

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4143193号
(P4143193)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int.Cl.

F 1

B 05 D 1/36 (2006.01)

B 05 D 1/36

B 05 D 7/14 (2006.01)

B 05 D 7/14

B 32 B 7/02 (2006.01)

B 32 B 7/02

B

L

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平10-336953

(22) 出願日

平成10年11月27日(1998.11.27)

(65) 公開番号

特開2000-157921(P2000-157921A)

(43) 公開日

平成12年6月13日(2000.6.13)

審査請求日

平成17年7月28日(2005.7.28)

(73) 特許権者 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葵

(74) 代理人 100088801

弁理士 山本 宗雄

(72) 発明者 大熊 浩二

愛知県高浜市新田町3丁目1番5号 日本
ペイント株式会社内

審査官 加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層塗膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上に形成されたプライマー塗膜上に、

(i') 中塗り塗料を塗装し、さらにその上にサッシュ用ブラック塗料をウエットオンウエットで塗装した後、加熱して硬化することにより中塗り塗膜およびサッシュ用ブラック塗膜を同時に形成する工程、および

(ii) 前記中塗り塗膜の上に、白色顔料および鱗片状グラファイト顔料を含有するカラーベース塗料、光輝剤含有ベース塗料およびクリヤー塗料を順にいずれもウエットオンウエットで塗装した後、加熱して硬化することにより、カラーベース塗膜、光輝剤含有ベース塗膜およびクリヤー塗膜を同時に形成する工程

を含む光輝剤含有積層塗膜の形成方法において、

カラーベース塗料が、平均粒径1~30μm、厚み0.01~0.5μmである鱗片状グラファイト顔料を、全白色顔料100重量%に対し0.02~5.0重量%の量で、そしてカラーベース塗料中の全固形分に対して0.01~3.0重量%で含有することを特徴とする積層塗膜の形成方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法により形成された積層塗膜。

【請求項3】

請求項2記載の積層塗膜を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車車体等を含む基材上に光輝剤含有積層塗膜を形成する方法に関する。特に、本発明は、白色顔料および鱗片状グラファイト顔料を含有するカラーベース塗料を用いた積層塗膜の形成方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

美粧的外観が重要視される自動車車体、二輪車および電気製品などの外板並びにそれらの部品の外層には、一般に、平滑性、鮮映性、耐候性等に優れた積層塗膜が形成されている。この積層塗膜は、通常、下塗り塗膜、通常グレーの色相を有する中塗り塗膜および上塗り塗膜から構成される。

ここで、上塗り塗膜は、基材表面に高彩度の色相やデザインされた特徴的な外観を付与することを目的として、例えば、

(1)一般にソリッドカラー上塗り塗料を塗装して硬化する際の1コート1ベーク方式；

(2)メタリックベース塗料を塗装した上にクリヤー塗料をウエットオンウエットで塗装して同時に加熱硬化するなどのような2コート1ベーク方式；あるいは

(3)例えば、基材上に、下地隠蔽性を有するカラーベース塗料、光輝剤を含有するベース塗料およびクリヤー塗料をウエットオンウエットでそれぞれ順に塗装した後、加熱して一度に硬化するなどの3コート1ベーク方式

などによって形成される。中でも、3コート1ベーク方式(3)は、他の(1)および(2)の方式に比べて、様々な塗料の組み合わせによって多色化が可能であることおよびより優れた意匠性や外観を提供でき、さらには工程が短縮できるため経済的に優れている等の利点を有することから需要が高まっている。

【0003】

2コート1ベーク方式(2)の上塗り塗装は、第1および第2ステージで同じメタリックベース塗料を2回塗装した後、第3ステージでクリヤー塗料を塗装するラインで行なわれるため、中塗り塗膜の色を隠蔽するのに十分な膜厚のメタリックベース塗膜を含む上塗り塗膜が得られる。

一方、3コート1ベーク方式(3)による上塗り塗装は、通常、前記2コート1ベーク方式用のラインを用いて行なわれる。例えば、下塗り塗膜および中塗り塗膜を形成した基材に、第1ステージで高隠蔽性のカラーベース塗料を塗装し、次に第2ステージでは、前記カラーベース塗料の色相と干渉し合って意匠性の高い塗膜を与え得る、光輝剤含有ベース塗料等を塗装し、最後に第3ステージでは、クリヤー塗料を塗装した後、加熱工程に付すことにより、これらを同時に硬化して積層塗膜を形成する。ここで、3コート1ベーク方式による積層塗膜の形成においては、中塗り塗膜の色を隠蔽するのに十分な膜厚のカラーベース塗料を1回で塗装する必要がある。必要な膜厚を得るためにカラーベース塗料の吐出量を増大させると、微粒化が困難となり、ブツ、タレおよびワキ等の塗膜異常が発生することがあったため、現行のライン上で中塗り塗膜の色相を十分に隠蔽する上塗り塗料を塗装することには問題点が多くあった。

【0004】

上記のような3コート1ベーク方式で形成される積層塗膜において、中塗り塗膜の色相を上塗り塗膜で隠蔽する問題点の一つとして、上塗り塗料(例えば、上記方式(3)におけるカラーベース塗料および光輝剤含有ベース塗料)の色相が中塗り塗膜の色相(通常、グレー)よりも高い明度(例えば、白色、クリーム色など)である場合に、中塗り塗膜の色が透けるため、上塗り塗膜の発色性が低下することも含まれる。これに対する対策として、上塗り塗膜としての発色性をより高めるために、上塗り塗料の色相に合わせて明度を調整した「セット中塗り塗料」や「カラー中塗り塗料」を中塗り塗料として使用することがあるが、これらは、汎用のグレーの中塗り塗料に比べ、コストが高く、上塗り塗料の色相に応じて調製するという面で汎用性に欠けるという不利益を有している。

【0005】

さらに、自動車車体の塗装では、意匠性を高める、すなわち自動車全体の印象を引き締

10

20

30

40

50

めるために、窓枠（サッシュ）部、ピラー部、フロントグリル部またはリヤハッチ部またはそれらの周辺部に、中塗り塗料塗装後でかつ着色上塗り塗料塗装前にサッシュ用ブラック塗料が塗装されることがある。サッシュ用ブラック塗料は、その名の示す通り黒色塗料であることから、上塗り塗料（例えば、上記方式(3)におけるカラーベース塗料および光輝剤含有ベース塗料）の色相によっては隠蔽できずに透けて見えることがある。特に顕著には、汎用のグレーの中塗り塗料よりも明度の高い前記セット中塗り塗料またはカラー中塗り塗料を使用した場合に、上塗り塗膜を介してサッシュ用ブラック塗料の塗装部分と非塗装部分との間に視覚的な違和感や外観異常（サッシュ用ブラック塗料を含む下地の色相が透けて見えることによる部分的な色の違い）が生じる。これは、それら中塗り塗料とサッシュ用ブラック塗料との色差が大きくなることに起因するものである。

10

【0006】

上記のような視覚的な違和感や外観異常を有する積層塗膜は、歩留まりを向上させるために製造ライン内で補修されることが望ましい。

積層塗膜の補修は、補修部を中塗り塗膜表面までサンドペーパーで研ぎ出した後、再度、上塗り塗料（例えば、上記3コート1ベーク方式（(3)）では、カラーベース塗料、光輝剤含有ベース塗料、クリヤー塗料）を塗装し硬化する。

しかしながら、補修後の積層塗膜では、補修部と非補修部および補修部周辺において、膜厚の変化などにより、更なる色相のズレが生じ得ることが知られている。

【0007】

先行技術としては、上塗り塗膜の隠蔽性を高めるための様々な開発がなされている。例えば、カラーベース塗料あるいはパールマイカ顔料含有メタリックカラー塗料中にカーボンブラックを含有させて、カラーベース塗料あるいはメタリックカラーベース塗料の隠蔽性を上げる方法が挙げられる。しかしながら、上記カラーベース塗料およびメタリックカラーベース塗料は、カーボンブラックの添加により、明度が低下したり、パールマイカ顔料の真珠様光沢が低下して積層塗膜の色相を暗くするため、限られた低い明度と彩度の積層塗膜にしか適用できない。

20

【0008】

また、特開平8-164358号公報には、3コート1ベーク方式での使用を目的とした積層塗膜の形成方法が開示されている。この方法は、光輝感のない白色～薄灰色の塗膜を得るために、チタン白顔料とアルミニウムフレークを含有させてマンセルカラーチャートN7～N9の範囲内に調整された着色ベース塗料を基材に塗装し熱硬化させて得られた着色ベースコート上に、パール調ベースコートおよびクリヤーコートを形成することで、高白色度真珠光沢感を有する積層塗膜を得るものである。しかしながら、この特開平8-164358号公報に記載の着色ベースコートの色は高白度に限定されていることから、塗膜の色の展開やライン内での補修に問題があった。

30

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点を克服することにあり、色相が変化することなく、高隠蔽性が付与でき、かつ補修が容易な上塗り塗膜を提供することである。具体的には、本発明は、基材上に、下塗り塗膜および中塗り塗膜並びに所望によりサッシュ用ブラック塗膜から成る下地を形成した後、その下地上に、3コート1ベーク方式でカラーベース塗料、光輝剤含有ベース塗料およびクリヤー塗料を塗装・加熱硬化して上塗り塗膜を形成することを含む積層塗膜の形成方法を提供することである。本発明は、特に、下地の色相を一回の塗装で十分に隠蔽でき、かつ積層塗膜形成後、塗膜の外観異常をライン内で補修した際に、補修部と補修部周辺および非補修部との間に色相のズレが生じないカラーベース塗料を使用した、積層塗膜の形成方法を提供することを目的とする。

40

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、基材上に形成されたプライマー塗膜上に、

- (i) 中塗り塗料を塗装した後、加熱硬化することにより中塗り塗膜を形成する工程、

50

および

(ii) 前記中塗り塗膜の上に、白色顔料および鱗片状グラファイト顔料を含有するカラーベース塗料、光輝剤含有ベース塗料およびクリヤー塗料を順にいずれもウエットオンウェットで塗装した後、加熱して硬化することにより、カラーベース塗膜、光輝剤含有ベース塗膜およびクリヤー塗膜を同時に形成する工程

を含む光輝剤含有積層塗膜の形成方法において、カラーベース塗料が、鱗片状グラファイト顔料を、全白色顔料100重量%に対し0.02~5.0重量%の量で含有することを特徴とする光輝剤含有積層塗膜の形成方法に関する。

本発明の方法では、必要に応じて、前記工程(i)の代わりに

(i') 中塗り塗料を塗装し、さらにその上にサッシュ用ブラック塗料をウエットオンウェットで塗装した後、加熱して硬化することにより中塗り塗膜およびサッシュ用ブラック塗膜を同時に形成する工程

を行なってもよい。

【0011】

本発明は、前記方法により形成された積層塗膜、およびその積層塗膜を有する物品も提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

工程(i)：

本発明の方法の工程(i)では、プライマー塗膜を形成した基材上に中塗り塗料を塗装した後、加熱硬化することにより中塗り塗膜を形成する。

【0013】

本発明において使用される基材は、木、金属、ガラス、布、プラスチック、発泡体等を含むいかなるものであってよく、特に、金属(例えば、鉄、銅、アルミニウム、錫、亜鉛等；およびこれらの金属を含む合金)および鋳造物であってよい。本発明の方法は、最も好ましくは、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車車体および部品のような金属製品に適用され得る。前記金属製品は、予め、リン酸塩、クロム酸塩等で化成処理されることが特に好ましい。

【0014】

前記基材上に設けられるプライマー塗膜は、当該分野において既知のものがいずれも使用できる。特に、基材が上記金属製品である場合には、プライマー塗膜としてカチオン型またはアニオン型の電着塗膜を形成することが望ましい。防食性に優れた塗膜を提供できることから、金属製品にはカチオン電着塗膜を形成することが特に望ましい。

【0015】

中塗り塗料は、一般に、プライマー塗膜を含む前記基材から構成される下地の欠陥を隠蔽し、かつその後形成される上塗り塗膜の表面平滑性を確保して外観を向上させ、さらには耐衝撃性および耐チッピング性等の塗膜物性を付与するために塗装される。

本発明での使用に適した中塗り塗料は、バインダーとして熱硬化性被膜形成性樹脂および硬化剤、および有機系、無機系の各種着色顔料、体质顔料を含有してよい。

中塗り塗料に適した熱硬化性被膜形成性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらと組み合わせて使用される硬化剤としては、アミノ樹脂および／またはブロックイソシアネート樹脂などが挙げられる。本発明では、顔料分散性あるいは作業性の面から、アルキド樹脂および／またはポリエステル樹脂とアミノ樹脂との組み合わせが最も好ましい。

本発明において中塗り塗料に含まれる好適な有機系着色顔料としては、例えば、アゾキレート系顔料、不溶性アゾ系顔料、縮合アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属錯体顔料等が挙げられ；無機系着色顔料としては、例えば、黄鉛(chrome yellow pigment)、黄色酸化鉄、ベンガラ、カーボンブラック、二酸化チタン等

10

20

30

40

50

が挙げられ；または体質顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク等が挙げられる。本発明では、これら着色顔料または体質顔料の中でも、標準的には、カーボンブラックと二酸化チタンを主に含有するグレー系の中塗り塗料を使用してよい。

中塗り塗料として、上塗り塗膜と中塗り塗膜との明度差が一定範囲内になるように調整されたセットグレー系中塗り塗料や各種着色顔料を組み合わせたカラー中塗り塗料を使用してもよい。

【0016】

上記中塗り塗料は、常法により前記基材へ塗装された後、100～180 の範囲、好ましくは、より高い架橋度の塗膜を得るために120～160 の範囲の温度で硬化し得る。中塗り塗料の硬化温度が180 を超えると、得られる塗膜が硬く脆くなり、また100 未満では、硬化が不充分となる。10

中塗り塗料の硬化時間は、硬化温度により変化し得るが、例えば120～160 の範囲の温度では、10～30分間の範囲が好適である。

【0017】

前記工程(i)では、必要に応じて、プライマー塗膜を形成した基材上に中塗り塗料とサッシュ用ブラック塗膜をウェットオンウェットで塗装した後、加熱硬化することにより、中塗り塗膜およびサッシュ用ブラック塗膜を同時に形成してもよい（工程(i')）。これは、特に、基材が自動車車体またはその部品等である場合に有効である。

サッシュ用ブラック塗料は、普通黒色の塗料（本発明では、特に黒色塗料に限定するものではなく、当該分野において自動車車体の意匠性を高めるために使用され得るもの）である。一般的には窓枠（サッシュ）部、ピラー部、フロントグリル部またはリヤハッチ部またはそれらの周辺部に、中塗り塗料とウェットオンウェットで塗装され、その後の加熱により、中塗り塗料と同時に硬化される。20

このようなサッシュ用ブラック塗料は、通常、熱硬化性被膜形成性樹脂および硬化剤、および有機系、無機系の各種着色顔料、体質顔料、および必要に応じて、シリカ等の艶消し材等の添加物を含有し得る。一般にサッシュ用ブラック塗料と呼ばれる黒色塗料は、カーボングラック顔料、熱硬化性被膜形成性樹脂および硬化剤、および体質顔料（例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク、有機ベントナイト等）を含有する。

【0018】

サッシュ用ブラック塗料に含まれる好適な熱硬化性被膜形成性樹脂および硬化剤としては、特に限定されるものではなく、上記中塗り塗料について記載したものがいずれも含まれ得る。本発明では、顔料分散性あるいは作業性の面から、アルキド樹脂および/またはポリエステル樹脂とアミノ樹脂との組み合わせが最も好ましい。30

【0019】

サッシュ用ブラック塗料は、中塗り塗料を塗装し加熱し硬化することにより中塗り塗膜を形成した後、その上に、スプレー塗装、回転霧化型静電塗装、REAハンドガン塗装等の既知の方法により部分的に塗装され、加熱硬化することも可能であるが、製造効率の面から、通常、中塗り塗料を塗装した後、ウェットオンウェットで塗装され、その後中塗り塗料と同時に加熱して硬化することが望ましい。40

後者の場合、最も望ましくは、中塗り塗料について記載した条件（例えば、120～160 の温度で10～30分間）で加熱し硬化する。

【0020】

本発明で形成される中塗り塗膜は、5～70 μm、好ましくは20～40 μm であってよい。

【0021】

工程(ii)：

本発明の方法では、前記工程(i)の後、前記中塗り塗膜または必要に応じて形成されたサッシュ用ブラック塗膜の上に、白色顔料およびグラファイト顔料を含有するカラーベース塗料、光輝剤含有ベース塗料およびクリヤー塗料を順にウェットオンウェットで塗装した後、加熱硬化することにより、カラーベース塗膜、光輝剤含有ベース塗膜およびクリヤー

塗膜を同時に形成する。

【0022】

カラーベース塗料：

本発明での使用に好適なカラーベース塗料は、熱硬化性の被膜形成性樹脂、および白顔料および鱗片状グラファイトに加えて、有機系もしくは無機系の各種着色顔料および／または体质顔料を含有する。

最も望ましい鱗片状グラファイトは、平均粒径が $1\sim30\mu\text{m}$ 、特に $1\sim10\mu\text{m}$ で、厚みが $1\mu\text{m}$ 以下、特に $0.01\sim0.5\mu\text{m}$ の範囲であり、さらには分散性が良好なものであればよく、例えば、チバガイギー社製商品名「グラフィタン7525」等が挙げられる。

【0023】

10

カラーベース塗料において、白顔料100重量%に対する鱗片状グラファイトの含有量は、0.02~5.0重量%、好ましくは0.03~3.0重量%であり得る。鱗片状グラファイトの含有量が5.0重量%を超えると、得られる積層塗膜の外観が低下し、0.02重量%未満であると、隠蔽性が低下する。この鱗片状グラファイトは、カラーベース塗料中の全固形分に対し、0.01~3.0重量%、好ましくは0.01~2.0重量%であり得る。

【0024】

カラーベース塗料中に含まれる鱗片状グラファイト以外の顔料は、単独でまたは組み合わせて所望の色に発色し得る顔料であれば特に限定されず、例えば、中塗り塗料について先に記載した有機系もしくは無機系の各種着色顔料および／または体质顔料から選ばれ得る。また、本発明で使用されるカラーベース塗料は、上記顔料と組み合わせて、アルミニウム粉および／またはその他の扁平顔料を含む光輝性顔料をさらに含有してもよい。カラーベース塗料中の全固形分に対する鱗片状グラファイトおよびそれ以外の顔料および光輝性顔料の合計含有量は、 $0.1\sim60$ 重量%、好ましくは $0.5\sim50$ 重量%、最も好ましくは $2.0\sim40$ 重量%であり得る。鱗片状グラファイトおよびそれ以外の顔料および光輝性顔料の合計含有量が60重量%を超えると、塗膜外観が低下するので好ましくない。

20

【0025】

好適な熱硬化性の被膜形成性樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。アミノ樹脂および／またはブロックイソシアネート樹脂などの硬化剤を前記熱硬化性の被膜形成性樹脂と組み合わせて使用してよい。本発明では、顔料分散性あるいは作業性の面から、アルキド樹脂および／またはポリエステル樹脂とアミノ樹脂との組み合わせが最も好ましい。

30

これら熱硬化性の被膜形成性樹脂と硬化剤の重量比は、カラーベース塗料中の樹脂固形分を基準として、 $9/1\sim4/6$ 、好ましくは $8/2\sim5/5$ の量で含有され得る。

【0026】

30

カラーベース塗料は、前記成分を有機溶媒および／または水を包含する任意の溶剤中に溶解または分散することにより調製され得る。

カラーベース塗料は、好ましくはスプレー塗装等の既知の方法で塗装されてよく、塗装前に、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、S(ソルベッソ)-100およびS-150、エチルエトキシプロパノール等を用いて所望の粘度($17\sim18\text{秒}/\#3\text{フォードカップ}/20$)に調整されてよい。得られる塗膜の膜厚は、 $10\sim30\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim25\mu\text{m}$ であり得る。

40

【0027】

本発明では、前記カラーベース塗料を塗装した後、硬化させることなく、上に光輝剤含有ベース塗料を塗装するが、前記カラーベース塗料は、必要に応じて、光輝剤含有ベース塗料塗装前に乾燥させても、さらには熱硬化($120\sim160^\circ\text{C}$ で $10\sim30$ 分間等)させてもよい。

【0028】

光輝剤含有ベース塗料：

本発明で使用される光輝剤含有ベース塗料は、光輝剤として、メタリック塗料として通常使用される顔料(例えば、干渉マイカ、ホワイトマイカ、アルミナフレーク、グラファイ

50

ト、鱗片状着色顔料等の光輝性顔料；およびアルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、錫などの金属または合金等の金属性光輝剤など）を含有し得る。このような光輝剤の形状は、特に限定されるものではないが、特に、平均粒径が2～50μmでかつ厚みが0.1～3μmの鱗片状のものが好ましい。

光輝剤含有ベース塗料中の光輝剤の含有量は、全固形分に対し、0.1～20.0重量%、好ましくは0.5～18.0重量%、最も好ましくは1.0～15.0重量%であり得る。光輝剤の含有量が20.0重量%を超えると、塗膜外観が低下し、あるいは0.1重量%未満であると光輝感が低下する。

【0029】

光輝剤含有ベース塗料は、前記光輝剤以外の着色顔料および／または体质顔料として、中塗り塗料について先に記載したものがいずれも使用できる。光輝剤含有ベース塗料中に含まれる全顔料の合計含有量は、全固形分に対し、0.1～40重量%、特に0.1～30重量%であつてよい。

【0030】

本発明で使用される光輝剤含有ベース塗料は、熱硬化性膜形成性樹脂として、特に限定されるものではないが、前記光輝剤、着色顔料および、所望により粘性制御剤を分散して硬化塗膜を与えるもの、一般には、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等から選ばれる、分子鎖中に水酸基を少なくとも1つ有する熱硬化性被膜形成性樹脂を含有する。これらの樹脂は、アミノ樹脂および／またはブロックイソシアネート樹脂等の硬化剤と組み合わせて使用され得る。

好適な光輝剤含有ベース塗料において、前記熱硬化性被膜形成性樹脂と硬化剤の重量組成比は、90/10～10/90、好ましくは80/20～50/50である。光輝剤含有ベース塗料中の熱硬化性被膜形成性樹脂の含有量が前記組成比よりも少ないと、塗膜が固くかつ脆くなり、あるいは硬化剤の含有量が前記組成比より少ないと塗膜の硬化性が低下する。

【0031】

本発明の光輝剤含有ベース塗料には、形成される塗膜のムラおよびタレを防止するために、粘性制御剤を含有してよい。粘性制御剤としては、一般に、塗料中に含有される有機溶剤に不溶でかつチキソトロピー性を示すものが使用でき、例えば、脂肪酸アマイドの膨潤分散体、アマイド系脂肪酸、長鎖ポリアミノアマイドのリン酸塩などのポリアマイド系；および酸化ポリエチレンのコロイド状膨潤分散体等のポリエチレン系；有機酸スマタイト粘土やモンモリナイトなどの有機ベントナイト系；またはケイ酸アルミ、硫酸バリウムなどの無機顔料が挙げられる。あるいは、粘性制御剤として、形状によって粘性を変化させ得る扁平顔料等を使用してもよい。これら粘性制御剤は、光輝剤含有ベース塗料を塗膜化した場合に、その光沢や発色性に悪影響を及ぼさないものが好ましく、特に、極性基の相互作用を利用する非架橋あるいは架橋型の樹脂あるいは粒子であり得る。

【0032】

最も好ましい粘性制御剤は、平均粒径0.02～0.5μmの架橋性樹脂粒子であり得る。架橋性樹脂粒子の平均粒径が0.5μmを超えると、光輝剤含有ベース塗料の保存安定性が低下する。

前記架橋性樹脂粒子は、両性イオン基を分子内に有するモノマーを多価アルコール成分の1つとして合成されたアルキド樹脂あるいはポリエステル樹脂等の乳化し得る樹脂とエチレン性不飽和モノマーを、水性媒体中、重合開始剤の存在下で乳化重合させて得られるものが好ましい。ここで、両性イオン基を分子内に有するモノマーとしては、例えば、-N(+)-R-COO(-)または-N(+)-R-SO₃(-)として表されかつ水酸基を2つ以上有するものが使用でき、例えば、ビスヒドロKシイエチルタウリンなどのヒドロキシル基含有アミノスルホン酸両性イオン化合物等が挙げられる。

こうして合成される乳化し得る樹脂としては、酸価が30～150mg KOH/g、好ましくは40～150mg KOH/gで、かつ数平均分子量が500～5,000、好ましくは700～3,000のポリエステル樹脂を使用するのが特に望ましい。前記酸価が150mg KOH/gを超えると、樹脂のハンドリング性が低下し、または30mg KOH/g未満であると、塗膜とした

10

20

30

40

50

場合に乳化し得る樹脂が脱離したり、塗膜の耐溶剤性が低下することがある。

前記樹脂と乳化重合し得るエチレン性不飽和モノマーとしては、分子中に複数個のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーを含有させることが好ましい。このようなエチレン性不飽和モノマーは、乳化重合により得られる架橋性樹脂粒子が塗料中に含まれる有機溶剤に溶解し得ない程度の架橋が与えられる程度であってよく、例えば、重合にかかる全モノマーの0.1~10重量%であってよい。

【0033】

前記架橋性樹脂粒子は、一般に、エマルション樹脂に含有され、塗膜化した際に耐水性、耐溶剤性および光沢等の塗膜の性能を低下させるような低分子乳化剤あるいは保護コロイドを含まず、さらに分子内にラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を2個以上含有するモノマーを共重合することにより架橋されている。

10

【0034】

光輝剤含有ベース塗料中の粘性制御剤の含有量は、塗料中の樹脂固形分100重量部に対し、0.01~15重量部、好ましくは0.1~12重量部、特に0.2~9重量部であり得る。粘性制御剤の添加量が15重量部を超えると、外観が低下し、0.01重量部未満であると、粘性制御剤の添加効果が得られずに、上塗り塗膜の塗膜間で、なじみや反転を引き起こすことがある。

【0035】

本発明で使用される光輝剤含有ベース塗料は、硬化触媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、表面調整剤などをさらに含有してよい。

20

【0036】

光輝剤含有ベース塗料は、溶剤型塗料であるのが最も好ましく、有機溶剤型または水性型塗料（水溶性、水分散性またはエマルションの形態）であっても、非水分散型塗料であつてもよい。

光輝剤含有ベース塗料が水性塗料である場合には、バインダーとして、米国特許第5,151,125号公報および同第5,183,504号公報などに開示されている熱硬化性被膜形成性樹脂を使用するのが最も好ましい。特に、前記米国特許第5,183,504号公報に記載のアクリルアミド基、水酸基および酸基を有するアクリル樹脂とメラミン樹脂との組み合わせを熱硬化性被膜形成性樹脂として使用するのが、塗膜の仕上がりや外観の面から望ましい。

【0037】

30

光輝剤含有ベース塗料中の全固形分含有量は、20~70重量%、好ましくは30~50重量%である。塗料中の全固形分含有量が70重量%を超えると、塗料の保存安定性が低下する。

【0038】

本発明において、光輝剤含有ベース塗料は、塗装時に、塗料中の全固形分含有量が10~60重量%、好ましくは20~50重量%となるように調整される。塗装時の前記塗料中の全固形分含有量が60重量%を超えると、塗膜外観が低下し、10重量%未満であると、粘性が低すぎてなじみやムラ等の外観不良が発生する。

【0039】

本工程(ii)では、こうして調製された光輝剤含有ベース塗料を、静電塗装、エアースプレー塗装等の既知の方法で塗装する。得られる塗膜の光輝感にムラを生じさせないために、特に好ましくは2回以上重ね塗りをする。ここで、光輝剤含有ベース塗料は、塗装前に、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、S(ソルベッソ)-100およびS-150、エチルエトキシプロパノール等を用いて所望の粘度(17~21秒/#3フォードカップ/20)に調整することがより好ましい。

40

塗装される光輝剤含有ベース塗料の膜厚は、所望の用途により変化してよいが、通常、乾燥膜厚が5~35μm、好ましくは7~25μmであり得る。光輝剤含有ベース塗料の膜厚が35μmを超えると、鮮映性が低下したり、塗膜にムラまたは流れが生じることがあり、5μm未満であると、下地隠蔽性が不充分となり、膜切れ（塗膜が不連続な状態）が生じることがあるため、いずれも好ましくない。

50

【0040】

光輝剤含有ベース塗料は、塗装後、単独で加熱し硬化してもよい(120~160 で10~30分間等)が、製造効率および積層塗膜の意匠性の面から、先に塗装されたカラーベース塗料上にウエットオンウエットで塗装された後、加熱硬化されずに、さらに後述するクリヤー塗料をウエットオンウエットでさらに塗装した後で、加熱して、カラーベース塗膜およびクリヤー塗膜と同時に硬化され得る。

【0041】

あるいは、水性の光輝剤含有ベース塗料を使用する場合、良好な仕上がりの積層塗膜を得るために、好ましくは、光輝剤含有ベース塗料を塗装した後、後述するクリヤー塗料を上に塗装する前に、塗膜を60~100 で2~10分間加熱しておくことが好ましい。 10

【0042】

クリヤー塗料：

本発明の工程(ii)では、最後にクリヤー塗料を塗装する。クリヤー塗料は、一般に、熱硬化性の被膜形成性樹脂および硬化剤を含有する。

クリヤー塗料での使用に好適な熱硬化性の被膜形成性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。クリヤー塗料中に含まれる前記樹脂は、アミノ樹脂および/またはブロックイソシアネート樹脂等の硬化剤と組み合わせて使用することが好ましい。得られるクリヤー塗膜の透明性あるいは耐酸エッティング性等の観点から、クリヤー塗料中には、アクリル樹脂および/またはポリエステル樹脂とアミノ樹脂との組み合わせ、あるいはカルボン酸・エポキシ硬化系との組み合わせ等を使用することが特に好ましい。 20

【0043】

本発明で使用される好適なクリヤー塗料中の全固形分含有量は、20~70重量%、好ましくは35~65重量%である。また、このクリヤー塗料は、塗装時に、塗料中の全固形分含有量が10~65重量%、好ましくは20~60重量%となるように調整される。塗装時の前記塗料中の全固形分含有量が65重量%を超えると、塗膜外観が低下し、10重量%未満であると、粘性が低すぎてなじみやムラ等の外観不良が発生する。

【0044】

本発明において、クリヤー塗料は、前述のように、塗装後でかつ未硬化の光輝剤含有ベース塗料上に、静電塗装やエアースプレー塗装等の既知の方法によって、乾燥膜厚10~60 μm、好ましくは20~50 μmとなるように塗装されることが好ましい。クリヤー塗料の乾燥膜厚が60 μmを超えると、塗装時にワキまたはタレなどの不具合が発生することがあり、10 μm未満であると、先に塗装されたカラーベース塗料および光輝剤含有ベース塗料の層の表面凹凸が十分に被覆されないため、平滑な積層塗膜が得られない。 30

【0045】

本発明の工程(ii)において、クリヤー塗料は、先に塗装された未硬化のカラーベース塗料および光輝剤含有ベース塗料と共に、約120~160 の温度において10~30分間加熱硬化することにより、カラーベース塗膜、光輝剤含有ベース塗膜およびクリヤー塗膜を同時に形成できる。この方法によれば、得られた積層塗膜の外観および塗膜性能がより優れたものとなり得る。 40

しかしながら、所望により、クリヤー塗料は、カラーベース塗料および光輝剤含有ベース塗料をそれぞれ加熱し硬化して塗膜形成した後、その上に塗装され、加熱されて硬化されてもよい。

【0046】

前記クリヤー塗料は、未硬化の光輝剤含有ベース塗料上にウエットオンウエットで塗装されるために、好ましくは、先に光輝剤含有ベース塗料について記載した粘性制御剤を、塗料中の樹脂固形分100重量部に対し、0.01~10重量部、より好ましくは0.02~8重量部、最も好ましくは0.03~6重量部の量で含んでいてよい。クリヤー塗料への粘性制御剤の添加量が10重量部を超えると、塗膜の外観が低下し、0.01重量部未満であると、十分な粘性制御効果が得られないために、未硬化の塗料の間(すなわち、光輝剤含有ベース塗料とク 50

リヤー塗料の間)でなじみや反転を引き起こすことがあり、また、クリヤー塗膜にタレや流れが発生することもある。

【0047】

本発明での使用に適したクリヤー塗料は、必要に応じて、硬化触媒、表面調整剤などの添加剤を含有していてよく、また、有機溶剤型または水性型塗料(水溶性、水分散性またはエマルションの形態)、非水分散型塗料あるいは粉体塗料のいずれの形態であってもよい。

【0048】

プライマーおよび中塗り塗料を含む本発明の方法で使用される各塗料の製造方法は特に限定されるものではない。各塗料はいずれも、顔料を含む全成分をニーダーまたはロール等を用いて混練および/または分散することを包含する当該分野において従来既知の製造方法に従って製造できる。

【0049】

上記の方法により得られる本発明の積層塗膜は、例えば、前記工程(ii)において、カラーベース塗料および/または光輝剤含有ベース塗料を少なくとも1回塗装し、より好ましくは2回以上重ね塗りして得られるものを含む。

本発明の積層塗膜の膜厚は、通常30~300μm、好ましくは50~250μmであり得る。本発明の積層塗膜の膜厚が300μmを超えると冷熱サイクル等の塗膜物性が低下し、30μm未満であると、塗膜の強度が低下するため、いずれも好ましくない。

【0050】

【実施例】

以下の実施例および比較例により、本発明をより詳細に説明する。以下の製造例、実施例および比較例において使用される%および部はいずれも、重量%および重量部を表すものとする。

調製例：架橋性樹脂粒子の製造

攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管、冷却管およびデカンタを装備した反応容器に、ビスヒドロキシエチルタウリン213重量部、ネオペンチルグリコール208重量部、無水フタル酸296重量部、アゼライン酸376重量部およびキシレン30重量部を仕込んで還流温度まで昇温した。ここで、反応により生成した水は、キシレンと共に沸させて除去した。

還流開始より約3時間かけて反応系内の温度を210まで上げて、樹脂固形分のカルボン酸相当の酸価が、135mg KOH/gとなるまで、攪拌および脱水しながら反応させた。

【0051】

反応系内の温度を140まで冷却した後、シェル社製：商品名「カージュラーE10」(バーサティック酸グリシジルエステル)500重量部を30分かけて滴下した。その後、約2時間攪拌した後、反応を終了させた。これにより、樹脂固形分の酸価が55mg KOH/gおよびヒドロキシル価が91mg KOH/gであり、数平均分子量が1,250の両性イオン基含有ポリエステル樹脂を得た。

【0052】

得られた両性イオン基含有ポリエステル樹脂10重量部、脱イオン水140重量部、ジメチルエタノールアミン1重量部、スチレン50重量部およびエチレングリコールジメタクリレート50重量部を、ステンレス鋼製ビーカー中に激しく攪拌することにより、モノマー懸濁液を調製した。また、アゾビスシアノ吉草酸0.5重量部、脱イオン水40重量部およびジメチルエタノールアミン0.32重量部を混合することにより、開始剤水溶液を別途調製した。

攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管および冷却管を装備した反応容器に、両性イオン基含有ポリエステル樹脂5重量部、脱イオン水280重量部およびジメチルエタノールアミン0.5重量部を仕込んで80まで昇温した。ここへ、先に調製したモノマー懸濁液251重量部と開始剤水溶液40.82重量部とを同時に60分かけて滴下し、さらに60分間反応を継続した後、反応を終了させて、架橋性樹脂粒子エマルションを得た。

【0053】

架橋製樹脂粒子エマルションの平均粒径は、動的光散乱法での測定により55nmであった

10

20

30

40

50

。この架橋性樹脂粒子エマルションにキシレンを加え、減圧下で共沸蒸留することにより、水を除去して媒体をキシレンに置換した。こうして、構造粘性付与剤として機能し得る、樹脂固形分含有量が20重量%の架橋性樹脂粒子のキシレン溶液を得た。

【0054】

実施例 1

(1) : カラーベース塗料の調製

先ず、前記製造例で調製した構造粘性付与剤を含む以下の組成を、下記の配合量で混合して、ライトブラウン色のカラーベース塗料（A）を得た。塗料中の樹脂固形分に対する顔料含有量は49重量%であった。

組 成	配合量(重量部)	10
グラフィタン7525 (チバガイギー社製、鱗片状グラファイト顔料；平均粒径 5 μm)	0.20	
酸化チタン顔料	50.00	
酸化鉄レッド顔料	0.02	
透明酸化鉄イエロー顔料	0.10	
熱硬化性アクリル樹脂 (日本ペイント社製；水酸基価45、酸化15、数平均分子量21,000、樹脂固形分50重量%)	70.0	20
ブチル化メラミン樹脂 (樹脂固形分60重量%)	25.0	
調製例で調製した構造粘性付与剤 (樹脂固形分20重量%)	7.5	
n-ブタノール	4.0	
キシロール	19.5	
トルエン	12.8	
合 計	189.12	30

【0055】

(2) : 光輝剤含有ベース塗料の調製

下記の配合量で混合して、光輝剤含有ベース塗料（B）を得た。

組 成	配合量(重量部)	40
パールグレイスSME-90-9 (日本光研社製、マイカ粉)	2.0	
熱硬化性アクリル樹脂 (日本ペイント社製；水酸基価50、酸化15、数平均分子量15,000、樹脂固形分60重量%)	38.4	
ブチル化メラミン樹脂 (樹脂固形分60重量%)	25.3	
調製例 1 で調製した構造粘性付与剤 (樹脂固形分20重量%)	12.5	
n-ブタノール	3.0	
キシロール	12.6	
トルエン	6.2	
合 計	100.00	

【0056】

(3) : 積層塗膜の形成

リン酸亜鉛処理したダル鋼板（厚さ0.8mm×縦30cm×横40cm）表面上に、「パワートップU-50」（日本ペイント社製カチオン型電着塗料）を乾燥膜厚が20μmとなるように電着塗装した後、160℃で30分間焼き付けることにより、電着塗膜を形成した。

次に、前記電着塗膜全面に、グレーの中塗り塗料である「オルガP-2グレー」（日本ペイント社製；ポリエステル・メラミン樹脂系塗料）を、乾燥膜厚が30μmとなるようにスプレー塗装した後、5分間インターバルを置いた。さらに、中塗り塗装された鋼板の約1/3（すなわち、鋼板の端から10cm程度の幅）の領域上に、サッシュ用ブラック塗料「オルガP-2#6010」（日本ペイント社製；ポリエステル・メラミン樹脂系塗料）を乾燥膜厚が10μmとなるようにスプレー塗装し、10分間インターバルを置いた。その後、140℃で20分間焼き付けて、電着塗膜、中塗り塗膜およびサッシュ用ブラック塗膜から成る下地塗膜を得た（図1(a)参照）。10

次に、得られた下地塗膜全面に上記で調製したカラーベース塗料（A）を塗装した。ここで、カラーベース塗料（A）は、塗装前に、トルエン／酢酸エチル／S-150／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=40/25/15/20を用いて、粘度：18秒／#3フォードカップ／20に予め希釈したものを使用し、図1(b)に示すように、サッシュ用ブラック塗膜を形成した長さ方向と直交する軸方向に乾燥膜厚0～20μmの勾配塗膜が得られるようにスプレー塗装した。

【0057】

5分間のインターバル後、さらにその上に、上記光輝剤含有ベース塗料（B）を「オートRE A」（ランズバーグ社製エアー静電塗装機）を用いて乾燥膜厚が15μmとなるようにウェットオンウェットで塗装した。ここで、光輝剤含有ベース塗料（B）は、塗装前に、トルエン／酢酸エチル／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=50/30/20を用いて、粘度：18秒／#3フォードカップ／20に予め希釈したものを使用した。20

5分間のインターバル後、この光輝剤含有ベース塗料（B）上に、S-100/S-150=40/60を用いて粘度を予め22秒／#4フォードカップ／20に調整したクリヤー塗料「スーパーラック0-150クリヤー」（日本ペイント社製；アクリル・メラミン樹脂硬化系塗料）を乾燥膜厚が30μmとなるようにウェットオンウェットでスプレー塗装した。その後、140℃で20分間焼き付けて、下地塗膜上に、勾配塗装されたカラーベース塗膜、光輝剤含有ベース塗膜およびクリヤー塗膜から成る積層塗膜を形成した。

【0058】

(4) 評価試験

前記積層塗膜について、以下の手順で(I)色差（E）測定試験、(II)カラーベース塗膜の着色感評価試験および(III)最低隠蔽膜厚測定試験を行なった。

(I) 色差（E）測定試験

先ず、鱗片状グラファイト顔料を使用しないこと以外は実施例1(1)の記載と同様にして、対照用カラーベース塗料を調製した。カラーベース塗料（A）の代わりにこの対照用カラーベース塗料を用いて、上記実施例1と同様の手順で対照用積層塗膜を形成した。

実施例1の積層塗膜のグレー中塗り塗膜上部に相当する箇所での各明度を、ミノルタ社製「CR-300」色彩色差計により測定した。次に、上記対照用積層塗膜についても同様の手順で明度を測定した。これらの明度の差の絶対値をハンター色差（E）とした。結果を表1に示す。40

(II) カラーベース塗膜の着色感評価試験

前記積層塗膜において、グレー中塗り塗膜とサッシュ用ブラック塗膜との境界の、カラーベース塗膜の乾燥膜厚が15～20μmとなる部位で、着色感を目視観察し、以下の判定基準に従って評価した。評価結果を表1に示す。

判定基準：

5：下地が全く透けておらず、完全に隠蔽されている。

4：わずかにグレーおよび／または黒色が透けて見えるが、問題無し。

3：グレーおよび／または黒色がかすかに透けて見える。

2：グレーおよび／または黒色が透けて見える。

10

20

30

40

50

1：グレーおよび／または黒色がかなり透けて見える。

【0059】

(III) 最低隠蔽膜厚測定試験

グレー中塗り塗膜とサッシュ用ブラック塗膜との境界領域の上部において、下地の色（グレーまたは黒色）を隠蔽し得るカラーベース塗膜の最低隠蔽膜厚（ μm ）を測定した。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

含有顔料組成 (重量部)	実施例 1	比較例		対照 試料
		1	2	
グラファイト顔料	0.20			
酸化チタン顔料	50.00	50.00	50.00	50.00
酸化鉄レッド顔料	0.02	0.02	0.02	0.02
透明酸化鉄イエロー顔料	0.10	0.10	0.10	0.10
カーボンブラック顔料		0.07		
アルミニウム顔料			0.20	
評価結果				
(I)色差	0.2	0.4	0.3	
(II)着色感	5	4	4	
(III)最低隠蔽膜厚 (μm)	14	17	16	35

10

20

【0061】

比較例1

グラファイト顔料0.20重量部の代わりにカーボンブラック顔料（デグサカーボンFW-200P、デグサ社製；平均粒径13nm）0.07重量部を使用したこと以外は、実施例1(1)と同様にして比較用カラーベース塗料（A'）を調製した。

30

カラーベース塗料（A）の代わりに前記カラーベース塗料（A'）を用いたこと以外は全て実施例1と同様にして、積層塗膜を形成し、上記評価試験(I)～(IV)を行なった。結果を表1に示す。

【0062】

比較例2

グラファイト顔料0.20重量部の代わりにアルミニウム顔料（1260M-S、東洋アルミニウム社製；平均粒径8 μm ）0.20重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にして比較用カラーベース塗料（A''）を調製した。

カラーベース塗料（A）の代わりにカラーベース塗料（A''）を用いたこと以外は全て実施例1と同様にして、積層塗膜を形成し、上記評価試験(I)～(IV)を行なった。結果を表1に示す。

40

【0063】

表1に示す結果より、本発明の鱗片状グラファイト顔料を含有するカラーベース塗料を用いて形成した積層塗膜は、従来既知のカーボンブラック顔料やアルミニウム顔料を添加したカラーベース塗料（A'）または（A''）と比べて色相がより明るく、また下地隠蔽性にも優れていることが分かる。

【0064】

【発明の効果】

本発明では、カラーベース塗料中に特定量の鱗片状グラファイト顔料を含有させることにより、上塗り塗膜の色相が暗くならず、下地隠蔽性が顕著に向かう。このカラーベース

50

塗料を用いることで、下地にセット中塗り塗膜またはカラー中塗り塗膜の上にさらにサッシュ用ブラック塗料を使用した場合でも、積層塗膜の均一な発色化が可能となり、外観異常や色相のズレも発生しない。

本発明の鱗片状グラファイト顔料含有ベース塗料は最低隠蔽膜厚が非常に小さいことから、積層塗膜をライン内で補修する場合もより効率的にかつ効果的に補修することができる。

【図面の簡単な説明】

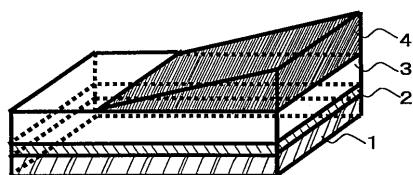
【図1】 実施例および比較例で形成する評価用積層塗膜の構造を表す斜視図である。

【符号の説明】

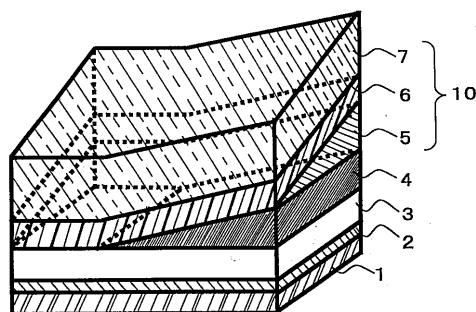
1 … ダル鋼板、2 … カチオン型電着塗膜、3 … グレー中塗り塗膜、4 … サッシュ用ブラック塗膜、5 … カラーベース塗膜、6 … 光輝剤含有ベース塗膜、7 … クリヤー塗膜、10 … 上塗り積層塗膜。10

【図1】

(a)



(b)



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-244221(JP,A)
特開平05-098198(JP,A)
特開平10-296169(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D1/00-7/26

C09D1/00-10/00,101/00-201/10