



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 5/03</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/07795</p> <p>(43) 国際公開日 1999年2月18日(18.02.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03518</p> <p>(22) 国際出願日 1998年8月7日(07.08.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/217266 1997年8月12日(12.08.97) JP 特願平9/231929 1997年8月28日(28.08.97) JP 特願平9/331333 1997年12月2日(02.12.97) JP</p> <p>(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)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大西和彦(OHNISHI, Kazuhiko)(JP/JP) 〒244-0817 神奈川県横浜市戸塚区吉田町778-9-505 Kanagawa, (JP) 高林 勇(TAKABAYASHI, Isamu)(JP/JP) 〒247-0012 神奈川県横浜市栄区若竹町41-15 Kanagawa, (JP) 小畑政示(KOBATA, Masami)(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)</p>	<p>(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)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: POWDER COATING COMPOSITION FOR FORMING MULTILAYER FILM</p>		
<p>(54)発明の名称 複層塗膜形成用粉体塗料組成物</p>		
<p>(57) Abstract A powder coating composition for forming a multilayer film, prepared by dry blending a thermosetting powder coating material (A) for forming an under layer with a thermosetting powder coating material (B) for forming an upper layer, characterized in that: (I) the material (A) contains an onium salt compound, (II) particles of 45 μm diameter and smaller account for at least 90 wt.% of each of the materials (A) and (B), or (III) the melt viscosity (Pa.s) of the material (A) at 130 °C is higher than that of the material (B) at the same temperature. The composition is excellent in separation between layers to give a multilayer film excellent in film performance.</p>		

(57)要約

下層形成用熱硬化性粉体塗料 (A) と上層形成用熱硬化性粉体塗料 (B) とをドライブレンドしてなる粉体塗料であって、

(I) 粉体塗料 (A) がオニウム塩化合物を含有しているか、

(II) 粉体塗料 (A) 及び粉体塗料 (B) がそれぞれ粒子径 $4.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の占める割合が 90 重量% 以上であるか、或いは

(III) 130°C で測定した粉体塗料 (A) の溶融粘度 (Pa·s) が同温度で測定した粉体塗料 (B) の溶融粘度 (Pa·s) よりも大きい

ことを特徴とする複層塗膜形成用粉体塗料組成物。

塗膜の分離性に優れることにより、塗膜性能に優れた複層塗膜を形成できる。

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

明 細 書

複層塗膜形成用粉体塗料組成物

技 術 分 野

5 本発明は、仕上がり外観、耐候性等の塗膜性能に優れた複層塗膜を形成できる、新規な複層塗膜形成用粉体塗料組成物に関する。

背 景 技 術

粉体塗料は、有機溶剤を使用せず、環境保護、省資源等の利点があるため、一般に、家電製品、自動車、車両、事務用品、鋼製家具、建材等の工業製品分野において広く使用されている。

従来、粉体塗料として、下層形成用熱硬化性粉体塗料と上層形成用熱硬化性粉体塗料とをドライブレンドしてなり、基材に粉体塗装後、熱溶融により複層塗膜を形成する粉体塗料が公知である（特公昭53-14577号公報、特開昭54-105135号公報）。

上記従来の複層塗膜形成用粉体塗料においては、上層形成用塗料として、太陽光等による塗膜の劣化が少なく、塗膜外観、耐候性に優れるが耐食性に劣るという性質を有するアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料、ポリエステル樹脂系熱硬化性粉体塗料等が主に使用されている。また、下層形成用塗料として、耐食性や基材に対する密着性が

優れるが耐候性が劣るという性質を有するエポキシ系熱硬化性粉体塗料等が主に使用されている。

しかしながら、上記従来の複層塗膜形成用粉体塗料には、基材に粉体塗装し、次いで加熱して複層塗膜を形成せしめる際に、上層と下層との分離が不十分であるため、仕上がり外観、耐候性等の塗膜性能が低下するという欠点があった。

このような欠点を改良するために、予め基材表面をオニウム塩化合物で表面処理した後、下層形成用熱硬化性粉体塗料と上層形成用熱可塑性粉体塗料とをドライブレンドしてなる複層塗膜形成用粉体塗料を塗装する複層塗膜の形成方法（特公昭63-21545号公報）が提案されている。しかし、この方法には、表面処理工程が増えるために工業的に不利であること、表面処理条件の設定が煩わしいこと等の欠点があった。

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複層塗膜形成用粉体塗料組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、仕上がり外観、耐候性等の塗膜性能に優れた複層塗膜を形成できる新規な複層塗膜形成用粉体塗料組成物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。

本発明は、下層形成用熱硬化性粉体塗料（A）と上層形成用熱硬化性粉体塗料（B）とをドライブレンドしてなる粉体塗料であって、

（I）粉体塗料（A）がオニウム塩化合物を含有しているか、

（II）粉体塗料（A）及び粉体塗料（B）がそれぞれ粒子径 $4.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の占める割合が 90 重量% 以上であるか、或いは

（III） 130°C で測定した粉体塗料（A）の溶融粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）が同温度で測定した粉体塗料（B）の溶融粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）よりも大きい

ことを特徴とする複層塗膜形成用粉体塗料組成物を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した結果、複層塗膜形成用粉体塗料組成物が、上記（I）、（II）又は（III）のいずれか一つの要件を満足することにより、何らの表面処理工程を要せず、上層と下層との分離が十分であるため、仕上がり外観、耐候性等の塗膜性能に優れた複層塗膜を形成できることを見出した。

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。

また、本発明の複層塗膜形成用粉体塗料組成物が、上記（Ⅰ）、（Ⅱ）及び（Ⅲ）のいずれか二つの要件又は
5 全ての要件を満足する場合にも、同様又はそれ以上の効果が得られることは勿論である。

本発明の上記（Ⅰ）の要件によれば、下層形成用熱硬化性粉体塗料（A）と上層形成用熱硬化性粉体塗料（B）とをドライブレンドしてなる粉体塗料において、粉体塗
10 料（A）がオニウム塩化合物を含有していることにより、上層と下層との分離が十分となり、塗膜性能に優れた複層塗膜を形成できる。

上記オニウム塩化合物としては、一般式



15 又は一般式



で表されるものが好ましい。各式中、Rは、同一又は異なって、水素原子、低級アルキル基、ヒドロキシ低級アルキル基、ハロ低級アルキル基、低級アルコキシ低級アル
20 ルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基等の有機基を示す。Yは、窒素原子又は磷原子である。Xは陰イオンを示すものであって、例えばハロゲン

イオン、無機酸根、有機酸根等を示す。上記各一般式における「低級」とは、炭素数6以下のものを意味する。

上記低級アルキル基としては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル基等を、ヒドロキシ低級アルキル基としては例えばヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシヘキシル基等を、ハロ低級アルキル基としては例えば臭素化メチル、臭素化エチル基等を、低級アルコキシ低級アルキル基としては例えばメトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチル、メトキシヘキシル基等を、シクロアルキル基としては例えばシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロペンチル基等を、アリール基としては例えばフェニル、トルイル、キシリル基等を、又アラルキル基としては例えばベンジル基等を、それぞれ挙げる事ができる。また、上記ハロゲンイオンとしては例えば塩素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、ヨウ素イオン等を、無機酸根としては例えば硫酸根、燐酸根等を、有機酸根としては例えば酢酸根、ベンジルスルホン酸根、水酸根等を、それぞれ挙げる事ができる。上記各一般式において、Rとしては低級アルキル基、フェニル基又はベンジル基が好ましく、Xとしてはハロゲンイオンが好ましく、又アンモニ

ウム塩化合物又はホスホニウム塩化合物が好ましい。

上記オニウム塩化合物の具体例としては、例えば塩化
テトラメチルホスホニウム、塩化テトラエチルホスホニ
ウム、塩化テトラブチルホスホニウム、塩化トリメチル
5 エチルホスホニウム、塩化トリフェニルベンジルホスホ
ニウム、臭素化テトラメチルホスホニウム、臭素化トリ
フェニルベンジルホスホニウム等の如きホスホニウム塩
化合物；塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエ
チルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩
10 化トリメチルエチルアンモニウム、塩化トリフェニルベ
ンジルアンモニウム、臭素化テトラメチルアンモニウム、
臭素化トリフェニルベンジルアンモニウム等の如きアン
モニウム塩化合物；塩化トリメチルスルホニウム、塩化
テトラエチルスルホニウム、塩化テトラブチルスルホニ
15 ウム、塩化トリメチルエチルスルホニウム、塩化トリフ
ェニルベンジルスルホニウム等の如きスルホニウム塩化
合物等が挙げられる。

オニウム塩化合物の配合割合は、粉体塗料（A）の基
体樹脂100重量部に対して0.01～10重量部、特
20 に0.01～5重量部の範囲が好ましい。配合割合が0.
01重量部を下回ると、上層と下層との分離性が低下し
て両層の界面が凸凹となって塗膜表面の平滑性や光沢が

悪くなるので好ましくない。一方、配合割合が10重量部を上回ると分離性が更に顕著な効果を発揮しなくなるので好ましくない。また、粉体塗料(A)がエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料である場合には、オニウム塩化合物が粉体塗料の硬化触媒として作用することを考慮して、
5 基体樹脂100重量部に対して0.01~2.0重量部、特に0.01~1.0重量部の範囲が好ましい。この場合において、配合割合が上記範囲を外れると塗膜の分離性が低下するため、塗膜の平滑性、光沢等の塗膜外観や
10 耐候性、硬化性等の性能が悪くなるので好ましくない。

オニウム塩化合物は、溶融ブレンド法又はドライブレンド法により、好ましくは溶融ブレンド法により、粉体塗料(A)中に含有させることができる。

本発明の前記(II)の要件によれば、下層形成用熱硬化性粉体塗料(A)と上層形成用熱硬化性粉体塗料(B)とをドライブレンドしてなる粉体塗料において、粉体塗料(A)及び粉体塗料(B)がそれぞれ粒子径45 μ m以下の粒子の占める割合が90重量%以上であることにより、上層と下層との分離が十分となり、塗膜性能に優れた複層塗膜を形成できる。粉体塗料(A)及び/又は粉体塗料(B)の粒子径45 μ m以下の粒子の占める割合が90重量%を下回って粒子径が大きいものが多く存
15
20

在すると塗膜の分離性が低下するため、加熱溶融により複層塗膜を形成させた際に、粉体塗料（A）の一部が粉体塗料（B）によって形成される上層塗膜表面に浮き出して塗膜外観や塗膜性能が悪くなる。

- 5 粉体塗料（A）及び粉体塗料（B）は、それぞれ、好ましくは粒子径 $5\ \mu\text{m} \sim 45\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ の粒子の占める割合が90重量%以上、特に95重量%以上であるのが好適である。粉体塗料（A）及び／又は粉体塗料（B）の粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 未満
10 のものが増えると静電反発等のため塗装作業性が低下する傾向があるので好ましくない。

粉体塗料（A）及び粉体塗料（B）の粒子径を、 $45\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の占める割合が90重量%以上になるようにする方法としては、例えば、篩で濾過して分級する
15 方法が挙げられる。

本発明の前記（Ⅲ）の要件によれば、下層形成用熱硬化性粉体塗料（A）と上層形成用熱硬化性粉体塗料（B）とをドライブレンドしてなる粉体塗料において、 $130\ ^\circ\text{C}$ で測定した粉体塗料（A）の溶融粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）が
20 同温度で測定した粉体塗料（B）の溶融粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）よりも大きいことにより、上層と下層との分離が十分となり、塗膜性能に優れた複層塗膜を形成できる。粉体塗

料（A）及び粉体塗料（B）の溶融粘度が同一又は粉体塗料（B）の溶融粘度の方が大きい場合には、二種の粉体塗料の組合せによっては肉眼で観察すると層分離しているように見えることもあるが、顕微鏡等により拡大して観察すると、粉体塗料（A）成分が塗膜表面に混在し、このものがツヤボケ等の塗膜欠陥の原因になったり、耐候性、耐食性等の塗膜性能に悪影響を及ぼす原因となったりする。

また、層分離をより完全に行うためには、次のような特定の粘度範囲が好ましい。即ち、粉体塗料（A）の溶融粘度（Pa・s）は粉体塗料（B）の溶融粘度（Pa・s）よりも3倍以上大きいことが好ましい。更に、粉体塗料（A）の溶融粘度は1～100 Pa・s、好ましくは5～70 Pa・sの範囲であり、粉体塗料（B）の溶融粘度は0.1～10 Pa・s、好ましくは1～8 Pa・sの範囲であるのが好適である。

本明細書において、粉体塗料の溶融粘度は、「クオーツレオメーターQRT-3000」（東京電波機器（株）製、商品名）にて130℃での溶融粘度（Pa・s）を測定したものである。

また、粉体塗料の溶融粘度の測定温度は、例えばアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料やエポキシ樹脂系熱硬化性

粉体塗料を基材に塗装した塗装物を200℃（雰囲気温度）の加熱炉で焼き付けた場合に、その基材の昇温速度によっても異なるが、通常約100～140℃の温度範囲で層分離が行われることから130℃とした。

5 粉体塗料（A）の溶融粘度を粉体塗料（B）の溶融粘度よりも大きくなるようにする方法としては、例えば、塗料（A）の顔料濃度をより高くする方法、塗料（A）の基体樹脂として分子量がより大きなものを使用する方法等が挙げられる。

10 本発明で使用する熱硬化性粉体塗料（A）及び（B）としては、お互いに不相溶又は難相溶で熱溶融により複層塗膜を形成する塗料であれば、従来から公知のものをいずれも使用することができる。

15 本発明における下層形成用熱硬化性粉体塗料（A）としては、それ自体公知の複層塗膜の下層用粉体塗料を使用することができる。この粉体塗料（A）としては、特に塗膜の分離性、耐食性、基材に対する密着性等が優れることから熱硬化性エポキシ樹脂系粉体塗料を使用することが好ましい。以下、この塗料について述べる。

20 上記エポキシ樹脂系粉体塗料としては、粉体塗装が可能で加熱により硬化する、エポキシ樹脂である基体樹脂及びその硬化剤を含有する粉体塗料が挙げられる。

基体樹脂としては、例えばビスフェノール・エピクロ
ルヒドリン型エポキシ樹脂（例えば、油化シェル（株）
製、商品名「エピコート1004」、「エピコート10
07」）、ノボラック型エポキシ樹脂等を挙げることが
5 できる。この樹脂のエポキシ当量は、通常120～80
00程度である。また、硬化剤としては、例えばアジピ
ン酸、（無水）トリメリット酸等のポリカルボン酸化合
物；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アンチモネート等の芳香族スルホニ
10 ウム塩であるカチオン重合触媒；ジシアンジアミド等の
アミド化合物；アジピン酸ジヒドラジド等のカルボン酸
ジヒドラジド化合物；イミダゾリン類化合物；イミダゾ
ール類化合物；フェノール樹脂；高酸価ポリエステル系
樹脂等を挙げることができる。

15 上記の基体樹脂と硬化剤との配合割合は、通常、基体
樹脂100重量部に対して、カチオン重合触媒の場合に
は約0.01～10重量部、好ましくは約0.1～5重
量部の範囲、カチオン重合触媒以外の硬化剤の場合には
約10～100重量部、好ましくは約15～80重量部
20 の範囲が好適である。

上記粉体塗料（A）には、必要に応じて、防錆剤、着
色顔料、体質顔料、充填剤、硬化触媒、流動性調整剤、

ハジキ防止剤等の塗料用添加剤を配合できる。

本発明における上層形成用熱硬化性粉体塗料（B）としては、それ自体公知の複層塗膜の上層用粉体塗料を使用することができる。この粉体塗料（B）としては、特に耐候性、加工性等が優れることから熱硬化性アクリル樹脂系粉体塗料、熱硬化性ポリエステル樹脂系粉体塗料を使用することが好ましい。以下、これらの塗料について述べる。

上記熱硬化性アクリル樹脂系粉体塗料としては、粉体塗料が可能で加熱により硬化する、アクリル樹脂である基体樹脂及びその硬化剤を含有する粉体塗料が挙げられる。例えば、エポキシ基含有アクリル樹脂である基体樹脂にポリカルボン酸架橋剤である硬化剤を配合した粉体塗料（a）、水酸基含有アクリル樹脂である基体樹脂にブロックポリイソシアネート架橋剤である硬化剤を配合した粉体塗料（b）等が挙げられる。

上記粉体塗料（a）の基体樹脂としては、エポキシ基含有ラジカル重合性不飽和モノマー、ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマー及び必要に応じてガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマー、エポキシ基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマー、その他のラジカル重合性不飽和モノマーを、ラジカ

ル共重合反応させて得られるエポキシ基含有アクリル樹脂を挙げることができる。この樹脂のエポキシ当量は、通常120～8000程度である。上記エポキシ基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては例えばグリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート等を、ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマーとしては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート等

5 等を、ガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマーとしては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアрилメタクリレート等を、エポキシ基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等を、その他のラジカル重合性不飽和モノマーとしては例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、（メタ）アクリロニトリル、

10 （メタ）アクリルアミド等を、それぞれ挙げることができる。また、上記ポリカルボン酸架橋剤としては、例えばアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、無水アジ

15

20

ピン酸、無水トリメリット酸等を挙げる事ができる。

上記粉体塗料（b）の基体樹脂としては、水酸基含有ラジカル重合性不飽和モノマー、ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマー及び必要に応じてガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマー、水酸基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマー、その他のラジカル重合性不飽和モノマーを、ラジカル共重合反応させて得られる水酸基含有アクリル樹脂を挙げる事ができる。この樹脂の水酸基価は、通常20～200 mg KOH/g 程度である。上記水酸基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等を、水酸基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては例えばグリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート等を、それぞれ挙げる事ができる。上記ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマー、ガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマー、その他のラジカル重合性不飽和モノマーは、前記の通りである。また、

20 ブロックポリイソシアネート架橋剤としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシ

リレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、フェノール類、ラクタム類、アルコール類、オキシム類等のブロック剤によりブロックしたものを挙げる事ができる。

- 5 上記粉体塗料（a）又は（b）における基体樹脂と硬化剤の配合割合は、通常、基体樹脂100重量部に対して硬化剤が10～100重量部の範囲が好適である。

また、本発明における粉体塗料（B）としての熱硬化性ポリエステル樹脂系粉体塗料としては、粉体塗装が可能で加熱により硬化する、水酸基含有ポリエステル樹脂である基体樹脂にブロックポリイソシアネート架橋剤である硬化剤を配合した粉体塗料（c）等が挙げられる。

10 該粉体塗料（c）の基体樹脂としては、例えば芳香族又は脂環族ジカルボン酸と2価アルコール、必要に応じてモノカルボン酸、3価以上のカルボン酸、3価以上のアルコールとを反応させて得られる水酸基含有ポリエステル樹脂を挙げる事ができる。この樹脂の水酸基価は、通常約20～300mgKOH/gである。上記の芳香族又は脂環族ジカルボン酸としては例えば（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸等を、2価アル

コールとしては例えば（ポリ）エチレングリコール、
（ポリ）プロピレングリコール、ブチレングリコール、
ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、
ジメチルプロピオン酸等を、モノカルボン酸としては例
5 えば安息香酸等を、3価以上のカルボン酸としては例え
ば（無水）トリメリット酸等を、3価以上のアルコール
としては例えば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を、そ
れぞれ挙げるることができる。ブロックポリイソシアネー
10 ト架橋剤は、前記の通りである。

上記粉体塗料（c）における基体樹脂と硬化剤との配
合割合は、通常、基体樹脂100重量部に対して硬化剤
が約10～100重量部、好ましくは約15～80重量
部の範囲が好適である。

15 上層形成用熱硬化性粉体塗料（B）には、必要に応じ
て、抗菌剤を配合することができる。具体的には、例え
ば、特に銀イオンを無機化合物に担持させた無機系抗菌
剤、ジンクピリチオンのような有機系抗菌剤を配合する
ことができる。

20 該無機系抗菌剤としては、銀イオンを担持させた無機
化合物であれば特に制限なく従来公知のものが使用でき
る。銀イオンを担持させる無機化合物としては、活性炭、

活性アルミナ、シリカゲル等の無機系吸着剤、ゼオライト、ヒドロキシアパタイト、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム等が挙げられる。

5 これらの無機化合物に銀イオンを担持させる方法としては、特に制限なく公知の担持方法がいずれも採用できる。例えば、物理吸着又は化学吸着により無機化合物に担持させる方法、イオン交換反応により無機イオン交換体
10 に担持させる方法、結合剤により無機化合物に担持させる方法、銀化合物を無機化合物に衝撃により打ち込むことにより担持させる方法、蒸着、溶解析出反応、スパッタ等の薄膜形成法により無機化合物の表面に銀化合物の薄層を形成させることにより担持させる方法等が挙げられる。

15 上記方法の内、無機イオン交換体に担持させる方法は銀イオンを強固に担持できることから好ましく、該交換体としては特にゼオライトやリン酸ジルコニウム塩等が好適に使用できる。この方法による抗菌剤の具体例としては、例えば「ノバロン A G - 3 0 0」（東亜合成化学
20 社製、銀イオン担持リン酸ジルコニウム）、「ゼオミック A W - 1 0 D」（シナネンニューセラミック社製、銀イオン担持ゼオライト）等の市販品を挙げる事ができ

る。

銀イオンを担持させた無機系抗菌剤の粒子径は、塗装後の仕上り性、抗菌剤の有効面積等から平均粒子径0.

001~20 μ m、好ましくは0.01~10 μ mの微
5 粒子状であることが望ましい。

銀イオンを担持させた無機系抗菌剤の配合割合は、基体樹脂100重量部に対して好ましくは0.05~50重量部、さらに好ましくは0.5~10重量部が抗菌効果及び経済性から好適である。

10 ジンクピリチオンのような有機系抗菌剤としては、例えばビス(ピリジン-2-チオール-1-オキシド)亜鉛塩を挙げることができる。ビス(ピリジン-2-チオール-1-オキシド)亜鉛塩の粒子径は、塗装後の仕上り性、抗菌剤の有効面積等から平均粒子径0.001~
15 20 μ m、好ましくは0.01~10 μ mの微粒子状であることが望ましい。

ビス(ピリジン-2-チオール-1-オキシド)亜鉛塩の配合割合は、基体樹脂100重量部に対して好ましくは0.001~20重量部、さらに好ましくは0.0
20 5~5重量部が抗菌効果、変色防止能及び経済性から好適である。

更に、粉体塗料(B)には、必要に応じて、撥油剤、

紫外線安定剤、紫外線吸収剤（ベンゾトリアゾール化合物等）、着色顔料、体質顔料、充填剤、硬化触媒、流動性調整剤、ハジキ防止剤等の塗料用添加剤が配合できる。

5 本発明の粉体塗料組成物において粉体塗料（A）と粉体塗料（B）との混合割合は、それぞれ約30～70重量%、特に約40～60重量%の範囲が好ましい。

10 本発明の粉体塗料は、二種類の粉体塗料（A）及び（B）を、例えばヘンシェルミキサー等の混合器又はアトマイザー、ジェットミル等の粉碎器で、ドライブレン

15 ドして混合分散することにより製造することができる。本発明の粉体塗料組成物は、一般的には、平均粒子径が5～100 μ m、好ましくは10～80 μ mの範囲が良い。平均粒子径が5 μ m未満になると、粉体塗装作業性が低下し、一方100 μ mを越えると塗着効率、塗膜外観等が低下するので好ましくない。

20 本発明の粉体塗料組成物は、コロナ静電塗装、摩擦帯電塗装、流動浸漬塗装、熱間流動浸漬塗装等の粉体塗装法により、基材に塗装することができる。塗装膜厚は、硬化膜厚で約30～1000 μ m、好ましくは約40～500 μ mの範囲が好ましい。塗装した塗料の焼き付けは、通常約120～200 $^{\circ}$ Cで約10～60分間の範囲で行うことができる。

粉体塗装に使用される基材としては、粉体塗装が可能で加熱により変形を起こさない従来から粉体塗装用に使用されているものを使用することができる。具体的には、例えば鉄鋼、銅、ステンレス、合金鋼、アルミニウム及びその合金、亜鉛、亜鉛メッキ鋼材、亜鉛合金、スズメッキ鋼材、磷酸亜鉛又は磷酸鉄処理鋼材等の金属類、ガラス類等が挙げられる。該基材の形状としては、板状であってもパイプ状、箱状、線状、フレーム状等に成型された加工品であっても構わない。また、該基材の表面には、必要に応じて、プライマー塗装、中塗り塗装を施しても構わない。

図面の簡単な説明

図1は、後記実施例1で得られた本発明複層塗膜形成用粉体塗料組成物を用いて得られた複層塗膜の断面を光学顕微鏡（倍率200倍）を用いて撮影した図面に代わる写真である。

図2は、後記比較例1で得られた比較の複層塗膜形成用粉体塗料組成物を用いて得られた複層塗膜の断面を光学顕微鏡（倍率200倍）を用いて撮影した図面に代わる写真である。

図3は、後記実施例2で得られた本発明複層塗膜形成用粉体塗料組成物を用いて得られた複層塗膜の表面を光

学顕微鏡（倍率 100 倍）を用いて撮影した図面に代わる写真である。

図 4 は、後記比較例 3 で得られた比較の複層塗膜形成用粉体塗料組成物を用いて得られた複層塗膜の表面を光学顕微鏡（倍率 100 倍）を用いて撮影した図面に代わる写真である。

図 1 及び図 2 における記号は次のものを示す。

1 … 上層塗膜、 2 … 下層塗膜、 3 … 基材、 4 … 下層塗膜。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に一層具体的に説明する。尚、各例において、部及び％はそれぞれ重量部及び重量％を示す。

15 下層形成用粉体塗料（A）と上層形成用粉体塗料（B）からなる粉体塗料において、粉体塗料（A）がオニウム塩化合物を含有する態様についての例

製造例 1 上層形成用アクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料
(i)の製造

20 グリシジル基含有アクリル系粉体樹脂（モノマー重量比：グリシジルメタクリレート／スチレン／メチルメタクリレート／n-ブチルアクリレート＝40／10／2

0 / 30、平均分子量 8000、エポキシ当量 360、
軟化点 85℃、平均粒子径約 35 μm) 1000 部に、
ドデカン二酸 290 部及び二酸化チタン顔料 500 部を
5 配合したものを二軸エクストルーダーで熔融混練した後、
冷却、粉碎、200メッシュ篩で濾過して平均粒子径約
35 μm の白色の粉体塗料(i)を製造した。

得られた粉体塗料(i)の粒子径 5 ~ 45 μm の粒子の占
める割合は 90%であり、その 130℃で測定した熔融
粘度は 4 Pa·sであった。

10 製造例 2 下層形成用エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料 (ii)の製造

「エピコート 1004」(油化シェル(株)製、商品
名、軟化点 97 ~ 103℃、平均分子量約 1400、エ
ポキシ当量 900、ビスフェノール・エピクロルヒドリ
15 ン型エポキシ樹脂) 1000 部に、アジピン酸ジヒドラ
ジド 500 部、塩化ベンジルテトラフェニルホスホニウ
ム塩 5.1 重量部及び弁柄 200 部を配合し、二軸エク
ストルーダーで熔融混練した後、冷却、粉碎、200メ
ッシュ篩で濾過して平均粒子径約 30 μm の弁柄色の粉
20 体塗料(ii)を製造した。

得られた粉体塗料(ii)の粒子径 5 ~ 45 μm の粒子の
占める割合は 90%であり、その 130℃で測定した溶

融粘度は $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

製造例 3 下層形成用エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料
(iii)の製造

5 製造例 2 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(ii)において、塩化ベンジルテトラフェニルホスホニウム塩を全く使用せず且つ最後の濾過工程で粒子径をより大きくするように調整した以外は製造例 2 と同様にして、平均粒子径約 $50 \mu\text{m}$ の弁柄色粉体塗料(iii)を製造した。

10 得られた粉体塗料(iii)の粒子径 $5 \sim 45 \mu\text{m}$ の粒子の占める割合は 81% であり、その 130°C で測定した融粘度は $25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

製造例 4 下層形成用エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料
(iv)の製造

15 製造例 2 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(ii)において、塩化ベンジルテトラフェニルホスホニウム塩を 30 部使用し且つ最後の濾過工程で粒子径をより大きくするように調整した以外は製造例 2 と同様にして、平均粒子径約 $50 \mu\text{m}$ の弁柄色粉体塗料(iv)を製造した。

20 得られた粉体塗料(iv)の粒子径 $5 \sim 45 \mu\text{m}$ の粒子の占める割合は 80% であり、その 130°C で測定した融粘度は $40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

実施例 1

製造例 1 のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(i)500部と製造例 2 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(ii)500部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドして、本発明の粉体塗料組成物を製造した。

- 5 この粉体塗料組成物を、基材の燐酸亜鉛処理鋼板に硬化膜厚が80 μ mになるように静電粉体塗装を行い、180 $^{\circ}$ Cで30分間焼き付けを行って複層塗膜を形成した。形成された複層塗膜の断面を光学顕微鏡(倍率200倍)を用いて撮影した写真を図1に示す。図1において、1
- 10 は粉体塗料(i)に基づく上層塗膜であり、2は粉体塗料(ii)に基づく下層塗膜であり、3は基材の燐酸亜鉛処理鋼板である。図1から明らかな通り、上層のアクリル樹脂系粉体塗料の塗膜と下層のエポキシ樹脂系粉体塗料の塗膜とが完全に分離していることが判る。

15 比較例 1

製造例 1 のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(i)500部と製造例 3 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(iii)500部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドして、比較の粉体塗料組成物を製造した。

- 20 この粉体塗料組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、複層塗膜を形成した。形成された複層塗膜の断面を光学顕微鏡(倍率200倍)を用いて撮影した写真を図2に

示す。図 2 において、1 は粉体塗料(i)に基づく上層塗膜であり、4 は粉体塗料(iii)に基づく下層塗膜であり、3 は基材の燐酸亜鉛処理鋼板である。図 2 から明らかな通り、上層のアクリル樹脂系粉体塗料の塗膜と下層のエポキシ樹脂系粉体塗料の塗膜との境界部が凹凸となり十分に分離していないことが判る。

比較例 2

製造例 1 のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(i)500部と製造例 4 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(iv)500部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドして、比較の粉体塗料組成物を製造した。

この粉体塗料組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、複層塗膜を形成した。

実施例 1 及び比較例 1 ~ 2 で得られた各複層塗膜の性能試験を、次の様にして行った。

塗膜性能試験

塗膜分離性：複層塗膜の断面を目視で観察し、次の基準により評価した。A は上層塗膜と下層塗膜の境界面がはっきり分離していることを、B は該境界面が凹凸になり十分に分離していないことを、C は複層塗膜が分離せずに互いに混在していることを、それぞれ示す。

塗膜外観：塗膜表面を目視で観察し、次の基準により

評価した。Aは平滑性、チヂミ等の異常がないことを、Bは平滑性、チヂミ等の異常が認められることを、Cは平滑性、チヂミ等の異常が著しく認められることを、それぞれ示す。

- 5 鏡面反射率：J I S K - 5 4 0 0 に基づいて、反射角 6 0 度及び 2 0 度の鏡面光沢度を測定した。

促進耐候性：サンシャインウエザオメーターを用いて、5 0 0 時間耐候試験後の光沢保持率及び塗膜外観を調べた。光沢保持率（％）は、反射角 6 0 度における鏡面光

- 10 沢度について、式

$$\text{光沢保持率} = (\text{試験後の光沢度} / \text{初期の光沢度}) \times 100$$

- に基づき、算出した。塗膜外観は、塗膜表面を目視で観察し、次の基準により評価した。Aは初期と比較してほとんど変化がなく良好なことを、Bは初期と比較して若干ツヤボケが認められることを、Cは初期と比較してツヤボケが認められることを、Dは初期と比較してツヤボケが著しいことを、それぞれ示す。

上記性能試験の結果を表 1 に示す。

表 1

		実施例		比較例	
		1	1	2	2
塗膜分離性		A	B	C	
塗膜外観		A	B	C	
鏡面反射率	60度	83	60	31	
	20度	61	43	22	
促進耐 候性	塗膜外観	A	C	C	
	光沢保持率(%)	94	32	17	

5

10 下層形成用粉体塗料 (A) と上層形成用粉体塗料 (B) からなる粉体塗料において、粉体塗料 (A) 及び粉体塗料 (B) がそれぞれ粒子径 4.5 μm 以下の粒子の占める割合が 90% 以上である態様についての例

製造例 5 上層形成用アクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料 (v) の製造

15 グリシジル基含有アクリル系粉体樹脂 (モノマー重量比 : グリシジルメタクリレート / スチレン / メチルメタクリレート / n-ブチルアクリレート = 40 / 10 / 20 / 30、平均分子量 8000、エポキシ当量 360、軟化点 85℃、平均粒子径約 3.5 μm) 1000 部に、
20 ドデカン二酸 290 部及び二酸化チタン顔料 500 部を配合したものを二軸エクストルーダーで熔融混練した後、冷却、粉碎、400メッシュ篩で濾過して平均粒子径約 2.8 μm の白色の粉体塗料 (v) を製造した。

得られた粉体塗料(v)の粒子径5~45 μ mの粒子の占める割合は98%であり、その130 $^{\circ}$ Cで測定した熔融粘度は4Pa \cdot sであった。

製造例6 下層形成用エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料

5 (vi)の製造

「エピコート1004」(油化シェル(株)製、商品名、軟化点97~103 $^{\circ}$ C、平均分子量約1400、エポキシ当量900、ビスフェノール・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂)1000部に、アジピン酸ジヒドラ
10 ジド500部及び弁柄200部を配合し、二軸エクストルーダーで熔融混練した後、冷却、粉碎、400メッシュ篩で濾過して平均粒子径約28 μ mの弁柄色の粉体塗料(vi)を製造した。

得られた粉体塗料(vi)の粒子径5~45 μ mの粒子の
15 占める割合は98%であり、その130 $^{\circ}$ Cで測定した熔融粘度は30Pa \cdot sであった。

製造例7 上層形成用アクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料

(vii)の製造

製造例5のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(v)におい
20 て、最後の濾過工程で粒子径をより大きくするように調整した以外は製造例5と同様にして、平均粒子径52 μ mの白色粉体塗料(vii)を製造した。

得られた粉体塗料(vii)の粒子径 $46 \sim 62 \mu\text{m}$ の粒子の占める割合は90%であり、その 130°C で測定した溶融粘度は $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

5 製造例8 下層形成用エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(viii)の製造

製造例6のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(vi)において、最後の濾過工程で粒子径をより大きくするように調整した以外は製造例6と同様にして、平均粒子径 $52 \mu\text{m}$ の弁柄色粉体塗料(viii)を製造した。

10 得られた粉体塗料(viii)の粒子径 $46 \sim 62 \mu\text{m}$ の粒子の占める割合は90%であり、その 130°C で測定した溶融粘度は $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

実施例2

15 製造例5のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(v)500部と製造例6のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(vi)500部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドして、本発明の粉体塗料組成物を製造した。

この粉体塗料組成物を用いて、実施例1と同様にして、複層塗膜を形成した。形成された複層塗膜の表面を光学
20 顕微鏡(倍率100倍)を用いて撮影した写真を図3に示す。図3から明らかな通り、上層(表面層)のアクリル樹脂系粉体塗料の塗膜に下層のエポキシ樹脂系粉体塗

料の塗膜の浮き出しが殆ど無く上層と下層がほぼ完全に分離していることが判る。

比較例 3

製造例 7 のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(vii)50
5 0 部と製造例 8 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(vii
i)500 部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドし
て、比較の粉体塗料組成物を製造した。

この粉体塗料組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、
複層塗膜を形成した。形成された複層塗膜の表面を光学
10 顕微鏡（倍率 100 倍）を用いて撮影した写真を図 4 に
示す。図 4 から明らかな通り、上層（表面層）のアクリ
ル樹脂系粉体塗料の塗膜に下層のエポキシ樹脂系粉体塗
料の塗膜の斑点状の浮き出しが著しく上層と下層の分離
が不十分であることが判る。

15 比較例 4

製造例 7 のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(vii)50
0 部と製造例 6 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(vi)
500 部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドして、
比較の粉体塗料組成物を製造した。

20 この粉体塗料組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、
複層塗膜を形成した。

比較例 5

製造例 5 のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(v)500部と製造例 8 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(viii)500部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドして、比較の粉体塗料組成物を製造した。

5 この粉体塗料組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、複層塗膜を形成した。

実施例 2 及び比較例 3 ~ 5 の各種粉体塗料の塗膜性能を前記と同様にして調べた試験結果を、表 2 に示す。

表 2

		比較例			
		実施例 2	3	4	5
塗膜分離性		A	B	B	B
塗膜外観		A	B	A	A
鏡面反射率	60度	75	60	65	64
	20度	65	45	48	47
促進耐 候性	塗膜外観	A	B	B	B
	光沢保持率(%)	94	65	70	67

15 下層形成用粉体塗料(A)と上層形成用粉体塗料(B)からなる粉体塗料において、130℃で測定した粉体塗料(A)の溶融粘度(Pa・s)が同温度で測定した粉体塗料(B)の溶融粘度(Pa・s)よりも大きい態様

20 についての例

製造例 9 上層形成用アクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(ix)の製造

グリシジル基含有アクリル系粉体樹脂（モノマー重量比：グリシジルメタクリレート／スチレン／メチルメタクリレート／*n*-ブチルアクリレート＝40／8／22／30、平均分子量8000、エポキシ当量360、軟化点19℃、平均粒子径約35μm）800部に、ドデカン二酸200部及び二酸化チタン顔料80部を配合したものを二軸エクストルーダーで熔融混練した後、冷却、粉砕、200メッシュ篩で濾過して平均粒子径約30μmの白色の粉体塗料(ix)を製造した。

10 得られた粉体塗料(ix)の粒子径5～45μmの粒子の占める割合は90%であり、その130℃で測定した熔融粘度は約4Pa・sであった。

製造例10 上層形成用アクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(x)の製造

15 製造例9のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(ix)において、二酸化チタン顔料を800部配合した以外は製造例9と同様にして、平均粒子径約30μmの白色粉体塗料(x)を製造した。

20 得られた粉体塗料(x)の粒子径5～45μmの粒子の占める割合は90%であり、その130℃で測定した熔融粘度は約20Pa・sであった。

製造例11 下層形成用エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗

料(xi)の製造

「エピコート1004」(油化シェル(株)製、商品名、軟化点97~103℃、平均分子量約1400、エポキシ当量900、ビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂)1000部に、アジピン酸ジヒドラジド500部及び弁柄300部を配合し、二軸エクストルーダーで熔融混練した後、冷却、粉碎、200メッシュ篩で濾過して平均粒子径約30 μ mの弁柄色の粉体塗料(xi)を製造した。

10 得られた粉体塗料(xi)の粒子径5~45 μ mの粒子の占める割合は90%であり、その130℃で測定した熔融粘度は約40Pa \cdot sであった。

製造例12 下層形成用エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(xii)の製造

15 製造例11のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(xi)において、塩化ベンジルテトラフェニルホスホニウム塩を10部配合した以外は製造例11と同様にして、平均粒子径約30 μ mの弁柄色粉体塗料(xii)を製造した。

20 得られた粉体塗料(xii)の粒子径5~45 μ mの粒子の占める割合は90%であり、その130℃で測定した熔融粘度は約40Pa \cdot sであった。

製造例13 下層形成用エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗

料(xiii)の製造

製造例 1 1 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(xi)において、弁柄を 5 0 部配合し且つ最後の濾過工程で粒子径をより大きくするように調整した以外は製造例 1 1 と同様に、平均粒子径約 5 0 μ m の弁柄色粉体塗料(xiii)を製造した。

得られた粉体塗料(xiii)の粒子径 5 ~ 4 5 μ m の粒子の占める割合は 8 0 % であり、その 1 3 0 $^{\circ}$ C で測定した溶融粘度は約 2 0 Pa \cdot s であった。

10 実施例 3

製造例 9 のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(ix) 5 0 0 部と製造例 1 1 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(xi) 5 0 0 部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドして、本発明の粉体塗料組成物を製造した。

15 この粉体塗料組成物を用いて、実施例 1 と同様に、複層塗膜を形成した。

実施例 4

製造例 9 のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(ix) 5 0 0 部と製造例 1 2 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(xii) 5 0 0 部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドして、本発明の粉体塗料組成物を製造した。

20 この粉体塗料組成物を用いて、実施例 1 と同様に、

複層塗膜を形成した。

比較例 6

製造例 10 のアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料(x)500部と製造例 13 のエポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料(xiii)500部とをヘンシェルミキサーでドライブレンドして、比較の粉体塗料組成物を製造した。

この粉体塗料組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、複層塗膜を形成した。

実施例 3 ~ 4 及び比較例 6 の各種粉体塗料の塗膜性能を前記と同様にして調べた試験結果を、表 3 に示す。

表 3

		実 施 例		比較例
		3	4	6
塗膜分離性		A	A	C
塗膜外観		A	A	C
鏡面反射率	60度	77	89	30
	20度	53	71	14
促進耐 候性	塗膜外観	A	A	C
	光沢保持率(%)	94	96	25

本発明の複層塗膜形成用粉体塗料組成物によれば、上層と下層との分離が十分であるため、仕上がり外観、耐候性等の塗膜性能に優れた複層塗膜を形成できるという格別顕著な効果を得られる。

請 求 の 範 囲

1. 下層形成用熱硬化性粉体塗料（A）と上層形成用熱硬化性粉体塗料（B）とをドライブレンドしてなる粉体塗料であって、
 - 5 (I) 粉体塗料（A）がオニウム塩化合物を含有しているか、
 - (II) 粉体塗料（A）及び粉体塗料（B）がそれぞれ粒子径 $4.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の占める割合が90重量%以上であるか、或いは
 - 10 (III) 130°C で測定した粉体塗料（A）の溶融粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）が同温度で測定した粉体塗料（B）の溶融粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）よりも大きいことを特徴とする複層塗膜形成用粉体塗料組成物。
2. 下層形成用熱硬化性粉体塗料（A）と上層形成用熱硬化性粉体塗料（B）とをドライブレンドしてなる粉体塗料であって、粉体塗料（A）がオニウム塩化合物を含有していることを特徴とする請求項1に記載の複層塗膜形成用粉体塗料組成物。
 - 15
3. 粉体塗料（A）が、エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料である請求項2に記載の粉体塗料組成物。
 - 20
4. 粉体塗料（B）が、アクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料及びポリエステル樹脂系熱硬化性粉体塗料から選

ばれる少なくとも1種の粉体塗料である請求項2に記載の粉体塗料組成物。

5. オニウム塩化合物が、ホスホニウム塩化合物である請求項2に記載の粉体塗料組成物。

5 6. オニウム塩化合物の配合割合が、粉体塗料(A)の基体樹脂100重量部に対して0.01~10重量部である請求項2に記載の粉体塗料組成物。

7. 下層形成用熱硬化性粉体塗料(A)と上層形成用熱硬化性粉体塗料(B)とをドライブレンドしてなる粉体塗料であって、粉体塗料(A)及び粉体塗料(B)がそれぞれ粒子径45 μ m以下の粒子の占める割合が90重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載の複層塗膜形成用粉体塗料組成物。

8. 粉体塗料(A)が、エポキシ樹脂系熱硬化性粉体塗料である請求項7に記載の粉体塗料組成物。

9. 粉体塗料(B)が、アクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料及びポリエステル樹脂系熱硬化性粉体塗料から選ばれる少なくとも1種の粉体塗料である請求項7に記載の粉体塗料組成物。

20 10. 下層形成用熱硬化性粉体塗料(A)と上層形成用熱硬化性粉体塗料(B)とをドライブレンドしてなる粉体塗料であって、130 $^{\circ}$ Cで測定した粉体塗料

(A) の溶融粘度 (Pa · s) が同温度で測定した粉体塗料 (B) の溶融粘度 (Pa · s) よりも大きいことを特徴とする請求項 1 に記載の複層塗膜形成用粉体塗料組成物。

5 1 1. 粉体塗料 (A) の溶融粘度 (Pa · s) が、粉体塗料 (B) の溶融粘度 (Pa · s) よりも 3 倍以上大きい請求項 1 0 に記載の粉体塗料組成物。

1 2. 粉体塗料 (A) の溶融粘度 (Pa · s) が、1
10 ~ 1 0 0 (Pa · s) である請求項 1 0 又は 1 1 に記載の粉体塗料組成物。

1 3. 粉体塗料 (B) の溶融粘度 (Pa · s) が、0.
1 ~ 1 0 (Pa · s) である請求項 1 0 又は 1 1 に記載の粉体塗料組成物。

1 4. 下層形成用熱硬化性粉体塗料 (A) と上層形成
15 用熱硬化性粉体塗料 (B) とをドライブレンドしてなる粉体塗料であって、(I) 粉体塗料 (A) がオニウム塩化合物を含有し、且つ (II) 粉体塗料 (A) 及び粉体塗料 (B) がそれぞれ粒子径 4 5 μ m 以下の粒子の占める割合が 9 0 重量% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の複層塗膜形成用粉体塗料組成物。
20

1 5. 下層形成用熱硬化性粉体塗料 (A) と上層形成用熱硬化性粉体塗料 (B) とをドライブレンドしてな

る粉体塗料であって、(I)粉体塗料(A)がオニウム塩化合物を含有し、且つ(III)130℃で測定した粉体塗料(A)の溶融粘度(Pa・s)が同温度で測定した粉体塗料(B)の溶融粘度(Pa・s)よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の複層塗膜形成用粉体塗料組成物。

16. 下層形成用熱硬化性粉体塗料(A)と上層形成用熱硬化性粉体塗料(B)とをドライブレンドしてなる粉体塗料であって、(II)粉体塗料(A)及び粉体塗料(B)がそれぞれ粒子径45μm以下の粒子の占める割合が90重量%以上であり、且つ(III)130℃で測定した粉体塗料(A)の溶融粘度(Pa・s)が同温度で測定した粉体塗料(B)の溶融粘度(Pa・s)よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の複層塗膜形成用粉体塗料組成物。

17. 下層形成用熱硬化性粉体塗料(A)と上層形成用熱硬化性粉体塗料(B)とをドライブレンドしてなる粉体塗料であって、(I)粉体塗料(A)がオニウム塩化合物を含有し、(II)粉体塗料(A)及び粉体塗料(B)がそれぞれ粒子径45μm以下の粒子の占める割合が90重量%以上であり、且つ(III)130℃で測定した粉体塗料(A)の溶融粘度(Pa・s)

が同温度で測定した粉体塗料（B）の溶融粘度（Pa
・s）よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載
の複層塗膜形成用粉体塗料組成物。

5

10

15

20

FIG. 1

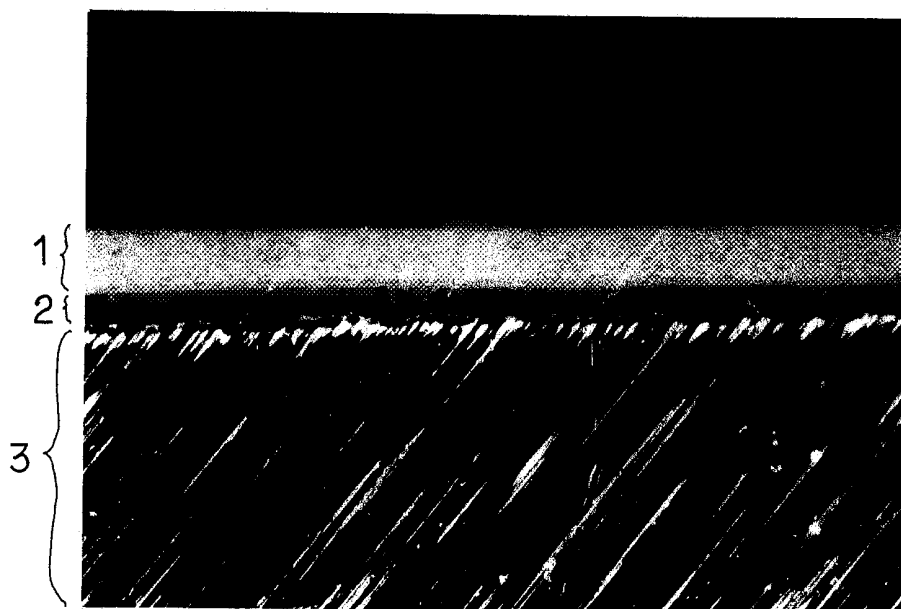


FIG. 2

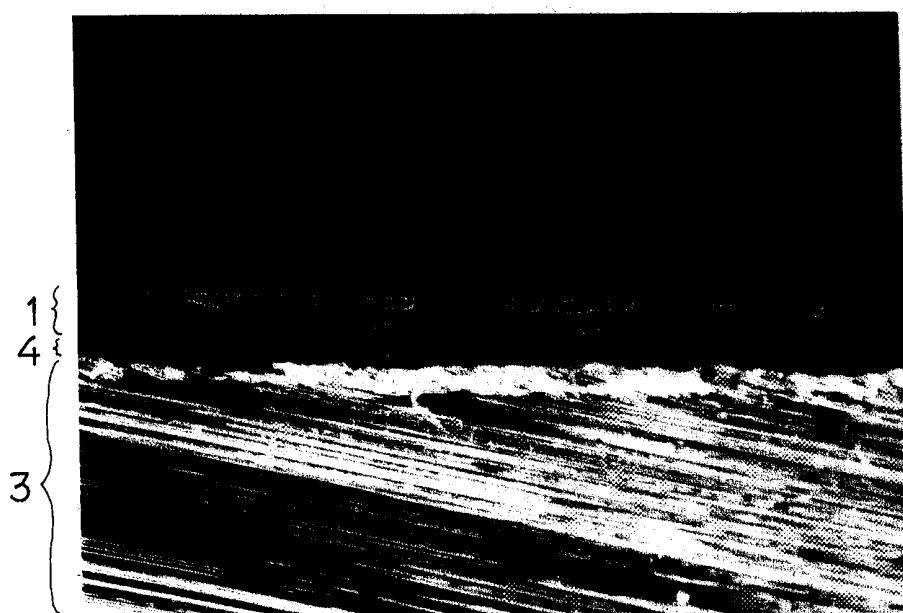


FIG. 3

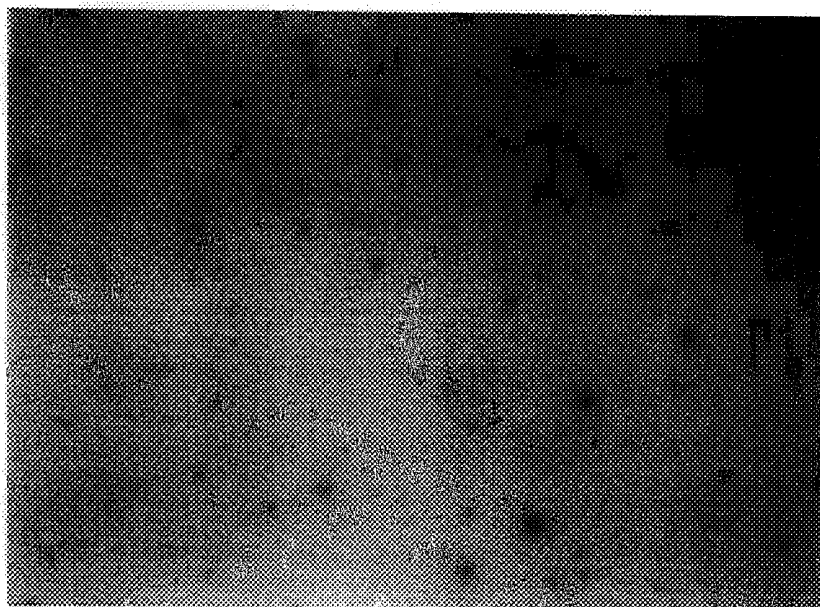
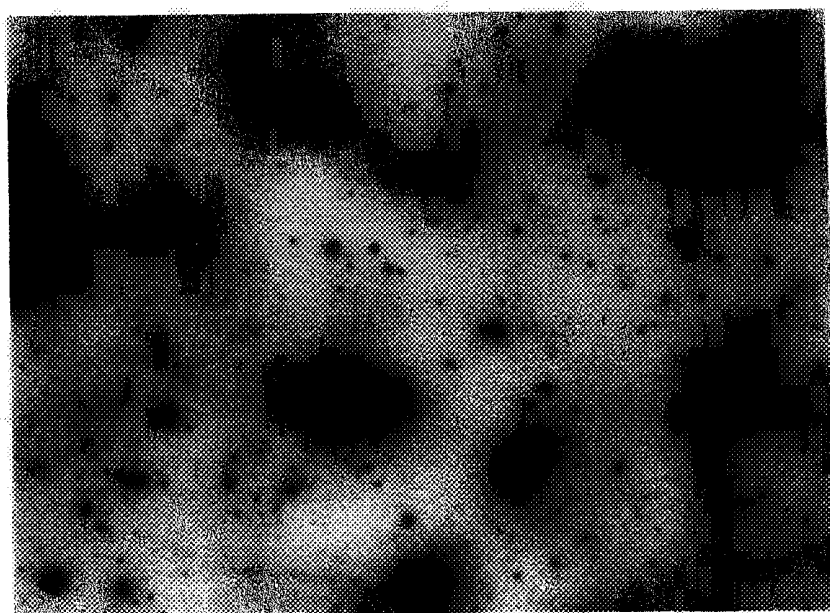


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03518

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁶ C09D5/03</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																																			
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁶ C09D5/03</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																																			
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, 53-14577, B2 (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 May, 1978 (18. 05. 78), Claims & JP, 51-122137, A</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 54-105135, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 August, 1979 (17. 08. 79), Claims & NL, 7805184, A & DE, 2821012, A1 & JP, 53-140336, A & US, 4246368, A & GB, 1584897, A & DE, 2821012, C2 & JP, 61-36031, B2 & JP, 61-36027, B2 & NL, 181934, B & NL, 181934, C</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 63-21545, B2 (Kansai Paint Co., Ltd.), 7 May, 1988 (07. 05. 88), Claims & JP, 57-153770, A</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 52-43842, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 6 April, 1977 (06. 04. 77), Claims & JP, 58-19351, B2</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="1"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td>Date of the actual completion of the international search 29 October, 1998 (29. 10. 98)</td> <td>Date of mailing of the international search report 10 November, 1998 (10. 11. 98)</td> </tr> <tr> <td>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</td> <td>Authorized officer</td> </tr> <tr> <td>Facsimile No.</td> <td>Telephone No.</td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP, 53-14577, B2 (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 May, 1978 (18. 05. 78), Claims & JP, 51-122137, A	1-17	A	JP, 54-105135, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 August, 1979 (17. 08. 79), Claims & NL, 7805184, A & DE, 2821012, A1 & JP, 53-140336, A & US, 4246368, A & GB, 1584897, A & DE, 2821012, C2 & JP, 61-36031, B2 & JP, 61-36027, B2 & NL, 181934, B & NL, 181934, C	1-17	A	JP, 63-21545, B2 (Kansai Paint Co., Ltd.), 7 May, 1988 (07. 05. 88), Claims & JP, 57-153770, A	1-17	A	JP, 52-43842, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 6 April, 1977 (06. 04. 77), Claims & JP, 58-19351, B2	1-17	* 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 29 October, 1998 (29. 10. 98)	Date of mailing of the international search report 10 November, 1998 (10. 11. 98)	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	Facsimile No.	Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																																	
A	JP, 53-14577, B2 (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 May, 1978 (18. 05. 78), Claims & JP, 51-122137, A	1-17																																	
A	JP, 54-105135, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 August, 1979 (17. 08. 79), Claims & NL, 7805184, A & DE, 2821012, A1 & JP, 53-140336, A & US, 4246368, A & GB, 1584897, A & DE, 2821012, C2 & JP, 61-36031, B2 & JP, 61-36027, B2 & NL, 181934, B & NL, 181934, C	1-17																																	
A	JP, 63-21545, B2 (Kansai Paint Co., Ltd.), 7 May, 1988 (07. 05. 88), Claims & JP, 57-153770, A	1-17																																	
A	JP, 52-43842, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 6 April, 1977 (06. 04. 77), Claims & JP, 58-19351, B2	1-17																																	
* 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 29 October, 1998 (29. 10. 98)	Date of mailing of the international search report 10 November, 1998 (10. 11. 98)																																		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																																		
Facsimile No.	Telephone No.																																		

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁶ C09D 5/03	
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 C09D 5/03	
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
A	JP, 53-14577, B2 (関西ペイント株式会社), 18. 5月. 1978 (18. 05. 78), 特許請求の範囲 & JP, 51-122137, A
A	JP, 54-105135, A (関西ペイント株式会社), 17. 8月. 1979 (17. 08. 79), 特許請求の範囲 & NL, 7805184, A & DE, 2821012, A1 & JP, 53-140336, A & US, 4246368, A & GB, 1584897, A & DE, 2821012, C2 & JP, 61-36031, B2 & JP, 61-36027, B2 & NL, 181934, B & NL, 181934, C
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	の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 29. 10. 98	国際調査報告の発送日 10.11.98
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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 3459

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
A	JP, 63-21545, B2 (関西ペイント株式会社), 7. 5月. 1988 (07. 05. 88), 特許請求の範囲 & JP, 57-153770, A	1-17
A	JP, 52-43842, A (関西ペイント株式会社), 6. 4月. 1977 (06. 04. 77), 特許請求の範囲 & JP, 58-19351, B2	1-17