

(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
2010 年 10 月 28 日(28.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/122965 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 175/04 (2006.01) C09D 133/08 (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056889
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 13 日(13.04.2010)
- (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 2009-102768 2009 年 4 月 21 日(21.04.2009) JP
特願 2009-147501 2009 年 6 月 22 日(22.06.2009) JP
特願 2009-181454 2009 年 8 月 4 日(04.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中水 正人 (NAKAMIZU Masato) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 花岡 敏行(HANAOKA Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 飯島 英基(IIJIMA Hideki) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 雑賀 政昭(SAIKA Masaaki) [JP/JP]; 〒2548562 神奈

川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人小田島特許事務所 (Patent Profession Corporation Odajima Patent Office); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 1 5 号 日本自転車会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATING MATERIAL COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING COATING FILM

(54) 発明の名称: 塗料組成物及び塗膜形成方法

(57) Abstract: Disclosed is a coating material composition which is capable of forming a urethane crosslinked clear coating film which enables the achievement of a multilayer coating film having excellent finish appearance such as metallic finish when the multilayer coating film is composed of a base coating film and a clear coating film and formed by a two-coat-one-bake coating method.

(57) 要約: 本発明は、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜からなる 2 コート 1 ベーク仕様の複層塗膜を形成するにあたり、メタリック仕上り感などの仕上り外観に優れた複層塗膜を得ることができるウレタン架橋型のクリヤコート塗膜を形成し得る塗料組成物を提供するものである。



WO 2010/122965 A1

明細書

発明の名称

塗料組成物及び塗膜形成方法

5

技術分野

本発明は新規な塗料組成物およびそれを用いる塗膜形成方法に関する。

背景技術

10 自動車車体などの被塗物に塗装される塗料には、耐擦り傷性、耐酸性、耐汚染性、仕上り外観などの塗膜性能に優れることが要求されている。

従来、該被塗物用の塗料として、メラミン硬化系塗料が汎用されている。メラミン硬化系塗料は、基体樹脂として水酸基含有樹脂及び架橋剤としてメラミン樹脂を含有する塗料であり、加熱硬化時の架橋密度が高く仕上り外観などに
15 優れている。しかし、この塗料には、水酸基含有樹脂の水酸基とメラミン樹脂との反応により生成するエーテル架橋結合が酸性雨により加水分解され易く、形成される塗膜が耐酸性に劣るという問題がある。

耐酸性及び耐擦り傷性の双方に優れた塗膜性能を有する塗料として、例えば、特許文献1には、特定のアクリル樹脂及び特定の水酸基含有オリゴエステル、
20 ならびにこれら基体樹脂成分が含有する水酸基に対するイソシアネート基の比率が特定の範囲内にあるイソシアネートプレポリマーからなる2液型ウレタン塗料組成物が開示されている。

しかしながら、上記のようなイソシアネートプレポリマーを含んでなる2液型ウレタン塗料組成物を、一般に自動車の上塗り塗装に用いられているベース
25 コート塗料及びクリヤコート塗料を塗装する2コート1ベーク仕様のクリヤコート塗料として用いた場合、イソシアネートプレポリマーが低分子量であるため、未硬化のベースコート塗膜上にクリヤコート塗膜を塗り重ねた際に、ベースコート塗膜層とクリヤコート塗膜層の混層が起りやすく、特に、ベースコ

ート塗膜がフレーク状のアルミ顔料を含有するメタリック塗膜である場合、フレーク状のアルミ顔料の配向が混層により乱されるため、硬化後の複層塗膜において、アルミの白さ感が低下すること（通常、これを「モドリ現象」という）があり、メタリック仕上がり感などの仕上がり外観が低下するという問題がある。

5

先行技術文献

特許文献

特許文献 1 特開平 6-220397 号公報

10 発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜からなる 2 コート 1 ベーク仕様の複層塗膜を形成せしめるにあたり、メタリック仕上がり感などの仕上がり外観に優れた複層塗膜を得ることができる、ウレタン架橋型のクリヤ塗 15 膜を形成しうる塗料組成物及び該塗料組成物を用いる複層塗膜形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行なった結果、今回、基体 20 樹脂として特定範囲の水酸基価、重量平均分子量及び溶解性パラメータ値を有するアクリル樹脂を用い、且つポリイソシアネート化合物と、特定範囲の水酸基価、重量平均分子量及び溶解性パラメータ値を有するアクリル樹脂又は特定範囲の水酸基価、重量平均分子量及び溶解性パラメータ値を有する水酸基含有化合物とを特定範囲の反応比率で反応させることにより得られる反応生成物を 25 架橋剤として用いることにより上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明は、

(A) 80～180 mg KOH/g の範囲内の水酸基価、3000～200

00の範囲内の重量平均分子量及び8.5～9.8の範囲内の溶解性パラメータ値を有するアクリル樹脂、ならびに

(B) ポリイソシアネート化合物 (b-1) と、40～180 mg KOH/g の範囲内の水酸基価、700～4000の範囲内の重量平均分子量及び8.

- 5 5～9.8の範囲内の溶解性パラメータ値を有するアクリル樹脂(b-2)とを、7～15の範囲内のNCO/OH比で反応させることにより得られる反応生成物 (B-1)、又は

ポリイソシアネート化合物 (b-1) と、70～450 mg KOH/g の範囲内の水酸基価及び250～3000の範囲内の重量平均分子量を有する水酸

- 10 基含有化合物 (b-3) とを、6～12の範囲内のNCO/OH比で反応させることにより得られる1000～15000の範囲内の重量平均分子量を有する反応生成物 (B-2)

を含有することを特徴とする塗料組成物を提供するものである。

- 15 本発明は、また、被塗物に、着色ベースコート塗料及びクリヤコート塗料を順次塗装することにより複層塗膜を形成するにあたり、クリヤコート塗料として上記の塗料組成物を使用することを特徴とする上塗複層塗膜形成方法を提供するものである。

20 発明の効果

本発明の塗料組成物を用いれば、ポリイソシアネート化合物を使用することによる基体樹脂と架橋剤との相溶性不良に起因する仕上り外観の低下が生じることがなく、また、2コート1ベーク仕様の塗装におけるクリヤ塗料として使用した場合のベースコート塗膜層とクリヤコート塗膜層との混層によるメタリック仕上り感などの仕上り外観の低下を生じることなく、仕上り外観の良好な複層塗膜を形成せしめることができる。

また、本発明の塗料組成物は、アクリル樹脂 (A) と反応生成物 (B) との反応によるウレタン結合が物性及び耐加水分解性に優れているため、耐擦り傷

性、耐酸性のいずれにも優れた硬化塗膜を形成せしめることができるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

- 5 以下、本発明の塗料組成物（以下、「本塗料」ということがある）及び上塗複層塗膜形成方法についてさらに詳細に説明する。

アクリル樹脂（A）

- 本発明の塗料組成物において使用されるアクリル樹脂（A）は、80～180 mg KOH/g の範囲内の水酸基価、3000～20000 の範囲内の重量平均分子量及び8.5～9.8 の範囲内の溶解性パラメータ値を有するアクリル樹脂である。
- 10

- アクリル樹脂（A）は、例えば、水酸基含有不飽和単量体（M-1）及びその他の共重合可能な不飽和単量体（M-2）をそれ自体既知の方法により共重合せしめることによって製造することができる。
- 15

- 水酸基含有不飽和単量体（M-1）には、1分子中に水酸基と不飽和結合とをそれぞれ1個有する化合物が包含され、該水酸基は主として反応生成物（B）のイソシアネート基と反応する官能基として作用する。
- 20

- 水酸基含有不飽和単量体（M-1）としては、具体的には、（メタ）アクリル酸と炭素数2～10の2価アルコールとのモノエステル化物が好適であり、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。また、水酸基含有不飽和単量体（M-1）として、上記2価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物にさらにε-カプロラク톤を開環縮合させることにより得られる化合物、例えば、「プラクセルFA-1」、「プラクセルFA-2」、「ブ
- 25

ラクセルFA-3」、「プラクセルFA-4」、「プラクセルFA-5」、「プラクセルFM-1」、「プラクセルFM-2」、「プラクセルFM-3」、「プラクセルFM-4」、「プラクセルFM-5」（以上、いずれもダイセル化学（株）製、商品名）などを使用することもできる。

5

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する。「（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。

10

その他の共重合可能な不飽和単量体（M-2）には、水酸基含有不飽和単量体（M-1）以外の1分子中に1個の不飽和結合を有する化合物が包含され、その具体例を以下の（1）～（9）に列挙する。

- 15 （1） 酸基含有不飽和単量体： 1分子中に少なくとも1個の酸基と1個の不飽和結合とを有する化合物が包含され、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのカルボキシル基含有不飽和単量体；ビニルスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレートなどのスルホン酸基含有不飽和単量体；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-3-クロロプロピルアシッドホスフェート、2-メタクロイルオキシエチルフェニルリン酸などの酸性リン酸エステル系不飽和単量体などを挙げることができる。これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。
- 20 酸基含有不飽和単量体は、水酸基含有不飽和単量体（M-1）及びその他の共重合可能な不飽和単量体（M-2）の合計量に基準にして、一般に0～5質量%、特に0.1～3質量%の範囲内で使用することが好ましい。
- 25

(2) (メタ) アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数 1 ～ 20 の 1 価アルコールとのモノエステル化物： 例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチルアクリレート、エチル (メタ) クリレート、プロピル (メタ) アクリレート、
n-ブチル (メタ) アクリレート、i s o-ブチル (メタ) アクリレート、
5 t e r t-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (メタ) アクリレート、イソステアリルアクリレート (大阪有機化学工業社製、商品名)、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、アダ
10 マンチル (メタ) アクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチル (メタ) アクリレート、3-テトラシクロドデシルメタアクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、4-メチルシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、4-エチルシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、4-メトキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、t e r
15 t-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、シクロオクチル (メタ) アクリレート、シクロドデシル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、メトキシブチル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシブチル (メタ) アクリレートなど。

塗膜の耐候性を向上させることができるという観点から、上記のうち、炭素
20 原子数 10 ～ 20 の有橋脂環式炭化水素基を有する不飽和単量体及び／又は炭素原子数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基を有する不飽和単量体 (2 a) を好適に使用することができる。

有橋脂環式炭化水素基の代表例としては、イソボルニル基、トリシクロデカニル基及びアダマンチル基などを挙げるができる。したがって、上記炭素
25 原子数 10 ～ 20 の有橋脂環式炭化水素基を有する不飽和単量体の具体例としては、例えば、イソボルニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチル (メタ) アクリレート、3-テトラシクロドデシルメタアクリレー

トなどを挙げることができる。

炭素原子数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基を有する不飽和単量体の具体例としては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-メチルシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、4-エチルシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、4-メトキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロオクチル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

単量体（2a）を使用する場合、その使用割合は、水酸基含有不飽和単量体（M-1）及びその他の共重合可能な不飽和単量体（M-2）の合計量に基準にして、一般に 3 ～ 50 質量%、特に 10 ～ 40 質量%の範囲内であることが好ましい。

また、塗膜の耐擦り傷性を向上させることができるという観点から、上記のうち、分岐構造を有する炭素原子数 8 以上の炭化水素基を有する不飽和単量体（2b）を好適に使用することができる。単量体（2b）を使用すると、得られる樹脂の Tg 及び極性が低下するため、柔軟性付与による塗膜の耐擦り傷性の向上及び表面の平滑化による仕上り性の向上効果を得ることができる。また、分岐構造を有していることから、直鎖状の炭素原子数 8 以上の炭化水素基を有する不飽和単量体を使用する場合にくらべて、塗膜の Tg の低下を抑えることができるため、耐酸性の向上の観点からも有利である。

分岐構造を有する炭素原子数 8 以上の炭化水素基を有する不飽和単量体の具体例としては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、イソステアリルアクリレート（大阪有機化学工業社製、商品名）などを挙げることができる。

単量体（2b）を使用する場合、その使用割合は、水酸基含有不飽和単量体（M-1）及びその他の共重合可能な不飽和単量体（M-2）の合計量に基準にして、一般に 3 ～ 50 質量%、特に 10 ～ 40 質量%の範囲内であることが好ましい。

(3) アルコキシシラン基含有不飽和単量体：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、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シランなど。これらのうち、ビニルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを好ましいアルコキシシラン基含有不飽和単量体として挙げることができる。

アルコキシシラン基含有不飽和単量体を使用することにより、塗膜中に、水酸基とイソシアネート基との架橋結合に加え、アルコキシシラン基同士の縮合反応及びアルコキシシラン基と水酸基の反応による架橋結合を生成することができる。それにより、得られる塗膜の架橋密度が向上し、耐酸性、耐汚染性の向上効果を得ることができる。

アルコキシシラン基含有不飽和単量体を使用する場合、その使用割合は、水酸基含有不飽和単量体 (M-1) 及びその他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) の合計量に基準にして、一般に 3 ~ 50 質量%、特に 5 ~ 35 質量%の範囲内であることが好ましい。

20

(4) 芳香族系不飽和単量体：例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなど。

芳香族系不飽和単量体を使用することにより、得られる樹脂の T_g が上昇し、また、高屈折率で疎水性の塗膜を得ることができるため、塗膜の光沢向上による仕上り性の向上、耐水性および耐酸性の向上という効果を得ることができる。

25

芳香族系不飽和単量体を使用する場合、その使用割合は、水酸基含有不飽和単量体 (M-1) 及びその他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) の合計量に基準にして、一般に 3 ~ 50 質量%、特に 5 ~ 40 質量%の範囲内であるこ

とが好ましい。

(5) グリシジル基含有不飽和単量体： 1分子中にグリシジル基と不飽和結合とをそれぞれ1個有する化合物が包含され、具体的には、例えば、グリシ
5 ジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

(6) 窒素含有不飽和単量体： 例えば、(メタ)アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルプロピルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメ
10 クリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾールなど。

(7) ビニルエーテル及びアリルエーテル：例えば、エチルビニルエーテル、
15 n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテルなどの直鎖状又は分枝状アルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのシクロアルキルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、トリ
20 リビニルエーテルなどのアリルビニルエーテル類；ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテルなどのアラルキルビニルエーテル類；アリルグリシジルエーテル、アリルエチルエーテルなどのアリルエーテル類など。

(8) その他のビニル化合物： 例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、
25 塩化ビニル、バーサティック酸ビニルエステル(例えば、ジャパンエポキシレジン社製の「ベオバ9」、「ベオバ10」(以上、商品名))など。

(9) 不飽和結合含有ニトリル系化合物： 例えば、アクリロニトリル、メ

タクリロニトリルなど。

これらのその他のビニルモノマー (M-2) はそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

5

水酸基含有不飽和単量体 (M-1) 及びその他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) を共重合することによりアクリル樹脂 (A) を得ることができる。

水酸基含有不飽和単量体 (M-1) の使用割合は、水酸基含有不飽和単量体 (M-1) 及びその他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) の合計量に基準
10 にして、一般に15～50質量%、特に20～45質量%の範囲内であることが好ましい。水酸基含有不飽和単量体 (M-1) の使用割合が15質量%未満となると、形成される硬化塗膜の架橋が不十分となって、塗膜の耐擦り傷性が不十分となる場合がある。一方、50質量%を超えると、その他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) との相溶性が低下し、さらに得られたアクリル樹脂
15 (A) の反応生成物 (B) との相溶性が低下することにより、塗膜の仕上り外観が低下する場合がある。

水酸基含有不飽和単量体 (M-1) 及びその他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) の共重合方法は、特に限定されるものではなく、それ自体既知の共
20 重合方法を用いることができる。なかでも、有機溶剤中にて重合開始剤の存在下で共重合を行なう溶液重合法が好適である。

上記溶液重合法に際して使用される有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、「スワゾール1000」(コスモ石油社製、商品名、高沸点石油系溶剤) などの芳香族系溶剤；酢酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、エ
25 チレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶剤、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネートなどを挙げるこ

ができる。

これらの有機溶剤はそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができるが、アクリル樹脂(A)は高い水酸基価を有するため、樹脂の溶解性の観点から、高沸点のエステル系溶剤、ケトン系溶剤を使用することが好ましい。

5 また、さらに高沸点の芳香族系溶剤を組み合わせて使用することもできる。

アクリル樹脂(A)の共重合に際して使用することができる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、*t*-
10 -ブチルパーオクトエート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ系又は過氧化物系のそれ自体既知のラジカル重合開始剤を挙げることができる。

また、分子量調整のため、それ自体既知の連鎖移動剤を併用することもできる。

15

アクリル樹脂(A)は、80~180 mg KOH/g の範囲内、好ましくは95~175 mg KOH/g、さらに好ましくは110~170 mg KOH/g の範囲内の水酸基価を有することができる。水酸基価が80 mg KOH/g 未満であると、形成塗膜の架橋が不十分となるために、塗膜の耐擦り傷性が不
20 十分になることがある。反対に、180 mg KOH/g を越えると、形成塗膜の耐水性が低下する場合がある。

アクリル樹脂(A)は、3000~20000、好ましくは4000~18000、さらに好ましくは5000~16000の範囲内の重量平均分子量を
25 有することができる。重量平均分子量が3000未満であると、形成塗膜の耐水性や耐擦り傷性が低下する場合があります、反対に、20000を越えると、形成塗膜の塗面平滑性が低下する場合がある。

なお、本明細書において、「重量平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（東ソー社製、「HLC8120GPC」）で測定した重量平均分子量をポリスチレンの重量平均分子量を基準にして換算した値である。試料の重量平均分子量は、カラムとして「TSK gel G-4000H×L」、

5 「TSK gel G-3000H×L」、「TSK gel G-2500H×L」、「TSK gel G-2000H×L」（いずれも東ソー（株）社製、商品名）の4本を用い、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40℃、流速：1cc/分、検出器：RIの条件下で測定したものである。数平均分子量も上記と同様の条件で測定した値である。

10

アクリル樹脂（A）は、8.5～9.8、好ましくは8.6～9.7、さらに好ましくは8.7～9.6の範囲内の溶解性パラメータ値を有することができる。溶解性パラメータ値が8.5未満又は9.8を越えると、反応生成物（B）との相溶性が低下することにより、塗膜の硬化性や仕上り外観が低下する場合

15 がある。

なお、本明細書において、アクリル樹脂の「溶解性パラメータ値」（SP値）は、液体分子の分子間相互作用の尺度を表すものであり、以下の方法により算出することができる。

20 少なくとも2種の重合性単量体の共重合により得られるアクリル樹脂の溶解性パラメータ値（SP値）は、下記式により計算して求めることができる。

$$SP \text{ 値} = SP_1 \times f_{w1} + SP_2 \times f_{w2} + \cdots + SP_n \times f_{wn}$$

25 上記式中、 SP_1 、 SP_2 、 $\cdots$ 、 SP_n は各重合性単量体のホモポリマーのSP値を表し、 f_{w1} 、 f_{w2} 、 $\cdots$ 、 f_{wn} は各単量体の単量体の総量に対する重量分率を表す。重合性単量体のホモポリマーのSP値はJ. Paint Technology, vol 42, 176 (1970)に記載されている。

5 アクリル樹脂 (A) は、また、一般に $-30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、特に $-20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、さらに特に $-10^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲内のガラス転移温度を有することが好ましい。アクリル樹脂 (A) のガラス転移温度が -30°C 未満であると、塗膜硬度が不十分な場合があり、反対に、 90°C を越えると、塗膜の塗面平滑性が低下する場合がある。

なお、本明細書において、アクリル樹脂の「ガラス転移温度」($T_g (^{\circ}\text{C})$) は、下記式によって算出することができる。

10

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

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

15 各式中、 W_1 、 W_2 、 $\dots$ は共重合に使用されたそれぞれの重合性単量体の単量体総量に対する重量分率を表し、 T_1 、 T_2 、 $\dots$ はそれぞれの重合性単量体のホモポリマーの $T_g (^{\circ}\text{K})$ を表わす。なお、 T_1 、 T_2 、 $\dots$ は Polymer Handbook (4th Edition, J. Brandup・E. H. Immergut 編)、また、Polymer Handbookに記載
20 がないものについては Journal of Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium, 45, 289-316 (1990) に記載の値である。

反応生成物 (B)

25 反応生成物 (B) としては、ポリイソシアネート化合物 (b-1) と、 $40\sim 180\text{mg KOH/g}$ の範囲内の水酸基価、 $700\sim 4000$ の範囲内の重量平均分子量及び $8.5\sim 9.8$ の範囲内の溶解性パラメータ値を有するアクリル樹脂 (b-2) とを、 $7\sim 15$ の範囲内の NCO/OH 比で反応させること

により得られる反応生成物 (B-1) ; 及びポリイソシアネート化合物 (b-1) と、70~450 mg KOH/g の範囲内の水酸基価及び250~3000 の範囲内の重量平均分子量を有する水酸基含有化合物 (b-3) とを、6~12 の範囲内のNCO/OH比で反応させることにより得られる1000~15000 の範囲内の重量平均分子量を有する反応生成物(B-2)が包含され、本発明の塗料組成物において、アクリル樹脂 (A) のため架橋剤として作用するものである。

ポリイソシアネート化合物 (b-1)

10 ポリイソシアネート化合物 (b-1) は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物である。ポリイソシアネート化合物 (b-1) としては、ポリウレタン製造用などとしてそれ自体既知のものを使用することができ、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及びこれらポリイソシアネートの誘導体などを挙げることができる。

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, 20 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-もしくは2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなどの脂肪族ジイソシアネート；リジンエステルトリイソシアネート、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, 25 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などの脂肪族トリイソシアネートなどを挙げることができる。

- 脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンテ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）、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-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-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネートなど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）ヘプタンなどの脂環族トリイソシアネートなどを挙げることができる。
- 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またはその混合物、 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) またはその混合物など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などの芳香脂肪族トリイソシアネートなどを挙げることができる。

- 5 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'-または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物、2, 4-もしくは2, 6-トリレンジイソシアネートまたはその混合物、4, 4'-トルイジンジイ
10 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など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などの芳香族トリイソシアネート; 4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの芳香族テトライソシアネ
15 ートなどを挙げることができる。

- また、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、カルボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、イミノオキサジ
20 アジンジオンなどの各種誘導体を挙げることができる。

これらポリイソシアネートはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

- これらポリイソシアネートの中でも、硬化塗膜の耐擦り傷性などに優れるなどの観点から、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が好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、ヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体、イソホロンジイソシアネート(IPDI)及びイソホロンジイソシアネートの誘導体がより好ましい。
- 25

アクリル樹脂 (b-2)

アクリル樹脂 (b-2) は、アクリル樹脂 (A) について前述した水酸基含有不飽和単量体 (M-1) 及びその他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) をそれ自体既知の方法により共重合せしめることによって製造することができる。

水酸基含有不飽和単量体 (M-1) の使用割合は、水酸基含有不飽和単量体 (M-1) 及びその他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) の合計量を基準にして、一般に 15~50 質量%、特に 20~45 質量%の範囲内であることが好ましい。水酸基含有不飽和単量体 (M-1) の使用割合が 15 質量%未満となると、形成塗膜の耐酸性、耐擦り傷性などの塗膜性能が低下する場合があります、反対に、50 質量%を超えると、その他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) との相溶性や共重合反応性が低下し、さらに、ポリイソシアネート化合物 (b-1) とアクリル樹脂 (b-2) との反応により得られた反応生成物 (B-1) とアクリル樹脂 (A) との相溶性が低下することにより、塗膜の仕上がり外観が低下する場合がある。

水酸基含有不飽和単量体 (M-1) 及びその他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) を共重合することによりアクリル樹脂 (b-2) を得ることができる。

水酸基含有不飽和単量体 (M-1) 及びその他の共重合可能な不飽和単量体 (M-2) の共重合は、特に限定されるものではなく、アクリル樹脂 (A) の共重合について前述したと同様にして行うことができる。なお、アクリル樹脂 (b-2) の溶液重合においては、溶解性の観点から、エステル系又はエーテル系溶剤を使用することが好ましい。また、さらに高沸点の芳香族系溶剤を好適に組み合わせて使用することもできる。

アクリル樹脂 (b-2) の共重合に際して使用できる重合開始剤としては、

アクリル樹脂（A）について前記で例示したものを使用することができる。

また、アクリル樹脂（b-2）の共重合に際しては、連鎖移動剤を使用することができる。上記連鎖移動剤としては、例えば、n-ブチルメルカプタン、
5 n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカ
プタン、tert-ドデシルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアシル
メルカプタンなどのアルキルメルカプタン類；チオグルコール酸、チオグリセ
ロール、エチレンチオグリコール、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2
-メルカプトエタノール、メルカプトグリセリン、メルカプトコハク酸、メル
10 カプトプロピオン酸などのその他のメルカプタン類；四塩化炭素、クロロホル
ム、トリクロロブromoエタン、ブromoホルムなどのハロゲン化合物；ジスル
フィド、Dimethyl xanthogen disulfide、第2級アル
コール、イソプロピルアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソ
プロピルベンゾール、 α -メチルスチレンダイマー、2,4-ジフェニル-4-
15 メチル-1-ペンテン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどを挙
げることができる。

上記のうち、2-メルカプトエタノールなどの水酸基を有する連鎖移動剤を
好適に使用することができる。水酸基を有する連鎖移動剤を使用することによ
り、アクリル樹脂（b-2）の末端に水酸基が導入された構造のアクリル樹脂
20 を得ることができる。これにより、反応生成物（B-1）を合成するにあたり、
ポリイソシアネート化合物（b-1）のイソシアネート基とアクリル樹脂（b
-2）の水酸基が反応しやすくなって、アクリル樹脂（b-2）の水酸基価を
低く設定することができ、反応生成物（B-1）の高分子量化を抑制すること
ができ、本発明の塗料組成物から形成される塗膜の平滑性を向上させることが
25 できる。

連鎖移動剤の使用量は、特に限定されず、例えば、水酸基含有不飽和単量体
（M-1）及びその他の共重合可能な不飽和単量体（M-2）の合計量を基準
にして、通常0.1～10質量%の範囲内であることが好ましい。

5 アクリル樹脂 (b-2) は、40～180 mg KOH/g、好ましくは50～170 mg KOH/g、さらに好ましくは80～170 mg KOH/g、より一層好ましくは100～170 mg KOH/g の範囲内の水酸基価を有することができる。アクリル樹脂 (b-2) の水酸基価が40 mg KOH/g 未満であると、形成塗膜の耐酸性、耐擦り傷性などの塗膜性能が不十分となる場合があり、反対に、180 mg KOH/g を越えると塗面平滑性などの仕上り外観が低下する場合がある。

10 また、アクリル樹脂 (b-2) が連鎖移動剤を使用して製造されたものである場合、アクリル樹脂 (b-2) の水酸基価は、一般に40～140 mg KOH/g、特に50～130 mg KOH/g の範囲内にすることが好ましい。

15 アクリル樹脂 (b-2) は、700～4000、好ましくは800～3000、さらに好ましくは1000～2000 の範囲内の重量平均分子量を有することができる。アクリル樹脂 (b-2) の重量平均分子量が700 未満であると、形成塗膜の耐酸性、耐擦り傷性などの塗膜性能が不十分となる場合があり、反対に、4000 を越えると、形成塗膜の塗面平滑性などの仕上り外観が低下する場合がある。

20 アクリル樹脂 (b-2) は、8.5～9.8、好ましくは8.6～9.6、さらに好ましくは8.7～9.5 の範囲内の溶解性パラメータ値を有することができる。アクリル樹脂 (b-2) 溶解性パラメータ値が8.5 未満又は、9.8 を越えると、アクリル樹脂 (A) との相溶性が低下する場合がある。

25 アクリル樹脂 (b-2) は、また、一般に-30℃～80℃、特に-25℃～70℃、さらに特に-20℃～60℃ の範囲内のガラス転移温度を有することが好ましい。アクリル樹脂 (b-2) のガラス転移温度が-30℃ 未満であると、形成塗膜の硬度が不十分となる場合があり、反対に、80℃ を越えると、

形成塗膜の塗面平滑性が低下する場合がある。

反応生成物（B－1）

反応生成物（B－1）は、以上に述べたポリイソシアネート化合物（b－1）
5 とアクリル樹脂（b－2）とを付加反応させることにより得ることできる。この反応は、ポリイソシアネート化合物（b－1）のイソシアネート基とアクリル樹脂（b－2）の水酸基の間での付加反応により進行する。

上記付加反応は、ポリイソシアネート化合物（b－1）とアクリル樹脂（b
10 －2）とを、通常約60～約140℃、好ましくは約70～約130℃の温度で、通常1～10時間程度、好ましくは2～8時間程度反応させることにより行なうことができる。反応は、通常、アクリル樹脂（b－2）の水酸基価が2 mg KOH/g 以下となるまで行なうことができる。

反応温度が60℃未満であると、未反応の水酸基が多量に残存する場合があ
15 り、反対に、140℃を越えると反応物が分解する場合がある。

上記反応は、必要に応じて、さらに有機溶剤を添加して行なうこともできる。有機溶剤としては、上記アクリル樹脂（A）の製造について例示したものを同様に使用することができる。溶剤としては、イソシアネート基に対して反応性
20 でないものが好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類；酢酸エチルのようなエステル類；N－メチルピロリドン（NMP）のような溶剤を挙げることができる。

また、上記付加反応においては、必要に応じて、触媒を使用することができる。
25 る。具体的には、水酸基とイソシアネート基との反応に有効な触媒として、例えば、錫系触媒、リン酸系触媒などを挙げることができる。これらのうち、ジブチル錫ジラウレートなどを好適に使用することができる。

ポリイソシアネート化合物（b-1）とアクリル樹脂（b-2）との反応において、ポリイソシアネート化合物（b-1）対アクリル樹脂（b-2）の比率は、塗膜の仕上り外観、耐モドリ性などの観点から、NCO/OH比で、7～15、好ましくは8～14、さらに好ましくは9～12の範囲内とすることができる。該NCO/OH比が7未満であると、反応生成物（B-1）が高分子量化することにより、形成塗膜の塗面平滑性などの仕上り外観の低下などの不具合が生じる場合があり、反対に、該NCO/OH比が15より大きくなると、未反応のポリイソシアネート化合物（b-1）の割合が多くなることにより、形成塗膜の耐モドリ性が低下する場合がある。

10

反応生成物（B-1）は、未反応物を含んでいても構わず、通常、未反応物を分離することなく、そのまま使用することができる。

反応生成物（B-1）は、最終的に得られる塗料組成物の硬化性などの観点から、一般に200～370、好ましくは210～350、さらに好ましくは220～330の範囲内のNCO当量を有することができる。

15

反応生成物（B-1）は、貯蔵安定性の観点から、一般に0～10mg KOH/g、好ましくは0～7.5mg KOH/g、さらに好ましくは0～5mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することができる。

20

反応生成物（B-1）は、イソシアネートと水酸基との反応性の観点から、一般に0～15mg KOH/g、好ましくは0～12.5mg KOH/g、さらに好ましくは0～10mg KOH/gの範囲内の酸価を有することができる。

25

反応生成物（B）は、また、最終的に得られる塗料組成物の硬化性、得られる塗膜の塗面平滑性などの仕上り外観の観点から、一般に1000～40000、好ましくは1500～30000、さらに好ましくは2000～20000

0 の範囲内の重量平均分子量を有することができる。

なお、本明細書において、反応生成物 (B-1) の NCO 当量、水酸基価、
酸価及び重量平均分子量は、未反応で残存するポリイソシアネート化合物 (b
5 - 1) 及びアクリル樹脂 (b-2) も含んだ反応生成物全体としての値を意味
する。

本発明の塗料組成物において、アクリル樹脂 (A) 中の水酸基対反応生成物
(B-1) 中のイソシアネート基の当量比 (NCO/OH) は、塗料組成物の
10 硬化性及び塗料安定性の観点から、一般に約 0.5 ~ 約 2.0、特に約 0.7
5 ~ 約 1.75、さらに特に約 0.8 ~ 約 1.5 の範囲内であることが好まし
い。

また、本発明の塗料組成物中のアクリル樹脂 (A) 及び反応生成物 (B-1)
15 の含有量は、アクリル樹脂 (A) 及び反応生成物 (B-1) の固形分合計総量
を基準として、不揮発分として、アクリル樹脂 (A) は一般に 30 ~ 75 質量%、
好ましくは 35 ~ 70 質量%、さらに好ましくは 40 ~ 65 質量%の範囲内、
そして反応生成物 (B-1) は一般に 25 ~ 70 質量%、好ましくは 30 ~ 6
5 質量%、さらに好ましくは 35 ~ 60 質量%の範囲内であることができる。

20

水酸基含有化合物 (b-3)

水酸基含有化合物 (b-3) は、1 分子中に少なくとも 2 個、好ましくは 2
~ 4 個の水酸基を有する化合物であり、具体的には、例えば、ポリエーテルポ
リオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリ
25 アルキレンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポ
リオール、シリコンポリオール、ポリウレタンポリオールなどを挙げること
ができる。これらのポリオールはジオール化合物又は 3 官能以上のポリオール
化合物のいずれであってもよい。上記のうち、特に、ポリエーテルポリオール、

ポリカーボネートポリオール及びポリカプロラクトンポリオールを好適に使用することができる。

5 ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリストールなどを開始剤として用いて得られる、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物、テトラヒドロフランなどの開環重合体などを挙げるこ
とができる。

10 ポリエステルポリオールとしては、多価アルコールと該多価アルコールの化学量論的量より少ない量の多価カルボン酸又はそのエステル、無水物、ハライドなどのエステル形成性誘導体との直接エステル化反応及び／又はエステル交換反応により得られるものを挙げるこ
とができる。

15 上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2，4-ペンタンジオール、2，4-ペンタンジオール、1，5-ペンタンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、2-メチル-2，4-ペンタンジオール、2，4-ジ
20 エチル-1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，7-ヘプタンジオール、3，5-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、2-メチル-1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族ジオール類；シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオールなどの
25 脂環式ジオール類；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパンなどの3価以上のアルコール類を挙げるこ
とができる。

上記多価カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、例えば、シュ

- ウ酸、マロン酸、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、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3,8-ジメチルデカン二酸、3,7-ジメチルデカン二酸、
- 5 水添ダイマー酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸類；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類；1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、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、1,4-ジカルボキシルメチレンシク
- 10 ロヘキサン、ナジック酸、メチルナジック酸などの脂環式ジカルボン酸類；トリメリット酸、トリメシン酸、ひまし油脂肪酸の三量体などのトリカルボン酸類などの多価カルボン酸；これらの多価カルボン酸の酸無水物、該多価カルボン酸のクロライド、ブロマイドなどのハライド、該多価カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチル
- 15 エステル、イソブチルエステル、アミルエステルなどの低級エステル； γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、ジメチルー ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン類などを挙げることができる。
- 20 ポリエーテルエステルポリオールとしては、例えば、上記ポリエーテルポリオールと多塩基酸を反応させてポリエステル化したもの；分子内にポリエーテル及びポリエステルの両セグメントを有するものなどを挙げることができる。
- 25 ポリアルキレンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオールなどを挙げることができる。

ポリカーボネートポリオールとしては、通常のポリオール成分とカルボニル化剤とを重縮合反応させることにより得られる化合物を挙げることができる。

- 上記ポリオール成分としては、ジオール、3価以上のアルコールなどの多価アルコールを挙げることができる。該ジオールとしては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールなどの直鎖状ジオール；2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールなどの分岐ジオール；1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環式系ジオール；p-キシレンジオール、p-テトラクロロキシレンジオールなどの芳香族系ジオール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのエーテル系ジオールなどを挙げることができ、これらのジオールはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。また、該3価以上のアルコールとしては、例えば、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、トリメチロールプロパンの2量体、ペンタエリスリトールなどを挙げることができる。
- 上記カルボニル化剤としては、それ自体既知のものを使用することができ、具体的には、例えば、アルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、ジアリルカーボネート、ホスゲンなどを挙げることができ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。これらのうち、好ましいものとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどを挙げることができる。

ポリカプロラクトンポリオールとしては、例えば、ポリカプロラクトンジオ

ールなどのカプロラク톤の開環重合物を挙げることができる。

シリコーンポリオールとしては、分子中にシロキサン結合を有する末端がヒドロキシル基のシリコーンオイル類などを挙げるすることができる。

5

ポリウレタンポリオールとしては、ポリオールと該ポリオールの化学量論的
量より少ない量のポリイソシアネートとのウレタン化反応により得られるもの
を挙げることができ、また、例えば、ジアミンとエチレンカーボネートとの反
応物なども使用することができる。

10

以上に述べた水酸基含有化合物（b-3）はそれぞれ単独で又は2種以上組
み合わせて使用することができる。

水酸基含有化合物（b-3）は、70～450 mg KOH/g、好ましくは
15 80～425 mg KOH/g、さらに好ましくは90～400 mg KOH/g
の範囲内の水酸基価を有することができる。水酸基含有化合物（b-3）の水
酸基価が70 mg KOH/g未満であると、得られる塗膜の耐酸性、耐擦り傷
性などの塗膜性能が不十分となる場合があり、反対に、450 mg KOH/g
を越えると、アクリル樹脂（A）との相溶性が低下する場合がある。

20

水酸基含有化合物（b-3）は、250～3000、好ましくは300～2
500、さらに好ましくは350～2000の範囲内の重量平均分子量を有す
ることができる。水酸基含有化合物（b-3）の重量平均分子量が250未満
であると、アクリル樹脂（A）との相溶性が低下する場合があり、反対に、3
25 000を越えると、得られる塗膜の耐酸性、耐擦り傷性などの塗膜性能が不十
分となる場合がある。

反応生成物（B-2）

反応生成物 (B-2) は、ポリイソシアネート化合物 (b-1) と水酸基含有化合物 (b-3) とを付加反応させることにより得ることができる。この反応は、ポリイソシアネート化合物 (b-1) のイソシアネート基と水酸基含有化合物 (b-3) の水酸基の間での付加反応により進行する。

5

上記付加反応は、ポリイソシアネート化合物 (b-1) と水酸基含有化合物 (b-3) とを、通常約 60～約 140℃、好ましくは約 70～約 130℃の温度で、通常 1～10 時間程度、好ましくは 2～8 時間程度反応させることにより行なうことができる。反応は、通常、水酸基含有化合物 (b-3) の水酸
10 基価が 2 mg KOH/g 以下となるまで反応を行なうことができる。反応温度が 60℃未満であると、未反応の水酸基が多量に残存する場合があります、反対に、140℃を越えると反応物が分解する場合がある。

上記反応は、必要に応じて、さらに有機溶剤を添加して行なうこともできる。
15 有機溶剤としては、アクリル樹脂 (A) の製造に際して例示したものを同様に使用することができる。溶剤としてはイソシアネート基に対して反応性でないものが好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類；酢酸エチルのようなエステル類；N-メチルピロリドン (NMP) のような溶剤を挙げることができる。

20

また、上記付加反応においては、必要に応じて、触媒を使用することができる。具体的には、水酸基とイソシアネート基との反応に有効な触媒として、錫系触媒、リン酸系触媒などを挙げることができる。これらのうち、ジブチル錫ジラウリレートなどを好適に使用することができる。

25

ポリイソシアネート化合物 (b-1) と水酸基含有化合物 (b-3) との反応において、ポリイソシアネート化合物 (b-1) 対水酸基含有化合物 (b-3) の比率は、塗膜の仕上り外観及び耐モドリ性の観点から、NCO/OH比

で、6～12、好ましくは6.5～11、さらに好ましくは7～10の範囲内とすることができる。該NCO/OH比が6未満であると、生成する反応生成物（B-2）が高分子量化することにより、形成塗膜の塗面平滑性などの仕上り外観の低下などの不具合が生じる場合がある。また、該NCO/OH比が1
5 2より大きいと、未反応のポリイソシアネート化合物（b-1）の割合が多くなるため、形成塗膜の耐モドリ性が低下する場合がある。

反応生成物（B-2）は、未反応物を含んでいても構わず、通常、未反応物を分離することなく、そのまま使用することができる。

10

反応生成物（B-2）は、最終的に得られる塗料組成物の硬化性などの観点から、一般に200～370、好ましくは210～350、さらに好ましくは220～330の範囲内のNCO当量を有することができる。

15 反応生成物（B-2）は、貯蔵安定性の観点から、一般に0～10mg KOH/g、好ましくは0～7.5mg KOH/g、さらに好ましくは0～5mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することができる。

20 反応生成物（B-2）は、また、最終的に得られる塗料組成物の硬化性、形成塗膜の塗面平滑性などの仕上り外観の観点から、1000～15000、好ましくは1250～14000、さらに好ましくは1500～13000の範囲内の重量平均分子量を有することができる。

25 なお、本明細書において、反応生成物（B-2）のNCO当量、水酸基価及び重量平均分子量は、未反応で残存するポリイソシアネート化合物（b-1）及び水酸基含有化合物（b-3）も含んだ反応生成物全体としての値を意味する。

本発明の塗料組成物において、アクリル樹脂（A）中の水酸基対反応生成物（B-2）中のイソシアネート基の当量比（NCO/OH）は、塗料組成物の硬化性及び塗料安定性の観点から、一般に0.5～2.0、特に0.65～1.75、さらに特に0.8～1.5の範囲内にあることがより好ましい。

5

また、本発明の塗料組成物中のアクリル樹脂（A）及び反応生成物（B-2）の含有量は、アクリル樹脂（A）及び反応生成物（B-2）の固形分合計総量を基準として、不揮発分として、アクリル樹脂（A）は一般に30～75質量%、好ましくは35～70質量%、さらに好ましくは40～65質量%の範囲内、
10 そして反応生成物（B-2）は一般に25～70質量%、好ましくは30～65質量%、さらに好ましくは35～60質量%の範囲内であることができる。

その他の成分

本発明の塗料組成物には、必要に応じて、形成塗膜の透明性を阻害しない程度に、着色顔料、体質顔料、光輝性顔料、防錆顔料などのそれ自体既知の顔料
15 を配合することができる。

着色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムエロー、酸化クロム、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、
20 イソインドリン顔料、スレン系顔料、ペリレン顔料などを挙げることができる。
体質顔料としては、例えば、タルク、クレー、カオリン、バリタ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナホワイトなどを挙げることができる。光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム粉末、雲母粉末、
25 酸化チタンで被覆した雲母粉末などをあげることができる。

本発明の塗料組成物には、必要に応じて、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂などの各種樹脂を添加することも可能である。また、

メラミン樹脂、一部又は全部のイソシアネート基がブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物などの架橋剤を少量併用することも可能である。さらに、必要に応じて、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、表面調整剤、消泡剤などの一般的な塗料用添加剤を配合することも可能である。

5

硬化触媒としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、２－エチルヘキサノ酸鉛などの有機金属触媒、第三級アミンなどを挙げることができる。これらの硬化触媒として上記した化合物はそれぞれ単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。硬化触媒の配合量は、その種類により異なるが、アクリル樹脂（Ａ）及び反応生成物（Ｂ）の固形分合計１００質量部を基準にして、通常０～５質量部、好ましくは０．１～４質量部の範囲内とすることができる。

15

紫外線吸収剤としては、それ自体既知のものを使用することができ、例えば、ベンゾトリアゾール系吸収剤、トリアジン系吸収剤、サリチル酸誘導体系吸収剤、ベンゾフェノン系吸収剤などの紫外線吸収剤を挙げることができる。紫外線吸収剤を配合することによって、塗膜の耐候性、耐黄変性などを向上させることができる。紫外線吸収剤の塗料組成物中の含有量は、アクリル樹脂（Ａ）及び反応生成物（Ｂ）の固形分総合計量１００質量部を基準にして、通常０～１０質量部、特に０．２～５質量部、さらに特に０．３～２質量部の範囲内であることが好ましい。

25

光安定剤としては、それ自体既知のものが使用することができ、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。光安定剤を配合することによって、塗膜の耐候性、耐黄変性などを向上させることができる。光安定剤の塗料組成物中の含有量は、アクリル樹脂（Ａ）及び反応生成物（Ｂ）の固形分

総合計量 100 質量部を基準にして、通常 0～10 質量部、特に 0.2～5 質量部、さらに特に 0.3～2 質量部の範囲内であることが好ましい。

本発明の塗料組成物の形態は、特に制限されるものではないが、通常、有機溶剤型が好適である。この場合に使用する有機溶剤としては、各種の塗料用有機溶剤、例えば、芳香族又は脂肪族炭化水素系溶剤；エステル系溶剤；ケトン系溶剤；エーテル系溶剤などを使用することができる。使用する有機溶剤は、アクリル樹脂（A）及び反応生成物（B）などの調製時に用いたものをそのまま用いてもよく、更に適宜加えてもよい。

10

塗料組成物の調製

本発明の塗料組成物は、アクリル樹脂（A）、反応生成物（B）及び必要に応じて使用される硬化触媒、顔料、各種樹脂、紫外線吸収剤、光安定剤、有機溶剤などを、それ自体既知の方法により混合することによって調製することができる。

15

本発明の塗料組成物は、水酸基とイソシアネート基が常温でも反応する可能性があるため、アクリル樹脂（A）と反応生成物（B）とが分離した 2 液型塗料として調製し、使用直前に両者を混合して使用することが好適である。

本発明の塗料組成物の固形分濃度は、一般に 30～70 質量%、特に 40～60 質量%の範囲内であることが好ましい。

20

塗装方法

本発明の塗料組成物は、以下に示す種々の塗装方法で被塗物に塗装することができる。

25

被塗物

本発明の塗料組成物を適用することができる被塗物としては、例えば、自動車、二輪車などの車体又はその部品などが挙げられる。また、被塗物としては、

これら車体などを形成する冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板、ステンレス鋼板、錫メッキ鋼板などの鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板などの金属基材；各種プラスチック基材などを用いることもできる。

- また、被塗物は、上記車体、部品、金属基材の金属表面に、リン酸塩処理、
- 5 クロメート処理、複合酸化物処理などの化成処理が施されたものであってもよい。さらに、被塗物は、上記車体、金属基材などに、各種電着塗料などの下塗り塗膜及び／又は中塗り塗膜が形成されたものであってもよい。

さらに、被塗物としては、産業機械、家電製品、厨房器具、屋根、壁、シャッターなどを挙げることができる。

10

塗装及び硬化方法

- 本発明の塗料組成物の塗装方法は、特に限定されず、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、ロールコート塗装などの塗装方法でウェット塗膜を形成することができる。エアスプレー
- 15 ー塗装、エアレススプレー塗装及び回転霧化塗装においては、必要に応じて、静電印加してもよい。これらのうち、エアスプレー塗装及び回転霧化塗装が特に好ましい。

塗装膜厚は、通常、硬化膜厚として、10～50 μm の範囲内が好ましい。

- 20 本発明の塗料組成物をエアスプレー塗装、エアレススプレー塗装又は回転霧化塗装する場合、本発明の塗料組成物の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、通常、フォードカップ#No. 4粘度計において、20℃で15～60秒程度の粘度範囲内となるように、有機溶剤などの溶剤を用いて適宜調整しておくことが好ましい。

25

ウェット塗膜の硬化は加熱することによって行うことができ、加熱はそれ自体既知の加熱手段を用いて行うことができる。例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉などの乾燥炉を使用することができる。

加熱は、通常約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃の範囲内の温度で、通常5～60分間程度行うのが適当である。

複層塗膜形成方法

- 5 本発明の塗料組成物は、耐擦り傷性、耐酸性、仕上り外観などの塗膜性能に優れた塗膜を形成せしめることができるので、被塗物に上塗複層塗膜を形成するための塗膜形成方法において、トップクリヤコートを形成するためのクリヤ塗料組成物として好適に使用することができる。

- したがって、本発明によれば、被塗物に、着色ベースコート塗料及びクリヤ
10 コート塗料を順次塗装することにより複層塗膜を形成するにあたり、クリヤコート塗料として本発明の塗料組成物を使用することを特徴とする上塗複層塗膜形成方法が提供される。

- 本発明の複層塗膜形成方法を適用するための被塗物としては、前述した自動
15 車車体及びその部品が特に好ましい。

着色ベースコート塗料及びクリヤコート塗料の塗装方法としては、例えば、エアレススプレー、エアスプレー、回転霧化塗装などの塗装方法を採用することができ、これらの塗装方法は、必要に応じて、静電印加していてもよい。

20

着色ベースコート塗料としては、それ自体既知の着色塗料組成物を使用することができ、特に、自動車車体などを塗装する場合に通常用いられる塗料組成物を使用することが好適である。

- 上記着色ベースコート塗料には、基体樹脂、架橋剤及び着色剤（例えば、着
25 色顔料、メタリック顔料、光干渉性顔料、体質顔料など）ならびに場合によりさらに、その他の塗料用添加剤を含有する有機溶剤型又は水性の塗料組成物が包含される。

上記基体樹脂としては、例えば、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、ア

ルコキシシリル基などの架橋性官能基を有する、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などから選ばれる少なくとも1種の樹脂を用いることができる。また、上記架橋剤としては、例えば、アルキルエーテル化メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、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、エポキシ化合物、カルボキシル基含有化合物などから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。基体樹脂及び架橋剤は、両成分の合計量を基準にして、通常、基体樹脂な50～90重量%の範囲内、そして架橋剤は50～10重量%の範囲内で使用することが好ましい。

10

本発明の複層塗膜形成方法においては、まず、被塗物に、上記着色ベースコート塗料を、硬化膜厚で約10～約50 μ mとなるように塗装する。塗装されたベースコート塗料は、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃の温度で約10～約40分間加熱して硬化させるか、又は塗装後硬化することなく室温で数分間放置もしくは約40～約100℃で約1～約20分間ブ

15 レヒートする。

次いで、クリヤコート塗料として、本発明の塗料組成物を、膜厚が硬化膜厚で約10～約70 μ mになるように塗装し、加熱することによって硬化された複層塗膜を形成することができる。加熱は約100～約180℃、好ましくは

20 約120～約160℃の温度で、約10～約40分間が行うことが好ましい。

上記2コート方式において、ベースコート塗料を塗装し加熱硬化することなく、クリヤコート塗料を塗装し、これらの二層塗膜を同時に硬化する2コート1ベーク方式を用いることができ、或いはベースコート塗料を塗装しベースコート塗膜を加熱硬化後、クリヤコート塗料を塗装し、クリヤコート塗膜を硬化

25 する2コート2ベーク方式を採用してもよい。

実施例

以下、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。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものであり、また、塗膜の膜厚はいずれも硬化塗膜に基づくものである。

5

アクリル樹脂（A）の製造

製造例 1 ～ 8

10 攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツロフラスコに、「スワゾール 1000」（商品名、コスモ石油社製、炭化水素系溶剤）を 340 部仕込み、窒素雰囲気下で 125℃に昇温し、下記表 1 に示す量（質量部）のモノマー及び重合開始剤からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。次いで、125℃で窒素ガスを通気しながら 30 分間熟成させた後、さらに「スワゾール 1000」320 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 5 部の混合物を 1 時間かけて滴下した。その後、さらに 1 時間熟成させることにより、アクリル樹脂（A）No. 1～No. 8 の溶液を得た。得られた各アクリル樹脂（A）の特数値を併せて下記表 1 に示す。なお、アクリル樹脂（A）No. 5～No. 8 は比較例用の樹脂である。

表 1

		製造例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
アクリル樹脂(A)No.		1	2	3	4	5	6	7	8
モノマー	スチレン	200	200	200	200	100	200	200	200
	イソボルニルアクリレート	230	230	230	230	340	240	230	230
	2-エチルヘキシルアクリレート	220	330	220	220	410	140	220	220
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	340	230	340	340	140	410	340	340
	アクリル酸	10	10	10	10	10	10	10	10
開始剤	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	40.0	40.0	80.0	30.0	40.0	40.0	100.0	30.0
特数値	質量固形分濃度(%)	60	60	60	60	60	60	60	60
	重量平均分子量	12000	12000	3000	20000	12000	12000	1800	25000
	水酸基価(mgKOH/g)	164	111	164	164	68	198	164	164
	溶解性パラメータ値(SP値)	92	87	92	92	84	94	92	92
	ガラス転移温度(Tg(°C))	-8.8	-7.1	-8.8	-8.8	-6.9	-8.3	-8.8	-8.8

20

アクリル樹脂（b-2）の製造

製造例 9 ～ 15

5 攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツロフラスコに、
 「スワゾール 1000」（商品名、コスモ石油社製、炭化水素系溶剤）を 340
 部仕込み、窒素雰囲気下で 125℃ に昇温し、下記表 2 に示す量（質量部）
 のモノマー、連鎖移動剤及び重合開始剤からなる混合物を 4 時間かけて滴下し
 た。次いで、125℃ で窒素ガスを通気しながら 30 分間熟成させた後、さら
 に「スワゾール 1000」320 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリ
 ル 5 部の混合物を 1 時間かけて滴下した。その後、さらに 1 時間熟成させるこ
 とにより、アクリル樹脂（b-2）No. 1～No. 7 の溶液を得た。得られ
 10 た各アクリル樹脂（b-2）の特数値を併せて下記表 2 に示す。なお、アクリ
 ル樹脂（b-2）No. 5～No. 7 は比較例用の樹脂である。

表 2

		製造例						
		9	10	11	12	13	14	15
アクリル樹脂(b-2)No.		1	2	3	4	5	6	7
モノマー	スチレン	200	200	200	200	200	200	200
	イソボルニルアクリレート	230	230	230	352.7	240	362.1	230
	2-エチルヘキシルアクリレート	220	390	220	352.7	140	362.1	220
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	340	170	340	51.33	410	39.3	340
	アクリル酸	10	10	10	10	10	10	10
連鎖移動剤	2-メルカプトエタノール				33.33		26.5	
重合開始剤	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	100.0	100.0	80.0	100.0	100.0	100.0	60.0
特数値	質量固形分濃度(%)	60	60	60	60	60	60	60
	重量平均分子量	1800	1800	4000	1200	1800	1500	8000
	水酸基価(mgKOH/g)	164	82	164	49.33	198	38	164
	溶解性パラメータ値(SP値)	9.2	8.7	9.2	8.5	9.4	8.6	9.2
	ガラス転移温度(Tg(℃))	-8.8	-7.1	-8.8	-8.9	-8.3	-9.0	-8.8

15 反応生成物（B-1）の製造

製造例 16 ～ 25

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツロフラスコに、
 下記表 3 に示す量（質量部）のポリイソシアネート化合物（b-1）及びアク
 リル樹脂（b-2）の溶液を仕込み、窒素雰囲気下で 130℃ に昇温した後、
 20 4 時間反応させた。その後、酢酸イソブチルを加えて、質量固形分濃度 70%

まで希釈することにより、反応生成物（B-1）No. 1～No. 10の溶液を得た。得られた各反応生成物（B-1）の溶液の特数値を下記表3に示す。なお、反応生成物（B-1）No. 6～No. 10は比較例用の樹脂である。また、表3中における配合量は固形分量（質量部）である。

5

表 3

		製造例									
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
反応生成物(B-1)No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリイソシアネート化合物(b-1) N3300(*1) 量(倍)		2316	2316	2316	1737	2316	2316	2316	2316	3088	1158
アクリル樹脂 (b-2)No.	No.	1	2	3	1	4	5	6	7	1	1
	量(倍)	342	684	342	342	1138	283	1477	342	342	342
質量固形分濃度(%)		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
NCO/OH比		12	12	12	9	12	12	12	12	16	6
重量平均分子量		12000	9000	16000	18000	8000	45000	7500	50000	2000	55000
NCO当量		242	273	242	260	320	236	301	242	229	300

(*1) N3300：商品名、バイエル社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート（固形分100%）。

10 塗料組成物の調製

実施例1～8及び比較例1～10

上記製造例で得られたアクリル樹脂（A）、反応生成物（B-1）及び後記表4に記載の原材料を、後記表4に示す配合割合（質量部）で、回転翼式攪拌機を用いて攪拌・混合することにより塗料組成物No. 1～18を得た。なお、

15 表4中における配合量は固形分量（質量部）である。

上記各塗料組成物No. 1～18は、「スワゾール1000」を添加してフオードカップ#No. 4を用いて20℃で25秒の粘度に調整した後塗装に用いた。塗装は粘度調整して10分後に行なった。

20 試験板の作製

上記粘度調整した各塗料組成物No. 1～18を使用し、以下のようにして試験板を作製した。

(被塗物の作製)

- リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8mmのダル鋼板上に、「エクロンGT-10」(商品名、関西ペイント社製、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料)を膜厚が20 μ mとなるように電着塗装し、170℃で30分間加熱し硬化させ、次いで該電着塗面上に「アミラックTP-65-2」(商品名、関西ペイント社製、ポリエステル・メラミン樹脂系自動車用中塗塗料、グレー塗色)を膜厚が35 μ mとなるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間加熱して硬化させることにより得られた中塗塗板を被塗物とした。

10

(シルバー塗色試験板の作製)

- 上記被塗物上に、水性メタリックベースコート「WBC713T#1F7」(商品名、関西ペイント社製、アクリル・メラミン樹脂系自動車用上塗ベースコート塗料、シルバー塗色)を膜厚が15 μ mとなるように塗装し、室温で5分間放置してから、80℃で10分間プレヒートを行なった後、未硬化の塗膜上に、各塗料組成物No. 1~18を膜厚が35 μ mとなるように塗装し、その後、室温で5分間放置してから、140℃で20分間加熱して両塗膜を一緒に硬化させることにより、各シルバー塗色試験板を得た。

20

(黒塗色試験板の作製)

- 上記シルバー塗色試験板の作製において、「WBC713T#1F7」(商品名、関西ペイント社製、アクリル・メラミン樹脂系自動車用上塗ベースコート塗料、シルバー塗色)を「WBC713T#202」(関西ペイント社製、アクリル・メラミン樹脂系自動車用上塗ベースコート塗料、黒塗色)に変更する以外は同様に処理して、黒塗色試験板を得た。

(白塗色試験板の作製)

上記被塗物の作製において、「アミラックTP-65-2」(商品名、関西

- ペイント社製、ポリエステル・メラミン樹脂系自動車用中塗塗料、グレー塗色)の代わりに「アミラックTP-65-2」(商品名、関西ペイント社製、ポリエステル・メラミン樹脂系自動車用中塗塗料、白塗色)を使用する以外は同様に処理して、白色の被塗物を作製し、得られる白色の被塗物上に、ベースコート塗料を塗装することなく、各塗料組成物No. 1~18を塗装する以外は上記シルバー塗色試験板の作製と同様に処理して、白色試験板を作製した。

得られた上記各試験板を常温で7日間放置してから、下記の塗膜性能試験を行なった。

10

塗膜性能試験

- メタリック外観： シルバー塗色試験板のメタリック外観をIV値により評価した。なお、IV値の測定は、レーザー式メタリック感測定装置(「アルコープLMR-200」(商品名、関西ペイント社製))を使用し、入射角45度で照射されたレーザー光の反射のうち、正反射領域で最小光強度となる受光角での信号出力を測定した。IV値はメタリック塗膜の白さを数値化したものであり、メタリック顔料が塗面に対して平行に均一に配向するほど白くなり、メタリック感がよく、IV値が大きくなるほど白いことを示す。

- 20 耐擦り傷性： 自動車のルーフに各黒塗色試験板をニチバン社製耐水テープを用いて貼りつけた自動車を、20℃の条件下に洗車機で15回洗車を行なった後、試験板の20度鏡面反射率(20°光沢値)を測定し、試験前の20°光沢値に対する光沢保持率(%)により評価した。該光沢保持率が高いほど耐擦り傷性が良好であることを表わす。洗車機としては「PO20FWRC」(商品名、ヤスイ産業社製)を用いた。

25

耐酸性： 40%硫酸を黒塗色試験板の塗面上に0.4cc滴下し、60℃に加熱したホットプレート上で15分間加熱した後、試験板を水洗した。硫酸

- 滴下箇所のエッチング深さ (μm) を表面粗度計 (「サーフコム 570A」、商品名、東京精密社製、表面粗さ形状測定機) を用いて、カットオフ 0.8 mm (走査速度 0.3 mm/sec、倍率 5000 倍) の条件で測定することにより耐酸性の評価を行なった。エッチング深さの値が小さいほど耐酸性が良好
- 5 であることを表わす。

- 耐汚染性： 白塗色試験板を、促進耐候性試験機 (「サンシャインウエザオメーター」、商品名、スガ試験機 (株) 製) 中で、JIS K5400 の条件で 600 時間試験した後、泥土、カーボンブラック、鉱油及びクレーの混合物
- 10 からなる汚染物質をネルに付着させて、試験板の塗面に軽くこすりつけた。これを 20℃ で 75% RH の恒温恒湿室中に 24 時間放置後、塗面を流水で洗浄し、塗膜の汚染度を試験板の明度差 (ΔL) により評価した。

ΔL は下記式で求めた。

- 15 $\Delta L = (\text{耐汚染性試験前の } L \text{ 値}) - (\text{耐汚染性試験後の } L \text{ 値})$

- L 値の測定は、三刺激値直読式色彩計 (「CR400」、商品名、コニカミノルタ (株) 製) を用いて、光源 D65、視野 2°、拡散照明垂直受光 (d/0) の条件下で行なった。この L 値は CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 表色系に
- 20 基く値である。

塗膜の汚染度の評価基準は次のとおりである。 ΔL 値が小さいほど耐汚染性が良好であることを示す。

- ◎ : $\Delta L < 0.2$ 、
- : $0.2 \leq \Delta L < 0.5$ 、
- 25 ○△ : $0.5 \leq \Delta L < 1$ 、
- △ : $1 \leq \Delta L < 2$ 、
- × : $2 \leq \Delta L$ 。

仕上り性（20° 光沢）： 各黒塗色試験板の20度鏡面反射率（20° 光沢値）を「HG-268」（商品名、スガ試験機（株）製、ハンディ光沢計）を用いて測定した。

5 上記塗膜性能試験の結果を併せて下記表4に示す。

表 4

	実施例								比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
塗料組成物No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
アクリル樹脂(A)	No.	1	2	3	4	1	1	1	5	6	7	8	1	1	1	1	1	1
	量(部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
反応生成物 (B-1)	No.	1	1	1	1	2	3	4	5	1	1	1	6	7	8	9	10	
	量(部)	71	48	71	71	80	71	76	85	29	85	71	71	69	88	71	67	88
N3300(*1)																		56
NACURE4054(*2)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
UVI164(*3)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
HALS292(*4)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
BYK-300(*5)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
メタリック外観(IV値)	360	335	320	380	330	375	380	330	250	370	220	380	370	290	390	270	390	265
耐擦り傷性(%)	90	82	81	91	85	90	92	82	60	90	61	88	91	82	90	87	89	88
耐酸性(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9	0.5	0.8	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
耐汚染性(ΔL)	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○△	○	○	○	○	○	○	○
仕上り性(20° 光沢)	88	90	90	84	88	82	83	91	70	63	89	52	65	91	63	80	55	84

(*1) N3300： 商品名、バイエル社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート（固形分100%）。

10 (*2) NACURE4054： キングインダストリー社製、リン酸系硬化触媒。

(*3) UVI164： 商品名、チバガイギー社製、紫外線吸収剤。

(*4) HALS292： 商品名、チバガイギー社製、光安定剤。

(*5) BYK-300： 商品名、ビツクケミー社製、表面調整剤。

15

反応生成物（B-2）の製造

製造例26～36

15 攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに、
 下記表5に示す量（質量部）のポリイソシアネート化合物（b-1）及び水酸
 20 基含有化合物（b-3）を仕込み、さらに、ポリイソシアネート化合物（b-

1) 及び水酸基含有化合物 (b-3) の合計の質量固形分濃度が 70% となる量の酢酸イソブチルを加えた。その後、窒素雰囲気下で 120℃ に昇温した後、4 時間反応させることにより、各反応生成物 (B-2) No. 1 ~ No. 11 の溶液を得た。得られた各反応生成物 (B-2) の特数値を下記表 5 に示す。

- 5 なお、反応生成物 (B-2) No. 8 ~ No. 11 は比較例用の樹脂である。また、表 5 中における配合量は、固形分量 (質量部) である。なお、表 5 中の原料詳細は以下のとおりである。

N3300 (*1) : ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート (バイエル社製、商品名、固形分 100%) 。

- 10 水酸基含有化合物 No. 1 : 「ユニオール D-700」 (ポリプロピレングリコール、水酸基価 160.3 mg KOH/g、重量平均分子量 700、日本油脂社製、商品名、固形分 100%) 。

- 15 水酸基含有化合物 No. 2 : 「ユニオール D-250」 (ポリプロピレングリコール、水酸基価 448.8 mg KOH/g、重量平均分子量 250、日本油脂社製、商品名、固形分 100%) 。

水酸基含有化合物 No. 3 : 「ユニオール TG-2000」 (ポリプロピレントリオール、水酸基価 84.1 mg KOH/g、重量平均分子量 2000、日本油脂社製、商品名、固形分 100%) 。

- 20 水酸基含有化合物 No. 4 : 「ETERNACOLL UM-90」 (1, 4-シクロヘキサンジメタノールと 1, 6-ヘキサンジオールの混合 (1/1) ポリカーボネートジオール、水酸基価 122.8 mg KOH/g、重量平均分子量 900、宇部興産社製、商品名、固形分 100%) 。

- 25 水酸基含有化合物 No. 5 : 「PLACCEL 205」 (ポリカプロラクトンジオール、水酸基価 211.7 mg KOH/g、重量平均分子量 530、ダイセル化学工業社製、商品名、固形分 100%) 。

水酸基含有化合物 No. 6 : ジプロピレングリコール (水酸基価 837.3 mg KOH/g、分子量 134.18) 。

水酸基含有化合物 No. 7 : 「ユニオール D-4000」 (ポリプロピレ

ングリコール、水酸基価 28. 1 mg KOH/g、重量平均分子量 4000、
日本油脂社製、商品名、固形分 100%)。

表 5

		製造例										
		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
反応生成物(B-2)No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ポリイソシアネート化合物(b-1) N3300(※1) 量(部)		1737	1158	2316	1737	1737	1737	2316	772	2702	1737	1737
水酸基含有化合物(b-3)	No.	1	1	1	2	3	4	5	1	1	6	7
	量(部)	350	350	350	125	1138	457	265	350	350	67	2000
質量固形分濃度(%)		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
NCO/OH比		9	6	12	9	9	9	12	4	14	9	9
重量平均分子量		4000	10000	2500	3300	12000	5000	3700	16000	1300	1500	16000
NCO当量		261	302	242	233	301	274	235	374	235	226	467

5

塗料組成物の調製

実施例 9～18 及び比較例 11～19

上記製造例で得られたアクリル樹脂 (A)、反応生成物 (B-2) 及び後記
表 6 に記載の原材料を、後記表 6 に示す配合割合 (質量部) で、回転翼式攪拌
10 機を用いて攪拌・混合することにより塗料組成物 No. 19～35 を得た。な
お、表 6 中における配合量は固形分量 (質量部) である。

上記各塗料組成物 No. 19～35 は、「スワゾール 1000」を添加して
フオードカップ # No. 4 を用いて 20℃ で 25 秒の粘度に調整した後塗装に
用いた。塗装は粘度調整して 10 分後に行なった。

15

試験板の作製および塗膜性能試験

上記粘度調整した各塗料組成物 No. 19～35 を使用し、それぞれについ
て前記と同様にして試験板を作製し、前記と同様にして塗膜性能試験 (メタリ
ック外観、耐擦り傷性、耐酸性、耐汚染性、仕上り性 (20° 光沢)) を行っ
20 た。

上記塗膜性能試験の結果を併せて表 6 に示す。

表 6

		実施例										比較例									
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
塗料組成物No.		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
アクリル樹脂(A)	No.	1	2	3	4	1	1	1	1	1	1	5	6	7	8	1	1	1	1	1	
	量(倍)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
反応生成物 (B-2)	No.	1	1	1	1	2	3	4	5	6	7	1	1	1	1	8	9	10	11		
	量(倍)	76	52	76	76	88	71	68	88	32	88	32	92	76	76	109	69	66	137		
N3300(※1)																				56	
NACURE4054(※2)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
UV1164(※3)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
HALS292(※4)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
BYK-300(※5)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
ブリック外観(N値)		360	335	320	380	375	332	358	340	365	350	250	370	220	380	380	290	270	290	265	
耐擦り傷性(%)		90	82	81	91	89	90	91	81	88	92	60	90	61	88	91	87	65	67	88	
耐酸性(μm)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.5	
耐汚染性(ΔL)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○△	○	○	○	○	○△	○	
仕上り性(20° 光沢)		88	90	90	84	82	90	87	89	86	91	70	63	89	52	61	83	51	79	84	

(*1) N3300 : 商品名、バイエル社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート (固形分100%)。

(*2) NACURE4054 : 商品名、キングインダストリー社製、リン

5 酸系硬化触媒。

(*3) UV1164 : 商品名、チバガイギー社製、紫外線吸収剤。

(*4) HALS292 : 商品名、チバガイギー社製、光安定剤。

(*5) BYK-300 : 商品名、ビュッケミー社製、表面調整剤。

請求の範囲

請求項 1.

(A) 80～180 mg KOH/g の範囲内の水酸基価、3000～20000 の範囲内の重量平均分子量及び8.5～9.8 の範囲内の溶解性パラメータ値を有するアクリル樹脂、ならびに

(B) ポリイソシアネート化合物 (b-1) と、40～180 mg KOH/g の範囲内の水酸基価、700～4000 の範囲内の重量平均分子量及び8.5～9.8 の範囲内の溶解性パラメータ値を有するアクリル樹脂 (b-2) とを、7～15 の範囲内のNCO/OH比で反応させることにより得られる反応生成物 (B-1)、又は

ポリイソシアネート化合物 (b-1) と、70～450 mg KOH/g の範囲内の水酸基価及び250～3000 の範囲内の重量平均分子量を有する水酸基含有化合物 (b-3) とを、6～12 の範囲内のNCO/OH比で反応させることにより得られる1000～15000 の範囲内の重量平均分子量を有する反応生成物 (B-2)

を含有することを特徴とする塗料組成物。

請求項 2.

アクリル樹脂 (A) が、110～170 mg KOH/g の範囲内の水酸基価及び／又は5000～16000 の範囲内の重量平均分子量及び／又は8.7～9.6 の範囲内の溶解性パラメータ値を有する請求項 1 に記載の塗料組成物。

請求項 3.

アクリル樹脂 (A) が、-30℃～90℃の範囲内のガラス転移温度を有する請求項 1 に記載の塗料組成物。

請求項 4.

ポリイソシアネート化合物（b-1）が、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート又はこれらの誘導体である請求項1に記載の塗料組成物。

請求項5.

ポリイソシアネート化合物（b-1）が、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、ヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体、イソホロンジイソシアネート（IPDI）又はイソホロンジイソシアネートの誘導体である請求項1に記載の塗料組成物。

請求項6.

アクリル樹脂（b-2）が、50～170 mg KOH/g の範囲内の水酸基価及び／又は800～3000の範囲内の重量平均分子量及び／又は8.6～9.6の範囲内の溶解性パラメータ値を有する請求項1に記載の塗料組成物。

請求項7.

アクリル樹脂（b-2）が、-30℃～80℃の範囲内のガラス転移温度を有する請求項1に記載の塗料組成物。

請求項8.

反応生成物（B-1）が、200～370の範囲内のNCO当量及び／又は0～10 mg KOH/g の範囲内の水酸基価及び／又は0～15 mg KOH/g の範囲内の酸価及び／又は1000～40000の範囲内の重量平均分子量を有する請求項1に記載の塗料組成物。

請求項9.

アクリル樹脂（A）及び反応生成物（B-1）の固形分合計総量を基準として、不揮発分として、アクリル樹脂（A）を30～75質量%及び反応生成物（B-1）を25～70質量%含有する請求項1に記載の塗料組成物。

請求項 1 0 .

水酸基含有化合物 (b-3) が、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール又はポリカプロラクトンポリオールである請求項 1 に記載の塗料組成物。

請求項 1 1 .

水酸基含有化合物 (b-3) が、 $90 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内の水酸基価及び／又は $350 \sim 2000$ の範囲内の重量平均分子量を有する請求項 1 に記載の塗料組成物。

請求項 1 2 .

反応物 (B-2) が、 $200 \sim 370$ の範囲内の NCO 当量及び／又は $0 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内の水酸基価及び／又は $1500 \sim 13000$ の範囲内の重量平均分子量を有する請求項 1 に記載の塗料組成物。

請求項 1 3 .

アクリル樹脂 (A) 及び反応生成物 (B-2) の固形分合計総量を基準として、不揮発分として、アクリル樹脂 (A) を $30 \sim 75$ 質量% 及び反応生成物 (B-2) を $25 \sim 70$ 質量% 含有する請求項 1 に記載の塗料組成物。

請求項 1 4 .

被塗物に、着色ベースコート塗料及びクリヤコート塗料を順次塗装することにより複層塗膜を形成するにあたり、クリヤコート塗料として請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物を使用することを特徴とする上塗複層塗膜形成方法。

請求項 1 5 .

請求項 1 4 に記載の方法により塗装された物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D175/04(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, C09D133/08(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-B32B43/00, C09D1/00-C09D201/10, B05D1/00-B05D7/26

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-320562 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 03 December 1993 (03.12.1993), claims; paragraph [0021] (Family: none)	1-8, 10-15 9
X A	WO 2006/028130 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims; paragraph [0058] & JP 2006-535786 A	1-8, 10-15 9
A	JP 2005-298591 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), (Family: none)	1-15
A	JP 2009-503122 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), & WO 2007/013684 A2	1-15

☒ 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 June, 2010 (25.06.10)Date of mailing of the international search report
06 July, 2010 (06.07.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-59326 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 09 March 1993 (09.03.1993), (Family: none)	1-15
A	JP 2-24375 A (Toyota Motor Corp.), 26 January 1990 (26.01.1990), (Family: none)	1-15
A	WO 96/34063 A1 (NOF Corp.), 31 October 1996 (31.10.1996), & JP 8-532353 A & EP 768351 A1 & KR 97704018 A & US 6022919 A & CN 1152328 A	1-15
A	JP 2001-271027 A (Bridgestone Sports Co., Ltd.), 02 October 2001 (02.10.2001), & US 2001/0034398 A1	1-15
A	WO 97/14731 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG.), 24 April 1997 (24.04.1997), & JP 11-513721 A & DE 19542626 A1 & EP 856019 A1 & CN 1200130 A & BR 9610946 A & KR 99064344 A	1-15
A	JP 6-220397 A (Mazda Motor Corp.), 09 August 1994 (09.08.1994), (Family: none)	1-15

(1)

It is not clear whether the acrylic resin of the component (A) and the acrylic resin of the component (b-2) are the same as or different from each other.

In addition, only specific acrylic resins are disclosed as the component (b-2) by the description within the meaning of PCT Article 5, and thus claims 1-15 are not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

(2)

It is not clear what kind of compounds the hydroxy group-containing compounds of the component (b-3) are, and the scope of the hydroxy group-containing compounds of the component (b-3) cannot be specified. Consequently, claims 1-15 also fail to satisfy the requirement of clearness prescribed under PCT Article 6.

In addition, it is not clear whether the hydroxy group-containing compounds of the component (b-3) are the same as or different from the acrylic resin of the component (A) or the acrylic resin as the component (b-2).

Furthermore, only specific compounds are disclosed as the component (b-3) by the description within the meaning of PCT Article 5, and thus claims 1-15 are not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D175/04 (2006.01)i, B05D1/36 (2006.01)i, C09D133/08 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00～B32B43/00, C09D1/00～C09D201/10, B05D1/00～B05D7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	J P 5 - 3 2 0 5 6 2 A (関西ペイント株式会社) 1 9 9 3 . 1 2 . 0 3 , [特許請求の範囲]、[0 0 2 1] (ファミリーなし)	1～8, 10～15 9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安 藤 達 也

4 V

9 2 8 5

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2006/028130 A1 (関西ペイント株式会社) 2006.03.16, 請求の範囲、[0058] & J P 2006-535786 A	1~8, 10~15 9
A	J P 2005-298591 A (関西ペイント株式会社) 2005.10.27, (ファミリーなし)	1~15
A	J P 2009-503122 A (関西ペイント株式会社) 2009.01.29, & WO 2007/013684 A2	1~15
A	J P 5-59326 A (大日本塗料株式会社) 1993.03.09, (ファミリーなし)	1~15
A	J P 2-24375 A (トヨタ自動車株式会社) 1990.01.26, (ファミリーなし)	1~15
A	WO 96/34063 A1 (日本油脂株式会社) 1996.10.31, & J P 8-532353 A & E P 768351 A1 & K R 97704018 A & U S 6022919 A & C N 1152328 A	1~15

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	J P 2 0 0 1 - 2 7 1 0 2 7 A (ブリヂストンスポーツ株式会社) 2 0 0 1 . 1 0 . 0 2 , & U S 2 0 0 1 / 0 0 3 4 3 9 8 A 1	1 ~ 1 5
A	W O 9 7 / 1 4 7 3 1 A 1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 1 9 9 7 . 0 4 . 2 4 , & J P 1 1 - 5 1 3 7 2 1 A & D E 1 9 5 4 2 6 2 6 A 1 & E P 8 5 6 0 1 9 A 1 & C N 1 2 0 0 1 3 0 A & B R 9 6 1 0 9 4 6 A & K R 9 9 0 6 4 3 4 4 A	1 ~ 1 5
A	J P 6 - 2 2 0 3 9 7 A (マツダ株式会社) 1 9 9 4 . 0 8 . 0 9 , (ファミリーなし)	1 ~ 1 5

(1)

(A) 成分のアクリル樹脂と、(b-2) 成分のアクリル樹脂との異同が明確でない。

また、PCT第5条の意味において明細書に開示されている(b-2) 成分は、特定のアクリル樹脂にすぎず、請求の範囲1～15は、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

(2)

(b-3) 成分の水酸基含有化合物がどのようなものであるのか明確でなく、範囲を特定できないから、請求の範囲1～15は、PCT第6条における明確性の要件も欠いている。

また、(A) 成分のアクリル樹脂又は(b-2) 成分のアクリル樹脂との異同も明確でない。

加えて、PCT第5条の意味において明細書に開示されている(b-3) 成分は、特定の化合物にすぎず、請求の範囲1～15は、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。