

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月6日(06.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/004470 A1

(51) 国際特許分類:

C09C 1/64 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01) *C09D 7/62* (2018.01)
C09D 5/29 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/023470

(22) 国際出願日: 2021年6月21日(21.06.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-115438 2020年7月3日(03.07.2020) JP

(71) 出願人: 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社 (NIPPON PAINT AUTOMOTIVE COATINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 藪下 千聡 (YABUSHITA Chisato); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 上林 由佳 (KAMBAYASHI Yuka); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 上原 多麻美 (UEHARA Tamami); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 迫山 和哲 (SAKOYAMA Kazuaki); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COATING COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塗料組成物および塗料組成物の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a coating film which has luster of conventional metallic coating films, while being capable of taking on a pale color, and which has a unique design. A coating composition which contains a coating film-forming resin and a pigment, wherein: the pigment contains a scale-like vapor deposition metal pigment; a cured coating film of this coating composition has a sparkle intensity (Si) of 5 or more at the incident angle of 45°, a sparkle area (Sa value) of 10 or more, a graininess value (G value) of from 5 to 10, and a color saturation C* of 5 or less at the incident angle of 45° and at the light reception angle of 45°.

(57) 要約: 従来のメタリック塗膜が奏するような光輝感があり、かつ、淡色の色調をも奏する、独特な意匠の塗膜を提供すること。塗膜形成樹脂および顔料を含む塗料組成物であって、上記顔料は、鱗片状蒸着金属顔料を含み、上記塗料組成物の硬化塗膜は、入射角45°の光輝強度(Si)が5以上であり、光輝面積(Sa値)が10以上であり、粒状性値(G値)が5以上10以下であり、入射角45°受光角45°の彩度C*が5以下である、塗料組成物。

WO 2022/004470 A1

明 細 書

発明の名称：塗料組成物および塗料組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、塗料組成物および塗料組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車車体などの被塗物の表面には、種々の役割を持つ複数の塗膜を順次形成して、被塗物を保護すると同時に美しい外観および優れた意匠を付与している。このような複数の塗膜の形成方法としては、導電性に優れた被塗物上に電着塗膜などの下塗り塗膜を形成し、その上に、必要に応じた中塗り塗膜、そして上塗り塗膜を順次形成する方法が一般的である。これらの塗膜において、特に塗膜の外観および意匠を大きく左右するのは、ベース塗膜とクリヤー塗膜とからなる上塗り塗膜である。特に自動車において、車体上に形成されるベース塗膜とクリヤー塗膜とからなる上塗り塗膜の外観および意匠は、極めて重要である。

[0003] ベース塗膜は、いわゆるソリッドカラーといわれる、鱗片状顔料を含まない塗膜と、光輝感を有する、鱗片状顔料を含む塗膜とに大別することができる。光輝感を有する鱗片状顔料の代表的な1例として、鱗片状アルミニウム顔料が挙げられる。ベース塗膜に鱗片状アルミニウム顔料を含めることによって、金属調光沢（メタリック感）を発現させることができる。

[0004] 近年、自動車塗装の分野では、高い意匠性を有する塗膜の開発が行われている。これは、消費者が、いわゆるソリッドカラーよりも、高級感を感じる光輝感の見える塗色を好む傾向があるためである。さらに、消費者の好みの多様化および独自性志向により、単なる光輝感だけではなく、従来の光輝感と比べてより輝度が高い塗膜などといった、より独特な意匠が求められている。

[0005] WO 2019/131957号明細書（特許文献1）には、バインダー成分（A）、平均粒子径（ d_{50} ）が $18 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内である鱗片状ア

ルミニウム顔料（Ｂ）及び平均粒子径（ d_{50} ）が $8 \sim 30 \mu m$ の範囲内である鱗片状アルミニウム顔料以外の鱗片状顔料（Ｃ）を含有する塗料組成物が記載される。この塗料組成物を用いることによって、高い粒子感を持ち、かつメタリックムラの発生が抑制された塗膜を形成することができると記載される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：WO 2019／131957号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献1には、特定の鱗片状アルミニウム顔料（Ｂ）および鱗片状アルミニウム顔料以外の鱗片状顔料（Ｃ）を併用することによって、記載の塗料組成物を用いることによって、高い粒子感を持ち、かつメタリックムラの発生が抑制された塗膜を形成することができると記載される。

これに対して本発明は、従来のメタリック塗膜が奏するような光輝感があり、かつ、淡色の色調をも奏する、独特な意匠の塗膜を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明は下記態様を提供する。

[1]

塗膜形成樹脂および顔料を含む塗料組成物であって、

上記顔料は、鱗片状蒸着金属顔料を含み、

上記塗料組成物の硬化塗膜は、入射角 45° の光輝強度（ S_i ）が5以上であり、光輝面積（ S_a 値）が10以上であり、粒状性値（ G 値）が5以上10以下であり、

入射角 45° 受光角 45° の彩度 C^* が5以下である、
塗料組成物。

[2]

上記硬化塗膜のフリップフロップ値が1.1以上2未満である、[1]の塗料組成物。

[3]

上記鱗片状蒸着金属顔料は、第1の保護層、蒸着金属層および第2の保護層をこの順で有し、

上記鱗片状蒸着金属顔料は、平均粒子径が10～150 μm であり、平均厚さが0.5～10 μm であり、アスペクト比が5～50である、[1]または[2]の塗料組成物。

[4]

上記第1の保護層および上記第2の保護層の各層は、平均厚さがそれぞれ0.5～3 μm であり、

上記蒸着金属層の平均厚さが5～100nmである、[3]の塗料組成物。

[5]

上記第1の保護層および第2の保護層はそれぞれ、シリコン成分を含む、[3]または[4]の塗料組成物。

[6]

上記蒸着金属層はアルミニウムを含む、[3]～[5]いずれかの塗料組成物。

[7]

塗料組成物中に含まれる上記鱗片状蒸着金属顔料の量は、塗膜形成樹脂の樹脂固形分100質量部に対して0.1～40質量部の範囲内である、[1]～[6]いずれかの塗料組成物。

[8]

硬化塗膜の製造方法であって、[1]～[7]いずれかの塗料組成物を被塗物に塗装し、その後、加熱硬化させる工程、を包含し、

上記硬化塗膜は、入射角45°の光輝強度(Si)が5以上であり、光輝

面積（S_a値）が10以上であり、粒状性値（G値）が5以上10以下であり、入射角45° 受光角45° の彩度C*が5以下である、
製造方法。

[9]

[1]～[7] いずれかの塗料組成物の硬化塗膜を有する物品。

発明の効果

[0009] 上記塗料組成物を用いることによって、従来のメタリック塗料組成物によって形成された塗膜と比べてより輝度が高い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

[0010] 上記塗料組成物は、塗膜形成樹脂および顔料を含む。ここで上記顔料は鱗片状蒸着金属顔料を含むこと、そして上記塗料組成物の硬化塗膜は、入射角45° の光輝強度（S_i）が5以上であり、光輝面積（S_a値）が10以上であり、粒状性値（G値）が5以上10以下であり、彩度C*が5以下であること、を特徴とする。以下、塗料組成物中に含まれる各成分について記載する。

[0011] 顔料

上記塗料組成物は顔料を含み、そして上記顔料は鱗片状蒸着金属顔料を含むことを特徴とする。上記顔料は、必要に応じて、鱗片状蒸着金属顔料以外の他の顔料を含んでもよい。他の顔料として、例えば、着色顔料および体質顔料などが挙げられる。着色顔料として、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、黄色酸化鉄などの無機着色顔料；そして、種々の有機着色顔料、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料；アゾレッド、アゾイエロー、アゾオレンジなどのアゾ系顔料；キナクリドンレッド、シンカシャレッド、シンカシャマゼンタなどのキナクリドン系顔料；ペリレンレッド、ペリレンマルーンなどのペリレン系顔料；カルバゾールバイオレット、アントラピリジン、フラバンスロンイエロー、イソインドリンイエロー、インダスロンブルー、ジブロムアンザスロンレッド、アントラキノンレッド、ジケトピロロピロールなど、が挙げら

れる。体質顔料として、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルクなどを挙げることができる。上記顔料はさらに、必要に応じて防錆顔料を含んでもよい。

[0012] また必要に応じて、顔料として、鱗片状蒸着金属顔料以外の鱗片状金属顔料を含んでもよい。このような顔料として、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、スズ、酸化アルミニウムおよびこれらの合金などの金属製光輝性顔料（粉砕型金属製光輝性顔料）、干渉マイカ顔料、ホワイトマイカ顔料、グラファイト顔料、ガラスフレーク顔料などが挙げられる。

[0013] 上記顔料が含まれる場合は、本発明の効果を損なわない範囲で含むことを条件とする。上記顔料は、本発明の効果を損なわない範囲で含むことを条件として、樹脂固形分100質量部に対して例えば0.1～30質量部の範囲で含んでもよい。

[0014] 鱗片状蒸着金属顔料

上記鱗片状蒸着金属顔料は、蒸着金属層を有する鱗片状顔料である。上記鱗片状蒸着金属顔料は、第1の保護層、蒸着金属層および第2の保護層をこの順で有する顔料が好ましい。

[0015] 上記鱗片状蒸着金属顔料は、例えば、樹脂基材上に離型層を形成し、次いで金属層を蒸着させ、その後金属層を溶剤中で剥離し粉砕して、鱗片状粉末を含む鱗片状粉末分散液を得ることによって、製造することができる。そして、上記製造手順において、鱗片状粉末分散液に保護層形成成分を含めることによって、第1の保護層、蒸着金属層および第2の保護層をこの順に有する鱗片状蒸着金属顔料を好適に調製することができる。

[0016] 鱗片状蒸着金属顔料の調製に用いることができる上記樹脂基材として、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム、ポリカーボネート（PC）フィルムなどが挙げられる。

[0017] 上記離型層形成成分として、例えば、セルロースアセテートブチレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などの、鱗片状粉末分散液に含まれる溶剤に

対して溶解性を有する樹脂を好適に用いることができる。離型層形成成分は、当業者において通常用いることができるウェットコーティング法（例えばグラビアコーティング法）などにより、樹脂基材上に塗装して、離型層を形成することができる。離型層形成成分中に含まれる樹脂の濃度は、樹脂の種類に応じて適宜選択することができる。離型層の厚さは、乾燥膜厚として例えば30～100 nmの範囲内であるのが好ましい。

[0018] 上記離型層に蒸着させる金属として、例えば、アルミニウム、銅、金、銀、銅、亜鉛、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロム、ステンレス、およびこれらの混合物、合金（例えば真鍮など）などが挙げられる。上記金属として、入手容易性および取扱い容易性の点などから、アルミニウムを好適に用いることができる。

[0019] 金属層は、当業者において通常用いることができるドライコーティング法（例えば、スパッタリング、真空蒸着など）により形成することができる。蒸着条件などは、金属の種類などに応じて適宜選択することができる。金属層の厚みは、5～100 nmの範囲内であるのが好ましく、20～75 nmの範囲内であるのがより好ましい。

[0020] 金属層を溶剤中で剥離させるのに用いることができる溶剤は、上記離型層を少なくとも部分的に溶解させることができる溶剤である。溶剤として、例えば、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、アセトンなどのケトン系溶剤などを好適に用いることができる。金属層の剥離は、離型層および金属層が形成された樹脂基材を溶剤中に浸漬し、樹脂基材表面に積層されている金属層を、例えばドクターブレードなどを用いて掻き取ることによって行うことができる。

[0021] 上記金属層を溶剤中で粉砕する方法として、当業者において通常用いることができる湿式粉砕方法が挙げられる。例えば、超音波ホモジナイザーを用いた粉砕であってよく、また、粗粉砕をホモミキサーで粗粉砕し、高圧ホモジナイザーで微粉砕する手法であってもよい。ここでの粉砕は、得られる鱗片状蒸着金属顔料の平均粒子径（平均長径）が10～150 μm の範囲内と

なるように行うのが好ましい。

[0022] 本明細書において、鱗片状蒸着金属顔料の平均粒子径（平均長径）の測定は、鱗片状蒸着金属顔料を、形状解析レーザーマイクロスコプ（例えばキーエンス社製 VK-X 250 など）を用いて観察し、任意に選択した 100 個の顔料の最大長さ（長径）の数平均値を求めることによって測定することができる。

[0023] 上記粉砕後の状態は、粉砕された蒸着金属層が鱗片状となって分散された分散液の状態である。この分散液に、保護層形成成分を含めることによって、鱗片状の蒸着金属層に保護層を設けることができる。これにより、第 1 の保護層、蒸着金属層および第 2 の保護層をこの順に有する鱗片状蒸着金属顔料を好適に調製することができる。

[0024] 上記保護層形成成分として、例えば、シランカップリング剤、シロキサン化合物などが好適に用いることができる。シランカップリング剤として例えば、エポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基からなる群から選択される 1 種またはそれ以上の有機官能基を有するシランカップリング剤を用いるのが好ましく、エポキシ基を有するシランカップリング剤を用いるのがより好ましい。シロキサン化合物として例えば、カルボキシル基含有シロキサン化合物などが挙げられる。これらは 1 種のみを用いてもよく、2 種またはそれ以上を併用してもよい。なお、上記手順により保護層を形成する場合は、保護層中に、離型剤の樹脂成分（例えばセルロースアセートブチレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂など）が含まれてもよい。上記手順によって、第 1 の保護層、蒸着金属層および第 2 の保護層をこの順に有する鱗片状蒸着金属顔料であって、第 1 の保護層および第 2 の保護層それぞれがシリコン成分を含む顔料を好適に調製することができる。

[0025] 上記保護層形成において、必要に応じて着色を行ってもよい。例えば、保護層形成成分としてシランカップリング剤を用いて、さらに有機着色顔料を分散液中に含めることによって、着色保護層を形成することができる。有機着色顔料として、上述の有機着色顔料を用いることができる。有機着色顔料

としてより具体的には、縮合環化合物など多環顔料（例えばフタロシアニン顔料など）、窒素原子同士の二重結合を有するアゾ顔料などが挙げられる。このような有機着色顔料を用いることによって、第1の保護層および第2の保護層それぞれがシリコン成分を含み、そして上記保護層が着色された鱗片状蒸着金属顔料を得ることができる。

[0026] 上記鱗片状蒸着金属顔料は、第1の保護層、蒸着金属層および第2の保護層をこの順で有する顔料が好ましく、ここで上記第1の保護層および第2の保護層の各層は、平均厚さがそれぞれ0.5～3 μm であるのが好ましい。第1の保護層および第2の保護層の各層の平均厚さは、保護層形成成分の濃度を好適な範囲に調整することによって行うことができる。例えば、分散液中に含まれる保護層形成成分の濃度を、分散液中に含まれる金属層の質量100質量部に対して0.1～5質量部の範囲で調整する方法などが挙げられる。

[0027] 上記鱗片状蒸着金属顔料は、平均厚さが0.5～10 μm であるのが好ましい。鱗片状蒸着金属顔料の平均厚さは、鱗片状蒸着金属顔料を含む塗膜を形成し、得られた塗膜の断面を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定して、測定値の平均値を求めることによって測定することができる。

[0028] 上記鱗片状蒸着金属顔料は、アスペクト比が5～50の範囲内であるのが好ましい。

[0029] 上記鱗片状蒸着金属顔料として市販品を用いてもよい。市販品として例えば、尾池工業社製エルジーneoシリーズ（例えば#200、#325、#500など）が挙げられ、特に好適なものとして、エルジーneo Extra Whiteシリーズが挙げられる。市販品として、上記手法と同様の手法で製造される他の市販品を用いてもよい。

[0030] 塗料組成物中に含まれる上記鱗片状蒸着金属顔料の量は、樹脂固形分100質量部に対して0.1～40質量部の範囲内であるのが好ましく、1～40質量部の範囲内であるのがより好ましく、3～40質量部の範囲内であるのがより好ましい。

[0031] 塗膜形成樹脂

上記塗料組成物は塗膜形成樹脂を含む。塗膜形成樹脂として例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。上記塗料組成物は、水性塗料組成物であってもよく、溶剤型塗料組成物であってもよい。

[0032] 上記塗料組成物が水性塗料組成物である場合は、塗膜形成樹脂として例えば、アクリル樹脂エマルジョン（アクリルシリコン樹脂エマルジョン、アクリルウレタン樹脂エマルジョンなども含む）、アクリル樹脂ディスパージョン（アクリルシリコン樹脂ディスパージョン、アクリルウレタン樹脂ディスパージョンなども含む）、水溶性アクリル樹脂、ポリエステル樹脂ディスパージョン、ポリウレタン樹脂ディスパージョン、エポキシ樹脂ディスパージョンなどを含むのが好ましい。これらの樹脂は1種のみを単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。上記樹脂は、当業者において通常用いられる方法により調製することができる。上記樹脂として市販品を用いてもよい。

[0033] 好ましい態様として例えば、アクリル樹脂エマルジョンおよび水溶性アクリル樹脂のうちいずれかまたは両方を用いる態様、アクリル樹脂エマルジョン、水溶性アクリル樹脂およびポリエステル樹脂ディスパージョンを用いる態様、アクリル樹脂エマルジョン、水溶性アクリル樹脂およびポリウレタン樹脂ディスパージョンを用いる態様などが挙げられる。

[0034] アクリル樹脂エマルジョンは、例えば、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の乳化重合によって調製することができる。アクリル樹脂エマルジョンの調製に用いられる好ましい α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとして、例えば、（メタ）アクリル酸エステル、酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーおよび水酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーが挙げられる。

[0035] 上記（メタ）アクリル酸エステルとして、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブ

チル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ)アクリル酸ジヒドロシクロペンタジエニルなどが挙げられる。なお、本明細書において(メタ)アクリル酸エステルとはアクリル酸エステルとメタアクリル酸エステルとの両方を意味するものとする。

[0036] 酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、イソクロトン酸、 α -ハイドロ ω -(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ)ポリ(オキシ(1-オキソ-1,6-ヘキサンジイル))、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、3-ビニルサリチル酸、3-ビニルアセチルサリチル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、p-ヒドロキシスチレン、2,4-ジヒドロキシ-4'-ビニルベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0037] 水酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとして、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、アリルアルコール、メタリルアルコール、および、これらと ϵ -カプロラクトンとの付加物などが挙げられる。これらの中で好ましいものは、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、および、これらと ϵ -カプロラクトンとの付加物である。

[0038] 上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物はさらに、その他の α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを用いてもよい。その他の α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとしては、重合性アミド化合物、重合性芳香族化合物、重合性ニトリル、重合性アルキレンオキシド化合物、多官能ビニル化合物、重合

性アミン化合物、 α -オレフィン、ジエン、重合性カルボニル化合物、重合性アルコキシシリル化合物、重合性のその他の化合物を挙げることができる。上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマーは目的に併せて、必要に応じて種々選択することができる。

[0039] アクリル樹脂エマルションは、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して調製することができる。乳化重合は、特に限定されず、通常の方法を用いて行うことができる。具体的には、例えば、水、または必要に応じてアルコール、エーテル（例えば、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルなど）などのような有機溶媒を含む水性媒体中に乳化剤を溶解させ、加熱攪拌下、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物および重合開始剤を滴下することにより行うことができる。乳化剤と水とを用いて予め乳化した α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物を同様に滴下してもよい。

[0040] 上記重合開始剤、乳化剤は、当業者に通常使用されているものを用いることができる。必要に応じて、ラウリルメルカプタンのようなメルカプタンおよび α -メチルスチレンダイマーなどのような連鎖移動剤を用いて分子量を調節してもよい。反応温度、反応時間などは、当業者に通常用いられる範囲で適宜選択することができる。反応により得られたアクリル樹脂エマルションは、必要に応じて塩基で中和してもよい。

[0041] 上記アクリル樹脂エマルションは、数平均分子量の下限が3000であることが好ましい。また、上記アクリル樹脂エマルションは、水酸基価（固形分水酸基価）が下限20mg KOH/g 上限180mg KOH/gを有することが好ましく、酸価（固形分酸基価）が下限1mg KOH/g 上限80mg KOH/gであることが好ましい。

[0042] 本明細書において数平均分子量は、ポリスチレンを標準とするGPC法において決定される値である。本明細書において酸価および水酸基価は、JISの規定に基づいて、調製に用いられるモノマー組成から算出される値である。

- [0043] 水溶性アクリル樹脂は、例えば、上記アクリル樹脂エマルションの調製に用いることができる α , β -エチレン性不飽和モノマーを含むモノマー混合物を溶液重合し、塩基性化合物により水溶化することにより調製することができる。アクリル樹脂ディスパージョンは、例えば、上記アクリル樹脂エマルションの調製に用いることができる α , β -エチレン性不飽和モノマーを含むモノマー混合物を溶液重合し、塩基性化合物でディスパージョン化することにより、調製することができる。
- [0044] ポリエステル樹脂ディスパージョンは、例えば、多価アルコール成分と多塩基酸成分とを縮合し、塩基性化合物でディスパージョン化することにより、調製することができる。ポリウレタン樹脂ディスパージョンは、例えば、ポリオール化合物と、分子内に活性水素基と親水基を有する化合物と、有機ポリイソシアネートとを、必要により鎖伸長剤および重合停止剤を用いてポリマー化し、得られたポリマーを水中に溶解または分散することによって、調製することができる。
- [0045] 上記塗料組成物が水性塗料組成物である場合は、上記塗膜形成樹脂に対して反応する硬化剤を用いるのが好ましい。硬化剤として、メラミン樹脂、ブロックイソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、金属イオンなどを用いることができる。これらは1種のみを単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。上記成分は、当業者において通常用いられる方法により調製することができる。上記成分として市販品を用いてもよい。硬化剤として、メラミン樹脂およびブロックイソシアネート化合物のいずれかまたは両方を用いるのがより好ましい。
- [0046] メラミン樹脂は、水溶性メラミン樹脂および／または非水溶性メラミン樹脂を用いることができる。メラミン樹脂は、メラミン核（トリアジン核）の周囲に3個の窒素原子を介して水素原子または置換基（アルキルエーテル基、メチロール基など）が結合した構造を含む。上記メラミン樹脂は、一般的には、複数のメラミン核が互いに結合した多核体により構成されるものであ

る。一方で上記メラミン樹脂は1個のメラミン核からなる単核体であってもよい。

[0047] 上記メラミン樹脂として市販品を用いてもよい。市販品の具体例として、例えば、A l l n e x社製のサイメルシリーズ（商品名）、具体的には、サイメル202、サイメル204、サイメル211、サイメル232、サイメル235、サイメル236、サイメル238、サイメル250、サイメル251、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；および、三井化学社製のユーバン（商品名）シリーズなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0048] ブロックイソシアネート化合物は、トリ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、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどからなるポリイソシアネートに、活性水素を有するブロック剤を付加させることによって、調製することができる。このようなブロックイソシアネート樹脂は、加熱によりブロック剤が解離してイソシアネート基が発生し、上記樹脂成分中の官能基と反応して硬化する。

[0049] 硬化剤の量は、上記塗膜形成樹脂の固形分100質量部に対して、5～100質量部であることが好ましく、10～80質量部であるのがより好ましい。

[0050] 水性塗料組成物は、上記成分に加えて、当業者において通常用いられる添加剤、例えば、表面調整剤、粘性制御剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、消泡剤などを含んでもよい。例えば粘性制御剤を用いることによって、チクソトロピー性を付与することができ、塗装作業性を調整することができる。粘性制御剤として、例えば、架橋あるいは非架橋の樹脂粒子、脂肪酸アミドの膨潤分散体、アミド系脂肪酸、長鎖ポリアミノアミドのリン酸塩などのポリアミド系のもの、酸化ポリエチレンのコロイド状膨潤分散体

などのポリエチレン系などのもの、有機酸ス멕タイト粘土、モンモリロナイトなどの有機ベントナイト系のものなどを挙げることができる。これらの添加剤を用いる場合は、当業者において通常用いられる量で用いることができる。

[0051] 上記水性塗料組成物は、上記成分に加えて、さらにリン酸基含有有機化合物を含んでもよい。リン酸基含有有機化合物が含まれることによって、顔料の分散性が向上するなどの利点がある。さらに、例えば塗膜形成時において、上記鱗片状蒸着金属顔料の配向性を良好に制御することができるなどの利点がある。

[0052] 上記水性塗料組成物は、溶媒として、水、そして必要に応じた水溶性または水混和性有機溶媒を含んでもよい。

[0053] 上記水性塗料組成物の製造は、上記鱗片状蒸着金属顔料、塗膜形成樹脂、硬化剤、そして必要に応じた他の顔料、リン酸基含有有機化合物および添加剤などを、ディスパー、ホモジナイザー、ニーダーなどを用いて混練・分散するなどの当業者において通常用いられる方法で製造することができる。上記製造方法において、例えば、鱗片状蒸着金属顔料および必要に応じたリン酸基含有有機化合物を予め調製し、混合するのが好ましい。

[0054] 上記塗料組成物が溶剤型塗料組成物である場合は、塗膜形成樹脂として例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂（ウレタン変性ポリエステル樹脂なども含む）などが挙げられる。これらの樹脂は1種のみを単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。

[0055] アクリル樹脂は、例えば、 α , β -エチレン性不飽和モノマーを含むモノマー混合物を、溶液重合を行うことにより調製することができる。上記アクリル樹脂は、数平均分子量が1000～20000であるのが好ましい。上記アクリル樹脂はまた、酸価（固形分酸価）が1～80 mg KOH/gであるのが好ましく、10～45 mg KOH/gであるのがより好ましい。また、水酸基価（固形分水酸基価）が10～200 mg KOH/gであるのが好ましい。

- [0056] アクリル樹脂として市販品を用いてもよい。市販品として、例えば、三菱レイヨン社製のダイヤナールHRシリーズなどが挙げられる。
- [0057] アクリル樹脂の量は、塗料樹脂固形分質量（塗膜形成成分の固形分質量）を基準にして30～80質量%であるのが好ましく、35～70質量%であるのがより好ましい。
- [0058] 上記ポリエステル樹脂として、例えば水酸基含有ポリエステル樹脂を用いることができる。水酸基含有ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸および／または酸無水物などの酸成分と多価アルコールとを重縮合することによって調製することができる。
- [0059] 上記塗料組成物が溶剤型塗料組成物である場合は、上記塗膜形成樹脂に対して反応する硬化剤を用いるのが好ましい。硬化剤として、メラミン樹脂、ブロックイソシアネート化合物などを用いることができる。これらは1種のみを単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。上記成分は、当業者において通常用いられる方法により調製することができる。上記成分として市販品を用いてもよい。
- [0060] 上記硬化剤は、メラミン樹脂を含むのが好ましい。メラミン樹脂としては、特に限定されるものではなく、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、メチル・ブチル混合型メラミン樹脂などを用いることができる。例えばA I I n e x社から市販されているサイメルシリーズ、三井化学社から市販されているユーバンシリーズなどが挙げられる。メラミン樹脂の量は、塗料樹脂固形分質量（塗膜形成成分の固形分質量）を基準にして10～50質量%であるのが好ましく、15～40質量%であるのがより好ましい。
- [0061] 上記硬化剤はさらに、ブロックイソシアネート化合物を含むのが好ましい。ブロックイソシアネート化合物は、ポリイソシアネートに、活性メチレン基を有する化合物、ケトン化合物またはカプロラクタム化合物などのブロック化合物を付加反応させることによって調製することができる。ブロックイソシアネート化合物として市販品を用いてもよい。市販品として、例えば、旭化成社製のデュラネートシリーズ、住化コベストロウレタン社製のスミジ

ュールシリーズなどが挙げられる。

[0062] 塗料組成物に含まれるブロックイソシアネート化合物の量は、塗料樹脂固形分質量（塗膜形成成分の固形分質量）を基準にして10～30質量%であるのが好ましく、15～25質量%であるのがより好ましい。

[0063] 溶剤型塗料組成物は、上記成分に加えて、当業者において通常用いられる添加剤、例えば、硬化触媒、表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤など、当業者において通常用いられる添加剤などを含んでもよい。

[0064] 溶剤型塗料組成物は、塗装時に、有機溶剤を用いて希釈することによって、固形分濃度および粘度を適宜調整することができる。用いることができる有機溶媒として、例えば、エステル系溶剤、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族系溶剤などが挙げられる。

[0065] 上記溶剤型塗料組成物は、上記成分に加えて、さらにリン酸基含有有機化合物を含んでもよい。リン酸基含有有機化合物が含まれることによって、顔料の分散性が向上するなどの利点がある。さらに、例えば塗膜形成時ににおいて、上記鱗片状蒸着金属顔料の配向性を良好に制御することができるなどの利点がある。

[0066] 上記溶剤型塗料組成物の製造は、上記鱗片状蒸着金属顔料、塗膜形成樹脂、硬化剤、そして必要に応じた他の顔料、リン酸基含有有機化合物および添加剤などを、ディスパー、ホモジナイザー、ニーダーなどを用いて混練・分散するなどの当業者において通常用いられる方法で製造することができる。上記製造方法において、例えば、鱗片状蒸着金属顔料および必要に応じたリン酸基含有有機化合物および／または顔料分散剤を含むペーストを予め調製し、混合するのが好ましい。

[0067] 塗膜形成

上記塗料組成物を塗装する対象である被塗物は、特に限定されず、例えば、金属、プラスチック、発泡体などを挙げることができる。上記塗料組成物は、特に金属および鋳造物に有利に用いることができ、電着塗装可能な金属

に対して特に好適に用いることができる。このような金属としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、スズ、亜鉛などおよびこれらの金属を含む合金が挙げられる。これらの被塗物は、成型物であってもよい。成型物の具体例として、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バスなどの自動車車体およびその部品などが挙げられる。上記金属などの被塗物は、電着塗装する前に、予めリン酸系化成処理剤、ジルコニウム系化成処理剤などで化成処理するのがより好ましい。必要に応じた化成処理がなされた被塗物上に硬化電着塗膜が形成されているのが好ましい。硬化電着塗膜の形成に用いられる電着塗料組成物として、カチオン型およびアニオン型の何れも使用することができる。電着塗料組成物としてカチオン電着塗料組成物を用いることによって、より防食性に優れた塗膜を形成することができるため好ましい。

[0068] 上記被塗物はさらに必要に応じて、硬化電着塗膜の上に中塗り塗膜が形成されてもよい。中塗り塗膜の形成には中塗り塗料組成物が用いられる。中塗り塗料組成物として、例えば、塗膜形成性樹脂、硬化剤、有機計および／または無機系の各種着色成分および体質顔料などを含む塗料組成物を用いることができる。塗膜形成性樹脂および硬化剤は、特に限定されるものではなく、具体的には、上記水性塗料組成物で挙げた塗膜形成性樹脂および硬化剤などを用いることができる。中塗り塗料組成物の塗膜形成樹脂として、得られる中塗り塗膜の諸性能などの観点から、アクリル樹脂および／またはポリエステル樹脂と、アミノ樹脂および／またはイソシアネートとの組み合わせが好適に用いられる。

[0069] 上記中塗り塗料に含まれる着色成分としては、例えば、カーボンブラックと二酸化チタンとを主とした着色成分（グレー系中塗り塗料組成物）、二酸化チタンを主とした着色成分（ホワイト系中塗り塗料組成物）、そして、上塗りベース塗膜の色相と類似する色相を呈する着色成分（いわゆるカラー中塗り塗料組成物）などが挙げられる。

[0070] 上記塗料組成物は、塗料分野において一般的に用いられる手法によって、被塗物に対して塗装することができる。塗装方法として例えば、エアスプレ

ー塗装、エアレススプレー塗装、静電スプレー塗装、エアー静電スプレー塗装による多ステージ塗装（好ましくは2ステージ塗装）、エアー静電スプレー塗装と回転霧化式の静電塗装機とを組み合わせた塗装などが挙げられる。

[0071] 上記塗料組成物は、乾燥膜厚として3～20 μm の範囲内となるように塗装するのが好ましい。

[0072] 上記塗料組成物を用いた塗膜形成方法として、例えば以下の方法が挙げられる。

- ・上記塗料組成物を塗装して、加熱硬化させる方法。加熱硬化した後、必要に応じて、クリアー塗膜を設けてもよい。

- ・上記塗料組成物を塗装して、未硬化の塗膜を形成し、次いでクリアー塗料組成物を塗装して、未硬化のクリアー塗膜を形成し、得られた未硬化の塗膜を一度に加熱硬化させる方法。

- ・上記塗料組成物を塗装した後、常温で乾燥させて塗膜を形成する方法。必要に応じて、例えば反応硬化型クリアー塗料組成物を塗装して、クリアー塗膜を設けてもよい。

[0073] 上記塗料組成物を塗装して加熱硬化させる場合における加熱温度および時間は、塗料組成物の組成（水性または溶剤型）および被塗物の種類に応じて適宜選択することができる。加熱温度は例えば80～180℃の範囲、好ましくは100～160℃の範囲などで適宜選択することができる。加熱時間は、例えば5分～60分、好ましくは10分～30分の範囲などで適宜選択することができる。

[0074] 上記クリアー塗料組成物は、特に限定されず、溶剤型、水性型および粉体型のクリアー塗料組成物を挙げることができる。

[0075] 上記溶剤型クリアー塗料組成物の好ましい例としては、透明性あるいは耐酸エッチング性などの点から、アクリル樹脂および／またはポリエステル樹脂と、アミノ樹脂および／またはイソシアネートとの組み合わせ、あるいはカルボン酸／エポキシ硬化系を有するアクリル樹脂および／またはポリエステル樹脂などを挙げることができる。

- [0076] 水性型クリヤー塗料組成物の例としては、上記溶剤型クリヤー塗料組成物の例として挙げた塗膜形成性樹脂を、塩基で中和して水性化した樹脂を含有するものが挙げることができる。この中和は重合の前または後に、ジメチルエタノールアミンおよびトリエチルアミンのような3級アミンを添加することにより行うことができる。
- [0077] これらの溶剤型クリヤー塗料組成物そして水性型クリヤー塗料組成物は、塗装作業性を確保するために、粘性制御剤を含むのが好ましい。粘性制御剤は、一般にチクソトロピー性を示すものを用いることができる。粘性制御剤の例として、例えば、水性塗料組成物のところで挙げたものを用いることができる。併せて、塗料分野において一般的に用いられる添加剤を必要に応じて含んでもよい。
- [0078] 粉体型クリヤー塗料組成物としては、例えば、熱可塑性粉体塗料組成物、熱硬化性粉体塗料組成物などの、塗料分野において一般的に用いられる粉体塗料組成物を用いることができる。これらの中でも、塗膜物性などの点から、熱硬化性粉体塗料組成物が好ましい。熱硬化性粉体塗料組成物の具体例として、エポキシ系、アクリル系およびポリエステル系の粉体クリヤー塗料組成物などが挙げられる。
- [0079] クリヤー塗料組成物の塗装は、クリヤー塗料組成物の塗装形態に従った、当業者に公知の塗装方法を用いて行うことができる。上記クリヤー塗料組成物を塗装することによって形成されるクリヤー塗膜の乾燥膜厚は、一般に10～80 μ mが好ましく、20～60 μ mであることがより好ましい。
- [0080] クリヤー塗料組成物の塗装によって得られた未硬化のクリヤー塗膜を加熱硬化させることによって、硬化したクリヤー塗膜を形成することができる。クリヤー塗料組成物を、未硬化の第2ベース塗膜の上に塗装した場合は、加熱させることによって、これらの未硬化塗膜が加熱硬化することとなる。加熱硬化温度は、硬化性および得られる複層塗膜の物性の観点から、80～180℃に設定されていることが好ましく、120～160℃に設定されていることがさらに好ましい。加熱硬化時間は、上記温度に応じて任意に設定す

ることができる。加熱硬化条件として、例えば、加熱硬化温度 $120^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ で 10 分 ~ 30 分間加熱する条件などが挙げられる。

なお、塗料組成物の種類に応じて、上記塗料組成物を塗装した後、常温で乾燥させて塗膜を形成し、次いで、例えば反応硬化型クリアー塗料組成物を塗装して、クリアー塗膜を設けてもよい。

[0081] 本発明は、上記塗料組成物を塗装して形成された硬化塗膜は、入射角 45° の光輝強度 (S_i) が 5 以上であり、光輝面積 (S_a 値) が 10 以上であり、粒状性値 (G 値) が 5 以上 10 以下であり、彩度 C^* が 5 以下であることを条件とする。

上記光輝強度 (S_i) は輝きの強さを示す指標であり、数値が高いほど輝きが強いことを意味する。光輝面積 (S_a 値) は輝く部分の面積 (大きさ) を数値として示す指標である。粒状性値 (G 値) は、塗膜中の粒状性を数値化した指標である。

[0082] 本明細書において、上記光輝強度 (S_i)、光輝面積 (S_a 値) および粒状性値 (G 値) の測定は、上記塗料組成物の硬化塗膜であって膜厚 $15\ \mu\text{m}$ である塗膜を用いて測定した値をいう。より具体的には、カチオン電着塗料組成物を塗装した鋼板に、明度が 60 である硬化中塗り塗膜を形成した塗板上に、上記塗料組成物を塗膜が $15\ \mu\text{m}$ となるようにスプレー塗装し、次いでクリアー塗料組成物を膜厚が $35\ \mu\text{m}$ となるようにスプレー塗装し、その後 140°C で 20 分間加熱硬化させて得られた硬化塗膜を用いて測定する。

硬化中塗り塗膜の明度は、JIS K 5600-4-3の規定に従い測定された明度を意味する。

[0083] 上記光輝強度 (S_i) および光輝面積 (S_a 値) は、LED光源を入射角 45° で塗膜に対して照射し、塗膜に対して垂直に配置したCCDチップで画像を取得し、取得した画像を、明るさレベルのヒストグラムを用いた画像解析アルゴリズムで解析し、2次元分析を行うことによって、光輝度パラメータを計算し、光輝強度 ($\text{Sparkle intensity} = S_i$ 値) および光輝面積 ($\text{Sparkle area} = S_a$ 値) として表した数値で

ある。

[0084] 硬化塗膜の光輝強度（ S_i ）の値が5以上であり、光輝面積（ S_a 値）が10以上であることによって、塗膜形成樹脂および鱗片状顔料を含む塗料組成物を用いて硬化塗膜を形成する場合において、従来の塗膜と比較してより高輝度である塗膜が形成されることが示されることとなる。

[0085] 上記光輝強度（ S_i ）の値は、5以上50以下であるのが好ましく、6以上40以下であるのがより好ましい。また、上記光輝面積（ S_a 値）は、10以上60以下であるのが好ましく、10以上40以下であるのがより好ましい。

[0086] 上記粒状性値（ G 値）は、拡散照明測定により粒状性を数値化した値である。上記粒状性値（ G 値）は、白色塗装された半球内の拡散照明の下でCCDチップにより画像を習得し、習得された画像を明るさレベルのヒストグラムを用いて分析し、明暗領域の均一性を1つの粒状性を示す値として示す数値である。粒状性値（ G 値）は0～30の範囲で表され、数値が小さいほど微細であり、大きいほど粒状であることを示す。

[0087] 硬化塗膜の粒状性値（ G 値）が5以上10以下であることによって、塗膜形成樹脂および鱗片状顔料を含む塗料組成物を用いて硬化塗膜を形成する場合において、従来の塗膜と比較して輝度の粒状感が高く、独特な意匠を有する塗膜が形成されることが示されることとなる。

[0088] 上記光輝強度（ S_i ）、光輝面積（ S_a 値）、粒状性値（ G 値）は、光輝感測定機を用いて測定することができる。これらを測定することができる光輝感測定機として、例えばBYK-mac（BYK社製）などが挙げられる。

[0089] 本開示においては、上記塗料組成物の硬化塗膜における入射角 45° 受光角 45° の彩度 C^* が5以下である。上記受光角は詳しくは、硬化塗膜の 45° の角度から照射した光の正反射光の位置を 0° とし、この正反射光から入射角方向へ 45° の位置、すなわち硬化塗膜に対して垂直の位置、の受光角を意味する。

[0090] 上記彩度 C^* は、 L^*C^*h 表色系におけるパラメータであり、JIS Z 8729に準拠して求めることができる。この L^*C^*h 表色系は、国際照明委員会により定められた表色系であり、Section 4.2 of CIE Publication 15.2 (1986)に記載されている。 L^*C^*h 表色系において、 L^* は明度を表し、 C^* は彩度を表し、 h は色相角度を表す。彩度 C^* は、その数値が増加するに従い被測定物質のあざやかさが増し、その数値が小さくなるに従いくすみさが増すことを意味する。上記彩度 C^* は、市販の多角度分光測色計を用いて測定することができる。多角度分光測色計として、例えばMA-6811 (X-Rite社製)などが挙げられる。

[0091] 上記塗料組成物の硬化塗膜は、フリップフロップ値が1.1以上2未満であるのが好ましい。本明細書においてフリップフロップ値 (FF値と記載することもある。)とは、見る角度 (受光角)に応じた反射光強の変化の度合いを示す値である。FF値は、受光角15度の L^* 値 ($L^*(15^\circ)$ 値)および受光角110度の L^* 値 ($L^*(110^\circ)$ 値)を測定し、下記式

$$FF \text{ 値} = L^*(15^\circ) \text{ 値} / L^*(110^\circ) \text{ 値}$$

によって算出される。なお、上記受光角15度の L^* 値 ($L^*(15^\circ)$ 値)は、具体的には、測定対象面に垂直な軸に対し45度の角度から測定光を照射し (入射角45度)、この入射角に対する正反射角から測定光の方向に15度の位置で受光した光についての L^* 値である。また、上記受光角110度の L^* 値 ($L^*(110^\circ)$ 値)は、同様に測定光を照射し、正反射角から測定光の方向に110度の角度で受光した光についての L^* 値である。

[0092] 上記受光角15度の L^* 値 ($L^*(15^\circ)$ 値)および受光角110度の L^* 値 ($L^*(110^\circ)$ 値)は、市販の多角度分光測色計を用いて測定することができる。

[0093] FF値が大きいほど、観察角度 (受光角)による L^* 値 (明度)の変化が大きいことを示し、FF値が小さい場合は、観察角度 (受光角)による L^* 値 (明度)の変化が小さいことを示す。一般的なメタリック塗膜においては

、FF値が大きく、見る角度による明度変化が大きい方が、メタリック塗膜としての陰影感が高く、意匠目標とされることが多い。一方で、本開示の塗膜は、塗膜全体として光輝感を有する一方で、光輝感を奏する粒状感も視認され、さらに淡色の色調も視認されるという、独特な意匠であることを特徴とする。このような本開示の塗膜においては、淡色の色調が視認される特徴があることにより、一般的なメタリック塗膜と比較してFF値は有意に小さい値となる。上記FF値は、1.2以上2未満であるのがより好ましく、1.2以上1.8以下であるのがさらに好ましい。

[0094] 本開示の塗膜は、高輝度であり、さらに、光輝面積が高く塗膜全体として光輝感を有する一方で、光輝感を奏する粒状感および淡色の色調も視認されるという特徴がある。上記塗膜は、これらの特徴により、塗膜全体として光輝感を有する一方で、光輝感を奏する粒状感も視認され、さらに淡色の色調も視認されるという、独特な意匠が奏されることとなる。より詳しくは、本開示の塗料組成物を用いることによって、彩度C*が5以下と低い淡色の色調が視認される塗膜において、粒状性値G値が5～10と比較的高い、淡色の色調および輝度感を併せ持った、独特の意匠を有する塗膜を形成することができる。

実施例

[0095] 以下、具体的な実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。実施例中、「部」および「%」は、ことわりのない限り、質量基準による。

[0096] 製造例1 アクリル樹脂エマルション（塗膜形成樹脂）の製造

反応容器に脱イオン水633部を加え、窒素気流中で混合攪拌しながら80℃に昇温した。次いで、スチレン（ST）75.65質量部、メチルメタクリレート（MMA）178.96質量部、n-ブチルアクリレート（BA）75.94質量部、2-エチルヘキシルアクリレート（2-EHA）64.45質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）105.00質量部、の1段目のモノマー混合物、アクアロンHS-10（ポリオキシエ

チレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステル、第一工業製薬社製） 25.00部、アデカリアソープNE-20（ α -[1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル]- ω -ヒドロキシオキシエチレン、旭電化社製） 25.00部、および脱イオン水400部からなるモノマー乳化物と、過硫酸アンモニウム1.2部、および脱イオン水500部からなる開始剤溶液とを1.5時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、1時間同温度で熟成を行った。

さらに、80℃で、スチレン（ST）53.65質量部、メチルメタクリレート（MMA）178.96質量部、*n*-ブチルアクリレート（BA）75.94質量部、2-エチルヘキシルアクリレート（2-EHA）64.45質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）105.00質量部、アクリル酸22質量部の2段目のモノマー混合物と、アクアロンHS-1010部および脱イオン水250部からなるモノマーの乳化物と、過硫酸アンモニウム3.0部および脱イオン水500部からなる開始剤溶液とを1.5時間に渡り併行して、反応容器に滴下した。滴下終了後、2時間同温度で熟成を行った。

次いで、40℃まで冷却し、400メッシュフィルターで濾過した後、脱イオン水100部およびジメチルアミノエタノール1.6部を加えpH6.5に調整し、平均粒子径150nm、不揮発分35%、固形分酸価20mg KOH/g、水酸基価100mg KOH/gのアクリル樹脂エマルションを得た。

[0097] 製造例2 リン酸基含有有機化合物の製造

攪拌機、温度調整器、冷却管を備えた1リットルの反応容器にエトキシプロパノール40部を仕込み、これにスチレン4部、*n*-ブチルアクリレート35.96部、エチルヘキシルメタアクリレート18.45部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート13.92部、メタクリル酸7.67部、エトキシプロパノール20部に、ホスマーPP（ユニケミカル社製アシッドホスホオキシヘキサ（オキシプロピレン）モノメタクリレート）20部を溶解した

溶液40部、およびアゾビスイソブチロニトリル1.7部からなるモノマー溶液121.7部を120℃で3時間滴下した後、1時間さらに攪拌を続けた。得られたリン酸基含有有機化合物は、酸価105mg KOH/g、うちリン酸基価55mg KOH/g、水酸基価60mg KOH/g、数平均分子量6000、不揮発分が63%であった。

[0098] なお本明細書実施例において、数平均分子量の測定は、GPC装置として「HLC8220GPC」（商品名、東ソー（株）製）、カラムとして「Shodex KF-606M」、「Shodex KF-603」（いずれも昭和電工（株）製、商品名）の4本を用いて、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40℃、流速：0.6cc/分、検出器：RIの条件で行なった。

また本明細書実施例において、リン酸基含有有機化合物の酸価およびリン酸基価の算出は、JIS K5601 2-1の酸価の定義（試料（不揮発物）1g中の遊離酸を中和するのに要する、水酸化カリウム（KOH）のmg数）に基づいて計算を行って求めた。また水酸基価の算出は、JIS K0070の水酸基価の定義（試料1gをアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数）に基づいて計算を行って求めた。

[0099] 実施例1 水性塗料組成物の調製

製造例1のアクリル樹脂エマルション182部、ジメチルアミノエタノール2.2部、サイメル327（混合アルキル化型メラミン樹脂、Aline社製、固形分90%）を40部、エルジーneoExtra White #325（鱗片状蒸着金属顔料、尾池工業社製、平均粒子径（平均長径）35μm、有効成分100%）10部（樹脂固形分100質量部に対して10質量部）、製造例2のリン酸基含有有機化合物 5部、ラウリルアシッドフォスフェート0.4部、ブチルセロソルブ50部、ノイゲンEA-207D（両親媒性化合物、第一工業製薬社製、数平均分子量4200、固形分55%） 5.5部（固形分換算で3部）、リノール酸（キシダ化学社製）3部

を均一分散してpHが8.1となるようジメチルアミノエタノールを添加し、脱イオン水で希釈して、樹脂固形分濃度33質量%である水性塗料組成物を調製した。

[0100] 実施例2 水性塗料組成物の調製

エルジーneoExtra White #325の量を40部（樹脂固形分100質量部に対して40質量部）に変更したこと以外は、実施例1と同様の手順により、水性塗料組成物を調製した。

[0101] 実施例3 水性塗料組成物の調製

エルジーneoExtra White #325を40部および微粒子酸化チタン（MT-700HD、テイカ株式会社）0.5部を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順により、水性塗料組成物を調製した。

[0102] 比較例1 水性塗料組成物の調製

エルジーneoExtra White #325の代わりに、アルミペースト01-0651（粉砕型アルミニウム光輝顔料、東洋アルミ社製、有効成分61%、粉砕型アルミニウム顔料）を樹脂固形分100質量部に対して9部となる量で用いたこと以外は、実施例1と同様の手順により、水性塗料組成物を調製した。

[0103] 比較例2 水性塗料組成物の調製

エルジーneoExtra White #325の代わりに、アルミペースト01-0651（粉砕型アルミニウム光輝顔料、東洋アルミ社製、有効成分61%、粉砕型アルミニウム顔料）を樹脂固形分100質量部に対して8部および微粒子酸化チタン（MT-700HD、テイカ株式会社）を11部用いたこと以外は、実施例1と同様の手順により、水性塗料組成物を調製した。

[0104] 上記実施例および比較例で調製した水性塗料組成物を用いて、下記評価を行った。評価結果を下記表に示す。

[0105] 塗装試験板の作成

リン酸亜鉛処理した厚み0.8mm、縦30cm、横40cmのダル鋼板

に、カチオン電着塗料組成物である「パワートップU-50）」（日本ペイント・オートモーティブコーティングス社製）を、乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ となるように電着塗装し、 160°C で30分間焼き付けた塗板に、中塗り塗料組成物「OP-30P ミドルグレー」（日本ペイント・オートモーティブコーティングス社製、ポリエステル・メラミン系塗料、25秒（No. 4 フォードカップを使用し、 20°C で測定）に予め希釈）を、アネスト岩田製エアスプレーガンW-101-132Gを用いて乾燥膜厚 $35\mu\text{m}$ となるようにエアスプレー塗装し、次いで 140°C で30分間焼き付け硬化させて、明度が60である硬化中塗り塗膜を形成した。

次いで、実施例または比較例で調製した水性塗料組成物を、室温 23°C 、湿度68%の条件下で乾燥膜厚 $15\mu\text{m}$ になるようにエアスプレー塗装した。4分間のセッティングを行った後、 80°C で5分間のプレヒートを行った。

プレヒート後、塗装板を室温まで放冷し、クリアー塗料としてマックフローーO-1810（日本ペイント・オートモーティブコーティングス社製溶剤型クリアー塗料）を、乾燥膜厚 $35\mu\text{m}$ となるようにエアスプレー塗装し、7分間セッティングした。ついで、塗装板を乾燥機で 140°C 、30分間焼き付けを行うことにより、複層塗膜を有する塗装試験板を得た。

[0106] 光輝強度（Si）、光輝面積（Sa値）および粒状性値（G値）の測定

得られた塗装試験板を用いて、入射角 45° における光輝強度（Si）、光輝面積（Sa値）を、BYK社製のBYK-mac i（マルチアングル（6角度）測色、光輝感・粒子感測定器）により光輝感測定を行って求めた。

[0107] 彩度C*の測定

得られた塗装試験板を用いて、入射角 45° 受光角 45° の彩度C*を、多角度分光測色計MA-6811（X-Rite社製）により測定した。

[0108] FF値の測定

得られた塗装試験板について、多角度分光測色計MA-6811（商品名

、X-Rite社製）を用いて、入射角45度における受光角15度のL*値（L*（15°）値）および受光角110度のL*値（L*（110°）値）を測定し、下記の式によってFF値を求めた。

$$FF \text{ 値} = L^* (15^\circ) \text{ 値} / L^* (110^\circ) \text{ 値}$$

[0109] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
光輝強度(Si)	9.3	8.7	6.9	7.0	6.7
光輝面積(Sa)	27.1	30.3	26.6	21.1	23.1
粒状性値(G値)	9.1	8.6	6.0	4.8	4.0
彩度C*	2.6	1.6	1.6	2.1	4.8
L* (15°) 値	84.4	93.8	96.9	111.1	114.9
L* (110°) 値	58.5	56.9	67.0	26.3	51.2
FF値(L* 15° / 110°)	1.4	1.6	1.4	4.2	2.2

[0110] 実施例の塗料組成物を用いて形成した塗膜はいずれも、光輝強度（Si）、光輝面積（Sa値）および粒状性値（Ga値）がいずれも高く、塗膜全体として光輝感を有する一方で、光輝感を奏する粒状感も視認された。さらに、塗膜から淡色の色調が視認された。

比較例1は、粉砕型アルミニウム顔料を用いた例である。この例では、光輝強度（Si）および光輝面積（Sa値）が高く塗膜全体として光輝感を有する一方で、粒状性値は低く、光輝感を奏する粒状感が低いことが確認された。

比較例2は、粉砕型アルミニウム顔料および白色顔料（微粒子酸化チタン）を用いた例である。この例では、白色顔料が含まれることにより、塗膜から淡色の色調が視認された。また、光輝強度（Si）および光輝面積（Sa値）が高く塗膜全体として光輝感を有していた。一方で、粒状性値は低く、光輝感を奏する粒状感が低いことが確認された。

産業上の利用可能性

[0111] 本開示の塗料組成物を用いて形成される塗膜は、高輝度であり、さらに、光輝面積が高く塗膜全体として光輝感を有する一方で、光輝感を奏する粒状感および淡色の色調も視認されるという、独特な意匠を有する。上記塗膜は、各種物品の意匠性塗膜として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 塗膜形成樹脂および顔料を含む塗料組成物であって、
前記顔料は、鱗片状蒸着金属顔料を含み、
前記塗料組成物の硬化塗膜は、入射角 45° の光輝強度（ S_i ）が5以上であり、光輝面積（ S_a 値）が10以上であり、粒状性値（ G 値）が5以上10以下であり、
入射角 45° 受光角 45° の彩度 C^* が5以下である、
塗料組成物。
- [請求項2] 前記硬化塗膜のフリップフロップ値が1.1以上2未満である、請求項1記載の塗料組成物。
- [請求項3] 前記鱗片状蒸着金属顔料は、第1の保護層、蒸着金属層および第2の保護層をこの順で有し、
前記鱗片状蒸着金属顔料は、平均粒子径が $10 \sim 150 \mu m$ であり、平均厚さが $0.5 \sim 10 \mu m$ であり、アスペクト比が $5 \sim 50$ である、
請求項1または2記載の塗料組成物。
- [請求項4] 前記第1の保護層および前記第2の保護層の各層は、平均厚さがそれぞれ $0.5 \sim 3 \mu m$ であり、
前記蒸着金属層の平均厚さが $5 \sim 100 nm$ である、
請求項3記載の塗料組成物。
- [請求項5] 前記第1の保護層および第2の保護層はそれぞれ、シリコン成分を含む、請求項3または4記載の塗料組成物。
- [請求項6] 前記蒸着金属層はアルミニウムを含む、請求項3～5いずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項7] 塗料組成物中に含まれる前記鱗片状蒸着金属顔料の量は、塗膜形成樹脂の樹脂固形分100質量部に対して $0.1 \sim 40$ 質量部の範囲内である、請求項1～6いずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項8] 硬化塗膜の製造方法であって、請求項1～7いずれかに記載の塗料

組成物を被塗物に塗装し、その後、加熱硬化させる工程、を包含し、

前記硬化塗膜は、入射角 45° の光輝強度 (S_i) が5以上であり、
光輝面積 (S_a 値) が10以上であり、粒状性値 (G 値) が5以上
10以下であり、入射角 45° 受光角 45° の彩度 C^* が5以下である、

製造方法。

[請求項9] 請求項1～7いずれかに記載の塗料組成物の硬化塗膜を有する物品
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/023470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09C1/64 (2006.01) i, C09C3/12 (2006.01) i, C09D5/29 (2006.01) i,
C09D201/00 (2006.01) i, C09D7/62 (2018.01) i

FI: C09D201/00, C09D7/62, C09D5/29, C09C1/64, C09C3/12

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C09D1/00-201/10, C09C1/00-3/12

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/135426 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 10 August 2017 (2017-08-10), entire text	1-9
A	WO 2019/131957 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04), entire text	1-9
A	JP 2012-232236 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 29 November 2012 (2012-11-29), entire text	1-9
A	WO 2017/217471 A1 (NIPPON PAINT AUTOMOTIVE COATINGS CO., LTD.) 21 December 2017 (2017-12-21), entire text	1-9
A	JP 2008-237939 A (BASF COATINGS JAPAN LTD.) 09 October 2008 (2008-10-09), entire text	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02.09.2021

Date of mailing of the international search report
14.09.2021

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/023470

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-028618 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 02 February 2006 (2006-02-02), entire text	1-9
A	JP 2004-131542 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 30 April 2004 (2004-04-30), entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/023470

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/135426 A1	10.08.2017	US 2019/0001370 A1 entire text EP 3412445 A1 CN 108602310 A	
WO 2019/131957 A1	04.07.2019	JP 2019-119884 A JP 6533863 B1 CN 111511855 A	
JP 2012-232236 A	29.11.2012	(Family: none)	
WO 2017/217471 A1	21.12.2017	US 2019/0329291 A1 entire text EP 3473686 A1 CA 3027833 A1 CN 109415593 A	
JP 2008-237939 A	09.10.2008	US 2009/0075100 A1 entire text WO 2006/056866 A1	
JP 2006-028618 A	02.02.2006	(Family: none)	
JP 2004-131542 A	30.04.2004	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09C 1/64(2006.01)i; C09C 3/12(2006.01)i; C09D 5/29(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i FI: C09D201/00; C09D7/62; C09D5/29; C09C1/64; C09C3/12		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09D1/00-201/10; C09C1/00-3/12 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/135426 A1（関西ペイント株式会社）10.08.2017（2017-08-10） 全文	1-9
A	WO 2019/131957 A1（関西ペイント株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 全文	1-9
A	JP 2012-232236 A（関西ペイント株式会社）29.11.2012（2012-11-29） 全文	1-9
A	WO 2017/217471 A1（日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社） 21.12.2017（2017-12-21） 全文	1-9
A	JP 2008-237939 A（BASFコーティングスジャパン株式会社）09.10.2008（2008- 10-09） 全文	1-9
A	JP 2006-028618 A（住友金属鉱山株式会社）02.02.2006（2006-02-02） 全文	1-9
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.09.2021		国際調査報告の発送日 14.09.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 田澤 俊樹 4Z 3836 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-131542 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 30, 04, 2004 (2004 - 04 - 30) 全文	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/023470

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/135426	A1	10.08.2017	US	2019/0001370	A1	
				全文			
				EP	3412445	A1	
				CN	108602310	A	
WO	2019/131957	A1	04.07.2019	JP	2019-119884	A	
				JP	6533863	B1	
				CN	111511855	A	
JP	2012-232236	A	29.11.2012	(ファミリーなし)			
WO	2017/217471	A1	21.12.2017	US	2019/0329291	A1	
				全文			
				EP	3473686	A1	
				CA	3027833	A1	
				CN	109415593	A	
JP	2008-237939	A	09.10.2008	US	2009/0075100	A1	
				全文			
				WO	2006/056866	A1	
JP	2006-028618	A	02.02.2006	(ファミリーなし)			
JP	2004-131542	A	30.04.2004	(ファミリーなし)			