

(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
2023年5月25日(25.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/089856 A1

(51) 国際特許分類:

B05D 1/36 (2006.01) *C09D 5/29* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01) *C09D 201/06* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 7/43* (2018.01)
C09D 5/00 (2006.01) *C09D 7/62* (2018.01)
C09D 5/02 (2006.01)

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/024202

(22) 国際出願日: 2022年6月16日(16.06.2022)

(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 2021-187454 2021年11月18日(18.11.2021) 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 3 3 番 1 号 Hyogo (JP).

(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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 小 西 和 司 (KONISHI, Kazushi);
〒3220014 栃木県鹿沼市さつき町 7 番 3 号 関
西ペイント株式会社内 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所
(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府
大阪 市 中央 区 道 修 町 1 - 7 - 1 北 浜
コニシビル Osaka (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, 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,

(54) Title: PAINT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塗料組成物

(57) Abstract: Provided is a paint composition containing a hydroxyl group-containing resin (A), a curing agent (B), a scale-like photoluminescent pigment (C), a viscosity adjusting agent (D), and an organic solvent (E) having solubility in water at 20 ° C of 4 mass% or higher. The viscosity adjusting agent (D) contains at least one viscosity adjusting agent selected from cellulose nanocrystals (D1) and cellulose nanofibers (D2), and the content of the organic solvent (E) having solubility in water at 20 ° C of 4 mass% or higher is within a range of 10-25 mass% on the basis of volatile components in the paint composition.

(57) 要約: 水酸基含有樹脂 (A)、硬化剤 (B)、鱗片状光輝性顔料 (C)、粘性調整剤 (D) 及び 20 °C における水への溶解性が 4 質量% 以上である有機溶剤 (E)、を含む塗料組成物であって、該粘性調整剤 (D) がセルロースナノクリスタル (D1) 及びセルロースナノファイバー (D2) から選ばれる少なくとも 1 つの粘性調整剤を含み、前記 20 °C における水への溶解性が 4 質量% 以上である有機溶剤 (E) の含有量が、塗料組成物中の揮発成分を基準として、10 ~ 25 質量% の範囲内である、塗料組成物を提供する。



WO 2023/089856 A1

明 細 書

発明の名称：塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、自動車車体又は自動車部品における複層塗膜形成方法としては、被塗物（電着塗装された鋼板、プラスチック等）に、中塗り塗料の塗装→加熱硬化→ベースコート塗料の塗装→クリアー塗料の塗装→加熱硬化を順次行なう3コート2ベーク方式により複層塗膜を形成せしめる方法が広く採用されている。

[0003] これに対し、近年、ライン工程の短縮及び省エネルギーの観点から、中塗り塗料塗装後の加熱硬化工程又は中塗り塗料塗装工程を省略し、中塗り塗料の塗装→ベースコート塗料の塗装→クリアー塗料の塗装→加熱硬化を順次行なう3コート1ベーク方式及びベースコート塗料の塗装→クリアー塗料の塗装→加熱硬化を順次行なう2コート1ベーク方式（塗料を塗装後にプレヒート（予備加熱）工程を入れても良い）が検討されている。なかでも、有機溶剤の揮散による環境汚染を抑制する観点から、ベース塗料として水性塗料を用いた3コート1ベーク方式及び2コート1ベーク方式が特に求められている。

[0004] 自動車外板の塗装においては、上記3コート1ベーク方式においても、従来と同様、あるいはさらに、高級な意匠感を有することが求められている。

[0005] また、光輝性顔料を有する水性塗料においては、有機溶剤型塗料に比べて、メタリックムラが発生しやすいという問題がある。

[0006] 一方で、塗料の貯蔵中に増粘及び／又は沈降が起こると塗装が困難になることから、塗料には貯蔵安定性も求められている。

[0007] 上記水性ベースコート塗料において、粘度を制御する手段としては、塗料中に会合型粘性調整剤を配合する方法が挙げられる。該会合型粘性調整剤は

、一般に、1分子中に親水性部分と疎水性部分を有し、水性塗料中において、親水性部分が水溶液中での安定性に寄与し、疎水性部分が水性塗料中に配合している顔料及び／又は樹脂粒子の表面に吸着したり、疎水性部分同士が会合したりすることにより、網状構造を形成し、効果的に増粘作用を示す粘性調整剤である。

[0008] 上記会合型粘性調整剤は、通常、疎水性相互作用によって網状構造を形成し、粘度を発現する。

[0009] 上記水性ベースコート塗料は、一般に、疎水性の樹脂成分を水中に分散させるため、界面活性剤を含有する場合がある。また、水溶性樹脂、添加剤、又は顔料分散ペーストを含有する場合、含有する親水性有機溶媒が水性塗料に持ち込まれる場合がある。

[0010] しかしながら、上記界面活性剤及び／又は親水性有機溶媒を含有する水性ベースコート塗料において、会合型粘性調整剤を使用する場合、会合型粘性調整剤による粘度が発現しにくくなり、ムラ等が発生する場合があるため、課題とされていた。具体的には、該水性ベース塗料が被塗物に塗着した時の粘度が低い場合、上層及び／又は下層に塗装される塗料との間に混層が生じ、水性塗料が光輝性顔料を含有する場合に、塗料が塗着した後に塗料中の光輝性顔料が動き、光輝性顔料の配向が不規則になって、ムラが発生したりする場合があった。

[0011] 特許文献1には、アクリル樹脂粒子(A)、水酸基含有樹脂(B)、架橋剤(C)、粘性調整剤(D)及び顔料(E)を含有する水性塗料組成物において、該アクリル樹脂粒子(A)は、質量比10/90～90/10のコア・シェル構造を有し、コア部は架橋されており、かつ該アクリル樹脂粒子(A)を構成する重合性不飽和モノマーの総量100質量部に対して、炭素数4以上の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和の炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー(a1)量が3～70質量部であり、該水酸基含有樹脂(B)は、1,000以上で、かつ100,000未満の重量平均分子量を有し、該粘性調整剤(D)は、100,000以上の重量平均分子量を

有し、かつ構成するモノマー総量100質量部に対して、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー（d1）5～50質量部、N-ビニル-2-ピロリドン、N-置換（メタ）アクリルアミド、水酸基含有重合性不飽和モノマー及び酸基含有重合性不飽和モノマーから選ばれる少なくとも一種のポリオキシアルキレン鎖を有さない親水性官能基含有重合性不飽和モノマー（d2）5～90質量部、その他の重合性不飽和モノマー（d3）5～90質量部、であることを特徴とする水性塗料組成物が、粘度の発現性が高く、かつ剪断速度の増加とともに粘度が低下する粘度特性を有することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：日本国特開2013-221041号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 特許文献1に記載の技術では、得られる塗料組成物の貯蔵安定性と形成される塗膜のメタリックムラの抑制との両立が困難な場合があった。特に、水性塗料組成物中に親水性溶媒を含有する場合、十分な粘度が得られず、得られる塗料組成物の貯蔵安定性と、形成される塗膜におけるメタリックムラの抑制との両立が困難な場合があった。

[0014] 本発明の目的は、貯蔵安定性に優れ、かつメタリックムラが抑制された優れた外観を有する複層塗膜を形成することができる塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、水酸基含有樹脂（A）、硬化剤（B）、鱗片状光輝性顔料（C）、粘性調整剤（D）及び20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）、を含む塗料組成物であって、該粘性調整剤（D）がセルロースナノクリスタ

ル（D1）及びセルロースナノファイバー（D2）から選ばれる少なくとも1つの粘性調整剤を含み、前記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）の含有量が、塗料組成物中の揮発成分を基準として、10～25質量%の範囲である、塗料組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出した。

[0016] すなわち、本発明は＜1＞～＜7＞に関するものである。

＜1＞水酸基含有樹脂（A）、硬化剤（B）、鱗片状光輝性顔料（C）、粘性調整剤（D）及び20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）、を含む塗料組成物であって、該粘性調整剤（D）がセルロースナノクリスタル（D1）及びセルロースナノファイバー（D2）から選ばれる少なくとも1つの粘性調整剤を含み、前記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）の含有量が、塗料組成物中の揮発成分を基準として、10～25質量%の範囲である、塗料組成物。

＜2＞前記鱗片状光輝性顔料（C）がシリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料（C1）を含む、＜1＞に記載の塗料組成物。

＜3＞前記粘性調整剤（D）がセルロースナノクリスタル（D1）を含む、＜1＞又は＜2＞に記載の塗料組成物。

＜4＞前記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）が、20℃における水への溶解性が4～10質量%の範囲内である有機溶剤（E1）を含む、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載の塗料組成物。

＜5＞さらに水を含む、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載の塗料組成物。

＜6＞工程（I-1）：被塗物に、ベースコート塗料組成物（Y）を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程（I-2）：前記未硬化のベースコート塗膜上にクリアーコート塗料組成物（Z）を塗装して未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、並びに

工程（I-3）：前記未硬化のベースコート塗膜及び前記未硬化のクリアー

ーコート塗膜を加熱して、両塗膜を同時に硬化させる工程を含む複層塗膜形成方法であって、

前記ベースコート塗料組成物（Y）が＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の塗料組成物である複層塗膜形成方法。

＜7＞工程（11-1）：被塗物に、着色塗料組成物（X）を塗装して未硬化の着色塗膜を形成する工程、

工程（11-2）：前記未硬化の着色塗膜上に、ベースコート塗料組成物（Y）を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程（11-3）：前記未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物（Z）を塗装して未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、並びに

工程（11-4）：前記未硬化の着色塗膜、前記未硬化のベースコート塗膜及び前記未硬化のクリアーコート塗膜を加熱して、同時に硬化させる工程を含む複層塗膜形成方法であって、

前記ベースコート塗料組成物（Y）が＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の塗料組成物である複層塗膜形成方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、貯蔵安定性に優れ、かつメタリックムラが抑制された優れた外観を有する複層塗膜を形成することができる塗料組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 本明細書において、単数形（a, an, the等）は、本明細書で別途明示がある場合又は文脈上明らかに矛盾する場合を除き、単数と複数を含むものとする。

[0019] 以下、本発明について詳述するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

[0020] 本発明の塗料組成物は、水酸基含有樹脂（A）、硬化剤（B）、鱗片状光輝性顔料（C）、粘性調整剤（D）及び20℃における水への溶解性が4質

量%以上である有機溶剤（E）、を含む塗料組成物であって、該粘性調整剤（D）がセルロースナノクリスタル（D1）及びセルロースナノファイバー（D2）から選ばれる少なくとも1つの粘性調整剤を含み、前記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）の含有量が、塗料組成物中の揮発成分を基準として、10～25質量%の範囲である、塗料組成物である。

[0021] 〔水酸基含有樹脂（A）〕

水酸基含有樹脂（A）は、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する樹脂である。水酸基含有樹脂（A）としては、例えば、水酸基含有アクリル樹脂（A1）、水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）、水酸基含有ポリウレタン樹脂（A3）、水酸基含有アクリル変性ポリエステル樹脂、水酸基含有ポリエーテル樹脂、水酸基含有ポリカーボネート樹脂、水酸基含有エポキシ樹脂、水酸基含有アルキド樹脂等の樹脂が挙げられる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0022] 上記水酸基含有樹脂（A）の水酸基価は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、1～200mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、2～180mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましく、5～170mg KOH/gの範囲内であることが特に好ましい。

[0023] 本発明の塗料組成物中の上記水酸基含有樹脂（A）の含有量は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び耐ワキ性等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分量を基準として、20～90質量%が好ましく、25～87質量%がより好ましく、30～85質量%が特に好ましい。

[0024] なお、本明細書において、「固形分」は、110℃で1時間乾燥させた後に残存する、樹脂、硬化剤、顔料等の不揮発性成分を意味する。上記固形分は、例えば、アルミ箔カップ等の耐熱容器に試料を量り取り、容器底面に該試料を塗り広げた後、110℃で1時間乾燥させ、乾燥後に残存する成分の質量を秤量して求めることができる。

[0025] また、本明細書において、「固形分濃度」は、組成物中の上記固形分の含有質量割合を意味する。このため、例えば、組成物の固形分濃度は、アルミ箔カップ等の耐熱容器に組成物を量り取り、容器底面に該組成物を塗り広げた後、110℃で1時間乾燥させ、乾燥後に残存する組成物中の成分の質量を秤量して、乾燥前の組成物の全質量に対する乾燥後に残存する成分の質量の割合を求めることにより、算出することができる。

[0026] 上記水酸基含有樹脂（A）としては、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、水酸基含有アクリル樹脂（A1）を含有することが好ましい。

[0027] また、上記水酸基含有樹脂（A）としては、得られる塗料組成物の耐ワキ性及び形成される塗膜の外観等の観点から、水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）を含むことが好ましい。

[0028] また、上記水酸基含有樹脂（A）としては、得られる塗料組成物の耐チップング性等の観点から、水酸基含有ポリウレタン樹脂（A3）を含有することが好ましい。

[0029] 水酸基含有アクリル樹脂（A1）

水酸基含有アクリル樹脂（A1）は、通常、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び該水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）と共重合可能な他の重合性不飽和モノマー（b）を、例えば、有機溶媒中での溶液重合法、水性媒体中でのエマルジョン重合法等のそれ自体既知の方法によって共重合させることにより製造することができる。

[0030] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）は、1分子中に水酸基及び重合性不飽和基をそれぞれ少なくとも1個有する化合物であり、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、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；これら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；分子末端に水酸基を有するポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0031] 但し、本発明においては、後述する（x v i i）紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマーに該当するモノマーは、上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）と前記共重合可能な他の重合性不飽和モノマー（b）として規定されるべきものであり、該水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）からは除かれる。上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）は、単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0032] なお、本明細書において、重合性不飽和基とは、ラジカル重合しうる不飽和基を意味する。かかる重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、ビニルエーテル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、マレイミド基等が挙げられる。

[0033] なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」はアクリレート又はメタクリレートを意味し、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、「（メタ）アクリロイル」はアクリロイル又はメタクリロイルを意味する。さらに、「（メタ）アクリルアミド」はアクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

[0034] 前記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）と前記共重合可能な他の重合性不飽和モノマー（b）としては、前記水酸基含有アクリル樹脂（A 1）に望まれる特性に応じて適宜選択して使用することができる。該モノマー（b）の具体例としては、以下の（i）～（x i x）に記載するものを挙げることができる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせ使用することができる。

（i）アルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート：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、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（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、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、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）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、tert-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、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等。

（i i）イソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、イソボルニル（メタ）アクリレート等。

（i i i）アダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、アダマンチル（メタ）アクリレート等。

（i v）トリシクロデセニル基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、トリシクロデセニル（メタ）アクリレート等。

（v）芳香環含有重合性不飽和モノマー：例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

（v i）アルコキシシリル基を有する重合性不飽和モノマー：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、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等。

（v i i）フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、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。

（v i i i）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。

（i x）ビニル化合物：例えば、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。

(x) カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー：例えば、(メタ) アクリル酸、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。

(x i) 含窒素重合性不飽和モノマー：例えば、(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-ジエチルアミノエチル(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、メチレンビス(メタ) アクリルアミド、エチレンビス(メタ) アクリルアミド、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド、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。

(x i i) 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：例えば、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、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) アクリレート等。

(x i i i) エポキシ基含有重合性不飽和モノマー：例えば、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。

(x i v) 分子末端にアルコキシ基を有するポリオキシエチレン鎖を有する(メタ) アクリレート。

(x v) スルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ) アクリレート、アリルスルホン酸、4-スチレンスルホン酸等；これらスルホン酸のナトリウム塩、アンモニウム塩等。

(x v i) リン酸基を有する重合性不飽和モノマー：アシッドホスホオキシエチル(メタ) アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ) アクリレート、アシッドホスホオキシポリ(オキシエチレン)グリコール(メタ)

）アクリレート、アシッドホスホオキシポリ（オキシプロピレン）グリコール（メタ）アクリレート等。

（x v i i）紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、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。

（x v i i i）光安定性重合性不飽和モノマー：例えば、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。

（x i x）カルボニル基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、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。

[0035] 前記水酸基含有アクリル樹脂（A 1）は、該樹脂中の水酸基の一部にポリイソシアネート化合物をウレタン化反応させることにより伸長させ高分子量

化した、いわゆるウレタン変性アクリル樹脂と併用することもできる。

[0036] 前記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）は、該水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び前記共重合可能な他の重合性不飽和モノマー（b）の合計量を基準にして、一般に1～50質量%、好ましくは2～40質量%、さらに好ましくは3～30質量%の範囲内で使用することができる。

[0037] 前記水酸基含有アクリル樹脂（A1）の水酸基価は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、1～200mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、2～150mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましく、5～100mg KOH/gの範囲内であることが特に好ましい。

[0038] また、前記水酸基含有アクリル樹脂（A1）の酸価は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、1～200mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、2～150mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましく、5～80mg KOH/gの範囲内であることが特に好ましい。

[0039] また、前記水酸基含有アクリル樹脂（A1）の重量平均分子量は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、2,000～5,000,000の範囲内であることが好ましく、4,000～1,000,000の範囲内であることがさらに好ましく、8,000～500,000の範囲内であることが特に好ましい。

[0040] なお、本明細書において、数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した保持時間（保持容量）を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間（保持容量）に基づいて、ポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。具体的には、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、東ソー株式会社製）を使用し、カラムとして、「TSKgel G4000HXL」、「TSKgel G3000HXL」、「TSKgel G2500HXL」及び「TSKgel G2000HXL」（商品名、いずれも東ソー株式会社製）の計4本を使用し、検出

器として、示差屈折率計を使用し、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40℃、流速：1 mL/minの条件下で測定することができる。

[0041] 本発明の塗料組成物が水性塗料である場合、前記水酸基含有アクリル樹脂（A1）は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び耐ワキ性等の観点から、重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー（c）及び重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー（d）を共重合することにより得られる共重合体（I）のコアと、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）以外の重合性不飽和モノマー（b）を共重合することにより得られる共重合体（II）のシェルを構成成分とするコア／シェル型複層構造を有する水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）（以下、「水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）」と略称する場合がある）を含むことが好ましい。

[0042] コアを構成する重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー（c）としては、例えば、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、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が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0043] 前記重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノ

マー（c）は、モノマー（c）及びモノマー（d）の合計質量を基準として、一般に0.1～30質量%、好ましくは0.1～10質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%の範囲内で使用することができる。

[0044] また、コアを構成する前記重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー（d）は、前記重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー（c）と共重合可能な重合性不飽和モノマーであり、1分子中に1個の重合性不飽和基、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基等を含有する化合物が包含される。

[0045] 前記重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー（d）の具体例としては、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、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（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、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」（商品名、大阪有機化学工業株式会社製）、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、tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロデシル（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；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、アリルアルコール、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート等の水酸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、 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）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、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等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0046] 他方、シェルを構成する前記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）としては、前述したように、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；（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；アリルアルコール；分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0047] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）は、モノマー（a）及びモノマー（b）の合計質量を基準として、一般に1～35質量%、好ましくは2～25質量%、さらに好ましくは3～20質量%の範囲内で使用することができる。

[0048] また、シェルを構成する前記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）以外の重合性不飽和モノマー（b）としては、前述した該水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）以外の重合性不飽和モノマー（b）を使用することができる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

- [0049] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）以外の重合性不飽和モノマー（b）は、形成される塗膜の平滑性を確保できる点から、その成分の少なくとも一部として、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（e）を含むことが好適である。
- [0050] 上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（e）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、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を挙げることができ、なかでも、（メタ）アクリル酸が好適である。
- [0051] 上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー（e）は、水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）の水性媒体中における安定性等の観点から、モノマー（a）及びモノマー（b）の合計質量を基準として、一般に1～40質量%、特に1～25質量%、さらに特に1～19質量%の範囲内で使用することが好ましい。
- [0052] 前記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）の水酸基価は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、1～100mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、2～90mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましく、5～85mg KOH/gの範囲内であることが特に好ましい。
- [0053] また、上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）の酸価は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、3～90mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、4～70mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましく、5～50mg KOH/gの範囲内であることが特に好ましい。
- [0054] さらに、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、前記モノマー（a）、及び前記モノマー（b）として、重合性不飽和基を1分子中に1個のみ有する重合性不飽和モノマーを使用し、上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）のシェルを未架橋型とすることが好ましい。
- [0055] 上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）は、例えば、前記重合性

不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー(c) 0.1～30質量%及び前記重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和モノマー(d) 70～99.9質量%を含有するモノマー混合物(Ⅰ)を乳化重合して得られるエマルション中に、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー(a) 1～35質量%及び前記モノマー(a)以外の重合性不飽和モノマー(b) 65～99質量%を含有するモノマー混合物(ⅠⅠ)を添加し、さらに重合させることによって得ることができる。

[0056] 上記モノマー混合物の乳化重合は、それ自体既知の方法、例えば、乳化剤の存在下で重合開始剤を使用して行うことができる。

[0057] 上記乳化剤としては、アニオン性乳化剤又はノニオン性乳化剤が好適である。該アニオン性乳化剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸等の有機酸のナトリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられ、また、該ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレン라우リルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

[0058] 1分子中にアニオン性基とポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基を有するポリオキシアルキレン基含有アニオン性乳化剤又は、1分子中に該アニオン性基とラジカル重合性不飽和基とを有する反応性アニオン性乳化剤を使用してもよく、なかでも、反応性アニオン性乳化剤を使用することが好適である。

[0059] 上記反応性アニオン性乳化剤としては、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基、プロペニル基、ブテニル基等のラジカル重合性不飽和基を有す

るスルホン酸化合物のナトリウム塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。なかでも、形成塗膜の耐水性に優れるため、ラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩が好ましい。該スルホン酸化合物のアンモニウム塩としては、例えば、「ラテムルS-180A」（商品名、花王株式会社製）等の市販品を挙げることができる。

[0060] 上記ラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩の中でも、ラジカル重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩がさらに好ましい。上記ラジカル重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩としては、例えば、「アクアロンKH-10」（商品名、第一工業製薬株式会社製）、「SR-1025A」（商品名、旭電化工業株式会社製）等の市販品を挙げることができる。

[0061] 上記乳化剤は、使用される全モノマーの合計量を基準にして、通常0.1～15質量%、好ましくは0.5～10質量%、さらに好ましくは1～5質量%の範囲内で使用することができる。

[0062] 前記重合開始剤としては、油溶性、水溶性のいずれのタイプのものであってもよく、例えば、ベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（2-メチルプロピオンニトリル）、アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、4,4'-アゾビス（4-シアノブタン酸）、ジメチルアゾビス（2-メチルプロピオネート）、アゾビス[2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド]、アゾビス{2-メチル-N-[2-（1-ヒドロキシブチル）]-プロピオンアミド}等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、

過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0063] また、上記重合開始剤に、任意選択で、例えば、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用し、レドックス重合系としてもよい。

[0064] 上記重合開始剤は、使用される全モノマーの合計質量を基準にして、通常0.1～5質量%、特に0.2～3質量%の範囲内で使用することが好ましい。該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類、量等に応じて適宜選択することができる。例えば、該重合開始剤は、予めモノマー混合物又は水性媒体に含ませてもよく、或いは重合時に一括して添加してもよく又は滴下してもよい。

[0065] 前記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）は、上記のようにして得られるエマルジョンに、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び前記モノマー（a）以外の重合性不飽和モノマー（b）を含むモノマー混合物（11）を添加し、さらに重合させることによって得ることができる。

[0066] 上記モノマー混合物（11）は、任意選択で、前記で列記したような重合開始剤、連鎖移動剤、還元剤、乳化剤等の成分を適宜含有することができる。

[0067] また、上記モノマー混合物（11）はそのまま滴下することもできるが、該モノマー混合物（11）を水性媒体に分散し、モノマー乳化物として滴下することが望ましい。この場合におけるモノマー乳化物の粒子径は特に制限されるものではない。

[0068] 上記モノマー混合物（11）の重合は、例えば、乳化されていてもよい該モノマー混合物（11）を一括で又は滴下で上記エマルジョンに添加し、攪拌しながら好適な温度に加熱することにより行うことができる。

[0069] 上記の如くして得られる前記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）は、前記重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー（c）及び前記重合性不飽和基を1分子中に1個有する重合性不飽和

モノマー（d）を含有する前記モノマー混合物（I）から形成される共重合体（I）をコアとし、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a）及び前記モノマー（a）以外の重合性不飽和モノマー（b）を含有する前記モノマー混合物（II）から形成される共重合体（II）をシェルとするコア／シェル型複層構造を有することができる。

[0070] また、上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）は、上記共重合体（I）を得る工程と上記共重合体（II）を得る工程の間に、他の樹脂層を形成する重合性不飽和モノマー（1種又は2種以上の混合物）を供給して乳化重合を行なう工程を追加することによって、3層又はそれ以上の層からなる樹脂粒子としてもよい。

[0071] なお、本発明において、上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）の「シェル」は樹脂粒子の最外層に存在する重合体層を意味し、「コア」は上記シェル部を除く樹脂粒子内層の重合体層を意味し、「コア／シェル型構造」は上記コアとシェルを有する構造を意味するものである。上記コア／シェル型構造は、通常、コアがシェルに完全に被覆された層構造が一般的であるが、コアとシェルの質量比率等によっては、シェルのモノマー量が層構造を形成するのに不十分な場合もあり得る。そのような場合は、上記のような完全な層構造である必要はなく、コアの一部をシェルが被覆した構造であってもよく、あるいはコアの一部にシェルの構成要素である重合性不飽和モノマーがグラフト重合した構造であってもよい。また、上記コア／シェル型構造における多層構造の概念は、該水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）においてコアに多層構造が形成される場合にも同様に当てはまるものとする。

[0072] コア／シェル型複層構造を有する上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A11）における前記共重合体（I）と前記共重合体（II）の割合は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、共重合体（I）／共重合体（II）の固形分質量比で、一般に10／90～90／10、特に50／50～85／15、さらに特に65／35～80／20の範囲内にあることが好

ましい。

[0073] 上記のようにして得られる水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1）は、一般に10～1,000nm、特に20～500nmの範囲内の平均粒子径を有することができる。

[0074] 本明細書において、上記水酸基含有アクリル樹脂の平均粒子径は、動的光散乱法による粒度分布測定装置を用いて、常法により脱イオン水で希釈してから20℃で測定した値である。動的光散乱法による粒度分布測定装置としては、例えば、「ELS Z-2000」（商品名、大塚電子株式会社製）を用いることができる。

[0075] 得られる上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1）の水分散体粒子の機械的安定性を向上させるために、該水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1）が有するカルボキシル基等の酸性基を中和剤により中和することが望ましい。該中和剤としては、酸性基を中和することができるものであれば特に制限はなく使用することができ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、2-（ジメチルアミノ）エタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエチルアミン、アンモニア水等が挙げられ、これらの中和剤は、中和後の該分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1）の水分散液のpHが約6.5～約9.0となるような量で用いることが望ましい。

[0076] また、上記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1）は、グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1'）を含むことができる。

[0077] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1'）のグラジエントポリマー層とは、組成が連続的に変化する（組成勾配を有する）層構造を有するポリマー層を意味するものである。

[0078] より具体的には、例えばモノマーA（又はモノマー混合物A）からモノマーB（又はモノマー混合物B）へとモノマー（又はモノマー混合物）組成が連続的に変化した、組成勾配を有するポリマー層を意味するものである。

- [0079] 上記グラジエントポリマー層は一般に、パワーフィード重合とよばれる公知の重合方法により得ることができる。具体的には、例えば2種類のモノマーA（又はモノマー混合物A）とモノマーB（又はモノマー混合物B）とを重合反応する場合には、モノマーB（又はモノマー混合物B）を、モノマーA（又はモノマー混合物A）を収容する容器内に滴下しながら、モノマーA（又はモノマー混合物A）を反応容器に導入して重合反応を行うことにより、グラジエントポリマー層を得ることができる。
- [0080] 上記パワーフィード重合において、合成条件（モノマーA（又はモノマー混合物A）とモノマーB（又はモノマー混合物B）との混合開始のタイミング、モノマーB（又はモノマー混合物B）を、モノマーA（又はモノマー混合物A）を収容する容器内に滴下する速度と、モノマーA（又はモノマー混合物A）を反応容器に導入する速度の設定等）により、所望の組成勾配を有するグラジエントポリマー層を得ることができる。
- [0081] グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1'）は、重合性不飽和モノマーを共重合成分とする共重合体（I）であるコア部、重合性不飽和モノマーを共重合成分とする共重合体（I I）であるシェル部、及びコア部とシェル部の間に存在するグラジエントポリマー層、からなるアクリル樹脂である。
- [0082] 上記コア部及びシェル部のそれぞれの構成モノマーである重合性不飽和モノマーは、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー、及び前記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を、適宜組み合わせ使用することができる。
- [0083] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1'）を製造するためには、まず、重合性不飽和モノマー混合物を乳化重合してコア部共重合体（I）のエマルジョンを調製する。
- [0084] コア部共重合体（I）のエマルジョンを調製するための乳化重合は、従来公知の方法により行うことができる。例えば、乳化剤の存在下で、重合開始剤を使用して重合性不飽和モノマー混合物を乳化重合することにより行うこ

とができる。該乳化剤及び重合開始剤としては、例えば前記の乳化剤及び重合開始剤等を使用することができる。

[0085] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1'）を得るために、続いて、グラジエントポリマー層を形成する。該グラジエントポリマー層は、前記したパワーフィード重合等により形成することができる。

[0086] グラジエントポリマー層の形成には、通常、コア部共重合体（I）の乳化重合に使用する重合性不飽和モノマー混合物と、シェル部共重合体（I I）の乳化重合に使用する重合性不飽和モノマー混合物とを用いることができる。

[0087] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1'）は、さらに、シェル部共重合体（I I）を形成することにより得ることができる。

[0088] 上記シェル部共重合体（I I）を形成するためのモノマー混合物は、任意選択で、前記重合開始剤、連鎖移動剤、還元剤、乳化剤等の成分を適宜含有することができる。また、当該モノマー混合物は、そのまま滴下することもできるが、該モノマー混合物を水性媒体に分散して得られるモノマー乳化物として滴下することが好ましい。この場合におけるモノマー乳化物の粒子径は特に制限されるものではない。

[0089] シェル部共重合体（I I）を形成するためのモノマー混合物を重合させる方法としては、例えば、該モノマー混合物又はその乳化物を、一括で滴下するか又は徐々に滴下して、上記コア部共重合体（I）のエマルジョンに添加し、攪拌しながら好適な温度に加熱する方法を挙げることができる。

[0090] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1'）中におけるグラジエントポリマー層の比率は、得られる塗膜の耐水性等の観点から、グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1'）の全共重合成分の総量に対して、20～80質量%の範囲内であることが好ましく、25～75質量%の範囲内であることがさらに

好ましく、30～70質量%の範囲内であることが特に好ましい。

- [0091] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') は、得られる塗膜の硬化性、耐チップング性、密着性及び仕上がり外観等の観点から、水酸基価が、1～150 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、2～120 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましく、5～100 mg KOH/g の範囲内であることが特に好ましい。
- [0092] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') のコア部は、得られる塗膜の耐水性及び耐チップング性等の観点から、水酸基価が、0～150 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、5～120 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましく、10～100 mg KOH/g の範囲内であることが特に好ましい。
- [0093] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') のシェル部は、得られる塗膜の耐水性及び耐チップング性等の観点から、水酸基価が、0～150 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、2～120 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましく、5～100 mg KOH/g の範囲内であることが特に好ましい。
- [0094] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') は、得られる塗料の貯蔵安定性及び形成される塗膜の耐水性等の観点から、酸価が、1～80 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、5～50 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましく、5～30 mg KOH/g の範囲内であることが特に好ましい。
- [0095] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') のコア部は、製造安定性及び得られる塗料の貯蔵安定性等の観点から、酸価が、0～50 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、0～30 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましく、0～10 mg KOH/g の範囲内であることが特に好ましい。
- [0096] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') のシェル部は、得られる塗料の貯蔵安定性及び形成される塗膜の耐

水性等の観点から、酸価が、 $1 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることが好ましく、 $5 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることがさらに好ましく、 $10 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0097] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') は、形成される塗膜の耐水性、硬度及び耐チップング性等の観点から、ガラス転移温度が、 20°C 以上であることが好ましく、 30°C 以上であることがさらに好ましく、 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。

[0098] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') のコア部は、形成される塗膜の耐水性、硬度、造膜性及び耐チップング等性の観点から、ガラス転移温度が、 $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、 $-30 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲内であることがさらに好ましく、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0099] 上記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') のシェル部は、形成される塗膜の硬度及び耐水性等の観点から、ガラス転移温度が、 40°C 以上であることが好ましく、 50°C 以上であることがさらに好ましく、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0100] なお、本明細書において、グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A 1 1') のガラス転移温度 T_g は、下記式により算出される値である。

$$1/T_g (\text{K}) = W_1/T_1 + W_2/T_2 + \dots W_n/T_n$$

$$T_g (^\circ\text{C}) = T_g (\text{K}) - 273$$

式中、 W_1 、 W_2 、 $\dots W_n$ は各モノマーの質量分率であり、 T_1 、 T_2 、 $\dots T_n$ は各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度 T_g (K) 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 HANDBOOK Fourth Edition, J. Brandrup, E. h. Immergut, E. A. Grulke 編 (1999年) による値であり、該文献に記載されていないモノ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50,000程度になるようにして合成し、そのガラス転移温度を示差走査型熱分析により測定したときの値を使用する。

[0101] 本発明の塗料組成物が上記水酸基含有アクリル樹脂(A1)を含有する場合、該水酸基含有アクリル樹脂(A1)の含有量は、形成される塗膜のフリップフロップ性及び耐チップング性等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分量を基準として、1～60質量%の範囲内であることが好ましく、10～55質量%の範囲内であることがさらに好ましく、15～50質量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0102] 水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)

前記水酸基含有ポリエステル樹脂(A2)は、例えば、アルコール成分として2個以上の水酸基を有するポリオールを使用し、酸成分として2個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸を使用し、該アルコール成分及び酸成分を縮合させることによって得ることができる。

[0103] 上記ポリオールとしては、1分子中に2以上の水酸基を有する多価アルコールを好適に使用することができる。該多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シ

クロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ジメチロールプロピオン酸等の2価アルコール；これらの2価アルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を付加したポリラクトンジオール；ビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート等のエステルジオール化合物；ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルジオール化合物；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸、ソルビトール、マンニット等の3価以上のアルコール；これらの3価以上のアルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を付加させたポリラクトンポリオール化合物；グリセリンの脂肪酸エステル化物等が挙げられる。

[0104] また、上記ポリオール以外のアルコール成分を使用することもできる。かかるアルコール成分としては、特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等のモノアルコール；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、「カージュラE10」（商品名、HEXION社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）等のモノエポキシ化合物と酸を反応させて得られるアルコール化合物等が挙げられる。

[0105] 前記ポリカルボン酸としては、ポリエステル樹脂の製造に際して、通常使用される化合物を使用することができる。かかるポリカルボン酸としては、例えば、脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸、芳香族多塩基酸等を挙げることができる。

[0106] 上記脂肪族多塩基酸は、一般に、1分子中に2以上のカルボキシル基を有する脂肪族化合物、該脂肪族化合物の酸無水物及び該脂肪族化合物のエステル化物である。脂肪族多塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、

アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、オクタデカン二酸、クエン酸、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；該脂肪族多価カルボン酸の無水物；該脂肪族多価カルボン酸の炭素数 1～6、好ましくは 1～4 の低級アルキルエステル化物等が挙げられる。上記脂肪族多塩基酸はそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

[0107] 上記脂環族多塩基酸は、一般に、1 分子中に 1 以上の脂環式構造と 2 以上のカルボキシル基を有する化合物、該化合物の酸無水物及び該化合物のエステル化物である。脂環式構造は、主として 4～6 員環構造であることができる。脂環族多塩基酸としては、例えば、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸等の脂環族多価カルボン酸；該脂環族多価カルボン酸の無水物；該脂環族多価カルボン酸の炭素数 1～6、好ましくは 1～4 の低級アルキルエステル化物等が挙げられる。上記脂環族多塩基酸はそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

[0108] 上記芳香族多塩基酸は、一般に、1 分子中に 2 個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物、該芳香族化合物の酸無水物及び該芳香族化合物のエステル化物である。芳香族多塩基酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸；該芳香族多価カルボン酸の無水物；該芳香族多価カルボン酸の炭素数 1～6、好ましくは 1～4 の低級アルキルエステル化物等が挙げられる。上記芳香族多塩基酸はそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。上記芳香族多塩基酸としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸を使用することが好ましく、なかで

も、無水トリメリット酸を用いることがより好ましい。

[0109] また、上記脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸及び芳香族多塩基酸以外の酸成分を使用することもできる。かかる酸成分としては、特に限定されず、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸等の脂肪酸；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、10-フェニルオクタデカン酸等のモノカルボン酸；乳酸、3-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシ-4-エトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。これらの酸成分は、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0110] 前記水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）の製造方法は、特に限定されるものではなく、通常の方法に従って行なうことができる。例えば、前記アルコール成分と前記酸成分とを、窒素気流中、150～250℃程度で、5～10時間程度加熱し、該アルコール成分と該酸成分のエステル化反応又はエステル交換反応を行なう方法により、該水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）を製造することができる。

[0111] 上記アルコール成分及び上記酸成分をエステル化反応又はエステル交換反応せしめる際には、反応容器中に、これらの成分を一度に添加してもよいし、一方又は両者を数回に分けて添加してもよい。また、まず、水酸基含有ポリエステル樹脂を合成した後、得られる水酸基含有ポリエステル樹脂に酸無水物を反応させてハーフエステル化させてカルボキシル基及び水酸基含有ポリエステル樹脂としてもよい。また、まず、カルボキシル基含有ポリエステル樹脂を合成した後、上記アルコール成分を付加させて上記水酸基含有ポリエステル樹脂を製造してもよい。

[0112] 前記エステル化又はエステル交換反応の際には、反応を促進させるための触媒として、ジブチル錫オキサイド、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸マ

ンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のそれ自体既知の触媒を使用することができる。

[0113] また、前記水酸基含有ポリエステル樹脂（A 2）は、該樹脂の製造中又は製造後に、脂肪酸、モノエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物等で変性することができる。

[0114] 上記脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸等が挙げられ、上記モノエポキシ化合物としては、例えば、「カージュラ E 1 0 P」（商品名、HEX I O N 社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）を好適に用いることができる。

[0115] また、上記ポリイソシアネート化合物としては、後述のポリイソシアネート化合物（B 2）において例示するポリイソシアネート化合物を使用することができる。これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0116] 前記水酸基含有ポリエステル樹脂（A 2）の水酸基価は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、 $1 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることが好ましく、 $2 \sim 180 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることがさらに好ましく、 $5 \sim 170 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0117] また、前記水酸基含有ポリエステル樹脂（A 2）の重量平均分子量は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、 $500 \sim 50,000$ の範囲内であることが好ましく、 $1,000 \sim 30,000$ の範囲内であることがさらに好ましく、 $1,200 \sim 20,000$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0118] また、前記水酸基含有ポリエステル樹脂（A 2）のガラス転移温度（ T_g ）は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックム

ラの抑制等の観点から、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることがさらに好ましく、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0119] 上記水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、カルボキシル基を有することが好ましい。

[0120] 上記水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）がカルボキシル基を有する場合、該水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）の酸価は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、 $5\sim 150\text{mg KOH/g}$ の範囲内であることが好ましく、 $10\sim 140\text{mg KOH/g}$ の範囲内であることがさらに好ましく、 $15\sim 120\text{mg KOH/g}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0121] 本発明の塗料組成物が上記水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）を含有する場合、該水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）の含有量は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分量を基準として、 $1\sim 45$ 質量％の範囲内であることが好ましく、 $5\sim 40$ 質量％の範囲内であることがより好ましく、 $10\sim 35$ 質量％の範囲内であることが特に好ましい。

[0122] 水酸基含有ポリウレタン樹脂（A3）

前記水酸基含有ポリウレタン樹脂（A3）としては、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより得られる水酸基含有ポリウレタン樹脂を挙げることができる。

[0123] ポリオールとしては、例えば、低分子量のものとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の2価のアルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価アルコール等を挙げることができる。高分子量のものとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール等を挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピ

レングリコール、ポリテトラメチレングリコール等があげられる。ポリエステルポリオールとしては前記の2価のアルコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のアルコールとアジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の2塩基酸との重縮合物、ポリカプロラクトン等のラクトン系開環重合体ポリオール、ポリカーボネートジオール等を挙げることができる。また、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸等のカルボキシル基含有ポリオールも使用することができる。

[0124] 上記のポリオールと反応させるポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；及びこれらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2,4-（又は-2,6-）ジイソシアネート、1,3-（又は1,4-）ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,2-シクロヘキサレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物；及びこれらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、（m-又はp-）フェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトフェニル）スルホン、イソプロピリデンビス（4-フェニルイソシアネート）等の芳香族ジイソシアネート化合物；及びこ

これらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物；及びこれらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；等を挙げることができる。

[0125] 上記水酸基含有ポリウレタン樹脂（A3）の水酸基価は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、1～150 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、1～100 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましく、1～50 mg KOH/g の範囲内であることが特に好ましい。

[0126] 上記水酸基含有ポリウレタン樹脂（A3）の酸価は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、3～90 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、4～70 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましく、5～50 mg KOH/g の範囲内であることが特に好ましい。

[0127] 前記水酸基含有ポリウレタン樹脂（A3）の数平均分子量は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、10000以上であることが好ましく、50000以上であることがさらに好ましく、100000以上であることが特に好ましい。

[0128] 本発明の塗料組成物が上記水酸基含有ポリウレタン樹脂（A3）を含有する場合、該水酸基含有ポリウレタン樹脂（A3）の含有量は得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制性等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分量を基準として、3～60質量%の範囲内であることが好ましく、5～40質量%の範囲内であることがさらに好ましく、7～30質量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0129] [硬化剤（B）]

硬化剤（Ｂ）は特に制限されるものではない。例えば、水酸基含有樹脂（Ｂ）の水酸基との反応性を有する架橋剤を使用することができる。

[0130] 硬化剤（Ｂ）としては、公知の架橋剤、具体的には、例えば、アミノ樹脂（Ｂ１）、ポリイソシアネート化合物（Ｂ２）、ブロック化ポリイソシアネート化合物（Ｂ３）、ポリヒドラジド化合物、ポリセミカルバジド化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン基含有化合物、エポキシ化合物、ポリカルボン酸等を挙げることができる。架橋剤は、単独で用いてもよく、また、２種以上併用してもよい。

[0131] 上記硬化剤（Ｂ）は、形成される塗膜の耐チップング性等の観点から、アミノ樹脂（Ｂ１）、ポリイソシアネート化合物（Ｂ２）、ブロック化ポリイソシアネート化合物（Ｂ３）から選ばれる少なくとも１種の架橋剤を含むことが好ましく、アミノ樹脂（Ｂ１）及び／又はブロック化ポリイソシアネート化合物（Ｂ３）を含むことがさらに好ましく、アミノ樹脂（Ｂ１）及びブロック化ポリイソシアネート化合物（Ｂ３）を含むことが特に好ましい。

[0132] アミノ樹脂（Ｂ１）

上記アミノ樹脂（Ｂ１）としては、アミノ成分とアルデヒド成分との反応によって得られる部分メチロール化アミノ樹脂又は完全メチロール化アミノ樹脂を使用することができる。アミノ成分としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等が挙げられる。アルデヒド成分としては、例えば、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、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

[0133] 上記メチロール化アミノ樹脂のメチロール基を好適なアルコールによって部分的に又は完全にエーテル化したものも使用することができる。エーテル化に用いるアルコールとしては、例えば、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-１-ブタノール、２-エチル-１-ヘキサノール等が挙げられる。

[0134] 上記アミノ樹脂（B 1）としてはメラミン樹脂が好ましい。特に、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したメチルエーテル化メラミン樹脂、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をブチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したブチルエーテル化メラミン樹脂、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコール及びブチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したメチル－ブチル混合エーテル化メラミン樹脂が好ましく、メチル－ブチル混合エーテル化メラミン樹脂がより好ましい。

[0135] また、上記メラミン樹脂の重量平均分子量は、450～6,000の範囲内であることが好ましく、500～4,000の範囲内であることがさらに好ましく、550～3,000の範囲内であることが特に好ましい。

[0136] メラミン樹脂としては市販品を使用することができる。市販品の商品名としては、例えば、「サイメル202」、「サイメル203」、「サイメル211」、「サイメル238」、「サイメル251」、「サイメル254」、「サイメル303」、「サイメル325」、「サイメル327」、「サイメル350」、「サイメル370」、「サイメル385」、「サイメル1156」、「サイメル1158」、「サイメル1130」（以上、オルネクスジャパン株式会社製）；「ユーバン20SE60」、「ユーバン28-60」（以上、三井化学株式会社製）；等が挙げられる。

[0137] 硬化剤（B）として、上記メラミン樹脂を使用する場合、任意選択で硬化触媒として、パラ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等のスルホン酸；該スルホン酸とアミンとの中和塩；リン酸エステル化合物とアミンとの中和塩等を使用することができる。

[0138] 前記アミノ樹脂（B 1）は、例えば、水酸基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0139] ポリイソシアネート化合物（B 2）

前記ポリイソシアネート化合物（B 2）は、1分子中に2個以上のイソシ

アネート基を有する化合物である。

[0140] 前記ポリイソシアネート化合物（B 2）は、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、該ポリイソシアネートの誘導体等が包含される。

[0141] 上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル（慣用名：リジンジイソシアネート）等の脂肪族ジイソシアネート；2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸2-イソシアナトエチル、1, 6-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチルヘキサン、1, 4, 8-トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0142] 前記脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、メチル-2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-もしくは1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（慣用名：水添キシリレンジイソシアネート）又はその混合物、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2-（3-イソシアナトプロピル

)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、2-(3-イソシアナトプロピル)-2, 6-ジ(イソシアナトメチル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、3-(3-イソシアナトプロピル)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)-ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン等の脂環族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0143] 前記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-もしくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-もしくは1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名: テトラメチルキシリレンジイソシアネート)又はその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼン等の芳香脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0144] 前記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4'-もしくは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート又はその混合物、2, 4-もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート又はその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート; トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート; 4, 4'-ジフ

エニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の芳香族テトライソシアネート等を挙げることができる。

[0145] 前記ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMDI、ポリメリックMDI）、クルードTDI等を挙げることができる。

[0146] 上記ポリイソシアネート及びその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。これらポリイソシアネートのうち、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及びこれらの誘導体をそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することが好適である。

[0147] また、前記ポリイソシアネート化合物（B2）としては、上記ポリイソシアネート及びその誘導体と、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂又は水とをイソシアネート基過剰の条件でウレタン化反応させてなるプレポリマーを使用することもできる。

[0148] 硬化剤（B）としてポリイソシアネート化合物（B2）を使用する場合、任意選択で硬化触媒として、有機金属化合物、酸化合物、塩基化合物等を使用することができる。

[0149] 上記ポリイソシアネート化合物（B2）は、例えば、水酸基或いはアミノ基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0150] ブロック化ポリイソシアネート化合物（B3）

前記ブロック化ポリイソシアネート化合物（B3）は、前記ポリイソシアネート化合物（B2）のイソシアネート基を、ブロック剤でブロックした化合物である。

[0151] 上記ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等のフェノール系ブロック剤； 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ブロック剤；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコール等の脂肪族アルコール系ブロック剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノール等のエーテル系ブロック剤；ベンジルアルコール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアルコール系ブロック剤；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤；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ブロック剤；ブチルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミン等のアミン系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素等の尿素系ブロック剤；N-フェニルカル

バミン酸フェニル等のカルバミン酸エステル系ブロック剤；エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系ブロック剤；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリ等の亜硫酸塩系ブロック剤；アゾール系のブロック剤等が挙げられる。上記アゾール系のブロック剤としては、ピラゾール、3，5－ジメチルピラゾール、3－メチルピラゾール、4－ベンジル－3，5－ジメチルピラゾール、4－ニトロ－3，5－ジメチルピラゾール、4－ブロモ－3，5－ジメチルピラゾール、3－メチル－5－フェニルピラゾール等のピラゾール又はピラゾール誘導体；イミダゾール、ベンズイミダゾール、2－メチルイミダゾール、2－エチルイミダゾール、2－フェニルイミダゾール等のイミダゾール又はイミダゾール誘導体；2－メチルイミダゾリン、2－フェニルイミダゾリン等のイミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0152] ブロック剤としては、なかでも、オキシム系のブロック剤、活性メチレン系のブロック剤、ピラゾール又はピラゾール誘導体が好適である。

[0153] また、上記ブロック剤として、1個以上のヒドロキシル基と1個以上のカルボキシル基を有するヒドロキシカルボン酸、例えば、ヒドロキシピバリン酸、ジメチロールプロピオン酸等を使用することもできる。

[0154] 本発明の塗料組成物において、上記ブロック化ポリイソシアネートを使用する場合、上記ヒドロキシカルボン酸を用いてイソシアネート基をブロックした後、該ヒドロキシカルボン酸のカルボキシル基を中和して水分散性を付与したブロック化ポリイソシアネート化合物を好適に用いることができる。

[0155] 上記ブロック化ポリイソシアネート化合物（B3）は、形成される塗膜外観及び形成される塗膜と基材との密着性等の観点から、少なくとも2個のイソシアネート反応性官能基を有するスペーサーに由来する構造を含むものであることが好ましい。

[0156] 上記官能基は、イソシアネート基に対して反応性を有している官能基であれば特に制限されない。該イソシアネート反応性官能基としては、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基等が挙げられ、なかでも水酸基、アミノ基が好ましく、特に、水酸基が好ましい。

- [0157] したがって、スペーサーは、少なくとも2個の水酸基を有する化合物であるか、又は少なくとも2個のアミノ基を有する化合物であることが好ましく、なかでも少なくとも2個の水酸基を有する化合物であることが好ましい。
- [0158] 上記少なくとも2個の水酸基を有する化合物としては、例えば、低分子量のものとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の2価のアルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価アルコール等を挙げることができ、高分子量のものとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール等を挙げることができる。なかでも、得られる塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、ポリエーテルポリオールが好ましい。
- [0159] 上記ポリエーテルポリオールとしては、前記低分子量の少なくとも2個の水酸基を有する化合物のアルキレンオキシド付加物、アルキレンオキシド又は環状エーテル（テトラヒドロフラン等）の開環（共）重合体等を使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール-プロピレングリコールの（ブロック又はランダム）共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリオクタメチレングリコール等が挙げられる。
- [0160] なかでも、上記ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールを好適に使用することができる。
- [0161] 上記ポリエーテルポリオールとしては、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。
- [0162] また、前記少なくとも2個のアミノ基を有する化合物としては、例えば、ポリエーテルアミンを挙げることができる。
- [0163] 上記ポリエーテルアミンは、市販品を使用することもできる。該市販品としては、例えば、HUNTSMAN社製の「JEFFAMINE D-400」、「JEFFAMINE D-2000」、「JEFFAMINE D

「JEFFAMINE ED-600」、「JEFFAMINE ED-900」、「JEFFAMINE ED-2003」、「ELASTAMINE RT-1000」、「JEFFAMINE T-403」、「JEFFAMINE T-3000」、「JEFFAMINE T-5000」等を挙げることができる。

[0164] 上記スペーサーの分子量としては、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、500～6,000の範囲内であることが好ましく、800～5,000の範囲内であることがより好ましく、1,500～3,500の範囲内であることがさらに好ましい。

[0165] 上記スペーサーの官能基数としては、得られる塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、2～3個であることが好ましく、2個であることがさらに好ましい。

[0166] ポリイソシアネート化合物中の一部のイソシアネート基と、スペーサーとを反応させることにより、スペーサーに由来する構造を含むポリイソシアネート化合物を形成することができる。この場合、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び耐ワキ性等の観点から、ポリイソシアネート化合物とスペーサーとの比率は、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基1モルを基準として、スペーサー中の活性水素のモル数が0.03～0.6モルの範囲内にあることが好ましい。スペーサーに由来する構造を含むポリイソシアネート化合物をブロック化することにより、スペーサーに由来する構造を含むブロック化ポリイソシアネート化合物を形成することができる。

[0167] 上記ブロック化ポリイソシアネート化合物は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び耐ワキ性等の観点から、重量平均分子量が20,000～200,000の範囲内であるブロック化ポリイソシアネート化合物を含むことが好ましい。

[0168] 硬化剤(B)としてブロック化ポリイソシアネート化合物(B3)を使用する場合、任意選択で硬化触媒として、有機金属化合物、酸化合物、塩基化

合物等を使用することができる。

[0169] 本発明の塗料組成物において、上記硬化剤（B）の含有量は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分量を基準として、5～55質量%の範囲内であることが好ましく、10～50質量%の範囲内であることがさらに好ましく、15～45質量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0170] 〔鱗片状光輝性顔料（C）〕

鱗片状光輝性顔料（C）としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル合金、ステンレス等の鱗片状金属顔料、表面を金属酸化物で被覆した鱗片状金属顔料、表面に着色顔料を化学吸着させた鱗片状金属顔料、表面に酸化還元反応を起こさせることにより酸化アルミニウム層を形成した鱗片状アルミニウム顔料、アルミニウム固溶板状酸化鉄顔料、ガラスフレーク顔料、表面を金属酸化物で被覆したガラスフレーク顔料、表面に着色顔料を化学吸着させたガラスフレーク顔料、表面を金属で被覆したガラスフレーク顔料、表面を二酸化チタンで被覆した干渉マイカ顔料、干渉マイカ顔料を還元した還元マイカ顔料、表面に着色顔料を化学吸着させたり、表面を酸化鉄で被覆した着色マイカ顔料、表面を二酸化チタンで被覆したグラファイト顔料、表面を二酸化チタンで被覆したシリカフレーク、アルミナフレーク顔料、板状酸化鉄顔料、ホログラム顔料、合成マイカ顔料、らせん構造を持つコレステリック液晶ポリマー顔料、オキシ塩化ビスマス顔料等を挙げることができる。

[0171] また、上記鱗片状光輝性顔料（C）は、形成される塗膜の光輝性等の観点から、鱗片状アルミニウム顔料（C1）を含むことが好ましい。

[0172] 上記鱗片状アルミニウム顔料（C1）は、一般にアルミニウムをボールミル又はアトライターミル中で粉碎媒液の存在下、粉碎助剤を用いて粉碎、摩砕して製造される。粉碎助剤としては、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸等の高級脂肪酸のほか、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコールが使用される。粉碎媒液としてはミネラルスピリット等の脂肪族系炭化水素が使用される。

- [0173] 上記鱗片状アルミニウム顔料（C1）は、粉碎助剤の種類によって、リーフリングタイプとノンリーフリングタイプに大別することができる。リーフリングタイプは、塗料組成物に配合すると塗装して得られた塗膜の表面に配列（リーフリング）し、金属感の強い仕上がりが得られ、熱反射作用を有し、防錆力を発揮するものであるため、タンク・ダクト・配管類及び屋上ルーフィングをはじめ各種建築材料等に利用されることが多い。本発明の塗料組成物においては塗装して得られる塗膜の深み感の点から、ノンリーフリングタイプの鱗片状アルミニウム顔料を使用することが好ましい。
- [0174] 上記鱗片状アルミニウム顔料（C1）の平均粒径は、形成される塗膜の光輝性等及びメタリックムラの抑制等の観点から、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $7 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好ましく、 $8 \sim 23 \mu\text{m}$ の範囲内であることが特に好ましい。また、上記鱗片状アルミニウム顔料（C1）の厚さは $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。ここでいう平均粒径は、マイクロトラック粒度分布測定装置 MT3300（商品名、日機装株式会社製）を用いてレーザー回折散乱法によって測定した体積基準粒度分布のメジアン径を意味する。厚さは、該鱗片状アルミニウム顔料（C1）を含む塗膜断面を顕微鏡にて観察し、該鱗片状アルミニウム顔料（C1）の厚さを画像処理ソフトを使用して測定し、100個以上の測定値の平均値として定義するものとする。
- [0175] また、上記鱗片状光輝性顔料（C）が上記鱗片状アルミニウム顔料（C1）を含む場合、形成される塗膜のメタリックムラの抑制及び耐水性等の観点から、該鱗片状アルミニウム顔料（C1）として、シリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料（C11）を含むことが好ましい。
- [0176] シリカで被覆されたアルミニウム顔料としては、「Hydrolanシリーズ」（商品名、エカルト社製）、「アルペーストEMRシリーズ」（商品名、東洋アルミニウム株式会社製）等の市販品を使用することができる。
- [0177] 本発明の塗料組成物が、前記鱗片状光輝性顔料（C）として上記鱗片状アルミニウム顔料（C1）を含む場合、その配合量は、形成される塗膜の光輝

性及びメタリックムラの抑制等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し 1～50 質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 3～30 質量部、特に好ましくは 5～20 質量部の範囲内である。

[0178] また、本発明の塗料組成物が、前記鱗片状光輝性顔料 (C) として上記シリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料 (C11) を含む場合、その配合量は、形成される塗膜の光輝性及びメタリックムラの抑制等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し 1～50 質量部の範囲内であることが好ましく、3～30 質量部の範囲内であることがさらに好ましく、5～20 質量部の範囲内であることが特に好ましい。

[0179] また、上記鱗片状光輝性顔料 (C) は、形成される塗膜の彩度等の観点から、鱗片状光干渉性顔料 (C2) を含むことが好ましい。

[0180] 上記鱗片状光干渉性顔料 (C2) としては、半透明な鱗片状基材を酸化鉄、酸化チタン等の金属酸化物で被覆した着色パール顔料、干渉パール顔料等を挙げることができる。

[0181] 半透明な鱗片状基材としては天然マイカ、人工マイカ、アルミナフレーク、シリカフレーク、ガラスフレーク等を挙げることができる。

[0182] 天然マイカとは、鉍石のマイカ（雲母）を粉砕した鱗片状基材であり、人工マイカとは、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 K_2SiF_6 、 Na_2SiF_6 等の工業原料を加熱し、約 1500℃の高温で熔融し、冷却して結晶化させて合成したものであり、天然のマイカと比較した場合において、不純物が少なく、大きさ及び厚さが均一なものである。具体的には、フッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)、カリウム四ケイ素雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)、ナトリウム四ケイ素雲母 ($\text{NaMg}_{2.5}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)、Na テニオライト ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)、Li Na テニオライト ($\text{LiMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) 等が知られている。

[0183] アルミナフレークとは、鱗片状（薄片状）酸化アルミニウムを意味し、無色透明なものである。酸化アルミニウム単一成分である必要はなく、他の金属の酸化物を含有するものであってもよい。

- [0184] シリカフレークとは、シリコンのアルコキシド、例えばメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドをアルコール化合物、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の溶媒に溶解した溶液を表面が平滑な金属板等に塗布し、乾燥剥離して得た鱗片状ゲルを熱処理して得られるものである。
- [0185] ガラスフレークとは、鱗片状のCガラス又はEガラスを成形して得られた表面が平滑な基材である。
- [0186] 上記鱗片状光干渉性顔料（C2）は、分散性、耐水性、耐薬品性、耐候性等を向上させるための表面処理が施されたものであってもよい。
- [0187] 上記鱗片状光干渉性顔料（C2）の平均粒径は、形成される塗膜の彩度及びメタリックムラの抑制の観点から、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $7 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好ましく、 $8 \sim 23 \mu\text{m}$ の範囲内であることが特に好ましい。また、上記鱗片状光干渉性顔料（C2）の厚さは $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。ここでいう平均粒径は、マイクロトラック粒度分布測定装置 MT3300（商品名、日機装株式会社製）を用いてレーザー回折散乱法によって測定した体積基準粒度分布のメジアン径を意味する。厚さは、該鱗片状光干渉性顔料（C2）を含む塗膜断面を顕微鏡にて観察し、該鱗片状光干渉性顔料（C2）の厚さを画像処理ソフトを使用して測定し、100個以上の測定値の平均値として定義するものとする。
- [0188] また、本発明の塗料組成物が、前記鱗片状光輝性顔料（C）として上記鱗片状光輝性顔料（C2）含む場合、その含有量は、塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、塗料中の樹脂固形分100質量部に対して、合計で $1 \sim 50$ 質量部の範囲内が好ましく、 $3 \sim 30$ 質量部の範囲内であることがさらに好ましく、 $7 \sim 20$ 質量部の範囲内であることが特に好ましい。
- [0189] 〔粘性調整剤（D）〕
- 本発明の塗料組成物は、セルロースナノクリスタル（D1）及びセルロー

スナノファイバー（D2）から選ばれる少なくとも1つの粘性調整剤を含む粘性調整剤を含有する。セルロースナノクリスタル（D1）及びセルロースナノファイバー（D2）から選ばれる少なくとも1つの粘性調整剤を含まないと、得られる塗料組成物の貯蔵安定性が低くなる。

[0190] また、上記粘性調整剤は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、上記セルロースナノクリスタル（D1）を含むことが好ましい。

[0191] 本明細書において、セルロースナノクリスタル（D1）は、数平均繊維長の数平均繊維径に対する比（数平均繊維長／数平均繊維径）が、50未満のものである。

[0192] また、本明細書において、セルロースナノファイバー（D2）は、数平均繊維長の数平均繊維径に対する比（数平均繊維長／数平均繊維径）が、50以上のものである。

[0193] <セルロースナノクリスタル（D1）>

セルロースナノクリスタル（D1）は公知の方法によって得ることができる。例えば、セルロース原料を硫酸等の酸によって処理することによって非結晶部分を加水分解して取り除き、次いで、機械的解繊処理することによりセルロースナノクリスタル（D1）を得ることができる。

[0194] セルロース原料としては、セルロースを含むものであれば特に限定されないが、例えば、各種木材パルプ、非木材パルプ、バクテリアセルロース、再生セルロース、古紙パルプ、コットン、バロニアセルロース、ホヤセルロース等が挙げられる。また、市販されている各種セルロース粉末、微結晶セルロース粉末等を使用してもよい。

[0195] また、機械解繊処理についても特に限定されず、従来公知の方法、例えば、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー、ボールミル、ロールミル、カッターミル、遊星ミル、ジェットミル、アトライター、グラインダー、ジューサーミキサー、ホモミキサー、超音波ホモジナイザー、ナノジナイザー、水中対向衝突、1軸又は2軸押出機等の装置を用いた方法を用いることが

できる。

[0196] また、上記セルロースナノクリスタル（D 1）は、各種の化学変性がされたものを使用することができる。化学変性の種類としては、例えば、カルボキシメチル化、アシル化、リン酸化等のエステル化、カルボキシル化等の酸化、スルホン化、フッ素化、カチオン化、シランカップリング剤による処理等が挙げられる。

[0197] なかでも、上記セルロースナノクリスタルが化学変性されたものである場合、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、化学変性の種類としてはスルホン化が好ましい。

[0198] また、上記セルロースナノクリスタル（D 1）は、解繊処理した後に上記化学変性がされていてもよい。

[0199] また、上記セルロースナノクリスタル（D 1）は、中和剤で中和されていてもよい。該中和剤としては、例えば、前記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1）の説明欄において記載した中和剤を使用することができる。

[0200] 上記セルロースナノクリスタル（D 1）の数平均繊維径は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、1～50 nmの範囲内であることが好ましく、1～30 nmの範囲内であることがさらに好ましく、1～15 nmの範囲内であることが特に好ましく、1～5 nmの範囲内であることがさらに特に好ましい。

[0201] また、前記セルロースナノクリスタル（D 1）の数平均繊維長は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、10～500 nmの範囲内であることが好ましく、10～300 nmの範囲内であることがさらに好ましく、20～250 nmの範囲内であることが特に好ましく、30～150 nmの範囲内であることがさらに特に好ましい。

[0202] 上記数平均繊維径及び数平均繊維長は、例えば、セルロースナノクリスタル（D 1）を水で希釈した試料を分散処理し、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、これを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察

した画像から測定及び算出される。具体的には、少なくとも100本のセルロースナノクリスタル粒子が観察されるように観察視野を調整し、ランダムに選んだ100本のセルロースナノクリスタル粒子の直径及び繊維長を計測し、数平均直径及び数平均繊維長を算出する。

[0203] 前記セルロースナノクリスタル(D1)の数平均繊維長の数平均繊維径に対する比(数平均繊維長/数平均繊維径)は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、3以上50未満であることが好ましく、5以上50未満であることがさらに好ましく、10以上50未満であることがさらに特に好ましい。

[0204] また、上記セルロースナノクリスタル(D1)の市販品としては、例えば、「Celluforce NCC」(Celluforce社製スルホン酸ナトリウム塩型セルロースナノクリスタル、)等が挙げられる。

[0205] <セルロースナノファイバー(D2)>

上記セルロースナノファイバー(D2)は公知の方法によって得ることができる。例えば、セルロース原料を解繊処理し、繊維径がナノサイズになるまで微細化することによって、セルロースナノファイバー(D2)とすることができる。セルロース原料の解繊処理方法としては、例えば、機械的解繊処理、N-オキシル化合物を含む酸化触媒液による処理等の薬品処理等が挙げられる。

[0206] セルロース原料としては、セルロースを含むものであれば特に限定されず、前記セルロースナノクリスタル(D1)の原料と同様のセルロース原料を用いることができる。

[0207] また、上記セルロースナノファイバー(D2)は、各種の化学変性がされたものを使用することができる。化学変性の種類としては、例えば、カルボキシメチル化、アシル化、リン酸化等のエステル化、カルボキシル化等の酸化、スルホン化、フッ素化、カチオン化、シランカップリング剤による処理等が挙げられる。

[0208] また、上記セルロースナノファイバー(D2)は、中和剤で中和されてい

てもよい。該中和剤としては、例えば、前記水分散性水酸基含有アクリル樹脂（A 1 1）の説明欄において記載した中和剤を使用することができる。

- [0209] 前記セルロースナノファイバー（D 2）の数平均繊維径は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、1～500 nmの範囲内であることが好ましく、1～250 nmの範囲内であることがさらに好ましく、2～50 nmの範囲内であることが特に好ましい

前記セルロースナノファイバー（D 2）の数平均繊維長は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、200～10,000 nmの範囲内であることが好ましく、200～5,000 nmの範囲内であることがさらに好ましく、200～2,500 nmの範囲内であることが特に好ましく、200～1,000 nmの範囲内であることがさらに特に好ましい。

- [0210] 前記セルロースナノファイバー（D 2）の数平均繊維長の数平均繊維径に対する比（数平均繊維長／数平均繊維径）は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、50～500の範囲内であることが好ましく、50～200の範囲内であることがさらに好ましく、50～150の範囲内であることが特に好ましい。

- [0211] 上記セルロースナノファイバー（D 2）の市販品としては、例えば、「ナノセルロースファイバー」（中越パルプ工業株式会社製）、「B i N F i e s」（株式会社スギノマシン製）、「レオクリスタ」（第一工業製薬株式会社製）、「セルロースナノファイバー」（モリマシナリー株式会社製）、「セレンピア」（日本製紙株式会社製）、「アウロ・ヴィスコ」（王子ホールディング株式会社製）等が挙げられる。

- [0212] 粘性調整剤（D）としては、上記セルロースナノクリスタル（D 1）及びセルロースナノファイバー（D 2）以外の粘性調整剤も使用することができる。該セルロースナノクリスタル（D 1）及びセルロースナノファイバー（D 2）以外の粘性調整剤としては、既知のものを使用でき、例えば、シリカ

系微粉末、鉱物系粘性調整剤、硫酸バリウム微粒化粉末、ポリアミド系粘性調整剤、有機樹脂微粒子粘性調整剤、ジウレア系粘性調整剤、ウレタン会合型粘性調整剤、アクリル膨潤型であるポリアクリル酸系粘性調整剤等を挙げることができる。

[0213] 前記鉱物系粘性調整剤としては、その結晶構造が2：1型構造を有する膨潤性層状ケイ酸塩が挙げられる。具体的には、天然又は合成のモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチブンサイト、バイデライト、ノントロナイト、ベントナイト、ラポナイト等のスメクタイト族粘土鉱物；Na型テトラシリシクフッ素雲母、Li型テトラシリシクフッ素雲母、Na塩型フッ素テニオライト、Li型フッ素テニオライト等の膨潤性雲母族粘土鉱物；バーミキュライト；これらの置換体又は誘導体；並びにこれらの混合物が挙げられる。

[0214] 前記ウレタン会合型粘性調整剤としては、例えば、末端に疎水基を有し、分子鎖中にウレタン結合を有するウレタン会合型粘性調整剤を使用することが好ましい。該ウレタン会合型粘性調整剤としては、市販品を使用できる。市販品の商品名として、例えば、「UH-420」、「UH-462」、「UH-472」、「UH-540」、「UH-752」、「UH-756VF」、「UH-814N」（以上、株式会社ADEKA製）；「SNシックナー612」、「SNシックナー621N」、「SNシックナー625N」、「SNシックナー627N」、「SNシックナー660T」（以上、サンノプロ株式会社製）等が挙げられる。

[0215] 前記ポリアクリル酸系粘性調整剤としては、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を挙げることができる。

[0216] 上記ポリアクリル酸系粘性調整剤の市販品として、例えば、ダウケミカル株式会社製の「プライマルASE-60」、「プライマルTT615」、「プライマルRM5」（以上、商品名）、サンノプロ株式会社製の「SNシックナー613」、「SNシックナー618」、「SNシックナー630」、

「SNシックナー634」、「SNシックナー636」（以上、商品名）等が挙げられる。ポリアクリル酸系粘性調整剤の酸価としては、30～300 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、80～280 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましい。

[0217] 本発明において、上記粘性調整剤（D）の含有量は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、0.6～7質量部の範囲内であることが好ましく、1.0～5.0質量部の範囲内であることがさらに好ましく、1.5～4.5質量部の範囲内であることが特に好ましい。

[0218] また、本発明において、前記セルロースナノクリスタル（D1）及びセルロースナノファイバー（D2）から選ばれる少なくとも1つの粘性調整剤の含有量は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制性等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、0.6～7質量部の範囲内であることが好ましく、1.0～5.0質量部の範囲内であることがさらに好ましく、1.5～4.5質量部の範囲内であることが特に好ましい。

[0219] [20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）]

本発明の塗料組成物は、20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）を、塗料組成物中の揮発成分を基準として、10～25質量%含有する。20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）の含有量が上記範囲外であると、形成される塗膜のメタリックムラが発生しやすい。

[0220] なかでも、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、上記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）の含有量が、塗料組成物中の揮発成分を基準として、12～23質量%の範囲内であることが好ましく、13～22質量%の範囲内であることがさらに好ましく、14～21質量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0221] なお、本明細書において、「揮発成分」は、110℃で1時間乾燥させた際に揮発する成分を意味する。このため、塗料組成物中の揮発成分は、例えば、アルミ箔カップ等の耐熱容器に塗料組成物を量り取り、容器底面に該塗料組成物を塗り広げた後、110℃で1時間乾燥させ、乾燥後に残存する成分の質量を秤量して、乾燥前の塗料組成物の全質量から乾燥後に残存する成分の質量を減じることにより、算出することができる。

[0222] 上記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）としては、例えば、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、酢酸3-メトキシブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、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、エチレングリコールイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシ3-メチル-1-ブタノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテル等のアルコール系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶剤等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0223] 上記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）は、20℃における水への溶解性が4～10質量%の範囲内である有機溶剤（E1）を含有することが好ましい。

[0224] 上記 20℃における水への溶解性が 4～10 質量%の範囲内である有機溶剤（E1）としては、例えば、酢酸エチル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、酢酸 3-メトキシブチル等のエステル系溶剤；シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテル等のアルコール系溶剤；ジエチレングリコールブチルメチルエーテル等のエーテル系溶剤等が挙げられ、これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0225] 本発明の塗料組成物が上記 20℃における水への溶解性が 4～10 質量%の範囲内である有機溶剤（E1）を含有する場合、該 20℃における水への溶解性が 4～10 質量%の範囲内である有機溶剤（E1）の含有量は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のムラ抑制等の観点から、塗料組成物中の揮発成分を基準として、12～23 質量%の範囲内であることが好ましく、13～22 質量%の範囲内であることがさらに好ましく、14～21 質量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0226] 上記 20℃における水への溶解性が 4 質量%以上である有機溶剤（E）は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、プロピレングリコールモノブチルエーテルを含むことが好ましい。

[0227] [その他の成分]

本発明の塗料組成物は、さらに任意選択で、水酸基含有樹脂（A）及び硬化剤（B）以外の樹脂、鱗片状光輝性顔料（C）以外の顔料、20℃における水への溶解性が 4 質量%以上である有機溶剤（E）以外の有機溶剤、硬化触媒、分散剤、沈降防止剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤等を含有することができる。

[0228] 上記水酸基含有樹脂（A）及び硬化剤（B）以外の樹脂としては、例えば、水酸基を有しないアクリル樹脂、水酸基を有しないポリエステル樹脂、水酸基を有しないアクリル変性ポリエステル樹脂、水酸基を有しないアクリル

変性ポリウレタン樹脂、水酸基を有しないポリウレタン樹脂、水酸基を有しないポリエーテル樹脂、水酸基を有しないポリカーボネート樹脂、水酸基を有しないエポキシ樹脂、水酸基を有しないアルキド樹脂、水酸基を有しないポリオレフィン樹脂等が挙げられる。なかでも、本発明の塗料組成物が、上記水酸基含有樹脂（A）及び硬化剤（B）以外の樹脂の少なくともその一種として、水酸基を含有しないポリウレタン樹脂を含有することが好ましい。

[0229] 本発明の塗料組成物が上記水酸基を含有しないポリウレタン樹脂を含有する場合、該水酸基を含有しないポリウレタン樹脂の含有量は得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、塗料組成物中の樹脂固形分量を基準として、3～60質量%の範囲内であることが好ましく、5～40質量%の範囲内であることがさらに好ましく、7～30質量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0230] 上記鱗片状光輝性顔料（C）以外の顔料としては、例えば、着色顔料、体質顔料等を挙げることができる。該顔料は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0231] 本発明の塗料組成物が、上記顔料を含有する場合、該顔料の配合量は、該塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、1～200質量部の範囲内であることが好ましく、5～160質量部の範囲内であることがさらに好ましく、5～140質量部の範囲内であることが特に好ましい。

[0232] 上記着色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等が挙げられ、なかでも、酸化チタン、カーボンブラックを好適に使用することができる。

[0233] 塗料組成物が、上記着色顔料を含有する場合、該着色顔料の配合量は該塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、1～180質量部の範囲内であることが好ましく、5～150質量部の範囲内であることがさらに

好ましく、15～130質量部の範囲内であることが特に好ましい。

[0234] また、前記体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、タルク、クレー、カオリン、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナホワイト等が挙げられる。該体質顔料としては、塗料安定性及び平滑性等の観点から硫酸バリウム、タルクを好適に使用することができる。

[0235] 塗料組成物が、上記体質顔料を含有する場合、該体質顔料の配合量は該塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、1～180質量部の範囲内であることが好ましく、5～140質量部の範囲内であることがさらに好ましく、10～120質量部の範囲内であることが特に好ましい。

[0236] 前記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）以外の有機溶剤としては、例えば、ミネラルスピリット、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の炭化水素系溶剤；1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル等のアルコール系溶剤；酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸メチルアミル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピオン酸n-ブチル等のエステル系溶剤；ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、エチルn-アミルケトン、ジイソブチルケトン、イソホロン等のケトン系溶剤等を挙げることができる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0237] 前記紫外線吸収剤としては、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を挙げることができる。

[0238] 前記光安定剤としては、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。

[0239] [塗料組成物]

本発明の塗料組成物は、水酸基含有樹脂（A）、硬化剤（B）、鱗片状光

輝性顔料（C）、粘性調整剤（D）、20℃における水への溶解性が4質量％以上である有機溶剤（E）及び任意選択で他の成分を、通常の塗料化手段により、溶媒中に混合することにより調製することができる。上記溶媒としては、例えば、有機溶剤、水等を使用することができる。

[0240] また、本発明の塗料組成物の塗料固形分濃度は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性及び形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、10～45質量％の範囲内であることが好ましく、15～40質量％の範囲内であることがさらに好ましく、17～30質量％の範囲内であることがさらに特に好ましい。

[0241] 上記塗料固形分濃度は、例えば、前記溶媒の量を調整することによって、調整することができる。

[0242] なかでも、本発明の塗料組成物は、貯蔵安定性等の観点から、溶媒として水を含むことが好ましい。

[0243] 本発明の塗料組成物が上記水を含む場合、得られる塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、水の含有量は、塗料組成物の総量を基準として、30～80質量％の範囲内であることが好ましく、40～75質量％の範囲内であることがさらに好ましく、50～70質量％の範囲内であることがさらに特に好ましい。

[0244] また、本発明の塗料組成物は、形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、温度25℃及び剪断速度1, 500 s e c^{-1} の条件下で測定した粘度が5～150 $\text{m P a} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが好ましく、7～125 $\text{m P a} \cdot \text{s}$ の範囲内であることがさらに好ましく、10～100 $\text{m P a} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0245] また、本発明の塗料組成物は、形成される塗膜のメタリックムラの抑制等の観点から、温度25℃及びせん断速度0.1 s e c^{-1} の条件下で測定した粘度が5, 000～70, 000 $\text{m P a} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが好ましく、8, 000～60, 000 $\text{m P a} \cdot \text{s}$ の範囲内であることがさらに好ましく、10, 000～50, 000 $\text{m P a} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが特に好

ましい。

[0246] 塗料組成物は、一液型塗料又は多液型塗料のいずれであっても良いが、塗料の混合工程が無く生産性に優れる、塗装機械のメンテナンスの簡略化ができる等の観点から、一液型塗料であることが好ましい。

[0247] 塗料組成物は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等により被塗物に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの内、エアスプレー塗装、回転霧化塗装が好ましい。また、かかる塗装方法は、所望の膜厚が得られるまで、1回ないし数回に分けて行うことができる。

[0248] 塗料組成物の塗布量は、硬化膜厚として、通常、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ となる塗布量であり、 $2 \sim 40 \mu\text{m}$ となる塗布量であることが好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ となる塗布量であることがさらに好ましい。

[0249] [複層塗膜形成方法]

本発明の塗料組成物は、ベースコート塗膜及びクリアーコート塗膜からなる複層塗膜を、2コート1ベーク方式で前述の被塗物に形成する場合に、該ベースコート塗膜形成用として用いることができる。この場合の塗膜形成方法は、下記方法Ⅰに従って、行うことができる。

[0250] <方法Ⅰ>

工程(Ⅰ-1)：被塗物に、ベースコート塗料組成物(Y)を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程(Ⅰ-2)：前記未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物(Z)を塗装して未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、並びに

工程(Ⅰ-3)：前記未硬化のベースコート塗膜及び前記未硬化のクリアーコート塗膜を加熱して、両塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜形成方法であって、該ベースコート塗料組成物(Y)が本発明の塗料組成物である複層塗膜形成方法。

[0251] 上記方法Ⅰにおける被塗物は、下塗り塗膜が形成された自動車車体又は該

下塗り塗膜上に着色塗膜が形成された自動車車体が好ましい。該下塗り塗膜は電着塗料によって形成されることが好ましく、カチオン電着塗料によって形成されることがさらに好ましい。また、上記未硬化の塗膜には、指触乾燥状態の塗膜及び半硬化乾燥状態の塗膜が含まれる。

[0252] 本発明の塗料組成物を、方法1の2コート1ベーク方式で塗装する場合、その塗装膜厚は、硬化膜厚として、0.5～50 μm の範囲内であることが好ましく、2～40 μm の範囲内であることがさらに好ましく、5～30 μm の範囲内であることが特に好ましく、8～27 μm の範囲内であることがさらに特に好ましい。

[0253] また、上記未硬化のベースコート塗膜は、通常1種類のベースコート塗料組成物を使用して形成するが、2種以上のベースコート塗料組成物を使用して形成することもできる。

[0254] なお、2種以上のベースコート塗料組成物を使用する場合は、2種のベースコート塗料組成物を使用することが好ましい。

[0255] 具体的には、例えば、本発明の塗料組成物を用いてもよい第1ベースコート塗料を被塗物に塗装して第1ベースコート塗膜を形成した後、該第1ベースコート塗膜上に本発明の塗料組成物を用いた第2ベースコート塗料を塗装して第2ベースコート塗膜を形成することができる。

[0256] この場合、形成される塗膜のメタリックムラの抑制性等の観点から、上記第1ベースコート塗膜は、硬化膜厚として、5～15 μm の範囲内であることが好ましく、7～13 μm の範囲内であることがさらに好ましく、また、上記第2ベースコート塗膜は、硬化膜厚として、0.5～15 μm の範囲内であることが好ましく、2～13 μm の範囲内であることがさらに好ましい。

[0257] また、上記クリアーコート塗料組成物（Z）の塗装膜厚は、硬化膜厚として、10～80 μm の範囲内であることが好ましく、15～60 μm の範囲内であることがさらに好ましい。

[0258] また、方法1において、本発明の塗料組成物の塗装後は、ワキ等の塗膜欠

陥の発生を防止する観点から、塗膜が実質的に硬化しない加熱条件でプレヒート、エアブロー等を行うことが好ましい。プレヒートの温度は、40～100℃の範囲内であることが好ましく、50～90℃の範囲内であることがさらに好ましく、60～80℃の範囲内であることが特に好ましい。プレヒートの時間は、30秒間～15分間の範囲内であることが好ましく、1～10分間の範囲内であることがさらに好ましく、2～5分間の範囲内であることが特に好ましい。また、上記エアブローは、例えば、被塗物の塗装面に、常温又は25℃～80℃の温度に加熱された空気を、30秒間～15分間吹き付けることにより行うことができる。また、上記クリヤーコート塗料組成物（Y）の塗装後は、任意選択で、室温で1～60分間のインターバルをおいたり、40～80℃で1～60分間プレヒートしたりすることができる。

[0259] 塗膜の硬化は、前述の公知の加熱手段により行うことができる。加熱温度は、60～180℃の範囲内であることが好ましく、65～170℃の範囲内であることがさらに好ましく、70～160℃の範囲内であることが特に好ましい。また、加熱時間は、10～60分間の範囲内であることが好ましく、20～40分間の範囲内であることがさらに好ましい。この加熱により、ベースコート塗膜及びクリヤーコート塗膜の両塗膜を同時に硬化させることができる。

[0260] また、本発明の塗料組成物は、着色塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤーコート塗膜からなる複層塗膜を、3コート1ベーク方式で自動車車体等の被塗物に形成する場合に、該ベースコート形成用として、好適に用いることができる。この場合の塗膜形成方法は、下記方法ⅠⅠに従って、行うことができる。

[0261] <方法ⅠⅠ>

工程（ⅠⅠ－1）：被塗物に、着色塗料組成物（X）を塗装して未硬化の着色塗膜を形成する工程、

工程（ⅠⅠ－2）：前記未硬化の着色塗膜上に、ベースコート塗料組成物（Y）を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程（１１－３）：前記未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物（Ｚ）を塗装して未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、並びに

工程（１１－４）：前記未硬化の着色塗膜、未硬化のベースコート塗膜及び未硬化のクリアーコート塗膜を加熱して、同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜形成方法であって、該ベースコート塗料組成物（Ｙ）が本発明の塗料組成物である複層塗膜形成方法。

[0262] 上記方法１１は、未硬化の着色塗膜上に、前記方法１の塗膜形成方法を行うものである。方法１における被塗物としては、下塗り塗膜を形成した自動車車体等が好ましい。上記下塗り塗膜は電着塗料によって形成されることが好ましく、カチオン電着塗料によって形成されることがさらに好ましい。

[0263] 方法１１において、着色塗料組成物の塗装膜厚は、硬化膜厚で１０～６０ μm の範囲内であることが好ましく、２０～４０ μm の範囲内であることがさらに好ましい。また、本発明の塗料組成物の塗装膜厚は、硬化膜厚として、０．５～５０ μm の範囲内であることが好ましく、２～４０ μm の範囲内であることがさらに好ましく、５～３０ μm の範囲内であることが特に好ましく、８～２７ μm の範囲内であることがさらに特に好ましい。また、クリアーコート塗料組成物（Ｚ）の塗装膜厚は、硬化膜厚で１０～８０ μm の範囲内であることが好ましく、１５～６０ μm の範囲内であることがさらに好ましい。

[0264] また、方法１１において、上記着色塗料組成物（Ｘ）の塗装後に、プレヒートを行うことが好ましい。プレヒートの温度は、４０～１００℃の範囲内であることが好ましく、５０～９０℃の範囲内であることがさらに好ましく、６０～８０℃の範囲内であることが特に好ましい。プレヒートの時間は、３０秒間～１５分間の範囲内であることが好ましく、１～１０分間の範囲内であることがさらに好ましく、２～５分間の範囲内であることが特に好ましい。

[0265] また、本発明の塗料組成物の塗装後に、プレヒートを行うことが好ましい

。プレヒートの温度は、40～100℃の範囲内であることが好ましく、50～90℃の範囲内であることがさらに好ましく、60～80℃の範囲内であることが特に好ましい。プレヒートの時間は、30秒間～15分間の範囲内であることが好ましく、1～10分間の範囲内であることがさらに好ましく、2～5分間の範囲内であることが特に好ましい。

[0266] また、方法ⅠⅠにおいても、上記未硬化のベースコート塗膜は、通常1種類のベースコート塗料組成物を使用して形成するが、2種以上のベースコート塗料組成物を使用して形成することもできる。その場合、少なくとも最上層のベースコート塗膜を形成するベースコート塗料組成物として本発明の塗料組成物を使用することができる。

[0267] なお、2種以上のベースコート塗料組成物を使用する場合は、2種のベースコート塗料組成物を使用することが好ましい。

[0268] 具体的には、例えば、本発明の塗料組成物を用いてもよい第1ベースコート塗料を被塗物に塗装して第1ベースコート塗膜を形成した後、該第1ベースコート塗膜上に本発明の塗料組成物を用いた第2ベースコート塗料を塗装して第2ベースコート塗膜を形成することができる。

[0269] この場合、形成される塗膜のメタリックムラの抑制性等の観点から、上記第1ベースコート塗膜は、硬化膜厚として、5～15 μm の範囲内であることが好ましく、7～13 μm の範囲内であることがさらに好ましく、また、上記第2ベースコート塗膜は、硬化膜厚として、0.5～15 μm の範囲内であることが好ましく、2～13 μm の範囲内であることがさらに好ましい。

[0270] 上記クリヤーコート塗料組成物（Z）の塗装後は、任意選択で、室温で1～60分間のインターバルをおいたり、40～80℃で1～60分間プレヒートしたりすることができる。

[0271] 未硬化の着色塗膜、未硬化のベースコート塗膜及び未硬化のクリヤーコート塗膜の3層塗膜の硬化は、前述の公知の加熱手段により行うことができる。加熱温度は、60～180℃の範囲内であることが好ましく、65～17

0℃の範囲内であることがさらに好ましく、70～160℃の範囲内であることが特に好ましい。また、加熱時間は、10～60分間の範囲内であることが好ましく、20～40分間の範囲内であることが特に好ましい。この加熱により、着色塗膜、ベースコート塗膜及びクリアーコート塗膜の三層塗膜を同時に硬化させることができる。

[0272] 上記方法Ⅰ及びⅠⅠで用いられるクリアーコート塗料組成物（Z）としては、自動車車体等の塗装用として公知の熱硬化性クリアーコート塗料組成物をいずれも使用できる。例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂、架橋剤を含有する有機溶剤型熱硬化性塗料組成物、水性熱硬化性塗料組成物、粉体熱硬化性塗料組成物等を挙げることができる。

[0273] 上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、シラノール基等を挙げることができる。基体樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、カルボキシル基含有化合物、カルボキシル基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、エポキシ基含有化合物等を挙げることができる。

[0274] また、上記クリアーコート塗料としては、一液型塗料であってもよいし、二液型ウレタン樹脂塗料等の多液型塗料であってもよい。

[0275] また、上記クリアーコート塗料組成物（Z）には、任意選択で、透明性を阻害しない程度に着色顔料、光輝性顔料、染料等を含有させることができ、さらに、体質顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、表面調整剤等を適宜含有せしめることができる。

[0276] クリアーコート塗料組成物（Z）の基体樹脂／架橋剤の組み合わせとしては、カルボキシル基含有樹脂／エポキシ基含有樹脂、水酸基含有樹脂／ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／ブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／メラミン樹脂等が好ましい。なかでも、形成される

塗膜の粒子感の観点から、水酸基含有樹脂／ポリイソシアネート化合物の組み合わせが好ましい。

[0277] 上記方法ⅠⅠで用いられる着色塗料組成物としては、公知の熱硬化性着色塗料組成物をいずれも使用できる。例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂、架橋剤、着色顔料及び体質顔料を含有する熱硬化性塗料組成物を、好適に使用できる。

[0278] 上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基等を挙げることができる。基体樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂等を挙げることができる。架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。

[0279] 着色塗料組成物としては、有機溶剤型塗料組成物、水性塗料組成物、粉体塗料組成物のいずれを用いてもよい。これらのうち、塗料組成物を用いるのが好ましい。

[0280] 上記方法Ⅰ及びⅠⅠにおいて塗装は、公知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装等の方法によって塗装することができる。

実施例

[0281] 以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらにより限定されるものではない。各例において、「部」及び「％」は、特記しない限り、質量基準による。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づくものである。

[0282] 水酸基含有アクリル樹脂（A 1）の製造

製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水 130 部及び「アクアロン KH-10」（商品名、第一工業製薬株式会社製、乳化剤、有効成分 97％）0.52 部を

仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温した。

[0283] 次いで下記のモノマー乳化物(1) 1.72部及び6%過硫酸アンモニウム水溶液5.3部を反応容器内に導入し、80℃で15分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物(1)を3時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後1時間熟成を行なった。その後、下記のモノマー乳化物(2)を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%N-メチルモルホリン水溶液20部を反応容器に徐々に加えながら30℃まで冷却し、100メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、固形分濃度30%の水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)水分散液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)は、酸価が16mg KOH/g、水酸基価が66mg KOH/g、ガラス転移温度が21℃であった。該水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)は、前記コア/シェル型複層構造を有する水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A11)に該当する。

[0284] モノマー乳化物(1)： 脱イオン水42部、「アクアロンKH-10」0.72部、メチレンビスアクリルアミド2部、スチレン5部、メチルメタクリレート15部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5部及びn-ブチルアクリレート23部を混合攪拌して、モノマー乳化物(1)を得た。

[0285] モノマー乳化物(2)： 脱イオン水42部、「アクアロンKH-10」0.72部、過硫酸アンモニウム0.05部、メタクリル酸2.5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、スチレン5部、メチルメタクリレート12.5部、n-ブチルアクリレート10部及びn-ブチルメタクリレート10部を混合攪拌して、モノマー乳化物(2)を得た。

[0286] 製造例2

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水130部及び「アクアロンKH-10」(商品名、第一工業製薬株式会社製、乳化剤、有効成分97%)0.52部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温した。

[0287] 次いで下記のモノマー乳化物(1) 1.72部及び6%過硫酸アンモニウ

ム水溶液 5.3 部を反応容器内に導入し、80℃で15分間保持した。その後、モノマー乳化物(1) 35.4 部を1時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後すぐに残りのモノマー乳化物(1) 55.6 部を反応容器内に滴下し始めた。それと同時に、モノマー乳化物(2) 55.6 部を、モノマー乳化物(1) に対して滴下を行い、2時間かけて、モノマー乳化物(1) 及びモノマー乳化物(2) の滴下を終了した。その後、残りのモノマー乳化物(2) 37.1 7 部を反応容器内に1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%N-メチルモルホリン水溶液 20 部を反応容器に徐々に加えながら30℃まで冷却し、次いで100メッシュのナイロンクロスで濾過しながら排出して、固形分濃度30%の水酸基含有アクリル樹脂(A1-2) 水分散液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂(A1-2) は、酸価が16mg KOH/g、水酸基価が66mg KOH/g、ガラス転移温度が21℃であった。上記水酸基含有アクリル樹脂(A1-2) は、前記グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂(A11') に該当する。

[0288] モノマー乳化物(1) : 脱イオン水 42 部、「アクアロンKH-10」 0.72 部、メチレンビスアクリルアミド 2 部、スチレン 5 部、メチルメタクリレート 15 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 5 部及びn-ブチルアクリレート 23 部を混合攪拌して、モノマー乳化物(1) を得た。

[0289] モノマー乳化物(2) : 脱イオン水 42 部、「アクアロンKH-10」 0.72 部、過硫酸アンモニウム 0.05 部、メタクリル酸 2.5 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 10 部、スチレン 5 部、メチルメタクリレート 12.5 部、n-ブチルアクリレート 10 部及びn-ブチルメタクリレート 10 部を混合攪拌して、モノマー乳化物(2) を得た。

[0290] 製造例 3

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、メトキシプロパノール 27.5 部及びイソブタノール 27.5 部の混合溶剤を入れ、110℃に加熱した。次いで、スチレン 25 部、n-ブチ

ルメタクリレート 27.5 部、「イソステアリルアクリレート」（商品名、大阪有機化学工業株式会社製、分岐高級アルキルアクリレート）20 部、4-ヒドロキシブチルアクリレート 7.5 部、下記リン酸基含有重合性モノマー 15 部、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 12.5 部、イソブタノール 10 部及び *t*-ブチルパーオキシオクタノエート 4 部からなる混合物 121.5 部を、4 時間かけて上記混合溶剤に加え、さらに *t*-ブチルパーオキシオクタノエート 0.5 部とイソプロパノール 20 部からなる混合物を 1 時間滴下した。その後、1 時間攪拌熟成して固形分濃度 50 %の水酸基及びリン酸基含有アクリル樹脂（A1-3）溶液を得た。本樹脂のリン酸基による酸価は 83 mg KOH/g、水酸基価は 29 mg KOH/g、重量平均分子量は 10,000 であった。

[0291] リン酸基含有重合性モノマー：温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、モノブチルリン酸 57.5 部及びイソブタノール 41 部を入れ、90℃に昇温した、次いで、グリシジルメタクリレート 42.5 部を 2 時間かけて滴下した後、さらに 1 時間攪拌熟成した。その後、イソプロパノール 59 部を加えて、固形分濃度 50 %のリン酸基含有重合性モノマー溶液を得た。得られたモノマーのリン酸基による酸価は 285 mg KOH/g であった。

[0292] 水酸基含有ポリエステル樹脂（A2）の製造

製造例 4

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、トリメチロールプロパン 174 部、ネオペンチルグリコール 327 部、アジピン酸 352 部、イソフタル酸 109 部及び 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物 101 部を仕込み、160℃から 230℃まで 3 時間かけて昇温させた後、生成した縮合水を水分離器により留去させながら 230℃で保持し、酸価が 3 mg KOH/g 以下となるまで反応させた。この反応生成物に、無水トリメリット酸 59 部を添加し、170℃で 30 分間付加反応を行った後、50℃以下に冷却し、*N*-メチルモルホリンを酸基に対

して当量添加し中和してから、脱イオン水を徐々に添加することにより、固形分濃度45%、pH7.2の水酸基含有ポリエステル樹脂(A2-1)溶液を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、水酸基価が128mg KOH/g、酸価が35mg KOH/g、重量平均分子量が13,000であった。

[0293] 水酸基含有ポリウレタン樹脂(A3)の製造

製造例5

温度計、攪拌機及び還流コンデンサーを備えた反応槽に、「PTMG1000」(商品名、三菱ケミカル株式会社製、数平均分子量が1000であるポリテトラメチレンエーテルグリコール)316.0部、2,2-ジメチロールプロピオン酸17.0部、トリメチロールプロパン21.9部、イソホロンジイソシアネート113.0部、「ネオスタン U-600」(商品名、日東化成株式会社製、ビスマス系触媒)0.19部及びメチルエチルケトン235.0部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換した後、攪拌下80℃で反応させ遊離イソシアネート基含有量3.2%のNCO末端ウレタンプレポリマーを得た。得られた該メチルエチルケトン溶液を40℃に冷却し、N-メチルモルホリン13.8部を含む脱イオン水764.5gを加えて乳化した後、これに5%N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン水溶液96.4部を添加し、120分間攪拌後、メチルエチルケトンを減圧加熱下に留去し、脱イオン水で濃度調整して、固形分濃度35%、酸価15mg KOH/g、水酸基価12mg KOH/g、平均粒子径120nm、ガラス転移温度-7℃の水酸基含有ポリウレタン樹脂(A3-1)分散液を得た。

[0294] 水酸基を含有しないポリウレタン樹脂(U)の製造

製造例6

温度計、攪拌機及び還流コンデンサーを備えた反応槽に、「PTMG1000」(商品名、三菱ケミカル株式会社製、数平均分子量が1000であるポリテトラメチレンエーテルグリコール)211.9部、2,2-ジメチロールプロピオン酸11.5部、トリメチロールプロパン6.9部、イソホロ

ンジイソシアネート 112、2部及びメチルエチルケトン 298、5部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換した後、攪拌下 80℃で反応させて、遊離イソシアネート基含有量 3.2%の NCO 末端ウレタンプレポリマーを得た。得られた該メチルエチルケトン溶液を 40℃に冷却し、N-エチルモルホリン 9.8部を含む脱イオン水 493.2gを加えて乳化した後、これに 5%エチレンジアミン水溶液 159.2部を添加し、60分間攪拌後、メチルエチルケトンを減圧加熱下に留去し、脱イオン水で濃度調整して、固形分 35%、酸価 14mg KOH/g、平均粒子径 120nmの水酸基を含有しないポリウレタン樹脂 (U-1) 分散液を得た。

[0295] ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B3) の製造

製造例 7

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管、及び滴下装置を備えた反応容器に、「スミジュール N-3300」(商品名、住化バイエルウレタン株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネート由来のイソシアヌレート構造含有ポリイソシアネート、固形分濃度 100%、イソシアネート基含有率 21.8%) 1650部、「PTMG 2000」(商品名、三菱ケミカル株式会社製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、平均分子量 2,000、固形分濃度 100%) 1100部及び 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.9部を仕込み、よく混合して、窒素気流下で、130℃で3時間加熱した。次いで、酢酸エチル 1200部及びマロン酸ジイソプロピル 1200部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら、ナトリウムメトキシドの 28%メタノール溶液 14部を加え、65℃で8時間攪拌した。次いで、最終固形分濃度が 70%となるよう酢酸エチルで希釈して、固形分濃度 70%、重量平均分子量 40,000のブロック化ポリイソシアネート化合物 (B3-1) を得た。

[0296] 顔料分散液の製造

製造例 8

攪拌混合容器内において、「Hydroran 2156」(商品名、エカ

ルト社製、シリカ被覆アルミニウム顔料ペースト、アルミニウム含有量 60%) 25 部 (固形分 15 部)、製造例 3 で得た水酸基及びリン酸基を有するアクリル樹脂 (A1-3) 溶液 10 部 (固形分 5 部) 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 8 部、エチレングリコールモノブチルエーテル 3 部、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 3 部及びプロピレングリコールモノブチルエーテル 40 部を均一に混合して、顔料分散液 (P-1) を得た。

[0297] 製造例 9～製造例 28

製造例 8 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 8 と同様にして、顔料分散液 (P-2)～(P-21) を得た。

[0298] 表 1 において、有機溶剤は添加量が記載され、有機溶剤以外は、固形分が記載されている。また、表 1 に記載の各成分は以下の通りである。

[0299] [表1]

製造例				8	9	10	11	12	13	14	15
顔料分散液名				P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
鱗片状光輝性顔料分散液	鱗片状光輝性顔料 (C)	鱗片状アルミニウム顔料 (C1)	シリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料 (C11)	「Hydro-ran 2156」	15	15	15	15	15	15	15
			「アルベスト 6360NS」(注1)								
		鱗片状光干渉性顔料 (C2)	「Xirallic T61-10 Micro Silver」(注2)								
			「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」(注3)								
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水酸基及びリン酸基含有アクリル樹脂 (A1-3)	5	5	5	5	5	5	5	5
			20℃における水への溶解性が 4 質量%以上である有機溶剤 (E1)	40					54	22	22
	有機溶剤	20℃における水への溶解性が 4 質量%未満である有機溶剤 (E)	プロピレングリコールモノメチルエーテル	8	54					8	8
			エチレングリコールモノブチルエーテル	3		54				3	3
			ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	3			54			3	3
			酢酸ブチル							18	
			2-エチル-1-ヘキサノール								18
			メチルイソブチルケトン								
			「スワゾール 1000」(注4)								

[0300]

[表2]

表1 (続き-1)

製造例				16	17	18	19	20	21	22	
顔料分散液名				P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	
鱗片状光輝性顔料分散液	鱗片状光輝性顔料 (C)	鱗片状アルミニウム顔料 (C1)	シリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料 (C11)	「Hydrora n 2156」	15	40	25	5			
			「アルペスト 6360NS」(注1)					15			
		鱗片状光干渉性顔料 (C2)	「Xiralllic T61-10 Micro Silver」(注2)							15	
			「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」(注3)								15
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水酸基及びリン酸基含有アクリル樹脂 (A1-3)	5	5	5	5	5	5	5	
			20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E1)	58	40	40	40	40	40	40	
	有機溶剤	20℃における水への溶解性が4質量%未満である有機溶剤 (E)	プロピレングリコールモノメチルエーテル	8	8	8	8	8	8	8	
			エチレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	
			ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	
			酢酸ブチル								
			2-エチル-1-ヘキサノール								
			メチルイソブチルケトン								
			「スワゾール 1000」(注4)								

[0301] [表3]

表1 (続き-2)

製造例				23	24	25	26	27	28	
顔料分散液名				P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21	
鱗片状光輝性顔料分散液	鱗片状光輝性顔料 (C)	鱗片状アルミニウム顔料 (C1)	シリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料 (C11)	「Hydrora n 2156」	15	15	15	15	15	15
			「アルペスト 6360NS」(注1)							
		鱗片状光干渉性顔料 (C2)	「Xirallic T61-10 Micro Silver」(注2)							
			「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」(注3)							
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水酸基及びリン酸基含有アクリル樹脂 (A1-3)	5	5	5	5	5	5	
	有機溶剤	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	20℃における水への溶解性が4～10質量%の範囲内である有機溶剤 (E1)	プロピレングリコールモノブチルエーテル	13	13	13	13		70
				n-ブタノール						
			プロピレングリコールモノメチルエーテル		8	8	8	8		8
			エチレングリコールモノブチルエーテル		3	3	3	3		3
			ジプロピレングリコールモノメチルエーテル		3	3	3	3		3
		酢酸ブチル		27					18	
		20℃における水への溶解性が4質量%未満である有機溶剤	2-エチル-1-ヘキサノール			27				18
			メチルイソブチルケトン				27			18
「スワゾール 1000」(注4)						27				

[0302] (注1) 「アルペスト 6360NS」：商品名、東洋アルミニウム株式会社製、アルミニウム顔料ペースト、

(注2) 「Xiralllic T61-10 Micro Silver」：商品名、メルク株式会社製、酸化チタン被覆アルミナフレーク顔料、

(注3) 「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」：商品名、メルク株式会社製、酸化チタン被覆マイカ顔料、

(注4) 「スワゾール 1000」：商品名、丸善石油化学株式会社製、炭化水素系溶剤。

[0303] また、各有機溶剤の20℃における水への溶解性は下記に示す通りである。

プロピレングリコールモノブチルエーテル：20℃における水への溶解性が6.4質量%、

n-ブタノール：20℃における水への溶解性が6.4質量%、

プロピレングリコールモノメチルエーテル：20℃において水と自由混合、

エチレングリコールモノブチルエーテル：20℃において水と自由混合、

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル：20℃において水と自由混合、

酢酸ブチル：20℃における水への溶解性が1.0質量%、

2-エチル-1-ヘキサノール：0℃における水への溶解性が0.07質量%、

メチルイソブチルケトン：20℃において水に難溶、

「スワゾール 1000」：20℃において水に難溶。

[0304] セルロースナノクリスタル（D1）水分散液の製造

製造例29

マグネチックスターラーで攪拌した脱イオン水に対し、固形分濃度4%となるように「Celluforce NCC」（商品名、Celluforce社製、数平均繊維径が2.3~4.5nm、数平均繊維長が44~108nm、比表面積が400m²/g、ゼータ電位が-37mVである、スルホン酸ナトリウム塩型セルロースナノクリスタル、固形分濃度100%）を徐々に添加後、2時間攪拌を継続することで、セルロースナノクリスタル（D1-1）水分散液を得た。

[0305] 塗料組成物の調整

実施例1

攪拌混合容器に、製造例8で得た顔料分散液（P-1）89.0部（固形分20.0部）、製造例1で得た水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）水分散液133.3部（固形分40.0部）、製造例4で得た水酸基含有ポリエ

ステル樹脂溶液（A 2－1）55.6部（固形分25部）、製造例6で得た水酸基を含有しないポリウレタン樹脂（U－1）分散液28.6部（固形分10部）、「サイメル325」（商品名、オルネクスジャパン株式会社製、メチル／ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、固形分濃度80％）6.25部（固形分5.0部）及び「バイヒジュールVPLS2310」（商品名、住化バイエルウレタン株式会社製、ブロック化ポリイソシアネート化合物、固形分濃度38％）39.5部（固形分15.0部）を均一に混合し、更に、製造例29で得たセルロースナノクリスタル（D 1－1）水分散液75.0部（固形分3.0部）、2－（ジメチルアミノ）エタノール及び脱イオン水を加えてpH8.0、塗料固形分濃度25％の水性塗料組成物N o. 1を得た。

[0306] 実施例2～25、比較例1～8

実施例1において、配合組成を下記表2に示すものとする以外は、実施例1と同様にして、水性塗料組成物N o. 1～N o. 33を得た。

[0307] 表1において、有機溶剤は添加量が記載され、有機溶剤以外は、固形分が記載されている。また、表2に記載の各成分は以下の通りである。

（注5）「レオクリスタ 1－2SX」：商品名、第一工業製薬株式会社製、セルロースナノファイバー、粘性調整剤、

（注6）「プライマル ASE－60」：商品名、ダウケミカル株式会社製、ポリアクリル酸系粘性調整剤、

（注7）「UH－752」：商品名、株式会社ADEKA製、ウレタン会合型粘性調整剤。

[0308] 上記実施例1～25及び比較例1～8で得られた塗料組成物N o. 1～N o. 33を使用して、下記の試験方法により評価を行った。評価結果を下記表2に示す。

[0309] 試験方法

貯蔵安定性

上記実施例及び比較例で得られた各塗料組成物について、下記試験方法に

従って、貯蔵安定性試験を行った。

上記各塗料組成物を容量が約 1 L のガラス瓶に 800 g 入れ、40℃の恒温室中で 10 日間貯蔵した。その後、室温に戻し、容器の中の状態を目視にて観察し、以下の基準で貯蔵安定性の評価を行った。A 及び B が合格である。結果を表 2 に示す。

A：沈降物の発生及び粘度変化が全く認められない。

B：沈降物の発生及び／又は粘度変化が僅かに認められるが攪拌により元に戻る。

C：沈降物の発生及び／又は粘度変化が認められる。

D：沈降物の著しい発生及び／又は著しい粘度変化が認められる。

[0310] 80℃加熱硬化条件での試験板の作製とメタリックムラの評価

金属材料として、リン酸亜鉛化成処理された合金化溶融亜鉛めっき鋼板に「エレクトロンGT-10」（商品名、関西ペイント株式会社製、カチオン電着塗料）を硬化膜厚 20 μm となるように電着塗装し、170℃で 30 分間加熱して硬化させて電着塗装鋼板を得た。次いで、得られた電着塗装鋼板上に着色塗料組成物（商品名「WP-505T」、関西ペイント株式会社製、ポリエステル樹脂・アミノ樹脂系水性塗料組成物）を膜厚 20 μm になるように塗装し、2 分間放置後、80℃で 3 分間プレヒートを行なって未硬化の着色塗膜を得た。次いで、該未硬化の着色塗膜上に、上記実施例及び比較例で得られた各塗料組成物を、硬化膜厚 15 μm になるように塗装し、3 分間放置後、80℃で 3 分間プレヒートを行なって、未硬化のベースコート塗膜を得た。次いで、該未硬化のベースコート塗膜上に、「KINO6510」（商品名、関西ペイント株式会社製、アクリル樹脂・ポリイソシアネート化合物系溶剤型上塗りクリヤ塗料）を硬化膜厚 35 μm となるように静電塗装して、未硬化のクリヤーコート塗膜を得た。次いで、7 分間放置した後、80℃で 30 分間加熱して、上記未硬化の着色塗膜、未硬化のベースコート塗膜及び未硬化のクリヤーコート塗膜からなる該複層塗膜を硬化させることにより各試験板を作製した。

各試験板を肉眼で観察し、メタリックムラの発生程度を下記基準で評価した。
A及びBが合格である。結果を表2に示す。

A：メタリックムラの発生が全く認められない、

B：メタリックムラの発生が若干認められたが、許容範囲である、

C：メタリックムラの発生が認められた、

D：メタリックムラの発生が多く認められた。

[0311] 140℃加熱硬化条件での試験板の作製とメタリックムラ性の評価

金属材料として、リン酸亜鉛化成処理された合金化溶融亜鉛めっき鋼板に「エクロンGT-10」（商品名、関西ペイント株式会社製、カチオン電着塗料）を硬化膜厚20μmとなるように電着塗装し、170℃で30分間加熱して硬化させて電着塗装鋼板を得た。次いで、得られた電着塗装鋼板上に着色塗料組成物（商品名「WP-505T」、関西ペイント株式会社製、ポリエステル樹脂・アミノ樹脂系水性塗料組成物）を膜厚20μmになるように塗装し、2分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なって未硬化の着色塗膜を得た。次いで、該未硬化の着色塗膜上に、上記実施例及び比較例で得られた各塗料組成物を、硬化膜厚15μmになるように塗装し、3分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なって、未硬化のベースコート塗膜を得た。次いで、該未硬化のベースコート塗膜上に、「KINO6510」（商品名、関西ペイント株式会社製、アクリル樹脂・ポリイソシアネート化合物系溶剤型上塗りクリヤ塗料）を硬化膜厚35μmとなるように静電塗装して、未硬化のクリヤーコート塗膜を得た。次いで、7分間放置した後、140℃で30分間加熱して、上記未硬化の着色塗膜、未硬化のベースコート塗膜及び未硬化のクリヤーコート塗膜からなる該複層塗膜を硬化させることにより各試験板を作製した。

各試験板を肉眼で観察し、メタリックムラの発生程度を下記基準で評価した。
A及びBが合格である。結果を表2に示す。

A：メタリックムラの発生が全く認められない、

B：メタリックムラの発生が若干認められたが、許容範囲である、

C：メタリックムラの発生が認められた、

D：メタリックムラの発生が多く認められた。

[0312] [表4]

表2

					実施例						
					1	2	3	4	5	6	
塗料組成物No.					1	2	3	4	5	6	
顔料分散液名					P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	
鱗片状光輝性顔料分散液	鱗片状光輝性顔料 (C)	鱗片状アルミニウム顔料 (C1)	シリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料 (C11)		「Hydroran 2156」	15	15	15	15	15	15
			「アルベースト 6360NS」(注1)								
		鱗片状光干渉性顔料 (C2)	「Xirallic T61-10 Micro Silver」(注2)								
			「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」(注3)								
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水酸基及びリン酸基含有アクリル樹脂 (A1-3)		5	5	5	5	5	5	
	有機溶剤	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	20℃における水への溶解性が4～10質量%の範囲内である有機溶剤 (E1)	プロピレングリコールモノメチルエーテル n-ブタノール	40	40	40	40	40	40
				プロピレングリコールモノメチルエーテル	8	8	8	8	8	8	
				エチレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	
				ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	
		20℃における水への溶解性が4質量%未満である有機溶剤	酢酸ブチル								
			2-エチル-1-ヘキサノール								
			メチルイソブチルケトン								
			「スワソール 1000」(注4)								
水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)		40	40		40		40	
			グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11')				40		40		
	水酸基含有ポリエステル樹脂 (A2-1)		25	25	25	25	25	25			
	水酸基含有ポリウレタン樹脂 (A3-1)								10		
硬化剤 (B)	アミノ樹脂 (B1)	「サイマル325」		5		5	5	5	5		
	ブロック化ポリソシアネート化合物 (B3)	「VPLS2310」		15	20	15			15		
粘性調整剤 (D)	セルロースナノクリスタル (D1)		「CellForce NCC」		3	3	3	3	3	3	
	セルロースナノファイバー (D2)		「レオグスタ 1-2SX」(注5)								
			「プライマル ASE-60」(注6)								
			「UH-752」(注7)								
その他樹脂	水酸基を含有しないポリウレタン樹脂 (U-1)		10	10	10	10	10	10			
塗料組成物中の水の含有量[質量部]					246	246	246	246	246	246	
塗料固形分濃度[%]					25	25	25	25	25	25	
塗料組成物中の20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有量[質量部]					54	54	54	54	54	54	
塗料組成物中の揮発成分の含有量[質量部]					300	300	300	300	300	300	
塗料組成物中の揮発成分を基準とした20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有割合[%]					18	18	18	18	18	18	
評価	80℃加熱硬化条件でのメタリックムラ				A	A	A	A	A	A	
	140℃加熱硬化条件でのメタリックムラ				A	A	A	A	A	A	
	貯蔵安定性				A	A	A	A	A	A	

[0313]

[表5]

表2 (続き-1)

					実施例						
					7	8	9	10	11	12	
塗料組成物No.					7	8	9	10	11	12	
顔料分散液名					P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	
鱗片状光輝性顔料分散液	鱗片状光輝性顔料 (C)	鱗片状アルミニウム顔料 (C1)	シリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料 (C11)	「Hydroran 2156」	15	15	15	15	15	15	
			「アルベスト 6360NS」(注1)								
		鱗片状光干渉性顔料 (C2)	「Xirallic T61-10 Micro Silver」(注2)								
			「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」(注3)								
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水酸基及びリン酸基含有アクリル樹脂 (A1-3)		5	5	5	5	5	5	
	有機溶剤	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	20℃における水への溶解性が4～10質量%の範囲内である有機溶剤 (E1)	プロピレングリコールモノブチルエーテル n-ブタノール					54	22	
			プロピレングリコールモノメチルエーテル		54					8	
			エチレングリコールモノブチルエーテル			54				3	
			ジプロピレングリコールモノメチルエーテル				54			3	
		20℃における水への溶解性が4質量%未満である有機溶剤	酢酸ブチル							18	
			2-エチル-1-ヘキサノール								
			メチルイソブチルケトン								
			「スワソール 1000」(注4)								
水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	40	40	40	40	40	40		
		グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11')		水酸基含有アクリル樹脂 (A1-2)							
	水酸基含有ポリエステル樹脂 (A2-1)			25	25	25	25	25	25		
	水酸基含有ポリウレタン樹脂 (A3-1)										
硬化剤 (B)	アミノ樹脂 (B1)	「サイメル325」		5	5	5	5	5	5		
	ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B3)	「VPLS2310」		15	15	15	15	15	15		
粘性調整剤 (D)	ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B3-1)										
	セルロースナノクリスタル (D1)	「Cell Force NCC」		3	3	3	3	3	3		
	セルロースナノファイバー (D2)	「レオグスタ 1-2SX」(注5)									
	「プライマル ASE-60」(注6)										
その他樹脂	「UH-752」(注7)										
	水酸基を含有しないポリウレタン樹脂 (U-1)			10	10	10	10	10	10		
塗料組成物中の水の含有量[質量部]					246	246	246	246	246	246	
塗料固形分濃度[%]					25	25	25	25	25	25	
塗料組成物中の20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有量[質量部]					54	54	54	54	54	36	
塗料組成物中の揮発成分の含有量[質量部]					300	300	300	300	300	300	
塗料組成物中の揮発成分を基準とした20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有割合[%]					18	18	18	18	18	12	
評価	80℃加熱硬化条件でのメタリックムラ				A	A	A	A	A	B	
	140℃加熱硬化条件でのメタリックムラ				A	A	A	A	A	B	
	貯蔵安定性				B	B	B	A	A	A	

[0314]

[表6]

表2 (続き-2)

					実施例								
塗料組成物No.					13	14	15	16	17	18	19		
顔料分散液名					P-8	P-9	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1		
鏡片状光輝性顔料分散液	鏡片状光輝性顔料 (C)	鏡片状アルミニウム顔料 (C1)	シリカで被覆された鏡片状アルミニウム顔料 (C11)		[Hydroran 2156]	15	15	15	15	15	15	15	
			「アルベスト 6360NS」(注1)										
		鏡片状光干渉性顔料 (C2)	「Xirallic T61-10 Micro Silver」(注2)										
			「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」(注3)										
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水酸基及びリン酸基含有アクリル樹脂 (A1-3)			5	5	5	5	5	5	5	
	有機溶剤	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	プロピレングリコールモノメチルエーテルn-ブタノール	22	58	40	40	40	40	40	
				プロピレングリコールモノメチルエーテル	8	8	8	8	8	8	8		
				エチレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3		
				ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3		
		20℃における水への溶解性が4質量%未満である有機溶剤	20℃における水への溶解性が4質量%未満である有機溶剤	許容ブチル									
				2-エチル-1-ヘキサノール	18								
				メチルイソブチルケトン									
				「スワソール 1000」(注4)									
水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	40	40	40	40	40	40	40			
			グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11')	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-2)									
	水酸基含有ポリエステル樹脂 (A2-1)			25	25	25	25	25	25	25			
水酸基含有ポリウレタン樹脂 (A3-1)													
硬化剤 (B)	アミノ樹脂 (B1)	「サイメル325」			5	5	5	5	5	5	5		
	ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B3)	「VPLS2310」			15	15	15	15	15	15	15		
粘性調整剤 (D)	セルロースナノクリスタル (D1)	「Cell Force NCC」			3	3	2	1	2	2			
	セルロースナノファイバー (D2)	「レオクリスタ I-2SX」(注5)									1		
	「プライマル ASE-60」(注6)							1					
その他樹脂	「UH-752」(注7)								1				
	水酸基を含有しないポリウレタン樹脂 (U-1)			10	10	10	10	10	10	10			
塗料組成物中の水の含有量[質量部]					246	228	246	246	246	246	246		
塗料固形分濃度[%]					25	25	25	25	25	25	25		
塗料組成物中の20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有量[質量部]					36	72	54	54	54	54	54		
塗料組成物中の揮発成分の含有量[質量部]					300	300	300	300	300	300	300		
塗料組成物中の揮発成分を基準とした20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有割合[%]					12	24	18	18	18	18	18		
評価	80℃加熱硬化条件でのメタリウムラ				B	A	A	A	A	A	A		
	140℃加熱硬化条件でのメタリウムラ				B	A	A	A	A	A	A		
	貯蔵安定性				A	A	B	B	B	B	B		

[0315]

[表7]

表2 (続き-3)

				実施例							
				20	21	22	23	24	25		
塗料組成物No.				20	21	22	23	24	25		
顔料分散液名				P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15		
鱗片状光輝性顔料分散液	鱗片状光輝性顔料 (C)	鱗片状アルミニウム顔料 (C1)	シリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料 (C11)	「Hydroran2156」	40	25	5				
			「アルペスト 6360NS」(注1)					15			
		鱗片状光干渉性顔料 (C2)	「Xirallic T61-10 Micro Silver」(注2)						15		
			「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」(注3)							15	
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水酸基及びリン酸基含有アクリル樹脂 (A1-3)		5	5	5	5	5	5	
	有機溶剤	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	20℃における水への溶解性が4～10質量%の範囲内である有機溶剤 (E1)	プロピレングリコールモノブチルエーテル	40	40	40	40	40	40
				プロピレングリコールモノメチルエーテル	8	8	8	8	8	8	
			エチレングリコールモノブチルエーテル	3	3	3	3	3	3		
			ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3		
		20℃における水への溶解性が4質量%未満である有機溶剤	酢酸ブチル								
			2-エチル-1-ヘキサノール								
			メチルイソブチルケトン								
			「スワゾール 1000」(注4)								
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	40	40	40	40	40	40	
				グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11')							
水酸基含有アクリル樹脂 (A1-2)											
水酸基含有ポリエステル樹脂 (A2-1)		25	25	25	25	25	25				
水酸基含有ポリウレタン樹脂 (A3-1)											
硬化剤 (B)	アミノ樹脂 (B1)	「サイメル325」		5	5	5	5	5	5		
	ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B3)	「VPLS2310」		15	15	15	15	15	15		
粘性調整剤 (D)	セルロースナノクリスタル (D1)		「Cell Force NCC」		3	3	3	3	3	3	
	セルロースナノファイバー (D2)		「レオグスタ I-2SX」(注5)								
	「プライマル ASE-60」(注6)										
	「UH-752」(注7)										
その他樹脂	水酸基を含有しないポリウレタン樹脂 (U-1)			10	10	10	10	10	10		
塗料組成物中の水の含有量[質量部]				246	246	246	246	246	246		
塗料固形分濃度[%]				25	25	25	25	25	25		
塗料組成物中の20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有量[質量部]				54	54	54	54	54	54		
塗料組成物中の揮発成分の含有量[質量部]				300	300	300	300	300	300		
塗料組成物中の揮発成分を基準とした20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有割合[%]				18	18	18	18	18	18		
評価	80℃加熱硬化条件でのメタリックムラ			A	A	B	A	B	B		
	140℃加熱硬化条件でのメタリックムラ			A	A	B	A	B	B		
	貯蔵安定性			B	A	A	B	A	A		

[0316]

[表8]

表2 (続き-4)

					比較例								
塗料組成物No.					1	2	3	4	5	6	7	8	
顔料分散液名					P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21	P-1	P-1	
鱗片状光輝性顔料分散液	鱗片状光輝性顔料 (C)	鱗片状アルミニウム顔料 (C1)	シリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料 (C11)		「Hydrora n2156」	15	15	15	15	15	15	15	15
			「アルベスト 6360NS」(注1)										
		鱗片状光干渉性顔料 (C2)	「Xirallic T61-10 Micro Silver」(注2)										
			「Iriodin 121 RUTILE LUSTER SATIN」(注3)										
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水酸基及びリン酸基含有アクリル樹脂 (A1-3)			5	5	5	5	5	5	5	5
	有機溶剤	20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E)	20℃における水への溶解性が4～10質量%の範囲内である有機溶剤 (E)	プロピレングリコールモノブチルエーテル	13	13	13	13		70	40	40	
				プロピレングリコールモノメチルエーテル	8	8	8	8		8	8	8	
				エチレングリコールモノブチルエーテル	3	3	3	3		3	3	3	
				ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3		3	3	3	
		20℃における水への溶解性が4質量%未満である有機溶剤	酢酸ブチル	27				18					
			2-エチル-1-ヘキサノール		27			18					
			メチルイソブチルケトン			27		18					
			「スワソール 1000」(注4)					27					
	水酸基含有樹脂 (A)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1)	水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)		40	40	40	40	40	40	40	40
				グラジエントポリマー層を含む水分散性水酸基含有アクリル樹脂 (A11')		水酸基含有アクリル樹脂 (A1-2)							
水酸基含有ポリエステル樹脂 (A2-1)		25	25	25	25	25	25	25	25				
硬化剤 (B)	アミノ樹脂 (B1)		「サイマル325」		5	5	5	5	5	5	5	5	
	ブロック化ポリシラン化合物 (B3)		「VPLS2310」		15	15	15	15	15	15	15	15	
	ブロック化ポリシラン化合物 (B3-1)												
粘性調整剤 (D)	セルロースナノクリスタル (D1)		「Cell Force NCC」		3	3	3	3	3	3			
	セルロースナノファイバー (D2)		「レオクリスタ I-25X」(注5)										
	「プライマル ASE-60」(注6)										3		
その他樹脂	「UH-752」(注7)											3	
	水酸基を含有しないポリウレタン樹脂 (U-1)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
塗料組成物中の水の含有量[質量部]					246	246	246	246	246	216	246	246	
塗料固形分濃度[%]					25	25	25	25	25	25	25	25	
塗料組成物中の20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有量[質量部]					27	27	27	27	0	84	54	54	
塗料組成物中の揮発成分の含有量[質量部]					300	300	300	300	300	300	300	300	
塗料組成物中の揮発成分を基準とした20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤 (E) の含有割合[%]					9	9	9	9	0	28	18	18	
評価	80℃加熱硬化条件でのメタゲル化				C	D	C	C	D	C	A	A	
	140℃加熱硬化条件でのメタゲル化				C	D	C	C	D	C	A	A	
	貯蔵安定性				A	A	A	A	A	A	C	D	

請求の範囲

- [請求項1] 水酸基含有樹脂（A）、硬化剤（B）、鱗片状光輝性顔料（C）、粘性調整剤（D）及び20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）、を含む塗料組成物であって、該粘性調整剤（D）がセルロースナノクリスタル（D1）及びセルロースナノファイバー（D2）から選ばれる少なくとも1つの粘性調整剤を含み、前記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）の含有量が、塗料組成物中の揮発成分を基準として、10～25質量%の範囲である、塗料組成物。
- [請求項2] 前記鱗片状光輝性顔料（C）がシリカで被覆された鱗片状アルミニウム顔料（C11）を含む、請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項3] 前記粘性調整剤（D）がセルロースナノクリスタル（D1）を含む、請求項1又は2に記載の塗料組成物。
- [請求項4] 前記20℃における水への溶解性が4質量%以上である有機溶剤（E）が、20℃における水への溶解性が4～10質量%の範囲内である有機溶剤（E1）を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の塗料組成物。
- [請求項5] さらに水を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の塗料組成物。
- [請求項6] 工程（I-1）：被塗物に、ベースコート塗料組成物（Y）を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、
工程（I-2）：前記未硬化のベースコート塗膜上にクリヤーコート塗料組成物（Z）を塗装して未硬化のクリヤーコート塗膜を形成する工程、並びに
工程（I-3）：前記未硬化のベースコート塗膜及び前記未硬化のクリヤーコート塗膜を加熱して、両塗膜を同時に硬化させる工程を含む複層塗膜形成方法であって、
前記ベースコート塗料組成物（Y）が請求項1～5のいずれか1項

に記載の塗料組成物である複層塗膜形成方法。

[請求項7]

工程（１１－１）：被塗物に、着色塗料組成物（X）を塗装して未硬化の着色塗膜を形成する工程、

工程（１１－２）：前記未硬化の着色塗膜上に、ベースコート塗料組成物（Y）を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程（１１－３）：前記未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物（Z）を塗装して未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、並びに

工程（１１－４）：前記未硬化の着色塗膜、前記未硬化のベースコート塗膜及び前記未硬化のクリアーコート塗膜を加熱して、同時に硬化させる工程を含む複層塗膜形成方法であって、

前記ベースコート塗料組成物（Y）が請求項１～５のいずれか１項に記載の塗料組成物である複層塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B05D 1/36</i> (2006.01)i; <i>B05D 3/02</i> (2006.01)i; <i>B05D 7/24</i> (2006.01)i; <i>C09D 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 5/02</i> (2006.01)i; <i>C09D 5/29</i> (2006.01)i; <i>C09D 201/06</i> (2006.01)i; <i>C09D 7/43</i> (2018.01)i; <i>C09D 7/62</i> (2018.01)i FI: C09D201/06; C09D5/02; C09D7/43; C09D7/62; C09D5/00 D; C09D5/29; B05D1/36 B; B05D7/24 303A; B05D7/24 303J; B05D7/24 302C; B05D7/24 303G; B05D7/24 303E; B05D7/24 303B; B05D3/02 Z 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) B05D1/36; B05D3/02; B05D7/24; C09D5/00; C09D5/02; C09D5/29; C09D201/06; C09D7/43; C09D7/62 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/095760 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 20 May 2021 (2021-05-20) claims, paragraphs [0010], [0031], [0069], [0076], [0092]-[0111], [0209]-[0247], examples</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/002196 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 07 January 2021 (2021-01-07) claims, paragraphs [0010], [0030]-[0032], [0070]-[0076], [0097]-[0099], [0110]-[0121], [0133]-[0141], examples</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-123827 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, paragraphs [0006], [0012]-[0024], [0047]-[0049], [0051]-[0075], [0079], [0084], examples</td> <td>1, 3-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-147611 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 17 September 2020 (2020-09-17) entire text</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/175468 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) entire text</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2021/095760 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 20 May 2021 (2021-05-20) claims, paragraphs [0010], [0031], [0069], [0076], [0092]-[0111], [0209]-[0247], examples	1-7	X	WO 2021/002196 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 07 January 2021 (2021-01-07) claims, paragraphs [0010], [0030]-[0032], [0070]-[0076], [0097]-[0099], [0110]-[0121], [0133]-[0141], examples	1-7	X	JP 2019-123827 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, paragraphs [0006], [0012]-[0024], [0047]-[0049], [0051]-[0075], [0079], [0084], examples	1, 3-7	A	JP 2020-147611 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 17 September 2020 (2020-09-17) entire text	1-7	A	WO 2017/175468 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) entire text	1-7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	WO 2021/095760 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 20 May 2021 (2021-05-20) claims, paragraphs [0010], [0031], [0069], [0076], [0092]-[0111], [0209]-[0247], examples	1-7																		
X	WO 2021/002196 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 07 January 2021 (2021-01-07) claims, paragraphs [0010], [0030]-[0032], [0070]-[0076], [0097]-[0099], [0110]-[0121], [0133]-[0141], examples	1-7																		
X	JP 2019-123827 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, paragraphs [0006], [0012]-[0024], [0047]-[0049], [0051]-[0075], [0079], [0084], examples	1, 3-7																		
A	JP 2020-147611 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 17 September 2020 (2020-09-17) entire text	1-7																		
A	WO 2017/175468 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) entire text	1-7																		
☐ 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 25 August 2022		Date of mailing of the international search report 06 September 2022																		
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/024202

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/095760	A1	20 May 2021	(Family: none)	
WO	2021/002196	A1	07 January 2021	EP 3995545 A1 claims, paragraphs [0010], [0030]-[0032], [0068]-[0074], [0095]-[0097], [0108]-[0119], [0131]-[0140], examples JP 2021-802196 A	
JP	2019-123827	A	25 July 2019	(Family: none)	
JP	2020-147611	A	17 September 2020	(Family: none)	
WO	2017/175468	A1	12 October 2017	US 2020/0238333 A1 entire text EP 3441436 A1 CN 109071987 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 1/36(2006.01)i; B05D 3/02(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 5/29(2006.01)i; C09D 201/06(2006.01)i; C09D 7/43(2018.01)i; C09D 7/62(2018.01)i FI: C09D201/06; C09D5/02; C09D7/43; C09D7/62; C09D5/00 D; C09D5/29; B05D1/36 B; B05D7/24 303A; B05D7/24 303J; B05D7/24 302C; B05D7/24 303G; B05D7/24 303E; B05D7/24 303B; B05D3/02 Z																				
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）） B05D1/36; B05D3/02; B05D7/24; C09D5/00; C09D5/02; C09D5/29; C09D201/06; C09D7/43; C09D7/62 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/095760 A1（関西ペイント株式会社）20.05.2021（2021-05-20） 特許請求の範囲，段落[0010]，[0031]，[0069]，[0076]，[0092]-[0111]， [0209]-[0247]，実施例</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/002196 A1（関西ペイント株式会社）07.01.2021（2021-01-07） 請求の範囲，段落[0010]，[0030]-[0032]，[0070]-[0076]，[0097]-[0099]， [0110]-[0121]，[0133]-[0141]，実施例</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-123827 A（関西ペイント株式会社）25.07.2019（2019-07-25） 特許請求の範囲，段落[0006]，[0012]-[0024]，[0047]-[0049]，[0051]-[007 5]，[0079]，[0084]，実施例</td> <td>1,3-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-147611 A（関西ペイント株式会社）17.09.2020（2020-09-17） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/175468 A1（関西ペイント株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2021/095760 A1（関西ペイント株式会社）20.05.2021（2021-05-20） 特許請求の範囲，段落[0010]，[0031]，[0069]，[0076]，[0092]-[0111]， [0209]-[0247]，実施例	1-7	X	WO 2021/002196 A1（関西ペイント株式会社）07.01.2021（2021-01-07） 請求の範囲，段落[0010]，[0030]-[0032]，[0070]-[0076]，[0097]-[0099]， [0110]-[0121]，[0133]-[0141]，実施例	1-7	X	JP 2019-123827 A（関西ペイント株式会社）25.07.2019（2019-07-25） 特許請求の範囲，段落[0006]，[0012]-[0024]，[0047]-[0049]，[0051]-[007 5]，[0079]，[0084]，実施例	1,3-7	A	JP 2020-147611 A（関西ペイント株式会社）17.09.2020（2020-09-17） 全文	1-7	A	WO 2017/175468 A1（関西ペイント株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 全文	1-7
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	WO 2021/095760 A1（関西ペイント株式会社）20.05.2021（2021-05-20） 特許請求の範囲，段落[0010]，[0031]，[0069]，[0076]，[0092]-[0111]， [0209]-[0247]，実施例	1-7																		
X	WO 2021/002196 A1（関西ペイント株式会社）07.01.2021（2021-01-07） 請求の範囲，段落[0010]，[0030]-[0032]，[0070]-[0076]，[0097]-[0099]， [0110]-[0121]，[0133]-[0141]，実施例	1-7																		
X	JP 2019-123827 A（関西ペイント株式会社）25.07.2019（2019-07-25） 特許請求の範囲，段落[0006]，[0012]-[0024]，[0047]-[0049]，[0051]-[007 5]，[0079]，[0084]，実施例	1,3-7																		
A	JP 2020-147611 A（関西ペイント株式会社）17.09.2020（2020-09-17） 全文	1-7																		
A	WO 2017/175468 A1（関西ペイント株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 全文	1-7																		
☐ 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、一般の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																			
25.08.2022	06.09.2022																			
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） 仁科 努 4Z 4079 電話番号 03-3581-1101 内線 3480																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/024202

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/095760	A1	20.05.2021	(ファミリーなし)	
WO	2021/002196	A1	07.01.2021	EP 3995545 A1	
				特許請求の範囲, 段落 [0010], [0030]-[0032], [0068]-[0074], [0095]- [0097], [0108]-[0119], [0131]-[0140], 実施例	
				JP 2021-802196 A	
JP	2019-123827	A	25.07.2019	(ファミリーなし)	
JP	2020-147611	A	17.09.2020	(ファミリーなし)	
WO	2017/175468	A1	12.10.2017	US 2020/0238333 A1	
				全文	
				EP 3441436 A1	
				CN 109071987 A	