

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5804661号
(P5804661)

(45) 発行日 平成27年11月4日(2015.11.4)

(24) 登録日 平成27年9月11日(2015.9.11)

(51) Int.Cl.		F I
CO9D 201/00	(2006.01)	CO9D 201/00
CO9D 133/00	(2006.01)	CO9D 133/00
CO9D 167/00	(2006.01)	CO9D 167/00
CO9D 5/02	(2006.01)	CO9D 5/02
CO9D 151/06	(2006.01)	CO9D 151/06

請求項の数 10 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-218028 (P2014-218028)
 (22) 出願日 平成26年10月27日(2014.10.27)
 (62) 分割の表示 特願2009-280041 (P2009-280041)
 の分割
 原出願日 平成21年12月10日(2009.12.10)
 (65) 公開番号 特開2015-61915 (P2015-61915A)
 (43) 公開日 平成27年4月2日(2015.4.2)
 審査請求日 平成26年10月29日(2014.10.29)

(73) 特許権者 000001409
 関西ペイント株式会社
 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
 (72) 発明者 北川 博視
 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 菅本 圭司
 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 千野 芳明
 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 坪内 剛士
 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】 水性塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 水性被膜形成性樹脂、(B) 硬化剤、ならびに(C) 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(c-1)及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー(c-2)からなり、重合性不飽和モノマー(c-1)及び重合性不飽和モノマー(c-2)の合計量を基準として、重合性不飽和モノマー(c-1)の使用割合が0.1~20質量%の範囲内である、モノマー成分を共重合することにより得られる共重合体(Ⅰ)のコア部と、ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)からなるモノマー成分を共重合することにより得られる共重合体(Ⅱ)のシェル部とから構成されるコア/シェル型複層構造を有する架橋樹脂粒子を含有することを特徴とする水性塗料組成物。

10

【請求項2】

水性被膜形成性樹脂(A)が水酸基含有アクリル樹脂(A1)及び/又は水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)である請求項1に記載の水性塗料組成物。

【請求項3】

ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)が、エチルウレア基、プロピルウレア基、ブチルウレア基から選ばれるウレア基を有する重合性不飽和モノマーから選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーである請求項1又は2に記載の水性塗料組成物。

【請求項4】

その他の重合性不飽和モノマー(c-4)が、少なくともその一部として、水酸基含有重

20

合性不飽和モノマーを含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物。

【請求項 5】

共重合体 (I) 及び共重合体 (I I) の固形分質量比が、(共重合体 (I) の固形分質量) / (共重合体 (I I) の固形分質量) = 1 0 / 9 0 ~ 9 5 / 5 の範囲内である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物。

【請求項 6】

架橋樹脂粒子 (C) の平均粒子径が、1 0 n m ~ 5 0 0 n m の範囲内である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物。

【請求項 7】

水性被膜形成性樹脂 (A)、硬化剤 (B) 及び架橋樹脂粒子 (C) の配合割合が、水性被膜形成性樹脂 (A) 及び硬化剤 (B) の合計 1 0 0 質量部を基準として、水性被膜形成性樹脂 (A) が 6 0 ~ 9 5 質量部、硬化剤 (B) が 5 ~ 4 0 質量部、架橋樹脂粒子 (C) が 1 ~ 1 0 0 質量部である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物。

10

【請求項 8】

さらに、疎水性溶媒 (F) を含有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物が塗装された物品。

【請求項 1 0】

(A) 水性被膜形成性樹脂、(B) 硬化剤、ならびに (C) 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 (c - 1) 及び重合性不飽和基を 1 分子中に 1 個有する重合性不飽和モノマー (c - 2) を含有し、重合性不飽和モノマー (c - 1) 及び重合性不飽和モノマー (c - 2) の合計量を基準として、重合性不飽和モノマー (c - 1) の使用割合が 0 . 1 ~ 2 0 質量 % の範囲内である、モノマー混合物を乳化重合して得られる共重合体 (I) を含むエマルジョン中に、ウレア基含有重合性不飽和モノマー (c - 3) 及びその他の重合性不飽和モノマー (c - 4) を含有するモノマー混合物を添加し、さらに乳化重合することにより得られる共重合体 (I I) を含んでなる架橋樹脂粒子を含有することを特徴とする水性塗料組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0 0 0 1】

本発明は、水性塗料組成物及び該水性塗料組成物を用いた塗膜形成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、自動車車体における塗膜形成方法としては、被塗物に電着塗装を施し、加熱硬化せしめた後、中塗塗料の塗装 焼付け硬化 ベースコート塗料の塗装 プレヒート (予備加熱) クリヤ塗料の塗装 焼付け硬化を順次行なう 3 コート 2 ベーク方式、及び中塗塗料の塗装 焼付け硬化 上塗塗料の塗装 焼付け硬化を順次行なう 2 コート 2 ベーク方式により複層塗膜を形成する方法が広く採用されている。

【0 0 0 3】

40

一般に、上記 3 コート 2 ベーク方式は、光輝性顔料を含有するベースコート塗料を使用して、所謂メタリック色の塗膜を形成する場合に採用され、上記 2 コート 2 ベーク方式は、着色顔料を含有する上塗塗料を使用して、白色や黒色等の所謂ソリッド色の塗膜を形成する場合に採用される。

【0 0 0 4】

これに対し、近年では、省エネルギーの観点から、中塗塗料の塗装後の焼付け硬化工程を省略し、中塗塗料の塗装 プレヒート (予備加熱) ベースコート塗料の塗装 プレヒート (予備加熱) クリヤ塗料の塗装 焼付け硬化を順次行なう 3 コート 1 ベーク方式、及び中塗塗料の塗装 プレヒート (予備加熱) 上塗塗料の塗装 焼付け硬化を順次行なう 2 コート 1 ベーク方式が検討されている。

50

【0005】

なかでも、有機溶剤の揮散による環境汚染を抑制する観点から、上記中塗塗料、ベースコート塗料及び上塗塗料として水性塗料を用いた上記3コート1ベーク方式及び2コート1ベーク方式が特に求められている。

【0006】

しかしながら、上記水性中塗塗料及び水性ベースコート塗料を用いた3コート1ベーク方式、及び水性中塗塗料及び水性上塗塗料を用いた2コート1ベーク方式においては、水溶性もしくは水分散性の樹脂を使用することによる形成塗膜の耐水性の低下や、水性中塗塗料と水性ベースコート塗料との層間、もしくは、水性中塗塗料と水性上塗塗料との層間における混層による形成塗膜の平滑性及び鮮映性の低下が生じる場合があり、課題とされていた。

10

【0007】

例えば、特許文献1には、熱硬化型水性中塗塗料(A)、熱硬化型水性ベースコート(B)および熱硬化型クリアーコート塗料(C)を用い、かつ該水性中塗塗料(A)と該水性ベースコート(B)をウエットオンウエット方式で塗装する方法において、該水性中塗塗料(A)の基体樹脂の中和価を10~40mg KOH/gとし、かつ該水性ベースコート塗料(B)の基体樹脂の中和価を該水性塗料(A)よりも10~20大きくする場合に、ツヤや鮮映性などの仕上り外観が低下しないことが記載されている。しかしながら、該塗装方法によって得られる複層塗膜は平滑性及び耐水性が不十分な場合があった。

【0008】

20

また、特許文献2には、電着塗膜を形成した基材上に、水性中塗り塗料により中塗り塗膜、水性メタリックベース塗料によりメタリックベース塗膜及びクリアー塗料によりクリアー塗膜を、順次形成する塗膜形成方法において、水性中塗り塗料が、アミド基含有エチレン性不飽和モノマーと他のエチレン性不飽和モノマーとを乳化重合して得られる、粒子径0.01~1.0µmのアミド基含有アクリル樹脂粒子の水分散体を含む場合に、塗膜層間の界面でのなじみや反転が制御され、高外観を有する積層塗膜を形成できることが記載されている。しかしながら、該塗膜形成方法によって得られる複層塗膜は平滑性が不十分な場合があった。

【0009】

また、特許文献3には、(1)電着塗膜が形成された被塗物を提供する工程；(2)電着塗膜の上に水性中塗り塗料を塗布して中塗り塗膜を形成する工程；(3)中塗り塗膜を硬化させないで中塗り塗膜の上に水性ベース塗料、及びクリアー塗料をウエットオンウエットで順次塗布してベース塗膜及びクリアー塗膜を形成する工程；(4)中塗り塗膜、ベース塗膜及びクリアー塗膜を同時に焼き付け硬化させる工程；を含む複層塗膜形成方法において、上記水性中塗り塗料が特定のアクリル樹脂エマルジョン及びウレタン樹脂エマルジョンを含有し、かつ、該水性中塗り塗料によって形成される中塗り塗膜が特定の吸水率及び水溶出率を有する場合に、中塗り塗膜とベース塗膜との混相が有効に防止され、表面平滑性に優れる複層塗膜を形成できることが記載されている。しかしながら、該複層塗膜形成方法によって得られる複層塗膜においても、十分な平滑性や鮮映性が得られない場合があった。

30

40

【0010】

また、特許文献4には、3コート1ベーク方式における中塗り塗料として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルから選ばれる少なくとも1種のモノマーを含み、さらに必要に応じてスチレン系モノマー、(メタ)アクリロニトリル及び(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーを含むモノマー(a)、酸基含有重合性不飽和モノマー(b)、水酸基含有重合性不飽和モノマー(c)及び架橋性モノマー(d)が乳化重合された共重合体樹脂エマルジョンであって、該樹脂のガラス転移温度が-50~20、酸価が2~60mg KOH/g、水酸基価が10~120mg KOH/gである共重合体樹脂エマルジョンと、硬化剤とを含有する水性中塗り塗料組成物を使用する場合に、上記共重合体樹脂エマルジョンと硬化剤の硬化反応性が高まるため、耐チップ

50

ング性及び耐水性が良く、仕上り外観の良い複層塗膜を形成できることが記載されている。しかしながら、該複層塗膜形成方法によって得られる複層塗膜においても、十分な平滑性や鮮映性が得られない場合があった。

【0011】

【特許文献1】特開平8-290102号公報

【特許文献2】特開2001-205175号公報

【特許文献3】特開2004-358462号公報

【特許文献4】WO2004/061025号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0012】

本発明の目的は、平滑性、鮮映性、耐水性及び耐チップング性に優れた塗膜を形成できる水性塗料組成物及び塗膜形成方法を提供することである。

【0013】

本発明の他の目的は、水性塗料を塗り重ねることによって複層塗膜を形成する場合に、該水性塗料間の混層を抑制することにより、平滑性、鮮映性、耐水性及び耐チップング性に優れた複層塗膜を形成するための水性塗料組成物及び塗膜形成方法、特に該水性塗料組成物塗装後、プレヒート（予備加熱）等を施すことなく、平滑性及び鮮映性に優れた複層塗膜を形成することができる水性塗料組成物及び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】

20

【0014】

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、特定の架橋樹脂粒子を含有する水性塗料組成物が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。

【0015】

本発明は以下の水性塗料組成物及び該水性塗料組成物を用いた塗膜形成方法を提供するものである。

1. (A)水性被膜形成性樹脂、(B)硬化剤、ならびに(C)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(c-1)及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー(c-2)からなり、重合性不飽和モノマー(c-1)及び重合性不飽和モノマー(c-2)の合計量を基準として、重合性不飽和モノマー(c-1)の使用割合が0.1~20質量%の範囲内である、モノマー成分を共重合することにより得られる共重合体(I)のコア部と、ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)からなるモノマー成分を共重合することにより得られる共重合体(II)のシェル部とから構成されるコア/シェル型複層構造を有する架橋樹脂粒子を含有することを特徴とする水性塗料組成物。

30

2. 水性被膜形成性樹脂(A)が水酸基含有アクリル樹脂(A1)及び/又は水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)である上記項1に記載の水性塗料組成物。

3. ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)が、エチルウレア基、プロピルウレア基、ブチルウレア基から選ばれるウレア基を有する重合性不飽和モノマーから選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーである上記項1又は2に記載の水性塗料組成物。

40

4. その他の重合性不飽和モノマー(c-4)が、少なくともその一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有する上記項1~3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

5. 共重合体(I)及び共重合体(II)の固形分質量比が、(共重合体(I)の固形分質量)/(共重合体(II)の固形分質量)=10/90~95/5の範囲内である上記項1~4のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

6. 架橋樹脂粒子(C)の平均粒子径が、10nm~500nmの範囲内である上記項1~5のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

7. 水性被膜形成性樹脂(A)、硬化剤(B)及び架橋樹脂粒子(C)の配合割合が、水

50

水性被膜形成性樹脂（Ａ）及び硬化剤（Ｂ）の合計１００質量部を基準として、水性被膜形成性樹脂（Ａ）が６０～９５質量部、硬化剤（Ｂ）が５～４０質量部、架橋樹脂粒子（Ｃ）が１～１００質量部である上記項１～６のいずれか１項に記載の水性塗料組成物。

８．さらに、疎水性溶媒（Ｆ）を含有する上記項１～７のいずれか１項に記載の水性塗料組成物。

９．上記項１～８のいずれか１項に記載の水性塗料組成物が塗装された物品。

１０．（Ａ）水性被膜形成性樹脂、（Ｂ）硬化剤、ならびに（Ｃ）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（ｃ－１）及び重合性不飽和基を１分子中に１個有する重合性不飽和モノマー（ｃ－２）を含有し、

重合性不飽和モノマー（ｃ－１）及び重合性不飽和モノマー（ｃ－２）の合計量を基準として、重合性不飽和モノマー（ｃ－１）の使用割合が０．１～２０質量％の範囲内である、モノマー混合物を乳化重合して得られる共重合体（Ｉ）を含むエマルジョン中に、ウレア基含有重合性不飽和モノマー（ｃ－３）及びその他の重合性不飽和モノマー（ｃ－４）を含有するモノマー混合物を添加し、さらに乳化重合することにより得られる共重合体（ＩＩ）を含んでなる架橋樹脂粒子を含有することを特徴とする水性塗料組成物。

【発明の効果】

【００１６】

本発明の水性塗料組成物によれば、平滑性、鮮映性、耐水性及び耐チップング性に優れた複層塗膜を形成することができる。また、本発明の塗膜形成方法に従えば、水性塗料を塗り重ねることによって複層塗膜を形成する場合に、平滑性、鮮映性、耐水性及び耐チップング性に優れた複層塗膜を形成することができる。さらにまた、本発明の塗膜形成方法に従えば、水性塗料を塗り重ねることによって複層塗膜を形成する場合に、該水性塗料組成物塗装後のプレヒート（予備加熱）等を施すことなく、平滑性及び鮮映性に優れた複層塗膜を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

以下、本発明の水性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】

本発明の水性塗料組成物（以下、「本塗料」と略称する場合がある）は、（Ａ）水性被膜形成性樹脂、（Ｂ）硬化剤、ならびに（Ｃ）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（ｃ－１）及び重合性不飽和基を１分子中に１個有する重合性不飽和モノマー（ｃ－２）からなるモノマー成分を共重合することにより得られる共重合体（Ｉ）のコア部と、ウレア基含有重合性不飽和モノマー（ｃ－３）及びその他の重合性不飽和モノマー（ｃ－４）からなるモノマー成分を共重合することにより得られる共重合体（ＩＩ）のシェル部とから構成されるコア／シェル型複層構造を有する架橋樹脂粒子を含有する。

【００１９】

水性被膜形成性樹脂（Ａ）

本発明の水性塗料組成物において、（Ａ）水性被膜形成性樹脂とは、下記（Ｃ）架橋樹脂粒子を除くものである。

水性被膜形成性樹脂（Ａ）としては、従来から水性塗料に使用されているそれ自体既知の水溶性又は水分散性の被膜形成性樹脂を使用することができる。樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。水性被膜形成性樹脂（Ａ）は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などの架橋性官能基を有していることが好ましい。

【００２０】

水性被膜形成性樹脂（Ａ）としては、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１）及び／又は水酸基含有ポリエステル樹脂（Ａ２）を使用することが好ましい。

【００２１】

また、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１）及び水酸基含有ポリエステル樹脂（Ａ２）を、

併用することが、塗膜の平滑性及び鮮映性の向上の観点から、より好ましい。併用する場合の割合としては、水酸基含有アクリル樹脂(A1)と水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)との合計量に基づいて、前者が10～90質量%程度、特に20～80質量%程度で、後者が90～10質量%程度、特に80～20質量%程度であるのが好ましい。

【0022】

また、水性被膜形成性樹脂(A)は、水酸基を有する場合、水酸基価が1～300mg KOH/gであるのが好ましく、2～250mg KOH/gであるのがより好ましく、5～180mg KOH/gであるのが更に好ましい。また、該樹脂(A)は、カルボキシル基等の酸基を有する場合、酸価が1～200mg KOH/gであるのが好ましく、2～150mg KOH/gであるのがより好ましく、5～80mg KOH/gであるのが更に好ましい。

10

【0023】

水酸基含有アクリル樹脂(A1)

水酸基含有アクリル樹脂(A1)は、通常、水酸基含有重合性不飽和モノマー及び該水酸基含有重合性不飽和モノマーと共重合可能な他の重合性不飽和モノマーを、それ自体既知の方法、例えば、有機溶媒中での溶液重合法、水中でのエマルジョン重合法などの方法により、共重合せしめることによって製造することができる。

【0024】

上記水酸基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中に水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物であって、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)アクリレートなどの(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 ϵ -カプロラクトン変性体；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド；アリルアルコール、さらに、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

20

【0025】

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。また、「(メタ)アクリルアミド」は、「アクリルアミド又はメタクリルアミド」を意味する。

30

【0026】

また、前記水酸基含有重合性不飽和モノマーと共重合可能な他の重合性不飽和モノマーは、水酸基含有アクリル樹脂(A1)に望まれる特性に応じて適宜選択して使用することができる。該モノマーの具体例を、(i)～(xix)に列挙する。これらは単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

(i) アルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレート：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、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-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-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)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(メタ)アクリレート、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、シクロドデシル(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。

40

(ii) イソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー：イソボルニル(メタ)アクリレート等。

(iii) アダマンチ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。

50

リレート等。

(i v) トリシクロデセニ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。

(v) 芳香環含有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。

(v i) アルコキシシリル基を有する重合性不飽和モノマー：ビニルトリメトキシシラン、
ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、
- (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
プロピルトリエトキシシラン等。

(v i i) フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー：パーフルオロブチルエチル
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。

(v i i i) マレイミド基等の光重合性官能基を有する重合性不飽和モノマー。

(i x) ビニル化合物：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。

(x) リン酸基含有重合性不飽和モノマー：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。

(x i) カルボキシル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。

(x i i) 含窒素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、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノ
エチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(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。

(x i i i) 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)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。

(x i v) エポキシ基含有重合性不飽和モノマー：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。

(x v) 分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する(メタ)アクリレ
ート。

(x v i) スルホン酸基を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。

(x v i i) 紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー：2-ヒドロキシ-4-
(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロ
キシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2
, 2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)
ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロ
キシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキ
シエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等。

(x v i i i) 光安定性重合性不飽和モノマー：4-(メタ)アクリロイルオキシ-1,
2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2,
6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,
2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

ロイルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - (メタ) アクリロイル - 4 - シアノ - 4 - (メタ) アクリロイルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - クロトノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - クロトノイルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - クロトノイル - 4 - クロトノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン等。

(x i x) カルボニル基を有する重合性不飽和モノマー：アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4 ~ 7 個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン (例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン) 等。

【 0 0 2 7 】

また、上記水酸基含有アクリル樹脂 (A 1) としては、その一部として、該樹脂中の水酸基の一部にポリイソシアネート化合物をウレタン化反応により伸長させ高分子量化した、いわゆるウレタン変性アクリル樹脂を併用してもよい。

【 0 0 2 8 】

水酸基含有アクリル樹脂 (A 1) の水酸基価は、得られる塗膜の耐水性等の観点から、1 ~ 2 0 0 m g K O H / g、好ましくは 2 ~ 1 0 0 m g K O H / g、さらに好ましくは 5 ~ 6 0 m g K O H / g の範囲内であることが好適である。

【 0 0 2 9 】

また、上記水酸基含有アクリル樹脂 (A 1) の酸価は、貯蔵安定性や得られる塗膜の耐水性等の観点から、1 ~ 2 0 0 m g K O H / g、好ましくは 2 ~ 1 5 0 m g K O H / g、さらに好ましくは 5 ~ 8 0 m g K O H / g の範囲内であることが好適である。

【 0 0 3 0 】

また、上記水酸基含有アクリル樹脂 (A 1) の重量平均分子量は、得られる塗膜の外観、耐水性等の観点から、2, 0 0 0 ~ 5, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 1 0 0, 0 0 0 ~ 2, 0 0 0, 0 0 0 の範囲内であることが好適である。

【 0 0 3 1 】

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 (G P C) を用いて測定した数平均分子量及び重量平均分子量を、標準ポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 2)

本発明の水性塗料組成物において、水性被膜形成性樹脂 (A) として、水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 2) を使用することによって、得られる塗膜の平滑性を向上させることができる。

【 0 0 3 2 】

水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 2) は、通常、酸成分とアルコール成分とのエステル化反応又はエステル交換反応によって製造することができる。

【 0 0 3 3 】

上記酸成分としては、ポリエステル樹脂の製造に際して、酸成分として通常使用される化合物を使用することができる。かかる酸成分としては、例えば、脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸、芳香族多塩基酸等を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

上記脂肪族多塩基酸は、一般に、1 分子中に 2 個以上のカルボキシル基を有する脂肪族化合物、該脂肪族化合物の酸無水物及び該脂肪族化合物のエステル化物である。脂肪族多塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、オクタデカン二酸、クエン酸等の脂肪族多価カルボン酸；該脂肪族多価カルボン酸の無水物；該脂肪族多価カルボン酸の炭素数 1 ~ 4 程度の低級アルキルのエステル化物等が挙げられる。上記脂肪族多塩基酸は、1 種単独で又は 2 種以上組み合わせで使用することができる。

【 0 0 3 5 】

上記脂環族多塩基酸は、一般に、1 分子中に 1 個以上の脂環式構造と 2 個以上のカルボ

10

20

30

40

50

キシル基を有する化合物、該化合物の酸無水物及び該化合物のエステル化物である。脂環式構造は、主として4～6員環構造である。脂環族多塩基酸としては、例えば、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸等の脂環族多価カルボン酸；該脂環族多価カルボン酸の無水物；該脂環族多価カルボン酸の炭素数1～4程度の低級アルキルのエステル化物等が挙げられる。上記脂環族多塩基酸は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0036】

上記芳香族多塩基酸は、一般に、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物、該芳香族化合物の酸無水物及び該芳香族化合物のエステル化物であって、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸；該芳香族多価カルボン酸の無水物；該芳香族多価カルボン酸の炭素数1～4程度の低級アルキルのエステル化物等が挙げられる。上記芳香族多塩基酸は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0037】

また、上記脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸及び芳香族多塩基酸以外の酸成分を使用することもできる。かかる酸成分としては、特に限定されず、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸等の脂肪酸；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、10-フェニルオクタデカン酸等のモノカルボン酸；乳酸、3-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシ-4-エトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。これらの酸成分は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0038】

前記アルコール成分としては、1分子中に2個以上の水酸基を有する多価アルコールを好適に使用することができる。該多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ジメチロールプロピオン酸などの2価アルコール；これらの2価アルコールにε-カプロラクトンなどのラクトン類を付加したポリラクトンジオール；ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレートなどのエステルジオール類；ビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリエーテルジオール類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、トリグリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸、ソルビトール、マンニットなどの3価以上のアルコール；これらの3価以上のアルコールにε-カプロラクトン

10

20

30

40

50

などのラクトン類を付加させたポリラクトンポリオール類等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

また、上記多価アルコール以外のアルコール成分を使用することも出来る。かかるアルコール成分としては、特に限定されず、例えば、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、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等のモノアルコール；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、「カージュラE10」（商品名、HEXION Specialty Chemicals社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）等のモノエポキシ化合物と酸を反応させて得られたアルコール化合物等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）の製造方法は、特に限定されるものではなく、通常の方法に従って行なうことができる。例えば、前記酸成分とアルコール成分とを、窒素気流中、150～250程度で、5～10時間程度加熱し、該酸成分とアルコール成分のエステル化反応又はエステル交換反応を行なう方法により、水酸基含有ポリエステル樹脂を製造することができる。

【 0 0 4 1 】

上記酸成分及びアルコール成分をエステル化反応又はエステル交換反応せしめる際には、反応容器中に、これらを一度に添加してもよいし、一方又は両者を、数回に分けて添加してもよい。また、先ず、水酸基含有ポリエステル樹脂を合成した後、得られた水酸基含有ポリエステル樹脂に酸無水物を反応させてハーフエステル化させてカルボキシル基及び水酸基含有ポリエステル樹脂としてもよい。また、先ず、カルボキシル基含有ポリエステル樹脂を合成した後、上記アルコール成分を付加させて水酸基含有ポリエステル樹脂としてもよい。

【 0 0 4 2 】

前記エステル化又はエステル交換反応の際には、反応を促進させるための触媒として、ジブチル錫オキサイド、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のそれ自体既知の触媒を使用することができる。

【 0 0 4 3 】

また、前記水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）は、該樹脂の調製中又は調製後に、脂肪酸、モノエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物等で変性することができる。

【 0 0 4 4 】

上記脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸などが挙げられ、上記モノエポキシ化合物としては、例えば、「カージュラE10」（商品名、HEXION Specialty Chemicals社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）を好適に用いることができる。

【 0 0 4 5 】

また、上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,6-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）、1,3-（イソシアナトメチル）シクロヘキサンなどの脂環族ジイソシアネート類；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、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；リジントリイソシアネートなどの3価以上のポリイソシアネートなどの有機ポリイソシアネートそれ自体；これらの各有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、水等との付加物；これらの各有機ポリイソシアネート同士の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物などが挙げ

10

20

30

40

50

られる。これらのポリイソシアネート化合物は、1種単独で又は2種以上混合して使用することができる。

【0046】

水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)は、水酸基価が10~300mg KOH/gであるのが好ましく、30~250mg KOH/gであるのがより好ましく、50~180mg KOH/gであるのが更に好ましい。また、水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)が、更にカルボキシル基を有する場合は、その酸価が1~200mg KOH/gであるのが好ましく、15~100mg KOH/gであるのがより好ましく、20~60mg KOH/gであるのが更に好ましい。また、水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)の数平均分子量は、500~50,000であるのが好ましく、1,000~30,000であるのがより好ましく、1,200~10,000であるのが更に好ましい。

前記ポリウレタン樹脂としては、例えば、脂肪族および/又は脂環式ジイソシアネート、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール及びポリカーボネートジオールから選ばれる少なくとも一種以上のジオール、低分子量ポリヒドロキシ化合物及びジメタノールアルカン酸を反応させてウレタンプレポリマーを作製し、これを第3級アミンで中和し、水中に乳化分散させた後、必要に応じてポリアミン等の鎖伸長剤、架橋剤及び/又は停止剤を含む水性媒体と混合して、イソシアネート基が実質的に無くなるまで反応させてなるものを挙げることができる。上記方法により、通常、平均粒径1nm~3000nm程度の自己乳化型のポリウレタン樹脂を得ることができる。また、上記ポリウレタン樹脂の市販品としては、例えば、「ユーコートUX-5000」、「ユーコートUX-8100」(商品名、三洋化成工業社製)等を挙げることができる。

【0047】

硬化剤(B)

硬化剤(B)は、水性被膜形成性樹脂(A)中の水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の架橋性官能基と反応して、本発明組成物を硬化し得る化合物である。硬化剤(B)としては、例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロック化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、カルボジイミド基含有化合物などが挙げられる。なかでも、得られる塗膜の耐水性の観点から、水酸基と反応し得るアミノ樹脂及びブロック化ポリイソシアネート、カルボキシル基と反応し得るカルボジイミド基含有化合物が好ましく、アミノ樹脂が特に好ましい。硬化剤(B)は、1種単独

【0048】

上記アミノ樹脂としては、アミノ成分とアルデヒド成分との反応によって得られる部分メチロール化アミノ樹脂又は完全メチロール化アミノ樹脂を使用することができる。アミノ成分としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等が挙げられる。アルデヒド成分としては、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、ベンツアルデヒド等が挙げられる。

【0049】

また、上記メチロール化アミノ樹脂のメチロール基を、適当なアルコールによって、部分的に又は完全にエーテル化したものも使用することができる。エーテル化に用いられるアルコールとしては、例えば、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、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、2-エチル-1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール等が挙げられる。

【0050】

アミノ樹脂としては、メラミン樹脂が好ましい。特に、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したメチルエーテル化メラミン樹脂、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をブチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したブチルエーテル化メラミン樹脂、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコール及びブチルアルコ

10

20

30

40

50

ールで部分的に又は完全にエーテル化したメチル - ブチル混合エーテル化メラミン樹脂が好ましく、メチル - ブチル混合エーテル化メラミン樹脂がより好ましい。また、イミノ基含有メラミン樹脂が好ましい。

【 0 0 5 1 】

また、上記メラミン樹脂は、重量平均分子量が 4 0 0 ~ 6 , 0 0 0 であるのが好ましく、5 0 0 ~ 4 , 0 0 0 であるのがより好ましく、6 0 0 ~ 3 , 0 0 0 であるのがさらに好ましい。

【 0 0 5 2 】

メラミン樹脂としては市販品を使用できる。市販品の商品名としては、例えば、「サイメル 2 0 2 」、「サイメル 2 0 3 」、「サイメル 2 0 4 」、「サイメル 2 1 1 」、「サイメル 2 3 8 」、「サイメル 2 5 0 」、「サイメル 3 0 3 」、「サイメル 3 2 3 」、「サイメル 3 2 4 」、「サイメル 3 2 5 」、「サイメル 3 2 7 」、「サイメル 3 5 0 」、「サイメル 3 8 5 」、「サイメル 1 1 5 6 」、「サイメル 1 1 5 8 」、「サイメル 1 1 1 6 」、「サイメル 1 1 3 0 」（以上、日本サイテックインダストリーズ社製）、「ユーバン 1 2 0 」、「ユーバン 2 0 H S 」、「ユーバン 2 0 S E 6 0 」、「ユーバン 2 0 2 1 」、「ユーバン 2 0 2 8 」、「ユーバン 2 8 - 6 0 」（以上、三井化学社製）等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

また、硬化剤（B）として、メラミン樹脂を使用する場合は、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などのスルホン酸；これらのスルホン酸とアミン化合物との塩；等を触媒として使用することができる。

【 0 0 5 4 】

前記ブロック化ポリイソシアネート化合物は、1 分子中に少なくとも 2 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、ブロック剤でブロックした化合物である。

【 0 0 5 5 】

1 分子中に少なくとも 2 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、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ネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、フェニ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、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、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；2 - イソシアナトエチル - 2 , 6 - ジイソシアナトカプロエート、3 - イソシアナトメチル - 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、4 - イソシアナトメチル - 1 , 8 - オクタメチレンジイソシアネート（通称、トリアミノノナントリイソシアネート）などの 3 価以上の有機ポリイソシアネート化合物；これらのポリイソシアネート化合物の 2 量体又は 3 量体（ビウレット、イソシアヌレートなど）；これらの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又は水とをイソシアネート基過剰の条件でウレタン化反応させてなるプレポリマーなどが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

また、前記ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、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； - カプロラクタム、 - 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アルコール系；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

10

20

30

40

50

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、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジ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、ジ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、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなどのメルカプタン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、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；イミダゾール、2-エチルイミダゾールなどのイミダゾール系；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；アゾール系の化合物等が挙げられる。上記アゾール系の化合物としては、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-プロモ-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またはイミダゾール誘導体；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が挙げられる。

【0057】

なかでも、好ましいブロック剤としては、オキシム系のブロック剤、活性メチレン系のブロック剤、ピラゾール又はピラゾール誘導体が挙げられる。

【0058】

また、上記ブロック剤として、1個以上のヒドロキシル基と1個以上のカルボキシル基を有するヒドロキシカルボン酸、例えば、ヒドロキシピバリン酸、ジメチロールプロピオン酸なども使用できる。特に、上記ヒドロキシカルボン酸を用いてイソシアネート基をブロックした後、該ヒドロキシカルボン酸のカルボキシル基を中和して水分散性を付与したブロック化ポリイソシアネート化合物を好適に用いることができる。

【0059】

前記カルボジイミド基含有化合物としては、例えば、上記ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基同士を脱二酸化炭素反応せしめたものを使用することができる。該カルボジイミド基含有化合物としては市販品を使用できる。市販品の商品名としては、例えば、「カルボジライトV-02」、「カルボジライトV-02-L2」、「カルボジライトV-04」、「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」（いずれも日清紡社製、商品名）等を挙げることができる。

【0060】

本発明の水性塗料組成物における水性被膜形成性樹脂(A)と硬化剤(B)との配合割合は、両者の合計量に基づいて、前者が60~95質量%、好ましくは65~90質量%、さらに好ましくは70~90質量%で、後者が5~40質量%、好ましくは10~35質量%、さらに好ましくは10~30質量%となる量であることが、塗膜の平滑性及び耐チップング性の向上の観点から、好適である。

【0061】

本発明の水性塗料組成物が、水性被膜形成性樹脂(A)の少なくとも1種として、水酸

10

20

30

40

50

基含有アクリル樹脂 (A 1) を含有する場合、水酸基含有アクリル樹脂 (A 1) の配合量は、水性被膜形成性樹脂 (A) 及び硬化剤 (B) の合計量に基づいて、2 ~ 80 質量%であるのが好ましく、10 ~ 60 質量%であるのがより好ましく、20 ~ 50 質量%であるのが更に好ましい。

【 0 0 6 2 】

また、本発明の水溶性塗料組成物が、水性被膜形成性樹脂 (A) の少なくとも1種として、水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 2) を含有する場合、水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 2) の配合量は、水性被膜形成性樹脂 (A) 及び硬化剤 (B) の合計量に基づいて、2 ~ 80 質量%であるのが好ましく、5 ~ 60 質量%であるのがより好ましく、10 ~ 50 質量%であるのが更に好ましい。

10

【 0 0 6 3 】

架橋樹脂粒子 (C)

架橋樹脂粒子 (C) 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 (c - 1) 及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー (c - 2) からなるモノマー成分を共重合することにより得られる共重合体 (I) のコア部と、ウレア基含有重合性不飽和モノマー (c - 3) 及びその他の重合性不飽和モノマー (c - 4) からなるモノマー成分を共重合することにより得られる共重合体 (I I) のシェル部とから構成されるコア/シェル型複層構造を有する架橋樹脂粒子である。

【 0 0 6 4 】

共重合体 (I) 用モノマーとして用いる重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー (c - 1) としては、例えば、アリル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリスヒドロキシメチルエタンジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリスヒドロキシメチルエタントリ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリスヒドロキシメチルプロパントリ (メタ) アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテレフタレート、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド等が挙げられる。これらのモノマーは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

30

【 0 0 6 5 】

上記重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー (c - 1) としては、なかでも、アリル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ (メタ) アクリレートを好適に使用することができる。

【 0 0 6 6 】

前記重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー (c - 1) の使用割合は、得られる塗料の安定性を向上させる観点から、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 (c - 1) 及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー (c - 2) の合計量を基準として、好ましくは0.1 ~ 20 質量%、さらに好ましくは0.5 ~ 10 質量%、さらに特に好ましくは1 ~ 5 質量%の範囲内であることが好適である。

40

【 0 0 6 7 】

共重合体 (I) 用モノマーとして用いる重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー (c - 2) 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、n - プロピル (

50

メタ)アクリレート、i-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-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)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(メタ)アクリレート、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、シクロドデシル(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、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなど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、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアルコキシシリル基を有する重合性不飽和モノマー；

パーフルオロブチルエチル(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；

マレイミド基等の光重合性官能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-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)アクリレートなどの(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 γ -カプロラクトン変性体、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、アリルアルコール、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する(メタ)アクリレート等の水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、 α -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、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、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；

グリシジル(メタ)アクリレート、 α -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のエポキシ基含有重合性不飽和モノマー；

分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは、架橋樹脂粒子(C)に要求される性能に応じて、1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0068】

上記重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー(c-2)は、得られる塗料の安定性向上の観点から、少なくともその一部として、炭素数1~3、特に、炭素数1又は2のアルキル基を有する重合性不飽和モノマーを含有することができる。

【0069】

10

20

30

40

50

炭素数 1 又は 2 のアルキル基を有する重合性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）アクリレートを挙げることができる。これらのモノマーは、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせで使用することができる。

【0070】

また、上記炭素数 1 又は 2 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマーとしては、塗料の安定性を向上させる観点から、メチルメタクリレート及びノ又はエチルメタクリレートをを用いるのが好ましく、メチルメタクリレートをを用いるのがより好ましい。

【0071】

なお、重合性不飽和基を 1 分子中に 1 個有する重合性不飽和モノマー（c - 2）としては、下記ウレア基含有重合性不飽和モノマー（c - 3）を実質的に有さないことが好ましいが、共重合体（II）用モノマーの合計中に含まれるウレア基含有重合性不飽和モノマー（c - 3）の割合よりも少ない割合で、共重合体（I）用モノマーの一部として含有することができる。

10

【0072】

重合性不飽和基を 1 分子中に 1 個有する重合性不飽和モノマー（c - 2）として、下記ウレア基含有重合性不飽和モノマー（c - 3）を使用する場合、該ウレア基含有重合性不飽和モノマー（c - 3）の使用割合は、共重合体（I）用モノマーの合計量を基準として、好ましくは 10 質量%未満、さらに好ましくは 5 質量%未満、さらに特に好ましくは 2 質量%未満である。

【0073】

20

共重合体（II）用モノマーとして用いるウレア基含有重合性不飽和モノマー（c - 3）は、ウレア基（尿素結合基（-NH-CO-NH-））を有する重合性不飽和モノマーである。

【0074】

上記ウレア基（尿素結合基）は水等の溶媒が揮散した後の塗着塗膜において、水素結合による擬似架橋構造を形成し、塗着塗膜の粘度上昇効果を発現させることができる。

【0075】

また、ウレタン基（-NHCO-）、アミド基が、窒素原子に結合した水素原子が 1 個であるのに対し、ウレア基においては窒素原子に結合した水素原子が 2 個であり、水素結合の結合点が多くなることから、ウレタン基、アミド基よりも水素結合による擬似架橋構造が密となり、高い粘度上昇効果を発現させることができる。

30

【0076】

ウレア基を含有する重合性不飽和モノマーであれば、特に限定されないが、ウレア基含有重合性不飽和モノマー（c - 3）としては、例えば、イソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマーにアミン化合物を反応させることにより得られるモノマーをあげることができる。

【0077】

該イソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート、m - イソプロピル - 、 - ジメチルベンジルイソシアネート等、また、水酸基を含有する重合性不飽和モノマーとジイソシアネートとの付加物等を挙げることができる。

40

【0078】

上記の水酸基を含有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば 2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、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、4 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のグリコール（メタ）アクリレート類、また、アリルアルコール、多価アルコールのモノアリルエーテル等を挙げることができる。

【0079】

上記のジイソシアネートとしては、脂環式、芳香族基含有脂肪族または芳香族のジイソシアネート化合物を挙げることができる。また、ジイソシアネート化合物のイソシアヌレ

50

ート（ジイソシアネートの三量体）も使用することができる。

【0080】

ジイソシアネート化合物としては、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、2, 2, 4 - トリメチルヘキサジイソシアネート、ウンデカンジイソシアネート - (1, 11)、リジンエステルジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 3 - および 1, 4 - ジイソシアネート、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン (IPDI)、4, 4' - ジイソシアナトジシクロジシクロメタン、 - ジプロピルエーテルジイソシアネート、チオジプロピルジイソシアネート、シクロヘキシル - 1, 4 - 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、1, 5 - ジメチル - 2, 4 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1, 5 - トリメチル - 2, 4 - ビス (イソシアナトエチル) - ベンゼン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1, 3, 5 - トリエチル - 2, 4 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、ジシクロヘキシルジメチルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネートおよびジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート等が挙げられる。

10

【0081】

また、2, 4 - ジイソシアナトトルエンおよび / または 2, 6 - ジイソシアナトトルエン、4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタンおよび 1, 4 - ジイソシアナトイソプロピルベンゼン、シクロヘキシル - 1, 4 - ジイソシアネート、トルエンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネートも用いることができる。更にこれらの化合物の混合物も使用することができる。

20

【0082】

上記ジイソシアネート化合物のイソシアヌレートとしては、上述したジイソシアネートの三量体を挙げるることができる。また上記イソシアネートは、ジイソシアネートあるいは三量体の混合物を使用することもできる。

【0083】

イソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマーと反応させ、ウレア基を生成させるアミン化合物としては、例えば、1級アミン、2級アミンをあげることができる。これらのうち、1級アミンを好適に使用することができる。

30

【0084】

1級アミンとしては、1個以上の1級アミノ基および1個以上のエーテルおよび / またはヒドロキシル基を有するアミンも使用することができ、例えば、エタノールアミン、6 - アミノヘキサノール、p - メトキシベンジルアミン、メトキシプロピルアミン、3, 4 - ジメトキシフェニルエチルアミン、2, 5 - ジメトキシアニリン、フルフリルアミン、テトラヒドロフルフリルアミン、ベンジルアミン、エチルアミン、プロピルアミン (n - プロピルアミン、イソプロピルアミン)、ブチルアミン (n - ブチルアミン、sec - ブチルアミン、tert - ブチルアミン)、n - ペンチルアミン、1 - メチルブチルアミン、1 - エチルプロピルアミン、2 - エチルブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ヘキサメチレンジアミンなどの1級アミンがあげられる。上記アミン化合物は混合して使用することができる。

40

【0085】

上記のアミン化合物としては、耐水性向上の観点から、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンが好ましい。

【0086】

上記イソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマーとアミン化合物との反応は、イソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマー中に存在するイソシアネート基と、アミン化合物中に存在する活性水素との当量比 (アミン化合物中に存在する活性水素 / イソシアネート基) が 0.5 ~ 2、好ましくは 0.7 ~ 1.5、より好ましくは 0.8 ~ 1.2

50

となるような割合で反応させて、公知の方法により行なうことができる。

【0087】

特に、上記イソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマーと上記アミン化合物との反応において、一般に上記イソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマーまたは上記アミン化合物のいずれか一方を化学量論量より過剰に使用することができ、例えばアミン化合物のアミノ基数対イソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマーのイソシアネート基数との比は0.7~1.5、好ましくは0.9~1.1とすることができる。

【0088】

イソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマーとアミン化合物との反応は両者を混合し、所望により温度を上げ、公知の方法で実施することができる。この反応は10~70、好ましくは20~50の温度で行うことが望ましい。一般に反応成分は公知の方法で混合することができるが、通常、アミン化合物にイソシアネート基を含有する重合性不飽和モノマーを加えることが望ましく、この添加は所望によりいくつかの段階に分けて行うことができる。一般にこの反応は溶剤、例えばアセトン、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、あるいは石油エーテルのような脂肪族炭化水素の存在下で行うことができる。

【0089】

上記ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)の使用割合は、得られる塗膜の平滑性及び鮮映性の観点から、重合性不飽和基を1分子中に1個有するウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)の合計量を基準として、5~70質量%、特に10~60質量%、さらに特に15~50質量%、さらにより特に15~40質量%の範囲内であるのが好適である。

共重合体(II)用モノマーとして用いるその他の重合性不飽和モノマー(c-4)は、上記ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)以外のモノマーであり、例えば、重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー(c-2)のうち、ウレア基を有するものを除くものを使用することができる。

【0090】

重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー(c-2)(ウレア基を有するものを除く)としては、共重合体(I)用モノマーで、例示したものを同様に使用することができ、さらに、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4~7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン(例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン)等のカルボニル基含有重合性不飽和モノマー等も使用することができる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上を組合せて使用することができる。

【0091】

共重合体(II)用モノマーとして用いるその他の重合性不飽和モノマー(c-4)は、少なくともその一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有することが好ましい。

【0092】

水酸基含有重合性不飽和モノマーは、得られる架橋樹脂粒子(C)に、硬化剤(B)と架橋反応する水酸基を含有せしめることによって塗膜の耐水性等を向上させると共に、該架橋樹脂粒子(C)の水性媒体中における安定性を向上せしめる機能を有する。

【0093】

水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、前記共重合体(I)用モノマーの重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー(c-2)で例示した水酸基含有重合性不飽和モノマーが挙げられる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

【0094】

水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、なかでも、2-ヒドロキシエチル(メタ)

10

20

30

40

50

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)アクリレートを好適に使用することができる。

【0095】

その他の重合性不飽和モノマー(c-4)として、水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有する場合、水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、架橋樹脂粒子(C)の水性媒体中における安定性及び得られる塗膜の耐チップング性に優れる観点から、ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)の合計量を基準として、1~30質量%であるのが好ましく、3~25質量%であるのがより好ましく、5~20質量%であるのが更に好ましい。

10

【0096】

また、上記その他の重合性不飽和モノマー(c-4)は、少なくともその一部として、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有することが好ましい。

【0097】

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、前記共重合体(I)用モノマーの重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー(c-2)で例示したカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーが挙げられる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

【0098】

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしては、なかでも、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を好適に使用することができる。

20

【0099】

その他の重合性不飽和モノマー(c-4)として、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する場合、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、架橋樹脂粒子(C)の水性媒体中における安定性に優れる観点から、ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)の合計量を基準として、1~30質量%であるのが好ましく、3~25質量%であるのがより好ましく、5~20質量%であるのが更に好ましい。

【0100】

また、上記その他の重合性不飽和モノマー(c-4)は、少なくともその一部として、炭素数4~22のアルキル基を有するアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレートを含有することが好ましい。

30

【0101】

炭素数4~22のアルキル基を有するアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(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、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(メタ)アクリレート、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、シクロドデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

40

【0102】

炭素数4~22のアルキル基を有するアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレートとしては、なかでも、炭素数4~8のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを好適に使用することができる。

【0103】

その他の重合性不飽和モノマー(c-4)として、炭素数4~22のアルキル基を有す

50

るアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレートを含む場合、炭素数4~22のアルキル基を有するアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレートの使用割合は、耐タレ性等の塗装作業性の観点から、ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)の合計量を基準として、1~80質量%であるのが好ましく、3~60質量%であるのがより好ましく、5~50質量%であるのが更に好ましい。

【0104】

また、上記その他の重合性不飽和モノマー(c-4)は、少なくともその一部として、炭素数1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート含有することが好ましい。

10

【0105】

炭素数1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートとしては、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、n-プロピル(メタ)アクリレート、iso-プロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは、単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0106】

炭素数1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートとしては、得られる塗料の安定性を向上させる観点から、なかでも、メチルメタクリレート及び/又はエチルメタクリレートを好適に使用することができ、特にメチルメタクリレートをより好適に使用することができる。

20

【0107】

その他の重合性不飽和モノマー(c-4)として、炭素数1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを含む場合、炭素数1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートの使用割合は、ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)の合計量を基準として、1~80質量%であるのが好ましく、3~60質量%であるのがより好ましく、5~50質量%であるのが更に好ましい。

【0108】

さらに、共重合体(II)用モノマーとして用いるその他の重合性不飽和モノマー(c-4)としては、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(c-1)を使用することができる。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(c-1)としては、共重合体(I)用モノマーで、例示したものを同様に使用することができる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上を組合せて使用することができる。

30

【0109】

架橋樹脂粒子(C)における共重合体(I)/共重合体(II)の割合は、塗膜の平滑性向上の観点から、固形分質量比で10/95~95/5であるのが好ましく、50/50~90/10であるのがより好ましく、65/35~85/15であるのが更に好ましい。

【0110】

架橋樹脂粒子(C)は、得られる塗膜の耐チップング性等に優れる観点から、水酸基価が1~50mg KOH/gであるのが好ましく、2~30mg KOH/gであるのがより好ましく、5~20mg KOH/gであるのが更に好ましい。

40

【0111】

また、架橋樹脂粒子(C)は、塗膜の平滑性及び塗料の安定性等に優れる観点から、酸価が2~50mg KOH/gであるのが好ましく、5~40mg KOH/gであるのがより好ましく、10~30mg KOH/gであるのがさらに好ましい。

【0112】

架橋樹脂粒子(C)は、例えば、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(c-1)及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマ

50

ー(c-2)を含有するモノマー混合物を乳化重合して得られる共重合体(I)を含むエマルジョン中に、ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)を含有するモノマー混合物を添加し、さらに乳化重合することにより得られる共重合体(II)を調製することによって得ることができる。

【0113】

共重合体(I)のエマルジョンを調製する乳化重合は、シード重合法、ミニエマルジョン重合法等の従来公知の方法により行うことができ、例えば、乳化剤の存在下で、重合開始剤を使用してモノマー混合物を乳化重合することにより行うことができる。

【0114】

上記乳化剤としては、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤が好適であり、該アニオン性乳化剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸などのナトリウム塩やアンモニウム塩が挙げられ、また、ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

また、1分子中にアニオン性基とポリオキシエチレン基やポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基を有するポリオキシアルキレン基含有アニオン性乳化剤や、1分子中に該アニオン性基と重合性不飽和基とを有する反応性アニオン性乳化剤を使用してもよい。

【0115】

上記乳化剤の使用量は、使用される全モノマーの合計量を基準にして、0.1~15質量%が好ましく、0.5~10質量%がより好ましく、1~5質量%が更に好ましい。

【0116】

前記重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(2-メチルプロピオンニトリル)、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノブタン酸)、ジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤は、一種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。また、上記重合開始剤に、必要に応じて、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用して、レドックス開始剤としてもよい。

【0117】

上記重合開始剤の使用量は、一般に、使用される全モノマーの合計質量を基準にして、0.1~5質量%程度が好ましく、0.2~3質量%程度がより好ましい。該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類及び量などに応じて適宜選択することができる。例えば、予めモノマー混合物又は水性媒体に含ませてもよく、或いは重合時に一括して添加してもよく又は滴下してもよい。

【0118】

また、前記モノマー混合物は、得られる架橋樹脂粒子(C)の分子量を調整する目的で、連鎖移動剤を含んでいてもよい。該連鎖移動剤としては、メルカプト基を有する化合物

が包含され、具体的には例えば、ラウリルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2-メチル-5-*tert*-ブチルチオフェノール、メルカプトエタノール、チオグリセロール、メルカプト酢酸(チオグリコール酸)、メルカプトプロピオネート、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオネート等が挙げられる。該連鎖移動剤を使用する場合、その使用量は、一般に、使用される全モノマーの合計量を基準にして、0.05~10質量%、特に0.1~5質量%の範囲内が好適である。

【0119】

さらに、前記モノマー混合物には、必要に応じて、ヘキサデカン等の長鎖飽和炭化水素系溶剤、ヘキサデカノール等の長鎖アルコール系溶剤等の有機溶剤等を配合してもよい。

10

【0120】

架橋樹脂粒子(C)は、上記で得られる共重合体(I)のエマルジョンに、ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)を含有するモノマー混合物を添加し、さらに重合させて共重合体(II)を形成することによって、得ることができる。

【0121】

上記共重合体(II)を形成するモノマー混合物は、必要に応じて、前記乳化剤、重合開始剤、還元剤、連鎖移動剤等の成分を適宜含有することができる。また、当該モノマー混合物は、そのまま滴下することもできるが、該モノマー混合物を水性媒体に分散して得られるモノマー乳化物として滴下することが望ましい。この場合におけるモノマー乳化物の粒子径は特に制限されるものではない。

20

【0122】

共重合体(II)を形成するモノマー混合物の重合方法としては、例えば、該モノマー混合物又はその乳化物を、一括で又は徐々に滴下して、上記共重合体(I)のエマルジョンに添加し、攪拌しながら適当な温度に加熱する方法が挙げられる。

【0123】

かくして得られる架橋樹脂粒子(C)は、通常、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(c-1)及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー(c-2)からなるモノマー混合物の共重合体(I)をコア部とし、ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)及びその他の重合性不飽和モノマー(c-4)からなるモノマー混合物の共重合体(II)をシェル部とする複層構造を有する。

30

【0124】

また、架橋樹脂粒子(C)は、上記共重合体(I)を得る工程と共重合体(II)を得る工程の間に、他の樹脂層を形成する重合性不飽和モノマー(1種または2種以上の混合物)を供給して乳化重合を行なう工程を追加することによって、3層またはそれ以上の層からなる架橋樹脂粒子としてもよい。

【0125】

なお、本発明において、架橋樹脂粒子(C)の「シェル部」は樹脂粒子の最外層に存在する重合体層を意味し、「コア部」は上記シェル部を除く樹脂粒子内層の重合体層を意味し、「コア/シェル型構造」は上記コア部とシェル部を有する構造を意味するものである。上記コア/シェル型構造は、通常、コア部がシェル部に完全に被覆された層構造が一般的であるが、コア部とシェル部の質量比率等によっては、シェル部のモノマー量が層構造を形成するのに不十分な場合もあり得る。そのような場合は、上記のような完全な層構造である必要はなく、コア部の一部をシェル部が被覆した構造であってもよく、あるいはコア部の一部にシェル部の構成要素である重合性不飽和モノマーがグラフト重合した構造であってもよい。また、上記コア/シェル型構造における多層構造の概念は、本発明の架橋樹脂粒子(C)においてコア部に多層構造が形成される場合にも同様に当てはまるものとする。

40

【0126】

架橋樹脂粒子(C)は、一般に10~500nm、好ましくは30~300nm、特に

50

好ましくは50～200nmの範囲内の平均粒子径を有することができる。

【0127】

本明細書において、架橋樹脂粒子(C)の平均粒子径は、サブミクロン粒度分布測定装置を用いて、常法により脱イオン水で希釈してから20で測定した値である。サブミクロン粒度分布測定装置としては、例えば、「COULTER N4型」(商品名、ベックマン・コールター社製)を用いることができる。

【0128】

架橋樹脂粒子(C)が、カルボキシル基等の酸性基を有する場合は、該架橋樹脂粒子(C)の粒子の機械的安定性を向上させるために、該酸性基を中和剤により中和することが望ましい。該中和剤としては、酸性基を中和できるものであれば特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエチルアミン、アンモニア水などが挙げられる。これらの中和剤は、中和後の架橋樹脂粒子(C)の水分散液のpHが4.0～9.0程度となるような量で用いることが望ましい。

【0129】

水性塗料組成物

本発明の水性塗料組成物は、前記水性被膜形成性樹脂(A)、硬化剤(B)及び架橋樹脂粒子(C)を含有する塗料組成物である。

【0130】

本発明の水性塗料組成物における水性被膜形成性樹脂(A)、硬化剤(B)及び架橋樹脂粒子(C)の配合割合は、水性被膜形成性樹脂(A)及び硬化剤(B)の合計100質量部を基準として、下記の範囲内であることが好適である。

【0131】

水性被膜形成性樹脂(A): 60～95質量部、好ましくは65～90質量部、さらに好ましくは70～90質量部、

硬化剤(B): 5～40質量部、好ましくは10～35質量部、さらに好ましくは10～30質量部、

架橋樹脂粒子(C): 1～100質量部、好ましくは3～50質量部、さらに好ましくは5～40質量部。

【0132】

本発明の水性塗料組成物を使用することにより、平滑性、鮮映性及び耐水性に優れた塗膜を形成できる理由は明確ではないが、本塗料中の架橋樹脂粒子(C)がコア部に架橋構造を有することにより、該樹脂粒子の形状が比較的均一な状態で安定に維持されるため、平滑性が向上し、また該架橋構造により、形成される複層塗膜への水の浸透が抑制されるため耐水性が向上することが推察される。

【0133】

さらに該架橋樹脂粒子(C)がシエル部にウレア基を有することにより、ウレタン基やアミド基等に比べ水素結合による擬似架橋構造が密となり、塗着塗膜に高い粘度上昇効果を発現させることができるため、該塗膜上に水性塗料を塗装した際の両塗膜間の混層が抑制されて鮮映性が向上することが推察される。

【0134】

本発明の水性塗料組成物は、さらに、顔料(D)を含有することが好ましい。顔料(D)としては、例えば、着色顔料、体質顔料、光輝性顔料などを挙げることができ、顔料(D)はそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0135】

本発明の水性塗料組成物が、顔料(D)を含有する場合、顔料(D)の配合量は、本発明の水性塗料組成物中の、水性被膜形成性樹脂(A)、硬化剤(B)及び架橋樹脂粒子(C)の合計100質量部を基準として、一般に1～200質量部、好ましくは20～150質量部、さらに好ましくは50～120質量部の範囲内であることができる。

【0136】

10

20

30

40

50

上記着色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、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、スレン系顔料、ペリレン顔料などが挙げられ、なかでも、酸化チタン、カーボンブラックを好適に使用することができる。

【0137】

本発明の水性塗料組成物が上記着色顔料を含有する場合、該着色顔料の配合量は、本発明の水性塗料組成物中の水性被膜形成性樹脂(A)、硬化剤(B)及び架橋樹脂粒子(C)の合計100質量部を基準として、通常1~120質量部、好ましくは3~100質量部、さらに好ましくは5~90質量部の範囲内であることができる。

【0138】

また、前記体質顔料としては、例えば、クレー、カオリン、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナホワイトなどが挙げられ、なかでも、硫酸バリウム及び/又はタルクを使用することが好ましい。

【0139】

なかでも、上記体質顔料として、平均一次粒子径が1 μ m以下の硫酸バリウム、さらに好ましくは平均一次粒子径が0.01~0.8 μ mの範囲内である硫酸バリウムを含有することが、平滑性に優れ、水性ベースコート塗料(水性第2着色塗料(Y))として光輝性顔料を含有する塗料を使用する場合に、フリップフロップ性が高く、メタリックムラの少ない優れた外観を有する複層塗膜を得られるため、好適である。

【0140】

なお、本発明における硫酸バリウムの平均一次粒子径は、硫酸バリウムを走査型電子顕微鏡で観察し、電子顕微鏡写真上に無作為に引いた直線上にある硫酸バリウム20個の最大径を平均した値である。

【0141】

本発明の水性塗料組成物が上記体質顔料を含有する場合、該体質顔料の配合量は、本発明の水性塗料組成物中の水性被膜形成性樹脂(A)、硬化剤(B)及び架橋樹脂粒子(C)の合計100質量部を基準として、通常1~120質量部、好ましくは5~100質量部、さらに好ましくは10~80質量部の範囲内であることができる。

【0142】

また、前記光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム(蒸着アルミニウムを含む)、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母、ガラスフレーク、ホログラム顔料などを挙げる事ができ、これらの光輝性顔料は、1種単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。アルミニウム顔料には、ノンリーフィング型アルミニウムとリーフィング型アルミニウムがあるが、いずれも使用できる。

【0143】

本発明の水性塗料組成物が上記光輝性顔料を含有する場合、該光輝性顔料の配合量は、本発明の水性塗料組成物中の水性被膜形成性樹脂(A)、硬化剤(B)及び架橋樹脂粒子(C)の合計100質量部を基準として、通常1~50質量部、好ましくは2~30質量部、さらに好ましくは3~20質量部の範囲内であることができる。

【0144】

オリゴマー(E)

本発明の水性塗料組成物には、複層塗膜の塗面平滑性を向上させる観点から、水トランス10以上、好ましくは20以上、さらに好ましくは50以上であり、かつ、数平均分子量200~1500、好ましくは300~1000、さらに好ましくは400~1000のオリゴマー化合物(前記アクリル樹脂(A)を除く)をさらに含有することができる。

【0145】

具体的には、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等のポリアルキレングリコール、これらのエーテル化物等をあげることができる。

10

20

30

40

50

なかでも、水酸基含有オリゴマー、特にポリオキシプロピレングリセリルエーテルを用いることが好ましい。

【0146】

市販品としては、GP400、GP600、GP1000（以上、三洋化成社製）等をあげることができる。

【0147】

本発明において、オリゴマーについての水トレランスは以下の測定により得られる値である。

【0148】

オリゴマーの水トレランスの測定は、以下の方法により行なった。直径5cmの200mlビーカーに試料（オリゴマー）を5.0g取り、50mlのアセトンで希釈する。試料溶液を20とし、ビーカーの底面の下に4号活字が印刷された新聞を置き、マグネチックスターラーで攪拌しながら、脱イオン水を滴下していく。この時、ビーカー底面の下に置いた新聞の4号活字が該ビーカー上部から透視し判読できる限界の脱イオン水の最大滴下量（ml）を水トレランスとする。上記水トレランスの値が大きいほどオリゴマーは親水性であることを意味する。

10

【0149】

本発明の水性塗料組成物が、オリゴマー（E）を含有する場合、その配合量は、水性被膜形成性樹脂（A）、硬化剤（B）及び架橋樹脂粒子（C）の合計固形分100質量部に対して1～30質量部であるのが好ましく、3～20質量部であるのがより好ましく、5～15質量部であるのが更に好ましい。

20

【0150】

本発明の水性塗料組成物は、タレ、ワキ等の作業性向上の観点から、さらに、疎水性溶媒（F）を含有することが好ましい。

【0151】

該疎水性溶媒（F）としては、20において、100gの水に溶解する質量が10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g以下の有機溶媒であるのが望ましい。かかる有機溶媒としては、例えば、ゴム揮発油、ミネラルスピリット、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の炭化水素系溶媒；1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等のアルコール系溶媒；酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、酢酸メチルアミル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル等のエステル系溶媒；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチルn-アミルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶媒を挙げることができる。これらは、1種単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

30

【0152】

疎水性溶媒（F）としては、アルコール系疎水性溶媒を用いることが好ましい。なかでも、炭素数7～14のアルコール系疎水性溶媒が好ましく、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコール系疎水性溶媒がさらに好ましい。

40

【0153】

本発明の水性塗料組成物が、疎水性溶媒（F）を含有する場合、その配合量は、水性被膜形成性樹脂（A）、硬化剤（B）及び架橋樹脂粒子（C）の合計固形分100質量部に対して、3～50質量部であるのが好ましく、5～40質量部であるのがより好ましく、8～30質量部であるのが更に好ましい。

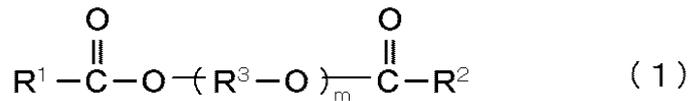
50

【 0 1 5 4 】

また、本発明の水溶性塗料組成物は、得られる塗膜の平滑性及び鮮映性向上の観点から、さらに、下記一般式(1)

【 0 1 5 5 】

【化1】



【 0 1 5 6 】

[式中、 R^1 及び R^2 は、独立して炭素数4～18の炭化水素基を表し、 R^3 は炭素数2～4のアルキレン基を表し、 m は3～25の整数を表し、複数の R^3 同士は同一でも異なってもよい。]

で表されるジエステル化合物(G)を含有することができる。

【 0 1 5 7 】

上記炭化水素基としては、炭素数5～11のアルキル基が好ましく、炭素数5～9のアルキル基がより好ましく、炭素数6～8のアルキル基がさらに好ましい。特に、上記 R^1 及び R^2 が、炭素数6～8の分岐状のアルキル基である場合、塗料を比較的長期間貯蔵した後に塗装した場合にも、形成される塗膜に優れた平滑性及び鮮映性を付与することができる。

【 0 1 5 8 】

上記ジエステル化合物(G)は、例えば、2個の末端水酸基を有するポリオキシアルキレングリコールと、炭素数4～18の炭化水素基を有するモノカルボン酸をエステル化反応させることにより得ることができる。

【 0 1 5 9 】

上記ポリオキシアルキレングリコールとしては、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、ポリエチレンとプロピレングリコールの共重合体、ポリブチレングリコール等を挙げることができる。この中でも特に、ポリエチレングリコールを用いることが好ましい。これらのポリオキシアルキレングリコールは一般に数平均分子量が100～1,200、好ましくは150～600、さらに好ましくは200～400の範囲内であることが好適である。

【 0 1 6 0 】

また、前記炭素数4～18の炭化水素基を有するモノカルボン酸としては、例えば、ペンタン酸、ヘキサン酸、2-エチルブタン酸、3-メチルペンタン酸、安息香酸、シクロヘキサンカルボン酸、ヘプタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、ノナン酸、2-エチルヘプタン酸、デカン酸、2-エチルオクタン酸、4-エチルオクタン酸、ドデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸等を挙げることができる。なかでも、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、ノナン酸、2-エチルヘプタン酸、デカン酸、2-エチルオクタン酸、4-エチルオクタン酸等の炭素数5～9のアルキル基を有するモノカルボン酸が好ましく、ヘプタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、ノナン酸、2-エチルヘプタン酸等の炭素数6～8のアルキル基を有するモノカルボン酸がより好ましく、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、2-エチルヘプタン酸等の炭素数6～8の分岐状のアルキル基を有するモノカルボン酸がさらに好ましい。

【 0 1 6 1 】

上記ポリオキシアルキレングリコールと炭素数4～18の炭化水素基を有するモノカルボン酸とのジエステル化反応はそれ自体既知の方法で行なうことができる。上記ポリオキシアルキレングリコール及び炭素数4～18の炭化水素基を有するモノカルボン酸はそれ

10

20

30

40

50

ぞれ単独で又は2種以上組み合わせで使用することができる。また、得られるジエステル化合物(G)の分子量は320~1,400、好ましくは450~1,000、さらに好ましくは500~800、特に好ましくは500~700の範囲内であることが好適である。

【0162】

本発明の水性塗料組成物が、ジエステル化合物(G)を含有する場合、その配合量は、水性被膜形成性樹脂(A)、硬化剤(B)及び架橋樹脂粒子(C)の合計固形分100質量部に対して1~30質量部であるのが好ましく、3~20質量部であるのがより好ましく、5~15質量部であるのが更に好ましい。

【0163】

また、本発明の水性塗料組成物は、必要に応じて、増粘剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、上記疎水性溶媒(F)以外の有機溶剤、表面調整剤、沈降防止剤等の塗料用添加剤を含有することが出来る。

【0164】

上記増粘剤としては、例えば、ケイ酸塩、金属ケイ酸塩、モンモリロナイト、コロイド状アルミナ等の無機系増粘剤；(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体、ポリアクリル酸ソーダ等のポリアクリル酸系増粘剤；1分子中に親水性部分と疎水性部分を有し、水性媒体中において、該疎水性部分が塗料中の顔料やエマルション粒子の表面に吸着したり、該疎水性部分同士が会合したりすることにより効果的に増粘作用を示す会合型増粘剤；カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の繊維素誘導体系増粘剤；カゼイン、カゼイン酸ソーダ、カゼイン酸アンモニウム等のタンパク質系増粘剤；アルギン酸ソーダ等のアルギン酸系増粘剤；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルベンジルエーテル共重合体等のポリビニル系増粘剤；プルロニックポリエーテル、ポリエーテルジアルキルエステル、ポリエーテルジアルキルエーテル、ポリエーテルエポキシ変性物等のポリエーテル系増粘剤；ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体の部分エステル等の無水マレイン酸共重合体系増粘剤；ポリアמידアミン塩等のポリアמיד系増粘剤などが挙げられる。これらの増粘剤は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせで使用することができる。

【0165】

上記ポリアクリル酸系増粘剤としては、市販品を使用できる。市販品の商品名として、例えば、ロームアンドハース社製の「プライマルASE-60」、「プライマルTT-615」、「プライマルRM-5」、サンノブコ社製の「SNシックナー613」、「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」等が挙げられる。また、上記会合型増粘剤としては、市販品を使用できる。市販品の商品名として、例えば、ADEKA社製の「UH-420」、「UH-450」、「UH-462」、「UH-472」、「UH-540」、「UH-752」、「UH-756VF」、「UH-814N」、ロームアンドハース社製の「プライマルRM-8W」、「プライマルRM-825」、「プライマルRM-2020NPR」、「プライマルRM-12W」、「プライマルSCT-275」、サンノブコ社製の「SNシックナー612」、「SNシックナー621N」、「SNシックナー625N」、「SNシックナー627N」、「SNシックナー660T」等が挙げられる。

【0166】

上記増粘剤としては、ポリアクリル酸系増粘剤及び/又は会合型増粘剤を用いるのが好ましく、会合型増粘剤を用いるのがより好ましく、末端に疎水基を有し、分子鎖中にウレタン結合を含有するウレタン会合型増粘剤を用いるのが更に好ましい。該ウレタン会合型増粘剤としては、市販品を使用できる。市販品の商品名として、例えば、ADEKA社製の「UH-420」、「UH-462」、「UH-472」、「UH-540」、「UH-752」、「UH-756VF」、「UH-814N」、サンノブコ社製の「SNシックナー612」、「SNシックナー621N」、「SNシックナー625N」、「SNシックナー627N」、「SNシックナー660T」等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 7 】

また、本発明の水性塗料組成物が、上記増粘剤を含有する場合、該増粘剤の配合量は、水性被膜形成性樹脂（A）、硬化剤（B）及び架橋樹脂粒子（C）の合計固形分100質量部に対して、0.01～10質量部であるのが好ましく、0.05～3質量部であるのがより好ましく、0.1～2質量部であるのが更に好ましい。

【 0 1 6 8 】

水性塗料組成物の調整

本発明の水性塗料組成物は、水性被膜形成性樹脂（A）、硬化剤（B）、及び架橋樹脂粒子（C）、並びに、必要に応じて、顔料（D）、オリゴマー（E）、疎水性溶媒（F）、ジエステル化合物（G）及びその他の塗料用添加剤を、公知の方法により、水性媒体中
10
で、混合、分散することによって、調製することができる。また、水性媒体としては、脱イオン水又は脱イオン水と親水性有機溶媒の混合物を使用することができる。親水性有機溶媒としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができる。

【 0 1 6 9 】

本発明の水性塗料組成物の固形分濃度は、通常、20～70質量%であるのが好ましく、30～60質量%であるのがより好ましく、35～60質量%であるのが更に好ましい。

【 0 1 7 0 】

塗膜形成方法

本発明の水性塗料組成物は、種々の被塗物に、塗装することにより、平滑性、鮮映性、耐水性及び耐チップング性に優れた塗膜を形成することができる。なかでも、水性塗料を塗り重ねる複層塗膜形成方法における下層塗膜を形成する水性塗料として、本発明の水性塗料組成物を使用することが、平滑性、鮮映性、耐水性及び耐チップング性に優れた複層塗膜を形成できるため、特に好ましい。さらに、水性塗料を塗り重ねる複層塗膜形成方法における下層塗膜を形成する水性塗料として使用する場合、本発明の水性塗料組成物塗装後、プレヒート（予備加熱）等を施すことなく水性塗料を塗り重ねても平滑性及び鮮映性に優れた複層塗膜を形成できるため、特に好ましい。
20

【 0 1 7 1 】

被塗物

本発明の水性塗料組成物を適用する被塗物は、特に限定されない。該被塗物としては、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車車体の外板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器等の家庭電気製品の外板部等を挙げることができる。これらの内、自動車車体の外板部及び自動車部品が好ましい。
30

【 0 1 7 2 】

これらの被塗物の材質としては、特に限定されるものではない。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、亜鉛合金（Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等）メッキ鋼等の金属材料；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、エポキシ樹脂等の樹脂類、各種のFRP等のプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリート等の無機材料；木材；紙、布等の繊維材料等を挙げることができる。これらの内、金属材料及びプラスチック材料が好ましい。
40

【 0 1 7 3 】

また、被塗物としては、自動車車体外板部、家庭電気製品、これらを構成する鋼板等の金属基材等の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等の表面処理が施されたものであってもよい。更に、被塗物は、該金属表面に、下塗塗膜及び/又は中塗塗膜が形成されたものであってもよい。なかでも、電着塗料によって下塗塗膜が形成された車体が好ましく、カチオン電着塗料によって下塗塗膜が形成された車体が特に好ましい。
50

【0174】

塗装方法

本発明の水性塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されず、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装などが挙げられ、これらの塗装方法でウェット塗膜を形成することができる。これらの内、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。塗装に際して、必要に応じて、静電印加してもよい。

【0175】

本発明の水性塗料組成物の塗布量は、硬化膜厚として、通常、5～70 μm程度、好ましくは10～50 μm程度、より好ましくは20～40 μm程度となる量であるのが好ましい。

10

【0176】

ウェット塗膜の硬化は、被塗物に本発明塗料組成物を塗装後、加熱することにより行うことができる。加熱は、公知の加熱手段により行うことができる。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、80～180程度が好ましく、100～170程度がより好ましく、120～160程度が更に好ましい。加熱時間は、特に制限されるものではないが、通常、10～60分間程度が好ましく、20～40分間程度がより好ましい。

【0177】

本発明の水性塗料組成物の塗装後は、上記加熱硬化を行なう前に、ワキ等の塗膜欠陥の発生を防止する観点から、塗膜が実質的に硬化しない加熱条件でプレヒート、エアブロー等を行うことができるが、塗装工程の短縮の観点から、該プレヒート、エアブロー等を行なうことなく加熱硬化を行なうこともできる。プレヒートの温度は、40～100程度が好ましく、50～90程度がより好ましく、60～80程度が更に好ましい。プレヒートの時間は、30秒間～15分間程度が好ましく、1～10分間程度がより好ましく、2～5分間程度が更に好ましい。また、上記エアブローは、通常、被塗物の塗装面に、常温又は25～80程度の温度に加熱された空気を、30秒間～15分間程度吹き付けることにより行うことができる。

20

【0178】

本発明の水性塗料組成物は、自動車車体等の被塗物に、中塗塗膜及び上塗塗膜からなる複層塗膜を、2コート1ベーク方式で形成する場合に、中塗塗膜形成用として、好適に用いることができる。この場合の塗膜形成方法は、下記方法Iに従って、行うことができる。

30

【0179】

方法I

- (1) 被塗物に、本発明の水性塗料組成物を塗装して中塗塗膜を形成する工程、
- (2) 上記の未硬化中塗塗膜上に、水性上塗塗料を塗装して上塗塗膜を形成する工程、並びに
- (3) 上記の未硬化中塗塗膜及び未硬化上塗塗膜を、同時に加熱硬化させる工程を含む塗膜形成方法。

【0180】

上記方法Iにおける被塗物は、カチオン電着塗料により下塗塗膜が形成された自動車車体等が好ましい。なお、本明細書において、未硬化塗膜には、指触乾燥状態の塗膜及び半硬化乾燥状態の塗膜が含まれる。

40

【0181】

本発明の水性塗料組成物を、上記方法Iの2コート1ベーク方式で塗装する場合、その塗装膜厚は、硬化膜厚として、5～60 μm程度が好ましく、10～50 μm程度がより好ましく、15～40 μm程度が更に好ましい。また、上記水性上塗塗料の塗装膜厚は、硬化膜厚として、10～80 μm程度が好ましく、15～60 μm程度がより好ましく、20～50 μm程度が更に好ましい。

【0182】

50

また、方法 I において、上記本発明水性塗料組成物の塗装後は、ワキ等の塗膜欠陥の発生を防止する観点から、塗膜が実質的に硬化しない加熱条件でプレヒート、エアブロー等を行うことができるが、塗装工程の短縮の観点からは、該プレヒート、エアブロー等の工程を省略するのが好ましい。プレヒートの温度は、40～100 程度が好ましく、50～90 程度がより好ましく、60～80 程度が更に好ましい。プレヒートの時間は、30 秒間～15 分間程度が好ましく、1～10 分間程度がより好ましく、2～5 分間程度が更に好ましい。また、上記エアブローは、通常、被塗物の塗装面に、常温又は 25～80 程度の温度に加熱された空気を、30 秒間～15 分間程度吹き付けることにより行うことができる。

【0183】

10

また、上記水性上塗塗料の塗装後において、塗膜が実質的に硬化しない加熱条件で上記プレヒート、エアブロー等を行うことができる。

【0184】

上記未硬化中塗塗膜及び未硬化上塗塗膜の両塗膜の加熱硬化は、前述した公知の加熱手段により行うことができる。加熱温度は、80～180 程度が好ましく、100～170 程度がより好ましく、120～160 程度が更に好ましい。また、加熱時間は、10～60 分間程度が好ましく、20～40 分間程度がより好ましい。この加熱により、中塗塗膜及び上塗塗膜の両塗膜を同時に硬化させることができる。

【0185】

上記方法 I で用いられる水性上塗塗料は、一般に、被塗物に優れた外観を付与することを目的とするものであって、自動車車体等の塗装用として公知の熱硬化性水性上塗塗料をいずれも使用できる。例えば、カルボキシ基、水酸基などの架橋性官能基を有する、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、エポキシ樹脂などの基体樹脂と、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂などの硬化剤からなる樹脂成分を、顔料、その他の添加剤と共に水に溶解ないし分散させて塗料化したものを使用することができる。なかでも、基体樹脂として前記水酸基含有アクリル樹脂(A1)及び/又は水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)を使用し、硬化剤としてメラミン樹脂を使用する熱硬化型水性塗料を好適に用いることができる。

20

【0186】

また、上記顔料としては、前記着色顔料、体質顔料、光輝性顔料等を使用することができる。なかでも、水性上塗塗料が上記顔料の少なくとも1種として着色顔料を含有することが好ましい。

30

上記着色顔料としては、例えば、本発明の水性塗料組成物の説明において例示した、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、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、スレン系顔料、ペリレン顔料などが挙げられる。

【0187】

水性上塗塗料が上記着色顔料を含有する場合、該着色顔料の配合量は、水性上塗塗料中の樹脂固形分100質量部を基準として、通常、1～120質量部、好ましくは3～100質量部、さらに好ましくは5～90質量部の範囲内であることが好適である。

40

【0188】

また、水性上塗塗料は、さらに必要に応じて、硬化触媒、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、有機溶剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤を単独でもしくは2種以上組み合わせて含有することができる。

【0189】

また、本発明の水性塗料組成物は、自動車車体等の被塗物に、中塗塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜からなる複層塗膜を、3コート1ベーク方式で形成する場合に、中塗塗膜形成用として、好適に用いることができる。この場合の塗膜形成方法は、下記方法 I I に従って、行うことができる。

【0190】

50

方法 I I

- (1) 被塗物に、本発明の水性塗料組成物を塗装して中塗塗膜を形成する工程、
(2) 上記の未硬化の中塗塗膜上に水性ベースコート塗料を塗装してベースコート塗膜を形成する工程、
(3) 上記の未硬化のベースコート塗膜上に、クリヤコート塗料を塗装してクリヤコート塗膜を形成する工程、並びに
(4) 上記の未硬化中塗塗膜、未硬化ベースコート塗膜及び未硬化クリヤコート塗膜を、同時に加熱硬化させる工程
を含む複層塗膜形成方法。

【0191】

上記方法 I I における被塗物としては、カチオン電着塗料により下塗塗膜が形成された自動車車体等が好ましい。

【0192】

方法 I I において、本発明の水性塗料組成物の塗装膜厚は、通常、硬化膜厚で 5 ~ 60 μm 程度が好ましく、10 ~ 50 μm 程度がより好ましく、15 ~ 40 μm 程度が更に好ましい。また、水性ベースコート塗料の塗装膜厚は、硬化膜厚として、5 ~ 30 μm 程度が好ましく、8 ~ 25 μm 程度がより好ましく、10 ~ 20 μm 程度が更に好ましい。また、クリヤコート塗料の塗装膜厚は、通常、硬化膜厚で 10 ~ 80 μm 程度が好ましく、15 ~ 60 μm 程度がより好ましく、20 ~ 50 μm 程度が更に好ましい。

【0193】

また、方法 I I において、本発明の水性塗料組成物の塗装後は、ワキ等の塗膜欠陥の発生を防止する観点から、塗膜が実質的に硬化しない加熱条件でプレヒート、エアブロー等を行うことができるが、塗装工程の短縮の観点からは、該プレヒート、エアブロー等の工程を省略するのが好ましい。プレヒートの温度は、40 ~ 100 程度が好ましく、50 ~ 90 程度がより好ましく、60 ~ 80 程度が更に好ましい。プレヒートの時間は、30 秒間 ~ 15 分間程度が好ましく、1 ~ 10 分間程度がより好ましく、2 ~ 5 分間程度が更に好ましい。また、上記エアブローは、通常、被塗物の塗装面に、常温又は 25 ~ 80 程度の温度に加熱された空気を、30 秒間 ~ 15 分間程度吹き付けることにより行うことができる。

【0194】

また、水性ベースコート塗料の塗装後においても、上記プレヒート、エアブロー等を行うことができる。

【0195】

また、クリヤコート塗料の塗装後においても、必要に応じて、室温で 1 ~ 60 分間程度のインターバルをおいたり、40 ~ 80 程度で 1 ~ 60 分間程度プレヒートすることができる。

【0196】

上記未硬化中塗塗膜、未硬化ベースコート塗膜及び未硬化クリヤコート塗膜の 3 層塗膜の加熱硬化は、前述した公知の加熱手段により行うことができる。加熱温度は、80 ~ 180 程度が好ましく、100 ~ 170 程度がより好ましく、120 ~ 160 程度が更に好ましい。また、加熱時間は、10 ~ 60 分間程度が好ましく、20 ~ 40 分間程度がより好ましい。この加熱により、中塗塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜の 3 層塗膜を同時に硬化させることができる。

【0197】

上記方法 I I で用いられる水性ベースコート塗料としては、自動車車体等の塗装用として公知の熱硬化性水性ベースコート塗料をいずれも使用できる。例えば、カルボキシル基、水酸基などの架橋性官能基を有する、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、エポキシ樹脂などの基体樹脂と、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂などの硬化剤からなる樹脂成分を、顔料、その他の添加剤と共に水に溶解ないし分散させて塗料化したものを使用することができる。な

10

20

30

40

50

かでも、基体樹脂として前記水酸基含有アクリル樹脂（A1）及び/又は水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）を使用し、硬化剤としてメラミン樹脂を使用する熱硬化型水性塗料を好適に用いることができる。

【0198】

また、上記顔料としては、前記着色顔料、体質顔料、光輝性顔料等を使用することができる。なかでも、水性ベースコート塗料が、上記顔料の少なくとも1種として光輝性顔料を含有することが好ましい。

上記光輝性顔料としては、例えば、本発明の水性塗料組成物の説明において例示した、アルミニウム（蒸着アルミニウムを含む）、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母、ガラスフレーク、ホログラム顔料等を挙げることができる。なかでも、アルミニウム、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母を用いることが好ましく、アルミニウムを用いることが特に好ましい。上記光輝性顔料は単独でもしくは2種以上組み合わせで使用することができる。

10

【0199】

また、上記光輝性顔料はりん片状であることが好ましい。また、該光輝性顔料としては、長手方向寸法が1~100 μ m、特に5~40 μ m、厚さが0.0001~5 μ m、特に0.001~2 μ mの範囲内にあるものが適している。

【0200】

水性ベースコート塗料が上記光輝性顔料を含有する場合、該光輝性顔料の配合量は、水性ベースコート塗料中の樹脂固形分100質量部を基準として、通常、1~50質量部、好ましくは2~30質量部、さらに好ましくは3~20質量部の範囲内であることが好適である。

20

【0201】

また、水性ベースコート塗料は、前記疎水性溶媒（F）を含有することが好ましい。

【0202】

疎水性溶媒（F）としては、得られる塗膜の光輝感に優れる観点から、アルコール系疎水性溶媒を用いることが好ましい。なかでも、炭素数7~14のアルコール系疎水性溶媒、例えば、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテルからなる群より選ばれ最少とも1種のアルコール系疎水性溶媒がさらに好ましい。

30

【0203】

水性ベースコート塗料が、疎水性溶媒（F）を含有する場合、その配合量は、得られる塗膜の光輝感に優れる観点から、水性ベースコート塗料中の樹脂固形分100質量部を基準として、2~70質量部、好ましくは11~60質量部、さらに好ましくは16~50質量部の範囲内であることが好適である。

【0204】

また、水性ベースコート塗料は、さらに必要に応じて、硬化触媒、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、有機溶剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤を単独でもしくは2種以上組み合わせで含有することができる。

40

【0205】

前記方法IIで用いられるクリヤコート塗料としては、自動車車体等の塗装用として公知の熱硬化性クリヤコート塗料をいずれも使用できる。例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂及び架橋剤を含有する有機溶剤型熱硬化性塗料組成物、水性熱硬化性塗料組成物、粉体熱硬化性塗料組成物等を挙げることができる。

【0206】

上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、シラノール基等を挙げることができる。基体樹脂の種類としては、例えば、アク

50

リル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂などを挙げることができる。架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、カルボキシル基含有化合物、カルボキシル基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、エポキシ基含有化合物などを挙げることができる。

【0207】

クリヤコート塗料の基体樹脂/架橋剤の組み合わせとしては、カルボキシル基含有樹脂/エポキシ基含有樹脂、水酸基含有樹脂/ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂/ブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂/メラミン樹脂等が好ましい。

【0208】

また、上記クリヤコート塗料組成物は、一液型塗料であってもよいし、二液型ウレタン樹脂塗料等の多液型塗料であってもよい。

【0209】

また、上記クリヤコート塗料には、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、染料等を含ませることができ、さらに体質顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、表面調整剤等を適宜含有せしめることができる。

【0210】

上記方法I及びIIにおいて、水性上塗塗料、水性ベースコート塗料及びクリヤコート塗料の塗装は、公知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装等の方法によって塗装することができる。

【実施例】

【0211】

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。

【0212】

水酸基含有アクリル樹脂(A1)の製造

製造例1

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、プロピレングリコールモノプロピルエーテル30部を仕込み85に昇温後、スチレン10部、メチルメタクリレート30部、2-エチルヘキシルアクリレート15部、n-ブチルアクリレート11.5部、ヒドロキシエチルアクリレート30部、アクリル酸3.5部、プロピレングリコールモノプロピルエーテル10部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2部の混合物を4時間かけて滴下し、滴下終了後1時間熟成した。その後さらに、プロピレングリコールモノプロピルエーテル5部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1部の混合物を1時間かけてフラスコに滴下し、滴下終了後1時間熟成した。さらに2-(ジメチルアミノ)エタノール3.03部を加え、脱イオン水を徐々に添加することにより、固形分濃度40%の水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)溶液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂の酸価は27mg KOH/g、水酸基価は145mg KOH/g、重量平均分子量は約6万であった。

【0213】

製造例2

温度計、サーモスタット、攪拌器、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130部、「アクアロンKH-10」0.52部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80に昇温した。次いで下記のモノマー乳化物(1)のうちの全量の1%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液5.3部とを反応容器内に導入し80で15時間保持した。その後、残りのモノマー乳化物(1)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時間熟成を行なった。その後、下記のモノマー乳化物(2)を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%ジメチルエタノールアミン水溶液40部を反応容器に徐々に加えながら30まで冷却し、100メッシュのナイロンクロス

10

20

30

40

50

で濾過しながら排出し、平均粒子径100nm(サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」(ベックマン・コールター社製)を用いて、脱イオン水で希釈し20で測定した。)、固形分濃度30%の水酸基含有アクリル樹脂(A1-2)分散液を得た。得られたアクリル樹脂は、酸価が33mg KOH/g、水酸基価が25mg KOH/gであった。

【0214】

モノマー乳化物(1):脱イオン水42部、「アクアロンKH-10」0.72部、メチレンビスアクリルアミド2.1部、スチレン2.8部、メチルメタクリレート16.1部、エチルアクリレート28部及びn-ブチルアクリレート21部を混合攪拌して、モノマー乳化物(1)を得た。

10

【0215】

モノマー乳化物(2):脱イオン水18部、「アクアロンKH-10」0.31部、過硫酸アンモニウム0.03部、メタクリル酸5.1部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.1部、スチレン3部、メチルメタクリレート6部、エチルアクリレート1.8部及びn-ブチルアクリレート9部を混合攪拌して、モノマー乳化物(2)を得た。

【0216】

水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)の製造

製造例3

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、イソフタル酸142部、アジピン酸313部、メチルペンタンジオール59部、トリメチロールプロパン220部及びブチルエチルプロパンジオール228部を仕込み、160から230まで3時間かけて昇温させた後、生成した縮合水を水分離器により留去させながら230で保持し、酸価が3mg KOH/g以下となるまで反応させた。この反応生成物に、無水トリメリット酸38部を添加し、170で30分間付加反応を行った後、50以下に冷却し、2-(ジメチルアミノ)エタノールを酸基に対して当量添加し中和してから、脱イオン水を徐々に添加することにより、固形分濃度45%、pH6.3の水酸基含有ポリエステル樹脂(A2-1)溶液を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂の酸価は35mg KOH/g、水酸基価が164mg KOH/g、数平均分子量が1600であった。

20

【0217】

製造例4

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、トリメチロールプロパン109部、1,6-ヘキサジオール141部、ヘキサヒドロ無水フタル酸126部及びアジピン酸120部を仕込み、160~230の間を3時間かけて昇温させた後、230で4時間縮合反応させた。次いで、得られた縮合反応生成物にカルボキシル基を付加するために、さらに無水トリメリット酸38.3部を加え、170で30分間反応させた後、2-エチル-1-ヘキサノール(20において100gの水に溶解する質量:0.1g)で希釈し、50以下に冷却し、2-(ジメチルアミノ)エタノールを酸基に対して当量添加し中和することにより、固形分濃度70%である水酸基含有ポリエステル樹脂(A2-2)溶液を得た。得られたポリエステル樹脂は、酸価が46mg KOH/g、水酸基価が150mg KOH/g、固形分濃度70%、重量平均分子量が6,400であった。

30

40

【0218】

架橋樹脂粒子(C)の製造

ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3)の合成

製造例5

攪拌機、温度計、乾燥管及び滴下ロートを付けた四つ口フラスコにテトラヒドロフラン40部及び2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート52.9部を仕込み、15に降温した。次いで攪拌しながら20以下を維持しながらエチルアミンの37.8%メタノール溶液37部を1時間かけて滴下し、さらに攪拌下室温で2時間保持した。その

50

後、60 に昇温し、減圧下、脱溶剤を行なうことにより、エチルウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3-1)(有効成分100%)を得た。

【0219】

製造例6

製造例5において、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート52.9部を51.2部とし、エチルアミンの37.8%メタノール溶液37部をブチルアミン24.1部とし、滴下時の温度を35 に維持することを除いて製造例5と同様にして合成を行うことにより、ブチルウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3-2)(有効成分100%)を得た。

【0220】

製造例7

製造例5において、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート52.9部を51.2部とし、エチルアミンの37.8%メタノール溶液37部をイソプロピルアミン19.5部とし、滴下時の温度を35 に維持することを除いて製造例5と同様にして合成を行うことにより、イソプロピルウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3-3)(有効成分100%)を得た。

【0221】

製造例8

攪拌機、温度計、乾燥管、空気導入管及び滴下ロートを付けた四つ口フラスコに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート42.9部、p-メトキシフェノール0.039部を仕込み、乾燥空気を毎分20mlで導入しながら、60 まで昇温してイソホロンジイソシアネート66.6部を加え、2時間攪拌し、さらに80 に昇温して、1時間反応を行った。その後、10 まで降温し、テトラヒドロフラン50部を加えた後、20 を超えないように維持しながらブチルアミン19.7部を1時間かけて滴下した。その後、60 まで昇温して減圧下、脱溶剤することにより、ブチルウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3-4)(有効成分100%)を得た。

【0222】

架橋樹脂粒子(C)の製造

製造例9

温度計、サーモスタット、攪拌器、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130部、「アクアロンKH-10」(商品名、第一工業製薬株式会社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩エステルアンモニウム塩、有効成分97%)0.52部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80 に昇温した。

【0223】

次いで下記のモノマー乳化物(1)のうちの全量の1%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液5.3部とを反応容器内に導入し80 で15分間保持した。

【0224】

その後、残りのモノマー乳化物(1)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時間熟成を行なった。

【0225】

その後、下記のモノマー乳化物(2)を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%2-(ジメチルアミノ)エタノール水溶液40部を反応容器に徐々に加えながら30 まで冷却し、平均粒子径138nm(サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」(ベックマン・コールター社製)を用いて、脱イオン水で希釈し20 で測定した。)、固形分濃度30%の架橋樹脂粒子(C-1)分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子は、水酸基価が9.4mg KOH/g、酸価が14.3mg KOH/gであった。

【0226】

モノマー乳化物(1):脱イオン水46.2部、「アクアロンKH-10」0.79部、n-ブチルアクリレート10.0部、メチルメタクリレート52.4部、エチルアクリレート11.6部及びエチレングリコールジメタクリレート3.08部を混合攪拌して、

10

20

30

40

50

モノマー乳化物(1)を得た。(コアモノマー総量77部)

モノマー乳化物(2)：脱イオン水13.8部、「アクアロンKH-10」0.24部、過硫酸アンモニウム0.03部、エチルウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3-1)6.9部、スチレン2.99部、n-ブチルアクリレート4.37部、メチルメタクリレート4.37部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.19部及びメタクリル酸2.19部を混合攪拌して、モノマー乳化物(2)を得た。(シェルモノマー総量23部)

製造例10~34

モノマー乳化物(1)及び(2)の組成を下記表1に示すように変更する以外は、製造例9と同様にして、架橋樹脂粒子(C-2)~(C-26)の分散液を得た。製造例9と併せて、得られた架橋樹脂粒子(C-2)~(C-26)の分散液の固形分濃度、酸価、水酸基価及び平均粒子径を下記表1に示す。

【0227】

【表1】

表1(その1)

製造例			9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
架橋樹脂粒子分散液			C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10		
モノマー 乳化物 (1)	脱イオン水		46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	36	46.2	46.2	46.2		
	アクアロンKH-10		0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.62	0.79	0.79	0.79		
	モノマー (c-1)	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	アクリルアクリレート		3.08									
			エチルメタクリレート	3.08		3.08	3.08	3.08	3.08	2.4	3.08	3.08	3.08	
	モノマー (c-2)	炭素数1~3のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	メチルメタクリレート	52.4	52.4	13.9	13.9	13.9	13.9	40.8	52.4	52.4	52.4	
			エチルメタクリレート	11.6	11.6	11.6	11.6			9.0	11.6	11.6	11.6	
		炭素数4以上のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	n-ブチルアクリレート	10.0	10.0	48.5					7.8	10.0	10.0	10.0
			2-エチルヘキシルアクリレート				48.5							
			イソブチルアクリレート						48.5					
			イソオクチルアクリレート						48.5					
	スチレン						11.6	11.6						
モノマー 乳化物 (2)	脱イオン水		13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	2.4	13.8	13.8	13.8		
	アクアロンKH-10		0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.41	0.24	0.24	0.24		
	過硫酸アンモニウム		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03		
	モノマー (c-3)		ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3-1)	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	12				
			ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3-2)									6.9		
			ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3-3)										6.9	
			ウレア基含有重合性不飽和モノマー(c-3-4)											6.9
	モノマー (c-4)	炭素数1~3のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	メチルメタクリレート	4.37	4.37	4.37	4.37	4.37	4.37	7.60	4.37	4.37	4.37	
			エチルメタクリレート											
		炭素数4以上のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	n-ブチルアクリレート	4.37	4.37	4.37	4.37	4.37	4.37	7.6	4.37	4.37	4.37	
			2-エチルヘキシルアクリレート											
		水酸基含有重合性不飽和モノマー	スチレン	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	5.2	2.99	2.99	2.99	
			2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	3.80	2.19	2.19	2.19	
	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート													
	カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー	4-ヒドロキシブチルアクリレート												
		メタクリル酸	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	3.8	2.19	2.19	2.19		
固形分濃度(%)			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
水酸基価(mgKOH/g)			9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	16.4	9.4	9.4	9.4		
酸価(mgKOH/g)			14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3		
平均粒子径(nm)			138	148	126	123	126	130	140	138	140	148		

10

20

30

40

50

【 0 2 2 8 】

【 表 2 】

表1(その2)

製造例		19	20	21	22	23	24	25	26	27	
架橋樹脂粒子分散液		C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	
モノマー乳化物(1)	脱イオン水		46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	
	アクアロノKH-10		0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	
	モノマー(c-1)	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	アシルメタクリレート								
			エチレングリコールジメタクリレート	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08
	モノマー(c-2)	炭素数1~3のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	メチルメタクリレート	52.4	52.4	52.4	52.4	52.4	52.4	52.4	52.4
			エチルメタクリレート	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
			イソブチルメタクリレート								
		炭素数4以上のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	n-ブチルメタクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10
			2-エチルヘキシルメタクリレート								
			イソオクチルメタクリレート								
モノマー乳化物(2)	脱イオン水		13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	
	アクアロノKH-10		0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	
	過硫酸アンモニウム		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
	モノマー(c-3)	ウレア基含有重合性不飽和モノマー (c-3-1)	9.2	2.3	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	
	モノマー(c-4)	炭素数1~3のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	メチルメタクリレート	2.07	8.97		7.36	4.37	4.37	4.37	5.01
			エチルメタクリレート								
			イソブチルメタクリレート								
	炭素数4以上のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	n-ブチルメタクリレート	2-エチルヘキシルメタクリレート	4.37	4.37	8.74	4.37	4.37	4.37	3.27	4.37
			メチルメタクリレート								
	水酸基含有重合性不飽和モノマー	スチレン	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2.99	2.99	2.99		2.99	2.99	2.99	2.99
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート			2.19	2.19	2.19	2.19			3.28	2.19	
2-ヒドロキシブチルメタクリレート							2.19				
4-ヒドロキシブチルメタクリレート								2.19			
カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー	メタクリル酸	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	1.54	3.97	
固形分濃度 (%)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	
水酸基価 (mgKOH/g)		9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	8.5	14.1	9.4	9.4	
酸価 (mgKOH/g)		14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	10.1	26.0	
平均粒子径 (nm)		136	138	140	140	134	134	138	136	140	

【 0 2 2 9 】

【表 3】
表1(その3)

製造例			28	29	30	31	32	33	34		
架橋樹脂粒子分散液			C-20	C-21	C-22	C-23	C-24	C-25	C-26		
モノマー乳化物(1)	脱イオン水		46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	60		
	アクアロンKH-10		0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	1.03		
	過硫酸アンモニウム								0.1		
	モノマー(c-1)	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	アクリルアクリレート								
			エチレングリコールジメタクリレート	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08		3.08	
	モノマー(c-2)	炭素数1~3のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	メチルメタクリレート	52.4	52.4	52.4	52.4	52.4	55.4	56.7	
			エチルメタクリレート	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	
			イソブチルメタクリレート								
		炭素数4以上のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	n-ブチルメタクリレート	10	10	10	10	10	10	14.4	
			2-エチルヘキシルメタクリレート								
		水酸基含有重合性不飽和モノマー	イソブチルメタクリレート								2.99
			スチレン								2.19
	加水酸基含有重合性不飽和モノマー	2-ヒドロキシエチルメタクリレート								2.19	
4-ヒドロキシブチルメタクリレート											
モノマー(c-3)	メタクリル酸								2.19		
モノマー(c-3)	ウレア基含有重合性不飽和モノマー (c-3-1)								6.9		
モノマー乳化物(2)	脱イオン水		138	138	138	138	138	138			
	アクアロンKH-10		0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24			
	過硫酸アンモニウム		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03			
	モノマー(c-3)	ウレア基含有重合性不飽和モノマー (c-3-1)		6.9	6.9	6.9			6.9		
	モノマー(c-4)	炭素数1~3のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	アクリルアミド				6.9				
			メチルメタクリレート	4.37	4.37	4.37	4.37	4.37	4.37		
			エチルメタクリレート								
	炭素数4以上のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー	イソブチルメタクリレート	n-ブチルメタクリレート	2.76	4.37	4.37	4.37	11.3	4.37		
			2-エチルヘキシルメタクリレート								
	モノマー(c-4)	水酸基含有重合性不飽和モノマー	スチレン		0.69	0.69	2.99	2.99	2.99		
			2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185	2.185		
			2-ヒドロキシプロピルメタクリレート								
			4-ヒドロキシブチルメタクリレート								
	加水酸基含有重合性不飽和モノマー	メタクリル酸	メタクリル酸	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19		
			イソボルニルメタクリレート	4.6							
			シアセトンアクリルアミド		2.3						
			γ-メタクリロキシプロピルトリメチルシリラン			2.3					
固形分濃度 (%)			30	30	30	30	30	30	30		
水酸基価 (mgKOH/g)			9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4		
酸価 (mgKOH/g)			14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3		
平均粒子径 (nm)			136	134	138	136	138	162	160		

【 0 2 3 0 】

水性塗料組成物の製造
実施例 1

10

20

30

40

50

製造例 1 で得た水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 - 1) 溶液 2 5 部 (樹脂固形分 1 0 部)、
「J R - 8 0 6」(商品名、テイカ社製、ルチル型二酸化チタン) 6 0 部、「カーボン
M A - 1 0 0」(商品名、三菱化学社製、カーボンブラック) 1 部、「バリエース B - 3
5」(商品名、堺化学工業社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径 0 . 5 μ m) 1 5 部
、「M I C R O A C E S - 3」(商品名、日本タルク社製、タルク粉末、平均一次粒
子径 4 . 8 μ m) 3 部及び脱イオン水 4 6 部を混合し、2 - (ジメチルアミノ)エタノール
で p H 8 . 0 に調整した後、ペイントシェーカーで 3 0 分間分散して顔料分散ペースト
を得た。

【0231】

次に、得られた顔料分散ペースト 1 5 0 部 (樹脂固形分 1 0 部)、製造例 2 で得た水酸
基含有アクリル樹脂 (A 1 - 2) 分散液 8 3 . 3 部 (樹脂固形分 2 5 部)、製造例 3 で得
た水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 2 - 1) 溶液 3 3 . 3 部 (樹脂固形分 1 5 部)、製造
例 9 で得た架橋樹脂粒子 (C - 1) 分散液 6 6 . 7 部 (樹脂固形分 2 0 部)、メラミン樹
脂 (B - 1) (メチル - プチル混合エーテル化メラミン樹脂、固形分 8 0 %、重量平均分
子量 8 0 0) 3 7 . 5 部 (樹脂固形分 3 0 部)、及び 2 - エチル - 1 - ヘキサノール (2
0 において 1 0 0 g の水に溶解する質量 : 0 . 1 g) 1 0 部を均一に混合した。

次いで、得られた混合物に、「U H - 7 5 2」(商品名、A D E K A 社製、ウレタン会合
型増粘剤)、2 - (ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を添加し、p H 8 . 0、
固形分濃度 4 8 %、2 0 におけるフォードカップ N o . 4 による粘度 3 0 秒の水性塗料
組成物 (X - 1) を得た。

【0232】

実施例 2 ~ 3 3、比較例 1 ~ 6

実施例 1 において、配合組成を下記表 2 に示す通りとする以外は、実施例 1 と同様にし
て、p H 8 . 0、2 0 におけるフォードカップ N o . 4 による粘度 3 0 秒である水性塗
料組成物 (X - 2) ~ (X - 3 3) 及び (X - 3 6) ~ (X - 4 1) を得た。

【0233】

実施例 3 4

製造例 1 で得た水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 - 1) 溶液 2 5 部 (樹脂固形分 1 0 部)
、「J R - 8 0 6」6 0 部、「カーボン M A - 1 0 0」1 部、「バリエース B - 3 5」1
5 部、「M I C R O A C E S - 3」3 部及び脱イオン水 4 6 部を混合し、2 - (ジメ
チルアミノ)エタノールで p H 8 . 0 に調整した後、ペイントシェーカーで 3 0 分間分散
して顔料分散ペーストを得た。

【0234】

次に、得られた顔料分散ペースト 1 5 0 部 (樹脂固形分 1 0 部)、製造例 2 で得た水酸
基含有アクリル樹脂 (A 1 - 2) 分散液 8 3 . 3 部 (樹脂固形分 2 5 部)、製造例 3 で得
た水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 2 - 1) 溶液 3 3 . 3 部 (樹脂固形分 1 5 部)、製造
例 9 で得た架橋樹脂粒子 (C - 1) 分散液 6 6 . 7 部 (樹脂固形分 2 0 部)、メラミン樹
脂 (B - 1) 3 7 . 5 部 (樹脂固形分 3 0 部)、及び 2 - エチル - 1 - ヘキサノール 1 0
部を均一に混合した。

【0235】

次いで、得られた混合物に、「プライマル A S E - 6 0」(商品名、ロームアンドハース
社製、ポリアクリル酸系増粘剤)、2 - (ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水
を添加し、p H 8 . 0、2 0 におけるフォードカップ N o . 4 による粘度 3 0 秒の水性
塗料組成物 (X - 3 4) を得た。

【0236】

実施例 3 5

製造例 1 で得た水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 - 1) 溶液 2 5 部 (樹脂固形分 1 0 部)
、「J R - 8 0 6」6 0 部、「カーボン M A - 1 0 0」1 部、「バリエース B - 3 5」1
5 部、「M I C R O A C E S - 3」3 部及び脱イオン水 4 6 部を混合し、2 - (ジメ
チルアミノ)エタノールで p H 8 . 0 に調整した後、ペイントシェーカーで 3 0 分間分散

10

20

30

40

50

して顔料分散ペーストを得た。

【0237】

次に、得られた顔料分散ペースト150部（樹脂固形分10部）、製造例2で得た水酸基含有アクリル樹脂（A1-2）分散液83.3部（樹脂固形分25部）、製造例3で得た水酸基含有ポリエステル樹脂（A2-1）溶液33.3部（樹脂固形分15部）、製造例9で得た架橋樹脂粒子（C-1）分散液66.7部（樹脂固形分20部）、メラミン樹脂（B-1）37.5部（樹脂固形分30部）、及び2-エチル-1-ヘキサノール10部を均一に混合した。

【0238】

次いで、得られた混合物に、2-（ジメチルアミノ）エタノール及び脱イオン水を添加し、pH8.0、20におけるフォードカップNo.4による粘度30秒の水性塗料組成物（X-35）を得た。

【0239】

【表4】

表2(その1)

				実施例										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
水性塗料組成物名(X-)				X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11
顔料分散ペースト	水性被膜形成性樹脂(A)	水酸基含有アクリル樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)溶液	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
			着色顔料	JR-806	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	顔料(D)	体質顔料	MA-100	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
			ハリエースB-35	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			SPARWITE W-SHB (注1)											
			MICRO ACE S-3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
水性被膜形成性樹脂(A)	水酸基含有アクリル樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)溶液												
		水酸基含有アクリル樹脂(A1-2)分散液	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	
	水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)	水酸基含有ポリエステル樹脂(A2-1)溶液	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	
硬化剤(B)	メラミン樹脂	メチル-7-メチル混合イソテル化メラミン樹脂(B-1)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	
架橋樹脂粒子(C)分散液		架橋樹脂粒子(C-1)分散液	66.7											
		架橋樹脂粒子(C-2)分散液		66.7										
		架橋樹脂粒子(C-3)分散液			66.7									
		架橋樹脂粒子(C-4)分散液				66.7								
		架橋樹脂粒子(C-5)分散液					66.7							
		架橋樹脂粒子(C-6)分散液						66.7						
		架橋樹脂粒子(C-7)分散液							66.7					
		架橋樹脂粒子(C-8)分散液								66.7				
		架橋樹脂粒子(C-9)分散液									66.7			
		架橋樹脂粒子(C-10)分散液										66.7		
	架橋樹脂粒子(C-11)分散液											66.7		
溶剤	疎水性溶剤(F)	2-エチル-1-ヘキサノール	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	

【0240】

10

20

30

40

【表5】

表2(その2)

				実施例										
				12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
水性塗料組成物名(X-)				X-12	X-13	X-14	X-15	X-16	X-17	X-18	X-19	X-20	X-21	X-22
原料 分散 ベ ースト	水性被膜形 成性樹脂(A)	水酸基含有アクリル樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)溶液	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		顔料(D)	着色顔料	JR-806	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	MA-100			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	体質顔料		ルイースB-35	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		SPARWITE W-SHB(注1)												
		MICRO ADE S-3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
水性被膜形 成性樹脂(A)	水酸基含有アクリル樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)溶液												
		水酸基含有アクリル樹脂(A1-2)分散液	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3
	水酸基含有アクリル樹脂(A2)	水酸基含有アクリル樹脂(A2-1)溶液	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
硬化剤 (B)	メタクリ樹脂	メチルメタクリル混合エーテル化メタクリ樹脂(B-1)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
架橋樹脂粒子(C)分散液		架橋樹脂粒子(C-12)分散液	66.7											
		架橋樹脂粒子(C-13)分散液		66.7										
		架橋樹脂粒子(C-14)分散液			66.7									
		架橋樹脂粒子(C-15)分散液				66.7								
		架橋樹脂粒子(C-16)分散液					66.7							
		架橋樹脂粒子(C-17)分散液						66.7						
		架橋樹脂粒子(C-18)分散液							66.7					
		架橋樹脂粒子(C-20)分散液								66.7				
		架橋樹脂粒子(C-21)分散液									66.7			
		架橋樹脂粒子(C-22)分散液										66.7		
		アクリル酸セトリン											1.5	
溶剤	疎水性溶剤(F)	2-エチル-1-ヘキサノール	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

10

20

【0241】

【表6】

表2(その3)

				実施例										
				23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
水性塗料組成物名(X-)				X-23	X-24	X-25	X-26	X-27	X-28	X-29	X-30	X-31	X-32	X-33
原料 分散 ベ ース ト	水性被膜形 成性樹脂(A)	水酸基含有アクリル樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)溶液	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		顔料(D)	着色顔料	JR-806	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	MA-100			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	体質顔料		ルウイスB-35	15	15	15	15	15		15	15	15	15	15
		SPARWITE W-SHB(注1)							15					
		MICRO AOE S-3	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	
水性被膜形 成性樹脂(A)	水酸基含有アクリル樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)溶液	37.5											
		水酸基含有アクリル樹脂(A1-2)分散液	33.3	83.3	133	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	66.6	66.6	83.3
	水酸基含有アクリル樹脂(A2)	水酸基含有アクリル樹脂(A2-1)溶液	33.3			33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
		水酸基含有アクリル樹脂(A2-2)溶液		21.4										
	ウレタン樹脂	ユーコーNIX-8100(注2)												28.6
硬化剤 (B)	メタクリ樹脂	メチルメタクリル混合エーテル化メタクリ樹脂(B-1)	37.5	37.5	37.5	25.0		37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
		イソシアヌレートエーテル化メタクリ樹脂(B-2)(注3)					37.5							
	ポリアクリルアミン	ルウイスB-35				26.3								
架橋樹脂粒子(C)分散液			架橋樹脂粒子(C-1)分散液	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7	33.3
溶剤	疎水性溶剤(F)	2-エチル-1-オキサノール	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10
		エチレングリコールモノエーテル(注5)									10			
オリゴマー(E)			GP500(注6)									5		
アクリル化合物(G)			アクリル化合物(F-1)(注7)										5	

10

20

【0242】

【表7】
表2(その4)

				実施例		比較例						
				34	35	1	2	3	4	5	6	
水性塗料組成物名(X-)				X-34	X-35	X-36	X-37	X-38	X-39	X-40	X-41	
顔料分散ペー スト	水性被膜形 成性樹脂(A)	水酸基含有アクリ ル樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)溶液	25	25	25	25	25	25	25	25	
			着色顔料	JR-806	60	60	60	60	60	60	60	60
	顔料(D)	体質顔料	MA-100	1	1	1	1	1	1	1	1	1
			ハリエースB-35	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			SPARWITE W-SHB(注1)									
MICRO ADE S-3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
水性被膜形 成性樹脂(A)	水酸基含有アクリ ル樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)溶液										
		水酸基含有アクリル樹脂 (A1-2)分散液	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	150	
	水酸基含有ポリア クリル樹脂(A2)	水酸基含有ポリアクリル 樹脂(A2-1)溶液	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	
		ウレタンエマルジョン	ユーコートUX-8100(注2)			57.1						
硬化剤 (B)	メラミン樹脂	メチル-7-フル混合エーテル 化メラミン樹脂(B-1)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	
架橋樹脂粒子(C)分散液			架橋樹脂粒子(C-1)分散液	66.7	66.7							
			架橋樹脂粒子(C-2)分散液				66.7					
			架橋樹脂粒子(C-3)分散液					66.7				
			架橋樹脂粒子(C-4)分散液						66.7			
			架橋樹脂粒子(C-5)分散液							66.7		
溶剤	疎水性溶剤(F)		2-エチル-1-ヘキサノール	10	10	10	10	10	10	10	10	

【0243】

(注1) SPARWITE W-5HB: 商品名、ウィルバーエリス社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径1.6μm

(注2) ユーコートUX-8100: 商品名、三洋化成工業社製、ウレタンエマルジョン、固形分35%

(注3) メラミン樹脂(B-2): イミノ基含有メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分80%、重量平均分子量800

(注4) バイヒジュールVPLS2310: 商品名、住化バイエルウレタン社製、ブロック化ポリイソシアネート化合物、固形分38%

(注5) エチレングリコールモノn-ブチルエーテル: 20 において100gの水に溶解する質量は無量大

(注6) GP600: 商品名、三洋化成社製、ポリオキシプロピレングリセリンエーテル(分子量600)、水トレランスは100以上

(注7) ジエステル化合物(F-1): ポリオキシエチレングリコールと2-エチルヘキサン酸のジエステル化合物。前記一般式(1)で、R¹及びR²が2-エチルヘブチル基であり、R³がエチレン基であり、mが7である。分子量578。

【0244】

水性上塗塗料及び水性ベースコート塗料用ポリエステル樹脂の製造

製造例35

希釈溶剤の2-エチル-1-ヘキサノールを、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル(20 において100gの水に溶解する質量: 無量大)に変更する以外は、製造例4と同様にして、水酸基含有ポリエステル樹脂(A2-3)溶液を得た。

【0245】

水性上塗塗料用顔料分散ペー
ストの製造例

製造例36

10

20

30

40

50

製造例 1 で得た水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 - 1) 溶液 2 5 部 (樹脂固形分 1 0 部) 、 J R - 8 0 6 6 0 部及び脱イオン水 3 5 部を混合し、 2 - (ジメチルアミノ) エタノールで p H 8 . 0 に調整した後、ペイントシェーカーで 3 0 分間分散して顔料分散ペーストを得た。

【 0 2 4 6 】

水性ベースコート塗料用光輝性顔料分散液の製造例

製造例 3 7

攪拌混合容器内において、アルミニウム顔料ペースト「 G X - 1 8 0 A 」 (旭化成メタルズ社製、金属含有量 7 4 %) 1 9 部、 2 - エチル - 1 - ヘキサノール 3 5 部、リン酸基含有樹脂溶液 (注 8) 8 部及び 2 - (ジメチルアミノ) エタノール 0 . 2 部を均一に混合して、光輝性顔料分散液 (P 1) を得た。

10

【 0 2 4 7 】

(注 8) リン酸基含有樹脂溶液：温度計、サーモスタット、攪拌器、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メトキシプロパノール 2 7 . 5 部、イソブタノール 2 7 . 5 部の混合溶剤を入れ、 1 1 0 に加熱し、スチレン 2 5 部、 n - ブチルメタクリレート 2 7 . 5 部、「イソステアリルアクリレート」 (商品名、大阪有機化学工業社製、分岐高級アルキルアクリレート) 2 0 部、 4 - ヒドロキシブチルアクリレート 7 . 5 部、リン酸基含有重合性モノマー (注 9) 1 5 部、 2 - メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 1 2 . 5 部、イソブタノール 1 0 部、 t - ブチルパーオキシオクタノエート 4 部からなる混合物 1 2 1 . 5 部を 4 時間かけて上記混合溶剤に加え、さらに t - ブチルパーオキシオクタノエート 0 . 5 部とイソプロパノール 2 0 部からなる混合物を 1 時間滴下した。その後、 1 時間攪拌熟成して固形分濃度 5 0 % のリン酸基含有樹脂溶液を得た。本樹脂のリン酸基による酸価は 8 3 m g K O H / g 、水酸基価は 2 9 m g K O H / g 、重量平均分子量は 1 0 , 0 0 0 であった。

20

【 0 2 4 8 】

(注 9) リン酸基含有重合性モノマー：温度計、サーモスタット、攪拌器、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モノブチルリン酸 5 7 . 5 部、イソブタノール 4 1 部を入れ、 9 0 に昇温後、グリシジルメタクリレート 4 2 . 5 部を 2 時間かけて滴下した後、さらに 1 時間攪拌熟成した。その後、イソプロパノール 5 9 部を加えて、固形分濃度 5 0 % のリン酸基含有重合性モノマー溶液を得た。得られたモノマーのリン酸基による酸価は 2 8 5 m g K O H / g であった。

30

【 0 2 4 9 】

製造例 3 8

2 - エチル - 1 - ヘキサノール 3 5 部を、エチレングリコールモノ n - ブチルエーテル 3 5 部に変更する以外は、製造例 3 7 と同様にして、光輝性顔料分散液 (P 2) を得た。

【 0 2 5 0 】

水性上塗塗料の製造

製造例 3 9

製造例 2 で得た水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 - 2) 分散液 1 0 0 部 (樹脂固形分 3 0 部) 、 製造例 4 で得た水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 2 - 2) 溶液 4 2 . 9 部 (樹脂固形分 3 0 部) 、 製造例 3 6 で得た顔料分散ペースト 1 2 0 部 (樹脂固形分 1 0 部) 、 2 - エチル - 1 - ヘキサノール 3 5 部及び「サイメル 3 2 5 」 (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、固形分 8 0 %) 3 7 . 5 部 (樹脂固形分 3 0 部) を均一に混合し、更に、「プライマル A S E - 6 0 」、 2 - (ジメチルアミノ) エタノール及び脱イオン水を加えて p H 8 . 0 、固形分濃度 4 8 % 、 2 0 におけるフォードカップ N o . 4 による粘度 3 0 秒の水溶性上塗塗料 (Y - 1) を得た。

40

【 0 2 5 1 】

水性ベースコート塗料の製造

製造例 4 0

製造例 2 で得た水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 - 2) 分散液 1 0 0 部 (樹脂固形分 3 0

50

部)、製造例4で得た水酸基含有ポリエステル樹脂(A2-2)溶液57.1部(樹脂固形分40部)、製造例37で得た光輝性顔料分散液(P1)62.2部(樹脂固形分4部)及び「サイメル325」37.5部(樹脂固形分30部)を均一に混合し、更に、「プライマルASE-60」、2-(ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を加えてpH8.0、固形分濃度25%、20におけるフォードカップNo.4による粘度40秒の水性ベースコート塗料(Y-2)を得た。

【0252】

製造例41

製造例2で得た水酸基含有アクリル樹脂(A1-2)分散液100部(樹脂固形分30部)、製造例35で得た水酸基含有ポリエステル樹脂(A2-3)溶液57.1部(樹脂固形分40部)、製造例38で得た光輝性顔料分散液(P2)62.2部(樹脂固形分4部)及び「サイメル325」37.5部(樹脂固形分30部)を均一に混合し、更に、「プライマルASE-60」、2-(ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を加えてpH8.0、固形分濃度25%、20におけるフォードカップNo.4による粘度40秒の水性ベースコート塗料(Y-3)を得た。

【0253】

塗膜形成方法

実施例1~35及び比較例1~6で得た水性塗料組成物(X-1)~(X-41)、製造例39で得た水性上塗塗料(Y-1)及び製造例40~41で得た水性ベースコート塗料(Y-2)~(Y-3)を用いて、以下のようにしてそれぞれ試験板を作製し、評価試験を行なった。

【0254】

(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。

【0255】

実施例36

上記試験用被塗物に、実施例1で得た水性塗料組成物(X-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚20μmとなるように静電塗装し、中塗塗膜を形成した。3分間放置後、該未硬化の中塗塗膜上に製造例39で得た水性上塗塗料(Y-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚35μmとなるように静電塗装し、上塗塗膜を形成した。3分間放置後、80で3分間プレヒートを行なった後、140で30分間加熱して、上記中塗塗膜及び上塗塗膜を同時に硬化させることにより試験塗板を作製した。

【0256】

実施例37~70、比較例7~12

実施例36において、実施例1で得た水性塗料組成物(X-1)を、下記表3に示した水性塗料組成物(X-2)~(X-41)のいずれかとする以外は、実施例36と同様にして試験板を作製した。

【0257】

実施例71

前記試験用被塗物に、実施例1で得た水性塗料組成物(X-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚20μmとなるように静電塗装し、中塗塗膜を形成した。3分間放置後、該未硬化の中塗塗膜上に製造例40で得た水性ベースコート塗料(Y-2)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚15μmとなるように静電塗装し、ベースコート塗膜を形成した。3分間放置後、80で3分間プレヒートを行なった後、該未硬化のベースコート塗膜上に、「マジクロンKINO-1210」(商品名、関西ペイント社製、アクリル樹脂系溶剤型上塗りクリヤ塗料、酸エポキシ硬化型、以下「クリヤ塗料(Z-1)」ということがある)を硬化膜厚が35μmとなるように静電塗装し、クリヤコート塗膜を形成した。7分間放置した後、140で30分間加熱して、上記中塗塗膜、

10

20

30

40

50

ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を同時に硬化させ、試験塗板を作製した。

【0258】

実施例72～106、比較例13～18

実施例71において、実施例1で得た水性塗料組成物(X-1)を、下記表4に示す水性塗料組成物(X-2)～(X-41)のいずれかに変更し、製造例40で得た水性ベースコート塗料(Y-2)を表4に示す水性ベースコート塗料(Y-2)又は(Y-3)に変更する以外は、実施例71と同様にして試験塗板を作製した。

【0259】

評価試験

上記実施例36～106及び比較例7～18で得られた各試験塗板について、下記の試験方法により評価を行なった。評価結果を下記表3及び表4に示す。

10

【0260】

(試験方法)

平滑性：「Wave Scan DOI」(商品名、BYK Gardner社製)によって測定されるWc値を用いて評価した。Wc値は、1～3mm程度の波長の表面粗度の振幅の指標であり、測定値が小さいほど塗面の平滑性が高いことを示す。

【0261】

鮮映性：「Wave Scan DOI」(商品名、BYK Gardner社製)によって測定されるWa値を用いて評価した。Wa値は、0.1～0.3mm程度の波長の表面粗度の振幅の指標であり、測定値が小さいほど塗面の鮮映性が高いことを示す。

20

【0262】

耐水性(付着)：試験板を40℃の温水に240時間浸漬し、引き上げ、20℃で12時間乾燥した後、試験板の複層塗膜を素地に達するようにカッターで格子状に切り込み、大きさ2mm×2mmのゴバン目を100個作る。続いて、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、20℃においてそのテープを急激に剥離した後のゴバン目塗膜の残存状態を調べた。

：ゴバン目塗膜が100個残存し、カッターの切り込みの縁において塗膜の小さなフチカケが生じていない

：ゴバン目塗膜が100個残存するが、カッターの切り込みの縁において塗膜の小さなフチカケが生じている

30

：ゴバン目塗膜が90～99個残存する

x：ゴバン目塗膜の残存数が89個以下である。

耐チップ性：スガ試験機社製の飛石試験機JA-400型(チップ試験装置)の試片保持台に試験板を設置し、-20℃において、30cmの距離から0.392MPa(4kgf/cm²)の圧縮空気により、粒度7号の花崗岩碎石50gを試験板に45度の角度で衝突させた。その後、得られた試験板を水洗して、乾燥し、塗面に布粘着テープ(ニチバン社製)を貼着して、それを剥離した後、塗膜のキズの発生程度等を目視で観察し、下記基準により評価した。

：キズの大きさが極めて小さく、電着面や素地の鋼板が露出していない

：キズの大きさが小さく、電着面や素地の鋼板が露出していない

40

：キズの大きさは小さいが、電着面や素地の鋼板が露出している

x：キズの大きさはかなり大きく、素地の鋼板も大きく露出している。

【0263】

【表8】

表3

		水性塗料 組成物	水性上塗 塗料	評価結果			
				平滑性	鮮映性	耐水性	耐チツク性
実施例	36	X-1	Y-1	6	8	○	◎
	37	X-2	Y-1	7	8	○	◎
	38	X-3	Y-1	6	7	◎	◎
	39	X-4	Y-1	7	8	◎	◎
	40	X-5	Y-1	7	8	◎	○
	41	X-6	Y-1	7	8	○	◎
	42	X-7	Y-1	7	8	○	◎
	43	X-8	Y-1	7	7	○	◎
	44	X-9	Y-1	7	7	○	◎
	45	X-10	Y-1	6	8	○	◎
	46	X-11	Y-1	6	7	○	◎
	47	X-12	Y-1	8	9	○	○
	48	X-13	Y-1	6	8	○	◎
	49	X-14	Y-1	7	8	○	◎
	50	X-15	Y-1	6	8	○	○
	51	X-16	Y-1	6	8	○	◎
	52	X-17	Y-1	7	8	○	◎
	53	X-18	Y-1	7	8	◎	○
	54	X-19	Y-1	8	8	○	◎
	55	X-20	Y-1	7	8	○	◎
	56	X-21	Y-1	6	8	○	◎
	57	X-22	Y-1	6	7	○	◎
	58	X-23	Y-1	7	8	○	○
	59	X-24	Y-1	7	8	○	◎
	60	X-25	Y-1	7	8	◎	◎
	61	X-26	Y-1	6	7	○	◎
	62	X-27	Y-1	6	7	○	○
	63	X-28	Y-1	6	8	○	◎
	64	X-29	Y-1	6	8	○	○
	65	X-30	Y-1	7	8	○	◎
	66	X-31	Y-1	6	7	○	◎
	67	X-32	Y-1	6	7	○	◎
	68	X-33	Y-1	7	9	○	◎
	69	X-34	Y-1	7	8	○	◎
	70	X-35	Y-1	7	8	○	◎
比較例	7	X-36	Y-1	11	11	△	◎
	8	X-37	Y-1	10	10	○	◎
	9	X-38	Y-1	11	12	○	△
	10	X-39	Y-1	14	12	○	◎
	11	X-40	Y-1	11	11	○	△
	12	X-41	Y-1	11	12	○	△

10

20

30

40

【表 9】

表4

		水性塗料 組成物	水性ベース コート塗料	クリア 塗料	評価結果			
					平滑性	鮮映性	耐水性	耐チョウカ性
実施例	71	X-1	Y-2	Z-1	9	12	○	◎
	72	X-2	Y-2	Z-1	10	12	○	◎
	73	X-3	Y-2	Z-1	8	11	◎	◎
	74	X-4	Y-2	Z-1	9	12	◎	◎
	75	X-5	Y-2	Z-1	10	12	◎	○
	76	X-6	Y-2	Z-1	10	12	○	◎
	77	X-7	Y-2	Z-1	9	12	○	◎
	78	X-8	Y-2	Z-1	9	10	○	◎
	79	X-9	Y-2	Z-1	10	11	○	◎
	80	X-10	Y-2	Z-1	9	12	○	◎
	81	X-11	Y-2	Z-1	8	11	○	◎
	82	X-12	Y-2	Z-1	11	12	○	○
	83	X-13	Y-2	Z-1	9	12	○	◎
	84	X-14	Y-2	Z-1	10	12	○	◎
	85	X-15	Y-2	Z-1	9	12	○	○
	86	X-16	Y-2	Z-1	9	12	○	◎
	87	X-17	Y-2	Z-1	10	12	○	◎
	88	X-18	Y-2	Z-1	10	12	◎	○
	89	X-19	Y-2	Z-1	10	12	○	◎
	90	X-20	Y-2	Z-1	10	12	○	◎
	91	X-21	Y-2	Z-1	9	12	○	◎
	92	X-22	Y-2	Z-1	8	11	○	◎
	93	X-23	Y-2	Z-1	10	12	○	○
	94	X-24	Y-2	Z-1	10	12	○	◎
	95	X-25	Y-2	Z-1	10	12	◎	◎
	96	X-26	Y-2	Z-1	8	10	○	◎
	97	X-27	Y-2	Z-1	8	11	○	○
	98	X-28	Y-2	Z-1	9	12	○	◎
	99	X-29	Y-2	Z-1	9	12	○	○
	100	X-30	Y-2	Z-1	9	12	○	◎
101	X-31	Y-2	Z-1	8	11	○	◎	
102	X-32	Y-2	Z-1	8	11	○	◎	
103	X-33	Y-2	Z-1	10	13	○	◎	
104	X-34	Y-2	Z-1	10	12	○	◎	
105	X-35	Y-2	Z-1	10	12	○	◎	
106	X-1	Y-3	Z-1	10	13	○	◎	
比較例	13	X-36	Y-2	Z-1	15	16	△	◎
	14	X-37	Y-2	Z-1	13	14	○	◎
	15	X-38	Y-2	Z-1	15	16	○	△
	16	X-39	Y-2	Z-1	20	16	○	◎
	17	X-40	Y-2	Z-1	15	16	○	△
	18	X-41	Y-2	Z-1	15	16	○	△

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24 3 0 1 F
			B 0 5 D	7/24 3 0 2 P
			B 0 5 D	7/24 3 0 2 V

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開2009-001711(JP,A)
 特開平07-034027(JP,A)
 特開平05-132636(JP,A)
 特開平01-279902(JP,A)
 国際公開第2007/013558(WO,A1)
 特開2001-104878(JP,A)
 特開2006-131696(JP,A)
 特開平02-240175(JP,A)
 特開2006-299327(JP,A)
 特開平08-290102(JP,A)
 特開昭62-292863(JP,A)
 米国特許出願公開第2005/0027079(US,A1)
 特開昭62-246916(JP,A)
 特開2009-233507(JP,A)
 特開平2-240175(JP,A)
 米国特許出願公開第2005/0203211(US,A1)
 米国特許出願公開第2005/0202176(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00~C09D201/10
 B32B1/00~B32B43/00
 B05D1/00~B05D7/26
 CAplus(STN)
 REGISTRY(STN)