

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4436629号
(P4436629)

(45) 発行日 平成22年3月24日 (2010. 3. 24)

(24) 登録日 平成22年1月8日 (2010. 1. 8)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 9 D 167/00	(2006. 01)	C O 9 D 167/00
C O 8 L 67/02	(2006. 01)	C O 8 L 67/02
C O 9 D 5/02	(2006. 01)	C O 9 D 5/02
C O 9 D 5/38	(2006. 01)	C O 9 D 5/38
C O 9 D 133/02	(2006. 01)	C O 9 D 133/02

請求項の数 3 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-193818 (P2003-193818)
 (22) 出願日 平成15年7月8日 (2003. 7. 8)
 (65) 公開番号 特開2005-29619 (P2005-29619A)
 (43) 公開日 平成17年2月3日 (2005. 2. 3)
 審査請求日 平成18年4月4日 (2006. 4. 4)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡績株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
 (73) 特許権者 000230054
 日本ペイント株式会社
 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
 (74) 代理人 100064746
 弁理士 深見 久郎
 (74) 代理人 100085132
 弁理士 森田 俊雄
 (74) 代理人 100083703
 弁理士 仲村 義平
 (74) 代理人 100096781
 弁理士 堀井 豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車用水系塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステル樹脂の水分散体、アクリル樹脂の水分散体および光輝材を含有する自動車用水系塗料組成物であって、

前記ポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸成分およびポリオール成分を含み、ここで、ポリカルボン酸成分は、ポリカルボン酸成分の合計量 100 モル% に対して、イソフタル酸を 40 モル% 以上含み、さらに該イソフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸を 40 モル% 以上含み、ポリオール成分は、ポリオール成分の合計量 100 モル% に対して、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 3 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールからなる群より選択される少なくとも 1 種のジオールの合計量を 40 モル% 以上含み、さらに、エチレングリコールを 10 モル% 未満含み、

前記アクリル樹脂は、エステル部の炭素数が 1 または 2 の (メタ) アクリル酸エステルを 65 質量% 以上含み、かつ、酸価が 3 ~ 50 mg KOH / g の α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物から得られる、

自動車用水系塗料組成物。

【請求項 2】

前記ポリエステル樹脂の水分散体の樹脂固形分が、前記ポリエステル樹脂の水分散体および前記アクリル樹脂の水分散体の樹脂固形分総量に対して、3 ~ 50 質量% の範囲内で

ある、請求項 1 に記載の自動車用水系塗料組成物。

【請求項 3】

前記ポリエステル樹脂の水分散体の平均粒子径が、5 ~ 200 nm の範囲内である、請求項 1 または 2 に記載の自動車用水系塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車用水系塗料組成物およびそれに用いられるポリエステル樹脂の水分散体に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

自動車用塗料は溶剤型と呼ばれる有機溶剤を多量に含んだものが一般的であった。しかしながら、この有機溶剤は塗装工程および塗装後の加熱硬化工程において大気中に放出されるため、環境に対する影響が懸念されている。その問題を解決する方法の一つとして、塗料形態を水性化する方法が検討されている。

【0003】

例えば、下記特許文献 1 には、アミド基含有エチレン性不飽和モノマーと酸性基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとを含有するポリマーの少なくとも一部を中和して得られた樹脂と、カルボキシ基含有アクリル樹脂粒子の水分散体とを含有する水性塗料組成物が開示されている。しかしながら、特許文献 1 に限らず一般に、これまでの水性ベースコート組成物は、溶剤型のものに比べ、特にメタリック塗膜のフリップフロップ性の点で劣ることが多かった。

20

【0004】

また例えば、下記特許文献 2 には、一部ポリエステル樹脂を使用した水性ベースコート塗料が開示されている。しかしながら、ここで使用されているポリエステル樹脂は脂肪酸が多く、得られた塗膜の耐水性が不十分であった。

【0005】

【特許文献 1】

特開平 7 - 53913 号公報

【0006】

30

【特許文献 2】

特開 2001 - 311035 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の技術の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、優れた耐水性および優れたフリップフロップ性を高度に両立させた塗膜を得ることができる自動車用水系塗料組成物、ならびにそれに用いられるポリエステル樹脂の水分散体を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

40

本発明は、ポリエステル樹脂の水分散体、アクリル樹脂の水分散体および光輝材を含有する自動車用水系塗料組成物であって、前記ポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸成分およびポリオール成分を含み、ここで、ポリカルボン酸成分は、ポリカルボン酸成分の合計量 100 モル% に対して、イソフタル酸を 40 モル% 以上含み、さらに該イソフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸を 40 モル% 以上含み、ポリオール成分は、ポリオール成分の合計量 100 モル% に対して、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 3 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールからなる群より選択される少なくとも 1 種のジオールの合計量を 40 モル% 以上含み、さらに、エチレングリコールを 10 モル% 未満含み

50

、前記アクリル樹脂は、エステル部の炭素数が1または2の(メタ)アクリル酸エステルを65質量%以上含み、かつ、酸価が3～50mg KOH/gの α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物から得られる、自動車用水系塗料組成物を提供する。

【0009】

好ましくは、前記ポリエステル樹脂の水分散体の樹脂固形分が、前記ポリエステル樹脂の水分散体および前記アクリル樹脂の水分散体の樹脂固形分総量に対して、3～50質量%の範囲内であり、前記ポリエステル樹脂の水分散体の平均粒子径が、5～200nmの範囲内である。

【0010】

本発明はまた、自動車用水系塗料組成物に用いるポリエステル樹脂の水分散体であって、ポリカルボン酸成分およびポリオール成分を含み、ここで、ポリカルボン酸成分は、ポリカルボン酸成分の合計量100モル%に対して、イソフタル酸を40モル%以上含み、さらに該イソフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸を40モル%以上含み、ポリオール成分は、ポリオール成分の合計量100モル%に対して、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、2-メチル-3-メチル-1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールからなる群より選択される少なくとも1種のジオールの合計量を40モル%以上含み、さらに、エチレングリコールを10モル%未満含む、ポリエステル樹脂の水分散体を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

一般に、ポリエステル樹脂は疎水性であるので、これを水系溶媒に分散化するには、当該ポリエステル樹脂に親水基を導入して樹脂に親水性を付与しつつ、一方で樹脂を塗膜にしたときの耐水性を、有機溶剤へ分散させた場合と比べて同程度にすることが当該分野で所望されるところである。しかしながら、上記特許文献1および2においてはいずれもこの両者の性質をバランス良く達成できていない。本発明は、これらの相反する性質、すなわち、塗膜の耐水性と樹脂の水系への分散性とを、当該分野で所望される程度に兼ね備えた塗料組成物を提供し得るに至ったものである。

【0012】

本発明における自動車用水系塗料組成物に用いるポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸成分およびポリオール成分を含み、ここで、ポリカルボン酸成分は、ポリカルボン酸成分の合計量100モル%に対して、イソフタル酸を40モル%以上含み、さらに該イソフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸を40モル%以上含み、ポリオール成分は、ポリオール成分の合計量100モル%に対して、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、2-メチル-3-メチル-1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールからなる群より選択される少なくとも1種のジオールの合計量を40モル%以上含み、さらに、エチレングリコールを10モル%未満含むことを特徴とする。

【0013】

本発明の自動車用水系塗料組成物は、ポリエステル樹脂の水分散体、アクリル樹脂の水分散体および光輝材を含有するものであるが、当該塗料組成物が上記のような相反する性質をバランス良く達成できたことは、つぎの理由によると考えられている。つまり、上記組成物中のポリエステル樹脂を構成する成分の一つであるポリオールがアルキル側鎖を有すること、および当該分野においてポリエステル樹脂に最も頻繁に用いられるジオール成分であるエチレングリコールの量を可能な限り低減したことである。

【0014】

ポリオールがアルキル側鎖を有することで、静電的な親和性を低減することにより、塗膜にした後の耐水性を向上させることができると共に、当該側鎖による樹脂分子間ファンデアールス反発により、ポリエステル樹脂の凝集力を減少させて水分散化を容易にするこ

10

20

30

40

50

とができるものである。また、エチレングリコールの量を低減することで、ポリエステル樹脂の加水分解を低減し、耐水性を付与できるものである。

【 0 0 1 5 】

なお、本発明の上記特徴は、本明細書中の以下において規定する各構成要件の相乗的作用によって達成されることはいうまでもないが、上記理由は本発明の効果を奏する上で特に寄与している事項であるという意味において記載したまでであり、本発明の特徴が上記理由のみにより達成されたものであると解されるべきではないことに留意すべきである。以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【 0 0 1 6 】

(ポリエステル樹脂の水分散体)

10

1 . カルボン酸成分およびその組成比

本発明におけるポリエステル樹脂において、ポリカルボン酸成分の合計量を 1 0 0 モル%としたとき、そのうち芳香族ジカルボン酸の量は 8 0 モル%以上である。好ましくは、8 5 モル%以上であり、さらに好ましくは 9 0 モル%以上である。上記芳香族ジカルボン酸の合計が 8 0 モル%未満では得られるポリエステル樹脂の耐加水分解性や、得られる塗膜の硬度およびフリップフロップ性が不十分になる場合がある。

【 0 0 1 7 】

上記芳香族ジカルボン酸としては、具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸などを挙げることができ、これらは 1 種または 2 種以上任意に使用できる。ここで、耐候性の観点から、上記ポリカルボン酸成分のうち、上記ポリカルボン酸成分の合計量を 1 0 0 モル%としたとき、イソフタル酸の量が 4 0 モル%以上であることが好ましい。さらに、得られる塗膜の耐衝撃性と硬度との両立の観点から、テレフタル酸とイソフタル酸を併用して使用することが特に好ましく、水分散体作製時の分散性および安定性に優れる。特に、耐候性の観点から、上記ポリカルボン酸成分の合計量を 1 0 0 モル%とした時、イソフタル酸は 4 5 モル%以上であることがさらに好ましい。

20

【 0 0 1 8 】

上記ポリカルボン酸成分のうち、上記芳香族ジカルボン酸以外のカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1 , 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1 , 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸などの脂環族ジカルボン酸が挙げられるがこれらに限定されない。得られるポリエステル樹脂の耐加水分解性および得られる塗膜の耐候性の観点から、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸類が好ましい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多価カルボン酸を併用しても良い。

30

【 0 0 1 9 】

2 . ポリオール成分およびその組成比

上記ポリエステル樹脂において上記ポリオール成分の合計量を 1 0 0 モル%とした時、2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1 , 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 3 - メチル - 1 , 4 - ブタンジオール、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールからなる群より選択される少なくとも 1 種のジオールの合計量は 4 0 モル%以上であり、好ましくは 4 5 モル%以上であり、さらに好ましくは 5 0 モル%以上である。上記ジオールの合計が 4 0 モル%未満では得られる相溶性が不十分になる場合がある。

40

【 0 0 2 0 】

さらに、上記ポリエステル樹脂において上記ポリオール成分の合計量を 1 0 0 モル%とした時、エチレングリコールの量は 1 0 モル%以下であり、好ましくは 5 モル%以下である。1 0 モル%を超えると得られるポリエステル樹脂の耐加水分解性、得られる塗膜のフリップフロップ性、耐候性が低下するおそれがある。

【 0 0 2 1 】

50

ここで、上記ポリオール成分の合計量を100モル%とした時、主鎖の炭素数2を超えるポリオールが90モル%以上であることが好ましい。90モル%未満では、ポリエステル樹脂の耐加水分解性、得られる塗膜のフリップフロップ性、耐候性が低下する場合がある。

【0022】

主鎖の炭素数が2を超えるポリオールとしてはジオールが好ましく、具体的には、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、2-メチル-3-メチル-1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどである。脂環式グリコールとしては、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノール-A、ダイマージオールなどが挙げられる。得られる塗膜の物性面から特に好ましいのは、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールである。

10

【0023】

また、発明の効果を損なわない範囲で、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価ポリオールを併用しても良い。

【0024】

20

3. 極性基

上記ポリエステル樹脂は、水中で均一かつ安定して分散可能とするために、樹脂中に親水性の極性基を有していることが好ましい。このような極性基としては、例えば、スルホン酸金属塩基、カルボキシル基、リン酸基などが挙げられるが、スルホン酸金属塩、カルボキシル基が特に好ましく、これらは1種または2種以上有することができる。スルホン酸金属塩基をポリエステル樹脂中に導入する方法としては、5-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸および5(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸などの金属塩または2-スルホ-1,4-ブタンジオール、2,5-ジメチル-3-スルホ-2,5-ヘキサジオールなどの金属塩などのスルホン酸金属塩基を含有するジカルボン酸またはジオールを、ポリカルボン酸成分またはポリオール成分の合計質量の10モル%以下、好ましくは7モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下の範囲で導入する方法が挙げられる。10モル%を超えると樹脂自体の耐加水分解性、塗膜の耐水性が低下する傾向にある。

30

【0025】

カルボキシル基を導入する方法は、樹脂を重合した後に常圧、窒素雰囲気下、無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸、無水1,8-ナフタル酸、無水1,2-シクロヘキサジカルボン酸、シクロヘキサン-1,2,3,4-テトラカルボン酸=3,4-無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、ナフタレン1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物などから1種または2種以上を選択し、重縮合終了後に前記した酸無水物を添加する方法や樹脂を高分子量化する前のオリゴマー状態のものにこれらの酸無水物を投入し、次いで減圧下の重縮合により高分子量化することで、樹脂にカルボキシル基を導入する方法などがある。これらのうち、前者の方法が目標とする酸価が得られやすく好ましい。

40

【0026】

カルボキシル基を導入したポリエステル樹脂を作製する場合、水分散体の安定化のために、樹脂中のカルボキシル基などの極性基の一部、あるいは全部を塩基性物質で中和してもよい。

【0027】

上記中和に使用できる塩基性物質としては、例えば、アンモニアやトリエチルアミンなど

50

に代表されるアミン化合物、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどに代表される無機塩基類を挙げることができるが、乾燥後の塗膜への残存を無くすために、揮発性の高いアミン化合物であることが好ましい。

【0028】

上記揮発性の高いアミン化合物としては、具体的には、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-*n*-プロピルアミン、ジメチル*n*-プロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンをはじめ、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-アミノエチルエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミンまたは*N,N*-ジメチルプロパノールアミンなどを挙げることができる。特に好ましいのは、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミンまたは*N,N*-ジメチルプロパノールアミンなどである。また、これらの揮発性の高いアミン化合物を2種以上併用してもよい。

10

【0029】

4. 製法

上記ポリエステル樹脂の水分散体は、例えば、ポリカルボン酸成分およびポリオール成分からなるポリエステル原料を縮重合して得られるポリエステル樹脂を有機溶媒に溶解した後、水系に置換して水分散させて得る溶剤置換法や、両親媒性溶媒を用いて直接水分散させて得る直接乳化法などの当業者によってよく知られた方法によって得られるものである。

20

【0030】

上記縮重合を行う場合、重合触媒を用いても良い。上記重合触媒としては、例えば、チタン化合物（テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、チタンオキシアセチルアセトネートなど）、アンチモン化合物（トリブトキシアンチモン、三酸化アンチモンなど）、ゲルマニウム化合物（テトラ-*n*-ブトキシゲルマニウム、酸化ゲルマニウムなど）、亜鉛化合物（酢酸亜鉛など）などを挙げることができる。上記重合触媒は1種または2種以上使用してもよい。重合の反応性の面からチタン化合物が好ましい。

【0031】

なお、上記ポリエステル樹脂は、重合終了後または酸無水物添加後に、リン化合物を添加し、重合触媒を失活させることが好ましい。

30

【0032】

上記リン化合物としては、例えば、亜リン酸や次亜リン酸、ならびにこれらのエステル類（例えば、ジエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイトおよびトリスノニルデシルホスファイトなど）や、これらのリチウム、ナトリウムおよびカリウムなどの金属の塩などの3価のリン化合物が挙げられる。また、例えば、正リン酸やポリリン酸、ならびにこれらのエステル類（例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-*n*-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス（トリエチレングリコール）ホスフェートおよびエチルジエチルホスホアセテートやメチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートおよびトリエチレングリコールアシッドホスフェートなどの酸性リン酸エステル類などの5価のリン化合物が挙げられる。

40

【0033】

これらの中、亜リン酸、正リン酸、エチルアシッドホスフェート、トリス（トリエチレングリコール）ホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェートおよびエチルジエチルホスホアセテートであることが好ましく、また重合系内の異物生成抑制や色調の観点から、エチルアシッドホスフェート、トリス（トリエチレングリコール）ホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェートおよびエチルジエチルホスホアセ

50

テートであることが特に好ましい。

【0034】

上記リン化合物の使用量は、重合触媒に対して1～5モル%、好ましくは1～3モル%使用することが好ましい。上記リン化合物を使用して重合触媒を失活させることによって樹脂や得られる塗膜の耐加水分解性、耐候性を向上することができる。

【0035】

また、上記リン化合物と水素を除くⅠa族元素化合物、Ⅱa族元素化合物およびマンガン化合物から選択される少なくとも1種の化合物を適量併用して使用しても良い。水素を除くⅠa族元素化合物、Ⅱa族元素化合物、およびマンガン化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの酸化物、水酸化物、アルコキシド、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、およびハロゲン化物など、具体的には、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マンガン、水酸化マンガン、酢酸マンガンなどが挙げられる。中でも、マグネシウム化合物、マンガン化合物が好ましく、マグネシウム化合物が特に好ましい。

【0036】

水素を除くⅠa族元素化合物、Ⅱa族元素化合物、マンガン化合物の使用量としては、使用する触媒に対して100～500モル%、好ましくは100～300モル%使用することが好ましい。

【0037】

5. 溶媒

上記ポリエステル樹脂の水分散体は、必要により両親媒性溶媒を含有してもよい。上記両親媒性溶媒としては、例えば、n-ブタノール、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール、2-エチルヘキサノール、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、n-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,3-オキサラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどを用いることができる。このうちブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ブチルカルビトールが特に好ましい。

【0038】

ポリエステル樹脂の水分散体に上記両親媒性溶媒を含む場合、その含有量は、ポリエステル樹脂水分散体100質量%に対して、樹脂固形分濃度が30質量%のときには20質量%以下であることが好ましい。さらに、有機溶剤削減の観点から、10質量%以下であることが特に好ましい。別の言い方をすれば、水分散体中に含まれる樹脂固形分100質量部に対して67質量部以下が好ましい。両親媒性溶媒が含まれると水分散体を作製する際の作業性や得られる塗料の塗装作業性などが向上する。

【0039】

6. ポリエステル樹脂の特性

上記ポリエステル樹脂のエステル基濃度は、 $9200\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ 以下が好ましく、 $9000\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ 以下であることがさらに好ましい。下限は $4000\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ 以上が好ましく、更に好ましくは $5000\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ 以上である。上記エステル基濃度が $9200\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ を超えると、樹脂自体の耐加水分解性、得られる塗膜の耐候性が得られない場合がある。また、 $4000\text{ eq} / 10^6\text{ g}$ を下回ると水分散体を作製することが困難になる場合がある。なお、上記エステル基濃度は以下のように決定することができる。ポリエステル樹脂のNMR測定を行ってその平均繰返し単位分子量を求める。平均繰返し単位分子量当たり2当量のエステル基が含まれることになるため、ポリエステル樹脂 10^6 g 中にエステル基が何当量含まれるかを決定することができる。例えば、繰返し単位分子量が220の場合、 $(10^6 \times 2) / 220 = 9090 (\text{eq} / 10^6\text{ g})$

）と決定することができる。

【 0 0 4 0 】

上記ポリエステル樹脂は、水分散性および塗膜物性の観点から、酸価が $10 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $11 \sim 25 \text{ mg KOH/g}$ であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、「酸価」とは、水分散体における樹脂成分のみによる酸価を意味する。上記酸価が 10 mg KOH/g 未満では、水分散性が低下する場合がある。また、酸価が 30 mg KOH/g を超えると、得られる塗膜の耐水性が劣る恐れがある。上記酸価は、試料 0.2 g を精秤し 20 ml のクロロホルムに溶解した後、 0.01 N の水酸化カリウム（エタノール溶液）で滴定して決定するものとする。

【 0 0 4 1 】

上記ポリエステル樹脂のみを塗布して得られるクリアー塗膜の屈折率は、得られる塗膜の外観の観点から、 $1.50 \sim 1.60$ であることが好ましい。屈折率は、樹脂固形分濃度 30% に調製したポリエステル樹脂をポリプロピレンフィルム上にアプリケーションを用いて塗布、 180°C にて2時間乾燥して、クリアー塗膜を得た後、幅 10mm 、長さ 20mm のサンプル片を作製して、屈折率をアタゴ光学社製アッペ式屈折計1T（ナトリウムD線、中間液はジヨードメタン）により、 23°C で測定して決定することができる。

【 0 0 4 2 】

上記ポリエステル樹脂は数平均分子量3000以上が好ましく、4000以上であることがより好ましく、5000以上であることがさらに好ましい。上記数平均分子量の上限は特に限定されないが、水分散性の観点から、実質的には20000以下であることが好ましい。上記数平均分子量が3000未満では、得られる塗膜のフリップフロップ性、硬度、耐衝撃性およびチップング性が低下することがある。上記数平均分子量は、ポリスチレン標準サンプル基準を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）測定によって決定することができる。

【 0 0 4 3 】

また、上記ポリエステル樹脂は水酸基を有していることが好ましい。特に、本発明の自動車用水系塗料組成物が、後述の硬化剤を含む場合、この水酸基が硬化官能基として作用する。この場合、上記ポリエステル樹脂の水酸基価は $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $2 \sim 15 \text{ mg KOH/g}$ であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、「水酸基価」とは、水分散体における樹脂成分のみによる水酸基価を意味する。水酸基価が 1 mg KOH/g 未満では反応性が低下し、得られる塗膜の硬度が低下する恐れがある。上記水酸基価が 30 mg KOH/g より高くなると、得られる塗膜の耐衝撃性が低下する場合がある。上記水酸基価は、ポリエステル樹脂を溶媒に溶かして無水酢酸と反応させ、次いで過剰の無水酢酸を水酸化カリウムで逆滴定する方法によって決定することができる。

【 0 0 4 4 】

上記ポリエステル樹脂は、ガラス転移点温度が 25 ~ 100 の範囲内であることが好ましい。ガラス転移点温度が 25 未満であると得られる塗膜のフリップフロップ性および硬度が不十分になる場合があり、100 を超えると樹脂そのものの水分散性、直上塗膜との密着性および得られる塗膜の耐衝撃性が低下する場合がある。好ましくは、90 以下であることが好ましく、80 以下であることがさらに好ましい。上記ガラス転移温度は、示差走査熱量計の測定によって決定することができる。

【 0 0 4 5 】

さらに、上記ポリエステル樹脂は、比重が 1.17 ~ 1.28 であり、1.20 ~ 1.26 であることが好ましい。比重が 1.17 未満では得られる塗膜の硬度が不十分となる恐れがあり、比重が 1.28 を越えると水分散性が不良となる恐れがある。上記比重は、30 の塩化カルシウム水溶液中に気泡のない試料を入れ、試料がメスシリンダーの中間に留まった時点を比重計により読み取る方法によって決定することができる。

【 0 0 4 6 】

このようにして得られるポリエステル樹脂の水分散体の平均粒子径は、5 nm以上であり

10

20

30

40

50

、200nm以下であることが好ましい。平均粒子径が5nm未満では塗装作業性が低下する恐れがあり、200nmを超えると得られる塗膜の外観、フリップフロップ性が不十分になる恐れがあり、さらに分散性が低下する恐れがある。上記平均粒子径は150nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることがさらに好ましい。また、上記平均粒子径は10nm以上であることがより好ましく、20nm以上であることがさらに好ましい。分散体の平均粒子径はイオン交換水だけを用いて、樹脂固形分濃度を0.1質量%に調整して動的光散乱式粒径測定装置LB-500（堀場製作所社製）によって20で測定して決定するものとする。

【0047】

（アクリル樹脂の水分散体）

1. α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物

本発明の自動車用水系塗料組成物に含有されるアクリル樹脂の水分散体は、酸価が3mg KOH/g以上、50mg KOH/g以下の α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られる。当該 α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物は、エステル部の炭素数が1または2の（メタ）アクリル酸エステルを含み、本発明において当該（メタ）アクリル酸エステルを α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物総量に対して、65質量%以上含むことを特徴とする。

【0048】

上記 α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物としての、エステル部の炭素数が1または2の（メタ）アクリル酸エステルの量が α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物総量に対して65質量%未満であると、得られる塗膜の外観が低下する。上記エステル部の炭素数が1または2の（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルが挙げられる。なお、本明細書において（メタ）アクリル酸エステルとはアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとの両方を含むことを意味する。

【0049】

また、この α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物は酸価が3mg KOH/g以上、50mg KOH/g以下であり、好ましくは7mg KOH以上、40mg KOH/g以下である。酸価が3mg KOH/g未満では、作業性を向上させることができず、50mg KOH/gを超えると、得られる塗膜の耐水性が低下する。

【0050】

本発明の自動車用水系塗料組成物が硬化性を有する場合には、後述の硬化剤と硬化反応させるために、この α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物にさらに水酸基を含有するモノマーが含まれるものが好ましい。その際の水酸基価が10mg KOH/g以上、150mg KOH/g以下であることが好ましく、20mg KOH/g以上、100mg KOH/g以下であることがさらに好ましい。10mg KOH/g未満では、十分な硬化性が得られず、150mg KOH/gを超えると、得られる塗膜の耐水性が低下する。

【0051】

上記 α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物は、酸基または水酸基を有する α , β - エチレン性不飽和モノマーをその中に含むことにより、上記酸価および水酸基価を有することができる。

【0052】

また、上記酸基を有する α , β - エチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸二量体、クロトン酸、2 - アクリロイルオキシエチルフタル酸、2 - アクリロイルオキシエチルコハク酸、2 - アクリロイルオキシエチルアシッドフوسفエート、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、 ω - カルボキシ - ポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、イソクロトン酸、 α - ハイドロ - ω - （（1 - オキソ - 2 - プロペニル）オキシ）ポリ（オキシ（1 - オキソ - 1 , 6 - ヘキサンジール））、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、3 - ビニルサリチル酸、3 - ビニルアセチルサリチル酸などを挙げることができる。これらの中で好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸二量体である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

一方、水酸基を有する α , β - エチレン性不飽和モノマーとしては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシペンチル、アリルアルコール、メタクリルアルコール、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルと ϵ - カプロラクトンとの付加物を挙げることができる。これらの中で好ましいものは、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルと ϵ - カプロラクトンとの付加物である。

【 0 0 5 4 】

さらに、上記 α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物は、エステル部の炭素数 3 以上の (メタ)アクリル酸エステル (例えば (メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 t - ブチル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 t - ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ)アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニルなど)、重合性アミド化合物 (例えば、(メタ)アクリルアミド、 N - メチロール (メタ)アクリルアミド、 N , N - ジメチル (メタ)アクリルアミド、 N , N - ジブチル (メタ)アクリルアミド、 N , N - ジオクチル (メタ)アクリルアミド、 N - モノブチル (メタ)アクリルアミド、 N - モノオクチル (メタ)アクリルアミド、 N - (2 - ヒドロキシエチル)アクリルアミド、 N - (2 - ヒドロキシエチル)メタクリルアミドなど)、重合性芳香族化合物 (例えば、スチレン、 α - メチルスチレン、 t - ブチルスチレン、パラクロロスチレンおよびビニルナフタレンなど)、重合性ニトリル (例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど)、 α - オレフィン (例えば、エチレン、プロピレンなど)、ビニルエステル (例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど)、ジエン (例えば、ブタジエン、イソブレンなど) などを含んでもよい。これらは目的により選択することができるが、親水性を容易に付与する場合には (メタ)アクリルアミドを用いることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

なお、これらのエステル部の炭素数が 1 または 2 の (メタ)アクリル酸エステル以外の上記 α , β - エチレン性不飽和モノマーは、上記 α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物中の含有量が 3 5 質量 % 未満に設定されなければならない。

【 0 0 5 6 】

2 . 製法

本発明の自動車用水系塗料組成物に含まれるアクリル樹脂の水分散体は、上記 α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られるものである。ここで行われる乳化重合は、当業者によってよく知られている方法を用いて行うことができる。具体的には、水、または必要に応じてアルコールなどのような有機溶剤を含む水性媒体中に乳化剤を溶解させ、加熱攪拌下、上記 α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物および重合開始剤を滴下することにより行うことができる。乳化剤と水とを用いて予め乳化した α , β - エチレン性不飽和モノマー混合物を同様に滴下してもよい。

【 0 0 5 7 】

好適に用いる重合開始剤としては、アゾ系の油性化合物 (例えば、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) および 2 , 2' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) など)、および水性化合物 (例えば、アニオン系の 4 , 4' - アゾビス (4 - シアノ吉草酸) およびカチオン系の 2 , 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン)) ; 並びにレドックス系の油性過酸化化合物 (例えば、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドおよび t - ブチルパーベンゾエートなど)、および水性過酸化化合物 (例えば、過硫酸カリおよび過酸化アンモニウムなど) が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

乳化剤には、当業者に通常使用されているものを用いるが、反応性乳化剤、例えば、ア

10

20

30

40

50

ントックス (Antox) MS-60 (日本乳化剤社製)、エレミノール JS-2 (三洋化成工業社製)、アデカリアソープ NE-20 (旭電化工業社製) およびアクアロン HS-10 (第一工業製薬社製) などが特に好ましい。

【0059】

また、分子量を調節するために、ラウリルメルカプタンのようなメルカプタンおよび α -メチルスチレンダイマーなどのような連鎖移動剤を必要に応じて用いる。

【0060】

反応温度は開始剤により決定され、例えば、アゾ系開始剤では 60 ~ 90 であり、レドックス系では 30 ~ 70 で行うことが好ましい。一般に、反応時間は 1 ~ 8 時間である。 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の総量に対する開始剤の量は、一般に 0.1 ~ 5 質量%であり、好ましくは 0.2 ~ 2 質量%である。

10

【0061】

上記乳化重合は二段階で行うことができる。すなわち、まず上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物のうちの一部 (α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 1) を乳化重合し、ここに上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の残り (α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 2) をさらに加えて乳化重合を行うものである。

【0062】

高外観な複層塗膜を形成する為に、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 1 はアミド基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを含有していることが好ましい。またこの時、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 2 は、アミド基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを含有していないことがさらに好ましい。尚、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 1 および α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 2 を合わせたものが、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物であるため、先に示した上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の要件は、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 1 および α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物 2 を合わせたものが満たすことになる。

20

【0063】

3. アクリル樹脂の水分散体の特性

このようにして得られるアクリル樹脂の水分散体の平均粒子径は 0.01 μm 以上、1.0 μm 以下であることが好ましい。平均粒子径が 0.01 μm 未満であると塗装作業性の向上が小さく、1.0 μm を超えると得られる塗膜の外観が悪化する恐れがある。この平均粒子径の調節は、例えば、モノマー組成や乳化重合条件を調整することにより可能である。上記平均粒子径は、上述のポリエステル樹脂の水分散体での平均粒子径と同様の方法で決定することができる。

30

【0064】

上記アクリル樹脂の水分散体は、必要に応じて塩基で中和することにより、pH 5 ~ 10 で用いることができる。これは、この pH 領域における安定性が高いからである。この中和は、乳化重合の前または後に、ジメチルエタノールアミンやトリエチルアミンのような 3 級アミンを系に添加することにより行うことが好ましい。

【0065】

また、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物を重合して得られるアクリル樹脂の水分散体のガラス転移温度は、-20 以上、80 以下であることが、塗膜物性の点から好ましい。なお、上記アクリル樹脂の水分散体の酸価、水酸基価およびガラス転移温度は、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物に含まれる α 、 β -エチレン性不飽和モノマーから計算されるものである。

40

【0066】

(自動車用水系塗料組成物)

本発明の自動車用水系塗料組成物において、上記ポリエステル樹脂の水分散体の樹脂固形分は、上記ポリエステル樹脂の水分散体および上記アクリル樹脂の水分散体の樹脂固形分総量を基準にして、3 質量%以上、50 質量%以下であることが好ましく、5 質量%以上、45 質量%以下であることがより好ましく、10 質量%以上、40 質量%以下であるこ

50

とがさらに好ましい。また、上記アクリル樹脂の水分散体は、上記樹脂固形分総量を基準にして、50質量%以上、97質量%以下であることが好ましく、55質量%以上、95質量%以下であることがより好ましく、60質量%以上、90質量%以下であることがさらに好ましい。上記アクリル樹脂の水分散体の割合が50質量%未満であるとタレの抑制および塗膜外観が低下し、97質量%を超えると塗膜外観が悪くなる恐れがある。

【0067】

本発明の自動車用水系塗料組成物に含まれる光輝材としては、形状は特に限定されず、また着色されていてもよいが、例えば、平均粒径(D_{50})が2~50 μm の範囲内であり、かつ厚さが0.1~5 μm の範囲内であるものが好ましい。また、平均粒径が10~35nmの範囲のものが光輝感に優れ、さらに好適に用いられる。具体的には、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、スズ、酸化アルミニウムなどの金属または合金などの無着色あるいは着色された金属製光輝材およびその混合物が挙げられる。この他に干渉マイカ顔料、ホワイトマイカ顔料、グラファイト顔料、ガラスフレーク顔料なども含むことができる。光輝性顔料の顔料濃度(PWC)としては、一般的に18.0%以下であることが好ましい。18.0%を越えると塗膜外観が低下することがある。さらに好ましくは、0.01~15.0%の範囲内であり、特に好ましくは、0.01~13.0%の範囲内である。

10

【0068】

本発明の自動車用水系塗料組成物には、必要によりその他の塗膜形成性樹脂を含んでいてもよい。このようなものとしては、特に限定されるものではないが、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などの塗膜形成性樹脂が利用できる。

20

【0069】

上記その他の塗膜形成性樹脂は、酸価が10~100mg KOH/gであることが好ましく、20~80mg KOH/gであることがさらに好ましい。100mg KOH/gを越えると塗膜の耐水性が低下したり、10mg KOH/gを下回ると樹脂の水分散性が低下することがある。また、水酸基価が20~180mg KOH/gであることが好ましく、30~160mg KOH/gであることがさらに好ましい。上限を越えると塗膜の耐水性が低下したり、下限を下回ると塗膜の硬化性が低下する場合がある。上記その他の塗膜形成性樹脂の酸価および水酸基価は、上述のポリエステル樹脂での方法またはアクリル樹脂での方法と同様にして決定することができる。

30

【0070】

さらに上記塗膜形成性樹脂は、必要に応じてジメチルエタノールアミンやトリエチルアミンのような3級アミンなどの塩基によって中和され、水に溶解または分散されていてもよい。

【0071】

本発明の自動車用水系塗料用組成物には、硬化剤を含むことができる。硬化剤としては、塗料一般に用いられているものを使用することができ、このようなものとしては、アミノ樹脂、ブロックイソシアネート、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、ヒドラジド化合物、金属イオンなどが挙げられる。得られた塗膜の諸性能、コストの点からアミノ樹脂および/またはブロックイソシアネートが一般的に用いられる。

40

【0072】

上記硬化剤としてのアミノ樹脂は、特に限定されるものではなく、水溶性あるいは非水溶性のいずれであってもよく、例えば、アルキルエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂が好ましく、メトキシ基および/またはブトキシ基で置換されたメラミン樹脂がより好ましい。このようなメラミン樹脂としては、メトキシ基を単独で有するものとして、サイメル325、サイメル327、サイメル370、マイコート723；メトキシ基とブトキシ基との両方を有するものとして、サイメル202、サイメル204、サイメル232、サイメル235、サイメル236、サイメル238、サイメル254、サイメル26

50

6、サイメル267（いずれも商品名、三井サイテック社製）；ブトキシ基を単独で有するものとして、マイコート506（商品名、三井サイテック社製）、ユーバン20N60、ユーバン20SE（いずれも商品名、三井化学社製）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、サイメル202、サイメル204、サイメル327、マイコート723がより好ましい。

【0073】

また、上記ブロックイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのポリイソシアネートに活性水素を有するブロック剤を付加させることによって得ることができるものであって、加熱によりブロック剤が解離してイソシアネート基が発生し、上記樹脂成分中の官能基と反応し硬化するものが挙げられる。

10

【0074】

これらの硬化剤が含まれる場合、その含有量は自動車用水系塗料組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、20～100質量部であることが好ましい。上記範囲外では、硬化性が不足することがある。

【0075】

またさらに、本発明の自動車用水系塗料組成物は、金属製の光輝性顔料を用いる場合に光輝材の腐食防止剤として、あるいは光輝性顔料のぬれ性を良くし、塗膜物性を向上するために、炭素数8～18の長鎖アルキル基を有するリン酸エステルが含まれていても良い。

【0076】

20

上記アルキル鎖の炭素数は8～18が好ましく、炭素数8未満ではぬれ性の低下が見られ、密着性が悪くなる。また、炭素数が18を越えると、塗料中で化合物の結晶が析出し、不具合が生じる。より好ましくは炭素数10～14で、ぬれ性はより良好となり、密着性が向上する。

【0077】

好ましい化合物としては、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、モノ-またはジ-ジソデシルアシッドホスフェート、モノ-またはジ-トリデシルアシッドホスフェート、モノ-またはジ-ラウリルアシッドホスフェート、モノ-またはジ-ノニルフェニルアシッドホスフェートなどが挙げられる。

【0078】

30

上記成分の配合量は樹脂固形分の合計量を100質量%としたとき、0.1～5質量%、好ましくは0.2～2質量%であることが好ましい。0.1質量%未満であると密着性が低下する恐れがある。また、5質量%を超えると逆に耐水性が低下する恐れがある。

【0079】

また、本発明の自動車用水系塗料用組成物は、塗装作業性を確保するために、粘性制御剤を添加することができる。粘性制御剤としては、一般にチクソトロピー性を示すものを使用でき、例えば、架橋あるいは非架橋の樹脂粒子、脂肪酸アマイドの膨潤分散体、アマイド系脂肪酸、長鎖ポリアミノアマイドの燐酸塩などのポリアマイド系のもの、酸化ポリエチレンのコロイド状膨潤分散体などのポリエチレン系などのもの、有機酸スメクタイト粘土、モンモリロナイトなどの有機ベントナイト系のもの、ケイ酸アルミ、硫酸バリウムなどの無機顔料、顔料の形状により粘性が発現する偏平顔料などを粘性制御剤として挙げることができる。

40

【0080】

本発明の自動車用水系塗料組成物は、上記成分の他に塗料に通常添加される添加剤、例えば、表面調整剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、消泡剤などを配合してもよい。これらの配合量は当業者の公知の範囲である。

【0081】

本発明の自動車用水系塗料組成物の製造は特に限定されず、顔料などの配合物をニーダーまたはロールなどを用いて混練、分散した後、その他の成分と混合するなどの当業者によってよく知られている方法を用いることができる。

50

【 0 0 8 2 】

また、本発明の自動車用水系塗料組成物は、被塗装物に対して、公知の方法を用いて塗布することができる。このようにして得られる塗膜の膜厚は $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 8 3 】

なお、上記塗膜上にさらに、クリアー塗料を塗布してクリアー塗膜を重ねてもよい。そうすることによって上記塗膜を保護することができ、また、美観の観点からも好ましい。上記塗膜は上記の自動車用水系塗料組成物を用いるため、フリップフロップ性に優れている。

【 0 0 8 4 】

【実施例】

以下、具体的な実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。尚、以下において「部」とあるのは「質量部」を意味する。

【 0 0 8 5 】

(実施例 1：ポリエステル樹脂の水分散体 1)

攪拌機、コンデンサー、温度計を具備した反応容器にジメチルテレフタル酸 372 部、ジメチルイソフタル酸 380 部、2-メチル-1,3-プロパンジオール 576 部、1,5-ペンタンジオール 222 部、テトラブチルチタネート 0.41 部を仕込み、160 から 230 まで昇温しつつ 4 時間かけてエステル交換反応を行った。次いで系内を徐々に減圧していき、20 分かけて 5 mmHg まで減圧し、さらに 0.3 mmHg 以下の真空下まで減圧して、260 にて 40 分間重縮合反応を行った。窒素雰囲気下、220 まで冷却し、無水トリメリット酸を 23 部投入し、220 で 30 分間反応を行ってポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂は、NMR の組成分析の結果、カルボン酸成分がモル比でテレフタル酸 / イソフタル酸 / トリメリット酸 : 48 / 49 / 3 であり、ポリオール成分がモル比で 2-メチル-1,3-プロパンジオール / 1,5-ペンタンジオール : 65 / 35 であった。つまりポリカルボン酸成分、ポリオール成分のそれぞれの合計量を 100 モル%としたとき、芳香族ジカルボン酸が 97 モル%、イソフタル酸が 49 モル%、所定のジオールの合計量が 65 モル%、エチレングリコールは 0 モル%であった。

【 0 0 8 6 】

得られた樹脂について、以下の通り、特性値を測定した。

(1) 数平均分子量：ポリスチレン標準サンプル基準を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) で測定したところ、12000 であった。

(2) ガラス転移温度：試料を 5 mg 秤量し示差走査熱量計 (DSC) を用いて、20 / 分の昇温速度で測定したところ、30 であった。

(3) 酸価：試料 0.2 g を精秤し 20 ml のクロロホルムに溶解した後、0.01 N の水酸化カリウム (エタノール溶液) で滴定したところ、16.1 mg KOH / g であった。

(4) 水酸基価：無水酢酸のピリジン溶液でエステル化した後、過剰の無水酢酸を水酸化カリウム溶液で、フェノールフタレインを指示薬として滴定したところ、2.2 mg KOH / g であった。

(5) 比重：約 20 % 塩化カルシウム水溶液を入れ、 30 ± 0.05 に調製した 500 ml メスシリンダー中に気泡のないように試料を入れ、試料がメスシリンダーの中間に留まるように塩化カルシウムの比重を調節した時の塩化カルシウム水溶液の比重を比重計により測定したところ、1.25 であった。

(6) エステル基濃度：NMR 測定より得た組成比から平均繰返し単位分子量を算出し、 10^6 g 当りのエステル基の当量数を算出したところ、 $8820 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ であった。

(7) 屈折率：幅 10 mm、長さ 20 mm のサンプル片を作製し、屈折率をアタゴ光学社製アッペ式屈折計 1 T (ナトリウム D 線、中間液はジヨードメタン) を用いて、23 で測定したところ、1.52 であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

このポリエステル樹脂 1 0 0 部に、ブチルセロソルブ 4 0 部、トリエチルアミン 2 . 7 部を投入した後、8 0 で 1 時間攪拌を行って溶解させた。次いで、イオン交換水 1 9 3 部をゆるやかに添加し、不揮発分 3 0 % のポリエステル樹脂を含んだポリエステルの水分散体 1 を得た。平均粒子径を測定するために、専用セルにイオン交換水だけを入れ、この分散体を 1 滴添加しかき混ぜ、樹脂固形分濃度 0 . 1 質量 % に調整して動的光散乱式粒径測定装置 L B - 5 0 0 (堀場製作所社製) によって、2 0 で測定したところ、3 5 n m であった。

【 0 0 8 8 】

(実施例 2 : ポリエステル樹脂の水分散体 2)

実施例 1 と同様の反応容器にテレフタル酸 1 8 6 部、イソフタル酸 4 5 2 部、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール 4 4 9 部、1 , 5 - ペンタンジオール 1 5 0 部、テトラブチルチタネート 0 . 4 1 部を仕込み、1 6 0 から 2 3 0 まで昇温しつつ 4 時間かけてエステル化反応を行った。次いで系内を徐々に減圧していき、2 0 分かけて 5 m m H g まで減圧し、さらに 0 . 3 m m H g 以下の真空下まで減圧して、2 6 0 にて 4 0 分間重縮合反応を行った。窒素雰囲気下、2 2 0 まで冷却し、無水トリメリット酸を 2 3 部、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート 1 6 部を投入し、2 2 0 にて 3 0 分間反応を行ってポリエステル樹脂を得た。また、得られたポリエステル樹脂は、N M R の組成分析の結果、カルボン酸成分がモル比でテレフタル酸 / イソフタル酸 / トリメリット酸 / エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート : 2 8 / 6 8 / 3 / 1 であり、ポリオール成分がモル比で 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール / 1 , 5 - ペンタンジオール : 7 0 / 3 0 であった。つまりポリカルボン酸成分、ポリオール成分のそれぞれの合計量を 1 0 0 モル % としたとき、芳香族ジカルボン酸が 9 6 モル % 、イソフタル酸が 6 8 モル % 、所定のジオールの合計量が 7 0 モル % 、エチレングリコールは 0 モル % であった。

【 0 0 8 9 】

さらに実施例 1 と同様にして特性値を測定したところ、数平均分子量 1 0 0 0 0 、ガラス転移温度 5 5 、酸価 1 9 . 6 m g K O H / g 、水酸基価 2 . 2 m g K O H / g 、比重 1 . 2 2 、エステル基濃度 8 5 7 0 e q / 1 0 ⁶ g 、屈折率 1 . 5 4 であった。

【 0 0 9 0 】

このポリエステル樹脂 1 0 0 部に、ブチルセロソルブ 2 0 部、メチルエチルケトン 4 2 部を投入した後、8 0 で 2 時間攪拌溶解を行い、イソプロピルアルコール 2 3 部、トリエチルアミン 3 . 5 部を投入し、2 1 3 部のイオン交換水で水分散を行った。その後、加熱しながら溶剤を留去し、2 0 0 メッシュのナイロンメッシュでろ過して、不揮発分 3 0 % であるポリエステル樹脂の水分散体 2 を得た。この分散体の平均粒子径を実施例 1 と同様にして測定したところ、8 0 n m であった。

【 0 0 9 1 】

(実施例 3 : ポリエステル樹脂の水分散体 3)

実施例 1 と同様の反応容器にテレフタル酸 1 9 3 部、イソフタル酸 4 5 2 部、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール 3 0 3 部、1 , 4 - ブタンジオール 2 6 2 部、テトラブチルチタネート 0 . 4 1 部を仕込み、1 6 0 から 2 3 0 まで昇温しつつ 4 時間かけてエステル化反応を行った。次いで系内を徐々に減圧していき、2 0 分かけて 5 m m H g まで減圧し、さらに 0 . 3 m m H g 以下の真空下まで減圧して、2 6 0 にて 4 0 分間重縮合反応を行った。窒素雰囲気下、2 2 0 まで冷却し、ジエチルフォスフェート 0 . 2 5 部添加し、その後、無水トリメリット酸を 2 3 部投入し、2 2 0 で 3 0 分間反応を行ってポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂は、N M R の組成分析の結果、カルボン酸成分がモル比でテレフタル酸 / イソフタル酸 / トリメリット酸 : 2 9 / 6 8 / 3 であり、ポリオール成分がモル比で 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール / 1 , 4 - ブタンジオール : 5 0 / 5 0 であった。つまりポリカルボン酸成分、ポリオール成分のそれぞれの合計量を 1 0 0 モル % としたとき、芳香族ジカルボン酸が 9 7 モル % 、イ

ソフタル酸が 6.8 モル%、所定のジオールの合計量が 5.0 モル%、エチレングリコールは 0.0 モル%であった。

【0092】

さらに実施例 1 と同様にして特性値を測定したところ、数平均分子量 15000、ガラス転移温度 48、酸価 15.4 mg KOH / g、水酸基価 1.2 mg KOH / g、比重 1.24、エステル基濃度 8740 eq / 10⁶ g、屈折率 1.56 であった。

【0093】

このポリエステル樹脂 100 部に、ブチルセロソルブ 20 部、メチルエチルケトン 42 部を投入した後、80 で 2 時間攪拌溶解を行い、イソプロピルアルコール 23 部、トリエチルアミン 3.5 部を投入し、213 部のイオン交換水で水分散を行った。その後、加熱しながら溶剤を留去、200 メッシュのナイロンメッシュでろ過し、不揮発分 30% であるポリエステル樹脂の水分散体 3 を得た。この分散体の平均粒子径を実施例 1 と同様にして測定したところ、45 nm であった。

【0094】

(実施例 4 および 5 : ポリエステル樹脂の水分散体 4 および 5)

表 1 の配合にした以外は実施例 2 と同様にしてポリエステル樹脂の水分散体 4 および 5 を得た。得られたポリエステル樹脂は、NMR の組成分析の結果、酸成分が各々モル比で、テレフタル酸 / イソフタル酸 / セバシン酸 / トリメリット酸 : 42 / 49 / 5 / 4、テレフタル酸 / イソフタル酸 / トリメリット酸 : 29 / 69 / 2 であり、ポリオール成分が各々モル比で、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール / 1, 4 - ブタンジオール : 65 / 35、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール / 3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール : 80 / 20 であった。つまりポリカルボン酸成分、ポリオール成分のそれぞれの合計量を 100 モル%としたとき、各々、芳香族ジカルボン酸が 91 モル%、98 モル%、イソフタル酸が 49 モル%、69 モル%、所定のジオールの合計量が 65 モル%、100 モル%、エチレングリコールはいずれも 0 モル%であった。実施例 1 と同様に測定して得られた各樹脂の特性値は表 1 に示した。

【0095】

【表 1】

10

20

			実施例				
			1	2	3	4	5
ポリ エス テル 原 料 配 合	ポリカルボン 酸成分 (質量部)	ジメチルテレフタル酸	372	—	—	—	—
		ジメチルイソフタル酸	380	—	—	—	—
		テレフタル酸	—	186	193	286	193
		イソフタル酸	—	452	452	319	458
		セバシン酸	—	—	—	40	—
		無水トリメリット酸	—	—	—	8	—
		無水トリメリット酸(後付加)	23	23	23	23	15
		エチレングリコール ビスアンヒドロトリメリット(後付加)	—	16	—	—	—
	ポリオール 成分 (質量部)	2-メチル-1,3-プロパンジオール	576	—	—	—	450
		2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール	—	449	303	393	—
		1,4-ブタンジオール	—	—	262	183	—
		3-メチル-1,5-ヘンタンジオール	—	—	—	—	104
		1,5-ヘンタンジオール	222	150	—	—	—
		1,4-シクロヘキサンジメタノール	—	—	—	—	—
ポリカルボン酸成分 (モル%)	芳香族ジカルボン酸		97	96	97	91	98
	イソフタル酸		49	68	68	49	69
ポリオール成分 (モル%)	所定のジオール		65	70	50	65	100
	エチレングリコール		0	0	0	0	0
樹脂特性値	数平均分子量		12000	10000	15000	12500	11000
	ガラス転移温度(°C)		30	55	48	60	58
	酸価(mgKOH/g)		16.1	19.6	15.4	15.1	10.6
	水酸基価(mgKOH/g)		2.2	2.2	1.2	7.8	2.5
	比重		1.25	1.22	1.24	1.2	1.24
	エステル基濃度(eq/10 ⁶ g)		8820	8570	8740	8590	8830
	屈折率		1.52	1.54	1.56	1.55	1.51
分散体		平均粒子径(nm)	35	80	45	137	180

【 0 0 9 6 】

(自動車用水系塗料組成物)

<製造例1: アクリル樹脂の水分散体>

攪拌機、滴下装置、温度計を具備した反応容器に脱イオン水126.5部を加え、窒素雰囲気下で混合攪拌しながら80℃まで昇温した。次いで、第1段目の α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物として、アクリル酸メチル45.21部、アクリル酸エチル27.37部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル7.42部、アクアロンHS-10(ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステル、第一工業製薬社製)0.5部、アデカリアソープNE-20(α -[1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル]- ω -ヒドロキシオキシエチレン、旭電化工業社製、80%水溶液)0.5部、および脱イオン水80部からなるモノマー乳化物と、過硫酸アンモニウム0.24部、および脱イオン水10部からなる開始剤溶液とを2時間かけて並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、同温度で1時間熟成を行った。

【 0 0 9 7 】

さらに、80℃で第2段目の α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物として、アクリル酸エチル15.07部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル1.86部、メタクリル酸3.07部、アクアロンHS-10を0.2部、および脱イオン水10部からなるモノマー乳化物と、過硫酸アンモニウム0.06部、および脱イオン水10部からなる開始剤溶液とを0.5時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、2時間同温度で熟成を行った。なお、第1段目と第2段目とを合わせた α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の酸価は20mgKOH/g、水酸基価40mgKOH/gであった。

【0098】

次いで、40 まで冷却し、400メッシュフィルターで濾過した後、脱イオン水67．1部およびジメチルアミノエタノール0．32部を加えpH6．5に調整し、不揮発分20%のアクリル樹脂の水分散体を得た。この分散体の平均粒子径を実施例1と同様にして測定したところ、平均粒子径150nmであった。

【0099】

<製造例2：アクリル樹脂の水溶液>

アクリル樹脂分散体1の製造に用いたものと同様の反応容器にジブロピレングリコールメチルエーテル23．9部およびプロピレングリコールメチルエーテル16．1部を加え、窒素雰囲気下で混合攪拌しながら120 まで昇温した。次いで、アクリル酸エチル54．5部、メタクリル酸メチル12．5部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル14．7部、スチレン10．0部、メタクリル酸8．5部のモノマー混合溶液とジブロピレングリコールメチルエーテル10．0部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2．0部からなる開始剤溶液とを3時間かけて並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、0．5時間同温度で熟成を行った。モノマー混合溶液の酸価は56mg KOH/g、水酸基価は70mg KOH/gであった。

【0100】

さらに、ジブロピレングリコールメチルエーテル5．0部およびt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0．3部からなる開始剤溶液を0．5時間にわたり反応容器に滴下した。滴下終了後、同温度で1時間熟成を行った。次いで、脱溶剤装置により、減圧下(9310Pa)110 で溶剤を16．1部留去した後、イオン交換水187．2部およびジメチルアミノエタノール8．8部を加えて、不揮発分は31%、質量平均分子量が27000、数平均分子量が9000の樹脂を含むアクリル樹脂の水溶液を得た。

【0101】

<製造例3：光輝材ペースト>

2-エチルヘキシルグリコール30部にアルベーストMH8801(旭化成社製アルミニウム顔料ペースト)21部を溶解し、次に卓上ディスペーで攪拌しながら、サンニックスPP-700(三洋化成社製2官能ポリエーテルポリオール)10部、ラウリルアシッドフォスフェート0．3部を徐々に添加し、アルミニウムを含有した光輝材ペーストを得た。

【0102】

<製造例4：ポリエステル樹脂の水分散体6>

実施例1と同様の反応容器にイソフタル酸22．3部、無水フタル酸19．9部、アジピン酸15．4部、ネオペンチルグリコール37．1部、ジメチロールプロピオン酸5．2部、ジブチルスズオキサイド0．1部を加え、混合攪拌しながら170 まで昇温した。その後、3時間かけて220 まで昇温しつつ縮合反応により生成する水を除去し、酸価が25mg KOH/gになった時点で冷却した。80 まで冷却後、ジメチルエタノールアミン3．2部、イオン交換水204．4部を加え、不揮発分30%、酸価25mg KOH/g、水酸基価28mg KOH/g、数平均分子量4000のポリエステル樹脂を含んだポリエステル樹脂の水分散体6を得た。なお原料中において、ポリカルボン酸成分、ポリオール成分のそれぞれの合計量を100モル%としたとき、芳香族ジカルボン酸が72モル%、イソフタル酸が36モル%、所定のジオールの合計量が90モル%、エチレングリコールは0モル%であった。尚、ジメチロールプロピオン酸は、ポリオール成分と見なした。この分散体の平均粒子径を実施例1と同様にして測定したところ、平均粒子径140nmであった。

【0103】

(実施例6：自動車用水系塗料組成物1)

実施例1で得られたポリエステル樹脂の水分散体1を40．0部、製造例1で得られたアクリル樹脂の水分散体240．0部、製造例2で得られたアクリル樹脂の水溶液32．3部、製造例3で得られた光輝材ペースト61．3部、サイメル204(三井サイテック社

製メラミン樹脂、樹脂固形分 80%) 25.3 部およびアデカノール UH-752 (旭電化工業社製ウレタン系化合物、有効成分 28 質量%) 1.7 部を混合攪拌し、均一分散した自動車用水系塗料組成物 1 を得た。

【0104】

(実施例 7: 自動車用水系塗料組成物 2)

実施例 1 で得られたポリエステル樹脂の水分散体 1 を 80.0 部、製造例 1 で得られたアクリル樹脂の水分散体を 180.0 部としたこと以外、実施例 6 と同様にして自動車用水系塗料組成物 2 を得た。

【0105】

(実施例 8 ~ 11: 自動車用水系塗料組成物 3 ~ 6)

実施例 1 で得られたポリエステル樹脂の水分散体 1 に代えて、各々実施例 2 ~ 5 で得られたポリエステル樹脂の水分散体 2 ~ 5 を用いた以外、実施例 6 と同様にして自動車用水系塗料組成物 3 ~ 6 を得た。

【0106】

(比較例 1: 自動車用水系塗料組成物 7)

製造例 2 で得られたアクリル樹脂の水溶液を 32.3 部、製造例 3 で得られた光輝材ペーストを 61.3 部、サイメル 204 (三井サイテック社製メラミン樹脂、樹脂固形分 80%) 25.3 部およびアデカノール UH-752 (旭電化工業社製ウレタン系化合物、有効成分 28 質量%) 1.7 部を混合攪拌し、均一分散した自動車用水系塗料組成物 7 を得た。

【0107】

(比較例 2: 自動車用水系塗料組成物 8)

実施例 1 で得られたポリエステル樹脂の水分散体 1 の代わりに、製造例 4 で得られたポリエステル樹脂の水分散体 6 を用いたこと以外は実施例 6 と同様にして、自動車用水系塗料組成物 8 を得た。

【0108】

(評価試験)

リン酸亜鉛処理した 300 × 400 × 0.8 mm のダル鋼板に、パワートップ U-50 (日本ペイント社製力チオン電着塗料) を、乾燥膜厚が 20 μm となるように電着塗装し、160 で 30 分間焼き付けた電着塗板に、25 秒 (No. 4 フォードカップを使用し、20 で測定) に、予め希釈されたオルガ P-2 (日本ペイント社製メラミン硬化型ポリエステル樹脂系グレー中塗り塗料) を、乾燥膜厚 35 μm となるようにエアスプレーで 1 ステージ塗装し、140 で 30 分間焼き付けた後冷却して、中塗り基板を得た。

【0109】

実施例 6 ~ 11 および比較例 1、2 で得られた自動車用水系塗料組成物 1 ~ 8 を、それぞれイオン交換水を用いて 45 秒 (No. 4 フォードカップを使用し、20 で測定) に希釈し、中塗り基板上に乾燥膜厚 15 μm となるようにメタリックベル COPES-IV 型 (ABB インダストリー社製水系塗料塗装用回転霧化式静電塗装機) で 2 ステージ塗装した。2 回の塗布の間に、1.5 分間のインターバルセッティングを行った。2 回目の塗布後、5 分間のインターバルをとって、セッティングを行った。その後、80 で 3 分間のプレヒートを行った。

【0110】

プレヒート後、塗装板を室温まで放冷し、クリアー塗料としてオルガ TO-563 クリアー (日本ペイント社製メラミン硬化型アクリル樹脂系クリアー塗料) を、乾燥膜厚 40 μm となるように μμ ベル (ABB インダストリー社製回転霧化式静電塗装機) にて 1 ステージ塗装し、7 分間セッティングした。さらに、得られた塗装板を熱風乾燥炉で 140 で 30 分間焼き付けして、各々の基板上に各々塗膜を得た。得られた各々塗膜に対して以下の評価を行った。評価結果は表 2 に示した。

(1) 塗膜中のアルミの状態

得られた塗膜の外観を目視にて評価した。なお、評価基準は以下の通りとし、4 以上を合

10

20

30

40

50

格とした。

- 5：塗膜中のアルミが均一に見える
- 4：アルミの小さな集合体が若干見える
- 3：アルミの小さな集合体が見える
- 2：アルミの大きな集合体が若干見える
- 1：アルミの大きな集合体が見える

(2) 塗膜 L 値

得られた塗膜について、CR-300（ミノルタ社製色彩色差計）を用いて塗膜 L 値を測定し、塗膜の白さを評価した。

(3) 耐水性

得られた塗膜を 40 の恒温水槽に 10 日間全没した後、塗膜状態を目視にて評価した。なお、評価基準は以下の通りとし、4 以上を合格とした。

- 5：全く異状が認められない
- 4：小さなフクレがあり、数が少ない
- 3：小さなフクレがあり、数が多い
- 2：大きなフクレがあり、数が少ない
- 1：大きなフクレがあり、数が多い

【0111】

【表 2】

	実施例						比較例	
	6	7	8	9	10	11	1	2
塗膜中のアルミの状態	5	5	5	5	5	5	3	3
塗膜の L 値	89	90	91	91	89	88	85	86
耐水性	4	5	4	5	4	5	3	3
フリップフロップ性	4	5	5	5	5	4	3	3

【0112】

表 2 から明らかなように、本発明の自動車用水系塗料組成物を用いた塗膜はアルミの凝集がなく、また、塗膜の L 値も高く、かつ、耐水性も良好であることがわかった。

(4) フリップフロップ性

得られた塗膜に対し、入射角を 45 度に固定し、受光角を変えた場合の色相角と彩度とを、自動車塗装の技術を熟知したプロ 10 人に目視により比較検討した。ここでプロとは、当該技術分野に 10 年以上従事したものとする。このうち、10 人全員にフリップフロップ性を起こさせたものを 5、同様に 8～9 人を 4、5～7 人を 3、3～4 人を 2、1～2 人を 1、0 人を 0 とした。結果を表 2 に示す。

【0113】

なお、今回開示した上記実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではない。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含むものである。

【0114】

【発明の効果】

本発明の自動車用水系塗料組成物は、上記に規定したポリエステル樹脂の水分散体、アクリル樹脂の水分散体および光輝材を含有するものであるため、優れた耐水性と優れたフリップフロップ性とを高度に両立することを可能にした。従来ポリエステル樹脂の使用によって低下することが知られていた耐水性を、上記のポリエステル樹脂の水分散体を用いることによって向上させることができたと考えられる。また、溶剤型塗料と比較して水性塗料では劣っていたフリップフロップ性は、本発明におけるポリエステル樹脂の水分散体を配合することによって、塗膜形成時の光輝材の凝集を抑制して分散を均一にし、配向を整えることによって向上させることができたと考えられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 133/04 (2006.01) C 0 9 D 133/04

(74)代理人 100098316

弁理士 野田 久登

(74)代理人 100109162

弁理士 酒井 將行

(72)発明者 鴨 浩明

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

(72)発明者 森元 修

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

(72)発明者 佐々木 成幸

広島県広島市南区仁保沖町1番30号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 小川 英明

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 原川 健

愛知県高浜市新田町3丁目1番5号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 辻 直宏

愛知県高浜市新田町3丁目1番5号 日本ペイント株式会社内

審査官 小石 真弓

(56)参考文献 特開平04-366164(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00-201/10