

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4463345号
(P4463345)

(45) 発行日 平成22年5月19日 (2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日 (2010.2.26)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 9 D 163/00 (2006.01)

C O 9 D 163/00

C O 9 D 5/08 (2006.01)

C O 9 D 5/08

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-172777
 (22) 出願日 平成11年6月18日 (1999.6.18)
 (65) 公開番号 特開2001-2986 (P2001-2986A)
 (43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)
 審査請求日 平成18年4月27日 (2006.4.27)

(73) 特許権者 000001409
 関西ペイント株式会社
 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (74) 代理人 100074217
 弁理士 江角 洋治
 (74) 代理人 100103311
 弁理士 小田嶋 平吾
 (72) 発明者 中野 正
 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
 (72) 発明者 斎藤 明良
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ - ポリアミン樹脂塗料及びエポキシウレタン樹脂塗料から選ばれる塗料の塗膜の劣化した塗膜表面に塗装するための塗料組成物であって、1分子中にエポキシ基を1個以上有し且つエポキシ当量が80～1,000の範囲内にあるエポキシ樹脂、アミン系硬化剤、ならびにエポキシ基を有さない変性エポキシ樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、タール、ピッチ、膨潤炭及びアスファルトから選ばれる少なくとも1種の樹脂を樹脂成分として含有する有機溶剤型又は無溶剤型の塗料固形分100重量部あたり1～30重量部の水分を含有することを特徴とする塗料組成物。

10

【請求項 2】

上記キシレン樹脂、トルエン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、タール、ピッチ、膨潤炭及びアスファルトが、それぞれ、常温で固形で、融点が60以上であることを特徴とする請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項 3】

タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ - ポリアミン樹脂塗料又はエポキシウレタン樹脂塗料の塗膜の劣化した塗膜表面に、請求項1又は2に記載の塗料組成物を塗装することを特徴とする塗装

20

方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ - ポリアミン樹脂塗料又はエポキシウレタン樹脂塗料から形成された塗膜の劣化塗膜表面に、劣化塗膜の前処理なしに塗装して良好な性能を有する塗膜を形成しうる塗料及びその塗装方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】

腐食環境に曝される船舶や橋梁などの大型鋼構造物においては、防食性の点から、タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ - ポリアミン樹脂塗料、エポキシウレタン樹脂塗料などの高防食性塗料が、船舶の上構部、デッキ、ホールド、バラストタンク、カーゴタンク、外板など；橋梁の外板、桁外面、桁内面などに塗装されている。

【0003】

これらの大型鋼構造物は、建造、建設工期が通常3～24ヶ月と長いため、タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ - ポリアミン樹脂塗料、エポキシウレタン樹脂塗料の塗膜は、通常、1～12ヶ月間程度屋外に曝露されることになる。

【0004】

一般に、これらの樹脂系の塗膜は、耐候性に劣り、屋外に長期間曝露されると、変色、ツヤびけ、白亜化などの塗膜劣化を引き起こす。この劣化は、特に、タールエポキシ樹脂塗料又はタールウレタン樹脂塗料の塗膜において顕著である。

【0005】

上記樹脂系の塗料が塗装され、建造、建設中又は供用中に長期に屋外に曝露されて劣化した塗膜表面上にそのまま所定の塗料を塗装すると、この塗料塗膜と劣化塗膜との間の付着性が著しく悪いため、建造、建設中又は供用期間中にワレ、ハガレなどの問題を度々生じるといった問題が生ずる。

【0006】

その対策として、上記の劣化塗膜の上に塗料を塗装する場合に、ブラスト処理又は電動工具、手工具、高圧水洗などを使用した除去処理によって上記樹脂系塗膜の表面の劣化層を取り除いた後に所定の塗料が塗装されている。しかしながら、この劣化層の除去には多大な労力と費用を要するため、かかる除去工程なしで、該劣化塗膜の上にワレ、ハガレなどの問題を生ずることなく、防食性の良い塗膜を形成することができる塗料や塗装方法の開発が強く望まれている。

【0007】

また、前記樹脂系の塗膜は、曝露によって劣化する以外に、没水によっても劣化し、曝露による劣化の場合と同様に、没水によって劣化した塗膜の上に、劣化塗膜の処理を行うことなく所定の塗料を塗装すると、塗料塗膜と劣化塗膜との間の付着性が著しく悪いため、建造、建設中又は供用期間中にワレ、ハガレなどが度々生じるといった問題がある。

【0008】

本発明の目的は、タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ - ポリアミン樹脂塗料、エポキシウレタン樹脂塗料を塗装した塗膜の劣化塗膜表面に、劣化塗膜の前処理なしに塗装しても付着性などの塗膜性能の良好な塗膜を形成することができる塗料及びその塗装方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記屋外曝露や没水などによる塗膜の劣化現象において塗膜中の樹脂成分

10

20

30

40

50

(エポキシ樹脂、硬化剤、その他の併用樹脂)の一部が劣化し、カルボキシル基が生じていることに注目し、この劣化塗膜のカルボキシル基と、劣化塗膜の上に塗装する塗料の成分の一部とを化学的に結合させるようにすれば塗膜間の付着性を改善することができるのではないかと考え、種々検討を行った結果、意外にも、有機溶剤型又は無溶剤型のエポキシ樹脂 - アミン硬化剤系の塗料組成物を使用し且つその塗料組成物中に水分を所定量含有させることにより、上記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。

【0010】

かくして、本発明は、1分子中にエポキシ基を1個以上有するエポキシ樹脂及びアミン系硬化剤を樹脂成分として含有する有機溶剤型又は無溶剤型の塗料固形分100重量部あたり1～30重量部の水分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。

10

【0011】

また、本発明は、タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ - ポリアミン樹脂塗料又はエポキシウレタン樹脂塗料を塗装した塗膜の劣化した塗膜表面に、本発明により提供される上記の塗料組成物を塗装することを特徴とする塗装方法を提供するものである。

【0012】

以下、本発明の塗料組成物及びその塗装方法についてさらに詳細に説明する。

【0013】

【発明の実施の形態】

20

まず、本発明の塗料組成物について説明する。

【0014】

エポキシ樹脂

本発明の塗料組成物において使用されるエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を1個以上、好ましくは平均2個以上、さらに好ましくは平均2～5個有する樹脂であって、数平均分子量が約250～3,000、好ましくは約360～1,000範囲内にあり、エポキシ当量が約80～約1,000、好ましくは約180～約500の範囲内にあるものが適している。

【0015】

上記エポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、その他のグリシジル型エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂；これらのエポキシ樹脂をベースとする変性エポキシ樹脂；アルキルフェノール又はアルキルフェノールノボラック型樹脂とエピクロロヒドリンとを反応させてなるエポキシ基導入アルキルフェノール又はアルキルフェノールノボラック型樹脂などを挙げることができる。

30

【0016】

上記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂には、例えば、多価アルコール、多価フェノールなどとエピハロヒドリン又はアルキレンオキシドとを反応させて得ることができるグリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂が包含される。上記多価アルコールの例としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリオールなどの2価アルコール；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などの3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトールなどを挙げることができる。また、上記多価フェノールの例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ハロゲン化ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[ビスフェノールF]、トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、レゾルシン、テトラヒドロキシフェニルエタン、1,2,3-トリス(2,3-エポキシプロポキシ)プロパン、ノボラック型多価フェノール、クレゾール型多価フェノールなどを挙げることができる。

40

【0017】

50

前記グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどを挙げることができる。

【0018】

前記その他のグリシジル型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

【0019】

前記脂環族エポキシ樹脂としては、(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサカルボキシレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、エポリッドGT300(ダイセル化学工業(株)製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂)、エポリッドGT400(ダイセル化学工業(株)製、商品名、4官能脂環式エポキシ樹脂)、EHP E(ダイセル化学工業(株)製、商品名、多官能脂環式エポキシ樹脂)などを挙げることができる。

【0020】

前記変性エポキシ樹脂には、上記のグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、その他のグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂及び脂環族エポキシ樹脂から選ばれる未変性のエポキシ樹脂を、アルキルフェノール、脂肪酸、リン酸、アクリル樹脂などの変性剤と反応させることによって変性したエポキシ樹脂が包含される。上記未変性のエポキシ樹脂としては、通常、平均で約250以下のエポキシ当量を有するものが好適である。

【0021】

上記変性剤として使用できるアルキルフェノールとしては、炭素原子数2~18のアルキル基を有するフェノールが好ましく、その具体例としては、パラ-ブチルフェノール、パラオクチルフェノール、ノニルフェノールなどを挙げることができる。また上記変性剤として使用できる脂肪酸としては、乾性油脂脂肪酸及び半乾性油脂脂肪酸が好適であり、その具体例としては、アマニ油脂脂肪酸、サフラワー油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸、ゴマ油脂脂肪酸、エノ油脂脂肪酸、麻実油脂脂肪酸、ブドウ核油脂脂肪酸、キリ油脂脂肪酸、トウモロコシ油脂脂肪酸、ヒマワリ油脂脂肪酸、綿実油脂脂肪酸、クルミ油脂脂肪酸、ゴム種油脂脂肪酸、オイシカ油脂脂肪酸、魚油脂脂肪酸、ハイジエン脂肪酸、トール油脂脂肪酸、脱水ヒマシ油脂脂肪酸などを挙げることができる。上記変性剤であるアルキルフェノール及び脂肪酸は、それぞれ1種で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0022】

上記エポキシ樹脂としては、なかでもグリシジルーエーテル基を有する芳香族のエポキシ樹脂を好適に使用することができる。

【0023】

アミン系硬化剤

本発明の組成物において使用されるアミン系硬化剤は、上記エポキシ樹脂の硬化剤として作用するものであり、1分子中にアミノ基又はアミノ基に転化可能な基を2個以上含有する化合物であることができる。

【0024】

アミン系硬化剤としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジエチルアミノプロピルアミンなどの脂肪族ポリアミン類；1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどの脂環族ポリアミン類；キシリレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類；これらのポリアミン類の変性物、例えば、ポリアミド、ポリアミドアミン、エポキシ化合物とのアミンアダクト、マンニヒ化合物、ミカエル付加物、ケチミン、アルジミンなどを挙げることができる。

。

【0025】

本発明の組成物における前記エポキシ樹脂と上記アミン系硬化剤との配合割合は、特に限定されるものではないが、通常、エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して、アミン系硬化剤中のアミノ基（生成されるアミノ基も包含する）に結合する活性水素の合計が0.5～5.0当量、好ましくは0.6～3.0当量の範囲内となるような割合で使用する事が好適である。

【0026】

塗料組成物

本発明の塗料組成物は、有機溶剤型又は無溶剤型塗料をベースとするものであって、塗料固形分100重量部あたり、水分を1～30重量部、好ましくは2～15重量部、さらに好ましくは3～10重量部の範囲内で含有する。水分量が1重量部未満では、前記劣化した塗膜の上に塗装した場合の付着性が十分でなくなり、一方、30重量部を超えると塗料の安定性が低下するとともに、得られる塗膜の耐湿性、耐塩水性が低下する傾向がみられる。

【0027】

本発明の塗料組成物は、予め塗料組成物中に上記所定量の水を含有していてもよいし、塗装直前に塗料組成物中に水を配合して、塗料組成物中の水の量が上記所定量となるようにしてもよい。

【0028】

本発明の塗料組成物は、前記エポキシ樹脂、前記アミン系硬化剤及び水を必須成分として含有するものであるが、有機溶剤型塗料の場合には、これらの必須成分に加えて、さらに有機溶剤を含有する。

【0029】

有機溶剤は、該エポキシ樹脂及びアミン系硬化剤を溶解ないしは分散できるものであれば特に制限なく使用できる。有機溶剤の具体例としては、例えば、キシレン、トルエン、VM&Pナフサ、ミネラルスピリット、ソルベント灯油、芳香族ナフサ、ソルベントナフサ、ソルベッソ100、ソルベッソ150、ソルベッソ200[「ソルベッソ」はエッソ石油社の登録商標]、スワゾール310、スワゾール1000、スワゾール1500[「スワゾール」はコスモ石油社の登録商標]、n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソノナン、n-デカン、n-ドデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロブタンなどの炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、コハク酸ジエチルなどのエステル系溶剤；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エチルエーテルなどのエーテルアルコール系溶剤；エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールなどのアルコール系溶剤などを挙げることができる。これらの有機溶剤は1種で又は2種以上混合して使用することができる。

【0030】

本発明の塗料組成物は、上記必須成分、有機溶剤以外に、さらに必要に応じて、その他の塗料用樹脂；亜鉛粉末、アルミニウム粉末などの金属粉；着色顔料、体質顔料、防錆顔料などの顔料類；消泡剤、レベリング剤、増粘剤、可塑剤、充填剤、分散剤等の添加剤などを含有することができる。

【0031】

上記その他の塗料用樹脂としては、塗料に通用配合される樹脂、例えば、エポキシ基を有さない変性エポキシ樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂；タール、ピッチ、膨潤炭などの石炭乾留残渣；アスファルトなどの石油蒸留残渣などを挙げることができ、これらは塗膜の改質などのために使用される。これらその他の塗料用樹脂は1種又は2種以上を配合する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0032】

上記エポキシ基を有さない変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂から誘導される硬化に関するエポキシ基を含有しない樹脂であり、例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂、アミン変性エポキシ樹脂、ダイマー変性エポキシ樹脂などを挙げることができる。このうちウレタン変性エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂にアミン類を反応させてなるアミン付加エポキシ樹脂にポリ又はモノ・イソシアネート化合物を反応させたものを挙げることができる。

【0033】

また、上記のキシレン樹脂、トルエン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂；タール、ピッチ、膨潤炭などの石炭乾留残渣；及びアスファルトなどの石油蒸留残渣としては、それぞれ、常温で固形で、融点が60以上、好ましくは70～140の範囲内にあるものを好適に使用することができる。

【0034】

本発明の塗料組成物は、金属（鉄、アルミニウム、亜鉛等）、木材、プラスチック、石材、スレート、コンクリート、モルタルなどの素材面又は塗装されたこれらの素材上の旧塗膜面、その他の基材表面に塗装することができる。なかでも、本発明の塗料組成物を劣化した旧塗膜面上に塗装する場合、本発明の塗料組成物は旧塗膜との付着性が良好であるという効果を発揮することができる。塗装方法としては、ハケ塗り、ローラー塗装、スプレー塗装、静電塗装、各種コーター塗装などの一般的な方法を用いることができる。

【0035】

本発明の塗料組成物の塗布量は、特に限定されるものではないが、一般に、クリヤ塗料の場合には、乾燥膜厚で約5～100μm、好ましくは約10～50μm、顔料を含有するエナメル塗料の場合には、乾燥膜厚で約10～500μm、好ましくは約40～250μmの範囲内が適当である。

【0036】

また、本発明の塗料組成物を塗装、乾燥させた塗膜の上に、必要に応じて上塗塗料を塗装することができる。この上塗塗料としては、特に制限なく、それ自体既知の上塗塗料を使用でき、例えば、アルキド樹脂系、塩化ゴム系、エポキシ樹脂系、シリコンアルキド樹脂系、ウレタン樹脂系、シリコンアクリル樹脂系、フッ素樹脂系などの塗料を使用することができる。

次に、本発明の塗装方法について説明する。

【0037】

本発明の塗装方法は、タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ・ポリアミン樹脂塗料又はエポキシウレタン樹脂塗料を塗装した塗膜の劣化した塗膜表面に、上記本発明の塗料組成物を塗装することを特徴とする。

【0038】

上記タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ・ポリアミン樹脂塗料及びエポキシウレタン樹脂塗料は、いずれも船舶、橋梁、鉄塔などの大型鋼構造物の塗装分野でそれ自体既知の塗料である。タールエポキシ樹脂塗料としては、例えば、エポキシ樹脂とタールを樹脂成分として含有する塗料を挙げることができる。タールウレタン樹脂塗料としては、例えば、ウレタン樹脂とタールを樹脂成分として含有する塗料を挙げることができる。変性エポキシ樹脂塗料としては、例えば、エポキシ樹脂と変性樹脂（例えば、キシレン樹脂、トルエン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂；タール、ピッチ、膨潤炭などの石炭乾留残渣；アスファルトなどの石油蒸留残渣）を樹脂成分として含有する塗料を挙げることができる。変性ウレタン樹脂塗料としては、例えば、ウレタン樹脂と上記変性樹脂を樹脂成分として含有する塗料を挙げることができる。エポキシ・ポリアミン樹脂塗料としては、例えば、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤とを樹脂成分と

して含有する塗料を挙げることができる。エポキシウレタン樹脂塗料としては、エポキシ樹脂にポリ又はモノ・イソシアネート化合物を反応させた樹脂を樹脂成分として含有する塗料を挙げることができる。

【0039】

タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ・ポリアミン樹脂塗料又はエポキシウレタン樹脂塗料を塗装した塗膜の表面は、暴露、没水などによって劣化しやすく、タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料又は変性ウレタン樹脂塗料からの塗膜は、通常、暴露1ヶ月程度でも変色、ツヤびけ、白亜化などの劣化がかなり進行し、また、エポキシ・ポリアミン樹脂塗料又はエポキシウレタン樹脂塗料からの塗膜は、通常、暴露1年程度でかなり劣化が進行する。劣化によってこれらの塗膜表面には、カルボキシル基が生成する。これらの劣化塗膜上に、上記本発明の塗料組成物を塗装すると、劣化塗膜の表面処理（プラスト処理又は前述した如き各種除去処理など）を行わなくても、付着性が良好で、建造、建設中又は供用期間中にワレ、ハガレなどを生じず、塗膜性能の良好な塗膜を形成することができる。

10

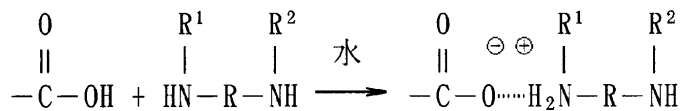
【0040】

本発明の塗料組成物が、上記劣化塗膜に対して優れた付着性を示す理由は正確にはわからないが、本発明者らは、例えば下記反応式

【0041】

【化1】

20



〔式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異なり、それぞれ水素原子又はアルキル基もしくはアリル基などの炭化水素基を表す〕

に従い、本発明の塗料組成物中の水分が、劣化塗膜のカルボキシル基と塗料組成物中のアミン系硬化剤のアミノ基との塩形成反応の触媒として作用し、上記塩形成反応を促進し、この塩形成が付着性の向上に寄与するためであると推定している。

30

【0042】

【実施例】

実施例により本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」及び「%」は特に断りのない限りいずれも重量基準によるものとする。

【0043】

実施例1

エピコート828（油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量約190）25部、チタン白5部、タルク40部、キシレン5部、メチルイソブチルケトン2部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル3部を混合し、顔料分散を行った。この顔料分散物80部に脱イオン水5部を配合し、均一に混合して塗料ベースを得た。

40

【0044】

塗装直前に、上記塗料ベース85部にトーマイド225X（富士化成工業（株）製、固形分80%のポリアミン樹脂溶液、樹脂固形分の活性水素当量は約115）15部を配合し、均一に混合して塗料組成物を得て塗装に供した。

【0045】

実施例2～7及び比較例1～6

顔料分散物の製造を、下記表1に示すエポキシ樹脂と顔料と有機溶剤との混合物とする以外は実施例1と同様に行い、ついで得られた顔料分散物の全量に、下記表1に示す併用樹脂及び脱イオン水を配合し、均一に混合して塗料ベースを得た。塗装直前に、塗料ベース

50

の全量に下記表 1 に示すアミン系硬化剤を配合し、均一に混合して各塗料組成物を得て塗装に供した。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

表 1

		実 施 例						比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
エポキシ樹脂	エピコート 828	25												
	エピコート 1001 (*1)		25	25	25			25	25		25			25
	ハリポール EP450 (*2)					25				25			30	
	シンタロン 750 (*3)		8				10	10	8					
	ハイゾール SAS296 (*4)						5	5				5		
	ニカノール Y-50 (*5)					15							5	
樹脂	中ピッチ (*6)				4									
顔料	チタン白	5	10	5	5	8	10	10	5	10	5	5	10	10
	タルク	40	15	25	40	15	20	25	40	15	25	40	25	15
	クレー		15	7		20	5			15	20		5	10
	キシレン	5	7		4	3	4		5	7	8	4	7	2
有機溶剤	メチルイソブチルケトン	2	3			5			4	3		4	3	
	イソブタノール				2	2						2	1.7	
	ベンジアルコール		2	3	2		4			2	3	2		
	アロピレングリコールモノメチルエーテル	3	2	2		2	2		6	2	2	6	2	2
	脱イオン水	5	1	21	10	3	5	15					0.3	28
硬化剤	トーマイド 225 X	15	12				10		15	12				
	アデカハートナ-EH4300 (*7)				8						8	3	8	
	ダイクテール HDS325 (*8)			12				10			12		3	
	バーサミン K-13 (*9)					2								
塗料組成物の合計量		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塗料固形分 (%)		82.0	75.1	74.0	81.2	75.0	75.5	85.0	82.0	75.1	87.0	77.2	73.7	87.2
塗料固形分に対する水分量 (%)		6.1	1.3	28.4	12.3	4.0	6.6	17.6	0	0	0	0	0.4	41.6

上記表 1 における (註) はそれぞれ下記の意味を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

(* 1) エピコート 1 0 0 1 : 油化シェルエポキシ社製、固形分 7 0 % のビスフェノール A 型エポキシ樹脂溶液、樹脂固形分のエポキシ当量は約 4 7 0 。

【 0 0 4 8 】

(* 2) ハリポール E P 4 5 0 : ハリマ化成工業 (株) 製、固形分 6 0 % のエポキシ樹脂溶液、樹脂固形分のエポキシ当量は約 7 0 0 。

【 0 0 4 9 】

(* 3) シンタロン 7 5 0 : 東京樹脂 (株) 製、石油樹脂。

【 0 0 5 0 】

(* 4) ハイゾール S A S 2 9 6 : 日本石油化学 (株) 製、芳香族炭化水素化合物。

10

【 0 0 5 1 】

(* 5) ニカノール Y - 5 0 : 三菱瓦斯化学 (株) 製、キシレン樹脂。

【 0 0 5 2 】

(* 6) 中ピッチ : 大阪化成工業 (株) 製、石炭の乾留残渣。

【 0 0 5 3 】

(* 7) アデカハードナー E H 4 3 0 0 : 旭電化工業 (株) 製、樹脂固形分 9 0 % 、アミンアダクト、活性水素当量約 9 0 。

【 0 0 5 4 】

(* 8) ダイトクラール H D 3 2 5 : 大都産業 (株) 製、樹脂固形分 1 0 0 % 、マンニッヒ化合物、活性水素当量約 9 5 。

20

【 0 0 5 5 】

(* 9) バーサミン K - 1 3 : ヘンケルジャパン (株) 製、樹脂固形分 1 0 0 % 、ケチミン、活性水素当量約 9 1 (ブロック剤のケトンが脱離するとして) 。

【 0 0 5 6 】

上記実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 6 で得た各塗料組成物を下記塗装板の作成方法に基づいて塗装し、各種塗装板を作成した。

【 0 0 5 7 】

塗装板の作成方法

塗装板 (1) の作成 :

ミガキ軟鋼板に、上記各例の塗料組成物を乾燥膜厚が 1 0 0 μ m となるように塗装し、温度 2 0 $^{\circ}$ C、湿度 6 5 % R H の室内で 7 日間乾燥させて各塗装板 (1) を得た。

30

【 0 0 5 8 】

塗装板 (2) A の作成 :

ミガキ軟鋼板に、タールエポキシ樹脂塗料 (関西ペイント (株) 製、「エポシール 6 0 0 0 P S」) を乾燥膜厚が 1 0 0 μ m となるように塗装し、温度 2 0 $^{\circ}$ C、湿度 6 5 % R H の室内で 7 日間乾燥させた塗板を複数作成し、3 種類の異なった処理を施した処理板を得た。第一の処理板は温度 2 0 $^{\circ}$ C、湿度 6 5 % R H の室内の暗所に 3 0 日間保管したもの、第二の処理板は海浜で 3 0 日間屋外に曝露したもの、第三の処理板は 4 0 $^{\circ}$ C の海水中に 1 年間浸漬したものである。これら 3 種類の処理板上に上記実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 6 で得た塗料組成物を乾燥膜厚が 1 0 0 μ m となるように塗装し、温度 2 0 $^{\circ}$ C、湿度 6 5 % R H の室内で 7 日間乾燥させて各塗装板 (2) A - a、(2) A - b、(2) A - c を得た。

40

【 0 0 5 9 】

塗装板 (2) B の作成 :

上記塗装板 (2) A の作成において、ミガキ軟鋼板に、タールエポキシ樹脂塗料のかわりにタールウレタン樹脂塗料 (関西ペイント (株) 製、「エポシール 6 0 0 0 P W」) を塗装する以外は、塗装板 (2) A の作成と同様に行い、各塗装板 (2) B - a、(2) B - b、(2) B - c を得た。

【 0 0 6 0 】

塗装板 (2) C の作成 :

50

前記塗装板(2)Aの作成において、ミガキ軟鋼板に、タールエポキシ樹脂塗料のかわりに変性エポキシ樹脂塗料(関西ペイント(株)製、「エポマリンEX21」)を塗装する以外は、塗装板(2)Aの作成と同様に行い、各塗装板(2)C-a、(2)C-b、(2)C-cを得た。

【0061】

塗装板(2)Dの作成：

前記塗装板(2)Aの作成において、ミガキ軟鋼板に、タールエポキシ樹脂塗料のかわりに変性ウレタン樹脂塗料(関西ペイント(株)製、「エポマリンJW冬型」)を塗装する以外は、塗装板(2)Aの作成と同様に行い、各塗装板(2)D-a、(2)D-b、(2)D-cを得た。

10

【0062】

塗装板(2)Eの作成：

前記塗装板(2)Aの作成において、ミガキ軟鋼板に、タールエポキシ樹脂塗料のかわりにエポキシ-ポリアミン樹脂塗料(関西ペイント(株)製、「エポマリンEX500」)を塗装する以外は、塗装板(2)Aの作成と同様に行い、各塗装板(2)E-a、(2)E-b、(2)E-cを得た。

【0063】

塗装板(2)Fの作成：

前記塗装板(2)Aの作成において、ミガキ軟鋼板に、タールエポキシ樹脂塗料のかわりにエポキシウレタン樹脂塗料を塗装する以外は、塗装板(2)Aの作成と同様に行い、各塗装板(2)F-a、(2)F-b、(2)F-cを得た。

20

【0064】

前記実施例1~7及び比較例1~6で得た各塗料組成物の塗料ベース及び上記塗装板の作成方法によって得られた各種塗装板について、下記試験方法に基いて各種試験を行った。その試験結果を後記表2に示す。

【0065】

試験方法

塗料貯蔵安定性：

塗料組成物の塗料ベースを1リットルの丸缶に800g採取し、密封して40℃で30日間放置後の塗料状態を観察した。評価は下記基準に従った。

30

【0066】

- ：水、ワニスの分離もなく良好な状態
- ：水、ワニスの分離が少し認められる状態
- ：水、ワニスの分離が著しく認められる状態
- ×：著しい増粘があるか又はゲル化している状態。

【0067】

耐湿性：

塗装板(1)を、50℃、95%RH以上の相対湿度のブリスタボックス内で30日間試験した後の塗膜のフクレ程度を評価した。

【0068】

- ：フクレの発生が認められない
- ：フクレの発生が少し認められる
- ：フクレの発生がかなり認められる
- ×：フクレの発生が著しい。

40

【0069】

耐塩水性：

塗装板(1)を、40℃の人工海水に30日間浸漬した後の塗膜のフクレ、錆の発生程度を評価した。

【0070】

- ：フクレ、錆のいずれの発生も認められない

50

- ：フクレ又は錆の発生が少し認められる
- ：フクレ又は錆の発生がかなり認められる
- ×：フクレ又は錆の発生が著しい。

【 0 0 7 1 】

付着性：

塗装板（１）並びに塗装板（２）Ａ、塗装板（２）Ｂ、塗装板（２）Ｃ、塗装板（２）Ｄ、塗装板（２）Ｅ及び塗装板（２）Ｆの塗膜面に、ナイフで素地に達する縦横各６本の直交する傷を入れ、５ｍｍ角の正方形を２５個有するゴバン目を作成した。ついで、このゴバン目部分にセロハン粘着テープを密着させた後、瞬時にテープを剥したときに剥がれずに塗装板に残存するマス目の数で下記基準により評価した。

10

【 0 0 7 2 】

- ：全く剥がれず残存するマス目の数は２５個
- ：残存するマス目の数が２０～２４個
- ：残存するマス目の数が１０～１９個
- ×：残存するマス目の数が０～９個。

【 0 0 7 3 】**【表２】**

表 2

		実 施 例						比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	
試 験 結 果	塗料貯蔵安定性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	△	
		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	△	
	耐湿性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	
	耐塩水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	付 着 性	塗装板 2 (A)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		a 室内保管	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		b 海浜曝露	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	△	○
		c 海水浸漬	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	△	○
		塗装板 2 (B)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		a 室内保管	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		b 海浜曝露	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	△	○
		c 海水浸漬	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	△	○
		塗装板 2 (C)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
性 能	塗装板 2 (D)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	a 室内保管	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	b 海浜曝露	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	△	○	
	c 海水浸漬	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	△	○	
	塗装板 2 (E)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	a 室内保管	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	b 海浜曝露	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	△	
	c 海水浸漬	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	塗装板 2 (F)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
a 室内保管	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
b 海浜曝露	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	△		
c 海水浸漬	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		

【 0 0 7 4 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の塗料組成物は、タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、変性ウレタン樹脂塗料、エポキシ - ポリアミン樹脂塗料又はエポキシウレタン樹脂塗料を塗装した塗膜の劣化塗膜表面に、劣化塗膜の前処理なしに塗装しても、従来

10

20

30

40

50

問題であった付着性の劣化などが起らず、塗膜性能の良好な塗膜を形成することができる。

【 0 0 7 5 】

また本発明の塗料組成物を使用することによって、劣化塗膜の前処理を省略することができるので、劣化塗膜の劣化層の除去に必要であった多大な労力と費用を節約することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 猪俣 茂男

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

審査官 小川 由美

(56)参考文献 特開平06-172697(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00- 10/00

C09D101/00-201/10