



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 5/03, 7/14	A1	(11) 国際公開番号 WO98/51748 (43) 国際公開日 1998年11月19日(19.11.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02165 (22) 国際出願日 1998年5月15日(15.05.98) (30) 優先権データ 特願平9/125443 1997年5月15日(15.05.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.)(JP/JP] 〒661-0964 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 川本酉元(KAWAMOTO, Yugen)(JP/JP] 上田伸一(UEDA, Shinichi)(JP/JP] 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4-14-22 関西ペイント八幡寮Kanagawa, (JP) 加藤善紀(KATO, Yoshinori)(JP/JP] 〒244-0817 神奈川県横浜市戸塚区吉田町603 関西ペイント社宅2-232 Kanagawa, (JP) 脇本光男(WAKIMOTO, Mituo)(JP/JP] 〒259-1141 神奈川県伊勢原市上粕屋268 Kanagawa, (JP)		大越利雄(OHKOSHI, Toshio)(JP/JP] 〒243-0014 神奈川県厚木市旭町1-16-15 サンライフ本厚木506号 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: GRANULATED POWDERY PAINT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54)発明の名称 造粒粉体塗料及びその製造方法 (57) Abstract A granulated powdery paint characterized by being produced by granulating a starting powdery paint having an average particle diameter of not larger than 10 µm so as to have an average granule diameter suitable for powder coating; and a process for producing a granulated powdery paint characterized by granulating a starting powdery paint having an average particle diameter of not larger than 10 µm so as to have an average granule diameter suitable for powder coating.		

(57)要約

本発明は、平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の原料粉体塗料を、粉体塗装に適した平均粒子径になるように造粒させてなることを特徴とする造粒粉体塗料、並びに平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の原料粉体塗料を、造粒して、粉体塗装に適した平均粒子径とすることを特徴とする造粒粉体塗料の製造方法を提供するものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	JP	日本	PL	ポーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	SD	スーダン		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ				

明 細 書

造粒粉体塗料及びその製造方法

技 術 分 野

本発明は、新規な造粒粉体塗料及びその製造方法に関する。
5

背 景 技 術

粉体塗料は、従来の溶剤型塗料と比較して無公害であること、ライン管理が容易であること、塗料回収が容易であること等の数多くの特徴を有している。また、これ
10 らの特徴を持つことから特に自動車等の塗装分野で注目されている。しかしながら、従来の粉体塗料を塗膜の仕上がり外観を特に要求される自動車外板等に適用した場合には、例えば約 $40\ \mu\text{m}$ の溶剤型塗料の塗膜と同程度の塗面平滑性を得るためには約 $60\ \mu\text{m}$ 以上の塗膜厚が
15 必要であった。そのため、粉体塗料の薄膜での平滑性の改良が求められている。

粉体塗料の塗膜平滑性を改良する方法として、粉体塗料の粒子径をできるだけ小さくすることが考えられているが、粉体塗料の粒子径を小さくすると静電粉体塗装に
20 よる塗着効率が低下する、そのために粉体塗料を回収するのに手間がかかる、又回収作業の工程が多くなるために、粉体塗料の粒子径が変化したりゴミ等の異物が入っ

たりして塗膜の仕上がり外観が悪くなるといった欠点がある。一方、粉体塗料の粒子径を大きくすると塗着効率は向上するが塗膜平滑性が低下するといった欠点がある。

従って、塗着効率及び塗膜平滑性が共に優れた粉体塗料は得られていないのが実情である。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、上記従来技術の諸欠点が解消された新規な造粒粉体塗料及びその製造方法を提供することにある。

10 本発明の他の目的は、塗着効率及び塗膜平滑性が共に優れた新規な造粒粉体塗料及びその製造方法を提供することにある。

本発明のその他の目的及び特徴は、以下の記載により明らかになるであろう。

15 本発明は、平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の原料粉体塗料を、粉体塗装に適した平均粒子径になるように造粒させてなることを特徴とする造粒粉体塗料を提供するものである。

また、本発明は、平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の原料粉体
20 塗料を、造粒して、粉体塗装に適した平均粒子径とすることを特徴とする造粒粉体塗料の製造方法をも提供するものである。

本発明者は、前記従来技術の諸欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、意外にも、従来の粉体塗料を特定の平均粒子径に造粒した粉体塗料が、塗着効率及び塗膜平滑性が共に優れていること、塗装作業性も良好であること等を見出した。

本発明は、かかる新規知見に基づいて、完成されたものである。

本明細書において、「造粒」とは粉体粒子を凝集させて径のより大きい粒子乃至塊とすることを意味する。

本発明の造粒粉体塗料は、原料として用いる粉体塗料の粒子を凝集させて、粉体塗装に適した平均粒子径にすることにより、造粒させてなるものである。

本発明造粒粉体塗料における原料粉体塗料は、造粒粉体塗料の塗膜平滑性の観点から、通常、その平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下のものであることを要する。好ましくは、平均粒子径 $1\sim8\ \mu\text{m}$ の範囲のものである。

また、造粒粉体塗料の平均粒子径は、粉体塗装に適したものである限りにおいて、特に限定されないが、塗着効率の観点から、通常、 $10\sim50\ \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましい。

本発明の造粒粉体塗料は、通常、平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の原料粉体塗料を、造粒して、粉体塗装に適した平

均粒子径とすることにより、製造することができる。

本発明の製造方法における原料粉体塗料としては、従来から公知の粉体塗料を使用することができる。

例えば、それ自体加熱により溶融、流動する粉体基体
5 樹脂に硬化剤を配合してなる熱硬化性粉体塗料を好適に
使用することができる。該粉体基体樹脂の軟化温度は、
通常約 40 ~ 100 °C 程度である。

上記粉体基体樹脂としては、熱により硬化剤と反応す
る官能基を有する樹脂が使用できる。具体的には、例え
10 ば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系
樹脂及びこれらのハイブリッド系樹脂等であって、官能
基として、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、ブロ
ックイソシアネート基等を有するものが好適である。

また、上記硬化剤としては、該基体樹脂中の官能基と
15 反応して硬化塗膜を形成する官能基を有するもの又は該
基体樹脂中の官能基の重合を開始させるものを使用でき
る。例えば、水酸基含有基体樹脂の硬化剤としては、ア
ミノ樹脂、ブロックイソシアネート化合物等を、カルボ
キシル基含有基体樹脂の硬化剤としては、ポリエポキシ
20 ド、 β -ヒドロキシエチルアルキルアミド等を、エポキシ
シ基含有基体樹脂の硬化剤としては、ポリカルボン酸、
エポキシ基のカチオン重合開始剤等を、ブロックイソシ

アネート基含有基体樹脂の硬化剤としては、ポリオール等を、それぞれ挙げることができる。

上記アミノ樹脂としては、ヘキサメトキシメラミン樹脂、ヘキサエトキシメラミン樹脂、「サイメル 303」
5 (商品名、三井サイテック(株)製)、「スミマール M-55」(商品名、住友化学工業(株)製)等を例示できる。ブロックイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、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、トリレンジイソシアネート、
10 ト、水添キシリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等の脂肪族、脂環族又は芳香族ポリイソシアネートを、フェノール類、 ε -カプロラクタム類、アルコール類等のブロック剤でブロックしたものを例示できる。ポリエポキシドとしては、トリグリシジルイソシアヌレート、グリシジル(メタ)アクリレートのホモ
15 ポリマー又はコポリマー、「セロキサイド 2021」(商品名、ダイセル化学(株)製)、「EHP E-3150」(商品名、ダイセル化学(株)製)等を例示できる。 β -ヒドロキシエチルアルキルアミドとしては、 β -
20 -ヒドロキシエチルプロピルアミド等を例示できる。ポリカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、

- ドデカン二酸、ピメリン酸、アゼライン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族ポリカルボン酸及びその酸無水物、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸及びその酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の脂環式ポリカルボン酸及びその酸無水物等を例示できる。ポリオールとしては、トリメチロールプロパン、ソルビトール、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等を例示できる。エポキシ基のカチオン重合開始剤としては、ベンジル－４－ヒドロキシフェニルメチルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル－４－ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示できる。
- 15 原料粉体塗料の成分として、上記基体樹脂及び硬化剤以外に、必要に応じて硬化触媒、有機着色顔料、無機着色顔料、充填剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、流動性調整剤、ハジキ防止剤等が配合できる。

- 原料粉体塗料は、従来公知の溶融混練方法や凍結乾燥方法等の方法により、製造することができる。溶融混練方法は、基体樹脂、硬化剤及び必要に応じてその他の成分を、ミキサー等でドライブレンドした後、加熱溶融混
- 20

練し、冷却、粗粉碎、微粉碎、濾過することにより、行うことができる。また、凍結乾燥方法は、基体樹脂、硬化剤及び必要に応じてその他の成分を、融点 -40°C 以上の有機溶剤に、溶解又は分散し、通常 $10\sim-40^{\circ}\text{C}$ で凍結し、減圧下に脱溶剤して乾燥することにより、行うことができる。該有機溶剤としては、例えば、tert-ブタノール、ジオキサン等を挙げることができる。

本発明において、原料粉体塗料の平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下、特に $1\sim10\mu\text{m}$ 、更に $1\sim8\mu\text{m}$ の範囲のものが好適である。平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越えると造粒された粉体塗料の平均粒子径が大きくなって、塗膜の平滑性が悪くなる。

本発明において原料粉体塗料及び造粒粉体塗料の平均粒子径は、粒度分布を測定してその累積頻度が50%になる粒子径を示す。粒度分布の測定は、例えば、「マイクロトラック」（商品名、FRA粒度分析計、日機装株式会社製）を用いて、測定する。

本発明の造粒粉体塗料の製造方法は、上記原料粉体塗料を、造粒して、粉体塗装に適した平均粒子径とするものであるが、より具体的には、例えば、以下に示す方法（1）～（8）により、好適に実施することができる。

（1）原料粉体塗料を、攪拌下にその粒子表面が溶融し

且つその粒子内は溶融しない温度に加熱することにより、造粒させる造粒粉体塗料の製造方法。

上記製造方法（１）によれば、原料粉体塗料を、その粒子同志がお互いに融着し、且つその粒子同志が溶融混合して粒子径が大きく変形しない温度で、加熱しながら混合分散することにより、造粒粉体塗料を製造できる。造粒の温度条件は、原料粉体塗料の軟化温度、溶融粘度、製造量等により異なるので、使用する原料粉体塗料に応じて好適な条件を設定すればよいが、一般的には約 40
5
10
～ 80℃、好ましくは 40℃～ 60℃の温度範囲で約 1 分間～ 20 時間、好ましくは約 5 分間～ 10 時間の範囲で行うことができる。

（２）原料粉体塗料を、攪拌下に水性バインダー（a）を滴下することにより、造粒させ、次いで減圧乾燥する造粒粉体塗料の製造方法。
15

上記製造方法（２）によれば、攪拌下、原料粉体塗料粒子に水性バインダー（a）を滴下することにより造粒させ、次いで該原料粉体粒子が溶融しない温度で減圧乾燥することにより、造粒粉体塗料を製造できる。水性バインダー（a）の添加による造粒工程及び減圧による乾燥工程の温度条件は、該バインダー及び原料粉体塗料の融点、軟化温度、溶融粘度、製造量等により異なるので、
20

使用する原料粉体塗料等に応じて好適な条件を設定すればよいが、一般的には約 10 ～ 80 °C、好ましくは 30 ～ 50 °C の温度範囲で約 1 分間 ～ 20 時間、好ましくは約 5 分間 ～ 10 時間の範囲で行うことができる。

- 5 水性バインダー（a）としては、ポリエチレングリコール、セルロース、ポリビニルアルコール、酸化ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、コロイダルシリカ、アクリル樹脂エマルジョン、アクリル-シリコン樹脂エマルジョン、ポリエステル樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン等の 1 種又は 2 種以上を使用する
10 ことができる。水性バインダー（a）の濃度及び添加量は、該バインダーの溶解性、結着性、粘度、分散安定性等により異なるので、使用するバインダー及び原料粉体塗料に応じて好適な条件を設定すればよいが、一般的に
15 は、水により希釈した約 0.1 ～ 100 重量% 好ましくは 0.5 ～ 20 重量% の濃度のバインダー溶液を、原料粉体塗料に対して約 0.01 ～ 100 重量% 好ましくは 10 ～ 50 重量% 添加するのが好適である。

- （3）原料粉体塗料を、平均粒子径 10 μ m 以下の固形
20 バインダー（b）とドライブレンドし、次いで該バインダー（b）が溶融し且つ該粉体塗料は溶融しない温度に加熱することにより、造粒させる造粒粉体塗料の製造方

法。

上記製造方法（３）によれば、平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の固形バインダー（b）を該原料粉体塗料粒子にドライブレンドした後、該バインダーが溶融して該原料粉体粒子同士を結着させ、且つ該原料粉体塗料は溶融しない温度で加熱しながら混合分散することにより、造粒粉体塗料を製造できる。造粒の温度条件は、原料粉体塗料や該バインダーの軟化温度、融点、溶融粘度等により異なるので、使用する原料粉体塗料等に応じて好適な条件を設定すればよいが、一般的には約 $20\sim 80\ ^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30\ ^\circ\text{C}\sim 60\ ^\circ\text{C}$ の温度範囲で約 1 分間～20 時間、好ましくは約 5 分間～10 時間の範囲で行うことができる。

固形バインダー（b）としては、原料粉体塗料よりも低融点であって、樹脂類、該塗料の硬化剤、高級アルコール、一塩基酸、ワックス類等から選ばれる 1 種又は 2 種以上を、好適に使用できる。樹脂類としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等を例示できる。該硬化剤としては、ポリカルボン酸、無水カルボン酸、ブロックイソシアネート化合物、ポリオール化合物、アミノ樹脂等を例示できる。高級アルコールとしては、セチルアルコール、ステアリルアルコー

ル等を例示できる。一塩基酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等を例示できる。ワックス類としては、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、モンタンワックス等を例示
5 できる。該バインダーの融点としては、通常約 10 ～ 70 °C、好ましくは約 20 ～ 60 °C の範囲であるのが好適である。

固形バインダー（b）の添加量は、該バインダーの溶
10 融温度、結着性、粘度等により異なるので、使用するバインダー及び原料粉体塗料に応じて好適な条件を設定すればよいが、一般的には該粉体塗料に対して約 0.1 ～ 50 重量％、好ましくは約 3 ～ 30 ％添加するのが好適である。

15 固形バインダー（b）は、例えば、ジェットミル等で平均粒子径 10 μ m 以下に粉砕した後に、原料粉体塗料粒子とドライブレンドすることにより配合することができる。或いは、原料粉体塗料の原料と同時に配合し、溶融混練、粉砕しても良い。

20 （4）原料粉体塗料を、攪拌下に水性有機溶剤（c）を滴下して、その粒子表面は溶解し且つその粒子内は溶解しない状態とすることにより、造粒させ、次いで減圧乾

燥する造粒粉体塗料の製造方法。

上記製造方法（４）によれば、原料粉体塗料に攪拌下に水性有機溶剤（ｃ）を滴下して該粒子表面を溶解させ、且つその粒子内が溶解しない条件で造粒させた後、減圧乾燥することにより、造粒粉体塗料を製造できる。該有機溶剤添加による造粒工程及び減圧による乾燥工程の温度条件は、原料粉体塗料の融点、軟化温度、有機溶剤の溶解性、粘度、沸点、製造量等により異なるので、使用する原料粉体塗料等に応じて好適な条件を設定すればよいが、一般的には約 20 ～ 60 ℃、好ましくは 30 ～ 50 ℃の温度範囲で約 1 分間～ 20 時間、好ましくは約 5 分間～ 10 時間の範囲で行うことができる。

水性有機溶剤（ｃ）としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、sec-ブタノール等のアルコール系溶剤、ジエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のエーテル系溶剤、トリフルオロオレフィン等の水可溶性の有機溶剤が挙げられる。

水性有機溶剤（ｃ）の使用条件は、原料粉体塗料の溶解性、軟化温度、粘度、製造量等により異なるので、使用する原料粉体塗料に応じて好適な条件を設定すればよ

いが、一般的には水により希釈した約 1 ～ 80 重量% 好ましくは約 5 ～ 10 重量% の溶液を、原料粉体塗料に対して約 5 ～ 50 重量% 好ましくは約 5 ～ 20 重量% 添加するのが好適である。

- 5 (5) 原料粉体塗料を、攪拌下に界面活性剤水溶液 (d) 中に添加してスラリー状態にした後、その粒子表面が溶融し且つその粒子内は溶融しない温度に加熱することにより、造粒させ、次いで減圧乾燥する造粒粉体塗料の製造方法。

- 10 上記製造方法 (5) によれば、界面活性剤水溶液 (d) 中に攪拌下に原料粉体塗料を添加してスラリー状態にした後、原料粉体塗料粒子同士がお互いに融着し、且つその粒子同士が溶融混合して粒子径が大きく変形しない温度で、加熱しながら混合分散して造粒した後、減圧乾燥
- 15 することにより、造粒粉体塗料を製造できる。原料粉体塗料を該水溶液 (d) 中に分散した状態で造粒することにより、加熱が均一になって、造粒された粒子が球形化し、塗装時の作業性、塗着状態での最密充填が良好となるという利点が得られる。分散状態での造粒を促進させる
- 20 ために、水性バインダー (a) 又は固形バインダー (b) を加えても良い。上記スラリー中での造粒の温度条件及び減圧による乾燥工程の温度条件は、原料粉体塗

- 料、界面活性剤等の表面張力、融点、粘度、軟化温度、溶融粘度、製造量等により異なるので、使用する原料粉体塗料、界面活性剤等に応じて好適な条件を設定すればよいが、一般的には約 20 ～ 80 °C、好ましくは 30 °C
- 5 ～ 60 °C の温度範囲で約 1 分間 ～ 20 時間、好ましくは約 5 分間 ～ 10 時間の範囲で行うことができる。減圧による水の乾燥工程は、原料粉体塗料粒子が溶融しない温度で行う。通常、約 10 ～ 40 °C、好ましくは 30 °C ～ 40 °C で行う。
- 10 界面活性剤水溶液（d）は、通常、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤から選ばれる 1 種又は 2 種以上の界面活性剤を水に溶解した液体である。界面活性剤の濃度としては、特に限定されないが、通常、0.00
- 15 01 ～ 5 重量％程度とするのが、好ましい。また、界面活性剤水溶液（d）が、水性バインダー（a）を含有するのが好ましい。

上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、高級アルコールエトキシサルフェート、ラウリル酸ソーダ、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、例えば、ポリアマイド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジ

20

メチルドデシルフェニルフォスフォニウムクロライド等
が挙げられる。両性イオン系界面活性剤としては、例え
ば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等が挙げら
れる。非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオ
5 キシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンア
ルキルフェノールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル
等が挙げられる。

(6) 原料粉体塗料を、攪拌下に液状光硬化性組成物
(e) を滴下した後、光照射により該光硬化性組成物を
10 硬化させることにより、造粒させ、次いで減圧乾燥する
造粒粉体塗料の製造方法。

上記製造方法(6)によれば、原料粉体塗料中に攪拌
下に液状光硬化性組成物を添加した後、光照射を行って
該組成物を硬化させ増粘させて結着作用を生じさせ、原
15 料粉体塗料粒子を造粒させ、次いで減圧乾燥することに
より、造粒粉体塗料を製造できる。上記光照射条件とし
ては、特に限定されないが、通常、照射する光線は30
00～4500Åの波長の光線が好ましく、その光源と
しては太陽光、水銀灯、キセノンランプ、アーク灯等を
20 例示できる。照射時間は、1秒～20分程度が好適であ
る。また、造粒及び減圧乾燥の際の温度条件としては、
原料粉体塗料や光硬化性組成物の粘度や軟化温度、製造

量等により異なるので、原料粉体塗料等に応じて好適な条件を設定すればよいが、一般的には約 20 ～ 80 ℃ 以下、好ましくは 20 ～ 40 ℃ の温度範囲で約 1 分間 ～ 20 時間、好ましくは約 5 分間 ～ 10 時間の範囲で行うことができる。

液状光硬化性組成物の使用量は、該組成物の硬化性、硬化後の粘度、光照射量等、又原料粉体塗料の溶解性、軟化温度、粘度、製造量等により異なるので、使用する原料粉体塗料等に応じて好適な条件を設定すればよいが、
10 一般的には該光硬化性組成物を該原料粉体塗料に対して、固形分換算で、約 1 ～ 30 重量%、好ましくは約 5 ～ 20 重量%添加するのが好適である。

使用する液状光硬化性組成物は、通常、エポキシ基含有樹脂、光カチオン重合開始剤及び媒体を必須成分として含有する。媒体としては、通常の塗料用有機溶剤等を使用できる。

上記エポキシ基含有樹脂は、分子中に平均約 1 個以上のエポキシ基を含有する樹脂である。エポキシ基含有樹脂としては、例えば、エポキシ基含有アクリル樹脂、エ
20 ポキシ基含有ポリエステル樹脂等が挙げられる。

また、上記光カチオン重合開始剤は、活性エネルギー線によってカチオンを発生して、エポキシ基のカチオン

重合を開始させる化合物であり、例えばオニウム塩類を用いるのが好適である。具体的には、p-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルイオドニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等を挙げることができる。

光カチオン重合開始剤の市販品としては、例えば、ユニオンカーバイド社製の「サイラキュアUVI-6970」（商品名、スルホニウム塩系開始剤）、「サイラキュアUVI-6990」（商品名、スルホニウム塩系開始剤）等を挙げることができる。

上記有機溶剤としては、エポキシ基含有樹脂を溶解又は分散でき、エポキシ基と実質的に反応しないものを使用できる。具体的には、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤等を挙げることができる。

上記光硬化性組成物において、光カチオン重合開始剤の配合量は、エポキシ基含有樹脂100重量部（固形分）に対して約0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。光カチオン性重合開始剤の配合量が

0. 0 1 重量部未満ではカチオンの発生量が少なくカチオン重合による硬化反応が十分に進まなくなり、一方、2 0 重量部を越えて配合してもカチオン重合を更に効率的に進める効果はなくコスト高となる。

- 5 (7) 原料粉体塗料を、その粒子表面が溶融する圧力を加えることにより、造粒させてシート状又は粒状の固形物にした後、粉体塗装に適した平均粒子径に粉碎、分級する造粒粉体塗料の製造方法。

上記製造方法(7)によれば、原料粉体塗料粒子同志
10 の表面がお互いに融着する圧力を加えることでシート状又は粒状の造粒固形物を得、この固形物を粉碎後、分級することにより、造粒粉体塗料を製造できる。上記の圧力条件は原料粉体塗料の軟化温度、溶融粘度、製造量等により異なるので、使用する原料粉体塗料に応じて好適
15 な条件を設定すればよいが、一般的には約 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 K g / c m ²、好ましくは 5 0 0 ~ 4 0 0 0 K g / c m ²の圧力範囲で行うことができる。圧力が 1 0 0 K g / c m ²を下回ると粉碎に必要な粒子間の融着がうまく行かず、粉碎時に原料粒子径まで粉碎される。逆に、圧力
20 が 1 0 0 0 0 K g / c m ²を越えると粒子間の融着が進行し、造粒体ではなく単一体となり、粉碎後の造粒粉体塗料中に造粒されていない小粒子が存在することにより塗

装作業性が低下する。

上記方法には、微粉を搬送する装置及び圧縮装置を有する圧縮機を使用する。例えば、栗本鐵工所社製の「ローラコンパクタ R C P - 2 0 0 H」（商品名）、「ローラコンパクタ M R C P - 2 0 0」（商品名）等を挙げる
5 ことができる。

圧縮装置で圧縮された圧縮固形物は、ピンディスク等で微粉碎し、適当なフルイで濾過することにより分級して、目的の粉体塗装に適した造粒粉体塗料を得ることが
10 できる。

上記方法においては、造粒を促進させるために、水性バインダー（a）、固形バインダー（b）、水性有機溶剤（c）、界面活性剤水溶液（d）、液状光硬化性組成物（e）等の少なくとも一種を使用しても良い。
15 （8）原料粉体塗料を、高速で衝突させてその粒子表面を溶融させることにより、造粒させる造粒粉体塗料の製造方法。

上記製造方法（8）によれば、粉体塗料を衝突させるための衝撃式打撃手段として、例えば、衝撃室内に衝撃
20 ピンを周設した回転盤を有すると共に、該衝撃ピンの最外周軌道面に沿い、且つそれに対して一定の空間を置いた衝撃帯状リングを配置した衝撃室と該衝撃帯状リング

の 1 部に開口した循環口から該回転盤の中央付近に繋がるように配置した循環経路を備えた粉体衝撃装置により、粉体塗料を造粒することにより、造粒粉体塗料を製造できる。即ち、衝撃室に搬入された原料粉体塗料粒子同士が高速回転する回転盤に設置された衝撃ピンによって瞬間的打撃作用を受け、更に周辺の衝撃帯状リングに衝突して粉体塗料粒子同士が強度の圧縮作用を受け固着し、そして同時に循環経路を通してこれらの粉体が衝撃室に戻ることにによって、再度、打撃作用を受け、このような作用が短時間の内に連続して何回も繰り返され、粉体塗料粒子同士が強固に固着することにより、造粒される。

上記方法においては、造粒を促進させるために、水性バインダー（a）、固形バインダー（b）、水性有機溶剤（c）、界面活性剤水溶液（d）、液状光硬化性組成物（e）等の少なくとも一種を使用しても良い。

かくして得られる本発明造粒粉体塗料は、原料粉体塗料粒子が幾つか集まった集合体であり、その粒子の形状は原料粒子の形が大きく変形しないで残っており、且つ塗装タンクから静電塗装機までの輸送中や静電噴霧中に造粒粉体塗料の集合が壊れたりしない程度に原料粒子が互いに付着していることが好ましい。

造粒粉体塗料の平均粒子径は、粉体塗装に適した範囲

に設定すれば良いが、一般的には $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $12 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。上記した範囲を下回ると静電塗装による塗着効率が悪くなり、一方、上記した範囲を上回ると塗膜平滑性が悪くなる。

- 5 本発明の造粒粉体塗料は、被塗物に粉体塗装し、焼付けることによって硬化塗膜を形成することができる。

該被塗物としては、粉体塗装が可能な素材であれば特に制限なしに従来から公知のものを使用することができ、例えば、金属類、表面処理が施された金属類、プラスチック類、これらの素材に塗料が塗装されたもの等が挙げ
10 られる。粉体塗装は、それ自体公知の方法、例えば、静電粉体塗装、摩擦帯電粉体塗装等で行うことが好ましい。塗装膜厚は、特に制限されないが、硬化塗膜で、約 $20 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $20 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲
15 囲が好適である。また、焼付け条件としては、通常、約 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で、約 $3 \sim 120$ 分間程度とするのが適当である。

本発明の造粒粉体塗料は、例えば、自動車、家電製品、鋼製家具、事務用品、建材等の従来から粉体塗料が使用
20 されている用途に制限なしに適用できる。特に、塗膜の平滑性が望まれる自動車の外板や内板等に適用する自動車用熱硬化性粉体塗料として好適である。

図面の簡単な説明

図 1 は、後記実施例 1 で得られた本発明粉体塗料を、走査型電子顕微鏡で撮影した図面に代わる写真である。

図 2 は、後記実施例 2 で得られた本発明粉体塗料を、
5 走査型電子顕微鏡で撮影した図面に代わる写真である。

図 3 は、後記比較例 1 で得られた比較用粉体塗料を、走査型電子顕微鏡で撮影した図面に代わる写真である。

図 4 は、後記比較例 2 で得られた比較用粉体塗料を、走査型電子顕微鏡で撮影した図面に代わる写真である。

10 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施例及び比較例を掲げて詳細に説明する。なお、以下「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

実施例 1

15 アクリル粉体樹脂（「ファインディック A 2 0 7 S」、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名、エポキシ基含有アクリル樹脂）1 0 0 0 部に、ドデカン二酸 2 9 0 部をヘンシェルミキサーでドライブレンドし、二軸エクストルーダー混練機で熔融混練分散し、冷却し、粗粉碎
20 し、ジェットミルで微粉碎し、濾過をおこない平均粒子径が約 6 μ m で融点が 5 2 $^{\circ}$ C（示差走査熱量測定）の熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料を得た。

上記粉体塗料 200 部を、容量 2 リットルのハイスピードミキサー（深江工業株式会社製）に仕込みアジテーター 500 r p m、チョッパー 4000 r p m で攪拌しながら 50℃ で 30 分間加熱して造粒を行ったのち、1
5 5 分かけて 20℃ に冷却して造粒粉体塗料を製造した。
得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 14 μ m であった。該造粒粉体塗料の粒子形状を、図 1 に示す。
図 1 は、該造粒粉体塗料を走査型電子顕微鏡（倍率 1000 倍）で撮影した図面に代わる写真である。

10 実施例 2

実施例 1 において造粒温度を 60℃ とした以外は、実施例 1 と同様にして、造粒粉体塗料を得た。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 21 μ m であった。該造粒粉体塗料の粒子形状を、図 2 に示す。図 2 は、該
15 造粒粉体塗料を走査型電子顕微鏡（倍率 1000 倍）で撮影した図面に代わる写真である。

実施例 3

実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 200 部を、容量 2 リットルのハイスピードミキサー（深
20 江工業株式会社製）に仕込みアジテーター 500 r p m、チョッパー 4000 r p m で攪拌しながら、ポリエチレングリコール 4000 の 5% 水溶液 60 部を添加して 2

5℃で30分間加温して造粒を行ったのち、40℃まで昇温させ、40℃で20分間減圧乾燥した後、15分かけて20℃に冷却して造粒粉体塗料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約17 μ mであった。

実施例 4

実施例 3 において、ポリエチレングリコール 4000 に代えてアクリル樹脂エマルション（「ヨドゾール AD 81」、日本エヌエスシー株式会社製、商品名、固形分 45%、アクリル共重合樹脂融点 = 20℃）10部を用いた以外は、実施例 3 と同様にして造粒粉体塗料を得た。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約21 μ mであった。

実施例 5

15 実施例 4 において、造粒温度を50℃とした以外は、実施例 4 と同様にして造粒粉体塗料を得た。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約24 μ mであった。

実施例 6

ステアリルアルコール（「カルコール 8098」、花王株式会社製、商品名、高級アルコール、融点59℃）を、ジェットミルで微粉碎し、濾過をおこない平均粒子径が約6 μ mの粒子を得た。

実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 200 部と上記微粉碎したステアリルアルコール 20 部をハイスピードミキサーに仕込みアジテーター 500 rpm、チョッパー 4000 rpm で攪拌しながら、50℃
5 で 30 分間加熱して造粒を行ったのち、15 分かけて 20℃ に冷却して造粒粉体塗料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 20 μ m であった。

実施例 7

(1) グリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A-1 の製造

10 攪拌機、温度計、環流冷却機を備えた通常のビニル樹脂合成反応槽に、トルエン 1000 部を入れて加熱攪拌し、トルエンが環流を始めたならグリシジルメタクリレート 35 部、スチレン 15 部、メチルメタクリレート 25 部及び n-ブチルアクリレート 25 部からなるモノマー混合
15 物及び重合開始剤（アゾビスジメチルバレロニトリル）7 部を約 2 時間要して滴下した。滴下終了後、さらに 3 時間環流を続けた後、環流を停止してトルエンを反応槽外に流出させた。反応槽内容物の温度が 150℃ に達した時、減圧蒸留により残りのトルエンを除去した後、冷
20 却して、グリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A-1 を得た。該樹脂 A-1 の数平均分子量は約 3000、樹脂軟化点は約 80℃ であった。

(2)グリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A - 2 の製造

上記グリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A - 1 の製造において重合開始剤量を 1 1 部とした以外は、該樹脂 A - 1 の製造と同様にして、グリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A - 2 を得た。樹脂 A - 2 の数平均分子量は約 1 0 0 0、樹脂軟化点は約 4 0 °C であった。

(3)固形バインダーの製造

上記グリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A - 2 の 1 0 0 0 部に、ドデカン二酸 2 9 0 部をヘンシェルミキサーでドライブレンドし、二軸エクストルuder混練機で溶融混練分散し、冷却し、粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎し、濾過をおこない平均粒子径が約 6 μ m で融点が 2 0 °C (示差走査熱量測定) の熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料を得た。これを固形バインダーとして使用する。

15 (4)造粒粉体塗料の製造

上記(1)で得たグリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A - 1 の 1 0 0 0 部に、ドデカン二酸 2 9 0 部をヘンシェルミキサーでドライブレンドし、二軸エクストルuder混練機で溶融混練分散し、冷却し、粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎し、濾過をおこない平均粒子径が約 6 μ m で融点が 5 8 °C (示差走査熱量測定) の熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料を得た。

上記熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 180 部と上記(3)で得た固形バインダー 20 部をハイスピードミキサーに仕込みアジテーター 500 rpm、チョッパー 4000 rpm で攪拌しながら 40℃ で 30 分間加熱して造粒を行ったのち、15 分かけて 20℃ に冷却して造粒粉体塗料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 20 μ m であった。

実施例 8

(1) グリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A-3 の製造

10 実施例 7(1)のグリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A-1 の製造において、モノマー混合物をグリシジルメタクリレート 35 部、スチレン 15 部、メチルメタクリレート 5 部及び n-ブチルアクリレート 45 部とした以外は、該樹脂 A-1 の製造と同様にして、グリシジル基
15 含有ビニル系共重合樹脂 A-3 を得た。該樹脂 A-3 の数平均分子量は約 3000、樹脂軟化点は約 40℃ であった。

(2) 固形バインダーの製造

実施例 7(3)の固形バインダーの製造において、グリシ
20 ジル基含有ビニル系共重合樹脂 A-2 に代えて、上記(1)の樹脂 A-3 を使用する以外は、実施例 7(3)と同様にして、平均粒子径が約 6 μ m で融点が 28℃ (示差走査熱

量測定)の熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料を得た。これを固形バインダーとして使用する。

(3)造粒粉体塗料の製造

上記(1)で得たグリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A
5 - 1 の 1 0 0 0 部に、ドデカン二酸 2 9 0 部をヘンシェ
ルミキサーでドライブレンドし、二軸エクストルuder
混練機で熔融混練分散し、冷却し、粗粉碎し、ジェット
ミルで微粉碎し、濾過をおこない平均粒子径が約 $6 \mu\text{m}$
で融点が 58°C (示差走査熱量測定)の熱硬化性アクリ
10 ル樹脂粉体塗料を得た。

上記熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 1 8 0 部と上記(2)
で得た固形バインダー 2 0 部をハイスピードミキサーに
仕込みアジテーター 5 0 0 r p m、チョッパー 4 0 0 0
r p m で攪拌しながら 40°C で 3 0 分間加熱して造粒を
15 行ったのち、1 5 分かけて 20°C に冷却して造粒粉体塗
料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒
子径は約 $22 \mu\text{m}$ であった。

実施例 9

実施例 7 (2)で得たグリシジル基含有ビニル系共重合樹
20 脂 A - 2 を、ジェットミルで微粉碎し、濾過をおこない
平均粒子径が約 $5 \mu\text{m}$ の樹脂粒子を得た。これを固形バ
インダーとして使用する。

実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 200 部と上記微粉碎したビニル系共重合樹脂 A-2 の 200 部をハイスピードミキサーに仕込み、アジテーター 500 r p m、チョッパー 4000 r p m で攪拌しながら、
5 40℃で30分間加熱して造粒を行ったのち、15分かけて20℃に冷却して造粒粉体塗料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 19 μ m であった。

実施例 10

10 実施例 7 (1) で得たグリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A-1 の 980 部と実施例 7 (2) で得たグリシジル基含有ビニル系共重合樹脂 A-2 (固形バインダー) の 200 部とに、ドデカン二酸 290 部をヘンシェルミキサーでドライブレンドし、二軸エクストルーダー混練機で溶融
15 混練分散し、冷却、粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎し、濾過をおこない平均粒子径が約 6 μ m で融点が 52℃ (示差走査熱量測定) の熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料を得た。

上記粉体塗料 200 部をハイスピードミキサーに仕込み、アジテーター 500 r p m、チョッパー 4000 r p m で攪拌しながら 40℃で30分間加熱して造粒を行ったのち、15分かけて20℃に冷却して造粒粉体塗料

を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 $20\ \mu\text{m}$ であった。

実施例 1 1

実施例 1 で使用した熱硬化型アクリル樹脂粉体塗料 2
5 0 0 部をハイスピードミキサーに仕込み、アジテーター
5 0 0 r p m、チョッパー 4 0 0 0 r p m で攪拌しながら、
1 0 % アセトン水溶液 4 0 部添加して 25°C で 3 0
分間加温して造粒を行ったのち、 40°C で 2 0 分間減圧
乾燥した後、1 5 分かけて 20°C に冷却して造粒粉体塗
10 料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒
子径は約 $17\ \mu\text{m}$ であった。

実施例 1 2

実施例 1 1 において、1 0 % アセトン水溶液に代えて
1 0 % イソプロピルアルコール水溶液を使用した以外は、
15 実施例 1 1 と同様に行って、造粒粉体塗料を得た。得ら
れた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 $15\ \mu\text{m}$ で
あった。

実施例 1 3

実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 2
20 0 0 部を、界面活性剤（「スパミン S」、ミヨシ油脂
株式会社製、商品名、アニオン系界面活性剤）0. 2 部
添加した水 8 0 0 部に、ディスパーで攪拌しながら添加

することにより、粉体塗料のスラリー B-1 を得た。

上記スラリー B-1 の 500 部をハイスピードミキサーに仕込み、アジテーター 500 r p m、チョッパー 4000 r p m で攪拌しながら、50℃で30分間加熱して造粒を行ったのち、40℃で30分間減圧乾燥した後、
5 15 分かけて 20℃に冷却して造粒粉体塗料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 17 μ m であった。

実施例 1 4

10 実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 200 部を、界面活性剤（「スパミン S」、ミヨシ油脂株式会社製、商品名、アニオン系界面活性剤）0.2 部及びポリエチレングリコール 4000 の 5 部を添加した水 800 部に、ディスパーで攪拌しながら添加すること
15 により、粉体塗料のスラリー B-2 を得た。

実施例 1 3 において、スラリー B-1 に代えてスラリー B-2 を使用する以外は、実施例 1 3 と同様にして造粒粉体塗料を得た。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 18 μ m であった。

20 実施例 1 5

(1) 液状光硬化性組成物 C-1 の製造

攪拌機、温度計、冷却管を装備した 5 リットルのガラ

ス製フラスコに、キシレン 580 部及び n-ブタノール 250 部を仕込み、加熱マントルで 125℃まで加熱し、その温度にて、グリシジルメタクリレート 432 部、スチレン 432 部、n-ブチルアクリレート 432 部及びメタクリル酸 144 部からなるモノマー混合物及び重合開始剤（アゾビスイソブチロニトリル）72 部の混合物を均等に 4 時間かけて滴下した。次いで、30 分間熟成したあと、更にキシレン 90 部、n-ブタノール 40 部及びアゾビスイソブチロニトリル 14.4 部の混合物を 2 時間かけて滴下して、その後 2 時間熟成して、最終重合率 100% のグリシジル基含有ビニル系樹脂の溶液を得た。得られた樹脂溶液のポリマー固形分は 60%、ガードナー粘度（25℃）は U であり、この樹脂の数平均分子量は 7000 であった。

上記グリシジル基含有ビニル系樹脂溶液 167 部（樹脂固形分 100 部）に「サイラキュア UV I-6990」（米国、ユニオンカーバイド社製、スルホニウム塩系光カチオン重合開始剤）5 部を配合して、固形分 61% の液状光硬化性組成物 C-1 を製造した。

20 (2)造粒粉体塗料の製造

実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 200 部をハイスピードミキサーに仕込み、アジテーター

500 rpm、チョッパー4000 rpmで攪拌しながら、上記光硬化性組成物C-1の10部（固形分）を添加したのち、紫外線照射（水銀灯で5秒間）を行った後、25℃で30分間加温して造粒を行ったのち、40℃で20分間減圧乾燥した後、15分かけて20℃に冷却して造粒粉体塗料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約18 μ mであった。

実施例 16

(1)液状光硬化性組成物C-2の製造

10 攪拌機、温度計、冷却管を装備した5リットルのガラス製フラスコに、キシレン580部及びn-ブタノール250部を仕込み、加熱マントルで125℃まで加熱し、その温度にて、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート432部、スチレン432部、n-ブチルアクリレート432部及びメタクリル酸144部からなるモノマー混合物及び重合開始剤（アゾビスイソブチロニトリル）72部の混合物を均等に4時間かけて滴下した。次いで、30分間熟成したあと、更にキシレン90部、n-ブタノール40部及びアゾビスイソブチロニトリル14.4部の混合物を2時間かけて滴下して、その後2時間熟成して、最終重合率100%のグリシジル基含有ビニル系樹脂の溶液を得た。得られた樹脂溶液の

ポリマー固形分は60%、ガードナー粘度(25℃)Tであり、この樹脂の数平均分子量は7000であった。

- 上記グリシジル基含有ビニル系樹脂溶液167部(樹脂固形分100部)に「サイラキュアUVI-6990」
5 (米国、ユニオンカーバイド社製、スルホニウム塩系光カチオン重合開始剤)5部を配合して、固形分61%の液状光硬化性組成物C-2を製造した。

(2)造粒粉体塗料の製造

- 実施例15において、液状光硬化性組成物C-1に代
10 えて上記液状光硬化性組成物C-2を使用すること以外は、実施例15と同様にして造粒粉体組成物を得た。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約19 μ mであった。

実施例17

- 15 実施例1で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料2000部に、「ローラコンパクトRCP-200H」
(商品名、圧縮機、株式会社栗本鐵工所社製)を用いて、
圧力1000Kg/cm²を加えることにより、造粒して、
粒子径数mm程度の粒状造粒固形物を得た。得られた造
20 粒固形物をピンディスクで粉碎し、フルイで濾過して分級することにより、造粒粉体塗料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約22 μ mであっ

た。

実施例 18

実施例 17 において、造粒の際の圧力を $2000 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ にすること以外は、実施例 17 と同様にして造粒
5 粉体塗料組成物を得た。得られた本発明の造粒粉体塗料
の平均粒子径は約 $25 \mu\text{m}$ であった。

実施例 19

実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 2
000 部に、微粉碎して平均粒子径 $6 \mu\text{m}$ にしたステア
10 リルアルコール（「カルコール 8098」、花王株式会
社製、商品名）50 部を加えてヘンシェルミキサーでド
ライブレンドしたのち、「ローラコンパクタ RCP-2
00H」（株式会社栗本鐵工所社製）を用いて、圧力 1
000 Kg / cm^2 を加えることにより、造粒して、粒子
15 径数 mm 程度の粒状造粒固形物を得た。得られた造粒固
形物をピンディスクで粉碎し、フルイで濾過して分級す
ることにより、造粒粉体塗料を製造した。得られた本発
明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 $22 \mu\text{m}$ であった。

実施例 20

20 実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 1
200 部を、「ハイブリダイザー N H S - O」（奈良機
械製作所社製、商品名、粉体衝撃装置）で回転数 120

0 0 R P M で 5 分間処理を行うことにより、造粒して、造粒粉体塗料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 $14\ \mu\text{m}$ であった。

実施例 2 1

- 5 実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料 1 0 0 部に、微粉碎して平均粒子径 $6\ \mu\text{m}$ にしたステアリルアルコール（「カルコール 8 0 9 8」、花王株式会社製、商品名）5 部を加えてヘンシェルミキサーでドライブレンドしたのち、「ハイブリダイザー N H S - O」
- 10 （奈良機械製作所社製、商品名、粉体衝撃装置）で回転数 1 2 0 0 0 R P M で 5 分間処理を行うことにより、造粒して、造粒粉体塗料を製造した。得られた本発明の造粒粉体塗料の平均粒子径は約 $18\ \mu\text{m}$ であった。

比較例 1

- 15 実施例 1 で使用した熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料を、比較用の粉体塗料とした。この粉体塗料の平均粒子径は約 $6\ \mu\text{m}$ である。該粉体塗料の粒子形状を、図 3 に示す。図 3 は、該造粒粉体塗料を走査型電子顕微鏡（倍率 1 0 0 0 倍）で撮影した図面に代わる写真である。

20 比較例 2

実施例 1 において、造粒温度を $40\ ^\circ\text{C}$ とした以外は実施例 1 と同様にして、比較用の造粒粉体塗料を製造した。

得られた造粒粉体塗料の平均粒子径は約 $7 \mu\text{m}$ であった。該造粒粉体塗料の粒子形状を、図 4 に示す。図 4 は、該造粒粉体塗料を走査型電子顕微鏡（倍率 1000 倍）で撮影した図面に代わる写真である。

5 比較例 3

実施例 17 において、造粒圧力を $90 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ にすること以外は、実施例 17 と同様にして、比較用の造粒粉体塗料を製造した。得られた造粒粉体塗料の平均粒子径は約 $8 \mu\text{m}$ であった。

- 10 次に、実施例 1 ~ 21 及び比較例 1 ~ 4 で得られた各粉体塗料について、平均粒子径、塗装作業性、塗着効率及び塗膜平滑性を、下記方法により調べた。

平均粒子径（D50）：「マイクロトラック」（商品名、FRA 粒度分析計、日機装株式会社製）を用いて、測定
15 した。粉体の集団の全体積を 100% として累積カーブを求めたときに、その累積カーブが 50% になる粒子径（ μm ）を示す。

塗装作業性：造粒粉体塗料を、静電塗装機（「PG-1」、商品名、松尾産業社製）を使用し、 -70 KV 、吐出量
20 $150 \text{ g} / \text{分}$ 、ガン距離 200 mm （被塗物とガン先端との距離）、塗装時間 10 秒間の塗装条件で、垂直にしたブリキ板（大きさ $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ の被塗物）

に硬化膜厚が $50\ \mu\text{m}$ になるように静電粉体塗装した時の塗装作業性を次の基準に基づき評価した。

A は吐出ムラ、ガン先端への塗料付着がなく、塗装作業性に優れるを、B は吐出ムラ、ガン先端への塗料付着があり、塗装作業性が劣るを、C は吐出ムラ、ガン先端への塗料付着が多く、塗装作業性が著しく劣るを、それぞれ示す。

塗着効率：上記塗装作業性におけるのと同様にして、静電粉体塗装したときの塗着効率を、下記式に従って評価した。

$$\text{塗着効率}(\%) = (\text{塗着重量} / \text{吐出重量}) \times 100$$

塗膜平滑性：磷酸亜鉛化処理を施した厚さ 0.8 mm のダル鋼板に、エポキシ系カチオン電着塗料を乾燥膜厚 $20\ \mu\text{m}$ となるように電着塗装し焼き付けた電着塗膜上に、自動車用中塗りサーフェサーを乾燥膜厚 $20\ \mu\text{m}$ となるように塗装、焼き付けした後、 $\#400$ サンドペーパーで水研ぎし、水切乾燥した。次いで、「マジクロンベースコート HM-22」（関西ペイント株式会社製、メタリック塗料、商品名）を硬化塗膜で約 $15\ \mu\text{m}$ となるように塗装し、乾燥器で 140°C で約 30 分間焼付け硬化させ試験用の素材とした。次いで、該素材の表面に粉体塗料を硬化膜厚が約 $50\ \mu\text{m}$ となるように静電塗装し、

乾燥器で160℃で30分間加熱硬化させた。

得られた塗板の塗膜平滑性を、「ウェーブ スキャン
プラス」(オレンジピール測定機、商品名、BYK社
製)を使用して、ロングターム ウェーブネスを測定し
た。数値が低いほど平滑性が優れることを示す。

試験結果を、表1に示す。

表 1

	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
平均粒子径(μm)	14	21	17	21	24	20	20	22	19
塗装作業性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
塗着効率(%)	92	91	92	90	92	93	91	92	92
塗膜平滑性	0.8	1.1	0.9	1.2	1.4	1.0	1.1	1.2	1.0

	実 施 例								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
平均粒子径(μm)	20	17	15	17	18	18	19	22	25
塗装作業性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
塗着効率(%)	91	90	90	91	92	91	92	93	92
塗膜平滑性	1.2	0.9	0.9	1.0	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1

	実 施 例			比 較 例		
	19	20	21	1	2	3
平均粒子径(μm)	22	14	18	6	7	8
塗装作業性	A	A	A	C	C	C
塗着効率(%)	92	90	91	35	38	42
塗膜平滑性	0.9	0.8	1.1	16.0	17.0	16.8

請 求 の 範 囲

1. 平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の原料粉体塗料を、粉体塗装に適した平均粒子径になるように造粒させてなることを特徴とする造粒粉体塗料。
- 5 2. 原料粉体塗料の平均粒子径が、 $1\sim 8\ \mu\text{m}$ の範囲である請求項 1 に記載の造粒粉体塗料。
3. 造粒粉体塗料の平均粒子径が、 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲である請求項 1 に記載の造粒粉体塗料。
4. 造粒粉体塗料が、熱硬化性自動車用粉体塗料である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の造粒粉体塗料。
- 10 5. 平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の原料粉体塗料を、造粒して、粉体塗装に適した平均粒子径とすることを特徴とする造粒粉体塗料の製造方法。
6. 原料粉体塗料を、攪拌下にその粒子表面が溶融し且つその粒子内は溶融しない温度に加熱することにより、造粒させる請求項 5 に記載の製造方法。
- 15 7. 原料粉体塗料を、攪拌下に水性バインダー (a) を滴下することにより、造粒させ、次いで減圧乾燥する請求項 5 に記載の製造方法。
- 20 8. 水性バインダー (a) が、ポリエチレングリコール、セルロース、ポリビニルアルコール、酸化ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、コロイダルシ

リカ、アクリル樹脂エマルション、アクリル-シリコン樹脂エマルション、ポリエステル樹脂エマルション及びウレタン樹脂エマルションから選ばれた1種又は2種以上である請求項6に記載の製造方法。

5 9. 原料粉体塗料を、平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の固形バインダー (b) とドライブレンドし、次いで該バインダー (b) が熔融し且つ該粉体塗料は熔融しない温度に加熱することにより、造粒させる請求項5に記載の製造方法。

10 10. 固形バインダー (b) が、原料粉体塗料よりも低融点であって、樹脂類、該塗料の硬化剤、高級アルコール、一塩基酸及びワックス類から選ばれる1種又は2種以上である請求項9に記載の製造方法。

1 1. 原料粉体塗料を、攪拌下に水性有機溶剤 (c) を滴下して、その粒子表面は溶解し且つその粒子内は溶解しない状態とすることにより、造粒させ、次いで減圧乾燥する請求項5に記載の製造方法。

1 2. 原料粉体塗料を、攪拌下に界面活性剤水溶液 (d) 中に添加してスラリー状態にした後、その粒子表面が熔融し且つその粒子内は熔融しない温度に加熱することにより、造粒させ、次いで減圧乾燥する請求項5に記載の製造方法。

- 1 3. 界面活性剤水溶液（d）が、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤から選ばれる1種又は2種以上の界面活性剤を水に溶解した液体である請求項
- 5 1 2 に記載の製造方法。
- 1 4. 界面活性剤水溶液（d）が、水性バインダー（a）を含有する液体である請求項1 2 に記載の製造方法。
- 1 5. 原料粉体塗料を、攪拌下に液状光硬化性組成物
- 10 （e）を滴下した後、光照射により該光硬化性組成物を硬化させることにより、造粒させ、次いで減圧乾燥する請求項5 に記載の製造方法。
- 1 6. 液状光硬化性組成物（e）が、エポキシ基含有樹脂、光カチオン重合触媒及び媒体を含有する請求項
- 15 1 5 に記載の製造方法。
- 1 7. 原料粉体塗料を、その粒子表面が熔融する圧力を加えることにより、造粒させてシート状又は粒状の固形物にした後、粉体塗装に適した平均粒子径に粉碎、分級する請求項5 に記載の製造方法。
- 20 1 8. 原料粉体塗料を、高速で衝突させてその粒子表面を熔融させることにより、造粒させる請求項5 に記載の造粒粉体塗料の製造方法。

1/2

FIG. 1

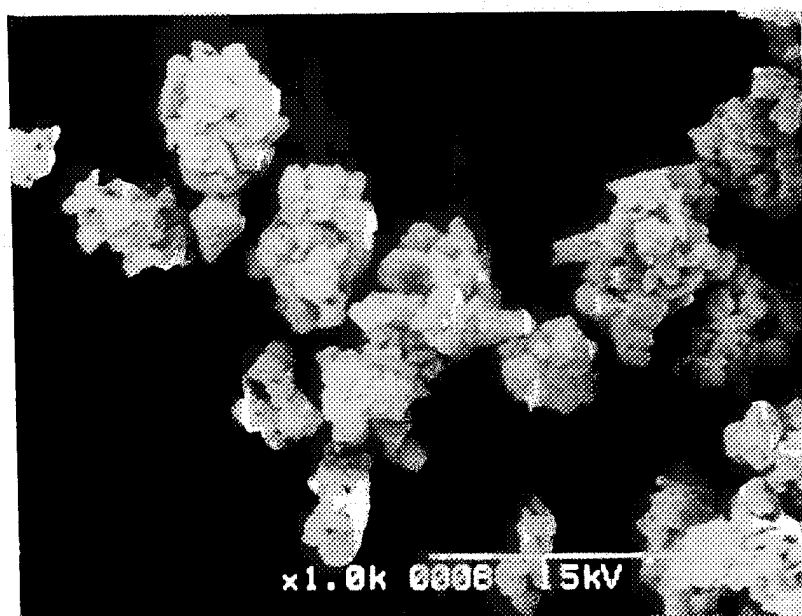
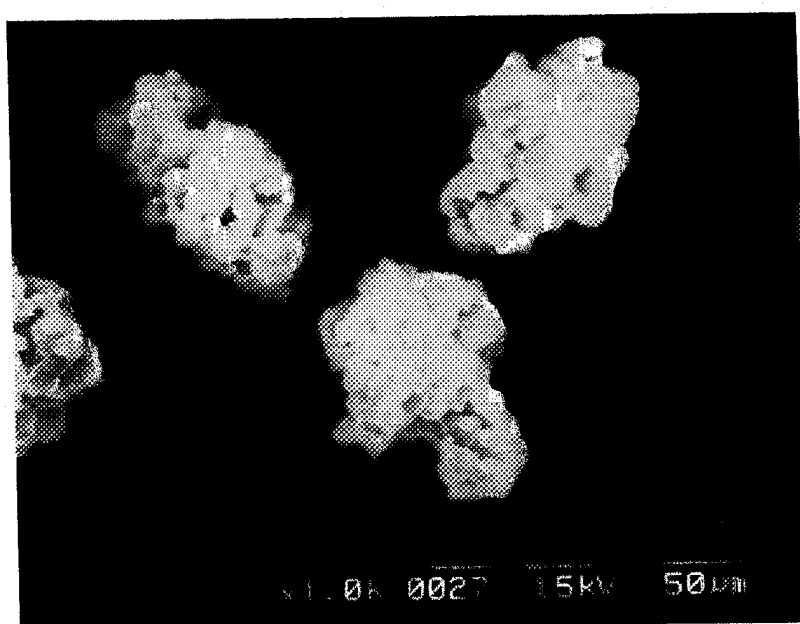


FIG. 2



2 / 2

FIG. 3

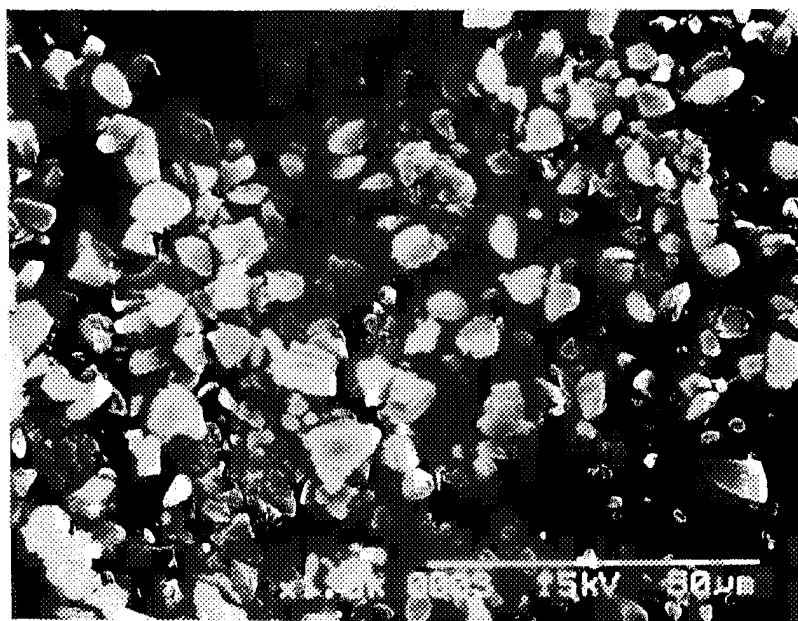


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C09D5/03, 7/14

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)

Int.Cl⁶ C09D5/03, 7/14

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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO, 95/25145, A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), September 21, 1995 (21. 09. 95), Claims ; page 15, line 20 to page 17, line 8 & EP, 751192, A	1-6 11
X Y	JP, 7-188586, A (Kansai Paint Co., Ltd.), July 25, 1995 (25. 07. 95), Claims ; Par. No. [0009] ; Examples (Family: none)	1-5, 7, 8, 17 11
X Y	JP, 4-504431, A (Courtoulds Coating (Holdings) Ltd.), August 6, 1992 (06. 08. 92), Claims ; page 5, upper right column, line 20 to page 6, lower right column, line 1 ; Examples & EP, 372860, A & US, 5319001, A	1-5, 7, 8, 12-14, 17, 18 11
Y	JP, 52-128927, A (Kansai Paint Co., Ltd.), October 28, 1977 (28. 10. 77), Claims ; Examples (Family: none)	11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
August 11, 1998 (11. 08. 98)

Date of mailing of the international search report
August 18, 1998 (18. 08. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02165

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-43574, A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), February 17, 1998 (17. 02. 98), Claims (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁶ C 09 D 5/03, 7/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁶ C 09 D 5/03, 7/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO, 95/25145, A (日本カーバイド工業株式会社), 21. 9月. 1995 (21. 09. 95), 特許請求の範囲, 第15頁第20行-第17頁第8行 & EP, 751192, A	1-6 11
X Y	JP, 7-188586, A (関西ペイント株式会社), 25. 7月. 1995 (25. 07. 95), 特許請求の範囲, 【0009】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8, 17 11
X Y	JP, 4-504431, A (コートールズ コーティングス (ホ ールディングス) リミテッド), 6. 8月. 1992 (06. 08. 92), 特許請求の範囲, 第5頁上右欄第20行-第6頁下右欄第1行, 実施例	1-5, 7, 8, 12-14, 17, 18 11
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11. 08. 98		国際調査報告の発送日 18.08.98
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中 田 とし子 電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	& EP, 372860, A & US, 5319001, A JP, 52-128927, A (関西ペイント株式会社), 28. 10月. 1977 (28. 10. 77), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	11
A	JP, 10-43574, A (大日本塗料株式会社), 17. 2月. 1998 (17. 02. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18