

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月18日(18.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/129422 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 3/12 (2006.01) *C09C 3/06* (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052783
- (22) 国際出願日: 2016年1月29日(29.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-025797 2015年2月12日(12.02.2015) JP
- (71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町3番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 岩井 貴司(IWAI, Takashi); 〒2548562 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 Kanagawa (JP). 永井 彰典(NA-GAI, Akinori); 〒2548562 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 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎

ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SURFACE-COATED LUSTROUS PIGMENT AND LUSTROUS COATING COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 表面被覆光輝性顔料及びこれを含む光輝性塗料組成物

(57) Abstract: Provided are a surface-coated lustrous pigment capable of imparting an excellent sense of luster without reducing the water resistance or weathering resistance, and a lustrous coating composition containing the same. A surface-coated lustrous pigment obtained by coating the surface of a lustrous pigment (i) with a silane coupling agent, the outermost layer being a layer containing an oxide of at least one metal selected from Si, Ti, Zr, Zn, Fe, and Al, wherein the surface-coated lustrous pigment is characterized in that the silane coupling agent contains an amino group-containing alkoxysilane (iii) and an alkyltrialkoxysilane (ii) having a C1-22 alkyl group, the alkyltrialkoxysilane (ii) content being 0.01-50% by mass, and the amino group-containing alkoxysilane (iii) content being 0.01-50% by mass, in terms of the mass of the lustrous pigment (i).

(57) 要約: 耐水性、さらには耐候性を低下させることなく、優れた光輝感を付与できる表面被覆光輝性顔料、及び、これを含む光輝性塗料組成物を提供する。最表層がSi、Ti、Zr、Zn、Fe、Alから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む層である光輝性顔料(i)の表面を、シランカップリング剤で被覆処理してなる光輝性顔料であって、前記シランカップリング剤は、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルトリアルコキシシラン(ii)及びアミノ基含有アルコキシシラン(iii)を含み、光輝性顔料(i)の質量を基準として、アルキルトリアルコキシシラン(ii)の量が0.01~50質量%であり、アミノ基含有アルコキシシラン(iii)の量が0.01~50質量%であることを特徴とする、表面被覆光輝性顔料。

WO 2016/129422 A1

明 細 書

発明の名称：

表面被覆光輝性顔料及びこれを含む光輝性塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、表面被覆光輝性顔料及びこれを含む光輝性塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、光輝性顔料として、フレーク状のアルミニウム粉末、二酸化チタンまたは酸化鉄などの金属酸化物で被覆された雲母片粒子などが知られている。これらの光輝性顔料は、外部からの入射光をその表面で反射してキラキラと輝き、塗料に配合されれば塗装面に、インキであれば印刷面に美粧性に優れた独特の外観を与える。

美粧性の向上を目的として、自動車外板や部品、二輪車、家庭電化製品など各種用途に光輝性顔料は広く利用されている。これらの中でも、特に、屋外で利用される自動車外板や部品、二輪車においては、光輝性顔料に高い耐候性や耐水性が求められている。

[0003] 一方、環境保護の観点から、揮発性有機物含有量（VOC）が低い塗料が要求され、溶剤型塗料から水性塗料への切り換えが進められている。塗料の水性化に伴う問題点として、塗料に使用される顔料は一般に表面が疎水性で水に濡れにくく、濡れを良化させる処理を行なうと、得られる塗膜の耐水性に悪影響を及ぼすという問題があった。

[0004] これに対し特許文献1、特許文献2では、薄片基材にAlまたはSiの水酸化物、あるいは亜鉛の酸化物、水酸化物の層を形成し、さらにAl, Si, Ce, Zrの少なくとも一種以上の水酸化物層を形成し、さらに有機カップリング剤の第3層を形成してなる光輝性顔料が開示されている。しかしながら、これらの処理がなされた顔料によっても、他の水性塗料成分との組合せにより分離やブツ発生等の不具合が生じ、また塗膜性能が低下する場合が

あった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-194247号公報

特許文献2：特表2013-544918号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、上述の不具合を解消し、耐水性、さらには耐候性を低下させることなく、優れた光輝感を付与できる表面被覆光輝性顔料、及び、これを含む光輝性塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の金属酸化物層を最外層とする光輝性顔料の表面を、特定のアルキルトリアルコキシシラン及びアミノシランを特定量用いて被覆処理することにより、かかる表面被覆光輝性顔料を水性塗料に用いても、耐水性を低下させることなく、光輝感に優れた塗膜が形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち本発明は、最表層がSi、Ti、Zr、Zn、Fe、Alから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む層である光輝性顔料(i)の表面を、シランカップリング剤で被覆処理して得られる光輝性顔料であって、前記シランカップリング剤が、炭素数1～22のアルキル基を有するアルキルトリアルコキシシラン(ii)及びアミノ基含有アルコキシシラン(iii)を含み、光輝性顔料(i)の質量を基準としてアルキルトリアルコキシシラン(ii)が0.01～50質量%、アミノ基含有アルコキシシラン(iii)が0.01～50質量%となる量で被覆処理されてなることを特徴とする、表面被覆光輝性顔料、及びこれを含む光輝性塗料組成物、並びに複層塗膜形成方法に関する。

発明の効果

[0009] 本発明の表面被覆光輝性顔料を用いれば、水性塗料であっても、分離やブツ発生等の不具合が生じることなく、耐水性、耐候性、光輝感に優れた塗膜が形成できる光輝性塗料組成物が得られる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の表面被覆光輝性顔料は、最表層がS i、T i、Z r、Z n、F e、A lから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む層である光輝性顔料(i)の表面を、特定のシランカップリング剤で被覆処理して得られるものである。

[0011] 光輝性顔料(i)の基材としては、金属フレーク、合成または天然雲母フレーク、ガラスフレーク、シリカフレーク、アルミナフレークなどが挙げられ、これら基材の表面は、最表層がS i、T i、Z r、Z n、F eから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む層であれば、単層であっても多層構造を有するものであっても良い。S i、T i、Z r、Z n、F e、A lから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む層は、公知の手法で形成することができる。

[0012] 上記シランカップリング剤は、炭素数1～22のアルキル基を有するアルキルトリアルコキシシラン(i i)及びアミノ基含有アルコキシシラン(i i)を含む。

上記アルキルトリアルコキシシラン(i i)としては、炭素数1～22、好ましくは3～16のアルキル基を有するものが挙げられ、例えば、プロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン等を挙げることができ、これらは1種又は2種以上混合して使用してもよいし、また、これらの加水分解・縮合物も使用することができる。これらのうち、特に、炭素数3～16のアルキル基を有するアルキルトリメトキシシランが好適

である。

[0013] 上記アミノ基含有アルコキシシラン (i i i) としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン；ビス-(2-トリメトキシシリルエチル)アミン、ビス-(2-トリエトキシシリルエチル)アミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン；グリシジル基含有アルコキシシランのアミン付加物やイソシアネート基含有アルコキシシランのアミン付加物等を挙げることができる。また、これらの加水分解・縮合物も使用することができる。これらのうち、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシランが好適であり、特に3-アミノプロピルトリエトキシシランが好適である。

[0014] 本発明では、光輝性顔料 (i) の質量を基準として、アルキルトリアルコキシシラン (i i) が0.01~50質量%、好ましくは0.05~10質量%、アミノ基含有アルコキシシラン (i i i) が0.01~50質量%、好ましくは0.05~10質量%となる量で、被覆処理が行われ、シランカップリング剤全体としては、光輝性顔料 (i) に対して、0.05~50質量%、好ましくは0.1~20質量%の範囲で被覆処理に使用することが望ましい。使用量は、光輝性顔料 (i) の粒径や形状に応じて適宜選択できる。

[0015] 上記シランカップリング剤による被覆処理は、通常、光輝性顔料 (i) の有機溶剤分散液に、攪拌を行いながら、上記シランカップリング剤を加え、攪拌を保持した後、加水分解反応を促進する目的で水、アルカリを添加し、20~130℃、好ましくは30~120℃の範囲で1~24時間程度加温

して、ろ過・洗浄後、乾燥して行われる。

[0016] 上記有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤等が挙げられ、これらは単独で、又は2種以上混合して、使用できる。これらのうちエーテル系溶剤が好適である。

[0017] 上記アルカリとしては、例えば、モノアミン、ジアミン、トリアミン等のアミン化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニアなどが挙げられる。

[0018] 上記のようにして得られる本発明の表面被覆光輝性顔料は、塗料、インキ、成型樹脂等の各種用途に適用可能であり、特に本発明では、上記表面被覆光輝性顔料を被膜形成性樹脂（A）、分散剤（B）等と共に用いて、光輝性塗料組成物を得ることができる。

[0019] 本発明の光輝性塗料組成物は、水性塗料、溶剤系塗料のいずれであってもよく、本発明で使用される被膜形成性樹脂（A）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使用できる。本発明の光輝性塗料組成物は、水性塗料であることが望ましく、特に、被膜形成樹脂（A）成分としては、アクリル樹脂エマルジョン（a）、（a）以外の被膜形成性樹脂（b）及び硬化剤（c）を含有する水性塗料である

ことが望ましい。

[0020] アクリル樹脂エマルション (a) は、アクリル樹脂が水性媒体中に乳化分散してなるものであり、例えば重合性不飽和モノマー混合物を乳化重合することによって製造したエマルションを挙げることができる。

[0021] アクリル樹脂エマルション (a) としては、特に、コポリマー (I) によるコア部とコポリマー (II) によるシェル部とからなる、コアシェル型エマルションであることが望ましく、さらに、コポリマー (I) は、1分子中に重合性不飽和基を2個以上有する重合性不飽和モノマー (a1) と重合性不飽和モノマー (a1) 以外の重合性不飽和モノマー (a2) とを共重合することにより得られたものであり、コポリマー (II) は、複数の重合性不飽和モノマー (a3) を共重合することにより得られたものであることが、得られる塗膜の外観及び耐水性向上の点から望ましい。

上記重合性不飽和モノマー (a1) としては、例えば、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、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味する。

[0022] 上記重合性不飽和モノマー (a1) 以外の重合性不飽和モノマー (a2) (以下、単に、「重合性不飽和モノマー (a2)」と称する場合がある) は、重合性不飽和モノマー (a1) と共重合可能な重合性不飽和基を1分子中に1個有するモノマーであり、重合性不飽和基、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基等を有する化合物が含まれる。

[0023] 重合性不飽和モノマー (a2) の具体例としては、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、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（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、イソステアリルアクリレート（大阪有機化学工業社製、商品名）、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；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物；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、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（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；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 β -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；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、（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、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；グリシジル（メタ）アクリレート、 β -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；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スルホエチルメタクリレート及びそのナトリウム塩又はアンモニウム塩等のスルホ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のリン酸基含有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の紫外線吸収性官能基を有するモノマー；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の紫外線安定性を有するモノマー；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）等のカルボニル基含有モノマー化合物、並びにそれらの組み合わせが挙げられる。

[0024] コポリマー(1)を製造するに際しての、重合性不飽和モノマー(a1)の量は、重合性不飽和モノマー(a1)と重合性不飽和モノマー(a2)との合計質量を基準として、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.2～10質量%、そしてさらに好ましくは0.7～4質量%の範囲が好適であり、また、重合性不飽和モノマー(a2)の量は、重合性不飽和モノマー(a1)と重合性不飽和モノマー(a2)との合計質量を基準として、好ましくは80～99.9質量%、より好ましくは90～99.8質量%、そしてさらに好ましくは96～99.3質量%の範囲が、製造時の安定性や、得られる塗膜の耐水性、耐候性等向上の点から好適である。

[0025] コポリマー(11)のシェル部分を形成する、複数の重合性不飽和モノマー(a3)としては、前記重合性不飽和モノマー(a2)に列記した中から適宜のものを使用することができるが、得られたコアシェル型エマルションの水性媒体中における安定性を確保できるという観点から、コポリマー(11)のシェル部分には、重合性不飽和モノマー(a3)として、カルボキシ

ル基含有モノマーを含むことが好ましい。上記カルボキシル基含有モノマーとしては、特に、アクリル酸及び／又はメタクリル酸が好適である。カルボキシル基含有モノマーの量は、エマルション樹脂の水性媒体中における安定性、得られる塗膜の耐水性等の観点から、複数の重合性不飽和モノマー（a 3）の合計質量を基準として、好ましくは1～40質量%の範囲であることが好適であり、より好ましくは6～25質量%、そしてさらに好ましくは7～19質量%の範囲が、貯蔵安定性や得られる塗膜の耐水性向上の点から好適である。

[0026] また、コポリマー（11）のシェル部分を形成する、複数の重合性不飽和モノマー（a 3）は、得られるエマルション樹脂の水性媒体中における安定性を確保できるという観点から、その成分の少なくとも一部として上記水酸基含有モノマーを含有することが、好適である。水酸基含有モノマーとしては、特に、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）アクリレートが好適である。水酸基含有モノマーの量は、エマルション樹脂の水性媒体中における安定性、得られる塗膜の耐水性等の観点から、複数の重合性不飽和モノマー（a 3）の合計質量を基準として、一般的には1～40質量%の範囲であることが好適であり、好ましくは3～25質量%、そしてより好ましくは4～20質量%の範囲が、貯蔵安定性や得られる塗膜の耐水性向上の点から好適である。

[0027] コアシェル型エマルションは、例えば、重合性不飽和モノマー（a 1）と重合性不飽和モノマー（a 2）とを上記割合で含むモノマー混合物（1）を、乳化重合することによりコポリマー（1）を生成し、次いで複数の重合性不飽和モノマー（a 3）を含むモノマー混合物（2）を添加し、さらに乳化重合することによって、得ることができる。モノマー混合物（1）の乳化重合は、それ自体既知の方法で行うことができ、例えば、乳化剤の存在下で重合開始剤を用いて行うことができる。モノマー混合物（2）は、重合開始剤、連鎖移動剤、還元剤、乳化剤等の成分を、所望により含むことができる。

- [0028] コアシェル型エマルションは、重合性不飽和モノマー（a 1）と重合性不飽和モノマー（a 2）とを含有するモノマー混合物（1）から形成されるコポリマー（1）をコアとし、複数の重合性不飽和モノマー（a 3）を含有するモノマー混合物（2）から形成されるコポリマー（11）をシェルとする、コア／シェル型エマルションである。コアシェル型エマルションにおけるコポリマー（1）とコポリマー（11）との割合は、得られる塗膜のメタリックムラ等の観点から、コポリマー（1）／コポリマー（11）の固形分質量比で、一般に5／95～95／5、特に30／70～92／8、さらに特に40／60～90／10の範囲内にあることが好適である。一般的に、コポリマー（1）とコポリマー（11）との割合が5／95を下回ると、メタリックムラが顕著化する傾向があり、そして95／5を上回ると、加飾層の均一性が損なわれる場合がある。
- [0029] アクリル樹脂エマルション（a）としては、1段階で乳化重合して得られる単層型のアクリル樹脂エマルションもまた、使用することができる。
- [0030] 上記のようにして得られるアクリル樹脂エマルション（a）は、貯蔵性、得られる塗膜の耐水性等の観点から、好ましくは5～90 mg KOH／g、より好ましくは8～50 mg KOH／g、そしてさらに好ましくは10～35 mg KOH／gの範囲の樹脂酸価を有する。また、アクリル樹脂エマルション（a）は、得られる塗膜の耐水性等の観点から、好ましくは1～70 mg KOH／g、より好ましくは2～50 mg KOH／g、そしてさらに好ましくは5～30 mg KOH／gの範囲の樹脂水酸基価を有する。
- [0031] 上記アクリル樹脂エマルション（a）以外の被膜形成性樹脂（b）としては、ポリエステル樹脂、（a）以外のアクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等を使用することができる。
- [0032] 上記ポリエステル樹脂は、多価アルコール及び多塩基酸、さらに所望により一塩基酸、油成分等を用いてエステル化反応させることによって調製されるオイルフリー又は油変性のカルボキシル基含有ポリエステル樹脂を、所望により中和することによって得られる。

ポリエステル樹脂は、水酸基及びカルボキシル基の両方を含むことが好ましく、好ましくは $10 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $50 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ 、そしてさらに好ましくは $80 \sim 180 \text{ mg KOH/g}$ の範囲の水酸基価と、好ましくは $1 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $15 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 、そしてさらに好ましくは $25 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ の範囲の酸価とを有するものが適当である。

また、上記ポリエステル樹脂は、一般に $1,000 \sim 50,000$ 、より好ましくは $1,500 \sim 20,000$ の範囲内の数平均分子量を有するものが適当である。

[0033] 本明細書において、数平均分子量及び重量平均分子量は、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSKgel G4000HXL」を1本、「TSKgel G3000HXL」を2本、及び「TSKgel G2000HXL」を1本（商品名、いずれも東ソー社製）の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度： 40°C 、流速： 1 mL/min の条件下で測定された値を意味する。

[0034] なお、ポリエステル樹脂のカルボキシル基の中和には、塩基性物質を用いることができる。塩基性物質は水溶性であることが好ましく、具体的には、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、2-（メチルアミノ）エタノール、2-（ジメチルアミノ）エタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、及び2-アミノ-2-メチルプロパノール、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

[0035] 上記アクリル樹脂は、前記アクリル樹脂エマルション（a）以外のものであり、例えば、上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー等の親水性基含有モノマー、水酸基含有重合性不飽和モノマー等を含むモノマー混合物を

、溶液重合法等によって共重合することにより得られたカルボキシル基含有アクリル樹脂が挙げられ、特に、重量平均分子量が1,000～200,000、好ましくは2,000～100,000、より好ましくは3,000～80,000、そしてさらに好ましくは5,000～70,000の範囲内にあるカルボキシル基含有アクリル樹脂が挙げられる。

上記アクリル樹脂のカルボキシル基は、上述の塩基性物質を用いて中和することができる。また、上記アクリル樹脂は、好ましくは1～200mg KOH/g、より好ましくは2～100mg KOH/g、そしてさらに好ましくは3～80mg KOH/gの範囲の水酸基価と、好ましくは1～200mg KOH/g、より好ましくは2～150mg KOH/g、そしてさらに好ましくは5～100mg KOH/gの範囲の酸価とを有するものが好適である。

[0036] 硬化剤(c)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、ヒドラジド基含有化合物、セミカルバジド基含有化合物などが挙げられる。これらのうち、水酸基と反応し得るアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物及びブロック化ポリイソシアネート化合物、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い。硬化剤は、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。

[0037] 本発明の光輝性塗料組成物において、被膜形成性樹脂(A)成分としてアクリル樹脂エマルジョン(a)、アクリル樹脂エマルジョン(a)以外の被膜形成性樹脂(b)及び硬化剤(c)を使用する場合には、それらの含有量は、得られる塗膜の外観、耐水性、耐候性等の点から、これらの合計樹脂固形分100質量部を基準として、アクリル樹脂エマルジョン(a)が固形分で5～60質量部、好ましくは10～55質量部、アクリル樹脂エマルジョン(a)以外の被膜形成性樹脂(b)が固形分で5～60質量部、好ましくは10～55質量部、硬化剤(c)が固形分で5～50質量部、好ましくは

10～45質量部の範囲内で使用されることが望ましい。

[0038] 本発明で使用される分散剤（B）としては、塗料用途のものとして従来公知のものが使用でき、特に、酸性官能基を含有するものが、前記表面被覆光輝性顔料表面のアミノ基との塩形成等から好適に使用できる。酸性官能基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などがあげられ、前記表面被覆光輝性顔料に好適な分散剤（B）としては、リン酸基含有化合物が使用できる。

[0039] リン酸基含有化合物としては、例えば、モノアルキルリン酸、ジアルキルリン酸、モノアルキル亜リン酸、ジアルキル亜リン酸、オキシアルキレンアルキルエーテルリン酸；リン酸基含有アクリル樹脂などを挙げることができる。

上記のうち、特に前記表面被覆光輝性顔料の分散性、耐水性や耐候性等の塗膜性能の観点から、リン酸基含有アクリル樹脂を好適に使用することができる。

[0040] リン酸基含有アクリル樹脂は、リン酸基含有不飽和モノマー及びその他の不飽和モノマーを前記アクリル樹脂と同様に、常法により合成することができる。

リン酸基含有不飽和モノマーとしては、2-（メタ）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）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）アクリロイルオキシ-3-クロロプロピルアシッドホスフェート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルフェニルリン酸等の酸性リン酸エステル系モノマー、さらにはモノアルキルリン酸にグリシジルメタクリレートを付加させて得た重合性不飽和モノマーや、ベンジルリン酸にグリシジルメタクリレートを付加させて得た重合性不飽和モノマーなどを挙げることができる。リン酸基含有不飽和モノマーは、単独で、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

リン酸基含有アクリル樹脂において、リン酸基含有不飽和モノマーは、リン酸基含有アクリル樹脂を構成する各モノマー成分の総量に基き、1～20質量%、特に、5～15質量%であるのが好ましい。

リン酸基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は、仕上り外観及び塗膜性能の観点から、3,000～30,000、特に、5,000～25,000、さらに特に、8,000～20,000の範囲内であることが好ましい。

[0041] 分散剤(B)の使用量は、前記被膜形成性樹脂(A)の固形分総量に対して、10質量%以下、特に、1～6質量%、さらに特に、2～5質量%使用することが好ましい。

[0042] 本発明の光輝性塗料組成物では、得られる塗膜の光輝感の点から、前記被膜形成性樹脂(A)100質量部(固形分)に対して、上記本発明の表面被覆光輝性顔料を1～20質量部、好ましくは2～15質量部含有することができる。

[0043] 本発明の光輝性塗料組成物は、さらにその他の鱗片状光輝性顔料を含有することができる。その他の鱗片状光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル合金、ステンレス等の鱗片状金属顔料、表面を金属酸化物で被覆した鱗片状金属顔料、表面に着色顔料を化学吸着させた鱗片状金属顔料、表面に酸化還元反応を起こさせることにより酸化アルミニウム層を形成した鱗片状アルミニウム顔料、アルミニウム固溶板状酸化鉄顔料、ガラスフレーク顔料、表面を金属酸化物で被覆したガラスフレーク顔料、表面に着色顔料を化学吸着させたガラスフレーク顔料、表面を金属で被覆したガラスフレーク顔料、表面を二酸化チタンで被覆した干渉マイカ顔料、干渉マイカ顔料を還元した還元マイカ顔料、表面に着色顔料を化学吸着させたり、表面を酸化鉄で被覆した着色マイカ顔料、表面を二酸化チタンで被覆したグラファイト顔料、表面を二酸化チタンで被覆したシリカフレーク顔料などの二酸化チタン被覆鱗片状顔料、板状酸化鉄顔料、ホログラム顔料、合成マイカ顔料、らせん構造を持つコレステリック液晶ポリマー顔料、オキシ塩化ビスマス顔料などが挙げられる。

[0044] 上記その他の鱗片状光輝性顔料を使用する場合には、その配合量は、前記被膜形成性樹脂（A）100質量部（固形分）に対して、0.1～15質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量部の範囲内が適当である。

[0045] 本発明の光輝性塗料組成物は、さらに着色顔料を含有することができる。着色顔料としては、例えば、チタン白、カーボンブラック、黄色酸化鉄、チタンイエロー、モノアゾイエロー、縮合アゾイエロー、アゾメチンイエロー、ビスマスバナデート、ベンズイミダゾロン、イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、ベンジジンイエロー、パーマネントイエロー、パーマネントオレンジ、赤色酸化鉄、ナフトールAS系アゾレッド、アンサンズロン、アンスラキノニルレッド、ペリレンマルーン、キナクリドンレッド、ジケトピロロピロールレッド、パーマネントレッド、コバルトバイオレット、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、スレンブルー、フタロシアニングリーンなどを挙げることができる。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。

上記着色顔料を使用する場合、その配合量は、塗装して得られる塗膜の隠蔽性や、明度・色相の点から、前記被膜形成性樹脂（A）100質量部（固形分）に対し0.01～15質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.01～5質量部の範囲内が適当である。

[0046] 本発明の光輝性塗料組成物は、さらに必要に応じて、増粘剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、表面調整剤、沈降防止剤等の各種塗料用添加剤を含有することができる。

[0047] 本発明の光輝性塗料組成物は、基材面に、静電塗装、エアスプレー、エアレススプレーなどの方法で塗装することができ、その膜厚は硬化塗膜に基づいて5～20 μm 、好ましくは5～17 μm の範囲内が適当である。

[0048] 基材としては、鉄、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム等の金属やこれらを含む合金、及びこれらの金属によるメッキまたは蒸着が施された物、なら

びに、ガラス、プラスチックや発泡体等を挙げることができる。これら素材に応じて、適宜、脱脂処理や表面処理を行って、基材とすることができる。特に、金属素材そのものや、金属によるメッキや蒸着が施された各種素材、及びこれら素材に脱脂処理や表面処理を行ったものを、基材とすることが好ましい。

また、上記素材等の下塗り塗膜や中塗り塗膜を形成させて、基材とすることができる。下塗り塗膜は、素材表面を隠蔽したり、素材に防食性及び防錆性などを付与するために形成されるものであり、下塗り塗料を塗装し、乾燥、硬化することによって得ることができる。この下塗り塗料種としては、特に限定されるものではなく、例えば、電着塗料、プライマー等を挙げることができる。中塗り塗膜は、素材表面や下塗り塗膜を隠蔽したり、付着性や耐チッピング性などを付与するために形成されるものであり、素材表面や下塗り塗膜上に、中塗り塗料を塗装し、乾燥、硬化することによって得ることができる。中塗り塗料種は、特に限定されるものではなく、既知のものを使用でき、例えば、熱硬化性樹脂組成物及び顔料を必須成分とする有機溶剤系又は水系の中塗り塗料を使用できる。

[0049] 本発明では、上記基材面に上述の光輝性塗料組成物を塗装し、光輝性塗膜を形成した後、その上にクリアー塗料組成物を塗装してクリアー塗膜を形成することができる。光輝性塗料組成物の塗装後は、それぞれ必要に応じてセッティングを行うことができ、あるいは、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。

[0050] クリアー塗料組成物としては、例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂及び硬化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、熱硬化性粉体塗料組成物等を挙げることができる。

[0051] 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、フッ素樹脂などを挙げることができる。硬化剤

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。

[0052] また、上記クリヤー塗料組成物には、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、つや消し剤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。

クリヤー塗料は、静電塗装、エアスプレー、エアレススプレーなどの方法で塗装することができ、その膜厚は硬化塗膜に基づいて20～40 μ mの範囲内が適当である。

[0053] 本発明方法では、上記光輝性塗料組成物及びクリヤー塗料組成物による塗膜を同時に加熱硬化させることができる。加熱は、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱などの手段により行うことができ、加熱温度は、80～180℃が好ましく、100～160℃がより好ましい。また加熱時間は、10～60分間が好ましく、15～40分間がより好ましい。

実施例

[0054] 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。

[0055] 表面被覆光輝性顔料の製造

実施例 1

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール52gを仕込み、「アルミペーストEMERAL EMRシリーズ」(SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度65%)23gを懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水3.0g、ヘキサデシルトリメトキシシラン0.135g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.015g、エチレンジアミン0.30gを加え

、110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収して2-プロパノール50gに懸濁させ、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁させ吸引濾過するこの操作を、合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ、表面被覆光輝性顔料（P1）を得た。

[0056] 実施例2

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール52gを仕込み、「アルミペーストEMERAL EMRシリーズ」（SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度65%）23gを懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水3.0g、ヘキサデシルトリメトキシシラン0.12g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.030g、エチレンジアミン0.30gを加え、110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収して2-プロパノール50gに懸濁させ、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁させ吸引濾過するこの操作を、合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ、表面被覆光輝性顔料（P2）を得た。

[0057] 実施例3

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール52gを仕込み、「アルミペーストEMERAL EMRシリーズ」（SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度65%）23gを懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水3.0g、ヘキサデシルトリメトキシシラン0.075g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.075g、エチレンジアミン0.30gを加え、110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収して2-プロパノール50gに懸濁させ、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁させ吸引濾過するこの操作を、合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ

、表面被覆光輝性顔料（P 3）を得た。

[0058] 実施例 4

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール 52 g を仕込み、「アルミペースト EMERAL EMR シリーズ」（SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度 65%）23 g を懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水 3.0 g、n-オクチルトリメトキシシラン 0.135 g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン 0.015 g、エチレンジアミン 0.30 g を加え、110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収して2-プロパノール 50 g に懸濁させ、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁させ吸引濾過するこの操作を、合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ、表面被覆光輝性顔料（P 4）を得た。

[0059] 実施例 5

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール 52 g を仕込み、「アルミペースト EMERAL EMR シリーズ」（SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度 65%）23 g を懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水 3.0 g、n-プロピルトリメトキシシラン 0.135 g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン 0.015 g、エチレンジアミン 0.30 g を加え、110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収して2-プロパノール 50 g に懸濁させ、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁させ吸引濾過するこの操作を、合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ、表面被覆光輝性顔料（P 5）を得た。

[0060] 実施例 6

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール 52 g を仕込み、「アルミペースト EMERAL

EMRシリーズ」(SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度65%) 23 gを懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水3.0 g、n-プロピルトリメトキシシラン0.135 g、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.015 g、エチレンジアミン0.30 gを加え110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収し2-プロパノール50 gに懸濁、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁し吸引濾過するこの操作を合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ、表面被覆光輝性顔料(P6)を得た。

[0061] 実施例7

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール52 gを仕込み、「アルミペーストEMERAL EMRシリーズ」(SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度65%) 23 gを懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水3.0 g、ヘキサデシルトリメトキシシラン0.015 g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.015 g、エチレンジアミン0.30 gを加え、110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収して2-プロパノール50 gに懸濁させ、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁させ吸引濾過するこの操作を、合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ、表面被覆光輝性顔料(P7)を得た。

[0062] 実施例8

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール52 gを仕込み、「アルミペーストEMERAL EMRシリーズ」(SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度65%) 23 gを懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水3.0 g、ヘキサデシルトリメトキシシラン0.655 g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.075 g、エチレンジアミン0.30 gを加え

、110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収して2-プロパノール50gに懸濁させ、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁させ吸引濾過するこの操作を、合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ、表面被覆光輝性顔料（P8）を得た。

[0063] 比較例1

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール52gを仕込み、「アルミペーストEMERAL EMRシリーズ」（SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度65%）23gを懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水3.0g、ヘキサデシルトリメトキシシラン0.15g、エチレンジアミン0.30gを加え、110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収して2-プロパノール50gに懸濁させ、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁させ吸引濾過するこの操作を、合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ、表面被覆光輝性顔料（P9）を得た。

[0064] 比較例2

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール52gを仕込み、「アルミペーストEMERAL EMRシリーズ」（SiO₂被覆アルミニウム顔料ペースト、東洋アルミニウム社製、固形分濃度65%）23gを懸濁させた。攪拌しながら、蒸留水3.0g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.15g、エチレンジアミン0.30gを加え、110℃に加温し、3時間反応させた。このスラリー溶液をゆっくり冷却し吸引濾過を行った後、顔料を回収して2-プロパノール50gに懸濁させ、その後再度吸引濾過を行った。2-プロパノールに懸濁させ吸引濾過するこの操作を、合計3回繰り返し、得られた顔料を120℃で1時間乾燥させ、表面被覆光輝性顔料（P10）を得た。

[0065] アクリル樹脂エマルジョン（a）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脱イオン水 128 部、「アデカリアソープSR-1025」（商品名、ADEKA 製、乳化剤、有効成分 25%）2 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温させた。

次いで、下記コア部用モノマー乳化物の全量のうちの 1%量と 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、コア部用モノマー乳化物の残部を、3 時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後 1 時間熟成を行なった。次に、下記シェル部用モノマー乳化物を 1 時間かけて滴下し、1 時間熟成した後、5%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、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 100 nm、固形分 30%のアクリル樹脂エマルション（a）を得た。得られたアクリル樹脂エマルションは、酸価 33 mg KOH/g、水酸基価 25 mg KOH/g であった。

[0066] コア部用モノマー乳化物：脱イオン水 40 部、「アデカリアソープSR-1025」2.8 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 部を混合攪拌することにより、コア部用モノマー乳化物を得た。

シェル部用モノマー乳化物：脱イオン水 17 部、「アデカリアソープSR-1025」1.2 部、過硫酸アンモニウム 0.03 部、スチレン 3 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 5.1 部、メタクリル酸 5.1 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 部を混合攪拌することにより、シェル部用モノマー乳化物を得た。

[0067] （a）以外の被膜形成性樹脂（b）の製造

製造例 2

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 35 部を仕込み、85℃に昇温後、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 20 部、n-ブチルアクリレート 29 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 15 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 15 部及び 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3 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 10 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 時間かけて滴下し、滴下終了後 1 時間熟成した。さらにジエタノールアミン 7.4 部を加え、固形分 55%の水酸基含有アクリル樹脂溶液(b-1)を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂は、酸価が 47 mg KOH/g、水酸基価が 72 mg KOH/g、重量平均分子量が 58,000 であった。

[0068] 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、トリメチロールプロパン 109 部、1, 6-ヘキサンジオール 141 部、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物 126 部及びアジピン酸 120 部を仕込み、160℃から 230℃迄 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、カルボキシル基を導入するために、無水トリメリット酸 38.3 部を加えて、170℃で 30 分間反応させた後、2-エチル-1-ヘキサノールで希釈し、固形分 70%の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(b-2)を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が 46 mg KOH/g、水酸基価が 150 mg KOH/g、数平均分子量が 1,400 であった。

[0069] 光輝性顔料分散液の製造

製造例 4

攪拌混合容器内において、表面被覆光輝性顔料(P1)を 10 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1) 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 - 1）を得た。

[0070] （注 1）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℃に加熱した。次いで、スチレン 25 部、*n*-ブチルメタクリレート 27.5 部、分岐高級アルキルアクリレート（商品名「イソステアリルアクリレート」大阪有機化学工業株式会社製）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 2）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 時間かけて滴下した。その後、1 時間攪拌しながら熟成して固形分濃度 50% のリン酸基含有樹脂溶液を得た。リン酸基含有樹脂の、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 10,000 であった。

（注 2）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 部及びイソブタノール 41 部を入れ、90℃に昇温した後、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。その後、さらに 1 時間攪拌しながら熟成した後、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。

[0071] 製造例 5

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）の量を 10 部から 3 部に変更する以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 1 - 2）を得た。

製造例 6

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）の量を 10 部から 15 部に変更する以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 1－3）を得た。

製造例 7

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）を表面被覆光輝性顔料（P 2）に全量置き換えて用いる以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 2－1）を得た。

製造例 8

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）を表面被覆光輝性顔料（P 3）に全量置き換えて用いる以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 3－1）を得た。

製造例 9

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）を表面被覆光輝性顔料（P 4）に全量置き換えて用いる以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 4－1）を得た。

製造例 10

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）を表面被覆光輝性顔料（P 5）に全量置き換えて用いる以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 5－1）を得た。

製造例 11

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）を表面被覆光輝性顔料（P 6）に全量置き換えて用いる以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 6－1）を得た。

製造例 12

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）を表面被覆光輝性顔料（P 7）に全量置き換えて用いる以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 7－1）を得た。

製造例 13

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）を表面被覆光輝性顔料（P 8）に全量置き換えて用いる以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 8－1）を得た。

製造例 1 4

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）を表面被覆光輝性顔料（P 9）に全量置き換えて用いる以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 9－1）を得た。

製造例 1 5

製造例 4 において、表面被覆光輝性顔料（P 1）を表面被覆光輝性顔料（P 1 0）に全量置き換えて用いる以外は製造例 4 と同様にして、光輝性顔料分散液（P 1 0－1）を得た。

[0072] 水性光輝性塗料の製造

実施例 9

攪拌混合容器内で、製造例 1 で得たアクリル樹脂エマルション（a）1 2 0 部（固形分 3 6 部）、製造例 3 で得たポリエステル樹脂溶液（b－2）2 8. 5 部（固形分 2 0 部）、実施例 1 で得た光輝性顔料分散液（P 1－1）5 3 部（樹脂固形分 4 部）、製造例 2 で得たアクリル樹脂溶液（b－1）1 8 部（固形分 1 0 部）、及びメラミン樹脂（商品名「サイメル 3 2 5」（日本サイテックインダストリーズ株式会社製、固形分 8 0 %）3 7. 5 部（固形分 3 0 部）を均一に混合し、更に、ポリアクリル酸系増粘剤（商品名「プライマル A S E－6 0」、ロームアンドハース社製）、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、塗料固形分 2 5 %、2 0 °C におけるフォードカップ N o. 4 による粘度 4 0 秒である、水性光輝性塗料（X－1）を得た。

[0073] 実施例 1 0

実施例 9 において、光輝性顔料分散液（P 1－1）5 3 部の代わりに光輝性顔料分散液（P 1－2）4 6 部を用いる以外は実施例 9 と同様にして、水性光輝性塗料（X－2）を得た。

実施例 1 1

実施例 9 において、光輝性顔料分散液（P 1 - 1）5 3 部の代わりに光輝性顔料分散液（P 1 - 3）5 8 部を用いる以外は実施例 9 と同様にして、水性光輝性塗料（X - 3）を得た。

実施例 1 2 ~ 1 8 及び比較例 3、4

実施例 9 において、光輝性顔料分散液（P 1 - 1）の代わりに表 1 に示す光輝性顔料分散液を同量用いる以外は実施例 9 と同様にして、水性光輝性塗料（X - 4）～（X - 1 2）を得た。

[0074] 試験用被塗物（T - 1）の作製

縦 4 5 c m × 横 3 0 c m × 厚さ 0. 8 m m のりん酸亜鉛処理された冷延鋼板に、「エレクトロン G T - 1 0」（商品名、関西ペイント社製、熱硬化エポキシ樹脂系カチオン電着塗料）を、乾燥膜厚 2 0 μ m になるように電着塗装し、1 7 0 °C で 3 0 分加熱して硬化させてから、その上に中塗り塗料「アミラック T P - 6 5 - 2」（商品名、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂・アミノ樹脂系、有機溶剤型中塗り塗料）を乾燥膜厚 4 0 μ m になるように塗装し、1 4 0 °C で 3 0 分加熱して硬化させて試験用被塗物（T - 1）とした。

[0075] 試験塗板の作製

温度 2 3 °C 及び湿度 7 5 % の塗装環境において、前記試験用被塗物（T - 1）上に、実施例及び比較例で得られた水性光輝性塗料を、回転霧化型のベル型塗装機「A B B カートリッジベル塗装機」（商品名、A B B 社製）を用いて、乾燥膜厚 1 5 μ m となるように塗装し、1 分間のインターバルをおいた後、8 0 °C で 3 分間プレヒートし、次いで、その未硬化の塗面上に「マジクロン K I N O - 1 2 1 0」（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ーコート塗料）を乾燥膜厚 4 0 μ m となるように塗装し、7 分間放置した後、1 4 0 °C で 3 0 分間加熱してこれらの塗膜を同時に硬化させることにより、各試験塗板を作製した。得られた各試験塗板について下記評価試験を行った。結果を表 1 に併せて示す。

[0076] [表1]

表1

		実施例										比較例	
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	3	4
水性光輝性塗料名		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12
光輝性顔料分散液種		P1-1	P1-2	P1-3	P2-1	P3-1	P4-1	P5-1	P6-1	P7-1	P8-1	P9-1	P10-1
評価	塗料安定性	○	○	○	○	◎	○	○	◎	○	○	×	○
	仕上り性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	○	—	×
	耐水試験(80℃・5時間)	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	◎	—	×
	耐水試験(40℃・10日間)	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	—	×

[0077] 評価試験

(※1) 塗料安定性：各水性光輝性塗料を蓋付きガラス瓶に入れて、40℃にて5日間貯蔵した後、さらに5℃にて2日間貯蔵後の状態を観察し、下記基準で評価した。

◎：沈降、凝集ブツもなく、問題なし

○：わずかにブツがみられる、実用上問題ない

×：塗料沈降、もしくは著しい凝集ブツがみられる。

(※2) 仕上り性：各試験塗板の塗膜面を目視で観察し、下記基準で評価した。

◎：光輝感、および平滑性が良好

○：光輝感、および平滑性がやや劣るが、実用上問題ない

×：光輝感、および平滑性が劣る。

(※3) 耐水試験：各試験塗板を80℃の温水中に5時間浸漬し、その後浸漬させたままの状態でも80℃から室温まで徐々に冷却した。その後水中より引き上げた試験板の表面状態を下記基準で評価した。また各試験塗板を40℃の温水中に10日間浸漬し、同様に評価した。

◎：全く異常なし

○：ツヤ感がやや劣るが、塗面に濁りは認められない

×：ツヤ感が劣り、塗面が白く濁っている

請求の範囲

- [請求項1] 最表層がS i、T i、Z r、Z n、F e、A lから選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む層である光輝性顔料（i）の表面をシランカップリング剤で被覆処理してなる、光輝性顔料であって、
前記シランカップリング剤が、炭素数1～22のアルキル基を有するアルキルトリアルコキシシラン（i i）及びアミノ基含有アルコキシシラン（i i i）を含み、かつ、光輝性顔料（i）の質量を基準として、アルキルトリアルコキシシラン（i i）の量が0.01～50質量％であり、アミノ基含有アルコキシシラン（i i i）の量が0.01～50質量％である、ことを特徴とする表面被覆光輝性顔料。
- [請求項2] アルキルトリアルコキシシラン（i i）が、炭素数3～16のアルキル基を有するアルキルトリメトキシシランである、請求項1に記載の表面被覆光輝性顔料。
- [請求項3] アミノ基含有アルコキシシラン（i i i）が、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシランから選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の表面被覆光輝性顔料。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項に記載の表面被覆光輝性顔料、被膜形成性樹脂及び分散剤を含有する、光輝性塗料組成物。
- [請求項5] 分散剤が酸性官能基を含有する、請求項4に記載の光輝性塗料組成物。
- [請求項6] 基材面に請求項4又は5に記載の光輝性塗料組成物を塗装し、光輝性塗膜を形成した後、その上にクリヤー塗料組成物を塗装してクリヤー塗膜を形成する、複層塗膜形成方法。
- [請求項7] 請求項6に記載の複層塗膜形成方法によって得られる、塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C3/12(2006.01)i, B05D5/06(2006.01)i, C09C1/00(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C3/12, B05D5/06, C09C1/00, C09C3/06, C09D7/12, C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2004/096921 A1 (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; page 4, lines 8 to 22; page 10, line 18 to page 12, line 29; examples & US 2006/0150864 A1 claims; paragraphs [0019] to [0022], [0068] to [0085]; examples & EP 1619222 A1 & CN 1694929 A	1-3 4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April 2016 (18.04.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-527605 A (Eckart GmbH), 30 July 2009 (30.07.2009), claims; paragraphs [0020] to [0021], [0077] to [0097], [0146]; examples & US 2009/0056591 A1 claims; paragraphs [0019] to [0020], [0079] to [0105], [0153]; examples & WO 2007/098897 A2 & EP 1987104 A2 & DE 102006009130 A & CN 101389713 A	1-3 4-7
X Y	JP 2007-525572 A (Merck Patent GmbH), 06 September 2007 (06.09.2007), claims; paragraphs [0006], [0011] to [0012], [0025] to [0028], [0040]; examples & US 2007/0166544 A1 claims; paragraphs [0007], [0012] to [0013], [0026] to [0035], [0047]; examples & WO 2005/075578 A2 & EP 1711562 A2 & DE 102004006145 A & KR 10-2006-0122909 A & CN 1918247 A	1-3 4-7
Y	JP 2013-535311 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims; paragraphs [0009], [0205] to [0212]; examples & US 2013/0089731 A1 claims; paragraphs [0010], [0266] to [0273]; examples & GB 2492934 A & WO 2012/002569 A1 & CN 102959019 A	4-7
A	JP 2006-036871 A (SK Kaken Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2001-002940 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 09 January 2001 (09.01.2001), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2004-518769 A (Engelhard Corp.), 24 June 2004 (24.06.2004), entire text & US 6325846 B1 entire text & WO 2001/098421 A2 & EP 1339806 A2 & AU 6520901 A & CA 2412955 A & BR 111893 A & CN 1505670 A & KR 10-2003-0011908 A	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/043453 A1 (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 19 April 2007 (19.04.2007), entire text & US 2009/0117281 A1 entire text & EP 1953195 A1 & CN 101287804 A & KR 10-2008-0056146 A & JP 5068170 B2	1-7
A	JP 56-100865 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 August 1981 (13.08.1981), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 63-056566 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 11 March 1988 (11.03.1988), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09C3/12(2006.01)i, B05D5/06(2006.01)i, C09C1/00(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09C3/12, B05D5/06, C09C1/00, C09C3/06, C09D7/12, C09D201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2004/096921 A1（東洋アルミニウム株式会社）2004. 11. 11, 請求 の範囲, 第 4 頁第 8-22 行, 第 10 頁第 18 行-第 12 頁第 29 行, 実施 例 & US 2006/0150864 A1, 特許請求の範囲, 段落[0019]-[0022], [0068]-[0085], 実施例 & EP 1619222 A1 & CN 1694929 A	1-3 4-7

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

仁科 努

4 Z

4 0 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-527605 A (エッカルト ゲゼルシャフト ミット ベシユ レンクテル ハフツング) 2009. 07. 30, 特許請求の範囲, 段落[0020]-[0021], [0077]-[0097], [0146], 実施例 & US 2009/0056591 A1, 特許請求の範囲, 段落[0019]-[0020], [0079]-[0105], [0153], 実施例 & WO 2007/098897 A2 & EP 1987104 A2 & DE 102006009130 A & CN 101389713 A	1-3 4-7
X Y	JP 2007-525572 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シユレンクテル ハフトング) 2007. 09. 06, 特許請求の範囲, 段落[0006], [0011]-[0012], [0025]-[0028], [0040], 実施例 & US 2007/0166544 A1, 特許請求の範囲, 段落[0007], [0012]-[0013], [0026]-[0035], [0047], 実施例 & WO 2005/075578 A2 & EP 1711562 A2 & DE 102004006145 A & KR 10-2006-0122909 A & CN 1918247 A	1-3 4-7
Y	JP 2013-535311 A (関西ペイント株式会社) 2013. 09. 12, 特許請求の範囲, 段落[0009], [0205]-[0212], 実施例 & US 2013/0089731 A1, 特許請求の範囲, 段落[0010], [0266]-[0273], 実施例 & GB 2492934 A & WO 2012/002569 A1 & CN 102959019 A	4-7
A	JP 2006-036871 A (エスケー化研株式会社) 2006. 02. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-002940 A (東洋インキ製造株式会社) 2001. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-518769 A (エンゲルハード・コーポレーション) 2004. 06. 24, 全文 & US 6325846 B1, 全文 & WO 2001/098421 A2 & EP 1339806 A2 & AU 6520901 A & CA 2412955 A & BR 111893 A & CN 1505670 A & KR 10-2003-0011908 A	1-7
A	WO 2007/043453 A1 (東洋アルミニウム株式会社) 2007. 04. 19, 全文 & US 2009/0117281 A1, 全文 & EP 1953195 A1 & CN 101287804 A & KR 10-2008-0056146 A & JP 5068170 B2	1-7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 56-100865 A (旭化成工業株式会社) 1981.08.13, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 63-056566 A (東洋アルミニウム株式会社) 1988.03.11, 全文 (ファミリーなし)	1-7