



<p>(51) 国際特許分類6 C09D 5/03, C08L 27/16, 33/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/22671</p> <p>(43) 国際公開日 1997年6月26日(26.06.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03671</p> <p>(22) 国際出願日 1996年12月16日(16.12.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/329081 1995年12月18日(18.12.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 津田暢彦(TSUDA, Nobuhiko)(JP/JP) 岩切龍治(IWAKIRI, Ryuzi)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, 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</p> <p>(54) 発明の名称 粉体塗料用組成物</p> <p>(57) Abstract A powder coating composition which is excellent in the dispersion of pigment, weathering resistance, appearance, and stain resistance and is particularly so excellent in bending resistance as to be usable in the field of PCM, giving precoat metal sheets which little cause cracking in the bending of the sheets. Specifically, a powder coating composition essentially composed of a powdery material which comprises 100 parts by weight of a Vdf copolymer having a melting point of 150 °C or below, a crystallinity of 35 % or below and a weight-average molecular weight (Mw) of <math>1 \times 10^4</math> to <math>5 \times 10^5</math> and 100 to 400 parts by weight of an MMA copolymer having a glass transition point of 110 °C or below and an Mw value of <math>1 \times 10^4</math> to <math>5 \times 10^5</math>, the particles of which have a mean particle diameter of 1 to 100 <math>\mu\text{m}</math> and which has an apparent density of 0.2 to 1 g/ml.</p>		

(57) 要約

顔料分散性がよく、耐候性、塗膜、外観、耐汚染性に優れ、とくに耐屈曲性に優れるためPCM用途において金属板の折り曲げ加工時にクラックが生じにくい塗膜を形成しうる粉体塗料用組成物を提供する。融点が150℃以下、結晶化度が35%以下および重量平均分子量(Mw)が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるVdF系共重合体100重量部と、ガラス転移点が110℃以下およびMwが $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるMMA系共重合体10~400重量部とを含む粉体からなり、該粉体を構成する粒子の平均粒子径が1~100μmおよび該粉体の見かけ密度が0.2~1g/mlである粉体塗料用組成物。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦	
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン	
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン	
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール	
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア共和国	
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国	
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル	
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド	
BG	ブルガリア	GN	IA	マケドニア	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	VA	ヴァチカン共和国	TG	トーゴ	
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン	
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン	
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モロコチ	TR	トルコ	
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ	
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ	
CH	スイス	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ	
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国	
CM	カメルーン	KR	韓国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国	
CN	中国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム	
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア	
DE	ドイツ	LK	スリランカ	PT	ポルトガル			
DK	デンマーク			RO	ルーマニア			

# 明 細 書

## 粉体塗料用組成物

### 技術分野

本発明は、粉体塗料用組成物に関する。さらに詳しく  
5 は、本発明の粉体塗料用組成物は、後加工用金属板の塗  
装（以下、PCMという）などに好適なものである。

### 背景技術

従来、粉体塗料用組成物については多くの提案がなさ  
れており、たとえば特開平1-103670号公報で  
10 は、クロトリフルオロエチレンを主成分とする含フッ  
素共重合体と硬化剤とからなる熱硬化性粉体塗料組成物  
が提案されている。

しかし、前記公報に記載されている粉体塗料組成物か  
らえられる塗膜は、高光沢で耐候性のよい塗膜ではある  
15 が、前記硬化剤を用いて前記含フッ素共重合体を架橋し  
ているので耐屈曲性に劣り、たとえば塗装物を折り曲げ  
加工などのような後加工する必要のある前記PCMなど  
の用途には、使用しづらいという問題があった。

本発明者らは、特定のフッ化ビニリデン系共重合体と  
20 特定のメタクリル酸メチル系共重合体との特定量を含む  
特定の粉体からなる粉体塗料用組成物が、とくに耐屈曲  
性に優れた塗膜を与えうることを見出した。

すなわち本発明の目的は、顔料分散性に優れ、耐候  
性、外観および耐汚染性に優れ、とくに耐屈曲性に優れ  
25 るためPCM用途において金属板の折り曲げ加工時にク

ラックが生じにくい塗膜を形成しうる粉体塗料用組成物を提供することにある。

### 発明の開示

本発明は、融点が $150^{\circ}\text{C}$ 以下、結晶化度が $35\%$ 以下および重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ である  
5 フッ化ビニリデン系共重合体 $100$ 重量部と  
ガラス転移点が $110^{\circ}\text{C}$ 以下および重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であるメタクリル酸メチル系共重合体 $10 \sim 400$ 重量部とを含む粉体からなり、  
10 該粉体を構成する粒子の平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ および該粉体の見かけ密度が $0.2 \sim 1 \text{g/ml}$ であることを特徴とする粉体塗料用組成物に関する。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明において用いることのできる特定のフッ化ビニ  
15 リデン(VdF)系共重合体としては、VdFを必須成分とし、VdFと共重合が可能な単量体として、たとえばテトラフルオロエチレン(TFE)、トリフルオロエチレン(TrFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などの  
20 フルオロオレフィン単量体、パーフルオロブテン酸、マレイン酸、酢酸ビニルなどの不飽和結合を有する単量体などの1種または2種以上を共重合してえられる共重合体などがあげられ、このような共重合体を用いることによりVdF単独重合体ではえられない、 $200^{\circ}\text{C}$ 以下の  
25 比較的低温で塗膜化が可能であることおよび塗装金属板の後加工時におけるクラックの発生防止に優れた効果が

えられる。

これらの V d F 系共重合体のうちでも、共重合性がよい、耐候性、熱安定性がよいという点から、V d F - T F E 共重合体、V d F - T F E - H F P 共重合体、V d F - T F E - C T F E 共重合体、V d F - T F E - T r F E 共重合体、V d F C T F E 共重合体、V d F - H F P 共重合体、V d F - T F E - パーフルオロブテン酸共重合体、V d F - T F E - マレイン酸共重合体が好ましく、V d F - T F E - H F P 共重合体、V d F / T F E / C T F E 共重合体がさらに好ましく、とくに C T F E との共重合体を用いることにより塗膜硬度と後加工性のバランスが改善される。

V d F 系共重合体中の V d F の共重合割合としては、メタクリル酸メチル系共重合体との相溶性がよいという点から 60 モル% 以上であり、70 モル% 以上であることが好ましく、後加工性の点から上限は 98 モル% であることが好ましい。

V d F 系共重合体の融点は、該共重合体からえられる粉体塗料用組成物を高温加熱しなくてもレベリング性がよく、優れた外観、光沢がえられ、塗装作業性がよいという点から 150 °C 以下であり、40 ~ 120 °C であることが好ましい。

V d F 系共重合体の結晶化度としては、前記融点のばあいと同じ理由から、35 % 以下であり、0 ~ 10 % であることが好ましい。

V d F 系共重合体の重量平均分子量としては、PCM などの用途における折り曲げ時にクラックなどが生じにくく、後加工性が損われることがないという点から 1 ×

10<sup>4</sup>以上、また粉体塗料用組成物のフロー性が低下しにくく塗膜外観が損われにくいという点から5×10<sup>5</sup>以下であることが好ましい。

本発明において用いることのできる特定のメタクリル酸メチル系共重合体としては、メタクリル酸メチル(MMA)の単独重合体でもよく、またMMAを必須成分とし、MMAと共重合が可能な単量体として、たとえばアクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体などの1種または2種以上を共重合してえられる共重合体などがあげられる。

前記アクリル酸エステル単量体としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

前記メタクリル酸エステル単量体としては、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル(t-BMA)、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

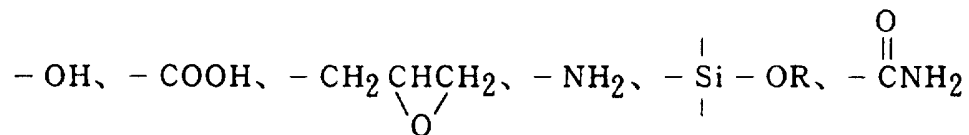
前記MMAと共重合が可能な単量体としては、前記したもの以外にたとえば1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの共役ジエン化合物、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベ

ンゼンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物などがあげられる。

5 このような共重合体を用いることでより塗膜の外観、熱的安定性、耐候性に優れた効果がえられる。

本発明においては、架橋を行なわなくても、目的は達成されるが、本発明の特徴である後加工性を犠牲にしない範囲内で、架橋基および硬化剤の添加により架橋型として用いることもできる。

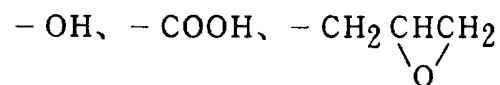
10 さらに本発明においては、前記 M M A と共重合が可能な単量体として、前記したもの以外に、たとえば



のような反応性基を 1 種または 2 種以上有する単量体も用いることができる。

15 前記 R としては、たとえば炭素数 1 ~ 3 の飽和炭化水素基などがあげられる。

前記反応性基のうちでも、



が好ましい。

20 このような反応性基を有する単量体を共重合してえられる M M A 系共重合体は、たとえば硬化剤と組み合わせて用いることにより、熱硬化型の粉体塗料用組成物としても用いることができる。

25 このような反応性基を有する単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸

などの不飽和カルボン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルメタクリルアミドなどのアミド化合物、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸N,N-ジアルキルアミノエチル、アクリル酸グリシジルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸N,N-ジアルキルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル(GMA)、エチレングリコールジメタクリレートなどのメタクリル酸エステル、アリルグリシジルエーテルなどのビニルエーテル化合物、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有単量体、 $\gamma$ -トリメトキシシランメタクリレート、 $\gamma$ -トリエトキシシランメタクリレートなどのケイ素原子含有単量体などがあげられる。

20 M M A系共重合体のM M Aの共重合割合としては、前記V d F系共重合体との相溶性がよく、えられる塗膜の光沢が低下しにくいという点から、70モル%以上であり、90~100モル%であることが好ましい。

25 M M A系共重合体に前記反応性基を有する単量体が共重合しているばあいの該単量体の共重合割合としては、後加工性がよいという点から20モル%以下であり、0.1~10モル%であることが好ましい。

M M A系共重合体のガラス転移点としては、塗装作業



性がよいという点から、 $110^{\circ}\text{C}$ 以下であり、 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

MMA系共重合体の重量平均分子量としては、後加工性が低下しにくく、塗装外観が損われにくいという点から  
5  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であることが好ましい。

前記VdF系共重合体または前記MMA系共重合体は、通常の方法によりうることができる。

たとえば乳化重合法または懸濁重合法のばあい、重合したのち、重合溶媒を除去し、洗浄、乾燥、粉碎する方  
10 法があげられる。

また、前記重合したのちスプレードライにより、乾燥、造粒する方法があげられる。

また、前記乳化重合法のばあい、えられた水性分散液に有機溶媒を添加し、攪拌して造粒したのち、その造粒  
15 物を乾燥する方法があげられる。

また、溶液重合法のばあい、えられた溶液を蒸発乾固したのち粉碎するか、または該溶液を共重合体の貧溶媒中に分散させ、析出した共重合体を回収し、乾燥、粉碎する方法があげられる。

20 また、塊状重合法のばあい、えられる塊状の共重合体を粉碎する方法があげられる。

本発明における特定の粉体は、たとえば前記のような方法によりえられるVdF系共重合体とMMA系共重合体とを通常の方法、たとえばドライブレンド法により混  
25 合してえられる。

また前記粉体をうるための他の方法としては、たとえば前記乳化重合法または懸濁重合法によりえられたVdF系共重合体の水性分散液とMMA系共重合体の水性分

散液とを混合したのち共凝析し、乾燥して目的の粉体をうるか、またはさらに乾燥してえられた樹脂を粉碎する方法があげられる。

前記 V d F 系共重合体と前記 M M A 系共重合体との混合割合は、V d F 系共重合体 1 0 0 部（重量部、以下同様）に対して、M M A 系共重合体 1 0 ~ 4 0 0 部であり、2 0 ~ 2 5 0 部であることが好ましく、このような混合割合を採用することにより、粉体塗料用組成物の基材への密着性、耐屈曲性、該組成物からえられる塗膜の光沢、耐候性、耐水性、耐薬品性が損われにくくなる。

さらに、前記粉体をうるための他の方法としては、たとえば V d F 系共重合体の粒子（以下、シード粒子ともいう）を含む水性分散液中において、M M A と共重合が可能な単量体と M M A との単量体混合物をシード重合する方法があげられ、シード重合によってえられた水性分散液をたとえばスプレードライまたは、凝析、乾燥、必要に応じて粉碎することにより粉体がえられる。

シード粒子として使用する V d F 系共重合体は、前記のように通常の乳化重合法によってえられる。前記粉体は、前記シード粒子を含む水性分散液中において、たとえば水に対して 1 . 0 重量%以下、好ましくは 0 . 5 重量%以下、より好ましくは 0 . 2 重量%以下（下限は通常 0 . 0 1 重量%）のフッ素系界面活性剤と水に対して 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 重量%、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 重量%のノニオン性非フッ素系界面活性剤との共存下に V d F およびこれと共重合が可能な単量体とを含む単量体混合物を乳化重合させることにより製造することができる。この水性分散液は、前記平均粒子径のシード

粒子を30～50重量%の高濃度で含むことができる。  
フッ素系界面活性剤の使用量が1.0重量%より多い  
と、水性分散液から成膜した際に、塗膜に界面活性剤の  
析出などの現象が生じる、また塗膜の吸水率が増加し、  
5 耐水性が低下する傾向があるので好ましくない。ノニオン性非フッ素系界面活性剤の使用量が0.1重量%より  
多いと、連鎖移動による重合速度の低下、反応の停止な  
どが起こり実用的でない。また0.001重量%未満で  
は重合後の粒子の平均粒子径を小さくする効果がほとん  
10 どみられない。重合温度は20～120℃、好ましくは  
30～70℃の温度である。重合温度が20℃より低い  
と概して生成ラテックスの安定性が低くなり、重合温度  
が120℃より高いと連鎖移動による重合速度の失速が  
起こる傾向がある。重合は、重合体の種類によるが、通  
15 常、1.0～50 kgf/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）の加圧下  
に5～100時間加熱されて行なわれる。

ここで用いるVdFと共重合が可能な単量体として  
は、前記したものがあげられ、共重合割合も同じであ  
る。

20 シード粒子の乳化重合に用いられるフッ素系界面活性  
剤としては、構造中にフッ素原子を含み、界面活性能を  
もつ化合物の1種または2種以上の混合物があげられ  
る。たとえば $X(CF_2)_nCOOH$ （ $n$ は6～20の  
整数、 $X$ はFまたはHを表わす）で示される酸およびそ  
25 のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第  
四級アンモニウム塩： $Y(CH_2CF_2)_mCOOH$   
（ $m$ は6～13の整数、 $Y$ はFまたはClを表わす）で  
示される酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、ア

ミン塩または第四級アンモニウム塩などがあげられる。より具体的には、パーフルオロオクタン酸のアンモニウム塩、パーフルオロノナン酸のアンモニウム塩などが用いられる。その他、公知のフッ素系界面活性剤を使用す  
5 ることもできる。

シード粒子の乳化重合に用いられるノニオン性非フッ素系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソル  
10 ビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、グリセリンエステル類およびその誘導体などがあげられる。より具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類のものとしてポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチ  
15 ルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類のものとしてポリオキシエチレン  
20 ノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレ  
25 ングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコールなどがあげられ、ソルビタンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン、  
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタンなどがあげら

れ、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類  
のものとしてモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビ  
タン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタ  
ン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタンな  
5 どがあげられ、グリセリンエステル類のものとしてモノ  
ミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリ  
ル、モノオレイン酸グリセリルなどがあげられる。ま  
た、これらの誘導体としては、ポリオキシエチレンアル  
キルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニル-ホ  
10 ルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエ  
ーテルリン酸塩などがあげられる。特に好ましいものは  
ポリオキシエチレンアルキルエーテル類およびポリオキ  
シエチレンアルキルエステル類であってHLB値が10  
~18のものであり、具体的には、ポリオキシエチレン  
15 ラウリルエーテル（EO：5~20、EOはエチレンオ  
キシドユニット数を示す）モノステアリン酸ポリエチレ  
ングリコール（EO：10~55）、モノオレイン酸ポ  
リエチレングリコール（EO：6~10）があげられ  
る。

20 かくしてえられるシード粒子の存在下に、MMAおよ  
びこれと共重合が可能な単量体を含む単量体混合物がシ  
ード重合される。

ここで用いるMMAと共重合が可能な単量体として  
は、前記したものがあげられる。

25 前記MMAの量は、MMAと共重合が可能な単量体と  
の混合物全体に対し70モル%以上であり、90~10  
0モル%であることが好ましく、このような範囲内で用  
いることによりシード粒子との相溶性がよくなり、えら

れる塗膜の光沢が低下しにくくなる。

前記MMAおよびMMAと共重合が可能な単量体の使用量は合計量で、シード粒子100部に対して10～400部であり、20～250部であることが好ましく、  
5 このような範囲内で用いることにより、粉体塗料用組成物の基材への密着性、耐屈曲性、該組成物からえられる塗膜の光沢、耐候性、耐水性、耐薬品性が損われにくくなる。

前記シード重合は、通常の乳化重合と同様の条件で行なうことができる。たとえば、シード粒子を含む水性分散液中に、界面活性剤、重合開始剤、連鎖移動剤、必要によりキレート化剤、pH調整剤および溶剤などを添加して、20～90℃、好ましくは20～80℃、より好ましくは30～70℃の温度で0.5～6時間反応を行  
10 5 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995

シード重合において、シード粒子の存在下に反応系に単量体全量を一括して仕込む方法、単量体の一部を仕込み反応させたのち、残りを連続あるいは分割して仕込む方法、単量体全量を連続して仕込む方法のいずれを用い  
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995

前記MMAおよびこれと共重合が可能な単量体の混合物をシード粒子の存在下に乳化重合法によりシード重合させると、たとえばまずこれらの単量体によりシード粒子の膨潤が起こり、つづいてこれらの単量体にシード粒子が均一溶解した水性分散体の状態となり、重合開始剤の添加によってこれらの単量体が重合し、MMA系共重合体の分子鎖とVdF系共重合体の分子鎖とがからまり  
25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995

る。多官能の単量体を共重合することによって擬相互進入網目構造（S-I-P-N）を形成することも考えられる。多官能の単量体としては、モノグリコールジメタクリレート、ジグリコールジメタクリレートなどがあげられる。これらにより、性能がさらにより粉体塗料用組成物がえられる。

なお、本発明においては界面活性剤として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、またはそれらを組み合わせて用いられ、両性界面活性剤を用いることもできる。アニオン性界面活性剤としては、高級アルコール硫酸塩のエステル、たとえばアルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム塩などが用いられる。ノニオン性界面活性剤としては、前記ノニオン性非フッ素系界面活性剤としてあげたものなどが用いられる。両性界面活性剤としてはラウリルベタインなどが用いられる。また前記MMAおよびこれと共重合が可能な単量体と共重合が可能な、いわゆる反応性乳化剤、たとえばスチレンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウムなどを用いることもできる。これらの界面活性剤または反応性乳化剤の使用量は、通常、前記MMAおよびこれと共重合が可能な単量体の合計100部あたり、0.05～5.0部程度である。

重合開始剤は、水性媒体中でフリーラジカル反応に供しうるラジカルを20～90℃の間で発生するものであれば特に限定されず、ばあいによっては、還元剤と組み

合せて用いることも可能である。通常、水溶性の重合開始剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、還元剤としては、ピロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸ナトリウムなどをあげることができる。油溶性の重合開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）などがあげられる。重合開始剤の使用量は、通常、前記MMAおよびこれと共重合が可能な単量体の合計100部あたり、0.05～2.0部程度である。

重合温度は、20～90℃、好ましくは30～70℃の範囲がよい。

連鎖移動剤としてはハロゲン化炭化水素（たとえばクロロホルム、四塩化炭素など）、メルカプタン類（たとえばn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン）などが用いられる。連鎖移動剤の使用量は、通常、MMAおよびMMAと共重合が可能な単量体の合計100部あたり、0～5.0部程度である。

溶剤としては、作業性、防災安全性、環境安全性、製造安全性を損わない範囲の少量のメチルエチルケトン、アセトン、トリクロロトリフルオロエタン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルなどを使用することができる。溶剤の添加によってシード粒子の前記単量体による膨潤性が改良されることがある。

以上のように、たとえばドライブレンド法、2種の水性分散液を混合して共凝析する方法、シード重合する方法、えられたシード重合体の水性分散液をスプレードラ



イまたは凝析、乾燥させる方法などによりえられる粉体を構成する粒子は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらには $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の平均粒子径を有しており、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満では、静電的な反発をうけ塗着膜厚の制御がしにくく、また泡かみをおこしやすく外観の低下をおこす。また $100 \mu\text{m}$ を超えるとレベリング性がわるくなり、塗膜外観がわるくなる。

また、前記粉体は、 $0.2 \sim 1 \text{g/ml}$ の見かけ密度を有しており、見かけ密度がこの範囲内であることにより、塗装外観、塗装作業性がよい。見かけ密度が $0.2 \text{g/ml}$ 未満では、レベリング性がわるくなり、塗膜の平滑性がわるくなる。また $1 \text{g/ml}$ を超えると、粉体の塗着がわるくなり厚塗り作業性が低下し、取扱いにくくなる。

また、前記粉体は、 $40^\circ\text{C}$ 以上の軟化温度を有しているので、通常の温度で保存するばあいは粒子同士がくっつかず、粉体の安定性がよい。なお、本明細書において、軟化温度とは、えられた樹脂組成物が有する最低 $40^\circ\text{C}$ 以上のガラス転移点または融点をいう。

本発明において、前記したように反応性基を有する単量体を共重合してえられるMMA系共重合体を用いるばあい、硬化剤と組み合わせて用いることができる。

前記硬化剤としては、たとえば $\epsilon$ -カプロラクタムイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのブロックイソシアネートが好ましく、とくに常温で固体である硬化剤が好ましい。こ

の硬化剤の使用量は、MMA系共重合体または反応性基を有する単量体100部に対して0.1～5部であることが好ましい。

本発明の粉体塗料用組成物としては、前記VdF系共重合体とMMA系共重合体とからなる粉体をそのまま用いてもよく、またこのような粉体に前記硬化剤や通常の粉体塗料用の添加剤を通常の方法により混合してえられるものを用いてもよい。

前記粉体塗料用の添加剤としては、たとえば顔料、表面調整剤、有機溶剤、可塑剤などがあげられる。

本発明の粉体塗料用組成物は、各種基材に塗装することができ、その方法としては、たとえば該基材にエアレススプレーにて、所定の電圧を印加した金属基材上に塗布し、焼き付ける通常の静電塗装を行なう方法などがあげられる。

前記基材としては、たとえば外壁パネル、サッシ、屋根材、フェンスなどの建築外装、化学プラント、配管、架構、ガードレール、鉄塔などの土木構造物の外装、車輛、船舶、配電盤、空調屋外機、家電製品の外装、アンテナ、農機具などの外装などがあげられる。

本発明における粉体塗料用組成物としては、たとえばつぎのような組合せが好ましくあげられる。

(A) VdF系共重合体 100部

融点 150℃以下

25 結晶化度 35%以下

重量平均分子量  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$

(B) MMA系共重合体 10～400部

ガラス転移点 110℃以下

重量平均分子量  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$

(A) および (B) からなる粉体

粒子の平均粒子径  $1 \sim 100 \mu\text{m}$

粉体の見かけ密度  $0.2 \sim 1 \text{ g/ml}$

5 この組成物は、 $200^\circ\text{C}$ 以下の加熱によって、後加工性、耐汚染性に優れた塗膜を形成できるという点で有利である。

さらに好ましくは、

(A) VdF-TFE系共重合体 100部

10 融点  $60 \sim 150^\circ\text{C}$

結晶化度  $1 \sim 25\%$

重量平均分子量  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$

(B) MMA系共重合体 10~400部

ガラス転移点  $110^\circ\text{C}$

15 重量平均分子量  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$

(A) および (B) からなる粉体

粒子の平均粒子径  $1 \sim 100 \mu\text{m}$

粉体の見かけ密度  $0.2 \sim 1 \text{ g/ml}$

20 この組成物は、前記特徴の他にさらに、塗膜外観の点で優れている。

#### 実施例

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

#### 25 合成例 1

内容量 1 リットルの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水  $500 \text{ ml}$ 、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩  $1.25 \text{ g}$ 、ポリオキシエチレンアルキルエステル型

の乳化剤 M Y S 4 0 (日光ケミカル(株)製) 0. 0 2  
5 g を入れ、チッ素圧入、脱気を繰返し、溶存酸素を除去したのち、V d F / T F E / C T F E の 7 4 / 1 4 /  
1 2 モル % 比の混合モノマーにより、6 0 ° C で 1 0 k g  
5 / c m <sup>2</sup> まで加圧した。つぎに、酢酸エチル ( E t O A  
c ) 1. 5 g 、過硫酸アンモニウム 0. 2 g を仕込み、  
槽内圧力が 1 0 k g / c m <sup>2</sup> で一定となるように混合モノ  
マーを連続供給し、5 8 時間反応を行なったのち、槽  
内を常温、常圧に戻し、反応の終了とした。えられた水  
10 性分散液の固形分濃度は 3 7 % であった。えられた水性  
分散液を - 2 5 ° C で凍結凝析し、脱水洗浄後、8 0 ° C で  
真空乾燥し V d F 系共重合体 (白色のパウダー) をえ  
た。前記水性分散液の固形分濃度、前記 V d F 系共重合  
体の融点、結晶化度、重量平均分子量 ( M w ) を以下に  
15 示す方法で測定した。

固形分濃度：水性分散液を真空乾燥機中 1 5 0 ° C で 1  
時間乾燥し、乾燥後の重を乾燥前の水性分散液重  
量に対する百分率で表わした。

融点、結晶化度：Thermal Analysis System (パーキ  
ンエルマー社製) を用いて、1 0 m g の V d F 系  
20 共重合体を - 2 5 ~ 2 0 0 ° C の温度範囲で昇温ス  
ピード 1 0 ° C / 分で熱収支を測定し、ピークトッ  
プを融点とした。また、融点の熱吸収ピークのエ  
リア値の、完全結晶化した V d F 系共重合体の熱  
25 吸収ピークエリア値 (理論値 2 2 . 3 J / m o  
l ) に対する割合から結晶化度を求めた。

M w : V d F 系共重合体の 0. 5 重量 % T H F 溶液  
を、キャリアー ( T H F ) の流量を 1. 0 m l /

minとし、カラムTSK gel G4000XL（東ソー（株）製）を用いて、スチレン換算分子量を求めた。

結果を表1に示す。

5 合成例2～10

合成例1において、モノマー組成、酢酸エチル量を表1に示す量に代えたこと以外は合成例1と同様に重合を行ない、えられた水性分散液およびVdF系共重合体について、合成例1と同様の測定を行なった。結果を表1

10 に示す。

表 1

VdF系共重合体の合成例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノマー組成 (モル%)										
VdF	74	74	74	74	74	55	100	80	78	60
TFE	14	14	14	14	14	45	-	20	16	20
CTFE	12	12	12	12	12	12	-	-	-	-
HFP	-	-	-	-	-	-	-	-	6	20
EtOAc (g)	1.5	0.5	5.0	0	5.5	1.5	1.5	1.5	0.5	4.0
重合時間 (Hr)	58	30	68	23	73	16	42	24	56.5	52.0
固形分濃度 (%)	37	38	20	39	21	18	20	19	38	30
融点 (°C)	91	92	91	90	89	168	162	120	2	0
結晶化度 (%)	3	3	2	3	3	55	40	30	86	-
M <sub>w</sub> (× 10 <sup>4</sup> )	24	42	1.4	61	0.9	21	13	22	48.1	2.6

## 実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 4

攪拌翼、冷却管、温度計を備えた内容量 1 リットルの四つ口フラスコに、脱イオン水 200 ml、コハク酸エステル誘導体の反応性乳化剤 JS2（三洋化成工業（株）製）2 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（EO 10）2 g を添加し、チッ素気流下において温浴中で 80℃ に達したところで、過硫酸アンモニウムの 2 重量% 水溶液 10 ml を添加、続いてメタクリル酸メチル 190 g とメタクリル酸 t-ブチル 10 g の単量体および連鎖移動剤としての n ラウリルメルカプタン 0.2 g の混合物を 1 時間かけて滴下した。直後に過硫酸アンモニウムの 2 重量% 水溶液 1 ml を添加し反応を開始した。反応開始後 3 時間後に、槽内温度を 85℃ に上げ、1 時間保持した後、300 メッシュの金網で濾過して青白色の水性分散液をえた。えられた水性分散液を -25℃ で凍結凝析し、脱水洗浄後、80℃ で真空乾燥し MMA 系共重合体（白色のパウダー）をえた。

えられた MMA 系共重合体のガラス転移点、Mw を以下に示す方法で測定した。

ガラス転移点：Thermal Analysis System（パーキンエルマー社製）を用いて、10 mg の VdF 系共重合体を -25 ~ 200℃ の温度範囲で昇温スピード 10℃/分 で熱収支を測定し、えられたチャートの変曲点から中点法により求めた。

Mw：MMA 系共重合体の 0.5% THF 溶液を、キャリアー（THF）の流量を 1.0 ml/min とし、カラム TSK gel G4000XL（東ソー（株）製）を用いて、スチレン換算分子量を

求めた。

結果を表 2 に示す。

このパウダー 43 重量部に対して、合成例 1 ~ 8 でえ  
られたいずれかの V d F 系共重合体のパウダー 100 重  
5 量部をマイクロハンマーミル ( I K A 社製 ) でドライブ  
レンドし、粉体塗料用組成物をえた。この組成物を 0 .  
3 m m 厚の鋼板上にエアレススプレーガンにて、印加電  
圧 40 k V をかけた鋼板上に設定平均膜厚 60  $\mu$  m で塗  
布し、焼付け条件 180  $^{\circ}$  C  $\times$  20 分で静電塗装を行なっ  
10 た。えられた粉体塗料用組成物中の粒子の平均粒子径お  
よび見かけ密度、またえられた塗膜の塗膜評価として膜  
厚、塗膜外観とての平滑性および透明性、耐屈曲性、耐  
汚染性、耐候性をつぎの方法により測定した。

平均粒子径 : レーザー光散乱粒径測定装置 ( 大塚電子  
15 E L S - 3000 ) を用いて測定した。

見かけ密度 : J I S K 6891 - 5 . 3 に準じて測  
定した。

膜厚 : 渦電流式膜厚計 E L 10 D ( サンコウ電子研究  
所 ) を用いて測定した。

20 平滑性 : 塗膜表面を目視により判定し、凹凸、ピンホ  
ール、泡かみなどが認められないときを  $\circ$ 、使用  
上支障がないと思われるときを  $\Delta$ 、その他のとき  
を  $\times$  として評価した。

透明性 : 目視により濁りを観察し、透明のときを  $\circ$ 、  
25 微濁のときを  $\Delta$ 、白濁のときを  $\times$  として評価し  
た。

耐屈曲性 : J I S K 5400 に準じて 180  $^{\circ}$  折曲  
試験を行なった。



耐汚染性：塗板に油性マジック（赤）を全面塗布し、  
室温で24時間放置後エタノールを浸み込ませた  
布により拭き取り、表面の赤の残りを $\Delta E$ にて表  
示し、 $\Delta E < 5$ のときを○、 $5 \leq \Delta E < 10$ の  
5 ときを△、 $10 \leq \Delta E$ のときを×として評価した。

耐候性：促進耐候性試験装置（SUV）中で1000  
時間経過後の光沢保持率を測定し、光沢保持率が  
80%以上のときを○、光沢保持率が60～80  
%のときを△、光沢保持率が60%以下のときを  
10 ×として評価した。

結果を表2に示す。

#### 比較例5

実施例1でえられた粉体塗料用組成物を150℃で2  
4時間熱処理したのちに冷却し、その一部が融着した組  
15 成物をマイクロハンマーミルで粉碎して粉体塗料用組成  
物をえた。この組成物を構成する粒子の平均粒子径、見  
かけ密度、またえられた塗膜の塗膜評価を実施例1と同  
様にして行なった。結果を表2に示す。

#### 比較例6

20 合成例1でえられた水性分散液と実施例1でえられた  
水性分散液とを、実施例1と同じ固形分比率になるよう  
にブレンドし、50℃で真空乾燥したのち、マイクロハ  
ンマーミルで粉碎して粉体塗料用組成物をえた。この組  
成物を構成する粒子の平均粒子径、見かけ密度、またえ  
25 られた塗膜の塗膜評価を実施例1と同様にして行なっ  
た。結果を表2に示す。

表 2

	実 施 例				比 較 例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
用いたVdF系共重合体の 合成例番号	1	2	3	8	4	5	6	7	1	1
MMA系共重合体のガラス転移点 (°C)	95	95	95	95	95	95	95	95	-	-
MMA系共重合体のMw ( $\times 10^4$ )	21	21	21	21	21	21	21	21	-	-
粉体を構成する粒子の平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	68	70	70	59	68	73	43	46	65	10
粉体の見かけ密度 (g/ml)	0.37	0.38	0.36	0.36	0.38	0.38	0.27	0.29	0.18	1.03
膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )	62	65	59	65	64	61			63	48
塗膜外観 (平滑性)	○	○	○	○	△	○			△	○
塗膜外観 (透明性)	○	○	○	○	△	○	成膜せず	成膜せず	× (泡かみ)	○
耐屈曲性 (mm)	2	2	4	3	6	6			-	2
耐汚染性	○	○	○	○	○	○			△	○
耐 候 性	○	○	○	○	○	○			○	○

表 2 の結果から明らかなように、分子量が低いと塗膜外観はよいが耐屈曲性がわるくなり（比較例 2）、分子量が高いと塗膜の平滑性、透明性が低下する（比較例 1）ことがわかる。

5 また、融点が高すぎたり、結晶化度が高すぎると成膜性がわるくなる（比較例 3 および 4）ことがわかる。

また、見かけ密度が小さいと塗膜の平滑性、外観が損なわれ、見かけ密度が大きいと設定膜厚より膜厚が小さく、作業性が損なわれる（比較例 5 および 6）ことがわ  
10 かる。

しかし、実施例 1～4 では、塗膜外観、耐屈曲性、耐汚染性、耐候性に優れていることがわかる。

#### 実施例 5

15 攪拌翼、冷却管、温度計を備えた内容量 1 リットルの四つ口フラスコに、合成例 1 でえられた V d F 系共重合体の水性分散液 500 g を仕込み、これに前記 J S 2 を樹脂固形分に対して 0.5 重量% 添加した。攪拌下に水浴中で加温し、槽内の温度が 80℃ に達したところで、  
20 メタクリル酸メチルモノマー 185 g および連鎖移動剤としての n-ラウリルメルカプタン 0.1 g を前記 J S 2 の 0.5 重量% 水溶液で乳化したエマルジョンを 1 時間かけて滴下した。直後に、過硫酸アンモニウムの 2 重量% 水溶液 1 ml を添加し反応（シード重合）を開始した。  
25 反応開始後 3 時間後に、槽内の温度を 85℃ に上げ、1 時間保持した後冷却し、300 メッシュの金網で濾過して青白色のシード重合体の水性分散液をえた。この水性分散液を 70℃ の焼成室中に、1.1 mm 径のノズルを通して、2 kg/H の速度で供給し乾燥（スプレ

ードライ) 後回収し、表 3 に示す性状の粉体をえた。この粉体を用いて実施例 1 と同様の方法により静電塗装を行ない塗膜評価を行なった。結果を表 3 に示す。

実施例 6 ~ 12、比較例 7 ~ 10

- 5 実施例 5 において、V d F 系共重合体の水性分散液、アクリルモノマー組成、n-ラウリルメルカプタンを表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法により、表 4 に示したような性状の粉体をえ、同じ条件により静電塗装を行ない、えられた塗膜について塗膜
- 10 評価を行なった。結果を表 3 に示す。

比較例 1 1

- 内容積 1 リットルの耐圧反応器に、t-ブタノール 5 2 3 g、シクロヘキシルビニルエーテル 5 3 g、イソブチルビニルエーテル 3 0 g、ヒドロキシブチルビニルエーテル 8 3 g、炭酸カリウム 3 . 3 g および A I B N を
- 15 0 . 2 3 g 仕込み、液体チツ素により固化、脱気し、溶存酸素を除去する。この後 C T F E 1 6 7 g を圧入し、昇温して 6 5 °C で 1 0 時間かけて反応した。冷却後残留モノマーを留去し、溶液を回収、6 0 °C で減圧下に分散
- 20 媒を留去した後、マイクロハンマーミル ( 1 K A ) でドライアイスと共に粉碎し、2 0 0 メッシュの標準ふるいで選別し、平均粒子径 4 7 μ m の粉体をえた。この粉体 1 0 0 重量部に対して、ε-カプロラクタムブロックイソシアネート 1 5 重量部をドライブレンドして粉体塗料
- 25 用組成物とし、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。結果を表 3 に示す。

比較例 1 2 および 1 3

実施例 5 において、V d F 系共重合体の水性分散液を

使用せず、表 3 に示したアクリルモノマーを仕込んだこと以外は、同じ条件により水性分散液をえた。前記と同様にスプレードライによって粉体塗料化し、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 1 4 および 1 5

実施例 5 でえられたシード重合体の水性分散液を、 $-25^{\circ}\text{C}$  で凍結凝析、その後  $80^{\circ}\text{C}$  にて、真空乾燥した。この一部を溶融固化した樹脂をマイクロハンマーミルでドライアイスと共に粉砕、標準ふるいで選別し、平均粒子径  $106\ \mu\text{m}$  のパウダーをえた（これを比較例 1 4 とする）。また、同様の方法により凍結凝析した水性分散液を凍結乾燥し、625メッシュのふるいで選別し、平均粒子径  $0.9\ \mu\text{m}$  のパウダーをえた（これを比較例 1 5 とする）。いずれも、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。ただし、耐屈曲性、耐汚染性、耐候性についての評価は行なわなかった。結果を表 3 に示す。

#### 実施例 1 3

表 3 に示す組成でえられた粉体 100 重量部に対して  $\epsilon$ -カプロラクタムイソシアネート 5 重量部をドライブレンドし、粉体塗料用組成物をえ、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。結果を表 3 に示す。

#### 実施例 1 4

実施例 5 において、アクリルモノマーと共に水に分散した酸化チタン タイペーク CR 90（石原産業（株）製）160 重量部を添加したこと以外は同様にシード重合を行なった。えられた水性分散液を実施例 5 と同様の

方法により乾燥して粉体をえ、実施例 5 と同様の方法により塗膜評価を行なった。ただし、透明性については、目視（実施例 1 と同じ方法）により、光沢については、光沢計（スガ試験器）を用いて、 $60^\circ$  の反射率を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

	実 施 例										比 較 例									
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
用いたVdF系共重合体の 合成例番号	1	9	10	1	1	8	1	1	1	1	1	1	8	1	-	-	-	1	1	
VdF系共重合体100 重量部に対するアクリルモノマー (重量部)	100	100	100	100	100	11	360	90	80	100	42	42	9	350	-	90	70	100	100	
MMA	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	70	-	-	30	-	-	
BA	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
GMA	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	
t-BMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
酸化チタン (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
n-ラウリルメルカプタン (%対モノマー)	0.1	0.1	0.1	0.01	3.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	6.0	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	
粉体の軟化温度 (°C)	70	72	70	76	67	107	80	69	67	73	59	45	120	73	47	102	54	70	70	
MMA系共重合体のMw ( $\times 10^4$ )	20	19	20	49	2.0	18	19	20	20	20	不溶	0.9	17	22	-	19	19	20	20	
粉体を構成する粒子の平均粒子径 ( $\mu m$ )	82	86	84	82	88	73	85	84	85	73	76	83	71	87	47	85	82	106	0.9	
粉体の見かけ密度 (g/ml)	0.58	0.53	0.55	0.58	0.56	0.59	0.42	0.59	0.65	0.95	0.56	0.57	0.61	0.40	0.25	0.43	0.41	0.24	0.69	
塗膜外観	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	(凹凸) △	
平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	(凹凸) △	
透明性	○	○	○	○	○	○	△	○	○	78 (光沢)	成膜性なし	○	△	○	○	○	○	○	○	
耐屈曲性 (mm)	2	2	2	2	3	4	4	3	3	2	6	6	6	4	6	10	2	-	-	
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	
耐候性	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
膜厚 ( $\mu m$ )	65	63	58	61	64	54	64	67	65	63	68	71	64	84	84	63	65	65	27	

なお、表 3 において、粉体の軟化温度は、アルミ板上に 50  $\mu$ m 厚に粉体塗料用組成物を塗布し、これを真空乾燥器内で 25  $^{\circ}$ C から 150  $^{\circ}$ C まで 1  $^{\circ}$ C / min で昇温したときに、パウダーが、再分散しなくなる最低温度を測定し軟化温度とした。

また、表 3 における略号はつぎのものを示す。

MMA : メタクリル酸メチル

BA : アクリル酸 n-ブチル

GMA : メタクリル酸グリシジル

10 t-BMA : メタクリル酸 t-ブチル

表 3 の結果から明らかなように、MMA 系共重合体の分子量が 50 万以上であれば、成膜性がなくなり（比較例 7）、MMA 系共重合体の分子量が低すぎると耐屈曲性がわるくなる（比較例 8）。また、MMA 系共重合体の VdF 系共重合体に対する割合が低いと塗膜外観、耐屈曲性がわるくなり（比較例 9）、割合が高いと、外観および耐候性が低下する（比較例 10）。また CTFE 系樹脂では耐屈曲性、耐汚染性がわるくなる（比較例 11）。また MMA 系共重合体では耐候性、耐汚染性がわるくなる（比較例 12 および 13）。また粉体の平均粒子径が大きくなると塗膜の平滑性が失われ（比較例 14）、小さくなると泡などがかみやすくなる（比較例 15）。

#### 産業上の利用可能性

25 本発明の粉体塗料用組成物は、顔料分散性がよく、えられる塗膜は耐候性、外観、耐汚染性に優れ、とくに耐屈曲性は著しく優れたものであり、後加工性が要求され



る P C M などの用途にとくに好適に用いられうる。

## 請求の範囲

1. 融点が  $150^{\circ}\text{C}$  以下、結晶化度が  $35\%$  以下および重量平均分子量が  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  であるフッ化ビニリデン系共重合体  $100$  重量部と
- 5 ガラス転移点が  $110^{\circ}\text{C}$  以下および重量平均分子量が  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  であるメタクリル酸メチル系共重合体  $10 \sim 400$  重量部とを含む粉体からなり、該粉体を構成する粒子の平均粒子径が  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  および該粉体の見かけ密度が  $0.2 \sim 1 \text{ g/ml}$  であることを特徴とする粉体塗料用組成物。
- 10 2. 前記粉体が、フッ化ビニリデン系共重合体の粒子  $100$  重量部を含む水性分散液中において、該粒子にメタクリル酸メチルと共重合が可能な単量体とメタクリル酸メチルとの単量体混合物  $10 \sim 400$  重量部をシード重合してえられる粉体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の粉体塗料用組成物。
- 15 3. 前記フッ化ビニリデン系共重合体が、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体とフッ化ビニリデンとの共重合体からなることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の粉体塗料用組成物。
- 20 4. 前記フッ化ビニリデン系共重合体中のフッ化ビニリデンの含有率が、 $60\%$  以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の粉体塗料用組成物。
- 25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03671

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int. Cl <sup>6</sup> C09D5/03, C08L27/16, C08L33/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl <sup>6</sup> C09D5/03, C08L27/16, C08L33/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996	
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-227743, A (Atochem North America, Inc.), August 17, 1992 (17. 08. 92), Claim; paragraph 0030 & EP, 456018, A1 & US, 5177150, A	1 - 4
A	JP, 50-116582, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), September 11, 1975 (11. 09. 75), Claim (Family: none)	1 - 4
P	JP, 8-183925, A (NKK Corp.), July 16, 1996 (16. 07. 96), Claim; paragraphs 0009, 0011 (Family: none)	1 - 4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* 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	Date of mailing of the international search report	
February 10, 1997 (10. 02. 97)	February 25, 1997 (25. 02. 97)	
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<sup>6</sup> C09D5/03, C08L27/16, C08L33/12

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<sup>6</sup> C09D5/03, C08L27/16, C08L33/12

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  
 日本国実用新案公報 1926年~1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971年~1996年  
 日本国登録実用新案公報 1994年~1996年

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	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-227743, A (アトケム・ノース・アメリカ・インコーポレイテッド) 17. 8月. 1992 (17. 08. 92)、 特許請求の範囲、段落0030 & EP, 456018, A1 & US, 5177150, A	1-4
A	JP, 50-116582, A (呉羽化学工業株式会社) 11. 9月. 1975 (11. 09. 75)、 特許請求の範囲、 ファミリーなし	1-4
P	JP, 8-183925, A (日本鋼管株式会社) 16. 7月. 1996 (16. 07. 96)、 特許請求の範囲、段落0009、段落0011、	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。  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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 10. 02. 97	国際調査報告の発送日 <b>25.02.97</b>
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 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) 原田 隆 興 印 4 J 9167 電話番号 03-3581-1101 内線 3458

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
	ファミリーなし	