

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5734920号  
(P5734920)

(45) 発行日 平成27年6月17日 (2015. 6. 17)

(24) 登録日 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C O 9 D 175/04</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 9 D 175/04
<b>C O 9 D 133/14</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 9 D 133/14
<b>C O 9 D 5/02</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 9 D 5/02
<b>C O 9 D 7/12</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 9 D 7/12
<b>B O 5 D 1/36</b>	<b>(2006. 01)</b>	B O 5 D 1/36

B

請求項の数 2 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-143576 (P2012-143576)  
 (22) 出願日 平成24年6月26日 (2012. 6. 26)  
 (65) 公開番号 特開2013-60577 (P2013-60577A)  
 (43) 公開日 平成25年4月4日 (2013. 4. 4)  
 審査請求日 平成25年9月12日 (2013. 9. 12)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-180650 (P2011-180650)  
 (32) 優先日 平成23年8月22日 (2011. 8. 22)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 510144591  
 B A S F ジャパン株式会社  
 東京都港区六本木6丁目10番1号  
 (74) 代理人 110001139  
 S K 特許業務法人  
 (74) 代理人 100130328  
 弁理士 奥野 彰彦  
 (74) 代理人 100130672  
 弁理士 伊藤 寛之  
 (72) 発明者 小山 陽平  
 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296番地  
 B A S F コーティングスジャパン株式会  
 社 戸塚工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ベース塗料組成物及びそれを用いた複層塗膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被塗物に第1水性ベース塗料 (A) を塗装して第1塗膜を形成し、該第1塗膜を形成した後、予備加熱及び加熱硬化を行わず、未硬化の前記第1塗膜上に第2水性ベース塗料 (B) を塗装して第2塗膜を形成し、未硬化の前記第2塗膜上にクリアー塗料 (C) を塗装してクリアー塗膜を形成し、これら3層の塗膜を同時に加熱硬化させる複層塗膜形成方法であって、さらに、前記第1水性ベース塗料 (A) 及び第2水性ベース塗料 (B) が、各々、基体樹脂として、コア部がアクリル樹脂、シェル部がポリウレタン樹脂からなるコア/シェル型エマルジョン樹脂を含む水性ベース塗料組成物であって、前記コア/シェル型エマルジョン樹脂におけるコア部とシェル部の質量含有比率が45/55～55/45であり、前記アクリル樹脂の水酸基価が40～140 mg KOH / g、酸価が0～10 mg KOH / gであり、前記ポリウレタン樹脂の水酸基価が20～80 mg KOH / g、酸価が30～40 mg KOH / gであり、かつ前記ポリウレタン樹脂において、炭素数10～60の二塩基酸及び/又は二価アルコールに基づく構成単位の総質量含有比率が、前記ポリウレタン樹脂の樹脂固形分に対して10～50質量%であり、炭素数34～38の二塩基酸及び/又は二価アルコールに基づく構成単位の総質量含有比率が、前記ポリウレタン樹脂の樹脂固形分に対して30～35質量%であり、前記コア/シェル型エマルジョン樹脂の質量含有比率が、基体樹脂の樹脂固形分の総量に対して、10～40質量%であることを特徴とする水性ベース塗料組成物からなり、且つ硬化剤としてポリイソシアネート化合物及び/又はポリカルボジイミド化合物を含有し、

10

20

前記クリヤー塗料（Ｃ）が、水酸基含有アクリル樹脂とポリイソシアネート化合物とを含有する、複層塗膜形成方法。

【請求項２】

請求項１に記載の複層塗膜形成方法により得られた塗膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、種々の分野、特に自動車塗装の分野において利用可能な、新規な水性ベース塗料組成物及び該水性ベース塗料組成物を使用した複層塗膜形成方法に関する。

【背景技術】

10

【０００２】

一般的に、自動車車体を被塗装物とする複層塗膜形成方法は、被塗物に電着塗膜を形成して加熱硬化させた後で、中塗り塗膜、ベース塗膜及びクリヤー塗膜からなる複層塗膜を形成することにより行われている。また、現在では、揮発性有機溶剤（ＶＯＣ）削減のために、中塗り塗料及びベース塗料として、水性塗料が使用されるようになってきている。

さらに、近年、省エネルギーの観点から、電着塗膜上に形成した中塗り塗膜を加熱硬化させることなく、予備加熱を施した中塗り塗膜上にベース塗膜及びクリヤー塗膜を形成し、これら３層の塗膜を同時に加熱硬化させる、いわゆる３コート１バーク（３Ｃ１Ｂ）方式による複層塗膜形成方法が採用され始めている。

【０００３】

20

このような３Ｃ１Ｂ方式による複層塗膜形成方法において、中塗り塗膜とベース塗膜との混相を有効に防止して表面平滑性に優れる複層塗膜を形成するために、水性中塗り塗料組成物から形成される中塗り塗膜の吸水率及び水溶出率を低くし、特定のガラス転移温度、酸価及び水酸基価を有するアクリル樹脂エマルジョンと、特定の酸価を有するウレタン樹脂エマルジョン、及び硬化剤を含有させることが有効とされている（特許文献１参照）。

【０００４】

また、第１水性塗料、第２水性塗料、及びクリヤー塗料を３Ｃ１Ｂ方式で塗装する複層塗膜形成方法において、外観及び耐水性に優れた複層塗膜を得るために、第２水性塗料用の水性塗料組成物として、特定のビニルモノマー混合物を乳化重合して得られたエマルジョン樹脂、アミド基含有水溶性アクリル樹脂、ウレタン樹脂エマルジョン、及び硬化剤を、特定の質量比率で含有させることが有効とされている（特許文献２参照）。そして、特許文献２には、上記のエマルジョン樹脂がコア・シェル構造を有することにより、水性塗料組成物にチキソ性を付与することができることが記載されている。

30

【０００５】

さらに、水性第１着色塗料、水性第２着色塗料及びクリヤー塗料を３Ｃ１Ｂ方式で塗装する複層塗膜形成方法において、平滑性、鮮映性及び耐チップング性に優れた複層塗膜を形成するために、水性第１着色塗料として、アクリル樹脂、硬化剤及びウレタン樹脂エマルジョンを含有し、この水性第１着色塗料から形成される第１着色塗膜が特定の水膨潤率及び有機溶剤膨潤率を有することが有効であるとされている（特許文献３参照）。そして、特許文献３には、上記のウレタン樹脂エマルジョンが、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを原料として製造され、このポリオール成分の原料化合物としては、炭素数６以上の炭化水素基を有する化合物が好ましいことが記載されている。

40

【０００６】

しかしながら、特許文献１～３に記載された塗料組成物を使用した３Ｃ１Ｂ方式による複層塗膜形成方法においては、第１塗膜を形成した後で予備加熱を行わない場合に、第１塗膜と第２塗膜との混層が起こってしまい、良好な塗膜外観性が得られなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

50

【特許文献1】特開2004-358462号公報

【特許文献2】特開2007-297545号公報

【特許文献3】WO2010/082607

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明は、3C1B方式による複層塗膜形成方法において、第1ベース塗膜を形成した後に予備加熱を施さなくても、塗膜外観性及び被塗物に対する密着性に優れた塗膜を得ることができる、水性ベース塗料組成物、及び、この水性ベース塗料組成物を使用した複層塗膜形成方法を提供することを目的とするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、基体樹脂として、コア部がアクリル樹脂、シェル部がウレタン樹脂からなり、該ウレタン樹脂が炭素数10～60の二塩基酸及び／又は二価アルコールに基づく構成単位を特定割合で含む、特定のコア／シェル型エマルジョン樹脂を含む水性ベース塗料組成物により、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、基体樹脂として、コア部がアクリル樹脂、シェル部がポリウレタン樹脂からなるコア／シェル型エマルジョン樹脂を含む水性ベース塗料組成物であって、前記コア／シェル型エマルジョン樹脂におけるコア部とシェル部の質量含有比率が20／80～80／20であり、前記アクリル樹脂の水酸基価が40～140mgKOH/g、酸価が0～10mgKOH/gであり、前記ポリウレタン樹脂の水酸基価が20～80mgKOH/g、酸価が10～60mgKOH/gであり、かつ前記ポリウレタン樹脂において、炭素数10～60の二塩基酸及び／又は二価アルコールに基づく構成単位の含有比率が、前記ポリウレタン樹脂の樹脂固形分に対して10～50質量％であることを特徴とする水性ベース塗料組成物に関する。

20

【0011】

さらに、本発明は、被塗物に第1水性ベース塗料(A)を塗装して第1塗膜を形成し、該第1塗膜を形成した後に予備加熱を施さず、未硬化の前記第1塗膜上に第2水性ベース塗料(B)を塗装して第2塗膜を形成し、未硬化の前記第2塗膜上にクリヤー塗料(C)を塗装してクリヤー塗膜を形成し、これら3層の塗膜を同時に加熱硬化させる複層塗膜形成方法であって、さらに、前記第1水性ベース塗料(A)及び第2水性ベース塗料(B)が、各々、本発明の水性ベース塗料組成物から選択されたものである、複層塗膜形成方法に関する。

30

【0012】

また、本発明は、上記記載の複層塗膜形成方法により得られた塗膜に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の水性ベース塗料組成物を3C1B方式による複層塗膜形成方法に適用することにより、第1ベース塗膜を形成した後に予備加熱を行わなくても、塗膜外観性及び被塗物に対する密着性に優れた塗膜を得ることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の水性ベース塗料組成物の基体樹脂に含まれるコア／シェル型エマルジョン樹脂は、シェル部となるポリウレタン樹脂の樹脂水溶液又は水分散液中で、コア部となるアクリル樹脂を合成することにより得られる。ここで、ポリウレタン樹脂は親水性基を有し、アクリル樹脂は親水性基を有さないため、これらの樹脂が水中でミセルを形成する際には、ポリウレタン樹脂が乳化剤として作用してミセルの外側に位置し、アクリル樹脂がミセルの内側に位置し、これらの樹脂がコア／シェル構造を形成する。なお、コア／シェル構

50

造とは、同一のミセル内に樹脂組成が異なる２種類の樹脂成分が存在し、一方の樹脂成分が中心部分（コア部）を形成し、他方の成分が外殻部分（シェル部）を形成した構造をいう。

【００１５】

本発明のコア／シェル型エマルジョン樹脂のシェル部となるポリウレタン樹脂は、公知の方法により得ることができるが、例えば、次のような方法が挙げられる。まず、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂などのセグメントとなる樹脂を合成し、このセグメント樹脂と、カルボキシル基含有ジオール及びポリイソシアネート化合物とを反応させて、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得る。そして、このウレタンプレポリマーと多価アルコールとを反応させることにより、末端に水酸基を有するポリウレタン樹脂を得ることができる。

10

【００１６】

上記のセグメント樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられるが、ポリエステル樹脂が好ましい。

ポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールを原料成分とするエステル化反応を利用した、公知の方法により得ることができる。

【００１７】

この多塩基酸として、通常は多価カルボン酸が使用されるが、必要に応じて１価の脂肪酸などを併用することができる。多価カルボン酸として、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、トリメリット酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ピロメリット酸など、及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの多塩基酸は、１種単独で使用することもでき、２種以上組み合わせて使用することもできる。

20

【００１８】

この多価アルコールとして、グリコール及び３価以上の多価アルコールが挙げられる。グリコールとして、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、メチルプロパンジオール、シクロヘキサジメタノール、３，３－ジエチル－１，５－ペンタンジオールなどが挙げられる。また、３価以上の多価アルコールとして、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられる。これらの多価アルコールは、１種単独で使用することもでき、２種以上組み合わせて使用することもできる。

30

セグメント樹脂の数平均分子量としては、１，０００～５，０００が好ましく、好適な具体例としては、１，０００、１，５００、２，０００、２，５００、３，０００、３，５００、４，０００、４，５００、５，０００などが挙げられ、ここに例示したいずれか２つの数値の範囲内であってもよい。

40

【００１９】

次に、こうして得られたセグメント樹脂と、カルボキシル基含有ジオール及びポリイソシアネート化合物とを反応させて、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得る。

セグメント樹脂と反応させるカルボキシル基含有ジオールとして、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールペンタン酸、ジメチロールヘブタン酸、ジメチロールオクタン酸、ジメチロールノナン酸などが挙げられる。この中でも、優れた塗膜が得られることや、工業的成本などの点から、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が好ましい。これらのカルボキシル基含有ジオールは、１種単独で使用することもでき、２種以上組み合わせて使用することもできる。

50

## 【 0 0 2 0 】

また、セグメント樹脂と反応させるポリイソシアネート化合物として、例えば 4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - 又は 2, 6 - トリレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、p - 又は m - フェニレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4 - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートの水素添加物などの脂環式ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、m - テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。この中でも、耐黄変性などの点から、脂環式ジイソシアネートが好ましい。これらのポリイソシアネート化合物は、1 種単独で使用する

10

## 【 0 0 2 1 】

最後に、こうして得られたウレタンプレポリマーを多価アルコールと反応させることにより、末端に水酸基を有するポリウレタン樹脂を得ることができる。

ウレタンプレポリマーと反応させる多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノール A、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリットなどが挙げられる。これらの多価アルコールは、1 種単独で使用する

20

## 【 0 0 2 2 】

本発明では、ポリウレタン樹脂において、炭素数 10 ~ 60 の二塩基酸及び / 又は二価アルコールを特定割合で導入することにより、優れた塗膜外観性を有する塗膜を得ることができる。炭素数 10 ~ 60 の二塩基酸及び / 又は二価アルコールの導入は上記のセグメント樹脂であってもよいし、それ以外の部分であってもよいが、上記のセグメント樹脂を合成する原料として、炭素数 10 ~ 60 の二塩基酸及び / 又は二価アルコールを使用することにより、より一層優れた塗膜外観性を有する塗膜を得ることができる。

## 【 0 0 2 3 】

二塩基酸及び / 又は二価アルコールの炭素数は、塗膜外観性の点から、好ましくは 30 ~ 40 であり、より好ましくは 34 ~ 38 である。二塩基酸及び / 又は二価アルコールの炭素数が 10 未満になると、シェル部のポリウレタン樹脂の極性が高くなることにより第 1 水性ベース塗料と第 2 水性ベース塗料が混層し、塗膜の外観性が低下する場合があります、60 を超えるとシェル部のポリウレタン樹脂の水溶性が低下するため、コア部を形成すべきアクリル樹脂と、シェル部を形成するべきポリウレタン樹脂が、コア / シェル構造を形成しなくなる場合がある。

30

## 【 0 0 2 4 】

上記の炭素数 10 ~ 60 の二塩基酸として、例えば、セバシン酸、1, 9 - ノナンジカルボン酸、1, 10 - デカンジカルボン酸、1, 11 - ウンデカンジカルボン酸、1, 12 - デカンジカルボン酸、1, 13 - トリデカンジカルボン酸、1, 14 - テトラデカンジカルボン酸、1, 15 - ペンタデカンジカルボン酸、1, 16 - ヘキサデカンジカルボン酸、2 - ヘキサデシルマロン酸、1, 18 - オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸などが挙げられる。この中でも、より良好な塗膜外観性が得られる点において、ダイマー酸が好ましい。これらの炭素数 10 ~ 60 の二塩基酸は、1 種単独で使用する

40

## 【 0 0 2 5 】

上記の炭素数 10 ~ 60 の二価アルコールとして、例えば、1, 10 - デカンジオール、1, 2 - デカンジオール、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - オクタジオール、2, 2 - ジブチルプロパン - 1, 3 - ジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 2 - ドデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、2, 2 - ジイソアミル - 1, 3 - プロパンジ

50

オール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 2 - テトラデカンジオール、1, 15 - ペンタデカンジオール、1, 16 - ヘキサデカンジオール、1, 2 - ヘキサデカンジオール、1, 2 - ヘプタデカンジオール、1, 12 - オクタデカンジオール、2, 2 - ジ - n - オクチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 20 - エイコサンジオール、ダイマージオールなどが挙げられる。この中でも、より良好な塗膜外観性が得られる点において、ダイマージオールが好ましい。これらの炭素数 10 ~ 60 の二価アルコールは、1 種単独で使用することもでき、2 種以上組み合わせて使用することもできる。

#### 【0026】

炭素数 10 ~ 60 の二塩基酸及び / 又は二価アルコールに基づく構成単位の総質量含有比率は、シェル部となるポリウレタン樹脂の樹脂固形分に対して 10 ~ 50 質量%であり、塗膜外観性の点から、好ましく 20 ~ 40 質量%であり、より好ましくは 30 ~ 35 質量%である。二塩基酸及び / 又は二価アルコールの総質量含有比率が 10 質量%未満になると、ポリウレタン樹脂の極性が高くなることにより第 1 水性ベース塗料と第 2 水性ベース塗料が混層し、塗膜外観性が低下する場合があります、50 質量%を超えると、乾燥性が高すぎるために十分なフロー性が得られず、塗膜外観性が低下する場合があります。

#### 【0027】

シェル部となるポリウレタン樹脂は、水溶化もしくは水分散化するために十分な量の親水性基と、硬化剤と反応するための官能基を有している。この親水性基として、具体的には、カルボキシル基、アミノ基、メチロール基などが挙げられる。

シェル部となるポリウレタン樹脂の水酸基価は 20 ~ 80 mg KOH / g であり、被塗物との密着性の点で、好ましくは 30 ~ 70 mg KOH / g であり、より好ましくは 35 ~ 45 mg KOH / g である。水酸基価が 20 mg KOH / g 未満になると、被塗物との密着性が低下する場合があります、80 mg KOH / g を超えると、ポリウレタン樹脂の極性が上がり、第 1 水性ベース塗料と第 2 水性ベース塗料とが混層し、塗膜外観性が低下する場合があります。

#### 【0028】

また、シェル部となるポリウレタン樹脂の酸価は 10 ~ 60 mg KOH / g であり、塗膜外観性の点で、30 ~ 40 mg KOH / g が好ましい。酸価が 10 mg KOH / g 未満になると、水性媒体中でのポリウレタン樹脂の乳化安定性が低下することにより、塗膜外観性が低下する場合があります、60 mg KOH / g を超えると、ポリウレタン樹脂の水溶性が高くなり過ぎることで、第 1 水性ベース塗料と第 2 水性ベース塗料が混層し、塗膜外観性が低下する場合があります。

#### 【0029】

シェル部となるポリウレタン樹脂の数平均分子量は特に限定されないが、例えば、500 ~ 50,000 であり、具体的には、例えば、500、1,500、2,500、3,500、4,500、5,500、6,500、7,500、10,000、15,000、20,000、30,000、40,000、50,000 であり、ここに例示した何れか 2 つの数値の範囲内であってもよい。なお、本明細書における数平均分子量は、ポリスチレンを標準物質としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により得られる値である。

#### 【0030】

コア部となるアクリル樹脂は、ラジカル重合性単量体を原料成分とするラジカル重合反応を利用した、公知の方法により得ることができ、シェル部となるポリウレタン樹脂の樹脂水溶液又は水分散液中において合成される。

ラジカル重合性単量体として、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n - プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 sec - ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、アリルアルコール、(メタ)

アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。これらのラジカル重合性単量体は、1 種単独で使用する  
こともでき、2 種以上組み合わせて使用することもできる。

#### 【0031】

アクリル樹脂の合成の際には、ラジカル重合開始剤を配合してもよい。ラジカル重合開始剤としては、例えば 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、4, 4' - アソビス - 4 - シアノ吉草酸、1 - アゾビス - 1 - シクロヘキサノカルボニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート等のアゾ化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノンパーオキシド、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ) - シクロヘキサン、2, 2 - ビス(t - ブチルパーオキシ)オクタン、t - ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシネオデカネート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシベンソエート、t - ブチルパーオキシプロピルカーボネート等の有機過酸化物が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は、1 種単独で用いてもよいし、又は 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0032】

コア部となるアクリル樹脂の水酸基価は 40 ~ 140 mg KOH / g であり、塗膜外観性と被塗物との密着性の点で、好ましくは 60 ~ 120 mg KOH / g であり、より好ましくは 75 ~ 85 mg KOH / g である。水酸基価が 40 mg KOH / g 未満になると、被塗物との密着性が悪くなる場合があり、140 mg KOH / g を超えると、コア部の極性が高くなり過ぎるため、コア部を形成すべきアクリル樹脂とシェル部を形成すべきポリウレタン樹脂がコア / シェル構造を形成せず、塗膜外観性が低下する場合がある。

#### 【0033】

コア部となるアクリル樹脂の酸価は 0 ~ 10 mg KOH / g であり、塗膜外観性の点で、好ましくは 0 ~ 5 mg KOH / g であり、より好ましくは 0 ~ 3 mg KOH / g である。酸価が 10 mg KOH / g を超えると、コア部を形成すべきアクリル樹脂とシェル部を形成すべきポリウレタン樹脂が、コア / シェル構造を形成しない場合がある。

コア部となるアクリル樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は特に限定されないが、例えば、20 ~ 60、具体的には、例えば、20、25、30、35、40、45、50、55、60 であり、ここに例示した何れか 2 つの数値の範囲内であってもよい。

#### 【0034】

コア部となるアクリル樹脂は、シェル部となるポリウレタン樹脂の樹脂水溶液又は水分散液中において合成されるため、その数平均分子量を正確に測定するのは困難である。アクリル樹脂の数平均分子量は、主に、合成の際の反応温度と、合成に使用されるラジカル重合開始剤の量により変化する。合成の際の反応温度は、例えば、60 ~ 110 であり、具体的には、例えば、60、70、80、90、100、110 であり、ここに例示した何れか 2 つの数値の範囲内であってもよい。また、合成に使用されるラジカル重合開始剤の量は、例えば、ラジカル重合性単量体 100 質量部に対して、0.1 ~ 3.0 質量部であり、具体的には、例えば、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 質量部であり、ここに例示した何れか 2 つの数値の範囲内であってもよい。

#### 【0035】

本発明の水性ベース塗料組成物に含まれるコア / シェル型エマルション樹脂において、コア部とシェル部との質量含有比率は 20 / 80 ~ 80 / 20 であり、塗膜外観性の点から、好ましくは 35 / 65 ~ 65 / 35 であり、より好ましくは 45 / 55 ~ 55 / 45 である。コア部の質量含有比率が 20 未満になると、コア / シェル型エマルション樹脂の

水溶性が高くなり、第1水性ベース塗料と第2水性ベース塗料が混層し、塗膜外観性が低下する場合がある。一方、コア部の質量含有比率が80を超えると、コア部のアクリル樹脂の粒子性が強くなり、塗膜外観性が低下する場合がある。

【0036】

本発明の水性ベース塗料組成物中にコア/シェル型エマルジョン樹脂を安定に存在させるためには、前記コア/シェル型エマルジョン樹脂のカルボキシル基の一部あるいは全部を、塩基性物質で中和し、自己乳化性を付与するのが好ましい。

中和に使用する塩基性物質としては、例えば、アンモニア、モルホリン、N-アルキルモルホリン、モノイソプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミンおよびトリブチルアミン等を挙げることができる。これらの塩基性物質は、1種単独で用いてもよいし、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】

本発明の水性ベース塗料組成物において、基体樹脂の樹脂固形分の総量に対する上記のコア/シェル型エマルジョン樹脂の質量含有比率は、塗膜外観性の点から、好ましくは5~80質量%であり、より好ましくは10~40質量%である。

【0038】

本発明の水性ベース塗料組成物は、基体樹脂として、上記コア/シェル型エマルジョン樹脂以外に公知の水性樹脂を含有することが好ましい。公知の水性樹脂としては、ポリウレタン樹脂又はアクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種類が好ましい。

【0039】

水性ポリウレタン樹脂の水酸基価は、例えば10~140mg KOH/gが好ましく、酸価は、例えば3~80mg KOH/gが好ましい。

水性ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、例えば1,000~100,000が好ましい。この数平均分子量は、具体的には、例えば1,000、5,000、10,000、20,000、40,000、60,000、80,000、100,000であり、ここに例示した数値の何れか2つの範囲内であってもよい。

【0040】

水性アクリル樹脂の水酸基価は、例えば10~200mg KOH/gが好ましく、酸価は、例えば0~20mg KOH/gが好ましく、ガラス転移温度は、例えば-40~80が好ましい。なお、本明細書に記載されたガラス転移温度の値は、DSC(示差走査型熱量測定)における転移開始温度の値である。

水性アクリル樹脂の数平均分子量は、例えば1,000~1,000,000が好ましい。この数平均分子量は、具体的には、例えば、1,000、5,000、10,000、50,000、100,000、200,000、400,000、600,000、800,000、1,000,000であり、ここに例示した数値の何れか2つの範囲内であってもよい。

【0041】

本発明の水性ベース塗料組成物には、着色顔料、光輝顔料、体質顔料などの各種顔料を含有させることができる。着色顔料として、例えば、黄鉛、黄色酸化鉄、酸化鉄、カーボンブラック、二酸化チタンなどの無機系顔料、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、インディゴ顔料、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、金属錯体顔料などの有機系顔料が挙げられる。また、光輝顔料として、例えば、アルミニウムフレーク顔料、アルミナフレーク顔料、マイカ顔料、シリカフレーク顔料、ガラスフレーク顔料などが挙げられる。そして、体質顔料として、例えば、炭酸カルシウム、バライト、沈降性硫酸バリウム、クレー、タルクなどが挙げられる。これらの顔料は、1種単独で用いても



よいし、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0042】

本発明の水性ベース塗料組成物に顔料を加える場合の質量含有比率は、例えば、基体樹脂の樹脂固形分の総量に対して3～200質量%であり、具体的には、例えば、3、5、15、30、50、70、90、110、130、150、175、200質量%であり、ここに例示した何れか2つの数値の範囲内であってもよい。

本発明の水性ベース塗料組成物には、表面調整剤、消泡剤、界面活性剤、造膜助剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などの各種添加剤、各種レオロジーコントロール剤、各種有機溶剤などの1種以上を含有させることができる。

本発明の水性ベース塗料組成物は、媒体として水を含有するが、必要に応じて、水、場合によっては少量の有機溶剤やアミンを使用し、適当な粘度に希釈してから塗装に供される。

【0043】

本発明の水性ベース塗料組成物は、被塗物に第1水性ベース塗料(A)を塗装して第1塗膜を形成し、未硬化の前記第1塗膜上に第2水性ベース塗料(B)を塗装して第2塗膜を形成し、未硬化の前記第2塗膜上にクリアー塗料(C)を塗装してクリアー塗膜を形成し、これら3層の塗膜を同時に加熱硬化させる複層塗膜形成方法において、第1水性ベース塗料(A)及び第2水性ベース塗料(B)として使用することができる。

本発明の複層塗膜形成方法において、本発明の水性ベース塗料組成物を第1水性ベース塗料(A)及び第2水性ベース塗料(B)として使用する場合には、第2水性ベース塗料(B)に硬化剤を含まなくても、被塗物との密着性を確保できる。

【0044】

本発明の水性ベース塗料組成物の硬化剤としては、例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、ポリカルボジイミド化合物などが挙げられる。この中でも、塗膜外観性の点で、ポリイソシアネート化合物、ポリカルボジイミド化合物が好ましい。また、これらの硬化剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用して用いてもよい。

【0045】

アミノ樹脂は、アミノ基を含有する化合物にホルムアルデヒドを付加し縮合させた樹脂の総称であり、具体的には、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂又はグアナミン樹脂などが挙げられる。この中でも、メラミン樹脂が好ましい。さらに、該アミノ樹脂のメチロール基の一部もしくは全部を、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの1価アルコールから選ばれた、1種又は2種以上のアルコールによりエーテル化してなる、アルキルエーテル化アミノ樹脂なども挙げられる。

アミノ樹脂を硬化剤とする場合において、(基体樹脂/アミノ樹脂)で表される固形分質量比は、被塗物との密着性、耐水性、耐チップング性の点から、好ましくは0.65～4.0であり、より好ましくは1.8～3.0である。

【0046】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、そして、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、メタキシリレンジイソシアネート、水素化XDIなどの環状脂肪族ジイソシアネート、さらに、トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水素化TDI、水素化MDIなどの芳香族ジイソシアネート、及びこれらのアダクト体、ビウレット体、イソシアヌレート体などを挙げることもできる。

【0047】

ブロックポリイソシアネート化合物としては、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、例えば、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトオキシムなどのオキシム類、 $\gamma$ -カプロラクタム類などのラクタム類、アセト酢酸ジエステルなどのジケトン類、イミダゾール、2-エチルイミダゾールなどのイミダゾール類、又はm-クレゾー

10

20

30

40

50

ルなどのフェノール類などによりブロックしたものを挙げることができる。

ポリイソシアネート化合物及びブロックポリイソシアネート化合物を硬化剤とする場合において、水性ベース塗料組成物における $\text{NCO/OH}$ のモル比は、被塗物との密着性及び塗膜外観性の点から、好ましくは $0.5 \sim 1.5$ であり、より好ましくは $0.8 \sim 1.2$ である。

#### 【0048】

ポリカルボジイミド化合物としては、親水性カルボジイミド化合物が好ましい。親水性カルボジイミド化合物として、例えば、1分子中にイソシアネート基を少なくとも2個含有するポリカルボジイミド化合物と、分子末端に水酸基を有するポリオールとを、 $\text{NCO/OH}$ のモル比が1を超えるような比率で反応させ、得られた反応生成物に、活性水素および親水性部分を有する親水化剤を反応させたものが挙げられる。

本発明においてポリカルボジイミド化合物を硬化剤とする場合において、水性ベース塗料組成物における $\text{NCN/COOH}$ のモル比は、被塗物との密着性及び塗膜外観性の点から、好ましくは $0.5 \sim 2.0$ であり、より好ましくは $0.8 \sim 1.5$ である。

#### 【0049】

本発明の水性ベース塗料組成物の形態は、水性であれば特に限定されず、例えば、水溶性、水分散性、水性エマルジョンなどの形態が挙げられる。

本発明の複層塗膜形成方法において使用するクリアー塗料(C)としては、有機溶剤塗料、水性塗料、粉体塗料のいずれも使用することができる。クリアー塗料の基体樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂などが挙げられ、硬化系としては、メラミン硬化、酸/エポキシ硬化、イソシアネート硬化などが挙げられるが、塗膜外観性の点から、アクリル樹脂/メラミン硬化型、アクリル樹脂/イソシアネート硬化型、酸/エポキシ硬化型のクリアー塗料が好ましい。

#### 【0050】

本発明の複層塗膜形成方法における各塗料の塗装方法としては、自動車産業において通常用いられている方法、例えばエアースプレー塗装、エア－霧化式静電塗装、ベル回転霧化式静電塗装等が適用できる。

本発明の複層塗膜形成方法において、水性ベース塗料組成物の塗装条件は、温度が $10 \sim 40$  であり、相対湿度は $65 \sim 85\%$ であることが好ましい。

#### 【0051】

本発明の複層塗膜形成方法において、第1水性ベース塗料(A)の塗装後や、第2水性ベース塗料(B)の塗装後には、予備加熱を行ってもよいが、本発明の水性ベース塗料組成物を使用する場合は、第1水性ベース塗料(A)の塗装後には予備加熱を行わなくとも、優れた塗膜外観性を得ることができる。なお、予備加熱を行う場合の温度は $30 \sim 100$  、時間は $3 \sim 10$  分が好ましい。

本発明の複層塗膜形成方法において、複層塗膜の加熱硬化温度は $60 \sim 170$  が好ましく、加熱硬化時間は $20 \sim 40$  分が好ましい。

#### 【0052】

本発明の複層塗膜形成方法において、第1水性ベース塗料(A)及び第2水性ベース塗料(B)の硬化剤がポリイソシアネート化合物及び/又はカルボジイミド化合物である場合、又は、第1水性ベース塗料(A)の硬化剤がポリイソシアネート化合物及び/又はカルボジイミド化合物であって、第2水性ベース塗料(B)が硬化剤としてポリイソシアネート化合物及び/又はカルボジイミド化合物を含まない場合においては、イソシアネート硬化型のクリアー塗料(C)を使用することにより、複層塗膜の加熱硬化温度を $60 \sim 100$  とすることができる。

#### 【0053】

なお、本発明の複層塗膜形成方法における被塗物としては、金属上に電着塗膜を形成したもの、電着塗膜上に中塗り塗膜を形成したもの、及びプラスチックなどがあるが、金属に電着塗膜を形成したものが好ましい。

本発明の複層塗膜形成方法においては、第1水性ベース塗料(A)を塗装する前に、チ

ッピングプライマーやアンダーコートプライマーなど、通常の3コート2ベーク塗装工程において行われる塗装工程を含んでいてもよい。

【実施例】

【0054】

以下、本発明について、実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特に断らない限り、各例中の部、%、比は、それぞれ質量部、質量%、質量比を表す。

【0055】

<製造例1-1：ポリエステル樹脂ワニスA1の製造>

反応水の分離管が付属した還流冷却管、窒素ガス導入装置、温度計、攪拌装置を装備した反応容器に、ダイマー酸（商品名「EMPOL1008」、コグニス社製、炭素数36）54.0部、ネオペンチルグリコール8.0部、イソフタル酸17.8部、1,6-ヘキサジオール19.4部、トリメチロールプロパン0.8部を仕込み、120℃まで昇温させて原料を溶解した後、攪拌しながら160℃まで昇温させた。160℃のまま1時間保持した後、5時間かけて230℃まで徐々に昇温させた。230℃を保持して反応を続け、樹脂酸価が4mgKOH/gになったら、80℃以下まで冷却した後に、メチルエチルケトン31.6部を加え、表1に示す特性値を有するポリエステル樹脂ワニスA1を得た。

【0056】

<製造例1-2～1-4：ポリエステル樹脂ワニスA2～A4の製造>

表1に示した配合に基づき、製造例1-1と同様の方法で、表1に示す特性値を有するポリエステル樹脂ワニスA2～A4を得た。

【0057】

【表1】

表1

ポリエステル樹脂ワニス	炭素数	A1	A2	A3	A4
ダイマー酸(※1)	36	54.0			
1,10-デカンジカルボン酸	12		54.0		
アジピン酸	6			21.0	
スベリン酸	8				54.0
ネオペンチルグリコール	5	8.0	8.0	21.6	8.0
イソフタル酸	8	17.8	8.3	35.0	3.1
1,6-ヘキサジオール	6	19.4	29.0	21.6	34.1
トリメチロールプロパン	6	0.8	0.8	0.8	0.8
(脱水量)	-	7.2	10.1	12.7	11.7
メチルエチルケトン	-	31.6	30.6	29.7	30.0
合計	-	124.4	120.5	117.0	118.3
樹脂固形分	-	74.6%	74.6%	74.6%	74.6%
数平均分子量	-	1800	1800	1800	1800
水酸基価(mgKOH/g)	-	62	62	62	62
樹脂酸価(mgKOH/g)	-	4	4	4	4

【0058】

表1に示される各種配合成分の詳細を以下に示す。

(1) 商品名「EMPOL1008」、コグニス社製、炭素数36

【0059】

<製造例2-1：ポリウレタン樹脂B1の製造>

窒素ガス導入装置、温度計、攪拌装置を装備した反応容器に、ポリエステル樹脂溶液A

1 を 78.3 部、ジメチロールプロピオン酸 7.8 部、ネオペンチルグリコール 1.4 部、メチルエチルケトン 40.0 部を仕込み、攪拌しながら 80℃ まで昇温させた後、イソホロンジイソシアネート 27.6 部を仕込み、80℃ を保持したまま各成分を反応させた。イソシアネート価が 0.43 meq/g になったところでトリメチロールプロパン 4.8 部を加え、そのまま 80℃ で反応を継続させた。そして、イソシアネート価が 0.01 meq/g になったところでブチルセロソルブ 33.3 部を加えて反応を終了させた。その後、100℃ まで昇温させ、減圧下でメチルエチルケトンを除去した。さらに、50℃ まで降温させ、ジメチルエタノールアミンを 4.4 部加えて酸基を中和し、その後に脱イオン水 147.9 部を加えて、表 2 に示す特性値を有するポリウレタン樹脂 B1 を得た。

【0060】

10

< 製造例 2 - 2 ~ 2 - 13 : ポリウレタン樹脂 B2 ~ B13 の製造 >

表 2 に示した配合に基づき、製造例 2 - 1 と同様の方法で、表 2 に示す特性値を有するポリウレタン樹脂 B2 ~ B13 を得た。なお、B2 及び B7 については、B1 を製造する際に使用したトリメチロールプロパンの代わりにネオペンチルグリコールを使用して製造した。

表 2 及び表 8 ~ 10 中の「高級二価酸 / アルコール含有比率」は、ポリウレタン樹脂の樹脂固形分に対する、炭素数 10 ~ 60 の二塩基酸及び / 又は二価アルコールに基づく構成単位の総質量含有比率を意味する。

【0061】

【表 2】

表2

水性ホリタン樹脂	炭素数	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13
ホリエステル 樹脂ワニス(※1)	A1	78.3	78.9	80.3		32.0		79.3	79.9	79.6	58.4		18.1	23.4
	A2				29.8		78.3							
	A3				26.1								39.7	
	A4											78.3		
タマージオール(※2)		36				35.4								42.3
ジメチロールプロピオン酸	5	7.8	7.8	2.3	13.3	2.7	7.8	7.8	5.9	0.9	15.2	7.8	8.0	2.7
イソジイソシアネート	-	27.6	27.8	25.7	35.6	31.2	27.6	28.0	25.0	28.2	36.0	27.6	37.5	31.5
ネオヘンチルグリコール(初期添加)	5	1.4	1.5	1.3	0.0	0.0	1.4	1.5	0.0	5.4	0.0	1.4	5.2	
メチルエチルグリコール(※3)	-	40.0	40.0	40.0	40.0	70.0	40.0	40.0	40.0	70.0	40.0	40.0	70.0	70.0
トリメチロールロシン	6	4.8		10.7	9.4	6.8	4.8		9.6	6.1	5.2	4.8	6.2	6.0
ネオヘンチルグリコール(後添加)	5		4.0					3.5						
ブチルアルコール	-	33.3	33.3	33.3	33.3	66.7	33.3	33.3	33.3	66.7	33.3	33.3	66.7	66.7
ジメチルエタノール(※4)	-	4.4	4.4	1.5	7.2	1.5	4.4	4.4	3.4	0.8	8.2	4.4	4.4	1.5
脱イオン水	-	147.9	147.9	150.9	145.2	165.1	147.9	147.9	148.9	166.1	144.0	147.9	162.2	165.1
合計	-	285.7	285.7	285.7	285.7	324.3	285.7	285.6	285.6	333.5	285.5	285.7	333.3	333.3
樹脂固形分	-	35.0%	35.0%	35.0%	35.0%	30.0%	35.0%	35.0%	35.0%	30.0%	35.0%	35.0%	30.0%	30.0%
水酸基価(mgKOH/g)	-	40	23	78	78	40	40	17	82	40	40	40	40	40
酸価(mgKOH/g)	-	35	35	12	57	12	35	35	27	6	65	35	35	12
数平均分子量	-	4880	4330	3100	2680	7300	4880	5550	2430	6280	5240	4880	6650	6280
高級二価酸/ アルコール含有比率	-	32%	32%	32%	12%	48%	32%	32%	32%	32%	24%	0%	7%	52%

表 2 に示される各種配合成分の詳細を以下に示す。

( 1 ) ポリエステル樹脂ワニスに含まれる溶剤は、減圧により除去されるので、表 2 中の「合計」には含まれていない。

( 2 ) 商品名「P R I P O L 2 0 2 3」、クローダ社製、炭素数 3 6

( 3 ) 減圧により除去されるので、表 2 中の「合計」には含まれていない。

( 4 ) 中和剤として使用されており、表 2 中の「樹脂固形分」には含まれていない。

【 0 0 6 3 】

< 製造例 3 - 1 : コア/シェル型エマルション C 1 の製造 >

窒素ガス導入装置、温度計、滴下ロート、攪拌装置を装備した反応容器に、ポリウレタン樹脂 B 1 を 4 6 . 4 部、脱イオン水 3 3 . 1 部を仕込み、攪拌しながら 8 5 まで昇温させた後、滴下成分として、スチレン 4 . 9 部、メチルメタクリレート 4 . 5 部、n - ブチルアクリレート 3 . 9 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 3 . 0 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3 . 8 部、重合開始剤である t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0 . 2 4 部の均一混合液を、3 . 5 時間かけて滴下ロートを用いて等速滴下した。滴下終了後、8 5 で 1 時間保持した後、追加触媒として、重合開始剤である t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0 . 0 3 部をプロピレングリコールモノメチルエーテル 0 . 1 4 部に溶解させた重合開始剤溶液を添加し、さらに 8 5 で 1 時間保持したところで反応を終了し、コア/シェル型エマルション樹脂 C 1 を得た。

10

【 0 0 6 4 】

< 製造例 3 - 2 ~ 3 - 2 3 : コア/シェル型エマルション C 2 ~ C 2 3 の製造 >

20

表 3 ~ 4 に示した配合に基づき、製造例 3 - 1 と同様の方法で、表 3 ~ 4 に示す特性値を有するコア/シェル型エマルション C 2 ~ C 2 3 を得た。

【 0 0 6 5 】

【表 3】

表3

コア/シエル型エマルジョン樹脂		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
初期仕込み	水性 ホリウレタン 樹脂 (シエル部)	B1	46.4	71.5	20.4	46.4	46.4					46.4
		B2					46.4					
		B3						46.4				
		B4							46.4			
		B5								54.2		
		B6									46.4	
分散剤	脱イオン水		33.1	19.3	48.3	33.0	33.1	33.1	33.1	25.3	33.1	33.1
	アクリル 樹脂 (コア部)	スチレン	4.9	2.2	7.6	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
		メチルメタクリレート	4.5	2.1	7.0	2.8	5.5	5.5	2.8	2.8	4.5	4.5
		n-ブチルアクリレート	3.9	1.8	6.1	3.5	4.2	4.2	3.5	3.5	3.9	3.9
		2-ヒドロキシ エチルメタクリレート	3.0	1.4	4.7	5.1	1.6	1.6	5.1	5.1	3.0	3.0
		アクリル酸										0.2
	アクリル樹脂の 水酸基価(mgKOH/g)	t-ブチルパーオキシ -2-エチルヘキサノエート	0.2	0.1	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		プロピレングリコール モノメチルエーテル	3.8	1.5	5.2	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.8	3.9
		t-ブチルパーオキシ -2-エチルヘキサノエート	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	アクリル樹脂の 酸価(mgKOH/g)	プロピレングリコール モノメチルエーテル	0.14	0.09	0.31	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
		合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
配合成分	アクリル樹脂の 水酸基価(mgKOH/g)		80	80	80	135	43	43	135	135	80	80
	アクリル樹脂の 酸価(mgKOH/g)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	9
	コア/シエル部の質量比		50/50	23/77	78/22	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
	樹脂固形分(質量%)		32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

【表 4】

表4		コア/シエル型エマルジョン樹脂														C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23
樹脂成分	水性 ポリウレタン 樹脂 (シエル部)	B1	46.4	46.4	76.1	15.8																	46.4				
		B7					46.4																				
		B8																									
		B9																									
		B10																									
		B11																									
		B12																									
		B13																									
	脱イソ水	33.0	33.0	16.6	51.0	33.0	33.0	25.3	33.0	33.0	25.3	33.0	33.0	46.4													
	分散剤	アクリル 樹脂 (コア部)	スチレン	4.9	4.9	1.8	8.1	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9				
メチルメタクリレート			5.7	2.5	1.6	7.4	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	4.2					
n-ブチルアクリレート			4.3	3.4	1.4	6.5	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	3.9					
2-ヒドロキシ エチルメタクリレート			1.4	5.4	1.1	5.0	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	3.0					
アクリル酸																					0.3						
t-ブチルパーオキシ -2-エチルヘキサノエート		0.2	0.2	0.1	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2					
増粘剤	プロピレングリコール モノメチルエーテル	3.9	3.9	1.2	5.5	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9					
	t-ブチルパーオキシ -2-エチルヘキサノエート	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03					
	プロピレングリコール モノメチルエーテル	0.14	0.14	0.07	0.33	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14					
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
アクリル樹脂の 水酸基価(mgKOH/g)		37	144	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80					
アクリル樹脂の 酸価(mgKOH/g)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12					
コア/シエル部の質量比		50/50	50/50	18/82	83/17	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50					
樹脂固形分(質量%)		32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5					

【 0 0 6 7 】

&lt; 製造例 4 - 1 : 第 1 水性ベース塗料 D 1 の製造 &gt;

分散樹脂として水性ポリウレタン樹脂 B 1 を使用し、二酸化チタン（商品名「タイピュア R 7 0 6」、デュポン社製）3 9 . 1 部及びカーボンブラック（商品名「MA - 1 0 0」、三菱化学（株）製）0 . 4 部をモーターミルで分散し、顔料ペーストを作製した。

次に、コア/シエル型エマルジョン C 1 を 2 5 . 5 部、水性ポリウレタン樹脂 B 1、水性アクリル樹脂（商品名「SETAQUA 6 5 1 1」、ヌプレクス・レジンス社製、酸価 8 m g K O H / g、水酸基価 1 3 8 m g K O H / g、ガラス転移温度 1 2 、樹脂固形分

10

20

30

40

50



47%) 5.9部をディゾルバーで混合して樹脂ベースを作製した後、先に作製した顔料ペーストを加えて混合した。最後に、メラミン樹脂(商品名「サイメル327」、サイテック・インダストリーズ社製、樹脂固形分90%) 13.2部を加えて混合し、第1水性ベース塗料D1を得た。なお、第1水性ベース塗料D1中での水性ポリウレタン樹脂B1の含有量は47.4部となるようにした。

【0068】

<製造例4-2~4-32:第1水性ベース塗料D2~D32の製造>  
表5~6に示した配合に基づき、製造例4-1と同様の方法で、第1水性ベース塗料D2~D32を得た。

表5~表7中、「P/B」は、(顔料)/(樹脂)の固形分質量比を表す。

10

【0069】

【表 5】

表5

第1水性ベース塗料	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16	D17
C1	25.5	8.5	42.5	68.1	85.1											25.5	25.5
C2						25.5											
C3							25.5										
C4								25.5									
C5									25.5								
C6										25.5							
C7											25.5						
C8												25.5					
C9													25.5				
C10														25.5			
C11															25.5		
水性ホリカル樹脂B1	47.4	63.2	31.6	7.9		47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4
水性アクリル樹脂	5.9	5.9	5.9	5.9		5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
マミン樹脂(※1)	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2		
ホリイジアネート(※2)																6.6	
ホリカルボジイミド(※3)																	12.8
二酸化チタン(※4)	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	33.8	32.4
カーボナツク(※5)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
合計	131.5	130.3	132.7	134.5	137.7	131.4	131.4	131.4	131.4	131.4	131.4	131.4	131.4	131.5	131.4	119.6	124.4
コアジェル型エマルジョン	30%	10%	50%	80%	100%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
水性ホリカル樹脂	60%	80%	40%	10%		60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%
水性アクリル樹脂	10%	10%	10%	10%		10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
基体樹脂/マミン樹脂 (固形分質量比)	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33		
NCO/OH(モル比)																1.0	
NCN/COOH(モル比)																	1.0
P/B	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

【表 6】

表6

水性第1ペ-ス塗料	D18	D19	D20	D21	D22	D23	D24	D25	D26	D27	D28	D29	D30	D31	D32
コアシェル型 エマルジョン	C12		25.5	25.5											
	C13				25.5										
	C14					25.5									
	C15						25.5								
	C16							25.5							
	C17								25.5						
	C18									25.5					
	C19										25.5				
	C20											25.5			
	C21												25.5		
	C22													25.5	
	C23														25.5
水性ポリウレタン樹脂B1	71.1	71.1	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4
水性アクリル樹脂	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
アミン樹脂(※1)															
ポリウレタン(※2)	5.9		5.9		6.7	5.9	7.0	5.9	7.3	6.6	6.6	6.6	6.6	6.7	6.6
ポリカルボジイミド(※3)		15.3		12.8											
二酸化チタン(※4)	34.0	31.7	34.0	32.4	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
カーボンブラック(※5)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
合計	117.2	124.4	119.1	124.4	119.9	119.1	120.2	119.1	120.5	119.7	119.7	119.8	119.8	119.9	119.8
コアシェル型エマルジョン			30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
水性ポリウレタン樹脂	90%	90%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%
水性アクリル樹脂	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
基体樹脂/アミン樹脂 (固形分質量比)															
NCO/OH(モル比)	1.0		1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
NCN/COOH(モル比)		1.0		1.0											
P/B	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

< 製造例 5 - 1 : 第 2 水性ベース塗料 E 1 の製造 >

分散樹脂として水性ポリウレタン樹脂 B 1 を使用し、カーボンブラック ( 商品名「MA - 100」、三菱化学 ( 株 ) 製 ) 2 . 1 部をモーターミルで分散し、顔料ペーストを作製した。

次に、コア / シェル型エマルジョン C 1 を 25 . 5 部、水性ポリウレタン樹脂 B 1、水性アクリル樹脂 ( 商品名「SETAQUA 6511」、ヌプレクス・レジンス社製、酸価 8 mg KOH / g、水酸基価 138 mg KOH / g、ガラス転移温度 12 、樹脂固形分 47 % ) 5 . 9 部をディゾルバーで混合して樹脂ベースを作製した後、先に作製した顔料ペーストを加えて混合し、第 2 水性ベース塗料 E 1 を得た。なお、第 2 水性ベース塗料 E 1 中での水性ポリウレタン樹脂 B 1 の含有量は 47 . 4 部となるようにした。

10

【 0072 】

< 製造例 5 - 2 : 第 2 水性ベース塗料 E 2 の製造 >

分散樹脂として水性ポリウレタン樹脂 B 1 を使用し、カーボンブラック ( 商品名「MA - 100」、三菱化学 ( 株 ) 製 ) 2 . 9 部をモーターミルで分散し、顔料ペーストを作製した。

次に、コア / シェル型エマルジョン C 1 を 25 . 5 部、水性ポリウレタン樹脂 B 1、水性アクリル樹脂 ( 商品名「SETAQUA 6511」、ヌプレクス・レジンス社製、酸価 8 mg KOH / g、水酸基価 138 mg KOH / g、ガラス転移温度 12 、樹脂固形分 47 % ) 5 . 9 部をディゾルバーで混合して樹脂ベースを作製した後、先に作製した顔料ペーストを加えて混合した。最後に、メラミン樹脂 ( 商品名「サイメル 327」、サイテック・インダストリーズ社製、樹脂固形分 90 % ) 13 . 2 部を加えて混合し、第 2 水性ベース塗料 E 2 を得た。なお、第 2 水性ベース塗料 E 2 中での水性ポリウレタン樹脂 B 1 の含有量は 47 . 4 部となるようにした。

20

【 0073 】

< 製造例 5 - 3 ~ 5 - 18 : 第 2 水性ベース塗料 E 2 ~ E 18 の製造 >

表 7 に示した配合に基づき、製造例 5 - 2 と同様の方法で、第 2 水性ベース塗料 E 2 ~ E 18 を得た。

【 0074 】

【 表 7 】

表7

水性第2ペーシ塗料	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17	E18
C1	25.5	25.5	25.5	25.5	8.5	42.5	68.1	85.1										
C2									25.5									
C3										25.5								
C4											25.5							
C5												25.5						
C6													25.5					
C7														25.5				
C8															25.5			
C9																25.5		
C10																	25.5	
C11																		25.5
水性ポリアクリル樹脂B1	47.4	47.4	47.4	47.4	63.2	31.6	7.9		47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4
水性アクリル樹脂	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9		5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
マシ樹脂(※1)		13.2			13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2
ポリアクリレート(※2)																		
ポリアクリレート(※3)																		
ポリアクリレート(※4)																		
カボナーラック(※5)	2.1	2.9	2.5	2.4	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
合計	80.9	94.9	87.9	94.0	93.7	96.1	98.0	101.2	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9
コア型エマルジョン	30%	30%	30%	30%	10%	50%	80%	100%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
水性ポリアクリル樹脂	60%	60%	60%	60%	80%	40%	10%		60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%
水性アクリル樹脂	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%		10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
基体樹脂/マシ樹脂 (固形分質量比)		2.33			2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33
NCO/OH(モル比)			1.0															
NCN/COOH(モル比)				1.0														
P/B	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

表 5 ～ 7 に示される各種配合成分の詳細を以下に示す。

( 1 ) メラミン樹脂 ( 商品名「サイメル 3 2 7」、サイテック・インダストリーズ社製、樹脂固形分 9 0 % )

( 2 ) ポリイソシアネート ( 商品名「バイヒジュール 3 1 0 0」、住化バイエルウレタン ( 株 ) 製 )

( 3 ) ポリカルボジイミド ( 商品名「カルボジライト V - 0 2 - L 2」、日清紡ケミカル ( 株 ) 製 )

( 4 ) 二酸化チタン ( 商品名「タイピュア R 7 0 6」、デュボン社製 )

( 5 ) カーボンブラック ( 商品名「M A - 1 0 0」、三菱化学 ( 株 ) 製 )

【 0 0 7 6 】

10

< 実施例 1 >

リン酸亜鉛処理軟鋼板に、カチオン電着塗料 ( 商品名「カソガード No . 5 0 0」、B A S F コーティングス ( 株 ) 製 ) を、乾燥膜厚が 2 0 μ m となるように電着塗装を行い、1 7 5 で 2 5 分間焼き付けて、本評価に使用する電着塗膜板とした ( 以下、「電着板」とする )。

次に、回転霧化型ベル塗装機 ( 商品名「メタリックベル G 1 - C O P E S ベル」、A B B 社製 ) を使用し、2 5 、7 5 % ( 相対湿度 ) の塗装条件で、以下の流れで評価板を作成した。なお、下記の複層塗膜形成において、第 1 水性ベース塗料と第 2 水性ベース塗料は、フォードカップ # 4 の粘度が 4 0 秒 ( 2 0 ) となるように、脱イオン水で希釈してから塗装に供した。

20

【 0 0 7 7 】

電着板に、第 1 水性ベース塗料 D 1 を、乾燥膜厚が 2 0 μ m となるように塗装した。その後、室温で 5 分間静置し、第 2 水性ベース塗料 E 1 を、乾燥膜厚が 1 2 μ m となるように塗装した。塗装後、5 分間室温で静置し、8 0 で 3 分間の予備加熱を行った。室温となるまで放冷した後、クリアー塗料 ( 商品名「ベルコート No . 7 3 0 0」、B A S F コーティングスジャパン ( 株 ) 製 ) を乾燥膜厚が 3 0 μ m となるように塗装した。塗装後、室温で 1 0 分間静置し、1 4 0 で 3 0 分間焼き付けて、評価板を得た。

【 0 0 7 8 】

得られた評価板について、以下の塗膜性能評価を行った。

【 0 0 7 9 】

30

( 1 ) 塗膜外観性

得られた評価板の塗膜外観を、目視観察により、次の基準に従い評価した。

：塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯がかなり鮮明に映る。

+ ：塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯が鮮明に映る。

：塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯が少し鮮明に映る。

- ：塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯の周囲 ( 輪郭 ) がわずかにぼやける。

× ：塗膜に蛍光灯を映すと、蛍光灯の周囲 ( 輪郭 ) が著しくぼやける。

【 0 0 8 0 】

( 2 ) 被塗物との密着性

得られた評価板の塗膜に、カッターナイフを用いて 2 m m × 2 m m の碁盤目を 1 0 0 個形成し、碁盤目部分にセロハンテープを強く圧着させ、テープの端を 4 5 ° の角度で一気に引き剥がし、碁盤目の状態を観察して、次のように評価した。

40

：塗膜の剥離が認められない

× ：塗膜の剥離が認められる

< 実施例 2 ～ 2 4、比較例 1 ～ 1 5 >

表 8 ～ 1 0 に記載した組み合わせの第 1 水性ベース塗料、第 2 水性ベース塗料、クリアー塗料を使用し、実施例 1 と同様の方法で、評価板を作成して塗膜性能評価を行った。塗膜性能評価の結果を表 8 ～ 1 0 にまとめた。

【 0 0 8 1 】

【表 8】

表8

【 0 0 8 2 】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
比較例	第1水性ベース塗料	D1	D1	D1	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
	コアシェル型エマルジョン	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C2	C3	C4	C5
	水性ポリウレタン樹脂	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
	コアシェル部の質量比	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	23/77	78/22	50/50	50/50
	アクリル樹脂 (コア部)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	135	43
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	水性 ポリウレタン 樹脂 (シェル部)	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%
		30%	30%	30%	30%	10%	50%	80%	100%	30%	30%	30%	30%
(コアシェル型エマルジョン)/基体樹脂の 固形分質量比													
第2水性ベース塗料		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
コアシェル型エマルジョン		C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C2	C3	C4	C5
カラー塗料(※1)		1K	1K	1K	1K	1K	1K	1K	1K	1K	1K	1K	1K
塗膜外観性		O+	O+	O+	O+	O+	O	O	O-	O-	O-	O-	O-
基材との密着性		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

10

20

30

40

【表 9】

表 9

実施例		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
表9に示す実施例	第1水性ベース塗料	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16	D17	D1	D16	D17	D16
	コア/シェル型エマルジョン	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C1	C1	C1	C1	C1	C1
	水性ポリウレタン樹脂	B2	B3	B4	B5	B6	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
	コア部/シェル部の質量比	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
	アクリル樹脂 (コア部)	43	135	135	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	水酸基価(mgKOH/g)	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0
	酸価(mgKOH/g)	23	78	78	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	水性ポリウレタン樹脂 (シェル部)	35	12	57	12	35	35	35	35	35	35	35	35
	酸価(mgKOH/g)	32%	32%	12%	48%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%
	高級二価酸/アルコール含有比率	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
(コア/シェル型エマルジョン)/基体樹脂の固形分質量比		30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
第2水性ベース塗料		E13	E14	E15	E16	E17	E18	E2	E2	E2	E2	E2	E3
コア/シェル型エマルジョン		C6	C7	C8	C9	C10	C11	C1	C1	C1	C1	C1	C1
クリア塗料(※1)		1K	1K	1K	1K	1K	1K	1K	1K	2K	2K	2K	2K
塗膜外観性		O-	O-	O-	O-	O-	O-	O+	O+	O+	O+	O+	◎
基材との密着性		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40



【表 10】

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
第1水性ペ-ス塗料	D18	D19	D20	D21	D22	D23	D24	D25	D26	D27	D28	D29	D30	D31	D32
コアシェル型エマルジョン	-	-	C12	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23
水性ポリウレタン樹脂	-	-	B1	B1	B1	B1	B1	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B1
コア部(コア部)の質量比	-	-	50/50	50/50	50/50	18/82	83/17	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
アクリル樹脂	-	-	37	37	144	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
水性	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12
ポリウレタン	-	-	40	40	40	40	40	17	82	40	40	40	40	40	40
樹脂	-	-	35	35	35	35	35	35	27	6	65	35	35	35	35
高級二価酸/ アルコール含有比率	-	-	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	24%	0%	7%	52%	32%
(コア部)	-	-	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
(コア部)の質量比	-	-	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%
第2水性ペ-ス塗料	E3	E3	E3	E3	E3	E3	E3	E3	E3	E3	E3	E3	E3	E3	E3
コアシェル型エマルジョン	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1
クレー-塗料(※1)	2K	2K	2K	2K	2K	2K	2K	2K	2K	2K	2K	2K	2K	2K	2K
塗膜外観性	×	×	○	○	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×
基材との密着性	○	○	×	×	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○

【 0 0 8 4 】

表 8 ～ 10 に示される各種配合成分の詳細を以下に示す。

( 1 )

1 K : アクリル樹脂 / メラミン硬化型クリアー塗料、商品名「ベルコート No . 7 3 0 0」、B A S F コーティングスジャパン ( 株 ) 製

2 K : アクリル樹脂 / イソシアネート硬化型クリアー塗料、商品名「E V E R G L O S S」、B A S F コーティングスジャパン ( 株 ) 製

【 0 0 8 5 】

< 考察 >

全ての実施例では、塗膜外観性及び基材との密着性について、良好な結果が得られた一方、全ての比較例では、塗膜外観性と基材との密着性のどちらかが劣っていた。実施例 4 ~ 8 を参照すると、( コア / シェル型エマルション ) / 基体樹脂の固形分質量比は、1 0 0 % 未満が好ましく、5 0 % 未満がさらに好ましいことが分かった。また、実施例 1 と実施例 1 7 を比較すると、高級二価酸 / アルコールの炭素数が 3 6 である実施例 1 の評価結果は、炭素数が 1 2 である実施例 1 7 よりも良好であった。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 0 5 D 7/24 (2006.01) B 0 5 D 7/24 3 0 1 F

(72)発明者 森 聡一  
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町 2 9 6 番地 B A S F コーティングスジャパン株式会社 戸塚工場  
内

(72)発明者 中嶋 久之  
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町 2 9 6 番地 B A S F コーティングスジャパン株式会社 戸塚工場  
内

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特表 2 0 0 3 - 5 1 3 7 7 1 ( J P , A )  
特表 2 0 0 7 - 5 0 3 2 9 9 ( J P , A )  
特表 2 0 0 2 - 5 0 2 4 5 1 ( J P , A )  
特表 2 0 0 1 - 5 1 8 9 5 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 2 3 8 4 8 1 ( J P , A )  
特表 2 0 0 3 - 5 1 8 1 4 7 ( J P , A )  
特表 2 0 0 2 - 5 4 2 3 5 0 ( J P , A )  
特表 2 0 1 2 - 5 1 6 7 6 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 - 1 0  
B 0 5 D 1 / 3 6  
B 0 5 D 7 / 2 4