(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5456381号
(P5456381)

(45)発行日　平成26年3月26日(2014.3.26)　(24)登録日　平成26年1月17日(2014.1.17)

| (51)Int.Cl. | | F I |
|---|---|---|
| C09D 167/00 | (2006.01) | C09D 167/00 |
| C09D 157/10 | (2006.01) | C09D 157/10 |
| C09D 163/00 | (2006.01) | C09D 163/00 |
| C09D 161/28 | (2006.01) | C09D 161/28 |
| C09D 175/04 | (2006.01) | C09D 175/04 |

請求項の数 8　(全 27 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2009-140607 (P2009-140607)
(22)出願日　平成21年6月11日 (2009.6.11)
(65)公開番号　特開2010-285549 (P2010-285549A)
(43)公開日　平成22年12月24日 (2010.12.24)
審査請求日　平成23年10月20日 (2011.10.20)

(73)特許権者　510144591
ＢＡＳＦジャパン株式会社
東京都港区六本木６丁目１０番１号
(74)代理人　100095599
弁理士　折口　信五
(72)発明者　新美　類
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町２９６番地
ＢＡＳＦコーティングスジャパン株式会社　戸塚工場内
(72)発明者　川井　孝明
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町２９６番地
ＢＡＳＦコーティングスジャパン株式会社　戸塚工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】塗料組成物、塗装仕上げ方法および塗装物品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）重量平均分子量３００～３，７００で、水酸基価２１０～１，２００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオールに炭素数６以上の脂肪酸を縮合反応させた後、又は該縮合反応と同時に、酸無水物を付加反応させて得られるポリエステル樹脂、及び／又は、重量平均分子量３００～３，７００で、水酸基価２１０～１，２００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオールと酸無水物との付加物に炭素数６以上のグリシジルエーテル及び／又はグリシジルエステルをさらに付加反応して得られるポリエステル樹脂であって、そのポリエステル樹脂の重量平均分子量が１，０００～１２，０００で、酸価が１１０～２２０ｍｇＫＯＨ／ｇである１分子中に、カルボキシル基を２個以上含有するポリエステル樹脂、
（Ｂ）１分子中にカルボキシル基を２個以上含有するラジカル共重合体、
（Ｃ）１分子中にエポキシ基を２個以上含有するラジカル共重合体、
（Ｄ）水酸基と反応する架橋剤、
を必須成分として含有し、
（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分の溶解性パラメーター（ＳＰ値）が全て９．５～１１．２（ｃａｌ／ｃｍ$^3$）$^{1/2}$であり、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分のカルボキシル基の総数に対する（Ｃ）成分中のエポキシ基の数の比率が当量比で０．７～１．３であり、かつ、（Ｄ）成分の含有割合が全樹脂固形分中１～１５質量％であることを特徴とするクリヤー上塗り塗料組成物。
【請求項２】

前記炭素数６以上の脂肪酸が一価カルボン酸の炭素数６～２５の脂肪酸である請求項１に記載の塗料組成物。
【請求項３】
前記炭素数６以上の脂肪酸がカプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸から選ばれる請求項１又は２に記載の塗料組成物。
【請求項４】
前記（Ｂ）成分の酸価が８０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、（Ｂ）成分の重量平均分子量が２，０００～１５，０００であり、（Ｂ）成分の含有割合が、樹脂固形分質量比で、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の総含有量に対して１質量％以上、５０質量％未満である請求項１～３のいずれかに記載の塗料樹脂組成物。
【請求項５】
前記（Ｃ）成分の重量平均分子量が２，０００～１５，０００であり、（Ｃ）成分のエポキシ基価が１２０～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇである請求項１～４のいずれかに記載の塗料組成物。
【請求項６】
前記（Ｄ）成分が、トリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジン、ブロック化イソシアネート化合物、及びメラミン樹脂の中から選ばれる架橋剤である請求項１～５のいずれかに記載の塗料組成物。
【請求項７】
請求項１～６のいずれかに記載の塗料組成物を塗装することを特徴とする塗装仕上げ方法。
【請求項８】
請求項７の塗装仕上げ法によって塗装された塗装物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、新規な塗料組成物、塗装仕上げ法及び塗装物品に関する。さらに詳しく言えば、自動車塗装分野においては、高いリコート性及びクリヤーオンクリヤー付着性、耐水性、耐酸性、外観性、塗膜硬度および耐擦り傷性に優れた塗膜を形成でき、１液型塗料として十分な安定性を有し、また、同一クリヤー塗膜上におけるオーバーコート塗膜の形成も可能である塗料組成物及び塗装仕上げ法、並びにそれによって得られる塗装物品に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、自動車塗装分野においては、上塗り塗料に、高い耐候性、耐酸性及び優れた外観性を有する塗膜を得ることが要求されている。
酸／エポキシ架橋を用いた技術としては、（ａ）少なくとも２個のカルボキシル基を有する化合物、（ｂ）少なくとも２個のエポキシ基を有する化合物、及び（ｃ）樹脂固形分の合計１００重量部に対して０．０１～３．０重量部のオニウム塩を含有する液体塗料組成物が、クリヤー塗料組成物として知られている（例えば、特許文献１参照。）。しかしながら、この塗料組成物においては、耐水性、及びクリヤーオンクリヤー付着性が不十分であった。
【０００３】
また、貯蔵安定性が良好で、しかも低温硬化性、耐酸性、耐擦り傷性などに優れた塗膜を形成しうる熱硬化性被覆用樹脂組成物として、（Ａ）（ａ）酸無水基含有重合性不飽和化合物をモノアルコールにてハーフエステル化してなる重合性不飽和モノマー、（ｂ）水酸基含有重合性不飽和化合物と酸無水基含有化合物とのハーフエステル化物である炭素原子数が９～２４のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、及び（ｃ）他の共重合性モノマーを共重合させてなる重量平均分子量が１，５００～１０，０００の範囲内にあるハ

ーフエステル基含有共重合体、（Ｂ）ポリエステルポリオールと酸無水基含有化合物とをハーフエステル化反応させてなる数平均分子量８００～５，０００のカルボキシル基含有ポリエステル、及び（Ｃ）エポキシ当量が２００～８００、アルコキシシリル基当量が３００～１０，０００、重量平均分子量が１，５００～１０，０００の共重合体を含有する熱硬化性被覆用樹脂組成物が、知られている（例えば、特許文献２参照。）。しかしながら、この塗料組成物においては、耐水性、及びクリヤーオンクリヤー付着性が不十分であった。

【０００４】

また、酸基とエポキシ基と水酸基とを有する硬化性樹脂組成物の固形分濃度を高めるとともに、架橋密度を増加させる技術として、（ａ）（ｉ）（１）酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマーと（２）酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モノマーとを共重合させることにより得られる共重合体と、（ｉｉ）１～１２個の炭素原子を有するモノアルコールとを反応させることにより得られる、カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するアクリル系ポリカルボン酸１０～７０質量％、（ｂ）多官能ポリオール、ラクトン化合物、および酸無水物から得られる、ポリエステルポリカルボン酸１０～７０質量％、ならびに（ｃ）水酸基とエポキシ基とを有するアクリル系ポリエポキシド１０～８０質量％において、上記ポリエステルポリカルボン酸（ｂ）の分岐性が７０％以上であることを特徴としている硬化性樹脂組成物が、知られている（例えば、特許文献３参照。）。しかしながら、この塗料組成物においては、耐水性、及びクリヤーオンクリヤー付着性が不十分であった。

【０００５】

また、上塗り塗料に、高い耐侯性、耐酸性、および、優れた外観性を有する塗膜を得ることができ、さらに、サーキュレーションでの使用に耐えうる十分な貯蔵安定性が得られる塗料組成物として、（Ａ）カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体と、その他のラジカル重合性単量体との共重合によって得られる１分子中にカルボキシル基を２個以上含有し、酸価が１００～３００ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量が２，０００～３０，０００である樹脂であって、かつ、樹脂固形分中にラクトン化合物に基づく構成単位を５～５０質量％含有するカルボキシル基含有樹脂、（Ｂ）1分子中にエポキシ基を２個以上含有するエポキシ基含有樹脂、（Ｃ）紫外線吸収剤、及び（Ｄ）塩基性度（ｐＫｂ）が９以上である光安定剤を必須成分として含有し、（Ａ）成分のカルボキシル基と（Ｂ）成分のエポキシ基との割合が、モル比で７５／２５～２５／７５の範囲である塗料組成物が、知られている（例えば、特許文献４参照。）。しかしながら、この塗料組成物においては、クリヤーオンクリヤー付着性が不十分であった。

【０００６】

また、塗膜性能、メタリック感等の仕上がり性に優れた塗膜を形成する水性塗料組成物として、（ａ）多価アルコール、（ｂ）多価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸無水物、及び（ｃ）長鎖炭化水素基を有するモノエポキシド化合物を反応させて得られる、５０～６００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内の水酸基価及び３００～３，０００の範囲内の数平均分子量を有するポリエステルポリオールに、さらに、（ｄ）多価カルボン酸及び／又は多価カルボン酸無水物、及び／又は（ｅ）ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる、１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内の水酸基価、１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内の酸価及び４００～６，０００の範囲内の数平均分子量を有するポリエステル樹脂を用いることが知られている（例えば、特許文献５参照。）。しかしながら、クリヤー塗料に用いた場合、水性かつ高極性であるために耐水性が不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特表平９－５０９６９６号公報
【特許文献２】特開２００２－０６０６７２号公報
【特許文献３】特開２００７－２３８８９６号公報

【特許文献４】特開２００７－１７７２１６号公報
【特許文献５】再公表ＷＯ２００５－１２１２０９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明の目的は、リコート性、クリヤーオンクリヤー付着性、耐水性、耐酸性、外観性、塗膜硬度および耐擦り傷性に優れた塗膜を形成でき、かつ、１液型塗料として十分な安定性を有する塗料組成物、塗装仕上げ法及び塗装物品を提供することにある。
ここで、リコート性とは、少なくとも着色ベースコート塗料、クリヤー塗料を用いた３コート２ベーク、３コート１ベーク等の塗装仕上げ法により塗装され、焼き付けて得られた表面塗膜が、クリヤー塗料を塗装したクリヤー塗膜である複層塗膜のクリヤー塗膜に、再び下地と同一の着色ベースコート塗料を塗装し、さらに未架橋のまま下地と同一のクリヤー塗料を塗装し焼き付けることによって得られた複層塗膜の付着性を意味する。
また、クリヤーオンクリヤー付着性とは、少なくとも着色ベースコート塗料、クリヤー塗料を用いた３コート２ベーク、３コート１ベーク等の塗装仕上げ法により塗装され、焼き付けて得られた表面塗膜が、クリヤー塗料を塗装したクリヤー塗膜である複層塗膜のクリヤー塗膜に、下地と同一のクリヤー塗料を塗装し焼き付けるオーバーコート塗装仕上げ方法によって得られた複層塗膜の付着性を意味する。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、特定のＳＰ値、好ましくは特定の酸価、及び、特定の重量平均分子量を有する１分子中にカルボキシル基を２個以上含有するポリエステル樹脂、及び１分子中にカルボキシル基を２個以上含有するラジカル共重合体、さらには、特定のＳＰ値、好ましくは特定のエポキシ価、及び、特定の重量平均分子量を有する１分子中にエポキシ基を２個以上含有するラジカル共重合体と、水酸基などと反応する架橋剤とを必須成分とするクリヤー上塗り塗料組成物を用いることにより、その目的を達成し得ることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。
【００１０】
すなわち、本発明は、（Ａ）重量平均分子量３００～３，７００で、水酸基価２１０～１，２００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオールに炭素数６以上の脂肪酸を縮合反応させた後、又は該縮合反応と同時に、酸無水物を付加反応させて得られるポリエステル樹脂、及び／又は、重量平均分子量３００～３，７００で、水酸基価２１０～１，２００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオールと酸無水物との付加物に炭素数６以上のグリシジルエーテル及び／又はグリシジルエステルをさらに付加反応して得られるポリエステル樹脂であって、そのポリエステル樹脂の重量平均分子量が１，０００～１２，０００で、酸価が１１０～２２０ｍｇＫＯＨ／ｇである１分子中に、カルボキシル基を２個以上含有するポリエステル樹脂、（Ｂ）１分子中にカルボキシル基を２個以上含有するラジカル共重合体、（Ｃ）１分子中にエポキシ基を２個以上含有するラジカル共重合体、（Ｄ）水酸基と反応する架橋剤、を必須成分として含有し、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分の溶解性パラメーター（ＳＰ値）が全て９．５～１１．２（ｃａｌ／ｃｍ$^{3}$）$^{1/2}$であり、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分のカルボキシル基の総数に対する（Ｃ）成分中のエポキシ基の数の比率が当量比で０．７～１．３であり、かつ、（Ｄ）成分の含有割合が全樹脂固形分中１～１５質量％であることを特徴とするクリヤー上塗り塗料組成物を提供するものである。
【００１１】
また、本発明は、上記塗料組成物において、前記炭素数６以上の脂肪酸が一価カルボン酸の炭素数６～２５の脂肪酸である塗料組成物を提供するものである。
また、本発明は、上記塗料組成物において、前記炭素数６以上の脂肪酸がカプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸から選ばれる塗料

組成物を提供するものである。
また、本発明は、上記塗料組成物において、（Ｂ）成分の酸価が８０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、（Ｂ）成分の重量平均分子量が２，０００～１５，０００であり、（Ｂ）成分の含有割合が、樹脂固形分質量比で、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の総含有量に対して１質量％以上、５０質量％未満である塗料樹脂組成物を提供するものである。
【００１２】
また、本発明は、上記塗料組成物において、（Ｃ）成分の重量平均分子量が２，０００～１５，０００であり、エポキシ基価が１２０～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇである塗料組成物を提供するものである。
また、本発明は、上記塗料組成物において、（Ｄ）成分が、トリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジン、ブロック化イソシアネート化合物、メラミン樹脂の中から選ばれる架橋剤である塗料組成物を提供するものである。
さらに、本発明は、上記塗料組成物を塗装する塗装仕上げ方法、並びにこの塗装仕上げ方法によって塗装された塗装物品を提供するものである。
【発明の効果】
【００１３】
本発明の塗料組成物は、リコート性、クリヤーオンクリヤー付着性、耐水性、耐酸性、外観性、塗膜硬度および耐擦り傷性に優れた塗膜を形成でき、かつ、１液型塗料として十分な安定性を有する。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本発明に用いる（Ａ）成分のポリエステル樹脂は、１分子中にカルボキシル基を２個以上含有するポリエステル樹脂であり、好ましくは、１分子中にカルボキシル基を４個以上含有しているものであり、特に好ましくは、５個以上含有しているものである。（Ａ）成分のポリエステル樹脂に含有されるカルボキシル基が、１分子中に２個未満の場合には、塗膜硬度が低下し、塗膜の耐酸性、耐水性が低下する。
（Ａ）成分のポリエステル樹脂は、重量平均分子量が１，０００～１２，０００、より好ましくは１，２００～１０，０００、特に好ましくは１，４００～８，０００である。（Ａ）成分のポリエステル樹脂の重量平均分子量が１，０００未満では耐水性が低下することがあり、１２，０００を超えると他の樹脂との相溶性が低下し外観が劣ることがある。
また、（Ａ）成分のポリエステル樹脂は、酸価が１１０～２２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは１２０～１９０
ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に好ましくは１３０～１８０ｍｇＫＯＨ／ｇである。（Ａ）成分のポリエステル樹脂の酸価が１１０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満では塗膜硬度が低下することがあり、２２０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると安定性が低下することがある。
【００１５】
（Ａ）成分のポリエステル樹脂は、重量平均分子量が３００～３，７００、水酸基価２１０～１，２００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオールを用いて製造されたものである。
（Ａ）成分のポリエステル樹脂の製造に用いられるポリオールの重量平均分子量は、３５０～３，０００がより好ましく、４００～２，５００が特に好ましい。ポリオールの重量平均分子量が３００未満の場合、塗膜硬度が低下することがあり、３，７００を超えると、他の樹脂との相溶性が低下して外観性が劣ることがある。
また、ポリオールの水酸基価（ＯＨＶ）は、２１０～１，２００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、４００～１，０００ｍｇＫＯＨ／ｇが特に好ましい。ポリオールの水酸基価が、２１０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合、塗膜硬度が低下することがあり、１，２００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、耐水性が低下することがある。
【００１６】
（Ａ）成分のポリエステル樹脂の製造に用いられるポリオールとしては、１分子中に水酸基を複数個含有する多価アルコール、多価アルコールと多塩基酸とが反応したポリエステルポリオール、多価アルコールとイソシアネート化合物とが反応したポリウレタンポリ

オールなどが用いられる。
上記ポリオールとして用いられる多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１,４－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどのジオール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、市販の各種デンドリマー、例えば、Ｂｏｌｔｏｒｎ Ｈ３０やＢｏｌｔｏｒｎ Ｐ１０００（共に、Ｐｅｒｓｔｏｒｐ社製）などが挙げられる。

【００１７】
ポリオールが、ポリエステルポリオールである場合には、常法のポリエステル樹脂の合成方法を用いることができる。
ポリエステル樹脂の合成方法が、多価カルボン酸と多価アルコールとの重縮合反応による直接エステル化法の場合、多価カルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸などの二塩基酸類及びそれらの無水物類、トリメリット酸、ピロメリット酸などの三価以上の多価カルボン酸類及びそれらの無水物類などが挙げられる。また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１,４－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどのジオール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの三価以上の多価アルコール類などが挙げられる。

【００１８】
また、ポリエステル樹脂の合成方法として、多価カルボン酸の低級アルキルエステルと多価アルコールとのエステル交換による縮重合方法や、β－プロピオラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトンなどのラクトン類の開環重合方法などを用いることができる。

【００１９】
ポリオールが、ポリウレタンポリオールである場合には、上記の多価アルコールと、イソシアネート化合物を反応させて得ることができる。イソシアネート化合物の具体例としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネートのようなイソシアネートモノマーと呼ばれる化合物、これらのビウレット体、イソシアヌレート体、トリメチロールプロパンのアダクト体のようなポリイソシアネート誘導体などのポリイソシアネート化合物なども挙げることができる。

【００２０】
（Ａ）成分のポリエステル樹脂は、上記ポリオールと炭素数６以上の脂肪酸、好ましくは６～２５、より好ましくは、炭素数７～１８の脂肪酸との縮合物に酸無水物を付加反応したものである。
脂肪酸を用いる理由は、ＳＰ値をコントロールのためであり、また、脂肪酸の炭素数に関しては、炭素数が６未満の場合、ＳＰ値のコントロールが困難になる。
炭素数が６以上の脂肪酸としては、例えばカプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸などが挙げられる。

【００２１】
（Ａ）成分のポリエステル樹脂は、ポリオールと酸無水物との付加反応も用いられるが、酸無水物との反応は、ポリオールと炭素数６以上の脂肪酸との縮合反応が完了してから酸無水物を反応の系に仕込むことによって行ってもよいし、酸無水物を炭素数６以上の脂肪酸と一緒に仕込むことで、縮合反応と付加反応とを同時に行ってもよい。
酸無水物としては、例えば無水フタル酸、４－メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒ

ドロフタル酸、ナフタレン－１，８：４，５－テトラカルボン酸二無水物などが挙げられるが、４－メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸が特に好ましい。

【００２２】

また、（Ａ）成分のポリエステル樹脂は、上述の炭素数６以上の脂肪酸を用いる代わりに、炭素数６以上のグリシジルエーテルやグリシジルエステルを用いることができる。

グリシジルエーテルやグリシジルエステルを用いる理由は、ＳＰ値をコントロールするためであり、グリシジルエーテルやグリシジルエステルの炭素数に関しては、炭素数が６未満の場合、ＳＰ値のコントロールが困難になることがある。

炭素数が６以上のグリシジルエーテルとしては、例えば２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、２－メチルオクチルグリシジルエーテル、市販の各種アルファーオレフィンオキシド、例えばＡＯＥ　Ｘ２４（ダイセル化学工業社製）などが挙げられる。

炭素数が６以上のグリシジルエステルとしては、市販の各種脂肪族カルボン酸グリシジルエステル、例えばカージュラＥ１０（Hexion Speciality Chemicals社製）などが挙げられる。

【００２３】

（Ａ）成分のポリエステル樹脂を合成する場合、上記のポリオールと上記の酸無水物とを予め付加反応をさせた後、炭素数６以上のグリシジルエーテルやグリシジルエステルをポリオール中のカルボキシル基又は酸無水物が開環したカルボキシル基と付加反応させるとよい。

（Ａ）成分のポリエステル樹脂を合成する条件は、縮合反応の場合、１４０～２５０℃で１～２０時間の反応が、付加反応の場合、１００～２００℃で１～２０時間の反応が用いられる。

【００２４】

本発明に用いる（Ｂ）成分のラジカル共重合体は、１分子中にカルボキシル基を２個以上含有する樹脂である。好ましくは、１分子中にカルボキシル基を３個以上含有しているものであり、特に好ましくは、４個以上含有しているものである。（Ｂ）成分のラジカル共重合体に含有されるカルボキシル基が、１分子中に２個未満の場合には、塗膜硬度が低下する。

（Ｂ）成分のラジカル共重合体は、（Ａ）成分のポリエステル樹脂とは異なるものであり、（Ｂ）成分には、（Ａ）成分は含まれない。

【００２５】

（Ｂ）成分のラジカル共重合体は、重量平均分子量が好ましくは２，０００～１５，０００、より好ましくは２，５００～１０，０００、特に好ましくは３，０００～６，０００である。（Ｂ）成分のラジカル共重合体の重量平均分子量が２，０００未満では耐水性が低下することがあり、１５，０００を超えると、他の樹脂との相溶性が低下し外観が劣ることがある。

また、（Ｂ）成分のラジカル共重合体は、酸価が好ましくは８０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは１００～１８０ ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に好ましくは１２０～１６０ｍｇＫＯＨ／ｇである。（Ｂ）成分のラジカル共重合体の酸価が８０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満では、塗膜硬度が低下することがあり、２００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると安定性が低下することがある。

【００２６】

（Ｂ）成分のラジカル共重合体は、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体と、その他のラジカル重合性単量体との共重合によって得られる１分子中にカルボキシル基を２個以上含有する共重合体樹脂である。

（Ｂ）成分のラジカル共重合体を製造するために用いられるカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などが挙げられる。これらのカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体は１種で用いてもよいし、２種以上を組合せて用いてもよい。

【００２７】

（Ｂ）成分のラジカル共重合体を製造するために用いられるその他のラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｓｅｃ－ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｓｅｃ－ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。これらのラジカル重合性単量体は、１種で用いてもよいし、２種以上を組合せて用いてもよい。

【００２８】

（Ｂ）成分のラジカル共重合体を製造するためのラジカル共重合は、公知のラジカル共重合方法により行なうことができる。ラジカル共重合には、通常ラジカル重合開始剤が用いられる。ラジカル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、２，２'－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、４，４'－アゾビス－４－シアノ吉草酸、１－アゾビス－１－シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル－２，２'－アゾビスイソブチレート等のアゾ化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、３，５，５－トリメチルヘキサノンパーオキシド、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－シクロヘキサン、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）オクタン、ｔ－ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ｔ－ブチルクミルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカネート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等の有機過酸化物が挙げられる。

【００２９】

ラジカル重合開始剤は１種単独で用いてもよいし、又は２種以上を組合せて用いてもよい。ラジカル重合開始剤の使用量は、特に制限ないが、ラジカル重合性単量体の全量に対して０．０１～２０質量％にすることが好ましい。

これらのラジカル重合開始剤の系においては必要に応じてジメチルアニリン、硫酸第１鉄、塩化第１鉄、酢酸第１鉄等の第１鉄塩、酸性亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ロンガリット等の還元剤を組合せても差し支えないが、重合温度が低くなりすぎないように留意して選択する必要がある。

【００３０】

（Ｂ）成分のラジカル共重合体の製造において用いられる有機溶剤はカルボキシル基と反応する官能基を有さないものが好ましい。用いられる有機溶剤の適当な例としては、例えばシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、芳香族ナフサ等の芳香族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロ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、酢酸３－メトキシブチル、アジピン酸ビス（２－エチルヘキシル）等のエステル系溶剤、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，３，５－トリオキサン等のエーテル系溶剤、アセトニトリル、バレロニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド等の含窒素系溶剤が挙げられる。有機溶剤は１種単独であっても、あるいは２種以上の複数種類の混合溶剤であっても差し支えない。

【００３１】

また、（Ｂ）成分のラジカル共重合体の固形分濃度は樹脂の分散安定性を損なわない範囲

において任意に選ぶことができるが、通常固形分濃度で１０～７０質量％である。
（Ｂ）成分のラジカル共重合体の含有割合は、樹脂固形分質量比で、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との総量に対して１質量％以上、５０質量％未満であることが好ましく、より好ましくは５～４０質量％であり、特に好ましくは１０～３０質量％である。
（Ａ）成分と（Ｂ）成分との総量に対する（Ｂ）成分の含有割合が、１質量％未満では耐水性が低下することがあり、５０質量％以上であると塗膜硬度が低下することがある。
【００３２】
本発明に用いられる（Ｃ）成分のラジカル共重合体は、１分子中にエポキシ基を２個以上含有する樹脂である。好ましくは、１分子中にエポキシ基を３個以上含有しているものであり、特に好ましくは、４個以上含有しているものである。（Ｃ）成分のラジカル共重合体に含有されるエポキシ基が、１分子中に２個未満の場合には、塗膜硬度が低下する。
（Ｃ）成分のラジカル共重合体は、（Ｂ）成分のラジカル共重合体とは異なるものであり、（Ｃ）成分には、（Ｂ）成分は含まれない。
（Ｃ）成分のラジカル共重合体は、重量平均分子量が好ましくは２，０００～１５，０００、より好ましくは２，５００～１４，０００、特に好ましくは３，０００～１３，０００である。（Ｃ）成分のラジカル共重合体の重量平均分子量が２，０００未満では塗膜硬度が低下することがあり、１５，０００を超えると、他の樹脂との相溶性が低下し外観が低下することがある。
また、（Ｃ）成分のラジカル共重合体は、エポキシ基価が好ましくは１２０～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは１３０～２４０ ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に好ましくは１４０～２３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。（Ｃ）成分のラジカル共重合体のエポキシ基価が１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満では塗膜硬度が低下することがあり、２５０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、安定性が低下することがある。
【００３３】
（Ｃ）成分のラジカル共重合体は、エポキシ基含有ラジカル重合性単量体と、その他のラジカル重合性単量体との共重合によって得られる１分子中にエポキシ基を２個以上含有する共重合体樹脂である。エポキシ基を含有するラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチルなどが挙げられ、これらの単量体は、１種で用いてもよいし、２種以上を組合せて用いてもよい。その他のラジカル重合性単量体としては、（Ｂ）成分の製造のために用いられる前記のその他のラジカル重合性単量体が挙げられる。その他のラジカル重合性単量体は、１種で用いてもよいし、２種以上を組合せて用いてもよい。
【００３４】
本発明において、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分の樹脂の溶解性パラメーター（ＳＰ値）は、全て９．５～１１．２（ｃａｌ／ｃｍ$^{3}$）$^{1/2}$である。
（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分のより好ましいＳＰ値は、９．５～１１．０（ｃａｌ／ｃｍ$^{3}$）$^{1/2}$の範囲である。それぞれの成分のＳＰ値が９．５（ｃａｌ／ｃｍ$^{3}$）$^{1/2}$未満の場合、リコート性、クリヤーオンクリヤー付着性が低下し、１１．２（ｃａｌ／ｃｍ$^{3}$）$^{1/2}$を超える場合耐水性が低下する。
本発明における溶解性パラメーター（ＳＰ値）は、参考文献（K. W. Suh, et al., Journal of Polymer Science: Part A-1, 5,
1671-1681, 1967.）の方法に基づき、アセトン－ヘキサン、アセトン－水の濁点の滴定によって測定された値である。
【００３５】
具体的には、コニカルビーカーにサンプルを０．５ｇ、アセトンを５０ｇ入れ溶解し、攪拌しながらヘキサンを滴下し、濁点に達したヘキサンの量を計測する。次に、濁点における溶媒のモル体積比に応じて、それぞれの溶媒のＳＰ値（文献値）を用いて、サンプルのＳＰ１値(低極性側のＳＰ値)を計算する。同様にして、サンプル０．５ｇ、アセトン５ｇの溶液に脱イオン水を滴下し濁点に達した時の脱イオン水量を計測しＳＰ２値（高極性側

のＳＰ値）を求める。ここで求められたＳＰ１とＳＰ２の平均値を計算することで、サンプルのＳＰ値を求めることができる。
使用した溶媒の文献値は、以下の通りである。
（参考文献：Polymer Handbook
Third Edition, pp. 526-544, A Wiley-Interscience pbulication）
【００３６】
【表１】

| | SP 値 $(cal/cm^3)^{1/2}$ |
|---|---|
| 水 | 23.4 |
| アセトン | 9.9 |
| ヘキサン | 7.3 |

【００３７】
さらに、本発明においては、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分のカルボキシル基の総数に対する（Ｃ）成分中のエポキシ基の数の比率が当量比で０．７～１．３である。
（Ａ）成分及び（Ｂ）成分のカルボキシル基の総数に対する（Ｃ）成分中のエポキシ基の数の比率が当量比で０．７未満の場合、および、１．３を超える場合、未反応の官能基が塗膜に残存するため、耐水性に劣る。
【００３８】
本発明に用いる（Ｄ）成分の架橋剤は、水酸基と反応する官能基を1 分子中に少なくとも１個以上有すればよく、例えば、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基などの官能基を有する架橋用樹脂、トリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジン、メラミン樹脂などが挙げられ、１種単独で用いても良く、２種類以上を組合せて用いても良い。架橋剤における水酸基と反応する官能基の数は、1分子中に２個以上が好ましく、３個以上がより好ましい。水酸基と反応する官能基の数の上限は、特に制限ないが、３０個以下が好ましい。
【００３９】
（Ｄ）成分の架橋剤の含有割合は、全樹脂固形分に対して、１～１５質量％であり、好ましくは３～１０質量％である。架橋剤の割合が、全樹脂固形分に対して１質量％未満では、塗膜の架橋密度が低下し、耐擦り傷性が劣り、１５質量％を超えた場合には、塗膜の硬化歪みが大きくなり、塗膜外観が低下する。
ここで、全樹脂固形分とは、塗料組成物の樹脂成分が（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分からなる場合、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分の固形分の総量を意味する。
イソシアネート基含有化合物の具体例としては、１分子中に２個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、フエニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。
【００４０】
ブロックイソシアネート基含有化合物の具体例としては、１分子中に２個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、フエニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートを、ピラゾール系、活性メチレン系、オキシム系等のブロック剤でブロックしたイソシアネート化合物を挙げることができる。
トリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジンの具体例としては、トリス（メトキシ

カルボニルアミノ）トリアジン、または、トリス（ブトキシカルボニルアミノ）トリアジンが好ましい。

【００４１】

メラミン樹脂としては、反応性基の種類の異なる完全アルキル型メラミン樹脂、メチロール型メラミン樹脂、イミノ基含有型メラミン樹脂、及びそれらの混合型などが挙げられ、イミノ基含有型メラミン樹脂が特に好ましい。

完全アルキル型メラミン樹脂としては、完全メチル化メラミン樹脂が好ましく、イミノ基含有型メラミン樹脂としては、イミノ基含有型メチル化メラミン樹脂、イミノ基含有型ブチル化メラミン樹脂、イミノ基含有型メチル化ブチル化混合メラミン樹脂が好ましい。

【００４２】

完全アルキル型メラミン樹脂の市販品としては、例えば、Ｌｕｗｉｐａｌ　Ｌ０６６（ＢＡＳＦ社製）、サイメル３００、サイメル３０１、サイメル３０３、サイメル３５０（以上、日本サイテックインダストリーズ（株）製）等が挙げられる。

また、イミノ基含有型メチル化メラミン樹脂の市販品としては、例えば、サイメル３２５、サイメル３２７（以上、日本サイテックインダストリーズ（株）製）などが挙げられる。

また、イミノ基含有型ブチル化メラミン樹脂の市販品としては、例えば、ユーバン２２０（三井化学（株）製）などが挙げられる。

また、イミノ基含有型メチル化ブチル化混合メラミン樹脂の市販品としては、例えば、サイメル２５４（以上、日本サイテックインダストリーズ（株）製）などが挙げられる。

（Ｄ）成分の架橋剤は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００４３】

本発明のクリヤー上塗り塗料組成物は、そのままで、あるいは必要に応じて、有機溶剤、各種添加剤、例えば、界面活性剤、表面調整剤、硬化反応触媒、帯電防止剤、香料、脱水剤、さらにはポリエチレンワックス、ポリアマイドワックス、内部架橋型樹脂微粒子等のレオロジー調整剤などを１種又は２種以上添加して使用することができる。本発明の塗料組成物は、１液型塗料として好適に使用でき、貯蔵安定性に優れている。

本発明の塗料組成物は、クリヤー塗料として用い、上塗り塗料組成物として使用する。

【００４４】

本発明の塗料組成物の塗装仕上げ方法は特に限定されないが、例えば、中塗り塗装を施した基材上に着色ベースコートを塗装し、未架橋のまま上塗り塗料として本発明の塗料組成物を塗装する３コート２ベーク塗装仕上げ方法、基材上に中塗り塗料を塗装し、未架橋のまま着色ベースコートを塗装し、さらに未架橋のまま上塗り塗料として、本発明の塗料組成物を塗装する３コート１ベーク塗装仕上げ方法、また、３コート２ベーク、３コート１ベーク等の塗装仕上げ法により塗装され、焼き付けた後に、オーバーコート塗料として本発明の塗料組成物を塗装し焼き付けるオーバーコート塗装仕上げ方法等が挙げられる。

【００４５】

前記着色ベースコート塗料、中塗り塗料、上塗り塗料、オーバーコート塗料、及びプライマー塗料は、必要に応じて加温したり、有機溶剤又は反応性希釈剤を添加することにより所望の粘度に調整した後、エアースプレー、静電エアースプレー、ロールコーター、フローコーター、ディッピング形式による塗装機等の通常使用される塗装機、又は刷毛、バーコーター、アプリケーターなどを用いて塗装が行われる。これらのうちスプレー塗装が好ましい。

【００４６】

本発明の塗料組成物の塗布量は、乾燥膜厚が通常１０～１００μｍとなるようにすることが好ましい。本発明の塗料組成物を塗装して得られる塗膜は、通常焼付けることが好ましい。また、焼付け温度は、通常１２０～１８０℃の範囲で適宜選定すればよい。さらに、焼付け時間は、通常１０～６０分の範囲で適宜選定すればよい。また、本発明の塗料組成物を塗装する基材としては、木、ガラス、金属、布、プラスチック、発泡体、弾性体、紙

、セラミック、コンクリート、石膏ボード等の有機素材及び無機素材などが挙げられる。これらの基材は、予め表面処理されたものでもよいし、予め表面に塗膜が形成されたものでもよい。これまで具体例を示したが、本発明の塗料組成物の塗装仕上げ方法は、これらにより何ら制限されるものではない。

【００４７】

本発明の塗料組成物により得られる塗装物品としては、例えば、構造物、木製品、金属製品、プラスチック製品、ゴム製品、加工紙、セラミック製品、ガラス製品などが挙げられる。より具体的には、自動車、自動車用部品（例えば、ボディー、バンパー、スポイラー、ミラー、ホイール、内装材等の部品であって、各種材質のもの）、鋼板等の金属板、二輪車、二輪車用部品、道路用資材（例えば、ガードレール、交通標識、防音壁等）、トンネル用資材（例えば、側壁板等）、船舶、鉄道車両、航空機、家具、楽器、家電製品、建築材料、容器、事務用品、スポーツ用品、玩具などが挙げられる。

【実施例】

【００４８】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、本発明のクリヤー塗料組成物により得られる塗膜の性能は次のようにして求めた。

【００４９】

≪試験方法≫

試験片の作成及び塗膜性能の検討

リン酸亜鉛処理軟鋼板にカチオン電着塗料カソガード５００（商品名、ＢＡＳＦコーティングス（株）製）を乾燥膜厚２０μｍとなるよう電着塗装して１７５℃で２５分間焼き付け、さらに中塗り塗料ハイエピコＮｏ．５６０（商品名、ＢＡＳＦコーティングスジャパン（株）製）を乾燥膜厚３０μｍとなるようエアスプレー塗装し、１４０℃で３０分間焼き付けた。次に、溶剤系ベースコート塗料であるベルコートＮｏ．６０００黒（商品名、ＢＡＳＦコーティングスジャパン（株）製、塗色：黒）を乾燥膜厚１５μｍとなるようエアスプレー塗装し２０℃で３分間セット後、下記の実施例で得られたクリヤー塗料をソルベッソ１００（商品名、芳香族ナフサ系溶剤；エクソン化学（株）製）で塗装粘度（フォードカップＮｏ．４、２０℃で２５秒）に希釈したものをウェット・オン・ウェット方式でそれぞれ乾燥膜厚４０μｍとなるようエアスプレー塗装し、１４０℃で３０分間焼き付けて試験片を作成した。

【００５０】

外観性

目視観察により、次の基準に従い評価した。

◎：塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯が鮮明に映る。

○：塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯の周囲（輪郭）がわずかにぼやける。

△：塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯の周囲（輪郭）がぼやける。

×：塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯の周囲（輪郭）が著しくぼやける。

【００５１】

塗膜硬度

ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－４（１９９９）引っかき硬度（鉛筆法）試験方法に準拠して、塗膜硬度を測定した。

良好な塗膜硬度は、ＨＢ以上である。

【００５２】

貯蔵安定性

クリヤー塗料をソルベッソ１００（商品名、エクソン化学（株）製、芳香族石油ナフサ）で塗装粘度（フォードカップＮｏ．４、２０℃で２５秒）に希釈したものを、３０℃で１０日間貯蔵後の粘度変化により確認した。

◎：粘度変化が５秒未満

○：粘度変化が５秒以上１０秒未満

△：粘度変化が１０秒以上１５秒未満
×：粘度変化が１５秒以上
【００５３】
耐水性
ＪＩＳ　Ｋ－５４００　９．９（１９９０）耐候性試験方法に準じて屋外にて表面に塗膜を形成した試験板を３ヶ月曝露後、塗膜の未洗浄面の色をＪＩＳ　Ｋ－５４００（１９９０）７．４．２塗膜の色－計測法に準じて測定し、試験片を４０℃の温水に２４０時間浸漬した後のＬ＊値から試験前のＬ＊値を引くことにより△Ｌ＊値を算出し、下記の基準で塗膜の白化を判定した。
◎：１．０未満
○：１．０以上２．０未満
△：２．０以上３．０未満
×：３．０以上
【００５４】
リコート性
上記試験片の作成方法により得られた試験片のクリヤーコート塗膜表面に、着色ベースコート塗料として、試験片の作成に用いた着色ベースコート塗料の、溶剤系ベースコート塗料であるベルコートＮｏ．６０００黒（商品名、ＢＡＳＦコーティングスジャパン（株）製、塗色：黒）を乾燥膜厚１５μｍとなるようエアスプレー塗装し２０℃で３分間セット後、未架橋のまま上塗り塗料として、試験片の作成に用いた本発明のクリヤー塗料をソルベッソ１００（商品名、芳香族ナフサ系溶剤；エクソン化学（株）製）で塗装粘度（フォードカップＮｏ．４、２０℃で２５秒）に希釈したものをウェット・オン・ウェット方式で乾燥膜厚４０μｍとなるようエアスプレー塗装し、１４０℃で３０分間焼き付けてリコート性の試験片を作成した。このリコート性の試験片の塗膜にカッターナイフで素地に達する縦横１１本の平行線を２ｍｍ間隔で正方形のごばん目をつくり、３０ｍｍ程度のセロハンテープを密着させ、上方に一気に引き剥がし、剥がれずに塗膜に残ったごばん目の数と剥がれた数を求めた。その結果を、以下に示す基準で評価した。
○：剥がれなし。
△：全正方形面積の１０％未満の剥がれ
×：全正方形面積の１０％以上の剥がれ
【００５５】
クリヤーオンクリヤー付着性
上記試験片の作成方法により得られた試験片のクリヤーコート塗膜表面に、オーバークリヤー塗料として、試験片の作成に用いた本発明のクリヤー塗料をソルベッソ１００（商品名、芳香族ナフサ系溶剤；エクソン化学（株）製）で塗装粘度（フォードカップＮｏ．４、２０℃で２５秒）に希釈したものを、乾燥膜厚４０μｍとなるようエアスプレー塗装し、１４０℃で３０分間焼き付けてクリヤーオンクリヤー付着性の試験片を作成した。このクリヤーオンクリヤー付着性の試験片の塗膜にカッターナイフで素地に達する縦横１１本の平行線を２ｍｍ間隔で正方形のごばん目をつくり、３０ｍｍ程度のセロハンテープを密着させ、上方に一気に引き剥がし、剥がれずに塗膜に残ったごばん目の数と剥がれた数を求めた。その結果を、以下に示す基準で評価した。
○：剥がれなし。
△：全正方形面積の１０％未満の剥がれ
×：全正方形面積の１０％以上の剥がれ
【００５６】
（７）耐酸性
４０％硫酸水溶液０．２ｍｌを試験板にスポット状にのせた後、６０℃で１５分間加熱し、その後、水洗いしてシミ跡の発生度合いを目視判定した。
○：塗膜にほとんど変化は見られない。
△：わずかに水シミ跡が見られる。

×：著しい水シミ跡が見られる。
【００５７】
（８）耐擦り傷性
耐洗車傷性ともいい、試験板上に泥水（ＪＩＳ　Ｚ－８９０１－８４　８種ダスト／水／中性洗剤＝１０／９９／１質量比で混合したもの）をハケで塗布後、自動車用洗車機にて洗車ブラシを１５０ｒｐｍで１０秒間回転させ、試験板を流水にて洗浄する。以上の操作を２回繰り返した後、試験板表面の擦り傷の程度を色彩色差計（ＣＲ－３３１　ミノルタカメラ（株）製）によりＬ*値を測定した。次式によりΔＬ*値を算出し、その値から耐擦り傷性を評価した。
ΔＬ＊値＝試験後のＬ*値－試験前のＬ*値
○；ΔＬ＊値が２０未満
△；ΔＬ＊値が２０以上３０未満
×；ΔＬ＊値が３０以上
【００５８】
＜製造例＞
＜ポリエステルポリオール（ＰＥ－１）の製造＞
温度計、ディーンスターク、還流冷却器、窒素導入管、撹拌機を備えた４つ口フラスコに、アジピン酸５０．３質量部、トリメチロールプロパン３０．９質量部、ペンタエリスリトール３１．３質量部を仕込み、１６０℃から２００℃に加熱・昇温しながら撹拌し、水１２．５質量部が脱水するまで縮合重合反応を行った。重量平均分子量１，７４０のポリエステルポリオールＰＥ－１を得た。
【００５９】
＜ＰＥ２～７の製造＞
製造例ＰＥ－１の製造方法と同じようにして、表２に記載した配合にてＰＥ２～ＰＥ７を得た。
【００６０】
【表２】

| | PE-1 | PE-2 | PE-3 | PE-4 | PE-5 | PE-6 | PE-7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| アジピン酸 | 50.3 | 37.0 | 52.0 | 32.6 | 43.2 | 55.7 | 48.5 |
| ヘキサヒドロフタル酸無水物 | | | | 17.2 | | | |
| トリメチロールプロパン | 30.9 | 33.9 | 27.3 | 29.9 | 44.1 | 32.0 | 14.8 |
| ペンタエリスリトール | 31.3 | 34.6 | 27.7 | 30.4 | | 25.9 | |
| ヘキサンジオール | | | | | 23.3 | | |
| オクタンジオール | | | | | | | 48.5 |
| イプシロンカプロラクトン | | | 5.8 | | | | |
| 脱水量 | -12.5 | -5.5 | -12.8 | -10.1 | -10.6 | -13.6 | -11.8 |
| 合計（質量部） | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ポリオールMw | 1740 | 760 | 3500 | 1800 | 1700 | 4190 | 1800 |
| ポリオールOHV（mgKOH/g） | 516 | 738 | 400 | 500 | 269 | 402 | 187 |

【００６１】
＜ポリウレタンポリオール（ＰＵ－1）の製造＞
温度計、還流冷却器、窒素導入管、撹拌機を備えた４つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアナート４７．４質量部、トリメチロールプロパン２６．２質量部、ペンタエリスリトール２６．５質量部を仕込み、８０℃に加熱・昇温しながら撹拌し、ＩＲスペクトルにてイソシアネート基（２２７０ｃｍ$^{-1}$）の吸収が消失するまで反応を行った。重量平均分子量２，１００のポリウレタンポリオールＰＵ－１を得た。
＜カルボキシル基含有ポリエステル樹脂Ａ－１の製造＞
温度計、ディーンスターク、還流冷却器、窒素導入管、撹拌機を備えた４つ口フラスコに

、ポリエステルポリオール（ＰＥ－1）２４．９質量部、ネオデカン酸９．８質量部を仕込み、１６０℃から２００℃に加熱・昇温しながら撹拌し、水１．１質量部が脱水するように縮合反応を行った。次に、１４０℃まで冷却してから、ヘキサヒドルフタル酸無水物２６．４質量部を加えて2時間攪拌後、ソルベッソ１００を４０質量部加えた。樹脂酸価１６０、重量平均分子量４２００のポリエステル樹脂Ａ－１を得た。

【００６２】

＜Ａ－２～Ａ－１９の製造＞

製造例Ａ－１の製造方法と同じようにして、表３～表５に記載した配合にて樹脂Ａ－２～Ａ－１９を得た。

【００６３】

【表３】

| | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PE-1 | 24.9 | 24.2 | | | | | 26.2 |
| PE-2 | | | 19.8 | | | | |
| PE-3 | | | | 28.1 | | | |
| PE-4 | | | | | 24.9 | | |
| PE-5 | | | | | | 34.6 | |
| PE-6 | | | | | | | |
| PE-7 | | | | | | | |
| PU-1 | | | | | | | |
| Boltorn H20 | | | | | | | |
| トリメチロールプロパン | | | | | | | |
| ネオデカン酸 | 9.8 | | 9.0 | 7.8 | | 7.1 | |
| ラウリン酸 | | 11.1 | | | 10.9 | | |
| 吉草酸 | | | | | | | |
| カプロン酸 | | | | | | | 7.0 |
| ペンタデシル酸 | | | | | | | |
| AOE X24[1)] | | | | | | | |
| カージュラE10[2)] | | | | | | | |
| 脱水 | -1.1 | -1.0 | -0.9 | -1.7 | -1.0 | -0.8 | -1.1 |
| ヘキサヒドロフタル酸無水物 | 26.4 | 25.7 | 32.1 | 25.8 | 25.2 | 19.1 | 27.9 |
| ソルベッソ100 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 合計（質量部） | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | | |
| A成分SP値 | 10.3 | 10.0 | 10.7 | 9.9 | 10.0 | 9.7 | 11.0 |
| A成分ポリオールMw | 1740 | 1740 | 760 | 3500 | 1800 | 1700 | 1740 |
| A成分ポリオールOHV(mgKOH/g) | 516 | 516 | 738 | 400 | 500 | 269 | 516 |
| A成分ポリオール骨格 | PE-1 | PE-1 | PE-2 | PE-3 | PE-4 | PE-5 | PE-1 |
| A成分脂肪酸炭素数 | 10 | 11 | 10 | 10 | 11 | 10 | 6 |
| A成分グリシジルエステル炭素数 | - | - | - | - | - | - | - |
| A成分グリシジルエーテル炭素数 | - | - | - | - | - | - | - |
| A成分Mw | 4200 | 4300 | 2300 | 8000 | 4400 | 2900 | 4000 |
| A成分酸価（mgKOH/g） | 160 | 156 | 195 | 154 | 154 | 116 | 169 |

【００６４】

【表４】

| | A-8 | A-9 | A-10 | A-11 | A-12 | A-13 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PE-1 | 23.3 | 25.8 | 18.2 | 18.6 | | |
| PE-2 | | | | | | |
| PE-3 | | | | | | |
| PE-4 | | | | | | |
| PE-5 | | | | | | |
| PE-6 | | | | | | |
| PE-7 | | | | | | |
| PU-1 | | | | | | 27.3 |
| Boltorn H20 | | | | | 25.2 | |
| トリメチロールプロパン | | | | | | |
| ネオデカン酸 | | 7.7 | | | 9.7 | 9.1 |
| ラウリン酸 | | | | | | |
| 吉草酸 | | | | | | |
| カプロン酸 | | | | | | |
| ペンタデシル酸 | 13.0 | | | | | |
| AOE X24[1)] | | | | 8.4 | | |
| カージュラE10[2)] | | | 9.5 | | | |
| 脱水 | -1.0 | -1.2 | 0.0 | 0.0 | -1.0 | -0.9 |
| ヘキサヒドロフタル酸無水物 | 24.7 | 27.5 | 32.3 | 33.0 | 26.1 | 24.5 |
| ソルベッソ100 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 合計 （質量部） | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | |
| A成分SP値 | 9.7 | 10.2 | 10.4 | 10.0 | 10.7 | 10.6 |
| A成分ポリオールMw | 1740 | 1740 | 1700 | 1700 | 2100 | 2100 |
| A成分ポリオールOHV(mgKOH/g) | 516 | 516 | 516 | 516 | 505 | 437 |
| A成分ポリオール骨格 | PE-1 | PE-1 | PE-1 | PE-1 | Boltorn | PU-1 |
| A成分脂肪酸炭素数 | 15 | 10 | - | - | 10 | 10 |
| A成分グリシジルエステル炭素数 | - | - | 10 | - | - | - |
| A成分グリシジルエーテル炭素数 | - | - | - | 13 | - | - |
| A成分Mw | 4500 | 10000 | 5700 | 5600 | 8500 | 4500 |
| A成分酸価(mgKOH/g) | 150 | 153 | 157 | 160 | 159 | 149 |

【００６５】

【表５】

| | A-14 | A-15 | A-16 | A-17 | A-18 | A-19 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PE-1 | | | 26.1 | | | 26.5 |
| PE-2 | | | | 19.8 | | |
| PE-3 | | | | | | |
| PE-4 | | | | | | |
| PE-5 | | | | | | |
| PE-6 | 29.3 | | | | | |
| PE-7 | | | | | 39.7 | |
| PU-1 | | | | | | |
| Boltorn H20 | | | | | | |
| トリメチロールプロパン | | 13.5 | | | | |
| ネオデカン酸 | 7.2 | 17.3 | 8.6 | | 7.6 | |
| ラウリン酸 | | | | | | |
| 吉草酸 | | | | | | 6.2 |
| カプロン酸 | | | | | | |
| ペンタデシル酸 | | | | | | |
| AOE X24[1)] | | | | | | |
| カージュラE10[2)] | | | | | | |
| 脱水 | -2.3 | -1.9 | -1.2 | 0.0 | -0.8 | -1.1 |
| ヘキサヒドロフタル酸無水物 | 25.8 | 31.1 | 26.3 | 40.2 | 13.5 | 28.2 |
| ソルベッソ100 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 合計 （質量部） | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | |
| A成分SP値 | 10.8 | 11.0 | 10.2 | 11.5 | 9.2 | 11.4 |
| A成分ポリオールMw | 4190 | 134 | 1740 | 760 | 1800 | 1740 |
| A成分ポリオールOHV(mgKOH/g) | 402 | 1254 | 516 | 738 | 187 | 516 |
| A成分ポリオール骨格 | PE-6 | TMP | PE-1 | PE-2 | PE-7 | PE-1 |
| A成分脂肪酸炭素数 | 10 | 10 | 10 | - | 10 | 5 |
| A成分グリシジルエステル炭素数 | - | - | - | - | - | - |
| A成分グリシジルエーテル炭素数 | - | - | - | - | - | - |
| A成分Mw | 8800 | 715 | 14000 | 2300 | 2700 | 3900 |
| A成分酸価(mgKOH/g) | 153 | 188 | 141 | 244 | 82 | 172 |

【００６６】

≪表３～表５の略号の説明≫

ＡＯＥ　Ｘ２４：ダイセル化学工業社製アルファーオレフィンオキシド（炭素数１２と１４の混合物）

カージュラＥ１０：Hexion Speciality Chemicals社製ネオデカン酸グリシジルエステル

【００６７】

＜カルボキシル基含有ラジカル共重合体Ｂ－１の製造＞

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた４つ口フラスコに、ソルベッソ１００（商品名、芳香族ナフサ系溶剤；エクソン化学（株）製）３５質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら加熱し１４０℃を保った。ブチルメタクリレート１３．２質量部、スチレン６．０質量部、エチルヘキシルメタクリレート３０．０質量部、アクリル酸１０．８質量部、ｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート４．０質量部の混合物を２時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、１４０℃の温度を１時間保った後、ｔ

－ブチルペルオキシ－ベンゾエート０．５質量部とソルベッソ１００　０．５質量部の混合物を滴下し、さらに１４０℃の温度を２時間保ったところで反応を終了した。樹脂酸価１４０、重量平均分子量４９００のラジカル共重合体Ｂ－１を得た。

【００６８】

＜Ｂ－２～Ｂ－９の製造＞

製造例Ｂ－１の製造方法と同じようにして、表６に記載した配合にて樹脂Ｂ－２～Ｂ－９を得た。

【００６９】

【表６】

| | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-6 | B-7 | B-8 | B-9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ソルベッソ100 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 29.0 | 38.0 | 28.0 | 38.1 | 35.0 | 35.0 |
| （モノマー＋反応触媒　滴下） | | | | | | | | | |
| ブチルメタクリレート | 13.2 | 11.1 | 9.3 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 6.6 | 13.8 |
| スチレン | 6.0 | 12.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 12.0 | 6.0 |
| エチルヘキシルメタクリレート | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 36.0 | 24.0 |
| アクリル酸 | 10.8 | 6.9 | 14.7 | 10.8 | 10.8 | 10.8 | 10.8 | 5.4 | 16.2 |
| t－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 10.0 | 1.0 | 11.0 | 0.9 | 4.0 | 4.0 |
| （追加触媒　滴下） | | | | | | | | | |
| t－ブチルペルオキシ－ベンゾエート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ソルベッソ100 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 合計　（質量部） | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | | | | |
| B成分SP | 10.0 | 9.7 | 11.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 9.3 | 11.4 |
| B成分酸価(mgKOH/g) | 140 | 90 | 190 | 140 | 140 | 140 | 140 | 70 | 210 |
| B成分Mw | 4900 | 4900 | 5000 | 2500 | 14000 | 1800 | 16000 | 5000 | 5000 |

【００７０】

＜エポキシ基含有ラジカル共重合体樹脂溶液Ｃ－１の製造＞

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた４つ口フラスコに、ソルベッソ１００　３５質量部を仕込み、窒素気流下攪拌しながら加熱し１４０℃を保った。次に、１４０℃の温度で滴下成分としてブチルメタクリレート２１．９質量部、エチルヘキシルアクリレート４．８質量部、グリシジルメタクリレート２７．３質量部、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート６．０質量部、ｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート４．０質量部の混合物を２時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、１４０℃の温度を１時間保った後、ｔ－ブチルペルオキシ－ベンゾエート０．５質量部とソルベッソ１００　０．５質量部の混合物を滴下し、さらに１４０℃の温度を２時間保ったところで反応を終了した。重量平均分子量５０００のラジカル共重合体Ｃ－１を得た。

【００７１】

＜Ｃ－２～Ｃ－１３の製造＞

製造例Ｃ－１の製造方法と同じようにして、表７～表８に記載した配合にて樹脂Ｃ－２～Ｃ－１３を得た。

【００７２】

【表７】

| | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ソルベッソ100 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 29.0 | 38.0 | 35.0 | 35.0 |
| （モノマー＋反応触媒　滴下） | | | | | | | |
| ブチルメタクリレート | 21.9 | 27.9 | 9.9 | 21.9 | 21.9 | 29.4 | 12.9 |
| エチルヘキシルアクリレート | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 |
| グリシジルメタクリレート | 27.3 | 27.3 | 27.3 | 27.3 | 27.3 | 19.8 | 36.3 |
| ２－ヒドロキシプロピルメタクリレート | 6.0 | | 18.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| t－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 10.0 | 1.0 | 4.0 | 4.0 |
| （追加触媒　滴下） | | | | | | | |
| t－ブチルペルオキシ－ベンゾエート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ソルベッソ100 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 合計　（質量部） | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | | | | | | |
| C成分SP値 | 10.0 | 9.7 | 11.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| C成分Mw | 5000 | 4900 | 4800 | 2500 | 14000 | 4800 | 4900 |
| C成分エポキシ価(mgKOH/g) | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 130 | 240 |

【００７３】

【表８】

| | C-8 | C-9 | C-10 | C-11 | C-12 | C-13 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ソルベッソ100 | 28.0 | 38.1 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 |
| （モノマー＋反応触媒　滴下） | | | | | | |
| ブチルメタクリレート | 21.9 | 21.9 | 31.8 | 10.2 | 17.7 | 6.9 |
| エチルヘキシルアクリレート | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 15.0 | 4.8 |
| グリシジルメタクリレート | 27.3 | 27.3 | 17.4 | 39.0 | 27.3 | 27.3 |
| ２－ヒドロキシプロピルメタクリレート | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | | 21.0 |
| t－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート | 11.0 | 0.9 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| （追加触媒　滴下） | | | | | | |
| t－ブチルペルオキシ－ベンゾエート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ソルベッソ100 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 合計　（質量部） | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | | | | | |
| C成分SP値 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 9.3 | 11.5 |
| C成分Mw | 1800 | 16000 | 4900 | 4800 | 4800 | 4900 |
| C成分エポキシ価(mgKOH/g) | 190 | 190 | 115 | 260 | 190 | 190 |

【００７４】

（実施例１～４０）

＜クリヤー塗料ＣＣ－１～ＣＣ－４０の製造＞

表９～表１２に記載した原料を順次混合して均一になるように撹拌し、クリヤー塗料ＣＣ－１～ＣＣ－４０を得た。

（比較例１～１４）
＜クリヤー塗料ＣＣ－４１～ＣＣ－５４の製造＞
表１３～表１４に記載した原料を順次混合して均一になるように撹拌し、クリヤー塗料ＣＣ－４１～ＣＣ－５４を得た。
なお、表９～表１４において、当量比（エポキシ基/酸基）は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分のカルボキシル基の総数に対する（Ｃ）成分中のエポキシ基の数の比率を当量比で表したものであることを意味する。
【００７５】
【表９】

| 実施例 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 塗料番号 | | CC-1 | CC-2 | CC-3 | CC-4 | CC-5 | CC-6 | CC-7 | CC-8 | CC-9 | CC-10 |
| A成分 | A-1 | 37.4 | | | | | | | | | |
| | A-2 | | 37.8 | | | | | | | | |
| | A-3 | | | 34.9 | | | | | | | |
| | A-4 | | | | 37.9 | | | | | | |
| | A-5 | | | | | 37.9 | | | | | |
| | A-6 | | | | | | 41.3 | | | | |
| | A-7 | | | | | | | 36.8 | | | |
| | A-8 | | | | | | | | 38.3 | | |
| | A-9 | | | | | | | | | 38.0 | |
| | A-10 | | | | | | | | | | 37.8 |
| B成分 | B-1 | 12.5 | 12.6 | 11.6 | 12.6 | 12.6 | 13.8 | 12.3 | 12.8 | 12.7 | 12.6 |
| C成分 | C-1 | 40.8 | 40.3 | 44.2 | 40.2 | 40.2 | 35.6 | 41.6 | 39.6 | 40.0 | 40.3 |
| D成分 | デスモジュール VPLS2253[1)] | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 |
| | Larotact LR9018[2)] | | | | | | | | | | |
| | サイメル　327[3)] | | | | | | | | | | |
| 添加剤 | 紫外線吸収剤[4)] | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | 光安定剤[5)] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 表面調整剤[6)] | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 合計 （質量部） | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | | | | | | |
| 当量比（エポキシ基/酸基） | | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| A成分とB成分の総含有量に対するB成分の含有割合（質量%、樹脂固形分質量比） | | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| 全樹脂固形分に対するD成分の含有割合（質量%） | | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| | | | | | | | | | | | |
| 外観性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| 塗膜硬度 | | H | H | F | H | H | F | H | H | H | H |
| 貯蔵安定性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 耐水性 | | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| リコート性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| クリヤーオンクリヤー性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 耐酸性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐擦り傷性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【００７６】

【表１０】

| 実施例 | | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 塗料番号 | | CC-11 | CC-12 | CC-13 | CC-14 | CC-15 | CC-16 | CC-17 | CC-18 | CC-19 | CC-20 |
| A成分 | A-1 | | | | | | | 38.9 | 36.2 | 37.4 | 37.4 |
| | A-11 | 37.5 | | | | | | | | | |
| | A-12 | | 37.5 | | | | | | | | |
| | A-13 | | | 38.3 | | | | | | | |
| | A-14 | | | | 38.0 | | | | | | |
| | A-15 | | | | | 35.3 | | | | | |
| | A-16 | | | | | | 39.0 | | | | |
| B成分 | B-1 | 12.5 | 12.5 | 12.8 | 12.7 | 11.8 | 13.0 | | | | |
| | B-2 | | | | | | | 13.0 | | | |
| | B-3 | | | | | | | | 12.1 | | |
| | B-4 | | | | | | | | | 12.5 | |
| | B-5 | | | | | | | | | | 12.5 |
| C成分 | C-1 | 40.7 | 40.7 | 39.6 | 40.0 | 43.6 | 38.7 | 38.8 | 42.4 | 40.8 | 40.8 |
| D成分 | デスモジュール VPLS2253[1)] | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 |
| | Larotact LR9018[2)] | | | | | | | | | | |
| | サイメル 327[3)] | | | | | | | | | | |
| 添加剤 | 紫外線吸収剤[4)] | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | 光安定剤[5)] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 表面調整剤[6)] | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 合計 （質量部） | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | | | | | | |
| 当量比（エポキシ基/酸基） | | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| A成分とB成分の総含有量に対するB成分の含有割合（質量%、樹脂固形分質量比） | | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| 全樹脂固形分に対するD成分の含有割合（質量%） | | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| | | | | | | | | | | | |
| 外観性 | | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ◎ | △ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 塗膜硬度 | | H | H | H | H | F | H | F | H | H | H |
| 貯蔵安定性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 耐水性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| リコート性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| クリヤーオンクリヤー性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 耐酸性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐擦り傷性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【００７７】

【表１１】

| 実施例 | | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 塗料番号 | | CC-21 | CC-22 | CC-23 | CC-24 | CC-25 | CC-26 | CC-27 | CC-28 | CC-29 | CC-30 |
| A成分 | A-1 | 37.5 | 37.4 | 46.8 | 27.8 | 37.4 | 37.4 | 37.4 | 37.4 | 31.1 | 41.3 |
| B成分 | B-1 | | | 2.5 | 22.7 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 10.4 | 13.8 |
| | B-6 | 12.5 | | | | | | | | | |
| | B-7 | | 12.5 | | | | | | | | |
| C成分 | C-1 | 40.7 | 40.8 | 41.4 | 40.2 | | | | | | |
| | C-2 | | | | | 40.8 | | | | | |
| | C-3 | | | | | | 40.8 | | | | |
| | C-4 | | | | | | | 40.8 | | | |
| | C-5 | | | | | | | | 40.8 | | |
| | C-6 | | | | | | | | | 49.2 | |
| | C-7 | | | | | | | | | | 35.6 |
| D成分 | デスモジュール VPLS2253[1)] | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 |
| | Larotact LR9018[2)] | | | | | | | | | | |
| | サイメル 327[3)] | | | | | | | | | | |
| 添加剤 | 紫外線吸収剤[4)] | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | 光安定剤[5)] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 表面調整剤[6)] | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 合計 （質量部） | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | | | | | | |
| 当量比（エポキシ基/酸基） | | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| A成分とB成分の総含有量に対するB成分の含有割合（質量%、樹脂固形分質量比） | | 25.0 | 25.0 | 5.0 | 45.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| 全樹脂固形分に対するD成分の含有割合（質量%） | | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| | | | | | | | | | | | |
| 外観性 | | ◎ | △ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 塗膜硬度 | | H | H | H | F | H | H | F | H | F | H |
| 貯蔵安定性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 耐水性 | | △ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| リコート性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| クリヤーオンクリヤー性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐酸性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐擦り傷性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【００７８】

【表１２】

| 実施例 | | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 塗料番号 | | CC-31 | CC-32 | CC-33 | CC-34 | CC-35 | CC-36 | CC-37 | CC-38 | CC-39 | CC-40 |
| A成分 | A-1 | 37.4 | 37.4 | 29.0 | 42.6 | 36.2 | 37.8 | 39.4 | 35.4 | 41.2 | 34.4 |
| B成分 | B-1 | 12.5 | 12.5 | 9.7 | 14.2 | 12.1 | 12.6 | 13.1 | 11.8 | 13.7 | 11.5 |
| C成分 | C-1 | | | | | 39.5 | 41.3 | 42.9 | 38.6 | 35.8 | 44.8 |
| | C-8 | 40.8 | | | | | | | | | |
| | C-9 | | 40.8 | | | | | | | | |
| | C-10 | | | 52.0 | | | | | | | |
| | C-11 | | | | 33.9 | | | | | | |
| D成分 | デスモジュール VPLS2253[1)] | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | | | 1.6 | 11.2 | 6.3 | 6.3 |
| | Larotact LR9018[2)] | | | | | 9.2 | | | | | |
| | サイメル 327[3)] | | | | | | 5.3 | | | | |
| 添加剤 | 紫外線吸収剤[4)] | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | 光安定剤[5)] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 表面調整剤[6)] | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 合計 （質量部） | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | | | | | | |
| 当量比（エポキシ基/酸基） | | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| A成分とB成分の総含有量に対するB成分の含有割合（質量%、樹脂固形分質量比） | | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 5.0 | 45.0 | 25.0 |
| 全樹脂固形分に対するD成分の含有割合（質量%） | | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 2.0 | 14.0 | 8.0 | 8.0 |
| | | | | | | | | | | | |
| 外観性 | | ◎ | △ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 塗膜硬度 | | HB | H | HB | H | H | H | H | H | H | H |
| 貯蔵安定性 | | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 耐水性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| リコート性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| クリヤーオンクリヤー性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐酸性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐擦り傷性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |

【００７９】

【表１３】

| 比較例 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 塗料番号 | | CC-41 | CC-42 | CC-43 | CC-44 | CC-45 | CC-46 | CC-47 |
| A成分 | A-1 | | | | 39.4 | 35.6 | 49.2 | 20.5 |
| | A-17 | 31.6 | | | | | | |
| | A-18 | | 45.1 | | | | | |
| | A-19 | | | 36.5 | | | | |
| B成分 | B-1 | 10.5 | 15.0 | 12.2 | | | | |
| | B-8 | | | | 13.1 | | | |
| | B-9 | | | | | 11.9 | | 25.1 |
| C成分 | C-1 | 48.6 | 30.6 | 42.0 | 38.2 | 43.2 | 41.5 | 45.1 |
| | C-12 | | | | | | | |
| | C-13 | | | | | | | |
| D成分 | デスモジュール VPLS2253[1)] | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 | 6.3 |
| | サイメル 327[3)] | | | | | | | |
| 添加剤 | 紫外線吸収剤[4)] | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | 光安定剤[5)] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 表面調整剤[6)] | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 合計 （質量部） | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | | | |
| 当量比（エポキシ基/酸基） | | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| A成分とB成分の総含有量に対するB成分の含有割合（質量%、樹脂固形分質量比） | | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 0.0 | 55.0 |
| 全樹脂固形分に対するD成分の含有割合（質量%） | | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| | | | | | | | | |
| 外観性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 塗膜硬度 | | H | B | H | B | H | H | B |
| 貯蔵安定性 | | × | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ |
| 耐水性 | | × | ○ | × | ○ | × | × | ○ |
| リコート性 | | ○ | × | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| クリヤーオンクリヤー性 | | ○ | × | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| 耐酸性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐擦り傷性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【００８０】

【表１４】

| 比較例 | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 塗料番号 | | CC-48 | CC-49 | CC-50 | CC-51 | CC-52 | CC-53 | CC-54 |
| A成分 | A-1 | 37.4 | 37.4 | 40.0 | 34.4 | 35.2 | 44.2 | 32.4 |
| | A-17 | | | | | | | |
| | A-18 | | | | | | | |
| | A-19 | | | | | | | |
| B成分 | B-1 | 12.5 | 12.5 | 13.3 | 11.5 | 11.7 | 14.7 | 10.8 |
| | B-8 | | | | | | | |
| | B-9 | | | | | | | |
| C成分 | C-1 | | | 43.7 | 37.5 | 38.5 | 31.8 | 47.5 |
| | C-12 | 40.8 | | | | | | |
| | C-13 | | 40.8 | | | | | |
| D成分 | デスモジュール VPLS2253[1)] | 6.3 | 6.3 | | 13.6 | | 6.3 | 6.3 |
| | サイメル 327[3)] | | | | | 11.6 | | |
| 添加剤 | 紫外線吸収剤[4)] | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | 光安定剤[5)] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 表面調整剤[6)] | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 合計 （質量部） | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | | | | | | | |
| 当量比（エポキシ基/酸基） | | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.66 | 1.35 |
| A成分とB成分の総含有量に対するB成分の含有割合（質量%、樹脂固形分質量比） | | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| 全樹脂固形分に対するD成分の含有割合（質量%） | | 8.0 | 8.0 | 0.0 | 17.0 | 17.0 | 8.0 | 8.0 |
| | | | | | | | | |
| 外観性 | | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ |
| 塗膜硬度 | | H | H | H | H | H | H | H |
| 貯蔵安定性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐水性 | | ○ | × | ○ | ○ | ○ | × | × |
| リコート性 | | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| クリヤーオンクリヤー性 | | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐酸性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 耐擦り傷性 | | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ |

【００８１】

≪表９～表１４の略号の説明≫

１）デスモジュールＶＰＬＳ２２５３：住化バイエルウレタン社製ブロック型ポリイソシアネートの７５質量％溶液

２）Ｌａｒｏｔａｃｔ　ＬＲ９０１８：ＢＡＳＦ　アクチェンゲゼルシャフト社製トリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジンの５０質量％溶液

３）サイメル３２７：日本サイテックインダストリーズ社製メチル化メラミン樹脂の９０質量％溶液

４）紫外線吸収剤：チバ・スペシャリティケミカルズ社製　８５質量％溶液

５）光安定剤：チバ・スペシャリティケミカルズ社製社製　１００質量％溶液

６）表面調整剤：楠本化成社製　１０質量％溶液

【産業上の利用可能性】

【００８２】

本発明の塗料組成物は、種々の用途の塗料組成物として利用でき、特に自動車用の塗料組成物として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
*B05D 7/24 (2006.01)* B05D 7/24 302V

(72)発明者 小西 徹
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町２９６番地 ＢＡＳＦコーティングスジャパン株式会社 戸塚工場内

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特開平０８－２５９６６７（ＪＰ，Ａ）
特表平１０－５０３７８７（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５３８２６３（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１７７２１６（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２３８８９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１６８７６４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／１４８５５５（WO，Ａ１）
特開２００２－１１３４１４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２２７９６１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０２３６６１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５３０４４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｄ １６７／００
Ｂ０５Ｄ ７／２４
Ｃ０９Ｄ １５７／１０
Ｃ０９Ｄ １６１／２８
Ｃ０９Ｄ １６３／００
Ｃ０９Ｄ １７５／０４