

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 8 月 21 日 (21.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/068877 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 163/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01637
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 17 日 (17.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-038662 2002 年 2 月 15 日 (15.02.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和油化株式会社 (KYOWA YUKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 Tokyo (JP). 神東ハーバーツ・オートモティブ・システムズ株式会社 (HERBERTS SHINTO AUTOMOTIVE SYSTEMS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒136-8611 東京都江東区新木場4丁目12番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村田 繁 (MURATA, Shigeru) [JP/JP]; 〒510-0022 三重県四日市市大

協町二丁目3番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 村山 俊一 (MURAYAMA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒510-0022 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 後藤 真 (GOTO, Makoto) [JP/JP]; 〒100-8185 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 協和醗酵工業株式会社 本社内 Tokyo (JP). 瀬尾 拓人 (SEO, Takuto) [JP/JP]; 〒276-0046 千葉県八千代市大和田新田7-1-1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SOLUTION TYPE COATINGS

(54) 発明の名称: 溶液型塗料

(57) Abstract: It is intended to provide solution type coatings which are excellent in tolerance to acids, etc. More specifically, solution type coatings comprising an epoxy-containing polymer and a branched glutaric acid; coating films obtained by hardening these solution type coatings; compositions comprising an epoxy-containing polyether, polyester or polyether/polyester (i.e., a polymer having ether bonds and ester bonds in its molecule) and a branched glutaric acid, etc. Examples of the epoxy-containing polymer include vinyl polymers having epoxy, while examples of the branched glutaric acid include 2,4-dialkylglutaric acids.

(57) 要約:

本発明の目的は、耐酸性等に優れた溶液型塗料を提供することにある、具体的には、本発明は、エポキシ基を有する重合体と分枝グルタル酸を含有する溶液型塗料、該溶液型塗料を硬化して得られる塗膜、およびエポキシ基を有するポリエーテル、ポリエステルまたはポリエーテル/ポリエステル（分子内にエーテル結合およびエステル結合を有する重合体）と分枝グルタル酸を含有する組成物等を提供する。エポキシ基を有する重合体の例としては、エポキシ基を有するビニル系共重合体が挙げられ、分枝グルタル酸の例としては、2,4-ジアルキルグルタル酸が挙げられる。



WO 03/068877 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

溶液型塗料

5 技術分野

本発明は、自動車用塗料等に有用である溶液型塗料に関する。

背景技術

10 自動車用塗料、特に上塗り塗料においては、高外観品質、高耐久性等が要求されている。さらに、近年の環境問題から、自動車用塗料には、酸性雨に対する優れた耐酸性も要求されるようになった。

従来、耐酸性に優れた塗料としては、例えば、エポキシ基を有するポリマーと多塩基酸からなる塗料が使用されている。例えば、特表平9-509696号公報は、少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物、少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物およびオニウム塩を含有する液体塗料組成物を開示している。15 しかしながら、該公報の実施例で開示されている、多塩基酸として、アゼライン酸を用いた塗料は、現在の自動車用塗料市場で求められている高い耐酸性を満足するものではなく、さらに高い耐酸性を有する塗料が望まれている。

20 発明の開示

本発明の目的は、耐酸性等に優れた溶液型塗料を提供することにある。

本発明は、以下の[1]～[10]を提供する。

- 25 [1] エポキシ基を有する重合体と分枝グルタル酸を含有する溶液型塗料。
- [2] エポキシ基を有する重合体が、エポキシ基を有するビニル系共重合体である[1] 記載の溶液型塗料。
- [3] 分枝グルタル酸が、2, 4-ジアルキルグルタル酸である[1]または[2]記載の溶液型塗料。
- [4] エポキシ基を有する重合体の数平均分子量が500～15000である

[1]～[3]のいずれかに記載の溶液型塗料。

[5] 分枝グルタル酸を含むジカルボン酸をエポキシ基を有する重合体中のエポキシ基に対して、0.5～3当量（モル比）を含有する[1]～[4]のいずれかに記載の溶液型塗料。

5 [6] 有機溶媒を含有する[1]～[5]のいずれかに記載の溶液型塗料。

[7] 1分子中に少なくとも2個以上の水酸基を有するポリオールを含有する[1]～[6]のいずれかに記載の溶液型塗料。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載の溶液型塗料を硬化して得られる塗膜。

10 [9] エポキシ基を有するポリエーテル、ポリエステルまたはポリエーテル/ポリエステル（分子内にエーテル結合およびエステル結合を有する重合体）と分枝グルタル酸を含有する組成物。

[10] [1]～[7]のいずれかに記載の溶液型塗料で塗装された自動車。

（1）エポキシ基を有する重合体について：

15 エポキシ基を有する重合体としては、ビニル系重合体（ホモポリマーおよび共重合体を含む）、ポリエーテル、ポリエステルおよびポリエーテル/ポリエステル等が挙げられるが、中でも、ビニル系重合体が好ましく、さらには、ビニル系共重合体がより好ましい。

20 （1-1）エポキシ基を有するビニル系共重合体について：

エポキシ基を有するビニル系共重合体（以下、単に共重合体と表現することもある）は、例えば、エポキシ基を有するビニル系単量体（以下、ビニル系単量体Aと表現することもある）を、共重合可能な1種以上のその他のビニル系単量体（以下、ビニル系単量体Bと表現することもある）と共重合する方法、または、
25 エポキシ基を含まないビニル系共重合体を変性することによってエポキシ基を導入する方法等により製造することができる。後者の方法としては、具体的には、まず、分子内にイソシアネート基を有するビニル系共重合体を合成し、次いで、その共重合体に、グリシドールを反応させる方法や、分子内にグリセリルカーボネート基を有するビニル系単量体を共重合させることによって得られるビニル系

共重合体を、脱炭酸反応に付す方法等が挙げられる。また、ビニル系単量体Aとビニル系単量体Bとを共重合して得られた共重合体を必要に応じて変性してもよい。前記した中でも、ビニル系単量体Aとビニル系単量体Bとを共重合する方法が、簡便で好ましい方法である（以下、ビニル系単量体Aとビニル系単量体Bとを共重合させて得られる共重合体またはこの共重合体を変性させたものを共重合体Aと表現することもある）。

ビニル系単量体Aとしては、グリシジル（メタ）アクリレート、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のグリシジルエステル類や、アリルグリシジリエーテル、アリル（メチルグリシジル）エーテル等のアリルグリシジリエーテル類、または3, 4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキサン等の脂環式エポキシ基含有ビニル系単量体類等が挙げられる。本明細書中において、（メタ）アクリル酸とは、メタクリル酸またはアクリル酸を意味し、他の（メタ）アクリル酸の誘導体についても同様の意味である。

ビニル系単量体Bとしては、前記のビニル系単量体Aと共重合可能なものであれば特に限定されないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類、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、3-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、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート類、または前記した各種の水酸基含有（メタ）アクリレート類に ϵ -カプロラク톤を付加させた（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有ビニル系単量体、または前記のカルボキシル基含有ビニル系単量体と

モノアルキルアルコールとのモノもしくはジエステル類、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有アミド系ビニル系単量体、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類、tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、tert-ブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピロリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピペリジノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有ビニル系単量体、エチレン、プロピレン、ブテン-1等の α -オレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（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等の加水分解性シリル基含有ビニル系単量体、ふっ化ビニル、ふっ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ブromoトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン等のふっ素含有 α -オレフィン類、トリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテル、ヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテル等のパーフルオロアルキル・パーフルオロビニルエーテル類もしくは（パー）フルオロアルキルビニルエーテル類 [ただし、パーフルオロアルキル・パーフルオロビニルエーテル類もしくは（パー）フルオロアルキルビニルエーテル類において、そのアルキル部分は炭素数1～18であるのが好ましい]、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、炭素数5～20の分枝脂肪族カルボン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の脂肪族カルボン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、メチルシクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-（tert-ブチル）安息香酸ビニル等の環状構造を有する各種のカルボン酸のビニルエ

ステル類等が挙げられる。

5 ビニル系単量体Aの使用量は、ビニル系共重合体のエポキシ当量が200～1000g/当量となる量であるのが好ましく、さらには300～600g/当量となる量であるのがより好ましい。

 共重合体の製造において、ビニル系単量体Aとビニル系単量体Bを共重合させる場合、重合開始剤、連鎖移動剤等を使用してもよい。

10 重合開始剤の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロペン)2塩酸塩、2-(tert-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)2水和物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類、キュメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキシド類、メチルエチルケトンパーオキサイド、カリウムパーサルフェイト、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、ジアルキルパーオキシド類またはパーオキシジカーボネート類、過酸化水素等が挙げられる。

15 20 25

 重合開始剤は、全単量体に対して、0.01～10重量%使用されるのが好ましい。

 連鎖移動剤の具体例としては、ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、

チオグリコール酸エステル、メルカプトエタノール、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

連鎖移動剤は、全単量体に対して、0.01～10重量%使用されるのが好ましい。

5 また、共重合体Aの製造は、溶液ラジカル重合法で行うのが好ましい。溶液ラジカル重合法においては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、N-メチルピロリドン、
10 テトラヒドロフラン、アセトニトリル、メトキシブタノール、メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジ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ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール
15 モノメチルエーテル、プロピ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アセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、水、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を使用することができ、

20 また、溶媒の使用量は、特には限定されないが、通常、全単量体に対して0.2～100倍量（重量）使用される。重合反応は、通常、10℃～溶媒の沸点の間の温度で行われる。

（1-2）エポキシ基を有するビニル系ホモポリマー

25 エポキシ基を有するビニル系ホモポリマーは、ビニル系単量体A等を原料として前記の共重合体Aの製造と同様の方法で重合することにより得ることができる。

（1-3）エポキシ基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテル/ポリエステル

エポキシ基を有するポリエーテルとしては、分子内にポリオキシアルキレン構造、ビスフェノール構造、ビフェノール構造、または脂肪族もしくは脂環式のグリコール残基等の構造を有し、末端にエポキシ基を有する化合物等が挙げられる。

- 5 エポキシ基を有するポリエステルとしては、ポリグリシジルエステル（1-ヒドロキシー-2, 3-エポキシプロパン、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等）を原料として得られるポリエステル、フタル酸ビス（2, 3-エポキシプロピルエステル）、テレフタル酸ビス（2, 3-エポキシプロピルエステル）、ビスフェノールA、水酸基を有するジグリシジルエーテルを無水トリメリット酸
10 等の多塩基酸と反応させて得られるポリエステル、あるいは、フタル酸等の多塩基酸とネオペンチルグリコール等のグリコールを反応させて得られるポリエステルをさらにエピクロロヒドリンもしくはビスフェノールAのジグリシジルエーテルと反応させて得られる化合物等が挙げられる。

- 15 エポキシ基を有するポリエーテル/ポリエステルとしては、例えば、フタル酸とポリアルキレングリコールを反応させて得られるポリエーテル/エステル等とエピクロロヒドリン、1-ヒドロキシー-2, 3-エポキシプロパンもしくはビスフェノールAのジグリシジルエーテル等とを反応させて得られる化合物等が挙げられる。

- 20 エポキシ基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテル/ポリエステルは、公知の方法（特表平9-509696号公報等）またはそれらの方法に準じて、製造することができる。

（1-4）エポキシ基を有する重合体の数平均分子量

- 25 エポキシ基を有する重合体の数平均分子量は、特に限定はされないが、500～15000であるのが好ましく、1500～10000であるのがより好ましく、さらには、2000～5000であるのがより好ましい。数平均分子量が500以上であると、本発明の溶液型塗料から得られる塗膜の機械的物性が向上し、また、15000以下であると、該塗膜の平滑性等が向上する。

エポキシ基を有する重合体のエポキシ当量は、200～1000 g/当量であ

るのが好ましく、さらには300～600 g/当量であるのがより好ましい。

(2) 分枝グルタル酸について：

次に、本発明の溶液型塗料の構成成分である分枝グルタル酸について説明する。

5 分枝グルタル酸としては、1～複数個のアルキル側鎖を有するグルタル酸が好ましく、この場合のアルキルとしては、例えば、直鎖または分枝状の炭素数1～8のアルキル等が挙げられ、具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソ
10 アミル、ネオペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等が挙げられるが、中でも、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルが好ましい。

分枝グルタル酸の好ましい具体例としては、2，4-ジアルキルグルタル酸、
3-アルキルグルタル酸、2，3-ジアルキルグルタル酸等が挙げられ、中でも、
2，4-ジアルキルグルタル酸が好ましく、さらには2，4-ジエチルグルタル
15 酸がより好ましい。

分枝グルタル酸は、対応するジオールを、公知の方法〔油化学19巻、第12号、1087頁（1970年）、特開平6-72948号公報等〕またはそれら
20 に準じて、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ存在下、好ましくは200～320℃で処理することにより製造することができる。また、原料である対応するジオールの多くは、市販品として入手可能であるが、公知の方法（WO97/19904、特開平5-262859号公報等）またはそれらに準じて製造してもよい。

本発明の溶液型塗料において、分枝グルタル酸の他にジカルボン酸を併用して
25 もよく、その場合、分枝グルタル酸の使用量は、ジカルボン酸全使用量中の5重量%以上であるのが好ましく、さらには10重量%以上であるのがより好ましい。分枝グルタル酸の使用量がジカルボン酸全使用量中の5重量%以上であると、得られる塗膜の外観（平滑性等）および柔軟性により優れるので好ましい。併用可能な他のジカルボン酸としては、例えば、炭素数3～22のものが挙げられ、好

ましい具体例としては、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼ
ライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸等が挙げら
れ、中でも、セバシン酸、ドデカン二酸が好ましい。また、必要に応じて3官能
5 以上のポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカ
ルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等）を用いてもよく、該ポリカルボ
ン酸の使用量は、ジカルボン酸の総量に対して、0.1～10重量%であるのが
好ましい。

分枝グルタル酸の使用量は、重合体中のエポキシ基に対して、0.5～3当量
10 （モル比）であるのが好ましい。他のジカルボン酸または3官能以上のポリカル
ボン酸を使用する場合は、分枝グルタル酸を含むジカルボン酸および3官能以上
のポリカルボン酸（全ての多塩基酸）の全使用量が重合体中のエポキシ基に対し
て、0.5～3当量（モル比）であるのが好ましく、0.7～2.5当量（モル
比）であるのがより好ましい。

15

（3）本発明の溶液型塗料について：

本発明の溶液型塗料は、エポキシ基を有する重合体と分枝グルタル酸を混合さ
せることにより得ることができるが、その混合方法、添加の順番等は特に限定さ
れるものではない。また、混合に際しては、必要に応じて、ニーダーまたはロー
20 ル等を用いてもよい。

本発明の溶液型塗料は、2個以上の水酸基を有するポリオールを含有している
のが好ましい。該ポリオールとしては、例えば、炭素原子を2～12個有する直
鎖または分枝状のポリオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,
25 3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、
トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等）、あるいは、（メタ）アク
リル酸ヒドロキシアルキルエステルを含む原料を重合して得られるポリ（メタ）
アクリル酸エステルもしくはポリ（メタ）アクリルアミドまたはこれらの変性体
等が挙げられる。該ポリ（メタ）アクリル酸エステルおよび該ポリ（メタ）アク

リルアミドの数平均分子量は、1000～15000であるのが好ましい。該ポリオールの使用量は、本発明の溶液型塗料中、1～75重量%であるのが好ましい。2個以上の水酸基を有するポリオールは、単独でまたは2種類以上が混合して使用される。

5

本発明の溶液型塗料は、2個以上のカルボキシル基を有する樹脂を含有していてもよい。該樹脂の数平均分子量は、500～15000であるのが好ましい。該樹脂の酸価は、15～200mg KOH/gであるのが好ましい。該樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸またはその誘導体等を原料として得られる重合体
10 (ホモポリマーおよび共重合体を含む)等が挙げられる。該樹脂の使用量は、固形分中の1～75重量%であるのが好ましく、20～40重量%であるのがより好ましい。2個以上のカルボキシル基を有する樹脂は、単独でまたは2種類以上が混合して使用される。

15

本発明の溶液型塗料は、イソシアネート基がブロックされたポリイソシアネートを含有していてもよい。ここで、ポリイソシアネートとしては、例えば、脂肪族、脂環式または芳香族のポリイソシアネート等が挙げられ、その具体例としては、テトラメチルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、
20 1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-ト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等またはこれらの変性体(ポリイソシアネートにトリメチロールプロパンが付加したアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体等)等が挙げられる。イソシアネート基がブロックされたポリイソシアネートは、前記のポリイソシアネートと公知のイソシアネート基のブロック剤(例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、ε-カプロラク
25 タム、アセトアニリド、アセトンオキシム、ブタノンオキシム等)を反応させることにより得ることができる。イソシアネート基がブロックされたポリイソシアネートの使用量は、本発明の溶液型塗料中の1～40重量%であるのが好ましい。

イソシアネート基がブロックされたポリイソシアネートは、単独でまたは2種類以上が混合して使用される。

5 本発明の溶液型塗料は、カルボキシ基とエポキシ基の反応を促進させるための触媒を含有していてもよい。該触媒としては、例えば、ホスホニウム塩、四級アンモニウム塩、p-トルエンスルホン酸等が挙げられ、その使用量は、本発明の溶液型塗料中、0.001～10重量%であるのが好ましい。該触媒は、単独でまたは2種類以上が混合して使用される。

10 本発明の溶液型塗料は、有機溶媒を含有していてもよい。該有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、乳酸ブチル等のアルコールエステル類、アセト酢酸エチル等のケトンエステル類、ブチルエーテル等のエーテル類、ジアセトンアルコール等のケトンアルコール類、
15 ブチルセロソルブ等のエーテルアルコール類、ケトンエーテル類、酢酸ブチルセロソルブ等のエステルエーテル類等が挙げられ、その使用量は、本発明の溶液型塗料中、10～95重量%であるのが好ましい。該有機溶媒は、単独でまたは2種類以上が混合して使用される。

20 本発明の溶液型塗料は、必要に応じて、例えば、可塑剤、光安定化剤、紫外線吸収剤、安定剤、流動性調整剤、表面調整剤、顔料等の添加剤を含有していてもよく、添加剤の量は、本発明の溶液型塗料中、0.01～10重量%であるのが好ましい。

25 本発明の溶液型塗料の塗装は、例えば、エアスプレー塗装機、エアレススプレー塗装機等の各種塗装機を使用して行うことができるが、シャワー、霧吹き、刷毛、浸し塗り、ローラー塗り、またはヘラ付け等で行うこともできる。

本発明の溶液型塗料の基材としては、例えば、木、金属（スチール、アルミニウム、クロム・メッキ、トタン板、ブリキ板等）、ガラス、布、プラスチック等が挙げられ、これらの基材は、他のベース塗料（ポリエステル樹脂塗料、ポリウ

レタン樹脂塗料、アクリル樹脂塗料等：米国特許 5 1 5 1 1 2 5 号、米国特許 5 1 8 3 5 0 4 号等）によって予め塗装されている。他のベース塗料で塗装されている基材への、本発明の溶液型塗料の塗装は、ウェットオンウェットで行うことができる。

5

本発明の溶液型塗料から得られる塗膜の厚さは、特には限定されないが、20～1000 μm であるのが好ましい。

本発明の溶液型塗料は、基材へ塗装後、硬化させることにより塗膜を得ることができるが、硬化は、好ましくは100～200℃、より好ましくは、120～180℃で行われる。

10

本発明の溶液型塗料は、ハイソリッド化が可能である。

本発明の溶液型塗料から得られる塗膜は、外観性能（平滑性等）、耐水性、耐溶剤性、耐酸性、硬度、機械的物性等に優れる。

本発明の溶液型塗料は、自動車用塗料（特に上塗り塗料）、コイルコーティング用塗料等の用途に有用である。

15

本発明の自動車は、自動車に本発明の溶液型塗料を塗装することにより得ることができ、その塗装方法は、前記の塗装方法と同様にして設定することができる。

発明を実施するための最良の形態

20

実施例 1：塗料Aの製造

以下の組成の原料を混合し、塗料組成物 A（固形分含量 55%）を得た。

エポキシ基を有するアクリル樹脂(三井化学株式会社製アルマテックスART112G)	55部
2, 4-ジエチルグルタル酸（協和発酵工業株式会社製）	16部
Tinuvun292（チバスペシャリティケミカルズ社製）	0.5部
25 Tinuvin328（チバスペシャリティケミカルズ社製）	0.5部
N-メチルピロリドン	7部
ブタノール	4部
Solvesso#100（Exxon Mobil社製有機溶剤）	17部

比較例 1 : 塗料 B の製造

以下の組成の原料を混合し、塗料組成物 B (固形分含量 47%) を得た。

	エポキシ基を有するアクリル樹脂 (三井化学株式会社製アルマテックス ART112G)	45部
	ドデカン二酸 (和光純薬工業株式会社製)	15部
5	Tinuvun292 (チバスペシヤリティケミカルズ社製)	0.5部
	Tinuvin328 (チバスペシヤリティケミカルズ社製)	0.5部
	N-メチルピロリドン	7部
	ブタノール	5部
	Solvesso#100 (Exxon Mobil社製有機溶剤)	27部

10

試験例 1

塗料 A および B をエアスプレーガンを使用して、カチオン電着塗料、溶剤系中塗り塗料、水系ベースコートからなる多層コーティングを施した鋼板に、乾燥膜厚 40 μm になるように塗装し、室温 (23°C)、湿度 65% で 10 分間放置後、

15

140°C で 20 分間焼き付けて、評価用の塗膜を得た。

評価用の塗膜について、以下の試験を実施した。

(1) 外観評価 : 目視評価により、塗膜の外観を評価した。表 1 中の評価は、以下の通りである。

◎ : 優

20

○ : 良

△ : 不可

× : 不良

(2) 耐水性試験 : 40°C の温水に、塗膜を 240 時間浸漬した後、塗膜外観の目視で評価した。さらに、基盤目付着性試験を JIS K5400 に準じた方法で行った。

25

(3) 耐溶剤性試験 : 乾燥塗膜上にキシレン 0.2 ml をスポット滴下し、室温で 1 時間放置して、拭き取り後の様子を、目視で評価した。

(4) 耐酸性試験 : 乾燥塗膜上に 40 重量% の硫酸水溶液を 0.2 ml スポット滴下し 60°C で 30 分間加熱した。その後、この塗膜を直ちに水洗し、スポット

跡を目視で評価した。

(5) 硬度：鉛筆硬度測定を J I S K 5 4 0 0 . 8 . 4 鉛筆引っかき試験に準じて実施した。

5 (6) ゲル分率：塗膜を 1 4 0 ° C で 2 0 分間硬化させた後、アセトンに 2 4 時間浸漬した後の塗膜重量の残存率を測定し、以下の基準でランクづけした。

- ◎：ゲル分率 9 0 % 以上
- ：ゲル分率 5 0 % 以上 9 0 % 未満
- ×：ゲル分率 5 0 % 未満

これらの試験結果を表 1 にまとめた。

10

表 1

試験項目		試験結果	
		塗料A (実施例 1)	塗料B (比較例 1)
外観評価		◎	○
耐水性試験	耐水試験後外観	異常なし	異常なし
	基盤目付着性	剥離なし	剥離なし
耐溶剤性試験		塗膜異常なし	やや膨潤
耐酸性試験		スポット跡なし	小さなスポット跡あり
鉛筆硬度		F	HB
ゲル分率 (140°C硬化)		◎	○

表 1 より、本発明の溶液型塗料から得られた塗膜が、外観性能、耐水性、耐溶剤性、耐酸性、硬度、機械的物性等に優れていることがわかる。

15

産業上の利用可能性

本発明により、耐酸性等に優れた溶液型塗料が提供される。

請 求 の 範 囲

1. エポキシ基を有する重合体と分枝グルタル酸を含有する溶液型塗料。
2. エポキシ基を有する重合体が、エポキシ基を有するビニル系共重合体である請求項1記載の溶液型塗料。
- 5 3. 分枝グルタル酸が、2, 4-ジアルキルグルタル酸である請求項1または2記載の溶液型塗料。
4. エポキシ基を有する重合体の数平均分子量が500～15000である請求項1～3のいずれかに記載の溶液型塗料。
- 10 5. 分枝グルタル酸を含むジカルボン酸をエポキシ基を有する重合体中のエポキシ基に対して、0.5～3当量（モル比）を含有する請求項1～4のいずれかに記載の溶液型塗料。
6. 有機溶媒を含有する請求項1～5のいずれかに記載の溶液型塗料。
7. 2個以上の水酸基を有するポリオールを含有する請求項1～6のいずれかに記載の溶液型塗料。
- 15 8. 請求項1～7のいずれかに記載の溶液型塗料を硬化して得られる塗膜。
9. エポキシ基を有するポリエーテル、ポリエステルまたはポリエーテル／ポリエステル（分子内にエーテル結合およびエステル結合を有する重合体）と分枝グルタル酸を含有する組成物。
10. 請求項1～7のいずれかに記載の溶液型塗料で塗装された自動車。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D163/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 9-67530 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 March, 1997 (11.03.97), Full text (Family: none)	1, 2, 4-10 3
Y, P	EP 1193293 A1 (Kywa Yuka Co., Ltd.), 03 April, 2002 (03.04.02), Full text & JP 2002-97256 A & US 2002/061942 A	1-10
Y	Edited by Japan Paint Manufactures Association, Toryo Genryo Binran Sakusei Iinkai, "Toryo Genryo Binran", Japan Paint Manufactures Association, 31 May, 1999 (31.05.99), pages 50 to 59	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
02 April, 2003 (02.04.03)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)

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. Cl⁷ C09D163/00

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. Cl⁷ C09D163/00

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

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
Y A	JP 9-67530 A (関西ペイント株式会社) 1997. 03. 11 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10 3
Y, P	EP 1193293 A1 (Kyowa Yuka Co., Ltd.) 2002. 04. 03 全文 & JP 2002-97256 A & US 2002/061942 A	1-10
Y	社団法人日本塗料工業会、塗料原料便覧作成委員会編「塗料原料便覧」社団法人日本塗料工業会、1999. 05. 31, 第50-59頁	1-10

☐ 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

「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
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
02. 04. 03

国際調査報告の発送日
22.04.03

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100-8915
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)
吉住 和之
4V 9165
電話番号 03-3581-1101 内線 3483