

(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2017-14457

(P2017-14457A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.

F 1

テーマコード (参考)

COD 183/08 (2006.01)

C O 9 D 183/08

4 F 100

COD 5/03 (2006.01)

C O 9 D 5/03

4 J 038

C O 9 D 167/00 (2006.01)

C O 9 D 167/00

C09D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

B 3 2 B 27/36 (2006.01)

B 3 2 B 27/36

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-135344 (P2015-135344)

(22) 出願日 平成27年7月6日 (2015.7.6)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司

(74) 代理人 100114513

弁理士 重松 沙織

(74) 代理人 100120721

弃理士 小林 克成

(74) 代理人 100124590

弁理士 石川 武史

(74) 代理人 100157831

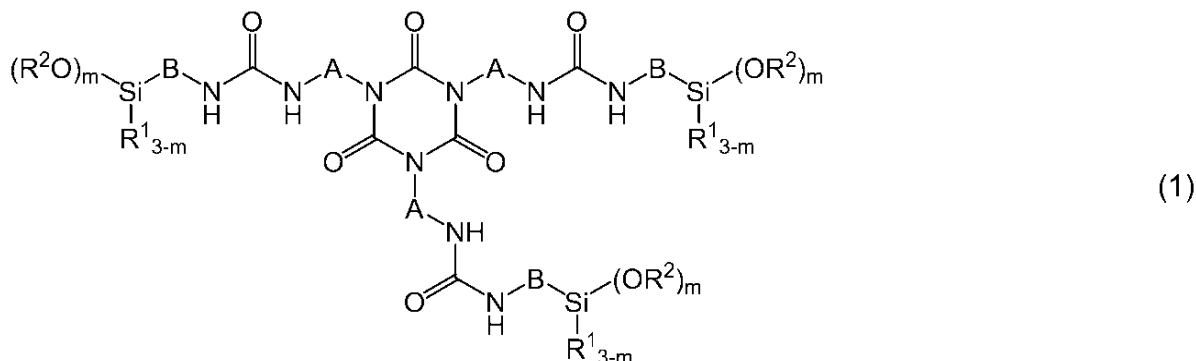
弁理士 正木 克彦

[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 粉体塗料組成物及びその塗装物

(57) 【要約】

【解決手段】（A）式（1）で表される有機ケイ素化合物を含有する粉体塗料組成物。



(R^1 はアルキル基又はアリール基、 R^2 はアルキル基又はアリール基、Aは炭素数1～20の2価の炭化水素基、Bは炭素数1～20の2価の炭化水素基、mは1～3の整数。)

【効果】本発明の粉体塗料組成物は、耐水負荷塗膜性能に優れた塗膜を得ることができる。

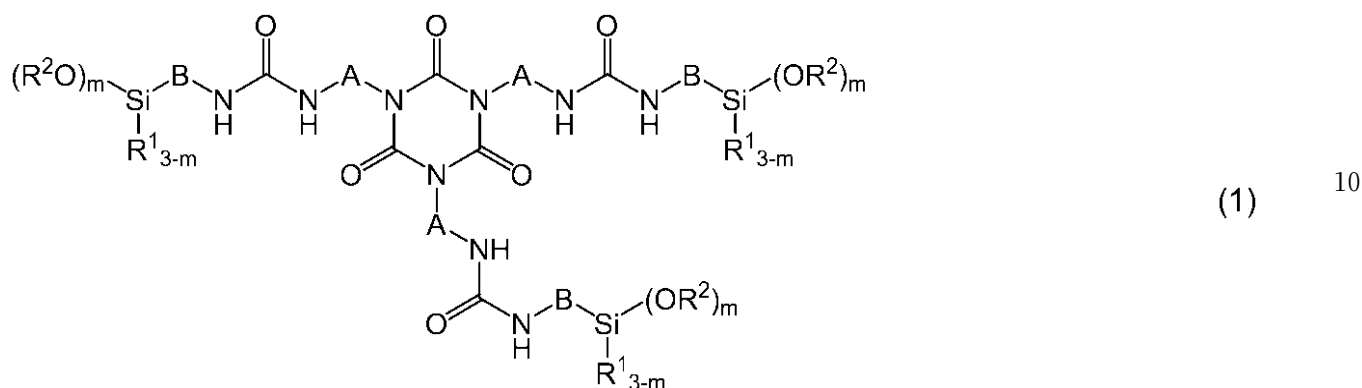
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式 (1) で表される有機ケイ素化合物を含有することを特徴とする粉体塗料組成物。

【化 1】



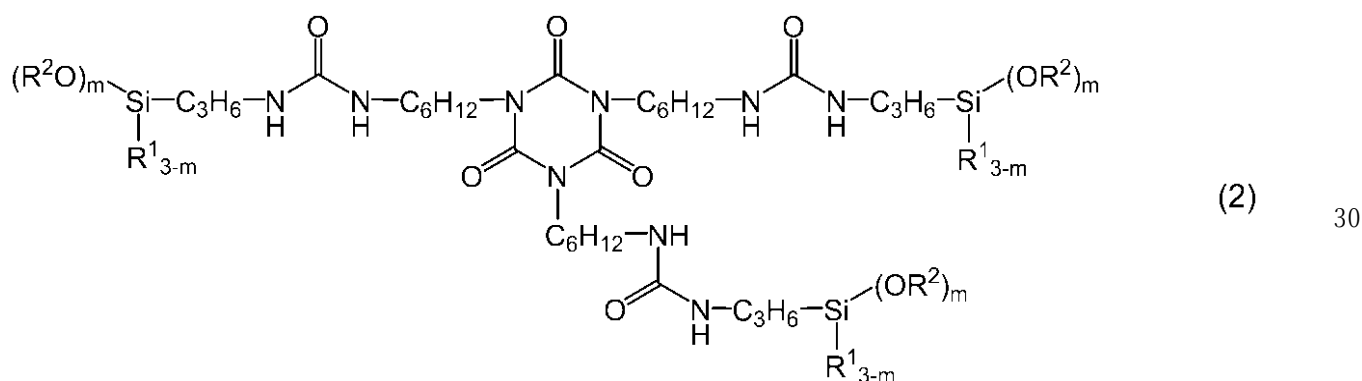
(式中、 R^1 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 10 のアリール基であり、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 10 のアリール基であり、A は炭素数 1 ～ 20 の 2 価の炭化水素基であり、B は炭素数 1 ～ 20 の 2 価の炭化水素基であり、m は 1 ～ 3 の整数である。)

20

【請求項 2】

上記有機ケイ素化合物が、下記一式 (2) で表される有機ケイ素化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の粉体塗料組成物。

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 、m は上記と同様である。)

【請求項 3】

更に、(B) カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の粉体塗料組成物。

【請求項 4】

40

更に、(C) β -ヒドロキシアルキルアミド化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物を基材に塗布して得られることを特徴とする塗装物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐水負荷塗膜性能に優れた塗膜を形成する粉体塗料組成物に関するものである。

50

【背景技術】

【0002】

粉体塗料は、塗装時に有機溶剤の大気中への揮発がないことから、低公害型の塗料として注目されている。特にポリエステル樹脂と架橋剤を組み合わせるポリエステル樹脂系粉体塗料は、金属製品に適用される塗料として知られている。また、ポリエステル樹脂系粉体塗料の架橋剤としては、トリグリシジルイソシアヌレート（以下、「TGIC」と略する場合がある）やブロック化ポリイソシアネート等が知られている。TGICは、皮膚刺激性や毒性の点からその使用に問題があり、また、ブロック化ポリイソシアネートは、ブロック剤がPRTTR対象物質であり、更には塗膜の焼付け反応時に脱離すると揮発性有機化合物（VOC）となる問題があった。

10

【0003】

ブロック剤を含有しない硬化剤であるヒドロキシアルキルアミド化合物が、環境の面から着目されている。例えば、特許文献1（特開平5-156178号公報）及び特許文献2（特開平10-017660号公報）には、ヒドロキシアルキルアミド化合物を配合した粉体塗料が開示されている。しかし、ヒドロキシアルキルアミド化合物を硬化剤として用いるポリエステル樹脂系粉体塗料は密着性が不十分であり、満足する耐水負荷塗膜性能を有する塗膜は得られていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

20

【特許文献1】特開平5-156178号公報

【特許文献2】特開平10-017660号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、耐水負荷塗膜性能に優れる粉体塗料組成物及びこれを用いて形成された塗装物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式（1）、特に下記一式（2）で表される有機ケイ素化合物をポリエステル樹脂等の樹脂と併用することにより、沸騰水に対し耐性があり、耐湿性に優れ、耐水負荷塗膜性能が良好であることを知見し、本発明をなすに至った。

30

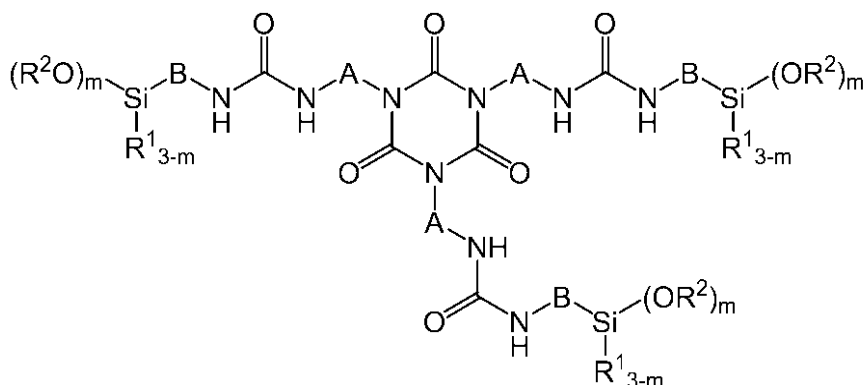
【0007】

従って、本発明は下記の粉体塗料組成物及びその塗装物を提供する。

〔1〕

（A）下記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物を含有することを特徴とする粉体塗料組成物。

【化1】

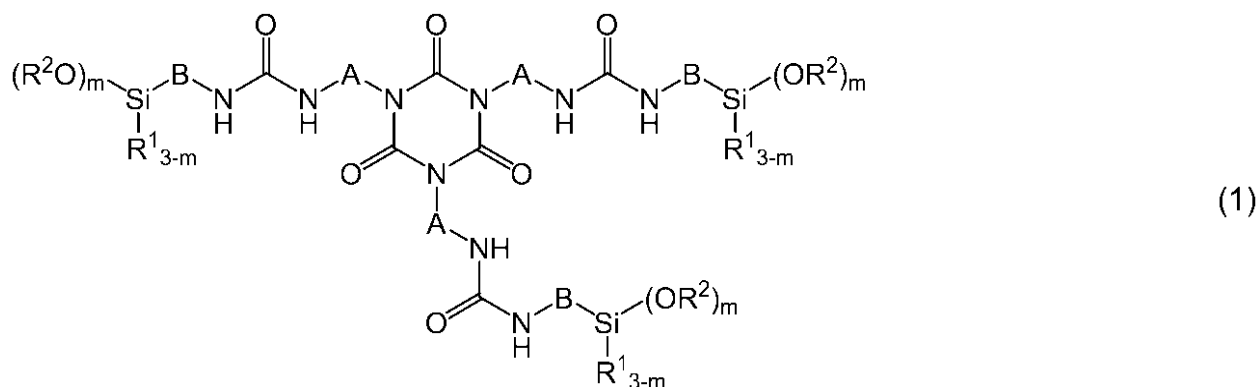


(1)

40

50

【化 3】



10

(式中、 R^1 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、Aは炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、Bは炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、 m は1～3の整数である。)

【0011】

R^1 のアルキル基、アリール基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基などが挙げられ、これらの中でもメチル基、エチル基が好ましい。

【0012】

R^2 のアルキル基、アリール基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基などが挙げられ、これらの中でもメチル基、エチル基が好ましい。

20

【0013】

Aの2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基等のアルキレン基が挙げられ、中でもヘキシレン基が好ましい。

【0014】

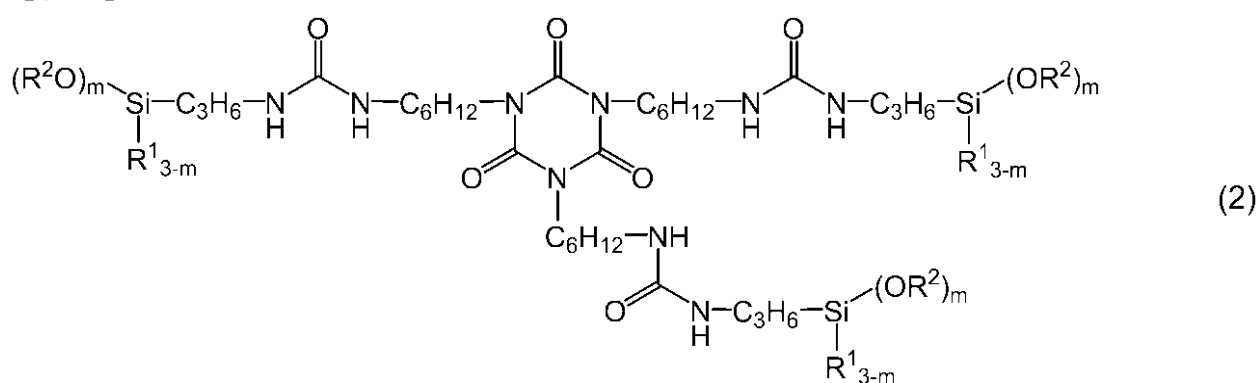
Bの2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基等のアルキレン基が挙げられ、中でもプロピレン基が好ましい。

30

【0015】

更に具体的には、下記一般式(2)で表される有機ケイ素化合物であることが好ましい。

【化 4】



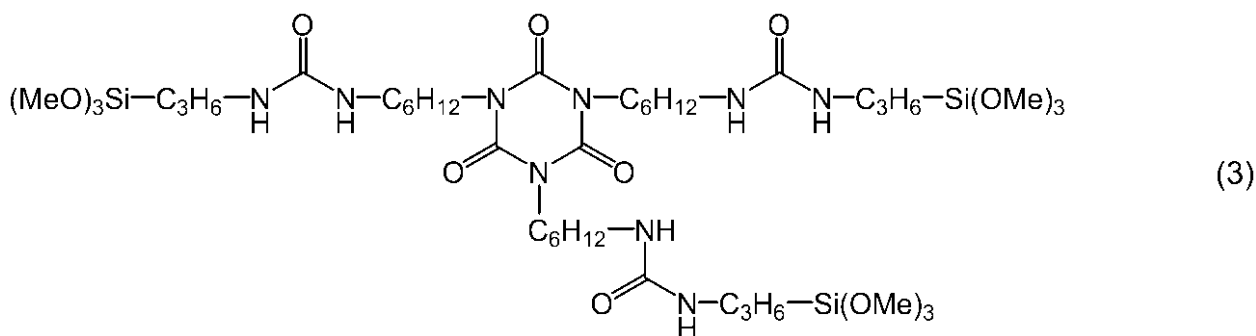
40

(式中、 R^1 、 R^2 、 m は上記と同様である。)

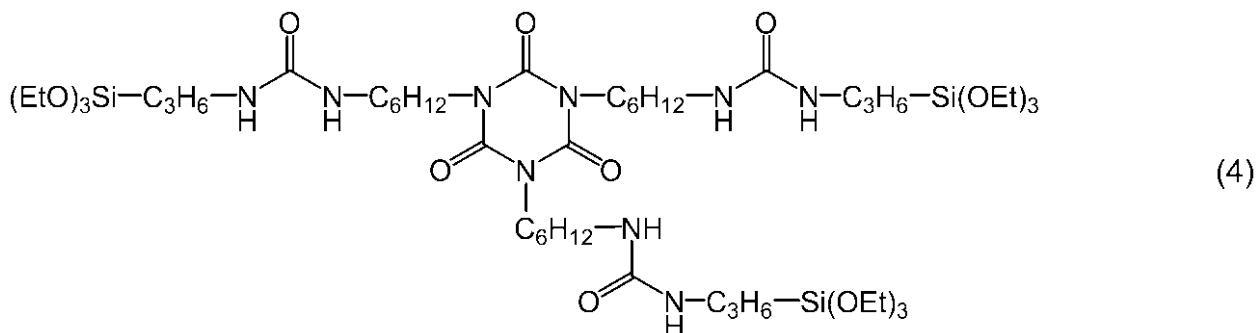
【0016】

更に具体的には、下記式(3)、(4)で表される有機ケイ素化合物であることが好ましい。なお、下記式において、Meはメチル基、Etはエチル基である。

【化 5】



10



20

【0017】

上記有機ケイ素化合物は常温で固体であるため、粉体塗料への添加が可能である。上記式(3)で表される有機ケイ素化合物は、融点が120℃であり、上記式(4)で表される有機ケイ素化合物は、融点が115℃である。粉体塗料に有機ケイ素化合物を添加することにより、基材への密着性が改善される。

【0018】

有機ケイ素化合物(A)の配合割合は、粉体塗料組成物100質量部中、好ましくは0.01~20質量部であり、特に0.1~5質量部の範囲が好ましい。有機ケイ素化合物(A)の配合割合が、0.01質量部未満になると耐水負荷塗膜性能等が劣り易く、一方20質量部を超えると性能が飽和することがある。

30

【0019】

本発明にかかる粉体塗料組成物で使用する樹脂としては、従来から粉体塗料で一般的に用いられるものが使用できる。例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂が挙げられる。中でも(B)カルボキシル基含有樹脂が好ましく、例えば、カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂、カルボキシル基含有アクリル系樹脂、カルボキシル基含有フッ素系樹脂及びカルボキシル基含有シリコーン系樹脂が挙げられ、加工性、コスト等の観点からカルボキシル基含有ポリエステル系樹脂が特に好ましい。

【0020】

40

カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂としては、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、及びテトラヒドロ(無水)フタル酸等の芳香族又は脂環族ジカルボン酸と、(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-ヘキサジオール、及びジメチルプロピオン酸等の2価アルコール、必要に応じて安息香酸等のモノカルボン酸、(無水)トリメリット酸等の3価以上のカルボン酸、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、及びペンタエリスリトール等の3価以上のアルコールと上記した酸基が残存するように反応させて得られる樹脂が挙げられる。

【0021】

50

カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂（Ｂ）等の樹脂の配合割合は、粉体塗料組成物 100 質量部中、好ましくは 7～99 質量部であり、特に 15～95 質量部の範囲が好ましい。該カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂（Ｂ）等の樹脂の配合割合が、7 質量部未満になると耐衝撃性や耐カップリング性等が劣り易く、一方 99 質量部を超えると硬化性等が劣る傾向がある。

【0022】

本発明では硬化剤としてヒドロキシアルキルアミド化合物（Ｃ）を配合することが好ましく、ヒドロキシアルキルアミド化合物としては、一分子当たりの官能基を 2 個以上有しているものが、低温硬化性や塗装して得られる塗膜の特性の点から特に好ましい。具体的には、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）アジパミド、及び N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）アジパミド等が挙げられる。

10

【0023】

ヒドロキシアルキルアミド化合物（Ｃ）の配合割合は、粉体塗料組成物 100 質量部中、0.5～45 質量部が好ましく、特に 1～25 質量部の範囲が好ましい。ヒドロキシアルキルアミド化合物（Ｃ）の配合割合が、0.5 質量部未満になると硬化性が劣り易く、一方 45 質量部を超えると耐衝撃性や耐カップリング性等が劣るおそれがある。

【0024】

本発明にかかる粉体塗料組成物においては、必要に応じ、充填剤、着色顔料、光輝顔料、流動性調整剤、その他意匠用重合体微粒子、表面調整剤、硬化促進剤、及びスベリ性付与剤等の粉体塗料用添加剤等を配合することができる。

20

【0025】

本発明にかかる粉体塗料組成物は、例えば、静電粉体スプレー又は摩擦帯電塗装機等により静電粉体塗装し、通常、好ましくは 20～300 μm、より好ましくは 30～150 μm の範囲で塗装することができる。塗装膜の焼付条件は、通常、被塗物温度 140～230 °C で 2～60 分間である。

【0026】

本発明にかかる粉体塗料組成物は、従来から使用されている基材に塗装することができる。該基材としては、例えば、鉄鋼、亜鉛、アルミニウム、銅、及びスズ等の金属素材、これらの金属に表面処理を施したものの、並びにこれらの金属素材に必要な応じてプライマーや中塗り塗装を施した下地塗装膜等が挙げられる。また、適用される分野としては、例

30

【実施例】

【0027】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記例において、Me はメチル基、Et はエチル基を示す。

【0028】

有機ケイ素化合物の合成

<有機ケイ素化合物 1>

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 L セパラブルフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体（TPA-100、旭化成ケミカルズ社製）91.3 g、トルエン 200 g を納め、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（KBM-903、信越化学工業社製）89.7 g（0.5 モル）を内温 100～110 °C で 10 分間かけて滴下した。その後、110 °C で 1 時間攪拌し、ストリップを行うことで融点が 120 °C の有機ケイ素化合物を得た。¹H-NMR スペクトルにより反応生成物は下記式（3）で表される構造を有する生成物であることを確認した。得られた有機ケイ素化合物を有機ケイ素化合物 1 とする。

40

[illegible]

10

攪拌機、還流冷却器、滴下ルート及び温度計を備えた1 Lセパラブルフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体（TPA-100、旭化成ケミカルズ社製）91.3 g、トルエン200 gを納め、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（KBE-903、信越化学工業社製）110.7 g（0.5モル）を内温100～110℃で10分間かけて滴下した。その後、110℃で1時間攪拌し、ストリップを行うことで融点が115℃の有機ケイ素化合物を得た。¹H-NMRスペクトルにより反応生成物は下記式（4）で表される構造を有する生成物であることを確認した。得られた有機ケイ素化合物を有機ケイ素化合物2とする。

20

$$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C=O} \\ \diagdown \text{C=O} \end{array} \text{N}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OEt})_3$$

$$\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_{12}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OEt})_3$$

(4)

30

表1に示した組成（質量部）の粉体塗料組成物を、ハイスピードミキサー（商品名、深江工業社製、容量2リットル）に投入し、アジテーター500rpm、チョッパー4000rpmで1分間攪拌して均一に混合し、次に80～120℃の温度条件で押し出し混練機（商品名ブスコニーダーPR46、ブス社製）を用いて熔融混練を行い、冷却後ハンマー式衝撃粉碎機で微粉碎し、200メッシュの金網で分級することにより、平均粒径35μmの粉体塗料を製造した。

40

レベリング剤・・・レジフローP-67（ESTRON CHEMICAL社製）

得られた粉体塗料を静電塗装機PG-1（商品名、松尾産業社製）を使用して基材（日本パーカライジング社製、パルボンド#3118にてリン酸亜鉛処理された0.8mm厚SPCC鋼板）に硬化膜厚が60μmになるように静電粉体塗装し、150℃で20分間

50

素材温度を維持する条件で加熱乾燥を行い、試験板を得た。得られた試験板の塗膜性能の評価結果を表1に示した。

【0032】

<光沢(60°G)>

JIS K-5600 4.7に準じて測定した(反射度60度)。

【0033】

<耐衝撃性試験>

JIS K-5400 8.3.2デュボン式耐衝撃性試験に準じて、落錘重量1,000g、撃心の先端直径1/2インチ、落錘高さ50cmの条件にて塗装板の塗面及び裏面に衝撃を加えた。次いで衝撃を加えた部分にセロハン粘着テープを貼着させ、瞬時にテープを剥がしたときの塗膜の剥がれ程度を評価した。

10

○：塗面に剥がれが認められない。

△：塗面にわずかの剥がれが認められる。

×：塗面にかなりの剥がれが認められる。

【0034】

<碁盤目付着>

JIS K-5600 5.6に準じて測定した。

【0035】

<耐沸騰水 外観>

沸騰水に2時間浸漬した後に、塗膜の外観を目視で観察した。

20

○：光沢保持良好

△：光沢が低下して艶が失われた

×：光沢が著しく低下

【0036】

<耐沸騰水 碁盤目密着>

沸騰水に2時間浸漬した後に、JIS K-5600 5.6に準じて評価した。

【0037】

<耐湿性 外観>

JIS K-5400 9.2.2に準じて500時間連続試験後に、目視で観察した。

30

○：光沢保持良好

△：光沢が低下して艶が失われた

×：光沢が著しく低下

【0038】

<耐沸騰水 碁盤目密着>

JIS K-5400 9.2.2に準じて500時間連続試験後に、JIS K-5600 5.6に準じて評価した。

【0039】

<耐塩水噴霧 カットハガレ>

JIS K-5400 9.2に準じて塗装表面にクロスカットを行った後、500時間連続で試験を行った。剥離距離はカット面上でテープ剥離を行い、カット中心線からの剥離した幅の最大値を示した。

40

【0040】

【表 1】

組 成 (質量部)	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
ポリエステル樹脂1	65	65			65	65			65	
ポリエステル樹脂2			65	65			65	65		65
有機ケイ素化合物1	1	3	1	3						
有機ケイ素化合物2					1	3	1	3		
硬化剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ベンゾイン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
レベリング剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
結 果										
光沢(60° G)	94	95	95	95	94	95	95	94	95	94
耐衝撃性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
基盤目付着	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐沸騰水 外観	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
耐沸騰水 基盤目密着	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	50/100	50/100
耐湿性 外観	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
耐湿性 基盤目密着	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	20/100	20/100
耐塩水噴霧 カットハガレ	2.2mm	2.4mm	2.1mm	2.2mm	2.2mm	2.3mm	2.0mm	2.2mm	3.0mm	3.1mm

【手続補正書】

【提出日】平成28年6月10日(2016.6.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

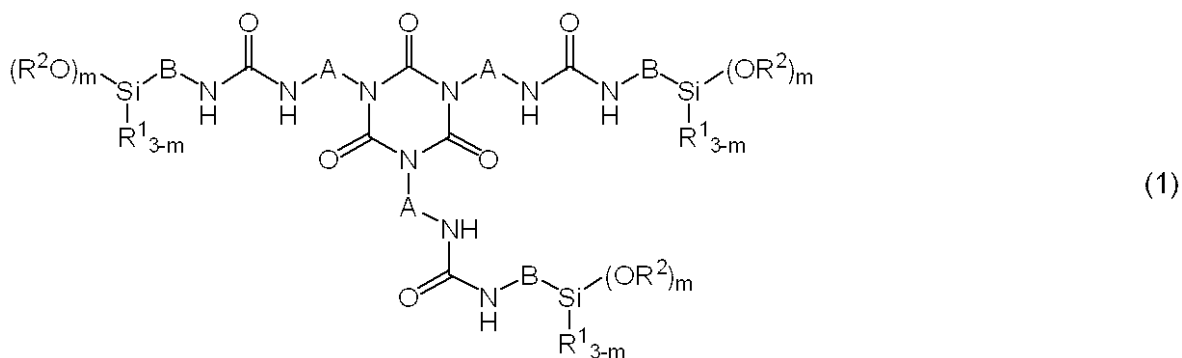
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を含有することを特徴とする粉体塗料組成物。

【化 1】

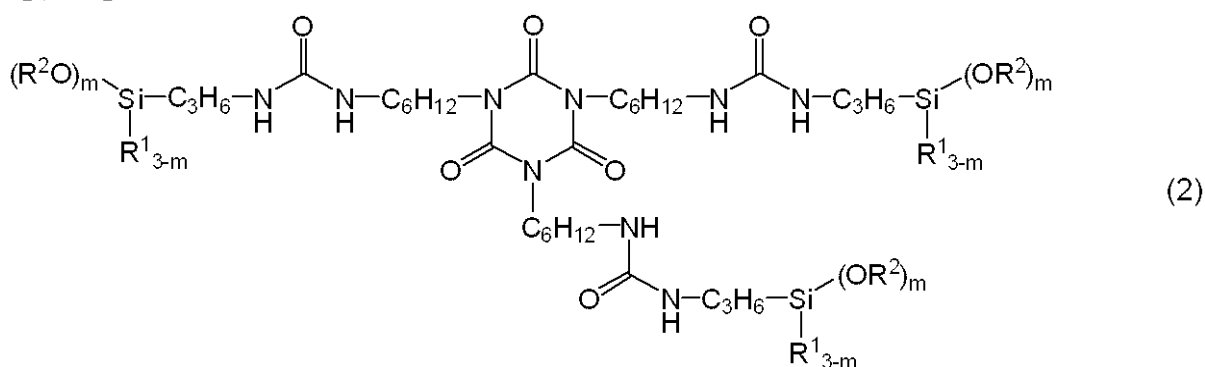


(式中、 R^1 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、Aは炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、Bは炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、mは1～3の整数である。)

【請求項 2】

上記有機ケイ素化合物が、下記一般式(2)で表される有機ケイ素化合物であることを特徴とする請求項1記載の粉体塗料組成物。

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 、mは上記と同様である。)

【請求項 3】

更に、(B)カルボキシ基含有ポリエステル系樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の粉体塗料組成物。

【請求項 4】

更に、(C)β-ヒドロキシアルキルアミド化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の粉体塗料組成物。

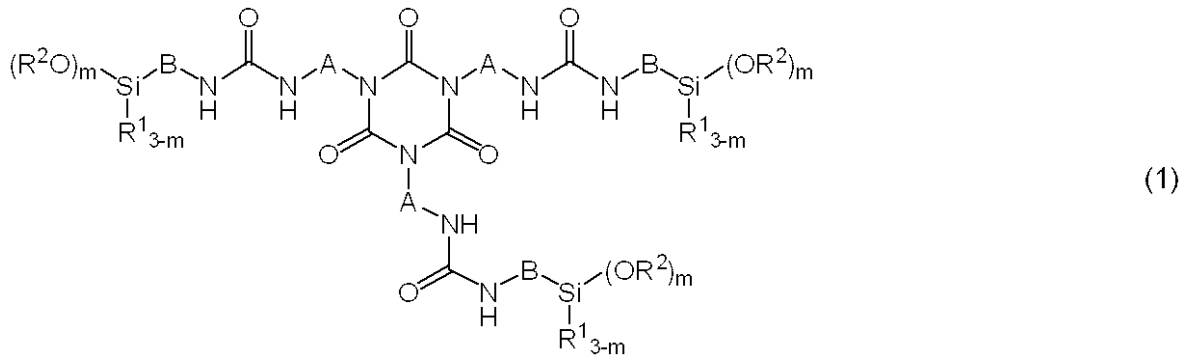
【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の粉体塗料組成物を基材に塗布して得られることを特徴とする塗装物。

【請求項 6】

下記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物。

【化 3】

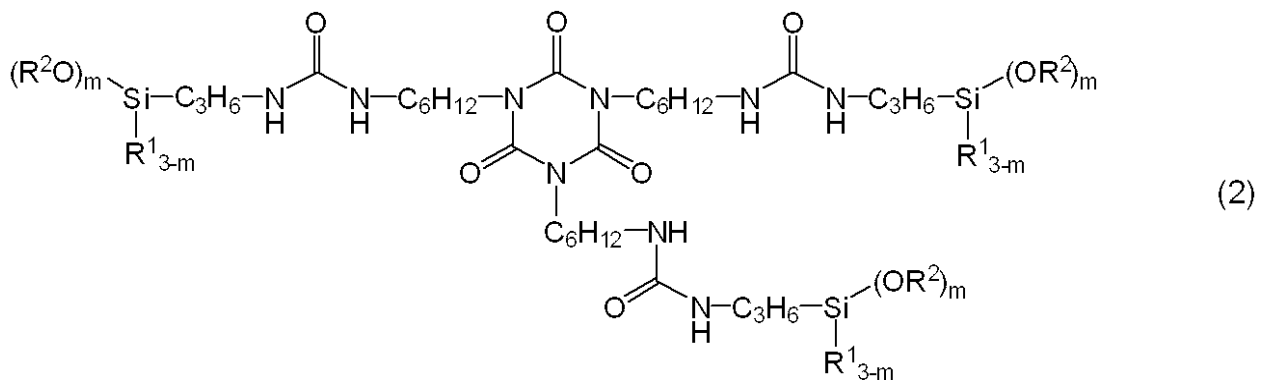


(式中、 R^1 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、Aは炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、Bは炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、mは1～3の整数である。)

【請求項 7】

下記一般式(2)で表される請求項6記載の有機ケイ素化合物。

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 、mは上記と同様である。)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

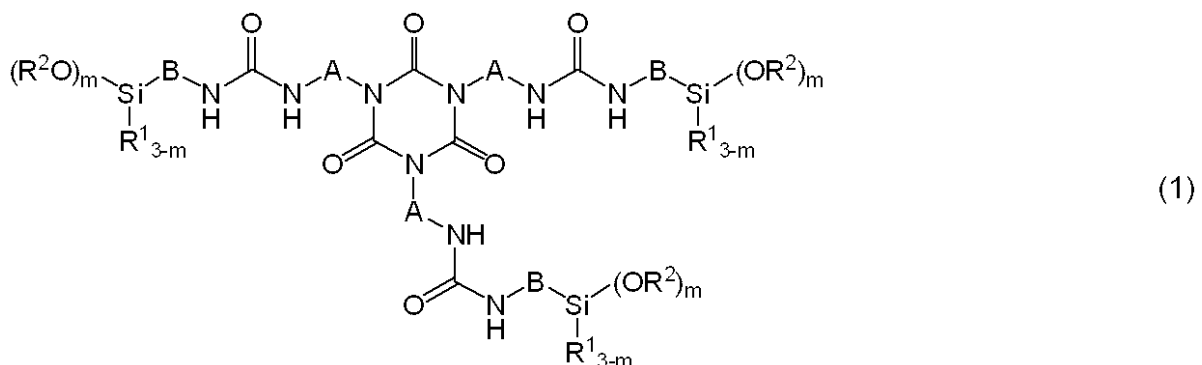
【0007】

従って、本発明は下記の粉体塗料組成物及びその塗装物を提供する。

〔1〕

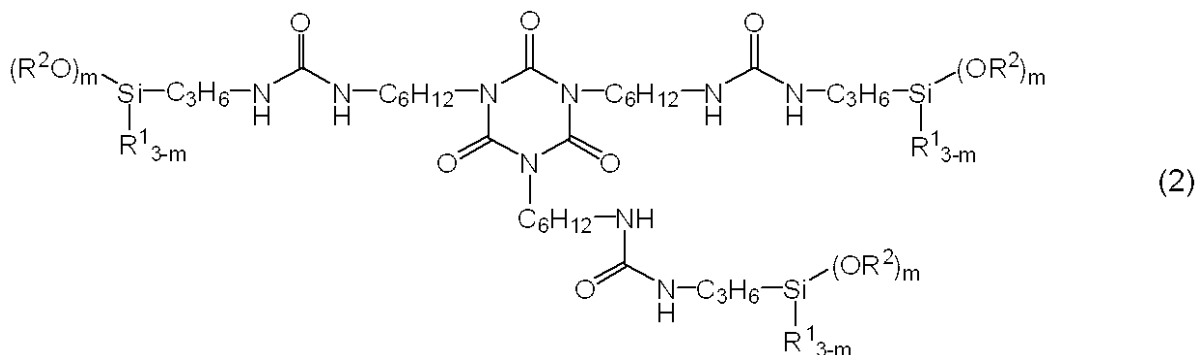
(A) 下記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を含有することを特徴とする粉体塗料組成物。

【化 1】



[2]

【化 2】



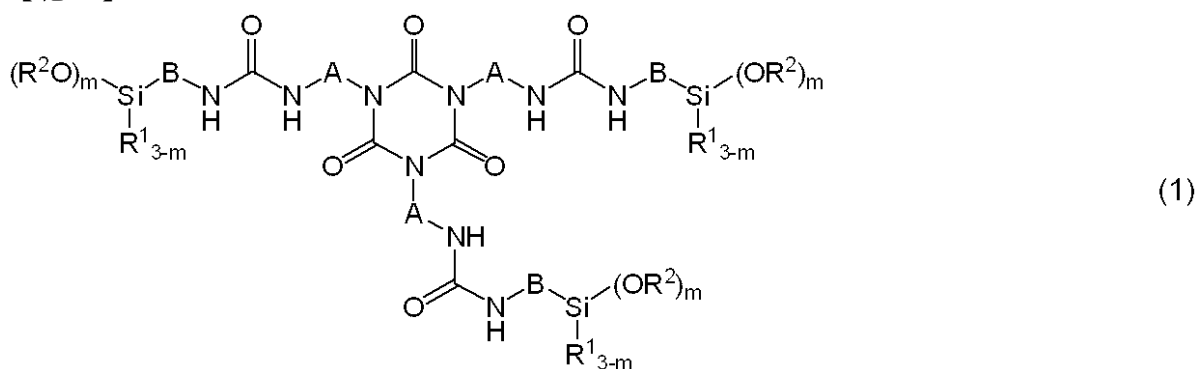
[3]

[4]

[5]

[6]

【化 8】



[7]

下記一般式（２）で表される〔６〕記載の有機ケイ素化合物。

[illegible]

(式中、 R^1 、 R^2 、 m は上記と同様である。)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/18 (2006.01) B 3 2 B 27/18 Z

(72)発明者 廣神 宗直

群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

F ターム (参考) 4F100 AH02A AH03A AH06A AK41A AT00B BA02 DE01A EH46A JB07

4J038 DD001 GA06 JC30 KA03 MA02 NA04 PA19 PB05 PB07 PB09

PC02