

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7019593号  
(P7019593)

(45)発行日 令和4年2月15日(2022.2.15)

(24)登録日 令和4年2月4日(2022.2.4)

(51)国際特許分類

F I

<b>B 0 5 D</b>	<b>1/36 (2006.01)</b>	<b>B 0 5 D</b>	<b>1/36</b>	<b>B</b>
<b>B 0 5 D</b>	<b>3/02 (2006.01)</b>	<b>B 0 5 D</b>	<b>1/36</b>	<b>Z</b>
<b>B 0 5 D</b>	<b>5/06 (2006.01)</b>	<b>B 0 5 D</b>	<b>3/02</b>	<b>Z</b>
<b>B 0 5 D</b>	<b>7/24 (2006.01)</b>	<b>B 0 5 D</b>	<b>5/06</b>	<b>G</b>
		<b>B 0 5 D</b>	<b>5/06</b>	<b>1 0 1 Z</b>

請求項の数 7 (全38頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-551702(P2018-551702)  
 (86)(22)出願日 平成29年11月17日(2017.11.17)  
 (86)国際出願番号 PCT/JP2017/041464  
 (87)国際公開番号 WO2018/092878  
 (87)国際公開日 平成30年5月24日(2018.5.24)  
 審査請求日 令和2年8月24日(2020.8.24)  
 (31)優先権主張番号 特願2016-225115(P2016-225115)  
 (32)優先日 平成28年11月18日(2016.11.18)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(73)特許権者 000001409  
 関西ペイント株式会社  
 兵庫県尼崎市神崎町33番1号  
 (74)代理人 110000796  
 特許業務法人三枝国際特許事務所  
 (72)発明者 伊藤 政之  
 愛知県みよし市筋生町平地1番地 関西  
 ペイント株式会社内  
 (72)発明者 岡崎 紘和  
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号  
 関西ペイント株式会社内  
 (72)発明者 井坂 尚志  
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号  
 関西ペイント株式会社内  
 審査官 磯部 洋一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複層塗膜形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の工程(1)~(5)：

- (1) カチオン電着塗料又はアニオン電着塗料で塗装された被塗物上に、着色塗料(W)を塗装し、加熱して着色塗膜を形成する工程、  
 (2) 工程(1)で形成される着色塗膜上に、ベース塗料(X)を塗装してベース塗膜を形成する工程、  
 (3) 工程(2)で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体(Y)を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、  
 (4) 工程(3)で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料(Z)を塗装してクリアー塗膜を形成する工程、及び  
 (5) 工程(2)~(4)で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜及び未硬化のクリアー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、を順次行うことにより複層塗膜を形成する方法であって、  
ベース塗膜(X)の基体樹脂が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂のいずれかを含み、  
 光輝性顔料分散体(Y)が、水、粘性調整剤(A)、鱗片状光輝性顔料(B)及び表面調整剤(C)を含有し、固形分含有率が0.5~4.9質量%である光輝性顔料分散体であり、  
 前記鱗片状光輝性顔料(B)が、透明乃至半透明な基材を金属酸化物で被覆した光干渉性

顔料であり、

前記鱗片状光輝性顔料 ( B ) の含有量が、光輝性顔料分散体中の合計固形分 1 0 0 質量部に対し 3 0 ~ 9 0 質量部であり、

前記表面調整剤 ( C ) が、イソプロパノール / 水 / 表面調整剤 ( C ) = 4 . 5 / 9 5 / 1 の割合で混合した液体を、温度 2 0 にて、B 型粘度計でローター回転速度 6 0 r p m での粘度が 1 5 0 m P a ・ s となるように調整し予め脱脂したブリキ板上に 1 0 μ L 滴下し 1 0 秒経過後に測定したときの、ブリキ板に対する接触角が 8 ~ 2 0 ° である複層塗膜形成方法。

【請求項 2】

光輝性塗膜が、0 . 2 ~ 5 μ m の乾燥膜厚を有する請求項 1 に記載の複層塗膜形成方法。

10

【請求項 3】

工程 ( 5 ) で得られた複層塗膜が、塗膜に対して 4 5 度の角度で照射した光を正反射光に対して入射光方向に 5 度の角度で受光したときの分光反射率に基づく X Y Z 表色系における輝度を示す Y 値 ( Y 5 ) が 4 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲内であり、ミクロ光輝感を示す H G 値が 2 0 ~ 6 5 の範囲内である請求項 1 又は 2 に記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 4】

ベース塗料 ( X ) が、透明塗料もしくは着色塗料である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 5】

工程 ( 1 ) で得られた着色塗膜の L \* 値が 6 0 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

20

【請求項 6】

粘性調整剤 ( A ) がセルロースナノファイバーである請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 7】

クリヤー塗料 ( Z ) が、水酸基含有樹脂及びポリイソシアネート化合物を含有する 2 液型クリヤー塗料である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複層塗膜形成方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

塗料を塗装する目的は、主に素材の保護及び美観の付与である。工業製品においては、その商品力を高める点から、美観、なかでも特に「質感」が重要である。消費者が求める工業製品の質感は多様なものであるが、近年、自動車外板、自動車部品、家電製品などの分野において、真珠のような光沢感が求められている ( 以下、「真珠光沢感」と表記する ) 。

【0003】

真珠光沢感とは、照射された光の多重反射光が強く、粒子感が低い質感である。

40

【0004】

特許文献 1 には、チタン白顔料及びアルミニウムフレークを含み、マンセルカラーチャート N 7 ~ N 9 の範囲内に調整された着色ベースコート塗膜、酸化チタンで被覆されたりん片状雲母粉末を含むホワイトパール調又はシルバーパール調のベースコート塗膜及びクリヤーコート塗膜を順次形成する複層塗膜形成方法が記載されている。ホワイトパール調又はシルバーパール調のベースコート層におけるりん片状雲母粉末の効果により、真珠光沢感がある塗膜が得られるものであるが、塗膜内におけるりん片状雲母粉末の配向によっては、粒子感を生じるなどして、真珠光沢感が不十分である。

【0005】

特許文献 2 には、基材に、カラーベース塗膜層を形成した後、上記カラーベース塗膜層

50

上に干渉性顔料を含有した干渉クリヤーコート層を形成し、さらにその上に艶消し剤として上記干渉性顔料の干渉色と同系色の有彩着色樹脂微粒子を含む艶消しトップクリヤーコート層を形成する真珠光沢塗膜形成方法が記載されている。最上層を艶消し塗膜とすることで、真珠光沢を発現するものであるが、艶消し塗膜内部で光を散乱するため光沢が不足する。

【 0 0 0 6 】

特許文献 3 には、白色度が高く、緻密感に優れ、ハイライト（正反射光近傍）からシェード（斜め方向）への明度変化が緩やかで落ち着きがある塗膜を形成可能な塗膜形成方法について記載している。本方法は、 $L^*a^*b^*$ 表色系における明度  $L^*$  が 75 ~ 90 の範囲内となるカラーベース塗膜、ハイライトにおける干渉色が異なる 4 種類の光干渉性顔料を含むメタリックベース塗膜、及びトップクリヤー塗膜を順次形成して得られる塗膜形成方法である。干渉色が異なる光干渉性顔料が複数種類含まれることで、緻密で白いホワイトパール塗色が得られるが、実施例に記載されている酸化チタン被覆アルミナフレーク顔料を使用した場合、粒子感が強くなり、真珠光沢感が不十分となる場合がある。

10

【 0 0 0 7 】

また、引用文献 1 ~ 3 には、塗膜の耐水付着性については記載されていない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 文献 】 特開平 8 - 1 6 4 3 5 8 号公報

20

特開 2 0 0 2 - 2 7 3 3 3 5 号公報

特開 2 0 1 1 - 4 5 8 0 5 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、真珠光沢感及び耐水付着性に優れた塗膜を形成することができる複層塗膜形成方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するため、本発明は、以下の項に記載の主題を包含する。

30

【 0 0 1 1 】

項 1 . 下記の工程 ( 1 ) ~ ( 5 ) :

( 1 ) 被塗物上に、着色塗料 ( W ) を塗装し、加熱して着色塗膜を形成する工程、

( 2 ) 工程 ( 1 ) で形成される着色塗膜上に、ベース塗料 ( X ) を塗装してベース塗膜を形成する工程、

( 3 ) 工程 ( 2 ) で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体 ( Y ) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、

( 4 ) 工程 ( 3 ) で形成される光輝性塗膜上に、クリヤー塗料 ( Z ) を塗装してクリヤー塗膜を形成する工程、及び

( 5 ) 工程 ( 2 ) ~ ( 4 ) で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜及び未硬化のクリヤー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、を順次行うことにより複層塗膜を形成する方法であって、

40

光輝性顔料分散体 ( Y ) が、水、粘性調整剤 ( A ) 及び鱗片状光輝性顔料 ( B ) を含有し、固形分含有率が 0 . 5 ~ 1 0 質量 % である光輝性顔料分散体であり、

前記鱗片状光輝性顔料 ( B ) が、透明乃至半透明な基材を金属酸化物で被覆した光干渉性顔料であり、

前記鱗片状光輝性顔料 ( B ) の含有量が、光輝性顔料分散体中の合計固形分 1 0 0 質量部に対し 3 0 ~ 9 0 質量部である複層塗膜形成方法。

【 0 0 1 2 】

項 2 . 光輝性塗膜が、0 . 2 ~ 5  $\mu$ m の乾燥膜厚を有する項 1 に記載の複層塗膜形成方

50

法。

【0013】

項3．工程(5)で得られた複層塗膜が、塗膜に対して45度の角度で照射した光を正反射光に対して入射光方向に5度の角度で受光したときの分光反射率に基づくXYZ表色系における輝度を示すY値(Y5)が400～1000の範囲内であり、ミクロ光輝感を示すHG値が20～65の範囲内である項1又は2に記載の複層塗膜形成方法。

【0014】

項4．ベース塗膜が、透明塗膜もしくは着色塗膜である項1～3のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

【0015】

項5．工程(1)で得られた着色塗膜のL\*値が60以上である項1～4のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

【0016】

項6．粘性調整剤(A)がセルロースナノファイバーである項1～5のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

【0017】

項7．光輝性顔料分散体(Y)がさらに表面調整剤(C)を含有する項1～6のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

【0018】

項8．クリアー塗料(Z)が、水酸基含有樹脂及びポリイソシアネート化合物を含有する2液型クリアー塗料である項1～7のいずれか一項に記載の複層塗膜形成方法。

【発明の効果】

【0019】

本発明の複層塗膜形成方法によれば真珠光沢感及び耐水付着性に優れた塗膜が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

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。

1．工程(1)

工程(1)は、被塗物上に、着色塗料(W)を塗装し、加熱して着色塗膜を形成する工程である。

【0021】

被塗物

本発明の方法を適用することのできる被塗物としては、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、バスなどの自動車車体の外板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器などの家庭電気製品の外板部などを挙げることができ、中でも、自動車車体の外板部及び自動車部品が好ましい。

【0022】

これらの被塗物を構成する基材としては、特に制限されるものではなく、例えば、鉄板、アルミニウム板、真鍮板、銅板、ステンレス鋼板、ブリキ板、亜鉛メッキ鋼板、合金化亜鉛(Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Feなど)メッキ鋼板などの金属板；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、エポキシ樹脂などの樹脂及び各種のFRPなどのプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリートなどの無機材料；木材；繊維材料(紙、布など)などを挙げることができ、中でも、金属板又はプラスチック材料が好適である。また必要に応じてこれらの材料に脱脂処理又は表面処理を施して基材とすることができる。

【0023】

また、上記被塗物は、上記の如き基材上に、下塗り塗膜及び/又は中塗り塗膜を形成したものであってもよい。基材が金属製である場合は、下塗り塗膜の形成を行う前に、予めりん酸塩、クロム酸塩などによる化成処理を行っておくことが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

下塗り塗膜は、防食性、防錆性、基材との密着性、基材表面の凹凸の隠蔽性などを付与することを目的として形成されるものである。下塗り塗膜を形成するために用いられる下塗り塗料としては、それ自体既知のものを用いることができ、例えば、金属などの導電性基材に対しては、カチオン電着塗料又はアニオン電着塗料を用いることが好ましい。ポリプロピレンのような低極性の基材に対しては、塩素化ポリオレフィン樹脂系塗料などを用いることが好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

下塗り塗料は、塗装後、加熱、送風などの手段によって、硬化させてもよく、又は硬化しない程度に乾燥させてもよい。下塗り塗料としてカチオン電着塗料又はアニオン電着塗料を用いる場合は、下塗り塗膜と、該下塗り塗膜上に続いて形成される塗膜間における混層を防ぎ、外観に優れた複層塗膜を形成するために、下塗り塗料塗装後に加熱して下塗り塗膜を硬化させることが好ましい。上記基材表面と下塗り塗膜は下地とも呼ばれる。

10

## 【 0 0 2 6 】

中塗り塗膜は、下地を隠蔽したり、下地と上塗り塗膜との間の付着性を向上したり、塗膜への耐チップング性を付与したりするために形成されるものであり、下地表面に中塗り塗料を塗装し硬化させることによって形成することができる。中塗り塗膜は1層でも2層以上でもよく、それぞれの層は硬化していても未硬化であっても良い。

## 【 0 0 2 7 】

上記中塗り塗料は、特に限定されるものではなく、それ自体既知のものを使用することができ、例えば、熱硬化性樹脂組成物及び着色顔料を含んでなる有機溶剤系又は水系の中塗り塗料を好ましく使用することができる。

20

## 【 0 0 2 8 】

本発明の方法において、基材として、下塗り塗膜及び/又は中塗り塗膜が形成された部材を用いる場合には、予め下塗り塗膜及び/又は中塗り塗膜を加熱し硬化させた後に、次工程の塗料を塗装することができるが、場合によっては、下塗り塗膜及び/又は中塗り塗膜が未硬化の状態次工程の塗料を塗装することもできる。

## 【 0 0 2 9 】

着色塗料 (W)

着色塗料 (W) は、塗膜の表面平滑性を確保し、且つ耐衝撃性及び耐チップング性などの塗膜物性を強化するために使用される塗料である。ここで耐チップング性とは、小石などの障害物の衝突によって生じる塗膜の損傷に対する耐性のことである。

30

## 【 0 0 3 0 】

本工程において使用される着色塗料 (W) は、当該分野で慣用されている熱硬化性の塗料であって、基体樹脂及び硬化剤と、水及び/又は有機溶剤からなる媒体とを含有する塗料であることが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

上記の基体樹脂及び硬化剤としては、当該分野で慣用されている公知の化合物を使用することができる。基体樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂などを挙げることができる。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などを挙げることができる。有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなどを使用することができる。

40

## 【 0 0 3 2 】

また、本発明の方法に使用される着色塗料 (W) は、上記の成分に加えて、所望により、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、表面調整剤、顔料などを適宜含有してもよい。

## 【 0 0 3 3 】

上記顔料としては、例えば、着色顔料、体質顔料、光輝性顔料などを挙げることができ、これら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。

## 【 0 0 3 4 】

50

上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などが挙げられ、なかでも、酸化チタン、カーボンブラックを好適に使用することができる。

【0035】

また、前記体質顔料としては、例えば、クレー、カオリン、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナホワイトなどが挙げられ、なかでも、硫酸バリウム及び/又はタルクを使用することが好ましい。なかでも、平滑性に優れた外観を有する複層塗膜を得るため、上記体質顔料として、平均一次粒子径が1 μm以下の硫酸

10

【0036】

なお、本明細書における硫酸バリウムの平均一次粒子径は、硫酸バリウムを走査型電子顕微鏡で観察し、電子顕微鏡写真上に無作為に引いた直線上にある硫酸バリウム粒子20個の最大径を平均した値である。

【0037】

また、前記光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム（蒸着アルミニウムを含む）、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタン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、ガラスフレーク、ホログラム顔料などを挙げることができ、これらの光輝性顔料は、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。アルミニウム顔料には、ノンリーフィング型アルミニウムとリーフィング型アルミニウムがあるが、いずれも使用できる。

20

【0038】

着色塗料(W)が、顔料を含有する場合、該顔料の含有量は、着色塗料(W)中の合計樹脂固形分100質量部を基準として、一般に1~500質量部、好ましくは3~400質量部、さらに好ましくは5~300質量部の範囲内であることができる。なかでも、着色塗料(W)が着色顔料及び/又は体質顔料を含有し、該着色顔料及び体質顔料の合計含有量が、着色塗料(W)中の合計樹脂固形分100質量部を基準として、一般に1~500質量部、特に3~400質量部、さらに特に5~300質量部の範囲内であることが好適である。

30

【0039】

着色塗料(W)が上記着色顔料を含有する場合、該着色顔料の含有量は、着色塗料(W)中の合計樹脂固形分100質量部を基準として、通常1~300質量部、好ましくは3~250質量部、さらに好ましくは5~200質量部の範囲内であることができる。

【0040】

着色塗料(W)が上記体質顔料を含有する場合、該体質顔料の含有量は、着色塗料(W)中の合計樹脂固形分100質量部を基準として、通常1~300質量部、好ましくは5~250質量部、さらに好ましくは10~200質量部の範囲内であることができる。

【0041】

着色塗料(W)が上記光輝性顔料を含有する場合、該光輝性顔料の含有量は、着色塗料(W)中の合計樹脂固形分100質量部を基準として、通常0.1~50質量部、好ましくは0.2~30質量部、さらに好ましくは0.3~20質量部の範囲内であることができる。

40

【0042】

上記のごとき構成からなる着色塗料(W)を塗装することにより、塗装物の表面平滑性、耐衝撃性及び耐チップング性を向上させることができる。

【0043】

着色塗料(W)の塗装方法としては、当該分野で慣用されている通常の塗装方法を採用することができる。かかる塗装方法としては、例えば、刷毛又は塗装機を用いる塗装方法

50

を挙げることができる。中でも塗装機を用いる塗装方法が好ましい。該塗装機としては、例えば、エアレスプレー塗装機、エアスプレー塗装機、塗料カセット式のような回転霧化式静電塗装機が好ましく、回転霧化式静電塗装機が特に好ましい。

【0044】

上記着色塗膜は1層でも2層以上でもよく、それぞれの層は硬化していても未硬化であっても良い。

【0045】

本工程で形成される着色塗膜は、後述する工程(2)によって形成されるベース塗膜との混層の発生を防止する観点から、着色塗料(W)を塗装した後、加熱して硬化させた乾燥状態の塗膜である。着色塗料(W)の加熱が不足すると、真珠光沢感が損なわれる。

かかる場合、加熱温度は好ましくは110~180、特に好ましくは120~160の範囲内である。また、加熱処理の時間は好ましくは10~60分間、特に好ましくは15~40分間の範囲内である。

【0046】

上記の条件で加熱処理した後の着色塗膜の硬化膜厚は、塗膜の耐衝撃性及び耐チップング性の観点から好ましくは10~50 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは15~40 $\mu\text{m}$ の範囲内である。

【0047】

着色塗料(W)は、得られる複層塗膜の色安定性などの観点から、基準膜厚T $\mu\text{m}$ の塗膜と1.2T $\mu\text{m}$ の塗膜との色差(すなわち  $E^*(T-1.2T)$ )、ならびに、基準膜厚T $\mu\text{m}$ の塗膜と0.8T $\mu\text{m}$ の塗膜との色差(すなわち  $E^*(T-0.8T)$ )が、それぞれ好ましくは1以下、より好ましくは0.8以下である。ここで基準膜厚T $\mu\text{m}$ は硬化膜厚で10~50 $\mu\text{m}$ の間から任意の数値を選択できる。

【0048】

工程(1)で得られた着色塗膜のL\*値は、真珠光沢感に優れた複層塗膜を得る観点から、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、さらに好ましくは80以上である。

【0049】

工程(1)で得られた着色塗膜は、ゴミ、ブツ、肌荒れなどの塗膜欠陥部分があった場合、これを除去することができる。該塗膜欠陥部分の除去は、研磨紙又は研磨布を手動により、又はこれらを器具に取り付けたもの(サンダー)を使用して、塗膜を研削することによって行うことができる。

【0050】

具体的には、例えば、まず、#400~600程度の比較的粗い粒子の研磨材を含む研磨紙又は研磨布を使用して塗膜欠陥部分を研削及び除去し、ついで#1000~1500程度の細かい粒径の研磨材を含む研磨紙又は研磨布を使用して研削表面を平滑にする。このことが、複層塗膜の仕上がり外観を良好にするために好ましい。研削によって生じる塗膜の粉などを除去するために、ガソリンなどの有機溶剤で塗面を拭き、それにより同時に脱脂しておくことが好ましい。この研削は、着色塗膜のうち上記の塗膜欠陥部分とその周辺部のみで行う、いわゆるスポット的な範囲で行なうことができ、あるいは着色塗膜全体を研磨することもできる。また、研削する深さは、ゴミ、ブツの大きさ、程度などによって適宜選択することができるが、通常50 $\mu\text{m}$ 以内、特に10~30 $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0051】

2. 工程(2)

工程(2)は、工程(1)で形成される着色塗膜上に、ベース塗料(X)を塗装してベース塗膜を形成する工程である。本発明において、ベース塗料(X)は複層塗膜が下地隠蔽性を発揮する上で必須の構成要素である。

【0052】

ベース塗料(X)

ベース塗料としては、それ自体既知の塗料組成物を使用することができ、特に、自動車車

10

20

30

40

50

体などを塗装する場合に通常用いられる塗料組成物を使用することが好適である。

【0053】

ベース塗料(X)は、基体樹脂及び硬化剤と、水及び/又は有機溶剤からなる媒体とを含有する塗料であることが好ましい。該基体樹脂及び硬化剤としては、当該分野で慣用されている公知の化合物を使用することができる。

【0054】

基体樹脂は、耐候性及び透明性などが良好である樹脂が好適であり、具体的には、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

【0055】

アクリル樹脂としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CO}_2\text{R}'$  - エチレン性不飽和カルボン酸、水酸基、アミド基、メチロール基などの官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル; その他の(メタ)アクリル酸エステル; スチレンなどのモノマー成分を共重合して得られる樹脂を挙げることができる。

10

【0056】

ポリエステル樹脂としては、多塩基酸、多価アルコール、変性油を常法により縮合反応させて得られるものを使用することができる。

【0057】

ポリエステル樹脂としては、多塩基酸、多価アルコール、変性油を常法により縮合反応させて得られるものを使用することができる。

【0058】

エポキシ樹脂としては、例えばエポキシ基と不飽和脂肪酸との反応によって、エポキシエステルを合成し、この不飽和基に $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CO}_2\text{R}'$  - 不飽和酸を付加する方法によって得られるエポキシ樹脂、エポキシエステルの水酸基と、フタル酸及びトリメリット酸のような多塩基酸とをエステル化する方法などによって得られるエポキシ樹脂などが挙げられる。

20

【0059】

ウレタン樹脂としては、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成る群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成る群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ウレタン樹脂; 上記アクリル樹脂、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂にジポリイソシアネート化合物を反応させて高分子量化したウレタン樹脂; などを挙げることができる。

30

【0060】

ベース塗料(X)は、水性塗料及び溶剤系塗料のいずれであってもよいが、塗料の低VOC化の観点から、水性塗料であることが望ましい。ベース塗料(X)が水性塗料である場合、上記基体樹脂として、樹脂を水溶性化もしくは水分散するのに十分な量の親水性基、例えばカルボキシル基、水酸基、メチロール基、アミノ基、スルホン酸基、ポリオキシエチレン基など、最も好ましくはカルボキシル基を含有する樹脂を使用し、該親水性基を中和してアルカリ塩とすることにより基体樹脂を水溶性化もしくは水分散化することができる。その際の親水性基、例えばカルボキシル基の量は特に制限されず、水溶性化もしくは水分散化の程度に応じて任意に選択することができるが、一般には、酸価に基づいて約10mg KOH/g以上、好ましくは30~200mg KOH/gの範囲内とすることができる。また中和に用いるアルカリ性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、アミン化合物などを挙げることができる。

40

【0061】

また、上記樹脂の水分散化は、モノマー成分を界面活性剤、及び任意選択で水溶性樹脂の存在下で乳化重合せしめることによっても行うことができる。さらに、上記樹脂を例えば乳化剤などの存在下で水中に分散することによっても得られる。この水分散化においては、基体樹脂中には前記親水性基を全く含んでいなくてもよく、あるいは親水性基を上記水溶性樹脂よりも少なく含有することができる。

50

## 【 0 0 6 2 】

前記硬化剤は、上記基体樹脂を加熱により架橋硬化させるためのものであり、例えばアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物（ブロック化していない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を含む）、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、ヒドラジド基含有化合物、セミカルバジド基含有化合物などが挙げられる。これらのうち、水酸基と反応し得るアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、及びカルボキシル基と反応し得るカルボジイミド基含有化合物が好ましい。上記架橋剤は、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。

## 【 0 0 6 3 】

具体的には、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素などとホルムアルデヒドとの縮合もしくは共縮合又は、さらに低級1価アルコールでエーテル化するなどによって得られるアミノ樹脂が好適に用いられる。また、ポリイソシアネート化合物も好適に使用できる。

10

## 【 0 0 6 4 】

ベース塗料（X）における上記各成分の比率は、必要に応じて任意に選択することができるが、耐水性、仕上がり性などの観点から、基体樹脂及び架橋剤は、一般には、該両成分の合計質量に基づいて、前者が50～90質量%、特に60～85質量%の範囲内とすることが好ましい。後者が10～50質量%、特に15～40質量%の範囲内とすることが好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

ベース塗料（X）には、必要に応じて有機溶剤を使用することもできる。具体的には、通常塗料に用いられているものを使用することができ、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエ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アセテートなどのエステル；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ジエチルエーテル、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ジブチルエーテルなどのエーテル；ブタノール、プロパノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ジエチレングリコールなどのアルコール；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトンの有機溶剤が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

## 【 0 0 6 6 】

また、ベース塗料（X）は、上記の成分に加えて、所望により、着色顔料、体質顔料、紫外線吸収剤、消泡剤、粘性調整剤、防錆剤、表面調整剤などを適宜含有してもよい。

30

## 【 0 0 6 7 】

ベース塗料（X）は、透明塗料もしくは着色塗料であることが好ましい。

## 【 0 0 6 8 】

ベース塗料（X）が透明塗料であるとは、ベース塗料（X）を塗装して得られる膜厚35µmの乾燥膜のヘイズ値が25%以下であることを指す。なお、本発明において、ヘイズ値は、平滑なPTFE板にベース塗料（X）を塗装し、硬化、剥離した塗膜を濁度計COH-300A（商品名、日本電色工業社製）にて測定した拡散光線透過率（DF）及び平行光線透過率（PT）から、次式（1）によって計算された数値として定義するものとする。

40

## 【 0 0 6 9 】

$$\text{ヘイズ値} = 100 * DF / (DF + PT) \quad \dots (1)$$

ベース塗料（X）が透明塗料である場合には、着色顔料を含まず、必要に応じて体質顔料を含有することができる。体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、シリカ、炭酸マグネシウム、タルク、アルミナホワイトなどを挙げることができる。

## 【 0 0 7 0 】

上記体質顔料を配合する場合、その配合量は、ベース塗料（X）中の樹脂固形分100質量部に対し0.1～30質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.1

50

～ 20 質量部の範囲内である。

【0071】

ベース塗料 (X) が着色塗料である場合には、着色顔料を含有する。光線透過制御の観点からはベース塗料 (X) は酸化チタンを含有することができ、さらに必要に応じて酸化チタン以外の従来公知の着色顔料を含有することができる。かかる着色顔料としては、特に制限されるものではないが、具体的には、カーボンブラック、酸化鉄顔料、チタンイエローなどの複合酸化金属顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属キレートアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料、ジオキサン系顔料、スレン系顔料、インジゴ系顔料、光輝性顔料などの中から任意のものを1種もしくはそれ以上を組み合わせ使用することができる。光輝性顔料としては、着色塗料 (W) の欄で例示したものを挙げる事ができる。

10

【0072】

上記着色顔料を配合する場合、その配合量は、ベース塗料 (X) 中の樹脂固形分 100 質量部に対し 0.1 ~ 50 質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 0.2 ~ 40 質量部の範囲内である。

【0073】

ベース塗料 (X) により得られるベース塗膜の硬化膜厚は、平滑性及び金属調光沢感などの観点から、好ましくは 3 μm 以上であり、より好ましくは 3 ~ 20 μm、さらにより好ましくは 5 ~ 15 μm である。

20

【0074】

ベース塗料 (X) の塗装は、通常の方法に従って行なうことができ、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装などの方法が挙げられる。ベース塗料 (X) の塗装の際は、必要に応じて、静電印加されていてもよく、中でも、回転霧化方式の静電塗装及びエアスプレー方式の静電塗装が好ましく、回転霧化方式の静電塗装が特に好ましい。

【0075】

また、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装又は回転霧化塗装する場合には、ベース塗料 (X) は、適宜、水及び/又は有機溶剤ならびに必要に応じて粘性調整剤、消泡剤などの添加剤を含有して塗装に適した固形分含有率及び粘度に調整されることが好ましい。

30

【0076】

ベース塗料 (X) の固形分含有率は 10 ~ 60 質量%、好ましくは 15 ~ 55 質量%、さらに好ましくは 20 ~ 50 質量% の範囲であることが好ましい。ベース塗料 (X) の 20、6 rpm における B 型粘度計による粘度が好ましくは 200 ~ 7000 cps、より好ましくは 300 ~ 6000 cps、さらに好ましくは 500 ~ 5000 cps の範囲である。

【0077】

3. 工程 (3)

工程 (3) は、工程 (2) で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体 (Y) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程である。

40

【0078】

光輝性顔料分散体 (Y)

光輝性顔料分散体 (Y) は、水、粘性調整剤 (A) 及び鱗片状光輝性顔料 (B) を含有し、固形分含有率が 0.5 ~ 10 質量%、好ましくは 1 ~ 8 質量% である光輝性顔料分散体であって、鱗片状光輝性顔料 (B) が、透明乃至半透明な基材を金属酸化物で被覆した光干渉性顔料であり、鱗片状光輝性顔料 (B) の含有量が、光輝性顔料分散体中の合計固形分 100 質量部に対し 30 ~ 90 質量部、好ましくは 33 ~ 85 質量部、さらに好ましくは 35 ~ 80 質量部である。

【0079】

粘性調整剤 (A)

50

粘性調整剤（A）としては既知のものを使用できるが、例えば、シリカ系微粉末、鉱物系粘性調整剤、硫酸バリウム微粒化粉末、ポリアミド系粘性調整剤、有機樹脂微粒子粘性調整剤、ジウレア系粘性調整剤、ウレタン会合型粘性調整剤、アクリル膨潤型であるポリアクリル酸系粘性調整剤、セルロース系粘性調整剤などを挙げることができる。なかでも真珠光沢感に優れた塗膜を得る観点から特に、鉱物系粘性調整剤、ポリアクリル酸系粘性調整剤、セルロース系粘性調整剤を使用することが好ましく、特にセルロース系粘性調整剤を使用することが好ましい。これらの粘性調整剤はそれぞれ単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0080】

鉱物系粘性調整剤としては、その結晶構造が2：1型構造を有する膨潤性層状ケイ酸塩が挙げられる。具体的には、天然又は合成のモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチブサイト、パイデライト、ノントロナイト、ベントナイト、ラポナイトなどのスメクタイト族粘土鉱物；Na型テトラシリシクフッ素雲母、Li型テトラシリシクフッ素雲母、Na塩型フッ素テニオライト、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性雲母族粘土鉱物；パーミキュライト；これらの置換体又は誘導体；並びにこれらの混合物が挙げられる。

10

【0081】

ポリアクリル酸系粘性調整剤としては、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸 - (メタ)アクリル酸エステル共重合体などを挙げることができる。

【0082】

該ポリアクリル酸系粘性調整剤の市販品として、例えば、ダウケミカル社製の「プライマルASE-60」、「プライマルTT615」、「プライマルRM5」（以上、商品名）、サンノブコ社製の「SNシクナー613」、「SNシクナー618」、「SNシクナー630」、「SNシクナー634」、「SNシクナー636」（以上、商品名）などが挙げられる。ポリアクリル酸系粘性調整剤の固形分酸価としては、30～300mg KOH/g、好ましくは80～280mg KOH/gの範囲内のものを使用することができる。

20

【0083】

セルロース系粘性調整剤としては、例えば、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、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、及びメチルセルロース、セルロースナノファイバーなどを挙げることができ、なかでも、真珠光沢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を使用することが好ましい。

30

【0084】

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、フィブリレーテッドセルロース、ナノセルロースクリスタルと称されることもある。

【0085】

上記セルロースナノファイバーは、真珠光沢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の範囲内であり、数平均繊維長が、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。

40

【0086】

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算出される。

【0087】

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

50

を使用することができる。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、ケナフなどの草本由来のパルプなど）；微生物によって生産されるセルロースなどの天然セルロース；セルロースを銅アンモニア溶液、モルホリン誘導体などの何らかの溶媒に溶解した後、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、振動ボールミルなどの機械的処理など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；などが挙げられる。

#### 【0088】

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、ホモジナイザー又はグラインダーなどを用いた機械的解繊処理、酸化触媒などを用いた化学的処理、微生物などを用いた生物的処理といった方法が挙げられる。

10

#### 【0089】

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バーなどが挙げられる。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、カルボキシルメチル基など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。上記カルボキシル化セルロースは酸化セルロースとも呼ばれる。

20

#### 【0090】

上記酸化セルロースは、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。

#### 【0091】

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。

#### 【0092】

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、過酸化物などを使用できる。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、 $0.2 \text{ mmol/g}$  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、酸化剤などの添加量の調整などを行なうことにより調整できる。

30

#### 【0093】

前記カルボキシメチル化セルロースは、例えば、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 $0.5 \sim 2.0$ 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 $0 \sim 70$ 、反応時間 $15 \text{分} \sim 8 \text{時間}$ 程度で、マーセル化処理を行い、その後、カルボキシメチル化剤をグルコース残基当たり $0.05 \sim 1.0$ 倍モル添加し、反応温度 $30 \sim 90$ で $30 \text{分} \sim 10 \text{時間}$ 程度反応することによって得ることができる。

40

#### 【0094】

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 $0.02 \sim 0.5$ であることが好ましい。

#### 【0095】

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すること

50

ができ、さらに該分散液を解繊することができる。解繊の方法は特に限定されないが、機械的処理によって行う場合、使用される装置は、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の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ることもできる。

【0096】

前記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）などが挙げられる。

【0097】

光輝性顔料分散体（Y）におけるセルロース系粘性調整剤の含有量は、金属調光沢に優れた塗膜を得る点から、鱗片状光輝性顔料の含有量100質量部に基づいて、2～150質量部の範囲内であることが好ましく、特に好ましくは3～120質量部の範囲内である。

10

【0098】

光輝性顔料分散体（Y）における粘性調整剤（A）の含有量は、得られる複層塗膜が真珠光沢感に優れる観点から、光輝性顔料分散体（Y）100質量部を基準として、固形分で好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.05～4質量部、さらに好ましくは0.1～3質量部である。

【0099】

鱗片状光輝性顔料（B）

鱗片状光輝性顔料（B）としては、複層塗膜に真珠光沢感を付与する点から、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。

20

【0100】

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など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など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。

【0101】

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などを挙げることができる。

30

【0102】

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、鉍石のマイカ（雲母）を粉砕した鱗片状基材である。人工マイカとは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ などの工業原料を加熱し、約1500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（ $\text{LiMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）などが知られている。

40

【0103】

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。

【0104】

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

50

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。

【0105】

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。

【0106】

上記光干渉性顔料は、分散性、耐水性、耐薬品性、耐候性など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。

【0107】

上記光干渉性顔料は、得られる塗膜の鮮映性及び真珠光沢感に優れる点から、平均粒子径が5～30 $\mu\text{m}$ 、特に7～20 $\mu\text{m}$ の範囲内のものを使用することが好ましい。ここでいう粒子径は、マイクロトラック粒度分布測定装置MT3300（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。

【0108】

また、上記光干渉性顔料は、得られる塗膜の鮮映性及び真珠光沢感に優れる点から、厚さが0.05～1 $\mu\text{m}$ 、特に0.1～0.8 $\mu\text{m}$ の範囲内のものを使用することが好ましい。ここでいう厚さは、光干渉性顔料を含む塗膜断面を光学顕微鏡にて観察した際の光干渉性顔料粒子の短径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。

【0109】

光輝性顔料分散体（Y）における鱗片状光輝性顔料（B）の含有量は、得られる塗膜の鮮映性及び真珠光沢感に優れる点から、光輝性顔料分散体（Y）中の合計固形分100質量部に対し30～90質量部であり、好ましくは33～85質量部、さらに好ましくは35～80質量部である。

【0110】

その他の成分

光輝性顔料分散体（Y）には、前記水、粘性調整剤（A）及び鱗片状光輝性顔料（B）に加えて、さらに必要に応じて、表面調整剤（C）、架橋性成分（D）、有機溶剤、顔料分散剤、沈降防止剤、消泡剤、紫外線吸収剤などを適宜配合しても良い。

【0111】

表面調整剤（C）は、被塗物への光輝性顔料分散体（Y）の塗装時に、水に分散された前記鱗片状光輝性顔料（B）を被塗物上に一様に配向するのを支援するために使用される。

【0112】

表面調整剤（C）は、既知のものを制限なく使用することができる。なかでも、得られる塗膜の鮮映性及び真珠光沢感に優れる点から、イソプロパノール/水/表面調整剤（C）＝4.5/95/1の割合で混合した液体を、温度20にて、B型粘度計でローター回転速度60rpmでの粘度が150mPa・sとなるように調整し予め脱脂したブリキ板（パルテック社製）上に10 $\mu\text{L}$ 滴下し10秒経過後に測定したときの、ブリキ板に対する接触角が好ましくは8～20°、より好ましくは9～19°、さらに好ましくは10～18°となる表面調整剤が好ましい。なお、粘度の調整は、具体的には、Acrysol ASE-60（商品名、ポリアクリル酸系粘性調整剤、ダウケミカル社製、固形分：28%）及びジメチルエタノールアミンを添加することで行なう。

【0113】

4.5/95/1というイソプロパノール/水/表面調整剤（C）の質量比は、表面調整剤の評価用の光輝性顔料分散体（Y）の成分の比に相当する。B型粘度計でのローター回転速度60rpmにおける150mPa・sの粘度は、被塗物への塗装時の通常値である。また、上記の8～20°というブリキ板に対する接触角は、標準的な塗装条件における液体の濡れ広がりを指している。接触角が8°以上であると、液体は広がり過ぎることなく被塗物上に塗装され、20°以下であると液体ははじき過ぎることなく被塗物上に一様に塗装される。

10

20

30

40

50

## 【0114】

表面調整剤（C）としては、例えばシリコン系表面調整剤、アクリル系表面調整剤、ビニル系表面調整剤、フッ素系表面調整剤などの表面調整剤が挙げられる。上記表面調整剤はそれぞれ単独で又は2種以上を適宜組み合わせることができる。

## 【0115】

表面調整剤（C）の市販品は例えば、ビックケミー社製のBYKシリーズ、エヴォニック社製のTegoシリーズ、共栄社化学社製のグラノールシリーズ、ポリフローシリーズ、楠本化成社製のディスパロンシリーズなどが挙げられる。

## 【0116】

シリコン系の表面調整剤としては、ポリジメチルシロキサン及びこれを変性した変性シリコンが使用される。変性シリコンとしては、ポリエーテル変性シリコン、アクリル変性シリコン、ポリエステル変性シリコンなどが挙げられる。

10

## 【0117】

表面調整剤（C）はその動的表面張力が好ましくは50～70mN/m、より好ましくは53～68mN/m、さらに好ましくは55～65mN/mである。本明細書において動的表面張力は、最大泡圧法による周波数10Hzでの表面張力値をいう。動的表面張力はSITA測定装置（英弘精機社製 SITA t60）を用いて測定した。

## 【0118】

また、表面調整剤（C）はその静的表面張力が好ましくは15～30mN/m、より好ましくは18～27mN/m、さらに好ましくは20～24mN/mである。本明細書において静的表面張力は、白金リング法による表面張力値をいう。静的表面張力は表面張力測定機（英弘精機株式会社 DCAT 21）を用いて測定した。

20

## 【0119】

さらに、表面調整剤（C）はそのラメラ長が好ましくは6～9mm、より好ましくは6.5～8.5mm、さらに好ましくは7～8mmである。

## 【0120】

光輝性顔料分散体（Y）における表面調整剤（C）の含有量は、得られる複層塗膜が真珠光沢感に優れる観点から、光輝性顔料分散体（Y）100質量部を基準として固形分で好ましくは0.01～4質量部、より好ましくは0.05～3質量部、さらに好ましくは0.1～2質量部である。

30

## 【0121】

光輝性顔料分散体（Y）は、得られる塗膜の耐水付着性及び/又は貯蔵安定性の観点から基体樹脂及び/又は架橋性成分（D）及び分散樹脂を含むことができる。

## 【0122】

上記基体樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

## 【0123】

上記分散樹脂としては、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ポリカルボン酸樹脂系、ポリエステル系などの、既存の分散樹脂の使用が可能である。

## 【0124】

光輝性顔料分散体（Y）が基体樹脂、架橋性成分（D）及び分散樹脂などの樹脂成分を含む場合、その合計配合量は、鱗片状光輝性顔料の配合量100質量部を基準として、0.01～500質量部、好ましくは5～300質量部、さらに10～200質量部とすることが好ましい。

40

## 【0125】

光輝性顔料分散体（Y）は、得られる塗膜の耐水付着性の観点から、架橋性成分（D）を含んでいてもよい。特に、後述するクリヤー塗料（Z）が1液型クリヤー塗料であって該架橋性成分（D）を含まない場合は、光輝性顔料分散体（Y）が該架橋性成分（D）を含んでいることが好ましい。

## 【0126】

50

本明細書において、架橋性成分(D)は、メラミン、メラミン誘導体、尿素樹脂、(メタ)アクリルアミド、ポリアジリジン、ポリカルボジイミド、ブロック化されていてもされていなくてもよいポリイソシアネート化合物、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール基又はN-アルコキシメチル基含有(メタ)アクリルアミドの共重合体から成る群から選ばれる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0127】

メラミン誘導体としては、メチロール化メラミンのメチロール基の一部又は全部を炭素数1~8の1価アルコール、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノールなどで、エーテル化した部分エーテル化又はフルエーテル化メラミン樹脂が挙げられる。

10

【0128】

メラミン誘導体の市販品としては、例えばサイメル202、サイメル232、サイメル235、サイメル238、サイメル254、サイメル266、サイメル267、サイメル272、サイメル285、サイメル301、サイメル303、サイメル325、サイメル327、サイメル350、サイメル370、サイメル701、サイメル703、サイメル1141(以上、日本サイテックインダストリーズ社製)、ユーバン20SE60、ユーバン122、ユーバン28-60(以上、三井化学社製)、スーパーベッカミンJ-820-60、スーパーベッカミンL-127-60、スーパーベッカミンG-821-60(以上、DIC社製)などが挙げられる。上記メラミン及びメラミン誘導体は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

20

【0129】

上記N-メチロール基又はN-アルコキシメチル基含有(メタ)アクリルアミドとしては、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシブチルアクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、などの(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。上記(メタ)アクリルアミド誘導体は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0130】

ブロック化されていない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、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、これらのいずれかのポリイソシアネートの誘導体などを挙げるることができる。

30

【0131】

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)など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などの脂肪族トリイソシアネートなどを挙げるることができる。

40

【0132】

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-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレ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)、4-メチル-1,3-シクロヘキシルレンジ

50

イソシアネート（慣用名：水添TDI）、2-メチル-1,3-シクロヘキシレ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）もしくはその混合物、メチレンビス（4,1-シクロヘキサジイル）ジイソシアネート（慣用名：水添MDI）、ノルボルナンジイソシアネートなど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）-ビスクロ（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）-ビスクロ（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）-ビスクロ（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)-ビスクロ（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)-ビスクロ（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)-ビスクロ（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)-ビスクロ（2.2.1）ヘプタンなどの脂環族トリイソシアネートなどを挙げる  
ことができる。

【0133】

前記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンビス（4,1-フェニレン）ジイソシアネート（慣用名：MDI）、1,3-もしくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物、1,3,5-ジイソシアナト-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-又は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：テトラメチルキシリレンジイソシアネート）もしくはその混合物など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などの芳香脂肪族トリイソシアネートなどを挙げる  
ことができる。

【0134】

前記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニ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-トリレンジイソシアネート（慣用名：2,4-TDI）もしくは2,6-トリレンジイソシアネート（慣用名：2,6-TDI）もしくはその混合物、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など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など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などの芳香族テトライソシアネートなどを挙げる  
ことができる。

また、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のダイマー、トリマー、ピウレット、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などを挙げる  
ことができる。該ポリイソシアネートの誘導体は、単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。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。

【0135】

脂肪族ジイソシアネートのなかでもヘキサメチレンジイソシアネート又はその誘導体、脂環族ジイソシアネートのなかでも4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）を好適に使用することができる。その中でも特に、付着性、相溶性などの観点から、ヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体が最適である。

【0136】

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、該ポリイソシアネートと反応し得る、例えば、水酸基、アミノ基などの活性水素基

10

20

30

40

50

を有する化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させてなるプレポリマーを使用してもよい。該ポリイソシアネートと反応し得る化合物としては、例えば、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、アミン、水などが挙げられる。上記ポリイソシアネート化合物は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0137】

ブロック化されているポリイソシアネート化合物は上記ポリイソシアネート及びその誘導体中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ブロック化ポリイソシアネート化合物である。

【0138】

上記ブロック剤としては、例えば、フェノール系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、脂肪族アルコール系ブロック剤、エーテル系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、オキシム系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、メルカプタン系ブロック剤、酸アミド系ブロック剤、イミド系ブロック剤、アミン系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤、尿素系ブロック剤、カルバミン酸エステル系ブロック剤、イミン系ブロック剤、亜硫酸塩系ブロック剤；アゾール系の化合物などが挙げられる。

10

【0139】

フェノール系ブロック剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチルなどが挙げられる。

20

【0140】

ラクタム系ブロック剤としては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -バレロラクタム、 $\delta$ -ブチロラクタム、 $\alpha$ -プロピオラクタムなどが挙げられる。

【0141】

脂肪族アルコール系ブロック剤としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコールなどが挙げられる。

【0142】

エーテル系ブロック剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノールなどが挙げられる。

30

【0143】

アルコール系ブロック剤としては、ベンジルアルコール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0144】

オキシム系ブロック剤としては、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などが挙げられる。

40

【0145】

活性メチレン系ブロック剤としては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどが挙げられる。

【0146】

メルカプタン系ブロック剤としては、ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなどが挙げられる。

【0147】

酸アミド系ブロック剤としては、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

50

などが挙げられる。

【0148】

イミド系ブロック剤としては、コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミドなどが挙げられる。

【0149】

アミン系ブロック剤としては、ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミンなどが挙げられる。

【0150】

イミダゾール系ブロック剤としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾールなどが挙げられる。

10

【0151】

尿素系ブロック剤としては、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素などが挙げられる。

【0152】

カルバミン酸エステル系ブロック剤としては、N-フェニルカルバミン酸フェニルなどが挙げられる。

【0153】

イミン系ブロック剤としては、エチレンイミン、プロピレンイミンなどが挙げられる。

【0154】

亜硫酸塩系ブロック剤としては、重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリなどが挙げられる。

20

【0155】

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-プロモ-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など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など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などのイミダゾリン誘導体などが挙げられる。

【0156】

ブロック化を行なう（ブロック剤を反応させる）にあたっては、必要に応じて溶剤を添加して行なうことができる。ブロック化反応に用いる溶剤としてはイソシアネート基に対して反応性でない溶剤が良く、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）のような溶剤を挙げることができる。上記ブロック化ポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0157】

光輝性顔料分散体（Y）が架橋性成分（D）を含む場合、架橋性成分（D）の含有量は、塗膜の耐水付着性の点から、光輝性顔料分散体（Y）中の鱗片状光輝性顔料（B）固形分100質量部に基づいて、固形分として1～100質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは5～95質量部の範囲内、さらに好ましくは10～90質量部の範囲内である。

40

【0158】

光輝性顔料分散体（Y）が、前述した基体樹脂及び分散樹脂を含有し、さらに架橋性成分（D）を含む場合、基体樹脂、分散樹脂と架橋性成分（D）の合計量は、金属調光沢を有する塗膜を形成する点から、光輝性顔料分散体（Y）中の鱗片状光輝性顔料（B）固形分100質量部に基づいて、固形分としてその含有量は、塗膜の耐水付着性の点から、1～500質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは5～300質量部の範囲内、さらに好ましくは10～100質量部の範囲内である。

【0159】

50

光輝性顔料分散体 ( Y ) には、鱗片状光輝性顔料 ( B ) 以外に、必要に応じて他の鱗片状光輝性顔料、着色顔料、体質顔料などの顔料を含有することができる。

【 0 1 6 0 】

鱗片状光輝性顔料 ( B ) 以外の鱗片状光輝性顔料としては、アルミニウムフレーク顔料、蒸着金属フレーク顔料などが挙げられる。

【 0 1 6 1 】

着色顔料としては、特に制限されるものではないが、具体的には、例えばチタンイエローなどの複合金属酸化物顔料、透明性酸化鉄顔料などの無機顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属キレートアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、インジゴ系顔料などの有機顔料及びカーボンブラック顔料などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【 0 1 6 2 】

体質顔料としては、例えば、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、亜鉛華 ( 酸化亜鉛 ) などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で又は 2 種以上組合せて用いることができる。

【 0 1 6 3 】

光輝性顔料分散体 ( Y ) は、前述の成分を混合分散せしめることによって調製される。粒子感が低い真珠光沢感に優れる塗膜を得る観点から、塗装時の固形分含有率は、光輝性顔料分散体 ( Y ) に基づいて、0.5 ~ 10 質量%であり、好ましくは 1 ~ 8 質量%である。固形分含有率が 0.5 質量%より低いと真珠光沢感が損なわれる。

20

【 0 1 6 4 】

光輝性顔料分散体 ( Y ) の粘度は、真珠光沢感に優れる塗膜を得る観点から、温度 20 において B 型粘度計で測定する 60 r p m で 1 分後の粘度 ( 本明細書では「 B 60 値」ということがある ) が好ましくは 50 ~ 900 m P a · s、より好ましくは 100 ~ 800 m P a · s である。このとき、使用する粘度計は、デジタル式ビスメトロン粘度計 V D A 型 ( 芝浦システム社製、B 型粘度計 ) である。

【 0 1 6 5 】

光輝性顔料分散体 ( Y ) は、静電塗装、エアスプレー、エアレススプレーなどの方法で塗装することができる。本発明の複層塗膜形成方法においては、特に回転霧化式の静電塗装が好ましい。

30

【 0 1 6 6 】

光輝性顔料分散体 ( Y ) が被塗物に付着してから 30 秒後の膜厚は、真珠光沢感に優れる塗膜を得る観点から、好ましくは 3 ~ 100 μ m、より好ましくは 4 ~ 80 μ m、さらに好ましくは 5 ~ 60 μ m である。

【 0 1 6 7 】

光輝性塗膜の乾燥膜厚は、真珠光沢感に優れる塗膜を得る観点から、0.2 ~ 5 μ m、好ましくは 0.3 ~ 3 μ m、特に好ましくは 0.5 ~ 2 μ m であることが、好適である。

【 0 1 6 8 】

なお、本明細書において、乾燥膜厚は、下記式 ( 2 ) から算出されたものである。

$$x = ( s c * 10000 ) / ( S * s g ) \quad \dots ( 2 )$$

x : 膜厚 [ μ m ]

s c : 塗着固形分 [ g ]

S : 塗着固形分の評価面積 [ c m<sup>2</sup> ]

s g : 塗膜比重 [ g / c m<sup>3</sup> ]

【 0 1 6 9 】

4 . 工程 ( 4 )

工程 ( 4 ) は、工程 ( 3 ) で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料 ( Z ) を塗装してクリアー塗膜を形成する工程である。

40

50

## 【0170】

クリヤー塗料( Z )

クリヤー塗料( Z )は、基体樹脂と硬化剤とを含有する1液型クリヤー塗料であることもできるし、又は水酸基含有樹脂及びポリイソシアネート化合物を有する2液型クリヤー塗料であることもできる。

## 【0171】

クリヤー塗料( Z )は、得られる複層塗膜の付着性及び真珠光沢感の点から水酸基含有樹脂及びイソシアネート基含有化合物を含有する2液型クリヤー塗料であることが好ましい。

## 【0172】

水酸基含有樹脂

水酸基含有樹脂としては、水酸基を含有するものであれば従来公知の樹脂が制限なく使用できる。該水酸基含有樹脂としては例えば、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有ポリエーテル樹脂、水酸基含有ポリウレタン樹脂などを挙げることができ、好ましいものとして、水酸基含有アクリル樹脂及び水酸基含有ポリエステル樹脂を挙げることができ、特に好ましいものとして水酸基含有アクリル樹脂を挙げることができる。

## 【0173】

水酸基含有アクリル樹脂の水酸基価は80～200mg KOH/gの範囲内であるのが好ましく、100～180mg KOH/gの範囲内であるのがさらに好ましい。水酸基価が80mg KOH/g以上であると、架橋密度が高いために耐擦り傷性が十分である。また、200mg KOH/g以下であると塗膜の耐水性が満足される。

## 【0174】

水酸基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は2500～40000の範囲内であるのが好ましく、5000～30000の範囲内であるのがさらに好ましい。重量平均分子量が2500以上であると耐酸性などの塗膜性能が満足され、また、40000以下であると塗膜の平滑性が十分であるため、仕上り性が満足される。

## 【0175】

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

## 【0176】

水酸基含有アクリル樹脂のガラス転移温度は-40～20、特に-30～10の範囲内であることが好ましい。ガラス転移温度が-40以上であると塗膜硬度が十分であり、また、20以下であると塗膜の塗面平滑性が満足される。

## 【0177】

ポリイソシアネート化合物

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、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、これらのいずれかのポリイソシアネートの誘導体などを挙げることができる。

## 【0178】

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,

10

20

30

40

50

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）など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などの脂肪族トリイソシアネートなどを挙げるができる。

【0179】

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）、4 - メチル - 1, 3 - シクロヘキシレンジイソシアネート（慣用名：水添TDI）、2 - メチル - 1, 3 - シクロヘキシレ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）もしくはその混合物、メチレンビス（4, 1 - シクロヘキサンジイル）ジイソシアネート（慣用名：水添MDI）、ノルボルナンジイソシアネートなど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）ヘプタンなどの脂環族トリイソシアネートなどを挙げる  
ことができる。

【0180】

前記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンビス（4, 1 - フェニレン）ジイソシアネート（慣用名：MDI）、1, 3 - もしくは 1, 4 - キシリレンジイソシアネート又はその混合物、1, 3 - ジイソシアナト - 1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 3 - 又は 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：テトラメチルキシリレンジイソシアネート）もしくはその混合物など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などの芳香脂肪族トリイソシアネートなどを挙げる  
ことができる。

【0181】

前記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニ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 - トリレンジイソシアネート（慣用名：2, 4 - TDI）もしくは 2, 6 - トリレンジイソシアネート（慣用名：2, 6 - TDI）もしくはその混合物、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など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など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などの芳香族テトライソシアネートなどを挙げる  
ことができる。

【0182】

また、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などを挙げることができる。該ポリイソシアネートの誘導体は、単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。

【0183】

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。

【0184】

脂肪族ジイソシアネートのなかでもヘキサメチレンジイソシアネート又はその誘導体、脂環族ジイソシアネートのなかでも4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)を好適に使用することができる。その中でも特に、付着性、相溶性などの観点から、ヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体が最適である。

【0185】

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、該ポリイソシアネートと反応し得る、例えば、水酸基、アミノ基などの活性水素基を有する化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させてなるプレポリマーを使用してもよい。該ポリイソシアネートと反応し得る化合物としては、例えば、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、アミン、水などが挙げられる。

【0186】

また、ポリイソシアネート化合物として、上記ポリイソシアネート及びその誘導体中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ブロック化ポリイソシアネート化合物を使用することもできる。

【0187】

上記ブロック剤としては、例えば、フェノール系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、脂肪族アルコール系ブロック剤、エーテル系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、オキシム系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、メルカプタン系ブロック剤、酸アミド系ブロック剤、イミド系ブロック剤、アミン系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤、尿素系ブロック剤、カルバミン酸エステル系ブロック剤、イミン系ブロック剤、亜硫酸塩系ブロック剤；アゾール系の化合物などが挙げられる。

【0188】

フェノール系ブロック剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチルなどが挙げられる。

ラクタム系ブロック剤としては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -バレロラクタム、 $\delta$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタムなどが挙げられる。

【0189】

脂肪族アルコール系ブロック剤としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコールなどが挙げられる。

【0190】

エーテル系ブロック剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノールなどが挙げられる。

【0191】

アルコール系ブロック剤としては、ベンジルアルコール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0192】

10

20

30

40

50

オキシム系ブロック剤としては、ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノオキシムなどが挙げられる。

【0193】

活性メチレン系ブロック剤としては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどが挙げられる。

【0194】

メルカプタン系ブロック剤としては、ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなどが挙げられる。

10

【0195】

酸アミド系ブロック剤としては、アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミドなどが挙げられる。

【0196】

イミド系ブロック剤としては、コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミドなどが挙げられる。

【0197】

アミン系ブロック剤としては、ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、*N*-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミンなどが挙げられる。

20

【0198】

イミダゾール系ブロック剤としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾールなどが挙げられる。

【0199】

尿素系ブロック剤としては、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素などが挙げられる。

【0200】

カルバミン酸エステル系ブロック剤としては、*N*-フェニルカルバミン酸フェニルなどが挙げられる。

30

【0201】

イミン系ブロック剤としては、エチレンイミン、プロピレンイミンなどが挙げられる。

【0202】

亜硫酸塩系ブロック剤としては、重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリなどが挙げられる。

【0203】

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-プロモ-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など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など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などのイミダゾリン誘導体などが挙げられる。

40

【0204】

ブロック化を行なう（ブロック剤を反応させる）にあたっては、必要に応じて溶剤を添加して行なうことができる。ブロック化反応に用いる溶剤としてはイソシアネート基に対して反応性でないものが良く、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、*N*-メチル-2-ピロリドン（NMP）のような溶剤を挙げることができる。ポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0205】

50

ポリイソシアネート化合物は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。本発明の2液型クリアー塗料において、塗膜の硬化性及び耐擦り傷性などの観点から、水酸基含有樹脂の水酸基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)は好ましくは0.5~2、さらに好ましくは0.8~1.5の範囲内である。

**【0206】**

1液型クリアー塗料における基体樹脂/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/ブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂/メラミン樹脂などを挙げることができる。クリアー塗料(Z)として1液型塗料を使用する場合、該クリアー塗料(Z)は得られる塗膜の耐水付着性の観点から、架橋性成分(D)を含有することが、付着性の観点から好ましい。特に、前記光輝性顔料分散体(Y)が該架橋性成分(D)を含まない場合には、クリアー塗料(Z)が架橋性成分(D)を含むことが好ましい。

10

**【0207】**

前記架橋性成分(D)としては、光輝性顔料分散体(Y)の項目で述べたものを使用することができる。

**【0208】**

クリアー塗料(Z)が架橋性成分(D)を含む場合、その含有量は、塗膜の耐水付着性の点から、クリアー塗料(Z)の樹脂固形分100質量部を基準として、固形分として、5~60質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは10~50質量部の範囲内、さらに好ましくは15~40質量部の範囲内である。

20

**【0209】**

クリアー塗料(Z)は、必要に応じて、水及び有機溶剤などの溶媒、硬化触媒、消泡剤、紫外線吸収剤などの添加剤を適宜含有することができる。

**【0210】**

上記クリアー塗料(Z)は、透明性を損なわない範囲内において、着色顔料を適宜含有することができる。着色顔料としては、インク用、塗料用として従来公知の顔料を1種あるいは2種以上を組み合わせる配合することができる。その添加量は、適宜決定されて良いが、該クリアー塗料(Z)中のビヒクル形成樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは30重量部以下、より好ましくは0.01~10重量部である。

**【0211】**

30

クリアー塗料(Z)の形態は特に制限されないが、通常、有機溶剤型の塗料組成物として使用される。この場合に使用する有機溶剤としては、各種の塗料用有機溶剤、例えば、芳香族又は脂肪族炭化水素系溶剤；エステル系溶剤；ケトン系溶剤；エーテル系溶剤などが使用できる。使用する有機溶剤は、水酸基含有樹脂などの調製時に用いたものをそのまま用いても良いし、更に適宜加えても良い。

**【0212】**

クリアー塗料(Z)の固形分濃度は、30~70質量%程度であるのが好ましく、40~60質量%程度の範囲内であるのがより好ましい。

**【0213】**

前記光輝性塗膜上に、前述のクリアー塗料(Z)の塗装が行なわれる。クリアー塗料(Z)の塗装は、特に限定されず前記着色塗料(X)及び光輝性顔料分散体(Y)と同様の方法で行うことができ、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装、カーテンコート塗装などの塗装方法により行なうことができる。これらの塗装方法は、必要に応じて、静電印加してもよい。これらのうち静電印加による回転霧化塗装が好ましい。クリアー塗料(Z)の塗布量は、通常、硬化膜厚として、10~50 $\mu$ m程度となる量とするのが好ましい。

40

**【0214】**

また、クリアー塗料(Z)の塗装にあたっては、クリアー塗料(Z)の粘度を、塗装方法に適した粘度範囲、例えば、静電印加による回転霧化塗装においては、20でフォードカップNo.4粘度計による測定で、15~60秒程度の粘度範囲となるように、有機

50

溶剤などの溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

【0215】

クリアー塗料（Z）を塗装し、クリアー塗膜を形成させた後、揮発成分の揮散を促進するために、例えば、50～80程度の温度で3～10分間程度のプレヒートを行なうこともできる。

【0216】

5. 工程（5）

工程（5）は、工程（2）～（4）で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜及び未硬化のクリアー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である。

【0217】

加熱は公知の手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉などの乾燥炉を適用できる。加熱温度は好ましくは70～150、より好ましくは80～140の範囲内である。加熱時間は、特に制限されないが、好ましくは10～40分間、より好ましくは20～30分間の範囲内である。

【0218】

本発明において得られた複層塗膜は、真珠光沢感及び耐水付着性に優れる。真珠光沢感とは、照射された光の多重反射光が強く、粒子感が低い質感である。一般に、照射された光の多重反射光の強さは、XYZ表色系において輝度を表すY値によって表される。特に本明細書では、真珠光沢感で特徴的なY5値、すなわち、塗膜に対して45度の角度で照射した光を正反射光に対して入射光方向に5度の角度で受光したときの分光反射率に基づくXYZ表色系における輝度を用いて真珠光沢感を評価する。真珠光沢性の観点から、複層塗膜のY5値が好ましくは400～1000である。

【0219】

粒子感（HG値）は、Hi-light Graininess値（以下、「HG値」と略記する）によって表される。HG値とは、微視的に観察した場合における質感であるミクロ光輝感の尺度の一つで、ハイライト（塗膜を入射光に対して正反射近傍から観察）における粒子感を表わすパラメータである。塗膜を入射角15度/受光角0度にてCCDカメラで撮像し、得られたデジタル画像データ、すなわち2次元の輝度分布データを2次元フーリエ変換処理し、得られたパワースペクトル画像から、粒子感に対応する空間周波数領域のみを抽出し、算出した計測パラメータを、さらに0から100の数値を取り且つ粒子感との間に直線的な関係が保たれるように変換して得られるものである。真珠光沢性の観点から、複層塗膜のHG値は好ましくは20～65である。

【実施例】

【0220】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されない。なお、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものである。

【0221】

アクリル樹脂水分散体の製造

製造例1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に脱イオン水12.8部、及び「アデカリアソープSR-1025」（商品名、ADEKA製、乳化剤、有効成分25%）2部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80に昇温させた。

【0222】

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

10

20

30

40

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メッシュのナイロンクロスで濾過しながら排出し、平均粒子径100nm、固形分30%のアクリル樹脂水分散体(R-1)を得た。得られたアクリル樹脂水分散体は、酸価33mg KOH/g、水酸基価25mg KOH/gであった。

#### 【0223】

コア部用モノマー乳化物：脱イオン水40部、「アデカリアソープSR-1025」2.8部、メチレンビスアクリルアミド2.1部、スチレン2.8部、メチルメタクリレート16.1部、エチルアクリレート28部及びn-ブチルアクリレート21部を混合攪拌することにより、コア部用モノマー乳化物を得た。

10

#### 【0224】

シェル部用モノマー乳化物：脱イオン水17部、「アデカリアソープSR-1025」1.2部、過硫酸アンモニウム0.03部、スチレン3部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.1部、メタクリル酸5.1部、メチルメタクリレート6部、エチルアクリレート1.8部及びn-ブチルアクリレート9部を混合攪拌することにより、シェル部用モノマー乳化物を得た。

#### 【0225】

#### アクリル樹脂溶液の製造

##### 製造例2

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器にプロピレングリコールモノプロピルエーテル35部を仕込み85℃に昇温後、メチルメタクリレート30部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、n-ブチルアクリレート29部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15部、アクリル酸6部、プロピレングリコールモノプロピルエーテル15部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.3部の混合物を4時間かけて滴下し、滴下終了後1時間熟成した。その後さらにプロピレングリコールモノプロピルエーテル10部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1部の混合物を1時間かけて滴下し、滴下終了後1時間熟成した。さらにジエタノールアミン7.4部を加え、固形分55%のアクリル樹脂溶液(R-2)を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂は酸価が47mg KOH/g、水酸基価が72mg KOH/g、重量平均分子量が58000であった。

20

30

#### 【0226】

#### ポリエステル樹脂溶液の製造

##### 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℃迄3時間かけて昇温させた後、230℃で4時間縮合反応させた。次いで、得られた縮合反応生成物に、カルボキシル基を導入するために、無水トリメリット酸38.3部を加えて、170℃で30分間反応させた後、2-エチル-1-ヘキサノールで希釈し、固形分70%のポリエステル樹脂溶液(R-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46mg KOH/g、水酸基価が150mg KOH/g、数平均分子量が1400であった。

40

#### 【0227】

#### リン酸基含有アクリル樹脂の製造

##### 製造例4

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器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部及びイソブタノール27.5部の混合溶剤を入れ、110℃に加熱した後、110℃に保持しつつ、スチレン25部、n-ブチルメタクリレート27.5部、分岐高級アルキルアクリレート(商品名「イソステアリルアクリレート」、大阪有機化学工業社製)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

50

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部及び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滴下し、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部とからなる混合物を1時間滴下した。その後、1時間攪拌熟成して固形分 50%のリン酸基含有アクリル樹脂溶液 (R-4)を得た。リン酸基含有アクリル樹脂は、酸価が 83 mg KOH/g、水酸基価が 29 mg KOH/g、重量平均分子量が 10000であった。

【0228】

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、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器にモノブチルリン酸 57.5部及びイソブタノール 41部を入れ、90 に昇温させた。その後、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。次いで、イソプロパノール 59部を加えて、固形分 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。

10

【0229】

#### 体質顔料分散液の製造

##### 製造例 5

アクリル樹脂溶液 (R-2)を327部(固形分で180部)、脱イオン水 360部、サーフィノール 104A (商品名、エアプロダクツ社製消泡剤、固形分 50%)6部、及びバリファイン BF-20 (商品名、堺化学工業社製、硫酸バリウム粉末、平均粒子径 0.03 μm)250部を、ペイントコンディショナー中に入れ、ガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、固形分 44%の体質顔料分散液 (P-1)を得た。

20

【0230】

#### 着色顔料分散液の製造

##### 製造例 6

アクリル樹脂溶液 (R-2)を327部(固形分で180部)、「TITANIX JR-806」(商品名、テイカ株式会社製、酸化チタン)500部及び脱イオン水 500部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールで pH 8.2に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散して固形分 51%の着色顔料分散液 (P-2)を得た。

【0231】

#### 着色顔料分散液の製造

##### 製造例 7

アクリル樹脂溶液 (R-2)を22部(固形分で12部)、「PERRINDO MAROON 179 229-6438」(商品名、SUNCHEMICAL CORPORATION社製、有機ペリレン顔料)18部及び脱イオン水 60部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールで pH 8.0に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散して固形分 31%の着色顔料分散液 (P-3)を得た。

【0232】

#### 着色顔料分散液の製造

##### 製造例 8

アクリル樹脂溶液 (R-2)を18部(固形分で10部)、「BAY FAST YELLOW Y5688」(商品名、LANXESS社製、ニッケル錯体アゾエロー顔料)23部及び脱イオン水 59部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールで pH 8.0に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散して固形分 34%の着色顔料分散液 (P-4)を得た。

40

【0233】

#### ベース塗料 (X) の製造

##### 透明ベース塗料 (X-1) の製造

##### 製造例 9

攪拌混合容器に、体質顔料分散液 (P-1)を固形分で14部、アクリル樹脂水分散体 (

50

R - 1) を固形分で 40 部、ポリエステル樹脂溶液 (R - 3) を固形分で 23 部、「ユーコート UX - 310」(商品名、三洋化成社製、ウレタン樹脂水分散体、固形分含有率 40%) を固形分で 10 部、及び「サイメル 251」(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、固形分含有率 80%) を固形分で 27 部となるように添加して攪拌混合し、透明ベース塗料 (X - 1) を調製した。

【0234】

着色ベース塗料 (X - 2) の製造

製造例 10

攪拌混合容器に、着色顔料分散液 (P - 2) を固形分で 23 部、アクリル樹脂水分散体 (R - 1) を固形分で 40 部、ポリエステル樹脂溶液 (R - 3) を固形分で 23 部、「ユーコート UX - 310」(商品名、三洋化成社製、ウレタン樹脂水分散体、固形分含有率 40%) を固形分で 10 部、及び「サイメル 251」(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、固形分含有率 80%) を固形分で 27 部となるように添加して攪拌混合し、着色ベース塗料 (X - 2) (L\* 値: 90) を調製した。

10

【0235】

着色ベース塗料 (X - 3) の製造

製造例 11

攪拌混合容器に、着色顔料分散液 (P - 3) を固形分で 14 部、アクリル樹脂水分散体 (R - 1) を固形分で 40 部、ポリエステル樹脂溶液 (R - 3) を固形分で 23 部、「ユーコート UX - 310」(商品名、三洋化成社製、ウレタン樹脂水分散体、固形分含有率 40%) を固形分で 10 部、「サイメル 251」(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、固形分含有率 80%) を固形分で 27 部となるように添加して攪拌混合し、赤色の着色ベース塗料 (X - 3) を調整した。

20

【0236】

着色ベース塗料 (X - 4) の製造

製造例 12

攪拌混合容器に、赤色の着色顔料分散液 (P - 3) を固形分で 2 部、黄色の着色顔料分散液 (P - 4) を固形分で 10 部、アクリル樹脂水分散体 (R - 1) を固形分で 40 部、ポリエステル樹脂溶液 (R - 3) を固形分で 23 部、「ユーコート UX - 310」(商品名、三洋化成社製、ウレタン樹脂水分散体、固形分含有率 40%) を固形分で 10 部、「サイメル 251」(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、固形分含有率 80%) を固形分で 27 部となるように添加して攪拌混合し、橙色の着色ベース塗料 (X - 4) を調整した。

30

【0237】

光輝性顔料分散体 (Y) の製造

製造例 13

攪拌混合容器に、蒸留水を 82 部、粘性調整剤 (A - 1) を 20 部 (固形分で 0.4 部)、鱗片状光輝性顔料 (B - 1) を 3 部 (固形分で 3 部)、表面調整剤 (C - 1) を 1 部 (固形分で 1 部)、及び「サイメル 327」(商品名、水溶性メラミン樹脂、固形分 90%) を 1 部 (固形分で 0.9 部) となるように添加して攪拌混合し、光輝性顔料分散体 (Y - 1) を調整した。

40

【0238】

粘性調整剤 (A - 1)、鱗片状光輝性顔料 (B - 1)、及び表面調整剤 (C - 1) は以下の通りである。

(A - 1) 「レオクリスタ」(商品名、第一工業製薬社製、セルロースナノファイバー、固形分: 2%)

(B - 1) 「Xirallic T60-10 Crystal Silver」(商品名、酸化チタン被覆アルミナフレイク顔料、メルク社製、一次平均粒子径 = 約 19 μm、厚さ: 約 0.4 μm)

(C - 1) 「BYK 348」(商品名、BYK 社製、シリコーン系、動的表面張力: 63

50

・ 9 mN / m、静的表面張力：22.2 mN / m、ラメラ長：7.45 mm、接触角（注1）：13°、固形分100%）

（注1）イソプロパノール／水／表面調整剤（C）＝4.5／95／1の質量の割合で混合させた混合溶液を、温度20℃にて、B型粘度計でローター回転速度60rpmでの粘度が150 mPa・sとなるように調整したときの、ブリキ板に対する10秒後の接触角。

【0239】

製造例14～28

表1に記載の配合とする以外は全て製造例13と同様にして光輝性顔料分散体（Y-2）～（Y-34）を得た。

【0240】

なお、表1における各成分は以下の通りである。

（A-2）「Acrysol 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%）

（B-2）「Xiralllic T61-10 Micro Silver」（商品名、酸化チタン被覆アルミナフレーク顔料、メルク社製、一次平均粒子径：約12 μm、平均厚さ：約0.3 μm）

（B-3）「TWINCLE PEARL SXC-SO」（商品名、日本光研社製、酸化チタン被覆人工マイカ顔料、一次平均粒子径：約16 μm、平均厚さ：約0.4 μm）

（B-4）「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」（商品名、メルク社製、酸化チタン被覆マイカ顔料、一次平均粒子径：約10 μm、平均厚さ：約0.4 μm）

（B-5）「Colorstream（登録商標）F20-51 SW Lava Red」（商品名、酸化鉄被覆シリカ顔料、メルク社製、一次平均粒子径：約21.4 μm、平均厚さ：0.73 μm）

（B-6）「Xiralllic（登録商標）T60-21 SW Solaris Red」（商品名、酸化チタン被覆アルミナフレーク顔料、メルク社製、一次平均粒子径：約19.2 μm、平均厚さ：約0.59 μm）

（B-7）「Xiralllic（登録商標）T60-23 SW Galaxy Blue」（商品名、酸化チタン被覆アルミナフレーク顔料、メルク社製、一次平均粒子径：約19.4 μm、平均厚さ：0.64 μm）

（B-8）「Pyrisma（登録商標）M40-58 SW Ambercup Orange」（商品名、酸化鉄被覆マイカ顔料、メルク社製、一次平均粒子径：約17.1 μm、平均厚さ：約0.65 μm）

「ダイヤモンドHR517」（商品名、三菱レイヨン社製、重合性成分としてN-ブトキシメチルアクリルアミドを含むアクリル樹脂、固形分50%）

【0241】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

製造例No.		13	14	15	16	17	18	19	20	
光輝性顔料分散体(Y)名		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	
配合	蒸留水	82	1300	65	100	82	82	82	82	
	粘性調整剤(A)	A-1 「レオクリスタ」	20	100	20		20	20	20	20
		A-2 「ASE-60」				1.7				
	鱗片状光輝性顔料(B)	B-1 「Xirallic T60-10」	3	3	6	3	1.5	3		
		B-2 「Xirallic T61-10」							2.7	
		B-3 「Twinkle Pearl SXC-SO」								2.7
		B-4 「Iriodin 121」								
	表面調整剤(C)	C-1 「BYK348」	1	1	1	1	1		1	1
	ジメチルエタノールアミン					0.1				
	イソプロピルアルコール							5		
アクリル樹脂水分散体	R-1 製造例1									
水溶性メラミン樹脂	「サイメル327」	1	1	2	1	2		1	1	
リン酸基含有アクリル樹脂	R-4 製造例4									
性状	光輝性顔料分散体(Y)の固形分 (%)	5.0	0.5	9.8	5.1	4.4	3.1	4.7	4.7	
	塗料粘度 B60値 /mPa・s	300	100	550	150	300	280	300	300	
	光輝性顔料分散体(Y)の固形分を100質量部としたときの光輝性顔料(B)の量/質量部	57	43	65	56	32	88	54	54	

10

【 0 2 4 2 】

【表 2】

表1(続き)

製造例No.		21	22	23	24	25	26	27	28	
光輝性顔料分散体(Y)名		Y-9	Y-10	Y-11	Y-12	Y-13	Y-14	Y-15	Y-16	
配合	蒸留水	82	82	82	82	2800	56	82	82	
	粘性調整剤(A)	A-1 「レオクリスタ」	20	20	20	20	100	20	20	20
		A-2 「ASE-60」								
	鱗片状光輝性顔料(B)	B-1 「Xirallic T60-10」		3	3	3	3	9	1	5
		B-2 「Xirallic T61-10」								
		B-3 「Twinkle Pearl SXC-SO」								
		B-4 「Iriodin 121」	2.7							
	表面調整剤(C)	C-1 「BYK348」	1		1	1	1	1	1	
	ジメチルエタノールアミン					0.1				
	イソプロピルアルコール			5						5
アクリル樹脂水分散体	R-1 製造例1			3.3						
水溶性メラミン樹脂	「サイメル327」	1	1			1	3	2		
リン酸基含有アクリル樹脂	R-4 製造例4				1.8					
性状	光輝性顔料分散体(Y)の固形分 (%)	4.7	3.9	4.9	4.9	0.2	14.7	4.0	4.8	
	塗料粘度 B60値 /mPa・s	300	280	300	320	40	860	300	280	
	光輝性顔料分散体(Y)の固形分を100質量部としたときの光輝性顔料(B)の量/質量部	54	70	56	57	43	69	24	93	

20

30

【 0 2 4 3 】

40

50

## 【表 3】

表1(続き)

製造例No.		29	30	31	32	33	34	
光輝性顔料分散体(Y)名		Y-17	Y-18	Y-19	Y-20	Y-21	Y-22	
配合	蒸留水	82	82	82	82	82	82	
	粘性調整剤(A)	A-1 「レオクリスタ」	20	20	20	20	20	20
		A-2 「ASE-60」						
	鱗片状光輝性顔料(B)	B-1 「Xirallic T60-10」	3					
		B-2 「Xirallic T61-10」						
		B-3 「Twinkle Pearl SXC-SO」						
		B-4 「Iriodin 121」						
		B-5 「Colorstream F20-51」		3			3	
		B-6 「Xirallic T60-21」			3			
		B-7 「Xirallic T60-23」				3		
		B-8 「Pyrisma M40-58」						3
	表面調整剤(C)	C-1 「BYK348」	1	1	1	1	1	1
	ジメチルエタノールアミン							
	イソプロピルアルコール							
着色顔料分散液	P-3					4		
アクリル樹脂水分散体	R-1	製造例1						
水溶性メラミン樹脂		「サイメル327」		1	1	1	1	
リン酸基含有アクリル樹脂	R-4	製造例4						
N-ブトキシアクリルアミド含有アクリル樹脂		「ダイナルHR-517」		6				
性状	光輝性顔料分散体(Y)の固形分(%)	7.4	5.0	5.0	5.0	6.0	5.0	
	塗料粘度 B60値 /mPa・s	300	300	300	300	300	300	
	光輝性顔料分散体(Y)の固形分を100質量部としたときの光輝性顔料(B)の量/質量部	36	57	57	57	45	57	

## 【0244】

## クリヤー塗料(Z)の調製

## クリヤー塗料(Z-1)

「KINO6510」(商品名:関西ペイント株式会社、水酸基/イソシアネート基硬化型アクリル樹脂・ウレタン樹脂系2液型有機溶剤型塗料)を、クリヤー塗料(Z-1)として用いた。

## 【0245】

## クリヤー塗料(Z-2)

「KINO1210」(商品名:関西ペイント株式会社、酸/エポキシ硬化型アクリル樹脂系1液型有機溶剤型塗料)を、クリヤー塗料(Z-2)として用いた。

## 【0246】

## クリヤー塗料(Z-3)

「マジクロンTC-71」(商品名:関西ペイント株式会社、アクリル及びメラミン樹脂系1液型有機溶剤型塗料)を、クリヤー塗料(Z-3)として用いた。

## 【0247】

## クリヤー塗料(Z-4)

クリヤー塗料(Z-1)に対し、クリヤー塗料(Z-1)に含まれる樹脂固形分100質量部に対して「PERRINDO MAROON179 229-6438」(商品名、SUNCHEMICAL CORPORATION社製、有機ペリレン顔料)を1.1部添加したものを、クリヤー塗料(Z-4)として用いた。

## 【0248】

## 着色塗料(W)の調製

## 着色塗料(W-1)

着色塗料(W-1)は、「TP-65」(商品名、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂系溶剤中塗り塗料、得られる塗膜のL\*値:85)を用いた。

## 【0249】

## 着色塗料(W-2)

着色塗料(W-2)は、「TP-65」(商品名、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂

系溶剤中塗り塗料、得られる塗膜のL\*値：70)を用いた。

【0250】

着色塗料(W-3)

着色塗料(W-3)は、「TP-65 No.7318」(商品名、関西ペイント社製、溶剤型赤色中塗り塗料)を用いた。

【0251】

被塗物の調製

脱脂及びリン酸亜鉛処理した鋼板(JISG3141、大きさ400×300×0.8mm)にカチオン電着塗料「エレクロン9400HB」(商品名：関西ペイント社製、アミン変性エポキシ樹脂系カチオン樹脂に硬化剤としてブロックポリイソシアネート化合物を使用したもの)を硬化塗膜に基づいて膜厚20μmになるように電着塗装し、170℃で20分加熱して架橋硬化させて被塗物1を得た。

10

【0252】

試験板の作成

実施例1

工程(1)：被塗物1上に、着色塗料(W-1)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚35μmになるように静電塗装し、140℃で30分加熱して架橋硬化させた。

工程(2)：次いで、硬化された塗膜の上に、透明ベース塗料(X-1)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚10μmになるように静電塗装し、2分間放置した。

工程(3)：さらに、塗膜の上に、光輝性顔料分散体(Y-1)を、表1に記載の塗料粘度に調整し、ABB社製口ポットベルを用いて、ブース温度23℃、湿度68%の条件で、工程(5)の後の光輝性顔料分散体(Y-1)の乾燥塗膜が0.8μmとなるように塗装した。その後、80℃にて3分間放置した。

20

工程(4)：次いで、乾燥塗膜の塗面に、クリアー塗料(Z-1)を、ABB社製口ポットベルを用いて、ブース温度23℃、湿度68%の条件で、工程(5)の後のクリアー塗料(Z-1)の乾燥塗膜が25~35μmとなるように塗装した。

工程(5)：塗装後、室温にて7分間放置した後に、熱風循環式乾燥炉内を使用して、140℃で30分間加熱し、複層塗膜を同時に乾燥せしめて試験板とした。

【0253】

ここで、表2に記載した光輝性塗膜の乾燥塗膜の膜厚は、下記式(2)から算出した。以下の実施例についても同様である。

30

$$x = (sc * 10000) / (S * sg) \quad \dots (2)$$

x：膜厚[μm]

sc：塗着固形分[g]

S：塗着固形分の評価面積[cm<sup>2</sup>]

sg：塗膜比重[g/cm<sup>3</sup>]

【0254】

実施例2~21、28~34、及び比較例1~3、5、6

表2に記載のベース塗料(X)、分散体(Y)、クリアー塗料(Z)及び光輝性塗膜の乾燥膜厚とする以外は全て実施例1と同様にして試験板を得た。

40

【0255】

実施例22

工程(1)：被塗物1上に、着色塗料(W-1)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚35μmになるように静電塗装し、140℃で30分加熱して架橋硬化させた。

【0256】

次いで、硬化された塗膜の上に、着色塗料(W-3)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚35μmになるように静電塗装し、140℃で30分加熱して架橋硬化させた。

【0257】

工程(2)：次いで、硬化された塗膜の上に、透明ベース塗料(X-1)を回転霧化型の

50

ベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 10  $\mu\text{m}$  になるように静電塗装し、2 分間放置した。  
 工程 (3) : さらに、塗膜の上に、光輝性顔料分散体 (Y - 1) を、表 1 に記載の塗料粘度に調整し、A B B 社製口ポットベルを用いて、ブース温度 23 、湿度 68 % の条件で、工程 (5) の後の乾燥塗膜が 0.8  $\mu\text{m}$  となるように塗装した。その後、80 にて 3 分間放置した。

工程 (4) : 次いで、乾燥塗膜の塗面に、クリアー塗料 (Z - 1) を、A B B 社製口ポットベルを用いて、ブース温度 23 、湿度 68 % の条件で、工程 (5) の後のクリアー塗料 (Z - 1) の乾燥塗膜が 25 ~ 35  $\mu\text{m}$  となるように塗装した。

工程 (5) : 塗装後、室温にて 7 分間放置した後に、熱風循環式乾燥炉内を使用して、140 で 30 分間加熱し、複層塗膜を同時に乾燥せしめて試験板とした。

10

【0258】

実施例 23 ~ 27

表 2 に記載の着色塗料 (W)、ベース塗料 (X)、分散体 (Y)、クリアー塗料 (Z) 及び光輝性塗膜の乾燥膜厚とする以外は全て実施例 22 と同様にして試験板を得た。

【0259】

実施例 35

工程 (1) : 被塗物 1 上に、着色塗料 (W - 1) を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 35  $\mu\text{m}$  になるように静電塗装し、140 で 30 分加熱して架橋硬化させた。

工程 (2) : 次いで、硬化された塗膜の上に、透明ベース塗料 (X - 1) を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 10  $\mu\text{m}$  になるように静電塗装し、2 分間放置した。

20

工程 (3) : さらに、塗膜の上に、光輝性顔料分散体 (Y - 1) を、表 1 に記載の塗料粘度に調整し、A B B 社製口ポットベルを用いて、ブース温度 23 、湿度 68 % の条件で、工程 (5) の後の光輝性顔料分散体 (Y - 1) の乾燥塗膜が 0.8  $\mu\text{m}$  となるように塗装した。その後、80 にて 3 分間放置した。

工程 (4) : 次いで、乾燥塗膜の塗面に、クリアー塗料 (Z - 1) を、A B B 社製口ポットベルを用いて、ブース温度 23 、湿度 68 % の条件で、工程 (5) の後のクリアー塗料 (Z - 1) の乾燥塗膜が 25 ~ 35  $\mu\text{m}$  となるように塗装した。

【0260】

塗装後、室温にて 7 分間放置した後に、熱風循環式乾燥炉内を使用して、140 で 30 分間加熱し、複層塗膜を同時に乾燥した。

30

【0261】

次いで、この乾燥塗面に、赤色の着色ベース塗料 (X - 3) を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 10  $\mu\text{m}$  になるように静電塗装した。その後、80 にて 3 分間放置した。

【0262】

次いで、クリアー塗料 (Z - 1) を、A B B 社製口ポットベルを用いて、ブース温度 23 、湿度 68 % の条件で、工程 (5) の後のクリアー塗料 (Z - 1) の乾燥塗膜が 25 ~ 35  $\mu\text{m}$  となるように塗装した。

工程 (5) : 塗装後、室温にて 7 分間放置した後に、熱風循環式乾燥炉内を使用して、140 で 30 分間加熱し、複層塗膜を同時に乾燥せしめて試験板とした。

40

【0263】

実施例 36

工程 (1) : 被塗物 1 上に、着色塗料 (W - 1) を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 35  $\mu\text{m}$  になるように静電塗装し、140 で 30 分加熱して架橋硬化させた。

次いで # 2000 の研磨紙を使用して塗膜を研削し、さらにガソリンで塗面を拭いた。

工程 (2) : 次いで、硬化された塗膜の上に、透明ベース塗料 (X - 1) を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 10  $\mu\text{m}$  になるように静電塗装し、2 分間放置した。

工程 (3) : さらに、塗膜の上に、光輝性顔料分散体 (Y - 1) を、表 1 に記載の塗料粘度に調整し、A B B 社製口ポットベルを用いて、ブース温度 23 、湿度 68 % の条件で、工程 (5) の後の光輝性顔料分散体 (Y - 1) の乾燥塗膜が 0.5  $\mu\text{m}$  となるように塗

50

装した。その後、80℃にて3分間放置した。

工程(4)：次いで、乾燥塗膜の塗面に、クリアー塗料(Z-1)を、ABB社製口ポットベルを用いて、ブース温度23℃、湿度68%の条件で、工程(5)の後のクリアー塗料(Z-1)の乾燥塗膜が25~35μmとなるように塗装した。

工程(5)：塗装後、室温にて7分間放置した後に、熱風循環式乾燥炉内を使用して、140℃で30分間加熱し、複層塗膜を同時に乾燥せしめて試験板とした。

【0264】

比較例4

工程(1)：被塗物1上に、着色塗料(W-1)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚35μmになるように静電塗装し、室温にて15分間放置した。

工程(2)：次いで、硬化された塗膜の上に、透明ベース塗料(X-1)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚10μmになるように静電塗装し、2分間放置した。

工程(3)：さらに、塗膜の上に、光輝性顔料分散体(Y-1)を、表1に記載の塗料粘度に調整し、ABB社製口ポットベルを用いて、ブース温度23℃、湿度68%の条件で、工程(5)の後の乾燥塗膜が0.8μmとなるように塗装した。その後、80℃にて3分間放置した。

工程(4)：次いで、乾燥塗膜の塗面に、クリアー塗料(Z-1)をABB社製口ポットベルを用いて、ブース温度23℃、湿度68%の条件で、工程(5)の後のクリアー塗料(Z-1)の乾燥塗膜が25~35μmとなるように塗装した。

工程(5)：塗装後、室温にて7分間放置した後に、熱風循環式乾燥炉内を使用して、140℃で30分間加熱し、複層塗膜を同時に乾燥せしめて試験板とした。

【0265】

塗膜評価

上記のようにして得られた各試験板について塗膜の外観及び性能を評価し、表2にその結果を示した。

【0266】

外観評価

塗膜外観及び性能は、輝度(Y5値)、粒子感(HG値)、耐水付着性、下地隠蔽性によって評価した。

【0267】

粒子感

粒子感は、Hi-light Graininess値(以下、「HG値」と略記する)で評価した。HG値は、塗膜面を微視的に観察した場合におけるミクロ光輝感の尺度の一つであり、ハイライトにおける粒子感を表す指標である。HG値は、次のようにして、算出される。まず、塗膜面を、光の入射角15度/受光角0度にてCCDカメラで撮影し、得られたデジタル画像データ(2次元の輝度分布データ)を2次元フーリエ変換処理して、パワースペクトル画像を得る。次に、このパワースペクトル画像から、粒子感に対応する空間周波数領域のみを抽出して得られた計測パラメータを、更に0~100の数値を取り、且つ粒子感との間に直線的な関係が保たれるように変換した値が、HG値である。HG値は、光輝性顔料の粒子感が全くないものを0とし、光輝性顔料の粒子感が最も大きいものを100とした。

【0268】

粒子感HGが20~65であると、真珠光沢感の緻密性の点で好ましい。

【0269】

輝度

輝度(Y5値)は、塗膜に45度の角度で照射した光を、正反射光に対して入射光方向に5度の角度で受光した分光反射率に基づいて、XYZ表色系における輝度Y値(Y5)を計算した。測定及び計算には、村上色彩研究所製の測色計「ゴニオメーターGCM S-4(商品名)」を用いた。

【0270】

10

20

30

40

50

Y5値が400～1000であると真珠光沢感の点で好ましい。

【0271】

耐水付着性

実施例1～36及び比較例1～6の各試験板を80℃の温水に5時間浸漬し、引き上げ直後、試験板の複層塗膜を素地に達するようにカッターで格子状に切り込み、大きさ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、下記基準で耐水性を評価した。

合格：ゴバン目塗膜が100個残存し、カッターの切り込みの縁において塗膜の小さなフチカケが生じていない

10

不合格：ゴバン目塗膜の残存数が99個以下

【0272】

下地隠蔽性

実施例1～35、比較例1～3、5、6において、工程(1)の着色塗料(W-1)による着色塗膜を得た後に、#2000の研磨紙を使用して塗膜表面を研削し、さらにガソリンで塗膜表面を拭いて、次いで工程(2)以降の工程を行うことによって得られた複層塗膜を目視し、下記基準で下地隠蔽性を評価した。実施例36の試験塗板はそのまま下地隠蔽性の試験に供した。

合格：削り跡が確認できない

不合格：削り跡が確認できる

20

比較例3の試験塗板の複層塗膜は下地隠蔽性がないため、本発明の複層塗膜として不適であった。

【0273】

30

40

50

【表 4】

表2

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
被塗物名		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
被塗物と着色塗料の間		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
着色塗料(W)名		W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
着色塗料(W)塗装後の加熱		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
研磨の有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
ベース塗料(X)名		X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
光輝性分散体(Y)名		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10	Y-11	Y-12
クリア塗料(Z)名		Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
光輝性塗膜の乾燥膜厚 / μm		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
塗膜性能	粒子感 (HG, ミクロ光輝感)	55	65	61	65	60	56	38	50	48	56	55	54
	Y5値	720	580	550	500	590	750	600	650	590	720	700	730
	耐水付着性(80°C×5h)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	下地隠蔽性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

10

表2(続き)

		実施例														
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
被塗物名		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
被塗物と着色塗料の間		無	無	無	無	無	無	無	無	無	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
着色塗料(W)名		W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-3	W-3	W-3	W-3	W-3	W-3
着色塗料(W)塗装後の加熱		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
研磨の有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
ベース塗料(X)名		X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-3	X-3	X-4	X-3	X-1	X-1	X-1	X-3	X-3	X-3
光輝性顔料分散体(Y)名		Y-17	Y-18	Y-19	Y-20	Y-21	Y-1	Y-18	Y-22	Y-21	Y-1	Y-18	Y-21	Y-1	Y-18	Y-21
クリア塗料(Z)名		Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
光輝性塗膜の乾燥膜厚 / μm		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
塗膜性能	粒子感 (HG, ミクロ光輝感)	57	50	45	48	53	59	49	83	45	59	48	46	57	49	48
	Y5値	710	212	328	217	202	697	184	170	173	698	187	178	684	186	176
	耐水付着性(80°C×5h)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	下地隠蔽性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

20

表2(続き)

		実施例									比較例					
		28	29	30	31	32	33	34	35	36	1	2	3	4	5	6
被塗物名		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
被塗物と着色塗料の間		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
着色塗料(W)名		W-1	W-1	W-2	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
着色塗料(W)塗装後の加熱		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
研磨の有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
ベース塗料(X)名		X-1	X-1	X-1	X-2	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	無	X-1	X-1	X-1
光輝性顔料分散体(Y)名		Y-7	Y-7	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-13	Y-14	Y-1	Y-1	Y-15	Y-16
クリア塗料(Z)名		Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
光輝性塗膜の乾燥膜厚 / μm		5	0.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
塗膜性能	粒子感 (HG, ミクロ光輝感)	40	47	58	54	55	55	48	48	55	68	60	52	66	66	56
	Y5値	550	400	700	740	720	720	65	65	720	380	380	790	370	440	770
	耐水付着性(80°C×5h)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
	下地隠蔽性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

30

【 0 2 7 4 】

以上、本発明の実施形態及び実施例について具体的に説明したが、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

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	7/24	3 0 3 A
B 0 5 D	7/24	3 0 3 J

## (56)参考文献

特開 2 0 1 6 - 0 7 7 9 9 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 4 - 0 0 4 5 5 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 2 - 1 5 7 8 2 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 1 - 0 4 5 8 0 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 5 - 0 5 1 3 8 5 ( J P , A )  
 特許第 5 9 3 9 6 9 5 ( J P , B 2 )  
 国際公開第 2 0 1 4 / 1 1 9 7 8 1 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 5 - 1 0 7 4 4 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 6 - 0 8 7 5 6 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 5 - 0 8 6 3 0 3 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 7 / 0 2 2 6 9 8 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 7 / 1 3 5 4 2 6 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 7 / 1 1 1 1 1 2 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 7 / 1 7 5 4 6 8 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 8 / 0 1 2 0 1 4 ( W O , A 1 )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 0 5 D	1 / 3 6
B 0 5 D	3 / 0 2
B 0 5 D	5 / 0 6
B 0 5 D	7 / 2 4