

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7616221号
(P7616221)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00
C 0 9 D 5/03 (2006.01)	C 0 9 D 5/03
C 0 9 D 133/12 (2006.01)	C 0 9 D 133/12
C 0 9 D 133/08 (2006.01)	C 0 9 D 133/08
C 0 9 D 133/10 (2006.01)	C 0 9 D 133/10

請求項の数 12 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-534015(P2022-534015)	(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和3年6月29日(2021.6.29)	(74)代理人	100165179 弁理士 田崎 聡
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/024448	(74)代理人	100142309 弁理士 君塚 哲也
(87)国際公開番号	WO2022/004689	(74)代理人	100140774 弁理士 大浪 一徳
(87)国際公開日	令和4年1月6日(2022.1.6)	(72)発明者	宮井 章吾 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
審査請求日	令和4年11月16日(2022.11.16)	(72)発明者	近藤 徹 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2020-111778(P2020-111778)		
(32)優先日	令和2年6月29日(2020.6.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
前置審査			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粉体塗料用多段共重合体およびその製造方法、粉体塗料組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 段目の重合体 (A)、2 段目の重合体 (B)、および 3 段目の重合体 (C) の少なくとも 3 つの重合体成分から構成される粉体塗料用多段共重合体であって、
前記重合体 (A) のガラス転移温度が - 1 5 以上であり、前記重合体 (B) のガラス転移温度が - 2 0 以下であり、前記重合体 (C) のガラス転移温度が 6 0 以上であり、前記粉体塗料用多段共重合体の全量を 1 0 0 質量%とした場合、前記重合体 (A) を 1 質量%以上 3 0 質量%以下含む、粉体塗料用多段共重合体と、ポリエステルである熱可塑性樹脂と、を含む、粉体塗料組成物。

【請求項2】

少なくとも、内層、中間層および外層を備える、粉体塗料用多段共重合体であって、
前記内層はガラス転移温度が - 1 5 以上である重合体 (A) を含み、
前記中間層はガラス転移温度が - 2 0 以下である重合体 (B) を含み、
前記外層はガラス転移温度が 6 0 以上である重合体 (C) を含み、
前記粉体塗料用多段共重合体の全量を 1 0 0 質量%とした場合、前記重合体 (A) を 2 質量%以上 2 0 質量%以下含む、粉体塗料用多段共重合体と、ポリエステルである熱可塑性樹脂と、を含む、粉体塗料組成物。

【請求項3】

前記重合体 (A) の存在下に単量体混合物を重合して得られる前記重合体 (B)、並びに前記重合体 (A) および前記重合体 (B) を含む重合体の存在下に単量体混合物を重合

して得られる前記重合体 (C) を含む、請求項 1 または 2 記載の粉体塗料組成物。

【請求項 4】

重合体 (A)、重合体 (B)、および重合体 (C) の少なくとも 3 つの重合体成分から構成される粉体塗料用多段共重合体であって、

前記粉体塗料用多段共重合体における動的粘弾性での温度分散測定において - 60 から 140 の間の $\tan \delta$ 曲線にピークが少なくとも 2 つ存在する、請求項 1 または 2 に記載の粉体塗料用多段共重合体と、ポリエステルである熱可塑性樹脂と、を含む、粉体塗料組成物。

【請求項 5】

前記重合体 (A) における単量体単位全量を 100 質量%とした場合、前記重合体 (A) がメタクリル酸メチル単位を 35 質量%以上 99.5 質量%以下、多官能性単量体を 0.5 質量%以上 5 質量%以下含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物。

10

【請求項 6】

前記重合体 (B) における単量体単位全量を 100 質量%とした場合、前記重合体 (B) がアルキル基の炭素数が 4 ~ 8 であるアルキル (メタ) アクリレート単位を 70 質量%以上 99.5 質量%以下、多官能性単量体を 0.5 質量%以上 5 質量%以下含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 7】

前記重合体 (C) における単量体単位全量を 100 質量%とした場合、前記重合体 (C) がメタクリル酸メチル単位を 70 質量%以上 100 質量%以下含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物。

20

【請求項 8】

前記粉体塗料用多段共重合体の一次粒子の体積平均粒子径が 0.1 μm 以上 10 μm 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 9】

前記粉体塗料用多段共重合体の二次粒子の体積平均粒子径が 1 μm 以上 500 μm 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 10】

前記重合体 (A) と前記重合体 (B) と前記重合体 (C) の合計を 100 質量%とした場合、前記重合体 (A) を 1 質量%以上 30 質量%以下、重合体 (B) を 31 質量%以上 94 質量%以下、前記重合体 (C) を 5 質量%以上 39 質量%以下含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物の製造方法であって、

重合体 (A) を構成するための第 1 の単量体混合物を重合して前記重合体 (A) を含む第 1 の分散液を得て、次いで前記第 1 の分散液に、重合体 (B) を構成するための第 2 の単量体混合物を滴下して前記第 2 の単量体混合物を重合し、前記重合体 (A) と前記重合体 (B) を含む第 2 の分散液を得て、さらに前記第 2 の分散液に、重合体 (C) を構成するための第 3 の単量体混合物を滴下して前記第 3 の単量体混合物を重合し、前記重合体 (A) と前記重合体 (B) と前記重合体 (C) を含有する多段共重合体を含む第 3 の分散液を得る工程 (1) と、

40

前記第 3 の分散液を噴霧乾燥することにより多段共重合体を含む粉体を得る工程 (2) と、を有する、粉体塗料組成物の製造方法。

【請求項 12】

粉体塗料組成物全量を 100 質量%とした場合、前記粉体塗料用多段共重合体の含有量が 1 質量%以上 20 質量%以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の粉体塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、粉体塗料用多段共重合体およびその製造方法、並びに粉体塗料用多段共重合体を含む粉体塗料組成物に関する。

本願は、2020年6月29日に、日本に出願された特願2020-111778号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

近年、塗膜を焼き付けする際に有機溶剤を発生させず、有機溶剤を含まないため作業環境に優れ、さらに非危険物であって省資源となる粉体塗料が広い分野で使用されている。

【0003】

粉体塗料は、溶剤系塗料と比較して、無溶剤であること以外に、1回の塗装で30～1000μmの厚膜塗装が可能であるという特徴を有している。その反面、粉体塗料は、塗装によって得られる塗膜が厚くなることにより、塗膜の加工性が低下する等の課題がある。従来、ポリエステル系粉体塗料が、道路資材や建築資材等の屋外用途に多く用いられている。近年、メンテナンスフリーの観点から、さらに高度な耐候性を有するポリエステル系粉体塗料が検討されている。この高度な耐候性を有するポリエステル系粉体塗料について、得られる塗膜の靱性を改良する要求が高まっている。

10

【0004】

例えば、特許文献1には、ゴム状重合体にビニル系単量体をグラフト重合させた多層ポリマーを粉体塗料に応用した例が開示されている。特許文献1には、ガラス転移温度20以下のポリマー層と、ガラス転移温度60以上のポリマー層とを有する多段共重合体を粉体塗料に分散させることにより、塗膜の加工性や耐衝撃性を改良できることが開示されている。しかしながら、さらに靱性が改良された塗膜が得られる粉体塗料の開発が望まれている。

20

【0005】

また、従来、熱可塑性樹脂に多層ポリマー粒子（多段階重合体）を配合して耐衝撃性を向上することが知られている。特許文献2～4には、多層ポリマー粒子を耐衝撃性改質剤として応用した例が開示されている。詳細には、特許文献2～4には、硬質-軟質-硬質の三層を基本構造とする多段階重合体を、メタクリル樹脂等の硬質樹脂に添加することにより、耐衝撃性やヘイズの温度依存性、耐衝撃白化性等を改良する技術が開示されている。しかしながら、前記の技術は、成形部材向けの樹脂材料への応用に関するものであるため、前記の技術を粉体塗料に適用する場合、熱可塑性樹脂への多段階重合体の分散性が不十分であった。また、多段階重合体を含む粉体塗料組成物は、溶融粘度が増加する傾向となるため、粉体塗料組成物から得られる塗膜の外観と靱性が不十分であった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2000-1633号公報

【文献】特開昭48-55233号公報

【文献】特開平10-338723号公報

【文献】国際公開第2005/095480号

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、外観が良好で、かつ靱性に優れた塗膜が得られる粉体塗料用多段共重合体およびその製造方法、並びに粉体塗料用多段共重合体を含む粉体塗料組成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】

【0008】

本発明は、以下の態様を有する。

[1] 1段目の重合体(A)、2段目の重合体(B)、および3段目の重合体(C)の少

50

なくとも3つの重合体成分から構成される粉体塗料用多段共重合体であって、

前記重合体(A)のガラス転移温度が -15 以上であり、前記重合体(B)のガラス転移温度が -20 以下であり、前記重合体(C)のガラス転移温度が 60 以上であり、前記粉体塗料用多段共重合体の全量を 100 質量%とした場合、前記重合体(A)を 1 質量%以上 30 質量%以下含む、粉体塗料用多段共重合体と、ポリエステルである熱可塑性樹脂と、を含む、粉体塗料組成物。

[2] 少なくとも、内層、中間層および外層を備える、粉体塗料用多段共重合体であって、
前記内層はガラス転移温度が -15 以上である重合体(A)を含み、
前記中間層はガラス転移温度が -20 以下である重合体(B)を含み、
前記外層はガラス転移温度が 60 以上である重合体(C)を含み、
前記粉体塗料用多段共重合体の全量を 100 質量%とした場合、前記重合体(A)を 2 質量%以上 20 質量%以下含む、粉体塗料用多段共重合体と、ポリエステルである熱可塑性樹脂と、を含む、粉体塗料組成物。

10

[3] 前記重合体(A)の存在下に単量体混合物を重合して得られる前記重合体(B)、並びに前記重合体(A)および前記重合体(B)を含む重合体の存在下に単量体混合物を重合して得られる前記重合体(C)を含む、[1]または[2]記載の粉体塗料組成物。

[4] 重合体(A)、重合体(B)、および重合体(C)の少なくとも3つの重合体成分から構成される粉体塗料用多段共重合体であって、

前記粉体塗料用多段共重合体における動的粘弾性での温度分散測定において -60 から 140 の間の \tan 曲線にピークが少なくとも2つ存在する、請求項1または2に記載の粉体塗料用多段共重合体と、ポリエステルである熱可塑性樹脂と、を含む、粉体塗料組成物。

20

[5] 前記重合体(A)における単量体単位全量を 100 質量%とした場合、前記重合体(A)がメタクリル酸メチル単位を 35 質量%以上 99.5 質量%以下、多官能性単量体を 0.5 質量%以上 5 質量%以下含む、[1]~[4]のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

[6] 前記重合体(B)における単量体単位全量を 100 質量%とした場合、前記重合体(B)がアルキル基の炭素数が $4 \sim 8$ であるアルキル(メタ)アクリレート単位を 70 質量%以上 99.5 質量%以下、多官能性単量体を 0.5 質量%以上 5 質量%以下含む、[1]~[5]のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

30

[7] 前記重合体(C)における単量体単位全量を 100 質量%とした場合、前記重合体(C)がメタクリル酸メチル単位を 70 質量%以上 100 質量%以下含む、[1]~[6]のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

[8] 一次粒子の体積平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である、[1]~[7]のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

[9] 二次粒子の体積平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下である、[1]~[8]のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

[10] 前記重合体(A)と前記重合体(B)と前記重合体(C)の合計を 100 質量%とした場合、前記重合体(A)を 1 質量%以上 30 質量%以下、重合体(B)を 31 質量%以上 94 質量%以下、前記重合体(C)を 5 質量%以上 39 質量%以下含む、[1]~[9]いずれかに記載の粉体塗料組成物。

40

[11] [1]~[10]いずれかに記載の粉体塗料組成物の製造方法であって、

重合体(A)を構成するための第1の単量体混合物を重合して前記重合体(A)を含む第1の分散液を得て、次いで前記第1の分散液に、重合体(B)を構成するための第2の単量体混合物を滴下して前記第2の単量体混合物を重合し、前記重合体(A)と前記重合体(B)を含む第2の分散液を得て、さらに前記第2の分散液に、重合体(C)を構成するための第3の単量体混合物を滴下して前記第3の単量体混合物を重合し、前記重合体(A)と前記重合体(B)と前記重合体(C)を含有する多段共重合体を含む第3の分散液を得る工程(1)と、

前記第3の分散液を噴霧乾燥することにより多段共重合体を含む粉体を得る工程(2)

50

と、を有する、粉体塗料組成物の製造方法。

[1 2] 粉体塗料組成物全量を 1 0 0 質量%とした場合、前記粉体塗料用多段共重合体の含有量が 1 質量%以上 2 0 質量%以下である、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、外観が良好で、かつ靱性に優れた塗膜が得られる粉体塗料用多段共重合体およびその製造方法、並びに粉体塗料用多段共重合体を含む粉体塗料組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】実施例 1 において、多段共重合体の動的粘弾性の温度分散測定により算出した - 6 0 から 1 4 0 の間の \tan 曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明に係る粉体塗料用多段共重合体およびその製造方法、並びに粉体塗料用多段共重合体を含む粉体塗料組成物の実施の形態について説明する。

【 0 0 1 2 】

[粉体塗料用多段共重合体]

本発明の実施形態（以下、「本実施形態」という。）の粉体塗料用多段共重合体は、1 20 段目の重合体（A）、2 段目の重合体（B）、および 3 段目の重合体（C）の少なくとも 3 つの重合体成分から構成され、重合体（A）のガラス転移温度が - 1 5 以上であり、重合体（B）のガラス転移温度が - 2 0 以下であり、重合体（C）のガラス転移温度が 6 0 以上であり、前記粉体塗料用多段共重合体の全量を 1 0 0 質量%とした場合、重合体（A）を 1 質量%以上 3 0 質量%以下含む。

【 0 0 1 3 】

ガラス転移温度（以下、「 T_g 」ともいう。）は、下記のような F O X の式（式（1））から求められる値である。本明細書において、 T_g の単位は「 $^{\circ}\text{C}$ 」である。具体的には、単独の単量体のみからなる重合体（単独重合体）である場合は、高分子学会編「高分子データハンドブック」等に記載されている標準的な分析値を採用することができ、 n （ n 30 は 2 以上の自然数）種類の単量体を重合して得られる共重合体である場合は、各単量体の単独重合体の T_g から下記の式（1）を用いて算出することができる。表 1 に、代表的な単独重合体の T_g の文献値を示す。

【 0 0 1 4 】

$$1 / (2 7 3 + T_g) = (W_n / (2 7 3 + T_g n)) \quad (1)$$

式中、 W_n は単量体 n の質量分率を表し、 $T_g n$ は単量体 n のホモポリマーのガラス転移温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）を表す。ここで、質量分率は、全単量体の仕込み量の合計に対する単量体 n の仕込み量の割合である。

【 0 0 1 5 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	Tg[°C]
MMA	105
EMA	66
n-BMA	20
i-BMA	53
t-BMA	107
n-HMA	-5
2-EHMA	-10
MA	10
EA	-22
n-BA	-54
n-HA	-57
2-EHA	-50
MAA	228
2-HEMA	85

10

20

【0016】

表 1 における略称は、以下の単量体を示す。

- ・「MMA」：メタクリル酸メチル
- ・「EMA」：メタクリル酸エチル
- ・「n-BMA」：メタクリル酸 n - ブチル
- ・「i-BMA」：メタクリル酸 i - ブチル
- ・「t-BMA」：メタクリル酸 t - ブチル
- ・「n-HMA」：メタクリル酸 n - ヘキシル
- ・「2-EHMA」：メタクリル酸 2 - エチルヘキシル
- ・「MA」：アクリル酸メチル
- ・「EA」：アクリル酸エチル
- ・「n-BA」：アクリル酸 n - ブチル
- ・「n-HA」：アクリル酸 n - ヘキシル
- ・「2-EHA」：アクリル酸 2 - エチルヘキシル
- ・「MAA」：メタクリル酸
- ・「2-HEMA」：メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル

30

40

【0017】

また、ガラス転移温度が文献に記載されていない単独重合体については、測定により求めることが可能である。その場合、示差走査熱量測定や熱機械分析、動的粘弾性測定等、公知の方法を用いて単独重合体について Tg を測定すればよい。多段共重合体、または多段共重合体を含む樹脂組成物について、上記の式 (1) を用いて Tg を算出できない場合も前記の方法により Tg を測定すればよい。

【0018】

重合体 (A) の Tg は、-15 以上であり、0 以上であることが好ましい。重合体 (A) の Tg が -15 以上であれば、韌性と外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

50

【0019】

重合体(B)のTgは、-20以下であり、-40以下であることが好ましい。重合体(B)のTgが-20以下であれば、韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

【0020】

重合体(C)のTgは、60以上であり、80以上であることが好ましい。重合体(C)のTgが60以上であれば、熱可塑性樹脂に対する多段共重合体の分散が良好となるため、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

【0021】

本発明の他の粉体塗料用多段共重合体は、重合体(A)、重合体(B)、および重合体(C)の少なくとも3つの重合体成分から構成され、前記粉体塗料用多段共重合体における動的粘弾性での温度分散測定において-60から140の間のtan曲線にピークが少なくとも2つ存在する。tan曲線にピークが少なくとも2つ存在場合、韌性と外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる粉体塗料用多段共重合体を得ることができる。

10

【0022】

前記tan曲線の少なくとも2つ存在するピークのうち、低温側のピークは-60~15に存在することが好ましく、-60~-5に存在することがより好ましく、-60~-5が更に好ましい。高温側のピークは60~140に存在することが好ましく、70~140に存在することがより好ましく、80~140に存在することがさらに好ましい。tan曲線の少なくとも2つ存在するピークが上記範囲に存在する場合、韌性と外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる粉体塗料用多段共重合体を得ることができる。

20

【0023】

粉体塗料用多段共重合体の動的粘弾性は、公知の方法により測定することができる。本実施形態において、動的粘弾性は、粘弾性測定装置DMA6100(株式会社日立ハイテクサイエンス社製)を用いて、プレス成型機にて180、3MPa条件下で10分間プレス成型して作製した粉体塗料用多段共重合体のフィルム状試験片を、測定曲げモードにて、周波数1Hz、-100~150の範囲で測定することで、tan曲線を算出した。

30

【0024】

「重合体(A)、重合体(B)および重合体(C)の組成」

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体を構成する重合体(A)、重合体(B)および重合体(C)の組成は以下の通りである。

【0025】

重合体(A)は、重合体(A)を構成する単量体単位全量を100質量%とした場合、メタクリル酸メチル単位を35質量%以上99.5質量%以下、多官能性単量体単位を0.5質量%以上5質量%以下含むことが好ましく、メタクリル酸メチル単位を40質量%以上99.5質量%以下、多官能性単量体単位を0.5質量%以上5質量%以下含むことがより好ましく、メタクリル酸メチル単位を45質量%以上99.5質量%以下、多官能性単量体単位を0.5質量%以上5質量%以下含むことがさらに好ましい。

40

重合体(A)がメタクリル酸メチル単位を35質量%以上99.5質量%以下含むことで、韌性と外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

【0026】

重合体(A)が多官能性単量体単位を0.5質量%以上含むことで、熱可塑性樹脂に対する多段共重合体の分散が良好となるため、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。重合体(A)が多官能性単量体単位を5質量%以下含むことで、韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多

50

段共重合体を得ることができる。

【0027】

多官能性単量体単位を形成する単量体は、分子中に少なくとも2つ以上の重合性基を有する単量体であり、例えば、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート等の不飽和カルボン酸アリルエステル、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらの単量体は、1種を単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】

重合体(B)は、重合体(B)を構成する単量体単位全量を100質量%とした場合、アルキル基の炭素数が4~8であるアルキル(メタ)アクリレート単位を70質量%以上99.5質量%以下、多官能性単量体単位を0.5質量%以上5質量%以下含むことが好ましく、アルキル基の炭素数が4~8であるアルキル(メタ)アクリレート単位を85質量%以上99.5質量%以下、多官能性単量体単位を0.5質量%以上5質量%以下含むことがより好ましい。

重合体(B)がアルキル基の炭素数が4~8であるアルキル(メタ)アクリレート単位を70質量%以上99.5質量%以下含むことで、韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

【0029】

重合体(B)が多官能性単量体単位を0.5質量%以上含むことで、熱可塑性樹脂に対する多段共重合体の分散が良好となるため、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。重合体(B)が多官能性単量体単位を5質量%以下含むことで、韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

【0030】

アルキル基の炭素数が4~8であるアルキル(メタ)アクリレート単位を形成する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステル類は、1種を単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、「(メタ)アクリレート」はアクリレートとメタクリレートの総称であり、「(メタ)アクリル酸」はアクリル酸とメタクリル酸の総称である。

【0031】

重合体(B)において、多官能性単量体単位を形成する単量体としては、上記の重合体(A)において多官能性単量体単位を形成する単量体が挙げられる。

【0032】

重合体(C)は、重合体(C)を構成する単量体単位全量を100質量%とした場合、メタクリル酸メチル単位を70質量%以上100質量%以下含むことが好ましく、70質量%以上99.5質量%以下含むことがより好ましい。

重合体(C)がメタクリル酸メチル単位を70質量%以上100質量%以下含むことで、熱可塑性樹脂に対する多段共重合体の分散が良好となるため、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

【0033】

重合体(C)は、熱可塑性樹脂に対する多段共重合体の分散が良好となるため、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができることから、多官能性単量体単位を含むことが好ましい。多官能性単量体単位としては、例えば、上記の重合体(A)において多官能性単量体単位を形成する単量体が挙げられる。

【0034】

10

20

30

40

50

重合体(C)は、反応性基含有単量体単位を含むことができる。反応性基含有単量体単位を形成する単量体は、その分子中に、粉体塗料組成物を構成する熱可塑性樹脂もしくは硬化剤と反応し得る官能基を有する重合性単量体である。前記官能基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基等が挙げられる。ヒドロキシル基を有する重合性単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有する重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸、アクリル酸等が挙げられる。エポキシ基を有する重合性単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。重合体(C)が反応性基含有単量体単位を含むことで、熱可塑性樹脂に対する多段共重合体の分散が良好となるため、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。また、重合体(C)が反応性基含有単量体単位を含むことで、粉体塗料組成物を構成する熱可塑性樹脂もしくは硬化剤と反応することができるため、韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。前記反応性基含有単量体単位としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基およびエポキシ基のうち少なくとも1つを有する重合性単量体から形成される単量体単位であることが好ましい。

10

【0035】

重合体(C)は、重合体(C)を構成する単量体単位全量を100質量%とした場合、メタクリル酸メチル単位を70質量%以上100質量%以下含むことが好ましく、メタクリル酸メチル単位を70質量%以上99.5質量%以下および多官能性単量体単位を0.5質量%以上5質量%以下含むことがより好ましい。

20

重合体(C)が多官能性単量体単位を0.5質量%以上含むことで、熱可塑性樹脂に対する多段共重合体の分散が良好となるため、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。重合体(C)が多官能性単量体単位を5質量%以下含むことで、韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

【0036】

重合体(A)、重合体(B)および重合体(C)は、前記単量体単位以外の単量体単位を含んでもよい。前記単量体単位以外の単量体単位を形成する単量体(以下、「他の単量体」ともいう。)としては、ラジカル重合可能であれば特に限定されないが、例えば、メタクリル酸メチルや前記反応性基含有単量体単位を形成する単量体以外の(メタ)アクリレート系化合物、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等が挙げられる。シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらの他の単量体は、1種を単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0037】

「一次粒子の体積平均粒子径」

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体は、その一次粒子の体積平均粒子径が0.1 μ m以上10 μ m以下であることが好ましく、0.3 μ m以上3 μ m以下であることがより好ましく、0.4 μ m以上1 μ m以下であることがさらに好ましい。

40

ここで一次粒子とは、多段共重合体を粉体として回収した多段共重合体を含む粉体を構成する最小単位の重合体粒子を指す。一次粒子の体積平均粒子径が0.1 μ m以上であると、粉体塗料組成物溶融時の粘度上昇を抑制することができ、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。一次粒子の体積平均粒子径が10 μ m以下であると、韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

【0038】

多段共重合体の一次粒子の体積平均粒子径は、公知の方法、例えば、レーザー回折法(レーザー回折・散乱法)により測定することができる。本実施形態において、一次粒子の

50

体積平均粒子径は、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置（製品名：LA-960、堀場製作所社製）を用いて、多段共重合体を含む分散液中の多段重合体（分散粒子）の一次粒子径を測定し、平均した値である。

【0039】

「二次粒子の体積平均粒子径」

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体は、その二次粒子の体積平均粒子径が1 μm以上500 μm以下であることが好ましく、1 μm以上300 μm以下であることがより好ましく、1 μm以上100 μm以下であることがさらに好ましい。

ここで二次粒子とは、多段共重合体を粉体として回収した多段共重合体を含む粉体を指す。二次粒子の体積平均粒子径が1 μm以上であると、粉立ち等を抑制できるため粉体としての取り扱い性が良好となる。二次粒子の体積平均粒子径が500 μm以下であると、粉体塗料を構成する配合物との分散性が良好となり、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

10

【0040】

多段共重合体の二次粒子の体積平均粒子径は、前記一次粒子の体積平均粒子径と同様、公知の方法、例えば、レーザー回折法（レーザー回折・散乱法）により測定することができる。本実施形態において、二次粒子の体積平均粒子径は、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置（製品名：LA-960、堀場製作所社製）を用いて、多段共重合体を含む分散液中の多段重合体（分散粒子）の二次粒子径を測定し、平均した値である。

【0041】

「粉体塗料用多段共重合体」

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体は、重合体（A）の存在下に単量体混合物を重合して得られる重合体（B）、並びに重合体（A）および重合体（B）を含む重合体の存在下に単量体混合物を重合して得られる重合体（C）を含むことが好ましい。これにより、外観と靱性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

重合体（A）、重合体（B）および重合体（C）のそれぞれを構成する単量体単位となる単量体は、上記のものを用いることができる。

20

【0042】

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体は、重合体（A）と重合体（B）と重合体（C）の合計を100質量%とした場合、重合体（A）を1質量%以上30質量%以下、重合体（B）を31質量%以上94質量%以下、重合体（C）を5質量%以上39質量%以下含むことが好ましい。

30

重合体（A）の含有量が1質量%以上30質量%以下の範囲であれば、靱性と外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

重合体（B）の含有量が31質量%以上94質量%以下であれば、靱性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

重合体（C）の含有量が5質量%以上であれば、熱可塑性樹脂に対する多段共重合体の分散が良好となるため、外観に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。重合体（C）の含有量が39質量%以下であれば、靱性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を得ることができる。

40

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体は、塗膜の靱性と外観を両立する観点から、重合体（A）を2質量%以上20質量%以下、重合体（B）を45質量%以上93質量%以下、重合体（C）を5質量%以上35質量%以下含むことがより好ましく、重合体（A）を3質量%以上15質量%以下、重合体（B）を50質量%以上93質量%以下、重合体（C）を5質量%以上35質量%以下含むことがさらに好ましい。

【0043】

本発明の他の実施形態の粉体塗料用多段共重合体は、少なくとも、内層、中間層および外層を備える、粉体塗料用多段共重合体であって、前記内層はガラス転移温度が-15以上である重合体（A）を含み、前記中間層はガラス転移温度が-20以下である重合

50

体（B）を含み、前記外層はガラス転移温度が60以上である重合体（C）を含む共重合体である。前記内層の外側に中間層が存在し、前記中間層の外側に外層が存在する。多段共重合体を構成する重合体として、重合体（A）、重合体（B）および重合体（C）以外の重合体（以下、「他の重合体」ともいう。）を含んでいてもよい。この場合、他の重合体は、重合体（A）より内側に存在していてもよく、重合体（B）より内側に存在していてもよく、重合体（B）の外側に存在していてもよく、重合体（C）の外側に存在していてもよい。

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体の機能を損なわない範囲において、他の重合体を用いることができる。本実施形態の粉体塗料用多段共重合体を構成する全重合体量を100質量%とした場合、他の重合体の含有量を20質量%以下とすることが好ましい。

10

【0044】

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体によれば、1段目の重合体（A）、2段目の重合体（B）、および3段目の重合体（C）の少なくとも3つの重合体成分から構成され、重合体（A）のガラス転移温度が-15以上であり、重合体（B）のガラス転移温度が-20以下であり、重合体（C）のガラス転移温度が60以上であり、粉体塗料用多段共重合体の全量を100質量%とした場合、重合体（A）を1質量%以上30質量%以下含むため、外観が良好で、かつ韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を提供することができる。なお、1段目、2段目、3段目の順番が保持されるのであれば、1段目の前後、2段目の後、3段目の後に他の重合体成分を構成してもよい。

20

【0045】

前記本実施形態の粉体塗料用組成物についての本明細書中の記載は、前記本発明の他の実施形態の粉体塗料用組成物についても適用できる。

【0046】

[粉体塗料用多段共重合体の製造方法]

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体の製造方法は、本実施形態の粉体塗料用多段共重合体の製造方法であって、重合体（A）を構成するための第1の単量体混合物を重合して重合体（A）を含む第1の分散液を得て、次いで第1の分散液に、重合体（B）を構成するための第2の単量体混合物を滴下して第2の単量体混合物を重合し、重合体（A）と重合体（B）を含む第2の分散液を得て、さらに第2の分散液に、重合体（C）を構成するための第3の単量体混合物を滴下して第3の単量体混合物を重合し、重合体（A）と重合体（B）と重合体（C）を含有する多段共重合体を含む第3の分散液を得る工程（1）と、第3の分散液を噴霧乾燥することにより多段共重合体を含む粉体を得る工程（2）と、を有する。

30

【0047】

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体は、例えば、公知の乳化重合法等により製造できる。以下に、本実施形態の粉体塗料用多段共重合体の製造方法として、好適な例を示すが、本実施形態の粉体塗料用多段共重合体の製造方法はこれに限定されるものではない。ここでは、工程（1）において、乳化重合法が用いられる例を示す。

【0048】

工程（1）は、重合体（A）を構成するための第1の単量体混合物を重合して重合体（A）を含む第1の分散液を得る工程（1-1）と、第1の分散液に、重合体（B）を構成するための第2の単量体混合物を滴下して第2の単量体混合物を重合し、重合体（A）と重合体（B）を含む第2の分散液を得る工程（1-2）と、第2の分散液に、重合体（C）を構成するための第3の単量体混合物を滴下して第3の単量体混合物を重合し、重合体（A）と重合体（B）と重合体（C）を含有する多段共重合体を含む第3の分散液を得る工程（1-3）と、を有する。

40

【0049】

（工程（1-1））

工程（1-1）では、反応容器に、脱イオン水、必要に応じて乳化剤を加えた後、重合

50

体 (A) を構成するための単量体を含む第 1 の単量体混合物を添加して、その第 1 の単量体混合物を重合し、重合体 (A) からなる第 1 の分散粒子を含む第 1 のラテックス (第 1 の分散液) を得る。

【 0 0 5 0 】

(工程 (1 - 2))

工程 (1 - 2) では、第 1 のラテックス (第 1 の分散液) に、重合体 (B) を構成するための単量体を含む第 2 の単量体混合物を滴下して第 2 の単量体混合物を重合し、重合体 (A) と重合体 (B) からなる第 2 の分散粒子を含む第 2 のラテックス (第 2 の分散液) を得る。第 2 の分散粒子は、一段目 (内層) が重合体 (A) からなり、二段目 (外層) が重合体 (B) からなる二層構造の重合体である。

10

【 0 0 5 1 】

(工程 (1 - 3))

工程 (1 - 3) では、第 2 のラテックス (第 2 の分散液) に、重合体 (C) を構成するための単量体を含む第 3 の単量体混合物を滴下して第 3 の単量体混合物を重合し、重合体 (A) と重合体 (B) と重合体 (C) を含有する多段共重合体 (第 3 の分散粒子) を含む第 3 のラテックス (第 3 の分散液) を得る。多段共重合体は、一段目 (内層) が重合体 (A) からなり、二段目 (中間層) が重合体 (B) からなり、三段目 (外層) が重合体 (C) からなる三層構造の重合体である。

【 0 0 5 2 】

乳化重合には、ラジカル重合開始剤および乳化剤を用いる。

20

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、過酸化物、アゾ系開始剤、酸化剤と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤等が挙げられる。

乳化剤としては、特に限定されないが、ラジカル重合時のラテックスの安定性に優れ、重合率を高められることから、例えば、スルホン酸ナトリウム、サルコシン酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹼等の各種カルボン酸塩が好ましい。

【 0 0 5 3 】

乳化重合における重合温度は、ラジカル重合開始剤の種類や量によって異なるが、40 以上 120 以下であることが好ましく、60 以上 95 以下であることがより好ましい。ラジカル重合開始剤の添加方法としては、水相および単量体相の少なくとも一方に添加する方法が用いられる。

30

【 0 0 5 4 】

(工程 (2))

乳化重合で得られる多段共重合体は、通常、ラテックスの状態をなしている。そこで、工程 (2) にて、工程 (1) で得られた多段共重合体のラテックス (第 3 のラテックス) から多段共重合体を回収する。

工程 (2) において、多段共重合体のラテックスから多段共重合体を回収する方法としては、例えば、多段共重合体のラテックスを、凝固剤を溶解させた熱水中に投入することによってスラリー状に凝析する湿式法、加熱雰囲気中に多段共重合体のラテックスを噴霧する噴霧乾燥によって多段共重合体を含む粉体を回収する噴霧乾燥法等が挙げられる。噴霧乾燥法によって得られた凝集粒子は、一次粒子同士が強固に結合しないため、高次粒子構造を形成し難く、一次粒子として均一に分散させることが可能であり、かつ直接的に回収することができることから、回収方法としては、噴霧乾燥法が好ましい。

40

【 0 0 5 5 】

本実施形態の粉体塗料用多段共重合体の製造方法は、上述の工程 (1) と工程 (2) とを有するため、外観が良好で、かつ韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できる多段共重合体を提供することができる。

【 0 0 5 6 】

[粉体塗料組成物]

本実施形態の粉体塗料組成物は、上記の粉体塗料用多段共重合体と、熱可塑性樹脂と、

50

を含む。

【0057】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、熱可塑性樹脂を含む粉体塗料組成物の靱性、外観、耐光性、コストの観点から、ポリエステルが好ましい。

【0058】

本実施形態の粉体塗料組成物は、熱可塑性樹脂としてポリエステルを含む場合、ポリエステル系粉体塗料をなす。また、本実施形態の粉体塗料組成物は、ポリエステルとエポキシ樹脂を基本成分として含む場合、ポリエステル-エポキシハイブリット系粉体塗料をなす。また、本実施形態の粉体塗料組成物は、アクリル樹脂を基本成分として含む場合、アクリル系粉体塗料をなす。さらに、本実施形態の粉体塗料組成物は、エポキシ樹脂を基本成分として含む場合、エポキシ系粉体塗料をなす。

10

【0059】

ポリエステルとしては、当業者間においてポリエステル系粉体塗料として用いられているものであれば、特に限定されるものではない。例えば、一分子中に2つ以上の水酸基または酸基を有し、軟化点が60 ~ 150 の範囲に当たるポリエステル樹脂が熱可塑性樹脂として一般的に使用される。

【0060】

エポキシ樹脂としては、当業者間においてエポキシ系粉体塗料として用いられているものであれば、特に限定されるものではない。一分子中に平均約2個以上のエポキシ基を有するものが一般的に使用され、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールB系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

20

【0061】

アクリル樹脂としては、当業者間においてアクリル系粉体塗料として用いられているものであれば、特に限定されるものではない。例えば、(メタ)アクリル酸エステル系単量体と、グリシジル基を分子内に有する(メタ)アクリル酸エステル系単量体の共重合により合成された軟化点60 ~ 150 の範囲に当たる(メタ)アクリル酸エステル共重合体が熱可塑性樹脂として一般的に使用される。

【0062】

本実施形態の粉体塗料組成物は、粉体塗料組成物全量を100質量%とした場合、粉体塗料用多段共重合体の含有量が、1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、1質量%以上15質量%以下であることがより好ましく、1質量%以上10質量%以下であることがさらに好ましい。

30

粉体塗料用多段共重合体の含有量が1質量%以上であれば、靱性に優れた良好な塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供することができる。粉体塗料用多段共重合体の含有量が20質量%以下であれば、粉体塗料組成物の溶融粘度上昇を抑制でき、平滑な塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供することができる。

【0063】

本実施形態の粉体塗料組成物は、上記粉体塗料用多段共重合体と熱可塑性樹脂以外に、硬化剤、顔料、その他各種添加剤を含んでいてもよい。

40

【0064】

本実施形態の粉体塗料組成物は、通常、公知の方法で製造することができる。すなわち、本実施形態の粉体塗料組成物は、上記粉体塗料用多段共重合体、上記熱可塑性樹脂、必要に応じて硬化剤、顔料、およびその他の添加剤を乾式混合し、熱可塑性樹脂の軟化点以上の温度で溶融混練後、必要に応じて粉碎、分級を行うことで製造することができる。

その他の添加剤としては、例えば、表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ワキ防止剤等、通常の粉体塗料組成物に用いられる公知の添加剤が挙げられる。

【0065】

粉体塗料組成物の乾式混合においては、例えば、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキ

50

サー、ハイスピードミキサー、ナウターミキサー等の各種ミキサーを用いることができる。

粉体塗料組成物の熔融混練に用いられる装置としては、例えば、加熱ロール機、加熱ニードラー機、エクストクルーダー等が挙げられる。

熔融混練後の粉体塗料組成物を粉碎する粉碎機としては、例えば、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃式粉碎機が挙げられる。

粉碎後の粉体塗料組成物を分級する分級機としては、例えば、振動篩等が挙げられる。

【0066】

本実施形態の粉体塗料組成物は、例えば、静電塗装法、流動浸漬法等、一般的な塗装方法により被塗物に塗布した後、加熱、硬化させることで塗膜を形成することができる。

塗膜を形成する際の加熱温度（焼付け温度）および時間は、適宜設定することができる。例えば、加熱温度は通常、熱可塑性樹脂の融点以上とする。

【0067】

本実施形態の粉体塗料組成物を塗布する被塗物としては、例えば、鉄、亜鉛、錫、ステンレス、銅、アルミニウム等の金属類、ガラス等の無機質類、およびこれら金属類または無機質類からなる基材に、必要に応じてプラスト処理や、プライマー、中塗り塗装を施したものが挙げられる。

【0068】

本実施形態の粉体塗料組成物によって形成される塗膜の膜厚は特に限定されないが、15 μm以上1 mm以下であることが好ましい。

【0069】

本実施形態の粉体塗料組成物を用いて塗膜を形成する前に、公知の下塗り塗料を用いて、上記被塗物の塗布面（粉体塗料組成物を塗布する面）に下塗り塗膜を形成してもよい。

【0070】

本実施形態の粉体塗料組成物によれば、上記粉体塗料用多段共重合体と、熱可塑性樹脂と、を含むため、外観が良好で、かつ韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供することができる。

【実施例】

【0071】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、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、以下「部」は「質量部」のことを表す。

各種測定および評価方法は以下の通りである。

【0072】

[多段共重合体の一次粒子の体積平均粒子径の測定]

多段共重合体の一次粒子の体積平均粒子径を以下の方法で測定した。

レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置（製品名：LA-960、堀場製作所社製）を用いて、多段共重合体を含む分散液中の分散粒子の一次粒子径を測定した。その一次粒子径を平均した値を、一次粒子の体積平均粒子径とした。樹脂粒子と分散媒の相対屈折率を全て1.12とした。分散媒としては、イオン交換水を用いた。

【0073】

[多段共重合体の二次粒子の体積平均粒子径の測定]

多段共重合体の二次粒子の体積平均粒子径を以下の方法で測定した。

レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置（製品名：LA-960、堀場製作所社製）を用いて、多段共重合体を含む分散液中の分散粒子の二次粒子径を測定した。その二次粒子径を平均した値を、二次粒子の体積平均粒子径とした。樹脂粒子と分散媒の相対屈折率を全て1.12とした。分散媒としては、イオン交換水を用いた。

【0074】

[塗膜の外観の評価]

粉体塗料組成物を塗布・硬化させた塗膜の外観を、塗膜のレベリング性により評価した。塗膜のレベリング性を、以下の方法で評価した。

金属基材（試験片；Q-panel QD46、厚み0.5 mm）に、粉体塗料組成物を

10

20

30

40

50

スプレー塗布し、200 で10分間硬化させ、膜厚100 μmの塗膜を形成した。

その後、マイクロウェーブスキャンAW-4824(BYK社製)を用いて、塗膜に照射した光の反射光の長波長(LW)を測定した。

得られた測定値から、下記基準にて塗膜のレベリング性を判定した。LWが50未満であればレベリング性が良好とした。

LW50以上：×、LW40以上～50未満：○、LW40未満：

【0075】

[塗膜の靱性の評価]

粉体塗料組成物を塗布・硬化させた塗膜の靱性を、塗膜の耐カップリング性により評価した。塗膜の耐カップリング性を、以下の方法で評価した。

金属基材(試験片；Q-panel QD46、厚み0.5mm)に、粉体塗料組成物をスプレー塗布し、200 で10分間硬化させ、膜厚40 μmの塗膜を形成した。

その後、PCE-CPT手動カップリングテスターを用いて、ISO1520に従って、塗膜の押し込み深さを測定した。

得られた測定値から、下記基準にて耐カップリング性を判定した。押し込み深さが2.5mm以上であれば耐カップリング性が良好とした。

押し込み深さ2.5mm未満：×、押し込み深さ2.5mm以上4.0mm未満：○、押し込み深さ4.0mm以上：

【0076】

[塗膜の耐衝撃性の評価]

粉体塗料組成物を塗布・硬化させた塗膜の靱性を、塗膜の耐衝撃性により評価した。塗膜の耐衝撃性を、以下の方法で評価した。

金属基材(試験片；Q-panel QD46、厚み0.5mm)に、粉体塗料組成物をスプレー塗布し、200 で10分間硬化させ、膜厚40 μmの塗膜を形成した。

その後、塗膜面側をASTM D-2794に従って、落球試験を実施し、インチポンド(in-lbn)を塗膜の耐衝撃性として測定した。

得られた測定値から、下記基準にて耐衝撃性を判定した。インチポンドが100以上であれば耐衝撃性が良好とした。

100 in-lbn未満：×、100 in-lbn以上140 in-lbn未満：○、140 in-lbn以上：

【0077】

<実施例1>

[工程(1-1)]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗および冷却管を備えた容量5リットルのセパラブルフラスコ内に、脱イオン水63.8部を入れ、30分間窒素ガスを通気し、脱イオン水中の溶存酸素を置換した。

次いで、窒素ガスの通気を停止し、200rpmで攪拌しながら80 に昇温した。

その後、セパラブルフラスコ内の温度が80 に達した時点で、メタクリル酸メチル2.96部、アクリル酸n-ブチル1.97部、アリルメタクリレート0.19部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.03部を一括投入し、さらに、過硫酸カリウム0.05部、脱イオン水2.38部を投入し、60分保持することで、重合体(A)粒子を含むラテックスを得た。

【0078】

[工程(1-2)]

工程(1-1)にて得られたラテックスに、ペレックスOT-P0.04部、過硫酸カリウム0.05部、脱イオン水4部を投入し、アクリル酸n-ブチル75.1部、アリルメタクリレート2.85部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート1.52部、ペレックスOT-P0.75部、脱イオン水51.6部を180分かけて滴下した。

その後、1時間保持して重合を完了し、重合体(A)の周りに重合体(B)が重合した粒子を含むラテックスを得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

[工程 (1 - 3)]

工程 (1 - 2) で得られたラテックスに、メタクリル酸メチル 17.7 部、アクリル酸エチル 0.35 部、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 1.9 部、1,3 - ブチレングリコールジメタクリレート 0.20 部、ペレックス OT - P 0.20 部、脱イオン水 15 部を 140 分かけて滴下した。

その後、2 時間保持して重合を完了し、重合体 (A) と重合体 (B) からなる粒子の周りに重合体 (C) が重合した多段共重合体を含むラテックスを得た。

【 0 0 8 0 】

[工程 (2)]

工程 (1 - 3) で得られたラテックスを、スプレードライヤー (製品名 : L - 8 i 型、大川原化工機社製) を用いて、入口温度 / 出口温度 = 120 / 60 およびディスク回転数 20000 rpm の条件で噴霧乾燥して多段共重合体 (P - 1) を得た。

多段共重合体の一次粒子の体積平均粒子径は、0.70 μm であった。結果を表 2 に示す。

多段共重合体の動的粘弾性の温度分散測定により算出した - 60 から 140 の間の $\tan \delta$ 曲線を図 1 に示す。

なお、重合体 (A)、重合体 (B) および重合体 (C) のそれぞれの T_g は、各重合体を構成する単量体単位に対応する表 1 に記載の単独重合体の T_g から式 (1) を用いて算出した。

【 0 0 8 1 】

< 実施例 2 >

重合体 (A) と重合体 (B) と重合体 (C) とを構成する単量体単位となる単量体の各成分を表 2 に示す質量比にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で多段共重合体 (P - 2) を得た。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

< 実施例 3 >

重合体 (A) と重合体 (B) と重合体 (C) とを構成する単量体単位となる単量体の各成分を表 2 に示す質量比にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で多段共重合体 (P - 3) を得た。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

< 実施例 4 >

重合体 (A) と重合体 (B) と重合体 (C) とを構成する単量体単位となる単量体の各成分を表 2 に示す質量比にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で多段共重合体 (P - 4) を得た。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

< 実施例 5 >

重合体 (A) と重合体 (B) と重合体 (C) とを構成する単量体単位となる単量体の各成分を表 2 に示す質量比にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で多段共重合体 (P - 5) を得た。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

< 実施例 6 >

重合体 (A) と重合体 (B) と重合体 (C) とを構成する単量体単位となる単量体の各成分を表 2 に示す質量比にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で多段共重合体 (P - 6) を得た。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

< 実施例 7 >

[工程 (1 - 1)]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗および冷却管を備えた容量 5 リットルのセパラブルフラスコ内に、脱イオン水 63.8 部を入れ、30 分間窒素ガスを通気し、脱イ

10

20

30

40

50

オン水中の溶存酸素を置換した。

次いで、窒素ガスの通気を停止し、200rpmで攪拌しながら80に昇温した。

その後、セバラブルフラスコ内の温度が80に達した時点で、メタクリル酸メチル6.00部、アクリル酸n-ブチル4.00部、アリルメタクリレート0.39部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.05部のモノマー混合溶液の半分を一括投入し、さらに、過硫酸カリウム0.05部、脱イオン水2.38部を投入し、60分保持した。

次いで、上記モノマー混合溶液の残り半분을30分かけて滴下した。

その後、30分保持して重合を完了し、重合体(A)粒子を含むラテックスを得た。

【0087】

[工程(1-2)]

工程(1-1)にて得られたラテックスに、ペレックスOT-P0.04部、過硫酸カリウム0.05部、脱イオン水4部を投入し、アクリル酸n-ブチル70.0部、アリルメタクリレート2.66部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート1.42部、ペレックスOT-P0.70部、脱イオン水48.1部を180分かけて滴下した。

その後、1時間保持して重合を完了し、重合体(A)の周りに重合体(B)が重合した粒子を含むラテックスを得た。

【0088】

[工程(1-3)]

工程(1-2)で得られたラテックスに、メタクリル酸メチル17.7部、アクリル酸エチル0.35部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル1.9部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.20部、ペレックスOT-P0.20部、脱イオン水15部を140分かけて滴下した。

その後、2時間保持して重合を完了し、重合体(A)と重合体(B)からなる粒子の周りに重合体(C)が重合した多段共重合体を含むラテックスを得た。

【0089】

[工程(2)]

工程(1-3)で得られたラテックスを、実施例1と同様の方法で噴霧乾燥して多段共重合体(P-8)を得た。結果を表2に示す。

【0090】

<比較例1>

重合体(A)と重合体(B)と重合体(C)とを構成する単量体単位となる単量体の各成分を表2に示す質量比にしたこと以外は、実施例1と同様の方法で多段共重合体(P-8)を得た。結果を表2に示す。

【0091】

10

20

30

40

50

【表 2】

サンプル	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
内層重合体(A) (質量%)	MMA	57.5	57.5	45.0	57.6	92.0	57.5	
	n-BA	38.3	38.3	50.8	38.2	3.8	38.3	94.9
	AMA	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	BDMA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5
中間層重合体(B) (質量%)	n-BA	94.5	94.5	94.5	94.5	94.5	94.5	94.9
	AMA	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	BDMA	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.5
	MMA	87.9	87.9	97.0	87.9	87.9	87.9	87.9
外層重合体(C) (質量%)	EA	1.7	1.7	1.9	1.7	1.7	1.7	1.7
	BDMA	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
	2-HEMA	9.4			9.4	9.4	9.4	9.4
	MAA		9.4					
(A)/(B)/(C) (質量%)	5/75/20	5/75/20	5/75/20	5/75/20	5/75/20	5/75/20	10/70/20	5/75/20
重合体(A)のTg[°C]	20	20	20	0	40	94	20	-54
重合体(B)のTg[°C]	-54	-54	-54	-54	-54	-54	-54	-54
重合体(C)のTg[°C]	100	110	100	100	100	100	100	100
一次粒子の体積平均粒子径(μm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7

【0092】

表 2 中の化合物は以下の化合物を示す。

- ・「MMA」：メタクリル酸メチル（三菱ケミカル社製）
- ・「n-BA」：アクリル酸 n - ブチル（三菱ケミカル社製）
- ・「AMA」：アリルメタクリレート（三菱ケミカル社製）
- ・「BDMA」：1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート（三菱ケミカル社製）
- ・「EA」：アクリル酸エチル（三菱ケミカル社製）
- ・「2-HEMA」：メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル（三菱ケミカル社製）
- ・「MAA」：メタルリル酸（三菱ケミカル社製）

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

< 実施例 8 >

粉体塗料組成物の構成成分は以下の通りである。

- ・ ポリエステル樹脂： S P - 6 4 0 0 (S u n p o l y m e r i n t e r n a t i o n a l 社製)
- ・ 硬化剤：トリグリシジルイソシアヌレート (T G I C) (A a l c h e m 社製)
- ・ レベリング剤： R e s i f l o w P - 6 7 (E s t r o n c h e m i c a l 社製)
- ・ 脱泡剤： B e n z o i n (E s t r o n c h e m i c a l 社製)
- ・ 顔料： T i P u r e R 9 6 0 (V e n a t o r 社製)
- ・ 韌性付与剤：多段共重合体 (P - 1)

10

【 0 0 9 4 】

S P - 6 4 0 0 を 6 1 . 4 部 と、 T G I C を 4 . 6 部 と、 R e s i f l o w P - 6 7 を 1 部 と、 B e n z o i n を 0 . 5 部 と、 T i P u r e R 9 6 0 を 3 0 部 と、多段共重合体 (P - 1) を 2 . 5 部 とをバイタミックスで 8 秒間予備混練させた。

その後、予備混練したものを、二軸押出機 A P V 1 9 m m (1 0 0 設定、スクリュール回転数 5 0 0 r p m、チルロール 1 8 r p m) で溶融混練させた。

次いで、溶融混練させたものを、ストランドミルで粉碎後、1 4 0 メッシュで篩別することで粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物で塗膜を形成し、その塗膜について、レベリング性、耐カッピング性および耐衝撃性を評価した。結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 9 5 】

< 実施例 9 >

多段共重合体 (P - 1) の代わりに多段共重合体 (P - 2) を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物で塗膜を形成し、その塗膜について、レベリング性、耐カッピング性および耐衝撃性を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 6 】

< 実施例 1 0 >

多段共重合体 (P - 1) の代わりに多段共重合体 (P - 3) を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物で塗膜を形成し、その塗膜について、レベリング性、耐カッピング性および耐衝撃性を評価した。結果を表 3 に示す。

30

【 0 0 9 7 】

< 実施例 1 1 >

多段共重合体 (P - 1) の代わりに多段共重合体 (P - 4) を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物で塗膜を形成し、その塗膜について、レベリング性、耐カッピング性および耐衝撃性を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 8 】

< 実施例 1 2 >

多段共重合体 (P - 1) の代わりに多段共重合体 (P - 5) を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物で塗膜を形成し、その塗膜について、レベリング性、耐カッピング性および耐衝撃性を評価した。結果を表 3 に示す。

40

【 0 0 9 9 】

< 実施例 1 3 >

多段共重合体 (P - 1) の代わりに多段共重合体 (P - 6) を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物で塗膜を形成し、その塗膜について、レベリング性、耐カッピング性および耐衝撃性を評価した。結果を表 3 に示す。

50

【 0 1 0 0 】

< 実施例 1 4 >

多段共重合体 (P - 1) の代わりに多段共重合体 (P - 7) を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物で塗膜を形成し、その塗膜について、レベリング性、耐カッピング性および耐衝撃性を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 1 】

< 比較例 2 >

多段共重合体 (P - 1) の代わりに多段共重合体 (P - 8) を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物で塗膜を形成し、その塗膜について、レベリング性、耐カッピング性および耐衝撃性を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 2 】

< 比較例 3 >

S P - 6 4 0 0 を 6 3 . 7 部と、T G I C を 4 . 8 部と、R e s i f l o w P - 6 7 を 1 部と、B e n z o i n を 0 . 5 部と、T i P u r e R 9 6 0 を 3 0 部とをバイタミックスで 8 秒間予備混練させた。

その後、予備混練したものを、二軸押出機 A P V 1 9 m m (1 0 0 設定、スクルー一回転数 5 0 0 r p m、チルロール 1 8 r p m) で熔融混練させた。

次いで、熔融混練させたものを、ストランドミルで粉碎後、1 4 0 メッシュで篩別することで粉体塗料組成物を得た。

得られた粉体塗料組成物で塗膜を形成し、その塗膜について、レベリング性、耐カッピング性および耐衝撃性を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

50

【表 3】

サンプル	実施例8		実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		比較例2		比較例3	
	種類	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	測定値	判定	mm	判定	in-lbn	判定	比較例2	比較例3	
多段ポリマー粒子		40.7	47.5	33.7	39.0	37.7	25.4	25.6	56.5	29.4								
LW (レベリング性評価)		○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
耐カッピング性		4.9	7.0	4.7	4.7	5.7	4.5	2.9	4.0	1.7								
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐衝撃性		140	160	100	100	100	100	100	80	40								
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×

【産業上の利用可能性】

【0104】

本発明の粉体塗料用多段共重合体は、外観が良好で、かつ韌性に優れた塗膜を形成可能な粉体塗料組成物を提供できることから、道路資材や建築資材等の屋外用途に好適に利用できる。


10


20

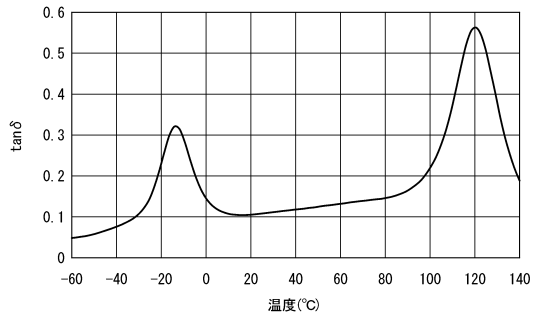
30

40

50

【面】

【1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 9 D 1 6 7 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1) C 0 9 D 1 6 7 / 0 0

審査官 水野 明梨

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 0 8 0 0 5 0 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 3 1 9 3 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 3 8 4 3 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 5 9 3 2 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 7 3 6 3 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 9 5 4 8 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0