

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3673233号
(P3673233)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C09D 163/00
B05D 1/36
B05D 7/14
C09D 133/14
C09D 143/00

C09D 163/00
B05D 1/36
B05D 7/14
C09D 133/14
C09D 143/00

B
L

請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-69768 (P2002-69768)
(22) 出願日 平成14年3月14日(2002.3.14)
(65) 公開番号 特開2003-268300 (P2003-268300A)
(43) 公開日 平成15年9月25日(2003.9.25)
審査請求日 平成15年6月18日(2003.6.18)

(73) 特許権者 599076424
BASFコーティングスジャパン株式会社
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296番地

(73) 特許権者 000003997
日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(74) 代理人 100076613
弁理士 苗村 新一

(72) 発明者 本田 康史
神奈川県横浜市港南区日野3丁目4-8-518

(72) 発明者 伊藤 剛仁
神奈川県川崎市多摩区中野島4-1-8-305

最終頁に続く

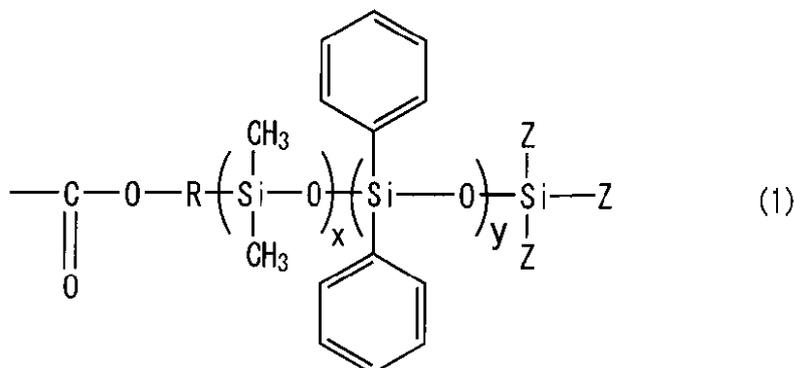
(54) 【発明の名称】 自動車外板上塗り塗料、塗装方法、及び塗膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

クリアー塗料とベースコート塗料の組合わせからなる、自動車外板上塗り塗料であつて、該クリアー塗料が、分子中に、式(1)(化1)で示されるシリコン基含有エステル基を1個以上、および、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(A)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して1~20重量部、

【化1】



(R は炭素数 1 ~ 6 の有機基、 X は 0 ~ 2、 Y は 0 ~ 2、 Z は C H₃ または O - S i - (C H₃)₃ を表す)

分子中に、エポキシ基を 2 個以上有するアクリル樹脂 (B) を、 (A)、 (B) 及び (C) の合計 1 0 0 重量部に対して 2 0 ~ 6 0 重量部、

分子中に、化学的にブロックされたカルボキシル基を 2 個以上有する酸架橋剤 (C) を、 (A)、 (B) 及び (C) の合計 1 0 0 重量部に対して 2 0 ~ 6 0 重量部、

を含有してなり、硬化後のクリアー塗膜のガラス転移温度が 9 0 ~ 1 2 0 を示すクリアー塗料であり、該ベースコート塗料が

分子中に、水酸基を 2 個以上有するアクリル樹脂 (D) を、 (D)、 (E) 及び (F) の合計 1 0 0 重量部に対して 1 5 ~ 5 5 重量部、

分子中に、水酸基を 2 個以上、および、エポキシ基を 2 個以上有するアクリル樹脂 (E) を、 (D)、 (E) 及び (F) の合計 1 0 0 重量部に対して 1 5 ~ 5 5 重量部、

水酸基と反応する官能基を有するメラミン樹脂 (F) を、 (D)、 (E) 及び (F) の合計 1 0 0 重量部に対して 3 0 ~ 4 0 重量部、

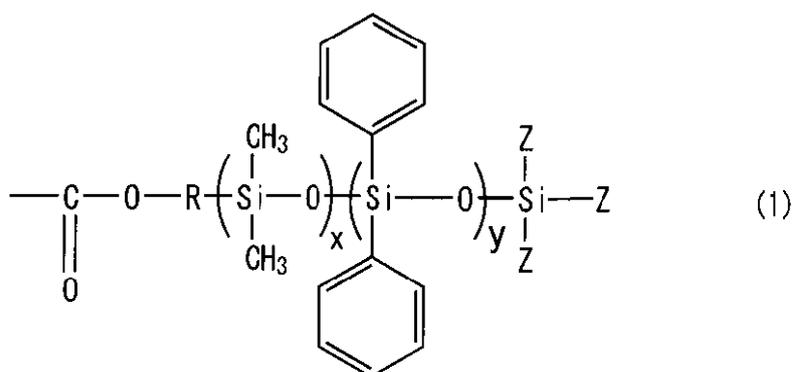
を含有してなることを特徴とする、前記自動車外板上塗り塗料。

【請求項 2】

被塗物にベースコート塗料を塗装し、次いで該ベースコート塗料上にクリアー塗料をウェット - オン - ウェットで塗装し、次いで加熱硬化して硬化塗膜を形成する、自動車外板上塗り塗料の塗装方法であって、該クリアー塗料が、

分子中に、式 (1) (化 2) で示されるシリコン基含有エステル基を 1 個以上、および、エポキシ基を 2 個以上有するアクリル樹脂 (A) を、 (A)、 (B) 及び (C) の合計 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 2 0 重量部、

【化 2】



(R は炭素数 1 ~ 6 の有機基、 X は 0 ~ 2、 Y は 0 ~ 2、 Z は C H₃ または O - S i - (C H₃)₃ を表す)

分子中に、エポキシ基を 2 個以上有するアクリル樹脂 (B) を、 (A)、 (B) 及び (C) の合計 1 0 0 重量部に対して 2 0 ~ 6 0 重量部、

分子中に、化学的にブロックされたカルボキシル基を 2 個以上有する酸架橋剤 (C) を、 (A)、 (B) 及び (C) の合計 1 0 0 重量部に対して 2 0 ~ 6 0 重量部、

を含有してなり、硬化後のクリアー塗膜のガラス転移温度が 9 0 ~ 1 2 0 を示すクリアー塗料であり、該ベースコート塗料が

分子中に、水酸基を 2 個以上有するアクリル樹脂 (D) を、 (D)、 (E) 及び (F) の合計 1 0 0 重量部に対して 1 5 ~ 5 5 重量部、

分子中に、水酸基を 2 個以上、および、エポキシ基を 2 個以上有するアクリル樹脂 (E) を、 (D)、 (E) 及び (F) の合計 1 0 0 重量部に対して 1 5 ~ 5 5 重量部、

水酸基と反応する官能基を有するメラミン樹脂 (F) を、 (D)、 (E) 及び (F) の合計 1 0 0 重量部に対して 3 0 ~ 4 0 重量部

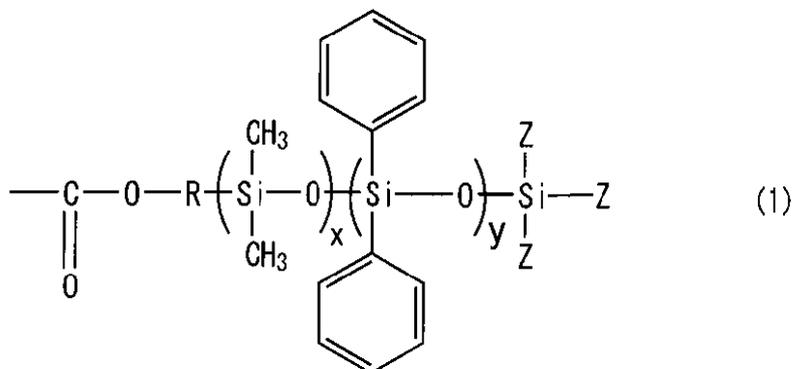
を含有してなることを特徴とする、前記塗装方法。

【請求項3】

被塗物にベースコート塗料を塗装し、次いで該ベースコート塗料上にクリアー塗料をウェット-オン-ウェットで塗装し、次いで加熱硬化せしめてなる自動車外板上塗り塗膜であって、該クリアー塗料が、

分子中に、式(1)(化3)で示されるシリコン基含有エステル基を1個以上、および、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(A)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して1~20重量部、

【化3】



10

(Rは炭素数1~6の有機基、Xは0~2、Yは0~2、ZはCH₃またはO-Si-(CH₃)₃を表す)

分子中に、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(B)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して20~60重量部、

分子中に、化学的にブロックされたカルボキシル基を2個以上有する酸架橋剤(C)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して20~60重量部、を含有してなり、硬化後のクリアー塗膜のガラス転移温度が90~120を示すクリアー塗料であり、該ベースコート塗料が

分子中に、水酸基を2個以上有するアクリル樹脂(D)を、(D)、(E)及び(F)の合計100重量部に対して15~55重量部、

分子中に、水酸基を2個以上、および、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(E)を、(D)、(E)及び(F)の合計100重量部に対して15~55重量部、

水酸基と反応する官能基を有するメラミン樹脂(F)を、(D)、(E)及び(F)の合計100重量部に対して30~40重量部

を含有してなることを特徴とする、前記自動車外板上塗り塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車外板上塗り塗料、塗装方法、及び該方法によって得られた塗膜に関し、特に耐汚染性、撥水性、撥油性、耐酸性雨性、耐擦り傷性等に優れた自動車外板上塗り塗料、その塗装方法、及び該方法によって得られた塗膜に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

自動車外板上塗り塗料において一般的に用いられているメラミン架橋は、耐酸性雨性が低いという弱点がある。以前、この弱点を克服する目的で、酸-エポキシ架橋を用いた非メラミン型自動車外板上塗り塗料が開発されている。さらに、酸-エポキシ架橋を用いた塗料に耐汚染性を付与すべく、フッ素樹脂の配合等が試みられたが(特開平11-323242号公報)、塗膜に撥水性を付与することは出来ても、撥油性を付与することは出来なかった。そのため、泥汚れなどの親水性の汚れには十分な耐汚染性を発揮できても、油性である排気ガスや松脂等の大気降下物に対する耐汚染性は不十分であった。そのため

50

、さらに広い範囲の汚染物質への耐汚染性を付与するには、塗膜に撥水性ばかりではなく撥油性も付与することが必要であるが、酸 - エポキシ架橋の塗料において撥水性と撥油性を両立させる試みは、今までなされていなかった。

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、排気ガス等の煙や煤、松脂や昆虫等の大気降下物に対する耐汚染性を有し、かつ耐酸性雨性に優れた自動車外板上塗り塗料、塗装方法、及び該方法によって得られた塗膜の提供を目的とする。

【 0 0 0 4 】

【 課題を解決するための手段 】

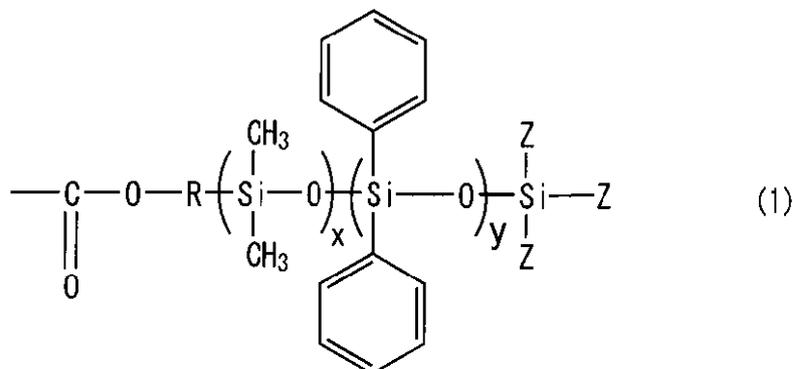
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、従来の酸 - エポキシ架橋を用いた自動車外板上塗り塗料において、さらにシリコン基含有エステル基及びエポキシ基を有する特定のアクリル樹脂を用いることにより上記課題が解決できることを見だし、本発明に至った。

【 0 0 0 5 】

すなわち、本発明は、クリアー塗料とベースコート塗料の組合わせからなる、自動車外板上塗り塗料であって、該クリアー塗料が、分子中に、式(1)(化4)で示されるシリコン基含有エステル基を1個以上、および、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(A)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して1~20重量部、

【 0 0 0 6 】

【 化 4 】



(R は炭素数 1 ~ 6 の有機基、 X は 0 ~ 2、 Y は 0 ~ 2、 Z は C H ₃ または O - S i - (C H ₃) ₃ を表す)

【 0 0 0 7 】

分子中に、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(B)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して20~60重量部、

分子中に、化学的にブロックされたカルボキシル基を2個以上有する酸架橋剤(C)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して20~60重量部、

を含有してなり、硬化後のクリアー塗膜のガラス転移温度が90~120を示すクリアー塗料であり、該ベースコート塗料が

分子中に、水酸基を2個以上有するアクリル樹脂(D)を、(D)、(E)及び(F)の合計100重量部に対して15~55重量部、

分子中に、水酸基を2個以上、および、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(E)を、(D)、(E)及び(F)の合計100重量部に対して15~55重量部、

水酸基と反応する官能基を有するメラミン樹脂(F)を、(D)、(E)及び(F)の合計100重量部に対して30~40重量部、

を含有してなることを特徴とする、前記自動車外板上塗り塗料である。

【0008】

本発明はまた、被覆物に該ベースコート塗料を塗装し、次いで該ベースコート塗料上にクリヤー塗料をウェット-オン-ウェットで塗装し、次いで加熱硬化して硬化塗膜を形成する塗装方法及び該方法により得られる塗膜である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に係るクリヤー塗料は、分子中に式(1)で示されるシリコーン基含有エステル基を1個以上、および、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(A)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して1~20重量部と、分子中に、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(B)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して20~60重量部と、分子中に、化学的にブロックされたカルボキシル基を2個以上有する酸架橋剤(C)を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して20~60重量部からなり、焼付硬化後の塗膜のガラス転移温度が、90~120である。

10

【0010】

上記アクリル樹脂(A)としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエポキシ基含有アルキルエステルと、式(1)で表されるシリコーン基含有エステル基を有する(メタ)アクリル酸エステルのラジカル共重合、スチレン、ビニルトルエン等のビニル重合性単量体又はメチル(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、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のC₁~C₂₂アルキルエステルと、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエポキシ基含有アルキルエステルと、式(1)で表されるシリコーン基含有エステル基を有する(メタ)アクリル酸エステルのラジカル共重合により得られる。

20

【0011】

式(1)で示されるシリコーン基含有エステル基において、xは0~2である。xが3以上である場合には前記塗料により形成される塗膜は高い撥水性を有するが、リコート性が著しく低下する。また、yは0~2である。yが3以上である場合には、前記塗料を構成する他の樹脂に対するアクリル樹脂(A)の相溶性が向上するため、結果として塗膜の撥水、撥油性が低下する。

30

【0012】

また、アクリル樹脂(A)における式(1)で示されるシリコーン基含有エステル基の分子量は、300~1,000である。アクリル樹脂(A)において、式(1)で示されるシリコーン基含有エステル基の分子量が1,000を越える場合には、アクリル樹脂(A)の相溶性、及び前記塗料により形成される塗膜のリコート性が著しく低下する。一方、シリコーン基含有エステル基の分子量が300未満では塗膜の撥水、撥油性は低下する。アクリル樹脂(A)において、エポキシ基含有量は、エポキシ当量で200~1,000であることが望ましい。エポキシ当量が200未満の場合には、過度に架橋を形成するため経時的に塗膜のワレを生じる。一方、エポキシ当量が1,000を越えると、架橋が不足するため十分な塗膜性能が得られない。

40

【0013】

アクリル樹脂(A)の配合量は、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して1~20重量部である。配合量が1重量部未満の場合には、撥水性が得られず、20重量部を越える場合はリコート性などの塗膜性能が低下する。

アクリル樹脂(A)の分子量は、数平均分子量1,000~10,000の範囲が望ましい。アクリル樹脂(A)の分子量が、1,000未満の場合には十分な塗膜性能が得られず、数平均分子量が10,000を越える場合には塗料の安定性が著しく低下し、塗料が増粘する。

50

【 0 0 1 4 】

分子中に、エポキシ基を2個以上有するアクリル樹脂(B)としては、たとえば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸のエポキシ基含有アルキルエステルを単独重合、またはスチレン、ビニルトルエン等のビニル重合性単量体、又はメチル(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、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のC₁ ~ C₂₂アルキルエステルと共重合する事により得られる。

【 0 0 1 5 】

アクリル樹脂(B)のエポキシ基含有量は、エポキシ当量で200~1,000であることが望ましい。エポキシ当量が200未満の場合には、過度に架橋を形成するため耐チップング性が低下する。一方、エポキシ当量が1,000を越えると、架橋が不足するため十分な塗膜性能が得られない。

また、アクリル樹脂(B)の分子量は、数平均分子量1,000~10,000の範囲が望ましい。アクリル樹脂(B)の数平均分子量が、1,000未満の場合には十分な塗膜性能が得られず、数平均分子量が10,000を越える場合には塗料の安定性が著しく低下し、塗料が増粘する。

【 0 0 1 6 】

アクリル樹脂(B)は、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して20~60重量部配合される。配合量が20重量部未満である場合、塗膜は十分な架橋を形成することができないため、耐チップング性が低下する。一方、アクリル樹脂(B)の配合量が60重量部を越えると、塗料中のエポキシ基の濃度が増加するため塗料の貯蔵安定性が著しく低下し、また焼付硬化後における塗膜の親水性が向上するため耐湿性が低下する。

【 0 0 1 7 】

化学的にブロックされたカルボキシル基を2個以上有する酸架橋剤(C)は、例えば、ポリオールの水酸基に(無水)マレイン酸、(無水)コハク酸、(無水)フタル酸、(無水)テトラヒドロフタル酸、(無水)ヘキサヒドロフタル酸等を反応させることにより得られるハーフエステルのカルボキシル基をさらに、ビニルエーテル化合物、例えばエチルビニルエーテル、1-プロピルビニルエーテル、2-プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどで化学的にブロックして得られる。

ポリオールとしては、エチレングリコール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、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などの他、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの単独重合体または、アルキル(メタ)アクリレート類、スチレン類との共重合体等を用いてもよい。

【 0 0 1 8 】

この、酸架橋剤のクリヤー塗料への配合量は、を、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対して20~60重量部である。配合量が20重量部未満では、塗膜は十分な架橋を形成することができず性能が低下する。また、配合量が60重量部を越えた場合も、塗膜の架橋は不十分になり性能が低下する。

【 0 0 1 9 】

また、塗膜のガラス転移温度は、90~120であることが望ましい。ガラス転移温度の測定法としては、例えば、クリヤー単膜の動的粘弾性を測定し、その際得られるtan値が最大になる温度をガラス転移温度とする等の方法がある。ガラス転移温度が、90未満である場合は、塗膜の耐酸性雨性が低下する。一方、ガラス転移温度が120を越える場合には、塗膜の耐擦傷性が低下する。

【 0 0 2 0 】

本発明に使用されるベースコート塗料において、分子中に水酸基を2個以上有するアクリル樹脂(D)は、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

プロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のC₁~C₂₂ヒドロキシ基含有アルキルエステルを単独重合、または、その他のアルキル(メタ)アクリレート類、スチレン類等のビニル重合性単量体と共重合することにより得られる。

アクリル樹脂(D)は、(D)、(E)及び(F)の合計100重量部に対して15~55重量部配合される。15重量部未満の場合塗料の経時安定性が低下するため好ましくなく、一方、55重量部を越えると、密着性が低下するので好ましくない。

【0021】

分子中に2個以上の水酸基及び2個以上のエポキシ基を有するアクリル樹脂(E)は、好ましくはグリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のエポキシ基含有アルキルエステルと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の水酸基含有アルキルエステルを共重合させることにより、または前記2成分に(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、スチレン類等のビニル重合性単量体のモノマーを加え、共重合させることにより得られる。

アクリル樹脂(E)のエポキシ基の含有量は、エポキシ当量で500~5,000の範囲であることが望ましく、エポキシ当量が500未満では、塗料の経時安定性が低下し激しい増粘が起こる。一方、エポキシ当量が5,000を越える場合にはベースコート塗料とクリアー塗料の間での架橋の形成が不十分となり、密着性の低下や耐チップング性の低下が起こる。

アクリル樹脂(E)は、(D)、(E)及び(F)の合計100重量部に対して15~55重量部配合される。前記アクリル樹脂の配合割合が15重量部未満の場合、密着性が低下する。一方、その配合が55重量部を越えると、塗料の経時安定性が低下する。

【0022】

水酸基と反応する官能基を有するメラミン樹脂(F)としては、典型的にはメラミン(2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン)のアミノ基の一部又は全部にホルムアルデヒドを反応させてメチロール化し、次いでそのメチロール基の一部をアルコールでアルキルエーテルする事により得られる塗料用メラミン樹脂を用いる。

水酸基と反応する官能基を有するメラミン樹脂のベースコート塗料中の配合量は、(D)、(E)及び(F)の合計100重量部に対して30~40重量部である。該メラミン樹脂の配合量が30重量部未満の場合、密着性、耐候性が低下する。一方、40重量部を越えた場合、耐チップング性が低下を招く。

【0023】

ベースコート塗料には、上記樹脂成分以外に、着色顔料として酸化チタン、亜鉛華、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、カーボンブラック等の無機系着色顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、スレンブルー、不溶性アゾ、溶性アゾ、ペリレン、キナクリドンレッド、チオインジゴレッド、ジオキサジンバイオレッド、アンスラピリミジンイエロー、キノフタロニンイエロー、ベンジンイエローなどの有機着色顔料、光輝材としてアルミニウム粉、ニッケル粉、パールマイカ等を配合することができる。

【0024】

本発明に係る自動車外板用上塗り塗料の塗装方法は、被塗物に本発明に係るベースコート塗料を塗装し、次いで該ベースコート塗料上に本発明に係るクリアー塗料をウェット-オン-ウェットで塗装し、次いで加熱硬化して硬化塗膜を形成する。

即ち、本発明の塗装方法は、クリアー塗料成分の、酸架橋剤(C)中のブロック酸基とクリアー塗料成分中の撥水性、撥油性を有するアクリル樹脂(A)及びアクリル樹脂(B)のエポキシ基との反応により硬化させることによつて、良好な撥水性、撥油性、耐酸性および耐擦り傷性を得、またベースコート塗料中に、エポキシ基と水酸基を併せ持つアクリル樹脂を配合することによつて、ベースコート塗料中のエポキシ基とクリアー塗料中のブロック酸基との架橋を形成させ、該架橋によつて、密着性、耐チップング性に優れた塗膜を形成させることができる。

【0025】

10

20

30

40

50

【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。

なお、実施例及び比較例において用いた(A)、(B)、(C)、(D)、(E)及び(F)は以下に示すものである。

【0026】

アクリル樹脂(A)

グリシジルメタアクリレート/メ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/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン/TM-0701(式(1)で表される官能基を有するメタアクリル酸エステル($R = -(CH_2)_3-$ 、 $x = O$ 、 $y = O$ 、 $Z = -OSiMe_3$ 、分子量420、チッソ株式会社製商品名)=47/16/4/7/19/6モル%の共重合体のソルベツソ100溶液(固形分60%、エポキシ当量570、数平均分子量6200)

10

アクリル樹脂(B)

グリシジルメタアクリレート/メ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/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン=50/17/4/7/21モル%の共重合体のソルベツソ100溶液(固形分60%、エポキシ当量450、数平均分子量6200)

酸架橋剤(C)

トリメチロールプロパン/無水コハク酸=25/75(モル比)の反応物で生成したカルボキシル基と同量のn-ブチルビニルエーテルで化学的にブロックした樹脂のキシレン溶液(固形分60質量%、樹脂成分のブロック化カルボキシル基当量245、数平均分子量730)

20

【0027】

アクリル樹脂(D)

2-ヒドロキシエチルメタアクリレート/スチレン/メチルメタアクリレート/ブチルメタアクリレート/ブチルアクリレート=10/35/10/15/30(モル%)の共重合体のキシレン溶液(固形分50%、樹脂成分の水酸基当量1190、数平均分子量7000)

アクリル樹脂(E)

グリシジルメタアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタアクリレート/スチレン/メチルメタアクリレート/ブチルメタアクリレート/ブチルアクリレート=5/10/35/10/15/20(モル%)の共重合体のキシレン溶液(固形分50%、樹脂成分のエポキシ当量2,400、樹脂成分の水酸基当量1,200、数平均分子量7,000)

30

メラミン樹脂(F)

n-ブチル化メラミン樹脂(ユーバン20SE-60)(商品名、三井化学株式会社製)

【0028】

実施例1~4及び比較例1~3

容器に表1(表1)に示すクリヤー塗料配合欄に記載の組成材料を秤量し(固形分として)、ホモディスパーで20分間攪拌して、クリヤー塗料を得た。同様に、容器に表1(表1)に示すベースコート塗料配合欄に記載の組成材料を秤量し(固形分として)、ホモディスパーで20分間攪拌して、ベースコート塗料を得た。

40

【0029】

【表1】

表1 塗料配合

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
アクリル樹脂A	5	15	5	15	0	25	15
アクリル樹脂B	50	40	45	35	70	30	40
酸架橋剤C	45	45	50	50	30	45	45
紫外線吸収剤(注1)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
光安定剤(注2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
表面調整剤(注3)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
キシレン	10	10	10	10	10	10	10
酢酸ブチル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
アクリル樹脂D	39	26	39	26	39	26	65
アクリル樹脂E	26	39	26	39	26	39	0
メラミン樹脂F	35	35	35	35	35	35	35
アルミペースト(注4)	3	3	3	3	3	3	3
レオロジー調整剤(注5)	1	1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤(注1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
表面調整剤(注3)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酢酸ブチル	2	2	2	2	2	2	2
キシレン	5	5	5	5	5	5	5
n-ブタノール	2	2	2	2	2	2	2

注1 紫外線吸収剤：チバスベシヤリテイクケミカルズ(株)製、チヌビン900

注2 光安定剤：チバスベシヤリテイクケミカルズ(株)製、チヌビン440

注3 表面調整剤：三菱モンスアント(株)製、モダフロー

注4 アルミペースト：昭和アルミパウダー(株)製、SAP720N

注5 レオロジー調整剤：共栄社化学(株)製、フローノンSH-290

【0030】

(塗装方法)

化成処理されたダル鋼板に、カチオン電着塗料アクアNo. 4200(商品名、日本油脂BASFコーティング社製)を、20 μ m塗装し、170 $^{\circ}$ Cで20分間焼き付けた後、中塗り塗料としてハイエピコNo. 560(商品名、日本油脂BASFコーティング社製)を乾燥塗膜で35 μ mになるように塗装し、140 $^{\circ}$ Cで30分間焼き付けて被塗物とした。次いで、上記の方法で作成したベースコート塗料に、シンナー(キシレン/酢酸ブチル=8/2重量比)を加え、塗料温度20 $^{\circ}$ C下でフォードカップNo. 4、13秒の粘度となるように調整した。これらのベースコート塗料を上記被塗物上に乾燥塗膜が13 μ mとなるようにエアスプレー塗装した。3分間常温で放置した後、上記の方法で作成したクリ

ヤー塗料を乾燥膜厚が35 μ mとなるようにエアスプレー塗装した。この塗装鋼板を常温で10分間放置した後、150 $^{\circ}$ Cで30分間焼き付けて硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜について以下に述べる塗膜性能試験を行い、評価した。結果を表2(表2)に示す。

【0031】

(塗膜性能試験及び評価方法)

塗膜硬度：JIS K5400 8.4.1試験機法により塗膜硬度を評価した。

耐湿性：JIS K5400 9.2.2回転式法で120時間の試験を行い、試験終了後、目視で塗膜の状態を観察した。

撥水性：協和界面化学製接触角計(CA-Z型)を用いて、水の接触角を測定し、接触角が85 $^{\circ}$ 以上の場合を合格とした。

撥油性：協和界面化学製接触角計(CA-Z型)を用いて、キシレン、及びオレイン酸の接触角を測定した。接触角はキシレンの場合8 $^{\circ}$ 以上、オレイン酸の場合20 $^{\circ}$ 以上を合格とした。

【0032】

耐酸性雨性：40重量%硫酸2mlを試験板上にスポット状にのせ、60 $^{\circ}$ Cで30分間放置後、塗膜の異状を目視で判定した。

密着性：JIS K5400 8.5.2碁盤目テープ法により、付着性の試験を行い、評価点6点以上を合格、評価点6点に達しないものを不合格とした。

リコート密着性：前記塗装方法により得た1層目の硬化塗膜上に、さらに前記塗装方法により2層目塗膜を形成させ、JIS K5400 8.5.2碁盤目テープ法により、1層目と2層目の塗膜の付着性試験を行い、評価点6点以上を合格、評価点6点に達しないものを不合格とした。

【0033】

耐チップング性：ASTM-D-3170に準拠した以下の方法により、耐チップング性の試験及び評価を行った。試験機Q-G-Rグラベロメーター(Q-Pane I社製)の試験板ホルダーに、硬化塗膜の中央部40 \times 40mmを残して周囲をガムテープで被覆した試験板を取り付け、試験温度20 $^{\circ}$ C下で、チップ剤(直径10~15mmの大理石粒、約250個)を吹きつけエア圧約4.8kg/cm²により噴射し、衝突によって生じた傷の平均剥離面積を測定した。この平均剥離面積が、0.3mm²以下を合格、0.3mm²を越える場合を不合格とした。

【0034】

耐候性：JIS D0205 2.2.1促進耐候性試験(3)紫外線蛍光灯式耐候性試験機を使用し、試験時間2000時間後における塗膜のワレの有無を観察した。

耐擦傷性：関東ローム層土(試験用ダスト8種JIS Z8901)の20%水懸濁液1mlを、2 \times 2cmのネル布に塗布したものを摩擦試験機(太佑機械製)の反復運動ヘッド部に装置し、硬化塗膜上で加重50g下で20往復させて塗膜に擦り傷を発生させた後、色差計(SM-7型、スガ試験機製)により明度L*値を測定し、初期値との明度差L*値を算出した。この色差L*が15以下の場合を合格、15を越えた場合を不合格とした。

【0035】

ガラス転移温度：レオバイロンDDV-01FP型(オリエンティック社製)によりクリヤー単膜の動的粘弾性を測定し、得られるtan δ 値が最大となる温度を塗膜のガラス転移温度とした。

貯蔵安定性：上記の方法で作成したクリヤーコート塗料に、シンナー(キシレン/酢酸ブチル=8/2重量比)を加え、塗料温度20 $^{\circ}$ CにおいてフォードカップNo.4で初期粘度が24秒となるように調整した後50 $^{\circ}$ Cで7日間貯蔵し、貯蔵後の粘度を塗料温度20 $^{\circ}$ CにおいてフォードカップNo.4で測定した。貯蔵後の粘度と初期粘度の差が2秒以内を合格とした。

仕上がり外観性：目視により塗膜外観性を評価した。

【0036】

10

20

30

40

50

汚染性：J I S K - 5 4 0 0 (1 9 9 0) 9 . 9 耐侯性試験に準じて、屋外にて3ヶ月暴露後、塗膜の未洗浄面の色（J I S K - 5 4 0 0 (1 9 9 0) 7 . 4 . 2 計測法）を測定し、暴露後のL値から未暴露時のL値を引くことにより L値を算出し、次の基準の基に判定した。

- ： L 値が3未満
 - ： L 値が3以上から4未満
 - ： L 値が4以上から6未満
 - ×： L 値が6以上
- 【 0 0 3 7 】
- 【表2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
塗膜硬度	F	F	F	F	B	B	F
耐湿性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	白化	白化	異常なし
水接触角	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格
キシレン接触角	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格
オレイン酸接触角	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格
耐酸性雨性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	腐食あり	腐食あり	異常なし
密着性	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
リコート密着性	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
耐チッピング	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
耐候性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	白化	白化	ワレあり
擦り傷	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
クリヤー塗膜Tg	112	108	101	96	63	58	108
塗料貯蔵安定性	合格	合格	合格	合格	4秒増粘	3秒増粘	合格
仕上がり外観性	良好	良好	良好	良好	良好	ラウンド観有り	良好
汚染性	◎	◎	◎	◎	x	x	○

10

20

30

40

【0038】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の自動車外板上塗り塗料は、クリヤー塗料とベースコート塗料からなり、そしてクリヤー塗料が所定配合量のアクリル樹脂、特定のシリコン基含有エステル基を有するアクリル樹脂及び化学的にブロックされたカルボキシル基を有する

50

酸架橋剤から構成され、そしてベースコート塗料が所定配合量の特定のアクリル樹脂とメラミン樹脂から構成されるものであるから、耐汚染性、撥水性、撥油性、耐酸性雨性、耐擦傷性、耐チップング性、耐候性及び仕上がり外観性に優れた自動車外板上塗り塗膜を形成する事ができるという顕著な効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 0 9 D 161/28 C 0 9 D 161/28

- (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
- (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

審査官 安藤 達也

- (56)参考文献 特開平11-323242(JP,A)
特開平11-286627(JP,A)
特開平07-228820(JP,A)
特開平11-276991(JP,A)
特開平05-247402(JP,A)
特開平03-031372(JP,A)
特開平06-057175(JP,A)
特開平02-000675(JP,A)
特開平11-263937(JP,A)
特開昭62-156172(JP,A)
特開昭62-283167(JP,A)
特開2001-329136(JP,A)
特開2000-319579(JP,A)
特開2000-072987(JP,A)
特表平09-505847(JP,A)
国際公開第01/081489(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C09D1/00~C09D201/10
B05D1/00~B05D7/26