

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-61939

(P2018-61939A)

(43) 公開日 平成30年4月19日(2018.4.19)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
B05D	1/36	(2006.01)	B05D	1/36	B	4D075
B05D	7/24	(2006.01)	B05D	7/24	3O2T	4J038
B05D	3/02	(2006.01)	B05D	3/02	Z	
C09D	5/00	(2006.01)	C09D	5/00	D	
C09D	175/04	(2006.01)	C09D	175/04		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2016-201783 (P2016-201783)	(71) 出願人	000001409
(22) 出願日	平成28年10月13日 (2016.10.13)		関西ペイント株式会社
			兵庫県尼崎市神崎町33番1号
		(71) 出願人	000005326
			本田技研工業株式会社
			東京都港区南青山二丁目1番1号
		(74) 代理人	110000741
			特許業務法人小田島特許事務所
		(72) 発明者	中藪 貴司
			栃木県鹿沼市さつき町7番3号 関西ペ
			イント株式会社内
		(72) 発明者	小西 和司
			神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
			関西ペイント株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複層塗膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 金属材料及びプラスチック材料を含有する被塗物の優れた低温耐衝撃性を有する複層塗膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 被塗物上に未硬化のプライマー塗膜、未硬化の第1着色塗膜、未硬化の第2着色塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を形成し、加熱することによって、これら4つの塗膜を同時に硬化させる工程を順次行なう複層塗膜形成方法であって、上記水性第1着色塗料及び上記水性第2着色塗料が、それぞれ、特定の水酸基含有樹脂及びブロックポリイソシアネート化合物を含有する1液型塗料組成物である、複層塗膜形成方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 金属材料及びプラスチック材料を含有する被塗物上に、プライマー塗料(P)を塗装して未硬化のプライマー塗膜を形成する工程
(2) 工程(1)で得られた未硬化のプライマー塗膜上に水性第1着色塗料(X)を塗装して未硬化の第1着色塗膜を形成する工程
(3) 工程(2)で得られた未硬化の第1着色塗膜上に水性第2着色塗料(Y)を塗装して未硬化の第2着色塗膜を形成する工程
(4) 工程(3)で得られた未硬化の第2着色塗膜上にクリヤー塗料(Z)を塗装して未硬化のクリヤー塗膜を形成する工程、ならびに
(5) 工程(1)～(4)で形成された未硬化のプライマー塗膜、未硬化の第1着色塗膜、未硬化の第2着色塗膜及び未硬化のクリヤー塗膜を加熱することによって、これら4つの塗膜を同時に硬化させる工程を順次行なう複層塗膜形成方法であって、
上記水性第1着色塗料(X)が、水酸基含有樹脂(X1)及びブロックポリイソシアネート化合物(X2)を含有する1液型塗料組成物であり、上記水性第2着色塗料(Y)が、水酸基含有樹脂(Y1)及びブロックポリイソシアネート化合物(Y2)を含有する1液型塗料組成物であり、

10

上記クリヤー塗料(Z)が、水酸基価が80～150mg KOH/gの水酸基含有樹脂(Z1)、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び/又はその誘導体(Z2)、及び実質的に水酸基価が0mg KOH/gである非水重合体分散液(Z3)を含有し、非水重合体分散液(Z3)の固形分比率が、水酸基含有樹脂(Z1)、及び脂肪族ポリイソシアネート化合物、及び/又はその誘導体(Z2)の固形分総量に対して、20～30質量%の範囲内であり、イソシアネート基の水酸基に対する比率NCO/OHが、0.9～1.2の範囲内である2液型塗料組成物であることを特徴とする複層塗膜形成方法。

20

【請求項 2】

金属材料及びプラスチック材料を含有する被塗物が、金属材料とプラスチック材料とを組み付けてなる被塗物である請求項1ないし7のいずれか1項に記載の複層塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、金属部材に対してもプラスチック部材に対しても優れた低温耐衝撃性を有する複層塗膜を形成することができる複層塗膜形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、自動車車体は、ボディを形成する金属部材とバンパーなどのプラスチック部材とを有する。

【0003】

かかる自動車車体の塗装においては、従来、金属部材とプラスチック部材、それぞれの部材に適した別々の塗料及び別々の塗装工程で塗装し、その後、プラスチック部材を金属部材に装着するという工程が広く採用されている。

40

【0004】

しかし近年、自動車車体の製造工程における設備コストの低減や、金属部材とプラスチック部材との色調を一致させるために、プラスチック部材を金属部材に装着した状態で塗装する方法が求められている。

【0005】

例えば特許文献1には、カチオン型電着塗料をあらかじめ塗装した金属部材とプラスチック部材とを組立てて自動車外板部とし、該両部材に、オレフィン系樹脂とウレタン系樹脂とから成る組成物をビヒクル主成分とする水性バリアーコート塗装し、次いで必要に応じて中塗り塗料を塗装してから、上塗り塗料を塗装することを特徴とする自動車外板部

50

の塗装方法が開示されている。また特許文献 2 には、電着塗装した金属部材とプラスチック部材とを組立一体化し、該両部材表面に、イソシアネート変性ポリブタジエン樹脂、数平均分子量が 150 ~ 50,000 のポリオール成分、および導電性フィラーを主成分とし、かつ静的ガラス転移温度が -100 ~ 0 の塗膜を形成しうる溶剤系塗料を塗装し、必要に応じて中塗塗装した後、上塗塗装することを特徴とする塗膜の形成方法が開示されている。しかしながら、いずれの塗装方法でも、得られる複層塗膜の低温環境下（-30）での耐衝撃性はまだ十分とはいえない。

【0006】

低温環境下での物性確保については特許文献 3 に、被塗物に電着塗膜、中塗塗膜、ベースコート塗膜、クリアーコート塗膜が順次積層される複層塗膜形成方法であって、該クリアーコート塗膜が -20 における抗張力が 60 MPa 以上、かつ破断伸び率が 5 % 以上である複層塗膜形成方法が開示されているが、金属部材とプラスチック部材の両部材を有する被塗物に対するものではなく、また -30 環境下での耐衝撃性は十分ではなかった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開平 4 - 122474 号公報

【特許文献 2】特開平 1 - 288372 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 020104 号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はこれらの点を考慮してなされたものであり、金属部材に対してもプラスチック部材に対しても優れた低温耐衝撃性を有する複層塗膜を形成することができる複層塗膜形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、金属材料及びプラスチック材料を含有する被塗物上に、プライマー塗料（P）、水性第 1 着色塗料（X）、水性第 2 着色塗料（Y）、クリアー塗料（Z）を順次塗装し、形成された未硬化のプライマー塗膜、未硬化の第 1 着色塗膜、未硬化の第 2 着色塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を加熱することによって、これら 4 つの塗膜を同時に硬化させる複層塗膜形成方法であって、水性第 1 着色塗料（X）が、水酸基含有樹脂（X1）及びブロックポリイソシアネート化合物（X2）を含有する 1 液型塗料組成物であり、上記水性第 2 着色塗料（Y）が、水酸基含有樹脂（Y1）及びブロックポリイソシアネート化合物（Y2）を含有する 1 液型塗料組成物であり、上記クリアー塗料（Z）が、水酸基含有樹脂（Z1）、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び / 又はその誘導体（Z2）、及び実質的に水酸基価が 0 mg KOH / g である非水重合体分散液（Z3）を特定割合で含有する 2 液型塗料組成物である複層塗膜形成方法により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

40

【0010】

かくして、本発明は、

（1）金属材料及びプラスチック材料を含有する被塗物上に、プライマー塗料（P）を塗装して未硬化のプライマー塗膜を形成する工程

（2）工程（1）で得られた未硬化のプライマー塗膜上に水性第 1 着色塗料（X）を塗装して未硬化の第 1 着色塗膜を形成する工程

（3）工程（2）で得られた未硬化の第 1 着色塗膜上に水性第 2 着色塗料（Y）を塗装して未硬化の第 2 着色塗膜を形成する工程

（4）工程（3）で得られた未硬化の第 2 着色塗膜上にクリアー塗料（Z）を塗装して未硬化のクリアー塗膜を形成する工程、ならびに

50

(5) 工程(1)～(4)で形成された未硬化のプライマー塗膜、未硬化の第1着色塗膜、未硬化の第2着色塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を加熱することによって、これら4つの塗膜を同時に硬化させる工程を順次行なう複層塗膜形成方法であって、上記水性第1着色塗料(X)が、水酸基含有樹脂(X1)及びブロックポリイソシアネート化合物(X2)を含有する1液型塗料組成物であり、上記水性第2着色塗料(Y)が、水酸基含有樹脂(Y1)及びブロックポリイソシアネート化合物(Y2)を含有する1液型塗料組成物であり、

上記クリアー塗料(Z)が、水酸基価が80～150mg KOH/gの水酸基含有樹脂(Z1)、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び/又はその誘導体(Z2)、及び実質的に水酸基価が0mg KOH/gである非水重合体分散液(Z3)を含有し、非水重合体分散液(Z3)の固形分比率が、水酸基含有樹脂(Z1)、及び脂肪族ポリイソシアネート化合物、及び/又はその誘導体(Z2)の固形分総量に対して、20～30質量%の範囲内であり、イソシアネート基の水酸基に対する比率NCO/OHが、0.9～1.2の範囲内である2液型塗料組成物であることを特徴とする複層塗膜形成方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の複層塗膜形成方法によれば、-30の低温環境下においても、金属材料及びプラスチック材料を含有する被塗物上に、金属部材に対してもプラスチック部材に対しても優れた耐衝撃性を有する複層塗膜を形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の複層塗膜形成方法についてさらに詳細に説明する。

【0013】

工程(1)

本発明の工程(1)においては、金属材料及びプラスチック材料を含有する被塗物上に、プライマー塗料(P)が塗装される。被塗物としては、特に限定されるものではないが、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車外板部；バンパー等の自動車部品等を挙げることができる。

【0014】

金属部材としては、例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ブリキ、ステンレス鋼、亜鉛メッキ鋼及び亜鉛合金(例えば、Zn-Al、Zn-Ni及びZn-Fe等)メッキ鋼等が挙げられる。

【0015】

上記金属部材はその表面に、リン酸塩処理、クロメート処理及び複合酸化物処理等の表面処理を施したものであってもよく、さらにその上に下塗り塗料による下塗り塗膜を形成したものであってもよい。下塗り塗料としては例えば電着塗料が挙げられ、そのなかでもカチオン性電着塗料が好ましい。

【0016】

プラスチック部材の材質としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセンなどの炭素数2～10のオレフィン類の1種もしくは2種以上を(共)重合せしめてなるポリオレフィンが特に好適であるが、それ以外に、ポリカーボネート、ABS樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミドなども挙げられる。これらプラスチック部材としては、例えば、バンパー、スポイラー、グリル、フェンダーなどの自動車外板部；家庭電化製品の的外板部などが挙げられる。これらのプラスチック部材には、プライマー塗料(P)の塗装に先立ち、それ自体既知の方法で、脱脂処理、水洗処理などを適宜行なっておくことができる。

【0017】

被塗物は上記両材料をそれぞれ、少なくとも部分的に含有するようにその塗装面又は表面が構成されており、これらを含有する形態、各含有比率は限定されものでない。しかし、好ましくは、該面の20%以上を、金属材料とプラスチック材料が、それぞれ、5～9

10

20

30

40

50

5又は95～5%占めるように構成される。

【0018】

上記金属部材とプラスチック部材とは既知の方法により組み付けることができる。

【0019】

プライマー塗料(P)

プライマー塗料(P)は、主にプラスチック部材、金属部材と上に積層される着色塗料の密着性を付与することを目的として使用される水性塗料であることが望ましく、例えば、塩素化されていても良い水性ポリオレフィン系樹脂、水性ポリウレタン樹脂、水性ポリエステル樹脂、水性アクリル樹脂などの基体樹脂、ブロックポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂などの架橋剤および水を主成分とし、これにさらに必要に応じてレオロジー

10

【0020】

プライマー塗料(P)は、上記被塗物上に、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等により塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらのうち、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。

【0021】

プライマー塗料(P)の塗布量は、加熱硬化膜厚が2～15μmとなる量であり、特に5～10μmの範囲内となる量であることが好ましい。

20

【0022】

得られたプライマー塗膜は、必要に応じて、例えば、約50～約90の温度で1～60分間程度、プレヒート、エアブロー等を行ってもよい。

【0023】

工程(2)

本発明の工程(2)においては、工程(1)で得られた未硬化のプライマー塗膜上に水性第1着色塗料(X)を塗装して未硬化の第1着色塗膜を形成する。

【0024】

水性第1着色塗料(X)

水性第1着色塗料(X)は、水酸基含有樹脂(X1)及びブロックポリイソシアネート化合物(X2)を含有する1液型塗料組成物であり、自動車車体の塗装において通常使用されるそれ自体既知のものを使用することができる。

30

【0025】

水酸基含有樹脂(X1)としては、通常、塩基性化合物で中和することで樹脂を水溶性化又は水分散化するために、酸基を分子内に有しかつ水酸基を有する、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

【0026】

上記ポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとのエステル化反応により調製することができる。多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸及びその無水物；ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸などの脂環族ジカルボン酸及びその無水物；アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、クロロマレイン酸、フマル酸、ドデカン二酸、ピメリン酸、アゼライン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸及びその無水物；これらのジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステルなどの低級アルキルエステル；トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメット酸、トリメシン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、テトラクロロヘキセントリカルボン酸及びその無水物などの3価以上の多

40

50

塩基酸などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

多価アルコールは、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 2 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 2 - ブタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ペンタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、2, 3 - ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3 - メチル - 4, 3 - ペンタンジオール、3 - メチル - 4, 5 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 5 - ヘキサジオール、1, 4 - ヘキサジオール、2, 5 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸、ネオペンチルグリコールエステルなどの2価アルコール；これらの2価アルコールに - カプロラクトンなどのラクトン類を付加したポリラクトンジオール；ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレートなどのエステルジオール類；ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリエーテルジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニットなどの3価以上のアルコール；これらの3価以上のアルコールに - カプロラクトンなどのラクトン類を付加させたポリラクトンポリオール類；1, 4 - シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF等の脂環族多価アルコールなどが挙げられる。また、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドなどの - オレフィンエポキシド、「カージュラE10」(商品名、ジャパンエポキシレジン社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル)などのモノエポキシ化合物などを酸と反応させて得られたアルコール化合物を、ポリエステル樹脂に導入しても良い。

【 0 0 2 8 】

上記アクリル樹脂は、通常、カルボキシル基含有不飽和モノマー、水酸基含有不飽和モノマー及びその他の共重合可能な不飽和モノマーを、乳化重合、溶液重合等の常法により共重合せしめることによって合成することができる。

【 0 0 2 9 】

カルボキシル基含有不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等を挙げることができる。これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【 0 0 3 0 】

水酸基含有不飽和モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸と炭素数2～10の2価アルコールとのモノエステル化物が好適であり、例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【 0 0 3 1 】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」はアクリレート又はメタア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し、また、「(メタ)アクリロイル」はアクリロイル又はメタアクリロイルを意味する。

【 0 0 3 2 】

また、上記(メタ)アクリル酸と多価アルコールとのモノエステル化物としては、上記以外に、(メタ)アクリル酸と炭素数2～10の2価アルコールとのモノエステル化物に、さらに、 - カプロラクトン等を開環重合させた化合物や、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、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - ブトキ

10

20

30

40

50

シブロピル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等を使用することもできる。

【0033】

その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチルアクリレート、エチル(メタ)クリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、イソステアリルアクリレート(大阪有機化学工業社製、商品名)、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、3,5-ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、3-テトラシクロドデシルメタアクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、4-メチルシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、4-エチルシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、4-メトキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1~20の1価アルコールとのモノエステル化物：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族系不飽和モノマー：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、パーサティック酸ビニルエステルであるベオバ9、ベオバ10(ジャパンエポキシレジン)等が挙げられ、これらは、1種又は2種以上を用いることができる。

10

20

【0034】

上記ウレタン樹脂は、水分散性付与のため、分子内にカルボキシル基を有しており、ウレタン樹脂中にカルボキシル基を導入する方法としては、カルボキシル基を含有しないポリオールにカルボキシル基含有ポリオールを併用して、ジイソシアネートと反応させることにより、ウレタン骨格中にカルボキシル基を導入する方法が一般的である。

【0035】

カルボキシル基を含有しないポリオールとして、例えば、低分子のポリオールでは、上記、ポリエステル合成時に使用する多価アルコールが使用できる。また、高分子のポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオールなどがある。ポリエーテルポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。その他、ポリカプロラクトンなどのラクトン系開環重合体ポリオール、ポリカーボネートジオールなどがある。

30

【0036】

カルボキシル基含有のポリオールとしては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸などが挙げられるが、特に2,2-ジメチロールプロピオン酸が好ましい。これらを使用する際に、反応を速やかに進行させるために*N*-メチルピロリドンのような溶媒を少量使用することもできる。このようなカルボキシル基含有ポリオールの使用量は、カルボキシル基を含有しないポリオール100重量部に対して、5~30重量部とするのが水分散性や塗膜の耐水性の面から好ましい。

40

【0037】

また、水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体をポリオール(上記のカルボキシル基を含有しないポリオール及び/又はカルボキシル基含有のポリオール)と、ポリイソシアネート化合物と反応させることで、ウレタン樹脂にラジカル重合性不飽和基を導入することができる。上記の水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体としては、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0038】

上記の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

50

、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、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；イソホロンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン - 2, 4 - ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン - 2, 6 - ジイソシアネート、1, 3 - ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 2 - シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、1, 4 - ナフタレンジイソシアネート、4, 4' - トルイジンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、4, 4' - ビフェニレンジイソシアネート、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ビフェニレンジイソシアネート、ビス(4 - イソシアナトフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4 - フェニルイソシアネート)などの芳香族ジイソシアネート化合物；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；トリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリイソシアネート、1, 3, 5 - トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6 - トリイソシアナトトルエン、4, 4' - ジメチルジフェニルメタン - 2, 2', 5, 5' - テトライソシアネートなどの1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0039】

水酸基含有樹脂(X1)は、硬化性等の観点から、通常10～150mg KOH/g、特に30～100mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好ましい。また水酸基含有樹脂(X1)は、水分散性等の観点から、通常10～150mg KOH/g、特に20～100mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好ましい。

【0040】

水酸基含有樹脂(X1)は、該樹脂分子内のカルボキシル基等の酸基を塩基性化合物で中和することにより水溶化又は水分散化することができる。

【0041】

塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2 - アミノプロパノール、3 - アミノプロパノールなどの第1級モノアミン；ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ - n - プロパノールアミン、ジ - iso - プロパノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどの第3級モノアミン；ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどのポリアミンを挙げることができる。塩基性化合物の使用量としては、水酸基含有樹脂の酸基に対して0.1～1.5当量、好ましくは0.2～1.2当量の範囲がよい。

【0042】

ブロックポリイソシアネート化合物 (X2) は、1 分子中に少なくとも 2 個の遊離のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックした化合物である。

【0043】

ブロックポリイソシアネート化合物における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、リジンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；イソホロンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン - 2, 4 - (もしくは - 2, 6 -) ジイソシアネート、1, 3 - (もしくは 1, 4 -) ジ (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 2 - シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート類及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、1, 4 - ナフタレンジイソシアネート、4, 4' - トルイジンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、(m - もしくは p -) フェレンジイソシアネート、4, 4' - ビフェレンジイソシアネート、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ビフェレンジイソシアネート、ビス (4 - イソシアナトフェニル) スルホン、イソプロピリデンビス (4 - フェニルイソシアネート) 等の芳香族ジイソシアネート化合物及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；トリフェニルメタン - 4, 4', 4' - トリイソシアネート、1, 3, 5 - トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6 - トリイソシアナトトルエン、4, 4' - ジメチルジフェニルメタン - 2, 2', 5, 5' - テトライソシアネート等の 1 分子中に少なくとも 3 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物等を挙げることができる。これらのポリイソシアネート化合物はそれぞれ単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

【0044】

上記ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等のフェノール系； - カプロラクタム、 - バレロラクタム、 - ブチロラクタム、 - プロピオラクタム等のラクタム系；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコール等の脂肪族アルコール系；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノール等のエーテル系；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N - フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミン等アミン系；イミダゾール、2 - エチルイミダゾール等のイミダゾール系；3, 5 - ジメチルピラゾール

等のピラゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素等の尿素系；N - フェニルカルバミン酸フェニル等のカルバミン酸エステル系；エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系等のものを挙げることができる。これらのブロック剤はそれぞれ単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

【 0 0 4 5 】

ブロックポリイソシアネート化合物（X 2）としては、低温硬化性の点から、特にピラゾールブロックポリイソシアネート化合物が好適に使用できる。

【 0 0 4 6 】

水酸基含有樹脂（X 1）とブロックポリイソシアネート化合物（X 2）との含有比率は、これら両者の固形分総量に基づき、前者は一般に４０～９０質量％、特に５０～８０質量％、後者は一般に６０～１０質量％、特に５０～２０質量％の範囲内が適している。

10

【 0 0 4 7 】

水性第１着色塗料（X）は、必要に応じて上記ブロックポリイソシアネート化合物（X 2）以外の架橋剤を含有することができる。このような架橋剤としては、得られる塗膜の耐水性の観点から、水酸基と反応し得るメラミン樹脂やカルボキシル基と反応し得るカルボジイミド基含有化合物が好ましく、メラミン樹脂が特に好ましい。

【 0 0 4 8 】

水性第１着色塗料（X）は、着色顔料や体質顔料等の顔料類、さらに必要に応じて、顔料分散剤、硬化触媒、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、有機溶剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤を含有することができる。これらの塗料用添加剤はそれぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて使用することができる。水性第１着色塗料（X）は、上記の各成分を水性媒体中に溶解ないし分散させて塗料化することができる。

20

【 0 0 4 9 】

水性第１着色塗料（X）は、未硬化のプライマー塗膜上に、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等により塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらのうち、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。

【 0 0 5 0 】

水性第１着色塗料（X）の塗布量は、硬化膜厚が１０～４０μmとなる量であり、特に１５～３０μmの範囲内となる量であることが好ましい。

30

【 0 0 5 1 】

得られた水性第１着色塗料（X）による第１着色塗膜は、必要に応じて、例えば、約５０～約１１０、好ましくは約６０～約９０の温度で１～６０分間程度、プレヒート、エアブロー等を行ってもよい。

【 0 0 5 2 】

工程（３）

本発明においては、上記工程（２）で得られた未硬化の第１着色塗膜上に水性第２着色塗料（Y）を塗装して未硬化の第２着色塗膜を形成する。

【 0 0 5 3 】

40

水性第２着色塗料（Y）

水性第２着色塗料（Y）は、水酸基含有樹脂（Y 1）及びブロックポリイソシアネート化合物（Y 2）を含有する１液型塗料組成物であり、一般に被塗物に優れた外観を付与することを目的として使用される塗料である。

【 0 0 5 4 】

水性第２着色塗料（Y）は、水酸基含有樹脂（Y 1）及びブロックポリイソシアネート化合物（Y 2）を必須の樹脂成分として含有し、さらに必要に応じて顔料、他の樹脂成分、有機溶剤、増粘剤、沈降防止剤、硬化触媒、顔料分散剤、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤、消泡剤、可塑剤等を含有するものであり、これらを水性媒体中に溶解ないし分散させて塗料化することができる。

50

【 0 0 5 5 】

上記水酸基含有樹脂（Ｙ１）としては、前記水酸基含有樹脂（Ｘ１）で説明したものを適宜使用することができ、またブロックポリイソシアネート化合物（Ｙ２）としては、前記ブロックポリイソシアネート化合物（Ｘ２）で説明したものを適宜使用することができる。

【 0 0 5 6 】

水酸基含有樹脂（Ｙ１）とブロックポリイソシアネート化合物（Ｙ２）との含有比率は、これら両者の固形分総量に基づき、前者は一般に４０～９０質量％、特に５０～８０質量％、後者は一般に６０～１０質量％、特に５０～２０質量％の範囲内が適している。

【 0 0 5 7 】

前記顔料としては、着色顔料、光輝性顔料等を使用することができる。着色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、モリブデンレッド、ブルシアンプルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン（アンスラキノン）系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて使用することができる。また、上記光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム（蒸着アルミニウムを含む）、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母、ガラスフレーク、ホログラム顔料等を挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて使用することができる。上記光輝性顔料は鱗片状であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

水性第２着色塗料（Ｙ）は、未硬化の第１着色塗膜上に、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等により塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらのうち、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。

【 0 0 5 9 】

水性第２着色塗料（Ｙ）の塗布量は、得られる複層塗膜の平滑性及び鮮映性等の観点から、硬化膜厚が８～１８μｍとなる量であり、特に１０～１５μｍの範囲内となる量であることが好ましい。特に、水性第２着色塗料（Ｙ）が光輝性顔料を含む場合には、上記範囲内となる塗布量であれば、第２着色塗膜中での光輝性顔料が配向して、キラキラとした光輝感や光干渉感を持った優れた意匠性を持つ外観を得ることができる。

【 0 0 6 0 】

水性第２着色塗料（Ｙ）は、未硬化の第１着色塗膜上に、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等により塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらのうち、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。

【 0 0 6 1 】

水性第２着色塗料（Ｙ）の塗布量は、加熱硬化膜厚が５～３０μｍとなる量であり、特に１０～２０μｍの範囲内となる量であることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

得られた水性第２着色塗料（Ｙ）による第２着色塗膜は、必要に応じて、例えば、約５０～約１１０、好ましくは約６０～約９０の温度で１～６０分間程度、プレヒート、エアブロー等を行ってもよい。

【 0 0 6 3 】

工程（４）

本発明方法では、上記工程（３）で得られた未硬化の第２着色塗膜上にクリアー塗料（Ｚ）を塗装して未硬化のクリアー塗膜を形成する。

【 0 0 6 4 】

クリアー塗料（Ｚ）

本発明方法において使用されるクリヤー塗料（Ｚ）は、水酸基含有樹脂（Ｚ１）、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び／又はその誘導体（Ｚ２）、及び実質的に水酸基価が 0 m g K O H / g である非水重合体分散液（Ｚ３）を含有する２液型塗料組成物である。

【 0 0 6 5 】

水酸基含有樹脂（Ｚ１）は、水酸基価が 8 0 ~ 1 5 0 m g K O H / g の水酸基含有樹脂である。

【 0 0 6 6 】

水酸基含有樹脂（Ｚ１）は水酸基価が 8 0 ~ 1 5 0 m g K O H / g の範囲内であれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂などをあげることができ、特に水酸基含有アクリル樹脂が好適である。

10

【 0 0 6 7 】

水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有不飽和モノマー（Ｍ－１）及びその他の共重合可能な不飽和モノマー（Ｍ－２）を常法により共重合せしめることによって製造することができる。

【 0 0 6 8 】

水酸基含有不飽和モノマー（Ｍ－１）は、１分子中に水酸基と不飽和結合とをそれぞれ１個有する化合物であり、この水酸基は主として架橋剤と反応する官能基として作用するものである。該モノマーとしては、具体的には、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数 2 ~ 1 0 の２価アルコールとのモノエステル化物が好適であり、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。また、上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物としては他に、 γ -カプロラク톤を開環縮合させた化合物、例えば、「ブラクセルＦＡ－１」、「ブラクセルＦＡ－２」、「ブラクセルＦＡ－３」、「ブラクセルＦＡ－４」、「ブラクセルＦＡ－５」、「ブラクセルＦＭ－１」、「ブラクセルＦＭ－２」、「ブラクセルＦＭ－３」、「ブラクセルＦＭ－４」、「ブラクセルＦＭ－５」（以上、いずれもダイセル化学（株）製、商品名）等を挙げることができる。

20

【 0 0 6 9 】

水酸基含有不飽和モノマー（Ｍ－１）の配合割合は、モノマー混合物全量に基づいて 2 0 ~ 5 0 質量％、特に、 2 5 ~ 4 5 質量％の範囲内であるのが好ましい。

30

【 0 0 7 0 】

その他の共重合可能な不飽和モノマー（Ｍ－２）は、上記水酸基含有不飽和モノマー（Ｍ－１）以外の１分子中に１個の不飽和結合を有する化合物であり、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及び無水マレイン酸などの如きカルボキシル基含有不飽和モノマー；ビニルスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレートなどの如きスルホン酸基含有不飽和モノマー；２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシ－３－クロロプロピルアシッドホスフェート、２－メタクロイルオキシエチルフェニルリン酸などの酸性リン酸エステル系不飽和モノマー；メチル（メタ）アクリレート、エチルアクリレート、エチル（メタ）アクリレート、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*s*o*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、イソステアリルアクリレート（大阪有機化学工業社製、商品名）、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、３，５－ジメチルアダマンチル（メタ）アクリレート、３－テトラシクロデシルメタアクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、４－メチルシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、４－エチルシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレ

40

50

ート、4-メトキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1~20の1価アルコールとのモノエステル化物：スチレン、
 -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族系不飽和モノマー：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、パーサティック酸ビニルエステルであるベオバ9、ベオバ10(ジャパンエポキシレジン)等が挙げられ、これらは、1種又は2種以上を用いることができる。

【0071】

上記モノマー混合物を共重合して水酸基含有アクリル樹脂を得るための共重合方法は、特に限定されるものではなく、それ自体既知の共重合方法を用いることができるが、なかでも有機溶剤中にて、重合開始剤の存在下で重合を行なう溶液重合法を好適に使用することができる。

【0072】

上記溶液重合法に際して使用される有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、スワゾール1000(コスモ石油社製、商品名、高沸点石油系溶剤)などの芳香族系溶剤；酢酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；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などのケトン系溶剤、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネートなどを挙げることができる。これらの有機溶剤は、1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0073】

水酸基含有アクリル樹脂の共重合に際して使用できる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、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-アミルパーオキサイド、t-ブチルパーオクトエート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのそれ自体既知のラジカル重合開始剤を挙げることができる。

【0074】

水酸基含有樹脂の水酸基価は80~150mg KOH/gの範囲内であり、さらに好ましくは100~150mg KOH/gの範囲内である。水酸基価が80mg KOH/g未満であると、架橋密度が低いために耐衝撃性が不十分な場合がある。また、150mg KOH/gを越えると塗膜の耐水性が低下する場合がある。

【0075】

脂肪族ポリイソシアネート化合物及び/又はその誘導体(Z2)としては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート等の脂肪族ジイソシアネート、例えば、リジンエステルトリイソシアネート、1,4,8-トリイソシアナトオクタン、1,6,11-トリイソシアナトウンデカン、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1,3,6-トリイソシアナトヘキサン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート、これらの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー、ピュウレット、アロファネート、カルボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート等を挙げることができる。これらは、単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

【0076】

クリヤー塗料(Z)において、前記水酸基含有樹脂(Z1)の水酸基に対する上記脂肪

10

20

30

40

50

族ポリイソシアネート化合物及び／又はその誘導体（Ｚ２）のイソシアネート基の比率（ NCO/OH ）は０．９～１．２、さらに好ましくは０．９～１．１の範囲内である。

【００７７】

非水重合体分散液（Ｚ３）は、クリヤー塗膜中に不連続に存在し、クリヤー塗膜の自己破断を促進し耐衝撃性を向上させる役割を有するものであり、実質的に水酸基価が 0 mg KOH/g であり、通常、高分子分散安定剤及び有機溶剤の存在下で少なくとも１種の不飽和モノマーを分散重合せしめてなる重合体粒子の非水分散液である。

【００７８】

（Ｚ３）成分の製造において用いる高分子分散安定剤は、一般に長鎖不飽和モノマーに必要に応じて他の不飽和モノマーを共重合してなる重合体である。

10

【００７９】

当該重合体において使用される長鎖不飽和モノマーは、塗膜に要求される性能に応じて適宜選択できるが、共重合性、有機溶剤に対する溶解性等の観点から好ましく使用できる長鎖不飽和モノマーとして以下のものを例示することができる。

【００８０】

例えば、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、２-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数４～１８のアルキル又はシクロアルキルエステル；メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルコキシアルキルエステル；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸とのエステル；グリシジル（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとカプリン酸、ラウリン酸、リノール酸、オレイン酸等のモノカルボン酸化合物との付加物；（メタ）アクリル酸と「カーヂュラＥ１０」等のモノエポキシ化合物との付加物；スチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-クロルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の（メタ）アクリル酸以外の、*α*-不飽和カルボン酸とブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数４～１８のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；「ビスコート８Ｆ」、「ビスコート８ＦＭ」、「ビスコート３Ｆ」、「ビスコート３ＦＭ」（何れも大阪有機化学（株）製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物等を挙げることができる。

20

30

【００８１】

高分子分散安定剤の重合に必要なに応じて用いられる、長鎖不飽和モノマー以外の不飽和モノマーとしては、上記に列挙したような長鎖不飽和モノマー以外の不飽和モノマーであれば、特に限定されないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数１～３のアルキルエステル；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸等の炭素数２～３のモノカルボン酸化合物との付加物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の（メタ）アクリル酸以外の、*α*-不飽和カルボン酸とメチルアルコール、プロピルアルコール等の炭素数１～３のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；（メタ）アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和化合物；酢酸ビニルのようなビニルエステル化合物；エチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の、*α*-オレフィン系化合物等を挙げることができる。

40

【００８２】

上記高分子分散安定剤を製造するための重合は、通常、ラジカル重合開始剤を用いて行

50

なうことができる。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)等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、t - ブチルパーオクトエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート等の過酸化物系開始剤等が挙げられ、これらの重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー 100 質量部当り 0.2 ~ 10 質量部程度、好ましくは 0.5 ~ 5 質量部の範囲内で使用できる。重合時の反応温度は、通常 60 ~ 160 程度であり、重合時の反応時間は、通常 1 ~ 15 時間程度である。

【0083】

上記分散安定剤として用いる共重合体の分子量は、通常、重量平均分子量で 5000 ~ 100000 程度、好ましくは 5000 ~ 50000 程度の範囲内である。上記範囲の分子量を有する共重合体を分散安定剤として用いることによって、分散粒子の安定化により、凝集及び沈降が抑制され、かつ粘度が高すぎず扱いやすい塗料を得ることができるため、好ましい。

【0084】

高分子分散安定剤は、単独又は 2 種以上を併用して使用することができる。さらに、必要に応じて他の分散安定剤、例えばブチルエーテル化メラミン - ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂等を併用することも可能である。

【0085】

(Z3) 成分の製造においては、上記高分子分散安定剤の存在下に有機溶剤中で少なくとも 1 種の不飽和モノマーを重合して、該有機溶剤に不溶性の重合体粒子の非水分散液を調製する。

【0086】

上記重合に使用される有機溶剤としては、該重合により生成する重合体粒子は実質的に溶解しないが、上記高分子分散安定剤及び該不飽和モノマーに対しては良溶媒となる有機溶剤が包含される。かかる有機溶剤の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクチルアルコール等のアルコール系溶剤；セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のえーてる系溶剤；メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、2 - エチルヘキシルアセテート等のエステル系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で又は 2 種以上を併用して用いることができる。

【0087】

上記有機溶剤としては、特に、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤等を組合せたものを好適に使用することができる。

【0088】

上記重合に供される不飽和モノマーとしては、重合性に優れ、かつ高分子分散安定剤のモノマー成分として用いたモノマーの有する炭素数よりも炭素数の小さい不飽和モノマーを使用するのが、分散重合体粒子として形成されやすい点から好適である。

【0089】

このような不飽和モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n - オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素数 1 ~ 18 のアルキル又はシクロアルキルエステル；メトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルコ

10

20

30

40

50

キシアルキルエステル；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸とのエステル；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸、オレイン酸、p - t - ブチル安息香酸等の炭素数 2 ～ 18 のモノカルボン酸化合物との付加物；（メタ）アクリル酸と「カ - ジュラ E 10」等のモノエポキシ化合物との付加物；スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン、p - クロルスチレン、p - t - ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の（メタ）アクリル酸以外の， - 不飽和カルボン酸とメチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数 1 ～ 18 のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；「ビスコート 8 F」、「ビスコート 8 F M」、「ビスコート 3 F」、「ビスコート 3 F M」（何れも大阪有機化学（株）製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物；（メタ）アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和化合物；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ（V E O V A）」（シェル（株）製）のようなビニルエステル化合物；n - ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；1，6 - ヘキサンジオール（ジ）（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのトリ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン等のポリビニル化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の - オレフィン系化合物等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0090】

重合体粒子を形成するモノマー成分は、前記の通り、高分子分散安定剤のモノマー成分の炭素数よりも炭素数が小さいものを使用することによって粒子成分を安定に形成することができるが、この観点から、炭素数 8 以下、好ましくは 4 以下の（メタ）アクリル酸エステル化合物、ビニル芳香族化合物、（メタ）アクリロニトリル等を好適に使用することができる。これらの不飽和モノマーは、単独で又は二種以上を併用して使用することができる。

【0091】

上記不飽和モノマーの重合は、通常ラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能な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 - ジメチルパレロニトリル）等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、t - ブチルパーオクトエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート等の過酸化物系開始剤等が挙げられ、これら重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー 100 質量部当たり 0.2 ～ 10 質量部程度、好ましくは 0.5 ～ 5 質量部の範囲内で使用できる。

【0092】

上記重合の際に存在させる高分子分散安定剤と不飽和モノマーとの使用割合は、通常、高分子分散安定剤 100 質量部に対して不飽和モノマーを 3 ～ 240 質量部程度、好ましくは 5 ～ 82 質量部程度である。更に、有機溶剤中における高分子分散安定剤と不飽和モノマーとの合計濃度は、通常、30 ～ 70 質量％程度、好ましくは 30 ～ 60 質量％程度である。

【0093】

重合は、それ自体既知の方法で行なうことができ、重合時の反応温度は通常 60 ～ 160 程度、重合時の反応時間は通常 1 ～ 15 時間程度である。

【0094】

上記のようにして重合反応を行なうことにより、液相が有機溶剤に高分子分散安定剤が溶解したものであり、固相が不飽和モノマーが重合した重合体粒子である非水ディスパージョン型アクリル樹脂の安定な非水分散液を得ることができる。重合体粒子の平均粒子径は、通常約 0.1 ～ 1.0 μm の範囲である。重合体粒子の平均粒子径を上記範囲とすることによって、非水分散液の粘度が高くなりすぎず、かつ塗料の貯蔵中の重合体粒子の膨潤又は凝集を抑制することができるため、好ましい。

【0095】

(Z3)成分の製造においては、非水分散液中の高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させることによって、非水分散液の貯蔵安定性及び機械的特性を向上させることができる。なお、結合させた場合にも外観上の分散状態に変化はほとんど無く、重合体粒子の平均粒子径も変化はほとんどない。

【0096】

高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させる方法としては、例えば、予め高分子分散安定剤を製造する段階において、水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマー成分を一部共重合させておき、更に重合体粒子を形成するモノマー成分として上記官能基と反応する水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマーを用いることによって行なうことができる。これらの組合せとしては、例えばイソシアネート基と水酸基、イソシアネート基とメチロール基、エポキシ基と酸(無水)基、エポキシ基とアミノ基、イソシアネート基とアミド基、酸(無水)基と水酸基等を挙げることができる。

【0097】

また、高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させる別の方法として、重合性二重結合を有する高分子分散安定剤の存在下で不飽和モノマーを重合させることによって行なうことができる。

【0098】

また、高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させる更に別の方法として、高分子分散安定剤と重合体粒子とにお互いに反応しない官能基を導入した非水分散液を製造した後、このものに両者を結合させる結合剤を反応させることによって行なうことができる。

【0099】

このようにして得られる非水分散液は、高分子分散安定剤と重合体粒子とが化学的に結合していることから貯蔵安定性に優れ、しかも形成された塗膜は化学的、機械的に優れた性質を示すことができる。

【0100】

クリヤー塗料(Z)における上記非水重合体分散液(Z3)の固形分比率は、水酸基含有樹脂(Z1)、及び脂肪族ポリイソシアネート化合物及び/又はその誘導体(Z2)の固形分総量に対して、20~30質量%、好ましくは20~28質量%の範囲内である。固形分比率が20質量%未満では形成塗膜の自己破断を促進できず耐衝撃性が確保できない恐れがあり、30質量%を超えると形成塗膜が濁り、仕上がり外観が低下するので好適ではない。

【0101】

上記クリヤー塗料(Z)には、さらに必要に応じて、有機溶剤、レオロジーコントロール剤、硬化触媒、顔料、顔料分散剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤等通常、塗料の分野で用いられる塗料用添加剤を含有することができる。これらの塗料用添加剤はそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0102】

クリヤー塗料(Z)は、未硬化の第2着色塗膜上に、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等により塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらのうち、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。

【0103】

クリヤー塗料(Z)の塗布量は、硬化膜厚が20~50 μ mとなる量であり、特に25~40 μ mの範囲内となる量であることが好ましい。

【0104】

クリヤー塗料(Z)の塗装後は、必要に応じて、室温で1~60分間程度のインターバ

10

20

30

40

50

ルをおくことができる。

【0105】

工程(5)

本発明方法では、上記工程(1)～(4)で形成された未硬化のプライマー塗膜、未硬化の第1着色塗膜、未硬化の第2着色塗膜及び未硬化のクリヤー塗膜を加熱することによって、これら4つの塗膜を同時に硬化させる。

【0106】

加熱手段としては、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱等を採用でき、約80～約120、好ましくは約80～約100の温度で約20～約40分間程度加熱して同時に硬化させることができる。

【実施例】

【0107】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明の範囲はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また、実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ、「質量部」及び「質量%」を示す。

【0108】

試験板の作製

金属部材として、リン酸亜鉛処理された冷延鋼板(450mm×300mm×0.8mm)に、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料組成物(商品名「エレクトロンGT-10」、関西ペイント社製)を膜厚20μmになるように電着塗装し、170で30分加熱して硬化させた。

【0109】

プラスチック部材として、厚さ2mmのポリプロピレン板(350mm×10mm×2mm)を用意した。

【0110】

そして、金属部材およびプラスチック部材の表面を、石油ベンジンを含ませたガーゼで拭いて脱脂処理した。上記のようにして得られた鋼板とポリプロピレン板とを隣接配置して、試験板とした。

【0111】

水性第1着色塗料の製造

製造例1

水性ポリエステル樹脂(a)の溶液(注1)28.9部(樹脂固形分13部)、「JR-806」(商品名、テイカ社製、ルチル型二酸化チタン)90部、「カーボンMA-100」(商品名、三菱化学社製、カーボンブラック)1部及び脱イオン水42.4部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールでpHを8.0に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散させて顔料分散ペーストを得た。次に、攪拌混合容器内において、得られた顔料分散ペースト162.3部(水性ポリエステル樹脂固形分13部)、水性ポリエステル樹脂(a)26.7部(樹脂固形分12部)、水性アクリル樹脂(b)

(注2)88.9部(樹脂固形分40部)、「デュラネートSBN-70D」(商品名、旭化成ケミカルズ社製、ピラゾールブロックポリイソシアネート、固形分70%)35.7部(樹脂固形分25部)、「サイメル327」(商品名、日本サイテックインダストリーズ社製、メラミン樹脂、固形分90%)11部(樹脂固形分10部)及び脱イオン水65部を均一に混合した。得られた混合物に「プライマルASE-60」(商品名、ロームアンドハース社製、増粘剤)、2-(ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を添加して、pH8.2、塗料固形分47%、20におけるフォードカップNo.4による粘度が30秒である水性第1着色塗料(X-1)を得た。

【0112】

(注1)水性ポリエステル樹脂(a)の溶液：温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、ヘキサヒドロ無水フタル酸193部、イソフタル酸208部、アジピン酸183部、ネオペンチルグリコール376部及びトリメチロ

10

20

30

40

50

ールプロパン 122 部を仕込み、160 ~ 230 の間を3時間かけて昇温させた。その後、生成した水分を水分離器で留去しながら230 に保持し、酸価が3 mg KOH / g 以下となるまで縮合反応させた。次いで、得られた縮合反応生成物にカルボキシル基を付加するために、さらに無水トリメリット酸30部を加え、170 で30分間反応させた後、60 以下に冷却し、2 - (ジメチルアミノ)エタノールを酸基に対して0.9当量添加し、中和してから脱イオン水を徐々に添加することにより、水酸基価125 mg KOH / g、酸価21 mg KOH / g、数平均分子量1,300、固形分45%及びpH7.5の水性ポリエステル樹脂(a)を得た。

【0113】

(注2) 水性アクリル樹脂(b) : 温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水60部及び「アクアロンKH-10」(商品名、第一工業製薬株式会社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩エステルアンモニウム塩、有効成分:97%)0.52部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80 に昇温した。次いで、下記モノマー乳化物のうちの全量の1%及び3%過硫酸アンモニウム水溶液5部を反応容器内に導入し、80 で15分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物を3時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後1時間熟成を行なった。その後、5% 2 - (ジメチルアミノ)エタノール水溶液40部を反応容器内に徐々に加えながら30 まで冷却し、100メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、水酸基価39 mg KOH / g、酸価12 mg KOH / g 及び固形分45%のアクリルエマルションである水性アクリル樹脂(b)を得た。

10

20

【0114】

モノマー乳化物 :

脱イオン水50部、「アクアロンKH-10」0.9部、スチレン10部、エチルアクリレート20.5部、n - ブチルアクリレート60部、2 - ヒドロキシエチルアクリレート8部及びアクリル酸1.5部を混合攪拌して、モノマー乳化物を得た。

【0115】

製造例2

上記製造例1において、ブロックポリイソシアネートを全量メラミン樹脂である「サイメル327」に置き換える以外は製造例1と同様にして水性第1着色塗料(X-2)を得た。

30

【0116】

水性第2着色塗料の製造

製造例3

水性アクリル樹脂(c) (注3) 100部(樹脂固形分30部)、水性ポリエステル樹脂(a)の溶液(注1)78部(樹脂固形分35部)、光輝性顔料濃厚液(P-1) (注4)62部、及び「デュラネートSBN-70D」28.5部(樹脂固形分20部)、「サイメル327」17部(樹脂固形分15部)を均一に混合し、更に、「プライマルASE-60」(商品名、ロームアンドハース社製、増粘剤)、2 - (ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を加えて、pH8.0、塗料固形分25%、20 におけるフォードカップNo.4による粘度が40秒の水性第2着色塗料(Y-1)を得た。

40

【0117】

(注3) 水性アクリル樹脂(c) : 温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水130部及び「アクアロンKH-10」0.52部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80 に昇温した。次いで下記のモノマー乳化物(1)のうちの全量の1%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液5.3部を反応容器内に導入し80 で15分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物(1)を3時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後1時間熟成を行なった。その後、下記のモノマー乳化物(2)を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%ジメチルエタノールアミン水溶液40部を反応容器に徐々に加えながら30 まで冷却し、100メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、平均粒子径100 nm (サブミクロン粒

50

度分布測定装置「COULTER N4型」(商品名、ベックマン・コールター社製)を用いて、脱イオン水で希釈し20で測定した)、酸価が33mg KOH/g、水酸基価が25mg KOH/g、固形分濃度30%のアクリルエマルションである水性アクリル樹脂(c)を得た。

【0118】

モノマー乳化物(1): 脱イオン水42部、アクアロンKH-10 0.72部、メチレンビスアクリルアミド2.1部、スチレン2.8部、メチルメタクリレート16.1部、エチルアクリレート28部及びn-ブチルアクリレート21部を混合攪拌して、モノマー乳化物(1)を得た。

【0119】

モノマー乳化物(2): 脱イオン水18部、アクアロンKH-10 0.31部、過硫酸アンモニウム0.03部、メタクリル酸5.1部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.1部、スチレン3部、メチルメタクリレート6部、エチルアクリレート1.8部及びn-ブチルアクリレート9部を混合攪拌して、モノマー乳化物(2)を得た。

【0120】

(注4)光輝性顔料濃厚液(P-1): 攪拌混合容器内において、アルミニウム顔料ペーストGX-180A(商品名、旭化成メタルズ社製、金属含有量74%)19部、1-オクタノール(沸点が195のアルコール系溶剤)35部、リン酸基含有樹脂溶液(1)8部及び2-(ジメチルアミノ)エタノール0.2部を均一に混合して、光輝性顔料濃厚液(P-1)を得た。

【0121】

(1)リン酸基含有樹脂溶液: 温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、メトキシプロパノール27.5部及びイソブタノール27.5部の混合溶剤を入れ、110に加熱し、スチレン25部、n-ブチルメタクリレート27.5部、「イソステアリルアクリレート」(商品名、大阪有機化学工業社製、分岐高級アルキルアクリレート)20部、4-ヒドロキシブチルアクリレート7.5部、リン酸基含有重合性モノマー(2)15部、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート12.5部、イソブタノール10部及びt-ブチルパーオキシオクタノエート4部からなる混合物121.5部を4時間かけて上記混合溶剤に加え、さらにt-ブチルパーオキシオクタノエート0.5部とイソプロパノール20部からなる混合物を1時間滴下した。その後、1時間攪拌熟成して固形分濃度50%のリン酸基含有樹脂溶液を得た。本樹脂のリン酸基による酸価は83mg KOH/g、水酸基価は29mg KOH/g、重量平均分子量は10,000であった。

【0122】

(2)リン酸基含有重合性モノマー: 温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、モノブチルリン酸57.5部及びイソブタノール41部を入れ、90に昇温後、グリシジルメタクリレート42.5部を2時間かけて滴下した後、さらに1時間攪拌熟成した。その後、イソプロパノール59部を加えて、固形分濃度50%のリン酸基含有重合性モノマー溶液を得た。得られたモノマーのリン酸基による酸価は285mg KOH/gであった。

【0123】

製造例4

上記製造例3において、ブロックポリイソシアネートを全量メラミン樹脂である「サイメル327」に置き換える以外は製造例3と同様にして水性第2着色塗料(Y-2)を得た。

【0124】

水酸基含有樹脂(Z1)の製造例

製造例5~10

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにエトキシエチルプロピオネート31部を仕込み、窒素ガス通気下で155に昇温した。155に達し

10

20

30

40

50

た後、窒素ガスの通気を止め、下記表 1 に示すモノマーと重合開始剤からなる組成配合の滴下モノマー混合物を 4 時間かけて滴下した。155 で窒素ガスを通気しながら 2 時間熟成させた後、100 まで冷却し、酢酸ブチル 32.5 部で希釈することにより、固形分 60 % のクリヤー塗料用水酸基含有樹脂 (Z1-1) ~ (Z1-6) を得た。得られた塗料用樹脂の固形分濃度 (%) 及び樹脂性状値を下記表 1 に示す。

【0125】

【表 1】

製造例No.		5	6	7	8	9	10
水酸基含有樹脂No.		Z1-1	Z1-2	Z1-3	Z1-4	Z1-5	Z1-6
滴下モノマー混合物	スチレン	20	20	20	20	20	20
	メチルメタクリレート	5	10.5	13	17.5	20	5
	イソボルニルアクリレート	30	30	30	30	30	30
	2-エチルヘキシルアクリレート	11	11.5	13	13.5	14	1
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	34	28	24	19	16	44
	ジ-tert-アミルパーオキサイト	8	8	8	8	8	8
性状値	質量固形分濃度 (%)	60	60	60	60	60	60
	重量平均分子量	5500	5500	5500	5500	5500	5500
	水酸基価 (mgKOH/g)	147	121	103	82	69	190

10

20

【0126】

非水重合体分散液 (Z3) の製造

製造例 11

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにヘプタン 93 部及び下記 55 % 高分子分散安定剤溶液 (注 1) 98 部を仕込み加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤の混合物 I を 3 時間かけて滴下し、更に 2 時間熟成することにより、実質的に水酸基価が 0 mg KOH / g である非水重合体分散液 (Z3-1) を得た。

30

【0127】

(モノマー及び重合開始剤の混合物 I)

スチレン 15 部、メチルメタクリレート 55 部、アクリロニトリル 30 部及び t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 1.5 部の混合物。

【0128】

得られた非水重合体分散液 (Z3-1) は、質量固形分濃度 53 %、ガードナー粘度 B、平均粒子径 (電子顕微鏡による測定) 0.2 ~ 0.3 μm の乳白色の安定な低粘度重合体の分散液であった。室温で 3 ヶ月静置しても沈殿物及び粗大粒子の発生は見られなかった。

40

【0129】

(注 1) 高分子分散安定剤溶液の合成:

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに酢酸イソブチル 40 部及びトルエン 40 部を仕込み、加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤の混合物 II を 3 時間かけて滴下し、滴下後 2 時間熟成を行なうことにより高分子分散安定剤溶液を得た。得られた高分子分散安定剤溶液は、質量固形分濃度 55 %、ガードナー粘度 G、重量平均分子量 16000 であった。

【0130】

(モノマー及び重合開始剤の混合物 II)

スチレン 10 部、イソブチルメタクリレート 60 部、2-エチルヘキシルメタクリレー

50

ト 3 0 部 及 び ア ゾ ビ ス イ ソ プ チ ロ ニ ト リ ル 2 部 の 混 合 物。

【 0 1 3 1 】

製造例 1 2

上記製造例において、モノマー及び重合開始剤の混合物 I 及びモノマー及び重合開始剤の混合物 I I を下記の混合物 I I I 及び I V に変更する以外は同様にして、水酸基価が 50 m g K O H / g である非水重合体分散液 (Z 3 - 2) を得た。

【 0 1 3 2 】

(モノマー及び重合開始剤の混合物 I I I)

スチレン 1 5 部、メチルメタクリレート 4 0 部、アクリロニトリル 3 0 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 1 5 部及び t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 1 . 5 部の混合物。

【 0 1 3 3 】

(モノマー及び重合開始剤の混合物 I V)

スチレン 1 0 部、イソブチルメタクリレート 4 9 部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 3 0 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 1 1 部及びアゾビスイソブチロニトリル 2 部の混合物。

【 0 1 3 4 】

クリヤー塗料 (Z) の製造

製造例 1 3 ~ 1 9

上記製造例 5 ~ 1 0 で得られた水酸基含有樹脂 (Z 1)、製造例 1 1、1 2 で得られた非水重合体分散液 (Z 3) 及び後記表 2 に記載の原材料を用いて主剤を作成し、これに硬化剤としてポリイソシアネート化合物を表 2 に示す配合にて添加しディスパーを用いて攪拌して混合し、塗料化を行い各クリヤー塗料 (Z - 1) ~ (Z - 7) を得た。なお、表 2 に示す各クリヤー塗料の配合は各成分の固形分質量比であり、(* 5) ~ (* 9) は、それぞれ下記の意味を有する。

(* 5) S e t a l u x 9 1 7 6 7 V X - 6 0 : N u p l e x 社製、レオロジーコントロール剤

(* 6) N - 3 3 0 0 : 住化バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネート、固形分 1 0 0 %、N C O 含有率 2 1 . 8 %。

(* 7) U V 1 1 6 4 : チバガイギー社製、紫外線吸収剤。

(* 8) H A L S 2 9 2 : チバガイギー社製、光安定剤。

(* 9) B Y K - 3 0 0 : 商品名、ビッケミー社製、表面調整剤。

【 0 1 3 5 】

上記で得られた各クリヤー塗料 (Z - 1) ~ (Z - 7) は、酢酸ブチルを添加してフォードカップ # N o . 4 を用いて 2 0 で 2 5 秒の粘度に調整した。

【 0 1 3 6 】

10

20

30

【表 2】

製造例No	13	14	15	16	17	18	19
クリアー塗料名	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7
水酸基含有樹脂(Z1-1)	60						60
水酸基含有樹脂(Z1-2)		60					
水酸基含有樹脂(Z1-3)			60				
水酸基含有樹脂(Z1-4)				60			
水酸基含有樹脂(Z1-5)					60		
水酸基含有樹脂(Z1-6)						60	
非水重合体分散液(Z3-1)	25	25	25	25	25	25	
非水重合体分散液(Z3-2)							25
Setalux 91767 VX-60(注5)	1	1	1	1	1	1	1
TINUVIN384-2(注6)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
HALS292(注7)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BYK-300(注8)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリイソシアネート化合物(注9)	40	40	40	40	40	40	40

【0137】

試験塗板の作成

実施例 1

鋼板とポリプロピレン板とを隣接配置してなる試験板に、水性プライマー「アスカレックス3807CD」(関西ペイント社製)を硬化膜厚10 μ mになるようにスプレー塗装し、室温で6分間セッティングしてから、上記で作製した第1着色塗料(X-1)を硬化膜厚25 μ mになるように静電塗装し、室温で6分間セッティングし、さらに上記で作製した第2着色塗料(Y-1)を硬化膜厚10 μ mになるように静電塗装した。次に、上記で作製したクリアー塗料(Z-1)を乾燥膜厚30 μ mになるように静電塗装し、室温で5分間放置してから、120 $^{\circ}$ Cのオーブンで30分間加熱して複層塗膜が形成された試験塗板を得た。その複層塗膜にて、以下に記す各種塗膜性能試験を行った。

【0138】

実施例 2～4 及び比較例 1～5

実施例 1 において、第1着色塗料(X-1)、第2着色塗料(Y-1)及びクリアー塗料(Z-1)を表3に示す塗料とする以外は実施例 1 と同様にして、各複層塗膜が形成された試験塗板を得た。各複層塗膜にて、以下に記す各種塗膜性能試験を行った。

【0139】

【表 3】

	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
水性第1着色塗料(X)	X-1	X-1	X-1	X-1	X-2	X-1	X-1	X-1	X-1
水性第2着色塗料(Y)	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-2	Y-1	Y-1	Y-1
クリアー塗料(Z)	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-1	Z-1	Z-5	Z-6	Z-7
耐衝撃性(−30℃)	○	○	○	○	○	○	○	×	×
硬度	F	F	F	F	B	HB	B	F	F
耐水付着性	○	○	○	○	×	×	○	△	○

【0140】

10

塗膜性能試験

耐衝撃性(−30℃)：

各試験塗板(ポリプロピレン板側)を夫々5cm×5cmにカットしたパネルを3枚ずつ用意し、−30℃の恒温ボックスにて2時間以上冷却した。デュボン式衝撃試験機にて1kgのおもりを70cmの高さにセットし、恒温ボックスから各パネルを取り出して5秒以内にセットしておもりを落下させた。各パネル3枚のうち、2枚以上がプロピレン板素材部分で亀裂がみられたら×、1枚以内なら○とした。

【0141】

硬度：

JIS K 5600-5-4に準じて、各試験塗板面に対し約45°の角度に鉛筆の芯を当て、芯が折れない程度に強く試験塗板面に押し付けながら前方に均一な速さで約10mm動かした。塗膜が破れなかった最も硬い鉛筆の硬度記号を鉛筆硬度とした。鉛筆硬度にてF以上で合格となる。

20

【0142】

耐水付着性：

各試験塗板を、40℃の温水に10日間浸漬し、引き上げ、20℃で12時間乾燥した後、各試験板の複層塗膜を、カッターで素地に達するように格子状に切り込み、2mm×2mmのサイズのごバン目を100個作った。続いて、その表面にセロハンテープを貼り付け、20℃においてセロハンテープを急激に剥離した後のごバン目塗膜の残存状態を調べ、以下の基準に従って評価した。

30

○：ごバン目塗膜が100個残存する

△：ごバン目塗膜が90～99個残存する

×：ごバン目塗膜の残存数が89個以下である

フロントページの続き

(72)発明者 大西 康平

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 近藤 益雄

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 小嶋 啓介

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

Fターム(参考) 4D075 AE06 AE07 BB26Z CA02 CA04 CA13 CA38 CA47 CA48 DA06
DB01 DB02 DB31 DB36 DB48 DC11 EA06 EA41 EA43 EB22
EB32 EB38 EB55 EB56 EC02 EC10 EC11 EC30 EC33 EC47
4J038 CG031 DD001 DG001 DG272 DG302 GA03 KA08 PA01 PC02 PC08