

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月16日 (16.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/028130 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/16 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C09D 125/16 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016417
- (22) 国際出願日: 2005年9月7日 (07.09.2005)
- (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2004-261200 2004年9月8日 (08.09.2004) JP
- (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]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町3番3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): 湯川 嘉之 (YUKAWA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 花岡 敏行 (HANAOKA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 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。

(54) Title: HYDROXYL GROUP-CONTAINING RESIN FOR COATING MATERIAL AND COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塗料用水酸基含有樹脂及び塗料組成物

(57) Abstract: Disclosed is a hydroxyl group-containing resin for coating material having a weight average molecular weight of 1,500-30,000 and a hydroxyl number of 120-180 mgKOH/g. Such a hydroxyl group-containing resin for coating material is obtained by copolymerizing a monomer mixture containing (a) an alicyclic hydrocarbon group-containing polymerizable unsaturated monomer having 3-20 carbon atoms, (b) styrene, (c) a hydroxyl group-containing polymerizable unsaturated monomer, (d) a hydrocarbon group-containing polymerizable unsaturated monomer with 8-22 carbon atoms having a branched structure and (e) an other polymerizable unsaturated monomer in a specific ratio. Also disclosed is a coating composition characterized by containing such a resin for coating material (A) and a specific aliphatic polyisocyanate compound (B).

(57) 要約: 本発明は、それぞれ特定比率の (a) 炭素原子数3~20の脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体、(b) スチレン、(c) 水酸基含有重合性不飽和単量体、(d) 炭素原子数8~22の分岐構造を有する炭化水素基含有重合性不飽和単量体及び (e) その他の重合性不飽和単量体からなる単量体混合物を共重合して得られる、重量平均分子量が1,500~30,000であり、且つその水酸基価が120~180mgKOH/gである塗料用水酸基含有樹脂、並びに該塗料用樹脂 (A) 及び特定の脂肪族系ポリイソシアネート化合物 (B) を含有することを特徴とする塗料組成物を提供するものである。

WO 2006/028130 A1

明 細 書

塗料用水酸基含有樹脂及び塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、塗料用水酸基含有樹脂及び塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 自動車車体等の被塗物に塗装される塗料には、耐酸性、耐擦り傷性、耐汚染性、仕上がり性等の塗膜性能に優れることが要求されている。

[0003] 従来、上記被塗物用の塗料として、メラミン架橋系塗料が汎用されている。メラミン架橋系塗料は、水酸基含有樹脂及び架橋剤であるメラミン樹脂を含有する塗料であり、加熱硬化時の架橋密度が高く、耐擦り傷性、仕上がり性等の塗膜性能に優れている。しかし、この塗料には、メラミン架橋結合が酸性雨により加水分解され易く、塗膜の耐酸性が劣るという問題がある。

[0004] 特開平6-220397号は、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有オリゴエステル及びイソシアネートプレポリマーからなる二液型ウレタン架橋系塗料組成物を開示している。この塗料は、ウレタン架橋結合が加水分解され難いため塗膜の耐酸性に優れる。しかし、塗膜の耐擦り傷性は不十分である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、耐擦り傷性、耐酸性、耐汚染性、仕上がり性等のいずれにも優れる硬化塗膜を形成できる塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を行なった。その結果、炭素原子数3～20の脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体、スチレン、水酸基含有重合性不飽和単量体及び分岐構造を有する炭素原子数8～22の炭化水素基含有重合性不飽和単量体等をそれぞれ特定量含有する単量体混合物を共重合して得られる水酸基含有樹脂、並びに特定の脂肪族系ポリイソシアネート化合物を含有する塗料組成物により上記の目的を達成できることを見出した。本発明は、かかる新知見に

基づいて完成されたものである。

[0007] 本発明は、以下の塗料用の水酸基含有樹脂、並びに該樹脂及び特定の脂肪族ポリイソシアネート化合物を含有する塗料組成物を提供するものである。

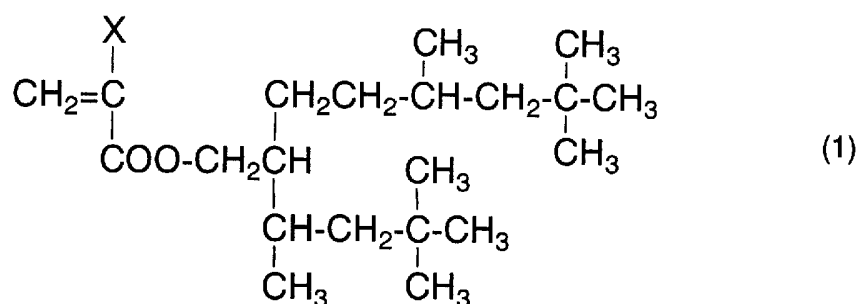
[0008] 1. (a)炭素原子数3～20の脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体、(b)スチレン、(c)水酸基含有重合性不飽和単量体、(d)炭素原子数8～22の分岐構造を有する炭化水素基含有重合性不飽和単量体、及び(e)その他の重合性不飽和単量体からなる混合物であって、この混合物全重量に基づいて、単量体(a)の含有量が3～40重量%、単量体(b)の含有量が3～40重量%、単量体(c)の含有量が24～50重量%、単量体(d)の含有量が3～40重量%、単量体(e)の含有量が0.1～41重量%、単量体(a)、(b)及び(d)の合計含有量が35～70重量%である単量体混合物を共重合して得られる樹脂であって、その重量平均分子量が1,500～30,000であり、且つその水酸基価が120～180 mgKOH/gである塗料用の水酸基含有樹脂。

[0009] 2. 脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体(a)における脂環式炭化水素基が、イソボルニル基、トリシクロデカニル基又はアダマンチル基である有橋脂環式炭化水素基である上記項1に記載の樹脂。

[0010] 3. 水酸基含有重合性不飽和単量体(c)が、炭素原子数4～20の水酸基含有炭化水素基を有する重合性不飽和単量体である上記項1に記載の樹脂。

[0011] 4. 分岐構造を有する炭素原子数8～22の炭化水素基含有重合性不飽和単量体(d)が、一般式(1)

[0012] [化1]



[0013] (式中、Xは水素原子又はメチル基を示す。)で表される分子中にt-ブチル基を2個

有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルである上記項1に記載の樹脂。

[0014] 5. その他の重合性不飽和単量体(e)が、(メタ)アクリル酸の炭素数1～7の直鎖状又は分岐状アルキルエステル、(メタ)アクリル酸の炭素数8～22の直鎖状アルキルエステル、酸性官能基含有重合性不飽和単量体及びエポキシ基含有重合性不飽和単量体からなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体である上記項1に記載の樹脂。

[0015] 6. (A) 上記項1に記載の水酸基含有樹脂、及び
(B) 脂肪族ジイソシアネートと数平均分子量400～1,500のポリカプロラク톤ポリオール又はポリエーテルポリオールとの反応物であって、イソシアネート含有率が5～15重量%で、3～9官能である脂肪族系ポリイソシアネート化合物を含有することを特徴とする塗料組成物。

[0016] 7. 脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)の配合割合が、上記水酸基含有樹脂(A)の水酸基1当量当たり、(B)成分のイソシアネート基が0.5～2.0当量となる量である上記項6に記載の塗料組成物。

[0017] 8. さらに、(C) 酸性リン酸エステル化合物及び／又はそのアミン中和物を含有する上記項6に記載の塗料組成物。

[0018] 9. 上塗りクリヤコート塗料用である上記項6に記載の塗料組成物。

[0019] 塗料用水酸基含有樹脂(A)

本発明の塗料用の水酸基含有樹脂(A)は、(a)炭素原子数3～20の脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体、(b)スチレン、(c)水酸基含有重合性不飽和単量体、(d)炭素原子数8～22の分岐構造を有する炭化水素基含有重合性不飽和単量体、及び(e)その他の重合性不飽和単量体を、それぞれ特定比率で含む単量体混合物を共重合して得られる樹脂である。

[0020] 水酸基含有樹脂(A)は、重量平均分子量が1,500～30,000程度の範囲内にあり、水酸基価が120～180mgKOH/g程度の範囲内にあるものである。

[0021] また、水酸基含有樹脂(A)は、通常、重合性不飽和単量体(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)の少なくとも一種として、アクリル系単量体を用いて得られるアクリル系樹脂である。

- [0022] 以下、各重合性不飽和単量体について、より具体的に説明する。
- [0023] 本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート又はメタクリレート」を意味するものとする。
- [0024] 炭素原子数3～20の脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体(a)
単量体(a)としては、炭素原子数10～20の有橋脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体、炭素原子数3～12の脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体等を挙げることができる。
- [0025] 上記炭素原子数10～20の有橋脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体における有橋脂環式炭化水素基としては、イソボルニル基、トリシクロデカニル基及びアダマンチル基などを挙げることができる。炭素原子数10～20の有橋脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体としては、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、3,5-ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、3-テトラシクロデシル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。
- [0026] 上記炭素原子数3～12の脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和単量体としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-メチルシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、4-エチルシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、4-メトキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等をあげることができる。
- [0027] 単量体(a)を、樹脂の構成モノマーとすることにより、得られる樹脂のガラス転移温度(T_g)が上昇し、極性が低下することから、塗膜表面の平滑化による仕上がり性の向上及び塗膜の耐水性、耐汚染性の向上という効果を得ることができる。
- [0028] 単量体(a)の使用割合は、単量体(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)からなる単量体混合物全重量に基づいて、3～40重量%程度、好ましくは5～30重量%程度であることが適当である。単量体(a)の使用割合が3重量%未満となると、仕上がり性及び耐水性が低下する傾向があり、一方40重量%を超えると、水酸基含有重合性不飽和単量体(c)との相溶性や単量体混合物の共重合反応性が低下する傾向がある。

[0029] スチレン(b)

スチレン(b)を構成モノマーとすることにより、得られる樹脂のTgが上昇し、又高屈折率で疎水性の塗膜を得ることができることから、塗膜の光沢向上による仕上がり性の向上、塗膜の耐水性及び耐酸性の向上という効果が得られる。

[0030] スチレン(b)の使用割合は、単量体(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)からなる単量体混合物全重量に基づいて、3～40重量%程度、好ましくは5～30重量%程度であることが適当である。スチレン(b)の使用割合が3重量%未満となると、得られる塗膜の仕上がり性、耐水性、耐酸性又は光沢が低下する傾向があり、一方40重量%を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

[0031] 水酸基含有重合不飽和単量体(c)

単量体(c)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(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、カプロラクトン変性水酸基含有(メタ)アクリレート、4-メチロールシクロヘキシル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。カプロラクトン変性水酸基含有(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、「プラクセルFM」(商品名、ダイセル化学社製)等が挙げられ、4-メチロールシクロヘキシルアクリレートの市販品としては、例えば、「CHDMMA」(商品名、日本化成社製)等が挙げられる。

[0032] 単量体(c)としては、特に炭素原子数4～20の水酸基含有炭化水素基を有する重合性不飽和単量体、具体的には、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-メチロールシクロヘキシルアクリレート等を使用することが好ましい。

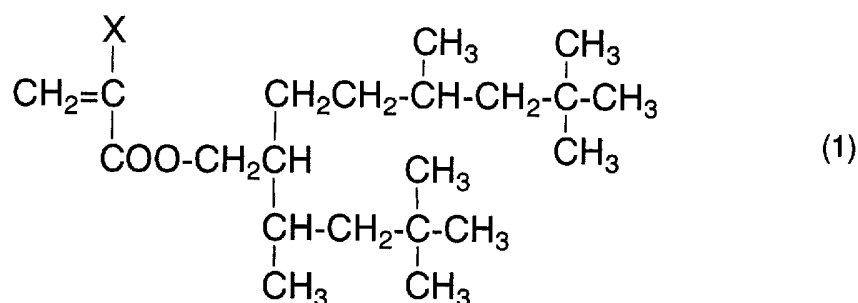
[0033] 単量体(c)に基づく水酸基は、得られる共重合体樹脂の架橋性官能基として機能する。

[0034] 単量体(c)の使用割合は、単量体(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)からなる単量体混合物全重量に基づいて、24～50重量%程度、好ましくは30～45重量%程度であることが適当である。単量体(c)の使用割合が24重量%未満となると、得られる硬化塗膜の架橋が不十分となって耐擦り傷性が低下する傾向があり、一方50重量%を超えると、単量体(a)との相溶性及び単量体混合物の共重合性が低下し、又得られた共重

合体(A)とポリイソシアネート化合物(B)との相溶性が低下して、塗膜の光沢が低下する傾向がある。

- [0035] 分岐構造を有する炭素原子数8～22の炭化水素基含有重合性不飽和単量体(d)
分岐構造を有する炭素原子数8以上の炭化水素基を有する重合性不飽和単量体(d)としては、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、一般式(1)

[0036] [化2]



- [0037] (式中、Xは水素原子又はメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどを挙げることができる。一般式(1)で表わされる化合物の市販品としては、例えば、「イソステアリルアクリレート」(商品名、大阪有機化学工業(株)製、一般式(1)においてXが水素原子である化合物)をあげることができる。

- [0038] 単量体(d)を樹脂の構成モノマー成分とすることにより、得られる樹脂のT_g及び極性が低下することから、柔軟性付与による塗膜の耐擦り傷性の向上及び塗膜表面の平滑化による仕上がり性の向上、又分岐状炭化水素基を有することから、直鎖状炭化水素基を有する場合にくらべて、塗膜の耐酸性及び付着性が向上するといった効果を得ることができる。特に、一般式(1)で表わされる化合物を、樹脂の構成モノマー成分とすることにより、耐酸性及び耐擦り傷性のいずれにも著しく優れた塗膜を得ることができる。

- [0039] 単量体(d)の使用割合は、単量体(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)からなる単量体混合物全重量に基づいて、3～40重量%程度、好ましくは8～35重量%程度であることが適当である。単量体(d)の使用割合が3重量%未満となると、得られる共重合体(A)の極性が高くなってポリイソシアネート化合物(B)との相溶性が低下する傾向があ

り、被塗物へのヌレ性が低下する場合がある。一方、40重量%を超えると、塗膜の付着性が低下する傾向がある。

[0040] その他の重合性不飽和単量体(e)

単量体(e)は、前記単量体(a)、(b)、(c)及び(d)以外の単量体であって、共重合可能な単量体であり、得られる共重合体の各種特性を考慮して、適宜選択使用できる。単量体(e)としては、例えば、(メタ)アクリル酸の炭素数1～7の直鎖状又は分岐状アルキルエステル、(メタ)アクリル酸の炭素数8～22の直鎖状アルキルエステル、酸性官能基含有重合性不飽和単量体、エポキシ基含有重合性不飽和単量体、窒素含有重合性不飽和単量体、ハロゲン含有重合性不飽和単量体、ビニルエステル、ビニルエーテル、不飽和シアン化合物等を挙げることができる。これらは1種単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0041] 単量体(e)としては、(メタ)アクリル酸の炭素数1～7の直鎖状又は分岐状アルキルエステル、(メタ)アクリル酸の炭素数8～22の直鎖状アルキルエステル、酸性官能基含有重合性不飽和単量体及びエポキシ基含有重合性不飽和単量体からなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体を使用するのが好ましい。

[0042] (メタ)アクリル酸の炭素数1～7の直鎖状又は分岐状アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

[0043] (メタ)アクリル酸の炭素数8～22の直鎖状アルキルエステルとしては、例えば、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

[0044] エポキシ基含有重合性不飽和単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

[0045] 窒素含有重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等を挙げることができる。ハロゲン含有重合性不飽和単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどを挙げることができる。ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニルなどを挙げることができる。ビニルエーテルとしては、例えば、ジビニルエーテルなどを

挙げることができる。不飽和シアン化合物としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル等を挙げることができる。

[0046] 酸性官能基含有重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及び無水マレイン酸などのカルボキシル基含有不飽和単量体；ビニルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレートなどのスルホン酸基含有不飽和単量体；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-クロロプロピルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸などの酸性リン酸エステル系不飽和単量体などを挙げることができる。

[0047] 単量体(e)の使用割合は、単量体(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)からなる単量体混合物全重量に基づいて、0.1～41重量%程度、好ましくは0.5～30重量%程度であることが適当である。

[0048] 上記単量体(e)の内、カルボキシル基含有不飽和単量体、スルホン酸基含有不飽和単量体、酸性リン酸エステル系不飽和単量体などの酸性官能基含有重合性不飽和単量体は、得られた水酸基含有樹脂がポリイソシアネート化合物と架橋反応する時の内部触媒として作用することができるものであり、その使用量は樹脂を構成するモノマー混合物全量に基づいて、0.1～5重量%程度の範囲内が好ましく、0.5～3重量%程度の範囲内で使用することがより好ましい。

[0049] また、上記単量体(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)からなる単量体混合物において、塗膜の耐酸性と耐擦り傷性とのいずれにも極めて優れる樹脂を得る観点から、単量体(a)、(b)及び(d)成分の合計重量は、単量体混合物全重量に基づいて、35～70重量%程度、好ましくは40～65重量%程度の範囲内であることが適当である。

[0050] 上記単量体混合物を共重合して樹脂(A)を得るための共重合方法は、特に限定されるものではなく、公知の共重合方法を用いることができる。特に、有機溶剤中にて、重合開始剤の存在下で重合を行なう溶液重合法を用いるのが好ましい。

[0051] 上記溶液重合法に際して使用される有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、高沸点芳香族系炭化水素などの芳香族系溶剤；酢酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチル

エーテルアセテートなどのエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶剤、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネートなどを挙げることができる。高沸点芳香族系炭化水素の市販品としては、例えば、「スワゾール1000」（商品名、コスモ石油（株）製、高沸点石油系溶剤）を挙げることができる。

[0052] これらの有機溶剤は、1種で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。特に、有機溶剤としては、樹脂(A)は高い水酸基価を有するため、樹脂の溶解性の点から高沸点のエステル系溶剤、ケトン系溶剤を使用することが好ましい。また、更に、高沸点の芳香族系溶剤を組み合わせ使用することもできる。

[0053] 樹脂(A)の共重合に際して使用できる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、2, 2-ジ(t-アミルパーオキシ)ブタン、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジ-t-アミルパーオキシド、t-ブチルパーオクトエート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などの公知のラジカル重合開始剤を挙げることができる。

[0054] 樹脂(A)は、重量平均分子量が1, 500～30, 000程度、好ましくは3, 000～20, 000程度の範囲内にあることが、仕上がり性、耐酸性及び耐候性等の塗膜性能に優れる点から適している。また、樹脂(A)は、水酸基価が120～180mgKOH/g程度、好ましくは130～170mgKOH/g程度の範囲内にあることが、得られる塗料組成物の硬化性が優れ、塗膜の架橋密度が高い点から適している。

[0055] また、樹脂(A)は、ガラス転移温度(T_g)が-45℃～+10℃程度、特に-32℃～-1℃程度の範囲内にあることが、耐酸性と耐擦り傷性とのいずれの塗膜性能にも優れる点から好ましい。

[0056] 本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量をポリスチレンの重量平均分子量を基準にして換算した値である。

[0057] 塗料組成物

本発明の塗料組成物は、前記の水酸基含有樹脂(A)に、特定の脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)を配合してなる組成物である。

[0058] 脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)

本発明塗料組成物において、水酸基含有樹脂(A)に対する架橋剤として使用する脂肪族ポリイソシアネート化合物(B)は、脂肪族ジイソシアネートと数平均分子量400～1,500のポリカプロラクトンポリオール又はポリエーテルポリオールとの反応物であって、イソシアネート含有率が5～15重量%で、3～9官能である脂肪族系ポリイソシアネート化合物である。

[0059] この脂肪族系ポリイソシアネート化合物は、3～9個のイソシアネート基がポリカプロラクトンポリオール又はポリエーテルポリオールとウレタン結合を介して結合していること、これらイソシアネート基の分子中の結合位置が相互に離れていること、水酸基含有樹脂(A)との架橋結合がウレタン結合であること等により、本発明塗料組成物により形成される硬化塗膜に優れた弾性を付与することができる。従って、当該硬化塗膜は、その優れた弾性に基いて、擦り傷が付いた場合であっても、その傷の回復性に優れることにより、耐擦り傷性に優れるという効果が得られる。

[0060] 本発明塗料組成物における脂肪族系ポリイソシアネート(B)としては、該組成物の硬化塗膜に十分な高弾性を付与して耐擦り傷性を向上させる観点から、イソシアネート含有率が5～15重量%程度で、3～9官能のものを使用する。脂肪族系ポリイソシアネート(B)としては、イソシアネート含有率が7～12重量%程度で、3～9官能のものが好ましい。

[0061] 本明細書におけるイソシアネート含有率は、下記式により定義される。

[0062] $\text{イソシアネート含有率(重量\%)} = [(42 \times n) / M] \times 100$

[0063] 式中、42はイソシアネート基(NCO)の分子量を示す。nはイソシアネート基の数を示す。また、Mは脂肪族系ポリイソシアネート化合物の分子量を示す。

[0064] 上記定義から明らかな通り、本発明で用いるイソシアネート含有率5～15重量%の脂肪族系ポリイソシアネート化合物において、該含有率がこの範囲内で低くなるほど、ポリカプロラクトンポリオール又はポリエーテルポリオールに基づく部分の分子量が大きいということになる。

[0065] 原料の脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタ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、トリメチルヘキサメチ

レンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等をあげることができる。

- [0066] 原料のポリカプロラクトンポリオールとしては、例えば、 ϵ -カプロラクトン等のカプロラクトンを、3～9価のアルコールを開始剤として、触媒の存在下に開環重合して得られるポリカプロラクトントリオール等の化合物をあげることができる。開始剤の3～9価のアルコールとしては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリット等をあげることができる。触媒としては、例えば有機チタン系化合物、有機スズ系化合物等を用いることができる。
- [0067] カプロラクトンの開環重合は、例えば、窒素ガス雰囲気で、カプロラクトン、上記開始剤を、得られるポリカプロラクトンポリオールの数平均分子量が400～1,500程度になるようにモル比を設定し、更にカプロラクトンに対して触媒を0.1～100ppm程度の濃度になるように添加し、150℃～200℃程度の温度で4～10時間程度反応させることにより行なうことができる。
- [0068] ポリカプロラクトンポリオールとしては、市販品を使用できる。市販品としては、例えば、「プラクセル305」、「プラクセル308」、「プラクセル205」等(商品名、いずれもダイセル化学工業(株)製)をあげることができる。
- [0069] また、原料のポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等の高分子ジオール化合物に、3～9価のアルコールを、触媒の存在下にエーテル化反応させて得られるポリエーテルトリオール等の化合物をあげることができる。ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、400～1,500程度に調整する。3～9価のアルコール及び触媒としては、ポリカプロラクトンポリオールの製造で用いるものと同様のものを使用できる。
- [0070] 上記脂肪族ジイソシアネートとポリカプロラクトンポリオール又はポリエーテルポリオールとの反応は常法に従い行なうことができる。反応は、常温～200℃程度の範囲内、好ましくは80～160℃程度の範囲内の温度で行なうことができる。
- [0071] 反応終了後は反応混合物中の未反応の脂肪族ジイソシアネートを溶剤抽出等により回収するのが好ましい。
- [0072] 上記(B)成分は、1種単独で又は2種以上のものを組み合わせて、使用することが

できる。

[0073] 脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)中のイソシアネート基は、フリーであってもよいし、ブロックしてあってもよい。

[0074] 脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)のフリーイソシアネート基のブロックは、ポリイソシアネート化合物(B)とブロック剤とを混合することによって、容易にすることができる。

[0075] 上記ブロック剤としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール系ブロック剤; 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 -プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤;メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、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、ベンジルアルコールなどのアルコール系ブロック剤;ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、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ブロック剤;マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系ブロック剤などのブロック剤を使用することができる。

[0076] 脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)としては、市販品を使用することができる。市販品としては、例えば、「デュラネートE-402-90T」(商品名、旭化成(株)製、3官能、イソシアネート含有率9.4重量%、数平均分子量1,400、ノンブロック)、「デュラネートE-405-80T」(商品名、旭化成(株)製、3官能、イソシアネート含有率8.9重量%、数平均分子量1,400、ノンブロック)、「デュラネートME20-100」(商品名、旭化成(株)製、9官能、イソシアネート含有率8.5重量%、数平均分子量1,900、ノンブロック)等(いずれも旭化成社製、商品名)をあげることができる。

[0077] 本発明塗料組成物における脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)の配合割合は、水酸基含有樹脂(A)の水酸基1当量当たり、(B)成分のイソシアネート基が0.5～

2. 0当量程度、特に0.7～1.5当量程度となる量とするのが、得られる塗膜の耐酸性及び耐擦り傷性のいずれにも優れる点から、好ましい。

[0078] 酸性リン酸エステル化合物及び／又はそのアミン中和物(C)

本発明塗料組成物においては、耐擦り傷性を更に向上させる目的で、上記(A)及び(B)成分の他に、必要に応じて、酸性リン酸エステル化合物及び／又はそのアミン中和物(C)を含有させることができる。

[0079] 上記(C)成分は、水酸基含有樹脂(A)と脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)とのウレタン架橋反応の硬化触媒として作用するものである。

[0080] 上記酸性リン酸エステル化合物は、リン酸、その縮合物、亜リン酸、その縮合物等の無機リン化合物の水素の一部を、アルキル基又はアリール基などで置換した有機酸性(亜)リン酸エステルである。該アルキル基としては、直鎖状又は分枝状のいずれのタイプであってもよく、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、2-エチルヘキシル、n-デシルなどの基が挙げられる。

[0081] 上記酸性リン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、メチルアシッドホスフェート、ジ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、ジエチルアシッドホスフェート、モノプロピ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、ジプロピルアシッドホスフェート、モノブチルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、モノ-2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、モノフェニルアシッドホスフェートなどを挙げることができる。

[0082] 上記のうち、特にモノプロピルアシッドホスフェート、モノブチルアシッドホスフェート等の炭素数3～4のアルキル基を有するものを、塗料組成物の硬化性に優れ、十分な可使時間を確保する観点から、好適に使用することができる。

[0083] 上記酸性リン酸エステル化合物としては、十分な可使時間を確保する観点から必要に応じて、アミン化合物により中和されたものを用いることができる。

- [0084] このようなアミン化合物としては、例えば、アンモニア、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の1級、2級及び3級のいずれのアミン化合物も使用することができる。特に、トリエチルアミン、1, 8-ジアザビスクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン等の3級アミン化合物をより好適に使用することができる。
- [0085] 上記(C)成分は、1種で、又は2種以上のものを組み合わせて使用することができる。
- [0086] 上記酸性リン酸エステル化合物及び／又はそのアミン中和物(C)を使用する場合、その使用量は、(A)成分と(B)成分との合計固形分100重量部に対して、0.1～5重量部程度が好ましく、0.3～3重量部程度がより好ましく、0.5～2重量部程度が更に好ましい。
- [0087] その他の成分
本発明塗料組成物は、水酸基含有樹脂(A)、脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)及び任意成分の酸性リン酸エステル化合物及び／又はそのアミン中和物(C)の他に、さらに必要に応じて、(C)成分以外の硬化触媒、顔料、顔料分散剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤等の塗料用添加剤を含有することができる。
- [0088] 上記硬化触媒としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、2-エチルヘキサン酸鉛などの有機金属触媒、第三級アミンなどを挙げることができる。これらの化合物は、単独で、または2種以上の混合物として用いてもよい。
- [0089] 硬化触媒の使用量は、その種類により異なるが、(A)成分及び(B)成分の合計固形分100重量部に対し、通常、0.05～5重量部程度である。
- [0090] 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メタリック顔料などをあげることができる。

[0091] 紫外線吸収剤としては、公知のものを使用でき、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あげることができる。

[0092] 紫外線吸収剤の塗料組成物中の含有量としては、通常、(A)成分と(B)成分との合計固形分100重量部に対して、0～10重量部程度であるのが、塗膜の耐候性、耐黄変性に優れる点から好ましい。紫外線吸収剤の含有量は、0.2～5重量部程度であるのがより好ましく、0.3～2重量部程度であるのが、更に好ましい。

[0093] 光安定剤としては、従来から公知のものが使用でき、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤をあげることができる。

[0094] 光安定剤の塗料組成物中の含有量としては、通常、(A)成分と(B)成分との合計固形分100重量部に対して、0～10重量部程度であるのが、塗膜の耐候性、耐黄変性に優れる点から好ましい。光安定剤の含有量は、0.2～5重量部程度であるのがより好ましく、0.3～2重量部程度であるのが更に好ましい。

[0095] 塗料組成物の調製

本発明の塗料組成物は、通常、有機溶剤型塗料であり、例えば、(A)成分、(B)成分、並びに、必要に応じて、(C)成分及びその他の成分を、有機溶剤中で混合することにより、容易に調製することができる。

[0096] 塗料中の有機溶剤は、樹脂成分等が有機溶剤の溶液又は分散液である場合は、追加しなくてもよいし、固形分調整等の目的で追加してもよい。

[0097] 有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、高沸点芳香族系炭化水素等の芳香族炭化水素系溶剤；*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン、*n*-ドデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤；エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤；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、ヘキシレングリコー

ル等のグリコール系溶剤;これらグリコール系溶剤のメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル等のグリコールエーテルアセテートやプロピオネートなどのグリコールエーテル系溶剤等の公知の溶剤が使用できる。

[0098] 本発明塗料組成物は、(B)成分のイソシアネート基がブロック化されていない場合には、通常、水酸基含有樹脂(A)及びその他の成分を含有する塗料ベースと脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)を含有する架橋剤とを分離した二液型塗料であり、使用直前に両者を混合して使用する。混合後の可使時間は、通常、2～12時間程度である。

[0099] 一方、本発明塗料組成物は、(B)成分のイソシアネート基がブロック化されている場合には、通常、水酸基含有樹脂(A)、脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)及びその他の成分を混合した一液型塗料である。

[0100] 塗料組成物の塗装方法

本発明塗料組成物を適用する被塗物としては、特に限定されるものではないが、例えば、自動車、二輪車等の各種車両の車体であるのが好ましい。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つてもよい。

[0101] 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つてもよい。更に、被塗物としては、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つてもよい。

[0102] 本発明塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されないが、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、静電印加してもよい。この中でもエアスプレー塗装が特に好ましい。塗布量は、通常、硬化膜厚として、10～50 μ m程度となる量とするのが好ましい。

[0103] 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、有機溶剤等を用いて調整しておくことが好ましい。

- [0104] 被塗物に塗料組成物を塗装してなるウェット塗膜の硬化は、加熱することにより行うことができる。加熱は公知の加熱手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を適用できる。加熱温度は、60～180℃、好ましくは90～150℃の範囲内にあることが適している。加熱時間は、特に制限されるものではないが15～30分間の範囲内であるのが好適である。
- [0105] 本発明塗料組成物は、自動車車体用塗料として有用であり、耐擦り傷性及び耐酸性のいずれにも優れる塗膜を形成できることから、特に上塗りクリヤコート塗料用として好適である。
- [0106] 上塗りクリヤコート塗料として使用するにあたっては、例えば、被塗物上に、着色ベースコート塗料を塗装後、必要に応じて加熱硬化する工程、及びそのベースコート塗膜上にクリヤコート塗料として本発明塗料を塗装後加熱硬化する工程を含む2コート2ベーク方式又は2コート1ベーク方式による塗装方法によって、二層からなる上塗り塗膜を形成せしめることができる。
- [0107] また、例えば、被塗物上に、第1の着色ベースコートを塗装後必要に応じて加熱硬化する工程、第1のベースコート塗膜上に第2の着色ベースコート塗料を塗装後必要に応じて加熱硬化する工程、第2のベースコート塗膜上にクリヤコート塗料として本発明塗料を塗装後加熱硬化する工程を含む3コート3ベーク方式、3コート2ベーク方式又は3コート1ベーク方式による塗装方法によって、三層からなる上塗り塗膜を形成することができる。
- [0108] 上記着色ベースコート塗料としては、従来から公知の通常の熱硬化型ベースコート塗料を使用することができる。具体的には、架橋性官能基を有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂系などの基体樹脂；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等の架橋剤；着色顔料、メタリック顔料などを含有する塗料を使用することができる。
- [0109] また、ベースコート塗料としては、環境問題、省資源等の観点から、有機溶剤の使用量の少ないハイソリッド有機溶剤型塗料、水性塗料又は粉体塗料を用いることが

好ましい。

発明の効果

[0110] 特定の水酸基含有樹脂及び特定の脂肪族ポリイソシアネート化合物を含有する本発明塗料組成物によれば、耐擦り傷性、耐酸性、耐汚染性、仕上がり性等のいずれにも優れる硬化塗膜を形成できるという顕著な効果が得られる。

[0111] 従って、本発明塗料組成物は、自動車車体等の被塗物用の上塗り塗料として、極めて有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0112] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明はこれらによって限定されるものではない。尚、各例において、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示し、又塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づくものである。

[0113] また、各例における平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(商品名「HLC8120GPC」、東ソー(株)製)で測定した平均分子量を、ポリスチレンの平均分子量を基準にして換算した値である。カラムとしては、「TSKgel G-4000H×L」、「TSKgel G-3000H×L」、「TSKgel G-2500H×L」、「TSKgel G-2000H×L」(商品名、いずれも東ソー(株)製)の4本を用い、測定は移動相;テトラヒドロフラン、測定温度;40℃、流速;1cc/分、検出器;RIの条件で行った。

[0114] 実施例1～13及び比較例1～6:塗料用水酸基含有樹脂の製造

[0115] 攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入口を備えた四ツロフラスコに、エトキシエチルプロピオネート31部を仕込み、窒素ガス通気下で155℃に昇温した。155℃に達した後、窒素ガスの通気を止め、下記表1に記載の配合組成からなる単量体(合計100部)と重合開始剤である2, 2-ジ(t-アミルパーオキシ)ブタンとの単量体混合物を4時間かけて滴下した。155℃で窒素ガスを通気しながら2時間熟成させた後、100℃まで冷却し、酢酸ブチル32.5部で希釈することにより、固形分60%の各水酸基含有樹脂溶液を得た。

[0116] 得られた各水酸基含有樹脂のガラス転移温度(℃)を、下記式(I)及び(II)により、算出した。

[0117]
$$1/T_g(K) = (W_1/T_1) + (W_2/T_2) + \dots \quad (I)$$

[0118] $T_g(^{\circ}\text{C}) = T_g(\text{K}) - 273$ (II)

[0119] 式(I)中、 W_1 、 W_2 、 $\dots$ は共重合に使用されたモノマーのそれぞれの重量分率、 T_1 、 T_2 、 $\dots$ はそれぞれの単量体のホモポリマーの $T_g(\text{K})$ を表わす。尚、 T_1 、 T_2 、 $\dots$ は、Polymer Handbook(Second Edition, J. Brandup・E. H. Immergut編)による値である。

[0120] 表1に、実施例1～13及び比較例1～6の各不飽和単量体混合物の配合組成(部)及び得られた各樹脂の重量平均分子量、水酸基価及びガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)を示す。

[0121] [表1]

表 1

実 施 例	1	2	3	4	5	6	7
スチレン	20	5	20	20	38	20	5
イソボルニルアクリレート		30					30
シクロヘキシルメタクリレート	8		30	6.5	5	5	
「イソステアリアルアクリレート」	25	20		25	10	25	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10	8	13	12	10	7	2
2-エチルヘキシルメタクリレート							
n-ブチルアクリレート		1					1
n-ブチルメタクリレート							
4-ヒドロキシブチルアクリレート	36	36	36	36	36	42	42
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							
アクリル酸	1		1		1	1	
2-メタクリロイルオキシエチルアジトホスフェート				0.5			
2,2-ジ(t-アミルパ-オキシ)ブタン	3	3	3	3	3	3	3
重量平均分子量	14100	13000	13600	13800	16500	14000	13000
水酸基価(mgKOH/g)	140	140	140	140	140	164	164
ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)	-11.5	-6.7	-4.8	-13.9	-2.0	-15.3	-7.3

[0122] [表2]

表 1 (続き)

実 施 例	8	9	1 0	1 1	1 2	1 3
スチレン	20	38	20	20	20	20
イソボルニルアクリレート						
シクロヘキシルメタクリレート	28	5	5	6.5	8	8
「イソステアリアルアクリレート」	9	7		25	25	25
2-エチルヘキシルアクリレート		7	32	14	10	10
2-エチルヘキシルメタクリレート						
n-ブチルアクリレート						
n-ブチルメタクリレート						
4-ヒトドキシブチルアクリレート	42	42	42		36	36
2-ヒトドキシエチルアクリレート				34		
2-ヒトドキシエチルメタクリレート						
アクリル酸	1	1	1		1	1
2-メタクリロイルオキシエチルアジド トホスフェート				0.5		
2,2-ジ(t-アミル)-オキ シブタン	3	3	3	3	6	1.45
重量平均分子量	13200	16000	14000	14300	8600	20500
水酸基価(mgKOH/g)	164	164	164	164	140	140
ガラス転移温度(℃)	-1.1	-4.8	-31.2	-13.7	-11.5	-11.5

[0123] [表3]

表 1 (続き)

比 較 例		1	2	3	4	5	6
単 量 体 混 合 物	スチレン	30	20		5	20	20
	イソブ'ルニルアクリレート			30			
	シクロヘキシルメタクリレート				10	5	20
	「イソステアリルアクリレート」						
	2-エチルヘキシルアクリレート				5	29	20
	2-エチルヘキシルメタクリレート	10		25			
	n-ブ'チルアクリレート	25		10			
	n-ブ'チルメタクリレート		43		46		14
	4-ヒト'ロキシブ'チルアクリレート		36				25
	2-ヒト'ロキシエチルアクリレート	34		34	34		
	2-ヒト'ロキシエチルメタクリレート					45	
	アクリル酸	1	1	1		1	1
	2-メタクリロイルオキシエチルアシッド 'ホスフェート						
	2, 2-ジ' (t-アミル' -オキ シ) ブ'タン	3	3	3	3	3	3
重量平均分子量		13500	13000	13100	12500	13500	14000
水酸基価 (mgKOH/g)		164	140	164	164	194	97
ガラス転移温度(℃)		-19.8	-4.2	-13.1	-11.4	+21.1	-3.7

[0124] 表1において、「イソステアリルアクリレート」(商品名、大阪有機化学工業(株)製)は、前記一般式(1)においてXが水素原子である化合物を示す。

[0125] 実施例14～28及び比較例7～16:塗料組成物の製造

[0126] 上記実施例1～13及び比較例1～6で得られた水酸基含有樹脂、架橋剤であるポリイソシアネート化合物、紫外線吸収剤及び光安定剤を、表2に示す配合割合に従い、ディスパーを用いて攪拌下に、混合して、各塗料組成物を得た。各塗料組成物は、ポリイソシアネート化合物以外の成分を混合して得た塗料ベースと、イソシアネート化合物との二液型であり、使用直前に、混合後使用する。

[0127] ポリイソシアネート化合物の配合割合は、水酸基含有樹脂の水酸基1当量当たり、該化合物のイソシアネート基が1当量となる量に相当する。

[0128] 表2に、各塗料組成物の配合組成を示す。

[0129] [表4]

表 2

		実 施 例								
		14	15	16	17	18	19	20	21	22
水酸基含有樹脂	実施例No.	1	1	2	2	3	4	5	6	7
	量	47.3	44.7	47.3	44.7	47.3	47.3	47.3	43.4	43.4
ポリイソシアネート化合物(i)		52.7		52.7		52.7	52.7	52.7	56.6	56.6
ポリイソシアネート化合物(ii)			55.3		55.3					
ポリイソシアネート化合物(iii)										
ポリイソシアネート化合物(iv)										
紫外線吸収剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2
光安定剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2

[0130] [表5]

表 2 (続き)

		実 施 例						比較例	
		23	24	25	26	27	28	7	8
水酸基含有樹脂	実施例No.	8	9	10	11	12	13	1	1
	量	43.4	43.4	43.4	43.4	47.3	47.3	61.5	57.1
ポリイソシアネート化合物(i)		56.6	56.6	56.6	56.6	52.7	52.7		
ポリイソシアネート化合物(ii)									
ポリイソシアネート化合物(iii)								38.5	
ポリイソシアネート化合物(iv)									42.9
紫外線吸収剤		2	2	2	2	2	2	2	2
光安定剤		2	2	2	2	2	2	2	2

[0131] [表6]

表 2 (続き)

		比 較 例							
		9	10	11	12	13	14	15	16
水酸基含有樹脂	実施例No.	2	2						
	比較例No.			1	2	3	4	5	6
	量	61.5	57.1	43.4	47.3	43.4	43.4	39.3	56.5
ポリイソシアネート化合物(i)				56.6	52.7	56.6	56.6	60.7	43.5
ポリイソシアネート化合物(ii)									
ポリイソシアネート化合物(iii)		38.5							
ポリイソシアネート化合物(iv)			42.9						
紫外線吸収剤		2	2	2	2	2	2	2	2
光安定剤		2	2	2	2	2	2	2	2

[0132] 表2に示す各成分の配合量は、固形分(部)で示した。また、表2におけるポリイソシ

アネート化合物(i)～(iv)、紫外線吸収剤及び光安定剤は、それぞれ下記の通りである。

- [0133] ポリイソシアネート化合物(i): 商品名「デュラネートE-402-90T」、旭化成(株)製、3官能脂肪族系ポリイソシアネート化合物、固形分90%、イソシアネート含有率9.4%、数平均分子量1,400、ノンブロック。
- [0134] ポリイソシアネート化合物(ii): 商品名「デュラネートME20-100」、旭化成(株)製、9官能脂肪族系ポリイソシアネート化合物、固形分100%、イソシアネート含有率8.5%、数平均分子量1,900、ノンブロック。
- [0135] ポリイソシアネート化合物(iii): 商品名「タケネートD160N」、武田薬品工業(株)製、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト体、固形分75%、イソシアネート含有率16.8%、数平均分子量920、ノンブロック。
- [0136] ポリイソシアネート化合物(iv): 商品名「タケネートD140N」、武田薬品工業(株)製、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト体、固形分75%、イソシアネート含有率14.0%、数平均分子量980、ノンブロック。
- [0137] 紫外線吸収剤: 商品名「UV1164」、チバガイギー(株)製、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤。
- [0138] 光安定剤: 商品名「HALS292」、チバガイギー(株)製、ヒンダードアミン系光安定剤。

[0139] 塗膜性能試験

実施例14～28及び比較例7～16で得られた各塗料組成物について、下記方法に従って、それぞれの塗膜性能を調べた。

[0140] (1)被塗物の調製

リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8mmのダル鋼板上に、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料(商品名「エレクトロン9600」、関西ペイント(株)製)を、膜厚が20 μ mになるように電着塗装し、170℃で30分間加熱し硬化させた。次に、その電着塗膜上に、ポリエステル樹脂・メラミン樹脂系自動車用中塗り塗料(商品名「アミラックTP-65-2」、関西ペイント(株)製)を膜厚35 μ mとなるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間加熱硬化させて、被塗物を得た。

- [0141] (2)各塗料組成物を、酢酸ブチルを用いて希釈し、フォードカップ #4を用いて20℃で22秒の粘度に調整した。この粘度調整した塗料を、上記被塗物上に、膜厚が40 μm になるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間焼付けた後、常温で7日間放置して試験用塗板を得た。得られた各試験用塗板について、耐擦り傷性、耐酸性及び耐汚染性の塗膜性能試験を、下記方法により、行った。
- [0142] 耐擦り傷性:耐擦り傷性試験機として、染色物堅牢度摩擦試験機(商品名「FR-II」、スガ試験機(株)製)を用いた。磨き粉(商品名「ダルマクレンザー」、ダルマクレンザー本舗(株)製)3gに対して、水2gの割合で、混合して、研磨剤とした。この研磨剤を、ネルに3滴程度付着させ、そのネルを試験機端子で押さえ、500gの荷重をかけ、各塗板の塗膜面を往復30回こすりつけた。その後、塗面を流水で洗浄し、自然乾燥後、その塗面の20度鏡面反射率(20° G値)を測定し、試験前の20° G値に対する光沢保持率(%)により評価した。該光沢保持率が高いほど耐擦り傷性が良好であることを表わす。
- [0143] 耐酸性:1mg/gの NaNO_3 水溶液112.2g、1mg/gの KNO_3 水溶液29.8g、1mg/gの $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液21.2g、1mg/gの $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液46.9g、1mg/gの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液419.6g、0.1Nの H_2SO_4 水溶液171.7g、0.1Nの HNO_3 水溶液114.5g、0.05Nの HCl 水溶液57.2g及び1mg/gの NaF 水溶液26.9gを混合し、 H_2SO_4 でpHを1.0に調整して、人工酸性雨を得た。
- [0144] この酸性雨を、各試験塗板の塗膜上に0.4cc滴下し、60℃に加熱したホットプレート上で15分間加熱した後、水洗し、塗面を目視にて観察し、次の基準により耐酸性を評価した。
- [0145] A:塗面に変化が認められず、耐酸性が優れる、B:塗面に白化、フクレは認められないが酸性雨滴下箇所の境界部に段差が認められ、耐酸性がやや劣る、C:塗面に白化又はフクレが認められ、耐酸性が劣る。
- [0146] また、表面粗度計(商品名「サーフコム570A」、東京精密(株)製、表面粗さ形状測定機)を用いて、カットオフ0.8mm(走査速度0.3mm/sec、倍率5,000倍)の条件で、上記酸性雨滴下箇所の塗膜のエッチングの深さ(μm)を測定した。エッチング深さが小さいほど耐酸性が良好であることを表わす。

[0147] 耐汚染性:各試験塗板を、促進耐候性試験機(商品名「サンシャインウエザオメーター」、スガ試験機(株)製)を用いて、600時間耐候性試験を行った。その後、泥土、カーボンブラック、鉱油及びクレーの混合物からなる汚染物質を、ネルに付着させて、各試験塗板の塗面に軽くこすりつけた。これを20℃で75%RHの恒温恒湿室中に24時間放置後、塗面を流水で洗浄し、塗膜の耐汚染性を、目視により下記基準で評価した。

[0148] A:汚れが残らず、耐汚染性良好、B:少し汚れが残り、耐汚染性やや劣る、C:かなり汚れが残り、耐汚染性劣る。

[0149] 実施例14～28及び比較例7～16で得られた各塗料組成物の塗膜性能の試験結果を、表3に示す。

[0150] [表7]

表 3

		実 施 例												
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
耐擦り傷性		98	96	98	97	95	97	94	98	96	96	95	98	93
耐酸性	目視	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	エッチング*	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	0.4	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4
耐汚染性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0151] [表8]

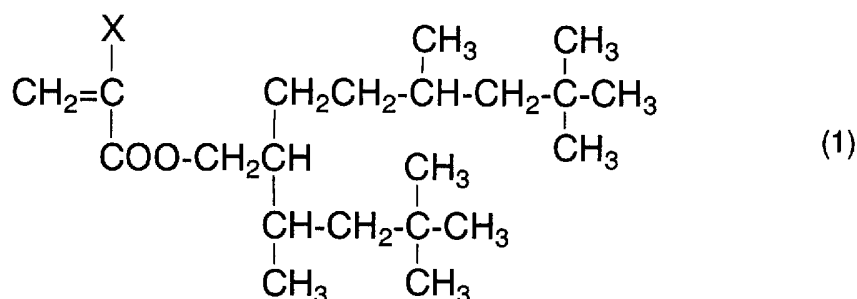
表 3 (続き)

		実施例		比 較 例									
		27	28	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
耐擦り傷性		94	92	41	15	50	13	70	68	79	76	20	11
耐酸性	目視	A	A	B	A	B	A	C	C	C	C	B	B
	エッチング*	0.4	0.2	0.8	0.1	1.1	0.3	2.5	2.1	2.0	3.0	1.8	2.0
耐汚染性		A	A	B	A	B	B	C	C	C	C	C	C

請求の範囲

- [1] (a)炭素原子数3～20の脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体、(b)スチレン、(c)水酸基含有重合性不飽和単量体、(d)炭素原子数8～22の分岐構造を有する炭化水素基含有重合性不飽和単量体、及び(e)その他の重合性不飽和単量体からなる混合物であって、この混合物全重量に基づいて、単量体(a)の含有量が3～40重量%、単量体(b)の含有量が3～40重量%、単量体(c)の含有量が24～50重量%、単量体(d)の含有量が3～40重量%、単量体(e)の含有量が0.1～41重量%、単量体(a)、(b)及び(d)の合計含有量が35～70重量%である単量体混合物を共重合して得られる樹脂であって、その重量平均分子量が1,500～30,000であり、且つその水酸基価が120～180 mgKOH/gである塗料用の水酸基含有樹脂。
- [2] 脂環式炭化水素基含有重合性不飽和単量体(a)における脂環式炭化水素基が、イソボルニル基、トリシクロデカニル基又はアダマンチル基である有橋脂環式炭化水素基である請求項1に記載の樹脂。
- [3] 水酸基含有重合性不飽和単量体(c)が、炭素原子数4～20の水酸基含有炭化水素基を有する重合性不飽和単量体である請求項1に記載の樹脂。
- [4] 分岐構造を有する炭素原子数8～22の炭化水素基含有重合性不飽和単量体(d)が、一般式(1)

[化1]



(式中、Xは水素原子又はメチル基を示す。)で表される分子中にt-ブチル基を2個有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルである請求項1に記載の樹脂。

- [5] その他の重合性不飽和単量体(e)が、(メタ)アクリル酸の炭素数1～7の直鎖状又は

分岐状アルキルエステル、(メタ)アクリル酸の炭素数8～22の直鎖状アルキルエステル、酸性官能基含有重合性不飽和単量体及びエポキシ基含有重合性不飽和単量体からなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体である請求項1に記載の樹脂。

- [6] (A) 請求項1に記載の水酸基含有樹脂、及び
(B) 脂肪族ジイソシアネートと数平均分子量400～1,500のポリカプロラクトンポリオール又はポリエーテルポリオールとの反応物であって、イソシアネート含有率が5～15重量%で、3～9官能である脂肪族系ポリイソシアネート化合物を含有することを特徴とする塗料組成物。
- [7] 脂肪族系ポリイソシアネート化合物(B)の配合割合が、上記水酸基含有樹脂(A)の水酸基1当量当たり、(B)成分のイソシアネート基が0.5～2.0当量となる量である請求項6に記載の塗料組成物。
- [8] さらに、(C)酸性リン酸エステル化合物及び／又はそのアミン中和物を含有する請求項6に記載の塗料組成物。
- [9] 上塗りクリヤコート塗料用である請求項6に記載の塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/16(2006.01), **C08F212/08**(2006.01), **C09D133/04**(2006.01),
C09D175/04(2006.01), **C09D125/16**(2006.01)

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)

C08F220/16(2006.01), **C08F212/08**(2006.01), **C09D133/04**(2006.01),
C09D175/04(2006.01), **C09D125/16**(2006.01)

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)
WPI/L, CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-214119 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims; Par. Nos. [0016] to [0018], [0032], [0061] (Family: none)	1-7, 9 8
Y	JP 2002-155116 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 28 May, 2002 (28.05.02), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-9
Y	JP 8-073536 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.96), Claims; Par. No. [0015] & WO 1996/006870 A1 & EP 0779304 A1 & US 5880173 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
21 October, 2005 (21.10.05)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2005 (01.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016417

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-188058 A (Takenaka Corp., Isamu Toryo Kabushiki Kaisha), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; Par. Nos. [0029], [0058] to [0059] (Family: none)	8 1-7,9
Y A	JP 2002-206042 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 26 July, 2002 (26.07.02), Claims; Par. No. [0062] & EP 1205498 A1 & US 2002/0091197 A1	8 1-7,9
A	JP 2001-002736 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. ⁷ C08F220/16 (2006.01), C08F212/08 (2006.01), C09D133/04 (2006.01), C09D175/04 (2006.01), C09D125/16 (2006.01)			
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 C08F220/16 (2006.01), C08F212/08 (2006.01), C09D133/04 (2006.01), C09D175/04 (2006.01), C09D125/16 (2006.01)			
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)			
WPI/L, CA(STN)			
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	
X Y	JP 2001-214119 A (関西ペイント株式会社) 2001.08.07, 【特許請求の範囲】、【0016】～【0018】、【0032】、【0061】 (ファミリーなし)	1-7, 9 8	
Y	JP 2002-155116 A (関西ペイント株式会社) 2002.05.28, 【特許請求の範囲】、【0019】 (ファミリーなし)	1-9	
Y	JP 08-073536 A (日本ペイント株式会社) 1996.03.19, 【特許請求の範囲】、【0015】 & WO 1996/006870 A1 & EP 0779304 A1 & US 5880173 A	1-9	
☒ 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 「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」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 「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日の後に公表された文献 「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 「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文献			
国際調査を完了した日 21.10.2005		国際調査報告の発送日 01.11.2005	
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) 松浦 新司 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3236

C (続き) . 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
Y A	JP 2002-188058 A (株式会社竹中工務店、イサム塗料株式会社) 2002. 07. 05, 【特許請求の範囲】、【0029】、【0058】 - 【0059】 (ファミリーなし)	8 1-7, 9
Y A	JP 2002-206042 A (株式会社日本触媒) 2002. 07. 26, 【特許請求の 範囲】、【0062】 & EP 1205498 A1 & US 2002/0091197 A1	8 1-7, 9
A	JP 2001-002736 A (関西ペイント株式会社) 2001. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-9