

(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  
2024年1月25日(25.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/018708 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 175/04 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)  
B05D 1/36 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)  
B05D 7/24 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)  
C09D 5/02 (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015151

(22) 国際出願日: 2023年4月14日(14.04.2023)

(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 2022-116797 2022年7月22日(22.07.2022) JP

(71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 鵜澤 裕二(UZAWA, Yuji); 〒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). 渡辺和也(WATANABE, Kazuya); 〒2548562 神奈川県

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

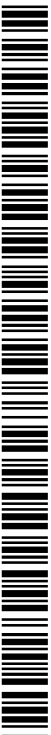
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

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

(54) 発明の名称: 水性塗料組成物、塗膜形成方法及び複層塗膜形成方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an aqueous coating material composition which exhibits excellent storage stability and can form a coating film having excellent abrasion resistance, chipping resistance and adhesion to glass even if cured at a relatively low temperature. This aqueous coating material composition contains: an aqueous dispersion of particles of a urethane resin (A) obtained from a compound (a1) having a secondary amino group and an alkoxysilyl group and an isocyanate group-containing urethane prepolymer (a2); and a curing agent (B). The aqueous coating material composition is characterized in that: the compound (a1) having a secondary amino group and an alkoxysilyl group is obtained from constituent components including a compound (a11) containing a primary amino group and an alkoxysilyl group and a polymerizable unsaturated group-containing compound (a12); and the content of the curing agent (B) falls within the range 5-50 mass% relative to the total amount of solid resin content in the aqueous coating material composition.

(57) 要約: 本発明は、貯蔵安定性に優れ、比較的低温で硬化させた場合においても、耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性に優れた塗膜を形成することができる、水性塗料組成物を提供することを目的とする。第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)、及びイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)を含む構成成分から得られる、ウレタン樹脂(A)粒子水分散体、並びに、硬化剤(B)を含む、水性塗料組成物であって、前記第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)が、第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11)と、重合性不飽和基含有化合物(a12)とを含む構成成分から得られ、前記硬化剤(B)の含有量が、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として、5~50質量%の範囲内である、ことを特徴とする、水性塗料組成物。



WO 2024/018708 A1

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

水性塗料組成物、塗膜形成方法及び複層塗膜形成方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、水性塗料組成物、塗膜形成方法及び複層塗膜形成方法に関する。

### 背景技術

[0002] 自動車塗装において、被塗物に電着塗料を施した後、中塗り塗料の塗装→焼き付け硬化→水性ベース塗料の塗装→プレヒート（予備加熱）→クリアー塗料の塗装→焼き付け硬化、を行う3コート2ベーク（3C2B）方式により複層塗膜を形成する方法が、広く採用されている。近年、省エネルギーの観点から、中塗り塗料の塗装後の焼き付け硬化工程を省略し、被塗物に電着塗料を施した後、水性中塗り塗料の塗装→必要に応じてプレヒート（予備加熱）→水性ベース塗料の塗装→プレヒート（予備加熱）→クリアー塗料の塗装→焼き付け硬化、を行う3コート1ベーク（3C1B）方式が広まりつつある。

[0003] 最近では、使用されるエネルギーをさらに削減するため、上記焼き付け硬化工程における加熱温度をより低くすることが求められている。

[0004] しかし、上記加熱温度が低い場合、自動車車体外板の塗装面に小石が衝突することで塗膜が剥離するチッピング現象に対する耐チッピング性や、ガラスと塗膜との接着部に加わる負荷に対する耐性であるガラス接着性が不十分な場合があった。

[0005] また、自動車車体の塗装部位として、外観に対する要求が高くない部位においては、更なる塗装工数の削減を図る検討が行われている。例えば、被塗物に電着塗料を施した後、水性ベース塗料の塗装→プレヒート（予備加熱）→焼き付け硬化、を行う1コート1ベーク（1C1B）方式が検討されている。この場合、最上層の塗膜は、水性ベース塗料によって形成されるベース

塗膜となるため、該ベース塗膜には、耐摩耗性等の高い塗膜性能が求められる。

[0006] しかし、加熱温度が比較的低い場合においても高い塗膜性能を有する塗料組成物は、一般に反応性が高く、貯蔵安定性が不十分な場合があった。

[0007] 特許文献1には、(A)水性樹脂、(B)メラミン樹脂、及び、(C)弱酸触媒を含む水性塗料組成物であって、該(A)水性樹脂は、樹脂固形分換算で80~200mg KOH/gの水酸基価を有し、該(B)メラミン樹脂は、メラミン核1個当たりの平均イミノ基量が1.0個以上、かつ平均メチロール基量が0.5個以上であり、該水性塗料組成物は、(A)水性樹脂と(B)メラミン樹脂との質量比が、固形分換算で90/10~60/40であり、(C)弱酸触媒の含有量が、(A)水性樹脂と(B)メラミン樹脂とを合わせて100質量部とすると、0.1~10.0質量部であることを特徴とする水性塗料組成物が、従来の塗料と比べ低温硬化性に優れ、しかも貯蔵安定性に優れることが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2015-174958号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1に記載の技術では、得られる水性塗料組成物が低温硬化性及び貯蔵安定性に優れるものの、形成される塗膜の耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性が不十分な場合があった。

[0010] 本発明の目的は、貯蔵安定性に優れ、比較的低温で硬化させた場合においても、耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性に優れた塗膜を形成することができる、水性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

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討を重ねた結果、第2級ア

ミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a 1）、及びイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a 2）を含む構成成分から得られる、ウレタン樹脂（A）粒子水分散体、並びに、硬化剤（B）を含む、水性塗料組成物であって、上記第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a 1）が、第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物（a 1 1）と、重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）とを含む構成成分から得られ、上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a 2）が、ポリイソシアネート成分（a 2 1）と、ポリオール成分（a 2 2）とを含む構成成分から得られ、上記硬化剤（B）の含有量が、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として、5～50質量%の範囲内である、ことを特徴とする、水性塗料組成物によれば、上記目的を達成できることを見出した。

[0012] すなわち、本発明は下記<1>～<11>に関するものである。

<1>第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a 1）、及びイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a 2）を含む構成成分から得られる、ウレタン樹脂（A）粒子水分散体、並びに、

硬化剤（B）を含む、水性塗料組成物であって、

上記第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a 1）が、第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物（a 1 1）と、重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）とを含む構成成分から得られ、上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a 2）が、ポリイソシアネート成分（a 2 1）と、ポリオール成分（a 2 2）とを含む構成成分から得られ、

上記硬化剤（B）の含有量が、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として、5～50質量%の範囲内である、ことを特徴とする、水性塗料組成物。

[0013] <2>上記重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）が、（メタ）アクリレートを含む、<1>に記載の水性塗料組成物。

<3>上記ポリイソシアネート成分（a 2 1）が、脂環族ポリイソシアネート化合物（a 2 1-1）を含む、<1>又は<2>に記載の水性塗料組成物

。

<4>上記ポリオール成分 (a 2 2) が、ポリカーボネートポリオール (a 2 2-1) 及びポリエーテルポリオール (a 2 2-2) から選ばれる少なくとも1種を含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の水性塗料組成物。

<5>上記ウレタン樹脂 (A) 粒子水分散体が、その構成成分として、鎖伸長剤 (a 3) を含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載の水性塗料組成物。

[0014] <6>上記ウレタン樹脂 (A) 粒子水分散体を、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として10~70質量%の範囲内で含有する、<1>~<5>のいずれか1つに記載の水性塗料組成物。

<7>上記硬化剤 (B) が、ポリカルボジイミド化合物 (B 1) を含む、<1>~<6>のいずれか1つに記載の水性塗料組成物。

<8>アクリル樹脂 (C) 及びポリエステル樹脂 (D) から選ばれる少なくとも1種の樹脂をさらに含有する、<1>~<7>のいずれか1つに記載の水性塗料組成物。

<9>工程 (1-1) : 被塗物上に、<1>~<8>のいずれか1つに記載の水性塗料組成物を塗装して、未硬化の着色塗膜を形成する工程、

工程 (1-2) : 上記工程 (1-1) で形成された未硬化の着色塗膜を加熱硬化する工程、を含むことを特徴とする、塗膜形成方法。

[0015] <10>工程 (11-1) : 被塗物上に、中塗り塗料組成物を塗装して未硬化の中塗り塗膜を形成する工程、

工程 (11-2) : 上記工程 (11-1) で形成された未硬化の中塗り塗膜上に、ベースコート塗料組成物を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程 (11-3) : 上記工程 (11-2) で形成された未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物を塗装して、未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、

工程 (11-4) : 上記工程 (11-1) で形成された未硬化の中塗り塗

膜、上記工程（11-2）で形成された未硬化のベースコート塗膜及び上記工程（11-3）で形成された未硬化のクリアーコート塗膜を一度に加熱硬化する工程、を含む、複層塗膜形成方法であって、

上記中塗り塗料組成物又は上記ベースコート塗料組成物の少なくとも一方が、＜1＞～＜8＞のいずれか1つに記載の水性塗料組成物である、

ことを特徴とする、複層塗膜形成方法。

＜11＞上記中塗り塗料組成物及び上記ベースコート塗料組成物の両方が、＜1＞～＜8＞のいずれか1つに記載の水性塗料組成物である、＜10＞に記載の複層塗膜形成方法。

### 発明の効果

[0016] 本発明の水性塗料組成物によれば、貯蔵安定性に優れ、比較的低温で硬化させた場合においても、耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性に優れた塗膜を形成することができる。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について詳述するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

#### [水性塗料組成物]

本発明の水性塗料組成物は、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a1）、及びイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a2）を含む構成成分から得られる、ウレタン樹脂（A）粒子水分散体、並びに、硬化剤（B）を含む、水性塗料組成物であって、上記第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a1）が、第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物（a11）と、重合性不飽和基含有化合物（a12）とを含む構成成分から得られ、上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a2）が、ポリイソシアネート成分（a21）と、ポリオール成分（a22）とを含む構成成分から得られ、上記硬化剤（B）の含有量が、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として、5～50質量%の範囲内である、水性塗料組成物である。

[0018] [ウレタン樹脂 (A) 粒子水分散体]

本発明のウレタン樹脂 (A) 粒子水分散体は、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物 (a 1)、及びイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (a 2) を含む構成成分から得られる、ウレタン樹脂 (A) 粒子水分散体であって、上記第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物 (a 1) が、第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物 (a 1 1) と、重合性不飽和基含有化合物 (a 1 2) とを含む構成成分から得られ、上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (a 2) が、ポリイソシアネート成分 (a 2 1) と、ポリオール成分 (a 2 2) とを含む構成成分から得られる、ウレタン樹脂粒子水分散体である。

[0019] なお、本発明のウレタン樹脂 (A) 粒子水分散体は、アクリル変性ウレタン樹脂粒子水分散体、ポリエステル変性ウレタン樹脂粒子水分散体等の変性ウレタン樹脂粒子の水分散体であってもよい。

[0020] ウレタン樹脂 (A) 粒子水分散体は、従来既知のウレタン樹脂の製造方法により製造することができるが、なかでも、製造安定性等の観点から、以下の方法 (下記1~4の製造工程よりなる) により、製造することが好ましい。

製造工程1. 第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物 (a 1 1) と、重合性不飽和基含有化合物 (a 1 2) との反応によって、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物 (a 1) を合成する。

製造工程2. ポリイソシアネート成分 (a 2 1) と、ポリオール成分 (a 2 2) とを含む構成成分から得られる、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (a 2) を合成する。

[0021] 製造工程3. 製造工程2で得られたイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (a 2) に、製造工程1で得られた第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物 (a 1) を加え、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (a 2) と、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物 (a 1) とを反応させ、ウレタン樹脂 (A) を得る。

製造工程4. ウレタン樹脂(A)に脱イオン水を加え、乳化して、水分散液を得る。必要に応じて、水分散液に対して、鎖伸長反応、脱溶剤をさらにを行うことにより、ウレタン樹脂(A)粒子水分散体を得る。

[0022] [製造工程1]

第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11)と、重合性不飽和基含有化合物(a12)との反応によって、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)を合成する。

上記第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11)としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

これらの第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11)は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0023] 上記第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11)としては、市販品を使用することができる。市販品の商品名としては、「KBM-903」、「KBE-903」、「KBM-602」、「KBM-603」(以上、信越化学工業社製、商品名)、「Dynasylian AMEO」、「Dynasylian AMMO」、「Dynasylian DAMO」、「Dynasylian DAMO-T」(以上、エボニック社製、商品名)、「DOWSIL Z-6610 Silane」、「DOWSIL Z-6611 Silane」、「DOWSIL Z-6094 Silane」、「XIAMETER OFS-6020 Silane」(以上、ダウ・東レ社製、商品名)、「A-1100」、「A-1110」、「A-1120」、「A-2120」(以上、モメンティブ社製、商品名)等を挙げることができる。

[0024] 上記第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11)

は、形成される塗膜の耐チップング性等の観点から、第1級アミノ基、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11-1)を含むことが好ましい。

上記第1級アミノ基、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11-1)としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0025] 上記第1級アミノ基、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11-1)としては、市販品を使用することができる。市販品の商品名としては、「KBM-602」、「KBM-603」(以上、信越化学工業社製、商品名)、「Dynasyilan DAMO」、「Dynasyilan DAMO-T」(以上、エポニック社製、商品名)、「DOWSIL Z-6094 Silane」、「XIAMETER OFS-6020 Silane」(以上、ダウ・東レ社製、商品名)、「A-1120」、「A-2120」(以上、モメンティブ社製、商品名)等を挙げることができる。

[0026] 上記第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11)として、第1級アミノ基、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11-1)を含む場合、該第1級アミノ基、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11-1)の含有量は、形成される塗膜の耐チップング性等の観点から、第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a11)の合計固形分量を基準として、20~100質量%の範囲内であることが好ましく、50~100質量%の範囲内であることがより好ましく、90~100質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0027] 上記重合性不飽和基は、ラジカル重合しうる不飽和基であって、具体的には、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、マレイミド基、ビニルエーテル基等を挙げ

ることができる。これらの重合性不飽和基のうち、反応性に優れる等の観点から、アクリロイル基及びメタクリロイル基が好ましく、アクリロイル基が特に好ましい。

[0028] また、本明細書において、「(メタ) アクリレート」は「アクリレート及び／又はメタクリレート」を意味する。「(メタ) アクリル酸」は、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」を意味する。また、「(メタ) アクリロイル」は、「アクリロイル及び／又はメタクリロイル」を意味する。また、「(メタ) アクリルアミド」は、「アクリルアミド及び／又はメタクリルアミド」を意味する。

[0029] 上記重合性不飽和基含有化合物 (a 1 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) アクリレート等の (メタ) アクリル酸と、炭素数 2~8 の 2 価アルコールとのモノエステル化物、該モノエステル化物の  $\epsilon$ -カプロラク톤変性体、N-ヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、アリルアルコール、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する (メタ) アクリレート等の水酸基含有重合性不飽和モノマー；メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-プロピル (メタ) アクリレート、i-プロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、i-ブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、n-ヘキシル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、「イソステアリルアクリレート」(商品名、大阪有機化学工業社製)、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、シクロドデシル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル (メタ) アクリレート；イソ

ボルニル（メタ）アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー；アダマンチル（メタ）アクリレート等のアダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー；トリシクロデセニル（メタ）アクリレート等のトリシクロデセニル基を有する重合性不飽和モノマー；ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香環含有重合性不飽和モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシリル基を有する重合性不飽和モノマー；パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート；フルオロオレフィン等のフッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー；マレイミド基等の光重合性官能基を有する重合性不飽和モノマー；N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物等の含窒素重合性不飽和モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有重合性不飽和モノマー；分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート；グリセロールジ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ

) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントリ (メタ) アクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパントリ (メタ) アクリレート、メチレンビス (メタ) アクリルアミド、エチレンビス (メタ) アクリルアミド、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテレフタレート、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

[0030] これらの重合性不飽和基含有化合物 (a 1 2) は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0031] 上記重合性不飽和基含有化合物 (a 1 2) は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性、耐チッピング性及びガラス接着性等の観点から、(メタ) アクリレートを含むことが好ましく、アルキル又はシクロアルキル (メタ) アクリレートを含むことがより好ましく、炭素数が2~6の範囲内であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートを含むことがさらに好ましく、炭素数が3~6の範囲内であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートを含むことが特に好ましい。

[0032] 上記 (メタ) アクリレートとしては、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) アクリレート等の (メタ) アクリル酸と炭素数2~8の2価アルコールとのモノエステル化物、該モノエステル化物の $\epsilon$ -カプロラクトン変性体、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する (メタ) アクリレート、メ

チル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、「イソステアリルアクリレート」（商品名、大阪有機化学工業社製）、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデセニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、 $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート、*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、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物等の含窒素重合性不飽和モノマー、グリシジル（メタ）アクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート；グリセロールジ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネ

オペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルエタントリ（メタ）アクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0033] 上記重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）が（メタ）アクリレートを含む場合には、該（メタ）アクリレートの含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）の合計固形分量を基準として、20～100質量%の範囲内であることが好ましく、50～100質量%の範囲内であることがより好ましく、90～100質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0034] 上記アルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、「イソステアリルアクリレート」（商品名、大阪有機化学工業社製）、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0035] 上記重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）がアルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレートを含む場合には、該アルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレートの含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並び

に形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）の合計固形分量を基準として、20～100質量%の範囲内であることが好ましく、50～100質量%の範囲内であることがより好ましく、90～100質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0036] 上記炭素数が2～6の範囲内であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0037] 上記重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）が炭素数が2～6の範囲内であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを含む場合には、該炭素数が2～6の範囲内であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートの含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）の合計固形分量を基準として、20～100質量%の範囲内であることが好ましく、50～100質量%の範囲内であることがより好ましく、90～100質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0038] 上記炭素数が3～6の範囲内であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0039] 上記重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）が炭素数が3～6の範囲内であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを含む場合には、該炭素数が3～6の範囲内であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートの含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、重合性不飽和基含有化合物

(a 1 2) の合計固形分量を基準として、20～100質量%の範囲内であることが好ましく、50～100質量%の範囲内であることがより好ましく、90～100質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0040] 上記第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a 1)の合成は、30～100℃の範囲内の温度で行うことが好ましい。

上記第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a 1)の合成において、有機溶剤としては、上記第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a 1 1)と、重合性不飽和基含有化合物(a 1 2)との反応に支障を及ぼさない有機溶剤が使用可能である。このような有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤等を挙げることができる。なかでも上記のうち、脂環式炭化水素系溶剤、エステル系溶剤を好適に使用することができる。これらの有機溶剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0041] また、上記第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a 1)の合成には、必要に応じて酸化防止剤を添加することもできる。

上記酸化防止剤としては、例えば、ジブチルヒドロキソトルエン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン等を挙げることができる。

[0042] 上記2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a 1)中の、第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a 1 1)及び重合性不飽和基含有化合物(a 1 2)の質量比率(a 1 1) / (a 1 2)は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性、耐チッピング性及びガラス接着性等の観点から、第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a 1 1)及び重合性不飽和基含有化合物(a 1 2)の合計質量100質量部において、25 / 75～60 / 40の範囲内であることが好ましく、35 / 65～55 / 45の範囲内であることがよ

り好ましく、40/60～50/50の範囲内であることがさらに好ましい。

[0043] [製造工程2]

ポリイソシアネート成分(a21)と、ポリオール成分(a22)とを含む構成成分から得られる、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)を合成する。

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)はその構成成分として、さらに必要に応じて、水分散基付与成分としての活性水素基とイオン形成基を併用する化合物とを含むことができる。

[0044] [ポリイソシアネート成分(a21)]

ポリイソシアネート成分(a21)としては、例えば、脂環族ポリイソシアネート(a21-1)、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、該ポリイソシアネートの誘導体等を挙げることができる。

上記ポリイソシアネート成分(a21)としては、形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、脂環族ポリイソシアネート(a21-1)を含むことが好ましい。

[0045] 上記脂環族ポリイソシアネート(a21-1)としては、例えば、1,3-シクロペンテンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(慣用名:イソホロンジイソシアネート)、4-メチル-1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート(慣用名:水添TDI)、2-メチル-1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,3-若しくは1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(慣用名:水添キシリレンジイソシアネート)若しくはその混合物、メチレンビス(4,1-シクロヘキサンジイル)ジイソシアネート(慣用名:水添MDI)、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート; 1,3,5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1,3,5-

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

[0046] 上記ポリイソシアネート成分(a21)が、上記脂環族ポリイソシアネート(a21-1)を含む場合、該脂環族ポリイソシアネート(a21-1)の含有量は、形成される塗膜の耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性等の観点から、ポリイソシアネート成分(a21)の合計固形分量を基準として、50~100質量%の範囲内であることが好ましく、70~100質量%の範囲内であることがより好ましく、90~100質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0047] 上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル(慣用名:リジンジイソシアネート)等の脂肪族ジイソシアネート; 2,6-ジイソシアナトヘキサン酸2-

イソシアナトエチル、1, 6-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチルヘキサン、1, 4, 8-トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0048] 上記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンビス(4, 1-フェニレン)ジイソシアネート(慣用名:MDI)、1, 3-もしくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物、 $\omega, \omega'$ -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名:テトラメチルキシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼン等の芳香脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0049] 上記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート(慣用名:2, 4-TDI)もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート(慣用名:2, 6-TDI)もしくはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート; トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート; 4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の芳香族テトライソシアネート等を挙げることができる。

[0050] また、上記ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記ポリイソシアネートのダイマー、トリマー、ピウレット、アロファネート、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメ

チレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMD I、ポリメリックMD I）、クルードTD I等を挙げることができる。上記ポリイソシアネート及びその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。

[0051] 上記のポリイソシアネートは、ブロッキング剤によってブロックされたブロックイソシアネートの形で用いてもよい。

[0052] 上記ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等のフェノール系； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等のラクタム系；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコール等の脂肪族アルコール系；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノール等のエーテル系；ベンジルアルコール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアルコール系；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系；ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフエノール、メチルチオフエノール、エチルチオフエノール等のメルカプタン

系；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミン等アミン系；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素等の尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニル等のカルバミン酸エステル系；エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリ等の亜硫酸塩系；アゾール系の化合物等が挙げられる。上記アゾール系の化合物としては、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ベンジル-3,5-ジメチルピラゾール、4-ニトロ-3,5-ジメチルピラゾール、4-ブロモ-3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-フェニルピラゾール等のピラゾール又はピラゾール誘導体；イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール又はイミダゾール誘導体；2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0053] 上記ブロック化を行なう（ブロック剤を反応させる）にあたっては、必要に応じて溶剤を添加して行なうことができる。ブロック化反応に用いる溶剤としてはイソシアネート基に対して反応性でないものが良く、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）のような溶剤を挙げることができる。

[0054] [ポリオール成分（a22）]

ポリオール成分（a22）は、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物である。

上記ポリオール成分（a22）は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性

、並びに形成される塗膜の耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性等の観点から、ポリカーボネートポリオール（a 2 2 - 1）及びポリエーテルポリオール（a 2 2 - 2）から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、ポリカーボネートポリオール（a 2 2 - 1）及びポリエーテルポリオール（a 2 2 - 2）の両方を含むことがより好ましい。

[0055] 上記ポリカーボネートポリオール（a 2 2 - 1）は、常法により、公知のポリオール成分とカルボニル化剤とを重縮合反応させることにより得られる化合物である。ポリオール成分としては、ジオール成分、3価以上のアルコール等の多価アルコール成分を挙げることができる。

[0056] 上記ジオール成分としては、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール及び1, 10-デカンジオール等の直鎖状ジオール；2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール等の分岐ジオール；1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール等の脂環式ジオール；p-キシレンジオール、p-テトラクロロキシレンジオール等の芳香族ジオール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のエーテル系ジオール等を挙げることができる。これらのジオール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0057] 上記3価以上のアルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンの2量体、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。これらの3価以上のアルコールは、単

独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0058] 上記カルボニル化剤としては、公知のものを使用することができる。具体的には、上記カルボニル化剤として、例えば、アルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、ジアリルカーボネート、ホスゲン等を挙げることができる。これらの1種を又は2種以上を組み合わせて使用することができる。これらのうち好ましいものとして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等を挙げることができる。

[0059] 上記ポリカーボネートポリオール (a 2 2 - 1) の数平均分子量は、形成される塗膜の耐チップング性等の観点から、1, 0 0 0 ~ 5, 0 0 0 の範囲内であることが好ましく、1, 3 0 0 ~ 4, 5 0 0 の範囲内であることがより好ましく、1, 5 0 0 ~ 3, 5 0 0 の範囲内であることがさらに好ましい。

[0060] 上記ポリオール成分 (a 2 2) が、上記ポリカーボネートポリオール (a 2 2 - 1) を含む場合、該ポリカーボネートポリオール (a 2 2 - 1) の含有量は、形成される塗膜の耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性等の観点から、ポリオール成分 (a 2 2) の合計固形分量を基準として、2 0 ~ 7 0 質量%の範囲内であることが好ましく、2 5 ~ 6 0 質量%の範囲内であることがより好ましく、3 0 ~ 5 0 質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0061] 上記ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) としては、後述する低分子量のポリオールのアルキレンオキシド付加物、アルキレンオキシド又は環状エーテル (テトラヒドロフラン等) の開環 (共) 重合体等を使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコール-プロピレングリコールの (ブロック又はランダム) 共重合体、ポリヘキサメチレングリコール、ポリオクタメチレングリコール等が挙げられる。上記ポリエーテルポリオールは、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができ

る。

- [0062] 上記ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) の数平均分子量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性、耐チッピング性及びガラス接着性等の観点から、500~10,000の範囲内であることが好ましく、1,000~5,000の範囲内であることがより好ましく、1,600~4,000の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0063] 上記ポリオール成分 (a 2 2) が、上記ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) を含む場合、該ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) の含有量は、形成される塗膜の耐摩耗性、耐チッピング性及びガラス接着性等の観点から、ポリオール成分 (a 2 2) の合計固形分量を基準として、25~80質量%の範囲内であることが好ましく、30~70質量%の範囲内であることがより好ましく、40~60質量%の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0064] 上記ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐チッピング性等の観点から、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを含むことが好ましい。
- [0065] 上記ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) がポリテトラメチレンエーテルグリコールを含む場合、該ポリテトラメチレンエーテルグリコールの含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐チッピング性等の観点から、ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) の合計固形分量を基準として、50~100質量%の範囲内であることが好ましく、70~100質量%の範囲内であることがより好ましく、90~100質量%の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0066] 上記ポリオール成分 (a 2 2) が、上記ポリカーボネートポリオール (a 2 2 - 1) 及び上記ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) を含む場合、該ポリカーボネートポリオール (a 2 2 - 1) 及び該ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) の質量比率 (a 2 2 - 1) / (a 2 2 - 2) は、形成される塗膜の耐摩耗性、耐チッピング性及びガラス接着性等の観点から、上記ポリカーボネートポリオール (a 2 2 - 1) 及び上記ポリエーテルポリオール (

a 2 2 - 2) の合計質量 1 0 0 質量部において、1 0 / 9 0 ~ 9 0 / 1 0 の範囲内であることが好ましく、2 0 / 8 0 ~ 7 0 / 3 0 の範囲内であることがより好ましく、3 0 / 7 0 ~ 6 0 / 4 0 の範囲内であることがさらに好ましい。

[0067] 上記ポリオール成分 (a 2 2) は、ポリカーボネートポリオール (a 2 2 - 1)、ポリエーテルポリオール (a 2 2 - 2) 以外のその他ポリオール成分 (a 2 2 - 3) を含むことができる。

[0068] その他ポリオール成分 (a 2 2 - 3) としては、例えば、低分子量のポリオールとして、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、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングリコール、2, 5-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、トリシクロデカンジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等を使用することができる。これらの低分子量のポリオールは、1 種単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0069] また、その他ポリオール成分 (a 2 2 - 3) としては、高分子量のポリオールとして、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール等を使用することができる。これらの高分子量ポリオールは、1 種単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0070] 上記ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸（無水物）と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール等の上記低分子量のポリオールとを、水酸基過剰の条件で重縮合させて得られたものが挙げられる。具体的には、例えば、エチレングリコール-アジピン酸縮合物、ブタンジオール-アジピン酸縮合物、ヘキ

サメチレングリコール-アジピン酸縮合物、エチレングリコール-プロピレングリコール-アジピン酸縮合物、及びグリコールを開始剤としてラクトンを開環重合させて得られるポリラクトンポリオール等が挙げられる。これらのポリエステルポリオールは、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0071] 上記ポリエーテルエステルポリオールとしては、エーテル基含有ポリオール（上記ポリエーテルポリオール（a 2 2 - 2）又はジエチレングリコール等）又は、これと他のグリコールとの混合物を上記ポリエステルポリオールで例示したような（無水）ジカルボン酸に加えてアルキレンオキシドを反応させてなるもの、例えば、ポリテトラメチレングリコール-アジピン酸縮合物等が挙げられる。これらのポリエーテルエステルポリオールは、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0072] [活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物]

活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物としては、例えば、一分子中に2個以上の水酸基と1個以上のカルボキシル基とを有する化合物、一分子中に2個以上の水酸基と1個以上のスルホン酸基とを有する化合物、一分子中に2個以上のアミノ基と1個以上のカルボキシル基とを有する化合物等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0073] なかでも、上記活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物としては、一分子中に2個以上の水酸基と1個以上のカルボキシル基とを有する化合物、一分子中に2個以上の水酸基と1個以上のスルホン酸基とを有する化合物を好適に使用することができる。

[0074] 本発明において、上記一分子中に2個以上の水酸基と1個以上のカルボキシル基とを有する化合物、及び一分子中に2個以上の水酸基と1個以上のスルホン酸基とを有する化合物等の、2個以上の水酸基とイオン形成基とを併有する化合物は、上記ポリオール成分（a 2 2）に含まれるものとする。

[0075] 上記一分子中に2個以上の水酸基と1個以上のカルボキシル基とを有する

化合物としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールノナン酸、1-カルボキシ-1,5-ペンチレンジアミン、ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸等のアルカノールカルボン酸化合物、ポリオキシプロピレントリオールと無水マレイン酸及び/又は無水フタル酸とのハーフエステル化合物等を挙げることができる。

[0076] 上記一分子中に2個以上の水酸基と1個以上のスルホン酸基とを有する化合物としては、例えば、2-スルホン酸-1,4-ブタンジオール、5-スルホン酸- $\beta$ -ヒドロキシエチルイソフタレート、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノエチルスルホン酸等を挙げることができる。

[0077] 上記ポリオール成分(a22)が、上記2個以上の水酸基と1個以上のカルボキシル基とを有する化合物を含有する場合、その含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、ポリオール成分(a22)を構成する化合物の総量に対して、1~30質量%の範囲内であることが好ましく、1~25質量%の範囲内であることがより好ましく、1~20質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0078] イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)の製造方法については、特に制限を受けず、従来既知の方法を適用することが出来る。製造方法としては、例えば、有機溶剤中で、ポリイソシアネート成分(a21)とポリオール成分(a22)とをウレタン化反応させるか、又は、必要に応じて活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物をさらに加えてウレタン化反応させて、合成する。

[0079] 上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、上記活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物を含むことが好ましい。

[0080] 上記ポリイソシアネート成分(a21)とポリオール成分(a22)とのウレタン化反応には、必要に応じて触媒を使用することができる。

上記触媒としては、例えば、トリス(2-エチルヘキサン酸)ビスマス(

111)等のカルボン酸ビスマス化合物；ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、スタナスオクトエート等の有機スズ化合物；トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の3級アミン化合物等を挙げることができる。

上記ウレタン化反応は、50～120℃で行うことが好ましい。

[0081] 上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)の合成において、有機溶剤としては、イソシアネートに不活性で、ウレタン化反応に支障を及ぼさない有機溶剤が使用可能である。このような有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤等を挙げることができる。なかでも上記のうち、水分散安定性等の観点から、ケトン系溶剤、エステル系溶剤を好適に使用することができる。これらの有機溶剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0082] イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)中のポリイソシアネート成分(a21)とポリオール成分(a22)の含有割合は、製造性等の観点から、ポリオール成分(a22)の有する活性水素基／ポリイソシアネート成分(a21)の有するイソシアネート基のモル比で、1/1.01～1/3.0の範囲内であることが好ましく、1/1.05～1/2.0の範囲内であることがさらに好ましい。

[0083] 上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)の数平均分子量は、形成される塗膜の耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性等の観点から、1,000～20,000の範囲内であることが好ましく、2,000～15,000の範囲内であることがより好ましく、2,500～10,000の範囲内であることがさらに好ましい。

[0084] なお、本明細書において、平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定したクロマトグラムから標準ポリスチレンの分子量を基準にして算出した値である。ゲルパーミエーションクロマトグラフは、「HLC8

120GPC」(東ソー社製)を使用した。カラムとしては、「TSK gel I G-4000HXL」、「TSK gel I G-3000HXL」、「TSK gel I G-2500HXL」、「TSK gel I G-2000HXL」(いずれも東ソー(株)社製、商品名)の4本を用い、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；40℃、流速；1 mL/min、検出器；RIの条件で行った。

[0085] [製造工程3]

製造工程2で得られたイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)に、製造工程1で得られた第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)を加え、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)と、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)とを反応させ、ウレタン樹脂(A)を得る。

上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)と、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)との反応は、40~100℃の範囲内の温度で行うことが好ましい。

[0086] 上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)と、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)との反応における、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)及び第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)の質量比率(a1)/(a2)は、形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a2)及び第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)の合計質量100質量部において、1/99~20/80の範囲内であることが好ましく、2/98~10/90の範囲内であることがより好ましく、3/97~6/94の範囲内であることがさらに好ましい。

[0087] [製造工程4]

ウレタン樹脂(A)に脱イオン水を加え、乳化して、水分散液を得る。必要に応じて、水分散液に対して、鎖伸長反応、脱溶剤をさらに行うことによ

り、ウレタン樹脂（A）粒子水分散体を得る。

ウレタン樹脂（A）に脱イオン水を加える際に、必要に応じて、ウレタン樹脂（A）に、上記イオン形成基に対する中和剤を添加してもよい。

[0088] 上記中和剤としては、上記イオン形成基を中和できるものであれば特に制限はなく、中和のための塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、ジエチルアミン、エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、エチルアミノエチルアミン、ヒドロキシエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等の有機アミン；或いは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等を挙げることができる。これらの中和剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0089] 上記中和剤は、最終的にウレタン樹脂（A）粒子水分散体のpHが6.0～9.0程度となるような量で用いることが好ましい。

ウレタン樹脂（A）に上記中和剤を添加する場合、中和剤の添加量は、カルボキシル基等の酸基に対して、0.1～1.5当量用いることが好ましく、0.3～1.2当量用いることがさらに好ましい。

[0090] 上記ウレタン樹脂（A）粒子水分散体の水分散安定性を向上させるために、界面活性剤等の乳化剤を使用することもできる。

上記乳化剤としては、周知一般のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子系界面活性剤、反応性界面活性剤等を使用することができる。これらを使用する場合は、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤がコストも低く、良好な乳化が得られるので好ましい。

[0091] 上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート等アンモニウムドデシルサルフェート等のアルキルサルフェート類；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテ

ルサルフェート；ナトリウムスルホリシノレート；スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩等のアルキルスルホネート；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミンオレート、トルエタノールアミンアビエテート等の脂肪酸塩；ナトリウムベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェート等のアルキルアリアルスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩等が挙げられる。

[0092] 上記ノニオン性界面活性剤としては、炭素数1～18のアルコールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、アルキレングリコール及び／又はアルキレンジアミンのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0093] 上記ノニオン性界面活性剤を構成する炭素数1～18のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、第三ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、第三アミルアルコール、ヘキサノール、オクタノール、デカンアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール等が挙げられ、アルキルフェノールとしては、フェノール、メチルフェノール、2,4-ジ第三ブチルフェノール、2,5-ジ第三ブチルフェノール、3,5-ジ第三ブチルフェノール、4-(1,3-テトラメチルブチル)フェノール、4-イソオクチルフェノール、4-ノニルフェノール、4-第三オクチルフェノール、4-ドデシルフェノール、2-(3,5-ジメチルヘプチル)フェノール、4-(3,5-ジメチルヘプチル)フェノール、ナフトール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等が挙げられ、アルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロ

ロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられ、アルキレンジアミンとしては、これらのアルキレングリコールのアルコール性水酸基がアミノ基に置換されたものが挙げられる。エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物とは、ランダム付加物でもブロック付加物でもよい。

[0094] 上記カチオン性界面活性剤としては、1級～3級アミン塩、ピリジニウム塩、アルキルピリジニウム塩、ハロゲン化アルキル4級アンモニウム塩等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの界面活性剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0095] 上記乳化の手段としては、通常の攪拌機による分散で可能であるが、より粒子径の細かい均一な水分散液を得るためにホモミキサー、ホモジナイザー、ディスパー、ラインミキサー等を使用することができる。

[0096] 上記鎖伸長反応（高分子量化）を行う場合、必要に応じて水以外の鎖伸長剤（a3）を添加して、上記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a2）と第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a1）との反応生成物と、鎖伸長剤（a3）とを反応させることもできる。

[0097] 上記ウレタン樹脂（A）粒子水分散体は、形成される塗膜の耐摩耗性、ガラス接着性及び耐チップング性等の観点から、その構成成分として、上記鎖伸長剤（a3）を含むことが好ましい。

[0098] 上記鎖伸長剤（a3）としては、活性水素を有する公知の鎖伸長剤を使用することができる。具体的には、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、シクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン等のジアミン化合物、ジエレントリアミン等のトリアミン化合物、トリエチレントトラアミン等のテトラアミン化合物、ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシエチルジエレントリアミン、N-(2-アミノエチル)エタノール、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、3-アミ

ノプロパンジオール等のアミノアルコール化合物、ヒドラジン等を挙げることができる。

[0099] 上記鎖伸長剤 (a 3) は、得られる塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、エチレンジアミン等のジアミン化合物を含むことが好ましい。

また、上記鎖伸長剤 (a 3) としては、ウレタン樹脂 (A) 粒子水分散体に反応性官能基を導入する目的で、N-(2-アミノエチル) エタノール等のアミノアルコール化合物を、使用することができる。

[0100] 上記製造工程 1~4 において合成されたウレタン樹脂 (A) は、水系溶媒中の分散体として合成されるものであり、粒子形態を有している。

ここで、水系溶媒とは、水を主成分とする溶媒 (例えば、溶媒中 70~100 質量%が水である溶媒) を示す。

[0101] 上記ウレタン樹脂 (A) 粒子の平均粒子径は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、10~5,000 nm の範囲内であることが好ましく、10~1,000 nm の範囲内であることがさらに好ましく、20~500 nm の範囲内であることが特に好ましく、50~140 nm の範囲内であることがさらにいっそう好ましい。

[0102] 上記ウレタン樹脂 (A) 粒子の平均粒子径は、原材料 (ポリイソシアネート成分、ポリオール成分、アミン成分等) の組成、乳化剤の種類、乳化剤の量、乳化剤の仕込み配分、中和剤の種類、中和剤の量等の粒径制御要因を調整することにより、所望の平均粒子径とすることができる。

[0103] 本明細書において、ウレタン樹脂 (A) 粒子の平均粒子径は、動的光散乱法による粒度分布測定装置を用いて、常法により脱イオン水で希釈してから 20℃ で測定した値である。動的光散乱法による粒度分布測定装置としては、例えば、「ELS Z-2000」 (商品名、大塚電子社製) を用いることができる。

[0104] 上記ウレタン樹脂 (A) の水酸基価は、形成される塗膜の耐摩耗性、耐チップ性及びガラス接着性等の観点から、0~45 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、0~30 mg KOH/g の範囲内であることがよ

り好ましく、 $0 \sim 25 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることがさらに好ましい。

[0105] 上記ウレタン樹脂（A）の酸価は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、 $3 \sim 75 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることが好ましく、 $5 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることがより好ましく、 $10 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることがさらに好ましい。

[0106] 上記ウレタン樹脂（A）粒子水分散体中の固形分濃度は、 $20 \sim 50$ 質量%の範囲内であることが好ましく、 $30 \sim 50$ 質量%の範囲内であることがより好ましい。固形分濃度が $50$ 質量%以下であると、乳化が容易となり、水分散体を容易に得ることができる。固形分濃度が $20$ 質量%以上であると、溶媒成分が少なくなるので、水性塗料組成物の固形分濃度を高くすることができる。

[0107] なお、本明細書において、「固形分」は、 $110^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させた後に残存する、樹脂、硬化剤、顔料等の不揮発性成分を意味する。上記固形分は、例えば、アルミ箔カップ等の耐熱容器に試料を量り取り、容器底面に該試料を塗り広げた後、 $110^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させ、乾燥後に残存する成分の質量を秤量して求めることができる。

[0108] また、本明細書において、「固形分濃度」は、組成物中の上記固形分の含有質量割合を意味する。このため、組成物の固形分濃度は、例えば、アルミ箔カップ等の耐熱容器に組成物を $1.0 \text{ g}$ 量り取り、容器底面に該組成物を塗り広げた後、 $110^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させ、乾燥後に残存する組成物中の成分の質量を秤量して、乾燥前の組成物の全質量に対する乾燥後に残存する成分の質量の割合を求めることにより、算出することができる。

[0109] 本発明の水性塗料組成物における、ウレタン樹脂（A）粒子の含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性、耐チッピング性及びガラス接着性等の観点から、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として、 $10 \sim 70$ 質量%の範囲内であることが好ましく、 $15 \sim 60$ 質量%の範囲内であることがより好ましく、 $20 \sim 55$ 質量%

の範囲内であることがさらに好ましい。

[0110] [硬化剤 (B) ]

硬化剤 (B) は、上記ウレタン樹脂 (A) 粒子水分散体、並びに、後記の所望によるアクリル樹脂 (C) 及びポリエステル樹脂 (D) 中の架橋性官能基と反応して、水性塗料組成物を硬化し得る化合物である。該硬化剤 (B) は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0111] 上記硬化剤 (B) としては、例えば、ポリカルボジイミド化合物、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、ヒドラジド基含有化合物、セミカルバジド基含有化合物等が挙げられる。

[0112] なかでも、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性等の観点から、ポリカルボジイミド化合物 (B 1)、アミノ樹脂 (B 2)、ポリイソシアネート化合物 (B 3) 及びブロック化ポリイソシアネート化合物 (B 4) から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ポリカルボジイミド化合物 (B 1)、アミノ樹脂 (B 2) 及びブロック化ポリイソシアネート化合物 (B 4) から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、ポリカルボジイミド化合物 (B 1) を含むことがさらに好ましい。

[0113] ポリカルボジイミド化合物 (B 1) は、1分子中に少なくとも2個のカルボジイミド基を有する化合物であって、例えば、イソシアネート基含有化合物のイソシアネート基同士を脱二酸化炭素反応せしめたものを使用することができる。

[0114] 上記ポリカルボジイミド化合物 (B 1) としては、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、水溶性又は水分散性のポリカルボジイミド化合物を使用することが好ましい。該水溶性又は水分散性のポリカルボジイミド化合物としては、水性媒体中に安定に溶解又は分散し得るポリカルボジイミド化合物であれば、特に制限なく使用することができる。

- [0115] 上記水溶性ポリカルボジイミド化合物としては、具体的には、例えば、「カルボジライトSV-02」、「カルボジライトV-02」、「カルボジライトV-02-L2」、「カルボジライトV-04」（いずれも日清紡社製、商品名）等を使用することができる。また、上記水分散性ポリカルボジイミド化合物としては、例えば、「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」、「カルボジライトE-05」（いずれも日清紡社製、商品名）等を使用することができる。
- [0116] 上記硬化剤（B）が、ポリカルボジイミド化合物（B1）を含有する場合、該ポリカルボジイミド化合物（B1）の含有量は、形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、硬化剤（B）の合計固形分量を基準として、10～80質量%の範囲内であることが好ましく、15～70質量%の範囲内であることがより好ましく、20～65質量%の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0117] 上記アミノ樹脂（B2）としては、アミノ成分とアルデヒド成分との反応によって得られる部分メチロール化アミノ樹脂又は完全メチロール化アミノ樹脂を使用することができる。上記アミノ成分としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等が挙げられる。上記アルデヒド成分としては、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。
- [0118] また、上記メチロール化アミノ樹脂のメチロール基を、適当なアルコールによって、部分的に又は完全にエーテル化したものも使用することができる。エーテル化に用い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-1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール等が挙げられる。
- [0119] 上記アミノ樹脂（B2）としては、メラミン樹脂が好ましい。特に、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコールで部

分的に又は完全にエーテル化したメチルエーテル化メラミン樹脂、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をブチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したブチルエーテル化メラミン樹脂、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコール及びブチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したメチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂が好ましく、メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂がより好ましい。

[0120] 上記メラミン樹脂は、重量平均分子量が400～6,000であるのが好ましく、500～4,000であるのがより好ましく、600～3,000であるのがさらに好ましい。

[0121] メラミン樹脂としては市販品を使用することができる。市販品の商品名としては、例えば、「サイメル202」、「サイメル203」、「サイメル238」、「サイメル250」、「サイメル251」、「サイメル303」、「サイメル323」、「サイメル324」、「サイメル325」、「サイメル327」、「サイメル350」、「サイメル385」、「サイメル1156」、「サイメル1158」、「サイメル1116」、「サイメル1130」（以上、オルネクスジャパン社製）、「ユーバン120」、「ユーバン20HS」、「ユーバン20SE60」、「ユーバン2021」、「ユーバン2028」、「ユーバン28-60」（以上、三井化学社製）等が挙げられる。

[0122] 本発明の水性塗料組成物が上記メラミン樹脂を含有する場合、水性塗料組成物は硬化触媒として、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸等のスルホン酸；該スルホン酸とアミンとの中和塩；リン酸エステル化合物とアミンとの中和塩等を含有することができる。

[0123] 上記硬化剤（B）が、アミノ樹脂（B2）を含有する場合、該アミノ樹脂（B2）の含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、硬化剤（B）の合計固

形分量を基準として、10～80質量%の範囲内であることが好ましく、15～70質量%の範囲内であることがより好ましく、20～65質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0124] 上記ポリイソシアネート化合物（B3）は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物であって、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、該ポリイソシアネートの誘導体等を挙げることができる。

[0125] 上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル（慣用名：リジンジイソシアネート）等の脂肪族ジイソシアネート；2,6-ジイソシアナトヘキサン酸2-イソシアナトエチル、1,6-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチルヘキサン、1,4,8-トリイソシアナトオクタン、1,6,11-トリイソシアナトウンデカン、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1,3,6-トリイソシアナトヘキサン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0126] 上記脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1,3-シクロペンレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、4-メチル-1,3-シクロヘキシルレンジイソシアネート（慣用名：水添TDI）、2-メチル-1,3-シクロヘキシルレンジイソシアネート

ト、1, 3-もしくは1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(慣用名:水添キシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物、メチレンビス(4, 1-シクロヘキサンジイル)ジイソシアネート(慣用名:水添MDI)、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2-(3-イソシアナトプロピル)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、2-(3-イソシアナトプロピル)-2, 6-ジ(イソシアナトメチル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、3-(3-イソシアナトプロピル)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)-ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン等の脂環族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0127] 上記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンビス(4, 1-フェニレン)ジイソシアネート(慣用名:MDI)、1, 3-もしくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名:テトラメチルキシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼン等の芳香脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0128] 上記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイ

ソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート（慣用名：2, 4-TDI）もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート（慣用名：2, 6-TDI）もしくはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート；4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の芳香族テトライソシアネート等を挙げるができる。

[0129] また、上記ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネートのダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMDI、ポリメリックMDI）、クルードTDI等を挙げるができる。

[0130] 上記ポリイソシアネート及びその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。また、これらポリイソシアネートのうち、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及びこれらの誘導体が好ましい。

[0131] また、上記ポリイソシアネート化合物としては、上記ポリイソシアネート及びその誘導体と、該ポリイソシアネートと反応し得る化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させてなるプレポリマーを使用してもよい。該ポリイソシアネートと反応し得る化合物としては、例えば、水酸基、アミノ基等の活性水素基を有する化合物が挙げられ、具体的には、例えば、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、アミン、水等を使用することができる。

[0132] 上記硬化剤（B）が、ポリイソシアネート化合物（B3）を含有する場合、該ポリイソシアネート化合物（B3）の含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観

点から、硬化剤（B）の合計固形分量を基準として、10～80質量%の範囲内であることが好ましく、15～70質量%の範囲内であることがより好ましく、20～65質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0133] また、上記ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーの重合体、又は該イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーと該イソシアネート基含有重合性不飽和モノマー以外の重合性不飽和モノマーとの共重合体を使用してもよい。

[0134] 上記ブロック化ポリイソシアネート化合物（B4）は、上記ポリイソシアネート化合物（B3）のイソシアネート基を、ブロック剤でブロックした化合物である。

[0135] 上記ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等のフェノール系； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等のラクタム系；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコール等の脂肪族アルコール系；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノール等のエーテル系；ベンジルアルコール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアルコール系；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル

、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系；ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、*N*-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミン等アミン系；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素等の尿素系；*N*-フェニルカルバミン酸フェニル等のカルバミン酸エステル系；エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリ等の亜硫酸塩系；アゾール系の化合物等が挙げられる。上記アゾール系の化合物としては、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ベンジル-3,5-ジメチルピラゾール、4-ニトロ-3,5-ジメチルピラゾール、4-ブロモ-3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-フェニルピラゾール等のピラゾール又はピラゾール誘導体；イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール又はイミダゾール誘導体；2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0136] なかでも、好ましいブロック剤としては、活性メチレン系のブロック剤、ピラゾール又はピラゾール誘導体が挙げられる。

[0137] ブロック化を行なう（ブロック剤を反応させる）にあたっては、必要に応じて溶剤を添加して行なうことができる。ブロック化反応に用いる溶剤としてはイソシアネート基に対して反応性でないものが良く、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、

N-メチル-2-ピロリドン（NMP）のような溶剤を挙げることができる。

[0138] また、上記ブロック剤として、1個以上のヒドロキシル基と1個以上のカルボキシル基を有するヒドロキシカルボン酸、例えば、ヒドロキシピバリン酸、ジメチロールプロピオン酸等も使用できる。特に、上記ヒドロキシカルボン酸を用いてイソシアネート基をブロックした後、該ヒドロキシカルボン酸のカルボキシル基を中和して水分散性を付与したブロック化ポリイソシアネート化合物を、好適に用いることができる。

[0139] 上記硬化剤（B）が、ブロック化ポリイソシアネート化合物（B4）を含有する場合、該ブロック化ポリイソシアネート化合物（B4）の含有量は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性、並びに形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、硬化剤（B）の合計固形分量を基準として、10～80質量%の範囲内であることが好ましく、15～70質量%の範囲内であることがより好ましく、20～65質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0140] 上記硬化剤（B）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。

[0141] 本発明の水性塗料組成物における、上記硬化剤（B）の含有量は、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として、5～50質量%の範囲内である。該硬化剤（B）の含有量が5～50質量%の範囲内であることによって、耐摩耗性、ガラス接着性及び耐チップング性に優れた塗膜を形成することができる。

[0142] 上記硬化剤（B）の含有量は、形成される塗膜の耐摩耗性及びガラス接着性等の観点から、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として、7～50質量%の範囲内であることが好ましく、10～40質量%の範囲内であることがより好ましく、10～30質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0143] 本発明の水性塗料組成物は、さらに必要に応じて、アクリル樹脂（C）及

びポリエステル樹脂（D）から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有することができる。

[0144] [アクリル樹脂（C）]

アクリル樹脂（C）としては、従来から水性塗料に使用されているそれ自体既知の水溶性又は水分散性のアクリル樹脂を使用することができる。

アクリル樹脂（C）は、上記硬化剤（B）と反応し得る架橋性官能基を有することが好ましい。該架橋性官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。

[0145] アクリル樹脂（C）は、例えば、重合性不飽和モノマーを、それ自体既知の方法、例えば、有機溶媒中での溶液重合法、水中でのエマルジョン重合法等の方法により共重合せしめることによって製造することができる。

[0146] 上記重合性不飽和モノマーとしては、例えば、下記モノマー（i）～（x x i）等を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もしくは2種以上で組み合わせて使用することができる。

（i）アルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート：例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等

[0147] （i i）イソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー：イソボルニル（メタ）アクリレート等

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

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

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

(v i) アルコキシシリル基を有する重合性不飽和モノマー：ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等

[0148] (v i i) フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー：パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート；フルオロオレフィン等。

(v i i i) マレイミド基等の光重合性官能基を有する重合性不飽和モノマー。

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

(x) カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー：（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 $\beta$ -カルボキシエチル（メタ）アクリレート等

[0149] (x i) 含窒素重合性不飽和モノマー：（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン化合物との付加物等

(x i i) 重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー：アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレ

ート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等

[0150] (xiii) エポキシ基含有重合性不飽和モノマー：グリシジル(メタ)アクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等

(xiv) 分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する(メタ)アクリレート

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

[0151] (xvi) リン酸基を有する重合性不飽和モノマー：アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシポリ(オキシエチレン)グリコール(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシポリ(オキシプロピレン)グリコール(メタ)アクリレート等

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

[0152] (xviii) 光安定性重合性不飽和モノマー：4-(メタ)アクリロイル

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

(xix) カルボニル基を有する重合性不飽和モノマー：アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4~7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン（例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン）等

[0153] (xx) 酸無水物基を有する重合性不飽和モノマー：無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等

(xxi) 水酸基含有重合性不飽和モノマー：2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2~8の2価アルコールとのモノエステル化物；該（メタ）アクリル酸と炭素数2~8の2価アルコールとのモノエステル化物のε-カプロラクトン変性体；N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド；アリルアルコール、さらに、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート等。但し、上記「(xvii) 紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー」に該当するモノマーは、水酸基を有するモノマーであっても、上記「水酸基含有重合性不飽和モノマー」からは除外される。

- [0154] 上記アクリル樹脂（C）が、該アクリル樹脂（C）の構成成分として、上記水酸基含有重合性不飽和モノマーを含む場合、該水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、モノマー成分の合計量を基準として、1～50質量%の範囲内であることが好ましく、2～40質量%の範囲内であることがより好ましく、3～30質量%の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0155] 上記アクリル樹脂（C）が、該アクリル樹脂（C）の構成成分として、上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含む場合、該カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、モノマー成分の合計量を基準として、1～50質量%の範囲内であることが好ましく、1.5～40質量%の範囲内であることがより好ましく、2～30質量%の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0156] 上記アクリル樹脂（C）が、該アクリル樹脂（C）の構成成分として、上記アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマーを含む場合、該アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、モノマー成分の合計量を基準として、1～70質量%の範囲内であることが好ましく、1.5～60質量%の範囲内であることがより好ましく、2～40質量%の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0157] 上記アクリル樹脂（C）は、形成される塗膜の硬化性、耐摩耗性、耐チップ性及びガラス接着性等の観点から、水酸基価が、1～200mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、2～180mg KOH/gの範囲内であることがより好ましく、5～150mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましい。
- [0158] また、上記アクリル樹脂（C）は、得られる水性塗料組成物の貯蔵安定性等の観点から、酸価が、1～150mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、5～100mg KOH/gの範囲内であることがより好ましく、5～80mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましい。
- [0159] 本発明の水性塗料組成物が上記アクリル樹脂（C）を含有する場合、該アクリル樹脂（C）の含有量は、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準

として、2～70質量%の範囲内であることが好ましく、5～60質量%の範囲内であることがより好ましく、10～50質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0160] [ポリエステル樹脂 (D)]

ポリエステル樹脂 (D) としては、従来から水性塗料に使用されているそれ自体既知の水溶性又は水分散性のポリエステル樹脂を使用することができる。

ポリエステル樹脂 (D) は、上記硬化剤 (B) と反応し得る架橋性官能基を有することが好ましい。該架橋性官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基等が挙げられる。

[0161] ポリエステル樹脂 (D) は、通常、酸成分とアルコール成分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。

上記酸成分としては、ポリエステル樹脂の製造に際して、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。かかる酸成分としては、例えば、脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸、芳香族多塩基酸等を挙げることができる。

[0162] 上記脂肪族多塩基酸は、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る。脂肪族多塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、オクタデカン二酸、クエン酸、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；該脂肪族多価カルボン酸の無水物；該脂肪族多価カルボン酸の炭素数1～4程度の低級アルキルのエステル化物等が挙げられる。上記脂肪族多塩基酸は、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。

上記脂肪族多塩基酸としては、形成される塗膜の耐チップング性等の観点から、アジピン酸及び／又はアジピン酸無水物を用いることが好ましい。

[0163] 上記脂環族多塩基酸は、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。脂環式構造は、主として4～6員環構造である。脂環族多塩基酸としては、例えば、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸等の脂環族多価カルボン酸；該脂環族多価カルボン酸の無水物；該脂環族多価カルボン酸の炭素数1～4程度の低級アルキルのエステル化物等が挙げられる。上記脂環族多塩基酸は、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。

[0164] 上記脂環族多塩基酸としては、形成される塗膜の耐チップング性等の観点から、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、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用いることが好ましく、なかでも、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸及び／又は1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物を用いることがより好ましい。

[0165] 上記芳香族多塩基酸は、一般に、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物、該芳香族化合物の酸無水物、及び該芳香族化合物のエステル化物であって、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；該芳香族多価カルボン酸の無水物；該芳香族多価カルボン酸の炭素数1～4程度の低級アルキルのエステル化物等が挙げられる。上記芳香族多塩基酸は、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。

上記芳香族多塩基酸としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、又は無水トリメリット酸を使用することが好ましい。

[0166] また、上記脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸及び芳香族多塩基酸以外の酸成分を使用することも出来る。かかる酸成分としては、特に限定されず、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸等の脂肪酸；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、*p*-*t*e*r*t-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、10-フェニルオクタデカン酸等のモノカルボン酸；乳酸、3-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシ-4-エトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。これらの酸成分は、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。

[0167] 上記アルコール成分としては、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。該多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ジメチロールプロピオン酸等の2価アルコール；こ

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

[0168] また、上記多価アルコール以外のアルコール成分を使用することもできる。かかるアルコール成分としては、特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等のモノアルコール；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、「カージュラE10P」（商品名、HEXION社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）等のモノエポキシ化合物と酸を反応させて得られたアルコール化合物等が挙げられる。

[0169] ポリエステル樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、通常の方法に従って行なうことができる。例えば、上記酸成分とアルコール成分とを、窒素気流中、150～250℃程度で、5～10時間程度加熱し、該酸成分とアルコール成分のエステル化反応又はエステル交換反応を行なう方法により、ポリエステル樹脂を製造することができる。

[0170] 上記酸成分及びアルコール成分をエステル化反応又はエステル交換反応せしめる際には、反応容器中に、これらを一度に添加してもよいし、一方又は両者を数回に分けて添加してもよい。また、先ず、水酸基含有ポリエステル樹脂を合成し、その後、得られた水酸基含有ポリエステル樹脂に酸無水物を

反応させてハーフエステル化を行うことにより、カルボキシル基含有ポリエステル樹脂としてもよい。また、先ず、カルボキシル基含有ポリエステル樹脂を合成した後、上記アルコール成分を付加させて水酸基含有ポリエステル樹脂としてもよい。

[0171] 上記エステル化又はエステル交換反応の際には、反応を促進させるための触媒として、ジブチル錫オキサイド、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のそれ自体既知の触媒を使用することができる。

[0172] また、上記ポリエステル樹脂は、該樹脂の調製中又は調製後に、脂肪酸、モノエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、アクリル樹脂等で変性することができる。

上記脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸等が挙げられ、上記モノエポキシ化合物としては、例えば、「カージュラE10P」（商品名、HEXION社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）を好適に用いることができる。

[0173] また、上記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、トリメチルヘキサレン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ン-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-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）シクロヘキサン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；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、水等との付加物；これらの各有機ポリ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）、ビウレット型付加物等が挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は、単独でもしくは2種以上混合して使用することができる。

[0174] また、上記ポリエステル樹脂をアクリル樹脂で変性する方法としては、既知の方法を用いることができ、例えば、重合性不飽和基含有ポリエステル樹脂及び重合性不飽和モノマーの混合物を重合させる方法、ポリエステル樹脂とアクリル樹脂の樹脂同士の反応による方法等を挙げることができる。

[0175] 上記ポリエステル樹脂（D）の水酸基価は、1～250 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、2～200 mg KOH/g の範囲内であることがより好ましく、5～180 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましい。

[0176] また、上記ポリエステル樹脂（D）の酸価は、1～150 mg KOH/g の範囲内であることが好ましく、2～100 mg KOH/g の範囲内であることがより好ましく、2～80 mg KOH/g の範囲内であることがさらに好ましい。

[0177] また、上記ポリエステル樹脂（D）の数平均分子量は、500～50,000 の範囲内であることが好ましく、800～30,000 の範囲内であることがより好ましく、1,000～10,000 の範囲内であることがさらに好ましい。

[0178] 本発明の水性塗料組成物が上記ポリエステル樹脂（D）を含有する場合、該ポリエステル樹脂（D）の含有量は、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として、2～70質量%の範囲内であることが好ましく、5～50質量%の範囲内であることがより好ましく、10～40質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0179] [その他の成分]

本発明の水性塗料組成物は、さらに必要に応じて、ウレタン樹脂（A）粒

子水分散体、硬化剤（B）、アクリル樹脂（C）及びポリエステル樹脂（D）以外の樹脂、顔料、有機溶剤、硬化触媒、分散剤、沈降防止剤、消泡剤、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤等を含有することができる。

[0180] 上記ウレタン樹脂（A）粒子水分散体、硬化剤（B）、アクリル樹脂（C）及びポリエステル樹脂（D）以外の樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂（A）粒子水分散体以外のポリウレタン樹脂、ウレタン樹脂（A）粒子水分散体以外のアクリル変性ウレタン樹脂、ウレタン樹脂（A）粒子水分散体以外のポリエステル変性ウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0181] 上記顔料としては、例えば、着色顔料、体質顔料、光輝性顔料等を挙げることができる。該顔料は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

本発明の水性塗料組成物が、上記顔料を含有する場合、該顔料の配合量は、該水性塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部を基準として、0.1～200質量部の範囲内であることが好ましく、1～150質量部の範囲内であることがより好ましく、3～120質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0182] 上記着色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等が挙げられる。なかでも、酸化チタン、カーボンブラックを好適に使用することができる。

[0183] 本発明の水性塗料組成物が、上記着色顔料を含有する場合、該着色顔料の配合量は該水性塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部を基準として、1～180質量部の範囲内であることが好ましく、5～150質量部の範囲内であることがより好ましく、15～120質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

- [0184] また、上記体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、タルク、クレイ、カオリン、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナホワイト等が挙げられる。該体質顔料としては、塗料安定性、仕上がり性の観点から、硫酸バリウム、タルクを好適に使用することができる。
- [0185] 本発明の水性塗料組成物が上記体質顔料を含有する場合、該体質顔料の配合量は、該水性塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部を基準として、1~180質量部の範囲内であることが好ましく、5~140質量部の範囲内であることがより好ましく、10~120質量部の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0186] また、上記光輝性顔料としては、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。
- [0187] 上記光輝性顔料は鱗片状であることが好ましい。また、該光輝性顔料としては、長手方向寸法が1~100 $\mu\text{m}$ 、特に5~40 $\mu\text{m}$ の範囲内であって、厚さが0.001~5 $\mu\text{m}$ 、特に0.01~2 $\mu\text{m}$ の範囲内であるものが適している。
- [0188] 本発明の水性塗料組成物が、上記光輝性顔料を含有する場合、該光輝性顔料の配合量は、該水性塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部を基準として、0.1~100質量部の範囲内であることが好ましく、1~50質量部の範囲内であることがより好ましく、3~25質量部の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0189] 上記有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メ

チル等のエステル系溶剤；イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のグリコールエーテル系溶剤；芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0190] 本発明の水性塗料組成物は、その使用に際して、必要に応じて水及び／又は有機溶剤等を添加して希釈し、適正粘度に調整することにより塗装することができる。

適正粘度は、塗料組成により異なるが、例えば、温度20℃においてB型粘度計で測定する60rpmで1分後の粘度（本明細書では「B60値」ということがある）が、形成される塗膜の外観等の観点から、100～3,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、300～2,000mPa・sの範囲内であることがより好ましく、500～1,500mPa・sの範囲内であることがさらに好ましい。このとき、使用する粘度計は、「LVDV-1」（商品名、BROOKFIELD社製、B型粘度計）である。

[0191] また、上記において、本発明の水性塗料組成物の塗装固形分濃度は、通常、5～70質量％程度、好ましくは10～55質量％程度であることが好適である。

[0192] また、本発明の水性塗料組成物から形成される塗膜のゲル分率は、形成される塗膜の耐摩耗性、耐チップング性及びガラス接着性等の観点から、85％以上であることが好ましく、87％以上であることがより好ましく、90％以上であることがさらに好ましい。

[0193] 本明細書中において、ゲル分率は以下の方法により測定される。

まず、本発明の水性塗料組成物をゲル分率測定用のポリプロピレン板に膜厚30μmになるように塗装し、80℃で20分間加熱し、硬化塗膜を形成する。次いで、形成された硬化塗膜を該ポリプロピレン板から剥がし、予め

質量（W1）を測定しておいた300メッシュのステンレススチール製の網状容器に入れ、硬化塗膜と網状容器の合計質量（W2）を測定する。50℃に加熱したアセトンとメタノールの等質量混合溶剤中に、硬化塗膜を入れた網状容器を入れ、5時間抽出処理を行い、110℃で60分間乾燥した後、残存した硬化塗膜と網状容器の合計質量（W3）を測定し、以下の式に従って得られる不溶塗膜残存率（質量%）をゲル分率とする。

$$\text{ゲル分率（質量％）} = (W3 - W1) / (W2 - W1) \times 100$$

[0194] 本発明の水性塗料組成物は、一液型塗料又は多液型塗料のいずれであっても良いが、塗料の混合工程が無く生産性に優れる、塗装機械のメンテナンスの簡略化ができる等の観点から、一液型塗料であることが好ましい。

[0195] [塗膜形成方法]

本発明の水性塗料組成物は、被塗物上に着色塗膜を形成する場合に、該着色塗膜用の水性塗料組成物として用いることができる。この場合の塗膜形成方法は、例えば、下記方法Ⅰに従って、行うことができる。

[0196] <方法Ⅰ>

工程（Ⅰ-1）：被塗物上に、水性塗料組成物を塗装して、未硬化の着色塗膜を形成する工程、

工程（Ⅰ-2）：上記工程（Ⅰ-1）で形成された未硬化の着色塗膜を加熱硬化する工程、を含むことを特徴とする、塗膜形成方法。

[0197] 上記被塗物としては、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車車体の外板部及び内板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器等の家庭電気製品の外板部等を挙げることができる。これらの内、自動車車体の外板部、内板部及び自動車部品が好ましい。

[0198] これらの被塗物の材質としては、特に限定されるものではない。例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ブリキ、ステンレス鋼、亜鉛メッキ鋼、亜鉛合金（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類、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；紙、布等の繊維材料等を挙げることができる。これらの内、金属材料及びプラスチック材料が好ましい。

[0199] また、塗膜が適用される被塗物面としては、自動車車体外板部及び内板部、自動車部品、家庭電気製品、これらを構成する鋼板等の金属基材等の金属表面に、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い。

[0200] 表面処理が施されていても施されていなくてもよい対象物の上には、さらに塗膜を形成してもよい。例えば、基材である被塗物に、必要に応じて表面処理を施し、その上に下塗り塗膜を形成してもよい。該下塗り塗膜は、例えば被塗物が自動車車体である場合には、自動車車体の塗装において通常使用されるそれ自体既知の下塗り用の塗料を使用して形成することができる。

下塗り塗膜を形成するための下塗り塗料としては、例えば、電着塗料、好ましくはカチオン電着塗料を使用することができる。

[0201] 上記被塗物が下塗り塗膜を形成したものである場合、さらにその上に中塗り塗膜を形成してもよい。該中塗り塗膜は、例えば被塗物が自動車車体である場合には、自動車車体の塗装において通常使用されるそれ自体既知の中塗り用の塗料を使用して形成することができる。該中塗り塗膜は、加熱硬化されたものであってもよく、加熱硬化されたものでなくてもよい。

[0202] 上記水性塗料組成物は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の方法により被塗物に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの内、エアスプレー塗装、回転霧化塗装が好ましい。また、かかる塗装方法は、所望の膜厚が得られるまで、1回ないし数回に分けて行うことができる。

[0203] 上記水性塗料組成物の塗布量は、形成される着色塗膜の硬化膜厚として、5～40 $\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、7～35 $\mu\text{m}$ となる量とする

ことがより好ましく、10～30 μmとなる量とすることがさらに好ましい。

[0204] 上記加熱は公知の手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を適用できる。加熱温度は60～150℃の範囲内であることが好ましく、70～120℃の範囲内であることがより好ましく、75～100℃の範囲内であることがさらに好ましい。加熱時間は、特に制限されないが、10～90分間の範囲内であることが好ましく、20～60分間の範囲内であることがより好ましい。

[0205] [複層塗膜形成方法]

本発明の水性塗料組成物は、中塗り塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤーコート塗膜からなる複層塗膜を、3コート1ベーク方式で自動車車体等の被塗物に形成する場合に、中塗り塗膜形成用及び／又はベースコート塗膜形成用として用いることができる。

[0206] 本発明の水性塗料組成物は、例えば、下記方法ⅠⅠに従って、複層塗膜を形成することができる。

<方法ⅠⅠ>

工程(ⅠⅠ-1)：被塗物上に、中塗り塗料組成物を塗装して未硬化の中塗り塗膜を形成する工程、

工程(ⅠⅠ-2)：上記工程(ⅠⅠ-1)で形成された未硬化の中塗り塗膜上に、ベースコート塗料組成物を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程(ⅠⅠ-3)：上記工程(ⅠⅠ-2)で形成された未硬化のベースコート塗膜上に、クリヤーコート塗料組成物を塗装して、未硬化のクリヤーコート塗膜を形成する工程、

工程(ⅠⅠ-4)：上記工程(ⅠⅠ-1)で形成された未硬化の中塗り塗膜、上記工程(ⅠⅠ-2)で形成された未硬化のベースコート塗膜及び上記工程(ⅠⅠ-3)で形成された未硬化のクリヤーコート塗膜を一度に加熱硬化する工程、

を含む、複層塗膜形成方法であって、

上記中塗り塗料組成物又は上記ベースコート塗料組成物の少なくとも一方が、本発明の水性塗料組成物である、

ことを特徴とする、複層塗膜形成方法。

方法 11 は、以下の方法 11 a、方法 11 b 及び方法 11 c を含む。

[0207] 本発明の水性塗料組成物を、上記中塗り塗膜形成用として用いる場合には、例えば、下記方法 11 a に従って、複層塗膜を形成することができる。

<方法 11 a>

工程 (11 a-1) : 被塗物上に、中塗り塗料組成物として、本発明の水性塗料組成物を塗装して未硬化の中塗り塗膜を形成する工程、

工程 (11 a-2) : 上記工程 (11 a-1) で形成された未硬化の中塗り塗膜上に、ベースコート塗料組成物を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程 (11 a-3) : 上記工程 (11 a-2) で形成された未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物を塗装して、未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、

工程 (11 a-4) : 上記工程 (11 a-1) で形成された未硬化の中塗り塗膜、上記工程 (11 a-2) で形成された未硬化のベースコート塗膜及び上記工程 (11 a-3) で形成された未硬化のクリアーコート塗膜を一度に加熱硬化する工程、を含む、複層塗膜形成方法。

[0208] 上記被塗物としては、上記方法 1 で例示した被塗物を使用することができる。

また、塗膜が適用される被塗物面としては、自動車車体外板部及び内板部、自動車部品、家庭電気製品、これらを構成する鋼板等の金属基材等の金属表面に、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い。

[0209] 表面処理が施されていても施されていなくてもよい対象物の上には、さらに塗膜を形成してもよい。例えば、基材である被塗物に、必要に応じて表面

処理を施し、その上に下塗り塗膜を形成してもよい。該下塗り塗膜は、例えば被塗物が自動車車体である場合には、自動車車体の塗装において通常使用されるそれ自体既知の下塗り用の塗料を使用して形成することができる。

下塗り塗膜を形成するための下塗り塗料としては、例えば、電着塗料、好ましくはカチオン電着塗料を使用することができる。

[0210] 上記水性塗料組成物は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の方法により被塗物に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの内、エアスプレー塗装、回転霧化塗装が好ましい。また、かかる塗装方法は、所望の膜厚が得られるまで、1回ないし数回に分けて行うことができる。

[0211] 上記水性塗料組成物の塗布量は、形成される中塗り塗膜の硬化膜厚として、 $5\sim 40\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、 $7\sim 35\mu\text{m}$ となる量とすることがより好ましく、 $10\sim 30\mu\text{m}$ となる量とすることがさらに好ましい。

[0212] 上記ベースコート塗料組成物としては、カルボキシル基、水酸基等の架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の基体樹脂と、メラミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物等の架橋剤とを、顔料、増粘剤、及び任意選択のその他の成分と共に塗料化したものを使用することができる。

[0213] 上記ベースコート塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されないが、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法でウェット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法において、必要に応じて、静電印加を行ってもよい。このうちエアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。該ベースコート塗料組成物の塗布量は、通常、硬化膜厚として、 $5\sim 40\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、 $7\sim 35\mu\text{m}$ となる量とすることがより好ましく、 $10\sim 30$

$\mu\text{m}$ となる量とすることがさらに好ましい。

[0214] 上記クリヤーコート塗料組成物としては、自動車車体等の塗装用として公知の熱硬化性クリヤー塗料組成物をいずれも使用できる。該熱硬化性クリヤー塗料組成物としては、例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂及び硬化剤を含有する有機溶剤型熱硬化性塗料組成物、水性熱硬化性塗料組成物、粉体熱硬化性塗料組成物等を挙げることができる。なかでも、形成される複層塗膜の仕上がり外観等の観点から、架橋性官能基を有する基体樹脂及び架橋剤を含有する有機溶剤型熱硬化性塗料組成物が好ましい。

[0215] 上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アルコキシシリル基等を挙げることができる。基体樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。硬化剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、カルボキシル基含有化合物、カルボキシル基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、エポキシ基含有化合物等を挙げることができる。

[0216] 上記クリヤーコート塗料組成物の基体樹脂／硬化剤の組み合わせとしては、水酸基含有樹脂／ポリイソシアネート化合物、カルボキシル基含有樹脂／エポキシ基含有樹脂、水酸基含有樹脂／ブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／メラミン樹脂等が好ましく、水酸基含有樹脂／ポリイソシアネート化合物がより好ましい。

また、上記クリヤーコート塗料組成物は、一液型塗料であってもよいし、二液型ウレタン樹脂塗料等の多液型塗料であってもよい。

[0217] また、上記クリヤーコート塗料組成物には、必要に応じて、透明性を阻害しない程度に着色顔料、光輝性顔料、染料等を含有させることができ、さらに体質顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、表面調整剤等を適宜含有せしめることができる。

[0218] クリヤーコート塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されないが、例

例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法でウェット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法において、必要に応じて、静電印加を行なってもよい。このうちエアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。クリアー塗料組成物の塗布量は、通常、硬化膜厚として、 $10\sim70\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、 $20\sim50\mu\text{m}$ となる量とすることがさらに好ましい。

[0219] また、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装及び回転霧化塗装を行なう場合には、クリアー塗料組成物の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、通常、フォードカップNo. 4粘度計において、 $20^{\circ}\text{C}$ で $15\sim60$ 秒程度、特に $20\sim50$ 秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

[0220] 上記加熱は公知の手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を適用できる。加熱温度は $60\sim150^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、 $70\sim120^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることがより好ましく、 $75\sim100^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることがさらに好ましい。加熱時間は、特に制限されないが、 $10\sim90$ 分間の範囲内であることが好ましく、 $20\sim60$ 分間の範囲内であることがより好ましい。

[0221] また、本発明の水性塗料組成物を、上記ベースコート塗膜形成用として用いる場合には、例えば、下記方法11bに従って、複層塗膜を形成することができる。

#### <方法11b>

工程(11b-1)：被塗物上に、中塗り塗料組成物を塗装して未硬化の中塗り塗膜を形成する工程、

工程(11b-2)：上記工程(11b-1)で形成された未硬化の中塗り塗膜上に、ベースコート塗料組成物として、本発明の水性塗料組成物を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程(11b-3)：上記工程(11b-2)で形成された未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物を塗装して、未硬化のクリアー

ーコート塗膜を形成する工程、

工程（11b-4）：上記工程（11b-1）で形成された未硬化の中塗り塗膜、上記工程（11b-2）で形成された未硬化のベースコート塗膜及び上記工程（11b-3）で形成された未硬化のクリアーコート塗膜を一度に加熱硬化する工程、を含む、複層塗膜形成方法。

[0222] 上記被塗物としては、上記方法1で例示した被塗物を使用することができる。

また、塗膜が適用される被塗物面としては、自動車車体外板部及び内板部、自動車部品、家庭電気製品、これらを構成する鋼板等の金属基材等の金属表面に、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い。

[0223] 表面処理が施されていても施されていなくてもよい対象物の上には、さらに塗膜を形成してもよい。例えば、基材である被塗物に、必要に応じて表面処理を施し、その上に下塗り塗膜を形成してもよい。該下塗り塗膜は、例えば被塗物が自動車車体である場合には、自動車車体の塗装において通常使用されるそれ自体既知の下塗り用の塗料を使用して形成することができる。

下塗り塗膜を形成するための下塗り塗料としては、例えば、電着塗料、好ましくはカチオン電着塗料を使用することができる。

[0224] 上記中塗り塗料組成物としては、カルボキシル基、水酸基等の架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の基体樹脂と、メラミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物等の架橋剤とを、顔料、増粘剤、及び任意選択のその他の成分と共に塗料化したものを使用することができる。

[0225] 上記中塗り塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されないが、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法でウェット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法において、必要に応じて、静電印加を行なってもよい。このうちエアス

プレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。該中塗り塗料組成物の塗布量は、通常、硬化膜厚として、 $5\sim 40\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、 $7\sim 35\mu\text{m}$ となる量とすることがより好ましく、 $10\sim 30\mu\text{m}$ となる量とすることがさらに好ましい。

[0226] 上記水性塗料組成物は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の方法により被塗物に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの内、エアスプレー塗装、回転霧化塗装が好ましい。また、かかる塗装方法は、所望の膜厚が得られるまで、1回ないし数回に分けて行うことができる。

[0227] 上記水性塗料組成物の塗布量は、形成されるベースコート塗膜の硬化膜厚として、 $5\sim 40\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、 $7\sim 35\mu\text{m}$ となる量とすることがより好ましく、 $10\sim 30\mu\text{m}$ となる量とすることがさらに好ましい。

[0228] 上記クリヤーコート塗料組成物としては、上記方法 I I a で例示したクリヤーコート塗料組成物を使用することができる。

クリヤーコート塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されないが、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法でウェット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法において、必要に応じて、静電印加を行ってもよい。このうちエアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。クリヤー塗料組成物の塗布量は、通常、硬化膜厚として、 $10\sim 70\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、 $20\sim 50\mu\text{m}$ となる量とすることがさらに好ましい。

[0229] また、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装及び回転霧化塗装を行なう場合には、クリヤー塗料組成物の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、通常、フォードカップ No. 4 粘度計において、 $20^{\circ}\text{C}$  で  $15\sim 60$  秒程度、特に  $20\sim 50$  秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

[0230] 上記加熱は公知の手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を適用できる。加熱温度は60～150℃の範囲内であることが好ましく、70～120℃の範囲内であることがより好ましく、75～100℃の範囲内であることがさらに好ましい。加熱時間は、特に制限されないが、10～90分間の範囲内であることが好ましく、20～60分間の範囲内であることがより好ましい。

[0231] また、本発明の水性塗料組成物を、上記中塗り塗膜形成用及びベースコート塗膜形成用として用いる場合には、例えば、下記方法11cに従って、複層塗膜を形成することができる。

該中塗り塗膜形成用として用いる本発明の水性塗料組成物と、該ベースコート塗膜形成用として用いる本発明の水性塗料組成物は、同じであっても、異なってもよい。

[0232] <方法11c>

工程(11c-1)：被塗物上に、中塗り塗料組成物として、本発明の水性塗料組成物を塗装して未硬化の中塗り塗膜を形成する工程、

工程(11c-2)：上記工程(11c-1)で形成された未硬化の中塗り塗膜上に、ベースコート塗料組成物として、本発明の水性塗料組成物を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、

工程(11c-3)：上記工程(11c-2)で形成された未硬化のベースコート塗膜上に、クリアーコート塗料組成物を塗装して、未硬化のクリアーコート塗膜を形成する工程、

工程(11c-4)：上記工程(11c-1)で形成された未硬化の中塗り塗膜、上記工程(11c-2)で形成された未硬化のベースコート塗膜及び上記工程(11c-3)で形成された未硬化のクリアーコート塗膜を一度に加熱硬化する工程、を含む、複層塗膜形成方法。

[0233] 上記被塗物としては、上記方法1で例示した被塗物を使用することができる。

また、塗膜が適用される被塗物面としては、自動車車体外板部及び内板部

、自動車部品、家庭電気製品、これらを構成する鋼板等の金属基材等の金属表面に、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い。

[0234] 表面処理が施されていても施されていなくてもよい対象物の上には、さらに塗膜を形成してもよい。例えば、基材である被塗物に、必要に応じて表面処理を施し、その上に下塗り塗膜を形成してもよい。該下塗り塗膜は、例えば被塗物が自動車車体である場合には、自動車車体の塗装において通常使用されるそれ自体既知の下塗り用の塗料を使用して形成することができる。

下塗り塗膜を形成するための下塗り塗料としては、例えば、電着塗料、好ましくはカチオン電着塗料を使用することができる。

[0235] 上記中塗り塗膜形成用として用いる水性塗料組成物は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の方法により被塗物に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの内、エアスプレー塗装、回転霧化塗装が好ましい。また、かかる塗装方法は、所望の膜厚が得られるまで、1回ないし数回に分けて行うことができる。

[0236] 上記中塗り塗膜形成用として用いる水性塗料組成物の塗布量は、形成される中塗り塗膜の硬化膜厚として、 $5\sim 40\ \mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、 $7\sim 35\ \mu\text{m}$ となる量とすることがより好ましく、 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ となる量とすることがさらに好ましい。

[0237] 上記ベースコート塗膜形成用として用いる水性塗料組成物は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の方法により被塗物に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの内、エアスプレー塗装、回転霧化塗装が好ましい。また、かかる塗装方法は、所望の膜厚が得られるまで、1回ないし数回に分けて行うことができる。

[0238] 上記ベースコート塗膜形成用として用いる水性塗料組成物の塗布量は、形成されるベースコート塗膜の硬化膜厚として、 $5\sim 40\ \mu\text{m}$ となる量とする

ことが好ましく、7～35  $\mu\text{m}$ となる量とすることがより好ましく、10～30  $\mu\text{m}$ となる量とすることがさらに好ましい。

[0239] 上記クリヤーコート塗料組成物としては、上記方法 I I a で例示したクリヤーコート塗料組成物を使用することができる。

クリヤーコート塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されないが、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法でウェット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法において、必要に応じて、静電印加を行なってもよい。このうちエアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。クリヤー塗料組成物の塗布量は、通常、硬化膜厚として、10～70  $\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、20～50  $\mu\text{m}$ となる量とすることがさらに好ましい。

[0240] また、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装及び回転霧化塗装を行なう場合には、クリヤー塗料組成物の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、通常、フォードカップ No. 4 粘度計において、20℃で15～60秒程度、特に20～50秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

[0241] 上記加熱は公知の手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を適用できる。加熱温度は60～150℃の範囲内であることが好ましく、70～120℃の範囲内であることがより好ましく、75～100℃の範囲内であることがさらに好ましい。加熱時間は、特に制限されないが、10～90分間の範囲内であることが好ましく、20～60分間の範囲内であることがより好ましい。

## 実施例

[0242] 以下、製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらにより限定されるものではない。各例において、「部」および「%」は、特記しない限り、質量基準による。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づくものである。

[0243] [第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物(a1)の製造]

## [製造例 1]

温度計、サーモスタット、攪拌装置及び還流冷却器を備えた反応容器に、*n*-ブチルアクリレート 55.89 部及びジブチルヒドロキシルエン 0.01 部を仕込み、空気気流下で反応容器の内容物を攪拌混合し、内容物を 50°C に昇温させた。次いで、「KBM-602」（商品名、信越化学工業社製、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン）44.1 部を 2 時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後、酢酸ブチル 1.0 部を反応容器に仕込み、反応容器の内容物を 2 時間熟成させた。次いで、反応容器の内容物を 100 メッシュのナイロンクロスで濾過しながら排出した後、排出物を 50°C の恒温室で 1 週間静置し、第 2 級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物（a 1-1）を得た。

## [0244] [製造例 2～12]

製造例 1 において、配合組成を下記表 1 に示す通りとする以外は、製造例 1 と同様にして、第 2 級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a 1-2）～（a 1-12）を得た。

なお、表 1 において、化合物（a 1）、化合物（a 1 1）、化合物（a 1 1-1）、及び化合物（a 1 2）は、それぞれ、第 2 級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物（a 1）、アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物（a 1 1）、第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物（a 1 1-1）、及び重合性不飽和基含有化合物（a 1 2）は、それぞれを意味する。

## [0245]

[表1]

製造例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
化合物(a1)No.		a1-1	a1-2	a1-3	a1-4	a1-5	a1-6	a1-7	a1-8	a1-9	a1-10	a1-11	a1-12	
化合物(a1)	化合物(a11)	KBM-602	44.1			50.2	35.4	29.6	23.7	37.0	46.5	51.3	61.2	
		KBM-603(注1)		46.0										
		KBM-903(注2)			62.9									
		メチルアクリレート				46.0								
		エチルアクリレート					49.78							
		n-ブチルアクリレート	55.89	54.0	37.09							48.73	38.79	
	化合物(a12)	2-エチルヘキシルアクリレート						64.6						
		ラウリルアクリレート							70.42					
		イソステアリアルアクリレート								76.27				
		マレイン酸ジメチル									63.03			
	2-ヒドロキシエチルアクリレート									53.48				
酸化防止剤	ジブチルヒドロキソトルエン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		

表1

[0246] なお、表中に記載の各成分は以下の通りである。

(注1) 「KBM-603」：商品名、信越化学工業社製、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

(注2) 「KBM-903」：商品名、信越化学工業社製、3-アミノプロピルトリメトキシシラン

[0247] [ウレタン樹脂(A)粒子水分散体の製造]

[製造例13]

温度計、サーモスタット、攪拌装置及び還流冷却器を備えた反応容器に、「ETERNACOLL UH-200」(商品名、宇部興産社製、1,6-ヘキサンジオールを主骨格とするポリカーボネートジオール、分子量2,000)26.9部、「PTMG2000」(商品名、三菱ケミカル社製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量2,000)34.1部、1,4-シクロヘキサジメタノール1.78部、ジメチロールプロピオン酸4.8部、「ネオスタン U-600」(商品名、日東化成社製、ビスマス系触媒)0.04部及びメチルエチルケトン50.0部を仕込み、空気気流中で反応容器の内容物を攪拌混合しながら、内容物を80℃まで昇温させた後、反応容器にイソホロンジイソシアネート9.3部及びジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート16.2部を30分かけて滴下した。その後、反応容器の内容物を保持遊離イソシアネート基含有量が1.6%以下となるまで反応させることで、ウレタンプレポリマー溶液を得た。

[0248] 次いで、上記で得られたウレタンプレポリマー溶液を60℃まで冷却し、製造例1で得た第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物(a1-1)3.43部を10分かけて反応容器に滴下し、滴下終了後、反応容器の内容物を20分間熟成し、室温まで冷却した。

[0249] 次いで、トリエチルアミン2.5部及び脱イオン水142.6部を60分かけて反応容器に滴下した。反応容器の内容物を乳化させた後、5%エチレンジアミン水溶液17.8部を15分かけて反応容器に滴下して、鎖伸長反応を行った。

その後、減圧下で反応容器から溶剤を留去し、脱イオン水を用いて反応容器の内容物の濃度を調整して、固形分濃度35%、酸価20mg KOH/g、平均粒子径100nm（動的光散乱法による粒度分布測定装置「ELS Z-2000」（商品名、大塚電子社製）を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定）のウレタン樹脂（A-1）粒子水分散体を得た。

[0250] [製造例14～51]

製造例13において、配合組成を下記表2に示す通りとする以外は、製造例13と同様にして、ウレタン樹脂（A-2）～（A-39）粒子水分散体を得た。

なお、表2において、第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物（a1）、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a2）

[0251]

[表2-1]

製造例		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25		
化合物 (a1)	ウレタン樹脂(A)No.	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13		
	化合物(a1)No.	a1-1	a1-2	a1-3	a1-4	a1-5	a1-6	a1-7	a1-8	a1-9	a1-10	a1-11	a1-12	a1-1		
	化合物(a1)量	3.43	2.39	1.55	2.83	3.04	4.23	5.01	6.14	2.54	3.26	2.98	2.51	8.62		
ウレタンブ レポリマー (a2)	ポリイソシア ネート成分 (a21)	脂環族ポリイソシア ネート化合物(a21- 1)	イソホロンジイソシアネート													
			ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイ ソシアネート	9.3	9.4	9.3	9.3	9.3	9.3	9.2	9.2	9.3	9.3	9.3	9.2	
			ヘキサメチレンジイソシアネート	16.2	16.4	16.6	16.3	16.3	16.1	15.9	15.7	16.4	16.3	16.3	16.4	15.3
	ポリオール 成分(a22)	ポリカーボネートポ リオール(a22-1)	ETERNACOLL UH-200	26.9	27.2	27.5	27.2	27.1	26.7	26.4	27.2	27.0	27.1	27.2	25.3	
			ETERNACOLL UM-90(3/1)(注3)													
			ETERNACOLL UC-100(注4)													
		ポリエーテルポリ オール(a22-2)	ETERNACOLL UP-200(注5)													
			クラレポリオールC-3090(注6)													
			PTMG3000(注7)													
		PTMG2000	34.1	34.4	34.8	34.4	34.3	33.8	33.5	33.0	34.5	34.2	34.3	34.5	32.1	
		PTMG1000(注8)														
		サンニックスPP-2000(注9)														
中和剤	ジメチロールプロピオン酸	ジメチロールプロピオン酸	4.8	4.9	4.8	4.7	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8		
		1,4-シクロヘキサンジメタノール	1.78	1.80	1.82	1.80	1.79	1.77	1.75	1.73	1.80	1.79	1.79	1.80	1.68	
	トリエチルアミン	2.5	2.6	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
	ジメチルエタノールアミン															
	エチレンジアミン	0.89	0.98	0.99	0.90	0.90	0.88	0.88	0.86	0.90	0.89	0.90	0.90	0.49		
鎖伸長剤 (a3)	イソホロンジアミン															
	ジエチレントリアミン															
	トリエチレンテトラミン															
触媒	ネオスタン U-600	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04			

表2

[0252] [表2-2]

製造例		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38		
化合物 (a1)	ウレタン樹脂(A)No.	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25	A-26		
	化合物(a1)No.	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1	a1-1		
	化合物(a1)量	11.44	2.32	0.59	3.79	3.44	3.50	3.49	3.43	3.49	3.50	3.50	3.50	3.51		
ウレタンブ レポリマー (a2)	ポリインシア ネート成分 (a21)	脂環族ポリインシア ネート化合物(a21- 1)	イソホロンジインシアネート	KBM-602												
			ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイ ンシアネート		9.2	9.3	9.4	9.3	12.0	11.5	9.3	8.3	9.1	9.2	9.1	8.1
	ポリカーボネートポ リオール(a22-1)	ヘキサメチレンジインシアネート				18.6										
		ETERNACOLL UH-200	24.5	27.3	27.8	29.7						44.9	10.0	60.8	27.5	
		ETERNACOLL UM-90(3/1)(注3)						23.2								
		ETERNACOLL UC-100(注4)							23.9							
	ポリオール 成分(a22)	ETERNACOLL UP-200(注5)								26.9						
		クラレポリオールC-3090(注6)									26.9					
		PTMG3000(注7)													34.2	
		PTMG2000	31.0	34.5	35.2	37.6	61.0	34.7	34.6	34.1	34.7	15.9	50.8			
中和剤	ジメチロールプロピオン酸	PTMG1000(注8)														
		サンニックスPP-2000(注9)														
	1,4-シクロヘキサジメタノール	ジメチロールプロピオン酸	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	
		トリエチルアミン	1.62	1.81	1.84	1.97	1.79	1.82	1.81	1.78	1.81	1.82	1.82	1.82	1.82	
鎖伸長剤 (a3)	ジメチルエタノールアミン	トリエチルアミン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
		エチレンジアミン	0.27	0.98	1.11	0.98	0.89	0.91	0.91	0.89	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	
	イソホロンジアミン	イソホロンジアミン														
		ジエチレントリアミン														
触媒	ネオスタン U-600	トリエチレントラミン														
		ネオスタン U-600	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04		

表2(続き-1)



[0254] なお、表中に記載の各成分は以下の通りである。

(注3) 「ETERNACOLL UM-90 (3/1)」：商品名、宇部興産社製、1, 6-ヘキサンジオール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールを主骨格とするポリカーボネートジオール、分子量900

(注4) 「ETERNACOLL UC-100」：商品名、宇部興産社製、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを主骨格とするポリカーボネートジオール、分子量1, 000

(注5) 「ETERNACOLL UP-200」：商品名、宇部興産社製、ポリカーボネートジオール、分子量2, 000

(注6) 「クラレポリオールC-3090」：商品名、クラレ社製、ポリカーボネートジオール、分子量3, 000

(注7) 「PTMG3000」：商品名、三菱ケミカル社製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量3, 000

(注8) 「PTMG1000」：商品名、三菱ケミカル社製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量1000

(注9) 「サンニックスPP-2000」：商品名、三洋化成社製、ポリプロピレングリコール、分子量2000)

[0255] [アクリル樹脂 (C) の製造]

[製造例52]

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水120部及び「アデカリアソープSR-1025」(商品名、ADEKA社製、乳化剤、有効成分25%) 0.8部を仕込み、反応容器の内容物を窒素気流下で攪拌混合し、内容物の温度を80℃に昇温させた。

[0256] 次いで、下記コア部用モノマー乳化物の全量のうちの5%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液2.5部を反応容器内に導入し、反応容器の内容物を80℃で15分間保持した。その後、コア部用モノマー乳化物の残部を3時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後、反応容器の

内容物を1時間熟成した。次に、下記シェル部用モノマー乳化物を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%2-(ジメチルアミノ)エタノール水溶液3.8部を反応容器に徐々に加えながら、反応容器の内容物を30℃まで冷却し、反応容器の内容物を100メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、平均粒子径100nm、固形分30%のアクリル樹脂(C-1)粒子分散液を得た。得られたアクリル樹脂(C-1)粒子は、酸価17.2mgKOH/g、水酸基価27.2mgKOH/gであった。

[0257] コア部用モノマー乳化物：

脱イオン水54部、「アデカリアソープSR-1025」3.1部、アクリルメタクリレート1部、スチレン10部、n-ブチルアクリレート35部、メチルメタクリレート10部、エチルアクリレート20部及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート1部を混合攪拌することにより、コア部用モノマー乳化物を得た。

[0258] シェル部用モノマー乳化物：

脱イオン水50部、「アデカリアソープSR-1025」1.8部、過硫酸アンモニウム0.04部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.3部、メタクリル酸2.6部、エチルアクリレート8部及びメチルメタクリレート7.1部を混合攪拌することにより、シェル部用モノマー乳化物を得た。

[0259] [ポリエステル樹脂(D)の製造]

[製造例53]

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、トリメシン酸126部、「PTMG650」(商品名、三菱ケミカル社製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量650)1,365部、及びグリセリン37部を仕込み、反応容器の内容物を160℃~230℃の間を3時間かけて昇温させた後、内容物を終点酸価が3mgKOH/gになるまで230℃で縮合反応させた。次いで、得られた縮合反応生成物にカルボキシル基を付加するために、反応容器に無水トリメリット酸77部をさらに加え、反応容器の内容物を170℃で30分間反応させた後、反

応容器に、2-(ジメチルアミノ)エタノールを、酸基に対して0.5当量添加し、内容物を2-エチル-1-ヘキサノールでさらに希釈し、固形分濃度70%であるポリエステル樹脂(D-1)溶液を得た。得られたポリエステル樹脂(D-1)は、酸価が32mg KOH/g、水酸基価が117mg KOH/g、固形分濃度70%、数平均分子量が1,200であった。

[0260] [ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4)の製造]

[製造例54]

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管、滴下装置及び除去溶媒簡易トラップを備えた反応容器に、「スミジュールN-3300」360部、「ユニオックスM-550」(日油社製、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、平均分子量 約550)60部及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.2部を仕込み、反応容器の内容物をよく混合して、内容物を窒素気流下で130℃で3時間加熱した。次いで、反応容器に酢酸エチル110部及びマロン酸ジイソプロピル252部を仕込み、反応容器の内容物を窒素気流下で攪拌しながら、反応容器にナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液3部を加え、反応容器の内容物を65℃で8時間攪拌した。得られた樹脂溶液中のイソシアネート量は0.12mol/kgであった。反応容器に4-メチル-2-ペンタノール683部を加え、系の温度を80~85℃に保ちながら減圧条件下で3時間かけて溶剤を留去し、活性メチレン型ブロックポリイソシアネート化合物(B4-1)溶液1,010部を得た。除去溶媒簡易トラップには、イソプロパノールが95部含まれていた。得られた活性メチレン型ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4-1)溶液の固形分濃度は約60%であった。

[0261] [リン酸基含有分散樹脂(R)の製造]

[製造例55]

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器にメトキシプロパノール27.5部、イソブタノール27.5部の混合溶剤を入れ、反応容器の内容物を110℃に加熱し、スチレン

25部、n-ブチルメタクリレート27.5部、「イソステアリルアクリレート」(商品名、大阪有機化学工業社製、分岐高級アルキルアクリレート)20部、4-ヒドロキシブチルアクリレート7.5部、リン酸基含有重合性不飽和モノマー(注1)15部、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート12.5部、イソブタノール10部、t-ブチルパーオキシオクタノエート4部からなる混合物121.5部を4時間かけて上記反応容器に加え、t-ブチルパーオキシオクタノエート0.5部とイソプロパノール20部からなる混合物を反応容器に1時間滴下した。その後、反応容器の内容物を1時間攪拌熟成して固形分濃度50%のリン酸基含有分散樹脂(R-1)溶液を得た。本樹脂のリン酸基による酸価は83mg KOH/g、水酸基価は29mg KOH/g、重量平均分子量は10,000であった。

(注1)リン酸基含有重合性不飽和モノマー：温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器にモノブチルリン酸57.5部、イソブタノール41部を入れ、反応容器の内容物を90℃に昇温後、反応容器にグリシジルメタクリレート42.5部を2時間かけて滴下した後、反応容器の内容物をさらに1時間攪拌熟成した。その後、反応容器にイソプロパノール59部を加えて、固形分濃度50%のリン酸基含有重合性不飽和モノマー溶液を得た。得られたモノマーのリン酸基による酸価は285mg KOH/gであった。

#### [0262] [顔料分散液(P)の製造]

##### [製造例56]

攪拌装置を備える容器に、製造例53で得たポリエステル樹脂(D-1)溶液28.6部(固形分20部)、「JR-806」(商品名、テイカ社製、ルチル型二酸化チタン)90部、「バリエース B-35」(商品名、堺化学工業社製、硫酸バリウム粉末)30部、「カーボンMA100」(商品名、三菱化学社製、カーボンブラック)0.8部及び脱イオン水10部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールを用いて容器の内容物をpH8.0に調整した。次いで、得られた混合液を広口ガラスビン中に入れ、分散メ

ジアとして直径約1.3mmφのガラスビーズを加えて密封し、ペイントシェイカーにて30分間分散して、顔料分散液(P-1)を得た。

[0263] [製造例57]

攪拌装置を備える容器に、製造例52で得たアクリル樹脂(C-1)粒子分散液66.7部(固形分20部)、「カーボンMA-100」(商品名、三菱ケミカル社製、カーボンブラック)10部及び脱イオン水50部を入れ、容器の内容物を均一に混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールを用いて容器の内容物をpH7.5に調整した。次いで、得られた混合溶液を広口ガラスビン中に入れ、分散メジアとして直径約1.3mmφのガラスビーズを加えて密封し、ペイントシェイカーにて4時間分散して、顔料分散液(P-2)を得た。

[0264] [水性塗料組成物の調製]

[実施例1]

製造例13で得たウレタン樹脂(A-1)粒子水分散体128.6部(固形分45部)、製造例52で得たアクリル樹脂(C-1)粒子分散液50部(固形分15部)、「カルボジライトSV02」(商品名、日清紡社製、カルボジイミド化合物、固形分40%、固形分あたりのカルボジイミド当量429)25部(固形分10部)「サイメル325」(商品名、オルネクスジャパン社製、メラミン樹脂、固形分濃度80%)6.25部(固形分5部)、製造例54で得た活性メチレン型ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4-1)溶液8.3部(固形分5部)、製造例56で得た顔料分散液(P-1)159.4部(樹脂固形分20部)を均一に混合して混合物を形成し、当該混合物に、「UH-752」(商品名、ADEKA社製、増粘剤、固形分濃度28%)、2-(ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を加えてpH8.0、固形分濃度48%、温度20℃においてB型粘度計で測定する60rpmで1分後の粘度が800mPa・sの水性塗料組成物No.1を得た。

[0265] [実施例2~44及び比較例1~4]

塗料組成を下記表3のものとする以外は実施例1の水性塗料組成物N o. 1と同様にして水性塗料組成物N o. 2～44及び水性塗料組成物N o. 89～92を得た。

[0266] [実施例45]

製造例13で得たウレタン樹脂(A-1)粒子水分散体85.7部(固形分30部)、製造例52で得たアクリル樹脂(C-1)粒子分散液93.3部(固形分28部)、「カルボジライトSV02」(商品名、日清紡社製、カルボジイミド化合物、固形分40%、固形分あたりのカルボジイミド当量429)25部(固形分10部)「サイメル325」(商品名、オルネクスジャパン社製、メラミン樹脂、固形分濃度80%)6.25部(固形分5部)、製造例54で得た活性メチレン型ブロック化ポリイソシアネート化合物(E4-1)溶液8.3部(固形分5部)、製造例57で得た顔料分散液(P-2)126.7部(樹脂固形分20部)及び製造例55で得たリン酸基含有アクリル樹脂(R-1)4部(固形分2部)を均一に混合して混合物を形成し、当該混合物に、「UH-752」(商品名、ADEKA社製、増粘剤、固形分濃度28%)、2-(ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を加えて、pH8.0、固形分濃度25%、温度20℃においてB型粘度計で測定する60rpmで1分後の粘度が800mPa・sの水性塗料組成物N o. 45を得た。

[0267] [実施例46～88及び比較例5～8]

塗料組成を下記表3のものとする以外は実施例45の水性塗料組成物N o. 45と同様にして水性塗料組成物N o. 46～88及び水性塗料組成物N o. 93～96を得た。

[0268] [ゲル分率]

実施例1～88及び比較例1～8で得られた各水性塗料組成物のゲル分率を、本明細書に記載の方法に従って測定した。ゲル分率の測定結果を表3に示す。

[0269] [貯蔵安定性試験]

実施例1～88及び比較例1～8で得られた各水性塗料組成物の貯蔵安定性について、「LV DV-1」（商品名、BROOKFIELD社製、B型粘度計）によって測定される60rpmで1分後の粘度に基づいて、製造直後の粘度と、40℃で10日間静置した後の粘度との間の、下記式により表される粘度変化率によって評価した。

粘度変化率（％）

$$= | (40℃で10日間静置した後の粘度 / 製造直後の粘度) - 1 | \times 100$$

◎及び○が合格である。評価結果を表3に示す。

◎：粘度変化率が50％未満である。

○：粘度変化率が50％以上且つ100％未満である。

×：粘度変化率が100％以上である。

#### [0270] [耐摩耗性試験]

リン酸亜鉛化成処理を施した冷延鋼板に、「エレクロンGT-10」（商品名、関西ペイント社製、カチオン電着塗料）を乾燥膜厚20μmとなるように電着塗装して電着塗膜を形成し、電着塗膜を170℃で30分間加熱して、電着塗膜を硬化させることにより、耐摩耗性試験用被塗物を作成した。該耐摩耗性試験用被塗物上に、実施例1～88及び比較例1～8で得られた各水性塗料組成物を用いて、回転霧化型の静電塗装機により、乾燥膜厚15μmとなるように静電塗装し、未硬化の塗膜を形成した。未硬化の塗膜を3分間放置し、次いで、80℃で3分間プレヒートを行った後、未硬化の塗膜を80℃で20分間加熱して、耐摩耗性試験用塗装板を作成した。

[0271] 上記で得られた耐摩耗性試験用塗装板の摩耗試験前重量を測定し、次いで、「5130 ABRASER」（商品名、東洋精機社製、テーバー式摩耗試験機）に取り付け、「CS-10 CALIBRASE」（商品名、テーバー社製、摩耗輪）を用いて、荷重が500gf、回転数が500回の条件で、各塗膜を摩耗させた。摩耗試験後、耐摩耗性試験用塗装板の摩耗試験後重量を測定し、下記式より重量変化量（mg）を算出した。

重量変化量 (m g) = 摩耗試験前重量 - 摩耗試験後重量

◎及び○が合格である。評価結果を表3に示す。

◎ : 重量変化量が20 m g 未満である。

○ : 重量変化量が20 m g 以上且つ30 m g 未満である。

× : 重量変化量が30 m g 以上である。

[0272]

[表3-1]

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
水性塗料組成物No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
顔料分散液(P)	顔料分散液(P)No.	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	アクリル樹脂(C)												
	アクリル樹脂(C-1)												
	ポリエステル樹脂(D)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ポリエステル樹脂(D-1)												
	JR-806	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	バリエース B-35	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	カーボンMA100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ウレタン樹脂(A)	ウレタン樹脂(A)No.	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
	ウレタン樹脂(A)配合量	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
硬化剤(B)	ポリカルボジイミド化合物(B1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	メラミン化合物(B2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
アクリル樹脂(C)	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4-1)												
	アクリル樹脂(C-1)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
リン酸基含有アクリル樹脂(R-1)													
ゲル分率(%)		95	93	94	94	93	92	92	93	93	93	95	91
評価	貯蔵安定性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	◎	◎	◎

表3

[0273] [表3-2]

表3(続き-1)

		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
顔料分散液(P)	水性塗料組成物No.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	顔料分散液(P)No.	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	アクリル樹脂(C)												
	ポリエステル樹脂(D)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ウレタン樹脂(A)	JR-806	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	バリエース B-35	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	カーボンMA100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ウレタン樹脂(A)	ウレタン樹脂(A)No.	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24
	ウレタン樹脂(A)配合量	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
硬化剤(B)	ポリカルボジミド化合物(B1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	メラミン化合物(B2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
アクリル樹脂(C)	サイマル325	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4-1)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
リン酸基含有アクリル樹脂(R-1)	アクリル樹脂(C-1)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	リン酸基含有アクリル樹脂(R-1)												
評価	ゲル分率(%)	91	91	90	89	90	88	89	89	90	92	92	90
	貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐摩耗性	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	○

[0274] [表3-3]

		実施例														
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
水性塗料組成物No.		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
顔料分散液(P)No.		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1			
顔料分散液(P)	アクリル樹脂(C)															
	アクリル樹脂(C-1)															
	ポリエステル樹脂(D)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20			
	ポリエステル樹脂(D-1)															
JR-806		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90			
バリエース B-35		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30			
カーボンMA100		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8			
ウレタン樹脂(A)	ウレタン樹脂(A)No.	A-25	A-26	A-27	A-28	A-29	A-30	A-31	A-32	A-33	A-34	A-35	A-36			
	ウレタン樹脂(A)配合量	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45			
硬化剤(B)	ポリカルボジイミド化合物(B1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			
	メラミン化合物(B2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
アクリル樹脂(C)	サイメル325															
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4-1)															
アクリル樹脂(C)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15			
リン酸基含有アクリル樹脂(R-1)																
ゲル分率(%)		91	93	89	90	90	92	89	88	91	91	92	92			
評価	貯蔵安定性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○			
	耐摩耗性	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	○			

表3(続き-2)

[0275] [表3-4]

		実施例															
		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48				
顔料分散液(P)	水性塗料組成物No.	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48				
	顔料分散液(P)No.	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-2	P-2	P-2	P-2				
	アクリル樹脂(C)										20	20	20				
	ポリエステル樹脂(D)	20	20	20	20	20	20	20	20	20							
ウレタン樹脂(A)	JR-806	90	90	90	90	90	90	90	90								
	バリエース B-35	30	30	30	30	30	30	30	30								
	カーボンMA100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	10	10	10	10				
ウレタン樹脂(A)	ウレタン樹脂(A)No.	A-37	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4				
	ウレタン樹脂(A)配合量	45	70	10	30	45	45	45	45	30	30	30	30				
硬化剤(B)	ポリカルボジイミド化合物(B1)	10	10	10	10		5	15	20	10	10	10	10				
	メラミン化合物(B2)	5			20	10	7	3		5	5	5	5				
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4)	5			15	10	7	3		5	5	5	5				
アクリル樹脂(C)	アクリル樹脂(C-1)	15		60	5	15	16	14	15	28	28	28	28				
	リン酸基含有アクリル樹脂(R-1)									2	2	2	2				
評価	ゲル分率(%)	89	94	87	95	85	94	96	89	89	87	88	90				
	貯蔵安定性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
	耐摩耗性	○	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎				

表3(続き-3)

[0276]

[表3-5]

表3(続き-4)

		実施例												
		49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	
水性塗料組成物No.		49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	
顔料分散液(P)	顔料分散液(P)No.	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	
	アクリル樹脂(C)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	ポリエステル樹脂(D)													
	アクリル樹脂(C-1)													
顔料分散液(P)	ポリエステル樹脂(D-1)													
	JR-806													
	バリエース B-35													
ウレタン樹脂(A)	カーボンMA100	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	ウレタン樹脂(A)No.	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	
	ウレタン樹脂(A)配合量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
硬化剤(B)	ポリカルボジイミド化合物(B1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	メラミン化合物(B2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
アクリル樹脂(C)	サイメル325													
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4-1)													
アクリル樹脂(C)	アクリル樹脂(C-1)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	
	リン酸基含有アクリル樹脂(R-1)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
評価	ゲル分率(%)	89	86	85	85	87	89	91	92	92	93	87	86	
	貯蔵安定性	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎	
	耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	

[0277] [表3-6]

		実施例											
		61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
顔料分散液(P)	水性塗料組成物No.	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
	顔料分散液(P)No.	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2
	アクリル樹脂(C)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ポリエステル樹脂(D)												
ウレタン樹脂(A)	ポリエステル樹脂(D)												
	JR-806												
	バリエース B-35												
硬化剤(B)	カーボンMA100	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ウレタン樹脂(A)No.	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25	A-26	A-27	A-28
	ウレタン樹脂(A)配合量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ポリカルボジイミド化合物(B1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
アクリル樹脂(C)	メラミン化合物(B2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	アクリル樹脂(C)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
評価	リン酸基含有アクリル樹脂(R-1)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ゲル分率(%)	87	85	88	89	89	88	89	87	91	90	86	88
貯蔵安定性	貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐摩耗性	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎

[0278]

表3(続き-5)

[表3-7]

		実施例												
		73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	
水性塗料組成物No.		73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	
	顔料分散液(P)No.	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	
顔料分散液(P)	アクリル樹脂(C)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	ポリエステル樹脂(D)													
	ポリエステル樹脂(D-1)													
	JR-806													
	バリエース B-35													
	カーボンMA100	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
ウレタン樹脂(A)	ウレタン樹脂(A)No.	A-29	A-30	A-31	A-32	A-33	A-34	A-35	A-36	A-37	A-1	A-1	A-1	
	ウレタン樹脂(A)配合量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	5	28	
硬化剤(B)	ポリカルボジイミド化合物(B1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	メラミン化合物(B2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	20	
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	15	
アクリル樹脂(C)	アクリル樹脂(C-1)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	8	53	5	
	リン酸基含有アクリル樹脂(R-1)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	ゲル分率(%)	86	90	85	85	88	87	90	89	87	91	84	92	
評価	貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	
	耐摩耗性	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	

表3(続き-6)

[0279] [表3-8]

表3(続き-7)

	水性塗料組成物No.	実施例				比較例							
		85	86	87	88	1	2	3	4	5	6	7	8
顔料分散液(P)	顔料分散液(P)No.	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96
	アクリル樹脂(C)	P-2	P-2	P-2	P-2	P-1	P-1	P-1	P-1	P-2	P-2	P-2	P-2
	ポリエステル樹脂(D)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ウレタン樹脂(A)	JR-806					90	90	90	90				
	バリエース B-35					30	30	30	30				
	カーボンMA100	10	10	10	10	0.8	0.8	0.8	0.8	10	10	10	10
ウレタン樹脂(A)	ウレタン樹脂(A)No.	A-1	A-1	A-1	A-1	A-38	A-39	A-1	A-1	A-38	A-39	A-1	A-1
	ウレタン樹脂(A)配合量	30	30	30	30	45	45	61	23	30	30	46	21
硬化剤(B)	ポリカルボジイミド化合物(B1)		2	10	20	10	10	4	17	10	10	4	17
	メラミン化合物(B2)	10	8	5		5	5		20	5	5	20	
	ブロック化ポリイソシアネート化合物(B4)	10	8	5		5	5		15	5	5	15	
アクリル樹脂(C)	アクリル樹脂(C-1)	28	30	28	28	15	15	15	5	28	28	28	5
	リン酸基含有アクリル樹脂(R-1)	2	2	2	2					2	2	2	2
評価	ゲル分率(%)	89	86	91	93	75	72	68	95	73	76	65	92
	貯蔵安定性	◎	◎	○	○	○	×	◎	×	○	×	◎	×
	耐摩耗性	○	○	◎	◎	×	×	×	◎	×	×	×	◎

## [0280] [複層塗膜試験用塗装板の作成]

## [実施例 89]

リン酸亜鉛化成処理を施した冷延鋼板に、「エレクロンGT-10」（商品名、関西ペイント社製、カチオン電着塗料）を乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ となるように電着塗装して未硬化の電着塗膜を形成し、未硬化の電着塗膜を $170^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱して、電着塗膜を硬化させることにより、被塗物を作成した。

[0281] 上記被塗物上に、中塗り塗料組成物として実施例1で得た水性塗料組成物No. 1を、回転霧化型の静電塗装機により、乾燥膜厚で $25\mu\text{m}$ となるように静電塗装して、塗膜を形成し、当該塗膜を5分間放置した後、 $80^{\circ}\text{C}$ で3分間プレヒートを行い、未硬化の中塗り塗膜を形成した。次いで、該未硬化の中塗り塗膜上に、ベースコート塗料組成物として実施例45で得た水性塗料組成物No. 45を、回転霧化型の静電塗装機により、乾燥膜厚で $15\mu\text{m}$ となるように静電塗装して塗膜を形成し、当該塗膜を5分間放置した後、 $80^{\circ}\text{C}$ で3分間プレヒートを行い、未硬化のベースコート塗膜を形成した。上記未硬化のベースコート塗膜上に、「KINO6510」（商品名、関西ペイント株式会社製、水酸基／イソシアネート基硬化型アクリル樹脂・ウレタン樹脂系2液型有機溶剤型クリヤーコート塗料）を、硬化膜厚が $35\mu\text{m}$ となるように静電塗装し、未硬化のクリヤーコート塗膜を形成した。未硬化のクリヤーコート塗膜を有する塗膜を7分間放置して、中塗り塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤーコート塗膜を含む未硬化の複層塗膜を形成した。当該未硬化の複層塗膜を $80^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱することにより、中塗り塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤーコート塗膜を一度に焼き付け、複層塗膜試験用塗装板を作成した。

## [0282] [実施例 90～136、比較例 9～12]

実施例89において、水性塗料組成物の組み合わせを表4に示すものとする以外は、実施例89と同様にして、各複層塗膜試験用塗装板を作製した。

## [0283] [ガラス接着性試験]

上記実施例 89～136 及び比較例 9～12 で得られた各複層塗膜試験用塗装板の複層塗膜に、ウレタン系接着剤（商品名「3740」、サンスター株式会社製、自動車用ウインドシールド剤）を、塗布形状が幅 20 mm、厚さ 3 mm、長さ 100 mm 以上となるようにさらに塗布し、その上に離型紙を被せた後、平板で均一に押さえつけた。各複層塗膜試験用塗装板から平板を取り除いた後、各複層塗膜試験用塗装板上のウレタン系接着剤を、離型紙を載せたまま、温度  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $50 \pm 5\%$  で 72 時間放置して硬化させ、接着剤層を形成した。その後、各複層塗膜試験用塗装板から離型紙を剥がした。次いで、各複層塗膜試験用塗装板を  $50^\circ\text{C}$  に設定した恒温水槽中に 240 時間浸漬させ、その後、 $23^\circ\text{C}$  の水中に 1 時間浸漬させて冷却した後、各複層塗膜試験用塗装板に以下の剥離試験を行った。

[0284] 硬化した接着剤層を複層塗膜に対して  $90^\circ$  以上の方向に手で引っ張りながら 2～3 mm 間隔で、複層塗膜に対して約  $60^\circ$  の角度で塗膜表面に達するところまでカッターナイフでカットを入れる。接着剤層を剥がした後の剥離状態を下記基準により評価した。◎、○+及び○が合格である。評価結果を表 4 に示す。

◎：接着剤層の剥れが認められず、複層塗膜の露出も認められない。

○+：複層塗膜は破壊されず、接着剤層のみが凝集破壊を起こして剥れるが、複層塗膜及び接着剤層の付着はほぼ保たれている。

○：複層塗膜が凝集破壊を起こして剥れ、その幅がカッターナイフでカットを入れた部分から 1 mm 未満である。

△：複層塗膜が凝集破壊を起こして剥れ、その幅がカッターナイフを入れた部分から 1 mm 以上である。

×：複層塗膜及び接着剤層の界面で剥れが認められる。

[0285] [耐チップング性試験]

飛石試験機「JA-400型」（商品名、スガ試験機社製、耐チップング性試験装置）の試片保持台に上記実施例 89～136 及び比較例 9～12 で得られた各複層塗膜試験用塗装板を設置し、 $-20^\circ\text{C}$  において、該試験板か

ら35cm離れた所から0.39MPa(4kgf/cm<sup>2</sup>)の圧縮空気により、JIS A 5001に記載された道路用砕石(S-5)で50gを試験板に90度の角度で衝突させた。その後、得られた該試験板を水洗して、乾燥し、塗面に布粘着テープ(ニチバン社製)を貼着して、それを剥離した後、塗膜のキズの発生程度等を目視で観察し、下記基準により評価した。  
◎及び○が合格である。評価結果を表4に示す。

◎：キズの大きさが極めて小さく、電着面や素地の鋼板が露出していない。

○：キズの大きさが小さく、電着面や素地の鋼板が露出していない。

△：キズの大きさは小さいが、電着面や素地の鋼板が露出している。

×：キズの大きさはかなり大きく、素地の鋼板も大きく露出している。

[0286] [表4-1]

表4

			実施例										
			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99
複層塗膜試験用塗装板	中塗り塗料組成物	水性塗料組成物No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	ベースコート塗料組成物	水性塗料組成物No.	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
評価	ガラス接着性		◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎
	耐チップング性		◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0287] [表4-2]

表4(続き-1)

			実施例										
			100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
複層塗膜試験用塗装板	中塗り塗料組成物	水性塗料組成物No.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
	ベースコート塗料組成物	水性塗料組成物No.	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
評価	ガラス接着性		◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
	耐チップング性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎

[0288]

[表4-3]

表4(続き-2)

			実施例										
			111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121
複層塗膜試験用塗装板	中塗り塗料組成物	水性塗料組成物No.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
	ベースコート塗料組成物	水性塗料組成物No.	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
評価	ガラス接着性		◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
	耐チップング性		○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎

[0289] [表4-4]

表4(続き-3)

			実施例										
			122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132
複層塗膜試験用塗装板	中塗り塗料組成物	水性塗料組成物No.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
	ベースコート塗料組成物	水性塗料組成物No.	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
評価	ガラス接着性		◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	○
	耐チップング性		◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○

[0290] [表4-5]

表4(続き-4)

			実施例		比較例			
			133	134	9	10	11	12
複層塗膜試験用塗装板	中塗り塗料組成物	水性塗料組成物No.	1	1	89	90	91	92
	ベースコート塗料組成物	水性塗料組成物No.	93	94	93	94	95	96
評価	ガラス接着性		○	○	×	×	×	◎
	耐チップング性		○	○	×	○	×	△

## 請求の範囲

- [請求項1] 第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a1）、及びイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a2）を含む構成成分から得られる、ウレタン樹脂（A）粒子水分散体、並びに、硬化剤（B）を含む、水性塗料組成物であって、  
前記第2級アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物（a1）が、第1級アミノ基及びアルコキシシリル基を含有する化合物（a11）と、重合性不飽和基含有化合物（a12）とを含む構成成分から得られ、前記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー（a2）が、ポリイソシアネート成分（a21）と、ポリオール成分（a22）とを含む構成成分から得られ、  
前記硬化剤（B）の含有量が、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として、5～50質量%の範囲内である、  
ことを特徴とする、水性塗料組成物。
- [請求項2] 前記重合性不飽和基含有化合物（a12）が、（メタ）アクリレートを含む、請求項1に記載の水性塗料組成物。
- [請求項3] 前記ポリイソシアネート成分（a21）が、脂環族ポリイソシアネート化合物（a21-1）を含む、請求項1又は2に記載の水性塗料組成物。
- [請求項4] 前記ポリオール成分（a22）が、ポリカーボネートポリオール（a22-1）及びポリエーテルポリオール（a22-2）を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。
- [請求項5] 前記ウレタン樹脂（A）粒子水分散体が、その構成成分として、鎖伸長剤（a3）を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。
- [請求項6] 前記ウレタン樹脂（A）粒子水分散体を、水性塗料組成物中の合計樹脂固形分量を基準として10～70質量%の範囲内で含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

- [請求項7] 前記硬化剤（B）が、ポリカルボジイミド化合物（B1）を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。
- [請求項8] アクリル樹脂（C）及びポリエステル樹脂（D）から選ばれる少なくとも1種の樹脂をさらに含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。
- [請求項9] 工程（1-1）：被塗物上に、請求項1～8のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を塗装して、未硬化の着色塗膜を形成する工程、  
工程（1-2）：前記工程（1-1）で形成された未硬化の着色塗膜を加熱硬化する工程、  
を含むことを特徴とする、塗膜形成方法。
- [請求項10] 工程（11-1）：被塗物上に、中塗り塗料組成物を塗装して未硬化の中塗り塗膜を形成する工程、  
工程（11-2）：前記工程（11-1）で形成された未硬化の中塗り塗膜上に、ベースコート塗料組成物を塗装して未硬化のベースコート塗膜を形成する工程、  
工程（11-3）：前記工程（11-2）で形成された未硬化のベースコート塗膜上に、クリヤーコート塗料組成物を塗装して、未硬化のクリヤーコート塗膜を形成する工程、  
工程（11-4）：前記工程（11-1）で形成された未硬化の中塗り塗膜、前記工程（11-2）で形成された未硬化のベースコート塗膜及び前記工程（11-3）で形成された未硬化のクリヤーコート塗膜を一度に加熱硬化する工程、  
を含む、複層塗膜形成方法であって、  
前記中塗り塗料組成物又は前記ベースコート塗料組成物の少なくとも一方が、請求項1～8のいずれか1項に記載の水性塗料組成物である、  
ことを特徴とする、複層塗膜形成方法。
- [請求項11] 前記中塗り塗料組成物及び前記ベースコート塗料組成物の両方が、

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物である、請求項 10 に記載の複層塗膜形成方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015151

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C09D 175/04</i>(2006.01)i; <i>B05D 1/36</i>(2006.01)i; <i>B05D 7/24</i>(2006.01)i; <i>C09D 5/02</i>(2006.01)i; <i>C09D 7/63</i>(2018.01)i; <i>C09D 133/00</i>(2006.01)i; <i>C09D 167/00</i>(2006.01)i  FI: C09D175/04; C09D5/02; C09D7/63; C09D133/00; C09D167/00; B05D1/36 B; B05D7/24 301F; B05D7/24 302T</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023  Registered utility model specifications of Japan 1996-2023  Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-219679 A (KONISHI CO., LTD.) 04 November 2011 (2011-11-04) preparation examples 2, 3	1-11
A	JP 2014-162892 A (AUTONETWORKS TECHNOLOGIES LTD.) 08 September 2014 (2014-09-08) paragraph [0001], synthesis example UP-3	1-11
A	WO 2010/082607 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 22 July 2010 (2010-07-22) claim 1, examples	1-11
A	WO 2017/038306 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 09 March 2017 (2017-03-09) examples	1-11
A	WO 2017/090489 A1 (ADEKA CORP.) 01 June 2017 (2017-06-01) production example 5	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 May 2023		20 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/015151**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2011-219679	A 04 November 2011	(Family: none)	
JP 2014-162892	A 08 September 2014	US 2016/0002388 A1 synthetic example UP-3 WO 2014/132464 A1 EP 2963061 A1 CN 104995216 A KR 10-2015-0104627 A	
WO 2010/082607	A1 22 July 2010	US 2012/0021228 A1 claim 1, examples CN 102281958 A	
WO 2017/038306	A1 09 March 2017	US 2018/0230327 A1 examples CN 107922561 A	
WO 2017/090489	A1 01 June 2017	CN 108350309 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 175/04(2006.01)i; B05D 1/36(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 133/00(2006.01)i; C09D 167/00(2006.01)i FI: C09D175/04; C09D5/02; C09D7/63; C09D133/00; C09D167/00; B05D1/36 B; B05D7/24 301F; B05D7/24 302T		
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）） C09D 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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
A	JP 2011-219679 A（コニシ株式会社）04.11.2011（2011-11-04） 調整例2-3	1-11
A	JP 2014-162892 A（株式会社オートネットワーク技術研究所）08.09.2014（2014-09-08） [0001], 合成例UP-3	1-11
A	WO 2010/082607 A1（関西ペイント株式会社）22.07.2010（2010-07-22） 請求項1, 実施例	1-11
A	WO 2017/038306 A1（関西ペイント株式会社）09.03.2017（2017-03-09） 実施例	1-11
A	WO 2017/090489 A1（株式会社A D E K A）01.06.2017（2017-06-01） 製造例5	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	26.05.2023	国際調査報告の発送日 20.06.2023
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）  本多 仁 4Z 1971  電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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/JP2023/015151

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-219679 A	04.11.2011	(ファミリーなし)	
JP 2014-162892 A	08.09.2014	US 2016/0002388 A1 合成例UP-3	
		WO 2014/132464 A1	
		EP 2963061 A1	
		CN 104995216 A	
		KR 10-2015-0104627 A	
WO 2010/082607 A1	22.07.2010	US 2012/0021228 A1 請求項1, 実施例	
		CN 102281958 A	
WO 2017/038306 A1	09.03.2017	US 2018/0230327 A1 実施例	
		CN 107922561 A	
WO 2017/090489 A1	01.06.2017	CN 108350309 A	