

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7615045号
(P7615045)

(45)発行日 令和7年1月16日(2025.1.16)

(24)登録日 令和7年1月7日(2025.1.7)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 9 D	133/04 (2006.01)	C 0 9 D	133/04
C 0 9 D	7/61 (2018.01)	C 0 9 D	7/61
C 0 9 D	101/00 (2006.01)	C 0 9 D	101/00
C 0 9 D	7/65 (2018.01)	C 0 9 D	7/65
C 0 9 D	5/02 (2006.01)	C 0 9 D	5/02
請求項の数 5 (全47頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-556118(P2021-556118)	(73)特許権者	000001409
(86)(22)出願日	令和2年11月11日(2020.11.11)		関西ペイント株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/042037		兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(87)国際公開番号	WO2021/095760	(74)代理人	110000796
(87)国際公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)		弁理士法人三枝国際特許事務所
審査請求日	令和5年8月25日(2023.8.25)	(72)発明者	酒井 健次
(31)優先権主張番号	特願2019-205552(P2019-205552)		神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
(32)優先日	令和1年11月13日(2019.11.13)		関西ペイント株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	成田 信彦
			神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
(31)優先権主張番号	特願2019-238571(P2019-238571)		関西ペイント株式会社内
(32)優先日	令和1年12月27日(2019.12.27)	審査官	小久保 敦規
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 水性塗料組成物、塗装物品及び複層塗膜形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）、アルミニウムフレーク顔料（B）及び水分散性セルロース系粘性調整剤（C）を含有する水性塗料組成物であって、該アルミニウムフレーク顔料（B）の含有量が、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として5～50質量部の範囲内であり、かつ該水性塗料組成物中の固形分が20～35質量%である水性塗料組成物。

【請求項2】
水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）が、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（c）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（d）70～99.9質量%を共重合することにより得られる共重合体（I）のコアと、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）1～35質量%、疎水性重合性不飽和モノマー（e）5～60質量%、ならびに水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び疎水性重合性不飽和モノマー（e）以外の重合性不飽和モノマー（f）5～94質量%を共重合することにより得られる共重合体（II）のシェルを構成成分とするコア／シェル型複層構造を有する水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）を含む請求項1に記載の水性塗料組成物。

【請求項3】
前記水分散性セルロース系粘性調整剤（C）が、リン酸基、カルボキシ基及びスルホン酸基から選ばれる少なくとも一種の官能基を含有する水分散性セルロース系粘性調整剤で

ある請求項 1 又は 2 に記載の水性塗料組成物。

【請求項 4】

被塗物上に、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物を硬化させた硬化塗膜を有する塗装物品。

【請求項 5】

(1) 被塗物に、ベースコート塗料組成物 (X) を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

(2) 前記未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物 (Y) 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、並びに

(3) 前記未硬化のベースコート塗膜及び前記未硬化のクリアーコート塗膜を加熱して、両塗膜を同時に硬化させる工程を含む複層塗膜形成方法であって、

前記ベースコート塗料組成物 (X) が請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物である複層塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔関連出願の相互参照〕

本出願は、2019年11月13日に出願された、日本国特許出願第2019-205552号明細書及び2019年12月27日に出願された、日本国特許出願第2019-238571号明細書（これら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。本発明は、水性塗料組成物、塗装物品及び複層塗膜形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

被塗物上に塗料を塗装する目的は、主に美観の付与及び素材の保護であり、自動車等の分野においては美観の観点から、光輝感を有する塗膜が使用されることがある。また、そのような光輝感を有する塗膜を得るために、光輝性顔料を含有させることが知られている。

【0003】

上記光輝性顔料は、被塗物の面に平行になるように配向し、見る方向によって色調が変化する独特の意匠性を呈するものである。

【0004】

この見る方向によって色調が変化するという特徴はフリップフロップ性と呼ばれ、この色調の変化が大きい方が、フリップフロップ性が高いとされ、光輝性顔料を含有する塗膜としての光輝感に優れるとされている。

【0005】

さらに、最近では、環境負荷低減等の観点から、塗料を水性化することが求められている。

【0006】

例えば、特許文献1では、蒸着金属膜を粉砕して金属片とした光輝性顔料と、20～150mg KOH/g（固形分）の酸価を有する水性セルローズ誘導体とを含み、前記水性セルローズ誘導体を主たるバインダー樹脂とし、前記光輝性顔料の含有量がPWCで20～70質量%であることを特徴とする水性ベース塗料組成物が、良好な金属調光沢を塗膜に付与できることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2009-155537号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

塗料組成物を塗装して得られる硬化塗膜は、一般に、厚い方が水及び空気等の塗膜を劣

10

20

30

40

50

化させる物質の遮断能力が高く、優れた塗膜性能を有する。また、塗装回数を増やさずに厚い硬化塗膜を得る方法として、塗料中の固形分の割合を高くする方法が挙げられる。

【0009】

しかしながら、特許文献1に記載の技術は、塗料中の固形分の割合が高い場合に十分な光輝感を得られない場合があった。

【0010】

本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、比較的高い固形分割合を有し、かつ、光輝感に優れた塗膜を形成することができる水性塗料組成物を提供することを解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）、鱗片状光輝性顔料（B）及び水分散性セルロース系粘性調整剤（C）を含有する水性塗料組成物であって、該鱗片状光輝性顔料（B）の含有量が、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として1～50質量部の範囲内であり、かつ該水性塗料組成物中の固形分（固形分含量）が10質量%より高く35質量%以下である水性塗料組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は以下の水性塗料組成物及び複層塗膜形成方法を提供するものである。

【0013】

項1. 水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）、鱗片状光輝性顔料（B）及び水分散性セルロース系粘性調整剤（C）を含有する水性塗料組成物であって、該鱗片状光輝性顔料（B）の含有量が、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として1～50質量部の範囲内であり、かつ該水性塗料組成物中の固形分が10質量%より高く35質量%以下である水性塗料組成物。

【0014】

項2. 水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）が、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（c）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（d）70～99.9質量%を共重合することにより得られる共重合体（I）のコアと、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）1～35質量%、疎水性重合性不飽和モノマー（e）5～60質量%、ならびに水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び疎水性重合性不飽和モノマー（e）以外の重合性不飽和モノマー（f）5～94質量%を共重合することにより得られる共重合体（II）のシェルを構成成分とするコア／シェル型複層構造を有する水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）を含む項1に記載の水性塗料組成物。

【0015】

項3. 前記水分散性セルロース系粘性調整剤（C）が、リン酸基、カルボキシ基及びスルホン酸基から選ばれる少なくとも一種の官能基を含有する水分散性セルロース系粘性調整剤である項1又は2に記載の水性塗料組成物。

【0016】

項4. 被塗物上に、項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を硬化させた硬化塗膜を有する塗装物品。

【0017】

項5. （1）被塗物に、ベースコート塗料組成物（X）を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

（2）前記未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物（Y）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、並びに

（3）前記未硬化のベースコート塗膜及び前記未硬化のクリアーコート塗膜を加熱して、両塗膜を同時に硬化させる工程を含む複層塗膜形成方法であって、

10

20

30

40

50

前記ベースコート塗料組成物（X）が項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物である複層塗膜形成方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、比較的高い固形分割合を有し、かつ、光輝感に優れた塗膜を形成することができる水性塗料組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明について詳述するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

【0020】

水性塗料組成物

本発明の水性塗料組成物は、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）、鱗片状光輝性顔料（B）及び水分散性セルロース系粘性調整剤（C）を含有する水性塗料組成物であって、該鱗片状光輝性顔料（B）の含有量が、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として1～50質量部の範囲内であり、かつ該水性塗料組成物中の固形分が10質量%より高く35質量%以下である。

【0021】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）は、通常、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び該水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）と共重合可能な他の重合性不飽和モノマー（b）を、例えば、水性媒体中でのエマルジョン重合法等のそれ自体既知の方法によって共重合させることにより製造することができる。

【0022】

水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）は、1分子中に水酸基及び重合性不飽和基をそれぞれ少なくとも1個有する化合物であり、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；これら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；分子末端に水酸基を有す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。

【0023】

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（a）と共重合可能な他の重合性不飽和モノマー（b）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（a）からは除かれる。上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）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。

【0024】

なお、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、（メタ）アクリルアミド基、ビニルエーテル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、マレイミド基等が挙げられる。

【0025】

なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」はアクリレート又はメタクリレートを意味し、「（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。さらに、「（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。

【0026】

水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）と共重合可能な他の重合性不飽和モノマー（b）

10

20

30

40

50

）としては、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）に望まれる特性に応じて適宜選択して使用することができる。該モノマー（b）の具体例としては、以下の（i）～（xix）に記載するものを挙げるることができる。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、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、イソステアシル（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。

（ii）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。

（iii）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。

（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：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。

（vi）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。

（vii）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。

（viii）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。

（ix）ビニル化合物：例えば、*N*-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロブレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等。

（x）カルボキシ基含有重合性不飽和モノマー：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。

（xi）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、*N*，*N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*，*N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*，*N*-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、2-（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロライド、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物等。

（xii）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：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、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）アクリレート等。

（xiii）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。

（xiv）分子末端にアルコキシ基を有するポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アク

10

20

30

40

50

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：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、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：例えば、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：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-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 i x) 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。

【0027】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)は、該樹脂中の水酸基の一部にポリイソシアネート化合物をウレタン化反応させることにより伸長させ高分子量化した、いわゆるウレタン変性アクリル樹脂と併用することもできる。

【0028】

水酸基含有重合性不飽和モノマー(a)は、モノマー(a)及びモノマー(b)の合計量を基準にして、一般に1~50質量%、好ましくは2~40質量%、さらに好ましくは3~30質量%の範囲内で使用することができる。

【0029】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)は、貯蔵安定性、得られる塗膜の耐水性等の観点から、一般に1~200mg KOH/g、特に2~150mg KOH/g、さらに特に5~100mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好ましい。

【0030】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)は、また、得られる塗膜の耐水性等の観点から、一般に1~200mg KOH/g、特に2~150mg KOH/g、さらに特に5~80mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好ましい。

【0031】

上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)は、形成塗膜の光輝感向上等の観点から、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(c)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(d)70~99.9質量%を共重合することにより得られる共重合体(I)のコアと、水酸基含有重合性不飽和モノマー(a)1~35質量%、疎水性重合性不飽和モノマー(e)5~6

10

20

30

40

50

0 質量%、ならびに水酸基含有重合性不飽和モノマー (a) 及び疎水性重合性不飽和モノマー (e) 以外の重合性不飽和モノマー (f) 5~94 質量%を共重合することにより得られる共重合体 (II) のシェルを構成成分とするコア/シェル型複層構造を有する水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A') を含むことが好ましい。

【0032】

コアを構成する重合性不飽和基を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 (c) としては、例えば、アリル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタンジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントリ (メタ) アクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパントリ (メタ) アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテレフタレート、ジビニルベンゼン等が挙げられ、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。

【0033】

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 (c) は、モノマー (c) 及びモノマー (d) の合計質量を基準として、一般に0.1~30 質量%、好ましくは0.5~10 質量%、さらに好ましくは1~5 質量%の範囲内で使用することができる。

【0034】

また、コアを構成す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 (d) は、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 (c) と共重合可能な重合性不飽和モノマーであり、1分子中に1個の重合性不飽和基、例えば、ビニル基、(メタ) アクリロイル基、アリル基等を含有する化合物が包含される。

【0035】

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 (d) の具体例としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、n-ヘキシル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、「イソステアリルアクリレート」(商品名、大阪有機化学工業社製)、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) アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル (メタ) アクリレート；イソボルニル (メタ) アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー；アダマンチル (メタ) アクリレート等のアダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物；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、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、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物等の含窒素重合性不飽和モノマー等が挙げられ、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。

【0036】

他方、シェルを構成する水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）としては、前述したように、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；（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；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種以上組み合わせて使用することができる。

【0037】

水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）は、モノマー（a）、モノマー（e）及びモノマー（f）の合計質量を基準として、一般に1～35質量%、好ましくは5～25質量%、さらに好ましくは8～20質量%の範囲内で使用することができる。

【0038】

また、シェルを構成する疎水性重合性不飽和モノマー（e）には、炭素数が6以上の直鎖状、分岐状もしくは環状で飽和又は不飽和の炭化水素基を含有する重合性不飽和モノマーが包含され、具体的には、例えば、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、「イソステアリルアクリレート」（商品名、大阪有機化学工業社製）、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）アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー；アダマンチル（メタ）アクリレート等のアダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物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種以上組み合わせて使用することができる。炭素数が6以上の直鎖状、分岐状もしくは環状で飽和又は不飽和の炭化水素基の炭素数の上限は限定されないが、例えば、炭素数が18以下のものが挙げられ、好ましくは炭素数が13以下のものが挙げられ、より好ましくは炭素数が8以下のものが挙げられる。水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）に用いる疎水性重合性不飽和モノマー（e）としては、形成塗膜の平滑性、鮮映性等の観点から、なかでも、ビニル芳香族化合物が好ましく、スチレンが特に好ましい。

【0039】

疎水性重合性不飽和モノマー（e）は、モノマー（a）、モノマー（e）及びモノマー（f）の合計量を基準として、一般に5～60質量%、特に8～40質量%、さらに特に9～25質量%の範囲内で使用することが好ましい。

【0040】

また、シェルを構成する水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び疎水性重合性不飽和モノマー（e）以外の重合性不飽和モノマー（f）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（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、β-カルボキシエチルアクリレート等のカルボキシ基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。重合性不飽和モノマー（f

）に包含されるアルキル（メタ）アクリレートとしては、アルキル部分の炭素数が1～5のアルキル（メタ）アクリレートが挙げられ、アルキル部分の炭素数が1～4のアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。

【0041】

水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び疎水性重合性不飽和モノマー（e）以外の重合性不飽和モノマー（f）は、形成塗膜の平滑性を確保できる点から、その成分の少なくとも一部として、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（g）を含むことが好適である。

【0042】

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（g）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、β-カルボキシエチルアクリレート等を挙げることができ、なかでも、（メタ）アクリル酸が好適である。

【0043】

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（g）は、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）の水性媒体中における安定性ならびに形成塗膜の平滑性及び耐水性等の観点から、モノマー（a）、モノマー（e）及びモノマー（f）の合計質量を基準として、一般に1～40質量%、特に6～25質量%、さらに特に11～19質量%の範囲内で使用することが好ましい。

【0044】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）は、形成塗膜の耐水性等の観点から、一般に1～70mg KOH/g、特に2～60mg KOH/g、さらに特に5～45mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好適である。

【0045】

また、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）は、貯蔵安定性、形成塗膜の耐水性等の観点から、一般に5～90mg KOH/g、特に10～70mg KOH/g、さらに特に15～50mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好適である。

【0046】

さらに、形成塗膜のメタリックムラの発生抑制及びフリップフロップ性向上等の観点から、モノマー（a）、モノマー（e）及びモノマー（f）として、重合性不飽和基を1分子中に1個のみ有する重合性不飽和モノマーを使用し、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）のシェルを未架橋型とすることが好ましい。

【0047】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）は、例えば、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（c）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（d）70～99.9質量%を含有するモノマー混合物（I）を乳化重合して得られるエマルジョン中に、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）1～35質量%、疎水性重合性不飽和モノマー（e）5～60質量%及び上記モノマー（a）及びモノマー（d）以外の重合性不飽和モノマー（f）5～94質量%を含有するモノマー混合物（II）を添加し、さらに重合させることによって得ることができる。

【0048】

上記モノマー混合物の乳化重合は、それ自体既知の方法、例えば、乳化剤の存在下で重合開始剤を使用して行うことができる。

【0049】

上記乳化剤としては、アニオン性乳化剤又はノニオン性乳化剤が好適である。該アニオン性乳化剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸等の有機酸のナトリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられ、また、該ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニ

10

20

30

40

50

ルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

【0050】

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を有するポリオキシアルキレン基含有アニオン性乳化剤、1分子中に該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乳化剤等を使用して、なかでも、反応性アニオン性乳化剤を使用することが好適である。

10

【0051】

上記反応性アニオン性乳化剤としては、(メタ)アリル基、(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、アンモニウム塩等を挙げることができる。なかでも、形成塗膜の耐水性に優れるため、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好ましい。該スルホン酸化合物のアンモニウム塩としては、例えば、「ラテムルS-180A」(商品名、花王社製)等の市販品を挙げることができる。

【0052】

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さらに好ましい。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)、「SR-1025A」(商品名、旭電化工業社製)等の市販品を挙げることができる。

20

【0053】

上記乳化剤は、使用される全モノマーの合計量を基準にして、通常0.1~15質量%、好ましくは0.5~10質量%、さらに好ましくは1~5質量%の範囲内で使用することができる。

【0054】

前記重合開始剤としては、油溶性、水溶性のいずれのタイプのものであってもよく、例えば、ベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(2-メチルプロピオンニトリル)、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノブタン酸)、ジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせ用いることができる。

30

40

【0055】

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、レドックス重合系としてもよい。

【0056】

上記重合開始剤は、使用される全モノマーの合計質量を基準にして、通常0.1~5質量%、特に0.2~3質量%の範囲内で使用することが好ましい。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、該重合開始剤は、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

50

重合時に一括して添加してもよく又は滴下してもよい。

【0057】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）は、上記のようにして得られるエマルジョンに、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）、疎水性重合性不飽和モノマー（e）ならびに上記モノマー（a）及びモノマー（e）以外の重合性不飽和モノマー（f）を含むモノマー混合物（II）を添加し、さらに重合させることによって得ることができる。

【0058】

モノマー混合物（II）は、必要に応じて、前記で列記したような重合開始剤、連鎖移動剤、還元剤、乳化剤等の成分を適宜含有することができる。

【0059】

また、モノマー混合物（II）はそのまま滴下することもできるが、モノマー混合物（II）を水性媒体に分散し、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。

【0060】

モノマー混合物（II）の重合は、例えば、乳化されていてもよいモノマー混合物（II）を一括で又は滴下で上記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ことにより行うことができる。

【0061】

上記の如くして得られる水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）は、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（c）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（d）を含有するモノマー混合物（I）から形成される共重合体（I）をコアとし、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）、疎水性重合性不飽和モノマー（e）ならびに上記モノマー（a）及び（e）以外の重合性不飽和モノマー（f）を含有するモノマー混合物（II）から形成される共重合体（II）をシェルとするコア／シェル型複層構造を有することができる。

【0062】

また、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）は、共重合体（I）を得る工程と共重合体（II）を得る工程の間に、他の樹脂層を形成する重合性不飽和モノマー（1種又は2種以上の混合物）を供給して乳化重合を行なう工程を追加することによって、3層又はそれ以上の層からなる樹脂粒子としてもよい。

【0063】

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

【0064】

コア／シェル型複層構造を有する水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）における共重合体（I）と共重合体（II）の割合は、形成塗膜のメタリックムラの発生抑制及びフリップフロップ性向上等の観点から、共重合体（I）／共重合体（II）の固形分質量比で、一般に10／90～90／10、特に50／50～85／15、さらに特に65／35～80／20の範囲内にあることが好ましい。

【0065】

上記のようにして得られる水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）は、一般に10～1

10

20

30

40

50

、000nm、特に20～500nmの範囲内の平均粒子径を有することができる。なお、上記水酸基含有アクリル樹脂の平均粒子径は、測定温度20℃で、コールターカウンタ法によって測定された値である。この測定は、例えば、「COULTER N4型」（商品名、ベックマン・コールター社製）を用いて行うことができる。

【0066】

得られる水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）の水分散体粒子の機械的安定性を向上させるために、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）が有するカルボキシル基等の酸性基を中和剤により中和することが望ましい。該中和剤としては、酸性基を中和することができるものであれば特に制限はなく使用することができ、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、これらの中和剤は、中和後の水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A'）の水分散液のpHが約6.5～約9.0となるような量で用いることが望ましい。

【0067】

鱗片状光輝性顔料（B）

本発明の水性塗料組成物における鱗片状光輝性顔料（B）としては、例えば、アルミニウムフレーク顔料、蒸着金属フレーク顔料、光干渉性顔料等を挙げることができる。これらの顔料は得られる塗膜に求められる質感によって1種又は2種以上を適宜選択して用いることができる。

【0068】

アルミニウムフレーク顔料は、一般にアルミニウムをボールミル又はアトライターミル中で粉碎媒液の存在下、粉碎助剤を用いて粉碎、摩砕して製造される。該アルミニウムフレーク顔料の製造工程における粉碎助剤としては、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸等の高級脂肪酸のほか、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコールが使用される。上記粉碎媒液としてはミネラルスピリット等の脂肪族系炭化水素が使用される。

【0069】

上記アルミニウムフレーク顔料は、粉碎助剤の種類によって、リーフィングタイプとノンリーフィングタイプに大別することができる。本発明の水性塗料組成物においては、耐水性及び光輝感に優れた塗膜を形成する観点からノンリーフィングタイプの鱗片状アルミニウム顔料を使用することが好ましい。ノンリーフィングタイプの鱗片状アルミニウム顔料としては、表面を特に処理していないものも使用できるが、表面を処理したものを使用してもよい。該表面を処理したノンリーフィングタイプの鱗片状アルミニウム顔料としては、例えば、表面を樹脂で被覆せしめたもの、シリカで表面を処理したもの、リン酸及び／又はリン酸基含有樹脂で表面を処理したもの、モリブデン酸で表面を処理したもの、シランカップリング剤で表面を処理したもの等使用することができる。以上の各種表面処理の中から一種の処理をせしめたものを使用することができるが、複数種類の処理をせしめたものを使用してもよい。

【0070】

また上記アルミニウムフレーク顔料は、アルミニウムフレーク顔料表面に着色顔料を被覆してさらに樹脂被覆せしめたもの、アルミニウムフレーク顔料表面に酸化鉄等の金属酸化物を被覆したもの等の着色アルミニウム顔料を使用してもよい。

【0071】

上記アルミニウムフレーク顔料は、平均粒子径が1～100μmの範囲内のものを使用することが、光輝感に優れた塗膜を形成する観点から好ましく、より好ましくは平均粒子径が5～50μmの範囲内、特に好ましくは7～30μmの範囲内のものである。厚さは0.01～1.0μmの範囲内のものを使用することが好ましく、特に好ましくは0.02～0.5μmの範囲内のものである。

【0072】

本発明において鱗片状光輝性顔料（B）の平均粒子径は、マイクロトラック粒度分布測

定装置 M T 3 3 0 0 (商品名、日機装社製)を用いてレーザー回折散乱法によって測定した体積基準粒度分布のメジアン径を意味する。また、該鱗片状光輝性顔料(B)の厚さは、該鱗片状光輝性顔料(B)を含む塗膜断面を顕微鏡にて観察して厚さを画像処理ソフトを使用して測定し、100個以上の測定値の平均値として定義するものとする。

【0073】

蒸着金属フレーク顔料は、ベース基材上に金属膜を蒸着させ、ベース基材を剥離した後、蒸着金属膜を粉碎することにより得られる。上記基材としては、例えばフィルム等を挙げることができる。

【0074】

上記金属の材質としては、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、金、銀、銅、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロム、ステンレス等が挙げられる。なかでも特に入手しやすさ及び取扱いやすさ等の観点から、アルミニウム又はクロムが好適である。本明細書では、アルミニウムを蒸着して得られた蒸着金属フレーク顔料を「蒸着アルミニウムフレーク顔料」と呼び、クロムを蒸着して得られた蒸着金属フレーク顔料を「蒸着クロムフレーク顔料」と呼ぶ。

【0075】

蒸着金属フレーク顔料としては、蒸着金属皮膜1層から形成されたものを使用することができるが、蒸着金属皮膜にさらに他の金属又は金属酸化物が形成された複層のタイプのものを使用してもよい。

【0076】

蒸着アルミニウムフレーク顔料は、表面がシリカ処理されていることが、貯蔵安定性、及び光輝感に優れた塗膜を得る等の観点から好ましい。

【0077】

上記蒸着アルミニウムフレーク顔料として使用できる市販品としては例えば、「METALURE」シリーズ(商品名、エカルト社製)、「Hydroshine WS」シリーズ(商品名、エカルト社製)、「Decomet」シリーズ(商品名、シュレンク社製)、「Metasheen」シリーズ(商品名、BASF社製)等を挙げることができる。

【0078】

上記蒸着クロムフレーク顔料として使用できる市販品としては例えば、「Metalure Liquid Black」シリーズ(商品名、エカルト社製)等を挙げることができる。

【0079】

上記蒸着金属フレーク顔料の平均厚みは、好ましくは0.01~1.0 μm、より好ましくは、0.015~0.1 μmである。

【0080】

上記蒸着金属フレーク顔料の平均粒子径(D50)は好ましくは1~50 μm、より好ましくは5~20 μmである。

【0081】

前記光干渉性顔料としては、透明乃至半透明な基材を酸化チタンで被覆した光干渉性顔料を使用することが好ましい。本明細書では、透明な基材とは、可視光線を少なくとも90%透過する基材を指す。半透明な基材とは、可視光線を少なくとも10%~90%未満透過する基材を指す。

【0082】

光干渉性顔料とは、マイカ、人工マイカ、ガラス、酸化鉄、酸化アルミニウム、及び各種金属酸化物等の透明乃至半透明な鱗片状基材の表面に、該基材とは屈折率が異なる金属酸化物が被覆された鱗片状光輝性顔料である。上記金属酸化物としては、酸化チタン及び酸化鉄等を挙げることができ、該金属酸化物の厚さの違いによって、光干渉性顔料は種々の異なる干渉色を発現することができる。

【0083】

該光干渉性顔料としては具体的には、下記に示す金属酸化物被覆マイカ顔料、金属酸化

10

20

30

40

50

物被覆アルミナフレーク顔料、金属酸化物被覆ガラスフレーク顔料、金属酸化物被覆シリカフレーク顔料等を挙げることができる。

【0084】

金属酸化物被覆マイカ顔料は、天然マイカ又は人工マイカを基材とし、該基材表面を金属酸化物が被覆した顔料である。天然マイカとは、鉱石のマイカ（雲母）を粉碎した鱗片状基材である。人工マイカとは、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 K_2SiF_6 、 Na_2SiF_6 等の工業原料を加熱し、約 1500°C の高温で熔融し、冷却して結晶化させて合成したものであり、天然のマイカと比較した場合において、不純物が少なく、大きさ及び厚さが均一なものである。人工マイカの基材としては具体的には、フッ素金雲母（ $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）、カリウム四ケイ素雲母（ $\text{KMg}_{2.5}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）、ナトリウム四ケイ素雲母（ $\text{NaMg}_{2.5}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）、Naテニオライト（ $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）、LiNaテニオライト（ $\text{LiMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）等が知られている。

10

【0085】

金属酸化物被覆アルミナフレーク顔料は、アルミナフレークを基材とし、基材表面を金属酸化物が被覆した顔料である。アルミナフレークとは、鱗片状（薄片状）酸化アルミニウムを意味し、無色透明なものである。該アルミナフレークは酸化アルミニウム単一成分である必要はなく、他の金属の酸化物を含有するものであってもよい。

【0086】

金属酸化物被覆ガラスフレーク顔料とは、鱗片状のガラスを基材とし、基材表面を金属酸化物が被覆した顔料である。該金属酸化物被覆ガラスフレーク顔料は、基材表面が平滑なため、強い光の反射が生じる。

20

【0087】

金属酸化物被覆シリカフレーク顔料は、表面が平滑で且つ厚さが均一な基材である鱗片状シリカを金属酸化物が被覆した顔料である。

【0088】

上記光干渉性顔料は、分散性、耐水性、耐薬品性、耐候性等を向上させるための表面処理が施されたものであってもよい。

【0089】

上記光干渉性顔料は、光輝感に優れた塗膜を得る観点から、平均粒子径が $5\sim 30\mu\text{m}$ 、特に $7\sim 20\mu\text{m}$ の範囲内のものを使用することが好ましい。

30

【0090】

また、上記光干渉性顔料は、真珠調光沢に優れた塗膜を得る観点から、厚さが $0.05\sim 1\mu\text{m}$ 、特に $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ の範囲内のものを使用することが好ましい。

【0091】

水性塗料組成物における鱗片状光輝性顔料（B）は、平均粒子径が $1\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内のものを使用することが、ハイライトで高い光沢度を有し、粒子感が小さく緻密な金属調又は真珠調光沢を有する塗膜を形成する観点から好ましく、より好ましくは平均粒子径が $5\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内、特に好ましくは $7\sim 30\mu\text{m}$ の範囲内のものである。厚さは $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲内のものを使用することが好ましく、特に好ましくは $0.02\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲内のものである。

40

【0092】

水分散性セルロース系粘性調整剤（C）

本発明の水性塗料組成物における水分散性セルロース系粘性調整剤としては、光輝感に優れた塗膜を得る観点から、セルロースナノファイバー及び／又はセルロースナノクリスタルを使用することが好ましい。

【0093】

上記セルロースナノファイバーは、セルロースナノフィブリル、フィブリレーティドセルロースと称されることがある。また、上記セルロースナノクリスタルはナノセルロースクリスタルと称されることがある。

50

【0094】

上記セルロースナノファイバーは、光輝感に優れた塗膜を得る観点から、数平均繊維径が、好ましくは2～500nm、より好ましくは2～250nm、さらに好ましくは2～150nmの範囲内である。また、数平均繊維長は、好ましくは0.1～20μm、より好ましくは0.1～15μm、さらに好ましくは0.1～10μmの範囲内である。また、数平均繊維長を数平均繊維径で除した数値であるアスペクト比は、好ましくは50～10000、より好ましくは50～5000、さらに好ましくは50～1000の範囲内である。

【0095】

上記数平均繊維径及び数平均繊維長は、例えば、セルロースナノファイバーを水で希釈した試料を分散処理し、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、これを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した画像から測定及び算出される。

【0096】

上記セルロースナノファイバーは、セルロース原料を解繊し、水中で安定化させたものを使用することが好ましい。

【0097】

また、上記セルロースナノファイバーは、セルロース原料を公知の方法を用いてアニオン変性させ、種々処理を行って、水性溶媒に分散された水分散液を使用することが好ましい。例えば、セルロース原料に、カルボキシル基、カルボキシルメチル基、リン酸基、スルホン酸基等の基を、公知の方法により導入し、得られた変性セルロースを洗浄して変性セルロースの分散液を調製し、この分散液に機械的せん断力を加えて解繊してセルロースナノファイバーを使用することが好ましい。

【0098】

セルロースナノファイバーの市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製のレオクリスタ（登録商標）、王子ホールディングス株式会社製のアウロ・ヴィスコ（登録商標）等が挙げられる。また、前記セルロースナノクリスタルの市販品としては、例えば、Celluforce社製の「Celluforce NCC」等が挙げられる。本発明においては、例えば、次のように調製されたセルロースナノファイバーを使用することができる。上記セルロースナノファイバーは、例えば以下の方法で製造することができる。

【0099】

セルロース原料に、カルボキシル基、カルボキシルメチル基、リン酸基、スルホン酸基等の基を、公知の方法により導入し、得られた変性セルロースを洗浄して変性セルロースの分散液を調製し、この分散液に機械的せん断力を加えて解繊する。

【0100】

ここでセルロース原料は、セルロースを主体とした様々な形態の材料を意味し、具体的には例えば、パルプ（木材パルプ、ジュート、マニラ麻、ケナフ等の草本由来のパルプ等）；微生物によって生産されるセルロース等の天然セルロース；セルロースを銅アンモニア溶液、モルホリン誘導体等の何らかの溶媒に溶解した後に紡糸された再生セルロース；及び上記セルロース原料に加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、爆砕処理、振動ボールミル等の機械的処理等を行うことによってセルロースを解重合した微細セルロース；等が挙げられる。

【0101】

上記セルロース原料の解繊方法としては、セルロース原料が繊維状態を保持している限り特に制限はないが、例えば、ホモジナイザー、グラインダー等を用いた機械的解繊処理、酸化触媒等を用いた化学的処理、微生物等を用いた生物的处理といった方法が挙げられる。

【0102】

また、上記セルロースナノファイバーとしては、アニオン変性セルロースナノファイバーを使用することもできる。アニオン変性セルロースナノファイバーとしては、例えば、カルボキシル化セルロースナノファイバー、カルボキシルメチル化セルロースナノファイ

10

20

30

40

50

バー、リン酸変性セルロースナノファイバー、スルホン酸変性セルロースナノファイバー等が挙げられる。上記アニオン変性セルロースナノファイバーは、例えば、セルロース原料に、カルボキシル基、カルボキシメチル、リン酸基、スルホン酸基等の官能基を公知の方法により導入し、得られた変性セルロースを洗浄して変性セルロースの分散液を調製し、この分散液を解繊して得ることができる。

【0103】

上記カルボキシル化セルロースは、例えば、前記セルロース原料を、N-オキシ化合物、臭化物、及びヨウ化物若しくはこれらの混合物からなる群から選択される化合物の存在下で酸化剤を用いて水中で酸化することによって得ることができる。

【0104】

N-オキシ化合物の使用量は、セルロースをナノファイバー化できる触媒量であれば特に制限されない。臭化物又はヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で適宜選択できる。

【0105】

上記酸化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸又はそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物等を使用できる。酸化セルロースにおけるカルボキシル基量は、該酸化セルロースの固形分質量に対して、 0.2 mmol/g 以上となるように条件を設定することが好ましい。カルボキシル基量は、酸化反応時間の調整；酸化反応温度の調整；酸化反応時のpHの調整；N-オキシ化合物、臭化物、ヨウ化物、酸化剤等の添加量の調整等を行なうことにより調整できる。

【0106】

前記カルボキシメチル基の導入は、次のように行うことができる。

【0107】

前記セルロース原料と溶媒とを混合し、セルロース原料のグルコース残基当たり $0.5 \sim 20$ 倍モルの水酸化アルカリ金属をマーセル化剤として使用して、反応温度 $0 \sim 70^\circ\text{C}$ 、反応時間 $15 \sim 8$ 時間程度で、マーセル化処理を行う。その後、カルボキシメチル化剤をグルコース残基当たり $0.05 \sim 10.0$ 倍モル添加し、反応温度 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 、反応時間 $30 \sim 10$ 時間反応せしめ、セルロース分子中の水酸基にカルボキシメチル基を導入することができる。

【0108】

上記セルロース原料にカルボキシメチル基を導入して得られた変性セルロースにおけるグルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は $0.02 \sim 0.50$ であることが好ましい。

【0109】

上記のようにして得られたアニオン変性セルロースは、水性溶媒中で分散液としてから粉碎機を使用して解繊することができる。使用される粉碎機は、高速せん断型、衝突型、ビーズミル型、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式のいずれのタイプのもも使用することができる。また、これらの複数を組み合わせて使用することもできる。これらの中では高速せん断型、衝突型、高速回転式の解繊装置を使用することが、より強いせん断力をメディアによる汚染のリスクが低い条件で処理できる観点から好ましい。

【0110】

また、上記アニオン変性セルロースを塩基性の中和剤により中和したセルロースナノファイバー又はセルロースナノクリスタルも、水分散性セルロース系粘性調整剤として好適に使用することができる。かかる中和剤による中和により、上記水分散性セルロース系粘性調整剤を含有する水性塗料組成物によって形成される塗膜の耐水付着性を向上させることができる。上記アニオン変性セルロースの中和剤としては、水酸化ナトリウム等の無機金属塩基；第四級アンモニウム塩、アミン（第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン）等の有機塩基を使用することができる。なかでも、得られる塗膜の耐水性等の観点から、上記第四級アンモニウム塩、アミン（第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン）等

10

20

30

40

50

の有機塩基を使用することが好ましい。好ましい第四級アンモニウム塩は水酸化第四級アンモニウムである。アミンとしてはアルキルアミン及びアルコールアミンを挙げることができ、アルキルアミンとしては、N-ブチルアミン、N-オクチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン等を挙げることができ、アルコールアミンとしては、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、ジメチルエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等を挙げることができる。

【0111】

中和剤の含有量は、アニオン変性セルロースの一部又は全部を中和できる量であれば特に限定されないが、含有する酸基に対する中和当量として、0.2～1.0当量が望ましい。

【0112】

本発明の水性塗料組成物における水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)の含有量(固形分含有量)は、光輝感に優れた塗膜を得る点から、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として好ましくは2～80質量部であり、より好ましくは10～60質量部であり、さらに好ましくは20～50質量部である。また、本発明の水性塗料組成物における鱗片状光輝性顔料(B)の含有量は、光輝感に優れた塗膜を得る点から、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、1～50質量部であることを特徴とし、好ましくは3～45質量部であり、さらに好ましくは5～40質量部である。なかでも、好ましくは5～35質量部であり、さらに好ましくは5～30、特に好ましくは10～28質量部である。本発明の水性塗料組成物における水分散性セルロース系粘性調整剤(C)の含有量(固形分含有量)は、光輝感に優れた塗膜を得る点から、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、好ましくは0.1～30質量部であり、より好ましくは0.5～20質量部であり、さらに好ましくは1～15質量部である。従って、好ましい実施形態において、本発明の水性塗料組成物における水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)の固形分含有量、鱗片状光輝性顔料(B)の含有量及び水分散性セルロース系粘性調整剤(C)の固形分含有量は、光輝感に優れた塗膜を得る点から、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として以下の範囲であることが好適である。水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)：2～80質量部、好ましくは10～60質量部、さらに好ましくは20～50質量部、鱗片状光輝性顔料(B)：1～50質量部、好ましくは3～35質量部、さらに好ましくは5～30質量部、水分散性セルロース系粘性調整剤(C)：0.1～30質量部、好ましくは0.5～20質量部、さらに好ましくは1～15質量部。

【0113】

その他の成分

水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)以外のバインダー成分

水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)以外のバインダー成分としては、従来から塗料分野において使用されている、基体樹脂及び場合によりさらに硬化剤を含んでなる、それ自体既知のバインダー成分を使用することができる。該基体樹脂の種類としては、例えば、水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)以外のアクリル樹脂、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、水酸基、カルボキシ基、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。

【0114】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)以外のバインダー成分としては、特に、基体樹脂としての水酸基含有樹脂を架橋剤と組み合わせて含んでなるものが好適である。

【0115】

水酸基含有樹脂

水酸基含有樹脂は、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する樹脂である。

【0116】

水酸基含有樹脂は、得られる塗膜の耐水性等の観点から、一般に1～300mg KOH/g、特に5～250mg KOH/g、さらに特に10～180mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好ましい。

【0117】

水酸基含有樹脂は、分子内に酸基を有することもできる。該酸基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基等が挙げられ、特に、カルボキシル基が好適である。

【0118】

上記水酸基含有樹脂は、酸基、好ましくはカルボキシル基を塩基性化合物で中和することにより、水酸基含有樹脂を水溶性化又は水分散化することが好ましい。上記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、ネオペンタノールアミン、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-n-プロパノールアミン、ジ-i s o-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を挙げることができる。これらの塩基性化合物は、水酸基含有樹脂の酸基に対して通常0.1～1.5当量、好ましくは0.2～1.2当量の範囲内で使用することができる。

【0119】

塗料組成物の貯蔵安定性、得られる塗膜の耐水性等の観点から、水酸基含有樹脂は、一般に1～200mg KOH/g、特に2～150mg KOH/g、さらに特に3～90mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好ましい。また、水酸基含有樹脂として酸価が10mg KOH/g以下の水酸基含有樹脂を使用する場合には、上記塩基性化合物を用いて中和することに代えて、該水酸基含有樹脂と乳化剤とを混合し、機械的なせん断力を加えて攪拌して該水酸基含有樹脂を水中に強制的に分散させることにより、水性塗料として使用することもできる。

【0120】

上記水酸基含有樹脂としては、ポリエステル樹脂、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外のアクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせ使用することができる。なかでも、水酸基含有樹脂は、水酸基含有ポリエステル樹脂及び水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0121】

水酸基含有ポリエステル樹脂

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

【0122】

水酸基含有ポリエステル樹脂は、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。

【0123】

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。

【0124】

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、オクタデカン二酸、クエン酸、ブタンテトラカルボ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 1～6、好ましくは 1～4 の低級アルキルエステル化物等が挙げられる。上記脂肪族多塩基酸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。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。

【0125】

上記脂環族多塩基酸は、一般に、1 分子中に 1 個以上の脂環式構造と 2 個以上のカルボキシル基を有する化合物、該化合物の酸無水物及び該化合物のエステル化物である。脂環式構造は、主として 4～6 員環構造であることができる。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 1～6、好ましくは 1～4 の低級アルキルエステル化物等が挙げられる。上記脂環族多塩基酸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。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。

【0126】

上記芳香族多塩基酸は、一般に、1 分子中に 2 個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物、該芳香族化合物の酸無水物及び該芳香族化合物のエステル化物である。芳香族多塩基酸としては、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 1～6、好ましくは 1～4 の低級アルキルエステル化物等が挙げられる。上記芳香族多塩基酸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。上記芳香族多塩基酸としては、なかでも、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸を使用することが好ましい。

【0127】

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、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。

【0128】

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、ジブ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、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、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、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ジメチロールプロピオン酸等の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、ポリブ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；グリセリンの脂肪酸エステル化物等が挙げられる。

【0129】

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できる。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；ブ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、Momentive 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るアルコール化合物等が挙げられる。

【0130】

水酸基含有ポリエステル樹脂の製造方法は、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。

【0131】

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、これらの成分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、得られる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を製造してもよい。

【0132】

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、テトライソブチ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。

【0133】

また、前記水酸基含有ポリエステル樹脂は、該樹脂の製造中又は製造後に、脂肪酸、モ

10

20

30

40

50

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。

【0134】

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E10P」（商品名、Momentive Specialty Chemicals社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）を好適に用いることができる。

【0135】

また、上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネート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、イソホロレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,6-ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1,3-（イソシアナトメチル）シクロヘキサン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。

【0136】

水酸基含有ポリエステル樹脂としては、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%であるものが好ましく、25～95mol%であるものがより好ましく、30～90mol%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の観点から、好ましい。

【0137】

水酸基含有ポリエステル樹脂は、得られる塗膜の耐水性等の観点から、一般に1～200mg KOH/g、特に2～180mg KOH/g、さらに特に5～170mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好適である。

【0138】

また、水酸基含有ポリエステル樹脂は、得られる塗膜の平滑性、耐水性等の観点から、一般に500～50,000、特に1,000～30,000、さらに特に1,200～10,000の範囲内の数平均分子量を有することが好適である。

【0139】

上記水酸基含有ポリエステル樹脂は、カルボキシル基を有することが好ましく、この場合、水酸基含有ポリエステル樹脂（A1-2）は、一般に5～150mg KOH/g、特に10～100mg KOH/g、さらに特に15～80mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好適である。

【0140】

本発明の水性塗料組成物が上記水酸基含有ポリエステル樹脂を含有する場合、該水酸基含有ポリエステル樹脂の含有量は、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、2～80質量部、好ましくは5～60質量部、さらに好ましくは10～50質量部の範囲内であることが好適である。

【0141】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂は、通常、前記

水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び該水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）と共重合可能な他の重合性不飽和モノマー（b）を、例えば、有機溶媒中での溶液重合法等のそれ自体既知の方法によって共重合させることにより製造することができる。

【0142】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂は、該樹脂中の水酸基の一部にポリイソシアネート化合物をウレタン化反応させることにより伸長させ高分子量化した、いわゆるウレタン変性アクリル樹脂と併用することもできる。

【0143】

水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）は、モノマー（a）及びモノマー（b）の合計量を基準にして、一般に1～50質量%、好ましくは2～40質量%、さらに好ましくは3～30質量%の範囲内で使用することができる。

【0144】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂は、貯蔵安定性、得られる塗膜の耐水性等の観点から、一般に1～200mg KOH/g、特に2～150mg KOH/g、さらに特に5～100mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好ましい。

【0145】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂は、また、得られる塗膜の耐水性等の観点から、一般に1～200mg KOH/g、特に2～150mg KOH/g、さらに特に5～80mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好ましい。

【0146】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂は、さらに、得られる塗膜の外観、耐水性等の観点から、一般に2,000～5,000,000、特に4,000～1,000,000、さらに特に8,000～500,000の範囲内の重量平均分子量を有することが好ましい。

【0147】

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ィー（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）に基いて、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-8120GPC」（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：1mL/minの条件下で測定することができる。

【0148】

本発明の水性塗料組成物が上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂を含有する場合、該水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂の含有量は、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、2～80質量部、好ましくは5～60質量部、さらに好ましくは10～50質量部の範囲内であることが好適である。

【0149】

また、本発明の水性塗料組成物において、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）以外の水酸基含有アクリル樹脂は、形成塗膜のメタリックムラの発生抑制及びフリップフロップ性向上等の観点から、水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂を含むことが好ましい。

【0150】

上記水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂は、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び前記リン酸基を有する重合性不飽和モノマー（xvi）、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からなるモノマー成分を、それ自体既知の

10

20

30

40

50

方法、例えば、有機溶媒中での溶液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。

【0151】

上記水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂において、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）、リン酸基を有する重合性不飽和モノマー（xvi）及びその他の重合性不飽和モノマーの使用割合は、これらのモノマーの合計量を基準にして下記の範囲内とすることができる。

【0152】

水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）：1～50質量%、好ましくは5～40質量%、さらに好ましくは10～30質量%、

リン酸基含有重合性不飽和モノマー（xvi）：1～70質量%、好ましくは10～55質量%、さらに好ましくは20～45質量%、

その他の重合性不飽和モノマー：0～98質量%、好ましくは5～85質量%、さらに好ましくは25～70質量%。

【0153】

上記水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂は、一般に15～200mg KOH/g、特に20～140mg KOH/g、さらに特に30～100mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好適である。

【0154】

また、該水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂は、一般に10～200mg KOH/g、特に40～170mg KOH/g、さらに特に60～150mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好適である。

【0155】

さらに、該水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂は、一般に2,000～100,000、特に4,000～50,000、さらに特に8,000～30,000の範囲内の数平均分子量を有することが好適である。

【0156】

本発明の水性塗料組成物が上記水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂を含有する場合、該水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂の含有量は、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、0.1～20質量部、好ましくは0.5～15質量部、さらに好ましくは1～10質量部の範囲内であることが好適である。

（水酸基含有ポリウレタン樹脂）

本発明の水性塗料組成物において、水酸基含有ポリウレタン樹脂を使用することによって、得られる塗膜の耐チップング性を向上させることができる。

【0157】

水酸基含有ポリウレタン樹脂としては、例えば、脂肪族及び／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なる群より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、これを第3級アミンで中和し、水中に乳化分散させた後、必要に応じてポリアミン等の鎖伸長剤、架橋剤及び／又は停止剤を含む水性媒体と混合して、イソシアネート基が実質的に無くなるまで反応させてなるものを挙げることができる。

【0158】

上記方法により、通常、平均粒径が約0.001～約3μmの水分散性水酸基含有ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。

【0159】

本発明の水性塗料組成物が上記水酸基含有ポリウレタン樹脂を含有する場合、該水酸基含有ポリウレタン樹脂の含有量は、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、2～80質量部、好ましくは5～60質量部、さらに好ましくは10～50質量部の範囲内であることが好適である。

10

20

30

40

50

【0160】

硬化剤

硬化剤は、上記水酸基含有樹脂中に存在する水酸基及び場合により存在しうるカルボキシル基、エポキシ基等の架橋性官能基と反応して、本発明の水性塗料組成物を硬化させ得る官能基含有化合物である。本明細書において、該硬化剤は水性塗料中の樹脂固形分に含まれるものとする。

【0161】

上記硬化剤としては、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、得られる塗膜の光輝感、耐水性及び耐チップング性等の観点から、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が好ましく、さらに、得られる塗料の貯蔵安定性の観点から、アミノ樹脂が特に好ましい。

10

【0162】

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。

20

【0163】

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-1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール等が挙げられる。

【0164】

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

30

【0165】

なかでも、耐水性等に優れた塗膜が得られるという観点から、水酸基含有樹脂として、原料の酸成分中の脂肪族多塩基酸及び脂環族多塩基酸の合計含有量が、該酸成分の合計量を基準として30～97mol%の範囲内にあり且つ芳香族多塩基酸の含有量が3～70mol%の範囲内にある酸成分を用いて製造される水酸基含有ポリエステル樹脂を用い、且つ硬化剤（として、上記メチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルエーテル化メラミン樹脂及びメチル-ブチル混合エーテル化メラミン樹脂から選ばれる少なくとも1種のアルキルエーテル化メラミン樹脂を用いてなる塗料組成物が特に好適である。

40

【0166】

また、上記メラミン樹脂は、一般に400～6,000、特に700～4,000、さらに特に1,000～3,000の範囲内の重量平均分子量を有することが好ましい。

【0167】

メラミン樹脂としては市販品を使用でき、具体的には、例えば、「サイメル202」、「サイメル203」、「サイメル204」、「サイメル211」、「サイメル238」、「サイメル250」、「サイメル251」、「サイメル303」、「サイメル323」、

50

「サイメル 3 2 4」、「サイメル 3 2 5」、「サイメル 3 2 7」、「サイメル 3 5 0」、「サイメル 3 8 5」、「サイメル 1 1 5 6」、「サイメル 1 1 5 8」、「サイメル 1 1 1 6」、「サイメル 1 1 3 0」（以上、オルネクスジャパン社製、商品名）、「ユーバン 1 2 0」、「ユーバン 2 0 H S」、「ユーバン 2 0 S E 6 0」、「ユーバン 2 0 2 1」、「ユーバン 2 0 2 8」、「ユーバン 2 8 - 6 0」（以上、三井化学社製、商品名）等が挙げられる。

【0 1 6 8】

また、硬化剤としてメラミン樹脂を使用する場合、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との塩等を触媒として使用することができる。

【0 1 6 9】

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り、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、該ポリイソシアネートの誘導体等が包含される。

【0 1 7 0】

上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、1, 2 - ブチレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - 又は 2, 2, 4 - 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、2, 6 - ジイソシアナトヘキサン酸メチル（慣用名：リジンジイソシアネート）等の脂肪族ジイソシアネート；2, 6 - ジイソシアナトヘキサン酸 2 - イソシアナトエチル、1, 6 - ジイソシアナト - 3 - イソシアナトメチルヘキサン、1, 4, 8 - トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11 - トリイソシアナトウンデカン、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6 - トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7 - トリメチル - 1, 8 - ジイソシアナト - 5 - イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

【0 1 7 1】

前記脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3 - シクロペンテンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサンジイソシアネート、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、メチル - 2, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2, 6 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - もしくは 1, 4 - ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（慣用名：水添キシリレンジイソシアネート）又はその混合物、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；1, 3, 5 - トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2 - （3 - イソシアナトプロピル） - 2, 5 - ジ（イソシアナトメチル） - ビシクロ（2. 2. 1）ヘプタン、2 - （3 - イソシアナトプロピル） - 2, 6 - ジ（イソシアナトメチル） - ビシクロ（2. 2. 1）ヘプタン、3 - （3 - イソシアナトプロピル） - 2, 5 - ジ（イソシアナトメチル） - ビシクロ（2. 2. 1）ヘプタン、5 - （2 - イソシアナトエチル） - 2 - イソシアナトメチル - 3 - （3 - イソシアナトプロピル） - ビシクロ（2. 2. 1）ヘプタン、6 - （2 - イソシアナトエチル） - 2 - イソシアナトメチル - 3 - （3 - イソシアナトプロピル） - ビシクロ（2. 2. 1）ヘプタン、5 - （2 - イソシアナトエチル） - 2 - イソシアナトメチル - 2 - （3 - イソシアナトプロピル） - ビシクロ（2. 2. 1）ヘプタン、6 - （2 - イソシアナトエチル） - 2 - イソシアナトメチル - 2 - （3 - イソシアナトプロピル） - ビシクロ（2. 2. 1）ヘプタン等の脂環族トリイソシアネート等を挙げることができる。

【0 1 7 2】

前記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-もしくは1, 4-キシレンジイソシアネート又はその混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-もしくは1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名: テトラメチルキシレンジイソシアネート)又はその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼン等の芳香脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

【0173】

前記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、*m*-フェレンジイソシアネート、*p*-フェレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4'-もしくは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート又はその混合物、2, 4-もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート又はその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート; トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート; 4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の芳香族テトライソシアネート等を挙げることができる。

【0174】

前記ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルードMDI、ポリメリックMDI)、クルードTDI等を挙げることができる。

【0175】

上記ポリイソシアネート及びその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。これらポリイソシアネートのうち、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及びこれらの誘導体を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好適である。

【0176】

また、前記ポリイソシアネート化合物としては、上記ポリイソシアネート及びその誘導体と、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を使用することもできる。

【0177】

ポリイソシアネート化合物は、得られる塗膜の耐水性の観点から、該ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基と前記水酸基含有樹脂中の水酸基との当量比(NCO/OH)が通常0.5~2.0、特に0.8~1.5の範囲内となる割合で使用することが好ましい。

【0178】

前記ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記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。

【0179】

上記ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等のフェノール系; 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; 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; 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; 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；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；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；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；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；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；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；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；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；エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリ等の亜硫酸塩系；アゾール系の化合物等が挙げられる。上記アゾール系の化合物としては、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ベンジル-3,5-ジメチルピラゾール、4-ニトロ-3,5-ジメチルピラゾール、4-ブロモ-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又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。

【0180】

ブロック剤としては、なかでも、オキシム系のブロック剤、活性メチレン系のブロック剤、ピラゾール又はピラゾール誘導体が好適である。

【0181】

また、上記ブロック剤として、1個以上のヒドロキシル基と1個以上のカルボキシル基を有するヒドロキシカルボン酸、例えば、ヒドロキシピバリン酸、ジメチロールプロピオン酸等を使用することもできる。

【0182】

また、上記ヒドロキシカルボン酸を用いてイソシアネート基をブロックした後、該ヒドロキシカルボン酸のカルボキシル基を中和して水分散性を付与したブロック化ポリイソシアネート化合物を好適に用いることができる。

【0183】

また、水分散性水酸基含有アクリル樹脂及び／又はその他の基体樹脂が、カルボキシル基、エポキシ基等の架橋性官能基を有する場合、硬化剤として、該官能基と反応し得る架橋性官能基を有する硬化剤を使用することができる。

【0184】

このような硬化剤としては、例えば、上記架橋性官能基と反応し得る、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物等が挙げられ、なかでも、カルボキシル基と反応し得るポリカルボジイミド化合物が好ましい。

【0185】

ポリカルボジイミド化合物は、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化合物であり、例えば、イソシアネート基含有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。

【0186】

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

10

20

30

40

50

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。

【0187】

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」（商品名、いずれも日清紡社製）等の市販品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」（商品名、いずれも日清紡社製）等の市販品を使用することができる。

【0188】

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種以上組み合わせて使用することができる。

【0189】

本発明の水性塗料組成物が上記硬化剤を含有する場合、該硬化剤の含有量は、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、5～70質量部、好ましくは10～50質量部、さらに好ましくは20～40質量部の範囲内であることが好適である。

【0190】

疎水性溶媒

本発明の水性塗料組成物は、得られる塗膜の平滑性向上の観点から、さらに、疎水性溶媒を含有することが好ましい。

【0191】

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

【0192】

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

【0193】

本発明の水性塗料組成物が疎水性溶媒を含有する場合、疎水性溶媒の含有量は、該水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、通常10～100質量部であり、特に20～90質量部、さらに特に30～80質量部の範囲内であることが好適である。

【0194】

その他の成分

本発明の水性塗料組成物は、さらに必要に応じて、着色顔料、体質顔料、増粘剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、有機溶剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤を、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて含有することが

10

20

30

40

50

できる。

【0195】

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。

【0196】

体質顔料としては、例えば、タルク、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、等が挙げられる。

【0197】

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、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；ブルロニック（登録商標）ポリエーテル、ポリエーテルジアルキルエステル、ポリエーテルジアルキルエーテル、ポリエーテルエポキシ変性物等のポリエーテル系増粘剤；ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体の部分エステル等の無水マレイン酸共重合物系増粘剤；ポリアמידアミン塩等のポリアמיד系増粘剤等が挙げられる。

【0198】

これらの増粘剤はそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0199】

上記増粘剤としては、特にポリアクリル酸系増粘剤及び／又は会合型増粘剤が好適である。

【0200】

硬化触媒としては、例えば、有機金属化合物、酸化合物、塩基化合物等を挙げることができる。

【0201】

該有機金属化合物としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸リチウム、アセチルアセトン鉄（Ⅲ）、2-エチルヘキサン酸亜鉛、酢酸銅、三塩化バナジウム、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、テトラブチル錫、ジブチル錫オキシド、テトラ-*n*-ブチル-1,3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-*n*-プロピル-1,3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-*n*-ブチル-1,3-ジラウリルオキシジスタノキサン等の金属触媒を挙げることができ、特に、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジスタノキサン類等の有機錫系化合物が好ましい。さらに、低温焼き付けが要求される場合には、ジブチル錫ジアセテートが好適に用いられる。

【0202】

該酸化合物としては、例えば、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、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ブチルリン酸、オクチルリン酸等を挙げることができ、これらの酸のアミン中和物等も好適に用いられる。

【0203】

該塩基化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、*N*-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、*N*-ペンタメチルジエチレントリアミン、2-メチル-1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン等の化合物を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0204】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系吸収剤、トリアジン系吸収剤、サリチル酸誘導体系吸収剤、ベンゾフェノン系吸収剤等を挙げることができる。

【0205】

光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。

【0206】

水性塗料組成物の製造方法

本発明の水性塗料組成物は、以上に述べた各種成分を、通常の塗料化手段により、溶媒中に混合することにより調製することができる。

【0207】

本発明の水性塗料組成物中の固形分は10質量%より高く35質量%以下である。なかでも、15～33質量%の範囲内であることが好ましく、20～30質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

【0208】

また、本明細書において「水性塗料」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）中に、塗膜形成性樹脂成分、顔料等を分散及び／又は溶解させてなる塗料を意味する。本発明の水性塗料組成物中の水の含有量は10～90質量%、特に20～80質量%、さらに特に30～70質量%の範囲内にあることが好ましい。

【0209】

〔塗装物品〕

本発明の塗装物品は、本発明の水性塗料組成物を硬化させた硬化塗膜を被塗物上に有することを特徴とする。かかる実施形態において、本発明の塗装物品は、本発明の水性塗料組成物の硬化物である塗膜を被塗物上に有する。

【0210】

該硬化塗膜は、本発明の水性塗料組成物を被塗物に塗装することによりウェット塗膜（未硬化の塗膜）を形成した後、該ウェット塗膜を硬化させることにより得ることができる。

【0211】

被塗物としては、特に限定されるものではなく、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車車体の外板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器等の家庭電気製品の外板部等を挙げることができる。これらのうち、自動車車体の外板部及び自動車部品が好ましい。

【0212】

これらの被塗物の材質としては、特に限定されるものではなく、例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ブリキ、ステンレス鋼、亜鉛メッキ鋼、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類、各種のFRP等のプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリート等の無機材料；木材；紙、布等の繊維材料等を挙げることができる。これらのうち、金属材料及びプラスチック材料が好ましい。

【0213】

上記被塗物は、上記金属材料又は当該金属材料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い。さらに、該被塗物は、該金属表面に、各種電着塗料等の下塗り塗膜が形成されたものであってもよく、該下塗り塗膜上に中塗り塗膜が形成されたものであってもよい。

【0214】

本発明の水性塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されず、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等が挙げられ、これらの塗装方法でウェット塗膜を形成することができる。これらのうち、エアスプレー塗装、

10

20

30

40

50

回転霧化塗装等の方法が好ましい。塗装に際して、必要に応じて、静電印加してもよい。

【0215】

本発明の水性塗料組成物の塗布量は、硬化膜厚として、通常、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $2 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度、さらに特に好ましくは $8 \sim 18 \mu\text{m}$ 程度となる量であることが好ましい。

【0216】

ウェット塗膜の硬化は、被塗物に本発明の水性塗料組成物を塗装後、加熱することにより行うことができる。加熱は、公知の加熱手段により行うことができる。例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を使用することができる。加熱温度は、 $60 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度が好ましく、 $90 \sim 170^\circ\text{C}$ 程度がより好ましく、 $110 \sim 160^\circ\text{C}$ 程度が更に好ましい。加熱時間は、特に制限されるものではないが、通常、 $10 \sim 60$ 分間程度が好ましく、 $20 \sim 40$ 分間程度がより好ましい。

【0217】

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

【0218】

〔複層塗膜形成方法〕

本発明の水性塗料組成物は、ベースコート塗膜及びクリヤーコート塗膜からなる複層塗膜を、2コート1ベーク方式で前述の被塗物に形成する場合に、該ベースコート塗膜形成用として用いることができる。この場合の塗膜形成方法は、下記方法Ⅰに従って、行うことができる。

【0219】

＜方法Ⅰ＞

(1) 被塗物に、本発明の水性塗料組成物を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

(2) 前記未硬化のベースコート塗膜上に、クリヤーコート塗料組成物(Y)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、並びに

(3) 前記未硬化のベースコート塗膜及び前記未硬化のクリヤーコート塗膜を加熱して、両塗膜を同時に硬化させる工程を含む複層塗膜形成方法。

【0220】

上記方法Ⅰにおける被塗物は、下塗り塗膜が形成された自動車車体又は該下塗り塗膜上に中塗り塗膜が形成された自動車車体が好ましい。該下塗り塗膜は電着塗料によって形成されることが好ましく、カチオン電着塗料によって形成されることがさらに好ましい。また、上記未硬化の塗膜には、指触乾燥状態の塗膜及び半硬化乾燥状態の塗膜が含まれる。

【0221】

本発明の水性塗料組成物を、方法Ⅰの2コート1ベーク方式で塗装する場合、その塗膜厚は、硬化膜厚として、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $2 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度、さらに特に好ましくは $8 \sim 18 \mu\text{m}$ 程度である。

【0222】

また、上記未硬化のベースコート塗膜は、通常1種類のベースコート塗料組成物を使用して形成するが、2種以上のベースコート塗料組成物を使用して形成することもできる。その場合、少なくとも最上層のベースコート塗膜を形成するベースコート塗料組成物として本発明の水性塗料組成物を使用することができる。

【0223】

なお、2種以上のベースコート塗料組成物を使用する場合は、2種のベースコート塗料組成物を使用することが好ましい。

【0224】

具体的には、例えば、本発明の水性塗料組成物を用いてもよい第1ベースコート塗料を被塗物に塗装して第1ベースコート塗膜を形成した後、該第1ベースコート塗膜上に本発明の水性塗料組成物を用いた第2ベースコート塗料を塗装して第2ベースコート塗膜を形成することができる。

【0225】

この場合、形成される塗膜のフリップフロップ性の観点から、上記第1ベースコート塗膜は、硬化膜厚として、5～15 μm 、好ましくは7～13 μm であることが好適であり、また、上記第2ベースコート塗膜は、硬化膜厚として、0.5～8 μm 、好ましくは1～8 μm 、より好ましくは2～6 μm の範囲内であることが好適である。

【0226】

また、上記クリアーコート塗料組成物（Y）の塗装膜厚は、硬化膜厚として、10～80 μm 程度が好ましく、15～60 μm 程度がより好ましい。

【0227】

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

【0228】

塗膜の硬化は、前述の公知の加熱手段により行うことができる。加熱温度は、60～180℃程度が好ましく、90～170℃程度がより好ましく、110～160℃程度が更に好ましい。また、加熱時間は、10～60分間程度が好ましく、20～40分間程度がより好ましい。この加熱により、ベースコート塗膜及びクリアーコート塗膜の両塗膜を同時に硬化させることができる。

【0229】

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

【0230】

<方法II>

- (1) 被塗物に、中塗り塗料組成物を塗装して未硬化の中塗り塗膜を形成する工程、
- (2) 前記未硬化の中塗り塗膜上に、本発明の水性塗料組成物を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、
- (3) 前記未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物（Y）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、並びに
- (4) 前記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アーコート塗膜を加熱して、同時に硬化させる工程を含む複層塗膜形成方法。

【0231】

上記方法IIは、未硬化の中塗り塗膜上に、前記方法Iの塗膜形成方法を行うものであ

る。方法ⅠⅠにおける被塗物としては、下塗り塗膜を形成した自動車車体等が好ましい。上記下塗り塗膜は電着塗料によって形成されることが好ましく、カチオン電着塗料によって形成されることがさらに好ましい。

【0232】

方法ⅠⅠにおいて、中塗り塗料組成物の塗装膜厚は、通常、硬化膜厚で10～60 μm程度が好ましく、20～40 μm程度とするのがより好ましい。また、本発明の水性塗料組成物の塗装膜厚は、硬化膜厚として、0.5～50 μm程度、好ましくは2～40 μm程度、さらに好ましくは5～30 μm程度、さらに特に好ましくは8～18 μm程度が更に好ましい。また、クリヤーコート塗料組成物（Y）の塗装膜厚は、通常、硬化膜厚で10～80 μm程度が好ましく、15～60 μm程度とするのがより好ましい。

10

【0233】

また、方法ⅠⅠにおいて、中塗り塗料組成物として塗料を用いた場合には、該塗料塗装後に、プレヒートを行うことが好ましい。プレヒートの温度は、室温～100℃程度が好ましく、40～90℃程度がより好ましく、60～80℃程度が更に好ましい。プレヒートの時間は、30秒間～15分間程度が好ましく、1～10分間程度がより好ましく、2～5分間程度が更に好ましい。

【0234】

また、本発明の水性塗料組成物の塗装後に、プレヒートを行うことが好ましい。プレヒートの温度は、室温～100℃程度が好ましく、40～90℃程度がより好ましく、60～80℃程度が更に好ましい。プレヒートの時間は、30秒間～15分間程度が好ましく、1～10分間程度がより好ましく、2～5分間程度が更に好ましい。

20

【0235】

また、方法ⅠⅠにおいても、上記未硬化のベースコート塗膜は、通常1種類のベースコート塗料組成物を使用して形成するが、2種以上のベースコート塗料組成物を使用して形成することもできる。その場合、少なくとも最上層のベースコート塗膜を形成するベースコート塗料組成物として本発明の水性塗料組成物を使用することができる。

【0236】

なお、2種以上のベースコート塗料組成物を使用する場合は、2種のベースコート塗料組成物を使用することが好ましい。

【0237】

上記クリヤーコート塗料組成物（Y）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いたり、40～80℃程度で1～60分間程度プレヒートしたりすることができる。

30

【0238】

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の3層塗膜の硬化は、前述の公知の加熱手段により行うことができる。加熱温度は、60～180℃程度が好ましく、90～170℃程度がより好ましく、110～160℃程度が更に好ましい。また、加熱時間は、10～60分間程度が好ましく、20～40分間程度がより好ましい。この加熱により、中塗り塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤーコート塗膜の三層塗膜を同時に硬化させることができる。

40

【0239】

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

【0240】

上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、シラノール基等を挙げることができる。基体樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロッ

50

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。

【0241】

また、上記クリヤーコート塗料としては、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。

【0242】

また、上記クリヤーコート塗料組成物（Y）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。

10

【0243】

クリヤーコート塗料組成物（Y）の基体樹脂／架橋剤の組み合わせとしては、カルボキシル基含有樹脂／エポキシ基含有樹脂、水酸基含有樹脂／ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／ブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／メラミン樹脂等が好ましい。なかでも、形成される塗膜の粒子感の観点から、水酸基含有樹脂／ポリイソシアネート化合物の組み合わせが好ましい。

【0244】

上記方法ⅠⅠで用いられる中塗り塗料組成物としては、公知の熱硬化性中塗り塗料組成物をいずれも使用できる。例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂、架橋剤、着色顔料及び体質顔料を含有する熱硬化性塗料組成物を、好適に使用できる。

20

【0245】

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、ウレタン樹脂等を挙げることができる。架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、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等を挙げることができる。

【0246】

中塗り塗料組成物としては、有機溶剤型塗料組成物、水性塗料組成物、粉体塗料組成物のいずれを用いてもよい。これらのうち、水性塗料組成物を用いるのが好ましい。

30

【0247】

上記方法Ⅰ及びⅠⅠにおいて塗装は、公知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装等の方法によって塗装することができる。

【実施例】

【0248】

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り、質量基準を意味する。

【0249】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A）の製造

40

製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に脱イオン水 128.0 部、「アデカリアソーブ SR-1025」（商品名、ADEKA 製、乳化剤、有効成分 25%）2.0 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温させた。

【0250】

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

50

間熟成した後、5%2-(ジメチルアミノ)エタノール水溶液40.0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%の水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A-1)分散液を得た。得られた水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A-1)は、酸価33mg KOH/g、水酸基価25mg KOH/gであった。

【0251】

コア部用モノマー乳化物：脱イオン水40.0部、「アデカリアソープSR-1025」2.8部、メチレンビスアクリルアミド2.1部、スチレン2.8部、メチルメタクリレート16.1部、エチルアクリレート28.0部及びn-ブチルアクリレート21.0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。

【0252】

シェル部用モノマー乳化物：脱イオン水17.0部、「アデカリアソープSR-1025」1.2部、過硫酸アンモニウム0.03部、スチレン3.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.1部、メタクリル酸5.1部、メチルメタクリレート6.0部、エチルアクリレート1.8部及びn-ブチルアクリレート9.0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。

【0253】

製造例2

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に脱イオン水128.0部、「アデカリアソープSR-1025」(商品名、ADEKA製、乳化剤、有効成分25%)2.0部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温させた。

【0254】

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40.0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%の水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A-2)分散液を得た。得られた水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A-2)は、酸価13mg KOH/g、水酸基価9mg KOH/gであった。

【0255】

コア部用モノマー乳化物：脱イオン水40.0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、メチルメタクリレート52部、エチルアクリレート12部及びn-ブチルアクリレート10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。

【0256】

シェル部用モノマー乳化物：脱イオン水17.0部、「アデカリアソープSR-1025」1.2部、過硫酸アンモニウム0.03部、スチレン3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2部、メタクリル酸2部、メチルメタクリレート4部、エチルアクリレート1部及びn-ブチルアクリレート11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。

【0257】

水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)以外の基体樹脂の製造

水酸基含有アクリル樹脂の製造

製造例3

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器にプロピレングリコールモノプロピルエーテル35.0部を仕込み85℃に昇温後、メチルメタクリレート30.0部、2-エチルヘキシルアクリレート20.0部、n-

10

20

30

40

50

ブチルアクリレート 29.0 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 15.0 部、アクリル酸 6.0 部、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 15.0 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、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 10.0 部及び 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1.0 部の混合物を 1 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 時間熟成した。さらにジエタノールアミン 7.4 部及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 13.0 部を加え、固形分 55% の水酸基含有アクリル樹脂 (AC-1) 溶液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂 (AC-1) は酸価が 47 mg KOH/g、水酸基価が 72 mg KOH/g、重量平均分子量が 58,000 であった。

10

【0258】

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 25.0 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) 20.0 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 15.0 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 10.0 部、t-ブチルパーオキシオクタノエート 4.0 部からなる混合物 121.5 部を 4 時間かけて上記混合溶剤に加え、さらに t-ブチルパーオキシオクタノエート 0.5 部とイソプロパノール 20.0 部からなる混合物を 1 時間滴下した。その後、1 時間攪拌熟成して固形分 50% の水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂 (AC-2) 溶液を得た。得られた水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂 (AC-2) は酸価が 83 mg KOH/g、水酸基価が 29 mg KOH/g、重量平均分子量が 10,000 であった。

20

【0259】

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モノブチルリン酸 57.5 部、イソブタノール 41.0 部を入れ、90℃ まで昇温後、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 59.0 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 285 mg KOH/g であった。

30

【0260】

水酸基含有ポリエステル樹脂の製造

製造例 5

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 109.0 部、1, 6-ヘキサンジオール 141.0 部、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物 126.0 部及びアジピン酸 120.0 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 38.3 部を加え、170℃ で 30 分間反応させた後、2-エチル-1-ヘキサノールで希釈し、固形分 70% である水酸基含有ポリエステル樹脂 (PE-1) 溶液を得た。得られたポリエステル樹脂は、酸価が 46 mg KOH/g、水酸基価が 150 mg KOH/g、数平均分子量が 1,400 であった。

40

【0261】

鱗片状光輝性顔料 (B) を含有する光輝性顔料分散液の製造

製造例 6

攪拌混合容器内において、「アルペースト 6360NS」(商品名、東洋アルミニウム社製、アルミニウム顔料ペースト、アルミニウム含有量 70%) 21.4 部(固形分 1

50

5部)、製造例4で得た水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂(AC-2)溶液10.5部(固形分5.25部)及び2-エチル-1-ヘキサノール35部を均一に混合して、光輝性顔料分散液(P-1)を得た。

【0262】

製造例7～12

製造例6において、配合組成を下記の表1に示すものとする以外は、製造例6と同様にして、顔料分散液(P-2)～(P-7)を得た。

【0263】

【表1】

表1

		製造例						
		6	7	8	9	10	11	12
光輝性顔料分散液名		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
鱗片状光輝性顔料(B)	「アルペースト 6360NS」	21.4	17.1	25.7	35.7	57.1		14.3
	「アルミペースト GX-3100」 (注1)						52.6	
水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A)以外のバインダー成分	水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂(AC-2)	10.5	8.4	12.6	17.5	28.0	28.0	7.0
疎水性溶媒	2-エチル-1-ヘキサノール	35	35	35	35	35	35	35
合計		66.9	60.5	73.3	88.2	120.1	115.6	56.3

【0264】

なお、表1中の(注1)の鱗片状光輝性顔料は、以下のものを用いた。

(注1)「アルミペースト GX-3100」：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76%。

【0265】

水分散性セルロース系粘性調整剤(C)水分散液の製造

製造例13

マグネチックスターラーで攪拌した脱イオン水に対し、固形分濃度4%となるように「Celluforce NCC」(商品名、Celluforce社製、スルホン酸ナトリウム塩型ナノセルロースクリスタル、固形分100%)を徐々に添加後、2時間攪拌を継続することで、水分散性セルロース系粘性調整剤(C-1)水分散液(固形分4質量%)を得た。

【0266】

水性塗料組成物の調整

実施例1

攪拌混合容器に、製造例1で得た水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A-1)水分散液83.3部(固形分25.0部)、製造例3で得た水酸基含有アクリル樹脂(AC-1)溶液36.4部(固形分20部)、製造例5で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(PE-1)21.4部(固形分15部)、ポリウレタン樹脂(商品名「ユーコート UX-8100」、三洋化成工業社製、固形分35%)28.6部(固形分10部)、メラミン樹脂(商品名「サイメル325」、オルネクスジャパン社製、固形分80%)37.5部(固形分30.0部)及び製造例6で得た光輝性顔料分散液(P-1)66.9部を均一に混合し、更に、水分散性セルロース系粘性調整剤(商品名「レオクリスタ」第一工業製薬社製、固形分2%)125部(固形分2.5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pH8.0、塗料固形分25%の水性塗料組成物(X-1)を得た。

【0267】

実施例 2 ～ 2 4、比較例 1 ～ 6

実施例 1 において、配合組成を下記表 2 に示すものとする以外は、実施例 1 と同様にして、水性塗料組成物 (X-2) ～ (X-30) を得た。

【0268】

【表 2】

表2

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	
水性塗料組成物名			X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	
水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A)			水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A-1)	83.3	200.0	116.7	100.0	100.0	133.3	150.0
			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) 以外のハイン ダー成分	水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A) 以外 の水酸基含有アクリル 樹脂	水酸基含有アクリル樹脂 (AC-1)	36.4			45.5	40.9	54.5		
	水酸基含有ポリエステル 樹脂	水酸基含有ポリエステル 樹脂(PE-1)	21.4		28.6		25.0		35.7	
	ポリウレタン樹脂	「ユークト UX-8100」	28.6	28.6	42.9	42.9				
硬化剤	メラミン樹脂	「サイマル 325」	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	
	ブロッ化ポリイソシア ネート化合物	「ハ'化ジ'ュールVPLS2310」 (注2)								
光輝性顔料分散液			種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
			配合量	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9
水分散性セルロース系 粘性調整剤(C)			「レオクリス」	125	125	125	125	125	125	125
			水分散性セルロース系粘性 調整剤(C-1)水分散液							
水分散性セ ルロース系粘 性調整剤 (C) 以外の 粘性調整剤	水溶性セルロース系 粘性調整剤	「HEC AH-15F」(注3)								
		「セロゲン WS-C」(注4)								
	ポリアクリル酸系 粘性調整剤	「プライマル ASE-60」 (注5)								
		会合型粘性調整剤	「アデカノール UH-752」 (注6)							
水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準とした ときの鱗片状光輝性顔料(B)の含有量[質量部]			14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	
塗料固形分[%]			25	25	25	25	25	25	25	

【0269】

10

20

30

40

50

【表 3】

表2(続き-1)

			実施例					
			8	9	10	11	12	13
水性塗料組成物名			X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13
水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A)		水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A-1)	166.7		83.3	83.3	83.3	83.3
		水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A-2)		100.0				
水分散性水 酸基含有ア クリル樹脂(A) 以外のハイン ダー成分	水分散性水酸基含 有アクリル樹脂(A) 以 外の水酸基含有ア クリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂 (AC-1)		27.3	36.4	36.4	36.4	36.4
	水酸基含有ポリエス テル樹脂	水酸基含有ポリエステル 樹脂(PE-1)		28.6	21.4	21.4	21.4	21.4
	ポリウレタン樹脂	「ユーコート UX-8100」	57.1	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
硬化剤	メラミン樹脂	「サイメル 325」	37.5	31.3	18.8	37.5	37.5	37.5
	ブロッ化ポリイソシア ネート化合物	「ハ'化シ'ュールVPLS2310」 (注2)			39.5			
光輝性顔料分散液		種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
		配合量	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9
水分散性セルロース系 粘性調整剤(C)		「レオクリス列」	125	125	125	500	400	50
		水分散性セルロース系粘性 調整剤(C-1)水分散液						
水分散性セ ルロース系粘 性調整剤 (C) 以外の 粘性調整剤	水溶性セルロース系 粘性調整剤	「HEC AH-15F」(注3)						
		「セロゲン WS-C」(注4)						
	ポリアクリル酸系 粘性調整剤	「プライマル ASE-60」 (注5)						
		会合型粘性調整剤	「ア'カ'ール UH-752」 (注6)					
水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準とした ときの鱗片状光輝性顔料(B)の含有量[質量部]			14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
塗料固形分[%]			25	25	25	11	15	32

【0270】

10

20

30

40

50

【表 4】

表2(続き-2)

			実施例					
			14	15	16	17	18	19
水性塗料組成物名			X-14	X-15	X-16	X-17	X-18	X-19
水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A)	水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A-1)		83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3
	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) 以外のハ ⁺ イ ン ゲ ⁻ 成分	水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A) 以 外の水酸基含有ア クリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂 (AC-1)	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4
	水酸基含有ポリエス テル樹脂	水酸基含有ポリエステル 樹脂(PE-1)	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
	ポリウレタン樹脂	「ユークト UX-8100」	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
硬化剤	メラミン樹脂	「サイメル 325」	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
	ブロック化ポリイソシア ネート化合物	「ハ ⁺ 化ジユールVPLS2310」 (注2)						
光輝性顔料分散液		種類	P-1	P-1	P-1	P-2	P-3	P-4
		配合量	66.9	66.9	66.9	60.5	73.3	88.2
水分散性セルロース系 粘性調整剤(C)		「レオクリス列」				125	125	125
		水分散性セルロース系粘性 調整剤(C-1)水分散液	37.5	50	75			
水分散性セ ルロース系粘 性調整剤 (C) 以外の 粘性調整剤	水溶性セルロース系 粘性調整剤	「HEC AH-15FJ」(注3)						
		「セロゲン WS-O」(注4)						
	ホリアクリル酸系 粘性調整剤	「プライマル ASE-60」 (注5)						
	会合型粘性調整剤	「アデカノール UH-752」 (注6)						
水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準とした ときの鱗片状光輝性顔料(B)の含有量[質量部]			14.3	14.3	14.3	11.5	16.9	23.0
塗料固形分[%]			25	25	25	25	25	25

【0271】

10

20

30

40

50

【表 5】

表2(続き-3)

			実施例				
			20	21	22	23	24
水性塗料組成物名			X-20	X-21	X-22	X-23	X-24
水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A)		水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A-1)	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3
		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) 以外のハイン ダー成分	水分散性水酸基含 有アクリル樹脂(A) 以 外の水酸基含有ア クリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂 (AC-1)	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4
	水酸基含有ポリエス テル樹脂	水酸基含有ポリエステル 樹脂(PE-1)	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
	ポリウレタン樹脂	「ユーコート UX-8100」	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
硬化剤	メラミン樹脂	「サイメル 325」	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
	ブロック化ポリイソシア ネート化合物	「ハバ化ジユールVPLS2310」 (注2)					
光輝性顔料分散液		種類	P-5	P-6	P-1	P-1	P-1
		配合量	120.1	115.6	66.9	66.9	66.9
水分散性セルロース系 粘性調整剤(C)		「レオクリス列」	425	425	105	110	
		水分散性セルロース系粘性 調整剤(C-1)水分散液					37.5
水分散性セ ルロース系粘 性調整剤 (C) 以外の 粘性調整剤	水溶性セルロース系 粘性調整剤	「HEC AH-15F」(注3)					
		「セロゲン WS-C」(注4)					
	ポリアクリル酸系 粘性調整剤	「プライマル ASE-60」 (注5)			1.8		
		会合型粘性調整剤	「アデカノール UH-752」 (注6)				1.8
水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準とした ときの鱗片状光輝性顔料(B)の含有量[質量部]			35.1	35.1	14.3	14.3	14.3
塗料固形分[%]			14	14	25	25	25

【 0 2 7 2 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表2(続き-4)

			比較例						
			1	2	3	4	5	6	
水性塗料組成物名			X-25	X-26	X-27	X-28	X-29	X-30	
水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A)			水分散性水酸基含有 アクリル樹脂(A-1)	83.3	83.3	83.3	83.3		
			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) 以外のハイン ダー成分	水分散性水酸基含 有アクリル樹脂(A) 以 外の水酸基含有ア クリル樹脂	水酸基含有アクリル樹脂 (AC-1)	36.4	36.4	36.4	36.4	81.8	36.4	
	水酸基含有ポリエス テル樹脂	水酸基含有ポリエステル 樹脂(PE-1)	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	57.1	
	ポリウレタン樹脂	「ユークト UX-8100」	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	
硬化剤	メラミン樹脂	「サイメル 325」	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	
	ブロック化ポリイソシア ネート化合物	「ハイテジュールVPLS2310」 (注2)							
光輝性顔料分散液			種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
			配合量	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9
水分散性セルロース系 粘性調整剤(C)			「レオクリス」					250	250
			水分散性セルロース系粘性 調整剤(C-1)水分散液						
水分散性セ ルロース系粘 性調整剤 (C) 以外の 粘性調整剤	水溶性セルロース系 粘性調整剤	「HEC AH-15F」(注3)	2.5						
		「セロゲン WS-C」(注4)		2.5					
	ポリアクリル酸系 粘性調整剤	「プライマル ASE-60」 (注5)			8.9				
		「アデカノール UH-752」 (注6)				10.7			
水性塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準とした ときの鱗片状光輝性顔料(B)の含有量[質量部]			14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	
塗料固形分[%]			25	25	25	25	25	25	

【0273】

(注2) 「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3) 「HEC AH-15F」：商品名、住友精化社製、水溶性セルロース系粘性調
整剤、ヒドロキシエチルセルロース、固形分100%

(注4) 「セロゲン WS-C」：商品名、第一工業製薬社製、水溶性セルロース系粘性
調整剤、カルボキシメチルセルロース、固形分100%

(注5) 「プライマル ASE-60」：商品名、ダウケミカル社製、ポリアクリル酸系
粘性調整剤、固形分28%

(注6) 「アデカノール UH-752」：商品名、ADEKA社製、会合型粘性調整剤
、固形分28%。

【0274】

製造例14

攪拌混合容器に、製造例1で得た水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A-1)水分散液
83.3部(固形分25.0部)、製造例3で得た水酸基含有アクリル樹脂(AC-1)

溶液 36.4 部（固形分 20 部）、製造例 5 で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（P E - 1）21.4 部（固形分 15 部）、ポリウレタン樹脂（商品名「ユーコート U X - 8100」、三洋化成工業社製、固形分 35 %）28.6 部（固形分 10 部）、メラミン樹脂（商品名「サイメル 325」、オルネクスジャパン社製、固形分 80 %）37.5 部（固形分 30.0 部）及び製造例 12 で得た顔料分散液（P - 7）56.3 部を均一に混合し、更に、ポリアクリル酸系粘性調整剤（商品名「プライマル A S E - 60」、ダウケミカル社製、固形分 28 %）2.5 部（固形分 0.7 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 p H 8.0、塗料固形分 27 % の水性塗料組成物（B C - 1）を得た。

【0275】

試験用被塗物の作製

試験用被塗物（1）

リン酸亜鉛処理された冷延鋼板に、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料組成物（商品名「エレクロン G T - 100」、関西ペイント社製）を膜厚 20 μ m になるように電着塗装し、170℃で30分加熱して硬化させた。次いで、この電着塗膜上に中塗り塗料組成物（商品名「T P - 65-2」、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂・アミノ樹脂系有機溶剤型塗料組成物）を膜厚 35 μ m になるように塗装し、140℃で30分間加熱して硬化させた。かくして、鋼板上に電着塗膜及び中塗り塗膜を形成してなる試験用被塗物（1）を作製した。

【0276】

試験用被塗物（2）

リン酸亜鉛処理された冷延鋼板に、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料組成物（商品名「エレクロン G T - 100」、関西ペイント社製）を膜厚 20 μ m になるように電着塗装し、170℃で30分加熱して硬化させた。次いで、この電着塗膜上に中塗り塗料組成物（商品名「W P - 505 T」、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂・アミノ樹脂系水性塗料組成物）を膜厚 20 μ m になるように塗装し、2分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった。かくして、鋼板上に硬化した電着塗膜及び未硬化の中塗り塗膜を形成してなる試験用被塗物（2）を作製した。

【0277】

試験用塗装板の作製

実施例 25

水性塗料組成物（X - 1）を、前記塗膜形成方法 I の 2 コート 1 ベーク方式におけるベースコート形成用塗料として使用して、上記で得た試験用被塗物（1）上にベースコート及びクリヤーコートからなる複層塗膜を形成した。すなわち、上記で得た試験用被塗物（1）に、前記実施例 1 で得られた水性塗料組成物（X - 1）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 7.5 μ m となるように静電塗装し、第 1 ベースコート塗膜を形成した。1分間放置後、該第 1 ベースコート塗膜上に前記実施例 1 で得られた水性塗料組成物（X - 1）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 7.5 μ m となるように静電塗装し、第 2 ベースコート塗膜を形成した。3分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった後、第 2 ベースコート塗膜上にアクリル樹脂系有機溶剤型上塗りクリヤー塗料組成物（Y - 1）（商品名「マジクロン K I N O - 1210」、関西ペイント社製、基体樹脂／架橋剤がカルボキシル基含有樹脂／エポキシ基含有樹脂の組み合わせ）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 35 μ m となるように静電塗装し、クリヤーコート塗膜を形成した。7分間放置後、140℃で30分間加熱して、上記ベースコート塗膜及びクリヤーコート塗膜を同時に硬化させることにより試験用塗装板を作製した。

【0278】

実施例 26 ~ 43、46 ~ 48、比較例 7 ~ 12

実施例 25 において、水性塗料組成物（X - 1）を表 3 に記載の水性塗料組成物とし、第 1 ベースコート塗膜及び第 2 ベースコート塗膜の硬化膜厚を表 3 に記載の硬化膜厚とした以外は実施例 25 と同様に試験用塗装板を作製した。

10

20

30

40

50

【0279】

実施例44

前記で得た試験用被塗物(1)に、前記製造例14で得られた水性塗料組成物(BC-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚11 μ mとなるように静電塗装し、第1ベースコート塗膜を形成した。1分間放置後、該第1ベースコート塗膜上に前記実施例20で得られた水性塗料組成物(X-20)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚4 μ mとなるように静電塗装し、第2ベースコート塗膜を形成した。3分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった後、第2ベースコート塗膜上にアクリル樹脂系有機溶剤型上塗りクリアー塗料組成物(Y-1)(商品名「マジクロンKINO-1210」、関西ペイント社製)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚35 μ mとなるように静電塗装し、クリアーコート塗膜を形成した。7分間放置後、140℃で30分間加熱して、上記ベースコート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用塗装板を作製した。

10

【0280】

実施例45

実施例44において、水性塗料組成物(X-20)を前記実施例21で得られた水性塗料組成物(X-21)とした以外は同様に試験用塗装板を作製した。

【0281】

実施例49

前記で得た試験用被塗物(1)に、前記実施例1で得られた水性塗料組成物(X-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚7.5 μ mとなるように静電塗装し、第1ベースコート塗膜を形成した。1分間放置後、該第1ベースコート塗膜上に前記実施例1で得られた水性塗料組成物(X-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚7.5 μ mとなるように静電塗装し、第2ベースコート塗膜を形成した。3分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった後、第2ベースコート塗膜上にアクリル樹脂系有機溶剤型上塗りクリアー塗料組成物(Y-2)(商品名「KINO6510」、関西ペイント社製、基体樹脂/架橋剤が水酸基含有アクリル樹脂/ポリイソシアネート化合物の組み合わせ)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚35 μ mとなるように静電塗装し、クリアーコート塗膜を形成した。7分間放置後、120℃で30分間加熱して、上記ベースコート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用塗装板を作製した。

20

30

【0282】

実施例50

水性塗料組成物(X-1)を、前記塗膜形成方法IIの3コート1ベーク方式におけるベースコート形成用塗料として使用して、前記で得た試験用被塗物(2)上にベースコート及びクリアーコートからなる複層塗膜を形成した。すなわち、前記で得た試験用被塗物(2)に、前記実施例1で得られた水性塗料組成物(X-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚7.5 μ mとなるように静電塗装し、第1ベースコート塗膜を形成した。1分間放置後、該第1ベースコート塗膜上に前記実施例1で得られた水性塗料組成物(X-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚7.5 μ mとなるように静電塗装し、第2ベースコート塗膜を形成した。3分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった後、第2ベースコート塗膜上にアクリル樹脂系有機溶剤型上塗りクリアー塗料組成物(Y-1)(商品名「マジクロンKINO-1210」、関西ペイント社製)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚35 μ mとなるように静電塗装し、クリアーコート塗膜を形成した。7分間放置後、140℃で30分間加熱して、前記未硬化の中塗り塗膜、上記未硬化のベースコート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用塗装板を作製した。

40

【0283】

評価試験

得られた試験用塗装板を用いて、下記の評価試験を行った。結果を表3に示す。

50

【0284】

(光輝感)

多角度分光光度計（商品名「MA-68II」、x-Rite社製）を使用して、得られた各試験用塗装板において受光角15度のL*値（L*15値）及び受光角75度のL*値（L*75値）を測定し、各試験用塗装板上の塗膜のフリップフロップ値（FF値）を下記式によって算出し、下記基準にて評価した。なお、上記受光角15度のL*値（L*15値）は、具体的には、測定対象面に垂直な軸に対し45°の角度から測定光を照射し、正反射角から測定光の方向に15°の角度で受光した光についてのL*値であり、上記受光角75度のL*値（L*75値）は、同様に測定光を照射し、正反射角から測定光の方向に75°の角度で受光した光についてのL*値である。A及びBが合格レベルである。

10

$$FF\text{値} = L^*15\text{値} / L^*75\text{値}$$

A：FF値が3.5以上であった。

B：FF値が3.4以上3.5未満であった。

C：FF値が3.4未満であった。

【0285】

20

30

40

50

【表 7】

表3

		試験用 被塗物	第1ベース コート 塗料		第2ベース コート 塗料		クリアー塗料 組成物	評価 結果
			種類	硬化膜厚 [μm]	種類	硬化膜厚 [μm]	種類	光輝感
実施例	25	(1)	X-1	7.5	X-1	7.5	Y-1	A
	26	(1)	X-2	7.5	X-2	7.5	Y-1	A
	27	(1)	X-3	7.5	X-3	7.5	Y-1	A
	28	(1)	X-4	7.5	X-4	7.5	Y-1	A
	29	(1)	X-5	7.5	X-5	7.5	Y-1	A
	30	(1)	X-6	7.5	X-6	7.5	Y-1	A
	31	(1)	X-7	7.5	X-7	7.5	Y-1	A
	32	(1)	X-8	7.5	X-8	7.5	Y-1	A
	33	(1)	X-9	7.5	X-9	7.5	Y-1	A
	34	(1)	X-10	7.5	X-10	7.5	Y-1	A
	35	(1)	X-11	7.5	X-11	7.5	Y-1	A
	36	(1)	X-12	7.5	X-12	7.5	Y-1	A
	37	(1)	X-13	7.5	X-13	7.5	Y-1	B
	38	(1)	X-14	7.5	X-14	7.5	Y-1	B
	39	(1)	X-15	7.5	X-15	7.5	Y-1	A
	40	(1)	X-16	7.5	X-16	7.5	Y-1	A
	41	(1)	X-17	9	X-17	9	Y-1	B
	42	(1)	X-18	7	X-18	7	Y-1	A
	43	(1)	X-19	6	X-19	6	Y-1	A
	44	(1)	BC-1	11	X-20	4	Y-1	A
	45	(1)	BC-1	11	X-21	4	Y-1	A
	46	(1)	X-22	7.5	X-22	7.5	Y-1	B
	47	(1)	X-23	7.5	X-23	7.5	Y-1	B
	48	(1)	X-24	7.5	X-24	7.5	Y-1	A
	49	(1)	X-1	7.5	X-1	7.5	Y-2	B
	50	(2)	X-1	7.5	X-1	7.5	Y-1	A
比較例	7	(1)	X-25	7.5	X-25	7.5	Y-1	C
	8	(1)	X-26	7.5	X-26	7.5	Y-1	C
	9	(1)	X-27	7.5	X-27	7.5	Y-1	C
	10	(1)	X-28	7.5	X-28	7.5	Y-1	C
	11	(1)	X-29	7.5	X-29	7.5	Y-1	C
	12	(1)	X-30	7.5	X-30	7.5	Y-1	C

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 5 D	1/36 (2006.01)	B 0 5 D	1/36	B
B 0 5 D	3/02 (2006.01)	B 0 5 D	3/02	Z
B 0 5 D	7/24 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 2 C
B 0 5 D	5/06 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 2 P
		B 0 5 D	7/24	3 0 3 J
		B 0 5 D	7/24	3 0 3 A
		B 0 5 D	5/06	1 0 1 A

(56)参考文献

国際公開第2019/142639 (WO, A1)

特開平07-331118 (JP, A)

国際公開第2018/092874 (WO, A1)

国際公開第2018/092878 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 9 D

B 0 5 D

B 3 2 B

Caplus/REGISTRY (STN)