

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5818736号
(P5818736)

(45) 発行日 平成27年11月18日(2015.11.18)

(24) 登録日 平成27年10月9日(2015.10.9)

(51) Int.Cl.		F I
CO9D 151/08	(2006.01)	CO9D 151/08
CO9D 167/00	(2006.01)	CO9D 167/00
CO9D 133/14	(2006.01)	CO9D 133/14
CO9D 5/02	(2006.01)	CO9D 5/02
CO9D 7/12	(2006.01)	CO9D 7/12

請求項の数 12 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-84598 (P2012-84598)
 (22) 出願日 平成24年4月3日(2012.4.3)
 (65) 公開番号 特開2013-213151 (P2013-213151A)
 (43) 公開日 平成25年10月17日(2013.10.17)
 審査請求日 平成26年12月8日(2014.12.8)

(73) 特許権者 000001409
 関西ペイント株式会社
 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 神田 崇史
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
 関西ペイント株式会社内
 審査官 安藤 達也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性塗料組成物及び塗膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被塗物に、下記の工程(1)~(4)、工程(1)：水性第1着色塗料(X)を塗装して第1着色塗膜を形成する工程、工程(2)：前記工程(1)で形成された第1着色塗膜上に、水性第2着色塗料(Y)を塗装して第2着色塗膜を形成する工程、工程(3)：前記工程(2)で形成された第2着色塗膜上に、クリヤ塗料(Z)を塗装してクリヤ塗膜を形成する工程、及び工程(4)：前記工程(1)~(3)で形成された第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリヤ塗膜を同時に焼付け硬化する工程、を順次行う複層塗膜形成方法における水性第1着色塗料(X)として使用される塗料組成物であって、
 該塗料組成物は、水性皮膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)及びアクリルウレタン樹脂複合粒子(C)を含有するものであり、

10

該アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)はアクリル樹脂成分の部分を外側に、ウレタン樹脂成分の部分を内側にしたコア/シェル構造を有し、該アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)のアクリル樹脂は、重合性不飽和基を1分子中に1個有し、かつ炭素数4~22のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(c-1)30~80質量%、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-2)1~20質量%、及び(c-1)以外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-3)0~69質量%を構成モノマー成分とするものであることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項2】

水性皮膜形成性樹脂(A)が水酸基含有ポリエステル樹脂(A1)及び/又は水酸基含

20

有アクリル樹脂（A2）である請求項1に記載の水性塗料組成物。

【請求項3】

重合性不飽和モノマー（c-1）が、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート及びトリデシル（メタ）アクリレートのうちの少なくとも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】

重合性不飽和モノマー（c-1）、重合性不飽和モノマー（c-2）及び重合性不飽和モノマー（c-3）の合計量を基準として、重合性不飽和モノマー（c-3）が、水酸基含有重合性不飽和モノマーを1～30質量%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。

10

【請求項5】

重合性不飽和モノマー（c-1）、重合性不飽和モノマー（c-2）及び重合性不飽和モノマー（c-3）の合計量を基準として、重合性不飽和モノマー（c-3）が、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10～50質量%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6】

アクリルウレタン樹脂複合粒子（C）のウレタン樹脂は、ポリエステルポリオール及びノ又はポリエーテルポリオールを有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分とから得られるものであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

20

【請求項7】

アクリルウレタン樹脂複合粒子（C）の平均粒子径が、10～5000nmの範囲内である請求項1～6のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

【請求項8】

水性皮膜形成性樹脂（A）、架橋剤（B）及びアクリルウレタン樹脂複合粒子（C）の配合割合が、水性皮膜形成性樹脂（A）及び架橋剤（B）の合計100質量部を基準として、水性皮膜形成性樹脂（A）が30～95質量部、架橋剤（B）が5～70質量部、アクリルウレタン樹脂複合粒子（C）が1～50質量部である請求項1～7のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

【請求項9】

さらに、疎水性溶媒（E）を含有する請求項1～8のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

30

【請求項10】

（1）被塗物に、請求項1～9のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を水性第1着色塗料（X）として、塗装して第1着色塗膜を形成する工程、

（2）上記の未硬化の第1着色塗膜上に、水性第2着色塗料（Y）を塗装して第2着色塗膜を形成する工程、

（3）上記の未硬化の第2着色塗膜上に、クリア塗料（Z）を塗装してクリア塗膜を形成する工程、並びに、

（4）上記の第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリア塗膜を同時に加熱硬化する工程、を含む複層塗膜形成方法。

40

【請求項11】

（1）被塗物に、請求項1～9のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を水性第1着色塗料（X）として、塗装して第1着色塗膜を形成する工程、

（2）上記の未硬化の第1着色塗膜上に、水性第2着色塗料（Y）を塗装して第2着色塗膜を形成する工程、

（3）上記の未硬化の第2着色塗膜上に、クリア塗料（Z）を塗装してクリア塗膜を形成する工程、並びに、

（4）上記の第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリア塗膜を同時に加熱硬化する工程、を含む塗装された物品の製造方法。

50

【請求項 1 2】

被塗物が、電着塗料によって下塗り塗膜が形成された車体である請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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】

【0002】

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、中塗り塗料の塗装 加熱硬化 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 加熱硬化を順次行なう 3 コート 2 ベーク方式、及び中塗り塗料の塗装 加熱硬化 上塗り塗料の塗装 加熱硬化を順次行なう 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行われている。

10

【0003】

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、いわゆるメタリック色の塗膜を形成する場合に行われ、上記 2 コート 2 ベーク方式は、着色顔料を含有する上塗り塗料を使用して、白色や黒色等のいわゆるソリッド色の塗膜を形成する場合に行われる。

【0004】

20

近年、省エネルギーの観点から、中塗り塗料の塗装後の加熱硬化工程を省略し、中塗り塗料の塗装 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 加熱硬化を順次行なう 3 コート 1 ベーク方式、及び中塗り塗料の塗装 プレヒート（予備加熱） 上塗り塗料の塗装 加熱硬化を順次行なう 2 コート 1 ベーク方式が検討されている。

【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、上記中塗り塗料、ベースコート塗料及び上塗り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】

30

しかしながら、上記水性中塗り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、及び水性中塗り塗料及び水性上塗り塗料を用いた 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、水性中塗り塗料と水性ベースコート塗料との層間、もしくは、水性中塗り塗料と水性上塗り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。

【0007】

例えば、特許文献 1 には、熱硬化型水性中塗り塗料（A）、熱硬化型水性ベースコート（B）および熱硬化型クリヤーコート塗料（C）を用い、かつ該水性中塗り塗料（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、該水性中塗り塗料（A）の基体樹脂の中和価を 10 ~ 40 mg 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が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。

40

【0008】

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ヤー塗料によりクリヤー塗膜を、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 ~ 1.0 μm のアミド基含有アクリル樹脂粒子の水分散体を含有する場合に、

50

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、及びクリヤー塗料をウェットオンウェットで順次塗布してベース塗膜及びクリヤ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ヤ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、表面平滑性に優れた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。

10

【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 $-50 \sim 20$ 、酸価が $2 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価が $10 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ 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。

20

【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】

【0012】

本発明の目的は、平滑性、鮮映性、耐水性及び耐チップ性に優れた塗膜を形成でき、また、洗浄性にも優れた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を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【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、3コート1ベーク方式による複層塗膜の塗装工程において、第1着色塗料として、特定モノマー組成のアクリル樹脂成分を特徴とするアクリルウレタン樹脂複合粒子、皮膜形成性樹脂及び架橋剤を含有する水性塗料組成物によれば上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

50

【0015】

すなわち、本発明は、
被塗物に、下記の工程(1)~(4)、工程(1)：水性第1着色塗料(X)を塗装して第1着色塗膜を形成する工程、工程(2)：前記工程(1)で形成された第1着色塗膜上に、水性第2着色塗料(Y)を塗装して第2着色塗膜を形成する工程、工程(3)：前記工程(2)で形成された第2着色塗膜上に、クリア塗料(Z)を塗装してクリア塗膜を形成する工程、及び工程(4)：前記工程(1)~(3)で形成された第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリア塗膜を同時に焼付け硬化する工程、を順次行う複層塗膜形成方法における水性第1着色塗料(X)として使用される塗料組成物であって、

該塗料組成物は、水性皮膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)及びアクリルウレタン樹脂複合粒子(C)を含有するものであり、

該アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)のアクリル樹脂は、重合性不飽和基を1分子中に1個有し、かつ炭素数4~22のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(c-1)30~80質量%、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-2)1~20質量%、及び(c-1)以外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-3)0~69質量%を構成モノマー成分とするものであることを特徴とする水性塗料組成物、を提供するものである。

【0016】

さらに、本発明は、

(1)被塗物に、上記水性塗料組成物を水性第1着色塗料(X)として、塗装して第1着色塗膜を形成する工程、

(2)上記の未硬化の第1着色塗膜上に、水性第2着色塗料(Y)を塗装して第2着色塗膜を形成する工程、

(3)上記の未硬化の第2着色塗膜上に、クリア塗料(Z)を塗装してクリア塗膜を形成する工程、並びに、

(4)上記の第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリア塗膜を同時に加熱硬化する工程、を含む複層塗膜形成方法、を提供するものである。

【0017】

またさらに、本発明は、

上記の複層塗膜形成方法により塗装された物品、を提供するものである。

【発明の効果】

【0018】

本発明の塗料組成物により、3コート1ベーク方式の塗膜形成方法において、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。また、本発明の塗料組成物は、塗装により塗装機等に付着した塗料組成物の洗浄性にも優れている。

【0019】

本発明の塗料組成物のアクリルウレタン樹脂複合粒子は、塗膜物性(柔軟性)の向上に優れたウレタン樹脂成分も含有するものであることから、塗膜の耐チップング性も良好であり、さらにアクリル樹脂成分とウレタン樹脂成分の複合粒子となっていることから、両成分の相溶性が向上することにより平滑性及び鮮映性の仕上り外観に優れた3コート1ベーク方式の複層塗膜が得られるものと考えられる。

【0020】

また、本発明の水性塗料組成物は、樹脂粒子として、アクリルウレタン樹脂複合粒子を構成成分とするものであることから、アクリル樹脂粒子及びウレタン樹脂粒子を併用する水性塗料組成物に比して、主としてウレタン樹脂粒子に起因するとされる塗料組成物の洗浄性の低下が抑制されることから洗浄性に優れた塗料組成物とすることができると考えられる。

【0021】

さらに、本発明の複層形成方法に従えば、水性第1着色塗料、水性第2着色塗料及びクリア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

10

20

30

40

50

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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

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。

【0023】

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、被塗物に、下記の工程（1）～（4）、工程（1）：水性第1着色塗料（X）を塗装して第1着色塗膜を形成する工程、工程（2）：前記工程（1）で形成された第1着色塗膜上に、水性第2着色塗料（Y）を塗装して第2着色塗膜を形成する工程、工程（3）：前記工程（2）で形成された第2着色塗膜上に、クリア塗料（Z）を塗装してクリア塗膜を形成する工程、及び工程（4）：前記工程（1）～（3）で形成された第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリア塗膜を同時に焼付け硬化する工程、を順次行う複層塗膜形成方法における水性第1着色塗料（X）として使用される塗料組成物であって、該塗料組成物は、水性皮膜形成性樹脂（A）、架橋剤（B）及びアクリルウレタン樹脂複合粒子（C）を含有するものであり、該アクリルウレタン樹脂複合粒子（C）のアクリル樹脂は、重合性不飽和基を1分子中に1個有し、かつ炭素数4～22のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー（c-1）30～80質量%、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-2）1～20質量%、及び（c-1）以外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-3）0～69質量%を構成モノマー成分とするものであること

10

20

【0024】

水性皮膜形成性樹脂（A）

水性皮膜形成性樹脂（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皮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。水性皮膜形成性樹脂（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。

【0025】

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

30

【0026】

また、水酸基含有ポリエステル樹脂（A1）及び水酸基含有アクリル樹脂（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、水酸基含有ポリエステル樹脂（A1）と水酸基含有アクリル樹脂（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10～90質量%程度、特に20～80質量%程度であるのが好ましい。

【0027】

また、水性皮膜形成性樹脂（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。

40

【0028】

水酸基含有ポリエステル樹脂（A1）

本発明の水性塗料組成物において、水性皮膜形成性樹脂（A）として、水酸基含有ポリエステル樹脂（A1）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。

50

【0029】

水酸基含有ポリエステル樹脂(A1)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。

【0030】

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。

【0031】

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種以上組み合わせて使用することができる。

10

【0032】

上記脂肪族多塩基酸としては、得られる塗膜の平滑性の観点から、アジピン酸及び/又はアジピン酸無水物を用いることが特に好ましい。

【0033】

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。

20

【0034】

上記脂環族多塩基酸としては、得られる塗膜の平滑性の観点から、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、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、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物を用いることが好ましく、なかでも、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸及び/又は1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物を用いることがより好ましい。

30

【0035】

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種以上組合せて使用することができる。

40

【0036】

上記芳香族多塩基酸としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸を使用することが好ましい。

【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出来る。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

50

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 - t e r t - ブチル安息香酸、シクロヘキサ酸、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種以上組合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 - 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 - カプロラクトン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。

【0039】

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。

【0040】

水酸基含有ポリエステル樹脂(A1)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。

【0041】

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

10

20

30

40

50

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 (A 1) 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。

10

【 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 E 1 0 」 (商品名、 H E X I O N S p e c i a l t y C h e m i c a l s 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) 、ピウレット型付加物などが挙げられる。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。

20

30

【 0 0 4 6 】

また、水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 1) としては、得られる塗膜の耐チップング性に優れる観点から、原料の酸成分中の脂肪族多塩基酸及び脂環族多塩基酸の合計含有量が、該酸成分の合計量を基準として30 ~ 100 mol %であるものが好ましく、40 ~ 97 mol %であるものがより好ましく、50 ~ 80 mol %であるものが更に好ましい。特に、上記脂肪族多塩基酸が、アジピン酸及び / 又はアジピン酸無水物であり、脂環族多塩基酸が、1 , 2 - シクロヘキサジカルボン酸及び / 又は1 , 2 - シクロヘキサジカルボン酸無水物であることが、得られる塗膜の耐チップング性に優れる観点から、好ましい。

40

【 0 0 4 7 】

水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 1) は、水酸基価が10 ~ 300 mg KOH / gであるのが好ましく、50 ~ 250 mg KOH / gであるのがより好ましく、50 ~ 180 mg 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 (A 1) が、更にカルボキシル基を有する場合は、その酸価が1 ~ 200 mg KOH / gであるのが好ましく、10 ~ 100 mg KOH / gであるのがより好ましく、10 ~ 60 mg 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 (A 1) の数平均分子量は、500 ~ 50000であるのが好ましく、1000 ~ 30000であるのがより好ましく、1200 ~ 10000であるのが更に好ましい。

50

【 0 0 4 8 】

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

【 0 0 4 9 】

水酸基含有アクリル樹脂（A2）

水酸基含有アクリル樹脂（A2）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。

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

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。

【 0 0 5 2 】

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（A2）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)～(ix)に列挙する。これらは単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【 0 0 5 3 】

(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。

【 0 0 5 4 】

(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。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

(i i i) 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。

【 0 0 5 6 】

(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。

【 0 0 5 7 】

(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。

【 0 0 5 8 】

(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。

【 0 0 5 9 】

(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(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。

【 0 0 6 0 】

(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。

【 0 0 6 1 】

(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。

【 0 0 6 2 】

(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。

【 0 0 6 3 】

(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。

【 0 0 6 4 】

(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。

【 0 0 6 5 】

(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。

【 0 0 6 6 】

(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。

【 0 0 6 7 】

(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。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

(xvi) 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。

【0069】

(xvii) 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。

10

【0070】

(xviii) 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。

20

【0071】

(xix) 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。

【0072】

水酸基含有アクリル樹脂(A2)の水酸基価は、貯蔵安定性や得られる塗膜の耐水性等の観点から、1~200mg KOH/g、好ましくは2~100mg KOH/g、さらに好ましくは5~60mg KOH/gの範囲内であることが好適である。

30

【0073】

また、上記水酸基含有アクリル樹脂(A2)の酸価は、得られる塗膜の耐水性等の観点から、1~200mg KOH/g、好ましくは2~150mg KOH/g、さらに好ましくは5~80mg KOH/gの範囲内であることが好適である。

【0074】

また、上記水酸基含有アクリル樹脂(A2)の重量平均分子量は、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を、構成モノマー成分として含有しない場合は、得られる塗膜の外観、耐水性等の観点から、2,000~5,000,000、好ましくは20,000~2,000,000の範囲内であることが好適である。

【0075】

40

前記ポリウレタン樹脂としては、例えば、脂肪族および/又は脂環式ポリイソシアネート、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、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0.001~3µm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。

50

【 0 0 7 6 】

架橋剤 (B)

架橋剤 (B) は、水性皮膜形成性樹脂 (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。架橋剤 (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等が挙げられる。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。架橋剤 (B) は、1 種単独で又は 2 種以上組合せて使用することができる。

10

【 0 0 7 7 】

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。

【 0 0 7 8 】

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。

20

【 0 0 7 9 】

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。

30

【 0 0 8 0 】

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 8 1 】

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 1」、「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。

40

【 0 0 8 2 】

また、架橋剤 (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 8 3 】

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

50

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。

【0084】

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ブレポリマーなどが挙げられる。

【0085】

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、シクロヘキサノ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-ブromo-3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-フェニルピ

10

20

30

40

50

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。

【0086】

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。

【0087】

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。

10

【0088】

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。

20

【0089】

本発明の水性塗料組成物における水性皮膜形成性樹脂(A)と架橋剤(B)との配合割合は、両者の合計量に基づいて、前者が30~95質量%、好ましくは50~90質量%、さらに好ましくは60~80質量%で、後者が5~70質量%、好ましくは10~50質量%、さらに好ましくは20~40質量%となる量であることが、塗膜の平滑性及び耐水性の向上の観点から、好適である。

【0090】

本発明の水性塗料組成物が、水性皮膜形成性樹脂(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(A1)を含有する場合、水酸基含有ポリエステル樹脂(A1)の配合量は、水性被膜形成性樹脂(A)及び架橋剤(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。

30

【0091】

また、本発明の水性塗料組成物が、水性皮膜形成性樹脂(A)の少なくとも1種として、水酸基含有アクリル樹脂(A2)を含有する場合、水酸基含有アクリル樹脂(A2)の配合量は、水性被膜形成性樹脂(A)及び架橋剤(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。

【0092】

アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)

40

本発明の水性塗料組成物のアクリルウレタン樹脂複合粒子(C)は、同一ミセル内にウレタン樹脂成分とアクリル樹脂成分とが存在してなる樹脂複合粒子である。本発明の水性塗料組成物において、アクリルウレタン樹脂複合粒子は水に分散されていればその形態は特に限定されないが、ウレタン樹脂成分のまわりにアクリル樹脂成分が位置した構造を有する粒子として水に分散されていることが好ましい。言い換えると、アクリル樹脂成分の部分(以下、アクリル部ともいう。)を外側に、ウレタン樹脂成分の部分(以下、ウレタン部ともいう。)を内側にしたコアシェル構造を有するミセルとして水に分散していることが好ましい。なお、コアシェル構造とは、具体的には同一ミセル内に異なる樹脂組成の成分が存在し、中心部分(コア)と外殻部分(シェル)とで異なる樹脂組成からなっている構造をいう。

50

【0093】

アクリルウレタン樹脂複合粒子のウレタン樹脂成分とアクリル樹脂成分との構成比率は、ウレタン樹脂：アクリル樹脂 = 5 : 95 ~ 50 : 50 (質量比) とすることが好ましく、さらに好ましくは 10 : 90 ~ 40 : 60 である。

【0094】

樹脂複合粒子中のウレタン樹脂成分比率が 5 質量% 未満であると得られる塗膜の耐チップング性が低下する場合がある。また、該比率が 50 質量% を超えると水性塗料組成物の洗浄性 (例えば、塗装作業終了後、塗装機を洗浄して塗装機に付着した塗料組成物を落とす際の汚れの落としやすさ) が低下する場合がある。

【0095】

アクリルウレタン樹脂複合粒子におけるウレタン樹脂成分の重量平均分子量は、得られる塗膜の耐チップング性及び水性塗料組成物の洗浄性の観点から、10000 ~ 100000 程度、特に、20000 ~ 80000 程度の範囲内であることが好ましい。

【0096】

上記重量平均分子量が 10000 未満であると、得られる塗膜の耐チップング性が低下する場合がある。また、100000 を超えると水性塗料組成物の洗浄性が低下する場合がある。

【0097】

ウレタン樹脂成分は、例えば、有機ポリイソシアネート化合物、ポリオール及び活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物を使用して合成することができる。

【0098】

ウレタン樹脂成分は、例えば、以下のようにして合成することができる。

【0099】

イソシアネート基との反応性を有しない (メタ) アクリルモノマー中で、有機ポリイソシアネート化合物、ポリオール及び活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物を反応させて、イソシアネート基末端のウレタンプレポリマーを生成させる。

【0100】

ここで上記ポリオール成分はコスト等の観点から、ポリエステルポリオール及び / 又はポリエーテルポリオールを有するポリオール成分であることが好ましい。

【0101】

この反応において、有機ポリイソシアネート化合物の NCO 基と、ポリオール及び活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物とを合わせた活性水素基との比率は 1 : 1 : 1 ~ 3 : 0 : 1 (モル比) の範囲であることが好ましい。

【0102】

上記プレポリマー化反応は 50 ~ 100 で行うことが好ましく、後述する (メタ) アクリルモノマーの熱による重合を防ぐため、空気の存在下で、p - メトキシフェノール等の重合禁止剤を (メタ) アクリルモノマーに対して 20 ~ 3000 ppm 程度の範囲で添加して行なうことが好ましい。

【0103】

また、この際、ウレタン化反応の触媒としてジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、スタナスオクトエート等の有機スズ化合物やトリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の 3 級アミン化合物等を必要に応じて使用することができる。このようにしてイソシアネート基末端のウレタンプレポリマーの (メタ) アクリルモノマー溶液を得ることができる。

【0104】

上記有機ポリイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、2, 4 - トリレンジイソシアネート (2, 4 - TDI) 及びこれと 2, 6 - トリレンジイソシアネート (2, 6 - TDI) の混合物、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 4 - フェニレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタ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 (HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネ

10

20

30

40

50

ート、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシ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等を使用することができる。また、必要に応じ上記TDI、HMDI、IPDI等の3量体、或いはトリメチロールプロパン等との反応物である3価のポリイソシアネートも使用することができる。

【0105】

ポリオールとしては、以下の化合物をあげることができる。

【0106】

ジオール化合物：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、トリエチレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、2, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサングリコール、2, 5 - ヘキサンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、トリシクロデカンジメタノール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール等。

10

【0107】

ポリエーテルジオール：前記のジオール化合物のアルキレンオキシド付加物、アルキレンオキシドや環状エーテル（テトラヒドロフランなど）の開環（共）重合体、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、エチレングリコール - プロピレングリコールの（ブロックまたはランダム）共重合体、グリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリオクタメチレングリコール等。

20

【0108】

ポリエステルジオール：アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸（無水物）と上記で挙げたエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 8 - オクタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール化合物とを水酸基過剰の条件で重縮合させて得られたものが挙げられる。具体的には、エチレングリコール - アジピン酸縮合物、ブタンジオール - アジピン酸縮合物、ヘキサメチレングリコール - アジピン酸縮合物、エチレングリコール - プロピレングリコール - アジピン酸縮合物、或いはグリコールを開始剤としてラクトンを開環重合させたポリラクトンジオール等を例示することができる。

30

【0109】

ポリエーテルエステルジオール：エーテル基含有ジオール（前記ポリエーテルジオールやジエチレングリコール等）または、これと他のグリコールとの混合物を上記ポリエステルジオールで例示したような（無水）ジカルボン酸に加えてアルキレンオキシドを反応させてなるもの、例えば、ポリテトラメチレングリコール - アジピン酸縮合物等。

【0110】

ポリカーボネートジオール：一般式 $\text{HO} - \text{R} - (\text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{R})_x - \text{OH}$ （式中Rは炭素原子数1～12の飽和脂肪酸ジオール残基、xは分子の繰り返し単位の数を示し、通常5～50の整数である）で示される化合物等。これらは、飽和脂肪族ジオールと置換カーボネート（炭酸ジエチル、ジフェニルカーボネート等）とを水酸基が過剰となる条件で反応させるエステル交換法、前記飽和脂肪族ジオールとホスゲンとを反応させるか、または必要に応じて、その後さらに飽和脂肪族ジオールを反応させる方法等により得ることができる。

40

【0111】

前記ポリオールの数平均分子量は、水分散性及び水性塗料組成物の洗浄性の観点から、好ましくは300～3000、さらに好ましくは500～2500である。

【0112】

上記活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物としては、例えば、分子中に2個以上の水酸基と1個以上のカルボキシル基を有する化合物、分子中に2個以上の水酸基と1個以上のスルホン酸基を有する化合物等をあげることができる。この化合物は、ウレタン

50

樹脂中でイオン形成基として作用する。

【0113】

カルボキシル基を含有するものとしては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールノナン酸、1 - カルボキシ - 1, 5 - ペンチレンジアミン、ジヒドロキシ安息香酸、3, 5 - ジアミノ安息香酸等のアルカノールカルボン酸類、ポリオキシプロピレントリオールと無水マレイン酸や無水フタル酸とのハーフエステル化合物等をあげることができる。

【0114】

スルホン酸基を含有するものとしては、例えば、2 - スルホン酸 - 1, 4 - ブタンジオール、5 - スルホン酸 - ジ - - ヒドロキシエチルイソフタレート、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミノエチルスルホン酸等をあげることができる。

10

【0115】

活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物としてカルボキシル基、もしくはスルホン酸基を含有する化合物を使用した場合、塩を形成し親水性化するために中和剤としてトリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物を用いることができる。カルボキシル基もしくはスルホン酸に対する中和率は通常50 ~ 100モル%とすることができる。中和剤としては、塩基性及び耐水性向上の観点からトリエチルアミンが好ましい。

【0116】

20

アクリルウレタン樹脂複合粒子におけるアクリル樹脂成分は、重合性不飽和基を1分子中に1個有し、かつ炭素数4 ~ 22のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(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(c - 2)、及び必要に応じて、(c - 1)以外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 - 3)を構成モノマー成分として、重合して得ることができる。

【0117】

なお、水酸基を有する重合性不飽和モノマーは、炭素数4 ~ 22のアルキル基を有するものであっても、重合性不飽和モノマー(c - 1)ではなく、重合性不飽和モノマー(c - 3)に属するものとする。

【0118】

30

重合性不飽和モノマー(c - 1)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)アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらのモノマーは、1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

40

【0119】

重合性不飽和モノマー(c - 1)としては、炭素数6 ~ 18のアルキル基を有する重合性不飽和モノマーが好ましく、炭素数6 ~ 13のアルキル基を有する重合性不飽和モノマーがさらに好ましい。なかでも、得られる塗膜の平滑性の観点から、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレートが好ましく、2 - エチルヘキシルアクリレートが特に好ましい。

【0120】

重合性不飽和モノマー(c - 2)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

50

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種以上を組合せて使用することができる。

10

【0121】

重合性不飽和モノマー(c-2)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。

【0122】

重合性不飽和モノマー(c-1)、重合性不飽和モノマー(c-2)及び重合性不飽和モノマー(c-3)の合計量を基準として、重合性不飽和モノマー(c-1)の使用割合は、得られる塗膜の平滑性及び鮮映性の観点から、30~80質量%であり、特に30~60質量%の範囲内であることが好ましい。

20

【0123】

重合性不飽和モノマー(c-2)の使用割合は、アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)の架橋の程度に応じて適宜決定し得るが、得られる塗膜の耐水性の観点から、1~20質量%であり、2~15質量%、特に3~12質量%、さらに特に3~10質量%程度であることが好ましい。

【0124】

必要に応じて使用される重合性不飽和モノマー(c-3)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)アクリレート等の炭素数1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート；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、-(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、クロロブレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物；(メタ)アクリル酸、マレイ

30

40

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、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、-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

50

エチレン鎖を有する(メタ)アクリレート;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;

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、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;等をあげることができる。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。

10

【0125】

アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)におけるアクリル樹脂成分の重合性不飽和モノマー(c-3)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。

【0126】

水酸基含有重合性不飽和モノマーは、得られるアクリルウレタン樹脂複合粒子(C)に、架橋剤(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、該アクリルウレタン樹脂複合粒子(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。

20

【0127】

水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、前記重合性不飽和モノマー(c-3)の中で例示したものをあげることができる。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。

【0128】

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)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。

30

【0129】

アクリル樹脂成分の構成モノマー成分として、水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有する場合、その使用割合は、アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)の水性媒体中における安定性及び得られる塗膜の耐水性に優れる観点から、アクリル樹脂成分の構成モノマー成分の総量を基準として、1~30質量%であるのが好ましく、2~25質量%であるのがより好ましく、3~20質量%であるのが更に好ましい。

【0130】

また、アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)におけるアクリル樹脂成分の重合性不飽和モノマー(c-3)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できる。

40

【0131】

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、前記重合性不飽和モノマー(c-3)で例示したものをあげることができる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。なかでも、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を用いることが好ましい。

【0132】

アクリル樹脂成分の構成モノマー成分として、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、その使用割合は、アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)の水性媒体中における安定性に優れる観点から、アクリル樹脂成分の構成モノマー成分の総量を基準として、0.1~10質量%であるのが好ましく、0.2~5質量%であるのがより好まし

50

く、0.5～4質量%であるのが更に好ましい。

また、アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)におけるアクリル樹脂成分の重合性不飽和モノマー(c-3)として、得られる塗膜の耐水性向上の観点から、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好ましい。

【0133】

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種以上を組合せて使用することができる。

【0134】

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、得られる塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性を向上させる観点から、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。

10

【0135】

アクリル樹脂成分の構成モノマー成分として、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場合、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の使用割合は、得られる塗膜の平滑性及び鮮映性を向上させる観点から、アクリル樹脂成分の構成モノマー成分の総量を基準として、10～50質量%であるのが好ましく、15～50質量%であるのがより好ましく、20～40質量%であるのがさらに好ましい。

20

【0136】

アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)のアクリル樹脂成分は、得られる塗膜の耐水性等に優れる観点から、水酸基価が1～150mg KOH/gであるのが好ましく、2～100mg KOH/gであるのがより好ましく、5～60mg KOH/gであるのが更に好ましい。

【0137】

また、アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)のアクリル樹脂成分は、塗膜の平滑性及び鮮映性等に優れる観点から、酸価が0～50mg KOH/g、特に0～20mg KOH/g、さらに特に0～10mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。

さらに、アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)のアクリル樹脂成分は、得られる塗膜の平滑性の観点から、ガラス転移温度が、-60～60、特に-50～50、さらに特に-35～40の範囲内であることが好適である。

30

【0138】

アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)のアクリル樹脂成分は、アクリル樹脂成分として、中心部分(コア)と外殻部分(シェル)とで異なる樹脂組成からなるコアシェル構造を有しているものであることが、得られる塗膜の平滑性及び鮮映性を向上させる観点から好ましい。

【0139】

アクリル樹脂成分が、コアシェル構造を有するものである場合、そのコア/シェルの比率は、塗膜の平滑性向上の観点から、固形分質量比で5/95～95/5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。

40

【0140】

アクリル樹脂成分が、コアシェル構造を有するものである場合、中心部分(コア部)のガラス転移温度(Tg_1)が-65～-10、好ましくは-60～-20、さらに好ましくは-55～-25の範囲内にあることが好適である。

【0141】

また、外殻部分(シェル)のガラス転移温度(Tg_2)が-50～150、好ましくは-5～120の範囲にあり、さらに好ましくは10～110の範囲にあることが好適である。

50

【 0 1 4 2 】

また、 Tg_2 が Tg_1 よりも大きく、かつ Tg_2 と Tg_1 の差が、5 ~ 200、好ましくは 30 ~ 180、さらに好ましくは 50 ~ 160 の範囲内であることが好適である。

【 0 1 4 3 】

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

【 0 1 4 4 】

$$1 / Tg = W_1 / T_1 + W_2 / T_2 + \dots + W_n / T_n$$

[式中、 W_1 、 W_2 、 \dots 、 W_n は各モノマーの質量分率であり、 T_1 、 T_2 、 \dots 、 T_n は各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度 (絶対温度) である。] 10

なお、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5万程度になるようにして合成し、そのガラス転移温度を示差走査型熱分析により測定したときの値を使用した。

【 0 1 4 5 】

前記のイソシアネート基との反応性を有しない (メタ) アクリルモノマー中でウレタンプレポリマーを生成させることで得られるウレタンプレポリマーの (メタ) アクリルモノマー溶液に、さらに (メタ) アクリルモノマーを追加する場合、追加時期は特に限定されず、後述のウレタンプレポリマーの中和工程の前または後の任意の時期に添加することができる。また、中和したウレタンプレポリマーを水に分散させた後、この分散液に (メタ) アクリルモノマーを添加することもできる。 20

【 0 1 4 6 】

アクリルウレタン樹脂複合粒子 (C) の代表的な製造方法を以下に示すが、この方法に限定されるものではなく、従来既知のアクリルウレタン樹脂複合粒子の製造方法も使用可能である。

【 0 1 4 7 】

ウレタン樹脂成分のウレタンプレポリマー生成までの方法は、前記したとおりである。この方法において、ウレタンプレポリマーは、イソシアネート基との反応性を有しない重合性不飽和モノマー ((メタ) アクリルモノマー) 中で行った。 30

【 0 1 4 8 】

ここで、このイソシアネート基との反応性を有しない重合性不飽和モノマー ((メタ) アクリルモノマー) は、アクリル樹脂成分の構成モノマー成分 (アクリル樹脂成分が、コアシェル構造を有するものである場合は、アクリル樹脂成分の中心部分 (コア部)) の一部又は全部となるものである。

【 0 1 4 9 】

次いで中和剤を添加した後、水を加えて油層と水層を転相して水に分散させて水分散液を得る。この水分散液にラジカル重合開始剤を加えて、重合性不飽和モノマー ((メタ) アクリルモノマー) の重合反応を行う。必要に応じて、ウレタン樹脂成分 (ウレタンプレポリマー) の鎖伸長反応 (イソシアネート基同士を水で鎖伸長反応させる) もさらに行うことにより、すべての重合反応を完結させる。 40

【 0 1 5 0 】

上記水分散液を得る方法としては、必要に応じて次にあげるような方法も行うことができる。

【 0 1 5 1 】

ウレタンプレポリマーの重合性不飽和モノマー ((メタ) アクリルモノマー) 溶液を水に分散する際、ポリオキシアルキレン基含有 (メタ) アクリルモノマーを添加することによって、水への分散が良好となり尚かつ均一でより安定な水分散液が得られる。ポリオキ 50

シアルキレン基含有(メタ)アクリルモノマーとは、末端にヒドロキシ基、又は炭素数1～3のアルキレンオキシ基を有し、且つポリオキシエチレン基、又はポリオキシプロピレン基を有するアクリルモノマーである。

【0152】

また、ウレタンプレポリマーの重合性不飽和モノマー((メタ)アクリルモノマー)溶液の水分散液の安定性、あるいは重合性不飽和モノマー((メタ)アクリルモノマー)を重合する際の安定性の向上の観点から、少量の界面活性剤を併用することも可能である。

界面活性剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤が好適であり、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルフォコハク酸塩、アルキルリン酸等のナトリウム塩やアンモニウム塩等のアニオン性界面活性剤；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レート、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のノニオン性界面活性剤を併用することができる。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界面活性剤や、得られる塗膜の耐水性等の向上させる観点から、1分子中に該アニオン性基と重合性不飽和基等の反応性基とを有する反応性アニオン性界面活性剤を併用することもできる。

10

20

【0153】

上記界面活性剤の使用量は、アクリル樹脂成分に使用される全重合性不飽和モノマーの総量を基準にして、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。

【0154】

ウレタンプレポリマーの不飽和モノマー((メタ)アクリルモノマー)溶液を水に分散する方法としては、通常の攪拌機による分散で可能であるが、より粒子径の細かい均一な水分散液を得るためにホモミキサー、ホモジナイザー、ディスペー、ラインミキサー等を使用することができる。

30

【0155】

上記のようにしてウレタンプレポリマーの不飽和モノマー((メタ)アクリルモノマー)溶液の水分散液を得た後、これに重合開始剤を添加して温度を上昇させて不飽和モノマー((メタ)アクリルモノマー)の重合温度の範囲内で、必要に応じてウレタンプレポリマーの水による鎖延長を行うと共に、不飽和モノマー((メタ)アクリルモノマー)の重合を行なうことにより、ウレタン樹脂成分とアクリル樹脂成分とからなるアクリルウレタン樹脂複合粒子の水分散体を得ることができる。

【0156】

該水分散液における重合反応は、公知のラジカル重合反応により行うことができる。重合開始剤は水溶性開始剤、油溶性開始剤のいずれも使用することができる。油溶性開始剤を使用する場合は、水分散液とする前に予めウレタンプレポリマーの不飽和モノマー((メタ)アクリルモノマー)溶液に添加しておくことが好ましい。

40

【0157】

重合開始剤は、通常、重合性不飽和モノマー((メタ)アクリルモノマー)の総量に対して、0.05～5質量%の範囲で使用することが好ましい。

【0158】

重合温度は20～100程度で行うことができる。レドックス系開始剤を使用する場合は、75程度以下の温度で行うことができる。

【0159】

50

重合開始剤としては、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；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、クメンヒドロパーオキシド、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ヒドロパーオキシド等の有機過酸化物；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の無機過酸化物をあげることができる。

10

【0160】

これらの重合開始剤は、一種単独で又は2種以上組合せて用いることができる。

【0161】

有機又は無機過酸化物は、還元剤と組み合わせてレドックス系開始剤として使用することもできる。還元剤としては、L-アスコルビン酸、L-ソルビン酸、メタ重亜硫酸ナトリウム、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ロンガリット等が挙げることができる。

【0162】

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。また、始めに全量を一括仕込みする方法、全量を時間をかけて滴下する方法、始めに一部を仕込んで残りを後から追加する方法等のいずれの方法でも行うことができる。

20

【0163】

また、重合反応を十分に行い、残存モノマーを削減する観点から、重合反応の途中、或いは一旦重合を終えた後に重合開始剤を追加して、さらに重合反応を行うこともできる。この際、重合開始剤の組み合わせは任意に選ぶことができる。

【0164】

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。

30

【0165】

重合性不飽和モノマー((メタ)アクリルモノマー)の重合において、分子量を調節する目的で公知の連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤としては、例えば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を使用することができる。

【0166】

該連鎖移動剤を使用する場合、その使用量は、一般に、使用される全重合性不飽和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。

40

【0167】

アクリル樹脂成分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。

【0168】

50

ウレタンプレポリマーの鎖延長を行う場合、必要に応じて水以外の鎖延長剤を添加して、ウレタンプレポリマーと鎖延長剤とを反応させることもできる。鎖延長剤としては、活性水素を有する公知の鎖延長剤を使用することができる。具体的には、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサジアン、シクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン等のジアミン類、ヒドラジン等をあげることができる。

【0169】

アクリルウレタン樹脂複合粒子の水分散体において、各樹脂成分（アクリル樹脂成分、ウレタン樹脂成分）の組成、反応条件等を調整することにより、コアシェル構造、アクリル樹脂成分とウレタン樹脂成分の一部或いは全部が混在する形態等の所望の形態を有するアクリルウレタン樹脂複合粒子の水分散体を得ることができる。

10

【0170】

前記した、アクリル樹脂成分を、中心部分（コア）と外殻部分（シェル）とで異なる樹脂組成からなるコアシェル構造とする場合は、組成の異なる2種以上の不飽和モノマー（（メタ）アクリルモノマー）混合物を使用して、多段階（例えば、組成の異なる不飽和モノマー混合物を準備し、各不飽和モノマー混合物ごとに多段階で添加して反応を行う）で反応させることにより、アクリル樹脂成分として、中心部分（コア）と外殻部分（シェル）とで異なる樹脂組成からなるコアシェル構造を有するアクリルウレタン樹脂複合粒子の水分散体を得ることができる。

【0171】

このアクリル樹脂成分として、中心部分（コア）と外殻部分（シェル）とで異なる樹脂組成からなるコアシェル構造を有する形態のアクリルウレタン樹脂複合粒子の水分散体においては、特に、そのアクリル樹脂成分の中心部分（コア）は、ウレタン樹脂成分が混在する態様であっても良い。

20

【0172】

なお、本発明において、アクリルウレタン樹脂複合粒子（C）がコア/シェル型複層構造を有する場合、アクリルウレタン樹脂複合粒子（C）の「シェル部」は該樹脂複合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複合粒子内層の重合体層を意味し、「コア/シェル型複層構造」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。

【0173】

上記コア/シェル型複層構造は、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。

30

【0174】

また、上記コア/シェル型複層構造における多層構造の概念は、本発明のアクリルウレタン樹脂複合粒子（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

【0175】

アクリルウレタン樹脂複合粒子（C）は、一般に10～5000nm、好ましくは10～1000nm、さらに好ましくは20～500nm、さらに特に好ましくは40～400nmの範囲内の平均粒子径を有することができる。

【0176】

本明細書において、アクリルウレタン樹脂複合粒子（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。

【0177】

50

アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)が、カルボキシル基等の酸性基を有する場合は、該アクリルウレタン樹脂複合粒子(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、中和後のアクリルウレタン樹脂複合粒子(C)の水分散液のpHが6.0~9.0程度となるような量で用いることが望ましい。

【0178】

アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)の水分散体中の固形分濃度は20~50質量%が好ましく、より好ましくは30~40質量%である。固形分濃度が50質量%を超えると乳化が困難となり、水分散体が得難くなる場合がある。20質量%未満であると、低濃度であるため溶媒(主として水)成分が多くなるため水性塗料組成物の構成成分として使用しにくくなる場合がある。

【0179】

水性塗料組成物

本発明の水性塗料組成物は、前記水性皮膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)及びアクリルウレタン樹脂複合粒子(C)を含有する塗料組成物である。

【0180】

本発明の水性塗料組成物における水性皮膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)及びアクリルウレタン樹脂複合粒子(C)の配合割合は、水性皮膜形成性樹脂(A)及び架橋剤(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。

水性皮膜形成性樹脂(A): 30~95質量部、好ましくは50~90質量部、さらに好ましくは60~80質量部、

架橋剤(B): 5~70質量部、好ましくは10~50質量部、さらに好ましくは20~40質量部、

アクリルウレタン樹脂複合粒子(C): 1~50質量部、好ましくは5~40質量部、さらに好ましくは10~30質量部。

【0181】

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種以上組合せて使用することができる。

【0182】

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皮膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)及びアクリルウレタン樹脂複合粒子(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。

【0183】

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。

【0184】

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皮膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)及びアクリルウレタン樹脂複合粒子(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。

【0185】

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

10

20

30

40

50

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、硫酸バリウム及びノ又はタルクを使用することが好ましい。

【0186】

なかでも、上記体質顔料として、平均一次粒子径が1 μm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 μm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。

【0187】

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。

10

【0188】

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皮膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)及びアクリルウレタン樹脂複合粒子(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。

【0189】

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ができる。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。

20

【0190】

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皮膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)及びアクリルウレタン樹脂複合粒子(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。

【0191】

本発明の水性塗料組成物は、平滑性及び鮮映性向上の観点から、さらに、疎水性溶媒(E)を含有することが好ましい。

30

【0192】

該疎水性溶媒(E)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。

40

【0193】

疎水性溶媒(E)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

50

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。

【0194】

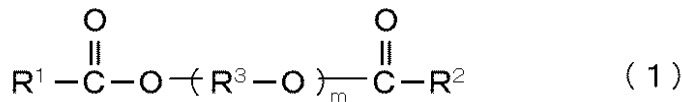
本発明の水性塗料組成物が、疎水性溶媒 (E) を含有する場合、その配合量は、水性皮膜形成性樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及びアクリルウレタン樹脂複合粒子 (C) の合計固成分 100 質量部に対して、3 ~ 50 質量部であるのが好ましく、5 ~ 40 質量部であるのがより好ましく、8 ~ 30 質量部であるのが更に好ましい。

【0195】

また、本発明の水性塗料組成物は、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)

【0196】

【化1】



【0197】

[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いるもよい。] で表されるジエステル化合物 (F) を含有することができる。

【0198】

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。

【0199】

上記ジエステル化合物 (F) 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。

【0200】

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。

【0201】

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 ~

10

20

30

40

50

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。

【0202】

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ぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。また、得られるジエステル化合物(F)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。

10

【0203】

本発明の水性塗料組成物が、ジエステル化合物(F)を含有する場合、その配合量は、水性皮膜形成性樹脂(A)、架橋剤(B)及びアクリルウレタン樹脂複合粒子(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。

【0204】

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(E)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。

20

【0205】

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ジ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；ポリアミドアミン塩等のポリアミド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種以上組合せて使用することができる。

30

【0206】

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。

40

【0207】

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

50

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、A D E K A社製の「U H - 4 2 0」、「U H - 4 6 2」、「U H - 4 7 2」、「U H - 5 4 0」、「U H - 7 5 2」、「U H - 7 5 6 V F」、「U H - 8 1 4 N」、サンノブコ社製の「S N シックナー 6 1 2」、「S N シックナー 6 2 1 N」、「S N シックナー 6 2 5 N」、「S N シックナー 6 2 7 N」、「S N シックナー 6 6 0 T」等が挙げられる。

【 0 2 0 8 】

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、水性皮膜形成性樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及びアクリルウレタン樹脂複合粒子 (C) の合計固形分 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 ~ 1 0 質量部であるのが好ましく、0 . 0 5 ~ 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。

10

【 0 2 0 9 】

水性塗料組成物の調整

本発明の水性塗料組成物は、水性皮膜形成性樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及びアクリルウレタン樹脂複合粒子 (C)、並びに、必要に応じて、顔料 (D)、疎水性溶媒 (E)、ジエステル化合物 (F) 及びその他の塗料用添加剤を、公知の方法により、水性媒体中で、混合、分散することによって、調製することが出来る。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事ができる。

20

【 0 2 1 0 】

本発明の水性塗料組成物の固形分濃度は、通常、3 0 ~ 8 0 質量%であるのが好ましく、4 0 ~ 7 0 質量%であるのがより好ましく、4 5 ~ 6 0 質量%であるのが更に好ましい。

【 0 2 1 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事ができる。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 2 1 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 (Z n - A l、Z n - N i、Z n - F e 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 (A B S) 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 F R P 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事ができる。これらの内、金属材料及びプラスチック材料が好ましい。

【 0 2 1 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、下塗り塗膜及び / 又は中塗り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り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り塗膜が形成された車体が特に好ましい。

40

【 0 2 1 4 】

工程 (1)

本発明の水性塗料組成物は、上記被塗物上に、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機等により塗装することができる。これらの内、

50

エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、通常、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10～40 μm程度となる量であるのが好ましい。

【0215】

工程(2)

上記の如くして形成される第1着色塗膜上には、さらに、水性第2着色塗料(Y)が塗装される。

【0216】

上記水性第2着色塗料(Y)の塗装は、ワキ、タレ等の塗膜欠陥の抑制や得られる塗膜の平滑性の観点から、上記第1着色塗膜の固形分含有率が、70～100質量%、好ましくは80～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%の範囲内にある間に行なうことが好適である。

10

【0217】

上記第1着色塗膜の固形分含有率は、水性第2着色塗料(Y)を塗装する前に、例えば、予備加熱(プレヒート)、エアブローなどを行なうことにより調整することができる。

【0218】

上記予備加熱は、通常、塗装された被塗物を乾燥炉内で約50～約110、好ましくは約60～約80の温度で1～30分間程度直接的又は間接的に加熱することにより行うことができる。

【0219】

また、上記エアブローは、通常、被塗物の塗装面に常温又は約25～約80の温度に加熱された空気を吹き付けることにより行うことができる。

20

【0220】

また、前記第1着色塗膜の固形分含有率は、例えば以下の方法により測定することができる。

【0221】

まず、被塗物と同時に、予め質量(W_1)を測定しておいたアルミホイル上に、本発明の水性塗料組成物を塗装する。続いて、塗装後、必要に応じて予備加熱などがされた該アルミホイルを、水性第2着色塗料(Y)が塗装される直前に回収し、その質量(W_2)を測定する。次に、回収したアルミホイルを110で60分間乾燥し、デシケーター内で室温まで放冷した後、該アルミホイルの質量(W_3)を測定し、以下の式に従って固形分含有率を求める。

30

【0222】

$$\text{固形分含有率(質量\%)} = \{ (W_3 - W_1) / (W_2 - W_1) \} \times 100$$

上記水性第2着色塗料(Y)としては、例えば、自動車車体の塗装において通常使用されるそれ自体既知のものを使用することができる。具体的には、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、尿素樹脂などの架橋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ポリエステル樹脂(A1)及び/又は水酸基含有アクリル樹脂(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。

40

【0223】

顔料成分としては、本発明の塗料組成物の説明において例示した着色顔料、光輝性顔料、体質顔料等を使用することが可能であり、顔料成分の少なくとも1種として光輝性顔料を用いることによって、緻密感を有するメタリック調又はパール調の塗膜を形成せしめることができる。

【0224】

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、

50

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種以上組合せて使用することができる。

【0225】

また、上記光輝性顔料は鱗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 μm 、特に5～40 μm 、厚さが0.0001～5 μm 、特に0.001～2 μm の範囲内にあるものが適している。

【0226】

水性第2着色塗料（Y）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組成物中の樹脂固形分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。また、水性第2着色塗料（Y）は、前記疎水性溶媒（E）を含有することが好ましい。

【0227】

疎水性溶媒（E）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。

【0228】

水性第2着色塗料（Y）が、疎水性溶媒（E）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、水性第2着色塗料（Y）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。

【0229】

水性第2着色塗料（Y）の塗装は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機などにより塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、通常、硬化膜厚として、5～40 μm 、好ましくは10～30 μm の範囲内とすることができる。

【0230】

また、水性第2着色塗料（Y）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種以上組み合わせ含有することができる。

【0231】

塗装された水性第2着色塗料（Y）の塗膜は、例えば、プレヒート、エアブロー等により、約50～約110、好ましくは約60～約90の温度で1～60分間程度加熱することにより乾燥することができる。

【0232】

工程（3）

上記の如くして形成される水性第2着色塗料（Y）の塗膜上には、さらに、クリヤ塗料（Z）が塗装される。

【0233】

クリヤ塗料（Z）としては、例えば、自動車車体の塗装において通常使用される公知の熱硬化性クリヤ塗料組成物を使用することができる。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

10

20

30

40

50

体熱硬化性塗料組成物等を挙げることができる。

【0234】

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、フッ素樹脂等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等を挙げることができる。

【0235】

クリヤ塗料組成物の基体樹脂/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。

【0236】

また、上記クリヤ塗料組成物は、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。

【0237】

また、上記クリヤ塗料(Z)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、染料等を含有させることができ、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。

【0238】

上記クリヤ塗料(Z)は、前記水性第2着色塗料(Y)の塗膜面に、それ自体既知の方法、例えば、エアレススプレー、エアスプレー、回転霧化塗装機などにより塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、通常、硬化膜厚として、10~60 μ m、好ましくは25~50 μ mの範囲内になるように塗装することができる。

【0239】

工程(4)

以上に述べた如くして形成される第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリヤ塗膜の3層の塗膜からなる複層塗膜は、通常、塗膜の焼付け手段により、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱等により、約80~約170、好ましくは約120~約160の温度で約20~約40分間程度加熱して同時に硬化させることができる。

【実施例】

【0240】

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。

【0241】

アクリルウレタン樹脂複合粒子(C1)の製造

製造例1

温度計、サーモスタット、攪拌装置及び還流冷却器を備えた反応容器に、「ETERNA COLLE UH-100」(商品名、宇部興産製、1,6-ヘキサンジオールベースポリカーボネートジオール、分子量約1000)24.3部、2-エチルヘキシルアクリレート35部、ブチルヒドロキシトルエン0.008部及びジブチル錫ラウレート0.03部を仕込み、90まで昇温させた後、水添MDI5.7部を30分かけて滴下した。その後90を保持し、NCO価が1mg/g以下となるまで反応させた。この反応生成物に、n-ブチルアクリレート2部及びアリルメタクリレート3部を添加しアクリルモノマーで希釈された水酸基含有ポリウレタン樹脂(C1-1)を得た。得られたポリウレタン樹脂のウレタン樹脂成分の水酸基価は10mg KOH/g、重量平均分子量は3000であった。

【0242】

10

20

30

40

50

その後ガラスビーカーに下記成分を入れ、ディスペーにて2000rpmで15分間攪拌し予備乳化液を製造した後、この予備乳化液を高圧乳化装置にて100MPaで高圧処理することにより、分散粒子の平均粒子径が290nmのポリウレタン含有アクリルモノマー乳化物(1)を得た。

【0243】

モノマー乳化物(1)組成

アクリルモノマー希釈水酸基含有ポリウレタン樹脂(C1-1)	70部
「Newcol707SF」(注1)	4.7部
脱イオン水	65.3部

(注1)「Newcol707SF」：商品名、日本乳化剤社製、ポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性乳化剤、有効成分30%。 10

【0244】

上記モノマー乳化物(1)140部をフラスコへ移し、脱イオン水42.5部で希釈した。攪拌しながら70℃まで昇温させ、「VA-057」(注2)0.2部を脱イオン水10部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに30分間かけて滴下し、該温度を保持しながら2時間攪拌した。その後、下記組成のモノマー乳化物(2)と「VA-057」0.15部を脱イオン水7.5部に溶解させたものを1.5時間かけて滴下し、該温度を保持しながら1時間攪拌した後、さらに「VA-057」0.1部を脱イオン水5部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに投入し、該温度を保持しながら2時間攪拌した後冷却し、アクリルウレタン樹脂複合粒子(C1)の水分散体を得た。 20

【0245】

(注2)「VA-057」：商品名、和光純薬工業社製、乳化重合用重合開始剤

モノマー乳化物(2)組成

2-エチルヘキシルアクリレート	8部
n-ブチルアクリレート	3部
メチルメタクリレート	14部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	3.5部
アクリル酸	0.5部
アリルメタクリレート	1部
「Newcol707SF」	2.0部
脱イオン水	18部

得られたアクリルウレタン樹脂複合粒子(C1)の水分散体の質量固形分濃度は40%、平均粒子径は210nm(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)、アクリル樹脂成分の水酸基価は21.6mgKOH/g、酸価は5.6mgKOH/gであった。

【0246】

製造例2~7及び9~10

モノマー乳化物の組成を下記表1に示すように変更する以外は、製造例1と同様にして各アクリルウレタン樹脂複合粒子(C2)~(C7)及び(C9)~(C10)の水分散体を得た。得られた各アクリルウレタン樹脂複合粒子(C2)~(C7)及び(C9)~(C10)の水分散体の固形分濃度、酸価、水酸基価及び平均粒子径を併せて下記表1に示す。 40

【0247】

なお、製造例9及び10で得られたアクリルウレタン樹脂複合粒子(C9)~(C10)の水分散体は比較例用である。

【0248】

製造例8

温度計、サーモスタット、攪拌装置及び還流冷却器を備えた反応容器に、「ETERNACOLL UH-100」24.3部、2-エチルヘキシルアクリレート43部、ブチ 50

ルヒドロキシトルエン 0.014 部及びジブチル錫ラウレート 0.03 部を仕込み、90 まで昇温させた後、水添 MDI 5.7 部を 30 分かけて滴下した。その後 90 を保持し、NCO 価が 1 mg / g 以下となるまで反応させた。この反応生成物に、n - ブチルアクリレート 5 部、メチルメタクリレート 1.4 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 3.5 部、アクリル酸 0.5 部及びアシルメタクリレート 4 部を添加しアクリルモノマーで希釈された水酸基含有ポリウレタン樹脂 (C8 - 1) を得た。得られたポリウレタン樹脂のウレタン樹脂成分の水酸基価は 10 mg KOH / g、重量平均分子量は 30000 であった。

【0249】

その後ガラスビーカーに下記成分を入れ、ディスペーにて 2000 rpm で 15 分間攪拌し予備乳化液を製造した後、この予備乳化液を高圧乳化装置にて 100 MPa で高圧処理することにより、分散粒子の平均粒子径が 290 nm のポリウレタン含有アクリルモノマー乳化物を得た。

10

【0250】

モノマー乳化物組成

アクリルモノマー希釈水酸基含有ポリウレタン樹脂 (C8 - 1)	100 部
「Newcol 1707SF」	6.7 部
脱イオン水	93.3 部

上記モノマー乳化物 200 部をフラスコへ移し、脱イオン水 28.8 部で希釈した。攪拌しながら 70 まで昇温させ、「VA - 057」0.35 部を脱イオン水 17.5 部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに 30 分間かけて滴下し、該温度を保持しながら 2 時間攪拌した。さらに、「VA - 057」0.175 部を脱イオン水 8.75 部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに投入し、該温度を保持しながら 2 時間攪拌した後冷却し、アクリルウレタン樹脂複合粒子 (C8) の水分散体を得た。

20

【0251】

得られたアクリルウレタン樹脂複合粒子 (C8) の水分散体の質量固形分濃度は 40%、平均粒子径は 190 nm (製造例 1 と同様にして測定)、水酸基価は 21.6 mg KOH / g、酸価は 5.6 mg KOH / g であった。

【0252】

なお、表 1 中の

30

ポリライト OD - X - 2376 は商品名、DIC 社製、アジピン酸 / ジエチレングリコールのポリエステルジオール、分子量約 1000

PTMG - 1000 は商品名、三菱化学株式会社製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量約 1000 である。

【0253】

【表 1】

製造例No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10		
モノマー乳化物(1)	ウレタン樹脂成分	ETERNACOLL UH-100	24.3	24.3	24.3	24.3			25.1	24.3	24.3	24.3	
		ホリライトOD-X-2376					24.3						
		PTMG1000						24.3					
		水添MDI	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7		5.7	5.7	5.7	
		イソホロンジイソシアネート							4.9				
	ウレタン樹脂成分の水酸基価(mgKOH/g)		10										
	ウレタン樹脂成分の重量平均分子量		30000										
	アクリル樹脂成分(1)	重合性不飽和モノマー(c-1)	n-ブチルアクリレート	2	2	2	2	2	2	2	5	5	2
			2-エチルヘキシルアクリレート	35		35	35	35	35	35	43	35	
			ラウリルメタクリレート		17.5								
トリデシルメタクリレート				17.5									
重合性不飽和モノマー(c-2)		アリルメタクリレート	3	3		3	3	3	3	4		3	
		1,6-ヘキサジオールジアクリレート			3								
重合性不飽和モノマー(c-3)		メチルメタクリレート								14		35	
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート								3.5				
	アクリル酸								0.5				
Newcol 707SF		4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	6.7	4.7	4.7		
脱イオン水		65.3	65.3	65.3	65.3	65.3	65.3	65.3	93.3	65.3	65.3		
アクリル樹脂成分(1)のガラス転移温度T _g 1(°C)		-49	-60	-49	-49	-49	-49	-49	-14	-53	85		
モノマー乳化物(2)	アクリル樹脂成分(2)	重合性不飽和モノマー(c-1)	n-ブチルアクリレート	3	3	3	3	3	3	一段重合	4	3	
			2-エチルヘキシルアクリレート	8		8	8	8	8		8	8	
			ラウリルメタクリレート		4								
			トリデシルメタクリレート		4								
	重合性不飽和モノマー(c-2)	アリルメタクリレート	1	1		1	1	1	1			1	
		1,6-ヘキサジオールジアクリレート			1								
	重合性不飽和モノマー(c-3)	メチルメタクリレート	14	14	14	17.5	14	14	14			14	14
		2-ヒドロキシエチルメタクリレート	3.5	3.5	3.5		3.5	3.5	3.5			3.5	3.5
		アクリル酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	0.5
	Newcol 707SF		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0			2.0	2.0
脱イオン水		18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0		18.0	18.0		
アクリル樹脂成分(2)のガラス転移温度T _g 2(°C)		20	14	20	24	20	20	20		16	20		
アクリル樹脂成分全体の酸基価(mgKOH/g)		21.6	21.6	21.6	0	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6		
アクリル樹脂成分全体の酸価(mgKOH/g)		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6		
アクリル樹脂成分全体のガラス転移温度T _g (°C)		-24	-34	-24	-23	-24	-24	-24	-14	-28	54		
平均粒子径(nm)		210	230	220	240	260	250	240	190	250	210		
固形分濃度(%)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		

【0254】

水酸基含有ポリエステル樹脂(A1)の製造

製造例11

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174部、ネオペンチルグリコール327部、アジピン酸352部、イソフタル酸109部及び1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物101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59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%、pH7.2の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(A1-1)を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂の酸成分の合計量を基準とした脂肪族多塩基酸及び脂環族多塩基酸の合計含有量は76mol%、芳香族多塩基酸の含有量は24mol%であり、酸価が35mg KOH/g、水酸基価が128mg KOH/g、数平均分子量が1,480であった。

【0255】

製造例12

10

20

30

40

50

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 168 部、ネオペンチルグリコール 316 部、アジピン酸 93 部、イソフタル酸 211 部、無水フタル酸 188 部及び 1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物 65 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 3 mg 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 59 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%、pH 7.2 の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液 (A1-2) を得た。

得られた水酸基含有ポリエステルの酸成分の合計量を基準とした脂肪族多塩基酸及び脂環族多塩基酸の合計含有量は 27 mol%、芳香族多塩基酸の含有量は 73 mol% であり、酸価が 35 mg KOH / g、水酸基価が 124 mg KOH / g、数平均分子量が 1,530 であった。

【0256】

製造例 13

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 166 部、ネオペンチルグリコール 314 部、アジピン酸 338 部及び 1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物 194 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 3 mg KOH / g 以下となるまで反応させた。この反応生成物に、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物 94 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%、pH 7.2 の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液 (A1-3) を得た。得られた水酸基含有ポリエステルの酸成分の合計量を基準とした脂肪族多塩基酸及び脂環族多塩基酸の合計含有量は 100 mol%、芳香族多塩基酸の含有量は 0 mol% であり、酸価が 35 mg KOH / g、水酸基価が 106 mg KOH / g、数平均分子量が 1,540 であった。

【0257】

水酸基含有アクリル樹脂 (A2) の製造

製造例 14

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 6 部、メチルメタクリレート 30 部、n-ブチルアクリレート 25 部、2-エチルヘキシルアクリレート 20 部、4-ヒドロキシブチルアクリレート 13 部、アクリル酸 6 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 時間かけてフラスコに滴下し、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 7.4 部を添加して中和し、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溶液 (A2-1) を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂の酸価は 47 mg KOH / g、水酸基価は 51 mg KOH / g、重量平均分子量は 50000 であった。

【0258】

製造例 15

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 100 部、「アデカリアソープ SR-1025」(商品名、ADEKA 社製、-スルホ- (1-(アルコキシ)メチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)のアンモニウム塩、有効成分 25%) 1 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、75 に昇温した。次いで下記のモノマー

10

20

30

40

50

乳化物の全量のうちの3%量及び0.5%過硫酸アンモニウム水溶液10部とを反応容器内に導入し75で2時間保持した。その後、残りのモノマー乳化物を5時間かけて反応容器内に滴下し、滴下終了後6時間熟成を行なった。その後、30まで冷却し、5%2-(ジメチルアミノ)エタノール水溶液と脱イオン水を用いて固形分40%、pHが6.8となるように調整した。ついで、200メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、固形分40%の水酸基含有アクリル樹脂分散液(A2-2)を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂の酸価は11mg KOH/g、水酸基価は24mg KOH/g、重量平均分子量は180万であった。

【0259】

モノマー乳化物：脱イオン水55部、「ラテムルE-118B」(商品名、花王社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、有効成分26%)4部、スチレン10部、メチルメタクリレート53.5部、n-ブチルアクリレート30部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5部、アクリル酸1.5部及び2,2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕0.2部を混合攪拌して、モノマー乳化物を得た。

水性第2着色塗料(Y)用アクリル樹脂エマルジョンの製造例

製造例16

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分間保持した。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メッシュのナイロクロス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%のアクリル樹脂エマルジョン(AC)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。

【0260】

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。

【0261】

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。

【0262】

水性第2着色塗料(Y)用ポリエステル樹脂の製造例

製造例17

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、固形分濃度70%であるポリエステル樹脂溶液(PE1)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

10

20

30

40

50

価が150 mg KOH / g、固形分濃度70%、重量平均分子量が6400であった。

【0263】

製造例18

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：無限大)に変更する以外は、製造例17と同様にして、ポリエステル樹脂溶液(PE2)を得た。

【0264】

水性第2着色塗料(Y)用顔料分散ペーストの製造例

製造例19

製造例11で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(A1-1)56部(樹脂固形分25部)、JR-806(テイカ社製、商品名、ルチル型二酸化チタン)60部及び脱イオン水5部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールでpH8.0に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散して顔料分散ペーストを得た。

【0265】

水性第2着色塗料(Y)用光輝性顔料分散液の製造例

製造例20

攪拌混合容器内において、アルミニウム顔料ペースト「GX-180A」(旭化成メタルズ社製、金属含有量74%)19部、2-エチル-1-ヘキサノール35部、リン酸基含有樹脂溶液(注5)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(P1)を得た。

【0266】

(注5)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27.5部、イソブタノール27.5部の混合溶剤を入れ、110に加熱し、スチレン25部、n-ブチルメタクリレート27.5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)20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6)15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12.5部、イソブタノール10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121.5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20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50%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83 mg KOH / g、水酸基価は29 mg KOH / g、重量平均分子量は10000であった。

【0267】

(注6)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57.5部、イソブタノール41部を入れ、90に昇温後、グリシジルメタクリレート42.5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59部を加えて、固形分濃度50%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285 mg KOH / gであった。

【0268】

製造例21

2-エチル-1-ヘキサノール35部を、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル35部に変更する以外は、製造例20と同様にして、光輝性顔料分散液(P2)を得た。

水性第2着色塗料(Y-1)及び(Y-2)の製造

製造例22

製造例16で得たアクリル樹脂エマルジョン(AC)100部、製造例17で得たポリエステル樹脂溶液(PE1)57部、製造例20で得た光輝性顔料分散液(P1)62部及び「サイメル325」37.5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2

10

20

30

40

50

5%、20 におけるフォードカップNo. 4による粘度40秒の水性第2着色塗料(Y-1)を得た。

【0269】

製造例23

製造例16で得たアクリル樹脂エマルジョン(AC)100部、製造例18で得たポリエステル樹脂溶液(PE2)57部、製造例21で得た光輝性顔料分散液(P2)62部及び「サイメル325」37.5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秒の水性第2着色塗料(Y-2)を得た。

10

【0270】

水性塗料組成物(水性第1着色塗料(X))の製造

実施例1

製造例11で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(A1-1)56部(樹脂固形分25部)、「JR-806」(商品名、テイカ社製、ルチル型二酸化チタン)60部、「カーボンMA-100」(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-35」(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0.5µm)15部、「MICRO ACE S-3」(商品名、日本タルク社製、タルク粉末、平均一次粒子径4.8µm)3部及び脱イオン水5部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールでpH8.0に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散して顔料分散ペーストを得た。

20

【0271】

次に、得られた顔料分散ペースト140部、製造例11で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(A1-1)29部(樹脂固形分13部)、製造例14で得た水酸基含有アクリル樹脂溶液(A2-1)25部(樹脂固形分10部)、「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%)28部(樹脂固形分10部)、メラミン樹脂(B-1)(メチル-ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、固形分80%、重量平均分子量800)33部(樹脂固形分26.3部)、「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%)15部(樹脂固形分5.7部)及び製造例1で得たアクリルウレタン樹脂複合粒子(C1)の水分散体25部(樹脂固形分10部)を均一に混合した。

30

次いで、得られた混合物に、「UH-752」(商品名、ADEKA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、pH8.0、固形分濃度48%、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-1)を得た。

【0272】

実施例2~18及び比較例1~3

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、pH8.0、固形分濃度48%、20 におけるフォードカップNo. 4による粘度30秒である水性塗料組成物(X-2)~(X-21)を得た。

40

【0273】

水性塗料組成物(X-9)~(X-11)は比較例用である。

【0274】

実施例19

製造例11で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(A1-1)56部(樹脂固形分25部)、「JR-806」60部、「カーボンMA-100」1部、「バリエースB-35」15部、「MICRO ACE S-3」3部及び脱イオン水5部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールでpH8.0に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散して顔料分散ペーストを得た。

【0275】

50

次に、得られた顔料分散ペースト140部、製造例11で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(A1-1)29部(樹脂固形分13部)、製造例14で得た水酸基含有アクリル樹脂溶液(A2-1)25部(樹脂固形分10部)、「ユーコートUX-8100」28部(樹脂固形分10部)、メラミン樹脂(B-1)33部(樹脂固形分26.3部)、「バイヒジュールVPLS2310」15部(樹脂固形分5.7部)及び製造例1で得たアクリルウレタン樹脂複合粒子(C1)の水分散体25部(樹脂固形分10部)を均一に混合した。

【0276】

次いで、得られた混合物に、「プライマルASE-60」(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、pH8.0、固形分濃度48%、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-22)を得た。

10

【0277】

実施例20

製造例11で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(A1-1)56部(樹脂固形分25部)、「JR-806」60部、「カーボンMA-100」1部、「バリエースB-35」15部、「MICRO ACE S-3」3部及び脱イオン水5部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールでpH8.0に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散して顔料分散ペーストを得た。

【0278】

20

次に、得られた顔料分散ペースト140部、製造例11で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(A1-1)29部(樹脂固形分13部)、製造例14で得た水酸基含有アクリル樹脂溶液(A2-1)25部(樹脂固形分10部)、「ユーコートUX-8100」28部(樹脂固形分10部)、メラミン樹脂(B-1)33部(樹脂固形分26.3部)、「バイヒジュールVPLS2310」15部(樹脂固形分5.7部)及び製造例1で得たアクリルウレタン樹脂複合粒子(C1)の水分散体25部(樹脂固形分10部)を均一に混合した。

【0279】

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-23)を得た。

30

【0280】

【表 2】

表2

				実施例								比較例				
				1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3		
水性塗料組成物名				X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11		
顔料分散ベースト	水性皮膜形成性樹脂 (A)	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液 (A1)		種類	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1		
				量	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	
	顔料 (D)	着色顔料	JR-806	量	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
			MA-100	量	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		体質顔料	ハリエースB-35	量	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			MICRO ACE S-3	量	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
水性皮膜形成性樹脂 (A)	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液 (A1)		種類	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1		
			量	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29		
	水酸基含有アクリル樹脂溶液 (A2)		種類	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1		
			量	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		
	ウレタンエマルジョン	ユーコートUX-8100	量	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	56		
硬化剤 (B)	メラミン樹脂		種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1		
			量	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33		
	アロクヒホリイソシアネート化合物	パピ化ジュール VPLS2310	量	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
アクリルウレタン樹脂複合粒子 (C)の水分散体				種類	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10		
				量	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		

10

20

【 0 2 8 1 】

【表 3】

表2 (続き)

				実施例											
				9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
水性塗料組成物名				X-12	X-13	X-14	X-15	X-16	X-17	X-18	X-19	X-20	X-21		
顔料分散ベイス ト	水性皮 膜形 成性 樹脂 (A)	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液 (A1)		種類	A1-1	A1-1	A1-2	A1-3	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	
				量	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
	顔料 (D)	着色顔料	JR-806	量	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
			MA-100	量	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		体質顔料	パリエースB-35	量	15	15	15	15	15	15	15		15	15	
SPARWITE W-5HB (注1)	量										15				
		MICRO ACE S-3	量	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
水性皮膜 形成性樹 脂 (A)	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液 (A1)		種類	A1-1	A1-1	A1-2	A1-3	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	
			量	29	29	29	29	23	29	29	29	18	29		
			種類												
			量												
	水酸基含有アクリル樹脂溶液 (A2-1)		種類	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1	A2-1
			量	25	25	25	25	12	25	25	25	13	25		
水酸基含有アクリル樹脂分散液 (A2-2)		種類					A2-2								
		量					25								
	ウレタンイミダゾン	ユーコートUX-5100	量	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28		
硬化剤 (B)	メラミン樹脂		種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2 (注2)	B-1	B-1	B-1	B-1	
			量	33	33	33	33	33	40	33	33	30	33		
	アロキ化ポリイ シアネート化合物	パ化ジュール VPLS2310	量	15	15	15	15	10		15	15	15	15		
アクリルウレタン樹脂複合粒子(C)の水分散 体			種類	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	
			量	25	25	25	25	25	25	25	25	25	50	50	
疎水性溶剤 (E)		2-エチル-1- ヘキサノール(注3)	量	10											
ジエステル化合物 (F)		ジエステル化合物 (F-1)(注4)	量		10										

【0282】

なお、表2の(注1)～(注4)は下記のとおりである。

(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1.6 μm

(注2) メラミン樹脂(B-2): 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3) 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は0.1g

(注4) 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-エチルヘプチル基であり、R³がエチレン基であり、mが7である。分子量578。

【0283】

複層塗膜形成方法

実施例1～20及び比較例1～3で得た水性塗料組成物(X-1)～(X-23)、製造例22～23で得た水性第2着色塗料(Y-1)～(Y-2)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。

【0284】

(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 $20\mu\text{m}$ 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。

【0285】

実施例21

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 $20\mu\text{m}$ となるように静電塗装し、中塗り塗膜を形成した。 3 分間放置後、 80 で 3 分間プレヒートを行なった後、該未硬化の中塗り塗膜上に製造例22で得た水性第2着色塗料(Y-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 $15\mu\text{m}$ 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、以下「クリヤ塗料(Z-1)」ということがある)を硬化膜厚が $35\mu\text{m}$ となるように静電塗装し、クリヤ塗膜を形成した。 7 分間放置した後、 140 で 30 分間加熱して、上記中塗り塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤ塗膜を同時に硬化させ、試験塗板を作製した。

10

【0286】

実施例22～41、比較例4～6

実施例1において、実施例1で得た水性第1着色塗料(X-1)を、下記表3に示す水性第1着色塗料(X-2)～(X-23)のいずれかに変更し、実施例41においては、製造例22で得た水性第2着色塗料(Y-1)を製造例23で得た水性第2着色塗料(Y-2)に変更する以外は、実施例21と同様にして試験塗板を作製した。

20

【0287】

評価試験

上記実施例21～41及び比較例4～6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に示す。

【0288】

(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、 $1\sim 3\text{mm}$ 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。

30

【0289】

鮮映性：「Wave Scan DOI」（商品名、BYK Gardner社製）によって測定されるWb値を用いて評価した。Wb値は、 $0.3\sim 1\text{mm}$ 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。

【0290】

耐水性：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 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 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。

40

：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

：ゴバン目塗膜が $90\sim 99$ 個残存する

x：ゴバン目塗膜の残存数が 89 個以下である。

耐チップング性：スガ試験機社製の飛石試験機JA-400型（チップング試験装置）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 ($4\text{kgf}/\text{cm}^2$)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

50

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
- ：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
- ×：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。

【0291】

塗装ガン洗浄性：各水性第1着色塗料を自動塗装機ABB社製のG-1コーペスベル（回転数3万回転/分、シェーピングエア圧力4.0kg/cm²、塗出量200cc/分）にて、10秒間塗出、50秒間放置の工程を10回繰り返した後、洗浄水（水/エチレングリコールブチルエーテル/イソプロパノール/ジメチルエタノールアミン=90/5/4/1（質量比））を2秒間塗出させた後のベル溝に残った塗料の状態を評価した。

- ：ベル溝に塗料の残存が認められない
- ◎：ベル溝に塗料の残存がわずかに認められる
- ×：ベル溝に塗料の残存がかなり認められる

【0292】

【表4】

表3

		水性塗料 組成物(X)	水性第2着 色塗料(Y)	クリア塗料 (Z)	評価結果				
					平滑性	鮮映性	耐水性	耐チツツ グ性	塗総ガン 洗浄性
実施例	21	X-1	Y-1	Z-1	28.3	27.5	○	◎	○
	22	X-2	Y-1	Z-1	21.9	22.7	◎	◎	○
	23	X-3	Y-1	Z-1	26.8	25.9	○	◎	○
	24	X-4	Y-1	Z-1	30.5	29.8	○	○	○
	25	X-5	Y-1	Z-1	27.3	26.8	○	◎	○
	26	X-6	Y-1	Z-1	26.2	25.5	○	◎	○
	27	X-7	Y-1	Z-1	29.8	28.3	○	○	○
	28	X-8	Y-1	Z-1	28.9	26.8	○	○	○
	29	X-12	Y-1	Z-1	24.6	23.7	○	◎	○
	30	X-13	Y-1	Z-1	19.8	20.6	○	◎	○
	31	X-14	Y-1	Z-1	22.3	23.3	◎	○	○
	32	X-15	Y-1	Z-1	22.9	24.2	○	◎	○
	33	X-16	Y-1	Z-1	21.4	22.5	◎	◎	○
	34	X-17	Y-1	Z-1	20.9	22.0	◎	○	○
	35	X-18	Y-1	Z-1	24.3	25.2	○	○	○
	36	X-19	Y-1	Z-1	22.1	23.5	◎	◎	○
	37	X-20	Y-1	Z-1	21.2	22.9	○	◎	○
	38	X-21	Y-1	Z-1	22.7	21.4	◎	○	○
	39	X-22	Y-1	Z-1	23.6	23.1	◎	◎	○
	40	X-23	Y-1	Z-1	24.7	25.1	◎	◎	○
	41	X-1	Y-2	Z-1	21.4	22.9	◎	◎	○
比較例	4	X-9	Y-1	Z-1	36.2	35.6	○	△	△
	5	X-10	Y-1	Z-1	34.8	33.9	△	○	○
	6	X-11	Y-1	Z-1	41.2	40.4	○	○	×

10

20

30

40

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 3 2 B	27/30	(2006.01)	B 3 2 B	27/30	A
B 0 5 D	1/36	(2006.01)	B 0 5 D	1/36	B
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 3 E

(56)参考文献 特開平05 - 148313 (JP, A)
 特開2006 - 056973 (JP, A)
 特開2011 - 016957 (JP, A)
 特開2003 - 105258 (JP, A)
 特表2011 - 506620 (JP, A)
 特表2011 - 525415 (JP, A)
 国際公開第2010/062607 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C09D1/00 ~ C09D201/10
 B05D1/00 ~ B05D7/26
 B32B1/00 ~ B32B43/00