

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7386680号
(P7386680)

(45)発行日 令和5年11月27日(2023.11.27)

(24)登録日 令和5年11月16日(2023.11.16)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 9 D 175/04 (2006.01) C 0 9 D 175/04
 C 0 9 D 5/02 (2006.01) C 0 9 D 5/02
 C 0 9 D 175/08 (2006.01) C 0 9 D 175/08

請求項の数 12 (全31頁)

(21)出願番号	特願2019-211594(P2019-211594)	(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3番1号
(22)出願日	令和1年11月22日(2019.11.22)	(74)代理人	110000796 弁理士法人三枝国際特許事務所
(65)公開番号	特開2020-111723(P2020-111723 A)	(72)発明者	木村 俊博 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
(43)公開日	令和2年7月27日(2020.7.27)	審査官	桜田 政美
審査請求日	令和4年8月9日(2022.8.9)		
(31)優先権主張番号	特願2019-1029(P2019-1029)		
(32)優先日	平成31年1月8日(2019.1.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性多液型ポリウレタン塗料組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸基含有樹脂(a1)及び水を含有する第1液(A)、並びに、ポリイソシアネート化合物(b1)を有する第2液(B)を含有する水性多液型ポリウレタン塗料組成物であり、該ポリイソシアネート化合物(b1)が、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物(b1-1)を含有することを特徴とする、水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項2】

前記水酸基含有樹脂(a1)が、ガラス転移温度40以上の水酸基含有アクリル樹脂の水分散体を含有することを特徴とする、請求項1に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項3】

前記水酸基含有アクリル樹脂の水分散体が、親水性基含有重合性不飽和モノマーを構成成分の一部として含有する、自己乳化型のアクリル樹脂の水分散体であることを特徴とする、請求項2に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項4】

前記水酸基含有アクリル樹脂の水分散体が、主鎖部及び側鎖部からなるグラフト構造を有する水酸基含有アクリル樹脂の水分散体であって、主鎖部及び側鎖部のどちらか一方を構成する重合性不飽和モノマー成分(X)が、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー(x1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー(x2)及びその他の重合性不飽和モノマー(x

3)を含有し、もう一方を構成する重合性不飽和モノマー成分(Y)が、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(y1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー(y2)及びその他の重合性不飽和モノマー(y3)を含有することを特徴とする、請求項2又は3に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項5】

前記第1液(A)が、ポリエーテルポリオールを含有することを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項6】

前記第1液(A)の不揮発分濃度が25～55質量%の範囲内である、請求項1から5のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

10

【請求項7】

前記第2液(B)において、ポリイソシアネート化合物(b1)が、さらに親水性ポリイソシアネート化合物を含有することを特徴とする、請求項1から6のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項8】

前記第2液(B)において、ポリイソシアネート化合物(b1)内のイソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物(b1-1)の割合が10～90質量%であることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項9】

20

前記第2液(B)において、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物(b1-1)が脂肪族トリイソシアネート化合物である、請求項1から8のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項10】

前記第2液(B)の不揮発分濃度が20～100質量%の範囲内である、請求項1から9のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項11】

透明塗料組成物である、請求項1から10のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

【請求項12】

30

被塗物に、請求項1から11のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物を塗装する塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性多液型ポリウレタン塗料組成物、及びこれを塗装する塗装方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ウレタン塗料は、ウレタン結合によって強靱性と柔軟性を併せもつ物性に優れる塗膜が形成できることから、塗料用途に幅広く使用されている。

40

【0003】

ウレタン塗料には、(1)2液型ウレタン塗料、(2)1液型ウレタン塗料がある。

【0004】

(1)2液型ウレタン塗料は、ポリオール化合物などを含む主剤と、ポリイソシアネート化合物を含む硬化剤とを塗装直前に一定の割合にて計量及び混合させる塗料である。この塗料では、ポリイソシアネート化合物の反応性が高く、水酸基とイソシアネート基による架橋反応が容易に進行するので、常温で塗膜を硬化させることも可能である。2液型ウレタン塗料は、低温硬化型2液ウレタン塗料と称される場合もある。

【0005】

(2)1液型ウレタン塗料は、ブロック剤でイソシアネート基をマスクすることによっ

50

て反応性を抑えたブロックポリイソシアネートとポリオール化合物を共存させた塗料である。この塗料では、複数の液体を計量及び混合する必要がないという利点がある一方、ブロックポリイソシアネートのブロック剤を解離させることによってイソシアネート基を再生させる必要があるため、通常は、塗装後に塗膜を高温で加熱させる必要がある。1液型ウレタン塗料は、加熱硬化型1液ウレタン塗料と称される場合もある。

【0006】

従って、塗装対象が建築構造物など大きい場合、プラスチックなど加熱により変形が懸念される場合などは通常、(1)2液型ウレタン塗料が適用されている。

【0007】

また、自動車車体は、ガソリタンク、電装品、コンピューターなど高温に弱い部品を装着していることから、完成された自動車車体を補修塗装する際には補修塗膜を高温焼付けすることが困難である。このため、自動車を補修塗装するための補修用塗料組成物にも2液型ウレタン塗料がよく用いられている。

10

【0008】

近年、環境汚染や人体への影響等が考慮されるようになり、有機溶剤系塗料に替わり水を主たる溶媒とした水系塗料の使用が著しく増加しており、2液型ウレタン塗料においても水性の組成物の開発が必要とされている。しかし、有機溶剤型塗料と比べて水性塗料は乾燥に時間がかかる上、耐水付着性が脆弱であり、溶剤系塗料組成物と同等の性能、並びにムラ・平滑性・ハダなどの仕上り性を達成することが困難であるのが現状である。

【0009】

20

低温硬化型2液ウレタン塗料を水性化した塗料として、特許文献1には、少なくとも1つのヒドロキシル基を含む化合物、遊離イソシアネート基および/またはブロックイソシアネート基ならびに加水分解可能なシラン基を有する少なくとも1つの化合物およびシラン基を架橋するための少なくとも1つの触媒を含有する水性被覆剤が開示されている。特許文献1に記載の水性被覆剤によれば、光沢、耐引掻性、加工性、耐化学薬品性に優れた塗膜を形成することができるが、ポットライフが短い場合や塗膜硬度が十分でない場合がある。

【0010】

特許文献2には、酸価の異なる複数のアクリル樹脂エマルジョンを含む主剤、酸基を有するポリイソシアネート化合物、及び水酸基を有さないグリコールエーテル系有機溶剤を含む水性2液型クリアー塗料組成物が開示されている。特許文献2に記載の水性2液型クリアー塗料組成物によれば、粗度の高い被塗物上であっても平滑性を有し、ツヤのある透明感に優れた高仕上がり外観の塗膜が得られるものの、未だ十分な品質は得られておらず塗膜の乾燥性に課題が残る。特に、形成された硬化塗膜を研磨する必要がある場合は、研磨に適した硬度になるまで塗膜を十分乾燥させなければならず、その改善が必要である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】特表2014-508823号公報

【文献】特開2018-2900号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明が解決しようとする課題は、短い乾燥時間で硬度に優れた塗膜が得られる水性塗料組成物を提供することである。また、耐水性及び仕上がり性に優れた塗膜が得られる複層塗膜形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、水酸基含有樹脂及び水を含む第1液、並びに、ポリイソシアネート化合物としてイソシアネート基を3個以上有

50

する分子量350以下のイソシアネート化合物を含む第2液を含有する水性多液型ポリウレタン塗料組成物によって、前記課題の解決が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、以下の水性多液型ポリウレタン塗料組成物及び塗装方法の実施形態を包含する。

項1．水酸基含有樹脂(a1)及び水を含有する第1液(A)、並びに、ポリイソシアネート化合物(b1)を有する第2液(B)を含有する水性多液型ポリウレタン塗料組成物であり、該ポリイソシアネート化合物(b1)が、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物(b1-1)を含有することを特徴とする、水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

10

項2．前記水酸基含有樹脂(a1)が、ガラス転移温度40以上の水酸基含有アクリル樹脂の水分散体を含有することを特徴とする、項1に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

項3．前記水酸基含有アクリル樹脂の水分散体が、親水性基含有重合性不飽和モノマーを構成成分の一部として含有する、自己乳化型のアクリル樹脂の水分散体であることを特徴とする、項2に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

項4．前記水酸基含有アクリル樹脂の水分散体が、主鎖部及び側鎖部からなるグラフト構造を有する水酸基含有アクリル樹脂の水分散体であって、主鎖部及び側鎖部のどちらか一方を構成する重合性不飽和モノマー成分(X)が、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー(x1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー(x2)及びその他の重合性不飽和モノマー(x3)を含有し、もう一方を構成する重合性不飽和モノマー成分(Y)が、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(y1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー(y2)及びその他の重合性不飽和モノマー(y3)を含有することを特徴とする、項2又は3に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

20

項5．前記第1液(A)が、ポリエーテルポリオールを含有することを特徴とする、項1から4のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

項6．前記第1液(A)の不揮発分濃度が25～55質量%の範囲内である、項1から5のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

項7．前記第2液(B)において、ポリイソシアネート化合物(b1)が、さらに親水性ポリイソシアネート化合物を含有することを特徴とする、項1から6のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

30

項8．前記第2液(B)において、ポリイソシアネート化合物(b1)内のイソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物(b1-1)の割合が10～90質量%であることを特徴とする、項1から7のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

項9．前記第2液(B)において、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物(b1-1)が脂肪族トリイソシアネート化合物である、項1から8のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

項10．前記第2液(B)の不揮発分濃度が20～100質量%の範囲内である、項1から9のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

40

項11．透明塗料組成物である、項1から10のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物。

項12．被塗物に、項1から11のいずれか一項に記載の水性多液型ポリウレタン塗料組成物を塗装する塗装方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、水性塗料組成物であるにも関わらず、常温乾燥や比較的温和な温度条件の強制乾燥であっても、短時間で硬度に優れた塗膜を形成することができる。さらに、本発明の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、硬度に優れるとともに、耐水性が良好で透明感のある仕上がり性も有するため、種々の用途に幅広く適用することが可能である。

50

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書において、「樹脂がその原料となるモノマーXを含有する」とは、相反する内容を別途明記しない限り、上記樹脂が、上記モノマーXを含む原料モノマーの(共)重合体であることを意味する。また、本明細書において、(共)重合体とは重合体又は共重合体を意味する。

【0016】

尚、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を意味する。また、「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル及び/又はメタクリロイルを意味する。また、「(メタ)アクリルアミド」は、アクリルアミド及び/又はメタクリルアミドを意味する。

10

【0017】

本発明の一実施形態の水性多液型ポリウレタン塗料組成物は、水酸基含有樹脂(a1)及び水を含有する第1液(A)、並びに、ポリイソシアネート化合物(b1)を有する第2液(B)を含有する水性多液型ポリウレタン塗料組成物であり、該ポリイソシアネート化合物(b1)が、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物(b1-1)を含有することを特徴とする。

1. 第1液(A)

本発明の第1液(A)は、水酸基含有樹脂(a1)及び水を含有することを特徴とする。

20

【0018】

本発明の第1液(A)は、ポットライフ、形成塗膜の仕上がり性の観点から、不揮発分濃度が25~55質量%であることが好ましく、30~50質量%であることが特に好ましい。

【0019】

本明細書において、不揮発分とは、揮発成分を除いた残存物を意味するものであり、残存物としては常温で固形状であっても液状であっても差し支えない。不揮発分とは、例えば試料を105、3時間処理して揮発成分を除去した時の残存成分をいう。

【0020】

1-1. 水酸基含有樹脂(a1)

本発明に係る水性多液型ポリウレタン塗料組成物の第1液を構成する水酸基含有樹脂(a1)としては、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、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、酢酸ビニル・ベオバ樹脂等が挙げられる。また、これらは単独で使用しても2種以上を併用しても良い。中でも、水酸基含有樹脂(a1)として、少なくとも一種のアクリル樹脂を含有することが好ましい。また、水酸基含有樹脂(a1)は、主剤の安定性及び作業性の観点から、水溶性樹脂及び/又は水分散性樹脂であることが好ましく、特に、乾燥性及び耐候性の点から、水酸基含有アクリル樹脂の水分散体(エマルジョン)が好ましい。

30

【0021】

水酸基含有樹脂(a1)は、仕上がり性の観点から、架橋樹脂粒子ではないことが好ましい。架橋樹脂粒子ではない場合、樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置で測定することができる。水酸基含有樹脂(a1)は、樹脂の水分散安定性、仕上り性、平滑性、研磨性、塗膜硬度などの観点から、重量平均分子量が5000~500000であることが好ましく、10000~100000であることがより好ましく、10000~30000の範囲内にあることが特に好ましい。

40

【0022】

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装置として、「HLC-8120GPC」(商品名、東ソー社製)を使用し、カラムとして、「TSKgel G4000HXL」を1本、「TSKgel G3000H

50

XL」を2本、及び「TSK gel G2000HXL」を1本（商品名、いずれも東ソー社製）の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；40、流速；1 mL/minの条件下で測定することができる。

【0023】

水酸基含有樹脂（a1）に含まれる樹脂粒子の平均粒子径としては、70～300 nm、特に100～200 nmの範囲内にあることが第1液（A）の貯蔵安定性と仕上がりの観点から適している。

【0024】

本明細書において、平均粒子径は、測定温度20において、コールターカウンター法によって測定された体積平均粒子径の値である。コールターカウンター法による測定は、例えば、「Coulter N4型」（ベックマン・コールター社製、商品名）を用いて行うことができる。

10

【0025】

水酸基含有樹脂（a1）としては、塗膜物性、研磨性及び乾燥性の点から、樹脂固形分当たりの水酸基価が30～250 mg KOH/g、特に80～200 mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。また、樹脂固形分当たりの酸価は、水酸基含有樹脂の水中で分散安定性及び塗膜の耐水性の点から、5～50 mg KOH/gが好ましく、10～40 mg KOH/gがさらに好ましく、15～30 mg KOH/gの範囲内が特に好ましい。

【0026】

水酸基含有樹脂（a1）のガラス転移温度（以下T_gと略す場合がある）は、得られる塗膜を硬くし塗膜の研磨性と付着性を両立させるために、40以上が好ましく、42～70がさらに好ましく、45～65の範囲内であることが特に好ましい。

20

【0027】

本明細書において、ガラス転移温度（T_g）は、下記式により算出される値である。

$$1/T_g(K) = W_1/T_1 + W_2/T_2 + \dots + W_n/T_n$$

$$T_g(\text{°C}) = T_g(K) - 273$$

式中、W₁、W₂、…、W_nは各モノマーの質量分率であり、T₁、T₂…、T_nは各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度T_g(K)である。尚、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、POLYMER HANDBOOK Fourth Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke編（1999年）による値であり、該文献に記載されていないモノマーのガラス転移温度は、該モノマーのホモポリマーを重量平均分子量が5000程度になるようにして合成したときの静的ガラス転移温度とする。

30

【0028】

本明細書において、樹脂の静的ガラス転移温度は、例えば、試料を測定カップにとり、真空吸引して完全に溶剤を除去した後、示差走査熱量計「DSC-50Q型」（島津製作所製、商品名）を用いて、3/分の昇温速度で-100～150の範囲で熱量変化を測定し、低温側における最初のベースラインの変化点を静的ガラス転移温度とすることによって、測定することができる。

【0029】

水酸基含有樹脂（a1）の溶解性パラメータ（SP値）は、乾燥塗膜の吸水率を下げる点、耐水付着性の点から8.7～9.3の範囲内であることが好ましく、8.8～9.2の範囲内であることが特に好ましい。

40

【0030】

溶解性パラメータ（Solubility Parameter、「SP値」は略号）は、液体分子の分子間相互作用の尺度を表すものである。重合性モノマーのホモポリマーのSP値は、J. Paint Technology, vol. 42, 176（1970）に記載されている。重合性モノマー混合物の共重合体ポリマーのSP値は、下記式により計算して求めることができる。

$$SP \text{ 値} = SP_1 \times f_{W1} + SP_2 \times f_{W2} + \dots + SP_n \times f_{Wn}$$

50

上記式中、 SP_1 、 SP_2 、…… SP_n は、各重合性モノマーのホモポリマーのSP値を表し、 fw_1 、 fw_2 、…… fw_n は、各重合性不飽和モノマーのモノマー総量に対する質量分率を表す。

【0031】

水酸基含有樹脂(a1)の溶解性パラメータを上記範囲内とするために、共重合成分の内、モノマーのSP値が9.3未満のモノマーを少なくとも10質量%以上含むことが好ましく、15~60質量%の範囲内で含むことがより好ましく、20~55質量%の範囲内で含むことが特に好ましい。

【0032】

第1液(A)に占める水酸基含有樹脂(a1)の量としては、第1液(A)全体の質量を100質量部としたとき、水酸基含有樹脂(a1)が20~50質量部であることが好ましく、25~45質量部であることが特に好ましい。

10

【0033】

1-1-1. 水酸基含有アクリル樹脂エマルション成分(a1-1)

本発明における水酸基含有樹脂(a1)は、形成塗膜の硬度が優れることなどから、その成分の一部として水酸基含有アクリル樹脂の水分散体である水酸基含有アクリル樹脂エマルション(a1-1)を含有することが好ましい。

【0034】

アクリル樹脂の水分散方法、あるいはアクリル樹脂エマルションの製造方法に制限はないが、例えば、乳化剤の存在下で重合開始剤を使用して重合性不飽和モノマー成分を水性溶媒中で乳化重合する方法、有機溶剤中での溶液重合により樹脂を製造してから乳化剤を用いて強制的に水中に分散する方法、有機溶剤中での溶液重合で親水基を有する樹脂を製造してから自己乳化により水中に分散する方法等を挙げることができる。

20

【0035】

本発明における水酸基含有アクリル樹脂エマルション(a1-1)は、アニオン性基・カチオン性基・ノニオン性基のような親水性基含有重合性モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分を有機溶剤中で溶液重合して得られる親水性基含有アクリル樹脂を、自己乳化によってエマルション化した水分散体であることが、水酸基含有アクリル樹脂の水分散性、第1液の貯蔵安定性、及び耐水性に優れる点から好ましい。特に、この方法で得られるエマルションは、合成過程及び乳化過程において乳化剤をしなため、乳化剤が残存することがなく、潜在的に耐水性が向上するため好適である。

30

【0036】

本発明における水酸基含有アクリル樹脂エマルション(a1-1)は、主鎖部及び側鎖部からなるグラフト構造を有する水酸基含有アクリル樹脂の水分散体であることが、エマルションの水分散性、第1液の貯蔵安定性、及び耐水性に優れる点から好ましい。主鎖部及び側鎖部からなるグラフト構造を有する水酸基含有アクリル樹脂は、以下の方法等によって製造することができる。

(1) 一段階目で主鎖部及び側鎖部のどちらか一方を構成する重合性不飽和モノマー成分(X)による共重合体を合成し、次に二段階目でもう一方を構成する重合性不飽和モノマー成分(Y)を添加して共重合体の合成を行う。

40

(2) 一段階目で主鎖部及び側鎖部のどちらか一方を構成する重合性不飽和モノマー成分(X)による共重合体を合成し、それとは別に二段階目でもう一方を構成する重合性不飽和モノマー成分(Y)の共重合体を合成し、1段階目で合成した共重合体に2段階目で合成した共重合体を添加して共重合を行う。

本発明における水酸基含有アクリル樹脂エマルション(a1-1)においては、上記(1)の方法で製造されることが好ましい。

【0037】

一段階目及び二段階目のモノマーとしては、適宜選択できるが、前記一段階目を形成する重合性不飽和モノマー成分(X)には、少なくともその成分の一部にエポキシ基含有重合性不飽和モノマー(x1)を含有することが好ましく、二段階目を形成する重合性不飽

50

和モノマー成分 (Y) には、少なくともその成分の一部にカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (y 1) を含有することが好ましい。その場合、重合性不飽和モノマー成分 (X) に含まれるエポキシ基 1 モルに対する重合性不飽和モノマー成分 (Y) に含まれるカルボキシル基の量としては、第 1 液の貯蔵安定性、仕上り性及び研磨性の観点から、1 . 5 ~ 3 0 モルが好ましく、3 ~ 2 0 モルの範囲内となるように調整されることが特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

重合性不飽和モノマー成分 (X) 及び重合性不飽和モノマー成分 (Y) の使用割合は、エマルジョンの水分散安定性と仕上り性の点から、モノマー成分 (X) / モノマー成分 (Y) の質量比で 6 0 / 4 0 ~ 9 5 / 5 が好ましく、7 0 / 3 0 ~ 9 0 / 1 0 の範囲内にあることが特に好ましい。

10

【 0 0 3 9 】

樹脂の水分散の手法としては、アクリル樹脂に含まれるカルボキシル基等のアニオン性基の一部または全部を塩基性化合物で中和して水中に分散するか、又は、塩基性化合物を含有する水性媒体中に該アクリル樹脂を添加して分散させることも可能である。水酸基含有アクリル樹脂の中和剤となる塩基性化合物としては、具体的には、例えば、アンモニア、ジエチルアミン、エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、エチルアミノエチルアミン、ヒドロキシエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミンなどの有機アミン化合物；或いはカセイソーダ (NaOH)、カセイカリ (KOH) などのアルカリ金属水酸化物等を挙げることができ、中でも有機アミン化合物が好ましく、特に第 3 級アミンを用いることが好ましい。

20

【 0 0 4 0 】

一段階目を形成する重合性不飽和モノマー成分 (X)

一段階目を形成する重合性不飽和モノマー成分 (X) は、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー (x 1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー (x 2) 及びその他の重合性不飽和モノマー (x 3) を含有することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明においてエポキシ基含有重合性不飽和モノマー (x 1) は、後述の二段目を形成する重合性不飽和モノマー成分 (Y) に含まれるカルボキシル基と反応させ、重合性不飽和モノマー成分 (X) による共重合体と重合性不飽和モノマー成分 (Y) による共重合体とをグラフトさせ、アクリル樹脂エマルジョンの水分散安定性をより一層向上させるために用いられるモノマーである。具体的には、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、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルプロピル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられ、これらは単独で又は 2 種以上組み合わせ使用することができる。

30

【 0 0 4 2 】

重合性不飽和モノマー成分 (X) におけるエポキシ基含有重合性不飽和モノマー (x 1) の使用割合は、本発明の技術的思想の範囲内にある限り適宜調整できるが、一般に、重合性不飽和モノマー成分 (X) の総量を基準として、0 . 1 ~ 4 0 質量% が好ましく、0 . 5 ~ 2 5 質量% の範囲内であることが特に好ましい。

40

【 0 0 4 3 】

水酸基含有重合性不飽和モノマー (x 2) は、アクリル樹脂に、後述のイソシアネート化合物と反応させるための水酸基を導入するため、そしてアクリル樹脂の水分散性を向上させるために共重合されるモノマーである。具体的には、例えば、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (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 ~ 8 の 2 価アルコールとのモノエステル化物；該 (メタ) アクリ

50

ル酸と炭素数 2 ~ 8 の 2 価アルコールとのモノエステル化物の - カプロラクトン変性体 ; アリルアルコール等を挙げることができ、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。

【 0 0 4 4 】

その他の重合性不飽和モノマー (x 3) は、上記モノマー (x 1) 及びモノマー (x 2) 以外の重合性不飽和モノマーであり、一般的にアクリル樹脂の合成に使われるようなものを広く使用することができる。具体的には、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート等の炭素数が 1 ~ 2 のアルキル基を有する (メタ) アクリレート ; n - プロピルアクリレート、i - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、i - ブチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート等の炭素数が 3 ~ 4 のアルキル基を有するアクリレート ; n - 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、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (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」(商品名、大阪有機化学社製)、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、t - ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、シクロデシル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート等の炭素数が 6 以上のアルキル又はシクロアルキル (メタ) アクリレート ; イソボルニル (メタ) アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー ; アダマンチル (メタ) アクリレート等のアダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー ; トリシクロデセニル (メタ) アクリレート等のトリシクロデセニル基を有する重合性不飽和モノマー ; ベンジル (メタ) アクリレート、スチレン、-メチル
スチレン、ビニルトルエン等の芳香環含有重合性不飽和モノマー ; ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス (2 - メトキシエトキシ) シラン、ビニルトリオプロポキシシラン、- (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、- (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、- (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、- (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、- (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリ - n - プロポキシシラン、- (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリオプロポキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、- (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を有する重合性不飽和モノマー ; パーフオロブチルエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロオクチルエチル (メタ) アクリレート等のパーフルオロアルキル (メタ) アクリレート ; フルオロオレフィン等のフッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー ; N - ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物 ; 2 - アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2 - メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2 - アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2 - メタクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート等のリン酸基含有重合性不飽和モノマー ; (メタ) アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、-カルボキシエチルアクリレート等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー ; (メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、メチレンビス (メタ) アクリルアミド、エチレンビス (メタ) アクリルアミド、2 - (メタクリロイルオキシ) エチルトリメチルアンモニウムクロライド、グリシジル (メタ) アクリレートとアミン類との付加物等の含窒素重合性不飽和モノマー ; アリル (メタ) アクリレート、1 , 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート等の重合性不飽和基を 1 分子中に少なくとも 2 個有する重合性不飽和モノマー ; 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、2 - スルホエチル (メタ) アクリレート、アリルスルホン酸、4 - スチレンスルホン酸等 ; これらスルホン酸のナトリウム塩及びアンモニウム塩等のスルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー ; 無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の酸無水物基を有する重合性不飽和モノマー等が挙げられ、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。

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

本発明において、上記その他の重合性不飽和モノマー（ $x3$ ）は、優れた塗膜硬度の塗膜を得るために、その成分の一部としてホモポリマーのガラス転移温度が30以上のモノマーを、好ましくは40～130の範囲内のモノマーを、その共重合成分の一部として含むことが望ましい。

【0046】

上記ホモポリマーのガラス転移温度が30以上のモノマーとしては、具体的には、スチレン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、炭素数が3～4の分岐アルキル基を有するメタクリレート、例えば、*i*-プロピルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート等、シクロヘキシルメタアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタアクリレート等、セチルアクリレート（別名；ヘキサデシルアクリレート）、ベンジルメタクリレート等の環状アルキル構造を有する（メタ）アクリレート、その他、イソステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられ、被塗物との付着性と塗膜硬度の点から、特に、スチレン、メチルメタクリレート、炭素数が3～4の分岐アルキル基を有するメタクリレートから選ばれる少なくとも1種のモノマーを用いることが特に好ましい。また、これらのモノマーは単独で又は組み合わせて使用することができる。

10

【0047】

前記ガラス転移温度が30以上のモノマーを使用する場合のその使用量としては、その他の重合性不飽和モノマー（ $x3$ ）中に、50～100質量%、好ましくは70～95質量%の範囲内にあることが塗膜硬度の点から望ましい。

20

【0048】

二段階目を形成する重合性不飽和モノマー成分（ Y ）

特に本発明に好ましく適用されうる水酸基含有アクリル樹脂は、上述の通り水酸基含有アクリル樹脂を製造する少なくとも1つの段階の重合性不飽和モノマー成分（ X ）以外にさらに重合性不飽和モノマー成分（ Y ）を共重合成分とする少なくとも2段階以上の多段階で製造されたものである。

【0049】

かかる重合性不飽和モノマー成分（ Y ）は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（ $y1$ ）、水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $y2$ ）及びその他の重合性不飽和モノマー（ $y3$ ）を含有することが好ましい。

30

【0050】

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（ $y1$ ）は、アクリル樹脂に水分散基を導入すると共に、上記重合性不飽和モノマー成分（ X ）による共重合体に含まれるエポキシ基と反応させる官能基を導入するために用いられるモノマーである。具体的には（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 α -カルボキシエチルアクリレート等が挙げられ、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。

【0051】

重合性不飽和モノマー成分（ Y ）における、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（ $y1$ ）の使用割合は、重合性不飽和モノマー成分（ Y ）の総量を基準として5～60質量%が好ましく、10～50質量%の範囲内にあることが特に好ましい。

40

【0052】

水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $y2$ ）は、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $x2$ ）に列記した化合物と同様であり、これらの中から単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0053】

その他の重合性不飽和モノマー（ $y3$ ）は、上記モノマー（ $y1$ ）及びモノマー（ $y2$ ）以外の重合性不飽和モノマーであり、例えば、前記その他の重合性不飽和モノマー（ $x3$ ）で列記した化合物を挙げることができ、これらの中から単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

主鎖部及び側鎖部の一方を構成する重合性不飽和モノマー成分（ X ）が、エポキシ基含

50

有重合性不飽和モノマー（ $x1$ ）、水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $x2$ ）及びその他の重合性不飽和モノマー（ $x3$ ）を含有し、もう一方を構成する重合性不飽和モノマー成分（ Y ）が、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（ $y1$ ）、水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $y2$ ）及びその他の重合性不飽和モノマー（ $y3$ ）を含有することで、水酸基含有樹脂（ $a1$ ）のガラス転移温度の調整、水酸基価の調整、上記モノマーの反応性の調整等がより容易となり、短い乾燥時間で硬度に優れた塗膜を作製する点、また得られる樹脂の分散性および貯蔵安定性の点で有利である。

【0054】

1-2. ポリエーテルポリオール

本発明において、第1液（A）は、仕上がり外観に優れた塗膜が得られることから、ポリエーテルポリオールを含むことが適している。ポリエーテルポリオールは前記水酸基含有樹脂（ $a1$ ）とは異なる化合物である。

10

【0055】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシアルキレングリセリルエーテル等が挙げられ、単独で用いてもよく、または2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中でも塗膜の仕上がり性を高める観点から、ポリオキシアルキレングリセリルエーテルを含むことが好ましい。

【0056】

ポリオキシアルキレングリセリルエーテルにおけるポリオキシアルキレン構造としてはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンから選ばれるいずれかであることができ、ポリオキシプロピレンが好ましい。

20

【0057】

上記ポリエーテルポリオールとしては数平均分子量が400～5000、特に500～1500の範囲内、水酸基価が30～400mg KOH/g、特に100～350mg KOH/gの範囲内のものを使用することが好ましい。

【0058】

ポリエーテルポリオールの市販品としては、サンニックスPP-1000、PP-2000、PP-3000、GP-600、GP-1000、GP-3000、GL-3000、FA-103、FA-703（以上、三洋化成工業社製）、エクセノールEL-1020、EL-2020、EL-3020、EL-510、EL-540、EL-3030、EL-5030、EL-823、EL-828、EL-830、EL-837、EL-840、EL-850、EL-851B（以上、旭硝子ウレタン社製）、プレミノールPML-3005、PML-3012、PML-4002、PML-5001、PML-7001（以上、旭硝子ウレタン社製）等が挙げられる。

30

【0059】

第1液（A）がポリエーテルポリオールを含む場合、その含有量としては、仕上り性及び硬化性と得られる塗膜の硬度のバランスの観点から、水酸基含有樹脂（ $a1$ ）の不揮発分質量100質量部を基準にして0.5～40質量部、好ましくは1～25質量部、さらに好ましくは、2～15質量部の範囲内にあることが適している。

40

【0060】

1-3. その他の成分

本発明の第1液（A）には、水酸基含有樹脂（ $a1$ ）以外の樹脂エマルジョン又は水溶性樹脂、顔料分、中和剤、レオロジーコントロール剤、表面調整剤、消泡剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定化剤、有機溶剤等を必要に応じて配合することができる。

【0061】

これらのうちレオロジーコントロール剤としては、例えば、脂肪酸アמיד、ポリアמיד、アクリルアמיד、長鎖ポリアミノアמיד、アミノアמידおよびこれらの塩（例えばリン酸塩）等のポリアמיד系レオロジーコントロール剤；ポリエーテルポリオール系ウレタンプレポリマー、ウレタン変性ポリエーテル型粘性調整剤等のウレタン系レオ

50

ロジューコントロール剤；高分子量ポリカルボン酸、高分子量不飽和酸ポリカルボン酸およびこれらの部分アミド化物等のポリカルボン酸系レオロジューコントロール剤；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系レオロジューコントロール剤；モンモリロナイト、ベントナイト、クレイ等の無機層状化合物系レオロジューコントロール剤；疎水変性エトキシレートアミノプラスト等のアミノプラスト系レオロジューコントロール剤等を挙げることができ、1種のみを用いてもよく、2種以上の混合物であってもよい。

【0062】

レオロジューコントロール剤の市販品としては、「ディスパロンAQ-600」、「ディスパロンAQH-800」（商品名、楠本化成社製）などのポリアミド系レオロジューコントロール剤；「REOBYK H370」、「REOBYK H400」、「REOBYK H600」、「RHEOBYK H600VF」（以上BYK Chemie社製）などのアミノプラスト系レオロジューコントロール剤；「ACRYSOL ASE60」（ダウ・ケミカル社製）、「ビスカレックスHV-30」（BASF社製）、「SNシックナー613」、「SNシックナー617」、「SNシックナー618」、「SNシックナー630」、「SNシックナー634」、「SNシックナー636」、（以上商品名、サンノブコ社製）などのポリカルボン酸系レオロジューコントロール剤；「アデカノールUH-814N」、「UH-752」、「UH-750」、「UH-462」（以上商品名、ADEKA社製）、「SNシックナー621N」、「SNシックナー623N」（以上、商品名、サンノブコ社製）、「レオレート244」、「レオレート278」（以上商品名、エレメンティス・ジャパン社製）などのウレタン系レオロジューコントロール剤；「HECダイセルSP600N」（商品名、ダイセル化学工業社製）などのセルロース系レオロジューコントロール剤；「BENTONE HD」（商品名、エレメンティスジャパン社製）などの無機層状化合物系レオロジューコントロール剤；などが挙げられ、単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

【0063】

本発明では、形成塗膜の耐タレ性の点から上記レオロジューコントロール剤として、ポリカルボン酸系レオロジューコントロール剤及び/又は非イオン性のレオロジューコントロール剤の使用が適している。

【0064】

非イオン性レオロジューコントロール剤としては上記例示物のうち、ウレタン系レオロジューコントロール剤、セルロース系レオロジューコントロール剤、層状化合物系レオロジューコントロール剤およびアミノプラスト系レオロジューコントロール剤を挙げることができる。

【0065】

上記レオロジューコントロール剤は、水酸基含有樹脂(a1)の不揮発分質量100質量部を基準として、レオロジューコントロール剤の有効成分の質量が0.01~1.0質量部、特に0.1~0.5質量部の範囲内で含有することが適している。

硬化触媒を本発明の水性塗料組成物に配合することにより、該組成物の乾燥性をより向上させる場合があるため特に好ましい。

硬化触媒としては、例えば、ジアセチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジアセチル錫ジオクトエート、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等の有機錫化合物；アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリ-n-ブトキシド、アルミニウムトリス（アセトアセテートエチル）、アルミニウムジイソプロポキシ（アセトアセテートエチル）、アルミニウムアセチルアセトネート等の有機アルミニウム化合物；チタニウムテトラ（モノエチルエトキシド）、チタニウムテトラ（モノエチルエトキシド）、チタニウムテトラ（モノブチルエトキシド）、チタニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、テトラノルマルブチルチタネート等の有機チタン化合物；ジルコニウムテトラ（モノメチルエトキシド）、ジルコニウムテトラ（モノエチルエトキシド）、ジルコニウムテトラ（モノブチルエトキシド）、ジルコニウムノルマル

10

20

30

40

50

プロピレート、ジルコニウムノルマルブチレート、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）等の有機ジルコニウム化合物；ナフテン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物；オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト等の有機コバルト化合物；トリメチルアミン、トリエチルアミン、2 - （ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、1, 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン、1 - メチルピペリジン、1 - メチルピロリジン等の脂肪族アミン、ピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、4 - （1 - ピペリジル）ピリジン、N - メチルイミダゾール、N, N - ジメチルアニリン等のアミン触媒；カルボン酸の鉛、スズ、亜鉛、及び鉄錯体；ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリ（4 - クロロフェニル）、ホウ酸トリヘキサフルオロイソプロピル等のホウ酸エステル等のホウ酸化合物；モリブデン酸、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸カルシウム、モリブデン（V I）酸二ナトリウム二水和物、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブデン酸六アンモニウム四水和物、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物、モリブデン酸マグネシウム、モリブデン酸ルビジウム、モリブデン酸セシウム、モリブデン酸コバルト（I I）、モリブデン酸マンガン（I I）、モリブデン酸亜鉛等のモリブデン酸化合物又はモリブデン酸塩；酸化モリブデン；リンモリブデン酸 n 水和物、リンモリブデン酸ナトリウム n 水和物、リンモリブデン酸アンモニウム三水和物等のリンモリブデン酸化合物又はリンモリブデン酸塩；モリブデニム（I V）オキサイドビスアセチルアセトネート、ビス（アセチルアセトナト）酸化モリブデン（I V）、二酸化モリブデンテトラメチルヘプタジオネート、モリブデン酸テトラエチルアンモニウム、モリブデン酸トリメチルスタンニル・テトラブチルアンモニウム、モリブデンアルコキシド、2 - エチルヘキサン酸モリブデン、ヘキサカルボニルモリブデン等の有機モリブデン化合物等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせる使用することができる。これらの中でも特に、人体や環境への配慮及び、硬化性と得られる塗膜の仕上り性とのバランスの観点から、有機亜鉛化合物及び/又はモリブデン化合物が好ましく、さらに乾燥性と塗膜硬度の点から、モリブデン化合物が特に好ましい。

10

20

また、第1液（A）が硬化触媒を配合する場合その含有量は、水酸基含有樹脂（a 1）不揮発分100質量部を基準として、0.01～1.00質量部、特に0.01～0.50質量部の範囲内にあることが好ましい。

30

【0066】

2. 第2液（B）

本発明の第2液（B）は、ポリイソシアネート化合物（b 1）を含有することを特徴とする。

【0067】

本発明の第2液（B）は、塗装作業性、ポットライフ、形成塗膜の仕上がり性の観点から、不揮発分濃度が20～100質量%であることが好ましく、30～90質量%であることがより好ましく、40～80質量%であることが特に好ましい。

【0068】

2 - 1. ポリイソシアネート化合物（b 1）

本発明におけるポリイソシアネート化合物（b 1）は、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物（b 1 - 1）を含むことを特徴とする。

40

【0069】

第2液（B）に占めるポリイソシアネート化合物（b 1）の量としては、第2液（B）全体の質量100質量部中に、ポリイソシアネート化合物（b 1）が20～100質量部であることが好ましく、30～80質量部の範囲内であることがより好ましい。

【0070】

2 - 1 - 1. イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物（b 1 - 1）

第2液（B）がイソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネ

50

ート化合物 (b 1 - 1) を含有することを特徴とする。具体的には、例えば、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナトメチルオクタン、(2 S) - 2, 6 - ジイソシアナトヘキサン酸 2 - イソシアナトエチル (慣用名: リジントリイソシアネート)、2, 6 - ジイソシアナトヘキサン酸 2 - イソシアナトエチル、1, 6, 11 - トリイソシアナトウンデカン等の脂肪族トリイソシアネート化合物、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等の脂環族トリイソシアネート化合物、1, 3, 5 - トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6 - トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0071】

イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物 (b 1 - 1) としては、ポットライフ、形成塗膜の仕上がり性の観点から、脂肪族トリイソシアネート化合物であることが好ましく、中でも、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナトメチルオクタン、(2 S) - 2, 6 - ジイソシアナトヘキサン酸 2 - イソシアナトエチル (慣用名: リジントリイソシアネート) が好ましく、特に1, 8 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナトメチルオクタンが好ましい。

【0072】

本発明におけるイソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物 (b 1 - 1) としては、塗装作業性、形成塗膜の仕上がり性の観点から、中でも分子量が200 ~ 300の範囲内であることが好ましく、230 ~ 280の範囲内であることがより好ましい。

【0073】

本発明におけるイソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物 (b 1 - 1) としては、塗装作業性、形成塗膜の仕上がり性の観点から、23における粘度が1 ~ 50 mPa · sであることが好ましく、1 ~ 30 mPa · sの範囲内であることがより好ましい。

【0074】

本発明の水性多液型ポリウレタン塗料組成物は、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物 (b 1 - 1) が、イソシアネート基を3個以上有するため、塗膜硬化時にイソシアネート基と水酸基が反応すると3次元網目状構造が形成される。これにより、硬度に優れた塗膜が得られると推測される。

【0075】

また、本発明におけるイソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物 (b 1 - 1) は、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物の固形分質量を100質量%とした場合、イソシアネート基の濃度が36質量%以上となる。これは一般的に用いられるポリイソシアネート化合物と比較して高い値であるため、高い反応性を有すると推測される。本発明の水性多液型ポリウレタン塗料組成物は、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物 (b 1 - 1) のイソシアネート基濃度の高さにより、短い乾燥時間で塗膜を形成することができる と推測される。

【0076】

本発明において、ポリイソシアネート化合物 (b 1) 内のイソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のイソシアネート化合物 (b 1 - 1) の割合は、塗装作業性、形成塗膜の仕上がり性、速乾性、塗膜硬度の観点から、ポリイソシアネート化合物 (b 1) の合計固形分量を基準として、5 ~ 100質量%が好ましく、10 ~ 90質量%がさらに好ましく、10 ~ 60質量%の範囲内であることが特に好ましい。

【0077】

2 - 1 - 2 . その他のポリイソシアネート化合物 (b 1 - 2)

本発明におけるポリイソシアネート化合物 (b 1) は、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物以外のその他のポリイソシアネート化

10

20

30

40

50

合物 (b 1 - 2) を含有することができる。ポリイソシアネート化合物とは、1分子中に遊離のイソシアネート基を2個以上有する化合物であり、例えば、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環族ポリイソシアネート化合物、芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物、該ポリイソシアネート化合物の誘導体等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 7 8 】

上記脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、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、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、ダイマー酸ジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアナトヘキサン酸メチル (慣用名: リジンジイソシアネート) 等の脂肪族ジイソシアネート等を挙げることができる。

10

【 0 0 7 9 】

前記脂環族ポリイソシアネート化合物としては、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 - 又は1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (慣用名: 水添キシリレンジイソシアネート) もしくはその混合物、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、例えば、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) ヘプタン等の脂環族トリイソシアネート等を挙げることができる。

20

30

【 0 0 8 0 】

前記芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、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、, ' - 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等の芳香脂肪族ジイソシアネート等を挙げることができる。

【 0 0 8 1 】

前記芳香族ポリイソシアネート化合物としては、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、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等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等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等の芳香族テトライソシアネート等を挙げることができる。

40

【 0 0 8 2 】

50

前記ポリイソシアネート化合物の誘導体としては、例えば、上記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、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMDI、ポリメリックMDI）及びクルードTDI等を挙げることができる。

【0083】

本発明のポリイソシアネート化合物（b1）においては、塗装作業性、ポットライフ及び形成塗膜の仕上がり性の観点から、イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物（b1-1）に加えて、それ以外のその他のポリイソシアネート化合物（b1-2）を含むことが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートの環化重合体を含むことがより好ましく、上記ポリイソシアネート化合物をアニオン性基やノニオン性基で変性することで親水性を付与した、親水性ポリイソシアネート化合物を含むことが特に好ましい。

10

【0084】

親水性ポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物を、イソシアネート基と反応性のある官能基及び親水性基を分子中に共に有する化合物と反応させることにより調製することができる。

【0085】

親水性ポリイソシアネート化合物を調整するためのポリイソシアネート化合物としては、例えば、前記イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物（b1-1）として列記した化合物、前記イソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のポリイソシアネート化合物以外のその他のポリイソシアネート化合物（b1-2）として列記した化合物、またはこれらの各ポリイソシアネート化合物と多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した各有機ポリイソシアネート化合物同士の環化重合体、更にはイソシアネート・ビウレット体等を挙げることができる。中でも脂肪族ジイソシアネート類が好適である。

20

【0086】

上記ポリイソシアネート化合物と反応させるための上記イソシアネート基と反応性のある官能基及び親水性基を分子中に共に有する化合物が有する親水性基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等のアニオン性基、または、ポリオキシアルキレン単位を含むノニオン性基等が挙げられる。

30

【0087】

親水性ポリイソシアネート化合物としては、塗膜の平滑性、塗膜硬度の観点から、アニオン性基含有ポリイソシアネート化合物が好ましく、アニオン性基としてスルホン酸基及び/又はリン酸基を有するポリイソシアネート化合物が特に好ましい。

【0088】

本発明において、ポリイソシアネート化合物（b1）内のイソシアネート基を3個以上有する分子量350以下のイソシアネート化合物以外のその他のポリイソシアネート化合物（b1-2）の割合は、塗装作業性、形成塗膜の仕上がり性、速乾性、塗膜硬度の観点から、ポリイソシアネート化合物（b1）の合計固形分量を基準として、0～95質量%が好ましく、10～90質量%がさらに好ましく、40～90質量%の範囲内であることが特に好ましい。

40

【0089】

2-2. その他

本発明の第2液（B）には、ポリイソシアネート化合物（b1）と反応しない樹脂、顔料分、中和剤、レオロジーコントロール剤、表面調整剤、消泡剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定化剤、脱水剤等を必要に応じて配合することができる。

【0090】

本発明の第2液（B）は、塗装作業性、得られる塗膜の仕上がり性の観点から、有機溶剤を含むことが好ましい。

50

【 0 0 9 1 】

有機溶剤としては、水酸基を有さない化合物であることが好ましく、具体的には、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールジイソプロピルエーテル、プロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールジイソブチルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールアリルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールジアリルエーテル、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールジエチルエーテル、ブチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、2 - ブトキシエチルジエトキシエチルエーテル、2 - ブトキシエチルトリエトキシエーテル、2 - ブトキシエチルテトラエトキシエチルエーテル等のグリコールエーテル系有機溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ - n - ブ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、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアセテート系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、安息香酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル系有機溶剤；等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上組み合わせで使用することができる。中でも形成される塗膜の仕上がり性の観点から、有機溶剤が、水より沸点の高い有機溶剤、特に沸点が150～250の化合物を含むことが好ましい。

10

20

30

【 0 0 9 2 】

第2液(B)内の有機溶剤の量としては、ポリイソシアネート化合物(b1)との混和性、すなわち仕上がり性の観点から、ポリイソシアネート化合物(b1)100質量部を基準として、有機溶剤の質量が10～300質量部、特に30～250質量部の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

3. 水性多液型ポリウレタン塗料組成物

本発明の水性多液型ポリウレタン塗料組成物は、前記第1液(A)と前記第2液(B)とを、使用直前に混合して、得られた混合物を適宜希釈して塗装することができる。第1液(A)と第2液(B)の使用割合としては、第1液(A)100質量部を基準として第2液(B)が20～100質量部、特に30～70質量部となるような割合が適している。

40

【 0 0 9 4 】

本発明の水性多液型ポリウレタン塗料組成物は、第1液(A)と第2液(B)以外の成分を含むことができる。第1液(A)と第2液(B)以外の成分としては、具体的には、例えば、レオロジーコントロール剤と水を含む希釈剤、有機シラン化合物等のシロキサン結合形成成分及びその触媒等が挙げられる。一方で、本発明の水性多液型ポリウレタン塗料組成物は、塗装作業性及び貯蔵安定性の観点から、第1液(A)を主剤とし、第2液(B)を硬化剤とする、水性2液型ポリウレタン塗料組成物であることが好ましい。

【 0 0 9 5 】

50

本発明の水性多液型ウレタン塗料組成物は、透明塗料としても不透明塗料としても使用することができるが、透明感のある仕上がり外観と硬度に優れた塗膜が形成できることから、クリアー塗膜を形成する透明塗料組成物である場合にその効果を最大限に発揮することができる。

【0096】

尚、本発明塗料組成物を不透明塗料として使用する場合において、用いられる顔料としては特に制限なく、着色顔料、体質顔料、防錆顔料等塗料分野で公知の顔料を例示することができ、目的や用途によってその種類と配合量を調整することができる。

【0097】

4. 水性多液型ポリウレタン塗料組成物の塗装方法

本発明の水性多液型ポリウレタン塗料組成物は、前記第1液(A)、前記第2液(B)、及び必要に応じて前記第1液(A)と第2液(B)以外の成分と、を使用直前に混合して、得られた混合物を適宜希釈して塗装することができる。

【0098】

本発明の水性多液型ポリウレタン塗料組成物が適用される基材としては、特に限定されず、例えば、アルミニウム、鉄、ステンレス、亜鉛、銅、ブリキ等の金属；ガラス、コンクリート、スレート板等の無機材；プラスチック、塩化ビニル等の有機材；木材等が挙げられる。これらの基材の面に、水性又は溶剤型の塗料をさらに塗布したものであってもよい。例えば、本発明の水性多液型ポリウレタン塗料組成物は、かかる塗料を用いて基材上に塗膜を形成したが、塗膜が損傷したために補修するためにも使用することができる。中でも、本発明の水性多液型ポリウレタン塗料組成物は、着色塗料上に塗装されることが好ましい。

【0099】

上記基材を備えた被塗物の具体例としては、自動車、オートバイ等の自動車車両又はその部品、トラック、バス、建機又は鉄道車両等の大型車両又はその部品；等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0100】

本発明の水性多液型ウレタン塗料組成物を塗装する方法としては、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化、ハケ、ローラー、ハンドガン、万能ガン、浸漬、ロールコーター、カーテンフローコーター、ローラーカーテンコーター、ダイコーター等が挙げられ、被塗物の用途等に応じて適宜選択することができ、複数回塗り重ねてもよい。

【0101】

本発明の水性多液型ウレタン塗料組成物は、常温乾燥、強制乾燥、焼付乾燥等によって塗膜を形成することができ、耐水性の観点から強制乾燥、焼付乾燥を行うことが好ましく、被塗物の選択性、エネルギー削減の観点から強制乾燥を行うことが特に好ましい。

【0102】

強制乾燥の場合は40～120、好ましくは40～70の穏和な温度条件で10～120分間加熱することができ、常温(5～45)で放置して溶剤を揮散させる工程(セッティングタイム)を必要に応じて設けてもよい。必要に応じて風乾燥(換気)を併用してもよい。

セッティングは、通常、塗装された被塗物をほこりのない雰囲気室温で30秒～60分放置することにより行うことができる。セッティング時における相対湿度(以下RHと略すことがある)は、80%以下、特に70%以下が好ましい。

乾燥にはIR炉、電気熱風乾燥器等を用いることができる。

【0103】

乾燥膜厚としては、用途に応じて適宜選択できるが、一般に5～500μm、さらに10～100μm、さらに特に15～60μmの範囲内とすることができる。

【0104】

本発明の塗料組成物は、特に自動車等の補修塗装に好適である。短い乾燥時間で硬度に優れた塗膜が得られるので、塗膜形成後、早い段階で表面を研磨する作業を行うことがで

10

20

30

40

50

きる。

【 0 1 0 5 】

研磨方法としては、補修クリヤー塗膜を、耐水研磨紙を用いて水研ぎした後、該研ぎ面を粗磨き用コンパウンド、仕上げ磨き用コンパウンドと順次ポリッシングする方法を挙げることができる。

【実施例】

【 0 1 0 6 】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明する。ここで、『部』および『%』はそれぞれ『質量部』および『質量%』を意味する。

【 0 1 0 7 】

アクリル樹脂エマルションの製造

製造例 1

温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入口を備えたガラス製 4 つ口フラスコにプロピレングリコールモノプロピルエーテルを 50 部入れ、攪拌しながら窒素気流下 120 まで昇温した。120 に達したところで、表 1 の第 1 段階欄に記載のモノマー配合と重合開始剤に t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 1.5 部を予め混合した混合溶液を 4 時間かけて滴下し、さらに滴下終了後 120 の温度に 1 時間保持した。引き続き 120 の温度を保持したまま、上記フラスコ中に、同表 1 の第 2 段階の欄に記載のモノマー配合と t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0.3 部を予め混合した混合溶液を 1 時間かけて滴下し、さらに滴下終了後 120 で 1.5 時間保持してアクリルポリオール溶液を得た。続いて、得られたアクリルポリオール溶液から不揮発分が 85% になるまでプロピレングリコールモノプロピルエーテルを減圧下で留去した。これを 95 まで冷却し、ジメチルエタノールアミンで pH を 8.0 に調整して 30 分間攪拌した。さらに、攪拌しながら不揮発分が 50% となるように脱イオン水を 2 時間かけて滴下してアクリル樹脂の水分散体 (エマルション) を得た。得られたアクリル樹脂エマルション (A 1 - 1) の重量平均分子量、酸価、水酸基価及び平均粒子径を下記表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

製造例 2、4

製造例 1 において、各共重合成分のモノマー組成及び配合量を下記表 1 に示す内容とする以外は製造例 1 と同様にして、アクリル樹脂エマルション (A 1 - 2) 及び (A 1 - 4) を得た。

【 0 1 0 9 】

製造例 3

温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入口を備えたガラス製 4 つ口フラスコにプロピレングリコールモノプロピルエーテルを 50 部入れ、攪拌しながら窒素気流下 120 まで昇温した。120 に達したところで、表 1 の第 1 段階欄に記載のモノマー配合と重合開始剤 t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 1.5 部とを予め混合した混合溶液を 4 時間かけて滴下し、さらに滴下終了後 120 の温度に 1 時間保持した。引き続き 120 の温度を保持したまま、上記フラスコ中に、同表 1 の第 2 段階の欄に記載のモノマー配合と t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0.3 部とを予め混合した混合溶液を 1 時間かけて滴下し、さらに滴下終了後 120 で 1.5 時間保持してアクリルポリオール溶液を得た。続いて、得られたアクリルポリオール溶液から不揮発分が 85% になるまでプロピレングリコールモノプロピルエーテルを減圧下で留去した。これを 95 まで冷却し、「ニューコール 707 SF」(注 1) を 5 部加えて 30 分間攪拌した。さらに、攪拌しながら不揮発分が 50% となるように脱イオン水を 2 時間かけて滴下してアクリル樹脂エマルション (A 1 - 3) を得た。

【 0 1 1 0 】

製造例 5

温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入口を備えたガラス製 4 つ口フラスコにプロピレングリコールモノプロピルエーテルを 50 部入れ、攪拌しながら窒素気流下 120 まで

10

20

30

40

50

昇温した。120 に達したところで、表1の第1段階欄に記載のモノマー配合と重合開始剤 t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 1 . 8 部とを予め混合した混合溶液を4時間かけて滴下し、さらに滴下終了後120 の温度に1時間保持してアクリルポリオール溶液を得た。続いて、得られたアクリルポリオール溶液から不揮発分が85%になるまでプロピレングリコールモノプロピルエーテルを減圧下で留去した。これを95まで冷却し、ジメチルエタノールアミンでpHを8.0に調整して30分間攪拌した。さらに、攪拌しながら不揮発分が50%となるように脱イオン水を2時間かけて滴下してアクリル樹脂エマルジョン(A1-5)を得た。

【0111】

【表1】

表1

製造例		1	2	3	4	5	6
アクリル樹脂エマルジョンNo.		A1-1	A1-2	A1-3	A1-4	A1-5	A1-6
第1段階	スチレン	13.5	13.5	13.5	13.5	15.0	製造例6に記載
	メチルメタクリレート	13.5	13.5	13.5	13.5	15.0	
	i-ブチルメタクリレート	16.9		19.9	17.5	19.0	
	n-ブチルメタクリレート	13.5	13.5	13.5	13.5	15.0	
	n-ブチルアクリレート	3.5	20.4	3.5	3.5	5.0	
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	24.0	24.0	24.0	24.0	28.0	
	グリシジルメタクリレート	0.6	0.6	0.6			
アクリル酸					3.0		
第2段階	スチレン	1.5	1.5	1.5	1.5		
	メチルメタクリレート	1.5	1.5	1.5	1.5		
	i-ブチルメタクリレート	1.5		1.5	1.5		
	n-ブチルメタクリレート	1.5	1.5	1.5	1.5		
	n-ブチルアクリレート	1.5	3.0	1.5	1.5		
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4.0	4.0	4.0	4.0		
アクリル酸	3.0	3.0		3.0			
乳化剤	ニューコール707SF(注1)		5.0				
樹脂固形分[%]		50	50	50	50	50	35
重量平均分子量[Mw]		23,000	23,000	13,000	15,000	14,000	測定不可
酸価[mgKOH/g]		23	23	0	23	23	20
水酸基価[mgKOH/g]		121	121	121	121	121	121
粒径[nm]		170	170	180	170	170	100
ガラス転移温度[°C]		54	27	53	54	54	53

【0112】

注1)「ニューコール707SF」：商品名、日本乳化剤社製、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩。

【0113】

製造例6

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水85部及び「アデカリアソープSR-1025」(商品名、ADEKA社製、乳化剤、有効成分25%)0.8部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80に昇温させた。次いで下記コア部用モノマー乳化物の全量のうちの5%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液2.5部を反応容器内に配合し80で15分間保持した。その後、コア部用モノマー乳化物の残部を3時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後1時間熟成を行った。次に、下記シェル部用モノマー乳化物を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%ジメチルアミノエタノール水溶液3.8部を反応容器に徐々に加えながら30まで冷却し、100メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、固形分35%のアクリル樹脂エマルジョン(A1-6)を得た。得られたアクリル樹脂エマルジョンは、コア部は重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー(アリルメタクリレート)によって架橋している。

「コア部用モノマー乳化物」：脱イオン水50部、「アデカリアソープSR-1025」3.1部、アリルメタクリレート1部、スチレン10部、メチルメタクリレート28部、エチルアクリレート20部及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート18部を混合攪拌することにより、コア部用モノマー乳化物を得た。

「シェル部用モノマー乳化物」：脱イオン水50部、「アデカリアソープSR-1025」1.8部、6%過硫酸アンモニウム水溶液0.04部、スチレン3部、2-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

エチルメタクリレート 10 部、メタクリル酸 3 部、エチルアクリレート 3 部及びメチルメタクリレート 4 部を混合攪拌することにより、シェル部用モノマー乳化物を得た。

【0114】

水性多液型ポリウレタン塗料組成物の製造

実施例 1

容器に、製造例 1 で得られた不揮発分 50 % のアクリル樹脂エマルション (A1-1) 70 部、「BYK-348」(注 4) 0.5 部、「BYK-015」(注 5) 1 部、「TINUVIN384-2」(注 6) 1 部、「TINUVIN292」(注 7) 0.5 部、「SN シックナー 621N」(注 8) 0.5 部 (不揮発分 0.2 部)、脱イオン水 26 部を配合し、室温で攪拌下、ジメチルエタノールアミンを pH 7.6 となるまで滴下して第 1 液 (A) を作製した。

10

別の容器に、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン 12.5 部、「バイヒジュールXP2655」(注 10) 12.5 部、ジプロピレングリコールジメチルエーテル 15 部、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 5 部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 5 部を配合し、均一になるまで混合して第 2 液 (B) を作製した。

前記第 1 液 (A) 100 部に、第 2 液 (B) が 50 部となるように両者を混合し、不揮発分含有率が 40 % となるように脱イオン水を加えて攪拌して水性多液型ポリウレタン塗料組成物 (X-1) を得た。

【0115】

20

実施例 2 ~、及び比較例 1 ~ 3

実施例 1 において、各塗料組成物の配合量を表 2 ~ 表 7 に示すものとする以外は実施例 1 と同様にして、水性多液型ポリウレタン塗料組成物 (X-2) ~ (X-26) を得た。

【0116】

30

40

50

【表 2】

表2

実施例			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5		
水性多液型クリア塗料組成物No.			X-1	X-2	X-3	X-4	X-5		
第1液 (A)	水酸基含有樹脂 エマルジョン(a1-1)	A1-1	70						
		A1-2		70					
		A1-3			70				
		A1-4				70			
		A1-5					70		
		A1-6							
	ポリエーテルポリオール	サンニックスGP-600	(注2)						
		サンニックスGP-3000	(注3)						
	シリコン系表面調整剤	BYK-348	(注4)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	シリコン系消泡剤	BYK-015	(注5)	1	1	1	1	1	
	紫外線吸収剤	TINUVIN 384-2	(注6)	1	1	1	1	1	
	光安定剤	TINUVIN 292	(注7)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	硬化触媒	亜鉛化合物	(注13)						
		錫化合物	(注14)						
		モリブデン化合物	(注15)						
非イオン性増粘剤	SNシックナー621N	(注8)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
溶媒	脱イオン水		26	26	26	26	26		
pH調整剤	ジメチルエタノールアミン		pH7.6となる量を滴下(注9)						
第2液 (B)	イソシアネート (b1)	ポリイソシアネート (b1-1)	1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン リジントリイソシアネート		12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
			2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン						
		水分散性NCO	バイヒジュール XP 2655 バイヒジュール 304	(注10) (注11)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	溶剤可溶性NCO	デスモジュール N3900	(注12)						
	有機溶剤 (b2)	非OH含有溶剤	ジメチルプロピレングリコール エチレングリコールモノブチル エーテルアセテート		15	15	15	15	15
			ジエチレングリコールモノエチル エーテルアセテート		5	5	5	5	5
				5	5	5	5	5	
評価	塗装作業性	磨き可能時間		A	A	A	A	A	
		第1液と第2液の混合性		A	A	A	A	A	
		ポットライフ		B	B	B	B	B	
	仕上り性	塗膜外観		B	B	B	B	B	
		塗膜硬度		A	C	B	B	B	
	塗膜性能	耐水性		A	A	C	B	B	
		第1液(A)貯蔵性		A	A	C	A	A	
	貯蔵性	第2液(B)貯蔵性		A	A	A	A	A	

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

50

【表3】

表3

実施例			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	
水性多液型クリア塗料組成物No.			X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	
第1液 (A)	水酸基含有樹脂 エマルジョン(a1-1)	A1-1		65	55	65	70	
		A1-2						
		A1-3						
		A1-4						
		A1-5						
		A1-6	96.5					
	ポリエーテルポリオール	サンニックスGP-600	(注2)		2	6.5		
		サンニックスGP-3000	(注3)				2	
	シリコン系表面調整剤	BYK-348	(注4)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シリコン系消泡剤	BYK-015	(注5)	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	TINUVIN 384-2	(注6)	1	1	1	1	1
	光安定剤	TINUVIN 292	(注7)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硬化触媒	亜鉛化合物	(注13)					
		錫化合物	(注14)					
モリブデン化合物		(注15)						
非イオン性増粘剤	SNシックナー621N	(注8)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
溶媒	脱イオン水			29.5	35.0	29.5		
pH調整剤	ジメチルエタノールアミン		pH7.6となる量を滴下(注9)					
第2液 (B)	イソシアネート (b1)	ポリイソシアネート (b1-1)	1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
			リジントリイソシアネート					
		2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン						
	有機溶剤 (b2)	非OH含有溶剤	ジメチルプロピレングリコール	15	15	15	15	15
			エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	5	5	5	5	5
			ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	5	5	5	5	5
評価	塗装作業性	磨き可能時間	A	A	B	A	A	
		第1液と第2液の混合性	A	A	A	A	C	
		ポットライフ	B	B	B	B	B	
	仕上り性	塗膜外観	C	A	A	A	A	
		塗膜硬度	A	A	B	A	A	
	塗膜性能	耐水性	B	A	A	B	A	
		貯蔵性	第1液(A)貯蔵性	A	A	A	A	B
		第2液(B)貯蔵性	A	A	A	A	A	

10

20

【0118】

30

40

50

【表 4】

表4

実施例			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15		
水性多液型クリア塗料組成物No.			X-11	X-12	X-13	X-14	X-15		
第1液 (A)	水酸基含有樹脂 エマルジョン(a1-1)	A1-1	70	70	70	70	70		
		A1-2							
		A1-3							
		A1-4							
		A1-5							
		A1-6							
	ポリエーテルポリオール	サンニックスGP-600	(注2)						
		サンニックスGP-3000	(注3)						
	シリコン系表面調整剤	BYK-348	(注4)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	シリコン系消泡剤	BYK-015	(注5)	1	1	1	1	1	
	紫外線吸収剤	TINUVIN 384-2	(注6)	1	1	1	1	1	
	光安定剤	TINUVIN 292	(注7)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	硬化触媒	亜鉛化合物	(注13)						
		錫化合物	(注14)						
モリブデン化合物		(注15)							
非イオン性増粘剤	SNシックナー621N	(注8)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
溶媒	脱イオン水		60	26	26	26	26		
pH調整剤	ジメチルエタノールアミン								
第2液 (B)	イソシアネート (b1)	ポリイソシアネート (b1-1)	1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン リジントリイソシアネート	12.5	25	20	5	12.5	
			2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン						
		水分散性NCO	バイヒジュール XP 2655 バイヒジュール 304	(注10) (注11)	12.5		5	20	12.5
	溶剤可溶性NCO	デスモジュール N3900	(注12)						
	有機溶剤 (b2)	非OH含有溶剤	ジメチルプロピレングリコール エチレングリコールモノブチル エーテルアセテート		15	15	15	15	15
			ジエチレングリコールモノエチル エーテルアセテート		5	5	5	5	5
				5	5	5	5	5	
評価	塗装作業性	磨き可能時間		B	A	A	B	C	
		第1液と第2液の混合性		A	C	A	A	A	
		ポットライフ		B	C	C	A	B	
	仕上り性	塗膜外観		C	C	B	B	B	
		塗膜硬度		A	A	A	B	B	
	塗膜性能	耐水性		A	A	A	B	B	
		第1液(A)貯蔵性		A	A	A	A	A	
	貯蔵性	第2液(B)貯蔵性		A	A	A	A	A	

【 0 1 1 9 】

10

20

30

40

50

【表5】

表5

実施例			実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	
水性多液型クリア塗料組成物No.			X-16	X-17	X-18	X-19	X-20	
第1液 (A)	水酸基含有樹脂 エマルジョン(a1-1)	A1-1	70	70	70	70	70	
		A1-2						
		A1-3						
		A1-4						
		A1-5						
		A1-6						
	ポリエーテルポリオール	サンニックスGP-600	(注2)					
		サンニックスGP-3000	(注3)					
	シリコン系表面調整剤	BYK-348	(注4)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シリコン系消泡剤	BYK-015	(注5)	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	TINUVIN 384-2	(注6)	1	1	1	1	1
	光安定剤	TINUVIN 292	(注7)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硬化触媒	亜鉛化合物	(注13)					
		錫化合物	(注14)					
モリブデン化合物		(注15)						
非イオン性増粘剤	SNシックナー621N	(注8)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
溶媒	脱イオン水		26	26	26	26	26	
pH調整剤	ジメチルエタノールアミン		pH7.6となる量を滴下(注9)					
第2液 (B)	イソシアネート (b1)	ポリイソシアネート (b1-1)	1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン	12.5			12.5	12.5
			リジントリイソシアネート		12.5			
		2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン			12.5			
	水分散性NCO	バイヒジュール XP 2655	(注10)		12.5	12.5	12.5	12.5
		バイヒジュール 304	(注11)					
		デスモジュール N3900	(注12)	12.5				
有機溶剤 (b2)	非OH含有溶剤	ジメチルプロピレングリコール	15	15	15	4.5	45	
		エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	5	5	5	1.5	5	
		ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	5	5	5	1.5	5	
評価	塗装作業性	磨き可能時間	A	A	A	A	B	
		第1液と第2液の混合性	C	A	A	C	A	
		ポットライフ	B	C	C	B	B	
	仕上り性	塗膜外観	C	C	C	A	C	
		塗膜硬度	A	A	A	A	A	
	塗膜性能	耐水性	A	A	A	B	A	
		第1液(A)貯蔵性	A	A	A	A	A	
	貯蔵性	第2液(B)貯蔵性	C	B	C	A	B	

10

20

【0120】

30

40

50

【表 6】

表6

実施例			実施例21	実施例22	実施例23		
水性多液型クリヤ塗料組成物No.			X-21	X-22	X-23		
第1液 (A)	水酸基含有樹脂 エマルジョン(a1-1)	A1-1	70	70	70		
		A1-2					
		A1-3					
		A1-4					
		A1-5					
		A1-6					
	ポリエーテルポリオール	サンニックスGP-600	(注2)				
		サンニックスGP-3000	(注3)				
	シリコン系表面調整剤	BYK-348	(注4)	0.5	0.5	0.5	
	シリコン系消泡剤	BYK-015	(注5)	1	1	1	
	紫外線吸収剤	TINUVIN 384-2	(注6)	1	1	1	
	光安定剤	TINUVIN 292	(注7)	0.5	0.5	0.5	
	硬化触媒	亜鉛化合物	(注13)	0.2			
錫化合物		(注14)		0.2			
モリブデン化合物		(注15)			0.2		
非イオン性増粘剤	SNシックナー-621N	(注8)	0.5	0.5	0.5		
溶媒	脱イオン水		26	26	26		
pH調整剤	ジメチルエタノールアミン		pH7.6となる量を滴下(注9)				
第2液 (B)	イソシアネート (b1)	ポリイソシアネート (b1-1)	1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン		12.5	12.5	12.5
			リジントリイソシアネート				
		2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン					
	有機溶剤 (b2)	非OH含有溶剤	ジメチルプロピレングリコール		45	45	45
			エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート		5	5	5
			ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート		5	5	5
評価	塗装作業性	磨き可能時間		A	A	A	
		第1液と第2液の混合性		A	A	A	
		ポットライフ		C	C	B	
	仕上り性	塗膜外観		A	C	A	
		塗膜硬度		A	A	A	
	貯蔵性	耐水性		A	A	A	
		第1液(A)貯蔵性		A	A	A	
		第2液(B)貯蔵性		A	A	A	

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表7

実施例			比較例1	比較例2	比較例3	
水性多液型クリヤ塗料組成物No.			X-24	X-25	X-26	
第1液 (A)	水酸基含有樹脂 エマルジョン(a1-1)	A1-1	70	70	65	
		A1-2				
		A1-3				
		A1-4				
		A1-5				
		A1-6				
	ポリエーテルポリオール	サンニックスGP-600	(注2)			2
		サンニックスGP-3000	(注3)			
	シリコン系表面調整剤	BYK-348	(注4)	0.5	0.5	0.5
	シリコン系消泡剤	BYK-015	(注5)	1	1	1
	紫外線吸収剤	TINUVIN 384-2	(注6)	1	1	1
	光安定剤	TINUVIN 292	(注7)	0.5	0.5	0.5
	硬化触媒	亜鉛化合物	(注13)			
錫化合物		(注14)				
モリブデン化合物		(注15)				
非イオン性増粘剤	SNシックナー621N	(注8)	0.5	0.5	0.5	
溶媒	脱イオン水		26	26	29.5	
pH調整剤	ジメチルエタノールアミン		pH7.6となる量を滴下(注9)			
第2液 (B)	イソシアネート (b1)	ポリイソシアネート (b1-1)	1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン リジントリイソシアネート			
			2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン			
		水分散性NCO	バイヒジュール XP 2655	(注10)	25	12.5
		バイヒジュール 304	(注11)			
	溶剤可溶型NCO	デスモジュール N3900	(注12)		12.5	12.5
有機溶剤 (b2)	非OH含有溶剤	ジメチルプロピレングリコール エチレングリコールモノブチル エーテルアセテート		15	15	15
		ジエチレングリコールモノエチル エーテルアセテート		5	5	5
評価	塗装作業性	磨き可能時間		D	D	D
		第1液と第2液の混合性		A	A	A
	仕上り性	ポットライフ		A	A	A
		塗膜外観		B	B	A
	塗膜性能	塗膜硬度		D	D	D
		耐水性		D	B	B
	貯蔵性	第1液(A)貯蔵性		A	A	A
		第2液(B)貯蔵性		A	A	A

【 0 1 2 2 】

注2) 「サンニックスGP-600」: 商品名、三洋化成工業社製、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、数平均分子量600、水酸基価280mg KOH/g、不揮発分100%

注3) 「サンニックスGP-3000」: 商品名、三洋化成工業社製、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、数平均分子量3000、水酸基価52.6mg KOH/g、不揮発分100%

注4) 「BYK-348」: 商品名、ビッケミー・ジャパン社製、ポリエーテル変性シロキサン、重量平均分子量1,500、不揮発分100%

注5) 「BYK-015」: 商品名、ビッケミー・ジャパン社製、ポリエーテル変性シロキサン、重量平均分子量2,200、不揮発分100%

注6) 「TINUVIN 384-2」: 商品名、BASF社製、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、不揮発分95%、1-メトキシ-2-プロピルアセテート5%

注7) 「TINUVIN 292」: 商品名、BASF社製、ヒンダードアミン系光安定剤、不揮発分100%

注8) 「SNシックナー621N」: 商品名、サンノプロコ社製、非イオン性レオロジーコ

ントロール剤、不揮発分 30%

注 9) pH 7.6 となる量を滴下：第 1 液 (A) の配合成分を全て配合して 23 で攪拌しながら pH 7.6 となるまで滴下

注 10) 「バイヒジュール XP2655」：商品名、住化コベストロウレタン社製、スルホン酸基を有するヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、NCO 含量 21%、不揮発分 100%

注 11) 「バイヒジュール 304」：商品名、住化コベストロウレタン社製、エチレンオキサイド基を有するヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、NCO 含量 18%、不揮発分 100%

注 12) 「デスモジュール N3900」：商品名、住化コベストロウレタン社製、疎水性ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの環化重合体、NCO 含量 23.5%、不揮発分 100%

注 13) 亜鉛化合物：「K-KAT XK-614」：商品名、KING INDUSTRIES 社製

注 14) 錫化合物：ジブチル錫ジラウレート

注 15) モリブデン化合物：モリブデン化合物 (アンモニウム塩)：リンモリブデン酸アンモニウム三水合物

【0123】

評価試験

上記表 2 ~ 7 に、後述する評価試験の結果を記載する。本発明においては、全ての性能に優れていることが重要であり、いずれか 1 つに不合格「D」の評価がある場合は不合格である。

<被塗物>

自動車車体用クリヤー塗料が塗装された塗装板を、#800 耐水ペーパーで研磨、脱脂した。これを水平に置いて 25、相対湿度 40% の条件下で市販の水性着色ベース塗料組成物「レタン WB エコベース」(商品名、関西ペイント社製自動車補修用水性メタリックベース塗料) を均一になるように 3 段階に分けて塗り重ね塗装をして全体膜厚が 15 μm の着色ベース塗膜を得た。各段階の塗装後は溶媒が揮発して光沢が低くなるまで(具体的には光沢度 25 程度となるように)エアブローをした。このメタリック色の着色ベース塗膜が形成された板を被塗物 (V) とした。

【0124】

<磨き可能時間>

上記被塗物 (V) に、実施例及び比較例で得られた塗料組成物を乾燥膜厚が 40 μm になるようにエアスプレー塗装し、その後室温で水平に 20 分間静置し、電気熱風乾燥器を用いて 60 で乾燥時間を 20 分、30 分、40 分と変動させ、同一塗料サンプルについて 60 の乾燥時間が異なる試験塗板 (乾燥性評価用) を複数作製した。次いで試験塗板 (乾燥性評価用) それぞれについて、下記磨き補修方法 (*) を実施し、その中からペーパーキズ残りや光沢低下のない、良好な塗膜状態の試験塗板 (乾燥性評価用) を選定した。評価としては、A、B、C が合格で、D が不合格である。

A：乾燥時間 20 分以上の試験塗板で磨き補修が可能である。

B：乾燥時間 30 分以上の試験塗板で磨き補修が可能である。

C：乾燥時間 40 分の試験塗板で磨き補修が可能である。

D：乾燥時間 40 分の試験塗板で磨き補修が不可能である。

(* 磨き補修方法)

各試験塗板 (乾燥性評価用) を #2000 の耐水研磨紙を用いて水研ぎした後、粗磨き用バフで粗磨き用コンパウンドを使って、60 秒間ポリッシングし、耐水研磨紙によるペーパーキズを除去し、さらに、仕上げ用バフで仕上げ用コンパウンドを使って 60 秒間ポリッシングし、バフ磨きキズの除去を行った。

【0125】

<第 1 液と第 2 液の混合性>

実施例及び比較例で得られる塗料組成物について、第1液と第2液を手攪拌で混合したサンプル(*1)と、ディスペーで1000rpmにて3分間攪拌したサンプル(*2)を用意した。それぞれ攪拌後15分間静置した後の塗料組成物の外観を目視することで、第1液と第2液の混合性を評価した。評価としては、A、Cが合格で、Dが不合格である。

A：サンプル(*1)、サンプル(*2)ともに均一状態となっており、静置後に分離していない。

C：サンプル(*2)は均一状態となっているが、サンプル(*1)は静置後に一部分離が見られる。

D：サンプル(*1)、サンプル(*2)ともに著しく分離する。

【0126】

<ポットライフ>

実施例及び比較例で得られた塗料組成物を25℃で静置し、規定時間ごとにフォードカップで粘度を測り、塗装限界の粘度に達する時間をポットライフとした。評価としては、A、B、Cが合格で、Dが不合格である。

A：ポットライフが2時間以上である。

B：ポットライフが1時間以上2時間未満である。

C：ポットライフが30分以上1時間未満である。

D：ポットライフが30分未満である。

【0127】

<仕上がり性>

上記被塗物(V)に、実施例及び比較例で得られた塗料組成物を乾燥膜厚が40µmになるようにエアスプレー塗装し、その後塗装板を水平に20分間室温で保った後、電気熱風乾燥器を用いて60℃で30分乾燥して室温まで冷却して、水性多液型塗料組成物がトップコートとして塗装された試験塗板(仕上がり性評価用)を作製し、ムラ、チヂミ、ワキ、平滑性、ツヤ感等の塗膜外観を目視観察し、評価した。評価としては、A、B、Cが合格で、Dが不合格である。

A：塗膜の外観が非常に良好である。

B：ムラ、ワキ、チヂミほとんど認められず、平滑性、ツヤ感が良好である。

C：平滑性の低下、ツヤビケがわずかに認められるが、ムラ、ワキ、チヂミはほとんど認められず、実用上問題ないレベルである。

D：ムラ、ワキ、チヂミ、ツヤビケが著しく発生し、明らかに問題がある。

【0128】

<塗膜硬度>

フィッシャースコープHM2000(FISCHER社)を用いて、上記仕上がり性評価用試験塗板の表面に圧子を押し込み、その際の押し込み深さと押し込み力から得られるマルテンス硬さ値を評価した。

A：マルテンス硬さ値が20N/mm²以上である。

B：マルテンス硬さ値が10N/mm²以上で且つ20N/mm²未満である。

C：マルテンス硬さ値が5N/mm²以上で且つ10N/mm²未満である。

D：マルテンス硬さ値が5N/mm²未満である。

【0129】

<耐水性>

上記仕上がり性評価用試験塗板を40℃の恒温水槽に10日間浸漬し取り出した後、1時間放置後の塗膜の状態を目視で評価した。

A：異常なし。

B：極少量、ツヤビケ・ワレ・プリスター(又はフクレと呼ばれることがある)の少なくとも1つの異常が若干認められる。

C：部分的に、ツヤビケ・ワレ・プリスター(又はフクレ)の少なくとも1つの異常が認められる。

D：部分的もしくは塗膜の全面に、ツヤビケ・ワレ・プリスター(又はフクレ)の少なく

10

20

30

40

50

とも1つの異常が顕著に認められる。

【0130】

<貯蔵性>

実施例で作製した第1液及び第2液をそれぞれ40℃で1ヶ月貯蔵し、外観、色味の変化を評価した。

A：分離、ゲル化、変色等が認められず、非常に良好である。

B：分離が少し認められるが、ゲル化、変色等は認められない。

C：分離、ゲル化、変色等が少し認められるが、攪拌すれば問題ないレベルである。

D：分離、ゲル化、変色等が著しく認められ、明らかに問題がある。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭55-090526(JP,A)
特開2010-215885(JP,A)
特開2018-130673(JP,A)
中国特許出願公開第107603455(CN,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09D 201/06
C09D 5/02
C09D 175/04
C09D 175/08
CAplus/REGISTRY(STN)