

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-162021

(P2004-162021A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C09D 201/00

B05D 7/24

C09D 5/00

C09D 5/03

F I

C09D 201/00

B05D 7/24

B05D 7/24

C09D 5/00

C09D 5/03

3 O 1 A

3 O 1 G

テーマコード (参考)

4 D O 7 5

4 J O 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2003-202743 (P2003-202743)

(22) 出願日 平成15年7月28日 (2003.7.28)

(31) 優先権主張番号 特願2002-218986 (P2002-218986)

(32) 優先日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2002-284139 (P2002-284139)

(32) 優先日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

(72) 発明者 吉田 知弘

京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

(72) 発明者 上田 安宏

京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉体塗料およびスラリー塗料

(57) 【要約】

【課題】塗料および塗膜の基本特性に優れ、かつ塗膜表面改質性に優れる塗料を提供する。

【解決手段】平均粒径の異なる樹脂粒子 (A) および (B) からなり、(A) の平均粒径  $D_A$  が  $25 \sim 80 \mu m$ 、(B) の平均粒径  $D_B$  が  $3 \sim 25 \mu m$ 、平均粒径比  $D_A / D_B$  が少なくとも  $3 / 1$  であり、(A) と (B) の重量比が  $1 / 0.1 \sim 1 / 0.9$  であることを特徴とする、粉体塗料；並びに、平均粒径の異なる樹脂粒子 (A) および (B) が、水性媒体中に分散されてなり、(A) の平均粒径  $D_A$  が  $25 \sim 80 \mu m$ 、(B) の平均粒径  $D_B$  が  $3 \sim 25 \mu m$ 、平均粒径比  $D_A / D_B$  が少なくとも  $3 / 1$  であり、(A) と (B) の重量比が  $1 / 0.1 \sim 1 / 0.9$  であることを特徴とする、スラリー塗料。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

平均粒径の異なる樹脂粒子 (A) および (B) からなり、(A) の平均粒径  $D_A$  が  $2.5 \sim 80 \mu\text{m}$ 、(B) の平均粒径  $D_B$  が  $3 \sim 25 \mu\text{m}$ 、平均粒径比  $D_A / D_B$  が少なくとも  $3 / 1$  であり、(A) と (B) の重量比が  $1 / 0.1 \sim 1 / 0.9$  であることを特徴とする、粉体塗料。

## 【請求項 2】

平均粒径の異なる樹脂粒子 (A) および (B) からなり、(A) の平均粒径  $D_A$  が  $3 \mu\text{m}$  以上かつ  $25 \mu\text{m}$  未満、(B) の平均粒径  $D_B$  が  $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、平均粒径比  $D_A / D_B$  が  $3 / 1 \sim 30 / 1$  であり、(A) と (B) の重量比が  $1 / 0.3 \sim 1 / 0.9$  であることを特徴とする、粉体塗料。 10

## 【請求項 3】

平均粒径の異なる樹脂粒子 (A) および (B) からなり、(A) の平均粒径  $D_A$  が  $1 \sim 80 \mu\text{m}$ 、(B) の平均粒径  $D_B$  が  $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均粒径比  $D_A / D_B$  が  $1.4 / 1 \sim 700 / 1$  であり、(B) が表面改質剤を含有させてなり、(B) を (A) と (B) の合計重量に基づいて  $1 \sim 60\%$  含有することを特徴とする、粉体塗料。

## 【請求項 4】

平均粒径の異なる樹脂粒子 (A) および (B) が、水性媒体中に分散されてなり、(A) の平均粒径  $D_A$  が  $2.5 \sim 80 \mu\text{m}$ 、(B) の平均粒径  $D_B$  が  $3 \sim 25 \mu\text{m}$ 、平均粒径比  $D_A / D_B$  が少なくとも  $3 / 1$  であり、(A) と (B) の重量比が  $1 / 0.1 \sim 1 / 0.9$  であることを特徴とする、スラリー塗料。 20

## 【請求項 5】

平均粒径の異なる樹脂粒子 (A) および (B) が、水性媒体中に分散されてなり、(A) の平均粒径  $D_A$  が  $3 \mu\text{m}$  以上かつ  $25 \mu\text{m}$  未満、(B) の平均粒径  $D_B$  が  $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、平均粒径比  $D_A / D_B$  が  $3 / 1 \sim 30 / 1$  であり、(A) と (B) の重量比が  $1 / 0.3 \sim 1 / 0.9$  であることを特徴とする、スラリー塗料。

## 【請求項 6】

平均粒径の異なる樹脂粒子 (A) および (B) が、水性媒体中に分散されてなり、(A) の平均粒径  $D_A$  が  $1 \sim 80 \mu\text{m}$ 、(B) の平均粒径  $D_B$  が  $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均粒径比  $D_A / D_B$  が  $1.4 / 1 \sim 700 / 1$  であり、(B) が表面改質剤を含有させてなり、(B) を (A) と (B) の合計重量に基づいて  $1 \sim 60\%$  含有することを特徴とする、スラリー塗料。 30

## 【請求項 7】

(B)、または (B) および (A) が、親水性付与剤、撥水性付与剤、難燃剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、導電剤および帯電防止剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の表面改質剤を含有させてなる樹脂粒子である、請求項 3 または 6 記載の塗料。

## 【請求項 8】

(A) および (B) の一方は熱硬化性樹脂からなり、他方は熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂からなる、請求項 1 ～ 7 のいずれか記載の塗料。

## 【請求項 9】

(A) および / または (B) 中に硬化剤 (C) を含有させてなる請求項 1 ～ 8 のいずれか記載の塗料。 40

## 【請求項 10】

(A) および / または (B) 中に硬化触媒、レベリング剤、着色剤、酸化防止剤および可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有させてなる請求項 1 ～ 9 のいずれか記載の塗料。

## 【請求項 11】

(A) および (B) の一方は球状粒子であり、他方は球状粒子または不定形粒子である、請求項 1 ～ 10 のいずれか記載の塗料。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか記載の塗料〔中に含まれる樹脂粒子（Ａ）と（Ｂ）〕を（乾式もしくは湿式）複合化させてなる複合粒子を含有する、塗料。

【請求項 1 3】

（Ｂ）の少なくとも一部が表面を形成する複合粒子からなる請求項 1 2 記載の塗料。

【請求項 1 4】

複合粒子の体積平均含有率が少なくとも 5 0 % である請求項 1 2 または 1 3 記載の塗料。

【請求項 1 5】

複合粒子が 2 5 / 1 ~ 9 0 0 / 1 の比表面積 / 平均粒径の比を有する請求項 1 2 、 1 3 または 1 4 記載の塗料。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれか記載の塗料を基材に塗布し、硬化もしくは溶融固化させた塗膜の表面に（Ｂ）の少なくとも一部に基づく硬化膜もしくは溶融固化膜を形成させる塗装方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 記載の塗装方法で得られる塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗料に関する。さらに詳しくは、粉体流動性、保存安定性、塗装時の塗着効率、焼き付け硬化後の塗膜の表面平滑性および表面改質性に優れた粉体塗料およびスラリー塗料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

有機溶剤に対する V O C 規制等の環境保護の観点から、粉体塗料は注目を浴びている。ところが、粉体塗料は溶剤系塗料に比較して硬化塗膜の平滑性が劣るという問題があり、このため用途が限定されている。この問題を解決する方法として、平均粒径が 8 ~ 2 0  $\mu$  m の不定形粒子と平均粒径が 7  $\mu$  m 以下の球状粒子を併用し、球状粒子が不定形粒子の隙間を埋め、粉体塗料の溶融の過程で粒子間の空気を塗膜外に排出しやすくすることで、平滑性に優れた塗膜を形成する方法（１）（例えば、特許文献 1 参照）等が提案されている。また、粉体塗料による塗膜において、耐汚染性、抗菌性、耐候性などの機能が効果的に発現するためには、これらの機能を発現する構成成分が塗膜表面に配向する必要がある。例えば、耐汚染性粉体塗料に関しては、テトラアルキルシリケートやその縮合物などの親水性付与剤を塗料の中に組み込み、塗膜表面を親水性にすることで疎水性の汚れの付着を抑制し、また雨などで汚れを落ちやすくする方法（２）（例えば、特許文献 2 参照）、粉体塗料の樹脂成分にシリコンやフッ素原子などの撥水性付与剤を導入して塗膜表面を撥水性にし、雨水との接触角を上げて汚れの付着を抑制する方法（３）（例えば、特許文献 3 参照）などが提案されている。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】

特開平 1 0 - 1 7 7 9 2 号公報

【特許文献 2】

国際公開 W O 9 4 / 0 6 8 7 0 公報

【特許文献 3】

特開平 8 - 1 4 3 7 9 0 号公報

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記（１）の方法では、球状粒子が微粒子のため静電塗装時に粒子間の反発が起こりやすく、球状粒子の塗着効率が低下し、結果として塗装後の塗膜に所定量の球状粒子を含有させることができないため、依然として塗膜の平滑性の改良には至っていない。

10

20

30

40

50

また、上記(2)および(3)の方法では、十分な効果を発揮するために、粉体塗料中に配合する親水性付与剤や撥水性付与剤などの塗膜表面を改質する構成成分の配合割合を増やさなければならない。これは耐汚染性に限らず抗菌性、耐候性など他の塗膜表面機能についても同様であり、結果として塗料の粉体流動性や保存安定性が悪化したり、焼き付け硬化後の塗膜の表面平滑性が悪化するなど、粉体塗料および塗膜の優れた基本特性の保持と塗膜表面の改質との両立が困難であった。

本発明の目的は、粉体塗料および焼き付け硬化後の塗膜の平滑性等の塗膜の基本特性に優れ、かつ塗膜表面改質性に優れた粉体塗料およびスラリー塗料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に至った。

すなわち本発明は、平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)からなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $25 \sim 80 \mu m$ 、(B)の平均粒径 $D_B$ が $3 \sim 25 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が少なくとも $3 / 1$ であり、(A)と(B)の重量比が $1 / 0.1 \sim 1 / 0.9$ であることを特徴とする、粉体塗料；平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)からなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $3 \mu m$ 以上かつ $25 \mu m$ 未満、(B)の平均粒径 $D_B$ が $0.1 \sim 8 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が $3 / 1 \sim 30 / 1$ であり、(A)と(B)の重量比が $1 / 0.3 \sim 1 / 0.9$ であることを特徴とする、粉体塗料；平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)からなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $1 \sim 80 \mu m$ 、(B)の平均粒径 $D_B$ が $0.01 \sim 50 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が $1.4 / 1 \sim 700 / 1$ であり、(B)が表面改質剤を含有させてなり、(B)を(A)と(B)の合計重量に基づいて $1 \sim 60\%$ 含有することを特徴とする、粉体塗料；平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)が、水性媒体中に分散されてなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $25 \sim 80 \mu m$ 、(B)の平均粒径 $D_B$ が $3 \sim 25 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が少なくとも $3 / 1$ であり、(A)と(B)の重量比が $1 / 0.1 \sim 1 / 0.9$ であることを特徴とする、スラリー塗料；平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)が、水性媒体中に分散されてなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $3 \mu m$ 以上かつ $25 \mu m$ 未満、(B)の平均粒径 $D_B$ が $0.1 \sim 8 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が $3 / 1 \sim 30 / 1$ であり、(A)と(B)の重量比が $1 / 0.3 \sim 1 / 0.9$ であることを特徴とする、スラリー塗料；平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)が、水性媒体中に分散されてなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $1 \sim 80 \mu m$ 、(B)の平均粒径 $D_B$ が $0.01 \sim 50 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が $1.4 / 1 \sim 700 / 1$ であり、(B)が表面改質剤を含有させてなり、(B)を(A)と(B)の合計重量に基づいて $1 \sim 60\%$ 含有することを特徴とする、スラリー塗料；該塗料を基材に塗布し、硬化もしくは溶融固化させた塗膜の表面に(B)の少なくとも一部に基づく硬化膜もしくは溶融固化膜を形成させる塗装方法；並びに、該塗装方法で得られる塗装物である。

【0006】

本発明には、粉体塗料が、平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)からなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $25 \sim 80 \mu m$ 、(B)の平均粒径 $D_B$ が $3 \sim 25 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が少なくとも $3 / 1$ であり、(A)と(B)の重量比が $1 / 0.1 \sim 1 / 0.9$ であることを特徴とする、第1発明；粉体塗料が、平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)からなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $3 \mu m$ 以上かつ $25 \mu m$ 未満、(B)の平均粒径 $D_B$ が $0.1 \sim 8 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が $3 / 1 \sim 30 / 1$ であり、(A)と(B)の重量比が $1 / 0.3 \sim 1 / 0.9$ であることを特徴とする、第2発明；粉体塗料が、平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)からなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $1 \sim 80 \mu m$ 、(B)の平均粒径 $D_B$ が $0.01 \sim 50 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が $1.4 / 1 \sim 700 / 1$ であり、(B)が表面改質剤を含有させてなり、(B)を(A)と(B)の合計重量に基づいて $1 \sim 60\%$ 含有することを特徴とする、第3発明；スラリー塗料が、平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)が、水性媒体中に分散されてなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $25 \sim 80 \mu m$ 、(B)の平均粒径 $D_B$ が $3 \sim 25 \mu m$ 、平均粒径比 $D_A / D_B$ が少なくとも $3 / 1$ であり、(A)と(B)の重量比が $1 / 0.1 \sim 1 / 0.9$ で

10

20

30

40

50

あることを特徴とする、第4発明；スラリー塗料が、平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)が、水性媒体中に分散されてなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $3\mu\text{m}$ 以上かつ $25\mu\text{m}$ 未満、(B)の平均粒径 $D_B$ が $0.1\sim 8\mu\text{m}$ 、平均粒径比 $D_A/D_B$ が $3/1\sim 30/1$ であり、(A)と(B)の重量比が $1/0.3\sim 1/0.9$ であることを特徴とする、第5発明；スラリー塗料が、平均粒径の異なる樹脂粒子(A)および(B)が、水性媒体中に分散されてなり、(A)の平均粒径 $D_A$ が $1\sim 80\mu\text{m}$ 、(B)の平均粒径 $D_B$ が $0.01\sim 50\mu\text{m}$ 、平均粒径比 $D_A/D_B$ が $1.4/1\sim 700/1$ であり、(B)が表面改質剤を含有させてなり、(B)を(A)と(B)の合計重量に基づいて $1\sim 60\%$ 含有することを特徴とする、第6発明が含まれる。

ここにおいて、平均粒径とは、レーザー回折/散乱法〔日機装(株)製マイクロトラックFRA〕で測定される体積平均粒径を表し、以下同様である。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明における樹脂粒子(A)および/または樹脂粒子(B)を構成する樹脂としては、加熱することにより溶融し、造膜性を有する樹脂であること以外は特に限定されるものではなく、塗料として通常用いられる、相互に反応するかまたは硬化剤(C)と反応する反応性官能基を分子内の側鎖および/または末端に1個以上含有する熱硬化性樹脂(I)および/または熱可塑性樹脂(II)が挙げられる。これらのうち塗膜強度の観点から好ましいのは、(A)および(B)の一方が(I)からなり、他方は(I)または(II)からなる場合、さらに好ましいのは(A)および(B)がいずれも(I)からなる場合である。

#### 【0008】

熱硬化性樹脂(I)としては、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂およびフッ素樹脂からなる群から選ばれる1種以上の樹脂が挙げられる。これらのうち塗膜の外観および耐候性の観点から好ましいのは、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、さらに好ましいのはビニル樹脂、ポリエステル樹脂およびフッ素樹脂、特に好ましいのはビニル樹脂およびポリエステル樹脂である。

#### 【0009】

熱硬化性樹脂(I)における反応性官能基としては、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基、加水分解性シリル基、ブロック化カルボキシル基、ブロック化アミノ基およびブロック化イソシアネート基などが挙げられ、製造時および保管時の保存安定性の観点から、好ましいのは、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基、ブロック化カルボキシル基、ブロック化アミノ基およびブロック化イソシアネート基、さらに好ましいのはエポキシ基、水酸基およびブロック化イソシアネート基である。

#### 【00010】

ブロック化カルボキシル基におけるブロック化剤としては、アンモニア、第3級アルコール(炭素数 $4\sim 19$ 、例えばt-ブタノール、トリエチルカルビノール、トリブチルカルビノール、トリフェニルカルビノール)およびビニル化合物(炭素数 $4\sim 18$ 、例えば2-メチルプロペン、2-メチルヘキセン)などが挙げられる。これらのうち粉体塗料の保存安定性および塗料の塗膜焼き付け時の脱離のしやすさの観点から好ましいのは第3級アルコール、さらに好ましいのはt-ブタノールおよびトリエチルカルビノールである。ブロック化アミノ基におけるブロック化剤としては、ケトン〔炭素数 $3\sim 15$ 、例えば、脂肪族ケトン(アセトン、メチルイソブチルケトンなど)、芳香族ケトン(ベンゾフェノンなど)、脂環式ケトン(ジシクロヘキシルケトン)などが挙げられる。これらのうち粉体塗料の保存安定性および塗料の塗膜の焼き付け時の脱離のしやすさの観点から好ましいのは脂肪族ケトン、さらに好ましいのはメチルイソブチルケトンである。

#### 【00011】

ブロック化イソシアネート基におけるブロック化剤としては、オキシム(炭素数 $3\sim 10$ 、例えば、アセトキシム、メチルエチルエトキシム)、アルコール(炭素数 $1\sim 18$ の1価アルコール、例えばメチルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコー

10

20

30

40

50

ル)、フェノール化合物[炭素数6~20の1価フェノール、例えば単環フェノール(フェノール、ニトロフェノールなど)、多環フェノール(1-ナフトールなど)]、ラクタム(炭素数4~15、例えば、-ブチロラクタム、-カプロラクタム、-バレロラクタム)などが挙げられる。これらのうち粉体塗料の保存安定性および塗料の塗膜の焼き付け時の脱離のしやすさの観点から好ましいのはオキシムおよびラクタム、さらに好ましいのはアセトキシム、-カプロラクタムである。

#### 【0012】

熱硬化性樹脂(I)における反応性官能基の数は、塗膜の外観および強度の観点から、好ましくは1個以上、さらに好ましくは2個以上、特に好ましくは2~20個、最も好ましくは2~15個である。

10

#### 【0013】

前記反応性官能基を導入して熱硬化性樹脂(I)を形成させる方法としては、該反応性官能基を有するモノマーを(共)重合させる方法、該反応性官能基を有する重合開始剤を用いて(共)重合を行う方法、および(共)重合を行った後、樹脂を変性して該反応性官能基を導入する方法などが挙げられる。

これらのうち、反応性官能基の導入のしやすさの観点から好ましいのは、該反応性官能基を有するモノマーを(共)重合させる方法である。

#### 【0014】

本発明における(I)のうち、ビニル樹脂としては、該反応性官能基を有するビニルモノマーを単独重合したもの、および該ビニルモノマーを必須成分として該反応性官能基を有しない他の各種ビニルモノマーと共重合させたものが挙げられる。なお、該反応性官能基を有するビニルモノマーは、2種以上を併用してもよい。該反応性官能基を有するビニルモノマーとしては、下記の(a)~(f)などが挙げられる。

20

#### 【0015】

(a)カルボキシ基含有ビニルモノマー

・モノカルボン酸[炭素数3~15、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸]

・ジカルボン酸[炭素数4~15、例えば(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸]

・ジカルボン酸モノエステル[上記ジカルボン酸のモノアルキル(炭素数1~8またはそれ以上)エステル、例えばマレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸モノアルキルエステルなど]

30

・上記モノマーのカルボキシ基をブロック化剤(前記のもの)でブロックしたもの。

#### 【0016】

(b)エポキシ基含有ビニルモノマー

・炭素数6~15のエポキシ基含有(メタ)アクリレート、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート及びテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート

・炭素数5~15のグリシジリエーテル、例えば、グリシジルビニリエーテル、グリシジルアリルエーテル、グリシジルプロペニリエーテル及びグリシジルビニルフェニリエーテル(グリシジリオキシスチレン)

40

#### 【0017】

(c)アミノ基含有ビニルモノマー

・炭素数5~15の1級、2級アミノ基含有(メタ)アクリレート[アミノアルキル(炭素数1~6)(メタ)アクリレート、例えば、アミノエチル(メタ)アクリレート、アルキル(炭素数1~6)アミノアルキル(炭素数1~6)(メタ)アクリレート、例えば、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]

・炭素数3~10のアミノ基含有アリル化合物[(メタ)アリルアミン、ジアリルアミンなど]

・炭素数5~10のアミノ基含有アクリルアミド[N-アミノアルキル(炭素数1~6)(メタ)アクリルアミド、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミドなど]

50

・上記モノマーのアミノ基をブロック化剤（前記のもの）でブロックしたもの。

【0018】

（d）イソシアネート基含有ビニルモノマー

・炭素数5～15の脂肪族ビニルモノマー〔イソシアナートアルキル（炭素数1～6）（メタ）アクリレート、例えば、イソシアナートエチル（メタ）アクリレート〕

・炭素数9～20の芳香脂肪族ビニルモノマー（m-イソプロペニル- , -ジメチルメチルベンジルイソシアネートなど）

・上記モノマーのイソシアネート基をブロック化剤（前記のもの）でブロックしたもの。

【0019】

（e）水酸基含有ビニルモノマー

・炭素数8～15の水酸基含有スチレン化合物（ヒドロキシスチレン、ジヒドロキシスチレンなど）

・炭素数4～10の水酸基含有（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,N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、N,N-ビスヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ビスヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなど〕

・炭素数5～12の不飽和カルボン酸エステル

1 ヒドロキシアリル（炭素数1～6）（メタ）アクリレート〔ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートなど〕

2 ポリ（n=2～30、好ましくは5～15、さらに好ましくは8～12）オキシアルキレン（アルキレン基の炭素数2～4）鎖を有する水酸基含有モノマー〔ポリオキシアルキレン不飽和モノカルボン酸エステル〔ポリ（n=10）オキシエチレンモノ（メタ）アクリレートなど〕およびポリ（n=2～30）オキシアルキレン（アルキレン基の炭素数2～4）不飽和ジカルボン酸ジエステル〔ポリ（n=10）オキシエチレンマレイン酸ジエステルなど〕〕

3 ポリ（n=2～30）オキシアルキレン（炭素数2～4）不飽和カルボン酸（ジ）エステル〔ポリ（n=10）オキシエチレンマレイン酸（ジ）エステルなど〕、ポリ（n=2～30）オキシアルキレン（炭素数2～4）（メタ）アリルエーテル〔ポリ（n=10）オキシエチレン（メタ）アリルエーテルなど〕

・炭素数3～8のアルコール〔（メタ）アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1,4-ジオールなど〕

・炭素数5～20の水酸基含有エーテル〔ヒドロキシアリル（炭素数1～6）アルケニル（炭素数3～6）エーテル、例えば2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、多価アルコール（後述のもの）のアリルエーテル、例えば蔗糖アリルエーテルなど〕

【0020】

（f）加水分解性シリル基含有ビニルモノマー

・炭素数5～40のビニル〔アルキル（炭素数1～6）〕アルコキシ（炭素数1～12）シラン〔ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど〕

・炭素数6～40の（メタ）アクリロキシアルコキシ（炭素数1～12）シラン〔 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなど〕

【0021】

これらの反応性官能基を有するビニルモノマーのうち、塗膜の強度の観点から好ましいのは、ブロック化イソシアネート基含有ビニルモノマー、およびさらに好ましいのはエポキシ基含有ビニルモノマーおよび水酸基含有ビニルモノマー、特に好ましいのはグリシジル（メタ）アクリレートおよびヒドロキシエチル（メタ）アクリレートである。

【0022】

10

20

30

40

50

該反応性官能基を有さず、ビニルモノマー (a) ~ (f) との共重合に用いられる他のビニルモノマーとしては、下記の (g) ~ (m) 等が挙げられる。

【0023】

(g) ビニル炭化水素

・炭素数 2 ~ 18 またはそれ以上の脂肪族ビニル炭化水素 (アルケン)、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセンおよびオクタデセン；炭素数 4 ~ 10 またはそれ以上のジエン、例えば、ブタジエン、イソプレン、1, 4 - ペンタジエン、1, 6 - ヘキサジエン及び 1, 7 - オクタジエン

・炭素数 4 ~ 18 またはそれ以上の脂環式ビニル炭化水素、例えば、シクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセンおよびエチリデンビシクロヘプテン

・炭素数 8 ~ 20 またはそれ以上の芳香族ビニル炭化水素、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4 - ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレンおよびトリビニルベンゼン

【0024】

(h) アルキル (メタ) アクリレート

アルキル基 (炭素数 1 ~ 50) を有するアルキル (メタ) アクリレート、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、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、ドデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘプタデシル (メタ) アクリレートおよびエイコシル (メタ) アクリレート

【0025】

(i) (ポリ) (n = 1 ~ 30) オキシアルキレン (炭素数 2 ~ 4) 鎖を有するビニルモノマー

・ポリオキシアルキレングリコール [数平均分子量 (以下  $M_n$  と略記；測定法は GPC による) 100 ~ 1,000] ジ (メタ) アクリレート、例えば、ポリエチレングリコール ( $M_n$  300) ジ (メタ) アクリレートおよびポリプロピレングリコール ( $M_n$  500) ジ (メタ) アクリレート

・ポリオキシアルキレンモノオール、例えばポリオキシアルキレンアルキル (炭素数 1 ~ 18) エーテル (メタ) アクリレート [メチルアルコールエチレンオキシド (エチレンオキシドは以下 EO と略記) 10 モル付加物 (メタ) アクリレート、ラウリルアルコール EO 30 モル付加物 (メタ) アクリレートなど]

【0026】

(j) 燐酸基含有ビニルモノマー

・(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキル (アルキル基の炭素数 2 ~ 4) 燐酸トリエステル、例えば、特許第 3052072 号公報に記載のリン酸ジエステルとグリシジル (メタ) アクリレートとの反応から生成する構造を有するリン酸エステル

・(メタ) アクリル酸アルキル (アルキル基の炭素数 2 ~ 4) ホスホン酸ジエステル、例えば、2 - アクリロイルオキシエチルステアрилホスホン酸ジエステル、2 - アクリロイルオキシエチルブチルホスホン酸ジエステルおよび 2 - アクリロイルオキシエチルメチルホスホン酸

【0027】

(k) 含窒素ビニルモノマー

(k1) アミド基含有ビニルモノマー

・炭素数 3 ~ 30 の (メタ) アクリルアミド化合物 (メタ) アクリルアミド；N - アルキル (炭素数 1 ~ 6) (メタ) アクリルアミド、例えば、N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - ブチル (メタ) アクリルアミド、ジアセト



ンアクリルアミド、N, N' - メチレン - ビス (メタ) アクリルアミド ; および N, N - ジアルキル (炭素数 1 ~ 6) またはジアラルキル (炭素数 7 ~ 15) (メタ) アクリルアミド、例えば、N, N - ジメチルアクリルアミドおよび N, N - ジベンジルアクリルアミドなど

・上記 (メタ) アクリルアミド化合物を除く、炭素数 4 ~ 20 のアミド基含有ビニル化合物、例えば、メタクリルホルムアミド、N - メチル - N - ビニルアセトアミド、桂皮酸アミド、環状アミド (N - ビニルピロリドン、N - アリルピロリドン等)、4 級アンモニウム基含有ビニル化合物 [ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミドおよびジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド等の 3 級アミノ基含有ビニル化合物の 4 級化物 (メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド及びジメチルカーボネート等の 4 級化剤を用いて 4 級化したもの) ]

10

#### 【0028】

(k2) (メタ) アクリレート化合物

・炭素数 6 ~ 20 のジアルキル (炭素数 1 ~ 4) アミノアルキル (炭素数 1 ~ 4) (メタ) アクリレート、例えば、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) アクリレートおよび t - ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート

・複素環含有 (メタ) アクリレート、例えば、モルホリノエチル (メタ) アクリレート

・4 級アンモニウム基含有 (メタ) アクリレート、例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレートおよびジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートなどの 3 級アミノ基含有 (メタ) アクリレートの 4 級化物 (メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライドおよびジメチルカーボネートなどの 4 級化剤を用いて 4 級化したもの)、メチル - アセトアミノアクリレート

20

#### 【0029】

(k3) 複素環含有ビニル化合物

炭素数 7 ~ 14 のビニル基含有ピリジン化合物 (4 - ビニルピリジンおよび 2 - ビニルピリジンなど)、炭素数 5 ~ 12 のビニル基含有イミダゾール化合物 (N - ビニルイミダゾールなど)、炭素数 6 ~ 13 のビニル基含有ピロール化合物 (N - ビニルピロールおよび N - メチル - ビニルピロールなど)

#### 【0030】

(k4) ニトリル基含有ビニル化合物

炭素数 3 ~ 15 のニトリル基含有ビニル化合物、例えば、(メタ) アクリロニトリル、シアノスチレン及びシアノアルキル (炭素数 1 ~ 4) アクリレートなど (k5) その他ビニル化合物

30

炭素数 8 ~ 16 のニトロ基含有ビニル化合物、例えば、ニトロスチレン

#### 【0031】

(m) ビニルエステル、プロベニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン、サルファイド基含有モノマー、不飽和ジカルボン酸ジエステル

(m1) ビニルエステル、プロベニルエステル

・炭素数 4 ~ 15 の脂肪族ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルアジペート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエートおよびイソプロベニルアセテート

40

・炭素数 9 ~ 20 の芳香族ビニルエステル、例えば、ジアリルフタレート、メチル - 4 - ビニルベンゾエートおよびアセトキシスチレン

#### 【0032】

(m2) ビニルエーテル

・炭素数 3 ~ 15 の脂肪族ビニルエーテル、例えば、ビニルアルキル (アルキル基の炭素数 1 ~ 10) エーテル [ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル - 2 - エチルヘキシルエーテルなど]、ビニルアルコキシ (アルコキシ基の炭素数 1 ~ 6) アルキル (炭素数 1 ~ 4) エーテル [ビニル - 2 - メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル - 2 - ブトキシエチルエー

50

テル、3, 4 - ジヒドロ - 1, 2 - ピラン、2 - ブトキシ - 2' - ビニロキシジエチルエーテル、ビニル - 2 - エチルメルカプトエチルエーテルなど] およびポリ(2 ~ 4)(メタ)アリロキシアルカン(アルカン基の炭素数2 ~ 6)[ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタンなど]

・炭素数8 ~ 20の芳香族ビニルエーテル、例えば、ビニルフェニルエーテルおよびフェノキシスチレン

【0033】

(m3) ビニルケトン

・炭素数4 ~ 25の脂肪族ビニルケトン、例えば、ビニルメチルケトンおよびビニルエチルケトン 10

・炭素数9 ~ 21の芳香族ビニルケトン、例えば、ビニルフェニルケトン

【0034】

(m4) サルファイド基含有モノマー

炭素数4 ~ 20のサルファイド基含有モノマー、例えば、ジビニルサルファイド、p - ビニルジフェニルサルファイドおよびビニルエチルサルファイド

【0035】

(m5) 不飽和ジカルボン酸ジエステル

炭素数4 ~ 34の不飽和ジカルボン酸ジエステル、例えば、ジアルキル(アルキル基の炭素数1 ~ 22)またはジシクロアルキル(シクロアルキル基の炭素数4 ~ 22)フマレート、ジアルキル(アルキル基の炭素数1 ~ 22)またはジシクロアルキル(シクロアルキル基の炭素数4 ~ 22)マレエート 20

【0036】

(n) ハロゲン含有ビニルモノマー

炭素数2 ~ 18のハロゲン含有ビニルモノマー、例えば、塩化ビニル、塩化アリル、塩化ビニリデン、クロロブレン、8 - ブロモ - 1 - オクテン及び8 - ブロモ - 2, 6 - ジメチル - 2 - オクテン

【0037】

反応性官能基を有する前記ビニルモノマーとの共重合に用いられる上記の他のビニルモノマーのうち、塗膜強度の観点から好ましいのは(g)、(h)、(j)および(n)、さらに好ましいのは芳香族ビニル炭化水素、アルキル(炭素数1 ~ 4)(メタ)アクリレートおよび(n)、特に好ましいのはスチレン、メチル(メタ)アクリレートおよびブチル(メタ)アクリレートである。 30

【0038】

上記ビニルモノマーの重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合および乳化重合などの通常の重合方法が挙げられ、これらのうち分子量の調節の観点から好ましいのは、溶液重合および懸濁重合、さらに好ましいのは溶液重合、特に好ましいのは有機溶剤中で溶液重合後、脱溶剤をおこなう溶液重合である。

【0039】

本発明における熱硬化性樹脂(I)のうち、ポリエステル樹脂としては、ポリ(2価 ~ 4価またはそれ以上)カルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体とポリオール(2価 ~ 4価またはそれ以上)とから形成されるポリエステルおよびラク톤の重合エステルが挙げられる。 40

上記ポリカルボン酸としては、芳香族ポリカルボン酸[炭素数8 ~ 35、例えばオルト - 、イソ - およびテレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸]; 脂肪族ポリカルボン酸[炭素数3 ~ 24、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ドデセニルコハク酸、n - オクチルコハク酸、ドデカン二酸]; 脂環式ポリカルボン酸[炭素数9 ~ 50、例えば1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸]など、およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0040】

該エステル形成性誘導体としては、上記ポリカルボン酸の酸無水物、酸ハライド、低級アルコール（炭素数 1 ~ 4）エステル化物などが挙げられる。

上記ポリオールとしては、多価フェノール（炭素数 6 ~ 70、例えばビスフェノール A、カテコール、フェノールノボラック）のアルキレン（炭素数 2 ~ 4）オキシド（2 ~ 40 モル）付加物、脂肪族ポリオール（2 価 ~ 6 価またはそれ以上）〔炭素数 4 ~ 12、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 -、1, 3 - および 2, 3 - 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、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールおよびこれらのアルキレン（炭素数 2 ~ 4）オキシド（2 ~ 40 モル）付加物〕、脂環式ポリオール（2 価 ~ 4 価またはそれ以上）〔炭素数 8 ~ 20、例えば 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノール A、およびこれらのアルキレン（炭素数 1 ~ 4）オキシド（2 ~ 40 モル）付加物〕、およびこれらの混合物などが挙げられる。

10

上記ラクトンとしては、炭素数 4 ~ 18 の  $\gamma$ -ラクトン、例えば  $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン；炭素数 5 ~ 6 の  $\delta$ -ラクトン、例えば  $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン；炭素数 9 ~ 17 の大環状ラクトンなどが挙げられる。

#### 【0041】

上記ポリエステル樹脂のうち、塗膜強度の観点から好ましいのは、芳香族ポリカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体と、多価フェノールのアルキレンオキシド付加物、脂肪族ポリオールおよび/または脂環式ポリオールとから形成されるポリエステル、さらに好ましいのはイソフタル酸、テレフタル酸および/またはそのエステル形成性誘導体と、ビスフェノール A のアルキレン（炭素数 1 ~ 4）オキシド（2 ~ 40 モル）付加物、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、水添ビスフェノール A および/またはこれらのポリオールのアルキレン（炭素数 2 ~ 4）オキシド（2 ~ 40 モル）付加物とから形成されるポリエステルである。

20

#### 【0042】

ポリエステル樹脂中に反応性官能基（カルボキシル基、水酸基等）を導入する方法としては、カルボキシル基含有成分と水酸基含有成分の反応における当量比（COOH / OH）を調整する方法が挙げられる。

カルボキシル基を導入する場合の該当量比は、塗膜の耐候性および樹脂の顔料分散性の観点から、好ましくは 1 ~ 10、さらに好ましくは 1.1 ~ 3、また、水酸基を導入する場合の該当量比は、塗膜の耐候性および樹脂の顔料分散性の観点から、好ましくは 0.2 ~ 1、さらに好ましくは 0.7 ~ 0.9 である。

30

上記ポリエステル樹脂の製造方法としては、ポリカルボン酸とポリオールとの脱水重縮合反応、ポリカルボン酸のエステル形成性誘導体とポリオールとのエステル交換反応などの通常のポリエステル重合方法が挙げられる。

#### 【0043】

本発明における熱硬化性樹脂（I）のうち、エポキシ樹脂としては、芳香族系、複素環系、脂環式系および脂肪族系エポキシドなどから形成されるものが挙げられる。

芳香族系エポキシドとしては、芳香族ポリ（2 価 ~ 4 価またはそれ以上）カルボン酸のグリシジルエステル、多価（2 価 ~ 4 価またはそれ以上）フェノールもしくはそのアルキレン（炭素数 2 ~ 4）オキシド（2 ~ 40 モル）付加物のグリシジエーテルおよびグリシジル芳香族アミンなどが挙げられる。

40

芳香族ポリカルボン酸のグリシジルエステルとしては、炭素数 14 ~ 20、例えばフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸ジグリシジルエステルが挙げられる。

#### 【0044】

多価フェノールもしくはそのアルキレン（炭素数 2 ~ 4）オキシド（2 ~ 40 モル）付加物のグリシジエーテルとしては、炭素数 12 ~ 80、例えばビスフェノール F ジグリシジエーテル、ビスフェノール A ジグリシジエーテル、ビスフェノール B ジグリシジエーテル、ビスフェノール A D ジグリシジエーテル、ビスフェノール S ジグリシジエ

50

ーテル、ハロゲン化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、テトラクロロビスフェノール A ジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1, 5 - ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノール A 2 モルとエピクロロヒドリン 3 モルの反応から得られるジグリシジルエーテル、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノール [ 重量平均分子量 ( 以下 Mw と略記 ) 500 ~ 10, 000 ] のポリグリシジルエーテル ( エポキシ当量 200 ~ 1, 000 )、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノール ( Mw 500 ~ 10, 000 ) のポリグリシジルエーテル ( エポキシ当量 200 ~ 1, 000 ) およびビスフェノール A のアルキレンオキシド [ EO またはプロピレンオキシド ( 以下、PO と略記 ) ] 付加物のジグリシジルエーテルが挙げられる。

10

グリシジル芳香族アミンとしては、炭素数 12 ~ 30、例えば N, N - ジグリシジルアニリンおよび N, N, N', N' - テトラグリシジルジフェニルメタンジアミンが挙げられる。さらに、本発明において前記芳香族系としては、炭素数 9 ~ 15 の芳香族ジイソシアネート ( トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートなど ) とグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記 2 つの反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ウレタン ( プレ ) ポリマーも含まれる。

20

#### 【 0045 】

複素環系エポキシドとしては、炭素数 12 ~ 30、例えばトリスグリシジルメラミンが挙げられる。

脂環式系エポキシドとしては、炭素数 8 ~ 20、例えばビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス ( 2, 3 - エポキシシクロペンチル ) エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシ - 6' - メチルシクロヘキサカルボキシレート、ビス ( 3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル ) アジペート、およびビス ( 3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル ) ブチルアミンが挙げられる。また、脂環式系としては、前記芳香族系ポリグリシジルエーテル化合物の核水添化物も含まれる。

30

#### 【 0046 】

脂肪族系エポキシドとしては、脂肪族ポリオール ( 2 価 ~ 4 価またはそれ以上 ) のポリ ( 2 ~ 20 ) グリシジルエーテル、脂肪酸ポリカルボン酸 ( 2 価 ~ 4 価またはそれ以上 ) のポリ ( 2 ~ 20 ) グリシジエステルの、およびグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。

脂肪族ポリオールのポリ ( 2 ~ 20 ) グリシジルエーテルとしては、アルキレン ( 炭素数 2 ~ 4 ) グリコールポリグリシジルエーテル、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル；ポリアルキレン ( 炭素数 2 ~ 4 ) グリコールポリグリシジルエーテル、例えばポリエチレングリコール ( Mw 500 ~ 2000 ) ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール ( Mw 500 ~ 2000 ) ジグリシジルエーテル；3 価 ~ 4 価またはそれ以上の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、例えばトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、およびソルビトールポリ ( 2 ~ 20 ) グリシジルエーテルなどが挙げられる。

40

脂肪族ポリカルボン酸のポリ ( 2 ~ 20 ) グリシジエステルとしては、ジグリシジルアジペートなどが挙げられる。また、本発明において脂肪族系エポキシ樹脂としては、グリシジル ( メタ ) アクリレートの ( 共 ) 重合体 ( Mw 5, 000 ~ 20, 000 ) も含まれる。

グリシジル脂肪族アミンとしては、N, N, N', N' - テトラグリシジルヘキサメチレ

50

ンジアミンが挙げられる。

【0047】

上記のエポキシドのうち、塗膜強度の観点から好ましいのは芳香族系および脂肪族系エポキシドであり、さらに好ましいのは多価フェノールもしくはそのアルキレンオキシド付加物のグリシジルエーテルおよび脂肪族ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル、とくに好ましいのはビスフェノール A ジグリシジルエーテルおよびジグリシジルアジペートである。

【0048】

本発明におけるエポキシ樹脂の製造方法としては、上記のエポキシドを触媒〔水酸化アルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）などのアルカリ性無機化合物、4級アンモニウム塩（テトラメチルアンモニウムブロマイドなど）、3級アミン（トリエチルアミン、ベンジルジエチルアミンなど）など〕を使用して開環重合する方法が挙げられる。

10

【0049】

本発明における熱硬化性樹脂（I）のうち、ポリウレタン樹脂としては、分子中にウレタンまたはウレタンおよびウレア結合を有する樹脂が挙げられるが、好ましいのは主鎖にウレタンまたはウレタンおよびウレア結合を有する樹脂である。該樹脂は、分子末端および/または側鎖にイソシアネート基との反応性を有する官能基（水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基など）を持つ活性水素含有多官能高分子化合物（イ）とイソシアネート化合物（ロ）とを反応させて得られるものであるが、必要によりイソシアネート基と反応性を有する低分子化合物（ハ）を用いて反応させてもよい。

20

【0050】

（イ）としては、高分子ポリオール（アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなど）が挙げられる。

高分子ポリオールのうち、アクリルポリオールとしては、水酸基を有するビニルモノマー〔前記（e）、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート〕と他のビニルモノマー〔例えば、メチル（メタ）アクリレート、スチレン、ブチル（メタ）アクリレート〕を共重合したものが挙げられる。

アクリルポリオールの製造方法としては、例えば、水酸基を有するアゾ系ラジカル重合開始剤と水酸基を有する連鎖移動剤共存下にラジカル重合を行う方法、水酸基含有モノマーを（共）重合させる方法などが挙げられる。

30

ポリブタジエンポリオール（水添物も含む）としては、末端に水酸基を含有するブタジエンと他のビニルモノマー（例えば、スチレン、アクリロニトリル）の共重合体等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。縮合系ポリエステルポリオールとしては、ジカルボン酸（例えば、アジピン酸）とジオール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサングジオール、ネオペンチルグリコール）との脱水縮合反応で得られるものが挙げられる。

ラクトン系ポリエステルポリオールとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトンの開環重合で得られるポリエステルが挙げられる。

40

ポリカーボネートジオールとしては、ジオール（例えば、1,6-ヘキサングジオール）とエチレンカーボネートの付加重合で得られるポリエステルが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、開始剤〔例えば、水、低分子ポリオール（ジオール、トリオールなど）〕にアルキレンオキシド（例えば、EO、PO、THF）を付加重合させて得られるものが挙げられる。

【0051】

活性水素含有多官能高分子化合物（イ）の官能基数は通常2～4またはそれ以上、好ましくは2～3であり、当量（官能基当たりの分子量）は通常少なくとも250、好ましくは250～4,000、さらに好ましくは350～2,500、とくに好ましくは400～2,000である。

50

## 【0052】

イソシアネート化合物(ロ)としては、1 炭素数(NCO基中の炭素を除く)2~12の脂肪族イソシアネート[プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート等の単官能イソシアネート；エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート等の2官能イソシアネート等]；2 炭素数(NCO基中の炭素を除く)4~15の脂環式イソシアネート[シクロヘキシルイソシアネート等の単官能イソシアネート；イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等の2官能イソシアネート等]；3 炭素数(NCO基中の炭素を除く)7~12の芳香脂肪族イソシアネート[ベンジルイソシアネート等の単官能イソシアネート；キシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネート等]；4 芳香族イソシアネート[フェニルイソシアネート等の単官能イソシアネート；1,3-および/または1,4-フェレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフタレンジイソシアネート等の2官能イソシアネート、粗製TDI、粗製MDIなどの2官能またはそれ以上のイソシアネート]；5 上記イソシアネートの変性物〔変性MDI(ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDI)、ウレタン変性TDI、ビュレット変性HDI、イソシアヌレート変性HDI、イソシアヌレート変性IPDIなど〕および1~5の2種以上の混合物が挙げられる。これらのうちで好ましいものは樹脂主鎖中にウレタンおよび/またはウレア結合を導入することのできる2官能またはそれ以上のイソシアネートであり、塗膜の可撓性の観点から、さらに好ましいのは脂肪族および脂環式イソシアネート、とくに好ましいのはイソホロンジイソシアネートである。

10

20

## 【0053】

必要により用いられる低分子化合物(ハ)としては、水酸基当量が250未満のアルコールおよびアミンが挙げられる。

アルコールとしては1価のアルコール(炭素数1~30)、2~8価の多価アルコール(炭素数2~30)、該多価アルコールのアルキレンオキシド(炭素数2~20、例えばEO、PO、1,2-、1,3-、2,3-もしくは1,4-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン)付加物、1価フェノール化合物および2~6価の多価フェノール化合物のアルキレンオキシド付加物、燐系ポリオールおよびこれらの混合物が挙げられる。

30

## 【0054】

上記1価アルコールとしては、脂肪族アルコール(炭素数1~30の飽和もしくは不飽和アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-およびi-プロパノール、n-、i-、sec-およびt-ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル)、脂環式アルコール(炭素数1~30の飽和もしくは不飽和アルコール、例えばシクロヘキシルアルコール)、芳香脂肪族アルコール(炭素数7~30のアルコール、例えばベンジルアルコール)などが挙げられる。

40

## 【0055】

多価アルコールのうち2価アルコールとしては炭素数2~30の脂肪族、脂環式または芳香脂肪族の飽和または不飽和アルコール[エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-、1,3-および2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4,4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン

50

、フタリルアルコールなど]、3～8価の多価アルコールとしては炭素数3～30の脂肪族または芳香族の飽和または不飽和アルコール[グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 $\alpha$ -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、フラクトース、ショ糖など]等が挙げられる。

#### 【0056】

1価フェノール化合物としては炭素数6～12、例えばフェノール、*o*-、*m*-および*p*-クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトールが挙げられる。

多価フェノールとしては、炭素数6～15、例えばピロガロール、カテコール、ヒドロキノンなどの単環多価フェノール；ビスフェノール化合物（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）、また、燐系ポリオールとしては燐酸、亜燐酸、ホスホン酸、ジブチルピロリン酸などの前記のアルキレンオキシド付加物が挙げられる。

#### 【0057】

上記アルコールのうち好ましいのは樹脂主鎖中にウレタン結合を導入することのできる多価アルコールであり、さらに好ましいのは脂肪族および/または脂環式多価アルコール、とくに好ましいのは1,6-ヘキサンジオールおよび/またはネオペンチルグリコールである。

#### 【0058】

アミンとしては脂肪族アミン（炭素数1～22の飽和または不飽和1級もしくは2級アミン）、脂環式アミン（炭素数5～22の飽和または不飽和1級もしくは2級アミン）、芳香（脂肪）族アミン（炭素数6～30の1級もしくは2級アミン）、およびこれらの混合物が挙げられる。

脂肪族アミンとしては、モノアミン[メチルアミン、エチルアミン、*n*-および*i*-プロピルアミン、*n*-、*i*-、*sec*-および*t*-ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ドデシルアミン、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど）、ジアミン（エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミンなど）、3価～5価またはそれ以上のポリアミン（ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなど）が挙げられる。

脂環式アミンとしては、モノアミン（シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなど）、ジアミン、3価～5価またはそれ以上のポリアミンが挙げられる。

芳香（脂肪）族アミンとしては、モノアミン（アニリン、*o*-、*m*-および*p*-トルイジン、ジフェニルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、ベンジルアミンなど）、ジアミン（1,3-および/または1,4-フェニレンジアミン、2,4-および/または2,6-トリレンジアミン、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタレンジアミンなど）、3価～5価またはそれ以上のポリアミンが挙げられる。

#### 【0059】

上記のアミンのうち好ましいのは、樹脂主鎖中にウレタ結合を導入することのできる2価またはそれ以上のポリアミンであり、さらに好ましいのは脂肪族ジアミン、とくに好ましいのはエチレンジアミンおよび1,6-ヘキサメチレンジアミンである。

#### 【0060】

上記活性水素含有多官能高分子化合物（イ）のポリウレタン樹脂中の割合は好ましくは60～95重量%、さらに好ましくは70～90重量%である。

イソシアネート基と、イソシアネート基と反応する水酸基、アミノ基等の活性水素含有官能基との当量比は、塗膜外観の安定性および塗膜の耐水性の観点から、好ましくは1：0.8～1：2、さらに好ましくは1：0.9～1：1.8である。

官能基の割合（水酸基/アミノ基）は当量比で、塗膜の耐候性および樹脂の顔料分散性の観点から、好ましくは0.2～1.0、さらに好ましくは0.7～3である。ポリウレタン

樹脂の末端は水酸基またはイソシアネート基のいずれであってもよいが、好ましいのは水酸基である。

#### 【0061】

上記ポリウレタン樹脂の製造方法としては一般的なポリウレタン樹脂を製造する方法であれば特に限定はされない。一般的なポリウレタン樹脂の製造方法としては、プレポリマーもしくはセミプレポリマー（遊離ポリイソシアネートとプレポリマーとの混合物）を経由するプレポリマー法もしくはセミプレポリマー法と、ワンショット（一段）法が挙げられる。

ウレタンおよびウレア結合を導入するには、水酸基を有する高分子ポリオールの水酸基と当量を超える多官能イソシアネートを非反応性溶媒中で反応せしめ、NCO末端プレポリマー溶液を得、さらにジアルカノールアミン等の水酸基を有するアミンを溶媒中で反応させて水酸基末端ウレタンウレア樹脂を得、その後減圧下に溶媒を留去する方法、上記ウレタン結合とイソシアネート基を有する樹脂溶液にケチミン化された2官能アミンとジアルカノールアミン等の水酸基を有するモノアミンを混合し、水に分散させつつ加温して反応させて末端に水酸基を有するウレタンおよびウレア結合を有する樹脂を得、しかる後加熱減圧下に脱水脱溶剤する方法などが挙げられる。

上記製造方法のうち、好ましいのは、粒子形状が球状となり塗膜の平滑性に優れる、上記イソシアネート基を有する樹脂溶液にケチミン化された2官能アミンとジアルカノールアミン等の水酸基を有するモノアミンを混合し、水に分散させつつ加温して反応させた後、加熱減圧下に脱水脱溶剤する方法である。（イ）と（ロ）、および必要により加える（ハ）との反応温度は、官能基やイソシアネートの種類によって異なるが通常10～160、好ましくは20～130、特に好ましくは50～120である。反応時間は通常1～20時間、好ましくは3～10時間である。

#### 【0062】

本発明における熱硬化性樹脂（I）のうち、フッ素樹脂としては、フッ素含有モノマー〔1～20個のフッ素原子を有する炭素数2～10のフッ素化オレフィン〔テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロヘキシルエチレンなど〕、フッ素化アルキル（炭素数1～10）（メタ）アクリレート〔パーフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレートなど〕など〕から選ばれた1種以上のモノマーと前記反応性官能基を有するビニルモノマーとの（共）重合体が挙げられる。

#### 【0063】

本発明における熱硬化性樹脂（I）のMnは、粉体塗料の保存安定性と塗料の硬化塗膜の良好な平滑性の観点から、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂およびフッ素樹脂の場合好ましくは1,000～20,000、さらに好ましくは1,500～15,000、特に好ましくは2,500～8,500であり、エポキシ樹脂およびポリウレタン樹脂の場合好ましくは1,000～10,000、さらに好ましくは1,500～8,500、特に好ましくは2,000～5,000である。

#### 【0064】

熱硬化性樹脂（I）のガラス転移点（以下Tgと略記）は、粉体塗料の保存安定性と塗料の硬化塗膜の良好な平滑性の観点から、好ましくは20～120、さらに好ましくは30～100、特に好ましくは35～80、最も好ましくは40～60である。

#### 【0065】

本発明における熱硬化性樹脂（I）は、（I）中の反応性官能基と反応する官能基を有する硬化剤（C）を併用するのが好ましい。

硬化剤（C）としては、カルボキシル基を1分子中に2個以上有するもの（C1）、エポキシ基を1分子中に2個以上有するもの（C2）、アミノ基を1分子中に2個以上有するもの（C3）、水酸基を1分子中に2個以上有するもの（C4）、イソシアネート基を1分子中に2個以上有するもの（C5）、加水分解性シリル基を1分子中に2個以上有するもの（C6）、ブロック化アミノ基を1分子中に2個以上有するもの（C7）、ブロック



化イソシアネート基を1分子中に2個以上有するもの(C8)およびこれらの混合物などが挙げられる。具体例としては次のものが挙げられる。

【0066】

(C1)：前記ポリエステル樹脂において述べたポリカルボン酸など

(C2)：前記エポキシ樹脂など

(C3)：前記ポリウレタン樹脂において述べた2価のアミンおよび2価を超える多価アミン

(C7)：(C3)のブロック化物

[ブロック化剤としてはケトン(炭素数3~8、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、酸無水物(炭素数4~10、例えば無水フタル酸)などが挙げられる。]

(C4)：多価アルコール[前記(ハ)で述べたもの]、水酸基を両末端に持つポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール[前記(イ)で述べたもの]など

(C5)：2官能以上のポリイソシアネート[前記(ロ)で述べたもの]、および上記(C3)および/または(C4)と過剰当量の2官能以上のポリイソシアネート[前記(ロ)で述べたもの]との反応物

(C8)：(C5)のブロック化物

[ブロック化剤としては、前記のもの、および2級アミン(炭素数4~20、例えばジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン)、塩基性窒素含有化合物(炭素数4~20、例えば、N,N-ジエチルヒドロキシアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキシド、2-メルカプトピリジン)、活性メチレン基含有化合物(炭素数5~15、例えばマロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン)等が挙げられる。

なお、ブロック化物にはイソシアネート基が上記ブロック化剤でブロックされたものの他に、ジイソシアネートが多量化したオリゴマー(ウレトジオン型ブロック化イソシアネート基含有化合物)、例えばHDIまたはTDIのオリゴマー(重合度2~15)およびこれらのオリゴマーの末端イソシアネート基と前記のブロック化剤などを反応させた構造を有する化合物なども含まれる。]

(C6)：炭素数1~8のアルコキシ基を有するジ-、トリ-およびテトラアルコキシシラン並びにそれらの縮合物

【0067】

上記硬化剤(C)のうち反応性の観点から好ましいのは(C1)、(C5)、(C6)および(C8)、さらに好ましいのはドデカン二酸、トリメトキシシランおよびγ-カプロラクタムブロック化イソホロンジイソシアネートである。

【0068】

熱硬化性樹脂(I)の反応性官能基/硬化剤(C)の反応性官能基の組み合わせのうち、得られる塗膜強度の観点から好ましいのは、エポキシ基/カルボキシル基、水酸基/ブロック化イソシアネート基、およびこれらの逆の組み合わせ、さらに好ましいのはグリシジル基/カルボキシル基、水酸基/ウレトジオン型ブロック化イソシアネート基、およびこれらの逆の組み合わせである。

【0069】

熱硬化性樹脂(I)の反応性官能基と硬化剤(C)の反応性官能基の当量比は塗膜の経時安定性の観点から、好ましくは(1/0.7)~(1/1.4)、さらに好ましくは(1/0.8)~(1/1.2)、特に好ましくは(1/0.9)~(1/1.1)である。硬化剤(C)は得られる塗膜強度の観点から、好ましいのは樹脂粒子(A)、樹脂粒子(B)のうち少なくとも一方に含有されている場合、さらに好ましいのは両方の粒子に含有されている場合である。

【0070】

熱硬化性樹脂(I)と硬化剤(C)の反応においては硬化触媒を用いてもよく、該硬化触

媒としては、(I)と(C)の各反応性官能基の組み合わせが、例えば、水酸基ノ(プロック化)イソシアネート基およびその逆の場合は、ウレタン化反応に通常用いられる触媒〔金属触媒〔スズ系(ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエートなど)、鉛系(オレイン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛など)など〕、アミン系触媒〔トリエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミンなど〕など〕、カルボキシル基ノエポキシ基およびその逆の場合は、酸(三フッ化ホウ素など)、塩基(アミン、アルカリ土類金属水酸化物など)、塩(第4級オニウム塩など)、有機金属触媒(塩化第一スズ、テトラブチルジルコネートなど)など、水酸基ノアミノ基およびその逆の場合は、有機酸(パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸など)、無機酸(リン酸など)、などが挙げられる。

10

硬化触媒を使用する場合、その使用量は、硬化塗膜の平滑性の観点から好ましくは、塗料の全重量に基づいて1重量%以下、さらに好ましくは0.005~0.8重量%、特に好ましくは0.01~0.5重量%である。

硬化触媒を使用する場合、硬化触媒は樹脂粒子(A)、(B)のいずれかに含有されていればよいが、(A)、(B)の両方に含有されているのが好ましい。

#### 【0071】

本発明における熱可塑性樹脂(II)としては、ビニル樹脂〔ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ジエン(共)重合体など〕、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。

これらのうち塗膜の外観および耐候性の観点から好ましいのは、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂およびポリウレタン樹脂からなる群から選ばれる1種以上の樹脂、さらに好ましいのは、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂およびフッ素樹脂、特に好ましいのはビニル樹脂およびポリアミド樹脂である。

20

#### 【0072】

ビニル樹脂としては、前記(I)に記載のタイプのもので、メルトフローレート(以下MFRと略記、測定はJIS K7210:1999 B法による)が0.5~150のものが挙げられる。MFRは硬化塗膜の平滑性の観点から好ましくは1~100、さらに好ましくは2~80である。

#### 【0073】

ポリアミド樹脂としては、炭素数6~12またはそれ以上のポリアミド形成成分(ジアミンおよびジカルボン酸のうち炭素数が6~12のものの組み合わせ、アミノカルボン酸およびラクタムなど)から形成されるポリアミド、例えば、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12およびナイロン46などが挙げられる。

30

ポリアミド樹脂のMFRは、硬化塗膜の平滑性の観点から好ましくは0.5~150、さらに好ましくは1~100、特に好ましくは2~80である。

#### 【0074】

ポリエステル樹脂としては、前記(I)に記載のタイプのもので、固有粘度が0.1~4のものが挙げられる。固有粘度は硬化塗膜の平滑性の観点から好ましくは0.2~3.5、さらに好ましくは0.3~3.0である。

40

上記及び以下において固有粘度は、試料のオルトクロロフェノール0.5%溶液を用いて、25℃でウペローデ1A粘度計で測定される。

#### 【0075】

フッ素樹脂としては、前記(I)に記載のタイプのもので、MFRが0.5~150のものが挙げられる。MFRは硬化塗膜の平滑性の観点から好ましくは1~100、さらに好ましくは2~80である。

#### 【0076】

ポリウレタン樹脂としては、前記(I)に記載のタイプのもので、融点が120~270℃のものが挙げられる。融点は硬化塗膜の平滑性の観点から好ましくは130~260℃、さらに好ましくは140~250℃である。

50

ここにおいて融点は、DSC（示差走査熱量測定）により測定される値で、10 / 分の昇温速度条件におけるピークトップの温度である。

【0077】

第3および第6発明における樹脂粒子（B）は上記樹脂と表面改質剤（D）とからなる。表面改質剤（D）としては、親水性付与剤（D1）、撥水性付与剤（D2）、難燃剤（D3）、抗菌剤（D4）、紫外線吸収剤（D5）、導電剤（D6）および帯電防止剤（D7）からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

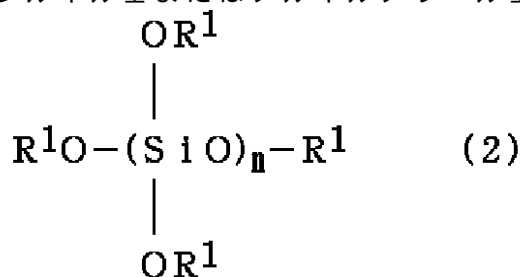
【0078】

親水性付与剤（D1）としては、シリケート化合物、即ち一般式（1）で表されるシリケート、および一般式（2）で表されるシリケート縮合物が挙げられる。

10



[式中、 $R^1$ は炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基またはアルキルアリール基を示す。]



20

[式中、 $R^1$ は一般式（1）の $R^1$ と同じであり、 $n$ は2～100の整数を示す。]

【0079】

一般式（1）および（2）において、 $R^1$ の炭素数は、通常1～12、粉体塗料の流動性および塗料の硬化塗膜の防汚性の観点から好ましくは1～8、さらに好ましくは1～4、とくに好ましくは1～2である。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -および $i$ -プロピル基、2-エチルヘキシル基およびドデシル基などが挙げられる。

アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、オクテニル基およびドデセニル基などが挙げられる。

30

アリール基としては、フェニル基、メトキシフェニル基およびナフチル基などが挙げられる。

【0080】

アラルキル基としては、ベンジル基およびフェニルエチル基などが挙げられる。

アルキルアリール基としては、トルイル基およびエチルフェニル基などが挙げられる。

これらのうち、塗料の硬化塗膜の防汚性の観点から好ましいのは、アルキル基、さらに好ましいのはメチル基、エチル基、 $n$ -および $i$ -プロピル基、2-エチルヘキシル基およびドデシル基、特に好ましいのはメチル基およびエチル基である。

【0081】

一般式（2）において、 $n$ は通常、2～100、塗料の硬化塗膜の防汚性の観点から好ましくは3～70、さらに好ましくは4～50、とくに好ましくは4～18、最も好ましくは4～10である。

40

【0082】

上記シリケート化合物のうち、シリケートとしては公知のもの、例えばテトラアルキル（メチル、エチル、 $n$ -および $i$ -プロピル、 $n$ -ブチルなど）シリケート、テトラアルケニル（ブテニル、ドデセニルなど）シリケート、テトラアリール（フェニルなど）シリケート、テトラアラルキル（ベンジルなど）シリケートおよびテトラアルキルアリール（トルイルなど）シリケートが挙げられる。

【0083】

また、シリケート縮合物としては公知のもの、例えばシリケートを部分加水分解して直鎖

50

状または分岐状に縮合させたものが挙げられる。

これらのうち、粉体塗料の流動性と塗料の硬化塗膜の防汚性の観点から、一般式(2)において $R^1$ がメチル基および/またはエチル基である縮合物が好ましい。

該縮合物の具体例としては、テトラメチルシリケート縮合物[商品名:メチルシリケート51、コルコート(株)製]およびテトラエチルシリケート縮合物[商品名:エチルシリケート40、商品名:エチルシリケート48、いずれもコルコート(株)製]などが挙げられる。

#### 【0084】

上記シリケート化合物は、それぞれ単独で使用してもよく、混合物として使用してもよいが、塗料の硬化塗膜の防汚性の観点から好ましいのは、シリケート縮合物が主成分の場合であり、さらに好ましいのはシリケート縮合物を単独使用する場合である。 10

#### 【0085】

親水性付与剤(D1)の使用量は、塗料の硬化塗膜の防汚性の観点から、樹脂粒子(B)を構成する樹脂[前述の熱硬化性樹脂(I)および/または熱可塑性樹脂(II)、以下同じ]の重量に基づいて、好ましくは0.2~20重量%、さらに好ましくは0.5~10重量%、特に好ましくは1~9重量%、最も好ましくは2~7.5重量%である。

#### 【0086】

また、必要に応じてシリケート化合物中のシリル基の加水分解を促進する酸無水物および/または熱潜在性触媒[塗料の保存温度では不活性で、一定温度(70)以上の加熱により酸性触媒または塩基性触媒が発生し、シリル基の加水分解を促進する触媒]を添加してもよい。 20

酸無水物としては、前記ポリエステル樹脂で述べたもの、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸および無水ピロメリット酸が挙げられる。

熱潜在性触媒としては、例えば、ルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステル、アミンイミド化合物、オニウム化合物およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

#### 【0087】

ルイス酸をルイス塩基で中和した化合物としては、下記に例示されるルイス酸とルイス塩基を任意に組み合わせたものが挙げられる。 30

ルイス酸にはプロトン酸および非プロトン酸が含まれる。

プロトン酸としては、ハロゲノカルボン酸(炭素数2~4、例えばモノ-、ジ-およびトリ-クロル酢酸、モノ-、ジ-およびトリ-ブロム酢酸、モノ-、ジ-およびトリ-ヨード酢酸)、スルホン酸(炭素数1~14、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタリン- -および -スルホン酸)、硫酸モノエステル(炭素数1~18、例えばメチル硫酸、エチル硫酸、ブチル硫酸、フェニル硫酸、ステアaryl硫酸)、リン酸モノ-およびジ-エステル(炭素数1~36、例えばリン酸モノ-およびジ-メチル、リン酸モノ-およびジ-エチル、リン酸モノ-およびジ-ブチル、リン酸モノ-およびジ-フェニル、リン酸モノ-およびジ-ステアaryl)、ホウ酸モノ-およびジ-エステル(炭素数1~36、例えばホウ酸モノ-およびジ-メチル、ホウ酸モノ-およびジ-エチル、ホウ酸モノ-およびジ-ブチル、ホウ酸モノ-およびジ-フェニル、ホウ酸モノ-およびジ-ステアaryl)などが挙げられる。 40

#### 【0088】

非プロトン酸としては、 $BF_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ などが挙げられる。

#### 【0089】

ルイス塩基としては、アンモニア;アミン[炭素数1~22の飽和もしくは不飽和脂肪族アミン(1級または2級アミン、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、メチルエチルアミン、n-およびi-プロピルアミン、プロペニルアミン、メチルプロペニルアミン、n-、sec-、i-およびt-ブチルアミン、ブテニルアミン、ヘキシ 50

ルアミン、オクチルアミン、2 - エチルヘキシルアミンおよびドデシルアミン)、炭素数 4 ~ 22 の飽和もしくは不飽和脂環式アミン(1 級または 2 級アミン、例えば、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘキセニルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンおよびメチルシクロヘキセニルアミン)、炭素数 6 ~ 30 の芳香(脂肪)族アミン(1 級または 2 級アミン、例えば、アニリン、o - 、m - および p - トルイジン、ジフェニルアミン、- ナフチルアミン、ベンジルアミン)、炭素数 2 ~ 22 のアルカノールアミン(1 級もしくは 2 級アミン、例えば、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミンおよびブタノールアミン)など];ホスフィン化合物[トリアルキル(アルキル基の炭素数 1 ~ 20)ホスフィン(トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、ジメチルブチルホスフィン、ジメチルデシルホスフィンなど)、トリアリール(アリール基の炭素数 6 ~ 20)ホスフィン[トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリス(p - クロロフェニル)ホスフィンなど]など];ホスファイト化合物[トリアルキル(アルキル基の炭素数 1 ~ 20)ホスファイト(トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイトおよびジメチルエチルホスファイト)、トリアリール(アリールの炭素数 6 ~ 20)ホスファイト[トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリス(p - クロロフェニル)ホスファイトなど]など]などが挙げられる。

10

#### 【0090】

カルボン酸エステルとしては、カルボン酸[炭素数 1 ~ 17 の脂肪族カルボン酸[モノカルボン酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸など)、ポリ(2 価 ~ 4 価またはそれ以上)カルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリカルバニル酸、ドデカン二酸など)など];炭素数 4 ~ 17 の脂環式カルボン酸[モノカルボン酸(シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸など)、ポリ(2 価 ~ 4 価またはそれ以上)カルボン酸(シクロプロパンジ - およびトリ - カルボン酸、シクロブタンジ - およびトリ - カルボン酸、シクロペンタンジ - およびトリ - カルボン酸、シクロヘキサンジ - およびトリ - カルボン酸、シクロヘプタンジ - およびトリ - カルボン酸など)];炭素数 7 ~ 20 の芳香(脂肪)族ポリカルボン酸[モノカルボン酸(安息香酸、トルイル酸、ナフトエ酸など)、ポリ(2 価 ~ 4 価またはそれ以上)カルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など)など]と前記(八)で述べたアルコールとのカルボン酸エステルなどが挙げられる。

20

30

#### 【0091】

スルホン酸エステルとしては、スルホン酸[炭素数 1 ~ 18 の脂肪族スルホン酸(メタンスルホン酸、エタンスルホン酸など)、炭素数 6 ~ 15 の芳香族スルホン酸(ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、ナフタリン - スルホン酸、ナフタリン - スルホン酸など)]と前記(八)で述べたアルコールとのスルホン酸エステルなどが挙げられる。

#### 【0092】

リン酸エステルとしては、リン酸と前記(八)で述べたアルコールとのリン酸エステルが挙げられる。これらのうち好ましいのは、脂肪族 1 級アルコール(炭素数 3 ~ 18、例えば n - プロパノール、n - ブタノール、n - ヘキサノール、2 - エチルヘキサノール)、脂肪族 2 級アルコール(炭素数 3 ~ 18、たとえばイソプロパノール、2 - ブタノール、2 - ヘキサノールなど)または脂環式 2 級アルコール(炭素数 5 ~ 12、例えばシクロヘキサノール)のリン酸エステルである。

40

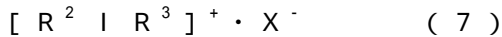
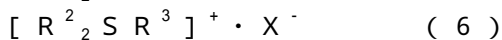
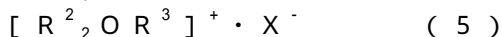
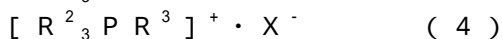
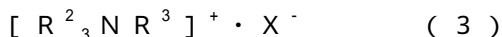
#### 【0093】

アミンイミド化合物としては、上記カルボン酸エステル、ジメチルヒドラジンおよびエボキシドから得られるものが挙げられる。これらのうち好ましいのは、1, 1, 1 - トリメチルアミンブチルイミド、1, 1 - ジメチル - 1 - (2 - ヒドロキシプロピル)アミンエチルイミドである。

50

## 【 0 0 9 4 】

オニウム化合物としては、下記の一般式(3)、(4)、(5)、(6)および(7)で示される、それぞれ4級アンモニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、オキソニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物およびヨードニウム塩化合物が挙げられる。



〔式中、 $R^2$ は炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはシクロアルキル基〔ただし、2個の $R^2$ は互いに結合してN、P、OまたはSをヘテロ原子とする複素環(ピロール環、ピリジン環、フラン環、ピラン環、チオフェン環など)を形成していてもよい。〕； $R^3$ はHまたは炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基； $X^-$ は $SbF_6^-$ 、 $SbF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ または $BF_4^-$ を表す。〕

10

## 【 0 0 9 5 】

オニウム化合物のうち、4級アンモニウム塩化合物としては、N,N-ジメチル-N-ベンジルアニリウム六フッ化アンチモン、N,N-ジエチル-N-ベンジルアニリウム四フッ化ホウ素、N,N-ジメチル-N-(4-クロロベンジル)アニリウム六フッ化アンチモン、N,N-ジメチル-N-ベンジルピリジニウム六フッ化アンチモン、N,N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)ピリジニウム六フッ化アンチモン、N,N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)ピリジニウム六フッ化アンチモン、N,N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)トリジニウム六フッ化アンチモン、N,N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)トリジニウム六フッ化アンチモンなど；

20

ホスホニウム塩化合物としては、エチルトリフェニルホスホニウム六フッ化アンチモン、テトラブチルホスホニウム六フッ化アンチモンなど；

オキソニウム塩化合物としては、トリエチルオキソニウム四フッ化ホウ素など；

## 【 0 0 9 6 】

スルホニウム塩化合物としては、芳香族スルホニウム塩〔トリフェニルスルホニウム四フッ化ホウ素、トリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン、トリフェニルスルホニウム六フッ化ヒ素、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム六フッ化ヒ素、ジフェニル(4-フェニルチオフェニル)スルホニウム六フッ化リン、ジフェニル(4-フェニルチオフェニル)スルホニウム六フッ化ヒ素、商品名：アデカCP-66、商品名：アデカCR-77〔アデカはいずれも旭電化工業(株)製〕、商品名：サンエイドSI-100、商品名：サンエイドSI-110、商品名：サンエイドSI-145、商品名：サンエイドSI-150、商品名：サンエイドSI-160、商品名：サンエイドSI-180〔サンエイドはいずれも三新化学工業(株)製〕など〕など；

30

## 【 0 0 9 7 】

ヨードニウム塩化合物としては、ジフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-4-クロロフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-4-ブロムフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-p-トリルヨードニウム六フッ化ヒ素、フェニル(4-メトキシフェニル)ヨードニウム六フッ化ヒ素など、が挙げられる。

40

## 【 0 0 9 8 】

上記酸無水物および熱潜在性触媒はそれぞれ1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、さらに酸無水物と熱潜在性触媒を組み合わせ用いることもできる。これらのうち好ましいのは、酸無水物とオニウム化合物の組み合わせ、とくに無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸またはヘキサヒドロ無水フタル酸と上記スルホニウム塩化合物のうち、アニオンが $SbF_6^-$ または $PF_6^-$ である芳香族スルホニウム塩との組み合わせである。

## 【 0 0 9 9 】

50

酸無水物および熱潜在性触媒の使用量は、その種類および上記シリケート化合物中の加水分解性シリル基の含有量、種類等によって適宜選択できるが、外観および物性に優れた塗膜を得る観点から、酸無水物のみを使用する場合、その使用量は、シリケート化合物の重量に基づいて、好ましくは0.01～10重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%、とくに好ましくは1～3重量%である。

また、熱潜在性触媒のみを使用する場合、その使用量は、シリケート化合物の重量に基づいて、好ましくは0.01～10重量%、さらに好ましくは0.02～4重量%、とくに好ましくは0.02～3重量%である。

酸無水物と熱潜在性触媒を併用する場合、その合計使用量は、シリケート化合物の重量に基づいて、好ましくは0.01～10重量%、さらに好ましくは0.02～5、とくに好ましくは0.03～3であり、酸無水物と熱潜在性触媒の重量比は、好ましくは10/90～50/50、さらに好ましくは20/80～40/60である。

#### 【00100】

撥水性付与剤(D2)としては、パーフルオロアクリレート、パラフィン、シリコン、アルキルエチレン尿素および高級脂肪酸アמיד等が挙げられ、その形態としては、カチオン性、アニオン性またはノニオン性のエマルジョンが挙げられる。具体例としてはアサヒガードLS-317[パーフルオロアクリレート、旭硝子(株)製]、ペトロックスP-200(パラフィン)、パラジッドRS(アルキルエチレン尿素)、ユニペランPW(高級脂肪酸アמיד)等が挙げられる。これらのうち、塗料の硬化塗膜の防汚性および撥水性の観点から好ましいのはパーフルオロアクリレートである。

撥水处理剤(D2)の使用量は、塗料の硬化塗膜の撥水性の観点から、樹脂粒子(B)を構成する樹脂の重量に基づいて、好ましくは0.2～20重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%、特に好ましくは1～9重量%、最も好ましくは2～7.5%である。

#### 【0101】

難燃剤(D3)としては、難燃性を付与すること以外特に限定されるものではないが、ハロゲン系難燃剤[臭素系難燃剤(テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルエーテル、トリブロモフェノール、テトラブロモジフェニルエーテルなど)、塩素系難燃剤(塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカンなど)など]、リン系難燃剤[非ハロゲンリン酸エステル(トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、アンモニウムポリホスフェートなど)、ハロゲン含有リン酸エステル(トリスクロロエチルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリスジブロモプロピルホスフェートなど)、無機リン化合物(赤リン、リン酸など)など]、金属(I～V族)酸化物(三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタンなど)、金属(I～V族)水酸化物(水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなど)、無機酸塩(メタホウ酸バリウム、ホウ酸亜鉛、リン酸亜鉛など)などが挙げられる。

上記の難燃剤は単独でも2種以上を併用してもいずれでもよい。これらのうち、難燃性の観点から好ましいのは、ハロゲン系難燃剤、さらに好ましいのは臭素系難燃剤である。

#### 【0102】

難燃剤の使用量は、難燃性の観点から、樹脂粒子(B)を構成する樹脂の重量に基づいて好ましくは、30重量%以下、さらに好ましくは5～25重量%、とくに好ましくは10～20重量%である。

#### 【0103】

抗菌剤(D4)としては、抗菌性を付与すること以外特に限定されるものではないが、「塗料添加剤の製法・処方・開発」[(株)シーエムシー1983年発行]の196～215頁に記載の抗菌剤、および活性炭、無機イオン交換体、多孔質体ゼオライトなどに抗菌性のある金属(カドミニウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉛、銀、水銀など)を担持させたものなどが挙げられる。

上記の抗菌剤は単独でも2種以上を併用してもいずれでもよい。これらのうち抗菌性および安全性の観点から、好ましいのは第四級アンモニウム塩型抗菌剤および銀を担持した抗菌剤である。

抗菌剤の使用量は、抗菌性の観点から、樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂の重量に基づいて、好ましくは１０重量％以下、さらに好ましくは０．５～５重量％、特に好ましくは０．２～３重量％である。

#### 【０１０４】

紫外線吸収剤（Ｄ５）としては、ベンゾフェノン系（２－ヒドロキシベンゾフェノン、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノンなど）、サリチレート系（フェニルサリチレート、２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエートなど）、ベンゾトリアゾール系〔（２’－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、（２’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、（２’－ヒドロキシ－５’－メタクリロイルオキシエチルフェニル）ベンゾトリアゾールおよびその（共）重合体など〕、アクリル系〔エチル－２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレート、メチル－２－カルボメトキシ－３－（パラメトキシベンジル）アクリレートなど〕、金属錯塩系〔ニッケル〔２，２’－チオビス－４－（ｔ－オクチル）フェノレート〕－ｎ－ブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルビス〔ｏ－エチル－３，５－（ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）〕ホスフェート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェート、〔１－フェニル，３－メチル，４－デカノニル，ピラゾレート（５）２〕ニッケルなど〕、ヒンダードアミン系〔ビス（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル－４－）セバケート、フェニル－－ナフチルアミンなど〕、ヒンダードフェノール系（２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾールなど）、硫黄系（ラウリルステアリルチオジプロピオネートなど）、リン系（トリデシルホスファイトなど）、ヒドラジン系（Ｎ－サリチロイル－Ｎ’－アルデヒドヒドラジンなど）およびアミド系（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルオキサイドなど）、およびこれらの混合物などが挙げられる。

上記の紫外線吸収剤は単独でも２種以上を併用してもいずれでもよい。これらのうち、耐候性の観点から好ましいのは、ヒンダードアミン系およびヒンダードフェノール系である。

紫外線吸収剤の使用量は、塗料の硬化塗膜の耐候性の観点から、樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂の重量に基づいて、好ましくは５重量％以下、さらに好ましくは０．１～２重量％である。

#### 【０１０５】

導電剤（Ｄ６）としては、金属〔ＩＢ族（Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕなど）、ＩＩＢ族（Ｚｎなど）、ＩＩＩＡ族（Ｂ、Ａｌなど）、ＩＶＡ族（Ｓｉ、Ｓｎなど）、ＩＶＢ族（Ｔｉなど）、ＶＢ族（Ｃｒなど）、ＶＩ族（Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄなど）など〕；該金属の酸化物〔酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化スズなど〕；該金属の炭化物〔炭化チタン、炭化珪素など〕、該金属の窒化物〔窒化チタン、窒化アルミニウム、窒化珪素など〕、該金属の塩〔チタン酸金属塩（チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウムなど）ホウ酸金属塩（ホウ酸マグネシウム、ホウ酸アルミニウムなど）、珪酸金属塩（珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムなど）、炭酸金属塩（炭酸カルシウムなど）など〕；カーボン〔カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブなど〕などが挙げられる。

上記の導電剤は単独でも２種以上を併用してもいずれでもよい。これらのうち、塗料の硬化塗膜の導電性の観点から、好ましいのは金属酸化物、金属塩およびカーボン、さらに好ましいのは酸化亜鉛、酸化チタン、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウムおよびカーボンブラックである。

導電剤（Ｄ６）の使用量は、塗料の硬化塗膜の導電性の観点から、樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂の重量に基づいて好ましくは２０重量％以下、好ましくは０．１～１５重量％、特に好ましくは１～１０重量％である。

#### 【０１０６】

帯電防止剤（Ｄ７）としては、イオン性帯電防止剤および非イオン性帯電防止剤が挙げら

10

20

30

40

50



れる。

イオン性帯電防止剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤が挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、カルボン酸（炭素数 8 ～ 22 の飽和または不飽和脂肪酸）またはその塩；硫酸エステル塩〔高級アルコール硫酸エステル塩（炭素数 8 ～ 18 の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩など）〕；高級アルキルエーテル硫酸エステル塩〔炭素数 8 ～ 18 の脂肪族アルコールの EO（1 ～ 10 モル）付加物の硫酸エステル塩など〕；スルホン酸塩〔炭素数 10 ～ 20、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジエステル型、ハイドロカーボン（アルカン、 - オレフィンなど）スルホン酸塩およびイゲボン T 型〕；リン酸エステル塩〔高級アルコール（炭素数 8 ～ 60）EO 付加物リン酸エステル塩およびアルキル（炭素数 4 ～ 60）フェノール EO 付加物リン酸エステル塩など〕などが挙げられる。上記の塩としてはアルカリ金属（ナトリウムおよびカリウムなど）塩、アルカリ土類金属（カルシウムおよびマグネシウムなど）塩、アンモニウム塩、アルキルアミン（炭素数 1 ～ 20）塩およびアルカノールアミン（炭素数 2 ～ 12、例えばモノ -、ジ - およびトリエタノールアミン）塩などが挙げられる。

10

#### 【0107】

カチオン界面活性剤としては、第 4 級アンモニウム塩型〔テトラアルキル（炭素数 4 ～ 100）アンモニウム塩、例えばラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイドおよびステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド；トリアルキル（炭素数 3 ～ 80）ベンジルアンモニウム塩、例えばラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）；アルキル（炭素数 2 ～ 60）ピリジニウム塩、例えばセチルピリジニウムクロライド；ポリオキシアルキレン（炭素数 2 ～ 4）トリアルキルアンモニウム塩、例えばポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド；サパミン型第 4 級アンモニウム塩、例えばステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェート〕、アミン塩型〔脂肪族高級アミン（炭素数 12 ～ 60、例えばラウリルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミンおよびロジンアミン）、無機酸（塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸等）塩又は有機酸（炭素数 2 ～ 22、例えば酢酸、プロピオン酸、ラウリル酸、オレイン酸、安息香酸、コハク酸、アジピン酸及びアゼライン酸）塩；脂肪族アミン（炭素数 1 ～ 30）の EO 付加物などの無機酸（前記のもの）塩または有機酸（前記のもの）塩；3 級アミン（トリエタノールアミンモノステアレートおよびステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミン等）の無機酸（前記のもの）塩または有機酸（前記のもの）塩など〕などが挙げられる。

20

30

#### 【0108】

両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤〔高級アルキルアミン（炭素数 12 ～ 18）のプロピオン酸ナトリウムなど〕；ペタイン型両性界面活性剤〔アルキル（炭素数 12 ～ 18）ジメチルペタイン〕；硫酸エステル塩型両性界面活性剤〔高級アルキル（炭素数 8 ～ 18）アミンの硫酸エステルナトリウム塩およびヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステルナトリウム塩など〕；スルホン酸塩型両性界面活性剤（ペンタデシルスルフォタウリンおよびイミダゾリンスルホン酸など）；リン酸エステル塩型両性界面活性剤〔グリセリン高級脂肪酸（炭素数 8 ～ 22）エステル化物のリン酸エステルアミン塩など〕などが挙げられる。

40

#### 【0109】

非イオン性帯電防止剤としては、非イオン性界面活性剤および高分子型帯電防止剤が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、EO 付加型非イオン界面活性剤〔高級アルコール（炭素数 8 ～ 18）、高級脂肪酸（炭素数 12 ～ 24）又は高級アルキルアミン（炭素数 8 ～ 24）等に直接 EO を付加させたもの（分子量 158 ～ Mn 200, 000）；グリコールに EO を付加させて得られるポリアルキレングリコール（分子量 150 ～ Mn 6, 000

50

）に高級脂肪酸などを反応させたもの；多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびソルビタンなどの2価～8価またはそれ以上の多価アルコールなど）に高級脂肪酸を反応させて得られたエステル化物にEOを付加させたもの（分子量250～Mn30,000）；高級脂肪酸アミドにEOを付加させたもの（分子量200～Mn30,000）；多価アルコール（上記のもの）のアルキル（炭素数3～60）エーテルにEOを付加させたもの（分子量120～Mn30,000）など]、および多価アルコール（炭素数3～60）型非イオン界面活性剤[多価アルコールの脂肪酸（炭素数3～60）エステル、多価アルコールのアルキル（炭素数3～60）エーテルおよび脂肪酸（炭素数3～60）アルカノールアミドなど]などが挙げられる。

10

高分子型帯電防止剤としては、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミドなどが挙げられる。

#### 【0110】

上記の帯電防止剤は単独でも2種以上を併用してもいずれでもよい。これらのうち、帯電防止性の観点から、好ましいのはアニオン界面活性剤、さらに好ましいのはスルホン酸塩である。

帯電防止剤（D7）の使用量は、帯電防止性の観点から、樹脂粒子（B）を構成する樹脂の重量に基づいて、好ましくは20重量%以下、好ましくは0.1～15重量%、とくに好ましくは1～10重量%である。

#### 【0111】

20

本発明の塗料には、本発明の効果を阻害しない範囲で、さらに必要により、レベリング剤、着色剤、酸化防止剤および/または可塑剤など、塗料の分野において通常用いられるその他の添加剤を加えることができる。該その他の添加剤は樹脂粒子（A）、（B）のいずれか一方に含有させてもよいし、両方に含有させてもよい。

#### 【0112】

レベリング剤としては、オレフィン系重合体（Mw500～5,000、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン）、オレフィン系共重合体[Mw500～20,000、例えばエチレン-アクリル（アクリロニトリルなど）共重合体、エチレン-メタクリル共重合体]、（メタ）アクリル共重合体[Mw1,000～20,000、例えば商品名：モダフロー[ソルシア（株）製]）、ポリビニルピロリドン（Mw1,000～20,000）、シリコーン系レベリング剤[Mw1,000～20,000、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルシロキサン、有機（カルボキシル、エーテル、エポキシ等）変性ポリジメチルシロキサン、フッ素化シリコーン]、低分子化合物（ベンゾインなど）およびこれらの混合物などが挙げられる。

30

レベリング剤の使用量は、塗料の全重量に基づいて通常5%以下、好ましくは0.3～3%である。

#### 【0113】

着色剤としては、無機顔料、有機顔料、染料などが挙げられる。

無機顔料としては、白色顔料（酸化チタン、リトポン、鉛白、亜鉛華など）；コバルト化合物（オーレオリン、コバルトグリーン、セルリアンブルー、コバルトブルー、コバルトバイオレットなど）；鉄化合物（酸化鉄、紺青など）；クロム化合物（酸化クロム、クロム酸鉛、クロム酸バリウムなど）；硫化物（硫化カドミウム、カドミウムイエロー、ウルトラマリンなど）およびこれらの混合物などが挙げられる。

40

有機顔料としてはアゾレーキ系、モノアゾ系、ジスアゾ系、キレートアゾ系等のアゾ顔料；ベンジイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、チオインジゴ系、ペリレン系、キノフタロン系、アンスラキノ系等の多環式顔料；およびこれらの混合物が挙げられる。

染料としてはアゾ系、アントラキノ系、インジゴイド系、硫化系、トリフェニルメタン系、ピラゾロン系、スチルベン系、ジフェニルメタン系、キサンテン系、アリザリン系、アクリジン系、キノンイミン系、チアゾール系、メチン系、ニトロ系、ニトロソ系、アニ

50

リン系およびこれらの混合物などが挙げられる。

着色剤の使用量は種類によって異なるが、塗料の全重量に基づいて通常30%以下、好ましくは5~25%である。

#### 【0114】

酸化防止剤としては、フェノール系〔2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス〔メチレン-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)〕メタン〔商品名:イルガノックス1010、チバガイギー(株)製〕など〕、硫黄系〔ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート(DLTDP)、ジステアリル3,3'-チオジプロピオネート(DSTDP)など〕、リン系〔トリフェニルホスファイト(TPP)、トリイソデシルホスファイト(TDP)など〕、アミン系〔オクチル化ジフェニルアミン、*N*-*n*-ブチル-*p*-アミノフェノール、*N,N*-ジイソプロピル-*p*-フェニレンジアミンなど〕およびこれらの混合物などが挙げられる。

10

酸化防止剤の使用量は塗料の全重量に基づいて通常5%以下、好ましくは0.1~2%である。

#### 【0115】

芳香族カルボン酸エステル系〔フタル酸エステル(ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなど)など〕、脂肪族モノカルボン酸エステル系〔メチルアセチルリシノレート、トリエチレングリコールジベンゾエートなど〕、脂肪族ジカルボン酸エステル系〔ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、アジピン酸-プロピレングリコール系ポリエステルなど〕、脂肪族トリカルボン酸エステル系〔クエン酸エステル類(クエン酸トリエチルなど)など〕、リン酸トリエステル系〔トリフェニルホスフェートなど〕、およびこれらの混合物などが挙げられる。

20

可塑剤の使用量は塗料の全重量に基づいて通常20%以下、好ましくは5~15%である。

#### 【0116】

本発明における樹脂粒子(A)、(B)を構成する成分を混合する方法は特に限定されることはなく、例えば本発明における熱硬化性樹脂(I)および/または熱可塑性樹脂(II)の粉体に、必要により上記その他の添加剤を加え、熱硬化性樹脂(I)を使用する場合は必要により硬化剤(C)、硬化触媒等を添加して混合物とし、あるいは第3および第6発明における樹脂粒子(B)の場合はこれに表面改質剤(D)をさらに加えて混合物とし、該混合物をヘンシェルミキサーなどでドライブレンドする方法、加熱溶融状態で混練する方法、水または溶剤(トルエン、キシレンなど)存在下で上記成分を混合後、脱水または脱溶剤する方法などが挙げられる。

30

ドライブレンドする方法としては特に限定されないが、容器回転式、容器固定式〔機械攪拌式(ヘンシェルミキサーなど)、気流攪拌式および重力式など〕が挙げられる。これらのうち小容量から大容量まで対応でき、かつ良好な混合効率の観点から好ましいのは機械攪拌式である。

#### 【0117】

また、上記その他の添加剤または表面改質剤(D)を添加する方法としては、樹脂を合成する際に混合する方法、樹脂を合成した後溶融下に添加する溶融混練法、樹脂を一旦溶剤に溶解し、均一化に添加剤を混合した後溶剤を留去する方法、粉体樹脂を作成した後、添加して含浸させる方法などが挙げられる。これらのうち樹脂組成に悪影響を与えず、簡便に添加できるとの観点から好ましいのは、粉体樹脂を作成した後に添加し含浸させる方法である。

40

#### 【0118】

溶融混練法では加熱ロール、エクストルーダ、2軸押し出し機等の溶融混練機を用いて、樹脂〔(I)および/または(II)〕の軟化温度以上で、硬化剤(C)および硬化触媒を添加する場合は触媒作用発現温度より少なくとも10 低い温度範囲(通常60~160、好ましくは70~130、さらに好ましくは90~120)で行われる。

50

## 【0119】

表面改質剤(D)は通常樹脂粒子(B)に含有させられるが、必要に応じて樹脂粒子(A)にも含有させてもよい。その場合、(D)の全重量のうち樹脂粒子(A)に含有させられる(D)の割合は、表面改質性の観点から、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは0~10重量%、特に好ましくは0~5重量%である。

## 【0120】

本発明における平均粒径 $D_A$ は、第1および第4発明では、25~80 $\mu\text{m}$ 、好ましくは27~78 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは30~75 $\mu\text{m}$ ；第2および第5発明では、3 $\mu\text{m}$ 以上かつ25 $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは5~24 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは10~20 $\mu\text{m}$ ；第3および第6発明では、1~80 $\mu\text{m}$ 、好ましくは3~75 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは5~70 $\mu\text{m}$ である。

本発明における平均粒径 $D_B$ は、第1および第4発明では、3~25 $\mu\text{m}$ 、好ましくは4~20 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは5~15 $\mu\text{m}$ ；第2および第5発明では、0.1~8 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5~7 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1~5 $\mu\text{m}$ ；第3および第6発明では、0.01~50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.03~40 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.05~30 $\mu\text{m}$ である。

樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)の平均粒径比は、第1および第4発明では、少なくとも3/1、好ましくは4/1~20/1、さらに好ましくは5/1~10/1、第2および第5発明では、3/1~30/1、好ましくは4/1~20/1、さらに好ましくは5/1~10/1；第3および第6発明では、1.4/1~700/1、好ましくは3/1~500/1、さらに好ましくは5/1~200/1である。

樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)の重量割合は、第1および第4発明では、1/0.1~1/0.9、好ましくは1/0.15~1/0.85、さらに好ましくは1/0.25~1/0.8、とくに好ましくは1/0.4~1/0.7；第2および第5発明では、1/0.3~1/0.9、好ましくは1/0.33~1/0.85、さらに好ましくは1/0.35~1/0.8、とくに好ましくは1/0.4~1/0.7；第3および第6発明では、(A)と(B)の合計重量に基づいて(B)を1~60%、好ましくは1.2~50%、とくに好ましくは1.5~45%含有する。

## 【0121】

樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)の平均粒径、平均粒径比 $D_A/D_B$ および重量割合についての最も好ましい組み合わせは、第1および第4発明では、平均粒径 $D_A$ が30~75 $\mu\text{m}$ 、平均粒径 $D_B$ が5~15 $\mu\text{m}$ 、 $D_A/D_B$ が5/1~10/1および重量比が1/0.3~1/0.7である場合；第2および第5発明では、平均粒径 $D_A$ が10~20 $\mu\text{m}$ 、平均粒径 $D_B$ が1~5 $\mu\text{m}$ 、 $D_A/D_B$ が5/1~10/1および重量比が1/0.3~1/0.7である場合；第3および第6発明では、平均粒径 $D_A$ が5~10 $\mu\text{m}$ 、平均粒径 $D_B$ が0.05~1 $\mu\text{m}$ 、 $D_A/D_B$ が5/1~200/1および(A)と(B)の合計重量に基づく(B)の割合が1.5~5%である場合と、平均粒径 $D_A$ が7~70 $\mu\text{m}$ 、平均粒径 $D_B$ が1~30 $\mu\text{m}$ 、 $D_A/D_B$ が5/1~20/1および(A)と(B)の合計重量に基づく(B)の割合が5~45%である場合である。

## 【0122】

樹脂粒子(A)および樹脂粒子(B)が、平均粒径、平均粒径比および重量割合のうちの少なくとも1つについて上記通常の範囲を外れる場合は、第1、第4発明および第2、第5発明では粉体塗料の粉体流動性、スラリー塗料の流動性、塗料の硬化塗膜の平滑性、また第3、第6発明では粉体塗料の粉体流動性、スラリー塗料の流動性、塗料の硬化塗膜の平滑性および表面改質性が悪くなる。

## 【0123】

樹脂粒子(A)および樹脂粒子(B)の形状は、不定形であっても球状であってもよいが、粉体塗料の粉体流動性、塗料の硬化塗膜の平滑性および/または表面改質性の観点から好ましいのは、(A)と(B)のうち少なくとも一方は球状で他方は球状または不定形、さらに好ましいのは(B)が球状で他方は球状または不定形、とくに好ましいのは(A)

、(B)共に球状の場合である。ここで球状というのは粒子の最短径/最長径の比率(以下、真球率と略記)が0.7~1.0の範囲にあるものを指す。

樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)の合計粒子中の上記球状粒子は、粉体塗料の粉体流動性、塗料の硬化塗膜の平滑性および/または表面改質性の観点から、その体積平均含有率が大であるほど好ましく、さらに好ましくは該含有率が70%以上、とくに好ましくは80~100%である。

#### 【0124】

樹脂粒子(A)および樹脂粒子(B)を球状にする方法としては特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、1 樹脂とその他の構成成分との熔融混合物を冷却して得られる固形物を一旦粉碎(粒径20~100 $\mu$ m)し、個々の粉碎粒子が合着しない程度に温度調整した後、例えば、温調した粒子を配管などの中を流動させて球状化する方法、2 樹脂を熔融状態で低温(樹脂の軟化点より10~20以下)雰囲気下に、柴田科学器械工業(株)製のミニスプレードライヤーB-191型などの噴霧装置を用いてスプレーして球状固化させる方法、3 樹脂の有機溶剤(キシレン、トルエン、酢酸エチルなど)溶液を、分散剤[高分子型分散剤(ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなど)、アニオン性界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、その他前記のアニオン性界面活性剤)、カチオン性界面活性剤(塩化アルキルピリジニウム、テトラアルキルアンモニウムクロライド、その他前記のカチオン性界面活性剤)、両性界面活性剤(アミノ酸型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤、その他前記の両性界面活性剤)、非イオン性界面活性剤(ノニルフェノールEO付加物ポリエチレングリコールソルビタンエスエル、その他前記の非イオン性界面活性剤)など]を0.1~30重量%含有する水中にホモミキサー、プラネタリーミキサーなどの攪拌装置を用いて分散した後、溶剤を減圧留去する方法、および4 懸濁重合により球状樹脂を得る方法などが挙げられる。これらのうち、粒子のシャープな粒度分布の観点から好ましいのは2および3の方法である。

10

20

#### 【0125】

上記方法により球状粒子が製造される際には、一旦得られた球状粒子(1次粒子)が相互に合着して不定形の凝集体(2次粒子)が形成されることがあるが、全粒子中の該2次粒子の体積平均含有率は塗膜の平滑性の観点から好ましくは10%以下、さらに好ましくは0~5%である。

30

#### 【0126】

樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)は複合化されていても複合化されていなくてもいずれでもよいが、粉体塗料の粉体流動性、塗料の塗着効率、硬化塗膜の平滑性および/または表面改質性の観点から好ましいのは、複合化されている場合である。複合化とは、粒子(A)の表面に粒子(B)が埋没または付着した状態のことであり、塗料の硬化塗膜の平滑性、粉体塗料の粉体流動性および/または硬化塗膜の表面改質性の観点から好ましいのは粒子(A)に粒子(B)が付着した状態の複合粒子を形成させる複合化である。第3および第6発明の場合は、(A)と(B)が複合化され、しかも塗料の塗布・硬化時に(B)の少なくとも一部が表面を形成することが好ましい。

塗料中に含まれる、樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)が複合化された複合粒子は、硬化塗膜の平滑性、粉体塗料の粉体流動性および/または硬化塗膜の表面改質性の観点から、その体積平均含有率が大であるほど好ましく、さらに好ましくは該含有率が50%以上、とくに好ましくは60~100%である。

40

また、複合粒子の比表面積/平均粒径の比は上記と同様の観点から、好ましくは25/1~900/1である。

#### 【0127】

樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)を複合化する方法としては、特に限定されるものではないが、乾式複合化法および湿式複合化法が挙げられる。

乾式複合化法としては、粉碎、混合および/または整粒に際して複合化機能を備えた機械(例えば、メカノミル、メカノフュージョン、CFミル、サンプルミルおよびスーパーミ

50

キサー)などを用いて、(1)(A)または(B)の少なくとも一方の表面が熔融する温度で、(A)と(B)を複合化し、冷却する方法、(2)(A)、(B)とともにバインダー成分(例えば、前記レベリング剤、可塑剤など)と一緒に混合し、複合化する方法、(3)(A)と(B)の混合時に、(A)の表面に帯電する電荷と(B)の表面に帯電する電荷のイオン性引力で複合化する方法[この場合は上記複合化機能を備えた機械を使用する]などが挙げられる。ここでイオン性引力とは、例えば(A)をアニオン性またはカチオン性とし、(B)を(A)と反対のイオン性を持たせたときのそれぞれの粒子間の引力である。

#### 【0128】

湿式複合化としては、有機溶剤[例えば、メタノールなどの(A)および(B)を溶解しない溶剤]中または水中で、(A)および(B)をバッチ式反応槽またはホモミキサーで攪拌しながら脱溶剤中もしくはそれぞれの粒子のイオン性引力を利用して複合化する方法が挙げられる。

10

#### 【0129】

本発明のスラリー塗料は、水もしくは溶剤中に分散した塗料であって、その製造方法は特に限定されることはなく、例えば、水中に分散した水分散スラリー塗料の場合、以下の方法が挙げられる。

1 樹脂粒子を、ホモミキサー、プラネタリーミキサーなどの攪拌装置を用いて水中に分散する方法[必要に応じて分散剤[高分子型分散剤(ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなど)、アニオン性界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、その他前記のアニオン性界面活性剤)、カチオン性界面活性剤(塩化アルキルピリジニウム、テトラアルキルアンモニウムクロライド、その他前記のカチオン性界面活性剤)、両性界面活性剤(アミノ酸型両性界面活性剤、ペタイン型両性界面活性剤、その他前記の両性界面活性剤)、非イオン性界面活性剤(ノニルフェノールEO付加物ポリエチレングリコールソルビタンエスエル、その他前記の非イオン性界面活性剤)など]を0.1~30重量%含有する水中に分散]; 2 樹脂粒子の有機溶剤(キシレン、トルエン、酢酸エチルなど)溶液を、1記載と同様の方法で水中に分散した後、溶剤を減圧留去する方法; 3 懸濁重合または乳化重合により得る方法などが挙げられる。これらのうち、粒子のシャープな粒径分布の観点から好ましいのは2の方法である。

20

30

スラリー塗料中の樹脂粒子の濃度は、(A)と(B)の合計で好ましくは5~70重量%、さらに好ましくは30~60重量%である。

#### 【0130】

本発明のスラリー塗料は、あらかじめ樹脂粒子(A)および(B)の水分散液を上記1~3の方法で別々に作成しておき、後で混合する方法、粉体状の樹脂粒子(A)および(B)を混合したものを上記1の方法で水分散体とする方法、あらかじめ樹脂粒子(A)または(B)の水分散液のいずれかを上述の1~3の方法で作成しておき、この液中でもう一方の樹脂粒子の水分散液を1~3の方法で作成する方法が挙げられる。

樹脂粒子(A)および(B)の粒径は、樹脂粒子製造時の攪拌条件および/または分散剤種類および濃度等を調整することによりコントロールすることができる。例えば(A)は低速攪拌条件および/または低分散剤濃度条件を選択することにより、また(B)は高速攪拌条件および/または高分散剤濃度条件を選択することによりそれぞれ平均粒径をコントロールすることができる。

40

#### 【0131】

スラリー塗料中では、樹脂粒子(A)と(B)が前記同様に複合化された複合粒子の状態であっても複合化されていなくてもいずれでもよいが、スラリー流動性、塗料の塗着効率、硬化塗膜の平滑性および/または表面改質性の観点から好ましいのは、複合化されている場合である。

#### 【0132】

50

本発明の塗料の塗装方法としては特に制限されることはなく、一般的な塗装方法、例えば、溶射法、タンブリング法、霧箱法、流動浸漬法、スプレー法、静電スプレー法（コロナ帯電法、摩擦帯電法など）、静電流動槽法が挙げられる。これらのうち、薄膜塗布の観点から好ましいのは静電スプレー法である。

#### 【0133】

本発明の塗料を塗布する基材としては特に制限はなく、一般的な塗布基材、例えば、鋼板、アルミ、プラスチック、コンクリート、ガラスおよび木材が挙げられる。

#### 【0134】

塗布量としては特に制限はなく、硬化前の塗布膜厚で例示すれば、焼き付け時のタレと塗膜の平滑性の観点から、好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ である。また、硬化条件は特に制限はないが、通常 $80 \sim 220$ において $10 \sim 40$ 分間にて焼き付けられる。なお、スラリー塗料の場合は、乾燥のためあらかじめエアブロー（室温 $\sim 120$ ）や $70 \sim 120$ 、 $5 \sim 15$ 分間の条件での前焼き付けの後、上記条件で焼き付けられるのが好ましい。

10

#### 【0135】

塗装方法としては、塗装後に焼き付けを行う1コート1ベークで塗装する方法、本発明の塗料と同一または他の塗料を焼き付けした後の塗装板に、本発明の塗料を塗装し、焼き付けを行う、2コート2ベークで塗装する方法、または本発明の塗料と同一または他の塗料を予め塗布した塗装板に、さらに本発明の塗料を塗装し、焼き付け工程を1回行う、2コート1ベークで塗装する方法のうちいずれの方法を用いてもよい。

20

#### 【0136】

本発明の塗料を塗布基材に塗布して得られる塗膜の溶融・表面平滑化工程で用いられる熱源としては、赤外線、遠赤外線、電磁波（マイクロ波を含む）および熱風等が挙げられ、硬化塗膜の平滑性の観点から好ましいのは、赤外線、遠赤外線および熱風である。

#### 【0137】

本発明の塗料は、車両〔自動車（ボディ、バンパー、ワイパー、ホイール、サンルーフ、ドア把手、ルーフラック、クレーン外装、フォークリフト外装など）、二輪車（ブレーキレバー、バスケットなど）、鉄道（新幹線排水器具、レール継手、ボルト、地下鉄スプリングワッシャなど）など〕；土木建築資材〔エクステリア（フェンス、門扉、バルコニー、手摺、物置、テラス、カーテンウォールなど）、構造物（プレハブ鉄骨、シャッター、内外装パネル、ドアなど）、その他（雨樋受金具、瓦など）など〕；道路資材〔防護柵（ガードレール、ガードパイプ、ガードフェンス、橋梁手摺、ネットフェンスなど）、道路標識、ポール（標識用、カーブミラー用、信号用、広告用など）、トンネル内装板など〕；電気・通信機器〔家電用品〔電子レンジ、ポット、エアコン（室内機部品および室外機外装など）、除湿器、冷蔵庫、洗濯機、風呂釜、乾燥機、冷凍ショーケース、レンジフード、システムキッチンなど〕、重電機器（分電盤、配電盤、モーター、発電機、電装部品など）、その他（電球、アンテナ、水銀灯、電話機、照明器具、自動販売機外装など）など〕；水道・ガス資材（鋼管、ガス湯沸器、太陽温水器、パネルタンクなど）；金属製品〔容器類（ボンベ、ドラム缶、コンテナ、醸造タンクなど）、スチール家具（机、机天板、ロッカーなど）、その他（インテリア部品など）など〕；計測器（電力計、流量計、ガスメーターなど）；保安器具（消火器、消火設備など）；農業資材（トラクター、農耕具、育苗器など）；船舶（スクリュー、レーダー、船外機など）；スポーツ・レジャー用品（スキー板、ヘルメットなど）、などの塗装用途に幅広く用いることができる。

30

40

#### 【0138】

##### 【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

##### <樹脂製造例1>

耐圧反応容器に、キシレン350部を仕込み、反応容器内の空気を窒素で置換した後、反応容器を密閉として $160$ まで昇温した。ついで、スチレン/メチルメタクリレート/

50

ブチルアクリレート／グリシジルメタクリレート（重量比 30 / 35 / 10 / 25）の混合モノマー 1,000 部とジ - t - ブチルパーオキサイド 10 部の混合物を 2 時間かけて滴下した。さらに、同温度で 2 時間熟成した後、170℃まで昇温しながら常圧で脱溶剤し、170℃になったところで減圧に切り替え、2 時間かけて減圧（10 mmHg 以下）で脱溶剤を行い、グリシジル基含有アクリル樹脂（I 1）（熱硬化性ビニル樹脂）を得た。樹脂（I 1）の Tg は 55℃、Mn は 4,800、エポキシ当量は 570 であった。

【0139】

<樹脂製造例 2>

樹脂製造例 1 において、スチレン／メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／グリシジルメタクリレート（重量比 30 / 35 / 10 / 25）の混合モノマーを、スチレン／メチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート（重量比 30 / 32 / 25 / 13）の混合モノマーに代えた以外は樹脂製造例 1 と同様に行い、水酸基含有アクリル樹脂（I 2）（熱硬化性ビニル樹脂）を得た。樹脂（I 2）の Tg は 54℃、Mn は 4,700、水酸基価は 56 であった。

10

【0140】

<樹脂製造例 3>

反応容器に水添ビスフェノール A の PO 付加物（水酸基価 240）230 部、テレフタル酸 65 部およびジブチルチンオキサイド 1 部を仕込み、230℃に加熱し生成する水を留去しながら 3 時間反応させた。その後、1～5 mmHg の減圧で 5 時間反応させて、水酸基含有ポリエステル樹脂（I 3）（熱硬化性ポリエステル樹脂）を得た。樹脂（I 3）の Tg は 50℃、Mn は 2,900、水酸基価は 39 であった。

20

【0141】

<樹脂粒子製造例 1>

樹脂（I 1）100 部に対し、ドデカン二酸 20 部、ベンゾイン 1 部、モダフロー〔ソルシア（株）製〕1 部を加え、ヘンシェルミキサーにて粉体混合後、二軸押出機〔池貝 PCM 30 型〔池貝鉄工（株）製〕〕を用いて、100℃の温度条件下で熔融混練した。冷却後、得られた固形物を粉碎機で粉碎後、音波式分級機により分級し、平均粒径 70 μm の粒子（A 1 - 1）および平均粒径 10 μm の粒子（B 1 - 1）を得た。

【0142】

<樹脂粒子製造例 2>

エチルシリケート 48〔コルコート（株）製〕を 7 部を加え、ドデカン二酸を加えないこと以外は樹脂粒子製造例 1 と同様に操作し、平均粒径 10 μm の樹脂粒子（B 1 - 2）および平均粒径 70 μm の樹脂粒子（A 1 - 2）を得た。

30

【0143】

<樹脂粒子製造例 3>

ドデカン二酸を加えないこと以外は樹脂粒子製造例 1 と同様に操作し、平均粒径 10 μm の粒子（B 1 - 3）を得た。

【0144】

<樹脂粒子製造例 4>

樹脂（I 2）100 部に対し、IPDI - B 1530〔ε - カプロラクタム・ブロックド・イソシアネート〔ヒュルス（株）製〕〕28 部、ベンゾイン 1 部、モダフロー 1 部を加えた以外は樹脂粒子製造例 1 と同様にして、平均粒径 70 μm の粒子（A 2 - 1）と 10 μm の粒子（B 2 - 1）を得た。

40

【0145】

<樹脂粒子製造例 5>

エチルシリケート 48 を 9 部、サンエイド SI - 150〔三新化学工業（株）製〕2 部を加えた以外は樹脂粒子製造例 4 と同様に操作し、平均粒径 10 μm の粒子（B 2 - 2）を得た。

【0146】

<樹脂粒子製造例 6>

50



(A 1 - 1) 100部を酢酸エチル100部に溶解したものをあらかじめ作成したポリビニルアルコール〔信越化学工業(株)製LA-18〕0.5%水溶液150部に添加した後、TKホモミキサー〔特殊機化工業(株)製〕を使用して、回転数9,000rpmで1分間混合した。その後40にて、酢酸エチルを留去し、得られた樹脂を濾紙濾過にて水中より取り出し、200部の水にて2回水洗した後、40の循環乾燥機にて乾燥して平均粒径20μmの球状粒子(A 1 - 3)を得た。

【0147】

<樹脂粒子製造例7>

樹脂粒子製造例6の内、ポリビニルアルコール10%水溶液を用いた以外は同様に操作し、平均粒径2μmの球状粒子(B 1 - 4)を得た。

10

【0148】

<樹脂粒子製造例8>

樹脂粒子製造例6の内、(A 1 - 1)に代えて(B 1 - 2)、ポリビニルアルコール0.5%水溶液に代えてポリビニルアルコール10%水溶液を用いた以外は同様に操作し、平均粒径2μmの球状粒子(B 1 - 5)を得た。

【0149】

<樹脂粒子製造例9>

樹脂(I 3)の100部に対し、IPDI-B 1530を28部、ペンゾイン1部、モダフロ-1部加え、ヘンシェルミキサーにて粉体混合後、二軸押出機を用いて、100の温度条件下熔融混練した。本樹脂100部を酢酸エチル100部に溶解したものをあらかじめ作成したポリビニルアルコール0.5%水溶液150部に滴下しながら分散した。その後40にて、酢酸エチルを留去し、得られた樹脂を濾紙濾過にて水中より取り出し、200部の水にて2回水洗した後、40の循環乾燥機にて乾燥して平均粒径20μmの球状粒子(A 3 - 1)を得た。

20

【0150】

<樹脂粒子製造例10>

樹脂粒子製造例9の内、ポリビニルアルコール10%水溶液を用いた以外は同様に操作し、平均粒径2μmの球状粒子(B 3 - 1)を得た。

【0151】

<樹脂粒子製造例11>

樹脂粒子製造例9の内、熔融混練する際に、エチルシリケート48を9部、サンエイドS I - 150を2部加え、ポリビニルアルコール0.5%水溶液に代えてポリビニルアルコール10%水溶液を用いた以外は同様に操作し、平均粒径2μmの球状粒子(B 3 - 2)を得た。

30

【0152】

<樹脂粒子分散液製造例1>

樹脂粒子製造例6の内、ポリビニルアルコール0.5%水溶液の代わりにポリビニルアルコール5%水溶液を用いた以外は、酢酸エチルの留去まで同様の操作をした。その後、遠心分離機にて、6,000rpmで15分間遠心分離し、上澄み液を取り出した後、200部の水を入れてガラス棒を使用して攪拌した。この水洗操作を3回繰り返し、樹脂粒子濃度30重量%、平均粒径5μmの樹脂粒子分散液(A 4 - 1)を得た。

40

【0153】

<樹脂粒子分散液製造例2>

樹脂粒子分散液製造例1の内、(A 1 - 1)に代えて(B 1 - 2)、ポリビニルアルコール5%水溶液の代わりにポリビニルアルコール10%水溶液を用い、TKホモミキサーの混合条件を回転数12,000rpmで2分間にした以外は同様に操作をし、樹脂粒子濃度30重量%、平均粒径0.5μmの樹脂粒子分散液(B 4 - 1)を得た。

【0154】

実施例1

(A 1 - 1) 100部と(B 1 - 3) 35部をサンプルミル〔協立理工(株)製SK-M

50

10 型、以下同じ。]にて目盛 100 で 1 分間処理を行い複合化した粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を市販のコロナ帯電方式スプレーガンを用いて塗布時の膜厚が 40 ~ 60  $\mu\text{m}$  になるようにリン酸亜鉛処理鋼板標準板 [日本テストパネル (株) 製] に静電塗装し、190 で 20 分間焼き付けを行って試験板を得た。

【0155】

実施例 2

(A1-1) と (B1-3) に代えて、(A2-1) 100 部と (B2-1) 40 部および有機変性ポリジメチルシロキサン [東レ・ダウコーニングシリコン (株) 製 SF8427、以下同じ。] 1 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、試験板を得た。

【0156】

10

実施例 3

(A1-1) と (B1-3) に代えて、(A1-3) 100 部と (B1-4) 40 部および有機変性ポリジメチルシロキサン 1 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、試験板を得た。

【0157】

実施例 4

(A3-1) 100 部と (B3-1) 30 部をドライブレンドすることにより粉体塗料を得、実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0158】

比較例 1

20

(A1-1) を粉体塗料とし、実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0159】

比較例 2

(B2-1) を粉体塗料とし、実施例 1 と同様にして試験板を得た。

【0160】

比較例 3

(B1-4) を粉体塗料とし、実施例 1 と同様にして試験板を得た。

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 3 で作成した粉体塗料および試験板について後述の評価方法 (1) ~ (3)、(6) に従って性能評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0161】

30

【表 1】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
塗料評価	粉体流動性 安息角(°)	34	33	32	35	37	53	55
	塗着効率 (%)	94	93	95	89	89	65	60
	保存安定性	○	○	○	○	○	×	×
塗膜評価	表面平滑性 Ra(μm)	0.044	0.045	0.040	0.042	0.135	0.094	0.050

10

20

## 【0162】

## 実施例 5

(A1-1)100部と(B1-2)65部をサンプルミルにて目盛100で1分間処理を行い複合化した粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を市販のコロナ帯電方式スプレーガンを用いて塗布時の膜厚が40～60μmになるようにリン酸亜鉛処理鋼板標準板〔日本テストパネル(株)製〕に静電塗装し、190℃で20分間焼き付けを行って試験板を得た。

## 【0163】

## 実施例 6

(A1-1)と(B1-2)に代えて、(A2-1)100部と(B2-2)60部および有機変性ポリジメチルシロキサン1部を用いた以外は実施例5と同様にして、試験板を得た。

30

## 【0164】

## 実施例 7

(A1-1)と(B1-2)に代えて、(A1-3)100部と(B1-5)65部および有機変性ポリジメチルシロキサン1部を用いた以外は実施例5と同様にして、試験板を得た。

## 【0165】

## 実施例 8

(A1-1)と(B1-2)に代えて、(A3-1)100部と(B3-2)30部を用いた以外は実施例5と同様にして、試験板を得た。

40

## 【0166】

## 比較例 4

樹脂(I1)100部に対し、ドデカン二酸20部、エチルシリケート48を5部、ベンゾイン1部、モダフロ-1部を加え、ヘンシェルミキサーにて粉体混合後、二軸押出機〔池貝PCM30型〔池貝鉄工(株)製〕〕を用いて、100℃の温度条件下で熔融混練した。冷却後、得られた固形物を粉碎機で粉碎後、音波式分級機により分級し、平均粒径70μmの粉体塗料を得た。その後、実施例5と同様にして、試験板を得た。

## 【0167】

## 比較例 5

50

(A 1 - 1) と (B 1 - 2) に代えて、(A 1 - 2) 6 5 部と (B 1 - 1) 1 0 0 部を用いた以外は実施例 5 と同様に、試験板を得た。

【0 1 6 8】

比較例 6

(A 1 - 1) と (B 1 - 2) に代えて、(B 1 - 1) 1 0 0 部と (B 1 - 2) 3 0 部を用いた以外は実施例 5 と同様に操作して、試験板を得た。

実施例 5 ～ 8、比較例 4 ～ 6 で作成した作成した粉体塗料および試験板について後述の評価方法 (1) ～ (3)、(6) ～ (8) に従って性能評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0 1 6 9】

【表 2】

		実施例				比較例		
		5	6	7	8	4	5	6
塗料評価	粉体流動性 安息角(°)	34	31	32	37	37	38	56
	塗着効率 (%)	94	95	93	90	89	90	63
	保存安定性	○	○	○	○	×	○	○
塗膜評価	表面平滑性 Ra(μm)	0.045	0.043	0.041	0.043	0.137	0.048	0.050
	親水性 水接触角 (度)	41	43	43	45	46	69	68
	汚れ除去性	○	○	○	○	○	×	×

【0 1 7 0】

実施例 9

(A 4 - 1) 1 0 0 部と (B 4 - 1) 6 5 部を混合した後、エバポレーターを用いて樹脂粒子濃度が 5 0 重量 % になるように水を留去し、スラリー塗料を得た。得られたスラリー塗料を市販のスプレーガンを用いて塗布時の膜厚が 4 0 ～ 6 0 μm になるようにリン酸亜鉛処理鋼板標準板にエアースプレーした。1 1 0 で 1 0 分間前焼き付けをした後、1 9 0 で 2 0 分間焼き付けを行って試験板を得た。

【0 1 7 1】

比較例 7

(A 4 - 1) 1 0 0 部と (B 4 - 1) 6 5 部の代わりに (B 4 - 1) のみを用いた以外は同様に操作をしてスラリー塗料を得た。

実施例 9、比較例 7 で作成した作成したスラリー塗料および試験板について後述の評価方法 (4) ～ (8) に従って性能評価を行った。その結果を表 3 に示す。

【0 1 7 2】

【表 3】

		実施例 9	比較例 7
塗料評価	スラリー塗料の流動性 粘度 (mPa・S)	3,000	6,000
	保存安定性	○	○
塗膜評価	表面平滑性 Ra (μ m)	0.030	*(注)
	親水性 水接触角(度)	42	*
	汚れ除去性	○	*

(注)\* 高粘度のためスプレー塗装できず

## 【0173】

## [評価方法]

## (1) 粉体流動性 (粉体塗料の評価)

粉体塗料をホソカワミクロン(株)製パウダーテスターで測定し、安息角を粉体流動性の指標とした。安息角は小さいほど粉体流動性が良好であることを示す。

## (2) 塗着効率 (粉体塗料の評価)

塗装ガンから吐出された塗料全重量に対する、塗板に塗着された塗料の重量の割合(%)を塗着効率の指標とした。

## (3) 保存安定性 (粉体塗料の評価)

粉体塗料 20 g を高さ 20 cm、直径 3 cm の円筒状のガラス容器に入れ、40 の恒温槽中に 1 週間静置し、粒子間のブロッキング(合着)の状態を目視により下記の基準にて評価した。

全くブロッキングが認められない。

ブロッキング塊があるが容器を振れば容易に崩壊する。

× ブロッキング塊があり容器を振っても崩壊しない。

## 【0174】

## (4) スラリー塗料の流動性 (スラリー塗料の評価)

スラリー塗料の粘度を BL 型粘度計を用い、温度 25 、ローター No. 4、回転数 30 rpm の条件で測定し、粘度をスラリー塗料の流動性の指標とした。粘度は小さいほどスラリー塗料の流動性が良好であることを示す。

## (5) 保存安定性 (スラリー塗料の評価)

スラリー塗料 40 g を高さ 20 cm、直径 3 cm の円筒状のガラス容器に入れ、密栓をして 40 の恒温槽中に 1 週間静置し、粒子間のブロッキング(合着)の状態を目視により下記の基準にて評価した。

全くブロッキングが認められない

(容器を振れば容易にスラリー状に戻る)。

× ブロッキング塊があり容器を振っても崩壊しない。

## 【0175】

10

20

30

40

50

( 6 ) 表面平滑性 ( 塗膜の評価 )

塗膜をキーエンス ( 株 ) 製表面形状測定顕微鏡 V F - 7 5 0 で測定し、中心線平均粗さ R a (  $\mu$  m ) を表面平滑性の指標とした。R a は小さいほど塗膜の平滑性が良好であることを示す。

( 7 ) 親水性 ( 塗膜の評価 )

塗膜の純水に対する接触角を評価する方法。

試験板を温度 7 0 、湿度 9 5 % R H の条件下に 3 日間静置した後、F A C E 自動接触角計 [ 協和界面科学 ( 株 ) 製 ] により、接触角 ( 度 ) を測定した。水は、T O R A Y P U R E L V - 5 0 [ 東レ ( 株 ) 製 ] にて純水としたものを 1 測定当たり 5 0  $\mu$  l 使用した。

( 8 ) 汚れ除去性 ( 塗膜の評価 )

試験板を温度 7 0 、湿度 9 5 % R H の条件下に 3 日間静置した後、人工汚れ ( カーボン / 粘度物質 = 5 0 / 5 0 重量比 ) の 2 0 w t % 水分散液を調整し、スポイドを使用して直径が約 3 c m になるように人工汚れを付着させた。室温で 2 4 時間乾燥させた後、流水下スポンジにより 2 0 回擦り、塗膜表面に残る汚れを目視判定した。

：汚れが完全に取れる

×：汚れが残る

【 0 1 7 6 】

【 発明の効果 】

本発明の塗料は、下記の効果を奏することから極めて有用である。

( 1 ) 塗料の流動性 ( 粉体流動性またはスラリー流動性 ) に優れる。

( 2 ) 塗料の粒子同士が合着することがなく、保存安定性に優れる。

( 3 ) 塗布時の塗着効率に優れる。

( 4 ) 焼き付け後の硬化塗膜の表面平滑性および機械物性に優れる。

( 5 ) 表面改質性に優れ、塗膜に親水性、撥水性、防汚性、難燃性、抗菌性、耐候性、導電性または帯電防止性などの機能を容易に付与できる。

10

20

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D075 BB26Z BB29Z CA18 CA22 CA32 CA36 CA37 CA45 CA48 DA06  
DB01 DB11 DB31 DC01 DC05 DC12 DC13 DC15 DC18 DC38  
DC41 EA02 EA06 EA10 EA17 EA19 EB12 EB13 EB14 EB16  
EB19 EB20 EB22 EB33 EB35 EB37 EB38 EB39 EB43 EB45  
EB51 EB56 EB57 EC07 EC11 EC17 EC33 EC35 EC37 EC47  
EC49  
4J038 CD091 CE051 CG031 CG061 CG141 CG151 CG161 CG171 CH031 CH041  
CH121 CH141 CH171 CH191 CH201 CK001 DB001 DD001 DG001 DG211  
DG301 DL101 GA03 GA06 GA07 MA02 MA08 MA10 MA14 NA01  
NA26 PA02 PA19