

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6230473号
(P6230473)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 133/14	(2006.01) C09D 133/14
C09D 161/28	(2006.01) C09D 161/28
C09D 175/04	(2006.01) C09D 175/04
C09D 7/12	(2006.01) C09D 7/12
B05D 1/36	(2006.01) B05D 1/36

Z
請求項の数 4 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-88345 (P2014-88345)
(22) 出願日	平成26年4月22日(2014.4.22)
(65) 公開番号	特開2015-28136 (P2015-28136A)
(43) 公開日	平成27年2月12日(2015.2.12)
審査請求日	平成29年1月16日(2017.1.16)
(31) 優先権主張番号	特願2013-141457 (P2013-141457)
(32) 優先日	平成25年7月5日(2013.7.5)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(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	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(72) 発明者	新美 晃成 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	中村 真也 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	川口 洋一 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】塗料組成物及び複層塗膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (a) 2級水酸基含有重合性不飽和モノマー20~45質量%及び(b)その他
の重合性不飽和モノマー55~80質量%からなるモノマー成分の共重合体である2級水
酸基含有アクリル樹脂、

(B) メラミン樹脂、

(C) アゾール系ブロックポリイソシアネート化合物、

(D) リン酸基含有化合物及び

(E) 有機金属化合物

を含有することを特徴とする塗料組成物。

10

【請求項2】

さらに、高分子分散安定剤及び有機溶剤の存在下で、少なくとも1種の不飽和モノマー
を分散重合せしめてなる非水ディスパージョン型アクリル樹脂(F)を含有する請求項1
に記載の塗料組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の塗料組成物を塗装して得られる塗膜を含む物品。

【請求項4】

被塗物に順次、少なくとも1層の着色ベースコート塗料及び少なくとも1層のクリヤコ
ート塗料を塗装することにより複層塗膜を形成する方法であって、最上層のクリヤコート
塗料として請求項1又は2に記載の塗料組成物を塗装することを含む複層塗膜形成方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、塗料組成物及び該塗料組成物を用いた複層塗膜形成方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

自動車車体等の被塗物に塗装される塗料には、耐擦傷性、耐酸性、仕上り外観等の塗膜性能に優れることが要求されている。

【0003】

従来、上記被塗物用の塗料として、メラミン架橋系塗料が汎用されている。メラミン架橋系塗料は、水酸基含有樹脂及び架橋剤であるメラミン樹脂を含有する塗料である。しかし、メラミン架橋系塗料には、メラミン架橋結合が酸性雨により加水分解され易く、塗膜の耐酸性が劣るという問題がある。

【0004】

近年、とくに自動車用塗膜では洗車機等による擦り傷の発生が問題視されており、耐擦り傷性に優れた塗料の開発が急務となっている。メラミン架橋系塗料においては、耐擦傷性を向上させるために、塗料中のメラミン量の割合を高くすると架橋密度が上昇し、塗膜の内部応力が増大して塗膜の経時劣化によりワレが生じやすくなり耐候性が低下し、さらに耐酸性も低下し、また仕上がり外観も低下する傾向にあるという問題点があった。

【0005】

また、耐擦傷性を向上させるために、硬化触媒として強酸性の触媒を使用すると、メラミン量の割合を高くした時と同様に塗膜のワレが生じやすくなる傾向にあり、また、塗装ラインにおいて通常行われている再塗装（リコート）がされた場合、再塗装塗膜の付着性（いわゆるリコート付着性）が低下するという問題点があった。

【0006】

例えば、特許文献1には、ラクトン化合物の変性量の異なる2種類の水酸基含有樹脂と、水酸基と反応する架橋剤とを必須成分とする塗料組成物が開示され、架橋剤として、メラミン樹脂とイソシアネート化合物を併用する塗料組成物が開示されている。しかしながら、この塗料組成物は、水酸基含有樹脂がラクトン化合物に由来する構造をもつものであり、得られる塗膜は軟質となる傾向にあるため、耐擦傷性は向上するものの、耐酸性が不十分となる問題があった。

【0007】

また、特許文献2には、特定基（ラクトン変性水酸基）を有する側鎖を含有するビニル系共重合体（A）と、アルコキシモノメリックメラミン（B）と、ブロックイソシアネート（C）と、レオロジーコントロール剤（D）とを必須成分として含有する上塗り塗料組成物が開示されている。しかしながら、この上塗り塗料組成物は、ビニル系共重合体が、特定基（ラクトン変性水酸基）に由来する構造をもつものであるため、特許文献1の塗料組成物により得られる塗膜と同様に、耐擦傷性は向上するものの、耐酸性が不十分となる問題があった。さらには、メラミン樹脂としてモノメリックメラミンを使用するものであるため、塗膜の内部応力が増大して経時劣化によりワレが生じやすい傾向にあることから耐候性が低下し、さらには仕上がり外観も低下する傾向にあるという問題があった。

【0008】

【特許文献1】特開2007-039574号公報

【特許文献2】特開2002-020682号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明の目的は、耐擦傷性、耐酸性、仕上り外観ならびに付着性に優れた塗膜を得ることができる塗料組成物、及び該塗料組成物を使用した複層塗膜形成方法を提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、(A)2級水酸基含有アクリル樹脂、(B)メラミン樹脂、(C)アゾール系ロックポリイソシアネート化合物、(D)リン酸基含有化合物及び(E)有機金属化合物を含有する塗料組成物によれば、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(A)(a)2級水酸基含有重合性不飽和モノマー20～45質量%及び(b)他の重合性不飽和モノマー55～80質量%からなるモノマー成分の共重合体である2級水酸基含有アクリル樹脂、10

(B)メラミン樹脂、

(C)アゾール系ロックポリイソシアネート化合物、

(D)リン酸基含有化合物及び

(E)有機金属化合物

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。

【0011】

さらに、本発明は、上記の塗料組成物を塗装して得られる塗膜を含む物品、を提供するものである。

【0012】

またさらに、本発明は、被塗物に順次、少なくとも1層の着色ベースコート塗料及び少なくとも1層のクリヤコート塗料を塗装することにより複層塗膜を形成する方法であって、最上層のクリヤコート塗料として上記の塗料組成物を塗装することを含む複層塗膜形成方法、を提供するものである。20

【発明の効果】**【0013】**

本発明の塗料組成物は、基体樹脂として2級水酸基含有アクリル樹脂、架橋剤として、メラミン樹脂とともにアゾール化合物によりロックされたポリイソシアネート化合物を併用し、かつ、硬化触媒として、メラミン樹脂の硬化触媒であるリン酸基含有化合物及びロックポリイソシアネート化合物の解離触媒である有機金属化合物を含有することを特徴とするものである。30

【0014】

架橋剤としてメラミン樹脂の他、ロックポリイソシアネート化合物を併用するものであるので、通常のメラミン架橋系塗料に比して、得られる塗膜の耐酸性は良好であり、また、この架橋剤併用に際し、上記リン酸基含有化合物と有機金属化合物とを併用することで塗膜の内部応力を抑制した上で耐擦傷性の良好な塗膜とすることができます。

【0015】

また、基体樹脂であるアクリル樹脂が1級水酸基に比べて反応性が穏やかな2級水酸基を含有するものであることから、仕上がり外観及びリコート付着性にも優れた塗膜を得ることができる。

【0016】

以上、本発明の塗料組成物によれば、これらの相乗効果により、耐擦傷性、耐酸性、仕上がり外観及び付着性のいずれにも優れた塗膜を形成することができるという効果を奏することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0017】**

以下、本発明の塗料組成物及び塗膜形成方法について、さらに詳細に説明する。

【0018】

本発明の塗料組成物（以下、「本塗料」と略称する場合がある）は、

(A)(a)2級水酸基含有重合性不飽和モノマー20～45質量%及び(b)他の重合性不飽和モノマー55～80質量%からなるモノマー成分の共重合体である2級水40

50

酸基含有アクリル樹脂、

(B) メラミン樹脂、

(C) アゾール系ブロックポリイソシアネート化合物、

(D) リン酸基含有化合物及び

(E) 有機金属化合物

を含有するものであることを特徴とするものである。

【0019】

本発明の塗料組成物

2級水酸基含有アクリル樹脂(A)

2級水酸基含有アクリル樹脂(A)は、(a) 2級水酸基含有重合性不飽和モノマー及び(b) その他の重合性不飽和モノマーからなるモノマー成分を常法により共重合せしめることによって製造することができる。

【0020】

2級水酸基含有重合性不飽和モノマー(a)は、1分子中に2級水酸基と重合性不飽和結合とを各々1個有する化合物である。

【0021】

2級水酸基含有重合性不飽和モノマー(a)としては、塗膜の仕上り外観の観点から、例えば、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のエステル部のアルキル基の炭素数が2~8、特に3~6、さらに特に3又は4の2級水酸基を有する重合性不飽和モノマー；(メタ)アクリル酸とエポキシ基含有化合物(例えば、カージュラE10(商品名)、ヘキシオン・スペシャリティー・ケミカル社製、ネオデカン酸グリシジルエステル)との付加物等を挙げることができる。これらの中でも特に、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0022】

上記モノマー(a)は、1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0023】

本明細書において、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸又はメタクリル酸」を意味する。また、「(メタ)アクリロイル」は「アクリロイル又はメタクリロイル」を意味する。

【0024】

その他の重合性不飽和モノマー(b)は、上記2級水酸基含有重合性不飽和モノマー(a)以外のモノマーであり、具体的には、1分子中に1個の重合性不飽和結合を有する化合物である。不飽和モノマー(b)の具体例を、下記(1)~(8)に列挙する。

【0025】

(1) 酸基含有重合性不飽和モノマー

酸基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中に1個以上の酸基と1個の重合性不飽和結合とをそれぞれ有する化合物及びこれらの無水物である。該モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及び無水マレイン酸などのカルボキシル基含有モノマー；ビニルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレートなどのスルホン酸基含有モノマー等を挙げることができる。これらは1種で又は2種以上を使用することができる。酸基含有重合性不飽和モノマーを使用する場合、アクリル樹脂(A)の酸価が、0.5~30mgKOH/g程度、特に1~20mgKOH/g程度となる量とすることが好ましい。

【0026】

(2) 水酸基(2級水酸基を除く)含有重合性不飽和モノマー

1分子中に水酸基(2級水酸基を除く)と重合性不飽和結合とをそれぞれ1個有する化合物である。該モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸と炭素数2~10の2価アルコールとのモノエステル化物

10

20

30

40

50

(2級水酸基を有するものを除く) ; - カプロラクトンを開環重合反応させることにより変性した水酸基含有モノマー(2級水酸基を有するものを除く)等を挙げることができる。

【0027】

- カプロラクトンを開環重合反応させることにより変性した水酸基含有モノマーとしては、市販品を使用することができ、市販品としては、例えば、「プラクセルFA-1」、「プラクセルFA-2」、「プラクセルFA-3」、「プラクセルFA-4」、「プラクセルFA-5」、「プラクセルFM-1」、「プラクセルFM-2」、「プラクセルFM-3」、「プラクセルFM-4」、「プラクセルFM-5」(以上、いずれもダイセル化学(株)製、商品名)等を挙げることができる。

10

【0028】

(3) アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1~20の1価アルコールとのエステル化物

具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i s o - ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリルアクリレート(大阪有機化学工業社製、商品名)、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

20

【0029】

(4) アルコキシリル基含有重合性不飽和モノマー

具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン等をあげることができる。これらのうち好ましいアルコキシリル基含有重合性不飽和モノマーとして、ビニルトリメトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

30

【0030】

アルコキシリル基含有重合性不飽和モノマーを構成成分とすることにより、アルコキシリル基同士の縮合反応及びアルコキシリル基と水酸基との反応による架橋結合を生成することから硬化性を向上させることができる。

【0031】

アルコキシリル基含有重合性不飽和モノマーを構成成分とする場合、その配合割合は、モノマー成分の総量に対して1~20質量%、特に、1~10質量%の範囲内であることが好ましい。

【0032】

(5) 芳香族系ビニルモノマー

具体的には、ステレン、-メチルステレン、ビニルトルエン等を挙げることができる。

【0033】

芳香族系重合性不飽和モノマーを構成成分とすることにより、得られる樹脂のガラス転移温度が上昇し、また、高屈折率で疎水性の塗膜を得ることができることから、塗膜の光沢向上による仕上り外観の向上効果を得ることができる。

【0034】

芳香族系重合性不飽和モノマーを構成成分とする場合、その配合割合は、モノマー成分の総量に対して3~40質量%、特に、5~30質量%の範囲内であることが好ましい。

40

50

【0035】

(6) グリシジル基含有重合性不飽和モノマー

グリシジル基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中にグリシジル基と重合性不飽和結合とをそれぞれ1個有する化合物であり、具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等を挙げることができる。

【0036】

(7) 重合性不飽和結合含有窒素原子含有化合物

例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルプロピルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができる。

10

【0037】

(8) その他のビニル化合物

例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、バーサティック酸ビニルエステル等を挙げることができる。バーサティック酸ビニルエステルとしては、市販品である「ベオバ9」、「ベオバ10」(以上、商品名、ジャパンエポキシレジン(株)製)等を挙げることができる。

【0038】

その他の重合性不飽和モノマー(b)としては、前記(1)~(8)で示されるモノマーを1種で、又は2種以上を用いることができる。

20

【0039】

アクリル樹脂(A)の重量平均分子量は、塗膜の仕上り外観及び硬化性の観点から、2000~30000程度、特に、3000~20000程度、さらに特に、3000~15000程度であることが好ましい。

【0040】

なお、本明細書において、数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定したクロマトグラムから標準ポリスチレンの分子量を基準にして算出した値である。ゲルパーミエーションクロマトグラフは、「HLC8120GPC」(東ソー社製)を使用した。カラムとしては、「TSKgel G-4000HXL」、「TSKgel G-3000HXL」、「TSKgel G-2500HXL」、「TSKgel G-2000HXL」(いずれも東ソー(株)社製、商品名)の4本を用い、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；40℃、流速；1cc/分、検出器；RIの条件で行った。

30

【0041】

アクリル樹脂(A)のガラス転移温度は、塗膜の硬化性及び仕上り外観の観点から、-10~30℃程度、特に、-5~20℃程度であることが好ましい。

【0042】

本明細書において、アクリル樹脂のガラス転移温度()は、下記式によって算出した。

40

【0043】

$$1/Tg(K) = (W1/T1) + (W2/T2) + \dots \quad (1)$$

$$Tg() = Tg(K) - 273 \quad (2)$$

各式中、W1、W2、・・は共重合に使用されたモノマーのそれぞれの質量分率、T1、T2、・・はそれぞれの単量体のホモポリマーのTg(K)を表わす。

【0044】

2級水酸基含有重合性不飽和モノマー(a)及びその他の重合性不飽和モノマー(b)の配合割合は、全モノマー量に対して、2級水酸基含有重合性不飽和モノマー(a)が20~45質量%程度、好ましくは20~40質量%程度であり、その他の不飽和モノマー(b)が、55~80質量%程度、好ましくは60~80質量%程度である。2級水酸基

50

含有重合性不飽和モノマー(a)の量が、20質量%未満であると、硬化性及び硬化塗膜の仕上り外観が不充分な場合があり、45質量%を超えると、硬化塗膜の仕上り外観が不充分な場合がある。

【 0 0 4 5 】

塗膜の仕上り外観向上の観点から、アクリル樹脂(A)中の水酸基含有重合性不飽和モノマー全量のうち、2級水酸基含有重合性不飽和モノマー(a)を50～100質量%含むことが好ましく、80～100質量%含むことがより好ましい。

【 0 0 4 6 】

また、アクリル樹脂(A)の水酸基価は、塗料組成物の硬化性の観点から、50～250mg KOH / g、特に60～200mg KOH / g、さらに特に70～170mg KOH / gの範囲内であることが好ましい。また、アクリル樹脂(A)の酸価は、塗料組成物の硬化性の観点から、0～40mg KOH / g程度、特に1～30mg KOH / g程度であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

上記重合性不飽和モノマー(a)及び(b)からなるモノマー混合物を共重合して2級水酸基含有アクリル樹脂(A)を得ることができる。

【 0 0 4 8 】

上記モノマー混合物を共重合して2級水酸基含有アクリル樹脂(A)を得るための共重合方法は、特に限定されるものではなく、それ自体既知の共重合方法を用いることができるが、なかでも有機溶剤中にて、重合開始剤の存在下で重合を行なう溶液重合法を好適に使用することができる。

【 0 0 4 9 】

上記溶液重合法に際して使用される有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、スワゾール1000(コスモ石油社製、商品名、高沸点石油系溶剤)などの芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶剤；イソプロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、2-エチルヘキサ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。

【 0 0 5 0 】

これらの有機溶剤は、1種で又は2種以上を組合せて使用することができるが、アクリル樹脂の溶解性の点から高沸点のエステル系溶剤又はケトン系溶剤を使用することができる。また、さらに高沸点の芳香族系溶剤を好適に組合せて使用することもできる。

【 0 0 5 1 】

2級水酸基含有アクリル樹脂(A)の共重合に際して使用できる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、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-アミルパーオキサイド、t-ブチルパーオクトエート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)等のそれ自体既知のラジカル重合開始剤を挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

2級水酸基含有アクリル樹脂(A)は単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

【 0 0 5 3 】

本発明の塗料組成物において、2級水酸基含有アクリル樹脂(A)以外の樹脂も必要に応じて併用することができる。具体的には、例えば、アクリル樹脂(A)以外のアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂等をあげることができ、好ましいものとして、水酸基含有ポリエステル樹脂及び水酸基含有ポリウレタン樹脂をあげることができる。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

水酸基含有ポリエステル樹脂は、常法により、例えば、多塩基酸と多価アルコールとのエステル化反応によって製造することができる。該多塩基酸は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物及びこれらの無水物であり、例えば、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、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物などが挙げられる。また、該多価アルコールは、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、水素化ビスフェノールA等のジオール類、及びトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の三価以上のポリオール成分、並びに、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールペンタン酸、2,2-ジメチロールヘキサン酸、2,2-ジメチロールオクタン酸等のヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。
10

【0055】

また、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドなどの-オレフィンエポキシド、カージュラE10(ジャパンエポキシレジン社製、商品名、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステ)などのモノエポキシ化合物などを酸と反応させて、これらの化合物をポリエステル樹脂に導入しても良い。
20

【0056】

ポリエステル樹脂へカルボキシル基を導入する場合、例えば、水酸基含有ポリエステルに無水酸を付加し、ハーフエステル化することで導入することもできる。

【0057】

水酸基含有ポリエステル樹脂の水酸基価は、好ましくは100~250mgKOH/g、さらに好ましくは120~220mgKOH/gの範囲内である。水酸基含有ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、好ましくは2500~40000、さらに好ましくは5000~30000の範囲内である。
30

【0058】

水酸基含有ポリウレタン樹脂としては、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより得られる水酸基含有ポリウレタン樹脂を挙げることができる。

【0059】

ポリオールとしては、例えば、低分子量のものとして、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、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどの2価のアルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの3価アルコールなどをあげることができる。高分子量のものとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオールなどをあげることができる。ポリエーテルポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどがあげられる。ポリエステルポリオールとしては前記の2価のアルコール、ジブロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルコールとアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの2塩基酸との重縮合物、ポリカプロラクトンなどのラクトン系開環重合体ポリオール、ポリカーボネートジオールなどをあげることができる。また、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸などのカルボキシル基含有ポリオールも使用することができる。
40

【0060】

上記のポリオールと反応させるポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシア
50

ネット、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類、これらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、及びこれらのポリイソシアネートのイソシアヌレート環付加物；イソホロンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4- (又は-2, 6-)ジイソシアネート、1, 3- (又は1, 4-)ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類、これらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、及びこれらのポリイソシアネートのイソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチル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、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、4, 4-トルイジンジイソシアネート、4, 4' -ジフェニルエーテルジイソシアネート、(m-又はp-)フェニレンジイソシアネート、4, 4' -ビフェニレンジイソシアネート、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ビフェニレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)などの芳香族ジイソシアネート化合物、これらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、及びこれらのポリイソシアネートのイソシアヌレート環付加物；トリフェニルメタン-4, 4', 4''' -トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトルエン、4, 4' -ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5' -テトライソシアネートなどの1分子中に3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類、これらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、及びこれらのポリイソシアネートのイソシアヌレート環付加物；等を挙げることができる。
10

【0061】

水酸基含有ポリウレタン樹脂の水酸基価は、好ましくは100~250mg KOH/g、さらに好ましくは120~220mg KOH/gの範囲内である。水酸基含有ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、好ましくは2500~40000、さらに好ましくは5000~30000の範囲内である。水酸基含有ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は、好ましくは-40~85、さらに好ましくは-30~80の範囲内である。
20

【0062】

上記の2級水酸基含有アクリル樹脂(A)以外の樹脂(より具体的には、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂等)を併用する場合、該2級水酸基含有アクリル樹脂(A)以外の樹脂は、2級水酸基含有アクリル樹脂(A)の固形分総量に対して、好ましくは100質量%以下、より好ましくは10~50質量%の範囲内である。
30

【0063】

メラミン樹脂(B)

メラミン樹脂(B)としては、公知の塗料組成物で使用されるものを使用することができる。メラミン樹脂としては、例えば、メラミンとアルデヒドとの反応によって得られる公知の部分もしくは完全メチロール化メラミン樹脂をあげることができる。
40

アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

【0064】

また、このメチロール化メラミン樹脂をアルコールによってエーテル化したものも使用でき、エーテル化に用いられるアルコールの例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。

【0065】

メラミン樹脂(B)の具体例としては、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン等のメチロールメラミン；これらのメチロールメラミンのアルキルエーテル化物又は縮合
50

物；メチロールメラミンのアルキルエーテル化物の縮合物等をあげることができる。

【0066】

メラミン樹脂（B）としては、耐候性等の塗膜性能の観点から、n-ブチルアルコールを用いてエーテル化されたブチルエーテル基を含有するメラミン樹脂を好適に使用することができる。特に、メラミン樹脂中のアルキルエーテル基のすべてがブチルエーテル基であるメラミン樹脂をより好適に使用することができる。なかでも特に、ブチルエーテル基がメラミン樹脂のトリアジン環1個あたり、3～4個の割合となるようにエーテル化されたメラミン樹脂を好適に使用することができる。

【0067】

また、メラミン樹脂（B）は、平滑性及び鮮映性等の仕上がり外観、及び耐候性等の塗膜性能の観点から、重量平均分子量が600～4000、特に800～3000、さらに特に1000～2000の範囲内のものを好適に使用することができる。

【0068】

メラミン樹脂（B）としては、市販品を使用することができる。市販されている商品名として、例えば、日本サイテックインダストリーズ社製のサイメル323、サイメル325、サイメル327、サイメル350、サイメル370、サイメル380、サイメル385、サイメル212、サイメル251、サイメル254、マイコート776；イネオス社製のレジミン735、レジミン740、レジミン741、レジミン745、レジミン746、レジミン747、レジミン750、レジミン580、レジミン5901、レジミン5905、レジミンMR-225、マプレナールMF-650、マプレナールMF-600、マプレナールMF-665、マプレナールVMF-3611、マプレナールVMF-3615；住友化学社製のスミマールM55、スミマールM30W、スミマールM50W；三井化学社製のユーバン20SB、ユーバン20SE-60、ユーバン28-60等をあげることができる。

【0069】

メラミン樹脂（B）は、1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0070】

アゾール系ブロックポリイソシアネート化合物（C）

ブロックポリイソシアネート化合物（C）は、1分子中に2個以上の遊離のイソシアネート基を有する化合物のイソシアネート基を、ブロック剤としてアゾール化合物を使用してブロックすることにより得られる化合物である。

【0071】

ポリイソシアネート化合物としては、ポリウレタン製造用として公知のもの、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及びこれらポリイソシアネートの誘導体（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）などをあげることができる。

【0072】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサンエートなどの脂肪族ジイソシアネート、例えば、リジンエステルトリイソシアネート、1,4,8-トリイソシアナトオクタン、1,6,11-トリイソシアナトウンデカン、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1,3,6-トリイソシア

10

20

30

40

50

ナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタンなどの脂肪族トリイソシアネートなどを挙げることができる。

【0073】

脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(慣用名:イソホロ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)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ノルボルナ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(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレートなどの脂環族ジイソシアネート、例えば、1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2-(3-イソシアナトプロピル)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、2-(3-イソシアナトプロピル)-2, 6-ジ(イソシアナトメチル)-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、3-(3-イソシアナトプロピル)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビシクロ(2.2.1)ヘプタンなどの脂環族トリイソシアネートなどをあげることができる。

【0074】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-もしくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物、1, 1'-ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名:テトラメチルキシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物などの芳香脂肪族ジイソシアネート、例えば、1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼンなどの芳香脂肪族トリイソシアネートなどをあげることができる。

【0075】

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)もしくはその混合物、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-及びp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、例えば、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトルエンなどの芳香族トリイソシアネート、例えば、4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの芳香族テトライソシアネートなどをあげることができる。

【0076】

また、ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、カルボジイミド、ウレトジオノン、ウレトイミン、イソシアヌレート、イミノオキサジアジンジオン等の各種誘導体をあ

10

20

30

40

50

げることができる。

【0077】

これらポリイソシアネート化合物は、1種で又は2種以上を使用することができる。これらポリイソシアネート化合物のうち、硬化塗膜の耐候性等に優れる点から、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート及びこれらの誘導体を好適に使用することができる。これらのうち特に、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、及びイソホロンジイソシアネートの誘導体を特に好適なものとして挙げることができる。

【0078】

ブロック剤は遊離のイソシアネート基を封鎖する化合物である。ブロックされたイソシアネート基は、例えば100以上、好ましくは130以上に加熱すると、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基が再生され、水酸基などと容易に反応させることができる。

【0079】

アゾール化合物としては、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ベンジル-3,5-ジメチルピラゾール、4-ニトロ-3,5-ジメチルピラゾール、4-ブロモ-3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-フェニルピラゾール等のピラゾール又はピラゾール誘導体；イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール又はイミダゾール誘導体；等を挙げることができる。

【0080】

上記アゾール化合物のうち、ピラゾール又はピラゾール誘導体が好適であり、その中でも、3,5-ジメチルピラゾールを特に好適に使用することができる。

【0081】

アゾール化合物によりブロックされたアゾール系ブロックポリイソシアネート化合物を使用することにより、低温硬化性及び耐黄変性に優れる塗料組成物を得ることができる。

【0082】

ブロックポリイソシアネート化合物として、アゾール系ブロックポリイソシアネート化合物の他、アゾール化合物以外のブロック剤でブロックされたポリイソシアネート化合物も必要に応じて使用することができる。

【0083】

アゾール化合物以外のブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレン、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチルなどのフェノール系；-カブロラクタム、-バレロラクタム、-ブチロラクタム、-プロピオラクタムなどのラクタム系；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコールなどの脂肪族系；エチレングリコールモノメチルエーテル、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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノールなどのエーテル系；ベンジルアルコール；グリコール酸；グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチルなどのグリコール酸エステル；乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの乳酸エステル；メチロール尿素、メチロールメラミン、シアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアルコール系；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系；ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノ-

10

20

30

40

50

ル、エチルチオフェノールなどのメルカブタン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルトイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミドなどの酸アミド系；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミドなどのイミド系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミンなどアミン系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素などの尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニルなどのカルバミン酸エステル系；エチレンイミン、プロピレンイミンなどのイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリなどの亜硫酸塩系；2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾリン誘導体等をあげることができる。

ブロックポリイソシアネート化合物の数平均分子量は、得られる塗膜の仕上り外観の観点から、3000以下、特に300～2000、さらに特に500～1500の範囲内であることが好ましい。

【0084】

本塗料における2級水酸基含有アクリル樹脂(A)、メラミン樹脂(B)及びアゾール系ブロックポリイソシアネート化合物(C)の量は、仕上がり外観及び塗膜の硬化性等の観点から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の固形分総量を基準にして、アクリル樹脂(A)が45～80質量%、特に50～70質量%、メラミン樹脂(B)が10～50質量%、特に15～40質量%、アゾール系ブロックポリイソシアネート化合物(C)が5～30質量%、特に10～25質量%の範囲となるようにすることができる。

【0085】

リン酸基含有化合物(D)

リン酸基含有化合物(D)としては、例えば、リン酸；モノ-n-プロピルリン酸、モノイソプロピルリン酸、モノ-n-ブチルリン酸、モノイソブチルリン酸、モノ-tert-ブチルリン酸、モノオクチルリン酸、モノデシルリン酸等のモノアルキルリン酸；ジ-n-プロピルリン酸、ジイソプロピルリン酸、ジ-n-ブチルリン酸、ジイソブチルリン酸、ジ-tert-ブチルリン酸、ジオクチルリン酸、ジデシルリン酸等のジアルキルリン酸；モノ-n-プロピル亜リン酸、モノイソプロピル亜リン酸、モノ-n-ブチル亜リン酸、モノイソブチル亜リン酸、モノ-tert-ブチル亜リン酸、モノオクチル亜リン酸、モノデシル亜リン酸等のモノアルキル亜リン酸；ジ-n-プロピル亜リン酸、ジイソプロピル亜リン酸、ジ-n-ブチル亜リン酸、ジイソブチル亜リン酸、ジ-tert-ブチル亜リン酸、ジオクチル亜リン酸、ジデシル亜リン酸等のジアルキル亜リン酸；リン酸基含有アクリル樹脂を挙げることができる。

【0086】

上記のうち、特に耐候性等の塗膜性能の観点から、リン酸基含有アクリル樹脂を好適に使用することができる。

【0087】

リン酸基含有アクリル樹脂は、リン酸基含有不飽和モノマー及びその他の不飽和モノマーを前記水酸基含有アクリル樹脂(A)と同様に、常法により共重合せしめることによって合成することができる。

【0088】

なお、本発明の塗料組成物において、リン酸基含有アクリル樹脂は、2級水酸基を有するものであっても、リン酸基含有化合物(D)であるものとする。

【0089】

リン酸基含有不飽和モノマーとしては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3-クロロプロピルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルフェニルリン酸等の酸性リン酸エステル系モノマーなどを挙げることができる。具体的な商品名としては、日本化薬社製のカヤマーPM21、共栄油脂社製のライトエステルPM等をあげることができる。リン酸基含有不飽和モノマーは、単独で、

又は2種以上を使用することができる。

【0090】

その他の不飽和モノマーとしては、前記水酸基含有アクリル樹脂(A)で例示した、水酸基含有不飽和モノマー及びその他の不飽和モノマーを挙げることができる。

【0091】

リン酸基含有アクリル樹脂において、リン酸基含有不飽和モノマーは、リン酸基含有アクリル樹脂を構成する各モノマー成分の総量に基づき、1~20質量%、特に、5~15質量%であるのが好ましい。

【0092】

リン酸基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は、仕上り外観及び塗膜性能の観点から、3000~30000、特に、5000~25000、さらに特に、10000~20000の範囲内であることが好ましい。

10

【0093】

リン酸基含有化合物(D)は、前記水酸基含有アクリル樹脂(A)、メラミン樹脂(B)及びアゾール系ブロックポリイソシアネート化合物(C)の固形分総量に対して、10質量%以下、特に、0.01~7質量%、さらに特に、0.1~5質量%使用することができる。

【0094】

リン酸基含有化合物(D)は、1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0095】

20

有機金属化合物(E)

有機金属化合物(E)は、亜鉛、錫、ジルコニウム、ビスマス、鉛、コバルト、マンガン、チタン、アルミニウム、モリブデン等の金属に有機基が結合した構造を有する化合物であり、例えば、ジアルキル金属の脂肪族又は芳香族カルボン酸塩、モノアルキル金属の脂肪族又は芳香族カルボン酸塩等のカルボン酸金属塩化合物、アセチルアセトン金属錯体等を挙げることができる。特に、カルボン酸金属塩化合物を好適に使用することができる。

【0096】

より具体的には、カルボン酸金属塩化合物として、例えば、2-エチルヘキサン酸金属塩、酢酸金属塩、ナフテン酸金属塩、オクタン酸金属塩、ステアリン酸金属塩、ネオデカニ酸金属塩、オレイン酸金属塩等を挙げることができる。

30

【0097】

有機金属化合物(E)としては、具体的には、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、オクチル酸ビスマス、酢酸リチウム、アセチルアセトン鉄(III)、2-エチルヘキソン酸亜鉛、酢酸銅、三塩化バナジウム、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫フタレート、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエート、テトラブチル錫、ジブチル錫オキシド、モノブチル錫トリオクチレート、テトラ-n-ブチル-1,3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブロピル-1,3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1,3-ジラウリルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1,3-ジアセトキシ-ジスタノキサン等の有機金属触媒を挙げることができ、特に、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジスタノキサン類等の有機錫化合物を好適に使用することができる。

40

【0098】

有機金属化合物(E)は、前記水酸基含有アクリル樹脂(A)、メラミン樹脂(B)及びアゾール系ブロックポリイソシアネート化合物(C)の固形分総量に対して、0.01~10質量%、特に0.05~6質量%、さらに特に0.05~2質量%使用することができる。

【0099】

50

非水ディスパージョン型アクリル樹脂(F)

非水ディスパージョン型アクリル樹脂(F)は、塗料の分野でレオロジーコントロール剤として通常用いられる、マイクロゲルと称される重合体微粒子に比べ、塗膜の仕上り外観低下に及ぼす影響が少ないので、本発明の塗料組成物のレオロジーコントロール剤として好適に使用することができる。

【 0 1 0 0 】

非水ディスパージョン型アクリル樹脂(F)は、高分子分散安定剤及び有機溶剤の存在下で少なくとも 1 種の不飽和モノマーを分散重合せしめてなるアクリル樹脂である。

【 0 1 0 1 】

非水ディスパージョン型アクリル樹脂(F)の製造において用いる高分子分散安定剤としては、一般に第 1 の不飽和モノマーに必要に応じて他の第 2 の不飽和モノマーを共重合してなる重合体が用いられる。 10

【 0 1 0 2 】

当該重合体において使用される第 1 の不飽和モノマーは、塗膜に要求される性能に応じて適宜選択できるが、共重合性、有機溶剤に対する溶解性等の観点から好ましく使用できる第 1 の不飽和モノマーとして以下のものを例示することができる。

【 0 1 0 3 】

例えば、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n - オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素数 4 ~ 18 のアルキル又はシクロアルキルエステル；メトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルコキシアルキルエステル；ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸とのエステル；グリシジル(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとカプリン酸、ラウリン酸、リノール酸、オレイン酸等のモノカルボン酸化合物との付加物；(メタ)アクリル酸と「カージュラ E 10 」等のモノエポキシ化合物との付加物；スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、p - クロルスチレン、p - t - ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の(メタ)アクリル酸以外の，-不飽和カルボン酸とブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数 4 ~ 18 のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；「ビスコート 8 F 」、「ビスコート 8 F M 」、「ビスコート 3 F 」、「ビスコート 3 F M 」(何れも大阪有機化学(株)製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する(メタ)アクリレート化合物)、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物等を挙げることができる。 30

【 0 1 0 4 】

高分子分散安定剤の重合に必要に応じて用いられる、第 1 の不飽和モノマー以外の第 2 の不飽和モノマーとしては、上記に列挙したような第 1 の不飽和モノマー以外の不飽和モノマーであれば、特に限定されないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素数 1 ~ 3 のアルキルエステル；グリシジル(メタ)アクリレートと酢酸、プロピオン酸等の炭素数 2 ~ 3 のモノカルボン酸化合物との付加物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の(メタ)アクリル酸以外の，-不飽和カルボン酸とメチルアルコール、プロピルアルコール等の炭素数 1 ~ 3 のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和化合物；酢酸ビニルのようなビニルエステル化合物；エチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の-オレフィン系化合物等を挙げることができる。第 1 の不飽和モ 40

ノマー以外の第2の不飽和モノマーには、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のように、上記に列挙した第2の不飽和モノマーを水酸基等で置換したものも含まれる。

【0105】

上記高分子分散安定剤を製造するための重合は、通常、ラジカル重合開始剤を用いて行なうことができる。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)等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、t-ブチルパーオクトエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系開始剤等が挙げられ、これらの重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー100質量部当り0.2～10質量部程度、好ましくは0.5～5質量部の範囲内で使用できる。重合時の反応温度は、通常60～160度であり、重合時の反応時間は、通常1～15時間程度とすることができる。

10

【0106】

上記高分子分散安定剤として用いる共重合体の分子量は、通常、重量平均分子量で5000～100000程度、好ましくは5000～50000程度の範囲内である。上記範囲の分子量を有する共重合体を高分子分散安定剤として用いることによって、分散粒子の安定化により、凝集及び沈降が抑制され、かつ粘度が高すぎず扱いやすい塗料を得ることができると好ましい。

【0107】

高分子分散安定剤は、単独又は2種以上を併用して使用することができる。さらに、必要に応じて他の分散安定剤、例えばブチルエーテル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂等を併用することも可能である。

20

【0108】

非水ディスパージョン型アクリル樹脂(F)の製造においては、上記高分子分散安定剤の存在下に有機溶剤中で少なくとも1種の不飽和モノマーを重合して、該有機溶剤に不溶性の重合体粒子の非水分散液を調製する。

【0109】

上記重合に使用される有機溶剤としては、該重合により生成する重合体粒子は実質的に溶解しないが、上記高分子分散安定剤及び該不飽和モノマーに対しては良溶媒となる有機溶剤が包含される。かかる有機溶剤の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクチルアルコール等のアルコール系溶剤；セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレンジリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、2-エチルヘキシルアセテート等のエステル系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

30

【0110】

上記有機溶剤としては、特に、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤等を組合せたものを好適に使用することができる。

40

【0111】

上記重合に供される不飽和モノマーとしては、重合性に優れ、かつ高分子分散安定剤のモノマー成分として用いたモノマーの有する炭素数よりも炭素数の小さい不飽和モノマーを使用するのが、分散重合体粒子として形成されやすい点から好適である。

【0112】

このような不飽和モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキ

50

シル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のアルキル又はシクロアルキルエステル；メトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルコキシアルキルエステル；ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸とのエステル；グリシジル(メタ)アクリレートと酢酸、プロピオン酸、オレイン酸、p-t-ブチル安息香酸等の炭素数2~18のモノカルボン酸化合物との付加物；(メタ)アクリル酸と「カ-ジユラE10」等のモノエポキシ化合物との付加物；スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、p-t-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の(メタ)アクリル酸以外の，-不飽和カルボン酸とメチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数1~18のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；「ビスコート8F」、「ビスコート8FM」、「ビスコート3F」、「ビスコート3FM」(何れも大阪有機化学(株)製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する(メタ)アクリレート化合物)、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物；(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和化合物；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ(VEOVA)」(シェル(株)製)のようなビニルエステル化合物；n-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；1,6-ヘキサンジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのトリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等のポリビニル化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の-オレフィン系化合物等を挙げることができる。
10

【0113】

重合体粒子を形成するモノマー成分は、前記の通り、高分子分散安定剤のモノマー成分の炭素数よりも炭素数が小さいものを使用することによって粒子成分を安定に形成することができるが、この観点から、炭素数8以下、好ましくは4以下の(メタ)アクリル酸エステル化合物、ビニル芳香族化合物、(メタ)アクリロニトリル等を好適に使用することができる。これらの不飽和モノマーは、単独で又は2種以上を併用して使用することができる。
20

【0114】

上記不飽和モノマーの重合は、通常ラジカル重合開始剤を用いて行なうことができる。使用可能な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)等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、t-ブチルパーオクトエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系開始剤等が挙げられ、これら重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー総量100重量部に対して、0.2~1.0質量部程度、好ましくは0.5~5質量部の範囲内で使用できる。
30

【0115】

上記重合の際に存在させる高分子分散安定剤と不飽和モノマーとの使用割合は、通常、高分子分散安定剤100質量部に対して不飽和モノマーを3~240質量部程度、好ましくは5~82質量部程度である。更に、有機溶剤中における高分子分散安定剤と不飽和モノマーとの合計濃度は、通常、30~70質量%程度、好ましくは30~60質量%程度である。
40

【0116】

重合は、それ自体既知の方法で行なうことができ、重合時の反応温度は通常60~160程度、重合時の反応時間は通常1~15時間程度である。

【0117】

上記のようにして重合反応を行なうことにより、液相が有機溶剤に高分子分散安定剤が

溶解したものであり、固相が不飽和モノマーが重合した重合体粒子である非水ディスパージョン型アクリル樹脂の安定な非水分散液を得ることができる。重合体粒子の平均粒子径は、通常約0.1～1.0μmの範囲である。重合体粒子の平均粒子径を上記範囲とすることによって、非水分散液の粘度が高くなりすぎず、かつ塗料の貯蔵中の重合体粒子の膨潤又は凝集を抑制することができるため、好ましい。

【0118】

非水ディスパージョン型アクリル樹脂(F)の製造においては、非水分散液中の高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させることによって、非水分散液の貯蔵安定性及び機械的特性を向上させることができる。なお、結合させた場合にも外観上の分散状態に変化はほとんど無く、重合体粒子の平均粒子径も変化はほとんどない。

10

【0119】

高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させる方法としては、例えば、予め高分子分散安定剤を製造する段階において、水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマー成分を一部共重合させておき、更に重合体粒子を形成するモノマー成分として上記官能基と反応する水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマーを用いることによって行なうことができる。これらの組合せとしては、例えばイソシアネート基と水酸基、イソシアネート基とメチロール基、エポキシ基と酸(無水)基、エポキシ基とアミノ基、イソシアネート基とアミド基、酸(無水)基と水酸基等を挙げることができる。

20

【0120】

このような官能基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸等の、-エチレン性不飽和カルボン酸；グリシジル(メタ)アクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のカルボン酸アミド化合物；p-スチレンスルホンアミド、N-メチル-p-スチレンスルホンアミド、N,N-ジメチル-p-スチレンスルホンアミド等のスルホン酸アミド基含有化合物；(メタ)アクリル酸-t-ブチルアミノエチル等のアミノ基含有化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとリン酸又はリン酸エステル化合物との縮合物、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基を有する化合物のグリシジル基にリン酸又はリン酸エステル化合物を付加させたもの等のリン酸基含有化合物；2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物；m-イソブロペニル-,-ジメチルベンジルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート又はトリレンジイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートとの等モル付加物、イソシアノエチルメタクリレート等のイソシアネート基含有化合物等を挙げることができる。

30

【0121】

また、高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させる別 の方法として、重合性二重結合を有する高分子分散安定剤の存在下で不飽和モノマーを重合させることによって行なうことができる。

40

高分子分散安定剤への重合性二重結合の導入は、例えば、該樹脂の共重合成分としてカルボン酸、リン酸、スルホン酸等の酸基含有モノマーを用い、この酸基にグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和モノマーを反応せしめることによって行なうことができる。また、逆にグリシジル基を高分子分散安定剤に含有させておいてこれに酸基含有不飽和モノマーを反応せしめることによっても行なうことができる。これらの反応は、既知の条件に従い行なうことができる。

【0122】

また、高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させる更に別の方法として、高分子分散安定剤と重合体粒子とに互いに反応しない官能基を導入した非水分散液を製造した後、こ

50

のものに両者を結合させる結合剤を反応させることによっても行なうことができる。

具体的には、例えば水酸基含有高分子分散安定剤及び有機溶剤の存在下で水酸基含有不飽和モノマーを単独で又は他の不飽和モノマーとの混合物として重合し、両者に水酸基を含有する非水分散液を製造した後、ポリイソシアネート化合物等を配合して常温で数時間～数日間、又は60～100程度で1～5時間程度反応させることにより行なうことができる。

【0123】

ポリイソシアネート化合物としては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであればよく、例えば、トリレンジイソシアネート、キシ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等の芳香族ジイソシアネート又はそれらの水素化物；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸（トル油脂肪酸の二量化物）ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等を挙げることができる。

【0124】

また、上記の他、酸基を含有する高分子分散安定剤及び重合体粒子とポリエポキシドとの組合せ、エポキシ基を含有する高分子分散安定剤及び重合体粒子とポリカルボン酸との組合せ、エポキシ基又はイソシアネート基を含有する高分子分散安定剤及び重合体粒子とポリサルファイド化合物との組合せ等でも行なうことができる。

【0125】

上記ポリエポキシドとしては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル系樹脂等；ポリカルボン酸としては、例えばアジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、イソフタル酸等；ポリサルファイドとしてはペンタメチレンジサルファイド、ヘキサメチレンジサルファイド、ポリ（エチレンジサルファイド）等が挙げることができる。

【0126】

以上のようにして、高分子分散安定剤と重合体粒子とを化学的に結合させることができるが、この際に各種官能基及び/又は重合性二重結合を高分子分散安定剤及び/又は重合性粒子に導入する量は、該分散安定剤及び/又は粒子の一分子中に平均して少なくとも0.1個となる量であれば十分であり、平均して、0.1～1.0個、特に0.1～0.5個、さらに特に0.1～0.3個となる範囲の量であることが好ましい。

【0127】

このようにして得られる非水分散液は、高分子分散安定剤と重合体粒子とが化学的に結合していることから貯蔵安定性に優れ、しかも形成された塗膜は化学的、機械的に優れた性質を示すことができる。

【0128】

本発明の塗料組成物において、非水ディスパージョン型アクリル樹脂（F）を使用する場合、その量は、本発明の塗料組成物の塗装作業性（耐タレ性）及び得られる塗膜の塗面平滑性等の仕上り外観の観点から、水酸基含有アクリル樹脂（A）、メラミン樹脂（B）及びアゾール系ブロックポリイソシアネート化合物（C）の固形分総量に対して、固形分として、15質量%以下、好ましくは2～10質量%、さらに好ましくは3～8質量%の範囲内であることが適している。

【0129】

また、本塗料には、さらに必要に応じて、透明性を阻害しない程度に着色顔料、光輝性顔料、染料等を含有することができ、さらにまた体質顔料、リン酸基含有化合物（D）及び有機金属化合物（E）以外の触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、表面調整剤、有機溶剤等を適宜含有することができる。

【0130】

着色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムエロー、酸化クロム、ブルシャンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔

10

20

30

40

50

料、ペリレン顔料等を挙げることができる。

【0131】

光輝性顔料としては、アルミニウム粉末、雲母粉末、酸化チタンで被覆した雲母粉末等等を挙げることができる。

【0132】

体质顔料としては、タルク、クレー、カオリン、バリタ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、アルミナホワイト等を挙げることができる。

【0133】

上記顔料は単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

本発明の塗料組成物がクリヤ塗料として使用される場合であって、顔料を含有する場合、顔料の配合量は、得られる塗膜の透明性を阻害しない程度の量であることが好ましく、例えば塗料組成物中の固形分総量に対して、通常0.1～20質量%、特に0.3～10質量%、さらに特に0.5～5質量%の範囲内であることが好ましい。

【0134】

また、本発明の塗料組成物が着色塗料として使用される場合であって、顔料を含有する場合、顔料の配合量は、塗料組成物中の固形分総量に対して、通常1～200質量%、特に2～100質量%、さらに特に5～50質量%の範囲内であることが好ましい。

【0135】

紫外線吸収剤としては、従来から公知のものが使用でき、例えば、ベンゾトリアゾール系吸収剤、トリアジン系吸収剤、サリチル酸誘導体系吸収剤、ベンゾフェノン系吸収剤等の紫外線吸収剤を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0136】

本発明の塗料組成物が、紫外線吸収剤を含有する場合、紫外線吸収剤の配合量は、塗料組成物中の固形分総量に対して、通常0.1～10質量%、特に0.2～5質量%、さらに特に0.3～2質量%の範囲内であることが好ましい。

【0137】

光安定剤としては、従来から公知のものが使用でき、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。

【0138】

本発明の塗料組成物が、光安定剤を含有する場合、光安定剤の配合量は、塗料組成物中の固形分総量に対して、通常0.1～10質量%、特に0.2～5質量%、さらに特に0.3～2質量%の範囲内であることが好ましい。

【0139】

本塗料の固形分濃度は、通常、35～70質量%であるのが好ましく、40～70質量%であるのがより好ましく、45～65質量%であるのが更に好ましい。

【0140】

本発明の塗料組成物が適用される被塗物としては、特に限定されるものではないが、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バスなどの自動車車体の外板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器などの家庭電気製品の外板部などを挙げることができ、なかでも、自動車車体の外板部及び自動車部品が好ましい。

【0141】

また、上記被塗物の素材としては、特に限定されるものではなく、例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ブリキ、ステンレス鋼、亜鉛メッキ鋼、合金化亜鉛（Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等）メッキ鋼などの金属材料；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）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、エポキシ樹脂などの樹脂類や各種のFRPなどのプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリートなどの無機材料；木材；繊維材料（紙、布等）などを挙げることができ、なかでも、金属材料及びプラスチック材料が好適である。

10

20

30

40

50

【0142】

上記被塗物は、上記金属材料やそれから成形された車体等の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理などの表面処理が施されたものであってもよい。さらに、該被塗物は、上記金属基材、車体などに、各種電着塗料などの下塗り塗膜が形成されたものであってもよく、なかでも、カチオン電着塗料によって下塗り塗膜が形成された車体が特に好適である。

【0143】

本塗料の塗装方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、エアスプレー塗装、エアレスプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法が挙げられ、これらの方法によりウェット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法では、必要に応じて、静電印加してもよい。これらのうちでは、エアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。本塗料の塗布量は、通常、硬化膜厚として、10～60μm、特に25～50μm程度となる量とするのが好ましい。10

【0144】

また、エアスプレー塗装、エアレスプレー塗装及び回転霧化塗装を行う場合には、本塗料の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、通常、フォードカップNo.4粘度計において、20で15～60秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

【0145】

被塗物に本塗料を塗装してなるウェット塗膜の硬化は、加熱することにより行うことができ、加熱は公知の加熱手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を使用することができる。加熱温度は、特に制限されるものではなく例えば60～180、好ましくは90～150の範囲内にあるのが好適である。加熱時間は、特に制限されるものではなく例えば、10～60分間、好ましくは15～30分間の範囲内であるのが好適である。20

【0146】

本塗料は、耐擦傷性、耐酸性、仕上がり外観及び付着性のいずれにも優れる硬化塗膜を得ることができることから、上塗トップクリヤコート塗料として好適に用いることができる。本塗料は、自動車用塗料として特に好適に用いることができる。

【0147】

複層塗膜形成方法

本塗料が上塗りトップクリヤコート塗料として塗装される複層塗膜形成方法としては、被塗物に順次、少なくとも1層の着色ベースコート塗料及び少なくとも1層のクリヤコート塗料を塗装することにより複層塗膜を形成する方法であって、最上層のクリヤコート塗料として本発明の塗料組成物を塗装することを含む複層塗膜形成方法を挙げることができる。

【0148】

具体的には、例えば、電着塗装及び/又は中塗り塗装が施された被塗物上に、ベースコート塗料を塗装し、該塗膜を硬化させることなく、必要に応じてベースコート塗料中の溶媒の揮散を促進させるために、例えば、40～90で3～30分間程度のプレヒートを行い、この未硬化のベースコート塗膜上にクリヤコート塗料として本塗料の塗装を行った後、ベースコートとクリヤコートを60～180で10～60分間程度加熱して一緒に硬化させる、2コート1ペーク方式の複層塗膜形成方法を挙げることができる。なお、クリヤコート塗装として本発明の塗料組成物を塗装する場合の温度は特に限定されないが通常は0～50、好ましくは15～30、より好ましくは20～28である。本発明の塗料組成物は通常、常圧(大気圧)で塗装される。40

【0149】

また、本塗料を3コート2ペーク方式(ベースコートが2層とクリヤコートが1層)又は3コート1ペーク方式の(ベースコートが1層とクリヤコートが2層)上塗り塗装におけるトップクリヤコート塗料としても同様に好適に使用することができる。50

【0150】

電着塗装は、被塗物に防錆性を付与することを目的として行われるものである。電着塗装を形成することができる電着塗料組成物としては、特に限定はなく、当業者に周知の力チオン型電着塗料組成物およびアニオン型電着塗料組成物をいずれも使用することができる。

中塗り塗装は、必要に応じて形成された電着塗膜の上に形成し、電着塗膜層と中塗り塗装の上の上塗り塗装との間の密着性などの性能の向上を目的として行われるものである。中塗り塗装を形成することができる中塗り塗料組成物としては、特に制限はなく、当業者に周知の溶剤型塗料、水性塗料、粉体塗料またはハイソリッド型塗料などを用いることができる。

10

上記で用いられるベースコート塗料としては、従来から公知の通常の熱硬化型ベースコート塗料を使用することができ、具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂系等の基体樹脂にアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物等の架橋剤を基体樹脂が含有する反応性官能基と適宜組み合わせてなる塗料を使用することができる。

【0151】

また、ベースコート塗料としては、例えば、水性塗料、有機溶剤系塗料、粉体塗料を用いることができる。なかでも、環境負荷低減の観点から、水性塗料が好ましい。

【0152】

複層塗膜形成方法において、クリヤコートを2層以上塗装する場合、最上層以外のクリヤコート塗料としては、従来から公知の通常の熱硬化型クリヤコート塗料を使用することができる。

20

【実施例】

【0153】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものである。

【0154】

水酸基含有アクリル樹脂(A)の製造

製造例1

30

攪拌機、温度計及び還流冷却機の備わったアクリル樹脂反応槽に、スワゾール1000(コスモ石油(株)製、芳香族系溶剤)45部を仕込み、窒素ガス通気下で加熱攪拌し、125に達してから窒素ガスの通気を止め、スチレン15部、メチルメタクリレート15部、n-ブチルアクリレート40部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート28部、アクリル酸2部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(重合開始剤)4部からなる組成配合のモノマー混合物を3時間かけて滴下した。

【0155】

上記モノマー混合物を滴下終了後、更に30分間、125に保持した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)0.5部をスワゾール100020部に溶解させた重合開始剤溶液を1時間かけて滴下した。その後、125で窒素ガスを通気しながら1時間熟成させた後冷却し、さらにn-ブタノールを15部加えて希釈し、固体分濃度55%の水酸基含有アクリル樹脂(A1)を得た。水酸基含有アクリル樹脂(A1)は、重量平均分子量約13000であった。

40

【0156】

製造例2~7

製造例2~7において、モノマー混合物を表1に示す組成配合のモノマー混合物とする以外は、製造例1と同様にして、水酸基含有アクリル樹脂(A2)~(A7)を得た。併せて水酸基価、酸価、重量平均分子量及びモノマー組成から算出したガラス転移温度(Tg())も表1に示す。

【0157】

50

なお、水酸基含有アクリル樹脂（A5）～（A7）は比較例用のアクリル樹脂である。

【0158】

【表1】

表1

製造例No	1	2	3	4	5	6	7
アクリル樹脂No	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
スチレン	15	15	15	15	15	15	15
メチルメタクリレート	15	22		22	18	24	
n-ブチルアクリレート	40	41	38		37	41	36
n-ブチルメタクリレート				33			
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	28	20	45			18	47
2-ヒドロキシプロピルアクリレート				28			
2-ヒドロキシエチルメタクリレート					28		
アクリル酸	2	2	2	2	2	2	2
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	4	4	4	4	4	4	4
水酸基価mgKOH/g	109	78	175	121	121	70	183
酸価mgKOH/g	16	16	16	16	16	16	16
重量平均分子量	13000	13000	13000	12500	13000	13000	13500
ガラス転移温度°C	14	14	14	15	15	15	17

【0159】

リン酸基含有化合物（D2）（リン酸基含有アクリル樹脂）の製造

製造例8

攪拌機、温度計及び還流冷却機の備わったアクリル樹脂反応槽に、キシレン32部、n-ブタノール33部を仕込み、窒素ガス通気下で加熱攪拌し、125に達してから窒素ガスの通気を止め、スチレン20部、メチルメタクリレート10部、n-ブチルメタクリレート38部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20部、アクリル酸2部、モノ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）ホスフェート10部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（重合開始剤）4部からなる組成配合のモノマー混合物を3時間かけて滴下した。

【0160】

上記モノマー混合物を滴下終了後、更に30分間、125に保持した後、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレノニトリル）0.5部をキシレン20部に溶解させた重合開始剤溶液を1時間かけて滴下した。その後、125で窒素ガスを通気しながら1時間熟成させた後冷却し、さらにn-ブタノールを15部加えて希釈し、固体分濃度50%のリン酸基含有化合物（D2）を得た。リン酸基含有化合物（D2）は、重量平均分子量約14000であった。

【0161】

非水ディスパージョン型アクリル樹脂（F）の製造

製造例9

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにヘプタン93部及び下記55%高分子分散安定剤溶液（1）98部を仕込み加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤の混合物を3時間かけて滴下し、更に2時間熟成することにより、非水ディスパージョン型アクリル樹脂（F1）を得た。

（モノマー及び重合開始剤の混合物）

スチレン15部、メチルメタクリレート40部、アクリロニトリル30部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15部及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5部の混合物。

【0162】

得られた非水ディスパージョン型アクリル樹脂（F1）は、質量固体分濃度53%、ガードナー粘度B、平均粒子径（電子顕微鏡による測定）0.2～0.3μmの乳白色の安定な低粘度重合体の分散液であった。

10

20

40

50

(高分子分散安定剤溶液(1)の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに酢酸イソブチル40部及びトルエン40部を仕込み、加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤の混合物を3時間かけて滴下し、滴下後2時間熟成を行なうことにより高分子分散安定剤溶液を得た。

(モノマー及び重合開始剤の混合物)

スチレン10部、イソブチルメタクリレート49部、2-エチルヘキシルメタクリレート30部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート11部及びアゾビスイソブチロニトリル2部の混合物。

【0163】

10

得られた高分子分散安定剤溶液は、質量固体分濃度55%、ガードナー粘度G、重量平均分子量16000であった。

【0164】

塗料組成物の製造

実施例1

製造例1で得た水酸基含有アクリル樹脂(A1)溶液100部(固体分55部)、メラミン樹脂(B1)(レジミン750、イネオス社製、テトラ-n-ブチルタイプ、高反応タイプ、有効成分80%)、35.0部、ブロックポリイソシアネート化合物(C1)(BL3575/1MPA/SN、ピラゾールブロックポリイソシアネート化合物、住化バイエルウレタン社製 固体分75%)16部(固体分12部)、リン酸基含有化合物(D1)(NACURE4167、商品名、アルキルリン酸のトリエチルアミン塩、KING INDUSTRIES社製、有効成分固体分25%)1.2部(固体分0.3部)、有機金属化合物(E1)(ネオスタンU-100、商品名、ジブチル錫ジラウレート、日東化成社製、固体分100%)1部、製造例9で得た非水ディスパージョン型アクリル樹脂(F1)9.43部(固体分5部)、BYK-300(商品名、ビックケミー社製、表面調整剤、有効成分52%)0.2部(固体分0.1部)、TINUVIN900(商品名、B.A.S.F.社製、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、有効成分100%)2.0部及びTINUVIN292(商品名、B.A.S.F.社製、ヒンダードアミン系光安定剤、有効成分100%)1.0部及びn-ブタノール20部を均一に混合し、さらに、スワゾール1000(商品名、コスモ石油社製、炭化水素系溶剤)を加えて、20におけるフォードカップNo.4による粘度が25秒となるように調整して塗料組成物1を得た。

20

【0165】

30

実施例2~11及び比較例1~7

実施例1と同様にして、下記表2に示した塗料配合にて、20におけるフォードカップNo.4による粘度が25秒の各塗料組成物2~18を得た。塗料組成物12~18は比較例用である。

【0166】

40

なお、表2の各塗料組成物1~18の塗料配合は固体分配合である。

【0167】

表2の(注1)~(注6)は、それぞれ以下のとおりである。

【0168】

(注1)メラミン樹脂(B2):レジミンMR-225、イネオス社製、テトラ-n-ブチルタイプ、高中反応タイプ、有効成分65%

(注2)メラミン樹脂(B3):レジミン5905、イネオス社製、トリ-n-ブチルタイプ、

高中反応タイプ、有効成分58%

(注3)ブロックポリイソシアネート化合物(C2):スミジュールBL3175、商品名、住化バイエルウレタン社製、MEKオキシムブロックトリメチロールプロパンアダクト型HMDI、有効成分75%

50

(注4) 有機金属化合物(E2)：ネオスタンU-600、商品名、トリオクチル酸ビスマス、日東化成社製、固形分100%

(注5) 有機金属化合物(E3)：ニッカオクチックス亜鉛、商品名、オクチル酸亜鉛、亜鉛含有量8%、日本化学産業社製

(注6) N A C U R E 5 5 4 3：商品名、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン塩、KING INDUSTRIES社製、有効成分固形分35%

試験板の作製

(試験用被塗物の作製)

リン酸亜鉛化成処理を施した冷延鋼板に、エレクロンGT-10(商品名、関西ペイント社製、カチオン電着塗料)を乾燥膜厚20μmとなるように電着塗装し、170で30分間加熱して硬化させて試験用被塗物とした。

【0169】

(試験板の作製)

塗料組成物1で塗装された試験板の作製

上記試験用被塗物に、下記ベースコート塗料(*)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、乾燥膜厚で15μmとなるように静電塗装し、5分間放置後、該未硬化のベースコート塗膜上に実施例1で得た塗料組成物1を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、乾燥膜厚で40μmとなるように静電塗装してクリヤコート塗膜を形成させて、7分間放置した。次いで、140で30分間(キープ時間)加熱して、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を加熱硬化させることにより試験板を作製した。

【0170】

(*) ベースコート塗料：50%アクリル樹脂溶液(注7)110部、88%サイメル370(注8)28部、20%CAB溶液(注9)100部、アルミニウムペースト(注10)20部及びジブチルアシッドホスフェート0.3部の混合物を、トルエン30部、イソブチルアルコール20部、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート30部及び「スワゾール1000」(コスモ石油社製)20部からなる混合溶剤で粘度13秒(フォードカップNo.4/20)に調整したベースコート塗料。

【0171】

(注7) 50%アクリル樹脂液：メチルメタクリレート30部、エチルアクリレート59部、ヒドロキシエチルアクリレート10部及びアクリル酸1部を重合開始剤2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを用いてキシレン/n-ブタノール=70/30の混合溶剤中で重合せしめてなる重量平均分子量25,000、樹脂固形分50%のアクリル樹脂液。

【0172】

(注8) 88%サイメル370：商品名、日本サイテックインダストリーズ社製メラミン樹脂。

【0173】

(注9) 20%CAB溶液：セルロースアセテートブチレートのトルエン/n-ブチルアセテートの混合溶剤溶液。

【0174】

(注10) アルミニウムペースト：東洋アルミニウム社製、商品名は「アルペースト#55・519」。

【0175】

塗料組成物2~18で塗装された試験板の作製

上記塗料組成物1で塗装された試験板の作製において、塗料組成物1をそれぞれ塗料組成物2~18のいずれかとする以外は、塗料組成物1で塗装された試験板の作製と同様にして各試験板を作製した。

【0176】

評価試験

上記で得られた各試験板について、下記の試験方法により評価を行なった。評価結果を塗料組成と併せて下記表2に示す。

10

20

30

40

50

(試験方法)

仕上がり性 : Wave Scan (商品名、B Y K G a r d n e r 社製) によって測定される Long Wave (LW) 値及び Short Wave (SW) 値に基づいて、仕上がり外観を評価した。

LW : 平滑性の指標であり、LW値が小さいほど塗面の平滑性が高いことを示す。

SW : 鮮映性の指標であり、SW値が小さいほど塗面の鮮映性が高いことを示す。

【0177】

耐酸性 : 10% 硫酸溶液に、各試験塗板を半分浸漬し、50 で 5 時間放置した後、水洗し、塗面を観察し、次の基準で評価した。

【0178】

S : 变化が認められない。

10

【0179】

A : 塗面に異常はないが、浸漬部と非浸漬部の境界にわずかに段差が認められる。

【0180】

C : 塗面に膨潤又は白化が生じている。

【0181】

耐擦傷性 : ルーフに各試験板を貼りつけた自動車を洗車機で 15 回洗車した後の該塗板の塗面状態を観察した。洗車機は、ヤスイ産業社製「P O 2 0 F W R C」を用いた。

評価は、洗車試験後の試験板の 20 度鏡面反射率 (20°光沢値) を測定し、試験前の 20°光沢値に対する光沢保持率 (%) により行った。該光沢保持率が高いほど耐擦傷性が良好であることを示す。

20

【0182】

N S R 付着性 (ノンサンドリコ - ト付着性) : 塗料組成物 1 で塗装された試験板の作成で加熱硬化温度 160 で作成した試験板を各塗料組成物について、別途作製した。

【0183】

該試験板に塗料組成物 1 で塗装された試験板の作成と同様にして再度、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を形成させてリコート (再度同一の、ベースコート塗料及びクリヤ塗料としての各塗料組成物を塗装する) し、125 で 30 分間 (キープ時間) 加熱して、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を加熱硬化させることにより各リコート試験板を作製した。

30

【0184】

J I S K 5 6 0 0 記載のゴバン目 (大きさ 2 mm × 2 mm のゴバン目を 100 個) 粘着セロハンテープ剥離試験により試験を行ない以下の基準で評価した。

S : ゴバン目が 100 個残存し、各ゴバン目にフチカケも認められない。

A : ゴバン目が 100 個残存するが、ゴバン目にフチカケが認められる。

C : ゴバン目の残存数が 99 個以下。

【0185】

(試験結果)

表 2 の結果より、実施例 1 - 11 (塗料組成物 1 - 11) の塗料組成物からなる塗膜は耐擦傷性、耐酸性、仕上がり外観及び付着性のいずれにも優れているのに対し、比較例 1 - 7 (塗料組成物 12 - 18) の塗料組成物では耐擦傷性、耐酸性、仕上がり外観及び付着性のいずれかの性能が不十分であることが示された。

40

【表2】

表2

実施例No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
塗料組成物No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
水酸基含有アクリル樹脂(A)	A1	55				55	55	48	63	55	55	55
	A2		55									
	A3			55								
	A4				55							
メラミン樹脂(B)	B1	28	28	28	28			35	20	28	28	28
	B2(注1)					28						
	B3(注2)						28					
フロックホワイトシアネット化合物(C)	C1	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	C2(注3)											
リソ酸基含有化合物(D)	D1	03	03	03	03	03	03	03	03	03	03	03
	D2								2			
有機金属化合物(E)	E1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	E2(注4)									1		
	E3(注5)										1	
非水ティスパージョン型アクリル樹脂(F)	F1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
BYK-300		01	01	01	01	01	01	01	01	01	01	01
Ti900		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
LS292		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
仕上がり性	LW	5	6	5	6	6	7	5	7	5	7	7
	SW	10	10	15	11	12	14	17	11	9	12	13
耐酸性		S	S	A	S	S	A	S	S	S	S	
耐擦傷性		86	82	88	87	85	81	88	81	82	82	81
NSR付着性		S	S	S	S	S	A	S	S	S	S	

【0186】

表3】

表2(つづき)

比較例No		1	2	3	4	5	6	7
塗料組成物No		12	13	14	15	16	17	18
水酸基含有アクリル樹脂(A)	A1				55	55	55	55
	A5	55						
	A6		55					
	A7			55				
メラミン樹脂(B)	B1	28	28	28	28	28		28
	B2(注1)							
	B3(注2)						28	
フロックホワイトシアネット化合物(C)	C1	12	12	12		12	12	12
	C2(注3)				12			
リソ酸基含有化合物(D)	D1	03	03	03	03			03
NACURE5543(注6)								
有機金属化合物(E)	E1	1	1	1	1	1	1	
非水ティスパージョン型アクリル樹脂(F)	F1	5	5	5	5	5	5	5
BYK-300		01	01	01	01	01	01	01
Ti900		2	2	2	2	2	2	2
LS292		1	1	1	1	1	1	1
仕上がり性	LW	10	5	8	6	7	5	8
	SW	22	12	16	17	16	11	15
耐酸性		S	A	C	A	A	S	A
耐擦傷性		86	69	84	72	68	89	71
NSR付着性		A	S	S	S	S	C	S

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I				
B 05 D	7/24	(2006.01)	B 05 D	7/24	3 0 2 P
			B 05 D	7/24	3 0 2 T
			B 05 D	7/24	3 0 2 S
			B 05 D	7/24	3 0 3 Z

(72)発明者 安達 尚人
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 柳引 智子

(56)参考文献 特開2009-067957 (JP, A)
特開平09-169950 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 09 D 5/00 - 7/14
C 09 D 101/00 - 201/10