

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-158771

(P2012-158771A)

(43) 公開日 平成24年8月23日(2012.8.23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 09 D 201/02 (2006.01)	C 09 D 201/02	4 J 0 3 8
C 09 D 5/02 (2006.01)	C 09 D 5/02	
C 09 D 7/12 (2006.01)	C 09 D 7/12	
C 09 D 133/00 (2006.01)	C 09 D 133/00	
C 09 D 167/00 (2006.01)	C 09 D 167/00	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-123055 (P2012-123055)	(71) 出願人	000001409
(22) 出願日	平成24年5月30日 (2012.5.30)		関西ペイント株式会社
(62) 分割の表示	特願2008-518955 (P2008-518955) の分割		兵庫県尼崎市神崎町33番1号
原出願日	平成18年10月18日 (2006.10.18)	(74) 代理人	110000741
(31) 優先権主張番号	特願2005-305053 (P2005-305053)		特許業務法人小田島特許事務所
(32) 優先日	平成17年10月19日 (2005.10.19)	(72) 発明者	富崎 靖洋
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県横浜市戸塚区吉田町603-1-123
		(72) 発明者	梶間 淳一
			神奈川県平塚市田村1-19-5-402
		(72) 発明者	加佐利 章
			神奈川県平塚市岡崎3269-46

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多液型水性塗料

(57) 【要約】

【課題】塗膜性能、塗膜の仕上がり外観などが良好な塗膜を形成し且つ貯蔵安定性に優れた多液型水性塗料を提供すること。

【解決手段】6～9の範囲内のpH及び20～50質量%の範囲内の固形分を有し、且つ水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂、顔料及び水を含む第一液と、0.5～10質量%の範囲内の固形分、70質量%以上の水含有率及び第一液より少なくとも0.5高いpHを有し、且つ中和剤、増粘剤及び水を含む第二液とを有する多液型水性塗料。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

6～9の範囲内のpH及び20～50質量%の範囲内の固形分を有し、且つ水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂、顔料及び水を含む第一液と、0.5～10質量%の範囲内の固形分、70質量%以上の水含有率及び第一液より少なくとも0.5高いpHを有し、且つ中和剤、増粘剤及び水を含む第二液とを有する多液型水性塗料。

【請求項 2】

架橋剤をさらに含んでなる請求項 1 に記載の多液型水性塗料。

【請求項 3】

水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂が、水溶性ないし水分散性のアクリル樹脂及び水溶性ないし水分散性のポリエステル樹脂よりなる群から選ばれるものである請求項 1 又は 2 に記載の多液型水性塗料。

10

【請求項 4】

水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂が、さらにウレタン樹脂エマルジョンを含む請求項 3 に記載の多液型水性塗料。

【請求項 5】

第一液が、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂、顔料及び水を含む水性塗料ベース(A)であり、第二液が、中和剤、増粘剤及び水を含む希釈剤(B)である二液型の水性塗料である請求項 1 に記載の多液型水性塗料。

【請求項 6】

水性塗料ベース(A)がさらに架橋剤を含む請求項 5 に記載の多液型水性塗料。

20

【請求項 7】

架橋剤がアミノ樹脂架橋剤及びブロック化ポリイソシアネート化合物よりなる群から選ばれる請求項 6 に記載の多液型水性塗料。

【請求項 8】

希釈剤(B)が7～10の範囲内のpHを有する請求項 5～7のいずれか1項に記載の多液型水性塗料。

【請求項 9】

水性塗料ベース(A)/希釈剤(B)の質量比が9/1～2/3の範囲内となるように、使用時に両者を混合して使用することを特徴とする請求項 5～8のいずれか1項に記載の多液型水性塗料。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂を含んでなる塩基性化合物中和型の多液型水性塗料及びその塗装方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、揮発性有機化合物に関する指針が厳しくなり、環境保全などの観点から、有機溶剤型塗料から水性塗料又は粉体塗料などに代替されつつある。水性塗料については、一般に、従来の有機溶剤型塗料の塗膜性能と同等又はそれ以上の優れた塗膜性能を有するものが要求されることが多い。

40

【0003】

水性塗料において、優れた塗膜性能を有するものを得るため、基体樹脂の高分子量化、塗料組成の検討などが行われているが、高い塗膜性能を達成するため、一方で、塗装作業性や貯蔵安定性が低下するなどの問題がしばしば生じる。これを改良する一つの方策として、水性塗料を一液型から二液型などの多液型にし、塗装直前に混合して使用することが行われている。

【0004】

例えば、特許文献 1 (特許文献 2) には、高分子ポリオールの水性エマルジョンと、イ

50

オン性界面活性剤を混合したエチレンオキサイド繰り返し単位を含有する親水性ポリイソシアネートとを、使用時に混合して使用する水性コーティング組成物が開示されている。この水性コーティング組成物は、ポットライフに優れ、耐水性などに優れた塗膜を形成することができるものである。

【0005】

特許文献3には、イソシアネート反応性官能基を含有する水分散型共重合体及びイソシアネート反応性官能基を含有する水溶性高分子を含有するベース塗料に、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物を含む架橋剤を使用直前に混合して使用するタイプの常温乾燥用のポットライフを可視化した二液型水性塗料組成物が開示されている。この二液型水性塗料組成物は、耐候性、耐久性、付着性及び耐汚染性に優れた塗膜を形成することができるものである。

10

【0006】

特許文献4（特許文献5）には、有機重合体水性分散液とコロイダルシリカとポリエーテル変性シランカップリング剤とからなる第一液と、有機反応基含有シランカップリング剤からなる第二液を含んでなる水性塗料用樹脂組成物が開示されている。この水性塗料用樹脂組成物においては、第一液中の有機重合体水性分散液中の重合体の官能基と、第二液中の有機反応基含有シランカップリング剤の有機反応基とが反応して硬化するものである。

【0007】

特許文献6（特許文献7）には、水性ヒドロキシ官能成分と非水性ポリイソシアネート成分からなる水性2成分塗料が記載されており、水性2成分塗料を高速回転噴霧器を用いて混合し、噴霧、塗布する方法が開示されている。この水性2成分塗料は、水性ヒドロキシ官能成分と非水性ポリイソシアネート成分とが反応して硬化するものである。

20

【0008】

以上に述べた特許公報に記載の水性塗料は、いずれも水性ベース塗料成分と、該水性ベース塗料中の樹脂と反応性を有する架橋剤又は硬化剤成分とが2成分に分離されており、使用時に混合される2成分塗料である。

【0009】

しかしながら、酸基含有樹脂エマルジョン、顔料、中和剤及び増粘剤を含有する流動性制御性能に優れた水性塗料においては、架橋剤又は硬化剤成分を含有しない場合においても、経時で増粘するなど貯蔵安定性の低下が起こることがしばしばある。また、酸基含有樹脂エマルジョン、顔料、中和剤、増粘剤及び架橋剤を含有する水性塗料の場合、架橋剤を分離した二液型にしても、貯蔵安定性の低下が起こることがしばしばある。この貯蔵安定性の問題は特に夏場に顕著に現れ、この問題に対処するため、現在、塗料を低温貯蔵することが行われている。

30

【0010】

また、水性塗料には水が多量に含有されており、水性塗料の輸送に際しては、水性塗料中の水の量を減らし、塗装現場において水を加えるようにすることによって輸送コストを削減したいという要望がある。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平9-328654号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開第0835889号明細書

【特許文献3】特開平11-140380号公報

【特許文献4】特開2000-290536号公報

【特許文献5】国際公開第00/61691号パンフレット

【特許文献6】特開2003-190868号公報

【特許文献7】欧州特許出願公開第1323754号明細書

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0012】**

本発明の目的は、酸基含有樹脂エマルジョン、顔料、中和剤、増粘剤及び必要に応じて架橋剤を含んでなる、塗膜性能、塗膜の仕上がり外観などが良好な塗膜を形成し且つ貯蔵安定性に優れた多液型水性塗料を提供することである。

【0013】

本発明の別の目的は、上記多液型水性塗料を用いた塗装方法を提供することである。

【0014】

本発明のさらに別の目的は、水性塗料の輸送コストの削減に寄与することである。

【0015】

本発明のその他の目的及び利点は、以下の記載から明らかとなるであろう。

【課題を解決するための手段】**【0016】**

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、今回、酸基含有樹脂エマルジョン及び顔料を含有する特定の水性塗料ベースと、中和剤、増粘剤及び水を含有する特定の希釈剤とを、特定割合で使用時に混合する多液型塗料とすることによって上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

かくして、本発明は、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂、顔料、中和剤、増粘剤及び水を含んでなる水性塗料であって、使用前においては、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂と、増粘剤及び少なくとも一部の中和剤とは互いに分離されており、使用時に、該水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂を含有する第一液と、増粘剤及び少なくとも一部の中和剤を含有する第二液とを混合して使用する多液型の水性塗料であり、第一液は6～9の範囲内のpH及び20～50質量%の範囲内の固形分を有し、第二液は0.5～10質量%の範囲内の固形分、70質量%以上の水含有率及び第一液より少なくとも0.5高いpHを有することを特徴とする多液型水性塗料を提供するものである。

【0018】

本発明は、また、塗装現場において、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂を含有する第一液と、増粘剤及び少なくとも一部の中和剤を含有する第二液と、多液型水性塗料の残りの成分とを混合して水性塗料を調製し、ついで該水性塗料を用いて塗装を行うことを特徴とする塗装方法を提供するものである。

【発明の効果】**【0019】**

従来の一液型の水性塗料においては、酸基含有樹脂が、中和剤及び増粘剤によって膨潤、会合し、経時で増粘するなど、貯蔵性に問題があったが、本発明では、酸基含有樹脂と、増粘剤及び少なくとも一部の中和剤とが互いに分離した多液型の水性塗料とすることにより、貯蔵中における中和剤及び増粘剤による酸基含有樹脂の膨潤、会合を回避し、貯蔵安定性の問題を解決したものである。

【0020】

また、水性塗料が顔料としてアルミニウム粉末を含有する場合には、従来の一液型水性塗料では、貯蔵安定性の問題が顕著であったが、本発明の多液型水性塗料では、アルミニウム粉末を含有する場合においても貯蔵安定性に何ら問題が生じない。

【0021】

また、本発明によれば、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂、顔料及び水を含有する水性塗料ベース(A)を第一液とし、中和剤、増粘剤及び水を含有するpHが7～10の範囲内にある希釈剤(B)を第二液とし、水性塗料ベース(A)/希釈剤(B)の質量比が9/1～2/3の範囲内となるように両者を混合して使用することにより、水性塗料ベース(A)と希釈剤(B)との混合性が極めて良好となり、該塗料から形成される塗膜は、塗膜性能、塗膜の仕上がり外観が特に良好である。しかも、水性塗料ベース(A)は高濃度のものとすることができる。さらに、上記希釈剤(B)は、塗装現場近くで水を加え

10

20

30

40

50

て製造することも可能であり、それによって、塗料の輸送コストを削減することができる。

【 0 0 2 2 】

さらに、本発明の多液型水性塗料を用いた本発明の塗装方法によれば、塗膜性能、仕上がり外観が良好な塗膜を形成せしめることができる。

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の多液型水性塗料についてさらに詳細に説明する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

本発明の多液型水性塗料は、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂、顔料、中和剤、増粘剤及び水から構成される水性塗料であって、該水性塗料は、使用前においては、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂と、増粘剤及び少なくとも一部の中和剤とは互いに分離されており、使用時に、該水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂を含有する第一液と、増粘剤及び少なくとも一部の中和剤を含有する第二液とを混合して使用するものである。

10

【 0 0 2 5 】

水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂を含有する第一液は、貯蔵安定性などの観点から、6～9、好ましくは7～8.6の範囲内のpH及び20～50質量%、好ましくは25～45質量%の範囲内の固形分を有するように調整される。また、増粘剤及び少なくとも一部の中和剤を含有する第二液は、0.5～10質量%、好ましくは0.8～5質量%の範囲内の固形分、70質量%以上、好ましくは80～99.5質量%の水含有率及び第一液より少なくとも0.5、特に少なくとも0.8高いpHを有するようにすることによって、第一液と第二液とを混合してなる塗料が、目的とする塗料・塗膜性能を発揮することができる。

20

【 0 0 2 6 】

本発明の多液型水性塗料の代表的な実施形態としては、上記第一液が、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂、顔料及び水を含有する水性塗料ベース(A)であり、上記第二液が、中和剤、増粘剤及び水を含有する希釈剤(B)である二液型の水性塗料が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

以下、この代表的な実施形態に基いて本発明の多液型水性塗料を説明するが、本発明の水性塗料は、この代表的な実施形態のみに限定されるものではない。

30

【 0 0 2 8 】

水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂：

水性塗料ベース(A)において、基体樹脂として使用される水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂は、分子中にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などの酸基を有し、界面活性剤による乳化安定化や酸基の中和などによって水溶化及び/又は水分散化することができる樹脂である。上記酸基としては、なかでも、カルボキシル基が好適である。

【 0 0 2 9 】

酸基含有樹脂の樹脂種は、特に制限されるものではなく、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、セルロース系樹脂及びこれらの樹脂の変性物などの種々の樹脂を挙げることができる。これらのうち、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂などを好適に使用することができる。

40

【 0 0 3 0 】

水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂の代表例として、以下、水溶性ないし水分散性のアクリル樹脂、水溶性ないし水分散性のポリエステル樹脂、及びウレタン樹脂エマルジョンについてさらに説明する。

【 0 0 3 1 】

水溶性ないし水分散性のアクリル樹脂：

水溶性ないし水分散性のアクリル樹脂は、例えば、酸基含有重合性不飽和モノマー、水

50

酸基含有重合性不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸エステル、及び場合によりさらに他の重合性不飽和モノマーからなるモノマー混合物を、それ自体既知の重合法、例えば、溶液重合法、塊状重合法などの方法で重合し、得られるカルボキシル基等の酸基を有するアクリル共重合体を中和剤で中和する方法(方法1)；上記のモノマー混合物を、エマルション重合法に従い、水性媒体中で、界面活性剤のような分散安定剤の存在下に、1段又は多段で乳化重合せしめることによって微粒子状のアクリル樹脂エマルションを得る方法(方法2)などによって製造することができる。

【0032】

上記方法1及び2において使用される重合性不飽和モノマーとしては、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、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有重合性不飽和モノマー；アクリル酸やメタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、メサコン酸などの重合性不飽和多塩基酸、これらの不飽和多塩基酸の酸無水物やハーフエステル化物などのその変性物などのカルボン酸基含有重合性不飽和モノマー；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム塩、スルホエチルメタクリレートなどのスルホン酸基含有重合性不飽和モノマー；(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、(2-アクリロイルオキシプロピル)アシッドホスフェート、(2-メタクリロイルオキシプロピル)アシッドホスフェートなどのリン酸基含有重合性不飽和モノマー；メトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のC₂~₁₈アルコキシアルキルエステル；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどのアミノアクリル系モノマー；(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-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどのアミノ基含有重合性不飽和モノマー；グリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基含有モノマー；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニルなどが挙げられる。

【0033】

上記重合性不飽和モノマーの溶液重合は、例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル等の水と相溶性のある有機溶媒中で、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、過硫酸アンモニウムなどのラジカル重合触媒を用いて行なうことができる。得られるアクリル樹脂は、一般に20~200mg KOH/g、特に50~150mg KOH/gの範囲内の水酸基価、一般に20~150mg KOH/g、特に30~80mg KOH/gの範囲内の酸価、及び一般に約3,000~100,000、特に5,000~30,000の範囲内の数平均分子量を有することができる。

【0034】

本明細書において、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(東ソー(株)社製、「HLC8120GPC」)で測定した数平均分子量をポリスチレンの数平均分子量を基準にして換算した値であり、試料の数平均分子量は、カラムとして「TSK gel G-4000H×L」、「TSK gel G-3000H×L」、「TSK gel G-2500H×L」、「TSK gel G-2000H×L」(いずれも東ソー(株)社製、商品名)の4本を用い、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；40℃、流速；1cc/分、検出器；RIの条件で測定したものである。

【0035】

得られるアクリル樹脂は、該樹脂中に存在する酸基を中和することにより、水溶化ないし水分散化することができる。中和剤としては、例えば、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 - もしくはジ - i s o - 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、N , N - 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使用することができる。

10

【0036】

上記乳化重合法によって得られるアクリル樹脂エマルションにおいては、アクリル樹脂粒子が水性媒体中に均一に分散しており、例えば、上記の重合性不飽和モノマーを適当な分散安定剤の存在下に1段又は多段で乳化重合せしめることによって得られるアクリル樹脂エマルションは、平均粒子径が0.05 ~ 1.0 μmのアクリル樹微粒子を含有することができる。

【0037】

乳化重合に供する重合性不飽和モノマーとしては、上記で例示した重合性不飽和モノマーを使用することができるが、さらに必要に応じて、重合性不飽和結合を1分子中に2個以上有する多ビニル化合物を少量併用することにより、粒子内架橋したアクリル樹脂粒子を含有するエマルションを得ることができる。該多ビニル化合物としては、例えば、エチレングリコ - ルジ(メタ)アクリレ - ト、トリエチレングリコ - ルジ(メタ)アクリレ - ト、テトラエチレングリコ - ルジ(メタ)アクリレ - ト、1,6 - ヘキサンジオ - ルジ(メタ)アクリレ - ト、ジビニルベンゼン、トリメチロ - ルプロパントリ(メタ)アクリレ - ト等が挙げられる。また、上記分散安定剤としては、例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエ - テル等のノニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアールエ - テル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、酸価が20 ~ 150 mg KOH / g で数平均分子量が5,000 ~ 30,000程度のアクリル樹脂等の水溶性樹脂などを用いることができる。

20

30

【0038】

得られるアクリル樹脂エマルションは、一般に5 ~ 200 mg KOH / g、特に5 ~ 80 mg KOH / gの範囲内の酸価、一般に5 ~ 150 mg KOH / g、特に20 ~ 120 mg KOH / gの範囲内の水酸基価、一般に1,000 ~ 400,000、特に10,000 ~ 300,000の範囲内の重量平均分子量、及び10 ~ 80、特に15 ~ 70の範囲内のガラス転移温度を有することができる。

【0039】

本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(東ソー(株)社製、「HLC8120GPC」)で測定した重量平均分子量を標準ポリスチレンの重量平均分子量を基準にして換算した値である。試料の重量平均分子量の測定条件は、前記した数平均分子量の場合と同様である。

40

【0040】

上記の如くして製造されるアクリル樹脂エマルションは、必要に応じて、中和剤にて中和されていてもよい。中和剤としては、前記で例示したものと同様の中和剤を使用することができる。

【0041】

水溶性ないし水分散性のポリエステル樹脂：

ポリエステル樹脂としては、多塩基酸と多価アルコ - ルとをエステル化反応させることにより得られる、その分子中に水酸基及びさらに水分散性を向上させるためのカルボキシル基などの酸基を含有するものを使用することができる。

50

【 0 0 4 2 】

該多塩基酸は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、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸及びこれらの無水物などが挙げられ、また、該多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

ポリエステル樹脂はそれ自体既知の方法で製造することができ、例えば、多塩基酸と多価アルコールとをエステル化反応させ、さらにトリメリット酸などの多塩基酸を付加してカルボキシル基を導入することにより製造することができる。反応終了後、得られるポリエステル樹脂は、水中への分散作業を容易にするために、必要に応じて、有機溶剤を少量加えて流動化せしめ、ついでポリエステル樹脂中のカルボキシル基を中和して水分散化することができる。上記の有機溶剤としては、例えば、イソプロピルエーテル、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ブチルエーテルなどのエーテル系；エチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコールなどのアルコール系；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤などが好適に使用できる。これらの有機溶剤の使用量は、反応生成物（ポリエステル樹脂）を基準にして1～20質量%、特に2～8質量%の範囲内が好ましい。また、中和剤としては、前記水溶性及び/又は水分散性のアクリル樹脂において例示したものと同様のものを使用することができる。

【 0 0 4 4 】

さらに、ポリエステル樹脂として、大豆油脂肪酸、やし油脂肪酸、脱水ひまし油脂肪酸、トール油脂肪酸、サフラワ油脂肪酸、あまに油脂肪酸などの脂肪酸で変性したものを使用することもでき、その含有量は油長で一般に30重量%以下であることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

上記ポリエステル樹脂は、一般に50～220mg KOH/g、特に65～200mg KOH/gの範囲内の水酸基価、一般に5～70mg KOH/g、特に5～50mg KOH/gの範囲内の酸価、一般に約800～20,000、特に1,200～13,000の範囲内の数平均分子量を有することができる。

【 0 0 4 6 】

ウレタン樹脂エマルション：

ウレタン樹脂エマルションは、通常、ポリイソシアネート、ポリオール及びヒドロキシ酸から形成されるイソシアネート基含有プレポリマーを水の存在下で反応させることにより得ることができる。しかして、ウレタン樹脂エマルションとしては、例えば、ポリイソシアネート(a)、高分子ポリオール(b)、ジメチロールアルカン酸(c)、及びさらに必要に応じて、鎖伸長剤(d)を1段又は多段法により重合することにより得られるイソシアネート基を含有するプレポリマー(i)にモノアミン及び水を任意の順序で加え、水中に乳化分散してなるカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂エマルション；上記プレポリマー(i)に鎖伸長剤(e)、必要により乳化剤及び水を任意の順序で加え、水中に乳化分散してなるカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂エマルションなどが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

ポリイソシアネート(a)としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどのC₂₋₁₂脂肪族ジイソシアネート；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、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキレンジイソシアネート、イソプロピリデンシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネートなどのC₄₋₁₈脂環族ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、トリレンジイ

10

20

30

40

50

ソシアネ - ト、ジフェニルメタンジイソシアネ - ト、ポリフェニルメタンジイソシアネ - ト（以下、ポリメリックMDIという）などの芳香族ジイソシアネ - ト；及びこれらのジイソシアネ - トの変性物（カ - ボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン含有変性物、イソシアヌレ - ト体、ピュウレット体など）等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせる使用することができる。これらのうち、特に、1, 4 - シクロヘキサジイソシアネ - ト、イソホロンジイソシアネ - ト、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネ - ト等の脂環族ジイソシアネ - トが好ましい。

【0048】

高分子ポリオ - ル（b）には、数平均分子量が500～5,000、好ましくは1,000～3,000の範囲内にあるポリエ - テルジオ - ル及びポリエステルジオ - ルが含まれる。具体的には、例えば、アルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等）及び／又は複素環式エ - テル（テトラヒドロフラン等）を重合又は共重合（ブロック又はランダム）させることにより得られるもの、例えば、ポリエチレングリコ - ル、ポリプロピレングリコ - ル、ポリエチレン - プロピレン（ブロック又はランダム）グリコ - ル、ポリテトラメチレンエ - テルグリコ - ル、ポリヘキサメチレンエ - テルグリコ - ル、ポリオクタメチレンエ - テルグリコ - ルなど；ジカルボン酸（アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等）とグリコ - ル（エチレングリコ - ル、プロピレングリコ - ル、1, 4 - ブタンジオ - ル、1, 6 - ヘキサジオ - ル、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオ - ル、ネオペンチルグリコ - ル、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等）とを縮重合させたもの、例えば、ポリエチレンアジペ - ト、ポリブチレンアジペ - ト、ポリヘキサメチレンアジペ - ト、ポリネオペンチルアジペ - ト、ポリ - 3 - メチルペンチルアジペ - ト、ポリエチレン／ブチレンアジペ - ト、ポリネオペンチル／ヘキシルアジペ - トなど；ポリラクトンジオ - ル、例えば、ポリカプロラクトンジオ - ル、ポリ - 3 - メチルバレロラクトンジオ - ルなど；ポリカ - ボネ - トジオ - ル；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

10

20

【0049】

ジメチロ - ルアルカン酸（c）としては、例えば、ジメチロ - ル酢酸、ジメチロ - ルプロピオン酸、ジメチロ - ル酪酸等が挙げられ、特に、ジメチロ - ルプロピオン酸が好適である。ジメチロ - ルアルカン酸（c）は、プレポリマ - （i）の全構成成分に基づいて通常0.5～20質量%、好ましくは1～10質量%の範囲内で使用するのが適当である。ジメチロ - ルアルカン酸（c）を使用することにより、プレポリマ - （i）中にカルボキシル基を導入することができる。

30

【0050】

鎖伸長剤（d）としては、低分子量（数平均分子量500未満）ポリオ - ル、ポリアミンなどが好ましい。該低分子量ポリオ - ルとしては、例えば、上記ポリエステルジオ - ルの原料として挙げたグリコ - ル及びそのアルキレンオキシド低モル付加物や、グリセリン、トリメチロ - ルエタン、トリメチロ - ルプロパン等の3価アルコ - ル及びそのアルキレンオキシド低モル付加物などが挙げられ、ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、モノヒドロキシエチルジエチレンジアミン、イソホロンジアミンなどが挙げられる。該鎖伸長剤（d）は、上記高分子ポリオ - ル（b）を基準にして一般に0～20質量%、好ましくは0.5～10質量%の範囲内で使用するのが適当である。

40

【0051】

上記プレポリマ - （i）は、それ自体既知の方法で、上記（a）～（c）成分及び必要に応じて（d）成分を1段又は多段法により合成することにより得ることができる。該（a）～（c）成分は、生成するプレポリマ - （i）中にイソシアネ - ト基及びカルボキシル基を残存するような割合で反応させることができるが、通常、イソシアネ - ト基／水酸基の当量比が1.1～1.9の範囲内となるような割合で反応させることが望ましい。

【0052】

かくして得られるプレポリマ - （i）に、モノアミン及び水を任意の順序で加え水中に

50

自己乳化分散することによりカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂エマルジョンを製造することができる。上記モノアミンとしては、それ自体既知のアミンを使用することができる、例えば、前記アクリル樹脂の中和剤として例示した第1級モノアミン、第2級モノアミン、第3級モノアミン挙げることができる。

【0053】

また、得られるプレポリマ - (i) に、鎖伸長剤 (e)、必要により乳化剤及び水を任意の順序で加え、水中に乳化分散することによってもカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂エマルジョンを製造することができる。鎖伸長剤 (e) としては、前記鎖伸長剤 (d) で記載したポリアミンを用いることができる。乳化剤としては、例えば、高級アルコール、アルキレンオキシド付加物などの非イオン性界面活性剤やアルキルベンゼンスルホン酸塩などのアニオン性界面活性剤が挙げられる。

10

【0054】

水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂としては、塗膜性能、貯蔵安定性などの観点から、アクリル樹脂及びポリエステル樹脂のうちの少なくとも1種の樹脂種からなる水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂が好適であり、さらに、これらの樹脂をウレタン樹脂エマルジョンと併用することによって、塗膜性能や塗膜外観をさらに向上させることができる。

【0055】

水性塗料ベース (A) :

本発明の多液型水性塗料における水性塗料ベース (A) は、以上で述べた水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂、顔料及び水を含むものである。

20

【0056】

水性ベース塗料は、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂を固形分として、一般に5～45質量%、好ましくは8～40質量%、さらに好ましくは10～30質量%の範囲内の濃度で含有することができる。

【0057】

顔料 :

水性塗料ベース (A) に含ませる得る顔料は、着色顔料及び光輝性顔料から選ばれる少なくとも1種のものであることができ、必要に応じて、さらに、体質顔料、防錆顔料などを使用することもできる。着色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、モリブデンレッド、クロムエロー、プルシアンブルー、コバルトブルー、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、ペリレン顔料などが挙げられ、また、光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム粉末、雲母、金属酸化物で表面被覆した雲母、雲母状酸化鉄、着色酸化アルミニウムなどが挙げられる。体質顔料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、マイカ、タルクなどが挙げられ、また、防錆顔料としては、例えば、トリポリリン酸二水素アルミニウム、カルシウムイオン交換シリカ、リン酸亜鉛などを挙げることができる。これらの顔料は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

30

【0058】

上記顔料は、前記水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂に直接混合することもできるが、特に、光輝性顔料以外の顔料については、予め、水溶性ないし水分散性を有する顔料分散樹脂などと共に顔料分散を行い、顔料ペーストとして配合することが好ましい。

40

【0059】

水性塗料ベース (A) における顔料の配合量は、特に制限されるものではないが、得られる塗膜の塗膜外観、塗膜物性などの観点から、通常、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂の固形分100質量部に対し、1～100質量部、好ましくは3～80質量部、さらに好ましくは5～75質量部の範囲内であることが好適である。

【0060】

架橋剤 :

水性塗料ベース (A) は、必要に応じて、架橋剤を含有することができる。架橋剤としては、前記水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂中の反応性官能基と反応して架橋を形成

50

し得るものが使用され、例えば、アミノ樹脂架橋剤、ブロック化ポリイソシアネート化合物などを挙げることができる。架橋剤は、水性塗料ベース（Ａ）中ではなく、後記希釈剤（Ｂ）中に含有させることも可能である。

【００６１】

上記アミノ樹脂架橋剤としては、例えば、メチロール化メラミンのメチロール基の一部もしくは全部を炭素数１～８の１価アルコールでエーテル化した、部分エーテル化もしくはフルエーテル化メラミン樹脂であって、１～５個のトリアジン核を有し、分子量が３００～３，０００の範囲内にあるものが好適であり、さらにイミノ基を含有していてもよい。

【００６２】

上記ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、前記ウレタン樹脂エマルションの製造に使用するポリイソシアネート（ａ）として例示した如きポリイソシアネートのイソシアナト基をブロック剤でブロックしてなるものが包含される。該ブロック剤としては、それ自体既知のものを使用することができ、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノー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ラクタム系；メタノール、エタノール、 n -もしくは i -プロピルアルコール、 n -、 i -もしくは t -ブチルアルコール、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、ベンジルアルコールなどのアルコール系；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどオキシム系；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などのブロック化剤を好適に使用することができる。ブロック化ポリイソシアネート化合物の製造はそれ自体既知の方法で行うことができ、例えば、上記ポリイソシアネート化合物と上記ブロック化剤とを混合することによって容易に上記ポリイソシアネート化合物のフリーのイソシアナト基をブロックすることができる。

【００６３】

水性塗料ベース（Ａ）は、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂、顔料及び水、ならびにさらに必要に応じて架橋剤を混合することにより調製することができ、そのｐＨ値を６～９、好ましくは６．２～８．８、さらに好ましくは７～８．６の範囲内に、そして、固形分を２０～５０質量％、好ましくは２５～４５質量％、さらに好ましくは２８～３５質量％の範囲内に調整することによって、貯蔵安定性に優れた水性塗料ベースを得ることができる。水性塗料ベース（Ａ）のｐＨ値の調整は、例えば、用いる水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂のｐＨを調整すること、中和剤の添加などにより行うことができる。

【００６４】

水性塗料ベース（Ａ）において、架橋剤を配合する場合、その配合量は、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂と架橋剤の合計固形分１００質量部あたり、５０質量部以下、好ましくは１５～４０質量部、さらに好ましくは２０～３５質量部の範囲内であることが好適である。

【００６５】

水性塗料ベース（Ａ）中の揮発成分は、水が主成分であり、揮発成分中、水が６０質量％以上、好ましくは８０質量％以上、さらには９０質量％以上を占めることが好適である。揮発成分中の水以外の成分として、中和剤、有機溶剤などが存在し得る。中和剤は、酸基含有樹脂の中和によって水との親和性を向上させて水性媒体中での安定性を向上させるためなどの観点から配合されるものであり、また、有機溶剤は、水性塗料ベース（Ａ）の安定性の向上、得られる塗膜の仕上がり外観向上などの観点から、必要に応じて配合されるものであり、通常、親水性を有する有機溶剤が使用される。

【００６６】

10

20

30

40

50

希釈剤 (B) :

本発明の多液型水性塗料において、上記水性塗料ベース (A) と組合せて使用される希釈剤 (B) は、中和剤、増粘剤及び水を必須成分として含有するものである。

【 0 0 6 7 】

上記中和剤は、水性塗料ベース (A) 中の水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂の酸基を中和するためのものであり、通常、塩基性の中和剤が使用される。中和剤としては、例えば、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、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - 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 - もしくはジ - i s o - 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；2 - (ジメチルアミノ) エタノール、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などを挙げることができ、なかでも、2 - (ジメチルアミノ) エタノール、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、N - メチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンが好適である。

10

【 0 0 6 8 】

上記増粘剤は、本発明の水性塗料を塗装したときの塗料のタレ防止などの目的で配合されるものであり、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどの繊維素誘導体；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの石油ワックス；カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木蝟などの植物系ワックス；蜜蝟、鯨蝟などの動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシンなどの鉱物系ワックス；ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプッシュワックス、脂肪酸アミドワックス、硬化ひまし油（カスターワックス）などの合成系ワックス；ケイ酸塩、モンモリロナイト、コロイド状アルミナ、珪酸リチウムマグネシウムナトリウム塩などの無機材料；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリエーテルジアルキルエステル、ビニルメチルエーテル - 無水マレイン酸共重合体の部分エステル、アルギン酸ナトリウム等が挙げられ、なかでも、脂肪酸アミドワックス、珪酸リチウムマグネシウムナトリウム塩、ポリアクリル酸エステル共重合体が好適である。

20

30

【 0 0 6 9 】

希釈剤 (B) は、一般に 0 . 5 ~ 1 0 質量 %、好ましくは 0 . 8 ~ 5 質量 %、さらに好ましくは 1 . 0 ~ 4 質量 % の範囲内の固形分、一般に 7 0 質量 % 以上、好ましくは 8 0 ~ 9 9 . 5 質量 %、さらに好ましくは 9 0 ~ 9 9 質量 % の範囲内の水含有率、及び一般に 7 ~ 1 0、好ましくは 7 . 5 ~ 9 . 8、さらに好ましくは 8 . 0 ~ 9 . 5 の範囲内で且つ水性塗料ベース (A) の pH より少なくとも 0 . 5 高い、好ましくは少なくとも 0 . 8 高い、さらに好ましくは少なくとも 0 . 9 高い pH 値を有するように調整される。したがって、中和剤は、希釈剤 (B) の pH 値が上記範囲内となるような割合で配合される。

40

【 0 0 7 0 】

希釈剤 (B) 中の中和剤及び増粘剤の量は、一般に、希釈剤 (B) 1 0 0 質量部中、下記の範囲内であることが好適である。

【 0 0 7 1 】

中和剤： 0 . 1 ~ 1 5 質量部、好ましくは 0 . 2 ~ 1 0 質量部、さらに好ましくは 0 . 3 ~ 7 . 5 質量部。

【 0 0 7 2 】

増粘剤： 0 . 1 ~ 1 0 質量部、好ましくは 0 . 1 5 ~ 7 . 5 質量部、さらに好ましくは 0 . 2 ~ 5 質量部。

【 0 0 7 3 】

多液型水性塗料 :

50

本発明の多液型水性塗料は、その使用時に、例えば塗装現場において、以上に述べた水性塗料ベース（Ａ）と希釈剤（Ｂ）を混合することにより調製することができる。

【００７４】

本発明の多液型水性塗料においては、水性塗料ベース（Ａ）中に増粘剤を配合せず、且つ中和剤の量を極力少なくすることによって、水性塗料ベース（Ａ）中の酸基含有樹脂の膨潤、会合を抑制することができ、また、各成分を混合して水性塗料とする際に、希釈剤（Ｂ）中の中和剤が酸基含有樹脂の中和に寄与し、この中和剤と増粘剤によって水性塗料の流動性制御を行うことができる。

【００７５】

本発明の水性塗料は、塗料の混合性の観点などから、前記水性塗料ベース（Ａ）と希釈剤（Ｂ）とを、水性塗料ベース（Ａ）／希釈剤（Ｂ）の質量比で、一般に９／１～２／３、好ましくは７／１～５／６、さらに好ましくは５／１～１／１の範囲内となるような割合で配合することが好適である。

【００７６】

希釈剤（Ｂ）は、通常、一液からなることができるが、例えば、二つに分けておき、塗装直前の塗料化時にこの二つを混合して一液の希釈剤（Ｂ）とするも可能である。

【００７７】

本発明の塗料は、さらに必要に応じて、硬化触媒、消泡剤、塗面調整剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、流動性調整剤、表面滑り性付与剤などのそれ自体既知の塗料添加剤を含んでなることができる。これらの塗料添加剤は、水性塗料ベース（Ａ）と希釈剤（Ｂ）とを混合する際に添加配合してもよいが、通常は、水性塗料ベース（Ａ）及び希釈剤（Ｂ）のいずれか一方又は両方に予め混合しておくことが便利である。

【００７８】

塗装方法：

本発明によれば、また、塗装現場において、水溶性ないし水分散性の酸基含有樹脂を含有する第一液と、増粘剤及び少なくとも一部の中和剤を含有する第二液と、多液型水性塗料の残りの成分とを混合して水性塗料を調製し、ついで該水性塗料を用いて塗装を行うことを特徴とする塗装方法が提供される。

【００７９】

上記多液型水性塗料の各構成成分の混合手段は、特に制限されるものではなく、それ自体既知の混合装置を用いることができる。混合装置としては、例えば、パドル翼式攪拌機、高速ディゾルバー（「ディスパーサー」ともいう）、ホモミキサー（ロータ／ステータ式ホモジナイザー）などの動的攪拌装置；ケニックス（Kenics）型静止混合攪拌装置、フジキン社製の静止混合攪拌装置である「混合君」、「分散君」（以上商品名）、特願２００４－３３４４４８号記載の塗料調合手段（注＊）などの静的攪拌装置を挙げることができる。

【００８０】

（注＊） 特願２００４－３３４４４８号（国際公開第２００６／０５４４７８号パンフレット）記載の塗料調合手段： 調合タンクに混合分散すべき塗料原料を投入し、調合タンク内の塗料原料をポンプによって吸引し、該ポンプによって吸引した塗料原料を、流路絞り部を通過させた後に、該調合タンク内の塗料原料中に液没させた吐出口から吐出させることにより、攪拌及び混合分散を行う混合手段。この流路絞り部は、複数のオリフィスによって形成されていることが好ましい。

【００８１】

かくして調製される水性塗料は、被塗物に塗装される。塗装はそれ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、回転霧化塗装、浸漬塗装、ロール塗装などにより行うことができる。エアスプレー塗装、回転霧化塗装は静電印加されていてもよい。本発明の水性塗料を用いて塗装することができる被塗物は、特に制限されるものではなく、例えば、鉄、亜鉛メッキ鋼板、合金亜鉛メッキ鋼板、ブリキ板などの金属；これらの金属にプライマー塗膜を形成したもの；プラスチック、紙、コンクリート、モルタルなどが挙げられる。塗

10

20

30

40

50

装膜厚は、乾燥または硬化膜厚として、通常 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。また、塗膜の焼付けは、通常 $80 \sim 200$ 、好ましくは $120 \sim 180$ の温度で $5 \sim 40$ 分間程度加熱することにより行うことができる。

【0082】

本発明の方法により形成される塗膜上には、必要に応じて、クリヤ塗料などを塗装することができる。

【実施例】

【0083】

以下、製造例、実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものである。

10

【0084】

製造例1：アクリル樹脂水溶液（a-1）の製造

反応容器にエチレングリコールモノn-ブチルエーテル75部を加え、窒素気流中で 115 に昇温した。 115 に達した後、メタクリル酸メチル20部、メタクリル酸n-ブチル20部、イソボルニルアクリレート30部、スチレン11部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5部、アクリル酸4部、RMA-450（注1）10部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1部の混合物を3時間かけて加え、さらに2時間熟成を行ない、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル25部を加えて、酸価 31 mg KOH/g 、粘度 24 （ガ-ドナ-泡粘度計）及び固形分50%のアクリル樹脂溶液を得た。ついで、得られた固形分50%のアクリル樹脂溶液に2-（ジメチルアミノ）エタノールを加えて中和し、脱イオン水を加えて混合し、固形分35%及びpH7.5の水溶性アクリル樹脂溶液（a-1）を得た。

20

【0085】

（注1） RMA-450M： 日本乳化剤社製、商品名、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（45量体）。

【0086】

製造例2：アクリル樹脂エマルション（a-2）の製造

反応容器に脱イオン水140部、「Newcol-707SF」（日本乳化剤社製、商品名、界面活性剤、固形分30%）2.5部及びモノマ-混合物（メチルメタクリレート55部、スチレン8部、n-ブチルアクリレート9部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5部、1,6-ヘキサジオ-ルジアクリレート2部及びメタクリル酸1部の混合物）の内の1部を加え、窒素気流中で攪拌混合し、60 で3%過硫酸アンモニウム水溶液3部を加えた。次いで80 に昇温させて前記モノマ-混合物の残りの79部、「Newcol-707SF」2.5部、3%過硫酸アンモニウム水溶液4部及び脱イオン水42部からなるプレエマルションを4時間かけて定量ポンプを用いて反応容器に加え、添加終了後1時間熟成を行なった。

30

【0087】

さらにこの中に、80 でモノマ-混合物（メチルメタクリレート5部、n-ブチルアクリレート7部、2-エチルヘキシルアクリレート5部、メタクリル酸3部及び「Newcol-707SF」0.5部の混合物）20.5部と、3%過硫酸アンモニウム水溶液4部とを同時に1.5時間かけて並行滴下し、添加終了後1時間熟成し、脱イオン水30部で希釈し、30 で200メッシュナイロンクロスで濾過した。この濾過液に更に脱イオン水を加え、2-（ジメチルアミノ）エタノールでpH7.5に調整し、平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 及び固形分20%のアクリル樹脂エマルション（a-2）を得た。

40

【0088】

製造例3：ポリエステル樹脂水分散液（b-1）の製造

反応容器にトリメチロ-ルプロパン273部、無水コハク酸200部、カージュラE10P（ジャパンエポキシレジン社製、商品名、ネオデカン酸モノグリシジルエステルが主成分）490部を仕込み、 $100 \sim 230$ で3時間反応させた（この時点でサンプリン

50

グを行ったところ、水酸基価は 350 mg KOH / g で、数平均分子量は 580 であった) 後、さらに無水トリメリット酸 192 部を加え、180 で縮合反応させて、酸価 49 mg KOH / g、水酸基 195 mg KOH / g 及び数平均分子量 1,500 のポリエステル樹脂を得た。

【0089】

このポリエステル樹脂に 2 - (ジメチルアミノ) エタノール及び脱イオン水を加え、pH 7.5 及び固形分 40 % のポリエステル樹脂水分散液 (b - 1) を得た。

【0090】

製造例 4 : ウレタン樹脂エマルジョン (c - 1) の製造

数平均分子量 2,000 のポリブチレンアジペート 115.5 部、数平均分子量 2,000 のポリカプロラクトンジオール 115.5 部、ジメチロールプロピオン酸 23.2 部、1,4 - ブタンジオール 6.5 部及び 1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3,5,5 - トリメチルシクロヘキサン 120.1 部を重合容器に仕込み、攪拌下に窒素気流中で 85 で 7 時間反応せしめて NCO 含有量 4.0 % の末端 NCO プレポリマ - を得た。次いで該プレポリマ - を 50 まで冷却し、アセトン 165 部を加え均一に溶解した後、攪拌下に 2 - (ジメチルアミノ) エタノール 15.7 部を加え、50 以下に保ちながら脱イオン水 600 部を加え、得られた水分散体を 50 で 2 時間保持し水伸長反応を完結させた後、減圧下 70 以下でアセトンを留去し、pH 7.5 及び固形分 39 % のウレタン樹脂エマルジョン (c - 1) を得た。

【0091】

水性塗料ベース (A) 液の製造

製造例 5

製造例 1 で得た固形分 35 % の水溶性アクリル樹脂溶液 (a - 1) 57 部、製造例 2 で得た固形分 20 % のアクリル樹脂エマルジョン (a - 2) 150 部、製造例 3 で得た固形分 40 % のポリエステル樹脂水分散液 (b - 1) 50 部、「サイメル 325」(注 2) 38 部、エチレングリコールモノブチルエーテル 25 部、微粒子状硫酸バリウム 20 部、紫外線吸収剤 1 部、消泡剤 5 部、リン酸基含有アクリル系分散樹脂 2 部、2 - (ジメチルアミノ) エタノール 5 部、「アルペ - スト 7679 NS」(注 3) 27 部及び上水を混合し、固形分 35 % 及び pH 7.9 の水性塗料ベース (A - 1) 液を作成した。

【0092】

(注 2) サイメル 325 : 日本サイテック (株) 製、商品名、メチル化メラミン樹脂、固形分 80 %。

【0093】

(注 3) アルペ - スト 7679 NS : 東洋アルミニウム社製、商品名、アルミニウムフレイクペ - スト、アルミ含有量 65 %。

【0094】

製造例 6 ~ 15

下記表 1 に示す成分を表 1 に示す割合で配合する以外は製造例 5 と同様の操作を行い、各水性塗料ベース (A) 液を得た。各水性塗料ベース (A) 液の固形分及び pH ならびに下記の試験方法に従って行った貯蔵安定性の結果を下記表 1 に示す。

【0095】

貯蔵安定性 : 製造直後の水性塗料ベース (A) 液を 40 で 30 日間密閉貯蔵した後の塗料状態、粘度変化を下記の基準で評価した。

：ブツの発生が殆どなく、初期のものと比べ粘度変化が殆どなく優れている。

○：ブツの発生が少しある、又は初期のものと比べ粘度変化が少しあるが、良好。

：かなりのブツの発生が見られる、又は初期のものと比べ粘度変化が大きい。

X : 水性塗料ベース (A) 液がゲル化又は著しく増粘した。

【0096】

表 1 中における (注 4) は下記の意味を有する。

【0097】

10

20

30

40

50

(注4) スミジュールBL-3175: 住化バイエルウレタン社製、商品名、メチルエチルケトオキシムでブロック化されたHDIイソシアヌレート型ポリイソシアネート化合物、固形分75%。

【0098】

【表1】

表1

	製造例										
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
水性塗料ベース(A)液名称	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-8)	(A-9)	(A-10)	(A-11)
35%アクリル樹脂水溶液(a-1)	57	57	57	57	57		57	57	57	57	57
20%アクリル樹脂エマルジョン(a-2)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
40%ポリエステル樹脂水分散液(b-1)	50	50		50	50	50	50	50	50	50	50
39%ウレタン樹脂エマルジョン(c-1)			51			51					
サイメル325(注2)	38	38	38	38		38	38	38	38	38	38
スミジュールBL3175(注4)					40						
エチレングリコールモノブチルエーテル	25	25	25	25	25	25	35	25	25	50	25
微粒子状硫酸バリウム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
紫外線吸収剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
消泡剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
リン酸基含有アクリル系分散樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
2-(ジメチルアミノ)エタノール	5		5	2	5	5	5	7	5	5	8
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール		5									
アルペースT7679NS(注3)	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
脱イオン水	29	29	28	32	27	35	87	27	131	414	26
合計	409	409	409	409	409	409	477	409	511	794	409
固形分(%)	35	35	35	35	35	35	30	35	28	18	35
pH	7.9	7.9	7.9	6.2	7.9	7.9	7.9	8.8	7.8	7.9	9.3
貯蔵安定性	◎	○	◎	○	○	◎	◎	○	◎	△	△

10

20

【0099】

希釈剤(B)液の製造

製造例16

「プライマルASE-60」(注5)1部、2-(ジメチルアミノ)エタノール3部、「Laponite RD」(注6)0.2部、「ディスパロンAQ600」(注7)1.5部、エチレングリコールモノブチルエーテル5部及び上水55部を混合、攪拌して固形分1.2%及びpH9.5の希釈剤(B-1)液を作製した。

30

【0100】

(注5) プライマルASE-60: ロ-ムアンドハ-ス社製、商品名、アクリルエマルジョン系アルカリ増粘型増粘剤、固形分28%。

【0101】

(注6) Laponite RD: Raport Absorbents社製、商品名、珪酸リチウムマグネシウムナトリウム塩、増粘剤。

【0102】

(注7) ディスパロンAQ600: 楠本化成社製、商品名、脂肪酸ポリアミドアミン塩、増粘剤、固形分20%。

40

【0103】

製造例17~20

下記表2に示す成分を表2に示す割合で配合する以外は製造例16と同様の操作を行い、各希釈剤(B)液を得た。

【0104】

【表 2】

表2

	製造例				
	16	17	18	19	20
希釈剤 (B) 名称	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)
プライマルASE-60 (注5)	1	1	1	1	1
2-(ジメチルアミノ)エタノール	3		3	2.5	3
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール		3			
Laponite RD (注6)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ディスパロンAQ600 (注7)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
エチレングリコールモノブチルエーテル	5	5	5	5	1
上水	55	55	12.9	55.5	0.4
合計	65.7	65.7	23.6	65.7	7.1
固形分(%)	1.2	1.2	3.3	1.2	11
pH	9.5	9.5	9.5	8.8	9.5

【0105】

実施例 1

上記製造例 5 で得た水性塗料ベース (A - 1) 液 409 部と上記製造例 16 で得た希釈剤 (B - 1) 液 65.7 部とを、ドラム缶中に総量が 180 kg となるように配合し、直径 20 cm の円形の攪拌翼を有する高速ディゾルバーを用い、25 にて 800 rpm の条件で混合攪拌して水性塗料を得た。

【0106】

実施例 2 ~ 9 及び比較例 1

実施例 1 において、下記表 3 に示す成分を表 3 に示す割合で配合する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、各水性塗料を得た。

【0107】

比較例 2

上記製造例 5 で得た水性塗料ベース (A - 1) 液 409 部と上記製造例 16 で得た希釈剤 (B - 1) 液 65.7 部とを、ドラム缶中に総量が 180 kg となるように配合し、直径 20 cm の円形の攪拌翼を有する高速ディゾルバーを用い、25 にて 800 rpm の条件で混合攪拌した水性塗料を、40 で 30 日間密閉貯蔵したものを比較例 2 とした。

【0108】

比較例 3

上記製造例 9 で得た水性塗料ベース (A - 5) 液 409 部と上記製造例 16 で得た希釈剤 (B - 1) 液 65.7 部とを、ドラム缶中に総量が 180 kg となるように配合し、直径 20 cm の円形の攪拌翼を有する高速ディゾルバーを用い、25 にて 800 rpm の条件で混合攪拌した水性塗料を、40 で 30 日間密閉貯蔵したものを比較例 3 とした。

【0109】

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 3 で得た塗料について下記の各種試験を行った。その試験結果を後記表 3 に示す。

【0110】

貯蔵後水性塗料の混合安定性に関し、実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 においては、水性塗料ベース (A) 液及び希釈剤 (B) 液を各々別々に 40 で 30 日間密閉貯蔵した後、両者を混合したときの塗料について試験したものであり、比較例 2 及び 3 においては、水性塗料ベース (A) 液と希釈剤 (B) 液とを混合した塗料を 40 で 30 日間密閉貯蔵した塗料の塗料状態を評価したものである。

【0111】

仕上がり性及びメタリック感は、下記の方法で作製した複層塗装板について試験したものである。

【0112】

被塗物の作製

10

20

30

40

50

りん酸亜鉛化成処理を施した厚さ 0.8 mm のダル鋼板上に熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料（「エレクトロン 9600」、関西ペイント社製、商品名）を硬化膜厚が約 20 μm になるように電着塗装し、170 で 30 分加熱し硬化させた。ついで、この上に「ルーガベーク AM」（関西ペイント社製、商品名、ポリエステル樹脂/メラミン樹脂系自動車用中塗り塗料）を乾燥膜厚が約 20 μm になるように塗装し、140 で 30 分間焼付け、被塗物を得た。

【0113】

複層塗装板の作製

得られた各水性塗料を前記被塗物に硬化膜厚が 12 μm となるようにスプレー塗装し、室温で 5 分間セッティングした後、「TC-71 クリヤー」（関西ペイント社製、商品名、アミノアクリル樹脂系クリヤー塗料）を硬化膜厚が 40 μm となるようにスプレー塗装し、140 で 30 分間加熱して両塗膜を同時に加熱せしめて、複層塗装板を得た。

10

【0114】

試験方法

初期の水性塗料の混合安定性： 製造直後の水性塗料ベース（A）液と希釈剤（B）液を混合し、直径 20 cm の円形の攪拌翼を有する高速ディゾルバーを用い、25 にて 800 rpm の条件で混合攪拌したときの混合状態を下記の基準で評価した。

：ブツの発生が殆どなく優れている。

○：ブツの発生が少しあるが、良好。

：水性塗料ベース（A）液と希釈剤（B）液を混合できるが、かなりのブツの発生が見られる。

20

X：水性塗料ベース（A）と希釈剤（B）液との混合が困難である。

【0115】

貯蔵後水性塗料の混合安定性： 製造直後の水性塗料ベース（A）液を 40 で 30 日間密閉貯蔵した後、希釈剤（B）液と混合し、直径 20 cm の円形の攪拌翼を有する高速ディゾルバーを用い、25 にて 800 rpm の条件で混合攪拌したときの混合状態を下記の基準で評価した。粘度変化は、製造直後の水性塗料ベース（A）液と希釈剤（B）液を混合した初期のものを基準として評価した。また、比較例 2 及び 3 においては、製造直後の水性塗料ベース（A）液と希釈剤（B）液と混合し、40 で 30 日間密閉貯蔵した後の塗料状態を下記の基準で評価した。

30

：ブツの発生が殆どなく、初期のものとは比べ粘度変化が殆どなく優れている。

○：ブツの発生が少しある、又は初期のものとは比べ粘度変化が少しあるが、良好。

：水性塗料ベース（A）液と希釈剤（B）液の混合物を攪拌・混合できるが、かなりのブツの発生が見られる、又は初期のものとは比べ粘度変化が大きい。

X：水性塗料ベース（A）液がゲル化又は著しく増粘し、希釈剤（B）液との混合が困難であるか、又は水性塗料ベース（A）液と希釈剤（B）液との混合物である塗料がゲル化又は著しく増粘する。

【0116】

仕上がり性： 複層塗装板の塗膜の平滑性、ツヤ感を目視で下記の基準で評価した。

○：平滑性、ツヤ感共に良好。

：平滑感、ツヤ感のいずれかが劣る。

×：平滑感、ツヤ感共に劣る。

40

【0117】

メタリック感： 複層塗装板の塗膜におけるメタリック顔料の均一分散性を目視観察し、下記の基準で評価した。

○：メタリック顔料が均一に分散しておりムラの発生が全く認められない。

：メタリック顔料の分散性がやや劣り、ムラの発生が少し認められる。

×：メタリック顔料の分散性が劣り、ムラの発生が多く認められることを示す。

【0118】

【表 3】

表3

	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
水性塗料ベース(A-1)液	409								409		409	
水性塗料ベース(A-2)液		409										
水性塗料ベース(A-3)液			409									
水性塗料ベース(A-4)液				409								
水性塗料ベース(A-5)液					409							409
水性塗料ベース(A-6)液						409						
水性塗料ベース(A-7)液							477					
水性塗料ベース(A-8)液								409				
水性塗料ベース(A-9)液										511		
希釈剤 (B-1)	65.7		65.7	65.7	65.7	65.7		65.7			65.7	65.7
希釈剤 (B-2)		65.7										
希釈剤 (B-3)							23.6					
希釈剤 (B-4)									65.7			
希釈剤 (B-5)										7.1		
備考											混合貯蔵後	
固形分(%)	30	30	30	30	30	30	29	30	30	28	30	30
pH	8.3	8.3	8.3	7.0	8.3	8.3	8.1	9.0	8.1	7.9	8.3	8.3
水性塗料の初期	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	-	-
混合安定性 貯蔵後	◎	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	△	△	△
仕上がり性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
メタリック感	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△

10

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 175/04	(2006.01)	C 0 9 D 175/04	
C 0 9 D 161/20	(2006.01)	C 0 9 D 161/20	

F ターム(参考) 4J038 CG011 CG061 CG071 CH201 CH221 CH261 DA112 DD041 DD061 DG101
DG111 DG131 DG271 DG301 DG302 KA03 KA07 KA08 MA08 MA10
NA01 NA26