(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-297631
(P2009-297631A)
(43)公開日　平成21年12月24日(2009.12.24)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B05D 5/06	(2006.01)	B05D 5/06	101A	4D075
C09D 201/06	(2006.01)	C09D 201/06		4J038
C09D 5/29	(2006.01)	C09D 5/29		
C09D 167/00	(2006.01)	C09D 167/00		
C09D 161/20	(2006.01)	C09D 161/20		

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 24 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-153695 (P2008-153695)
(22)出願日　平成20年6月12日 (2008.6.12)

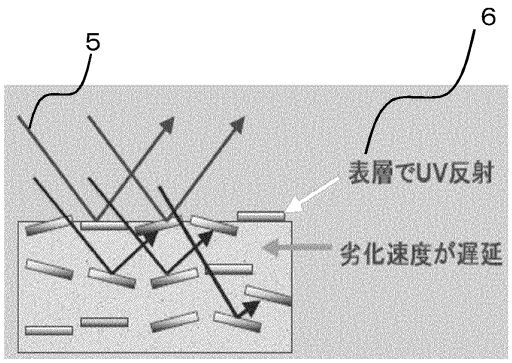
(71)出願人　000001409
関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町３３番１号
(72)発明者　畑中　太一
兵庫県尼崎市神崎町３３番１号　関西ペイント株式会社内
(72)発明者　早速　裕
兵庫県尼崎市神崎町３３番１号　関西ペイント株式会社内

Fターム(参考)　4D075 AE03 AE27 BB73X CA32 CB06 CB13 DB01 DB02 DB05 DB06 DB07 DC01 DC10 EA41 EA43 EB22 EB32 EB33 EB35 EB36 EB38 EB45 EC03 EC07 EC53 EC54

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法

(57)【要約】
【課題】　耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性）、耐薬品性、塗膜硬度、耐食性、加工性、意匠性（メタリック調の艶消し塗膜）に優れた塗装金属板を提供すること。
【解決手段】
表面に化成処理が施されていてもよい金属板上に、プライマー塗料（Ａ）による乾燥膜厚１～１０μmの硬化塗膜（Ａ１）を形成し、該硬化塗膜（Ａ１）上に、水酸基含有樹脂と架橋剤との固形分合計１００質量部に対して、顔料成分を５０～１２０質量部含有する中塗り塗料（Ｂ）を塗装して加熱硬化して乾燥膜厚５～２０μmの硬化塗膜（Ｂ１）を形成し、さらに該硬化塗膜（Ｂ１）上に、下記特徴のメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）を塗装して加熱硬化して乾燥膜厚１０～２５μmの硬化塗膜（Ｃ１）を形成することを特徴とするメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法。
【選択図】　図４



【特許請求の範囲】
【請求項１】
表面に化成処理が施されていてもよい金属板上に、プライマー塗料（Ａ）による乾燥膜厚１～１０μｍの硬化塗膜（Ａ１）を形成し、該硬化塗膜（Ａ１）上に、水酸基含有樹脂と架橋剤との固形分合計１００質量部に対して、顔料成分を５０～１２０質量部含有する中塗り塗料（Ｂ）を塗装して加熱硬化して乾燥膜厚５～２０μｍの硬化塗膜（Ｂ１）を形成し、さらに該硬化塗膜（Ｂ１）上に、下記特徴のメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）を塗装して加熱硬化して乾燥膜厚１０～２５μｍの硬化塗膜（Ｃ１）を形成することを特徴とするメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法。
ここでメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）は水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）とアミノ樹脂（ｃ２）を含んでおり、ｃ１：５０～９０質量部と、ｃ２：１０～５０質量部との固形分合計１００質量部に対して、平均粒子径が１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）１～１０質量部、平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）０．１～１０質量部を含有し、且つ塗膜硬化時に塗膜表面に均一なちぢみ模様が発生ことを特徴とする塗料である。
【請求項２】
メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）が、さらに（ｃ１）と（ｃ２）の固形分合計１００質量部に対して、平均粒子径１０μｍ以下のシリカ微粉末を０．１～１５質量部含有することを特徴とする請求項１に記載のメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法。
【請求項３】
ＪＩＳ　Ｂ－７５３３に規定されたサンシャインカーボンアーク灯式耐光性及び耐候性試験において、２，０００時間照射後の膜厚減耗が３μｍ以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載のメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法。
【請求項４】
メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）による乾燥膜厚１０～２５μｍの硬化塗膜（Ｃ１）の光線透過率が波長４００ｎｍから７００ｎｍの可視光領域において平均１０％以下である請求項１～３のいずれか１項に記載のメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は塗膜硬度、耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性）、耐薬品性、塗膜硬度、耐食性、加工性、意匠性（メタリック調の艶消し塗膜）に優れたメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
最近、プレコート塗装金属板の利用分野が広がりつつあり、建築物の内装品やシャッターボックス、ガレージなどに適用されている。従来からのポリ塩化ビニルゾル塗料は、加工性、耐酸性、耐水性、耐食性及び耐候性などに優れているものの、塗膜焼却時において有害物質が発生することもあり、環境問題からその代替えが必要とされてきた。ここで、建築物の内装品やシャッターボックス、ガレージなどは、耐候性や耐擦り傷性に優れることに加えて、例えば、艶消しメタリック塗膜が要求されることがある。
【０００３】
従来から、耐候性や加工性及びメタリック感などの意匠性を有するプレコート金属板で、基板１に下塗層２と中間層３と上塗層４とを順に形成してなるプレコート金属板に関し、中間層３は、金属粉や有機着色ビース等の意匠性粉粒材を配合したメラミン硬化型ポリエステル樹脂のクリヤ塗料に、上塗層４は紫外線吸収剤を含有するクリヤ塗料が開示されている（特許文献１）。しかし、特許文献１のプレコート金属板は、上塗層４のクリヤ塗膜では、紫外線吸収剤が溶出する為、長期にわたる紫外線透過防止効果が期待できず、中塗の劣化による層間剥離、或いは入射した紫外線が中塗り層のアルミフレークによって反射されることによって上層であるクリヤ層の劣化が早く、耐候性（耐膜厚減耗性）が不十

分であった。
また、従来からあるように中塗り塗膜が光輝性顔料を含有する場合、中塗り塗膜の意匠性を重視すると、その他の顔料濃度（着色顔料、体質顔料、骨材）を低く調整することがある為に塗膜が柔らかくなることがあり、施工時等での接触や衝撃等により金属素地に達する傷がつき易く。金属素地が露出して耐食性が低下する。その改良を目的として樹脂を硬くすると加工性能が低下することとなり、耐傷付き性と加工性の両立ができなかった。
【０００４】
他に、プライマー硬化塗膜を介して、上塗着色ベース塗料及び上塗クリヤ塗料を塗装し、塗膜を形成する方法であって、上塗クリヤ塗料塗膜は、上塗着色ベース塗膜上にウェットオンウェットで形成され、該上塗着色ベース塗料中に平均粒子径５～８０μｍの有機樹脂微粒子及び着色顔料を含有する塗料で、該上塗クリヤ塗料が光輝性粉末を含有する塗料である、上塗ベース上にウェットオンウェットで光輝材入りの縮み模様を形成するクリヤ塗料を塗装してなる金属板の塗装方法が開示されている（特許文献２）。しかし、着色ベース塗料中には平均粒子径５～８０μｍの有機樹脂微粒子を含有するものであるが、擦り傷や紫外線の影響を直接受ける上塗クリヤ塗膜の劣化が著しく、さらにはちぢみ模様を有する艶消しメタリック塗膜が得られなかった。特許文献２の上塗クリヤ塗料による塗膜では、光輝性粉末の配向が定まらず、耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性）や意匠性に優れた塗膜が得られなかった。
【０００５】
他に、表面に化成処理が施されていてもよい金属板上に、（Ａ）ガラス転移温度が４０～１００℃であるプライマー塗膜が形成されており、該プライマー塗膜（Ａ）上に、（Ｂ）ガラス転移温度が０～７０℃であり且つ塗膜伸び率が５０～６００％である中塗塗膜が形成されており、さらに該中塗塗膜（Ｂ）上に、（Ｃ）縮み塗料による縮み模様を有し且つガラス転移温度が２０～８５℃である艶消し上塗塗膜が形成されてなる塗装金属板に関する発明であって、該艶消し上塗塗膜には、有機樹脂微粒子を含有することが［００５２］～［００５３］に開示されている（特許文献３）。
特許文献３には、メタリック調の意匠性を有する塗膜形成に関する記述はない。そこで、メタリック調の意匠性を有する塗膜を得る為に、例えば、中塗塗膜上に、光輝性顔料と着色顔料を含有するメタリック塗膜を塗り重ねることが考えられる。しかし、目的とする色調を得る為に、（Ｃ）上塗塗膜中に着色顔料を配合すると、酸性雨や薬品によって塗膜中の光輝性顔料（アルミニウムフレーク）が劣化することによる色調変動が大きい。一方、着色顔料を配合しないと、好ましい色調や意匠性（例えば、暖色系メタリック意匠）が得られないことがある。
【０００６】
さらに、耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性、耐酸性雨性）が不十分であった。具体的には、複層塗膜（図１に未ばくろ塗膜の断面写真を示す。図３にこの時のアルミニウムの配向状態のモデル図を示す。）が、サンシャインウェザオメータによる耐侯性試験を行った後には塗膜がなくなってしまい、アルミニウムが露出して劣化し、塗膜が変色することが問題となっている（耐候試験後の塗膜の断面写真を図２に示す）。
特許文献４には、プライマー硬化塗膜上に、上塗着色ベース塗料塗膜上にウェットオンウェットで上塗クリヤ塗料が塗装されてなる塗装方法であって、該上塗クリヤ塗料は、平均粒子径５～８０μｍの有機樹脂粒子を含有し、［００５８］には、必要に応じて光輝性粉末を含有することが開示されている。しかし、クリヤ塗料中に、平均粒子径５～８０μｍの有機樹脂粒子と光輝性粉末を含有させるだけでは、耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性）に優れた塗膜は得られなかった。
【０００７】
【特許文献１】特開平８－３１８５９２号公報
【特許文献２】特開平１１－１９５８２号公報
【特許文献３】特開２０００－２０４４８３号公報
【特許文献４】特開平１１－９０３２２号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
発明が解決しようとする課題は、耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性、耐酸性雨性）、耐薬品性、塗膜硬度、耐食性、加工性、意匠性に優れたメタリック調ちぢみ意匠塗装金属板の塗装方法を見出し、上記諸性能に優れるメタリック調艶消し意匠塗装金属板を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは、プライマー塗料（Ａ）、中塗り塗料（Ｂ）及びメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）がなる３層の塗膜を焼付け硬化すること。中塗り塗料（Ｂ）は、一定量の顔料成分（ｂ）を含有すること。かつメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）は、平均粒子径が１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）を一定量含有し、かつ平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）を一定量含有することによって、アルミニウム顔料（ｃ３）を望ましい配向とすることができ、耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性、耐酸性雨性）、耐薬品性、塗膜硬度、耐食性、加工性、意匠性に優れたメタリック調艶消し意匠金属板を得るに至った。
【００１０】
即ち、本発明は、
「１．表面に化成処理が施されていてもよい金属板上に、プライマー塗料（Ａ）による乾燥膜厚１～１０μｍの硬化塗膜（Ａ１）を形成し、該硬化塗膜（Ａ１）上に、水酸基含有樹脂と架橋剤との固形分合計１００質量部に対して、顔料成分を５０～１２０質量部含有する中塗り塗料（Ｂ）を塗装して加熱硬化して乾燥膜厚５～２０μｍの硬化塗膜（Ｂ１）を形成し、さらに該硬化塗膜（Ｂ１）上に、下記特徴のメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）を塗装して加熱硬化して乾燥膜厚１０～２５μｍの硬化塗膜（Ｃ１）を形成することを特徴とするメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法。ここでメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）は水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）とアミノ樹脂（ｃ２）を含んでおり、ｃ１：５０～９０質量部と、ｃ２：１０～５０質量部との固形分合計１００質量部に対して、平均粒子径が１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）１～１０質量部、平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）０．１～１０質量部を含有し、且つ塗膜硬化時に塗膜表面に均一なちぢみ模様が発生ことを特徴とする塗料である。
２．メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）が、さらに（ｃ１）と（ｃ２）の固形分合計１００質量部に対して、平均粒子径１０μｍ以下のシリカ微粉末を０．１～１５質量部含有することを特徴とする請求項１に記載のメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法。
３．塗膜が、ＪＩＳ　Ｂ－７５３３に規定されたサンシャインカーボンアーク灯式耐光性及び耐候性試験において、２，０００時間照射後の膜厚減耗が３μｍ以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載のメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法。４．メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）による乾燥膜厚１０～２５μｍの硬化塗膜（Ｃ１）の光線透過率が波長４００ｎｍから７００ｎｍの可視光領域において平均１０％以下である請求項１～３のいずれか１項に記載のメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法。」、に関する。
【発明の効果】
【００１１】
本発明によって、耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性、耐酸性雨性）、耐薬品性、塗膜硬度、耐食性、加工性、意匠性に優れたメタリック調艶消し意匠塗装金属板を提供できる。
【００１２】
本発明の塗装方法による塗装金属板が所望の性能を示す理由として、まず、プライマー塗料（Ａ）、中塗り塗料（Ｂ）及びメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）の３層の塗膜を焼付け硬化し、かつ中塗り塗料（Ｂ）は、特定範囲の顔料成分によって塗膜硬度と耐候性に優れた塗膜を得ることができる。

【００１３】
さらに、メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）は、平均粒子径が１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）と平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）とを一定量含有することによって、アルミニウム顔料（ｃ３）を望ましい配向とすることができ、紫外線を反射できることから意匠性を損うことなく、耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性、耐酸性雨性）に優れた塗膜となる。
上記メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）によるメタリック調クリヤ塗膜（Ｃ１）は、中塗着色塗膜が認識できる程度にアルミニウム顔料（ｃ３）を含有したクリヤ塗膜であって、好ましい色調に調整した中塗塗膜の効果と相乗して好ましい意匠性（メタリック調の艶消し塗膜）が得られる。
【００１４】
さらに、メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）中には着色顔料を含む必要がなく、従来からの光輝性顔料と着色顔料を含有したメタリック塗膜の組み合わせの場合に見られるような、経時での塗膜劣化による変色が少ない、等の理由が考えられる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１５】
本発明は、表面に化成処理が施されていてもよい金属板上に、プライマー塗料（Ａ）による硬化塗膜（Ａ１）を形成し、該硬化塗膜（Ａ１）上に、水酸基含有樹脂と架橋剤との固形分合計１００質量部に対して、顔料成分を５０～１２０質量部含有する中塗り塗料（Ｂ）を塗装して加熱硬化して塗膜を形成し、さらに該硬化塗膜（Ｂ１）上に、特定のメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）を塗装して加熱硬化してなる硬化塗膜（Ｃ１）を形成することを特徴とするメタリック調艶消し意匠塗装金属板の塗装方法及び塗装金属板である。
以下、詳細に説明する。
【００１６】
［金属被塗物］
被塗物である金属板としては、鉄、アルミニウム合金、真鍮、銅板、ステンレス鋼板、ブリキ板、亜鉛めっき鋼板、合金化亜鉛（Ｚｎ－Ａｌ、Ｚｎ－Ｎｉ、Ｚｎ－Ｆｅなどの）めっき鋼板、アルミニウムメッキ鋼板などの金属板；これらの金属板表面に燐酸塩処理、クロメート処理などの化成処理を施した表面処理金属板等が挙げられる。上記の金属板の他に、片面又は両面の最外層に金属板を有する「金属板／接着剤層／樹脂層／接着剤層／金属板」の層構成を有する金属樹脂複合板を用いることができる。
【００１７】
また、樹脂等の非金属物質の表面を蒸着等によって金属層で被覆した金属樹脂複合板も被塗物として用いることができ、さらに樹脂を溶融して前記金属樹脂複合板で挟むことによって「金属板／樹脂層／金属板」としたものも被塗物として用いることができる。
【００１８】
なお、軽量性と耐久性の観点から、片面又は両面の最外層に金属板を有する「金属板／接着剤層／樹脂層／接着剤層／金属板」の層構成を有する金属樹脂複合板を用いることが好ましく、さらに金属板としては、アルミニウムが耐食性や加工性の面からより好ましい。
【００１９】
［プライマー塗料（Ａ）］
上記金属被塗物上に、必要に応じてプライマー塗膜が形成される。被塗物である金属板上に、プライマー塗膜の形成に用いられるプライマー塗料としては、ポリエステル樹脂系、エポキシ樹脂系などのプライマー塗料（Ａ）を挙げることができる。
【００２０】
プライマー塗料（Ａ）による塗膜形成は、通常、金属板上に、プライマー塗料（Ａ）をロールコータなどにより乾燥膜厚が１～１０μｍ、好ましくは２～８μｍとなるように塗装し、素材到達最高温度（ＰＭＴ）１６０～２５０℃で１５～１８０秒の範囲内、特にＰＭＴ１８０～２３０℃で２０～１２０秒の範囲内の条件で、焼付け乾燥することにより硬

化塗膜（Ａ１）を形成する。
【００２１】
［中塗り塗料（Ｂ）］
硬化塗膜（Ａ１）上に塗装する中塗り塗料（Ｂ）は、水酸基含有樹脂と架橋剤との固形分合計１００質量部に対して、顔料成分を５０～１２０質量部含有することによって、塗膜硬度、耐薬品性及び加工性に優れた硬化塗膜（Ｂ１）を得ることができる。
水酸基含有樹脂は、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂などの１種又は２種以上を挙げることができる。なかでも、ポリエステル樹脂を好適に使用することができる。
【００２２】
上記ポリエステル樹脂としては、オイルフリーポリエステル樹脂、油変性アルキド樹脂、及びこれらの樹脂の変性物、例えばウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂などが包含される。上記ポリエステル樹脂は、数平均分子量（注１）１，５００～３５，０００、好ましくは２，０００～２５，０００、ガラス転移温度（注２）１０℃～１００℃、好ましくは２０℃～８０℃、水酸基価１～１００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは５～８０ｍｇＫＯＨ／ｇを有するものが好適である。
【００２３】
（注１）数平均分子量：ゲル透過クロマトグラフィ（ＧＰＣ）によって、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したものである。
【００２４】
（注２）ガラス転移温度：示差走査型熱分析（ＤＳＣ）によって求めた。
上記オイルフリーポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化物からなるものである。多塩基酸成分としては、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などから選ばれる１種以上の二塩基酸及びこれらの酸、酸の無水物の低級アルキルエステル化物などのエステル形成性誘導体が主として用いられ、必要に応じて安息香酸、クロトン酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの３価以上の多塩基酸などが併用される。
【００２５】
多価アルコール成分としては、例えば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、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチルペンタンジオール、１，４－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオールなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの３価以上の多価アルコールを併用することができる。
【００２６】
これらの多価アルコールは単独で、あるいは２種以上を混合して使用することができる。両成分のエステル化又はエステル交換反応は、それ自体既知の方法によって行うことができる。酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が特に好ましい。
【００２７】
アルキド樹脂は、上記オイルフリーポリエステル樹脂の酸成分及びアルコール成分に加えて、油脂肪酸をそれ自体既知の方法で反応せしめたものであって、油脂肪酸としては、例えばヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸などを挙げることができる。アルキド樹脂の油長は３０％以下、特に５～２０％程度のものが好ましい。
【００２８】
ウレタン変性ポリエステル樹脂としては、上記オイルフリーポリエステル樹脂、又は上

記オイルフリーポリエステル樹脂の製造の際に用いられる酸成分及びアルコール成分を反応させて得られる低分子量のオイルフリーポリエステル樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめたものが挙げられる。
また、ウレタン変性アルキド樹脂は、上記アルキド樹脂又は上記アルキド樹脂製造の際に用いられる各成分を反応させて得られる低分子量のアルキド樹脂を、ポリイソシアネート化合物と反応せしめたもの、ポリエステル樹脂又はアルキド樹脂の製造時にポリイソシアネート化合物を添加して反応せしめたものが挙げられる。

【００２９】

ウレタン変性ポリエステル樹脂及びウレタン変性アルキド樹脂を製造する際に使用しうるポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、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、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、２，４，６－トリイソシアナトトルエンなどが挙げられる。上記のウレタン変性樹脂は、一般に、ウレタン変性樹脂を形成するポリイソシアネート化合物の量がウレタン変性樹脂に対して３０質量％以下の量となる変性度合のものを好適に使用することができる。

【００３０】

エポキシ変性ポリエステル樹脂としては、上記ポリエステル樹脂の製造に使用する各成分から製造したポリエステル樹脂を用い、この樹脂のカルボキシル基とエポキシ基含有樹脂との反応生成物や、ポリエステル樹脂中の水酸基とエポキシ樹脂中の水酸基とをポリイソシアネート化合物を介して結合した生成物などの、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂との付加、縮合、グラフトなどの反応による反応生成物を挙げることができる。かかるエポキシ変性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、エポキシ樹脂の量がエポキシ変性ポリエステル樹脂に対して、０．１～３０質量％となる量であることが好適である。

【００３１】

アクリル変性ポリエステル樹脂としては、上記ポリエステル樹脂の製造に使用する各成分から製造したポリエステル樹脂を用い、この樹脂のカルボキシル基又は水酸基にこれらの基と反応性を有する基、例えばカルボキシル基、水酸基又はエポキシ基を含有するアクリル樹脂との反応生成物や、ポリエステル樹脂に（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルなどをパーオキサイド系重合開始剤を使用してグラフト重合してなる反応生成物を挙げることができる。

【００３２】

かかるアクリル変性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、アクリル樹脂の量がアクリル変性ポリエステル樹脂に対して、０．１～５０重量％となる量であることが好適である。以上に述べたポリエステル樹脂のうち、なかでもオイルフリーポリエステル樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂が、加工性、耐食性などの点から好適である。

【００３３】

前記エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂；これらのエポキシ樹脂中のエポキシ基又は水酸基に各種変性剤が反応せしめられた変性エポキシ樹脂を挙げることができる。変性エポキシ樹脂の製造において、その変性剤による変性時期は、特に限定されるものではなく、エポキシ樹脂製造の途中段階に変性してもエポキシ樹脂製造の最終段階に変性してもよい。

【００３４】

上記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、例えばエピクロルヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に高分子量まで縮合させてなる樹脂、エピクロルヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に、縮合させて低分子量のエポキシ樹脂とし、この低分子量エポキシ樹脂とビスフェノールとを重付加反応させることにより得られた樹脂のいずれであってもよい。

【００３５】

上記ビスフェノールとしては、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン［ビスフェノー

ルＦ］、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン［ビスフェノールＡ］、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン［ビスフェノールＢ］、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１－イソブタン、ビス（４－ヒドロキシ－ｔｅｒｔ－ブチル－フェニル）－２，２－プロパン、ｐ－（４－ヒドロキシフェニル）フェノール、オキシビス（４－ヒドロキシフェニル）、スルホニルビス（４－ヒドロキシフェニル）、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（２－ヒドロキシナフチル）メタンなどを挙げることができ、なかでもビスフェノールＡ、ビスフェノールＦが好適に使用される。上記ビスフェノール類は、１種で又は２種以上の混合物として使用することができる。

【００３６】

ビスフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ｊＥＲ８２８、ｊＥＲ８１２、ｊＥＲ８１５、ｊＥＲ８２０、ｊＥＲ８３４、ｊＥＲ１００１、ｊＥＲ１００４、ｊＥＲ１００７、ｊＥＲ１００９、ｊＥＲ１０１０（以上、ジャパンエポキシレジン社製、商品名）；アラルダイトＡＥＲ６０９９（旭チバ社製、商品名）；及びエポミックＲ－３０９（三井化学株式会社製、商品名）などを挙げることができる。

【００３７】

また、上記塗膜形成樹脂として使用できるノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、分子内に多数のエポキシ基を有するフェノールグリオキザール型エポキシ樹脂など、各種のノボラック型エポキシ樹脂を挙げることができる。

【００３８】

前記変性エポキシ樹脂としては、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂又はノボラック型エポキシ樹脂に、例えば、乾性油脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂；アクリル酸又はメタクリル酸などを含有する重合性不飽和モノマー成分を反応させたエポキシアクリレート樹脂；ポリエステル樹脂を反応させたポリエステル変性エポキシ樹脂；イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂；上記ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂又は上記各種変性エポキシ樹脂中のエポキシ基にアミン化合物を反応させて、アミノ基又は４級アンモニウム塩を導入してなるアミン変性エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【００３９】

架橋剤：

架橋剤は、加熱により水酸基含有樹脂と反応して硬化させることができるものであれば特に制限なく使用することができ、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂及びブロック化ポリイソシアネート等を使用することができる。この中でも、本発明の課題を得る為には、メラミン樹脂を用いることが好ましい。

【００４０】

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

【００４１】

メラミン樹脂の市販品としては、例えばサイメル２０２、サイメル２３２、サイメル２３５、サイメル２３８、サイメル２５４、サイメル２６６、サイメル２６７、サイメル２７２、サイメル２８５、サイメル３０１、サイメル３０３、サイメル３２５、サイメル３２７、サイメル３５０、サイメル３７０、サイメル７０１、サイメル７０３、サイメル１１４１（以上、日本サイテックインダストリーズ社製）、ユーバン２０ＳＥ６０（三井サイテック株式会社製）等が挙げられる。

【００４２】

前記水酸基含有樹脂６５～９５質量部、好ましくは７０～９０質量部、架橋剤５～３５

質量部、好ましくは１０～３０質量部であることが、塗膜硬度、加工性及び耐食性の点から好適である。

本発明の塗膜形成方法に用いる中塗り塗料（Ｂ）は、水酸基含有樹脂と架橋剤との固形分合計１００質量部に対して、顔料成分を５０～１２０質量部、好ましくは６０～１００質量部、さらに好ましくは７０～１００質量部含有することを特徴とする。上記範囲内であることが、耐傷付き性、耐食性、耐候性に優れたメタリック調艶消し意匠金属板を得る為にも好ましい。

【００４３】

上記顔料成分としては、クレー、タルク、バリタ、炭酸カルシウム等の体質顔料；トリポリリン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、五酸化バナジウムなどの防錆顔料；例えば、チタン白、亜鉛華などの白色顔料；シアニンブルー、インダスレンブルーなどの青色顔料；シアニングリーン、緑青などの緑色顔料；アゾ系やキナクリドン系などの有機赤色顔料、ベンガラ、ベンガラなどの赤色顔料；ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、イソインドリン系及びキノフタロン系などの有機黄色顔料、チタンイエロー、黄鉛、黄色酸化鉄などの黄色顔料；カーボンブラック、黒鉛、松煙などの黒色顔料等の着色顔料が挙げられる。

【００４４】

さらに中塗り塗料（Ｂ）には、硬化触媒を含有していてもよい。硬化触媒は、水酸基含有樹脂（Ａ）と架橋剤との反応を促進するために必要に応じて配合されるもので、架橋剤（Ｂ）がアミノ樹脂である場合には、スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物が好適に用いられる。

【００４５】

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

【００４６】

架橋剤がブロック化ポリイソシアネート化合物である場合には、硬化触媒としては、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（２－エチルヘキサノート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、モノブチル錫トリオクテート、２－エチルヘキン酸鉛、オクチル酸亜鉛などの有機金属化合物を挙げることできる。硬化触媒は、水酸基含有樹脂と架橋剤の固形分合計量１００質量部に対して、０．１～５．０質量部、好ましくは０．２～１．５質量部程度が、耐膜厚減耗性の為にも適している。

【００４７】

中塗り塗料（Ｂ）の塗装は、硬化塗膜（Ａ１）上に、中塗り塗料（Ｂ）を、カーテン塗装法やロール塗装法などにより硬化膜厚（Ｂ１）が５～２０μｍ、好ましくは１０～１８μｍとなるように塗装し、素材到達最高温度（ＰＭＴ）で１６０～２５０℃で１５～１８０秒の範囲内、特に素材到達最高温度（ＰＭＴ）で１８０～２３０℃で２０～１２０秒の範囲内の条件で、焼付け乾燥することにより硬化塗膜（Ｂ１）を形成する。

【００４８】

このようにして得られた硬化塗膜（Ｂ１）の色調は、次に塗装されるメタリッククリヤ塗料（Ｃ）の硬化塗膜（Ｃ１）を通じて認識でき、新規な艶消しメタリック感のある塗膜を得ることができる。

【００４９】

［メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）］

数平均分子量１，５００～２５，０００、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）５０～９０質量部とアミノ樹脂（ｃ２）１０～５０質量部との固形分合計１００質量部に対して

、平均粒子径が１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）１～１０質量部、平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）０．１～１０質量部含有する。

【００５０】

水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）：

水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）は、オイルフリーポリエステル樹脂、油変性アルキド樹脂、また、これらの樹脂の変性物、例えばウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂などが挙げられる。

【００５１】

上記オイルフリーポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化物からなるものである。多塩基酸成分としては、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などから選ばれる１種以上の二塩基酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられ、必要に応じて安息香酸、クロトン酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの３価以上の多塩基酸などが併用される。多価アルコール成分としては、例えば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、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチルペンタンジオール、１，４－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオールなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの３価以上の多価アルコールを併用することができる。これらの多価アルコールは単独で、あるいは２種以上を混合して使用することができる。両成分のエステル化又はエステル交換反応は、それ自体既知の方法によって行うことができる。酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が特に好ましい。

アルキド樹脂は、上記オイルフリーポリエステル樹脂の酸成分及びアルコール成分に加えて、油脂肪酸をそれ自体既知の方法で反応せしめたものであって、油脂肪酸としては、例えばヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸などを挙げることができる。アルキド樹脂の油長は３０％以下、特に５～２０％程度のものが好ましい。

【００５２】

ウレタン変性ポリエステル樹脂としては、上記オイルフリーポリエステル樹脂、又は上記オイルフリーポリエステル樹脂の製造の際に用いられる酸成分及びアルコール成分を反応させて得られる低分子量のオイルフリーポリエステル樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめたものが挙げられる。また、ウレタン変性アルキド樹脂は、上記アルキド樹脂、又は上記アルキド樹脂製造の際に用いられる各成分を反応させて得られる低分子量のアルキド樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめたものが包含される。ウレタン変性ポリエステル樹脂及びウレタン変性アルキド樹脂を製造する際に使用しうるポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、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、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、２，４，６－トリイソシアナトトルエンなどが挙げられる。上記のウレタン変性樹脂は、一般に、ウレタン変性樹脂を形成するポリイソシアネート化合物の量がウレタン変性樹脂に対して３０重量％以下の量となる変性度合のものを好適に使用することができる。

【００５３】

エポキシ変性ポリエステル樹脂としては、上記ポリエステル樹脂の製造に使用する各成分から製造したポリエステル樹脂を用い、この樹脂のカルボキシル基とエポキシ基含有樹脂との反応生成物や、ポリエステル樹脂中の水酸基とエポキシ樹脂中の水酸基とをポリイソシアネート化合物を介して結合した生成物などの、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂と

の付加、縮合、グラフトなどの反応による反応生成物を挙げることができる。かかるエポキシ変性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、エポキシ樹脂の量がエポキシ変性ポリエステル樹脂に対して、０．１～３０重量％となる量であることが好適である。

【００５４】

アクリル変性ポリエステル樹脂としては、上記ポリエステル樹脂の製造に使用する各成分から製造したポリエステル樹脂を用い、この樹脂のカルボキシル基又は水酸基にこれらの基と反応性を有する基、例えばカルボキシル基、水酸基又はエポキシ基を含有するアクリル樹脂との反応生成物や、ポリエステル樹脂に（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルなどをパーオキサイド系重合開始剤を使用してグラフト重合してなる反応生成物を挙げることができる。かかるアクリル変性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、アクリル樹脂の量がアクリル変性ポリエステル樹脂に対して、０．１～５０重量％となる量であることが好適である。

【００５５】

以上に述べたポリエステル樹脂のうち、好適なものとしては、オイルフリーポリエステル樹脂が挙げられる。水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）は、数平均分子量１，５００～３５，０００、好ましくは３，０００～２５，０００、ガラス転移温度（Ｔｇ点）－３０～１００℃、好ましくは－２０℃～６０℃、水酸基価３～１００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは８～７０ｍｇＫＯＨ／ｇを有する。 なお、ガラス転移温度（Ｔｇ）は、示差熱分析（ＤＴＡ）によるものであり、また数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）によって、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したものである。

【００５６】

上記メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）は、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）と反応して架橋させるアミノ樹脂（ｃ２）を用いることができ、具体的には中塗り塗料（Ｂ）に用いた架橋剤を使用できる。アミノ樹脂（ｃ２）の配合量は、特に限定されるものではないが、通常、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）とアミノ樹脂（ｃ２）との固形分合計量１００質量部において、通常、アミノ樹脂（ｃ２）は５～４０質量部の範囲が好適である。

【００５７】

アミノ樹脂（ｃ２）：

アミノ樹脂（ｃ２）には、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂及び尿素樹脂等が挙げられるが、本発明においては、耐候性、加工性の点からメラミン樹脂を使用することが好ましい。

【００５８】

具体的には、中塗り塗料（Ｂ）に例示したメラミン樹脂を使用することができる。前記水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）６５～９５質量部、好ましくは７０～９０質量部、アミノ樹脂（ｃ２）５～３５質量部、好ましくは１０～３０質量部であることがよい。さらに、必要に応じて、硬化触媒やアミン化合物を配合することができる。

【００５９】

上記硬化触媒は、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）とアミノ樹脂（ｃ２）との架橋反応を促進するために配合されるものであり、例えば前記中塗り塗料（Ｂ）の項で説明した硬化触媒である前記スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物を挙げることができる。

【００６０】

この硬化触媒の量は、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）とアミノ樹脂（ｃ２）との合計１００質量部に対して、硬化触媒中の酸の量、例えばスルホン酸化合物のアミン中和物の場合には、スルホン酸化合物の量に換算した値で０．１～２．０質量部、好ましくは０．２～１．５質量部である。

【００６１】

上記アミン化合物は、上塗クリヤ塗膜表面に縮みを発生させるために配合するものであり、沸点３０～２５０℃の２級又は３級アミンが好適に使用される。アミン化合物の具体

例としては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジｎ－プロピルアミン、ジアリルアミン、ジアミルアミン、ジｎ－ブチルアミン、ジイソブルアミン、ジｓｅｃ－ブチルアミン、Ｎ－エチル－１，２－ジメチルプロピルアミン、Ｎ－メチルヘキシルアミン、ジｎ－オクチルアミン、ピペリジン、２－ピペコリン、３－ピペコリン、４－ピペコリン、２，４－，２，６－又は３，５－ルペチジン、３－ピペリジンメタノールなどの第２級アミン；トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリアリルアミン、Ｎ－メチルジアリルアミン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，２－ジアミノエタン、Ｎ－メチルピペリジン、ピリジン、４－エチルピリジンなどの第３級アミン；Ｎ－メチルピペラジンなどの第２級及び第３級アミノ基を有するアミンなどの１種又は２種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、ジアルキルアミン、特にジイソプロピルアミン、ジｎ－プロピルアミン、ジｎ－ブチルアミン、ジイソブルアミンなどが低臭であること及び美しい均一な縮みを形成できることから好適である。

【００６２】

アミン化合物の配合量は、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）とアミノ樹脂（ｃ２）との合計１００質量部に対して、０．１～１０質量部、好ましくは０．３～５質量部である。

【００６３】

さらにメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）は、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）とアミノ樹脂（ｃ２）に加えて、平均粒子径１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）及び平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）を含有する。

【００６４】

平均粒子径１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）：

平均粒子径１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）（以下、平均粒子径１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）を「アルミニウム顔料（ｃ３）」と略することがある）は、キラキラとした光輝感を有する顔料であり、例えば、アルミニウムフレーク、酸化アルミニウムフレーク、塩化オキシビスマスフレーク、ニッケルフレーク、銅フレークなどの鱗片状の光輝性顔料であるのが好ましい。

【００６５】

これらのなかで、アルミニウムフレークがより好ましく、例えば、金属アルミニウムを機械的に粉砕してなるそれ自体既知のノンリーフィング型アルミニウムフレークを好適に使用することができる。

【００６６】

アルミニウム顔料（ｃ３）の平均粒子径は１０～２２μｍ、好ましくは１３～２０μｍ、さらに好ましくは１５～１８μｍの範囲であることが好ましい。この範囲のアルミニウム顔料（ｃ３）であることにより、平均粒子径１０～２０μｍのアクリル系有機樹脂粒子（ｃ４）と共に配合した時に、図４のようにアルミニウムの配向とすることができ、従来にない耐膜厚減耗性、耐候性及び意匠性に優れたメタリック調艶消し意匠金属板を得ることができる。

【００６７】

なお、そのような特性の市販品としては、アルミペーストＨＲ－８８０１（旭化成メタルズ株式会社、商品名、平均粒子径１６μｍ）、アルミペーストＨＲ－９０００（旭化成メタルズ株式会社、商品名、平均粒子径１０μｍ）、アルミペースト８８ＮＬ（旭化成メタルズ株式会社、商品名、平均粒子径１３μｍ）、アルミペーストＭＣ－６６６（旭化成メタルズ株式会社、商品名、平均粒子径２０μｍ）、アルミペースト ＥＣ－５００Ｂ（旭化成メタルズ株式会社、商品名、平均粒子径２２μｍ）、アルペースト７６２０ＮＳ（東洋アルミニウム社製、商品名、平均粒径１９．４μｍ）、アルペースト９４２０ＮＳ－Ａ（東洋アルミニウム社製、商品名、平均粒径２１μｍ）、アルミペーストＰＣＦ７１３０（東洋アルミニウム社製、商品名、平均粒径２０μｍ）、アルミペーストＰＣＦ７６２０（平均粒径　２０μｍ　東洋アルミニウム社製）、アルミニウムペースト７２５Ｎ（昭和アルミニウムパウダー社製、平均粒子径２２μｍ）、フレンドカラーＦ５００ＧＲ（昭

和アルミニウムパウダー社製、平均粒子径１７μｍ）、Ｐａｒｉｏｃｒｏｍ Ｏｒａｎｇｅ Ｌ２８００（ＢＡＳＦ社製、平均粒子径１８μｍ）等が挙げられる。

【００６８】

なお、本明細書でのアルミニウムフレークの平均粒子径は、マイクロトラック粒度分布測定装置（商品名「ＭＴ３３００」、日機装社製）を使用し、レーザー回折散乱法により測定された体積基準粒度分布のメジアン径（ｄ５０）の値である。

【００６９】

アルミニウム顔料（ｃ３）の配合量は、クリヤ塗膜を通して中塗塗膜の色が見える範囲内の量であって、良好な耐膜厚減耗性や耐候性及び意匠性を得るために、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）と架橋剤との合計１００質量部に対して、１～１０質量部、好ましくは１～８質量部、さらに好ましくは３～６質量部の範囲で使用することがよい。

アルミニウム顔料（ｃ３）の配合量が１質量部未満であると耐膜厚減耗性が劣ることとなり、耐候性の試験後のクリヤ塗膜が減滅して中塗塗膜が露出してしまう。また、アルミニウム顔料（ｃ３）の配合量が１０質量部を超えると、クリヤ塗膜を通して中塗塗膜の色調を見え難くなり、本願の目的とする意匠性を得ることができない。

【００７０】

平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）：

メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）は、平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）（以下、平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）を「アクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）」と省略することがある）を含有することによって、図４のようなアルミニウムの配向とすることができる。メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）において使用されるアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）は、アルミニウム顔料（ｃ３）の配向を調整し、硬化塗膜（Ｃ１）に耐膜厚減耗性と耐候性の向上を目的とする。

【００７１】

具体的には、テクポリマー ＭＢＸ－１２（積水化成品工業社製、平均粒子径１２μｍ、アクリル系樹脂）、テクポリマー ＭＢＸ－１５（積水化成品工業社製、平均粒子径１５μｍ、アクリル系樹脂）、テクポリマー ＭＢＸ－２０（積水化成品工業社製、平均粒子径２０μｍ、アクリル系樹脂）、テクポリマー ＭＢ３０Ｘ－２０（積水化成品工業社製、平均粒子径２０μｍ、アクリル系樹脂）、テクポリマー ＢＭ３０Ｘ－２０（積水化成品工業社製、平均粒子径２０μｍ、アクリル系樹脂）、Ｄｉａｓｐｈｅｒｅ ＭＰＢ－Ｘ１０（ＫＯＬＯＮ社製、商品名、平均粒径１０μｍ、アクリル系樹脂）が挙げられる。

これらのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）の平均粒径は、コールカウンター法で測定した平均粒子径が１０～２２μｍ、好ましくは１５～２１μｍ、さらに好ましくは１６～２０μｍであることによって、平均粒子径１０～２２μｍのアルミニウム顔料（ｃ３）と共に配合した時に、図４のようなアルミニウムの配向とすることができ、従来にない耐膜厚減耗性、耐候性及び意匠性に優れたメタリック調艶消し意匠金属板を得ることができる。

なお、アクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）の配合割合は、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）とアミノ樹脂（ｃ２）の固形分合計１００質量部に対して、平均粒子径１０～２２μｍのアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）０．１～１０質量部、好ましくは１～８質量部、より好ましくは２～６質量部である。アクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）の配合量が０．１質量部未満では十分な耐膜厚減耗性を得ることができない場合があり、またアクリル系有機樹脂微粒子（ｃ４）の配合量が１０質量部を超えると加工性を損う場合がある。

【００７２】

さらに、メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）に、適宜配合される有機溶剤を塗装性の改善などのために配合することができる。例えば、トルエン、キシレン、高沸点石油系炭化水素などの炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤、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

グリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系溶剤、水などを挙げることができ、これらは単独で、あるいは２種以上を混合して使用することができる。

【００７３】

他に、メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）には、必要に応じて、シリカ微粉末を含有していてもよい。このようなシリカ微粉末の平均粒子径１０μｍ以下、好ましくは平均粒子径０．５～８μｍであり、シリカ微粉末を配合することによって、ちぢみ感を有するメタリック塗膜の耐食性、特に凹部およびカット部の耐食性を向上させることができる。
平均粒子径はメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）中に分散された状態での粒径であり、いわゆる二次粒子径と呼ばれるものである。上記シリカ微粉末には、湿式法、乾式法のいずれの方法によって製造されたものも含まれ、また表面をコーティングなどの処理をされたものであってもよい。

【００７４】

シリカ微粉末は、例えば、アエロジル２００、アエロジル３００、アエロジル３８０、アエロジルＴＴ６００（以上、日本アエロジル（株）製）、サイロイド７４、サイロイド８３、サイロイド１６１、サイロイド１６２、サイロイド２４４、サイロイド３０８、サイロイド３７８（以上、富士デヴィゾン化学（株）製）、ミズカシルＰ－５２６、ミズカシルＰ－５２７、ミズカシルＰ－８０１、ミズカシルＮＰ－８（以上、水澤化学工業（株）製）、ニップシールＥ２００Ａ、ニップシールＥ２２０（以上、日本シリカ工業（株）製）、ファインシールＥ－５０、ファインシールＥ－７０、ファインシールＴ－３２、ファインシールＸ－３７（以上、徳山曹達（株）製）、カープレックス＃６７、カープレックス＃８０（以上、シオノギ製薬（株）製）などが挙げられる。
メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）における平均粒子径１０μｍ以下のシリカ微粉末の含有量は、ちぢみ模様を安定形成させる為や紫外線透過阻止を目的として、意匠性を損わない程度の配合量が好ましく、水酸基含有ポリエステル樹脂（ｃ１）とアミノ樹脂（ｃ２）との合計１００質量部に対して、０．１～１５質量部、好ましくは０．５～１０質量部、さらに好ましくは１～８質量部の範囲がよい。

【００７５】

またメタリック調クリヤ塗料（Ｃ）には、耐候性を向上させるため必要に応じて、紫外線吸収剤及び光安定化剤のいずれか一方、もしくは両方を塗料組成物に添加することができる。かかる紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール系、トリアジン系、アニリド系、ベンゾフェノン系、シュウ酸アニリド系、シアノアクリレート系が挙げられ、市販品としては「チヌビン１１３０」、「チヌビン４００」、「ＡＳＬ－２３」、「ＣＹＡＳＯＲＢＵＶ－１１６４Ｌ」、「ＳＡＮＤＵＶＯＲ３２０６」（以上、チバ・ガイギー社製）が例示できる。

【００７６】

光安定化剤としてはヒンダードアミン系が好適であり、市販品としては「チヌビン１２３」、「チヌビン１４４」（以上、チバ・ガイギー社製）、「サノールＬＳ－２９２」（以上、チバ・ガイギー社製）が例示できる。

【００７７】

メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）の塗装は、硬化塗膜（Ｂ１）上に、メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）をカーテン塗装法やロール塗装法などにより、硬化膜厚（Ｃ１）が１０～２５μｍ、好ましくは１２～２０μｍとなるように塗装し、素材到達最高温度（ＰＭＴ）で１６０～２５０℃で１５～１８０秒の範囲内、特に素材到達最高温度（ＰＭＴ）で１８０～２３０℃で２０～１２０秒の範囲内の条件で、焼付け乾燥することにより硬化塗膜（Ｃ１）を形成する。

【００７８】

本発明の塗膜形成方法によると、図４に示されるアルミニウムの配向とすることができ、塗膜表層にてより効率的に紫外線を反射することができる。このことから、塗膜の劣化を抑制することができ、従来にない耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性、耐酸性雨性）に優れたメタリック調艶消し意匠金属板を得ることができる。なお、耐膜厚減耗性は、ＪＩＳ

Ｂ－７５１１に規定されたサンシャインウェザーメーター２，０００時間照射後の膜厚減耗が３μｍ以下、好ましくは２μｍ以下、さらに好ましくは１．５μｍ以下である。

【００７９】

さらに、メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）による硬化塗膜（Ｃ１）は、メタリック調クリヤ塗料（Ｃ）中に紫外線吸収剤を含有することなく、光線透過率を１０％以下、好ましくは８％以下、さらに好ましくは５％以下の複層塗膜を得ることができる。なお上記の光線透過率は、クリヤ塗膜を日立自記分光光度計Ｕ－３２００（日立製作所）を用いて３００～５００ｎｍの光線透過率を測定し、透過率曲線の最小値を光線透過率（％）とした。

【実施例】

【００８０】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下、「部」及び「％」はいずれも質量基準によるものとする。

【００８１】

製造例１　　プライマー塗装金属板の製造

リン酸亜鉛処理を施した厚さ０．５ｍｍ×７０ｍｍ×１５０ｍｍの溶融亜鉛メッキ鋼板上に、関西ペイント株式会社製、ＫＰカラー８５１０プライマー（プレコート鋼板用エポキシ樹脂系プライマー）を乾燥膜厚が約４μｍとなるように塗装し、素材到達最高温度が２２０℃となるように３０秒間焼付け、プライマー塗装金属板を得た。

【００８２】

製造例２　　中塗り塗料用樹脂のポリエステル樹脂溶液の製造

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

次いで、２３０℃で３０分間反応を続けた後、精留搭を水分離機と置換し、内容部にキシレン１２４部を加え水分離機にもキシレンを入れて、水とキシレンとを共沸させて縮合水を除去し酸価が１０ｍｇＫＯＨ／ｇになるまで反応させ、冷却し、シクロヘキサノン８５５部を加えて、固形分５５％のポリエステル樹脂溶液を得た。得られた樹脂は、水酸基価１８４ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量２，４００、Ｔｇ点－１８℃を有していた。

【００８３】

製造例３　　中塗り塗料Ｎｏ．１の製造

製造例２で得たポリエステル樹脂溶液７５部（固形分）、サイメル３０３（注３）２５部（固形分）、ネイキュア５２２５（注４）０．６部（固形分）、ＣＲ－９５（注５）７０部、サイリシア４４５（注６）１０部、カーボンＭＡ－１００（注７）２部、ＴＡＲＯＸ　ＨＹ－１００（注８）及びトダカラー１３０Ｒ（注９）に、有機溶剤（シクロヘキサノン／スワゾール１５００４０／６０の混合溶剤）を加えて希釈し、粘度８０秒（フォードカップ＃４、２５℃）の中塗り塗料Ｎｏ．１を得た。

【００８４】

（注３）サイメル３０３：日本サイテックインダストリーズ株式会社製、商品名、メチルエーテル化メラミン樹脂。

【００８５】

（注４）ネイキュア５２２５：キング・インダストリーズ社製（アメリカ）、商品名、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和溶液。

【００８６】

（注５）ＣＲ－９５：石原産業社製、商品名、チタン白。

【００８７】

（注６）サイリシア４４５：富士シリシア化学社製、商品名、シリカ。

【００８８】

（注７）カーボンＭＡ－１００：三菱化成(株)製、商品名、カーボンブラック。

【００８９】
（注８）ＴＡＲＯＸ　ＨＹ－１００：チタン工業社製、商品名、黄色酸化鉄。
【００９０】
（注９）トダカラー１３０Ｒ：戸田工業社製、商品名、ベンガラ。
【００９１】
製造例４、５、比較製造例１、２　　中塗り塗料Ｎｏ．２～Ｎｏ．５の製造
表１の配合内容とする以外は製造例３と同様にして、中塗り塗料Ｎｏ．２～Ｎｏ．５を得た。
【００９２】
【表１】

表1

	製造例3	製造例4	製造例5	比較製造例1	比較製造例2
中塗り塗料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
製造例2で得たポリエステル樹脂溶液	75	75	75	75	75
サイメル303　（注3）	25	25	25	25	25
ネイキュア5225　（注4）	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CR－95　（注5）	70	70	50	0	70
サイリシア445　（注6）	10	5	0	5	30
カーボンMA－100　（注7）	5	2	2	5	5
TAROX HY－100　（注8）	15	4	1	15	15
トダカラー130R　（注9）	15	4	1	15	15

数字は固形分を表す

【００９３】
製造例６　　クリヤ塗料Ｎｏ．１の製造例
バイロンＫＳ－１４３０Ｖ（注１０）８０部（固形分）、サイメル３０３（注３参照）を２０部（固形分）、アルミペーストＨＲ－８８０１（注１１）４部（固形分）、テクポリマー ＭＢ３０Ｘ－２０（注１５）を１０部（固形分）、ネイキュア５２２５（注４）を０．３部（固形分）、ＣＹＡＳＯＲＢＵＶ－１１６４Ｌ（注２１）２部、チヌビン１２３（注２２）１部、及び有機溶剤（シクロヘキサノン／スワゾール１５００４０／６０の混合溶剤）で希釈して、粘度１１０秒（フォードカップ＃４、２５℃）のクリヤ塗料Ｎｏ．１を得た。
【００９４】
製造例７～１７　　クリヤ塗料Ｎｏ．２～Ｎｏ．１２の製造例
表２の配合内容とする以外は、製造例６と同様にして、クリヤ塗料Ｎｏ．２～Ｎｏ．１２を得た。
【００９５】

【表２】

表2

			製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17
クリヤ塗料			No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12
(c1)成分	バイロンKS－1430V	(注10)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	製造例2で得たポリエステル樹脂溶液													
(c2)成分	サイメル303	(注3)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(c3)成分	アルミペーストHR－8801	(注11)	4	4	4	4	4	4	4	4	2			
	アルミペーストMC－666	(注12)										4		
	アルペースト7620NS	(注13)											4	
	アルミペーストMR－9000	(注14)												4
(c4)成分	テクポリマー MB30X－20	(注15)	10	10	10	10					10	10	10	10
	テクポリマー MBX－12	(注16)					10							
	テクポリマー MBX－15	(注17)						10						
	テクポリマー MBX－20	(注18)							10					
	Diasphere MPB－X10	(注19)								10				
硬化触媒	ネイキュア5225	(注4)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
顔料	サイロイド161W	(注20)		18	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
その他の成分	CYASORBUV－1164L	(注21)	2	2	2									
	チヌビン123	(注22)	1	1	1									

数字は固形分を表す

【００９６】
（注１０）バイロンＫＳ－１４３０Ｖ：東洋紡績（株）社製、ポリエステル樹脂、平均分子量１２，０００、水酸基価１１ｍｇＫＯＨ／ｇ、ガラス転移点１℃。
【００９７】
（注１１）アルミペーストＨＲ－８８０１：旭化成メタルズ株式会社、商品名、アルミニウムフレーク顔料、平均粒子径１６μｍ。
【００９８】
（注１２）アルミペーストＭＣ－６６６：旭化成メタルズ株式会社、商品名、アルミニウムフレーク顔料、平均粒子径２０μｍ。
【００９９】
（注１３）アルペースト７６２０ＮＳ：東洋アルミニウム社製、商品名、アルミニウムフレーク顔料、平均粒径１９．４μｍ。
【０１００】
（注１４）アルミペーストＭＲ－９０００（旭化成メタルズ株式会社、商品名、アルミニウムフレーク顔料、平均粒子径１０μｍ。
【０１０１】
（注１５）テクポリマー ＭＢ３０Ｘ－２０：積水化成品工業社製、アクリル系樹脂微粒子、平均粒子径２０μｍ。
【０１０２】
（注１６）テクポリマー ＭＢＸ－１２：積水化成品工業社製、アクリル系樹脂微粒子、平均粒子径１２μｍ。
【０１０３】
（注１７）テクポリマー ＭＢＸ－１５：積水化成品工業社製、アクリル系樹脂微粒子、平均粒子径１５μｍ。
【０１０４】
（注１８）テクポリマー ＭＢＸ－２０：積水化成品工業社製、商品名、アクリル系樹脂微粒子、平均粒子径２０μｍ。
【０１０５】
（注１９）Ｄｉａｓｐｈｅｒｅ ＭＰＢ－Ｘ１０：ＫＯＬＯＮ社製、商品名、アクリル

系樹脂微粒子、平均粒子径１０μｍ。

【０１０６】

（注２０）サイロイド１６１Ｗ：ＧＲＡＣＥ　ＧＭＢＨ社製、商品名、有機処理されたシリカ粉末、吸油量１７０ｍｌ／１００ｇ。

【０１０７】

（注２１）ＣＹＡＳＯＲＢＵＶ－１１６４Ｌ：チバガイギー社製、商品名、紫外線吸収剤。

【０１０８】

（注２２）チヌビン１２３：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、商品名、光安定性。

【０１０９】

比較製造例３　　クリヤ塗料Ｎｏ．１３の製造例

バイロンＫＳ－１４３０Ｖ（注１０）８０部（固形分）、サイメル３０３（注３参照）を２０部（固形分）、アルミペーストＭＲ－８８０１（注１１）０．５部（固形分）、テクポリマー　ＭＢＸ－３０（注２７）を１０部（固形分）、ネイキュア５２２５（注４）を０．３部（固形分）、サイロイド１６１Ｗ（注２０）を６部、ＣＹＡＳＯＲＢＵＶ－１１６４Ｌ（注２１）２部、チヌビン１２３（注２２）１部を混合し、有機溶剤（シクロヘキサノン／スワゾール１５００４０／６０の混合溶剤）で希釈して、粘度１１０秒（フォードカップ＃４、２５℃）のクリヤ塗料Ｎｏ．１３を得た。

【０１１０】

比較製造例４～１７　　クリヤ塗料Ｎｏ．１４～Ｎｏ．２５の製造例

表３の配合内容とする以外は、比較製造例３と同様にして、クリヤ塗料Ｎｏ．１４～Ｎｏ．２５を得た。

【０１１１】

【表３】

表3

			比較製造例3	比較製造例4	比較製造例5	比較製造例8	比較製造例9	比較製造例10	比較製造例11	比較製造例12	比較製造例13	比較製造例14	比較製造例15	比較製造例16	比較製造例17
クリヤ塗料			No. 13	No. 14	No. 15	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19	No. 20	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24	No. 25
(c1)成分	バイロンKS－1430V	(注10)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	製造例2で得たポリエステル樹脂溶液														
(c2)成分	サイメル303	(注3)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(c3)成分	アルミペーストHR－8801	(注11)	0.5	0.5	15	4	4								
	アルミペーストMF－20	(注23)						4	4	4	4	4			
	アルミペーストCR－9800RM	(注24)											4		
	アルペースト7220NS	(注25)												4	
	アルペースト7410NS	(注26)													4
(c4)成分	テクポリマー MB30X－20	(注15)	10	10	10		15								
	テクポリマー MBX－30	(注27)						10					10	10	10
	テクポリマー MBX－50	(注28)							10						
	テクポリマー MB30X－5	(注29)								10					
	テクポリマー MBXR－8N	(注30)									10				
	アフロンルブリカント150J	(注31)										10			
硬化触媒	ネイキュア5225	(注4)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
顔料	サイロイド161W	(注20)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
その他の成分	CYASORBUV－1164L	(注21)	2												
	チヌビン123	(注22)	1												

数字は固形分を表す

【０１１２】

（注２３）アルミペーストＭＦ－２０：旭化成メタルズ株式会社、商品名、アルミニウ

ムフレーク顔料、平均粒子径２５μｍ。
【０１１３】
（注２４）アルミペーストＣＲ－９８００ＲＭ：旭化成メタルズ株式会社、商品名、アルミニウムフレーク顔料、平均粒子径８μｍ。
【０１１４】
（注２５）アルペースト７２２０ＮＳ：東洋アルミニウム社製、商品名、アルミニウムフレーク顔料、平均粒径２５μｍ。
【０１１５】
（注２６）アルペースト７４１０ＮＳ：東洋アルミニウム社製、商品名、アルミニウムフレーク顔料、平均粒径２８μｍ。
【０１１６】
（注２７）テクポリマー ＭＢＸ－３０：積水化成品工業社製、アクリル系樹脂微粒子、平均粒子径３０μｍ。
【０１１７】
（注２８）テクポリマー ＭＢＸ－５０：積水化成品工業社製、アクリル系樹脂微粒子、平均粒子径５０μｍ。
【０１１８】
（注２９）テクポリマー ＭＢ３０Ｘ－５：積水化成品工業社製、アクリル系樹脂微粒子、平均粒径５μｍ。
（注３０）テクポリマー ＭＢＸＲ－８Ｎ：積水化成品工業社製、アクリル系樹脂微粒子平均粒径８μｍ。
【０１１９】
（注３１）アフロンルプリカント１５０Ｊ：旭硝子社製、ポリテトラフルオロエチレン、平均粒子径９μｍ。
【０１２０】
実施例１
製造例１で得た「プライマー塗装金属板」上に、製造例３で得た中塗り塗料Ｎｏ．１をロールコーターにて乾燥膜厚２０μｍとなるように塗装し、素材到達最高温度が１９０℃で６０秒間焼き付けて硬化塗膜を得た。
次いで、上記硬化塗膜上に、クリヤ塗料Ｎｏ．１をロールコーターにて乾燥膜厚１５μｍとなるように塗装し、素材到達最高温度が２３０℃で６０秒間焼き付けて複層塗膜Ｎｏ．１を得た。
【０１２１】
実施例２～１４
表４の塗料内容及び加熱硬化条件とする以外は、実施例１と同様の操作にて複層塗膜Ｎｏ．２～Ｎｏ．１４を得た。併せて、下記の試験条件に従った試験を行ったので結果を示す。
【０１２２】

【表４】

表４

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
複層塗膜			No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14
被塗物	溶融亜鉛メッキ鋼板															
プライマー塗装:A	KPカラー８５１０プライマー数値(膜厚 μm)		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	(℃)－30秒間 加熱乾燥		220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
中塗り塗料:B	中塗り塗料		No. 1	No. 2	No. 3	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1
	膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(℃)－60秒間 加熱乾燥		190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
クリヤ塗料:C	クリヤ塗料		No. 1	No. 1	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
	膜厚(μm)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(℃)－60秒間 加熱乾燥		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
塗面外観		(注32)	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
耐傷付性(鉛筆硬度)		(注33)	3H	2H	2H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H
加工性	(注29)	0T	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		2T	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐候性	光沢保持率(%)	(注35)	90	90	90	70	90	80	80	80	80	80	50	80	80	80
	耐膜厚減耗性 (μm)	(注36)	1.0	1.0	1.0	2.8	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	3.5	3.5	2.8
耐食性		(注37)	○	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性		(注38)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐薬品性(耐酸性雨)		(注39)	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
クリヤ塗膜の光線透過率(%)		(注40)	1.0>	1.0>	1.0>	1.0>	1.0>	8	8	8	8	8	13	9.5	9.2	5

【０１２３】

比較例１～１３

表５の塗料内容及び加熱硬化条件とする以外は、実施例１と同様の操作にて複層塗膜Ｎｏ．１５～Ｎｏ．２９を得た。併せて、下記の試験条件に従った試験を行ったので結果を示す。

【０１２４】

【表５】

表５

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
複層塗膜			No. 15	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19	No. 20	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24	No. 25	No. 26	No. 27	No. 28	No. 29
被塗物	溶融亜鉛メッキ鋼板																
プライマー塗装:A	KPカラー８５１０プライマー数値(膜厚 μm)		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	(℃)－30秒間 加熱乾燥		220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
中塗り塗料:B	中塗り塗料		No. 4	No. 4	No. 4	No. 4	No. 4	No. 4	No. 4	No. 5	No. 5	No. 5	No. 5	No. 5	No. 5	No. 5	No. 5
	膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(℃)－60秒間 加熱乾燥		190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
クリヤ塗料:C	クリヤ塗料		No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19	No. 20	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24
	膜厚(μm)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(℃)－60秒間 加熱乾燥		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
塗面外観		(注32)	△	△	△	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
耐傷付性(鉛筆硬度)		(注33)	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H
加工性	(注34)	0T	○	○	○	○	×	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△
		2T	○	○	○	○	△	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△
耐候性	光沢保持率(%)	(注35)	50	40	70	60	40	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	耐膜厚減耗性 (μm)	(注36)	7	8	3.1	4.5	6	5.0	4.5	3.1	4.5	3.2	3.8	4.5	3.2	3.8	3
耐食性		(注37)	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
密着性		(注38)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐薬品性(耐酸性雨)		(注39)	○	○	×	○	○	○	○	△	△	△	△	△	○	△	△
クリヤ塗膜の光線透過率(%)		(注40)	1.0>	18.0	3.0	8.0	8.0	11.2	13.5	13.8	12.8	14.2	15.3	13.7	10.5	10.7	11.0

【０１２５】

（注３２）塗膜外観：塗膜外観を肉眼で観察し、下記基準により評価した。

◎は、塗面に緻密で均一な縮み模様が発生し、ハジキ、凹み、曇りなどの塗面異常が認められない。
○は、塗面に縮み模様が発生し、ハジキ、凹み、曇りなどの塗面異常が認められないが、縮み模様の緻密さ又は均一さが上記◎のものに比べて僅かに劣る。
△は、ハジキ、凹み、曇りなどの塗面異常が認められないが、塗面に縮み模様が発生しない。
×は、塗面にハジキ、凹み、曇りなどの塗面異常が認められる。
【０１２６】
（注３３）鉛筆硬度（耐傷付き性）：試験板の塗膜について、ＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－４（１９９９）に規定する鉛筆引っかき試験を行い、塗膜の破れによる評価を行った。
【０１２７】
（注３４）加工性：２０℃の室内において、塗装板の塗膜表面を外側にして折曲げ、その内側に何も挟まずに上記塗装板を万力にて１８０度折曲する０Ｔ折曲げ加工を行ったときの折曲げ部の塗膜状態、及び０℃の室内において塗装板の塗膜表面を外側にして折曲げ、その内側に塗装板と同じ厚さのスペーサを２枚挟んで上記塗装板を万力にて１８０度折曲する２Ｔ折曲げ加工を行ったときの折曲げ部の塗膜状態を下記基準にて評価した。
◎は、塗膜にワレ、ハガレなどの異常が認められない。
○は、塗膜にワレが僅かに認められる。
△は、塗膜にワレがかなり認められる。
×は、塗膜にワレが著しく認められる。
【０１２８】
（注３５）光沢保持率（耐候性）：
ＪＩＳ　Ｂ－７５３３に規定されたサンシャインカーボンアーク灯式耐光性及び耐候性試験において、照射時間が２，０００時間となるまで試験を行った塗膜において、６０度鏡面光沢度で測定した初期光沢に対する光沢保持率（％）を調べた。
【０１２９】
（注３６）耐膜厚減耗性（耐候性）：
サンシャインウェザオメータで照射時間が２，０００時間となるまで試験を行なった塗膜の膜厚を測定し、初期膜厚との差を求めた。
【０１３０】
（注３７）耐食性：
上記（注３４）加工性、で用いた「０Ｔ折曲げ加工」に用いた試験板を塩水噴霧試験に供した。塩水噴霧試験は、ＪＩＳ　Ｚ－２３７１に準じて行い、塩水噴霧試験時間は１，０００時間とし、加工部の錆の発生程度を下記基準により評価した。
◎は、加工部に錆の発生が認められない。
○は、加工部に錆の発生が認められるが加工部の長さの１０％未満である
△は、加工部の長さの１０％以上で５０％未満に錆の発生が認められる
×は、加工部に加工部の長さの５０％以上に錆の発生が認められる。
【０１３１】
（注３８）密着性：
ＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－６（１９９９）碁盤目－テープ法に準じて、塗装板の塗膜面に素地に達するようにナイフを使用して約１ｍｍの間隔で縦、横それぞれ平行に１１本の切目を入れてゴバン目を形成し、その表面にセロハン（登録商標）粘着テープを貼着し、テープを急激に剥離した後のゴバン目塗面を下記基準にて評価した。
◎：塗膜の剥離が全く認められない
○：ナイフ傷における塗膜の一部にわずかに剥離が認められる
△：１００個のゴバン目のうち少なくともＵＶインクの全てが剥離したものが１～２０個である
×：１００個のゴバン目のうち少なくともＵＶインクの全てが剥離したものが２１個

以上である。

【０１３２】

（注３９）耐薬品性：濃度５％の硫酸水溶液に、各試験板を６０℃で３時間浸漬した後の塗面を目視で評価した。

○：塗膜にフクレ又はワレなどの異常のないもの。

△：塗膜にフクレ又はワレのいずれかが認められる 。

×：塗膜にフクレ又はワレが著しく認められる。

【０１３３】

（注４０）光線透過率：ブリキ板に所定の膜厚（１５μｍ）になるように、各クリヤ塗料を塗装する。その後２３０℃で６０秒間加熱乾燥する。次いで、アマルガム法によって塗膜を水銀を用いて剥離してクリヤ単独塗膜を作る。各々のクリヤ単独塗膜を日立自記分光光度計Ｕ－３２００（日立製作所）を用いて３００～５００ｎｍの光線透過率を測定し、透過率曲線の最小値を光線透過率（％）とした。

【産業上の利用可能性】

【０１３４】

塗膜硬度、耐候性（耐光性、耐膜厚減耗性）、耐薬品性、耐食性、加工性、意匠性（メタリック調の艶消し塗膜）に優れた塗装金属板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【０１３５】

【図１】耐候性試験前の複層塗膜の断面電子顕微鏡写真である。

【図２】耐候性試験後の複層塗膜の断面電子顕微鏡写真である。

【図３】クリヤ塗膜におけるアルミニウムが、従来品の配向状態のモデル図である。

【図４】クリヤ塗膜におけるアルミニウムが、本発明品の配向状態のモデル図である。

【符号の説明】

【０１３６】

１．クリヤ塗膜部分を示す。

２．中塗り塗膜部分を示す。

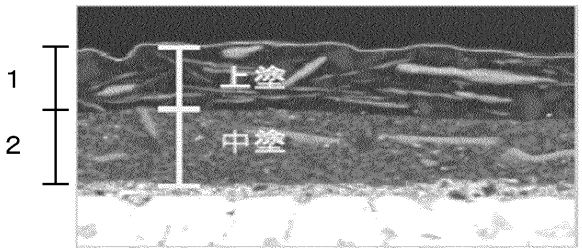
３．減耗膜厚分を示す。

４．アルミニウムの配向を示す。

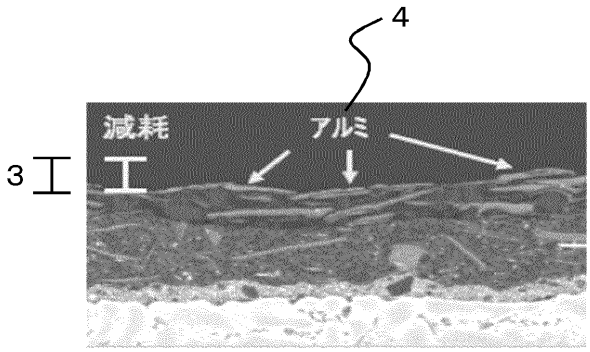
５．紫外線を示す。

６．表層で紫外線が反射していることを示す。

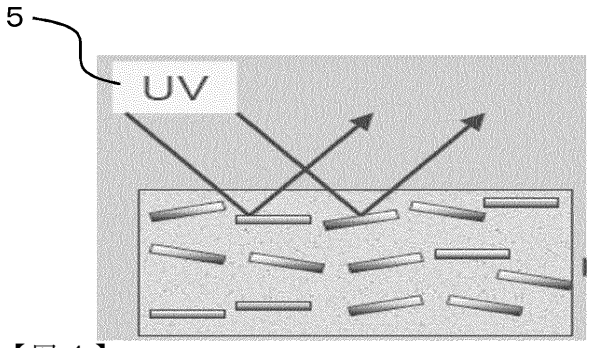
【図１】



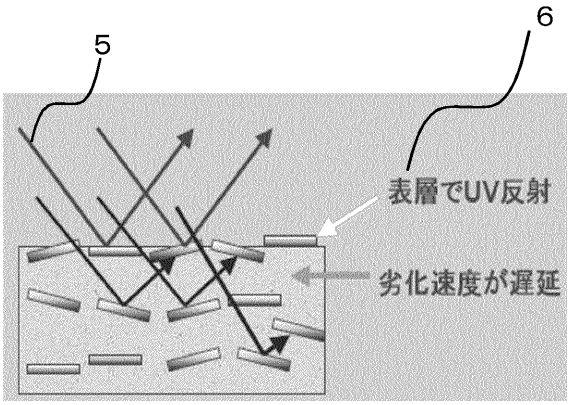
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09D 133/00	*(2006.01)*	C09D 133/00		
B05D 7/14	*(2006.01)*	B05D 7/14	J	

Fターム(参考) 4J038 CG002 DA112 DD001 GA03 HA066 HA446 NA01 NA03 NA04 NA11
NA17 PA07 PC02