

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4046800号
(P4046800)

(45) 発行日 平成20年2月13日(2008.2.13)

(24) 登録日 平成19年11月30日(2007.11.30)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 167/00 (2006.01)

C O 9 D 167/00

B O 5 D 7/14 (2006.01)

B O 5 D 7/14

J

C O 9 D 161/32 (2006.01)

C O 9 D 161/32

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-139449
 (22) 出願日 平成9年5月29日(1997.5.29)
 (65) 公開番号 特開平10-330685
 (43) 公開日 平成10年12月15日(1998.12.15)
 審査請求日 平成15年7月29日(2003.7.29)

(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 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (74) 代理人 100074217
 弁理士 江角 洋治
 (74) 代理人 100080241
 弁理士 安田 修
 (72) 発明者 田中 正一
 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 山田 泰之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物及びこれを用いた塗装金属板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 数平均分子量1,500~35,000、ガラス転移温度-30~60、水酸基価3~100mg KOH/gの水酸基含有ポリエステル樹脂65~95重量部、及び

(B) メチロール基がアルキルエーテル化されたメラミン樹脂であって、メチロール基の20%以上が炭素原子数6~12のアルキル基によってエーテル化され、メチロール基のうちアルキルエーテル化されたメチロール基の数が80%以上であり且つメチロール基をアルキルエーテル化する炭素原子数6~12のアルキル基以外のアルキル基が炭素原子数5以下のアルキル基であるメラミン樹脂架橋剤5~35重量部、

からなる皮膜形成性樹脂成分の合計量100重量部に対して、

(C) 硬化触媒0.1~2.0重量部

を含有することを特徴とするプレコート塗装鋼板用塗料組成物。

【請求項2】

金属板上に、プライマー塗膜を介して、又は介さずに、請求項1記載の塗料組成物の上塗硬化塗膜が膜厚21~40μmとなるように形成されてなることを特徴とする塗装金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬度、加工性、硬化性、密着性が良好な塗膜を形成でき、耐ワキ性が良好で、

厚膜塗装可能なポリエステル樹脂系塗料組成物、特にプレコート塗装鋼板用に適した塗料組成物、及びこの塗料組成物を塗装してなる塗装金属板に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、建材用や器物加工用のプレコート塗装鋼板用の上塗塗料としては、ポリエステル樹脂を基体樹脂とし、架橋剤としてメチルエーテル化及び／もしくはブチルエーテル化したメチロールメラミン樹脂又はブロック化ポリイソシアネート化合物を組合せた塗料が、硬度、加工性などのバランスに優れていることから多く用いられている。しかしながら、プレコート塗装鋼板製造時における塗料塗膜の焼付け条件は高温短時間であるため、上塗塗膜の乾燥膜厚は、通常、20 μ m以下であり、これを超えると塗膜の発泡によるワキが発生するという問題があった。ワキが発生することなく厚膜を形成することができると、膜厚効果により耐食性、耐候性などの耐久性の面であり、1回の塗装で厚膜を形成できる塗料が求められていた。

10

【 0 0 0 3 】

本発明は、硬度、加工性、硬化性、密着性が良好な塗膜を形成でき、かつ耐ワキ性が良好で、厚膜塗装可能なポリエステル樹脂系塗料組成物を得ることを目的とするものである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポリエステル樹脂系塗料において、特定のポリエステル樹脂に、架橋剤として、特定のアルキル基によってエーテル化されたメチロール化メラミン樹脂及び硬化触媒を組合せることによって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。

20

【 0 0 0 5 】

すなわち本発明は、(A)数平均分子量1,500~35,000、ガラス転移温度-30~60、水酸基価3~100mg KOH/gの水酸基含有ポリエステル樹脂65~95重量部及び

(B)メチロール基がアルキルエーテル化されたメラミン樹脂であって、メチロール基数の20%以上が、炭素原子数6~12のアルキル基によってエーテル化されたメラミン樹脂架橋剤5~35重量部、

からなる皮膜形成性樹脂成分の合計量100重量部に対して、

30

(C)硬化触媒0.1~2.0重量部

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。

【 0 0 0 6 】

また、本発明は、金属板上に、プライマー塗膜を介して、又は介さずに、請求項1記載の塗料組成物の上塗硬化塗膜が膜厚21~40 μ mとなるように形成されてなることを特徴とする塗装金属板を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明塗料組成物について、さらに詳細に説明する。

【 0 0 0 8 】

40

ポリエステル樹脂(A)

本発明組成物における(A)成分であるポリエステル樹脂は、水酸基を含有するポリエステル樹脂であり、オイルフリーポリエステル樹脂、油変性アルキド樹脂、また、これらの樹脂の変性物、例えばウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂などが挙げられる。

【 0 0 0 9 】

上記オイルフリーポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化物からなるものである。多塩基酸成分としては、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などから選ばれる1種以上の二塩基酸及

50

びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられ、必要に応じて安息香酸、クロトン酸、p - t - ブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの3価以上の多塩基酸などが併用される。多価アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3 - メチルペンタンジオール、1, 4 - ヘキサンジオール、1, 6 - ヘキサンジオールなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリセリン、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3価以上の多価アルコールを併用することができる。これらの多価アルコールは単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。両成分のエステル化又はエステル交換反応は、それ自体既知の方法によって行うことができる。酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が特に好ましい。

10

【0010】

アルキド樹脂は、上記オイルフリーポリエステル樹脂の酸成分及びアルコール成分に加えて、油脂肪酸をそれ自体既知の方法で反応せしめたものであって、油脂肪酸としては、例えばヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸などを挙げるができる。アルキド樹脂の油長は30%以下、特に5 ~ 20%程度のものが好ましい。

【0011】

ウレタン変性ポリエステル樹脂としては、上記オイルフリーポリエステル樹脂、又は上記オイルフリーポリエステル樹脂の製造の際に用いられる酸成分及びアルコール成分を反応させて得られる低分子量のオイルフリーポリエステル樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめたものが挙げられる。また、ウレタン変性アルキド樹脂は、上記アルキド樹脂、又は上記アルキド樹脂製造の際に用いられる各成分を反応させて得られる低分子量のアルキド樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめたものが包含される。ウレタン変性ポリエステル樹脂及びウレタン変性アルキド樹脂を製造する際に使用しうるポリイソシアネート化合物としては、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、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、2, 4, 6 - トリイソシアナトトルエンなどが挙げられる。上記のウレタン変性樹脂は、一般に、ウレタン変性樹脂を形成するポリイソシアネート化合物の量がウレタン変性樹脂に対して30重量%以下の量となる変性度合のものを好適に使用することができる。

20

30

【0012】

エポキシ変性ポリエステル樹脂としては、上記ポリエステル樹脂の製造に使用する各成分から製造したポリエステル樹脂を用い、この樹脂のカルボキシル基とエポキシ基含有樹脂との反応生成物や、ポリエステル樹脂中の水酸基とエポキシ樹脂中の水酸基とをポリイソシアネート化合物を介して結合した生成物などの、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂との付加、縮合、グラフトなどの反応による反応生成物を挙げるができる。かかるエポキシ変性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、エポキシ樹脂の量がエポキシ変性ポリエステル樹脂に対して、0.1 ~ 30重量%となる量であることが好適である。

40

【0013】

アクリル変性ポリエステル樹脂としては、上記ポリエステル樹脂の製造に使用する各成分から製造したポリエステル樹脂を用い、この樹脂のカルボキシル基又は水酸基にこれらの基と反応性を有する基、例えばカルボキシル基、水酸基又はエポキシ基を含有するアクリル樹脂との反応生成物や、ポリエステル樹脂に(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルなどをパーオキサイド系重合開始剤を使用してグラフト重合してなる反応生成物を挙げるができる。かかるアクリル変性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、アクリル樹脂の量がアクリル変性ポリエステル樹脂に対して、0.1 ~ 30重量%となる量であることが好適である。

50

【 0 0 1 4 】

以上に述べたポリエステル樹脂のうち、特に好適なものとしては、オイルフリーポリエステル樹脂が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

ポリエステル樹脂 (A) は、数平均分子量 1 , 5 0 0 ~ 3 5 , 0 0 0 、好ましくは 3 , 0 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 、ガラス転移温度 (T g 点) - 3 0 ~ 6 0 、好ましくは - 2 0 ~ 3 5 、水酸基価 3 ~ 1 0 0 m g K O H / g 、好ましくは 8 ~ 7 0 m g K O H / g であるポリエステル樹脂である。

【 0 0 1 6 】

本発明において、ガラス転移温度 (T g) は、示差熱分析 (D T A) によるものであり、また数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィ (G P C) によって、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したものである。

10

【 0 0 1 7 】

ポリエステル樹脂 (A) において、数平均分子量が 1 , 5 0 0 未満では加工性が劣り、一方、 3 5 , 0 0 0 を超えると得られる塗膜の架橋度が低くなり硬化性、塗装作業性などが低下する。 T g 点が - 3 0 未満では得られる塗膜の硬度が低くなり、一方、 6 0 を超えると得られる塗膜の加工性が劣化する。また水酸基価が 3 m g K O H / g 未満になると得られる塗膜の架橋度が低くなり、硬度、硬化性などが低下し、一方、 1 0 0 m g K O H / g を超えると得られる塗膜の加工性が劣化する。

【 0 0 1 8 】

20

メラミン樹脂架橋剤 (B)

(B) 成分である架橋剤は、上記ポリエステル樹脂 (A) と反応して樹脂 (A) を硬化させることができるメラミン樹脂架橋剤である。

【 0 0 1 9 】

架橋剤 (B) は、メラミンとアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化メラミン樹脂のメチロール基がアルキルエーテル化されたメラミン樹脂であって、メチロール基数の 2 0 % 以上が、炭素原子数 6 ~ 1 2 のアルキル基によってエーテル化されたメラミン樹脂架橋剤である。炭素原子数 6 ~ 1 2 のアルキル基としては、 n - ヘキシル、 2 - エチルブチル、 n - オクチル、 2 - エチルヘキシル、デシル、ドデシル基などを挙げることができるが、耐ワキ性、製造のしやすさなどの点から 2 - エチルヘキシル基、デシル基がなか

30

【 0 0 2 0 】

架橋剤 (B) において、上記メチロール基のうちアルキルエーテル化されたメチロール基の数が、 8 0 % 以上であることが好適である。また、メチロール基をアルキルエーテル化する炭素原子数 6 ~ 1 2 のアルキル基以外のアルキル基としては、炭素原子数 5 以下のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、 n - ブチル、イソブチル、アミル基などを挙げることができるが、耐ワキ性の点から n - ブチル基、イソブチル基、アミル基であることが好適である。メチロール基のアルキルエーテル化は、メチロール基に所定のアルキル基を有するアルコールをエーテル化する方法、エーテル化されたメチロール基に所定のアルキル基を有するアルコールをエーテル交換反応させる方法などによって行うことができる。

40

【 0 0 2 1 】

架橋剤 (B) は、単核体、多核体のいずれであってもよく、またこれらの混合物であってもよく、数平均分子量 4 5 0 ~ 3 0 0 0 の範囲が好ましく、数平均分子量 8 0 0 ~ 2 0 0 0 の範囲にあることがさらに好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明組成物において、樹脂成分 1 0 0 重量部中、ポリエステル樹脂 (A) と架橋剤 (B) との配合量は下記範囲内にあることが必要である。

【 0 0 2 3 】

ポリエステル樹脂 (A) : 6 5 ~ 9 5 重量部、好ましくは 7 0 ~ 9 0 重量部、

50

架橋剤 (B) : 5 ~ 35 重量部、好ましくは 10 ~ 30 重量部。

【0024】

硬化触媒 (C)

硬化触媒 (C) は、ポリエステル樹脂 (A) と架橋剤 (B) との反応を促進するために必要に応じて配合されるものである。

【0025】

硬化触媒 (C) としては、酸触媒が用いられ、特に、スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物が好適に用いられる。スルホン酸化合物の代表例としては、p - トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などを挙げることができる。スルホン酸化合物のアミン中和物におけるアミンとしては、1 級アミン、2 級アミン、3 級アミンのいずれであってもよい。これらのうち、塗料の安定性、反応促進効果、得られる塗膜の物性などの点から、p - トルエンスルホン酸のアミン中和物及び / 又はドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物が好適である。

【0026】

硬化触媒 (C) は、ポリエステル樹脂 (A) と架橋剤 (B) とからなる皮膜形成性樹脂成分の合計量 100 重量部に対して、0.1 ~ 2.0 重量部、好ましくは 0.2 ~ 1.5 重量部の範囲で配合する。硬化触媒量は、硬化触媒がスルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物である場合には、スルホン酸量に換算した量を意味する。他の酸化合物の中和物である場合にも、酸化合物量に換算した量を意味するものとする。

【0027】

本発明の塗料組成物は、ポリエステル樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及び硬化触媒 (C) から実質的になることができるが、必要に応じて、さらに、潤滑剤、無機質艶消剤、有機溶剤、着色顔料；アルミニウム粉、銅粉、ニッケル粉、酸化チタン被覆マイカ粉、酸化鉄被覆マイカ粉及び光輝性グラファイトなどの光輝性顔料；ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリプロピレン、ポリアミド、フェノール樹脂、アクリル樹脂などの、粒子状又は繊維状の樹脂微粒子；塗料用としてそれ自体既知の消泡剤、塗面調整剤などの添加剤を含有していてもよい。

【0028】

上記潤滑剤としては、塗膜表面に滑り性を付与することができるものであれば、従来、塗料分野で既知の潤滑剤を使用することができ、代表例として、例えば、ポリエチレンワックスなどのポリオレフィンワックス；ポリエーテル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、高級アルコキシ変性シリコーンオイルなどの変性シリコーンオイル；マイクロクリスタリンワックスなどパラフィンワックス；モンタンワックス、ラノリンワックス、カルナウバワックス、蜜ロウ、鯨ロウなどの脂肪酸エステルワックスなどを挙げることができる。なかでもポリエチレンワックスが好適である。

【0029】

前記無機質艶消剤としては、塗料分野で使用されている無機質系の艶消剤であれば適宜使用することができ、シリカ微粉末などを挙げることができる。

【0030】

前記有機溶剤は、本発明組成物の塗装性の改善などのため必要に応じて配合されるものであり、ポリエステル樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及び硬化触媒 (D) の各成分を溶解ないし分散できるものが使用でき、具体的には、例えば、トルエン、キシレン、高沸点石油系炭化水素などの炭化水素系溶剤、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系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤、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ブチルエーテルなどのエーテルアルコール系溶剤などを挙げることができ、これらは単独で、あるいは 2 種以上を混合して使用すること

10

20

30

40

50

ができる。有機溶剤として、沸点150以上のものを使用することが耐ワキ性の点から有利である。

【0031】

前記必要に応じて使用できる着色顔料としては、塗料分野で通常使用されている着色顔料、例えば、チタン白、亜鉛華などの白色顔料；シアニンプール、シアニングリーン、アゾ系やキナクリドン系などの有機赤色顔料、ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、イソインドリン系及びキノフタロン系などの有機黄色顔料；チタニイエロー、ベンガラ、カーボンブラック、黄鉛及び各種焼成顔料などの無機着色顔料が挙げられる。

【0032】

本発明組成物は、例えば、金属板、プラスチック、ガラス板などの種々の被塗物に、直接又はプライマー塗膜を介して塗装することができる。

10

【0033】

本発明組成物は、耐ワキ性に優れており、高温短時間の焼付け条件、例えば、素材到達最高温度(PMT)220で60秒間の焼付け条件においても、21 μ m以上の乾燥塗膜をワキの発生なく形成することができる。したがって、乾燥膜厚21 μ m以上の塗膜形成が困難であった高温短時間のプレコート塗装鋼板の分野において、一度に乾燥膜厚21 μ m以上の塗膜形成を容易に行うことができる。

【0034】

以下に、本発明塗装金属板について説明する。

【0035】

20

本発明塗装金属板は、金属板上に、プライマー塗膜を介して、又は介さずに、上記本発明塗料組成物の上塗硬化塗膜が膜厚21 μ m以上となるように形成された塗装金属板である。

【0036】

上記被塗物として使用される金属板としては、冷延鋼板、亜鉛系メッキ鋼板、アルミニウム板などを挙げることができ、なかでも亜鉛系メッキ鋼板を好適に使用することができる。亜鉛系メッキ鋼板としては、溶融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、鉄-亜鉛合金メッキ鋼板、ニッケル-亜鉛合金メッキ鋼板、アルミニウム-亜鉛合金メッキ鋼板(例えば「ガルバリウム」、「ガルファン」という商品名のメッキ鋼板)など、及びこれらの亜鉛系メッキ鋼板にリン酸亜鉛処理、クロメート処理などの化成処理を施してなる化成処理亜鉛系メッキ鋼板などを挙げることができる。

30

【0037】

上記金属板上に、必要に応じて、プライマーを塗装、焼付けし、ついで、前記本発明塗料組成物を塗装、焼付けする。プライマーとしては、プレコート塗装鋼板の製造に使用されるプライマーであれば特に制限なく使用でき、例えば、エポキシ樹脂系やポリエステル樹脂系のプライマーを挙げることができる。プライマー塗膜の膜厚は特に限定されるものではないが、通常、乾燥膜厚で2~10 μ m程度である。

【0038】

上記エポキシ樹脂系プライマーは、エポキシ樹脂を主成分とし、必要に応じて、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物などの架橋剤を配合したものを樹脂成分とするものである。ポリエステル樹脂系プライマーは、ポリエステル樹脂又はエポキシ変性ポリエステル樹脂もしくはウレタン変性ポリエステル樹脂など変性ポリエステル樹脂を主成分とし、必要に応じて、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物などの架橋剤を配合したものを樹脂成分とするものである。これらのプライマーは、樹脂成分に加えて、必要に応じて、顔料、有機溶剤、その他の塗料添加剤などを含有することができる。

40

【0039】

上記プライマー塗膜上への本発明塗料組成物の塗装方法は、特に制限されるものではなく、例えば、ロール塗装、カーテン塗装、浸漬塗装、スプレー塗装などにて行うことができ、その際の塗装膜厚は、通常、乾燥塗膜厚で21~40 μ m、特に23~35 μ mの範囲内が好適である。

50

【 0 0 4 0 】

本発明塗料組成物の硬化条件は、塗料が硬化する焼付条件の中から適宜選択することができるが、連続的に移動する長尺の金属板に、ロール塗装などによって連続的に塗装するコイルコーティングの場合には、通常、素材到達最高温度（PMT）160～260 で15～90秒の範囲内、特にPMT190～240 で30～70秒の範囲内の条件が好適である。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

10

【 0 0 4 2 】

実施例1～11及び比較例1～8

後記表1に示す組成配合にて塗料化を行い、各上塗塗料を得た。

【 0 0 4 3 】

表1におけるポリエステル樹脂及びメラミン樹脂架橋剤の量は固形分重量による表示であり、硬化触媒の量は、スルホン酸系硬化触媒については、それぞれのスルホン酸化合物の量に換算して重量表示した。なお、実施例及び比較例の上塗塗料の塗料化に際しては、白色顔料であるチタン白の分散を行った。また、シクロヘキサノン/ソルベッソ200（「ソルベッソ200」は、エッソ石油（株）製、芳香族石油系高沸点溶剤である。シクロヘキサノン及びソルベッソ200は、いずれも沸点150 以上を有する。）＝40/60（重量比）の混合溶剤を塗料粘度調整などのために使用した。塗装に際しては、塗料粘度をフォードカップ#4で約90秒（25 ）に調整した。

20

【 0 0 4 4 】

【表1】

表1

例 No.	実 施 例											比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリ バイロンKS-1590V(*1)	85	85	85					85	85	85	80	85	85	85			96	60	
ポリ バイロンKS-1860V(*2)				70															80
ポリ バイロンKS-1450V(*3)					85														
ポリ ス樹脂バイロンKS-1520V(*4)						90													
ポリ 樹脂バイロンKS-1470V(*5)							85												
ポリ バイロン35CS (*6)																85			
メラミン樹脂 a (*7)	15									15									
メラミン樹脂 b (*8)		15			15		15						15			15	4	40	
メラミン樹脂 c (*9)			15	30		10													
メラミン樹脂 d (*10)								15			20								20
メラミン樹脂 e (*11)									15										
メラミン樹脂 f (*12)															15				
脂和サイマル303 (*13)												15							
スーパーベッカミン J-820-60 (*14)														15					
硬質ナイキエア5225 (*15)	0.6	0.6	0.6	1.0	0.6	0.4	0.6	0.6			0.8	0.6			0.6	0.6	0.2	1.5	
化炭素ナイキエア2500X(*16)									0.6	0.6									
タイペークCR-95(*17)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
試験項目	耐ワキ性 2.5μm	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	×	◎	◎	◎	◎
	耐ワキ性 3.0μm	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	×	◎	◎	△	◎
	耐ワキ性 3.5μm	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	◎	×	×	◎	◎	×	◎
	鉛筆硬度 (破れ)	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	HB
	折曲げ加工性	OT	OT	OT	OT	IT	3T	OT	OT	OT	OT	OT	OT	OT	OT	OT	OT	OT	OT
耐溶剤性	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	10	20	50<	15
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0045】

表1中の(註)は、それぞれ下記のと通りの意味を有する。

【0046】

表1中の(*1)~(*6)に示すポリエステル樹脂は、いずれも東洋紡績(株)製のポリエステル樹脂であり、下記表2に示す性状値を有する。

【0047】

【表2】

表 2

	数平均分子量	ガラス転移温度 T _g (°C)	水酸基価 (mgKOH/g)
バイロンKS-1590V	9,000	3	12
バイロンKS-1860V	32,000	-8	17
バイロンKS-1450V	26,500	6	5
バイロンKS-1520V	6,400	2	42
バイロンKS-1470V	13,000	35	13
バイロン35CS	23,000	7	2.5

【0048】

表1中の(*7)~(*12)に示すメラミン樹脂架橋剤は、実質的に全てのメチロール基がアルキルエーテル化されたメラミン樹脂であり、下記表3に示すとりの意味を有する。

【0049】

【表3】

表 3

	アルキルエーテル基の 種類及びその比率	メラミン樹脂の 数平均分子量
メラミン樹脂 a	メチル/2-エチルヘキシル=20/80	1,200
メラミン樹脂 b	n-ブチル/2-エチルヘキシル=35/65	1,300
メラミン樹脂 c	メチル/n-デシル=40/60	1,300
メラミン樹脂 d	n-ブチル/2-エチルヘキシル=80/20	1,200
メラミン樹脂 e	n-ブチル/2-エチルヘキシル=35/65	1,800
メラミン樹脂 f	メチル/2-エチルヘキシル=85/15	480

【0050】

(*13) サイメル303:三井サイテック(株)製、低分子量メチルエーテル化メラミン樹脂、ヘキサキス(メトキシメチル)メラミンの含有量が60重量%以上。

(*14) スーパーベッカミンJ-820-60:大日本インキ化学工業(株)製、n-ブチルエーテル化メラミン樹脂。

【0051】

(*15) ネイキュア5225:米国 キング インダストリーズ社製、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物溶液、硬化触媒。

(*16) ネイキュア2500X:米国 キング インダストリーズ社製、パラトルエンスルホン酸のアミン中和物溶液、硬化触媒。

(*17) タイペークCR-95:石原産業(株)製、チタン白顔料。

【0052】

試験塗板の作成

10

20

30

40

50

クロメート処理を施した厚さ 0.5 mm の電気亜鉛メッキ鋼板上に、関西ペイント（株）製、K P カラー 8 6 3 0 プライマ（プレコート鋼板用エポキシ変性ポリエステル系プライマ、塗膜の T g 点は 5 2 ）を乾燥膜厚が約 4 μm となるように塗装し、素材到達最高温度が 2 2 0 となるように 3 0 秒間焼付け、プライマー塗装鋼板を得た。このプライマ塗装鋼板上に、上記実施例及び比較例で得た各塗料をバーコートにて乾燥膜厚が 2 5 μm、3 0 μm、3 5 μm の 3 段階となるように塗装し、素材到達最高温度が 2 2 0 となるように 4 5 秒間焼付けて各上塗塗装鋼板を得た。得られた塗装鋼板について各種試験を行った。耐ワキ性以外の試験については上塗乾燥膜厚 2 5 μm の塗装鋼板について行った。これらの試験結果を前記表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

表 1 中における試験は下記試験方法に従って行った。

【 0 0 5 4 】

試験方法

耐ワキ性：上記試験塗板の作成によって得た、プライマ塗装鋼板上に上塗乾燥膜厚 2 5 μm、3 0 μm、3 5 μm の 3 段階に形成した塗装鋼板の塗膜において、5 0 × 5 0 mm の塗板における発泡によるピンホールの数にて評価した。

【 0 0 5 5 】

- ：ピンホールが全く認められない
- ：ピンホールが認められるが 5 個未満である
- ：ピンホールが 5 個以上、2 0 個未満である

×：ピンホールが 2 0 個以上である。

【 0 0 5 6 】

鉛筆硬度：塗装板の塗膜について、J I S K - 5 4 0 0 8 . 4 . 2 (1 9 9 0) に規定する鉛筆引っかかり試験を行い、塗膜の破れによる評価を行った。

【 0 0 5 7 】

折曲げ加工性：2 0 の室内において、塗面を外側にして試験板を 1 8 0 ° 折り曲げて、折曲げ部分にワレが発生しなくなる T 数を目視にて評価し表示した。T 数とは、折り曲げ部分の内側に何もはさまずに 1 8 0 ° 折り曲げを行った場合を 0 T、試験板と同じ厚さの板を 1 枚はさんで折り曲げた場合を 1 T、2 枚の場合を 2 T、……（以下、同様）……、4 枚の場合を 4 T とした。

【 0 0 5 8 】

耐溶剤性：2 0 の室内において、メチルエチルケトンをしみ込ませたガーゼにて塗面に約 1 k g / c m² の荷重をかけて、約 5 c m の長さの間を往復させた。プライマ塗膜が見えるまでの往復回数を記録した。5 0 回の往復でプライマ塗膜が見えないものは 5 0 < と表示した。回数的大きいほど塗膜の硬化性が良好である。

【 0 0 5 9 】

密着性：J I S K - 5 4 0 0 8 . 5 . 2 (1 9 9 0) 碁盤目 - テ - プ法に準じて、試験板の塗膜表面にカッターナイフで素地に到達するように、直交する縦横 1 1 本ずつの平行な直線を 1 mm 間隔で引いて、1 mm × 1 mm のマス目を 1 0 0 個作成した。その表面にセロハン粘着テ - プを密着させ、テ - プを急激に剥離した際のマス目の剥れ程度を観察し下記基準で評価した。

- ：塗膜の剥離が全く認められない
- ：塗膜がわずかに剥離したが、マス目は 9 0 個以上残存
- ×：塗膜がかなり剥離し、マス目の残存数は 9 0 個未満。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

本発明塗料組成物は、特定のポリエステル樹脂と特定の長鎖のアルキル基でエーテル化されたメラミン樹脂架橋剤と硬化触媒とを組合せたものであり、耐ワキ性に優れ、しかも硬度、加工性、硬化性（耐溶剤性）、密着性の良好な塗膜を形成できる。本発明塗料組成物を用いることによって 2 1 μm 以上の厚膜でもワキの発生のない上塗塗膜を有するプレコ

10

20

30

40

50

ート塗装鋼板を製造することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 1 1 1 8 3 (J P , A)
特開平 0 5 - 3 0 2 0 5 6 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 9 5 3 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D 167/00

B05D 7/14

C09D 161/32