

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4218955号
(P4218955)

(45) 発行日 平成21年2月4日 (2009.2.4)

(24) 登録日 平成20年11月21日 (2008.11.21)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 109/06 (2006.01) C O 9 D 109/06
C O 9 D 5/02 (2006.01) C O 9 D 5/02
C O 9 D 7/12 (2006.01) C O 9 D 7/12
C O 9 D 123/08 (2006.01) C O 9 D 123/08
C O 9 D 131/04 (2006.01) C O 9 D 131/04

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-578483 (P2003-578483)
 (86) (22) 出願日 平成15年2月3日 (2003.2.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2003/001085
 (87) 国際公開番号 W02003/080746
 (87) 国際公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)
 審査請求日 平成17年1月7日 (2005.1.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-27281 (P2002-27281)
 (32) 優先日 平成14年2月4日 (2002.2.4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000100780
 アイシン化工株式会社
 愛知県豊田市藤岡飯野町大川ケ原 1 1 4 1
 番地 1
 (73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
 (74) 代理人 100081776
 弁理士 大川 宏
 (72) 発明者 鈴木 晴久
 日本国愛知県西加茂郡藤岡町大字飯野字大
 川ケ原 1 1 4 1 番地 1 アイシン化工株式
 会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼付乾燥型水性塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス転移温度が 0 ～ 2 0 ℃ でゲル分率が 6 0 ～ 8 0 % のスチレンーブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の第一粒状樹脂とガラス転移温度 2 5 ～ 6 0 ℃ のスチレンーブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の第二粒状樹脂とを含む水性エマルジョンと、

前記第一粒状樹脂及び前記第二粒状樹脂の合計 1 0 0 重量部に対して 2 0 0 重量部以上の無機質充填材と、

を含むことを特徴とする焼付乾燥型水性制振塗料組成物。

【請求項 2】

前記第二粒状樹脂は、ガラス転移温度が 5 0 ℃ 以下であり、前記第一粒状樹脂及び前記第二粒状樹脂の質量の合計を基準として 2 0 ～ 5 0 % 含有する請求項 1 に記載の焼付乾燥型水性制振塗料組成物。

【請求項 3】

塗膜の乾燥温度が 7 0 ～ 1 6 0 ℃ の範囲である請求項 1 又は 2 に記載の焼付乾燥型水性制振塗料組成物。

【請求項 4】

前記無機質充填剤は、前記第一粒状樹脂及び前記第二粒状樹脂の合計 1 0 0 重量部に対して、6 0 0 重量部以下である請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の焼付乾燥型水性制振塗

10

20

料組成物。

【請求項5】

前記無機質充填剤は炭酸カルシウム、タルク、珪藻土、硫酸バリウム、ゼオライト、炭酸マグネシウム、マイカから選ばれる少なくとも1種である請求項1～4の何れか1項に記載の焼付乾燥型水性制振塗料組成物。

【請求項6】

前記無機質充填剤は、その平均粒径が50 μm 以下である請求項1～5の何れか1項に記載の焼付乾燥型水性制振塗料組成物。

【請求項7】

前記無機質充填剤は、繊維長が100 μm ～1mmの無機短繊維を含む請求項1～6の何れか1項に記載の焼付乾燥型水性制振塗料組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機質充填剤が高充填された水性塗料組成物であって、焼付で安定した厚い硬化塗膜が形成できる焼付乾燥型水性制振塗料組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の車輻フロア、ドア、ダッシュ部などには、制振性を付与するためアスファルトシート等のシート状の制振材が使用されてきた。また、最近ではロボット等により自動塗布する塗布型の水系制振塗料が開発されている。しかし、通常の制振塗料の場合、その塗膜比重はアスファルトシートに比べて小さいため、膜厚をより厚くする必要があり他の部品との干渉やフロア部の凹凸が激しくなるなど問題が懸念されていた。また、制振塗料はまだコスト高であるのが現状である。

20

【0003】

これらの問題を解決する手法として、塗料への無機質充填剤の充填率を高めて高比重化することが考えられるが、無機質充填剤を高充填させた場合、焼付乾燥時に塗膜の割れが発生しやすい。その結果、被塗物との密着不良で塗膜の剥がれが起こるという問題があり、無機質充填剤の高充填塗膜の性能が十分に発揮できないのが現状である。

【0004】

30

特開平8-209056号公報には、下地塗装との密着性と制振性が良好な常温乾燥型水性エマルジョン系塗料の開示がある。この塗料は(a)10～90重量%のゲル分率である部分架橋アクリル樹脂、(b)カルボキシ基変性スチレンーブタジエンゴム、(c)スチレン変性アクリル樹脂の3種の変性樹脂を混合併用し、樹脂成分100部に対して無機質充填剤を150～250部配合するのが好ましいとしている。

【0005】

この塗料は、常温乾燥型で、実施例において膜厚が5000 μm の塗膜を得るのに室温で72時間の乾燥を必要としている。乾燥を早めるために、高温で焼付けた場合には割れやフクレなどが発生して正常な塗膜が得られないという不具合が推測される。

【0006】

40

特許文献1には、ガラス転移温度が-50℃～5℃の合成樹脂を主成分とする合成樹脂エマルジョンの固形分100重量部に対し、無機質充填材250～550重量部、増粘剤と分散剤の双方又はいずれか一方を0.3～3.5重量部含む水性制振塗料が開示されている。この塗料は実施例では室温で乾燥されている。合成樹脂のゲル分率については記載されていない。

【0007】

特許文献2には、水性媒体中に分散された重合体微粒子と無機質充填剤とからなる水性被覆用組成物の開示がある。この重合体微粒子はガラス転移温度が0℃以下の合成ゴム系エマルジョン重合体粒子とガラス転移温度が20℃以上のエマルジョン重合体粒子の2種で構成されている。この塗料樹脂への無機質充填剤の配合量は、樹脂成分100重量部に

50

対して無機質充填剤は120～380重量部の範囲が好ましいと高配合の可能性が開示されている。しかし、塗装膜厚は200～800 μm の範囲が適当であるとされ、高温焼付用の組成物の場合には60～100 $^{\circ}\text{C}$ の温度で予備乾燥した後、120～160 $^{\circ}\text{C}$ の温度で焼付するという2段階乾燥を行うことを推奨している。

【0008】

この水性被覆用組成物では、高膜厚に塗布された塗膜を1段階で高温焼付乾燥した場合に発生する割れやフクレが起こりやすくなるという不具合の解消は困難である。実施例で得られた塗膜のふくれ限界は400～1200 μm と薄く、制振制を得るために必要とする厚い塗膜が得られない。

【0009】

特許文献3には、ゲル分率が93～97%である水性エマルジョン樹脂を20～50重量部含んでなり、焼付温度が70～130 $^{\circ}\text{C}$ である水性エマルジョン型塗料の開示がある。しかし、この塗料においてゲル分率の高い樹脂を使用しているために無機質充填剤の配合は、実施例で示すように樹脂30重量%に対して充填剤の炭酸カルシウムが40重量%であり、無機質充填剤の量はたかだか樹脂量の1.3倍程度である。この樹脂成分はゲル分率の高く架橋密度が高くなっているため樹脂量の2倍以上に無機質充填剤を充填した場合には、充填剤を樹脂中に保持することができなくなり割れやフクレなどが発生して良好な塗膜を得るのが困難である。

【0010】

上記のように無機質充填剤が配合される水系の焼付乾燥型塗料の場合、従来開示された塗料では通常の塗膜の乾燥がおこなわれる焼付温度条件で塗料内部の水分の蒸発に伴う塗膜の体積収縮による塗膜割れが懸念されるため、もっぱら低温域で乾燥させて硬化膜とするか、あるいは無機質充填剤の配合量を少なくするか、さらには特殊な変性樹脂を組み合わせ併用するのが通例である。特に低コスト化などを目的とした無機質充填剤を高充填した場合には、上記の樹脂成分では乾燥時の塗膜の割れやフクレなどの現象が顕著に現れるという問題があった。

【特許文献1】特開平9-151335号公報

【特許文献2】特開平5-194906号公報

【特許文献3】特開2000-160059号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので水系の焼付乾燥型塗料において、塗料の樹脂成分に無機質充填剤を高充填し、かつ、塗膜の焼付乾燥時に塗膜の割れやフクレの発生のない高膜厚の制振塗膜が得られる焼付乾燥型水性制振塗料組成物を提案することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の焼付乾燥型水性制振塗料組成物は、ガラス転移温度が0～20 $^{\circ}\text{C}$ でゲル分率が60～80%のスチレン-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも1種の第一粒状樹脂とガラス転移温度が25～60 $^{\circ}\text{C}$ のスチレン-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも1種の第二粒状樹脂とを含む水性エマルジョンと、前記第一粒状樹脂及び前記第二粒状樹脂の合計100重量部に対して200重量部以上の無機質充填剤と、を含むことを特徴とする。

【0013】

本発明者は、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも1種の第一粒状樹脂を含む水性エマルジョンのゲル分率が80%を越えて高くなると乾燥焼付時にワレが発生して膜厚3mm以上の厚膜塗膜が得られにくいこと、逆に水性エマルジョンのゲル分率が50%未満の場合には

10

20

30

40

50

乾燥焼付時にフクレが発生して膜厚 3 mm 以上の厚膜塗膜が得られにくいことを見いだした。また、本発明者は、ゲル分率が 60～80% の範囲にあっても、その第一粒状樹脂のガラス転移温度が 0℃ より低かったり逆に 20℃ を越えて高くなると、焼付乾燥時にフレたりフクレたりして膜厚 3 mm 以上の厚膜塗膜が得られにくいことを見いだした。

【0014】

また、本発明者はガラス転移温度が 0～20℃ でゲル分率が 60～80% のスチレンーブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の第一粒状樹脂とガラス転移温度が 25～60℃ のスチレンーブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の第二粒状樹脂とを含む水性エマルジョンを用いる場合には、第一粒状樹脂のみで水性エマルジョンを形成した場合以上の厚膜の塗膜が得られることを見出した。

10

【0015】

本発明の焼付乾燥型水性制振塗料組成物はこれらの発見及び知見に基づいて完成されたものである。

【0016】

前記第二粒状樹脂は、ガラス転移温度が 25℃～50℃であり、前記第一粒状樹脂及び前記第二粒状樹脂の質量の合計を基準として 20～50% 含有することが好ましい。

【0017】

前記無機質充填剤は、炭酸カルシウム、タルク、珪藻土、硫酸バリウム、ゼオライト、炭酸マグネシウム、マイカから選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

20

【0018】

前記無機質充填剤は、前記第一粒状樹脂 100 重量部に対して、200 重量部以上である。上限は 600 重量部程度であとることが好ましい。

【0019】

また、本発明の焼付乾燥型水性制振塗料組成物は、その乾燥焼付温度が 70～160℃ の範囲であることが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

本発明では、ゲル分率を特定の範囲に調整した水系エマルジョン粒子を用いることにより、無機質充填剤を高充填してもさらに通常の焼付温度で塗膜を乾燥しても塗膜に割れやフクレの発生のない安定した硬化塗膜を得ることができる。

30

【0021】

またこの塗料組成物は、無機質充填剤の配合量を多くすることで塗膜の比重を高めることができるので、従来の制振塗料に比して低膜厚化が可能となる。さらに安価な無機質充填剤が利用できるので、制振塗料の低コスト化が達成でき有用な焼付乾燥型水性塗料組成物となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の焼付乾燥型水性制振塗料組成物は焼付硬化が可能で無機質充填剤が高配合されていることを特徴とするものである。そして、塗料組成物の樹脂成分を構成する水性エマルジョン粒子である第一粒状樹脂は、そのガラス転移点 (Tg) が、0～20℃ の範囲にあるスチレンーブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種とからなる。そしてこの第一粒状樹脂はその架橋密度の指標であるゲル分率が 60～80℃ の範囲の樹脂成分であることを特徴とする。

40

【0023】

また本発明の焼付乾燥型水性制振塗料組成物は上記第一粒状樹脂とガラス転移温度 (Tg) が 25～50℃ の範囲にあるスチレンーブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種とからなる第二粒状樹脂を混合した水性エマルジョンを用いたものである。

50

【0024】

ゲル分率が60～80%の範囲であることが無機質充填剤を塗料組成物に高充填して通常の焼付温度条件で良好な乾燥塗膜を形成するのに必要である。ゲル分率が80%を超える場合で、多量の無機質充填材を配合した場合には、硬化塗膜が脆くなり、塗膜に割れが生じるので好ましくない。一方ゲル分率が60%未満の場合は、焼付乾燥中の塗膜の強度が十分でなく、水分の急激な蒸発に耐え切れず、塗膜にフクレが発生するので好ましくない。

【0025】

またこの第一粒状樹脂に対し、ガラス転移温度(T_g)が25～50℃の範囲にある第二粒状樹脂を15～60%混合すると、焼付乾燥初期における水分の蒸発を促進させることができ、焼付乾燥時における塗膜フクレがより改善され、膜厚8mmという非常に高膜厚での焼付乾燥でも割れ、塗膜フクレを生じることなく、制振性に優れた硬化塗膜が得られる。なお、第一粒状樹脂及び第二粒状樹脂の混合はそれぞれ第一粒状樹脂のエマルジョンと第二粒状樹脂のエマルジョンとを混合することにより容易に調製できる。

10

【0026】

第二粒状樹脂の混合量が第一粒状樹脂及び第二粒状樹脂の合計100%の60%を超える場合や、第二粒状樹脂のガラス転移温度(T_g)が60℃を超える場合には、焼付乾燥における塗膜形成が遅くなるため塗膜が脆くなり、割れが生じやすくなる。また第二粒状樹脂の配合割合が20%未満の場合やガラス転移温度(T_g)が25℃未満の場合には焼付乾燥初期における水分蒸発を促進する作用が不十分であり、膜厚8mmという高膜厚の塗膜では塗膜フクレが生じやすくなる。

20

【0027】

第一粒状樹脂及び第二粒状樹脂は、スチレンーブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体の少なくとも1種あるいは2種、場合によっては3種を混合して用いても良い。スチレンーブタジエン共重合体はブタジエンが少なくとも30～40重量%含有するものが好ましい。アクリル酸エステル共重合体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸グリシジル等から選ばれる少なくとも2種以上のモノマーの共重合体を利用できる。エチレンー酢酸ビニル共重合体は酢酸ビニルが少なくとも40～50重量%含まれているものが好ましい。

30

【0028】

また無機質充填剤を高配合するためにエマルジョン中の樹脂成分の濃度が、40～60重量%含まれていることが塗装性および塗装後に塗膜が良好な塗膜物性を形成保持するのに好ましい。

【0029】

水性エマルジョン中の樹脂成分が上記の特性を有することで水性エマルジョンに無機質充填剤を多量に配合してもその無機質充填剤を保持して、通常の焼付温度条件、すなわち、70～160℃の焼付温度で十分な塗膜性能を発現させることができる。

【0030】

ゲル分率は、樹脂の架橋密度を表すもので、樹脂を溶媒に浸漬して不溶成分がどれだけあるかを測定した値で以下の式で算出される。

40

【0031】

$$(\text{溶媒で抽出乾燥後の樹脂の重量}) / (\text{溶媒で抽出前の樹脂重量}) \times 100$$

すなわち水性エマルジョン樹脂の乾燥塗膜を形成するこの塗膜の重量を測定し、この樹脂の溶解可能な溶媒(たとえばトルエン)に塗膜を一定時間浸漬した後、所定温度で樹脂塗膜を乾燥してその重量を測定して上記の式によりゲル分率を算出する。

【0032】

本発明の塗料組成物におけるゲル分率が60～80%の水性エマルジョン樹脂は、一般的に次のように調整できる。例えば、SBRを例にとれば、一般にSBRは、スチレン(

50

S)、ブタジエン(B)、不飽和カルボン酸及び他のモノマーを乳化剤の存在下で触媒を用いて乳化重合することによって得られる。この乳化重合時に連鎖移動剤を添加(水中添加)することにより、ゲル分率60~80%の水性エマルジョン樹脂を得ることができる。

【0033】

なお、連鎖移動剤の添加と共に、架橋剤や重合開始剤の量を調節することによりゲル分率を制御することができる。本発明の第一粒状樹脂である水性エマルジョン樹脂は、そのガラス転移点(T_g)が0~20℃の範囲にある。また、本発明の第二粒状樹脂である水性エマルジョン樹脂は、そのガラス転移点(T_g)が25~60℃の範囲にある。

【0034】

このT_gについても同様にSBRを例に採ればブタジエンとスチレンの量を調整することにより所望のT_gを有する樹脂を得ることができる。

【0035】

スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体を併用する場合にはそれぞれ別途に合成した水性エマルジョンを混合することで形成することもできる。

【0036】

配合される無機質充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、珪藻土、硫酸バリウム、ゼオライト、炭酸マグネシウム、マイカから選ばれる少なくとも1種以上を用いる。塗料組成物への配合割合は、樹脂分100重量部に対して200重量以上、好ましくは200重量部~600重量部、より好ましくは200重量部~400重量部である。

【0037】

無機質充填剤の配合割合が200部未満であると本発明の無機質充填剤が高配合の塗膜とならないので好ましくない。無機質充填剤の配合割合の上限は600重量部まで可能であるが、良好な塗膜とするには200~400重量部程度とするのが好ましい。

【0038】

さらにこの無機質充填剤を均一に分散充填させ塗膜強度を保持するためには、無機質充填剤の平均粒径が50μm以下のものを用いることが好ましい。平均粒径が50μm以下であることで塗膜内での分散性が高まり焼付時の塗膜の強度が高くなり、割れやフクレの発生を抑制することができる。

【0039】

また、無機質充填剤として繊維長が100μm~1mmの無機短繊維、たとえばウォラストナイト、ウイスキー状炭カルなどを30~100重量部充填することで割れやフクレのない良好な塗膜を得ることが可能となるが、吐出におけるノズル詰まりを生じないような配慮が必要である。

【0040】

この塗料組成物には、その他公知の添加剤の消泡剤、分散剤、増粘剤、タレ止め剤などを配合して塗装用に粘度などの性質を調製することができる。

【0041】

この塗料組成物の混合は、高速で攪拌分散できる高速ディスパーなどにより分散させて、塗装に適した粘度と濃度の塗料とすることができる。

【0042】

塗装は通常の吹き付け塗装のスプレーガンやエアレス塗装法によっておこなうことができる。

【0043】

被塗物に塗装された塗膜は、膜厚にもよるが通常70℃~160℃の温度で5~30分で焼付硬化する。この焼付温度条件で乾燥させてもこの比較的高膜厚の塗膜は、割れや、フクレなどが発生することなく無機質充填剤を高充填した塗膜が容易に形成できる。なお、焼付前のウェット状態の塗膜の厚さと焼付後の乾燥塗膜の厚さはほぼ同じとなる。低温で焼付ける程乾燥塗膜の厚さは薄くなる傾向にある。高温で焼付ける場合には微細な気泡

10

20

30

40

50

が塗膜中に分散しているためと考えられる。

【0044】

本発明の乾燥塗膜は、無機質充填剤の充填度が高いので塗膜の比重が高くなり、制振性塗膜として使用することができる。また、塗膜に安価な無機質充填剤が配合できるので制振性塗料としてコストダウンを図ることができる。

【実施例】

【0045】

以下、実施例により具体的に説明する。

(試験例1)

本試験例では、第一粒状樹脂としてブタジエン含有量35%のスチレン-ブタジエン樹脂(SBR、Tg:5℃、ゲル分率80%)を用い、この樹脂を55重量%含有のエマルジョンを用いた。このエマルジョンに、無機質充填剤として炭酸カルシウム(平均粒径20μm)、添加剤として分散剤、たれ止め剤等を所定量配合して表1に示す塗料組成物を作成した。なお、無機質充填剤(炭酸カルシウム)としては粒状樹脂100重量部に対して200重量部及び400重量部配合したものを調製した。

10

(試験例2)

試験例1の第一粒状樹脂に代えて、Tg:5℃、ゲル分率70%のスチレン-ブタジエン樹脂を用いた。他の成分は試験例1と同様である。

(試験例3)

試験例1の第一粒状樹脂に代えて、Tg:5℃、ゲル分率60%のスチレン-ブタジエン樹脂を用いた。他の成分は試験例1と同様である。

20

(比較例1)

試験例1の第一粒状樹脂に代えて、Tg:5℃、ゲル分率90%のスチレン-ブタジエン樹脂を用いた。他の成分は試験例1と同様である。

(比較例2)

試験例1の第一粒状樹脂に代えて、Tg:5℃、ゲル分率50%のスチレン-ブタジエン樹脂を用いた。他の成分は試験例1と同様である。

【0046】

各塗料組成物の配合組成を表1に示した。なお、表1では水分45%を含む水性エマルジョンの重量部で表示してある。

30

【0047】

上記の各配合組成物を高速攪拌機で混合分散した後、脱泡攪拌したものを塗布用の塗料とした。

【0048】

この塗料を70×150×0.8(mm)の電着鋼板に、50×150×3.0(mm)になるように塗布し、塗布後直ちに140℃に調整した乾燥炉へ30分間投入して焼付乾燥を行った。乾燥後、塗膜の様子を観察し、塗膜にワレおよびフクレのないものを合格(○)とした。結果を表1に示した。

【0049】

表1に示したように水性エマルジョン粒子(第一粒状樹脂)のゲル分率が80%~60%の範囲にある試験例1~3では、水性エマルジョン100重量部(第一粒状樹脂55重量部)に対して無機質充填剤を200重量部、400重量部配合した塗膜は140℃の高温焼付によっても正常な塗膜が形成できた。

40

【0050】

しかし、水性エマルジョン粒子のゲル分率が90%と高い比較例1では無機質充填剤量が400重量部および200重量部ともに割れが発生した。水性エマルジョン粒子のゲル分率が50%と低い比較例2では塗膜強度が十分でなく無機質充填剤量が400重量部および200重量部ともにフクレが発生して正常な塗膜とならなかった。

【0051】

したがって、水性エマルジョン粒子のゲル分率が80%~60%の範囲であることが、

50

無機質充填剤を高充填した膜厚 6 mm (乾燥後) の塗膜において 140℃で 30 分の高温での焼付乾燥に耐える塗料であることがわかる。

【0052】

また、これら正常な塗膜が得られた試料について、片持ち梁法による制振性 (損出係数) を測定した。制振性 (損失係数) の測定としては、10×220×0.8 (mm) 鋼板に 10×200×面密度 3.0 (乾燥後) になるように塗布し、140℃に調整した乾燥炉へ 30 分間投入して焼付乾燥を行った。乾燥後、この塗装板を評価テスト板として片持ち梁法にて測定し、2 次共振点における損失係数を半値幅法にて算出した。結果を表 1 にその測定条件と共に示す。いずれの塗膜も損失係数が 0.1 以上であり、塗膜として優れかつ測定温度 20℃～40℃で安定した性能が確保できていることが分かる。

10

【0053】

これらの結果、本発明の水性塗料組成物では、高温焼付乾燥条件でも高膜厚の塗料を得ることができることが確認できた。

【0054】

(比較例 3)

この比較例ではガラス転移温度 T_g が -5℃でゲル分率 90% のブタジエン含有量 43% のスチレン-ブタジエン樹脂を用い、この樹脂を 55 重量% 含有のエマルジョンを用いた。このエマルジョンに、無機質充填剤として炭酸カルシウム (平均粒径 20 μm)、添加剤として分散剤、たれ止め剤等を所定量配合して表 2 に示す塗料組成物を作成した。なお、無機質充填剤 (炭酸カルシウム) としては SBR 100 重量部に対して 200 重量部及び 400 重量部配合したものを調製した。

20

(比較例 4)

比較例 3 の SBR に代えて、ガラス転移温度 T_g が -5℃でゲル分率 80% のブタジエン含有量 43% のスチレン-ブタジエン樹脂を用いた。他の成分は比較例 3 と同様である。具体的な組成を表 2 に示す。

(比較例 5)

比較例 3 の SBR に代えて、ガラス転移温度 T_g が -5℃でゲル分率 60% のブタジエン含有量 43% のスチレン-ブタジエン樹脂を用いた。他の成分は比較例 3 と同様である。具体的な組成を表 2 に示す。

(比較例 6)

30

比較例 3 の SBR に代えて、ガラス転移温度 T_g が 30℃でゲル分率 80% のブタジエン含有量 28% のスチレン-ブタジエン樹脂を用いた。他の成分は比較例 3 と同様である。具体的な組成を表 2 に示す。

(比較例 7)

比較例 3 の SBR に代えて、ガラス転移温度 T_g が 30℃でゲル分率 60% のブタジエン含有量 28% のスチレン-ブタジエン樹脂を用いた。他の成分は比較例 3 と同様である。具体的な組成を表 2 に示す。

(比較例 8)

比較例 3 の SBR に代えて、ガラス転移温度 T_g が 30℃でゲル分率 50% のブタジエン含有量 28% のスチレン-ブタジエン樹脂を用いた。他の成分は比較例 3 と同様である。具体的な組成を表 2 に示す。

40

【0055】

上記の各配合組成物を高速攪拌機で混合分散した後、脱泡攪拌したものを塗布用の塗料とした。

【0056】

この塗料を 70×150×0.8 (mm) の電着鋼板に、50×150×3.0 (mm) になるように塗布し、塗布後直ちに 140℃に調整した乾燥炉へ 30 分間投入して焼付乾燥を行った。乾燥後、塗膜の様子を観察し、塗膜にワレおよびフクレのないものを合格 (○) とした。結果を表 2 に示した。

【0057】

50

表2に示したように水性エマルジョン粒子を構成するSBRのガラス転移温度が -5°C と 30°C の場合、いずれのSBRでも欠陥の無い、 5.0mm という厚い塗膜は得られなかった。比較例4、比較例5及び比較例8では、欠陥の無い 3.0mm 、 4.0mm の塗膜が得られた。SBRのガラス転移温度が $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲の外である -5°C および 30°C でも、ゲル分率が適切であったり、無機充填剤の配合割合が少ない場合には $3\sim 4\text{mm}$ 程度の厚さの良好な塗膜が得られることが分かる。

【0058】

正常な塗膜が得られた試料について、片持ち梁方による制振性（損出係数）を測定した。結果を表2にその測定条件と共に示す。いずれの塗膜も測定温度により損失係数が 0.1 以下となり、塗膜として安定した性能が確保できていないことが分かる。

10

【0059】

これらの結果、水性エマルジョン粒子のゲル分率が $60\%\sim 80\%$ であってもガラス転移温度が $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲外にある場合には、良好な厚い塗膜が得られにくいばかりでなく、例え得られたとしても優れた制振性を示す温度範囲が狭いことが分かる。

【0060】

（試験例4）

ゲル分率が 80% のブタジエン含有量 35% のスチレンーブタジエン樹脂（SBR、 $T_g: 5^{\circ}\text{C}$ ） 55 重量%含有の水性エマルジョンを粒状樹脂として 80 重量部と、ゲル分率が 10% で T_g が 50°C であるスチレンーアクリル酸エステル共重合体の水性エマルジョンの粒状樹脂として 20 重量部を混合して水性エマルジョンを得た。この水性エマルジョンに無機質充填剤（炭酸カルシウム）を 400 重量部、分散剤及びタレ止め剤合計で 20 重量部配合した塗料組成物を試験例4とした。

20

（試験例5）

試験例4の粒状樹脂の配合割合を代えて、ゲル分率が 80% のブタジエン含有量 35% のスチレンーブタジエン樹脂（SBR、 $T_g: 5^{\circ}\text{C}$ ） 55 重量%含有の水性エマルジョンを粒状樹脂として 50 重量部に対して、ゲル分率が 10% で T_g が 50°C であるスチレンーアクリル酸エステル共重合体の水性エマルジョンの粒状樹脂 50 重量部を混合して得たエマルジョンを用いた。他の組成については試験例4と同じである。この塗料組成物を試験例5とした。

（試験例6）

30

試験例4の水性エマルジョンに代えて、ゲル分率が 60% のブタジエン含有量 35% のスチレンーブタジエン樹脂（SBR、 $T_g: 5^{\circ}\text{C}$ ） 55 重量%含有の水性エマルジョンの粒状樹脂として 80 重量部と、ゲル分率が 8% で T_g が 25°C であるスチレンーアクリル酸エステル共重合体の水性エマルジョンの粒状樹脂として 20 重量部を混合して得たエマルジョンを用いた。他の組成については試験例4と同じである。この塗料組成物を試験例6とした。

（試験例7）

試験例4の水性エマルジョン粒子の配合割合を代えて、ゲル分率が 60% のブタジエン含有量 35% のスチレンーブタジエン樹脂（SBR、 $T_g: 5^{\circ}\text{C}$ ） 55 重量%含有の水性エマルジョンの粒状樹脂として 50 重量部と、ゲル分率が 8% で T_g が 25°C であるスチレンーアクリル酸エステル共重合体の水性エマルジョンの粒状樹脂として 50 重量部を混合して得たエマルジョンを用いた。他の組成については試験例4と同じである。この塗料組成物を試験例7とした。

40

（試験例8）

試験例4の水性エマルジョンに代えて、ゲル分率が 80% のブタジエン含有量 35% のスチレンーブタジエン樹脂（SBR、 $T_g: 5^{\circ}\text{C}$ ） 55 重量%含有の水性エマルジョンの粒状樹脂として 80 重量部と、ゲル分率が 12% で T_g が 55°C であるスチレンーアクリル酸エステル共重合体の水性エマルジョンの粒状樹脂 20 重量部を混合して得たエマルジョンを用いた。他の組成については試験例4と同じである。この塗料組成物を試験例8とした。

50

(試験例 9)

試験例 4 の水性エマルジョンに代えて、ゲル分率が 80 % のブタジエン含有量 35 % のスチレン-ブタジエン樹脂 (SBR、Tg : 5℃) 55 重量% 含有の水性エマルジョンの粒状樹脂として 90 重量部と、ゲル分率が 10 % で Tg が 50℃ であるスチレン-アクリル酸エステル共重合体の水性エマルジョンの粒状樹脂 10 重量部を混合して得たエマルジョンを用いた。他の組成については試験例 4 と同じである。この塗料組成物を試験例 9 とした。

(試験例 10)

試験例 4 の水性エマルジョンに代えて、ゲル分率が 60 % のブタジエン含有量 35 % のスチレン-ブタジエン樹脂 (SBR、Tg : 5℃) 55 重量% 含有の水性エマルジョンの粒状樹脂として 40 重量部と、ゲル分率が 10 % で Tg が 50℃ であるスチレン-アクリル酸エステル共重合体の水性エマルジョンの粒状樹脂 60 重量部を混合して得たエマルジョンを用いた。他の組成については試験例 4 と同じである。この塗料組成物を試験例 10 とした。

(比較例 9)

ゲル分率が 90 % のブタジエン含有量 35 % のスチレン-ブタジエン樹脂 (SBR、Tg : 5℃) 55 重量% 含有の水性エマルジョンの粒状樹脂として 80 重量部と、ゲル分率が 8 % で Tg が 25℃ であるスチレン-アクリル酸エステル共重合体の水性エマルジョンの粒状樹脂 20 重量部を混合して得たエマルジョンを用いた。他の組成については試験例 4 と同じである。この塗料組成物を比較例 9 とした。

(比較例 10)

比較例 9 の水性エマルジョンの配合割合を代えて、ゲル分率が 90 % のブタジエン含有量 35 % のスチレン-ブタジエン樹脂 (SBR、: 5℃) 55 重量% 含有の水性エマルジョンの粒状樹脂として 50 重量部と、ゲル分率が 8 % で Tg が 25℃ であるスチレン-アクリル酸エステル共重合体の水性エマルジョンの粒状樹脂 50 重量部を混合して得たエマルジョンを用いた。他の組成については試験例 4 と同じである。この塗料組成物を比較例 10 とした。

【0061】

上記試験例 4 ～試験例 10 及び比較例 9、10 の各塗料組成物の配合組成を表 3 に示した。これら各配合組成物を高速攪拌機で混合分散した後、脱泡攪拌したものを塗布用の塗料とした。

【0062】

この塗料を 70 × 150 × 0.8 (mm) の電着鋼板に、50 × 150 × 3.0 (mm) になるように塗布し、塗布後直ちに 140℃ に調整した乾燥炉へ 30 分間投入して焼付乾燥を行った。乾燥後、塗膜の様子を観察し、塗膜にワレおよびフクレのないものを合格 (○) とした。結果を表 3 に示した。

【0063】

表 3 に示したように、ガラス転移温度 (Tg) が 5℃ でゲル分率が 80 ～ 60 % の水性エマルジョンの粒状樹脂 80 ～ 50 重量部とガラス転移温度 (Tg) が 25 ～ 50℃ の水性エマルジョンの粒状樹脂 20 ～ 50 重量部を混合した試験例 4 ～ 7 では、粒状樹脂 100 重量部に対して無機質充填剤を 400 重量部配合した塗膜は 140℃ の高温焼付によって 8.0 mm の厚膜でも正常な塗膜が形成できた。

【0064】

ガラス転移温度 (Tg) が 5℃ でゲル分率が 80 % の水性エマルジョンの粒状樹脂 80 重量部とガラス転移温度 (Tg) が 55℃ の水性エマルジョンの粒状樹脂 20 重量部を混合した試験例 8 では、5.0 mm の厚さの塗膜は得られたが、膜厚 6.0 mm 以上の高膜厚のものはワレが発生した。

【0065】

ガラス転移温度 (Tg) が 5℃ でゲル分率が 80 % の水性エマルジョンの粒状樹脂 90 重量部とガラス転移温度 (Tg) が 50℃ の水性エマルジョンの粒状樹脂 10 重量部を混合し

た試験例 9 では、6.0 mm の厚さの塗膜は得られたが、膜厚 7.0 mm 以上の高膜厚のものはフクレが発生した。

【0066】

ガラス転移温度 (T_g) が 5℃ でゲル分率が 60% の水性エマルジョンの粒状樹脂 40 重量部とガラス転移温度 (T_g) が 50℃ の水性エマルジョンの粒状樹脂 60 重量部を混合した試験例 10 では、5.0 mm の厚さの塗膜は得られたが、膜厚 6.0 mm 以上の高膜厚のものはワレが発生した。

【0067】

これらのことから、ガラス転移温度 (T_g) が 25～50℃ の範囲にある水性エマルジョンの粒状樹脂の混合量が全水性エマルジョンの粒状樹脂の 50% を超える場合や、ガラス転移温度 (T_g) が 50℃ を超える水性エマルジョンの粒状樹脂の場合には、焼付乾燥における塗膜形成が遅くなるため塗膜が脆くなり、割れが生じる。また全水性エマルジョンの粒状樹脂の 20% 未満の場合やガラス転移温度 (T_g) が 25℃ 未満の場合には焼付乾燥初期における水分蒸発を促進する作用が不十分であり 8.0 mm の高い膜厚では塗膜フクレが生じる。

【0068】

また、これら正常な塗膜が得られた試料について、片持ち梁方による制振性（損出係数）を測定した。制振性（損失係数）の測定としては、10×220×0.8 (mm) 鋼板に 10×200×面密度 3.0 (乾燥後) になるように塗布し、140℃ に調整した乾燥炉へ 30 分間投入して焼付乾燥を行った。乾燥後、この塗装板を評価テスト板として片持ち梁法にて測定し、2 次共振点における損失係数を半値幅法にて算出した。結果を表 3 にその測定条件と共に示す。試験例 10 の測定温度 20℃ のものを除き、いずれの試験例の塗膜も損失係数が 0.1 以上であり、塗膜として優れかつ測定温度 20℃～40℃ で安定した性能が確保できていることが分かる。

【0069】

10

20

【表 1】

	ゲル分率	試験例1			試験例2			試験例3			比較例1			比較例2		
		400	200	20	400	200	20	400	200	20	400	200	20	400	200	20
水系エマルジョン樹脂 (スチレン-ブタジエン共重合体) Tg: 5°C	90%										100*					
	80%		100*													
	70%				100*											
	60%							100*								
	50%														100*	
(樹脂分55%)		400	200	20	400	200	20	400	200	20	400	200	20	400	200	20
炭酸カルシウム																
添加剤(分散剤、タレ止め剤)																
焼付乾燥後の塗膜の状態**	dry 3.0mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)
	dry 4.0mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—
	dry 5.0mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)
	dry 6.0mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—
	dry 7.0mm	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)
	dry 8.0mm	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	×(フクレ)	—	—	—	—	—	—
制振性(損失係数)***	測定温度20°C	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.15	0.14	—	—	—	—	—	—
	測定温度30°C	0.14	0.12	0.12	0.14	0.14	0.14	0.15	0.13	0.13	—	—	—	—	—	—
	測定温度40°C	0.11	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	—	—	—	—	—	—

*樹脂分(重量部)、

**塗膜の状態: ○フクレ、フクレなし、×割れもしくはフクレあり

***測定条件: 片持ち梁法、基材0.8t、面密度3.0kg/m²

【表 2】

		ゲル分率	比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7		比較例8
			400	200	400	200	400	200	400	200	400	200	
水系エマルジョン樹脂 (スチレン・ブタジエン共重合体) (T _g : -5°C, 樹脂分: 55%) 水系エマルジョン樹脂 (スチレン・ブタジエン共重合体) (T _g : 30°C, 樹脂分: 55%)		90%	100*										
		80%			100*								
		60%					100*						
		80%							100*				
		60%											
	50%		400	200	400	200	400	200	400	200	400	200	100*
炭酸カルシウム			400	200	400	200	400	200	400	200	400	200	
添加剤(分散剤、タレ止め剤)													
焼付乾燥後の塗膜の状態**		dry 3.0mm	×	○	×	○	×	○	×	×	×	×	×
		dry 4.0mm	×	○	×	○	×	○	×	×	×	×	×
		dry 5.0mm	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		dry 6.0mm	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		dry 7.0mm	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		dry 8.0mm	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
制振性(損失係数)***		測定温度20°C	—	—	0.14	0.14	0.13	—	—	—	—	—	0.06
		測定温度30°C	—	—	0.09	0.08	0.10	0.08	—	—	—	—	0.09
		測定温度40°C	—	—	0.04	0.03	0.05	0.04	—	—	—	—	0.15

*樹脂分(重量部)、
 **塗膜の状態:○フクレ、▽レなし、×割れもしくはフクレあり
 ***測定条件:片持ち梁法、基材0.8t、面密度3.0kg/m²

***樹脂分(重量部)、**

※塗膜の状態：○フクレ、ワレなし、×割れもしくはフクレあり

***測定条件:片持ち梁法、基材0.8t、基材0.8t、面密度3.0kg/m²

【表 3】

	試験例4	試験例5	試験例6	試験例7	試験例8	試験例9	試験例10	比較例9	比較例10
(スチレン-ブタジエン共重合体)									
Tg: 5°C	80 *	50 *			80 *	90 *		80 *	50 *
(樹脂分55%)			80 *	50 *			40 *		
(スチレン-アクリル酸エステル共重合体)			20 *	50 *				20 *	50 *
ゲル分率10%	20 *	50 *				10 *	60 *		
(樹脂分52%)					20 *				
炭酸カルシウム	400	400	400	400	400	400	400	400	400
添加剤(分散剤、タレ止め剤)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
焼付乾燥後の塗膜の状態**	dry 3.0mm	○	○	○	○	○	○	× (7L)	× (7L)
	dry 4.0mm	○	○	○	○	○	○	× (7L)	× (7L)
	dry 5.0mm	○	○	○	○	○	○	× (7L)	× (7L)
	dry 6.0mm	○	○	○	○	○	○	× (7L)	× (7L)
	dry 7.0mm	○	○	○	○	○	○	× (7L)	× (7L)
	dry 8.0mm	○	○	○	○	○	○	× (7L)	× (7L)
制振性(損失係数)***	測定温度20°C	0.13	0.12	0.14	0.11	0.12	0.09	—	—
	測定温度30°C	0.17	0.15	0.18	0.14	0.16	0.12	—	—
	測定温度40°C	0.15	0.18	0.14	0.17	0.15	0.19	—	—

* 樹脂分(重量部)、

** 塗膜の状態: ○フル、7Lなし、×割れもしくはフクレあり

*** 測定条件: 片持ち梁法、基材0.8t、面密度3.0kg/m²

10

20

30

40

フロントページの続き

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

- (72)発明者 開 俊道
日本国愛知県西加茂郡藤岡町大字飯野字大川ケ原1141番地1 アイシン化工株式会社内
- (72)発明者 野々山 昭
日本国愛知県西加茂郡藤岡町大字飯野字大川ケ原1141番地1 アイシン化工株式会社内
- (72)発明者 大橋 豊
日本国愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 長岡 秀憲
日本国愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開2000-178499 (JP, A)
特開2000-178498 (JP, A)
特開平08-209056 (JP, A)
国際公開第94/011452 (WO, A1)
特開平05-331390 (JP, A)
特開平10-183017 (JP, A)
特開2003-193025 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D