうる。エポキシ官能性アクリレートモノマーの例には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ベーターメチルグリシジルアクリレート、ベーターメチルグリシジルメタクリレート、N-グリシジルアクリル酸アミドなどが含まれ、それらの中で、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートが好ましい。商業的に入手可能なエポキシ官能性アクリル樹脂の例には、ライヒホールドによるファインクラッド（登録商標）A-244-A、アンダーソン社によるアルマテックス（登録商標）PD7690およびエストロン・ケミカル・カンパニーによるGMA300（登録商標）が含まれる。

10

【0028】

ポリエポキシ樹脂は、本発明の粉体塗装組成物中で別々に、または2以上の組み合わせで用いられ得る。例えば、1つのビスフェノールAタイプのポリエポキシ樹脂は、単独でか、または他のビスフェノールAタイプのポリエポキシ樹脂と組み合わせでか、またはノボラックタイプのポリエポキシ樹脂と組み合わせで用いられ得る。同様に、ビスフェノールAタイプのポリエポキシ樹脂は、トリグリシジルイソシアヌレートおよび／またはエポキシ官能性アクリル樹脂と組み合わせで用いられ得る。また、非結晶性ポリエポキシ樹脂は、結晶性ポリエポキシ樹脂と組み合わせで用いられ得る。

【0029】

本発明の粉体塗装組成物は、本発明の粉体塗装組成物において用いられる樹脂の全重量に基づいて、約10重量%から約90重量%、好ましくは約40重量%から約90重量%、より好ましくは約60重量%から約90重量%のポリエポキシ樹脂を含み得る。ポリエポキシ樹脂が他の成分とドライブレンドされる態様において、ポリエポキシ樹脂の量は、好ましくは、約50重量%から約99重量%、より好ましくは約80重量%から約98重量%である。結晶性ポリエポキシ樹脂が非結晶性ポリエポキシ樹脂と組み合わせで用いられる態様において、結晶性ポリエポキシ樹脂は、ポリエポキシ樹脂の全重量に基づいて約2重量%から約15重量%の量で存在し得る。

20

【0030】

本発明の粉体塗装組成物は、粉体塗膜を、約300°F以下、好ましくは約280°F以下の低い硬化温度でか、または基材の中での温度上昇を最小化するのに可能な限り短い時間、高速硬化温度でかのいずれかで硬化させる触媒もまた含み得る。有用な触媒の例には、イミダゾール、イミダゾール／エポキシアダクト、第3級アミン、イミダゾリン、モノまたはジカルボン酸のイミダゾリン塩、テトラアルキルアンモニウム塩、ホスホニウム塩、例えばオクタン酸第一スズのようなスズ触媒およびそれらの混合物が含まれ得る。イミダゾールの例には、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、および2-フェニルイミダゾールのような置換されたイミダゾールおよび置換されていないイミダゾールが含まれ得る。イミダゾール／エポキシアダクトの例は、リゾリューション・パフォーマンス・プロダクツから商品名EPON P-101の下で、およびバンティコから商品名XU HT 261の下で商業的に入手可能であり得る。テトラアルキルアンモニウム塩の例には、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化ミリスチルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ミリスチルトリメチルアンモニウム、塩化ミリスチルトリメチルアンモニウムなどが含まれ得る。ホスホニウム塩の例には、臭化エチルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化エチルトリフェニルホスホニウムおよび塩化エチルトリフェニルホスホニウムなどが含まれ得る。第3級アミンの例には、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-メチルモルホリン、N, N'-ジメチルピペラジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ジメチルアミノピペリジン、N, N-ジメチルオクタデシルアミン、N, N-ジメチルヘキサデシルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミンおよびベンジルジメチルアミンが含まれ得る

30

40

50

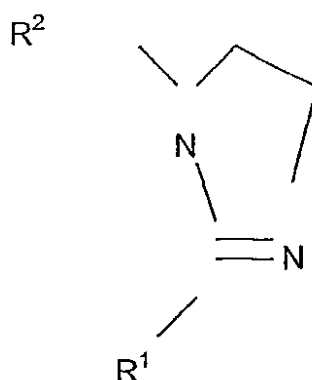
。イミダゾリンの例には、2-フェニルイミダゾリンのような置換されているイミダゾリンおよび置換されていないイミダゾリンが含まれる。モノまたはジカルボン酸のイミダゾリン塩は、イミダゾリン系化合物とモノまたはジカルボン酸から誘導される。適切なモノカルボン酸およびジカルボン酸は、それぞれ、分子当たり1または2のカルボン酸根（-COOH）を有する。それらには、芳香族および脂肪族（飽和および不飽和）酸ならびにそれらの組み合わせ（すなわち、アラリファティック）が含まれる。典型的なモノカルボン酸またはジカルボン酸には、限定されないが、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、安息香酸、アゼライン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、酢酸、2-エチルヘキサン酸、およびマレイン酸が含まれる。好ましいモノおよびジカルボン酸は、アジピン酸、セバシン酸、およびドデカン二酸である。

10

【0031】

2-イミダゾリン化合物のようなイミダゾリン系化合物は、以下の一般的構造：

【化1】



20

【0032】

（式中、 R^1 は、水素、芳香族基、脂肪族基（飽和または不飽和）、環式脂肪族基またはアラリファティック基であり、好ましくは約1～12炭素原子を有する。 R^1 の例には、フェニル、2-クロロフェニル、2-ヒドロキシフェニル、4-クロロフェニル、4-メチルフェニルなど、メチル、ウンデシルなどのようなアルキル、ベンジルなどのようなアラルキルまたは水素が含まれる。 R^2 は、水素またはメチルなどのような好ましくは約1から12炭素原子を有するアルキル基である。）により表され得る。

30

【0033】

典型的には、2-イミダゾリンには、2-フェニル-2-イミダゾリン、2-（2-ヒドロキシフェニル）-2-イミダゾリン、2-（2-クロロフェニル）-2-イミダゾリン、2-（4-クロロフェニル）-2-イミダゾリン、2-（4-メチルフェニル）-2-イミダゾリン、2-n-ウンデシル-2-イミダゾリン、2-ベンジル-2-イミダゾリン、4,4-ジメチル-2-イミダゾリンおよび2-メチル-2-イミダゾリンが含まれる。モノまたはジカルボン酸のイミダゾリン塩およびその調製は、例えば、GB 2,312,897において記載されており、該明細書は、参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0034】

本発明の粉体塗装組成物は、組成物を硬化させるのに十分な量の少なくとも1種の触媒を含むように配合されうる。好ましくは、触媒は、約30分以下のような比較的長い時間約300°F以下の低硬化温度でか、または約10分以下の時間約300°F、好ましくは約325°Fを超える高速硬化でか、または約5分以下の時間約350°Fより高温でか、または約3分以下の時間約400°Fより高温でかのいずれかで組成物を硬化させるのに十分な量で存在する。好ましくは、触媒は、約0.1から約10.0pphr（100の樹脂あたりの部）、より好ましくは約0.5から約5pphr、および最も好ましくは、約1.0から約4.0pphrの量で存在する。

【0035】

50

本発明のもう1つの側面において、粉体塗装組成物は、主にエポキシ単独重合触媒として機能する第1の触媒および主にエポキシ／カルボン酸反応触媒として機能する第2の触媒を含み得る。有用な第1の触媒の例には、イミダゾール、イミダゾール／エポキシアダクト、第3級アミン、およびそれらの混合物が含まれ得る。有用な第2の触媒の例には、イミダゾリン、モノまたはジカルボン酸のイミダゾリン塩、第3級アミン、テトラアルキルアンモニウム塩、ホスホニウム塩、およびそれらの混合物が含まれ得る。

【0036】

いずれの理論によっても拘束されないけれども、イミダゾールは、エポキシ環を開環することによりエポキシ樹脂にアダクトするものと確信する。アダクトされたイミダゾールは、エポキシ環の開環をさらに促進する触媒として作用し、それによりエポキシド基の単重合を促進する。他方、イミダゾリン系触媒は、エポキシド基とカルボン酸根との間の付加反応を促進し得るものであり、それによりさらに、硬化温度を低くする。

10

【0037】

本発明の粉体塗装組成物は、触媒の量と比を調節することにより、所望の光沢と高性能、例えば大きな硬度を達成するように、被覆が、約300°F以下で、好ましくは約280°F以下でのような低い硬化温度でか、または可能な限り短い時間で約300°Fを超え、好ましくは約350°F以上であるような高速硬化かのいずれかで硬化され得るように配合され得る。

【0038】

任意に、本発明の粉体塗装組成物は、粉体塗装に一般的である他の添加剤を含み得る。限定されないが、それらの添加剤には、フィラー、スリップ剤、顔料、染料、UV安定化剤、抗酸化剤、流動化剤、流動制御剤、脱ガス剤、柔軟化剤、表面模様付与剤などおよびそれらの混合物が含まれる。例えば、モダフロー2000またはレジフローP-67のようなアクリル化合物、またはシリコン化合物のような流動制御剤は、塗装または粉体塗装技術において公知であり、一般的に、表面張力を向上させるために粉体塗装組成物に含まれ、それにより、ポリマーは最終固体塗膜のより滑らかな仕上げを提供するために溶解されるので、ポリマーの流動を容易にする。固体可塑化剤、コア／シェル材料、ゴム、ヒドロキシルまたは酸官能ポリエステル、スチレン／マレイン酸無水物および無水物重合樹脂のような柔軟剤が、仕上げに、より柔軟性を付与するために用いられる。有用な可塑化剤の例には、シュークロースベンゾエート、ペンタエリスリトールテトラベンゾエート、およびシクロヘキサジメタノールジベンゾエートが含まれ得る。有用なゴムの例には、天然ゴムおよびスチレン-ブタジエンポリマーおよびアクリロニトリル-ブタジエンポリマーのようなほとんどの合成ゴムが含まれ得る。有用なポリエステルの例には、環式脂肪族ポリオールを含む脂肪族ポリオールと脂肪族および／または芳香族ポリカルボン酸および無水物との縮合反応により生成するものが含まれ得る。適切な脂肪族ポリオールの例には、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパンなどが含まれ得る。適切なポリカルボン酸および無水物の例には、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、およびそのような酸の無水物が含まれ得る。必要であれば、柔軟剤が、組成物の50重量%まで、好ましくは、約2重量%から約30重量%まで存在し得る。顔料が、粉体塗膜に色を与えるために加えられ得る。顔料の例には、限定されないが、二酸化チタン、カーボンプラックおよび用途に応じていずれか有用な色の有機および無機の顔料が含まれる。縞模様、しわなどのような外観を作り出すための特別な効果の添加剤もまた加えられ得る。それらの追加の添加剤の量は、所望される最終的な塗膜の特定の特性に依存する。

20

30

40

【0039】

本発明の粉体塗装組成物は、粉体塗装技術において用いられる通常の技術により調製され得る。典型的には、粉体塗装組成物の成分は、組み合わせられ、互いに徹底的に混合され、次いで、単軸スクリュウまたは二軸スクリュウ押し出し機の中で溶解混合され、押し出

50

しされる。押し出し物は、即座に冷却され、次いで、ブリンクマンミル、バンタムハンマーミル、アルパインミルまたはACMミルのようなミルの中で粉碎され、用途に応じて適切な粒子サイズの粉末を得るためにふるい分けされる。広範な粒子サイズが本発明の目的のために有用であるけれども、典型的には、平均粒子サイズは、約5から約250ミクロンである。好ましくは、本発明の粉体塗装組成物の平均粒子サイズは、約10ミクロンから約80ミクロンであり、より好ましくは、約20から40ミクロンである。

【0040】

本発明のさらにもう1つの側面において、粉体塗装組成物は、第1の成分(A)および第2の成分(B)のドライブレンドを含む。第1の成分(A)は、少なくとも1種のポリエポキシ樹脂と少なくとも1種の触媒を含む押し出し混合物である。第2の成分(B)は、
10 少なくとも1種のカルボン酸官能性アクリル樹脂を含む。ポリエポキシ樹脂は、約50重量%から約99重量%、好ましくは、約80重量%から約98重量%の量で本発明の粉体塗装組成物中に存在し得る。カルボン酸官能性アクリル樹脂は、第1および第2の成分(A)および(B)の全重量に基づいて約1重量%から約50重量%、好ましくは約2重量%から約20重量%の量で存在し得る。

【0041】

任意に、第2の成分(B)はまた、1種類の触媒または2種類以上の触媒の組み合わせも含み得る。加えて、成分(A)および/または成分(B)はまた、粉末被覆に一般的である少なくとも1種の酸官能ポリエステルおよび/または他の添加剤も含み得る。それらの添加剤には、限定されないが、フィラー、スリップ剤、顔料、染料、UV安定剤、抗酸化
20 剤、流動化剤、流動制御剤、脱ガス剤、柔軟剤、表面模様付与剤などおよびそれらの混合物が含まれる。

【0042】

さらにもう1つの側面において、本発明は、本発明のドライブレンド粉体塗装組成物を作るための方法を提供する。その方法は、第1の成分(A)を得るために成分(a-1)、(a-2)および他の任意の成分を溶融混合する工程、次いで、本発明のドライブレンド粉体塗装組成物を得るために、第1の成分(A)を第2の成分(B)とドライブレンドする工程を含む。第2の成分(B)は、押し出しされる必要のないカルボン酸官能性アクリル樹脂であり得るので、したがって、ドライブレンド粉体塗装組成物を得るために粉末形態の第1の成分(A)に直接加えられ得る。代わりに、第2の成分(B)は、第1の成分
30 (A)に加えられる前にカルボン酸官能性アクリル樹脂と他の任意成分を溶融混合することにより別に調製され得る。

【0043】

第1の成分(A)および第2の成分(B)の両方は、互いにドライブレンドする前に粉末、フレーク、チップ、プリルなどのようないずれの形態でも存在し得る。

【0044】

適切な粒子サイズのドライブレンド粉体塗装組成物を得るためにドライブレンドの前後に粉碎およびふるいわけが実施され得る。

【0045】

1つの態様において、第1の成分(A)は、成分(a-1)、(a-2)、もし存在すれば他の任意の成分を組み合わせ、それらを徹底的に混合することにより調製される。次いで混合物を、単軸または二軸スクリュウ押し出し機のような押し出し機で押し出しする。押し出し物は、即座に冷却され、ブリンクマンミル、バンタムハンマーミル、アルパインミルまたはACMミルのようなミルの中で粉碎され、用途に応じて適切な粒子サイズの粉末を得るためにふるいわけされる。次いで、押し出しされる必要のないカルボン酸官能性アクリル樹脂である第2の成分(B)が、本発明のドライブレンド粉体塗装組成物を得るために成分(A)に別に加えられ、それと徹底的に混合される。
40

【0046】

別態様において、第2の成分(B)は、カルボン酸官能性アクリル樹脂と例えば、触媒、架橋剤、酸官能ポリエステルおよび/または存在するならば他の添加剤を含む他の任意成
50

分とを溶融混合することにより調製される。押し出し物は粉碎され、約 0.1 ミクロンから約 250 ミクロン、好ましくは約 1 ミクロンから約 100 ミクロンおよびより好ましくは約 5 ミクロンから約 60 ミクロンの適切な粒子サイズの粉末を得るためにふるい分けられる。次いで、それぞれが粉末形態にある 2 成分は、本発明のドライブレンド粉体塗装組成物を得るために、互いにドライブレンドされる、すなわち、一方の成分、例えば、第 2 の成分 (B) は、第 1 の成分 (A) に別に加えられ、またはそれと混合され、またはその逆が行われる。

【0047】

さらに別の態様において、第 1 の成分 (A) および第 2 の成分 (B) は、いずれか他の任意成分とともにそれぞれの成分を別々に押し出しすることにより調製される。次いで、2 つの成分の押し出し物は互いに混合され、粉碎され、適切な粒子サイズの粉体組成物を得るためにふるい分けされる。

10

【0048】

さらに別態様において、第 2 の成分 (B) は、押し出しされる必要はないが、しかし、粉碎される必要はあるであろう。成分 (B) は、第 1 の成分 (A) の押し出し物に別に加えられるものであり、次いで、2 つの成分は、ドライブレンド粉体組成物を得るために粉碎され、ふるい分けられる。

【0049】

広範な粒子サイズが本発明の目的のために有用であるけれども、典型的には、本発明の粉体塗装組成物の平均粒子サイズは、約 5 ミクロンから約 250 ミクロンである。好ましくは、平均粒子サイズは、約 10 ミクロンから約 80 ミクロンであり、より好ましくは、約 20 ミクロンから約 55 ミクロンである。

20

【0050】

本発明の粉体塗装組成物は、平滑で均一な被覆を得るために、静電スプレーのようないずれか通常の粉体塗装技術を用いて基材の表面の少なくとも 1 つに適用され得る。硬化は、組成物を硬化させるのに十分な時間、ある温度で塗装された基材を加熱することにより達成される。触媒の添加により、本発明の粉体塗装組成物の硬化温度は、短い時間で低温か高温かのいずれかに調節され得る。低い硬化温度またはより短い硬化時間のためのより高い温度の両方は、基材の熱暴露を制限し、それにより、基材の一体性ならびに最終仕上げの連続的統一性を低下または損傷させ得るであろう木材基材由来のガス発生をなくす。好ましくは、本発明の粉体塗装組成物の硬化温度は、約 300 °F 以下、より好ましくは約 280 °F 以下か、またはより短い時間のためのより高い温度かのいずれかである。硬化時間は、硬化温度、基材の性質および厚さに応じて変化する。好ましくは、低い硬化温度では、硬化時間は、30 分未満、より好ましくは約 20 分未満であり得る。約 325 °F または 350 °F より高いようなより高い硬化温度では、硬化時間は、好ましくは約 10 分より短く、より好ましくは、約 5 分より短い。

30

【0051】

本発明の硬化された塗膜の厚さは、用途および性能要求に応じて変化し、しかし好ましくは、約 1.5 ミルから約 8.0 ミルの範囲にある。

【0052】

本発明の粉体塗装組成物は、例えば、鉄鋼またはアルミニウムのような金属；ガラス；セラミック；炭素繊維；および黒鉛のような様々の通常の基材に適用され得る。特に、本発明の粉体塗装組成物は、プラスチックまたは繊維強化プラスチック基材、および特に木材基材のような感熱基材に適用され得る。

40

【0053】

典型的には、硬化温度がより低く、および／または硬化時間がより短ければ、高性能を達成するのはより困難である。同様に、硬化温度がより低く、および／または硬化時間がより短いと、特に審美的に所望される少ない光沢を達成するために光沢を制御することはより困難である。さらに、硬化温度がより低く、および／または硬化時間がより短いと、従来の加工処理温度が、目標とする硬化温度と同じ範囲にあるとき粉体塗膜を加工処理する

50

ことはより困難である。硬度、引っかかり硬度、表面損傷抵抗、耐化学薬品性および耐衝撃性のような耐久性試験により規定される高性能塗膜を達成することは、高温で硬化される従来の塗装粉体についての挑戦事項であり得る。また、その挑戦は、硬化温度がより低くなり、硬化時間がより短くなるときより困難なものとなる。

【0054】

驚くべきことに、本発明の粉体塗装組成物は、短時間低温または高温で硬化されながらも、所望の高性能および他の特性を製品の塗装された表面に付与するように配合され得る。例えば、本発明の粉体塗装組成物は、用途に応じて、強い弱いいずれかの広範な60°光沢を仕上げ材料に付与するように配合され得る。驚くべきことに、組成物の成分をドライブレンドすることにより、光沢の調節がはるかに容易になる。審美的に所望される少ない光沢のために、本発明の粉体塗装組成物は、約5から約60、好ましくは約10から約40の制御可能な60°光沢を塗膜に付与するために、低い相容性の樹脂を選択することにより、またはドライブレンド技術を用いて組成物を調製することによるようにして配合され得る。

10

【0055】

さらに、本発明の粉体塗装組成物は、架橋密度もしくは硬化度を変化させることにより、または異なるガラス転移温度(T_g)を有する樹脂を選択することによるようにして、用途に応じて、違う硬度を仕上げ材料に提供するように配合され得る。例えば、鉛筆硬度により測定されるような大きな硬度が所望されるとき、本発明の粉体塗装組成物は、大きなT_gを有する樹脂を用いて配合されるか、架橋密度もしくは硬化度を増加させるように配合され得る。代わりに、低い硬化温度で硬化時間を長くするかまたは硬化温度を高くすることは、硬化度を増加させる。典型的には、本発明の組成物は、用途に応じて、約2H以上および好ましくは約3H以上の鉛筆硬度を塗膜に付与するように配合され得る。

20

【0056】

加えて、本発明の粉体塗装組成物は、基材、特に加工された木材基材上の塗膜に、審美的に許容し得る平滑な外観ならびに用途に応じてユズ肌のまたは表面模様のある外観を付与するように配合され得る。例えば、組成物に少量の結晶性ポリエポキシ樹脂を含ませることにより、得られる仕上げ製品の平滑さが向上し得る。加えて、加工処理時間帯は有意に広がる。

【0057】

さらに別の側面において、本発明は、制御可能な光沢、特に審美的に所望される少ない光沢および／またはきわめて高い硬度を有する装飾的および／または保護的仕上げを作り出すために、前述の新規な粉体塗装組成物のいずれかで基材の表面の少なくとも1つについて塗装され、低い硬化温度でかまたは短い時間でより高い硬化温度でかのいずれかで硬化される、感熱基材を含む製品を提供する。

30

【0058】

特に、本発明の製品には、約2から約95、好ましくは約5から約60、およびより好ましくは、約10から約40の60°光沢およびF以上、好ましくはH以上、およびより好ましくは3H以上の鉛筆硬度を有する装飾的および／または保護的仕上げを作り出すために、前述の新規な粉体塗装組成物のいずれかで基材の表面の少なくとも1つについて塗装され、約300°F以下の低い硬化温度でか、またはより短い時間で約325°Fより高いようなより高い硬化温度でかのいずれかで硬化される、感熱基材、特に木材基材が含まれる。

40

【0059】

本発明はさらに、以下の非限定的な例により例示される。しかしながら、本発明の範囲にとどまりながら、多くの変形および修正がなされ得ることが理解されるべきである。全ての成分は部として計測される。本明細書に記載される全ての部、比およびパーセンテージは、別段の言及のない限り重量による。

【0060】

発明の態様の詳細な説明

50

試験方法：

光沢

本発明の硬化された粉体塗膜の光沢は、ASTM D 5 2 3 の鏡面光沢のための標準試験方法にしたがって測定される。

【0061】

鉛筆硬度

本発明の硬化された粉体塗膜の鉛筆硬度は、ASTM D 3 3 6 3 の鉛筆試験による皮膜硬度のための標準試験方法に従って測定される。

【0062】

MEK 耐性

本発明の硬化された粉体塗膜のMEK耐性は、ASTM（試験方法）D 4 7 5 2 - 9 8 の溶剤摩擦（Solvent Rub）によるMEK耐性を測定するための標準試験方法に従って測定される。

【0063】

例

例 1

粉体塗装組成物を、5.0部のSCX843（酸官能アクリル樹脂、ウィスコンシン州S. C. ジョンソン）、48.5部のYD012（ポリエポキシ樹脂、韓国ソウルのKUKDOケミカルInd. 株式会社）、3.7重量部のPT810（バンティコ、TGIC）、47.8部のGMA300（エポキシ官能性アクリル樹脂、コネチカット州、エストロン・ケミカル・カンパニー）、2.5部の2-フェニル-2-イミダゾリン/ドデカン二酸二塩、1.2部の2-フェニル-イミダゾール、および1.5部のレジフローP-67（アクリル樹脂、流れ添加剤）を予備混合することにより調製した。次いでその混合物を、500rpmで二軸スクリュウ押し出し機で熔融混合し、押し出しし、冷却し、粉碎し、次いで、塗装粉体を得るために100メッシュふるいを通してふるい分けた。

【0064】

次いで、静電スプレー塗装方法を用いて、上記調製された塗装粉体を中密度ファイバーボード上に適用し、約275°Fで約10分間オープン中で硬化させた。硬化された粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表1に示す。

【0065】

例 2

10.0部のSCX843を用いたことを除いて、粉体塗装組成物を例1に従って調製した。硬化された粉末被覆の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表1に示す。

【0066】

例 3

15.0部のSCX843を用いたことを除いて、粉体塗装組成物を例1に従って調製した。硬化された粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表1に示す。

【0067】

例 4

20.0部のSCX843を用いたことを除いて、粉体塗装組成物を例1に従って調製した。硬化された粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表1に示す。

【0068】

例 5

25.0部のSCX843を用いたことを除いて、粉体塗装組成物を例1に従って調製した。硬化された粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表1に示す。

【表1】

10

20

30

40

50

例番号	60°での光沢	鉛筆硬度	MEK耐性
1	78	5H	合格
2	67	5H	合格
3	34	5II	合格
4	20	5H	合格
5	12.7	6H	合格

【0069】

例6～10

それぞれの例において、5.0部、10.0部、15.0部および25.0部のSCX848を用いたことを除いて、粉体塗装組成物を例1に従って調製した。硬化された粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表2に示す。

【表2】

例番号	60°での光沢	鉛筆硬度	MEK耐性
6	65	5II	合格
7	33	5H	合格
8	25	5II	合格
9	11.4	5H	合格
10	10.6	5II	合格

【0070】

例11

粉体塗装組成物を、14.4部のSCX848、85.6部のYD012、1.0部の2-メチルーイミダゾール、1.5部のレジフローP-67および25部のRCL-2（白色顔料）を予備混合することにより調製した。次いで、その混合物を500rpmで二軸スクリュウ押し出し機で溶融混合し、押し出しし、冷却し、粉碎し、次いで、塗装粉体を得るために100メッシュふるいを通してふるい分けた。

【0071】

次いで、静電スプレー被覆方法を用いて、上記調製された塗装粉体を中密度ファイバーボード上に適用し、約280°Fで約15分間オープン中で硬化させた。硬化された粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表3に示す。

【0072】

例12

15.6部のSCX848、31.8部のSCX822、52.6部のGT7220（ノボラックエポキシ樹脂、バンティコ）、1.25部の2-フェニルーイミダゾリン、1.5部のモダフロー2000および30部のRCL-2を予備混合したことを除いて、粉体塗装組成物を例11にしたがって調製した。塗装された中密度ファイバーボードを約275°Fで約10分間オープン中で硬化させた。硬化された粉体塗膜の60°光沢およびMEK耐性を試験し、試験結果を表3に示す。

【0073】

例13

28.0部のSCX843、72.0部のGT7220、1.5部の2-フェニルーイミダゾリン、1.5部のモダフロー2000および30部のRCL-2を予備混合したことを除いて、粉体塗装組成物を例12に従って調製した。硬化された粉体塗膜の60°光沢およびMEK耐性を試験し、試験結果を表3に示す。

【0074】

例14

28.7重量部のSCX848、71.3重量部のYD012、2.0部の2-フェニルーイミダゾール、1.5部のモダフロー2000および1.0部のBP120（カーボンブラック顔料）を予備混合したことを除いて、粉体塗装組成物を例12にしたがって調製した。硬化された粉体塗膜の60°光沢およびMEK耐性を試験し、試験結果を表3に示す。

10

20

30

40

50

す。

【0075】

例15

41.1部のSCX848、51.0部のYD012、7.7部のTGIC、2.5部の2-フェニル-2-イミダゾリン/ドデカン二酸二塩、1.5部のモダフロー2000、1.0部のランコ1780（ワックス）および1.0部のテーパー・タイガー5512（耐摩耗性添加剤）を予備混合したことを除いて、粉体塗装組成物を例12に従って調製した。硬化された粉体塗膜の60°光沢とMEK耐性を試験し、試験結果を表3に示す。

【表3】

例番号	60°での光沢	鉛筆硬度	MEK耐性
11	30	3H	合格
12	29	—	合格
13	11	—	合格
14	9	—	合格
15	2	—	合格

10

【0076】

例16

19.0部のSCX848、39.3部のYD012、3.0部のPT-810、38.7部のGMA300、0.5部の2-フェニル-2-イミダゾリン/ドデカン二酸二塩、2.0部の2-フェニルイミダゾール、1.5部のレジフローP-67および30部のRCL-2を予備混合することにより粉体塗装組成物を調製した。次いで、混合物を500rpmで二軸スクリュウ押し出し機中で熔融混合し、押し出しし、冷却し、粉碎し、次いで、塗装粉体を得るために100メッシュふるいを通してふるい分けした。

20

【0077】

次いで、静電スプレー塗装方法を用いて、上記調製された塗装粉体を中密度ファイバーボード上に適用し、約15分間約280°Fでオープン中で硬化させた。硬化した粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表4に示す。

【0078】

例17

1.0部の2-フェニル-2-イミダゾリン/ドデカン二酸二塩を用いたことを除いて、例16に従って粉体塗装組成物を調製した。硬化した粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表4に示す。

30

【0079】

例18

2.0部の2-フェニル-2-イミダゾリン/ドデカン二酸二塩を用いたことを除いて、例16に従って粉体塗装組成物を調製した。硬化した粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表4に示す。

【0080】

例19

1.0部の2-フェニルイミダゾールを用いたことを除いて、例18に従って粉体塗装組成物を調製した。硬化した粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表4に示す。

40

【0081】

例20

PT-810を用いなかったことを除いて例19に従って粉体塗装組成物を調製した。硬化した粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表4に示す。

【0082】

例21

50

1. 0部のPT-810を用いたことを除いて例19に従って粉体塗装組成物を調製した。硬化した粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表4に示す。

【表4】

例番号	60°での光沢	鉛筆硬度	MEK耐性
16	52	3H	合格
17	41	3H	合格
18	25	3H	合格
19	15	4~5H	合格
20	10	7H	合格
21	6.5	9H	合格

10

【0083】

例22

28. 7部のSCX848、71. 3部のYD012、2. 0部の2-フェニルイミダゾール、1. 0部のランコ1780、1. 0部のテーパータイガー5512（ワックス）、1. 0部のウルトラノックス626（抗酸化剤）および30部のRCL-2を予備混合することにより、粉体塗装組成物を調製した。ついで、混合物を500rpmで二軸スクリュウ押し出し機で溶融混合し、押し出しし、冷却し、粉碎し、次いで、塗装粉体を得るために100メッシュふるいを通してふるい分けた。

20

【0084】

次いで、静電スプレー被覆方法を用いて上記調製された塗装粉体を中密度ファイバーボード上に適用し、約10分間約275°Fでオープン内で硬化させた。硬化した粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表5に示す。

【0085】

例23

83. 8部のSCX835、16. 5部のエポソートYDCN-500-90P（オークレゾールノボラックエポキシ樹脂）、2. 2部の2-フェニルイミダゾール、1. 5部のモダレッツMFP A-25-P（流動制御添加剤、WCのモーガントンのシントロン社）、0. 29部のカボシルCT111G（ヒュームドシリカ、イリノイ州タスコラのカボット社）、および30部のRCL-2を予備混合することにより粉体塗装組成物を調製した。次いで、混合物を500rpmで二軸スクリュウ押し出し機中で溶融混合し、押し出しし、冷却し、粉碎し、次いで、塗装粉体を得るために100メッシュふるいを通してふるい分けた。

30

【0086】

次いで、静電スプレー被覆方法を用いて、上記調製された塗装粉体を中密度ファイバーボード上に適用し、約10分間約275°Fでオープン中で硬化させた。硬化された粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表5に示す。

【表5】

例番号	60°での光沢	鉛筆硬度	MEK耐性
22	15	4H	合格
23	70	F	合格

40

【0087】

例24および25

46. 3部のエポソートYD-012、28. 7部のGMA300、10. 0部のユニプレックス280（シュクロースベンゾエート）、1. 5部のレジフローP-67、1. 5部の2-フェニルイミダゾール、および30部のRCL-2を予備混合することにより粉体塗装組成物を調製した。次いで、混合物を500rpmで二軸スクリュウ押し出し機中で溶融混合し、冷却し、粉碎し、成分（A）を得るために100メッシュふるいを通して

50

てふるい分けた。

【0088】

100部のSCX843、30部のRCL-2および30部のナイアッド325（ウォラストナイト）のプレミックスを500rpmで二軸スクリュウ押し出し機中で熔融混合し、冷却し、粉碎し、成分（B）を得るために140メッシュふるいを通してふるい分けた。

【0089】

次いで、成分（A）および成分（B）を、2種類の粉体塗装組成物を得るために、それぞれ、100/10および100/15のw/w比でドライブレンドした。

【0090】

静電スプレー塗装方法を用いて、上記調製された塗装粉体を中密度ファイバーボード上に適用し、約3分間約350°Fの部分温度でオーブン中で硬化させた。硬化した粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表6に示す。

【0091】

例26

62.3部のエポソートYD-012、5.2部のエポソートYDC-1312、20.5部のGMA300、12.0部のSCX843、2.0部のダイハードPI、1.0部のレジフロP-67、30部のRCL-2および0.266部の酸化アルミニウムCを予備混合することにより、粉体塗装組成物を調製した。次いで、混合物を500rpmで二軸スクリュウ押し出し機中で熔融混合し、押し出しし、冷却し、粉碎し、次いで、

【0092】

次いで、静電スプレー塗装方法を用いて、上記調製された塗装粉体を中密度ファイバーボード上に適用し、約3分間約350°Fの部分温度でオーブン中で硬化させた。硬化された粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表6に示す。

【0093】

例27

エポキシ・リサーチ・レジンRSS-1407をエポソートYDC-1312の代わりに用いたことを除いて、例26に従って粉体塗膜を調製した。

【0094】

硬化された粉体塗膜の60°光沢、鉛筆硬度およびMEK耐性を試験し、試験結果を表6に示す。

【表6】

例番号	60°での光沢	鉛筆硬度	MEK耐性
24	33	7H	合格
25	7	9H	合格
26	25	H	合格
27	40	2H	合格

10

20

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
6 December 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/92367 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 59/18, C09D 163/00, C08I 3/24, C09D 5/03
- (21) International Application Number: PCT/US01/14818
- (22) International Filing Date: 8 May 2001 (08.05.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/579,021 26 May 2000 (26.05.2000) US
09/650,814 8 May 2001 (08.05.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except (52): H.B. FULLER LICENSING & FINANCING, INC. [US/US]; 1200 Willow Lake Boulevard, Box 61683, St. Paul, MN 55161-0683 (US).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): HART, Stephen, C. [US/US]; 978 Sherman Lane, Hudson, WI 54016 (US); SCHMIDTKE, Jeffrey, G. [US/US]; 3576 Genevieve Avenue, Oakdale, MN 55128 (US); CARLSON, Brian, W. [US/US]; 1747 Bowers Lane, Woodbury, MN 55125 (US); LARSON, Stephen, C. [US/US]; 1745 Ames Place, St. Paul, MN 55106 (US).
- (74) Agents: QUAN, Nancy, N. et al.; 1200 Willow Lake Boulevard, Box 61683, St. Paul, MN 55161-0683 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, FR, GB, GD, GE, GH, GM, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NI, NZ, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).
- Declarations under Rule 4.17:**
as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(i)) for the following designations: AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, FR, GB, GD, GE, GH, GM, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW; ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(ii)) for all designations
— of inventorship (Rule 4.17(iii)) for US only
— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only
— of inventorship (Rule 4.17(v)) for US only
- Published:**
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/92367 A1

(54) Title: POWDER COMPOSITIONS FOR HEAT SENSITIVE SUBSTRATES

(57) Abstract: The invention is directed to new thermosetting powder coating compositions comprising acid functional acrylic resin(s), polyepoxy resin(s) and catalyst(s). The powder coating compositions can be applied to substrates, especially heat sensitive substrates such as wood substrates and cured at low temperature or a higher temperature for a shorter time to provide finishes having controllable gloss and/or high hardness. The invention is also directed to an article comprising a heat sensitive substrate, such as wood substrate, and coated and cured on at least one surface of the substrate the powder coating composition of the invention.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

Powder Compositions For Heat Sensitive Substrates

Field of the Invention

The invention relates to new thermosetting powder coating compositions. Specifically, the invention relates to new acid functional acrylic/polyepoxy powder coating compositions. More specifically, the invention relates to new acid functional acrylic /polyepoxy powder coating compositions for coatings on heat sensitive substrates such as wood substrates to produce thereon by a low temperature cure or a fast cure at higher temperature a finish with high hardness and/or controllable gloss.

Background of the Invention

It is well known that powder coating is a low polluting, cost effective method to provide high quality finishes on substrates such as metal substrates and therefore, is used more and more to replace liquid finishing in various industries. Traditionally, powder coatings are used to coat metal objects, e.g., in the automotive and appliance industries. Metal objects are very good electric conductors and can be heated to high temperature. Thus, conventional powder coating compositions are easily applied onto metal substrates by any of the electrostatic deposition techniques known in the art to form a fine finish. The coated metal substrates are normally cured at elevated temperatures ranging from 300° F to 450° F. Since high temperatures do not significantly distort metal substrates, heat sensitivity of the work piece is generally not a concern. There has been well developed in the art powder coating compositions that are cured at high temperatures to provide high performance coatings on metal substrates.

More recently, efforts have been made to apply powder coatings to non-metal substrates, known as heat sensitive substrates, e.g., plastics, pre-assembled products and wood products. Examples of wood products include household furniture, office furniture, and construction components such as doors, siding, window frames, shelving and molding. While some plastic articles may be manufactured with the appropriate color and may not need coatings, some other plastic products and especially many wood products

WO 01/92367

PCT/US01/14818

must be coated for decorative or protective purpose or both. Although some success has been achieved in coating non-metal substrates, problems remain, especially with coatings on wood substrates due to the distinct natural difference between metal substrates and wood substrates.

5 Naturally, wood substrates contain more moisture and volatile compounds. The moisture and the volatile compounds are readily released as gasses during the relatively long cure at high temperature associated with traditional powder coatings on metal substrates. This outgassing disrupts the surface of the coating material, resulting in pinholes and other defects in the
10 coating surface, thereby damaging the appearance of the coating. Therefore, conventional cure at high temperature for a relatively long time is not usable for coating powders on wood substrates. Presently, one approach to avoid pinhole and defects in the coating surface is to provide a textured coating having, e.g., a grainy texture, or a coating with an orange peel appearance
15 that mask the underlying non-uniformity of the substrate. Another approach to eliminate outgassing is to develop a low temperature cure coating powder system to lower the cure temperature and/or to shorten the cure time. However, the lower the cure temperature and/or the shorter the cure time are, the more difficult it is to achieve high performance. Likewise, the lower the
20 cure temperature and/or the shorter the cure time are, the more difficult it is to control gloss, especially to achieve aesthetically desired low gloss. Furthermore, the lower the cure temperature and/or the shorter the cure time are, the more difficult it is to process the powder coatings as traditional process temperatures are in the same range as the targeted cure
25 temperatures. Achieving high performance coatings as defined by toughness and durability tests like hardness, scratch, mar, chemical resistance and impact can be challenging with traditional coating powders cured at high temperatures for a longer time. Again the challenge becomes greater as the cure temperature is lowered or the cure time is shortened.

30 Various powder coating compositions used on either or both metal and wood substrates in the relevant art are described in the patent literature.

U.S. Pat. No. 6,022,927 discloses an acrylic powder coating composition used on metal and wood substrates. The composition contains basically an acid functional acrylic resin; an adduct of an acid functional

WO 01/92367

PCT/US01/14818

polyester and a polyepoxy (e.g., triglycidylisocyanurate (TGIC)); and a curing agent that is also TGIC to provide orange peel textured surfaces on both metal and wood substrates. It is specifically taught that a coating powder prepared by simply mixing the carboxyl functional acrylic resin, the curing agent (TGIC) and the polyester does not provide a coating with desired physical properties. Only if the curing agent (TGIC) and the polyester are adducted prior to forming the coating powder, can the coating with desired properties be produced. The cure temperature may be reduced to 300° F or below upon addition of a cure catalyst. 60 ° gloss tested on metal substrate is higher than 75. Pencil Hardness of the coating surface, tested on metal panel, is from F to 2H.

U.S. Pat. No. 5,907,020 discloses a thermosetting powder coating system, based on a mixture of an extrudate of a catalyzed self-curing epoxy resin and a low temperature curing agent. The epoxy resin is first extruded with a catalyst, then the extrudate is mixed with a low temperature curing agent to form the coating powders. The low temperature curing agent is an epoxy adduct of an imidazole catalyst or an epoxy adduct of an aliphatic polyamine, to provide low gloss coatings on metal and wood substrates. The cure temperature may be 290° F or below. 60 ° gloss tested on steel panel varies from 15 to 80.

U.S. Pat. No. 5,721,052 discloses a thermosetting powder coating composition based on Bisphenol A type of epoxies, an imidazole catalyst and a texturing agent, for forming a grainy textured finish on both metal and wood substrates. The cure temperature may be about 350° F or below. 60 ° gloss tested on metal panel is below 6. Pencil Hardness, tested on metal panels, is from H to 2H.

All the powder coating compositions disclosed, however, do not provide coatings on heat sensitive substrates, especially wood substrates with the advantageous combination of low cure or fast cure, controllable gloss, and high hardness.

Therefore, there is a need for a new powder coating composition that can be coated by means of traditional powder coating application methods on heat sensitive substrates, especially wood substrates and cured either at

WO 01/92367

PCT/US01/14818

relatively lower temperatures for relatively longer time or at relatively higher temperatures for relatively shorter time to produce a finish with controllable gloss and very high performance such as hardness without damaging the substrates.

5

Summary of the Invention

The invention provides a new powder coating composition in particulate form consisting essentially of a mixture of :

- a). about 10% to about 90% by weight, relative to (a) plus (b), of
10 carboxylic acid functional acrylic resin(s);
- b). about 10 % to about 90 % by weight, relative to (a) plus (b), of
polyepoxy resin(s);
- c). a catalyst in an amount sufficient to cure the composition at a
temperature about 300° F or below for about 30 minutes or less; and
- 15 d). optionally, a flexibilizing agent.

In another aspect, the invention provides a new powder coating composition comprising:

- a). about 10% to about 90% by weight, relative to (a) plus (b), of
carboxylic acid functional acrylic resin(s);
- 20 b). about 10 % to about 90 % by weight, relative to (a) plus (b), of
polyepoxy resin(s); and
- c). a catalyst in an amount sufficient to cure the composition at a
temperature about 300° F or below for about 30 minutes or less,
wherein the composition provides a finish having a pencil hardness of at least
25 3H.

In yet another aspect, the invention provides a new powder coating composition comprising:

- a). about 10% to about 90% by weight, relative to (a) plus (b), of
carboxylic acid functional acrylic resin(s);
- 30 b). about 10 % to about 90 % by weight, relative to (a) plus (b), of
polyepoxy resin(s);
- c). a first catalyst which functions primarily as an epoxy
homopolymerization catalyst; and

WO 01/92367

PCT/US01/14818

d). a second catalyst which functions primarily as an epoxy/carboxylic acid reaction catalyst.

In yet another aspect, the invention features a powder coating composition comprising:

- 5 A). about 50% to about 99% by weight of a first component comprising
- a-1) at least one polyepoxy resin; and
 - a-2) at least one catalyst, and
- 10 B). about 1 % to about 50 % by weight of a second component dry-blended with said first component (A), comprising at least one carboxylic acid functional acrylic resin.

In yet another aspect, the invention features a powder coating composition comprising:

- 15 a). about 1% to about 50% by weight of at least one carboxylic acid functional acrylic resin;
- b). about 50% to about 99 % by weight of more than one polyepoxy resin, of which from about 2% to about 15% by weight, based on the total epoxy resins, being at least one crystalline polyepoxy resin; and
- 20 c). a catalyst in an effective amount to cure said composition.

The new powder coating compositions of the invention are readily applied, e.g., by means of electrostatic deposition or fluidized bed methods, to various substrates, especially heat sensitive substrates, e.g., plastic or wood substrates to provide finishes having controllable gloss and high performance including very high hardness.

25 The coatings of the invention may be cured at a low cure temperature of no greater than about 300° F for no longer than about 30 minutes to form coating films on substrates, especially wood substrates, thereby, diminishing outgassing from the substrates without damaging the substrates. The cured coatings of the invention may produce 60 ° gloss of from about 2 to about 95

30 and pencil hardness of greater than F, preferably greater than 3H.

Particularly, the powder coating compositions of the invention are readily coated by electrostatic spray and cured on heat sensitive substrates, especially wood substrates at a temperature of about 280° F or below for

WO 01/92367

PCT/US01/14818

about 20 minutes or less, to produce a finish having an aesthetically acceptable 60 ° low gloss of from about 5 to about 60, preferably, of from about 10 to about 40, and pencil hardness of greater than H, preferably greater than 3H.

5 The coatings of the invention may also be cured at a fast cure temperature of higher than about 300° F, preferably higher than about 325° F for a period of no greater than about 10 minutes, preferably no greater than about 5 minutes to form coating films on substrates, especially wood substrates, while still exhibiting the required physical and performance
10 properties such as controllable gloss and/or pencil hardness.

In yet another aspect, the invention provides an article comprising a heat sensitive substrate coated on at least one surface of the substrate with any of the aforesaid new powder coating compositions of the invention and cured either at a temperature of no greater than about 300° F for a period of
15 no greater than about 30 minutes or at a temperature of greater than about 300° F, preferably greater than about 325° F for a period of no greater than about 10 minutes to produce a decorative and/or protective finish with controllable 60 ° gloss of from about 2 to about 95 and controllable performance regarding chemical resistance, hardness, etc., depending on
20 application.

In particular, the article of the invention comprises a wood substrate coated on at least one of the surfaces of the substrate with any of the aforesaid new powder coating compositions of the invention and cured either at a temperature of about 300° F or below for about 30 minutes or less or at a
25 temperature of greater than about 300° F, preferably greater than about 325° F for a period of no greater than about 10 minutes to produce a finish having 60 ° gloss of from about 5 to about 60, preferably from about 10 to about 40, and pencil hardness of greater than F, preferably, greater than H, and more preferably no less than 3H.

30
Detailed Description of the Invention

For the purpose of the invention, the term "wood" is defined as including natural wood and engineered wood such as plywood, particleboard,

WO 01/92367

PCT/US01/14818

oriented strand board, hardboard, medium density fiberboard, and the like.
The particleboard may be standard or treated to enhance its electrical conductivity. Wood, pre-coated with a conductive liquid coating composition and cured, may also be used as a substrate for the purpose of the invention.

- 5 Wood having moisture content of from about 3 to about 10 % by weight is preferred.

For the purpose of the invention, "reduced or low cure temperature" refers to a substrate surface temperature, also known as part temperature, that is about 300° F or below to achieve desired performance, as compared to
10 the traditional high cure temperature of higher than 300° F to about 450° F.

For the purpose of the invention, "fast cure" refers to a cure that is carried out at a fast cure temperature, which refers to a substrate surface temperature, also known as part temperature, that can be as high as the traditional cure temperature, but the cure time is shorter than that required for
15 curing the traditional powder coating systems in order to achieve the desired performance.

The thermosetting powder coating compositions of the invention include carboxylic acid functional acrylic resin(s). The carboxylic acid functional acrylic resins useful in the invention are formed from typical acrylic
20 monomers known in the art, such as acrylic acid or methacrylic acid; acrylic acid derivatives such as methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, isopropyl acrylate, butyl acrylate, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, isooctylacrylate, dodecyl acrylate, stearyl acrylate, cyclohexyl acrylate, benzyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxybutyl acrylate,
25 1,4-butanediol monoacrylate and dimethylaminoethyl acrylate; methacrylic acid derivatives such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, isooctylmethacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, dodecyl methacrylate, stearyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, benzyl
30 methacrylate, phenyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxybutyl methacrylate, 1,4-butanediol monomethacrylate and dimethylaminoethyl methacrylate; etc. Such monomers may be used each separately or in the combination of two or more. Other monomers such

WO 01/92367

PCT/US01/14818

as styrene, substituted styrene, or vinyl toluene, etc. may also be incorporated. Commercially available examples of the carboxylic acid functional acrylic resins include, e.g., those under the trademark designation SCX™ acrylic resins by S. C. Johnson.

5 According to the invention, carboxylic acid functional acrylic resins may be used separately or in combination of two or more in the powder coating composition of the invention. In some embodiments, the composition may comprise about 10% to about 90% by weight, preferably, about 10% to about 60% by weight, and most preferably, about 10% to about 40% by weight of
10 the carboxylic acid functional acrylic resin(s), based on the total weight of resins used in the powder coating composition of the invention. In some embodiments wherein the carboxylic acid functional acrylic resin(s) are dry-blended with the other components, the amount of the carboxylic acid functional acrylic resin(s) is preferably from about 1 % to about 50 %, preferably from about 2 % to about 20 % by weight, based on the total weight
15 of resins used in the powder coating composition of the invention.

The powder coating composition of the invention also includes polyepoxy resin(s). A wide variety of polyepoxy resins including non-crystalline polyepoxy resins and crystalline polyepoxy resins may be used in
20 the powder coating compositions of the invention. Typically, the polyepoxy resins should have at least two epoxy groups per molecule, including saturated or unsaturated, aliphatic, cycloaliphatic or heterocyclic compounds and may be substituted with substituents such as halogen atoms, alkyl groups, ether groups and the like. Suitable polyepoxy resins include glycidyl
25 ethers of aromatic and aliphatic polyols, cycloaliphatic polyepoxides, epoxy-functional acrylic resins, heterocyclic polyepoxides, glycidyl esters of aromatic and aliphatic polycarboxylic acids, glycidyl polyamines and ether amines, and mixtures thereof. For example, the polyepoxy resins may be solid epoxy resins based on bisphenol A (2,2'-bis(p-hydroxyphenyl)propane) and
30 epichlorohydrin, i.e., the diglycidyl ether of bisphenol A and higher addition products thereof. The polyepoxy resins may include solid epoxy resins based on bisphenol F (4,4'-dihydroxydiphenylmethane), saturated bisphenol A (2,2'-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane) and epichlorohydrin and higher

WO 01/92367

PCT/US01/14818

addition products. Also included are epoxy resins made by the reaction of epichlorohydrin with a novolac resin. A novolac resin is a condensate of a phenol compound with formaldehyde in the presence of acid catalysts. The phenol compound can be phenol itself, or compounds such as cresols, xlenols, resorcinol, naphthols, and the like. The epoxy resins are available from a wide variety of commercial sources under the trademark designation such as EPON™ or Epikote™ from Resolution Performance Products (Houston, TX), Araldite™ from Vantico (Hawthorne, NY) and DER from Dow Chemical Company (Midland, MI). Commercially available epoxy resins include Epikote™ 1001, Epikote™ 1002, Epikote™ 1004, Epikote™ 1007, and Epikote™ 1009 from Resolution Performance Products; Epo-Thoto YD-012 from KUKDO Chemical Ind. Co., Ltd.; DER™ 642 and DER™ 672 from Dow Chemical Co.; Araldite™ 7220, Araldite™ ECN 1235, Araldite™ ECN 1273, and Araldite™ ECN 1280 from Vantico. Other useful epoxy resins include bisphenol S epoxy resins; hydrogenated bisphenol A epoxy resins. Polyepoxy resins based on bisphenol A are preferred from among the polyglycidyl ethers of aromatic polyols. Useful heterocyclic polyepoxides include 1,3,5-tris (2,3-glycidyl-propyl) 1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione known as triglycidyl isocyanurate (TGIC), 1,3,5-tris (2,3-glycidyl-2-methyl propyl) 1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, the diglycidyl ester of terephthalic acid and the triglycidyl ester of trimellitic acid. Commercially available heterocyclic polyepoxides include Araldite™ PT-810 from Vantico and MT-239 from Nissan Chemical; and glycidyl esters include PT-910 from Vantico. Other useful crystalline polyepoxides include tetramethylbisphenol diglycidyl ether, bisphenol S diglycidyl ether, 2,5-di-t-butylbenzene-1,4-diglycidyl ether, hydroquinone diglycidyl ether, 2,5-di-t-butylhydroquinone diglycidyl ether, diglycidyl isophthalate, and epoxypropoxydimethylbenzyl acrylamide. Commercially available crystalline polyepoxy resins include Epoxy Research Resin RSS-1407 from Resolution Performance Products, EPO-THOTO YDC-1312 from KUKDO Chemical Ind., Co., Ltd. Suitable epoxy functional acrylic resins may be produced by polymerizing epoxy functional acrylates alone or in combination with other vinyl monomers, including other acrylic esters, styrene and substituted styrenes, as specified before. Examples of epoxy

WO 01/92367

PCT/US01/14818

functional acrylate monomers include glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, beta-methylglycidyl acrylate, beta-methylglycidyl methacrylate, N-glycidyl acrylic acid amide and the like, among which glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate are preferred. Examples of commercially available epoxy

5 functional acrylic resins include Fineclad™A-244-A by Reichhold, Almatex™ PD 7690 by Anderson Co. and GMA 300™ by Estron Chemical Company.

The polyepoxy resins may be used separately or in combination of two or more in the powder coating compositions of the invention. For example, one bisphenol A type of polyepoxy resin may be used alone or in combination
10 with other bisphenol A type of polyepoxy resin or with novolac type of polyepoxy resins. Likewise, bisphenol A type of polyepoxy resins may be used in combination with triglycidyl isocyanurate and/or with epoxy functional acrylic resins. Also, non-crystalline polyepoxy resin(s) may be used in combination with crystalline polyepoxy resin(s).

15 The powder coating composition of the invention may comprise from about 10% to about 90% by weight, preferably, from about 40% to about 90% by weight, and more preferably, from about 60% to about 90% by weight of the polyepoxy resin(s), based on total weight of resins used in the powder coating composition of the invention. In the embodiments wherein the
20 polyepoxy resin(s) are dry-blended with the other components, the amount of polyepoxy resin(s) is preferably from about 50 % to about 99%, more preferably from about 80 % to about 98 % by weight. In the embodiments wherein the crystalline polyepoxy resin(s) are used in combination with non-crystalline polyepoxy resin(s), the crystalline polyepoxy resin(s) may be
25 present in an amount of from about 2 % to about 15% by weight, based on the total weight of the polyepoxy resins.

The powder coating compositions of the invention may also include catalyst(s) that allow the powder coating to cure either at a low cure temperature of no greater than about 300° F, preferably, no greater than
30 about 280° F, or at a fast cure temperature for as short time as possible to minimize the temperature build up within the substrates. Examples of the useful catalysts may include imidazoles, imidazole/epoxy adducts, tertiary amines, imidazolines, imidazoline salts of mono- or di-carboxylic acids.

WO 01/92367

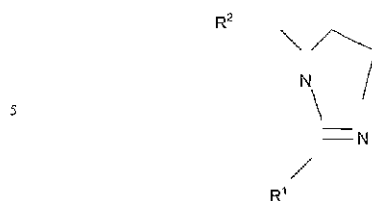
PCT/US01/14818

tetraalkylammonium salts, phosphonium salts, tin catalysts e.g., stannous octoate, and mixtures thereof. Examples of imidazoles may include substituted and unsubstituted imidazoles, such as imidazole, 2-methylimidazole, and 2-phenylimidazole. Examples of imidazole/epoxy adducts can be commercially available under the trade designation EPON P-101 from Resolution Performance Products and under the trade designation XU HT 261 from Vantico. Examples of tetraalkylammonium salts may include tetramethylammonium bromides, tetramethylammonium iodides, tetramethylammonium chlorides, myristyltrimethylammonium bromides, myristyltrimethylammonium iodides, myristyltrimethylammonium chlorides, and the like. Examples of phosphonium salts may include ethyltriphenylphosphonium bromides, ethyltriphenylphosphonium iodides and ethyltriphenylphosphonium chlorides, and the like. Examples of tertiary amines may include N,N-dimethylcyclohexylamine, N,N-dimethylaniline, N-methylmorpholine, N,N'-dimethylpiperazine, 2,2,6,6-tetramethyl-4-dimethylaminopiperidine, N,N-dimethyloctadecylamine, N,N'-dimethylhexadecylamine, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, N,N,N',N'-tetramethylhexamethylenediamine, N,N,N',N''-pentamethyldiethylenetriamine, triethylenediamine and benzyldimethylamine. Examples of imidazolines include substituted and unsubstituted imidazolines, such as 2-phenylimidazoline. Imidazoline salts of mono- or di-carboxylic acids are derived from imidazoline-based compounds and mono- or di-carboxylic acids. Suitable monocarboxylic acids and dicarboxylic acids have one or two carboxylic acid groups (-COOH) per molecule respectively. They include aromatic and aliphatic (saturated and unsaturated) acids and combinations thereof (i.e., alicyclic). Typical monocarboxylic acids or dicarboxylic acids include, but are not limited to, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, benzoic acid, azelaic acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, pimelic acid, suberic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, dodecandicarboxylic acid, acetic acid, 2-ethylhexanoic acid and maleic acid. Preferred mono- and di-carboxylic acids are adipic acid, sebacic acid and dodecanedioic acid.

Imidazoline-based compound such as a 2-imidazoline compound may be represented by the following general structure:

WO 01/92367

PCT/US01/14818



wherein R¹ is hydrogen, an aromatic group, an aliphatic group (saturated or unsaturated), cycloaliphatic or an araliphatic group, preferably having about 1-12 carbon atoms. Examples of R¹ include phenyl, 2-chlorophenyl, 2-hydroxyphenyl, 4-chlorophenyl, 4-methyl phenyl, and the like, alkyl, such as methyl, undecyl and the like, aralkyl, such as benzyl and the like, or hydrogen. R² is hydrogen or an alkyl group, preferably having about 1 to 12 carbon atoms, such as methyl and the like.

Typically, 2-imidazolines include 2-phenyl-2-imidazoline, 2-(2-hydroxyphenyl)-2-imidazoline, 2-(2-chlorophenyl)-2-imidazoline, 2-(4-chlorophenyl)-2-imidazoline, 2-(4-methylphenyl)-2-imidazoline, 2-n-undecyl-2-imidazoline, 2-benzyl-2-imidazoline, 4,4-dimethyl-2-imidazoline, and 2-methyl-2-imidazoline. The Imidazoline salts of mono- or di-carboxylic acids and their preparations are described, for example, in GB 2,312,897, which is incorporated herein by reference.

The powder coating composition of the invention can be formulated to include at least one catalyst in an amount sufficient to cure the composition. Preferably, the catalyst is present in an amount sufficient to cure the composition either at a low cure temperature of no greater than about 300° F for a relatively longer period, such as about 30 minutes or less, or at a fast cure of higher than about 300° F, preferably higher than about 325° F for a period of no longer than about 10 minutes, or higher than about 350° F for a period of no longer than about 5 minutes, or higher than about 400° F for a period of no longer than about 3 minutes. Preferably, the catalyst is present in

WO 01/92367

PCT/US01/14818

an amount of from about 0.1 to about 10.0 pphr (parts per hundred resin), more preferably, from about 0.5 to about 5 pphr, and most preferably, from about 1.0 to about 4.0 pphr.

In another aspect of the invention, the powder coating compositions may comprise a first catalyst to function primarily as an epoxy homopolymerization catalyst and a second catalyst to function primarily as an epoxy/carboxylic acid reaction catalyst. Examples of useful first catalyst may include imidazoles, imidazole/epoxy adducts, tertiary amines, and mixtures thereof. Examples of useful second may include imidazolines, imidazoline salts of mono- or di-carboxylic acids, tertiary amines, tetraalkylammonium salts, phosphonium salts, and mixtures thereof.

Although not bounded by any theory, it is believed that an imidazole adducts to epoxy resin by opening an epoxy ring. The adducted imidazole acts as a catalyst that facilitates further epoxy ring opening, thereby promoting the homopolymerization of the epoxide groups. On the other hand, an imidazoline based catalyst may promote addition reactions between the epoxide groups and the carboxylic acid groups, thereby further reducing the cure temperature.

The powder coating compositions of the invention can be formulated such that, by adjusting the amounts and ratios of the catalysts, the coatings can be cured either at a low cure temperature such as at about 300° F or below, preferably at about 280° F or below, or at a fast cure such as higher than about 300° F, preferably, no less than about 350° F for as short time as possible to achieve the desired gloss and high performance, e.g., high hardness.

Optionally, the powder coating compositions of the invention may contain other additives that are common to powder coatings. These additives include, without limitation, fillers, slip additives, pigments, dyes, UV stabilizers, antioxidants, fluidizing agents, flow control agents, degassing agents, flexibilizing agents, texturing agents, etc. and mixtures thereof. For example, flow control agents such as an acrylic compound, e.g., Modaflow 2000 or Resiflow P-67, or a silicon compound are known in the coating or powder coating art and are generally incorporated into the powder coating

WO 01/92367

PCT/US01/14818

compositions to improve the surface tension, thereby facilitating the flow of the polymers as they are melted to provide a smoother finish of the final solid coatings. Flexibilizing agents such as solid plasticizers, core/shell materials, rubber, hydroxyl or acid functional polyester, styrene/maleic anhydride and polyanhydride resins are used to provide a finish with more flexibility. Examples of useful plasticizers may include sucrose benzoate, pentaerythritol tetrabenzoate and cyclohexanedimethanol dibenzoate. Examples of useful rubbers may include natural and most synthetic rubbers, such as styrene-butadiene and acrylonitrile-butadiene polymers. Examples of useful polyesters may include those formed by the condensation reaction of aliphatic polyols, including cycloaliphatic polyols, with aliphatic and/or aromatic polycarboxylic acids and anhydrides. Examples of suitable aliphatic polyols may include 1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, cyclohexane dimethanol, trimethylolpropane, and the like. Examples of suitable polycarboxylic acids and anhydrides may include succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, trimellitic acid, and anhydrides of such acids. The flexibilizer, if needed, may be present up to 50 %, preferably, from about 2% to about 30% by weight in the composition. Pigments may be added to give the powder coatings color. Examples of pigments include, but are not limited to, titanium dioxide, carbon black, and organic and inorganic pigments of any available color depending on the application. Special effects additives to produce appearances such as veins, wrinkles, and the like may also be added. The amounts of these additional additives depend upon the particular properties of the final coating desired.

The powder coating compositions of the invention may be prepared by conventional techniques employed in the powder coating art. Typically, the components of the powder coating composition are combined and thoroughly blended together and then, melt blended and extruded in a single screw or twin screw extruder. The extrudate is immediately cooled and then is ground in a mill, such as a Brinkman mill, a Bantam hammer mill, an Alpine Mill or an ACM Mill, and sieved to obtain a powder of appropriate particle size depending on the application. Although a wide range of the particle sizes is useful for the purpose of the invention, typically, the average particle size is

WO 01/92367

PCT/US01/14818

about 5 to about 250 micron. Preferably, the average particle size of the powder coating composition of the invention is from about 10 microns to about 80 microns, and more preferably, from about 20 to 40 microns.

In yet another aspect of the invention, the powder coating composition comprises a dry blend of a first component (A) and a second component (B). The first component (A) is an extruded blend comprising at least one polyepoxy resin and at least one catalyst. The second component (B) comprises at least one carboxylic acid functional acrylic resin. The polyepoxy resin(s) may be present in the powder coating composition of the invention in an amount of from about 50% to about 99 % by weight, preferably from about 80% to about 98% by weight. The carboxylic acid functional acrylic resin(s) may be present in an amount of from about 1 % to about 50 % by weight, preferably from about 2% to about 20% by weight, based on the total weight of the first and the second components (A) and (B).

Optionally, the second component (B) may also comprise a catalyst or a combination of more than one catalyst. In addition, the component (A) and/or the component (B) may also contain at least one acid functional polyester and/or other additives that are common to powder coatings. These additives include, without limitation, fillers, slip additives, pigments, dyes, UV stabilizers, antioxidants, fluidizing agents, flow control agents, degassing agents, flexibilizing agents, texturing agents, etc. and mixtures thereof.

In yet another aspect, the invention provides a process for making the dry-blended powder coating composition of the invention. The process comprises melt-blending the ingredients (a-1), (a-2) and other optional ingredients to obtain the first component (A), and then dry-blending the first component (A) with a second component (B) to obtain the dry-blended powder coating composition of the invention. The second component (B) may be a carboxylic acid functional acrylic resin that does not need to be extruded and thus, may be directly added to the first component (A) in powder form to obtain the dry-blended powder coating composition. Alternatively, the second component (B) may be prepared separately by melt-blending the carboxylic acid functional acrylic resin with other optional ingredients prior to being added to the first component (A).

WO 01/92367

PCT/US01/14818

Both the first component (A) and the second component (B) can be in any form such as powder, flakes, chips, prills, etc., prior to dry blending together.

Grinding and sieving may be performed before or after dry-blending to obtain the dry-blended powder coating composition of appropriate particle size.

In one embodiment, the first component (A) is prepared by combining the ingredients (a-1), (a-2), and other optional ingredients, if present, and mixing them thoroughly. Then the mixture is extruded in an extruder, such as a single or a twin screw extruder. The extrudate is immediately cooled and ground in a mill, such as a Brinkman mill, a Bantam hammer mill, an Alpine Mill or an ACM Mill, and sieved to obtain a powder of appropriate particle size depending on the application. Then, the second component (B), which is a carboxylic acid functional acrylic resin that does not need to be extruded, is separately added to and mixed thoroughly with the component (A) to obtain the dry-blended powder coating composition of the invention.

In another embodiment, the second component (B) is prepared by melt-blending the carboxylic acid functional acrylic resin(s) with other optional ingredients including, e.g., catalyst(s), crosslinking agent(s), acid functional polyester, and/or other additives, if present. The extrudate is ground and sieved to obtain a powder of appropriate particle size of from about 0.1 micron to about 250 micron, preferably, from about 1 micron to about 100 micron and more preferably, from about 5 micron to about 60 micron. Then, two components, each being in powder form, are dry-blended together, i.e., one component, e.g., the second component (B) is separately added to, or mixed with the first component (A), or vice versa to obtain the dry-blended powder coating composition of the invention.

In yet another embodiment, the first component (A) and the second component (B) are prepared by separately extruding each component with any other optional ingredients. Then the extrudates of the two components are mixed together, ground and sieved to obtain the powder composition of appropriate particle size.

In yet another embodiment, the second component (B) does not need to be extruded but may need to be ground. The component (B) can be

WO 01/92367

PCT/US01/14818

separately added to the extrudate of the first component (A), and then, the two components are ground and sieved to obtain the dry-blended powder composition.

Although a wide range of the particle sizes is useful for the purpose of the invention, typically, the average particle size of the powder coating composition of the invention is from about 5 microns to about 250 microns. Preferably, the average particle size is from about 10 microns to about 80 microns, and more preferably, from about 20 microns to about 55 microns.

The powder coating compositions of the invention can be applied onto at least one of the surfaces of a substrate using any conventional powder coating deposition technique, such as electrostatic spray, to obtain smooth and uniform coatings. Curing is achieved by heating the coated substrate at a temperature for a time sufficient to cure the composition. By addition of the catalyst(s), the cure temperature of the powder coating compositions of the invention can be adjusted to either a low temperature or a high temperature for a short time. Both the low cure temperature or higher temperature for a shorter cure time limit the substrate heat exposure, thereby diminishing the outgassing from the wood substrates that could degrade or damage the substrate integrity as well as the continuous uniformity of the final finish. Preferably, the cure temperature of the powder coating compositions of the invention is either at about 300° F or below, more preferably, at about 280° F or below or at a higher temperature for a shorter period of time. The cure time varies depending on the cure temperature, the nature and the thickness of the substrate. Preferably, at low cure temperature, the cure time may be shorter than 30 minutes, more preferably, shorter than about 20 minutes. At a higher cure temperature, such as higher than about 325° F or 350° F, the cure time is preferably shorter than about 10 minutes, more preferably, shorter than about 5 minutes.

The thickness of the cured coatings of the invention varies depending on the application and performance requirements, but preferably, ranging from about 1.5 mil to about 8.0 mil.

The powder coating compositions of the invention may be applied to various conventional substrates such as metals, e.g., steel, or aluminum;

WO 01/92367

PCT/US01/14818

glass; ceramic; carbon-fiber; and graphite. Particularly, the powder coating compositions of the invention can be applied to heat sensitive substrates such as plastic or fiber-reinforced plastic substrates, and especially wood substrates.

5 Typically, the lower the cure temperature and/or the shorter the cure time are, the more difficult it is to achieve high performance. Likewise, the lower the cure temperature and/or the shorter the cure time are, the more difficult it is to control gloss, especially to achieve aesthetically desired low gloss. Further, the lower the cure temperature and/or the shorter the cure
10 time are, the more difficult it is to process the powder coatings as traditional process temperatures are in the same range as the targeted cure temperatures. Achieving high performance coatings as defined by toughness and durability tests like hardness, scratch, mar, chemical resistance and impact can be challenging with traditional coating powders cured at high
15 temperatures. Again the challenge becomes greater as the cure temperature is lowered or the cure time is shortened.

Surprisingly, the powder coating compositions of the invention can be formulated to provide the coated surface of the articles with the desired high performance and other characteristics while cured at a low temperature or a
20 higher temperature for a shorter period of time. For instance, the powder coating compositions of the invention can be formulated to provide finishes with a wide range of 60° gloss, either high or low, depending on the application. Surprisingly, by dry-blending the components of the composition, the adjustment of the gloss becomes much easier. For aesthetically desired
25 low gloss, the powder coating compositions of the invention can be formulated, such as by selecting the resins with low compatibility or by preparing the composition using dry blending technique, to provide coatings with controllable 60° gloss of from about 5 to about 60, preferably, from about 10 to about 40.

30 Further, the powder coating compositions of the invention can be formulated to provide finishes with varied hardness, depending on the application, such as by changing the degree of cross-linking density, or the degree of cure, or by selecting resins having different glass transition temperatures (T_{gs}). For example, when high hardness such as that

WO 01/92367

PCT/US01/14818

measured by pencil hardness is desired, the powder coating compositions of the invention can be formulated using resin(s) with an increased T_g, or formulated to increase the crosslinking density or the degree of cure.

Alternatively, increasing the cure time at low cure temperature or increasing
5 the cure temperature can increase the degree of cure. Typically, the composition of the invention can be formulated to provide coatings with pencil hardness of no less than about 2H, and preferably, no less than about 3H, depending on the application.

In addition, the powder coating compositions of the invention can be
10 formulated to provide coatings on substrates, especially engineered wood substrates, with aesthetically acceptable smooth appearance as well as orange peel or textured appearance depending on the application. For example, by incorporating small amounts of crystalline polyepoxy resin(s) into the composition, the smoothness of the finish obtained can be improved. In
15 addition, the process window is significantly widened.

In yet another aspect, the invention provides an article comprising a heat sensitive substrate coated on at least one of the surfaces of the substrate with any of the aforesaid new powder coating compositions and cured either at a low cure temperature or a higher cure temperature for
20 shorter time to produce a decorative and/or protective finish with controllable gloss, especially aesthetically desired low gloss and/or very high hardness.

Particularly, the article of the invention comprises a heat sensitive substrate, especially wood substrate, coated on at least one of the surfaces of the substrate with any of the aforesaid new powder coating compositions and
25 cured either at a low cure temperature of about 300° F or below or at a higher cure temperature, such as higher than about 325° F, for a shorter period of time to produce a decorative and/or protective finish with 60° gloss of from about 2 to about 95, preferably, from about 5 to about 60, and more preferably, from about 10 to about 40, and pencil hardness of no less than F,
30 preferably, no less than H, and more preferably no less than 3H.

The invention is further illustrated by the following non-limiting examples. It should be understood, however, that many variations and modifications may be made while remaining within the scope of the present

WO 01/92367

PCT/US01/14818

invention. All components are measured as parts. All the parts, ratios, and percentages specified herein are by weight unless otherwise stated.

Detailed Description of the Embodiments of the Invention

5 Testing Method:

Gloss

The gloss of the cured powder coating of the invention is measured according to the Standard Test Method for Specular Gloss of ASTM D523.

10 Pencil Hardness

The pencil hardness of the cured powder coating of the invention is measured according to the Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test of ASTM D3363.

15 MEK resistance

The MEK resistance of the cured powder coating of the invention is measured according to the Standard Test Method for Measuring MEK Resistance by Solvent Rub of ASTM (Test Method) D4752-98.

20 Examples

Example 1

A powder coating composition was prepared by pre-mixing 5.0 parts SCX 843 (acid functional acrylic resin, S.C. Johnson, WI), 48.5 parts YD012 (polyepoxy resin, KUKDO Chemical Ind. Co., Ltd. Seoul, Korea), 3.7 parts by weight PT810 (TGIC, Vantico), 47.8 parts GMA 300 (epoxy functional acrylic resin, Estron Chemical Company, CT), 2.5 parts 2-phenyl-2-imidazoline/dodecandioic acid disalt, 1.2 parts 2-phenyl-imidazole, and 1.5 parts Resiflow P-67 (acrylic resin, flow additive). The mixture was then melt blended in a twin-screw extruder at 500 rpm, extruded, cooled, grounded and then sieved through 100 mesh sieve to obtain coating powders.

Using an electrostatic spray coating method, the above-prepared coating powders were then applied onto a medium density fiberboard and cured in an oven at about 275° F for about 10 minutes. The 60° gloss, pencil

WO 01/92367

PCT/US01/14818

hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table I.

Example 2

5 A powder coating composition was prepared according to Example 1, except that 10.0 parts SCX 843 was used. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table I.

10 Example 3

A powder coating composition was prepared according to Example 1, except that 15.0 parts SCX 843 was used. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table I.

15

Example 4

A powder coating composition was prepared according to Example 1; except that 20.0 parts SCX 843 was used. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table I.

20

Example 5

A powder coating composition was prepared according to Example 1, except that 25.0 parts SCX 843 was used. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table I.

30

WO 01/92367

PCT/US01/14818

Table I

Ex. No.	Gloss at 60°	Pencil Hardness	MEK Resistance
1	78	5H	Pass
2	67	5H	Pass
3	34	5H	Pass
4	20	5H	Pass
5	12.7	6H	Pass

Examples 6-10

- 5 Powder coating compositions were prepared according to Example 1, except that 5.0 parts, 10.0 parts, 15.0 parts and 25.0 parts SCX 848 was used, respectively, in each example. The 60 °gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table II.

10

Table II

Ex. No.	Gloss at 60°	Pencil Hardness	MEK Resistance
6	65	5H	Pass
7	33	5H	Pass
8	25	5H	Pass
9	11.4	5H	Pass
10	10.6	5H	Pass

Example 11

- 15 A powder coating composition was prepared by pre-mixing 14.4 parts SCX 848, 85.6 parts YD012, 1.0 parts 2-methyl-imidazole, 1.5 parts Resiflow P-67 and 25 parts RCL-2 (white pigment). The mixture was then melt blended in a twin-screw extruder at 500 rpm, extruded, cooled, grounded and then sieved through 100 mesh sieve to obtain coating powders.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

Using an electrostatic spray coating method, the above-prepared coating powders were then applied onto a medium density fiberboard and cured in an oven at about 280° F for about 15 minutes. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table III.

Example 12

A powder coating composition was prepared according to Example 11, except that 15.6 parts SCX 848, 31.8 parts SCX 822, 52.6 parts GT7220 (Novolac epoxy resin, Vantico), 1.25 parts 2-phenyl-imidazoline, 1.5 parts Modaflow 2000 and 30 parts RCL-2 were pre-mixed. The coated medium density fiberboard was cured in an oven at about 275° F for about 10 minutes. The 60° gloss and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table III.

Example 13

A powder coating composition was prepared according to Example 12, except that 28.0 parts SCX 843, 72.0 parts GT7220, 1.5 parts 2-phenyl-imidazoline, 1.5 parts Modaflow 2000 and 30 parts RCL-2 were pre-mixed. The 60° gloss and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table III.

Example 14

A powder coating composition was prepared according to Example 12, except that 28.7 parts by weight SCX 848, 71.3 parts by weight YD012, 2.0 parts 2-phenyl-imidazole, 1.5 parts Modaflow 2000 and 1.0 parts BP120 (carbon black pigment) were pre-mixed. The 60° gloss and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table III.

Example 15

A powder coating composition was prepared according to Example 12, except that 41.1 parts SCX 848, 51.0 parts YD012, 7.7 parts TGIC, 2.5 parts

WO 01/92367

PCT/US01/14818

2-phenyl-2-imidazoline/dodecandioic acid disalt, 1.5 parts Modaflow 2000, 1.0 parts Lanco 1780 (wax) and 1.0 parts Taber Tiger 5512 (abrasion resistant additive) were pre-mixed. The 60° gloss and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table III.

5

Table III

Ex. No.	Gloss at 60°	Pencil Hardness	MEK Resistance
11	30	3H	Pass
12	29	--	Pass
13	11	--	Pass
14	9	--	Pass
15	2	--	Pass

Example 16

10 A powder coating composition was prepared by pre-mixing 19.0 parts SCX 648, 39.3 parts YD012, 3.0 parts PT-810, 38.7 parts GMA 300, 0.5 parts 2-phenyl-2-imidazoline/dodecandioic acid disalt, 2.0 parts 2-phenyl-imidazole, 1.5 parts Resiflow P-67 and 30 parts RCL-2. The mixture was then melt blended in a twin-screw extruder at 500 rpm, extruded, cooled, grounded and
15 then sieved through 100 mesh sieve to obtain coating powders.

Using an electrostatic spray coating method, the above-prepared coating powders were then applied onto a medium density fiberboard and cured in an oven at about 280° F for about 15 minutes. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and
20 the test results are shown in Table IV.

Example 17

A powder coating composition was prepared according to Example 16, except that 1.0 parts 2-phenyl-2-imidazoline/dodecandioic acid disalt was
25 used. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table IV.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

Example 18

A powder coating composition was prepared according to Example 18, except that 2.0 parts 2-phenyl-2-imidazoline/dodecandioic acid disalt was used. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table IV.

Example 19

A powder coating composition was prepared according to Example 18, except that 1.0 parts 2-phenyl-imidazole was used. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table IV.

Example 20

A powder coating composition was prepared according to Example 19, except that no PT-810 was used. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table IV.

Example 21

A powder coating composition was prepared according to Example 19, except that 1.0 parts PT-810 was used. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table IV.

Table IV

Ex. No.	Gloss at 60°	Pencil Hardness	MEK Resistance
16	52	3H	Pass
17	41	3H	Pass
18	25	3H	Pass
19	15	4-5H	Pass
20	10	7H	Pass
21	6.5	9H	Pass

WO 01/92367

PCT/US01/14818

Example 22

A powder coating composition was prepared by pre-mixing 28.7 parts SCX 848, 71.3 parts YD012, 2.0 parts 2-phenyl-imidazole, 1.0 parts Lanco 1780, 1.0 parts Taber Tiger 5512 (wax), 1.0 parts Ultrinox 626 (antioxidant) and 30 parts RCL-2. The mixture was then melt blended in a twin-screw extruder at 500 rpm, extruded, cooled, grounded and then sieved through 100 mesh sieve to obtain coating powders.

Using an electrostatic spray coating method, the above-prepared coating powders were then applied onto a medium density fiberboard and cured in an oven at about 275° F for about 10 minutes. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table V.

15 Example 23

A powder coating composition was prepared by pre-mixing 83.8 parts SCX 835, 16.5 parts Epo-Thoto YDCN-500-90P (o-cresol novolac epoxy resin), 2.2 parts 2-phenyl-imidazole, 1.5 parts Modarez MFP A-25-P (flow control additive, Synthron Inc., Morganton, WC), 0.29 parts Cab-O-Sil CT111G (fumed silica, Cabot Corp, Tuscola, IL), and 30 parts RCL-2. The mixture was then melt blended in a twin-screw extruder at 500 rpm, extruded, cooled, grounded and then sieved through 100 mesh sieve to obtain coating powders.

Using an electrostatic spray coating method, the above-prepared coating powders were then applied onto a medium density fiberboard and cured in an oven at about 275° F for about 10 minutes. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table V.

30

WO 01/92367

PCT/US01/14818

Table V

Ex. No.	Gloss at 60°	Pencil Hardness	MEK Resistance
22	15	4H	Pass
23	70	F	Pass

Examples 24 and 25

Powder coating compositions were prepared by pre-mixing 46.3 parts
 5 Epo-Thoto YD-012, 28.7 parts GMA 300, 10.0 parts Uniplex 280 (sucrose
 benzoate), 1.5 parts Resinflow P-67, 1.5 parts 2-phenylimidazole, and 30 parts
 of RCL-2. The mixture was then melt blended in a twin-screw extruder at 500
 rpm, cooled, ground and sieved through 100 mesh sieve to obtain the
 component (A).

10 A premix of 100 parts of SCX 843, 30 parts of RCL-2 and 30 parts of
 Nyad 325 (wollastonite) was melt blended in a twin-screw extruder at 500
 rpm, cooled, ground and sieved through a 140 mesh sieve to obtain the
 component (B).

Then the component (A) and component (B) were dry-blended at a w/w
 15 ratio of 100/10 and 100/15, respectively, to obtain two powder coating
 compositions.

Using an electrostatic spray coating method, the above-prepared
 coating powders were applied onto medium density fiberboard and cured in
 an oven at a part temperature of about 350° F for about 3 minutes. The 60°
 20 gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coatings
 were tested and the test results are shown in Table VI.

Example 26

A powder coating composition was prepared by pre-mixing 62.3 parts
 25 Epo-Thoto YD-012, 5.2 parts EPO-THOTO YDC-1312, 20.5 parts GMA 300,
 12.0 parts SCX 843, 2.0 parts DYHARD PI, 1.0 part Resinflow P-67, 30 parts
 RCL-2 and 0.266 parts Aluminum Oxide C. The mixture was then melt
 blended in a twin-screw extruder at 500 rpm, extruded, cooled, ground and
 then sieved through 140 mesh sieve to obtain coating powders.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

Using an electrostatic spray coating method, the above-prepared coating powders were then applied onto a medium density fiberboard and cured in an oven at a part temperature of about 350° F for about 3 minutes. The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table VI.

Example 27

A Powder coating was prepared according to example 26, except that Epoxy Research Resin RSS-1407 was used instead of EPO-THOTO YDC-1312.

The 60° gloss, pencil hardness and MEK resistance of the cured powder coating were tested and the test results are shown in Table VI.

Table VI

Ex. No.	Gloss at 60°	Pencil Hardness	MEK Resistance
24	33	7H	pass
25	7	9H	pass
26	25	H	pass
27	40	2H	pass

WO 01/92367

PCT/US01/14818

We claim:

1. A powder coating composition comprising:
 - a). about 10% to 90% by weight, relative to (a) plus (b), of
 - 5 carboxylic acid functional acrylic resin(s);
 - b). about 10 % to 90 % by weight, relative to (a) plus (b), of polyepoxy resin(s);
 - c). a first catalyst which functions primarily as an epoxy homopolymerization catalyst; and
 - 10 d). a second catalyst which functions primarily as an epoxy/carboxylic acid reaction catalyst.
2. The powder coating composition according to claim 1, wherein the polyepoxy resin is selected from the group consisting of glycidyl ethers of
- 15 aromatic and aliphatic polyols, cycloaliphatic polyepoxides, epoxy-functional acrylic resins, heterocyclic polyepoxides, glycidyl esters of aromatic and aliphatic polycarboxylic acids, glycidyl polyamines and ether amines, and mixtures thereof.
- 20 3. The powder coating composition according to claim 2, wherein the polyepoxy resin is selected from the group consisting of glycidyl ethers of aromatic polyols, epoxy-functional acrylic resins, heterocyclic polyepoxides, glycidyl esters of aromatic and aliphatic polycarboxylic acids, and mixtures thereof.
- 25 4. The powder coating composition according to claim 3, wherein the polyepoxy resin is selected from the group consisting of glycidyl ethers of aromatic polyols, epoxy-functional acrylic resins, heterocyclic polyepoxides, and mixtures thereof.
- 30 5. The powder coating composition according to claim 3, wherein the polyepoxy resin is selected from the group consisting of glycidyl ethers of aromatic polyols, epoxy-functional acrylic resins, glycidyl esters of aromatic and aliphatic polycarboxylic acids, and mixtures thereof.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

6. The powder coating composition according to claim 4, wherein the heterocyclic polyepoxide is triglycidylisocyanurate.
- 5 7. The powder coating composition according to claim 4, wherein the polyepoxy resin is an epoxy functional acrylic resin that is based on glycidyl methacrylate.
8. The powder coating composition according to claim 5, wherein the glycidyl ester of aromatic and aliphatic polycarboxylic acid is a glycidyl ester of di- or tri-carboxylic acids.
- 10 9. The powder coating composition according to any one of claims 1-8, wherein the first catalyst is selected from the group consisting of imidazoles, imidazole/epoxy adducts, tertiary amines, and mixtures thereof.
- 15 10. The powder coating composition according to claim 9, wherein the first catalyst is selected from 2-phenyl-imidazole, 2-methyl-imidazole and mixture thereof.
- 20 11. The powder coating composition according to any one of claims 1-10, wherein the second catalyst is selected from the group consisting of tertiary amines, substituted and unsubstituted imidazolines, imidazoline salts of mono- or di-carboxylic acids, tetraalkylammonium salts, phosphonium salts, and mixtures thereof.
- 25 12. The powder coating composition according to claim 11, wherein the second catalyst is 2-phenylimidazoline.
- 30 13. The powder coating composition according to one of claims 11 and 12, wherein the mono- or di-carboxylic acid is selected from the group consisting of terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, benzoic acid, azelaic acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, pimelic acid, suberic acid, sebacic acid,

WO 01/92367

PCT/US01/14818

decanedicarboxylic acid, dodecanedicarboxylic acid, acetic acid, 2-ethylhexanoic acid, maleic acid and mixtures thereof.

14. The powder coating composition of claim 13, wherein the mono- or di-carboxylic acid is selected from adipic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid and mixtures thereof.

15. The powder coating composition according to any one of claims 1-14, wherein the second catalyst is a salt of 2-phenyl-2-imidazoline and dodecanedioic acid.

16. The powder coating composition according to any one of claims 1-15, wherein the composition provides a coating having 60 ° gloss of from about 2 to 95.

17. The powder coating composition according to claim 16, wherein the composition provides a coating with 60 ° gloss of from about 5 to 60.

18. The powder coating composition according to claim 17, wherein the composition provides a coating with 60 ° gloss of from about 10 to 40.

19. The powder coating composition according to any one of claims 1-18, wherein the composition provides a coating having pencil hardness of from F to 9H.

20. A powder coating composition comprising:
 a). about 10% to 90% by weight, relative to (a) plus (b), of carboxylic acid functional acrylic resin(s);
 b). about 10 % to 90 % by weight, relative to (a) plus (b), of polyepoxy resin(s); and
 c). a catalyst in an amount sufficient to cure the composition at a temperature of about 300° F or below for about 30 minutes or less,

WO 01/92367

PCT/US01/14818

wherein the composition provides a finish having a pencil hardness of at least 3H.

21. The powder coating composition according to claim 20, wherein the catalyst is selected from the group consisting of imidazoles, imidazole/epoxy adducts, tertiary amines, imidazolines, imidazoline salts of mono- or di-carboxylic acids, tetraalkylammonium salts, phosphonium salts, and mixtures thereof.
22. The powder coating composition according to one of claims 20 and 21, wherein the composition provides a coating having 60° gloss of from about 2 to 95.
23. The powder coating composition according to claim 22, wherein the composition provides a coating with 60° gloss of from about 5 to 60.
24. The powder coating composition according to claim 23, wherein the composition provides a coating with 60° gloss of from about 10 to 40.
25. The powder coating composition according to any one of claims 20-24, wherein the composition provides a coating having pencil hardness of higher than 4H.
26. A powder coating composition in particulate form consisting essentially of a mixture of :
- a). about 10% to 90% by weight, relative to (a) plus (b), of carboxylic acid functional acrylic resin(s);
 - b). about 10 % to 90 % by weight, relative to (a) plus (b), of polyepoxy resin(s);
 - c). a catalyst in an amount sufficient to cure the composition at a temperature of about 300° F or below for about 30 minutes or less; and
 - d). optionally, a flexibilizing agent.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

27. The powder coating composition according to claim 26, wherein the carboxylic acid functional acrylic resin(s) is in an amount of from about 10% to about 60% by weight and the polyepoxy resin(s) is in an amount of from about 40% to about 90% by weight, relative to (a) plus (b).
- 5 28. The powder coating composition according to one of claims 26 and 27, wherein the flexibilizing agent is selected from a group consisting of polyester, styrene maleic anhydride and polyanhydride resins.
- 10 29. The powder coating composition according to any one of claims 26-28, wherein the catalyst is selected from the group consisting of imidazoles, imidazole/epoxy adducts, tertiary amines, imidazolines, imidazoline salts of mono- or di-carboxylic acids, tetraalkylammonium salts, phosphonium salts and mixture thereof.
- 15 30. The powder coating composition according to any one of claims 26-29, wherein the composition provides a coating having 60 ° gloss of from about 2 to 95.
- 20 31. The powder coating composition according to claim 30, wherein the composition provides a coating with 60 ° gloss of from about 5 to 60.
32. The powder coating composition according to claim 31, wherein the composition provides a coating with 60° gloss of from about 10 to 40.
- 25 33. The powder coating composition according to any one of claims 26-32, wherein the composition provides a coating having pencil hardness of from about F to 9H.
- 30 34. An article comprising a heat sensitive substrate coated on at least one of the surfaces of the substrate with a powder coating composition according to any one of claims 1-19 and cured thereon to produce a finish.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

35. The article of claim 34, wherein the heat sensitive substrate is a wood substrate or a plastic substrate.

36. The article of claim 34, wherein the wood substrate is selected from the group consisting of particleboard, oriented strand board, plywood and medium density fiberboard.

37. An article comprising a heat sensitive substrate coated on at least one of the surfaces of the substrate with a powder coating composition according to any one of claims 20-25 and cured thereon to produce a finish.

38. The article of claim 37, wherein the heat sensitive substrate is a wood substrate or a plastic substrate.

39. An article comprising a heat sensitive substrate coated on at least one of the surface of the substrate with a powder coating composition according to any one of claims 26-33 and cured thereon to produce a finish.

40. The article of claim 39, wherein the heat sensitive substrate is a wood substrate or a plastic substrate.

41. A powder coating composition comprising:

A). about 50% to about 99% by weight of a first component comprising

a-1) at least one polyepoxy resin; and

a-2) at least one catalyst, and

B). about 1 % to about 50 % by weight of a second component dry-blended with said first component (A), comprising at least one carboxylic acid functional acrylic resin.

42. The powder coating composition according to claim 41, wherein said polyepoxy resin is selected from the group consisting of non-crystalline polyepoxy resins, crystalline polyepoxy resins, and mixtures thereof.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

43. The powder coating composition according to claim 42, wherein said polyepoxy resin is a mixture of at least one non-crystalline polyepoxy resin and at least one crystalline polyepoxy resin.
- 5 44. The powder coating composition according to one of claims 42 and 43, wherein said non-crystalline polyepoxy resin is selected from the group consisting of glycidyl ethers of aromatic polyols, epoxy-functional acrylic resins, and mixtures thereof.
- 10 45. The powder coating composition according to any one of claims 42-44, wherein said crystalline polyepoxy resin is selected from the group consisting of triglycidyl isocyanurate (TGIC), diglycidyl ester of terephthalic acid, triglycidyl ester of trimellitic acid, tetramethylbisphenol diglycidyl ether, bisphenol S diglycidyl ether, 2,5-di-t-butylbenzene-1,4-diglycidyl ether, 2,5-di-
15 t-butylhydroquinone diglycidyl ether, diglycidyl isophthalate, epoxypropoxydimethylbenzyl acrylamide, and mixtures thereof.
46. The powder coating composition according to any one of claims 41-45, wherein said catalyst is selected from the group consisting of imidazoles,
20 imidazole/epoxy adducts, and mixtures thereof.
47. The powder coating composition according to any one of claims 41-46, wherein said second component further comprises at least one catalyst.
- 25 48. The powder coating composition according to any one of claims 41-47, wherein either of said first component or second component further comprises at least one ingredients selected from the group consisting of acid functional polyester, fillers, slip additives, pigments, dyes, UV stabilizers, antioxidants, fluidizing agents, flow control agents, degassing agents, flexibilizing agents,
30 texturing agents, and mixtures thereof.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

49. The powder coating composition according to any one of claims 41-48, wherein said composition provides a coating having 60 ° gloss of from about 2 to about 95.
- 5 50. The powder coating composition according to claim 49, wherein said composition provides a coating with 60 ° gloss of from about 5 to about 60.
51. The powder coating composition according to any one of claims 41-50, wherein said composition provides a coating having pencil hardness of
10 greater than about F.
52. The powder coating composition according to claim 51, wherein said composition provides a coating having pencil hardness of greater than about 3H.
- 15 53. A powder coating composition comprising:
a). about 1% to about 50% by weight of at least one carboxylic acid functional acrylic resin;
b). about 50% to about 99 % by weight of polyepoxy resins, of
20 which from about 2% to about 15% by weight, based on the total epoxy resins, being at least one crystalline polyepoxy resin; and
c). a catalyst in an effective amount to cure said composition.
54. The powder coating composition according to claim 53, wherein said
25 catalyst is selected from the group consisting of imidazoles, imidazole/epoxy adducts, tertiary amines, imidazolines, imidazoline salts of mono- or di-carboxylic acids, tetraalkylammonium salts, phosphonium salts, and mixtures thereof.
- 30 55. The powder coating composition according to one of claims 53 and 54, wherein said composition provides a coating having 60° gloss of from about 2 to about 95.

WO 01/92367

PCT/US01/14818

56. The powder coating composition according to any one of claims 53-54, wherein said composition provides a coating with 60° gloss of from about 5 to about 60.
- 5 57. The powder coating composition according to any one of claims 53-56, wherein said composition provides a coating having pencil hardness of higher than about 3H.
58. The powder coating composition according to any one of claims 53-57, wherein said crystalline polyepoxy resin is selected from the group consisting of triglycidyl isocyanurate (TGIC), diglycidyl ester of terephthalic acid, triglycidyl ester of trimellitic acid, tetramethylbisphenol diglycidyl ether, bisphenol S diglycidyl ether, 2,5-di-4-butylbenzene-1,4-diglycidyl ether, 2,5-di-10 t-butylhydroquinone diglycidyl ether, diglycidyl isophthalate, epoxypropoxydimethylbenzyl acrylamide, and mixtures thereof.
59. An article comprising a heat sensitive substrate, and coated and cured on at least one surface of said substrate with a powder coating composition according to any one of claims 41-52.
- 20 60. An article comprising a heat sensitive substrate, and coated and cured on at least one surface of said substrate with a powder coating composition according to any one of claims 53-58.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern application No PCT/US 01/14818
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G59/18 C09D163/00 C08J3/24 C09D5/03		
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 C08G C09D C08J		
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.
X	EP 0 600 546 A (DSM NV) 8 June 1994 (1994-06-08) page 5, line 5 - line 39; claims; example 7 page 12, line 23 - page 13, line 6 page 13, line 33 - line 34	1-60
X	DE 35 45 061 A (BAYER AG) 25 June 1987 (1987-06-25) claims	1-60
A	US 4 990 587 A (SHAW STEVEN J ET AL) 5 February 1991 (1991-02-05) claims	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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 September 2001		Date of mailing of the international search report 19/09/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5010 Patentkan 2 NL - 2280 HV The Hague Tel. (+31-70) 240-2040, Tx. 01 851 epo nl Fax (+31-70) 240-3016		Authorized officer Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern PCT/US 01/14818	Publication No
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	US 5 244 944 A (BOTT LAWRENCE L ET AL) 14 September 1993 (1993-09-14) claims	1	
X	column 8, line 40 -column 9, line 53; claims	20-60	
A	DE 196 22 921 A (BASF LACKE & FARBEN) 11 December 1997 (1997-12-11) claims	1	
X	claims	20-60	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

Intern. application No.
PCT/US 01/14818

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0600546 A	08-06-1994	NL 9301239 A	01-02-1995
		AT 178930 T	15-04-1999
		AU 666412 B	08-02-1996
		AU 5206493 A	16-06-1994
		BE 1007804 A	24-10-1995
		BG 62366 B	30-09-1999
		BR 98252 A	15-07-1994
		BR 9304893 A	05-07-1994
		CA 2110193 A, C	02-06-1994
		CN 1089290 A, B	13-07-1994
		CN 1195680 A	14-10-1998
		CZ 9302587 A	15-06-1994
		DE 4340974 A	16-06-1994
		DE 69324449 D	20-05-1999
		DE 69324449 T	16-12-1999
		DK 600546 T	25-10-1999
		ES 2131554 T	01-08-1999
		FI 935344 A	02-06-1994
		GR 3030736 T	30-11-1999
		HU 67429 A	28-04-1995
		IL 107806 A	16-08-1998
		JP 2798592 B	17-09-1998
		JP 6336561 A	06-12-1994
		MX 9307493 A	31-08-1994
		NO 934352 A	02-06-1994
		NZ 250321 A	28-03-1995
		PL 301250 A	13-06-1994
		PL 174401 B	31-07-1998
		RO 113473 B	30-07-1998
		SK 134593 A	06-07-1994
		US 5728779 A	17-03-1998
		ZA 9308961 A	30-05-1995
		AT 168394 T	15-08-1998
		AU 680504 B	31-07-1997
		AU 6857394 A	12-12-1994
		CZ 9502943 A	14-02-1996
		DE 69411731 D	20-08-1998
		EP 0698053 A	28-02-1996
		ES 2121208 T	16-11-1998
		JP 8510801 T	22-10-1996
		WO 9426808 A	24-11-1994
		NO 954558 A	13-11-1995
		US 5789493 A	04-08-1998
		CN 1123032 A	22-05-1996
DE 3545061 A	25-06-1987	NONE	
US 4990587 A	05-02-1991	GB 2206584 A	11-01-1989
		EP 0370030 A	30-05-1990
		WO 8810276 A	29-12-1988
US 5244944 A	14-09-1993	AT 163963 T	15-03-1998
		CA 2102788 C	25-03-1997
		DE 69224744 D	16-04-1998
		DE 69224744 T	02-07-1998
		DK 587757 T	28-09-1998
		EP 0587757 A	23-03-1994
		ES 2114941 T	16-06-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. application No.
PCT/US 01/14818

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5244944 A		JP 6508172 T	14-09-1994
		KR 235268 B	15-12-1999
		WO 9221727 A	10-12-1992
DE 19622921 A	11-12-1997	CA 2229005 A	18-12-1997
		WO 9747398 A	18-12-1997
		EP 0846033 A	10-06-1998
		JP 11510738 T	21-09-1999

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 2002)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 133/00	C O 9 D 133/00	
C O 9 D 135/00	C O 9 D 135/00	
C O 9 D 167/00	C O 9 D 167/00	
C O 9 D 173/02	C O 9 D 173/02	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,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,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,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

- (72)発明者 ハート、スティーブン・シー
アメリカ合衆国、ウィスコンシン州 54016 ハドソン、シャーマン・レーン 978
- (72)発明者 シュミラー、ジェフリー・ジー
アメリカ合衆国、ミネソタ州 55128 オークデイル、ジェネビーブ・アベニュー 3576
- (72)発明者 カールソン、ブライアン・ダブリュ
アメリカ合衆国、ミネソタ州 55125 ウッドバリー、ボーセンズ・レーン 1747
- (72)発明者 ラーソン、スティーブン・シー
アメリカ合衆国、ミネソタ州 55106 セントポール、アメス・プレイス 1745

Fターム(参考) 4J036 AB07 AB13 AC01 AC05 AD08 AD21 AF06 AK08 AK11 DB16
DB17 DB18 DB22 DC05 DC09 DC10 DC40 DC46 FA01 FA10
FB03 FB05 FB11 FB19 GA01 GA02 GA04 JA03
4J038 CD002 CG031 CG032 CG141 CG142 DB001 DB002 DB041 DB042 DB051
DB052 DB061 DB062 DB091 DB092 DB111 DB112 DB151 DB152 DB161
DB162 DB221 DB222 DB261 DB262 DB281 DB282 DD002 FA091 FA092
GA06 HA11 JB01 JB11 JB32 JC29 KA02 KA04 KA07 KA08
KA10 MA02 NA01 PC06 PC08