(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
2025年6月12日(12.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/120726 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 5/00 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C09D 123/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/043448

(22) 国際出願日： 2023年12月5日(05.12.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人:日本ペイント株式会社(**NIPPON PAINT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1408677 東京都品川区南品川４丁目７番１６号 (JP).

(72) 発明者:三浦 卓也(**MIURA, Takuya**); 〒1408675 東京都品川区南品川４丁目１番１５号 日本ペイント株式会社内 (JP). 前川 裕也(**MAEKAWA, Yuya**); 〒1408675 東京都品川区南品川４丁目１番１５号 日本ペイント株式会社内 (JP). 碓氷 日和(**USUI, Hiyori**); 〒1408675 東京都品川区南品川４丁目１番１５号 日本ペイント株式会社内 (JP). 山下 聡一朗(**YAMASHITA, Soichiro**); 〒1408675 東京都品川区南品川４丁目１番１５号 日本ペイント株式会社内 (JP). 竹迫 祥一(**TAKESAKO, Shoichi**); 〒1408675 東京都品川区南品川４丁目１番１５号 日本ペイント株式会社内 (JP).

(74) 代理人:山尾 憲人, 外(**YAMAO, Norihito** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 (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, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR FORMING MULTILAYER COATING FILM, MULTILAYER COATING FILM, AND AQUEOUS PRIMER COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称： 複層塗膜の形成方法、複層塗膜および水性プライマー塗料組成物

(57) **Abstract:** A method for forming a multilayer coating film comprising an undercoating film, a colored base coating film and a clear coating film formed by using aqueous coating compositions on an article to be coated made of a resin, wherein: an aqueous primer coating composition contains an aqueous polyolefin resin (A), an aqueous epoxy resin (B), a thickener (C), an organic solvent (D), and water (E), and has a solid content of 5 mass% to 17 mass% inclusive; the aqueous polyolefin resin (A) has a Tg of -40°C to -10° C; the mass ratio of the aqueous polyolefin resin (A) to the aqueous epoxy resin (B) is 60/40 to 95/5; the organic solvent (D) contains a poorly water-soluble solvent (D1) and at least one of an amphiphilic solvent (D2) and a hydrophilic solvent (D3); the proportion of the poorly water-soluble solvent (D1) in the organic solvent (D) is 1-60 mass %; and the aqueous primer coating composition has a VOC content of 30-500 g/L.

(57) 要約：樹脂製の被塗物上に、水性の塗料組成物により下塗り塗膜、着色ベース塗膜およびクリヤー塗膜を備える複層塗膜の形成方法であって、水性プライマー塗料組成物は、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１７質量％以下であり、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）はＴｇが－４０℃～－１０℃であり、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比が６０／４０～９５／５であり、有機溶剤（Ｄ）が、難水溶性溶剤（Ｄ１）と両親媒性溶剤（Ｄ２）および親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方とを含み、有機溶剤（Ｄ）に占める難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合が１～６０質量％であり、ＶＯＣ量が３０～５００ｇ／Ｌである。

WO 2025/120726 A1

［続葉有］

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 ：

複層塗膜の形成方法、複層塗膜および水性プライマー塗料組成物

技術分野

[0001]　本発明は、複層塗膜の形成方法、複層塗膜および水性プライマー塗料組成物に関する。

背景技術

[0002]　近年、環境汚染が深刻化し、国際的に有機溶剤の排出規制が強化されている。塗料分野においても、従来の溶剤系の塗料から、水を媒体にした水性塗料への移行が進んでいる。特許文献１は、水性のプライマー塗料組成物を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第７１３４３８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　特許文献１の水性プライマー塗料組成物は、水性であるにもかかわらず、揮発性有機化合物（ＶＯＣ）の排出量を十分に低減できない。

[0005]　本発明は、ＶＯＣの排出量が十分に少なく、かつ、貯蔵安定性および樹脂製の被塗物に対する密着性に優れるプライマー塗料組成物を含む、オール水性の塗料組成物により形成された、外観に優れる複層塗膜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

[0006]　上記課題を解決するため、本発明は下記態様を提供する。

［１］

樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物を塗装して、第１下塗り

塗膜を形成することと、

前記第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料組成物を塗装して、着色ベース塗膜を形成することと、

前記着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料組成物を塗装して、クリヤー塗膜を形成することと、を備え、

前記水性プライマー塗料組成物は、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１７質量％以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃以上－１０℃以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５であり、

前記有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含み、

前記有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下であり、

前記水性プライマー塗料の全質量から前記水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である、複層塗膜の形成方法。

［２］

前記有機成分質量に占める前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上３５０ｇ／Ｌ以下である、上記［１］の複層塗膜の形成方法。

［３］

前記水性プライマー塗料の表面張力は、２６．０ｍＮ／ｍ以上３０．０ｍＮ／ｍ以下である、上記［１］または［２］の複層塗膜の形成方法。

［４］

前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を含む、上記［１］または［２］の複層塗膜の形成方法。

［５］

前記増粘剤（Ｃ）は、ウレタン会合型増粘剤を含む、上記［１］または［２］の複層塗膜の形成方法。

［６］

さらに、水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）を含有する、上記［１］または［２］の複層塗膜の形成方法。

［７］

前記樹脂製の被塗物は、基材と、前記基材の少なくとも一部を被覆する前記複層塗膜以外の塗膜とを備える、上記［１］または［２］の複層塗膜の形成方法。

［８］

前記樹脂製の被塗物の表面を構成するポリマーの溶解パラメータと、前記水性プライマー塗料組成物に含まれる前記有機溶剤（Ｄ）の溶解パラメータとの差が、２．５以下である、上記［１］または［２］の複層塗膜の形成方法。

［９］

前記第１下塗り塗膜を形成した後、前記水性着色ベース塗料を塗装する前に、

前記第１下塗り塗膜上に、水性サーフェイサーを塗装して、第２下塗り塗膜を形成することを備える、上記［１］または［２］の複層塗膜の形成方法。

［１０］

樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物により形成された第１下塗り塗膜と、

前記第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料により形成された着色ベース塗膜と、

前記着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料により形成されたクリヤー塗膜と、を有し、

前記水性プライマー塗料組成物は、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１７質量％以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃以上－１０℃以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５であり、

前記有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含み、

前記有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下であり、

前記水性プライマー塗料の全質量から前記水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である、複層塗膜。

［１１］

樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物により形成された第１下塗り塗膜と、

前記第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料により形成された着色ベース塗膜と、

前記着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料により形成されたクリヤー塗膜と、を有する複層塗膜の形成に用いられる水性プライマー塗料組成物であって、

水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１

７質量％以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃以上－１０℃以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５であり、

前記有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含み、

前記有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下であり、

前記水性プライマー塗料の全質量から前記水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である、水性プライマー塗料組成物。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、ＶＯＣの排出量が十分に少なく、かつ、貯蔵安定性および樹脂製の被塗物に対する密着性に優れるプライマー塗料組成物を含む、オール水性の塗料組成物により形成された、外観に優れる複層塗膜が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 本開示に係る複層塗膜の形成方法は、樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物を塗装して、第１下塗り塗膜を形成することと、第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料組成物を塗装して、着色ベース塗膜を形成することと、着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料組成物を塗装して、クリヤー塗膜を形成することと、を備える。第１下塗り塗膜を形成した後、水性着色ベース塗料を塗装する前に、第１下塗り塗膜上に、水性サーフェイサーを塗装して、第２下塗り塗膜を形成することを備えてもよい。

[0009] 本開示で用いられる水性プライマー塗料組成物は、水性ポリオレフィン樹

脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１７質量％以下である。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃以上－１０℃以下である。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５である。有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含む。有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下である。水性プライマー塗料の全質量から水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、有機溶剤（Ｄ）の割合は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である。

[0010] 近年、自動車部材の材料として、金属に替えて樹脂が提案されている。樹脂製の被塗物の表面張力は、通常４０ｍＮ／ｍ以下である。一方、水の表面張力は約７２．７ｍＮ／ｍである。そのため、一般に、水性の塗料組成物は樹脂製の被塗物に濡れ難く、造膜が困難である。本開示では、水性プライマー塗料組成物が、有機溶剤として難水溶性溶剤を少量含むため、少ないＶＯＣ排出量と樹脂製の被塗物に対する高い密着性（特に、水浸漬試験後の密着性（以下、耐水性ともいう。））とが両立する。水性プライマー塗料組成物は、樹脂製の被塗物の塗装に適している。

[0011] 水性プライマー塗料組成物は、特に、樹脂製の被塗物の表面にある微細な凹凸（傷）に入り込み易い。そのため、水性プライマー塗料組成物を微細な凹凸を有する樹脂製の被塗物に塗布すると、ハジキおよびカスレが抑制されて、均一に造膜する。よって、密着性が高く、平滑な下塗り塗膜が形成される。その結果、複層塗膜全体の密着性および外観が向上する。以下、微細な凹凸を有する樹脂製の被塗物に塗布したときに均一に造膜する性能を造膜性と称する。造膜性は、複層塗膜全体の外観および密着性に影響する。

[0012] 微細な凹凸は、例えば研磨によって形成される。微細な凹凸は、＃１００

０～＃２０００（代表的には、＃１５００）の研磨紙を往復２０回研磨して形成される凹凸に相当する。微細な凹凸の算術平均粗さＲａは、０．０１μｍ～０．５μｍであり得、０．１μｍ程度（０．０７μｍ～０．１２μｍ）であり得る。

[0013] 水性プライマー塗料組成物は、水性エポキシ樹脂（Ｂ）を所定量含むため、旧塗膜に対する密着性にも優れる。水性プライマー塗料組成物は、少なくとも一部が旧塗膜で被覆された被塗物の塗装に適している。水性プライマー塗料組成物は、一部が旧塗膜で被覆され、他の部分において基材が露出している部材の塗装に適している。

[0014] 旧塗膜とは、本開示の複層塗膜が形成される前に、基材上に形成されていた、当該複層塗膜以外の塗膜である。旧塗膜は、例えば、自動車外装用の塗膜（中塗り、ベース層およびクリヤー層の少なくとも１つ）であり得る。部分補修の際、旧塗膜の一部（例えば、損傷部分）が研磨により除去された後、本開示の複層塗膜が形成される。補修の際、旧塗膜を除去することなく、旧塗膜上に本開示の複層塗膜が形成されてもよい。

[0015] 以下、水性樹脂とは、水溶性樹脂、あるいは水分散性樹脂をいう。水分散性樹脂はさらに、ディスパージョン型（一般にコロイダルディスパージョン型と称される。）とエマルション型とに分けられる。コロイダルディスパージョン型の水性樹脂は、典型的には、有機溶剤中で合成された樹脂を、中和剤によって水に半溶解させることにより得られる。エマルション型の水性樹脂は、典型的には、乳化重合により製造されるか、あるいは、機械的に強制乳化することにより製造される。水性樹脂はまた、疎水性の樹脂を極性化合物で変性することにより、あるいは、樹脂の合成に極性モノマーを使用することにより得られる。水性樹脂は、ディスパージョン型であってよい。水性化とは、樹脂を水溶性あるいは水分散性にすることをいう。

[0016] 水性塗料組成物は、水を溶媒として含む。全溶媒に占める水の割合は、５０質量％以上であり、６０質量％以上であってよく、７０質量％以上であってよく、８０質量％以上であってよい。

[0017] 水性塗料組成物に含まれる樹脂固形分とは、樹脂成分の合計の固形分である。樹脂成分とは、増粘剤、各種顔料、有機溶剤、水およびその他の無機成分以外の成分である。例えば、水性プライマー塗料組成物の樹脂成分とは、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）およびその他の樹脂である。

[0018] 重量平均分子量および数平均分子量は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法によるポリスチレン標準で測定される。

[0019] ガラス転移温度Ｔｇは、原料モノマーの種類および量から計算によって求めてよく、示差走査熱量計（ＤＳＣ）によって測定されてもよい。

[0020] 酸価および水酸基価は、ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２に記載される公知の方法によって測定することができる。酸価および水酸基価は、対象の樹脂の原料モノマー中の不飽和モノマーの配合量から算出されてもよい。酸価および水酸基価は、固形分を基準として求められる。

[0021] 平均粒子径は、レーザ回折・散乱方式の粒度分布測定装置を用いた体積基準の粒度分布における、５０％平均粒子径（Ｄ５０）である。

[0022] 表面張力は、白金リング法により測定される。表面張力の測定には、例えば、ダイノメーター（ドイツ・ビックガードナー社製）が使用される。

[0023] 溶解パラメータ（ＳＰ値）は、既知の値を利用してよい。ＳＰ値は、以下の方法によって実測されてもよい。（参考文献：ＳＵＨ、ＣＬＡＲＫＥ、Ｊ．Ｐ．Ｓ．Ａ－１、５、１６７１～１６８１（１９６７））。

[0024] サンプルとして、測定の対象物０．５ｇを１００ｍｌビーカーに秤量し、良溶媒（アセトン）１０ｍｌに溶解したものを使用する。このサンプルに、測定温度２０℃で５０ｍｌビュレットを用いて貧溶媒を滴下し、濁りが生じた点を滴下量とする。貧溶媒としては、高ＳＰ貧溶媒としてイオン交換水、低ＳＰ貧溶媒としてｎ－ヘキサンを使用し、それぞれの濁点を測定する。測定の対象物のＳＰ値δは下記計算式によって与えられる。

[0025] [数1]

$$\delta = \left(V_{ml}^{1/2}\delta_{ml} + V_{mh}^{1/2}\delta_{mh}\right) / \left(V_{ml}^{1/2} + V_{mh}^{1/2}\right)$$

Ｖｉ：溶媒の分子容（ｍｌ／ｍｏｌ）

φｉ：濁点における溶媒ｉの体積分率

δｉ：溶媒のＳＰ値

ｍｌ：低ＳＰ貧溶媒混合系

ｍｈ：高ＳＰ貧溶媒混合系

[0026] [数2]

$$V_m = V_1 V_2 / (\phi_1 V_2 + \phi_2 V_1)$$

[0027] [数3]

$$\delta_m = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2$$

[0028] まず、複層塗膜の形成に用いられる塗料組成物について説明する。

（水性プライマー塗料組成物）

本開示に係る水性プライマー塗料組成物は、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有する。

[0029] 水性プライマー塗料組成物の固形分含有量は、５質量％以上１７質量％以下である。これにより、造膜性、耐水性および塗装作業性がバランスする。水性プライマー塗料組成物の固形分含有量は、７質量％以上であってよく、９質量％以上であってよい。水性プライマー塗料組成物の固形分含有量は、１４質量％以下であってよく、１２質量％以下であってよい。

[0030] 水性プライマー塗料組成物の固形分含有量は、下記のようにして求められる。水性プライマー塗料組成物を、直径約５ｃｍのアルミニウム箔カップに入れて秤量する。このアルミニウム箔カップを、１１０℃で１時間加熱して、残分の質量（ｇ）を秤量する。残分の質量を、加熱前の質量で除してパーセンテージ表示した値が、固形分含有量（質量％）である。

[0031] 水性プライマー塗料組成物の全質量から水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、有機溶剤（Ｄ）の割合（以下、ＶＯＣ量と称する。）は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である。塗料に含まれるＶＯＣ量が少ないと、塗膜形成の際に排出されるＶＯＣ量も低減する。

[0032] ＶＯＣ量は、下記式から算出できる。水（Ｅ）の濃度は、水性プライマー塗料組成物に含まれるすべての水の質量を、水性プライマー塗料組成物の質量で除して得られる。有機溶剤（Ｄ）の濃度は、水性プライマー塗料組成物に含まれる有機溶剤（Ｄ）の合計質量を、水性プライマー塗料組成物の質量で除して得られる。

[0033] ＶＯＣ量の算出には、朝倉　光彦、”環境対応における水性塗料の進歩”、表面技術、一般社団法人　表面技術協会、1997年、48巻、8号、p.760-764が参考にできる。

$$\mathrm{VOC量}(g/L)=\frac{1000\times\text{有機溶剤 (D) 濃度 (\%)}}{\dfrac{1}{\text{水性プライマー塗料組成物の比重 }(g/\mathrm{cm3})}-\dfrac{\text{水 }(E)\text{の濃度 (\%)}}{\text{水の比重 }(g/\mathrm{cm3})}}$$

[0034] ＶＯＣ量は少ないほど望ましいが、樹脂製の被塗物との密着性の観点から、４０ｇ／Ｌ以上であってよく、１００ｇ／Ｌ以上であってよい。ＶＯＣ量は、３５０ｇ／Ｌ以下であってよく、３００ｇ／Ｌであってよく、２５０ｇ／Ｌであってよい。

[0035] 水性プライマー塗料組成物の表面張力は、例えば、２６．０ｍＮ／ｍ以上３０．０ｍＮ／ｍ以下であってよい。これにより、水性プライマー塗料組成物の樹脂製の被塗物に対する濡れ性がさらに向上し、均一な塗膜が形成され易くなる。水性プライマー塗料組成物の表面張力は、２６．６ｍＮ／ｍ以上であってよく、２７．０ｍＮ／ｍ以上であってよい。水性プライマー塗料組成物の表面張力は、２９．５ｍＮ／ｍ以下であってよく、２９．０ｍＮ／ｍ以下であってよい。水性プライマー塗料組成物の表面張力は、有機溶剤（Ｄ）の種類および量により調整できる。

[0036] ・水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）

水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、特に限定されず、従来公知の方法で製造することができる。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、例えば、酸無水物で変性されたポリオレフィン樹脂にトルエンを加えて加熱して樹脂溶液を得て、この樹脂溶液に界面活性剤を加えて、５０～６０℃で強制攪拌しながら、イオン交換水を滴下して転相乳化する方法により得られる。また、水性ポ

リオレフィン樹脂（Ａ）は、酸無水物変性ポリオレフィン樹脂を加熱してテトラヒドロフラン等の溶剤に溶解した後、当該樹脂のカルボキシル基を過剰のアミンで中和し、５０～６０℃で強制攪拌しながら、イオン交換水を滴下して転相乳化する方法により得られる。あるいは、上記溶解物に乳化剤およびアミンを混合した後、強制攪拌しながら６０℃程度のイオン交換水を滴下して乳化する方法により得られる。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、上記手順とは逆に、アミン等の中和剤および／または界面活性剤等が溶解した温水中に、溶融あるいは溶解した酸無水物変性ポリオレフィンを強制攪拌しながら滴下して、乳化する方法によっても得られる。

[0037] 水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）としては、例えば、オレフィンモノマー（例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ヘプテン）の単独重合体、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体、スチレン－ブタジエン－イソプレン共重合体、オレフィンモノマーと他の不飽和モノマー（例えば、酢酸ビニル、ブタジエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル）との共重合体が挙げられる。これらは、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0038] 水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、プロピレンの単独重合体であってよく、プロピレンと他のオレフィンモノマーとの共重合体であってよく、プロピレンと他の不飽和モノマーとの共重合体であってよく、これらと他の重合体との混合物であってよい。これらは、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）を構成するモノマーの９０質量％以上がプロピレンであってよい。

[0039] 水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、変性体であってよい。変性体としては、例えば、水性ポリオレフィン樹脂の無水不飽和カルボン酸付加物が挙げられる。無水不飽和カルボン酸としては、例えば、無水マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、（メタ）アクリル酸などが挙げられる。該変性体は、通常、ポリオレフィン類と無水不飽和カルボン酸とを有機過酸化物等の存在下

で反応させることによって得られる。

[0040] 水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）のガラス転移温度Ｔｇは、－４０℃以上－１０℃以下である。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）のＴｇが低いことにより造膜性が向上して、被塗物と密着し易くなる。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）のＴｇは、－３０℃以上であってよい。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）のＴｇは、－１０℃以下であってよく、－２０℃以下であってよい。

[0041] 水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の重量平均分子量Ｍｗは、例えば、２，０００以上３００，０００以下である。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）のＭｗは、１０,０００以上であってよく、３０,０００以上であってよい。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）のＭｗは、２００,０００以下であってよく、１２０，０００以下であってよく、８０，０００以下であってよい。

[0042] 水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の固形分質量は、水性プライマー塗料組成物の樹脂固形分１００質量部に対して、例えば、５０質量部以上９８質量部以下である。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の上記固形分質量が５０質量部以上であると、樹脂製の被塗物との密着性がさらに向上し得る。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の上記固形分質量が９８質量部以下であると、水性着色ベース塗膜との密着性がさらに向上し得る。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の上記固形分質量は、５５質量部以上であってよく、６０質量部以上であってよい。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の上記固形分質量は、９５質量部以下であってよく、９０質量部以下であってよく、８５質量部以下であってよい。

[0043] 水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、塩素化されていてよく、塩素化されていなくてよい。水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、環境保全の観点から、塩素化されていなくてよい。塩素化率は、例えば、５％以上５０％以下であってよい。塩素化は、例えば、四塩化炭素等の塩素系溶剤にポリオレフィン樹脂を加熱溶解し、５０～１２０℃の温度で塩素ガスを吹き込むことにより行われる。

[0044] 水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の市販品としては、例えば、スーパークロ

ンシリーズ、アウローレンシリーズ（以上、いずれも日本製紙社製）、ハードレンシリーズ（東洋紡社製）、アプトロックシリーズ（三菱ケミカル社製）が挙げられる。

[0045] 非塩素化の水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の市販品としては、例えば、アウローレンＡＥ－３０１、スーパークロンＥ－４１５、Ｅ－４８０Ｔ（以上、いずれも日本製紙ケミカル社製）が挙げられる。塩素化の水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）の市販品としては、例えば、アローベースＤＡ－１０１０（ユニチカ社製）、ハードレンＥＷ－５５１５、ハードレンＥＷ－５３０３、ハードレンＥＷ－５２５０（以上、いずれも東洋紡株式会社）、アプトロック（三菱ケミカル社製）が挙げられる。

[0046] ・水性エポキシ樹脂（Ｂ）

水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、複層塗膜の耐水性および耐湿性の向上に貢献する。補修塗装の際、水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、新しい塗膜と旧塗膜との密着性の向上に貢献する。水性プライマー塗料組成物は、特に補修用として適している。

[0047] 水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、例えば、エポキシ樹脂に脂肪酸（例えば、カルボキシル基含有ビニルモノマー）をグラフト重合した後、中和することにより、水分散体として得られる。

[0048] 水性エポキシ樹脂（Ｂ）の固形分質量は、水性プライマー塗料組成物の樹脂固形分１００質量部に対して、例えば、２質量部以上５０質量部以下である。水性エポキシ樹脂（Ｂ）の上記固形分質量は、５質量部以上であってよく、１０質量部以上であってよく、１５質量部以上であってよい。水性エポキシ樹脂（Ｂ）の上記固形分質量は、４５質量部以下であってよく、４０質量部以下であってよい。

[0049] 水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５である。これにより、オール水性塗料で形成された複層塗膜は、優れた耐水性を示す。質量比（Ａ／Ｂ）は、７０：３０～９０：１０であってよい。

[0050] 水性エポキシ樹脂（Ｂ）としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；上記ビスフェノール型エポキシ樹脂を二塩基酸等で変性したエポキシエステル樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；ポリグリコール型エポキシ樹脂；水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル等の脂肪族型エポキシ樹脂、グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有アクリルモノマーを構成成分とするエポキシ基含有アクリル樹脂が挙げられる。これらは、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0051] なかでも、密着性の観点から、芳香族系エポキシ樹脂であってよく、ビスフェノール型エポキシ樹脂であってよく、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂であってよい。

[0052] 水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、例えば、フェノールノボラック樹脂にエピクロヒドリンを付加して得られる。このような水性エポキシ樹脂（Ｂ）の市販品としては、例えば、デナコールＥＭ１５０（長瀬ケムテック社製）、エピレッツ６００６Ｗ７０、５００３Ｗ５５（ジャパンエポキシレジン社製）、ウォーターゾールシリーズ（ＤＩＣ社製）、ＷＥＸ－５１００（東都化成社製）が挙げられる。

[0053] 水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂を乳化剤で強制乳化して得られてよい。このような水性エポキシ樹脂（Ｂ）の市

販品としては、例えば、デナコールＥＭ１０１、ＥＭ１０３（長瀬ケムテック社製）、エピレッツ３５１０Ｗ６０、３５１５Ｗ６、３５２２Ｗ６０、３５４０ＷＹ５５（以上、いずれもジャパンエポキシレジン社製）が挙げられる。

[0054] 水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、例えば、ソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセリン等のポリオールに、エピクロヒドリンを付加したアルキルタイプであってよい。このような水性エポキシ樹脂（Ｂ）の市販品としては、例えば、デナコールＥＸ－６１１、ＥＸ－６１４、ＥＸ－４１１、ＥＸ－３１３（以上、いずれも長瀬ケムテック社製）が挙げられる。

[0055] 水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、変性されていてよい。水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、例えば、アクリル変性、ウレタン変性、アミン変性、エステル変性されていてよい。アクリル変性されたビスフェノールＡ型の水性エポキシ樹脂（Ｂ）の市販品としては、例えば、モデピクス　３０４（荒川化学工業社製）が挙げられる。

[0056] ・増粘剤（Ｃ）

増粘剤（Ｃ）は、水性プライマー塗料組成物の粘性を増加させる。増粘剤（Ｃ）としては、例えば、無機増粘剤、セルロース誘導体、ウレタン会合型増粘剤、ポリアマイド型増粘剤およびアルカリ膨潤型増粘剤が挙げられる。これらは、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。なかでも、フロー性の観点から、ウレタン会合型増粘剤であってよい。

[0057] ウレタン会合型増粘剤としては、例えば、疎水性鎖を分子中に持つポリウレタン系増粘剤、主鎖の少なくとも一部が疎水性ウレタン鎖であるウレタン－ウレア系増粘剤が挙げられる。

[0058] ウレタン会合型増粘剤の市販品としては、例えば、アデカノールＵＨ－７５６ＶＦ（ＡＤＥＫＡ社製）、ＢＹＫ-４２０（ＢＹＫ社製）が挙げられる。

[0059] 増粘剤（Ｃ）の固形分質量は、水性プライマー塗料組成物の樹脂固形分１００質量部に対して、例えば、０．５質量部以上５質量部以下である。増粘剤（Ｃ）の上記固形分質量は、１質量部以上であってよく、２質量部以上で

あってよい。増粘剤（Ｃ）の上記固形分質量は、４．５質量部以下であってよく、４質量部以下であってよい。

[0060] ・有機溶剤（Ｄ）

有機溶剤（Ｄ）は、水性プライマー塗料組成物の表面張力を小さくして、樹脂製の被塗物に対する濡れ性を向上させる。一方、水性塗料の安定性およびＶＯＣ排出量低減の観点から、有機溶剤（Ｄ）の使用量は少ないことが望まれる。２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）を用いることにより、少ない使用割合の有機溶剤（Ｄ）で、樹脂製の被塗物に対する濡れ性が向上する。

[0061] 有機溶剤（Ｄ）に占める難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下である。難水溶性溶剤（Ｄ１）により、水性プライマー塗料組成物の表面張力は効果的に低減する。難水溶性溶剤（Ｄ１）の上記割合は、５質量％以上であってよく、１０質量％以上であってよい。難水溶性溶剤（Ｄ１）の上記割合は、５０質量％以下であってよく、４０質量％以下であってよく、３５質量％以下であってよい。

[0062] 有機溶剤（Ｄ）は、難水溶性溶剤（Ｄ１）とともに、両親媒性溶剤（Ｄ２）および親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方を含む。これにより、有機溶剤（Ｄ）と水（Ｅ）との相溶性が向上し、水性プライマー塗料組成物の貯蔵安定性が向上する。

[0063] 難水溶性溶剤（Ｄ１）としては、例えば、２－エチル－１－ヘキサノール（０．０７ｇ／１００ｇ）、プロピオン酸ノルマルブチル（別名：ノルマルブチルプロピオネート、０．２ｇ／１００ｇ）が挙げられる。丸カッコ内に、２０℃の水への溶解度を示している。これらは、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。難水溶性溶剤（Ｄ１）の市販品としては、例えば、Ａソルベント（ＪＸ日鉱日石エネルギー社製、０ｇ／１００ｇ）、イプゾールＴＰ（出光興産社製、０ｇ／１００ｇ）が挙げられる。

[0064] 両親媒性溶剤（Ｄ２）としては、例えば、酢酸イソアミル（１．７ｇ／１００ｇ）メトキシプロピルアセテート（別名：プロピレングリコールモノメ

チルエーテルアセテート、１９．８ｇ／１００ｇ）、エチレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート（１８．　５ｇ／１００ｇ）、エトキシプロピルアセテート（９．　５ｇ／１００ｇ）、３－メトキシブチルアセテート（別名：酢酸メトキシブチル、６．５ｇ／１００ｇ）、３－メチル－３－ メトキシブチルアセテート（別名：３－メトキシ－３－メチルブチルアセテート、６．８ｇ／１００ｇ）、エチル－３－エトキシプロピオネート（１．３ｇ／１００ｇ）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（別名：ジメチルプロピレンジグリコール、３７ｇ／１００ｇ）、酢酸シクロヘキシル（１．４ｇ／１００ｇ）、プロピレングリコールモノｔ－ブチルエーテル（１４．５ｇ／１００ｇ）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（６．４ｇ／１００ｇ）が挙げられる。これらは、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0065]　親水性溶剤（Ｄ３）としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル（別名：セロソルブ、１００ｇ以上／１００ｇ）、イソプロピルグリコール（別名：エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、１００ｇ以上／１００ｇ）、エチレングリコールモノ イソブチルエーテルアセテート（１００ｇ以上／１００ｇ）、エチレングリコールモノ ブチルエーテル（別名ブチルセロソルブ、１００ｇ以上／１００ｇ）、３－メトキシ－３－メチルブタノール（１００ｇ以上／１００ｇ）、エチレングリコールモノｔ－ブチルエーテル（１００ｇ以上／１００ｇ）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（１００ｇ以上／１００ｇ）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（１００ｇ以上／１００ｇ）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（１００ｇ以上／１００ｇ）、エチレングリコールモノイソアミルエーテル（１００ｇ以上／１００ｇ）が挙げられる。これらは、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0066]　有機溶剤（Ｄ）のＳＰ値は、例えば、７．９０以上９．８０以下であってよい。これにより、水性プライマー塗料組成物の樹脂製の被塗物に対する濡れ性がさらに向上し、均一な塗膜が形成され易くなる。有機溶剤（Ｄ）のＳ

Ｐ値は、８．００以上であってよく、８．３０以上であってよい。有機溶剤（Ｄ）のＳＰ値は、９．７０以下であってよく、９．３０以下であってよい。

[0067] 有機溶剤（Ｄ）のＳＰ値は、各有機溶剤の容積基準の混合割合（容積%）と各有機溶剤のＳＰ値とから算出される。有機溶剤（Ｄ）のＳＰ値は、具体的には、（難水溶性溶剤（Ｄ１）の混合割合Ｘ１（容積%）×そのＳＰ値Ｙ１）と、（両親媒性溶剤（Ｄ２）の混合割合Ｘ２（容積%）×そのＳＰ値Ｙ２）と、（親水性溶剤（Ｄ３）の混合割合Ｘ３（容積%）×そのＳＰ値Ｙ３）との和である。

[0068] 有機溶剤（Ｄ）のＳＰ値と樹脂製の被塗物の表面を構成するポリマーのＳＰ値との差ΔＳＰは、例えば、２．５０以下である。これにより、水性プライマー塗料組成物の樹脂製の被塗物に対する濡れ性がさらに向上し、均一な塗膜が形成され易くなる。ΔＳＰは、０．００以上であってよく、０．４０以上であってよい。ΔＳＰは、２．５０以下であってよく、２．００以下であってよい。

[0069] 樹脂製の被塗物の表面を構成するポリマーとは、被塗物の表面を含む部分の５０質量%以上を占めるポリマーである。例えば、ポリプロピレン樹脂製と表示されている部材を被塗物に用いる場合、既知のポリプロピレン樹脂のＳＰ値を、当該被塗物の表面を構成するポリマーのＳＰ値とみなして差し支えない。（参考文献：小林　敏勝、”溶解性パラメーターと表面張力～溶かす・混ぜる・濡らす・くっつけるの基礎知識～”、色材協会誌、2017 年 90 巻 9 号 p. 324-332）

[0070] 被塗物の表面を構成するポリマーのＳＰ値は、ポリプロピレン樹脂のＳＰ値で代用することができる。ポリプロピレン樹脂は、特に難密着性の樹脂として知られており、ポリプロピレン樹脂に塗膜を密着させるのは困難である。そのため、ポリプロピレン樹脂のＳＰ値とのＳＰ値の差ΔＳＰが２．５以下である有機溶剤（Ｄ）は、他のポリマーとの濡れ性にも優れていると言って差し支えない。ポリプロピレン樹脂のＳＰ値は既知であり、７．９０であ

る（出典：羽田正紀、”プラスチックフィルムの表面改質”、日本印刷学会誌　第47巻、第2号（2010）総説、p. 78-83）。つまり、「有機溶剤（Ｄ）のＳＰ値と樹脂製の被塗物の表面を構成するポリマーのＳＰ値との差ΔＳＰ」は、「有機溶剤（Ｄ）のＳＰ値とポリプロピレン樹脂のＳＰ値（＝７．９０）との差ΔＳＰ」と言い換えることができる。

[0071] ・水（Ｅ）

水（Ｅ）としては、例えば、純水、イオン交換水、水道水、工業水などの各種水が挙げられる。

[0072] ・水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）

水性プライマー塗料組成物は、水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）を含み得る。補修塗装の際、水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）は、新しい塗膜と旧塗膜との密着性の向上に貢献する。水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）を含む水性プライマー塗料組成物は、特に補修用として適している。

[0073] 水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）は、例えば、後述する方法にて得られたＮＣＯ末端プレポリマーを中和して水に分散した後、鎖延長反応する方法、いわゆるプレポリマーミキシング法により調製される。

[0074] 水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）の固形分質量は、水性プライマー塗料組成物の樹脂固形分１００質量部に対して、例えば、０質量部以上１０質量部以下である。水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）の上記固形分質量は、２質量部以上であってよく、３質量部以上であってよい。水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）の上記固形分質量は、７質量部以下であってよく、６質量部以下であってよい。

[0075] 水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）の酸価は、耐水性の観点から、例えば、０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であってよい。水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）の酸価は、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であってよく、１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であってよい。水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）の酸価は、３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であってよく、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であってよい。

[0076] 水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）のＴｇは、例えば、－５０℃以上５℃以下であってよい。これにより、造膜性が向上して、被塗物と密着し易くなる。水

性ポリウレタン樹脂（Ｆ）のＴｇは、－４０℃以上であってよく、－３５℃以上であってよい。水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）のＴｇは、０℃以下であってよく、－１０℃以下であってよい。

[0077] ポリウレタン樹脂は、例えば、多価アルコール、ポリイソシアネート化合物および分子内に活性水素基を有する化合物を反応させることによって調製される。

[0078] 多価アルコールは、水酸基を２つ以上有する。多価アルコールとしては、例えば、ポリエステル樹脂ディスパージョン（Ｆ）の原料として挙げられたのと同様の化合物が挙げられる。多価アルコールは、数平均分子量が５００以上５０００以下であってよい。

[0079] ポリイソシアネート化合物は、分子中に２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、２，２，４－トリメチルヘキサンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの炭素数２～１２の脂肪族ジイソシアネート；１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、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、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソプロピリデンシクロヘキシル－４，４’－ジイソシアネートなどの炭素数４～１８の脂環族ジイソシアネート；２，４－トルイレンジイソシアネート、２，６－トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、１，５’－ナフテンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ジフェニルメチルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、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、４，４’－ジベンジルジイソシアネート、１，３－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；リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアネート、１，８－ジイソシアネート－４，４－イソシアネートメチルオクタン、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート

などのトリイソシアネート類が挙げられる。

[0080] ポリイソシアネート化合物は、上記ポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー（イソシアヌレート結合）であってよく、上記ポリイソシアネート化合物とアミンとを反応させたビウレットであってよい。上記ポリイソシアネート化合物と多価アルコールとを反応させた、ウレタン結合を有するポリイソシアネートを用いてもよい。

[0081] なかでも、脂環族ジイソシアネートであってよい。これにより、ポリウレタン樹脂（Ｆ）の分子中に環状構造が導入されて、耐候性が向上する。

[0082] 分子内に活性水素基を有する化合物は、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基のブロッキングに用いられる。分子内に活性水素基を有する化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの１価アルコール；酢酸、プロピオン酸などの１価のカルボン酸；エチルメルカプタンなどの１価チオール；ジエチレントリアミン、モノエタノールアミンなどの第１級アミン；ジエチルアミンなどの第２級アミン；メチルエチルケトキシムなどのオキシムが挙げられる。

[0083] ポリウレタン樹脂の調製には、必要に応じて、鎖伸長剤、モノイソシアネート化合物、触媒等が用いられる。

[0084] ポリウレタン樹脂は、例えば、各成分を一度に反応させるワンショット法、あるいは、段階的に反応させる多段法（活性水素含有化合物の一部（例えば、高分子ポリオール）とポリイソシアネートとを反応させてＮＣＯ末端プレポリマーを形成したのち、活性水素含有化合物の残部を反応させる方法）により合成される。合成反応は、例えば、４０℃以上１４０℃以下で実施される。

[0085] 水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）の市販品としては、例えば、スーパーフレックス１５０、スーパーフレックス４２０、スーパーフレックス４６０等のスーパーフレックスシリーズ（第一工業製薬社製）、ネオステッカーシリーズ、エバファノールシリーズ（以上、いずれも日華化学社製）、バイヒドロールＶＰ　ＬＳ２９５２等のバイヒドロールシリーズ（住化コベストロウレタ

ン社製）、ＶＯＮＤＩＣ　２２６０、ＶＯＮＤＩＣ　２２２０、ハイドランＷＬＳ２１０、ハイドランＷＬＳ２１３（以上、いずれも大日本インキ化学工業社製）、ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ９６０３（アビシア社製）が挙げられる。

[0086] ・添加剤

水性プライマー塗料組成物は、必要に応じ、各種添加剤を含み得る。添加剤としては、例えば、表面調整剤、防腐剤、防かび剤、消泡剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ｐＨ調整剤が挙げられる。

[0087] 表面調整剤は、水性プライマー塗料組成物の表面張力を低下することができる。一方、第１下塗り塗膜の樹脂製の被塗物に対する密着性を低下し得る。そのため、表面調整剤の含有量は、水性プライマー塗料組成物に含まれる樹脂固形分１００質量部に対して、０．１質量部以上１０質量部以下であってよい。表面調整剤の含有量は、５質量部以下であってよく、２質量部以下であってよい。

[0088] （水性サーフェイサー）

水性サーフェイサーは、例えば、２液型である。水性サーフェイサーは、例えば、水酸基含有樹脂（ａ１）と水性溶媒（ａ２）とを含む第１主剤、および、ポリイソシアネート化合物（ｂ１）と水酸基を有さない有機溶媒（ｂ２）とを含む第１硬化剤を含む。

[0089] 水酸基含有樹脂（ａ１）としては、例えば、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリオールが挙げられる。なかでも、得られる塗膜の外観、耐候性、耐薬品性等の諸物性が良好になり易い点で、アクリルポリオールであってよい。

[0090] 水酸基含有樹脂（ａ１）は、例えば、１種以上の原料モノマーを乳化重合することによって得られる。乳化重合は、当業者において一般的に行われる方法により行われる。具体的には、必要に応じてアルコール等の有機溶剤を含む水性媒体に乳化剤を混合し、得られた混合物を加熱および撹拌させながら、原料モノマーおよび重合開始剤を滴下する。また、原料モノマー、乳化

剤および水を予め乳化した乳化混合物を、水性媒体中に滴下してもよい。上記水性媒体は、水性溶媒（ａ２）と同じでも異なっていてもよい。

[0091] アクリルポリオールのエマルションは、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー、酸基含有エチレン性不飽和モノマー、水酸基含有エチレン性不飽和モノマー、およびスチレン系モノマーを含む原料モノマー混合物を、乳化重合することにより得られる。

[0092] 水性溶媒（ａ２）としては、例えば、水（Ｅ）と同様のものが例示できる。第１主剤は、水とともに、有機溶剤を含んでもよい。有機溶剤としては、例えば、有機溶剤（Ｄ）として例示されたもののうち、水酸基を有さない有機溶剤が挙げられる。

[0093] 第１主剤と第１硬化剤とを混合して、水性サーフェイサーを調製する。第１主剤と第１硬化剤との混合は、塗装の直前に行われる。第１主剤と第１硬化剤とは、混合された後、塗装装置に供給されてもよいし、塗装装置内で混合されてもよい。

[0094] 第１主剤と第１硬化剤とは、水酸基含有樹脂（ａ１）の水酸基当量とポリイソシアネート化合物（ｂ１）のイソシアネート基当量とが、イソシアネート基当量／水酸基当量＝１／０．５～１／２になるように混合される。

[0095] 第１主剤は、さらに顔料（ｃ）を含んでもよい。顔料（ｃ）の含有量は、例えば、第１主剤に含まれる樹脂固形分１００質量部に対して、１００質量部以上３００質量部以下であり、１２０質量部以上２００質量部以下であってよい。

[0096] 顔料（ｃ）としては、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニンブルー等の着色顔料；アルミニウム片、マイカ片等の光輝性顔料；炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化バリウム、シリカ等の体質顔料：トリポリリン酸アルミニウム、リンモリブデン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等の防錆顔料；が挙げられる。

[0097] なかでも、得られる塗膜の研磨性および造膜性の観点から、少なくとも体質顔料が含まれてよい。体質顔料の割合は、例えば、全顔料の合計１００質

量部に対して、３０質量％以上１００質量％以下であり、４０質量％以上７０質量％以下であってよい。

[0098] 水性サーフェイサーは、エポキシ基含有シランカップリング剤を含んでよい。エポキシ基含有シランカップリング剤は、反応性シリル基、および、有機官能基として１以上のエポキシ基を有する。エポキシ基含有シランカップリング剤は、２以上のエポキシ基を有していてもよい。

[0099] エポキシ基は、エーテル結合を有する三員環（オキシラン環）である。エポキシ基は、高い反応性を有し、水酸基含有樹脂（ａ１）および／またはポリイソシアネート化合物（ｂ１）と反応する。そのため、得られる硬化塗膜の架橋密度が高まる。

[0100] エポキシ基含有シランカップリング剤は、第１主剤および第１硬化剤の少なくとも一方に添加され得る。シランカップリング剤は、水酸基含有樹脂（ａ１）およびポリイソシアネート化合物（ｂ１）の合計の固形分１００質量部に対して、１質量部以上８質量部以下になるように、添加される。

[0101] （水性着色ベース塗料組成物）

水性着色ベース塗料組成物は、硬化タイプであってよく、ラッカータイプであってよい。水性着色ベース塗料組成物は、さらに顔料を含む。顔料としては、例えば、顔料（ｃ）で例示された着色顔料および／または光輝性顔料が挙げられる。

[0102] 硬化タイプの水性着色ベース塗料組成物は、硬化性の樹脂（例えば、上記の第１主剤）と硬化剤（例えば、上記の第１硬化剤）とを含み、加熱によって硬化塗膜が形成される。硬化タイプの水性着色ベース塗料組成物は、さらに、シランカップリング剤（例えば、エポキシ基含有シランカップリング剤）を含んでいてもよい。

[0103] ラッカータイプの水性着色ベース塗料組成物は、水と、有機溶剤と、これに溶解または分散したバインダー樹脂とを含み、水および有機溶剤の揮発によって、硬化塗膜が形成される。バインダー樹脂の濃度は特に限定されず、組成や用途に応じて適宜設定される。

[0104] バインダー樹脂は特に限定されない。バインダー樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アミノアルキド樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、イソシアネート樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、カシュー樹脂、シリコーン樹脂、スチレン樹脂、スチレン化アルキド樹脂、セルロース系樹脂（例えば、硝酸セルロースなど）、尿素樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、フタル酸樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、および、これらの変性樹脂（例えば、ロジン変性、フェノール変性、エポキシ樹脂変性、スチレン変性、アクリル変性、ウレタン変性）が挙げられる。これらは、１種を単独で、あるいは、２種以上を組み合わせて用いられる。有機溶剤としては、例えば、ナフサ、キシレン、トルエン、アセトンが挙げられる。

[0105]（水性クリヤー塗料組成物）

水性クリヤー塗料組成物は、例えば、２液型である。水性クリヤー塗料組成物は、上記と同様の水酸基含有樹脂（ａ１）と水性溶媒（ａ２）とを含む第２主剤、および、上記と同様のポリイソシアネート化合物（ｂ１）と水酸基を有さない有機溶媒（ｂ２）とを含む第２硬化剤を含む。水性クリヤー塗料組成物の各成分と水性サーフェイサーの各成分とは、同じであってよく、異なっていてよい。

[0106] 第２主剤と第２硬化剤とは、水酸基含有樹脂（ａ１）の水酸基当量とポリイソシアネート化合物（ｂ１）のイソシアネート基当量とが、イソシアネート基当量／水酸基当量＝１／０．５～１／１．５になるように混合される。

[0107] 水性クリヤー塗料組成物は、上記と同様のエポキシ基含有シランカップリング剤を含んでよい。エポキシ基含有シランカップリング剤は、水酸基含有樹脂（ａ１）およびポリイソシアネート化合物（ｂ１）の合計の固形分１００質量部に対して、１．２質量部以上１０質量部以下になるように、添加される。

[0108] 水性サーフェイサーおよび水性クリヤー塗料組成物の少なくとも一方が、１以上のエポキシ基を有するシランカップリング剤を含んでよい。これにより、複層塗膜全体の耐水性がさらに向上し得る。水性サーフェイサーおよび

水性クリヤー塗料組成物の双方が、エポキシ基含有シランカップリング剤を含んでよい。水性クリヤー塗料組成物および水性サーフェイサーに含まれるエポキシ基含有シランカップリング剤は、同じであってよく、異なっていてよい。

[0109] （水性塗料組成物の調製方法）

各水性塗料組成物は、公知の手法によって調製することができる。各水性塗料組成物は、上記の成分を混合することにより調製される。混合には、例えば、ペイントシェーカー、ミキサー等の通常用いられる混合装置が用いられる。主剤と硬化剤との混合は、通常、使用の直前に行われる（例えば、混合した後、６０分以内に使用される）。

[0110] （樹脂製の被塗物）

被塗物は、少なくとも被塗物の表面が樹脂製であればよい。被塗物全体が、樹脂により形成されていてもよく、樹脂製または金属製の基材の表面の少なくとも一部が樹脂により被覆されていてよい。基材の表面を覆う樹脂は、旧塗膜であってよい。すなわち、樹脂製の被塗物は、樹脂により形成されていてよく、樹脂製の基材とその表面の少なくとも一部を被覆する旧塗膜を有していてよく、金属製の基材とその表面の少なくとも一部を被覆する旧塗膜を有していてよい。本開示で用いられる水性プライマー塗料組成物は、樹脂製または金属製の基材に加え、旧塗膜に対する密着性にも優れる。

[0111] 樹脂製の被塗物を構成する樹脂は、熱可塑性樹脂であってもよく、熱硬化性樹脂であってもよい。樹脂としては、例えば、ポリプロピレン（ＰＰ）樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ポリカーボネート（ＰＣ）／ＡＢＳ樹脂、ＰＣ／アクリロニトリル・エチレン－プロピレン－ジエン・スチレン共重合体（ＡＥＳ樹脂）、ＡＥＳ樹脂、ＰＣ／ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）樹脂、ＰＣ／ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）樹脂、ＰＣ樹脂、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）樹脂、ＧＦ－ＰＢＴ樹脂、ＧＦ－ポリアミド（ＰＡ）樹脂、ノリル・ＧＴＸ樹脂、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ樹脂）、アクリロニトリル・スチレン・

アクリル（ＡＳＡ）樹脂、炭素繊維強化プラスチック（ＣＦＲＰ樹脂）、ガラス繊維強化プラスチック（ＧＦＲＰ樹脂）が挙げられる。

[0112] 金属としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、スズ、亜鉛またはこれらの合金が挙げられる。金属製の基材は、表面処理されていてもよい。表面処理としては、例えば、リン酸塩処理、クロメート処理、ジルコニウム化成処理、複合酸化物処理が挙げられる。金属製の被塗物は、表面処理後、さらに電着塗料によって塗装されていてもよい。電着塗料は、カチオン型であってよく、アニオン型であってよい。

[0113] ［塗装物品の製造方法］

塗装物品は、樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物を塗装して、第１下塗り塗膜を形成することと、第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料組成物を塗装して、着色ベース塗膜を形成することと、着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料組成物を塗装して、クリヤー塗膜を形成することと、を備える方法により製造される。

[0114] 第１下塗り塗膜を形成した後、水性着色ベース塗料を塗装する前に、第１下塗り塗膜上に、水性サーフェイサーを塗装して、第２下塗り塗膜を形成することを備えてもよい。

[0115] （Ｉ）第１下塗り塗膜を形成する工程

本工程では、樹脂製の被塗物に、上記の水性プライマー塗料組成物を塗装して、第１下塗り塗膜を形成する。

[0116] 水性プライマー塗料組成物の塗布量は特に限定されず、塗膜に求められる性能に応じて適宜設定される。水性プライマー塗料組成物は、例えば、硬化後の第１下塗り塗膜の厚さが１０μｍ以上４０μｍ以下になるように、塗布される。

[0117] 水性プライマー塗料組成物の塗装方法は、特に限定されない。塗装方法としては、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装が挙げられる。これらの方法と静電塗装とを組み合わせてもよい。補修の場合、局所的な塗装が容易である点で、エアスプレー塗

装が好ましい。塗装は複数回行われてもよい。自動車塗装に通常用いられる塗装方法（例えば、エアスプレー塗装）において、水性プライマー塗料組成物は、微細な凹凸を有する被塗物に対しても高い造膜性を示す。

[0118] 水性プライマー塗料組成物が塗装された後、加熱して、塗膜を硬化（この場合、乾燥固化ともいえる。）させる。硬化条件は、塗布量や組成に応じて適宜設定される。硬化は、例えば、４０℃以上７０℃以下の温度で、３０分から６０分間程度行われる。

[0119] 塗膜は、自然乾燥されてもよい。自然乾燥は、常温（２３℃±３℃）で、２時間以上、２４時間以上、さらには１週間以上行われ得る。

[0120] 補修する場合、水性プライマー塗料組成物を塗装する前に、必要に応じて、被塗物の対象部位とその周辺が研磨され、パテで凹凸が埋められる。続いて、当該部分は再度研磨される。

[0121] （ＩＩ）第２下塗り塗膜を形成する工程

本工程では、被塗物に、水性サーフェイサーを塗装して、第２下塗り塗膜を形成する。第２下塗り塗膜は必要に応じて形成される。

[0122] 水性サーフェイサーの塗装方法は特に限定されず、水性プライマー塗料組成物と同様の方法が挙げられる。水性サーフェイサーの塗布量は特に限定されず、塗膜に求められる性能に応じて適宜設定される。水性サーフェイサーは、例えば、硬化後の第２下塗り塗膜の厚さが２０μｍ以上１００μｍ以下になるように、塗布される。水性サーフェイサーの硬化は、例えば、水性プライマー塗料組成物と同様の方法により行われる。

[0123] 通常、硬化後に、第１，第２下塗り塗膜は研磨および脱脂される。研磨は、サンドペーパー等を用いて行われる。

[0124] （ＩＩＩ）着色ベース塗膜を形成する工程

本工程では、第１あるいは第２下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料組成物を塗装して、着色ベース塗膜を形成する。水性着色ベース塗料組成物の塗装は、複数回行われてもよい。

[0125] 水性着色ベース塗料組成物の塗装方法は特に限定されず、水性プライマー

塗料組成物と同様の方法が挙げられる。水性着色ベース塗料組成物の塗布量は特に限定されず、例えば、硬化後の着色ベース塗膜の厚さが１０μｍ以上１００μｍ以下になるように、塗布される。塗装後、塗膜を硬化させる。硬化条件は、水性着色ベース塗料組成物の組成によって、適宜設定される。

[0126] （ＩＶ）クリヤー塗膜を形成する工程

本工程では、着色ベース塗膜上に、水性クリヤー塗料組成物を塗装して、クリヤー塗膜を形成する。

[0127] 調製された水性クリヤー塗料組成物を、水性着色ベース塗膜上に塗装する。水性クリヤー塗料組成物の塗装方法は特に限定されず、水性プライマー塗料組成物と同様の方法が挙げられる。水性クリヤー塗料組成物の塗布量は特に限定されず、塗膜に求められる性能に応じて適宜設定される。水性クリヤー塗料組成物は、例えば、硬化後のクリヤー塗膜の厚さが２０μｍ以上１００μｍ以下になるように、塗布される。水性クリヤー塗料組成物の硬化は、例えば、水性プライマー塗料組成物と同様の方法により行われる。

[0128] このようにして、第１下塗り塗膜と、任意の第２下塗り塗膜と、着色ベース塗膜とクリヤー塗膜とがこの順に積層された複層塗膜を備える、塗装物品が得られる。

[0129] ［複層塗膜］

本開示の複層塗膜は、樹脂製の被塗物上に配置されている。複層塗膜は、上記の水性プライマー塗料組成物により形成された第１下塗り塗膜と、第１下塗り塗膜上に、上記の水性着色ベース塗料により形成された着色ベース塗膜と、着色ベース塗膜上に、上記の水性２液型クリヤー塗料により形成されたクリヤー塗膜とを備える。複層塗膜は、第１下塗り塗膜と着色ベース塗膜との間に、上記の水性サーフェイサーにより形成された第２下塗り塗膜をさらに備えてよい。

[0130] 第１下塗り塗膜は、樹脂製の被塗物および旧塗膜に対する優れた密着性を有する。複層塗膜は、旧塗膜を備えた樹脂製の被塗物の補修用として適している。

[0131] 第１下塗り塗膜の硬化後の厚さは、例えば、１０μｍ以上４０μｍ以下である。第２下塗り塗膜の硬化後の厚さは、例えば、２０μｍ以上１００μｍ以下である。着色ベース塗膜の硬化後の厚さは、例えば、１０μｍ以上１００μｍ以下である。クリヤー塗膜の硬化後の厚さは、例えば、２０μｍ以上１００μｍ以下である。

実施例

[0132] 以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例により何ら制限されるものではない。実施例中、「部」および「％」は、ことわりのない限り質量基準による。

[0133] ［実施例１］

以下のようにして水性プライマー塗料組成物、水性サーフェイサー、水性着色ベース塗料組成物、および水性クリヤー塗料組成物を調製し、複層塗膜を形成した。

[0134] （１）塗料組成物の調製

（１－１）水性プライマー塗料組成物の調製

水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）２００部（樹脂固形分６０部）と水性エポキシ樹脂（Ｂ）１１１部（樹脂固形分４０部）とを混合した。さらに、表面調整剤１部、および増粘剤（Ｃ）４部を添加した後、１時間攪拌を続けた。次いで、ジメチルエタノールアミンでｐＨを９．０に調整し、難水溶性溶剤（Ｄ１）６部、両親媒性溶剤（Ｄ２－１）９部、親水性溶剤（Ｄ３）１８部、および純水（Ｅ）５１３部を添加し、攪拌して、固形分含有量１１．９％の水性プライマー塗料組成物を得た。水性プライマー塗料組成物の塗料比重は０．９９ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0135] （１－２）水性サーフェイサーの調製

第１主剤として、ｎａｘ Ｅ-ＣＵＢＥ ＷＢ プラサフ ヴィータ グレー（日本ペイント社製、固形分約５６％）を準備した。第１主剤は、水酸基含有樹脂（ａ１）としてアクリルポリオールをエマルションの形態で含有し、水性溶媒（ａ２）として純水を含み、さらに顔料を含む。水酸基含有樹脂（ａ

１）の固形分濃度は、第１主剤に含まれる全固形分の２４．４％であった。

[0136] ポリイソシアネート化合物（ｂ１）（バーノックＤＮＷ－５５００、ＤＩＣ社製）６０部、エトキシプロピオン酸エチル１９部、エチレングリコールジメチルエーテル１９部、エポキシ基含有シランカップリング剤（３－グリキドキシプロピルトリエトキシシラン）２部を混合して、第１硬化剤を準備した。

[0137] 第１主剤１００部と、第１硬化剤１２．５部と、純水適量とを、ディスパーを用いて混合して、水性サーフェイサーを調製した。シランカップリング剤の含有量は、水酸基含有樹脂（ａ１）およびポリイソシアネート化合物（ｂ１）の合計の固形分１００質量部に対して、１．１８質量部であった。

[0138] （１－３）水性着色ベース塗料組成物の調製

ｎａｘ Ｅ－ＣＵＢＥ ＷＢ ４１２ サイレントブラック（日本ペイント社製、固形分約２２％）１００部、ｎａｘ Ｅ－ＣＵＢＥ ＷＢ ９１１ Ｓ－バインダー（補助剤、日本ペイント社製、固形分約２６％）５０部、および、ｎａｘ Ｅ－ＣＵＢＥ ＷＢ Ｒ２０標準希釈剤（希釈成分、日本ペイント社製）４５部を混合して、ラッカータイプの水性着色ベース塗料組成物を調製した。

[0139] （１－４）水性クリヤー塗料組成物の調製

第２主剤として、ｎａｘ Ｅ－ＣＵＢＥ ＷＢ（２：１）ＮＮクリヤー（日本ペイント社製、固形分約３８％）と、純水（水性溶媒(ａ２)）との混合物を準備した。第２主剤は、水酸基含有樹脂（ａ１）としてアクリルポリオールをエマルションの形態で含有する。水酸基含有樹脂(ａ１）の固形分濃度は、第２主剤に含まれる全固形分の９１．５％であった。

[0140] 上記の第１硬化剤と同様に調製された第２硬化剤を準備した。

[0141] 第２主剤１００部と、第２硬化剤５０部と、純水適量とを、ディスパーを用いて混合して、水性クリヤー塗料組成物を調製した。シランカップリング剤の含有量は、水酸基含有樹脂（ａ１）およびポリイソシアネート化合物（ｂ１）の合計の固形分１００質量部に対して、１．３５質量部であった。

[0142] （２）複層塗膜の形成

被塗物として、表面が平滑なポリプロピレン板（ＰＰ板）、微細な凹凸を有するＰＰ板、表面が平滑な旧塗膜を備える鋼板、または、微細な凹凸を有する旧塗膜を備える鋼板を準備し、その表面に、それぞれ複層塗膜を形成した。表面が平滑なＰＰ板および旧塗膜は、密着性評価に用いた。微細な凹凸を有するＰＰ板および旧塗膜は、外観評価に用いた。各塗料組成物の調製後、６０分以内に塗装作業を開始した。

[0143] （２－１）表面が平滑なＰＰ板への複層塗膜Ａの形成

（２－１－１）第１下塗り塗膜の形成

被塗物として、１５０ｍｍ×４５０ｍｍ×厚さ０．８ｍｍに裁断したＰＰ板（表面張力：２５．７ｍＮ／ｍ、ＳＰ値：７．９０）を準備した。このＰＰ板に、水性プライマー塗料組成物をエアスプレーガンにより無希釈で塗装し、塗膜の艶がなくなるまでエアブロー乾燥を行って、第１下塗り塗膜（硬化膜厚５μｍ）を形成した。

[0144] （２－１－２）第２下塗り塗膜の形成

第１下塗り塗膜上に、エアスプレーガンにより水性サーフェイサーを塗装し、指で触れて塗料が付着しなくなるまでエアブロー乾燥を行った。この塗装および乾燥を、さらに２回繰り返した。続いて、この塗板を６０℃に設定されたオーブンで３０分加熱して、第２下塗り塗膜（硬化膜厚４５μｍ）を形成した。次いで、第２下塗り塗膜の表面を研磨し、脱脂した。

[0145] （２－１－３）着色ベース塗膜の形成

第２下塗り塗膜上に、エアスプレーガンにより水性着色ベース塗料組成物を塗装し、指で触れて塗料が付着しなくなるまでエアブロー乾燥を行った。この塗装および乾燥を、さらに２回繰り返して、着色ベース塗膜（硬化膜厚２０μｍ）を形成した。

[0146] （２－１－４）クリヤー塗膜の形成

着色ベース塗膜上に、スプレーガンにより水性クリヤー塗料組成物を３回塗装した。各塗装は、１分間間隔をあけて行った。このようにして、未硬化

のクリヤー塗膜を形成した。その後、未硬化のクリヤー塗膜を備えるＰＰ板を、温度２３±２℃、湿度５０±２ＲＨ％の環境下で１５分間静置した。次いで、上記ＰＰ板を７０℃設定のオーブンに投入し、４０分間加熱し、クリヤー塗膜を硬化させた。オーブン内の湿度は１０ＲＨ％であった。

このようにして、表面が平滑なＰＰ板上に複層塗膜Ｐ１を形成した。

[0147] （２－２）微細な凹凸を有するＰＰ板への複層塗膜Ｐ２の形成

１５０ｍｍ×４５０ｍｍ×厚さ０．８ｍｍに裁断したＰＰ板（表面張力：２５．７ｍＮ／ｍ）の表面を、不織布製の研磨シート（＃１５００相当）により往復２０回研磨して、微細な凹凸を形成した。このようにして微細な凹凸を有するＰＰ板を準備した。

[0148] 被塗物として、微細な凹凸を有するＰＰ板を用いたこと以外、上記の「（２－１）表面が平滑なＰＰ板への複層塗膜の形成」と同様にして、複層塗膜Ｐ２を形成した。

[0149] （２－３）表面が平滑な旧塗膜への複層塗膜の形成

上記の「（１－４）水性クリヤー塗料組成物の調製」と同様にして調製された水性クリヤー塗料組成物を用いて、７０ｍｍ×１５０ｍｍの鋼板上に、上記の「（２－１－４）クリヤー塗膜の形成」と同様の方法により未硬化のクリヤー塗膜を形成した。その後、未硬化のクリヤー塗膜を備える鋼板を、温度２３±２℃、湿度５０±２ＲＨ％の環境下で１５分間静置した。次いで、上記鋼板を７０℃設定のオーブン（湿度１０ＲＨ％）に投入し、４０分間加熱し、クリヤー塗膜を硬化させた。続いて、２３℃で１週間養生して、表面が平滑な旧塗膜を備える鋼板を得た。

[0150] 被塗物として、表面が平滑な旧塗膜を備える鋼板を用いたこと以外、上記の「（２－１）表面が平滑なＰＰ板への複層塗膜の形成」と同様にして、複層塗膜Ｍ１を形成した。

[0151] （２－４）微細な凹凸を有する旧塗膜への複層塗膜の形成

上記の「（２－３）表面が平滑な旧塗膜への複層塗膜の形成」と同様にして得られた表面が平滑な旧塗膜を備える鋼板の表面を、不織布製の研磨シー

ト（＃１５００相当）により往復２０回研磨して、微細な凹凸を形成した。このようにして微細な凹凸を有する旧塗膜を備える鋼板を準備した。

[0152] 被塗物として、凹凸を有する旧塗膜を備える鋼板を用いたこと以外、上記の「（２－１）表面が平滑なＰＰ板への複層塗膜の形成」と同様にして、複層塗膜Ｍ２を形成した。

[0153] ［実施例２～１８、比較例１～９］

水性プライマー塗料組成物を表１の通りに調製したこと以外、実施例１と同様にして、４種の被塗物にそれぞれ複層塗膜を形成した。

[0154] 表中の各成分の詳細は以下の通りである。

・水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）

商品名：アウローレン　ＡＥ－３０１、非塩素化ポリプロピレン樹脂のエマルション、日本製紙社製、Ｔｇ－２８℃、Ｍｗ５０，０００

・水性エポキシ樹脂（Ｂ）

商品名：モデピクス　３０４、アクリル変性ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂のエマルション、荒川化学工業社製

・増粘剤（Ｃ）

商品名：アデカノール　ＵＨ－７５６ＶＦ、ウレタン会合型、ＡＤＥＫＡ社製

・表面調整剤

商品名：Ｔｅｇｏ　Ｗｅｔ　２６０、ＥＶＯＮＩＣ社製、ポリエーテル変性シリコーン化合物、有効成分１００％

・難水溶性溶剤（Ｄ１）

２－エチル－１－ヘキサノール（ＳＰ値：９．８５、比重：０．８３ｇ／ｃｍ^3）

・両親媒性溶剤（Ｄ２－１）

プロピレングリコールモノブチルエーテル（ＳＰ値：９．６９、比重：０．８８ｇ／ｃｍ^3）

・両親媒性溶剤（Ｄ２－２）

ジプロピレングリコールジメチルエーテル（ＳＰ値：７．８８、比重：０．９０３ｇ／ｃｍ^3）

・親水性溶剤（Ｄ３）

プロピレングリコールモノプロピルエーテル（ＳＰ値：９．８２、比重：０．８８５ｇ／ｃｍ^3）

・水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）

商品名：ハイドラン　ＷＬＳ－２１０、ＤＩＣ社製、Ｔｇ－３２℃、酸価２８ｍｇＫＯＨ／ｇ

[0155] ［水性プライマー塗料組成物の評価］

水性プライマー塗料組成物について、評価を行った。

[0156] ・表面張力

ダイノメーター（ドイツ・ビックガードナー社製）を用いて、白金リング法により測定した。

[0157] ・貯蔵安定性

水性プライマー塗料組成物９００ｍｌを、１Ｌ内面コート缶容器に充填し、２３℃で静置した。１カ月後、水性プライマー塗料組成物の状態を目視により評価した。評価基準は、以下の通りである。評価がＢ以上であると、貯蔵安定性に優れるといえる。

[0158] （評価基準）

Ａ　　貯蔵の前後で変化なし

Ｂ　　分離が生じているものの、攪拌により貯蔵前の状態になる

Ｃ　　分離しているか、またはゲル化しており、撹拌しても貯蔵前の状態にならない

[0159] ・造膜性

１５０ｍｍ×４５０ｍｍ×厚さ０．８ｍｍに裁断したポリプロピレン板の表面を、不織布製の研磨シート（＃１５００相当）により往復２０回研磨して、微細な凹凸を形成した。このＰＰ板に、スプレーガンにより水性プライマー塗料組成物（塗布量１５０ｇ／ｍ^2）を塗装した。塗装直後から自然乾燥

するまでの様子を目視により評価した。評価基準は、以下の通りである。評価がＢ以上であると、造膜性に優れるといえる。

[0160]（評価基準）

Ａ　塗装直後からハジキおよびカスレは見られず、平滑な塗膜が形成された

Ｂ　塗装直後はカスレが見られるが、塗装完了～乾燥過程で凹凸に塗料が充填され平滑な塗膜になる。ウェット塗膜上の塗面に凹凸が見られ、乾燥塗膜においても凹凸が見られ問題がある

Ｃ　ウェット塗膜上の塗り面にハジキおよび／またはカスレが見られ、乾燥後に均一な膜が形成されなかった

[0161]［複層塗膜の評価］

複層塗膜の上記被塗物（ポリプロピレン板）または旧塗膜に対する耐水性について、それぞれ評価を行った。耐水性として、浸漬試験後の密着性および外観を評価した。

[0162] 密着性評価は、表面が平滑なＰＰ板または旧塗膜を備える鋼板に形成された複層塗膜Ｐ１，Ｍ１に対して実施した。密着性は、塗装表面が平滑であると低下する傾向にあるため、複層塗膜Ｐ１，Ｍ１の密着性が高いと、複層塗膜Ｐ２，Ｍ２の密着性も高いと評価できる。

[0163] 外観評価は、微細な凹凸を有するＰＰ板または旧塗膜を備える鋼板に形成された複層塗膜Ｐ２，Ｍ２に対して実施した。外観は、塗装表面に凹凸があると低下する傾向にあるため、複層塗膜Ｐ２，Ｍ２の外観が良好であると、複層塗膜Ｐ１，Ｍ１の密着性も良好であると評価できる。

[0164]（ポリプロピレン板に対する評価）

・密着性

循環機能の付いた恒温水槽を４０℃に設定し、脱イオン水で満たした。ここに、複層塗膜Ｐ１を備える塗装物品を浸漬した。７２時間浸漬した後、塗装物品を引き上げて、水滴を軽くふき取った。引き上げた後、塗装物品を室温（２３℃）で２４時間放置した。

浸漬試験後の複層塗膜Ｐ１に、ＮＴカッター（エヌティー株式会社製）により、被塗物に達する切れ目（縦１１本、横１１本、２ｍｍ間隔）を入れ、１００個のマス目を作った。すべてのマス目を覆うように、テープ（ニチバン株式会社製、セロテープ（登録商標）、２４ｍｍ幅）を貼り付けて、上から爪等で強く密着させた。次いで、テープを、塗膜との成す角が約４５°になるように引っ張りながら、剥離した。テープ剥離後、塗膜が残存しているマス目の数をカウントした。残存したマス目の数が多い程、密着性が高い。

[0165] ・外観

上記と同様にして、複層塗膜Ｐ２を備える塗装物品に対して浸漬試験を行った。その後の複層塗膜Ｐ２の外観を、目視により評価した。評価基準は、以下の通りである。評価がＢ以上であると、外観に優れるといえる。

[0166] （評価基準）

Ａ　膨れおよび白化がない

Ｂ　膨れまたは白化がわずかにみられる

Ｃ　明らかな膨れおよび／または白化がみられる

[0167] （旧塗膜に対する評価）

複層塗膜Ｍ１を備える塗装物品に対して、上記と同様にして、密着性評価を実施した。複層塗膜Ｍ２を備える塗装物品に対して、上記と同様にして、外観評価を実施した。

[0168] 実施例１～１８の水性プライマー塗料組成物は、貯蔵安定性および造膜性に優れ、得られる塗膜の密着性および外観も良好であった。

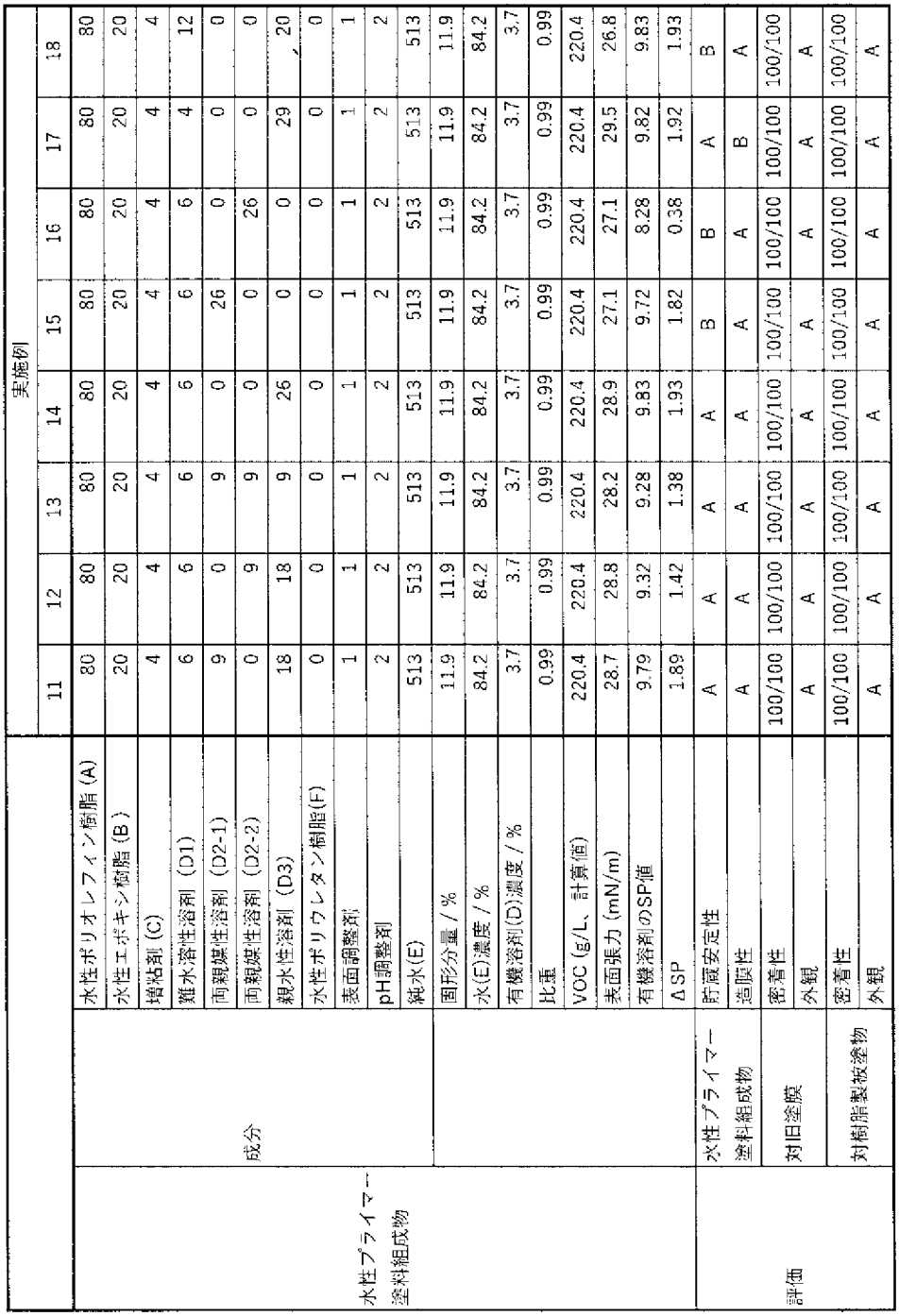
[0169] 比較例１の水性プライマー塗料組成物は、調製直後にゲル化して流動性がなくなったため、塗装できなかった。そのため、複層塗膜を形成することができず、複層塗膜に関する評価を行うことができなかった。比較例２～４の水性プライマー塗料組成物は、塗布量の多い造膜性評価では、良好な結果を示したものの、自動車補修用の塗装に近い量で塗布した密着性および外観評価においてその結果は不良であった。比較例５の水性プライマー塗料組成物は、貯蔵安定性に劣っていた。比較例６～９の水性プライマー塗料組成物は

、造膜性評価が不良であり、密着性および外観評価においてもその結果は不良であった。

[0170] [表1]

			実施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水性プライマー塗料組成物	成分	水性ポリオレフィン樹脂 (A)	60	75	80	95	80	80	80	80	80	80
		水性エポキシ樹脂 (B)	40	25	20	5	15	15	15	20	20	20
		増粘剤 (C)	4	4	4	4	4	5	3	4	4	4
		難水溶性溶剤 (D1)	6	6	6	6	6	10	5	6	6	6
		両親媒性溶剤 (D2-1)	18	18	18	18	18	29	15	18	18	0
		両親媒性溶剤 (D2-2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18
		親水性溶剤 (D3)	9	9	9	9	9	15	7	9	9	9
		水性ポリウレタン樹脂(F)	0	0	0	0	5	5	5	0	0	0
		表面調整剤	1	1	1	1	1	2	1	0	4	1
		pH調整剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		純水(E)	521	519	513	524	514	1075	374	514	510	513
		固形分量 / %	11.9	11.8	11.9	11.6	11.9	7.2	14.1	11.8	12.3	11.9
		水(E)濃度 / %	84.2	84.3	84.2	84.5	84.2	89.0	82.0	84.3	83.8	84.2
		有機溶剤(D)濃度 / %	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
		比重	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
		VOC (g/L、計算値)	219.8	220.9	220.4	223.8	220.6	306.9	194.8	221.7	215.4	220.4
		表面張力 (mN/m)	28.1	28.1	28.1	28.1	28.1	29.5	28.1	29.2	27.0	28.3
		有機溶剤のSP値	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76	9.76	8.80
		ΔSP	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	0.90
	評価	水性プライマー塗料組成物 貯蔵安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		水性プライマー塗料組成物 造膜性	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A
		対旧塗膜 密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		対旧塗膜 外観	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		対樹脂製被塗物 密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		対樹脂製被塗物 外観	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0171] [表2]



			実施例							
			11	12	13	14	15	16	17	18
水性プライマー塗料組成物	成分	水性ポリオレフィン樹脂(A)	80	80	80	80	80	80	80	80
		水性エポキシ樹脂(B)	20	20	20	20	20	20	20	20
		増粘剤(C)	4	4	4	4	4	4	4	4
		難水溶性溶剤(D1)	6	6	6	6	6	6	4	12
		両親媒性溶剤(D2-1)	9	0	9	0	26	0	0	0
		両親媒性溶剤(D2-2)	0	9	9	0	0	26	0	0
		親水性溶剤(D3)	18	18	9	26	0	0	29	20
		水性ポリウレタン樹脂(F)	0	0	0	0	0	0	0	0
		表面調整剤	1	1	1	1	1	1	1	1
		pH調整剤	2	2	2	2	2	2	2	2
		純水(E)	513	513	513	513	513	513	513	513
		固形分量 / %	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
		水(E)濃度 / %	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2
		有機溶剤(D)濃度 / %	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
		比重	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
		VOC (g/L、計算値)	220.4	220.4	220.4	220.4	220.4	220.4	220.4	220.4
		表面張力 (mN/m)	28.7	28.8	28.2	28.9	27.1	27.1	29.5	26.8
		有機溶剤のSP値	9.79	9.32	9.28	9.83	9.72	8.28	9.82	9.83
		ΔSP	1.89	1.42	1.38	1.93	1.82	0.38	1.92	1.93
	評価	貯蔵安定性	A	A	A	A	B	B	A	B
		造膜性	A	A	A	A	A	A	B	A
		密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		外観	A	A	A	A	A	A	A	A
		密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		外観	A	A	A	A	A	A	A	A

[0172]

[表3]

			比較例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
水性プライマー塗料組成物	成分	水性ポリオレフィン樹脂 (A)	80	50	100	80	80	80	80	80	80
		水性エポキシ樹脂 (B)	15	50	0	20	20	20	20	20	20
		増粘剤 (C)	1	3	4	4	4	4	4	4	4
		難水溶性溶剤 (D1)	3	6	6	6	32	0	6	0	0
		両親媒性溶剤 (D2-1)	10	18	18	18	0	0	0	0	0
		両親媒性溶剤 (D2-2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		親水性溶剤 (D3)	5	9	9	9	1	0	0	33	79
		水性ポリウレタン樹脂(F)	5	0	0	0	0	0	0	0	0
		表面調整剤	1	1	1	10	1	1	1	1	1
		pH調整剤	1	2	2	2	2	2	2	2	2
		純水(E)	152	531	506	505	513	546	540	513	466
		固形分量 / %	20.4	11.8	11.8	12.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
		水(E)濃度 / %	75.7	84.3	84.3	83.2	84.2	87.9	87.2	84.2	78.9
		有機溶剤(D)濃度 / %	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	0.0	0.7	3.7	9.0
		比重	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
		VOC (g/L、計算値)	152.1	220.9	220.9	208.1	220.4	0.0	50.8	220.4	407.5
		表面張力 (mN/m)	28.1	28.1	27.6	25.0	26.5	33.3	30.5	30.6	30.2
		有機溶剤のSP値	9.76	9.76	9.76	9.76	9.85	—	9.85	9.82	9.82
		ΔSP	1.86	1.86	1.86	1.86	1.95	—	1.95	1.92	1.92
	評価	水性プライマー塗料組成物 貯蔵安定性	C	A	A	A	C	A	C	A	A
		水性プライマー塗料組成物 造膜性	C	A	A	A	A	C	C	C	C
		対旧塗膜 密着性	—	100/100	0/100	0/100	100/100	0/100	0/100	0/100	0/100
		対旧塗膜 外観	—	A	C	C	A	C	C	C	C
		対樹脂製被塗物 密着性	—	0/100	100/100	0/100	100/100	0/100	0/100	0/100	0/100
		対樹脂製被塗物 外観	—	C	A	C	A	C	C	C	C

[0173] 本発明は下記態様を包含する。

[1]

樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物を塗装して、第1下塗り

塗膜を形成することと、

前記第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料組成物を塗装して、着色ベース塗膜を形成することと、

前記着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料組成物を塗装して、クリヤー塗膜を形成することと、を備え、

前記水性プライマー塗料組成物は、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１７質量％以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃以上－１０℃以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５であり、

前記有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含み、

前記有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下であり、

前記水性プライマー塗料の全質量から前記水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である、複層塗膜の形成方法。

［２］

前記有機成分質量に占める前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上３５０ｇ／Ｌ以下である、上記［１］の複層塗膜の形成方法。

［３］

前記水性プライマー塗料の表面張力は、２６．０ｍＮ／ｍ以上３０．０ｍＮ／ｍ以下である、上記［１］または［２］の複層塗膜の形成方法。

［４］

前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を含む、上記［１］～［３］いずれかの複層塗膜の形成方法。

［５］

前記増粘剤（Ｃ）は、ウレタン会合型増粘剤を含む、上記［１］～［４］いずれかの複層塗膜の形成方法。

［６］

さらに、水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）を含有する、上記［１］～［５］いずれかの複層塗膜の形成方法。

［７］

前記樹脂製の被塗物は、基材と、前記基材の少なくとも一部を被覆する前記複層塗膜以外の塗膜とを備える、上記［１］～［６］いずれかの複層塗膜の形成方法。

［８］

前記樹脂製の被塗物の表面を構成するポリマーの溶解パラメータと、前記水性プライマー塗料組成物に含まれる前記有機溶剤（Ｄ）の溶解パラメータとの差が、２．５以下である、上記［１］～［７］いずれかの複層塗膜の形成方法。

［９］

前記第１下塗り塗膜を形成した後、前記水性着色ベース塗料を塗装する前に、

前記第１下塗り塗膜上に、水性サーフェイサーを塗装して、第２下塗り塗膜を形成することを備える、上記［１］～［８］いずれかの複層塗膜の形成方法。

［１０］

樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物により形成された第１下塗り塗膜と、

前記第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料により形成された着色ベース塗膜と、

前記着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料により形成されたクリヤー塗膜と、を有し、

前記水性プライマー塗料組成物は、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１７質量％以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃以上－１０℃以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５であり、

前記有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含み、

前記有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下であり、

前記水性プライマー塗料の全質量から前記水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である、複層塗膜。

［１１］

樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物により形成された第１下塗り塗膜と、

前記第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料により形成された着色ベース塗膜と、

前記着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料により形成されたクリヤー塗膜と、を有する複層塗膜の形成に用いられる水性プライマー塗料組成物であって、

水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１

７質量％以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃以上－１０℃以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５であり、

前記有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含み、

前記有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下であり、

前記水性プライマー塗料の全質量から前記水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である、水性プライマー塗料組成物。

産業上の利用可能性

[0174] 本発明によれば、ＶＯＣの排出量が十分に少なく、かつ、貯蔵安定性および樹脂製の被塗物に対する密着性に優れるプライマー塗料組成物を含む、オール水性の塗料組成物により形成された、外観に優れる複層塗膜が提供される。そのため、水性塗料組成物は、自動車の塗装、特に自動車補修用の塗装に適している。

請求の範囲

[請求項1] 樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物を塗装して、第１下塗り塗膜を形成することと、

前記第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料組成物を塗装して、着色ベース塗膜を形成することと、

前記着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料組成物を塗装して、クリヤー塗膜を形成することと、を備え、

前記水性プライマー塗料組成物は、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１７質量％以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃以上－１０℃以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５であり、

前記有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含み、

前記有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下であり、

前記水性プライマー塗料の全質量から前記水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である、複層塗膜の形成方法。

[請求項2] 前記有機成分質量に占める前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上３５０ｇ／Ｌ以下である、請求項１に記載の複層塗膜の形成方法。

[請求項3] 前記水性プライマー塗料の表面張力は、２６．０ｍＮ／ｍ以上３０．０ｍＮ／ｍ以下である、請求項１または２に記載の複層塗膜の形成方法。

[請求項4] 前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の複層塗膜の形成方法。

[請求項5] 前記増粘剤（Ｃ）は、ウレタン会合型増粘剤を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の複層塗膜の形成方法。

[請求項6] さらに、水性ポリウレタン樹脂（Ｆ）を含有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の複層塗膜の形成方法。

[請求項7] 前記樹脂製の被塗物は、基材と、前記基材の少なくとも一部を被覆する前記複層塗膜以外の塗膜とを備える、請求項１～６のいずれか一項に記載の複層塗膜の形成方法。

[請求項8] 前記樹脂製の被塗物の表面を構成するポリマーの溶解パラメータと、前記水性プライマー塗料組成物に含まれる前記有機溶剤（Ｄ）の溶解パラメータとの差が、２．５以下である、請求項１～７のいずれか一項に記載の複層塗膜の形成方法。

[請求項9] 前記第１下塗り塗膜を形成した後、前記水性着色ベース塗料を塗装する前に、

前記第１下塗り塗膜上に、水性サーフェイサーを塗装して、第２下塗り塗膜を形成することを備える、請求項１～８のいずれか一項に記載の複層塗膜の形成方法。

[請求項10] 樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物により形成された第１下塗り塗膜と、

前記第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料により形成された着色ベース塗膜と、

前記着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料により形成されたクリヤー塗膜と、を有し、

前記水性プライマー塗料組成物は、水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）

、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１７質量％以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃以上－１０℃以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５であり、

前記有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含み、

前記有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下であり、

前記水性プライマー塗料の全質量から前記水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である、複層塗膜。

[請求項11] 樹脂製の被塗物上に、水性プライマー塗料組成物により形成された第１下塗り塗膜と、

前記第１下塗り塗膜上に、水性着色ベース塗料により形成された着色ベース塗膜と、

前記着色ベース塗膜上に、水性２液型クリヤー塗料により形成されたクリヤー塗膜と、を有する複層塗膜の形成に用いられる水性プライマー塗料組成物であって、

水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、水性エポキシ樹脂（Ｂ）、増粘剤（Ｃ）、有機溶剤（Ｄ）および水（Ｅ）を含有し、固形分含有量が５質量％以上１７質量％以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が－４０℃

以上－１０℃以下であり、

前記水性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と前記水性エポキシ樹脂（Ｂ）との質量比（Ａ／Ｂ）は、６０／４０～９５／５であり、

前記有機溶剤（Ｄ）は、２０℃において水１００ｇに１ｇ未満溶解する難水溶性溶剤（Ｄ１）と、２０℃において水１００ｇに１ｇ以上６０ｇ未満溶解する両親媒性溶剤（Ｄ２）および２０℃において水１００ｇに６０ｇ以上溶解する親水性溶剤（Ｄ３）の少なくとも一方と、を含み、

前記有機溶剤（Ｄ）に占める前記難水溶性溶剤（Ｄ１）の割合は、１質量％以上６０質量％以下であり、

前記水性プライマー塗料の全質量から前記水（Ｅ）の質量を除いた有機成分質量に占める、前記有機溶剤（Ｄ）の質量は、３０ｇ／Ｌ以上５００ｇ／Ｌ以下である、水性プライマー塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/043448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/00(2006.01)i; ***C09D 123/00***(2006.01)i; ***C09D 163/00***(2006.01)i
FI: C09D5/00 D; C09D123/00; C09D163/00

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)

C09D5/00; C09D123/00; C09D163/00

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2009-173861 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 06 August 2009 (2009-08-06) claim 1, example 3	1-3, 5-11
A	claim 1, example 3	4
A	JP 2017-132902 A (NIPPON PAINT AUTOMOTIVE COATINGS CO., LTD.) 03 August 2017 (2017-08-03) entire text, all drawings	1-11
A	JP 7134389 B1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 09 September 2022 (2022-09-09) entire text, all drawings	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
02 February 2024	**20 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/043448

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-173861 A	06 August 2009	(Family: none)	
JP 2017-132902 A	03 August 2017	(Family: none)	
JP 7134389 B1	09 September 2022	CN 116783256 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/043448

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 5/00(2006.01)i; C09D 123/00(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i
FI: C09D5/00 D; C09D123/00; C09D163/00

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））

C09D5/00; C09D123/00; C09D163/00

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	JP 2009-173861 A (トヨタ自動車株式会社) 06.08.2009 (2009-08-06) 請求項１、実施例３	1-3, 5-11
A	請求項１、実施例３	4
A	JP 2017-132902 A (日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社) 03.08.2017 (2017-08-03) 全文、全図	1-11
A	JP 7134389 B1 (関西ペイント株式会社) 09.09.2022 (2022-09-09) 全文、全図	1-11

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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	国際調査報告の発送日
02.02.2024	20.02.2024

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/JP2023/043448

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-173861 A	06.08.2009	（ファミリーなし）	
JP 2017-132902 A	03.08.2017	（ファミリーなし）	
JP 7134389 B1	09.09.2022	CN 116783256 A	