

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7670250号  
(P7670250)

(45)発行日 令和7年4月30日(2025.4.30)

(24)登録日 令和7年4月21日(2025.4.21)

(51)国際特許分類 F I  
 C 0 9 D 133/14 (2006.01) C 0 9 D 133/14  
 C 0 9 D 5/03 (2006.01) C 0 9 D 5/03  
 C 0 9 D 7/63 (2018.01) C 0 9 D 7/63

請求項の数 4 (全12頁)

(21)出願番号	特願2024-562316(P2024-562316)	(73)特許権者	000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目3番5号
(86)(22)出願日	令和5年11月16日(2023.11.16)	(74)代理人	100149445 弁理士 大野 孝幸
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/041192	(74)代理人	100163290 弁理士 岩本 明洋
(87)国際公開番号	WO2024/127899	(74)代理人	100186646 弁理士 丹羽 雅裕
(87)国際公開日	令和6年6月20日(2024.6.20)	(74)代理人	100146570 弁理士 佐武 紀子
審査請求日	令和6年10月22日(2024.10.22)	(74)代理人	100214673 弁理士 菅谷 英史
(31)優先権主張番号	特願2022-200085(P2022-200085)	(72)発明者	谷口 大成 日本国大阪府高石市高砂一丁目3番地
(32)優先日	令和4年12月15日(2022.12.15)		最終頁に続く
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

(54)【発明の名称】 粉体塗料用樹脂組成物、粉体塗料、該粉体塗料の塗膜を有する物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートを含むエポキシ基を有するアクリル単量体(a1)と、芳香環を有するビニル単量体(a2)と、前記単量体(a1)及び(a2)以外の不飽和単量体(a3)とを必須原料とするアクリル樹脂(A)を含有する粉体塗料用樹脂組成物であって、前記アクリル樹脂(A)の原料である単量体成分中の3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが5 ~ 40質量%であり、前記単量体(a2)が10 ~ 40質量%であり、前記単量体(a3)が20 ~ 70質量%であり、前記アクリル樹脂(A)のエポキシ当量が450 ~ 1000 g / eqであることを特徴とする粉体塗料用樹脂組成物。

【請求項2】

さらに、エポキシ基と反応可能な官能基を有する硬化剤(B)を含有する請求項1記載の粉体塗料用樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1又は2記載の粉体塗料用樹脂組成物から得られる粉体塗料。

【請求項4】

請求項3記載の粉体塗料の塗膜を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉体塗料用樹脂組成物、粉体塗料、該粉体塗料の塗膜を有する物品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大気汚染等の問題から有機溶剤に対する規制が厳しくなり、環境調和型塗料が注目されている。その中でも、粉体塗料は無溶剤型塗料として環境保護の観点から脚光を浴びており、特にアクリル系粉体塗料は耐候性、耐汚染性等の塗膜性能に優れることから、アルミホイール等の自動車部品、金属外装、家電の用途に注目されている。しかしながら、粉体塗料は溶剤型塗料と比較し、塗膜の平滑性が劣るという欠点があった。

【0003】

これに対して、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、エポキシ基含有アクリル単量体、その他共重合可能なビニル系単量体を共重合させて得られるエポキシ基含有アクリル樹脂と、エポキシ基と反応可能な官能基を有する硬化剤とを含んでなる粉体塗料が提案されている(例えば、特許文献1、2参照。)。しかしながら、これらの粉体塗料から得られる硬化塗膜は、平滑性が改善されているものの、耐糸錆性が不十分であるという問題があった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2002-69368号公報

【文献】特開2000-103866号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、平滑性、硬化性、耐候性及び耐糸錆性に優れる硬化塗膜を得ることのできる粉体塗料用樹脂組成物、粉体塗料及び該塗料の塗膜を有する物品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、特定のエポキシ基を有するアクリル単量体と、芳香環を有するビニル単量体と、その他の単量体とを必須原料とする特定のアクリル樹脂を含有する粉体塗料用樹脂組成物から得られる硬化塗膜が、平滑性、硬化性、耐候性及び耐糸錆性に優れることを見出し、発明を完成させた。

30

【0007】

すなわち、本発明は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートを含むエポキシ基を有するアクリル単量体(a1)と、芳香環を有するビニル単量体(a2)と、前記単量体(a1)及び(a2)以外の不飽和単量体(a3)とを必須原料とするアクリル樹脂(A)を含有する粉体塗料用樹脂組成物であって、前記アクリル樹脂(A)の原料である単量体成分中の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが5~40質量%であり、前記単量体(a2)が10~40質量%であり、前記単量体(a3)が20~70質量%であり、前記アクリル樹脂(A)のエポキシ当量が450~1000g/eqであることを特徴とする粉体塗料用樹脂組成物、粉体塗料及び該塗料で塗装された物品に関する。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明の粉体塗料用樹脂組成物は、平滑性、硬化性、耐候性及び耐糸錆性に優れる硬化塗膜を形成することができることから、各種物品を塗装する塗料に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の粉体塗料用樹脂組成物は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)ア

50

クリレートを含むエポキシ基を有するアクリル単量体 ( a 1 ) と、芳香環を有するビニル単量体 ( a 2 ) と、前記単量体 ( a 1 ) 及び ( a 2 ) 以外の不飽和単量体 ( a 3 ) とを必須原料とするアクリル樹脂 ( A ) を含有する粉体塗料用樹脂組成物であって、前記アクリル樹脂 ( A ) の原料である単量体成分中の 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ( メタ ) アクリレートが 5 ~ 4 0 質量 % であり、前記単量体 ( a 2 ) が 1 0 ~ 4 0 質量 % であり、前記単量体 ( a 3 ) が 2 0 ~ 7 0 質量 % であり、前記アクリル樹脂 ( A ) のエポキシ当量が 4 5 0 ~ 1 0 0 0 g / e q であるものである。

#### 【 0 0 1 0 】

まず、前記アクリル樹脂 ( A ) について説明する。前記アクリル樹脂 ( A ) はエポキシ基を有するものであるが、前記単量体 ( a 1 ) と、前記単量体 ( a 2 ) と、前記単量体 ( a 3 ) とを共重合することにより得られる。

10

#### 【 0 0 1 1 】

前記単量体 ( a 1 ) は、エポキシ基を有する単量体であり、優れた耐糸錆性に優れる塗膜が得られることから、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ( メタ ) アクリレートを含むことが重要であるが、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、( メタ ) アリルグリシジルエーテル、( メタ ) アリルメチルグリシジルエーテル等のその他の単量体を併用することができる。

#### 【 0 0 1 2 】

なお、本発明において、「( メタ ) アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方又は両方をいい、「( メタ ) アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレートの一方又は両方をいい、「( メタ ) アクリルアミド」とは、メタクリルアミドとアクリルアミドの一方又は両方をいい、「( メタ ) アクリロイル基」とは、メタクリロイル基とアクリロイル基の一方又は両方をいう。

20

#### 【 0 0 1 3 】

前記単量体 ( a 2 ) は、芳香環を有するビニル単量体であり、例えば、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられるが、これらの中でも、スチレンが好ましい。なお、これらの単量体 ( a 2 ) は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

#### 【 0 0 1 4 】

前記単量体 ( a 3 ) は、前記単量体 ( a 1 ) 及び ( a 2 ) 以外の不飽和単量体であり、例えば、( メタ ) アクリル酸、メチル ( メタ ) アクリレート、エチル ( メタ ) アクリレート、*n*-プロピル ( メタ ) アクリレート、イソプロピル ( メタ ) アクリレート、*n*-ブチル ( メタ ) アクリレート、イソブチル ( メタ ) アクリレート、*sec*-ブチル ( メタ ) アクリレート、*n*-ペンチル ( メタ ) アクリレート、*n*-ヘキシル ( メタ ) アクリレート、*n*-ヘプチル ( メタ ) アクリレート、*n*-オクチル ( メタ ) アクリレート、2-エチルヘキシル ( メタ ) アクリレート、ノニル ( メタ ) アクリレート、デシル ( メタ ) アクリレート、ドデシル ( メタ ) アクリレート、セチル ( メタ ) アクリレート、ステアリル ( メタ ) アクリレート、ベヘニル ( メタ ) アクリレート、( メタ ) アクリルアミド、*N*-メチル ( メタ ) アクリルアミド、*N*-エチル ( メタ ) アクリルアミド、*N*-イソプロピル ( メタ ) アクリルアミド、*N*-*t*-ブチル ( メタ ) アクリルアミド、*N*-*t*-オクチル ( メタ ) アクリルアミド、*N,N*-ジメチル ( メタ ) アクリルアミド、*N,N*-ジエチル ( メタ ) アクリルアミド、( メタ ) アクリロニトリル、*N,N*-ジメチルアミノエチル ( メタ ) アクリレート、3-( メタ ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-( メタ ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-( メタ ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-メトキシエチル ( メタ ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル ( メタ ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル ( メタ ) アクリレート、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル ( 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-*n*-ブチル ( メタ ) アクリレート、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル ( メタ ) アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ ( メタ ) アクリレート、グリセリンモノ ( メタ ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ ( メタ ) アクリレ

30

40

50

ート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、末端に水酸基を有するラクトン変性(メタ)アクリレート等の単官能不飽和単量体；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-EO変性ジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート等の2官能不飽和単量体；イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の3官能以上の不飽和単量体などが挙げられるが、これらの中でも、硬化塗膜のガラス転移温度を上げ、耐系錆性を向上させる目的から、炭素原子数が1~4のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが好ましい。なお、これらのアクリル単量体(a3)は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

【0015】

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートの使用量は、前記アクリル樹脂(A)の原料である単量体成分中、5~40質量%であるが、塗膜の平滑性、硬化性がより向上することから、10~30質量%が好ましい。

【0016】

前記単量体(a1)の使用量は、平滑性、硬化性がより向上することから、前記アクリル樹脂(A)の原料である単量体成分中、20~40質量%が好ましい。

【0017】

前記単量体(a2)の使用量は、前記アクリル樹脂(A)の原料である単量体成分中、10~40質量%であるが、塗膜の平滑性、硬化性、耐候性及び耐系錆性がより向上することから、10~30質量%が好ましい。

【0018】

前記単量体(a3)の使用量は、前記アクリル樹脂(A)の原料である単量体成分中、20~70質量%であるが、塗膜の平滑性、硬化性、耐候性及び耐系錆性がより向上することから、30~70質量%が好ましい。

【0019】

また、前記アクリル樹脂(A)のエポキシ当量は、塗膜の平滑性、硬化性、耐候性及び耐系錆性に優れることから、450~1000g/eqであるが、480~700g/eqがより好ましい。

【0020】

また、前記アクリル樹脂(A)のガラス転移温度は、塗膜の平滑性、硬化性、耐候性及び耐系錆性がより向上することから、60~90が好ましく、60~80がより好ましい。

【0021】

なお、本発明において、ガラス転移温度とは、  
FOXの式： $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots$   
( $T_g$ ：求めるべきガラス転移温度、 $W_1$ ：成分1の重量分率、 $T_{g1}$ ：成分1のホモポリマーのガラス転移温度)

に従い計算により求めたものである。各成分のホモポリマーのガラス転移温度の値は、日

10

20

30

40

50

刊工業新聞社の「粘着技術ハンドブック」またはWiley - Interscienceの「ポリマーハンドブック ( Polymer Handbook )」に記載の値を採用するものとする。なお、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートのホモポリマーのガラス転移温度は35 を採用する。

#### 【0022】

さらに、前記アクリル樹脂 ( A ) の数平均分子量は、熔融時の流動性と耐糸錆性に優れることから、1, 000 ~ 10, 000 が好ましく、2, 000 ~ 8, 000 がより好ましい。ここで、数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー ( 以下、「GPC」と略記する。 ) 測定に基づきポリスチレン換算した値である。

#### 【0023】

前記アクリル樹脂 ( A ) を得る方法としては、前記単量体 ( a 1 ) ~ ( a 3 ) を原料として、公知の重合方法で行うことができるが、溶液ラジカル重合が最も簡便であることから好ましい。

#### 【0024】

上記の溶液ラジカル重合は、原料である各単量体を溶剤に溶解し、重合開始剤存在下で重合反応を行う方法である。この際に用いることができる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n - ヘキサン、オクタン等の炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n - ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

#### 【0025】

前記重合開始剤としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド化合物；1, 1 - ビス ( tert - ブチルパーオキシ ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス ( tert - ブチルパーオキシ ) シクロヘキサン、n - ブチル - 4, 4 - ビス ( tert - ブチルパーオキシ ) バレレート、2, 2 - ビス ( 4, 4 - ジtert - ブチルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン、2, 2 - ビス ( 4, 4 - ジtert - アミルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン、2, 2 - ビス ( 4, 4 - ジtert - ヘキシルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン、2, 2 - ビス ( 4, 4 - ジtert - オクチルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン、2, 2 - ビス ( 4, 4 - ジクミルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン等のパーオキシケタール化合物；クメンヒドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；1, 3 - ビス ( tert - ブチルパーオキシ - m - イソプロピル ) ベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( tert - ブチルパーオキシ ) ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、tert - ブチルクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド化合物；デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド化合物；ビス ( tert - ブチルシクロヘキシル ) パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート化合物；tert - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、tert - ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( ベンゾイルパーオキシ ) ヘキサン等のパーオキシエステル化合物などの有機過酸化物と、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス ( シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル ) 等のアゾ化合物とが挙げられる。

#### 【0026】

本発明の粉体塗料用樹脂組成物は、前記アクリル樹脂 ( A ) を含有するものであるが、

10

20

30

40

50

塗膜物性がより向上することから、エポキシ基と反応可能な官能基を有する硬化剤（Ｂ）を含有することが好ましい。

【 0 0 2 7 】

前記硬化剤（Ｂ）は、エポキシ基と反応可能な官能基を有する硬化剤であり、例えば、スベリン酸、アゼライン酸、2,4-ジエチルグルタル酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ブラシル酸、テトラデカンジカルボン酸、ペンタデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ヘプタデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、エイコサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、ブタントリカルボン酸等の多価カルボン酸化合物、これら多価カルボン酸の無水物、及び多価フェノール化合物などが挙げられる。これらの中でも、高強度の塗膜が得られることから、脂肪族多価カルボン酸化合物及びその無水物が好ましく、ドデカンジカルボン酸がより好ましい。また、これらの硬化剤（Ｂ）は単独で用いることも2種以上併用することもできる。

10

【 0 0 2 8 】

本発明の粉体塗料用樹脂組成物における前記アクリル樹脂（Ａ）と前記硬化剤（Ｂ）との配合量としては、高強度の塗膜が得られることから、前記アクリル樹脂（Ａ）中のエポキシ基の当量数と、前記硬化剤（Ｂ）中のエポキシ基と反応可能な官能基の当量数との当量比（Ａ／Ｂ）が、0.5～1.5が好ましく、0.8～1.2がより好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明の粉体塗料用樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲内で、有機系ないしは無機系の顔料をはじめ、レベリング剤、流動調整剤、消泡剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の公知慣用の種々の添加剤を添加することができる。また、焼き付け時の硬化反応を促進する目的で、触媒を添加することもできる。

20

【 0 0 3 0 】

本発明の粉体塗料用樹脂組成物には、塗膜の耐系錆性を向上させるために、本発明の効果を損なわない範囲内で、シリカ及びアルコキシシラン、シランカップリング剤のような加水分解可能なシラン化合物をさらに含むことができる。なお、これらの化合物は、単独で用いることも、2種以上併用することもできる。

【 0 0 3 1 】

好適なシランカップリング剤の例としては、グリシジルアルコキシシランおよびアミノアルコキシシランなどが挙げられる。これらの中でも、耐系錆性に優れる塗膜が得られることからグリシジルトリアルコキシシランが好ましく、グリシジルトリメトキシシランがより好ましい。

30

【 0 0 3 2 】

前記シランカップリング剤の配合量としては、耐系錆性に優れる塗膜が得られることから、粉体塗料用樹脂組成物中、0.01～3質量％が好ましく、0.01～1質量％がより好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明の粉体塗料の調製方法としては、公知慣用の種々の方法を利用することができるが、例えば、前記アクリル樹脂（Ａ）と、前記硬化剤（Ｂ）と、必要に応じて、顔料、表面調整剤等の種々の添加剤とを混合し、次いで、それらを熔融混練したのちに、微粉碎、分級するという、いわゆる機械粉碎方式などを利用することができる。

40

【 0 0 3 4 】

本発明の粉体塗料は、エクステリア、家電用品、自動車用品、二輪車用品、防護柵等に塗装することが可能であるが、平滑性、硬化性、耐候性及び耐系錆性に優れる高外観の塗膜が得られることから、アルミホイール合金部材等の金属部材への塗装に適している。

【 0 0 3 5 】

本発明の粉体塗料の塗装方法としては、静電粉体塗装法等の公知慣用の種々の方法が挙げられる。また、本発明の粉体塗料を塗装後、硬化塗膜とする方法としては、基材の種類や目的に応じて適宜選択することができるが、耐候性及び耐系錆性に優れる塗膜が得ら

50

れることから、120～250 の温度範囲で、5～30分間の範囲で焼き付けることが好ましい。また、塗装膜厚は、50～200 $\mu$ mの範囲が好ましい。

【実施例】

【0036】

以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。なお、アクリル樹脂のエポキシ当量及び数平均分子量は、下記の方法で測定したものである。

【0037】

[エポキシ当量の測定方法]

塩酸-ピリジン法により測定した。樹脂に、塩酸-ピリジン溶液25mlを加え、130で1時間、加熱溶解した後、フェノールフタレインを指示薬として0.1N-水酸化カリウムアルコール溶液で滴定した。消費した0.1N-水酸化カリウムアルコール溶液の量によってエポキシ当量を算出した。

10

【0038】

[数平均分子量の測定方法]

GPCにより測定した。

測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSKgel G5000」（7.8mmID $\times$ 30cm） $\times$ 1本

「TSKgel G4000」（7.8mmID $\times$ 30cm） $\times$ 1本

「TSKgel G3000」（7.8mmID $\times$ 30cm） $\times$ 1本

「TSKgel G2000」（7.8mmID $\times$ 30cm） $\times$ 1本

20

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL/分

注入量：100 $\mu$ L（試料濃度4mg/mLのテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記単分散ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

【0039】

（単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-500」

30

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-5000」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-1」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-2」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-4」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-20」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-40」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-80」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-128」

40

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-288」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-550」

【0040】

（合成例1：アクリル樹脂（A-1）の合成）

攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、キシレン67質量部を仕込んで、窒素雰囲気下に135まで昇温した。そこへ、スチレン（以下、「St」と略記する。）20質量部、メチルメタクリレート（以下、「MMA」と略記する。）40質量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（以下、「ECHMMA」と略記する。）40質量部、およびt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート6.0質量部からなる混合物を6時間に亘って滴下し、滴下終了後も同温度に6時

50

間保持して重合反応を行い、しかる後 160 で 20 mmHg の減圧下に溶剤をのぞき、数平均分子量 3,000、ガラス転移温度 73、エポキシ当量 490 g / eq なる固形のアクリル樹脂 (A - 1) を得た。

【0041】

(合成例 2 : アクリル樹脂 (A - 2) の合成)

単量体及び重合開始剤の組成を、St 15 質量部、MMA 35 質量部、ブチルメタクリレート (以下、「BMA」と略記する。) 20 質量部、ECHMMA 30 質量部、t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート 4.0 質量部に変更した以外は合成例 1 と同様に操作することにより、数平均分子量 4000、ガラス転移温度 62、エポキシ当量 650 g / eq なる固形のアクリル樹脂 (A - 2) を得た。

10

【0042】

(合成例 3 : アクリル樹脂 (A - 3) の合成)

単量体及び重合開始剤の組成を、St 30 質量部、MMA 25 質量部、BMA 15 質量部、ECHMMA 20 質量部、グリシジルメタクリレート (以下、「GMA」と略記する。) 10 質量部、t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート 8.0 質量部に変更した以外は合成例 1 と同様に操作することにより、数平均分子量 2500、ガラス転移温度 67、エポキシ当量 580 g / eq なる固形のアクリル樹脂 (A - 3) を得た。

【0043】

(合成例 4 : アクリル樹脂 (A - 4) の合成)

単量体の組成を、St 10 質量部、MMA 40 質量部、BMA 20 質量部、ECHMMA 10 質量部、GMA 20 質量部に変更した以外は合成例 1 と同様に操作することにより、数平均分子量 3000、ガラス転移温度 65、エポキシ当量 520 g / eq なる固形のアクリル樹脂 (A - 4) を得た。

20

【0044】

(合成例 5 : アクリル樹脂 (RA - 1) の合成)

単量体の組成を、St 15 質量部、MMA 35 質量部、BMA 20 質量部、GMA 30 質量部に変更した以外は合成例 1 と同様に操作することにより、数平均分子量 3000、ガラス転移温度 66、エポキシ当量 470 g / eq なる固形のアクリル樹脂 (RA - 1) を得た。

【0045】

(合成例 5 : アクリル樹脂 (RA - 2) の合成)

単量体の組成を、St 15 質量部、MMA 30 質量部、BMA 10 質量部、ECHMMA 30 質量部、GMA 15 質量部に変更した以外は合成例 1 と同様に操作することにより、数平均分子量 3000、ガラス転移温度 62、エポキシ当量 390 g / eq なる固形のアクリル樹脂 (RA - 2) を得た。

30

【0046】

上記の合成例 1 ~ 4 で合成したアクリル樹脂 (A - 1) ~ (A - 4) 及び (RA - 1) ~ (RA - 2) の単量体組成を表 1 に示す。

【0047】

40

【表 1】

表 1		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	
アクリル樹脂		A-1	A-2	A-3	A-4	RA-1	RA-2	
単量体組成 (質量部)	エポキシ基を有する アクリル単量体(a1)	ECHMMA	40	30	20	10		30
		GMA			10	20	30	15
	芳香環を有する ビニル単量体(a2)	St	20	15	30	10	15	15
		不飽和単量体(a3)	MMA	40	35	25	40	35
	BMA			20	15	20	20	10
エポキシ当量 (g/eq)		490	650	580	520	470	390	

## 【 0 0 4 8 】

(実施例 1 : 粉体塗料 ( 1 ) の製造及び評価)

合成例 1 で得たアクリル樹脂 ( A - 1 ) 8 5 . 0 質量部、ドデカンジカルボン酸 ( 以下、「 D D D A 」と略記する。 ) 1 5 . 0 質量部、ベンゾイン 0 . 5 質量部及びレベリング剤 ( E S T R O N 製「レジフロー L F 」 ) 0 . 3 質量部を配合した樹脂組成物を、二軸混練機 ( ツバコー横浜販売株式会社製「 A P V ・ ニーダー M P - 2 0 1 5 型 」 ) を使用して溶融混練した後、微粉碎し、さらに、 2 0 0 メッシュの金網で分級し、粉体塗料 ( 1 ) を得た。

## 【 0 0 4 9 】

[ 評価用硬化塗膜の作製 ]

上記で得た粉体塗料を未処理アルミ板 ( A - 1 0 5 0 P ) ( 7 c m × 1 5 c m ) に、焼き付け後の膜厚が 8 0 ~ 1 2 0 μ m となるように静電粉体塗装した後、 1 7 0 ° C で 2 0 分間焼き付けを行い、評価用硬化塗膜を作製した。

## 【 0 0 5 0 】

[ 平滑性の評価 ]

上記で得た評価用硬化塗膜について、 P C I ( パウダーコーティングインスティテュート ) による粉体塗膜の平滑性目視判定用標準板を用いて判定した。標準板は、 1 ~ 1 0 の 1 0 枚あり、数字が大きくなるに従い、平滑性が良好となる。作製した評価用硬化塗膜の平滑性がどの標準板に相当するかを目視で判定し、平滑性を評価した。

## 【 0 0 5 1 】

[ 硬化性の評価 ]

上記で得た粉体塗料 0 . 5 g を 1 6 0 ° C に加熱したホットプレート上に投下し、タックが無くなるまでの時間 ( ゲルタイム ) を測定した。ゲルタイムを基に、硬化性を以下の通り判定した。

- : ゲルタイムが 1 6 0 秒未満
- : ゲルタイムが 1 6 0 秒以上 2 0 0 秒未満
- × : ゲルタイムが 2 0 0 秒以上

## 【 0 0 5 2 】

[ 耐候性の評価 ]

上記で得た評価用硬化塗膜を、 Q U V 紫外線蛍光ランプ式促進耐候試験機 ( Q - L a b C o r p o r a t i o n 製、制御波長 3 1 0 n m 、光照射時 : 0 . 7 1 W / m 2 、 6 0 ; 湿潤時 : 湿度 9 0 % 以上、 5 0 ° C 、光照射 / 湿潤サイクル = 4 時間 / 4 時間 ) で 1 , 0 0 0 時間曝露した後の塗膜の鏡面反射率 ( 光沢値 ) ( % ) を、曝露前の硬化塗膜の鏡面反射率 ( 光沢値 ) に対する保持率 ( 光沢保持率 : % ) [ ( 1 0 0 × 曝露後の塗膜の鏡面反射

10

20

30

40

50

率) / (曝露前の硬化塗膜の鏡面反射率) ] で評価した。保持率の値が大きいほど耐候性が良好であることを示す。鏡面反射率は B Y K 株式会社製のマイクロトリグロスを用いて測定した。

- : 光沢保持率 80 % 以上
- : 光沢保持率 70 % 以上 80 % 未満
- × : 光沢保持率 70 % 未満

【 0 0 5 3 】

[ 耐系錆性の評価 ]

上記で得た評価用硬化塗膜にカッターナイフで基材の素地に達するように 13 cm の直線の傷を 2 本入れ、C A S S 試験機にて次の試験を行った。温度 50 °C、噴霧液量 1.2 ~ 1.8 cc/h、噴霧圧力 0.1 MPa の条件下、塩水 (塩化銅 (II) 水和物 2.6 g、氷酢酸 10 cc、並塩 500 g を 10 L のイオン交換水に溶解し調製) を 6 時間噴霧する試験 1 と、温度 60 °C、湿度 85 % の条件下 96 時間放置する試験 2 とを 1 サイクルとして、合計 5 サイクル行った。C A S S 試験終了後、塗装板の傷から生じた系錆を目視にて確認し、最長に成長した系錆の長さをもとに、塗膜の耐系錆性を以下の通り判定した。

10

- : 系錆の最長の長さが 2.0 mm 以下
- : 系錆の最長の長さが 2.0 mm を超え、3.0 mm 以下
- × : 系錆の最長の長さが 3.0 mm を超える

【 0 0 5 4 】

( 実施例 2 ~ 4 : 粉体塗料 ( 2 ) ~ ( 4 ) の製造及び評価 )

20

実施例 1 で配合したアクリル樹脂 ( A - 1 ) をアクリル樹脂 ( A - 2 ) ~ ( A - 4 ) に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作することにより、粉体塗料 ( 2 ) ~ ( 4 ) を調製し、各種物性を評価した。

【 0 0 5 5 】

( 比較例 1 ~ 2 : 粉体塗料 ( R 1 ) ~ ( R 2 ) の製造及び評価 )

実施例 1 で配合したアクリル樹脂 ( A - 1 ) をアクリル樹脂 ( R A - 1 ) ~ ( R A - 2 ) に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作することにより、粉体塗料 ( R 1 ) ~ ( R 2 ) を調製し、各種物性を評価した。

【 0 0 5 6 】

上記の実施例 1 ~ 4 で得た粉体塗料 ( 1 ) ~ ( 4 )、及び比較例 1 ~ 2 で得た粉体塗料 ( R 1 ) ~ ( R 2 ) の配合組成及び評価結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 5 7 】

40

50

【表 2】

表2		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	
粉体塗料		(1)	(2)	(3)	(4)	(R1)	(R2)	
配合組成 (質量部)	アクリル樹脂(A-1)	83.0						
	アクリル樹脂(A-2)		87.0					
	アクリル樹脂(A-3)			85.0				
	アクリル樹脂(A-4)				84.0			
	アクリル樹脂(RA-1)					83.0		
	アクリル樹脂(RA-2)						80.0	
	硬化剤(B)	DDDA	17.0	13.0	15.0	16.0	17.0	20.0
	その他	ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
レベリング剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
評価	平滑性	7	8	7	8	7	7	
	硬化性	○	△	○	○	○	○	
	耐候性	○	○	△	○	○	○	
	耐系錆性	○	○	○	△	×	×	

10

20

## 【0058】

実施例1～4の本発明の粉体塗料用樹脂組成物から得られる硬化塗膜は、平滑性、硬化性、耐候性、及び耐系錆性耐候性に優れることが確認された。

30

## 【0059】

一方、比較例1は、アクリル樹脂の単量体原料として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートを使用しなかった例であるが、塗膜の耐系錆性が不十分であることが確認された。

## 【0060】

また、比較例2は、アクリル樹脂のエポキシ当量が450g/eqを下回っている例であるが、塗膜の耐系錆性が不十分であることが確認された。

40

50

## フロントページの続き

D I C 株式会社 堺工場内

(72)発明者 柴 雄一郎

日本国大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内

(72)発明者 村上 晃一

日本国大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内

審査官 齊藤 光子

(56)参考文献 特開2015-054932(JP,A)

特開2000-103866(JP,A)

特開2009-209341(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09D1/00-201/10