

(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2005-146204

(P2005-146204A)

(43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード(参考)

C09D 167/00

C09D 167/00

4 J 0 3 8

C09D 5/03

C09D 5/03

C09D 163/00

C09D 163/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2003-389143 (P2003-389143)

(22) 出願日

平成15年11月19日 (2003.11.19)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

(72) 発明者 山口 浩一

大阪府和泉市いぶき野3-14-9-60  
3

(72) 発明者 阿河 哲朗

大阪府堺市百舌鳥梅北町5丁目240

(72) 発明者 山崎 哲也

千葉県千葉市緑区おゆみ野中央1-4-2  
-201

(72) 発明者 宮澤 賢史

千葉県市原市五井西2-5-12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉体塗料組成物

## (57) 【要約】

## 【課題】

本発明が解決しようとする課題は、耐候性及び耐食性に優れた塗膜を形成しうる粉体塗料組成物を提供することである。

## 【解決手段】

本発明の、カルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂(A)、アミン変性エポキシ樹脂(B)、及び、前記したカルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂(A)と反応しうる官能基を有する硬化剤(C)を含有してなる粉体塗料組成物によれば、前記した課題を解決することができる。

## 【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

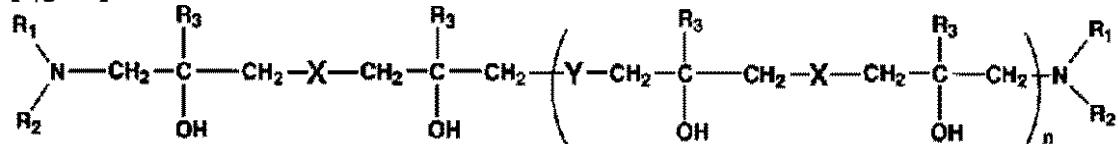
## 【請求項 1】

カルボキシリル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂( A )、アミン変性エポキシ樹脂( B )、及び、前記カルボキシリル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂( A )と反応しうる官能基を有する硬化剤( C )を含有してなる粉体塗料組成物。

## 【請求項 2】

前記アミン変性エポキシ樹脂( B )が、一般式( 1 )で表される樹脂である請求項 1 に記載の粉体塗料組成物。

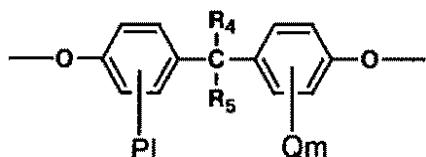
## 【化 1】



・・・一般式( 1 )

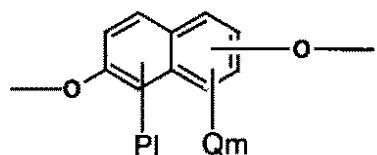
( R<sub>1</sub> 、 R<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基。 R<sub>3</sub> は水素原子又はメチル基。 X は一般式( 2 ) ~ ( 5 )で示される構造。 Y は X と同一又は一般式( 6 )で示される構造。 )

## 【化 2】



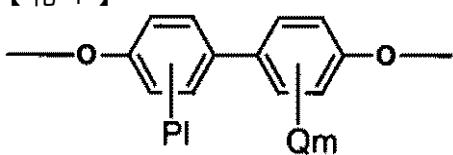
・・・一般式( 2 )

## 【化 3】



・・・一般式( 3 )

## 【化 4】



・・・一般式( 4 )

## 【化 5】



・・・一般式( 5 )

( R<sub>4</sub> 、 R<sub>5</sub> はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、フェニル基又はカルボキシリル基。 P 、 Q はそれぞれ炭素数 1 ~ 9 のアルキル基又はハロゲン、 l = 0 ~ 2 、 m = 0 ~ 2 。 )

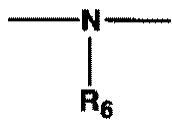
10

20

30

40

## 【化6】



・・・一般式(6)

(R<sub>6</sub>は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基又はフェニル基。)

## 【請求項3】

請求項1又は2に記載の粉体塗料組成物を塗装して得られる被塗物。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、得られる塗膜の耐候性、耐食性、耐衝撃性等に優れた粉体塗料組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機溶剤を含有しない塗料の一形態として粉体塗料組成物が挙げられるが、近年、大気汚染などの環境問題の観点から、その低公害性が注目され、その使用量も、年々増加している。

20

## 【0003】

現在、実用に供されている粉体塗料組成物のうち、例えば、ポリエステル樹脂と、硬化剤とを組み合わせて得られるポリエステル系粉体塗料組成物は、バランスのとれた塗膜性能を有する塗膜を形成できることから、例えば、塗膜の美粧性や、可撓性などの要求される用途で利用されている。

## 【0004】

ポリエステル樹脂と硬化剤とを含んでなる前記ポリエステル系粉体塗料組成物のなかでも、特に、1)ポリエステル樹脂-アルキルアミド硬化粉体塗料、2)ポリエステル樹脂-グリシジル基含有アクリル樹脂硬化粉体塗料、3)ポリエステル樹脂-ブロッケイソシアネート硬化粉体塗料が、得られる塗膜の耐候性に優れるという観点から、家電製品や建材などの用途で広く利用されており、特にポリエステル樹脂-アルキルアミド硬化粉体塗料によれば、外観、低温硬化性、耐候性に優れた塗膜を形成できることが報告されている(例えば特許文献1参照。)。

30

## 【0005】

しかし、前記した1)ポリエステル樹脂-アルキルアミド硬化粉体塗料、2)ポリエステル樹脂-グリシジル基含有アクリル樹脂硬化粉体塗料、3)ポリエステル樹脂-ブロッケイソシアネート硬化粉体塗料を用いて得られる塗膜は、耐候性等の機械物性に優れるものの、耐久性のうち、耐食性が不十分である。

## 【0006】

得られる塗膜の耐食性を向上させる方法として、例えば、溶剤系塗料においては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を溶剤系塗料に添加する方法が公知の手法として知られている。当該ビスフェノールA型エポキシ樹脂を前記ポリエステル系粉体塗料組成物に添加する場合、その添加量を増やすことで、得られる塗膜の耐食性を向上させることができるもの、その一方で、得られる塗膜の耐候性の低下を引き起こすため、耐候性及び耐食性の両方に優れた塗膜を得ることは困難である。

40

## 【0007】

そこで、塗装対象の金属基材を塗膜と密着性の良いものに変更することで、得られる塗膜の耐食性を改良させるという方法も報告されているが、(例えば、非特許文献1参照。)かかる方法で得られる塗膜の耐食性も未だ十分でない。このように、従来技術で得られるポリエステル系粉体塗料組成物では、良好な機械物性と耐候性、耐食性を兼ね備えた塗

50

膜を得ることは困難である。

【0008】

【特許文献1】特開2002-173637号公報

【非特許文献1】中山和也著、「粉体塗装」、2001年 Vol. 27、No. 3、p 29

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする課題は、耐候性及び耐食性に優れた塗膜を形成しうる粉体塗料組成物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記したとおり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を含有してなるポリエステル系粉体塗料組成物によれば、耐食性の優れた塗膜を得ることができるが、その耐候性は不十分である。本発明者等は耐候性を低下させることなく耐食性にも優れた塗膜を形成しうる粉体塗料組成物を検討した結果、アミン変性エポキシ樹脂を含有してなるポリエステル系粉体塗料組成物によれば、アミン変性エポキシ樹脂の使用量が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用する場合より少量であっても、耐食性の優れた塗膜を得ることができ、更に、エポキシ樹脂の使用量増加による、耐候性の低下を最小限に抑えられることを見出した。

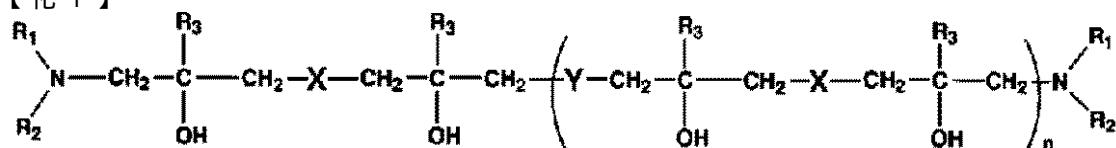
【0011】

すなわち、本発明は、カルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂(A)、アミン変性エポキシ樹脂(B)、及び、前記カルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂(A)と反応しうる官能基を有する硬化剤(C)を含有してなる粉体塗料組成物に関するものであり、好ましくは、前記アミン変性エポキシ樹脂(B)が、一般式(1)で表される樹脂である粉体塗料組成物に関するものである。

20

【0012】

【化1】



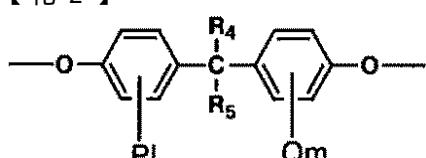
30

・・・一般式(1)

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～4のヒドロキシアルキル基。R<sub>3</sub>は水素原子又はメチル基。Xは一般式(2)～(5)で示される構造。YはXと同一又は一般式(6)で示される構造。)

【0013】

【化2】

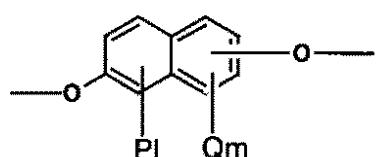


40

・・・一般式(2)

【0014】

【化3】

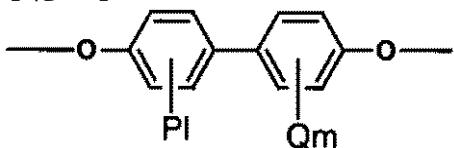


50

・・・一般式(3)

【0015】

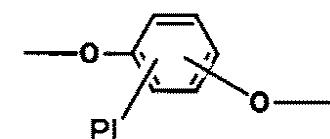
【化4】



・・・一般式(4)

【0016】

【化5】



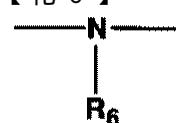
10

・・・一般式(5)

(R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>はそれぞれ水素原子、炭素数1～9のアルキル基、フェニル基又はカルボキシル基。P、Qはそれぞれ炭素数1～9のアルキル基又はハロゲン、l=0～2、m=0～2。)

【0017】

【化6】



20

・・・一般式(6)

(R<sub>6</sub>は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基又はフェニル基。)

【0018】

また、本発明は、前記した粉体塗料組成物を塗装して得られる被塗物に関するものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明の粉体塗料組成物は、耐ブロッキング性に優れ、該粉体塗料組成物によれば、外観、耐候性、耐食性、耐衝撃性、加工性、耐沸水性、耐湿性等などに優れた塗膜を形成することができ、特に、耐候性、耐衝撃性及び耐食性等に優れた塗膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0021】

本発明で使用するポリエステル樹脂は、分子中にカルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂(A)である。

【0022】

後述する硬化剤(C)として、カルボキシル基と反応しうる官能基を有する硬化剤(c1)を使用する場合は、前記ポリエステル樹脂(A)としてカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を使用する必要があり、その場合、かかるカルボキシル基を有するポリエステル樹脂の酸価は、5～100の範囲内が好ましく、10～50の範囲内がより好ましい。

【0023】

後述する硬化剤(C)として、水酸基と反応しうる官能基を有する硬化剤(c2)を使

40

50

用する場合は、前記ポリエステル樹脂( A )として水酸基を有するポリエステル樹脂を使用する必要があり、その場合、かかる水酸基を有するポリエステル樹脂の水酸基価は、5～100の範囲内が好ましく、10～50の範囲内がより好ましい。

#### 【0024】

前記した硬化剤( c1 )及び( c2 )を併用して使用する場合には、カルボキシル基及び水酸基を有するポリエステル樹脂を使用することが好ましく、その場合、カルボキシル基及び水酸基を有するポリエステル樹脂の酸価及び水酸基価の合計が、5～100の範囲内であることが好ましく、10～50の範囲内であることがより好ましい。

#### 【0025】

カルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂( A )は、80～150 10 の範囲の軟化点を有することが好ましく、100～130 の範囲の軟化点を有することがより好ましい。かかる範囲内に調整することでブロッキング性、及び、得られる塗膜の平滑性の優れた粉体塗料組成物を得ることができる。

#### 【0026】

カルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂( A )の数平均分子量は、1000～10000の範囲内が好ましく、2000～6000の範囲内がより好ましい。かかる範囲内に調整することで各種塗膜物性、平滑性及び外観の優れた塗膜を形成することができる。

#### 【0027】

前記したカルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂( A )は、いずれも、多塩基酸及び多価アルコールを従来から公知の、例えばエステル化反応、エステル交換反応させることで、製造することができる。 20

#### 【0028】

かかる多塩基酸としては、例えば、4-メチルイソフタル酸、4-ターシャリーブチルイソフタル酸等のアルキル置換イソフタル酸や、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等及びこれらの無水物等が挙げられる。

#### 【0029】

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられるが、なかでもグリコールを使用することが好ましく、耐候性、汎用性の観点からネオペンチルグリコールを使用することがより好ましい。 30

#### 【0030】

また、前記した多価アルコールのうち、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の3価以上のアルコールを使用する場合、その使用量は、使用する全多価アルコールの10モル%以下であることが好ましい。

#### 【0031】

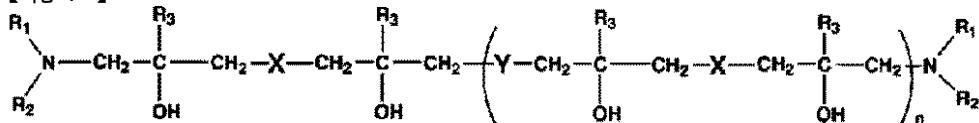
次に、本発明で使用するアミン変性エポキシ樹脂( B )について説明する。 40

#### 【0032】

本発明で使用するアミン変性エポキシ樹脂( B )は、エポキシ樹脂( b1 )の有する一部又は全部のエポキシ基をアミン化合物( b2 )と反応させて得られるものであり、例えば、一般式( 1 )で表される構造を有するものを使用することが好ましい。

#### 【0033】

##### 【化7】

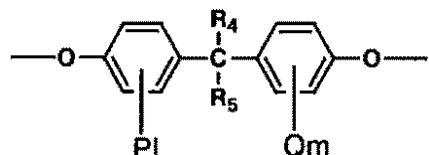


・・・一般式(1)

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～4のヒドロキシアルキル基。R<sub>3</sub>は水素原子又はメチル基。Xは一般式(2)～(5)で示される構造。YはXと同一又は一般式(6)で示される構造。)

【0034】

【化8】

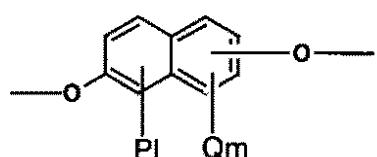


10

・・・一般式(2)

【0035】

【化9】

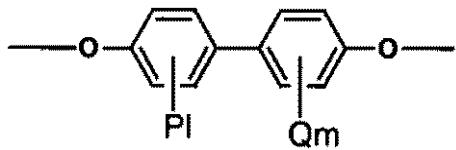


20

・・・一般式(3)

【0036】

【化10】



・・・一般式(4)

【0037】

【化11】



30

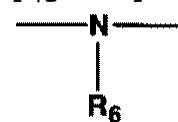
・・・一般式(5)

(R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>はそれぞれ水素原子、炭素数1～9のアルキル基、フェニル基又はカルボキシリ基。P、Qはそれぞれ炭素数1～9のアルキル基又はハロゲン、l=0～2、m=0～2。)

【0038】

【化12】

40



・・・一般式(6)

(R<sub>6</sub>は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基又はフェニル基。)

【0039】

前記アミン変性エポキシ樹脂(B)は、例えば、エポキシ樹脂(b1)とアミン化合物(b2)とを溶融混合や有機溶媒中で混合し反応させることで製造することができる。

50

## 【0040】

ここで、前記エポキシ樹脂（b1）は、従来から公知の製法で2価以上の水酸基を有する化合物とエピハロヒドリンとを用いて製造できるが、例えば、触媒存在下で2価以上の水酸基を有する化合物とエピハロヒドリンとを反応させてエポキシ樹脂（b1）を製造する所謂1段法や、触媒存在下で2価以上の水酸基を有する化合物とエピハロヒドリンとを反応させて、低分子量のエポキシ樹脂を得た後、更に2価以上の水酸基を有する化合物を反応させ分子量を大きくさせエポキシ樹脂（b1）を製造する所謂2段法が挙げられる。

## 【0041】

前記2価以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD、ビスフェノールZ等のビスフェノール類、ジフェノール酸、1,5-ジオキシナフタレン、1,6-ジオキシナフタレン等のナフトール類、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等のジヒドロキシベンゼン類、ビフェノールや、フェノールホルムアルデヒド樹脂、オルソクレゾールホルムアルデヒド樹脂が挙げられ、ビスフェノール類、ジヒドロキシベンゼン類を使用することが好ましく、汎用性の面からビスフェノール類を使用することがより好ましく、これらを単独又は2種類以上併用できる。また、前記2価以上の水酸基を有する化合物のうち、芳香環を有するものは、該芳香環上の水素が炭素数1~9の直鎖状または分岐状のアルキル基や、ハロゲンにより1箇所以上置換されていてもよい。

10

## 【0042】

前記エピハロヒドリンとしては、例えばエピクロルヒドリン、メチルエピクロルヒドリンを使用することが好ましく、後述するアミン化合物（b2）との反応性から、エピクロルヒドリンを使用することがより好ましい。

20

## 【0043】

かくして得られるエポキシ樹脂（b1）は、該エポキシ樹脂（b1）とアミン化合物（b2）との反応性や、得られるアミン変性エポキシ樹脂（B）の粘度の観点から、そのエポキシ当量160~2000g/eqを有することが好ましく、170~1300g/eqを有することがより好ましい。

30

## 【0044】

前記アミン化合物（b2）としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、n-ブチルアミン、t-ブチルアミン、オレイルアミン、2-エチルヘキシルアミン等の1級アミンや、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、3-アミノプロパノール、モノブタノールアミン等の1級アルカノールアミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジ-イソブチルアミン、ジ-secブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン等の2級アミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン等の2級アルカノールアミン類を使用することができ、これらを単独又は2種類以上併用できる。前記アミン化合物（b2）のうち、前記エポキシ樹脂（b1）との反応性の観点から、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オレイルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンを使用することが好ましい。

40

## 【0045】

前記アミン変性エポキシ樹脂（B）は、エポキシ樹脂（b1）とアミン化合物（b2）とを溶融混合し反応させることで製造でき、また、有機溶媒存在下に前記エポキシ樹脂（b1）及びアミン化合物（b2）を一括又は別々に添加し反応させることで製造できる。

## 【0046】

かくして得られるアミン変性エポキシ樹脂（B）の有する数平均分子量は、400~3000の範囲が好ましく、900~2000の範囲がより好ましい。かかる範囲に調整することで、本発明の粉体塗料組成物の耐ブロッキング性が向上し、塗装時の作業性を向上させることができ、更には外観及び平滑性に優れた塗膜を得ることができる。

## 【0047】

前記アミン変性エポキシ樹脂（B）の有する軟化点は、アミン変性エポキシ樹脂（B）

50

をその他の樹脂との溶融混練する場合の分散性や、ブロッキング性の観点から、60～130の範囲が好ましく、80～120の範囲がより好ましい。

#### 【0048】

前記アミン変性エポキシ樹脂(B)の有するエポキシ当量は、溶融状態における安定性の観点から、800以上が好ましく、2000以上がより好ましい。

#### 【0049】

アミン変性エポキシ樹脂(B)の使用量は、前記ポリエステル樹脂(A)と後述する硬化剤(C)との合計重量に対して1～10重量%の範囲が好ましく、2～6重量%の範囲がより好ましい。かかる範囲に調整することで、耐食性及び耐候性に優れた塗膜を得ることができる。

#### 【0050】

次に、本発明に使用する硬化剤(C)について説明する。

#### 【0051】

本発明に使用する硬化剤(C)は、前記ポリエステル樹脂(A)の有するカルボキシル基又は水酸基と反応しうる官能基を有するものである。

#### 【0052】

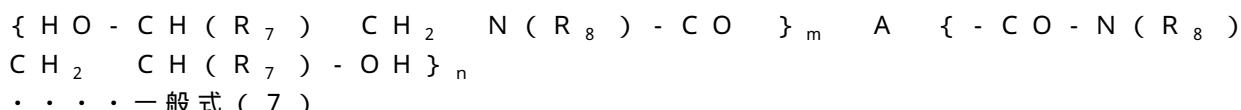
本発明で使用するポリエステル樹脂(A)が、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂である場合、硬化剤(C)としては、前記カルボキシル基と反応しうる官能基を有する硬化剤(c1)を使用することができ、かかる硬化剤(c1)の有する官能基としては、例えば、グリシジル基、水酸基、などが挙げられ、具体的には、(1) -ヒドロキシアルキルアミド、(2)グリシジル基を有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂及びポリ酢酸ビニル樹脂など(3)ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェニールなどのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性型エポキシ樹脂など(4)トリグリシジルイソシアヌレートなどが挙げられる。

#### 【0053】

得られる塗膜の平滑性、加工性、低温硬化性の点を考慮すると、前記した硬化剤(c1)のうち、-ヒドロキシアルキルアミド、グリシジル基含有アクリル樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等の使用が好ましく、なかでも -ヒドロキシアルキルアミド、グリシジル基含有アクリル樹脂を使用することがより好ましい。

#### 【0054】

前記 -ヒドロキシアルキルアミドは、以下の一般式(7)で示されるものである。

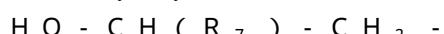


#### 【0055】

「式中、R<sub>7</sub>はHまたは炭素数1から5までのアルキル基；R<sub>8</sub>は炭素数1から5までのアルキル基または一般式(8)で示されるもの；Aは一価または多価の有機基；mは1または2，nは0から2であり、mとnの合計は少なくとも2である。」

#### 【0056】

一般式(8)



「式中、R<sub>7</sub>はHまたは炭素数1から5までのアルキル基」

#### 【0057】

前記一般式(7)中のAは、脂肪族または脂環族または芳香族炭化水素であることが好ましく、炭素数2から20の脂肪族または脂環族または芳香族炭化水素がより好ましく、炭素数4から10の脂肪族炭化水素が更に好ましい。

#### 【0058】

また、前記一般式(7)におけるmとnの合計は、2または3または4であることが好

10

20

30

40

50

ましい。

【0059】

前記 - ヒドロキシアルキルアミドは、例えば、カルボン酸やその低級アルキルエステルと - ヒドロキシアルキルアミンとを反応させることで製造することができる。

【0060】

かかるカルボン酸やその低級アルキルエステルとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、アジピン酸ジメチルなどが挙げられる。

【0061】

- ヒドロキシアルキルアミンとしては、例えば、N - メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N - メチルプロパノールアミンなどが挙げられる。 10

【0062】

硬化剤(c1)として使用できるグリシジル基含有アクリル樹脂としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有モノマーと、必要に応じてその他のビニル系モノマーとを溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法等の公知慣用の重合方法によりラジカル重合反応させて得られるものが挙げられる。

【0063】

前記その他のビニル系モノマーとしては、例えば、ヒドロキシル(メタ)アクリレート等の水酸基含有モノマー、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有モノマー、メチル(メタ)アクリレート、エチル(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)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、スチレン、 - メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物類、(メタ)アクリロニトリル化合物類、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有モノマー、酢酸ビニル等のカルボン酸のビニル系モノマー類等が挙げられる。 20

【0064】

前記グリシジル基含有アクリル樹脂の有するエポキシ当量は、250 ~ 1000の範囲が好ましく、300 ~ 600の範囲がより好ましい。

【0065】

前記グリシジル基含有アクリル樹脂の有する軟化点は、50 ~ 130 の範囲が好ましく、90 ~ 120 の範囲がより好ましい。軟化点がかかる範囲であれば、得られる粉体塗料組成物の貯蔵安定性(耐ブロッキング性)及び流動性が良好であり、平滑性の優れた塗膜を得ることができる。 30

【0066】

前記グリシジル基含有アクリル樹脂の有する数平均分子量は、300 ~ 10000の範囲が好ましく1000 ~ 5000の範囲がより好ましい。数平均分子量がかかる範囲であれば、機械物性が良好で、平滑性の優れた塗膜を得ることができる。

【0067】

前記した硬化剤(c1)の配合量は、(前記ポリエステル樹脂(A)の有するカルボキシル基 / 硬化剤(c1)の前記カルボキシル基と反応しうる官能基)当量比が1.3 / 1 . 0 ~ 1 . 0 / 1 . 3なる範囲が好ましい。 40

【0068】

また、本発明で使用するポリエステル樹脂(A)が、水酸基を有するポリエステル樹脂である場合、硬化剤(C)としては、前記水酸基と反応しうる官能基を有する硬化剤(c2)を使用することができ、かかる硬化剤(c2)の有する官能基としては、イソシアネート基や、アミノ基等が挙げられ、具体的には、(5)プロックポリイソシアネートや(6)アミノ樹脂等が挙げられる。

【0069】

かかるプロックポリイソシアネートとしては、例えば、 - カプロラクタムでプロックされたイソホロンジイソシアネート系硬化剤である「ベスタゴンB - 1530」(ヒュルス社製)やウレトジョン結合で内部プロック化されたプロックイソシアネート系硬化剤「 50

ベスタゴン B F - 1 5 4 0 」(ヒュルス社製)等が挙げられ、その使用量は、本発明で使用するポリエステル樹脂の有する水酸基に対する、硬化剤(c 2)の前記水酸基と反応しうる官能基が、0.5~1.5当量の範囲が好ましく、0.8~1.2当量なる範囲内がより好ましい。

#### 【0070】

また、本発明に使用するポリエステル樹脂(A)が、カルボキシル基及び水酸基を有する場合には、硬化剤(C)としても、前記した硬化剤(c 1)及び(c 2)を組み合わせ使用することができ、例えば、ブロックイソシアネートとグリシジル基含有アクリル樹脂を併用して使用することができる。

#### 【0071】

本発明の粉体塗料組成物は、前記したカルボキシル基及び/又は水酸基を有するポリエステル樹脂(A)、アミン変性エポキシ樹脂(B)及び硬化剤(C)を溶融混練することで製造することができ、例えば、前記ポリエステル樹脂(A)、アミン変性エポキシ樹脂(B)および硬化剤(C)に、さらに必要に応じて、顔料、硬化促進剤、表面調整剤などのような、種々の添加剤成分とを混合し、溶融混練させ、さらに微粉碎させるという、いわゆる機械粉碎方式により製造することができる。

#### 【0072】

かくして得られる本発明に係る粉体塗料組成物は、公知慣用の種々の方法で、基材上に塗装することができ、かかるのち、焼き付けることにより、硬化塗膜を基材上に得ることができる。

#### 【0073】

本発明の粉体塗料組成物を基材に塗装する方法は、例えば、静電粉体塗装法、流動浸漬法等が挙げられ、このときの塗装膜厚は、特に限定されないが、通常、30 μm~150 μmが好ましく、50 μm~100 μmの範囲がより好ましい。また、塗装後の焼き付け条件は、例えば乾燥炉を用いて120~210℃で5~60分間行なうことが好ましい。

#### 【0074】

前記した基材としては、例えば、アルミニウム、ステンレス・スチール、クロム・メッキ、トタン板、ブリキ板等の金属素材または金属製品類；瓦類；ガラス類；各種の無機質建材類；耐熱性のあるプラスチック、木材などが挙げられ、具体的には、自動車車体または自動車(用)部品類；二輪車または二輪車(用)部品類；門扉またはフェンス類等の各種建材類；アルミサッシ類等の各種の建築内外装用資材類；アルミホイールなどのような種々の鉄ないしは非鉄金属類の諸素材ないしはプラスチック製品、木工諸製品類などがある。また、それらに化成処理、リン酸亜鉛処理、クロメート処理などの表面処理したものや、電着塗装を施されたものも含まれる。

#### 【0075】

本発明の粉体塗料組成物を前記した各種基材に、前記した塗装方法に従って塗装して得られる本発明の被塗物は、従来の粉体塗料組成物を塗装して得られる被塗物と比較して、耐候性の低下を最小限に抑制しつつ耐食性の優れた塗膜を有するものである。

#### 【実施例】

#### 【0076】

次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明する。なお、以下において部および%は、特に断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

#### 【0077】

##### 参考例 1 [カルボキシル基を有するポリエステル樹脂の調製例]

攪拌機、温度計、精留塔及び窒素ガス導入口を備えた反応容器にネオペンチルグリコール430部、トリメチロールプロパン20部、テレフタル酸720部及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込んで、窒素雰囲気中で攪拌を行いながら240℃まで5時間をして昇温した。240℃で脱水縮合反応を続行せしめて、酸価35、水酸基価3、軟化点116℃を有するポリエステル樹脂(A-1)を得た。

#### 【0078】

10

20

30

40

50

## 参考例 2 [カルボキシル基を有するポリエステル樹脂の調製例]

攪拌機、温度計、精留塔及び窒素ガス導入口を備えた反応容器にネオペンチルグリコール430部、エチレングリコール30部、テレフタル酸370部、イソフタル酸330部、アジピン酸30部、及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込んで、窒素雰囲気中で攪拌を行いながら240℃まで5時間をして昇温した。240℃で脱水縮合反応を続行せしめて、酸価27、水酸基価4、軟化点113℃を有するポリエステル樹脂(A-2)を得た。

## 【0079】

## 参考例 3 [カルボキシル基を有するポリエステル樹脂の調製例]

攪拌機、温度計、精留塔及び窒素ガス導入口を備えた反応容器にネオペンチルグリコール400部、エチレングリコール30部、テレフタル酸590部、イソフタル酸140部及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込んで、窒素雰囲気中で攪拌を行いながら240℃まで5時間をして昇温した。240℃で脱水縮合反応を続行せしめて、酸価33、水酸基価3、軟化点108℃を有するポリエステル樹脂(A-3)を得た。

## 【0080】

## 参考例 4 [水酸基を有するポリエステル樹脂の調製例]

ネオペンチルグリコール460部、トリメチロールプロパン20部、テレフタル酸690部及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込んで、窒素雰囲気中で攪拌を行いながら240℃まで5時間をして昇温した。240℃で脱水縮合反応を続行せしめて、酸価3、水酸基価30、軟化点115℃を有するポリエステル樹脂(A-4)を得た。

## 【0081】

## 参考例 5 [カルボキシル基及び水酸基を有するポリエステル樹脂の調製例]

攪拌機、温度計、精留塔及び窒素ガス導入口を備えた反応容器にネオペンチルグリコール430部、エチレングリコール30部、テレフタル酸510部、イソフタル酸180部、アジピン酸30部、及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込んで、窒素雰囲気中で攪拌を行いながら240℃まで5時間をして昇温した。240℃で脱水縮合反応を続行せしめて、酸価20、水酸基価11、軟化点110℃を有するポリエステル樹脂(A-5)を得た。

## 【0082】

## 参考例 6 [アミン変性エポキシ樹脂の調製例]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入口を備えた反応容器にビスフェノールA型エポキシ樹脂1000部(EPICLON 850S、大日本インキ化学工業製、エポキシ当量188g/eq)、ビスフェノールA 308部を仕込んで、窒素雰囲気中で攪拌を行いながら80℃にてテトラメチルアンモニウムクロライド50%水溶液を0.2部添加し、140℃へ昇温後3時間反応せしめた。その後120℃へ冷却しジエタノールアミン247部を仕込み、160℃で2時間反応後モノエタノールアミン8部を仕込み、更に160℃で2時間反応を行い軟化点99℃、エポキシ当量約100,000のアミン変性エポキシ樹脂(B-1)を得た。

## 【0083】

## 参考例 7

参考例6において、ビスフェノールA 335部、ジエタノールアミン250部、モノエタノールアミンを0部に変更した以外は同様に反応を行い、軟化点98℃、エポキシ当量約80,000のアミン変性エポキシ樹脂(B-2)を得た。

## 【0084】

## 参考例 8

参考例6において、ビスフェノールA 335部、ジエタノールアミンの代わりにジイソプロパノールアミン317部、モノエタノールアミンを0部に変更した以外は同様に反応を行い、軟化点95℃、エポキシ当量約50,000のアミン変性エポキシ樹脂(B-3)を得た。

## 【0085】

10

20

30

40

50

[水酸基価] ; 無水酢酸とピリジンとの混合溶液に参考例1～5で調製したポリエスチル樹脂をそれぞれ溶解して、100で1時間加熱環流することで水酸基をアセチル化し、次いでイオン交換水を加えてさらに加熱環流した後、冷却し、水酸化カリウムのトルエン／メタノール溶液で逆滴定して求めた。

## 【0086】

[酸価] ; シクロヘキサンに参考例1～5で調製したポリエスチル樹脂をそれぞれ溶解して、0.1規定の水酸化カリウムメタノール溶液で滴定して求めた。

## 【0087】

[軟化点] ; 環球式自動軟化点試験機（明峰社製作所（株）製）を用い、グリセリンの加熱浴で3／分の昇温速度で昇温させ、参考例1～5で調製したポリエスチル樹脂が軟化し始め、球が落下した時の温度を測定した（単位：）。 10

## 【0088】

実施例1～7および比較例1～4（粉体塗料組成物の調製例）

それぞれ、第1表及び第2表に示す割合で、各別に、粉体塗料組成物を配合せしめ、かくして得られた、それぞれの組成物を、「コ・ニーダーPR-46型」（スイス国ブス社製の一軸混練機）を使用して、100で溶融混練させたのちに、微粉碎し、さらに150メッシュの金網で分級せしめることによって、平均粒径が約40μmなる、各種の粉体塗料組成物（P-1）～（P-7）、（q-1）～（q-4）を調製した。 20

## 【0089】

## 【表1】

		第1表(1)			
		実施例			
		1	2	3	4
ポリエスチル樹脂	A-1	9.5		9.5	9.5
	A-2		9.6		
アミン変性エポキシ樹脂	B-1	3	3		
	B-2			3	
	B-3				3
(比較用エポキシ樹脂)エピクロン2050 <sup>1)</sup>					
ブリミドXL-552 <sup>2)</sup>		5	4	5	5
ベスタゴンB-1530 <sup>3)</sup>					
ベスタゴンBF-1540 <sup>4)</sup>					
モダフローP-2000 <sup>5)</sup>		1.0	1.0	1.0	1.0
ベンゾイン		1.0	1.0	1.0	1.0
CR-90 <sup>6)</sup>		50	50	50	50
粉体塗料組成物の呼称		P-1	P-2	P-3	P-4

## 【0090】

10

20

30

【表2】

		第1表(2)		
		実施例		
		5	6	7
ポリエステル樹脂	A-3	75		
	A-4		87	
	A-5			70
アミン変性エポキシ樹脂	B-1	3	3	3
	B-2			
	B-3			
(比較用エポキシ樹脂)エピクロン2050				
ブリミドXL-552				
ファインディックA-261		25		23
ベスタゴン B-1530			13	
ベスタゴン BF-1540				7
モダフローP-2000		1.0	1.0	1.0
ベンゾイン		1.0	1.0	1.0
CR-90		50	50	50
粉体塗料組成物の呼称		P-5	P-6	P-7

10

20

30

40

【0091】

【表3】

		第2表			
		比較例			
		1	2	3	4
ポリエステル樹脂	A-1	95			
	A-2				
	A-3		75	75	70
アミン変性エポキシ樹脂	B-1				
	B-2				
	B-3				
(比較用エポキシ樹脂)エピクロン2050		3		3	30
ブリミドXL-552 <sup>2)</sup>		5			
ファインディックA-261 <sup>7)</sup>			25	25	
ベスタゴン B-1530					
ベスタゴン BF-1540					
モダフローP-2000		1.0	1.0	1.0	1.0
ベンゾイン		1.0	1.0	1.0	1.0
CR-90		50	50	50	50
粉体塗料組成物の呼称		q-1	q-2	q-3	q-4

【0092】

第1表及び第2表において、配合量は重量部を示す。

《第1表及び第2表の脚注》

1) エピクロン2050：大日本インキ化学工業(株)製エピクロルヒドリンビスフェノールA型エポキシ樹脂。

2) ブリミドXL-552：スイス国エムス社製 -ヒドロキシアルキルアミド化合物、OH当量84

3) ベスタゴンB-1530：デグサ社製 -カプロラクタムプロックのポリイソシアネート化合物、NCO当量280

4) ベスタゴンBF-1540：デグサ社製内部プロックタイプのポリイソシアネート化 50

合物、 N C O 当量 2 8 0

5 ) モダフロー P - 2 0 0 0 : ソリューシア社製アクリル樹脂表面調整剤。

6 ) C R - 9 0 : 石原産業(株)製ルチル型酸化チタン「タイペーク C R - 9 0 」。

7 ) ファインディック A - 2 6 1 : 大日本インキ化学工業(株)製グリシジル基含有の固形アクリル樹脂(エポキシ当量; 5 0 0)。

【 0 0 9 3 】

得られた粉体塗料組成物( P - 1 ) ~ ( P - 7 )、( q - 1 ) ~ ( q - 4 )を使用して、下記の塗膜形成方法に従って第3表及び第4表に示す各種の塗膜を作製した後、それらの塗膜について塗膜性能試験を行った。

【 0 0 9 4 】

基材には、0.8 mm(厚さ) × 70 mm × 150 mmの「ボンデライト#144」(日本テストパネル(株)製の磷酸亜鉛処理ダル鋼板)を用いた。

【 0 0 9 5 】

粉体塗料組成物( P - 1 ) ~ ( P - 7 )、( q - 1 ) ~ ( p - 4 )を、それぞれ、基材に焼き付けた後の膜厚が60 ~ 70 μmとなるように静電粉体塗装せしめた後、( P - 1 ) ~ ( P - 4 )、( q - 1 )は160 / 30分間なる条件下で、( P - 5 ) ~ ( P - 7 )、( q - 2 ) ~ ( q - 4 )は190 / 30分間なる条件下で焼き付けし、本発明の粉体塗料組成物を用いて得られる塗膜(以下、粉体塗膜と略記する。)を有する基材を得た。

【 0 0 9 6 】

得られた基材上の粉体塗膜について、塗膜性能評価及び塗料の貯蔵安定性の評価を行った。それらの結果をまとめて第3表及び第4表に示した。

【 0 0 9 7 】

【表4】

第3表

項 目	実施例						
	8 P-1	9 P-2	10 P-3	11 P-4	12 P-5	13 P-6	14 P-7
粉体塗料組成物の呼称	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
塗膜光沢(60°)	9 2	9 4	9 0	9 6	9 0	9 2	9 4
平滑性(塗膜外観)	○	○	○	◎	○	○	○
耐衝撃性(cm)	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0
耐食性	1	2	3	2	2	2	3
耐候性(%)	8 0	9 0	8 3	8 6	8 2	8 0	8 5

【 0 0 9 8 】

10

20

30

【表5】

項目	比較例			
	5 q-1	6 q-2	7 q-3	8 q-4
粉体塗料組成物の呼称				
塗膜光沢 (60°)	90	90	90	87
平滑性 (塗膜外観)	○	○	○	○
耐衝撃性 (cm)	50	40	50	30
耐食性	10	12	7	3
耐候性 (%)	76	90	80	15

## 【0099】

なお、評価判定の要領は、次の通りである。

## 【0100】

- ・塗膜光沢 : JIS-K5400の鏡面光沢度を測定した。
- ・平滑性 : 下記の判定の基準で、目視により判定した。

## 【0101】

- : 非常にスムーズなる平滑な塗面。
- : 細かいチリ肌が若干認められるが平滑な塗面。
- : 細かいチリ肌が認められる塗面。
- × : 細かいチリ肌が著しく認められる塗面。

## 【0102】

- ・耐衝撃性 : 塗膜面にD u - p o n t 衝撃試験機で、1/2インチ径のポンチに500gの重りを落下させてワレが発生する高さ(cm)で耐衝撃性を判定した。

## 【0103】

- ・耐食性 : 塗面にカッターナイフで傷を付け、塩水噴霧試験機(スガ試験機(株)製)を使用して、500時間の塩水噴霧試験を行い、カッターナイフの傷跡を粘着テープにて剥離し、その際、剥離幅(mm)を測定した。

## 【0104】

- ・耐候性 : サンシャイン・ウエザーメーターを使用して、600時間の促進耐候性試験を行い、塗膜の光沢保持率(60°G.R%)を測定した。

10

20

30

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 DB472 DB492 DD241 GA03 GA06 KA03 MA02