

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4553294号
(P4553294)

(45) 発行日 平成22年9月29日 (2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日 (2010.7.23)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 123/00 (2006.01) C O 9 D 123/00
C O 9 D 5/02 (2006.01) C O 9 D 5/02
C O 9 D 133/00 (2006.01) C O 9 D 133/00
C O 9 D 175/04 (2006.01) C O 9 D 175/04
C O 9 D 201/04 (2006.01) C O 9 D 201/04

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2004-167523 (P2004-167523)	(73) 特許権者	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成16年6月4日 (2004.6.4)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(65) 公開番号	特開2005-23303 (P2005-23303A)	(74) 代理人	100079256 弁理士 片桐 光治
(43) 公開日	平成17年1月27日 (2005.1.27)	(72) 発明者	勝田 英明 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
審査請求日	平成18年6月16日 (2006.6.16)	(72) 発明者	佐藤 真吾 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2003-164751 (P2003-164751)		
(32) 優先日	平成15年6月10日 (2003.6.10)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車車体外板用水性塗料及び複層塗膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

α - オレフィン共重合体よりなるオレフィン系重合体の粒子が水に分散したエマルションの存在下で、アクリル酸エステル単量体とスチレン及びα - メチルスチレンより選ばれる芳香族系単量体とを含有するアクリル系単量体を重合して得られるアクリル系重合体が該オレフィン系重合体の粒子内に生成されているオレフィン系重合体及びアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子 (A)、脂環式多塩基酸およびその他の多塩基酸から選ばれる少くとも1種の多塩基酸と脂環式多価アルコール及びその他の多価アルコールから選ばれる少くとも1種の多価アルコールとを必須成分として含有するポリエステル樹脂よりなる水酸基含有樹脂 (B)、メラミン樹脂及びブロック化ポリイソシアネート化合物を含有する硬化剤 (C) 及びタルクを必須成分として含有する顔料 (D) を必須成分として含有する自動車車体外板用水性塗料。

【請求項 2】

該水酸基含有樹脂 (B) が、脂環式多塩基酸、その他の多塩基酸、脂環式多価アルコール及びその他の多価アルコールを必須成分として含有するポリエステル樹脂である請求項 1 記載の水性塗料。

【請求項 3】

樹脂粒子 (A)、水酸基含有樹脂 (B) 及び硬化剤 (C) の合計固形分 100 重量部当り、樹脂粒子 (A) を 20 ~ 80 重量部含有する請求項 1 又は 2 記載の水性塗料。

【請求項 4】

樹脂粒子（Ａ）、水酸基含有樹脂（Ｂ）及び硬化剤（Ｃ）の合計固形分１００重量部当り、顔料（Ｄ）を２００重量部未満含有する請求項１～３のいずれか１項記載の水性塗料。

【請求項５】

樹脂粒子（Ａ）、水酸基含有樹脂（Ｂ）及び硬化剤（Ｃ）の合計固形分１００重量部当り、ウレタンエマルジョン（Ｅ）を１～３０重量部含有する請求項１～４のいずれか１項記載の水性塗料。

【請求項６】

順次下記工程、

工程１：金属被塗物又は電着塗装を施した金属被塗物からなる被塗物に、耐チップングプライマーを塗装することなく、請求項１～５の何れか１項記載の水性塗料を塗装し、未硬化のまま又は焼き付け乾燥して塗膜を形成する工程、

10

工程２：工程１で得られた塗膜に、１層以上の上塗り塗料を塗装して上塗り塗膜を形成する工程、および

工程３：工程１および工程２で得られた１層以上の未硬化塗膜を焼き付け乾燥する工程からなる複層塗膜形成方法。

【請求項７】

該被塗物が、電着塗装を施した金属部材とプラスチック部材とを一体化した部材である請求項６記載の複層塗膜形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、非ハロゲンであることからリサイクル性や、耐チップングプライマーを塗布することのない省工程によって環境への負荷低減が可能な自動車車体外板用水性塗料及び複層塗膜形成方法に関し、得られた複層塗膜は耐チップング性、仕上がり性に優れる。

【背景技術】

【０００２】

自動車車体の外板部は、防食及び美感の付与を目的として、通常、カチオン電着塗料による下塗り塗料、耐チップングプライマー、中塗り塗料、及び上塗り塗料から形成される複層塗膜により被覆されている。

30

自動車の走行中に路面上の小石、砂利、凍結防止剤、氷塊などを巻き上げ、これらが車体外板部に衝突して複層塗膜にキズをつけ、はなはだしくはその複層塗膜を局所的に破損・脱落せしめ、外観をそこなったり、金属素地面を露出させ、発錆、腐食する（この現象を「チップング」という）という欠陥が生じる。

【０００３】

一方、従来の塗料は有機溶剤を用いた塗料が主流であったが、健康や環境への影響の懸念から、自動車用においても低ＶＯＣ化、リサイクル性を考慮した非ハロゲン化、省工程化によるエネルギー削減等が問われ、かつ耐チップング性を有する水性塗料の開発が要求されてきた。

40

従来、特開平９－２４１５８０号公報には塩素化ポリエチレン樹脂に代わる耐チップングプライマーとして、変性されたポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂及び顔料を含むものが知られている〔特許文献１〕。

【０００４】

特開平１１－３３４７８号公報には、被塗物上に形成された電着塗膜上に、アルケン酸モノマー含有エチレン共重合体水分散液と、水性ウレタン樹脂と、水混和性有機溶剤、またはメラミン樹脂を含む耐チップングプライマーを塗装し、次いでメラミン硬化型ポリエステル系水性塗料よりなる中塗り塗料を塗装して両者を同時に焼付硬化させる耐チップング複合塗膜の形成方法が記載されている〔特許文献２〕。

50

【 0 0 0 5 】

上記の〔特許文献 1〕、及び〔特許文献 2〕の発明は、非ハロゲンタイプである耐チップングプライマーを塗装した後に、水性塗料を塗装してなる塗膜形成方法であるが、耐チップングプライマーの塗装は必須であり、耐チップングプライマーの塗装なしには、自動車車体外板上に形成された複層塗膜に十分な耐チップング性を付与できるものでない。

【 0 0 0 6 】

特開 2 0 0 0 - 2 8 1 9 6 0 号公報には、オレフィン系重合体とアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子が水に分散したエマルジョンを含んでなる塗料組成物が開示されている〔特許文献 3〕。しかし自動車車体外板用水性塗料に上記のエマルジョンを含有するだけでは、耐チップング性や仕上がり性に優れた複層塗膜が得られず、改良が求められていた。

【特許文献 1】特開平 9 - 2 4 1 5 8 0 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 3 3 4 7 8 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 2 8 1 9 6 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、リサイクル性、省工程化による環境への負荷低減が可能な自動車車体外板用水性塗料及び耐チップング性、仕上がり性に優れた自動車車体外板用複層塗膜を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、オレフィン系重合体及びアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子（A）、水酸基含有樹脂（B）及び硬化剤（C）よりなる特定の樹脂組成物を含有する水性塗料を自動車車体外板の塗装に使用することにより、リサイクル性や環境負荷を低減し、かつ耐チップング性、仕上がり性に優れた複層塗膜を形成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 9 】

即ち、本発明は、オレフィン系重合体及びアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子（A）、水酸基含有樹脂（B）、硬化剤（C）及び顔料（D）を必須成分として含有する自動車車体外板用水性塗料であって、好ましくは樹脂粒子（A）、水酸基含有樹脂（B）及び硬化剤（C）の合計固形分 1 0 0 重量部当り、樹脂粒子（A）を 2 0 ~ 8 0 重量部含有する上記水性塗料；及び順次下記工程、

【 0 0 1 0 】

工程 1：金属被塗物又は電着塗装を施した金属被塗物からなる被塗物に、耐チップングプライマーを塗装することなく、上記自動車車体外板用水性塗料を塗装し、未硬化のまま又は焼き付け乾燥して塗膜を形成する工程、

工程 2：工程 1 で得られた塗膜に、1 層以上の上塗り塗料を塗装して上塗り塗膜を形成する工程、および

工程 3：工程 1 および工程 2 で得られた 1 層以上の未硬化塗膜を焼き付け乾燥する工程からなる複層塗膜形成方法を提供する。

本発明は、さらに該被塗物が、電着塗装を施した金属部材とプラスチック部材とを一体化した部材である複層塗膜形成方法に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の自動車車体外板用水性塗料を使用することにより、リサイクル性や環境負荷を低減した配合内容で、かつ耐チップング性及び仕上がり性に優れた複層塗膜が得られる。

また、一般的に、電着塗膜の次に塗装されるチップングプライマーを省略することができ、省工程に寄与するものである。

また電着塗装後にプラスチック部材を組み込んで一体化した被塗物とし、本発明の水性

10

20

30

40

50

塗料を同時に塗装することができるため、金属部材とプラスチック部材の塗色が一致し、かつ両部材上に形成される複層塗膜は耐チッピングと仕上り性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の自動車車体外板用水性塗料は、オレフィン系重合体とアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子(A)と水酸基含有樹脂(B)、硬化剤(C)、さらには顔料(D)を含有した自動車車体外板用水性塗料である。

樹脂粒子(A)：オレフィン系重合体とアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子(A)(以下、樹脂粒子(A)と略する場合がある。)について説明する。

【0013】

オレフィン系重合体とアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子(A)におけるオレフィン系単量体は、特に制限されるものではなく、具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ドデセン等の α -オレフィン；ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等の共役ジエン、非共役ジエン等が挙げられ、これらの単量体は、1種類又は2種類以上を選択することができる。

【0014】

オレフィン系重合体の重合に供するオレフィン系単量体以外の単量体は、オレフィン系単量体と共重合可能な単量体であれば、特に制限されるものではなく、具体例としては、例えば、酢酸ビニル、ビニルアルコール等を挙げられ、これらの単量体は、1種類又は2種類以上を選択することができる。

上記のオレフィン系重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ3-メチル-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ3-メチル-1-ペンテン、あるいは、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン・エチレン共重合体で代表されるエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ドデセン等の α -オレフィンの単独重合体、又は、これらのランダムあるいはブロック共重合体、または、エチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・エチリデンノルボルネン共重合体で代表される α -オレフィンと共役ジエンまたは非共役等ジエンとの共重合体、あるいは、エチレン・プロピレン・ブタジエン3元共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン3元共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン3元共重合体、エチレン・プロピレン・1,5-ヘキサジエン3元共重合体等で代表される α -オレフィンの2種以上と共役ジエン、又は、非共役ジエンとの3元共重合体、あるいは、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のオレフィンと他の単量体との共重合体等を挙げることができる。

【0015】

アクリル系重合体の重合に供するアクリル系単量体は、特に制限されるものではなく、具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、特に炭素原子数1~12のアルキルエステルが好ましいが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等；芳香族系単量体として、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等、極性基含有単量体として、水酸基を有するヒドロキエチルアクリレート、ヒドロキプロピルアクリレート、ヒドロキエチルメタクリレート、ヒドロキプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート類；カルボキシル基を有するアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等；その他の極性基を有する単量体としてアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、グリシジルメタアクリレート等が挙

10

20

30

40

50

げられ、これらの1種、又は、2種以上を選択することができる。

【0016】

また、アクリル系単量体としてカルボキシル基を有する単量体を使用する場合、その使用量はアクリル系単量体の全合計を100重量%とした場合、5重量%以下が好ましく、さらに好ましくは3重量%未満、最も好ましくは使用しないことである。カルボキシル基を有する単量体の量が5重量%を超えると、通常、オレフィン系重合体の粒子内にアクリル系重合体を生成させることが困難となる。

【0017】

オレフィン系重合体とアクリル系重合体の重量比は、オレフィン系重合体とアクリル系重合体の合計重量を基準として、オレフィン系重合体95～10重量%、アクリル系重合体5～90重量%が好ましく、さらに好ましくは、オレフィン系重合体95～30重量%、アクリル系重合体5～70重量%であり、最も好ましくはオレフィン系重合体95～40重量%、アクリル系重合体5～60重量%である。

【0018】

アクリル系重合体が5重量%未満では、オレフィンの特徴が発現されず、例えば非極性基材に対する付着性が低下するという問題がある。逆にアクリル系重合体が90重量%を超えた場合は、アクリルの特徴が発現されず、例えば、極性基材に対する接着性が低下するという問題がある。

樹脂粒子(A)は、同一粒子内にオレフィン系重合体とアクリル系重合体を含有するものであり、その形態については特に限定されないが、例えば、コア/シェル構造、複合構造、局在構造、だるま状構造、いいだこ状構造、ラズベリー状構造、多粒子複合構造、IPN構造があげられる。樹脂粒子(A)の平均粒子径は、10nm～500μmが好ましく、さらには10nm～100μm、より好ましくは10nm～10μm、最も好ましくは10nm～2μmである。

【0019】

樹脂粒子(A)は、オレフィン系重合体の粒子が水に分散したエマルションの存在下で、アクリル系単量体を重合することによって製造され、この際にオレフィン系重合体の粒子内にアクリル重合体が生成される。

アクリル系重合体の重合時に使用される開始剤としては、一般に乳化重合に使用されるものであれば全て使用することができ、過酸化水素；過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；あるいはこれらと鉄イオン等の金属イオン及びナトリウムスルホキシレート、ホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤との組み合わせによるレドックス開始剤等が挙げられ、これらの1種類もしくは2種類以上を用いることができる。好ましく使用される開始剤の具体例としては、例えば、水溶解性が0～10%、更に好ましくは0～5%、最も好ましくは0～3%のものである。

【0020】

一般的に、水溶解性が10%を超える開始剤を使用すると、オレフィン系重合体の粒子内にアクリル系重合体を生成させることが困難となる。開始剤の使用量は、実用的には単量体の総量に対し0.1～5重量%である。また、必要に応じてt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸及びこれ等のソーダ塩等のアリル化合物などを分子量調節剤として使用することも可能である。

【0021】

オレフィン系エマルション存在下でアクリル系単量体を重合する際に、粒子の安定性を向上させるため、通常の乳化重合に使用される界面活性剤を用いることも可能である。

かかる界面活性剤の具体例としては、例えば、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面

10

20

30

40

50

活性剤、カチオン系界面活性剤、その他反応性界面活性剤などが挙げられ、これらの1種もしくは2種以上を併用することができる。非イオン系界面活性剤としては、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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、tert-オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール等が挙げられる。

【0022】

アニオン系界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、tert-オクチルフェノキシエトキシポリエトキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられる。

10

【0023】

カチオン系界面活性剤としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

界面活性剤の使用量は特に制限されないが、使用量が多くなると、アクリル系重合体のみからなる粒子が生成するため、オレフィン系重合体の粒子内にアクリル系重合体を生成させることが困難となる。界面活性剤の使用量としては通常、アクリル系単量体の全重量を基準として0.02～5重量%で使用される。前記した各種の単量体はこれを一括して、もしくは分割して、あるいは連続的に滴下して加え、前記した開始剤存在下に0～100、実用的には30～90の温度で重合される。

20

【0024】

自動車車体外板用水性塗料における樹脂粒子(A)の配合量は、水酸基含有樹脂(B)と硬化剤(C)、樹脂粒子(A)の固形分100重量部に対して20～80重量部、好ましくは25～60重量部、さらに好ましくは30～50重量部含有することがよい。樹脂粒子(A)の含有量が20重量部未満では耐チップング性の向上に効果がなく、また80重量部を越えると仕上がり性や、塗料安定性を損なうので好ましくない。

30

【0025】

水酸基含有樹脂(B)：自動車車体外板用水性塗料における水酸基含有樹脂(B)は、少なくとも1つの活性水素含有化合物、例えば、アルコール類、アミン類、ポリヒドロキシポリエステル類、ポリラクトン類、ヒドロキシポリカーボネート類、ポリチオエーテル類、ポリアセタール類、ポリエーテルエステル類、ポリエステルアミド類およびポリアミド-ポリアミン樹脂、例えば、二量化脂肪酸および脂肪酸ポリアミドより得られる生成物から選択されるものが含まれ、この活性水素原子を含有する化合物は、水分散性のポリエステル樹脂、カルボン酸基および水酸基を含有するアクリル樹脂、またはポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、3級アミン基を含有するヒドロキシアクリル樹脂、あるいはこれらの多量体が挙げられ、この中でも水分散性のポリエステル樹脂、カルボン酸基および水酸基を含有するアクリル樹脂や、これらの樹脂のウレタン樹脂変性したものが好ましい。

40

【0026】

ポリエステル樹脂として、脂環式多塩基酸およびその他の多塩基酸から選ばれる少なくとも1種、多塩基酸と脂環式多価アルコール及びその他の多価アルコールから選ばれる少なくとも1種、多価アルコールとを必須成分として含有するポリエステル樹脂や、又は脂環式多塩基酸及び/又は脂環式多価アルコール、その他の多塩基酸及びその他の多価アルコールを必須成分とするポリエステル樹脂等も、耐チップング性の向上を目的として用いることもできる。

【0027】

50

上記の脂環式多塩基酸は、1分子中に1個以上の脂環式構造（主として4～6員環）と2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロトリメリット酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、及びこれらの無水物などが挙げられる。

【0028】

その他の多塩基酸は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、及びこれらの無水物などが挙げられる。

10

【0029】

脂環式多価アルコールは、1分子中に1個以上の脂環式構造（主として4～6員環）と2個以上の水酸基とを有する化合物であり、例えば、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、スピログリコール、ジヒドロキシメチルトリシクロデカンなどが挙げられる。

【0030】

その他の多価アルコールのうち、1分子中に2個の水酸基を有する多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルなどのグリコール類、これらのグリコール類にε-カプロラクトンなどのラクトン類を付加したポリラクトンジオール、ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレートなどのポリエステルジオール類があげられる。

20

30

【0031】

その他の多価アルコールのうち、1分子中に3個以上の水酸基を有する多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、トリグリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどが挙げられる。

【0032】

ポリエステル樹脂における脂環式多塩基酸及び/又は脂環式多価アルコールの含有量は、ポリエステル樹脂を構成するモノマーの固形分合計に対し20～70重量%、好ましくは30～60重量%の範囲がよい。

40

脂環式多塩基酸及び/又は脂環式多価アルコールの含有量が20重量%未満では、耐チップング性の向上に効果がなく、また70重量%を越えると耐候性が低下する。

【0033】

上記、脂環式多塩基酸、その他の多塩基酸、脂環式多価アルコール及びその他の多価アルコールを反応させてなるポリエステル樹脂の重量平均分子量は1,000～1000,000、好ましくは2,000～10,000、水酸基価は30～200mg KOH/g、好ましくは50～180mg KOH/gの範囲、酸価は5～100mg KOH/g、好ましくは10～60mg KOH/gの範囲内が適している。

【0034】

50

水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有重合性単量体、アクリル系単量体を含有する重合性単量体成分を通常の条件で共重合することによって製造でき、その数平均分子量は1000～50000、特に2000～20000、水酸基価は20～200mg KOH/g、特に50～150mg KOH/g、酸価は3～100mg KOH/g、特に20～70mg KOH/gが好ましい。

【0035】

水酸基含有重合性単量体は1分子中に水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物であり、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの炭素数2～20のグリコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物などがあげられる。また、アクリル系単量体は(メタ)アクリル酸と炭素数1～22の1価アルコールとのモノエステル化物であり、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどがあげられる。

【0036】

本発明の自動車車体外板用水性塗料には、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、については樹脂中の水酸基の一部にポリイソシアネート化合物をウレタン化反応により伸長させ高分子量化した、いわゆるウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂を併用してもよい。

ウレタン変性水酸基含有ポリエステル樹脂は、水酸基含有ポリエステル樹脂中の水酸基の一部にポリイソシアネート化合物をウレタン化反応により伸長させ高分子量化したものである。

【0037】

上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；

イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4-(又は-2,6-)ジイソシアネート、1,3-(又は1,4-)ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,2-シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；

【0038】

キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ト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、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、(m-又はp-)フェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)などの芳香族ジイソシアネート化合物；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；

【0039】

トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトトルエン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートなどの1分子中に3個以上のイソ

シアネート基を有するポリイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；

【 0 0 4 0 】

エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

自動車車体外板用水性塗料における硬化剤（C）は、メラミン樹脂、メチロール化アミノ樹脂、ブロック化ポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

メラミンは、トリアジン核1個あたりメチロール基が平均3個以上メチルエーテル化されたメラミンや、そのメトキシ基の一部を炭素数2個以上のモノアルコールで置換したメラミン樹脂であって、さらにイミノ基を有し、かつ平均縮合度約2以下で1核体の割合が約50重量%以上である親水性メラミンが好適に使用できる。市販品として、例えば、このような条件を満たすメラミン樹脂は、サイメル202, サイメル232, サイメル235, サイメル238, サイメル254, サイメル266, サイメル267, サイメル272, サイメル285, サイメル301, サイメル303, サイメル325, サイメル327, サイメル350, サイメル370, サイメル701, サイメル703, サイメル736, サイメル738, サイメル771, サイメル1141, サイメル1156, サイメル1158など（以上三井サイテック社製）、ユーバン120, 20HS, 2021, 2028, 2061（以上三井化学社製）、およびメラン522（日立化成社製）の商品名で市販されている。

【 0 0 4 2 】

メチロール化アミノ樹脂は、メラミンとアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂があげられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等がある。また、このメチロール化アミノ樹脂のメチロール基の一部又は全部をモノアルコールによってエーテル化したものも使用できる。エーテル化に用いられるモノアルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、i - プロピルアルコール、n - ブチルアルコール、i - ブチルアルコール、2 - エチルブタノール、2 - エチルヘキサノールなどが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

ブロック化ポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個以上の遊離のイソシアネート基を有するポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック剤でブロックして得られる。

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；

イソホロンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン - 2, 4 - （又は - 2, 6 - ）ジイソシアネート、1, 3 - （又は1, 4 - ）ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 2 - シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；

【 0 0 4 4 】

キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ト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、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、1, 4 - ナフタレンジイソシアネート

10

20

30

40

50

ト、4,4'-トルイジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、(m-又はp-)フェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)などの芳香族ジイソシアネート化合物；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；

【0045】

トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトトルエン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートなどの1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；

10

【0046】

エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；等が挙げられる。

【0047】

上記ブロック剤は、遊離のイソシアネート基を封鎖するものであり、例えば100以上、好ましくは130以上に加熱すると、水酸基と容易に反応することができる。

20

ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチルなどのフェノール系；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-プロピオラクタムなどのラクタム系；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコールなどの脂肪族アルコール系；

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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノールなどのエーテル系；ベンジルアルコール；グリコール酸；グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチルなどのグリコール酸エステル；乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの乳酸エステル；メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアルコール系；

30

【0048】

ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系；

マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系；ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなどのメルカプタン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミドなどの酸アミド系；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミドなどのイミド系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミンなどアミン系；イミダゾール、2-エチルイミダゾールなどのイミダゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素などの尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニルなどの

40

50

カルバミン酸エステル系；エチレンイミン、プロピレンイミンなどのイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリなどの亜硫酸塩系などが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

他に、3，5 - ジメチルピラゾール、3 - メチルピラゾール、4 - ニトロ - 3，5 - ジメチルピラゾールおよび4 - ブロモ - 3，5 - ジメチルピラゾールを例示できる。この中でも好ましいブロック剤は、3，5 - ジメチルピラゾールである。

また硬化剤（C）における、ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロックするブロック剤として、1個以上のヒドロキシル基と1個以上のカルボキシル基を有するヒドロキシカルボン酸、例えば、ヒドロキシピバリン酸、ジメチロールプロピオン酸などが挙げられる。ここでヒドロキシカルボン酸類のカルボキシル基を中和することによって水分散性を付与したブロック化ポリイソシアネート化合物も使用することができる。市販品としては、バイヒドロールVPLS2310（住化バイエルウレタン社製、商品名）が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

顔料（D）：本発明の自動車車体外板用水性塗料には、顔料（D）を目的に応じて配合することができ、例えば、着色顔料として、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムエロー、酸化クロム、ブルシアンブルー、コバルトブルー、などの無機顔料；アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料、ペリレン顔料など有機顔料などが挙げられ、メタリック用顔料として使用されるりん片状のアルミニウム、雲母、金属酸化物で表面被覆した雲母、雲母状酸化鉄なども使用可能である。また、体質顔料として、クレー、パリタ、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、ホワイต์カーボン、珪藻土、炭酸マグネシウム、タルク、アルミニウムフレーク、雲母フレークなどが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

顔料（D）の配合量は目的に応じて任意に選択できるが、水酸基含有樹脂（B）、硬化剤（C）およびオレフィン系重合体とアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子（A）の合計固形分100重量部あたり、200重量部未満、好ましくは10～150重量部、さらに好ましくは50～100重量部とするのが適当である。

【 0 0 5 2 】

顔料（D）の中でもタルクを水酸基含有樹脂（B）、硬化剤（C）およびオレフィン系重合体とアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子（A）の合計固形分100重量部あたり、50重量部未満、好ましくは5～40重量部、さらに好ましくは10～30重量部の範囲で配合することが、耐チッピング性と仕上がり性の向上には好ましい。

【 0 0 5 3 】

ウレタンエマルジョン（E）：本発明の自動車車体外板用水性塗料には、耐チッピング性の向上の為にウレタンエマルジョン（E）を添加することができ、脂肪族および/または脂環族ジイソシアネート、数平均分子量が500～5,000のポリエーテルジオール、ポリエステルジオール及びポリカーボネートジオールから選ばれる少なくとも1種のジオール、低分子量ポリヒドロキシ化合物およびジメタロールアルカン酸を反応させてなる生成物を使用したエマルジョンである。

【 0 0 5 4 】

具体的には、分子内にイソシアネート基と反応し得る活性水素を持たない親水性有機溶剤の存在下または不存在下で、脂肪族および/または脂環族ジイソシアネート、数平均分子量が500～5,000のポリエーテルジオール、ポリエステルジオール及びポリカーボネートジオールから選ばれる少なくとも1種のジオール、低分子量ポリヒドロキシ化合物およびジメタロールアルカン酸を、NCO/OH当量比が1.1～1.9の比率で、ワンショット法または多段法により重合させてウレタンプレポリマーを合成し、ついで該プレポリマーを第3級アミンで中和してから、または中和しながら、水と混合して水伸長反応を行ない、水中に乳化分散させた後、必要により前記有機溶剤を留去することにより調製される平均粒径0.001～3μm程度の自己乳化型のウレタンエマルジョンである。

【 0 0 5 5 】

上記ウレタンエマルジョン（E）の市販品として、例えば、ユーコートUX-497、ユーコートUX4300、ユーコートUX5000、ユーコートUX8100（三洋化成工業社製、商品名）、ネオレッツR-940、R-941、R-960、R-962、R-966、R-967、R-962、R-9603、R-9637、R-9618、R-9619、XR-9624、ボンディック1310NSC（以上ICI製）およびハイドランHW-310、HW-311、HW-312B、HW-301、HW-111、HW-140、HW-333、HW-340、HW-350、HW-910、HW-920、HW-930、HW-935、HW-940、HW-960、HW-970、HW-980、AP-10、AP-20、AP-30、AP-40、AP-60、AP-70、AP-60LMなど（以上大日本インキ化学工業製）などがあげられる。

10

【 0 0 5 6 】

ウレタンエマルジョン（E）の配合量としては水酸基含有樹脂（B）、硬化剤（C）およびオレフィン系重合体とアクリル系重合体を同一粒子内に含有する樹脂粒子（A）の合計固形分100重量部に対して、ウレタンエマルジョン（E）を1～30重量部含有することがよい。

上記のような配合内容の自動車車体外板用水性塗料は、水酸基含有樹脂（B）や、硬化剤（C）のカルボキシル基を中和剤で中和することにより水分散することができる。そのような中和剤として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノールなどの第1級モノアミン；ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-またはジ-iso-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどの第3級モノアミン；ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどのポリアミンを挙げることができる。

20

【 0 0 5 7 】

また必要に応じて、分散剤、沈降防止剤、有機溶剤、ウレタン化反応促進用触媒（例えば有機スズ化合物など）、水酸基とメラミン樹脂との架橋反応促進用触媒（例えば、酸触媒）、消泡剤、増粘剤、防錆剤、紫外線吸収剤、表面調整剤などを適宜に配合することができる。

30

自動車車体外板用水性塗料の塗装は、従来から知られている方法、例えば、刷け塗り、エアースプレー、エアレススプレー、静電塗装などにより塗装することができ、その膜厚は硬化塗膜で3～100 μ m、特に5～60 μ mの範囲内が好ましく、その塗膜は120～170、特に130～150で、10～40分間加熱することにより架橋硬化させることができる。

【 0 0 5 8 】

本発明の水性塗料によって形成される塗膜は耐チップング性が優れているので、該水性塗料を耐チップングプライマーとして使用することも可能であるが、従来からの耐チップングプライマーを塗装することなく、自動車車体外板部に以下のような工程1～工程3による複層塗膜形成方法によって用いられることが好ましい。

40

【 0 0 5 9 】

複層塗膜形成方法：

工程1：金属被塗物、又は金属に電着塗装を施した被塗物に、耐チップングプライマーを塗装することなく、本発明の自動車車体外板用水性塗料を5～60 μ m塗装し、未硬化のまま、又は120～170、特に130～150で、10～40分間加熱して塗膜を形成する工程である。

50

【0060】

ここで金属に電着塗装を施した部材とプラスチック部材が一体化した被塗物（例えば、金属部材からなる自動車車体にバンパーなどのプラスチック部材を組み込んだ被塗物）を用いることができ、本発明の水性塗料によって金属部材とプラスチック部材を同時に塗装することができる。このことによって金属部材とプラスチック部材の塗色が一致し、かつ両部材は耐チッピング性に優れる塗膜を得る効果が得られる。

【0061】

工程2：工程1で得られた塗膜に、1層以上の上塗り塗料を塗装して上塗り塗膜を形成する工程である。

ここで上塗り塗料として、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料、光干渉性塗料及びクリヤ塗料などから選ばれた1種又は2種以上を用いて、単層、2層以上の複層上塗り塗膜を形成することができる。

10

【0062】

工程3：工程1と工程2で得られた1層以上の未硬化塗膜を、約60～180で約10～90分間加熱して焼き付け乾燥する工程である。

本発明の自動車車体外板用水性塗料を含めて、3コート1ベーク方式（3C1B）、3コート2ベーク方式（3C2B）、又は3コート3ベーク方式（3C3B）により複層塗膜を形成することができる。

【実施例】

【0063】

20

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0064】

製造例1

樹脂粒子（A-1）の製造

オレフィン系エマルションの製造：オレフィン系重合体としてのエチレン・1-ブテン共重合体 100部、塩基性物質によって分散剤として作用する無水マレイン酸グラフトポリエチレン 10部及びオレイン酸 5部を加圧ニーダー中に投入して、140で30分間熔融混練する。

【0065】

30

次に、無水マレイン酸グラフトポリエチレンとオレイン酸の全カルボン酸を中和させるのに必要な水酸化カリウム（塩基性物質）を溶解したアルカリ水 20部を、ニーダーに接続したポンプを用いて5分間で圧入する。

ニーダー内の圧力は3 kg/cm²Gとなった。その後30分間混練を続けた後ニーダーを60迄冷却し内容物を取り出した。内容物は白色の固体であった。白色固体 10部を10部の水に投じ、タービン翼攪拌機で攪拌した後、100 meshの金網で濾過した。残存物は認められなかった。得られたオレフィン系エマルションの固形分は50%であった。

【0066】

アクリル系単量体の重合：得られたオレフィン系エマルション 140部、脱イオン水 152部を反応容器に仕込み、窒素気流下で80に昇温した。これとは別に、スチレン 15部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 15部、ベンゾイルパーオキサイド 0.3部を脱イオン水 12部中にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.12部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を3時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持して重合を完結させ固形分は30%の樹脂粒子（A-1）を得た。

40

【0067】

製造例2

樹脂粒子（A-2）の製造

製造例1で得られたオレフィン系エマルション 100部、脱イオン水 165部を反応容器に仕込み、窒素気流下で80に昇温した。これとは別に、スチレン 25部、アクリル

50

酸 2 - エチルヘキシル 2.5 部、ベンゾイルパーオキサイド 0.5 部を脱イオン水 20 部中にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.2 部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を 3 時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で 4 時間保持して重合を完結させ固形分が 30 % の樹脂粒子 (A - 2) を得た。

【0068】

製造例 3

ウレタンエマルジョン (E - 1) の製造

温度計および攪拌機をつけた加圧重合器に、ポリエチレンアジペートジオール (数平均分子量 2000) 173.9 部、トリメチロールプロパン 6.6 部、ジメチロールプロピオン酸 47.6 部、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 171.9 部およびアセトン 400.0 部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換した後、攪拌下 80 で 7 時間反応して NCO % 含有量 2.65 % の NCO 末端ウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。得られたアセトン溶液を 30 に冷却してトリエチルアミン 35.9 部を加えた。ついでジエタノールアミン 20.0 部を水 780 部に溶解したものを該アセトン溶液に加え、減圧下 50 から 60 でアセトンを溜去し、固形分 40.0 %、水性ウレタン樹脂エマルジョン (E - 1) を得た。

【0069】

製造例 4

ポリエステル樹脂 (B - 1) の製造

加熱装置、攪拌装置、温度計、還流冷却器、水分離器を備えた 4 つ口フラスコに、以下の「モノマー 1」を配合し加熱した。次に、内容物を 160 から 230 まで 3 時間かけて昇温させた後、230 で 1 時間保持し、生成した縮合水を精留塔を用いて溜去させた。次に、生成物に無水トリメリット酸 15.0 部を付加した後、脱溶剤を行い、ジメチルエタノールアミンで中和してから、水に混合して固形分 40 % のポリエステル樹脂 (B - 1) を得た。得られたポリエステル樹脂 (B - 1) の水酸基価は 150 mg KOH / g、酸価は 35 mg KOH / g、数平均分子量は 2,000 であった。

【0070】

「モノマー 1」

1, 4 - シクロヘキサンジメタノール	44.6 部
トリメチロールプロパン	62.8 部
ネオペンチルグリコール	24.2 部
1, 4 - シクロヘキサンカルボン酸	61.9 部
アジピン酸	70.1 部

製造例 5

ポリエステル樹脂 (B - 2) の製造

製造例 4 において、表 1 に示す配合とする以外は、同様の操作を行い固形分 40 % のポリエステル樹脂 (B - 2) を得た。得られたポリエステル樹脂 (B - 2) の水酸基価は 140 mg KOH / g、酸価は 35 mg KOH / g、数平均分子量は 2,000 であった。

【0071】

【表 1】

表1

	製造例 4	製造例 5
ポリエステル樹脂	B-1	B-2
1, 4-シクロヘキサジメタノール	44.6	
トリメチロールプロパン	62.8	54.6
ブチルエチルプロパンジオール		64
ネオペンチルグリコール	24.2	21
1, 4-シクロヘキサジカルボン酸	61.9	
イソフタル酸		77
アジピン酸	70.1	43.8
無水トリメリット酸	15	15.3

10

【0072】

実施例 1

(水性塗料 No. 1 の製造)

樹脂粒子 (A - 1) 40 部とポリエステル樹脂 (B - 1) 30 部、バイヒドロール V P L S 2 3 1 0 (注 2) 20 部 (固形分)、サイメル 3 2 5 (注 3) 10 部、カーボン M A 1 0 0 (注 4) 1 部、J R - 8 0 6 (注 5) 70 部、M I C R O A C E S - 3 (注 6) 10 部を配合、分散して、さらに脱イオン水を加えて粘度をフォードカップ No. 4 20 40 秒に調整して実施例 1 の水性塗料 No. 1 を得た。

20

【0073】

実施例 2 ~ 5

表 2 の配合で実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 5 の水性塗料 No. 2 ~ No. 5 を得た。

比較例 1

ポリエステル樹脂 (B - 1) 70 部、バイヒドロール V P L S 2 3 1 0 (注 2) 20 部 (固形分)、サイメル 3 2 5 (注 3) 10 部、カーボン M A 1 0 0 (注 4) 1 部、J R - 8 0 6 (注 5) 70 部、M I C R O A C E S - 3 (注 6) 10 部を配合、分散して、さらに脱イオン水を加えて粘度をフォードカップ No. 4 20 40 秒に調整して比較例 1 の水性塗料 No. 6 を得た。

30

【0074】

比較例 2 ~ 3

表 2 の配合で比較例 1 と同様にして、比較例 2、比較例 3 の水性塗料 No. 7、水性塗料 No. 8 を得た。

【0075】

【表 2】

表2		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
	水性塗料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂粒子 (A)	樹脂粒子 (A-1)	40		30	40			15	
	樹脂粒子 (A-2)		40			30			90
ウレタンエマルション (E)	ユーコート UX8100 (注1)			10					
	ウレタンエマルション (E-1)					10			
水酸基含有樹脂 (B)	ポリエステル樹脂 (B-1)	30	30	30		30	70	55	10
	ポリエステル樹脂 (B-2)				30				
硬化剤 (C)	バイヒドロール VP LS2310 (注2)	20	20	20	20	20	20	20	
	サイメル325 (注3)	10	10	10	10	10	10	10	
顔料 (D)	カーボン MA100 (注4)	1	1	1	1	1	1	1	1
	JR806 (注5)	70	70	70	70	70	70	70	70
	MICRO ACE S-3 (注6)	10	10	10	10	10	10	10	10

数値は固形分

【0076】

(注1) ユーコート UX - 8100 : 三洋化成工業社製、商品名、ウレタンエマルション

(注2) バイヒドロール VPLS2310 : 住化バイエルウレタン社製、商品名、ブロック化ポリイソシアネート

(注3) サイメル325 : 三井サイテック社製、商品名、イミノ基含有メラミン樹脂

(注4) カーボン MA100 : 三菱化学社製、商品名、カーボンブラック

(注5) JR806 : テイカ社製、商品名、チタン白

(注6) MICRO ACE S-3 : 日本タルク社製、商品名、タルク

試験板の作成 :

パルボンド # 3020 (日本パーカライズング株式会社製、商品名、りん酸亜鉛処理)

10

20

30

40

50

を施した亜鉛メッキ鋼板に、エレクロンGT-10LF（関西ペイント株式会社製、商品名、カチオン電着塗料）を電着塗装し、膜厚で20 μ mの試験板を得た。

【0077】

実施例6

試験板の上に水性塗料No.1を30 μ m塗装し140 - 30分間焼き付けて塗膜を得た。

さらにその上に、マジクロンTB-515（関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系塗料）を膜厚15 μ mに塗装し、室温で3分間放置してから、その未硬化塗面にクリア塗料（「マジクロンTC-71」関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系塗料）を膜厚35 μ mに塗装し、140 で30分加熱して硬化して複層塗膜を得た。

10

【0078】

実施例7～10

実施例1の水性塗料No.1の代わりに、水性塗料No.2～No.5を用いる以外は同様にして複層塗膜を得た。

比較例4

試験板の上に水性塗料No.6を30 μ m塗装し140 - 30分間焼き付けて塗膜を得た。

さらにその上に、マジクロンTB-515（関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系塗料）を膜厚15 μ mに塗装し、室温で3分間放置してから、その未硬化塗面にクリア塗料（「マジクロンTC-71」関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系塗料）を膜厚35 μ mに塗装し、140 で30分加熱して硬化して複層塗膜を得た。

20

【0079】

比較例5～6

試験板の上に水性塗料No.7～No.8を30 μ m塗装し、140 - 30分間焼き付けて塗膜を得た。

さらにその上に、マジクロンTB-515（関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系塗料）を膜厚15 μ mに塗装し、室温で3分間放置してから、その未硬化塗面にクリア塗料（「マジクロンTC-71」関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系塗料）を膜厚35 μ mに塗装し、140 で30分加熱して硬化して複層塗膜を得た。

30

【0080】

比較例7

試験板の上に、TP-7Aプライマー（関西ペイント社製、商品名、オレフィン系塗料、アンチチップングコート）を2 μ m塗装し、室温で3分間放置した後、次に水性塗料No.6を30 μ m塗装し、140 - 30分間焼き付けて塗膜を得た。

【0081】

その上に、マジクロンTB-515（関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系塗料）を膜厚15 μ mに塗装し、室温で3分間放置してから、その未硬化塗面にクリア塗料（「マジクロンTC-71」関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系塗料）を膜厚35 μ mに塗装し、140 で30分加熱して硬化して複層塗膜を得た。

40

。上記のようにして形成された複層塗膜の試験結果を表3に示す。

【0082】

【表 3】

表3	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
TP-7Aプライマー									あり
水性塗料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	6
上塗り塗料	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	△	×
平滑性 (注7)	○	○	○	○	○	○	○	△	○
付着性 (注8)	○	○	○	○	○	○	○	×	△
耐水性 (注9)	○	○	○	○	○	○	○	×	△
塗膜性能	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	○	◎
耐チッピング性 (注10)	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	○	◎

【0083】

(注7) 平滑性：試験板の外観を目視にて評価した。

- ：平滑性、ツヤ、鮮映性がともに良好
- △：平滑性、ツヤ、鮮映性のいずれかがやや劣る
- ×

(注8) 付着性：カッターが素地に達するように切り込み、大きさ2mm×2mmの碁盤目を100個作り、その塗面に粘着セロハンテープを貼り、20 においてテープを急激に剥離した後の残存碁盤目塗膜数を調べた。

【0084】

- ：100個残存している

10

20

30

40

50

： 99 ～ 95 個残存している

×： 94 個以下残存している

(注9) 耐水性：試験板を用いた複層塗膜上に、試験板を40 の温水に10日間浸漬した後、2mm角の碁盤目を切りセロファンテープにて剥離し、塗面を観察した。

【0085】

○：一般面のブリストーなどの発生が全く認められず、かつ碁盤目残存率 = 100 / 100 個

：一般面のブリストーなどの発生、又は碁盤目残存率 = 90 ～ 99 / 100 個

×：一般面のブリストーが発生が著しい、又は碁盤目残存率 = 90 個未満 / 100 個

(注10) 耐チップング性：試験板を用いた複層塗膜上に、スガ試験機社製、飛石試験機JA-400型(チップング試験装置)の試片保持台を石の吹き出し口に対して直角に固定し、-20 において、0.294MPa(3kgf/cm²)の圧縮空気により粒度7号の花崗岩碎石50gを塗面に吹き付け、これによる塗膜のキズの発生程度などを目視で観察し評価した。

【0086】

：キズの大きさはかなり小さく、上塗り塗膜がキズつく程度

○：キズの大きさは小さく、水性塗料(本発明品)が露出している程度

：キズの大きさは小さいが、素地の鋼板が露出している

×：キズの大きさはかなり大きく、素地の鋼板も大きく露出している

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明は、自動車車体外板の塗装に好適である。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 須貝 英生
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- (72)発明者 中野 誠
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 菅 広次郎
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 土岐 宏俊
東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内

審査官 門前 浩一

- (56)参考文献 特開平04-142375(JP,A)
特開2002-256211(JP,A)
特開平06-293876(JP,A)
特開2004-168845(JP,A)
国際公開第02/010296(WO,A1)
特開平04-088025(JP,A)
特開平04-089833(JP,A)
特開平10-287843(JP,A)
特開平06-157985(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C09D 123/00
C09D 5/02
C09D 133/00
C09D 175/04
C09D 201/04