

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年5月11日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/048708 A2

- (51) 国際特許分類: 分類無し (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/IB2005/002978 (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2005年10月5日 (05.10.2005)
- (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2004-296969 2004年10月8日 (08.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): BASF コーティングスジャパン株式会社 (BASF COATINGS JAPAN LTD.) [JP/JP]; 〒2240815 横浜市戸塚区下倉田町296番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小西 徹 (KONISHI, Tetsu) [JP/JP]; 〒2380056 横須賀市鶴が丘2-9-53 Kanagawa (JP). 新美 類 (NIIMI, Rui) [JP/JP]; 〒2480002 藤沢市川名181-18-804 Kanagawa (JP). 篠▲さき▼雄一 (SHINOZAKI, Yuichi) [JP/JP]; 〒2440815 横浜市戸塚区下倉田町473-409 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書なし; 報告書を受け取り次第公開される。

/ 続葉有 /

(54) Title: RESIN COMPOSITION HAVING HYDROXYL GROUP FOR COATINGS, COATING COMPOSITION, METHOD OF FINISH COATING AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: 塗料用水酸基含有樹脂組成物、塗料組成物、塗装仕上げ方法及び塗装物品

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a resin composition having hydroxyl groups for coatings which has excellent coating applicability and can give a coating film excellent in appearance, acid-rain resistance, resistance to marring in car washing, solvent resistance, water resistance, and weatherability. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The coating composition contains as a resin ingredient a resin composition having hydroxyl groups for coatings, the resin composition containing a hydroxylated resin which is a resin obtained by copolymerizing (b) a radical-polymerizable monomer having an epoxy group with (c) other radical-polymerizable monomer in the presence of (a) an acid compound having one carboxyl group and two or more hydroxyl groups or by causing (a) an acid compound having one carboxyl group and two or more hydroxyl groups to undergo addition reaction with a copolymer of (b) a radical-polymerizable monomer having an epoxy group with (c) other radical-polymerizable monomer, and which has a hydroxyl value of 50-400 mg-KOH/g and a weight-average molecular weight of 2,000-100,000.

(57) 要約:

【課題】 塗装作業性に優れ、外観性、耐酸性雨性、耐洗車傷性、耐溶剤性、耐水性、耐候性に優れた塗膜を得ることができる塗料用水酸基含有樹脂組成物、塗料組成物、塗装仕上げ方法、及び塗装物品を提供する。

【解決手段】 (a) 1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物の存在下で、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性単量体と、(c) その他のラジカル重合性単量体とを共重合して得られる、又は(b) エポキシ基を有するラジカル重合性単量体と、(c) その他のラジカル重合性単量体との共重合体に、(a) 1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物を付加反応することにより得られる樹脂であって、水酸基価が50~400 mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が2,000~100,000である水酸基含有樹脂を含有する塗料用水酸基含有樹脂組成物を樹脂成分とする塗料組成物にする。



WO 2006/048708 A2



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。

整理番号: BNC0080 004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10月 8日 1

【書類名】明細書

【発明の名称】塗料用水酸基含有樹脂組成物、塗料組成物、塗装仕上げ方法及び塗装物品

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な塗料用水酸基含有樹脂組成物、塗料組成物、塗装仕上げ方法及び塗装物品に関する。さらに詳しく言えば、自動車塗装分野において、塗装作業性に優れ、また、外観性、特に、ベースコートとクリヤーコートとのウェットオンウェット塗装での外観性に優れ、かつ、耐酸性雨性、耐洗車傷性、耐溶剤性、耐水性、耐候性に優れた塗膜を得ることができる塗料用樹脂、塗料組成物、塗装仕上げ方法及び塗装物品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

自動車塗装分野においては、水酸基含有アクリル樹脂と、水酸基と反応する官能基を有する架橋剤からなる塗料組成物が多く使用されている。これらの塗料組成物に使用される、水酸基含有アクリル樹脂は、従来、水酸基を有するラジカル重合性単量体とその他のラジカル重合性単量体の共重合体が主に用いられているが、近年、自動車塗装分野においては、塗料、特にクリヤー塗料に、耐酸性雨性、耐洗車傷性が要求され、そのため、水酸基価の高い樹脂が必要となってきている。

【0003】

例えば、炭素数が6～8の2，2-ジメチロールアルカン酸とアルカン酸モノグリシジルエステルとをエステル付加反応させてなる水酸基含有樹脂が知られている（例えば、特許文献1参照）。

しかしながら、この水酸基含有樹脂は、低溶剤化、無溶剤化を目的としているために分子量が小さく、この樹脂を基体樹脂として自動車用塗料に用いた場合、十分な耐久性能を得ることができないという欠点があった。

【0004】

また、カルボキシル基含有化合物とエポキシ基含有化合物との生成物であって、かつ、重量平均分子量が1,000以下で、水酸基価が200～800である水酸基含有化合物と、ポリイソシアネート化合物及びメラミン樹脂とを含有することを特徴とする高固形分塗料組成物が知られている（例えば、特許文献2参照）。

しかしながら、重量平均分子量が1,000以下の樹脂の場合、自動車用塗料として通常用いられるベースコート塗料とクリヤー塗料とのウェットオンウェット塗装方法では、上下2層のセパレート性が十分に得られず、界面で塗料が混ざり合う状態になって良好な塗膜外観が得られないという欠点があった。

【0005】

また、一般的に、樹脂の水酸基価を高くすると、樹脂の極性が上がり、低極性溶剤との相溶性が低下し、希釈溶剤として高極性な溶剤が必要となり、この場合にも、ベースコートとのセパレート性が低下してしまう欠点があった。そして、樹脂の極性が高いため、架橋剤との相溶性が低下し、外観不良を引き起こしてしまい、使用できる架橋剤が限られることになり、外観性と緒性能の両立が困難であった。さらに、これらの問題を満足するために、樹脂の水酸基価を低く設計した場合には、耐酸性、耐洗車傷性、耐溶剤性などの性能を十分に満足することが困難であるという欠点があった。

【0006】

【特許文献1】特開2003-055313号公報

【特許文献2】特開2002-348529号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、塗装作業性に優れ、外観性、特に、ベースコートとのウェットオンウェット塗装での外観性に優れ、かつ、耐酸性雨性、耐洗車傷性、耐溶剤性、耐水性、耐候性に優

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成18年10月8日 2

れた塗膜を得ることができる、水酸基価を含有しかつ低極性な塗料用水酸基含有樹脂組成物、及び、この塗料用水酸基含有樹脂組成物を用いた塗料組成物、塗装仕上げ方法、及び塗装物品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、(a) 1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物の存在下で、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性単量体と、(c) その他のラジカル重合性単量体とを共重合することにより得られる塗料用水酸基含有樹脂組成物、あるいは、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性単量体と、(c) その他のラジカル重合性単量体との共重合体に(a) 1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物を付加反応することにより得られる塗料用水酸基含有樹脂組成物を用いることにより、その目的を達成し得ることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、(a) 1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物の存在下で、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性単量体と、(c) その他のラジカル重合性単量体とを共重合して得られる、水酸基価が50～400 mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が2,000～100,000である水酸基含有樹脂を含有することを特徴とする塗料用水酸基含有樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性単量体と、(c) その他のラジカル重合性単量体との共重合体に、(a) 1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物を付加反応することにより得られる、水酸基価が50～400 mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が2,000～100,000である水酸基含有樹脂を含有することを特徴とする塗料用水酸基含有樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

また本発明は、上記の塗料用水酸基含有樹脂組成物において、1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物が、2,2-ジメチロールブタン酸または2,2-ジメチロールプロピオン酸である塗料用水酸基含有樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記の塗料用水酸基含有樹脂組成物において、上記の水酸基含有樹脂100質量部の水酸基に、(d) ラクトン化合物を100質量部未満付加反応したものである塗料用水酸基含有樹脂組成物を提供するものである。

【0011】

さらに、本発明は、上記の塗料用水酸基含有樹脂組成物と、水酸基と反応する官能基を1分子中に少なくとも1個以上含有する架橋剤とからなることを特徴とする塗料組成物を提供するものである。

さらに、上記の塗料組成物を塗装することを特徴とする塗装仕上げ方法を提供し、また、上記塗装仕上げ方法により塗装された塗装物品を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の塗料組成物は、塗装作業性に優れ、特に、ベースコートとのウェットオンウェット塗装での外観性に優れ、かつ、耐酸性雨性、耐洗車傷性、耐溶剤性、耐水性、耐候性に優れた塗膜を与える。また、本発明の塗料組成物を用いた塗装仕上げ方法は、優れた外観性を与え、塗装物品は、前記塗膜性能に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の塗料用水酸基含有樹脂組成物を得るために使用される(a)成分である1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物としては、炭素数5～10の1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物が好ましく挙げられる。この酸化合物の炭素数は、より好ましくは5～8の範囲であり、特に好ましくは5～6の範囲である。水酸基の数の上限は、好ましくは5以下であり、特に好ましくは3以下である。(a)

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10月 8日 3

) 成分の酸化合物の具体例としては、2, 2-ジメチロールブタン酸または2, 2-ジメチロールプロピオン酸が好ましく、2, 2-ジメチロールブタン酸が、より低極性な樹脂が得られる故に、特に好ましい。

【0014】

この(a)成分の酸化合物は、(b)成分である、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体との付加反応により、樹脂に水酸基を与えるものである。この(a)成分の酸化合物と(b)成分のエポキシ基との付加反応は、(b)成分の単量体と(c)成分の単量体との共重合よりも前でも、共重合時でもよく、また、共重合が完了した後でもよい。

【0015】

(a)成分の酸化合物の配合量は、(b)成分の量、および、樹脂の水酸基価に依存するが、(b)成分のエポキシ基に対して、モル比で1. 2倍以下の範囲で用いられることが望ましい。(a)成分の酸がエポキシ基に対し、モル比で1. 2倍よりも多い場合、未反応の酸が樹脂中で析出する場合があります、好ましくない。(a)成分の酸化合物の配合量の下限值は、特に制限ないが、樹脂固形分中5質量%以上が好ましい。(a)成分の酸化合物のカルボキシル基が(b)成分のエポキシ基よりも過剰な場合、(a)成分の酸化合物の過剰なカルボキシル基は、(b)成分のエポキシ基と反応できないので、重合性二重結合を有しない(a)成分の酸化合物が未反応のまま、本発明の塗料用水酸基含有樹脂組成物中に存在していてもよい。一方、(b)成分のエポキシ基が(a)成分の酸化合物のカルボキシル基よりも過剰な場合、得られる水酸基含有樹脂は、エポキシ基を有していてもよい。

【0016】

また、本発明の塗料用水酸基含有樹脂組成物を得るために使用される(b)成分である、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体は、ラジカル重合性炭素-炭素二重結合を1個以上を有し、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体であり、炭素-炭素二重結合の数は、2個以下が好ましく、1個が特に好ましい。(b)成分は、エポキシ基以外の官能基を有してもよいが、(a)成分の水酸基やカルボキシル基とは反応しないものが好ましく、エポキシ基以外の官能基を有しないものが特に好ましい。(b)成分の具体例としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルなどが挙げられ、1種又は2種以上の混合物として用いられる。

【0017】

優れた硬化塗膜の外観性、耐溶剤性、耐水性、耐候性を得るためには、水酸基含有樹脂の水酸基価は、50~400 mg KOH/gの範囲で用いられることが望ましく、より好ましくは、100~300 mg KOH/gの範囲で用いられることが望ましい。水酸基価が50未満の場合には、耐酸性雨性、耐洗車傷性、耐溶剤性、耐水性、耐候性が低下するという欠点があり、400を超える場合には、相溶性が低下し、外観が低下するという欠点がある。

【0018】

本発明の塗料用水酸基含有樹脂組成物を得るために使用される(c)成分である、その他のラジカル重合性単量体の具体例としては、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-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、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-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられ、1種又は2種以上の混合物として用いられる。

【0019】

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10月 8日 4

また、本発明における、塗料用水酸基含有樹脂組成物においては、(a)成分と(b)成分の反応により生じる水酸基と、水酸基を有するラジカル重合性単量体による水酸基を併用することも可能である。

これら水酸基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、アリルアルコール、アクリル酸とバーサチック酸グリシジルエステルの付加物、メタクリル酸とバーサチック酸グリシジルエステルの付加物；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチルの ϵ -カプロラクトン付加物；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチルのエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0020】

本発明の塗料用水酸基含有樹脂組成物を得るために使用される(d)成分として用いられるラクトン化合物は、前記の水酸基含有樹脂の水酸基と開環付加反応により樹脂中に組み込まれ、このラクトン変性により、水酸基含有樹脂を用いた塗料組成物、特にクリアー塗料組成物から形成される硬化塗膜にゴム弾性を付与し、高度な耐洗車傷性を発現させる。

該ラクトン化合物としては、例えば、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ノナノイックラクトン、 δ -ドデカノラクトンなどが挙げられ、 ϵ -カプロラクトンが特に好ましい。これらのラクトン化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】

また、該ラクトン化合物の付加反応方法は、(a)成分の化合物が有する水酸基とラクトン化合物とを付加反応させた後に、(b)エポキシ基を有するラジカル重合性単量体、(c)その他のラジカル重合性単量体とを共重合しても良いし、あるいは、(b)エポキシ基を有するラジカル重合性単量体と、(c)その他のラジカル重合性単量体との共重合体に(a)成分の化合物の酸を付加反応させた後に、ラクトン化合物を付加反応しても良い。

【0022】

該ラクトン化合物は、(a)成分、(b)成分及び(c)成分とから得られる水酸基含有樹脂100質量部に対し、100質量部未満の範囲で用いられることが好ましく、0~50質量部の範囲で用いられることがより好ましい、5~45質量部の範囲で用いられることがさらに好ましい。該ラクトン化合物の含有量が、100質量部以上の場合には、最終的に得られる硬化塗膜が軟質になりすぎ、硬化塗膜の外観性、耐溶剤性、耐水性、耐候性が劣ることになる。

【0023】

本発明において、水酸基含有樹脂の重量平均分子量は2,000~100,000であり、好ましくは、3,000~30,000である。重量平均分子量が2,000未満の場合には、ベースコートとウエットオンウエット塗装において、ベースコート成分との混層が生じやすくなり、塗膜の外観が低下するという欠点があり、100,000を超える場合には、相溶性が低下し、塗膜の外観が低下するという欠点がある。

【0024】

また、本発明の塗料用水酸基含有樹脂組成物を用いた塗料組成物において、水酸基含有

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10 月 8 日 5

樹脂は、水酸基と反応する官能基を1分子中に少なくとも1個以上含有する架橋剤とを併せた成分の固形分に対して、5～95質量%の範囲内で用いられることが好ましく、30～85質量%がより好ましい。

本発明の塗料組成物に用いられる水酸基と反応する官能基を1分子中に少なくとも1個以上有する架橋剤としては、例えば、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基などの官能基を有する架橋用樹脂、メラミン樹脂などが挙げられ、単独で用いても良く、2種類以上を組み合わせて用いても良い。架橋剤における水酸基と反応する官能基の数は、1分子中に2個以上が好ましく、3個以上がより好ましい。

【0025】

本発明の塗料組成物は、そのまま、あるいは必要に応じて、有機溶剤、各種添加剤、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、界面活性剤、表面調整剤、硬化反応触媒、帯電防止剤、香料、脱水剤、さらにはポリエチレンワックス、ポリアミドワックス、内部架橋型樹脂微粒子等のレオロジー調整剤などを添加して使用することができる。

本発明の塗料組成物は、クリヤー塗料組成物として使用することが特に好ましい。

【0026】

本発明のクリヤー塗料組成物の塗装仕上げ方法は、例えば、基材上に着色ベースコート塗装し、未架橋のままクリヤー塗料として該クリヤー塗料組成物を塗装する2コート1ベーク塗装仕上げ方法、基材上に着色ベースコートを塗装し、未架橋のままクリヤー塗料を塗装し、同時に焼き付けた後に、オーバーコートクリヤー塗料として該クリヤー塗料組成物を塗装し焼き付けるオーバーコート塗装仕上げ方法、及び上記オーバーコート塗装仕上げ方法において、下地クリヤーコートとの密着性確保のために、透明プライマー塗料を塗装し、未架橋のまま該クリヤー塗料組成物をオーバーコートクリヤー塗料として塗装する塗装仕上げ方法等が挙げられる。

【0027】

前記着色ベースコート塗料、クリヤー塗料、オーバーコートクリヤー塗料、及び透明プライマー塗料は、必要に応じて加温したり、有機溶剤又は反応性希釈剤を添加することにより所望の粘度に調整した後、エアースプレー、静電エアースプレー、ロールコーター、フローコーター、ディッピング形式による塗装機等の通常使用される塗装機、又は刷毛、バーコーター、アプリーケーターなどを用いて塗装が行われる。これらのうちスプレー塗装が好ましい。

【0028】

また、本発明の塗料組成物を塗装する基材としては、木、ガラス、金属、布、プラスチック、発泡体、弾性体、紙、セラミック、コンクリート、石膏ボード等の有機素材及び無機素材などが挙げられる。これらの基材は、予め表面処理されたものでもよいし、予め表面に塗膜が形成されたものでもよい。

【0029】

本発明の塗料組成物により得られる塗装物品としては、例えば、構造物、木製品、金属製品、プラスチック製品、ゴム製品、加工紙、セラミック製品、ガラス製品などが挙げられる。より具体的には、自動車、自動車用部品（例えば、ボディ、バンパー、スポイラー、ミラー、ホイール、内装材等の部品であって、各種材質のもの）、鋼板等の金属板、二輪車、二輪車用部品、道路用資材（例えば、ガードレール、交通標識、防音壁等）、トンネル用資材（例えば、側壁板等）、船舶、鉄道車両、航空機、家具、楽器、家電製品、建築材料、容器、事務用品、スポーツ用品、玩具などが挙げられる。

【実施例】

【0030】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、本発明のクリヤー塗料組成物により得られる塗膜の性能は次のようにして求めた。

【0031】

(1) 塗料の濁り試験

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 0月 8日 6

目視観察により、次の基準に従い評価した。

- : 塗料に濁りが観察されない。
- △: 塗料に僅かに濁りが観察される。
- ×: 塗料が白濁している。

(2) 外観性

目視観察により、次の基準に従い評価した。

- : 塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯が鮮明に映る。
- △: 塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯の周囲（輪郭）がややぼやける。
- ×: 塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯の周囲（輪郭）が著しくぼやける。

【0032】

(3) 耐酸性

耐酸性: 40%硫酸水溶液0.2mlを試験板の塗膜上にスポット状に乗せた後60℃で15分間加熱し、その後水洗いして塗膜のシミ跡の発現度合いを目視観察した。

- : 塗膜にほとんど変化が見られない。
- △: 塗膜にわずかに水シミ跡が見られる。
- ×: 塗膜に著しい水シミ跡が見られる。

【0033】

(4) 耐洗車傷性

耐擦り傷性: 試験板の塗膜上に泥水(JIS Z-8901-84 8種ダスト/水/中性洗剤=10/99/1重量比で混合したもの)をハケで塗布後、自動車用洗車機にて洗車ブラシを150rpmで10秒間回転させ、試験板の塗膜を流水にて洗浄する。以上の操作を2回繰り返した後、試験板の塗膜表面の擦り傷の程度を色彩色差計(CR-331 ミノルタカメラ(株)製)によりL*値を測定した。次式によりΔL*値を算出し、その値から耐擦り傷性を評価した。

$\Delta L^* \text{値} = \text{試験後の} L^* \text{値} - \text{試験前の} L^* \text{値}$

- ; ΔL*値が3未満
- △; ΔL*値が3以上4未満
- ×; ΔL*値が5以上

【0034】

(5) 耐溶剤性

キシレンを湿らせたガーゼに、加重約1kgfを加えて塗膜上を10往復した際の塗膜の変化を目視観察により、次の基準に従い評価した。

- : 塗膜に変化がない。
- △: 塗膜に部分的に溶解がある。
- ×: 塗膜に完全に溶解がある。

【0035】

(6) 耐水性

JIS K-5400(1990)9.9の耐候性試験に準じて屋外にて3ヶ月曝露後、塗膜の未洗浄面の色をJIS K-5400(1990)7.4.2の塗膜の色-計測法に準じて測定し、塗膜を有する試験片を40℃の温水に240時間浸漬した後のL*値から試験前のL*値を引くことによりΔL*値を算出し、塗膜の白化を判定した。ΔL*値の数値が小さいほど良好である。

(7) 耐候性

サンシャインカーボンアーク灯式促進耐候性試験機(JIS K-5400(1990)9.8.1)を用いて3000時間曝露後、塗膜の状態を目視判定した。

【0036】

<製造例1>

塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液 A-1の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、表1に記載の組成のキシレン、2,2-ジメチロールブタン酸を仕込み、窒素気流下攪拌しながら加熱し

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10月 8日 7
 140°Cを保った。次に、140°Cの温度で表1に記載の組成の単量体及び重合開始剤の混合物(滴下成分)を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、140°Cの温度を1時間保った後、反応温度を110°Cに下げた。その後、表1に記載の組成の重合開始剤溶液(追加触媒)を添加し、さらに110°Cの温度を2時間保ったところで反応を終了し、塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液A-1を得た。表中の数値の単位は、全て、質量部である。

【0037】

<製造例2>

塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液 A-2の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、表1に記載の組成のキシレン、2,2-ジメチロールブタン酸を仕込み、窒素気流下攪拌しながら加熱し140°Cを保った。次に、140°Cの温度で表1に記載の組成の単量体及び重合開始剤の混合物(滴下成分)を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、140°Cの温度を1時間保った後、反応温度を110°Cに下げた。その後、表1に記載の組成の重合開始剤溶液(追加触媒)を添加し、さらに110°Cの温度を2時間保った後、表1記載の量のε-カプロラク톤を仕込み、150°Cの温度を3時間保ったところで反応を終了し、塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液A-2を得た。

【0038】

【表1】

		製造例1	製造例2
塗料用水酸基含有樹脂溶液		A-1	A-2
初期仕込 (質量部)	キシレン	60	60
	2,2-ジメチロールブタン酸	20	26
滴下成分 (質量部)	メタクリル酸グリシジル	20	25
	アクリル酸n-ブチル	20	10
	メタクリル酸n-ブチル	20	19
	メタクリル酸2-エチルヘキシル	20	-
	7-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	2	2
追加触媒 (質量部)	7-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	0.2	0.2
	キシレン	4.5	2
追加成分 (質量部)	ε-カプロラク톤	-	20
	キシレン	-	2.5
合計(質量部)		166.7	166.7
樹脂の水酸基価 (mg KOH/g)		228	296
不揮発分(質量%)		61.3	61.3
重量平均分子量		12,000	14,000

【0039】

<製造例3>

塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液 A-3の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、表2に記載の組成のキシレンを仕込み、窒素気流下攪拌しながら加熱し140°Cを保った。次に、140°Cの温度で表2に記載の組成の単量体及び重合開始剤の混合物(滴下成分)を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、140°Cの温度を1時間保った後、反応温

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10月 8日 8
 度を 110°C に下げた。その後、表 2 に記載の組成の重合開始剤溶液 (追加触媒) を添加し、さらに 110°C の温度を 2 時間保ったところで反応を終了し、塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液 A-3 を得た。

【0040】

<製造例 4>

塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液 A-4 の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた 4 つ口フラスコに、表 2 に記載の組成のキシレンを仕込み、窒素気流下攪拌しながら加熱し 140°C を保った。次に、140°C の温度で表 2 に記載の組成の単量体及び重合開始剤の混合物 (滴下成分) を 2 時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、140°C の温度を 1 時間保った後、反応温度を 110°C に下げた。その後、表 2 に記載の組成の重合開始剤溶液 (追加触媒) を添加し、さらに 110°C の温度を 2 時間保った後、表 2 に記載の量の 2, 2-ジメチロールブタン酸、ε-カプロラク톤を仕込み、150°C の温度を 3 時間保ったところで反応を終了し、塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液 A-4 を得た。

【0041】

【表 2】

		製造例 3	製造例 4
塗料用水酸基含有樹脂溶液		A-3	A-4
初期仕込 (質量部)	キシレン	60	60
	2, 2-ジメチロールブタン酸	-	-
滴下成分 (質量部)	メタクリル酸グリシジル	20	25
	アクリル酸 n-ブチル	20	10
	メタクリル酸 n-ブチル	20	19
	メタクリル酸 2-エチルヘキシル	20	-
	n-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	2	2
追加触媒 (質量部)	n-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	0.2	0.2
	キシレン	4.5	2
追加成分 (質量部)	2, 2-ジメチロールブタン酸	20	26
	ε-カプロラク톤	-	20
	キシレン	-	2.5
合計(質量部)		166.7	166.7
樹脂の水酸基価 (mg KOH/g)		228	296
不揮発分 (質量%)		61.3	61.3
重量平均分子量		13,000	15,000

【0042】

<製造例 5~7>

塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液 A-5~A-8 の製造

原料を表 3 の通りに変えた以外は、製造例 1 と同様にして比較用塗料用水酸基含有樹脂組成物溶液 A-5~A-8 を得た。

【0043】

整理番号:BNCO080

2004-296969 (Proof) 提出日:平成

10月 8日

9

【表 3】

		製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8
塗料用水酸基含有樹脂溶液		A-5	A-6	A-7	A-8
初期仕込 (質量部)	キシレン	60	60	60	60
	プロピオン酸	—	—	—	10
滴下成分 (質量部)	メタクリル酸グリシジル	—	—	—	20
	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	40	51	22	10
	アクリル酸 n-ブチル	20	10	29	20
	メタクリル酸 n-ブチル	20	19	29	20
	メタクリル酸 2-エチルヘキシル	20	—	20	20
	n-ブチルパーオキシ-2-エチル ヘキサノエート	2	2	2	2
追加触媒 (質量部)	n-ブチルパーオキシ-2-エチル ヘキサノエート	0.2	0.2	0.2	0.2
	キシレン	4.5	2	2	2
追加成分 (質量部)	ε-カプロラクトン	—	20	—	—
	キシレン	—	2.5	2.5	2.5
合計 (質量部)		166.7	166.7	166.7	166.7
樹脂の水酸基価 (mg KOH/g)		173	220	95	119.5
不揮発分 (質量%)		61.3	61.3	61.3	61.3
重量平均分子量		10,000	11,000	12,000	13,000

【0044】

<製造例 9~17>

クリヤー塗料 CC-1~9の製造

表 4 及び表 5 に記載した原料を順次混合して均一になるように攪拌し、クリヤー塗料を作成した。

【0045】

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10月 8日 10

【表 4】

	製造例 9	製造例 10	製造例 11	製造例 12
クリアー塗料	CC-1	CC-2	CC-3	CC-4
水酸基含有樹脂溶液 A-1	100	100	—	—
// A-2	—	—	105	—
// A-3	—	—	—	100
// A-4	—	—	—	—
// A-5	—	—	—	—
// A-6	—	—	—	—
// A-7	—	—	—	—
// A-8	—	—	—	—
架橋剤ユーバンSE-60 1)	30	—	25	30
架橋剤デスモジュールN3200 2)	—	60	—	—
紫外線吸収剤溶液 3)	7	7	7	7
光安定剤溶液 4)	7	7	7	7
表面調整剤溶液 5)	2	2	2	2
ソルベツソ100 6)	15	15	15	15
合計(質量部)	161	191	161	161
水酸基含有樹脂の固形分(質量部)	61.3	61.3	64.4	61.3
架橋剤の固形分(質量部)	18	60	15	18
水酸基含有樹脂/架橋剤 (固形分質量比)	77.3/ 22.7	50.5/ 49.5	81.2/ 18.8	77.3/ 22.7

【0046】

【表 5】

	製造例 1 3	製造例 1 4	製造例 1 5	製造例 1 6	製造例 1 7
クリアー塗料	CC-5	CC-6	CC-7	CC-8	CC-9
水酸基含有樹脂溶液 A-1	-	-	-	-	-
// A-2	-	-	-	-	-
// A-3	-	-	-	-	-
// A-4	105	-	-	-	-
// A-5	-	100	-	-	-
// A-6	-	-	100	-	-
// A-7	-	-	-	80	-
// A-8	-	-	-	-	85
架橋剤ユーバンSE-60 1)	25	30	30	50	45
架橋剤デスモジュールN3200 2)	-	-	-	-	-
紫外線吸収剤溶液 3)	7	7	7	7	7
光安定剤溶液 4)	7	7	7	7	7
表面調整剤溶液 5)	2	2	2	2	2
ソルベッソ100 6)	15	15	15	15	15
合計(質量部)	161	161	161	161	161
水酸基含有樹脂の固形分(質量部)	64.4	61.3	61.3	49.0	52.1
架橋剤の固形分(質量部)	15	18	18	30	27
水酸基含有樹脂/架橋剤 (固形分質量比)	81.2/ 18.8	77.3/ 22.7	77.3/ 22.7	61.8/ 38.2	65.7/ 34.3

【0047】

<表4及び表5の注記>

- 1) ユーバン20ES-60: 商品名、三井化学(株)製、メラミン樹脂溶液(不揮発分60質量%)
- 2) デスモジュールN3200: 商品名、住化バイエルウレタン(株)製、液状HDIのビュレットタイプ樹脂(不揮発分100質量%、NCO含有率23質量%)
- 3) チヌビン900: 商品名、チバススペシャルティケミカルス社製、紫外線吸収剤(20質量%キシレン溶液)
- 4) チヌビン292: 商品名、チバススペシャルティケミカルス社製、光安定剤(20質量%キシレン溶液)
- 5) BYK-300: 商品名、ビッケミー社製、表面調整剤(10質量%キシレン溶液)
- 6) ソルベッソ100: 商品名、エッソ社製、芳香族石油ナフサ

【0048】

<実施例1~5>

試験片の作成及び塗膜性能の検討

リン酸亜鉛処理軟鋼板にカチオン電着塗料アクアNo. 4200(商品名、日本油脂BASFCoatings(株)製)を乾燥膜厚20 μ mとなるよう電着塗装して175 $^{\circ}$ Cで

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10月8日 12
 25分間焼き付け、さらに中塗り塗料HS-H300 (商品名、日本油脂BASFCoatings (株) 製) を乾燥膜厚30 μ mとなるようエアスプレー塗装し、140 $^{\circ}$ Cで30分間焼き付けた。次に、溶剤系ベースコート塗料であるベルコートNo. 6000白 (商品名、日本油脂BASFCoatings (株) 製、塗色: 白) を乾燥膜厚15 μ mとなるようエアスプレー塗装し20 $^{\circ}$ Cで3分間セット後、クリアー塗料CC-1~5をソルベッソ100 (商品名、エッソ社製、芳香族石油ナフサ) で塗装粘度 (フオードカップNo. 4、20 $^{\circ}$ Cで25秒) に希釈したものをウェット・オン・ウェット方式でそれぞれ乾燥膜厚40 μ mとなるようエアスプレー塗装し、140 $^{\circ}$ Cで30分間焼き付けて試験片を作成した。

【0049】

ただし、実施例1~5のいずれの場合も耐水性の試験板のみは、ベースコート塗料をベルコートNo. 6000黒 (商品名、日本油脂BASFCoatings (株) 製、塗色: 黒) に替えて用いた。

塗膜性能を表6に示すが、いずれの場合も、塗料の濁りは生じず、均一でツヤのある塗膜が得られ、優れた外観性、耐酸性、耐洗車傷性、耐水性、耐溶剤性、耐候性を示した。

【0050】

【表6】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
クリアー塗料	CC-1	CC-2	CC-3	CC-4	CC-5
塗料の濁り	○	○	○	○	○
外観性	○	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○
耐洗車傷性	○	○	○	○	○
耐水性	0.3	0.2	0.5	0.4	0.3
耐溶剤性	○	○	○	○	○
耐候性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

【0051】

<比較例1~4>

試験片の作成及び塗膜性能の検討

クリアー塗料をCC-6~9とした以外は、実施例1と同様にして、試験片を作成した。

塗膜性能を表7に示すが、比較例1および2においては、主体樹脂と架橋剤、および溶剤の相溶性が悪く、塗料に濁りが生じ、外観性もツヤ観が著しく低下した。また、比較例3では、塗料の濁りは無く、均一でツヤ観のある塗膜も得られたが、耐酸性および耐洗車傷性に劣った。比較例4では、耐酸性雨性、耐洗車傷性、耐水性が低下した。

【0052】

整理番号: BNC0080 2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10月 8日 13/E
【表 7】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
クリヤー塗料	CC-6	CC-7	CC-8	CC-9
塗料の濁り	×	×	○	○
外観性	×	×	○	△
耐酸性	○	○	×	△
耐洗車傷性	○	○	×	△
耐水性	0.5	0.8	1.4	1.1
耐溶剤性	○	○	○	○
耐候性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

整理番号: BNC0080 頁2004-296969 (Proof) 提出日: 平成 10月 8日 1/E

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

(a) 1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物の存在下で、(b) エポキシ基を有するラジカル重合性単量体と、(c) その他のラジカル重合性単量体とを共重合して得られる、水酸基価が50～400 mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が2,000～100,000である水酸基含有樹脂を含有することを特徴とする塗料用水酸基含有樹脂組成物。

【請求項2】

(b) エポキシ基を有するラジカル重合性単量体と、(c) その他のラジカル重合性単量体との共重合体に、(a) 1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物を付加反応することにより得られる、水酸基価が50～400 mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が2,000～100,000である水酸基含有樹脂を含有することを特徴とする塗料用水酸基含有樹脂組成物。

【請求項3】

1個のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する酸化合物が、2,2-ジメチロールブタン酸または2,2-ジメチロールプロピオン酸である請求項1または2記載の塗料用水酸基含有樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の水酸基含有樹脂100質量部の水酸基に、(d) ラクトン化合物を100質量部未満付加反応したものである請求項1～3のいずれかに記載の塗料用水酸基含有樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の塗料用水酸基含有樹脂組成物、及び、水酸基と反応する官能基を1分子中に少なくとも1個以上含有する架橋剤からなることを特徴とする塗料組成物。

【請求項6】

請求項5に記載の塗料組成物を塗装することを特徴とする塗装仕上げ方法。

【請求項7】

請求項6の塗装仕上げ方法により塗装された塗装物品。