

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3863708号
(P3863708)

(45) 発行日 平成18年12月27日(2006.12.27)

(24) 登録日 平成18年10月6日(2006.10.6)

(51) Int. Cl.	F I
B05D 5/06 (2006.01)	B05D 5/06 C
C09D 133/14 (2006.01)	C09D 133/14
C09D 157/10 (2006.01)	C09D 157/10
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 302P
	B05D 7/24 302Y
請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2000-231075 (P2000-231075)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成12年7月31日(2000.7.31)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2002-45784 (P2002-45784A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成14年2月12日(2002.2.12)	(73) 特許権者	000230054
審査請求日	平成15年9月12日(2003.9.12)		日本ペイント株式会社
			大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
		(74) 代理人	100086586
			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100104813
			弁理士 古谷 信也
		(72) 発明者	石原 達也
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 クリヤー塗料組成物、塗膜形成方法および積層塗膜

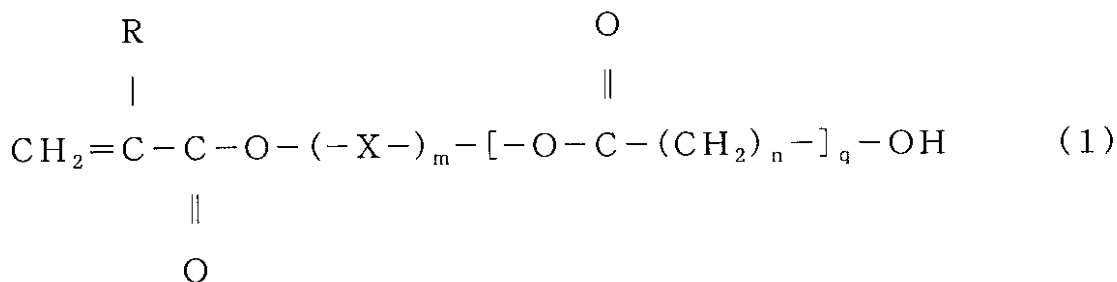
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (a-1) 酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー15~40質量%と、(a-2) 他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー60~85質量%とを共重合させることにより得られる酸無水物基含有ポリマー、および(a-3) 1~12個の炭素原子を含有するモノアルコールを、酸無水物基と水酸基とがモル比で1/10~1/1となる割合の量で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ポリマー20~60質量%、

(B) (b-1) 式(1)

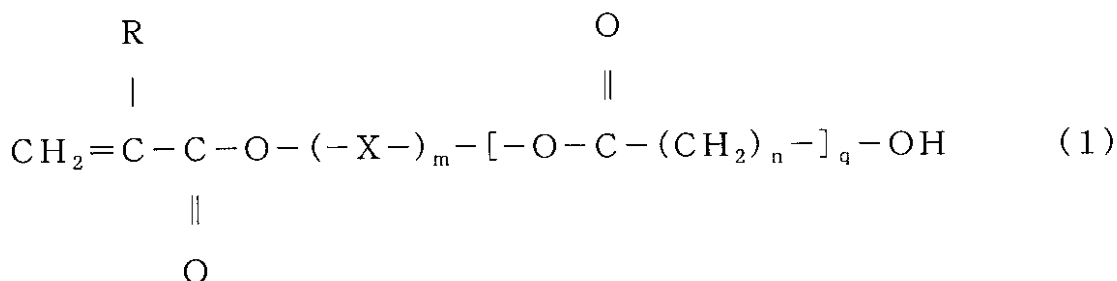
【化1】



〔式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは直鎖または分岐のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、mは2～8の整数であり、nは3～7の整数であり、qは0～4の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー5～60質量%、(b-2)グリシジル基含有エチレン性不飽和モノマー10～60質量%、および必要に応じて(b-3)他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0～85質量%を共重合することにより得られる、水酸基とグリシジル基とを含有するポリマー0.1～60質量%、並びに、

(C)(c-1)式(1)

【化2】



10

〔式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは直鎖または分岐のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、mは2～8の整数であり、nは3～7の整数であり、qは0～4の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー5～60質量%、(c-2)グリシジル基含有エチレン性不飽和モノマー10～60質量%、(c-3)アクリロキシアルキル基を含有するラダーシリコーンオリゴマー1～30質量%、および必要に応じて(c-4)他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0～85質量%を共重合することにより得られる、数平均分子量500～8000の水酸基とグリシジル基とラダーシリコーンとを含有するポリマー0.01～60質量%を含有するクリヤー塗料組成物。

20

【請求項2】

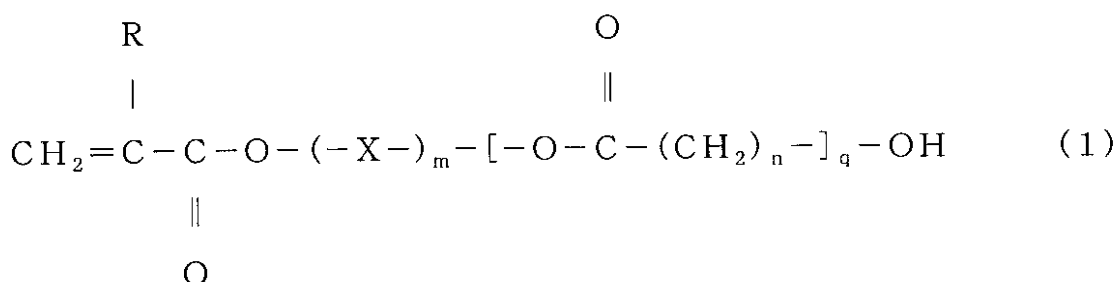
前記(A)25～50質量%、前記(B)5～50質量%、および、前記(C)0.1～50質量%を含有する請求項1記載のクリヤー塗料組成物。

30

【請求項3】

前記(A)、(B)および(C)に、さらに(D)(d-1)式(1)

【化3】



40

〔式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは直鎖または分岐のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、mは2～8の整数であり、nは3～7の整数であり、qは0～4の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー5～60質量%と、酸無水物基含有化合物とを水酸基と酸無水物基とが1/0.9～1/0.5のモル比となる割合の量で混合して反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチ

50

レン性不飽和モノマーと(d-2)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート化合物とのモノマー混合物20~100質量%、および必要に応じて(d-3)共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0~80質量%を共重合させることにより得られる、水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー5~50質量%を含有する請求項1または2記載のクリアー塗料組成物。

【請求項4】

前記(A)25~50質量%、前記(B)5~50質量%、前記(C)0.1~50質量%、および、前記(D)5~20質量%を含有する請求項3記載のクリアー塗料組成物。

【請求項5】

さらに、(E)(e-1)トリフルオロモノクロオレフィンおよび/またはテトラフルオロオレフィン5~60質量%、(e-2)ヒドロキシアルキルビニルエーテル5~20質量%、(e-3)シクロヘキシルビニルエーテル5~40質量%、(e-4)アルキルビニルエーテル5~20質量%、(e-5)グリシジル基含有ラジカル重合性モノマーおよび/またはカルボキシル基または酸無水物基含有重合性モノマー0~40質量%を共重合させることにより得られるフッ素ポリマー2~50質量%を含有する請求項1から4いずれか記載のクリアー塗料組成物。

【請求項6】

前記(E)3~25質量%を含有する請求項5記載のクリアー塗料組成物。

【請求項7】

基材に直接または下地塗膜を介して、メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗膜を形成し、次いで前記メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗膜を硬化させずに、その上に請求項1から6いずれか1項記載のクリアー塗料組成物によりクリアー塗膜を形成し、前記メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗膜とクリアー塗膜とを同時に焼付乾燥する塗膜形成方法。

【請求項8】

基材に直接または下地塗膜を介して、メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗膜が形成され、その上に請求項1から6いずれか1項記載のクリアー塗料組成物によりクリアー塗膜が形成された積層塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、耐汚染性および耐酸性が良好なクリアー塗料組成物、塗膜形成方法および積層塗膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車の上塗り塗料として用いられるバインダーは、水酸基含有ポリマーとメラミン樹脂硬化剤とを組み合わせる用いることが一般的である。しかしながら、上記メラミン樹脂を硬化剤として用いることにより得られる硬化塗膜は一般に耐酸性に劣る。したがって、このような塗膜は近年問題となっている酸性雨により特に劣化され易く、外観上の不具合を生じる。

上記メラミン樹脂を硬化剤として用いることにより得られる塗膜が耐酸性に劣るのはメラミン樹脂中のトリアジン核に起因すると考えられている。

【0003】

このような欠点を解決するために、特開平2-45577号公報および特開平3-287650号公報には、メラミン樹脂を使用しない新規な塗料組成物が記載されている。しかしながら、上記塗料組成物は、酸基とエポキシ基とを反応させることにより生じるエステル結合を架橋点とするので酸性雨に対しての耐性を有する耐酸性が良好であり、自動車用上塗り塗膜として十分な耐候性を有するが、自動車を駐車させているとき、塗膜に鳥の糞が付着し、こびりついて落とし難い問題や、雨天走行後の塗膜を観察すると泥はねの汚れ

10

20

30

40

50

が付着し、洗車しても擦らないと落ち難い等の耐汚染性が、実用上の点で不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記耐汚染性が良好で、高い架橋密度を有するために耐候性、特に酸性雨に対する耐性に優れた塗膜を提供し得るクリアー塗料組成物、これらを用いる塗膜形成方法および積層塗膜を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上述の課題に鑑み鋭意研究した結果、本発明に至った。

10

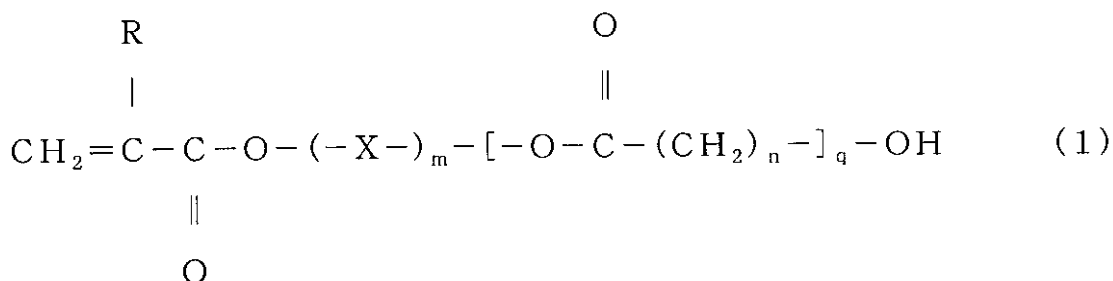
1. (A) (a-1) 酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー 15 ~ 40 質量%と、(a-2) 他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー 60 ~ 85 質量%とを共重合させることにより得られる酸無水物基含有ポリマー、および (a-3) 1 ~ 12 個の炭素原子を含有するモノアルコールを、酸無水物基と水酸基とがモル比で 1 / 10 ~ 1 / 1 となる割合の量で反応させることにより得られるカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー 20 ~ 60 質量%、

(B) (b-1) 式(1)

【0006】

【化4】

20



【0007】

30

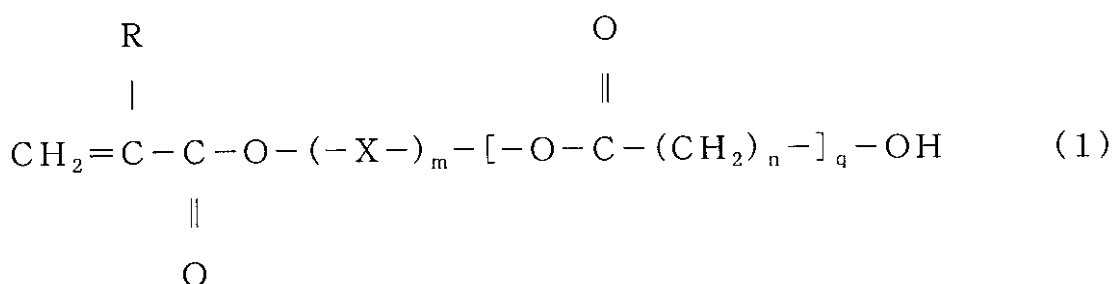
〔式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは直鎖または分岐のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、mは2~8の整数であり、nは3~7の整数であり、qは0~4の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー 5 ~ 60 質量%、(b-2) グリシジル基含有エチレン性不飽和モノマー 10 ~ 60 質量%、および必要に応じて (b-3) 他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー 0 ~ 85 質量%を共重合することにより得られる、水酸基とグリシジル基とを含有するポリマー 0.1 ~ 60 質量%、並びに、

(C) (c-1) 式(1)

【0008】

【化5】

40



50

【0009】

〔式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは直鎖または分岐のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、mは2～8の整数であり、nは3～7の整数であり、qは0～4の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー5～60質量%、(c-2)グリシジル基含有エチレン性不飽和モノマー10～60質量%、(c-3)アクリロキシアルキル基を含有するラダーシリコンオリゴマー1～30質量%、および必要に応じて(c-4)他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0～85質量%を共重合することにより得られる、数平均分子量500～8000の水酸基とグリシジル基とラダーシリコンとを含有するポリマー0.01～60質量%を含有するクリヤー塗料組成物。

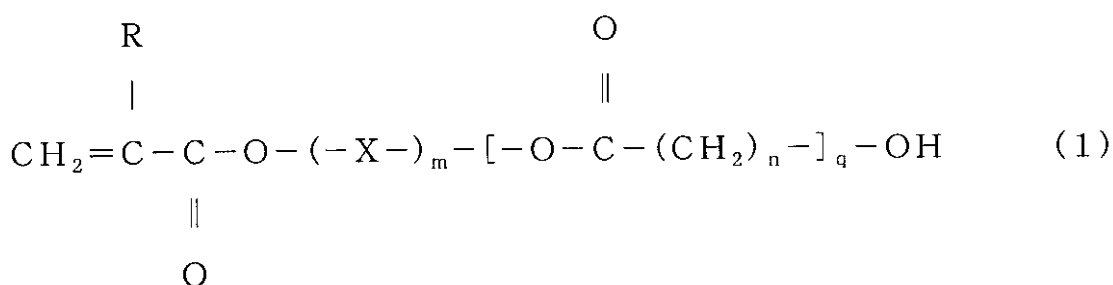
10

2. 上記(A)25～50質量%、上記(B)5～50質量%、および、上記(C)0.1～50質量%を含有する上記のクリヤー塗料組成物。

3. 上記(A)、(B)および(C)に、さらに(D)(d-1)式(1)

【0010】

【化6】



20

【0011】

〔式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは直鎖または分岐のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、mは2～8の整数であり、nは3～7の整数であり、qは0～4の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー5～60質量%と、酸無水物基含有化合物とを水酸基と酸無水物基とが1/0.9～1/0.5のモル比となる割合の量で混合して反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと(d-2)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート化合物とのモノマー混合物20～100質量%、および必要に応じて(d-3)共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0～80質量%を共重合させることにより得られる、水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー5～50質量%を含有する上記のクリヤー塗料組成物。

30

4. 上記(A)25～50質量%、上記(B)5～50質量%、上記(C)0.1～50質量%、および、上記(D)5～20質量%を含有する上記のクリヤー塗料組成物。

5. さらに、(E)(e-1)トリフルオロモノクロオレフィンおよび/またはテトラフルオロオレフィン5～60質量%、(e-2)ヒドロキシアルキルビニルエーテル5～20質量%、(e-3)シクロヘキシルビニルエーテル5～40質量%、(e-4)アルキルビニルエーテル5～20質量%、(e-5)グリシジル基含有ラジカル重合性モノマーおよび/またはカルボキシル基または酸無水物基含有重合性モノマー0～40質量%を共重合させることにより得られるフッ素ポリマー2～50質量%を含有する上記のクリヤー塗料組成物。

40

6. 上記(E)3～25質量%を含有する上記のクリヤー塗料組成物。

7. 基材に直接または下地塗膜を介して、メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗膜を形成し、次いで上記メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗膜を硬化させずに、その上に上記のクリヤー塗料組成物によりクリヤー塗膜を形成し、上記メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗膜とクリヤー塗膜とを同時に焼付乾燥する塗膜形成方法。

8. 基材に直接または下地塗膜を介して、メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗

50

膜が形成され、その上に上記のクリヤー塗料組成物によりクリヤー塗膜が形成された積層塗膜。

なお、本明細書中ポリマーについての質量%は、樹脂組成物の固形分総質量に対する値である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の構成について詳述する。

クリヤー塗料組成物

本発明のクリヤー塗料組成物は、上記耐汚染性および耐酸性が良好なクリヤー塗料である。上記クリヤー塗料組成物の具体的構成およびその作用効果について説明する。

(A)カルボキシル基とカルボン酸エステル基を有するポリマー(ポリマー(A))

本発明のクリヤー塗料組成物に用いるカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー(A)は、酸無水物基含有ポリマーとモノアルコール(a-3)とを反応させることにより得られるハーフエステル基含有ポリマーである。

【0013】

上記酸無水物基含有ポリマーは、酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(a-1)15~40質量%、好ましくは15~30質量%と他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(a-2)60~85質量%、好ましくは70~85質量%とを共重合させることにより得られる。上記酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(a-1)の量が15質量%未満では硬化性が不足し、40質量%を超えると得られる塗膜が固くもろくなりすぎて耐候性が不足するので好ましくない。

【0014】

上記酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(a-1)の例には、無水イタコン酸、無水マレイン酸および無水シトラコン酸等が挙げられる。上記他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(a-2)は酸無水物基に悪影響を与えないものであれば特に限定されず、エチレン性不飽和結合を一つ有する炭素数3~15、特に2~12のモノマーであることが好ましい。

【0015】

上記他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(a-2)の例には、エチレン性不飽和モノマーとして、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン等のスチレン誘導体、(メタ)アクリル酸エステル(例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸-*n*, *i*、および*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルおよび(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等)、(メタ)アクリル酸イソボロニル、シェル社製のVeova-9およびVeova-10等が挙げられる。アクリル酸およびメタアクリル酸のようなカルボキシル基を有するモノマーを用いることもできる。上記他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしてスチレンまたはその誘導体を用いる場合には、5~40質量%の量で使用するのが特に好ましい。

【0016】

上記酸無水物基含有ポリマーの共重合は、例えばラジカル重合等の溶液重合のような公知の方法により行われ、例えば、重合温度100~150、重合時間3~8時間で行うことができる。開始剤としてはアゾ系またはパーオキサイド系の開始剤が好適に用いられる。連鎖移動剤のような他の添加剤を用いることもできる。得られる上記酸無水物基含有ポリマーの数平均分子量は1500~8000、特に2000~5000であることが好ましい。数平均分子量が8000を超えるとポリマー粘度が高くなるので、高固形分のクリヤー塗料組成物を調製し難くなる。数平均分子量が1500未満になるとクリヤー塗料組成物の硬化性が不十分となる。なお、本発明で用いるポリマーの分子量はGPC法により求めたものである。

【0017】

上記酸無水物基含有ポリマーは1分子中に平均で少なくとも2個、好ましくは2~15個

10

20

30

40

50

の酸無水物基を有する。1分子中に含有される酸無水物基が2個未満では、クリヤー塗料組成物の硬化性が不十分となる。15個を超えると固くもろくなりすぎ、耐候性が不足する。

次いで、得られた上記酸無水物基含有ポリマーを、酸無水物基と水酸基とがモル比で1/10～1/1、好ましくは1/8～1/1.1、より好ましくは1/1.5～1/1.3となる割合の量でモノアルコール(a-3)と反応させることにより、カルボキシ基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー(A)を調製する。この割合が1/10を超えると過剰のアルコールが多すぎて硬化時にワキの原因となり、1/1未満では未反応の無水物基が残り、貯蔵安定性が悪くなる。

【0018】

上記モノアルコール(a-3)は、1～12個、好ましくは1～8個の炭素原子を有する低分子量化合物である。これは加熱時アルコールが揮発し酸無水物基を再生するのに良好だからである。上記モノアルコールには、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリルアルコールおよびプロパルギルアルコール等が挙げられる。特に好ましいものはアセトール、アリルアルコール、プロパルギルアルコールおよびメタノールである。

【0019】

ポリマー(A)の含有量は、樹脂組成物の固形分総質量に基づいて20～60質量%である。ポリマー(A)の含有量が、20質量%未満では硬化が不十分となり形成された塗膜の硬度が不足する、また60質量%を超えると耐水性が低下する。好ましくは、25～50質量%である。

【0020】

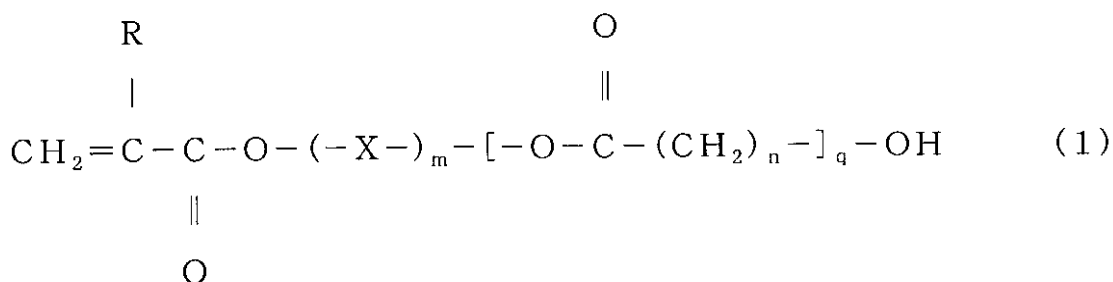
(B)水酸基とエポキシ基を含有するポリマー(ポリマー(B))

本発明のクリヤー塗料組成物に用いる水酸基とエポキシ基とを有するポリマー(B)は、1分子中にエポキシ基を平均で好ましくは2～10個、より好ましくは3～8個、および水酸基を平均で好ましくは2～12個、より好ましくは4～10個有する。また、エポキシ当量は好ましくは100～800、より好ましくは200～600であり、ヒドロキシ当量は好ましくは200～1200、より好ましくは400～1000である。上記エポキシ当量が上記上限より大きいとクリヤー塗料組成物の硬化性が不十分となる。また、上記下限より小さいと硬くなりすぎて塗膜がもろくなるので好ましくない。上記ヒドロキシ当量が200未満の場合には硬化塗膜の耐水性が十分でなく、1200を超えると硬化性が充分でないので好ましくない。

上記ポリマー(B)は、例えば式(I)

【0021】

【化7】



【0022】

〔式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは直鎖又は分岐のアルキレン基又はヒドロキシアリキレン基、mは2～8の整数であり、nは3～7の整数であり、qは0～4の

10

20

30

40

50

整数である)で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー(b-1)5~60質量%、好ましくは15~30質量%、エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー(b-2)10~60質量%、好ましくは15~50質量%、および必要に応じて他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(b-3)0~85質量%、好ましくは10~60質量%、を共重合することにより得ることができる。上記水酸基含有エチレン性不飽和モノマー(b-1)が5質量%未満では硬化性が不足し、60質量%を超えると相溶性が不足するので反応が十分に進行しないので好ましくない。上記エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー(b-2)が10質量%未満では硬化性が不足し、60質量%を超えると硬くなりすぎて耐候性不足となるので好ましくない。

【0023】

上記ポリマー(B)を調製するために用いることができる水酸基含有エチレン性不飽和モノマー(b-1)の水酸基含有アルキル鎖は、その鎖長が短すぎると架橋点近傍のフレキシビリティがなくなるため硬くなりすぎ、長すぎると架橋点間分子量が大きくなりすぎる傾向にある。したがって、上記水酸基含有アルキル鎖は炭素数4~20であることが好ましく、4~10であることがさらに好ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸-6-ヒドロキシヘキシルおよびこれらの-カプロラクトンとの反応物、および(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチルの-カプロラクトンとの反応物のような化合物が挙げられる。または、このような化合物は市販されており、例えば、ダイセル化学工業社製「ブラクセルFM1」、「ブラクセルFA1」等が挙げられる。または、このような化合物は、(メタ)アクリル酸と大過剰(例えば1.5倍(モル)以上)のジオール(例えば、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール)をエステル化することにより調製することができる。

【0024】

上記エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー(b-2)としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルおよび3,4-エポキシシクロヘキサニルメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

上記他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(b-3)としては、上記酸無水物基含有ポリマー(a-1)を調製するために「他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(a-2)」として記載の上記モノマーが挙げられる。

上記ポリマー(B)の共重合は、上記ポリマー(A)と同様の方法で行うことができる。得られるポリマー(B)は、数平均分子量500~8000、特に1500~5000とすることが好ましい。

【0025】

上記ポリマー(B)の含有量は、0.1~60質量%である。上記ポリマー(B)の含有量が、0.1質量%未満では塗膜性能が十分に得られないことがあり、60質量%を超えると耐水性が低下する。好ましくは、5~50質量%である。

【0026】

(C)水酸基とグリシジル基とラダーシリコーンとを含有するポリマー(ポリマー(C))

本発明のクリヤー塗料組成物に用いる水酸基とエポキシ基とラダーシリコーンを有するポリマー(C)は、上記ポリマー(C)の一部に、(メタ)アクリロキシアルキル基を含有するラダーシリコーンオリゴマーを反応させて得られる。上記(c-1)は上記(b-1)と、また上記(c-2)は上記(b-2)と、上記(c-4)は上記(a-2)と同じものである。

上記(c-3)の(メタ)アクリロキシアルキル基を含有するラダーシリコーンオリゴマーは、側鎖基に(メタ)アクリロキシアルキル基を含有し、(メタ)アクリロキシアルキル基以外の置換基としては炭素数1~18のアルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基が用いられる。また側鎖基に少量のグリシジル基、アミノ基を入れてもさしつかえない。

【0027】

10

20

30

40

50

上記ポリマー（C）の上記（c-1）成分と上記（c-2）成分、上記（c-3）成分および必要に応じて用いる上記（c-4）成分との配合量は、（c-1）成分が5～60質量%、（c-2）成分が10～60質量%、（c-3）が1～30質量%および（c-4）成分が0～85質量%の比率である。上記（c-1）成分が、5質量%未満では硬化性が不足し、60質量%を超えると相溶性が不足するので反応が十分に進行しないので好ましくない。また上記（c-2）成分が、10質量%未満では硬化性が不足し、60質量%を超えると硬くなりすぎて耐候性不足となるので好ましくない。上記（c-3）成分が、1質量%未満では耐汚染性が不十分となり、30質量%を超えると反応が不均一となり、形成された塗膜が白濁する。

【0028】

10

上記ポリマー（C）の共重合は、上記ポリマー（A）と同様の方法で行うことができる。得られるポリマーは、数平均分子量500～8000、特に1500～5000とすることが好ましい。

上記ポリマー（C）の含有量は、0.01～60質量%である。ポリマー（C）の含有量が、0.01質量%未満では耐汚染性が低下し、60質量%を超えると形成された塗膜の表面が不均一となり、塗膜外観が低下する。好ましくは、0.1～50質量%である。

【0029】

（D）水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー（ポリマー（D））

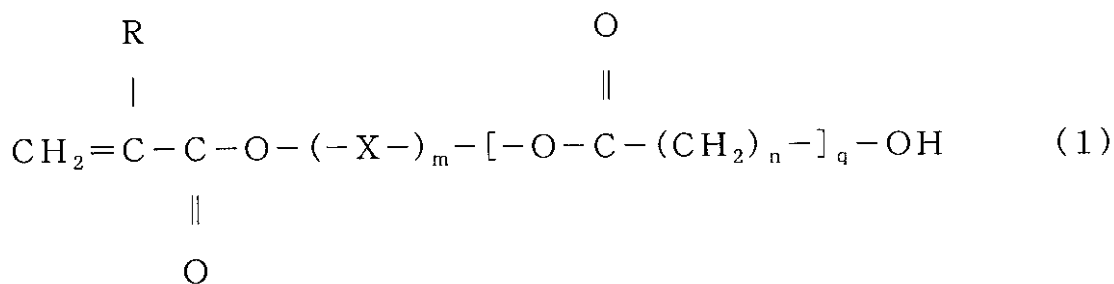
本発明のクリヤー塗料組成物に、必要に応じて用いることができる水酸基とカルボキシル基とを有するポリマー（D）は、水酸基とカルボキシル基とを有する少なくとも2種類のエチレン性不飽和モノマーの共重合体である。

20

（d-1）カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーの混合物は、式（1）

【0030】

【化8】



30

【0031】

〔式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは直鎖又は分岐のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基、mは2～8、好ましくは2～6の整数であり、nは3～7、好ましくは3～5の整数であり、qは0～4、好ましくは0～2の整数である〕で示される構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物とをハーフエステル化反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーである。上記モノマーは、上記ポリマー（D）においてカルボキシル基を導入するために用いられる。

40

（d-2）水酸基含有エチレン性不飽和モノマーの水酸基含有アルキル鎖は、その鎖長が短すぎると架橋点近傍のフレキシビリティがなくなるため硬くなりすぎ、長すぎると架橋点間分子量が大きくなりすぎるので好ましくない。したがって、水酸基含有アルキル鎖は炭素数4～20であることが好ましく、4～10であることがさらに好ましい。具体的には上記（b-1）として上述した化合物、調製法を用いることができる。

【0032】

上記酸無水物基含有化合物は、室温～120℃、常圧のような通常の反応条件において水

50

酸基と反応することによりカルボキシ官能性を有する化合物であれば特に限定されない。ここでは、炭素数 8 ~ 12、特に 8 ~ 10 を有する環状（不飽和もしくは飽和）の基を有する酸無水物基含有化合物を用いるのが、樹脂の相溶性が良好であるので好ましい。好ましい酸無水物の具体例としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸および無水トリメリット酸等が挙げられる。

【0033】

上記水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物とのハーフエステル化の反応は通常の方法に従い、例えば室温 ~ 120 の温度で行うことができる。この際に、未反応の酸無水物基を残存させないために、上記水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを過剰の量で用いるのが好ましい。

10

上記他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー（d - 3）は、上記（a - 2）と同じものである。好ましいモノマーは、エチレン性不飽和結合を一つ有する炭素数 3 ~ 15、特に 2 ~ 12 のモノマーが挙げられる。さらに、水酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよびカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーを用いてもよい。

【0034】

また水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを、ハーフエステル化に必要な量に加えて、共重合時に必要な量を過剰量として加えて酸無水物基含有化合物とハーフエステル化させることにより、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとのモノマー混合物を得ることができる。この場合には、一般に、上記水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと上記酸無水物基含有化合物とを水酸基と酸無水物基とが 1 / 0.9 ~ 1 / 0.5 のモル比、特に 1 / 0.8 ~ 1 / 0.5 のモル比となる割合の量で混合して反応させることが好ましい。このモル比が 1 / 0.9 未満では、ハーフエステル化に時間がかかりモノマーがゲル化する恐れがあり、また、上記モル比が 1 / 0.5 を超えるとカルボキシル基の量が少なくなりすぎて硬化性が不足するので好ましくない。

20

【0035】

上記ポリマー（D）は、モノマー混合物 20 ~ 100 質量%、好ましくは 40 ~ 80 質量%と他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー（d - 3）0 ~ 80 質量%、好ましくは 20 ~ 60 質量%の比率で用いられる。

上記モノマー混合物の量が、20 質量%未満では硬化性が不足するので好ましくない。

30

【0036】

上記ポリマー（D）の共重合は、上記ポリマー（A）と同様の方法で行うことができる。得られるポリマーは、数平均分子量 500 ~ 8000、特に 1500 ~ 5000 とすることが好ましい。

上記ポリマー（D）の含有量は、5 ~ 50 質量%である。ポリマー（D）の含有量が、5 質量%未満では形成された塗膜の耐擦傷性が不十分となり、また 50 質量%を超えると形成された塗膜の硬度が不十分となる。好ましくは、5 ~ 20 質量%である。

【0037】

（E）フッ素ポリマー（ポリマー（E））

本発明のクリアー塗料組成物に、必要に応じて用いることができるポリマー（E）は、トリフルオロモノクロロオレフィン、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、アルキルビニルエーテルを必須構成成分とし、必要に応じてグリジル基含有重合性モノマーおよび酸無水物基含有重合性モノマーによる共重合体である。

40

【0038】

上記ポリマー（E）の数平均分子量は 3000 ~ 10000 である。上記共重合体中のトリフルオロモノクロロオレフィン含有量は、通常 40 ~ 60 モル%である。上記トリフルオロモノクロロオレフィン含有量が 40 モル%未満の場合には、耐候性、撥水性の点から好ましくないばかりでなく製造面で不都合を生ずる。また、トリフルオロモノクロロオレフィン含有量が 60 モル%を超える場合には、製造面で難があるため好ましくない。

次に、上記共重合体中のヒドロキシアルキルビニルエーテル含有量は、通常 3 ~ 15 モル

50

%である。上記ヒドロキシアルキルビニルエーテル含有量が15モル%を超える場合には、共重合体の溶解性が変化し、アルコール類など特定のものしか溶解しなくなるとともに、ポットライフを減少させ、塗料の施工性を著しく損なう。また上記共重合体中のヒドロキシアルキルビニルエーテルの含有量が3モル%未満の場合には、硬化性が不十分となり、硬化時間の増加、硬化塗膜の耐溶剤制、耐汚染性等の低下を招く。

【0039】

また、上記共重合体中のシクロヘキシルビニルエーテル含有量は、通常3～15モル%である。該シクロヘキシルビニルエーテル含有量が3モル%未満の場合には、塗膜としたときの硬度が低下し、また15モル%を超える場合には、耐候性が低下し、クラックが生じやすくなるなど好ましくない。

10

【0040】

上記アルキルビニルエーテルとしては、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなどの炭素数が2～8、特に好ましくは2～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を有するアルキルビニルエーテルが可撓性付与の面から好ましいものである。

【0041】

上記共重合体中のアルキルビニルエーテル含有量は、通常3～15モル%である。上記アルキルビニルエーテル含有量が3モル%未満の場合には、可撓性が低下し、また15モル%を超える場合には、塗膜硬度が低下するので好ましくない。上記任意構成成分中のグリシジル基含有重合性モノマーとしては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等、また酸無水物基含有重合性モノマーとしては、上記(a-1)の説明中に示したモノマー等が挙げられる。上記共重合体中のグリシジル基含有重合性モノマーまたは酸無水物基含有重合性モノマーの含有量は、通常5～40モル%である。上記グリシジル基含有重合性モノマーまたは酸無水物基含有重合性モノマーの含有量が5モル%未満の場合には、硬化性が十分でなく、また該含有量が40モル%を超える場合には、塗膜が硬くなりすぎ、耐候性が悪くなるので好ましくない。

20

【0042】

上記ポリマー(E)の含有量は、2～20質量%である。上記ポリマー(E)の含有量が、5質量%未満では形成された塗膜の耐候性が不十分となり、また20質量%を超えても添加に見合う効果が認められない。好ましくは、3～15質量%である。

30

【0043】

本発明に用いられるクリアー塗料組成物の配合は、カルボキシル基とエポキシ基とのモル比が1/1.2～1/0.6、好ましくは1/1.0～1/0.8となり、かつカルボキシル基とカルボン酸エステル基に対する水酸基とのモル比が1/1.5～1/0.5となるような量で行うことが好ましい。

上記カルボキシル基とエポキシ基との割合が1/0.6を超えると得られる樹脂の硬化性が低下する傾向にあり、逆に1/1.2未満では塗膜が黄変する傾向にあるので好ましくない。またカルボキシル基またはカルボン酸エステル基に対する水酸基とのモル比が1/0.5を超えると得られる樹脂の硬化性が低下し、1/1.5未満では水酸基が過剰となって耐水性が低下する傾向にあるので好ましくない。

40

【0044】

上記クリアー塗料組成物の樹脂分には、例えば4級アンモニウム塩のような酸とエポキシとのエステル化反応に通常用いられる硬化触媒を配合することができる。上記触媒の具体例としては、例えばベンジルトリエチルアンモニウムクロリドもしくはプロミド、テトラブチルアンモニウムクロリドもしくはプロミド、サリチレートもしくはグリコレート、パラトルエンスルホネート等が挙げられる。これらの触媒は混合して用いてもよい。上記触媒の配合量には特に制限はないが、一般的にはクリアー塗料組成物固形分に対し0.1～2.0質量%であるのが好ましい。またスズ系の化合物をこれらと併用してもよい。上記スズ系触媒としては、例えば、ジメチルスズビス(メチルマレート)、ジメチルスズビス(エチルマレート)、ジメチルスズビス(ブチルマレート)、ジブチルスズビス(ブチル

50

マレート)等が挙げられる。上記硬化触媒と上記スズ化合物との質量比は1/4~1/0.2であるのが好ましい。

【0045】

本発明においては、架橋密度を上げ、耐水性の向上をはかるために、上記樹脂成分にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂および/またはブロックポリイソシアネート化合物を加えてもよい。また、塗膜の耐候性を向上させるために、紫外線吸収剤およびヒンダードアミン光安定剤、酸化防止剤等を加えても良い。さらにレオロジーコントロール剤として架橋樹脂粒子や、外観の調整のため表面調整剤を添加しても良い。さらにまた、粘度調整等のために希釈剤としてアルコール系溶剤(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、およびブタノール等)、ヒドロカーボン系、およびエステル系等の溶剤を使用することも

10

【0046】

また、本発明の塗料組成物に配合される樹脂は酸基を官能基として有するので、アミンで中和することにより、水を媒体とする水性樹脂組成物とすることもできる。

【0047】

塗膜形成方法および積層塗膜

本発明の塗膜形成方法は、基材に直接または下地塗膜を介して、メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗膜を形成し、次いで上記ベース塗膜を硬化させずに、その上に、上記のクリアー塗料組成物によりクリアー塗膜を形成し、上記メタリックベース塗膜またはソリッドベース塗膜とクリアー塗膜とを同時に焼付乾燥する方法である。

20

【0048】

被塗物が、自動車車体および部品の場合は、基材にあらかじめ化成処理後、電着塗装等による下塗り塗装、中塗り塗装等により形成される下地塗膜を形成しておくのが好ましい。上記中塗り塗装は、下地の隠蔽、耐チッピング性の付与および上塗りとの密着性確保のために行われるものである。上記中塗り塗装は、常用の中塗り塗料により形成するが、有機溶剤型、水性または粉体塗料として用いることができる。

【0049】

上記メタリックベース塗膜が透明性を有している場合、上記メタリックベース塗膜と中塗り塗膜との複合色を発現し、意匠性を高めることができる。この場合、中塗り塗膜は、グレー色系の中塗り塗料またはカラー中塗り塗料等を用いて、中塗り塗膜を形成するもので

30

【0050】

本発明の積層塗膜は、種々の基材に形成できるが、具体的な基材として例えば、鉄、アルミニウム、銅またはこれらの合金等の金属類、ガラス、セメント、コンクリート等の無機材料、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂類や各種のFRP等のプラスチック材料類、その他木材、繊維材料(紙、布等)等の天然または合成材料等を挙げることができる。なお、本明細書中では、上記基材に化成処理や下塗り、中塗り塗装等により形成された下地塗膜を形成されたものを、基材と表現する場合がある。

40

【0051】

上記基材に、ベース塗料を塗装してベース塗膜を形成する。このベース塗膜の形成にはベース塗装用として一般に使用されている光輝性顔料を含有するメタリックベース塗料または着色顔料を含有するソリッドベース塗料を使用することができる。ベース塗料用ビヒクルとしての架橋性塗膜形成性樹脂、必要に応じて使用できる架橋剤およびこれらの配合量については、上記クリアー塗料用と同様である。上記ベース塗料は、常用の上塗りベース塗料により形成するが、有機溶剤型、水性または粉体塗料として用いることができる。

【0052】

また、メタリックベース塗料中には、各種光輝性顔料を含有する。上記光輝性顔料の例としては、アルミニウムフレーク顔料、着色アルミニウムフレーク顔料、金属酸化物被覆ア

50

ルミナフレーク顔料、干渉マイカ顔料、着色マイカ顔料、金属酸化物被覆ガラスフレーク、金属めっきガラスフレーク、金属酸化物被覆ガラスフレーク、金属酸化物被覆シリカフレーク顔料、金属チタンフレーク、グラファイト、ステンレスフレーク、板状酸化鉄、フタロシアンフレークおよびホログラム顔料等を挙げることができる。

【0053】

また、メタリックベース塗料であっても、必要に応じて上記ソリッドベース塗料に使用する着色顔料を、光輝性顔料と併用することができる。着色顔料としては、アゾレーキ系顔料、フタロシアン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、キノフタロン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属錯体顔料等の有機顔料類、黄鉛、黄色酸化鉄、ベンガラ、二酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料類が挙げられる。上記光輝性顔料および着色顔料の添加量は、所望の色相を発現するのに合わせて任意に設定できる。また各種体質顔料等を併用することができる。

10

【0054】

なお、上記光輝性顔料および/または着色顔料を併用する場合、顔料全体としての総含有量(PWC)は、50%未満が好ましく、30%未満がより好ましい。50%を超えると塗膜外観が低下する。

上記ベース塗料には、上記成分の他に、上記クリアー塗料組成物に用いる各種添加剤を配合することが可能である。

【0055】

上記ベース塗料は、上記基材が下塗り、中塗り塗料等により下地塗装をした物である場合には、下地塗膜の上にウェットオンウェット(W/W)法、またはウェットオンドライ(W/D)法により塗装することができる。W/W法とは下地塗装をした後、風乾等により乾燥し、未硬化状態または半硬化状態の下地塗膜に塗装する方法であり、これに対して、W/D法とは焼き付けて硬化後の下地塗膜に塗装する方法である。

20

【0056】

上記ベース塗膜を基材上に形成する方法は特に限定されないが、スプレー法、ロールコーター法等が好ましく、また、複数回塗装することも可能である。上記ベース塗膜の乾燥膜厚は、1コートにつき5~50 μm が好ましく、10~30 μm がより好ましい。

【0057】

このようにして形成されたベース塗膜上に、本発明のクリアー塗料組成物を使用してクリアー塗膜を少なくとも1層形成する。上記クリアー塗膜の形成方法は特に限定されないが、スプレー法、ロールコーター法等が好ましい。また、上記クリアー塗膜の乾燥膜厚は1コートにつき20~50 μm が好ましく、25~40 μm がより好ましい。

30

【0058】

上記クリアー塗膜の形成は、上記ベース塗膜を硬化させた後でも、硬化させる前でもよい。硬化させる前の場合には、W/W法により上記ベース塗膜とクリアー塗膜を同時に硬化させることとなる。また、上記クリアー塗膜を複数回塗装する場合には、最終のクリアー塗膜を塗装した後で同時に焼き付けてもよく、また各層毎に焼き付けてもよい。焼き付け温度は、120~160が好ましい。以上のような形成方法によって、本発明の積層塗膜を得ることができる。

40

【0059】

【実施例】

次に、本発明を実施例および比較例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

合成例1 カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを含有するポリマー(ポリマー(A))

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管、滴下ロートを備えた3リットルの反応槽に、キシレンを150質量部、ソルベッソ100(芳香族炭化水素系溶剤、シェル化学社製)を400質量部仕込み、130に昇温した。上記の容器に、滴下ロートを用い、スチレンモノマーを300質量部、メタクリル酸2-エチルヘキシルを109質量部、アクリル酸イ

50

ソブチルを325質量部、アクリル酸を25.7質量部、無水マレイン酸を240質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを300質量部、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを60質量部、及びキシレンを150質量部からなる溶液を、3時間かけて滴下した。滴下終了後、30分間にわたり130℃に保持した後、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを10質量部及びキシレンを20質量部からなる溶液を30分間滴下した。この滴下終了後、さらに1時間の間、130℃にて反応を継続させた、不揮発分60%、数平均分子量4500のカルボキシル基とカルボン酸無水物基を含有するポリマー溶液(a-1)を得た。このポリマー溶液(a-1)1590質量部に、メタノール125質量部を加え、70℃で23時間反応させ、酸価157(mg KOH/g)のカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを含有する溶液状のポリマー(A)を得た。このポリマー(A)の赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物基の吸収(1785 cm⁻¹)が消失するのを確認した。

10

【0060】

合成例2 水酸基とグリシジル基とを含有するポリマー(ポリマー(B))

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管、滴下ロートを備えた3リットルの反応槽に、キシレンを150質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを400質量部仕込み、130℃に昇温した。上記の容器に、滴下ロートをを用い、ベオバ-9を200質量部、メタクリル酸グリシジルを229質量部、アクリル酸4-ヒドロキシブチルを231質量部、メタクリル酸シクロヘキシルを340質量部、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを60質量部、6およびキシレンを150質量部からなる溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後30分間にわたり130℃に保持した後、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを10質量部及びキシレンを20質量部からなる溶液を30分間滴下した。この滴下終了後、さらに1時間の間130℃にて反応を継続させ、不揮発分60%、数平均分子量4600、エポキシ基当量625、水酸基当量623の水酸基とエポキシ基とを含有する溶液状のポリマー(B)を得た。

20

【0061】

合成例3 水酸基とグリシジル基とラダーシリコンとを含有するポリマー(ポリマー(C))

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管、滴下ロートを備えた3リットルの反応槽に、キシレンを50質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを400質量部仕込み、130℃に昇温した。上記の容器に、滴下ロートをを用い、ベオバ-9を200質量部、メタクリル酸グリシジルを229質量部、アクリル酸4-ヒドロキシブチルを231質量部、メタクリル酸シクロヘキシルを240質量部、アクリロキシアルキル基を含有するラダーシリコンオリゴマー「サンフルーレLS112」(昭和電工社製)200質量部、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを120質量部およびキシレンを150質量部からなる溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後30分間にわたり130℃に保持した後、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを10質量部及びキシレンを20質量部からなる溶液を30分間滴下した。この滴下終了後、さらに1時間の間130℃にて反応を継続させ、不揮発分60%、数平均分子量4700、エポキシ基当量625、水酸基当量623の水酸基とエポキシ基とラダーシリコンとを含有する溶液状のポリマー(C)を得た。

30

40

【0062】

合成例4 水酸基とカルボキシル基とを含有するポリマー(ポリマー(D))

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた2リットルの反応容器にアーコソルブPMA(協和油化(株)社製)溶媒360質量部、アクリル酸4-ヒドロキシブチル777質量部、ヘキサヒドロ無水フタル酸665質量部およびヒドロキノンモノメチルエーテル0.48質量部を仕込み、145℃に昇温し、20分間保持した。その後、冷却し、反応容器から取り出すことによりカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー(d-1)を得た。次いで温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた別の3リットルの反応容器にキシレン300質量部およびアーコソルブPMA溶媒2

50

00質量部を仕込み、130に昇温した。次いで、上記のカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー(d-1)の1300質量部とt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルヘキサノエート100質量部とを3時間かけて滴下した。30分間130に維持した後に、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルヘキサノエート10質量部とキシレン100質量部との混合溶液を30分かけて滴下した。30分間130に維持した後に冷却し、容器から取りだし、不揮発分54%、数平均分子量2000、固形分換算で酸価168および水酸基価42の、水酸基とカルボキシル基とを有する溶液状のポリマー(D)を得た。

【0063】

合成例5 フッ素ポリマー(ポリマー(E))

内容積200ミリリットルのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、t-ブタノール116質量部、シクロヘキシルビニルエーテル11.7質量部、エチルビニルエーテル11.1質量部、ヒドロキシブチルビニルエーテル7.17質量部、グリシジルビニルエーテル5.72質量部、炭酸カルシウム0.69質量部およびアゾビスイソブチロニトリル0.06質量部を仕込み、液体窒素による固化-脱気による溶存空気を除去した。次いでクロロトリフルオロエチレン36質量部をオートクレーブに導入し、徐々に昇温し反応させてポリマー(E)を得た。

【0064】

トップクリヤー塗料組成物の調製

表1に示す割合で、各ポリマーと硬化触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド、紫外線吸収剤としてチヌピン900(チバスペシャリティーケミカルズ社製)、光安定剤としてサノールLS292(三共社製)を溶解し、トップクリヤー塗料組成物1~7を調製した。ただしトップクリヤー塗料組成物6および7は、比較例用である。

【0065】

【表1】

10

20

	ポリマー(A)	ポリマー(B)	ポリマー(C)	ポリマー(D)	ポリマー(E)	硬化触媒	紫外線吸収剤	光安定剤
1	39	34	34	0	0	0.35	0.7	0.35
2	39	67	1	0	0	0.35	0.7	0.35
3	31	67	1	8	0	0.35	0.7	0.35
4	39	60	1	0	18	0.35	0.7	0.35
5	31	63.5	1	8	9	0.35	0.7	0.35
6	39	68	0	0	0	0.35	0.7	0.35
7	31	68	0	8	0	0.35	0.7	0.35

クリアー塗料

【0066】

基材の調製

ダル鋼板（長さ300mm、幅100mmおよび厚さ0.8mm）を脱脂後、燐酸亜鉛処理剤（「サーフダインSD2000」、日本ペイント社製）を使用して化成処理した後、カチオン電着塗料（「パワートップU-50」、日本ペイント社製）を乾燥膜厚が25μmとなるように電着塗装した。次いで、160で30分間焼き付けた後、ポリエステル樹脂/メラミン樹脂系中塗り塗料を乾燥膜厚が40μmとなるようにエアースプレー塗装し、140で30分間焼き付けて中塗り塗膜を形成し基材とした。

【0067】

上塗り塗膜

上記基材に対して、水酸基を含むアクリル樹脂とメラミン樹脂系メタリックベース塗料（「スーパーラック M-180BKLO NO」、日本ペイント社製）により、乾燥膜厚が15μmになるようにスプレー塗装しベース塗膜形成後ウェットオンウェットで、上記で調製し、表2に示したクリアー塗料組成物1~7を乾燥膜厚が35μmになるように塗装し、室温で10分間セッティングし、140の温度で30分間、二層の塗膜層を同時に焼き付けた。得られた積層塗膜の鉛筆硬度、耐温水性、耐酸性および対汚染性を以下の

10

20

30

40

50

評価方法、基準で評価し、結果を表2に示した。

鉛筆硬度：JIS K 5400に準拠し、測定した。

耐温水性：40の温水中に10日間浸漬した後、積層塗膜表面を目視評価した。変化が認められない場合に「異常なし」とした。

耐酸性：0.1Nの硫酸水溶液の水滴0.2ミリリットル滴下し、55～60で2時間接触後の積層塗膜表面を目視評価した。

痕跡が観察されない

かすかに痕跡が観察される

× 明確に痕跡が観察される

対汚染性：卵製のアルブミン3%水溶液を作成し、この溶液の水滴0.2ミリリットルを滴下し、50、湿度30%で1時間接触後、水道水で溶液の水滴を拭き取り、24時間後の積層塗膜表面を目視評価した。

痕跡が観察されない

かすかに痕跡が観察される

× 明確に痕跡が観察される

【0068】

【表2】

		クリヤー塗料 番号	鉛筆硬度	耐温水性	耐酸性	耐汚染性
実施例	1	1	H	異常なし	◎	◎
	2	2	H	異常なし	◎	○
	3	3	H	異常なし	◎	○
	4	4	H	異常なし	◎	○
	5	5	H	異常なし	◎	○
比較例	1	6	H	異常なし	◎	×
	2	7	F	異常なし	◎	×

【0069】

【発明の効果】

本発明のクリヤー塗料組成物の硬化機構は、まず、加熱によりポリマー(A)中のカルボキシル基とカルボン酸エステル基とが反応してポリマー(A)中に酸無水物基が生成し、遊離のモノアルコールが生成する。生成したモノアルコールは蒸発することにより系外へ除去される。ポリマー(A)中に生成した酸無水物基はポリマー(B)およびポリマー(C)、必要に応じて加えるポリマー(D)および/またはポリマー(E)中に含有される水酸基と反応することにより架橋点を形成し、再度酸基を形成する。この酸基および必要に応じて加えるポリマー(D)および/またはポリマー(E)中に含有されるカルボキシル基は、ポリマー(B)およびポリマー(C)、必要に応じて加えるポリマー(D)中に含有されるグリシジル基とポリマー(A)中に含有される酸と反応することにより架橋点を形成する。このように、3～5種類のポリマーが相互に反応することにより硬化が進行する。

上記機構によってポリマーが相互に反応するため、高い架橋密度を得ることが可能となる。また本発明によれば、ポリマー(C)中のラダーシリコンオリゴマーに起因する水に対するはじき性が高くなり、耐汚染性が向上する。したがって、塗膜における汚染防止につながるクリヤー塗料組成物、塗膜形成方法および積層塗膜を提供することができるようになった。なお、本発明により得られる塗膜は上記良好な耐汚染性を有するため自動車、二輪車等の乗物外板、容器外面、コイルコーティング、家電業界等の分野において好ましく使用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 5 D 7/24 3 0 2 L

- (72)発明者 山中 雅彦
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 水野 哲志
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 守分 隆
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内
- (72)発明者 田辺 久記
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
- (72)発明者 長尾 五郎
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開平06-057077(JP,A)
特開平03-287650(JP,A)
特開平09-059557(JP,A)
特開平07-166124(JP,A)
特開平07-113062(JP,A)
特開平07-331165(JP,A)
特開2002-047451(JP,A)
特開2002-146269(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D133/14
C09D157/10