(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5000860号
(P5000860)

(45)発行日　平成24年8月15日(2012.8.15)　(24)登録日　平成24年5月25日(2012.5.25)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 175/04	(2006.01)	C09D 175/04		
C09D 125/08	(2006.01)	C09D 125/08		
C09D 101/08	(2006.01)	C09D 101/08		
C09D 201/06	(2006.01)	C09D 201/06		
B05D 5/06	(2006.01)	B05D 5/06	Z	

請求項の数 7　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2005-173971 (P2005-173971)
(22)出願日　平成17年6月14日 (2005.6.14)
(65)公開番号　特開2006-348116 (P2006-348116A)
(43)公開日　平成18年12月28日 (2006.12.28)
審査請求日　平成20年4月11日 (2008.4.11)

(73)特許権者　000001409
関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町３３番１号
(72)発明者　金森　浩
神奈川県平塚市東八幡４丁目１７番１号
関西ペイント販売株式会社内
(72)発明者　西澤　安明
神奈川県平塚市東八幡４丁目１７番１号
関西ペイント販売株式会社内

審査官　増永　淳司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】塗料組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水酸基含有共重合体（Ａ）、水酸基含有共重合体（Ｂ）、セルロース誘導体（Ｃ）並びにポリイソシアネート（Ｄ）を含有する塗料組成物であって、水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分が、スチレン（ａ）、有橋脂環式炭化水素基を有する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）及びその他の重合性不飽和モノマー（ｄ）を含み、該モノマー成分合計量に基くスチレン（ａ）及び有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）の合計量が４５質量％以上であって、該水酸基含有共重合体（Ａ）の重量平均分子量が２０００～４００００の範囲内であり、水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分が、スチレン（ａ）、水酸基含有重合性不飽和モノマー（ｃ）、炭素数が１～３のアルキル基を有する（メタ）アクリレート（ｅ）及びその他の重合性不飽和モノマー（ｆ）を含み、且つその他の重合性不飽和モノマー（ｆ）は、有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）を含んでも含まなくてもよいものであって、該モノマー成分合計量に基くスチレン（ａ）及び有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）の合計量が３０質量％未満であり、該水酸基含有共重合体（Ｂ）の重量平均分子量が３０００～５００００の範囲内にあることを特徴とする塗料組成物。
【請求項２】
水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分であるその他の重合性不飽和モノマー（ｄ）が、その成分の一部として炭素数が４～２０のアルキル基を有するメタクリレート

及び／又は炭素数が４～２０のアクリレートを含む請求項１に記載の塗料組成物。
【請求項３】
水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分であるその他の重合性不飽和モノマー（ｆ）が、その成分の一部として炭素数が４～２０のアルキル基を有するメタクリレート及び／又は炭素数が４～２０のアクリレートを含む請求項１に記載の塗料組成物。
【請求項４】
水酸基含有共重合体（Ａ）、水酸基含有共重合体（Ｂ）及びセルロース誘導体（Ｃ）の配合割合が、成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）の合計量に基いて、水酸基含有共重合体（Ａ）が５～４９質量％、水酸基含有共重合体（Ｂ）が５０～９４質量％、セルロース誘導体（Ｃ）が１～４５質量％である請求項１ないし３のいずれか１項に記載の塗料組成物。
【請求項５】
エステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤及びエーテル系有機溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶剤（Ｅ）をさらに含有する請求項１ないし４のいずれか１項に記載の塗料組成物。
【請求項６】
脂肪族炭化水素系有機溶剤（Ｆ）をさらに含有する請求項１ないし５のいずれか１項に記載の塗料組成物。
【請求項７】
被塗面に、請求項１ないし６のいずれか１項に記載の塗料組成物を塗装することを特徴とする塗装方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光沢及び研磨性を有する塗膜を形成するのに適する塗料組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、自動車等の外板や部品等の塗装、補修や、産業機械、建造物、構築物、家具（鋼製も含む）等の塗装、補修に際し、アクリルラッカー、アクリルウレタン塗料及びアミノアクリル樹脂塗料などが用いられており、特に自動車補修用塗料の分野では、常温乾燥性、耐久性の点から、水酸基含有アクリル樹脂とポリイソシアネート化合物を含むアクリルウレタン塗料が主に用いられている。
【０００３】
当該分野において使用される水酸基含有アクリル樹脂には、最終的に得られる塗膜の光沢の点からスチレンを、研磨性の点から、イソボルニル（メタ）アクリレート又はトリシクロデカニル（メタ）アクリレートを特定量共重合することがある。
【０００４】
例えば、特許文献１には、スチレン、イソボルニル（メタ）アクリレート、水酸基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーからなるモノマー成分を構成成分とする重量平均分子量が２０００以上で且つ２００００未満の共重合体と、スチレン、イソボルニル（メタ）アクリレート、水酸基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーからなるモノマー成分を構成成分とする重量平均分子量が２００００～１０００００の範囲内にある共重合体及び硬化剤を含有する塗料組成物が記載されている。
【０００５】
また、特許文献２にはスチレン、イソボルニル（メタ）アクリレート及びトリシクロデカニル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも１種のモノマー、メタクリル酸の炭素原子数８～２０アルキルエステル及びアクリル酸の炭素原子数４～２０の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、カルボキシル基を有さないその他の重合性不飽和モノマーからなるモノマー成分を構成成分とし、特定範囲内の重量平均分子量、水

酸基価の共重合体及びポリイソシアネートを含有する塗料組成物が記載されている。
【０００６】
これら塗料組成物によれば、高光沢で研磨性に優れた塗膜を形成でき、耐モドリムラ性に優れるので、中でも補修用クリヤー塗料として好適に使用できるものである。
【０００７】
ところでこの分野における上塗り塗料を用いた塗装仕様としては、例えばベースコート塗料を塗装するだけの１コート塗装仕上げや、ベースコート塗料を塗装した後クリヤー塗料を塗装する２コート塗装仕上げなどが知られている。
【０００８】
１コート塗装仕上げ用のベースコート塗料は、塗膜に光沢を付与する目的から、通常スチレンを多く共重合した樹脂が用いられており、２コート塗装仕上げ用のベースコート塗料には、乾燥性やモドリムラ対策のためにセルロースアセテートブチレート等のセルロース成分が配合されることが多いことが知られている。
【０００９】
一般にこのスチレン共重合樹脂とセルロースアセテートブチレートは相溶性が非常に悪く、これら成分を共に含有する塗料は、顔料分散性や貯蔵安定性（顔料が凝集しやすい）が低下するという問題があり、１コート塗装仕上げ用ベースコート塗料と２コート塗装仕上げ用のベースコート塗料に応じて夫々に専用の調色用原色塗料を用意する必要があった。
【００１０】
近年、自補修分野においては２コート塗装仕上げが主流になりつつあるものの、ホワイト系塗色については１コート塗装仕上げの需要が多く、１コート仕上げ用ホワイトベースコート塗料としての品揃えが必要である。しかしながらホワイト系塗色の調色においては通常若干の黄味や青味を調整するものであり、２コート仕上げ塗装用のベースコート塗料による原色塗料を１コート仕上げ用ホワイトベース塗料の調色用の色種として使用できることが望まれていた。
【００１１】
上記した問題点に関し、本出願人は、特許文献３においてスチレン、水酸基含有重合性不飽和モノマー、及びその他の重合性不飽和モノマーからなるモノマー成分を構成成分とする特定の重量平均分子量のビニル系樹脂と特定のセルロースアセテートブチレート変性ビニル系樹脂及びポリイソシアネート化合物を含有する１コート仕上げ用着色塗料組成物を提案した。この組成物によれば、セルロースアセテートブチレートが配合された２コート仕上げ用のベースコート塗料による原色塗料を色種として用いても調色時に不具合が生じることなく、高艶感を有する塗膜を形成することができるものであるが、原色塗料の種類によっては形成塗膜に異物が付着した際の研磨性が悪い場合があった。
【００１２】
ところで、近年揮発性有機化合物の環境に与える影響が問題となっており、従来塗料分野において通常に配合されてきたトルエン、キシレン等の有機溶剤は環境汚染物質として規制対象物質（例えば、環境汚染物質排出移動登録（POLLUTANT RELEASE AND TRANSFER REGISTERなど）とされ、これら有機溶剤を削減或いは実質的に含まないことが求められている。
【００１３】
ここで従来の塗料組成物において、トルエン、キシレン等の規制対象有機溶剤を、塗料中に含まれる樹脂を溶解可能な酢酸ブチル等の他の有機溶剤に単純に置き換えただけでは、形成塗膜の仕上がり性等に満足いくものではないという問題点を有しており、上記した研磨性の改良と共に環境に配慮した製品の開発が求められている。
【００１４】
【特許文献１】特開２０００－２７３３９３号公報
【特許文献２】特開２００１－２９７９号公報
【特許文献３】特開２００３－１３０００号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１５】
本発明の目的は、光沢及び研磨性に優れた塗膜を形成するのに適し、好ましくは規制されている有機溶剤を実質的に含まない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】
【００１６】
本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、スチレン及び有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマーの共重合割合が特定量以上である水酸基含有共重合体と、炭素数が１～３のアルキル基を有する（メタ）アクリレートを共重合成分として含有し、スチレン及び有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマーの共重合割合が特定量未満である水酸基含有共重合体、セルロース誘導体及びポリイソシアネートを含有する塗料組成物が、光沢及び研磨性に優れる塗膜を形成することを見出し、本発明に到達した。
すなわち本発明は、
１．
水酸基含有共重合体（Ａ）、水酸基含有共重合体（Ｂ）、セルロース誘導体（Ｃ）並びにポリイソシアネート（Ｄ）を含有する塗料組成物であって、水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分が、スチレン（ａ）、有橋脂環式炭化水素基を有する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）及びその他の重合性不飽和モノマー（ｄ）を含み、該モノマー成分合計量に基くスチレン（ａ）及び有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）の合計量が４５質量％以上であって、該水酸基含有共重合体（Ａ）の重量平均分子量が２０００～４００００の範囲内であり、水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分が、スチレン（ａ）、水酸基含有重合性不飽和モノマー（ｃ）、炭素数が１～３のアルキル基を有する（メタ）アクリレート（ｅ）及びその他の重合性不飽和モノマー（ｆ）を含み、且つその他の重合性不飽和モノマー（ｆ）は、有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）を含んでも含まなくてもよいものであって、該モノマー成分合計量に基くスチレン（ａ）及び有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）の合計量が３０質量％未満であり、該水酸基含有共重合体（Ｂ）の重量平均分子量が３０００～５００００の範囲内にあることを特徴とする塗料組成物、
２．
水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分であるその他の重合性不飽和モノマー（ｄ）が、その成分の一部として炭素数が４～２０のアルキル基を有するメタクリレート及び／又は炭素数が４～２０のアクリレートを含む請求項１に記載の塗料組成物。
３．
水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分であるその他の重合性不飽和モノマー（ｆ）が、その成分の一部として炭素数が４～２０のアルキル基を有するメタクリレート及び／又は炭素数が４～２０のアクリレートを含む１項に記載の塗料組成物、
４．
水酸基含有共重合体（Ａ）、水酸基含有共重合体（Ｂ）及びセルロース誘導体（Ｃ）の配合割合が、成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）の合計量に基いて、水酸基含有共重合体（Ａ）が５～４９質量％、水酸基含有共重合体（Ｂ）が５０～９４質量％、セルロース誘導体（Ｃ）が１～４５質量％である１項ないし３項のいずれか１項に記載の塗料組成物、
５．
エステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤及びエーテル系有機溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶剤（Ｅ）をさらに含有する１項ないし４項のいずれか１項に記載の塗料組成物、
６．

脂肪族炭化水素系有機溶剤（Ｆ）をさらに含有する１項ないし５項のいずれか１項に記載の塗料組成物、
７．
被塗面に、１項ないし６項のいずれか１項に記載の塗料組成物を塗装することを特徴とする塗装方法、
に関する。

【発明の効果】
【００１７】
本発明の塗料組成物によれば、乾燥性に優れ、高光沢を有する塗膜を形成することができ、該塗膜に異物が付着した際の研磨性にも優れるものである。また、本発明の塗料組成物は各種希釈シンナーとの相溶性に優れるので、規制されている有機溶剤を使用しなくても塗装作業性が良好であり、仕上がり性に優れた塗膜を形成することができる。本発明の塗料組成物が着色塗料組成物である場合には、該塗料が各種調色用原色塗料との相溶性にも優れることから、調色時に不具合が生じることなく、仕上がり性に優れた塗膜を形成することができるものである。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１８】
水酸基含有共重合体（Ａ）
本発明における水酸基含有共重合体（Ａ）において、該共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分は、スチレン（ａ）、有橋脂環式炭化水素基を有する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）及びその他の重合性不飽和モノマー（ｄ）を含むものである。
【００１９】
上記水酸基含有共重合体（Ａ）において、スチレン（ａ）の使用量としては、水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分に基いて５～６０質量％、好ましくは１０～５０質量％の範囲内であることが、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の光沢の点から望ましい。
【００２０】
上記有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）としては、炭素数が１０～２０の有橋脂環式炭化水素基と重合性不飽和基を有する化合物を挙げることができ、炭素数が１０～２０の有橋脂環式炭化水素基の代表例として、イソボルニル基、トリシクロデカニル基及びアダマンチル基などを挙げることができる。該モノマーの具体例としては、例えばイソボルニル（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、アダマンチル（メタ）アクリレート、３，５－ジメチルアダマンチル（メタ）アクリレート、３－テトラシクロドデシル（メタ）アクリレート等を挙げることができ、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。
【００２１】
該有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）の使用量としては、水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分に基いて５～５０質量％、好ましくは１０～４０質量％の範囲内であることが、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の光沢及び研磨性の点から好適である。
【００２２】
上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（ｃ）としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２，３－ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物にε－カプロラクトンを開環重合した化合物、例えば、「プラクセルＦＡ－１」、「プラクセルＦＡ－２」、「プラクセルＦＡ－３」、「プラクセルＦＡ－４」

、「プラクセルＦＡ－５」、「プラクセルＦＭ－１」、「プラクセルＦＭ－２」、「プラクセルＦＭ－３」、「プラクセルＦＭ－４」、「プラクセルＦＭ－５」（以上、いずれもダイセル化学（株）製、商品名）等の商品名で表されるもの等を挙げることができ、単独で、又は２種以上を組合わせて使用することができる。

【００２３】

該水酸基含有重合性不飽和モノマー（ｃ）の使用量としては、水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分に基いて５～４０質量％、好ましくは１０～３０質量％の範囲内であることが本発明の塗料組成物から形成される塗膜の硬度、仕上がり性の点から望ましい。

【００２４】

上記水酸基含有共重合体（Ａ）において、該水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分としては、その成分の一部としてその他の重合性不飽和モノマー（ｄ）を含むことができる。かかるその他の重合性不飽和モノマー（ｄ）としては、上記モノマー（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）と共重合可能であって、該モノマー（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）以外の重合性不飽和モノマーを挙げることができ、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）アクリレートなどの炭素数が１～３のアルキル基を有する（メタ）アクリレート；ｎ－ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ｔ－ブチルメタクリレート、ｎ－ペンチルメタクリレート、ｎ－ヘキシルメタクリレート、ｎ－ヘプチルメタクリレート、ｎ－オクチルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ｎ－ノニルメタクリレート、ｎ－デシルメタクリレート、ｎ－ドデシルメタクリレート、ｎ－テトラデシルメタクリレート、ｎ－ヘキサデシルメタクリレート、ｎ－オクタデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等の炭素数が４～２０のアルキル基を有するメタクリレート；ｎ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ｔ－ブチルアクリレート、ｎ－ペンチルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、ｎ－ヘプチルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－ノニルアクリレート、ｎ－デシルアクリレート、ｎ－ドデシルアクリレート、ｎ－テトラデシルアクリレート、ｎ－ヘキサデシルアクリレート、ｎ－オクタデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、「イソステアリルアクリレート」（大阪有機化学社製）などの炭素数が４～２０のアルキル基を有するアクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル基を有する（メタ）アクリレート；（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；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）アクリレートなどのエポキシ基含有重合性不飽和モノマー；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）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミドメチルエーテル、Ｎ－メチロールアクリルアミドブチルエーテルなどの（メタ）アクリルアミド又はその誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ベオバモノマー（シェル化学社製）、ビニルトルエン、α－メチルスチレンなどが挙げられる。これらの化合物は、１種で又は２種以上を組合せて使用することができる。

【００２５】

本発明において、上記その他の重合性不飽和モノマー（ｄ）は、その成分の一部として炭素数が４～２０、特に４～８のアルキル基を有するメタクリレートを含むことが本発明の塗料組成物から形成される塗膜の研磨性の点から望ましい。

【００２６】

上記炭素数が４～２０のアルキル基を有するメタクリレートの使用量としては、水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分に基いて１～２０、好ましくは３～１５質量

％の範囲内であることが本発明の塗料組成物から形成される塗膜の研磨性の点から好ましい。

【００２７】

また、上記その他の重合性不飽和モノマー（ｄ）は、炭素数が４～２０、特に６～１８のアルキル基を有するアクリレートを含有することが本発明の塗料組成物から形成される塗膜の仕上がり性の点から望ましい。

【００２８】

上記炭素数が４～２０のアルキル基を有するアクリレートの使用量としては、水酸基含有共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分に基いて１～１５質量％、好ましくは１～１０質量％の範囲内であることが、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の仕上がり性の点から好ましい。

【００２９】

本発明において、上記水酸基含有共重合体（Ａ）は、該共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分合計量に基づくスチレン（ａ）及び有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）の合計量が３０質量％以上であることを特徴とし、特に４５質量％以上であることが好適である。モノマー（ａ）及びモノマー（ｂ）の合計量が３０質量％未満では、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の光沢、研磨性が不十分となり、好ましくない。

【００３０】

本発明において上記水酸基含有共重合体（Ａ）は、重量平均分子量が２，０００～４０，０００、好ましくは６，０００～１５，０００の範囲内にあることが、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の仕上がり性の観点から好適であり、ガラス転移温度が３０～９０℃、好ましくは５０～８０℃の範囲内にあることが本発明の塗料組成物から塗膜される塗膜の研磨性の点から好適である。

【００３１】

本明細書において、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（東ソー（株）社製、「ＨＬＣ８１２０ＧＰＣ」）で測定した重量平均分子量をポリスチレンの重量平均分子量を基準にして換算した値である。カラムは、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－４０００Ｈ×Ｌ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－３０００Ｈ×Ｌ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－２５００Ｈ×Ｌ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－２０００Ｈ×Ｌ」（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の条件で行ったものである。

【００３２】

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

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

式中、W_1、W_2・・・W_nは各モノマーの質量％〔＝（各モノマーの配合量／モノマー全質量）×１００〕であり、T_1、T_2・・・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。なお、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、Polymer Hand Book （４th Edition）による値であり、該文献に記載されていないモノマーのホモポリ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たものを試料とし、そのガラス転移温度を示差走査型熱分析「ＤＳＣ－５０Ｑ型」（商品名、島津製作所社製）を用いて、試料を測定カップにとり、真空吸引して溶剤を除去した後、３℃／分の昇温速度で－１００℃～+１００℃の範囲で熱量変化を測定し、低温側の最初のベースラインの変化点を使用する。

【００３３】

水酸基含有共重合体（Ｂ）

本発明における水酸基含有共重合体（Ｂ）において、該水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分は、スチレン（ａ）、水酸基含有重合性不飽和モノマー（ｃ）、炭素数が１～３のアルキル基を有する（メタ）アクリレート（ｅ）及びその他の重合性不飽和

モノマー（ｆ）を含むものである。

【００３４】

上記水酸基含有共重合体（Ｂ）におけるスチレン（ａ）の使用量としては、水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分に基いて、５以上で且つ３０質量％未満、好ましくは５～２８質量％の範囲内であることが、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の光沢及びセルロース誘導体（Ｃ）との相溶性の点から好適である。

【００３５】

上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（ｃ）としては、上記水酸基含有共重合体（Ａ）の説明でモノマー（ｃ）として列記したモノマーの中から、単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

【００３６】

上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（ｃ）の使用量としては、水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分に基いて、５～４０質量％、好ましくは１０～３０質量％の範囲内であることが、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の硬化性、塗膜硬度、仕上がり性の点から好適である。

【００３７】

上記炭素数が１～３のアルキル基を有する（メタ）アクリレート（ｅ）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）アクリレートなどを挙げることができ、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。中でも形成塗膜の研磨性、セルロース誘導体（Ｃ）との相溶性の点からメチルメタクリレートを使用することが好適である。

【００３８】

上記炭素数が１～３のアルキル基を有する（メタ）アクリレート（ｅ）の使用量としては、該水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分に基いて５～４０質量％、好ましくは１０～３０質量％の範囲内であることが、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の光沢及び水酸基含有共重合体（Ｂ）とセルロース誘導体（Ｃ）との相溶性の点から、好適である。

【００３９】

上記水酸基含有共重合体（Ｂ）において、該水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分としては、その成分の一部としてその他の重合性不飽和モノマー（ｆ）を含むことができる。

【００４０】

かかるその他の重合性不飽和モノマー（ｆ）としては、上記モノマー（ａ）、（ｃ）及び（ｅ）と共重合可能であって、該モノマー（ａ）、（ｃ）及び（ｅ）以外の重合性不飽和モノマーを挙げることができ、上記有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）を含んでいてもいなくてもよい。

【００４１】

かかるその他の重合性不飽和モノマー（ｆ）の具体例としては、例えば、ｎ－ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ｔ－ブチルメタクリレート、ｎ－ペンチルメタクリレート、ｎ－ヘキシルメタクリレート、ｎ－ヘプチルメタクリレート、ｎ－オクチルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ｎ－ノニルメタクリレート、ｎ－デシルメタクリレート、ｎ－ドデシルメタクリレート、ｎ－テトラデシルメタクリレート、ｎ－ヘキサデシルメタクリレート、ｎ－オクタデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等の炭素数が４～２０のアルキル基を有するメタクリレート；ｎ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ｔ－ブチルアクリレート、ｎ－ペンチルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、ｎ－ヘプチルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－ノニルアクリレート、ｎ－デシルアクリレート、ｎ－ドデシルアクリレート、ｎ－テトラデシルアクリレート、ｎ－ヘキサデシルアクリレート、ｎ－オクタデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、「イソステアリルアクリレート」（大阪有機化学社製）などの炭素数が４～２０のアルキル基を有するアク

リレート；イソボルニル（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、アダマンチル（メタ）アクリレート、３，５－ジメチルアダマンチル（メタ）アクリレート、３－テトラシクロドデシル（メタ）アクリレート等の有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー；シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル基を有する（メタ）アクリレート；（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；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）アクリレートなどのエポキシ基含有重合性不飽和モノマー；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）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミドメチルエーテル、Ｎ－メチロールアクリルアミドブチルエーテルなどの（メタ）アクリルアミド又はその誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ベオバモノマー（シェル化学社製）、ビニルトルエン、α－メチルスチレンなどが挙げられる。これらの化合物は、１種で、又は２種以上を組合せて使用することができる。

【００４２】

上記水酸基含有共重合体（Ｂ）において、その他の重合性不飽和モノマー（ｆ）は、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本発明の塗料組成物から形成される塗膜の仕上がり性及び付着性の点から望ましい。

【００４３】

該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、（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を挙げることができ、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。

【００４４】

該カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーの使用量としては、水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分に基いて０．１～５質量％、好ましくは０．１～３質量％の範囲内であることが、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の仕上がり性、付着性の点から好適である。

【００４５】

また、上記水酸基含有共重合体（Ｂ）において、その他の重合性不飽和モノマー（ｆ）は、炭素数が４～２０、特に４～８のアルキル基を有するメタクリレートを含有することが本発明の塗料組成物から形成される塗膜の研磨性の点から望ましい。

【００４６】

上記炭素数が４～２０のアルキル基を有するメタクリレートは、水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分に基いて５～６０質量％、好ましくは２０～５０質量％の範囲内であることが本発明の塗料組成物から形成される塗膜の研磨性の点から好ましい。

【００４７】

また、上記水酸基含有共重合体（Ｂ）において、その他の重合性不飽和モノマー（ｆ）は、炭素数が４～２０、特に６～１８のアルキル基を有するアクリレートを含有することが本発明の塗料組成物から形成される塗膜の仕上がり性の点から望ましい。

【００４８】

上記炭素数が４～２０のアルキル基を有するアクリレートは、水酸基含有共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分に基いて１～２０質量％、好ましくは３～１５質量％含有することが、形成塗膜の仕上がり性の点から好ましい。

【００４９】

本発明において、上記水酸基含有共重合体（Ｂ）は、該共重合体（Ｂ）を構成するモノマー成分合計量に基づくスチレン（ａ）及び有橋脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（ｂ）の合計量が３０質量％未満であることを特徴とし、特に２８質量％以下で

あることが好適である。モノマー（ａ）及びモノマー（ｂ）の合計量が３０質量％以上では、本発明の塗料組成物に含まれる各樹脂同士の相溶性、特に水酸基含有共重合体（Ｂ）とセルロース誘導体（Ｃ）との相溶性が不十分となり、貯蔵安定性、調色作業性、形成塗膜の仕上がり性が不十分となり、好ましくない。

【００５０】

本発明において上記水酸基含有共重合体（Ｂ）は、重量平均分子量が３０００～５００００、好ましくは１００００～３００００の範囲内にあることが、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の仕上がり性、乾燥性等の観点から好適である。

【００５１】

また、上記水酸基含有共重合体（Ｂ）のガラス転移温度は、２０～８０℃、好ましくは３０～７０℃の範囲内であることが本発明の塗料組成物から形成される塗膜の研磨性の点から好適である。

【００５２】

本発明において、水酸基含有共重合体（Ａ）及び水酸基含有共重合体（Ｂ）を製造するための重合方法としては、特に限定されるものではなく、それ自体既知の重合方法、例えばラジカル重合開始剤の存在下において、塊状重合法、溶液重合法、塊状重合後に懸濁重合を行う塊状－懸濁二段重合法等、なかでも溶液重合法を好適に使用することができる。

【００５３】

上記溶液重合法による重合方法としては、例えば、上記モノマー混合物を有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、重合開始剤の存在下で、通常、８０℃～２００℃程度の温度で撹拌しながら加熱する方法を挙げることができる。反応時間は通常１～２４時間程度が適当である。

【００５４】

本発明において上記水酸基含有共重合体（Ａ）及び水酸基含有共重合体（Ｂ）の製造に使用される重合開始剤としては、溶液重合法で使用される従来公知のものが制限なく使用でき、例えばベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらは単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

【００５５】

上記重合開始剤の使用量としては、水酸基含有共重合体（Ａ）の場合は、水酸基含有共重合体（Ａ）の製造に使用される全モノマーの合計質量を基準にして、０．２～１２質量％、好ましくは０．３～１０質量％の範囲内であり、水酸基含有共重合体（Ｂ）の場合は、水酸基含有共重合体（Ｂ）の製造に使用される全モノマーの合計質量を基準にして０．１～１０質量％、好ましくは０．２～８質量％の範囲内であることができる。

【００５６】

セルロース誘導体（Ｃ）

本発明において、セルロース誘導体（Ｃ）は、通常、セルロースの水酸基が脂肪酸や硝酸等の酸によりエステル化されたものを挙げることができ、例えば、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなどが挙げられる。これらのうちセルロースアセテートブチレートが好適に使用できる。

【００５７】

セルロースアセテートブチレートは、セルロースの部分アセチル化物をさらにブチルエステル化して得られるものであり、好ましくはアセチル基含有量が一般に１～３０質量％で、ブチル基含有量が一般に１６～６０質量％である。具体的には、例えば「ＣＡＢ－３８１－０．５」、「ＣＡＢ－３８１－０．１」、「ＣＡＢ－３８１－２．０」、「ＣＡＢ－５５１－０．２」、「ＣＡＢ－５５１－０．０１」（以上、米国イーストマン　ケミカル社製）などが例示できる。

【００５８】
上記セルロースアセテートブチレートの数平均分子量としては１５，０００～１００，０００、特に１５，０００～６２，０００の範囲であることが本発明の塗料組成物から形成される塗膜の乾燥性の点から好ましい。
【００５９】
本明細書において数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（東ソー（株）社製、「ＨＬＣ８１２０ＧＰＣ」）で測定した数平均分子量をポリスチレンの数平均分子量を基準にして換算した値である。カラムは、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－４０００Ｈ×Ｌ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－３０００Ｈ×Ｌ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－２５００Ｈ×Ｌ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－２０００Ｈ×Ｌ」（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の条件で行ったものである。
【００６０】
ポリイソシアネート（Ｄ）
本発明においてポリイソシアネート（Ｄ）は、硬化剤成分として使用されるものであり、上記水酸基含有共重合体（Ａ）及び水酸基含有共重合体（Ｂ）中の水酸基と反応して硬化塗膜を形成できるものである。該ポリイソシアネート化合物（Ｂ）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、トリメチルヘキサンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン－２，４（または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環状脂肪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如き有機ポリイソシアネートそれ自体、または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もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物などが挙げられる。これらのうち、なかでもヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートが好適である。これらは、１種で又は２種以上混合して使用することができる。
【００６１】
上記ポリイソシアネート化合物（Ｄ）の使用量は、この中に含まれるイソシアネート基（ＮＣＯ）が、上記水酸基含有共重合体（Ａ）及び水酸基含有共重合体（Ｂ）中の水酸基（ＯＨ）に対して、ＮＣＯ／ＯＨの当量比で、通常、０．２～２．０、好ましくは０．５～１．５となる範囲内となるように選択されることが適当である。
【００６２】
塗料組成物
本発明の塗料組成物は、上記水酸基含有共重合体（Ａ）、水酸基含有共重合体（Ｂ）、セルロース誘導体（Ｃ）及びポリイソシアネート化合物（Ｄ）を含んでなり、上記水酸基含有共重合体（Ａ）、水酸基含有共重合体（Ｂ）及びセルロース誘導体（Ｃ）の配合割合としては、成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）の合計量に基いて
水酸基含有共重合体（Ａ）が５～４９質量％、好ましくは１０～３９質量％
水酸基含有共重合体（Ｂ）が５０～９４質量％、好ましくは６０～８９質量％
セルロース誘導体（Ｃ）が１～４５質量％、好ましくは１～３０質量％の範囲内であることが望ましい。
【００６３】
水酸基含有共重合体（Ａ）の量は、５～４９質量％の範囲内にあることが、塗膜の仕上がり性、光沢向上などの観点から好適である。水酸基含有共重合体（Ｂ）の量は、５０～９４質量％の範囲内にあることが、２コート仕上げ用のベースコート塗料等の他の原色塗料との混色安定性、塗膜の乾燥性の観点から好適である。セルロース誘導体（Ｃ）の量は

、１～４５質量％の範囲内にあることが、乾燥性、塗膜の研磨性等の作業性などの観点から好適である。

【００６４】

本発明において上記塗料組成物に含まれる有機溶剤としては、特に制限されるものではなく、形成塗膜の乾燥性や塗装環境に悪影響を及ぼさないものであることが望ましい。また、本発明の塗料組成物中の樹脂を溶解且つ相溶させることが可能な有機溶剤を使用することが望ましく、具体的にはエステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤及びエーテル系有機溶剤よりなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶剤（Ｅ）であることが望ましい。

【００６５】

該有機溶剤（Ｅ）としては分子量が５８～２２０、特に７２～２００の範囲内であることが望ましく、エステル系有機溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸２－エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシルなどが挙げられ、ケトン系有機溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられ、エーテル系有機溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを挙げることができ、これらは単独でまたは２種以上組み合わせて使用することができる。これらの中でも、エステル系有機溶剤を使用することが、塗料組成物の貯蔵安定性の点から好適である。

【００６６】

上記有機溶剤（Ｅ）は、例えば塗料組成物中に含まれる水酸基含有共重合体（Ａ）又は共重合体（Ｂ）の製造における反応溶媒又は希釈溶媒として、或いは後述の希釈シンナー中に配合することができる。

【００６７】

本発明の塗料組成物は、さらにウレタン硬化触媒として、必要に応じて有機金属化合物を含有することができる。該有機金属化合物としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫脂肪酸塩、２－エチルヘキサン酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、脂肪酸亜鉛類、ナフテン酸コバルト、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸銅、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネートなどが挙げられ、これらは１種又は２種以上混合して用いることができる。これらには、さらに必要に応じて第三級アミン、りん酸化合物など公知のウレタン硬化触媒を併用することもできる。その使用量は、通常、塗料中の樹脂固形分１００質量部に対して０．０１～１０質量部、好ましくは０．０５～５質量部の範囲内が適当である。

【００６８】

本発明の塗料組成物は、クリヤー塗料組成物でも着色塗料組成物であってもよい。

【００６９】

本発明の塗料組成物が着色塗料組成物である場合には、着色顔料、光輝性顔料、体質顔料などの顔料類を含有することができる。

【００７０】

着色顔料としては、酸化チタン等の白色顔料；カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラックなどの黒色顔料；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等の黄色顔料；パーマネントオレンジ等の橙色顔料；赤色酸化鉄、ナフトールＡＳ系アゾレッド、アンサンスロン、アンスラキノニルレッド、ペリレンマルーン、キナクリドン系赤顔料、ジケトピロロピロール、ウォッチングレッド、パーマネントレッド等の赤色顔料；コバルト紫、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料；コバルトブルー、フタロシアニンブルー、スレンブルーなどの青色顔料；フタロシアニングリーンなどの緑色顔料などが挙げ

られる。
【００７１】
光輝性顔料としては、アルミニウム粉、ブロンズ粉、銅粉、錫粉、鉛粉、亜鉛末、リン化鉄、パール状金属コーティング雲母粉、マイカ状酸化鉄などが挙げられる。
【００７２】
体質顔料としては、タルク、マイカ、硫酸バリウム、カオリン、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、石英、ガラスなどが挙げられる。
【００７３】
上記顔料類の配合量としては、適宜調整可能であり、一般に、塗料組成物に含まれる樹脂固形分１００質量部に対して１～２５０質量部、好ましくは３～２００質量部の範囲内であることが顔料分散性、塗料の着色力等の観点から望ましい。
【００７４】
本発明の塗料組成物は、形成塗膜の仕上がり性の点から脂肪族炭化水素系有機溶剤（Ｆ）を含有することができる。
【００７５】
かかる脂肪族炭化水素系有機溶剤（Ｆ）としては、高引火点、高沸点であることが望ましく、例えば炭素数が５～１２、特に６～１０の直鎖状、分岐状、環状のアルカン、及びこれらの混合物等を挙げることができる。
【００７６】
本発明においては、塗料中に含まれる樹脂に対する溶解性や塗膜の仕上がり性等の観点から、該脂肪族炭化水素系有機溶剤（Ｆ）として環状アルカンが好適であり、特にシクロヘキサン、アルキルシクロヘキサンが好適である。
【００７７】
かかるアルキルシクロヘキサンとしては、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、１，２－ジメチルシクロヘキサン、１，３－ジメチルシクロヘキサン、１，４－ジメチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、１－メチル，２－エチルシクロヘキサン、１－メチル，３－エチルシクロヘキサン、１－メチル，４－エチルシクロヘキサン、１，２，３－トリメチルシクロヘキサン、１，２，４－トリメチルシクロヘキサン及び１，３，５－トリメチルシクロヘキサン等を挙げることができ、単独でまたは２種以上組み合わせて使用することができる。
【００７８】
上記脂肪族炭化水素系有機溶剤（Ｆ）の配合量としては、適宜調整でき、塗料組成物中に含まれる樹脂固形分に対して脂肪族炭化水素系有機溶剤（Ｆ）が１０～４５０質量％、好ましくは２０～３８０質量％の範囲内となるように配合されることが望ましい。
【００７９】
本発明の塗料組成物は塗装段階において塗装作業性を向上させ、形成塗膜の仕上がり性を向上させるために、希釈シンナーにて粘度調整を行うことができる。
【００８０】
本発明においては、上記脂肪族炭化水素系有機溶剤（Ｆ）は希釈シンナー中に含まれることが、塗料中の樹脂に対する溶解性や塗膜の仕上がり性の点などから望ましい。
【００８１】
該脂肪族炭化水素系有機溶剤（Ｆ）の希釈シンナー中における配合量としては、例えば、５～９０質量％、好ましくは１０～８０質量％の範囲内が、希釈シンナーの混色安定性及び形成塗膜の仕上がり性の点などから好適である。
【００８２】
本発明の塗料組成物においては、トルエン、キシレン等の規制されている有機溶剤を使用しなくても、乾燥性、仕上がり性に優れた塗膜を形成することができるが、必要に応じてこれら有機溶剤を使用してもよい。
【００８３】
本発明の塗料組成物には、さらに必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤

、表面調整剤、流動性調整剤、顔料分散剤、非水分散樹脂、添加樹脂等の塗料用添加剤を適宜配合することができる。

【００８４】

上記の通り得られる本発明の塗料組成物は、上記水酸基含有共重合体（Ａ）、水酸基含有共重合体（Ｂ）及びセルロース誘導体（Ｃ）を含む成分をベース塗料とし、ポリイソシアネート（Ｄ）を含む成分を硬化剤とする２液型塗料として供され、使用直前に混合され、必要に応じて希釈シンナーにより粘度調整され塗装に供されることが望ましい。

【００８５】

本発明の塗装方法は、被塗面に、上記塗料組成物を塗装することを特徴とする塗装方法である。

【００８６】

被塗面としては、従来公知の基材面や該基材に設けられた塗膜面を例示することができ、該基材としては、特に制限されるものではないが、例えば、鉄、アルミニウム等の金属；プラスチック等の有機基材；コンクリート、木材等の無機質基材等が挙げられ、また該基材に設けられる塗膜としては特に制限はないが、例えば自動車車体などに設けられている着色ベース塗料によるベース塗膜及びトップクリヤー塗膜から形成されてなる複層塗膜を挙げることができ、該ベース塗膜の下層にプライマー塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜等の塗膜が適宜設けられたものであってもよい。

【００８７】

被塗面の具体例としては、乗用車、トラック、バス、オートバイ、電車等の車両；航空機；建造物；家電製品などを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【００８８】

本発明の塗料組成物を塗装する塗装手段としては、スプレー塗装、静電塗装、ハケ塗装、ローラー塗装等特に制限はなく、乾燥方法としては、加熱乾燥、強制乾燥、常温乾燥のいずれであってもよい。本明細書では４０℃未満の乾燥条件を常温乾燥とし、４０℃以上で且つ８０℃未満の乾燥条件を強制乾燥とし、８０℃以上の乾燥条件を加熱乾燥とする。

【００８９】

また、本発明の塗装方法においては、上記本発明の塗料組成物を塗装するだけで、光沢、研磨性、仕上がり性等に優れた塗膜を形成することができるが、必要に応じて該塗料組成物による形成塗膜上に従来公知のクリヤー塗料を塗装することも可能である。

【実施例】

【００９０】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。ここで「部」及び「％」はそれぞれ「質量部」及び「質量％」を意味する。

共重合体溶液の製造

製造例１

反応器に温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下用ポンプを備え付け、それに酢酸ブチル５５部を仕込み、攪拌しながら１２５℃まで昇温し、下記モノマー混合物と重合開始剤からなる混合物を３時間かけて一定速度で滴下した。

スチレン	４０部
イソボルニルアクリレート	２５部
イソブチルメタクリレート	２部
２－エチルヘキシルアクリレート	５部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	２８部
ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート	５．８部

滴下終了後、同温度で３０分間熟成し、次いで追加触媒ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート０．５部と酢酸ブチル３部の混合溶液を１．５時間かけて滴下し滴下が終了した後、さらに同温度で１時間熟成し共重合体溶液（Ａ１）を得た。得られた共重合体溶液（Ａ１）は不揮発分６０％であり、該共重合体の重量平均分子量は１２０００、ガラス転移温度は７３℃であった。

【００９１】
製造例２
上記製造例１において、滴下物を下記組成とする以外は上記製造例１と同様にして、共重合体溶液（Ａ２）を得た。得られた共重合体溶液（Ａ２）は不揮発分６０％であり、重量平均分子量は９０００、ガラス転移温度は６８℃であった。

スチレン	２０部
イソボルニルアクリレート	３５部
イソブチルメタクリレート	１１部
２－エチルヘキシルアクリレート	６部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	２８部
ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート	６．３部

製造例３
上記製造例１において、滴下物を下記組成とする以外は上記製造例１と同様にして、共重合体溶液（Ａ３）を得た。得られた共重合体溶液（Ａ３）は不揮発分６０％であり、該共重合体の重量平均分子量は１００００、ガラス転移温度は７５℃であった。

スチレン	３０部
イソボルニルアクリレート	３０部
イソブチルメタクリレート	１０部
２－エチルヘキシルアクリレート	２部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	２８部
ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート	６．１部。

【００９２】
製造例４
反応器に温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下用ポンプを備え付け、それに酢酸ブチル５０部を仕込み、攪拌しながら１１４℃まで昇温し、下記モノマー混合物と重合開始剤からなる混合物を３時間かけて一定速度で滴下した。

スチレン	１５部
メチルメタクリレート	１５部
イソブチルメタクリレート	３９部
２－エチルヘキシルアクリレート	１０部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	２０部
メタクリル酸	１部
アゾビスイソブチロニトリル	２．０部

滴下終了後、同温度で３０分間熟成し、次いで追加触媒（ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート）０．５部と酢酸ブチル７部の混合溶液を１時間かけて滴下し滴下が終了した後、さらに同温度で１時間熟成し共重合体溶液（Ｂ１）を得た。得られた共重合体溶液（Ｂ１）は不揮発分５２％であり、該共重合体の重量平均分子量は、１５０００、ガラス転移温度は５２℃であった。
製造例５
上記製造例４において、滴下物を下記組成とする以外は上記製造例４と同様にして、共重合体溶液（Ｂ２）を得た。得られた共重合体溶液（Ｂ２）は不揮発分５２％であり、該共重合体の重量平均分子量は２００００、ガラス転移温度は６２℃であった。

スチレン	１０部
メチルメタクリレート	２５部
イソブチルメタクリレート	３９部
２－エチルヘキシルアクリレート	５部
ヒドロキシエチルメタクリレート	２０部
メタクリル酸	１部
アゾビスイソブチロニトリル	２．３部

製造例６

上記製造例４において、滴下物を下記組成とする以外は上記製造例４と同様にして、共重合体溶液（Ｂ３）を得た。得られた共重合体溶液（Ｂ３）は不揮発分５２％であり、該共重合体の重量平均分子量は２５０００、ガラス転移温度は４２℃であった。

スチレン	２５部
メチルメタクリレート	１２部
イソブチルメタクリレート	２４部
２－エチルヘキシルアクリレート	１８部
ヒドロキシエチルメタクリレート	２０部
メタクリル酸	１部
アゾビスイソブチロニトリル	１．７部。

【００９３】

製造例７

撹拌装置、温度計、還流冷却器、サーモスタット及び滴下用ポンプを備えた反応容器に、キシレン６０部を仕込み、撹拌しながら１２５℃まで昇温し、下記単量体と重合開始剤との混合物を滴下用ポンプを利用して３時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後、同温度で２時間熟成し反応を終了した。得られた共重合体溶液（Ｃ１）は、不揮発分６０％の均一な透明溶液であった。また該共重合体の重量平均分子量は約９，０００、ガラス転移温度は４４℃であった。

スチレン	４０部
イソボルニルアクリレート	２０部
２－エチルヘキシルアクリレート	１３．２５部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	１９部
２－ヒドロキシエチルアクリレート	７．５部
アクリル酸	０．２５部
ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート	６．５部

製造例８

撹拌装置、温度計、還流冷却器、サーモスタット及び滴下用ポンプを備えた反応容器に、キシレン８０部を仕込み、撹拌しながら１１５℃まで昇温し、下記単量体と重合開始剤との混合物を滴下用ポンプを利用して３時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後、同温度で２時間熟成し反応を終了した。得られた共重合体溶液（Ｃ２）は、不揮発分５５％であり、共重合体の重量平均分子量は約３００００、ガラス転移温度は４５℃であった。

スチレン	４０部
イソボルニルアクリレート	２０部
ｎ－ブチルアクリレート	２０．７５部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	１９部
アクリル酸	０．２５部
ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート	１．７部

製造例９

撹拌装置、温度計、還流冷却器、サーモスタット及び滴下用ポンプを備えた反応容器に、キシレン６０部を仕込み、撹拌しながら１２５℃まで昇温し、下記単量体と重合開始剤との混合物を滴下用ポンプを利用して３時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後、同温度で２時間熟成し反応を終了した。得られた共重合体溶液（Ｃ３）は、不揮発分６０％であり、また共重合体の重量平均分子量は約９，０００、ガラス転移温度は４３℃であった。

スチレン	４０部
イソボルニルアクリレート	２０部
２－エチルヘキシルアクリレート	１３．５部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	１９部
２－ヒドロキシエチルアクリレート	７．５部
ｔ－ブチルパーオキシヘキサノエート	６．５部。

【００９４】
製造例１０
撹拌装置、温度計、還流冷却器、サーモスタット及び滴下用ポンプを備えた反応容器に、キシレン６０部を仕込み、撹拌しながら１１５℃まで昇温し、下記単量体と重合開始剤との混合物を滴下用ポンプを利用して３時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後、同温度で２時間熟成し反応を終了した。得られた共重合体溶液（Ｃ４）は、不揮発分５５％であり、共重合体の重量平均分子量は約２６０００、ガラス転移温度は４４℃であった。

スチレン	４０部
イソボルニルアクリレート	２０部
ｎ－ブチルアクリレート	２１部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	１９部
ｔ－ブチルパーオキシヘキサノエート	１．７部

製造例１１
反応器に温度計、サーモスタット、撹拌機、環流冷却器、滴下用ポンプを備え付け、それにキシレン６０部を仕込み、撹拌しながら１２５℃まで昇温し、下記モノマー及び重合開始剤からなる滴下モノマー混合物を４時間かけて一定速度で滴下した。そして滴下終了後、同温度で１時間熟成し、次いで追加触媒（ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート）０．５部と酢酸ブチル１０部との混合溶液を１時間かけて滴下し、滴下が終了した後、さらに同温度で約２時間熟成し、不揮発分が６０％の共重合体溶液（Ｃ５）を得た。該共重合体の重量平均分子量は９０００であり、ガラス転移温度は５５℃であった。

スチレン	３０部
イソボルニルアクリレート	２０部
２－エチルヘキシルアクリレート	１０部
ｎ－ブチルアクリレート	８．４部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	２８部
無水コハク酸	０．７部
ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート	６部。

【００９５】
セルロースアセテートブチレート変性共重合体溶液の製造
製造例１２
反応器に温度計、サーモスタット、撹拌機、環流冷却器、滴下用ポンプを備え付け、それに下記の成分を仕込んだ。

酢酸ブチル	５０部
「ＣＡＢ－５５１－０．０１」（イーストマンコダック社製、商品名）	５０部

上記混合物を窒素ガス雰囲気下で加熱し、約１時間かけて１００℃まで加熱した。１００℃となり、セルロースアセテートブチレートが完全に溶解したことを確認した後、下記のモノマー混合物と重合開始剤の混合液を１００℃に保持したセルロースアセテートブチレート溶液中に３時間にわたって滴下した。

スチレン	１０部
イソボルニルメタクリレート	１５部
メチルメタクリレート	２．５部
ｔ－ブチルメタクリレート	２部
ｉ－ブチルメタクリレ	１０．５部
ヒドロキシエチルメタクリレート	５部
ヒドロキシブチルアクリレート	５部
酢酸ブチル	５０部
ベンゾイルパーオキサイド	２部

滴下終了３０分後、アゾビスイソブチルニトリルを０．５部加え、さらに窒素雰囲気下で２時間熟成し反応を終了した。得られたセルロースアセテートブチレート変性共重合体溶液（Ｃ６）は、不揮発分５０％の均一な透明溶液であった。

【００９６】

顔料分散ペーストの製造

製造例１３～１８

表１に示す共重合体溶液を表１に示す配合量で配合し、さらに「ＴＩＰＡＱＵＥ　ＣＲ９５」（商品名、石原産業社製、酸化チタン顔料）、「ＢＹＫ１６１」（商品名、ＢＹＫ－ｃｈｅｍｉｅ社製、顔料分散剤）、「フローノンＥＤ－１０００」（商品名、共栄社製、顔料沈降防止剤）、酢酸ブチルを表１に示す配合で加え、ディスパーで約２０分攪拌した後、サンドミルで分散し、各顔料分散ペーストを得た。

【００９７】

【表１】

表1

	製造例					
	13	14	15	16	17	18
顔料分散ペースト名	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
共重合体溶液(B1)	28.6					
共重合体溶液(B2)		28.6				
共重合体溶液(B3)			28.6			
共重合体溶液(C1)				22.0		
共重合体溶液(C3)					22.0	
共重合体溶液(C5)						21.7
酢酸ブチル	6.8	6.8	6.8	6.7	6.7	3.3
キシレン						3.3
CR95	59.5	59.5	59.5	66.0	66.0	65.2
BYK161	1.8	1.8	1.8	2.0	2.0	3.3
ED-1000	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3

【００９８】

１コート仕上げ用ホワイト塗料の作成

実施例１～２０及び比較例１～５

下記表２に示す配合で各成分を混合して各主剤を作成し、これに調色用原色塗料（注５）、硬化剤（注６）を表２にしたがって配合し、調色済みホワイト塗料を夫々作成した。該ホワイト塗料の貯蔵安定性の評価を下記方法、基準にて行った。

【００９９】

また、各ホワイト塗料を希釈シンナーＩ（注７）又はII（注８）を表２に記載の配合量で希釈して粘度調整し、新車用ホワイト塗料を塗装した工程板上に２０℃にて乾燥膜厚６０μｍとなるようにスプレー塗装を行い、各試験塗板を得た。これらについて仕上がり性、乾燥性、研磨性の評価を下記方法、基準にて行った。評価結果を表２にあわせて示す。

【０１００】

評価基準

（＊１）貯蔵安定性：各主剤を１／４Ｌ丸缶に封入し、４０℃、４週間の条件で貯蔵し、状態を観察した。（○：良好、△：若干顔料沈降あり、×：顔料沈降が著しい）

（＊２）仕上がり性：塗膜の光沢を目視判定した。（○：光沢があり良好、△：光沢にやや劣る、×：光沢が非常に低い）

（＊３）乾燥性：温度２０℃、湿度７５％の恒温恒湿室中で、塗装膜厚１００μｍとなるようにドクターブレードにてガラス板に塗装し、指で触って塗料が指に付かなくなるまでの指触乾燥時間を測った（○：乾燥時間１０分未満、△：１０以上且つ１５分未満、×：１５分以上）

（＊４）研磨性：試験塗板を６０℃で３０分乾燥させた後、２時間後の試験板の皮膜表面を、細目ポリッシングコンパウンドをタオルバフにつけ、３０秒間ポリッシングを行った後、塗膜表面の傷、仕上がり光沢を目視評価した。（○：傷がほとんどなく、光沢も良い、△：傷が若干認められる、×：傷が多く見られ、光沢低下

【０１０１】

【表２】

表2

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
分散ペースト		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-2	P-2	P-2	P-2
		51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5
共重合体溶液	(A1)	10.2	10.2										
	(A2)			10.2	10.2	10.2				10.2	10.2	10.2	
	(A3)						10.2	10.2	10.2				10.2
	(B1)	5.2	5.2	26.5	26.5	26.5	29.4	29.4	29.4				
	(B2)									29.4	29.4	29.4	29.4
	(B3)												
	(C1)												
	(C2)												
	(C3)												
	(C4)												
	(C5)												
	(C6)												
セルロース誘導体	25%CAB551-0.2溶液(注1)	24	24	12			6			6			6
	25%CAB551-0.01溶液(注2)				12			6			6		
	25%CAB381-0.1溶液(注3)					12			6			6	
STANN BL(注4)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
酢酸ブチル		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
キシレン													
レタンPGハイブリッドエコNo361(注5)			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
デュラネートTPA100(注6)		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
希釈シンナー		I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
共重合体/共重合体/CA自固形分質量比		20/60/20	20/60/20	20/70/10	20/70/10	20/70/10	20/75/5	20/75/5	20/75/5	20/75/5	20/75/5	20/75/5	20/75/5
評価試験	貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	仕上がり性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	研磨性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【０１０２】

【表３】

表2続き

実施例								比較例				
13	14	15	16	17	18	19	20	1	2	3	4	5
P-2	P-2	P-2	P-2	P-3	P-3	P-3	P-3	P-1	P-1	P-4	P-5	P-6
51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	47.3	47.3	49.7
			10.2		10.2		10.2					
				10.2		10.2						
10.2	10.2	10.2						10.2				
								32.4	41.2			
29.4	29.4	26.5	5.2									
				29.4	29.4	26.5	5.2					
										30		
										13.1		
											26.1	
											18.8	
												32.4
												12.9
		12	24	6	6	12	24		6			
6												
	6											
0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
												4.9
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10.5
I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	II	II	I
60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
20/75/5	20/75/5	20/70/10	20/60/20	20/75/5	20/75/5	20/70/10	20/60/20	20/80/0	0/95/5	22/78/0	30/70/0	-
○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	△
○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	△
○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	△

【０１０３】

（注１）２５％ＣＡＢ５５１－０．２溶液：「ＣＡＢ５５１－０．２」（イーストマンケミカル社製、セルロースアセテートブチレート、ブチル基含有量５５％、数平均分子量６００００）の２５％酢酸ブチル溶液

（注２）２５％ＣＡＢ５５１－０．０１溶液：「ＣＡＢ５５１－０．０１」（イーストマン　ケミカル社製、セルロースアセテートブチレート、ブチル基含有量５５％、数平均分子量１６０００）の２５％酢酸ブチル溶液

（注３）２５％ＣＡＢ３８１－０．1溶液：「ＣＡＢ３８１－０．１」（イーストマンケミカル社製、セルロースアセテートブチレート、ブチル基含有量３８％、数平均分子量２００００）の２５％酢酸ブチル溶液

（注４）「ＳＴＡＮＮ　ＢＬ」：三共有機合成社製、ジブチル錫ジラウレート

（注５）「レタンＰＧハイブリッドエコーNo．３６１」：関西ペイント社製、２コート仕上げ用ベースコート塗料、黄色原色、セルロースアセテートブチレート配合、トルエン及びキシレンの配合量１％未満

（注６）「デュラネートＴＰＡ１００」：旭化成社製、不揮発分１００％、ＮＣＯ含有量２３．１％のヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型

（注７）希釈シンナーＩ：酢酸ブチル／メチルエチルケトン／メチルシクロヘキサン／ジメチルシクロヘキサン（質量比）＝５０／１０／２０／２０の混合溶剤

（注８）希釈シンナーII：キシレン／酢酸ブチル／シェルゾールＡ（シェル化学社製、芳香族系石油溶剤）（質量比）＝６０／２０／２０の混合溶剤

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０００－２７３３９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２３５５０５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２２６４１１（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０１５１１６（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２９３８５１（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３５６６４４（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２９３８５３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－００２９７９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０１３０００（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２２６３８７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０４００１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｄ １７５／０４
Ｂ０５Ｄ ５／０６
Ｃ０９Ｄ １０１／０８
Ｃ０９Ｄ １２５／０８
Ｃ０９Ｄ ２０１／０６
ＣＡ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）