

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5414493号  
(P5414493)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月22日(2013.11.22)

(51) Int.Cl. F 1  
 C09D 7/06 (2006.01) C09D 7/06  
 C09D 133/14 (2006.01) C09D 133/14

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-276461 (P2009-276461)	(73) 特許権者	000225854 楠本化成株式会社 東京都千代田区内神田1丁目11番13号
(22) 出願日	平成21年12月4日(2009.12.4)	(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(65) 公開番号	特開2011-116880 (P2011-116880A)	(72) 発明者	堀川 瑞希 埼玉県越谷市大成町5-230-2 D' グラフォートレイクタウン A-404
(43) 公開日	平成23年6月16日(2011.6.16)	(72) 発明者	堀口 崇 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台西3-1-1 クレイン・フォレスト203
審査請求日	平成23年2月17日(2011.2.17)	(72) 発明者	川人 滋寛 埼玉県草加市旭町2-1-23 メイツ草 加105号

最終頁に続く

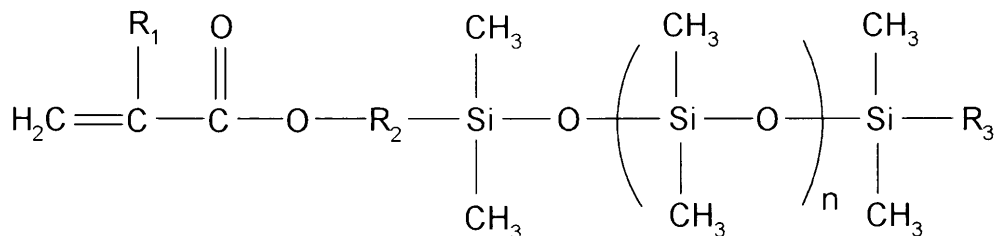
(54) 【発明の名称】 リコート時の付着性を損なわない塗料用レベリング剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一般式

【化1】



10

[ 式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>2</sub>は炭素数1から10のアルキレン基、R<sub>3</sub>は炭素数1から4のアルキル基、nは5~100の整数をそれぞれ表す。 ]  
 で示される、アクリレート基又はメタクリレート基を持つシリコンオイル2~50重量%と(B)末端に1級の水酸基を持つヒドロキシアクリレート又はヒドロキシメタクリレート50~98重量%とを共重合することにより得られる、数平均分子量が1000から60000の共重合体よりなることを特徴とするアクリル樹脂/メラミン硬化型塗料組成物用レベリング剤。

20

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のモノマー成分 (A) 及びモノマー成分 (B) と共重合可能な重合性二重結合を持つ他のモノマー成分 (C) を、モノマー成分全重量の 50 重量%を超えない範囲の割合で、モノマー成分 (A) 及び (B) と共重合することにより得られる、数平均分子量が 1000 から 60000 の共重合体よりなることを特徴とする アクリル樹脂 / メラミン硬化型塗料組成物用レベリング剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、塗料に少量添加することにより、レベリング性を付与し、且つ、重ね塗りした時 (以下においてリコートと表現する場合もある) の層間密着性を損なわない塗料用レベリング剤に関するものである。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

工業ライン塗装によって塗装される塗料、例えば自動車用塗料、プレコートメタル用塗料 (以下 P C M と略称する)、家電用塗料、等の高級塗料は防蝕性能だけではなく美観に優れた高度な仕上がり外観が要求される。それ故、仕上がり塗面においては、ハジキ、クレター、フィッシュアイ、曇り等が無く、平滑な外観を有することが必要不可欠となっている。この機能を満たすための塗料用添加剤としては、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、光沢付与剤、ハジキ防止剤などの表面調整剤が用いられている。

20

## 【0003】

従来からライン塗装においてはエアースプレー等の霧化塗装やロールコーター等の高速連続塗装が行われている。これらの塗装方法では、コンプレッサーやロールコーターマシン等に使用している潤滑油のミストや塗料自身のミストなどが、被塗物の表面に付着する場合があります。これらのミストを原因としてハジキが発生することが問題となっていた。このほか、自動車用塗料のように数回に渡って塗装し、研磨する塗装ラインにおいては、サンドペーパーの研磨かすや、作業中の人の手によって汚れたことを原因とするハジキが問題となることがある (これらのハジキ要因物質を以下において異種ダストと表現する)。

## 【0004】

30

これらの塗装時のハジキの問題を解決する手段として、従来より変性シリコンオイルやビニルエーテルポリマー (非特許文献 1 及び特許文献 1) 及びアクリルシリコンポリマー (特許文献 2 及び 3) が使用されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開平 01 - 234478 (特公平 06 - 094545)

【特許文献 2】特開 2002 - 241698

【特許文献 3】特開 2003 - 226834 (特登 04 - 097437)

## 【非特許文献】

40

## 【0006】

【非特許文献 1】コーティング用添加剤の技術 シーエムシー出版 (2001) 92 ~ 103 ページ

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかし、近年環境対応型の塗料として塗料がハイソリッド化されたり、酸性雨対策として硬化樹脂にメラミンを使わない配合に変更されたことに伴い、変性シリコンオイルやビニルエーテルポリマーを配合すると塗料を重ね塗りする際に層間密着性を阻害する問題がある。また、層間密着性に問題のないアクリルシリコン系のレベリング剤でも、上塗

50

り面の色調が変化したりする、いわゆるリコート性（塗り重ね性）を悪くする場合があった。

【 0 0 0 8 】

従って、本発明の目的は、いわゆるリコート性を阻害することなく、異種ダストに対するハジキを防止して平滑な塗装面を与える平滑剤（レベリング剤）を提供することである。

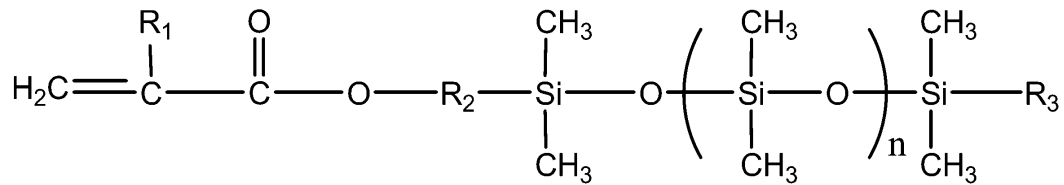
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、様々な検討を重ねた結果、(A)一般式

【 0 0 1 0 】

【化 1】



【式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>2</sub>は炭素数1から10のアルキレン基、R<sub>3</sub>は炭素数1から4のアルキル基、nは5～100の整数をそれぞれ表す。】

で示される、アクリレート基又はメタクリレート基を持つシリコンオイル2～50重量%と(B)末端に1級の水酸基を持つヒドロキシアクリレート又はヒドロキシメタクリレート50～98重量%とを共重合することにより得られる、数平均分子量が1000から60000の共重合体よりなることを特徴とする塗料用レベリング剤を塗料に配合することにより、塗装時にレベリング性を付与しつつ、異種ダストによるハジキを防止する効果が得られ、且つ、リコート時の層間密着性を損なわないことを発見した。

【 0 0 1 1 】

さらに、上記のモノマー成分(A)及びモノマー成分(B)と共重合可能な重合性二重結合を持つ他のモノマー成分(C)を、モノマー成分全重量の50重量%を超えない範囲の割合で、モノマー成分(A)及び(B)と共重合することにより得られる、数平均分子量が1000から60000の共重合体においても同様の効果が得られることを発見した。

【 0 0 1 2 】

成分(A)のシリコンオイルの重量割合が2%より少ないと、平滑剤自身が十分な異種ダスト防止性を示すための効果及び、良好な平滑性を与える効果が認められない。又、50重量%より多くなると、リコート性に悪影響を及ぼす。

【 0 0 1 3 】

成分(B)のヒドロキシアクリレート又はヒドロキシメタクリレートを50～98重量%共重合するのは、塗り重ね時に良好な密着性を与えるためである。

【 0 0 1 4 】

上記のモノマー成分(A)、モノマー成分(B)及びモノマー成分(C)よりなる共重合体も、同じように良好な平滑性と、異種ダストによるハジキを防止する効果及び、リコート（塗り重ね）時に十分な層間密着性を与える効果が認められる。

【 0 0 1 5 】

合成した共重合体の数平均分子量が、1000より小さい場合、又は60000より大きい場合は、塗料に配合した重合体が、塗装時に塗料表面に配向する能力が十分ではない為に、十分な平滑性や層間密着性を得ることが出来ない。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明においては、アクリレート基又はメタクリレート基を持つシリコンオイル2～

10

20

30

40

50

50重量%とヒドロキシアクリレート又はヒドロキシメタクリレート50～98重量%との、数平均分子量1000から60000の共重合体中の水酸基が、添加塗料中の樹脂と反応すると共に、上塗り塗料中の水酸基と反応する成分とも反応し、二つの層の塗膜間橋架けのような役割を果たすことにより、密着性が向上する。本発明によれば、また、該水酸基が添加塗料中の樹脂と反応する結果として、塗膜が溶剤などでワイピングされたときも共重合体は拭き取られることがないという効果もたらされ、上塗り層中のアルミ顔料の配向性を変化させたり、その塗料のぬれ性を変化させたりするという従来のレベリング剤の欠点を改善することが出来る。

【0017】

前記一般式で示されるアクリレート基又はメタクリレート基を持つシリコンオイル(A)の例としては、メタクリロイルオキシ基を有する反応性シリコン(チッソ株式会社から市販されているサイラプレーンFM-0711、FM-0721及びFM-0725; 東亜合成株式会社から市販されているAK-5及びAK-30; 信越シリコンから市販されているX22-164A、X22-164B及びX22-164C)が挙げられる。

10

【0018】

前記ヒドロキシアクリレート又はヒドロキシメタアクリレート(B)としては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルエステル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシ-1-メチルメチルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピルエステル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシ-2-プロピルエステル、メタクリル酸2(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステル等が挙げられる。

20

【0019】

ポリマー中には、全重量の50%を超えない範囲で、上記モノマー成分(A)よりなるセグメント及び上記モノマー成分(B)よりなるセグメントのほかに、モノマー成分(C)よりなるセグメントが含まれていても良い。そのようなセグメントを構成するモノマー成分(C)の例として、例えば、(メタ)アクリル酸; (メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ノルマルプロピルエステル、(メタ)アクリル酸イソプロピルエステル、(メタ)アクリル酸ノルマルブチルエステル、(メタ)アクリル酸イソブチルエステル、(メタ)アクリル酸ターシャリーブチルエステル、(メタ)アクリル酸ノルマルオクチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸イソノニルエステル、(メタ)アクリル酸ラウリルエステル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸2-オクトキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸2-ラウロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチルエステル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルカルビトールエステル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール[エチレングリコールの重合数2～50のもの]のエステル、(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール[プロピレングリコールの重合数2～50のもの]のエステル、(メタ)アクリル酸メトキシポリ(エチレン-プロピレン)グリコール[エチレングリコール-プロピレングリコールの重合数2～50のもの]のエステル、(メタ)アクリル酸メトキシポリ(エチレン-テトラメチレン)グリコール[エチレングリコール-テトラメチレングリコールの重合数2～50のもの]のエステル、(メタ)アクリル酸ブトキシポリ(エチレン-プロピレン)グリコール[エチレングリコール-プロピレングリコールの重合数2～50のもの]のエステル、(メタ)アクリル酸オクトキシポリ(エチレン-プロピレン)グリコール[エチレングリコール-プロピレングリコールの重合数2～50のもの]のエステル、(メタ)アクリル酸ラウロキシポリエチレングリコール[エチレングリコールの重合数2～50のもの]のエステル、(メタ)アクリル酸ステアリルエステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルエステル、(

30

40

50

メタ)アクリル酸ベンジルエステル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチルエステルなどのような(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステル類;アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクロイルモルフォリンなどのようなアクリルアミド類;スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのような芳香族炭化水素系ビニル化合物類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのようなビニルエステル類およびアリル化合物類;エチルビニルエーテル、ノルマルプロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ノルマルブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ターシャリーブチルビニルエーテル、ノルマルオクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのようなビニルエーテル類;マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシル、マレイン酸ジアリル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ-2-エチルヘキシルなどのようなマレイン酸アルキルエステル類;フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジ-セカンダリーブチル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチルなどのようなフマル酸アルキルエステル類;イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチルなどのようなイタコン酸アルキルエステル類などが挙げられる。

10

20

**【0020】**

本発明で用いる共重合物を合成する方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法などがあり、又、重合を行う開始剤としては、一般に用いられるアゾ重合開始剤や、過酸化物が用いられる。本発明は、共重合体の機能に関する発明であるから、合成方法によって何ら制限されるものではない。

**【0021】**

本発明で得られる塗料用平滑剤が適する塗料は、異種ダストによるハジキが問題となるようなより高外観が要求される塗料である。例えば、酸触媒を用いたアクリルメラミン塗料や酸エポキシ硬化型アクリル塗料、ポリエステルメラミン塗料などの焼き付け型塗料を用いた自動車トップコート用塗料又は、家電製品用PCMを主とする高外観塗装用塗料、或いは、フッ素樹脂塗料、アクリルウレタン塗料やポリエステルウレタン塗料などの常温乾燥型塗料を用いた自動車補修用塗料や高級家具用塗料など1級の水酸基と容易に反応することが可能な樹脂組成の塗料に対して、塗装時の異種ダストによるハジキ防止性と平滑性を同時に与え、更に、塗り重ねた塗料に対して本発明のレベリング剤の1級の水酸基が反応して橋架けの役割を持つことにより、良好な層間密着性を付与することができる。

30

**【0022】**

本発明による塗料用平滑剤を塗料に添加する時期は任意であって、顔料を混練する過程で、或いは、塗料を製造した後に添加する事が出来る。

**【0023】**

本発明による塗料用平滑剤の添加量は、塗料の樹脂の種類や、顔料の配合組成などにより異なるが、通常固形分換算で塗料ビヒクルに対し0.01から5重量%、好ましくは、0.5から2重量%である。

40

**【0024】**

添加量が0.01重量%より少ないと異種ダストに対するハジキ防止性を付与できないし、平滑性を十分に与える事が出来ない。また、5重量%より多く添加すると、塗料の消泡性に悪影響を及ぼしたり、上塗り塗料の平滑性を阻害する可能性が大きくなるので好ましくない。

**【実施例】****【0025】**

次に実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。以下における「部」及び「%」は

50

、それぞれ、「重量部」及び「重量%」を示す。

【0026】

製造実施例 1

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート、温度計、及び窒素ガス吹き込み口を備えた1000mlの反応容器に、2-n-ブトキシエタノール(n-ブチルセルソルブ)150部を仕込み、窒素ガスを導入しながら135に昇温した後、下に示す滴下溶液(a-1)を滴下ロートにより2時間で等速滴下した。

滴下溶液(a-1)

メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル(成分B)	150部	
サイラブレンFM-0711(成分A)注1)	50部	10
2-n-ブトキシエタノール	150部	
2,2-ジ-(t-アミルパーオキシ)ブタン	20部	

注1)メタクリロイルオキシ基含有シリコンマクロモノマー(平均分子量1000(n=10)):チッソ(株)製

滴下溶液(a-1)の滴下終了1時間後、反応温度を130に調整した。130になった時点で、2,2-ジ-(t-アミルパーオキシ)ブタン2部を加え、さらに、130をキープしつつ2時間反応させた。反応終了後、2-n-ブトキシエタノールで固形分を20%に調整し、添加剤[A-1]を得た。合成したアクリル系共重合物のゲルパーミエーションクロマトグラフによるポリスチレン換算の数平均分子量は、2500であった。

20

【0027】

製造実施例 2

製造実施例1の滴下溶液(a-1)の代わりに下記の滴下溶液(a-2)を用いた以外は実施例1と同様の方法で、添加剤[A-2]を得た。

滴下溶液(a-2)

アクリル酸4-ヒドロキシブチルエステル(成分B)	150部	
アクリル酸エチルエステル(成分C)	25部	
X22-164A(成分A)注2)	25部	
2-n-ブトキシエタノール	150部	
2,2-ジ-(t-アミルパーオキシ)ブタン	10部	30

注2)メタクリロイルオキシ基含有シリコンマクロモノマー(平均分子量2500(n=25)):信越シリコン(株)製

合成したアクリル系共重合物の数平均分子量は、5500であった。

【0028】

製造実施例 3

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート、温度計、及び窒素ガス吹き込み口を備えた1000mlの反応容器に、2-n-ブトキシエタノール(n-ブチルセルソルブ)150部を仕込み、窒素ガスを導入しながら90に昇温した後、下に示す滴下溶液(a-3)を滴下ロートにより2時間で等速滴下した。

滴下溶液(a-3)

メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル(成分B)	125部	
メタアクリル酸イソブチルエステル(成分C)	25部	
サイラブレンFM-0725(成分A)注3)	50部	
2-n-ブトキシエタノール	150部	
ジメチル 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)	2部	

注3)メタクリロイルオキシ基含有シリコンマクロモノマー(平均分子量10000(n=100)):チッソ(株)製

滴下溶液(a-3)の滴下終了1時間後、ジメチル 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)1部を加え、さらに、90をキープしつつ2時間反応させた。反応終了後、2-n-ブトキシエタノールで固形分を20%に調整し、添加剤[A-3]を得

40

50

た。合成したアクリル系共重合物のゲルパーミエーションクロマトグラフによるポリスチレン換算の数平均分子量は、55000であった。

【0029】

製造実施例4

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート、温度計、及び窒素ガス吹き込み口を備えた1000mlの反応容器に、2-n-ブトキシエタノール(n-ブチルセルソルブ)150部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100に昇温した後、下に示す滴下溶液(a-4)を滴下ロートにより2時間で等速滴下した。

滴下溶液(a-4)

メタクリル酸ヒドロキシプロピルエステル(成分B)	110部	10
アクリル酸2-エトキシエチルエステル(成分C)	40部	
サイラプレーンFM-0721(成分A)注4)	50部	
2-n-ブトキシエタノール	150部	
ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)	8部	

滴下溶液(a-4)の滴下終了1時間後、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)1部を加え、さらに、100をキープしつつ2時間反応させた。反応終了後、2-n-ブトキシエタノールで固形分を20%に調整し、添加剤[A-4]を得た。合成したアクリル系重合物の数平均分子量は、8000であった。

注4)メタクリロイルオキシ基含有シリコンマクロモノマー(平均分子量5000(n=50)):チッソ(株)製 20

【0030】

製造実施例5

製造実施例1の滴下溶液(a-1)の代わりに下記の滴下溶液(a-5)を用いた以外は実施例1と同様の方法で、添加剤[A-5]を得た。

滴下溶液(a-5)

メタクリル酸1-ヒドロキシ-2-プロピルエステル(成分B)	90部	
フマル酸ジブチルエステル(成分C)	50部	
サイラプレーンFM-0711(成分A)	30部	
スチレン(成分C)	30部	
2-n-ブトキシエタノール	150部	30
2, 2-ジ-(t-アミルパーオキシ)ブタン	20部	

合成したアクリル/二塩基酸エステル/スチレン系共重合物の数平均分子量は、1050であった。

【0031】

製造実施例6

製造実施例4の滴下溶液(a-4)の代わりに下記の滴下溶液(a-6)を用いた以外は実施例4と同様の方法で、添加剤[A-6]を得た。

滴下溶液(a-6)

メタクリル酸2(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステル(成分B)	190部	
サイラプレーンFM-0711(成分A)注1)	10部	40
2-n-ブトキシエタノール	150部	
2, 2-ジ-(t-アミルパーオキシ)ブタン	10部	

合成したアクリル系共重合物の数平均分子量は、4500であった。

【0032】

製造実施例7

製造実施例1の滴下溶液(a-1)の代わりに下記の滴下溶液(a-7)を用いた以外は実施例1と同様の方法で、添加剤[A-7]を得た。

滴下溶液(a-7)

アクリル酸ヒドロキシプロピルエステル(成分B)	105部	
サイラプレーンFM-0711(成分A)注1)	95部	50

2 - n - ブトキシエタノール 150部  
 2, 2 - ジ - ( t - アミルパーオキシ ) ブタン 5部

合成したアクリル系共重合物の数平均分子量は、6000であった。

【0033】

製造比較例 1

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート、温度計、及び窒素ガス吹き込み口を備えた1000mlの反応容器に、酢酸ブチル150部を仕込み、窒素ガスを導入しながら酢酸ブチルが還流する温度に昇温した後、下に示す滴下溶液 ( n - 1 ) を滴下ロートにより2時間で等速滴下した。

滴下溶液 ( n - 1 )

メタクリル酸エチルエステル ( 成分 C ) 150部  
 サイラブレン FM - 0711 ( 成分 A ) 50部  
 酢酸ブチル 150部  
 t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエイト 5部

滴下溶液 ( n - 1 ) の滴下終了1時間後、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエイト2部を加え、さらに、126 をキープしつつ2時間反応させた。反応終了後、酢酸ブチルで固形分を20%に調整し、添加剤 [ N - 1 ] を得た。合成したアクリル系共重合物のゲルパーミエーションクロマトグラフによるポリスチレン換算の数平均分子量は、5500であった。

【0034】

製造比較例 2

製造比較例 1 の滴下溶液 ( n - 1 ) の代わりに下記の滴下溶液 ( n - 2 ) を用いた以外は比較例 1 と同様の方法で、添加剤 [ N - 2 ] を得た。

滴下溶液 ( n - 2 )

メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル ( 成分 B ) 70部  
 アクリル酸 2 - エトキシエチルエステル ( 成分 C ) 20部  
 サイラブレン FM - 0711 ( 成分 A ) 110部  
 酢酸ブチル 150部  
 t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエイト 5部

合成したアクリル系共重合物の数平均分子量は、6000であった。

【0035】

製造比較例 3

製造実施例 1 の滴下溶液 ( a - 1 ) の代わりに下記の滴下溶液 ( n - 3 ) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、添加剤 [ N - 3 ] を得た。

滴下溶液 ( n - 3 )

メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル ( 成分 B ) 150部  
 メタアクリル酸イソブチルエステル ( 成分 C ) 48部  
 サイラブレン FM - 0711 ( 成分 A ) 2部  
 2 - n - ブトキシエタノール 150部  
 2, 2 - ジ - ( t - アミルパーオキシ ) ブタン 5部

合成したアクリル系共重合物の数平均分子量は、5000であった。

【0036】

製造比較例 4

製造実施例 1 の滴下溶液 ( a - 1 ) の代わりに下記の滴下溶液 ( n - 4 ) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、添加剤 [ N - 4 ] を得た。

滴下溶液 ( n - 4 )

メタクリル酸ヒドロキシプロピルエステル ( 成分 B ) 80部  
 サイラブレン FM - 0711 ( 成分 A ) 20部  
 2 - n - ブトキシエタノール 150部  
 2, 2 - ジ - ( t - アミルパーオキシ ) ブタン 20部

10

20

30

40

50

合成したアクリル系共重合物の数平均分子量は、800であった。

【0037】

製造比較例5

製造実施例3の滴下溶液(a-3)の代わりに下記の滴下溶液(n-5)を用いて、反応温度を75とした以外は実施例3と同様の方法で、添加剤[N-5]を得た。

滴下溶液(n-5)

メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル(成分B)	125部	
メタアクリル酸イソブチルエステル(成分C)	25部	
サイラプレーンFM-0711(成分A)	50部	
2-n-ブトキシエタノール	150部	10
ジメチル 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)	2部	

合成したアクリル系共重合物の数平均分子量は、65000であった。

【0038】

製造比較例6

製造比較例1の滴下溶液(n-1)の代わりに下記の滴下溶液(n-6)を用いた以外は比較例1と同様の方法で、添加剤[N-6]を得た。

滴下溶液(n-6)

メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル(成分B)	80部	
アクリル酸イソブチルエステル(成分C)	110部	
サイラプレーンFM-0711(成分A)	20部	20
酢酸ブチル	150部	
t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト	5部	

合成したアクリル系共重合物の数平均分子量は、5000であった。

【0039】

製造比較例7

アクリル系重合物の平滑剤としてL-1984-50(楠本化成(株)製)とシリコン系の平滑剤としてKF-69(ジメチルシリコンオイル:信越シリコン(株)製)を固形分比で75:25の割合で混合した物を作成し、トルエンで不揮発分を20%に調整した。これを添加剤[N-7]とした。

【0040】

【表1】

第1表 製造実施例のアクリル酸エステルポリマー

	サンプル名	数平均分子量	不揮発分(%)
製造実施例1	A-1	2500	20
製造実施例2	A-2	5500	20
製造実施例3	A-3	55000	20
製造実施例4	A-4	8000	20
製造実施例5	A-5	1050	20
製造実施例6	A-6	4500	20
製造実施例7	A-7	6000	20

【0041】

10

20

30

40

## 【表 2】

第 2 表 製造比較例

	サンプル名	数平均分子量	不揮発分(%)
比較製造実施例 1	N-1	5 5 0 0	2 0
比較製造実施例 2	N-2	6 0 0 0	2 0
比較製造実施例 3	N-3	5 0 0 0	2 0
比較製造実施例 4	N-4	8 0 0	2 0
比較製造実施例 5	N-5	6 5 0 0 0	2 0
比較製造実施例 6	N-6	5 0 0 0	2 0
比較製造実施例 7	N-7 (L-1984-50/KF-69)		2 0

10

## 【 0 0 4 2 】

塗料試験例

以下に製造実施例に示した各種レベリング剤の試験結果を示す。

第 4 表及び第 6 表に示した配合のアクリル樹脂/メラミン硬化型塗料組成物について、レベリング性とミスト防止性の性能試験を行った。

20

先ず、第 3 表から第 6 表の配合の塗料をそれぞれ作成した。その後、第 4 表のトップコート用クリアー塗料および、第 6 表のトップコート用ソリッド塗料に、第 1 表の A - 1 から A - 7、および第 2 表の N - 1 から N - 7 の試験サンプルを添加し、ラボディスパーで 2 0 0 0 r p m で 1 分間分散した。

## 【 0 0 4 3 】

評価実施例 1 (異種ダスト防止性の試験)

第 5 表に示した配合の中塗り用塗料の粘度をフォードカップ # 4 で 1 8 秒になるように調整した後、ブリキ板 ( 2 0 0 m m × 3 0 0 m m ) にエアスプレー塗装し、1 4 0 で 2 0 分間オープンで焼き付けを行い中塗り塗装板を用意した。室温まで冷却後、第 7 表に示した各種異種ダスト物質を中塗り塗板上に付着させた。

30

その後、各種レベリング剤を添加した、第 6 表に示したトップコート用ソリッド塗料を異種ダスト物質を付着させた中塗り塗装板にエアスプレーを用いて、膜厚 1 0 μ m ~ 5 0 μ m になるように傾斜塗りを行った。5 分間室温で放置後、1 4 0 のオープンで 2 0 分間焼き付けを行い、異種ダストによるハジキの観察と、レベリング性の評価を行った。

塗膜の試験の評価は以下のように行った。汚染物質によるハジキの観察は、ハジキの発生した膜厚とハジキの状況を観察し、「最良」( 5 ) から「最悪」( 1 ) までの 5 段階に評価した。また、塗膜のレベリング性の評価は、最良から最悪までの 5 段階の標準板を用意し、塗膜表面の平滑性と鮮映性の状況を目視で評価した。その結果を第 8 表に示す。

## 【 0 0 4 4 】

評価実施例 2 (リコート性の評価)

第 3 表の水性メタリックベース塗料を蒸留水を用いて塗料の粘度がフォードカップ # 4 で 3 0 秒になるように希釈した後、エアスプレーを用いて、乾燥後膜厚が 1 5 μ m になるように中塗り板の上に塗装した。この塗装膜を室温で 5 分間静置後、8 0 のオープンで 1 0 分間プレヒートした後室温まで冷却し、検討用の表面調整剤を添加した第 4 表のトップコートクリアー塗料をエアスプレーを用いて、3 0 μ m の膜厚になるように塗装した ( ウェット・オン・ウェット塗装 ) 。室温で 5 分間静置後、1 4 0 のオープンで 2 0 分間焼き付けた。室温まで冷却後イソプロピルアルコールを塗装膜上に滴下し自然乾燥させた。乾燥後の塗膜上には添加剤が集まって濃縮された状態になっている。この塗装膜上に上記と同じ手順でメタリックベースコート塗料とトップコートクリアー塗料を上記と同様の

40

50

手順でエアスプレー塗装し、140 のオーブンで20分間焼き付けた。室温まで冷却後、添加剤の集まった部分のベースコートの色目の変化の状況と、レベリング性の評価を行った。更に、リコート付着性の評価を碁盤目試験により行った。

【0045】

評価実施例3 (層間付着性の評価)

ブリキ板の代わりにカチオン電着板(70mm×150mm)を用いて検討用の表面調整剤を添加した第4表のトップコートクリアー塗料をエアスプレーを用いて、30μmの膜厚になるように塗装した。この塗装膜を室温で5分間静置後、160 で30分間焼き付けた。室温まで冷却後、第3表の水溶性ベース塗料をドライ膜厚が15μになるようにスプレー塗装した。この塗装膜を室温で5分間静置後、80 のオーブンで10分間プレヒートした後室温まで冷却し、1層目と同じクリアー塗料をエアスプレーを用いて、スプレー塗装した。室温で5分間静置後、130 のオーブンで20分間焼き付けた。

10

【0046】

塗膜の試験の評価は以下のように行った。イソプロピルアルコールによる色目の変化(I PAオカサレ性と表記する)とレベリング性の評価は目視で行い、「最良」(5)から「最悪」(1)までの5段階に評価した。また、層間付着性の試験は、塗装板をカッターによって20mm×20mm角内に等幅の2mmの碁盤目を100個作り、セロテープによる剥離試験を行い残存した上塗り部分を数えた。試験結果を第9表に示す。

【0047】

【表3】

20

第3表 水性メタリックベース塗料の配合

原 料 名	数量(部)	原 料 会 社 名
配合A		
Setalux 6801 AQ-24	480	Nuplex
Setamine MS-152 AQ-70	54	Nuplex
2-ブトキシエタノール	41	協栄溶剤(株)
蒸留水	255	
ジメチルエタノールアミン10%水溶液	10	
配合B		
アルミペースト:AW-7000R#	37.5	旭化成(株)
2-ブトキシエタノール	33.0	協栄溶剤(株)
Setal 6306 SS-60	31.5	Nuplex
ジメチルエタノールアミン	1.0	関東化学工業(株)
配合C		
Setal 6407 SQ-26	64	Nuplex

30

40

【0048】

## 【表 4】

第4表 トップコートクリアー塗料の配合

原 料 名	数量 (部)	原 料 会 社 名
J h o n c r y l 5 0 0	2 0 3 . 6	B A S F (株)
C y m e l 3 2 5	6 9 . 7	三井サイナミド (株)
N a c u r e 5 5 2 8	0 . 8 8	楠本化成 (株)
希釈溶剤 *)	9 7 . 7	
消泡剤 ディスパロン LAP-10	1 . 7 5	楠本化成 (株)

10

\*) 希釈溶剤：ソルベツソ#100/メチルイソブチルケトン/ブチルアルコール  
= 30/30/40

## 【0049】

## 【表 5】

第5表 中塗り塗料の配合

原 料 名	数量 (部)	原 料 会 社 名
ベッコゾール EY-3002-65	1 5 . 0	大日本インキ化学工業(株)
ベッコゾール 57-1362	3 0 . 0	大日本インキ化学工業(株)
二酸化チタン CR-93	3 5 . 0	石原産業 (株)
スパーベッカミン G-821-60	2 0 . 0	大日本インキ化学工業(株)
希釈溶剤 *)	6 5 . 0	
ディスパロン L-1984-50 (levリング剤)	0 . 4 5	楠本化成 (株)
ディスパロン AP-10 (消泡剤)	0 . 4 5	楠本化成 (株)

20

30

\*) 希釈溶剤：ソルベツソ#100/キシレン/ブチルセロソルブ/ブチルアルコール  
= 40/30/20/10

## 【0050】

## 【表6】

第6表 トップコートソリッド塗料の配合

原 料 名	数 量 (部)	原 料 会 社 名
C a r g i l l 5 7 7 0	4 2 . 0	M c W H O R T E R 社
C y m e l 3 0 3	1 1 . 9	三井サイナミド (株)
二酸化チタン CR-90	3 8 . 1	石原産業 (株)
N a c u r e 5 5 2 8	0 . 6	楠本化成 (株)
希釈溶剤 *)	1 6 . 2	
消泡剤 ディスパロン LAP-30	1 . 1	楠本化成 (株)

\*) 希釈溶剤：メチルエチルケトン／ブチルセロソルブ／ブチルアルコール  
 = 29／34／16

10

## 【0051】

## 【表7】

第7表 ハジキ試験用異種ダスト

番号	成分
A	界面活性剤溶液*1) (IPA溶液)
B	真空ポンプ油*2) (キシレン溶液)
C	シリコーン油*3) (キシレン溶液)
D	LF-1984*4) (酢酸ブチル／キシレン溶液)
E	フィンガープリント*5)

20

\*1) エマゾール L-10V (花王 (株) 製) (3%溶液)

\*2) NEOVAC MR-200 (松村石油研究所製) (50%溶液)

\*3) SH-200 500cSt (トーレシリコーン製) (0.02%溶液)

\*4) 楠本化成 (株) 社製 (10%溶液)

\*5) アトリックス薬用 (ニベア花王製) : 試験板上に指で直接押しつけ

30

## 【0052】

## 【表 8】

第 8 表 異種ダストによるハジキ防止性の試験結果 (ソリッド塗料)

サンプル名	添加量 (%)	異種ダスト物質					平滑性
		A	B	C	D	E	
BLANK	—	1	1	1	1	1	1
A-1	1.0	5	5	5	5	5	5
A-2	1.0	5	5	5	5	5	4
A-3	1.0	5	5	5	5	5	3
A-4	1.0	5	5	5	5	5	5
A-5	1.0	3	5	4	4	4	4
A-6	1.0	2	3	2	2	2	2
A-7	1.0	5	5	5	5	5	5
N-1	1.0	5	5	5	5	5	5
N-2	1.0	5	5	5	5	5	4
N-3	1.0	1	2	1	1	2	3
N-4	1.0	1	1	2	1	2	1
N-5	1.0	5	5	5	5	5	5
N-6	1.0	4	5	4	5	4	5
N-7	1.0	2	2	5	4	4	5

10

20

30

【 0 0 5 3 】

【表 9】

第9表 クリアー焼き付け塗料の試験結果

サンプル名	添加量 (%)	I P A オカサレ性	平滑性	層間付着性 (基盤目試験)
B L A N K	—	5	1	75 / 100
A-1	2.0	5	5	100 / 100
A-2	2.0	5	4	100 / 100
A-3	2.0	4	3	100 / 100
A-4	2.0	3	4	100 / 100
A-5	2.0	5	3	100 / 100
A-6	2.0	5	2	100 / 100
A-7	2.0	2	4	100 / 100
N-1	2.0	1	5	100 / 100
N-2	2.0	1	5	0 / 100
N-3	2.0	3	3	80 / 100
N-4	2.0	4	1	100 / 100
N-5	2.0	1	1	40 / 100
N-6	2.0	2	5	0 / 100
N-7	2.0	1	5	0 / 100

10

20

30

製造実施例 1 ~ 7 では、評価 1 になるものは無く、かつ、層間付着性も向上した。それに対し、製造比較例 1 ~ 7 では、評価 1 があるか、または、層間付着性の低下が確認された。

---

フロントページの続き

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開平09-255920(JP,A)  
特開平10-265737(JP,A)  
特開2000-239601(JP,A)  
特開2005-008808(JP,A)  
国際公開第2006/001510(WO,A1)  
特開2007-224189(JP,A)  
特開2000-160067(JP,A)  
特開2000-160068(JP,A)  
特開2002-241698(JP,A)  
特開2005-146217(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D  
CA/REGISTRY(STN)