

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/196455 A1

(51) 国際特許分類:

B05D 1/12 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01) *C09D 7/43* (2018.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 7/61* (2018.01)
B32B 27/18 (2006.01) *C09D 7/65* (2018.01)
B32B 27/20 (2006.01) *B32B 7/023* (2019.01)
B32B 27/26 (2006.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/012844

(22) 国際出願日: 2020年3月24日(24.03.2020)

(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 2019-063894 2019年3月28日(28.03.2019) 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番1号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 新美 晃成(NIIMI, Akinari); 〒2548562
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 大
河 拓也(OKAWA, Takuya); 〒2548562 神奈川
県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペ
イント株式会社内 Kanagawa (JP). 小林 永
康(KOBAYASHI, Norimichi); 〒2548562 神奈川
県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペ
イント株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務
所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪
府大阪市中央区道修町1-7-1 北
浜コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 再帰反射塗料組成物及び複層塗膜の形成方法

(57) Abstract: A retroreflective coating composition which contains (A) high refractive index beads, (B) fine polymer particles and (C) a binder, and which is configured such that the content of the fine polymer particles (B) with respect to 100 parts by mass of the resin solid content of the binder (C) and the fine polymer particles (B) is within the range of 5-150 parts by mass.

(57) 要約: 高屈折率ビーズ(A)、重合体微粒子(B)、バインダー(C)を含有し、重合体微粒子(B)の含有量が重合体微粒子(B)及びバインダー(C)の樹脂固形分100質量部に対して、5~150質量部の範囲内である再帰反射塗料組成物。



WO 2020/196455 A1

明 細 書

発明の名称：再帰反射塗料組成物及び複層塗膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、再帰反射性を有する塗膜を形成し得る再帰反射塗料組成物及びそれを用いた複層塗膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 再帰反射とは、光学上特殊な反射機構で、入射した光が再び入射方向へ帰る反射現象を指す。再帰反射は、入射角と反射角が等しくなる鏡面反射とは異なり、受けた光をそのまま光源にはね返すため、光源方向からの視認性を高める効果があることから、交通表示や車両の反射表示、道路標示や標識等に利用されている。再帰反射機構を利用した積層構造は大別して、再帰反射層にガラスビーズ等の高屈折率ビーズを用いるタイプと、再帰反射層に高屈折率ビーズを用いないプリズムタイプとがある。また、高屈折率ビーズ等の再帰反射素材が露出しているオープン型、再帰反射素材の表面を樹脂で覆う封入レンズ型、再帰反射素材をカプセル構造のように覆うカプセルレンズ型がある。

[0003] この再帰反射性を発現させる積層構造を得るために、従来から塗装によってこの再帰反射構造を形成することが知られている。塗装による再帰反射構造は、比較的安価で簡便にあらゆる形状へ塗装できるものの、十分な再帰反射性を得るために、反射層に反射率の高いメタリック塗膜層と、その上にガラスビーズ等の再帰反射素材とを緻密に敷き詰める必要があった。すなわち再帰反射層に再帰反射素材としてガラスビーズを高濃度に例えば80重量%以上含有せしめることが一般的であった。しかしながら、これまで知られている塗装による再帰反射構造の製造方法は、塗装作業性や仕上がり性、意匠性の面で未だ課題があった。

[0004] 特許文献1では、被塗物表面に、流動浸漬法によりガラスビーズを含む塗膜層を含む光輝性塗膜を形成する方法が開示されている。この方法では、よ

り均一にガラスビーズを緻密に敷き詰めるための塗装方法として静電流動浸漬法を用いている。しかしながら、この方法では装置が大掛かりでかつ、塗料も多量に用意しなければならず生産性が悪いものであった。また、特許文献1に記載の組成物は、塗料粘度を調整するために有機溶剤等で希釈した場合に、希釈安定性が悪く、ビーズの沈降発生や被塗物に組成物を塗着後乾燥までの間でタレが発生し、ビーズの脱落や不均一化などが起こり、塗膜の再帰反射性にムラが発生するなど塗装作業性及び意匠性の面で課題があった。

[0005] 一方、夜間や暗所などで光を受けたときに単に反射するだけでなく、きらめき感を示す塗膜を形成するために、特許文献2は、平滑な表面を有するフレク状ガラスの表面に金属皮膜が形成されている鱗片状顔料を含み、該鱗片状顔料が粒径 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ の粒子を40重量%以上の割合で有する再帰光輝性塗料を開示している。かかる再帰光輝性塗料をスプレー塗装により塗装することを開示しているが、本組成物により得られる塗膜の再帰反射輝度は低く、また、塗装する際にムラが発生するという課題に対して解決するものではなかった。

[0006] 特許文献3は、光輝性ベース層と、光輝性ベース層上に形成され、粒子径 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ のガラスビーズ等の光再帰性反射材を含み、前記光再帰性反射材が光輝性ベース層に一部埋め込まれた光再帰性透明層と、前記光再帰性透明層上に形成された平滑な表面を有する透明保護層とを具備することを特徴とする光再帰性反射塗膜が開示されている。特許文献3の開示の発明は、光再帰性透明層上に透明保護層を具備することからビーズの脱落防止と防汚性を付与することができるものである。スプレー塗装をするために、光再帰性反射材を含む透明塗料に粘性付与剤を添加することが開示されている。しかしながら、特許文献3の開示の発明は、ガラスビーズの配合量が少ない場合には、再帰反射輝度が低くなること、また、この方法によっても希釈安定性が悪く、塗装時のムラが目立ち、仕上がり性と意匠性が不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2001-79485号公報

特許文献2：日本国特開平5-179174号公報

特許文献3：日本国特開平7-295487号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、スプレー塗装の塗装作業性及び希釈安定性（高屈折率ビーズの沈降防止性）に優れ、タレ、ムラなどの心配がなく、再帰反射性と高級感のある意匠性の両方に優れる塗膜を形成することのできる再帰反射塗料組成物及びそれを用いた複層塗膜形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、高屈折率ビーズ（A）、重合体微粒子（B）、バインダー（C）を含有する再帰反射塗料組成物において、高屈折率ビーズ（Aの含有量を重合体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して一定範囲内の量とすることで、上記課題を解決できる再帰反射塗料組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0010] 即ち、本発明は、以下の態様を包含する。

[0011] 項1．高屈折率ビーズ（A）、重合体微粒子（B）、バインダー（C）を含有する再帰反射塗料組成物であって、高屈折率ビーズ（A）の含有量が、重合体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して、5～150質量部の範囲内である再帰反射塗料組成物。

[0012] 項2．重合体微粒子（B）が、水酸基を有している項1に記載の再帰反射塗料組成物。

[0013] 項3．重合体微粒子（B）の含有量が、重合体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲内である項1又は項2のいずれかに記載の再帰反射塗料組成物。

- [0014] 項 4. さらに、ベントナイト、炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウム及びカオリンクレーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の体質顔料 (D) を含有する項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の再帰反射塗料組成物。
- [0015] 項 5. さらに、ポリエチレン系粘性調整剤、ポリアミド系粘性調整剤及びモノカルボン酸アミド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機系粘性調整剤 (E) を含有する項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の再帰反射塗料組成物。
- [0016] 項 6. 前記バインダー (C) が水酸基含有脂 (C-i) と硬化剤 (C-i) を含有する項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の再帰反射塗料組成物。
- [0017] 項 7. 被塗物上に、光輝性顔料を含有するベース塗料組成物を塗装してベース塗膜を反射層として形成する工程 (1)、次いで前記ベース塗膜上に前記ベース塗膜が未硬化の状態では項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の再帰反射塗料組成物をスプレー塗装して再帰反射塗膜層を形成する工程 (2)、及び、次いで、前記再帰反射塗膜層上に少なくとも 1 層のクリアー塗料を塗装しクリアー塗膜層を形成する工程 (3)、を含む複層塗膜形成方法。

発明の効果

- [0018] 本発明の再帰反射塗料組成物によれば、塗料の無駄が少なく、スプレー塗装の塗装作業性及び希釈安定性（高屈折率ビーズの沈降防止性）に優れ、タレ、ムラなどの心配がなく効率よく塗装でき、再帰反射性と高級感のある意匠性の両方に優れる塗膜を形成することができる。また、昼光下においては、きらきらと高級感のある輝く外観を有し、夜間は再帰反射性を発揮し、意匠性と機能性を兼ね備えた塗膜を得ることができる。
- [0019] また、再帰反射塗膜層とベース塗膜層の密着性に優れることから、上塗を塗装する際にも高屈折率ビーズを脱落させることなく塗装ができ、また上塗クリアーとの密着性にも優れ、かつ、耐候性に優れる。

発明を実施するための形態

- [0020] <<再帰反射塗料組成物>>

本発明の再帰反射塗料組成物は、高屈折率ビーズ (A)、重合体微粒子 (

B)、バインダー(C)を含有し、高屈折率ビーズ(A)を特定量含有する。

[0021] <高屈折率ビーズ(A)>

本発明の再帰反射塗料組成物は、再帰反射を発現させるために高屈折率ビーズ(A)を含有する。再帰反射を発現させうるものであればよく、樹脂ビーズ若しくはガラスビーズが挙げられる。これらは高い屈折率を有していることにより、光源からの入射光が屈折しビーズ内を透過し反射層(ベース塗膜層)で反射した光がさらに光源側へ一部あるいは全部が反射することにより再帰反射が発現する。具体的にビーズの屈折率は好ましくは1.5以上、より好ましくは1.8以上、更に好ましくは2.0以上、特に好ましくは2.1~2.3の範囲内のものを用いる。このような観点から、樹脂のビーズよりも、透明性の高いガラス製のビーズが好ましく用いられる。屈折率が1.5未満では、十分な再帰反射性が得られにくい。さらに屈折率が1.8未満では、高屈折率ビーズ内で入射光が交差せず、入射光と反射光が多少ずれた方向となる場合がある。

[0022] 高屈折率ビーズ(A)の具体的な材料としては、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスや、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラスや、 $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 系ガラスなどから製造されるガラスビーズ、ポリエチレン系樹脂や、ポリカーボネート系樹脂や、ポリエチレン系樹脂などから製造される樹脂ビーズなどが挙げられる。特に、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラスビーズと、 $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 系ガラスビーズは、屈折率がそれぞれ1.93($\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラスビーズ)及び2.20($\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 系ガラスビーズ)であり、非常に高く良好な再帰反射が得られる。また、前記ガラスビーズや樹脂ビーズは変性されていても良く、特にガラスビーズがシラン系処理剤により表面処理されているものが、均一な配列及び付着性の点から好ましい。

[0023] 上記高屈折率ビーズ(A)の平均粒子径は、約5~100 μm の範囲内であることが好ましく、高級感がある意匠と再帰反射性の両立の観点から更に

10～50 μm の範囲内が好ましく、特に20～40 μm の範囲内、さらに特に25～35 μm の範囲内が好ましい。また、反射光における干渉作用をより良好に生じさせるためには、高屈折率ビーズ（A）の粒度分布はできるだけ狭く、シャープなものが好ましく、例えば、平均粒子径が35 μm の高屈折率ビーズを用いる場合は、粒度分布として25～45 μm の範囲内の粒径が60質量%以上、好ましくは80質量%以上含まれる高屈折ビーズ（A）が特に好ましく用いられる。

ここで、上記高屈折率ビーズの「平均粒子径」とは、レーザー散乱回析式粒度分布測定を用いて測定した体積基準のメディアン径（d50）をいう。

[0024] 高屈折率ビーズ（A）の含有量は、塗装作業性、再帰反射性、仕上がり性、及び意匠性のバランスの観点から重合体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して、5～150質量部の範囲内が好ましく、さらに30～120質量部の範囲内が好ましい。

[0025] ここで、本明細書において樹脂固形分とは、試料約2.0gを直径約5cmのアルミニウム箔カップに採取し、110℃で1時間加熱後の残分（g）を測定して算出した値である。

[0026] 更に、高屈折率ビーズ（A）は、後述するベース塗膜層に接する若しくは埋没するような状態で、固定されていることが、再帰反射光を効率よく発現することから好ましい。

[0027] <重合体微粒子（B）>

本発明の再帰反射塗料組成物は、重合体微粒子（B）を含有する。重合体微粒子（B）は、塗料組成物にチキソトロピー性を付与することができ、高屈折率ビーズ（A）が配合された再帰反射塗料組成物で発生しうるタレ、ムラなどを抑止する働きがある。即ち、本発明の再帰反射塗料組成物は、例えばスプレー塗装のように塗料組成物に高剪断応力が加わるような場合には、十分に粘度が下がって容易にスプレー塗装作業を行うことができるようになり、他方、例えば被塗面に塗着した後のように塗料組成物に殆んど剪断応力が加わらないような場合には、見かけ上の粘度を高くすることが可能となる

。その結果、再帰反射塗料組成物を垂直の被塗面に塗装する場合や垂直の被塗面に塗装した後の焼き付け時において、タレ、ハジキ等の塗膜欠陥の発生を防止することができる。

[0028] また、下地への塗れ性及び塗料組成物の相溶性が調整できスプレー塗装の塗料組成物の粘度を適度に低くして、被塗物上で十分に濡れ広がり、仕上がり外観及び層間付着性の良好な複層塗膜を形成できるという効果が得られる。

[0029] また、特に再帰反射塗料組成物を有機溶剤等で希釈した場合でも、高屈折率ビーズ（A）の沈降を防止し希釈安定性に優れ、被塗物に再帰反射塗料組成物を塗着した後乾燥までの間でタレやビーズの脱落などが発生しにくく、高屈折率ビーズ（A）が塗膜中に均一に分散されてムラが発生せず、再帰反射性及び意匠性の双方を向上させる効果が得られる。

[0030] また、重合体微粒子（B）と高屈折率ビーズ（A）との相乗効果により、再帰反射性及び意匠性の双方を向上させる働きがある。

[0031] 本発明の再帰反射塗料組成物中において重合体微粒子（B）が、高屈折率ビーズ（A）をバインダー（C）と共に塗膜層に固定させかつ適正に配列させることができ、また再帰反射塗料組成物自体の粘性を発現させることが出来る。この点から、再帰反射塗料組成物が高屈折率ビーズ（A）と重合体微粒子（B）とを含有していることにより、高屈折率ビーズ（A）の脱落を抑制し、入射光が適度に拡散し、高級感がある意匠性と再帰反射性を発現させることができる。

[0032] 重合体微粒子（B）は、相溶性、硬化塗膜の透明性、高屈折率ビーズ（A）との付着性及び層間付着性の向上、塗膜の耐候性等の点から、水酸基を有していることが好ましい。

[0033] 重合体微粒子（B）の水酸基価は、得られる塗膜の塗れ性及び耐水性・耐候性等の観点から、好ましくは $1 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $10 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内である。

[0034] また、重合体微粒子（B）は、分散安定性及び貯蔵性等の観点から、酸価

は90未満が好ましく、0～50mg KOH/gの範囲内がより好ましく、0.1～20mg KOH/gの範囲内がさらに好ましい。

[0035] 重合体微粒子（B）の、屈折率は、十分な再帰反射性及び意匠性の点から、1.3～1.7程度有していることが好ましく、さらに、1.4～1.6の範囲内で適宜調整できる。

[0036] 重合体微粒子（B）の屈折率を調製するには、通常、スチレン等の芳香族環化合物が重合体微粒子（B）の骨格中に導入されていることが好ましい。具体的には、平均屈折率が1.505以上である重合性不飽和モノマーを材料として用いることができる。そのような平均屈折率が1.505以上である重合性不飽和モノマーとして、例えばスチレン、*t*-ブチルスチレン、オルトクロロスチレン等のスチレン及び置換スチレン類；シクロヘキシルメタクリレート、2-シクロヘキシル-シクロヘキシルメタクリレート等のシクロアルキルメタクリレート類；フェニルメタクリレート、*p*-ブromoフェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、 α -ナフチルメタクリレート、*o*-ビフェニルメタクリレート等の芳香族環を有するメタクリレート類；ビニルピロリドン、ビニルピリジン等の含窒素複素環を有するビニル系単量体；その他イソボロニルメタクリレートなどを挙げることができる。前記したビニル系単量体の中でもスチレン、オルトクロロスチレン、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、*o*-ビフェニルメタクリレートなどが高屈折率を有する点で好適である。

なお、各モノマーの平均屈折率は、該モノマーのホモポリマーを重量平均分子量が5万程度になるようにして合成し、その屈折率を測定したときの値を使用する。

[0037] また、前記した1.505以上の高屈折率を有する重合性不飽和モノマー以外の重合性不飽和モノマーも、特に制限もなく各種のものを併用することができ、その代表的なものを例示すれば以下のとおりである：

(1) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル；例えば、（メタ）アクリル酸

メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等のアクリル酸またはメタクリル酸のC1～18アルキルエステル；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート；アリルアクリレート、アリルメタクリレート；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)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC2～8ヒドロキシアルキルエステルなど。

(2)ビニル芳香族化合物：例えば α -メチルスチレン、ビニルトルエンなど。

(3) α 、 β -エチレン性不飽和酸：例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など。(4)その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン；酢酸ビニル、「ベオバ(VEOVA)」(シェル株式会社製)、ビニルプロピオネート、ビニルピバレートなど。

これらの重合性不飽和モノマーの中で特に好適なものは、アクリル酸又はメタクリル酸のエステルである。前記した重合に供される重合性不飽和モノマーのうち、1.505以上の高屈折率を有する重合性不飽和モノマーを全共重合成分の内、0.1～40重量%、好ましくは0.5～40重量%使用することが望ましい。

[0038] 本明細書において屈折率は、粒子においては、CARGILLE社製のカーギル標準屈折液により測定した数値として定義するものとする。

[0039] 重合体微粒子(B)の含有量は、希釈安定性、塗れ性、仕上がり性及び意匠性向上の観点から、重合体微粒子(B)及びバインダー(C)の樹脂固形分100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲内が好ましく、さらに0.5～15質量部の範囲内が好ましい。

[0040] このような効果を奏する重合体微粒子(B)としては、例えば、有機溶剤系で合成される重合体微粒子(B-1)及び水系で合成される重合体微粒子(B-11)などが挙げられる。

[0041] 有機溶剤系で合成される重合体微粒子（B-1）

前者のような有機溶剤系で合成される重合体微粒子（B-1）としては、非水ディスパージョン型アクリル樹脂などが挙げられる。非水ディスパージョン型アクリル樹脂は、非水重合体微粒子分散液とも呼ばれ「NAD（Non-Aqueous Dispersion）」と略称することがある。

[0042] このような非水ディスパージョン型アクリル樹脂は例えば、高分子分散安定剤及び有機溶剤の存在下で少なくとも1種の重合性不飽和モノマーを分散重合せしめることにより製造することができる。

[0043] 非水ディスパージョン型アクリル樹脂の製造において用いる高分子分散安定剤は、一般に長鎖不飽和モノマーに必要に応じて他の重合性不飽和モノマーを共重合してなる重合体である。

[0044] 当該重合体において使用される長鎖不飽和モノマーは、塗膜に要求される性能に応じて適宜選択できるが、共重合性、有機溶剤に対する溶解性等の観点から好ましく使用できる長鎖不飽和モノマーとして以下のものを例示することができる。

[0045] 例えば、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、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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数4～18のアルキル又はシクロアルキルエステル；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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルコキシアルキルエステル；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸とのエステル；グリシジル（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとカプリン酸、ラウリン酸、リノール酸、オレイン酸等のモノカルボン酸化合物との付加物；（メタ）アクリル酸と「カーヂュラE10」等のモノエポキシ化合

物との付加物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の（メタ）アクリル酸以外の α 、 β -不飽和カルボン酸とブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数4～18のモノアルコールとのモノ又はジエステル類；「ビスコート8F」、「ビスコート8FM」、「ビスコート3F」、「ビスコート3FM」（何れも大阪有機化学株式会社製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する（メタ）アクリレート類）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物等を挙げることができる。

[0046] 上記高分子分散安定剤を製造するための重合は、通常、ラジカル重合開始剤を用いて行なうことができる。ラジカル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、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、tert-ブチルパーオクトエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系開始剤等が挙げられ、これらの重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー100質量部当たり0.2～10質量部程度、好ましくは0.5～5質量部の範囲内で使用できる。重合時の反応温度は、通常60～160℃程度であり、重合時の反応時間は、通常1～15時間程度である。

[0047] 上記高分子分散安定剤として用いる共重合体の分子量は、通常、重量平均分子量で5000～100000程度、好ましくは5000～50000程度の範囲内である。分子量が5000より小さいと分散粒子の安定化が不十分で凝集、沈降が起こる場合があり、分子量が100000を越える場合には粘度が高くなり取扱いが困難になる場合がある。

[0048] 高分子分散安定剤は、単独又は2種以上を併用して使用することができる。さらに、必要に応じて他の分散安定剤、例えばブチルエーテル化メラミン

ーホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂等を併用することも可能である。

[0049] 非水ディスパージョン型アクリル樹脂成分の製造においては、上記高分子分散安定剤の存在下に有機溶剤中で少なくとも1種の重合性不飽和モノマーを重合して、該有機溶剤に不溶性の重合体粒子の非水分散液を調製する。

[0050] 上記重合に使用される有機溶剤としては、該重合により生成する重合体粒子は実質的に溶解しないが、上記高分子分散安定剤及び該重合性不飽和モノマーに対しては良溶媒となる有機溶剤が包含される。かかる有機溶剤の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチルアルコール、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、オクチルアルコール等のアルコール類；セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、2-エチルヘキシルアセテート等のエステル類等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

[0051] 上記有機溶剤としては、特に、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素やアルコール類、エーテル類、ケトン類又はエステル類等を組合せたものを好適に使用することができる。

[0052] 上記重合に供される重合性不飽和モノマーとしては、重合性に優れ、かつ高分子分散安定剤のモノマー成分として用いたモノマーの有する炭素数よりも炭素数の小さい重合性不飽和モノマーを使用するのが、重合体粒子の分散体として形成されやすい点から好適である。

[0053] このような重合性不飽和モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート

、ラウリル（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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数1～18のアルキル又はシクロアルキルエステル；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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルコキシアルキルエステル；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸とのエステル；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸、オレイン酸、p-tert-ブチル安息香酸等の炭素数2～18のモノカルボン酸化合物との付加物；（メタ）アクリル酸と「カージュラE10」等のモノエポキシ化合物との付加物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の（メタ）アクリル酸以外の α 、 β -不飽和カルボン酸とメチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数1～18のモノアルコールとのモノ又はジエステル類；「ビスコート8F」、「ビスコート8FM」、「ビスコート3F」、「ビスコート3FM」（何れも大阪有機化学株式会社製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する（メタ）アクリレート類）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物；（メタ）アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和化合物；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ（VEOVA）」（シェル株式会社製）のようなビニルエステル類；n-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのトリ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン等のポリビニル化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の α -オレフィン系化合物等を挙げることができる。

[0054] 重合体粒子を形成するモノマー成分は、前記の通り、高分子分散安定剤のモノマー成分の炭素数よりも炭素数が小さいものを使用することによって粒

子成分を安定に形成することができるが、この観点から、炭素数8以下、好ましくは4以下の（メタ）アクリル酸エステル類、ビニル芳香族化合物、（メタ）アクリロニトリル等を好適に使用することができる。これらの重合性不飽和モノマーは、単独で又は二種以上を併用することができる。

[0055] 上記重合性不飽和モノマーの重合は、通常ラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル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、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、t-ブチルパーオクトエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系開始剤等が挙げられ、これら重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー100質量部当り通常0.2～10質量部程度、好ましくは0.5～5質量部の範囲内で使用できる。

[0056] 上記重合の際に存在させる高分子分散安定剤の使用割合は、通常、高分子分散安定剤100質量部に対して重合性不飽和モノマーを3～240質量部程度、好ましくは5～82質量部程度である。更に、有機溶剤中における高分子分散安定剤と重合性不飽和モノマーとの合計濃度は、通常30～70質量%程度、好ましくは30～60質量%程度である。

[0057] 重合は、それ自体既知の方法で行なうことができ、重合時の反応温度は通常60～160℃程度、重合時の反応時間は通常1～15時間程度である。

[0058] 高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させる方法としては、例えば、予め高分子分散安定剤を製造する段階において、水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマー成分を一部共重合させておき、更に重合体粒子を形成するモノマー成分として上記官能基と反応する水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマーを用いることによって行なうことができる。これらの組合せとしては、例えばイソシアネート基と水酸基、イソシアネート基とメチロール基、エポキシ基と酸（無水）基、エポキシ基とアミノ基、イソシアネー

ト基とアミド基、酸（無水）基と水酸基等をあげることができる。

[0059] このような官能基を有するモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸等の α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸；グリシジル（メタ）アクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物；（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のカルボン酸アミド化合物；p-スチレンスルホンアミド、N-メチルー p-スチレンスルホンアミド、N，N-ジメチルー p-スチレンスルホンアミド等のスルホン酸アミド基含有化合物；（メタ）アクリル酸- ϵ -ブチルアミノエチル等のアミノ基含有化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとリン酸又はリン酸エステル類との縮合物、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基を有する化合物のグリシジル基にリン酸又はリン酸エステル類を付加させたもの等のリン酸基含有化合物；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物；m-イソプロペニル- α ， α -ジメチルベンジルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート又はトリレンジイソシアネートとヒドロキシ（メタ）アクリレートとの等モル付加物、イソシアノエチルメタクリレート等のイソシアネート基含有化合物等を挙げることができる。

[0060] また、高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させる別の方法として、重合性二重結合を有する高分子分散安定剤の存在下で重合性不飽和モノマーを重合させることによって行なうことができる。

[0061] 高分子分散安定剤への重合性二重結合の導入は、例えば、該樹脂の共重合成分としてカルボン酸、リン酸、スルホン酸等の酸基含有モノマーを用い、この酸基にグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有重合性不飽和モノマーを反応せしめることによって行なうことができる。また、逆にグリシジル基を高分子分散安定剤に含有させて

においてこれに酸基含有重合性不飽和モノマーを反応せしめることによっても行なうことができる。これらの反応は、既知の条件に従い行なうことができる。

[0062] また、高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させる更に別の方法として、高分子分散安定剤と重合体粒子とに相互に反応しない官能基を導入した非水分散液を製造した後、このものに両者を結合させる結合剤を反応させることによって行なうことができる。

[0063] 具体的には、例えば水酸基含有高分子分散安定剤及び有機溶剤の存在下で水酸基含有重合性不飽和モノマーを単独で又は他の重合性不飽和モノマーとの混合物として重合し、両者に水酸基を含有する非水分散液を製造した後、ポリイソシアネート化合物等を配合して常温で数時間～数日間、60～100℃程度で1～5時間程度反応させることにより行なうことができる。

[0064] ポリイソシアネート化合物としては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであればよく、例えば、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、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート又はそれらの水素化物；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸（トール油脂肪酸の二量化物）ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0065] また、上記の他、酸基を含有する高分子分散安定剤及び重合体粒子とポリエポキシドとの組合せ、エポキシ基を含有する高分子分散安定剤及び重合体粒子とポリカルボン酸との組合せ、エポキシ基又はイソシアネート基を含有する高分子分散安定剤及び重合体粒子とポリサルファイド化合物との組合せ等でも行なうことができる。

[0066] ポリエポキシドとしては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル系樹脂等；ポリカルボン酸としては、例えばアジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、イソフタル酸等；ポリサルファイドとしてはペンタメチ

レンジサルファイド、ヘキサメチレンジサルファイド、ポリ（エチレンジサルファイド）等が挙げられる。

[0067] 以上のようにして、高分子分散安定剤と重合体粒子とを化学的に結合させることができるが、この際に各種官能基や重合性二重結合を高分子分散安定剤及び／又は重合性粒子に導入する量は、該分散安定剤及び／又は粒子の一分子中に平均して少なくとも0.1個となる量であれば十分である。

[0068] このようにして得られる非水分散液は、高分子分散安定剤と重合体粒子とが化学的に結合していることから貯蔵安定性に優れ、しかも形成された塗膜は化学的、機械的に優れた性質を示すことができる。

[0069] また、その他の重合性不飽和モノマーとして少量の多ビニルモノマー（例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレートなど）を使用するか又はグリシジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸の組合せの如く相互に反応することができるモノマーを使用して重合体微粒子の分散体形成終了と同時に粒子内部を架橋させることができる。

[0070] このような手段を用いれば、NADの製造において低沸点溶媒が除去されて極性溶媒の占める割合が大きくなっても生成した重合体分散粒子が破壊されることがないので有効である。

[0071] 上記のようにして重合反応を行なうことにより、液相が有機溶剤に高分子分散安定剤が溶解したものであり、固相は重合性不飽和モノマーが重合した重合体粒子である非水ディスパージョン型アクリル樹脂の安定な非水分散液を得ることができる。重合体粒子の平均粒子径は、通常約0.1～1.0 μm の範囲である。粒子径が0.1 μm より小さくなると非水分散液の粘度が高くなる場合があり、粒子径が1.0 μm より大きくなると貯蔵中に重合体粒子が膨潤又は凝集する場合がある。

[0072] 本明細書において、重合体微粒子（B）の平均粒子径は、[サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」（ベックマン・コールター社製）]（以下、同様）を用いて、常法により適宜脱イオン水等で希釈してから20℃で測定し、単分散モード解析を行った体積基準の値を平均粒子径とした

。

[0073] 非水ディスパージョン型アクリル樹脂成分の製造においては、非水分散液中の高分子分散安定剤と重合体粒子とを結合させることによって、非水分散液の貯蔵安定性及び機械的特性を向上させることができる。なお、結合させた場合にも外観上の分散状態に変化はほとんど無く、重合体粒子の粒子径も変化はほとんどない。

[0074] 本発明の再帰反射塗料組成物の重合体微粒子（B）中、有機溶剤系で合成される重合体微粒子（B-1）は塗れ性及び仕上がり性、層間付着性向上の観点から含有していても良く、含有する場合の当該（B-1）成分の含有量としては、得られる塗料組成物の得られる塗膜の塗面平滑性の仕上がり性向上の観点から、重合体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して、0.1～10質量部、好ましくは0.3～9質量部の範囲が適している。

[0075] 水系で合成される重合体微粒子（B-11）

水系で合成される重合体微粒子（B-11）としては、水中で乳化剤の存在下で乳化重合して得られる重合体微粒子が挙げられる。水系で合成される重合体微粒子の具体的な製造方法としては、分子内に少なくとも2個の重合性不飽和基を含有するモノマー及びその他の重合性不飽和モノマーをアリル基含有反応性乳化剤の存在下で乳化重合して得られる重合体微粒子である。このような重合体微粒子は例えば、特開平3-66770号公報にも掲載されている。

[0076] 前記分子内に少なくとも2個の不飽和基を含有するモノマーとしては、例えば、多価アルコールの不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の不飽和アルコールエステル、2個以上の不飽和基で置換された芳香族化合物などをあげることができる。

[0077] 重合体微粒子（B-11）の製造に用いられる分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオー

ルジアクリレート等が挙げられ、その他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、水酸基含有モノマー、スチレン等のそれ自体既知の重合性不飽和モノマーが挙げられる。また、乳化重合時に、重合開始剤として水溶性アゾアミド化合物等を用いることができる。

[0078] 上記乳化重合により得られる重合体微粒子（B-11）の分散液は、水の蒸発もしくは共沸又は重合体（粒子）の沈澱もしくは凝集等の物理的ないしは化学的手段によって、固形物の形で分離せしめることができ、或いはこうした物理的ないしは化学的手段によって、目的とする重合体微粒子エマルションの媒体を水から他の樹脂や有機溶剤等に置き換えることもできる。

[0079] 水系で合成される重合体微粒子（B-11）の粒子径は、通常、先の有機溶剤系で合成される重合体微粒子（B-1）より小さく、好ましくは10～500nm、より好ましくは20～250nm、さらに好ましくは30～180nmの範囲内であることができる。

[0080] 本発明の再帰反射塗料組成物に重合体微粒子（B）中、水系で合成される重合体微粒子（B-11）は塗料の粘性制御、希釈安定性及びタレ抑制の観点から必須として含有することが好ましく、当該（B-11）成分の含有量としては、得られる塗料組成物の希釈安定性と仕上がり性両立の観点から、重合体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して、0.1～20質量部、好ましくは0.3～15質量部の範囲内が適している。

[0081] <バインダー（C）>

本発明の再帰反射塗料組成物に用いるバインダー（C）は、一般に塗膜形成性樹脂（ビヒクル形成樹脂と呼ぶことがある）として用いられる樹脂および硬化剤を含有する組成物を用いることができる。好ましくは、前記バインダー（C）が水酸基含有樹脂（C-i）と硬化剤（C-ii）を含有する。例えば、塗膜形成性樹脂として、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の塗膜形成性樹脂が挙げられ、塗

膜形成性樹脂は硬化剤（C-i-i）と架橋せしめるために水酸基を含有していることが好ましい。

[0082] また、硬化剤（C-i-i）としては、例えば、メラミン樹脂、グアナミン樹脂および尿素樹脂などのアミノ樹脂あるいはイソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）等に代表されるポリイソシアネート化合物あるいはその2量体又は3量体；ポリイソシアネート化合物と多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、水などとのイソシアネート基が過剰の条件でウレタン化反応させて得られるプレポリマーなどが挙げられる。また、上記ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック化剤でブロックしたものも用いることができる。ブロック剤としては、例えば、フェノール類；オキシム類；ラクタム類；アルコール類；メルカプタン類；マロン酸ジエチルなどの活性メチレン化合物などが挙げられる。ブロックポリイソシアネート化合物を用いる場合には、ブロック化剤の解離触媒を併用することが好ましい。

[0083] <その他の成分>

本発明の再帰反射塗料組成物はさらに、体質顔料（D）、透明性を損なわない範囲で着色顔料（例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニブル、キナクリドンレッド、アゾ系、キナクリドン系など）、光輝性顔料等の顔料、重合体微粒子（B）以外の粘性調整剤、硬化触媒（例えば、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン、ジエタノールアミンなど）、紫外線吸収剤（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）、光安定剤（例えば、ヒンダードピペリジン類など）、表面調整剤（アクリル系、シリコン系、フッ素系、ビニル系など）、可塑剤、分散剤、有機溶剤等の希釈剤等をそれぞれ単独でもしくは2種以上組合せて含有しても良い。

ここで、本願発明の再帰反射塗料組成物の主成分は、高屈折率ビーズ（A）、重合体微粒子（B）、バインダー（C）であるが、再帰反射塗料組成物

の全固形分に対して、高屈折率ビーズ（Ａ）、重合体微粒子（Ｂ）、バインダー（Ｃ）の合計固形分質量を例えば 70～99.9 質量％、さらに 80～99.5 質量％の範囲内とすることができる。

[0084] ＜体質顔料（Ｄ）＞

本発明の再帰反射塗料組成物は、さらに体質顔料（Ｄ）を含有することが、透明性を損なうことなく高屈折率ビーズ（Ａ）の配向性が向上する場合がある点で、特に好ましい。体質顔料（Ｄ）としては、例えば、クレー、カオリン、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナホワイト、金属ケイ酸塩、有機モンモリロナイト、モンロリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチブンサイト、マイカおよびベントナイト等が挙げられ、ベントナイト、炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウム及びカオリンクレーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の体質顔料が好ましく、なかでも硫酸バリウムが、粘性制御の点から好ましい。

[0085] 体質顔料（Ｄ）を用いる場合の含有量としては重合体微粒子（Ｂ）及びバインダー（Ｃ）樹脂固形分 100 質量部に対して、0.3～20 質量部、0.5～10 質量部の範囲内で適宜調整できる。

[0086] ＜有機系粘性調整剤（Ｅ）＞

本発明の再帰反射塗料組成物はさらに、重合性微粒子（Ｂ）以外の粘性調整剤（増粘剤或いはレオロジーコントロール剤と呼ばれることもある）を含有することが、高屈折率ビーズ（Ａ）の沈降を防止し貯蔵安定性が向上する場合がある点で、特に好ましい。

[0087] そのような有機系粘性調整剤（Ｅ）としては、従来から公知のものを使用することができ、具体的には、ポリエチレンワックス等のワックス類、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のポリアクリル酸系粘性調整剤；プルロニックポリエーテル、ポリエーテルジアルキルエステル、ポリエーテルジアルキルエーテル、ポリエーテルエポキシ変性物等のポリエーテル系粘性調整剤；ウレタン会合型粘性調整剤；

カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の繊維素誘導体系粘性調整剤；カゼイン、カゼイン酸ソーダ、カゼイン酸アンモニウム等のタンパク質系粘性調整剤；アルギン酸ソーダ等のアルギン酸系粘性調整剤；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルベンジルエーテル共重合体等のポリビニル系粘性調整剤；ビニルメチルエーテル－無水マレイン酸共重合体の部分エステル等の無水マレイン酸共重合体系粘性調整剤；ポリアמידアミン塩等のポリアמיד系粘性調整剤等；エチレンビス脂肪酸アミド、ヒドロキシ脂肪酸アミド等のモノカルボン酸アミド系化合物が挙げられる。それぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて使用することができる。

[0088] 有機系粘性調整剤（Ｅ）の市販品としては、例えば、ディスパロン６９００（楠本化成（株）製）、チクゾールＷ３００（共栄社化学（株））等のアמידワックス；ディスパロン４２００（楠本化成（株）製）等のポリエチレンワックスなどのワックス類；ＣＡＢ（セルロース・アセテート・ブチレート、イーストマン・ケミカル・プロダクツ社製）、ＨＥＣ（ヒドロキシエチルセルロース）、疎水化ＨＥＣ、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース）等のセルロース系の粘性調整剤；ＢＹＫ－４１０、ＢＹＫ－４１１、ＢＹＫ－４２０、ＢＹＫ－４２５（以上、ビッケミー（株）社製）等のウレタンウレア系の粘性調整剤；フローノンＳＤＲ－８０（共栄社化学（株））等のアニオン系の粘性調整剤；フローノンＳＡ－３４５ＨＦ（共栄社化学（株））等のポリオレフィン系の粘性調整剤；フローノンＨＲ－４ＡＦ（共栄社化学（株））等の高級脂肪酸アמיד系の粘性調整剤；チクソマー（三洋化成工業株式会社製、商品名）、フローノンＳＰ１０００（共栄社化学社製、商品名）等のモノカルボン酸アミド系化合物が挙げられる。

[0089] 中でも、有機系粘性調整剤（Ｅ）は、ポリエチレンワックス、ポリアמיד系粘性調整剤、モノカルボン酸アミド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有することが好ましい。再帰反射塗料組成物の粘性の点で、ポリアמיד系粘性調整剤及び／又はモノカルボン酸アミド系化合物がよ

り好ましく、モノカルボン酸アミド系化合物が特に好ましい。

[0090] 有機系粘性調整剤（E）を用いる場合の含有量は重合体微粒子（B）及びバインダー（C）樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.05～5質量部の範囲内で適宜調整できる。

[0091] 本発明の再帰反射塗料組成物は、塗装作業性の点から有機溶剤型塗料組成物であることが好適である。なお、本明細書において、有機溶剤型塗料組成物は溶媒として実質的に水を含有しない塗料である。本発明の再帰反射塗料組成物の固形分含有率は、およそ40～70質量%の範囲内となり得る。

[0092] 本発明の再帰反射塗料組成物は、塗装時において、必要に応じて希釈剤を用い、粘度を5～20秒、さらに好ましくは12～17秒（イワタカップNKK-2/20℃）の範囲内に固形分を調整（有機溶剤で希釈）しておくことが、塗装作業性と意匠性の点から好ましい。目安として、希釈後の再帰反射塗料組成物の固形分含有率は、15質量%以上、好ましくは20～60質量%の範囲内であることが、意匠性、希釈安定性及び排出される有機溶剤量削減の観点から好ましい。

[0093] 再帰反射塗料組成物の希釈後の粘度は、被塗物への塗れ性及び仕上がり性、希釈安定性の観点から、好ましくは400～2000mPa・s、より好ましくは700～1500mPa・sの範囲内である。

[0094] 本明細書において、再帰反射塗料組成物の粘度は、B型回転粘度計：粘度計デジタル式ビスメトロン粘度計VDA型（芝浦システム株式会社製）ローターを用いて回転速度6rpm及び60rpm、測定温度20℃にて測定した値とする。ローターは組成物の粘性に応じてNo.1.～No.4まで適宜選択するものであるが、本明細書の実施例においてはNo.2を用いた時の値とする。

[0095] 再帰反射塗料組成物の粘性（すなわち構造粘性指数Tl）は、2.0以上が好ましく、3.0以上、より好ましくは4.0～10.0の範囲内である。上記粘性の数値範囲は、スプレー塗装の再帰反射塗料組成物の粘度を適度

に低くして被塗物上に十分に濡れ広がらせ、かつ流動を抑制してビーズのタレ性を向上させることをバランス良く両立させるという観点から適している。

[0096] 構造粘性指数 $T I$ 値は、下記式 (1) で定義される。

[0097] $T I \text{ 値} = V a / V b \cdots \cdots (1)$

(ただし、式 (1) 中、 $V a$ は、温度 20°C において、回転粘度計 (前記と同じ) によって回転数 6 回/分にて測定した見掛け粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{sec}$) であり、 $V b$ は、同じく回転数 60 回/分にて測定した粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{sec}$) である)。

[0098] <<複層塗膜形成方法>>

本発明の再帰反射塗料組成物の塗膜形成方法は、特に制限されることがないが、後述するベース塗膜の意匠性を際立たせることが出来る点及び高屈折率ビーズ (A) の脱落を防止する点から、例えば、被塗物上に、光輝性顔料を含有するベース塗料組成物を塗装してベース塗膜を反射層として形成する工程 (1)、次いで前記ベース塗膜上に前記ベース塗膜が未硬化の状態で上述の再帰反射塗料組成物をスプレー塗装して再帰反射塗膜層を形成する工程 (2)、及び、次いで、前記再帰反射塗膜層上に少なくとも 1 層のクリアー塗料を塗装しクリアー塗膜層を形成する工程 (3)、を含むことが好適である。

[0099] 被塗物

被塗物としては、特に制限されず、例えば、自動車、二輪車、鉄道、自転車、三輪車、一輪車等の車体又はその部品等の車両又は軽車両関連部材；防音壁、トンネル内装板、ガードレール等の道路周辺部材；サイディング材、タイル、ガラス、サッシ、網戸、門扉、カーポート、サンルーム、ベランダ部材、屋根用部材、住宅外壁部材、浴室鏡、浴室壁、浴槽、化粧鏡、衛生陶器等の住宅関連部材；ショーウィンドウ、冷蔵商品ケース、冷凍商品ケースなどの店舗関連部材等を挙げることができる。

[0100] これらの被塗物の材質としては、特に制限はなく、例えば、鉄、アルミニ

ウム、真鍮、銅、ステンレス鋼、ブリキ、亜鉛メッキ鋼、合金化亜鉛（Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等）メッキ鋼等の金属材料；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂や各種のFRP等のプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリート等の無機材料；木材；繊維材料（紙、布等）等を挙げることができる。なかでも、金属材料及びプラスチック材料が好適である。これら材質は平板の状態のものであっても所望の形状に成型されているものであっても良い。

[0101] 前記被塗物は、上記金属材料やそれから成形された車体等の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等の表面処理が施されたものであってもよく、さらに、その上に塗膜が形成されているものであってもよい。

[0102] 塗膜が形成された被塗物としては、基材に必要な応じて表面処理を施し、その上に下塗り塗膜が形成されたもの、該下塗り塗膜の上に中塗り塗膜が形成されたものなどを挙げることができる。

[0103] 工程（１）

本発明の再帰反射塗料組成物の塗膜形成方法は、上記被塗物上に、光輝性顔料を含有するベース塗料組成物を塗装してベース塗膜を反射層として形成する工程（１）を含むことが好ましい。特に光輝性顔料を含有するベース塗料組成物を用いると、高級感のあるきらびやかな意匠性及び良好な再帰反射性を付与することができる。

[0104] ベース塗料組成物としては、従来公知のものが特に制限なく使用できる。例えば、ベース塗料組成物としては、水酸基などの架橋性官能基を含有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂やフッ素樹脂等を主剤とし、ブロックポリイソシアネート、ポリイソシアネートやメラミン樹脂或いはエポキシ樹脂などを硬化剤として含有する硬化型塗料、あるいはセルロースアセテートブチレート変性のアクリル樹脂を主成分とするラッカー塗料などが好適に使用で

き、さらに必要に応じて顔料類、繊維素誘導体類、添加樹脂、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤、レオロジーコントロール剤、硬化触媒などの塗料用添加剤を含有することができる。ベース塗料組成物の形態としては、有機溶剤系、水系、粉体等のいずれであっても良い。

[0105] 前記光輝性顔料は、入射光を効率よく機能する反射させるため、またキラキラとした光輝感を付与するための顔料であり、例えば、アルミニウム（蒸着アルミニウムも含む）、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、ガラスフレーク、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタン及び／又は酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタン及び／又は酸化鉄で被覆された雲母等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。なかでも、アルミニウム顔料を使用することが好ましい。アルミニウム顔料には、ノンリーフィング型アルミニウム顔料とリーフィング型アルミニウム顔料があるが、いずれも使用することができる。

[0106] 塗装方法としては、例えば、スプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機などによる塗装を挙げることができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。

[0107] ベース塗料組成物の塗装膜厚は、後述する再帰反射塗膜層との付着性及び高屈折率ビーズ（A）を固定する観点及び意匠性の点から硬化膜厚で通常5～100 μ m、好ましくは10～60 μ m、さらに好ましくは11～50 μ mの範囲内とすることが好ましい。

[0108] 工程（2）

次いで、本発明の再帰反射塗料組成物の塗膜形成方法は、前記ベース塗膜上に前記ベース塗膜が未硬化の状態では本発明の再帰反射塗料組成物をスプレー塗装して再帰反射塗膜層を形成する工程（2）を含んでいることが、意匠性及び良好な再帰反射性を得る点から好ましい。ベース塗膜が未硬化の状態では本発明の再帰反射塗料組成物を塗装した場合、スプレー塗装時のスプレー圧により高屈折率ビーズ（A）がベース塗膜層に埋め込まれやすくなると同時に、未硬化ベース塗膜中の光輝性顔料が高屈折率ビーズ（A）を囲うよう

に配向しやすくなることから、効果的に再帰反射を発現できる効果があり特に好ましい。

[0109] 上記前記ベース塗膜上に前記ベース塗膜が未硬化の状態で次の塗料組成物を塗装することをウェットオンウェットと呼ぶことがある。ウェットオンウェットとは、塗膜が実質的に硬化しない状態で次工程の再帰反射塗料組成物を塗装することを指し、実質的に硬化しない状態とは、未硬化塗膜のことであり、未硬化塗膜とは、塗膜が下記硬化乾燥状態に至っていない状態であって、J I S K 5600-1-1に規定された指触乾燥状態及び半硬化乾燥状態を含むものである。硬化塗膜とは、J I S K 5600-1-1（2004）に規定された硬化乾燥状態、すなわち、塗面の中央を親指と人差指とで強く挟んで、塗面に指紋によるへこみが付かず、塗膜の動きが感じられず、また、塗面の中央を指先で急速に繰り返しこすって、塗面にすり跡が付かない状態の塗膜である。

[0110] 反射層として塗装されるベース塗膜は、前記未硬化の状態の塗膜を維持できる程度に、再帰反射塗料組成物を塗装する前に、例えば、セッティング、予備加熱（プレヒート）、エアブロー等を行っても良い。

[0111] 前記セッティングは、通常、塗装された被塗物をほこりのない雰囲気室温で30秒～600秒放置することにより行うことができる。前記プレヒートは、通常、塗装された被塗物を乾燥炉内で、約50～約110℃、好ましくは約60～約90℃の温度で1～30分間程度直接的又は間接的に加熱することにより行うことができ、また、上記エアブローは、通常、被塗物の塗装面に常温又は約25℃～約80℃の温度に加熱された空気を吹き付けることにより行なうことができる。

[0112] 中でも、前記ベース塗料組成物を塗装した後、次いで、意匠性向上の観点から、セッティングを行い、再帰反射塗料組成物をスプレー塗装して再帰反射塗膜層を形成することが好ましい。

[0113] 再帰反射塗料組成物の塗装方法は、塗装作業性、塗装効率及び簡便性の点から好ましくはスプレー塗装（又はエアスプレー塗装とも呼ぶことがある）

であるが、その他の噴霧塗装方法として例えばエアレススプレー、回転霧化塗装機などによって塗装しても差し支えない。

[0114] 高屈折率ビーズ（A）として、ガラスビーズを用いた場合には比重が大きいことから、ガン先へガラスビーズを供給するためのエア圧（塗装機のガラスビーズ供給圧力）は、 $2.0 \sim 5.0 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、塗装パターン調整エア圧は、 $1.0 \sim 3.5 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。更に好ましくは供給圧力が、 $2.5 \sim 4.0 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ であり、塗装パターン調整エア圧は、 $1.5 \sim 2.5 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ の範囲内が適当である。

[0115] 再帰反射塗料組成物の硬化膜厚は、具体的には $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。膜厚が薄すぎると、高屈折率ビーズ（A）を所望の配列状態で固定することができない場合がある。また、膜厚が厚すぎると、高屈折率ビーズ（A）が重なり合って固定されてしまい、単一層に配列しにくくなったり、意匠性が低下したりすることがあるため、配合される高屈折率ビーズの直径を超えない程度の膜厚がより好ましい。

[0116] 上記再帰反射塗膜層自身は約 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で加熱硬化させることができるが、本発明では、前述のベース塗膜層及び高屈折率ビーズ（A）及び重合体微粒子（B）を含有する再帰反射塗膜層を形成し、同時に加熱硬化することで、高屈折率ビーズ（A）を単一層状態で均一に配列でき、且つ光輝性顔料を含むベース層の近傍に配置されることで、きらきらとした高級感のある優れた意匠を示すことができる。

[0117] 加熱条件で予備加熱として、プレヒート、エアブロー等を行っても良い。プレヒートの温度は、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度が好ましく、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 程度がより好ましく、 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 程度が更に好ましい。プレヒートの時間は、 $30 \text{ 秒間} \sim 15 \text{ 分間}$ 程度が好ましく、 $1 \sim 10 \text{ 分間}$ 程度がより好ましく、 $2 \sim 5 \text{ 分間}$ 程度が更に好ましい。また、上記エアブローは、通常、被塗物の塗装面に、常温又は $25^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 程度の温度に加熱された空気を、 $30 \text{ 秒間} \sim$

15分間程度吹き付けることにより行うことができる。

[0118] 焼付処理の温度は通常100～180℃、特に110～160℃の範囲内であることが好ましい。また、焼付処理の時間は通常10～60分間であることが好ましい。

[0119] 工程（3）

さらに、本発明の再帰反射塗料組成物の塗膜形成方法は、前記再帰反射塗膜層上に少なくとも1層のクリアー塗料を塗装しクリアー塗膜層を形成する工程を含むことが好ましい。

[0120] クリアー塗膜層は、高屈折率ビーズ（A）を含む再帰反射塗膜層の上に直接形成される。一般に、高屈折率ビーズ（A）を含む塗膜層の上面は、高屈折率ビーズが露出した状態であり、大きな凹凸を有しているので、このような凹凸を埋め込み、塗膜の表面をこのクリアー層の塗布により平滑化し、高屈折率ビーズの脱落を防ぐものである。

[0121] クリアー塗膜層は、透明クリアー塗料またはカラークリアー塗料から形成することができる。透明クリアー塗膜とは、一般に無色のクリアー塗料であり、カラークリアー塗料とは、一般に着色されたクリアー塗料である。クリアー塗料またはカラークリアー塗料の形態としては、有機溶剤系、水系、粉体等のいずれであっても良い。クリアーの透明性及び再帰反射性の観点からは、有機溶剤系が好ましい。

[0122] 本工程（3）において形成される硬化した乾燥状態のクリアー塗膜の膜厚は平滑になる程度に塗装され得れば良いが、一般に一回の塗装あたり15～60μm、特に25～45μmの範囲内にあることができる。

平滑性の観点から、複数回塗装することが好ましく、複層クリアーの膜厚は例えば、30μm以上好ましくは45～200μm、さらに好ましくは60～180μmとすることができる。

また、本発明は以下の構成を採用することもできる。

[1] 高屈折率ビーズ（A）、重合体微粒子（B）、バインダー（C）を含有する再帰反射塗料組成物であって、高屈折率ビーズ（A）の含有量が、重合

体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して、5～150質量部の範囲内である再帰反射塗料組成物。

[2] 重合体微粒子（B）が、重合性不飽和モノマーの重合体である[1]に記載の再帰反射塗料組成物。

[3] 前記重合性不飽和モノマーが、スチレン、*t*-ブチルスチレン、オルトクロロスチレン等のスチレン及び置換スチレン類；シクロヘキシルメタクリレート、2-シクロヘキシル-シクロヘキシルメタクリレート等のシクロアルキルメタクリレート類；フェニルメタクリレート、*p*-ブロモフェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、 α -ナフチルメタクリレート、*o*-ビフェニルメタクリレート等の芳香族環を有するメタクリレート類；ビニルピロリドン、ビニルピリジン等の含窒素複素環を有するビニル系単量体；及びその他イソボロニルメタクリレートからなる群より選択される1つ又は複数からなる[2]に記載の再帰反射塗料組成物。

[4] 重合体微粒子（B）が、分子内に少なくとも2個の重合性不飽和基を含有するモノマーとその他の重合性不飽和モノマーを重合して得られる重合体又は非水ディスパージョン型アクリル樹脂を含む[1]～[3]のいずれか1項に記載の再帰反射塗料組成物。

[5] 重合体微粒子（B）が、水酸基を有している[1]～[4]のいずれか1項に記載の再帰反射塗料組成物。

[6] 重合体微粒子（B）の粒子径が0.1～1.0 μm の範囲である[1]～[5]のいずれか1項に記載の再帰反射塗料組成物。

[7] 重合体微粒子（B）の含有量が、重合体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲内である[1]～[6]のいずれか1項に記載の再帰反射塗料組成物。

[8] バインダー（C）が塗膜形成樹脂と硬化剤を含有する[1]～[7]のいずれか1項に記載の再帰反射塗料組成物。

[9] さらに、ベントナイト、炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウム及びカ

オリンクレーからなる群から選ばれる少なくとも１種の体質顔料（Ｄ）を含有する〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の再帰反射塗料組成物。

〔０１２３〕〔１０〕重合体微粒子（Ｄ）の含有量が、重合体微粒子（Ｂ）及びバインダー（Ｃ）の樹脂固形分１００質量部に対して、０．３～２０質量部の範囲内である〔９〕に記載の再帰反射塗料組成物。

〔１１〕さらに、ポリエチレン系粘性調整剤、ポリアミド系粘性調整剤及びモノカルボン酸アミド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の有機系粘性調整剤（Ｅ）を含有する〔１〕～〔１０〕のいずれか１項に記載の再帰反射塗料組成物。

〔１２〕前記バインダー（Ｃ）が水酸基含有樹脂（Ｃ－ｉ）と硬化剤（Ｃ－ｉ）を含有する〔１１〕に記載の再帰反射塗料組成物。

〔１３〕下記条件により測定したときの再帰反射塗料組成物の構造粘性指数ＴＩ値が２～１０．０の範囲内である〔１〕～〔１２〕のいずれか一項に記載の再帰反射塗料組成物。

構造粘性指数（ＴＩ値）は、下記式（１）にＶａ及びＶｂの測定値を当てはめて算出した値である。

$$T I \text{ 値} = V a / V b \cdots \cdots (1)$$

Ｖａは回転数６回／分にて、Ｖｂは回転数６０回／分にて測定した粘度（ $P a \cdot s e c$ ）であって、温度２０℃においてＢ型回転粘度計：粘度計デジタル式ビスメトロン粘度計ＶＤＡ型（芝浦システム株式会社製）ローターＮｏ．２によって測定した値。

〔１４〕被塗物上に、光輝性顔料を含有するベース塗料組成物を塗装してベース塗膜を反射層として形成する工程（１）、

次いで前記未硬化のベース塗膜上に〔１〕～〔１３〕のいずれか１項に記載の再帰反射塗料組成物をスプレー塗装して再帰反射塗膜層を形成する工程（２）、及び

次いで、前記再帰反射塗膜層上に少なくとも１層のクリアー塗料を塗装しクリアー塗膜層を形成する工程（３）、を含む複層塗膜形成方法。

[15]工程(2)における再帰反射塗膜層の乾燥膜厚が $2 \sim 50 \mu\text{m}$ である[14]に記載の複層塗膜形成方法。

実施例

[0124] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。尚、「部」及び「%」は、特記しない限り「質量部」及び「質量%」を示す。

[0125] <重合体微粒子の製造>

製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水355部及び「ラテムルS-120A」（商品名、花王株式会社製、スルホコハク酸系アリル基含有アニオン性反応性乳化剤、50%水溶液）2部を仕込み、攪拌しながら90℃まで昇温した。これに、水溶性アゾアミド重合開始剤である「VA-086」（商品名、和光純薬工業株式会社製、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]）1.25部を脱イオン水50部に溶解した水溶液の20%を加えた。15分後にスチレン30部、メチルメタクリレート40部、n-ブチルアクリレート15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5部及び1, 6-ヘキサジオールジアクリレート10部からなるモノマー混合物の5%を加えた。ついで、さらに30分間攪拌した後、残りのモノマー混合物及び重合開始剤水溶液の滴下を開始した。モノマー混合物の滴下は3時間で、重合開始剤水溶液の滴下は3.5時間かけてそれぞれ行ない、その間重合温度は90℃に保った。重合開始剤水溶液の滴下終了後も30分間加熱して90℃に保った後室温に冷却し、濾布を用いて取り出し、固形分20%の重合体微粒子の水分散液を得た。この水分散液をステンレスバット上で60℃の電気熱風式乾燥機中で乾燥させ、固形樹脂として取り出した。しかる後、60℃に加熱したキシレン/n-ブチルアルコール=50/50（質量比）の混合溶剤中に分散させて固形分濃度15%の重合体微粒子(B) No. 1の有機溶剤分散液を得た。得られた重合体微粒子No. 1の平均粒子径は90nm、酸価は0.5mg KOH/g未満、水酸基価は24mg K

OH/gであった。ここで、重合体微粒子（B）の粒子径の測定はコールター社の「COULTER N4型サブミクロン粒子分析装置」により測定した。

[0126] 製造例 2

高分子分散安定剤（p1）溶液の合成：攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに酢酸イソブチル40部及びトルエン40部を仕込み、加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤の混合物を3時間かけて滴下し、滴下後2時間熟成を行なうことにより高分子分散安定剤（p1）溶液を得た。

（モノマー及び重合開始剤の混合物）スチレン10部、イソブチルメタクリレート49部、2-エチルヘキシルメタクリレート30部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート11部及びアゾビスイソブチロニトリル2部。

次に、別途、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を用意し、そこへ、ヘプタン93部及び上記55%高分子分散安定剤（p1）溶液98部を仕込み加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤の混合物を3時間かけて滴下し、更に2時間熟成することにより、非水ディスパージョン型アクリル樹脂を得た。

[0127] （モノマー及び重合開始剤の混合物）：スチレン15部、メチルメタクリレート40部、アクリロニトリル30部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15部及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5部の混合物。

得られた非水ディスパージョン型アクリル樹脂を重合体微粒子（B）No. 2とする。前記重合体微粒子（B）No. 2の分散体の質量固形分濃度は53%、ガードナー粘度B、粒子径（電子顕微鏡による観察30個程度）0.2~0.3μmの乳白色の安定な低粘度な重合体の分散液であった。室温で3ヶ月静置しても沈殿物及び粗大粒子の発生は見られなかった。

得られた重合体微粒子（B）No. 2の粒子径を測定したところ、平均粒子径は250nmであった。酸価は2.8mg KOH/g以下、水酸基価は

7. 8 mg KOH / g であった。

[0128] 製造例 3

マクロモノマー (p 2) の合成: 12-ヒドロキシステアリン酸をトルエン還流下でメタンスルホン酸を触媒として脱水縮合してなる樹脂酸価 30 で、数平均分子量約 1800 の自己縮合ポリエステル樹脂の末端カルボキシル基に、ジメチルアミノエタノールを触媒として、グリシジルメタクリレートを加えて重合性二重結合を導入して、マクロモノマー (p 2) を得た。このマクロモノマー (p 2) の固形分含有率は 70% であり、1 分子あたり数平均分子量に基づき約 1 個の重合性二重結合を有していた。

マクロモノマー (p 3) の合成: 反応容器であるフラスコ中に酢酸ブチル 174 部を入れ加熱還流し、この中に、

70% マクロモノマー (p 2) 溶液	297.0 部、
メチルメタクリレート	195.9 部、
グリシジルメタクリレート	18.5 部、
キシレン	163.0 部、
2, 2-アゾビスイソブチロニトリル	9.6 部

からなる混合物を 3 時間かけて均一速度で滴下し、さらに 2 時間熟成した。

ついで、p-tert-ブチルカテコール	0.05 部、
メタクリル酸	3.8 部、
ジメチルアミノエタノール	0.5 部

からなる混合物をフラスコ中に加えて樹脂酸価が 0.5 になるまで 140℃ で約 5 時間反応を行ない、固形分含有率 50% のマクロモノマー (p 3) を得た。得られたマクロモノマー (p 3) は、ポリ 12-ヒドロキシステアリン酸による第 1 のセグメントと、メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートの共重合体による第 2 のセグメントとを有するグラフトポリマーであって、1 分子中に平均 4 個の重合性二重結合を有していた。

[0129] マクロモノマー (p 4) の合成: 反応容器中にキシレン 153 部を入れ 125℃ に加熱してから、

2-エチルヘキシルアクリレート	50.0部、
n-ブチルアクリレート	23.0部、
2-ヒドロキシエチルアクリレート	25.0部、
アクリル酸	2.0部、
tert-ブチルパーオクトエート	4.5部

からなる混合物を4時間かけて滴下し、その後2時間熟成を行なった。

得られたアクリル樹脂ワニスは固形分含有率65%、数平均分子量7000であった

このアクリル樹脂ワニス100.0部に、

グリシジルメタクリレート	2.0部、
4-tert-ブチルピロカテコール	0.01部、
テトラブチルアンモニウムブロミド	0.15部

を加えて115℃で7時間攪拌し、共重合二重結合を分子中に導入してマクロモノマー(p4)を得た。得られたマクロモノマー(p4)における導入二重結合の数は1分子あたり数平均分子量につき約1.0個で、SP値は8.70、水酸基価は121mg KOH/gであった。

次に、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を用意し、そこに、

ヘプタン	190.0部、
50%マクロモノマー(p3)溶液	20.0部、
65%マクロモノマー(p4)溶液	23.0部
を仕込み、還流温度にて、	
50%マクロモノマー(p3)溶液	20.0部、
65%マクロモノマー(p4)溶液	23.0部、
メチルメタクリレート	50.0部、
2-ヒドロキシエチルアクリレート	50.0部、
グリシジルメタクリレート	1.5部、
メタクリル酸	0.8部、

2, 2 ‘-アゾビスイソブチロニトリル 2. 0 部

からなる混合物を5時間要して滴下し、続いて2時間熟成した。ついで、

ジメチルアミノエタノール 0. 1 部

を加え、さらに4時間熟成を行なって非水ディスパージョン型アクリル樹脂の分散液を得た。得られた分散液は固形分含有率40%の白色分散液で、得られた樹脂粒子の平均粒子径は160nmであった。また、この粒子はアセトン、酢酸エチル、キシレンなどの有機溶剤に不溶であった。得られた非水ディスパージョン型アクリル樹脂を重合体微粒子No. 3とする。重合体微粒子(B)No. 3の酸価は7mg KOH/g、水酸基価は110mg KOH/gであった。

[0130] (実施例1～17、比較例1～4)

各成分の配合を表1に示す配合(固形分表示)とし、シンナー(酢酸ブチル、エチルー3-エトキシプロピオネート)で、粘度がイワタカップ NK-2 15±1秒/20℃になるまで希釈攪拌して、スプレー塗装用の塗料組成物No. 1～21を作製した。各塗料組成物の相溶性、希釈安定性を下記試験項目に記載の方法により試験に供し評価した結果合わせて表1に示す。

表1中に示す粘度は、希釈後の各塗料組成物を、温度20℃においてB型回転粘度計：粘度計デジタル式ビスメトロン粘度計VDA型(芝浦システム株式会社製)ローターNo. 2によって測定した値を粘度とした。Vaは回転数6回/分にて、Vbは回転数60回/分にて測定した粘度(Pa・sec)である。

構造粘性指数(TI)は、下記式(1)にVa及びVbの測定値を当てはめて算出した値である。

$$TI \text{ 値} = Va / Vb \cdots \cdots (1)。$$

[0131] 試験項目1：相溶性

各高屈折率ビーズを含有する前の塗料組成物を、アプリケーションータを使用して乾燥膜厚が30μmとなるよう引き塗りして、140℃で30分間乾燥させ

た後のエナメルフリー塗膜のヘイズ値を測定し、下記基準にて評価した。ヘイズ値の数値が低いほうが、透明性が高く、相溶性が良好であることを示す。

[0132] (ヘイズ値)

- A : 塗膜のヘイズ値が 2.0 %未満、
- B : 塗膜のヘイズ値が 2.0 %以上 4 %未満、
- C : 塗膜のヘイズ値が 4 %以上 8 %未満、
- D : 塗膜のヘイズ値が 8 %以上。

[0133] 試験項目 2 : 希釈安定性 ;

各再帰反射塗料組成物を固形分含有率が 40 質量%となるまでシンナー（酢酸ブチル、エチルー 3 - エトキシプロピオネート）で希釈し、20℃条件下で一定時間放置した際、ビーズが沈降し始める時間を測定し、下記評価基準により評価した。ビーズの沈降が認められるまでの時間が長ければ、タレやスプレー作業時におけるビーズの偏りなどの心配がより少なく、塗装作業性が良好である。

[0134] A : 24 時間経過後もビーズの沈降が認められない、

B : 24 時間未満 6 時間以上でビーズの沈降が認められるが、軽い手攪拌で均一になる、

C : 6 時間未満 2 時間以上でビーズの沈降が認められるが手攪拌で均一になる、

D : 2 時間未満でビーズの沈降が認められ、手攪拌で再度均一になる。

[0135] <試験板の作製>

リン酸亜鉛を用いて化成処理した 0.8 mm×100 mm×300 mm のガル鋼板に「エレクロン N o. 9600」（関西ペイント株式会社製、エポキシ樹脂系カチオン電着塗料）、「TP-65 グレー」（関西ペイント株式会社製、ポリエステル／メラミン樹脂系中塗り塗料）をこの順に塗布して乾燥硬化させて被塗物を得た。この被塗物に、「マジクロン TB-510 シルバー」（関西ペイント株式会社製、アクリル／メラミン樹脂系メタリック塗

料)を乾燥膜厚で $15\mu\text{m}$ となるようスプレーガンで塗布し、塗装後室温でセッティング3分後、該アルミベース塗膜が未硬化の状態(ウェットオンウェット)で各塗料組成物を再帰反射塗膜層の乾燥膜厚が $12\mu\text{m}$ となるようエアスプレー塗装し、次いで「マジクロンTC-71クリヤー」(関西ペイント株式会社製、アクリル/メラミン樹脂系上塗りクリヤー塗料)を乾燥膜厚で $40\sim 50\mu\text{m}$ となるようスプレーガンを用いて塗布し、 145°C で15分乾燥させて硬化塗膜を形成した。

[0136] 得られた複層塗膜の仕上がり性及び再帰反射性、付着性を下記試験項目3～5に記載の方法により評価した。評価結果を表1に合わせて示す。

[0137]

[0138] なお、表中の*1～14は下記のとおり。

[0139] *1) 高屈折率ビーズ(A) No. 1: チタンバリウム系ガラスビーズ、屈折率2.2、比重4.6、アクリルシラン処理品、平均粒子径 $35\mu\text{m}$ (粒子径 $25\sim 45\mu\text{m}$)、

*2) 高屈折率ビーズ(A) No. 2: チタンバリウム系ガラスビーズ、屈折率1.9、比重4.2、表面処理なし、平均粒子径 $25\mu\text{m}$ (粒子径0超 $\sim 45\mu\text{m}$)。

[0140] *3) 重合体微粒子(B) No. 1: 製造例1で得られた水系で合成される重合体微粒子、

*4) 重合体微粒子(B) No. 2: 製造例2で獲られた有機溶剤系で合成される重合体微粒子、

*5) 重合体微粒子(B) No. 3: 製造例3で獲られた有機溶剤系で合成される重合体微粒子。

[0141] *6) バインダー(C): 水酸基含有アクリル樹脂(水酸基価 100mg KOH/g 、数平均分子量 20000)及びメラミン樹脂を75:25からなるビヒクル形成樹脂組成物。

[0142] *7) 硫酸バリウム: 沈降性硫酸バリウム、平均粒子径 $8\mu\text{m}$ 、

*8) シリカ: アエロジル200、製品名、日本アエロジル株式会社製、シリカ微粒子、吸油量約 $280\text{ml}/100\text{g}$ 、

*9) ベントナイト: Bentone 27、Rheox社製、商品名、ケイ素含有無機系増粘剤、

*10) 酸化ポリエチレン: ディスパロン4200、商品名、楠本化成株式会社製、ポリエチレン系粘性調整剤、

*11) アマイドワックス: ディスパロン6900、商品名、楠本化成株式会社製、アマイド系粘性調整剤、

*12) モノカルボン酸アミド: フローノンSP1000、商品名、共栄社化学株式会社製。

[0143] *13) UVA: TINUVIN-384、商品名、BASF社製、紫外

線吸収剤、

* 1 4) H A L S : H A L S 2 9 2、商品名、B A S F 社製、光安定剤。

[0144] (実施例 1 8)

リン酸亜鉛を用いて化成処理した 0.8 mm × 100 mm × 300 mm の
ガル鋼板に「エレクロン N o. 9 6 0 0」(関西ペイント株式会社製、エポ
キシ樹脂系カチオン電着塗料)、「T P - 6 5 グレー」(関西ペイント株式
会社製、ポリエステル/メラミン樹脂系中塗り塗料)をこの順に塗布して乾
燥硬化させて被塗物を得た。この被塗物に、「マジクロン T B - 5 1 0 シル
バー」(関西ペイント株式会社製、アクリル/メラミン樹脂系メタリック塗
料)を乾燥膜厚で 30 μm となるようスプレーガンで塗布し、塗装後室温で
セッティング 3 分後、該アルミベース塗膜が未硬化の状態(ウェットオンウ
ェット)で塗料組成物 N o. 4 を乾燥膜厚が 12 μm となるようエアスプレ
ー塗装し、次いで「マジクロン T C - 7 1 クリヤー」(関西ペイント株式
会社製、アクリル/メラミン樹脂系上塗りクリヤー塗料)を乾燥膜厚で 40 ~
50 μm となるようスプレーガンを用いて塗布し、145℃で 15 分乾燥さ
せて硬化塗膜を形成した。塗装板を試験項目 3 ~ 5 に記載の方法により仕上
がり性及び再帰反射性及び付着性を評価したところ、仕上がり性は A、再帰
反射性 A、付着性は A であった。

[0145] (実施例 1 9)

リン酸亜鉛を用いて化成処理した 0.8 mm × 100 mm × 300 mm の
ガル鋼板に「エレクロン N o. 9 6 0 0」(関西ペイント株式会社製、エポ
キシ樹脂系カチオン電着塗料)、「T P - 6 5 グレー」(関西ペイント株式
会社製、ポリエステル/メラミン樹脂系中塗り塗料)この順に塗布して乾燥
硬化させて被塗物を得た。この被塗物に、「マジクロン T B - 5 1 0 シルバ
ー」(関西ペイント株式会社製、アクリル/メラミン樹脂系メタリック塗料
)を乾燥膜厚で 15 μm となるようスプレーガンで塗布し、塗装後室温でセ
ッティング 3 分後、該アルミベース塗膜が未硬化の状態(ウェットオンウ
ェット)で塗料組成物 N o. 4 を乾燥膜厚が 35 μm となるようスプレー塗装

し、次いで「マジクロンTC-71 クリヤー」（関西ペイント株式会社製、アクリル／メラミン樹脂系上塗りクリヤー塗料）を乾燥膜厚で40～50 μ mとなるようスプレーガンを用いて塗布し、145℃15分乾燥させて硬化塗膜を形成した。塗装板を試験項目3～5に記載の方法により仕上がり性及び再帰反射性を評価したところ、仕上がり性はA、再帰反射性S（Aより強い再帰反射性が確認された）、付着性Aであった。

[0146] 試験項目3：仕上がり性

得られた複層塗膜を目視でよく観察し、仕上がり性を次の基準にて評価した。

[0147] A：ベースの意匠が良好で、ベースの意匠においてムラなどは確認されない、

B：ベースの意匠にムラ・白濁などがやや認められる、

D：ベース意匠の著しい低下が認められる。

[0148] 試験項目4：再帰反射性

得られた塗膜の再帰反射性の程度を目視にて観察し評価した。暗室（昼間、ブラインド等で外部からの光を遮り、室内のあかりを消した状態）内で10cm×15cmの塗装試験板に対して垂直に3m離れたところから懐中電灯により光を照射した。このときの塗膜表面を光源と5度の角度を持った位置（塗装試験板から3m離れている）で肉眼観察し、次の基準で評価した。

[0149] A：再帰反射が強く肉眼ではっきり認識可、

B：認識できムラもなく使用に問題のないレベル、

C：認識できるもののやや弱い若しくはムラがある、

D：かすかに認識できる、

E：全くない。

[0150] 試験項目5：付着性

JIS K 5600（1999）付着性（クロスカット法）に準じて、付着性を評価した。試験板の複層塗膜を素地に達するようにカッターで格子状に切り込み、大きさ2mm×2mmのゴバン目を100個作る。続いて、そ

の表面に粘着セロハンテープを貼着し、20℃においてそのテープを急激に剥離した後のゴバン目塗膜の残存状態を調べ、下記基準で付着性を評価した。Aが合格、Dが不合格である。

A：ゴバン目塗膜が100個残存し、カッターの切り込みの縁において塗膜の小さなフチカケが生じていない

B：ゴバン目塗膜が100個残存し、カッターの切り込みの縁において塗膜の小さなフチカケが生じている。

D：ゴバン目塗膜の残存数が99個以下。

[0151] なお、試験項目1～5のなかで、1つでも最下位評価（試験項目1～3, 5はD、試験項目4はE）がある場合、製品として問題があるため総合評価としては不合格である。

請求の範囲

- [請求項1] 高屈折率ビーズ（A）、重合体微粒子（B）、バインダー（C）を含有する再帰反射塗料組成物であって、
高屈折率ビーズ（A）の含有量が、重合体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して、5～150質量部の範囲内である再帰反射塗料組成物。
- [請求項2] 重合体微粒子（B）が、水酸基を有している請求項1に記載の再帰反射塗料組成物。
- [請求項3] 重合体微粒子（B）の含有量が、重合体微粒子（B）及びバインダー（C）の樹脂固形分100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲内である請求項1又は請求項2のいずれかに記載の再帰反射塗料組成物。
- [請求項4] さらに、ベントナイト、炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウム及びカオリンクレーからなる群から選ばれる少なくとも1種の体質顔料（D）を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の再帰反射塗料組成物。
- [請求項5] さらに、ポリエチレン系粘性調整剤、ポリアミド系粘性調整剤及びモノカルボン酸アミド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機系粘性調整剤（E）を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の再帰反射塗料組成物。
- [請求項6] 前記バインダー（C）が水酸基含有樹脂（C-i）と硬化剤（C-ii）を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の再帰反射塗料組成物。
- [請求項7] 被塗物上に、光輝性顔料を含有するベース塗料組成物を塗装してベース塗膜を反射層として形成する工程（1）、
次いで前記未硬化のベース塗膜上に請求項1～6のいずれか1項に記載の再帰反射塗料組成物をスプレー塗装して再帰反射塗膜層を形成する工程（2）、及び

次いで、前記再帰反射塗膜層上に少なくとも1層のクリア塗料を塗装しクリア塗膜層を形成する工程（3）、を含む複層塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/012844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D 1/12 (2006.01) i; B05D 1/36 (2006.01) i; B05D 5/06 (2006.01) i; B05D 7/24 (2006.01) i; B32B 27/18 (2006.01) i; B32B 27/20 (2006.01) i; B32B 27/26 (2006.01) i; C09D 5/00 (2006.01) i; C09D 201/00 (2006.01) i; C09D 7/43 (2018.01) i; C09D 7/61 (2018.01) i; C09D 7/65 (2018.01) i; B32B 7/023 (2019.01) i

FI: C09D201/00; C09D5/00 Z; C09D7/65; C09D7/61; C09D7/43; B32B7/023; B32B27/18 Z; B32B27/20 Z; B32B27/26; B32B27/20 A; B05D1/12; B05D1/36 B; B05D5/06 B; B05D7/24 303Z; B05D7/24 303C

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05D1/12; B05D1/36; B05D5/06; B05D7/24; B32B27/18; B32B27/20; B32B27/26; C09D5/00; C09D201/00; C09D7/43;

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-539211 A (POTTERS INDUSTRIES, LLC) 15.12.2016 (2016-12-15) claims 1-2, 6-7, paragraph [0025]	1-5
A	claims 1-2, 6-7, paragraph [0025]	6-7
X	JP 2010-241853 A (PENTEL CO., LTD.) 28.10.2010 (2010-10-28) paragraphs [0010], [0025]	1-4, 6
A	paragraphs [0010], [0025]	5, 7
A	JP 2003-251263 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 09.09.2003 (2003-09-09) entire text, all drawings	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
08 June 2020 (08.06.2020)

Date of mailing of the international search report
23 June 2020 (23.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/012844

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 2009-261997 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 12.11.2009 (2009-11-12) entire text, all drawings	1-7
A	WO 2014/024884 A1 (NIPPON PAINT CO., LTD.) 13.02.2014 (2014-02-13) entire text, all drawings	1-7
A	WO 2013/191143 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 27.12.2013 (2013-12-27) entire text, all drawings	1-7
A	JP 2011-131135 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 07.07.2011 (2011-07-07) entire text, all drawings	1-7
A	JP 2011-110536 A (PENTEL CO., LTD.) 09.06.2011 (2011-06-09) entire text, all drawings	1-7
A	JP 59-30868 A (HAYASHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18.02.1984 (1984-02-18) entire text, all drawings	1-7
A	JP 2014-5399 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 16.01.2014 (2014-01-16) entire text, all drawings	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/012844

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-539211 A	15 Dec. 2016	WO 2015/060811 A1 claims 1-2, 6-7, paragraph [0025] EP 3060616 A1 KR 10-2016-0075635 A CN 105658746 A	
JP 2010-241853 A	28 Oct. 2010	(Family: none)	
JP 2003-251263 A	09 Sep. 2003	(Family: none)	
JP 2009-261997 A	12 Nov. 2009	(Family: none)	
WO 2014/024884 A1	13 Feb. 2014	US 2015/0210867 A1 entire text, all drawings EP 2883923 A1 CA 2881370 A1 CN 104685015 A	
WO 2013/191143 A1	27 Dec. 2013	(Family: none)	
JP 2011-131135 A	07 Jul. 2011	(Family: none)	
JP 2011-110536 A	09 Jun. 2011	(Family: none)	
JP 59-30868 A	18 Feb. 1984	(Family: none)	
JP 2014-5399 A	16 Jan. 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 1/12(2006.01)i; B05D 1/36(2006.01)i; B05D 5/06(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; B32B 27/26(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09D 7/43(2018.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; B32B 7/023(2019.01)i FI: C09D201/00; C09D5/00 Z; C09D7/65; C09D7/61; C09D7/43; B32B7/023; B32B27/18 Z; B32B27/20 Z; B32B27/26; B32B27/20 A; B05D1/12; B05D1/36 B; B05D5/06 B; B05D7/24 303Z; B05D7/24 303C																							
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B05D1/12; B05D1/36; B05D5/06; B05D7/24; B32B27/18; B32B27/20; B32B27/26; C09D5/00; C09D201/00; C09D7/43; C09D7/61; C09D7/65; B32B7/023 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-539211 A（ポッターズ・インダストリーズ・エルエルシー）15.12.2016 （2016 - 12 - 15）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求項1-2、6-7、[0025] 請求項1-2、6-7、[0025]</td> <td>6-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-241853 A（ぺんてる株式会社）28.10.2010（2010 - 10 - 28） [0010]、[0025]</td> <td>1-4, 6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>[0010]、[0025]</td> <td>5, 7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-251263 A（日本ペイント株式会社）09.09.2003（2003 - 09 - 09） 全文、全図</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-261997 A（日本ペイント株式会社）12.11.2009（2009 - 11 - 12） 全文、全図</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2016-539211 A（ポッターズ・インダストリーズ・エルエルシー）15.12.2016 （2016 - 12 - 15）	1-5	A	請求項1-2、6-7、[0025] 請求項1-2、6-7、[0025]	6-7	X	JP 2010-241853 A（ぺんてる株式会社）28.10.2010（2010 - 10 - 28） [0010]、[0025]	1-4, 6	A	[0010]、[0025]	5, 7	A	JP 2003-251263 A（日本ペイント株式会社）09.09.2003（2003 - 09 - 09） 全文、全図	1-7	A	JP 2009-261997 A（日本ペイント株式会社）12.11.2009（2009 - 11 - 12） 全文、全図	1-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
X	JP 2016-539211 A（ポッターズ・インダストリーズ・エルエルシー）15.12.2016 （2016 - 12 - 15）	1-5																					
A	請求項1-2、6-7、[0025] 請求項1-2、6-7、[0025]	6-7																					
X	JP 2010-241853 A（ぺんてる株式会社）28.10.2010（2010 - 10 - 28） [0010]、[0025]	1-4, 6																					
A	[0010]、[0025]	5, 7																					
A	JP 2003-251263 A（日本ペイント株式会社）09.09.2003（2003 - 09 - 09） 全文、全図	1-7																					
A	JP 2009-261997 A（日本ペイント株式会社）12.11.2009（2009 - 11 - 12） 全文、全図	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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 08.06.2020		国際調査報告の発送日 23.06.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 井上 明子 4Z 4803 電話番号 03-3581-1101 内線 3483																					

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/024884 A1 (日本ペイント株式会社) 13.02.2014 (2014 - 02 - 13) 全文、全図	1-7
A	WO 2013/191143 A1 (関西ペイント株式会社) 27.12.2013 (2013 - 12 - 27) 全文、全図	1-7
A	JP 2011-131135 A (日本ペイント株式会社) 07.07.2011 (2011 - 07 - 07) 全文、全図	1-7
A	JP 2011-110536 A (ぺんてる株式会社) 09.06.2011 (2011 - 06 - 09) 全文、全図	1-7
A	JP 59-30868 A (林化学工業株式会社) 18.02.1984 (1984 - 02 - 18) 全文、全図	1-7
A	JP 2014-5399 A (関西ペイント株式会社) 16.01.2014 (2014 - 01 - 16) 全文、全図	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/012844

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-539211	A	15.12.2016	WO 2015/060811 A1 請求項 1 - 2、6 - 7、 [0 0 2 5] EP 3060616 A1 KR 10-2016-0075635 A CN 105658746 A	
JP	2010-241853	A	28.10.2010	(ファミリーなし)	
JP	2003-251263	A	09.09.2003	(ファミリーなし)	
JP	2009-261997	A	12.11.2009	(ファミリーなし)	
WO	2014/024884	A1	13.02.2014	US 2015/0210867 A1 全文、全図 EP 2883923 A1 CA 2881370 A1 CN 104685015 A	
WO	2013/191143	A1	27.12.2013	(ファミリーなし)	
JP	2011-131135	A	07.07.2011	(ファミリーなし)	
JP	2011-110536	A	09.06.2011	(ファミリーなし)	
JP	59-30868	A	18.02.1984	(ファミリーなし)	
JP	2014-5399	A	16.01.2014	(ファミリーなし)	