

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月23日(23.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/106348 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 133/00 (2006.01) C09D 123/30 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C09D 133/14 (2006.01)
C09D 123/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/040640
- (22) 国際出願日: 2023年11月10日(10.11.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-185020 2022年11月18日(18.11.2022) JP
- (71) 出願人: 東洋紡エムシー株式会社(ROYOBO MC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山崎 北斗 (YAMASAKI, Hokuto); 〒6760082 兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋紡株式会社内 Hyogo (JP). 柏原 健二 (KASHIHARA, Kenji); 〒6760082 兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋紡株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: POLYOLEFIN-BASED PAINT COMPOSITION AND PRIMER PAINT

(54) 発明の名称: ポリオレフィン系塗料組成物及びプライマー塗料

(57) Abstract: The present invention provides a paint composition having excellent high-pressure car-washing resistance on a polyolefin resin substrate, exhibiting favorable adhesiveness and water resistance with respect to both a non-polar substrate such as a polyolefin substrate and a polar substrate such as a polycarbonate substrate or an ABS substrate, and also having favorable storage stability. Specifically, the present invention provides a paint composition characterized by containing a modified polyolefin (A) and a (meth)acrylic resin (B), wherein: the glass transition temperature of the modified polyolefin (A) is at least -30°C; the (meth)acrylic resin (B) contains a polymer of a radically polymerizable compound (b1); the radically polymerizable compound (b1) contains at least one among (meth)acrylate having an alkoxymethyl group and (meth)acrylate having an alkoxyethyl group; the glass transition temperature of the (meth)acrylic resin (B) is at least 0°C; and the hydroxyl value of the (meth)acrylic resin (B) is 5-150 mg KOH/g.

(57) 要約: 本発明は、ポリオレフィン樹脂基材への耐高圧洗車性に優れ、かつポリオレフィン基材のような非極性基材、及びポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材の両者に対して良好な密着性と耐水性を示し、貯蔵安定性も良好な塗料組成物を提供する。本発明は、具体的には、変性ポリオレフィン(A)と、(メタ)アクリル樹脂(B)とを含み、前記変性ポリオレフィン(A)のガラス転移温度は、-30°C以上であり、前記(メタ)アクリル樹脂(B)はラジカル重合性化合物(b1)の重合体を含み、前記ラジカル重合性化合物(b1)は、アルコキシメチル基を有する(メタ)アクリレート、及びアルコキシエチル基を有する(メタ)アクリレートの少なくとも一方を含み、前記(メタ)アクリル樹脂(B)のガラス転移温度は、0°C以上であり、前記(メタ)アクリル樹脂(B)の水酸基価は、5~150 mg KOH/gである、ことを特徴とする塗料組成物を提供する。

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：ポリオレフィン系塗料組成物及びプライマー塗料
技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン系塗料組成物、及びプライマー塗料に関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）などの樹脂材料は、軽量かつ優れた性能を有するため、幅広い用途で使用されている。特に自動車用途では、省エネ化に向けた車体軽量化において、ポリオレフィン、ABSなどの樹脂基材が普及している。これらの樹脂基材には、意匠性や保護を目的として表面に塗装が施される事が多い。その塗装にあたり、上塗り塗膜と樹脂基材との密着性を向上させるために、プライマー塗料があらかじめ塗装される。しかし、一般的にポリオレフィンは、非極性であり塗膜との密着性が低いことから、密着性に優れる変性ポリオレフィンを用いたプライマー塗料が特に自動車外装部品で用いられている。

[0003] 近年、高温かつ高圧の温水の噴射により、自動車の洗車や除雪をすることが増えてきており、従来よりも高圧かつ高温の温水が噴射された場合の塗膜の剥離がないような要求が高まっており、ポリオレフィン基材への耐高圧洗車性に優れた塗料が求められている。

[0004] これに対して、本出願人は、特許文献1においてガラス転移温度が -30°C 以上の変性ポリオレフィン樹脂と特定のアクリル樹脂を含む塗料組成物を提案した。上記変性ポリオレフィン樹脂と特定のアクリル樹脂を含む塗料組成物は、ポリオレフィン基材への耐薬品性、耐高圧洗車性を有し、塗料の貯蔵安定性も良好である。

[0005] また、特許文献2には、塩素含有率50質量%以下の塩素化ポリオレフィン及びビニル系単量体混合物を重合することにより得られる塗料用樹脂が開示されている。詳細には、耐溶剤性、耐油性、付着性等の種々の優れた性能を有する塗膜を形成できる、貯蔵安定性に優れた塗料用樹脂組成物が提案さ

れている。しかしながら、ポリオレフィン部分にアクリル系重合鎖をグラフトした変性樹脂は、貯蔵安定性には優れるものの、ポリオレフィン基材への密着性が低下し、十分な耐高圧洗車性を有するとはいえない。

[0006] 一方、最近では、自動車外装部品のうち、自動車外板、バンパー、フェンダー、ラジエータグリルなどの部材としては、ポリオレフィン基材が多く使用されているが、ガソリントank、ドア取っ手、エンジンカバー、サイドミラーなどの部品にはポリカーボネート、ABSなどのプラスチック素材が使用されている。これらのプラスチック製品にも美粧性及び保護を目的として表面に塗装が施される。そのため、塗装工程の効率化の観点から、一つのプライマー塗料で、ポリオレフィン基材のような非極性基材、及びポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材のどちらにも密着性を有する塗料が求められようになってきている。

[0007] これに対して、特許文献3には融点が60～70℃である非塩素化ポリオレフィンと、融点が90～130℃である非塩素化ポリオレフィンと、ガラス転移温度が70～90℃であるアクリルースチレン共重合体とを含有し、ポリオレフィン基材のような非極性基材、ポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材の両者に対して良好な密着性、耐水性、耐油性を示す水性塗料用樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第2022/054727号
特許文献2：特開第2002-201236号公報
特許文献3：特開第2011-195718号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 特許文献3のように、特定の非塩素化ポリオレフィンと、アクリルースチレン共重合体とを含有する樹脂組成物は、基材への良好な密着性、耐水性、

耐油性を示すものの、高温かつ高圧の温水を噴射した際の密着性は十分ではなく、ポリオレフィン基材への耐高圧洗車性、塗料の貯蔵安定性は十分なものではない。

[0010] 本発明は、かかる背景事情に鑑み、ポリオレフィン樹脂基材への耐高圧洗車性に優れ、かつポリオレフィン基材のような非極性基材、及びポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材の両者に対して良好な密着性と耐水性を示し、貯蔵安定性も良好な塗料組成物、及びこの塗料組成物を含有するプライマー塗料を提供するものである。

課題解決するための手段

[0011] 本発明者らは、特定の変性ポリオレフィン樹脂と、特定の(メタ)アクリル樹脂を配合し、前記(メタ)アクリル樹脂がラジカル重合性化合物の重合体を含み、前記ラジカル重合性化合物が、アルコキシメチル基を有する(メタ)アクリレート、及びアルコキシエチル基を有する(メタ)アクリレートの少なくとも一方を含む塗料組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

[0012] 本発明は、例えば、以下の項に記載の主題を包含する。

[1] 変性ポリオレフィン(A)と、(メタ)アクリル樹脂(B)とを含み、前記変性ポリオレフィン(A)のガラス転移温度は、 -30°C 以上であり、

前記(メタ)アクリル樹脂(B)はラジカル重合性化合物(b1)の重合体を含み、前記ラジカル重合性化合物(b1)は、アルコキシメチル基を有する(メタ)アクリレート、及びアルコキシエチル基を有する(メタ)アクリレートの少なくとも一方を含み、

前記(メタ)アクリル樹脂(B)のガラス転移温度は、 0°C 以上であり、前記(メタ)アクリル樹脂(B)の水酸基価は、 $5\sim 150\text{mg KOH/g}$ である、

ことを特徴とする塗料組成物。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ポリオレフィン樹脂基材への耐高圧洗車性に優れ、かつポリオレフィン基材のような非極性基材、及びポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材の両者に対して良好な密着性と耐水性を示し、貯蔵安定性も良好な塗料組成物、及びこの塗料組成物を含有するプライマー塗料を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0014] 本実施形態に係る塗料組成物は、変性ポリオレフィン（A）と、（メタ）アクリル樹脂（B）とを含み、
- 前記変性ポリオレフィン（A）のガラス転移温度は、 -30°C 以上であり、
- 前記（メタ）アクリル樹脂（B）はラジカル重合性化合物（b1）の重合体を含み、前記ラジカル重合性化合物（b1）は、アルコキシメチル基を有する（メタ）アクリレート、及びアルコキシエチル基を有する（メタ）アクリレートの少なくとも一方を含み、
- 前記（メタ）アクリル樹脂（B）のガラス転移温度は、 0°C 以上であり、
- 前記（メタ）アクリル樹脂（B）の水酸基価は、 $5\sim 150\text{mg KOH/g}$ である。
- [0015] 本発明者らは、変性ポリオレフィン樹脂と、（メタ）アクリル樹脂とを配合した組成物から塗膜を形成し、この塗膜を利用する研究を重ねてきた。本発明者らが研究開発を通じて独自に得た知見によると、（メタ）アクリル樹脂が水酸基を有することにより、分子間の架橋反応が進行し、ポリオレフィン基材のような非極性基材、及びポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材の両者への密着性を高めることがわかった。しかしながら、（メタ）アクリル樹脂が多くの水酸基を有する場合には、耐水性の低下や、変性ポリオレフィンとの相溶性の低下、架橋反応が進行することにより塗料組成物の貯蔵安定性が低下するといった問題があった。そこで、本発明者らは、実験を重ね、一定量の水酸基と、アルコキシメチル基及びアルコキシエチル基の少なくとも一方の官能基を有する特定の（メタ）アクリル樹脂と、特定

の変性ポリオレフィンとを混合することにより、非極性基材と極性基材の両者への密着性と耐水性に優れ、かつ貯蔵安定性に優れた塗料組成物が得られることを見出した。

[0016] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

<変性ポリオレフィン (A)>

本発明で用いる変性ポリオレフィン (A) は、ポリオレフィン樹脂の変性物である。

[0017] ポリオレフィン樹脂は、1種単独の α -オレフィンの重合体であってもよく、2種以上の α -オレフィンの共重合体であってもよい。 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等が挙げられる。ポリオレフィン樹脂が共重合体である場合、ポリオレフィン樹脂はランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。

[0018] ポリオレフィン樹脂は、非極性基材への十分な密着性を発現させるという観点から、ポリプロピレン及びプロピレン- α -オレフィン共重合体の少なくとも一種であることが好まし。これらの中でも、ポリプロピレン (プロピレン単独重合体)、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、及びプロピレン-エチレン-ブテン共重合体の少なくとも一種が好ましい。

[0019] プロピレン- α -オレフィン共重合体のプロピレン成分と α -オレフィン成分との比率は限定されないが、構成単位100モル%中、プロピレン由来の構成単位を50モル%以上含むことが好ましく、70モル%以上含むことがより好ましい。プロピレン由来の構成単位を上記範囲で含む場合には、塗料組成物のポリオレフィン基材に対する密着性が確保し易い。

[0020] 変性ポリオレフィン (A) の重量平均分子量 (Mw) は、20,000~180,000の範囲であることが好ましい。40,000~150,000の範囲であることがより好ましい。さらに好ましくは60,000~120,000の範囲である。20,000未満の場合、凝集力が弱くなり、接

着性が劣る場合がある。一方、180,000超過の場合、溶剤への溶解性が低下や、(メタ)アクリル樹脂(B)との相溶性が低下し、塗料組成物の貯蔵安定性が低下する可能性がある。

[0021] 変性ポリオレフィン(A)は、結晶性であることが好ましい。結晶性であることで、非晶性と比べて凝集力が強く、接着性、耐水性、耐熱性、耐薬品性に優れるため有用である。

[0022] 本発明でいう結晶性とは、示差走査型熱量計(以下「DSC」ともいう。ティー・イー・インスツルメント・ジャパン製、Q-2000)を用いて、 -100°C ~ 250°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.で昇温し、該昇温過程に明確な融解ピークを示すものを指す。融点は、DSCを用いて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.の速度で昇温融解、冷却樹脂化して、再度昇温融解した際の融解ピークのトップ温度から測定した値である。

[0023] 変性ポリオレフィン(A)の融点(T_m)は、 40°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 50°C 以上、さらに好ましくは 60°C 以上である。また、 120°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 100°C 以下、さらに好ましくは 90°C 以下である。 40°C 未満である場合は、凝集力が低下し、耐高圧洗車性が劣る場合がある。 120°C 超過の場合、溶剤への溶解性が低下し、貯蔵安定性が劣る場合がある。

[0024] 変性ポリオレフィン(A)のガラス転移温度(以下、 T_g)は、 -30°C 以上である。好ましくは -25°C 以上であり、より好ましくは -20°C 以上である。 T_g が -30°C 以上であることにより耐高圧洗車性試験で高圧かつ高温の温水が噴射された場合においても、基材と塗膜との密着性が良好であり、塗膜が影響を受けにくく、耐高圧洗車性が良好となる。本発明における変性ポリオレフィン(A)のガラス転移温度(T_g)の上限は、特に制限されないが、塗料組成物から作製された塗膜性能の観点から、例えば、 50°C 以下である。

[0025] ポリオレフィン樹脂は、石油由来のポリオレフィン樹脂に代えて生物由来の原料を用いたポリオレフィン樹脂であってもよい。生物由来ポリオレフィ

ン樹脂とは、生物資源（バイオマス）から製造されるポリオレフィン樹脂を意味する。生物資源とは、化石資源を除いた再生可能な生物由来の有機性資源から形成されるものであり、農作物や植物、微生物、農業廃棄物、廃棄食品等を原料として製造される。再生可能資源を用いることができるので、石油由来原料を用いる場合と比較して、二酸化炭素の排出量を削減することができ、環境を保護することができる。

[0026] 生物由来の原料を用いたポリオレフィン（A）は、プロピレン構造単位を少なくとも含むことが好ましい。またポリオレフィン樹脂のバイオマス度は、25%以上、好ましくは27%以上、より好ましくは30%以上である。上限は、100%以下であればよく、特に限定されない。全炭素に占めるバイオマス度は、ASTM D6866に準拠して測定される質量数14の炭素同位体含有量から算定することができる。

[0027] 変性ポリオレフィン（A）は、特に限定されないが、酸変性ポリオレフィン（a1）及び酸変性塩素化ポリオレフィン（a2）の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0028] 塗料組成物の固形分全量における変性ポリオレフィン（A）の質量割合は、5質量%以上80質量%以下であることが好ましい。この場合、塗料組成物から形成される塗膜のより高い密着性を維持することができる。塗料組成物の固形分全量における変性ポリオレフィン（A）の質量割合は、10質量%以上70質量%以下であればより好ましく、20質量%以上60質量%以下であればさらに好ましい。なお、ここでいう固形分全量とは塗料組成物から塗膜を形成する過程で揮発する溶剤などの成分（いわゆる揮発成分）を除いた、全成分の合計量のことである。

[0029] <酸変性ポリオレフィン（a1）>

本発明において酸変性ポリオレフィン（a1）は限定的ではないが、 α -オレフィンの重合体又は共重合体の少なくとも1種を酸変性したものが好ましく、 α 、 β -不飽和カルボン酸及びその酸無水物の少なくとも1種をグラフトすることにより得られるものがより好ましい。

- [0030] α , β -不飽和カルボン酸及びその酸無水物の少なくとも1種としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。さらに好ましいものとして、具体的には、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体、無水マレイン酸変性プロピレン-ブテン共重合体、無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン-ブテン共重合体等が挙げられ、これら酸変性ポリオレフィンとして1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。
- [0031] 酸変性ポリオレフィン (a1) の製造方法としては、特に限定されず、例えばラジカルグラフト反応 (すなわち主鎖となるポリマーに対してラジカル種を生成し、そのラジカル種を重合開始点として不飽和カルボン酸及び酸無水物をグラフト重合させる反応)、などが挙げられる。
- [0032] ポリオレフィン樹脂を酸で変性し、酸変性ポリオレフィン (a1) を得るに際して、ラジカル発生剤を使用してもよい。ラジカル重合開始剤は、熱又は光によりラジカルを生じ得る化合物である。ラジカル発生剤としては、特に限定されないが、有機過酸化物を使用することが好ましい。有機過酸化物としては、ジ-tert-ブチルパーオキシフタレート、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルジメチルバレロニトリル)、等のアゾニトリル類等が挙げられる。
- [0033] 酸変性ポリオレフィン (a1) の酸変性量は、酸変性ポリオレフィン100質量%に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより

好ましく、0.5質量%以上がさらに好ましい。また、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。上記範囲外では、ポリオレフィン基材との接着性が低下する可能性がある。

[0034] 酸変性ポリオレフィン(a1)の酸価は、4~40mg KOH/gであることが好ましく、より好ましくは5~38mg KOH/gであり、さらに好ましくは6~36mg KOH/gである。酸価が4mg KOH/g未満であると、上塗り塗料に含まれる架橋剤との架橋反応が不十分になる可能性がある。一方、40mg KOH/gを超えると、塗料組成物の貯蔵安定性が低下する可能性がある。

[0035] <酸変性塩素化ポリオレフィン(a2)>

本発明において酸変性塩素化ポリオレフィン(a2)は限定的ではないが、例えば前記酸変性ポリオレフィン(a1)を塩素化することにより得られるものが好ましい。

[0036] 酸変性塩素化ポリオレフィン(a2)の製造方法としては、特に限定されず、例えば酸変性ポリオレフィン(a1)をクロロホルム等のハロゲン化炭化水素に溶解させ、塩素を導入することにより得ることができる。

[0037] 酸変性塩素化ポリオレフィン(a2)の塩素含有率は、塗料組成物の貯蔵安定性及び接着性の観点から、酸変性塩素化ポリオレフィン100質量%に対して、5質量%以上であることが好ましく、より好ましくは10質量%以上であり、さらに好ましくは15質量%以上である。特に酸変性塩素化ホモポリプロピレンの場合は、前記範囲内であると、ポリオレフィン基材に対して良好な接着強度を示す。上限は40質量%以下であることが好ましく、より好ましくは35質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以下である。好ましい上限値である40質量%を超えると、酸変性塩素化ポリオレフィンの結晶性が低下し、接着強度が低下する場合がある。

[0038] <(メタ)アクリル樹脂(B)>

本発明において、「(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。

ル酸」を意味する。

[0039] (メタ) アクリル樹脂 (B) は、ラジカル重合性化合物 (b 1) の重合体を含む。ラジカル重合性化合物 (b 1) は、適宜のラジカル反応性を有する化合物であってよく、例えばラジカル重合性化合物 (b 1) は、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する化合物である。

[0040] ラジカル重合性化合物 (b 1) は、アルコキシメチル基を有する (メタ) アクリレート、及びアルコキシエチル基を有する (メタ) アクリレートの少なくとも一方を含む。これにより、変性ポリオレフィン (A) と (メタ) アクリル樹脂 (B) との相溶性を良好な状態に保ちながら、ポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材との密着性を向上させることができる。また、上塗り塗料との密着性も向上する。

[0041] アルコキシメチル基を有する (メタ) アクリレートの具体例としては、メトキシメチル (メタ) アクリレート、エトキシメチル (メタ) アクリレート、プロポキシメチル (メタ) アクリレート、ブトキシメチル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。アルコキシエチル基を有する (メタ) アクリレートの具体例としては、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、1-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、1-エトキシエチル (メタ) アクリレート、2-プロポキシエチル (メタ) アクリレート、1-プロポキシエチル (メタ) アクリレート、2-ブトキシエチル (メタ) アクリレート、1-ブトキシエチル (メタ) アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、[2-(2-メトキシエトキシ) エトキシ] エチル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらの中で、塗料組成物の良好な密着性を得るためには、メトキシメチル (メタ) アクリレート、エトキシメチル (メタ) アクリレート、プロポキシメチル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、1-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、1-

エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-プロポキシエチル（メタ）アクリレート、1-プロポキシエチル（メタ）アクリレート等の、アルコキシメチル基又はアルコキシエチル基の炭素数が5以下の（メタ）アクリレート類を使用することが好ましい。

[0042] （メタ）アクリル樹脂（B）はラジカル重合性化合物（b1）の重合体を含み、前記ラジカル重合性化合物（b1）は、アルコキシメチル基を有する（メタ）アクリレート、及びアルコキシエチル基を有する（メタ）アクリレートの少なくとも一方を含む。ここで、アルコキシメチル基を有する（メタ）アクリレート及びアルコキシエチル基を有する（メタ）アクリレートは、ラジカル重合性化合物（b1）中、合計量で1～55質量%含有することが好ましい。なお、「合計量で1～55質量%含有する」とは、アルコキシメチル基を有する（メタ）アクリレートだけを含有する場合にはその含有量を示し、アルコキシエチル基を有する（メタ）アクリレートだけを含有する場合にはその含有量を示し、両方を含有する場合にはそれらの合計量を示す。さらに好ましくは、3～50質量%であり、さらに好ましくは、5～40質量%である。1質量%以上であることで、ポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材への密着性を良好に保ち易い。55質量%以下であることで、変性ポリオレフィン（A）と（メタ）アクリル樹脂（B）との相溶性を良好な状態に保つことができ、塗料組成物の貯蔵安定性を良好に保ち易い。

[0043] また、ラジカル重合性化合物（b1）は、水酸基を有するラジカル重合性化合物を含む。これにより、ポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材極との密着性を向上させることができる。また、架橋点を有することにより、上塗り塗料や基材と架橋し、上塗り塗料や基材との密着性も向上する。

[0044] 水酸基を有するラジカル重合性化合物は、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）

) アクリレート、1、4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせで使用することができる。

[0045] 水酸基を有するラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性化合物(b1)中に0.5~40質量%含有することが好ましい。さらに好ましくは、3~30質量%であり、さらに好ましくは、7~20質量%である。0.5質量%以上であることで、耐高圧洗車性が良好であり、ポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材への密着性を良好に保ち易い。また、40質量%以下であることで、耐水性が良好であり、変性ポリオレフィン(A)と(メタ)アクリル樹脂(B)との相溶性を良好な状態に保つことができ、塗料組成物の貯蔵安定性を良好に保ち易い。

[0046] ラジカル重合性化合物(b1)として、アルコキシメチル基を有する(メタ)アクリレート、及びアルコキシエチル基を有する(メタ)アクリレートの少なくとも一方と、水酸基を有するラジカル重合性化合物とを含むことにより、変性ポリオレフィン(A)との相溶性と架橋反応とのバランスが向上し、非極性基材と極性基材の両者への密着性、耐水性に優れ、かつ貯蔵安定性に優れた塗料組成物が得られ易い。

[0047] 上記以外のラジカル重合性化合物(b1)として、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、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-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、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)ア

クリレート等のアルキル（メタ）アクリレート化合物；
シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の脂環構造を有する（メタ）アクリレート化合物；
（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、けい皮酸等のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体；
無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の酸無水物基を有するエチレン性不飽和単量体；
ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート等の芳香環を有する（メタ）アクリレート化合物；
ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、メチルエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン等ペンタメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート等のアミノ基を有するエチレン性不飽和単量体；
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（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体；
 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン等のアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体；
ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコー

ル・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリエチレンオキシ基含有エチレン性不飽和単量体；

（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル-（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル-（メタ）アクリルアミド、N-プロポキシメチル-（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル-（メタ）アクリルアミド、N-ペントキシメチル-（メタ）アクリルアミド、N，N-ジ（メトキシメチル）アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-メトキシメチルメタアクリルアミド、N，N-ジ（エトキシメチル）アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-プロポキシメチルメタアクリルアミド、N，N-ジ（プロポキシメチル）アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-（プロポキシメチル）メタアクリルアミド、N，N-ジ（ブトキシメチル）アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-（メトキシメチル）メタアクリルアミド、N，N-ジ（ペントキシメチル）アクリルアミド、N-メトキシメチル-N-（ペントキシメチル）メタアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N，N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジエチルアクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有エチレン性不飽和単量体；

スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、ビニルナフタレン、インデン等の芳香族ビニル化合物；

（メタ）アクリロニトリル、アクリロイルモルホリン等；

が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。なお、ラジカル重合性化合物（b1）は、上記で示した化合物に限定されない。

[0048] ラジカル重合性化合物（b1）は、連鎖移動剤を含んでもよい。これは、ラジカル重合において生長ポリマー鎖の末端に反応してポリマーの生長を停止させると同時に新たな重合開始ラジカルを発生させることのできるラジカ

ル重合制御剤である。連鎖移動剤としては、特に限定されることはないが、*n*-ドデシルメルカプタン（ラウリルメルカプタン）、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、2-メルカプトエタノール、2,3-ジメチルカプト-1-プロパノール、グリシジルメルカプタン等のメルカプタン類、酢酸アリル、 α -メチルスチレンダイマー及びアリルカルビノールなどのアリル化合物等が挙げられる。

[0049] ラジカル重合性化合物（b1）から重合体を得るに際して、ラジカル発生剤を使用してもよい。ラジカル発生剤は、熱又は光によりラジカルを生じうる化合物である。ラジカル発生剤の例は、ジ-*tert*-ブチルパーオキシフタレート、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物ラジカル発生剤；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルジメチルバレロニトリル）、等のアゾニトリル類ラジカル発生剤等が挙げられる。

[0050] ラジカル重合性化合物（b1）は、バイオマス由来の（メタ）アクリルモノマー成分を含んでもよい。バイオマス由来の（メタ）アクリルモノマー成分は、バイオマス由来の（メタ）アクリル酸や、バイオマス由来のアルカノールと、バイオマス由来又は非バイオマス由来の（メタ）アクリル酸とのエステルにより構成されたものである。バイオマス由来のアルカノールの例には、バイオマスエタノール、パーム油やパーム核油、ヤシ油等の植物原料に由来するアルカノール等が含まれる。バイオマス由来のアルカノールの炭素原子数が3以上である場合、該アルカノールは、直鎖状でもよく、分岐を有していてもよい。

[0051] (メタ)アクリル樹脂(B)のガラス転移温度(T_g)は、 0°C 以上である。好ましくは 2°C 以上であり、より好ましくは 10°C 以上である。これにより、塗料用組成物から形成される塗膜の耐水性、耐高圧洗車性を付与する。なお、本発明における(メタ)アクリル樹脂(B)のガラス転移温度(T_g)の上限は、特に制限されないが、塗料組成物から形成された塗膜の成膜過程の作業性の観点から、例えば、 150°C 以下である。

[0052] (メタ)アクリル樹脂(B)の T_g は、ラジカル重合性単量体(b_1)の組成割合から理論的に計算される値であり、下記の算出式(FOX式)を用いて算出した値である。

[0053] $1/T_g = C_1/T_{g1} + C_2/T_{g2} + \dots + C_n/T_{gn} : (\text{FOX式})$

[上記算出式(FOX式)において、 C_n は、 n 種類の単量体の各質量分率、 T_{gn} は、 n 種類の単量体のホモポリマーの各ガラス転移温度、 n は、ラジカル重合性単量体(b_1)として用いる単量体の種類であり、正の整数を示す。すなわち、 n 種類の単量体の重合によって(メタ)アクリル樹脂(B)を得た場合の計算式である。上記算出式(FOX式)におけるガラス転移温度の単位は絶対温度「K」であり、その計算値をセルシウス温度「 $^{\circ}\text{C}$ 」に変換した値を(メタ)アクリル樹脂(B)のガラス転移温度とする。]

[0054] 単量体のホモポリマーの T_g は、文献に記載されている値を用いることができる。そのような文献として、例えば、共栄社化学社の(メタ)アクリル酸エステルカタログ；三菱ケミカル社のアクリルエステルカタログ；並びに北岡協三著、「新高分子文庫7、塗料用合成樹脂入門」、高分子刊行会、1997年発行、第168～169頁を参照できる。

[0055] (メタ)アクリル樹脂(B)の重量平均分子量(M_w)は、1,000以上であることが好ましく、より好ましくは5,000以上であり、さらに好ましくは10,000以上である。また、100,000以下であることが好ましく、50,000以下であることがより好ましい。重量平均分子量が1,000未満の場合、凝集力が低下し、耐高圧洗車性が劣る場合がある。

一方、100,000を超えると塗料組成物の貯蔵安定性が低下する場合がある。

[0056] (メタ)アクリル樹脂(B)の水酸基価は5~150mg KOH/gである。好ましくは、10~100mg KOH/gであり、より好ましくは20~80mg KOH/gである。5mg KOH/g未満であると架橋反応が不十分であり、密着性が低下し、耐高圧洗車性が低下する。一方で150mg KOH/gを超えると耐水性の低下、水素結合や架橋反応により塗料組成物の貯蔵安定性が低下する。

[0057] (メタ)アクリル樹脂(B)の酸価は、0.1~30mg KOH/gであることが好ましい。より好ましくは、1~25mg KOH/gであり、さらに好ましくは、2~20mg KOH/gであり、特に好ましくは、3~15mg KOH/gである。この場合、ポリカーボネート基材、ABS基材のような極性基材との密着性を向上させ得る。また、架橋点を有することにより、上塗り塗料や基材と架橋し、上塗り塗料や基材との密着性も向上させ得る。また、耐揮発油性、耐ガソリン性等の耐薬品性にも優れる。酸価が30mg KOH/gを超えた場合、耐水性や塗料組成物の貯蔵安定性が低下する場合がある。なお、「酸価」とは、(メタ)アクリル樹脂(B)の固形分1gを中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数をいう。

[0058] (メタ)アクリル樹脂(B)の水酸基価は固形分換算での値を示し、JIS K 0070-1992のピリジン-塩化アセチル化法に準じて評価することができる。また、(メタ)アクリル樹脂(B)の酸価は固形分換算での値を示し、JIS K 0070-1992の電位差滴定法に準じて評価することができる。

[0059] (メタ)アクリル樹脂(B)の含有量は、変性ポリオレフィン(A)100質量部に対し、25質量部以上であることが好ましい。より好ましくは50質量部以上であり、さらに好ましくは100質量部以上である。この場合、耐高圧洗車性が良好であり、変性ポリオレフィン(A)と(メタ)アクリル樹脂(B)との相溶性が良好であり、塗料組成物の良好な貯蔵安定性が得

られ得る。25質量部未満であれば、ポリカーボネート基材やABS基材のような極性基材への密着性が低下する場合がある。また、900質量部以下であることが好ましく、450質量部以下であることがより好ましく、さらに好ましくは300質量部以下である。900質量部を超える場合、ポリオレフィン基材への密着性が低下し、耐高圧洗車性が劣る場合がある。

[0060] 塗料組成物の固形分全量における(メタ)アクリル樹脂(B)の質量割合は、5質量%以上80質量%以下であることが好ましい。この場合、塗料組成物から形成される塗膜のより高い密着性を維持し易い。塗料組成物の固形分全量における(メタ)アクリル樹脂(B)の質量割合は、10質量%以上70質量%以下であればより好ましく、20質量%以上60質量%以下であればさらに好ましい。なお、ここでいう固形分全量とは、塗料組成物から塗膜を作製する過程で揮発する溶剤などの成分(いわゆる揮発成分)を除いた、全成分の合計量のことである。

[0061] <溶剤(C)>

本発明において、塗料組成物は溶剤(C)を含んでもよい。溶剤(C)は、塗料組成物の粘度調整、塗布性の調整、造膜性の調整などの目的で使用される。溶剤(C)としては、酸変性ポリオレフィン(A)及び(メタ)アクリル樹脂(B)を溶解させるものであれば限定されないが、炭化水素系溶剤(C1)としては、トルエン、キシレン、Solvesso(登録商標)100等の芳香族炭化水素系溶剤；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素系溶剤；シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤が挙げられ、これら1種以上を好ましく用いることができる。なかでもキシレン又は、シクロヘキサンが好ましい。特に、キシレン、Solvesso(登録商標)100、メチルシクロヘキサン及びシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも一種の組み合わせが好ましく、例えばキシレンとシクロヘキサンとの組み合わせが挙げられる。

[0062] 変性ポリオレフィン(A)100質量部に対して、炭化水素系溶剤(C1)

を200質量部以上含むことが好ましく、300質量部以上含むことがより好ましく、さらに好ましくは400質量部以上である。また、3,000質量部以下であることが好ましく、2,000質量部以下であることがより好ましい。さらに好ましくは1,000質量部以下である。上記範囲内にするこで塗料組成物の優れた貯蔵安定性を発現し易い。

[0063] 溶剤(C)は、炭化水素系溶剤(C1)を含有し、さらにエステル系溶剤(C2)及びケトン系溶剤(C3)の少なくとも一方を含むことも好ましい。この場合、増粘抑制効果が得られ、塗料組成物の優れた貯蔵安定性を発現し易い。

[0064] エステル系溶剤(C2)としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル等が挙げられる。なかでも酢酸エチル、酢酸ブチルが好ましい。ケトン系溶剤(C3)としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンが挙げられ、なかでもメチルエチルケトンが好ましい。エステル系溶剤(C2)及びケトン系溶剤(C3)の中から2種類以上を組み合わせることも好ましい一態様である。

[0065] エステル系溶剤(C2)及びケトン系溶剤(C3)の含有量(合計量)は、変性ポリオレフィン(A)と(メタ)アクリル樹脂(B)との合計量100質量部に対して、20質量部以上であることが好ましく、50質量部以上であることがより好ましい。また500質量部以下であることが好ましく、400質量部以下であることがより好ましく、さらに好ましくは200質量部以下である。

[0066] エステル系溶剤(C2)、ケトン系溶剤(C3)と、炭化水素系溶剤(C1)との含有量(質量比)は、 $(C2+C3) : (C1) = 5 : 95 \sim 95 : 5$ であることが好ましく、より好ましくは $10 : 90 \sim 92 : 8$ であり、さらに好ましくは $15 : 85 \sim 90 : 10$ である。

[0067] 本発明の塗料組成物には、溶剤(C)として、さらにアルコール系溶剤(C4)を含んでもよい。例えば、炭化水素系溶剤(C1)とアルコール系溶

剤（C4）との組み合わせが挙げられる。アルコール系溶剤（C4）は、高極性であるため、粘度調整及び増粘抑制の効果がより大きく、塗料組成物の優れた貯蔵安定性を発現することができる。また、固形分濃度を高くでき、溶剤使用量を削減に寄与し得る。アルコール系溶剤（C4）としては、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノール、イソブタノール、2-ブタノール等が挙げられる。アルコール系溶剤（C4）の含有量は、溶剤（C）100質量%中、0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上であり、5質量%以下が好ましく、より好ましくは3質量%以下である。

[0068] アルコール系溶剤（C4）の含有量は、変性ポリオレフィン（A）と（メタ）アクリル樹脂（B）との合計量100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、より好ましくは5質量部以上である。また、50質量部以下であることが好ましく、より好ましくは30質量部以下である。

[0069] <顔料>

本発明の塗料組成物には、顔料を含むことができる。顔料としては、着色顔料、体質顔料、導電性顔料などを使用することが出来る。

[0070] 着色顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、黄鉛、黄土、ハンザイエロー、ピグメントイエロー、クロムオレンジ、パーマネントオレンジ、パーマネントレッド、ファストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、ピグメントグリーン、ナフトールグリーン、アルミペーストなどが挙げられ、これらを1種又は2種以上併用することができる。

[0071] 体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、タルク、シリカ、炭酸カルシウムなどが挙げられ、これらを1種又は2種以上併用することができる。

[0072] 導電性顔料としては、塗膜に導電性を付与することができるものであれば特に限定されることはなく、粒子状、フレーク状、ファイバー（ウイスキー含む）状のいずれの形状のものでも使用することができる。例えば、導電カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、銀、ニッケル、

銅、グラファイト、アルミニウム、アンチモンがドーピングされた酸化錫、リンがドーピングされた酸化錫、酸化錫／アンチモンで表面被覆された針状酸化チタン、酸化アンチモン、アンチモン酸亜鉛、インジウム錫オキシドなどが挙げられ、これらを1種又は2種以上併用することができる。

[0073] 顔料を含む場合の含有量は、変性ポリオレフィン(A)100質量部に対して、50～700質量部含まれていることが好ましく、75～350質量部含まれていることがより好ましい。

[0074] <(溶剤系)塗料組成物>

本発明の塗料組成物は、変性ポリオレフィン(A)、(メタ)アクリル樹脂(B)により構成され、必要に応じて希釈することにより、本発明の塗料組成物を提供することができる。

[0075] 本発明で提案する塗料組成物には、本発明の効果を損ねない範囲でアルキド樹脂、ウレタン樹脂、粘着付与剤等を含有してもよい。これらはいずれもバイオマス由来の原料から製造されたものであってもよい。

[0076] 本発明の塗料組成物は、実質的に溶剤系の塗料組成物であることが好ましい。溶剤(C)として、炭化水素系溶剤(C1)を含み、さらに、エステル系溶剤(C2)及びケトン系溶剤(C3)の少なくとも一方を含むことも好ましい。また、炭化水素系溶剤(C1)とアルコール系溶剤(C4)との組み合わせも挙げられる。塗料組成物中の全溶剤を100質量%としたとき、前記炭化水素系溶剤(C1)、エステル系溶剤(C2)、ケトン系溶剤(C3)及びアルコール系溶剤(C4)の合計が90質量%以上であることが好ましく、より好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは99質量%以上であり、100質量%であっても差し支えない。実質的に溶剤系塗料組成物であることで、優れた耐水性や耐高圧洗車性を発現し易い。

[0077] 上記塗料組成物の塗装時の粘度としては、特に制限されるものではないが、10～300mPa・sec、より好ましくは、15～200mPa・secの範囲以内にあることで塗装作業性が良好であり、仕上がり外観の点から適している。

[0078] 本発明の塗料組成物には、本発明の効果を損ねない範囲で、硬化剤を含有してもよい。硬化剤としては、ブロックイソシアネートやエポキシ系の硬化剤が好ましい。ブロックイソシアネートは、ブロック剤でイソシアネート基をマスクングしておくことで一液型塗料組成物にすることができ、塗膜形成時に加熱硬化することが可能である。

[0079] <プライマー塗料>

本発明の塗料組成物は、ポリオレフィン基材の表面を塗装するためのプライマー塗料として使用することができる。このポリオレフィン基材としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体等の公知のポリオレフィン基材でよいが、ポリプロピレン基材が好ましい。

[0080] 本発明の塗料組成物は、極性基材の表面を塗装するためのプライマー塗料として使用することができる。この極性基材としては、ABS、ポリカーボネート等の公知のプラスチック系極性基材でよいが、ABS基材が好ましい。

[0081] 本発明の塗料組成物により得られる塗装物品としては、例えば、構造物、金属製品、プラスチック製品、ゴム製品などが挙げられる。より具体的には、自動車外板、自動車用部品（例えば、ボディ、バンパー、スポイラー、ミラー、ホイール、フェンダー、ラジエータグリル、内装材等の部品であって、各種材質のもの）、などが挙げられる。

[0082] 本発明の塗料組成物は着色又は無色のクリアー塗料としても良く、着色塗料とすることもできる。また本発明の塗料組成物からなる塗膜上にさらに上塗り層を形成させておくことができる。上塗り層としては、例えば、アクリル系樹脂などが挙げられる。基材の全面又は一部に本発明の塗料組成物であるプライマー塗料を塗装し、その塗膜を適宜室温で放置してから、又は加熱して乾燥又は硬化させてから、上塗り層を塗装する方法などがある。

[0083] 本発明の塗料組成物の塗布方法については特に限定はなく、刷毛塗り、スプレー、浸漬等公知の方法が採用できる。

[0084] <実施例>

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中及び比較例中に単に「部」とあるのは質量部を示す。また、本発明で採用した測定・評価方法は以下のとおりである。

測定方法

[0085] <変性ポリオレフィン (A) 酸価の測定>

本発明における変性ポリオレフィン (A) の酸価 (mg KOH/g) は、FT-IR (島津製作所社製、FT-IR 8200PC) を使用して、無水マレイン酸 (東京化成製) のクロロホルム溶液によって作成した検量線から得られる係数 (f)、酸変性ポリオレフィン溶液における無水コハク酸のカルボニル (C=O) 結合の伸縮ピーク (1780 cm⁻¹) の吸光度 (I) を用いて下記式により算出した値である。

酸価 (mg KOH/g) = [吸光度 (I) × (f) × 2 × 水酸化カリウムの分子量 × 1000 (mg) / 無水コハク酸の分子量]

無水コハク酸の分子量：100.07 水酸化カリウムの分子量：56.11

[0086] <変性ポリオレフィン (A)、(メタ) アクリル樹脂 (B) の重量平均分子量 (M_w) の測定>

本発明における変性ポリオレフィン (A)、(メタ) アクリル樹脂 (B) の重量平均分子量は日本ウォーターズ社製ゲル浸透クロマトグラフ Alliance 2695 (以下、GPC、標準物質：ポリスチレン樹脂、移動相：テトラヒドロフラン、カラム：Shodex KF-806 + KF-803、カラム温度：40℃、流速：1.0 ml/分、検出器：フォトダイオードアレイ検出器 (波長 254 nm = 紫外線)) によって測定した値である。

[0087] <変性ポリオレフィン (A) T_mとT_gの測定>

本発明におけるDSCによるT_mとT_gの測定はJIS K 7121-2012に準拠して測定した値である。DSC測定装置 (セイコー電子工業製)

を用い、約5mgの試料を150℃で10分間加熱融解状態を保持後、10℃/分の速度で降温して-50℃で安定保持した後、さらに10℃/分で150℃まで昇温した際の融解ピークトップ温度から、 T_m と T_g の値を求めた。ここで T_g とは、中間点ガラス転移温度のことを指す。

[0088] <変性ポリオレフィン (A) 塩素含有率>

酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、JIS K-7229-1995に準じて滴定によって測定されたものである。

[0089] <酸変性ポリオレフィン (A-1) の製造例>

1Lオートクレーブに、メタロセン触媒により重合されたプロピレン-ブテン共重合体(プロピレン成分76モル%及び、1-ブテン成分24モル%)を100質量部、トルエン150質量部及び無水マレイン酸4質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド10質量部を加え、140℃で3時間反応させた。その後、多量のメチルエチルケトンが入った容器に注ぎ、樹脂を析出させた。その後、遠心分離で未反応物などを取り除き、無水マレイン酸がグラフト重合した酸変性プロピレン・1-ブテン共重合体を得た。その後、減圧下50℃で5時間乾燥させることにより、酸変性プロピレン・1-ブテン共重合体(酸価6mg KOH/g、重量平均分子量30,000、 T_m 70℃、 T_g -20℃)を得た。この製造例により合成した酸変性ポリオレフィンをA-1とした。

[0090] ジ-tert-ブチルパーオキサイドを6質量部に変更した以外は製造例1と同様に操作することにより、酸変性プロピレン・1-ブテン共重合体(酸価6mg KOH/g、重量平均分子量160,000、 T_m 70℃、 T_g -20℃)を得た。この製造例により合成した酸変性ポリオレフィンをA-2とした。

[0091] 無水マレイン酸の仕込み量を38質量部に変更した以外は製造例1と同様に操作することにより、酸変性プロピレン・1-ブテン共重合体(酸価36mg KOH/g、重量平均分子量30,000、 T_m 70℃、 T_g -20℃)を得た。この製造例により合成した酸変性ポリオレフィンをA-3とした。

。

[0092] 無水マレイン酸の仕込み量を38質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイドを5質量部に変更した以外は製造例1と同様に操作することにより、酸変性プロピレン・1-ブテン共重合体（酸価36mg KOH/g、重量平均分子量160,000、 T_m 70°C、 T_g -20°C）を得た。この製造例により合成した酸変性ポリオレフィンを実例A-4とした。

[0093] <酸変性塩素化ポリオレフィン(A-5)の製造例>

攪拌機を取り付けた1Lオートクレーブに、プロピレン-エチレン共重合体100質量部（プロピレン成分98モル%及び、エチレン成分2モル%）、トルエン150質量部及び無水マレイン酸10質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド5質量部を加え、140°Cまで昇温した後、さらに3時間攪拌した。その後、得られた反応液を冷却後、多量のメチルエチルケトンが入った容器に注ぎ、樹脂を析出させた。その後、遠心分離で未反応物などを取り除き、無水マレイン酸がグラフト重合した酸変性プロピレン-エチレン共重合体を得た。その後、減圧下70°Cで5時間乾燥させることにより、無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体を得た。次いで、2Lのグラスライニング製反応缶に、無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体を100質量部、クロロホルムを1700質量部入れ密閉にした。反応缶内の液を攪拌しながら加熱し、缶内温度120°Cで1時間溶解した。缶内温度を110°Cまで冷却した後に、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサエノートを0.5質量部添加し、塩素を70質量部導入した。缶内温度を60°Cまで冷却し、クロロホルム1400質量部を留去した。その後、乾燥することにより、無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体（A-5、酸価15mg KOH/g、塩素含有率20質量%、重量平均分子量90,000、 T_m 70°C、 T_g 5°C）を得た。

[0094] <変性ポリオレフィン溶液の調製>

水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた1000mlの四つ口フラスコに、A-1を100質量部に対してシクロヘキサンを280質量部、キシレンを12

0質量部仕込み、攪拌しながら70℃まで昇温し、1時間攪拌することで、固形分20質量%のA-1溶液を得た。

[0095] A-1溶液と同様の方法でA-2~A-5を溶解することで、A-2~A-5溶液を得た。

[0096] 水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた1000mlの四つ口フラスコに、変性ポリオレフィン(エチレン、アクリル酸エチル、無水マレイン酸の共重合物、酸価15mgKOH/g-resin、重量平均分子量100,000、Tm60℃、Tg-40℃)を100質量部に対してシクロヘキサンを280質量部、キシレンを120質量部仕込み、攪拌しながら70℃まで昇温し、1時間攪拌することでA-6溶液を得た。

[0097] <(メタ)アクリル樹脂(B-1)の製造例>

まず、2-エトキシエチルメタクリレート(EEMA)10質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)70質量部、イソボルニルメタクリレート(IBOMA)9質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)10質量部、メタクリル酸(MAA)1質量部、 α -メチルスチレンダイマー3質量部、重合開始剤としてパーブチルOを4.5質量部と、溶剤として酢酸ブチル(BA)37.5質量部からなる混合液を調製した。

[0098] 次に、水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた500mlの四つ口フラスコに酢酸ブチル(BA)112.5質量部を仕込み、窒素ガスにより十分に脱気し、内温を90℃まで昇温した。次いで、調製した混合液を滴下ロートで3時間滴下することにより重合を行った。滴下終了後、さらに5時間加熱熟成することで、固形分40質量%の(メタ)アクリル樹脂B-1溶液(水酸基価43mgKOH/g、酸価6.5mgKOH/g、Tg5℃、重量平均分子量10000)を得た。

[0099] ラジカル重合性化合物、溶剤を表1に示す通りに変更した以外は、同様に(メタ)アクリル樹脂B-2~B-16を得た。また、2-メトキシエチルメタクリレートをMEMA、キシレンをXLとして表記した。

[0100]

[表1]

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16
溶剤																
BA	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
XL							150									
ラジカル重合性化合物 (b1)																
FEVA	10	40	40	50	1.0	1.0	10	10	40	10	10			10	10	10
MEMA												10				
EHMA	70	35	19.8	20	83	51.3	30.5	49.5	19.5	49.2	75	70	80	80	52	19.6
IBOMA	9	14	39	19	5	30	25	5	5	35	9	9	9		36	24
HEMA	10	10	1.2	10	10	10	34.5	34.5	34.5	1.2	5	10	10	10		46.4
MAA	1	1		1	1	7.7		1	1	4.6	1	1	1		2.0	
合計	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
(メタ)アクリル樹脂 (B)																
ポリマ-Tg	5	3	30	7	2	48	42	15	7	41	2	8	7	-7	37	49
水酸基価(mgKOH/g)	43	43	5.0	43	43	43	149	149	149	5.0	22	43	43	43	0	200
酸価(mgKOH/g)	6.5	6.5	0.0	6.5	6.5	50	0.0	6.5	6.5	30	6.5	6.5	6.5	0.0	13	0.0
重量平均分子量(Mw)	10,000	11,000	10,000	11,000	12,000	11,000	11,000	10,000	11,000	10,000	10,000	11,000	10,000	10,000	10,000	12,000

[0101] <塗料組成物>

実施例1に示す塗料組成物は、以下の通りに作製した。A-1溶液500質量部（A-1、100質量部）に対して、キシレン40質量部、さらに表2に示す質量比の顔料を添加し、グラインドメーターによる評価が10μm以下になるまで、ビーズミルで分散することで顔料分散液を得た。この顔料分散液に、（メタ）アクリル樹脂B-1が100質量部になるようB-1溶

液を加え、次いでシクロヘキサン、メチルエチルケトン、酢酸ブチルの溶剤を表に示す割合になるように混合することで、実施例1に示す塗料組成物を得た。

[0102] 実施例1に示す方法で、表2、表3に示す成分を混合することにより、実施例2～22に示す塗料組成物を得た。エステル系溶剤(C2)、ケトン系溶剤(C3)、アルコール系溶剤(C4)は、顔料分散液に添加した。

[0103] 実施例1に示す方法で、表3に示す質量で混合することにより、比較例1～5に示す塗料組成物を得た。エステル系溶剤(C2)、ケトン系溶剤(C3)、アルコール系溶剤(C4)は、顔料分散液に添加した。

評価方法

[0104] <貯蔵安定性(塗料安定性)試験>

実施例又は比較例で作製した塗料組成物の貯蔵安定性に関し、以下の項目を評価した。

[0105] 実施例又は比較例で作製した塗料組成物の粘度(流出時間)をフォードカップ(No. 4)を使用し、25℃にて測定した。塗料組成物を-5℃、50℃で10日間静置した後の塗料組成物の外観や粘度を評価した。

評価基準

A: ツブやゲル化がなく、試験前の粘度と比べて流出時間の増加(増粘)が1秒以内であった。

B: ツブやゲル化がなく、試験前の粘度と比べて流出時間の増粘が1秒を超え5秒以内であった。

C: ツブやゲル化はないが、試験前の粘度と比べて流出時間の増粘が5秒超であった。

D: ツブやゲル化が生じ、試験前の粘度と比べて流出時間の増粘が5秒超であった。

試験塗板の作製

実施例又は比較例で得られた塗料組成物100質量部に対して、30質量部のキシレンと30質量部のトルエンを配合することで、塗装時の溶剤組成

に調製した。以下、調製後の塗料組成物を希釈塗料組成物と記載する。

[0106] ポリプロピレン（PP）基材（10cm×10cm）、又はABS基材（10cm×10cm）をイソプロピルアルコールで脱脂し、試験板とした。試験板に上記で作製した希釈塗料組成物を乾燥膜厚10μmとなるようにスプレー塗装した。前記試験板の希釈塗料組成物層の上に、着色ベース塗料として、レタン（登録商標）PGホワイト（商品名、関西ペイント社製）を乾燥膜厚50μmとなるようスプレー塗装した。その後80℃のオーブンで30分間加熱して積層塗膜が形成された試験塗板を得た。その試験塗板を用いて、以下に示す各種塗膜性能試験を行った。

[0107] <塗膜性能試験>

上記通り作成した試験塗板に関し、以下の各項目について評価試験を行った。

（1）初期密着性

PP基材、ABS基材の各試験塗板の塗装面に、素地に達するようにカッターで切り込みを入れ、大きさ1mm×1mmの碁盤目が100個になるよう切り込みを作成した。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、新しいテープに変えて再度剥離する作業を合計3回繰り返し、以下の基準で評価した。

評価基準

A：5回繰り返しても剥離が生じなかった。

B：5回目で剥離が生じた。

C：4回目で剥離が生じた。

D：1～3回目で剥離が生じた。

（2）耐水性

PP基材、ABS基材の各試験塗板を25℃雰囲気下で36時間静置後、40℃の温水に10日間浸漬させた。塗膜の変化を確認した後、塗装面の密着性の評価を（1）に示す方法で実施し、下記の基準で評価した。

A：外観に全く変化がなく、5回繰り返しても剥離が生じなかった。

B：外観に全く変化がないが、5回目で剥離が生じた。

C：外観に全く変化がないが、4回目で剥離が生じた。

D：ブリストアが発生し、1～3回目で剥離が生じた。

(3) 耐ガソール性（耐薬品性）

PP基材の各試験塗板を、ガソリン／エタノール＝90／10重量比の試験液中に20℃で浸し、120分経過時のふくれ、剥がれの塗膜状態を観察し、下記の基準で評価した。

評価基準

A：全く異常がない。

B：直径1mm未満のふくれ、又は直径1mm未満の剥がれが生じている。

C：直径1～3mm未満のふくれ、又は直径1～3mm未満の剥がれが生じている。

D：直径3mm以上のふくれ、又は直径3mm以上の剥がれが生じている。

(4) 耐高圧洗車性試験（耐高圧洗浄性）

PP基材の各試験塗板の塗装面を、素地に達するようにカッターで切り込みを入れ、大きさ1mm×1mmの碁盤目が100個になるよう切り込みを作成した。塗装板と噴射口との距離が10cmで角度が90℃、かつクロスカット部分に噴射水が当たるよう塗装板をセッティングした。そこに水温80℃、水圧80barの温水を1分間噴射し続けた。噴射後の塗膜状態を観察し、以下の基準で評価した。

A：全く剥がれが無い。

B：塗装板の面積に対して1%未満の塗膜が剥離している。

C：塗装板の面積に対して1～10%未満の塗膜が剥離している。

D：塗装板の面積に対して10%以上の塗膜が剥離している。

[0108] 各実施例及び比較例において、上記貯蔵安定性試験、塗膜性能試験で行った評価試験の結果を、下記表2及び表3に示した。表2、3における変性ポリオレフィン（A）、（メタ）アクリル樹脂（B）の数値は固形分換算値である。

[0110] [表3]

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
変性ポリオレフィン(A)		50	100	100	100	100	100	100	100	100	
A-4											
A-5	100	50									100
A-6											100
B-1			25	10	900	1000					
B-5	100	100									
B-13							100				
B-14								100			
B-15									100		
B-16										100	
キシレン	160	160	1200	1600	100	100	160	160	160	160	160
炭化水素系溶剤(C1)	390	390	1600	1800	100	50	390	390	390	390	390
シクロヘキサン											
メチルエチルケトン	50	50			50	50	50	50	50	50	35
ケトン系溶剤(C3)					200						
メチルイソブチルケトン						200					
メチルアミルケトン											
酢酸ブチル	150	150	150	150	1350	1500	150	150	150	150	150
酢酸アミル					400	400					
エステル系溶剤(C2)											
アルコール系溶剤(C4)											
イソプロピルアルコール	100	100	60	60	500	550	100	100	100	100	15
酸化チタン	5	5	3	3	25	28	5	5	5	5	5
カーボンブラック	20	20	12	12	100	110	20	20	20	20	20
硫酸バリウム	7.5	7.5	4.5	4.5	38	42	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
タルク											
PP	初期密着性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	D
	耐水性	A	A	A	A	B	A	C	A	A	D
	耐ガソール性	B	A	A	B	B	A	D	B	B	D
	耐高圧洗車性	A	A	B	B	B	A	D	D	A	D
ABS	初期密着性	B	B	A	A	A	D	A	A	A	D
	耐水性	B	B	B	B	A	D	B	B	A	D
	耐水性	A	A	B	B	B	A	A	A	B	D
	耐水性	A	A	B	B	B	A	A	B	B	D
貯蔵安定性		A	B	B	B	B	A	A	B	B	D
-5°C		A	B	B	B	B	A	A	B	B	D
150°C		A	B	B	B	B	A	A	B	B	D

[0111] 表2、表3に示すように、実施例1～22で得られた塗料組成物は、ポリオレフィン基材、ABS基材に対して良好な密着性と耐水性を示し、貯蔵安定性に優れ、非極性基材に形成される塗膜は耐高圧洗車性に優れていることがわかった。比較例1で得られた塗料組成物は、アルコキシメチル基やアルコキシエチル基を有する(メタ)アクリル樹脂を含まないため、ABSへの密着性が得られなかった。比較例2で得られた塗料組成物は、(メタ)アクリル樹脂のTgが0°C以下であるため、耐水性がやや劣り、耐ガソール性

、耐高圧洗車性が劣っていた。比較例3で得られた塗料組成物は、(メタ)アクリル樹脂に水酸基を有さないため、耐高圧洗車性が劣っていた。比較例4で得られた塗料組成物は、(メタ)アクリル樹脂の水酸基価が150mg KOH/g以上であるため、耐水性と貯蔵安定性が劣っていた。比較例5で得られた塗料組成物は、変性ポリオレフィンのTgが0℃以下であるため、塗膜性能、貯蔵安定性すべてにおいて劣っていた。

[0112] 本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1. 変性ポリオレフィン(A)と、(メタ)アクリル樹脂(B)とを含み、

、

前記変性ポリオレフィン(A)のガラス転移温度は、-30℃以上であり

、

前記(メタ)アクリル樹脂(B)はラジカル重合性化合物(b1)の重合体を含み、前記ラジカル重合性化合物(b1)は、アルコキシメチル基を有する(メタ)アクリレート、及びアルコキシエチル基を有する(メタ)アクリレートの少なくとも一方を含み、

前記(メタ)アクリル樹脂(B)のガラス転移温度は、0℃以上であり、

前記(メタ)アクリル樹脂(B)の水酸基価は、5~150mg KOH/gである、

ことを特徴とする塗料組成物。

項2. 前記変性ポリオレフィン(A)が、酸変性ポリオレフィン(a1)及び酸変性塩素化ポリオレフィン(a2)の少なくとも一方を含む、上記項1に記載の塗料組成物。

項3. 前記変性ポリオレフィン(A)の酸価は、4~40mg KOH/gである、上記項1又は2に記載の塗料組成物。

項4. 前記変性ポリオレフィン(A)の重量平均分子量は、20,000~180,000である、上記項1~3のいずれか一項に記載の塗料組成物。

項5. 前記ラジカル重合性化合物(b1)における、前記アルコキシメチル基を有する(メタ)アクリレート及び前記アルコキシエチル基を有する(メ

タ) アクリレートの合計の含有率は、1～55質量%である、上記項1～4のいずれか一項に記載の塗料組成物。

項6. 前記(メタ)アクリル樹脂(B)の酸価は、0.1～30mg KOH/gである、上記項1～5のいずれか一項に記載の塗料組成物。

項7. 前記変性ポリオレフィン(A)100質量部に対する、前記(メタ)アクリル樹脂(B)の含有量は、25～900質量部である、上記項1～6のいずれか一項に記載の塗料組成物。

項8. 溶剤(C)を含有し、前記溶剤(C)は、炭化水素系溶剤(C1)を含有し、前記変性ポリオレフィン(A)100質量部に対して、前記炭化水素系溶剤(C1)を200～3,000質量部含有する、上記項1～7のいずれか一項に記載の塗料組成物。

項9. 溶剤(C)を含有し、前記溶剤(C)は、炭化水素系溶剤(C1)を含有し、さらにエステル系溶剤(C2)及びケトン系溶剤(C3)の少なくとも一方を含有する、上記項1～8のいずれか一項に記載の塗料組成物。

項10. 前記溶剤(C)が、さらに、アルコール系溶剤(C4)を含有する、上記項8又は9に記載の塗料組成物。

項11. 上記項1～10のいずれか一項に記載の塗料組成物を含有する、ポリオレフィン基材用プライマー塗料。

項12. 上記項1～10のいずれか一項に記載の塗料組成物を含有する、ABS基材用プライマー塗料。

請求の範囲

- [請求項1] 変性ポリオレフィン (A) と、(メタ) アクリル樹脂 (B) とを含み、
- 前記変性ポリオレフィン (A) のガラス転移温度は、 -30°C 以上であり、
- 前記(メタ) アクリル樹脂 (B) はラジカル重合性化合物 (b1) の重合体を含み、前記ラジカル重合性化合物 (b1) は、アルコキシメチル基を有する(メタ) アクリレート、及びアルコキシエチル基を有する(メタ) アクリレートの少なくとも一方を含み、
- 前記(メタ) アクリル樹脂 (B) のガラス転移温度は、 0°C 以上であり、
- 前記(メタ) アクリル樹脂 (B) の水酸基価は、 $5\sim 150\text{ mg KOH/g}$ である、
- ことを特徴とする塗料組成物。
- [請求項2] 前記変性ポリオレフィン (A) が、酸変性ポリオレフィン (a1) 及び酸変性塩素化ポリオレフィン (a2) の少なくとも一方を含む、請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項3] 前記変性ポリオレフィン (A) の酸価は、 $4\sim 40\text{ mg KOH/g}$ である、請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項4] 前記変性ポリオレフィン (A) の重量平均分子量は、 $20,000\sim 180,000$ である、請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項5] 前記ラジカル重合性化合物 (b1) における、前記アルコキシメチル基を有する(メタ) アクリレート及び前記アルコキシエチル基を有する(メタ) アクリレートの合計の含有率は、 $1\sim 55\text{ 質量\%}$ である、請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項6] 前記(メタ) アクリル樹脂 (B) の酸価は、 $0.1\sim 30\text{ mg KOH/g}$ である、請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項7] 前記変性ポリオレフィン (A) 100 質量部 に対する、前記(メタ)

) アクリル樹脂 (B) の含有量は、25～900質量部である、請求項1に記載の塗料組成物。

[請求項8] 溶剤 (C) を含有し、前記溶剤 (C) は、炭化水素系溶剤 (C1) を含有し、前記変性ポリオレフィン (A) 100質量部に対して、前記炭化水素系溶剤 (C1) を200～3,000質量部含有する、請求項1に記載の塗料組成物。

[請求項9] 溶剤 (C) を含有し、前記溶剤 (C) は、炭化水素系溶剤 (C1) を含有し、さらにエステル系溶剤 (C2) 及びケトン系溶剤 (C3) の少なくとも一方を含有する、請求項1に記載の塗料組成物。

[請求項10] 前記溶剤 (C) が、さらに、アルコール系溶剤 (C4) を含有する、請求項8に記載の塗料組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の塗料組成物を含有する、ポリオレフィン基材用プライマー塗料。

[請求項12] 請求項1～10のいずれか一項に記載の塗料組成物を含有する、ABS基材用プライマー塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09D 133/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 123/28</i> (2006.01)i; <i>C09D 123/30</i> (2006.01)i; <i>C09D 133/14</i> (2006.01)i FI: C09D133/00; C09D5/00 D; C09D123/28; C09D123/30; C09D133/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D133/00; C09D5/00; C09D123/28; C09D123/30; C09D133/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/062182 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05) examples 3, 6, 9-11, claim 10, paragraph [0045]	1-10
Y	examples 3, 6, 9-11, claim 10, paragraph [0045]	11-12
Y	WO 2020/071214 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 09 April 2020 (2020-04-09) claims	11-12
A	claims	1-10
A	WO 2022/054727 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 17 March 2022 (2022-03-17) entire text, all drawings	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 December 2023		Date of mailing of the international search report 09 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/040640

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/062182	A1	05 April 2018	US 2019/0264020 A1 examples 3, 6, 9-11, claim 10, paragraph [0066]	
				EP 3521329 A1	
				CN 110023356 A	

WO	2020/071214	A1	09 April 2020	US 2021/0395511 A1 claims	
				CN 112752774 A	
				KR 10-2021-0068435 A	

WO	2022/054727	A1	17 March 2022	EP 4212595 A1 entire text, all drawings	
				KR 10-2023-0066429 A	
				TW 202223044 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 133/00(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 123/28(2006.01)i; C09D 123/30(2006.01)i; C09D 133/14(2006.01)i FI: C09D133/00; C09D5/00 D; C09D123/28; C09D123/30; C09D133/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09D133/00; C09D5/00; C09D123/28; C09D123/30; C09D133/14 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2018/062182 A1（日本製紙株式会社）05.04.2018（2018 - 04 - 05） 実施例 3、6、9 - 11、請求項 10、[0045]	1-10
Y	実施例 3、6、9 - 11、請求項 10、[0045]	11-12
Y	WO 2020/071214 A1（日本製紙株式会社）09.04.2020（2020 - 04 - 09） 特許請求の範囲	11-12
A	特許請求の範囲	1-10
A	WO 2022/054727 A1（東洋紡株式会社）17.03.2022（2022 - 03 - 17） 全文、全図	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	18.12.2023	国際調査報告の発送日 09.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 福山 駿 4Z 4803 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/040640

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/062182	A1	05.04.2018	US	2019/0264020	A1	
					実施例 3、6、9-11、 請求項 10、[0066]		
				EP	3521329	A1	
				CN	110023356	A	

WO	2020/071214	A1	09.04.2020	US	2021/0395511	A1	
					特許請求の範囲		
				CN	112752774	A	
				KR	10-2021-0068435	A	

WO	2022/054727	A1	17.03.2022	EP	4212595	A1	
					全文、全図		
				KR	10-2023-0066429	A	
				TW	202223044	A	
