

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5079299号  
(P5079299)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.	F I
C O 9 D 5/03 (2006.01)	C O 9 D 5/03
C O 9 D 129/14 (2006.01)	C O 9 D 129/14
C O 8 J 3/12 (2006.01)	C O 8 J 3/12 C E X Z

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-281232 (P2006-281232)	(73) 特許権者	000001085
(22) 出願日	平成18年10月16日(2006.10.16)		株式会社クラレ
(65) 公開番号	特開2007-177211 (P2007-177211A)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(43) 公開日	平成19年7月12日(2007.7.12)	(72) 発明者	谷本 征司
審査請求日	平成21年8月21日(2009.8.21)		東京都千代田区大手町1丁目1番3号 株
(31) 優先権主張番号	特願2005-346288 (P2005-346288)		式会社クラレ内
(32) 優先日	平成17年11月30日(2005.11.30)	(72) 発明者	磯上 宏一郎
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
			クラレ内
		(72) 発明者	床尾 万喜雄
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
			クラレ内
		審査官	繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアセタール粉体および粉体塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒子径が5 μm以下で、粒子径が10 μm以上の粒子を含まない1次粒子の集合粒子からなり、かつその集合粒子の平均粒子径が150 μm以下で、粒子径が250 μm以上の集合粒子を含まず、安息角が55度未満であり、さらにポリビニルアセタールの、酢酸ビニル含有量が0.1～30モル%であり、ビニルアルコール含有量が10～50モル%であり、190におけるメルトフローレートが1～200 g/10分であるポリビニルアセタール粉体を含む粉体塗料。

【請求項2】

ポリビニルアセタールが、ポリビニルアルコールを炭素数2～6のアルデヒドでアセタール化することにより得られたポリビニルアセタールである請求項1に記載の粉体塗料。

【請求項3】

ポリビニルアセタールが、ポリビニルブチラールである請求項2に記載の粉体塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアセタール粉体および前記粉体を含む粉体塗料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、粉体塗料として、ポリエチレン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂などからな

10

20

る粉体塗料が知られており、主として金属（基材）を錆や溶剤から保護する目的で用いられている。特に最近では、環境負荷を低減するために、溶剤系塗料の使用が忌避されており、生産速度の向上、コスト低減などが期待されることから粉体塗料が注目されている。しかしながら、一般的に粉体塗料は従来の溶剤系塗料と比較して、基材を完全に被覆するために塗膜を厚くせざるを得ないという問題がある。塗膜の平滑性に関しても、粉体塗料は溶剤系塗料に比べて劣るのが現状であり、その改善が望まれている。

#### 【 0 0 0 3 】

ポリビニルアセタールから形成される塗膜は基材との接着性に優れており、また塗膜の硬度が高いことから、粉体塗料の成分としてポリビニルアセタールを用いる試みがなされている。たとえば、エポキシ樹脂 1 0 0 重量部に対して、ポリビニルブチラール又はポリビニルホルマール 5 ~ 2 0 重量部を配合し、さらに硬化剤及び充填剤を配合したエポキシ樹脂粉体塗料（特許文献 1 ）、さらには、ブチラール樹脂を用いて調製された粉体塗料を金属基材の表面に吹き付けることにより得られる塗膜をインク受容層とする水性インクジェット記録材（特許文献 2 ）が知られている。しかしながら、ポリビニルアセタールを成分とする従来の粉体塗料は、塗装する際の流動性が必ずしも良好であるとは言えず、また均一な厚みを有する塗膜が得られるとも言い難い。

#### 【 0 0 0 4 】

【特許文献 1 】特開昭 6 3 - 1 9 3 9 7 0 号公報

【特許文献 2 】特開 2 0 0 0 - 2 8 1 9 6 6 号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 0 5 】

本発明は、上記の従来技術における課題を解決し、流動性に優れているだけでなく、均一な厚みを有する塗膜を形成することができるポリビニルアセタール粉体を提供し、さらにポリビニルアセタール粉体を含む粉体塗料を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 0 6 】

本発明によれば、上記目的は、  
平均粒子径が 5  $\mu\text{m}$  以下で、粒子径が 1 0  $\mu\text{m}$  以上の粒子を含まない 1 次粒子の集合粒子からなり、かつその集合粒子の平均粒子径が 1 5 0  $\mu\text{m}$  以下で、粒子径が 2 5 0  $\mu\text{m}$  以上の集合粒子を含まず、安息角が 5 5 度未満であり、さらにポリビニルアセタールの、酢酸ビニル含有量が 0 . 1 ~ 3 0 モル%であり、ビニルアルコール含有量が 1 0 ~ 5 0 モル%であり、1 9 0 におけるメルトフローレートが 1 ~ 2 0 0 g / 1 0 分であるポリビニルアセタール粉体を含む粉体塗料

によって達成されることを見出し、本発明を完成した。

【発明の効果】

#### 【 0 0 0 7 】

本発明のポリビニルアセタール粉体は、流動性に優れており、しかも均一な厚みを有する塗膜を形成することができる。また、形成される塗膜は、基材との接着性だけでなく、表面平滑性に優れており、塗膜の着色が少ないので外観性にも優れている。このため、本発明のポリビニルアセタール粉体を含む粉体塗料は、その使用目的に応じて広範な用途に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【 0 0 0 8 】

本発明のポリビニルアセタール粉体は 1 次粒子の集合粒子からなり、1 次粒子は平均粒子径が 5  $\mu\text{m}$  以下で、粒子径が 1 0  $\mu\text{m}$  以上の粒子を含まず、集合粒子は平均粒子径が 1 5 0  $\mu\text{m}$  以下で、粒子径が 2 5 0  $\mu\text{m}$  以上の集合粒子を含まない。ポリビニルアセタール粉体の 1 次粒子とは、ポリビニルアセタールを製造する際のビニルアルコール系重合体のアセタール化反応において、最初に生成する粒子である。

本発明において特に重要なのは、ポリビニルアセタール粉体の 1 次粒子の平均粒子径が

5  $\mu\text{m}$ 以下で、粒子径が10  $\mu\text{m}$ 以上の粒子を含まない1次粒子であることである。このようにポリビニルアセタール粉体の1次粒子が微小の粒子であり、これに加えて、1次粒子の集合粒子について平均粒子径が150  $\mu\text{m}$ 以下で、粒子径が250  $\mu\text{m}$ 以上の集合粒子を含まないことにより、流動性が優れたものとなり、さらに均一な厚みを有する塗膜を形成することができるようになる。ポリビニルアセタール粉体の1次粒子と集合粒子の粒子径が上記条件を満足しない場合は、流動性が不十分となり、また塗膜の厚みの均一性も低下する。前記ポリビニルアセタール粉体における集合粒子の平均粒子径は、好ましくは130  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは100  $\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0009】

10

ポリビニルアセタール粉体の集合粒子の平均粒子径は、レーザー回折法による測定により求めることができ、測定に用いることができる装置として、例えば、(株)島津製作所製の粒度分布測定装置SALD2200等を挙げることができる。また、集合粒子の最大粒子径は、測定の結果得られた粒度分布の終点値から求められる最大の粒子径である。

ポリビニルアセタール粉体の1次粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、粉体を1000倍の倍率で3箇所(3枚)撮影して得られた写真から判定可能な1次粒子径を測定(写真1枚につき50点以上)し、その平均値を求めて平均粒子径とした。なお、1次粒子径の測定は、長径を対象に行った。また、1次粒子の最大粒子径は、上記したSEM写真を観察することにより求められる最大の粒子径である。

#### 【0010】

20

また、本発明において、ポリビニルアセタールの190におけるメルトフローレート(以下、MFRと略記することがある)が1~200 g/10分であることも重要である。ポリビニルアセタールのMFRは、好ましくは5~150 g/10分であり、最適には10~120 g/10分である。MFRが1 g/10分未満の場合、ポリビニルアセタール粉体を塗装する際の流動性が低下したり、塗膜の厚みが不均一になり、さらに基材との接着性が低下し、あるいは塗膜の表面平滑性が低下する虞があり、200 g/10分を超える場合には、ポリビニルアセタール粉体を塗装する際の流動性が低下したり、塗膜の厚みが不均一になり、また塗装した塗料が垂れる現象が生じる虞がある。MFRはJISK7210に基づき190の温度条件下、2160 gの荷重により測定する。

#### 【0011】

30

1次粒子および集合粒子がそれぞれ上記した特定の平均粒子径および最大粒子径を有し、かつポリビニルアセタールが上記したMFRを有するポリビニルアセタール粉体は、たとえば、次のような方法によって得ることができる。

まず、3~15重量%濃度のビニルアルコール系重合体の水溶液を、80~100の温度範囲に調整し、温度を10~60分かけて徐々に下げ、-10~30まで低下したところで、アルデヒドおよび触媒を添加し、温度を一定に保ちながら、30~300分間アセタール化反応を行う。その後、反応液を30~200分かけて、40~80まで昇温し、その温度を1~3時間保持する。次に、冷却、好適には室温まで冷却し、さらに水洗後、アルカリなどの中和剤を添加し、乾燥することにより、目的とするポリビニルアセタール粉体を得られる。この方法によりポリビニルアセタール粉体を製造した場合には、最大粒子径が250  $\mu\text{m}$ を超える集合粒子はほとんど生成しないが、最大粒子径が250  $\mu\text{m}$ を超える集合粒子が生成した場合には、フィルターを用いて最大粒子径が250  $\mu\text{m}$ を超える集合粒子を除去する。

40

#### 【0012】

本発明においてポリビニルアセタールは、通常、ビニルアルコール系重合体を原料として用いて製造される。上記ビニルアルコール系重合体は、従来公知の方法、すなわちビニルエステル系単量体を重合し、得られた重合体をけん化することによって得ることができる。ビニルエステル系単量体を重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法を採用することができる。重合触媒としては、採用される重合方法に応じて、アゾ系触媒、過酸化物系触媒、レドックス系触媒などが適宜

50

選ばれる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒または酸触媒を用いる加アルコール分解、加水分解などにより行うことができ、この中でもメタノールを溶剤とし苛性ソーダ（ $\text{NaOH}$ ）触媒を用いるけん化反応が簡便であり、最も好ましい。

【0013】

ビニルエステル系単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられるが、とりわけ酢酸ビニルが好ましい。

【0014】

また、前記ビニルエステル系単量体は、本発明の主旨を損なわない範囲で他の単量体単位と共重合させて用いることができる。その単量体単位の例として、例えばエチレン、プロピレン、 $n$ -ブテン、イソブチレンなどの $\alpha$ -オレフィン；アクリル酸およびその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -プロピル、アクリル酸 $i$ -プロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸 $i$ -ブチル、アクリル酸 $t$ -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $n$ -プロピル、メタクリル酸 $i$ -プロピル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸 $i$ -ブチル、メタクリル酸 $t$ -ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、 $N$ -メチルアクリルアミド、 $N$ -エチルアクリルアミド、 $N,N$ -ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、その4級塩、 $N$ -メチロールアクリルアミドおよびその誘導体などのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、 $N$ -メチルメタクリルアミド、 $N$ -エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、その4級塩、 $N$ -メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体などのメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 $n$ -プロピルビニルエーテル、 $i$ -プロピルビニルエーテル、 $n$ -ブチルビニルエーテル、 $i$ -ブチルビニルエーテル、 $t$ -ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸およびその塩、そのエステルまたは無水物、ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。これらの単量体単位は、通常ビニルエステル系単量体に対して10モル%未満の割合で用いられる。

【0015】

アセタール化反応に用いられる酸触媒としては特に限定されず、有機酸および無機酸のいずれでも使用可能であり、例えば、酢酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、硫酸、塩酸等が挙げられる。これらの中でも、より一般的には塩酸、硫酸、硝酸が用いられ、とりわけ塩酸が好ましく用いられる。

【0016】

本発明においてビニルアルコール系重合体は、炭素数2～6のアルデヒドを用いてアセタール化するのが好ましい。炭素数2～6のアルデヒドとしては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 $n$ -ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、 $n$ -ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素数4～6のアルデヒド、特に $n$ -ブチルアルデヒドが好ましく用いられる。炭素数2～6のアルデヒド、特に炭素数4～6のアルデヒドを使用することにより、本発明の目的とする粉体塗料を得ることができる。

【0017】

本発明においてポリビニルアセタールのアセタール化度は、40～85モル%であることが好ましく、さらに好適には50～85モル%である。アセタール化度がこの範囲にあるとき、塗装する際の流動性に優れており、形成された塗膜は厚みが均一で、基材との接着性に優れたポリビニルアセタール粉末が得られる。また、本発明の目的をより好適に達成するためには、ポリビニルアセタールの酢酸ビニル含有量が0.1～30モル%、ビニルアルコール含有量が10～50モル%であることが好ましい。

なお、上記したアセタール化度、酢酸ビニル含有量、ビニルアルコール含有量の値は、アセタール化度、酢酸ビニル含有量およびビニルアルコール含有量の合計量に対する値である。

【0018】

10

ポリビニルアセタールのMFRは、ポリビニルアセタールの製造原料として用いられるビニルアルコール系重合体の重合度およびアセタール化度により主に制御することができる。ポリビニルアルコールの好ましい重合度は、150～2000であり、さらに好ましくは200～1500である。

【0019】

また、本発明においてポリビニルアセタールは、形成される塗膜の表面平滑性の観点から、水分量が2.5重量%以下であることが好ましい。ポリビニルアセタールの水分量を2.5重量%以下にする方法としては、アセタール化により得られるポリビニルアセタールを、水または水/アルコールの混合溶液等により洗浄した後、乾燥に付することにより、水分を規定の量以下にまで除去する方法等が挙げられる。水分量は、より好ましくは2.0重量%以下である。

20

【0020】

さらにまた、本発明においてポリビニルアセタール中の残存アルデヒドの含有量は、150ppm以下であることが好ましい。残存アルデヒドの含有量を150ppm以下にすることにより、より着色の少ない塗膜を得ることができる。残存アルデヒドの含有量を150ppm以下にする方法としては、アセタール化により得られるポリビニルアセタールを、水または水/アルコールの混合溶液等による洗浄操作により精製して、アルデヒドを規定量以下になるまで除去する方法等が挙げられる。残存アルデヒドの含有量は、より好ましくは120ppm以下であり、さらに好ましくは100ppm以下である。

【0021】

30

本発明においてポリビニルアセタール粉体は、安息角が55度未満であることが好ましく、より好ましくは53度未満であり、特に好ましくは50度未満である。安息角が55度以上の場合、粉体の流動状態を制御することが困難となることがあり、平滑な塗膜を得ることができない虞がある。安息角はパウダーテスターによる測定により求めることができ、測定に用いることができる装置として、例えば、ホソカワミクロン(株)製のパウダーテスター等を挙げることができる。

【0022】

本発明においてポリビニルアセタールは、分子内にカルボキシル基、一級水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基等の官能基を含有するものであっても差支えない。分子内に前記の官能基を導入する方法について特に制限はないが、例えば、(1)(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のカルボキシル基または一級水酸基を有するエチレン性不飽和単量体をポリビニルアルコール水溶液中で重合することにより、ポリビニルアルコールにグラフトさせ、グラフト化されたポリビニルアルコールをアセタール化する方法、(2)カルボキシル基含有ポリビニルアルコールまたはアミノ基含有ポリビニルアルコールをアセタール化する方法、(3)ポリビニルアルコールをグリオキシル酸などカルボキシル基を有するアルデヒド化合物でアセタール化する方法などが挙げられる。

40

【0023】

本発明のポリビニルアセタール粉体は、好ましくは粉体塗料として用いられる。本発明のポリビニルアセタール粉体を粉体塗料として用いる場合、ポリビニルアセタール粉体に

50

、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、ヒドロキシアルキルアミド、アミノ樹脂、脂肪族二塩基酸、酸無水物等の硬化剤を配合することができる。硬化剤の使用量は、ポリビニルアセタール（Ａ）１００重量部に対して、通常２０重量部以下、好ましくは１５重量部以下、より好ましくは１０重量部以下である。硬化剤をこの使用量の範囲で用いることにより、形成される塗膜の耐溶剤性等を改善することができる。本発明において粉体塗料は、ポリビニルアセタール粉体を樹脂の主成分として、例えば、好適には１００重量％、より好ましくは８０重量％以上、さらに好ましくは５０重量％以上、特に好ましくは２０重量％以上使用される。

#### 【００２４】

上記のイソシアネート化合物としては特に制限はないが、ブロックドイソホロンジイソシアネート化合物が好ましく用いられ、中でも、  
- カプロラクタム等のブロック剤でブロックされた  
- カプロラクタムブロックドイソホロンジイソシアネート、および自己ブロックタイプであるウレトジオン結合型イソシアネートが好ましい。このような  
- カプロラクタムブロックドイソホロンジイソシアネートとしては、ヒュルス社製の「ベスタゴンＢ１５３０」、バイエル社製の「クレランＵ－１」が挙げられる。ウレトジオン結合型イソシアネートとしては、ヒュルス社製の「ベスタゴンＢＦ１５４０」が挙げられる。

10

エポキシ化合物としては、エポキシ基を含有する化合物であれば特に制限はないが、トリグリシジルイソシアヌレートなどが用いられる。

ヒドロキシアルキルアミドは、例えば、カルボン酸またはそのエステルと  
- ヒドロキシアルキルアミンとを、ナトリウムやカリウム等のアルコキシドの存在下で反応させることにより得ることができる。上記カルボン酸およびそのエステルとしては、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等が挙げられる。上記  
- 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等が挙げられる。ヒドロキシアルキルアミドとしては、ＥＭＳ－ＰＲＩＭＤ社製の「プリミド」シリーズ等が挙げられる。

20

アミノ樹脂としては、アミノ基を含有する化合物であれば特に制限はないが、テトラメトキシグリコールが汎用的に用いられる。

脂肪族二塩基酸としては特に制限はないが、ドデカン二酸が汎用的に用いられる。

30

酸無水物についても特に制限はないが、無水トリメリット酸および無水ピロメリット酸が汎用的に用いられる。

#### 【００２５】

本発明のポリビニルアセタール粉体を含む粉体塗料は、種々の方法により基材に塗装することが可能である。その方法としては、流動浸漬法、静電塗装法、溶射法等が挙げられる。塗装する際の温度条件は、採用される塗装方法や、用いられるポリビニルアセタールのＭＦＲ等により異なるが、１００～３００ 程度が好ましい。

#### 【００２６】

本発明において塗装の対象となる基材としては、鋼管、鋼板などの金属のほか、陶器、セラミック、ガラス、プラスチックなどを挙げることができる。通常、これらの金属に粉体塗装を施す場合には、金属と塗膜との接着性、金属の耐食性、外観などが改善されることを期待して、脱脂、リン酸塩処理、メッキなどの前処理、プライマー処理を目的とするエポキシ系樹脂等の塗布が必要に応じて実施される。本発明のポリビニルアセタール粉体を含む粉体塗料を、基材の表面に塗装することで多層構造体を得られる。この時、必要に応じて他の樹脂層との多層化を行うこともできる。多層化を行う方法としては特に限定されないが、粉体塗装を複数回行う方法、本発明の粉体塗料と他の樹脂からなる混合物を溶融させ、親和性の差により相分離させて一度の塗装で２層以上の樹脂層を得る方法などが例示される。これらの内、粉体塗装を複数回行う方法が、樹脂間の親和性等を考慮する必要がなく好適である。

40

#### 【実施例】

50

## 【 0 0 2 7 】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「 % 」および「 部 」は特に断りのない限り、「重量 % 」および「重量部」を意味する。

## 【 0 0 2 8 】

ポリビニルアセタールおよびポリビニルアセタール粉体の諸物性の測定は以下の方法にしたがって行った。

(ポリビニルアセタールの M F R )

J I S K 7 2 1 0 に基づき、1 9 0 の温度条件下、2 1 6 0 g の荷重により測定した。

10

(ポリビニルアセタールの酢酸ビニル基含有量)

J I S K 6 7 2 8 に基づき測定した。

(ポリビニルアセタールのビニルアルコール基含有量)

J I S K 6 7 2 8 に基づき測定した。

## 【 0 0 2 9 】

J I S K 6 7 2 1 に記載の方法により測定した。

(ポリビニルアセタール粉体の 1 次粒子の平均粒子径)

走査型電子顕微鏡 ( S E M ) を用い、粉体を 1 0 0 0 倍の倍率で 3 箇所 ( 3 枚 ) 撮影して得られた写真から判定可能な 1 次粒子径を測定 ( 写真 1 枚につき 5 0 点以上 ) し、その平均値を求めて平均粒子径とした。なお、1 次粒子径の測定は、長径を対象にして行った。

20

(ポリビニルアセタール粉体の 1 次粒子の最大粒子径)

上記した S E M 写真を観察することにより求められる最大の粒子径を最大粒子径とした。

(ポリビニルアセタール粉体の集合粒子の平均粒子径)

(株) 島津製作所製の粒度分布測定装置 S A L D 2 2 0 0 を用いて測定した。

(ポリビニルアセタール粉体 ( 集合粒子 ) の最大粒子径)

(株) 島津製作所製の粒度分布測定装置 S A L D 2 2 0 0 を用いて測定した結果得られた粒度分布の終点値から求められる最大の粒子径を最大粒子径とした。

30

(ポリビニルアセタール粉体の安息角)

ポリビニルアセタール粉体 5 0 0 g を採取し、ホソカワミクロン ( 株 ) 製のパウダーテスターを用いて測定した。

(ポリビニルアセタール粉体の水分量)

{ ( 含水ポリビニルアセタール粉体の重量 - ポリビニルアセタール粉体の乾燥重量 ) / 含水ポリビニルアセタール粉体の重量 } × 1 0 0 で求められる値。ここで、ポリビニルアセタール粉体の乾燥重量とは、ポリビニルアセタール粉体を乾燥機中 1 0 5 で 3 時間乾燥したときの重量である。

(ポリビニルアセタール粉体の残存アルデヒド含有量)

ガスクロマトグラフィーにより測定した値である。

40

## 【 0 0 3 0 】

## 実施例 1

(ポリビニルブチラルールの調製)

還流冷却器、温度計、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルのガラス製容器に、イオン交換水 1 3 5 0 g、ポリビニルアルコール ( P V A - 1 ) { 重合度 3 0 0、けん化度 9 8 モル % } 1 1 0 g を仕込み ( P V A 濃度 5 重量 % )、9 5 で完全に溶解した。1 2 0 r p m で攪拌下、1 0 まで約 3 0 分かけて徐々に冷却後、ブチルアルデヒド 6 4 g と 2 0 % の塩酸 9 0 m l を添加し、アセタール化反応を 1 5 0 分間行った。その後、6 0 分かけて 5 0 まで昇温し、1 2 0 分間保持した後、室温まで冷却した。析出した樹脂をイオン交換水で洗浄後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、再洗浄し、乾燥して、ポリビニルブチラルール ( P V B - 1 ) を得た。得られたポリビニルブチラルール ( P V B - 1 ) の M F R は

50

110 g / 10 分であり、ブチラール化度は68モル%、酢酸ビニル含有量は2モル%であり、ビニルアルコール含有量は30モル%であった。また、PVB-1の水分率は0.8%であり、ブチルアルデヒドの含有量は80 ppmであった。

(ポリビニルブチラール粉体の調製)

上記により得られたポリビニルブチラールを乾燥後、60メッシュ(目開き250 μm)の金網を用い、250 μm以上の粒子を取り除いて、ポリビニルブチラール粉体を調製した。ポリビニルブチラール粉体の粒子径を表1に示す。

(ポリビニルブチラール粉体を用いた基材の塗装)

0.8 mm(厚) × 50 mm × 100 mmのステンレス板(SAS304)の表面を洗剤を用いて洗浄して脱脂した後、イオン交換水で十分に洗浄して基材とした。この基材に対して、上記のポリビニルブチラール粉体を用い、流動浸漬法により塗装を行った。多孔板および円筒状の塗装室(流動室)(高さ50 cm、直径30 cm)を備えた容器にポリビニルブチラール粉体を入れ、空気を多孔板を通して塗装室に吹き込むことで、ポリビニルブチラール粉体を流動させた。前記ステンレス板からなる基材を予熱し(温度230、10分間)、これをポリビニルブチラール粉体の流動層中に懸垂し、10秒経過した後取り出し、230の温度条件で5分間加熱して塗装物を得た。

(ポリビニルブチラール粉体の流動性)

塗装室内におけるポリビニルブチラール粉体の流動性を以下の基準にしたがって評価した。結果を表1に示す。

：ポリビニルブチラール粉体が均一に流動する

：ポリビニルブチラール粉体は流動するが、その状態にムラがある

×：ポリビニルブチラール粉体は全体が流動せず、空気が粉体表面の一部より噴出する

【0031】

(塗膜の厚みの均一性)

基材の表面に形成された塗膜の厚みの均一性を以下の方法にしたがって評価した。結果を表1に示す。

1 サンプルについて、塗膜の厚みを5点測定して、その平均値を求め、その平均値に対する最大値と最小値の差を%で示した。%が低いほど塗膜の厚みの均一性が高い。

：10%未満

：10～20%

×：20%以上

(塗膜の表面平滑性)

塗膜の表面の状態を目視により以下の基準にしたがって評価した。

平滑：塗膜の表面の状態が平滑で均一である

ほぼ平滑：塗膜の表面の状態はほぼ均一であるが、エンボス模様等がやや観察される

未溶融：樹脂が完全に溶融しておらず、他の評価に供することができない状態である

たれ：樹脂の溶融粘度が低いために、加熱時に樹脂がたれた状態である

(塗膜と基材との接着性)

塗装物を煮沸水に1時間浸漬した後、氷水に1時間浸漬するという操作を5回繰返し、塗膜の状態を目視により以下の基準にしたがって評価した。

：塗膜の剥がれない

：塗膜の剥がれが部分的に観察される

×：基材の表面の大部分で塗膜の剥がれが生じている

【0032】

実施例2

実施例1で用いたポリビニルアルコール(PVA-1)に替えてポリビニルアルコール(PVA-2){重合度600、けん化度98モル%}を用いた他は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラール(PVB-2)を得た。得られたポリビニルブチラール(PVB-2)のMFRは11 g / 10 分であり、ブチラール化度は75モル%であり、酢酸ビニル含有量は2モル%であり、ビニルアルコール含有量は20モル%であった。また、PVB

10

20

30

40

50



B - 2 の水分率は 0 . 8 % であり、ブチルアルデヒドの含有量は 1 0 0 p p m であった。得られた P V B - 2 を用いて、実施例 1 と同様にしてポリビニルブチラール粉体を調製した。このポリビニルブチラール粉体を用い、実施例 1 と同様にして粉体塗装を行った。得られた塗装物について、実施例 1 と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 3 3 】

##### 実施例 3

実施例 1 で用いたポリビニルアルコール ( P V A - 1 ) に替えてポリビニルアルコール ( P V A - 3 ) {重合度 1 0 0 0、けん化度 9 8 モル%}を用いた他は実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール ( P V B - 3 ) を得た。得られたポリビニルブチラール ( P V B - 3 ) の M F R は 1 . 6 g / 1 0 分であり、ブチラール化度は 7 8 モル%であり、酢酸ビニル含有量は 2 モル%であり、ビニルアルコール含有量は 2 0 モル%であった。また、P V B - 3 の水分率は 0 . 9 % であり、ブチルアルデヒドの含有量は 1 0 0 p p m であった。得られた P V B - 3 を用いて、実施例 1 と同様にしてポリビニルブチラール粉体を調製した。このポリビニルブチラール粉体を用い、実施例 1 と同様にして粉体塗装を行った。得られた塗装物について、実施例 1 と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 3 4 】

##### 実施例 4

ポリビニルブチラール粉体を用いて基材を塗装する際の基材の予熱温度を 2 6 0 に変更し、さらに基材を流動層から取り出した後の加熱温度を 2 6 0 に変更した以外は、実施例 3 と同様にして粉体塗装を行った。得られた塗装物について、実施例 1 と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 3 5 】

##### 実施例 5

実施例 1 で用いたポリビニルアルコール ( P V A - 1 ) に替えてポリビニルアルコール ( P V A - 4 ) {重合度 2 0 0、けん化度 9 8 モル%}を用いた他は実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール ( P V B - 4 ) を得た。得られたポリビニルブチラール ( P V B - 4 ) の M F R は 1 5 0 g / 1 0 分であり、ブチラール化度は 7 8 モル%であり、酢酸ビニル含有量は 2 モル%であり、ビニルアルコール含有量は 2 0 モル%であった。また、P V B - 4 の水分率は 0 . 7 % であり、ブチルアルデヒドの含有量は 9 0 p p m であった。得られた P V B - 4 を用いて、実施例 1 と同様にしてポリビニルブチラール粉体を調製した。このポリビニルブチラール粉体を用い、実施例 1 と同様にして粉体塗装を行った。得られた塗装物について、実施例 1 と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 3 6 】

##### 比較例 1

実施例 1 で用いたポリビニルアルコール ( P V A - 1 ) に替えてポリビニルアルコール ( P V A - 5 ) {重合度 1 5 0、けん化度 9 8 モル%}を用いた他は実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール ( P V B - 5 ) を得た。得られたポリビニルブチラール ( P V B - 5 ) の M F R は 3 0 0 g / 1 0 分であり、ブチラール化度は 6 8 モル%であり、酢酸ビニル含有量は 2 モル%であり、ビニルアルコール含有量は 3 0 モル%であった。得られた P V B - 5 を用いて、実施例 1 と同様にしてポリビニルブチラール粉体を調製した。このポリビニルブチラール粉体を用い、実施例 1 と同様にして粉体塗装を行った。得られた塗装物について、実施例 1 と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 3 7 】

##### 比較例 2

実施例 1 で用いたポリビニルアルコール ( P V A - 1 ) に替えてポリビニルアルコール ( P V A - 6 ) {重合度 1 7 0 0、けん化度 9 8 モル%}を用いた他は実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラール ( P V B - 6 ) を得た。得られたポリビニルブチラール ( P V

B - 6) の MFR は 0.5 g / 10 分であり、ブチラール化度は 68 モル%であり、酢酸ビニル含有量は 2 モル%であり、ビニルアルコール含有量は 30 モル%であった。得られた PVB - 6 を用いて、実施例 1 と同様にしてポリビニルブチラール粉体を調製した。このポリビニルブチラール粉体を用い、実施例 1 と同様にして粉体塗装を行ったが、樹脂が完全に溶解しておらず、評価可能な塗装物を得ることができなかった。

【0038】

比較例 3

実施例 1 で用いたポリビニルブチラール粉体に替えて、特開昭 63 - 193970 号公報に記載のポリビニルブチラール樹脂粉体（積水化学製エスレック BM - S ; 1 次粒子の平均粒子径 10  $\mu$ m、集合粒子の平均粒子径 100  $\mu$ m）を用いた他は、実施例 1 と同様にして粉体塗装を行った。得られた塗装物について、実施例 1 と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

10

【0039】

比較例 4

実施例 1 で用いたポリビニルブチラール（PVB - 1）に替えて、ナイロン 11（アトケム社製リルサン）を用いた他は実施例 1 と同様にして粉体塗装を試みたが、樹脂が完全に溶解しておらず、評価可能な塗装物を得ることができなかった。

【0040】

比較例 5

ポリビニルブチラール粉体を用いて基材を塗装する際の基材の予熱温度を 260 に変更し、さらに基材を流動層から取り出した後の加熱温度を 260 に変更した以外は、比較例 4 と同様にして粉体塗装を行った。得られた塗装物について、実施例 1 と同様にして塗膜の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

20

【0041】

【表 1】

	ポリビニルセタール粉体					粉体の流動性	塗膜の評価		
	1次粒子の平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	粒子径が10 $\mu\text{m}$ 以上の1次粒子	集合粒子の平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	粒子径が250 $\mu\text{m}$ 以上の集合粒子	安息角 (度)		表面平滑性	塗膜の厚みの均一性	接着性
実施例1	3.5	無	80	無	47	○	平滑	○	○
実施例2	3.2	無	60	無	47	○	平滑	○	○
実施例3	3	無	80	無	48	○	ほぼ平滑	△	○
実施例4	3	無	80	無	48	○	平滑	○	○
実施例5	4	無	80	無	49	○	ほぼ平滑	○	○
比較例1	7	有	70	無	48	△	たれ	×	○
比較例2	2.8	無	75	無	48	○	未溶融	-	-
比較例3	10	有	100	有	50	△	ほぼ平滑	△	△
比較例4	-	-	120	無	52	△	未溶融	-	-
比較例5	-	-	120	無	52	△	ほぼ平滑	○	×

## 【 0 0 4 2 】

本発明のポリビニルアセタール粉体は、流動性に優れており、さらに均一な厚みを有する塗膜を形成するため、粉体塗料として好適であり、ポリビニルアセタール粉体を含む粉体塗料は、水道配管、金属カゴ、薬品用タンク、家電製品、機械部品、各種OA機器部品、自動車部品等の被覆に用いることができるほか、回転成形や圧縮成形などの樹脂粉体を使用する成形分野においても好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-038456(JP,A)  
特開2001-288215(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3

C09D

C08F