

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3881396号

(P3881396)

(45) 発行日 平成19年2月14日(2007.2.14)

(24) 登録日 平成18年11月17日(2006.11.17)

(51) Int. Cl. F I  
**C09D 5/00 (2006.01)** C O 9 D 5/00  
**B05D 7/24 (2006.01)** B O 5 D 7/24 3 O 3 E  
**C09D 7/12 (2006.01)** C O 9 D 7/12

請求項の数 2 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-33611                  (22) 出願日 平成8年2月21日(1996.2.21)                  (65) 公開番号 特開平9-227794                  (43) 公開日 平成9年9月2日(1997.9.2)                  審査請求日 平成14年11月25日(2002.11.25)</p>	<p>(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                  (72) 発明者 山本 義和                  愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番地 関西ペイント株式会社内                  (72) 発明者 加藤 承男                  愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番地 関西ペイント株式会社内                  (72) 発明者 加佐利 章                  愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番地 関西ペイント株式会社内                  審査官 守安 智</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 クリヤー塗料およびその塗装法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン素材に塩素化ポリオレフィン及び着色剤を含有し、ポリイソシアネート化合物を含有しない着色塗料を塗装し、得られるソリッドカラー塗膜またはメタリック塗膜面にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤の両成分を含有させてなる、水酸基含有アクリル樹脂およびポリイソシアネート化合物を含有する2液型クリヤー塗料を塗装することを特徴とする塗装法。

【請求項2】

上記請求項1記載の塗装法に使用される、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤の両成分を含有させてなる、水酸基含有アクリル樹脂および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2液型クリヤー塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は耐候性がすぐれ、かつ隣接下層塗膜との層間付着性が良好なクリヤー塗料とその塗装法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】

金属、木質材およびプラスチック材などを保護し美感性を高めるために、着色塗料およびクリヤー塗料を順次塗り重ねることは広く行われている。しかしながら、特に屋外などで

は該クリアー塗膜は太陽光が透過しやすいために、着色塗膜とクリアー塗膜との層間部分でハガレが生じやすい。例えば、ポリオレフィン素材に塩素化ポリオレフィンを含有する着色塗料を塗装しついでクリアー塗料を塗装してなる複層塗膜では、クリアー塗膜を透過した紫外線が着色塗膜中の塩素化ポリオレフィンの脱塩酸反応およびその分解などを促進して両塗膜の層間付着性を低下させているとみられている。

【0003】

従来、かかる欠陥を改善するためにクリアー塗料に紫外線吸収剤を含有せしめることは公知であるが、いずれも単品で配合することが多く、塩素化ポリオレフィンの分解を防止することができず、層間付着性を向上させることは実現できなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記欠陥を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の紫外線吸収剤を併用してクリアー塗料に配合することによって、太陽光に長時間さらされても隣接下層着色塗膜との層間付着性が低下しないことを見出し本発明を完成した。

【0005】

すなわち、本発明は、(1)ポリオレフィン素材に塩素化ポリオレフィン及び着色剤を含有しポリイソシアネート化合物を含有しない着色塗料を塗装し、得られるソリッドカラー塗膜またはメタリック塗膜面にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤の両成分を含有させてなる、水酸基含有アクリル樹脂およびポリイソシアネート化合物を含有する2液型クリアー塗料を塗装することを特徴とする塗装法、(2)上記(1)の塗装法に使用される、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤の両成分を含有させてなる、水酸基含有アクリル樹脂および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2液型クリアー塗料、に関する。

【0006】

本発明で使用するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤の紫外線吸収波長域が異なっており、この両者を併用すると紫外線吸収波長域の範囲が広がって太陽光などによる紫外線の殆どを吸収でき、その結果、紫外線による劣化を顕著に防止できたものと思われる。

【0007】

以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

【0008】

本発明のクリアー塗料は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤の両成分を含有させてなるもので、具体的には、ビヒクル成分および該両紫外線吸収剤を有機溶剤および(または)水に溶解もしくは分散させてなる。

【0009】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-(1,1-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどがあげられ、これらは単独でもしくは複数併用できる。

【0010】

トリアジン系紫外線吸収剤としては、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4((2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)-オキシ)]-2-ヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、

10

20

30

40

50

2 - [ 4 - ( ( 2 - ヒドロキシ - 3 - トリデシロキシプロピル ) - オキシ ] - 2 - ヒドロキシフェニル ] - 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジンン などがあげられ、これらは単独でもしくは複数併用できる。

【 0 0 1 1 】

クリヤー塗料におけるビヒクル成分は、該クリヤー塗膜の塗膜形成主成分であって、通常の塗料用樹脂組成物が適用できる。具体的には、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸無水基、メチロール基、酸無水基のハーフエステル基、シラノール基、アルコキシシラン基などから選ばれた1種以上の架橋性官能基を有せしめたアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂などの基体樹脂に、これらの官能基と反応しうる架橋剤とを混合してなる架橋硬化性樹脂組成物があげられる。該これらの混合比率は特に制限されないが、該両成分の合計重量に基づいて、基体樹脂は50～95%、特に60～85%、架橋剤は50～5%、特に40～15%が好ましい。該架橋剤としては、メチロール化および(または)アルコキシ化したメラミン樹脂、尿素樹脂およびベンゾグアナミン樹脂、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、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物などがあげられる。

10

【 0 0 1 2 】

上記架橋性官能基から選ばれた相互に反応しうる2種以上を同一分子中に併存させてなる自己硬化性樹脂も使用できる。また、上記樹脂に重合性不飽和二重結合を含有せしめ、さらに必要に応じて重合性不飽和単量体を併用してなる紫外線や電子線などの照射で架橋硬化する樹脂組成物も使用できる。

20

【 0 0 1 3 】

これらの基体樹脂、架橋剤、自己硬化性樹脂などはそれ自体既知のものが使用できる。

【 0 0 1 4 】

本発明のクリヤー塗料は、上記のビヒクル成分をベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤の両成分と共に有機溶剤および(または)水に溶解もしくは分散せしめることによって調製される。まず、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤とトリアジン系紫外線吸収剤との構成割合は目的に応じて任意に選択できるが、例えば該両紫外線吸収剤の合計重量に基いて、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は10～90%、特に40～60%、トリアジン系紫外線吸収剤90～10%、特に60～40%が好ましい。また、該両紫外線吸収剤は、ビヒクル成分の固形分100重量部あたり、1～4重量部、特に2～3重量部が好ましい。本発明のクリヤー塗料には、さらに必要に応じてヒンダードアミン系光安定剤などを適宜配合することができる。

30

【 0 0 1 5 】

本発明は、上記クリヤー塗料を着色塗膜面に塗装することも包含する。

【 0 0 1 6 】

該着色塗膜は、ビヒクル成分および着色剤を有機溶剤および(または)水に混合分散させてなる着色塗料を塗装し硬化させてなるものであって、ビヒクル成分としては上記クリヤー塗料で説明したのから適宜選択して使用できる。また、着色剤としては、着色顔料、染料、メタリック顔料、干渉色顔料などから選ばれた1種もしくは2種以上が適宜使用できる。つまり、該着色塗膜はソリッドカラー塗膜およびメタリック塗膜を包含する。

40

【 0 0 1 7 】

本発明のクリヤー塗料を着色塗膜面に塗装する具体例として、次に示すような塗装システムがあげられる。

【 0 0 1 8 】

a) 自動車外板部に電着塗装、中塗塗装(省略することもある)、着色塗装およびクリヤー塗装において、上記着色塗料および上記クリヤー塗料をそれぞれ使用する。

【 0 0 1 9 】

b) 木部に適宜下地処理を施した後、上記着色塗料およびクリヤー塗料を順次塗装する。

【 0 0 2 0 】

c) ポリオレフィンなどのプラスチック素材(被塗物)に、必要に応じてプライマーを塗

50

装してから、上記の着色塗料およびクリヤー塗料を順次塗装する。

【0021】

特に、c)において、着色塗料として塩素化ポリオレフィンを含む塗料を使用し、該着色塗面に上記クリヤー塗料を塗装すると本発明の技術的效果をより顕著に発揮できることは予想外であったので、その具体例について説明する。

【0022】

着色塗料に使用する塩素化ポリオレフィンの調製に使用するポリオレフィン樹脂は、エチレン、プロピレン、ペンテン、ヘキセン、オクテンおよびデセンなどから選ばれた1種または2種以上のオレフィン類の重合体およびこれらのオレフィン類を30重量%以上含む他の重合性単量体との共重合体などが挙げられる。これらのポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は20,000~200,000、特に50,000~150,000が好ましい。そして、その塩素化は、約50~120において、該ポリオレフィン樹脂の有機溶剤液中に塩素ガスを吹き込むことによって行われる。塩素化は、塩素化ポリオレフィン中の塩素含有率が15~28重量%、特に18~25重量%になるような範囲が好ましい。

10

【0023】

上記c)で用いる着色塗料は塩素化ポリオレフィンを含むことが必要であるが、さらにアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂などを配合できる。また、これらの塩素化ポリオレフィンやその他の樹脂の両方またはいずれかに水酸基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸無水基、メチロール基、酸無水基のハーフエステル基、シラノール基、アルコキシシラン基などから選ばれた1種または2種以上の架橋性官能基を有せしめ、これらの官能基と反応しうる架橋剤とを混合してなる架橋硬化性樹脂組成物が好ましい。該両成分の混合比率は特に制限されないが、該両成分の合計重量に基いて、基体樹脂は50~95%、特に60~85%、架橋剤は50~5%、特に40~15%が好ましい。該架橋剤としては、メチロール化および(または)アルコキシメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、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、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物などがあげられる。

20

【0024】

また、上記塩素化ポリオレフィンやその他の樹脂のいずれかまたは両方に重合性不飽和二重結合を含むせしめ、さらに必要に応じて重合性不飽和単量体を併用してなる紫外線や電子線などの照射で架橋硬化する樹脂組成物も使用できる。

30

【0025】

c)の塗装工程において、好適には、着色塗料およびクリヤー塗料として水酸基含有樹脂およびポリイソシアネート化合物を含む2液型塗料を使用する；着色塗料として水酸基含有樹脂およびメラミン樹脂を含むし、クリヤー塗料として水酸基含有樹脂およびポリイソシアネート化合物を含む2液型塗料を使用する；着色塗料として水酸基含有樹脂を含むがポリイソシアネート化合物を含まないもの、クリヤー塗料として水酸基含有樹脂およびポリイソシアネート化合物を含む2液型塗料を使用し、該ポリイソシアネート化合物のしみこみによって着色塗膜を硬化せしめる方法；などもあげられる。これらの着色塗料には塩素化ポリオレフィンが、クリヤー塗料にはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤の両成分がそれぞれ含有していることは明らかである。

40

【0026】

c)のポリオレフィンなどのプラスチック素材に、塩素化ポリオレフィンを含む着色塗料を塗装し、該着色塗面に上記クリヤー塗料を塗装してなる複層塗膜では、クリヤー塗膜のベンゾトリアゾール系およびトリアジン系からなる紫外線吸収剤の吸収波長域がそれぞれ単独よりも広範囲であるので、太陽光などに含まれる紫外線の殆どを吸収され、着色塗膜中の塩素化ポリオレフィンの脱塩酸反応が抑制でき、紫外線劣化を防止できた。

【0027】

以下に本発明の実施例および比較例について説明する。

50

## 【 0 0 2 8 】

## I 試料

## ( 1 ) 被塗物

自動車バンパー用ポリプロピレンを有機溶剤で脱脂し清浄にしたもの。

## 【 0 0 2 9 】

## ( 2 ) 着色塗料

塩素化ポリプロピレン（重量平均分子量約 7 0 , 0 0 0、塩素含有率 2 1 重量%）1 0 0 重量部あたり、アルミニウム顔料 3 0 重量部配合してなるものを有機溶剤（トルエン/キシレン = 1 / 1 重量比）に混合し塗装適性粘度に調整して、メタリック塗料を得た。

## 【 0 0 3 0 】

## II 実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3

下記表 1 に示した成分を混合し、有機溶剤（トルエン/キシレン = 1 / 1 重量比）を加えて塗装適性粘度に調整して本発明のクリアー塗料（2 液型）を調製した。

## 【 0 0 3 1 】

## 【表 1】

表 1

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
アクリル樹脂* 1		7 0	7 0	7 0	7 0	7 0	7 0
イソシアネート* 2		3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0
紫外線吸収剤* 3	a	1	2	1	2	—	—
	b	1	1	2	—	3	—

( \* 1 ) アクリル樹脂 : 数平均分子量 1 5 , 0 0 0、水酸価 1 0 0

( \* 2 ) イソシアネート : ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体

(イソシアヌレート体)

( \* 3 ) 紫外線吸収剤

a : チヌビン 9 0 0 (チバガイギー社製、商品名) ベンゾトリアゾール系

b : CYAGARD UV-1 1 6 4 L (サイテック社製、商品名) トリアジン系

## 【 0 0 3 2 】

## III 実施例 4 ~ 6 および比較例 4 ~ 6

10

20

30

40

50

上記被塗物に着色塗料を噴霧塗装し（硬化膜厚で15 $\mu$ ）、ウエットオンウエットで実施例1～3および比較例1～3のクリアー塗料を塗装し（硬化膜厚で40 $\mu$ ）、ついで80で20分加熱して両塗膜を硬化せしめた。これらの塗装工程および塗膜性能について表2に示した。

【0033】

【表2】

表2

	実施例			比較例		
	4	5	6	4	5	6
被塗物	バンパー用ポリプロピレン					
着色塗料	メタリック塗料					
クリアー塗料	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
塗膜性能						
耐候性	○	○	○	△	△	×
層間付着性	○	○	○	△	△	×
耐湿性	○	○	○	△	△	×

【0034】

(1) 耐候性（促進耐候性）

促進耐候性：Qパネル社製促進耐候性試験機を用いたQUV促進バク口試験による。

【0035】

試験条件：紫外線照射 16H / 60℃

水凝結 8H / 50℃

を1サイクルとして480時間（125サイクル）試験した後の塗膜を評価した。

【0036】

：ほとんど初期とかわらない光沢を保っている。

【0037】

：光沢低下、白化現象が認められる。

【0038】

×：著しい光沢低下、ヒビワレ、白化現象が認められ、不合格である。

【0039】

(2) 層間付着性

層間付着性：上記と同様に耐候性試験後、素地に達するようにカッターナイフで、試験片のほぼ中央に、直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引いて1cm<sup>2</sup>の中に100個ます目ができるようにゴバン目状に切りキズをつけ、その塗面に粘着セロハンテープを貼着し、それを急激に剥した後のゴバン目塗面を評価した。は塗膜の剥離が全く認められない、はメタリック塗膜とクリアー塗膜との層間で剥離が少し認められた、×は層

10

20

30

40

50

間剥離が多く認められたことを示す。

【 0 0 4 0 】

耐湿性：

塗板を 5 0 、 1 0 0 % R H の耐湿性試験箱の中に 5 日間置いた後とり出し、塗面の状態を観察、評価した。異常がないものを とした。

【 0 0 4 1 】

：ワレ、フクレなどの発生が全くない。

【 0 0 4 2 】

：ワレ、フクレの発生が少し明確に認められる。

【 0 0 4 3 】

×：ワレ、フクレが著しく発生。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 132784 (JP, A)  
特開平06 - 093217 (JP, A)  
特開平05 - 078606 (JP, A)  
特開平06 - 136316 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D 7/00-14