

(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
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/137864 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 1/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059340
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)
- (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 2011-084805 2011 年 4 月 6 日(06.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 3 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北園 和明 (KITAZONO, Kazuaki) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 北川 博視 (KITAGAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (Sae-gusa & Partners); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: METHOD FOR FORMING MULTI-LAYERED COATING FILM

(54) 発明の名称: 複層塗膜形成方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for forming multi-layered coating films which includes: (1) a step for coating an object to be coated with a water-based first pigmented coating material, which includes a pigment and a film-forming resin comprising a hydroxyl group-containing polyester resin having an acid value of 30 mgKOH/g or less; (2) a step for coating with a water-based second pigmented coating material comprising a film-forming resin and a copolymer obtained through the copolymerization of a monomer component that includes a polymerizable unsaturated monomer, which has hydrophilic groups, and a macromonomer, which has polymerizable unsaturated groups and a basic skeleton with a number average molecular weight of 1,000-10,000 obtained by polymerizing a monomer component that comprises 5-100 mass% of polymerizable unsaturated monomers having alkyl groups with 4-24 carbon atoms; (3) a step for coating with a clear coat; and (4) a step for simultaneously curing the three coating films formed in steps (1) through (3).

(57) 要約: 本発明は、(1) 被塗物上に、酸価 30 mg KOH/g 以下の水酸基含有ポリエステル樹脂含有被膜形成性樹脂及び顔料を含有する水性第 1 着色塗料を塗装する工程、(2) 被膜形成性樹脂及び炭素数 4~24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマーを 5~100 質量%含有するモノマー成分を重合することにより得られる数平均分子量 1,000~10,000 の基本骨格を有し、かつ重合性不飽和基を有するマクロモノマー及び親水基を有する重合性不飽和モノマーを含有するモノマー成分を共重合することによって得られる共重合体を含有する水性第 2 着色塗料を塗装する工程、(3) ク리어塗料を塗装する工程、ならびに (4) 工程 (1) ~ (3) で形成された 3 つの塗膜を同時に硬化させる工程、を提供する。

WO 2012/137864 A1

明 細 書

発明の名称： 複層塗膜形成方法

技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本出願は、2011年4月6日に提出された、日本国特許出願第2011-84805号明細書（その開示全体が参照により本明細書中に援用される）に基づく優先権を主張する。

[0002] 本発明は、3コート1ベーク方式で優れた平滑性、鮮映性、フリップフロップ性及び耐水性を有し、かつメタリックムラが低減された複層塗膜を形成せしめることができる方法及び該方法により形成された塗装物品に関する。

背景技術

[0003] 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→焼き付け硬化→ベースコート塗料の塗装→プレヒート（予備加熱）→クリアーコート塗料の塗装→焼き付け硬化を順次行なう3コート2ベーク方式により複層塗膜を形成せしめる方法が広く採用されている。

[0004] これに対し、近年、省エネルギーの観点から、中塗り塗料の塗装後の焼き付け硬化工程を省略し、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）→クリアーコート塗料の塗装→焼き付け硬化を順次行なう3コート1ベーク方式が検討されている。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、上記中塗り塗料及びベースコート塗料として水性塗料を用いた3コート1ベーク方式が特に求められている。

[0005] 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ベーク方式においては、水性中塗り塗料と水性ベースコート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やすい。

[0006] 上記のような課題を解決する手段として、特許文献1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せしめる工程；(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せしめる工程；(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層が有効に防止され、表面平滑性に優れる複層塗膜を形成できることが記載されている。

[0007] 一方、特許文献2には、電着塗装された素材の上に、中塗り塗料、ベース塗料及びクリヤー塗料を順次塗装する工程、並びに、前記塗装された3層を一度に焼き付け硬化させる工程からなる塗膜形成方法であって、前記ベース塗料が不揮発分90重量%において、60℃での粘度 $V_{is}(60^{\circ}C)$ が10～1000poiseであり、90℃での粘度 $V_{is}(90^{\circ}C)$ が1～500poiseであり、120℃での粘度 $V_{is}(120^{\circ}C)$ が100～10000poiseであって、 $V_{is}(60^{\circ}C)/V_{is}(90^{\circ}C)$ が1.5～10であり、 $V_{is}(120^{\circ}C)/V_{is}(90^{\circ}C)$ が2～20であることを特徴とするベース塗料である塗膜形成方法について記載され、該ベース塗料に含まれる非水ディスパージョンが粘性付与剤として働き、層間でなじみや反転が生じることを防いで、鮮映性、光沢性の高い塗膜外観が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-358462号公報

特許文献2：特開2002-38098号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献 1 に記載の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。
- [0010] また、特許文献 2 に記載の塗膜形成方法は粘性制御剤として非水ディスページョンを使用するため水性塗料を用いた 3 コート 1 ベーク方式への適用は困難であった。
- [0011] 本発明はこれらの点を考慮してなされたものであり、水性第 1 着色塗料、水性第 2 着色塗料及びクリヤーコート塗料を用いた 3 コート 1 ベーク方式の塗装方法において、優れた平滑性、鮮映性、フリップフロップ性及び耐水性を有し、かつメタリックムラが低減された複層塗膜を形成できる複層塗膜形成方法及び該複層塗膜形成方法により塗装された物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 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、被塗物上に水性第 1 着色塗料、水性第 2 着色塗料及びクリヤーコート塗料を順次塗装する 3 コート 1 ベーク方式の複層塗膜形成方法において、特定の酸価を有する水酸基含有ポリエステル樹脂及び顔料を含有する水性第 1 着色塗料を使用し、かつ特定の共重合体及び被膜形成性樹脂を含有する水性第 2 着色塗料を使用する場合に、優れた平滑性、鮮映性、フリップフロップ性及び耐水性を有し、かつメタリックムラが低減された複層塗膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0013] すなわち、本発明は、以下の複層塗膜形成方法及び該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。
- [0014] 1. 下記の工程 (1) ～ (4) :
- (1) 被塗物上に、(A) 被膜形成性樹脂及び (B) 顔料を含有する水性第 1 着色塗料 (X) を塗装して、未硬化の第 1 着色塗膜を形成する工程であって、
- 上記被膜形成性樹脂 (A) が、(A 1) 酸価が 30 mg KOH / g 以下で

ある水酸基含有ポリエステル樹脂を含有する、工程、

(2) 工程(1)で得られた未硬化の着色塗膜上に、(C)被膜形成性樹脂及び(D)共重合体を含有する水性第2着色塗料(Y)を塗装して、未硬化の第2着色塗膜を形成する工程であって、

上記共重合体(D)が、(d1)マクロモノマー及び(d2)親水基を有する重合性不飽和モノマーを含有する(d)モノマー成分を共重合することによって得られる共重合体であり、

上記マクロモノマー(d1)が、炭素数4~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(m1)を5~100質量%含有するモノマー成分(m)を重合することにより得られ、1,000~10,000の範囲内の数平均分子量を有する重合体鎖からなる基本骨格を有し、かつ重合性不飽和基を有するマクロモノマーである、工程、

(3) 工程(2)で得られた未硬化の第2着色塗膜上に、クリアーコート塗料(Z)を塗装して未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、ならびに

(4) 工程(1)~(3)で形成された未硬化の第1着色塗膜、未硬化の第2着色塗膜及び未硬化のクリアーコート塗膜を加熱することによって、これら3つの塗膜を同時に硬化させる工程、
を順次行うことを特徴とする複層塗膜形成方法。

[0015] 2. 水性第1着色塗料(X)が被膜形成性樹脂(A)として酸価30mg KOH/g以下の水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A2)を含有する上記項1に記載の複層塗膜形成方法。

[0016] 3. 水性第1着色塗料(X)が被膜形成性樹脂(A)としてさらに水酸基含有ポリウレタン樹脂(A3)を含有する項1又は2に記載の複層塗膜形成方法。

[0017] 4. 前記被膜形成性樹脂(C)が(c1-1)疎水性重合性不飽和モノマー5~70質量%、(c1-2)水酸基含有重合性不飽和モノマー0.1~25質量%、(c1-3)カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー0.1

～20質量%及び(c1-4)上記重合性不飽和モノマー(c1-1)～(c1-3)以外の重合性不飽和モノマー0～94.8質量%からなるモノマー成分(c1)を共重合することにより得られる酸価1～100mg KOH/g、水酸基価1～100mg KOH/gの水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C1)である、上記項1～3のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

[0018] 5. 水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C1)が、コア・シェル型構造を有し、かつコア部が、コア部を構成するモノマー成分の合計質量を基準として、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0.1～30質量%及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー70～99.9質量%をモノマー成分とする共重合体(C1'-1)であり、かつコア部とシェル部を構成するモノマー成分の合計量における各モノマーの含有割合が、コア部とシェル部とを構成するモノマー成分の合計質量を基準として疎水性重合性不飽和モノマー(c1-1)5～70質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー(c1-2)0.1～25質量%、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(c1-3)0.1～20質量%及び上記重合性不飽和モノマー(c1-1)～(c1-3)以外の重合性不飽和モノマー(c1-4)0～94.8質量%のコア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C1')である上記項1～4のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

[0019] 6. モノマー成分(m)が、少なくともその一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマー(m2)を、モノマー成分(m)の合計質量を基準として、5～60質量%含有する上記項1～5のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

[0020] 7. (d2)成分が、N-置換(メタ)アクリルアミド、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーである上記項1～6の

いずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

- [0021] 8. モノマー成分 (d) が、モノマー成分 (d) の合計質量を基準にして、(d 1) 成分を 1 ~ 40 質量%、(d 2) 成分を 5 ~ 99 質量%含有する、上記項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。
- [0022] 9. 上記項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法により形成された塗膜を有する物品。

発明の効果

- [0023] 本発明の複層塗膜形成方法によれば、水性第 1 着色塗料、水性第 2 着色塗料及びクリヤーコート塗料を用いた 3 コート 1 ベーク方式の塗装方法において、上記特定の酸価を有する水酸基含有ポリエステル樹脂及び顔料を含有する水性第 1 着色塗料を使用し、加えて特定の共重合体及び被膜形成性樹脂を含有する水性第 2 着色塗料を使用することで、優れた平滑性及び鮮映性を有する複層塗膜を形成せしめることができる。

発明を実施するための形態

- [0024] 以下、本発明の複層塗膜形成方法についてさらに詳細に説明する。
- [0025] 工程 (1)
- 本発明の複層塗膜形成方法の工程 (1) においては、被塗物上に、水性第 1 着色塗料 (X) が塗装される。
- [0026] 上記被塗物としては、特に制限されず、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車車体の外板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器等の家庭電気製品の外板部等を挙げることができる。なかでも、自動車車体の外板部及び自動車部品が好ましい。
- [0027] また、上記被塗物の素材としては、特に限定されるものではなく、例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ステンレス鋼、ブリキ、亜鉛メッキ鋼、合金化亜鉛 (Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe 等) メッキ鋼等の金属材料；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) 樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂

や各種のFRP等のプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリート等の無機材料；木材；繊維材料（紙、布等）等を挙げることができる。なかでも、金属材料及びプラスチック材料が好適である。

[0028] 上記被塗物は、上記金属材料やそれから成形された車体等の金属表面に、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く、さらに、その上に塗膜が形成されているものであってもよい。

[0029] 塗膜が形成された被塗物としては、基材に必要な応じて表面処理を施し、その上に下塗り塗膜が形成されたもの、該下塗り塗膜の上に中塗り塗膜が形成されたもの等を挙げることができる。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より好ましい。

[0030] 水性第1着色塗料（X）

上記被塗物上に塗装される水性第1着色塗料（X）としては、被膜形成性樹脂（A）及び顔料（B）を含有し、さらに必要な応じて、硬化剤、塗料用添加剤等を含有する塗料組成物を使用することができる。すなわち、当該水性第1着色塗料は、上記成分（A）及び（B）を必須成分として含み、さらに硬化剤、塗料用添加剤等を含んでいてもよい。

[0031] 被膜形成性樹脂（A）

被膜形成性樹脂（A）は、少なくともその一部として、酸価が30mg KOH/g以下である水酸基含有ポリエステル樹脂（A1）を含有することを特徴とする。

[0032] 該被膜形成性樹脂（A）としては、さらに他の被膜形成樹脂も使用することができる。該他の被膜形成樹脂は従来から塗料の被膜形成性樹脂として使用されているそれ自体既知の被膜形成性樹脂であって、非架橋型及び架橋型のいずれであってもよい。

[0033] 水酸基含有ポリエステル樹脂（A1）

水酸基含有ポリエステル樹脂（A1）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水酸基含有ポリエステル樹脂を使用することができる。また、上記水酸基含有ポリエステル樹脂（A 1）は、水酸基に加え、場合によりさらに、例えば、カルボキシル基、エポキシ基等の架橋性官能基を有することができる。

[0034] 水酸基含有ポリエステル樹脂（A 1）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。

[0035] 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。これらのなかでも脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸、又は脂肪族多塩基酸と脂環族多塩基酸との組み合わせを用いることが好ましい。

[0036] 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、スベリン酸、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、ヘキサデカン二酸、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、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] 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。

[0038] 前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、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。

[0039] 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。

[0040] 前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、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。

[0041] 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等を使用することが好ましい。

[0042] また、上記脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸及び芳香族多塩基酸以外の酸成分を使用することもできる。かかる酸成分としては、特に限定されず、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸

等の脂肪酸；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、*p*-*tert*-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、10-フェニルオクタデカン酸等のモノカルボン酸；乳酸、3-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシ-4-エトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。これらの酸成分は、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。

[0043] 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等の2価アルコール；これらの2価アルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物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）テレフタレート等のエステルジオール化合物；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等のポリエーテルジオール化合物；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、マンニット等の３価以上のアルコール；これらの３価以上のアルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を付加させたポリラクトンポリオール化合物等が挙げられる。

[0044] 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、ステアシルアルコール、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。

[0045] 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。

[0046] 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、まず、水酸基含有ポリエステル樹脂を合成した後、得られた水酸基含有ポリエステル樹脂に酸無水物を反応させてハーフエステル化させてカルボキシル基及び水酸基含有ポリエステル樹脂としてもよい。また、まず、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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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等が挙げられ、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、HEX 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。

[0050] 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、トリメチルヘキサンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；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）シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート化合物；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等の芳香族ジイソシアネート化合物；リジントリイソシアネート等の3価以上のポリイソシアネート等の有機ポリイソシアネートそれ自体；これらの各有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、水等との付加物；これらの各有機ポリイソシアネート同士の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物等が挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は、単独でもしくは2種以上混合して使用することができる。

[0051] また、水酸基含有ポリエステル樹脂（A 1）としては、得られる塗膜の平滑性及び耐水性に優れる観点から、原料の酸成分中の脂環族多塩基酸の含有量が、該酸成分の合計量を基準として20～100mol%程度であるものが好ましく、25～95mol%程度であるものがより好ましく、30～90mol%程度であるものが更に好ましい。特に、上記脂環族多塩基酸が、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、得られる塗膜の平滑性に優れる観点から、好ましい。

[0052] 水酸基含有ポリエステル樹脂（A 1）は、得られる塗膜の平滑性及び鮮映性の観点から酸価が30mg KOH/g以下であり、0.1～28mg KOH/gであるものが好ましく、1～25mg KOH/gであるものがより好ましい。該酸価は、前記酸成分の量を変動させることによって任意の値に調整することができる。

[0053] また、水酸基含有ポリエステル樹脂（A 1）は、得られる塗膜の耐チップ性及び耐水性等の観点から、水酸基価が1～200mg KOH/gであるものが好ましく、2～180mg KOH/gであるものがより好ましく、5～170mg KOH/gであるものが更に好ましい。

[0054] 本明細書において酸価（mg KOH/g）は、試料1g（固形分）に含まれる酸基の量を水酸化カリウムに換算したときの水酸化カリウムのmg数で表したものである。水酸化カリウムの分子量は56.1とする。

[0055] 本発明において、酸価の測定は、JISK-5601-2-1（1999）に準拠して行った。具体的には、フェノールフタレインを指示薬として水酸化カリウム溶液で滴定し、下記式により算出した。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = 56.1 \times V \times C / m$$

V：滴定量（ml）、C：滴定液の濃度（mol/l）、m：試料の固形分重量（g）。

[0056] 本明細書において水酸基価（mg KOH/g）は、試料1g（固形分）に含まれる水酸基の量を水酸化カリウムに換算したときの水酸化カリウムのm

g 数で表したものである。水酸化カリウムの分子量は 56.1 とする。

[0057] 本発明において、水酸基価の測定は、J I S K - 0 0 7 0 (1 9 9 2) に準拠して行った。具体的には、試料にアセチル化試薬（無水酢酸 25 g にピリジンを加えて全体が 100 ml になるように調整した無水酢酸ピリジン溶液）を 5 ml 加えてグリセリン浴中で加熱させた後、水酸化カリウム溶液でフェノールフタレインを指示薬として滴定し、下記式により算出した。

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = [V \times 56.1 \times C / m] + D$$

V : 滴定量 (ml)、C : 滴定液の濃度 (mol/l)、m : 試料の固形分重量 (g)、D : 試料の酸価 (mg KOH/g)。

[0058] また、水酸基含有ポリエステル樹脂 (A1) の数平均分子量は、得られる塗膜の平滑性および鮮映性の観点から 500 ~ 50,000 程度であるのが好ましく、1,000 ~ 30,000 程度であるのがより好ましく、1,200 ~ 10,000 程度であるのが更に好ましい。

[0059] なお、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) を用いて測定した保持時間（保持容量）を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間（保持容量）によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120 GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSK gel G4000HXL」、「TSK gel G3000HXL」、「TSK gel G2500HXL」及び「TSK gel G2000HXL」（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℃、流速：1 mL/min の条件下で測定することができる。

[0060] 他の被膜形成性樹脂

被膜形成性樹脂 (A) として上記水酸基含有ポリエステル樹脂 (A1) と共に使用し得る他の被膜形成性樹脂としては、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリウレタン樹脂 (A3)、アルキド樹脂等が挙げられる。これら

は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の架橋性官能基を有していることが好ましい。

[0061] 上記水酸基含有アクリル樹脂としては水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2）であることが好ましい。また、本発明においては、上記水酸基含有ポリエステル樹脂（A 1）に、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2）及び水酸基含有ポリウレタン樹脂（A 3）の両方を組み合わせることが好ましい。

[0062] 水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2）

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2）は、例えば、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、水中でのエマルション重合法等の方法により、共重合せしめることによって製造することができる。

[0063] 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る。該水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、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。但し、本発明においては、後述する（x v i i）紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマーに該当するモノマーは、上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として規定されるべきものであり、水酸基含有重合性不飽和モノマーからは除かれる。これらは、単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0064] 上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

ノマーとしては、例えば、下記モノマー (i) ~ (xx) 等を使用することができる。これらの重合性不飽和モノマーは単独でもしくは2種以上で組み合わせ使用することができる。

(i) アルキル又はシクロアルキル (メタ) アクリレート : 例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、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 (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。

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

(iii) アダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー : アダマンチル (メタ) アクリレート等。

(iv) トリシクロデセニル基を有する重合性不飽和モノマー : トリシクロデセニル (メタ) アクリレート等。

(v) 芳香環含有重合性不飽和モノマー : ベンジル (メタ) アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

(vi) 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、 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。

(vii) 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。

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

(i x) ビニル化合物：N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等。

(x) 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、 β -カルボキシエチルアクリレート等。

(x 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、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン化合物との付加物等。

(x i i) 重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー：アリル（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等。

(x i i i) 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、 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。

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

(x v) スルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、アリルスルホン酸、4-スチレンスルホン酸等；これらスルホン酸のナト

リウム塩及びアンモニウム塩等。

(x v i) リン酸基を有する重合性不飽和モノマー：アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリ（オキシエチレン）グリコール（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（メタ）アクリレート等。

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

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

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

有するビニルアルキルケトン（例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン）等。

（××） 酸無水物基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等。

[0065] 本明細書において、重合性不飽和基とは、ラジカル重合しうる不飽和基を意味する。かかる重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。

[0066] また、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。

[0067] 上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A2）を製造する際の前記水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、モノマー成分の合計量を基準として、0.1～50質量％程度が好ましく、0.5～40質量％程度がより好ましく、1～30質量％程度がさらに好ましい。

[0068] 上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A2）は、塗料の貯蔵安定性、得られる塗膜の耐水性および水性第1着色塗料（X）と水性第2着色塗料（Y）との混層抑制等の観点から、酸価が、30mg KOH/g以下であることが好ましく、25mg KOH/g以下であることがより好ましく、0.1～20mg KOH/g程度であることがより好ましく、1～15mg KOH/g程度であることがさらに好ましい。

[0069] また、上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A2）は、得られる塗膜の耐チップング性及び耐水性等の観点から、水酸基価が、1～200mg KOH/g程度であることが好ましく、3～100mg KOH/g程度であることがより好ましく、5～50mg KOH/g程度であることがさらに好ましい。

[0070] 上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A2）は、平滑性及び耐水性の観

点から、コア・シェル型であることが好ましい。

[0071] 上記コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂としては、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーおよび重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマーを共重合成分とする共重合体(A 2' - 1)であるコア部と、水酸基含有重合性不飽和モノマー、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、およびその他の重合性不飽和モノマーを共重合成分とする共重合体(A 2' - 1 1)であるシェル部とからなるコア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A 2')を好適に使用することができる。

[0072] コア部共重合体(A 2' - 1)用モノマーとして用いる重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(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(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0073] 上記重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーは、コア部共重合体(A 2' - 1)に架橋構造を付与する機能を有する。重合

性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーの使用割合は、コア部共重合体(A 2' - 1)の架橋の程度に応じて適宜決定し得るが、通常、コア部共重合体(A 2' - 1)を構成するモノマー合計質量を基準として、0.1～30質量%程度であるのが好ましく、0.5～10質量%程度であるのがより好ましく、1～7質量%程度であるのが更に好ましい。

[0074] コア部共重合体(A 2' - 1)用モノマーとして用いる重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマーは、上記重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーと共重合可能な重合性不飽和モノマーである。

[0075] 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の具体例としては、例えば、前記水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A 2)の説明において、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として例示した重合性不飽和モノマーのうち、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以外の重合性不飽和モノマーであるモノマー(i)～(xi)、(xiii)～(xx)等が挙げられる。これらのモノマーは、コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A 2')に要求される性能に応じて、単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0076] なかでも、形成される塗膜の平滑性及び鮮映性等の観点から、上記重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマーが、少なくともその一種として疎水性重合性不飽和モノマーを含有することが好ましい。

[0077] 本明細書において上記疎水性重合性不飽和モノマーは、炭素数が4以上、好ましくは6～18の直鎖状、分岐状又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を有する重合性不飽和モノマーであり、水酸基含有重合性不飽和モノマー等の親水性基を有するモノマーは除外される。該モノマーとしては、例えば、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、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、*tert*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和化合物；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化合物；ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香環含有重合性不飽和モノマーを挙げることができる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0078] なかでも、得られる塗膜の鮮映性を向上させる観点から、上記疎水性重合性不飽和モノマーとしては、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート及びスチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーを好適に使用することができる。

[0079] コア部共重合体（A2'-I）用モノマーとして上記疎水性重合性不飽和モノマーを使用する場合、該疎水性重合性不飽和モノマーの使用割合は、コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A2'）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、平滑性及び鮮映性に優れる観点から、コア部共重合体（A2'-I）を構成するモノマー合計質量を基準として、5～90質量%の範囲内であることが好ましい。

[0080] シェル部共重合体（A2'-II）は、水酸基含有重合性不飽和モノマー、酸基含有重合性不飽和モノマー、およびその他の重合性不飽和モノマーを共重合成分とする。

[0081] シェル部共重合体（A2'-II）用モノマーとして用いられる水酸基含有重合性不飽和モノマーは、得られる水分散性アクリル樹脂に、後に詳述する硬化剤と架橋反応する水酸基を導入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、該水分散性アクリル樹脂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。水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、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）アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、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）アクリレート等を用いるのが好ましい。

[0082] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2'）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、シェル部共重合体（A 2' - I I）を構成するモノマー合計質量を基準として、1～40質量％程度であるのが好ましく、4～25質量％程度であるのがより好ましく、7～19質量％程度であるのが更に好ましい。

[0083] シェル部共重合体（A 2' - I I）用モノマーとして用いられるカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーの具体例は、前記コア部共重合体（A 2' - I）用モノマーとして例示したものと同一である。すなわち前記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2）の説明において、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として例示した重合性不飽和モノマーのうち、カルボキシル基重合性不飽和モノマー（x）が挙げられる。該カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしては、特に、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を用いることが好ましい。シェル部に上記カル

ボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含むことにより、得られるコア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2'）の水性媒体中における安定性を確保できる。

[0084] 上記カルボキシ基含有重合性不飽和モノマーを使用する場合の使用割合は、コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2'）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、シェル部共重合体（A 2' - I I）を構成するモノマー合計質量を基準として、1～30質量％程度であるのが好ましく、5～25質量％程度であるのがより好ましく、7～19質量％程度であるのが更に好ましい。

[0085] シェル部共重合体（A 2' - I I）用モノマーとして用いるその他の重合性不飽和モノマーは、水酸基含有重合性不飽和モノマー、及びカルボキシ基含有重合性不飽和モノマー以外の重合性不飽和モノマーである。当該モノマーとしては、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、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）アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート、n-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、tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和化合物；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化合物；ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香環含有重合性不飽和モノマー等を挙げ

ることができる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上組み合わせで使用することができる。

[0086] また、シェル部共重合体(A 2' - I I)用モノマーとして用いるその他の重合性不飽和モノマーとしては、得られる塗膜の光輝性向上の観点から、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーを使用せず、該共重合体(I I)を未架橋型とすることが好ましい。

[0087] コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A 2')における、共重合体(I)／共重合体(I I)の割合は、形成される塗膜の鮮映性及び光輝性が向上する観点から、固形分質量比で5／95～95／5程度が好ましく、10／90～90／10程度がより好ましく、50／50～85／15程度がより好ましく、65／35～80／20程度がさらに好ましい。

[0088] コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A 2')は、塗料組成物の貯蔵安定性及び得られる塗膜の耐水性、及び水性第1着色塗料(X)による着色塗膜と水性第2着色塗料(Y)による着色塗膜との混層抑制に優れる観点から、酸価が、25 mg KOH／g以下であることが好ましく、0.1～20 mg KOH／g程度であることがより好ましく、1～15 mg KOH／g程度であることがさらに好ましい。

[0089] また、コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A 2')は、得られる塗膜の耐チップング性及び耐水性等に優れる観点から、水酸基価が、1～200 mg KOH／g程度であることが好ましく、3～100 mg KOH／g程度であることがより好ましく、5～50 mg KOH／g程度であることがさらに好ましい。

[0090] コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A 2')は、例えば、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー0.1～30質量％程度、及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー70～99.9質量％程度からなるモノマー混合物を乳化重合してコア部共重合体(A 2' - I)のエマルションを得た後、このエマルション中に、水酸基含有重合性不飽和モノマー1～40質量％程度、疎水性重合性

不飽和モノマー 5～50 質量%程度、及びその他の重合性不飽和モノマー 10～94 質量%程度からなるモノマー混合物を添加し、さらに乳化重合させてシェル部共重合体 (A 2' - 11) を調製することによって得ることができる。

[0091] コア部共重合体 (A 2' - 1) のエマルションを調製する乳化重合は、従来公知の方法により行うことができる。例えば、界面活性剤の存在下で、重合開始剤を使用してモノマー混合物を乳化重合することにより、行うことができる。

[0092] 上記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好適である。該アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸等のナトリウム塩やアンモニウム塩が挙げられる。また、ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレン라우リルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

[0093] また、1 分子中にアニオン性基とポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基とを有するポリオキシアルキレン基含有アニオン性界面活性剤；1 分子中にアニオン性基とラジカル重合性不飽和基とを有する反応性アニオン性界面活性剤を使用することもできる。これらのうち、反応性アニオン性界面活性剤を使用することが好ましい。

[0094] 上記反応性アニオン性界面活性剤としては、アリル基、メタリル基、(メタ) アクリロイル基、プロペニル基、ブテニル基等のラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のナトリウム塩、該スルホン酸化合物のアンモ

ニウム塩等を挙げることができる。これらのうち、ラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩が、得られる塗膜の耐水性に優れるため、好ましい。該スルホン酸化合物のアンモニウム塩の市販品としては、例えば、「ラテムルS-180A」（商品名、花王社製）等を挙げることができる。

[0095] また、上記ラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩の中でも、ラジカル重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩がより好ましい。上記ラジカル重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩の市販品としては、例えば、「アクアロンKH-10」（商品名、第一工業製薬社製）、「ラテムルPD-104」（商品名、花王社製）、「アデカリアソープSR-1025」（商品名、ADEKA社製）等を挙げることができる。

[0096] 上記界面活性剤の使用量は、使用される全モノマーの合計量を基準にして、0.1～15質量％程度が好ましく、0.5～10質量％程度がより好ましく、1～5質量％程度が更に好ましい。

[0097] 前記重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-アミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（2-メチルプロピオンニトリル）、アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、4，4'-アゾビス（4-シアノブタン酸）、ジメチルアゾビス（2-メチルプロピオネート）、アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕、アゾビス〔2-メチル

—N—[2—(1—ヒドロキシブチル)]—プロピオンアミド}等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤は、一種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。また、上記重合開始剤に、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用して、レドックス開始剤としてもよい。

[0098] 上記重合開始剤の使用量は、一般に、使用される全モノマーの合計質量を基準にして、0.1～5質量%程度が好ましく、0.2～3質量%程度がより好ましい。該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類及び量等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。

[0099] コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A2')は、上記で得られるコア部共重合体(A2'-I)のエマルジョンに、水酸基含有重合性不飽和モノマー、疎水性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混合物を添加し、さらに重合させてシェル部共重合体(A2'-II)を形成することによって、得ることができる。

[0100] 上記シェル部共重合体(A2'-II)を形成するモノマー混合物には、前記重合開始剤、連鎖移動剤、還元剤、界面活性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。

[0101] シェル部共重合体(A2'-II)を形成するモノマー混合物の重合方法としては、例えば、該モノマー混合物又はその乳化物を、一括で又は徐々に滴下して、上記コア部共重合体(A2'-I)のエマルジョンに、添加し、攪拌しながら適当な温度に加熱する方法が挙げられる。かくして得られるコア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A2')は、重合性不飽和

基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマーからなるモノマー混合物の共重合体(A2'-1)をコア部とし、水酸基含有重合性不飽和モノマー、疎水性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混合物の共重合体(A2'-11)をシェル部とする複層構造を有する。

[0102] かくして得られるコア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A2')は、一般に10~1,000nm程度、特に20~500nm程度の範囲内の平均粒子径を有することができる。

本明細書において、コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A2')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。

[0103] コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A2')の粒子の機械的安定性を向上させるために、該水分散性アクリル樹脂が有するカルボキシル基等の酸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、酸基を中和できるものであれば特に限はなく、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、アンモニア水等が挙げられる。これらの中和剤は、中和後の該水分散性アクリル樹脂の水分散液のpHが6.5~9.0程度となるような量で用いることが望ましい。

[0104] 水酸基含有ポリウレタン樹脂(A3)

水酸基含有ポリウレタン樹脂(A3)としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環族ジイソシアネート化合物及び芳香族ジイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種のジイソシアネート化合物と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオールから選ばれる少なくとも1種のポリオール化合物とを反応させてなるもの

を挙げることができる。

- [0105] 具体的には、例えば、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートから選ばれる少なくとも1種のジイソシアネート、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール及びポリカーボネートジオールから選ばれる少なくとも1種のジオール、低分子量ポリヒドロキシ化合物ならびにジメチロ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、停止剤等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、平均粒径が0.001～3 μm の自己乳化型のポリウレタン樹脂を得ることができる。

[0106] 硬化剤

水性第1着色塗料(X)には上記被膜形成性樹脂(A)に加え、硬化剤を使用することができる。硬化剤は、被膜形成性樹脂(A)中の水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の官能基と反応して、水性第1着色塗料(X)を硬化し得る化合物である。

- [0107] 前記硬化剤としては、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等が挙げられる。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く、アミノ樹脂が特に好ましい。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。

- [0108] 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、例えば、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、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

[0109] 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、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。

[0110] 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い。

[0111] また、上記メラミン樹脂は、得られる塗膜の耐水性に優れる観点から、重量平均分子量が400～6,000であるのが好ましく、500～4,000であるのがより好ましく、600～3,000であるのがさらに好ましい。

[0112] 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202」、「サイメル203」、「サイメル238」、「サイメル251」、「サイメル303」、「サイメル323」、「サイメル324」、「サイメル325」、「サイメル327」、「サイメル350」、「サイメル385」、「サイメル1156」、「サイメル1158」、「サイメル1116」、「サイメル1130」（以上、日本サイテックインダストリーズ社製）、「ユーバン120」、「ユーバン20HS」、「ユーバ

ン20SE60」、「ユーバン2021」、「ユーバン2028」、「ユーバン28-60」（以上、三井化学社製）等が挙げられる。

[0113] また、硬化剤として、メラミン樹脂を使用する場合は、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸等のスルホン酸；モノブチルリン酸、ジブチルリン酸、モノ2-エチルヘキシルリン酸、ジ2-エチルヘキシルリン酸等のアルキルリン酸エステル；これらの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。

[0114] 前記ポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物であって、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；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等の脂環式ジイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；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ー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ー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）等の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；これらのポリイソシアネート化合物と多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂又は水とをイソシアネート基過剰の条件でウレタン化反応させてなるプレポリマー等が挙げられる。

[0115] 前記ブロック化ポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、ブロック剤でブロックした化合物である。該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

エノール、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等のフェノール系ブロック剤； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤；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等の脂肪族アルコール系ブロック剤；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等のエーテル系ブロック剤；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等のアルコール系ブロック剤；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤；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、アセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤；ブチルメルカプタン、*tert*-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*tert*-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等のメルカプタン系ブロック剤；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、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤；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等のアミン系ブロ

ック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素等の尿素系ブロック剤；N-フェニルカルバミン酸フェニル等のカルバミン酸エステル系ブロック剤；エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系ブロック剤；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリ等の亜硫酸塩系ブロック剤；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-ブロモ-3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-フェニルピラゾール等のピラゾール又はピラゾール誘導体；イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾールまたはイミダゾール誘導体；2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0116] また、硬化剤として、前記ポリイソシアネート化合物又は前記ブロック化ポリイソシアネート化合物を使用する場合は、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジ(2-エチルヘキサノエート)、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、脂肪酸亜鉛化合物、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)チタネート等の有機金属化合物；第三級アミン；りん酸化合物等を触媒として使用することができる。

[0117] 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、1分子中に少なくとも2個のカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド化合物を使用することが好ましい。

- [0118] 上記ポリカルボジイミド化合物としては、得られる塗膜の平滑性、鮮映性等の観点から、水溶性又は水分散性のポリカルボジイミド化合物を使用することが好ましい。該水溶性又は水分散性のポリカルボジイミド化合物としては、水性媒体中に安定に溶解又は分散し得るポリカルボジイミド化合物であれば、特に制限なく使用することができる。
- [0119] 上記水溶性ポリカルボジイミド化合物としては、具体的には、例えば、「カルボジライトSV-02」、「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」（いずれも日清紡社製、商品名）等を使用することができる。また、上記水分散性ポリカルボジイミド化合物としては、例えば、「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）等を使用することができる。
- [0120] 上記ポリカルボジイミド化合物は、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせ使用することができる。
- [0121] 水性第1着色塗料（X）が、上記硬化剤を含有する場合、前記被膜形成性樹脂（A）と上記硬化剤との配合割合は、塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性の観点から、両者の合計量に基づいて、前者が30～95質量％程度、好ましくは50～90質量％程度、さらに好ましくは60～80質量％程度で、後者が5～70質量％程度、好ましくは10～50質量％程度、さらに好ましくは20～40質量％程度であることが好適である。
- [0122] 硬化剤は、本塗料中の樹脂固形分100質量部を基準として、通常5～60質量部、好ましくは10～50質量部、さらに好ましくは20～40質量部の範囲内で水性第1着色塗料（X）に配合することができる。
- [0123] 水性第1着色塗料（X）における水酸基含有ポリエステル樹脂（A1）の配合量は、塗膜の平滑性、鮮映性、耐水性及び耐チップング性の観点から上記被膜形成性樹脂（A）及び硬化剤の合計固形分を基準として、2～70質量％程度であるのが好ましく、10～55質量％程度であるのがより好ましく、15～45質量％程度であるのが更に好ましい。
- [0124] 水性第1着色塗料（X）が水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A2）を含

有する場合、該水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2）の配合量は、塗膜の平滑性、鮮映性の観点から上記被膜形成性樹脂（A）及び硬化剤の合計固形分を基準として、2～70質量％程度であるのが好ましく、10～65質量％程度であるのがより好ましく、20～60質量％程度であるのが更に好ましい。

[0125] 水性第1着色塗料（X）がコア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2'）を含有する場合、該コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 2'）の配合量は、塗膜の平滑性、鮮映性の観点から被膜形成性樹脂（A）及び硬化剤の合計固形分量を基準として、2～70質量％程度が好ましく、10～65質量％程度がより好ましく、20～60質量％程度が更に好ましい。

[0126] 水性第1着色塗料（X）が水分散性ウレタン樹脂（A 3）を含有する場合、該水分散性ウレタン樹脂（A 3）の配合量は、得られる複層塗膜の平滑性、鮮映性の点から上記被膜形成性樹脂（A）及び硬化剤の合計固形分を基準として、10～98質量％程度であるのが好ましく、15～60質量％程度であるのがより好ましく、15～55質量％程度であるのが更に好ましい。

[0127] 顔料（B）

顔料（B）としては、着色顔料、体質顔料、光輝性顔料等を使用することができる。

[0128] 上記着色顔料としては、例えば、二酸化チタン、亜鉛華、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、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン（アンスラキノン）系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジゲトピロロピロール系顔料等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上組み合わせ使用することができる。なかでも、該着色顔料の少なくとも1種として、二酸化チタンを使用することが好ましい。

[0129] 水性第1着色塗料（X）が上記着色顔料を含有する場合、該着色顔料の配合量は、水性第1着色塗料（X）中の被膜形成性樹脂（A）及び硬化剤の合

計固形分 100 質量部を基準として、通常、1～150 質量部、好ましくは 3～130 質量部、さらに好ましくは 5～110 質量部の範囲内であることが好適である。

[0130] 前記体質顔料としては、例えば、クレー、カオリン、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナホワイト等が挙げられ、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。なかでも、該体質顔料の少なくとも 1 種として、硫酸バリウム及び／又はタルクを用いることが好ましく、硫酸バリウムを用いることがさらに好ましい。

[0131] 水性第 1 着色塗料 (X) が上記体質顔料を含有する場合、該体質顔料の配合量は、水性第 1 着色塗料 (X) 中の被膜形成性樹脂 (A) 及び硬化剤の合計固形分 100 質量部を基準として、通常、1～150 質量部、好ましくは 3～130 質量部、さらに好ましくは 5～110 質量部の範囲内であることが好適である。

[0132] 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、ホログラム顔料等が挙げられ、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。なかでも、該光輝性顔料として、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からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の光輝性顔料を使用することが好ましい。

[0133] また、上記光輝性顔料はりん片状であることが好ましい。また、該光輝性顔料としては、長手方向寸法が 1～100 μm 、特に 5～40 μm 、厚さが 0.001～5 μm 、特に 0.01～2 μm の範囲内にあるものが適している。

[0134] 水性第 1 着色塗料 (X) 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、水性第 1 着色塗料 (X) 中の被膜形成性樹脂 (A) 及び硬化剤

の合計固形分 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。

- [0135] なかでも、水性第 1 着色塗料 (X) は、形成される複層塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性の観点から、前記二酸化チタン及び／又は硫酸バリウムを含有し、かつ該二酸化チタン及び硫酸バリウムの合計含有量が、被膜形成性樹脂 (A) 及び硬化剤の合計固形分 100 質量部を基準として、50～150 質量部、好ましくは 55～130 質量部、さらに好ましくは 60～120 質量部の範囲内であることが好適である。なかでも、二酸化チタンの含有量が、被膜形成性樹脂 (A) 及び硬化剤の合計固形分 100 質量部を基準として、50～150 質量部、好ましくは 55～130 質量部、さらに好ましくは 60～120 質量部の範囲内であることが好適である。

[0136] 塗料用添加剤

水性第 1 着色塗料 (X) には、さらに増粘剤、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、沈降防止剤等の塗料用添加剤を含有させてもよい。

- [0137] 上記増粘剤としては、例えば、ケイ酸塩、金属ケイ酸塩、モンモリロナイト、コロイド状アルミナ等の無機系増粘剤；(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体、ポリアクリル酸ソーダ等のポリアクリル酸系増粘剤；1分子中に親水性部分と疎水性部分を有し、水性媒体中において、該疎水性部分が塗料中の顔料やエマルション粒子の表面に吸着したり、該疎水性部分同士が会合したりすることにより効果的に増粘作用を示す会合型増粘剤；カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の繊維素誘導体系増粘剤；カゼイン、カゼイン酸ソーダ、カゼイン酸アンモニウム等のタンパク質系増粘剤；アルギン酸ソーダ等のアルギン酸系増粘剤；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルベンジルエーテル共重合体等のポリビニル系増粘剤；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等が挙げられる。これらの増粘剤は、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。なかでも、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ことが好ましい。

[0138] 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、「ACRYSOL ASE-60」、「ACRYSOL TT-615」、「ACRYSOL RM-5」（以上、ロームアンドハース社製）；「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」（以上、サンノプコ社製）等が挙げられる。

[0139] 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、「UH-420」、「UH-450」、「UH-462」、「UH-472」、「UH-540」、「UH-752」、「UH-756VF」、「UH-814N」（以上、ADEKA社製）；「ACRYSOL RM-8W」、「プライマルRM-12W」、「ACRYSOL RM-825」、「ACRYSOL SCT-275」（以上、ロームアンドハース社製）；「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」（以上、サンノプコ社製）等が挙げられる。

[0140] また、水性第1着色塗料（X）が、上記増粘剤を含有する場合、該増粘剤の配合量は、被膜形成性樹脂（A）及び硬化剤の合計固形分100質量部に対して、0.01～10質量部程度が好ましく、0.05～3質量部程度がより好ましく、0.1～2質量部程度が更に好ましい。

[0141] 前記塗料用添加剤は、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、調製することができる。また、水性媒体としては、脱イオン水又は脱イオン水と親水性有機溶媒の混合物を使用することができる。親水

性有機溶媒としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができる。水性第1着色塗料(X)中の水の含有量は、10～95質量%程度が好ましく、20～80質量%程度がより好ましく、30～70質量%程度がさらに好ましい。

[0142] また、水性第1着色塗料(X)の固形分濃度は、通常、30～80質量%であるのが好ましく、40～70質量%であるのがより好ましく、45～60質量%であるのが更に好ましい。

[0143] 水性第1着色塗料(X)は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等により硬化電着塗膜上に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらのうち、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。

[0144] 水性第1着色塗料(X)の塗布量は、形成される複層塗膜の平滑性の観点から、硬化した時の膜厚が5～40 μ m、好ましくは10～30 μ m、さらに好ましくは15～25 μ mとなる量であるのが好適である。

[0145] 工程(2)

以上に述べた工程(1)で形成される水性第1着色塗料(X)の塗膜(以下、「第1着色塗膜」という場合がある)上には、次いで水性第2着色塗料(Y)が塗装され未硬化の水性第2着色塗膜が形成される。

[0146] 上記第1着色塗膜は、水性第2着色塗料(Y)を塗装する前に、塗膜が実質的に硬化しない加熱条件でプレヒート(予備加熱)、エアブロー等を行ってもよい。なお、本発明において、硬化塗膜とは、JIS K 5600-1-1に規定された硬化乾燥状態、すなわち、塗面の中央を親指と人差指とで強く挟んで、塗面に指紋によるへこみが付かず、塗膜の動きが感じられず、また、塗面の中央を指先で急速に繰り返しこすって、塗面にすり跡が付かない状態の塗膜である。一方、未硬化塗膜とは、塗膜が上記硬化乾燥状態に至っていない状態であって、JIS K 5600-1-1に規定された指触乾燥状態及び半硬化乾燥状態をも含むものである。

[0147] 上記プレヒートの温度は、40～100℃が好ましく、50～90℃がよ

り好ましく、60～80℃が更に好ましい。プレヒートの時間は、30秒間～15分間が好ましく、1～10分間がより好ましく、2～5分間が更に好ましい。また、上記エアブローは、通常、被塗物の塗装面に、常温又は25～80℃の温度に加熱された空気を、30秒間～15分間吹き付けることにより行うことができる。

[0148] 水性第2着色塗料（Y）を塗装する前に、第1着色塗膜に対して、上記プレヒート、エアブロー等を行う場合、第1着色塗膜の固形分含有率は60～100質量%、好ましくは80～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%の範囲内となるように調整することが好適である。

[0149] 水性第2着色塗料（Y）

水性第2着色塗料は、通常、被膜形成性樹脂（C）と共重合体（D）とを含有する。

[0150] 被膜形成性樹脂（C）

被膜形成性樹脂（C）としては、従来から水性塗料のバインダー成分として使用されているそれ自体既知の水溶性又は水分散性の被膜形成性樹脂を使用することができる。該被膜形成性樹脂（C）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、シリコン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

[0151] なかでも、鮮映性及びフリップフロップ性が高く、メタリックムラが抑制された優れた外観を有し、かつ優れた耐水性を有する塗膜を形成できる観点から、被膜形成性樹脂（C）が、水分散性の被膜形成性樹脂であることが好ましい。水分散性の被膜形成性樹脂は、一般に、比較的疎水性の被膜形成性樹脂を水性媒体中に分散することにより得られるため、高い親水性が付与された水溶性の被膜形成性樹脂に比べ、耐水性に優れた塗膜が形成される。また、共重合体（D）は疎水性の側鎖を有するため、上記のような比較的疎水性の被膜形成性樹脂と網状構造を形成し、粘度を発現するため、鮮映性及びフリップフロップ性が高く、メタリックムラが抑制された優れた外観を有する塗膜を形成することができる。

- [0152] 上記水分散性の被膜形成性樹脂は、得られる塗料の貯蔵安定性の観点から、界面活性剤によって水分散性が付与された被膜形成性樹脂であることが好ましい。
- [0153] 上記界面活性剤によって水分散性が付与された被膜形成性樹脂としては、例えば、界面活性剤を用いた乳化重合法によって製造されたアクリル樹脂を好適に使用することができる。
- [0154] 被膜形成性樹脂（C）は、形成される塗膜の鮮映性、フリップフロップ性及びメタリックムラ抑制の観点から、エステル結合を有する樹脂であることが好ましい。エステル結合を有する樹脂としては、例えば、エステル結合を有する重合性不飽和モノマーを含むモノマー混合物を重合することにより得られる共重合体、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等を好適に使用することができ、なかでもアクリル樹脂が好ましい。
- [0155] また、被膜形成性樹脂（C）は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の架橋性官能基を有していることが好ましい。
- [0156] 水性第2着色塗料（Y）は、さらに、後記の硬化剤を含有することが好ましい。水性第2着色塗料（Y）が硬化剤を含有する場合、上記被膜形成性樹脂（C）としては、通常、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の架橋性官能基を有し、該硬化剤と反応することにより、硬化被膜を形成することができる樹脂（基体樹脂）が用いられる。
- [0157] 上記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、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。なかでも、上記基体樹脂は、水酸基含有樹脂であることが好ましく、水酸基含有アクリル樹脂（C1）及び／又は水酸基含有ポリエステル樹脂（C2）であることがさらに好ましい。また、水酸基含有アクリル樹脂（C1）と水酸基含有ポリエステル樹脂（C2）とを、併用することが、形成される塗膜の鮮映性及び光輝性の向上の観点から、より好ましい。また、併用する場合の割合としては、水酸基含有アクリル樹脂（C1）と水酸基含有ポリエステル樹脂（C2）との合計量に基づいて、前者が20～80質量％程度、特に30～70質量％程度

で、後者が80～20質量%程度、特に70～30質量%程度であるのが好ましい。

- [0158] また、被膜形成性樹脂（C）は、カルボキシル基等の酸基を有する場合、酸価が5～150mg KOH/g程度であるのが好ましく、10～100mg KOH/g程度であるのがより好ましく、15～80mg KOH/g程度であるのが更に好ましい。また、該樹脂（C）は、水酸基を有する場合、水酸基価が1～200mg KOH/g程度であるのが好ましく、2～180mg KOH/g程度であるのがより好ましく、5～170mg KOH/g程度であるのが更に好ましい。

[0159] 水酸基含有アクリル樹脂（C1）

水酸基含有アクリル樹脂（C1）としては、例えば、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、水中での乳化重合法、水中でのミニエマルジョン重合法等の方法により、共重合せしめることによって製造することができる。なかでも、水性塗料用の被膜形成性樹脂として使用する場合に、該樹脂の製造に必要な工数が少ないことから、水中での乳化重合法が好ましい。

- [0160] 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る。該水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、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ε-カプロラクトン変性体；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ポリオキシアルキレングリコール変性体；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。これらは、それぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0161] なかでも、形成される塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性、フリップフロップ性等の向上及びメタリックムラ抑制の観点から、上記水酸基含有重合性不飽和モノマーが、エステル結合を有する水酸基含有重合性不飽和モノマーであることが好ましい。該エステル結合を有する水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、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 ϵ -カプロラクトン変性体；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ポリオキシアルキレングリコール変性体等を挙げることができる。なかでも、（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が好ましく、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）アクリレートがさらに好ましい。

[0162] 上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としては、例えば、前記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A2）の説明において、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として例示した重合性不飽和モノマー、（i）～（xx）等を使用することができる。これらの重合性不飽和モノマーはそれぞれ単独でもしくは2種以上で組み合わせ使用することができる。

[0163] また、上記水酸基含有アクリル樹脂（C1）は、アミド基を有することが好ましい。前記のアミド基を有する水酸基含有アクリル樹脂は、例えば、上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の1種として、（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、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有重合性不飽和モノマーを用いることにより、製造することができる。

[0164] 上記水酸基含有アクリル樹脂（C 1）を製造する際の前記水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、モノマー成分（c 1）の合計質量を基準として、1～50質量％程度が好ましく、2～40質量％程度がより好ましく、3～30質量％程度がさらに好ましい。

[0165] 上記水酸基含有アクリル樹脂（C 1）は、塗料の貯蔵安定性、得られる塗膜の耐水性等の観点から、酸価が、0.1～200mg KOH/g程度であることが好ましく、2～150mg KOH/g程度であることがより好ましく、5～100mg KOH/g程度であることがさらに好ましい。

[0166] また、上記水酸基含有アクリル樹脂（C 1）は、得られる塗膜の耐水性等の観点から、水酸基価が、0.1～200mg KOH/g程度であることが好ましく、2～150mg KOH/g程度であることがより好ましく、5～100mg KOH/g程度であることがさらに好ましい。

[0167] また、上記水酸基含有アクリル樹脂（C 1）としては、（c 1-1）疎水性重合性不飽和モノマー5～70質量％、（c 1-2）水酸基含有重合性不飽和モノマー0.1～25質量％、（c 1-3）カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー0.1～20質量％及び（c 1-4）上記重合性不飽和モノマー（c 1-1）～（c 1-3）以外の重合性不飽和モノマー0～94.8質量％からなるモノマー成分（c 1）を共重合することにより得られる酸価1～100mg KOH/g、水酸基価1～100mg KOH/gの水分散性水酸基含有アクリル樹脂（C 1）を好適に使用することができる。水酸基含有アクリル樹脂（C 1）として、上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（C 1）を使用する場合、平滑性、鮮映性及び耐水性に優れた塗膜を形成することができ、さらに光輝性顔料を含有する場合に、フリップフロップ性が高く、メタリックムラが抑制された光輝性に優れた塗膜を形成することができる。

[0168] 疎水性重合性不飽和モノマー (c 1-1)

疎水性重合性不飽和モノマー (c 1-1) は、炭素数が4以上、好ましくは6～18の、直鎖状、分岐状又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を有する重合性不飽和モノマーであり、水酸基含有重合性不飽和モノマー等の親水性基を有するモノマーは除外される。該モノマーとしては、例えば、*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、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、*tert*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレート；イソボルニル(メタ)アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和化合物；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化合物；ベンジル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香環含有重合性不飽和モノマーを挙げることができる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0169] なかでも、得られる塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性及び耐水感を向上させる観点から、上記疎水性重合性不飽和モノマー (c 1-1) が、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート及びスチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーであることが好ましい。

[0170] 水酸基含有重合性不飽和モノマー (c 1-2)

水酸基含有重合性不飽和モノマー (c 1-2) は、得られる水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (C 1) の水性媒体中における安定性を向上せしめるこ

とができる。また、後記の硬化剤として水酸基との反応性を有する化合物を使用する場合に、該水分散性水酸基含有アクリル樹脂（C 1）と硬化剤が架橋した、耐水性に優れた塗膜を形成することができる。水酸基含有重合性不飽和モノマー（c 1-2）としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、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 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）アクリレート等を使用することができる。

[0171] カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（c 1-3）

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（c 1-3）は、得られる水分散性水酸基含有アクリル樹脂（C 1）の水性媒体中における安定性を向上せしめることができる。また、後記の硬化剤としてカルボキシル基との反応性を有する化合物を使用する場合に、該水分散性水酸基含有アクリル樹脂（C 1）と硬化剤が架橋した、耐水性に優れた塗膜を形成することができる。

[0172] カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（c 1-3）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が挙げられる。これらのモノマーは、単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0173] なかでも、得られる水分散性水酸基含有アクリル樹脂（C 1）の水性媒体中における安定性の観点から、上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（c 1-3）が、アクリル酸及び／又はメタクリル酸であることが好ましい。

[0174] 重合性不飽和モノマー（c 1-1）～（c 1-3）以外の重合性不飽和モノマー（c 1-4）

モノマー成分（c 1）は、前記疎水性重合性不飽和モノマー（c 1-1）

、水酸基含有重合性不飽和モノマー（c 1-2）及びカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（c 1-3）に加え、さらに該重合性不飽和モノマー（c 1-1）～（c 1-3）以外の重合性不飽和モノマー（c 1-4）を含有していてもよい。

[0175] 上記重合性不飽和モノマー（c 1-4）は、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（C 1）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。該重合性不飽和モノマー（c 1-4）の具体例を以下に列挙する。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0176] 上記重合性不飽和モノマー（c 1-4）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）アクリレート等の炭素数3以下のアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロニトリル、（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化合物との付加物等の含窒素重合性不飽和モノマー；アリル（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート等の重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する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、アリルグリシジリ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、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のスルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー等が挙げられる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0177] モノマー成分 (c 1) において、前記疎水性重合性不飽和モノマー (c 1-1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー (c 1-2)、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (c 1-3) 及び重合性不飽和モノマー (c 1-1) ~ (c 1-3) 以外の重合性不飽和モノマー (c 1-4) の含有割合は、形成される塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性及び耐水性の観点から、モノマー成分 (c 1) の合計質量を基準にして、下記の範囲内であることが好ましい。

疎水性重合性不飽和モノマー (c 1-1) : 5 ~ 70 質量%、好ましくは 10 ~ 65 質量%、さらに好ましくは 15 ~ 60 質量%、

水酸基含有重合性不飽和モノマー (c 1-2) : 0.1 ~ 25 質量%、好ましくは 0.5 ~ 15 質量%、さらに好ましくは 1 ~ 10 質量%、

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (c 1-3) : 0.1 ~ 20 質量%、好ましくは 0.5 ~ 15 質量%、さらに好ましくは 1 ~ 10 質量%、

重合性不飽和モノマー (c 1-1) ~ (c 1-3) 以外の重合性不飽和モノマー (c 1-4) : 0 ~ 94.8 質量%、好ましくは 10 ~ 89 質量%、さらに好ましくは 20 ~ 83 質量%。

[0178] 水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (C 1) は、例えば、前記疎水性重合性不飽和モノマー (c 1-1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー (c 1-2)、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (c 1-3) 及び重合性不飽和モノマー (c 1-1) ~ (c 1-3) 以外の重合性不飽和モノマー (c 1-4) からなるモノマー成分 (c 1) を、それ自体既知の方法により、共重合せしめることによって製造することができる。具体的には、例えば、乳化重合法；有機溶剤中で溶液重合を行った後、得られた共重合体を、界面活性剤を用いて水中に分散させる方法等を用いることができる。なかでも、得られる水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (C 1) の水性媒体中における安定性向上の観点から、乳化重合法が好ましい。上記乳化重合法は、通常、水に不溶又は難溶性の重合性不飽和モノマーを、界面活性剤を使って水に分散させた状態で重合させる方法である。

[0179] 上記(c 1-1)～(c 1-3)を原料として調製される水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C 1)は、酸価が1～100mg KOH/gの範囲内であり、水酸基価が1～100mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。なかでも、塗料の貯蔵安定性、得られる塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性及び耐水性の観点から、酸価が、2～50mg KOH/gであることがより好ましく、5～30mg KOH/gであることがさらに好ましい。また、得られる塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性及び耐水性の観点から、水酸基価が、2～80mg KOH/gであることがより好ましく、5～60mg KOH/gであることがさらに好ましい。

[0180] また、上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C 1)は、得られる水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C 1)の水性媒体中における安定性が向上する観点から、コア・シェル型構造を有するコア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C 1')が好ましく、さらにコア部が架橋していることが好ましい。

[0181] なかでも、形成される塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性及び耐水性が向上する観点から、上記コア部が、コア部を構成するモノマー成分の合計質量を基準として、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0.1～30質量%及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー70～99.9質量%をモノマー成分とする共重合体(C 1'-1)であり、かつコア部とシェル部とを構成するモノマー成分の合計量における各モノマーの含有割合が、コア部とシェル部とを構成するモノマー成分の合計質量を基準として、疎水性重合性不飽和モノマー(c 1-1)5～70質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー(c 1-2)0.1～25質量%、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(c 1-3)0.1～20質量%、上記重合性不飽和モノマー(c 1-1)～(c 1-3)以外の重合性不飽和モノマー(c 1-4)0～94.8質量%のコア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C 1')であることが好ましい。

[0182] 上記コア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C 1')において、コア部共重合体(C 1'-1)用モノマーとして用いられる重合性不飽和基を1分子

中に2個以上有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、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、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、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0183] 上記重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーは、コア部共重合体（C 1' - I）に架橋構造を付与する機能を有する。該重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーの使用割合は、コア部共重合体（C 1' - I）の架橋の程度に応じて適宜決定し得るが、通常、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー及び後記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の合計量を基準として、0.1～30質量%であるのが好ましく、0.5～10質量%であるのがより好ましく、1～7質量%であるのが更に好ましい。

[0184] また、上記重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーとしては、得られる塗膜のメタリックムラ抑制の観点から、例えば、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマーを使用することが好ましい。このアミド基含有モノマーを使用する場合の使用量としては、重合性不飽和基を1分子中に2個

以上有する重合性不飽和モノマー及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマーの合計量を基準として、0.1～25質量部程度であるのが好ましく、0.5～8質量部程度であるのがより好ましく、1～4質量部程度であるのが更に好ましい。

[0185] 前記コア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C1')において、コア部共重合体(C1'-I)用モノマーとして用いられる重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマーは、上記重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーと共重合可能な重合性不飽和モノマーである。

[0186] 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(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、*tert*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレート；イソボルニル(メタ)アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー；アダマンチル(メタ)アクリレート等のアダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー；トリシクロデセニル(メタ)アクリレート等のトリシクロデセニル基を有する重合性不飽和モノマー；ベンジル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等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、 γ

ー（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重合性不飽和モノマー；N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（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；（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化合物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、 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、アリルグリシジリエーテル等のエポキシ基含有重合性不飽和モノマー；分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは、コア・シェル型水分散性アクリル樹脂（C 1'）に要求される性能に応じて、単

独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0187] また、上記重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマーとしては、少なくともその一部として、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使用することが好ましい。

[0188] 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、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレートを挙げることができる。これらのモノマーはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0189] 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が上記炭素数1又は2のアルキル基を有する重合性不飽和モノマーを含有する場合、該炭素数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、鮮映性及び光輝性の観点から、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマーの合計量を基準として、20～99.9質量%、好ましくは30～99.5質量%、さらに好ましくは40～99質量%の範囲内であることが好適である。

[0190] また、上記コア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C1')は、一般に10～1,000nm程度、特に20～500nm程度の範囲内の平均粒子径を有することができる。

[0191] 本明細書において、コア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C1')の平均粒子径は、動的光散乱法粒子径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。該動的光散乱法粒子径分布測定装置としては、例えば、「サブミクロン粒子アナライザー N5」(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。

[0192] コア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C1')の粒子の機械的安定性を向上させるために、該水分散性アクリル樹脂が有するカルボキシル基等の酸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、アンモニア水等が挙げられる。これらの中和剤は、中和後の該水分散性アクリル樹脂の水分散液のpHが6.5～9.0程度となるような量で用いることが望ましい。

[0193] また、上記コア・シェル型水分散性アクリル樹脂（C1'）は、形成される塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性及び耐水性が向上する観点から、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー0.1～30質量%及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー70～99.9質量%をモノマー成分とする共重合体（C1' - I）であるコア部と、疎水性重合性不飽和モノマー（c1-1）5～80質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（c1-2）0.1～50質量%、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（c1-3）0.1～50質量%及び上記重合性不飽和モノマー（c1-1）～（c1-3）以外の重合性不飽和モノマー（c1-4）0～94.8質量%をモノマー成分とする共重合体（C1' - II）であるシェル部とからなり、かつ該共重合体（C1' - I）と共重合体（C1' - II）との固形分質量比が、共重合体（C1' - I）／共重合体（C1' - II）＝5／95～95／5範囲内のコア・シェル型水分散性アクリル樹脂（C1'）であることが好ましい。なかでも、共重合体（C1' - I）／共重合体（C1' - II）の割合は、形成される塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性及び耐水性が向上する観点から、固形分質量比で50／50～85／15程度が好ましく、65／35～80／20程度がさらに好ましい。

[0194] 上記コア・シェル型水分散性アクリル樹脂（C1'）において、コア部における重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーの使用割合は、コア部共重合体（C1' - I）の架橋の程度に応じて適宜決定し得るが、通常、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマーの合計量を基準として、0.1～30質量%であるのが好ましく、0.

5～10質量%であるのがより好ましく、1～7質量%であるのが更に好ましい。

[0195] 上記コア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C1'')において、シェル部における疎水性重合性不飽和モノマー(c1-1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー(c1-2)、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(c1-3)及び上記重合性不飽和モノマー(c1-1)～(c1-3)以外の重合性不飽和モノマー(c1-4)の含有割合は、水性媒体中における安定性ならびに得られる塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性及び耐水性に優れる観点から、シェル部を構成するモノマー成分の合計質量を基準として、下記の範囲内であることが好適である。

疎水性重合性不飽和モノマー(c1-1)：5～80質量%、好ましくは7～70質量%、さらに好ましくは8～65質量%、

水酸基含有重合性不飽和モノマー(c1-2)：0.1～50質量%、好ましくは4～25質量%、さらに好ましくは7～19質量%、

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(c1-3)：0.1～50質量%、好ましくは5～25質量%、さらに好ましくは7～19質量%、

重合性不飽和モノマー(c1-1)～(c1-3)以外の重合性不飽和モノマー(c1-4)：0～94.8質量%、好ましくは10～84質量%、さらに好ましくは15～78質量%。

[0196] また、シェル部共重合体(C1''-I)用モノマーとして用いるその他の重合性不飽和モノマーとしては、得られる塗膜の平滑性、鮮映性及び光輝性向上の観点から、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーを使用せず、該共重合体(C1''-I)を未架橋型とすることが好ましい。

[0197] コア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C1'')は、例えば、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー0.1～30質量%、及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー70～99.9質量%からなるモノマー混合物を乳化重合してコア部共重合体(

C 1' ' - 1) のエマルションを得た後、このエマルション中に、疎水性重合性不飽和モノマー (c 1 - 1) 5 ~ 80 質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー (c 1 - 2) 0. 1 ~ 50 質量%、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (c 1 - 3) 0. 1 ~ 50 質量%及び上記重合性不飽和モノマー (c 1 - 1) ~ (c 1 - 3) 以外の重合性不飽和モノマー (c 1 - 4) 0 ~ 94. 8 質量%からなるモノマー混合物を添加し、さらに乳化重合させてシェル部共重合体 (C 1' ' - 1 1) を調製することによって得ることができる。

[0198] コア部共重合体 (C 1' ' - 1) のエマルションを調製する乳化重合は、従来公知の方法により行うことができる。例えば、界面活性剤の存在下で、重合開始剤を使用してモノマー混合物を乳化重合することにより、行うことができる。

[0199] 上記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好適である。該アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸等のナトリウム塩やアンモニウム塩が挙げられる。また、ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレン라우リルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

[0200] また、1分子中にアニオン性基とポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基とを有するポリオキシアルキレン基含有アニオン性界面活性剤；1分子中にアニオン性基とラジカル重合性不飽和基とを有する反応性アニオン性界面活性剤を使用することもできる。これら

のうち、反応性アニオン性界面活性剤を使用することが好ましい。

[0201] 上記反応性アニオン性界面活性剤としては、アリル基、メタリル基、（メタ）アクリロイル基、プロペニル基、ブテニル基等のラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のナトリウム塩、該スルホン酸化合物のアンモニウム塩等を挙げることができる。これらのうち、ラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩が、得られる塗膜の耐水性に優れるため、好ましい。該スルホン酸化合物のアンモニウム塩の市販品としては、例えば、「ラテムルS-180C」（商品名、花王社製）等を挙げることができる。

[0202] また、上記ラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩の中でも、ラジカル重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩がより好ましい。上記ラジカル重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩の市販品としては、例えば、「アクアロンKH-10」（商品名、第一工業製薬社製）、「ラテムルPD-104」（商品名、花王社製）、「アデカリアソープSR-1025」（商品名、CDEKC社製）等を挙げることができる。

[0203] 上記界面活性剤の使用量は、使用される全モノマーの合計量を基準にして、0.1～15質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましく、1～5質量%が更に好ましい。

[0204] 前記重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、ジ-tert-アミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2，4-ジメチルバレロ

ニトリル)、アゾビス(2-メチルプロピオンニトリル)、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4、4'-アゾビス(4-シアノブタン酸)、ジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}等のアゾ化合物;過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。また、上記重合開始剤に、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用して、レドックス開始剤としてもよい。

[0205] 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%が好ましく、0.2~3質量%がより好ましい。該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類、量等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。

[0206] コア・シェル型水分散性アクリル樹脂(C1''')は、上記で得られるコア部共重合体(C1''-I)のエマルジョンに、疎水性重合性不飽和モノマー(c1-1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー(c1-2)、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(c1-3)及び上記重合性不飽和モノマー(c1-1)~(c1-3)以外の重合性不飽和モノマー(c1-4)からなるモノマー混合物を添加し、さらに重合させてシェル部共重合体(C1''-II)を形成することによって、得ることができる。

[0207] 上記シェル部共重合体(C1''-II)を形成するモノマー混合物は、前記重合開始剤、連鎖移動剤、還元剤、界面活性剤等の成分を適宜含有していてもよい。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。

[0208] シェル部共重合体 (C 1' ' - I I) を形成するモノマー混合物の重合方法としては、例えば、該モノマー混合物又はその乳化物を、一括で又は徐々に滴下して、上記コア部共重合体 (C 1' - I) のエマルジョンに、添加し、攪拌しながら適当な温度に加熱する方法が挙げられる。

[0209] かくして得られるコア・シェル型水分散性アクリル樹脂 (C 1' ') は、重合性不飽和基を 1 分子中に 2 個以上有する重合性不飽和モノマー及び重合性不飽和基を 1 分子中に 1 個有する重合性不飽和モノマーからなるモノマー混合物の共重合体 (C 1' ' - I) をコア部とし、疎水性重合性不飽和モノマー (c 1 - 1)、水酸基含有重合性不飽和モノマー (c 1 - 2)、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (c 1 - 3) 及び上記重合性不飽和モノマー (c 1 - 1) ~ (c 1 - 3) 以外の重合性不飽和モノマー (c 1 - 4) からなるモノマー混合物の共重合体 (C 1' ' - I I) をシェル部とする複層構造を有する。

[0210] 水酸基含有ポリエステル樹脂 (C 2)

水性第 2 着色塗料 (Y) において、被膜形成性樹脂 (C) として、水酸基含有ポリエステル樹脂 (C 2) を使用することによって、得られる塗膜の平滑性、鮮映性、耐水性等の塗膜性能を向上させることができる。

[0211] 水酸基含有ポリエステル樹脂 (C 2) は、通常、酸成分とアルコール成分とのエステル化反応又はエステル交換反応によって製造することができる。

[0212] 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。前記水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 1) の説明において記載した酸成分を適宜使用することができる。

[0213] 前記アルコール成分としては、前記水酸基含有ポリエステル樹脂 (A 1) の説明において記載したものを適宜使用することができる。

[0214] 水酸基含有ポリエステル樹脂 (C 2) 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、前記水酸基含有ポリエステル樹脂（A 1）の説明において記載した製造方法を適宜使用することができる。

[0215] また、水酸基含有ポリエステル樹脂（C 2）としては、得られる塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性等の観点から、原料の酸成分中の脂環族多塩基酸の含有量が、該酸成分の合計量を基準として20～100モル%程度であるものが好ましく、25～95モル%程度であるものがより好ましく、30～90モル%程度であるものが更に好ましい。特に、上記脂環族多塩基酸が、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、得られる塗膜の平滑性、鮮映性等の観点から、好ましい。

[0216] 水酸基含有ポリエステル樹脂（C 2）は、水酸基価が1～200mg KOH/g程度であるのが好ましく、2～180mg KOH/g程度であるのがより好ましく、5～170mg KOH/g程度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（C 2）が、更にカルボキシル基を有する場合は、その酸価が5～150mg KOH/g程度であるのが好ましく、10～100mg KOH/g程度であるのがより好ましく、15～80mg KOH/g程度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（C 2）の数平均分子量は、500～50,000程度であるのが好ましく、1,000～30,000程度であるのがより好ましく、1,200～10,000程度であるのが更に好ましい。

[0217] 上記水酸基含有ポリエステル樹脂（C 2）の中和は塩基性化合物を用いて行なうことができる。該塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、2, 2-ジメチル-3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-アミノプロパノール

ール等の第1級モノアミン；ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジー n
ープロパノールアミン、ジーイソプロパノールアミン、N-メチルエタノ
ールアミン、N-エチルエタノールアミン等の第2級モノアミン；ジメチルエ
タノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピル
アミン、メチルジエタノールアミン、2-（ジメチルアミノ）エタノール等
の第3級モノアミン；ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチ
ルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン等のポ
リアミン等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わ
せて使用することができる。該塩基性化合物は水溶性であることが好ましい
。

[0218] 前記ポリウレタン樹脂としては、例えば、脂肪族および／又は脂環式ジイ
ソシアネート、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール及びポリカー
ボネートジオールから選ばれる少なくとも1種のジオール、低分子量ポリヒ
ドロキシ化合物及びジメチロ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
のを挙げるることができる。上記方法により、通常、平均粒径が約0.001
～約3 μm の自己乳化型のポリウレタン樹脂を得ることができる。

[0219] 共重合体（D）

共重合体（D）は、（d1）炭素数4～24のアルキル基を有する重合性
不飽和モノマー（m1）を5～100質量%含有するモノマー成分（m）を
重合することにより得られる1,000～10,000の範囲内の数平均分子
量を有する重合体鎖からなる基本骨格を有し、かつ重合性不飽和基を有する
マクロモノマー及び（d2）親水基を有する重合性不飽和モノマーを含有す
るモノマー成分（d）を共重合することにより得ることができる。

[0220] 共重合体（D）は、粘度の発現性が高く、かつせん断速度の増加と共に粘
度が低下する粘度特性を有する。特に、界面活性剤を含有する水性塗料中に

においても、粘度を発現し、せん断速度の増加と共に粘度が低下する粘度特性を有する。このような優れた粘度特性を有するため、共重合体（D）は、粘性調整剤として使用することが好ましい。なかでも、優れた平滑性、鮮映性及び光輝性を有する塗膜を形成することができるため、塗料用の粘性調整剤として好適に使用することができる。

[0221] 炭素数4～24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー（m1）

前記炭素数4～24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー（m1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸と炭素数4～24のアルキル基を有する1価アルコールのモノエステル化物を使用することができる。具体的には、例えば、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、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、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート）、トリデシル（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、tert-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、これらは、それぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0222] 上記炭素数4～24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー（m1）としては、得られる塗膜の鮮映性の観点から、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8～13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、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート等が好ましく、2-エチルヘキシルメタクリレートが特に好ましい。

[0223] モノマー成分 (m)

モノマー成分 (m) は、上記炭素数 4～24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (m1) を 5～100 質量部含有する。なかでも、得られる塗膜の鮮映性の観点から、モノマー成分 (m) 中の上記炭素数 4～24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (m1) の含有割合が、30～95 質量%、好ましくは 45～90 質量%、さらに好ましくは 55～85 質量% の範囲内であることが好適である。

[0224] モノマー成分 (m) は、上記炭素数 4～24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (m1) 以外の重合性不飽和モノマー (m2) を含有することができる。この場合、モノマー成分 (m) は、前記炭素数 4～24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (m1) 及び上記炭素数 4～24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (m1) 以外の重合性不飽和モノマー (m2) からなる。

[0225] 上記炭素数 4～24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (m1) 以外の重合性不飽和モノマー (m2) 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、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等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、 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重合性不飽和モノマー；N-ビニル-2-ピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオ

ン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（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 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；（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；アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリ（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテレフタレート、ジビニルベンゼン等の重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する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化合物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、 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；2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、 m -イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート等のイソシアナト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；アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4～7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン（例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン）等のカルボニル基含有重合性不飽和モノマー等が挙げられる。これらの重合性不飽和モノマーはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0226] 前記モノマー成分（ m ）は、形成される塗膜の鮮映性及び耐水性の観点から、少なくともその一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $m3$ ）を含有することが好ましい。具体的には、上記炭素数4～24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー（ $m1$ ）以外の重合性不飽和モノマー（ $m2$ ）が、少なくともその一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $m3$ ）を含有することが好ましい。

[0227] かかる水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $m3$ ）としては、例えば、前記炭素数4～24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー（ $m1$ ）以外の重合性不飽和モノマー（ $m2$ ）の説明で例示した水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $m3$ ）が挙げられる。これらのモノマーは、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0228] 水酸基含有重合性不飽和モノマー（ $m3$ ）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。

[0229] モノマー成分 (m) が水酸基含有重合性不飽和モノマー (m3) を含有する場合、該水酸基含有重合性不飽和モノマー (m3) の使用割合は、形成される塗膜の鮮映性及び耐水性の観点から、モノマー成分 (m) の合計質量を基準として、5～60質量%、好ましくは10～45質量%、さらに好ましくは15～30質量%の範囲内であることが好適である。

[0230] また、モノマー成分 (m) が水酸基含有重合性不飽和モノマー (m3) を含有する場合、モノマー成分 (m) を重合することにより得られる重合体の水酸基価は、形成される塗膜の鮮映性及び耐水性の観点から、20～260 mg KOH/g、好ましくは40～200 mg KOH/g、さらに好ましくは60～130 mg KOH/gの範囲内であることが好適である。

[0231] マクロモノマー (d1)

マクロモノマー (d1) は、重合体鎖と重合性不飽和基とを有するマクロモノマーであって、当該重合体鎖が、上記炭素数4～24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (m1) を含むモノマー成分 (m) を重合することにより得られる1,000～10,000の範囲内の数平均分子量を有する重合体鎖である、マクロモノマーである。なお、本発明において、マクロモノマーは、重合性不飽和基を有する高分子量のモノマーであり、好ましくは、重合体の末端に重合性不飽和基を有する高分子量のモノマーである。従って、マクロモノマー (d1) は、上記重合体鎖からなる基本骨格を有し、かつ少なくとも1個、好ましくは1個の重合性不飽和基を、好ましくは当該重合体鎖の末端に、有する構造を有する。

[0232] 本明細書において、マクロモノマー (d1) が有する重合性不飽和基とは、ラジカル重合しうる不飽和基を意味する。かかる重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、ビニリデン基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。

[0233] 上記マクロモノマー (d1) は、数平均分子量が1,000～10,100の範囲内であることが好ましい。なかでも、得られる塗膜の鮮映性の観点から、数平均分子量が1,000～5,000、好ましくは1,000～3,0

00の範囲内であることが好適である。マクロモノマー（d1）の数平均分子量は、例えば、モノマー成分（m）を重合する際の、連鎖移動剤の使用量、重合開始剤の使用量、反応温度、反応時間等によって、調整することができる。

[0234] 上記マクロモノマー（d1）は、それ自体既知の方法で得ることができる。具体的には、例えば、下記の方法（1）、方法（2）、方法（3）等によって得ることができる。

[0235] 方法（1）： 前記モノマー成分（m）を重合するに際して、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等の第1の化学反応性基を含有する連鎖移動剤の存在下で重合を行うことによって、重合体の末端に第1の化学反応性基を導入する。次いで、得られた重合体と、該重合体中の第1の化学反応性基と反応可能な第2の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマーとを反応させることによって、マクロモノマー（d1）を得ることができる。

[0236] 上記カルボキシル基、水酸基、アミノ基等の第1の化学反応性基を含有する連鎖移動剤としては、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトエタノール、2-アミノエタノール等を好適に使用することができる。

[0237] 前記共重合体（D）中の第1の化学反応性基と反応して重合性不飽和基を導入するための第2の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、第1の化学反応性基がカルボキシ基である場合には、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー；第1の化学反応性基が水酸基である場合には、イソシアナト基含有重合性不飽和モノマー；第1の化学反応性基がアミノ基である場合には、エポキシ基含有重合性不飽和モノマーを好適に使用することができる。

[0238] 上記エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等を好適に使用することができる。また、上記イソシアナト基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトエチルメタクリレート、m

ーイソプロペニル- α ， α -ジメチルベンジルイソシアネート等を好適に使用することができる。

[0239] 方法(2)：マクロモノマー(d1)は、金属錯体を用いた触媒的連鎖移動重合(Catalytic Chain Transfer Polymerization、CCTP法)によって得ることができる。CCTP法は、例えば、特公平6-23209号公報、特公平7-35411号公報、特公平9-501457号公報、特開平9-176256号公報、Macromolecules 1996、29、8083~8089等に記載されている。具体的には、金属錯体の存在下で、モノマー成分(m)を触媒的連鎖移動重合させることにより、マクロモノマー(d1)を製造することができる。該触媒的連鎖移動重合は、例えば、有機溶剤中での溶液重合法、水中での乳化重合法等により、行なうことができる。また、重合の際には、前記金属錯体に加え、必要に応じて、ラジカル重合開始剤を使用してもよい。

[0240] 上記金属錯体としては、例えば、コバルト錯体、鉄錯体、ニッケル錯体、ルテニウム錯体、ロジウム錯体、パラジウム錯体、レニウム錯体、イリジウム錯体等が挙げられ、これらのうちコバルト錯体が触媒的連鎖移動剤として効率良く作用する。該金属錯体の使用量は、特に限定されるものではないが、モノマー成分(m)の合計質量を基準として、通常 $1 \times 10^{-6} \sim 1$ 質量%、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ 質量%の範囲内にあることが適している。

[0241] 前記ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-アミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(2-メチルプロピオンニトリル)、アゾビ

ス（２－メチルブチロニトリル）、４、４’－アゾビス（４－シアノブタン酸）、ジメチルアゾビス（２－メチルプロピオネート）、アゾビス〔２－メチルーＮ－（２－ヒドロキシエチル）－プロピオンアミド〕、アゾビス〔２－メチルーＮ－〔２－（１－ヒドロキシブチル）〕－プロピオンアミド〕等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤はそれぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて用いることができる。該ラジカル重合開始剤の配合量は、特に限定されるものではないが、モノマー成分（ｍ）の合計質量を基準として、通常、０．１～１０質量％、好ましくは０．１～８質量％、さらに好ましくは０．１～６質量％の範囲内であることが好適である。

[0242] 方法（３）： マクロモノマー（ｄ１）は、付加開裂型連鎖移動剤を用いた付加開裂型連鎖移動重合法によって得ることができる。該付加開裂型連鎖移動重合法は、例えば、特開平７－２９５４号公報等に記載されている。具体的には、上記付加開裂型連鎖移動剤の存在下で、前記モノマー成分（ｍ）を付加開裂型連鎖移動重合させることにより、マクロモノマー（ｄ１）を製造することができる。該付加開裂型連鎖移動重合は、例えば、有機溶剤中での溶液重合法、水中での乳化重合法等により、行なうことができる。また、重合の際には、該付加開裂型連鎖移動剤に加え、必要に応じて、ラジカル重合開始剤を併用することができる。

[0243] 上記付加開裂型連鎖移動剤としては、例えば、２，４－ジフェニルー４－メチルー１－ペンテン（「 α －メチルスチレンダイマー」、「MSD」と略称される場合がある）を好適に使用することができる。該付加開裂型連鎖移動剤の配合量は、特に限定されるものではないが、モノマー成分（ｍ）の合計質量を基準として、通常、１～２０質量％、好ましくは２～１５質量％、さらに好ましくは３～１０質量％の範囲内であることが好適である。

[0244] 上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、前記方法（２）の説明において記載したラジカル重合開始剤を使用することができる。これらの重合開始剤はそれぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて用いることができる。該

ラジカル重合開始剤の配合量は、特に限定されるものではないが、モノマー成分（m）の合計質量を基準として、通常、1～20質量%、好ましくは2～15質量%、さらに好ましくは3～10質量%の範囲内であることが好適である。

[0245] 上記方法（1）～（3）において、重合温度は、上記ラジカル重合開始剤の種類により異なるが、60～200℃、好ましくは80～180℃、さらに好ましくは90～170℃の範囲内であることが好適である。また、重合の前半と後半で異なる温度としてもよく、温度を徐々に変えながら重合を行ってもよい。

[0246] 上記方法（1）～（3）のうち、方法（1）は、モノマー成分（m）を重合させて重合体を得る工程と、得られた重合体と重合性不飽和モノマーとを反応させて、該重合体に重合性不飽和基を導入する工程との2つの反応工程が必要である。また、方法（2）は、金属錯体を使用するため、後述する共重合体（D）（グラフトポリマー）の製造時に、触媒的連鎖移動重合が起きたり、得られる共重合体（D）に色が付いたりする場合がある。

[0247] このため、反応工数の削減、得られる共重合体（D）における着色の抑制等の観点から、マクロモノマー（d1）は、前記方法（3）の付加開裂型連鎖移動剤を用いた付加開裂型連鎖移動重合法によって得ることが好ましい。

[0248] 尚、マクロモノマー（d1）は、1種を単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0249] 親水基を有する重合性不飽和モノマー（d2）

本発明において、親水基を有する重合性不飽和モノマー（d2）としては、例えば、N-置換（メタ）アクリルアミド、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、スルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー、リン酸基含有重合性不飽和モノマー等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。尚、本発明においては、後述する（xiv）紫外線吸

収性官能基を有する重合性不飽和モノマーに該当するモノマーは、その他の重合性不飽和モノマー（d 3）として規定されるべきものであり、親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）からは除かれる。

[0250] なかでも、親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）としては、N-置換（メタ）アクリルアミド、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーを好適に使用することができる。これらのうち、N-置換アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーがより好ましい。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0251] モノマー成分（d）において、前記マクロモノマー（d 1）、及び親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）の含有割合は、形成される塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性及び耐水性の観点から、モノマー成分（d）の合計質量を基準にして、下記の範囲内であることが好ましい：

マクロモノマー（d 1）：1～40質量%、好ましくは3～29質量%、さらに好ましくは5～15質量%、

親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）：5～99質量%、好ましくは10～97質量%、さらに好ましくは20～95質量%。

[0252] 上記N-置換（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドブチルエーテル、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、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、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、

ド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチル、N-エチルアクリルアミド、N-メチル、N-エチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドメチルエーテル、N-メチロールメタ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エチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドエチルエーテル、N-メチロールアクリルアミドプロピルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドプロピルエーテル、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせる使用することができる。

[0253] なかでも、形成される塗膜の鮮映性の観点から、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミドが好ましく、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミドがさらに好ましい。

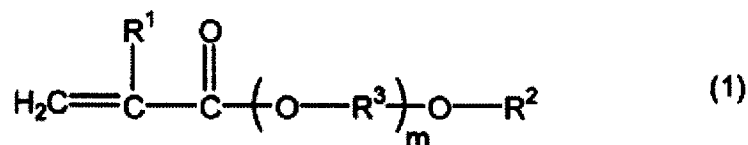
[0254] 前記ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマーは、1分子中にポリオキシアルキレン鎖と重合性不飽和基を含有するモノマーである。

[0255] 上記ポリオキシアルキレン鎖としては、例えば、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシエチレンブロックとポリオキシプロピレンブロックとからなる鎖、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとがランダムに結合してなる鎖等を挙げることができ、これらのポリオキシアルキレン鎖は一般に100～5,000程度、好ましくは200～4,000程度、さらに好ましくは300～3,000程度の範囲内の分子量を有す

ることが好適である。

[0256] 上記ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマーの代表例としては、例えば、下記一般式(1)

[0257] [化1]



[0258] [式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基、さらに好ましくは水素原子又はメチル基を表し、 R^3 は炭素数2～4、好ましくは炭素数2又は3、さらに好ましくは炭素数2のアルキレン基を表し、 m は3～150、好ましくは5～80、さらに好ましくは8～50の整数を表し、 m 個のオキシアルキレン単位($\text{O}-\text{R}^3$)は互いに同じであっても又は互いに異なってもよい]

で示される重合性不飽和モノマーを挙げることができる。

[0259] 上記一般式(1)で示される重合性不飽和モノマーの具体例としては、例えば、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、 n -ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、 n -ブトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、 n -ブトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレン(プロピレン)グリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロ

ピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレン（プロピレン）グリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレン（プロピレン）グリコール（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。なお、本明細書において、「ポリエチレン（プロピレン）グリコール」は、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体を意味し、ブロック共重合体とランダム共重合体のいずれも含むものとする。

[0260] なかでも、形成される塗膜の鮮映性の観点から、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレン（プロピレン）グリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレン（プロピレン）グリコール（メタ）アクリレートが好ましく、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

[0261] また、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマーは、一般に300～6,000程度、好ましくは400～5,000程度、さらに好ましくは450～3,500程度の範囲内の分子量を有することが好適である。

[0262] 前記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が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0263] 前記スルホン酸基を有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、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が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0264] 前記リン酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、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が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上を組み合わせ使用することができる。

[0265] 一つの好ましい実施形態において、親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）としては、N－置換（メタ）アクリルアミド、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー及びN－ビニル－２－ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも１種の、ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマーを挙げることができる。これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上を組み合わせ使用することができる。当該実施形態においては、これらのモノマーのなかでも、形成される塗膜の鮮映性の観点から、N－置換（メタ）アクリルアミドが好ましい。

[0266] 当該実施形態においては、前記マクロモノマー（d 1）、及びノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）の配合割合は、得られる共重合体（D）の増粘性及び該共重合体（D）を含有する塗料によって形成される塗膜の鮮映性の観点から、モノマー成分（d）の合計質量を基準にして、下記の範囲内が好ましい：

マクロモノマー（d 1）：１～２９質量％、好ましくは３～２０質量％、さらに好ましくは５～１５質量％、

ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）の合計質量：２０～９９質量％、好ましくは４０～９７質量％、さらに好ましくは５５～９５質量％。

[0267] 別の好ましい実施形態において、親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）としては、アクリル酸及びメタクリル酸より選ばれる少なくとも１種の重合性不飽和モノマーを挙げることができる。これらはそれぞれ単独でもしくは組み合わせ使用することができる。当該実施形態においては、これらのモノマーのなかでも、形成される塗膜の鮮映性の観点から、アクリル酸が好ましい。

[0268] 当該実施形態においては、前記マクロモノマー（d 1）及び親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）の配合割合は、得られる共重合体（D）の増粘性及び該共重合体（D）を含有する塗料によって形成される塗膜の鮮映性、フリップフロップ性及び耐水性の向上ならびにメタリックムラ抑制の観点から、モノマー成分（d）の合計質量を基準にして、下記の範囲内が好ましい：

マクロモノマー（d 1）：1～40質量%、好ましくは3～29質量%、さらに好ましくは5～15質量%、

親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）の合計質量：5～75質量%、好ましくは10～60質量%、さらに好ましくは20～50質量%。

[0269] その他の重合性不飽和モノマー（d 3）

その他の重合性不飽和モノマー（d 3）は、前記マクロモノマー（d 1）及び親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）以外の重合性不飽和モノマーである。該その他の重合性不飽和モノマー（d 3）は、共重合体（D）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。

[0270] 上記その他の重合性不飽和モノマー（d 3）の具体例を以下に列挙する。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

（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、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（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、tert-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。

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

（i i i） アダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、アダマンチル（メタ）アクリレート等。

（i v） トリシクロデセニル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、トリシクロデセニル（メタ）アクリレート等。

（v） 芳香環含有重合性不飽和モノマー： 例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

（v i） アルコキシシリル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、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。

（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： 例えば、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。

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

（i x） ビニル化合物： 例えば、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等。

（x） 水酸基含有重合性不飽和モノマー： 例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、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 ε -カプロラクトン変性体；アリルアルコール等。

(x i) 含窒素重合性不飽和モノマー： 例えば、(メタ)アクリロニトリル、(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化合物との付加物等。

(x i i) 重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー：

例えば、アリル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等。

(x i i i) エポキシ基含有重合性不飽和モノマー： 例えば、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。

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

(x v) 光安定性重合性不飽和モノマー： 例えば、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-シアノー-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。

(x v i) カルボニル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、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。

(x v i i) 酸無水物基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等。

[0271] なかでも、前記親水性基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）が2-ヒドロキシエチルアクリレートを含む場合、形成される塗膜の耐水性の観点から、上記重合性不飽和モノマー（d 3）は、少なくともその一部として、上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（x）を含むことが好ましい。該水酸基含有重合性不飽和モノマー（x）としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、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）アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチルメタクリレートがさらに好ましい。

[0272] 重合性不飽和モノマー（d 3）が、上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（x）を含む場合、該水酸基含有重合性不飽和モノマー（x）の含有量は、モノマー成分（d）の合計質量を基準にして、5～79質量%、好ましくは10～57質量%、さらに好ましくは15～40質量%の範囲内であることが好適である。

[0273] その他の重合性不飽和モノマー（d 3）の配合量は、モノマー成分（d）

において前記（d 1）成分及び（d 2）成分との合計量が100質量%となるように、適宜設定可能である。

[0274] 共重合体（D）は、通常、主鎖及び側鎖を有するグラフトポリマーであって、上記マクロモノマー（d 1）中の重合体鎖が側鎖部分を形成し、上記親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）及びその他の重合性不飽和モノマー（d 3）が主鎖部分を形成する。

[0275] 共重合体（D）の製造方法

共重合体（D）は、前記マクロモノマー（d 1）及び親水基を有する重合性不飽和モノマー（d 2）、ならびに必要なに応じて配合されるその他の重合性不飽和モノマー（d 3）からなるモノマー成分（d）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等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。なかでも、比較的容易な操作で行なうことができる溶液重合法が好適である。

[0276] モノマー成分（d）を共重合する際に使用される重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキサイド、ジ-*tert*-アミルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシラウレート、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（2-メチルプロピオンニトリル）、アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、4，4'-アゾビス（4-シアノブタン酸）、ジメチルアゾビス（2-メチルプロピオネート）、アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕、アゾビス〔2-メチル-N-〔2-（1-ヒドロキシブチル）〕-プロピオンアミド〕等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合

開始剤はそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。また、上記重合開始剤に、必要に応じて、例えば、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用してレドックス開始剤としてもよい。

[0277] 上記重合開始剤の使用量は、モノマー成分(d)の合計質量を基準にして、通常0.01～5質量%、好ましくは0.1～3質量%とすることができる。該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類及び量等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反応溶媒に含ませてもよく、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。

[0278] また、溶液重合法における溶媒としては、溶剤への連鎖移動が起こりにくく、かつ水溶性である有機溶剤が好ましい。このような溶剤としては、例えば、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；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；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等のグリコールエーテル系溶剤等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。なかでも、エーテル系溶剤、グリコールエーテル系溶剤が好ましい。

[0279] 重合反応時における上記有機溶剤の使用量は、モノマー成分(d)の合計質量を基準にして、通常、500質量%以下、好ましくは50～400質量%、さらに好ましくは100～200質量%の範囲内であることが好適である。

[0280] 共重合体（D）の重量平均分子量は、得られる共重合体（D）の増粘性及び該共重合体（D）を含有する塗料によって形成される塗膜の平滑性、鮮映性及び光輝性の観点から、20,000～1,000,000、好ましくは50,000～600,000、さらに好ましくは100,000～400,000の範囲内であることが好適である。

[0281] なお、本明細書において、マクロモノマー（d1）の数平均分子量及び共重合体（D）の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用いて測定した保持時間（保持容量）を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間（保持容量）によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。

[0282] マクロモノマー（d1）の数平均分子量は、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」、「TSKgel G3000HXL」、「TSKgel G2500HXL」及び「TSKgel G2000HXL」（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℃、流速：1mL/minの条件下で測定することができる。

[0283] また、共重合体（D）の重量平均分子量は、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 GMHHR-L」（商品名、東ソー社製）を1本使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：N,N-ジメチルホルムアミド（臭化リチウムとリン酸をそれぞれ10mM含む）、測定温度：25℃、流速：1mL/minの条件下で測定することができる。

[0284] 硬化剤

水性第2着色塗料（Y）には、前記被膜形成性樹脂（C）及び共重合体（D）に加えて硬化剤を使用することができる。硬化剤は、被膜形成性樹脂（

C) 中の水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の官能基と反応して、水性第2着色塗料(Y)を硬化し得る化合物である。

[0285] 硬化剤としては、例えば、水性第1着色塗料(X)に使用する硬化剤として上述したものから適宜使用することができる。なかでも、アミノ樹脂及びブロック化ポリイソシアネート化合物が好ましく、アミノ樹脂がさらに好ましい。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。

[0286] アミノ樹脂としては、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。

[0287] また、水性第2着色塗料(Y)としては、被膜形成性樹脂(C)として、水酸基含有アクリル樹脂、好ましくは前記水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C1)及び／又はコア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C1'またはC1'')を使用し、かつ硬化剤として、重量平均分子量が1,000～4,000程度、特に1,200～3,000程度のメラミン樹脂を使用することが、得られる塗膜のフリップフロップ性及び耐水性に優れる観点から、好ましい。)

また、硬化剤として、メラミン樹脂を使用する場合は、水性第1着色塗料(X)において記載した触媒を使用することができる。

[0288] 水性第2着色塗料(Y)における前記被膜形成性樹脂(C)と上記硬化剤との配合割合は、塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性の観点から、両者の合計量に基づいて、前者が30～95質量%程度、好ましくは50～90質量%程度、さらに好ましくは60～80質量%程度で、後者が5～70質量%程度、好ましくは10～50質量%程度、さらに好ましくは20～40質量%程度であることが好適である。

[0289] 硬化剤は、本塗料中の樹脂固形分100質量部を基準として、通常5～60質量部、好ましくは10～50質量部、さらに好ましくは20～40質量部の範囲内で水性第2着色塗料(Y)に配合することができる。

[0290] 水性第2着色塗料(Y)が水酸基含有アクリル樹脂(C1)を含有する場

合、水酸基含有アクリル樹脂（C 1）の配合量は、塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性の観点から上記被膜形成性樹脂（C）及び硬化剤の合計固形分 100 質量部を基準として、2～70 質量部程度であるのが好ましく、5～55 質量部程度であるのがより好ましく、10～50 質量部程度であるのが更に好ましい。

[0291] 水性第2着色塗料（Y）がコア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂（C 1'）を含有する場合、該コア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂（C 1'）の配合量は、塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性の観点から被膜形成性樹脂（C）及び硬化剤の合計固形分 100 質量部を基準として、2～70 質量部程度であるのが好ましく、5～55 質量部程度であるのがより好ましく、10～40 質量部程度が更に好ましい。

[0292] 水性第2着色塗料（Y）が水酸基含有ポリエステル樹脂（C 2）を含有する場合、該水酸基含有ポリエステル樹脂（C 2）の配合量は、塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性の観点から上記被膜形成性樹脂（C）及び硬化剤の合計固形分 100 質量部を基準として、2～70 質量部程度であるのが好ましく、5～55 質量部程度であるのがより好ましく、10～40 質量部程度であるのが更に好ましい。

[0293] また、水性第2着色塗料（Y）がポリウレタン樹脂を含有する場合、該ポリウレタン樹脂の配合量は、塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性の観点から上記被膜形成性樹脂（C）及び硬化剤の合計固形分 100 質量部を基準として、通常2～70 質量部、好ましくは5～50 質量部、さらに好ましくは8～30 質量部の範囲内とすることができる。

[0294] 水性第2着色塗料（Y）は、例えば、上記被膜形成性樹脂（C）及び前記共重合体（D）、さらに必要に応じて上記硬化剤等を、公知の方法により、水性媒体中に混合し、溶解又は分散せしめることによって調整することができる。

[0295] 上記水性媒体としては、水、又は水に親水性有機溶媒を溶解してなる水－有機溶媒混合溶液等を挙げることができる。上記親水性有機溶媒としては、

例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、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、3-メチル3-メトキシブタノール等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上混合して使用することができる。上記水-有機溶媒混合溶液において、水と有機溶媒との混合割合は特に制限はないが、有機溶媒の含有量が、混合溶液の1～50質量%程度、好ましくは5～35質量%程度であることが好適である。

[0296] なお、上記水性塗料とは、有機溶剤型塗料と対比される用語であって、一般に、水又は水を主成分とする媒体（水性媒体）に、被膜形成性樹脂、顔料等を分散及び／又は溶解させた塗料を意味する。塗料組成物が水性塗料である場合、該塗料組成物中における水の含有量は、10～90質量%、好ましくは20～80質量%、さらに好ましくは30～70質量%の範囲内であることが好適である。

[0297] 水性第2着色塗料（Y）において、前記被膜形成性樹脂（C）及び共重合体（D）の配合割合は、水性第2着色塗料（Y）の貯蔵安定性、塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性等の観点から、被膜形成性樹脂（C）固形分100質量部を基準として、共重合体（D）の配合量が、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、さらに好ましくは0.2質量部以上であり、かつ好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下、最も好ましくは5質量部以下の範囲内であることが好適である。

[0298] また、水性第2着色塗料（Y）において、前記共重合体（D）の配合量は、水性塗料組成物の貯蔵安定性、塗膜の平滑性、鮮映性及び耐水性等の観点から、水性塗料組成物100質量部を基準として、0.01～15質量部、好ましくは0.05～10質量部、さらに好ましくは0.1～5質量部であ

ることが好適である。

[0299] また、前記被膜形成性樹脂 (C) として、(c 1-1) ~ (c 1-3) 成分及び必要に応じて (c 1-4) 成分を共重合することにより得られる酸価 1 ~ 100 mg KOH / g、水酸基価 1 ~ 100 mg KOH / g の水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (C 1) を用いる場合、水性第 2 着色塗料 (Y) は、前記共重合体 (D) 及び水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (C 1) を、該水性第 2 着色塗料 (Y) 中の樹脂固形分 100 質量部を基準として、以下に述べる範囲内の量で含有することができる。

共重合体 (D) : 0.05 ~ 20 質量部、好ましくは 0.1 ~ 10 質量部、さらに好ましくは 0.2 ~ 5 質量部、

水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (C 1) : 2 ~ 70 質量部、好ましくは 5 ~ 55 質量部、さらに好ましくは 10 ~ 40 質量部。

ここで、「水性第 2 着色塗料 (Y) 中の樹脂固形分」は、通常、上記共重合体 (D) 及び水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (C 1) の樹脂固形分と、必要に応じて水性第 2 着色塗料 (Y) に添加配合される、その他の樹脂及び硬化剤の固形分との合計である。

[0300] 水性第 2 着色塗料 (Y) は、必要に応じて、さらに、光輝性顔料、着色顔料、体質顔料、疎水性有機溶媒、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料分散剤、消泡剤、可塑剤、表面調整剤、沈降防止剤等の塗料用添加剤等を含有することができる。

[0301] 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、酸化チタン又は酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタン又は酸化鉄で被覆された雲母等を挙げることができる。これらの光輝性顔料は、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。これらの光輝性顔料はりん片状であることが好ましい。上記光輝性顔料としては、アルミニウム、雲母、酸化チタン又は酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタン又は酸化鉄で被覆された雲母が好ましく、アルミニウムがさらに好ましい。

- [0302] リン片状の光輝性顔料としては、長手方向寸法が通常 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度であり、厚さが通常 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度のものを好適に用いることができる。
- [0303] 水性第2着色塗料（Y）は、上記光輝性顔料を含有する場合に、フリップフロップ性が高く、メタリックムラが抑制された光輝性に優れた塗膜を形成できるという利点を有する。
- [0304] 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、固形分として、被膜形成性樹脂（C）及び硬化剤の合計固形分 100 質量部に対して、通常 $1 \sim 100$ 質量部程度であることが好ましく、 $2 \sim 50$ 質量部程度であることがより好ましく、 $3 \sim 30$ 質量部程度であることが更に好ましい。
- [0305] また、水性第2着色塗料（Y）は、被膜形成性樹脂（C）以外に、樹脂成分として、さらにリン酸基含有樹脂を含有することができる。特に、水性第2着色塗料（Y）が、上記光輝性顔料、特にアルミニウム顔料を含有する場合、水性第2着色塗料（Y）は、得られる塗膜の平滑性、鮮映性、メタリックムラ抑制、及び耐水性の観点から、リン酸基含有樹脂を含有することが好ましい。
- [0306] 上記リン酸基含有樹脂は、例えば、リン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を、溶液重合法等の既知の方法で共重合することによって製造することができる。上記リン酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートとアルキルリン酸の反応生成物等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0307] 上記リン酸基含有樹脂において、上記リン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を共重合させる際の使用割合は、前者／後者の質量比で、 $1/99 \sim 40/60$ 程度が好ましく、 $5/95 \sim 35/65$ 程度がより好ましく、 $10/90 \sim 30/70$ 程度がさらに好ましい。

- [0308] 水性第2着色塗料（Y）が、上記リン酸基含有樹脂を含有する場合、該リン酸基含有樹脂の配合量は、被膜形成性樹脂（C）及び硬化剤の合計固形分100質量部に対して、通常0.5～15質量部程度が好ましく、0.75～10質量部程度がより好ましく、1～5質量部程度が更に好ましい。
- [0309] 前記着色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、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、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等が挙げられる。これらの着色顔料は、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。
- [0310] 水性第2着色塗料（Y）が、上記着色顔料を含有する場合、該着色顔料の配合量は、固形分として、被膜形成性樹脂（C）及び硬化剤の合計固形分100質量部に対して、通常1～200質量部程度であることが好ましく、2～50質量部程度であることがより好ましく、3～30質量部程度であることが更に好ましい。
- [0311] 前記体質顔料としては、例えば、タルク、クレー、カオリン、バリタ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナホワイト等が挙げられる。
- [0312] 水性第2着色塗料（Y）が、上記体質顔料を含有する場合、該体質顔料の配合量は、固形分として、被膜形成性樹脂（C）及び硬化剤の合計固形分100質量部に対して、通常1～200質量部程度であることが好ましく、2～50質量部程度であることがより好ましく、3～30質量部程度であることが更に好ましい。
- [0313] 前記疎水性有機溶媒としては、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以下の有機溶媒を使用することができる。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-

エチルヘキサノール、１－デカノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等のアルコール系溶媒；酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、酢酸メチルアミル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル等のエステル系溶媒；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチルｎ－アミルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶媒を挙げることができる。これらは、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。

[0314] 上記疎水性有機溶媒としては、得られる塗膜の光輝性に優れる観点から、アルコール系疎水性有機溶媒が好ましく、炭素数７～１４のアルコール系疎水性有機溶媒がより好ましい。なかでも、１－オクタノール、２－オクタノール、２－エチルー１－ヘキサノール、エチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルコール系疎水性有機溶媒が好ましく、２－エチルー１－ヘキサノール及び／又はエチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテルがより好ましい。

[0315] 水性第２着色塗料（Ｙ）が、上記疎水性有機溶媒を含有する場合、該疎水性有機溶媒の配合量は、水性塗料組成物中の固形分１００質量部を基準として、１０～１００質量部程度であるのが好ましく、１５～８０質量部程度であるのがより好ましく、２０～６０質量部程度であるのが更に好ましい。

[0316] 水性第２着色塗料（Ｙ）の固形分は、通常、５～７０質量％程度であるのが好ましく、１５～４５質量％程度であるのがより好ましく、２０～３５質量％程度であるのが更に好ましい。

[0317] 水性第２着色塗料（Ｙ）は、得られる塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性に優れる観点から、測定温度２０℃において、せん断速度を０．０００１ｓｅｃ－

1 から $10,000\text{ sec}^{-1}$ まで変化させたときの、 $1,000\text{ sec}^{-1}$ における粘度 V_1 が、 $0.1\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 0.1\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ の範囲内であることが好適である。

[0318] また、水性第2着色塗料（Y）は、得られる塗膜の平滑性、鮮映性、光輝性に優れる観点から、測定温度 20°C において、せん断速度を 0.0001 sec^{-1} から $10,000\text{ sec}^{-1}$ まで変化させたときの、 0.1 sec^{-1} における粘度 V_2 が、 $30\sim 100\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 、好ましくは $35\sim 70\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ の範囲内であることが好適である。

[0319] 上記粘度 V_1 及び粘度 V_2 は、粘弾性測定装置を用いて、測定することができる。該粘弾性測定装置としては、例えば、「HAAKE RheoStress RS150」（商品名、HAAKE社製）等を使用することができる。

[0320] 水性第2着色塗料（Y）の塗装方法としては、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等が挙げられる。なかでも、得られる塗膜の平滑性、鮮映性及びフリップフロップ性の向上ならびにメタリックムラ抑制の観点から、エアスプレー塗装又は回転霧化塗装が好ましい。また、塗装に際して、必要に応じて、静電印加してもよい。

[0321] 水性第2着色塗料（Y）の塗布量は、形成される複層塗膜の平滑性及び鮮映性の観点から、硬化した時の膜厚が通常、 $3\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $8\sim 25\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10\sim 18\mu\text{m}$ 程度となる量であることが好適である。

[0322] 工程（3）

本発明の複層塗膜形成方法においては、上記工程（2）で形成される水性第2着色塗料（Y）の塗膜（以下、「第2着色塗膜」という場合がある）上に、クリアーコート塗料（Z）が塗装される。

[0323] 上記第2着色塗膜は、クリアーコート塗料（Z）を塗装する前に、塗膜が実質的に硬化しない加熱条件でプレヒート、エアブロー等を行うことが好ま

しい。プレヒートの温度は、40～100℃が好ましく、50～90℃がより好ましく、60～80℃が更に好ましい。プレヒートの時間は、30秒間～15分間が好ましく、1～10分間がより好ましく、2～5分間が更に好ましい。また、上記エアブローは、通常、被塗物の塗装面に、常温又は25～80℃の温度に加熱された空気を、30秒間～15分間吹き付けることにより行うことができる。

[0324] 第2着色塗膜は、クリアーコート塗料（Z）を塗装する前に、必要に応じて、上記プレヒート、エアブロー等を行うことにより、塗膜の固形分濃度が通常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%の範囲内となるように調整することが好適である。

[0325] クリアーコート塗料（Z）としては、自動車車体等の塗装用として公知の熱硬化性クリアーコート塗料組成物をいずれも使用できる。該熱硬化性クリアーコート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、粉体熱硬化性塗料組成物等を挙げることができる。

[0326] 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。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等を挙げることができる。

[0327] クリアーコート塗料（Z）の基体樹脂／硬化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。

[0328] また、上記クリアーコート塗料（Z）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。

[0329] また、上記クリヤーコート塗料（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。

[0330] クリヤーコート塗料（Z）は、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、回転霧化塗装機等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。

[0331] クリヤーコート塗料（Z）は、通常、硬化膜厚で10～80 μ m、好ましくは15～60 μ m、より好ましくは20～50 μ mの範囲内になるように塗装することができる。

[0332] また、クリヤーコート塗料（Z）の塗装後は、必要に応じて、室温で1～60分間程度のインターバルをおく、あるいは40～80℃程度で1～60分間程度プレヒートすることができる。

[0333] 工程（4）

本発明の複層塗膜形成方法においては、上記工程（1）～（3）で形成される未硬化の第1着色塗膜、未硬化の第2着色塗膜及び未硬化のクリヤーコート塗膜が、同時に加熱硬化せしめられる。

[0334] 上記第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリヤーコート塗膜の硬化は、通常の塗膜の焼付け手段、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱等により、行うことができる。

[0335] 加熱温度は、80～180℃が好ましく、100～170℃がより好ましく、120～160℃がさらに好ましい。

[0336] 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。この加熱により、第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリヤーコート塗膜の3層からなる複層塗膜を同時に硬化させることができる。

[0337] 本発明の複層塗膜形成方法は、前記プレヒートを行なわなくても、水性第1着色塗料（X）と水性第2着色塗料（Y）との混層が生じにくく、平滑性

及び鮮映性に優れた複層塗膜を形成することができる。このため、本発明の複層塗膜形成方法は、例えば、中塗り塗装ブースにおいて水性第1着色塗料（X）を塗装し、ベースコート塗装ブースにおいて水性第2着色塗料（Y）を塗装し、クリヤーコート塗装ブースにおいてクリヤーコート塗料（Z）を塗装する3コート1ベーク方式において、好適に用いることができる。この場合の塗膜形成方法は、例えば、下記方法Ⅰに従って、行うことができる。

[0338] 方法Ⅰ

下記の工程（1）～（5）：

（1） 鋼板上に電着塗料を塗装し、加熱硬化させて硬化電着塗膜を形成する工程、

（2） 中塗り塗装ブースにおいて、工程（1）で得られた硬化電着塗膜上に、水性第1着色塗料（X）を塗装して、未硬化の中塗り塗膜を形成する工程、

（3） ベースコート塗装ブースにおいて、工程（2）で得られた未硬化の中塗り塗膜に、水性第2着色塗料（Y）を塗装して、未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

（4） クリヤーコート塗装ブースにおいて、工程（3）で得られた未硬化のベースコート塗膜上に、クリヤーコート塗料（Z）を塗装して未硬化のクリヤーコート塗膜を形成する工程、ならびに

（5） 工程（2）～（4）で形成された未硬化の中塗り塗膜、未硬化のベースコート塗膜及び未硬化のクリヤーコート塗膜を加熱することによって、これら3つの塗膜を同時に硬化させる工程、

を順次行うことからなることを特徴とする複層塗膜形成方法。

[0339] なお、上記ブースは、均一な塗装品質を確保するため、温度、湿度等の塗装環境を一定の範囲内に維持する設備であって、通常、塗装される塗料の種類ごとに分けられている。また、同一のブース内において、被塗物に塗着した塗料のタレ、ムラ等を防止するために、同一塗料が、2回に分けて塗装される場合がある。この場合、1回目の塗装が第1ステージ塗装、2回目の塗

装が第2ステージ塗装と呼ばれる。

[0340] 上記方法Ⅰにおいて、水性第1着色塗料(X)の塗装膜厚は、硬化膜厚として、 $5\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15\sim 25\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好適である。また、水性第2着色塗料(Y)の塗装膜厚は、硬化膜厚として、 $3\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $8\sim 25\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10\sim 18\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好適である。また、上記クリアーコート塗料(Z)の塗装膜厚は、硬化膜厚として、 $10\sim 80\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 60\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好適である。

[0341] また、本発明の複層塗膜形成方法は、ベースコート塗装ブースの第1ステージにおいて水性第1着色塗料(X)を塗装し、ベースコート塗装ブースの第2ステージにおいて水性第2着色塗料(Y)を塗装し、クリアーコート塗装ブースにおいてクリアーコート塗料(Z)を塗装する3コート1ベーク方式において、好適に用いることができる。この場合の塗膜形成方法は、例えば、下記方法ⅠⅠに従って、行うことができる。

[0342] 方法ⅠⅠ

下記の工程(1)～(5)：

- (1) 鋼板上に電着塗料を塗装し、加熱硬化させて硬化電着塗膜を形成する工程、
- (2) ベースコート塗装ブースの第1ステージにおいて、工程(1)で得られた硬化電着塗膜上に、水性第1着色塗料(X)を塗装して、未硬化の第1ベースコート塗膜を形成する工程、
- (3) ベースコート塗装ブースの第2ステージにおいて、工程(2)で得られた未硬化の第1ベースコート塗膜上に、水性第2着色塗料(Y)を塗装して、未硬化の第2ベースコート塗膜を形成する工程、
- (4) クリアーコート塗装ブースにおいて、工程(3)で得られた未硬化の第2ベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料(Z)を塗装して未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、ならびに

(5) 工程(2)～(4)で形成された未硬化の第1ベースコート塗膜、未硬化の第2ベースコート塗膜及び未硬化のクリアーコート塗膜を加熱することによって、これら3つの塗膜を同時に硬化させる工程、を順次行うことからなる複層塗膜形成方法。

[0343] 上記方法ⅠⅠの塗装方法においては、ベースコート塗装ブースの第1ステージ及び第2ステージで同一の塗料を使用する一般的な2ステージ塗装と異なり、第1ステージと第2ステージとで異なる塗料を使用する。

[0344] 前記方法Ⅰ及び方法ⅠⅠの塗装方法のうち、中塗り塗装ブースが不要であり、該中塗り塗装ブースの温度及び湿度を調整するためのエネルギーを削減できる観点から、方法ⅠⅠの塗装方法がより好ましい。

[0345] また、本発明の複層塗膜形成方法は、水性第1着色塗料(X)の塗装後であって水性第2着色塗料(Y)塗装前にプレヒートを行なわなくても、水性第1着色塗料(X)と水性第2着色塗料(Y)との混層が生じにくく、平滑性及び鮮映性に優れた複層塗膜を形成することができる。このため、本発明の複層塗膜形成方法は、水性第1着色塗料(X)及び水性第2着色塗料(Y)を同一の塗装ブース内で塗装するため、プレヒート用の設備を導入することが困難な上記方法ⅠⅠにおいて、特に好適に用いることができる。

[0346] また、上記方法ⅠⅠの工程(4)においては、工程(2)及び(3)で得られたベースコート塗膜に、前記プレヒート、エアブロー等を行うことができる。

[0347] 上記方法ⅠⅠにおいて、水性第1着色塗料(X)の塗装膜厚は、硬化膜厚として、 $5\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15\sim 25\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好適である。また、水性第2着色塗料(Y)の塗装膜厚は、硬化膜厚として、 $3\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $8\sim 25\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10\sim 18\mu\text{m}$ であるのが好適である。また、上記クリアー塗料組成物の塗装膜厚は、硬化膜厚として、 $10\sim 80\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 60\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好適である。

[0348] 本発明の複層塗膜形成方法において、前記酸価が30mg KOH/g以下である水酸基含有ポリエステル及び顔料を含有する水性第1着色塗料(X)を使用し、かつ前記被膜形成性樹脂(C)及び共重合体(D)を含有する水性第2着色塗料(Y)を使用する場合に、優れた平滑性及び鮮映性を有する複層塗膜を形成できる理由としては、以下のことが推察される。

[0349] すなわち、酸価が30mg KOH/g以下である水酸基含有ポリエステル樹脂(A1)を含有する水性第1着色塗料(X)を塗装して得られる第1着色塗膜が比較的疎水性を有するため、該第1着色塗膜上に重ねて塗装される水性第2着色塗料(Y)中の水分が第1着色塗膜へと浸入しにくく、第1着色塗膜及び第2着色塗膜との間の混層が抑制されることが推察される。

[0350] また、共重合体(D)を含有する水性第2着色塗料(Y)が、粘度の発現性が高く、かつせん断速度の増加と共に粘度が低下する粘度特性を有し、せん断速度の増加と共に粘度が低下する粘度特性を有するため、該第2着色塗料(Y)が霧化塗装時には比較的低粘度となって平滑性に優れた塗膜が形成され、かつ、第1着色塗膜への塗着後は比較的高粘度となって第1着色塗膜との間の混層が抑制されることが推察される。

実施例

[0351] 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。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づく。

[0352] ポリエステル樹脂(A1)の製造

製造例1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器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℃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25.9部を加え、170℃で30分間反応させた後、エチレングリコールモノブチルエーテルで希釈し、固形分濃度70%である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は、酸価が20mg KOH/g、水酸基価が150mg KOH/g、数平均分子量が1,400であった。原料組成において、酸成分中の脂環族多塩基酸の合計含有量は、該酸成分の合計量を基準として47mol%であった。

[0353] 製造例2

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、1,2-シクロヘキサ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℃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29.7部を加え、170℃で30分間反応させた後、エチレングリコールモノブチルエーテルで希釈し、固形分濃度70%である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樹脂は、酸価が28mg KOH/g、水酸基価が150mg KOH/g、数平均分子量が1,400であった。原料組成において、酸成分中の脂環族多塩基酸の合計含有量は、該酸成分の合計量を基準として46mol%であった。

[0354] 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-ヘキサジオール141部、1,2-シクロヘキサ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℃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33.0部を加え、170℃で30分間反応させた後、エチレングリコールモノブチルエーテルで希釈し、固形分濃度70%である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樹脂は、酸価が35mg KOH/g、水酸基価が150mg KOH/g、数平均分子量が1,400であった。原料組成において、酸成分中の脂環族多塩基酸の合計含有量は、該酸成分の合計量を基準として46mol%であった。

[0355] 水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A2）の製造

製造例4

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120部、「アデカリアソープSR-1025」（商品名、ADEKA社製、乳化剤、有効成分25%）0.8部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温させた。

次いで下記モノマー乳化物（1）の全量のうちの5%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液2.5部とを反応容器内に導入し80℃で15分間保持した。その後、モノマー乳化物（1）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時間熟成を行った。次に、下記モノマー乳化物（2）を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%2-（ジメチルアミノ）エタノール水溶液3.8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、固形分30%の水酸基含有アクリル樹脂エマルション（A2-1）を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂エマルションは、酸価10mg KOH/g、水酸基価10.5mg KOH/gであった。

モノマー乳化物（1）：脱イオン水54.0部、「アデカリアソープSR-1025」3.1部、n-ブチルアクリレート31.2部、メチルメタクリレート31.2部、スチレン12.3部、及びアリルメタクリレート2.3

部を混合攪拌することにより、モノマー乳化物（１）を得た。

モノマー乳化物（２）：脱イオン水５０．０部、「アデカリアソープＳＲ－１０２５」１．８部、過硫酸アンモニウム０．０４部、ｎ－ブチルアクリレート９．２部、メチルメタクリレート６．１部、スチレン３．７部、２－ヒドロキシエチルアクリレート２．３部、及びメタクリル酸１．６部を混合攪拌することにより、モノマー乳化物（２）を得た。

[0356] 製造例 5

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素ガス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（ＡＣ－１）を得た。得られた水分散性水酸基含有アクリル樹脂は酸価が４７ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価が７２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0357] 顔料分散液の製造

製造例 6

攪拌混合容器に、製造例５で得た水酸基含有アクリル樹脂溶液（ＡＣ－１）１８部（固形分１０部）、「ＪＲ－８０６」（商品名、テイカ社製、ルチル型二酸化チタン）５０部及び脱イオン水３０部を入れ、均一に混合し、更に、２－（ジメチルアミノ）エタノールを添加して、ｐＨ８．０に調整した。次いで、得られた混合液を広口ガラスビン中に入れ、分散メジアとして直径約１．３ｍｍφのガラスビーズを加えて密封し、ペイントシェイカーにて４

時間分散して、顔料分散液（B-1）を得た。

[0358] 製造例 7

攪拌混合容器に、製造例 5 で得た水酸基含有アクリル樹脂溶液（AC-1）18 部（固形分 10 部）、「三菱カーボンブラック MA-100」（商品名、三菱化学社製、カーボンブラック）10 部及び脱イオン水 50 部を入れ、均一に混合し、更に、2-（ジメチルアミノ）エタノールを添加して、pH 8.0 に調整した。次いで、得られた混合液を広口ガラスビン中に入れ、分散メジアとして直径約 1.3 mm φ のガラスビーズを加えて密封し、ペイントシェイカーにて 4 時間分散して、顔料分散液（B-2）を得た。

[0359] 水性第 1 着色塗料（X）の製造

製造例 8

「スーパーフレックス 150」（商品名、第一工業製薬社製、ウレタン樹脂エマルジョン、固形分 30%）100 部、製造例 4 で得た水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン（A2-1）80 部、製造例 1 で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（A1-1）20 部、「サイメル 325」（商品名、日本サイテックインダストリーズ社製、メラミン樹脂、固形分 80%）25 部、製造例 6 で得た顔料分散液（B-1）157 部及び製造例 7 で得た顔料分散液（B-2）4 部を均一に混合し、更に、「ACRYSOL 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加えて pH 8.0、固形分濃度 45%、20℃におけるフォードカップ No. 4 による粘度 40 秒の水性着色塗料（X-1）を得た。

[0360] 製造例 9、10

上記製造例 8 において、水酸基含有ポリエステル樹脂（A1-1）に替えてそれぞれ（A1-2）または（A1-3）とする以外は、製造例 8 と同様にして、水性着色塗料（X-2）、（X-3）を得た。

[0361] 水酸基含有アクリル樹脂（C1）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、窒素ガス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、CDEKC 製、乳化剤、有効成分 25%）3 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温させた。

[0362] 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、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、固形分 30% の水分散性水酸基含有アクリル樹脂水分散液（C1-1）を得た。得られた水分散性水酸基含有アクリル樹脂は、酸価が 13 mg KOH/g、水酸基価が 9 mg KOH/g であった。

[0363] 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、エチレングリコールジメタクリレート 2 部、アリルメタクリレート 1 部、n-ブチルアクリレート 9 部、メチルメタクリレート 54 部及びエチルアクリレート 11 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。

[0364] 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、n-ブチルアクリレート 3 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2 部、メタクリル酸 2 部、メチルメタクリレート 11 部及びエチルアクリレート 5 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。

[0365] 製造例 12～24

下記表 1 に示す配合とする以外、製造例 11 と同様にして合成し、水分散性水酸基含有アクリル樹脂水分散液（C1-2）～（C1-14）を得た。

[0366] 表 1 に、水分散性水酸基含有アクリル樹脂水分散液（C1-1）～（C1

－ 1 4) の原料組成 (部) 、固形分 (%) 、酸価 (m g K O H / g) 及び水
酸基価 (m g K O H / g) を示す。

[0367] [表1]

製造例		11	12	13	14	15	16	17
水分散性水酸基含有アクリル樹脂水分散液名		C1-1	C1-2	C1-3	C1-4	C1-5	C1-6	C1-7
コア部用モノマー乳化物	脱イオン水	40	40	40	40	40	40	40
	「アデカリアソープ SR-1025」	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	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	エチレンウリコールジメタクリレート	2	2	2			2
		メチルメタクリレート					2	
		アリルメタクリレート	1	1	1	3	1	1
	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	n-ブチルアクリレート	9	6	10	10	10	47
		メチルメタクリレート	54	55	52	52	48	52
		エチルアクリレート	11	13	12	12	12	5
		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						
シェル部用モノマー乳化物	脱イオン水	17	17	17	17	17	17	17
	「アデカリアソープ SR-1025」	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	過硫酸アンモニウム	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	疎水性重合性不飽和モノマー(c1-1)	スチレン		1	3		3	
		n-ブチルアクリレート	3	4	11	11	11	15
		2-エチルヘキシルアクリレート				3		3
	水酸基含有重合性不飽和モノマー(c1-2)	2-セトロキシエチルメタクリレート	2	2	2	2	4	2
	カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(c1-3)	メタクリル酸	2	2	2	2	4	2
	重合性不飽和モノマー(c1-4)	メチルメタクリレート	11	9	4	4	4	1
		エチルアクリレート	5	5	1	1	1	
5% 2-(ジメチルアミ)エタノール水溶液		40	40	40	40	40	40	40
重合性不飽和モノマーの合計量(モノマー成分(c1)量) [部]		100	100	100	100	100	100	100
コア部形成用モノマー成分の合計量 [部]		77	77	77	77	73	77	77
シェル部形成用モノマー成分の合計量 [部]		23	23	23	23	27	23	23
重合性不飽和モノマーの合計量(モノマー成分(c1)量)を基準とする各モノマーの割合 [質量%]	疎水性重合性不飽和モノマー(c1-1)	12	11	24	24	24	24	65
	水酸基含有重合性不飽和モノマー(c1-2)	2	2	2	2	4	2	2
	カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(c1-3)	2	2	2	2	4	2	2
	モノマー(c1-1)～(c1-3)以外の重合性不飽和モノマー(c1-4)	84	85	72	72	68	72	31
コア部形成用モノマー成分の合計量を基準とするコア部形成用モノマーの割合 [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	4	4	4	4	4	4	4
	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	96	96	96	96	96	96	96
	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	84	88	83	83	82	83	35
シェル部形成用モノマー成分の合計量を基準とするシェル部形成用モノマーの割合 [質量%]	疎水性重合性不飽和モノマー(c1-1)	13	22	61	61	52	61	78
	水酸基含有重合性不飽和モノマー(c1-2)	9	9	9	9	15	9	9
	カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(c1-3)	9	9	9	9	15	9	9
	モノマー(c1-1)～(c1-3)以外の重合性不飽和モノマー(c1-4)	70	61	22	22	19	22	4
固形分 [%]		30	30	30	30	30	30	30
酸価 [mgKOH/g]		13	13	13	13	26	13	13
水酸基価 [mgKOH/g]		9	9	9	9	17	9	9

[0368]

[表2]

表1 (続き)

製造例			18	19	20	21	22	23	24		
水分散性水酸基含有アクリル樹脂水分散液名			C1-8	C1-9	C1-10	C1-11	C1-12	C1-13	C1-14		
コア部用モノマー乳化物	脱イオン水		40	40	40	40	40	40	57		
	「アデカリアーフ SR-1025」		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	4		
	モノマー成分 (C1)	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	エチレングリコールジメタクリレート	2	2	2	2		2	2	
			アリルメタクリレート	1	1	1	1		1	1	
		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	疎水性重合性不飽和モノマー (C1-1)	スチレン						3	3
				n-ブチルアクリレート	10	10	10	14	10	21	21
			水酸基含有重合性不飽和モノマー (C1-2)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート		12					2
			カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (C1-3)	メタクリル酸				8			2
			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	メチルメタクリレート	52	43	52	43	54	56	56
				エチルアクリレート	12	9	12	9	13	13	13
シェル部用モノマー乳化物	脱イオン水		17	17	17	17	17	17			
	「アデカリアーフ SR-1025」		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2			
	過硫酸アンモニウム		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03			
	モノマー成分	疎水性重合性不飽和モノマー (C1-1)	スチレン	3	1	3	1	3			
			n-ブチルアクリレート	11	4	11	4	11			
		水酸基含有重合性不飽和モノマー (C1-2)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0.5	9	2	9	2	2		
			メタクリル酸	2	6	0.5	6	2	2		
		カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (C1-3)									
			メタクリル酸	2	6	0.5	6	2	2		
		重合性不飽和モノマー (C1-4)	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	メチルメタクリレート	5	3	5	3	4		
			エチルアクリレート	1.5		1.5		1			
5% 2-(ジメチルアミノ)エタノール水溶液			40	40	40	40	40	40	40		
重合性不飽和モノマーの合計量(モノマー成分(C1)量) [部]			100	100	100	100	100	100	100		
コア部形成用モノマー成分の合計量 [部]			77	77	77	77	77	96	100		
シェル部形成用モノマー成分の合計量 [部]			23	23	23	23	23	4	0		
重合性不飽和モノマーの合計量(モノマー成分(C1)量)を基準とする各モノマーの割合 [質量%]	モノマー成分	疎水性重合性不飽和モノマー (C1-1)	24	15	24	19	24	24	24		
		水酸基含有重合性不飽和モノマー (C1-2)	1	21	2	9	2	2	2		
		カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (C1-3)	2	6	1	14	2	2	2		
		モノマー (C1-1) ~ (C1-3) 以外の重合性不飽和モノマー (C1-4)	74	58	74	58	72	72	72		
		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	4	4	4	4	0	3	3		
コア部形成用モノマー成分の合計量を基準とするコア部形成用モノマーの割合 [質量%]	モノマー成分	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	96	96	96	96	100	97	97		
		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	83	68	83	68	87	72	69		
		重合性不飽和モノマー									
シェル部形成用モノマー成分の合計量を基準とするシェル部形成用モノマーの割合 [質量%]	モノマー成分	疎水性重合性不飽和モノマー (C1-1)	61	22	61	22	61	0			
		水酸基含有重合性不飽和モノマー (C1-2)	2	39	9	39	9	50			
		カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー (C1-3)	9	26	2	26	9	50			
		モノマー (C1-1) ~ (C1-3) 以外の重合性不飽和モノマー (C1-4)	28	13	28	13	22	0			
固形分 [%]			30	30	30	30	30	30	30		
酸価 [mgKOH/g]			13	39	3	91	13	13	13		
水酸基価 [mgKOH/g]			2	91	9	39	9	9	9		

[0369] 水酸基含有ポリエステル樹脂 (C2) の製造

製造例 25

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素ガス導入管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℃まで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（20℃において100gの水に溶解する質量：0.1g）で希釈し、固形分70%の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（C2-1）を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が46mg KOH/g、水酸基価が150mg KOH/g、数平均分子量が1,400であった。原料組成において、酸成分中の脂環族多塩基酸の合計含有量は、該酸成分の合計量を基準として46モル%であった。

[0370] 製造例 26

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素ガス導入管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 113 部、ネオペンチルグリコール 131 部、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物 80 部、イソフタル酸 93 部及びアジピン酸 91 部を仕込み、160℃から230℃まで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、さらに無水トリメリット酸 33.5 部を加え、170℃で30分間反応させた後、2-エチル-1-ヘキサノールで希釈し、固形分70%の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（C2-2）を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が40mg KOH/g、水酸基価が161mg KOH/g、数平均分子量が1,300であった。原料組成において、酸成分中の脂環族多塩基酸の合計含有量は、該酸成分の合計量を基準として28モル%であった。

[0371] 製造例 27

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）とする以外は、製造例25と同様にして、水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（

C 2 - 3) を得た。

[0372] マクロモノマー (d 1) の製造

製造例 2 8

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素ガス導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、エチレングリコールモノブチルエーテル 1 6 部及び 2, 4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン (以下、「MSD」と略称することがある) 3. 5 部を仕込み、気相に窒素ガスを通気し、攪拌しながら 1 6 0 °C に昇温した。1 6 0 °C に達したら、n - ブチルメタクリレート 3 0 部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 4 0 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 3 0 部及びジ - t e r t - アミルパーオキサイド 7 部からなる混合液を 3 時間かけて滴下し、同温度で 2 時間攪拌した。次いで、3 0 °C まで冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテルで希釈して固形分 6 5 % のマクロモノマー溶液 (d 1 - 1) を得た。得られたマクロモノマーの水酸基価は 1 2 5 m g K O H / g、数平均分子量は 2, 3 0 0 であった。また、プロトン NMR での解析によると MSD 由来のエチレン性不飽和基のうち 9 7 % 以上がポリマー鎖末端に存在し、2 % は消失していた。

なお、上記プロトン NMR での解析は、溶媒として重クロロホルムを使用し、重合反応前後の、MSD の不飽和基のプロトンに基づくピーク (4. 8 p p m、5. 1 p p m)、マクロモノマー鎖末端のエチレン性不飽和基のプロトンに基づくピーク (5. 0 p p m、5. 2 p p m) 及び MSD に由来する芳香族プロトン (7. 2 p p m) のピークを測定した後、上記 MSD に由来する芳香族プロトン (7. 2 p p m) は重合反応前後で変化しないと仮定し、これを基準として、各不飽和基 (未反応、マクロモノマー鎖末端、消失) を定量化することによって行なった。

[0373] 製造例 2 9 ~ 4 4

下記表 2 に示す配合とする以外は、製造例 2 9 と同様にして合成し、固形分 6 5 % のマクロモノマー溶液 (d 1 - 1) ~ (d 1 - 1 7) を得た。

[0374] 表 2 に、マクロモノマー溶液 (d 1 - 1) ~ (d 1 - 1 7) の原料組成 (

[illegible]

[0377] (注1) 「アクリエステルSL」：商品名、三菱レイヨン社製、ドデシルメタクリレートとトリデシルメタクリレートの混合物。

[0378] 共重合体の製造

製造例45

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素ガス導入管及び2つの滴下装置を備えた反応容器に、製造例28で得たマクロモノマー溶液(d1-1) 15.4部(固形分10部)、エチレングリコールモノブチルエーテル20部及びジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート30部を仕込み、液中に窒素ガスを吹き込みながら85℃に昇温した。次いで、同温度に保持した反応容器内に、N,N-ジメチルアクリルアミド31.5部、N-イソプロピルアクリルアミド31.5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート27部、エチレングリコールモノブチルエーテル10部及びジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート40部からなる混合液と、「パーブチルO」(商品名、日本油脂社製、重合開始剤、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート) 0.15部及びエチレングリコールモノブチルエーテル20部からなる混合液とをそれぞれ4時間かけて、同時に反応容器内に滴下し、滴下終了後、同温度で2時間攪拌して熟成を行なった。次いで、同温度に保持した反応容器内に、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.3部及びエチレングリコールモノブチルエーテル15部からなる混合液を1時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度で1時間攪拌して熟成を行なった。次いで、エチレングリコールモノブチルエーテルを添加しながら、30℃まで冷却し、固形分35%の共重合体溶液を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は31万であった。得られた共重合体溶液に脱イオン水215部を添加し、固形分20%の共重合体希釈液(D-1)を得た。

[0379] 製造例46～90

下記表3に示す配合とする以外は、製造例45と同様にして合成し、固形分20%の共重合体希釈液(D-2)～(D-46)を得た。

[0380] 下記表3に、共重合体希釈液（D-1）～（D-46）の原料組成（部）及び重量平均分子量を示す。

[0381] [表5]

表3

			製造例										
			45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
共重合体希釈液名			D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10	
モノマー成分（d）	マクロマー（d1） 溶液		種類	d1-1	d1-2	d1-3	d1-4	d1-5	d1-6	d1-7	d1-8	d1-9	d1-10
			量	15.4	15.4	15.4	15.4	7.7	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4
	親水基を有する重合性不飽和モノマー（d2）	N-置換（メチル）アクリルアミド	31.5	31.5	31.5	31.5	33.3	31.5	18	27	45	63	
		N-イソプロピルアクリルアミド	31.5	31.5	31.5	31.5	33.3	31.5	45	36	18		
		ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー											
		「NK-エステル Ad90G」 （注2）											
		「PLEX 6954-0」 （注3）											
		N-ヒニル-2-ヒドロキシ											
		2-ヒドロキシエチルアクリレート	27	27	27	27	29	27	27	27	27	27	
		アクリル酸											
	メタクリル酸												
	その他の重合性不飽和モノマー（d3）	メチルメタクリレート											
		エチルアクリレート											
		イソブチルメタクリレート											
「ハーフセル O」			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
マクロマー（d1）の割合【質量部】			10	10	10	10	5	10	10	10	10	10	
親水基を有する重合性不飽和モノマー（d2）の割合【質量部】			90	90	90	90	95	90	90	90	90	90	
その他の重合性不飽和モノマー（d3）の割合【質量部】			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
重量平均分子量【×10 ⁴ 】			31	31	31	31	31	31	25	32	34	36	

[0382]

[表6]

表8(続き)

			製造例									
			55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
共重合体希釈液名			D-11	D-12	D-13	D-14	D-15	D-16	D-17	D-18	D-19	D-20
モノマー成分 (d)	マクロモノマー (d1) 溶液		種類	d1-11	d1-12	d1-13	d1-3	d1-3	d1-3	d1-2	d1-3	d1-3
			量	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4
	親水基を有する重合性不飽和モノマー (d2)	N-置換メチルアクリルアミド	31.5	27	27						8.1	
		N-イソプロピルアクリルアミド	31.5	27	27						8.1	
		ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー	「NK-エステル Ad90G」 (注2)				63					13.5
			「PLEX 6954-0」 (注3)									
		N-ビニル-2-ピリドン					63					
		2-ヒドロキシエチルアクリレート	27	36	36	27	27	72				
		アクリル酸							27		7.2	13.5
		メタクリル酸								45		
	その他の重合性不飽和モノマー (d3)	メチルメタクリレート										18
		エチルアクリレート						18	63	45	66.6	45
		イソブチルメタクリレート										
	「ハーフセル O」			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
マクロモノマー(d1)の割合 [質量部]			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
親水基を有する重合性不飽和モノマー(d2)の割合 [質量部]			90	90	90	90	90	72	27	45	23.4	27
その他の重合性不飽和モノマー(d3)の割合 [質量部]			0	0	0	0	0	18	63	45	66.6	63
重量平均分子量 [×10 ⁴]			31	31	31	31	31	31	31	20	30	25

[0383]

[表7]

表3(続き)

			製造例										
			65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	
共重合体希釈液名			D-21	D-22	D-23	D-24	D-25	D-26	D-27	D-28	D-29	D-30	
モノマー成分 (d)	マクロマー (d1) 溶液		種類	d1-3	d1-3	d1-3	d1-2	d1-2	d1-3	d1-3	d1-3	d1-2	d1-2
			量	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4
	親水基を有する重合性不飽和モノマー (d2)	N-置換(メタ)アクリルアミド	N,N-ジメチルアクリルアミド				36	63		13.5	13.5	36	31.5
			N-イソプロピルアクリルアミド				31.5					36	
		ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー	「NK-エステル Ad90G」(注2)										
			「PLEX 6954-0」(注3)										
		N-ヒニル-2-ヒドロキシ						4.5					
		2-ヒドロキシエチルアクリレート				18		7.2	13.5	27			27
		アクリル酸	18	54	63	4.5	27	22.5	36	31.5	18	31.5	
		メタクリル酸											
	その他の重合性不飽和モノマー (d3)	メチルメタクリレート	18						27	18			
		エチルアクリレート	54	36	27			55.8					
		イソブチルメタクリレート											
	「ハーフセル O」			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
マクロマー(d1)の割合 [質量部]			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
親水基を有する重合性不飽和モノマー(d2)の割合 [質量部]			18	54	63	90	90	34.2	63	72	90	90	
その他の重合性不飽和モノマー(d3)の割合 [質量部]			72	36	27	0	0	55.8	27	18	0	0	
重量平均分子量 [×10 ⁴]			31	30	30	31	31	30	25	25	20	31	

[0384]

[表8]

表8(続き)

			製造例										
			75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	
共重合体希釈液名			D-31	D-32	D-33	D-34	D-35	D-36	D-37	D-38	D-39	D-40	
モノマー成分 (d)	マクロマー (d1) 溶液		種類	d1-2	d1-3	d1-3	d1-3	d1-14	d1-3	d1-3	d1-3	d1-3	
			量	15.4	3.08	6.16	12.3	27.7	38.5	53.8	15.4	15.4	15.4
	親水基を有する重合性不飽和モノマー (d2)	N-置換(メタ)アクリルアミド	N,N-ジメチルアクリルアミド	58.5				28.7	26.3		31.5	31.5	31.5
			N-イソプロピルアクリルアミド					28.7	26.3		31.5	31.5	31.5
		ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー	「NK-エステル Ad90G」(注2)										
			「PLEX 6954-0」(注3)										
		N-ヒニル-2-ヒドロキシ											
		2-ヒドロキシエチルアクリレート	27				24.6	22.5		27	27	27	
		アクリル酸		9.8	14.4	18.4			29.3				
		メタクリル酸											
	その他の重合性不飽和モノマー (d3)	メチルメタクリレート	2.7										
		エチルアクリレート		88.2	81.6	73.6			35.8				
		イソブチルメタクリレート	1.8										
「ハーフセル O」			0.15				0.15	0.15	0.15	2	0.5	0.12	
マクロマー(d1)の割合【質量部】			10	2	4	8	18	26	35	10	10	10	
親水基を有する重合性不飽和モノマー(d2)の割合【質量部】			85.5	9.8	14.4	18.4	82	75	29.3	90	90	90	
その他の重合性不飽和モノマー(d3)の割合【質量部】			4.5	88.2	81.6	73.6	0	0	35.8	0	0	0	
重量平均分子量【×10 ⁴ 】			31	24	24	24	23	20	20	8	12	38	

[0385]

[表9]

表3(続き)

			製造例						
			85	86	87	88	89	90	
共重合体希釈液名			D-41	D-42	D-43	D-44	D-45	D-46	
モノマー成分 (d)	マクロモノマー (d1) 溶液		種類	d1-3	d1-15		d1-16	d1-17	
			量	15.4	15.4		15.4	15.4	
	親水基を有する重合性不飽和モノマー (d2)	N-置換(メタ)アクリルアミド	N,N-ジメチルアクリルアミド	31.5	31.5	35	31.5	31.5	
			N-イソプロピルアクリルアミド	31.5	31.5	35	31.5	31.5	
		ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー	「NK-エステル Ad90G」(注2)						
			「PLEX 6954-0」(注3)						50
		N-ビニル-2-ピロリドン							
		2-ヒドロキシエチルアクリレート	27	27	30	27	18		
		アクリル酸							
		メタクリル酸						20	
	その他の重合性不飽和モノマー (d3)	メチルメタクリレート						30	
		エチルアクリレート						10	
イソブチルメタクリレート									
「パーブチル O」			0.1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
マクロモノマー(d1)の割合 [質量部]			10	10	0	10	40	0	
親水基を有する重合性不飽和モノマー(d2)の割合 [質量部]			90	90	100	90	60	60	
その他の重合性不飽和モノマー(d3)の割合 [質量部]			0	0	0	0	0	40	
重量平均分子量 [×10 ⁴]			42	31	31	28	26	31	

[0386] (注2) 「NK-エステル AM-90G」: 商品名、新中村化学工業社製、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー、前記一般式(1)における R^1 が水素原子、 R^2 がメチル基、 R^3 がエチレン基、 m が9であり、分子量が454。

(注3) 「PLEX 6954-0」: 商品名、Degussa社製、アルキル基及びポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー(前記一般式(1)における R^1 がメチル基、 R^2 が炭素数16~18のアルキル基、 R^3 がエチレン基、 m が25、分子量が約1422)60%、メタクリル酸20%、脱イオン水20%からなる混合物。

[0387] アルミニウム顔料分散液の製造

製造例 9 1

攪拌混合容器内において、「GX-180C」（商品名、旭化成メタルズ社製、アルミニウム顔料ペースト、アルミニウム含有量74%）19部（固形分14部）、2-エチル-1-ヘキサノール35部、下記リン酸基含有樹脂溶液8部（固形分4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、アルミニウム顔料分散液（P-1）を得た。

[0388] 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、窒素ガス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、下記リン酸基含有重合性モノマー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、tert-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tert-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83mg KOH/g、水酸基価は29mg KOH/g、重量平均分子量は10,000であった。

[0389] 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、窒素ガス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酸価は285mg KOH/gであった。

[0390] 製造例 9 2

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 9 1 と同様にして、アルミニウム顔料分散液 (P-2) を得た。

[0391] 水性第 2 着色塗料 (Y) の製造

製造例 9 3

攪拌混合容器に、製造例 1 3 で得た水分散性水酸基含有アクリル樹脂水分散液 (C 1-3) 100 部 (固形分 30 部)、製造例 5 で得た水酸基含有アクリル樹脂溶液 (A C-1) 18 部 (固形分 10 部)、製造例 2 5 で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液 (C 2-1) 43 部 (固形分 30 部)、製造例 9 1 で得たアルミニウム顔料分散液 (P-1) 62 部及びメラミン樹脂 (F-1) (メチル-ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、固形分 60%、重量平均分子量 2,000) 50 部 (固形分 30 部) を入れ、均一に混合し、更に、製造例 4 5 で得た共重合体希釈液 (D-1) 6 部 (固形分 1.2 部)、2-(ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を加えて pH 8.0、固形分 25% の水性第 2 着色塗料 (Y-1) を得た。

また、得られた水性第 2 着色塗料 (Y-1) について、測定温度 20℃ において、せん断速度を 0.0001 sec^{-1} から $10,000 \text{ sec}^{-1}$ まで変化させたときの、 $1,000 \text{ sec}^{-1}$ における粘度 V_1 と 0.1 sec^{-1} における粘度 V_2 とを、粘弾性測定装置「HCKE RheoStress RS 150」(商品名、HCKE 社製)を用いて測定した。

[0392] 製造例 9 4 ~ 1 5 5

製造例 9 3 において、配合組成を下記表 4 に示す通りとする以外は、製造例 9 3 と同様にして、pH 8.0、固形分 25% の水性第 2 着色塗料 (Y-2) ~ (Y-63) を得た。

[0393]

[表10]

表4

			製造例									
			93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
水性塗料組成物名			Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10
共重合体 (D)	共重合体希釈液	種類	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10
		量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
水酸基含有アクリル樹脂 (C1)	水分散性アクリル樹脂水分散液	種類	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3
		量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤	メラミン樹脂 (F-1)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	メラミン樹脂 (F-2) (注4)											
	「ハイズールVPLS2310」(注5)											
ポリエステル樹脂	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液	種類	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1
		量	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
アクリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂溶液 (AC-1)		18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
アルミウム顔料分散液		種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
		量	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
粘性調整剤	「ACRYSOL RM-825」(注6)											
せん断速度 1000sec^{-1} における粘度 V_1 [Pa・sec]			0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.046	0.051	0.06
せん断速度 0.1sec^{-1} における粘度 V_2 [Pa・sec]			39	46	44	37	34	31	35	54	58	63
V_2/V_1			975	1150	1100	1233	1133	1033	1167	1174	1137	1050

[0394]

[表11]

表4(続き)

			製造例									
			103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
水性塗料組成物名			Y-11	Y-12	Y-13	Y-14	Y-15	Y-16	Y-17	Y-18	Y-19	Y-20
共重合体 (D)	共重合体希釈液	種類	D-11	D-12	D-13	D-14	D-15	D-16	D-17	D-18	D-19	D-20
		量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
水酸基含有アクリル樹脂 (C1)	水分散性アクリル樹脂水分散液	種類	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3
		量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤	メラミン樹脂 (F-1)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	メラミン樹脂 (F-2) (注4)											
	「ハシテジュールVPLS2310」(注5)											
ポリエステル樹脂	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液	種類	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1
		量	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
アクリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂溶液 (AC-1)		18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
アルミウム顔料分散液		種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
		量	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
粘性調整剤	「ACRYSOL RM-825」(注6)											
せん断速度1000sec ⁻¹ における粘度V ₁ [Pa・sec]			0.06	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05
せん断速度0.1sec ⁻¹ における粘度V ₂ [Pa・sec]			49	49	48	44	41	31	48	44	47	46
V ₂ /V ₁			817	817	800	1100	1025	775	960	733	940	920

[0395]

[表12]

表4(続き)

			製造例									
			113	114	115	116	117	118	119	120	121	122
水性塗料組成物名			Y-21	Y-22	Y-23	Y-24	Y-25	Y-26	Y-27	Y-28	Y-29	Y-30
共重合体 (D)	共重合体希釈液	種類	D-21	D-22	D-23	D-24	D-25	D-26	D-27	D-28	D-29	D-30
		量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
水酸基含有アクリル樹脂 (C1)	水分散性アクリル樹脂水分散液	種類	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-4
		量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤	メラミン樹脂 (F-1)		50	50	50	50			50	50	50	50
	メラミン樹脂 (F-2) (注4)						38	38				
	「ハイテジュールVPLS2310」 (注5)											
ポリエステル樹脂	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液	種類	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1
		量	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
アクリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂溶液 (AC-1)		18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
アルミウム顔料分散液		種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
		量	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
粘性調整剤	「ACRYSOL RM-825」 (注6)											
せん断速度1000sec ⁻¹ における粘度V ₁ [Pa・sec]			0.04	0.06	0.07	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.04
せん断速度0.1sec ⁻¹ における粘度V ₂ [Pa・sec]			31	44	42	43	49	47	45	48	45	49
V ₂ /V ₁			775	733	600	1075	980	940	900	800	750	1225

[0396]

[表13]

表4(続き)

			製造例									
			123	124	125	126	127	128	129	130	131	132
水性塗料組成物名			Y-31	Y-32	Y-33	Y-34	Y-35	Y-36	Y-37	Y-38	Y-39	Y-40
共重合体 (D)	共重合体希釈液	種類	D-31	D-32	D-33	D-34	D-35	D-36	D-37	D-38	D-39	D-40
		量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
水酸基含有アクリル樹脂 (C1)	水分散性アクリル樹脂水分散液	種類	C1-4	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3
		量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤	メラミン樹脂 (F-1)			50	50	50	50	50	50	50	50	50
	メラミン樹脂 (F-2) (注4)		38									
	「ハイ化ジュールVPLS2310」(注5)											
ポリエステル樹脂	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液	種類	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1
		量	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
アクリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂溶液 (AC-1)		18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
アルミニウム顔料分散液		種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
		量	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
粘性調整剤	「ACRYSOL RM-825」(注6)											
せん断速度 1000sec^{-1} における粘度 V_1 [Pa・sec]			0.04	0.06	0.06	0.05	0.05	0.07	0.07	0.03	0.033	0.05
せん断速度 0.1sec^{-1} における粘度 V_2 [Pa・sec]			49	41	43	46	49	49	45	30	31	65
V_2/V_1			1225	683	717	920	980	700	643	1000	939	1300

[0397]

[表14]

表4(続き)

			製造例									
			133	134	135	136	137	138	139	140	141	142
水性塗料組成物名			Y-41	Y-42	Y-43	Y-44	Y-45	Y-46	Y-47	Y-48	Y-49	Y-50
共重合体 (D)	共重合体希釈液	種類	D-41	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3
		量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
水酸基含有アクリル樹脂 (C1)	水分散性アクリル樹脂水分散液	種類	C1-3	C1-1	C1-2	C1-4	C1-5	C1-6	C1-7	C1-8	C1-9	C1-10
		量	100	100	100	100	100	117	100	100	100	100
硬化剤	メラミン樹脂 (F-1)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	メラミン樹脂 (F-2) (注4)											
	「ハシ化シジュールVPLS2310」(注5)							13				
ポリエステル樹脂	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液	種類	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1
		量	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
アクリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂溶液 (AC-1)		18	18	18	18	18		18	18	18	18
アルミウム顔料分散液		種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
		量	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
粘性調整剤	「ACRYSOL RM-825」(注6)											
せん断速度1000sec ⁻¹ における粘度V ₁ [Pa・sec]			0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.07	0.04
せん断速度0.1sec ⁻¹ における粘度V ₂ [Pa・sec]			66	38	41	45	48	45	55	44	42	43
V ₂ /V ₁			1100	760	820	900	800	900	917	880	600	1075

[0398]

[表15]

表4(続き)

			製造例									
			143	144	145	146	147	148	149	150	151	152
水性塗料組成物名			Y-51	Y-52	Y-53	Y-54	Y-55	Y-56	Y-57	Y-58	Y-59	Y-60
共重合体 (D)	共重合体希釈液	種類	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-3	D-42	D-43	D-44	D-45
		量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
水酸基含有アクリル樹脂 (C1)	水分散性アクリル樹脂水分散液	種類	C1-11	C1-12	C1-13	C1-14	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3	C1-3
		量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤	メラミン樹脂 (F-1)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	メラミン樹脂 (F-2) (注4)											
	「ハイズジュールVPLS2310」 (注5)											
ポリエステル樹脂	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液	種類	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-2	C2-3	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1
		量	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
アクリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂溶液 (AC-1)		18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
アルミニウム顔料分散液		種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-2	P-1	P-1	P-1	P-1
		量	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
粘性調整剤	「ACRYSOL RM-825」 (注6)											
せん断速度 1000sec^{-1} における粘度 V_1 [Pa・sec]			0.06	0.08	0.05	0.05	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.05
せん断速度 0.1sec^{-1} における粘度 V_2 [Pa・sec]			64	57	47	38	40	32	4	2	14	19
V_2/V_1			1067	713	940	760	1333	1067	200	200	700	380

[0399]

[表16]

表4(続き)

			製造例		
			153	154	155
水性塗料組成物名			Y-61	Y-62	Y-63
共重合体 (D)	共重合体希釈液	種類	D-46		
		量	6		
水酸基含有アクリル樹脂 (C1)	水分散性アクリル樹脂水分散液	種類	C1-3	C1-3	C1-3
		量	100	100	100
硬化剤	メラミン樹脂 (F-1)		50	50	50
	メラミン樹脂 (F-2) (注4)				
	「バイヒジュールVPLS2310」 (注5)				
ポリエステル樹脂	水酸基含有ポリエステル樹脂溶液	種類	C2-1	C2-1	C2-1
		量	43	43	43
アクリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂溶液 (AC-1)		18	18	18
アルミニウム顔料分散液		種類	P-1	P-1	P-1
		量	62	62	62
粘性調整剤	「ACRYSOL RM-825」(注6)			4.8	
せん断速度 1000sec^{-1} における粘度 V_1 [Pa・sec]			0.03	0.04	0.02
せん断速度 0.1sec^{-1} における粘度 V_2 [Pa・sec]			14	4	1
V_2/V_1			467	100	50

[0400] (注4) メラミン樹脂 (F-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5) 「バイヒジュールVPLS2310」 : 商品名、住化バイエルウレタン社製、ブロック化ポリイソシアネート化合物、固形分38%。

(注6) 「ACRYSOL RM-825」 : 商品名、ロームアンドハース社製、ウレタン会合型粘性調整剤、固形分25%。

[0401] 試験板の作製

製造例8~10で得た水性第1着色塗料 (X-1) ~ (X-3)、及び製造例93~155で得た水性第2着色塗料 (Y-1) ~ (Y-63) 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。

[0402] (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、カチオン電着塗料（商品名「エレクトロンG T-10」関西ペイント株式会社製）を硬化膜厚 $20\mu\text{m}$ となるように電着塗装し、 170°C で30分間加熱して硬化させて試験用被塗物とした。

[0403] 実施例1

上記試験用被塗物に、前記製造例8で得た水性第1着色塗料（X-1）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化した時の膜厚が $20\mu\text{m}$ となるように静電塗装し、3分間放置した。次いで、該未硬化の第1着色塗膜上に製造例93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、硬化した時の膜厚が $12\mu\text{m}$ となるように静電塗装し、2分間放置後、 80°C で3分間プレヒートを行なった。次いで、該未硬化の第2着色塗膜上にアクリル樹脂系溶剤型上塗りクリアーコート塗料（商品名「マジクロンKINO-1210」関西ペイント株式会社製、以下「クリアーコート塗料（Z-1）」ということがある）を硬化した時の膜厚が $35\mu\text{m}$ となるように静電塗装し、7分間放置した後、 140°C で30分間加熱して、該第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリアーコート塗膜を同時に硬化させることにより試験板を作製した。

[0404] 実施例2～57、比較例1～8

実施例1において、製造例8で得た水性第1着色塗料（X-1）を下記表5に示す水性第1着色塗料（X-1）～（X-3）のいずれかに変更し、製造例93で得た水性第2着色塗料（Y-1）を下記表5に示す水性第2着色塗料（Y-1）～（Y-60）、（Y-62）、（Y-63）のいずれかに変更する以外は、実施例1と同様にして試験板を作製した。

[0405] 実施例58

実施例1において、製造例8で得た水性第1着色塗料（X-1）を塗装し3分間放置後、 80°C で3分間プレヒートを行い、その後製造例93で得た

水性第2着色塗料（Y-1）を塗装したこと以外は実施例1と同様にして試験板を作成した。

比較例9

比較例5において、製造例8で得た水性第1着色塗料（X-1）を塗装し3分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行い、その後製造例153で得た水性第2着色塗料（Y-61）を塗装したこと以外は比較例1と同様にして試験板を作成した。

[0406] 評価試験

上記実施例1～58及び比較例1～9で得られた各試験板について、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5に示す。

[0407] （試験方法）

平滑性：各試験板について、「Wave Scan」（商品名、BYK Gardner社製）によって測定されるLong Wave（LW）値に基づいて、平滑性を評価した。LW値が小さいほど塗面の平滑性が高いことを示す。

[0408] 鮮映性：各試験板について、「Wave Scan」（商品名、BYK Gardner社製）によって測定されるShort Wave（SW）値に基づいて、鮮映性を評価した。SW値が小さいほど塗面の鮮映性が高いことを示す。

[0409] フリップフロップ性：角度を変えて各試験板を目視し、下記基準でフリップフロップ性を評価した。

S：目視の角度による明度の変化が顕著である（極めて優れたフリップフロップ性を有する）。

A：目視の角度による明度の変化が大きい（フリップフロップ性に優れる）。

B：目視の角度による明度の変化がやや小さい（フリップフロップ性がやや劣る）。

C：目視の角度による明度の変化が小さい（フリップフロップ性が劣る）。

[0410] メタリックムラ：各試験板を目視にて観察し、メタリックムラの発生程度を下記基準で評価した。

S：メタリックムラがほとんど認められず、極めて優れた塗膜外観を有する。

A：メタリックムラがわずかに認められるが、優れた塗膜外観を有する。

B：メタリックムラが認められ、塗膜外観がやや劣る。

C：メタリックムラが多く認められ、塗膜外観が劣る。

[0411] 耐水性：試験板を、40℃の温水に240時間浸漬後引き上げ、20℃で12時間乾燥した後、試験板上の複層塗膜を素地に達するようにカッターで格子状に切り込み、大きさ2mm×2mmのゴバン目を100個作る。続いて、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、20℃においてそのテープを急激に剥離した後のゴバン目塗膜の残存状態を調べた。耐水性の評価基準は、次の通りである。

S：ゴバン目塗膜が100個残存し、且つフチカケが生じていない、

A：ゴバン目塗膜が100個残存しているが、フチカケが生じている、

B：ゴバン目塗膜が90～99個残存している、

C：ゴバン目塗膜の残存数が89個以下である。

[0412] 総合評価：

本発明の属する自動車車体等の塗装分野においては、得られる塗膜の平滑性、鮮映性、フリップフロップ性及び耐水性の全てが優れており、かつメタリックムラが抑制されていることが重要である。従って、以下の基準にて総合評価を行った：

S：上記平滑性におけるLW値が10以下であり、上記鮮映性におけるSW値が15以下であり、かつフリップフロップ性、メタリックムラ及び耐水性が全てSである、

A：LW値が10以下であり、SW値が15以下であり、フリップフロップ性、メタリックムラ及び耐水性が全てS又はAであり、かつ少なくとも1つがAである、

B : LW値が10以下であり、SW値が15以下であり、フリップフロップ性、メタリックムラ及び耐水性が全てS、A又はBであり、かつ少なくとも1つがBである、

C : LW値が10より大きい、SW値が15より大きい、又はフリップフロップ性、メタリックムラ及び耐水性の少なくとも1つがCである。

[0413]

[表17]

表5

		水性第1 着色塗 料名	水性第2 着色塗 料名	平滑性	鮮映性	光輝感		耐水性	総合評価
						フリップ フロップ性	マトリックスラ		
実施例	1	X-1	Y-1	7	12	S	S	S	S
	2	X-1	Y-2	8	12	S	S	S	S
	3	X-1	Y-3	7	11	S	S	S	S
	4	X-1	Y-4	7	12	S	S	S	S
	5	X-1	Y-5	7	12	S	S	S	S
	6	X-1	Y-6	7	13	S	S	S	S
	7	X-1	Y-7	7	12	S	S	S	S
	8	X-1	Y-8	7	13	S	S	S	S
	9	X-1	Y-9	8	12	S	S	S	S
	10	X-1	Y-10	8	12	S	S	S	S
	11	X-1	Y-11	8	12	A	S	A	A
	12	X-1	Y-12	9	13	A	S	S	A
	13	X-1	Y-13	8	13	A	S	S	A
	14	X-1	Y-14	7	12	S	A	S	A
	15	X-1	Y-15	8	12	S	A	S	A
	16	X-1	Y-16	8	14	A	A	S	A
	17	X-1	Y-17	7	13	S	S	S	S
	18	X-1	Y-18	9	13	A	S	S	A
	19	X-1	Y-19	8	12	S	S	S	S
	20	X-1	Y-20	8	13	S	S	S	S
	21	X-1	Y-21	9	13	A	S	S	A
	22	X-1	Y-22	9	13	A	S	S	A
	23	X-1	Y-23	9	14	A	S	S	A
	24	X-1	Y-24	7	13	S	S	S	S
	25	X-1	Y-25	8	13	S	S	A	A
	26	X-1	Y-26	8	13	S	S	S	S
	27	X-1	Y-27	9	12	S	S	S	S
	28	X-1	Y-28	8	12	S	S	S	S
	29	X-1	Y-29	8	12	A	S	S	A
	30	X-1	Y-30	7	12	S	S	S	S
	31	X-1	Y-31	7	12	S	S	A	A
	32	X-1	Y-32	9	14	A	A	A	A
	33	X-1	Y-33	8	13	A	A	A	A
	34	X-1	Y-34	8	12	S	S	A	A
	35	X-1	Y-35	9	13	S	S	S	S
	36	X-1	Y-36	9	14	A	S	S	A

[表18]

表5 (続き)

		水性第1 着色塗 料名	水性第2 着色塗 料名	平滑性	鮮映性	光輝感		耐水性	総合評価
						フリップ フロップ [®] 性	メタリックムラ		
実施例	37	X-1	Y-37	9	14	A	S	A	A
	38	X-1	Y-38	7	13	A	A	S	A
	39	X-1	Y-39	6	12	S	S	S	S
	40	X-1	Y-40	8	12	S	A	S	A
	41	X-1	Y-41	8	12	A	A	S	A
	42	X-1	Y-42	8	13	A	A	A	A
	43	X-1	Y-43	9	12	A	S	A	A
	44	X-1	Y-44	9	12	S	A	S	A
	45	X-1	Y-45	8	12	S	A	A	A
	46	X-1	Y-46	8	12	S	A	S	A
	47	X-1	Y-47	8	13	S	A	S	A
	48	X-1	Y-48	9	13	S	S	A	A
	49	X-1	Y-49	9	12	A	A	A	A
	50	X-1	Y-50	7	12	S	A	S	A
	51	X-1	Y-51	9	14	A	S	A	A
	52	X-1	Y-52	9	13	A	A	A	A
	53	X-1	Y-53	8	12	S	A	A	A
	54	X-1	Y-54	7	14	A	A	A	A
	55	X-1	Y-55	6	13	S	S	A	A
	56	X-1	Y-56	6	14	A	A	S	A
	57	X-2	Y-3	9	14	A	A	A	A
	58	X-1	Y-3	6	10	S	S	S	S
比較例	1	X-1	Y-57	27	29	C	C	S	C
	2	X-1	Y-58	28	30	C	C	S	C
	3	X-1	Y-59	24	21	C	C	S	C
	4	X-1	Y-60	25	21	C	C	S	C
	5	X-1	Y-61	19	20	B	B	S	C
	6	X-1	Y-62	28	29	C	C	S	C
	7	X-1	Y-63	29	32	C	C	S	C
	8	X-3	Y-3	10	20	A	B	B	C
	9	X-1	Y-61	17	17	B	B	S	C

請求の範囲

[請求項1]

下記の工程（１）～（４）：

（１） 被塗物上に、（Ａ）被膜形成性樹脂及び（Ｂ）顔料を含有する水性第１着色塗料（Ｘ）を塗装して、未硬化の第１着色塗膜を形成する工程であって、

上記被膜形成性樹脂（Ａ）が、（Ａ１）酸価が 30 mg KOH/g 以下である水酸基含有ポリエステル樹脂を含有する、工程、

（２） 工程（１）で得られた未硬化の着色塗膜上に、（Ｃ）被膜形成性樹脂及び（Ｄ）共重合体を含有する水性第２着色塗料（Ｙ）を塗装して、未硬化の第２着色塗膜を形成する工程であって、

上記共重合体（Ｄ）が、（ｄ１）マクロモノマー及び（ｄ２）親水基を有する重合性不飽和モノマーを含有する（ｄ）モノマー成分を共重合することによって得られる共重合体であり、

上記マクロモノマー（ｄ１）が、炭素数 $4\sim 24$ のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー（ｍ１）を $5\sim 100$ 質量％含有するモノマー成分（ｍ）を重合することにより得られ、 $1,000\sim 10,000$ の範囲内の数平均分子量を有する重合体鎖からなる基本骨格を有し、かつ重合性不飽和基を有するマクロモノマーである、工程、

（３） 工程（２）で得られた未硬化の第２着色塗膜上に、クリアーコート塗料（Ｚ）を塗装して未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、ならびに

（４） 工程（１）～（３）で形成された未硬化の第１着色塗膜、未硬化の第２着色塗膜及び未硬化のクリアーコート塗膜を加熱することによって、これら３つの塗膜を同時に硬化させる工程、を順次行うことを特徴とする複層塗膜形成方法。

[請求項2]

水性第１着色塗料（Ｘ）が被膜形成性樹脂（Ａ）として酸価 30 mg KOH/g 以下の水分散性水酸基含有アクリル樹脂（Ａ２）を含有する請求項１に記載の複層塗膜形成方法。

- [請求項3] 水性第1着色塗料(X)が被膜形成性樹脂(A)としてさらに水酸基含有ポリウレタン樹脂(A3)を含有する請求項1に記載の複層塗膜形成方法。
- [請求項4] 前記被膜形成性樹脂(C)が(c1-1)疎水性重合性不飽和モノマー5～70質量%、(c1-2)水酸基含有重合性不飽和モノマー0.1～25質量%、(c1-3)カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー0.1～20質量%及び(c1-4)上記重合性不飽和モノマー(c1-1)～(c1-3)以外の重合性不飽和モノマー0～94.8質量%からなるモノマー成分(c1)を共重合することにより得られる酸価1～100mg KOH/g、水酸基価1～100mg KOH/gの水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C1)である、請求項1に記載の複層塗膜形成方法。
- [請求項5] 水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C1)が、コア・シェル型構造を有し、かつコア部が、コア部を構成するモノマー成分の合計質量を基準として、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0.1～30質量%及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー70～99.9質量%をモノマー成分とする共重合体(C1'-1)であり、かつコア部とシェル部を構成するモノマー成分の合計量における各モノマーの含有割合が、コア部とシェル部とを構成するモノマー成分の合計質量を基準として疎水性重合性不飽和モノマー(c1-1)5～70質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー(c1-2)0.1～25質量%、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(c1-3)0.1～20質量%及び上記重合性不飽和モノマー(c1-1)～(c1-3)以外の重合性不飽和モノマー(c1-4)0～94.8質量%のコア・シェル型水分散性水酸基含有アクリル樹脂(C1')である請求項1に記載の複層塗膜形成方法。
- [請求項6] モノマー成分(m)が、少なくともその一部として、水酸基含有重合

性不飽和モノマー（ m_2 ）を、モノマー成分（ m ）の合計質量を基準として、5～60質量％含有する請求項1に記載の複層塗膜形成方法。

[請求項7] (d₂)成分が、N-置換（メタ）アクリルアミド、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーである請求項1に記載の複層塗膜形成方法。

[請求項8] モノマー成分（ d ）が、モノマー成分（ d ）の合計質量を基準にして、（ d_1 ）成分を1～40質量％、（ d_2 ）成分を5～99質量％含有する、請求項1に記載の複層塗膜形成方法。

[請求項9] 請求項1に記載の複層塗膜形成方法により形成された塗膜を有する物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D1/36(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)

B05D1/36

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
P, A	JP 2012-57012 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims; paragraphs [0140] to [0163] (Family: none)	1-9
P, A	JP 2011-225802 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims; paragraphs [0189] to [0212] (Family: none)	1-9
A	WO 2009/157588 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 30 December 2009 (30.12.2009), claims & JP 2011-525415 A & US 2011/0111242 A1 & GB 2472751 A & CN 102076427 A	1-9

☒ 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
08 May, 2012 (08.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059340

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-154050 A (Nippon Paint Co., Ltd., Mazda Motor Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; paragraph [0019] & US 2009/0186228 A1 & EP 2075075 A2 & CN 101474614 A	1-9
A	WO 2005/75587 A1 (Nippon Paint Co., Ltd.), 18 August 2005 (18.08.2005), claims & US 2006/0121204 A1 & GB 2426007 A & WO 2005/075587 A1 & KR 10-2007-0020214 A & CN 1918251 A	1-9
A	JP 2003-334487 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 25 November 2003 (25.11.2003), claims; paragraph [0011] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B05D1/36(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. B05D1/36

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
P A	JP 2012-57012 A (関西ペイント株式会社) 2012. 03. 22, 特許請求の 範囲, [0140]-[0163] (ファミリーなし)	1 - 9
P A	JP 2011-225802 A (関西ペイント株式会社) 2011. 11. 10, 特許請求 の範囲, [0189]-[0212] (ファミリーなし)	1 - 9
A	WO 2009/157588 A1 (関西ペイント株式会社) 2009. 12. 30, 特許請求 の範囲 & JP 2011-525415 A & US 2011/0111242 A1 & GB 2472751 A & CN 102076427 A	1 - 9

☒ 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

0 8 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

4 S

9 5 4 3

▲吉▼澤 英一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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 2009-154050 A (日本ペイント株式会社, マツダ株式会社) 2009.07.16, 特許請求の範囲, [0019] & US 2009/0186228 A1 & EP 2075075 A2 & CN 101474614 A	1 - 9
A	WO 2005/75587 A1 (日本ペイント株式会社) 2005.08.18, 特許請求 の範囲 & US 2006/0121204 A1 & GB 2426007 A & WO 2005/075587 A1 & KR 10-2007-0020214 A & CN 1918251 A	1 - 9
A	JP 2003-334487 A (関西ペイント株式会社) 2003.11.25, 特許請求 の範囲, [0011] (ファミリーなし)	1 - 9