



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

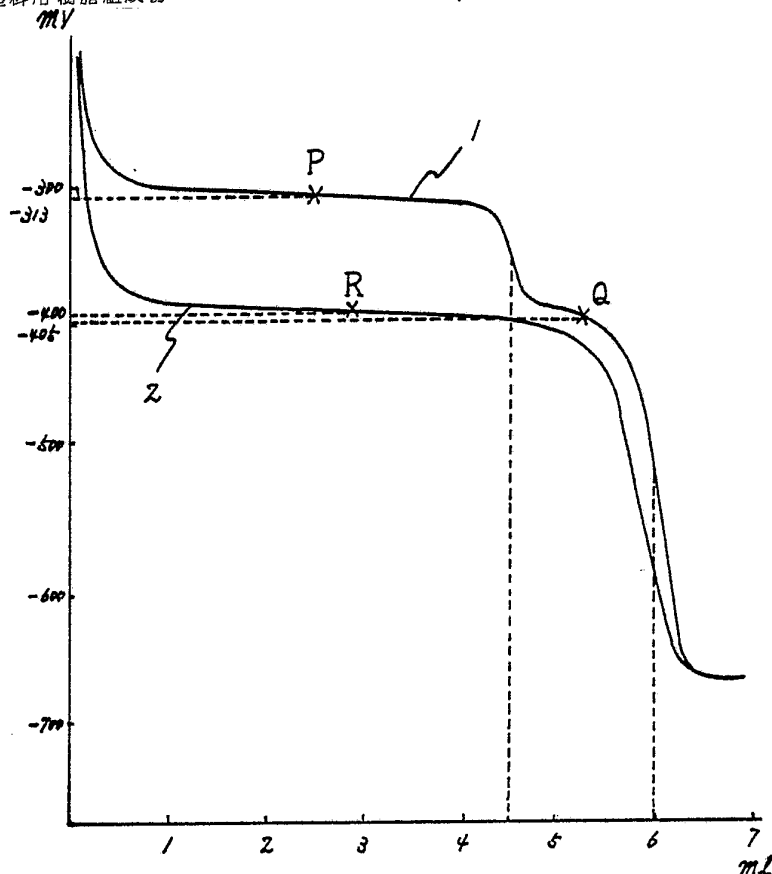
(51) 国際特許分類 ³ C09D 3/66	A1	(11) 国際公開番号 WO 84/ 00972 (43) 国際公開日 1984年3月15日 (15. 03. 84)
(21) 国際出願番号 PCT/JP83/00294 (22) 国際出願日 1983年9月2日 (02. 09. 83) (31) 優先権主張番号 特願昭57-155632 (32) 優先日 1982年9月6日 (06. 09. 82) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ペイント株式会社 (NIPPON PAINT CO., LTD.) [JP/JP] 〒531 大阪府大阪市大淀北2丁目1番2号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 梅本弘俊 (UMEMOTO, Hirotoshi) [JP/JP] 〒611 京都府宇治市広野町小根尾138-97 Kyoto, (JP) 田辺久記 (TANABE, Hisaki) [JP/JP] 〒614 京都府八幡市男山石城1番地B-40-508 Kyoto, (JP) 仲野伸司 (NAKANO, Shinji) [JP/JP] 〒569 大阪府高槻市牧田町1319 富田団地95-401 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 伊藤武雄 (ITO, Takeo) 〒540 大阪府大阪市東区京橋3丁目57番地 Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, DE, GB, US. 添付公開書類 国際調査報告書		

(54) Title: PAINT RESIN COMPOSITION CONTAINING POLYESTER RESIN

(54) 発明の名称 ポリエステル樹脂を含む塗料用樹脂組成物

(57) Abstract

A novel resin composition containing polyester resin, which comprises a saturated alicyclic acid-modified polyester resin controlled as to the kind of acid group responsible for the acid value of the resin and an etherified aminoformaldehyde resin. This composition possesses all merits inherent to oil-free polyester resin composition such as good weathering resistance, mechanical properties of coating, interlayer adhesiveness, etc. and, in addition, the weathering resistance is further improved by modification with the saturated alicyclic acid and hardening properties are improved by controlling the kind of the acid group responsible for the acid value of the resin. This composition is used as a vehicle of paint.



(57) 要約

樹脂酸価を発現する酸基の種類の制御された飽和脂環族酸変性ポリエステル樹脂とエーテル化アミノ・ホルムアルデヒド樹脂とからなり、耐候性、塗膜の機械的性質、層間付着性などオイルフリーポリエステル樹脂組成物の長所の全てを具備し、しかも飽和脂環族酸変性で耐候性が樹脂酸価を発現する酸基の種類の制御により硬化性が夫々改善された新規なる塗料用樹脂組成物ならびに該組成物をビヒクルとする塗料である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	LI	リヒテンシュタイン
AU	オーストラリア	LK	スリランカ
BE	ベルギー	LU	ルクセンブルグ
BR	ブラジル	MC	モナコ
CF	中央アフリカ共和国	MG	マダガスカル
CG	コンゴ	MR	モーリタニア
CH	スイス	MW	マラウイ
CM	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノルウェー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソビエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HU	ハンガリー	TO	トーゴ
JP	日本	US	米国
KP	朝鮮民主主義人民共和国		

- 1 -

明 細 書

ポリエステル樹脂を含む塗料用樹脂組成物

技 術 分 野

本発明は塗料用樹脂組成物に係り、さらに詳しくは、耐候性、塗膜の機械的性質、層間付着性に優れ、特に硬化性の改善された、自動車等の上塗り塗料として有用な塗料組成物に関するものである。

背 景 技 術

近年自動車車体などの上塗り塗料として耐候性、塗膜の機械的性質、層間付着性の良好なものが求められオイルフリーポリエステル／アミノアルデヒド樹脂系塗料が注目されている。しかしながら、かかる塗料はハジキが発生し易く塗装が難しいこと、塗膜表面のツヤ感が劣ること、アミノ樹脂との相溶性が悪いことなどの理由により自動車車体などへの適用が困難とされていた。

そこで従来のオイルフリーポリエステル アミノ樹脂系塗料の有する長所を保持し、かつ塗装のし難さ、塗膜のツヤボケ、アミノ樹脂との相溶性の悪さ等の欠点を改良する試みとして、オイルフリーポリエステルの酸成分に大量の飽和脂環族多塩基酸を用いるとか、あるいは飽和脂環族多塩基酸と共に芳香族多塩基酸を用いる提案がなされるに至った（特開昭56-20068号）。しかしながらこのよ



- 2 -

うな飽和脂環族酸変性ポリエステル（以下変性ポリエステル樹脂と称する）を使用しても、ハジキの発生、ツヤボケ、アミノ樹脂との相溶性は幾分改良されるという程度にすぎずそれら欠点を克服するものとはいい難く、しかも飽和脂環族酸変性による硬化性不足という新たな問題点も加わりとうてい実用には供し難いものであった。

従って本発明の目的は従来のオイルフリーポリエステル／アミノ樹脂系塗料の長所を具備し、変性ポリエステルを用いることによって新たに生じた硬化性不足を改善し、あわせて光沢、耐候性に優れた塗料組成物を提供するにある。本発明者らの研究によれば、ポリエステル樹脂の酸成分として飽和脂環族多塩基酸を含有せしめることは塗膜の耐候性を改善するうえでは極めて有効な手段であるが、メラミン樹脂との硬化塗膜を作るさい初期光沢が低く、また硬化性に劣る欠点があり、芳香族多塩基酸を含有せしめると光沢や硬化性は優れているが高度の耐候性を得ることは困難であること、飽和脂環族多塩基酸と芳香族多塩基酸の双方を用い、耐候性、光沢、硬化性共に優れた樹脂を得ようとしても飽和脂環族多塩基酸が反応性にとぼしく、芳香族酸の方がより迅速にポリエステル鎖中に組みこまれ、従って樹脂酸価を発現するカルボキシル基が非水溶媒中で解離度の低い脂環式カルボン酸で占められ、酸性度が弱くなり硬化性、耐候性の改善は望み得ぬことが判明した。

そこで前記発明目的を達成するためには耐候性改善のた



- 3 -

めに変性ポリエステルとすることは当然として、樹脂酸価を発現するカルボキシル基の種類を制御し、そのうちの少なくともある程度は、光沢、硬化性改善に有効な芳香族カルボン酸に基づくものとする必要がある。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

発 明 の 開 示

本発明に従えば

(A) 飽和脂環族多塩基酸、(B) 樹脂酸価を発現する状態で非水系電位差滴定で半当量点電位 -350 mV以上を示す多塩基酸、および(C) 所望により存在せしめられるその他の多塩基酸および／または一塩基酸からなる酸成分と、多価アルコール成分との変性ポリエステル樹脂であって、全酸成分の $10\sim80$ モル％を(A) 多塩基酸が占め、且つ樹脂酸価を発現するカルボキシル基の $10\sim100$ モル％が(B) 多塩基酸に基づくものである樹脂酸価を発現するカルボキシル基の種類の制御された変性ポリエステル樹脂(以下酸制御変性ポリエステル樹脂と称する) $60\sim90$ 重量％と、炭素数 $1\sim4$ の1価アルコールでエーテル化されたアミノホルムアルデヒド樹脂4(1) 1(1)重量％とからなる塗料用樹脂組成物が提供せられる。

尚本願明細書中に於て、「樹脂酸価を発現するカルボキシル基」なる語は「ポリエステル樹脂の酸価を発現するカルボキシル基」を意味し、また「樹脂酸価を発現する状態で」なる語は「酸成分としてそれ単独を使用しポリエステ



- 4 -

ル樹脂とした状態でのカルボン酸」を意味するものとする。
また「ポリエステル樹脂」なる語は「オイルフリーポリエステル樹脂、アルキド樹脂」を意味する。

図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られたポリエステルプレポリマーA-1(2)と酸制御変性ポリエステル樹脂溶液A(1)の非水電位差滴定による滴定曲線(縦軸に電位を、横軸に水酸化n-テトラブチルアンモニウム滴定試薬を用いての滴定量を示す)である。

発明を実施するための最良の形態

本発明を実施するための好ましい形態につき述べれば下記の通りである。先ず本発明で使用せられる酸制御変性ポリエステル樹脂は、同一出願人の昭和57年9月3日付特許願(2)(発明の名称:ポリエステル樹脂組成物ならびにその製造法)に記載されているように、

(A) 飽和脂環族多塩基酸 aモル、

(B) 樹脂酸価を発現する状態で非水系電位差滴定での半当量点電位 - 350 mV 以上を示す多塩基酸 bモル、

(C) その他の多塩基酸および/または一塩基酸 cモル、

(但し $a + b + c = 1.0$ モル、 $10 \leq \frac{a}{a+b+c} \times 100 \leq 80$ モル%、 $0 \leq c$ モル) からなる変性ポリエステル樹脂を、

(A) の多塩基酸 aモル、

(B) の多塩基酸 (b - b₁) モル、及び

(C) の多塩基酸 cモル、



- 5 -

但し b_1 モルは b モルに等しいかあるいはそれ以下の値であって、下記式で決定される (B) の後入れモル量

$$b_1 = \frac{\frac{x}{100} \times N \times W}{56100} \times \frac{1}{f} \times \frac{1}{1 - \frac{P}{100}}$$

ここに N は樹脂酸価 (樹脂固型分 1 g を中和するに要する KOH mg 数)

W はポリエステル樹脂重量

f は (B) の官能基数

P は後入れ時の (B) の反応率 (%)

x は樹脂酸価を発現するカルボキシル基に占める

(B) のモル % で $10 \leq x \leq 100$ の範囲内で決定される数値

と多価アルコールをエステル化反応させて樹脂酸価 M (但し $M = N(1 - \frac{x}{100})$) のポリエステルプレポリマーを得る工程、および前記ポリエステルプレポリマーと (B) の多塩基酸 b_1 モルとを樹脂酸価 N までエステル化する工程により好都合に製造せられる。

上記方法を要約すると、酸制御変性ポリエステル樹脂の製造に於て先づ反応性の弱い脂環族酸をポリエステル鎖にエステル結合で組みこんでおき次に酸性度の比較的大きい多塩基酸 (B) を後入れし、エステル化反応を続行して、変性ポリエステル樹脂の樹脂酸価を発現するカルボキシル基の特定割合をかける (B) 多塩基酸のカルボキシル基に

- 6 -

より占めさせようとするものである。

尚酸成分中の飽和脂環族多塩基酸（A）の代表的なものとしてはシクロヘキサン環を有する脂環式カルボン酸例えば1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、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、メチルヘキサヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロトリメリット酸およびその酸無水物、ヘキサヒドロ-2-メチルトリメリット酸およびその酸無水物などがあげられる。

樹脂酸価を発現する状態で非水系電位差滴定での半当量点電位-350 mV以上を示す多塩基酸（B）の代表的なものとしては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族多塩基酸があげられる。かかる多塩基酸自体は通常、非水系電位差滴定により電位-TBAH滴定量曲線を求めると多段の変曲点を示す曲線が得られるがポリエステル鎖に組みこまれた状態ではカルボキシル基の少なくとも1つが残存し、従って変曲点もそれに応じ減少した曲線を示す。このような状態でなお半当量点電位が-350 mV以上の酸強度を示すものであれば発明目的に対し好都合に使用せられる。

酸成分としてはなお、（C）その他の多塩基酸および／または一塩基酸も所望により存在せしめられるが、かかる酸としてはポリエステル樹脂の酸成分として通常使用せら



- 7 -

れる任意の多塩基酸、例えばコハク酸（およびその酸無水物）、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など脂肪族あるいは部分飽和脂環族多塩基酸などが用いられる。さらにまた安息香酸、*p*-*t*-ブチル安息香酸などのモノカルボン酸も分子量調整目的で加えることができる。これら酸成分と反応せしめられる多価アルコール成分は何ら特別なものでなく、従来からポリエステル形成に通常使用されているものの中から適宜選択され、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、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、ジグリセリン、ソルビトール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどの1種あるいは数種の組合わせが用いられる。既に述べた如く、該酸制御変性ポリエステル樹脂はその全酸成分の10～80モル%が、前記の飽和脂環族多塩基酸（A）により占められ、且つ樹脂酸価を発現するカルボキシル基の10～100モル%が（B）の多塩基酸に基づくものとされることにより樹脂酸価を発現するカルボキシル基の種類が制御されていなくてはならない。というのは飽和脂環族多

- 8 -

塩基酸が酸成分の10モル%未満であると耐候性が向上せず、逆に80モル%をこえると耐薬品性が劣る傾向があり好ましくないし、また樹脂酸価を発現するカルボキシル基の割合として前記特定の酸強度を示す多塩基酸量が10モル%未満では光沢や硬化性が不足し本発明目的を達成し得ぬからである。

酸制御変性ポリエステル樹脂の実際の製法に当っては、
(A)多塩基酸と(C)多塩基酸および／または一塩基酸、
および場合によっては(B)多塩基酸の一部と多価アルコールとから、先づポリエステルプレポリマーを作り、次に
(B)多塩基酸の全部、あるいは残りの(B)多塩基酸を
後入れで加えエステル化を続行することにより、樹脂酸価
を発現するカルボキシル基の種類の制御された変性ポリエステル樹脂が作られる。第1段ならびに第2段反応における(B)多塩基酸の使用量は、(B)多塩基酸の官能基数
(f)、樹脂の酸価(N)、樹脂重量(W)、樹脂酸価を
発現する全カルボキシル基中に占める(B)多塩基酸に由来するカルボキシル基の所望のモル%(x)および後入れ
(B)多塩基酸の反応率(P)により変わるが前述の式により(B)の後入れ量(b_1 モル)を決定し、次に(B)の最終モル数 b と b_1 モルの差から第1段における(B)の使用量をきめればよい。尚前記の式で、後入れ時の(B)の反応率% P とあるのは、後入れに使用せられる(B)のカルボン酸基の何%が反応すれば該多塩基酸がエステル化



- 9 -

反応によりポリエステル鎖に確実に組みこまれるかを示す値であって、例えば無水フタル酸のような二塩基酸では50%以上、トリメリット酸の如き三塩基酸では約34%以上ということになる。

多塩基酸と多価アルコールのエステル化反応は常法により行われそれ自体何ら特殊な操作を必要とするものではない。尚好ましい具体例に於て、第1段でのポリエステルプレポリマーは樹脂酸価1~135まで、また第2段のエステル化は樹脂酸価1~150まで反応が続けられる。また樹脂の数平均分子量に関しては通常の塗料用ポリエステル樹脂の分子量範囲であればよい。

このようにして、酸成分の10~80モル%が飽和脂環族多塩基酸からなり、樹脂酸価を発現するカルボキシル基の10~100モル%は、樹脂酸価を発現する状態で非水電位差滴定での半当量点電位-350 mV以上を示す多塩基酸(B)に基づく酸制御変性ポリエステル樹脂が得られる。

本発明に於いては、上記酸制御変性ポリエステル樹脂が、炭素数1~4の1価アルコールでエーテル化されたアミノホルムアルデヒド樹脂、例えばメラミン樹脂、グアナミン樹脂、尿素樹脂などと配合せられる。

これら酸制御変性ポリエステル樹脂とアミノ樹脂の配合割合については固型分重量比で一般に前者60~90重量%と後者40~10重量%の間で選択されるが、特に好ま

- 10 -

しい配合割合は前者 70～80 重量%と後者 30～20 重量%である。

かかる組成物は耐候性に優れ、層間付着性、塗膜の機械的性質などオイルフリーポリエステル塗料組成物の長所を具備し、しかも変性ポリエステル樹脂の樹脂酸価を発現するカルボキシル基の種類が制御されていて酸性度が大きいためアミノ樹脂との硬化反応が良好に進行し、硬化性に優れている特徴があり、自動車車体等の上塗り塗料用組成物として極めて有用である。

以下、実施例ならびに比較例により本発明を説明する。
例文中「部」および「%」は特にことわりなき限り「重量部」および「重量%」を意味する。

合成例 1

酸成分の 50 モル%がヘキサヒドロ無水フタル酸で樹脂酸価 8 を発現する酸基の 75 モル%がイソフタル酸に基づく酸制御変性ポリエステル樹脂を含む組成物の製法。

酸制御変性ポリエステル樹脂 A の組成

ヘキサヒドロ無水フタル酸	77.4	部 (0.5モル)
イソフタル酸	66.48	部 (0.4モル)
アジピン酸	14.62	部 (0.1モル)
トリメチロールプロパン	25.61	部
ネオペンチルグリコール	52.67	部
1,6-ヘキサンジオール	55.40	部

292.18



- 1 1 -

イソフタル酸後入れ量 (b_1 モル) の計算

樹脂設計値

樹脂酸価 $N = 8.0$

ポリエステル樹脂重量 $W = 259.3$

イソフタル酸官能基数 $f = 2$

後入れイソフタル酸の反応率 $P = 90\%$

樹脂酸価を発現する全カルボキシル基中に占めるイソ

フタル酸に由来するカルボキシル基のモル% $x = 75$

から前記式により $b_1 = 0.139$ モル (23.05 部)

を得た。加熱装置、攪拌機、還流装置、水分離器、精留塔

および温度計を備えた反応槽に上記6種の反応原料、但し

イソフタル酸は $66.48 - 23.05 = 43.43$ 部、

を仕込み加熱する。原料が融解し攪拌が可能となれば攪拌

を開始し、反応槽温度を 230°C まで昇温させる。ただし

160°C から 230°C までは3時間かけて一定昇温速度で

昇温させる。生成する縮合水は系外へ溜去する。 230°C

に達したら保温し、保温1時間後反応槽内に還流溶剤とし

てキシロールを5部徐々に添加し、溶剤存在下の縮合に切

り替え、反応を続ける。樹脂酸価 2.0 ($M = 8.0 \left(1 - \frac{75}{100}\right)$)

) に達したら反応を終了し、 100°C まで反応槽温度を

冷却し、ポリエステルプレポリマー A-I が得られる。次

に、後入れイソフタル酸 23.05 部 (0.139 モル)

を反応槽内に仕込み反応槽温度を 210°C まで昇温する。

ただし 190°C から 210°C まで1時間かけて一定昇温速



- 1 2 -

度で昇温させ、生成する縮合水は系外へ溜去する。210℃に達したら保温し、反応を続ける。樹脂酸価8.0に達したら反応を終了し冷却する。冷却後キシロール106.1部を加えて樹脂酸価を発現するカルボキシル基の種類を制御した酸制御変性ポリエステル樹脂溶液Aが得られる。この溶液Aの不揮発分は70.1%、ワニス粘度（ガードナー、温度25℃）はZ₁、樹脂酸価8.1であった。得られたポリエステルプレポリマーA-Iと酸制御変性ポリエステル樹脂溶液Aのピリジン溶液で水酸化n-テトラブチルアンモニウムを滴定試薬とし非水電位差滴定を行い、滴定曲線を第1図に示した。同図から明らかな如く、ポリエステルプレポリマーA-I（2）の半当量点（R）電位は-400 mVであり、これは表1中の酸成分がヘキサヒドロ無水フタル酸のみから得られるポリエステルの半当量点電位と一致していることから、ポリエステルプレポリマーA-Iの樹脂酸価2.0を発現するカルボン酸種はヘキサヒドロ無水フタル酸に基づくものであることが確認された。ところが、酸制御変性ポリエステル樹脂溶液Aの滴定曲線（1）には2つの変曲点が存在し、電位の高い方から半当量点（P, Q）電位は-313 mV、-405 mVであり、これは表1中の酸成分がそれぞれイソフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸のみから得られるポリエステルの半当量点電位-310、-400 mVとよく一致している。従って、得られた酸制御変性ポリエステル樹脂溶

- 13 -

液 A の樹脂酸価 8.1 を発現する酸種は、イソフタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸からなり、その比は 75 / 25 で樹脂設計値通り ($x = 75\%$) 樹脂酸価を発現するカルボキシル基の種類が制御されていることが確認された。

表1 樹脂酸価を発現する状態での各種カルボン酸の半等量点電位

	電位 (mV)		電位 (mV)
HHPA	-400	PAn	-290
Ad A	-390	IPHA	-310
セバシン酸	-420	TMAAn	-240

HHPA=ヘキサヒドロ無水フタル酸

Ad A=アジピン酸

IPHA=イソフタル酸

PAn=無水フタル酸

TMAAn=無水トリメリット酸

この酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 A を下記の塗料配合に基づき通常の方法でクリアー塗料を作成し塗装素材上にバーコーター No. 50 で塗装し熱風乾燥機で 140℃、120℃の温度でそれぞれ 30 分間焼きつけた。

表 - 2

酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 A 100部

ユーバン 128 (注 1) 50

(注 1) 三井東圧化学(株)製メラミン樹脂

この塗膜のゲル分率の結果を第 1 表に示す。

合成例 2 ~ 5

第 1 表に示す樹脂組成に基づき酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 B ~ E を合成例 1 と同様な方法で製造した。それらのワニス特徴値を第 1 表に示す。



- 14 -

合成例 6 ～ 7

第 1 表に示す樹脂組成に基づき、樹脂酸価を発現するカルボキシル基の種類の制御されていない変性ポリエステル樹脂溶液 F、G を全量仕込み法により通常のエステル化反応で製造した。それらのワニス特徴値を第 1 表に示す。

(以下余白)



- 15 -

第 1 表 組成及び試験結果

合成例No.		合成例 1	" 2	" 3	" 4
樹脂溶液		A	B	C	D
ポリ リマ エー スの テ組 ル成 プ レ ポ	ヘキサヒドロ無水フタル酸	77.4 (0.5)	71.98 (0.465)	75.85 (0.490)	30.96 (0.2)
	イソフタル酸	43.43 (0.261)	66.48 (0.4)	←	63.48 (0.382)
	アジピン酸	14.62 (0.1)	←	←	14.62 (0.1)
	トリメチロールプロパン	25.61	←	←	25.17
	ネオペンチルグリコール	52.67	←	←	70.32
	1,6-ヘキサジオール	55.40	←	←	60.90
後多成 入塩 れ基 (酸 Bの)組	無水フタル酸		5.19 (0.035)		
	イソフタル酸	23.05 (0.139)			52.86 (0.318)
	無水トリメリット酸			1.97 (0.010)	
設し 計た 時数 に値 決 定	ポリエステル樹脂重量W	259.30	259.07	259.72	254.88
	樹脂酸価 N	8.0	8.0	8.0	8.0
	後入れ (B) の官能基数 f	2	2	3	2
	" 反応率 (%) P	90	60	40	95
	樹脂酸価を発現する酸基中に占める (B) のモル% x	75	75	50	87.5
ワ特 二数 ス値	ワニス粘度	Z ₁	Z - Z ₁	Z ₂ - Z ₃	Z ₃
	仕上り樹脂酸価	8.1	7.8	8.2	7.9
	不揮発分 (%)	70.1	69.6	70.5	70.0

() 内はモル数を示す

(次頁へ続く)



-16-

(第1表の続き)

合成例No. 樹脂溶液		合成例 5	" 6	" 7
		E	F	G
ポリ リマ エー スの テ組 ル成 プ レ ポ	ヘキサヒドロ無水フタル酸	96.44 (0.623)	77.4 (0.5)	108.36 (0.7)
	イソフタル酸		66.48 (0.4)	
	アジピン酸	49.86 (0.3)	14.62 (0.1)	49.86 (0.3)
	トリメチロールプロパン	46.70	25.61	46.70
	ネオペンチルグリコール	30.82	52.67	30.82
	1,6-ヘキサンジオール	64.83	55.40	64.83
後多成 入塩 れ基 へ酸 Bの 組	無水フタル酸	11.44 (0.077)		
	イソフタル酸			
	無水トリメリット酸			
設し 計た 時数 に値 決 定	ポリエステル樹脂重量W	259.27	259.30	259.75
	樹脂酸価 N	20.0	8.0	20.0
	後入れ(B)の官能基数f	2		
	" 反応率(%) P	70		
	樹脂酸価を発現する酸基中 に占める(B)のモル% x	50		
ワ特 二数 ス値	ワニス粘度	Y	Z-Z ₁	Y-Z
	仕上り樹脂酸価	19.8	8.3	19.6
	不揮発分(%)	70.3	69.9	70.3

() 内はモル数を示す



- 17 -

実施例 1

前記合成例 1 で得た酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 A を表 - 2、3、4、5 の分散配合により顔料分散を行い、ホワイト、弁柄、シャニンブルー、アンスラキノンレッド分散ペーストを作成した。

表 - 2 ホワイト分散配合

チタン白 (注 1)	60 部
酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 A	25
ソルベッソ 100 (注 2)	15
分散剤 (注 3)	<u>0.05</u>
	100.5

表 - 3 弁柄分散配合

弁柄 (注 4)	50 部
酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 A	30
ソルベッソ 100	20
分散剤	<u>0.05</u>
	100.05

表 - 4 シャニンブルー分散配合

シャニンブルー (注 5)	20
酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 A	56
ソルベッソ 100	30



- 18 -

分 散 剤	<u>0.05</u>
	100.05

表 - 5 アンスラキノンレッド分散配合

アンスラキノンレッド (注 6)	16
酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 A	34
ソルベッソ 100	50
分 散 剤	<u>0.05</u>
	100.05

(注 1) 堺化学 (株) チタン R 5 N

(注 2) エッソスタンダード石油 (株) 製

混合溶媒

(注 3) 信越シリコン (株) KF-69 10% 溶液

(注 4) 利根産業 (株) 天陽弁柄 501

(注 5) 大日本インキ (株)

ファーストゲンブルー 700-3

(注 6) チバガイギー社クロモフタルレッド A 3 B

得られた各原色分散ペーストを表 - 6、7 の配合によりホワイト色、レッド色塗料を作成した。

表 - 6 ホワイト色配合

ホワイト分散ペースト	100
ブルー分散ペースト	0.2
酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 A	60



- 19 -

メラミン樹脂	32.3
n-ブタノール	2
トリエチルアミン	0.2
表面調整剤（注7）	<u>0.4</u>
	195.1

表 - 7 レッド色配合

レッド分散ペースト	62
弁柄分散ペースト	35
ホワイト分散ペースト	3
酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 A	115
メラミン樹脂	57
n-ブタノール	5
トリエチルアミン	0.5
表面調整剤	<u>0.5</u>
	278.0

これら2つの塗色塗料をトリオール10部、ソルベッソ100部、ソルベッソ150（エッソスタンダード石油（株）製混合溶媒）50部、酢酸ブチルエステル20部からなる希釈溶剤で希釈し、23秒ノ0.4フォードカップ（20℃）に調整し、spc-1ダル鋼板にリン酸亜鉛処理、カチオン電着、中途塗装した塗膜上に前記粘度調整済み上塗り塗料をスプレー塗装し、一定時間後140℃で30分間焼付けた。得られたそれぞれの塗膜のゲル分率、耐候性、



- 20 -

塗膜性能試験結果を第2表に示す。(ただし、ゲル分率に関しては120℃×30分焼付けた塗膜についても測定した)

実施例 2 - 5

前記合成例 2 ~ 5 で得られた酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 B、C、D、E を用い、実施例 1 の表 - 2 ~ 5 の分散配合により各原色分散ペーストを作成し、続いて、表 - 6、7 の塗料配合(ただし、酸制御変性ポリエステル樹脂溶液はそれぞれ B、C、D、E を用いる)によりホワイト色、レッド色塗料を作成した。これらの塗色塗料を実施例 1 と同様に塗装し、得られた塗膜のゲル分率、耐候性、塗膜性能試験結果を第2表に示す。

比較例 1、2

前記合成例 6、7 で得られた変性ポリエステル樹脂溶液 F、G を用い実施例 1 の表 - 2 ~ 5 の分散配合により各原色分散ペーストを作成し、続いて表 - 6、7 の塗料配合(ただし、酸制御変性ポリエステル樹脂溶液はそれぞれ変性ポリエステル樹脂溶液 F、G を用いる)によりホワイト色、レッド色塗料を作成した。これらの塗色塗料を実施例 1 と同様に塗装し、得られた塗膜のゲル分率、耐候性、塗膜性能試験結果を第2表に示す。

(以下余白)



- 21 -

第2表 ゲル分率・耐候性・塗膜性能試験結果

実施例 No.			実 施 例					
			1		2		3	
樹脂溶液名			A		B		C	
塗 色 名			white	red	white	red	white	red
ゲル分率 (%) (注1)	焼付	120℃	88	87	90	91	91	90
	温度	140℃	94	94	95	94	96	95
仕上り外観 (ツヤ、肉持感) (注2)			○	△	○	△	○	△
60° (鏡面) 光沢 (注3)			93	85	92	86	93	87
鉛 筆 硬 度			H	H	H	H	H	H
耐衝撃性 (cm)			35	35	30	35	35	35
(デュボン式 $\phi = \frac{1}{2}$ 、500g)								
耐 酸 性 (注4)			異状 ナシ	←	←	←	←	←
耐アルカリ性 (注5)			異状 ナシ	←	←	←	←	←
層間付着性 (注6)			0/ 100	0/ 100	0/ 100	0/ 100	0/ 100	0/ 100
促進 耐候性	QUV 300H 60°	光沢保持率	86	88	88	85	87	86
	" 600H "	"	78	81	82	75	78	79
屋外曝露 (沖縄)	18ヶ月後の60° 光沢		83	76	82	77	84	80
	18ヶ月後の耐ワックス 上げ性 (注7)		—	○	—	○	—	○

(次頁へ続く)



- 22 -

(第2表の続き)

実 施 例 No.			実 施 例			
			4		5	
樹 脂 溶 液 名			D		E	
塗 色 名			white	red	white	red
ゲ ル 分 率 (%) (注1)	焼付	120℃	91	91	92	92
	温度	140℃	96	95	96	97
仕上り外観 (ツヤ、肉持感) (注2)			○	△	○	△
60° (鏡面) 光沢 (注3)			93	86	91	86
鉛 筆 硬 度			H	H	H	H
耐衝撃性 (cm) (デュポン式 $\phi = \frac{1}{2}$ 、500g)			35	35	35	35
耐 酸 性 (注4)			異状ナシ	←	←	←
耐アルカリ性 (注5)			異状ナシ	←	←	←
層間付着性 (注6)			0 / 100	0 / 100	0 / 100	0 / 100
促進 耐候性	QUV 300H 60°		87	86	86	83
	光沢保持率					---
	" 600H "		79	80	79	76
屋外曝露 (沖縄)	18ヶ月後の60° 光沢		83	82	83	80
	18ヶ月後の耐ワックス 上げ性 (注7)		—	○	—	○

(次頁へ続く)



-23-

(第2表の続き)

比較例 No.			比較例			
			1		2	
樹脂溶液名			F		G	
塗色名			white	red	white	red
ゲル分率 (%) (注1)	焼付	120℃	80	79	78	79
	温度	140℃	86	84	88	89
仕上り外観 (ツヤ、肉持感) (注2)			○	△	○	△
60° (鏡面) 光沢 (注3)			93	86	92	85
鉛筆硬度			FH	FH	FH	FH
耐衝撃性 (cm) (デュポン式 $\phi = \frac{1}{2}$ 、500g)			35	30	35	35
耐酸性 (注4)			若干変色	異状ナシ	若干変色	異状ナシ
耐アルカリ性 (注5)			変色・ ふくれ	若干変色	変色・ ふくれ	若干変色
層間付着性 (注6)			0/100	0/100	0/100	0/100
促進 耐候性	QUV 300H 60° 光沢保持率		77	78	82	78
	" 600H "		71	69	75	73
屋外曝露 (沖縄)	18ヶ月後の60° 光沢		76	72	76	70
	18ヶ月後の耐ワックス ス掛け性 (注7)		—	○	—	○

- 2 4 -

試験方法

(注1) ゲル分率…ソックスレー抽出器にて、抽出溶媒アセトン／メタノール＝1／1 (wt比)、70℃×5時間抽出を行ない、その後乾燥機にて120℃×30分乾燥させデシケータにて冷却する。冷却後、重量を測定しゲル分率を計算する。

(注2) 仕上り外観：仕上り外観をツヤ感、肉持感から次の基準で評価した。

◎ 非常に良好

○ 良好

△ やや劣る

× 不良

(注3) 60° (鏡面) 光沢：村上式光沢計GM-3M型による60°反射率

(注4) 耐酸性：N／10 H₂SO₄を塗面上に置いたガラス製円筒 (内径38×高さ15mm) 内に5ml滴下し、温度20℃で24時間放置後水洗し塗面のしわ、ふくれ、変色を観察した。

(注5) 耐アルカリ性：N／10 NaOHを上記と同様に5ml滴下し、温度55℃の乾燥炉中に4時間放置後水洗し塗面のしわ、ふくれ、変色を観察した。

(注6) 層間付着性：各実施例、比較例で作成した塗料を160℃×30分焼付け、その後それぞれの上塗り塗料をスプレー塗装し、140℃×30分焼き付ける



- 25 -

(同じ塗料どうしの塗り重ねとなる)。その後カミソリで2mm巾のクロスカット傷をつけ、セロテープで剥離試験を行う。塗膜2cm四方中にはがれた個数で評価した。

(注7) 耐ワックスがけ性：自動車用ワックス (soft 99 ハンネリ、日東化学(株)製) を白いネルの布に少量つけて、人さし指で塗面を10cmの距離にわたって10往復強くこする。その後、塗面に残ったワックスを新しいネルの布でふきとり、塗面を観察する。塗面のツヤボケ、スリ傷と白いネル布への塗色の着色の程度を評価した。

- 塗面のツヤボケ、スリ傷、ネル布の着色なし
- △ 塗面にツヤボケ、スリ傷が少し有りネル布への塗色の着色もやや認められる。
- × 塗面のツヤボケ、スリ傷がかなりあり、ネル布の着色が著しい。

合成例 8 ~ 10

第3表に示す樹脂組成に基づき酸制御変性ポリエステル樹脂溶液H、I、Jを合成例1と同様方法で製造した。それらのワニス特徴数値を第3表に示す。

(以下余白)



-26-

第 3 表

合 成 例 No.	8	9	10
樹 脂 溶 液 名	H	I	J
ヤ シ 油	30.11	117.9	117.9
DMCD			
DD-100			
ヘキサヒドロ無水 フタル酸	46.44 (0.3)	46.44 (0.3)	46.44 (0.3)
イソフタル酸	91.11 (0.55)	83.1 (0.5)	116.34
トリメチロールプロパン	28.96	70.51	70.51
ネオペンチルグリコール	82.39	43.89	43.89
1,6-ヘキサンジオール	17.50	9.08	9.08
後入れ (B) 多塩基酸及 びその後入れ量 イソフタル酸	25.23 (0.15)	33.24 (0.2)	—
<u>設計時に決定した数値</u> ポリエステル 樹脂重量 W 樹脂酸価 N	283.9 8.0	370.5 8.0	370.5 8.0
後入れ (B) の 官能基数 f 反応率 (%) P	2 90.0	2 90.0	
樹脂酸価を発現するカル ボキシル基に占める (B) のモル% x	75	75	
<u>ワニス特数値</u> ワニス粘度 仕上り樹脂酸価 不揮発分 %	Y-Z 7.9 70.2	W-X 7.8 70.5	X 8.1 70.2
<u>ゲル分率%</u> 焼付温度 120℃ 焼付温度 140℃	88 94	88 94	78 86

() 内はモル数を示す。



- 27 -

実施例 6 ～ 7

前記合成例 8, 9 で得られた酸制御変性ポリエステル樹脂溶液 H, I を用い、実施例 1 の表 - 2 ～ 5 の分散配合により各原色分散ペーストを作成し、続いて表 - 6, 7 の塗料配合（ただし酸制御変性ポリエステル樹脂溶液はそれぞれ H, I を用いる）によりホワイト色、レッド色塗料を作成した。これらの塗色塗料を実施例 1 と同様に塗装し、得られた塗膜のゲル分率、耐候性、塗膜性能試験結果を第 4 表に示す。

比較例 3

前記合成例 10 で得られた変性ポリエステル樹脂溶液 J を用い実施例 1 の表 - 2 ～ 5 の分散配合により各原色分散ペーストを作成し、続いて表 - 6, 7 の塗料配合（ただし酸制御変性ポリエステル樹脂溶液は変性ポリエステル樹脂溶液 J を用いる）によりホワイト色、レッド色塗料を作成した。これらの塗色塗料を実施例 1 と同様に塗装し、得られた塗膜のゲル分率、耐候性、塗膜性能試験結果を第 4 表に示す。

(以下余白)



-28-

第 4 表

実施例及び比較例No.	実 施 例				比較例	
	6		7		3	
樹 脂 溶 液 名	H		I		J	
塗 色 名	白	赤	白	赤	白	赤
ゲル分率% 注1						
焼付温度 120℃	89	88	90	88	74	77
焼付温度 140℃	95	96	94	95	86	86
仕上り外観（ツヤ肉持感） 注2	○	△	○	△	○	△
60° 鏡面光沢 注3	93	86	92	88	92	87
鉛 筆 硬 度	FH	FH	HB	HB	HB	HB
耐衝撃性 (cm) デュポン式 $\phi = \frac{1''}{2}$ 500g	35	35	40	40	40	40
耐 酸 性 注4	異 状 な し				若干変色	
耐アルカリ性 注5	異 状 な し				*	**
層間付着性 注6	0-100					
促進耐候性						
QUV 300H後の 60° 光沢保持率	86	85	84	84	72	70
QUV 600H後の 60° 光沢保持率	78	79	78	77	58	60
屋外曝露（沖縄） 18ヶ月後の60° 光沢	84	82	82	80	69	66
耐ワックスがけ性 注7	—	○	—	○		△

* …変色、ふくれ

**…若干変色



- 29 -

尚試験方法及び評価基準は夫々前述せる通りである。

産業上の利用可能性

以上のように本発明に係る塗料用樹脂組成物は、クリアーあるいは着色塗料の樹脂ビヒクルとして用いられた場合、耐候性、機械的性質、層間付着性に優れた塗膜を与え、特に硬化性が改善され、自動車等の上塗塗料として極めて有用である。



- 30 -

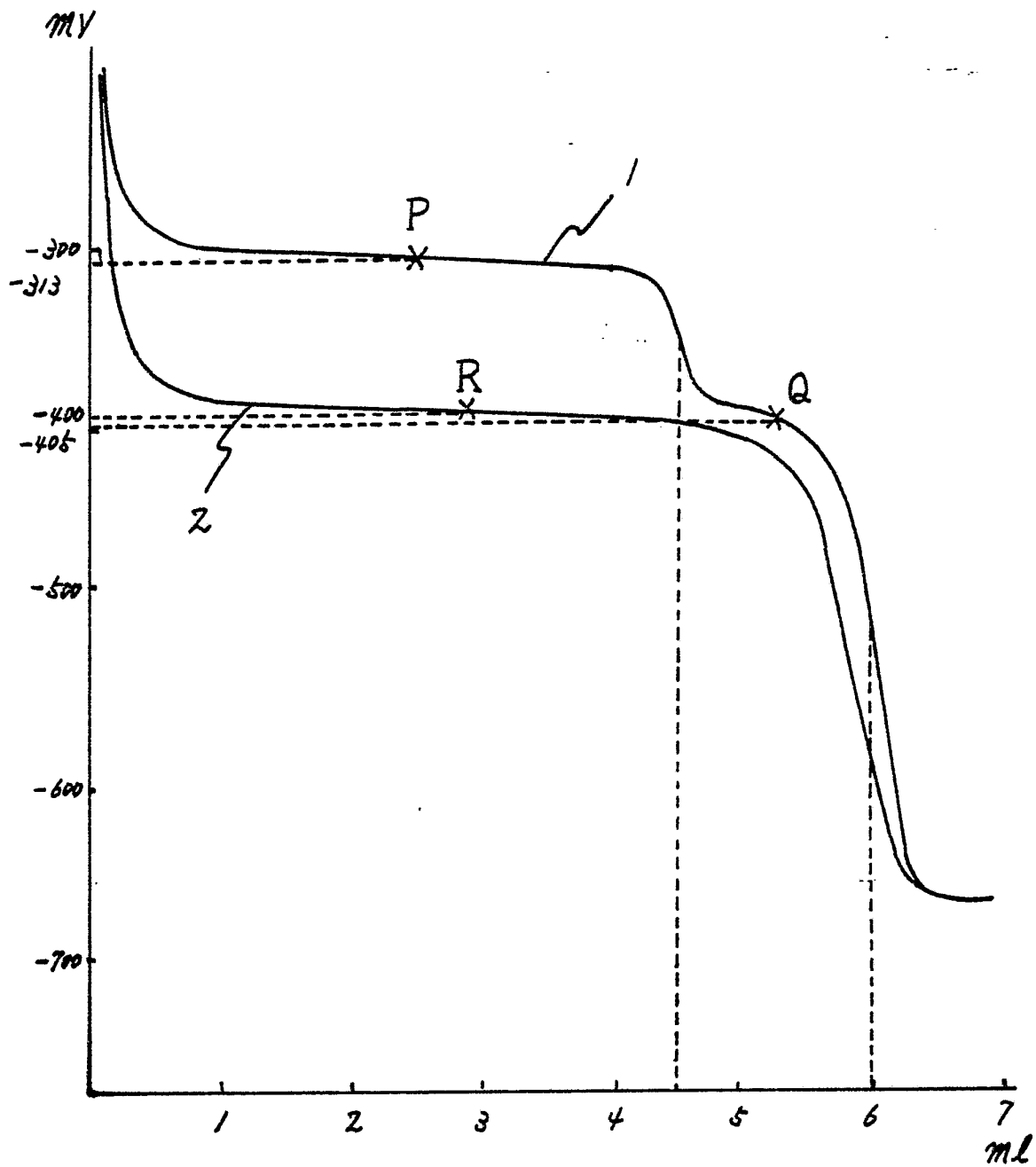
請 求 の 範 囲

1. 酸成分の10～80モル%が飽和脂環族多塩基酸で、樹脂酸価を発現するカルボキシル基の10～100モル%は、樹脂酸価を発現する状態での非水系電位差滴定での半当量点電位 -350 mV 以上を示す多塩基酸に基づくものであるポリエステル樹脂(A)と、塩基性樹脂および／または塩基性化合物(B)の反応で得られる炭素数1～4の1価アルコールでエーテル化したアミノ・ホルムアルデヒド樹脂40～10重量%からなる塗料用樹脂組成物。
2. 両性ポリエステル樹脂が、酸性度 $2.0 \times 10^{-2} \sim 3.0\text{ mmol/g solid}$ 、および塩基性度 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0\text{ mmol/g solid}$ を有するものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. 両性ポリエステル樹脂が樹脂固形分で(A)樹脂99.5～40重量%と(B)樹脂0.5～60重量%あるいは(A)樹脂99.9～50重量%と(B)塩基性化合物0.1～50重量%の配合比で反応して得られる樹脂である特許請求の範囲第1項～第2項記載の組成物。



(1)

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP83/00294

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ³ C09D 3/66		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
I P C	C09D 3/64, 3/66	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category*	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP,A, 56-20068 (Kansai Paint Co., Ltd.), 25. February. 1981 (25. 02. 81)	1-3
A	JP,A, 57-36149 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26. February. 1982 (26. 02. 82)	1-3
* Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
October 27, 1983 (27. 10. 83)		November 7, 1983 (07. 11. 83)
International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office		Signature of Authorized Officer ²⁰

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. cl. ³ C 0 9 D 3 / 6 6		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P C	C 0 9 D 3 / 6 4 , 3 / 6 6	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	J P , A , 5 6 - 2 0 0 6 8 (関 西 ペ イ ン ト 株 式 会 社) 2 5 . 2 月 . 1 9 8 1 (2 5 . 0 2 . 8 1)	1 - 3
A	J P , A , 5 7 - 3 6 1 4 9 (大 日 本 イ ン キ 化 学 工 業 株 式 会 社) , 2 6 . 2 月 . 1 9 8 2 (2 6 . 0 2 . 8 2)	1 - 3
※引用文献のカテゴリー 「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 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 2 7 . 1 0 . 8 3	国際調査報告の発送日 07.11.83	
国際調査機関 日 本 国 特 許 庁 (I S A / J P)	権限のある職員 特許庁審査官 仁 木 由 美 子	4 J 6 5 1 6