

(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
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147693 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/08 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01) *C09D 105/00* (2006.01)
C09D 5/29 (2006.01) *C09D 201/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060865
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 23 日(23.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-099326 2011 年 4 月 27 日(27.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 井上 剛 (INOUE, Takeshi) [JP/JP]; 〒1440045 東京都大田区南六郷 3 丁目 1 2 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Tokyo (JP). 尾崎 透(OZAKI, Toru) [JP/JP]; 〒1440045 東京都大田区南六郷 3 丁目 1 2 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Tokyo (JP). 安達 順之 (ADACHI, Junshi) [JP/JP]; 〒1440045 東京都大田区南六郷 3 丁目 1 2 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Tokyo (JP). 繁谷 純 (SHIGETANI, Jun) [JP/JP]; 〒1440045 東京都大田区南六郷 3 丁目 1 2 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人小田島特許事務所 (Patent Profession Corporation Odajima Patent Office); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 9 番 1 5 号 日本自転車会館 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS MULTICOLOR COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水性多彩模様塗料組成物

(57) Abstract: An aqueous multicolor coating composition composed of a colored coating-particle component containing a coloring agent and an aqueous resin having a carboxyl group and another cross-linked functional group, and a coating formation component containing an aqueous resin having a carboxyl group, a hydrolysable silyl group, and another cross-linked functional group. The coating formation component includes a specific amount of polyvalent metal, thereby making it possible to obtain an aqueous multicolor coating composition in which the colored coating particles are not liable to be crushed during spray application as well as roller application, and that is multicolored with excellent clarity, has good adherence to cloth, and can form a multicolored coating having excellent long-term weather resistance.

(57) 要約: カルボキシル基及びそれ以外の他の架橋性官能基を有する水性樹脂と着色剤を含有する着色塗料粒子成分と、カルボキシル基及び加水分解性シリル基及びそれ以外の他の架橋性官能基を有する水性樹脂を含有する塗膜形成成分を含んでなる水性多彩模様塗料組成物の該塗膜形成成分に多価金属を特定量含ませることにより、スプレー塗装のみならずローラー塗装時においても着色塗料粒子が潰れ難く、多彩で鮮映性に優れ、また、下地との付着性が良好で長期の耐候性に優れた多彩模様塗膜を形成し得る水性多彩模様塗料組成物を得ることができる。

WO 2012/147693 A1

明 細 書

発明の名称：水性多彩模様塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、耐候性等の耐久性に優れ、スプレー塗装のみならずローラー塗装においても多彩で鮮映性に優れた多彩模様塗膜を形成し得る水性多彩模様塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 多彩模様塗料は、分散媒体中に、安定に分散した複数色の着色塗料粒子を含有する塗料であり、1回の塗装で複数色の多彩な模様を得ることができ、主として建築物等の塗装に使用されている。

近年、環境に対する配慮及び顧客の外観に対するニーズが多岐にわたっていることから、水系の多彩模様塗料の開発が要求されている。

[0003] 例えば、特開2005-15645号公報には、反応性官能基を有する水性樹脂、着色顔料、水、及び水存在下で反応可能な反応性化合物から調製された着色ゲル粒子を、水性樹脂及び特定の屈折率をもつ体質顔料を含有する透明艶消し塗料中に分散してなる水中水型多彩模様塗料組成物が開示されている。

[0004] 一般に、水性塗料は、溶剤系塗料と比較してタレやすい等の塗装作業性に劣る傾向があり、形成される塗膜に多彩な意匠性を付与することができ且つ塗装作業性の良好な、特に周囲環境への飛散が少ないローラー塗装作業性の良好な水性多彩模様塗料の開発が望まれている。

[0005] かかる状況下において、特開2007-262350号公報及び特開2009-173770号公報には、それぞれ、特定の組み合わせ増粘剤を含む水性多彩模様塗料及び樹脂ビーズを特定量含む水性多彩模様塗料が提案されている。

[0006] これらの文献によれば、該水性多彩模様塗料は、塗装後タレ等が生じにくく、ざらつき感の少ない多彩な意匠性のある塗膜を形成し得るが、ローラー

塗装作業時に、塗料に大きな負荷がかかると、着色塗料粒子が潰れて内包物が中から滲み出し、模様が不鮮明になるという不具合が生じることがある。

[0007] また、特開2008-202037号公報には、水溶性多糖類と特定の金属化合物の反応を利用して得られる粒状ゲル及び塗膜形成成分を含む塗料組成物において、塗膜形成成分に特定の金属化合物を含ませることによって塗料組成物の製造段階又は貯蔵中における粒状ゲルの内包物の滲み出しを抑制できることが記載されている。

しかしながら、上記の塗料組成物から形成される多彩模様塗膜は屋外での長期耐候性が不十分であり、改善の余地が残されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2005-15645号公報
特許文献2：特開2007-262350号公報
特許文献3：特開2009-173770号公報
特許文献4：特開2008-202037号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の主たる目的は、耐候性等の耐久性に優れ、スプレー塗装のみならずローラー塗装においても多彩で鮮映性に優れた多彩模様塗膜を形成し得る水性多彩模様塗料組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、今回、特定の塗膜形成成分と特定の着色塗料粒子成分を含む水性多彩模様塗料に、多価金属を特定量含ませることにより、ローラー塗装時においても着色塗料粒子が潰れ難く、多彩で鮮映性に優れ、また、下地との付着性が良好で長期の耐候性に優れた多彩模様塗膜を形成し得る水性多彩模様塗料組成物を得ることができるを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] かくして、本発明は、

(A) カルボキシル基及びそれ以外の他の架橋性官能基を有する水性樹脂 (a 1) と着色剤 (a 2) を含有する着色塗料粒子成分、並びに

(B) カルボキシル基及び加水分解性シリル基及びそれ以外の他の架橋性官能基を有する水性樹脂 (b 1) と多価金属化合物 (b 2) を含有する塗膜形成成分

を含んでなる水性多彩模様塗料組成物であって、

着色塗料粒子成分 (A) 及び塗膜形成成分 (B) の少なくとも一方が、水性樹脂 (a 1) 中の架橋性官能基及び水性樹脂 (b 1) 中の架橋性官能基と反応し得る官能基を 1 分子中に少なくとも 2 個有する化合物 (c) を含有し、

塗膜形成成分 (B) が、多価金属化合物 (b 2) を、金属換算で、水性樹脂 (b 1) 中のカルボキシル基 1 当量に対して 0.1 ~ 0.9 当量の割合で含有する

ことを特徴とする水性多彩模様塗料組成物を提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明の水性多彩模様塗料組成物によれば、着色塗料粒子成分 (A) と塗膜形成成分 (B) が架橋剤化合物 (c) を介して相互に反応して強固に結合すると共に、水性樹脂 (b 1) 中の加水分解性シリル基が加水分解により自己縮合し、さらに、水性樹脂 (a 1) 及び水性樹脂 (b 1) 中のカルボキシル基間の多価金属化合物 (b 2) による金属架橋が生成して、耐候性等の耐久性に非常に優れており、ローラー塗装のように塗料に大きな負荷がかかる塗装を行った場合でも着色塗料粒子が潰れることがなく、模様ムラ等の発生の少ない鮮映性に優れた多彩模様塗膜を形成せしめることができる。

[0013] また、透明性を有する塗膜形成成分を粒状化してなる塗料粒子成分 (C) をさらに含んでなる本発明の水性多彩模様塗料組成物によれば、形成される多彩模様塗膜の奥行き感をより一層向上させることができ、着色塗料粒子成分 (A) の色によっては石目調の質感も表現することができるという優れた

効果が得られる。

[0014] 以下、本発明の水性多彩模様塗料組成物及び該塗料組成物の塗装法についてさらに詳細に説明する。

発明を実施するための形態

[0015] <着色塗料粒子成分（A）>

本発明の水性多彩模様塗料組成物における着色塗料粒子成分（A）は、水性樹脂（a 1）及び着色剤（a 2）を含有するものである。

[0016] 水性樹脂（a 1）

水性樹脂（a 1）は、水中に溶解又は分散可能な樹脂であり、その樹脂種としては、特に制限されるものではなく、例えば、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等を挙げることができ、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。また、これらの樹脂は、例えば、ウレタン変性アクリル樹脂のように変性されていてもよく、又はグラフト重合されたものであってもよく、或いは分散粒子の形態であってもよい。

[0017] 水性樹脂（a 1）は、分散粒子の形態である場合には、単層構造（均質な粒状）又はコア・シェル構造等の多層構造を有することができ、コア・シェル構造の場合、コア及び／又はシェルは架橋されていてもよい。また、水性樹脂（a 1）が有するカルボキシル基は、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミノエタノール、2-メチル-2-アミノ-1-プロパノール等のアミン類；アンモニア等の塩基で部分的に又は実質的に完全に中和されていてもよい。

[0018] 水性樹脂（a 1）は、着色塗料粒子成分（A）の耐久性、耐候性等の観点から、アクリル系樹脂であることが好ましく、かかるアクリル系樹脂としては、少なくとも1種の（メタ）アクリロイル基含有化合物を、必要に応じて共重合可能な他の重合性不飽和モノマーとともに、（共）重合することによ

り得られる樹脂を挙げることができる。

[0019] (メタ) アクリロイル基含有化合物としては、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、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等の直鎖又は分岐状アルキル (メタ) アクリレート；シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート等の脂環式アルキル (メタ) アクリレート；ベンジル (メタ) アクリレート等のアラルキル (メタ) アクリレート；2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート等のアルコキシアルキル (メタ) アクリレート；パーフルオロアルキル (メタ) アクリレート；N，N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートのようなN，N-ジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート；(メタ) アクリルアミド；アリル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1，3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、1，4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルエタンジ (メタ) アクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルエタントリ (メタ) アクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルプロパントリ (メタ) アクリレート等の1分子中に少なくとも2個の重合性不飽和基を有する (メタ) アクリロイルモノマー；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (

メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、上記ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの ε -カプロラクトン変性体、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖含有 (メタ) アクリレート等の水酸基含有 (メタ) アクリロイルモノマー; (メタ) アクリル酸; アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート、ダイアセトン (メタ) アクリルアミド等のカルボニル基含有 (メタ) アクリロイルモノマー; グリシジル (メタ) アクリレート、 β -メチルグリシジル (メタ) アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルプロピル (メタ) アクリレート等のエポキシ基含有 (メタ) アクリロイルモノマー; イソシアナトエチル (メタ) アクリレート等のイソシアナト基含有 (メタ) アクリロイルモノマー; γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシリル基含有 (メタ) アクリロイルモノマー; ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート等の酸化硬化性基含有 (メタ) アクリロイルモノマー等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0020] また、共重合可能な他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリロニトリル; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物; スチレン、 α -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物; トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテレフタレート、ジビニルベンゼン等の1分子中に少なくとも2個の重合性不飽和基を有する多ビニル化合物; アリルアルコール; マレイン酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー; (メタ) アクロレイン、ホルミルスチロール、炭素数4~7のビニルアルキルケトン (例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等)、アセトアセトキシアリルエステル等のカルボニル基含有重合性不飽和モノマー; アリルグ

リシジルエーテル等のエポキシ基含有重合性不飽和モノマー；*m*-イソプロペニル- α ， α -ジメチルベンジルイソシアネート等のイソシアナト基含有重合性不飽和モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のアルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマー；エポキシ基含有重合性不飽和モノマー又は水酸基含有重合性不飽和モノマーと不飽和脂肪酸との反応生成物等の酸化硬化性基含有重合性不飽和モノマー等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0021] 本発明における水性樹脂（a1）は、カルボキシル基を有することによって、樹脂（a1）を水性化すると共に、製造安定性が向上する。

[0022] また、水性樹脂（a1）が有するカルボキシル基以外の他の架橋性官能基としては、例えば、水酸基、イソシアナト基、アミノ基、アミド基、カルボニル基等が挙げられ、耐候性、貯蔵安定性等の観点から、特にカルボニル基が望ましい。

[0023] カルボキシル基及びカルボニル基を有する水性樹脂（a1）としては、例えば、モノマー成分の少なくとも1部として、（メタ）アクリル酸及び／又は前述の如き他のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーと前述の如きカルボニル基含有（メタ）アクリロイルモノマー及び／又は他のカルボニル基含有重合性不飽和モノマーを使用し、その他の（メタ）アクリロイル基含有化合物及び／又はその他の重合性不飽和モノマーと共重合させることにより製造することができる。かかる（メタ）アクリル酸及び他のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー並びにカルボニル基含有（メタ）アクリロイルモノマー及び他のカルボニル基含有重合性不飽和モノマーの使用量は、共重合に供される全重合性不飽和モノマーの合計質量を基準にして、（メタ）アクリル酸及び他のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーは通常0.05～10質量%、好ましくは0.1～3質量%の範囲内、そしてカルボニル基含有（メタ）アクリロイルモノマー及びカルボニル基含有重合性不飽和モノマーは通常0.2～30質量%、好ましくは0.3～15質量%の範囲内であることができる。

[0024] 上記モノマーの重合方法は、特に制限されるものではなく、例えば、一般的な乳化重合法に従い、乳化剤の存在下に、上記モノマーを（共）重合させることにより行うことができる。該乳化剤としては、それ自体既知の乳化剤を使用することができ、具体的には、例えば、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、両イオン性乳化剤が挙げられ、また、重合性不飽和基とアニオン性基又はノニオン性基の両者を分子中に含有する反応性乳化剤等を使用することもできる。その使用量は、全重合性不飽和モノマーの合計質量を基準にして、通常0.5～6質量%、好ましくは1～4質量%の範囲内であることができる。生成するエマルション粒子は、通常50～500nm、好ましくは100～400nm、さらに好ましくは100～300nmの範囲内の平均粒子径を有することができる。本明細書において、「平均粒子径」は、サブミクロン粒子アナライザーN4（商品名、ベックマン・コールター株式会社製、粒度分布測定装置）にて、試料を脱イオン水にて測定に適した濃度に希釈して、常温（20℃程度）で測定される値である。

[0025] 水性樹脂（a1）は、一般に0.1～50mg KOH/g、好ましくは0.1～25mg KOH/g、さらに好ましくは0.1～20mg KOH/gの範囲内の酸価、及び一般に0～250mg KOH/g、好ましくは0～225mg KOH/g、さらに好ましくは0～200mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することができる。また、水性樹脂（a1）は、一般に2000～5000000、好ましくは10000～3000000、さらに好ましくは50000～1000000の範囲内の重量平均分子量を有することができる。

[0026] 本明細書において、「重量平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSKgel GMHHR-L」（商品名、東ソー社製）を1本使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：ジメチルホルムアミド（臭化リチウムとリン酸をそれぞれ10mM含む）、測定温度：25℃、流速：1mL/minの条件下で測定することができる。

。

[0027] 着色剤 (a 2)

着色塗料粒子成分 (A) が含有する着色剤 (a 2) には、着色顔料、光輝性顔料、蛍光材等が包含される。

[0028] 着色顔料としては、例えば、二酸化チタン等の白色顔料；カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック等の黒色顔料；黄色酸化鉄、チタンイエロー、モノアゾイエロー、縮合アゾイエロー、アゾメチンイエロー、ビスマスバナデート、ベンズイミダゾロン、イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、ベンジジンイエロー、パーマネントイエロー等の黄色顔料；パーマネントオレンジ等の橙色顔料；赤色酸化鉄、ナフトール A S 系アゾレッド、アンサンシロン、アンスラキノニルレッド、ペリレンマルーン、キナクリドン系赤顔料、ジケトピロロピロール、ウォッチングレッド、パーマネントレッド等の赤色顔料；コバルト紫、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料；コバルトブルー、フタロシアニンブルー、スレンブルー等の青色顔料；フタロシアニングリーン等の緑色顔料等を挙げることができ、また、光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム粉、ブロンズ粉、銅粉、錫粉、リン化鉄、亜鉛粉等のメタリック顔料；金属酸化物コーティング雲母粉、マイカ状酸化鉄等の真珠光沢調顔料等を挙げることができ、これらの顔料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。上記白色顔料としての二酸化チタンには、平均粒子径が 10～80 nm のマイクロチタンや光触媒活性を有するアナターゼ型二酸化チタン等の機能性二酸化チタンも包含される。

[0029] 蛍光材としては、蛍光性又は蓄光性の顔料及び染料を挙げることができ、例えば、ジフェニルエチレン系、オキサゾール系、チアゾール系、イミダゾール系、トリアゾール系、ピラゾール系、フラン系、チオフェン系、ペリジカルボン酸アミド系、クマリン系の有機系化合物；硫化亜鉛、ストロンチウムアルミネート、カルシウムアルミネート等の金属化合物に、銅、銀、マン

ガン、ユーロピウム等の金属を添加させた無機系化合物等を挙げることができる。これら着色剤（a 2）は、目的とする色彩に応じて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。

[0030] 着色剤（a 2）の配合量は、その種類に応じて広い範囲にわたって変えることができるが、水性樹脂（a 1）の質量を基準にして、通常1～400質量%、特に2～300質量%、さらに特に2～250質量%の範囲内であることが好適である。

[0031] また、着色塗料粒子成分（A）においては、着色剤（a 2）と共に、体質顔料を使用することもできる。その具体例としては、バリタ粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、クレー、ホワイトカーボン、珪藻土、タルク、炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、グロスホワイト、珪砂、石英粉等が挙げられ、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。かかる体質顔料の配合量は、その種類に応じて広い範囲にわたって変えることができるが、水性樹脂（a 1）の質量を基準にして、通常0～1000質量%、特に0～800質量%、さらに特に1.0～750質量%の範囲内であることができる。

[0032] 本発明における着色塗料粒子成分（A）は、水性樹脂（a 1）及び着色剤（a 2）を含む水性着色塗料が、水溶性多糖類の金属塩で形成された殻に内包された粒子構造を有する成分であることが好ましい。かかる構造をもつ着色塗料粒子成分（A）は、例えば、水性樹脂（a 1）及び着色剤（a 2）を含む水性着色塗料と水溶性多糖類（a 3）とを含む組成物を、金属化合物（a 4）を含む水性媒体と接触させることにより得ることができる。

[0033] 水溶性多糖類（a 3）には、水性媒体中で、一価又は多価の金属イオンと接触したときに水不溶性もしくは難溶性のゲルに変化する（ゲル化する）能力を有する多糖類が包含され、具体的には、例えば、アルギン酸又はそのアルカリ金属塩、ジェランガム、カラギーナン、バイオガム、ガラクトマンナン誘導体、アルギン酸もしくはその誘導体、セルロース誘導体、ゼラチン、カゼイン、アルブミン等、あるいはこれらを酸化、メチル化、カルボキシメ

チル化、ヒドロキシエチル化、ヒドロキシプロピル化、硫酸化、リン酸化、カチオン化等によって化学変性させたもの等を挙げることができ、これらはそれぞれ単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0034] 水溶性多糖類（a 3）は、着色塗料粒子成分（A）の内包物の水性媒体中への流出を抑制すると共に、ざらつき感が少ない塗膜を形成し、また、ローラー塗装においても鮮映性が良好な耐候性に優れた塗膜を形成せしめることができるという観点から、水性樹脂（a 1）及び着色剤（a 2）の合計質量を基準にして、一般に0.5～10質量%、好ましくは0.7～9.0質量%、さらに好ましくは1.0～8.0質量%の範囲内で使用することができる、これによって、着色塗料粒子成分（A）の貯蔵安定性や本発明の水性多彩模様塗料組成物を用いて形成される塗膜のざらつき感を少なくすることができる。

[0035] 上記水性着色塗料及び水溶性多糖類（a 3）を含む組成物は、金属化合物（a 4）を含有する水性媒体と接触すると、該組成物中の水溶性多糖類（a 3）が水性媒体中の金属化合物（a 4）に由来する金属イオンと水に不溶性又は難溶性の塩を形成し、水性着色塗料を粒状ゲル化させ、それによって着色塗料粒子成分（A）が形成される。

[0036] 上記金属化合物（a 4）は、水性媒体中で、水溶性多糖類（a 3）と水不溶性もしくは難溶性の塩を形成し得る一価又は多価の金属イオンを生成し得る化合物であり、その成分の少なくとも一部として有機酸金属塩を含むことが望ましい。

[0037] 金属化合物（a 4）の少なくとも一部として有機酸金属塩を使用することによって、内包物の流出のない、貯蔵安定性に優れ、かつローラー塗装によっても潰れ難い着色塗料粒子成分（A）を容易に形成せしめることができ、また、多彩模様塗膜の耐候性等の塗膜物性を良好なものとすることができる。

[0038] かかる有機酸金属塩における金属種としては、形成される着色塗料粒子成分（A）の強度等の観点から、多価金属が好適であり、例えば、マグネシウ

ム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の元素周期表 2 族元素；チタン、ジルコニウム等の元素周期表 4 族元素；クロム、モリブデン等の元素周期表 6 族元素；マンガン等の元素周期表 7 族元素；鉄、ルテニウム等の元素周期表 8 族元素；コバルト、ロジウム等の元素周期表 9 族元素；ニッケル、パラジウム等の元素周期表 10 族元素；銅、銀等の元素周期表 11 族元素；亜鉛、カドミウム等の元素周期表 12 族元素、アルミニウム等の元素周期表 13 族元素；セリウム等の元素周期表 16 族元素等を挙げることができ、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。また、上記多価金属に加えて、ナトリウム、カリウム等の元素周期表 1 族元素の金属を併用することもできる。上記金属化合物（a 4）における金属種としては、中でも、元素周期表 2 族元素、特にカルシウムが好適である。

[0039] 上記有機酸金属塩における有機酸としては、上記例示した如き金属と塩を形成しうる化合物であれば特に制限はなく、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、シュウ酸、フマル酸、コハク酸、リン酸、クエン酸、グルコン酸等を挙げることができる。中でも、着色塗料粒子成分（A）の貯蔵安定性等の観点から、分子量が 50～1000、特に 50～400、さらに特に 170～400 の範囲内の有機酸が適している。

[0040] 有機酸金属塩としては、着色塗料粒子成分（A）の製造安定性、貯蔵安定性の観点から、中でも、特に、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム及び乳酸カルシウムが好適である。

[0041] また、金属化合物（a 4）は、上記有機酸金属塩に加えて、金属水酸化物を含有することが望ましい。これにより、着色塗料粒子成分（A）の貯蔵安定性、製造安定性に加えて、本発明の水性多彩模様塗料組成物から形成される多彩模様塗膜のざらつき感が少なくなると共に、ローラー塗装で得られた多彩模様塗膜の鮮映性をさらに良好なものとすることができる。

[0042] このような目的で使用される金属水酸化物の金属種の具体例としては、上述したものに加え、元素周期表 1 族元素に属するアルカリ金属を挙げることができる。

- [0043] 上記金属化合物（a 4）において、有機酸金属塩と金属水酸化物を併用する場合、その使用割合は、着色塗料粒子成分（A）の貯蔵安定性、形成多彩模様塗膜のざらつき感の抑制、形成多彩模様塗膜の鮮映性等の観点から、有機酸金属塩／金属水酸化物のモル比で、一般に99／1～10／90、特に90／10～15／85、さらに特に85／15～20／80の範囲内であることが適している。
- [0044] 金属化合物（a 4）は、水等の水性媒体中にその少なくとも一部を溶解させることにより、金属イオンを含有する水性媒体を調製することができる。その際、金属化合物（a 4）は水性媒体中に全部溶解している必要はなく、一部のみが溶解した状態であってもよい。
- [0045] 水性媒体中における金属化合物（a 4）の濃度は、厳密に制限されるものではないが、通常0.05～20質量%、好ましくは0.05～15質量%の範囲内であることができる。
- [0046] 上記水性媒体は、着色塗料粒子成分（A）の貯蔵安定性及び製造安定性の点から、pHを通常4.0～13.7、好ましくは7.0～13.5の範囲内に調整することが好ましい。
- [0047] 上記水性着色塗料及び水溶性多糖類（a 3）を含む組成物と、金属化合物（a 4）由来の金属イオンを含有する水性媒体との接触は、例えば、注射器の先端から該組成物を水性媒体中に滴下する方法；該組成物を遠心力を利用して飛散させ、水性媒体中に滴下する方法；スプレーノズルの先端から該組成物を霧化させ、水性媒体中に滴下する方法；該組成物を水性媒体中に加え、分散機で攪拌混合する方法等の方法により行うことができる。
- [0048] 着色塗料粒子成分（A）の製造において、上記組成物及び水性媒体は、着色塗料粒子成分（A）の貯蔵安定性、ならびに本発明の水性多彩模様塗料組成物から形成される多彩模様塗膜のざらつき感の抑制、多彩模様塗膜の鮮映性及び耐候性等の観点から、組成物中に含まれる水溶性多糖類（a 3）中のカルボキシル基1当量に対して、水性媒体に含まれる金属化合物（a 4）を、金属換算量で、1.5当量以下、特に0.2以上で且つ1.0当量未満の

範囲内、さらに特に0.2～0.9当量の範囲内で含有することが好ましい。

[0049] 上記水性着色塗料は、さらに、必要に応じて、増粘剤、バルーン粒子等の比重調整材、消泡剤、硬化触媒、顔料分散剤、芳香剤、脱臭剤、抗菌剤、中和剤、界面活性剤、水性撥水剤、分散剤、防腐剤、防カビ剤、凍結防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、造膜助剤、亜鉛ウヰスカ、ホルムアルデヒド吸着剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム等の難燃化剤等を含有することができる。

[0050] かくして、水性樹脂（a1）及び着色剤（a2）を含む水性着色塗料が、水溶性多糖類の金属塩で形成された殻に内包された粒子構造を有する着色塗料粒子成分（A）を得ることができる。

[0051] <塗膜形成成分（B）>

本発明の水性多彩模様塗料組成物は、形成される多彩模様塗膜の耐候性等の塗膜物性を確保するために、着色塗料粒子成分（A）に加えて、塗膜形成成分（B）を含有する。塗膜形成成分（B）は、それ自体成膜性を有するものであり、多彩模様塗膜の耐候性、ローラー塗装で得られる多彩模様塗膜の鮮映性等の観点から、カルボキシル基及び加水分解性シリル基及びそれ以外の他の架橋性官能基を有する水性樹脂（b1）と多価金属化合物（b2）を含有するものである。

[0052] 水性樹脂（b1）

塗膜形成成分（B）に含まれる水性樹脂（b1）は、カルボキシル基及び加水分解性シリル基及びそれ以外の他の架橋性官能基を有するものである。水性樹脂（b1）は、カルボキシル基を有することによって、水性化されると共に、多彩模様塗膜の耐候性を向上させるのに貢献する。また、水性樹脂（b1）が加水分解性シリル基を有することによって、本発明の水性多彩模様塗料組成物から形成される多彩模様塗膜の耐候性及び下地、例えば多彩模様塗膜の下に設けられる下塗り塗膜との付着性がより一層向上する。

[0053] 本明細書において、「加水分解性シリル基」は、加水分解によりシラノー

ル基を生成し、当該シラノール基が脱水縮合して、シロキサン結合を形成することができる基であって、ケイ素原子に直接結合した一価の加水分解性原子（水と反応することによりシラノール基を生成する原子）、例えば、ハロゲン原子及びケイ素原子に直接結合した一価の加水分解性基（水と反応することによりシラノール基を生成する基）、例えば、アルコキシ基の両方又は一方を有するシリル基が包含される。

[0054] 上記加水分解性シリル基の具体例としては、例えば、トリクロロシリル基、トリブロモシリル基等のハロゲン化シリル基；トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基、トリブトキシシリル基等のトリアルコキシシリル基；クロロジメトキシ基、クロロジエトキシ基等のハロジアルコキシ基等が挙げられ、なかでも、トリアルコキシシリル基が好ましい。

[0055] また、水性樹脂（b 1）が有する他の架橋性官能基としては、例えば、水酸基、イソシアナト基、アミノ基、アミド基、カルボニル基等が挙げられ、耐候性、貯蔵安定性等の観点から、特にカルボニル基が望ましい。

[0056] カルボキシル基、加水分解性シリル基及びカルボニル基を含有する樹脂は、例えば、モノマー成分の少なくとも一部として、（メタ）アクリル酸及び／又は前述の如き他のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマー；ならびに前述の如きカルボニル基含有（メタ）アクリロイルモノマー及び／又は他のカルボニル基含有重合性不飽和モノマーを使用し、前述の如きその他の（メタ）アクリロイル基含有化合物及び／又はその他の重合性不飽和モノマーと共重合させることにより製造することができる。かかるモノマー成分の使用量は、形成される多彩模様塗膜の耐候性及び下塗り塗膜との付着性、塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、共重合に供される全重合性不飽和モノマーの合計質量を基準にして、（メタ）アクリル酸及び他のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーは通常 0.05～10 質量%、特に 0.03～6 質量%、さらに特に 0.1～3 質量%の範囲内；加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマーは通常 0.0

1～10質量%、特に0.03～7質量%、さらに特に0.05～5質量%の範囲内；そしてカルボニル基含有（メタ）アクリロイルモノマー及び他のカルボニル基含有重合性不飽和モノマーは通常0.2～30質量%、特に0.25～20質量%、さらに特に0.3～15質量%の範囲内であることが好ましい。

[0057] 上記加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（メタ）アクリロキシエチルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシブチルフェニルジメトキシシラン、ビニルモノヒドロキシジメトキシシラン、ビニルトリヒドロキシシラン等が挙げられる。

[0058] 上記モノマーの重合方法は、特に制限されるものではなく、例えば、一般的な乳化重合法に従い、乳化剤の存在下に、上記モノマー成分を（共）重合させることにより行うことができる。該乳化剤としては、それ自体既知の乳化剤を使用することができ、具体的には、例えば、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、両イオン性乳化剤が挙げられ、また、重合性不飽和基とアニオン性基又はノニオン性基の両者を分子中に含有する反応性乳化剤等を使用することもできる。その使用量は、全重合性不飽和モノマーの合計質量を基準にして通常0.5～6質量%、好ましくは1～4質量%の範囲内であることができる。生成するエマルション粒子は、通常50～500nm、好ましくは100～400nm、さらに好ましくは100～300nmの範囲内の平均粒子径を有することができる。

[0059] また、上記共重合の際に、相異なるモノマー成分を多段階に分けて重合させ、水性樹脂（b1）をコア・シェル型等の多層状とすることによって、多彩模様塗膜の耐候性や造膜性を向上させることができる。

[0060] 水性樹脂（b 1）は、一般に0.5～100mg KOH/g、好ましくは1～75mg KOH/g、さらに好ましくは1～50mg KOH/gの範囲内の酸価、及び一般に0～250mg KOH/g、好ましくは0～225mg KOH/g、さらに好ましくは1～200mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することができる。また、水性樹脂（a 1）は、一般に2000～5000000、好ましくは10000～3000000、さらに好ましくは50000～1000000の範囲内の重量平均分子量を有することができる。

[0061] 多価金属化合物（b 2）

塗膜形成成分（B）は多価金属化合物（b 2）を含有し、それによって、本発明の水性多彩模様塗料組成物の貯蔵安定性、該塗料組成物をローラー塗装した時の模様の鮮映性、形成される多彩模様塗膜の耐候性等を向上させることができる。

[0062] 多価金属化合物（b 2）としては、水性媒体中で水性樹脂（b 1）が有するカルボキシル基と金属架橋を形成することができる多価金属イオンを遊離し得る化合物を使用することができ、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の元素周期表2族元素；チタン、ジルコニウム等の元素周期表4族元素；クロム、モリブデン等の元素周期表6族元素；マンガン等の元素周期表7族元素；鉄、ルテニウム等の元素周期表8族元素；コバルト、ロジウム等の元素周期表9族元素；ニッケル、パラジウム等の元素周期表10族元素；銅、銀等の元素周期表11族元素；亜鉛、カドミウム等の元素周期表12族元素、アルミニウム等の元素周期表13族元素；セリウム等の元素周期表14族元素等の金属元素を含有する化合物を挙げることができ、中でも、元素周期表2族元素、特にカルシウムを含有する化合物が好適である。

多価金属化合物（b 2）としては、上記金属の有機酸塩、水酸化物、酸化物、炭酸塩等が挙げられる。

[0063] 本発明においては、多彩模様塗膜の耐候性を向上させるとともに、塗料貯

蔵安定性が良好であり、また、ローラー塗装時の多彩模様塗膜の鮮映性に優れる等の観点から、多価金属化合物（b 2）がその成分の一部として有機酸金属塩を含むことが好ましい。上記有機酸金属塩における有機酸としては、着色塗料粒子成分（A）における金属化合物（a 4）の説明において例示した化合物の中から適宜選択して使用することができる。

[0064] 多価金属化合物（b 2）の含有量は、塗膜形成成分（B）に含まれる水性樹脂（b 1）中のカルボキシル基 1 当量に対して、金属換算で、一般に 0.1～0.9 当量、特に 0.15～0.8 当量、さらに特に 0.15～0.5 当量の範囲内であることが好ましい。多価金属化合物（b 2）の使用量が 0.1 当量未満では、ローラー塗装作業性及び形成多彩模様塗膜の鮮映性が不十分であり、反対に 0.9 当量を超えると、ローラー塗装作業性、塗料貯蔵安定性、塗膜の耐候性等が不十分となる。

[0065] 塗膜形成成分（B）には、必要に応じて、さらに、着色顔料、光輝性顔料、蛍光材、体質顔料、その他の塗料用添加剤等を含ませることができる。着色顔料、光輝性顔料及び蛍光材としては前述した着色剤（a 2）について例示したものが挙げられる。また、該その他の塗料用添加剤としては、例えば、増粘剤、樹脂ビーズ、中和剤、帯電防止剤、軟化剤、抗菌剤、香料、硬化触媒、pH 調整剤、調湿剤、粉状もしくは微粒子状の活性炭、光触媒酸化チタン、水性撥水剤、分散剤、消泡剤、防腐剤、防カビ剤、凍結防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、造膜助剤、亜鉛ウイスカ、硬化促進剤、アルデヒド吸着剤、ワックス、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム等の難燃化剤等が挙げられる。

[0066] これらのうち、増粘剤としては、それ自体既知のものを制限なく使用することができ、その具体例としては、例えば、水溶性ケイ酸アルカリ、モンモリロナイト、コロイド状アルミナ等の無機系化合物；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の繊維素誘導体系化合物；プルロニックポリエーテル、ポリエーテルジアルキルエステル、ポリエーテルジアルキルエーテル、ポリエーテルウレタン変性物、ポリエー

テルエポキシ変性物等のポリエーテル系化合物；ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のポリアクリル酸系化合物；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルベンジルアルコール共重合体等のポリビニル系化合物；カゼイン酸ソーダ、カゼイン酸アンモニウム等のタンパク質誘導体；ビニルメチルエーテル－無水マレイン酸共重合体の部分エステル、乾性油脂肪酸アリルアルコールエステル－無水マレイン酸共重合体等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。中でも、増粘剤としてポリアクリル酸系化合物を使用することが好ましく、それによって、多彩模様塗膜の耐候性、ローラー塗装作業性やローラー塗装により形成される多彩模様の鮮映性を向上させることができる。

[0067] 該増粘剤の使用量は、本発明の水性多彩模様塗料組成物の固形分質量を基準にして、通常０．０１～１０質量％、好ましくは０．０５～５質量％、さらに好ましくは０．０３～７．５質量％の範囲内であることができる。

[0068] また、塗膜形成成分（Ｂ）は、形成される多彩模様塗膜の適度な艶消し感及び鮮映性、長期の耐候性などの観点から、樹脂ビーズを含むことが好ましい。かかる樹脂ビーズとしては、例えば、アクリル樹脂ビーズ、ポリスチレン樹脂ビーズ、ポリエチレン樹脂ビーズ、ポリプロピレン樹脂ビーズ、ウレタン樹脂ビーズ、シリコン樹脂ビーズ、フッ素樹脂ビーズ、ポリエステル樹脂ビーズ、ポリアミド樹脂ビーズ、ナイロン樹脂ビーズ等が挙げられる。上記樹脂ビーズの配合量は、塗膜形成成分（Ｂ）の固形分を基準として、通常１～１００質量％、好ましくは３～７５質量％、さらに好ましくは５～５０質量％の範囲内であることが好適である。

[0069] 架橋剤化合物（ｃ）

本発明において、着色塗料粒子成分（Ａ）及び塗膜形成成分（Ｂ）の少なくとも一方が、水性樹脂（ａ１）中の架橋性官能基及び水性樹脂（ｂ１）中の架橋性官能基と反応し得る官能基を１分子中に少なくとも２個有する化合物（ｃ）を含有し、その結果、着色塗料粒子成分（Ａ）と塗膜形成成分（Ｂ

）は、多彩模様塗膜形成段階で、架橋剤化合物（c）を介して相互に反応し、強固に架橋結合して、長期の耐候性、耐水性等に優れた多彩模様塗膜を形成する。

[0070] 上記架橋剤化合物（c）が有することができる官能基としては、例えば、水酸基、イソシアナト基、アルキルエーテル基、イミノ基、アミノ基、アミド基、カルボニル基、エポキシ基、ヒドラジン基、セミカルバジド基、ビスアセチルジヒドラゾン基等が挙げられ、そのような官能基を1分子中に少なくとも2個有する化合物としては、例えば、後述するヒドラジン誘導体の他に、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、メラミン化合物、ポリアミン化合物、ポリアミド化合物、カルボニル基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂等を挙げることができる。

[0071] 水性樹脂（a1）及び水性樹脂（b1）がそれぞれ有する架橋性官能基と、架橋剤化合物（c）に含まれる官能基との組み合わせとしては、塗膜の乾燥条件下に相互に反応し得る組み合わせであれば特に制限されるものではなく、具体的には、例えば、水酸基とイソシアネート基、水酸基とアルキルエーテル基、水酸基とイミノ基、アミノ基とエポキシ基、アミド基とエポキシ基、カルボニル基とヒドラジン基、カルボニル基とヒドラジド基、カルボニル基とセミカルバジド基、及びカルボニル基とビスアセチルジヒドラゾン基等の組み合わせが挙げられ、常温一液架橋することができるという観点から、特に、カルボニル基とヒドラジド基の組み合わせが好適である。

[0072] 本発明の水性多彩模様塗料組成物において、多彩模様塗膜の耐候性、下塗り塗膜との付着性、塗料貯蔵安定性、ローラー塗装で形成される塗膜の鮮映性等のすべてを同時に満足する塗料組成物を得るためには、水性樹脂（a1）がカルボキシル基及びカルボニル基を含有するものであり、かつ水性樹脂（b1）がカルボキシル基、トリアルコキシシリル基及びカルボニル基を含有するものであり、着色塗料粒子成分（A）及び／又は塗膜形成成分（B）が、架橋剤化合物（c）として、カルボニル基と反応するヒドラジン誘導体を含有することが望ましい。

[0073] 上記ヒドラジン誘導体としては、例えば、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、蓚酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等の炭素数2～18の飽和脂肪族カルボン酸のジヒドラジド；マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等のモノオレフィン性不飽和ジカルボン酸のジヒドラジド；フタル酸、テレフタル酸又はイソフタル酸のジヒドラジド；ピロメリット酸のジヒドラジド、トリヒドラジド又はテトラヒドラジド；ニトリロトリ酢酸トリヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド；エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド；カルボン酸低級アルキルエステル基を有する低重合体をヒドラジン又はヒドラジン水化物（ヒドラジンヒドラー）と反応させてなるポリヒドラジド等；炭酸ジヒドラジド、ビスセミカルバジド；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート及びそれから誘導されるポリイソシアネート化合物にN, N-ジメチルヒドラジン等のN, N-置換ヒドラジンや上記例示のヒドラジドを過剰に反応させて得られる多官能セミカルバジド；該ポリイソシアネート化合物とポリエーテルポリオール類やポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類等の親水性基を含む活性水素化合物との反応物中のイソシアネート基に上記例示のジヒドラジドを過剰に反応させて得られる水系多官能セミカルバジド；該多官能セミカルバジドと水系多官能セミカルバジドとの混合物；ビスアセチルジヒドラゾン等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0074] <水性多彩模様塗料組成物及びその塗装>

本発明の水性多彩模様塗料組成物は、上記の如くして得られる着色塗料粒子成分（A）と塗膜形成成分（B）を混合することにより容易に調製することができ、両者を混合する際には、塗料分野で通常使用される添加剤、水等を必要に応じて配合することができる。着色塗料粒子成分（A）と塗膜形成

成分（Ｂ）の配合割合は、得られる多彩模様塗膜の意匠性、耐候性等の観点から、着色塗料粒子成分（Ａ）／塗膜形成成分（Ｂ）の固形分質量比で、一般に１／９９～６０／４０、好ましくは５／９５～５５／４５、さらに好ましくは１０／９０～５０／５０の範囲内にすることができる。

[0075] ＜塗料粒子成分（Ｃ）＞

本発明の水性多彩模様塗料組成物には、着色塗料粒子成分（Ａ）及び塗膜形成成分（Ｂ）に加えて、必要に応じてさらに、透明性を有する塗料粒子成分（Ｃ）を含ませることができる。塗料粒子成分（Ｃ）は、カルボキシル基及びそれ以外の他の架橋性官能基を有することが好ましい。

塗料粒子成分（Ｃ）は、透明性を有する塗膜を形成する塗料組成物を粒状化してなるものである。

[0076] 本発明の水性多彩模様塗料組成物は、塗料粒子成分（Ｃ）をさらに含むことによって、形成される塗膜の奥行き感をより一層向上させることができる。

[0077] 本発明の組成物では、塗料粒子成分（Ｃ）を含まなくても、着色塗料粒子成分（Ａ）に基づく着色剤（a 2）の種類と組み合わせを適宜選ぶことによって、石目調の模様塗膜を形成することができるが、塗料粒子成分（Ｃ）を着色塗料粒子成分（Ａ）と併用することによって、石目調の質感、素材感が著しく向上し、本物の石に近い外観の意匠とすることができる。

ここで「透明性を有する」なる用語は、完全な透明である場合のみならず、半透明の状態も包含し、無色であっても有色であってもよい。

[0078] 透明性を有する塗料粒子成分（Ｃ）は、例えば、前述した着色塗料粒子成分（Ａ）の製造において、着色剤（a 2）を使用しないか、使用したとしても、形成される塗膜の透明性を害しない程度、例えば、水性樹脂（a 1）の固形分を基準として１．０質量％未満、好ましくは０．５質量％以下の量で使用するにより、着色塗料粒子成分（Ａ）と同様にして製造することができる。

[0079] また、塗料粒子成分（Ｃ）は、粒状化する前の組成物から形成される塗膜

が透明性を有する限り、体質顔料を含んでいてもよい。透明性を有する塗料粒子成分（C）が体質顔料を含む場合、その含有量は、塗料粒子成分（C）に含まれる水性樹脂（b 1）の固形分を基準にして、100質量%以下、好ましくは80質量%以下であることができる。

[0080] 本発明の水性多彩模様塗料組成物において、粒子成分として、着色塗料粒子成分（A）に加えて透明性を有する塗料粒子成分（C）を併用する場合、その併用比率は、得られる多彩模様塗膜の意匠性等の観点から、着色塗料粒子成分（A）／透明塗料粒子成分（C）の固形分質量比で、一般に20／80～99／1、好ましくは25／75～97／3、さらに好ましくは30／70～95／5の範囲内とすることができる。

[0081] 本発明の水性多彩模様塗料組成物は、基材表面に塗装することにより、多彩な意匠性を有し、耐水性等の性能に優れた多彩模様塗膜を形成せしめることができる。

[0082] 本発明の水性多彩模様塗料組成物を適用することができる基材表面としては、特に制限されるものではないが、例えば、石膏ボード、コンクリート壁、コンクリートブロック、サイディングボード、モルタル壁、スレート板、PC板、ALC板、セメント珪酸カルシウム板、木材、石材、プラスチック成形物、陶磁器、磁器タイル、金属加工材等の基材の表面、これら基材上に設けられたアクリル樹脂系、アクリルウレタン樹脂系、ポリウレタン樹脂系、フッ素樹脂系、シリコン樹脂、シリコンアクリル樹脂系、酢酸ビニル樹脂系、エポキシ樹脂系等の塗膜面、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、紙、布等の材質からなる壁紙面等を挙げることができる。

[0083] 本発明の水性多彩模様塗料組成物は、それ自体既知の塗装手段を用いて塗装を行うことができ、例えば、ローラー、エアスプレー、エアレススプレー、リシガン、万能ガン、ハケ、ロールコーター等と塗装法から基材の種類、用途等に応じて適宜選択して使用することができる。また、本発明の水性多彩模様塗料組成物は、塗膜外観を損なわない範囲で複数回塗り重ねることもできる。

- [0084] 形成塗膜の乾燥は、使用した塗料組成物の組成等に応じて、加熱乾燥、強制乾燥又は常温乾燥のいずれかの方法で行うことができる。
- [0085] 本発明の水性多彩模様塗料組成物は、場合により、基材表面に予め下塗り塗料を塗装した後、形成される下塗り塗面上に塗装することができる。
- [0086] 上記下塗り塗料としては、基材表面の種類や状態等に応じて適宜選択することができる。例えば、シーラー、下地調整材等の下塗り塗料を使用することができる。また、通常の上塗り塗料を本発明の水性多彩模様塗料組成物の下地形成用塗料として塗装することも可能である。
- [0087] かかる下地形成用として用いられる上塗り塗料としては、例えば、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド系樹脂、生分解性樹脂等の樹脂種よりなる水系又は溶剤系の樹脂を樹脂バインダーとして含んでなる塗料を挙げることができ、水系の樹脂を含んでなる水性塗料を使用することが好ましい。
- [0088] 上記下地形成用塗料の塗装は、それ自体既知の塗装手段を用いて行うことができ、例えば、ローラー、エアスプレー、エアレススプレー、リシガン、万能ガン、ハケ、ロールコーター等の塗装法から基材の用途等に応じて適宜選択して使用することができる。形成される下塗り塗膜の乾燥は、用いた下塗り塗料の種類等に応じて、加熱乾燥、強制乾燥又は常温乾燥のいずれかの方法で行うことができる。
- [0089] また、本発明の水性多彩模様塗料組成物が塗装された塗面上には、クリアー塗料を塗装することができる。かかるクリアー塗料としては、例えば、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド系樹脂、生分解性樹脂等の樹脂種よりなる水系又は溶剤系の樹脂を樹脂バインダーとして含んでなる水系又は溶剤系の塗料を挙げることができ、水系の樹脂を含んでなる水系塗料を使用することが好ましい。かかるクリアー塗料は、必要に応じて、着色塗料粒子成分（A）につ

いて例示したとき着色剤を塗膜の透明性を損なわない程度に含んでいてもよい。

[0090] 上記クリヤー塗料の塗装は、それ自体既知の塗装手段を用いて行うことができ、例えば、ローラー、エアスプレー、エアレススプレー、リシガン、万能ガン、ハケ、ロールコーター等から基材の用途等に応じて適宜選択して使用することができる。形成されるクリヤー塗膜の乾燥は、用いるクリヤー塗料の種類等に応じて、加熱乾燥、強制乾燥又は常温乾燥のいずれかの方法で行うことができる。

実施例

[0091] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、下記例中の「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

[0092] <エマルションの製造>

製造例 1：赤色及び白色の着色塗料粒子成分の製造のためのカルボキシル基及びカルボニル基含有エマルション（a 1）の製造

[0093] 容量 2 リットルの 4 つ口フラスコに、脱イオン水 2 8 5 部及び「ニューコール 7 0 7 S F」（注 1）1 部を加え、窒素置換後、8 5℃に保った。その中に、下記組成の成分をエマルション化してなるプレエマルションの 3 %分、及び過硫酸アンモニウム 3 部を脱イオン水 1 2 0 部に溶解させた開始剤水溶液 1 2 3 部のうちの 4 1 部をそれぞれ添加し、添加終了 2 0 分後から、残りのプレエマルションと過硫酸アンモニウム水溶液を 4 時間かけてフラスコに滴下した。

<プレエマルション組成>

脱イオン水	3 6 8 部
スチレン	1 5 0 部
メチルメタクリレート	4 1 0 部
n-ブチルアクリレート	2 4 0 部
2-エチルヘキシルアクリレート	1 5 0 部

ダイアセトンアクリルアミド	20部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	25部
アクリル酸	5部
「ニューコール707SF」(注1)	66部

[0094] 滴下終了後、これをさらに2時間85℃に保持した後、40～60℃に降温した。次いで、アンモニア水でpHを調整し、固形分が55%のエマルション(a1)を得た。エマルション(a1)の平均粒子径は175nm、pHは8.3であった。

(注1) 「ニューコール707SF」：商品名、日本乳化剤社製、ポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性界面活性剤、不揮発分30%。

[0095] 製造例2：水性多彩模様塗料に含まれる塗膜形成成分の製造のためのカルボキシル基、アルコキシシリル基及びカルボニル基含有コア・シェルエマルション(a2)の製造

[0096] 容量3リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水400部及び「ニューコール707SF」(注1)1部を加え、窒素置換後、85℃に保った。その中に、下記組成の成分をエマルション化してなるプレエマルション(コア用)の3%分、及び過硫酸アンモニウム5部を脱イオン水100部に溶解させた開始剤水溶液105部の25%分をそれぞれ添加し、添加終了20分後から、残りのプレエマルション(コア用)と過硫酸アンモニウム水溶液の50%分を3時間かけてフラスコに滴下した。

<プレエマルション組成(コア用)>

脱イオン水	300部
スチレン	100部
メチルメタクリレート	250部
n-ブチルアクリレート	230部
2-エチルヘキシルアクリレート	100部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	13部
ビニルトリエトキシシラン	6部

アクリル酸	1 部
-------	-----

「ニューコール 707SF」 (注1)	46 部
---------------------	------

[0097] 滴下終了後、これをさらに2時間85℃で熟成を行った後、下記組成の成分をエマルション化してなるプレエマルション (シェル用) 及び上記過硫酸アンモニウム水溶液の25%分を2時間かけて滴下した。

<プレエマルション組成 (シェル用)>

脱イオン水	200 部
-------	-------

スチレン	41 部
------	------

メチルメタクリレート	176 部
------------	-------

n-ブチルアクリレート	41 部
-------------	------

2-エチルヘキシルアクリレート	15 部
-----------------	------

ダイアセトンアクリルアミド	15 部
---------------	------

ヒドロキシエチルアクリレート	6 部
----------------	-----

ビニルトリエトキシシラン	2 部
--------------	-----

アクリル酸	4 部
-------	-----

「ニューコール 707SF」 (注1)	20 部
---------------------	------

[0098] 滴下終了後、これをさらに2時間85℃に保持した後、40～60℃に降温した。次いで、アンモニア水でpHを調整し、固形分が50%のコア・シェルエマルション (a2) を得た。エマルション (a2) の平均粒子径は190nm、pHは8.6であった。

[0099] 製造例3：透明性を有する塗料粒子成分の製造のためのカルボキシル基及びカルボニル基含有エマルション (a3) の製造

[0100] 容量2リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水285部及び「ニューコール 707SF」 (注1) 1部を加え、窒素置換後、85℃に保った。その中に、下記組成の成分をエマルション化してなるプレエマルションの3%分、及び過硫酸アンモニウム3部を脱イオン水120部に溶解させた開始剤水溶液123部のうちの41部をそれぞれ添加し、添加終了20分後から、残りのプレエマルションと過硫酸アンモニウム水溶液を4時間かけてフラスコ

に滴下した。

<プレエマルション組成>

脱イオン水	368部
スチレン	200部
メチルメタクリレート	400部
n-ブチルアクリレート	300部
2-エチルヘキシルアクリレート	69部
ジアセトンアクリルアミド	20部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	10部
アクリル酸	1部
「ニューコール707SF」(注1)	66部

[0101] 滴下終了後、これをさらに2時間85℃に保持した後、40～60℃に降温した。次いで、アンモニア水でpHを調整し、固形分が55%のエマルション(a3)を得た。エマルション(a3)の平均粒子径は190nm、pHは8.1であった。

[0102] 製造例4：比較例のための加水分解性シリル基非含有エマルション(a4)の製造

[0103] 容量2リットルの4つ口フラスコに、脱イオン水285部及び「ニューコール707SF」(注1)1部を加え、窒素置換後、85℃に保った。その中に、下記組成の成分をエマルション化してなるプレエマルションの3%分、及び過硫酸アンモニウム3部を脱イオン水120部に溶解させた開始剤水溶液123部のうちの41部をそれぞれ添加し、添加終了20分後から、残りのプレエマルションと過硫酸アンモニウム水溶液を4時間かけてフラスコに滴下した。

<プレエマルション組成>

脱イオン水	368部
スチレン	150部
メチルメタクリレート	400部

n-ブチルアクリレート	360部
2-エチルヘキシルアクリレート	67部
ダイアセトンアクリルアミド	10部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	10部
アクリル酸	3部
「ニューコール707SF」(注1)	66部

[0104] 滴下終了後、これをさらに2時間85℃に保持した後、40～60℃に降温した。次いで、アンモニア水でpHを調整し、固形分が55%のエマルション(a4)を得た。エマルション(a4)の平均粒子径は180nm、pHは8.0であった。

[0105] <白色顔料ペーストの製造>

製造例5

1リットルのステンレス容器に下記の成分を仕込み、攪拌機にて30分間攪拌混合することにより、白色顔料ペースト(b1)を得た。

水	225部
「スラオフ72N」(注2)	15部
「DISPER BYK-190」(注3)	30部
「SNデフォーマー380」(注4)	15部
「TITANIX JR-605」(注5)	500部

(注2)「スラオフ72N」：商品名、武田薬品工業(株)製、防腐剤、

(注3)「DISPER BYK-190」：商品名、BYKケミー社製、顔料分散剤、

(注4)「SNデフォーマー380」：商品名、サンノプロコ社製、消泡剤、

(注5)「TITANIX JR-605」：商品名、テイカ社製、チタン白。

[0106] <赤錆色顔料ペーストの製造>

製造例6

1リットルのステンレス容器に下記の成分を仕込み、攪拌機にて60分間

攪拌混合することにより、赤錆色顔料ペースト（b 2）を得た。

水	400部
「スラオフ72N」（注2）	15部
「DISPER BYK-190」（注3）	48部
「SNデフォーマー380」（注4）	15部
酸化鉄	240部。

[0107] <着色塗料粒子用水性塗料組成物（白色）の製造>

製造例7

容器に下記の成分を順次配合し、均一となるように攪拌混合して、着色塗料粒子用水性塗料組成物（A-1）を得た。

55%エマルジョン（a 1）	250部
白顔料ペースト（b 1）	154部
「TEXANOL」（注6）	20部
「SNデフォーマー380」（注4）	2部
「SNシックナー612」（注7）	2部
2%アルギン酸ナトリウム水溶液	280部

（注6）「TEXANOL」：商品名、イーストマンケミカル社製、2，2，4-トリメチルペンタンジオールモノイソブチレート、造膜助剤、

（注7）「SNシックナー612」：商品名、サンノプロコ社製、ポリウレタンポリエーテル系粘性調整剤。

[0108] <着色塗料粒子用水性塗料組成物（赤錆色）の製造>

製造例8

容器に下記の成分を順次配合し、均一となるように攪拌混合して、着色塗料粒子用水性塗料組成物（A-2）を得た。

55%エマルジョン（a 1）	250部
赤錆顔料ペースト（b 2）	276部
「TEXANOL」（注6）	20部
「SNデフォーマー380」（注4）	2部

「SNシックナー612」(注7) 2部

2%アルギン酸ナトリウム水溶液 280部

[0109] <透明塗料粒子用水性塗料組成物の製造>

製造例9

容器に下記の成分を順次配合し、均一となるように攪拌混合して、透明塗料粒子用水性塗料組成物(A-3)を得た。

55%エマルジョン(a3) 250部

「TEXANOL」(注6) 20部

「SNデフォーマー380」(注4) 2部

「SNシックナー612」(注7) 2部

2%アルギン酸ナトリウム水溶液 280部

[0110] <着色塗料粒子製造用水性媒体の製造>

製造例10

容量4リットルのステンレス容器に、酢酸カルシウム水和物を7.0部及び脱イオン水を2,000部仕込み、均一になるまで攪拌することにより、酢酸カルシウムを含有する水性媒体(B-1)を製造した。

[0111] 製造例11~12

上記製造例10において、配合組成を下記表1に示すものとする以外は製造例10と同様にして水性媒体(B-2)~(B-3)を製造した。

[表1]

表1

		製造例		
		10	11	12
水性媒体名		B-1	B-2	B-3
配合	酢酸カルシウム水和物	7	3	
	フッロヒオン酸カルシウム			4
	水酸化カルシウム		3	3
	脱イオン水	2000	2000	2000
pH		7.4	12.1	12.2

[0112] <着色塗料粒子成分の製造>

製造例13

容量４リットルのステンレス容器に、上記製造例１０で得られた水性媒体（Ｂ－１）を１，３００部仕込み、７５ｍｍの径を有する攪拌羽根を用いて回転数２，０００ｒｐｍで攪拌しながら、上記製造例７で得られた水性塗料組成物（Ａ－１）６５０部を徐々に容器内に滴下し、着色塗料粒子を生成させた。次いで、容器内液を同回転速度でさらに１５分攪拌した後、２００メッシュの金網を用いて濾別し、着色塗料粒子（Ｃ－１）を得た。得られた着色塗料粒子（Ｃ－１）は、固形分が２０％であった。

[0113] 製造例１４～２０

上記製造例１３において、水性媒体と滴下する水性塗料組成物の配合を表２に示すものに変更する以外は、上記製造例１３と同様にして、着色塗料粒子（Ｃ－２）～（Ｃ－８）を製造した。また、表２には、アルギン酸ナトリウム由来のカルボキシル基１当量に対する水性媒体中に含まれる金属化合物の当量比（金属化合物として複数の化合物を併用している場合は合計量の当量比）を示す。ここでアルギン酸ナトリウムの分子量は９００００とする。

[表２]

表２

		製造例							
		13	14	15	16	17	18	19	20
着色塗料粒子名		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
水性塗料組成物種		A-1 650	A-2 760	A-1 650	A-2 760	A-1 650	A-2 760	A-1 650	A-2 760
水性媒体名	B-1	1300	1300						
	B-2			1300	1300				
	B-3					1300	1300	867	867
アルギン酸ナトリウム由来のカルボキシル基に対する金属化合物(当量)		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.6	0.6

[0114] <透明塗料粒子の製造>

製造例２１

容量４リットルのステンレス容器に、上記製造例１０で得られた水性媒体（Ｂ－１）を１，３００部仕込み、７５ｍｍの径を有する攪拌羽根を用いて回転数２，０００ｒｐｍで攪拌しながら、上記製造例９で得られた水性塗料組成物（Ａ－３）５１０部を徐々に容器内に滴下し、透明塗料粒子を生成さ

せた。次いで、容器内液を同回転速度でさらに15分攪拌した後、200メッシュの金網を用いて濾別し、透明塗料粒子（C-9）を得た。得られた透明塗料粒子（C-9）は固形分が22%であった。

[0115] <塗膜形成成分用水性クリヤー塗料の製造>

製造例22

容量2リットルのステンレス容器に下記の成分を順次仕込み、攪拌機にて30分間均一になるまで攪拌混合することにより、水性クリヤー塗料（D-1）を得た。

50%エマルジョン（a2）	750部
「TEXANOL」（注6）	55部
「BYK-028」（注8）	10部
「プライマルASE60」（注9）	3部
酢酸カルシウム	0.7部

（注8）「BYK-028」：商品名、ビッケミー社製、消泡剤、

（注9）「プライマルASE60」：商品名、ロームアンドハース社製、ポリアクリル酸系粘性調整剤。

[0116] 製造例23～30

上記製造例22において、配合組成を下記表3とする以外は製造例22と同様にして水性クリヤー塗料（D-2）～（D-9）を得た。

[表3]

表3		製造例									
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	
	水性クリヤー名	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	
配 合	50%エマルジョン(a2)	750	750	750	750	750	750		750	750	
	55%エマルジョン(a4)							682			
	「TEXANOL」(注6)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
	「BYK-028」(注8)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	「フライマルASE60」(注9)	3	3	3	3	3		3	3	3	
	「SNジツクナ-612」(注7)					1	2	1			
	「MBX-15」(注10)				60	60	60	60			
	酢酸カルシウム	0.7								2.8	
エマルジョン中のカルボキシル基に対する金属化合物(当量)	プロピオン酸カルシウム		0.9	1.8	0.9	0.9	0.9	0.9			
		0.3	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	—	1.2	

(注 10) 「MBX-15」：商品名、積水化成工業社製、メタクリル酸メチル樹脂ビーズ、平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ 。

[0117] <水性多彩模様塗料の製造>

実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 4

容量 500 ミリリットルのステンレス容器に、下記表 4 に示す成分を順次攪拌しながら仕込み、その後、均一になるまで攪拌することにより、水性多彩模様塗料 (E-1) ～ (E-14) を製造した。

[0118] <性能評価>

実施例 1 1 ～ 2 0 及び比較例 5 ～ 8

スレート板（600×900×3mm）上に、「EPシーラー透明」（関西ペイント社製、商品名、水系アクリルエマルション系シーラー）を塗布量が100g/m²になるようにローラー塗装し乾燥させた後、「アレスアクアグロス白」（関西ペイント社製、商品名、アクリルエマルション系塗料）を塗布量が100g/m²になるようにローラー塗装し、気温20℃、相対湿度60%の条件下で1日間乾燥させたものを被塗板とし、上記実施例及び比較例で得た各水性多彩模様塗料を下記試験に供した。結果を下記表5に示す。

[0119] 実施例 2 1

実施例 1 で得られた水性多彩模様塗料を塗布量が250g/m²になるようにローラー塗装し、気温23℃、相対湿度60%の条件下で1日間乾燥させた後、該塗面上に製造例 2 2 で得られたクリアー塗料を塗布量が100g/m²になるようにローラー塗装し、気温23℃、相対湿度60%の条件下で7日間乾燥させて得られた試験塗板について、下記（*2）意匠性試験及び（*6）耐候性評価試験に供した。結果を下記表5に併せて示す。

なお、実施例 2 1 において、（*1）ローラー作業性、（*4）平滑感及び（*5）貯蔵性試験の結果に関しては実施例 1 1 と同じである。

[表5]

表5	実施例											比較例			
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	5	6	7	8
水性多彩模様塗料組成物	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	E-1	E-11	E-12	E-13	E-14
クリヤー	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし
性能評価	ローラー作業性(*1)	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	○	◎
	意匠性(*2)	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎
	質感(*3)	○	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	平滑感(*4)	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○
	貯蔵性(*5)	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○	○
	耐候性(*6)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
	付着性(*7)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0120] (*1) ローラー作業性

上記被塗板に各水性多彩模様塗料を塗布量が 250 g/m^2 になるようにローラー塗装したときの作業性を次の基準で評価した。

◎：ローラー塗装時に着色塗料粒子が潰れず、作業性が非常に良好、

○：ローラー塗装時に着色塗料粒子が潰れにくく、作業性が良好、

△：ローラー塗装時に着色塗料粒子が潰れることがあり、作業性がやや不良、

×：ローラー塗装時に着色塗料粒子が潰れることが多く、作業性が不良。

[0121] (*2) 意匠性

上記被塗板に各水性多彩模様塗料を塗布量が 250 g/m^2 になるようにローラーで塗装し、気温 23°C 、相対湿度 60% の条件下で7日間乾燥した後、塗面を目視にて観察し、以下の基準で意匠性を評価した。

◎：各着色塗料粒子による模様の鮮映性が非常に良好、

○：各着色塗料粒子による模様の鮮映性が良好、

△：各着色塗料粒子による模様の鮮映性がやや不良、

×：各着色塗料粒子による模様が不鮮明である。

[0122] (*3) 質感

上記被塗板に各水性多彩模様塗料を塗布量が 250 g/m^2 になるようにスプレーで塗装し、気温 23°C 、相対湿度 60% の条件下で7日間乾燥した後、塗面を目視にて観察し、以下の基準で質感を評価した。

◎：質感に優れており、多彩感や奥行き感がある、

○：質感があり、多彩感がある、

△：質感が劣り、多彩感がぼやけている、

×：質感がなく、多彩感が感じられない。

[0123] (*4) 平滑感

上記(*2)意匠性試験で使用した各試験塗板を手で触ったときの感触を以下の基準で評価した。

◎：塗膜の平滑感が良好、

- ：塗膜の平滑感がやや良好、
- △：塗膜にざらつき感が若干ある、
- ×：塗膜に顕著なざらつき感がある。

[0124] (*5) 貯蔵性

実施例及び比較例で得られた各水性多彩模様塗料を250mlのマヨネーズ瓶に入れ、40℃、1ヶ月後の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

- ◎：貯蔵前後で変化なし、
- ：貯蔵前後でやや粘度変化が認められるが、着色塗料粒子内包物の流出はなし、
- △：着色塗料粒子内包物の流出が若干認められる、
- ×：着色塗料粒子内包物の流出が顕著。

[0125] (*6) 耐候性

上記(*2)意匠性試験で使用した各試験塗板の一部を70×150×3mmの大きさに切断し、キセノンウェザオメーターを用いて4000時間の耐候性試験を行った後、塗面状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

- ◎：試験前の試験塗板同等で変化なし、
- ：試験前の試験塗板に比べ、やや艶引けがあるが多彩感があり問題なし、
- △：一部に白化や黄変が見られ、試験前の試験塗板に比べやや多彩感が劣る、
- ×：全面に白化や黄変が見られ、試験前の試験塗板に対する変化が著しい。

[0126] (*7) 付着性

上記(*2)意匠性で使用した試験塗板の中央にカッタナイフを用いて、互いに30度の角度で交差する素地に達する切り傷をつけ、次に交差する2本の切り傷の上から粘着テープを気泡がでないように貼り付け、塗膜にテープを完全に付着させ、瞬間的に引き剥がし、以下の基準で評価を行った。

○：ハガレなし。

△：切り傷周囲部分に下塗り／多彩模様塗膜間でわずかにハガレあり。

×：下塗り／多彩模様塗膜で顕著にハガレあり。

産業上の利用可能性

[0127] 本発明により提供される水性多彩模様塗料組成物は、例えば、建築物の壁面、各種建材、扉などの鉄部等の基材表面に塗装することにより、基材表面に、多彩な意匠性を有し、耐水性等の性能に優れた多彩模様塗膜を付与することができる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) カルボキシル基及びそれ以外の他の架橋性官能基を有する水性樹脂 (a 1) と着色剤 (a 2) を含有する着色塗料粒子成分、並びに
- (B) カルボキシル基及び加水分解性シリル基及びそれ以外の他の架橋性官能基を有する水性樹脂 (b 1) と多価金属化合物 (b 2) を含有する塗膜形成成分
- を含んでなる水性多彩模様塗料組成物であって、
- 着色塗料粒子成分 (A) 及び塗膜形成成分 (B) の少なくとも一方が、水性樹脂 (a 1) 中の架橋性官能基及び水性樹脂 (b 1) 中の架橋性官能基と反応し得る官能基を 1 分子中に少なくとも 2 個有する化合物 (c) を含有し、
- 塗膜形成成分 (B) が、多価金属化合物 (b 2) を、金属換算で、水性樹脂 (b 1) 中のカルボキシル基 1 当量に対して 0.1 ～ 0.9 当量の割合で含有する
- ことを特徴とする水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項2] 水性樹脂 (a 1) 及び水性樹脂 (b 1) が、反応可能な官能基としてそれぞれカルボニル基を有する請求項 1 に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項3] 着色塗料粒子成分 (A) が、水性樹脂 (a 1) 及び着色剤 (a 2) を含む水性着色塗料が水溶性多糖類金属塩で形成された粒子中に内包された粒子構造を有する成分である請求項 1 又は 2 に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項4] 着色塗料粒子成分 (A) が、水性樹脂 (a 1) 及び着色剤 (a 2) を含む水性着色塗料と水溶性多糖類 (a 3) とを含む組成物を、金属化合物 (a 4) を含む水性媒体と接触させることにより得られるものである請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の水性多彩模様塗料組成物。

- [請求項5] 金属化合物（a 4）が、その成分の一部として有機酸金属塩を含む請求項4に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項6] 着色塗料粒子成分（A）が、金属化合物（a 4）を、金属換算量で、水溶性多糖類（a 3）中のカルボキシル基1当量に対して1.5当量以下で含有する請求項4又は5に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項7] 加水分解性シリル基がトリアルコキシシリル基である請求項1～6のいずれか1項に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項8] 多価金属化合物（b 2）がカルシウム含有化合物である請求項1～7のいずれか1項に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項9] 多価金属化合物（b 2）がその成分の一部として有機酸金属塩を含む請求項1～8のいずれか1項に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項10] 塗膜形成成分（B）が、多価金属化合物（b 2）を、水性樹脂（b 1）中のカルボキシル基1当量に対して、金属換算で、一般に0.1～0.9当量の範囲内で含有する請求項1～9のいずれか1項に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項11] 塗膜形成成分（B）が増粘剤をさらに含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項12] 塗膜形成成分（B）が樹脂ビーズをさらに含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項13] 化合物（c）がヒドラジド基を有するものである請求項1～11のいずれか1項に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項14] 水性樹脂（a 1）がカルボキシル基及びカルボニル基を含有するものであり、水性樹脂（b 1）がカルボキシル基、トリアルコキシシリル基及びカルボニル基を含有するものであり、そして着色塗料粒子成分（A）及び塗膜形成成分（B）の少なくとも一方が、化合物（c）として、カルボニル基と反応するヒドラジン誘導体を含有するものである請求項1に記載の水性多彩模様塗料組成物。
- [請求項15] 着色塗料粒子成分（A）及び塗膜形成成分（B）に加えて、透明性

を有する塗料粒子成分（C）をさらに含有する請求項１～１４のいずれか１項に記載の水性多彩模様塗料組成物。

[請求項16] 被塗面に、下塗り塗膜を介して又は介さずに請求項１～１５のいずれか１項に記載の水性多彩模様塗料組成物を塗装することを特徴とする塗装方法。

[請求項17] 被塗面に、下塗り塗膜を介して又は介さずに請求項１～１５のいずれか１項に記載の水性多彩模様塗料組成物を塗装した後、該塗面上にクリアー塗料を塗装することを特徴とする塗装方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/08(2006.01)i, B05D5/06(2006.01)i, C09D5/29(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D105/00(2006.01)i, C09D201/10(2006.01)i

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)

C09D201/08, B05D5/06, C09D5/29, C09D7/12, C09D105/00, C09D201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 2009-173770 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; paragraphs [0015], [0040] to [0046], [0051], [0059], [0061]; examples (Family: none)	1-17
Y	JP 2008-202037 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; paragraphs [0019], [0044] to [0049], [0053], [0068], [0070]; examples & CN 101230141 B	1-17

☒ 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

“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
13 July, 2012 (13.07.12)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2012 (24.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060865

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-149790 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), claims; paragraphs [0002], [0013], [0023], [0024], [0033] to [0042], [0047] to [0050], [0060] to [0063]; examples (Family: none)	1-17
Y	JP 11-116859 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 27 April 1999 (27.04.1999), claims; paragraphs [0004], [0048], [0051], [0052], [0094]; examples (Family: none)	1-17
Y	JP 11-116860 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 27 April 1999 (27.04.1999), claims; paragraphs [0004], [0039], [0040], [0083]; examples (Family: none)	1-17
Y	JP 2004-182788 A (SK Kaken Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims; paragraphs [0011], [0016], [0024] to [0026], [0031], [0042]; examples (Family: none)	1-17
Y	JP 9-208862 A (International Paint Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), claim 6; paragraphs [0001], [0017]; examples (Family: none)	15
A	JP 2006-152231 A (SK Kaken Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims; paragraphs [0002], [0023]; examples & CN 1766011 A & CN 100425657 C & JP 3888640 B2 & JP 2006-152782 A & JP 4416678 B2	1-17
A	JP 2007-70601 A (SK Kaken Co., Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims; paragraphs [0016], [0025], [0030]; examples (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D201/08(2006.01)i, B05D5/06(2006.01)i, C09D5/29(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i,
C09D105/00(2006.01)i, C09D201/10(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C09D201/08, B05D5/06, C09D5/29, C09D7/12, C09D105/00, C09D201/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
Y	JP 2009-173770 A (関西ペイント株式会社) 2009.08.06, 特許請求の範囲, 【0015】, 【0040】 - 【0046】, 【0051】, 【0059】, 【0061】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2008-202037 A (関西ペイント株式会社) 2008.09.04, 特許請求の範囲, 【0019】, 【0044】 - 【0049】, 【0053】, 【0068】, 【0070】, 実施例 & CN 101230141 B	1-17

☒ 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
「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矛盾するものではなく、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

1 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服部 芙美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 7 6 9

C (続き) . 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
Y	JP 2009-149790 A (関西ペイント株式会社) 2009.07.09, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0013】, 【0023】, 【0024】, 【0033】 - 【0042】, 【0047】 - 【0050】, 【0060】 - 【0063】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 11-116859 A (関西ペイント株式会社) 1999.04.27, 特許請求の範囲, 【0004】, 【0048】, 【0051】, 【0052】, 【0094】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 11-116860 A (関西ペイント株式会社) 1999.04.27, 特許請求の範囲, 【0004】, 【0039】, 【0040】, 【0083】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2004-182788 A (エスケー化研株式会社) 2004.07.02, 特許請求の範囲, 【0011】, 【0016】, 【0024】 - 【0026】, 【0031】, 【0042】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 9-208862 A (インターナショナルペイント株式会社) 1997.08.12, 請求項 6, 【0001】, 【0017】, 実施例 (ファミリーなし)	15
A	JP 2006-152231 A (エスケー化研株式会社) 2006.06.15, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0023】, 実施例 & CN 1766011 A & CN 100425657 C & JP 3888640 B2 & JP 2006-152782 A & JP 4416678 B2	1-17
A	JP 2007-70601 A (エスケー化研株式会社) 2007.03.22, 特許請求の範囲, 【0016】, 【0025】, 【0030】, 実施例 (ファミリーなし)	1-17