

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/199653 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/06 (2006.01) *C09D 139/04* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *C09D 183/02* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C09D 133/24 (2006.01) *C09D 183/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051082
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 21 日(21.01.2014)
- (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 2013-124861 2013 年 6 月 13 日(13.06.2013) 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).
- (72) 発明者: 松浦 千里(MATSUURA, Chisato); 〒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). 児島 敬(KOJIMA, Takashi); 〒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: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市

中央区修町 1-7-1 北浜 T N K 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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))

(54) Title: COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塗料組成物

(57) Abstract: To provide a coating composition having good storage stability, being capable of maintaining stain resistance during exposure outdoors, and being capable of forming a coating film having good coating film hardness and processability. The present invention includes a coating composition containing a hydroxyl-group-containing resin (a), a crosslinking agent (b), an anionic surfactant containing a sulfonic acid group or sulfonate group (c), a specific copolymer resin (d), and a specific organosilicate and/or condensate thereof (e), the coating composition containing 1-20 parts by mass of the anionic surfactant containing a sulfonic acid group or sulfonate group (c), 0.1-20 parts by mass of the copolymer resin (d), and 0.1-10 parts by mass of the organosilicate and/or condensate thereof (e) per 100 total parts by mass of the solids fraction of the hydroxyl-group-containing resin (a) and the crosslinking agent (b).

(57) 要約: 貯蔵安定性が良好で、かつ屋外暴露時において耐汚染性を維持でき、さらに塗膜硬度、加工性が良好な塗膜を形成できる塗料組成物を提供する。本発明は、水酸基含有樹脂 (a)、架橋剤 (b)、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤 (c)、特定の共重合体樹脂 (d)、並びに特定のオルガノシリケート及び／又はその縮合物 (e) を含む塗料組成物であって、水酸基含有樹脂 (a) と架橋剤 (b) との固形分合計 100 質量部に対して、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤 (c) を 1~20 質量部、該共重合体樹脂 (d) を 0.1~20 質量部、該オルガノシリケート及び／又はその縮合物 (e) を 0.1~10 質量部含有する塗料組成物を含む。

WO 2014/199653 A1

明 細 書

発明の名称：塗料組成物

技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本出願は、2013年6月13日に出願された、日本国特許出願第特願2013-124861号明細書（その開示全体が参照により本明細書中に援用される）に基づく優先権を主張する。

[0002] 本発明は、貯蔵安定性が良好で、かつ屋外暴露時において長期間にわたって耐汚染性を維持でき、さらに塗膜硬度、加工性が良好な塗膜を形成できる塗料組成物に関する。

背景技術

[0003] 従来、屋外の基材（例えば建造物、表示物、ガードフェンス、器具、機械等）には、装飾又は保護を目的として耐候性に優れた屋外用塗料が塗装されている。屋外用として使用されている塗料としては、ポリウレタン樹脂系塗料、フッ素樹脂系塗料、シリコン樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料、ポリエステル系塗料などが例示されるが、これらの塗装物は屋外に曝されることにより、煤煙、砂塵、鉄粉、雨（酸性雨）、太陽光線等の影響によって塗装物表面が汚れ易くなり耐汚染性が低下するという欠点がある。

[0004] 従来から、（A）ポリオール樹脂、（B）アミノ樹脂、（C）アルコキシシラン化合物、（D）硬化触媒からなり、雨水等に対する耐汚染性、加工性に優れたプレコート鋼板用塗料組成物が開示されている（特許文献1）。

[0005] また、水酸基含有塗膜形成性樹脂とアミノ樹脂架橋剤100質量部に対して、オルガノシリケート及び／又はその縮合物、ホウ酸系化合物、無処理シリカ微粒子、及び着色顔料を含有し、雨水等に対して耐汚染性に優れた塗膜を形成できる塗料組成物が開示されている（特許文献2）。

[0006] しかしながら、特許文献1や特許文献2に記載の塗料組成物を塗装して得られた塗膜は、耐汚染性の持続性が不十分であり、特にシリカ等の艶消し剤

等を添加した半艶塗膜においては、屋外暴露により耐汚染性の低下が著しかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平 1 0－6 7 9 4 5 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 8－8 1 7 1 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、貯蔵安定性が良好で、かつ屋外暴露時において長期間にわたって耐汚染性を維持でき、さらに塗膜硬度、加工性が良好な塗膜を形成できる塗料組成物を提供することである。

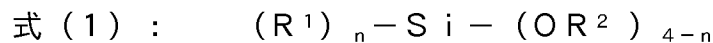
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、水酸基含有樹脂（a）、架橋剤（b）、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）、特定の共重合体樹脂（d）、並びに特定のオルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）を含む塗料組成物であって、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計 1 0 0 質量部に対して、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）を 1～2 0 質量部、該共重合体樹脂（d）を 0. 1～2 0 質量部、該オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）を 0. 1～1 0 質量部含有する塗料組成物によって課題を達成できることを見出した。

[0010] 即ち、本発明は、

1. 水酸基含有樹脂（a）、架橋剤（b）、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）、共重合体樹脂（d）、並びにオルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）を含む塗料組成物であって、
水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計 1 0 0 質量部に対して

、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）を1～20質量部、該共重合体樹脂（d）を0.1～20質量部、該オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）を0.1～10質量部含有し、上記共重合体樹脂（d）が、構成する全モノマーの合計量に対して、アミノ基又は第4級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマー（d11）、窒素原子含有複素環を有する重合性不飽和モノマー（d12）、及びN-置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド化合物（d13）から選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマー（d1）20～70質量%と、その他の重合性不飽和モノマー（d2）30～80質量%とのモノマー混合物の共重合体樹脂であり、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）は下記式（1）で表される、塗料組成物、



（式（1）中、R¹はエポキシ基又はメルカプト基で置換されていてもよい炭素数1～18のアルキル基又はフェニル基であり、R²は炭素数が1～6のアルキル基であり、nは0又は1である）

2. 水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計100質量部に対して、水酸基含有樹脂（a）を60～95質量部、架橋剤（b）を5～40質量部の割合で含有する1項に記載の塗料組成物、

3. スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）が、アルキルスルホコハク酸系のアニオン性界面活性剤である1項又は2項に記載の塗料組成物、

4. 共重合体樹脂（d）が、構成する全モノマーの合計量に対して、アミノ基又は第4級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマー（d11）1～30質量%、窒素原子含有複素環を有する重合性不飽和モノマー類（d12）5～60質量%、N-置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド化合物（d13）0～20質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（d2）30～80質量%のモノマー混合物の共重合樹脂である1項に記載の塗料組成物

、

5. 尿素樹脂粒子（f）を、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計100質量部に対して1～50質量部含有する1項に記載の塗料組成物、

6. 金属板上の片面又は両面上に、プライマー塗膜を形成し、プライマー塗膜の少なくとも片面上に1～5項のいずれか1項に記載の塗料組成物による塗膜を形成してなることを特徴とする塗膜形成方法、

7. 6項に記載の塗膜形成方法によって得られた塗装金属板、に関する。

発明の効果

[0011] 本発明は、貯蔵安定性が良好な塗料組成物であって、該塗料組成物を塗装して得られた塗膜は、屋外暴露時において長期間にわたって耐汚染性を維持でき、さらに塗膜硬度、加工性に優れている。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の塗料組成物

本発明の塗料組成物は、水酸基含有樹脂（a）、架橋剤（b）、スルホン酸基又はスルホン酸基塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）、共重合体樹脂（d）、オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）、及び必要に応じて尿素樹脂粒子（f）を含む塗料組成物である。以下、詳細に説明する。

[0013] 水酸基含有樹脂（a）

水酸基含有樹脂（a）は、1分子中に2個以上の水酸基を有する樹脂であり、必要に応じてカルボキシル基を有していてもよい。水酸基含有樹脂（a）の具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられるが、耐汚染性や塗膜硬度、加工性の向上の面から水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等が好ましく、なかでも水酸基含有ポリエステル樹脂が特に好ましい。尚、水酸基含有樹脂（a）は、後記の共重合体樹脂（d）とは異なるものである。従って、本発明において、水酸基含有樹脂（a）とは、水酸基を1分子中に2個以上の水酸基

を有する樹脂（ただし、後述の共重合体樹脂（d）を除くもの）を意味する。

[0014] 上記、水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有アクリルモノマーとその他のモノマーを共重合反応して得られる共重合体樹脂である。なお、水酸基含有アクリル樹脂は、後記の共重合体樹脂（d）とは異なるものである。従って、本発明において、水酸基含有アクリル樹脂とは、水酸基を1分子中に2個以上の水酸基を有するアクリル樹脂（ただし、後述の共重合体樹脂（d）を除くもの）を意味する。水酸基含有モノマーは、1分子中に水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物である。

[0015] 該水酸基含有モノマーとしては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシイソシル（メタ）アクリレートなどの炭素数2～20のグリコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル化物などが挙げられる。

[0016] 水酸基含有モノマー以外のその他のモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸の炭素数1～22のアルキルエステル、（メタ）アクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアリルエステル、エポキシ基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマー、1分子中にイソシアネート基及び重合性不飽和基を併存するモノマー、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル等を使用することができる。

[0017] 上記（メタ）アクリル酸の炭素数1～22のアルキルエステルとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。（メタ）アクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアリルエステルとしては、例えば、メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）

アクリレート等が挙げられる。エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、メサコン酸、及びこれらの無水物やハーフエステル化物等が挙げられる。水酸基含有モノマー以外のその他のモノマーは、1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0018] 上記の水酸基含有アクリル樹脂の数平均分子量は、1,000～50,000程度が好ましく、2,000～20,000程度がより好ましい。また、該樹脂の水酸基価は20～200mg KOH/g程度が好ましく、50～150mg KOH/g程度がより好ましい。

[0019] 水酸基含有ポリエステル樹脂は、通常、多塩基酸成分(a1)及びアルコール成分(a2)とのエステル化反応又はエステル交換反応によって製造することができる。

[0020] 上記多塩基酸成分(a1)は、ポリエステル樹脂の製造に際して多塩基酸成分として通常使用される化合物を使用することができる。多塩基酸成分(a1)としては、例えば、脂環族多塩基酸、脂肪族多塩基酸、芳香族多塩基酸等を使用することができる。

[0021] 脂環族多塩基酸は、一般に、1分子中に1個以上の脂環式構造（主として4～6員環）と2個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。該脂環族多塩基酸としては、例えば、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、3-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸、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；これら脂環族多価カルボン酸の無水物；これら脂環族多価カルボン酸の低級アルキルエステル化物等が挙げられる。脂環族多塩基酸は、単独でもしくは2種以上を組合せて使用することができる。

[0022] 脂環族多塩基酸としては、特に、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、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、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物を好適に使用することができる。上記のうち、耐加水分解性の観点から、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物を特に好適に使用することができる。

[0023] 脂肪族多塩基酸は、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って、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、クエン酸等の脂肪族多価カルボン酸；これら脂肪族多価カルボン酸の無水物；これら脂肪族多価カルボン酸の低級アルキルエステル化物等が挙げられる。脂肪族多塩基酸は、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。

[0024] 脂肪族多塩基酸としては、炭素数4～18のアルキル鎖を有するジカルボン酸を使用することが好ましい。上記炭素数4～18のアルキル鎖を有するジカルボン酸としては、例えば、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、オクタデカン二酸等が挙げられ、なかでもアジピン酸を好適に使用することができる。

[0025] 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って、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；これら芳香族多価カルボン酸の無水物；これら芳香族多価カルボン酸の低級アルキルエステル化物等が挙げられる。芳香族多塩基酸は、単独でもしくは2種以上組合せて使用することが

できる。

[0026] アルコール成分（a 2）としては、1分子中に2個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。上記多価アルコールとしては、例えば、脂環族ジオール、脂肪族ジオール、芳香族ジオール等を挙げることができる。

[0027] 脂環族ジオールは、一般に、1分子中に1個以上の脂環式構造（主として4～6員環）と2個の水酸基を有する化合物である。該脂環族ジオールとしては、例えば、1，4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF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等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

[0028] 脂肪族ジオールは、一般に、1分子中に2個の水酸基を有する脂肪族化合物である。該脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、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-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、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、1，12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

[0029] 芳香族ジオールは、一般に、1分子中に2個の水酸基を有する芳香族化合

物である。該芳香族ジオールとしては、例えば、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等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

[0030] 前記脂環族ジオール、脂肪族ジオール及び芳香族ジオール以外の多価アルコールとしては、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、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）イソシアヌレート、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等が挙げられる。

[0031] 上記のうち、高分子量化及び脂肪酸を用いる場合の脂肪酸との変性反応の反応性向上の観点から、3価以上のアルコールを好適に使用することができる。上記3価以上の多価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、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、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；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（2-ヒドロキシプロピル）イソシアヌレート、トリス（2-ヒドロキシブチル）イソシアヌレート等のトリス（ヒドロキシアルキル）イソシアヌレート等が挙げることができる。これらのうち、特に、トリメチロールプロパンが好ましい。

[0032] また、上記多価アルコール以外のアルコール成分（a2）として、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、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル（商品名「カージュラE10」HEXION Specialty Chemicals社製）等のモノエポキシ化合物と酸とを反応させて得られたアルコール化合物等も必要に応じて使用することができる。

[0033] 水酸基含有ポリエステル樹脂の製造は、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、前記多塩基酸成分を必須成分とする酸成分とアルコール成分とを窒素気流中、150～250℃で5～10時間反応させて、エステル化反応又はエステル交換反応を行なうことにより製造することができる。

[0034] 上記エステル化反応又はエステル交換反応では、上記酸成分及びアルコール成分を一度に添加してもよいし、数回に分けて添加してもよい。また、はじめに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用いて、該カルボキシル基含有ポリエステル樹脂中のカルボキシル基の一部をエステル化してもよい。さらに、はじめに水酸基含有ポリエステル樹脂を合成した後、酸無水物を反応させて、水酸基含有ポリエステル樹脂をハーフエステル化させてもよい。

[0035] 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に、触媒を用いてもよい。触媒としては、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既知の触媒を使用することができる。

[0036] また、水酸基含有ポリエステル樹脂は、該樹脂の調製中、もしくはエステル化反応後又はエステル交換反応後に、脂肪酸、油脂、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。なお脂肪酸又は油脂で変性した水酸基含有ポリエステル樹脂をアルキド樹脂という。

[0037] 上記脂肪酸は、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、リノレン酸等を挙げることができる。油脂は、例えば、ヤシ油、綿実油、麻実油、米ぬか油、魚油、トール油、大豆油、アマニ油、桐油、ナタネ油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油等が挙げられる。

[0038] 上記変性に用いられるポリイソシアネート化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサノール-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサノール-2, 6-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）、1, 3-（イソシアナトメチル）シクロヘキサノール等の脂環族ジイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；リジントリイソシアネート等の3価以上のポリイソシアネート等の有機ポリイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した各有機ジイソシアネート同士の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビュレット型付加物等を挙げることができる。これらは、単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

[0039] 水酸基含有ポリエステルの数平均分子量は、得られる塗膜の塗膜硬度、加工性、仕上り性の観点から、2,000～30,000が好ましく、特に3,000～25,000の範囲内の数平均分子量を有することが好適である。

[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（GPC）を用いて測定した数平均分子量及び重量平均分子量を、標準ポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフとして、「HLC

8120GPC」(商品名、東ソー社製)を使用し、カラムとして、「TSK Gel G-4000HXL」、「TSK Gel G-3000HXL」、「TSK Gel G-2500HXL」及び「TSK Gel G-2000HXL」(商品名、いずれも東ソー社製)の4本を使用し、移動相テトラヒドロフラン、測定温度40℃、流速1 mL/min及び検出器RIの条件下で測定することができる。

[0041] 水酸基含有ポリエステル樹脂の水酸基価は、得られる塗膜の硬化性の観点から、5～250 mg KOH/gが好ましく、特に10～200 mg KOH/gの範囲内が好適である。また、水酸基含有ポリエステル樹脂の酸価は、加工性及び耐水性等の観点から、好ましくは30 mg KOH/g以下、さらに好ましくは20 mg KOH/g以下の範囲内であることが好適である。

[0042] 架橋剤 (b)

本発明の塗料組成物における架橋剤 (b) は、加熱により水酸基含有樹脂 (a) の水酸基と反応して、硬化させることができるものであれば特に制限なく使用することができ、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂及びブロック化ポリイソシアネート等を挙げることができる。

[0043] 上記メラミン樹脂としては、メチロール化メラミンのメチロール基の一部又は全部を炭素数1～8の1価アルコール、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、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等で、エーテル化した部分エーテル化又はフルエーテル化メラミン樹脂が挙げられる。

[0044] メラミン樹脂の市販品としては、例えばサイメル202、サイメル232、サイメル235、サイメル238、サイメル254、サイメル266、サイメル267、サイメル272、サイメル285、サイメル301、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701、サイメル703、サイメル1141 (以上、日本サイテックインダストリーズ社製)、ユーバン20SE60 (三井サイテック

株式会社製）等が挙げられる。

[0045] ベンゾグアナミン樹脂は、ベンゾグアナミンとアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化ベンゾグアナミン樹脂が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。また、このメチロール化ベンゾグアナミン樹脂を1種又は2種以上のアルコールによってエーテル化したものも上記ベンゾグアナミン樹脂に包含される。エーテル化に用いられ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-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等の1価アルコールが挙げられる。これらのうち、なかでもメチロール化ベンゾグアナミン樹脂のメチロール基の少なくとも一部を炭素数1～4の1価アルコールでエーテル化してなるベンゾグアナミン樹脂が好適である。

[0046] 上記ベンゾグアナミン樹脂の具体例としては、例えば、マイコート102、マイコート105、マイコート106〔以上、いずれも三井サイテック社製〕、ニカラックSB-201、ニカラックSB-203、ニカラックSB-301、ニカラックSB-303、ニカラックSB-401〔以上、いずれも三和ケミカル社製〕などのメチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂；サイメル1123〔以上、三井サイテック社製〕などのメチルエーテルとエチルエーテルとの混合エーテル化ベンゾグアナミン樹脂；マイコート136〔以上、三井サイテック社製〕、ニカラックSB-255、ニカラックSB-355、ニカラックBX-37、ニカラックBX-4000〔以上、いずれも三和ケミカル社製〕などのメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化ベンゾグアナミン樹脂；マイコート1128〔以上、三井サイテック社製〕などのブチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂などを挙げることができる。

[0047] 尿素樹脂は、尿素とホルムアルデヒドとの縮合反応で得られ、溶剤又は水に溶解又は分散できる。ポリイソシアネート化合物は、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り、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；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、ダイマー酸ジイソシアネート、及びリジンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート及びシクロペンタンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート；該ポリイソシアネートのビユーレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物；これらのポリイソシアネートと低分子量もしくは高分子量のポリオール化合物（例えば、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなど）とをイソシアネート基過剰で反応させてなる遊離イソシアネート基含有プレポリマーなどが挙げられる。さらに、これらのポリイソシアネート化合物の遊離イソシアネート基をフェノール化合物、オキシム化合物、活性メチレン化合物、ラクタム化合物、アルコール化合物、メルカプタン化合物、酸アミド系化合物、イミド系化合物、アミン系化合物、イミダゾール系化合物、尿素系化合物、カルバミン酸系化合物、及びイミン系化合物などのブロック剤で封鎖したブロックポリイソシアネートも使用することができる。

[0048] 水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との混合割合としては、両者の固形分合計100質量部にに基づき、固形分量で水酸基含有樹脂（a）60～95質量部、好ましくは70～90質量部、架橋剤（b）5～40質量部、好ましくは10～30質量部であることが、下地素材との付着性、硬化性の点から好適である。

[0049] また、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計量は、本発明の塗料組成物固形分合計量に対して、通常20～95質量%、より好ましくは35～85質量%である。

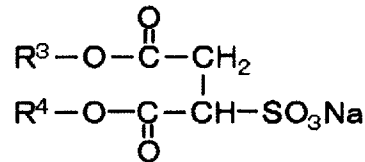
[0050] スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）

本発明の塗料組成物は、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）を含有する。本発明の塗料組成物による塗膜中にスルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）が存在することによって、塗膜表面に固着した汚染物質の洗浄性を高めることができる。

- [0051] スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）としては、例えば、モノアルキルスルホコハク酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、スルホコハク酸アルキル二塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二塩、アルキルアミノオキサイドビストリデシルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ジシクロヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ジアミルスルホコハク酸ナトリウム、ジイソブチルスルホコハク酸ナトリウム、イソデシルスルホコハク酸ジナトリウム、N-オクタデシルスルホコハク酸アミドジナトリウム、N-（1，2-ジカルボキシエチル）-N-オクタデシルスルホコハク酸アミドテトラナトリウム等のスルホコハク酸系のアニオン性界面活性剤；例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸系のアニオン性界面活性剤；ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸系のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸アンモニウム塩等のポリオキシアルキレン基を有する硫酸エステルアンモニウム塩系のアニオン性界面活性剤；モノ又はジドデシルジフェニルオキシドジスルホン酸ナトリウム、ジイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム、アルキルスルホ酢酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等が挙げられる。
- これらのスルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0052] 上記のスルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤 (c) の中でも、スルホコハク酸系のアニオン性界面活性剤、特に下記の式 (2) で表される構造式のジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩が、耐汚染性の向上に特に好ましい。

[0053] [化1]



式 (2)

(式 (2) 中の R^3 、 R^4 は、それぞれ同一又は異なって炭素数 1 ～ 15 のアルキル基を表す)

[0054] なお、スルホコハク酸系のアニオン性界面活性剤の市販品としては、花王社製の「ペレックス O T P」、「ペレックス T R」、「ペレックス C S」、「ペレックス T A」；日本乳化剤社製の「ニューコール 290-A」、「ニューコール 290-M」、「ニューコール 291-M」、「ニューコール 291-P G」、「ニューコール 291-G L」、「ニューコール 292-P G」、「ニューコール 293」；第一工業製薬 (株) 製の「ネオコール S W-C」、「ネオコール Y S K」、「ネオコール P」が挙げられる。

[0055] なお、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤 (c) の配合量は、水酸基含有樹脂 (a) と架橋剤 (b) との固形分合計 100 質量部に対して、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤 (c) を 1 ～ 20 質量部、好ましくは 2 ～ 10 質量部であることが、耐汚染性、塗膜硬度、及び加工性に優れた塗膜を得ることができる点から好適である。

[0056] 共重合体樹脂 (d)

本発明の塗料組成物中に共重合体樹脂 (d) を含有することによって、得られた塗膜中にアニオン性界面活性剤 (c) が保持される効果が得られ、耐汚染性の持続性を確保できる。

[0057] 共重合体樹脂（d）は、アミノ基又は第4級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマー（d 1 1）、窒素原子含有複素環を有する重合性不飽和モノマー（d 1 2）、及びN-置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド化合物（d 1 3）から選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマー（d 1）と、その他の重合性不飽和モノマー（d 2）とのモノマー混合物を共重合することにより得られる。また、共重合体樹脂（d）は中和して使用することもできる。

[0058] 以下、アミノ基又は第4級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマー（d 1 1）、窒素原子含有複素環を有する重合性不飽和モノマー（d 1 2）及びN-置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド化合物（d 1 3）から選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマー（d 1）を「重合性不飽和モノマー（d 1）」と称することがある。

[0059] アミノ基又は第4級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマー（d 1 1）としては、例えばアミノエチル（メタ）アクリレート、N-*t*-ブチルアミノエチル（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-ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノブチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリルアミドなどのアミノ基含有（メタ）アクリルアミド化合物等のアミノ基含有アミノアルキル（メタ）アクリレートモノマー、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（アクリエステルDMC、商品名、三菱レイヨン社製）等の第4級アンモニウム塩基含有不飽和モノマー等を挙げることができる。

[0060] 窒素原子含有複素環を有する重合性不飽和モノマー（d 1 2）としては、

例えば、(1) 例えば、1-ビニル-2-ピロリドン、1-ビニル-3-ピロリドン等のビニルピロピドン化合物、(2) 例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等のビニルピリジン化合物、(3) 例えば、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール等のビニルイミダゾール化合物、(4) 例えば、2-ビニルキノリン等のビニルキノリン化合物、(5) 例えば、3-ビニルピペリジン、N-メチル-3-ビニルピペリジン等のビニルピペリジン化合物、(6) 例えば、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリンのモルホリン化合物等を挙げることができる。これらの窒素原子含有複素環を有する重合性不飽和モノマー(d 1 2)のうち、(1) ビニルピロピドン化合物(好ましくは1-ビニル-2-ピロリドン等)、(3) ビニルイミダゾール化合物、(6) モルホリン化合物等が好ましく、(1) ビニルピロピドン化合物、(6) モルホリン化合物がより好ましい。

[0061] N-置換されていてもよい(メタ)アクリルアミド化合物(d 1 3)としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドブチルエーテル、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、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、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチル、N-エチルアクリルアミド、N-メチル、N-エチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリル

ルアミドメチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドメチルエーテル、N-メチロールアクリルアミドエチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドエチルエーテル、N-メチロールアクリルアミドプロピルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドプロピルエーテル、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドブチルエーテル等を挙げることができる。なお、N-置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド化合物（d 1 3）は、アミノ基を有しないモノマーである。これらのモノマーは、それぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0062] その他の重合性不飽和モノマー（d 2）としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の多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、ポリブチレングリコールなどのポリエーテルポリオールと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有重合性不飽和モノマーとのモノエーテル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートに ϵ -カプロラク톤を開環重合させて得られる ϵ -カプロラク톤変性ビニルモノマー（例えば、「プラクセルFA-1」、「プラクセルFA-2」、「プラクセル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））などの水酸基含有重合性不飽和モノマー；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、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、s-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（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、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（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「大阪有機化学社製」、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートなどの炭素数 1 ～ 24 の環構造を含んでいてもよいアクリル酸エステル化合物又はメタクリル酸エステル化合物；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香環含有ビニル化合物；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルのニトリル化合物；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、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、N-グリシジルアクリルアミド、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有ビニル化合物；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有ビニル化合物；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ハイミック酸などの酸無水物基含有ビニル化合物などが挙げられる。これらは 1 種で又は 2 種以上を組合せて使用することができる。

[0063] 共重合体樹脂（d）を製造する際の重合性不飽和モノマー（d1）、その他の重合性不飽和モノマー（d2）の配合量は、共重合体樹脂（d）を構成する全モノマー成分の合計量に対して、重合性不飽和モノマー（d1）：20～70質量%、好ましくは30～65質量%、その他の重合性不飽和モノマー（d2）：30～80質量%、好ましくは35～70質量%の範囲内にあることが塗膜性能向上の為に望ましい。

[0064] 特に、共重合体樹脂（d）を構成する全モノマーの合計量に対して、アミノ基又は第4級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマー（d11）1～30質量%、好ましくは5～25質量%、窒素原子含有複素環を有する重合性不飽和モノマー（d12）5～60質量%、好ましくは10～55質量%

、N-置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド化合物（d 1 3）0～20質量%、好ましくは0～15質量%（なお「0質量%」は配合しないことを表す）、及びその他の重合性不飽和モノマー（d 2）30～80質量%、好ましくは35～70質量%の範囲内にあることが、塗膜における耐汚染性の持続性と塗膜硬度、加工性の点から好適である。

[0065] 上記重合性不飽和モノマー（d 1）及びその他の重合性不飽和モノマー（d 2）からなるモノマー混合物を共重合して共重合体樹脂（d）を得る方法としては、それ自体既知のラジカル重合方法が好適に用いられ、塊状重合法、溶液重合法、塊状重合後に、懸濁重合を行う塊状-懸濁二段重合法等を用いることができる。

[0066] 共重合体樹脂（d）の製造において重合開始剤は、アクリル重合体等の製法で一般的に用いられている重合開始剤が用いられ、その量は、通常、重合性不飽和モノマー（d 1）及びその他の重合性不飽和モノマー（d 2）の合計量に対して、0.1～20質量%の範囲内である。

[0067] 上記重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2-メチルブチロニトリル、アゾビスジバレロニトリル等のアゾ系重合開始剤；t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 2-ビス（4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン等の有機過酸化物系の重合開始剤などを挙げることができる。

[0068] 共重合体樹脂（d）を得る方法としては、公知の任意の方法を用いることができるが、なかでも溶液重合法が好適である。溶液重合法による方法としては、例えば前記モノマー混合物を有機溶媒に溶解又は分解せしめ、重合開始剤の存在下で、通常80℃～200℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法を挙げることができる。反応時間は、通常1～10時間が好適である。

[0069] 上記有機溶媒としては、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イ

ソブチル、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等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、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、イソブタノール等のアルコール系溶剤；*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、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等のエーテル系溶剤；コスモ石油社製のスワゾール310、スワゾール1000、スワゾール1500等の芳香族石油系溶剤等を挙げることができる。

[0070] これらの有機溶剤は1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。共重合時において、上記有機溶剤は、重合性不飽和モノマー（d1）及びその他の重合性不飽和モノマー（d2）の合計量に対して、通常、400質量%以下となる範囲で使用される。

[0071] 共重合体樹脂（d）を得る共重合反応において、モノマー成分や重合開始剤の添加方法は特に制約されるものではないが、重合開始剤は重合初期に一括仕込みするよりも重合初期から重合後期にわたって分割滴下することが、不良な架橋物の生成の抑制などの点から好適である。

[0072] 上記共重合反応によって得ることができる共重合体樹脂（d）は、重量平均分子量が5,000～30,000、より好ましくは8,000～20,000の範囲であることが、樹脂製造時の取り扱い易さ（著しく高くない樹脂粘度）、塗膜の塗膜硬度、加工性の点から適している。

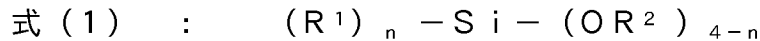
[0073] アミン価は5～90mg KOH/g、好ましくは10～60mg KOH/g、水酸基価は5～70mg KOH/g、好ましくは10～60mg KOH/gの範囲が加工性の点から好適であることが貯蔵安定性などの点から好ましい。

[0074] このような共重合体樹脂（d）の配合量は、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計100質量部に対して、0.1～20質量部、好ましくは2～16質量部、さらに好ましくは3～10質量部であることが、耐

汚染性と塗膜硬度、加工性に優れた塗膜を得ることができることから好適である。

[0075] オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）

本発明の塗料組成物は、下記式（1）で表されるオルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）を含むものである。



（式（1）中、 R^1 はエポキシ基又はメルカプト基で置換されていてもよい炭素数1～18のアルキル基又はフェニル基であり、 R^2 は炭素数が1～6のアルキル基であり、 n は0または1である）

[0076] 上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）は、塗布後に効率よく基材表面で耐汚染性が持続するために使用されるものであり、この効果の観点から、上記オルガノシリケートの縮合物がより好ましい。

[0077] なお本発明の塗料組成物を塗装して得られた塗膜は、前記スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）とオルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）との併存によって、長期の耐汚染性に優れたものである。

[0078] 上記一般式における R^1 の具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、グリシジル、メチルグリシジル（2-メチルグリシジル）、メルカプトメチル、2-メルカプトエチル、2-メルカプトプロピル、3-メルカプトプロピル、4-メルカプトブチル、フェニル、 p -メルカプトフェニル基などを挙げることができる。

[0079] オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）のオルガノシリケートの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキシシランなどの4官能シラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソ

プロポキシシラン、メチルトリ n-ブトキシシラン、メチルトリイソブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ n-ブトキシシラン、フェニルトリイソブトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ラウリルトリメトキシシラン、ラウリルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトエチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、メルカプトエチルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン等の 3 官能シランが挙げられる。

[0080] 上記オルガノシリケートの縮合物としては、これらの 4 官能もしくは 3 官能シランの 1 種又は 2 種以上の組合せでの縮合物などが挙げられる。

[0081] オルガノシリケートの縮合物は、常法により製造することができ、また、オルガノシリケートの縮合物の市販品としては、例えば、MKC シリケート MS 5 1、MKC シリケート MS 5 6、MKC シリケート MS 5 7、MKC シリケート MS 5 6 S、MKC シリケート MS 5 6 SB 5、MKC シリケート MS 5 8 B 1 5、MKC シリケート MS 5 8 B 3 0、MKC シリケート ES 4 0、MKC シリケート EMS 3 1、MKC シリケート BTS（以上、いずれも三菱化学（株）製、商品名）、メチルシリケート 5 1、エチルシリケート 4 0、エチルシリケート 4 0 T、エチルシリケート 4 8（以上、いずれもコルコート（株）製、商品名）、KR 5 0 0、KR 9 2 1 8、X-4 1-1 8 0 5、X-4 1-1 8 1 0、X-4 1-1 8 1 8、X-4 1-1 0 5 3、X-4 1-1 0 5 6（以上、いずれも信越化学工業（株）製、商品名）等を挙げることができる。

[0082] 本発明の塗料組成物においては、オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）は、単独で用いてもよいし、2 種以上を組合せて用いてもよい。前記一般式で表わされるオルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）において、OR²基としてメトキシ基と炭素原子数 2～6 のアルコキシ基とを有し

、メトキシ基／炭素原子数 2～6 のアルコキシ基の数の比が 95／5～30／70 の範囲内であることが、貯蔵安定性の面から好適である。

[0083] 本発明の塗料組成物において、オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）の配合量は、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計 100 質量部に対して、オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）を 0.1～10 質量部、好ましくは 0.2～8 質量部、さらに好ましくは 0.3～5 質量部であることが、貯蔵安定性、耐汚染性と塗膜硬度、加工性に優れた塗膜を得ることができることから好適である。

[0084] 尿素樹脂粒子（f）

本発明の塗料組成物は、尿素樹脂粒子（f）を配合することで、塗膜の光沢を低下させることができ、例えば 60 度鏡面光沢度が 1～65、好ましくは 60 度鏡面光沢度が 5～55 の艶消塗膜を得ることができる。

[0085] 上記尿素樹脂粒子（f）は、尿素とアルデヒド成分との縮合反応により得られた樹脂を粉碎処理した粉末状のもので、平均粒子径 1～10 μm 、好ましくは 2～8 μm のものが適している。上記平均粒子径は、マイクロトラック粒度分布測定装置（商品名「MT3300」、日機装社製）を使用し、レーザー回折散乱法により測定された体積基準粒度分布のメジアン径（d50）の値である。

[0086] アルデヒド成分としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が使用可能である。この中でもホルムアルデヒドを用いた場合、縮合反応が進み易く好都合である。

[0087] 尿素樹脂粒子（f）の市販品としては、パーゴパック M3、パーゴパック M4、パーゴパック M5（以上、ロンザジャパン社製、商品名）、SOOFINE JJ POWDER（杭州精彩化工社製、商品名）等が挙げられる。

[0088] 本発明の塗料組成物に、必要に応じて配合される尿素樹脂粒子（f）は、艶消し塗膜とする場合に、所望の艶消塗膜の度合に応じて配合され、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計 100 質量部に対して通常、

尿素樹脂粒子（f）量が１～５０質量部、好ましくは２～３０質量部、さらに好ましくは３～１５質量部の範囲内であることが、塗料安定性、艶消塗膜を得る面から望ましい。

[0089] また、本発明の塗料組成物には、必要に応じて、潤滑性付与剤、着色顔料及び体質顔料などの顔料、硬化触媒、顔料分散剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、消泡剤、表面調整剤、上記アニオン性界面活性剤（c）とは異なる界面活性剤等の塗料添加剤、シリカ微粉末、脱水剤等のその他の艶消し剤、有機溶剤等、その他の樹脂、従来から塗料に使用されている公知の材料も使用できる。

[0090] 本発明の塗料組成物は、貯蔵安定性が良好であるが、脱水剤を添加することによって、さらに貯蔵安定性を向上できる。脱水剤としては、オルト酢酸メチル、オルト蟻酸メチルが挙げられる。

[0091] 本発明において脱水剤を配合する場合には、脱水剤の配合割合は、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計１００質量部に対して、１～２０質量部、好ましくは２～１５質量部、さらに好ましくは３～１０質量部であることが、貯蔵安定性の向上の面から望ましい。

[0092] 上記潤滑性付与剤としては、塗面外観を劣化させず、塗膜表面に滑り性を付与することができるものであれば、従来、塗料分野で既知の潤滑剤を使用することができ、代表例として、例えば、ポリエチレンワックスなどのポリオレフィンワックス；ポリエーテル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、高級アルコキシ変性シリコーンオイルなどの変性シリコーンオイル；マイクロクリスタリンワックスなどパラフィンワックス；モンタンワックス、ラノリンワックス、カルナウバワックス、蜜ロウ、鯨ロウなどの脂肪酸エステルワックス、四フッ化エチレンなどのフッ素系ワックスを挙げることができる。

[0093] 上記顔料としては、具体的には、チタン白、亜鉛華などの白色顔料；シアニンプルー、インダスレンブルーなどの青色顔料；シアニングリーン、緑青などの緑色顔料；アゾ系やキナクリドン系などの有機赤色顔料、ベンガラ、

ベンガラなどの赤色顔料；ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、イソインドリン系及びキノフタロン系などの有機黄色顔料、チタンイエロー、黄鉛、黄色酸化鉄などの黄色顔料；カーボンブラック、黒鉛、松煙などの黒色顔料等の着色顔料；クレー、タルク、バリタ、炭酸カルシウム等の体質顔料；トリポリリン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、五酸化バナジウムなどの防錆顔料；を挙げることができる。顔料は、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計量100質量部に対して、通常10～300質量部、好ましくは20～150質量部（塗料組成物の固形分合計量に対して通常3～70質量%、好ましくは8～50質量%）が含まれる。

[0094] 例えば、硬化触媒は、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との反応を促進するために必要に応じて配合されるものであり、架橋剤（b）がアミノ樹脂である場合には、スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物が好適に用いられる。

[0095] 上記スルホン酸化合物の代表例としては、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などを挙げることができる。スルホン酸化合物のアミン中和物におけるアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであってもよい。これらのうち、塗料安定性、反応促進効果、得られる塗膜物性などの点から、p-トルエンスルホン酸のアミン中和物及び／又はドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物が好適である。

[0096] 架橋剤（b）が、ブロック化ポリイソシアネート化合物である場合には、硬化触媒としては、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、モノブチル錫トリオクテート、2-エチルヘキシン酸鉛、オクチル酸亜鉛などの有機金属化合物を挙げることができる。硬化触媒は、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計量100質量部に対して、0.1～5.0質量部、好ましくは0.2～1.5質量部が適している。

[0097] 本発明の塗料組成物は、水酸基含有樹脂（a）、架橋剤（b）、スルホン酸基又はスルホン酸塩基含有のアニオン性界面活性剤（c）、共重合体樹脂（d）、並びにオルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）、必要に応じて尿素樹脂粒子（f）、及び上記その他の成分を均一に混合して得ることができる。

[0098] 本発明の塗膜形成方法

本発明の塗料組成物を塗装するに際しては、フォードカップNo. 4（20℃）で10～100秒間の範囲の粘度が得られるよう、固形分濃度を20～60質量％の範囲内に調整することが好ましい。

[0099] 本発明の塗料組成物を用いた塗膜形成方法は、金属板上の片面又は両面上に、プライマー塗膜を形成し、プライマー塗膜の少なくとも片面上に、塗料組成物による上塗塗膜を形成することを特徴とする。

[0100] 詳細には、被塗物である金属板は、冷延鋼板、溶融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、合金亜鉛メッキ鋼板（鉄－亜鉛、アルミニウム－亜鉛、ニッケル－亜鉛などの合金亜鉛メッキ鋼板）、アルミニウム板、ステンレス鋼板、銅板、銅メッキ鋼板、錫メッキ鋼板等が挙げられる。

[0101] 金属板に塗装する場合に被塗装材である金属表面が油等汚染物質で汚染されていなければそのまま塗装してもかまわないが、塗膜との間の付着性、耐食性を改善するために公知の金属表面処理を施すのが望ましい。これら公知の表面処理方法としてリン酸塩系表面処理、クロム酸塩系表面処理、ジルコニウム系表面処理などが挙げられる。

[0102] 金属板上にプライマー塗膜を形成するプライマーとしては、着色カラー鋼板塗装分野、産業用機械塗装分野、金属部品塗装分野等で用いられる公知のプライマーを適用することができる。環境保護の観点から、クロム系防錆成分を含有しないクロムフリープライマー塗料を使用することが好ましい。

[0103] クロムフリープライマー塗料は、被塗装材の種類、金属表面処理の種類によって適宜選択されるが、特にエポキシ系、ポリエステル系プライマー塗料及びそれらの変性プライマー塗料が好適であり、加工性が特に要求される場

合はポリエステル系プライマー塗料が好適である。プライマー塗料は、プライマー塗膜厚が、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ となるようにロール塗装、スプレー塗装等公知の塗装方法により塗装され、通常、雰囲気温度 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で5秒間～1時間程度、コイルコート塗装する場合には、好ましくは、素材到達最高温度が $140 \sim 250^\circ\text{C}$ となる条件で15秒間～120秒間加熱して硬化させる。

[0104] プライマー塗膜は一層であってもよいし、第1のプライマー塗膜の上に第2のプライマー塗膜（中塗塗膜）が形成された二層であってもよい。プライマー塗膜を二層とする場合、第1のプライマー塗膜に防食機能を持たせ、第2のプライマー塗膜（中塗塗膜）に、加工性、耐チップング性能を持たせるなど、二層のプライマー塗膜に異なる機能を持たせることもできる。

[0105] 本発明の塗膜形成方法における本塗料組成物は、上記プライマー塗膜の少なくとも片面上に塗装される。塗装方法としては、カーテン塗装、ロールコート塗装、浸漬塗装及びスプレー塗装等を挙げることができ、通常、乾燥後の塗膜厚が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $8 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内となるように塗装される。

[0106] 本発明の塗料組成物をコイルコート塗装する場合、その塗装方法に制限はないがコイルコート塗装の経済性からカーテン塗装、ロールコーター塗装が推奨される。ロールコーター塗装を適用する場合には、実用的には通常の2本ロールによるボトムフィード方式（いわゆる、リバース塗装、ナチュラル塗装）が好適に行われるが、塗面の均一性を最良のものにするため3本ロールによるトップフィードもしくはボトムフィード方式を行うこともできる。

[0107] 本発明に係る塗膜の形成方法は、上記工程で得られた本発明の塗料組成物の塗膜を硬化する工程を含んでいてもよい。本発明の塗料組成物による塗膜の硬化条件は、通常、素材到達最高温度 $120 \sim 260^\circ\text{C}$ で15秒間～30分間程度である。コイルコーティングなどによって塗装するプレコート塗装分野においては、通常、素材到達最高温度 $160 \sim 260^\circ\text{C}$ で焼付時間15～90秒間の範囲で行なわれる。

- [0108] さらに、本発明組成物中に、尿素樹脂粒子（f）を添加した塗料組成物による艶消し塗膜は、汚染物質が固着し難く、艶消し塗膜においても耐汚染性を向上することができたものである。

実施例

- [0109] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例により何ら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とする。

[0110] 水酸基含有ポリエステル樹脂（a）の製造

製造例1 ポリエステル樹脂溶液の製造（a1成分）

温度計、攪拌機、加熱装置及び精留塔を具備した反応装置に、イソフタル酸1079部、アジピン酸407部、ネオペンチルグリコール466部及びトリメチロールプロパン802部を仕込み、160℃まで昇温し、さらに160℃～230℃まで3時間かけて徐々に昇温した。

- [0111] 次いで、230℃で30分間反応を続けた後、精留塔を水分離機と置換し、内容部にキシレン124部を加え水分離機にもキシレンを入れて、水とキシレンとを共沸させて縮合水を除去し、酸価が10mg KOH/gになるまで反応させ、冷却し、反応物にシクロヘキサノン855部を加えて、固形分55%のポリエステル樹脂溶液を得た。得られた樹脂は、水酸基価184mg KOH/g、数平均分子量3,400を有していた。

[0112] 製造例2 アクリル樹脂溶液の製造（a2成分）

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却機及び滴下装置をつけた反応容器に、酢酸ブチル480部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら130℃に加熱した後、その温度を保持しながら滴下装置から、スチレン200部、メチルメタクリレート290部、シクロヘキシルメタクリレート250部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート260部及び2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル50部）の混合溶液を3時間かけて滴下した。

- [0113] 滴下終了後、反応物を130℃で1時間熟成し、シクロヘキサノンで固形分を調整して樹脂固形分55%のアクリル樹脂溶液を得た。得られた樹脂は

、水酸基価 107 mg KOH/g、数平均分子量 8,000 を有していた。

[0114] 共重合体樹脂 (d) の製造例

製造例 3 共重合体樹脂 (d) No. 1 溶液の製造

温度計、還流冷却器、及び攪拌機を備えた内容積 4 リットルのフラスコに、スワゾール 1000 (コスモ石油 (株) 製、芳香族炭化水素系有機溶剤) 28 部及びトルエン 85 部を加え、次いで N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 12 部、1-ビニル-2-ピロリドン 52 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 13 部、2-エチルヘキシルメタクリレート 23 部及びアゾビスメチルブチロニトリル 4 部の混合物を、窒素ガス下で 110℃において反応させた。

[0115] 次に、トルエンで固形分を調整し、固形分 55 質量%の共重合体樹脂 (d) No. 1 溶液を得た。共重合体樹脂 (d) No. 1 の樹脂固形分は、アミン価 42 mg KOH/g、水酸基価 56 mg KOH/g、重量平均分子量 10,000 であった。

[0116] 製造例 4 ~ 14 共重合体樹脂 (d) No. 2 ~ No. 12 溶液の製造

表 1 に示す組成のモノマー混合物を使用する以外は、製造例 3 と同様にして、共重合体樹脂 (d) No. 2 ~ No. 12 溶液を得た。

[0117]

[表1]

表 1		製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 10	製造例 11	製造例 12	製造例 13	製造例 14
配合内容	共重合体樹脂(d)												
	d1	d11	N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート										
			アクリエスチルDMC78 (注1)										
		d12	1-ビニル-2-ピロリドン										
			1-ビニル-3-ピロリドン										
			1-ビニル-2-メチルイミダゾール										
	d13	アクリロイルモルホリン											
		N-メチルアクリルアミド											
		d2	2-ヒドロキシエチルメタクリレート										
	2-エチルヘキシルメタクリレート												
	ブラクセルFM-3 (注2)												
メチルメタアクリレート													
樹脂特徴	アゾビスメチルブチロニトリル												
	アミン値 (mg KOH/g)												
	水酸基値 (mg KOH/g)												
	重量平均分子量 (Mw)												

(注1) アクリエステルDMC78：三菱レイヨン社製、商品名、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、第4級アンモニウ

ム塩基含有重合性飽和モノマー

(注2) プラクセルFM-3 : ダイセル化学工業株式会社製、商品名、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマー

[0118] 実施例1 塗料組成物No. 1の製造

製造例1で得たポリエステル樹脂溶液80部(固形分)、サイメル303(注4)20部(固形分)、ニューコール291-GL(注6)5部、製造例3で得た共重合体樹脂No. 1を5部(固形分)、SMKCシリケートMS56S(注9)2.5部(固形分)、及びタイペークCR-95(注14)120部、ドデシルベンゼンスルホン酸0.5部に、有機溶剤(シクロヘキサノン/スワゾール1500=40/60(質量比)の混合溶剤)を加えて希釈し、粘度80秒(フォードカップ#4、25℃)の塗料組成物No. 1を得た。

[0119] 実施例2~30 塗料組成物No. 2~No. 30の製造

表2及び表3に示す配合内容とする以外は、実施例1と同様にして、塗料組成物No. 2~No. 30を得た。

[0120]

[表2]

表2		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
配合内容		塗料組成物														
(a)成分	製造時に得たポリエステル樹脂溶液 (a1)	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15
	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
(b)成分	ハイロンKS-1430V (注3)											80	80	80	80	80
	サイマル303 (注4)	20	20	20	20	20	20	20	20			15	15	20	20	20
	ブロックポリイソシアネート化合物A (注5)									20	20	5	5			
(c)成分	ニューコール291-GL (注6)	5	5	5	5			5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ニューコール292-PG (注7)					5										
	ニューコール293 (注8)						5									
(d)成分	共重合体樹脂No. 1	5				5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	共重合体樹脂No. 2		5													
	共重合体樹脂No. 3			5												
	共重合体樹脂No. 4				5											
(e)成分	SMKCシリケートMS56S (注9)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5			2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	SMKCシリケートMS58B30 (注10)							0.3								
(f)成分	X-41-1805 (注11)								5							
	SOOFINE JU POWDER (注12)										10	2	5	10	25	45
	サイリシア445 (注13)															
その他の成分	タイペークOR-95 (注14)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	ドデシルベンゼンスルホン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	オルト酢酸メチル															
試験結果		貯蔵安定性 (注15)														
	初期の後面外観 (注16)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	鉛筆硬度 (注17)	4H	4H	3H	3H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	3H	3H
屋外曝露試験 (注18)	曝露開始から3ヶ月後	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	曝露開始から12ヶ月後	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	加工性 (注19)	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	60度鏡面光沢度 (注20)	79	81	82	80	78	84	79	81	80	12	63	38	13	8	4
	総合評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

配合における数値は固形分量(質量部)を表わす

[表3]

表3(表20つぎ)																
塗料組成物																
(a)成分	製造例1で得たポリエステル樹脂溶液 (a1)	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
(b)成分	製造例2で得たアクリル樹脂溶液 (a2)	80	80	80	80						80	80	20	80		
(c)成分	サイメル303 (注4)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ブロックポリイソシアネート化合物A (注5)															
	ニューコール291-GL (注6)	1	8	15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ニューコール292-PG (注7)															
(d)成分	ニューコール293 (注8)															5
	共重合体樹脂No. 1	5	5	5	15					1	20	5	5	5	5	5
	共重合体樹脂No. 9					5										
	共重合体樹脂No. 10						5									
(e)成分	共重合体樹脂No. 11							5								
	共重合体樹脂No. 12								5							
	SMKCシグレートMS56S (注9)														2.5	2.5
	SMKCシグレートMS56B30 (注10)	5	1	0.5	0.5	2.5	2.5	2.5	2.5		5	0.1	2.5	2.5		
(f)成分	X-41-1805 (注11)															
	SOOFINE JJ POWDER (注12)	10	10	10	10											
	サイリシア445 (注13)													20		
その他の成分	タイベークOR-95 (注14)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	ドデシルベンゼンスルホン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
オルト酢酸メチル																
試験結果	貯蔵安定性 (注15)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	S	S
	初期の塗面外観 (注16)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	鉛筆硬度 (注17)	4H	4H	3H	3H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
	屋外曝露試験 (注18)	A	S	S	S	S	S	S	A	S	S	S	S	A	S	S
試験結果	暴露開始から3ヶ月後	A	S	S	S	S	A	A	A	S	S	S	S	A	S	S
	暴露開始から12ヶ月後	A	A	A	A	S	S	S	S	S	S	A	A	A	S	S
	加工性 (注19)	A	A	A	A	S	S	S	S	S	S	A	A	A	S	S
試験結果	60度線面光沢度 (注20)	11	12	10	10	79	85	81	80	82	80	84	81	3	79	78
	総合評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

配合における数値は固形分量(質量部)を表わす

配合における数値は固形分量(質量部)を表わす

(注3) バイロンKS-1430V：東洋紡績（株）社製、ポリエステル樹脂、数平均分子量12,000、水酸基価11mg KOH/g、ガラス転移点1℃

(注4) サイメル303：日本サイテックインダストリーズ株式会社製、商

品名、メチルエーテル化メラミン樹脂

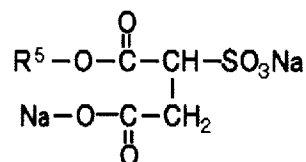
(注5) ブロックポリイソシアネート化合物A：ヘキサメチレンジイソシアネート3量体のオキシムブロック化物、固形分37質量%、NCO含有率3.6%

(注6) ニューコール291-GL：商品名、日本乳化剤株式会社、前記式(2)で示される構造式のジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩

(注7) ニューコール292-PG：商品名、日本乳化剤株式会社、前記式(2)で示される構造式のジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩

(注8) ニューコール293：商品名、日本乳化剤株式会社、下記式(3)で表される構造式のモノアルキルスルホコハク酸ジナトリウム塩

[0122] [化2]



式(3)

(式中のR⁵は、炭素数1～15のアルキル基を表す)

(注9) MKCシリケートMS56S：三菱化学(株)製、商品名、テトラメトキシシランの縮合物であるメチルエステル化シリケート。

(注10) MKCシリケートMS58B30：三菱化学(株)製、商品名、テトラアルコキシシランの縮合物であるメチル／ブチル混合エステル化シリケート、メチル／ブチル数の比率は70／30。

(注11) X-41-1805：信越化学工業(株)製、商品名、メルカプトアルキル基含有トリアルコキシシランの縮合物、メルカプトアルキル基の炭素数は18以下、アルコキシ基の炭素数は6以下である。

(注12) SOOFINE JJ POWDER：杭州精彩化工社製、商品名、尿素樹脂粒子、平均粒子径2.5 μm

(注13) サイリシア445：富士シリシア化学社製、商品名、シリカ微粉末、艶消し剤

(注14) タイペークCR-95：石原産業社製、商品名、チタン白。

[0123] 比較例1 塗料組成物No. 31の製造

製造例1で得たポリエステル樹脂溶液80部（固形分）、サイメル303（注4）20部（固形分）、製造例3で得た共重合体樹脂No. 1を5部（固形分）、SMKCシリケートMS56S（注9）2.5部（固形分）、及びタイペークCR-95（注14）120部、ドデシルベンゼンスルホン酸0.5部に、有機溶剤（シクロヘキサノン／スワゾール1500、40／60の混合溶剤）を加えて希釈し、粘度80秒（フォードカップ#4、25℃）の塗料組成物No. 31を得た。

[0124] 比較例2～14 塗料組成物No. 32～No. 44の製造

表4に示す配合内容とする以外は、比較例1と同様にして、塗料組成物No. 32～No. 44を得た。

[0125]

[表4]

表4		比較例													
配合内容		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
(a)成分	塗料組成物	No. 31	No. 32	No. 33	No. 34	No. 35	No. 36	No. 37	No. 38	No. 39	No. 40	No. 41	No. 42	No. 43	No. 44
	製造例1で得たポリエステル樹脂溶液 (a1)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
(b)成分	製造例2で得たアクリル樹脂溶液 (a2)														
	バイロンKS-1430V (注3)														
(c)成分	サイメル303 (注4)	20	20	20	20	20	20	15	15	20	20	20	20	20	20
	ブロックポリイソシアネート化合物A (注5)							5	5						
(d)成分	ニューコール291-GL (注6)			5	5		1	25	5	5	5	5	5		5
	ニューコール292-PG (注7)					5									
(e)成分	ニューコール293 (注8)														
	共重合体樹脂No. 1	5	5		5	5	5	5	25					5	
(f)成分	共重合体樹脂No. 5									5					
	共重合体樹脂No. 6										5				
(g)成分	共重合体樹脂No. 7											5			
	共重合体樹脂No. 8												5		
(h)成分	SMKCシリケートMS56S (注9)	2.5		2.5			11	1	1	2.5	2.5	2.5	2.5		
	SMKCシリケートMS58B30 (注10)		2.5												
(i)成分	SOOFINE JJ POWDER (注12)													10	
	サイリンA445 (注13)														10
その他の成分	タイベークCR-95 (注14)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	ドデシルベンゼンスルホン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験結果	オルト酢酸メチル														
	貯蔵安定性 (注15)	A	A	A	A	A	C	B	B	A	A	C	A	A	A
試験結果	初期の塗面外観 (注16)	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A
	鉛筆硬度 (注17)	4H	4H	4H	4H	4H	4H	2H	2H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
試験結果	暴露開始から3ヶ月後	B	B	B	B	B	A	A	A	B	B	B	B	B	B
	暴露開始から12ヶ月後	B	B	B	C	C	A	A	A	B	B	B	B	C	C
試験結果	加工性 (注19)	S	S	S	S	S	A	A	A	S	S	B	B	A	B
	60度鏡面光沢度 (注20)	76	76	75	76	79	79	70	81	80	83	85	81	8	5
試験結果	総合評価	B	B	B	C	C	C	B	B	B	B	C	B	C	C

配合における数値は固形分量(質量部)を表わす

[0126] 試験板の作成

乾燥膜厚3 μ mのプライマー塗膜を形成した亜鉛-アルミニウム合金メッキ鋼板 (GL材、板厚0.35mm) 上に、ロールコーターにて、下記実施例

及び比較例で得た塗料組成物N o. 1～N o. 44を乾燥膜厚18 μ mとなるように塗装し、素材到達最高温度が220℃となる条件で40秒間焼き付けて試験板を得た。各試験板を用いて、後記の試験条件に従って、試験した結果を前記表2～表4に示す。

[0127] (注15) 貯蔵安定性：

各塗料組成物を40℃の恒温室に密閉貯蔵し、60日間貯蔵した後の状態を次の基準により評価した。

Sは、塗料組成物を攪拌すると直ぐに貯蔵前の状態に戻り、問題なし

Aは、塗料組成物が沈降してケーキ層がみられるが、10分間未満の攪拌（直径3cmの攪拌羽根を用い500rpm）にて、凝集ブツもなく貯蔵前の状態に戻る。

Bは、塗料組成物が沈降してケーキ層がみられるが、10～60分間の攪拌（直径3cmの攪拌羽根を用い500rpm）にて、凝集ブツ貯蔵前の状態に戻る。

Cは、塗料組成物が沈降してケーキ層がみられ、60分間を越えて攪拌（直径3cmの攪拌羽根を用い500rpm）しても凝集ブツが残る。

[0128] (注16) 初期の塗面外観：

Aは、塗面に、ハジキ、凹み、曇りなどの塗面異常が認められない。

Bは、ハジキ、凹みなどの塗面異常が認められないが、塗面に曇りが認められる。

Cは、塗面にハジキ、凹みなどの塗面異常が認められる。

[0129] (注17) 鉛筆硬度：試験板の塗膜について、JIS K 5600-5-4（1999）に規定する鉛筆引っかき試験を行い、塗膜の破れによる評価を行った。硬度が高いほうが好ましい。

[0130] (注18) 屋外曝露試験：屋外曝露試験片（100×300mm）を、軒先をモデル化した設置台に、塗膜が北側に面するように、垂直から4度の角度を付けて取り付け、東京都大田区の関西ペイント（株）屋上にて曝露試験を行い、「暴露開始から2ヶ月後」及び「暴露開始から12ヶ月後」におい

て、初期塗板との色差 (ΔE) を J I S Z 8 3 7 0 に基づいて、スガ試験機 (株) 製の多光源分光測色計 M S C - 5 N を用いて測定し、以下の基準により評価した。

S は、 ΔE が 1 未満

A は、 ΔE が 1 以上かつ 2 未満

B は、 ΔE が 2 以上かつ 5 未満、

C は、 ΔE が 5 以上。

[0131] (注 1 9) 加工性：20℃の室内において、塗面を外側にして万力にて試験板を 180 度折曲げて、折曲げ部分にワレが発生しなくなる T 数を表示した。T 数とは、折曲げ部分の内側に何もはさまずに 180 度折曲げを行なった場合を 0 T、試験板と同じ厚さの板を 1 枚はさんで折曲げた場合、1 T、2 枚の場合 2 T、・・・ (以下同様) ・・・、6 枚の場合 6 T とした。結果を以下により判定した。

S は、2 T 折曲げ加工において、ワレが認められない

A は、2 T 折曲げ加工ではワレが認められるが、4 T 折曲げ加工においてワレが認められない

B は、4 T 折曲げ加工ではワレが認められるが、6 T 折曲げ加工においてワレが認められない

C は、6 T 折曲げ加工において、ワレが認められる。

[0132] (注 2 0) 60 度鏡面光沢度：

J I S Z 8 7 4 1 (1 9 9 7) に規定の 60 度鏡面光沢度に従い、60 度鏡面反射率を測定した。

[0133] 総合評価

本発明が属する塗料の分野においては、塗料組成物の貯蔵安定性が良好で、かつ屋外暴露時において耐汚染性を維持でき、塗膜硬度が高く、さらに加工性が良好な塗膜を形成できることが望ましい。

従って、下記の基準にて、総合評価を行った：

A 貯蔵安定性、屋外暴露試験 (暴露開始から 2 ヶ月後)、屋外暴露試験

（暴露開始から12ヶ月後）及び加工性が全てS又はAであり、かつ鉛筆硬度が3H以上である

B 貯蔵安定性、屋外暴露試験（暴露開始から2ヶ月後）、屋外暴露試験（暴露開始から12ヶ月後）及び加工性が全てS、A又はBであり、これらの4項目のうち、少なくとも1つがBである

C 貯蔵安定性、屋外暴露試験（暴露開始から2ヶ月後）、屋外暴露試験（暴露開始から12ヶ月後）及び加工性が全てS、A、B又はCであり、これらの4項目のうち、少なくとも1つがCである

産業上の利用可能性

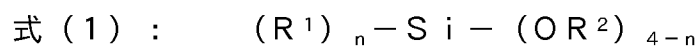
[0134] 貯蔵安定性が良好で、かつ屋外暴露時において耐汚染性を維持でき、さらに塗膜硬度、加工性が良好な塗膜を形成できる塗料組成物を提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 水酸基含有樹脂（a）、架橋剤（b）、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）、共重合体樹脂（d）、並びにオルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）を含む塗料組成物であって、

水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計100質量部に対して、スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）を1～20質量部、該共重合体樹脂（d）を0.1～20質量部、該オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）を0.1～10質量部含有し、

前記共重合体樹脂（d）が、構成する全モノマーの合計量に対して、アミノ基又は第4級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマー（d11）、窒素原子含有複素環を有する重合性不飽和モノマー（d12）及びN-置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド化合物（d13）から選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマー（d1）20～70質量%と、その他の重合性不飽和モノマー（d2）30～80質量%とのモノマー混合物の共重合体樹脂であり、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物（e）は下記式（1）で表される、塗料組成物。



（式（1）中、 R^1 はエポキシ基又はメルカプト基で置換されていてもよい炭素数1～18のアルキル基又はフェニル基であり、 R^2 は炭素数が1～6のアルキル基であり、 n は0又は1である）

[請求項2] 水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計100質量部に対して、水酸基含有樹脂（a）を60～95質量部、架橋剤（b）を5～40質量部の割合で含有する請求項1に記載の塗料組成物。

[請求項3] スルホン酸基又はスルホン酸塩基を含有するアニオン性界面活性剤（c）が、アルキルスルホコハク酸系のアニオン性界面活性剤である請

求項 1 又は 2 に記載の塗料組成物。

- [請求項4] 共重合体樹脂（d）が、構成する全モノマーの合計量に対して、アミノ基又は第 4 級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマー（d 1 1） 1～30 質量％、窒素原子含有複素環を有する重合性不飽和モノマー（d 1 2） 5～60 質量％、N－置換されていてもよい（メタ）アクリルアミド化合物（d 1 3） 0～20 質量％及びその他の重合性不飽和モノマー（d 2） 30～80 質量％のモノマー混合物の共重合樹脂である請求項 1 に記載の塗料組成物。
- [請求項5] 尿素樹脂粒子（f）を、水酸基含有樹脂（a）と架橋剤（b）との固形分合計 100 質量部に対して 1～50 質量部含有する請求項 1 に記載の塗料組成物。
- [請求項6] 金属板上の片面又は両面上に、プライマー塗膜を形成し、プライマー塗膜の少なくとも片面上に請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物による塗膜を形成してなることを特徴とする塗膜形成方法。
- [請求項7] 請求項 6 に記載の塗膜形成方法によって得られた塗装金属板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/06(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/24(2006.01)i, C09D139/04(2006.01)i, C09D183/02(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D183/08(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)

C09D1/00-C09D201/10, B32B1/00-B32B43/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/145223 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 2009-1650 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 9-87576 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 31 March 1997 (31.03.1997), claims; examples & US 5804611 A	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
22 April, 2014 (22.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-81719 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims; paragraphs [0040], [0043]; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 10-67945 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 10 March 1998 (10.03.1998), claims; paragraph [0096] & JP 9-249732 A & JP 10-67844 A & EP 796904 A2 & US 5780530 A & KR 1998018050 A	1-7
Y	WO 2001/062864 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 30 August 2001 (30.08.2001), pages 5, 15 & JP 2002-12828 A & US 7045004 B1 & EP 1433828 A1 & EP 1176178 A1	1-7
Y	JP 2000-309749 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 07 November 2000 (07.11.2000), claims; paragraph [0016] (Family: none)	1-7
Y	JP 2003-128985 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 08 May 2003 (08.05.2003), paragraph [0016]; table 1 (Family: none)	5-7
Y	JP 2005-298686 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), paragraph [0016]; table 1 (Family: none)	5-7
P,A	WO 2013/118575 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051082

The "copolymer resin (d)" in claims 1-7 is considered to correspond to the "hydroxylated resin (a)", from the description, etc. Consequently, claims 1-7 lack the requirement of clearness as provided for in 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. C09D201/06(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/24(2006.01)i,
C09D139/04(2006.01)i, C09D183/02(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D183/08(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. C09D1/00～C09D201/10, B32B1/00～B32B43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2 0 0 9 / 1 4 5 2 2 3 A 1 (関西ペイント株式会社) 2 0 0 9 . 1 2 . 0 3 , [特許請求の範囲][実施例] (ファミリーなし)	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 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

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100-8915
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 Z

9 2 8 5

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2009-1650 A (関西ペイント株式会社) 2009. 01. 08, [特許請求の範囲][実施例] (ファミリーなし)	1~7
Y	J P 9-87576 A (関西ペイント株式会社) 1997. 03. 31, [特許請求の範囲][実施例] & U S 5804611 A	1~7
Y	J P 2008-81719 A (関西ペイント株式会社) 2008. 04. 10, [特許請求の範囲][0040][0043][実施例] (ファミリーなし)	1~7
Y	J P 10-67945 A (日本ペイント株式会社) 1998. 03. 10, [特許請求の範囲][0096] & J P 9-249732 A & J P 10-67844 A & E P 796904 A2 & U S 5780530 A & K R 1998018050 A	1~7
Y	W O 2001/062864 A1 (関西ペイント株式会社) 2001. 08. 30, P. 5, 15 & J P 2002-12828 A & U S 7045004 B1 & E P 1433828 A1 & E P 1176178 A1	1~7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2000-309749 A (関西ペイント株式会社) 2000. 11. 07, [特許請求の範囲][0016] (ファミリーなし)	1～7
Y	J P 2003-128985 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003. 05. 08, [0016] [表1] (ファミリーなし)	5～7
Y	J P 2005-298686 A (日産自動車株式会社) 2005. 10. 27, [0016] [表1] (ファミリーなし)	5～7
P, A	WO 2013/118575 A1 (関西ペイント株式会社) 2013. 08. 15, (ファミリーなし)	1～7

請求項１～７における「共重合体樹脂（ｄ）」は、明細書の記載等を踏まえると「水酸基含有樹脂（ａ）」に相当するものといえるから、請求項１～７は、PCT第６条における明確性の要件を欠いている。