(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5月15日(15.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/100337 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 133/14 (2006.01) *C09D 7/65* (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01) *C09D 183/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/038944

(22) 国際出願日： 2024年10月31日(31.10.2024)

(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 2023-190491 2023年11月8日(08.11.2023) JP

(71) 出願人: 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３３番１号 (JP).

(72) 発明者: 去川 雄太 (**SARUKAWA Yuta**); 〒2548562 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 (JP). 渕山 幹太 (**FUCHIYAMA Kanta**); 〒2548562 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 (JP). 越後 亮哉 (**ECHIGO Ryoya**); 〒2548562 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 (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (**Eikoh, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 (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, 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)）

(54) **Title:** ONE-PACK CURABLE COATING COMPOSITION AND COATING METHOD

(54) 発明の名称： １液硬化型塗料組成物及び塗装方法

(57) **Abstract:** The present invention relates to a one-pack curable coating composition comprising a hydroxylated acrylic resin (A) having a hydroxyl value of 40-300 mgKOH/g, at least one crosslinking agent (B) selected from among blocked isocyanate compounds and melamine resins, a silicone resin (C) containing a hydrolyzable silyl group, a color pigment (D), and a curing catalyst (E).

(57) 要約：本発明は、水酸基価が４０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種の架橋剤（Ｂ）、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）、着色顔料（Ｄ）、並びに、硬化触媒（Ｅ）を含有する、１液硬化型塗料組成物に関する。

WO 2025/100337 A1

明　細　書

発明の名称 ： １液硬化型塗料組成物及び塗装方法

技術分野

[0001]　本発明は、１液硬化型塗料組成物及び上記１液硬化型塗料組成物を用いた塗装方法に関する。

背景技術

[0002]　外装建材用塗料において、高レベルの耐候性が求められる場合、これまでフッ素樹脂系の塗料組成物が使用されてきた。しかしながら、ＰＦＡＳ規制等の法規制、フッ素樹脂の供給不安から今後フッ素樹脂の使用が難しくなることが予想されている。一方で、フッ素樹脂に代わる高耐候性材料としてシリコーン樹脂系塗料があり、フッ素樹脂に代わる高耐候性材料として注目されている。

[0003]　特許文献１には、防食塗装における鋼製構造物の防食と美観維持のために、防食性と耐候性に優れた塗膜を常温でかつ１回の塗装工程でも形成しうる塗料組成物を提供することを目的とした、アクリル樹脂、１分子中に少なくとも２つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂、アミノシランを含み得るアミン硬化剤、及び硬化触媒を含む塗料組成物が開示されている。

[0004]　また、特許文献２には、厚膜塗装性に優れ、そして長期耐候性に優れた塗膜を形成することができる耐候性塗料組成物として、加水分解性シリル基含有フッ素樹脂、加水分解性シリル基含有アクリル樹脂及び加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂を含む耐候性塗料組成物が開示されている。

[0005]　特許文献１又は２に記載されているような塗料組成物によれば、耐候性及び防食性に優れた塗膜が得られるため、鋼製構造物等に適用すればその美観を長期に渡って維持することができるものである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２００４－０５１９４３号公報

特許文献2：日本国特表２０１２－１２８２２３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１及び２に記載の塗料組成物は、実質的に常乾２液硬化型の仕様とならざるを得ないものであり、外装建材塗装用途で求められる１液仕様では塗料の耐候性が課題となる。また、外装建材塗装用途の場合、鋼製構造物等用途にはない高レベルの耐沸水性等の塗膜性能が求められ、さらに耐衝撃性も必要となる。

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、耐候性、耐衝撃性及び耐沸水性等の塗膜性能に優れる、１液硬化型の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

[0009] 本発明者等は、鋭意検討した結果、水酸基価が４０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種の架橋剤（Ｂ）、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）、着色顔料（Ｄ）、並びに、硬化触媒（Ｅ）を含有する１液硬化型塗料組成物とすることにより、上記課題の解決が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明の要旨は、以下のとおりである。

１．水酸基価が４０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種の架橋剤（Ｂ）、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）、着色顔料（Ｄ）、並びに、硬化触媒（Ｅ）を含有する１液硬化型塗料組成物。

[0011] ２．前記水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）として、水酸基及び加水分解性シリル基を併有する水酸基含有アクリル樹脂（ＡＸ）を含有する、上記項１に記載の１液硬化型塗料組成物。

[0012] ３．前記水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）の溶解性パラメータが７．０～１２．０の範囲内である、上記項１又は２に記載の１液硬化型塗料組成物。

[0013] ４．前記ブロック化イソシアネート化合物として、加水分解性シリル基含有ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ）を含有する、上記項１～３のいずれか一項に記載の１液硬化型塗料組成物。

[0014] ５．さらに、ひまし油（Ｆ）を含有する、上記項１～４のいずれか一項に記載の１液硬化型塗料組成物。

[0015] ６．被塗物に、上記項１～５のいずれか一項に記載の１液硬化型塗料組成物を塗装する、塗装方法。

発明の効果

[0016] 本実施形態に係る塗料組成物は、特定の水酸基含有アクリル樹脂が、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種の架橋剤により架橋され、さらに、上記水酸基含有アクリル樹脂の水酸基と加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂の加水分解性シリル基や、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂の加水分解性シリル基同士も架橋することにより、バルク全体として一体化する架橋形態であり、１液化が達成される。

[0017] また、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂成分は、１液硬化型塗料組成物からなる塗膜の表層に濃化、偏在していることが推察され、特に優れた耐候性をはじめとする塗膜性能が発現する。したがって、本実施形態に係る塗料組成物によれば、耐候性、耐衝撃性及び耐沸水性等の塗膜性能に優れる、１液硬化型の塗料組成物を提供できるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0018] 本実施形態に係る１液硬化型塗料組成物（以下、単に、「塗料組成物」と略すこともある。）は、水酸基価が４０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種の架橋剤（Ｂ）、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）、着色顔料（Ｄ）、並びに、硬化触媒（Ｅ）を含有する１液硬化型塗料組成物である。以下、詳細に述べる。

なお、本明細書において、質量部と重量部、質量％と重量％、はそれぞれ同義である。

[0019] ＜水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）＞

本実施形態における水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）は水酸基を含有し、水酸基価が４０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。

上記水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）は通常、水酸基含有重合性不飽和モノマー及び該水酸基含有重合性不飽和モノマーと共重合可能な他の重合性不飽和モノマーの共重合体である。

[0020] 上記共重合体を得る方法としては、公知の方法を使用することができ、例えば、塊状重合、懸濁重合、有機溶媒中での溶液重合法、水中でのエマルション重合法等を挙げることができる。

上記のうち、有機溶媒中での溶液重合法を好適に使用することができる。

[0021] 水酸基含有重合性不飽和モノマーは、１分子中に水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ１個以上有する化合物であって、具体的には、例えば、

２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、５－ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシチル（メタ）アクリレート、７－ヒドロキシヘプチル（メタ）アクリレート、８－ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数２～８の２価アルコールとのモノエステル化物；

該（メタ）アクリル酸と炭素数２～８の２価アルコールとのモノエステル化物のε－カプロラクトン変性体；

Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド；

アリルアルコール、さらに、分子末端が水酸基であるポリオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリレート等の１分子中に水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ１個以上有する化合物；等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

また、上記炭素数２～８の２価アルコールの炭素数は、２～４がより好ましい。

なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方の意味であり、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方の意味であり、「（メタ）アクリルアミド」とは、アクリルアミド及びメタクリルアミドの少なくとも一方の意味であり、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル及びメタクリロイルの少なくとも一方の意味であり、「（メタ）アクリロニトリル」とは、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルの少なくとも一方の意味である。

[0022] これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上を組合せて使用することができる。

[0023] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマーのうち、耐候性、塗膜硬度、耐薬品性、耐沸水性、耐衝撃性等の塗膜性能の観点から、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）アクリレート等を好適に使用することができる。

[0024] また、水酸基含有重合性不飽和モノマーと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、

１分子中に加水分解性シリル基及び重合性不飽和結合をそれぞれ１個以上有する化合物である、加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマー；

（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、アリルオキシプロピオン酸、２－（メタ）アクリロイルエチルこはく酸、３－ブテン酸、４－ペンテン酸、２－ヘキセン酸、３－ヘキセン酸、５－ヘキセン酸、２－ヘプテン酸、３－ヘプテン酸、３－オクテン酸、２－ノネン酸、３－ノネン酸、９－デセン酸、１０－ウンデセン酸、２－トリデセン酸、β－カルボキシエチルアクリレート等の１分子中にカルボキシ基及び重合性不飽和結合をそれぞれ１個以上有する化合物であるカルボキシ基含有重合性不飽和モノマー；

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル

（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、トリデシル（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、イソステアリルアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート；

イソボルニル（メタ）アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー；

アダマンチル（メタ）アクリレート等のアダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー；

スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物；

パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート；

フルオロオレフィン等のフッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー；

マレイミド基等の光重合性官能基を有する重合性不飽和モノマー；

Ｎ－ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物；

（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン化合物との付加物等の含窒素重合性不飽和モノマー；

アリル（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アク

リレート等の重合性不飽和基を１分子中に２個以上有する重合性不飽和モノマー；

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、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；

分子末端がアルコキシ基であるポリオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリレート；

２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム塩、スルホエチルメタクリレート及びそのナトリウム塩、アンモニウム塩等のスルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー；

２－アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、２－メタクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート等のリン酸基を有する重合性不飽和モノマー；

２－ヒドロキシ－４－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－（３－アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－（３－アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メタクリロイルオキシエチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー；

４－（メタ）アクリロイルオキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－シアノ－４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６

，６－テトラメチルピペリジン、１－（メタ）アクリロイル－４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、１－（メタ）アクリロイル－４－シアノ－４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－クロトノイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－クロトノイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、１－クロトノイル－４－クロトノイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン等の紫外線安定性重合性不飽和モノマー；

アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、４～７個の炭素原子を有する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）等のカルボニル基を有する重合性不飽和モノマー化合物等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上を組合せて使用することができる。

[0025] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマーと共重合可能な他の重合性不飽和モノマーのうち、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）との反応性向上（架橋密度向上）の観点から、特に、加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマーを好適に使用することができる。

[0026] 本明細書において加水分解性シリル基と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基であり、ケイ素原子に直接結合した一価の加水分解性原子（水と反応することでシラノール基を生成する原子）及びケイ素原子に直接結合した一価の加水分解性基（水と反応することでシラノール基を生成する基）の両方又は一方を有するシリル基である限り特に限定されない。

[0027] 上記加水分解性シリル基の具体例としては、例えば、クロロシリル基、ブロモシリル基等のハロゲン化シリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル

基、プロポキシシリル基、ブトキシシリル基等のアルコキシシリル基等、並びにそれらの任意の組合せを挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0028] 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、具体的には、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、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン等のビニルトリ（Ｃ１～Ｃ６アルコキシ）シラン；ビニルトリアセトオキシシラン等のビニルトリ（Ｃ２～Ｃ６アルカノイルオキシ）シラン；２－（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５０３）、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン（ＫＢＥ－５０３）、８－（メタ）アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリ－Ｃ１～Ｃ８アルコキシシラン等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

本明細書において、Ｃと数字とからなる表記は、アルコキシ基、アルカノイルオキシ基、又はアルコキシシランを構成する炭素数を意味する。

これらは単独で又は２種以上を併用して用いることができる。

[0029] 加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマーのうち、耐候性、塗膜硬度、耐薬品性及び耐衝撃性等の塗膜性能の観点から、ビニルトリ（Ｃ１～Ｃ６アルコキシ）シラン、（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリ－Ｃ１～Ｃ８アルコキシシラン等のシラン化合物が好ましく、特に（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリ－Ｃ１～Ｃ８アルコキシシランをより好適に使用することができる。

[0030] 水酸基含有重合性モノマー及び加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマーを少なくとも構成成分とする共重合体とすることにより、水酸基及び加水分解性シリル基を併有する水酸基含有アクリル樹脂（ＡＸ）を得ることができる。

[0031] 水酸基含有アクリル樹脂（ＡＸ）は、耐候性、塗膜硬度、耐薬品性及び耐

衝撃性等の塗膜性能の観点から、全重合性不飽和モノマー総量に対して、加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマーを１０～５０質量部含有することが好ましく、２０～４０質量部含有することがより好ましい。ここで、上記含有割合は１０質量部以上が好ましく、２０質量部以上がより好ましく、また、５０質量部以下が好ましく、４０質量部以下がより好ましい。

[0032] 水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）は、作業性及び塗膜性能の観点から、重量平均分子量が３０００～５００００、特に、５０００～４００００、さらに特に１００００～３００００の範囲内であることが好ましい。ここで、上記重量平均分子量は３０００以上が好ましく、５０００以上がより好ましく、１００００以上がさらに好ましく、また、５００００以下が好ましく、４００００以下がより好ましく、３００００以下がさらに好ましい。

[0033] 本明細書中の「重量平均分子量」は、ＪＩＳ　Ｋ　０１２４－２０１１に記載の方法に準じ、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定したクロマトグラムから標準ポリスチレンの分子量を基準にして算出した値である。

[0034] ゲルパーミエーションクロマトグラフは、「ＨＬＣ８１２０ＧＰＣ」（東ソー社製）を使用する。

カラムとしては、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－４０００ＨＸＬ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－３０００ＨＸＬ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－２５００ＨＸＬ」及び「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－２０００ＨＸＬ」（いずれも東ソー株式会社社製、商品名）の４本を用い、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；４０℃、流速；１ｍｌ／分、検出器；ＲＩの条件で測定することができる。

[0035] 水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）の水酸基価は、硬化性、仕上り外観の観点から、４０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、特に６０～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、さらに特に１００～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内であることが好ましい。ここで、上記水酸基価は４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上が好ましく、６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上がより好ましく、１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上がさらに好ましく、また、３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましく、２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がさらに好ましい。

[0036] 水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）のガラス転移温度（Ｔｇ点）は、塗膜硬度及び耐候性の観点から、－２０℃～１２０℃が好ましく、特に０～１００℃、さらに特に４０～９０℃の範囲内であることが好ましい。ここで、上記Ｔｇ点は－２０℃以上が好ましく、０℃以上がより好ましく、４０℃以上がさらに好ましく、また、１２０℃以下が好ましく、１００℃以下がより好ましく、９０℃以下がさらに好ましい。

[0037] 本明細書において、アクリル樹脂のガラス転移温度（絶対温度）は、下記式により算出される値である。

[0038] １／Ｔｇ＝Ｗ１／Ｔ１＋Ｗ２／Ｔ２＋・・・Ｗｎ／Ｔｎ

式中、Ｗ１、Ｗ２・・・Ｗｎは各モノマーの質量％〔＝（各モノマーの配合量／モノマー全質量）×１００〕であり、Ｔ１、Ｔ２・・・Ｔｎは各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度（絶対温度）である。なお、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｈａｎｄ　Ｂｏｏｋ　（４ｔｈ　Ｅｄｉｔｉｏｎ）による値であり、該文献に記載されていないモノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、該モノマーのホモポリマーを重量平均分子量が５万程度になるようにして合成したものを試料とし、そのガラス転移温度を示差走査型熱分析「ＤＳＣ－５０Ｑ型」（商品名、島津製作所社製）を用いて、試料を測定カップにとり、真空吸引して溶剤を除去した後、３℃／分の昇温速度で－１００℃～＋１００℃の範囲で熱量変化を測定し、低温側の最初のベースラインの変化点を使用する。

[0039] また、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）は、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）との相溶性及び耐水性の観点から、溶解性パラメータ（ＳＰ値）は７．０～１２．０が好ましく、７．０～１１．０がより好ましく、７．０～１０．０がさらに好ましく、８．０～１０．０がよりさらに好ましい。ここで、上記溶解性パラメータは７．０以上が好ましく、８．０以上がより好ましく、また、１２．０以下が好ましく、１１．０以下がより好ましく、１０．０以下がさらに好ましい。

[0040] 樹脂の溶解性パラメータは、当業者に公知の濁度測定法をもとに数値定量

化されるものであり、具体的には、Ｋ．Ｗ．ＳＵＨ、Ｊ．Ｍ．ＣＯＲＢＥＴＴの式（Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ，１２，２３５９，１９６８）に準じて求めることができる。

[0041] 水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）は単独で、又は２種以上を併用して使用することもできる。

[0042] 水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）として水酸基含有アクリル樹脂（ＡＸ）を含有する場合、含有量は水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）の固形分総量に対して、１～１００質量％が好ましく、１０～８０質量％がより好ましく、２０～５０質量％がさらに好ましい。ここで、上記含有割合は１質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、２０質量％以上がさらに好ましい。また、上記含有割合は１００質量％、すなわち、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）の全量が水酸基含有アクリル樹脂（ＡＸ）でもよく、また、８０質量％以下でもよく、５０質量％以下でもよい。

[0043] ＜架橋剤（Ｂ）＞

本実施形態における架橋剤（Ｂ）は、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種であり、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）と架橋反応する成分である。

[0044] ブロック化イソシアネート化合物は、イソシアネート化合物のフリーのイソシアネート基をブロック化剤によってブロック化してなる化合物である。

[0045] イソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族イソシアネート化合物、脂環式イソシアネート化合物、芳香脂肪族イソシアネート化合物、芳香族イソシアネート化合物及びその粗製物、これらのイソシアネート化合物の変性物等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0046] 脂肪族イソシアネート化合物の具体例としては、エ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（ＨＤＩ）、ドデカメチレンジイソシアネート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジ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

、ビス（２－イソシアナトエチル）フマレート、ビス（２－イソシアナトエチル）カーボネート、２－イソシアナトエチル－２，６－ジイソシアナトヘキサノエート等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0047] 脂環式イソシアネート化合物の具体例としては、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、シクロヘキシレ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（水添ＴＤＩ）、ビス（２－イソシアナトエチル）－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボキシレート、２，５－及び／又は２，６－ノルボルナンジイソシアネート等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0048] 芳香脂肪族イソシアネート化合物の具体例としては、ｍ－及び／又はｐ－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0049] 芳香族イソシアネート化合物の具体例としては、１，３－及び／又は１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－及び／又は２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、粗製ＴＤＩ、２，４’－及び／又は４，４’－ビフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、４，４’－ジイソシアナトビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアナトビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアナトジフェニルメタン、粗製ＭＤＩ、１，５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’，４”－トリフェニルメタントリイソシアネート、ｍ－及びｐ－イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0050] 変性物としては、ビウレット変性体、イソシアヌレート変性体；及びこれらの２種以上の混合物等を挙げることができる。

[0051] イソシアネート化合物としては、耐候性、塗膜硬度、耐薬品性及び耐衝撃

性等の塗膜性能の観点から、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）を好適に使用することができる。

[0052] イソシアネート基をブロックするブロック化剤としては、例えば、

フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール系；

ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、γ－ブチロラクタム、β－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、ｎ－又はｉ－プロピルアルコール、ｎ－，ｉ－又はｔ－ブチルアルコール、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、ベンジルアルコール等のアルコール系；

ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、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；

３，５－ジメチルピラゾール、１，５－ジメチルピラゾール、３，４－ジメチルピラゾール等のピラゾール系；

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等のブロック化剤を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0053] 上記ブロック化剤のうち、硬化性の観点から、オキシム系、ラクタム系、ピラゾール系、活性メチレン系のブロック剤を好適に使用することができる。特にメチルエチルケトキシム、３，５－ジメチルピラゾール、１，５－ジメチルピラゾール、３，４－ジメチルピラゾール等のジメチルピラゾールや、マロン酸ジエチルを好適に使用することができる。

[0054] 上記イソシアネート化合物と上記ブロック化剤とを混合することによって容易に上記イソシアネート化合物のフリーのイソシアネート基をブロックすることができる。

[0055] 本実施形態に係る塗料組成物において、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）との反応性も付与し、縮合反応してシロキサン結合により架橋することにより、バルク全体として一体化、より強固な架橋構造とする観点から、ブロック化イソシアネート化合物として、加水分解性シリル基含有ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ）を好適に使用することができる。

[0056] 加水分解性シリル基含有ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ）としては、上記したブロック化イソシアネート化合物がさらに加水分解性シリル基を含有するブロック化イソシアネート化合物のすべてが包含される。

[0057] 上記加水分解性シリル基の具体例としては、例えば、クロロシリル基、ブロモシリル基等のハロゲン化シリル基、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、ブトキシシリル基等のアルコキシシリル基等、並びにそれらの任意の組合せを挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0058] 加水分解性シリル基としては、硬化性の観点から、アルコキシシリル基が好ましい。

[0059] 加水分解性シリル基含有ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ）のブロック化剤としては、耐候性、塗膜硬度、耐薬品性及び耐衝撃性等の塗膜性能の観点から、エタノール、カプロラクタム、ジメチルピラゾール等のブロック化剤、特に加水分解性シリル基含有カプロラクタムブロックイソシアネート化合物を好適に使用することができる。

[0060] 加水分解性シリル基含有ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ）の市販品としては、Ｘ－１２－１１９５、Ｘ－１２－１２９３、Ｘ－１２－１３０８ＥＳ（以上、いずれも信越化学工業（株）製、商品名）等を挙げることができる。

[0061] 本実施形態に係る１塗料組成物が加水分解性シリル基含有ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ）を含有する場合、固形分含有量はブロック化イソシアネート化合物（Ｂ）の固形分総量に対して１～１００質量％が好ましく、２０～８０質量％がより好ましく、３０～６０質量％がさらに好ましい。

ここで、上記含有割合は１質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましく、３０質量％以上がさらに好ましい。また、上記含有割合は１００質量％、すなわち、ブロック化イソシアネート化合物（Ｂ）の全量が水分解性シリル基含有ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ）でもよく、また、８０質量％以下でもよく、６０質量％以下でもよい。

[0062] ブロック化イソシアネート化合物の数平均分子量は硬化性の観点から１００～１００００が好ましく、特に１００～５０００の範囲内であることが好ましい。上記数平均分子量は１００以上が好ましく、また、１００００以下が好ましく、５０００以下がより好ましい。

[0063] ブロック化イソシアネート化合物は単独で、又は２種以上を組合せて使用することができる。

[0064] メラミン樹脂としては、メラミンとアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化メラミン樹脂を挙げることができる。

[0065] 上記反応に用いられるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0066] また、上記メチロール化メラミン樹脂をアルコールによってエーテル化したものもメラミン樹脂として使用することができる。

[0067] エーテル化に用いられるアルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、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、２－エチルブタノール、２－エチルヘキサノール等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0068] メラミン樹脂としては、相溶性、塗膜硬度の観点から、メチルアルコールを用いエーテル化されたメチルエーテル基を含有するメラミン樹脂、メチルアルコールとブチルアルコールを用いてエーテル化された、メチルエーテル基及びブチルエーテル基を含有するメラミン樹脂を好適に使用することができる。

[0069] また、メラミン樹脂は、平滑性及び鮮映性等の仕上がり外観、及び耐候性等の塗膜性能の観点から、重量平均分子量は４００～４０００が好ましく、５００～３０００がより好ましく、６００～２０００がさらに好ましい。ここで、上記重量平均分子量は４００以上が好ましく、５００以上がより好ましく、６００以上がさらに好ましく、また、４０００以下が好ましく、３０００以下がより好ましく、２０００以下がさらに好ましい。

[0070] 上記メラミン樹脂の具体例としては、例えばサイメル（ＣＹＭＥＬ（登録商標））３００、同３０３、同３２５、同３２７、同３５０、同７３０、同７３６、同７３８（以上、いずれも三井サイテック（株）製、商品名）、メラン５２２、同５２３（以上、いずれも日立化成（株）製、商品名）、ニカラックＭＳ００１、同ＭＸ４３０、同ＭＸ６５０（以上、いずれも三和ケミカル（株）製、商品名）、スミマールＭ－５５、同Ｍ－１００、同Ｍ－４０Ｓ（以上、いずれも住友化学（株）製、商品名）、レジミン７４０、同７４７（以上、いずれもモンサント社製、商品名）等のメチルエーテル化メラミン樹脂；

ユーバン（登録商標）２０ＳＥ、同２２５（以上、いずれも三井東圧（株）製、商品名）、スーパーベッカミンＪ８２０－６０、同Ｌ－１１７－６０、同Ｌ－１０９－６５、同４７－５０８－６０、同Ｌ－１１８－６０、同Ｇ８２１－６０（以上、いずれも大日本インキ化学工業（株）製、商品名）等のブチルエーテル化メラミン樹脂；

サイメル（ＣＹＭＥＬ（登録商標））２３２、同２６６、同ＸＶ－５１４、同１１３０（以上、いずれも三井サイテック（株）製、商品名）、ニカラックＭＸ５００、同ＭＸ６００、同ＭＳ３５、同ＭＳ９５（以上、いずれも三和ケミカル（株）製、商品名）、レジミン７５３、同７５５（以上、いずれもモンサント社製、商品名）、スミマールＭ－６６Ｂ（住友化学（株）製、商品名）等のメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0071] メラミン樹脂は単独で又は２種以上を組合せて使用することができる。

[0072] 架橋剤として、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂を併用する場合、耐候性、塗膜硬度、耐薬品性及び耐衝撃性等の塗膜性能の観点から、両者の固形分総量を基準にして、ブロック化イソシアネート化合物の固形分濃度が０質量％超１００質量％未満が好ましく、１～９９質量％がより好ましく、３０～８０質量％がさらに好ましく、５０～７０質量％がよりさらに好ましい。同様に、メラミン樹脂の固形分濃度が０質量％超１００質量％未満が好ましく、１～９９質量％がより好ましく、２０～７０質量％がさらに好ましく、３０～５０質量％がよりさらに好ましい。ここで、上記ブロック化イソシアネート化合物の固形分濃度は０質量％超が好ましく、１質量％以上がより好ましく、３０質量％以上がさらに好ましく、５０質量％以上がよりさらに好ましく、また、１００質量％未満が好ましく、９９質量％以下がより好ましく、８０質量％以下がさらに好ましく、７０質量％以下がよりさらに好ましい。

[0073] ＜加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）＞

本実施形態において、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）は、樹脂中に、加水分解性シリル基を含有し且つポリシロキサン骨格を有する樹脂である。

[0074] 加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）は、例えば、次の式（１）：

$$SiX_nY_{4-n}$$ 式（１）

（式中、Ｘは、水酸基又はアルコキシ基を表し、Ｙは、置換基を有していてもよい１価の炭化水素基を表し、ｎは１～４の整数を表す。）

で表される、同一又は異なる２以上のオルガノシランが化学結合することにより生成した樹脂、例えば、オリゴマーである。

[0075] 加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）において、式（１）で表されるオルガノシランは、直鎖状、又は分岐鎖状に結合されることができる。また、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）は、ケイ素原子と直接結合する炭化水素基を有することが好ましい。

[0076] 式（１）で表されるオルガノシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、β－シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、４－アミノブチルトリエトキシシラン、ｐ－アミノフェニルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、４－アミノブチルトリエトキシシラン、Ｎ－（６－アミノヘキシル）アミノプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリクロロシラン、（ｐ－クロロメチル）フェニルトリメトキシシラン、４－クロロフェニルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラ

ン、スチリルエチルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等、並びにそれらの任意の組合せを挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0077] 加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）は、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）との相溶性、及び形成される塗膜の耐候性の観点から、ケイ素原子と直接結合するメチル基及び／又はフェニル基を有していることが好ましい。

[0078] 加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）の市販品としては、例えば、「ＤＯＷＳＩＬ（商標） ＳＲ２４０６」、「ＤＯＷＳＩＬ（商標） ＳＲ２４１０」、「ＤＯＷＳＩＬ（商標） ＳＲ２４２０」、「ＤＯＷＳＩＬ（商標） ＳＲ２４１６」、「ＤＯＷＳＩＬ（商標） ＳＲ２４０２」、「ＤＯＷＳＩＬ（商標） ＡＹ４２－１６１」、「ＤＯＷＳＩＬ（商標） ３０７４」及び「ＤＯＷＳＩＬ ３０３７」（以上、東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製、商品名）、「ＦＺ－３７０４」及び「ＦＺ－３５１１」（以上、日本ユニカー社製、商品名）、「ＫＣ－８９Ｓ」、「ＫＲ－５００」、「Ｘ－４０－９２２５」、「Ｘ－４０－９２４６」、「Ｘ－４０－９２５０」、「ＫＲ－２１７」、「ＫＲ－９２１８」、「ＫＲ－２１３」、「ＫＲ－５１０」、「Ｘ－４０－９２２７」、「Ｘ－４０－９２４７」、「Ｘ－４１－１０５３」、「Ｘ－４１－１０５６」、「Ｘ－４１－１８０５」、「Ｘ－４１－１８１０」、「Ｘ－４０－２６５１」、「Ｘ－４０－２３０８」、「Ｘ－４０－９２３８」、「Ｘ－４０－２２３９」、「Ｘ－４０－２３２７」、「ＫＲ－４００」、「Ｘ－４０－１７５」及び「Ｘ－４０－９７４０」（以上、信越化学工業株式会社製、商品名）、「ＸＲ３１－Ｂ２７３３」、「ＸＲ３１－Ｂ１４１０」、「ＸＣ９６－Ｂ０４４６」、「ＴＳＲ－１６５」、「ＸＲ３１－Ｂ２２３０」（以上、、モメンティブ社製、商品名）等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0079] ＜着色顔料（Ｄ）＞

着色顔料（Ｄ）は、本実施形態に係る塗料組成物により得られる塗膜を所望の色とするために含有されるものである。

[0080] 着色顔料としては、具体的には、酸化チタン、カーボンブラック、黄鉛、黄土、黄色酸化鉄、ハンザエロー、ピグメントエロー、クロムオレンジ、クロムバーミリオン、パーマネントオレンジ、アンバー、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン、ファストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、ピグメントグリーン、ナフトールグリーン、アルミペースト等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0081] これらはそれぞれ単独で又は２種以上組合せて用いることができる。

[0082] 特に着色顔料として酸化チタンを使用する場合、塗膜の耐候性の観点から、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セレン、有機成分（ポリオール等）等で表面処理された酸化チタンを好適に使用することができる。

表面処理量としては、酸化チタン含有量が８３～９５質量％の範囲内となるような割合であることが好ましい。

[0083] このような表面処理された酸化チタンの市販品としては、「タイペーク（ＴＩＰＡＱＵＥ（登録商標））　ＰＦＣ１０５」、「タイペークＣＲ９５」（以上、商品名、石原産業社製）、「Ｄ９１８」（商品名、堺化学社製）、「ＴＩＴＡＮＩＸ　ＷＰ００３８」、「ＴＩＴＡＮＩＸ　ＪＲ８０５」（以上、商品名、テイカ社製）、「Ｔｉ－Ｐｕｒｅ　Ｒ９６０」、「Ｔｉ－Ｓｅｌｅｃｔ　ＴＳ－６２００」（以上、商品名、デュポン社製）等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0084] ＜硬化触媒（Ｅ）＞

本実施形態に係る塗料組成物において、硬化性及び得られる塗膜の耐候性の観点から、硬化触媒を含有する。硬化触媒（Ｅ）は、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）と架橋剤（Ｂ）との反応を促進、及び加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）の加水分解と縮合を促進するために配合されるものである。

[0085] メラミン樹脂に対しては、スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物、アルキルリン酸化合物又はアルキルリン酸化合物のアミン中和物を好適に使用することができる。

[0086] スルホン酸化合物の代表例としては、ｐ－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸等を挙げることができる。

[0087] アルキルリン酸化合物の代表例としては、ドデシルリン酸、テトラデシルリン酸、ステアリルリン酸等を挙げることができる。

[0088] 上記中和物におけるアミンとしては、１級アミン、２級アミン、３級アミンのいずれであってもよい。これらのうち、塗料安定性、反応促進効果、得られる塗膜性能等の点から、ｐ－トルエンスルホン酸のアミン中和物及び／又はドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物、アルキルリン酸化合物のアミン中和物を好適に使用することができる。

[0089] ブロック化イソシアネート化合物及び加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）に対しては、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（２－エチルヘキサノート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、モノブチル錫トリオクテート、２－エチルヘキン酸鉛、オクチル酸亜鉛等の有機金属化合物を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0090] ＜ひまし油（Ｆ）＞

本実施形態に係る塗料組成物は、形成される塗膜のリコート付着性等の観点から、ひまし油（Ｆ）を含有することが好ましい。

[0091] ひまし油（Ｆ）は、トウゴマの種子を原料とする植物油であって、リシノール酸、オレイン酸等の不飽和脂肪酸及びパルミチン酸等の飽和脂肪酸のグリセリドである。

[0092] 本明細書において、ひまし油（Ｆ）は、天然ひまし油、合成ひまし油及びひまし油誘導体を含むものとする。

[0093] 上記合成ひまし油としては、ひまし油系ポリオール（Ｆ’）を好適に使用

することができる。

[0094] 上記ひまし油系ポリオール（Ｆ’）としては、特に限定されないが、例えば、ひまし油、ひまし油のアルキレンオキサイド付加物及びひまし油脂肪酸と、水酸基含有化合物とのエステル化物等が挙げられる。

[0095] 上記ひまし油系ポリオール（Ｆ’）としては、市販品を使用できる。市販品の商品名としては、例えば、「ＵＲＩＣ　Ｈ－３０」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－３１」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－５２」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－５７」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－６２」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－７３Ｘ」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－８１」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－１０２」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－４２０」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－８５４」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－８７０」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－１８２３」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－１８２４」、「ＵＲＩＣ　Ｈ－１８３０」、「ＵＲＩＣ　ＨＦ－１３００」、「ＵＲＩＣ　ＰＯＬＹＣＡＳＴＯＲ　＃１０」、「ＵＲＩＣ　ＰＯＬＹＣＡＳＴＯＲ　＃３０」（以上、商品名、伊藤製油社製）、「ＴＬＭ」、「ＬＭ－Ｒ」、「ＥＬＡ－ＤＲ」、「ＨＳ　ＣＭ」、「ＨＳ　２Ｇ－１２０」、「ＨＳ　２Ｇ－１６０Ｒ」、「ＨＳ　２Ｇ－２７０Ｂ」、「ＨＳ　ＫＡ－００１」、「ＨＳ　ＣＭ－０２５Ｐ」、「ＨＳ　ＣＭ－０７５Ｐ」、「ＨＳ　３Ｇ－５００Ｂ」（以上、商品名、豊国製油社製）、「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　８０５」、「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　８１５」、「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　８１９」、「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　８３０」、「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　１００５」、「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　１０９２」（以上、商品名、ＢＡＳＦ社製）等が挙げられる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0096] 上記ひまし油系ポリオール（Ｆ’）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。

[0097] 上記ひまし油（Ｆ）の水酸基価は、形成される塗膜のリコート付着性、硬化性及び仕上がり外観の観点から、８０～２３０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内であることが好ましく、９０～２１５ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内であることがより好ましく、１００～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内であることがさらに好

ましい。ここで、上記水酸基価は８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上が好ましく、９０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上がより好ましく、１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上がさらに好ましく、また、２３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、２１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましく、２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がさらに好ましい。

[0098] ＜塗料組成物＞

本実施形態に係る塗料組成物は、硬化性及び耐候性の観点から、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、架橋剤（Ｂ）及び加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）の固形分総量を基準にして、

水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）の固形分総量は２０～９０質量％が好ましく、３０～８０質量％がより好ましく、４０～７０質量％がさらに好ましい。ここで、上記固形分総量は２０質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましく、４０質量％以上がさらに好ましく、また、９０質量％以下が好ましく、８０質量％以下がより好ましく、７０質量％以下がさらに好ましい。

また、架橋剤（Ｂ）の固形分総量は５～５０質量％が好ましく、１０～４０質量％がより好ましく、１５～３０質量％がさらに好ましい。ここで、上記固形分総量は５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、１５質量％以上がさらに好ましく、また、５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましく、３０質量％以下がさらに好ましい。

加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）の固形分総量は５～６０質量％が好ましく、１０～５０質量％がより好ましく、２０～４０質量％がさらに好ましい。ここで、上記固形分総量は５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、２０質量％以上がさらに好ましく、また、６０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましく、４０質量％以下がさらに好ましい。

着色顔料（Ｄ）の固形分総量は１０～２００質量％が好ましく、３０～１５０質量％がより好ましく、４０～１００質量％がさらに好ましい。ここで、上記固形分総量は１０質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ま

しく、４０質量％以上がさらに好ましく、また、２００質量％以下が好ましく、１５０質量％以下がより好ましく、１００質量％以下がさらに好ましい。

硬化触媒（Ｅ）の固形分総量は０．１～５．０質量％が好ましく、０．１～２．０質量％がより好ましく、０．１～１．０質量％がさらに好ましい。ここで、上記固形分総量は０．１質量％以上が好ましく、また、５．０質量％以下が好ましく、２．０質量％以下がより好ましく、１．０質量％以下がさらに好ましい。

[0099] 上記各成分の含有割合の組み合わせとしては、例えば、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、架橋剤（Ｂ）及び加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）の固形分総量を基準にして、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）の固形分総量が２０～９０質量％、架橋剤（Ｂ）の固形分総量が５～５０質量％、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）の固形分総量が５～６０質量％、着色顔料（Ｄ）の固形分総量が１０～２００質量％、硬化触媒（Ｅ）の固形分総量が０．１～５．０質量％であることが好ましい。

[0100] 上記に加え、本実施形態に係る塗料組成物がさらにひまし油（Ｆ）を含有する場合のひまし油（Ｆ）の含有量は、形成される塗膜のリコート付着性等の観点から、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、架橋剤（Ｂ）及び加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）の固形分総量１００質量部を基準として、１～１０質量部の範囲内であることが好ましく、２～８質量部の範囲内であることがより好ましく、３～７質量部の範囲内であることがさらに好ましい。ここで、上記含有量は１質量部以上が好ましく、２質量部以上がより好ましく、３質量部以上がさらに好ましく、また、１０質量部以下が好ましく、８質量部以下がより好ましく、７質量部以下がさらに好ましい。

[0101] 本明細書において固形分とは揮発成分を除いた残存物を意味するものであり、残存物としては常温で固形状であっても流動性を有する液状であっても差し支えない。

固形分質量は、乾燥前質量に対する乾燥させた後の残存物質量の割合を固

形分率とし、固形分率を乾燥前の試料質量に乗じることで算出することができる。

[0102] 乾燥条件としては試料３グラムを１０５℃、３時間加熱する方法を挙げることができる。

[0103] また、本実施形態に係る塗料組成物は、任意成分として、脱水剤；顔料（ただし、着色顔料（Ｄ）を除く。）；アクリル樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂等の改質用樹脂（ただし、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種の架橋剤（Ｂ）、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）を除く。）；有機溶剤；反応性希釈剤；付着付与剤、沈降防止剤、分散剤、湿潤剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、表面調整剤、消泡剤、界面活性剤、防腐剤、凍結防止剤等の塗料用添加剤等を含有することができる。

[0104] 脱水剤は、塗料中や空気中に存在する水分による塗料の劣化を抑制するため、貯蔵安定性向上のために使用されるものであり、具体的には例えばオルト酢酸トリメチル、オルトギ酸トリメチル等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0105] 脱水剤の含有量は、塗料の貯蔵安定性及び硬化性の観点から、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、架橋剤（Ｂ）及び加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）の固形分総量を基準にして、０～２０質量％でもよく、５～１５質量％でもよく、５～１０質量％でもよい。ここで、上記含有量は０質量％以上でもよく、０質量％超でもよく、５質量％以上でもよく、また、２０質量％以下でもよく、１５質量％以下でもよく、１０質量％以下でもよい。

[0106] 上記顔料（ただし、着色顔料（Ｄ）を除く。）としては、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、カオリン、硫酸バリウム、亜鉛華（酸化亜鉛）等の体質顔料；防錆顔料等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。これらはそれぞれ単独で又は２種以上組合せて使用することができる。

[0107] 紫外線吸収剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ベンゾトリアゾ

ール系吸収剤、トリアジン系吸収剤、サリチル酸誘導体系吸収剤、ベンゾフェノン系吸収剤等の紫外線吸収剤をあげることができる。紫外線吸収剤を配合することによって、塗膜の耐候性等を向上させることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0108] 紫外線吸収剤の塗料組成物中の含有量としては、通常、樹脂固形分総量に対して０～１０質量％でもよく、０．２～５質量％でもよく、０．３～２質量％でもよい。ここで、上記含有量は０質量％以上でもよく、０質量％超でもよく、０．２質量％以上でもよく、０．３質量％以上でもよく、また、１０質量％以下でもよく、５質量％以下でもよく、２質量％以下でもよい。

[0109] 光安定剤としては、従来から公知のものが使用でき、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができるが、これに限定されるものではない。光安定剤を配合することによって、塗膜の耐候性、耐黄変性等を向上させることができる。

[0110] 光安定剤の塗料組成物中の含有量としては、通常、樹脂固形分総量に対して０～１０質量％でもよく、０．２～５質量％でもよく、０．３～２質量％でもよい。ここで、上記含有量は、０質量％以上でもよく、０質量％超でもよく、０．２質量％以上でもよく、０．３質量％以上でもよく、また、１０質量％以下でもよく、５質量％以下でもよく、２質量％以下でもよい。

[0111] 本実施形態に係る塗料組成物は、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種の架橋剤（Ｂ）、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）、着色顔料（Ｄ）、並びに、硬化触媒（Ｅ）と、その他必要に応じて使用される任意成分を、例えばディスパー、ホモジナイザー等の混合装置を用いて、混合することにより製造することができる。

[0112] 本実施形態に係る塗料組成物の塗装は、例えば、浸漬塗り、刷毛塗り、ロール刷毛塗り、スプレーコート、ロールコート、スピンコート、ディップコート、バーコート、フローコート、静電塗装、エアレス塗装、電着塗装、ダイコート等の塗装方法によって行うことができる。ただし、上記に限定され

るものではない。

[0113] また、本発明は、上記塗料組成物を塗装する塗装方法にも関する。

本実施形態に係る塗装方法は、被塗物に、上記１液硬化型塗料組成物を塗装する。

塗料組成物の塗装膜厚は、被塗物及び要求される塗膜性能等により任意に設定することができるが、通常１０～１００μｍであり、特に２０～６０μｍの範囲内とすることが好ましい。ここで、上記塗装膜厚は１０μｍ以上でもよく、２０μｍ以上でもよく、また、１００μｍ以下でもよく、６０μｍ以下でもよい。

[0114] 本実施形態における塗料組成物の塗膜は、通常１００～２００℃、特に１３０～１８０℃の範囲内の温度で、５～４０分間、特に１０～３０分間加熱することにより、硬化させることができる。ここで、塗膜を硬化させる際の温度は、１００℃以上でもよく、１３０℃以上でもよく、また、２００℃以下でもよく、１８０℃以下でもよい。また、塗膜を硬化させる時間は、５分以上でもよく、１０分以上でもよく、また、４０分以下でもよく、３０分以下でもよい。

[0115] 本実施形態における塗料組成物を塗装すべき被塗面としては、特に制限されるものではなく、所望により下地処理された金属素材、例えば、冷延鋼板、黒皮鋼板、合金化亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板等の鋼板、亜鉛めっき、ステンレス、アルミニウム等、アルカリ性を有する基材、例えば、コンクリート、モルタル、スレート、スレート瓦等、窯業系建材、プラスチック等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0116] 本実施形態に係る塗料組成物の用途としては、特に制限されるものではないが、ビル外壁、土木・建築材料、車両、航空機材料等の外装、特に建築資材及び材料の外装建材用途上塗塗料として特に好適に使用することができる。

[0117] 上記被塗面及び被塗物は必要に応じて、ショットブラスト、表面調整、表面処理等、さらにはプライマー塗装を施したものであってもよい。

[0118] 上記プライマー塗料としては、当技術分野で公知の水系又は溶剤系のプライマー塗料を挙げることができる。

[0119] 上記プライマー塗料の具体例としては、エポキシ樹脂塗料、変性エポキシ樹脂塗料、エポキシ樹脂系ガラスフレーク塗料、エポキシ樹脂被覆材料、フタル酸樹脂系塗料、エポキシエステル樹脂塗料等を挙げることができる。ただし、上記に限定されるものではない。

[0120] 本実施形態に係る塗料組成物は、耐候性、耐衝撃性及び耐沸水性等の塗膜性能に優れ、ハンドリングにも優れる、非フッ素樹脂系の１液硬化型塗料組成物である。そのため、上記被塗物用途のＰＦＡＳ規制対応の上塗塗料として、特に好適に使用することができる。

実施例

[0121] 以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各例中の「部」は質量部、「％」は質量％を示す。

[0122] 〈塗料組成物の製造〉

実施例１：塗料組成物Ｎｏ．１の製造

水酸基含有アクリル樹脂（Ａ－１）５０部（固形分）、ブロック化イソシアネート化合物（Ｂ－１）２０部（固形分）、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ－１）３０部（固形分）、着色顔料（Ｄ－１）（ＰＦＣ－１０５、酸化チタン、石原産業社製）９０部、硬化触媒（Ｅ－１）（ＴＯＳ－ＴＫ１、有機錫化合物、大阪新薬社製）０．２部（固形分）、紫外線吸収剤（Ｔｉ４００、注２）１．５部（固形分）及び光安定剤（Ｔｉ１２３、注３）１部（固形分）を混合して攪拌し、固形分濃度を溶剤で調整することにより、固形分６０質量％の塗料組成物Ｎｏ．１を得た。

[0123] なお、上記において、着色顔料（Ｄ－１）は、水酸基含有アクリル樹脂（Ａ－１）５０部（固形分）のうち、２０部（固形分）を使用して作製した顔料分散ペーストとして添加して混合した。

[0124] 実施例２～５３及び比較例１～６：塗料組成物Ｎｏ．２～５９の製造

各原材料を表１～表６に記載の配合とした以外は、実施例１と同様にして、固形分６０質量％の各塗料組成物Ｎｏ．２～Ｎｏ．５９を得た。

[0125] なお、表１～表６の原材料の配合（数値）は、固形分質量である。また、表中の空欄は未添加であることを意味する。

[0126] 各原材料の詳細は以下のとおりである。

[0127] 水酸基含有アクリル樹脂（Ａ－１）：スチレン／ｔ－ブチルメタクリレート／２－エチルヘキシルアクリレート／イソボルニルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／＝３０／９／３／３０／２８（質量比）の共重合体の酢酸ブチル溶液、水酸基価１２１ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量８０００、ガラス転移温度７９℃、ＳＰ値８．９、固形分６０％。

水酸基含有アクリル樹脂（Ａ－２）：スチレン／イソブチルメタクリレート／２－エチルヘキシルアクリレート／２－ヒドロキシプロピルメタクリレート／アクリル酸メチル＝２０／３３．３／１／４５／０．７（質量比）の共重合体の酢酸ブチル溶液、水酸基価１７５ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量８０００、ガラス転移温度４６℃、ＳＰ値８．８、固形分６０％。

水酸基含有アクリル樹脂（Ａ－３）：スチレン／イソブチルメタクリレート／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／＝４０／２５／１８／１６（質量比）の共重合体の酢酸ブチル溶液、水酸基価６９ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量１３０００、ガラス転移温度４２℃、ＳＰ値９．０、固形分６０％。

水酸基含有アクリル樹脂（Ａ－４）：スチレン／２ーエチルヘキシルメタクリレート／２ーエチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／＝２０／３２／１０／３８（質量比）の共重合体の酢酸ブチル溶液、水酸基価１４１ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量６０００、ガラス転移温度１７℃、ＳＰ値８．９、固形分６０％。

水酸基含有アクリル樹脂（Ａ－５）：メチルメタクリレート／スチレン／エチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／＝３８／２５／４．５／３２．５（質量比）の共重合体の酢酸ブチル溶液、水酸基価１４０ｍ

ｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量３００００、ガラス転移温度８０℃、ＳＰ値１０．０、固形分６０％。

[0128] 水酸基含有アクリル樹脂（Ａ－６）：メチルメタクリレート／エチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／カージュラＥ＝６８／１５／７／１０（質量比）の共重合体の酢酸ブチル溶液、水酸基価３１ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量４７００００、ガラス転移温度７２℃、ＳＰ値９．２、固形分６０％。

水酸基含有アクリル樹脂（Ａ－７）：スチレン／２－エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート＝１０／２０／７０（質量比）の共重合体の酢酸ブチル溶液、水酸基価３０１ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量９０００、ガラス転移温度２２℃、ＳＰ値９．４、固形分６０％。

[0129] 水酸基含有アクリル樹脂（ＡＸ－１）：スチレン／メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／２エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン＝１５／１／１／１５／３８／３０（質量比）の共重合体の酢酸ブチル溶液、水酸基価１６４ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量９０００、ガラス転移温度１２℃、ＳＰ値９．１、固形分６０％。

[0130] ブロック化イソシアネート化合物（Ｂ－１）：「Ｄｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）　ＢＬ－３１７５」、商品名、ＣＯＶＥＳＴＲＯ社製、メチルエチルケトキシムブロックＨＤＩイソシアヌレート、ＮＣＯ含有量１１．２％。

[0131] ブロック化イソシアネート化合物（Ｂ－２）：「ＤＵＲＡＮＡＴＥ　ＳＢＮ－７０Ｄ」、商品名、旭化成社製、ジメチルピラゾールブロックＨＤＩイソシアヌレート、ＮＣＯ含有量１０．０％。

[0132] メラミン樹脂（Ｂ－３）：「ＣＹＭＥＬ（登録商標）　３２５」、商品名、ａｌｌｎｅｘ社製、イミノ基含有メチルエーテル化メラミン樹脂。重量平均分子量：６５０

[0133] メラミン樹脂（Ｂ－４）：イミノ基含有メチル／ブチルエーテル化メラミン樹脂。重量平均分子量：７５０

[0134] ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ－１）：「Ｘ－１２－１２９３」、商品名、信越化学社製、加水分解性シリル基含有メチルエチルケトキシムブロックイソシアネート化合物（モノイソシアネート）

ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ－２）：「Ｘ－１２－１３０８ＥＳ」、商品名、信越化学社製、加水分解性シリル基含有ジメチルピラゾールブロックイソシアネート化合物（モノイソシアネート）

[0135] 加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ－１）：「ＤＯＷＳＩＬ　３０７４」：商品名、東レダウコーティング社製、メチル基及びフェニル基を含有するアルコキシシリル基含有シリコーン樹脂。

加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ－２）：「ＴＳＲ－１６５」：商品名、モメンティブ社製、メチル基及びフェニル基を含有するアルコキシシリル基含有シリコーン樹脂。

加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ－３）：「ＫＲ－５００」：商品名、東レダウコーティング社製、メチル基を含有するアルコキシシリル基含有シリコーン樹脂。

[0136] シリコーン樹脂（Ｃ－４）：「ＫＦ－９６」：商品名、信越化学社製、ジメチルシリコーン樹脂。アルコキシシリル基非含有。比較例用。

[0137] 着色顔料（Ｄ－１）：「タイペーク（登録商標）　ＰＦＣ１０５」、酸化チタン、商品名、石原産業社製、Ａｌ、Ｓｉ、Ｚｒ有機物処理酸化チタン、酸化チタン含有量８７％。

[0138] 着色顔料（Ｄ－２）：「ＭＡ－１００」、カーボンブラック、商品名、三菱ケミカル社製

[0139] 硬化触媒（Ｅ－１）：「ＴＯＳ－ＴＫ１」：商品名、大阪新薬社製、有機錫化合物

硬化触媒（Ｅ－２）：「Ｎａｃｕｒｅ（登録商標）　４１６７」：商品名、ＫＩＮＧ　ＩＮＤＵＳＴＲＩＥＳ社製、アルキルリン酸トリエチルアミン塩化合物

硬化触媒（Ｅ－３）：「Ｎａｃｕｒｅ（登録商標）　５０７６」：商品名

、ＫＩＮＧ　ＩＮＤＵＳＴＲＩＥＳ社製、ドデシルベンゼンスルホン酸

[0140] ひまし油（Ｆ－１）：「ＵＲＩＣ　Ｈ－３０」：商品名、伊藤製油社製、ひまし油、

ひまし油（Ｆ－２）：「ＵＲＩＣ　Ｈ－５２」：商品名、伊藤製油社製、ひまし油、

ひまし油（Ｆ－３）：「ＵＲＩＣ　Ｈ－５７」：商品名、伊藤製油社製、ひまし油、

ひまし油（Ｆ－４）：「ＵＲＩＣ　Ｈ－１８２４」：商品名、伊藤製油社製、ひまし油、

ひまし油（Ｆ－５）：「ＵＲＩＣ　Ｈ－６２」：商品名、伊藤製油社製、ひまし油、

ひまし油（Ｆ－６）：「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　８０５」：商品名、ＢＡＳＦ社製、ひまし油誘導体、

ひまし油（Ｆ－７）：「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　８１５」：商品名、ＢＡＳＦ社製、ひまし油誘導体、

ひまし油（Ｆ－８）：「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　８１９」：商品名、ＢＡＳＦ社製、ひまし油含有付着付与成分、

ひまし油（Ｆ－９）：「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　８３０」：商品名、ＢＡＳＦ社製、ひまし油含有付着付与成分、

ひまし油（Ｆ－１０）：「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　１００５」：商品名、ＢＡＳＦ社製、ひまし油誘導体、

ひまし油（Ｆ－１１）：「ＳＯＶＥＲＭＯＬ（登録商標）　１０９２」：商品名、ＢＡＳＦ社製、ひまし油含有付着付与成分、

[0141] （注１）アマニ油：天然油、「アマニ油」、商品名、サミット精油社製、

（注２）Ｔｉ４００：紫外線吸収剤、「ＴＩＮＵＶＩＮ４００」、商品名、ＢＡＳＦ社製。

（注３）Ｔｉ１２３：光安定剤、「ＴＩＮＵＶＩＮ１２３」、商品名、ＢＡＳＦ社製。

（注４）ＭＯＡ：オルト酢酸トリメチル

[0142] なお、試験板の作製及び性能評価は、下記に従って試験板を作製し、試験に供して得た結果を表１に併せて示す。

[0143]

[表1]

表1

			実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
塗料組成物名 No.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
塗料配合	水酸基含有アクリル樹脂(A)	A－1	50	60	40	60	50	50	50	50	50	50	
		A－2											50
		A－3											
		A－4											
		A－5											
		A－6											
		A－7											
		AX－1											
	架橋剤(B)（ブロック化イソシアネート化合物／メラミン樹脂）	B－1	20	10	30	25						10	20
		B－2					20						
		B－3						20					
		B－4							20				
		BX－1								20		10	
		BX－2									20		
	加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂(C)	C－1	30	30	30	15	30	30	30	30	30	30	30
		C－2											
		C－3											
		C－4(シリコーン樹脂)											
	着色顔料(D)	D－1	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		D－2											
	硬化触媒(E)	E－1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2	0.2
		E－2						0.2	0.2				
		E－3											
	ひまし油(F)	F－1											
		F－2											
		F－3											
		F－4											
		F－5											
		F－6											
		F－7											
		F－8											
		F－9											
		F－10											
		F－11											
	天然油	アマニ油(注1)											
	(注2)Ti400		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(注3)Ti123		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(注4)MOA									10	10	10	
評価試験	貯蔵安定性		◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	○	◎
	耐候性		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	鉛筆硬度		◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
	仕上り外観		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	耐衝撃性		◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎
	耐酸性		◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐沸水性		◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
	リコート付着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0144]

[表2]

表2

			実施例										
			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
塗料組成物名 No.			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
塗料配合	水酸基含有アクリル樹脂(A)	A－1											
		A－2	60	50	50	50							
		A－3					50						
		A－4						50					
		A－5							50				
		A－6											
		A－7											
		AX－1								50	60	50	60
	架橋剤(B)（ブロック化イソシアネート化合物／メラミン樹脂）	B－1	25				20	20	20	20	10		
		B－2		20									
		B－3										20	10
		B－4			20								
		BX－1				20							
		BX－2											
	加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂(C)	C－1	15	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		C－2											
		C－3											
		C－4(シリコーン樹脂)											
	着色顔料(D)	D－1	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		D－2											
	硬化触媒(E)	E－1	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
		E－2			0.2							0.2	0.2
		E－3											
	ひまし油(F)	F－1											
		F－2											
		F－3											
		F－4											
		F－5											
		F－6											
		F－7											
		F－8											
		F－9											
		F－10											
		F－11											
	天然油	アマニ油(注1)											
	(注2)Ti400		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(注3)Ti123		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(注4)MOA					10				10	10	10	10
評価試験	貯蔵安定性		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○	○	○
	耐候性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	鉛筆硬度		◎	◎	○	◎	○	○	○	◎	○	◎	○
	仕上り外観		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○
	耐衝撃性		◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	耐酸性		◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○
	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐沸水性		◎	◎	○	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎
	リコート付着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0145]

[表3]

表3

			実施例										
			23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
塗料組成物名 No.			23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
塗料配合	水酸基含有アクリル樹脂(A)	A－1		30	20	50	50	50	50	50	50	50	50
		A－2											
		A－3											
		A－4											
		A－5											
		A－6											
		A－7											
		AX－1	50	20	30								
	架橋剤(B)（ブロック化イソシアネート化合物／メラミン樹脂）	B－1		20	20	20	20	20	20	20	20		
		B－2											
		B－3										20	
		B－4	20										20
		BX－1											
		BX－2											
	加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂(C)	C－1	30	30	30		15				30	30	30
		C－2				30		15					
		C－3					15	15	30	30			
		C－4(シリコーン樹脂)											
	着色顔料(D)	D－1	90	90	90	90	90	90	90	90			
		D－2									5	5	5
	硬化触媒(E)	E－1		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
		E－2	0.2									0.2	0.2
		E－3											
	ひまし油(F)	F－1											
		F－2											
		F－3											
		F－4											
		F－5											
		F－6											
		F－7											
		F－8											
		F－9											
		F－10											
		F－11											
	天然油	アマニ油(注1)											
	(注2)Ti400		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(注3)Ti123		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(注4)MOA		10	10	10					10			
評価試験	貯蔵安定性		○	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	耐候性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	鉛筆硬度		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	仕上り外観		○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	◎
	耐衝撃性		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	耐酸性		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐沸水性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	リコート付着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0146]

[表4]

表4

			実施例										
			34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
塗料組成物名 No.			34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
塗料配合	水酸基含有アクリル樹脂(A)	A－1			50	50	50	50	50	50	50	50	50
		A－2	50										
		A－3											
		A－4											
		A－5											
		A－6											
		A－7											
		AX－1		50									
	架橋剤(B)(ブロック化イソシアネート化合物／メラミン樹脂)	B－1	20	20			20	20	20	20	20	20	20
		B－2											
		B－3			20								
		B－4				20							
		BX－1											
		BX－2											
	加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂(C)	C－1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		C－2											
		C－3											
		C－4(シリコーン樹脂)											
	着色顔料(D)	D－1			90	90	90	90	90	90	90	90	90
		D－2	5	5									
	硬化触媒(E)	E－1	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		E－2											
		E－3			0.2	0.2							
	ひまし油(F)	F－1					5	1	3	10	13		
		F－2										5	
		F－3											5
		F－4											
		F－5											
		F－6											
		F－7											
		F－8											
		F－9											
		F－10											
		F－11											
	天然油	アマニ油(注1)											
	(注2)Ti400		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(注3)Ti123		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(注4)MOA			10									
評価試験	貯蔵安定性		◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐候性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	鉛筆硬度		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	仕上り外観		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐衝撃性		◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐酸性		◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐沸水性		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	リコート付着性		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0147]

[表5]

表5

			実施例								
			45	46	47	48	49	50	51	52	53
塗料組成物名 No.			45	46	47	48	49	50	51	52	53
塗料配合	水酸基含有アクリル樹脂(A)	A－1	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		A－2									
		A－3									
		A－4									
		A－5									
		A－6									
		A－7									
		AX－1									
	架橋剤(B)（ブロック化イソシアネート化合物／メラミン樹脂）	B－1	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		B－2									
		B－3									
		B－4									
		BX－1									
		BX－2									
	加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂(C)	C－1	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		C－2									
		C－3									
		C－4(シリコーン樹脂)									
	着色顔料(D)	D－1	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		D－2									
	硬化触媒(E)	E－1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		E－2									
		E－3									
	ひまし油(F)	F－1									
		F－2									
		F－3									
		F－4	5								
		F－5		5							
		F－6			5						
		F－7				5					
		F－8					5				
		F－9						5			
		F－10							5		
		F－11								5	
	天然油	アマニ油(注1)									5
	(注2)Ti400		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(注3)Ti123		1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(注4)MOA										
評価試験	貯蔵安定性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐候性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	鉛筆硬度		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	仕上り外観		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐衝撃性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐酸性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐沸水性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	リコート付着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

[0148] [表6]

表6

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
塗料組成物名 No.			54	55	56	57	58	59
塗料配合	水酸基含有アクリル樹脂(A)	A－1			70	70	70	50
		A－2						
		A－3						
		A－4						
		A－5						
		A－6	50					
		A－7		50				
		AX－1						
	架橋剤(B)(ブロック化イソシアネート化合物／メラミン樹脂)	B－1	20	20		30		20
		B－2					30	
		B－3						
		B－4						
		BX－1						
		BX－2						
	加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂(C)	C－1	30	30	30			
		C－2						
		C－3						
		C－4(シリコーン樹脂)						30
	着色顔料(D)	D－1	90	90	90	90	90	90
		D－2						
	硬化触媒(E)	E－1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		E－2						
		E－3						
	ひまし油(F)	F－1						
		F－2						
		F－3						
		F－4						
		F－5						
		F－6						
		F－7						
		F－8						
		F－9						
		F－10						
		F－11						
	天然油	アマニ油(注1)						
	(注2)Ti400		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(注3)Ti123		1	1	1	1	1	1
	(注4)MOA							
評価試験	貯蔵安定性		◎	○	◎	◎	○	◎
	耐候性		◎	◎	×	×	×	△
	鉛筆硬度		△	◎	×	◎	◎	△
	仕上り外観		◎	△	◎	◎	◎	◎
	耐衝撃性		◎	×	×	◎	◎	◎
	耐酸性		×	◎	×	◎	○	○
	耐アルカリ性		×	◎	×	◎	◎	○
	耐沸水性		×	◎	×	◎	◎	×
	リコート付着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0149] 〈試験板の作製〉

リン酸クロム処理が施されたアルミ板Ａ－１０５０Ｐ（大きさ０．８×１５０×１５０ｍｍ　アセトンで脱脂）にカンペ焼付プラサフ５００Ａ（商品名、関西ペイント株式会社製）を乾燥膜厚が１０μｍとなるようにエアスプレー塗装（圧力０．４ＭＰａ）し、２０℃で１０分間セッティングした後、電気乾燥炉を用いて、１３０℃で１０分間加熱した。その後、各塗料組成物Ｎｏ．１～５９を乾燥膜厚が４０μｍとなるようにエアスプレー塗装（圧力０．４ＭＰａ）し、２０℃で１０分間セッティングした後、電気熱風乾燥機を用いて、１６０℃で２０分間加熱乾燥させ、さらに２０℃で７２時間養生させることにより各塗料組成物Ｎｏ．１～５９による塗膜を形成した各試験板を得た。

[0150] 《性能評価》

各塗料組成物Ｎｏ．１～５９及びそれらによる塗膜を形成した各試験板について、以下の試験項目につき性能試験に供し、以下の評価基準にて性能評価を行った。性能評価結果を併せて表１～表６に示す。

なお、下記各試験項目のうち、耐候性、耐衝撃性及び耐沸水性がいずれも合格であればよく、さらに、貯蔵安定性、鉛筆硬度、仕上り外観、耐酸性、耐アルカリ性、リコート付着性のうち１以上が合格であることが好ましく、２以上が合格であることがより好ましく、合格の項目は多いほど好ましく、すべてが合格であることが最も好ましい。

[0151] 〈貯蔵安定性〉

４０℃の恒温室で各塗料組成物を３０日間貯蔵した後の液状態を下記基準で評価した。◎又は○であれば合格であり、△又は×は不合格である。

◎：液の粘度上昇がない。

○：液の粘度上昇が僅かにみられる。

△：液の粘度上昇がみられる。

×：液がゲル化する。

[0152] 〈耐候性〉

キセノンウェザーメーター試験機を用いて、各試験板の促進耐候性を評価した。５０００時間経過後の試験板塗膜の光沢を、促進耐候性試験を行っていない初期の試験板塗膜の光沢と、下記の基準に従って比較した。◎又は○であれば合格であり、△又は×は不合格である。

◎：光沢がほとんど低下しなかった。

○：光沢が若干低下したが、実用上問題がない。

△：光沢が低下して実用レベルにない。

×：光沢が著しく低下した。

[0153] 〈鉛筆硬度〉

ＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－４：１９９９年に準じて、各試験板の各塗料組成物による塗膜を形成した面（試験塗板面）に対し、約４５°の角度で鉛筆の芯を当て、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もっとも硬い鉛筆の硬度記号を鉛筆硬度とした。◎又は○であれば合格であり、△又は×は不合格である。

◎：２Ｈ以上。

○：Ｈ又はＦ。

△：ＨＢ。

×：Ｂ以下。

[0154] 〈仕上り外観〉

ＪＩＳ　Ｋ　５６００－４－７：１９９９年に準拠し、各試験板の各塗料組成物による塗膜を形成した面（試験塗板面）の目視外観と光沢値で評価した。光沢値とは鏡面光沢値のことであり、鏡面光沢度計を用いて、測定角６０度での鏡面光沢値を測定することによって得られる値である。◎又は○であれば合格であり、×は不合格である。

◎：平滑性が良好で、かつ６０度光沢値が７０以上。

○：平滑性が良好で、かつ６０度光沢値が６０以上７０未満。

×：わき、うねり、ツヤビケ、チリ肌から選ばれる少なくとも１種の仕上り

外観の低下が著しい、あるいは、６０度光沢値が６０未満。

[0155] 〈耐衝撃性〉

ＪＩＳ　Ｋ－５６００５－３：１９９９の「第５部：塗膜の機械的性質、第３節：耐おもり落下性」に従い、デュポン式衝撃試験機を用い、２０℃の室温において、各試験板の表面側の塗面に対し、落錘重量５００ｇ、落錘高さ５０ｃｍ、撃芯の尖端直径１／２インチの条件で行い、その塗膜表面にセロハン粘着テープを密着させ、急激に剥がした後の塗膜のワレ、剥がれの発生程度を評価した。◎又は〇であれば合格であり、△又は×は不合格である。

◎：塗膜のワレ、剥離が認められなかった。

〇：塗膜にワレは観察されたが、剥離は認められなかった。

△：塗膜にワレが観察され、剥離が発生した。

×：塗膜にワレ、著しい剥離が多く認められる。

[0156] 〈耐酸性〉

２３℃の５％硫酸水溶液に各試験板を７２時間浸漬した後の塗膜外観を、初期板（浸漬前の試験板）の光沢と目視で比較し、評価した。◎又は〇であれば合格であり、△又は×は不合格である。

◎：光沢がほとんど低下しなかった。

〇：光沢が若干低下したが、実用上問題がない。

△：光沢が低下して、実用レベルにない。

×：光沢が著しく低下した。

[0157] 〈耐アルカリ性〉

４０℃の５％炭酸ナトリウム水溶性に各試験板を１４４時間浸漬した後の塗膜外観を、初期板の光沢と目視で比較し、評価した。◎又は〇であれば合格であり、△又は×は不合格である。

◎：光沢がほとんど低下しなかった。

〇：光沢が若干低下したが、実用上問題がない。

△：光沢が低下して、実用レベルにない。

×：光沢が著しく低下した。

[0158] 〈耐沸水性〉

９９℃の脱イオン水に各試験板を７時間浸漬した後の塗膜外観を、初期板の光沢と目視で比較し、評価した。◎又は○であれば合格であり、△又は×は不合格である。

◎：光沢がほとんど低下しなかった。

○：光沢が若干低下したが、実用上問題がない。

△：光沢が低下して、実用レベルにない。

×：光沢が著しく低下した。

[0159] 〈リコート付着性〉

各試験板の塗膜を形成した側の表面に、さらに同一の塗料組成物を塗装し、２０℃で１０分間セッティングした後、電気熱風乾燥機を用いて、１６０℃で２０分間加熱乾燥させ、さらに２０℃で７２時間養生させることにより、各リコート試験用塗装板を作製した。

ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６：１９９９年に記載のゴバン目（大きさ１ｍｍ×１ｍｍのゴバン目を１００個）粘着テープ剥離試験を行ない、以下の基準で評価した。◎又は○であれば合格であり、△又は×は不合格である。

◎：ゴバン目塗膜の残存数が１００個。

○：ゴバン目塗膜の残存数が９９～９０個。

△：ゴバン目塗膜の残存数が８９～１１個。

×：ゴバン目塗膜の残存数が１０個以下。

[0160] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は２０２３年１１月８日出願の日本特許出願（特願２０２３－１９０４９１）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0161] 本発明によれば、耐候性、耐衝撃性及び耐沸水性等の塗膜性能に優れる、

ＰＦＡＳ規制等のフッ素樹脂法規制に適応した１液硬化型の塗料組成物を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 水酸基価が４０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）、ブロック化イソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも１種の架橋剤（Ｂ）、加水分解性シリル基含有シリコーン樹脂（Ｃ）、着色顔料（Ｄ）、並びに、硬化触媒（Ｅ）を含有する、１液硬化型塗料組成物。

[請求項2] 前記水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）として、水酸基及び加水分解性シリル基を併有する水酸基含有アクリル樹脂（ＡＸ）を含有する、請求項１に記載の１液硬化型塗料組成物。

[請求項3] 前記水酸基含有アクリル樹脂（Ａ）の溶解性パラメータが７．０～１２．０の範囲内である、請求項１又は２に記載の１液硬化型塗料組成物。

[請求項4] 前記ブロック化イソシアネート化合物として、加水分解性シリル基含有ブロック化イソシアネート化合物（ＢＸ）を含有する、請求項１又は２に記載の１液硬化型塗料組成物。

[請求項5] さらに、ひまし油（Ｆ）を含有する、請求項１又は２に記載の１液硬化型塗料組成物。

[請求項6] 被塗物に、請求項１又は２に記載の１液硬化型塗料組成物を塗装する、塗装方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/038944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 133/14(2006.01)i; ***C09D 7/63***(2018.01)i; ***C09D 7/65***(2018.01)i; ***C09D 183/06***(2006.01)i
FI: C09D133/14; C09D7/63; C09D7/65; C09D183/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D133/14; C09D7/63; C09D7/65; C09D183/06

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 2023-157445 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 26 October 2023 (2023-10-26) claims, paragraphs [0073], [0092], [0201], [0268]-[0272], examples 13-15	1-3, 6
Y		5
X	JP 10-503787 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 07 April 1998 (1998-04-07) tables 5, 6, examples 4-7, 13-15, p. 29, lines 3-4, p. 39, lines 15-21	1, 3, 6
Y		5
Y	WO 2022/244538 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 24 November 2022 (2022-11-24) paragraphs [0046], [0047], examples, comparative examples 6, 7	5
A	JP 3-172368 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 25 July 1991 (1991-07-25) entire text	1-6
A	WO 2012/128223 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 27 September 2012 (2012-09-27) entire text	1-6

☑ 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
23 December 2024	**14 January 2025**

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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-143421 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 03 June 1997 (1997-06-03) entire text	1-6
A	JP 3-95249 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 19 April 1991 (1991-04-19) entire text	1-6
A	WO 2019/131459 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) entire text	1-6
A	JP 2021-91744 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 17 June 2021 (2021-06-17) entire text	1-6
A	JP 2016-180093 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 13 October 2016 (2016-10-13) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/038944

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2023-157445 A	26 October 2023	(Family: none)	
JP 10-503787 A	07 April 1998	US 5760137 A tables 5, 6, examples 4A-7A, 13A-15A, column 23, lines 21-32, column 16, lines 5-7 WO 1995/028452 A1 EP 756614 A1 TW 319790 B KR 10-1997-0702334 A1	
WO 2022/244538 A1	24 November 2022	CN 117178038 A examples, comparative examples, etc.	
JP 3-172368 A	25 July 1991	US 5342888 A entire text	
WO 2012/128223 A1	27 September 2012	CN 103443220 A entire text	
JP 9-143421 A	03 June 1997	US 5719234 A entire text EP 774499 A2	
JP 3-95249 A	19 April 1991	US 5399607 A entire text EP 489918 A1	
WO 2019/131459 A1	04 July 2019	US 2021/0054228 A1 entire text EP 3733797 A1 CN 111542574 A	
JP 2021-91744 A	17 June 2021	US 2023/0015961 A1 entire text EP 4066948 A1 CN 114787297 A	
JP 2016-180093 A	13 October 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/038944

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 133/14(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C09D 183/06(2006.01)i
FI: C09D133/14; C09D7/63; C09D7/65; C09D183/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D133/14; C09D7/63; C09D7/65; C09D183/06

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 2023-157445 A (関西ペイント株式会社) 26.10.2023 (2023-10-26) 特許請求の範囲、段落[0073],[0092],[0201],[0268]-[0272]、実施例１３－１５	1-3,6
Y		5
X	JP 10-503787 A (日本ペイント株式会社) 07.04.1998 (1998-04-07) 表５、６、実施例４－７、１３－１５、第２９頁第３－４行、第３９頁第１５－２１行	1,3,6
Y		5
Y	WO 2022/244538 A1 (関西ペイント株式会社) 24.11.2022 (2022-11-24) 段落[0046],[0047]、実施例、比較例６、７	5
A	JP 3-172368 A (日本ペイント株式会社) 25.07.1991 (1991-07-25) 全文	1-6
A	WO 2012/128223 A1 (関西ペイント株式会社) 27.09.2012 (2012-09-27) 全文	1-6

☑ 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
23.12.2024	14.01.2025

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）
齊藤　光子 4Z 2364

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
A	JP 9-143421 A (関西ペイント株式会社) 03.06.1997 (1997-06-03) 全文	1-6
A	JP 3-95249 A (鐘淵化学工業株式会社) 19.04.1991 (1991-04-19) 全文	1-6
A	WO 2019/131459 A1 (関西ペイント株式会社) 04.07.2019 (2019-07-04) 全文	1-6
A	JP 2021-91744 A (関西ペイント株式会社) 17.06.2021 (2021-06-17) 全文	1-6
A	JP 2016-180093 A (関西ペイント株式会社) 13.10.2016 (2016-10-13) 全文	1-6

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/JP2024/038944

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2023-157445 A	26.10.2023	（ファミリーなし）	
JP 10-503787 A	07.04.1998	US 5760137 A 表５、６、実施例４Ａ－７Ａ、１３Ａ－１５Ａ、第２３カラム第２１－３２行、第１６カラム第５－７行 WO 1995/028452 A1 EP 756614 A1 TW 319790 B KR 10-1997-0702334 A1	
WO 2022/244538 A1	24.11.2022	CN 117178038 A 実施例、比較例等	
JP 3-172368 A	25.07.1991	US 5342888 A 全文	
WO 2012/128223 A1	27.09.2012	CN 103443220 A 全文	
JP 9-143421 A	03.06.1997	US 5719234 A 全文 EP 774499 A2	
JP 3-95249 A	19.04.1991	US 5399607 A 全文 EP 489918 A1	
WO 2019/131459 A1	04.07.2019	US 2021/0054228 A1 全文 EP 3733797 A1 CN 111542574 A	
JP 2021-91744 A	17.06.2021	US 2023/0015961 A1 全文 EP 4066948 A1 CN 114787297 A	
JP 2016-180093 A	13.10.2016	（ファミリーなし）	