

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年12月22日 (22.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/121209 A1

- (51) 国際特許分類: **C08G 63/12**, B05D 1/36, 7/24, C08G 63/685, C09D 167/00
- (74) 代理人: 小田島 平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011005
- (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, DE, 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, 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.
- (22) 国際出願日: 2005年6月9日 (09.06.2005)
- (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2004-174547 2004年6月11日 (11.06.2004) JP
- (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, 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).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒661-8555 兵庫県 尼崎市 神崎町 3 3 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中原 周一 (NAKAHARA, Shuichi) [JP/JP]; 〒254-8562 神奈川県 平塚市 東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 原川 浩美 (HARAKAWA, Hiromi) [JP/JP]; 〒254-8562 神奈川県 平塚市 東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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



WO 2005/121209 A1

(54) Title: POLYESTER RESIN AND THERMOSETTING AQUEOUS COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂及び熱硬化性水性塗料組成物

(57) Abstract: Disclosed is a specific polyester resin obtained by further reacting a polyesterpolyol oligomer having a specific monomer composition with a polyvalent carboxylic acid (anhydride) or the like. Also disclosed are a thermosetting aqueous coating composition using such a polyester resin and a method for forming a coating film wherein such a coating composition is used.

(57) 要約: 特定のモノマー組成のポリエステルポリオールオリゴマーに多価カルボン酸(無水物)等をさらに反応させる手法により得られる特定のポリエステル樹脂ならびに該ポリエステル樹脂を使用した熱硬化性水性塗料組成物及び該塗料組成物を用いた塗膜形成方法を開示する。

明細書

ポリエステル樹脂及び熱硬化性水性塗料組成物

5 技術分野

本発明は、ユニークな合成手法により得られる新規なポリエステル樹脂、該ポリエステル樹脂を含んでなる、塗膜性能、メタリック感等の仕上がり性に優れた塗膜を形成しうる水性塗料組成物及び該水性塗料組成物を用いた塗膜形成方法に関する。

10

背景技術

塗料分野において、環境保全、省資源などの観点から、有機溶剤の使用量削減が重要な課題となっている。近年、その対策として、塗料中の有機溶剤量を減少させるために、塗料の水性化及び高固形分化の開発が進められている。

15

自動車塗料分野における水性塗料として、例えば、多価カルボン酸樹脂、アミノ樹脂、線状低分子ポリエステルジオールおよびベンゾインを主成分とする熱硬化性水性塗料が知られている（例えば、特開平4-93374号公報参照）が、固形分濃度が低く、塗膜の平滑性等が充分でなく、また、塗膜の耐水性等の塗膜性能も十分なものではない。

20

自動車塗料の中でも特に、上塗り塗料においては、外観品質に優れた塗膜であることが求められており、メタリック塗装に際しては、メタリックベース塗料中のアルミニウムなどの鱗片状光輝性顔料を良好に配向させることによりメタリック感等の仕上がり性に優れた塗膜外観が得られることが求められている。

25

このようなメタリック塗装に用いられる水性メタリックベース塗料として、例えば、架橋重合体微粒子を水性ベース塗料中に含有することを特徴とする、メタリック顔料のリップフロップ効果を最大限に発揮させ且つメタリック感に優れた塗膜を形成するベースコート組成物が提案されている（例えば、特公平3-14869号公報参照）。しかしながら、該組成物は、塗装条件、特に湿度の変化によりタレ、ムラ等の塗膜欠陥が生じやすいという欠点がある。

また、2コート1ベークの塗装方法において、例えば、水性メタリックベース塗装に使用する塗料として、重合体微粒子を含有する水分散体に、例えばステアリルアクリレート、ステアリルメタアクリレート等の特定の長鎖のモノマーを共重合した水分散体を使用する塗膜形成方法も提案されている（例えば、
5 特開2001-104878号公報参照）が、塗装作業性及び平滑性、メタリック感等の仕上がり性が不十分であるなどの問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、耐水性等の塗膜性能に優れ、塗装作業適性幅が広く、かつ
10 塗面平滑性、メタリック感などの仕上がり性に優れた塗膜を形成しうる熱硬化性水性塗料組成物及び塗膜形成方法を提供することである。

本発明者らは、今回、特定のモノマー組成のポリエステルポリオールオリゴマーに多価カルボン酸（無水物）等をさらに反応させる手法により得られる新規なポリエステル樹脂を開発し、該ポリエステル樹脂を使用した熱硬化性水性
15 塗料組成物及びこれを用いた塗膜形成方法により上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明は、（a）多価アルコール、（b）多価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸無水物、及び（c）長鎖炭化水素基を有するモノエポキシド化合物を反応させて得られる、50～600mg KOH/gの範囲内の水酸
20 基価及び300～3,000の範囲内の数平均分子量を有するポリエステルポリオールに、さらに、（d）多価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸無水物、及び／又は（e）ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる、10～300mg KOH/gの範囲内の水酸基価、10～100mg KOH/gの範囲内の酸価及び400～6,000の範囲内の数平均分子量を有するポリエステル樹脂を提供するものである。
25

本発明は、また、（A）上記のポリエステル樹脂及び（B）架橋剤を含有することを特徴とする熱硬化性水性塗料組成物を提供するものである。

本発明は、さらに、上記の熱硬化性水性塗料組成物を用いて複層塗膜を形成する方法を提供するものである。

本発明の熱硬化性水性塗料組成物は、仕上がり性及び耐水性等の塗膜性能に優れた塗膜を形成し、特に、水性メタリックベースコート塗料として用いた場合には、塗料の高固形分化を図ることができ、平滑性、メタリック感等の仕上がり性に優れた塗膜を形成せしめことができる。また、本発明の熱硬化性水性

5 塗料組成物は、従来の水性塗料に比べ、温度及び湿度の変動に対する塗装作業適正幅が広いという効果を奏する。

以下、本発明のポリエステル樹脂、熱硬化性水性塗料組成物及び複層塗膜形成方法について、さらに詳細に説明する。

10 ポリエステル樹脂

本発明のポリエステル樹脂（A）は、特定のモノマー組成のポリエステルポリオール（A-1）を合成し、このポリエステルポリオール（A-1）に対して、さらに、（d）多価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸無水物、及び／又は（e）ポリイソシアネート化合物を反応させることにより得られるポリエ

15 ステル樹脂である。

ポリエステルポリオール（A-1）

ポリエステルポリオール（A-1）は、（a）多価アルコール、（b）多価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸無水物、及び（c）長鎖炭化水素基を有

20 するモノエポキシド化合物を反応させることにより得られるものである。

ポリエステルポリオール（A-1）の合成方法は、特に限定されるものではなく、通常の方法に従って行うことができ、例えば、上記（a）～（c）の各成分を窒素気流中、約90～約250℃で5～10時間程度加熱し、エポキシ

25 エステル化反応を行なうことにより合成することができる。上記各反応成分

（a）～（c）は一度に添加して反応させてもよく、又は成分（a）と（b）を反応させた後、成分（c）を反応させる多段階で反応させてもよい。その際、触媒として、ジブチルスズオキサイド、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、テトラブチルチタネート、

テトライソプロピルチタネートなどのそれ自体既知のエステル化触媒を使用することができる。

多価アルコール (a) 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、ジエチレングリ
5 コール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレング
リコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタ
ンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、3-メチル
-1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジ
10 オール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ジ
メチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4,
5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、
1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジ
15 オール、2, 5-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロ
パンジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチル
グリコールエステルなどのグリコール類；これらのグリコール類にε-カプロ
20 ラクトンなどのラクトン類を付加したポリラクトンジオール、ビス(ヒドロキ
シエチル)テレフタレートなどのポリエステルジオール類；1, 3-シクロヘ
キサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカ
ンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、スピログリ
25 コール、ジヒドロキシメチルトリシクロデカン、グリセリン、トリメチロール
プロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2,
6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、
ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどを挙げることがで
き、これらは単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

(b) 成分の多価カルボン酸は、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、ナフタレンジカルボン酸、4,
4-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、
25 ヘット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリッ

ト酸、シクロヘキサノール、3-ジカルボン酸、シクロヘキサノール、4-ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロトリメリット酸、メチルヘキサヒドロフタル酸などを挙げることができ、これらは単独で又は2種以上5 以上組合せて使用することができる。

(b) 成分の多価カルボン酸無水物は、1分子中に1個以上の酸無水基を有する化合物であり、例えば、上記の多価カルボン酸の無水物などを挙げることができる。なお、ここで、1個の酸無水基からは2個のカルボキシル基が生成するので、1個の酸無水基は2価であるということになる。

10 長鎖炭化水素基を有するモノエポキシド化合物(c)は、炭素数4以上、好ましくは炭素数6~20の鎖状もしくは環状の炭化水素基を有するモノエポキシド化合物であり、該モノエポキシド化合物(c)としては、具体的には、例えば、ピバル酸グリシジルエステル、ヘキサノール酸グリシジルエステル、シクロヘキサノールカルボン酸グリシジルエステル、2-エチルヘキサノール酸グリシジルエ15 ステル、イソノナン酸グリシジルエステル、デカン酸グリシジルエステル、ウンデカン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、ミリスチン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、カージュラE10(ジャパンエポキシレジン社製、ネオデカン酸モノグリシジルエステル)などのグリシジルエステル;ブチルグリシジルエ20 エーテル、フェニルグリシジルーエーテル、デシルグリシジルーエーテルなどのグリシジルーエーテル;スチレンオキシド、AOEX24(ダイセル化学工業製、 α -オレフィンモノエポキシド混合物)などの α -オレフィンモノエポキシドを挙げることができる。

また、上記炭素数4以上の炭化水素基は、例えば、水酸基などの置換基を有25 していてもよく、かかる置換基を有する炭化水素基を有するモノエポキシド化合物としては、具体的には、例えば、1,2-エポキシオクタノール、ヒドロキシオクチルグリシジルーエーテルなどを挙げることができる。

これらの長鎖炭化水素基を有するモノエポキシド化合物(c)は単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

得られるポリエステルポリオール (A-1) は、一般に300~3,000、好ましくは400~2,000、さらに好ましくは400~1,000の範囲内の数平均分子量、及び一般に50~600 mg KOH/g、好ましくは150~500 mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することができる。

- 5 なお、ポリエステルポリオール (A-1) の数平均分子量が3,000より大きくなると、塗料の高固形分化が困難となり、また、水酸基価が50 mg KOH/gより小さくなると硬化性が不十分となる傾向がみられる。

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た値である。カラムは「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: 1 cc/分、検出器: IRの条件で行ったものである。

- 15 上記 (a)、(b) 及び (c) 成分の使用割合は、得られるポリエステルポリオール (A-1) の水酸基価及び数平均分子量が上記した範囲となるように選択される。

その際、(a) 成分として2官能又は3官能のアルコールを使用し、(b) 成分として2官能又は3官能のカルボン酸無水物を使用するのが好ましい。

- 20 またさらに、ヌレ性、相溶性等の観点から、(c) 成分としては、炭素数6以上の炭化水素基を有するモノエポキシド化合物を使用することが好ましく、特に、グリシジルエステル、なかでもカージュラE10が好ましい。

ポリエステル樹脂 (A) は、以上の如くして製造されるポリエステルポリオール (A-1) に、さらに、(d) 多価カルボン酸及び/又は多価カルボン酸無水物、及び/又は (e) ポリイソシアネート化合物を反応させることにより製造される。

上記製造において、ポリエステルポリオール (A-1) と多価カルボン酸及び/又は多価カルボン酸無水物 (d) の反応は、これら両成分を、常法により、例えば、窒素気流中、約150~約250℃で1~10時間程度加熱し、縮合

反応させることによって行うことができる。その際、触媒として、前記ポリエステルポリオール（A-1）の製造で述べたものと同じものを使用することができる。

多価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸無水物（d）としては、前記

5 (b) 成分につ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。

また、ポリエステルポリオール（A-1）とポリイソシアネート化合物

(e) の反応は、これら両成分を、常法により、例えば、窒素気流中、約60
～約140℃で1～10時間程度加熱し、水酸基とイソシアネート基の間で付
10 加反応させることにより行うことができる。その際、触媒として、後述する有
機金属系の触媒（特に有機錫触媒）を必要に応じて使用することができる。

ポリエステル樹脂（A）において、ポリエステルポリオール（A-1）にポ
リイソシアネート化合物（e）を反応させることにより得られるポリエステル
樹脂は、樹脂骨格中にウレタン結合を有するので、それから形成される塗膜な
どの物性を向上させることができる。

15 ポリイソシアネート化合物（e）としては、例えば、ヘキサメチレンジイソ
シアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソ
シアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類；こ
れらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環
付加物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキ
20 シルイソシアネート）、メチルシクロヘキサ-2, 4-（又は-2, 6-）
ジイソシアネート、1, 3-（又は1, 4-）ジ（イソシアナトメチル）シク
ロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロペン
タンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環
族ジイソシアネート類；これらのジイソシアネートのビュレットタイプ付加
25 物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、メタキシリレ
ンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジ
イソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナ
フタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'
-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネ

ート、(m-もしくはp-)フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)などの芳香族ジイソシアネート化合物；これらのジイソシアネート化合物のビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類；これらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物；これらのウレタン化付加物のビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物等を挙げるができる。

ポリエステル樹脂(A)の製造に際し、ポリエステルポリオール(A-1)に対して(d)成分及び(e)成分の両方を反応させる場合、(d)成分、(e)成分のいずれを先にポリエステルポリオール(A-1)と反応させてもよい。その際の反応は前記したと同様の条件下に行うことができる。

得られるポリエステル樹脂(A)は、一般に400~6,000、好ましくは500~5,000、さらに好ましくは1,000~4,000の範囲内の数平均分子量、一般に10~300mg KOH/g、好ましくは30~200mg KOH/gの範囲内の水酸基価、及び一般に10~100mg KOH/g、好ましくは20~80mg KOH/gの範囲内の酸価を有することができる。ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量が6,000より大きくなると、それを用いて調製される塗料の高固形分化が困難となり、また、水酸基価が10mg KOH/gより小さくなると、硬化性が不十分となる傾向がみられる。

ポリエステル樹脂 (A) は、前述のとおり、ポリエステルポリオール (A-1) にさらに (d) 成分及び/又は (e) 成分を縮合反応させて高分子量化することにより得られるものであるが、その数平均分子量は、ポリエステルポリオール (A-1) よりも、400~2,000、特に700~1,600だけ大きいことが好ましい。

(A-1) 成分ならびに (d) 及び/又は (e) 成分の使用割合および反応条件は、得られるポリエステル樹脂 (A) の酸価、水酸基価及び数平均分子量が上記した範囲内となるように調節される。

その際、(d) 成分としては3官能以上の多価カルボン酸及び/又は3官能以上の多価カルボン酸無水物が好ましく、なかでも、特に、無水トリメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、1,3-プロパンジオールビス(アンヒドロトリメリテート)及び無水ピロメリット酸から選ばれる少なくとも1種の化合物が好適である。

ポリエステル樹脂 (A) は、樹脂酸価に対して通常0.3~1.2当量、好ましくは0.5~1.0当量の塩基性化合物を含む水性媒体中に溶解または分散させることにより、水性樹脂組成物を調製することができる。該塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物やアンモニア水のような無機塩基性化合物；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエレントリアミン、トリエチレンテトラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピペラジン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルドデシルアミンなどのアミン化合物を挙げることができる。これらの中で特に、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンが好ましい。

本発明において、ポリエステル樹脂 (A) は、まず、多価アルコール (a)、多価カルボン酸及び/又は多価カルボン酸無水物 (b)、及び長鎖炭化水素基を有するモノエポキシド化合物 (c) を反応させることによりポリエステルポリオール (A-1) を合成し、次いでこのポリエステルポリオール (A-1)

に対して、さらに、多価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸無水物（d）及び／又はポリイソシアネート化合物（e）を反応させる手法により合成されたものであることが重要である。

- 例えば、前記（a）～（d）の各成分を一時に反応させる方法（イ）、又は
- 5 前記（a）～（c）の各成分と（d）成分の大部分を縮合反応させた後、得られる縮合反応生成物に（d）成分の残りの一部を反応させる方法（ロ）等によっても、前記の範囲内の水酸基価、酸価及び数平均分子量を有し、かつ、同様のモノマー組成をもつポリエステル樹脂を合成することは可能であるが、上記（イ）又は（ロ）等の方法によって製造されるポリエステル樹脂を、熱硬化性
- 10 水性塗料組成物の樹脂として使用した場合には、耐水性等の塗膜性能及び仕上がり性（とくに、水性メタリックベースコート塗料とした場合の、平滑性、メタリック感等の仕上がり性）の両方に優れ、しかも、温度及び湿度の変動に対する塗装作業適性幅が広いという本発明の目的を達成することができない。

15 熱硬化性水性塗料組成物

本発明の熱硬化性水性塗料組成物は、前記ポリエステル樹脂（A）及び架橋剤（B）を必須成分とし、必要に応じて、さらに水分散性重合体粒子（C）を含有するものである。

20 架橋剤（B）

本発明のポリエステル樹脂（A）を硬化させるための架橋剤（B）としては、特に制限されるものではなく、例えば、以下に述べるブロック化ポリイソシアネート硬化剤（b₁）、水分散性ブロック化ポリイソシアネート硬化剤（b₂）、メラミン樹脂（b₃）等を好適に用いることができる。

- 25 ブロック化ポリイソシアネート硬化剤（b₁）は、1分子中に2個以上の遊離のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックしたものである。

上記のポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソ

シアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類；これらの脂肪族ポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4-（もしくは-2, 6-）ジイソシアネート、1, 3-（もしくは1, 4-）ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類；これらの脂環族ジイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、（m-もしくはp-）フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトフェニル）スルホン、イソプロピリデンビス（4-フェニルイソシアネート）などの芳香族ジイソシアネート化合物；これらの芳香族ジイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；水添MDI及び水添MDIの誘導体；トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類；これらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物；これ

らのウレタン化付加物のビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物等を挙げることができる。

- また、ブロック剤は、これらのポリイソシアネート化合物中の遊離のイソシアネート基を一時的に封鎖するものであり、例えば、100℃以上、好ましくは130℃以上に加熱すると、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基が再生し、水酸基と容易に反応することができるようになる。かかるブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチ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のラクタム系；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコールなどの脂肪族アルコール系；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、メトキシメタノールなどのエーテル系；ベンジルアルコール；グリコール酸；グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチルなどのグリコール酸エステル系；乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの乳酸エステル系；メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアルコール系；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジn-ブチル、メチルマロン酸ジエチル、マロン酸ベンジルメチル、マロン酸ジフェニルなどのマロン酸ジアルキルエステル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸フェニルなどのアセト酢酸エステル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系；ブチル

メルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなどのメルカプタン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、
5 酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミドなどの酸アミド系；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミドなどのイミド系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、*N*-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミンなどアミン系；イミダゾール、2-エチルイミダゾールなどの
10 イミダゾール系；3, 5-ジメチルピラゾールなどのピラゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素などの尿素系；*N*-フェニルカルバミン酸フェニルなどのカルバミン酸エステル系；エチレンイミン、プロピレンイミンなどのイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリなどの亜硫酸塩系などのブロック剤を挙げることができる。

15 塗料の低溶剤量化（低VOC化）の観点からは、架橋剤（B）についても有機溶剤量を減らした方がよく、そのためには、塗膜性能を低下させない範囲で、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤（ b_1 ）に水分散性を付与したブロック化ポリイソシアネート硬化剤（ b_2 ）を用いることができる。

水分散性を付与したブロック化ポリイソシアネート硬化剤（ b_2 ）には、例え
20 ば、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤及びヒドロキシモノカルボン酸類でブロックし、ヒドロキシモノカルボン酸類により導入されたカルボキシル基を中和することによる水分散性を付与したブロック化ポリイソシアネート化合物が包含される。

上記ポリイソシアネート化合物としては、ブロック化ポリイソシアネート硬
25 化剤（ b_1 ）において例示したものと同様のポリイソシアネート化合物を用いることができるが、なかでも特に、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMD I）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMD I）の誘導体、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）の誘導体、水添MDI及び水添MDIの誘導体が好適である。

水分散性ブロック化ポリイソシアネート硬化剤 (b_2) は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックするとともに、ヒドロキシモノカルボン酸類と反応させることにより製造することができる。その際、ポリイソシアネート化合物の少なくとも1個のイソシアネート基がヒドロキシモノカルボン酸類のヒドロキシル基に付加するように反応させる。

ブロック剤としては、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤 (b_1) において例示したブロック剤と同様のものを用いることができる。また、ヒドロキシモノカルボン酸類としては、例えば、2-ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシプロパン酸、1,2-ヒドロキシ-9-オクタデカン酸 (リシノレイン酸)、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパン酸 (ヒドロキシピバリン酸)、2,2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 等を挙げることができ、この中で、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパン酸 (ヒドロキシピバリン酸) が好ましい。反応はイソシアネート基に対して不活性な溶媒中、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類；酢酸エチルのようなエステル類；N-メチルピロリドン (NMP) のような溶媒中で行うことができる。

メラミン樹脂 (b_3) としては、具体的には、ジー、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサメチロールメラミンおよびそれらのアルキルエーテル化物 (アルキルとしては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシルアルコール等が挙げられる) などを挙げることもでき、市販品として、例えば、日本サイテックインダストリーズ社製のサイメル254などの「サイメル」シリーズ；三井化学社製のユーバン20SBなどの「ユーバン」シリーズなどを使用することができる。

また、メラミン樹脂 (b_3) を硬化剤として使用する場合は、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などのスルホン酸、およびこれらのスルホン酸と塗膜の焼付温度で解離するアミンとの塩を触媒として使用することができる。

水分散性重合体粒子 (C)

本発明の熱硬化性水性塗料組成物において、必要に応じて含有せしめられる水分散性重合体粒子（C）としては、特に制限はなく、通常水性樹脂組成物に用いられるものを同様に使用することができ、好ましいものとしては、例えば、
5 アクリル樹脂、ポリエステル樹脂（アルキド樹脂を含む）、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の水分散化物が挙げられ、これらはいずれもその分子構造中に水酸基やカルボキシル基等を有していることがより好ましい。

これらのうち、以下に述べる水分散性アクリル重合体粒子（C-1）及び水分散性ウレタン重合体粒子（C-2）が特に好ましく、水性ベースコート塗料用途に対して最適である。

10

水分散性アクリル重合体粒子（C-1）

ビニルモノマーを界面活性剤のような分散安定剤の存在下で、ラジカル重合開始剤を用いて乳化重合せしめることによって得られる水分散性アクリル重合体粒子である。

15 水分散性アクリル重合体粒子（C-1）は、通常の均一構造又はコア／シェル構造などの多層構造のいずれの構造を有していてもよい。また、粒子内未架橋タイプ又は粒子内架橋タイプのいずれのタイプでのものであってもよい。コア／シェル構造においては、例えば、コア部分及びシェル部分のいずれか一方を粒子内架橋タイプとし且つ他方を粒子内未架橋タイプとするか、コア部及び
20 シェル部いずれについても架橋タイプ又は未架橋タイプとすることができる。

乳化重合せしめるビニルモノマーは、例えば、カルボキシル基含有ビニルモノマー（M-1）、水酸基含有ビニルモノマー（M-2）及びその他のビニルモノマー（M-3）から選ばれるものが好ましく、更に、例えば、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（M-4）を少量併用する
25 方法；1分子中にグリシジル基を有するビニルモノマーとカルボキシル基含有ビニルモノマー（M-1）とをそれぞれ少量併用する方法；水酸基含有ビニルモノマー（M-2）と1分子中にイソシアネート基を有するビニルモノマーとをそれぞれ少量併用する方法などにより、粒子内架橋した水分散性アクリル重合体粒子を得ることができる。

コア/シェル構造の水分散性アクリル重合体粒子 (C-1) は、具体的には、例えば、最初にカルボキシル基含有ビニルモノマー (M-1) を全く又は殆んど含有しないビニルモノマー成分を乳化重合し、その後、カルボキシル基含有ビニルモノマー (M-1) を多量に含んだビニルモノマー成分を加えて乳化重
5 合することによって得ることができる。

コア部架橋タイプのコア/シェル構造の水分散性アクリル重合体粒子 (C-1) は、具体的には、例えば、最初に少量の多ビニル化合物 (M-4) 及びカルボキシル基含有ビニルモノマー (M-1) を全く又は殆んど含有しないビニルモノマー成分を乳化重合し、その後、カルボキシル基含有ビニルモノマー
10 (M-1) を多量に含んだビニルモノマー成分を加えて乳化重合することによって得ることができる。

コア部とシェル部との結合は、例えば、コア部の表面に有せしめた加水分解性官能基又はシラノール基を介して導入される重合性不飽和結合又はコア部の表面に残存するアリル (メタ) クリレート由来の重合性不飽和結合に、カルボ
15 キシル基含有ビニルモノマー (M-1) を含むビニルモノマー成分を共重合させることにより行なうことができる (シェル部が形成される)。

カルボキシル基含有ビニルモノマー (M-1) には、1分子中に1個以上のカルボキシル基と1個の重合性不飽和結合とを有する化合物が包含され、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。さらに、これらの化合物の酸無水物や半エステル化したモノカルボン酸なども、本明細書において、該モノマー (M-1) に包含されるものとする。
20

水酸基含有ビニルモノマー (M-2) には、1分子中に水酸基と重合性不飽和結合とをそれぞれ1個有する化合物が包含され、この水酸基は架橋剤と反応する官能基として作用することができる。該モノマー (M-2) としては、具体的には、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2~10個の2価アルコールとのモノエステル化物が好適であり、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレー
25

ト、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどを挙げるができる。

その他のビニルモノマー (M-3) としては、上記モノマー (M-1) 及び (M-2) 以外のモノマーであって、1分子中に1個の重合性不飽和結合を有する化合物が包含され、その具体例を以下の(1)～(8)に列挙する。

(1) アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1～20の1価アルコールとのモノエステル化物： 例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート等。

(2) 芳香族系ビニルモノマー： 例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

(3) グリシジル基含有ビニルモノマー： 1分子中にグリシジル基と重合性不飽和結合とをそれぞれ1個有する化合物であり、具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等。

(4) 含窒素アルキル (炭素数1～20) アクリレート： 例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等。

(5) 重合性不飽和結合含有アミド系化合物： 例えば、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等。

(6) ビニル化合物： 例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル等。

(7) 重合性不飽和結合含有ニトリル系化合物： 例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(8) ジエン系化合物： 例えば、ブタジエン、イソプレン等。

これらのその他のビニルモノマー (M-3) は単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

前記の多ビニル化合物 (M-4) としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、メチレンビスアクリルアミド等が挙げられ、これらの各化合物において、それぞれに含まれる2個以上の不飽和結合の反応性に大差ないことが好ましく、ここでは前記ジエン系化合物は含まれない。

他方、乳化重合に使用される分散安定剤としては、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤、両性イオン乳化剤などがあげられる。具体的には、アニオン系乳化剤としては、例えば、脂肪酸、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルりん酸塩などが挙げられ、ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルコールアミドなどが挙げられ、そして両性イオン乳化剤としては、例えば、アルキルベグダイン等が挙げられる。

これらの乳化剤の濃度は、水分散性アクリル重合体粒子の固形分重量を基準にして、通常0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%の範囲内が好ましい。

また、ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、4, 4'-アゾビス(4-シアノブタン酸)などを挙げることができ、開始剤の使用量は、水分散性アクリル重合体粒子の固形分重量を基準にして、通常0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲内が適している。

乳化重合の際の反応温度は、通常60~90℃、反応時間は大体5~10時間とすることができる。

得られる水分散性アクリル重合体粒子 (C-1) は、形成される塗膜の耐水性や硬化性等の観点から、一般に 1~100 mg KOH/g、好ましくは 5~80 mg KOH/g の範囲内の水酸基価を有するのが好適である。また、水分散性アクリル重合体粒子 (C-1) は、形成される塗膜の耐水性や硬化性等の
5 観点から、一般に 1~100 mg KOH/g、好ましくは 5~80 mg KOH/g の範囲内の酸価を有するのが好適である。さらに、水分散性アクリル重合体粒子 (C-1) は、一般に 10~1000 nm、好ましくは 20~500 nm の範囲内の粒子径を有することができる。

水分散性アクリル重合体粒子 (C-1) は塩基性化合物で中和することが好ましい。水分散性アクリル重合体粒子 (C-1) のための中和剤としては、アンモニア又は水溶性アミノ化合物、例えば、モノエタノールアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエタノールアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ジエタノールアミン、モルホリン等を好適に使用することができる。
10
15

水分散性ウレタン重合体粒子 (C-2)

水分散性ウレタン重合体粒子 (C-2) は、例えば、応力緩和効果等の塗膜物性を向上させる目的で塗料分野で通常良く用いられるものであり、例えば、自動車用途に用いた場合、自動車の走行中の石はねによる塗膜の耐損傷性 (耐
20 チッピング性という) 等の向上や付着性の向上などに効果がある。

水分散性ウレタン重合体粒子 (C-2) は、例えば、活性水素含有化合物、分子内に活性水素基及び親水基を有する化合物、及び有機ポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン重合体を、水中に分散又は溶解することにより得ることができる。
25

活性水素含有化合物としては、例えば、高分子ポリオール、低分子ポリオール、ポリアミン等が挙げられる（例えば、特開平3-9951号公報に記載のもの）。

高分子ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールが好ましい。該高分子ポリオールは、
5 通常200~3000、好ましくは250~2000の範囲内のOH基当量を有することができる。低分子ポリオールとしては、1,4-ブタンジオール、3-メチルペンタンジオール、ペンタエリスリトールおよびトリメチロールプロパンが好ましい。ポリアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジ
10 アミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンおよび4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンが好ましい。

分子内に活性水素及び親水基を有する化合物としては、活性水素とアニオン基またはアニオン形成性基を含有する化合物が好ましく、例えば、ジヒドロキシカルボン酸（例えば、 α , α' -ジメチロールプロピン酸、 α , α' -ジメ
15 チロール酪酸など）、ジヒドロキシスルホン酸化合物〔例えば、3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩など〕、ジアミノカルボン酸（例えば、ジアミノ安息香酸など）が挙げられ、これらを中和するための塩基性化合物としては、有機塩基（例えば、トリエチルアミン、
20 トリメチルアミンなど）、無機塩基（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）が挙げられる。

有機ポリイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、4,4'-
ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）、2,4及び/又は
2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、4,4'-ジフェニルメタン
25 ジイソシアネート（MDI）、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等が挙げられる。

前記ウレタン重合体を製造するにあたって、活性水素含有化合物、分子内に活性水素基及び親水基を有する化合物、及び有機ポリイソシアネート化合物の反応は、各成分を一度に反応させるワンショット法、又は例えば、活性水素含

有化合物（たとえば高分子ポリオール）の一部、分子内に活性水素基及び親水基を有する化合物、及び有機ポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート末端のプレポリマーを生成せしめた後、活性水素含有化合物の残部を反応させる多段法のいずれの方法によっても行なうことができる。

- 5 上記の反応は、通常40～140℃、好ましくは60～120℃で行うことができる。反応はイソシアネートに不活性な有機溶媒（例えば、アセトン、トルエン、ジメチルホルムアミド等）中に行なってもよく、また、該有機溶媒は反応の途中又は反応後のいずれにおいて添加してもよい。

- 10 水分散性ウレタン重合体粒子（C-2）は、上記の如くして得られる親水基を有するウレタン重合体を、塩基性化合物で中和してアニオン基を形成させた後、水中に分散又は溶解することにより得ることができる。

また、ウレタン重合体を水中に分散又は溶解する際に、必要に応じて、アニオン性及び／又はノニオン性の界面活性剤を併用することもできる。

- 15 本発明の熱硬化性水性塗料組成物は、例えば、中和用塩基を含む水性媒体に、ポリエステル樹脂（A）を溶解または分散して水性ワニスを製造し、これに架橋剤（B）、必要に応じてさらに、水分散性重合体粒子（C）を加えて分散することによって調製することができる。その際、中和用塩基は、通常、熱硬化性水性塗料組成物のpHが7～9となる範囲内で使用することができる。

- 20 本発明の熱硬化性水性塗料組成物中のポリエステル樹脂（A）、架橋剤（B）及び必要に応じて添加される水分散性重合体粒子（C）の配合量は、厳密に制限されるものではなく、該塗料組成物の用途などに応じて広い範囲で変えることができるが、一般には、（A）、（B）及び（C）成分の合計固形分を基準として、不揮発分として、ポリエステル樹脂（A）は5～80重量%、
25 好ましくは5～70重量%の範囲内、架橋剤（B）は10～60重量%、好ましくは20～55重量%の範囲内、そして水分散性重合体粒子（C）は0～80重量%、好ましくは0～70重量%の範囲内とすることができる。

本発明の熱硬化性水性塗料組成物には、前記した(A)～(C)成分の他に、必要に応じてさらに、その他の樹脂も含有させることができる。このような樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができ、なかでも、以下に述べるア

5 アクリル樹脂、ポリエステル樹脂が好適である。

アクリル樹脂

ラジカル重合性モノマーを常法に従い共重合することによって合成することができるアクリル樹脂である。溶液重合により合成されるものを好適に用いることができる。溶液重合に使用しうる有機溶剤としては、例えば、プロピレングリコール系、ジプロピレングリコール系等の親水性有機溶剤が好ましい。また、水分散性の観点から、該アクリル樹脂はカルボキシル基等の酸基を有しているものが好ましい。

10

ラジカル重合性モノマーとしては、従来から既知のものを使用することができる。例えば、水酸基含有ラジカル重合性モノマー、カルボキシル基含有ラジカル重合性モノマー及びその他のラジカル重合性モノマーを使用することができる。

15

水酸基含有ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、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、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、

20

25 フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

カルボキシル基含有ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。

その他のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、メチル（メ
タ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレー
ト、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレー
ト、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキセニル（メタ）アクリ
5 レート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレング
リコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、
ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メ
タ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、アロニックスM110
（東亜合成社製）、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシ
10 （メタ）アクリルアミド、アクリロイルモルロリン、ジメチルアミノエチル
（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、γ-アクリロキシプロ
ピルトリメトキシランなどを挙げるができる。

なお、上記において、「（メタ）アクリレート」は「アクリレート又はメタ
アクリレート」を意味する。

15 アクリル樹脂は一般に1,000~200,000、好ましくは2,000
~100,000の範囲内の重量平均分子量を有することが好ましい。また、
アクリル樹脂は一般に10~250mg KOH/g、好ましくは30~150
mg KOH/gの範囲内の水酸基価及び一般に10~100mg KOH/g、
好ましくは20~60mg KOH/gの範囲内の酸価を有することができる。

20 ポリエステル樹脂

本発明のポリエステル樹脂（A）以外の、通常、多塩基酸と多価アルコール
とをエステル化反応させることによって既知の方法で合成することができるポ
リエステル樹脂である。

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、
25 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、ヘ
ット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸およびこれらの
無水物などを挙げることができ、また、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を挙げることができる。

- 5 また、ポリエステル樹脂として、あまに油脂肪酸、やし油脂肪酸、サフラワ
ー油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、エノ油脂肪酸、麻油脂肪酸、ト
ール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸などの（半）乾性油脂肪酸などで変性した脂
肪酸変性ポリエステル樹脂も使用することができる。これらの脂肪酸による変
10 性量は、一般に、油長で30重量%以下であることが好ましい。また、安息香
酸などの一塩基酸を一部反応させたものであってもよい。また、例えば、ポリ
エステル樹脂に酸基を導入するために、前記多塩基酸と多価アルコールのエス
テル化反応後、さらに、トリメリット酸、無水トリメリット酸などの多塩基酸
及びそれらの無水物を反応させることもできる。

- 15 ポリエステル樹脂は一般に1,000~200,000、好ましくは2,0
00~50,000の範囲内の重量平均分子量を有することが好ましい。また、
ポリエステル樹脂は一般に10~250mg KOH/g、好ましくは30~1
50mg KOH/gの範囲内の水酸基価及び一般に10~100mg KOH/
g、好ましくは20~60mg KOH/gの範囲内の酸価を有することができ
る。

20

本発明の熱硬化性水性塗料組成物には、その他必要に応じて、顔料、硬化触
媒、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤、劣化防止剤、流れ防止剤、沈降防
止剤等の通常の塗料用添加剤を含有させることができる。

- 25 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、カドミウ
ムレッド、モリブデンレッド、クロムエロー、酸化クロム、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、ペリレン顔料などの着色顔料；タルク、クレー、
カオリン、バリタ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、

アルミナホワイトなどの体質顔料；アルミニウム粉末、雲母粉末、酸化チタンで被覆した雲母粉末などの光輝性顔料などを挙げるができる。

本発明の熱硬化性水性塗料組成物をメタリック仕様の水性ベースコート塗料として使用する場合には、光輝性顔料及び必要に応じて着色顔料を添加することができる。中塗り塗料として使用する場合には、また、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレー等の体質顔料を着色顔料と併用することができる。顔料は前記した樹脂の一部を使用して顔料ペーストをつくり、これを残りの水性ワニスに他の成分と共に添加することができる。顔料ペーストの作製にあたっては、必要に応じて適宜、消泡剤、分散剤、表面調整剤などの慣用の添加剤を併用することができる。

顔料の配合量は、塗料組成物中の（A）、（B）及び（C）成分の合計固形分100重量部あたり、一般に1～250重量部、特に3～150重量部の範囲内が適している。

また、硬化触媒を配合することもでき、該硬化触媒としては、例えば、有機金属系、酸系及び塩基系の化合物を挙げるができる。

有機金属系の化合物としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸リチウム、アセチルアセトン鉄（III）、2-エチルヘキソン酸亜鉛、酢酸銅、三塩化バナジウム、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、テトラブチル錫、ジブチル錫オキシド、テトラ-*n*-ブチル-1,3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-*n*-プロピル-1,3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-*n*-ブチル-1,3-ジラウリルオキシジスタノキサン等の金属触媒を挙げることができ、特に、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジスタノキサン類等の有機錫系化合物が好ましく、更に、低温焼き付けが要求される場合には、ジブチル錫ジアセテートが好適に用いられる。

酸系の化合物としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホ

ン酸、ブチルリン酸、オクチルリン酸などを挙げる事ができ、これらの酸のアミン中和物なども好適に用いられる。

塩基系の化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-テトラメチルヘキサ-1, 6-ジアミン、N-ペンタメチルジエチレントリアミン、2-メチル-1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン等の化合物を挙げる事ができる。

硬化触媒として上記したこれらの化合物は単独で又は2種以上組み合わせて用いる事ができる。硬化触媒の使用量は、その種類により異なるが、塗料組成物中の(A)、(B)及び(C)成分の合計固形分100重量部に対し、通常0.05~5重量部程度が好適である。

紫外線吸収剤としては、それ自体既知のものを使用することができ、例えば、ベンゾトリアゾール系吸収剤、トリアジン系吸収剤、サリチル酸誘導体系吸収剤、ベンゾフェノン系吸収剤等を挙げる事ができる。

紫外線吸収剤を含有させる場合、塗料組成物中の含有量としては、(A)、(B)及び(C)成分の合計固形分100重量部に対して、通常0.1~10重量部、特に0.2~5重量部、さらに特に0.3~2重量部の範囲内が耐候性、耐黄変性などの面から好ましい。

光安定剤としては、それ自体既知のものを使用することができ、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤を挙げる事ができる。

光安定剤を含有させる場合、塗料組成物中の含有量としては、(A)、(B)及び(C)成分の合計固形分100重量部に対して、通常0.1~10重量部、特に0.2~5重量部、さらに特に0.3~2重量部の範囲内が耐候性、耐黄変性などの面から好ましい。

25 塗膜形成方法

本発明の熱硬化性水性塗料組成物を適用しうる被塗物としては、特に限定されないが、例えば、自動車、二輪車、コンテナ等の各種車両の車体が好ましい。また、これら車体を形成する冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板、

ステンレス鋼板、錫メッキ鋼板等の鋼板；アルミニウム板、アルミニウム合金板等の金属基材；各種プラスチック素材等であってもよい。

また、被塗物としては、上記車体や金属基材の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等の表面処理が施されたものであってもよい。

- 5 更に、被塗物は、上記車体、金属基材等に、各種電着塗料等の下塗り塗膜及び／又は中塗り塗膜が形成されたものであってもよい。

- 本発明の熱硬化性水性塗料組成物の塗装方法は、特に限定されるものではなく、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装などが挙げられ、これらの塗装方法でウエット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法は、必要に応じて、静電印加されていてもよい。この中でも特にエアスプレー塗装方法、静電塗装方法等が好ましい。塗料組成物の塗布量は、通常、硬化膜厚として、10～70 μm 程度となる量が好ましい。
- 10

- また、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装及び回転霧化塗装する場合には、塗料組成物の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、通常、フォードカップ #No. 4粘度計において、20℃で15～60秒程度の粘度範囲となるように、適宜、有機溶剤及び／又は水を用いて調整しておくことが好ましい。
- 15

ウエット塗膜の硬化は、被塗物に熱硬化性水性塗料組成物を塗装した後、加熱することにより行われる。

- 20 加熱はそれ自体既知の加熱手段により行うことができる。例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を使用して行うことができる。加熱温度は、通常80～180℃、好ましくは100～160℃の範囲内が適している。加熱時間は、特に制限されるものではないが、通常、20～40分間程度とすることができる。

- 25 本発明の熱硬化性水性塗料組成物は、自動車用塗料として好適に用いることができ、とくに、中塗り塗料、着色上塗りベースコート塗料としてより好適に用いることができる。

中塗り塗料として使用するにあたっては、例えば、電着塗装が施された被塗物に、本発明の熱硬化性水性塗料組成物を塗装し、該塗膜を硬化させた後、その

硬化塗膜上に上塗り塗料を塗装して硬化させることにより、2コート2ベーク方式によって複層塗膜を形成せしめることができる。

着色上塗りベースコート塗料として使用するにあたっては、例えば、電着塗装及び／又は中塗り塗装が施された被塗物に、本発明の熱硬化性水性塗料組成物を塗装し、該塗膜を硬化させることなく、その未硬化の塗膜上にクリヤコート塗料を塗装した後、ベースコートとクリヤコートを同時に硬化させることにより、2コート1ベーク方式によって複層塗膜を形成せしめることができる。

また、被塗物上に、中塗り塗料として本発明の熱硬化性水性塗料組成物を塗装し、該塗膜を硬化させることなく、その未硬化の塗膜上に着色上塗りベースコート塗料として本発明の熱硬化性水性塗料組成物を塗装し、さらに該塗膜を硬化させることなく、その未硬化の塗膜上にクリヤコート塗料を塗装した後、3層の塗膜を同時に硬化させることにより、3コート1ベーク方式によって複層塗膜を形成せしめることもできる。

上記で用いられるクリヤコート塗料としては、それ自体既知の熱硬化型クリヤコート塗料を使用することができ、具体的には、例えば、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂系などの基体樹脂に、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、ポリカルボン酸またはその無水物、反応性シラン化合物等の硬化剤を基体樹脂が含有する反応性官能基に応じて適宜組み合わせる有機溶剤希釈塗料を使用することができる。上記ポリイソシアネート化合物及びブロックポリイソシアネート化合物としては、例えば前記架橋剤(B)について述べたものと同様のものを使用することができる。また、クリヤコート塗料としては、環境問題、省資源などの観点から、有機溶剤の使用量の少ないハイソリッド型のものが望ましく、更に水性塗料又は粉体塗料を用いることもできる。

とくに、アクリル樹脂／メラミン樹脂系、アクリル樹脂／ポリイソシアネート硬化剤系、アクリル樹脂／ブロックポリイソシアネート硬化剤系又は酸基含有樹脂／エポキシ基含有樹脂系のクリヤコート塗料を好適に用いることができる。

以下、実施例及び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「%」はいずれも重量基準によるものであり、また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基くものである。

5

実施例

ポリエステル樹脂 (A) の製造例

実施例 1

10 攪拌機、還流冷却器、水分離器及び温度計を備えた反応器に、トリメチロールプロパン 273 部、無水コハク酸 200 部及びカージュラ E10P (ジャパンエポキシレジン社製、ネオデカン酸モノグリシジルエステル) 490 部を仕込み、100~230℃で3時間反応させた(この時点でサンプリングを行なったところ、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、酸価が49 mg KOH/g、水酸基価が195 mg KOH/g、数平均分子量が1500であるポリエステル樹脂 1 を得た。

実施例 2

20 攪拌機、還流冷却器、水分離器及び温度計を備えた反応器に、1,6-ヘキサジオール 236 部、ヘキサヒドロ無水フタル酸 308 部及びカージュラ E10P 490 部を仕込み、100~230℃で3時間反応させた(この時点でサンプリングを行なったところ、水酸基価は217 mg KOH/g で、数平均分子量は620であった)後、さらに無水トリメリット酸 230 部を加え、180℃で縮合反応させて、酸価が50 mg KOH/g、水酸基価が69 mg KOH/g、数平均分子量が1900であるポリエステル樹脂 2 を得た。

実施例 3

攪拌機、還流冷却器、水分離器及び温度計を備えた反応器に、トリメチロールプロパン 273 部、アジピン酸 292 部及びカージュラ E10P 490 部

を仕込み、100～230℃で3時間反応させた（この時点でサンプリングを行なったところ、水酸基価は319 mg KOH/gで、数平均分子量は630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、酸価が48 mg KOH/g、水酸基価が181 mg KOH/g、数平均分子量が2200であるポリエステル樹脂3を得た。

実施例4

攪拌機、還流冷却器、水分離器及び温度計を備えた反応器に、1,6-ヘキサジオール236部、ヘキサヒドロ無水フタル酸154部、無水コハク酸100部及びカージュラE10P 490部を仕込み、100～230℃で3時間反応させた（この時点でサンプリングを行なったところ、水酸基価は229 mg KOH/gで、数平均分子量は580であった）後、さらにエチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）492部を加え、180℃で縮合反応させて、酸価が47 mg KOH/g、水酸基価が62 mg KOH/g、数平均分子量が1700であるポリエステル樹脂4を得た。

実施例5

攪拌機、還流冷却器、水分離器及び温度計を備えた反応器に、1,6-ヘキサジオール236部、ヘキサヒドロ無水フタル酸308部及びカージュラE10P 490部を仕込み、100～230℃で3時間反応させた（この時点でサンプリングを行なったところ、水酸基価は217 mg KOH/gで、数平均分子量は600であった）後、イソホロンジイソシアネート288部を添加し、80℃で6時間反応させた。さらに無水トリメリット酸127部を加え、180℃で1時間反応させて、酸価が48 mg KOH/g、水酸基価が30 mg KOH/g、数平均分子量が1300であるポリエステル樹脂5を得た。

比較例1

攪拌機、還流冷却器、水分離器及び温度計を備えた反応器に、トリメチロールプロパン109部、1,6-ヘキサジオール142部、ヘキサヒドロ無水

フタル酸 126 部及びアジピン酸 120 部を仕込み、160℃～230℃の間を3時間かけて昇温させた後、230℃で4時間縮合反応させた。次いで、得られた縮合反応生成物にカルボキシル基を付加するために、さらに無水トリメリット酸 46 部を加え、180℃で1時間反応させて、酸価が 49 mg KOH / g、水酸基価が 140 mg KOH / g、数平均分子量が 1600 であるポリエステル樹脂 6 を得た。

架橋剤 (B) の製造例

製造例 1

10 ヘキサメチレンジイソシアネート 49 部をメチルエチルケトンオキシム 51 部に 40～60℃で滴下した後、80℃で1時間加熱し、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤溶液 1 を得た。

製造例 2

15 温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ等を備え付けた反応装置に、スミジュール N-3300 (住友バイエルウレタン社製、イソシアヌレート構造含有ポリイソシアヌレート、数平均分子量約 600、イソシアヌレート含量 21.6%) 605 部、マロン酸ジエチル 413 部及び酢酸エチル 181 部を仕込み、窒素気流下で 28% 水酸化ナトリウムのメタノール溶液を 7.0 部加え、60℃に 12 時間保持した。その後、NCO 価を測定したところ、イソシアネート含有量は 0.2% であった。これに酢酸エチル 99 部を加え、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液 505 部を別の同様の反応装置に取り出し、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 450 部を入れ、90℃に昇温した。これを減圧条件下で、系の温度を 80～90℃に保ちながら 2 時間か
25 けて溶剤を留出・除去し、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤溶液 624 部を得た。除去溶媒簡易トラップには、エタノールが 42 部含まれていた。得られたブロック化ポリイソシアネート硬化剤溶液をプロピレングリコールモノプロピルエーテルで希釈し、固形分含有率 80% のブロック化ポリイソシアネー

ト硬化剤溶液 2 を得た。該ブロック化ポリイソシアネート硬化剤の数平均分子量は約 3, 500 であった。

水分散性重合体粒子 (C) の製造例

5 製造例 3

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水 145 部、Newcol 562 SF (注 1) 1.2 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温した。次いで下記のモノマー乳化物 1 のうちの全量の 1% 及び 3% 過硫酸アンモニウム水溶液 5.2 部を反応容器内に導入し、80℃で 15 分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物 1 を 3 時間かけて反応容器内に滴下し、滴下終了後 1 時間熟成を行なった。その後、下記のモノマー乳化物 2 及び 3% 過硫酸アンモニウム水溶液 1.5 部を 2 時間かけて滴下し、1 時間熟成した後、1.5% ジメチルエタノールアミン水溶液 89 部を反応容器に徐々に加えながら 30℃まで冷却し、100 メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、平均粒子径 100 nm、酸価 30.7 mg KOH/g 及び水酸基価 22.1 mg KOH/g の水分散性アクリル重合体粒子 1 (固形分 25.2%) を得た。

(注 1) Newcol 562 SF ; 日本乳化剤社製、商品名、ポリオキシエチレンアルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム、有効成分 60%。

20 モノマー乳化物 1 : 脱イオン水 94.3 部、メチルメタクリレート 17 部、*n*-ブチルアクリレート 80 部、アリルメタクリレート 3 部及び Newcol 562 SF 1.2 部を混合攪拌して、モノマー乳化物 1 を得た。

モノマー乳化物 2 : 脱イオン水 39 部、メチルメタクリレート 15.4 部、*n*-ブチルアクリレート 2.9 部、ヒドロキシエチルアクリレート 5.9 部、
25 メタクリル酸 5.1 部及び Newcol 562 SF 0.5 部を混合攪拌して、モノマー乳化物 2 を得た。

熱硬化性水性塗料組成物の製造 (水性中塗り塗料)

実施例 6

実施例 1 で得たポリエステル樹脂 1 60 部に、攪拌しながら製造例 1 で得たブロックポリイソシアネート化合物溶液 1 40 部、JR-806 (テイカ社製、ルチル型酸化チタン) 70 部、カーボン MA-100 (三菱化学社製、カーボンブラック) 1 部、硫酸バリウム B35 (堺化学社製、硫酸バリウム) 5 30 部及び MICRO ACE S-3 (日本タルク社製、微粉タルク) 10 部を加えて分散、混合し、さらに、ジメチルアミノエタノール及び脱イオン水を加えて、pH 8.5、フォードカップ No. 4 で 40 秒の粘度に調整して水性中塗り塗料 1 を得た。

10 実施例 7

実施例 6 において、ポリエステル樹脂 1 の代わりに実施例 2 で得たポリエステル樹脂 2 を用いる以外は、実施例 6 と同様にして水性中塗り塗料 2 を得た。

実施例 8

15 実施例 6 において、ポリエステル樹脂 1 の代わりに実施例 3 で得たポリエステル樹脂 3 を用いる以外は、実施例 6 と同様にして水性中塗り塗料 3 を得た。

実施例 9

20 実施例 6 において、ポリエステル樹脂 1 の代わりに実施例 4 で得たポリエステル樹脂 4 を用いる以外は、実施例 6 と同様にして水性中塗り塗料 4 を得た。

実施例 10

25 実施例 6 において、ポリエステル樹脂 1 の代わりに実施例 5 で得たポリエステル樹脂 5 を用いる以外は、実施例 6 と同様にして水性中塗り塗料 5 を得た。

実施例 11

実施例 6 において、ブロックポリイソシアネート化合物溶液 1 40 部の代わりにバイヒジュール VP LS2310 (住化バイエルウレタン社製、水分

散性を付与したブロック化脂肪族ポリイソシアネート硬化剤、固形分40%)
100部を用いる以外は、実施例6と同様にして水性中塗り塗料6を得た。

実施例12

- 5 実施例11において、バイヒジュールVP LS2310 100部を75部に変更し、さらに、サイメル325 (三井サイテック社製、メチル/ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、固形分80%) 12.5部を添加する以外は、実施例11と同様にして水性中塗り塗料7を得た。

10 実施例13

- 実施例1で得たポリエステル樹脂1 50部に、攪拌しながらバイヒジュールVP LS2310 50部、サイメル325 12.5部、ユーコートUX-8100 (三洋化成工業社製、水性ポリエーテル系ウレタン樹脂エマルション、固形分37%) 54部、JR-806 70部、カーボンMA-100
15 1部、硫酸バリウムB35 30部及びMICRO ACE S-3 10部を加えて分散、混合し、さらに、ジメチルアミノエタノール及び脱イオン水を加えて、pH8.4、フォードカップNo.4で40秒の粘度に調整して水性中塗り塗料8を得た。

20 比較例2

実施例6において、ポリエステル樹脂1の代わりに比較例1で得たポリエステル樹脂6を用いる以外は、実施例6と同様にして水性中塗り塗料9を得た。

熱硬化性水性塗料組成物の製造 (水性着色上塗りベースコート塗料)

25 実施例14

実施例1で得たポリエステル樹脂1 30部に、攪拌しながら、サイメル325 38部及び製造例3で得た水分散性アクリル重合体粒子1 (固形分25.2%) 159部を添加した。その後、アルミ顔料分として20部となる量のアルミペーストGX180A (旭化成社製、アルミニウムフレークペースト) を

攪拌しながら添加して混合分散し、さらに、ジメチルエタノールアミン及び脱イオン水を添加してpH 8.0、フォードカップNo. 4による測定で20℃にて40秒の粘度となるように調整し、水性着色上塗りベースコート塗料1を得た。

5

実施例15

実施例14において、ポリエステル樹脂1の代わりに実施例2で得たポリエステル樹脂2を用いる以外は、実施例14と同様にして水性着色上塗りベースコート塗料2を得た。

10

実施例16

実施例14において、ポリエステル樹脂1の代わりに実施例3で得たポリエステル樹脂3を用いる以外は、実施例14と同様にして水性着色上塗りベースコート塗料3を得た。

15

実施例17

実施例14において、ポリエステル樹脂1の代わりに実施例4で得たポリエステル樹脂4を用いる以外は、実施例14と同様にして水性着色上塗りベースコート塗料4を得た。

20

実施例18

実施例14において、ポリエステル樹脂1の代わりに実施例5で得たポリエステル樹脂5を用いる以外は、実施例14と同様にして水性着色上塗りベースコート塗料5を得た。

25

実施例19

実施例14において、水分散性アクリル重合体粒子10（固形分25.2%）159部を119部に変更し、さらに、製造例2で得たブロックポリイ

ソシアネート化合物溶液 2 1 2. 5部を添加する以外は、実施例 1 4と同様にして水性着色上塗りベースコート塗料 6を得た。

実施例 2 0

- 5 実施例 1 4において、水分散性アクリル重合体粒子 1 0 (固形分 2 5. 2%) 1 5 9部を 1 1 9部に変更し、さらに、スーパーフレックス 4 1 0 (第一工業製薬社製、商品名、水性ポリカーボネート系ウレタン樹脂、固形分 4 0%) 2 5部を添加する以外は、実施例 1 4と同様にして水性着色上塗りベースコート塗料 7を得た。

10

比較例 3

実施例 1 4において、ポリエステル樹脂 1の代わりに比較例 1で得たポリエステル樹脂 6を用いる以外は、実施例 1 4と同様にして水性着色上塗りベースコート塗料 8を得た。

15

試験板の作製 1

実施例 6 ~ 1 3及び比較例 2で得られた水性中塗り塗料 1 ~ 9のそれぞれを用い、以下のようにして試験板を作製した。

- 20 パルボンド # 3 0 2 0 (日本パーカラライジング社製、商品名、りん酸亜鉛処理) を施した冷延鋼板に、エレクロン G T - 1 0 (関西ペイント社製、商品名、カチオン電着塗料) を膜厚 2 0 μ m となるように電着塗装し、1 7 0 °C で 3 0 分焼き付け行なって電着塗膜を形成させたものを被塗物とした。

- 25 被塗物上に、上記実施例及び比較例にて製造した水性中塗り塗料 1 ~ 9 を膜厚が 3 5 μ m となるようにして塗装した。2 分間放置後、8 0 °C で 5 分間プレヒートを行ってから、1 4 0 °C で 2 0 分間加熱して硬化させた後、該水性中塗り塗膜上にマジクロン T B - 5 1 5 (関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系溶剤型上塗りベース塗料) を 1 5 μ m の膜厚で塗装し、室温で 3 分間放置してから、その未硬化塗面にマジクロン T C - 7 1 (関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系溶剤型上塗りクリヤ塗料) を膜

厚が35 μ mとなるようにして塗装し、140℃で30分間加熱してこの両塗膜を一緒に硬化させた。

性能試験結果1

- 5 上記のようにして形成された試験板及び水性中塗り塗料1～9の性能試験結果を表1に示す。試験方法及び評価方法は以下のとおりである。

塗膜の平滑性：

試験板の外観を目視にて評価した。

- ：平滑性、ツヤ、鮮映性がすべて良好。
10 △：平滑性、ツヤ、鮮映性のいずれかが、やや劣る。
×：平滑性、ツヤ、鮮映性のいずれかが、顕著に劣る。

耐水性：

- 40℃の脱イオン水に240時間浸漬後の外観及び付着性を調べた。付着性は、素地に達するようにカッターナイフで×印状のクロスカットを入れ、その
15 クロスカット部に粘着セロハンテープを貼着し、それを急激に剥がした後のハガレを評価した。

- ：全く異常が認められない。
△：フクレ、ブリストア発生等の外観異常は認められないが、ハガレが認められる。
20 ×：フクレ、ブリストア発生等の外観異常及びハガレがともに認められる。

塗料安定性：

40℃にて10日間塗料を貯蔵した後の状態を調べた。

- ：問題なく良好。
△：塗料の粘度上昇が見られる。
25 ×：塗料の粘度上昇が著しい。

表 1

	実施例								比較例
	6	7	8	9	10	11	12	13	
水性中塗り塗料	1	2	3	4	5	6	7	8	9
塗膜の平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	△
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	△

試験板の作製 2

5 実施例 14～20 及び比較例 3 で得られた水性着色上塗りベースコート塗料 1～8 のそれぞれを用いて、以下のようにして試験板を作製した。

リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ 0.8 mm のガル鋼板上に、エレクトロン 9600（関西ペイント社製、商品名、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料）を膜厚が 20 μm になるようにして電着塗装し、170℃で30分間加熱

10 し硬化させ、その上にアミラック TP-65-2（関西ペイント社製、商品名、自動車中塗り塗料）を膜厚が 35 μm となるようにしてエアスプレー塗装し、140℃で30分間加熱硬化させて被塗物とした。

被塗物上に、上記実施例及び比較例にて製造した水性着色上塗りベースコート塗料 1～8 を回転式静電塗装機を用いて吐出量 300 cc、回転数 25,000 rpm、

15 シェーピングエア圧 1.5 kg/cm²、ガン距離 30 cm、コンベアスピード 5 m/分、ブース温湿度 25℃/75% で、膜厚が 15 μm となるようにして塗装し、2分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった。

次いで、その未硬化塗面に、マジクロン TC-71（関西ペイント社製、商品名、

20 アクリル・メラミン樹脂系溶剤型上塗りクリヤ塗料）にスワゾール 1000（コスモ石油社製、石油系芳香族炭化水素溶剤）を添加して、フォードカップ #No. 4 を用いて塗料温度 20℃で30秒の粘度に調整し、ミニベル型回転式静電塗装機を用い、吐出量 200 cc、回転数 40,000 rpm、シェーピングエア圧 1 kg/cm²、ガン距離 30 cm、コンベアスピード 4.2 m/分、ブース温湿度 25℃/75% で、膜厚が 40 μm となるようにして塗装

し、7分間放置した後、140℃で30分間加熱してこの両塗膜を同時に硬化させることにより試験板を作製した。

性能試験結果 2

- 5 上記のようにして作製した試験板及び水性着色上塗りベースコート塗料1～8の性能試験結果を表2に示す。試験方法及び評価方法は以下のとおりである。

塗膜の平滑性、耐水性及び塗料安定性は、性能試験結果1で示した方法と同様にして試験し評価した。

I V値：

- 10 レーザー式メタリック感測定装置（アルコープLMR-200（関西ペイント社製））を用いて測定したI Vの値。I Vはメタリック塗膜の白さの指標であり、メタリック顔料が塗面に対して平行に均一に配向するほど白くなり、メタリック感がよく、I V値が大きくなるほど白いことを示す。

メタリックムラ：

- 15 試験板のメタリックムラの具合を目視にて評価した。

○：メタリックムラが殆ど認められない、
△：メタリックムラが少し認められる、
×：メタリックムラが多く認められる。

塗料固形分：

- 20 塗料を2gほど試料として直径約5cmのアルミ箔カップに採取し、固形分重量濃度（%）を測定した（固形分測定条件：110℃で1時間乾燥後に測定）。

表 2

	実施例							比較例
	14	15	16	17	18	19	20	3
水性着色上塗り ベースコート塗料	1	2	3	4	5	6	7	8
塗膜の平滑性	○	○	○	○	○	○	○	△
I V 値	279	262	274	260	259	277	278	201
メタリックムラ	○	○	○	○	○	○	○	×
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	△
塗料固形分	24	23	24	23	22	26	25	20
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○

試験板の作製 3

- 5 実施例 6 及び比較例 2 で得られた水性中塗り塗料及び実施例 14 及び比較例 3 で得られた水性着色上塗りベースコート塗料については、さらに、下記の如くして調製した被塗物を用い、以下の実施例 21 及び比較例 4 の記載に従って 2 種類の試験板を作製した。

(被塗物)

- 10 リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ 0.8 mm のガル鋼板上に、エレクロン 9600 (関西ペイント社製、商品名、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料) を膜厚が 20 μ m になるようにして電着塗装し、170°C で 30 分間加熱して電着塗膜を形成させたものを被塗物とした。

15 実施例 21

- 被塗物上に実施例 6 で製造した水性中塗り塗料 1 を膜厚が 35 μ m となるようにして塗装した。2 分間放置後、80°C で 5 分間プレヒートを行ってから、未硬化の該水性中塗り塗膜上に、実施例 14 で製造した水性着色上塗りベースコート塗料 1 を回転式静電塗装機を用いて吐出量 300 cc、回転数 25,000 rpm、シェーピングエア圧 1.5 kg/cm²、ガン距離 30 cm、コンベアスピード 5 m/分、ブース温湿度 25°C/75% で、膜厚が 15 μ m となるようにして塗装し、2 分間放置後、80°C で 3 分間プレヒートを行なった。

次いで、未硬化の該水性着色上塗りベースコート塗膜上に、マジクロンTC-71（関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系溶剤型上塗りクリヤ塗料）にスワゾール1000を添加して、フォードカップ#No. 4を用いて塗料温度20℃で30秒の粘度に調整し、ミニベル型回転式静電塗装機を用い、吐出量200cc、回転数40,000rpm、シェーピングエア圧1kg/cm²、ガン距離30cm、コンベアスピード4.2m/分、ブース温度25℃/75%で、膜厚が40μmとなるようにして塗装し、7分間放置した後、140℃で30分間加熱して3層の塗膜を同時に硬化させることにより試験板を作製した。

10

比較例4

実施例21において、水性中塗り塗料1の代わりに比較例2で得られた水性中塗り塗料9を用い、且つ水性着色上塗りベースコート塗料1の代わりに比較例3で得られた水性着色上塗りベースコート塗料8を用いる以外は、実施例21と同様にして試験板を作製した。

15

性能試験結果3

上記のようにして作製した試験板の性能試験結果を表3に示す。試験方法及び評価方法は性能試験結果2で示した方法と同じである。

20

表3

	実施例	比較例
	21	4
水性中塗り塗料	1	9
水性着色上塗りベースコート塗料	1	8
塗膜の平滑性	○	△
IV値	273	195
メタリックムラ	○	×
耐水性	○	△

請求の範囲

1. (a) 多価アルコール、(b) 多価カルボン酸及び/又は多価カルボン酸無水物、及び(c) 長鎖炭化水素基を有するモノエポキシド化合物を反応
5 させて得られる、50~600 mg KOH/g の範囲内の水酸基価及び300
~3,000 の範囲内の数平均分子量を有するポリエステルポリオールに、さ
らに、(d) 多価カルボン酸及び/又は多価カルボン酸無水物、及び/又は
(e) ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる、10~300 mg K
OH/g の範囲内の水酸基価、10~100 mg KOH/g の範囲内の酸価及
10 び400~6,000 の範囲内の数平均分子量を有するポリエステル樹脂。

2. (a) 成分が2官能又は3官能のアルコールであり、そして(b) 成
分が2官能又は3官能のカルボン酸無水物である請求の範囲第1項に記載のポ
リエステル樹脂。
15

3. (c) 成分が炭素数6以上の炭化水素基を有するモノエポキシド化合
物である請求の範囲第1項に記載のポリエステル樹脂。

4. ポリエステルポリオールが150~500 mg KOH/g の範囲内の
20 水酸基価及び400~2,000 の範囲内の数平均分子量を有する請求の範囲
第1項に記載のポリエステル樹脂。

5. (d) 成分が3官能以上の多価カルボン酸及び/又は3官能以上の多
価カルボン酸無水物である請求の範囲第1項に記載のポリエステル樹脂。
25

6. (d) 成分が無水トリメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒ
ドロトリメリテート)、1,3-プロパンジオールビス(アンヒドロトリメリ
テート)及び無水ピロメリット酸から選ばれる少なくとも1種の化合物である
請求の範囲第5項に記載のポリエステル樹脂。

7. 10～200 mg KOH/g の範囲内の水酸基価、20～80 mg KOH/g の範囲内の酸価及び500～5,000 の範囲内の数平均分子量を有する請求の範囲第1項に記載のポリエステル樹脂。
- 5 8. 数平均分子量がポリエステルポリオールよりも400～2,000だけ大きい請求の範囲第1項に記載のポリエステル樹脂。
9. (A) 請求の範囲第1項に記載のポリエステル樹脂及び(B) 架橋剤を含有することを特徴とする熱硬化性水性塗料組成物。
- 10 10. 架橋剤(B) がメラミン樹脂及び/又はブロックポリイソシアネート化合物である請求の範囲第9項に記載の熱硬化性水性塗料組成物。
11. 熱硬化性水性塗料組成物中の(A) 及び(B) 成分の合計固形分15 00重量部に対して、不揮発分として、(A) 成分を5～80重量部及び(B) 成分を10～60重量部含有する請求の範囲第9項に記載の熱硬化性水性塗料組成物。
12. (C) 水分散性重合体粒子をさらに含有する請求の範囲第9～11 20 項のいずれか1項に記載の熱硬化性水性塗料組成物。
13. 水分散性重合体粒子(C) が1～100 mg KOH/g の範囲内の酸価及び1～100 mg KOH/g の範囲内の水酸基価を有する水分散性アクリル重合体粒子(C-1) 又は水分散性ウレタン重合体粒子(C-2) である 25 請求の範囲第12項に記載の熱硬化性水性塗料組成物。
14. 熱硬化性水性塗料組成物中の(A)、(B) 及び(C) 成分の合計固形分100重量部に対して、不揮発分として、(A) 成分を5～80重量部、

(B) 成分を 10～60 重量部及び (C) 成分を 10～80 重量部含有する請求の範囲第 12 項に記載の熱硬化性水性塗料組成物。

15 15. 被塗物に、請求の範囲第 9～14 項のいずれか 1 項に記載の熱硬化性水性塗料組成物を中間塗料として塗装して硬化させた後、さらにその硬化塗膜上に上塗り塗料を塗装して硬化させることを含んでなる複層塗膜形成方法。

10 16. 被塗物に、請求の範囲第 9～14 項のいずれか 1 項に記載の熱硬化性水性塗料組成物をベースコート塗料として塗装し、さらにその未硬化の塗膜上にクリヤコート塗料を塗装した後、ベースコート及びクリヤコートを同時に硬化させることを含んでなる複層塗膜形成方法。

15 17. 被塗物に、請求の範囲第 9～14 項のいずれか 1 項に記載の熱硬化性水性塗料組成物を中間塗料として塗装し、その未硬化の塗膜上に請求の範囲第 9～14 項のいずれか 1 項に記載の熱硬化性水性塗料組成物をベースコート塗料として塗装し、さらにその未硬化の塗膜上にクリヤコート塗料を塗装した後、中間塗料、ベースコート及びクリヤコートの 3 層の塗膜を同時に硬化させることを含んでなる複層塗膜形成方法。

20 18. クリヤコート塗料がアクリル樹脂/メラミン樹脂系、アクリル樹脂/ポリイソシアネート硬化剤系、アクリル樹脂/ブロックポリイソシアネート硬化剤系又は酸基含有樹脂/エポキシ基含有樹脂系塗料である請求の範囲第 16 又は 17 項に記載の複層塗膜形成方法。

25 19. 請求の範囲第 15～18 項のいずれか 1 項に記載の方法で塗装された物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G63/12, B05D1/36, 7/24, C08G63/685, C09D167/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08G63/00-63/91, C09D167/00-167/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/47057 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.), 29 November, 2001 (29.11.01), Claim 1 & JP 2001-247815 A Claim 1	1-19
A	JP 5-148448 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), Claim 1 (Family: none)	1-19
A	JP 58-21421 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 February, 1983 (08.02.83), Page 1, lower left column, lines 5 to 13 (Family: none)	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 July, 2005 (01.07.05)		Date of mailing of the international search report 19 July, 2005 (19.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ C08G63/12, B05D1/36, 7/24, C08G63/685, C09D167/00

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ C08G63/00-63/91, C09D167/00-167/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2001/47057 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 2001. 11. 29、請求項1 & JP 2001-247815 A、【請求項1】	1-19
A	JP 5-148448 A (東洋紡績株式会社) 1993. 06. 15、【請求項1】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 58-21421 A (ダイセル化学工業株式会社) 1983. 02. 08、第1頁左下欄第5-13行 (ファミリーなし)	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 01. 07. 2005

国際調査報告の発送日
 19. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 森川 聡
 電話番号 03-3581-1101 内線 3457