

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7434286号
(P7434286)

(45)発行日 令和6年2月20日(2024.2.20)

(24)登録日 令和6年2月9日(2024.2.9)

(51)国際特許分類

F I

C O 9 D 201/00 (2006.01)

C O 9 D 201/00

C O 9 D 7/44 (2018.01)

C O 9 D 7/44

C O 9 D 201/06 (2006.01)

C O 9 D 201/06

請求項の数 5 (全51頁)

(21)出願番号	特願2021-508750(P2021-508750)	(73)特許権者	000001409
(86)(22)出願日	令和1年12月18日(2019.12.18)		関西ペイント株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/049663		兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(87)国際公開番号	WO2020/194928	(74)代理人	110000796
(87)国際公開日	令和2年10月1日(2020.10.1)		弁理士法人三枝国際特許事務所
審査請求日	令和4年9月5日(2022.9.5)	(72)発明者	中水 正人
(31)優先権主張番号	特願2019-57647(P2019-57647)		神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
(32)優先日	平成31年3月26日(2019.3.26)		関西ペイント株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	仁科 努

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塗料組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) バインダー成分、(B) 第1の粘性調整剤及び(C) 第2の粘性調整剤を含有する塗料組成物であって、
第1の粘性調整剤(B)が、
非水ディスパージョン樹脂(b)であり、
第2の粘性調整剤(C)が、
(c1) ポリイソシアネート化合物、
(c2) 数平均分子量が300以下の第1級モノアミン、及び
(c3) アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン
の反応生成物を含み、

該アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン(c3)の配合割合が、該成分(c1)～(c3)の合計量を基準として、15～30質量%の範囲内である塗料組成物。

【請求項2】

前記アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン(c3)が、アミノ基を3個以上有する請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項3】

前記アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満である

ポリエーテルアミン（c 3）の配合割合が、前記成分（c 1）～（c 3）の合計量を基準として、15質量%より大きく30質量%以下の範囲内である請求項1または2に記載の塗料組成物。

【請求項4】

前記アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン（c 3）の配合割合が、前記成分（c 1）～（c 3）の合計量を基準として、18～28質量%の範囲内である請求項1または2に記載の塗料組成物。

【請求項5】

前記バインダー成分（A）が、水酸基含有樹脂（A 1）及び架橋剤（A 2）を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗料組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、被塗物上に優れた外観及び性能等を付与することを目的として、該被塗物上に塗料組成物を塗装し、形成されたウエット塗膜を硬化させて塗膜を形成することが行われている。

【0003】

このうち、上記被塗物が垂直面を有する場合に、該垂直面に塗装されたウエット塗膜が垂れ、形成される塗膜の外観が悪化するという問題があった。このため、垂れ抑制能を有する粘性調整剤（レオロジー制御剤）を含有する塗料組成物の検討が行われてきた。

【0004】

例えば、特許文献1には、バインダー成分及び粘性調整剤を含有する塗料組成物が記載され、粘性調整剤としてはポリイソシアネート化合物、数平均分子量が300以下の第1級モノアミン及び数平均分子量が300より大きく6000未満であるポリエーテルアミンの反応生成物を含む粘性調整剤が使用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開公報WO2018/012552号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載の塗料組成物によって形成される塗膜は透明性、耐水性及び仕上がり外観に優れた塗膜を形成することができるが、耐タレ性、ならびに形成される塗膜の仕上がり外観及び耐水白化性の更なる向上が望まれている。

【0007】

本発明は上記事情を勘案してなされたものであり、塗装時の耐タレ性に優れ、かつ、形成される塗膜の仕上がり外観及び耐水白化性に優れる塗料組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、（A）バインダー成分、（B）第1の粘性調整剤及び（C）第2の粘性調整剤を含有する塗料組成物であって、第1の粘性調整剤（B）が、非水ディスパージョン樹脂（b）であり、第2の粘性調整剤（C）が、（c 1）ポリイソシアネート化合物、（c 2）数平均分子量が300以下の第1級モノアミン及び（c 3）アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミンの反応生成物を含み、該アミノ基を2個以上

10

20

30

40

50

有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン（c3）の配合割合が、該成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、10～30質量%の範囲内である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。

【0009】

即ち、本発明は、下記の態様を包含する。

【0010】

一つの実施形態において、（A）バインダー成分、（B）第1の粘性調整剤及び（C）第2の粘性調整剤を含有する塗料組成物であって、第1の粘性調整剤（B）が、非水ディスパーション樹脂（b）であり、第2の粘性調整剤（C）が、（c1）ポリイソシアネート化合物、（c2）数平均分子量が300以下の第1級モノアミン及び（c3）アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミンの反応生成物を含み、

10

該アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン（c3）の配合割合が、該成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、10～30質量%の範囲内である塗料組成物が提供される。

【0011】

別の実施形態において、前記アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン（c3）が、アミノ基を3個以上有する。

【0012】

別の実施形態において、前記アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン（c3）の配合割合が、前記成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、15～30質量%の範囲内である。

20

【0013】

別の実施形態において、前記バインダー成分（A）が、水酸基含有樹脂（A1）及び架橋剤（A2）を含有する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の塗料組成物によれば、塗装時の耐タレ性に優れ、かつ、仕上がり外観及び耐水白化性に優れる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】

30

【0015】

以下、本発明の塗料組成物について、さらに詳細に説明する。

【0016】

バインダー成分（A）

バインダー成分（A）は、それ自体、成膜性を有するものであり、非架橋型及び架橋型のいずれであってもよく、なかでも架橋型であることが好ましい。該バインダー成分（A）としては、従来から塗料のバインダー成分として使用されているそれ自体既知の被膜形成性樹脂を使用することができる。

【0017】

上記被膜形成性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、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。該被膜形成性樹脂は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の架橋性官能基を有していることが好ましい。

40

【0018】

また、上記バインダー成分（A）としては、上記被膜形成性樹脂に加え、架橋剤を使用することができる。バインダー成分（A）の一部として上記架橋剤を使用する場合、上記被膜形成性樹脂としては、通常、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などの架橋性官能基を有し、該架橋剤と反応することにより、架橋した被膜を形成することができる樹脂（基体樹脂）を使用することができる。本発明の塗料組成物は、形成される塗膜の耐水性等の観点から、上記基体樹脂及び架橋剤を含有する架橋型塗料であることが好ましい。

【0019】

50

なかでも、本発明の塗料組成物が、上記基体樹脂の少なくともその一部が水酸基含有樹脂（A1）を含有し、かつ上記架橋剤の少なくともその一部が該水酸基含有樹脂との反応性を有する架橋剤（A2）を含有することが好ましい。

【0020】

水酸基含有樹脂（A1）

水酸基含有樹脂（A1）は、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する樹脂である。水酸基含有樹脂（A1）としては、公知の樹脂を広く使用でき、例えば、水酸基を有するアクリル樹脂、水酸基を有するポリエステル樹脂、水酸基を有するアクリル変性ポリエステル樹脂、水酸基を有するポリエーテル樹脂、水酸基を有するポリカーボネート樹脂、水酸基を有するポリウレタン樹脂、水酸基を有するエポキシ樹脂、水酸基を有するアルキド樹脂等の樹脂が挙げられる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。なかでも、水酸基含有樹脂（A1）は、形成される塗膜の耐水性等の観点から、水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）であることが好ましい。

【0021】

水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）

水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）は、例えば、水酸基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマー（水酸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）を共重合することにより得ることができる。

【0022】

上記水酸基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中に水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物である。該水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、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（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；（メタ）アクリル酸とエポキシ基含有化合物（例えば、「カージュラE10P」（商品名）、Momentive Specialty Chemicals社製、ネオデカン酸グリシジルエステル）との付加物；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）アクリレート等を挙げることができる。

【0023】

上記水酸基含有重合性不飽和モノマーと共重合可能な他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、下記（1）～（6）に示すモノマー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。

【0024】

（1）酸基含有重合性不飽和モノマー

酸基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中に酸基と重合性不飽和結合とをそれぞれ1個以上有する化合物である。該モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及び無水マレイン酸などのカルボキシル基含有モノマー；ビニルスルホン酸、2-スルホエチル（メタ）アクリレートなどのスルホン酸基含有モノマー；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシ3-クロロプロピルアシッドホスフェート、2-メタクロイルオキシエチルフェニルリン酸などの酸性リン酸エステル系モノマーなどを挙げることができる。これらは1種で又は2種以上を使用することができる。酸基含有重合性不飽和モノマーを使用する場合、水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）の酸価が、好ましくは0.5～15mg KOH/g、より好ましくは1～10mg KOH/gとなる量とする。

【0025】

（2）アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1～20の1価アルコールとのエステル化物
具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（

メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (メタ) アクリレート、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 (大阪有機化学工業社製、商品名)、ラウリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

【0026】

(3) 芳香族系ビニルモノマー

具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等を挙げることができる。

10

【0027】

芳香族系ビニルモノマーを構成成分とすることにより、得られる樹脂のガラス転移温度が上昇し、また、高屈折率で疎水性の塗膜を得ることができることから、塗膜の光沢向上による仕上り外観の向上効果を得ることができる。

【0028】

芳香族系ビニルモノマーを構成成分とする場合、その配合割合は、モノマー成分の総量に対して好ましくは3~50質量%、より好ましくは5~40質量%の範囲内である。

【0029】

(4) グリシジル基含有重合性不飽和モノマー

グリシジル基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中にグリシジル基と重合性不飽和結合とをそれぞれ1個以上有する化合物であり、具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等を挙げることができる。

20

【0030】

(5) 重合性不飽和結合含有窒素原子含有化合物

例えば、(メタ) アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチル (メタ) アクリルアミド、*N*-[3-(ジメチルアミノ) プロピル] (メタ) アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (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、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができる。

【0031】

30

(6) その他のビニル化合物

例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、パーサティック酸ビニルエステル等を挙げることができる。パーサティック酸ビニルエステルとしては、市販品である「ベオバ9」、「ベオバ10」(以上、商品名、ジャパンエポキシレジン(株)製)等を挙げることができる。

【0032】

その他の重合性不飽和モノマーとしては、前記(1)~(6)に示すモノマーを1種で、又は2種以上を用いることができる。

【0033】

本発明において、重合性不飽和モノマーとは、1個以上(例えば、1~4個)の重合性不飽和基を有するモノマーを示す。重合性不飽和基とは、ラジカル重合しうる不飽和基を意味する。かかる重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、(メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリルアミド基、ビニルエーテル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、マレイミド基等が挙げられる。

40

【0034】

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

【0035】

50

上記水酸基含有アクリル樹脂（A 1－1）の水酸基価は、硬化性及び耐水性等の観点から、好ましくは70～200mg KOH/g、より好ましくは80～185mg KOH/g、特に好ましくは100～170mg KOH/gの範囲内である。

【0036】

また、上記水酸基含有アクリル樹脂（A 1－1）の重量平均分子量は、塗膜の仕上り外観及び硬化性等の観点から、好ましくは2000～50000であり、より好ましくは3000～30000、特に好ましくは4000～10000の範囲内である。

【0037】

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、「HLC8120GPC」（東ソー社製）を使用した。カラムとしては、「TSK gel G-4000HXL」、「TSK gel G-3000HXL」、「TSK gel G-2500HXL」、「TSK gel 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；1cc/分、検出器；RIの条件で行った。

【0038】

また、水酸基含有アクリル樹脂（A 1－1）のガラス転移温度は、塗膜の硬度及び仕上り外観等の観点から、好ましくは-50～60℃、より好ましくは10～50℃、特に好ましくは20～45℃の範囲内である。

【0039】

本明細書において、アクリル樹脂のガラス転移温度（℃）は、下記式によって算出した。

【0040】

$$1/T_g(K) = (W1/T1) + (W2/T2) + \dots \quad (1)$$

$$T_g(°C) = T_g(K) - 273 \quad (2)$$

各式中、W1、W2、・・・は共重合に使用されたモノマーのそれぞれの質量分率、T1、T2、・・・はそれぞれの単量体のホモポリマーのTg（K）を表わす。

なお、T1、T2、・・・は、Polymer Hand Book（Second Edition, J. Brandup・E. H. Immergut編）III-139～179頁による値である。また、モノマーのホモポリマーのTgが明確でない場合のガラス転移温度（℃）は、静的ガラス転移温度とし、例えば示差走査熱量計「DSC-220U」（セイコーインスツルメント社製）を用いて、試料を測定カップにとり、真空吸引して完全に溶剤を除去した後、3℃/分の昇温速度で-20℃～+200℃の範囲で熱量変化を測定し、低温側の最初のベースラインの変化点を静的ガラス転移温度とした。

【0041】

また、水酸基含有アクリル樹脂（A 1－1）の酸価は、塗料組成物のポットライフ及び仕上がり外観等の観点から、好ましくは0.5～15mg KOH/g、より好ましくは1～10mg KOH/gの範囲内である。

【0042】

上記モノマー混合物を共重合して水酸基含有アクリル樹脂（A 1－1）を得るための共重合方法は、特に限定されるものではなく、それ自体既知の共重合方法を用いることができるが、なかでも有機溶剤中にて、重合開始剤の存在下で重合を行なう溶液重合法を好適に使用することができる。

【0043】

上記溶液重合法に際して使用される有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、スワゾール1000（コスモ石油社製、商品名、高沸点石油系溶剤）等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、2-エトキシエチルプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブ

10

20

30

40

50

タノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール系溶剤等を挙げることができる。

【0044】

これらの有機溶剤は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができるが、アクリル樹脂の溶解性の点からエステル系溶剤、ケトン系溶剤を使用することが好ましい。また、さらに芳香族系溶剤を好適に組合せて使用することもできる。

【0045】

水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)の共重合に際して使用できる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジ-tert-アミルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等の公知のラジカル重合開始剤を挙げることができる。

10

【0046】

水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)は単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

【0047】

2級水酸基含有アクリル樹脂(A1-1a)

上記水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)の態様の1つとして、形成される塗膜の仕上がり外観等の観点から、2級水酸基含有アクリル樹脂(A1-1a)を好適に使用することができる。

【0048】

上記2級水酸基含有アクリル樹脂(A1-1a)は、例えば、上記水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)の製造方法において、前記水酸基含有重合性不飽和モノマーの1種として、2級水酸基含有重合性不飽和モノマーを使用することによって製造することができる。

20

【0049】

上記2級水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のエステル部のアルキル基の炭素数が2~8、好ましくは3~6、さらに好ましくは3又は4の2級水酸基を有する重合性不飽和モノマー；(メタ)アクリル酸とエポキシ基含有化合物(例えば、「カージュラE10P」(商品名)、Momentive Specialty Chemicals社製、ネオデカン酸グリシジルエステル)との付加物等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、形成される塗膜の仕上がり外観等の観点から、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートを好適に使用することができる。

30

【0050】

上記2級水酸基含有アクリル樹脂(A1-1a)の製造において、上記2級水酸基含有重合性不飽和モノマーを使用する場合、該2級水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用量は、形成される塗膜の仕上がり外観等の観点から、2級水酸基含有アクリル樹脂(A1-1a)を構成する共重合モノマー成分の総量に対して、好ましくは15~45質量%、より好ましくは20~40質量%の範囲内である。

【0051】

また、上記2級水酸基含有アクリル樹脂(A1-1a)において、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー全量中の上記2級水酸基含有重合性不飽和モノマーの含有割合は、形成される塗膜の耐水性、仕上がり外観等の観点から、好ましくは50~100質量%、より好ましくは55~100質量%、さらに好ましくは60~100質量%の範囲内である。

40

【0052】

水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂(A1-1b)

上記水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)の別の態様の1つとして、形成される塗膜の耐擦り傷性等の観点から、水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂(A1-1b)を好適に使用することができる。

【0053】

50

水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1－1 b）は、1分子中に水酸基及びアルコキシシリル基をそれぞれ1個以上有する樹脂である。

【0054】

水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1－1 b）を用いることで、アルコキシシリル基同士の縮合反応及びアルコキシシリル基と水酸基との反応による架橋結合を生成することから塗膜の硬化性を向上させることができる。

【0055】

水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1－1 b）が有するアルコキシシリル基のアルコキシ部分としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどの炭素原子数1～6程度、好ましくは炭素数1～3程度のアルコキシ部分が例示される。アルコキシ部分としては、形成される塗膜の耐擦り傷性等の観点から、メトキシ及びエトキシがさらに好ましく、メトキシが特に好ましい。

【0056】

アルコキシシリル基は、トリアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基及びモノアルコキシシリル基を包含する。アルコキシシリル基としては、形成される塗膜の耐擦り傷性等の観点から、トリアルコキシシリル基が好ましい。

【0057】

アルコキシシリル基がジアルコキシシリル基及びモノアルコキシシリル基である場合、ケイ素原子に結合するアルコキシ以外の基として、炭素原子数1～6程度、好ましくは炭素数1～3程度のアルキル（例えば、メチル、エチル、プロピル）が挙げられる。

【0058】

上記水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1－1 b）は、例えば、上記水酸基含有アクリル樹脂（A 1－1）の製造方法において、前記重合性不飽和モノマーの1種として、アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを使用することにより得ることができる。

【0059】

上記アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中にアルコキシシリル基及び重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物である。該アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン等を挙げるることができる。

【0060】

上記該アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマーとしては、形成される塗膜の耐擦り傷性等の観点から、ビニルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましく、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

【0061】

アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマーとしては市販品を使用することができる。例えば、KBM-1003、KBE-1003、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-5803（以上、信越化学工業（株）製）、Y-9936、A-174（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）、OFS-6030、Z-6033（東レ・ダウコーニング株式会社製）を挙げるることができる。

【0062】

上記該アルコキシシリル基含有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使用することができる。

【0063】

すなわち、水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1－1 b）は、例

10

20

30

40

50

例えば、上記水酸基含有重合性不飽和モノマー、上記アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマー（水酸基含有重合性不飽和モノマー及びアルコキシシリル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）を共重合することにより得ることができる。共重合可能なその他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、上記水酸基含有アクリル樹脂（A 1-1）を得る場合に用いるその他の重合性不飽和モノマー（1）～（6）を用いることができる。重合性不飽和モノマーは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0064】

水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 b）の製造において、前記水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用量は、形成される塗膜の耐擦り傷性、耐水性、硬化性及び仕上がり外観等の観点から、水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 b）を構成する共重合モノマー成分の総量に対して、好ましくは5～60質量%、より好ましくは15～50質量%、さらに好ましくは25～45質量%の範囲内である。

【0065】

上記水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 b）の水酸基価は、形成される塗膜の耐擦り傷性、耐水性、硬化性及び仕上がり外観等の観点から、好ましくは70～200 mg KOH/g、より好ましくは80～190 mg KOH/g、さらに好ましくは100～180 mg KOH/gの範囲内である。

【0066】

2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 c）

上記水酸基含有アクリル樹脂（A 1-1）の別の態様の1つとして、形成される塗膜の仕上がり外観等の観点から、2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 c）を使用することができる。

【0067】

なお、2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 c）は、上記2級水酸基含有アクリル樹脂（A 1-1 a）及び水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 b）のそれぞれに包含される。

【0068】

上記2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 c）は、例えば、上記水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 b）の製造方法において、前記水酸基含有重合性不飽和モノマーの1種として、2級水酸基含有重合性不飽和モノマー（例えば、上記2級水酸基含有アクリル樹脂（A 1-1 a）の製造に使用できる2級水酸基含有重合性不飽和モノマー）を使用することによって製造することができる。

【0069】

上記2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 c）の製造において、上記2級水酸基含有重合性不飽和モノマーを使用する場合、該2級水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用量は、形成される塗膜の仕上がり外観等の観点から、2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 c）を構成する共重合モノマー成分の総量に対して、好ましくは15～45質量%、より好ましくは20～40質量%の範囲内である。

【0070】

また、上記2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A 1-1 c）の製造において、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー全量中の上記2級水酸基含有重合性不飽和モノマーの含有割合は、形成される塗膜の耐水性、仕上がり外観等の観点から、好ましくは50～100質量%、より好ましくは55～100質量%、さらに好ましくは60～100質量%の範囲内である。

【0071】

また、本発明の塗料組成物において、前記バインダー成分（A）として使用することが

できる、上記以外の被膜形成性樹脂としては、例えば、水酸基を含有しないアクリル樹脂、水酸基を含有しもしくは水酸基を含有しないポリエステル樹脂、水酸基を含有しもしくは水酸基を含有しないポリエーテル樹脂、水酸基を含有しもしくは水酸基を含有しないポリウレタン樹脂等を挙げることができる。なかでも、好ましい被膜形成性樹脂としては、水酸基含有ポリエステル樹脂及び水酸基含有ポリウレタン樹脂を挙げることができる。

【0072】

上記水酸基含有ポリエステル樹脂は、常法により、例えば、多塩基酸と多価アルコールとのエステル化反応によって製造することができる。該多塩基酸は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物などが挙げられる。また、該多価アルコールは、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、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、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、水素化ビスフェノールA等のジオール類、及びトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上のポリオール成分、並びに、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールペンタン酸、2,2-ジメチロールヘキサン酸、2,2-ジメチロールオクタン酸等のヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。

【0073】

また、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドなどの α -オレフィンエポキシド、「カージュラE10P」(Momentive Specialty Chemicals社製、商品名、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル)などのモノエポキシ化合物などを酸と反応させて、これらの化合物をポリエステル樹脂に導入しても良い。

【0074】

ポリエステル樹脂へカルボキシル基を導入する場合、例えば、水酸基含有ポリエステルに無水酸を付加し、ハーフエステル化することで導入することもできる。

【0075】

水酸基含有ポリエステル樹脂の水酸基価は、好ましくは80~250mg KOH/g、さらに好ましくは100~200mg KOH/gの範囲内である。水酸基含有ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、好ましくは500~3500、さらに好ましくは500~2500の範囲内である。

【0076】

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

【0077】

ポリオールとしては、例えば、低分子量のものとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の2価のアルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価アルコール等を挙げることができる。高分子量のものとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール等を挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等があげられる。ポリエステルポリオールとしては前記の2価のアルコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のアルコールとアジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の2塩基酸との重縮合物、ポリカプロラクトン等のラクトン系開環

10

20

30

40

50

重合体ポリオール、ポリカーボネートジオール等を挙げることができる。また、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等のカルボキシル基含有ポリオールも使用することができる。

【0078】

上記のポリオールと反応させるポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4-（又は-2, 6-）ジイソシアネート、1, 3-（又は1, 4-）ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、（m-又はp-）フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトフェニル）スルホン、イソプロピリデンビス（4-フェニルイソシアネート）等の芳香族ジイソシアネート化合物；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；トリフェニルメタン-4, 4', 4'-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類；及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；等を挙げることができる。

【0079】

水酸基含有ポリウレタン樹脂の水酸基価は、好ましくは80~250mg KOH/g、さらに好ましくは100~200mg KOH/gの範囲内である。水酸基含有ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、好ましくは500~10000、さらに好ましくは1000~5000の範囲内である。

【0080】

バインダー成分（A）として、前記水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）と上記水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）以外の樹脂（より具体的には、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂等）とを併用する場合、該水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）以外の樹脂の含有量は、上記水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）の固形分100質量部に対して、好ましくは50質量部以下、より好ましくは1~20質量部の範囲内である。

【0081】

架橋剤（A2）

本発明の塗料組成物において、バインダー成分（A）は架橋剤（A2）を含むことができる。架橋剤（A2）は、バインダー成分（A）中の架橋性官能基と反応し得る化合物であり、当該反応により架橋構造を形成できる化合物である。なかでも、上記バインダー成分（A）中の架橋性官能基が水酸基であり、上記架橋剤（A2）が水酸基との反応性を有する化合物であることが好ましい。

【0082】

上記架橋剤（A2）としては、具体的には、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、アミノ樹脂等を好適に用いることができる。なかでも、仕上り外観及び耐擦傷性等の観点から、該架橋剤（A2）が、ポリイソシアネート化合物

を含有することが好ましい。

【0083】

上記ポリイソシアネート化合物は、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化合物、脂環族ポリイソシアネート化合物、芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物、該ポリイソシアネート化合物の誘導体等を挙げることができる。

【0084】

上記脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、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-ブ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化合物；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化合物等を挙げることができる。

【0085】

前記脂環族ポリイソシアネート化合物としては、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、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化合物；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化合物等を挙げることができる。

【0086】

前記芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、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、 ω , ω' -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化合物；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化合物等を挙げることができる。

【0087】

10

20

30

40

50

前記芳香族ポリイソシアネート化合物としては、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化合物；トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート化合物；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化合物等を挙げることができる。

10

【0088】

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

【0089】

上記ポリイソシアネート化合物及びその誘導体は、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。

【0090】

20

上記ポリイソシアネート化合物としては、形成される塗膜の耐候性等の観点から、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環族ポリイソシアネート化合物及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を使用することが好ましく、得られる塗料組成物の高固形分化、形成される塗膜の仕上り外観及び耐擦傷性等の観点から、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び／又はその誘導体を使用することがより好ましい。

【0091】

上記脂肪族ポリイソシアネート化合物及び／又はその誘導体としては、得られる塗料組成物の高固形分化、形成される塗膜の仕上り外観及び耐擦傷性等の観点から、なかでも、脂肪族ジイソシアネート化合物及び／又はそのイソシアヌレート体を使用することが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート及び／又はそのイソシアヌレート体を使用することがより好ましい。

30

【0092】

本発明の塗料組成物が、架橋剤（A2）として上記ポリイソシアネート化合物を含有する場合、該ポリイソシアネート化合物の含有割合は、形成される塗膜の仕上り外観及び耐擦傷性等の観点から、前記水酸基含有樹脂（A1）及び架橋剤（A2）の合計固形分100質量部を基準として、好ましくは5～60質量部、より好ましくは15～50質量部、さらに好ましくは25～45質量部の範囲内である。

【0093】

また、架橋剤（A2）として使用し得る前記ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、ブロック剤でブロックした化合物である。

40

【0094】

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；ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、β-プロピオラクタム等のラクタム系；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

50

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、セーブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、セー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。

【0095】

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

【0096】

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。

【0097】

本発明の塗料組成物が、架橋剤（A2）として上記ブロック化ポリイソシアネート化合物を含有する場合、該ブロック化ポリイソシアネート化合物の含有割合は、形成される塗膜の仕上り外観及び耐擦傷性等の観点から、バインダー成分の合計固形分100質量部を基準として、好ましくは5～60質量部、より好ましくは15～50質量部、さらに好ましくは25～45質量部の範囲内である。

【0098】

本発明の塗料組成物が、架橋剤（A2）として、前記ポリイソシアネート化合物及び／又は上記ブロック化ポリイソシアネート化合物を含有する場合、その配合割合は、形成される塗膜の耐水性及び仕上がり外観等の観点から、該ポリイソシアネート化合物及びブロック化ポリイソシアネート化合物の合計イソシアネート基（ブロック化イソシアネート基を含む）と、前記水酸基含有樹脂（A1）の水酸基との当量比（NCO／OH）が通常0.5～2、特に0.8～1.5の範囲内となる割合で使用することが好適である。

【0099】

架橋剤（A2）として使用し得るアミノ樹脂としては、アミノ成分とアルデヒド成分と

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

【0100】

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-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。

10

【0101】

アミノ樹脂としては、メラミン樹脂が好ましい。メラミン樹脂としては、例えば、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上記アルコールで部分的に又は完全にエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂を使用することができる。

【0102】

上記アルキルエーテル化メラミン樹脂としては、例えば、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等を好適に使用することができる。

20

【0103】

また、上記メラミン樹脂は、重量平均分子量が好ましくは400～6000、より好ましくは500～5000、さらに好ましくは800～4000の範囲内である。

【0104】

メラミン樹脂としては市販品を使用できる。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。

30

【0105】

以上に述べたメラミン樹脂は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0106】

本発明の塗料組成物が、架橋剤（A2）として上記アミノ樹脂を含有する場合、その配合割合は、形成される塗膜の耐水性、仕上がり外観等の観点から、バインダー成分の合計固形分100質量部を基準として、好ましくは0.5～40質量部、より好ましくは1.0～15質量部、さらに好ましくは1.5～10質量部、特に好ましくは1.5～5質量部の範囲内である。

40

【0107】

上記架橋剤（A2）は、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0108】

粘性調整剤

一般に塗料組成物において、例えば塗装（例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー

50

一塗装、回転霧化塗装等の塗装方法による) する際における微粒化時のようにせん断速度が大きい時は粘度が低く、塗着時のようにせん断速度が小さい時は粘度が高い塗料であることが、優れた外観を有する塗膜を形成することができるため好ましい。すなわち、せん断速度の増加と共に粘度が低下する塗料であることが好適である。粘性調整剤とは、このように所望の粘度を発現させるために塗料組成物に含まれる成分をいう。

【0109】

第1の粘性調整剤 (B)

第1の粘性調整剤 (B) は、非水ディスパージョン樹脂 (b) である。

【0110】

非水ディスパージョン樹脂 (b) は、塗料組成物中において不溶状態 (不透明状態) で存在する。

【0111】

上記非水ディスパージョン樹脂 (b) は、コア部及びシェル部を備えた構造を有する。

【0112】

上記非水ディスパージョン樹脂 (b) は、高分子分散安定剤 (b1) 及び有機溶剤の存在下で少なくとも1種の重合性不飽和モノマー (b2) を分散重合せしめてなるアクリル樹脂粒子 (b3) であることが好ましい。ここで、該高分子分散安定剤 (b1) はシェル部となり、該重合性不飽和モノマー (b2) を分散重合せしめてなるアクリル樹脂粒子 (b3) がコア部となる。

【0113】

上記高分子分散安定剤 (b1) としては、長鎖不飽和モノマーに必要な応じて他の不飽和モノマーを共重合してなる共重合体 (b1-1) を好適に使用することができる。

【0114】

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

【0115】

例えば、n-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸の炭素数4~18のアルキル又はシクロアルキルエステル; メトキシブチル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシブチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸のアルコキシアルキルエステル; ベンジル (メタ) アクリレート等の芳香族アルコールの (メタ) アクリル酸とのエステル; グリシジル (メタ) アクリレート又は (メタ) アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとカプリン酸、ラウリン酸、リノール酸、オレイン酸等のモノカルボン酸化合物との付加物; (メタ) アクリル酸と「カージウラE10」等のモノエポキシ化合物との付加物; スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物; イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の (メタ) アクリル酸以外の α , β -不飽和カルボン酸とブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数4~18のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物; 「ビスコート8F」、「ビスコート8FM」、「ビスコート3F」、「ビスコート3FM」(何れも大阪有機化学(株)製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する(メタ)アクリレート化合物)、パーフルオロシクロヘキシル (メタ) アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物等を挙げることができる。

【0116】

なかでも上記長鎖不飽和モノマーとしては、塗装時の耐タレ性の観点から、少なくともその一種として、(メタ) アクリル酸の炭素数4~18のアルキルエステルを使用するこ

10

20

30

40

50

とが好ましく、(メタ)アクリル酸の炭素数6～18のアルキルエステルを使用することがさらに好ましい。

【0117】

上記(メタ)アクリル酸の炭素数4～18のアルキルエステルとしては、具体的には、例えば、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0118】

また、上記(メタ)アクリル酸の炭素数6～18のアルキルエステルとしては、具体的には、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0119】

なかでも、分散安定性の観点から、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートを好適に使用することができる。

【0120】

上記共重合体(b1-1)の重合に必要なに応じて用いられる、長鎖不飽和モノマー以外の不飽和モノマーとしては、上記に列挙したような長鎖不飽和モノマー以外の不飽和モノマーであれば、特に限定されないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素数1～3のアルキルエステル；グリシジル(メタ)アクリレートと酢酸、プロピオン酸等の炭素数2～3のモノカルボン酸化合物との付加物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の(メタ)アクリル酸以外の α 、 β -不飽和カルボン酸とメチルアルコール、プロピルアルコール等の炭素数1～3のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和化合物；酢酸ビニルのようなビニルエステル化合物；エチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の α -オレフィン系化合物等を挙げることができる。長鎖不飽和モノマー以外の不飽和モノマーには、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のように、上記に列挙した不飽和モノマーを水酸基等で置換したものも含まれる。

20

30

【0121】

上記共重合体(b1-1)を製造するための重合は、通常、ラジカル重合開始剤を用いて行なうことができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、*t*-ブチルパーオクトエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過氧化物系開始剤等が挙げられ、これらの重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー100質量部当り0.2～10質量部程度、好ましくは0.5～5質量部の範囲内で使用できる。重合時の反応温度は、通常60～160℃程度であり、重合時の反応時間は、通常1～15時間程度である。

40

【0122】

上記共重合体(b1-1)の分子量は、通常、重量平均分子量で5000～100000程度、好ましくは5000～50000程度の範囲内である。上記範囲の分子量を有する共重合体を分散安定剤として用いることによって、分散粒子の安定化により、凝集及び沈降が抑制され、かつ粘度が高すぎず扱いやすい塗料を得ることができるため、好ましい。

【0123】

上記共重合体(b1-1)は、単独又は2種以上を併用して使用することができる。また、上記高分子分散安定剤(b1)として、必要に応じて上記共重合体(b1-1)以外のその他の分散安定剤(b1-2)を使用することができる。

【0124】

50

上記その他の分散安定剤（b 1 - 2）は、例えば下記（1）～（7）に例示するものを使用することができる。

（1）ヒドロキシ酸などの水酸基を含有する脂肪酸の自己縮合ポリエステルとアクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルの付加して分子中に約 1.0 個の重合性不飽和基を導入したポリエステルマクロモノマー。

（2）上記（1）のポリエステルマクロモノマーとメチルメタクリレート及び／又はその他の（メタ）アクリル酸エステル、ビニルモノマーとを共重合した型ポリマー。

（3）上記（2）に少量のグリシジル（メタ）アクリレートを共重合させておき、そのグリシジル基に後から（メタ）アクリル酸を付加して不飽和基を導入したもの。

（4）アルキルメラミン樹脂。

（5）脂肪酸含有量 15 % 以上のアルキド樹脂及び／又はそれに重合性不飽和基を導入したもの。重合性不飽和基を導入する方法としては、例えばアルキド樹脂中のカルボキシル基に（メタ）アクリル酸グリシジルの付加する方法が挙げられる。

（6）オイルフリーポリエステル樹脂、脂肪酸含有量 15 % 以上のアルキド樹脂及び／又はそれに重合性不飽和基を導入したもの。

（7）重合性不飽和基を導入したセルロースアセテートブチレート。重合性不飽和基を導入する方法としては、例えばセルロースアセテートブチレートにイソシアネートエチルメタクリレートを付加する方法が挙げられる。

【0125】

上記その他の分散安定剤（b 1 - 2）としては、分散安定性及び貯蔵安定性の観点から、（3）の分散安定剤を好適に用いることができ、構成成分である自己縮合ポリエステルとしては、アルキル鎖の炭素数が 10～25 であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸を好適に用いることができる。なかでも、該脂肪酸としては、分散安定性の観点から 12-ヒドロキシステアリン酸を好適に用いることができる。また、その他の分散安定剤（b 1 - 2）が該脂肪酸を含有する場合の脂肪酸の含有量は、シェル部を構成する重合性不飽和モノマー成分の総量を基準として、0.1～30.0 質量%が好ましく、1.0～25.0 質量%がより好ましい。

【0126】

上記脂肪酸の自己縮合には、触媒を使用することが好ましい。該触媒としては、例えば、硫酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、塩酸、燐酸などを例示することができる。

【0127】

上記高分子分散安定剤（b 1）として、共重合体（b 1 - 1）とその他の分散安定剤（b 1 - 2）を併用する場合、その配合比率は、分散安定性及び塗装時の耐タレ性の観点から、共重合体（b 1 - 1）／その他の分散安定剤（b 1 - 2）の質量比で、99／1～20／80 であることが好ましく、85／15～40／60 であることがより好ましい。

【0128】

上記重合に使用される有機溶剤としては、該重合により生成するアクリル樹脂粒子（b 3）は実質的に溶解しないが、上記高分子分散安定剤（b 1）及び上記重合性不飽和モノマー（b 2）に対しては良溶媒となる有機溶剤が包含される。かかる有機溶剤の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、「スワゾール 1000」（コスモ石油社製、商品名、高沸点石油系溶剤）等の芳香族炭化水素系溶剤；イソプロパノール、n-ブタノール、i s o-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；セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、2-エチルヘキシルアセテート等のエステル系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で又は 2 種以上を併用して用いることができる。

【0129】

上記重合性不飽和モノマー（b 2）としては、重合性に優れ、かつ高分子分散安定剤（b 1）のモノマー成分として用いたモノマーの有する炭素数よりも炭素数の小さい不飽和モノマーを使用するのが、分散重合体粒子として形成されやすい点から好適である。

【0130】

このような重合性不飽和モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数1～18のアルキル又はシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物；メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルコキシアルキルエステル；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸とのエステル；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸、オレイン酸、p-t-ブチル安息香酸等の炭素数2～18のモノカルボン酸化合物との付加物；（メタ）アクリル酸と「カージュラE10」等のモノエポキシ化合物との付加物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、p-t-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の（メタ）アクリル酸以外の α ， β -不飽和カルボン酸とメチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数1～18のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；「ビスコート8F」、「ビスコート8FM」、「ビスコート3F」、「ビスコート3FM」（何れも大阪有機化学（株）製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物；（メタ）アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和化合物；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ（VEOVA）」（シェル（株）製）のようなビニルエステル化合物；n-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；1，6-ヘキサンジオール（ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのトリ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン等のポリビニル化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の α -オレフィン系化合物等を挙げることができる。

【0131】

アクリル樹脂粒子（b 3）を形成する重合性不飽和モノマー（b 2）は、前記の通り、高分子分散安定剤（b 1）で用いるモノマー成分の炭素数よりも炭素数が小さいモノマーを使用することによって粒子成分を安定に形成することができるが、この観点から、炭素数8以下、好ましくは4以下の（メタ）アクリル酸エステル化合物、ビニル芳香族化合物、（メタ）アクリロニトリル、水酸基含有重合性不飽和モノマー、酸基含有重合性不飽和モノマーなどを含有することが好ましく、なかでもヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルを含有することが特に好ましい。また、コア部の構成成分として、水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有する場合、水酸基含有重合性不飽和モノマーの含有量は、非水ディスパーション樹脂を構成する重合性不飽和モノマー成分の総量を基準として、1～60質量%が好ましく、10～55質量%がより好ましく、15～50質量%が特に好ましい。

【0132】

上記重合性不飽和モノマー（b 2）の重合は、通常ラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、例えば2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系開始剤；ベンゾ

10

20

30

40

50

イルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、ｾｰﾌﾞﾁﾙﾊﾟｰｵｸﾄｴｰﾄ、ｾｰﾌﾞﾁﾙﾊﾟｰｵｷｼｰ2-ｴﾁﾙﾍｷｻﾉｴｰﾄ等の過酸化ｳｻﾞｲｼﾞﾝ系開始剤等が挙げられ、これら重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー100質量部当り0.2~10質量部程度、好ましくは0.5~5質量部の範囲内で使用できる。

【0133】

上記重合の際に存在させる高分子分散安定剤(b1)と重合性不飽和モノマー(b2)との使用割合は、高分子分散安定剤(b1)/重合性不飽和モノマー(b2)の質量比で、10/90~60/40であることが好ましく、20/80~50/50であることがより好ましい。

【0134】

更に、有機溶剤中における高分子分散安定剤(b1)と重合性不飽和モノマー(b2)との合計濃度は、通常、30~70質量%程度、好ましくは30~60質量%程度である。重合は、それ自体既知の方法で行なうことができ、重合時の反応温度は通常60~160℃程度、重合時の反応時間は通常1~15時間程度である。

【0135】

上記のようにして重合反応を行なうことにより、液相は有機溶剤に高分子分散安定剤(b1)が溶解したものであり、固相は重合性不飽和モノマー(b2)が重合したアクリル樹脂粒子(b3)である非水ディスパージョン樹脂(b)の安定な分散液を得ることができる。非水ディスパージョン樹脂(b)の平均粒子径は、通常約0.1~1.0μmの範囲である。非水ディスパージョン樹脂(b)の平均粒子径を上記範囲とすることによって、非水分散液の粘度が高くなりすぎず、かつ塗料の貯蔵中の非水ディスパージョン樹脂(b)の膨潤又は凝集を抑制することができるため、好ましい。

【0136】

尚、非水ディスパージョン樹脂(b)の粒子径測定は、「COULTER N4型サブミクロン粒子分析装置」(商品名、ベックマン・コールター社製)により測定される。

【0137】

非水ディスパージョン樹脂(b)の製造においては、高分子分散安定剤(b1)とアクリル樹脂粒子(b3)とを結合させることによって、貯蔵安定性及び機械的特性を向上させることが好ましい。

【0138】

高分子分散安定剤(b1)とアクリル樹脂粒子(b3)とを結合させる方法としては、例えば、予め高分子分散安定剤(b1)を製造する段階において、水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマー成分を高分子分散安定剤(b1)を形成するモノマーの一部として共重合させておき、更にアクリル樹脂粒子(b3)を形成する重合性不飽和モノマー(b2)の一部として上記官能基と反応する水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマーを用いることによって行なうことができる。これらの組合せとしては、例えばイソシアネート基と水酸基、イソシアネート基とメチロール基、エポキシ基と酸(無水)基、エポキシ基とアミノ基、イソシアネート基とアミド基、酸(無水)基と水酸基等を挙げることができる。

【0139】

このような官能基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸等のα,β-エチレン性不飽和カルボン酸;グリシジル(メタ)アクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物; (メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のカルボン酸アミド化合物; p-スチレンスルホンアミド、N-メチル-p-スチレンスルホンアミド、N,N-ジメチル-p-スチレンスルホンアミド等のスルホン酸アミド基含有化合物; (メタ)アクリル酸-ｾｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾉｴﾁﾙ等のアミノ基含有化合物

10

20

30

40

50

；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとリン酸又はリン酸エステル化合物との縮合物、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基を有する化合物のグリシジル基にリン酸又はリン酸エステル化合物を付加させたもの等のリン酸基含有化合物；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物；m-イソプロペニル- α ， α -ジメチルベンジルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート又はトリレンジイソシアネートとヒドロキシ（メタ）アクリレートとの等モル付加物、イソシアノエチルメタクリレート等のイソシアネート基含有化合物等を挙げることができる。

【0140】

また、高分子分散安定剤（b1）とアクリル樹脂粒子（b3）とを結合させる別の方法として、重合性二重結合を有する高分子分散安定剤（b1）の存在下で不飽和モノマーを重合させることによって行なうことができる。

10

【0141】

高分子分散安定剤（b1）への重合性二重結合の導入は、例えば、上記アクリル樹脂粒子（b3）の共重合成分としてカルボン酸、リン酸、スルホン酸等の酸基含有モノマーを用い、この酸基にグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジリエーテル等のグリシジル基含有不飽和モノマーを反応せしめることによって行なうことができる。また、逆にグリシジル基を高分子分散安定剤（b1）に含有させておいてこれに酸基含有不飽和モノマーを反応せしめることによっても行なうことができる。

【0142】

上記グリシジル基含有モノマーとカルボン酸基含有不飽和モノマーとの反応は、通常、重合禁止剤の存在下に、ゲル化などの反応上の問題を起こすことなく、エポキシ基とカルボン酸基とが円滑に反応するような条件下で行うことができ、120～170℃で3時間～15時間加熱するのが適している。この反応において、ジメチルアミノエタノールなどの3級アミン、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウムなどの4級アンモニウム塩等のエステル化反応触媒を用いることができ、さらに不活性な有機溶媒を使用してもよい。

20

【0143】

上記重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロカテコール、p-tert-ブチルカテコールなどのヒドロキシ化合物；ニトロベンゼン、ニトロ安息香酸、o-，m-又はp-ジニトロベンゼン、2，4-ジニトロトルエン、2，4-ジニトロフェノール、トリニトロベンゼン、ピクリン酸などのニトロ化合物；p-ベンゾキノン、ジクロロベンゾキノン、クロルアニル、アンスラキノン、フェナンスロキノンなどのキノン化合物；ニトロソベンゼン、ニトロソーβ-ナフトールなどのニトロソ化合物等のラジカル重合禁止剤が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせ使用することができる。

30

【0144】

また、高分子分散安定剤（b1）とアクリル樹脂粒子（b3）とを結合させる更に別の方法として、高分子分散安定剤（b1）とアクリル樹脂粒子（b3）とに互いに反応しない官能基を導入した非水分散液を製造した後、このものに両者を結合させる結合剤を反応させることによっても行なうことができる。

40

【0145】

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

【0146】

ポリイソシアネート化合物としては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであればよく、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート又はそれらの水素

50

化物；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸（トール油脂肪酸の二量化物）ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等を挙げることができる。

【0147】

また、上記の他、酸基を含有する高分子分散安定剤（b1）及びアクリル樹脂粒子（b3）とポリエポキシドとの組合せ、エポキシ基を含有する高分子分散安定剤（b1）及びアクリル樹脂粒子（b3）とポリカルボン酸との組合せ、エポキシ基又はイソシアネート基を含有する高分子分散安定剤（b1）及びアクリル樹脂粒子（b3）とポリサルファイド化合物との組合せ等でも行なうことができる。

【0148】

ポリエポキシドとしては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル系樹脂等；ポリカルボン酸としては、例えばアジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、イソフタル酸等；ポリサルファイドとしてはペンタメチレンジサルファイド、ヘキサメチレンジサルファイド、ポリ（エチレンジサルファイド）等が挙げられる。

【0149】

以上のようにして、高分子分散安定剤（b1）とアクリル樹脂粒子（b3）とを化学的に結合させることができるが、この際に各種官能基及び／又は重合性二重結合を高分子分散安定剤（b1）及び／又はアクリル樹脂粒子（b3）に導入する量は、該高分子分散安定剤（b1）及び／又はアクリル樹脂粒子（b3）の一分子中に平均して少なくとも0.1個となる量であれば十分である。

【0150】

上記非水ディスパージョン樹脂（b）における高分子分散安定剤（b1）とアクリル樹脂粒子（b3）の含有割合は、貯蔵安定性の観点から、高分子分散安定剤（b1）／アクリル樹脂粒子（b3）の質量比で、90／10～10／90が好ましく、80／20～30／70がより好ましい。

【0151】

このようにして得られる非水ディスパージョン樹脂（b）は、高分子分散安定剤（b1）とアクリル樹脂粒子（b3）とが化学的に結合していることから貯蔵安定性に優れ、さらに形成された塗膜は化学的、機械的に優れた性質を示すことができる。

【0152】

第2の粘性調整剤（C）

第2の粘性調整剤（C）は、（c1）ポリイソシアネート化合物、（c2）数平均分子量が300以下の第1級モノアミン及び（c3）アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミンの反応生成物を含み、該数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン（c3）の配合割合が、該成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、10～30質量%の範囲内である。

【0153】

ポリイソシアネート化合物（c1）

ポリイソシアネート化合物（c1）は、例えば、前記架橋剤（A2）の説明欄に記載したポリイソシアネート化合物を使用することができる。上記ポリイソシアネート化合物は、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。

【0154】

上記ポリイソシアネート化合物（c1）としては、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び／又はその誘導体が好ましく、脂肪族ジイソシアネート化合物及び／又はそのイソシアヌレート体がより好ましい。なかでも、ヘキサメチレンジイソシアネート及び／又はそのイソシアヌレート体が好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネートがより好ましい。

【0155】

数平均分子量が300以下の第1級モノアミン（c2）

10

20

30

40

50

数平均分子量が300以下の第1級モノアミン(c2)としては、例えば、ベンジルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、 α -メチルブチルアミン、 α -エチルプロピルアミン、 β -エチルブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、n-デシルアミン、1-アミノオクタデカン(ステアリルアミン)、シクロヘキシルアミン、アニリン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール等を使用することができる。該第1級モノアミン(c2)は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0156】

上記数平均分子量が300以下の第1級モノアミン(c2)としては、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、ベンゼン環を有する第1級モノアミンが好ましく、ベンジルアミンがより好ましい。

10

【0157】

また、上記数平均分子量が300以下の第1級モノアミン(c2)の数平均分子量は、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、好ましくは60~300、より好ましくは75~250、さらに好ましくは90~150の範囲内である。

【0158】

ポリエーテルアミン(c3)

ポリエーテルアミン(c3)は、1分子中に2個以上のエーテル結合を有するポリエーテルであって、アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるアミンである。

20

【0159】

なかでも、上記ポリエーテルアミン(c3)の数平均分子量は、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、好ましくは1000~5000、より好ましくは2000~5000、さらに好ましくは2000~4000の範囲内である。

【0160】

また、上記ポリエーテルアミン(c3)は、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、第1級アミンであることが好ましい。

30

【0161】

上記ポリエーテルアミン(c3)は、アミノ基を2個以上有する。塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、ジアミン及びトリアミンから選ばれる少なくとも1種のアミンであることがより好ましく、なかでも、トリアミンであることが特に好ましい。

【0162】

したがって、上記ポリエーテルアミン(c3)は、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から第1級ジアミン及び第1級トリアミンから選ばれる少なくとも1種のアミンであることが好ましく、第1級トリアミンであることがより好ましい。なお、本発明において、上記第1級ジアミンは2個の-NH₂基を有するアミンであり、上記第1級トリアミンは3個の-NH₂基を有するアミンである。

40

【0163】

上記ポリエーテルアミン(c3)としては、例えば、ポリオキシアルキレン基を有するアミンを好適に使用することができる。

【0164】

上記ポリオキシアルキレン基を有するアミンとしては、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、下記一般式(1)で示されるポリオキシアルキレン基を有するジアミン(c3-1)及び下記一般式(4)で示されるポリオキシアルキレン基を有し、かつアミノ基を3個以上有するポリアミン(c3-2)から選ばれる少なくとも1種のアミン化合物を好適に使用することができる。

50

【0165】

また、なかでも、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、ポリオキシアルキレン基を有し、かつアミノ基を3個以上有するポリアミン(c3-2)を特に好適に使用することができる。

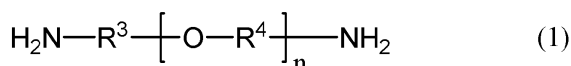
【0166】

ポリオキシアルキレン基を有するジアミン(c3-1)

前記ポリオキシアルキレン基を有するジアミン(c3-1)は、下記一般式(1)で示されるポリオキシアルキレン基を有するジアミンである。

【0167】

【化1】



10

【0168】

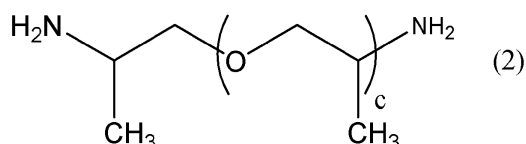
[式中、 R^3 は炭素数2～6のアルキレン基、好ましくは炭素数2～4のアルキレン基、さらに好ましくはエチレン基、プロピレン基及びテトラメチレン基から選ばれる少なくとも1種のアルキレン基を表し、 R^4 は炭素数2～6のアルキレン基、好ましくは炭素数2～4のアルキレン基、さらに好ましくはエチレン基、プロピレン基及びテトラメチレン基から選ばれる少なくとも1種のアルキレン基を表し、 n は9～134、好ましくは27～112、さらに好ましくは27～89の整数を表し、 n 個のオキシアルキレン単位($\text{O}-\text{R}^4$)は互いに同じであっても又は互いに異なってもよい。また、該オキシアルキレン単位($\text{O}-\text{R}^4$)が互いに異なる場合、該オキシアルキレン単位($\text{O}-\text{R}^4$)の付加形態(重合形態)はランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。]

20

上記ポリオキシアルキレン基を有するジアミン(c3-1)としては、より具体的には、下記一般式(2)で示されるポリオキシアルキレン基を有するジアミン

【0169】

【化2】



30

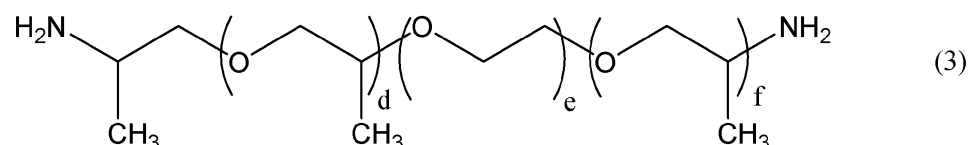
【0170】

[式中、 c は16～102、好ましくは33～85、さらに好ましくは33～68の整数を表す。]

及び／又は下記一般式(3)で示されるポリオキシアルキレン基を有するジアミン

【0171】

【化3】



40

【0172】

[式中、 d 及び f は各々1～20、好ましくは2～15、さらに好ましくは2～10の整数を表し、 e は12～60、好ましくは15～50、さらに好ましくは25～45の整数を表し、 $d+f$ は2～40の範囲内である。なかでも、 $d+f$ が好ましくは4～30、より好ましくは4～20、さらに好ましくは4～8の範囲内である。]

を好適に使用することができる。

【0173】

50

また、上記ポリオキシアルキレン基を有するジアミン（c 3-1）としては市販品を使用することができる。市販品としては、例えば、「JEFFAMINE D-2000」（数平均分子量：2000、上記一般式（2）においてc 33）、「JEFFAMINE D-4000」（数平均分子量：4000、上記一般式（2）においてc 68）、「JEFFAMINE ED-2003」（数平均分子量：2000、上記一般式（3）においてd+f 6、e 39）、「ELASTAMINE RT-1000」（数平均分子量：1000）等を使用することができる。

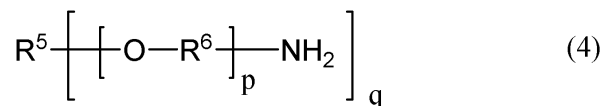
【0174】

ポリオキシアルキレン基を有するポリアミン（c 3-2）

前記ポリオキシアルキレン基を有するポリアミン（c 3-2）は、下記一般式（4）で示されるポリオキシアルキレン基を有し、かつアミノ基を3個以上有するポリアミンである。

【0175】

【化4】



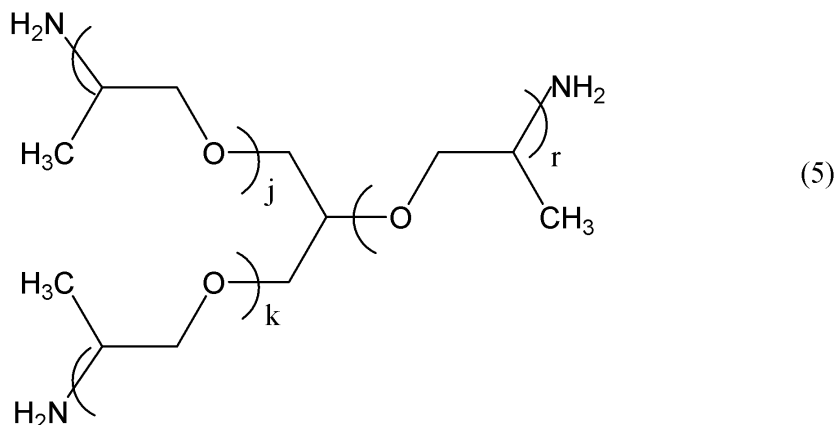
【0176】

〔式中、R⁵は式中に示される酸素原子との結合部位に炭素原子を有するq個の有機基、好ましくはq個の炭化水素基を表し、R⁶は炭素数2～6のアルキレン基、好ましくは炭素数2～4のアルキレン基、さらに好ましくはエチレン基、プロピレン基及びテトラメチレン基から選ばれる少なくとも1種のアルキレン基を表し、pは4～45、好ましくは10～40、さらに好ましくは15～30の整数を表し、qは3以上、好ましくは3～6、さらに好ましくは3又は4の整数を表す。また、上記p個のオキシアルキレン単位（O-R⁶）は互いに同じであっても又は互いに異なってもよい。該オキシアルキレン単位（O-R⁶）が互いに異なる場合、該オキシアルキレン単位（O-R⁶）の付加形態（重合形態）はランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。〕

及び／又は下記一般式（5）で示されるポリオキシアルキレン基を有するトリアミン

【0177】

【化5】



【0178】

〔式中、j、k及びrは各々5～60、好ましくは10～50、さらに好ましくは10～40の整数を表す。なかでも、j+k+rが好ましくは17～102、より好ましくは33～86、さらに好ましくは33～68の範囲内である。〕を好適に使用することができる。

【0179】

また、上記ポリオキシアルキレン基を有するポリアミン（c 3-3）としては市販品を

使用することができる。該市販品としては、例えば、「JEFFAMINE T-3000」（数平均分子量：3000、上記一般式（5）において $j+k+r=50$ ）、「JEFFAMINE T-5000」（数平均分子量：5000、上記一般式（5）において $j+k+r=85$ ）等を使用することができる。

【0180】

反応方法

上記ポリイソシアネート化合物（c1）、数平均分子量が300以下の第1級モノアミン（c2）及びポリエーテルアミン（c3）の反応は、一般に、該成分（c1）～（c3）を混合し、必要により温度を高めて任意の選ばれた方法で実施することができる。該反応は5℃～80℃の温度、好ましくは10℃～60℃の温度で行うことが好適である。

【0181】

この反応により、ポリイソシアネート化合物（c1）のカルボニルと、数平均分子量が300以下の第1級モノアミン（c2）及びポリエーテルアミン（c3）のアミンがウレア結合を形成し、架橋構造体を形成する。

【0182】

また、上記成分（c1）～（c3）は一般に任意の選ばれた方法で混合することができる。例えば、反応容器中に第1級モノアミン（c2）及びポリエーテルアミン（c3）の混合物とポリイソシアネート化合物（c1）を平行滴下する、第1級モノアミン（c2）及びポリエーテルアミン（c3）の混合物にポリイソシアネート化合物（c1）を加えるなどの方法で混合することができ、必要により数段階に分けて混合してもよい。また、上記成分（c1）～（c3）の反応は、有機溶剤の存在下で行うことが好ましい。

【0183】

上記有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、「スワゾール1000」（コスモ石油社製、商品名、高沸点石油系溶剤）等の芳香族系溶剤；ミネラルスピリット等の脂肪族系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、2-エトキシエチルプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤、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等を挙げることができる。

【0184】

上記成分（c1）～（c3）を反応させる際の該成分（c1）～（c3）の配合割合において、ポリエーテルアミン（c3）の配合割合は、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、前記成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、10～30質量％の範囲内である。

【0185】

また、上記成分（c1）～（c3）を反応させる際の該成分（c1）～（c3）の配合割合は、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、該成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、以下の範囲内であることが好適である。

ポリイソシアネート化合物（c1）：30～60質量％、好ましくは30～55質量％、より好ましくは30～45質量％、

数平均分子量が300以下の第1級モノアミン（c2）：30～60質量％、好ましくは35～60質量％、より好ましくは35～55質量％、

ポリエーテルアミン（c3）：10～30質量％、好ましくは15質量％より大きく30質量％以下、より好ましくは18～28質量％。

【0186】

また、上記成分（c1）～（c3）を反応させる際の、上記第1級モノアミン（c2）及びポリエーテルアミン（c3）中の合計アミノ基数の、上記ポリイソシアネート化合物

10

20

30

40

50

(c 1) 中のイソシアネート基数に対する比(アミノ基/イソシアネート基)は、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、好ましくは0.7~1.5、より好ましくは0.9~1.1、さらに好ましくは0.95~1.05の範囲内である。

【0187】

本発明において、上記第2の粘性調整剤(C)は、上記ポリイソシアネート化合物(c 1)、第1級モノアミン(c 2)及びポリエーテルアミン(c 3)の反応生成物以外に、通常、ポリイソシアネート化合物(c 1)及び第1級モノアミン(c 2)の反応生成物を含有し、さらにポリイソシアネート化合物(c 1)及びポリエーテルアミン(c 3)の反応生成物を含有する場合がある。

【0188】

また、上記成分(c 1)~(c 3)の反応は、反応生成物の凝集を抑制する観点から、樹脂成分の存在下で行うことが好ましい。

【0189】

上記成分(c 1)~(c 3)の反応に使用する樹脂成分としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂等が挙げられ、なかでも形成される塗装時の耐タレ性、塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、アクリル樹脂を好適に使用することができる。上記樹脂成分は、バインダー成分(A)であることもできるし、バインダー成分(A)とは異なる樹脂成分であることもできる。好ましくは、上記水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂(A 1-1 b)及び上記2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂(A 1-1 c)以外の被膜形成性樹脂、例えば上記2級水酸基含有アクリル樹脂(A 1-1 a)を上記樹脂成分として使用する。

【0190】

上記成分(c 1)~(c 3)の反応を上記樹脂成分の存在下で行う場合、該成分(c 1)~(c 3)と樹脂成分との混合割合は、該成分(c 1)~(c 3)の合計質量の樹脂成分の質量に対する比が、(成分(c 1)~(c 3)の合計質量)/(樹脂成分の質量)の比で、好ましくは1/99~15/85、より好ましくは2/98~12/88の範囲内である。

【0191】

上記成分(c 1)~(c 3)の反応を上記樹脂成分の存在下で行う場合、該樹脂成分は、第2の粘性調整剤(C)に含めないものとする。

【0192】

塗料組成物

本発明の塗料組成物(以下、「本塗料」と略称する場合がある)は、前記バインダー成分(A)、第1の粘性調整剤(B)及び第2の粘性調整剤(C)を含有する塗料組成物である。

【0193】

本発明の塗料組成物において、上記第1の粘性調整剤(B)の含有量は、得られる塗料組成物の塗装時の耐タレ性及び形成される塗膜の仕上がり外観等の観点から、上記バインダー成分(A)及び第1の粘性調整剤(B)の合計固形分100質量部を基準として、好ましくは0.5~10質量部、より好ましくは1~8質量部の範囲内である。

【0194】

本発明の塗料組成物において、第2の粘性調整剤(C)の含有量は、塗装時の耐タレ性、形成される塗膜の耐水白化性及び仕上がり外観等の観点から、上記バインダー成分(A)及び第1の粘性調整剤(B)の合計固形分100質量部を基準として、好ましくは0.05~1質量部、より好ましくは0.1~0.9質量部、さらに好ましくは0.15~0.8質量部の範囲内である。

【0195】

本発明の塗料組成物において、塗装時の耐タレ性に優れ、かつ、形成される塗膜の仕上

10

20

30

40

50

がり外観及び耐水白化性に優れた塗膜を形成することができる理由としては、上記第2の粘性調整剤(C)を使用し、かつ、上記第1の粘性調整剤(B)と第2の粘性調整剤(C)とを併用していることが挙げられる。

【0196】

第2の粘性調整剤(C)は前記ポリイソシアネート化合物(c1)、数平均分子量が300以下の第1級モノアミン(c2)、アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン(c3)の反応生成物であり、これを塗料組成物中に含めることで、微細な結晶構造をもつ粘性調整剤となり、塗料組成物中で緻密なネットワークを形成して垂れ抑制能を発現するため、塗装時の耐タレ性及び得られる塗膜の仕上がり外観が向上し、さらに、微細な結晶構造により塗膜形成時の溶解性が向上するため、耐水白化性に優れた塗膜が形成されることが推察される。

10

【0197】

さらに、第1の粘性調整剤(B)と第2の粘性調整剤(C)とを併用することで、塗料組成物中に、異なる温度領域にて発現する2種のネットワークが形成され、垂れ抑制能を確保しつつ、フロー性が向上し、仕上がり外観がさらに向上することが推察される。

【0198】

本発明の塗料組成物には、さらに必要に応じて、着色顔料、光輝性顔料、染料等を含有することができ、さらにまた体質顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、触媒、消泡剤、上記第1の粘性調整剤(B)及び第2の粘性調整剤(C)以外の粘性調整剤、防錆剤、表面調整剤、有機溶剤等を適宜含有することができる。

20

【0199】

着色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムエロー、酸化クロム、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料、ペリレン顔料等を挙げることができる。

【0200】

光輝性顔料としては、アルミニウム粉末、雲母粉末、酸化チタンで被覆した雲母粉末等を挙げることができる。

【0201】

体質顔料としては、タルク、クレー、カオリン、バリタ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、アルミナホワイト等を挙げることができる。

30

【0202】

上記顔料の各々は単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

【0203】

本発明の塗料組成物がクリヤ塗料として使用される場合であって、顔料を含有する場合、顔料の配合量は、得られる塗膜の透明性を阻害しない程度の量であることが好ましく、例えば塗料組成物中の固形分総量に対して、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.3~10質量%、特に好ましくは0.5~5質量%の範囲内である。

【0204】

また、本発明の塗料組成物が着色塗料として使用される場合であって、顔料を含有する場合、顔料の配合量は、塗料組成物中の固形分総量に対して、好ましくは1~200質量%、より好ましくは2~100質量%、特に好ましくは5~50質量%の範囲内である。

40

【0205】

本明細書において、「固形分」は、塗料組成物を110℃で1時間乾燥させた後に残存する、塗料組成物中に含有される樹脂、硬化剤、顔料等の不揮発性成分を意味する。このため、例えば、塗料組成物の合計固形分は、アルミ箔カップ等の耐熱容器に塗料組成物を量り取り、容器底面に該塗料組成物を塗り広げた後、110℃で1時間乾燥させ、乾燥後に残存する塗料組成物中の成分の質量を秤量して、乾燥前の塗料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。

【0206】

50

紫外線吸収剤としては、従来から公知のものを使用することができ、例えば、ベンゾトリアゾール系吸収剤、トリアジン系吸収剤、サリチル酸誘導体系吸収剤、ベンゾフェノン系吸収剤等の紫外線吸収剤を挙げることができる。これらは単独で又は２種以上組合せて使用することができる。

【０２０７】

本発明の塗料組成物が、紫外線吸収剤を含有する場合、紫外線吸収剤の配合量は、塗料組成物中の固形分総量に対して、好ましくは０．１～１０質量％、より好ましくは０．２～５質量％、特に好ましくは０．３～２質量％の範囲内である。

【０２０８】

光安定剤としては、従来から公知のものを使用することができ、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤等を挙げることができる。

【０２０９】

ヒンダードアミン系光安定剤としては、ポットライフの観点から、塩基性の低いヒンダードアミン系光安定剤を好適に使用することができる。このようなヒンダードアミン系光安定剤としては、アシル化ヒンダードアミン、アミノエーテル系ヒンダードアミン等を挙げることができ、具体的には「HOSTAVIN ３０５８」（商品名、クラリアント社製）、「TINUVIN １２３」（商品名、BASF社製）等を挙げることができる。

【０２１０】

本発明の塗料組成物が、光安定剤を含有する場合、光安定剤の配合量は、塗料組成物中の固形分総量に対して、好ましくは０．１～１０質量％、より好ましくは０．２～５質量％、特に好ましくは０．３～２質量％の範囲内である。

【０２１１】

触媒としては、従来から公知のものを使用することができ、例えば、本発明の塗料組成物が前記架橋剤（Ａ２）として、前記ポリイソシアネート化合物及び／又はブロック化ポリイソシアネート化合物を含有する場合、本発明の塗料組成物はウレタン化反応触媒を含有することができる。

【０２１２】

該ウレタン化反応触媒としては、具体的には、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫サルファイド、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫脂肪酸塩、２－エチルヘキサン酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、脂肪酸亜鉛類、オクタン酸ビスマス、２－エチルヘキサン酸ビスマス、オレイン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、バーサチック酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、ナフテン酸コバルト、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸銅、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート等の有機金属化合物；第３級アミン等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて使用することができる。

【０２１３】

本発明の塗料組成物が、上記ウレタン化反応触媒を含有する場合、ウレタン化反応触媒の配合量は、本発明の塗料組成物の固形分総量に対して、好ましくは０．００５～２質量％、より好ましくは０．０１～１質量％の範囲内である。

【０２１４】

また、本発明の塗料組成物が上記ウレタン化反応触媒を含有する場合、本発明の塗料組成物は貯蔵安定性、硬化性等の観点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、２－エチル酪酸、ナフテン酸、オクチル酸、ノナン酸、デカン酸、２－エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、無水イソ酪酸、無水イタコン酸、無水酢酸、無水シトラコン酸、無水プロピオン酸、無水マレイン酸、無水酪酸、無水クエン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水フタル酸等の有機酸；塩酸、リン酸等の無機酸；アセチルアセトン、イミダゾール系化合物等の金属配位性化合物等

10

20

30

40

50

を含有してもよい。

【0215】

また、本発明の塗料組成物が、前記架橋剤（A2）として前記メラミン樹脂を使用する場合、本発明の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、ジノニルナフタレンスルホン酸等のスルホン酸；モノブチルリン酸、ジブチルリン酸、モノ（2-エチルヘキシル）リン酸、ジ（2-エチルヘキシル）リン酸等のアルキルリン酸エステル；これらの酸とアミン化合物との塩等を含有することができる。

【0216】

本発明の塗料組成物が、上記メラミン樹脂の硬化触媒を含有する場合、メラミン樹脂の硬化触媒の配合量は、本発明の塗料組成物の固形分総量に対して、好ましくは0.1～2質量%、より好ましくは0.2～1.7質量%、さらに好ましくは0.3～1.4質量%の範囲内である。

【0217】

本発明の塗料組成物が適用される被塗物としては、特に限定されるものではなく、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；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、なかでも、自動車車体の外板部及び自動車部品が好ましい。

【0218】

また、上記被塗物の素材としては、特に限定されるものではなく、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、合金化亜鉛（Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等）メッキ鋼等の金属材料；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂類や各種のFRP等のプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリート等の無機材料；木材；繊維材料（紙、布等）等を挙げることができ、なかでも、金属材料及びプラスチック材料が好適である。

【0219】

上記被塗物は、上記金属材料やそれから成形された車体等の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等の表面処理が施されたものであってもよい。さらに、該被塗物は、上記金属基材、車体等に、各種電着塗料等の下塗り塗膜が形成されたものであってもよく、該下塗り塗膜の上に中塗り塗膜が形成されたものであってもよい。また、バンパー等のプラスチック基材にプライマー塗膜が形成されたものであってもよい。

【0220】

本発明の塗料組成物からなる塗料（以下、本塗料と称する）の塗装方法としては、特に限定されるものではなく、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が挙げられ、これらの方法によりウエット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法では、必要に応じて、静電印加してもよい。これらのうち、エアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。本塗料の塗布量は、通常、硬化膜厚として、好ましくは10～60μm、より好ましくは25～55μmとなる量とする。なかでも、35～55μmが好ましく、41～50μmとするのが特に好ましい。

【0221】

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う場合には、本塗料の粘度を、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℃で好ましくは15～60秒、より好ましくは20秒～40秒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。

【0222】

被塗物に本塗料を塗装してなるウエット塗膜の硬化は、加熱することにより行うことができ、加熱は公知の加熱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使用することができる。加熱温度は、特に制限されるものではなく

10

20

30

40

50

例えば 60～160℃、好ましくは 80～140℃の範囲内にある。加熱時間は、特に制限されるものではなく例えば、10～60分間、好ましくは 15～30分間の範囲内である。

【0223】

本塗料は耐水白化性及び仕上がり外観のいずれにも優れた塗膜を形成することができる塗料組成物であるので、上塗トップクリヤコート塗料として特に好適に用いることができる。本塗料は、特に自動車用塗料として好適に用いることができる。

【0224】

複層塗膜形成方法

本塗料が上塗トップクリヤコート塗料として塗装される複層塗膜形成方法としては、被塗物に順次、少なくとも 1 層の着色ベースコート塗料及び少なくとも 1 層のクリヤコート塗料を塗装することにより複層塗膜を形成する方法であって、最上層のクリヤコート塗料として本発明の塗料組成物を塗装することを含む複層塗膜形成方法を挙げることができる。

【0225】

具体的には、例えば、電着塗装及び／又は中塗り塗装が施された被塗物上に、着色ベースコート塗料を塗装し、該塗膜を硬化させることなく、必要に応じて着色ベースコート塗料中の溶媒の揮散を促進させるために、例えば、40～90℃で 3～30分間程度のプレヒートを行い、この未硬化の着色ベースコート塗膜上にクリヤコート塗料として本塗料の塗装を行った後、着色ベースコート塗膜とクリヤコート塗膜とを一緒に硬化させる、2コート1ベーク方式の複層塗膜形成方法を挙げることができる。

【0226】

また、本塗料を 3コート2ベーク方式又は 3コート1ベーク方式の上塗塗装におけるトップクリヤコート塗料としても同様に好適に使用することができる。

【0227】

上記で用いられるベースコート塗料としては、従来から公知の通常の熱硬化型ベースコート塗料を使用することができ、具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂等の基体樹脂にアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物等の架橋剤を基体樹脂が含有する反応性官能基と適宜組合せてなる塗料を使用することができる。

【0228】

また、ベースコート塗料としては、例えば、水性塗料、有機溶剤系塗料、粉体塗料を用いることができる。なかでも、環境負荷低減及び塗膜の仕上がり外観の観点から水性塗料が好ましい。

【0229】

上記複層塗膜形成方法において、クリヤコートを 2層以上塗装する場合、最上層以外のクリヤコート塗料としては、本塗料を使用してもよく、従来から公知の熱硬化型クリヤコート塗料を使用してもよい。

【実施例】

【0230】

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

【0231】

水酸基含有アクリル樹脂（A1-1-1）の製造

製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、「スワゾール 1000」（商品名、コスモ石油社製、芳香族系有機溶剤）27部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 150℃で攪拌し、この中にスチレン 20部、2-ヒドロキシプロピルアクリレート 32.5部、イソブチルメタクリレート 46.5部、アクリル酸 1.0部及びジ

ターシャリアミルパーオキサイド（重合開始剤）１．５部からなるモノマー混合物を４時間かけて均一速度で滴下した。その後、１５０℃で１時間熟成させた後冷却し、さらに酢酸ブチルを３４部加えて希釈し、固形分濃度６０質量％の水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１－１－１）溶液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１－１－１）の水酸基価は１４０ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価は８．０ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量は１００００、ガラス転移温度３９℃であった。

【０２３２】

水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１－１－２）の製造

製造例２

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、「スワゾール１０００」（商品名、コスモ石油社製、芳香族系有機溶剤）３０部及びｎ-ブタノール１０部を仕込んだ。反応容器に窒素ガスを吹き込みながら１２５℃で仕込み液を攪拌し、この中にγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン３０部、２-ヒドロキシプロピルアクリレート３２．５部、スチレン２０部、イソブチルメタクリレート１７．５部及び２，２'-アゾビス（２-メチルブチロニトリル）（重合開始剤）７．０部からなるモノマー混合物を４時間かけて均一速度で滴下した。その後、１２５℃で３０分間熟成させた後、２，２'-アゾビス（２-メチルブチロニトリル）０．５部及び「スワゾール１０００」（商品名、コスモ石油社製、芳香族系有機溶剤）５．０部からなる溶液を１時間かけて均一速度で滴下した。その後、１２５℃で１時間熟成させた後冷却し、さらに酢酸イソブチルを８部加えて希釈し、固形分濃度６５質量％の水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１－１－２）溶液（２級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂溶液）を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１－１－２）のアルコキシシリル基含有量は１．２１ｍｍｏｌ／ｇ、水酸基価は１４０ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量は７０００、ガラス転移温度１８℃であった。

【０２３３】

水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１－１－３）の製造

製造例３

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、「スワゾール１０００」（商品名、コスモ石油社製、芳香族系有機溶剤）３０部及びｎ-ブタノール１０部を仕込んだ。反応容器に窒素ガスを吹き込みながら１２５℃で仕込み液を攪拌し、この中にγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン３０部、２-ヒドロキシエチルメタクリレート３２．５部、スチレン２０部、イソブチルメタクリレート１７．５部及び２，２'-アゾビス（２-メチルブチロニトリル）（重合開始剤）７．０部からなるモノマー混合物を４時間かけて均一速度で滴下した。その後、１２５℃で３０分間熟成させた後、２，２'-アゾビス（２-メチルブチロニトリル）０．５部及び「スワゾール１０００」（商品名、コスモ石油社製、芳香族系有機溶剤）５．０部からなる溶液を１時間かけて均一速度で滴下した。その後、１２５℃で１時間熟成させた後冷却し、さらに酢酸イソブチルを８部加えて希釈し、固形分濃度６５質量％の水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１－１－３）溶液（１級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂溶液）を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂（Ａ１－１－３）のアルコキシシリル基含有量は１．２１ｍｍｏｌ／ｇ、水酸基価は１４０ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量は７０００、ガラス転移温度３９℃であった。

【０２３４】

第１の粘性調整剤（Ｂ）の製造

製造例４

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにヘプタン３７部、「スワゾール１０００」（商品名、コスモ石油社製、芳香族系有機溶剤）７０部を仕込んで窒素を吹き込みながら１００℃まで昇温させた。次いで、下記共重合体分散安定剤（ｂ１－１－１）溶液（注１）４９．６部、下記その他の分散安定剤（ｂ１－２－１）溶液（注２）１０．５部、下記コアモノマー組成物（注３）６５．０部、２，２'-アゾビス

イソブチロニトリル 0.9 部、「スワゾール 1000」20 部の混合物を 3 時間かけて滴下し、更に 2 時間熟成することにより、非水ディスパージョン樹脂 (b-1) 溶液を得た。得られた非水ディスパージョン樹脂 (b-1) 溶液は、固形分 40%、平均粒子径 146 nm であった。また、共重合体分散安定剤 (b1-1-1) / その他の分散安定剤 (b1-2-1) 比は 85 / 15、コア / シェル比は 65 / 35 であった。

【0235】

(注 1) 共重合体分散安定剤 (b1-1-1) 溶液

攪拌装置、温度計、水分離器、窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに、「スワゾール 1000」(商品名、コスモ石油社製、芳香族系有機溶剤) 12 部を仕込み、125℃まで昇温させた。次いで、イソブチルメタクリレート 8.8 部、2-エチルヘキシルアクリレート 8.8 部、グリシジルメタクリレート 8.8 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 2.9 部及び *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 1.5 部、*n*-ブタノール 4 部の混合物を 4 時間かけて滴下し、さらに 1 時間熟成させた。その後、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.15 部、「スワゾール 1000」3 部の混合物を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間熟成させた。ついで *p*-*t*-ブチルカテコール 0.02 部、アクリル酸 0.27 部をフラスコ中に加えて樹脂酸価が 1.0 以下になるまで約 4 時間反応を続け、固形分 60% の共重合体分散安定剤 (b1-1-1) 溶液を得た。

【0236】

(注 2) その他の分散安定剤 (b1-2-1) 溶液

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに、トルエン還流下、メタンスルホン酸を触媒として 12-ヒドロキシステアリン酸を脱水縮合して、樹脂酸価 30 まで縮合を行なった。得られた数平均分子量約 1800 の自己縮合ポリエステルの末端カルボキシル基に、ジメチルアミノエタノールを触媒としてグリシジルメタクリレートを付加して重合性不飽和基を導入し、固形分 70% の重合性不飽和基含有マクロモノマー溶液を得た。得られた重合性不飽和基含有マクロモノマーは 1 分子当り数平均分子量に基づき約 1 個の重合性不飽和基を有していた。次いで、フラスコ中に酢酸ブチル 2.7 部を入れて加熱還流させ、この中に、上記 70% 重合性不飽和基含有マクロモノマー溶液 3.7 部、メチルメタクリレート 2.4 部、グリシジルメタクリレート 0.2 部、キシレン 2.5 部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.15 部の混合物を 3 時間かけて均一速度で滴下し、さらに 2 時間熟成した。ついで *p*-*t*-ブチルカテコール 0.01 部、メタクリル酸 0.05 部、ジメチルアミノエタノール 0.01 部の混合物をフラスコ中に加えて樹脂酸価が 0.5 になるまで 140℃で約 5 時間反応を続け、固形分 50% のその他の分散安定剤 (b1-2-1) 溶液を得た。得られたその他の分散安定剤 (b1-2-1) は、12-ヒドロキシステアリン酸によるセグメントと、メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートの共重合体によるセグメントとを有するグラフトポリマーであって、1 分子中平均約 4 個の重合性不飽和基を有している。

【0237】

(注 3) コアモノマー組成物

スチレン 6.5 部、メチルメタクリレート 15.6 部、メチルアクリレート 6.5 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 32.5 部、グリシジルメタクリレート 2.6 部、及びメタクリル酸 1.3 部の混合物。

【0238】

製造例 5 ~ 6

製造例 4 において、配合組成を表 1 に示すものとする以外は、製造例 4 と同様にして、非水ディスパージョン樹脂 (b-2) ~ (b-3) 溶液を得た。なお表 1 に示す配合組成は、各成分の固形分質量による。

【0239】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

製造例			4	5	6
非水ディスパージョン樹脂名			b-1	b-2	b-3
シェル部	共重合体分散安定剤 (b1-1)	イソブチルメタクリレート	8.8	7.3	5.1
		2-エチルヘキシルアクリレート	8.8	7.3	5.1
		グリシジルメタクリレート	8.8	7.3	5.1
		2-ヒドロキシエチルアクリレート	2.9	2.4	1.7
		アクリル酸	0.27	0.22	0.15
	その他の分散安定剤 (b1-2)	マクロモノマー	2.6	5.1	1.5
		メチルメタクリレート	2.4	4.8	1.4
		グリシジルメタクリレート	0.2	0.5	0.1
		メタクリル酸	0.05	0.09	0.03
コア部	コアモノマー	スチレン	6.5	6.5	8.0
		メチルメタクリレート	15.6	15.6	19.2
		メチルアクリレート	6.5	6.5	8.0
		2-ヒドロキシエチルアクリレート	32.5	32.5	40.0
		グリシジルメタクリレート	2.6	2.6	3.2
		メタクリル酸	1.3	1.3	1.6
固形分 (%)			40	40	40
平均粒子径 (nm)			146	110	190
共重合体分散安定剤 (b1-1) / その他の分散安定剤 (b1-2) 比			85/15	70/30	85/15
コア/シェル比			65/35	65/35	80/20

【0240】

第2の粘性調整剤 (C) の製造

製造例 7

攪拌装置及び滴下装置を備えた反応容器に、製造例 1 で得た水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1-1) 溶液 158.3 部 (固形分 95.0 部)、「スワゾール 1000」(商品名、コスモ石油社製、芳香族系有機溶剤) 15.2 部及び n-ブタノール 10 部を仕込み、室温で攪拌しながら、ベンジルアミン 2.44 部及び「JEFFAMINE D-2000」(商品名、HUNTSMAN 社製、ポリオキシプロピレン基を有するジアミン、数平均分子量 2000) 0.6 部からなるアミン混合物を添加した。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート 1.96 部及び「スワゾール 1000」(商品名、コスモ石油社製、芳香族系有機溶剤) 11.5 部の混合物を攪拌しながら滴下して、第 2 の粘性調整剤分散液 (CM-1) を得た。得られた第 2 の粘性調整剤分散液 (CM-1) の固形分は 50% であった。また、得られた第 2 の粘性調整剤分散液 (CM-1) において、前記成分 (c1) ~ (c3) の合計質量は 5.0 質量部であり、樹脂成分である水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1-1) の質量は 95.0 質量部であり、(成分 (c1) ~ (c3) の合計質量) / (樹脂成分の質量) の比は 5 / 95 であった。

【0241】

製造例 8 ~ 21

製造例 7 において、配合組成を表 2 に示すものとする以外は、製造例 7 と同様にして、

第2の粘性調整剤分散液（CM-2）～（CM-15）を得た。得られた第2の粘性調整剤分散液（CM-2）～（CM-15）の固形分は50%であった。なお表2に示す配合組成は、各成分の固形分質量による。

【0242】

【表2】

表2

製造例				7	8	9	10	11	
第2の粘性調整剤分散液名				CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5	
樹脂成分	水酸基含有樹脂 (A1)		水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1-1)	95	95	95	95	95
第2の粘性調整剤 (C)	アミン混合物	数平均分子量が300以下の第1級モノアミン (c2)	ベンジルアミン		2.44	2.19	2.44	2.19	
			オクチルアミン						2.35
		アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン (c3)	ポリオキシアルキレン鎖を有するジアミン	「JEFFAMINE D-2000」	0.6	1.0			
			ポリオキシアルキレン鎖を有するトリアミン	「JEFFAMINE T-3000」(注4)			0.6	1.0	1.0
		ポリイソシアネート化合物 (c1)	脂肪族ポリイソシアネート化合物	ヘキサメチレンジイソシアネート	1.96	1.81	1.96	1.81	1.65
成分 (c1)～(c3) の合計質量を基準とした各成分の割合 [質量%]		ポリイソシアネート化合物 (c1)		39.3	36.1	39.3	36.1	33.1	
		数平均分子量が300以下の第1級モノアミン (c2)		48.7	43.9	48.7	43.9	46.9	
		アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン (c3)		12	20	12	20	20	
成分 (c1)～(c3) の合計質量				5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
樹脂成分の質量				95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	
(成分 (c1)～(c3) の合計質量) / (樹脂成分の質量) の比				5/95	5/95	5/95	5/95	5/95	

【0243】

10

20

30

40

50

【表 3】

表2(続き-1)

製造例				12	13	14	15	
第2の粘性調整剤分散液名				CM-6	CM-7	CM-8	CM-9	
樹脂成分	水酸基含有樹脂(A1)		水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1-1)	97.5	95	95	95
第2の粘性調整剤(C)	アミン混合物	数平均分子量が300以下の第1級モノアミン(c2)	ベンジルアミン		1.1	1.95	2.19	2.21
		アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン(c3)	ポリオキシアルキレン鎖を有するジアミン	「JEFFAMINE D-2000」			0.50	
			ポリオキシアルキレン鎖を有するトリアミン	「JEFFAMINE T-3000」(注4)	0.5	1.4	0.50	
				「JEFFAMINE T-5000」(注5)				1.0
		ポリイソシアネート化合物(c1)		脂肪族ポリイソシアネート化合物	ヘキサメチレンジイソシアネート	0.9	1.65	1.81
成分(c1)～(c3)の合計質量を基準とした各成分の割合[質量%]			ポリイソシアネート化合物(c1)		36.0	33.0	36.1	35.7
			数平均分子量が300以下の第1級モノアミン(c2)		44.0	39.0	43.9	44.3
			アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン(c3)		20	28	20	20
成分(c1)～(c3)の合計質量					2.5	5.0	5.0	5.0
樹脂成分の質量					97.5	95.0	95.0	95.0
(成分(c1)～(c3)の合計質量)/(樹脂成分の質量)の比					2.5/97.5	5/95	5/95	5/95

【 0 2 4 4 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表2 (続き-2)

製造例				16	17	18	19	
第2の粘性調整剤分散液名				CM-10	CM-11	CM-12	CM-13	
樹脂成分	水酸基含有樹脂 (A1)		水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1-1)	95	95	95	95
第2の粘性調整剤 (C)	アミン混合物	数平均分子量が300以下の第1級モノアミン (c2)	ベンジルアミン		2.68	2.56	2.68	2.44
		アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン (c3)	ポリオキシアルキレン鎖を有するジアミン	「JEFFAMINE D-2000」	0.2	0.4		
			ポリオキシアルキレン鎖を有するトリアミン	「JEFFAMINE T-3000」 (注4)			0.2	
		(c3)以外のポリエーテルアミン	ポリオキシアルキレン鎖を有するモノアミン	「JEFFAMINE M-1000」 (注6)				0.6
	ポリイソシアネート化合物 (c1)		脂肪族ポリイソシアネート化合物	ヘキサメチレンジイソシアネート	2.12	2.04	2.12	1.96
	成分 (c1)～(c3) の合計質量を基準とした各成分の割合 [質量%]		ポリイソシアネート化合物 (c1)		42.4	40.8	42.4	44.5
数平均分子量が300以下の第1級モノアミン (c2)			53.6	51.2	53.6	55.5		
アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン (c3)			4	8	4	0		
成分 (c1)～(c3) と (c3) 以外のポリエーテルアミンの合計質量				5.0	5.0	5.0	5.0	
樹脂成分の質量				95.0	95.0	95.0	95.0	
(成分 (c1)～(c3) と (c3) 以外のポリエーテルアミンの合計質量) / (樹脂成分の質量) の比				5/95	5/95	5/95	5/95	

【 0 2 4 5 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表2(続き-3)

製造例					20	21
第2の粘性調整剤分散液名					CM-14	CM-15
樹脂成分	水酸基含有樹脂 (A1)		水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1-1)	95	95
第2の粘性調整剤 (C)	アミン混合物	数平均分子量が300以下の第1級モノアミン (c2)	ベンジルアミン		2.25	2.32
		アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン (c3)	ポリオキシアルキレン鎖を有するジアミン	「JEFFAMINE D-2000」		
			ポリオキシアルキレン鎖を有するトリアミン	「JEFFAMINE T-3000」 (注4)		
		(c3)以外のポリエーテルアミン	ポリオキシアルキレン鎖を有するトリアミン	「JEFFAMINE T-403」 (注7)	0.6	
			ポリオキシアルキレン鎖を有するジアミン	「JEFFAMINE D-400」 (注8)		0.6
	ポリイソシアネート化合物 (c1)		脂肪族ポリイソシアネート化合物	ヘキサメチレンジイソシアネート	2.15	2.08
	成分 (c1)～(c3)の合計質量を基準とした各成分の割合 [質量%]		ポリイソシアネート化合物 (c1)		48.9	47.3
			数平均分子量が300以下の第1級モノアミン (c2)		51.1	52.7
アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン (c3)			0	0		
成分 (c1)～(c3)と(c3)以外のポリエーテルアミンの合計質量					5.0	5.0
樹脂成分の質量					95.0	95.0
(成分 (c1)～(c3)と(c3)以外のポリエーテルアミンの合計質量)/(樹脂成分の質量)の比					5/95	5/95

【 0 2 4 6 】

表 2 中における (注) は下記を意味する。

【 0 2 4 7 】

(注 4) 「 J E F F A M I N E T - 3 0 0 0 」 : 商品名、 H U N T S M A N 社製、ポリオキシアルキレン基を有するトリアミン、数平均分子量 3 0 0 0 。

【 0 2 4 8 】

(注 5) 「 J E F F A M I N E T - 5 0 0 0 」 : 商品名、 H U N T S M A N 社製、ポリオキシアルキレン基を有するトリアミン、数平均分子量 5 0 0 0 。

【 0 2 4 9 】

10

20

30

40

50

(注6)「JEFFAMINE M-1000」：商品名、HUNTSMAN社製、ポリオキシアルキレン基を有するモノアミン、数平均分子量1000。

【0250】

(注7)「JEFFAMINE T-403」：商品名、HUNTSMAN社製、ポリオキシアルキレン基を有するトリアミン、数平均分子量440。

【0251】

(注8)「JEFFAMINE D-400」：商品名、HUNTSMAN社製、ポリオキシアルキレン基を有するジアミン、数平均分子量400。

【0252】

塗料組成物の製造1

実施例1

製造例1で得た水酸基含有アクリル樹脂(A1-1-1)溶液82.3部(固形分49.4部)、「ユーバン20SE60」(商品名、三井化学社製、メラミン樹脂、固形分含有率60%)6.7部(固形分4部)、製造例4で得られた非水ディスパージョン樹脂(b-1)溶液10部(固形分4部)、製造例7で得られた第2の粘性調整剤分散液(CM-1)溶液16部(固形分が8部であり、このうち第2の粘性調整剤(C)成分が0.4部、水酸基含有アクリル樹脂(A1-1-1)が7.6部である)、「BYK-300」(商品名、ビッケミー社製、表面調整剤、有効成分52%)0.4部(固形分0.2部)及び「NACURE 5523」(商品名、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン塩、触媒、有効成分35%、KING INDUSTRIES社製)0.3部(固形分0.1部)を均一に混合した主剤と、

硬化剤(架橋剤(A2))である「スミジュールN3300」(商品名、住化コベストロウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、固形分含有率100%)35部とを塗装直前に均一に混合し、さらに、酢酸ブチルを加えて、20℃におけるフォードカップNo.4による粘度が30秒となるように調整して塗料組成物No.1を得た。

【0253】

実施例2～21及び比較例1～8

配合組成を後記の表3に示すものとする以外は、実施例1と同様にして、20℃におけるフォードカップNo.4による粘度が30秒の各塗料組成物No.2～29を得た。なお表3に示す配合組成は、各成分の固形分質量による。

【0254】

試験板の作製1

実施例1～21、比較例1～8の試験板の製造

仕上がり外観評価用及び耐水白化性評価用の試験板の作製

10cm×15cmのサイズであり、かつ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、170℃で30分間加熱して硬化させた後、電着塗膜上に、「WP-306T」(商品名、関西ペイント社製、ポリエステルメラミン樹脂系水性中塗り塗料)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚30μmとなるように静電塗装し、5分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった後、140℃で30分間加熱して試験用被塗物を得た。次いで、該試験用被塗物に、垂直状態で、「WBC-713T No.202」(商品名、関西ペイント社製、アクリルメラミン樹脂系水性ベースコート塗料、黒塗色)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚15μmとなるように静電塗装し、5分間放置後、垂直状態で、80℃で3分間プレヒートを行なった。次いで、該未硬化のベースコート塗膜上に、垂直状態で、塗料組成物No.1を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、乾燥膜厚で45μmとなるように静電塗装してクリアコート塗膜を形成させて、7分間放置した。次いで、垂直状態で、140℃で30分間(キープ時間)加熱して、ベースコート塗膜及びクリアコート塗膜を加熱硬化させることにより実施例1の試験板を作製した。

10

20

30

40

50

【0255】

上記塗料組成物 No. 1 の試験板の作製において、塗料組成物を No. 2～29 のいずれかとする以外は、塗料組成物 No. 1 の試験板の作製と同様にして、塗料組成物 No. 2～29 の試験板をそれぞれ作製した。

【0256】

耐タレ性評価用の試験板の作製

11 cm×45 cm のサイズであり、かつリン酸亜鉛化成処理を施した冷延鋼板に、「エレクトロン 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 μm となるように電着塗装し、170℃で30分間加熱して硬化させた後、電着塗膜上に、「WP-306T」（商品名、関西ペイント社製、ポリエステルメラミン樹脂系水性中塗り塗料）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 30 μm となるように静電塗装し、5分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった後、140℃で30分間加熱して試験用被塗物を得た。次いで、該試験用被塗物の長尺側の端部から3 cm の部分に、直径 5 mm のポンチ孔を、2 cm 感覚で 21 個 1 列状に設けた後、該試験用被塗物上に、垂直状態で、「WBC-713T No. 202」（商品名、関西ペイント社製、アクリルメラミン樹脂系水性ベースコート塗料、黒塗色）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 15 μm となるように静電塗装し、5分間放置後、垂直状態で、80℃で3分間プレヒートを行なった。次いで、該未硬化の塗膜上に、垂直状態で、塗料組成物 No. 1 を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、長尺方向にほぼ 30 μm ～60 μm の膜厚が得られるように膜厚勾配をつけて塗装し、室温で7分間放置してから、垂直状態で、140℃で30分間（キープ時間）加熱して、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を加熱硬化させることにより実施例 1 の試験板を作製した。

【0257】

上記塗料組成物 No. 1 の試験板の作製において、塗料組成物を No. 2～29 のいずれかとする以外は、塗料組成物 No. 1 の試験板の作製と同様にして、塗料組成物 No. 2～29 の試験板をそれぞれ作製した。

【0258】

上記で得られた各試験板について、下記の試験方法により評価を行なった。評価結果を塗料組成と併せて表 3 に示す。

（試験方法）

仕上がり外観：各試験板について、「Wave Scan」（商品名、BYK Gardner 社製）によって測定される Long Wave (LW) 値に基づいて、仕上がり外観を評価した。LW 値が小さいほど塗面の平滑性が高いことを示す。

【0259】

耐水白化性：各試験板について「CM-512m3」（商品名、コニカミノルタ社製、多角度分光測色計）によって測定される温水浸漬前後の L^* 値の差に基づいて耐水白化性を評価した。本試験において L^* 値は、受光角（塗面に対して垂直方向を 0° としたもの）に対して、25°（ハイライト方向）、45°、75°（シェード方向）の 3 角度からそれぞれ標準の光 D65 を照射した場合の各 L^* 値を合計した値である。上記 L^* 値を測定した後、40℃の温水に10日間浸漬し、浸漬後の試験板の L^* 値を測定して、浸漬前の L^* 値と浸漬後の L^* 値との差 ΔL^* を算出した。 ΔL^* が小さいほど、温水浸漬による塗膜の白化が少なく、耐水白化性が高いことを示す。

【0260】

耐タレ性：各試験板について、ポンチ孔下端部から 3 mm の塗膜のタレが観察される位置を調べ、該位置の膜厚（タレ限界膜厚（ μm ））を測定することにより、耐タレ性を評価した。タレ限界膜厚が大きいほど耐タレ性は良好であることを示す。

【0261】

10

20

30

40

50

【表 6】

表3

					実施例							
					1	2	3	4	5	6	7	
塗料組成物No.					1	2	3	4	5	6	7	
主剤	バインダー成分 (A)	水酸基含有樹脂 (A1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1-1)	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.2	41.4	
		架橋剤 (A2)	アミノ樹脂	「ユーバン20SE60」	4	4	4	4	4	4	4	
	非水ディスパージョン樹脂			品名	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	
				配合量	4	4	4	4	4	4	4	
	第2の粘性調整剤分散液			品名	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5	CM-6	CM-6	
				配合量	8	8	8	8	8	8	16	
	表面調整剤			「BYK-300」	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	触媒			「NACURE 5523」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	硬化剤	バインダー成分 (A)	架橋剤 (A2)	ポリイソシアネート化合物	「スミジュールN3300」	35	35	35	35	35	35	35
	成分 (A)、 (B) 及び (C) の含有量 [質量部]	バインダー成分 (A)	水酸基含有樹脂 (A1)			57	57	57	57	57	57	57
架橋剤 (A2)			39	39	39	39	39	39	39			
第1の粘性調整剤 (B)			4	4	4	4	4	4	4			
第2の粘性調整剤 (C)			0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4			
評価結果	仕上がり外観 (LW)				5.5	5.1	4.9	4.7	4.7	4.6	4.5	
	耐タレ性 (μm)				52	53	53	55	54	54	55	
	耐水白化性 (ΔL*)				0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

【表 7】
表3 (続き-1)

					実施例				
					8	9	10	11	12
塗料組成物No.					8	9	10	11	12
主剤	バインダー成分 (A)	水酸基含有樹脂 (A1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1-1)	41.4	41.4	45.4	45.4	25.8
		架橋剤 (A2)	アミノ樹脂	「ユーバン20SE60」	4	4		35	4
	非水ディスパージョン樹脂			品名	b-2	b-3	b-1	b-1	b-1
				配合量	4	4	4	4	4
	第2の粘性調整剤分散液			品名	CM-6	CM-6	CM-6	CM-6	CM-6
				配合量	16	16	16	16	32
	表面調整剤			「BYK-300」	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	触媒			「NACURE 5523」	0.1	0.1		0.1	0.1
	硬化剤	バインダー成分 (A)	架橋剤 (A2)	ポリイソシアネート化合物	「スジジュールN3300」	35	35	35	
成分 (A)、 (B) 及び (C) の含有量 [質量部]	バインダー成分 (A)	水酸基含有樹脂 (A1)			57	57	61	61	57
		架橋剤 (A2)			39	39	35	35	39
	第1の粘性調整剤 (B)				4	4	4	4	4
	第2の粘性調整剤 (C)				0.4	0.4	0.4	0.4	0.8
評価結果	仕上がり外観 (LW)				4.6	4.5	4.7	4.9	5.3
	耐タレ性 (μm)				57	54	56	55	56
	耐水白化性 (ΔL*)				0.0	0.0	0.0	0.0	0.1

【 0 2 6 3 】

10

20

30

40

50

【表 8】

表3 (続き-2)

					実施例					
					13	14	15	16	17	
塗料組成物No.					13	14	15	16	17	
主剤	バインダー成分 (A)	水酸基含有樹脂 (A1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1-1)	10.2	43.4	49.4	49.4	49.4	
		架橋剤 (A2)	アミノ樹脂	「ユーバン20SE60」	4	4	4	4	4	
	非水ディスパージョン樹脂			品名	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	
				配合量	4	2	4	4	4	
	第2の粘性調整剤分散液			品名	CM-6	CM-6	CM-7	CM-8	CM-9	
				配合量	48	16	8	8	8	
	表面調整剤			「BYK-300」	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	触媒			「NACURE 5523」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	硬化剤	バインダー成分 (A)	架橋剤 (A2)	ポリイソシアネート化合物	「スミジュールN3300」	35	35	35	35	35
	成分 (A)、 (B) 及び (C) の含有量 [質量部]	バインダー成分 (A)	水酸基含有樹脂 (A1)			57	59	57	57	57
架橋剤 (A2)			39	39	39	39	39			
第1の粘性調整剤 (B)				4	2	4	4	4		
第2の粘性調整剤 (C)				1.2	0.4	0.4	0.4	0.4		
評価結果	仕上がり外観 (LW)				6.0	4.6	4.8	5.0	4.8	
	耐タレ性 (μm)				57	53	56	55	53	
	耐水白化性 (ΔL*)				0.3	0.0	0.0	0.1	0.0	

【 0 2 6 4 】

10

20

30

40

50

【表 9】

表3 (続き-3)

					実施例			
					18	19	20	21
塗料組成物No.					18	19	20	21
主剤	バインダー成分 (A)	水酸基含有樹脂 (A1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂 (A1-1-1)	41.4	41.4	41.4	41.4
		架橋剤 (A2)	アミノ樹脂	「ユーバン20SE60」	4	4	4	4
	非水ディスパージョン樹脂			品名	b-1	b-1	b-1	b-1
				配合量	4	4	4	4
	第2の粘性調整剤分散液			品名	CM-6	CM-6	CM-6	CM-6
				配合量	16	16	16	16
	表面調整剤			「BYK-300」	0.2	0.2	0.2	0.2
	紫外線吸収剤			「TINUVIN 400」(注9)	3	3	3	3
	光安定剤			「HOSTAVIN 3058」(注10)	1	1	1	1
	触媒			「NACURE 5523」	0.1			
				「NACURE 4167」(注11)		0.1		
				「ネオスタン U-600」(注12)			0.1	
硬化剤	バインダー成分 (A)	架橋剤 (A2)	ポリイソシアネート化合物	「スミジュールN3300」	35	35	35	35
成分 (A)、(B) 及び (C) の含有量 [質量部]	バインダー成分 (A)	水酸基含有樹脂 (A1)			57	57	57	57
		架橋剤 (A2)			39	39	39	39
	第1の粘性調整剤 (B)				4	4	4	4
	第2の粘性調整剤 (C)				0.4	0.4	0.4	0.4
評価結果	仕上がり外観 (LW)				4.5	4.6	4.5	4.8
	耐タレ性				55	55	54	54
	耐水白化性 (ΔL*)				0.0	0.0	0.0	0.0

【 0 2 6 5 】

10

20

30

40

50

【表 1 0】

表3(続き-4)

					比較例				
					1	2	3	4	
塗料組成物No.					22	23	24	25	
主剤	バインダー成分(A)	水酸基含有樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1-1)	55	49.4	49.4	49.4	
		架橋剤(A2)	アミノ樹脂	「ユーバン20SE60」	4	4	4	4	
	非水ディスパージョン樹脂			品名	b-1	b-1	b-1	b-1	
				配合量	6	4	4	4	
	第2の粘性調整剤分散液			品名		CM-10	CM-11	CM-12	
				配合量		8	8	8	
	表面調整剤			「BYK-300」	0.2	0.2	0.2	0.2	
	触媒			「NACURE 5523」	0.1	0.1	0.1	0.1	
	硬化剤	バインダー成分(A)	架橋剤(A2)	ポリイソシアネート化合物	「スミジュールN3300」	35	35	35	35
	成分(A)、(B)及び(C)の含有量[質量部]	バインダー成分(A)	水酸基含有樹脂(A1)			55	57	57	57
架橋剤(A2)			39	39	39	39			
第1の粘性調整剤(B)			6	4	4	4			
第2の粘性調整剤(C)			0	0.4	0.4	0.4			
評価結果	仕上がり外観(LW)				10.5(タレ)	10.6(タレ)	10.4(タレ)	12.5(タレ)	
	耐タレ性(μm)				39	42	43	43	
	耐水白化性(ΔL*)				0.0	0.5	0.4	0.7	

【 0 2 6 6 】

10

20

30

40

50

【表 1 1】
表3(続き-5)

					比較例				
					5	6	7	8	
塗料組成物No.					26	27	28	29	
主剤	バインダー成分(A)	水酸基含有樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1-1)	49.4	49.4	49.4	45.8	
		架橋剤(A2)	アミノ樹脂	「ユーバン20SE60」	4	4	4	4	
	非水ディスパージョン樹脂			品名	b-1	b-1	b-1		
				配合量	4	4	4		
	第2の粘性調整剤分散液			品名	CM-13	CM-14	CM-15	CM-15	
				配合量	8	8	8	16	
	表面調整剤			「BYK-300」	0.2	0.2	0.2	0.2	
	触媒			「NACURE 5523」	0.1	0.1	0.1	0.1	
	硬化剤	バインダー成分(A)	架橋剤(A2)	ポリイソシアネート化合物	「スミジュールN3300」	35	35	35	35
	成分(A)、(B)及び(C)の含有量[質量部]	バインダー成分(A)	水酸基含有樹脂(A1)			57	57	57	61
架橋剤(A2)			39	39	39	39			
第1の粘性調整剤(B)			4	4	4	0			
第2の粘性調整剤(C)			0.4	0.4	0.4	0.8			
評価結果	仕上がり外観(LW)				10.8(タレ)	11.8(タレ)	11.8(タレ)	10.3(タレ)	
	耐タレ性(μm)				41	40	40	44	
	耐水白化性(ΔL*)				0.5	0.5	0.5	0.9	

【0267】

なお、表3中における(注)は下記を意味する。

(注9)「TINUVIN 400」：商品名、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、有効成分100%、BASF社製。

(注10)「HOSTAVIN 3058」：商品名、ヒンダードアミン系光安定剤、アシル化ヒンダードアミン、有効成分100%、CLARIANT社製。

(注11)「NACURE 4167」：商品名、アルキルリン酸のトリエチルアミン塩、メラミン樹脂の硬化触媒、有効成分25%、KING INDUSTRIES社製。

(注12)「ネオスタン U-600」：商品名、無機ビスマス、有効成分100%、日

東化成社製。

【0268】

塗料組成物の製造2

実施例22

製造例1で得た水酸基含有アクリル樹脂(A1-1-1)溶液32.3部(固形分19.4部)、製造例2で得た水酸基含有アクリル樹脂(A1-1-2)溶液33.8部(固形分22部)、「ユーバン20SE60」(商品名、三井化学社製、メラミン樹脂、固形分含有率60%)6.7部(固形分4部)、製造例4で得られた非水ディスパージョン樹脂(b-1)溶液10部(固形分4部)、製造例12で得られた第2の粘性調整剤分散液(CM-6)溶液32部(固形分が16部であり、このうち第2の粘性調整剤(C)成分が0.4部、水酸基含有アクリル樹脂(A1-1-1)が15.6部である)、「BYK-300」(商品名、ビックケミー社製、表面調整剤、有効成分52%)0.4部(固形分0.2部)及び「NACURE 5523」(商品名、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン塩、触媒、有効成分35%、KING INDUSTRIES社製)0.3部(固形分0.1部)を均一に混合した主剤と、

硬化剤(架橋剤(A2))である「スミジュールN3300」(商品名、住化コベストロウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、固形分含有率100%)35部とを塗装直前に均一に混合し、さらに、酢酸ブチルを加えて、20℃におけるフォードカップNo.4による粘度が30秒となるように調整して塗料組成物No.30を得た。

【0269】

実施例23～24及び比較例9

配合組成を後記の表4に示すものとする以外は、実施例22と同様にして、20℃におけるフォードカップNo.4による粘度が30秒の各塗料組成物No.31～33を得た。なお表4に示す配合組成は、各成分の固形分質量による。

【0270】

試験板の作製2

実施例22～24、比較例9の試験板の製造

仕上がり外観評価用、耐水白化性評価用及び耐擦り傷性評価用の試験板の作製

試験板の作製1の仕上がり外観評価用及び耐水白化性評価用の試験板の作製において、塗料組成物をNo.30～33のいずれかとする以外は、試験板の作製1と同様にして、塗料組成物No.30～33の試験板をそれぞれ作製した。

【0271】

耐タレ性評価用の試験板の作製

試験板の作製1の耐タレ性評価用の試験板の作製において、塗料組成物をNo.30～33のいずれかとする以外は、試験板の作製1と同様にして、塗料組成物No.30～33の試験板をそれぞれ作製した。

【0272】

上記で得られた各試験板について、下記の試験方法により評価を行なった。評価結果を塗料組成と併せて表4に示す。

(試験方法2)

仕上がり外観、耐水白化性及び耐タレ性については、上記試験方法1と同様の方法にして、行なった。

【0273】

耐擦り傷性：ルーフにニチバン社製耐水テープにて各試験板を貼りつけた自動車を、20℃の条件下、洗車機で15回洗車を行なった後の試験板の20度鏡面反射率(20°光沢値)を測定し、試験前の20°光沢値に対する光沢保持率(%)を算出し、下記基準にて評価した。該光沢保持率が高いほど耐擦り傷性が良好であることを表わす。本明細書において、評価結果がA、BまたはCであれば、優れた耐擦り傷性を意味する。洗車機は、ヤスイ産業社製「PO20 FWRC」を用いた。

【0274】

- A：光沢保持率80%以上
- B：光沢保持率75%以上80%未満
- C：光沢保持率70%以上75%未満
- D：光沢保持率50%以上70%未満
- E：光沢保持率50%未満。

【0275】

【表12】

表4

					実施例			比較例
					22	23	24	9
塗料組成物No.					30	31	32	33
主剤	バインダー成分(A)	水酸基含有樹脂(A1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1)	水酸基含有アクリル樹脂(A1-1-1)	19.4	9.4	19.4	23.8
				2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂(A1-1-2)	22	32		22
				1級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂(A1-1-3)			22	
		架橋剤(A2)	アミノ樹脂	「ユーバン20SE60」	4	4	4	4
	非水ディスパージョン樹脂			品名	b-1	b-1	b-1	
				配合量	4	4	4	
	第2の粘性調整剤分散液			品名	CM-6	CM-6	CM-6	CM-15
				配合量	16	16	16	16
	表面調整剤			「BYK-300」	0.2	0.2	0.2	0.2
	触媒			「NACURE 5523」	0.1	0.1	0.1	0.1
硬化剤	バインダー成分(A)	架橋剤(A2)	ポリイソシアネート化合物	「スジジュールN3300」	35	35	35	35
成分(A)、(B)及び(C)の含有量[質量部]	バインダー成分(A)	水酸基含有アクリル樹脂(A1)			35	25	35	39
		2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂(A1-1-2)			22	32	22	22
		架橋剤(A2)			39	39	39	39
	第1の粘性調整剤(B)			4	4	4		
	第2の粘性調整剤(C)			0.4	0.4	0.4	0.8	
評価結果	仕上がり外観(LW)				4.7	5.5	4.9	10.6(タレ)
	耐タレ性				55	56	54	44
	耐水白化性(ΔL*)				0.0	0.0	0.0	0.9
	耐擦り傷性				B	A	B	B

【0276】

以上、本発明の実施形態及び実施例について具体的に説明したが、本発明は、上述の実

施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0277】

例えば、上述の実施形態及び実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料及び数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料及び数値などを用いてもよい。

【0278】

また、上述の実施形態の構成、方法、工程、形状、材料及び数値などは、本発明の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

【0279】

また、本発明は以下の構成を採用することもできる。

〔1〕（A）バインダー成分、（B）第1の粘性調整剤及び（C）第2の粘性調整剤を含有する塗料組成物であって、

第1の粘性調整剤（B）が、

非水ディスパージョン樹脂（b）であり、

第2の粘性調整剤（C）が、

（c1）ポリイソシアネート化合物、

（c2）数平均分子量が300以下の第1級モノアミン及び

（c3）アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン

の反応生成物を含み、

該アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン（c3）の配合割合が、該成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、10～30質量%の範囲内である塗料組成物。

〔2〕前記アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン（c3）が、アミノ基を3個以上有する〔1〕に記載の塗料組成物。

〔3〕前記アミノ基を2個以上有し、かつ、数平均分子量が1000以上6000未満であるポリエーテルアミン（c3）の配合割合が、前記成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、15～30質量%である〔1〕または〔2〕に記載の塗料組成物。

〔4〕前記ポリイソシアネート化合物（c1）の配合割合が、前記成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、30質量%～60質量%である〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【0280】

〔5〕前記数平均分子量が300以下の第1級モノアミン（c2）の配合割合が、前記成分（c1）～（c3）の合計量を基準として、30質量%～60質量%である〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

〔6〕前記非水ディスパージョン樹脂（b）が、高分子分散安定剤（b1）と、少なくとも1種の重合性不飽和モノマー（b2）を重合せしめてなるアクリル樹脂粒子（b3）とを備える〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

〔7〕前記バインダー成分（A）が、水酸基含有樹脂（A1）及び架橋剤（A2）を含有する〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

〔8〕前記水酸基含有樹脂（A1）が水酸基含有アクリル樹脂（A1-1）である〔7〕に記載の塗料組成物。

〔9〕前記水酸基含有樹脂（A1）が2級水酸基含有アクリル樹脂（A1-1a）を含む〔7〕又は〔8〕に記載の塗料組成物。

〔10〕前記水酸基含有樹脂（A1）が水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A1-1b）を含む〔7〕～〔9〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

〔11〕前記水酸基含有樹脂（A1）が2級水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂（A1-1c）を含む〔7〕～〔10〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

〔12〕前記架橋剤（A2）が1種又は2種以上のポリイソシアネート化合物を含有し、該ポリイソシアネート化合物の含有割合はバインダー成分の合計固形分100質量部を基

10

20

30

40

50

準として5～60質量部である〔7〕～〔11〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

〔13〕前記架橋剤（A2）がブロック化ポリイソシアネート化合物を含有し、ブロック化ポリイソシアネート化合物の含有割合はバインダー成分の合計固形分100質量部を基準として5～60質量部である〔7〕～〔11〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【0281】

〔14〕前記架橋剤（A2）がアミノ樹脂を含有し、アミノ樹脂の含有割合はバインダー成分の合計固形分100質量部を基準として0.5～40質量部である〔7〕～〔11〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

〔15〕前記第1の粘性調整剤（B）の含有量が、前記バインダー成分（A）及び第1の粘性調整剤（B）の合計の固形分100質量部を基準として、0.5～10質量部の範囲内であり、かつ、

前記第2の粘性調整剤（C）の含有量が、前記バインダー成分（A）及び第1の粘性調整剤（B）の合計の固形分100質量部を基準として、0.05～1質量部の範囲内である〔1〕～〔14〕のいずれか1項に記載の塗料組成物。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2018/012552 (WO, A1)
特開昭64-024851 (JP, A)
特開昭49-102708 (JP, A)
特開昭61-192774 (JP, A)
特表2009-529597 (JP, A)
特表2002-506113 (JP, A)
特表2008-527126 (JP, A)
特開平10-251370 (JP, A)
国際公開第2009/072561 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09D 201/00
C09D 7/44
C09D 201/06