

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572948号
(P5572948)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 133/06 (2006.01) C O 9 D 133/06
C O 9 D 201/00 (2006.01) C O 9 D 201/00
C O 9 D 5/03 (2006.01) C O 9 D 5/03
C O 9 D 7/06 (2006.01) C O 9 D 7/06

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-535827 (P2008-535827)	(73) 特許権者	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成20年7月8日(2008.7.8)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/062321	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(87) 国際公開番号	W02009/008420	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(87) 国際公開日	平成21年1月15日(2009.1.15)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
審査請求日	平成23年7月8日(2011.7.8)	(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉
(31) 優先権主張番号	特願2007-181131 (P2007-181131)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(32) 優先日	平成19年7月10日(2007.7.10)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-94968 (P2008-94968)		
(32) 優先日	平成20年4月1日(2008.4.1)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉体塗料用熱流動性調整剤とその製造方法、及び粉体塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

t - ブチル(メタ)アクリレート単位およびその他のモノマー単位(ただし、その他のモノマーが、構造式 - Si(CH₃)₃ で示されるトリメチルシリル基を分子構造中に持つ反応性のモノマー(A)及び/又は構造式 - Si[OSi(CH₃)₃]₃ で示されるトリス(トリメチルシロキシ)シリル基の形でトリメチルシリル基を分子構造中に持つ反応性のモノマー(B)を含む場合を除く。)を含有し、下記式(1)を用いて算出したガラス転移温度(Tg)が20~120 であり、下記式(2)を用いて算出した溶解性パラメーター()が、18.55~18.80(J/cm³)^{1/2}であるポリマーからなる粉体塗料用熱流動性調整剤。

$$1/Tg = (w_i/Tg_i) \dots (1)$$

(式(1)中、w_iはポリマーを構成するモノマーiの質量分率を表し、Tg_iはポリマーを構成するモノマーiのホモポリマーのガラス転移温度を表す。)

$$= (m_i/v_i) \dots (2)$$

(式(2)中、m_iはポリマーを構成するモノマーiのモル分率を表し、v_iはポリマーを構成するモノマーiの溶解性パラメーターを表す。)

【請求項2】

前記ポリマーを構成するモノマー単位100質量部中、前記t - ブチル(メタ)アクリレート単位の量が15~90質量部、前記その他のモノマー単位の量が10~85質量部である請求項1記載の粉体塗料用熱流動性調整剤。

【請求項 3】

質量平均分子量 (Mw) が、5000 ~ 50000 である請求項 1 または 2 に記載の粉体塗料用熱流動性調整剤。

【請求項 4】

水性媒体中に、少なくとも t - ブチル (メタ) アクリレート単位を含有するモノマーを分散し重合する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の粉体塗料用熱流動性調整剤の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の粉体塗料用熱流動性調整剤を含有する粉体塗料。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、粉体塗料用熱流動性調整剤とその製造方法、及び粉体塗料に関する。

本願は、2007年7月10日に出願された日本国特許出願第2007-181131号、及び2008年4月1日に出願された日本国特許出願第2008-094968号に対して優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】**【0002】**

近年、塗料分野においては、環境問題に対する意識の高まりから、従来の顔料と高分子物質を有機溶剤で分散させた溶剤型塗料から、有機溶剤を使用しない粉体塗料への置き換えが進められている。

20

一般に粉体塗料では、得られる塗膜の外観を向上させるために、熱硬化時の熱流動性を向上させる粉体塗料用熱流動性調整剤 (以下、熱流動性調整剤と略称する) を含有させる。粉体塗料の熱硬化時の熱流動性は、粉体塗料の熔融粘度を低下させることで向上する。そこで通常、熱流動性調整剤には、ガラス転移温度が低く、室温において液状である低ガラス転移温度アクリルポリマーが使用されている。

現在広く使用されている熱流動性調整剤は、このような低ガラス転移温度アクリルポリマーを微細なシリカ粒子に吸着させ、粉状とすることで、取扱い性及び粉体塗料の耐ブロッキング性の向上が図られたものである。

しかしながら、シリカ粒子に吸着させた熱流動性調整剤を粉体塗料に使用すると、塗膜の透明性、光沢、硬度が低下する等の問題があった。また、低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤は、シリカ粒子に低ガラス転移温度アクリルポリマーを吸着させた状態であっても、積み重ねたまま放置するとシリカ粒子が容易にブロッキングするため、取扱い性及び耐ブロッキング性において、必ずしも満足できるレベルではなかった。

30

【0003】

また、粉体塗料は、混練、粉碎、分級等の製造工程、及び塗装工程等において、各設備、機器の清掃が容易ではない。その上、種類の異なる熱流動性調整剤を使用した粉体塗料が僅かに混合するだけで、はじきの発生やレベリング性、光沢の低下といった塗膜欠陥が生じることがある。つまり、塗料の色など品種の切り替えが非常に困難であるという欠点を有する。

40

従って、粉体塗料において現在最も広く使用されている前記の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を使用した粉体塗料との相溶性が求められることもあった。

【0004】

上記課題を解決するために、特許文献1では、特定の溶解性パラメーターと特定の数平均分子量からなる表面調整剤を含有することで、粉体塗料の耐ブロッキング性と、得られる塗膜の透明性と平滑性を改善した粉体塗料が開示されている。

【0005】

また、特許文献2では、特定の溶解性パラメーターを有し、かつ、20 において固体

50

である熱流動性調整剤を含有することで、粉体塗料の耐ブロッキング性と、得られる塗膜の外観を改善した粉体塗料が開示されている。

【0006】

更に、特許文献3では、ホモポリマーのガラス転移温度が高いイソボルニルメタクリレート単位を含有するポリマーからなる熱流動性調整剤が開示されており、得られる塗膜の外観と上塗り塗料との密着性の向上が図られている。

【特許文献1】特開平7-179789号公報

【特許文献2】特開2000-355676号公報

【特許文献3】特開2001-131462号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1記載の表面調整剤は、エチルアクリレート（ホモポリマーのガラス転移温度：-22）とn-ブチルアクリレート（ホモポリマーのガラス転移温度：-49）とのコポリマーであり、表面調整剤の取扱い性や、より厳しい条件下での粉体塗料の耐ブロッキング性が低位であった。

また、特許文献2及び3記載の熱流動性調整剤では、粉体塗料の熱流動性や、得られる塗膜の外観が低位であった。

【0008】

本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、粉体塗料の耐ブロッキング性や熱硬化時の熱流動性を向上させ、外観や光沢に優れた硬化塗膜を形成することができる熱流動性調整剤とその製造方法、及び該熱流動性調整剤を含有する粉体塗料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の熱流動性調整剤は、t-ブチル（メタ）アクリレート単位およびその他のモノマー単位（ただし、その他のモノマーが、構造式-Si(CH₃)₃で示されるトリメチルシリル基を分子構造中に持つ反応性のモノマー（A）及び/又は構造式-Si[OSi(CH₃)₃]₃で示されるトリス（トリメチルシロキシ）シリル基の形でトリメチルシリル基を分子構造中に持つ反応性のモノマー（B）を含む場合を除く。）を含有し、下記式（1）を用いて算出したガラス転移温度（T_g）が20～120であり、下記式（2）を用いて算出した溶解性パラメーター（ χ ）が、18.55～18.80（J/cm³）^{1/2}であるポリマーからなることを特徴とする。

$$1/T_g = (w_i/T_{g_i}) \cdot \cdot \cdot (1)$$

（式（1）中、w_iはポリマーを構成するモノマーiの質量分率を表し、T_{g_i}はポリマーを構成するモノマーiのホモポリマーのガラス転移温度を表す。）

$$\chi = (m_i \cdot \chi_i) \cdot \cdot \cdot (2)$$

（式（2）中、m_iはポリマーを構成するモノマーiのモル分率を表し、 χ_i はポリマーを構成するモノマーiの溶解性パラメーターを表す。）

【0010】

前記ポリマーを構成するモノマー単位100質量部中、前記t-ブチル（メタ）アクリレート単位の量が15～90質量部、前記その他のモノマー単位の量が10～85質量部であることが好ましい。

【0011】

また、該熱流動性調整剤は質量平均分子量（M_w）が、5000～50000であることが好ましく、本発明の粉体塗料は、上記いずれかの熱流動性調整剤を含有することが好ましい。

【0012】

更に、上記熱流動性調整剤の製造方法は、水性媒体中に、少なくともt-ブチル（メタ）アクリレート単位を含有するモノマーを分散し重合する方法であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0013】

本発明の熱流動性調整剤、及び該熱流動性調整剤を含有する粉体塗料によれば、粉体塗料の耐ブロッキング性や熱硬化時の熱流動性を向上させ、外観や光沢に優れた硬化塗膜を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】

〔熱流動性調整剤〕

本発明の熱流動性調整剤は、t-ブチル(メタ)アクリレート単位を含有するポリマーである。t-ブチル(メタ)アクリレート単位を含有することで、熱硬化時の熱流動性に優れた熱流動性調整剤を得ることができる。また、該熱流動性調整剤を含有する粉体塗料は、塗膜の外観、光沢や汎用の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を含有する粉体塗料との相溶性にも優れる。中でも、熱流動性調整剤及びこれを含有する粉体塗料の耐ブロッキング性や、得られる塗膜の硬度が向上する傾向にあるt-ブチルメタクリレート単位を含有することが好ましい。

尚、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート及び/又はメタクリレート」を意味する。

【0016】

本発明の熱流動性調整剤は、t-ブチル(メタ)アクリレート単位以外にも、必要に応じて、その他のモノマー単位を構成成分として含有することができる。

【0017】

その他のモノマー単位としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルモノマー；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー；(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等のカルボキシル基含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有ビニル系モノマー；(メタ)アクリル酸グリシジル、1-エチルアクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシブチル等のエポキシ基含有ビニル系モノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー；(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等のアミド基含有モノマー；スチレン、1-メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系モノマー；ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

レート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の多官能性モノマー；などが挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。

中でも、熱硬化時の熱流動性や、汎用の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を含有する粉体塗料との相溶性が向上する傾向にある、i-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

尚、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート及び/又はメタクリレート」を、「(メタ)アクリロニトリル」は「アクリロニトリル及び/又はメタクリロニトリル」を、「(メタ)アクリルアミド」は「アクリルアミド及び/又はメタクリルアミド」を、「(メタ)アクリロイル」は「アクリロイル及び/又はメタクリロイル」をそれぞれ意味する。

【0018】

本発明の熱流動性調整剤を構成する各モノマー単位の量は、特に制限されないが、モノマー混合物100質量部中、t-ブチル(メタ)アクリレート単位が5~100質量部、その他のモノマー単位が0~95質量部の範囲内であることが好ましい。また、t-ブチル(メタ)アクリレート単位が15~90質量部、その他のモノマー単位が10~85質量部の範囲内であることがより好ましい。更に、t-ブチル(メタ)アクリレート単位が55~75質量部、その他のモノマー単位が25~45質量部の範囲内であることが特に好ましい。

ここで、t-ブチル(メタ)アクリレート単位が5質量部以上である場合、熱硬化時の熱流動性や、塗膜の外観、光沢が向上する傾向にある。また、t-ブチル(メタ)アクリレート単位が90質量部以下である場合、汎用の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を含有する粉体塗料との相溶性が向上する傾向にある。

また、その他のモノマー単位が10質量部以上である場合、汎用の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を含有する粉体塗料との相溶性が向上する傾向にある。また、その他のモノマー単位が95質量部以下である場合、熱硬化時の熱流動性や、塗膜の外観、光沢が向上する傾向にある。

【0019】

本発明の熱流動性調整剤のガラス転移温度(T_g)は、20~120の範囲内である。更に、ガラス転移温度は30~110の範囲内であると好ましく、30~90の範囲内であるとより好ましく、40~85の範囲内であると特に好ましい。

熱流動性調整剤のガラス転移温度が20以上である場合、熱流動性調整剤及びこれを含有する粉体塗料の耐プロッキング性や、得られる塗膜の硬度が向上する傾向にある。また、熱流動性調整剤のガラス転移温度が120以下である場合、熱硬化時の熱流動性や塗膜の外観、光沢及び汎用の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を含有する粉体塗料との相溶性が向上する傾向にある。

【0020】

尚、本発明の熱流動性調整剤のガラス転移温度(T_g)は、下記式(1)より算出される絶対温度(K)を摂氏()に換算した値である。

$$1/T_g = (w_i/T_{g_i}) \cdot \dots \cdot (1)$$

式(1)中、w_iはポリマーを構成するモノマーiの質量分率を表し、T_{g_i}はポリマーを構成するモノマーiのホモポリマーのガラス転移温度を表し、式(1)中のT_g及びT_{g_i}は、絶対温度(K)で表した値である。また、T_{g_i}は、「ポリマーハンドブック第4版(POLYMER HANDBOOK, FOURTH EDITION)、John Wiley & Sons Inc、J. Brandrup、VI/p, 193~253」に記載されている値である。

【0021】

本発明の熱流動性調整剤の溶解性パラメーター()は、18.50~19.00(J

10

20

30

40

50

J/cm^3)^{1/2}の範囲内であることが好ましく、 $18.55 \sim 18.90$ (J/cm^3)^{1/2}の範囲内であると更に好ましく、 $18.55 \sim 18.80$ (J/cm^3)^{1/2}の範囲内であると特に好ましい。

熱流動性調整剤の溶解性パラメーターが 18.50 (J/cm^3)^{1/2}以上である場合、塗膜と被塗物との密着性が向上する傾向にある。また、溶解性パラメーターが 19.00 (J/cm^3)^{1/2}以下である場合、塗膜の外観や汎用の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を含有する粉体塗料との相溶性、更には低温焼付け条件下において得られる塗膜の光沢が向上する傾向にある。

【0022】

本発明の熱流動性調整剤の溶解性パラメーター()は、フェドアーズ(R. F. Fedors)著、「ポリマーエンジニアリングアンドサイエンス(Polymer Eng. Sci.)」、(1974)、14(2)、p. 147、p. 472に記載されている公知の方法により求めることができ、下記式(2)を用いて算出した値である。

$$= (m_i \quad i) \cdot \cdot \cdot (2)$$

式(2)中、 m_i はポリマーを構成するモノマー*i*のモル分率を表し、 i はポリマーを構成するモノマー*i*の溶解性パラメーターを表す。

【0023】

尚、モノマー*i*の溶解性パラメーター(i)は、下記式(3)より、算出できる。

$$i = \{ (n_j E_j) / (n_j V_j) \}^{1/2} \cdot \cdot \cdot (3)$$

式(3)中、 n_j はモノマー*i*を構成する原子団*j*の個数を表し、 E_j は原子団*j*の凝集エネルギー(J/mol)を表し、 V_j は原子団*j*のモル体積(cm^3/mol)を表す。尚、 E_j 及び V_j は、上記非特許文献中に記載されている値である。

【0024】

本発明の熱流動性調整剤の質量平均分子量(M_w)は、 $5000 \sim 50000$ の範囲内であることが好ましく、 $6000 \sim 35000$ の範囲内であると更に好ましく、 $6000 \sim 15000$ の範囲内であると特に好ましい。

熱流動性調整剤の質量平均分子量が 5000 以上である場合、熱流動性調整剤及びこれを含有する粉体塗料の耐ブロッキング性や、塗膜の耐水性や耐溶剤性が向上する傾向にある。また、熱流動性調整剤の質量平均分子量が 50000 以下である場合、塗膜の外観、光沢や汎用の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を含有する粉体塗料との相溶性が向上する傾向にある。

【0025】

本発明の熱流動性調整剤の質量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)は、特に制限されないが、 4 以下であることが好ましく、 3 以下であると更に好ましい。熱流動性調整剤の M_w/M_n が 4 以下である場合、塗膜の外観が向上する傾向にある。

【0026】

〔熱流動性調整剤の製造方法〕

本発明の熱流動性調整剤の製造方法としては、例えば、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法などの公知の重合方法が挙げられる。中でも、重合後に濾過、洗浄、脱水、乾燥するだけで固形粒子を容易に得ることができる懸濁重合法が特に好ましい。

【0027】

本発明の熱流動性調整剤を懸濁重合法で製造する際の具体的な方法としては、例えば、水性媒体中に上記の少なくとも*t*-ブチル(メタ)アクリレート単位を含有するモノマー混合物、分散剤、重合開始剤、連鎖移動剤などを添加して懸濁化し、その懸濁液を加熱して重合させ、重合後の懸濁液を濾過、洗浄、脱水、乾燥することにより熱流動性調整剤を製造することができる。

【0028】

(分散剤)

懸濁重合法で製造する際に使用する分散剤としては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩と(メタ)アクリル酸エステル

10

20

30

40

50

のコポリマー、(メタ)アクリル酸スルホアルキルのアルカリ金属塩と(メタ)アクリル酸エステルのコポリマー、ポリスチレンスルホン酸のアルカリ金属塩、スチレンスルホン酸のアルカリ金属塩と(メタ)アクリル酸エステルのコポリマー、あるいはこれらモノマーの組み合わせからなるコポリマーや、ケン化度70~100%のポリビニルアルコール、メチルセルロース等が挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。

中でも、懸濁重合時の分散安定性が良好な(メタ)アクリル酸スルホアルキルのアルカリ金属塩と(メタ)アクリル酸エステルのコポリマーが好ましい。

【0029】

分散剤の使用量は、特に制限されないが、モノマー混合物100質量部に対し、0.005~5質量部の範囲内であることが好ましく、0.01~2質量部であると更に好ましい。

10

分散剤の量が0.005質量部以上である場合、懸濁重合時の分散安定性が向上する傾向にある。また、5質量部以下である場合、ポリマーの洗浄性、脱水性、乾燥性、及び、塗膜の耐水性が向上する傾向にある。

【0030】

また、懸濁重合法で製造する際に懸濁重合時の分散安定性の向上を目的として、無機電解質を併用することができる。無機電解質としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マンガンなどが挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。

20

【0031】

(重合開始剤)

本発明の熱流動性調整剤を製造する際に使用する重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩等のアゾ化合物；ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ヘキシルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物；などが挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。

30

【0032】

重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、モノマー混合物100質量部に対し、0.05~10質量部の範囲内であることが好ましく、0.1~5質量部の範囲内であると更に好ましい。

40

重合開始剤の使用量が0.05質量部以上である場合、比較的短時間で重合が進行し、生産性が向上する傾向にある。また、重合開始剤の使用量が10質量部以下である場合、重合発熱が緩和され、重合温度の制御が容易となる傾向にある。

【0033】

(連鎖移動剤)

本発明の熱流動性調整剤を製造する際に、分子量の調整を目的として、連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤としては、例えば、n-ブチルメルカプタン、sec-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類；チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸メトキシブチル、トリメチロールプロ

50

パントリス（チオグリコレート）等のチオグリコール酸エステル類； -メルカプトプロピオン酸 2 - エチルヘキシル、 -メルカプトプロピオン酸 3 - メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス（ -チオプロピオネート）等のメルカプトプロピオン酸エステル類； -メチルスチレンダイマー、ターピノーレンなどが挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。

【0034】

連鎖移動剤の使用量は、特に制限されないが、モノマー混合物 100 質量部に対し、0.05 ~ 10 質量部の範囲内であることが好ましく、0.1 ~ 5 質量部の範囲内であると更に好ましい。

連鎖移動剤の使用量が 0.05 質量部以上である場合、熱硬化時の熱流動性、塗膜の外観、光沢が向上する傾向にある。また、連鎖移動剤の使用量が 10 質量部以下である場合、塗膜の耐水性や耐溶剤性が向上する傾向にある。

【0035】

（重合温度）

本発明の熱流動性調整剤を製造する際の重合温度は、特に制限されないが、30 ~ 150 の範囲内であることが好ましく、50 ~ 130 の範囲内であると更に好ましい。

重合温度が 30 以上である場合、比較的短時間で重合が進行し、生産性が向上する傾向にある。また、重合温度が 150 以下である場合、重合発熱が緩和され、重合温度の制御が容易となる傾向にある。

【0036】

以上のように、熱流動性調整剤を構成する各モノマー単位の種類と量を調節することで、熱流動性調整剤のガラス転移温度を 20 ~ 120 とし、溶解性パラメーターを $18.50 \sim 19.00 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ とし、重合温度、重合開始剤、連鎖移動剤等を適宜選択し、調整することで、熱流動性調整剤の質量平均分子量を 5000 ~ 50000 とすることができる。

【0037】

〔粉体塗料〕

本発明の粉体塗料は、本発明の熱流動性調整剤を含有するものであれば、特に制限されず、従来公知の結着樹脂及び硬化剤を使用することができる。

【0038】

（結着樹脂）

本発明において使用される結着樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ - ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アクリル - ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。中でも、塗膜外観が良好であり、各種塗膜性能に優れるポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ - ポリエステル樹脂、アクリル樹脂が好ましい。

【0039】

ポリエステル樹脂としては、例えば、質量平均分子量が 1000 ~ 50000 の範囲内であり、軟化温度が 50 ~ 150 の範囲内であるものが好ましく使用される。質量平均分子量が 1000 以上である場合、耐候性や耐薬品性が向上する傾向にあり、50000 以下である場合、粉碎性や塗膜外観が向上する傾向にある。軟化温度は 50 以上である場合、粉碎性や塗膜硬度が向上する傾向にあり、150 以下である場合、塗膜外観や低温硬化性が向上する傾向にある。

エポキシ樹脂としては、例えば、一分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有し、質量平均分子量が 1000 ~ 50000 の範囲内、エポキシ当量が 500 ~ 2000 の範囲内、軟化温度が 50 ~ 150 の範囲内であるものが好ましく使用される。質量平均分子量が 1000 以上である場合、耐候性や耐薬品性が向上する傾向にあり、50000 以下である場合、粉碎性や塗膜外観が向上する傾向にある。エポキシ当量は 500 以上である場合、塗膜外観が向上する傾向にあり、2000 以下である場合、塗膜硬度や耐候性、耐薬品性が向上する傾向にある。軟化温度は 50 以上である場合、粉碎性や塗膜硬度が向上する傾

10

20

30

40

50

向にあり、150以下である場合、塗膜外観や低温硬化性が向上する傾向にある。

アクリル樹脂としては、例えば、一分子中に2つ以上のエポキシ基を有し、質量平均分子量が1000~50000の範囲内、エポキシ当量が150~3000の範囲内、軟化温度が50~150の範囲内であるものが好ましく使用される。質量平均分子量が1000以上である場合、耐候性や耐薬品性が向上する傾向にあり、50000以下である場合、粉碎性や塗膜外観が向上する傾向にある。エポキシ当量は150以上である場合、塗膜外観が向上する傾向にあり、3000以下である場合、塗膜硬度や耐候性、耐薬品性が向上する傾向にある。軟化温度は50以上である場合、粉碎性や塗膜硬度が向上する傾向にあり、150以下である場合、塗膜外観や低温硬化性が向上する傾向にある。また、該アクリル樹脂は、エポキシ基含有ビニル系モノマー単位を含有するものであれば、特に制限されず、エポキシ基含有ビニル系モノマーとしては、本発明の熱流動性調整剤に使用することができる前述のエポキシ基含有ビニル系モノマーと同様のものを使用することができる。

10

【0040】

本発明の粉体塗料において、結着樹脂の使用量は、特に制限されないが、熱流動性調整剤、結着樹脂及び硬化剤の合計100質量部中、45~98質量部の範囲内であることが好ましく、67~97質量部の範囲内であると更に好ましく、78~96質量部の範囲内であると特に好ましい。

結着樹脂の使用量が45質量部以上である場合、塗膜の外観、光沢が向上する傾向にある。また、結着樹脂の使用量が98質量部以下である場合、塗膜の硬度、耐水性、耐溶剤性が向上する傾向にある。

20

【0041】

(硬化剤)

結着樹脂として、一分子中に2つ以上のカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を使用する場合には、硬化剤としては、1,3,5-トリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)や-ヒドロキシアルキルアミド類が好適に使用される。また、一分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂またはアクリル樹脂を硬化剤として使用し、エポキシ-ポリエステル樹脂、または、アクリル-ポリエステル樹脂とすることもできる。また、一分子中に2つ以上の水酸基を有するポリエステル樹脂を使用する場合には、硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；イソシアネート基をメタノール、イソプロパノール、-カプロラクタム等のブロック化剤でブロックしたブロックイソシアネート化合物等が挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。

30

【0042】

結着樹脂としてエポキシ樹脂を使用する場合、硬化剤としては、結着樹脂と反応性を有するものであればよく、例えば、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、トリメリット酸、コハク酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オルトフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多価カルボン酸化合物；無水トリメリット酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物；アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。また、一分子中に2つ以上のカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を硬化剤として使用し、エポキシ-ポリエステル樹脂とすることもできる。

40

【0043】

結着樹脂としてアクリル樹脂を使用する場合、硬化剤としては、結着樹脂と反応性を有するものであればよく、例えば、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、トリメリット酸、コハク酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オルトフタル酸、テトラヒドロフタル酸、

50

ヘキサヒドロフタル酸等の多価カルボン酸化合物；無水トリメリット酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物；などが挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。また、一分子中に2つ以上のカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を硬化剤として使用し、アクリル-ポリエステル樹脂とすることもできる。

【0044】

本発明の粉体塗料において、硬化剤の使用量は、特に制限されないが、熱流動性調整剤、結着樹脂及び硬化剤の合計100質量部中、1～50質量部の範囲内であることが好ましく、2～30質量部の範囲内であると更に好ましく、3～20質量部の範囲内であると更に好ましい。

10

硬化剤の使用量が1質量部以上である場合、塗膜の硬度、耐水性、耐溶剤性が向上する傾向にある。また、硬化剤の使用量が50質量部以下である場合、熱硬化時の熱流動性や塗膜の外観、光沢が向上する傾向にある。

【0045】

(熱流動性調整剤)

本発明の粉体塗料において、本発明の熱流動性調整剤の使用量は、特に制限されないが、結着樹脂、硬化剤、及び熱流動性調整剤の合計100質量部中、0.1～5質量部の範囲内であることが好ましく、0.3～3質量部の範囲内であると更に好ましく、0.5～2質量部の範囲内であると特に好ましい。

熱流動性調整剤の使用量が0.1質量部以上である場合、熱硬化時の熱流動性、塗膜の外観、光沢が向上する傾向にある。また、熱流動性調整剤の使用量が5質量部以下である場合、塗膜の硬度、耐水性、耐溶剤性が向上する傾向にある。

20

【0046】

本発明の粉体塗料には、上記の熱流動性調整剤、結着樹脂、硬化剤以外にも、必要に応じて、酸化チタン等の顔料、ベンゾイン等の発泡防止剤、トリフェニルホスフィン等の硬化促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、スリップ剤、充填剤、ハジキ防止剤、垂止め剤等の各種添加剤を配合することができる。

【0047】

[粉体塗料の製造方法]

本発明の粉体塗料の製造方法は、例えば、上記の熱流動性調整剤、結着樹脂、硬化剤、及び、必要に応じて使用される各種添加剤を乾式混合し、結着樹脂の軟化温度以上の温度、具体的には50～150、好ましくは60～130で熔融混練し、粉碎、分級することによって製造することができる。

30

【0048】

乾式混合装置としては、例えば、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキサー、ハイスピードミキサー、ナウターミキサー等の各種ミキサーを使用することができる。

【0049】

熔融混練装置としては、例えば、加熱ロール、加熱ニーダー、押出機等を使用することができる。熔融混練に際して、その温度が50以上である場合、上記の熱流動性調整剤、結着樹脂、硬化剤、及び、必要に応じて使用される各種添加剤の均一な混合が容易となり、粉体塗料の生産性が向上する傾向にあり、150以下である場合、熔融混練時の硬化反応が抑制され、外観、光沢等の塗膜性能が向上する傾向にある。

40

【0050】

粉碎装置としては、例えば、ハンマーミル、ピンミル、ジェットミル等を使用することができる。

【0051】

分級装置としては、例えば、振動ふるい等を使用することができる。

【0052】

本発明の粉体塗料の質量平均粒子径は、特に制限されないが、5～100 μm の範囲内であることが好ましく、10～80 μm の範囲内であると更に好ましい。

50

質量平均粒子径が5 μm以上である場合、粉体塗料の生産性、取扱い性が向上する傾向にあると共に、粉塵爆発に対する危険性が低減する傾向にある。また、質量平均粒子径が100 μm以下である場合、塗膜外観が向上する傾向にある。

【0053】

本発明の粉体塗料の塗膜形成方法は、例えば、静電塗装法、流動浸漬法等の従来公知の塗装方法により被塗物に塗布した後、結着樹脂の融点以上の温度、具体的には100～280、好ましくは130～240に加熱し、硬化させることによって塗膜を形成することができる。

塗膜形成温度が100以上である場合、塗膜の平坦性や光沢、硬度が向上する傾向にあり、280以下である場合、塗膜成分の熱分解性が抑制され、ピンホールや気泡などの塗膜欠陥が低減する傾向にある。

10

【0054】

また、被塗物としては、例えば、鉄、亜鉛、錫、ステンレス、銅、アルミニウム等の金属類；ガラス等の無機質類；及びこれらにプラスト処理、リン酸鉄、リン酸亜鉛等の表面処理を施したもののや、プライマー、中塗り塗装を施したものが挙げられる。

【0055】

塗装膜厚は、特に制限されないが、10～1000 μmの範囲内が好ましく、20～300 μmの範囲内であると更に好ましい。

塗装膜厚が10 μm以上である場合、塗膜の平坦性や光沢、密着性が向上する傾向にあり、1000 μm以下である場合、ピンホールや気泡などの塗膜欠陥が低減する傾向にある。

20

【実施例】

【0056】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の記載において「部」は「質量部」を表す。

また、本実施例及び比較例における各物性の測定及び評価は以下の方法で行った。

【0057】

(1) ガラス転移温度 (T_g)

ガラス転移温度は、下記式(1)を利用して算出した。

$$1/T_g = (w_i/T_{g_i}) \cdots (1)$$

30

(式(1)中、w_iはポリマーを構成するモノマーiの質量分率を表し、T_{g_i}はポリマーを構成するモノマーiのホモポリマーのガラス転移温度を表す。)

【0058】

(2) 溶解性パラメーター ()

溶解性パラメーターは、下記式(2)を用いて算出した。

$$= (m_i \quad i) \cdots (2)$$

(式(2)中、m_iはポリマーを構成するモノマーiのモル分率を表し、_iはポリマーを構成するモノマーiの溶解性パラメーターを表す。)

【0059】

(3) 粘度

40

ブルックフィールド粘度計(B型粘度計)(TOKIMEC製 R100型粘度計(RBタイプ))を用いて、25で後述する分散剤1の粘度について測定を行った。

【0060】

(4) 分子量

ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)(東ソー株式会社製 商品名HLC-8120)を用いて測定した。カラムは、TSK gel G5000HXL*GMHXL-L(東ソー株式会社製)を使用した。検量線は、F288/F80/F40/F10/F4/F1/A5000/A1000/A500(東ソー株式会社製 標準ポリスチレン)、及びスチレンモノマーを使用して作成した。

ポリマーを0.4質量%溶解したテトラヒドロフラン(THF)溶液を調製し、調製し

50

たTHF溶液を100 μ l使用して、40で測定を行った。標準ポリスチレン換算にて質量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、質量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)を算出した。

【0061】

(5) 耐ブロッキング性

内径54mmの円筒型容器に粉体塗料あるいは熱流動性調整剤を約5gを入れ、外径52.5mm、質量1kgの円筒型分銅を乗せて、40で2週間保持した後、粉体塗料及び熱流動性調整剤のブロッキング状態を目視及び指触にて観察し、下記基準にて判定した。

○：粉体塗料及び熱流動性調整剤共に塊がない

○：熱流動性調整剤に塊が生じているが、容易にほぐれる

○：粉体塗料に塊が生じているが、容易にほぐれる

×：粉体塗料にほぐれない塊がある

10

【0062】

(6) 熱流動性

粉体塗料約3gを精秤し、錠剤成型機を使用して、錠剤試料を作成した。作成した試料を45°の角度に設定した鋼板上に置き、130に加熱したオープン中で15分間保持した。オープンから鋼板を取り出し、試料が流れた距離を測定し、下記基準にて判定した。

○：80mm以上

○：75mm以上、80mm未満

×：75mm未満

20

【0063】

(7) 塗膜外観

試験板の塗膜表面を目視観察し、下記基準にて判定した。

○：はじき、レベリングに異常がない

○：はじき、レベリングの何れかに僅かな異常がある

×：はじき、レベリングの何れかに著しい異常がある

【0064】

(8) 光沢

入射角60°及び20°における塗膜の鏡面光沢度を光沢計(日本電色工業株式会社製VG-2000)を用いて測定し、下記基準にて判定した。

<60°鏡面光沢度>

○：95.0以上

○：90.0以上、95.0未満

○：80.0以上、90.0未満

×：80.0未満

<20°鏡面光沢度>

○：80.0以上

○：70.0以上、80.0未満

○：50.0以上、70.0未満

×：50.0未満

30

40

【0065】

(9) 相溶性

実施例2、5~11、13、14、参考例1、3、4、12、15、16及び比較例1~3で得られた粉体塗料99質量部に対し、汎用の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を含有する粉体塗料を1質量部混合したサンプルを用いて塗膜試験板を作成した。得られた塗膜試験板について、塗膜外観と光沢をそれぞれ上記(7)及び(8)と同様にして評価、判定した。

尚、汎用の低ガラス転移温度アクリルポリマーからなる熱流動性調整剤を含有する粉体

50

塗料として、後述する比較例 4 により得られた粉体塗料を用いた。

【 0 0 6 6 】

〔分散剤〕

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水 9 0 0 部、メタクリル酸 2 - スルホエチルナトリウム 6 0 部、メタクリル酸カリウム 1 0 部、メチルメタクリレート 1 2 部を加えて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、重合温度 5 0 に昇温し、重合開始剤として 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩 0 . 0 8 部を添加し、更に重合温度 6 0 に昇温した。該重合開始剤の添加と同時に、滴下ポンプを使用して、メチルメタクリレートを 0 . 2 4 部 / 分の速度で 7 5 分間連続的に滴下し、重合温度 6 0 で 6 時間保持した後、室温に冷却して、透明なポリマー水溶液である分散剤 1

10

を得た。この分散剤 1 の固形分は 1 0 %、粘度は 9 5 0 m P a · s であった。

【 0 0 6 7 】

〔熱流動性調整剤 1 〕

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水 2 0 0 部、硫酸ナトリウム 0 . 3 部、分散剤 1 (固形分 1 0 %) 0 . 4 部を加えて攪拌し、均一な水溶液とした。次に、t - ブチルメタクリレート 3 0 部、i - ブチルメタクリレート 4 5 部、イソボルニルメタクリレート 2 5 部、チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル 3 部、2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 0 . 5 部、2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) 0 . 0 5 部を加え、水性懸濁液とした。次に、重合装置内を窒素置換し、重合温度 7 0 に昇温して約 1 時間反応させ、さらに重合率を上げるため、後処理温度として 8 5

20

に昇温して 1 時間保持した後、4 0 に冷却して、粒状のポリマーを含む水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を目開き 4 5 μ m のナイロン製濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄、脱水し、4 0 で 1 6 時間乾燥して、熱流動性調整剤 1 を得た。この熱流動性調整剤 1 の質量平均分子量 (M w) は 1 2 , 0 0 0、質量平均分子量 / 数平均分子量 (M w / M n) は 1 . 8 5 であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

〔熱流動性調整剤 2 ~ 1 9 〕

表 1 または 2 に示すモノマー、連鎖移動剤、開始剤、及び分散剤を使用し、表 1 または 2 に示す重合温度及び後処理温度としたこと以外は、熱流動性調整剤 1 と同様にして熱流動性調整剤 2 ~ 1 9 を得た。結果を表 1 及び 2 に示す。

30

【 0 0 6 9 】

【表 1】

		熱流動性調整剤									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノマー (質量部)	t-BMA	30	55	15	5	60	65	70	75	75	75
	i-BMA	45	45	85	95	20	-	-	-	-	-
	EHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	LMA	-	-	-	-	20	35	30	25	25	25
	IBXMA	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	St	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	OTG	3	3	3	3	3	3	3	3	6	3
連鎖移動剤 (質量部)	MSD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ADV N	0.5	0.5	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.25	0.3	0.25
開始剤 (質量部)	AMBN	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.05	0.02
	LPO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
分散剤 (質量部)	分散剤 I	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.25	0.25	0.5	0.4	0.5
重合温度 (°C)		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
後処理温度 (°C)		85	85	85	85	85	90	90	90	85	90
Tg (°C)		89.2	80.6	60.1	55.3	44.1	21.7	31.5	41.9	41.9	41.9
δ (J/cm ³) ^{1/2}		18.81	18.74	18.90	18.94	18.64	18.54	18.55	18.55	18.55	18.55
Mw		12,000	11,600	11,200	11,400	11,500	12,100	11,900	6,700	12,400	33,400
Mw/Mn		1.85	1.87	2.00	1.90	2.22	1.87	1.89	1.83	2.12	1.99

【 0 0 7 0 】

【表 2】

		熱流動性調整剤																		
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
モノマー (質量部)	t-BMA	75	100	80	86	56	26	-	60	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	i-BMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	EHA	-	-	-	14	14	14	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	LMA	25	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	IBXMA	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-	-	40
	St	-	-	-	-	30	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
連鎖移動剤 (質量部)	OTG	0.5	3	3	3	-	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-	3	-	-	3
	MSD	-	-	-	-	1.9	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
開始剤 (質量部)	ADV N	0.25	0.2	0.25	-	-	-	-	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25	0.25
	AMB N	0.02	0.05	0.02	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.02
	LPO	-	-	-	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9	-	-	-	-	-	-
	BPO	-	-	-	-	5.25	5.25	-	-	-	-	-	-	-	5.25	5.25	-	-	-	-
分散剤 (質量部)	分散剤 1	0.5	0.25	0.5	0.8	0.4	0.4	0.8	0.5	0.5	0.8	0.8	0.5	0.8	0.4	0.4	0.8	0.5	0.5	
重合温度 (°C)		70	70	70	70	85	85	70	70	70	70	70	70	70	85	85	70	70	70	
後処理温度 (°C)		90	90	90	85	90	90	85	90	90	85	85	90	85	90	90	85	90	90	
Tg (°C)		41.9	107.0	114.9	72.9	71.1	69.4	72.5	12.5	123.1	72.5	72.5	114.9	72.9	71.1	69.4	72.5	12.5	123.1	
δ (J/cm ³) ^{1/2}		18.55	18.57	18.61	18.60	19.75	20.68	18.87	18.54	18.66	18.87	18.87	18.61	18.60	19.75	20.68	18.87	18.54	18.66	
Mw		56,500	12,700	11,400	14,500	19,300	16,000	9,500	12,000	10,300	9,500	9,500	11,400	14,500	19,300	16,000	9,500	12,000	10,300	
Mw/Mn		2.08	2.04	1.94	2.30	2.15	2.33	1.82	1.87	1.88	1.82	1.82	1.94	2.30	2.15	2.33	1.82	1.87	1.88	

【0071】

表中の略号は以下の通りである。

t - BMA : t - ブチルメタクリレート

i - BMA : i - ブチルメタクリレート

EHA : 2 - エチルヘキシルアクリレート

10

20

30

40

50

L M A : ラウリルメタクリレート
 I B X M A : イソボルニルメタクリレート
 S t : スチレン
 O T G : チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル
 M S D : -メチルスチレンダイマー
 A D V N : 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)
 A M B N : 2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)
 L P O : ラウロイルパーオキシド
 B P O : ベンゾイルパーオキシド

【 0 0 7 2 】

10

〔 参考例 1 〕

結着樹脂 : 91.6部 (S P - 011 ; S U N P O L Y M E R S 製 ポリエステル樹脂)

硬化剤 : 6.9部 (トリグリシジルイソシアヌレート)

熱流動性調整剤 : 1.5部 (熱流動性調整剤 1)

発泡防止剤 : 0.57部 (ベンゾイン)

顔料 : 43.1部 (C R - 826 ; K e r r - M c G e e 製 酸化チタン)

以上を予備混合し、二軸押出機 (W & P Z S K - 30) を用いて、100 で溶融混練した。冷却後、得られた溶融混練物を粉碎機 (B R I N K M A N . 010 ") を用いて粉砕し、170メッシュの篩で分級し、粉体塗料を得た。この粉体塗料を鋼板に乾燥膜厚が50μmとなるように静電粉体塗装し、190 で15分間焼き付け、硬化塗膜を得た。得られた粉体塗料と硬化塗膜の各物性の測定及び評価を行った。評価結果を表3に示す。

20

【 0 0 7 3 】

〔 実施例 2、5 ~ 11、13、14、参考例 3、4、12、15、16、比較例 1 ~ 4 〕

熱流動性調整剤の種類を表3または4に示されるものとしたこと以外は、参考例1と同様にして粉体塗料及びその硬化塗膜を得た。評価結果を表3及び4に示す。

尚、比較例4において使用した熱流動性調整剤20には、t-ブチル(メタ)アクリレート単位を含有せず、ガラス転移温度が0以下であり、室温において液状である低ガラス転移温度アクリルポリマーをシリカ粒子に吸着させた市販の熱流動性調整剤 (E S T R O N 製 R e s i f l o w P - 67) を使用した。

30

【 0 0 7 4 】

【表 3】

	参考例	実施例			参考例			実施例					
		1	2	3	4	3	4	5	6	7	8	9	10
熱流動性調整剤	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
耐ブロッキング性	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
熱流動性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
外観	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
60° 鏡面 光沢度	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
20° 鏡面 光沢度	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
外観	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
60° 鏡面 光沢度	△	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
20° 鏡面 光沢度	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

40

【表 4】

	実施例			参考例			比較例				
	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	
熱流動性調整剤	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	×
耐ブロッキング性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
熱流動性	△	○	△	○	△	△	×	○	○	×	○
焼付条件/ 190°C×15分	○	△	△	○	○	◎	○	◎	△	○	○
	○	△	△	○	◎	○	○	◎	△	◎	◎
相溶性	△	△	△	○	△	△	×	○	×	-	-
	○	△	△	○	△	△	×	◎	△	-	-
60° 鏡面 光沢度	○	△	△	○	△	△	×	◎	△	-	-
20° 鏡面 光沢度	○	△	△	○	△	△	×	◎	△	-	-

10

20

30

40

【0076】

〔実施例17、19、参考例18、比較例5〕

熱流動性調整剤の種類及び焼付条件を表5に示されるものとしたこと以外は、参考例1と同様にして粉体塗料及びその硬化塗膜を得た。評価結果を表5に示す。

【0077】

50

【表 5】

		実施例	参考例	実施例	比較例
		17	18	19	5
熱流動性調整剤		2	3	9	20
焼付条件/ 180°C×15分	外観	○	○	○	○
	60° 鏡面 光沢度	◎	◎	◎	○
	20° 鏡面 光沢度	◎	◎	◎	◎
焼付条件/ 170°C×15分	外観	○	○	○	○
	60° 鏡面 光沢度	◎	○	◎	×
	20° 鏡面 光沢度	◎	○	◎	△
焼付条件/ 160°C×15分	外観	○	○	○	○
	60° 鏡面 光沢度	◎	△	◎	×
	20° 鏡面 光沢度	◎	○	◎	△

10

20

【0078】

〔参考例20〕

結着樹脂 : 93.6部 (SP-011; SUN POLYMERS製 ポリエステル樹脂)

硬化剤 : 4.9部 (PRIMID XL-552; EMS製 -ヒドロキシアルキルアミド)

熱流動性調整剤 : 1.5部 (熱流動性調整剤1)

発泡防止剤 : 0.57部 (ベンゾイン)

顔料 : 43.1部 (CR-826; Kerr-McGee製 酸化チタン)

以上を使用したこと以外は、参考例1と同様にして粉体塗料及びその硬化塗膜を得た。評価結果を表6に示す。

30

【0079】

〔比較例6〕

熱流動性調整剤として、熱流動性調整剤20を使用したこと以外は、参考例20と同様にして粉体塗料及びその硬化塗膜を得た。評価結果を表6に示す。

40

【0080】

【表 6】

		参考例	比較例
		20	6
熱流動性調整剤		1	20
耐ブロッキング性		◎	×
熱流動性		◎	○
焼付条件/ 190℃×15分	外観	○	○
	60° 鏡面光沢度	○	○
	20° 鏡面光沢度	○	○

10

【0081】

表3及び4に示すように、実施例2、5～11、13、14、参考例1、3、4、12、15、16で得られた粉体塗料は、耐ブロッキング性、熱流動性、塗膜外観、光沢、及び相溶性に著しい欠陥は認められなかった。

また、参考例15及び16で得られた粉体塗料は、熱流動性調整剤15及び16の溶解性パラメーター()が $19.00(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ よりも大きいため、塗膜外観及び相溶性が低位となる傾向にあったが、耐ブロッキング性、熱流動性及び塗膜の光沢は良好であった。

更に、表5に示すように、実施例17及び19で得られた粉体塗料は、熱流動性調整剤2及び9の溶解性パラメーター()が $18.80(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ よりも小さいため、170以下での低温焼き付け条件下においても、塗膜の光沢が極めて良好であった。

20

これに対し、表4に示すように、比較例1で用いた熱流動性調整剤17は、t-ブチル(メタ)アクリレート単位を含有していないため、これを用いて得られた粉体塗料から形成される硬化塗膜は、塗膜外観と相溶性が共に低位であった。

また、比較例2で用いた熱流動性調整剤18は、ガラス転移温度(Tg)が20よりも小さいため、これを用いて得られた粉体塗料は、耐ブロッキング性が実施例に比べて著しく劣っていた。

また、比較例3で用いた熱流動性調整剤19は、ガラス転移温度(Tg)が120よりも大きいため、これを用いて得られた粉体塗料は、塗膜外観と相溶性が実施例に比べて共に低位であった。

30

また、比較例4で用いた熱流動性調整剤20は、室温において液状である低ガラス転移温度アクリルポリマーをシリカ粒子に吸着させたものであり、これを用いて得られた粉体塗料は、耐ブロッキング性が低位であった。また、表5の比較例5に示すように、熱流動性調整剤20を用いて得られた粉体塗料は、170以下での低温焼き付け条件下において、塗膜の光沢が実施例に比べて著しく劣っていた。更に、表6の比較例6に示すように、熱流動性調整剤20を用いて得られた粉体塗料は、硬化剤の種類を-ヒドロキシアルキルアミドに変更した場合にも、耐ブロッキング性が実施例に比べて著しく劣っていた。

【産業上の利用可能性】

40

【0082】

本発明の熱流動性調整剤を用いることにより、耐ブロッキング性や熱硬化時の熱流動性に優れた粉体塗料を得ることができる。また、該熱流動性調整剤を用いて得られた粉体塗料は、塗膜外観、光沢に優れた硬化塗膜を形成することが可能であり、工業上極めて有益なものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 寺田 浩二
日本国愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72)発明者 中村 純也
日本国愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72)発明者 明田 佳奈
日本国愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72)発明者 守屋 誠
アメリカ合衆国 テキサス州パサデナ ベイポートブールバード 9675

審査官 小川 由美

- (56)参考文献 国際公開第2005/059048(WO, A1)
特開2003-082273(JP, A)
特開2000-154219(JP, A)
特開2000-017197(JP, A)
特開平09-165535(JP, A)
特開2002-348527(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 1/00 - 10/00
C09D101/00 - 201/10