

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5200317号
(P5200317)

(45) 発行日 平成25年6月5日 (2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日 (2013.2.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 67/00 (2006.01)

C O 8 L 67/00

C O 8 J 3/07 (2006.01)

C O 8 J 3/07 C F D

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-97737 (P2005-97737)
 (22) 出願日 平成17年3月30日 (2005.3.30)
 (65) 公開番号 特開2006-274138 (P2006-274138A)
 (43) 公開日 平成18年10月12日 (2006.10.12)
 審査請求日 平成20年3月18日 (2008.3.18)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 (72) 発明者 鴨 浩明
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社 総合研究所内
 (72) 発明者 田中 秀樹
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社 総合研究所内
 (72) 発明者 八塚 剛志
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社 総合研究所内

審査官 米村 耕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの水分散体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

末端酸変性ハイパーブランチポリエステルと中和剤からなり、該末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの酸価が $50 \sim 300 \text{ KOHmg/g}$ であり、該末端酸変性ハイパーブランチポリエステルが、コア物質の存在下で AB_x (x は 2 以上の整数) 型の分子の重縮合により合成される化学構造からなる数平均分子量が $1600 \sim 5000$ の範囲内である未変性ハイパーブランチポリエステルの分子末端を、酸無水化合物との反応によって変性したものであり、該 AB_x 型の分子が、ジメチロールプロピオン酸であることを特徴とする水分散体。

【請求項 2】

前記末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの水酸基価 / 酸価の値が $1 \sim 10$ の範囲にある請求項 1 に記載の水分散体。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の水分散体において、前記末端酸変性ハイパーブランチポリエステル 100 質量% に対して、含まれる溶剤が 2 質量% 未満であることを特徴とする水分散体。

【請求項 4】

前記未変性ハイパーブランチポリエステルを溶剤に溶解した後、酸無水化合物を添加して末端酸変性ハイパーブランチポリエステルを得る工程、中和剤を添加する工程、水を添加する工程、脱溶剤を行う工程を経て製造する水分散体の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの水分散体に関する。更に詳しくは各種コート剤や接着剤、塗料、繊維処理剤に用いる事ができ、低温硬化性、耐溶剤性、耐食性、耐候性に優れた皮膜を形成できる末端酸変性ハイパーブランチポリエステル水系分散体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護の観点から、樹脂を水に分散または可溶化させた水分散体は、フィルム用コーティング剤、インラインコート剤、水性塗料用添加剤、水性バインダ、紙用塗工剤、インキ、塗料、化粧品、プリンタ、印刷機用色剤など各種処理剤が使用されている分野において、環境負荷の低さや取り扱い易さなどの点からますます重要性を増してきている。

10

【0003】

特許文献1～5等には、5-ナトリウムスルホイソフタル酸のようなスルホン酸金属塩基を有するモノマー成分を用いてポリエステル樹脂を合成し、樹脂中に強力な親水基であるスルホン酸金属塩基を導入し、これにより水性化を達成させる方法が開示されている。この方法によれば、親水基が樹脂中に組み込まれるために、少量の親水基でも水性化が容易になるものの、乾燥後の被膜中に前記のイオン性基がそのまま残存するため、被膜の耐水性、耐食性、耐薬品性等が十分でないという問題がある。

20

【0004】

また、特許文献6__には、ポリエステル中にカルボン酸に持った樹脂を作製し、中和剤を用いて水分散化を達成させる方法が開示されている。この方法によれば、加熱することにより中和剤を飛散させ耐水性を発現させることができるが、分子内にカルボン酸を導入するために水酸基価が低下し、硬化剤による硬化性が低下するという問題がある。

【特許文献1】特公昭59-30186号公報

【特許文献2】特公昭60-1334号公報

【特許文献3】特公昭61-58092号公報

【特許文献4】特公昭62-19789号公報

30

【特許文献5】特公昭62-21381号公報

【特許文献6】特許第3162477号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、分子内にカルボキシル基を有するポリエステル水分散体において、分散体の安定性と硬化剤との硬化性を両立することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らはハイパーブランチポリエステルの変性や中和剤、分散について、鋭意研究してきた結果、本発明に到達した。

40

【0007】

すなわち、本発明は末端酸変性ハイパーブランチポリエステルと中和剤からなり、該末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの酸価が30～300KOHmg/gである水分散体である。

また、未変性ハイパーブランチポリエステルを溶剤に溶解した後、酸無水物化合物を添加して末端酸変性ハイパーブランチポリエステルを得る工程、中和剤を添加する工程、水を添加する工程、脱溶剤を行う工程を経て製造する水分散体の製造方法である。

【発明の効果】

【0008】

50

高度に分岐した末端酸変性ハイパーブランチポリマーを用いることにより、良好な分散安定性および十分な硬化剤との硬化性が得られるだけでなく、水分散体の溶剂量が低下した場合でも保存安定性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明で用いる末端酸変性ハイパーブランチポリエステルはコア物質の存在下あるいは不存在下で AB_x (x は 2 以上の整数) 型の分子の重縮合により合成された物が望ましい。A の官能基はカルボン酸基、B が水酸基であることが望ましいが、A と B が逆の場合や、A がカルボン酸のメチルエステル基あるいはエチルエステル基等の低級アルコールからのエステル基で B が水酸基、B がカルボン酸のメチルエステル基で A が水酸基であっても良い。これらの場合のように、エステル形成時に水や低級アルコールを放出する反応以外に、さらに、A が水酸基の酢酸エステル基で B がカルボン酸、B が水酸基の酢酸エステル基で A がカルボン酸の場合のようにエステル形成時、酢酸を放出する反応で末端酸変性ハイパーブランチポリエステルを重合しても良い。得られたポリエステルの末端基がカルボン酸やエステル基の場合には、本発明の目的のためには末端基を水酸基に変換する操作を必要とする。水酸基はアルコール性水酸基以外にフェノール性水酸基であっても良い。

【0010】

原料の AB_x (x は 2 以上の整数) 型の分子の具体例としてはジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、3, 5 - ビス (2 - ヒドロキシエトキシ) 安息香酸、5 - (2 - ヒドロキシエトキシ) イソフタル酸、5 - ヒドロキシイソフタル酸、5 - アセトキシイソフタル酸、3, 5 - ジアセトキシイソフタル酸、ジフェノール酸、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のメチルエステル等が挙げられ、これらの中でジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が望ましい。

【0011】

本発明で用いる末端酸変性ハイパーブランチポリエステルには官能基濃度の調整や物性の最適化等のために AB 型分子 (1 分子中に A と B の官能基を各 1 つ有する化合物) を共重合させても良い。AB 型分子の具体的な例としてはグリコール酸、乳酸、4 - ヒドロキシフェニル酢酸、p - ヒドロキシ安息香酸、p - (2 - ヒドロキシエトキシ) 安息香酸、あるいは AB 型分子の自己縮合物であるラクトン化合物、ラクチド化合物が挙げられる。AB 型分子はポリエステル中重量比で 70 % 以下、望ましくは 50 % 以下が好ましい。

【0012】

本発明で用いる末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの全末端基を 100 モル%としたとき、その 2 ~ 40 モル%は、カルボキシル基であることが好ましい。 AB_x (x は 2 以上の整数) 型の分子の重縮合で末端酸変性ハイパーブランチポリエステルを得る場合には、B の官能基が水酸基の場合には、ポリエステルの末端基は理論的に水酸基である。しかし、現実には数モル%がカルボキシル基であることが多い。カルボキシル基がそれ以上必要な場合は、酸無水物などで分子末端を変性する必要がある。たとえば、無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸、無水 1, 8 - ナフタル酸、無水 1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸 = 3, 4 - 無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、ナフタレン 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物などから 1 種または 2 種以上を選択することができる。

例えば、酸価や水酸基価を調整する方法として末端酸変性ハイパーブランチポリエステルのメチルエチルケトン等の溶剤に溶解した後、酸無水物化合物を添加して、1 ~ 12 時間、50 ~ 100 で攪拌を行うことによりカルボキシル基を導入する方法が挙げられる。

【0013】

本発明の水分散体の末端酸変性ハイパーブランチポリエステルは、酸価が 30 ~ 300 KOH mg / g であることが好ましい。酸価の下限は 40 KOH mg / g 以上が好ましく

、さらに好ましくは50 KOHmg / g以上である。上限は250 KOHmg / g以下が好ましく、さらに好ましくは200 KOHmg / g以下であることが好ましい。

また、分散安定性や後述する硬化剤との反応性により水酸基価100に対して、酸価が10～100、すなわち水酸基価/酸価の値が1～10の範囲にあることが好ましい。

本発明における変性ハイパーブランチポリエステルの酸価や水酸基価は水分散体をコーティングしてから水等を乾燥により取り除き、当該乾燥塗膜を滴定することで決定することが出来る。

【0014】

本発明で使用する末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの数平均分子量は1000～50000であることが好ましい。数平均分子量が1000以下では樹脂が脆く、実用上問題になることがある。数平均分子量が50000を超えると水分散体の安定性が低下するおそれがある。

【0015】

本発明で中和剤として使用できる塩基性物質としては、アンモニアやトリエチルアミンなどに代表されるアミン類、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどに代表される無機塩基類の使用が可能であるが、乾燥後の塗膜残存を無くすために、揮発性アミン化合物の使用が好ましい。

【0016】

揮発性アミン類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-n-プロピルアミン、ジメチルn-プロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンをはじめ、N-メチルエタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミンまたはN,N-ジメチルプロパノールアミン等の各種のアミン類などである。特に好ましいのは、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミンまたはN,N-ジメチルプロパノールアミンなどである。また、これらの有機塩基性化合物から選ばれる2種以上の併用を、決して妨げるものではない。

【0017】

本発明の水分散体には、水溶性有機化合物を併用することができる。水溶性有機化合物は20℃で1kgの水に対する溶解度が100g以上であるアルコール、エーテル、エステル、ケトン、アミン化合物などの溶剤を使用することができる。ポリエステルの水に対する親和性を高め分散性を補助する、レベリング性を高め塗布性が向上するなどの効果がある。例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等の一価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、N-メチルピロリドンなどの複素環類、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類がなどである。これらのうち特にエタノール、イソプロパノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールプロピルエーテルが好ましい。これらの水溶性有機化合物は単独で、または2種以上の併用系で使用する事ができる。また、水溶性有機化合物の沸点は60～250℃の範囲にあることが好ましい。60℃よりも低いと、ポリエステルの水分散体を製造する時に、十分な温度を保てない場合がある。250℃を超えると得られた水分散体の乾燥性が悪くなる場合がある。

【0018】

溶剤量は、水分散体中に25質量%以下であることが好ましい。好ましくは10質量%

10

20

30

40

50

以下、さらに好ましくは5質量%である。0質量%であっても良い。環境への優しさを考慮するとより少ないほうが好ましい。同様の理由で末端酸変性ハイパーブランチポリエステル固形分100質量%に対して溶剤は2質量%未満であることが好ましい。

【0019】

水系分散体の固形分濃度は、10質量%から70質量%であることが好ましい。10質量%未満では水分散体の粘度が低くなりすぎるため、作業性が劣る可能性がある。また、70質量%を超える場合は水系分散体の粘度が高くなりすぎ、水分散体の作製も困難になる可能性がある。

【0020】

水分散体において末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの粒子径は1~400nmが好ましい。下限は5nm以上が好ましく、さらに好ましくは10nm以上である。上限は350nm以下が好ましく、さらに300nm以下が好ましい。1nm未満では水溶性の傾向が強くなり作業性が劣る可能性がある。また、400nmを超えると水分散体の安定性を悪化させる可能性がある。

【0021】

本発明の水系分散体はそのままでも使用されるが、架橋剤としてアミノ樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物およびフェノール樹脂の群から選ばれた1種以上の化合物を配合してもよい。

【0022】

アミノ樹脂は、特に限定されるものではなく、水溶性あるいは非水溶性のいずれであってもよく、例えば、アルキルエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂が好ましく、メトキシ基及び/又はブトキシ基で置換されたメラミン樹脂がより好ましい。このようなメラミン樹脂としては、メトキシ基を単独で有するものとして、スミマールM-30W、スミマールM-40W、スミマールM-50W、スミマールMC-1（いずれも住友化学社製）、サイメル325、サイメル327、サイメル370、マイコート723；メトキシ基とブトキシ基との両方を有するものとして、サイメル202、サイメル204、サイメル232、サイメル235、サイメル236、サイメル238、サイメル254、サイメル266、サイメル267（いずれも商品名、三井サイテック社製）；ブトキシ基を単独で有するものとして、マイコート506（商品名、三井サイテック社製）、ユーバン20N60、ユーバン20SE（いずれも商品名、三井化学社製）、スーパーベッカミン（大日本インキ化学工業社製）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、スミマールM-40W、スミマールMC-1がより好ましい。

【0023】

エポキシ樹脂としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステルエーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジレイソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0024】

イソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートが挙げられる、低分子化合物、高分子化合物のいずれを用いてもよい。たとえば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホ

10

20

30

40

50

ロンジイソシアネートあるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。

【0025】

イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであってもよい。イソシアネートのブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコールヒドリン、1,3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類、t-ブタノール、t-ペンタノールなどの第3級アルコール類、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、β-プロピルラクタムなどのラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートはイソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて得られる。

【0026】

本発明においては、高度の耐光性を実現するためには、使用するイソシアネート化合物は、脂肪族系であることが好ましい。また、ポリエステル樹脂水系分散体に配合することから、配合後塗工液の可使時間を考慮すると、ブロックタイプまたは水分散型（イソシアネート化合物をポリエーテル等で変性したもの）のイソシアネート系硬化剤が好ましい。ブロックタイプのものは、ブロック化剤を外すために、100以上の高温条件下に基材を保つことになり、耐熱性の乏しいオレフィン等の素材には不適切であり、基材による使用制限を受けるので、水分散型が好ましい。ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体化合物のポリエチレングリコール変性品が、ポリエステル水分散体との相溶性が良好で、可使時間も長く、硬化塗膜も高い接着強度を示し、かつ高い耐光性、耐久性を示す。

【0027】

本発明におけるフェノール樹脂は、レゾール型フェノール樹脂であり、フェノール類とホルムアルデヒド類とを反応触媒の存在下で加熱して縮合反応させて、メチロール基を導入してなるものであり、導入したメチロール基はアルキルエーテル化されていてもよい。

【0028】

本発明の水系分散体は塗料、インキ、コーティング剤および繊維製品や紙等の処理剤の分野で使用され、有機溶剤系では得られない特性が得られる。さらにサイジング剤として用いることも可能である。本発明の水分散体には顔料、染料、各種添加剤などを配合することができる。

【0029】

本発明の水系分散体に他の分散体を併せて使用しても良い。他の分散体としては、ポリエステル、アクリル、エポキシ、ウレタンなどが挙げられる。

【0030】

本発明の水分散体の製造法は特に限定されないが、未変性ハイパーブランチポリエステルを溶剤に溶解した後、酸無水物化合物を添加する工程、中和剤を添加する工程、水を添加する工程、脱溶剤を行う工程を経て行われるのが好ましい。脱溶剤は減圧下あるいは常圧下で蒸留することによって行われる。また、溶剤に溶解する際、少量の水を混入させておいても差し支えない。また、酸無水化合物や中和剤を水および/または溶剤に溶解して添加しても良い。水はイオン交換水を用いることが好ましい。かかる方法により製造され

た水分散体は冷却後釜から取り出す。その際、ろ過することが好ましい。

【実施例】

【0031】

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。実施例中樹脂物性の測定および評価は以下の方法に従った。

【0032】

(1) 数平均分子量

テトラヒドロフランを溶離液としたウォーターズ社製ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 150c を用いて、カラム温度 35、流量 1 ml / 分にて GPC 測定を行なった結果から計算して、ポリスチレン換算の測定値を得た。ただしカラムは昭和電工 (株) s h o d e x K F - 802、804、806 を用いた。

10

【0033】

(2) ガラス転移温度

サンプル 5 mg をアルミニウム製サンプルパンに入れて密封し、セイコーインスツルメンツ (株) 製示差走査熱量分析計 (DSC) DSC - 220 を用いて、200 まで、昇温速度 20 / 分にて測定した。ガラス転移温度は、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と遷移部における最大傾斜を示す接線との交点の温度で求めた。

【0034】

(3) 酸価

水分散体を二軸延伸ポリプロピレンフィルム上に塗布し、120 で2時間乾燥させ、乾燥フィルムを得て、以下の方法で測定を行った。

20

樹脂 0.2 g を 20 cm³ のクロロホルムに溶解し、0.1 N の水酸化カリウムエタノール溶液で滴定して求めた。指示薬はフェノールフタレインを用いた。

【0035】

(4) 水酸基価

水分散体を二軸延伸ポリプロピレンフィルム上に塗布し、120 で2時間乾燥させ、乾燥フィルムを得て、以下の方法で測定を行った。

樹脂をトルエン、2 - プタノンの混合溶剤に溶解し、水酸基価に対して過剰のジフェニルメタン - 4 , 4' - ジイソシアネートを加え、80 で2時間反応させた。ついで、反応液中の残存イソシアネート基を、予め濃度が判っている n - ブチルアミンの N , N - ジメチルホルムアミド溶液に該反応液を秤量して加えて1分間攪拌することにより反応させ、この反応液の残存アミンを、指示薬ブロムクレゾールグリーンを用いて塩酸により滴定した。

30

【0036】

(5) 粒子径

水分散体をイオン交換水だけを用いて固形分濃度 0.1 重量% に調整し、レーザー光散乱粒度分布計 C o u l t e r m o d e l N 4 (c o u l t e r 社製) により 20 で測定した。

【0037】

(6) 固形分濃度

40

水分散体 2 g を秤量瓶に精秤し、200 のオープン中で2時間乾燥させ、残った固形分から固形分濃度を算出した。

【0038】

(7) 保存安定性

水分散体を 25 で保存し、目視により判定した。

【0039】

(8) 硬化性

水分散体 10 g (固形分濃度 30%) にメラミン硬化剤 (M - 40W (住友化学社製)) を 1 g (固形分濃度 80%)、p - トルエンスルホン酸のイソプロピルアルコール溶液 (固形分濃度 10%) を 0.25 g 配合し、冷延鋼板に乾燥厚みが 1 μm となるように塗

50

布し、200 × 1分焼付けを行ったあと、メチルエチルケトンで1kg荷重の下、擦り試験を50往復実施し、削れの具合で評価を行った。その結果を表1に示す。

剥がれなし：○、やや剥がれ：△、下地まで剥がれ：×

【0040】

[実施例1]

未変性ハイパーブランチポリエステルとしてパーストプ社のボルトンH40（トリメチロールプロパンを核とするジメチロールプロピオン酸の重縮合物）100質量部をメチルエチルケトン50質量部に75で攪拌溶解し、次に無水コハク酸10質量部、トリエチルアミン0.1質量部投入し、80で3時間攪拌、反応を行った。その後、トリエチルアミン13質量部、イソプロピルアルコール10質量部を添加し10分間攪拌した後、イオン交換水230質量部を添加し、その後、内温を100まで昇温し、溶剤を溜去後、室温まで冷却した。水を追加することにより固形分濃度を30質量%に調整した。その後、200メッシュフィルターでろ過することにより、水分散体を得た。

なお、使用したボルトンH40の数平均分子量は5000、ガラス転移温度は40、水酸基価は470KOHmg/g、酸価は10KOHmg/gである。水分散体における末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの酸価は、69KOHmg/gであった。

【0041】

[実施例2]

未変性ハイパーブランチポリエステルとしてパーストプ社のボルトンH40（トリメチロールプロパンを核とするジメチロールプロピオン酸の重縮合物）100質量部をメチルエチルケトン40質量部に75で攪拌溶解し、次に無水コハク酸21質量部、トリエチルアミン0.1質量部投入し、80で3時間攪拌、反応を行った。その後、イソプロピルアルコール10質量部、ジメチルアミノエタノール11質量部、イソプロピルアルコール10質量部を添加し10分間攪拌したあと、イオン交換水230質量部を添加し、その後、内温を100まで昇温し、溶剤を溜去後、室温まで冷却した。水を追加する事により固形分濃度を30%に調整した。その後、200メッシュフィルターでろ過することにより、水分散体を得た。水分散体における末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの酸価は、120KOHmg/gであった。

【0042】

[実施例3]

未変性ハイパーブランチポリエステルとしてパーストプ社のボルトンH40（トリメチロールプロパンを核とするジメチロールプロピオン酸の重縮合物）100質量部をジメチルアセトアミド50質量部に75で攪拌溶解し、次に無水コハク酸41質量部、トリエチルアミン0.1質量部投入し、80で3時間攪拌、反応を行った。その後、トリエチルアミン13質量部を添加し10分間攪拌したあと、イオン交換水230質量部を添加し、室温まで冷却した。水を追加することにより固形分濃度を30%に調整した。その後、200メッシュフィルターでろ過することにより、水分散体を得た。水分散体における末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの酸価は、230KOHmg/gであった。

【0043】

[実施例4]

実施例1で用いた未変性ハイパーブランチポリエステルのボルトンH-40の代わりにボルトンH-20を用い、無水トリメリット酸を11質量部、トリエチルアミン0.1質量部投入した。水分散体における末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの酸価は、70KOHmg/gであった。

なお、使用したボルトンH20の数平均分子量は1600、ガラス転移温度は30、水酸基価は504KOHmg/g、酸価は、7KOHmg/gである。

【0044】

[比較例1]

未変性ハイパーブランチポリエステルとしてパーストプ社のボルトンH40（トリメチロールプロパンを核とするジメチロールプロピオン酸の重縮合物）100質量部をメチル

10

20

30

40

50

エチルケトン 50 質量部に 75 で攪拌溶解し、次に無水コハク酸 3 質量部、トリエチルアミン 0.1 質量部投入し、80 で 3 時間攪拌、反応を行った。その後、トリエチルアミン 7.5 質量部、イソプロピルアルコール 10 質量部を添加し 10 分間攪拌したあと、イオン交換水 230 質量部を添加し、その後、内温を 100 まで昇温し、溶剤を溜去後、室温まで冷却した。水を追加する事により固形分濃度を 30 % に調整した。その後、200 メッシュフィルターでろ過することにより、水分散体を得た。水分散体における末端酸変性ハイパーブランチポリエステルの酸価は、34 KOHmg / g であった。

【0045】

[比較例 2]

未変性ハイパーブランチポリエステルとしてパーストプ社のボルトン H40 (トリメチロールプロパンを核とするジメチロールプロピオン酸の重縮合物) 100 質量部をメチルエチルケトン 50 質量部に 75 で攪拌溶解し、次に無水コハク酸 74 質量部、トリエチルアミン 0.1 質量部投入し、80 で 3 時間攪拌、反応を行った。その後、ジメチルアミノエタノール 47 質量部、イソプロピルアルコール 10 質量部を添加し 10 分間攪拌したあと、イオン交換水 230 質量部を添加し、その後、内温を 100 まで昇温し、溶剤を溜去後、室温まで冷却した。水を追加する事により固形分濃度を 30 % に調整したが、水溶性となった。その後、200 メッシュフィルターでろ過を行った。

【0046】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
水分散体	ハイパー ブランチ原料	H-40	H-40	H-40	H-20	H-40	H-40
	酸価 (KOHmg/g)	69	120	230	70	34	400
	水酸基価 (KOHmg/g)	400	350	250	441	439	70
	粒子径(nm)	190	170	120	195	500	不能
保存安定性	作製日	○	○	○	○	△	溶解
	1 日	○	○	○	○	×	溶解
	10 日	○	○	○	○	×	溶解
	1 ヶ月	○	○	○	○	×	溶解
	3 ヶ月	○	○	○	○	×	溶解
硬化性		○	○	○	○	○	×

【産業上の利用可能性】

【0047】

高度に分岐した末端酸変性ハイパーブランチポリマーを用いることにより、良好な分散安定性および十分な硬化剤との硬化性が得られるだけでなく、水分散体の溶剤量が低下した場合でも保存安定性を得ることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第02/090418(WO,A1)

特表2006-503955(JP,A)

特開平06-032883(JP,A)

特開2004-225028(JP,A)

特開平08-012925(JP,A)

特開2003-238892(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14

C08J 3/00-3/28

C08G 63/00-63/91

C09D 167/00-167/08

C09J 167/00-167/08