I888792

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I888792 B**

(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：112103492 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl.： ***B05D1/36*** ***(2006.01)*** ***B05D3/02*** ***(2006.01)***
B05D5/06 ***(2006.01)*** ***B05D7/14*** ***(2006.01)***
B05D7/24 ***(2006.01)***

(30)優先權：2022/02/02 日本 2022-015258

(71)申請人：日商關西塗料股份有限公司 (日本) KANSAI PAINT CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：酒井健次 SAKAI, KENJI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW	202118806A	CN	106536652A
JP	2021-41397A	WO	2020203397A1
WO	2013/151050A1		

審查人員：江國塽

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 106 頁

(54)名稱

複層塗膜形成方法

(57)摘要

本發明目的在於提供一種複層塗膜形成方法，其可形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

本發明之複層塗膜形成方法係於被塗物上利用具有特定組成之第 1 水性塗料(P1)形成第 1 塗膜，利用具有特定塗料固體成分濃度(NV_{P2})且包含光輝性顏料(B_{P2})之第 2 水性著色塗料(P2)形成第 2 著色塗膜，且利用透明塗佈塗料(P3)形成透明塗佈塗膜，並且將包含所形成之第 1 塗膜、第 2 著色塗膜及透明塗佈塗膜之複層塗膜加熱使其等同時硬化。

I888792

【發明摘要】

【中文發明名稱】

複層塗膜形成方法

【中文】

本發明目的在於提供一種複層塗膜形成方法，其可形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

本發明之複層塗膜形成方法係於被塗物上利用具有特定組成之第 1 水性塗料(P1)形成第 1 塗膜，利用具有特定塗料固體成分濃度(NV_{P2})且包含光輝性顏料(B_{P2})之第 2 水性著色塗料(P2)形成第 2 著色塗膜，且利用透明塗佈塗料(P3)形成透明塗佈塗膜，並且將包含所形成之第 1 塗膜、第 2 著色塗膜及透明塗佈塗膜之複層塗膜加熱使其等同時硬化。

【指定代表圖】　(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

複層塗膜形成方法

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種複層塗膜形成方法，其可形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

【先前技術】

【0002】 作為汽車車體之塗膜形成方法，廣泛採用了以3塗佈2烘烤(3C2B)方式形成複層塗膜之方法，該3塗佈2烘烤(3C2B)方式係在被塗物施予電沉積塗料後，施行塗裝中塗塗料→烘烤硬化→塗裝基底塗料→預熱(預備加熱)→塗裝透明塗料→烘烤硬化，然而，近年來基於節能之觀點開始嘗試3塗佈1烘烤(3C1B)方式，該3塗佈1烘烤(3C1B)方式省略塗裝中塗塗料後的烘烤硬化步驟，而是在被塗物施予電沉積塗料後，施行塗裝中塗塗料→預熱(預備加熱)→塗裝基底塗料→預熱(預備加熱)→塗裝透明塗料→烘烤硬化。

【0003】 又，近年來成為主流之金屬塗色、雲母塗色、珠光塗色等光干涉性塗色之複層塗膜，通常使用包含用以獲得高光輝性之光輝性顏料的基底塗料及透明之透明塗料作為面塗塗料來形成。此外，光輝感高之塗膜係下述塗膜：一般在改變角度觀察塗膜時，明度會依觀察角度不同而明顯變化，並且光輝性顏料在塗膜中會較均勻存在，幾乎不會觀察到金屬不均。又，如上述，若明度會依觀察角度不同而明顯變化，則一般稱之為隨角異色性高。

【0004】 通常，作為光輝性顏料，若為金屬塗色係使用具有金屬性光澤之鋁小片顏料，另外，若為光干涉性塗色則使用經金屬氧化物被覆之雲母顏料、經金屬氧化物被覆之氧化鋁顏料等光干涉性顏料。該等塗色之複層塗膜一般以濕疊濕(wet on wet)方式於經烘烤處理之中塗塗膜上依序塗裝含有光輝性顏料之

基底塗料及透明塗料，接著以1次烘烤處理使所得之未硬化塗膜硬化而形成。

【0005】 然而，在以濕疊濕塗裝來形成金屬塗色或光干涉性塗色之複層塗膜時，會有因基底塗料所含有之光輝性顏料之定向紊亂以致光輝性降低之問題。

【0006】 又，近年來，基於減低環境負荷之觀點而增加水性塗料之採用，但水性塗料之作為稀釋溶劑之水的揮散速度慢且揮散速度會因溫度或濕度等塗裝環境條件而大受影響，故相較於使用有機溶劑型塗料之情況，使用了水性塗料之濕疊濕塗裝時會更容易發生光輝性顏料之定向紊亂，結果有光輝性更明顯降低之問題。

【0007】 為了解決上述問題，迄今已提出各種方法。

【0008】 例如，專利文獻1、專利文獻2中揭示一種光輝性塗膜形成方法，該方法包含下述步驟：於中塗塗膜上塗裝水性第1基底光輝性塗料而形成未硬化之第1基底塗膜，並於未硬化之第1基底塗膜上塗裝水性第2基底光輝性塗料而形成未硬化之第2基底塗膜，再於未硬化之第2基底塗膜上塗裝透明塗料而形成透明塗膜，然後一次性對未硬化之第1基底塗膜、第2基底塗膜及透明塗膜加熱使其等硬化。該等文獻中記載，在上述方法中調節水性第1基底光輝性塗料及水性第2基底光輝性塗料中之塗料固體成分含量或光輝性顏料濃度，藉此，若為具有金屬性光澤之鋁小片顏料等，就能獲得可表現無光輝不均之金屬外觀之光輝性塗膜，而若為具有干涉性之雲母顏料等，則能獲得可展現非常高之隨角異色性之光輝性塗膜。

先前技術文獻

專利文獻

【0009】 專利文獻1：日本專利特開2004-351389號公報

專利文獻2：日本專利特開2004-351390號公報

【發明內容】

【0010】 發明欲解決之課題

然而，在被塗物上塗裝第1水性塗料而形成未硬化之第1塗膜後，在該未硬化之第1塗膜上塗裝塗料固體成分較低之第2著色水性塗料時，會有於所形成之複層塗膜產生垂流、影像清晰度受損之問題。其中，以前述3塗佈1烘烤(3C1B)方式中之塗裝基底塗料而言，係使用由水性第1基底塗料及水性第2基底塗料所構成之2種基底塗料，在塗裝作為該水性第1基底塗料之第1水性塗料而形成未硬化之第1塗膜後，於該未硬化之第1塗膜上塗裝作為該水性第2基底塗料且塗料固體成分較低之第2著色水性塗料，在此情形下，尤其會有於所形成之複層塗膜產生垂流、影像清晰度受損之問題。

本發明係有鑑於先前所述之習知實際情形而作成者，其目的在於提供一種複層塗膜形成方法，該方法係採用將包含第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜這3層之複層塗膜同時硬化之方式，且能形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

另外，本發明其另一態樣之目的在於提供一種複層塗膜形成方法，該方法係採用將包含未硬化之中塗塗膜、第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜這4層之複層塗膜同時硬化之方式，且能形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

【0011】 用以解決課題之手段

根據本發明，可提供包含以下態樣之複層塗膜形成方法。

[項1]一種複層塗膜形成方法，包含下述步驟(1)~(4)：

步驟(1)，於被塗物上塗裝第1水性塗料(P1)，以形成硬化膜厚(T_{P1})在5~20μm之範圍內的第1塗膜；

步驟(2)，於步驟(1)所得之第1塗膜上塗裝第2水性著色塗料(P2)，以形成硬化

膜厚(T_{P2})在0.5~7μm之範圍內的第2著色塗膜，前述第2水性著色塗料(P2)含有黏結劑成分(A_{P2})及光輝性顏料(B_{P2})，並且塗料固體成分濃度(NV_{P2})在1質量%以上且小於20質量%之範圍內；

步驟(3)，於步驟(2)所得之第2著色塗膜上塗裝透明塗佈塗料(P3)以形成透明塗佈塗膜；以及

步驟(4)，將包含步驟(1)至(3)所形成之第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜之複層塗膜加熱，藉此使前述複層塗膜同時硬化；

並且，前述第1水性塗料(P1)含有：含羥基丙烯酸樹脂(A)、交聯劑(B)及丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)。

[項2]如項1之複層塗膜形成方法，其中前述被塗物係於形成有硬化電沉積塗膜之鋼板上塗裝中塗塗料而形成中塗塗膜者。

[項3]如項2之複層塗膜形成方法，其中前述中塗塗料為水性塗料。

[項4]如項2或3之複層塗膜形成方法，其中前述中塗塗膜之硬化膜厚在10~40μm之範圍內。

[項5]如項1至4中任一項之複層塗膜形成方法，其中前述含羥基丙烯酸樹脂(A)含有：酸值為20mgKOH/g以下之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1')。

[項6]如項5之複層塗膜形成方法，其中前述酸值為20mgKOH/g以下之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1')含有：酸值為20mgKOH/g以下且具有內核/外殼型複層結構之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11')，且前述內核/外殼型複層結構具有經交聯之內核部。

[項7]如項1至6中任一項之複層塗膜形成方法，其中構成前述丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之胺甲酸酯樹脂成分之多異氰酸酯化合物成分含有脂肪族多異氰酸酯化合物(c1-1)作為其至少一種。

[項8]如項1至7中任一項之複層塗膜形成方法，其中構成前述丙烯酸胺甲酸

酯複合樹脂粒子(C)中之丙烯酸樹脂成分之單體成分含有聚合性不飽和單體(c2-1)作為其至少一種，該聚合性不飽和單體(c2-1)係1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數4~22之烷基者。

[項9]如項1至8中任一項之複層塗膜形成方法，其中構成前述丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之丙烯酸樹脂成分之單體成分含有聚合性不飽和單體(c2-2)作為其至少一種，該聚合性不飽和單體(c2-2)係1分子中具有2個以上聚合性不飽和基者。

[項10]如項1至9中任一項之複層塗膜形成方法，其中前述第2水性著色塗料(P2)中，前述黏結劑成分(A_{P2})及前述光輝性顏料(B_{P2})之含有比例以前述黏結劑成分(A_{P2})之固體成分100質量份為基準，前述光輝性顏料(B_{P2})在5~550質量份之範圍內。

[項11]如項1至10中任一項之複層塗膜形成方法，其中以前述第2水性著色塗料(P2)中之塗料固體成分為基準，前述第2水性著色塗料(P2)中之前述光輝性顏料(B_{P2})之含有比例在4~85質量%之範圍內。

【0012】 發明效果

根據本發明，係採用將包含第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜這3層之複層塗膜同時硬化之方式，即便在使用了水性塗料的情況下，仍能形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

【實施方式】

【0013】 用以實施發明之形態

以下，詳細說明本發明，惟其等係顯示所期望之實施態樣之一例，本發明不侷限於該等內容。

【0014】 [被塗物]

可應用本發明之複層塗膜形成方法之被塗物無特別限定。該被塗物可舉例

如：客車、卡車、機車、巴士等汽車車體的外板部；保險桿等汽車零件；行動電話、音響機器等家電製品的外板部等。在該等之中，係以汽車車體的外板部及汽車零件為佳，汽車車體的外板部尤佳。

【0015】該等被塗物的材質無特別限定。被塗物的材質可舉例如以下諸等：鐵、鋁、黃銅、銅、馬口鐵、不鏽鋼、鍍鋅鋼、鋅合金(Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等)鍍敷鋼等金屬材料；聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂、聚醯胺樹脂、丙烯酸樹脂、二氯亞乙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂等樹脂、該等樹脂之混合物、各種纖維強化塑膠(FRP)等樹脂材料；玻璃、水泥、混凝土等無機材料；木材；紙、布等纖維材料。在該等之中，係以金屬材料及樹脂材料為佳。又，被塗物亦可為組合了上述金屬材料與樹脂材料之物。

【0016】上述被塗物可為經於上述金屬材料或由其成形之車體等的金屬表面施行磷酸鹽處理、鉻酸鹽處理及複合氧化物處理等表面處理者，亦可為進一步於其上形成有塗膜者。又，上述被塗物亦可為於上述樹脂材料或由其成形之汽車零件等的樹脂表面形成有塗膜者。

【0017】已形成塗膜之被塗物可舉如已視需求於基材施行表面處理且於其上形成了底塗塗膜者等。該底塗塗膜通常係以賦予防蝕性、與基材之密著性、遮蔽基材表面凹凸之遮蔽性(有時亦稱為「底材遮蔽性」)等為目的而形成。用來形成該底塗塗膜之底塗塗料可使用其本身已知之物。

【0018】所述被塗物可使用例如：於作為基材之鋼板上塗裝電沉積塗料，並使其加熱硬化形成硬化電沉積塗膜而成之被塗物。將電沉積塗料塗裝於作為基材之鋼板表面，藉此可抑制鋼板上的生鏽、腐蝕。因此，被塗物宜使用先前所述之於作為基材之鋼板上塗裝電沉積塗料，並使其加熱硬化形成硬化電沉積塗膜而成之被塗物。

【0019】 硬化電沉積塗膜之形成

作為基材之鋼板可使用例如：冷軋鋼板、合金化熔融鍍鋅鋼板、電鍍鋅鋼板、電鍍鋅-鐵二層鋼板、有機複合鍍敷鋼板、Al素材、Mg素材等。又，亦可使用下述金屬板：已視需求將該等金屬板進行鹼性脫脂等，而在將其表面洗淨化後，進行磷酸鹽化學轉化處理、鉻酸鹽處理、複合氧化物處理等表面處理之金屬板。

【0020】 在此電沉積塗膜形成步驟所使用之電沉積塗料宜為該領域慣用之熱硬化性水性塗料，使用陽離子型電沉積塗料或陰離子型電沉積塗料中之任一者皆可。該電沉積塗料宜為含有基體樹脂、交聯劑及由水及/或親水性有機溶劑所構成之水性介質的水性塗料。

【0021】 由防鏽性之觀點而言，基體樹脂宜使用例如：環氧樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂等。其中，由防鏽性之觀點而言，基體樹脂之至少一種宜使用具有芳香環之樹脂，其中又以使用具有芳香環之環氧樹脂為佳。另外，交聯劑宜使用例如封端化多異氰酸酯化合物、胺基樹脂等。在此，親水性有機溶劑可舉例如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、乙二醇等。藉由塗裝電沉積塗料，可獲得具高防鏽性的塗膜。

【0022】 本步驟中，將電沉積塗料塗裝於鋼板上之手段可採用該領域慣用之電沉積塗裝方法。藉由該塗裝方法，即便在事先施行了成形處理之被塗裝物上，仍可使其表面幾乎整體全部形成防鏽性高之塗膜。

【0023】 本步驟中所形成之電沉積塗膜，為了防止與形成在該塗膜上之塗膜之間發生混層，且使最終所得複層塗膜之塗裝外觀提升，會在塗裝熱硬化性電沉積塗料後，將未硬化之該塗膜進行烘烤處理使其加熱硬化。此外，本說明書中，「硬化電沉積塗膜」係指將形成於鋼板上之電沉積塗膜進行加熱硬化而得之塗膜。

【0024】 一般若在高於190℃之溫度下進行烘烤處理，則塗膜會變得過硬

而變脆，反之若在低於110℃之溫度下進行烘烤處理，則上述成分之反應會不充分，不論何者皆不理想。因此，在本步驟中，未硬化之電沉積塗膜的烘烤處理之溫度，一般宜在110~190℃、尤宜在120~180℃之範圍內。又，烘烤處理之時間通常宜為10~60分鐘。藉由在上述條件下進行烘烤處理，可獲得已硬化之乾燥狀態的電沉積塗膜。

【0025】 又，在上述條件下進行烘烤處理後，硬化電沉積塗膜之乾燥膜厚通常宜在5~40μm、尤宜在10~30μm之範圍內。

【0026】 根據上述方式形成電沉積塗膜，藉此可提升塗裝鋼板之防鏽性。

【0027】 可應用本發明之被塗物亦可使用於前述電沉積塗膜形成步驟所獲得之硬化電沉積塗膜上進一步塗裝中塗塗料而形成有中塗塗膜者。藉由於硬化電沉積塗膜上進一步形成中塗塗料，可形成耐衝擊性及平滑性等優異之複層塗膜。因此，被塗物宜使用於上述硬化電沉積塗膜上進一步形成有中塗塗膜者。

【0028】 中塗塗膜之形成

中塗塗料可使用含有黏結劑成分及著色顏料之塗料。中塗塗料所用之黏結劑成分可使用通常會被用於中塗塗料之塗膜形成性樹脂組成物。所述樹脂組成物可舉例如：以具有羥基等交聯性官能基之丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、胺甲酸酯樹脂等作為基體樹脂，且於其中併用了交聯劑者。又，交聯劑可舉例如：三聚氰胺樹脂、脲樹脂等胺基樹脂；多異氰酸酯化合物(亦包含封端體)等。樹脂組成物中之基體樹脂與交聯劑之比例無特別限制，一般而言，交聯劑可在相對於基體樹脂固體成分總量為10~100質量%之範圍內使用，宜在20~80質量%之範圍內使用，較宜在30~60質量%之範圍內使用。該等可溶解或分散於有機溶劑及/或水等溶媒中來使用。

【0029】 中塗塗料所用之著色顏料無特別限制，可使用1種公知之習知著色顏料或將2種以上公知之習知著色顏料組合來使用。具體上，可使用例如：

二氧化鈦顏料、氧化鐵顏料、鈦黃等複合氧化金屬顏料、偶氮系顏料、喹吖酮系顏料、吡咯並吡咯二酮系顏料、苝系顏料、苝酮系顏料、苯并咪唑酮系顏料、異吲哚啉系顏料、異吲哚啉酮系顏料、金屬螯合物偶氮系顏料、酞青系顏料、陰丹士林系顏料、二噁烷系顏料、士林(threne)系顏料、靛系顏料或碳黑顏料等。由所形成之複層塗膜之耐候性等觀點而言，中塗塗料所用之著色顏料的至少1種宜使用二氧化鈦顏料或碳黑顏料。

【0030】 中塗塗料中之著色顏料含量以中塗塗料中之黏結劑成分之合計固體成分100質量份為基準，宜在0.01~150質量份之範圍，較宜在0.02~140質量份之範圍，尤其宜在0.03~130質量份之範圍。

【0031】 當中塗塗料含有上述二氧化鈦顏料時，該二氧化鈦顏料含量以中塗塗料中之黏結劑成分之合計固體成分100質量份為基準，宜在5~150質量份之範圍，較宜在6~140質量份之範圍，尤其宜在7~130質量份之範圍。

【0032】 當中塗塗料含有上述碳黑顏料時，該碳黑顏料含量以中塗塗料中之黏結劑成分之合計固體成分100質量份為基準，宜在0.01~3質量份之範圍，較宜在0.02~2.5質量份之範圍，尤其宜在0.03~2.0質量份之範圍。

【0033】 於中塗塗料中，可視需求適當摻混水或有機溶劑等溶劑、顏料分散劑、硬化觸媒、消泡劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、增稠劑、表面調整劑等各種添加劑、鋁顏料等光輝性顏料、硫酸鋇、碳酸鋇、碳酸鈣、滑石、二氧化矽等體質顏料等。

【0034】 中塗塗料可為水性塗料亦可為有機溶劑型塗料，但由削減VOC之觀點而言，中塗塗料宜為水性塗料。在此，水性塗料係與有機溶劑型塗料對比之用語，一般係指使黏結劑成分、顏料等分散及/或溶解在水或以水為主成分之介質(水性介質)中而成之塗料。中塗塗料為水性塗料時，中塗塗料中之水含量宜為20~80質量%左右，較宜為30~60質量%左右。

【0035】 中塗塗料可藉由使前述成分混合分散來調製。中塗塗料之塗料固體成分濃度(NV)宜預先調整至30~60質量%之範圍，較宜預先調整至40~55質量%之範圍。

【0036】 中塗塗料可在加入水或有機溶劑等調整成適於塗裝之黏度後，利用旋轉霧化塗裝、空氣噴塗、無氣噴塗等公知方法視需求施加來塗裝。另外，由塗膜之耐垂流性及影像清晰度等觀點而言，可根據硬化膜厚以宜使其膜厚在10~40μm、較宜在15~35μm、更宜在20~30μm之範圍內之方式進行塗裝。

【0037】 上述中塗塗料在已形成厚度30μm之硬化塗膜時，L*a*b*表色系統中之明度即L*值無特別限定，通常為1以上且95以下。其中，由所形成之複層塗膜之隨角異色性之觀點而言，上述中塗塗料在已形成厚度30μm之硬化塗膜時，L*a*b*表色系統中之明度即L*值宜為1~90，較宜為2~85，更宜為3~80。

【0038】 L*a*b*表色系統係指1976年國際照明委員會(CIE)所規格化而在日本係於JIS Z 8784-1所採用之表色系統，其係將明度以L*表示且將表示色相與彩度之色度以a*及b*表示者。a*表示紅色方向(-a*為綠色方向)，b*表示黃色方向(-b*為藍色方向)。本說明書中之L*、a*及b*係藉由以下方式所定義者：使用多角度分光光度計CM512m3(商品名，Konica Minolta股份公司製)，以相對於塗膜表面之垂直之軸呈45度之照射光，並從相對於塗膜表面以90度接收光之分光反射率計算之數值。

【0039】 使用形成有中塗塗膜之被塗物作為被塗物時，上述中塗塗膜可在後續步驟之第1塗膜之形成前先加熱硬化，亦可在未硬化之狀態下供於後續步驟(1)之第1塗膜之形成，並在後述步驟(4)中，與步驟(1)~(3)所形成之第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜一同加熱硬化。其中，由減少所使用之能量等的觀點而言，上述中塗塗膜宜在未硬化之狀態下供於後續步驟(1)之第1塗膜之形成，並在後述步驟(4)中，與步驟(1)~(3)所形成之第1塗膜、第2著色塗膜及透明

塗佈塗膜一同加熱硬化。又，亦可視需求在進行後續步驟(1)之第1塗膜之形成前，利用預熱(預加熱)、送風等手段，使所得之未硬化之中塗塗膜乾燥至實質上未硬化的程度，或是將其固體成分含有率調整至未乾燥之程度。上述預熱可藉由公知之加熱手段來進行，例如可使用熱風爐、電爐、紅外線感應加熱爐等乾燥爐。

【0040】 上述預熱通常可藉由以下方式進行：將塗裝有中塗塗料之被塗物在乾燥爐內以40~100℃之溫度、宜以50~90℃之溫度、更宜以60~80℃之溫度，直接或間接加熱30秒~20分鐘，宜加熱1~15分鐘，更宜加熱2~10分鐘。另外，上述送風通常可藉由對被塗物之塗裝面吹送常溫或經加熱至約25℃~約80℃之溫度的空氣30秒~15分鐘左右來進行。

【0041】 在本發明中，硬化塗膜為JIS K 5600-1-1：1999所規定之硬化乾燥狀態之塗膜，亦即，硬化塗膜為以大拇指與食指用力夾住塗面中央時，不會於塗面留下因指紋所造成之凹陷，且不會感受到塗膜移動，而且以指尖急速反覆擦拭塗面中央時，不會於塗面留下擦痕之狀態的塗膜。另一方面，未硬化塗膜係指塗膜尚未達到上述硬化乾燥狀態之狀態，且亦包含JIS K 5600-1-1：1999所規定之指觸乾燥狀態及半硬化乾燥狀態之塗膜。

【0042】 使用形成有未硬化之中塗塗膜的被塗物作為被塗物時，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，宜於上述中塗塗膜形成步驟與步驟(1)之間對未硬化之中塗塗膜進行上述預熱。另一方面，由減少使用能量及縮短塗裝產線等觀點而言，宜不於上述中塗塗膜形成步驟與步驟(1)之間對未硬化之中塗塗膜進行上述預熱。本發明之複層塗膜形成方法具有下述優點：即便在不於上述中塗塗膜形成步驟與步驟(1)之間進行上述預熱之情況下，仍能形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

【0043】 [第1塗膜之形成]

在步驟(1)中，係在被塗物上塗裝屬水性塗料之第1水性塗料(P1)，來形成硬化膜厚(T_{P1})在5~20μm之範圍內的第1塗膜。在此，第1水性塗料(P1)係含有含羥基丙烯酸樹脂(A)、交聯劑(B)及丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)者。

【0044】 含羥基丙烯酸樹脂(A)

含羥基丙烯酸樹脂(A)係1分子中具有至少1個羥基之丙烯酸樹脂。含羥基丙烯酸樹脂(A)通常可藉由例如在有機溶劑中之溶液聚合法或在水性介質中之乳液聚合法等其本身已知之方法，使含羥基聚合性不飽和單體(a)及可與該含羥基聚合性不飽和單體(a)共聚之其他聚合性不飽和單體(b)共聚來製造。

【0045】 含羥基聚合性不飽和單體(a)係1分子中具有羥基及聚合性不飽和基至少各1個之化合物，可舉例如：(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯等(甲基)丙烯酸與碳數2~8之二元醇的單酯化物；該等單酯化物之ε-己內酯改質物；N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺；烯丙醇；具有於分子末端具羥基之聚氧伸乙基鏈的(甲基)丙烯酸酯等。

【0046】 惟，在本發明中，相當於後述之(xvii)具有紫外線吸收性官能基之聚合性不飽和單體的單體應被規定為上述「可與含羥基聚合性不飽和單體(a)共聚之其他聚合性不飽和單體(b)」，而自「含羥基聚合性不飽和單體(a)」排除。上述含羥基聚合性不飽和單體(a)可單獨使用或組合2種以上來使用。

【0047】 在本說明書中，聚合性不飽和基意指可進行自由基聚合的不飽和基。所述聚合性不飽和基可舉例如：乙烯基、(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基醚基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、馬來醯亞胺基等。

【0048】 此外，在本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，「(甲基)丙烯酸」意指丙烯酸或甲基丙烯酸。又，「(甲基)丙烯醯基」意指丙烯醯基或甲基丙烯醯基。並且，「(甲基)丙烯醯胺」意指丙烯醯胺或甲基

丙烯醯胺。

【0049】作為可與含羥基聚合性不飽和單體(a)共聚之其他聚合性不飽和單體(b)，可因應對含羥基丙烯酸樹脂(A)所期望之特性適當選擇來使用。該單體(b)之具體例可舉如以下(i)~(xix)所記載者。該等可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0050】(i)(甲基)丙烯酸烷基酯或(甲基)丙烯酸環烷基酯：例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、「(甲基)丙烯酸異硬脂酯」(商品名，大阪有機化學工業公司製)、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸甲基環己酯、(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸環十二酯、(甲基)丙烯酸三環癸烷酯等。

(ii)具有異莰基之聚合性不飽和單體：例如(甲基)丙烯酸異莰酯等。

(iii)具有金剛烷基之聚合性不飽和單體：例如(甲基)丙烯酸金剛烷基酯等。

(iv)具有三環癸烯基之聚合性不飽和單體：例如(甲基)丙烯酸三環癸烯酯等。

(v)含芳香環聚合性不飽和單體：例如(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

【0051】(vi)具有烷氧矽基之聚合性不飽和單體：例如乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等。

(vii)具有氟化烷基之聚合性不飽和單體：例如(甲基)丙烯酸全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯等(甲基)丙烯酸全氟烷基酯；氟烯烴等。

(viii)具有馬來醯亞胺基等光聚合性官能基之聚合性不飽和單體。

(ix)乙烯化合物：例如N-乙烯吡咯啶酮、乙烯、丁二烯、氯丁二烯、丙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯等。

(x)含羧基聚合性不飽和單體：例如(甲基)丙烯酸、馬來酸、巴豆酸、丙烯酸β-羧乙酯等。

【0052】 (xi)含氮聚合性不飽和單體：例如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基胺乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基胺乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基胺丙基(甲基)丙烯醯胺、亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、2-(甲基丙烯醯氧基)乙基三甲基銨氯化物、(甲基)丙烯酸環氧丙酯與胺類之加成物等。

(xii)1分子中具有2個以上聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體：例如(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

(xiii)含環氧基聚合性不飽和單體：例如(甲基)丙烯酸環氧丙酯、β-甲基環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、3,4-環氧環己基甲基(甲基)丙烯酸酯、3,4-環氧環己基乙基(甲基)丙烯酸酯、3,4-環氧環己基丙基(甲基)丙烯酸酯、烯丙基環氧丙基醚等。

(xiv)具有於分子末端具烷氧基之聚氧伸乙基鏈之(甲基)丙烯酸酯。

(xv)具有磺酸基之聚合性不飽和單體：例如2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酸2-磺酸乙酯、烯丙基磺酸、4-苯乙烯磺酸等；該等磺酸之鈉鹽、銨鹽等。

【0053】 (xvi)具有磷酸基之聚合性不飽和單體：酸式磷醯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、酸式磷醯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、酸式磷醯氧基聚(氧伸乙基)二醇(甲基)丙烯酸酯、酸式磷醯氧基聚(氧伸丙基)二醇(甲基)丙烯酸酯等。

(xvii)具有紫外線吸收性官能基之聚合性不飽和單體：例如2-羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙氧基)二苯基酮、2-羥基-4-(3-丙烯醯氧基-2-羥丙氧基)二苯基酮、2,2'-二羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙氧基)二苯基酮、2,2'-二羥基-4-(3-丙

烯醯氧基-2-羥丙氧基)二苯基酮、2-(2’-羥基-5’-甲基丙烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑等。

(xviii)光穩定性聚合性不飽和單體：例如4-(甲基)丙烯醯氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基)丙烯醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-氰基-4-(甲基)丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯醯基-4-(甲基)丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯醯基-4-氰基-4-(甲基)丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-巴豆醯基-4-巴豆醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。

(xix)具有羰基之聚合性不飽和單體：例如丙烯醛、二丙酮丙烯醯胺、二丙酮甲基丙烯醯胺、乙醯乙醯氧基乙基甲基丙烯酸酯、甲醯基苯乙烯(formyl styrol)、具有4~7個碳原子之乙烯基烷基酮(例如：乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基丁基酮)等。

【0054】含羥基聚合性不飽和單體(a)以單體(a)及單體(b)之合計量為基準，一般可在1~50質量%之範圍內使用，宜在2~40質量%之範圍內使用，更宜在3~30質量%之範圍內使用。

【0055】由儲存穩定性或所形成之複層塗膜之耐水性等觀點而言，含羥基丙烯酸樹脂(A)一般宜具有1~200mgKOH/g之範圍內之羥值，尤其宜具有2~150mgKOH/g之範圍內之羥值，更尤宜具有5~100mgKOH/g之範圍內之羥值。

又，由所形成之複層塗膜之耐水性等觀點而言，含羥基丙烯酸樹脂(A)一般宜具有1~200mgKOH/g之範圍內的酸值，尤其宜具有2~150mgKOH/g之範圍內的酸值，更尤宜具有5~80mgKOH/g之範圍內的酸值。

【0056】在本說明書中，含羥基丙烯酸樹脂(A)之羥值及丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之丙烯酸樹脂成分之羥值意指理論羥值。理論羥值係將樹脂成

分1g中所含羥基之量換算成氫氧化鉀時的氫氧化鉀之mg數，且係由構成聚合性不飽和單體中所含羥基之莫耳量與構成聚合性不飽和單體之總質量計算出的羥值。具體而言，可根據下述式算出。

理論羥值(mgKOH/g)

=[源自含羥基聚合性不飽和單體之羥基之莫耳數(mmol)]×56.1/[聚合性不飽和單體饋入量(g)]

在此，「56.1」為KOH之分子量，上述「聚合性不飽和單體饋入量」為聚合性不飽和單體之總質量。

【0057】 在本說明書中，含羥基丙烯酸樹脂(A)之酸值及丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之丙烯酸樹脂成分之酸值意指理論酸值。理論酸值係理論上為了將樹脂成分1g進行中和所需之氫氧化鉀之mg數，且係由構成聚合性不飽和單體中所含酸性基之莫耳量與構成聚合性不飽和單體之總質量計算出的酸值。具體而言，可根據下述式算出。

理論酸值(mgKOH/g)

=[源自含酸基之聚合性不飽和單體之酸基之莫耳數(mmol)]×56.1/[聚合性不飽和單體饋入量(g)]

在此，「56.1」為KOH之分子量，上述「聚合性不飽和單體饋入量」為聚合性不飽和單體之總質量。

【0058】 含羥基丙烯酸樹脂(A)適合使用水溶性或水分散性之含羥基丙烯酸樹脂，但由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，含羥基丙烯酸樹脂(A)宜包含水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)。水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)可透過在水性介質中之乳化聚合法等，使含羥基聚合性不飽和單體(a)及可與該含羥基聚合性不飽和單體(a)共聚之其他聚合性不飽和單體(b)共聚來製造。

【0059】其中，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，前述水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)可適當使用酸值為20mgKOH/g以下之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1')。由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，酸值為20mgKOH/g以下之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1')之酸值較宜為18mgKOH/g以下，更宜為15mgKOH/g以下。又，由該水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1')在塗料中之穩定性等觀點而言，該分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1')之酸值宜為3mgKOH/g以上，更宜為5mgKOH/g以上，尤其宜為8mgKOH/g以上。上述水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)之酸值例如可藉由調整作為原料使用之聚合性不飽和單體中之後述含羧基聚合性不飽和單體(e2)的比例來調整。

【0060】又，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，上述水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)宜包含具有內核/外殼型複層結構之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)，且前述內核/外殼型複層結構具有經交聯之內核部，前述具有內核/外殼型複層結構之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)包含共聚物(I)作為內核部且包含共聚物(II)作為外殼部，前述共聚物(I)係將0.1~30質量%之1分子中具有至少2個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(c)、及70~99.9質量%之1分子中具有1個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(d)共聚而得者，前述共聚物(II)係將1~35質量%之含羥基聚合性不飽和單體(a)、及65~99質量%之含羥基聚合性不飽和單體(a)以外之聚合性不飽和單體(e)共聚而得者。

【0061】其中，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，上述具有內核/外殼型複層結構且該內核/外殼型複層結構具有經交聯之內核部之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)宜包含：酸值為20mgKOH/g以下且具有內核/外殼型複層結構之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11')，且前述內核/外殼型複層結構具有經交聯之內核部。其中，由所形成之複層塗膜之耐垂流

性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，該水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11')之酸值宜為18mgKOH/g以下，更宜為15mgKOH/g以下。又，由該水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11')在塗料中之穩定性等觀點而言，該水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11')之酸值宜為3mgKOH/g以上，更宜為5mgKOH/g以上，尤其宜為8mgKOH/g以上。

【0062】 1分子中具有至少2個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(c)可舉例如：(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-參羥甲基乙烷二(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-參羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-參羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三聚異氰酸三烯丙酯、對苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯苯等，該等可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0063】 1分子中具有至少2個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(c)以單體(c)及單體(d)之合計質量為基準，一般可在0.1~30質量%之範圍內使用，宜在0.5~10質量%之範圍內使用，更宜在1~5質量%之範圍內使用。

【0064】 又，1分子中具有1個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(d)係可與1分子中具有至少2個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(c)共聚之聚合性不飽和單體，其包括：1分子中含有1個聚合性不飽和基例如乙烯基、(甲基)丙烯醯基、烯丙基等之化合物。

【0065】 1分子中具有1個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(d)的具體例可舉例如：在「含羥基聚合性不飽和單體(a)」之說明中所例示之含羥基聚合性不飽和單體；在「可與含羥基聚合性不飽和單體(a)共聚之其他聚合性不飽和

單體(b)」之說明中所例示之(i)(甲基)丙烯酸烷基酯或(甲基)丙烯酸環烷基酯、(ii)具有異莰基之聚合性不飽和單體、(iii)具有金剛烷基之聚合性不飽和單體、(v)含芳香環不飽和單體、(x)含羧基聚合性不飽和單體、(xi)含氮聚合性不飽和單體等；該等可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0066】 由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，上述1分子中具有1個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(d)宜包含聚合性不飽和單體(d1)作為其成分之至少一部分，該聚合性不飽和單體(d1)係1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為4~22之烴基者。

【0067】 上述1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為4~22之烴基之聚合性不飽和單體(d1)，可使用含有碳數為4~22之直鏈狀、支鏈狀或環狀且飽和或不飽和之烴基之聚合性不飽和單體。該聚合性不飽和單體(d1)具體上可舉例如：(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、「丙烯酸異硬脂酯」(商品名，大阪有機化學工業公司製)、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸甲基環己酯、(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸環十二酯等(甲基)丙烯酸烷基酯或(甲基)丙烯酸環烷基酯；(甲基)丙烯酸異莰酯等具有異莰基之聚合性不飽和單體；(甲基)丙烯酸金剛烷基酯等具有金剛烷基之聚合性不飽和單體；苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等乙烯基芳香族化合物等；該等可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0068】 作為上述1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為4~22之烴基之聚合性不飽和單體(d1)，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，其中以具有碳數為4~8之烷基之聚合性不飽和單體為佳，較宜為具有碳數為4~6之烷基之聚合性不飽和單體。其中又宜為選自(甲基)丙烯

酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯及(甲基)丙烯酸三級丁酯中之至少1種(甲基)丙烯酸丁酯，較宜為(甲基)丙烯酸正丁酯，尤其宜為丙烯酸正丁酯。

【0069】 由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，上述1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為4~22之烴基之聚合性不飽和單體(d1)以單體(c)及單體(d)之合計質量為基準，宜在35~80質量%之範圍內使用，尤其宜在40~70質量%之範圍內使用，更尤宜在45~65質量%之範圍內使用。

【0070】 又，當上述1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為4~22之烴基之聚合性不飽和單體(d1)其至少一種係使用選自(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯及(甲基)丙烯酸三級丁酯中之至少1種(甲基)丙烯酸丁酯時，以單體(c)及單體(d)之合計量為基準，該(甲基)丙烯酸丁酯之合計量宜在35~70質量%之範圍內使用，尤其宜在40~65質量%之範圍內使用，更尤宜在45~60質量%之範圍內使用。

【0071】 另一方面，如先前所述，作為構成外殼之單體成分之含羥基聚合性不飽和單體(a)可舉例如：(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯等(甲基)丙烯酸與碳數2~8之二元醇的單酯化物；(甲基)丙烯酸與碳數2~8之二元醇的單酯化物之ε-己內酯改質物；烯丙醇；具有分子末端為羥基之聚氧伸乙基鏈的(甲基)丙烯酸酯等；該等可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0072】 含羥基聚合性不飽和單體(a)以單體(a)及單體(e)之合計質量為基準，可在1~35質量%之範圍內使用，宜在5~25質量%之範圍內使用，更宜在8~20質量%之範圍內使用。

【0073】 又，構成外殼之含羥基聚合性不飽和單體(a)以外之聚合性不飽和單體(e)，可從作為「可與含羥基聚合性不飽和單體(a)共聚之聚合性不飽和單體

(b)」之具體例所例示之物中適當選擇來使用，可舉例如：(i)(甲基)丙烯酸烷基酯或(甲基)丙烯酸環烷基酯、(ii)具有異莰基之聚合性不飽和單體、(iii)具有金剛烷基之聚合性不飽和單體、(iv)含芳香環聚合性不飽和單體、(x)含羧基聚合性不飽和單體等。該等可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0074】 由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，含羥基聚合性不飽和單體(a)以外之聚合性不飽和單體(e)宜包含聚合性不飽和單體(e1)作為其成分之至少一部分，該聚合性不飽和單體(e1)係1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為1或2之烷基者。

【0075】 作為上述1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為1或2之烷基之聚合性不飽和單體體(e1)，由所形成之複層塗膜之平滑性等觀點而言，其中以選自(甲基)丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸乙酯中之至少1種聚合性不飽和單體為佳，較宜為選自甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯中之至少1種聚合性不飽和單體，尤其宜為甲基丙烯酸甲酯，更尤宜使用甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯兩者。

【0076】 上述1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為1或2之烷基之聚合性不飽和單體(e1)以單體(a)及單體(e)之合計質量為基準，宜在10~99質量%之範圍內使用。其中，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，以單體(a)及單體(e)之合計質量為基準，上述1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為1或2之烷基之聚合性不飽和單體(e1)的使用比例宜在51~95質量%之範圍內，更宜在55~90質量%之範圍內，尤其宜在60~80質量%之範圍內。

【0077】 由所形成之複層塗膜之平滑性等觀點而言，含羥基聚合性不飽和單體(a)以外之聚合性不飽和單體(e)宜包含含羧基聚合性不飽和單體(e2)作為其成分之至少一部分。

【0078】含羧基聚合性不飽和單體(e2)可舉例如：(甲基)丙烯酸、馬來酸、巴豆酸、丙烯酸β-羧乙酯等，其中又以(甲基)丙烯酸為佳。

【0079】由水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)在水性介質中之穩定性以及所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度、光輝感及耐水性等觀點而言，含羧基聚合性不飽和單體(e2)以單體(a)及單體(e)之合計質量為基準，宜在1~25質量%之範圍內，更宜在3~15質量%之範圍內，尤其宜在5~10質量%之範圍內。

【0080】又，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度、光輝感及耐水性等觀點而言，水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)宜具有1~100mgKOH/g之範圍內之羥值，尤其宜具有2~85mgKOH/g之範圍內之羥值，更尤宜具有5~75mgKOH/g之範圍內之羥值。

【0081】並且，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，單體(a)及單體(e)宜使用1分子中僅具有1個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體，並宜令水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)之外殼為未交聯型。

【0082】水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)例如可藉由於單體混合物(I)乳化聚合而得之乳液中添加單體混合物(II)且進一步使其等聚合而獲得，前述單體混合物(I)係含有0.1~30質量%之1分子中具有至少2個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(c)、及70~99.9質量%之1分子中具有1個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(d)者，前述單體混合物(II)係含有1~35質量%之含羥基聚合性不飽和單體(a)、及65~99質量%之該含羥基聚合性不飽和單體(a)以外之聚合性不飽和單體(e)者。

【0083】上述單體混合物(I)之乳化聚合可利用其本身已知之方法、例如在乳化劑存在下使用聚合引發劑來進行。

【0084】上述乳化劑宜為陰離子性乳化劑或非離子性乳化劑。該陰離子性乳化劑可舉例如：烷基磺酸、烷基苯磺酸、烷基磷酸等有機酸之鈉鹽或銨鹽；

又，該非離子系乳化劑可舉例如：聚氧伸乙基油基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基十三基醚、聚氧伸乙基苯基醚、聚氧伸乙基壬基苯基醚、聚氧伸乙基辛基苯基醚、聚氧伸乙基單月桂酸酯、聚氧伸乙基單硬脂酸酯、聚氧伸乙基單油酸酯、去水山梨醇單月桂酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨醇三油酸酯、聚氧伸乙基去水山梨醇單月桂酸酯等。

【0085】 亦可使用1分子中具有陰離子性基及聚氧伸乙基、聚氧伸丙基等聚氧伸烷基之含聚氧伸烷基之陰離子性乳化劑、或1分子中具有該陰離子性基與自由基聚合性不飽和基之反應性陰離子性乳化劑，其中宜使用反應性陰離子性乳化劑。

【0086】 上述反應性陰離子性乳化劑可舉具有(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯醚基、丙烯基、丁烯基等自由基聚合性不飽和基之磺酸化合物之鈉鹽或銨鹽。其中，因所形成之複層塗膜之耐水性優異，故宜為具有自由基聚合性不飽和基之磺酸化合物之銨鹽。該磺酸化合物之銨鹽可舉例如「LATEMUL S-180A」(商品名，花王公司製)等市售物。

【0087】 上述具有自由基聚合性不飽和基之磺酸化合物之銨鹽中，又更宜為具有自由基聚合性不飽和基與聚氧伸烷基之磺酸化合物之銨鹽。上述具有自由基聚合性不飽和基與聚氧伸烷基之磺酸化合物之銨鹽，可舉例如「Aqualon KH-10」(商品名，第一工業製藥公司製)、「SR-1025A」(商品名，ADEKA公司製)等市售物。

【0088】 上述乳化劑以所使用之總單體之合計量為基準，一般可在0.1~15質量%之範圍內使用，宜在0.5~10質量%之範圍內使用，更宜在1~5質量%之範圍內使用。

【0089】 前述聚合引發劑可為油溶性、水溶性任一類型，可舉例如：二苯

甲醯基過氧化物、辛醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、硬脂醯基過氧化物、氫過氧化異丙苯、三級丁基過氧化物、三級丁基過氧基月桂酸酯、三級丁基過氧基異丙基碳酸酯、三級丁基過氧基乙酸酯、二異丙苯氫過氧化物等有機過氧化物；偶氮雙異丁腈、偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙(2-甲基丙腈)、偶氮雙(2-甲基丁腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基丁酸)、二甲基偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)-丙醯胺]、偶氮雙{2-甲基-N-[2-(1-羥基丁基)]-丙醯胺}等偶氮化合物；過硫酸鉀、過硫酸銨、過硫酸鈉等過硫酸鹽等。該等可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0090】 又，亦可於上述聚合引發劑視需求併用例如糖、鈉甲醛次硫酸鈉、鐵錯合物等還原劑，作成氧化還原聚合系。

【0091】 上述聚合引發劑以所使用之總單體之合計質量為基準，一般宜在0.1~5質量%之範圍內使用，尤其宜在0.2~3質量%之範圍內使用。該聚合引發劑的添加方法無特別限制，可視其種類或量等來適當選擇。例如，該聚合引發劑可事先含於單體混合物或水性介質中，或可在聚合時整個一起添加或亦可滴下。

【0092】 水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)可藉由於以上述方式進行而獲得之乳液中添加單體混合物(II)且進一步使其聚合而獲得，前述單體混合物(II)係包含：含羥基聚合性不飽和單體(a)、及該含羥基聚合性不飽和單體(a)以外之聚合性不飽和單體(e)。

【0093】 單體混合物(II)可視需求適當含有如前述所列出之聚合引發劑、鏈轉移劑、還原劑、乳化劑等成分。又，單體混合物(II)亦可直接滴下，但宜將單體混合物(II)分散在水性介質中，以單體乳化物之形式滴下。此時單體乳化物的粒徑無特別限制。單體混合物(II)之聚合例如可藉由將可被乳化之單體混合物(II)整個一起添加或以滴下方式添加至上述乳液中，並一邊攪拌一邊加熱至適當

溫度來進行。

【0094】 可如上述方式獲得之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)可具有以共聚物(I)作為內核且以共聚物(II)作為外殼之內核/外殼型複層結構，前述共聚物(I)係由單體混合物(I)形成，該單體混合物(I)含有1分子中具有至少2個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(c)、及1分子中具有1個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(d)，前述共聚物(II)係由單體混合物(II)形成，該單體混合物(II)含有含羥基聚合性不飽和單體(a)、及該含羥基聚合性不飽和單體(a)以外之聚合性不飽和單體(e)。

【0095】 又，水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)亦可在獲得共聚物(I)之步驟與獲得共聚物(II)之步驟之間，追加一供給用以形成其他樹脂層之聚合性不飽和單體(1種或2種以上之混合物)來進行乳化聚合之步驟，藉此製成包含3層或更多層的樹脂粒子。

【0096】 此外，在本發明中，水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)之「外殼」意指存在於樹脂粒子最外層的聚合物層，「內核」意指上述外殼部除外之樹脂粒子內層的聚合物層，「內核/外殼型結構」即意指具有上述內核與外殼之結構。通常來說，上述內核/外殼型結構一般係內核完全被外殼被覆之層結構，但依內核與外殼之質量比率等之不同，外殼之單體量有時亦可能不足以形成層結構。若為此種情況，則不須為如上述之完全的層結構，可為外殼被覆一部分內核之結構，或者亦可為一部分內核與外殼構成要素之聚合性不飽和單體接枝聚合而成之結構。又，上述內核/外殼型結構中之多層結構的概念亦同樣適用於水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)中於內核形成多層結構之情形。

【0097】 由所形成之複層塗膜之平滑性等觀點而言，具有內核/外殼型複層結構之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)中之共聚物(I)與共聚物(II)之比例以共聚物(I)/共聚物(II)之固體成分質量比計，一般宜在10/90~90/10之範圍內，尤

其宜在50/50~85/15之範圍內，更尤宜在65/35~80/20之範圍內。

【0098】 上述水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)一般可具有10~1,000nm之範圍內的平均粒徑，尤其可具有20~500nm之範圍內的平均粒徑。其中，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，上述水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)的平均粒徑宜在30~180nm之範圍內，且宜在40~150nm之範圍內。

【0099】 此外，在本說明書中，上述水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)的平均粒徑係使用動態光散射法之粒徑分佈測定裝置，利用常規方法以去離子水稀釋後，在20℃下測出之值。該動態光散射法粒徑分佈測定裝置例如可使用「ELSZ-2000ZS」(商品名，大塚電子公司製)。

【0100】 在本發明中，當含羥基丙烯酸樹脂(A)包含水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)時，為了提升所得水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)之水分散體粒子的機械穩定性，宜以中和劑來中和水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)所具有之羧基等酸性基。該中和劑若為可中和酸性基者即能使用而無特別限制，可舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、三甲胺、2-(二甲基胺基)乙醇、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、三乙胺、氨水等。該等中和劑宜以中和後之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)之水分散液的pH為約6.5~約9.0的量來使用。

【0101】 由所形成之塗膜之耐垂流性、影像清晰度、耐水性等觀點而言，第1水性塗料(P1)中之上述含羥基丙烯酸樹脂(A)之含量以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，宜在5~60質量份之範圍內，在10~50質量份之範圍內較佳，在15~35質量份之範圍內更佳。

【0102】 另外，由所形成之塗膜之耐垂流性、影像清晰度、耐水性等觀點而言，第1水性塗料(P1)中之上述水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)之含量以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，宜在5~60質量份之範圍內，

在10~50質量份之範圍內較佳，在12~35質量份之範圍內更佳。

【0103】 交聯劑(B)

交聯劑(B)係具有可與前述含羥基丙烯酸樹脂(A)中之羥基進行反應之官能基的化合物。上述交聯劑(B)具體上適合使用例如：胺基樹脂、多異氰酸酯化合物、封端化多異氰酸酯化合物等。其中，由所得塗膜之耐擦傷性及成品外觀等觀點而言，該交聯劑(B)宜含有胺基樹脂。

【0104】 可作為交聯劑(B)使用之胺基樹脂可使用藉由胺基成分與醛成分之反應而得之部分羥甲基化胺基樹脂或完全羥甲基化胺基樹脂。胺基成分可舉例如：三聚氰胺、脲、苯胍胺、甲基胍胺、甾基胍胺(steroguanamine)、螺胍胺(spiroguanamine)、二氰二胺等。醛成分可舉如甲醛、聚甲醛(paraformaldehyde)、乙醛、苯甲醛等。

【0105】 又，亦可使用經適當的醇將上述羥甲基化胺基樹脂的羥甲基部分醚化或完全醚化者。醚化所用之醇可舉例如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇等。

【0106】 當第1水性塗料(P1)含有上述胺基樹脂作為交聯劑(B)時，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，上述胺基樹脂之含有比例宜在5~60質量份之範圍內，在15~50質量份之範圍內較佳，在20~45質量份之範圍內更佳。

【0107】 胺基樹脂宜為三聚氰胺樹脂(B1)。三聚氰胺樹脂(B1)可使用例如經上述醇將部分或完全羥甲基化三聚氰胺樹脂的羥甲基部分醚化或完全醚化之烷基醚化三聚氰胺樹脂。

【0108】 上述烷基醚化三聚氰胺樹脂適合使用例如：經甲醇將部分或完全羥甲基化三聚氰胺樹脂的羥甲基部分醚化或完全醚化之甲基醚化三聚氰胺樹脂；經丁醇將部分或完全羥甲基化三聚氰胺樹脂的羥甲基部分醚化或完全醚化

之丁基醚化三聚氰胺樹脂；經甲醇及丁醇將部分或完全羥甲基化三聚氰胺樹脂的羥甲基部分醚化或完全醚化之甲基-丁基混合醚化三聚氰胺樹脂等。

【0109】 其中，由所形成之複層塗膜之耐垂流性及影像清晰度等觀點而言，關於上述三聚氰胺樹脂(B1)，在上述烷基醚化三聚氰胺樹脂中之甲基與丁基之mol比以甲基/丁基之mol比計，宜在55/45~100/0之範圍內，更宜在60/40~80/20之範圍內。

【0110】 又，由所形成之複層塗膜之耐垂流性及影像清晰度等觀點而言，上述三聚氰胺樹脂(B1)之重量平均分子量宜在400~6000之範圍內，在500~3000之範圍內較佳，在500~1500之範圍內更佳。

【0111】 三聚氰胺樹脂(B1)可使用市售物。該三聚氰胺樹脂(B1)之市售物可舉例如：「Cymel 202」、「Cymel 203」、「Cymel 238」、「Cymel 251」、「Cymel 303」、「Cymel 323」、「Cymel 324」、「Cymel 325」、「Cymel 327」、「Cymel 350」、「Cymel 385」、「Cymel 1156」、「Cymel 1158」、「Cymel 1116」、「Cymel 1130」(以上為ALLNEX JAPAN公司製)、「U-VAN 120」、「U-VAN 20HS」、「U-VAN 20SE60」、「U-VAN 2021」、「U-VAN 2028」、「U-VAN 28-60」(以上為三井化學公司製)等。

【0112】 以上所述三聚氰胺樹脂(B1)可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0113】 當第1水性塗料(P1)含有上述三聚氰胺樹脂(B1)作為交聯劑(B)時，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，上述三聚氰胺樹脂(B1)之含有比例宜在5~60質量份之範圍內，在15~50質量份之範圍內較佳，在20~45質量份之範圍內更佳。

【0114】 上述多異氰酸酯化合物係1分子中具有至少2個異氰酸酯基之化合

物，可舉例如：脂肪族多異氰酸酯化合物、脂環族多異氰酸酯化合物、芳香脂肪族多異氰酸酯化合物、芳香族多異氰酸酯化合物、該多異氰酸酯化合物之衍生物等。

【0115】 上述脂肪族多異氰酸酯化合物可舉例如：三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、1,2-伸丙基二異氰酸酯、1,2-伸丁基二異氰酸酯、2,3-伸丁基二異氰酸酯、1,3-伸丁基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯或2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二體酸二異氰酸酯、2,6-二異氰酸基甲基己酸酯(慣用名：離胺酸二異氰酸酯)等脂肪族二異氰酸酯化合物；2-異氰酸基乙基2,6-二異氰酸基己酸酯(2-isocyanatoethyl 2,6-diisocyanatohexanoate)、1,6-二異氰酸基-3-異氰酸基甲基己烷、1,4,8-三異氰酸基辛烷、1,6,11-三異氰酸基十一烷、1,8-二異氰酸基-4-異氰酸基甲基辛烷、1,3,6-三異氰酸基己烷、2,5,7-三甲基-1,8-二異氰酸基-5-異氰酸基甲基辛烷等脂肪族三異氰酸酯化合物等。

【0116】 前述脂環族多異氰酸酯可舉例如：1,3-環戊烯二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(慣用名：異佛酮二異氰酸酯)、4-甲基-1,3-伸環己基二異氰酸酯(慣用名：加氫TDI)、2-甲基-1,3-伸環己基二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷或1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷(慣用名：加氫伸茬基二異氰酸酯)或其混合物、亞甲基雙(4,1-環己烷二基)二異氰酸酯(慣用名：加氫MDI)、降莰烷二異氰酸酯等脂環族二異氰酸酯化合物；1,3,5-三異氰酸基環己烷、1,3,5-三甲基異氰酸基環己烷、2-(3-異氰酸基丙基)-2,5-二(異氰酸基甲基)-雙環(2.2.1)庚烷、2-(3-異氰酸基丙基)-2,6-二(異氰酸基甲基)-雙環(2.2.1)庚烷、3-(3-異氰酸基丙基)-2,5-二(異氰酸基甲基)-雙環(2.2.1)庚烷、5-(2-異氰酸基乙基)-2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰酸基丙基)-雙環(2.2.1)庚烷、6-(2-異氰酸基乙基)-2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰

酸基丙基)-雙環(2.2.1)庚烷、5-(2-異氰酸基乙基)-2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-雙環(2.2.1)-庚烷、6-(2-異氰酸基乙基)-2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-雙環(2.2.1)庚烷等脂環族三異氰酸酯化合物等。

【0117】 前述芳香脂肪族多異氰酸酯化合物可舉例如：亞甲基雙(4,1-伸苯基)二異氰酸酯(慣用名：MDI)、1,3-伸茬基二異氰酸酯或1,4-伸茬基二異氰酸酯或其混合物、ω,ω'-二異氰酸基-1,4-二乙苯、1,3-雙(1-異氰酸基-1-甲基乙基)苯或1,4-雙(1-異氰酸基-1-甲基乙基)苯(慣用名：四甲基伸茬基二異氰酸酯)或其混合物等芳香脂肪族二異氰酸酯化合物；1,3,5-三異氰酸基甲基苯等芳香脂肪族三異氰酸酯化合物等。

【0118】 前述芳香族多異氰酸酯化合物可舉例如：間伸苯基二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯(慣用名：2,4-TDI)或2,6-甲苯二異氰酸酯(慣用名：2,6-TDI)或其混合物、4,4'-甲苯胺二異氰酸酯、4,4'-二苯基醚二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯化合物；三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、1,3,5-三異氰酸基苯、2,4,6-三異氰酸基甲苯等芳香族三異氰酸酯化合物；4,4'-二苯基甲烷-2,2',5,5'-四異氰酸酯等芳香族四異氰酸酯化合物等。

【0119】 另外，前述多異氰酸酯化合物之衍生物可舉例如：上述多異氰酸酯化合物之二聚物、三聚物、縮二脲、脲甲酸酯、脲二酮、脲酮亞胺、三聚異氰酸酯、噁二咔三酮、多亞甲基多苯基多異氰酸酯(粗MDI、聚合MDI)、粗TDI等。

【0120】 上述多異氰酸酯化合物及其衍生物可分別單獨使用或者亦可併用2種以上。

【0121】 由所形成之塗膜之耐候性等觀點而言，上述多異氰酸酯化合物宜使用選自脂肪族多異氰酸酯化合物、脂環族多異氰酸酯化合物及該等之衍生物

中之至少1種；由所形成之塗膜之成品外觀等觀點而言，上述多異氰酸酯化合物較宜使用脂肪族多異氰酸酯化合物及/或其衍生物。

【0122】 作為上述脂肪族多異氰酸酯化合物及/或其衍生物，由所形成之塗膜之成品外觀等觀點而言，其中宜使用脂肪族二異氰酸酯化合物及/或其三聚異氰酸酯體，較宜使用六亞甲基二異氰酸酯及/或其三聚異氰酸酯體。

【0123】 當第1水性塗料(P1)含有上述多異氰酸酯化合物作為交聯劑(B)時，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，該多異氰酸酯化合物之含有比例宜在2~60質量份之範圍內，在3~50質量份之範圍內較佳，在5~45質量份之範圍內更佳。

【0124】 又，可作為交聯劑(B)使用之前述封端化多異氰酸酯化合物係經封端劑將上述多異氰酸酯化合物之異氰酸酯基封端之化合物。

【0125】 上述封端劑可舉例如：酚、甲酚、二甲苯酚、硝酚、乙酚、羥聯苯、丁酚、異丙酚、壬酚、辛酚、羥基苯甲酸甲酯等酚系；ε-己內醯胺、δ-戊內醯胺、γ-丁內醯胺、β-丙內醯胺等內醯胺系；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、月桂醇等脂肪族醇系；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、甲氧基甲醇等醚系；苄醇、乙醇酸、乙醇酸甲酯、乙醇酸乙酯、乙醇酸丁酯、乳酸、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、羥甲脲、羥甲基三聚氰胺、二丙酮醇、丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯等醇系；甲醯胺肟、乙醯胺肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟、二乙醯單肟、二苯基酮肟、環己烷肟等肟系；丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯丙酮等活性亞甲基系；丁硫醇、三級丁硫醇、己硫醇、三級十二基硫醇、2-巰基苯并噻唑、硫酚、甲基硫酚、乙基硫酚等硫醇系；乙醯胺苯、對甲氧基乙醯胺苯(acetanisidide)、鄰甲基乙醯胺

苯(acetotoluid)、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、乙醯胺、硬脂醯胺、苯甲醯胺等酸醯胺系；琥珀醯亞胺、酞酸亞胺、馬來醯亞胺等醯亞胺系；二苯基胺、苯基萘基胺、茬胺、N-苯基茬胺、咔唑、苯胺、萘基胺、丁基胺、二丁基胺、丁基苯基胺等胺系；咪唑、2-乙基咪唑等咪唑系；脲、硫脲、乙烯脲、乙烯硫脲、二苯基脲等脲系；N-苯基胺甲酸苯酯等胺甲酸酯系；乙烯亞胺、丙烯亞胺等亞胺系；亞硫酸氫鈉、亞硫酸氫鉀等亞硫酸鹽系；唑系化合物等。上述唑系化合物可舉例如：吡唑、3,5-二甲基吡唑、3-甲基吡唑、4-苄基-3,5-二甲基吡唑、4-硝基-3,5-二甲基吡唑、4-溴-3,5-二甲基吡唑、3-甲基-5-苯基吡唑等吡唑或吡唑衍生物；咪唑、苯并咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑或咪唑衍生物；2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等咪唑啉衍生物等。

【0126】 其中，較佳之封端劑可舉如肟系封端劑、活性亞甲基系封端劑、吡唑或吡唑衍生物。

【0127】 在進行封端化(使封端劑進行反應)時，可視需求添加溶劑來進行。封端化反應所用之溶劑宜為對異氰酸酯基不具反應性者，可舉例如：丙酮、甲基乙基酮之類的酮類、乙酸乙酯之類的酯類、N-甲基-2-吡咯啶酮(NMP)之類的溶劑。

【0128】 當第1水性塗料(P1)含有上述封端化多異氰酸酯化合物作為交聯劑(B)時，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，該封端化多異氰酸酯化合物之含有比例宜在2~60質量份之範圍內，在3~50質量份之範圍內較佳，在5~45質量份之範圍內更佳。

【0129】 當第1水性塗料(P1)含有前述多異氰酸酯化合物及/或上述封端化多異氰酸酯化合物作為交聯劑(B)時，由所形成之塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，宜使其等之含有比例為下述比例來使用：該多異氰酸酯

化合物及封端化多異氰酸酯化合物之合計異氰酸酯基(包含封端化異氰酸酯基)與前述含羥基丙烯酸樹脂(A)之羥基的當量比(NCO/OH)通常在0.2~2.5之範圍內，宜在0.5~2.0之範圍內，更宜在0.8~1.5之範圍內。

【0130】 又，當第1水性塗料(P1)含有前述多異氰酸酯化合物及/或上述封端化多異氰酸酯化合物作為交聯劑(B)時，由所形成之塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，宜使其等之含有比例為下述比例來使用：該多異氰酸酯化合物及封端化多異氰酸酯化合物之合計異氰酸酯基(包含封端化異氰酸酯基)與第1水性塗料(P1)中之含羥基樹脂之合計羥基的當量比(NCO/OH)通常在0.2~2.0之範圍內，宜在0.5~1.8之範圍內，更尤宜在0.8~1.5之範圍內。

【0131】 上述交聯劑(B)可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0132】 丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)

第1水性塗料(P1)含有丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)。丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)係胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分存在於同一微胞內而成之樹脂複合粒子。在本發明中，丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子是分散於水中即可，其形態無特別限定，但宜以具有丙烯酸樹脂成分位於胺甲酸酯樹脂成分周圍之結構的粒子形態分散於水中。換言之，宜以具有內核外殼結構之微胞形態分散於水中，並且該內核外殼結構係令丙烯酸樹脂成分的部分(以下亦稱為丙烯酸部)在外側，且令胺甲酸酯樹脂成分的部分(以下亦稱為胺甲酸酯部)在內側。此外，此處所稱內核外殼結構具體上係指下述結構：同一微胞內存在樹脂組成各異的成分，且中心部分(內核)與外殼部分(外殼(shell))由不同樹脂組成所構成。

【0133】 由所形成之複層塗膜之耐垂流性及影像清晰度之觀點而言，丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分之構成比率宜設為胺甲酸酯樹脂：丙烯酸樹脂=5：95~90：10(質量比)，較宜設為5：95~50：50(質量比)，尤其宜為10：90~40：60。

【0134】用以獲得丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)的方法可舉例如以下諸等方法：

在包含不具有與異氰酸酯基之反應性之(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種的不具有與異氰酸酯基之反應性之聚合性不飽和單體中，使多異氰酸酯化合物、多元醇、及兼具活性氫基與離子形成基之化合物進行反應，而生成異氰酸酯基末端之胺甲酸酯預聚物，在使該胺甲酸酯預聚物之聚合性不飽和單體溶液進行水分散後，視需求進行胺甲酸酯預聚物之鏈伸長，並且進行該聚合性不飽和單體之聚合，藉此獲得由胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分所構成之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體；

在包含不具有與異氰酸酯基之反應性之(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種的不具有與異氰酸酯基之反應性之聚合性不飽和單體中，使多異氰酸酯化合物、多元醇、及兼具活性氫基與離子形成基之化合物進行反應，而生成異氰酸酯基末端之胺甲酸酯預聚物，在使該胺甲酸酯預聚物之聚合性不飽和單體溶液進行水分散後，視需求進行胺甲酸酯預聚物之鏈伸長，並且進行該聚合性不飽和單體之聚合，然後進一步添加追加之聚合性不飽和單體，且進行該等聚合性不飽和單體之聚合，藉此獲得由胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分所構成之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體；

在使包含(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種的聚合性不飽和單體浸潤胺甲酸酯樹脂粒子之水分散體中的胺甲酸酯樹脂粒子後，進行該聚合性不飽和單體之聚合，藉此獲得由胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分所構成之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體；

使包含(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種的聚合性不飽和單體浸潤胺甲酸酯樹脂粒子之水分散體中的胺甲酸酯樹脂粒子，並進行該聚合性不飽和單體之聚合，然後進一步添加追加之聚合性不飽和單體，且進行該等聚合性不飽和單體

之聚合，藉此獲得由胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分所構成之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體。

【0135】 胺甲酸酯樹脂成分例如可使用多異氰酸酯化合物、多元醇、及兼具活性氫基與離子形成基之化合物來合成。

【0136】 胺甲酸酯樹脂成分例如可依以下方式進行合成。

【0137】 在包含不具有與異氰酸酯基之反應性之(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種的不具有與異氰酸酯基之反應性之聚合性不飽和單體中，使多異氰酸酯化合物、多元醇、及兼具活性氫基與離子形成基之化合物進行反應，而生成異氰酸酯基末端之胺甲酸酯預聚物。

【0138】 在此，由成本等觀點而言，上述多元醇成分宜為具有聚酯多元醇及/或聚醚多元醇之多元醇成分。

【0139】 在該反應中，多異氰酸酯化合物之NCO基、與多元醇及兼具活性氫基與離子形成基之化合物之總計活性氫基的比率宜在1.1：1~3.0：1(莫耳比)之範圍內。

【0140】 上述預聚物化反應宜在50~100℃下進行，且為了防止上述包含不具有與異氰酸酯基之反應性之(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種的不具有與異氰酸酯基之反應性之聚合性不飽和單體因為熱而聚合，宜在空氣存在下，在相對於(甲基)丙烯酸單體為20~3000ppm左右之範圍內添加對甲氧基酚等聚合抑制劑來進行。

【0141】 又，此時可視需求使用二月桂酸二丁錫、二辛酸二丁錫、辛酸亞錫等有機錫化合物、或三乙胺、三伸乙二胺等三級胺化合物等作為胺甲酸酯化反應之觸媒。依上述方式進行，即可獲得異氰酸酯基末端之胺甲酸酯預聚物的聚合性不飽和單體溶液。

【0142】 前述多異氰酸酯化合物係1分子中具有至少2個異氰酸酯基之化合

物，可舉例如：脂肪族多異氰酸酯、脂環族多異氰酸酯、芳香脂肪族多異氰酸酯、芳香族多異氰酸酯、該多異氰酸酯之衍生物等。

【0143】 作為前述多異氰酸酯化合物之例子，可舉如上述「交聯劑(B)」之說明所例示之各種多異氰酸酯化合物及/或其衍生物，且該等可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0144】 由所形成之複層塗膜之耐垂流性及影像清晰度等觀點而言，多異氰酸酯化合物宜包含脂肪族多異氰酸酯化合物、脂環式多異氰酸酯化合物或該等之衍生物，尤其宜包含脂肪族多異氰酸酯化合物(c1-1)。

【0145】 多元醇可列舉以下化合物。

【0146】 二醇化合物：乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、二丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、三環癸烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇等。

【0147】 聚醚二醇：前述二醇化合物之環氧烷加成物、環氧烷或環狀醚(四氫呋喃等)之開環(共)聚合物，例如聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇-丙二醇之(嵌段或隨機)共聚物、甘醇、聚四亞甲二醇、聚六亞甲二醇、聚伸辛二醇等。

【0148】 聚酯二醇：可舉如使己二酸、琥珀酸、癸二酸、戊二酸、馬來酸、延胡索酸、苯二甲酸等二甲酸(酐)與先前所列舉之乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-伸辛二醇(1,8-octamethylene diol)、新戊二醇等二醇化合物在羥基過剩之條件下進行聚縮合而得者。具體上可例示：乙二醇-己二酸縮合物、1,4-丁二醇-己二酸縮合物、1,6-己二醇-己二酸縮合物、乙二醇-丙二醇-己二酸縮合物、或以甘醇作為引發劑使內酯進行開環聚合而成之聚內酯二醇等。

【0149】 聚醚酯二醇：將含醚基之二醇(前述聚醚二醇或二乙二醇等)、或含醚基之二醇與其他甘醇之混合物加入譬如上述聚酯二醇所例示之二甲酸

(酐)，並使環氧烷進行反應而成者，例如聚四亞甲二醇-己二酸縮合物等。

【0150】 聚碳酸酯二醇：通式HO-R-(O-C(O)-O-R)x-OH(式中，R表示碳原子數1~12之飽和脂肪酸二醇殘基，x表示分子之重複單元數，通常為5~50之整數)所示化合物等。該等可藉由以下方法獲得：酯交換法，其係使飽和脂肪族二醇與取代碳酸酯(碳酸二乙酯、碳酸二苯酯等)在羥基為過剩之條件下進行反應；使前述飽和脂肪族二醇與光氣進行反應，或者視需求於後續進一步使飽和脂肪族二醇進行反應之方法。

【0151】 由水分散性及水性塗料組成物之洗淨性之觀點而言，前述多元醇之數量平均分子量宜為300~3000，更宜為500~2500。

【0152】 上述兼具活性氫基與離子形成基之化合物可舉例如：於分子中具有2個以上羥基與1個以上羧基之化合物、於分子中具有2個以上羥基與1個以上磺酸基之化合物等。該化合物會在胺甲酸酯樹脂中作為離子形成基發揮作用。

【0153】 含有羧基者可舉例如：二羥甲基丙酸、二羥甲基乙酸、二羥甲基丁酸、二羥甲基庚酸、二羥甲基壬酸、1-羧基-1,5-戊二胺、二羥基苯甲酸、3,5-二胺基苯甲酸等烷醇羧酸類；聚氧伸丙基三醇與馬來酸酐或苯二甲酸酐之半酯化合物等。

【0154】 含有磺酸基者可舉例如：2-磺酸-1,4-丁二醇、5-磺酸-二-β-羥基乙基間苯二甲酸酯、N,N-雙(2-羥乙基)胺乙基磺酸等。

【0155】 當使用含有羧基或磺酸基之化合物作為兼具活性氫基與離子形成基之化合物時，為了形成鹽並使其親水性化，作為中和劑可使用三甲胺、三乙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三乙二胺、二甲基胺基乙醇等胺類以及氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬化合物。對於羧基或磺酸之中和率通常可設為50~100莫耳%。由提升鹼性及耐水性之觀點而言，中和劑宜為三乙胺。

【0156】 又，前述胺甲酸酯樹脂成分例如可使用下述水分散性胺甲酸酯樹

脂，該水分散性胺甲酸酯樹脂係使前述多異氰酸酯化合物、前述多元醇、及前述兼具活性氫基與離子形成基之化合物進行反應，製作出異氰酸酯基末端之胺甲酸酯預聚物，且以上述中和劑將該胺甲酸酯預聚物中和，在使其於水中乳化分散後，視需求添加鏈伸長劑，使其進行反應至異氰酸酯基實質上消失為止而得者。

【0157】 上述水分散性胺甲酸酯樹脂可使用市售物。該水分散性胺甲酸酯樹脂之市售物可舉例如：三洋化成工業公司製之U-coat系列、第一工業公司製之SUPERFLEX系列、Sumika Covestro Urethane Co.,Ltd.製之Impranil系列、DAICEL-ALLNEX LTD.製之DAOTAN系列、DIC公司製之HYDRAN系列、日華化學公司製之EVAFANOL系列、ADEKA公司製之ADEKA BONTIGHTER系列等。

【0158】 例如，在使上述水分散性胺甲酸酯樹脂浸潤包含(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種之聚合性不飽和單體後，進行該聚合性不飽和單體之聚合，藉此便可獲得由胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分所構成之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)。

【0159】 用以使上述水分散性胺甲酸酯樹脂浸潤包含(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種之聚合性不飽和單體之方法，可舉例如一邊視需求進行加溫一邊攪拌該胺甲酸酯樹脂粒子及聚合性不飽和單體之方法等。

【0160】 丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之丙烯酸樹脂成分可將包含(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種之聚合性不飽和單體進行聚合而獲得。

【0161】 其中，由所形成之複層塗膜之耐垂流性及影像清晰度等觀點而言，丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之丙烯酸樹脂成分宜以聚合性不飽和單體(c2-1)、聚合性不飽和單體(c2-2)及視需求之聚合性不飽和單體(c2-3)作為結構單體成分來進行聚合而獲得，該聚合性不飽和單體(c2-1)係1分子中具有1個聚

合性不飽和基且具有碳數4~22之烷基者，該聚合性不飽和單體(c2-2)係1分子中具有2個以上聚合性不飽和基者，該聚合性不飽和單體(c2-3)係(c2-1)以外之1分子中具有1個聚合性不飽和基者。

【0162】 此外，具有羥基之聚合性不飽和單體即便係具有碳數4~22之烷基者，仍不屬於聚合性不飽和單體(c2-1)，而是屬於聚合性不飽和單體(c2-3)。

【0163】 聚合性不飽和單體(c2-1)可舉例如「可與含羥基聚合性不飽和單體(a)共聚之其他聚合性不飽和單體(b)」之說明所例示之(甲基)丙烯酸烷基酯或(甲基)丙烯酸環烷基酯等。該等單體可單獨使用1種或組合2種以上來使用。

【0164】 聚合性不飽和單體(c2-1)宜為具有碳數6~18之烷基之聚合性不飽和單體，更宜為具有碳數6~13之烷基之聚合性不飽和單體。其中，由所得塗膜之耐垂流性及影像清晰度等觀點而言，係以(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十三酯為宜，更宜為丙烯酸2-乙基己酯及/或甲基丙烯酸2-乙基己酯，尤其宜為丙烯酸2-乙基己酯。

【0165】 聚合性不飽和單體(c2-2)可舉例如「1分子中具有至少2個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(c)」之說明所例示之單體、或亞甲基雙丙烯醯胺、伸乙基雙丙烯醯胺等。該等單體可單獨使用1種或組合2種以上來使用。

【0166】 其中，作為聚合性不飽和單體(c2-2)適合使用(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯。

【0167】 以聚合性不飽和單體(c2-1)、聚合性不飽和單體(c2-2)及聚合性不飽和單體(c2-3)之合計量為基準，聚合性不飽和單體(c2-1)之使用比例由所得複層塗膜之耐垂流性及影像清晰度等觀點而言宜為30~80質量%，尤其宜在30~60質量%之範圍內。

【0168】 聚合性不飽和單體(c2-2)之使用比例可視丙烯酸胺甲酸酯複合樹

脂粒子(C)之交聯程度來適當決定，然而，由所得複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性之觀點而言，聚合性不飽和單體(c2-2)之使用比率為1~20質量%，宜為2~15質量%，尤其宜為3~12質量%，更尤宜為3~10質量%左右。

【0169】 作為可視需求使用之聚合性不飽和單體(c2-3)，可舉例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯等具有碳數1~3之烷基之(甲基)丙烯酸烷基酯；「可與含羥基聚合性不飽和單體(a)共聚之其他聚合性不飽和單體(b)」之說明所例示之(v)含芳香環聚合性不飽和單體、(vi)具有烷氧矽基之聚合性不飽和單體、(vii)具有氟化烷基之聚合性不飽和單體、(viii)具有馬來醯亞胺基等光聚合性官能基之聚合性不飽和單體、(ix)乙烯化合物、(x)含羧基聚合性不飽和單體、(xi)含氮聚合性不飽和單體、(xiii)含環氧基聚合性不飽和單體、(xiv)具有於分子末端具烷氧基之聚氧伸乙基鏈之(甲基)丙烯酸酯、(xix)含羰基聚合性不飽和單體；「含羥基聚合性不飽和單體(a)」之說明所例示之含羥基聚合性不飽和單體等。該等單體可單獨使用或組合2種以上來使用。

【0170】 作為丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之丙烯酸樹脂成分的聚合性不飽和單體(c2-3)，宜含有含羥基聚合性不飽和單體。

【0171】 含羥基聚合性不飽和單體具有下述功能：可使所得之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)含有可與交聯劑(B)進行交聯反應之羥基，藉此提升塗膜之耐水性等，並且提升該丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)在水性介質中之穩定性。

【0172】 含羥基聚合性不飽和單體可舉如在前述聚合性不飽和單體(c2-3)中所例示者。該等單體可單獨使用或組合2種以上來使用。

【0173】 其中，含羥基聚合性不飽和單體適合使用(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯。

【0174】當含有含羥基聚合性不飽和單體作為丙烯酸樹脂成分之結構單體成分時，由丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)在水性介質中之穩定性及所得塗膜之耐水性優異之觀點而言，以丙烯酸樹脂成分之結構單體成分總量為基準，該含羥基聚合性不飽和單體之使用比例宜為1~30質量%，較宜為2~25質量%，更宜為3~20質量%。

【0175】又，作為丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之丙烯酸樹脂成分的聚合性不飽和單體(c2-3)，可含有含羧基聚合性不飽和單體。

【0176】含羧基聚合性不飽和單體可舉例如前述聚合性不飽和單體(c2-3)所例示者。該等單體可單獨使用或組合2種以上來使用。其中，宜使用丙烯酸及/或甲基丙烯酸。

【0177】當含有含羧基聚合性不飽和單體作為丙烯酸樹脂成分之結構單體成分時，由所形成之複層塗膜之耐垂流性及影像清晰度、以及丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)在水性介質中之穩定性優異之觀點而言，以丙烯酸樹脂成分之結構單體成分總量為基準，該含羧基聚合性不飽和單體之使用比例宜為0.1~10質量%，較宜為0.2~5質量%，更宜為0.5~4質量%。

【0178】又，作為丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之丙烯酸樹脂成分之聚合性不飽和單體(c2-3)，由提升所得複層塗膜之影像清晰度及耐水性之觀點而言，宜含有具有碳數1或2之烷基之聚合性不飽和單體。

【0179】具有碳數1或2之烷基之聚合性不飽和單體可舉例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯。該等單體可單獨使用1種或組合2種以上來使用。

【0180】又，作為上述具有碳數1或2烷基之聚合性不飽和單體，由提升所得複層塗膜之影像清晰度及耐水性之觀點而言，宜使用甲基丙烯酸甲酯及/或甲基丙烯酸乙酯，較宜使用甲基丙烯酸甲酯。

【0181】當含有具有碳數1或2之烷基之聚合性不飽和單體作為丙烯酸樹脂

成分之結構單體成分時，由提升所得複層塗膜之影像清晰度等觀點而言，以丙烯酸樹脂成分之結構單體成分總量為基準，具有碳數1或2之烷基之聚合性不飽和單體其使用比例宜為10~50質量%，較宜為15~50質量%，更宜為20~40質量%。

【0182】 關於丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之丙烯酸樹脂成分，由提升所得塗膜之耐垂流性及影像清晰度等之觀點而言，宜以具有中心部分(內核)與外殼部分(外殼)由不同樹脂組成所構成之內核外殼結構者作為丙烯酸樹脂成分。

【0183】 當丙烯酸樹脂成分為具有內核外殼結構者時，由提升塗膜之耐垂流性及影像清晰度等之觀點而言，其內核/外殼之比率以固體成分質量比計宜為5/95~95/5，較宜為50/50~90/10，更宜為55/35~85/15。

【0184】 若欲在前述不具有與異氰酸酯基之反應性之聚合性不飽和單體中生成胺甲酸酯預聚物而獲得的胺甲酸酯預聚物之聚合性不飽和單體溶液中，進一步追加聚合性不飽和單體，則追加時期無特別限定，可在後述胺甲酸酯預聚物之中和步驟之前或之後的任意時期進行添加。又，亦可在使中和後之胺甲酸酯預聚物分散於水中之後，再於該分散液中添加聚合性不飽和單體。

【0185】 於以下記載丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之代表製造方法，惟不限定於該方法，亦可使用迄今已知之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之製造方法。

【0186】 至生成胺甲酸酯樹脂成分之胺甲酸酯預聚物為止的方法可使用先前所述之方法。在該方法中，胺甲酸酯預聚物之生成宜在不具有與異氰酸酯基之反應性之聚合性不飽和單體中進行。

【0187】 在此，該不具有與異氰酸酯基之反應性之聚合性不飽和單體通常會形成丙烯酸樹脂成分之結構單體成分(若丙烯酸樹脂成分具有內核外殼結構，

則為丙烯酸樹脂成分之中心部分(內核部))的一部分或全部。

【0188】 接著在添加中和劑後，加入水將油層與水層相轉化，使其分散於水中而獲得水分散液。於該水分散液中加入自由基聚合引發劑，進行聚合性不飽和單體之聚合反應。視需求，亦進一步進行胺甲酸酯樹脂成分(胺甲酸酯預聚物)之鏈伸長反應(藉由水使異氰酸酯基彼此進行鏈伸長反應)，藉此使所有的聚合反應結束。

【0189】 作為用以獲得上述水分散液之方法，亦可視需求進行譬如下述之方法。

【0190】 在將胺甲酸酯預聚物之聚合性不飽和單體溶液分散於水中時，添加含聚氧伸烷基之聚合性不飽和單體，藉此，分散至水中之分散性變得良好，而且可獲得均勻且更穩定的水分散液。含聚氧伸烷基之聚合性不飽和單體可使用例如：末端具有羥基或碳數1~3之伸烷氧基，且具有聚氧伸乙基或聚氧伸丙基之聚合性不飽和單體。

【0191】 又，由提升胺甲酸酯預聚物之聚合性不飽和單體溶液之水分散液的穩定性、或提升在將聚合性不飽和單體進行聚合時之穩定性之觀點而言，亦可併用少量的界面活性劑。界面活性劑譬如宜為陰離子系界面活性劑、非離子系界面活性劑，且可併用：脂肪酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、烷基磺琥珀酸鹽、烷基磷酸等之鈉鹽或銨鹽等陰離子性界面活性劑；聚氧伸乙基油基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基十三基醚、聚氧伸乙基苯基醚、聚氧伸乙基壬基苯基醚、聚氧伸乙基辛基苯基醚、聚氧伸乙基單月桂酸酯、聚氧伸乙基單硬脂酸酯、聚氧伸乙基單油酸酯、去水山梨醇單月桂酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨醇三油酸酯、聚氧伸乙基去水山梨醇單月桂酸酯之非離子性界面活性劑。又，亦可併用1分子中具有陰離子性基及聚氧伸乙基或聚氧伸丙基等聚氧伸烷基之含聚氧伸烷基之陰離子

界面活性劑，或可基於提升所得塗膜之耐水性等之觀點而併用1分子中具有該陰離子性基及聚合性不飽和基等反應性基之反應性陰離子性界面活性劑。

【0192】 以丙烯酸樹脂成分所用之所有聚合性不飽和單體總量為基準，上述界面活性劑之使用量宜為0.1~15質量%，較宜為0.5~10質量%，更宜為1~5質量%。

【0193】 作為將胺甲酸酯預聚物之聚合性不飽和單體溶液分散於水中之方法，可藉由通常的攪拌機進行分散，但為了獲得粒徑更細小且均勻之水分散液，可使用均質攪拌機、均質機、分散器、管路型混合器等。

【0194】 在依上述方式獲得胺甲酸酯預聚物之聚合性不飽和單體溶液之水分散液後，於其中添加聚合引發劑並使溫度上升，然後在聚合性不飽和單體之聚合溫度範圍內，視需求藉由水進行胺甲酸酯預聚物之鏈伸長，並且進行聚合性不飽和單體之聚合，藉此可獲得由胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分所構成之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體。

【0195】 在該水分散液中之聚合反應可藉由公知之自由基聚合反應來進行。聚合引發劑可使用水溶性引發劑、油溶性引發劑之任一者。當使用油溶性引發劑時，宜在製成水分散液前，事先將油溶性引發劑添加於胺甲酸酯預聚物之聚合性不飽和單體溶液中。

【0196】 聚合引發劑通常宜在相對於聚合性不飽和單體總量為0.05~5質量%之範圍內使用。

【0197】 聚合溫度可在20~100℃左右進行。當使用氧化還原系引發劑時，可在75℃左右以下之溫度下進行。

【0198】 聚合引發劑可舉如：偶氮雙異丁腈、偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙(2-甲基丙腈)、偶氮雙(2-甲基丁腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基丁酸)、二甲基偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)-丙醯胺]、偶氮雙{2-甲基-N-

[2-(1-羥丁基)]-丙醯胺}等偶氮化合物；苯甲醯基過氧化物、辛醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、硬脂醯基過氧化物、氫過氧化異丙苯、三級丁基過氧化物、三級丁基過氧基月桂酸酯、三級丁基過氧基異丙基碳酸酯、三級丁基過氧基乙酸酯、二異丙苯氫過氧化物等有機過氧化物；過硫酸鉀、過硫酸銨、過硫酸鈉等過硫酸鹽等之無機過氧化物。

【0199】該等聚合引發劑可單獨使用一種或組合2種以上來使用。

【0200】有機或無機過氧化物亦可與還原劑組合作為氧化還原系引發劑來使用。還原劑可舉如：L-抗壞血酸、L-山梨酸、偏二亞硫酸鈉(sodium metabisulfite)、硫酸鐵、氯化鐵、吊白塊(Rongalite)等。

【0201】聚合引發劑的添加方法無特別限制，可視其種類及量等來適當選擇。例如可事先使其含於聚合性不飽和單體混合物或水性介質中，亦可在聚合時整個一起添加或亦可滴下。又，亦可以下述之任一方法進行：在開始時將總量整個一起饋入之方法；花時間將總量滴下之方法；在開始時饋入一部分且在後續追加剩餘部分之方法等。

【0202】又，由充分進行聚合反應以削減殘留之聚合性不飽和單體之觀點而言，亦可在聚合反應途中或暫時結束聚合後追加聚合引發劑，來進一步進行聚合反應。此時，聚合引發劑之組合可任意選擇。

【0203】上述聚合引發劑之使用量以所使用之所有聚合性不飽和單體之合計質量為基準，一般宜為0.1~5質量%左右，較宜為0.2~3質量%左右。

【0204】在聚合性不飽和單體之聚合中，可為了調節分子量而使用公知之鏈轉移劑。鏈轉移劑包括例如具有巰基之化合物，具體上可使用例如：月桂基硫醇、三級十二基硫醇、辛基硫醇、氫硫乙酸2-乙基己酯、2-甲基-5-三級丁基硫酚、巰乙醇、硫甘油、巰乙酸(氫硫乙酸)、巰丙酸酯、正辛基-3-巰丙酸酯等。

【0205】 當使用該鏈轉移劑時，其使用量以所使用之所有聚合性不飽和單體之合計量為基準，一般宜在0.05~10質量%之範圍內，尤其宜在0.1~5質量%之範圍內。

【0206】 用以形成丙烯酸樹脂成分之聚合性不飽和單體混合物，可視需求適當含有前述乳化劑、聚合引發劑、還原劑、鏈轉移劑等成分。又，該聚合性不飽和單體混合物雖可直接滴下，但較佳係以該聚合性不飽和單體混合物分散於水性介質中而得之聚合性不飽和單體乳化物的形式滴下。此時聚合性不飽和單體乳化物之粒徑無特別限制。

【0207】 當進行胺甲酸酯預聚物之鏈伸長時，亦可視需求添加水以外之鏈伸長劑，使胺甲酸酯預聚物與鏈伸長劑進行反應。鏈伸長劑可使用具有活性氫之公知鏈伸長劑。具體上可舉如：伸乙二胺、六亞甲二胺、環己烷二胺、環己基甲烷二胺、異佛酮二胺等二胺類、二伸乙三胺等三胺類、肼等。

【0208】 又，如先前所述，丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)亦能藉由下述方法獲得：使胺甲酸酯樹脂粒子之水分散體中的胺甲酸酯樹脂粒子浸潤包含(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種的聚合性不飽和單體，之後進行該聚合性不飽和單體之聚合，藉此獲得由胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分所構成之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體的方法；使胺甲酸酯樹脂粒子之水分散體中的胺甲酸酯樹脂粒子浸潤包含(甲基)丙烯酸單體作為其至少一種的聚合性不飽和單體，並進行該聚合性不飽和單體之聚合，然後進一步添加追加之聚合性不飽和單體，且進行該等聚合性不飽和單體之聚合，藉此獲得由胺甲酸酯樹脂成分與丙烯酸樹脂成分所構成之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體的方法。

用以使上述胺甲酸酯樹脂粒子浸潤聚合性不飽和單體之方法，可舉例如一邊視需求進行加溫一邊攪拌該胺甲酸酯樹脂粒子及聚合性不飽和單體之方法

等。

【0209】 藉由調整在丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體中之各樹脂成分(丙烯酸樹脂成分、胺甲酸酯樹脂成分)之組成、反應條件等，可獲得具有所期望之形態之丙烯酸胺甲酸酯樹脂粒子之水分散體，該所期望之形態為內核外殼結構、丙烯酸樹脂成分與胺甲酸酯樹脂成分之一部分或全部混合存在之形態等。

【0210】 前述之將丙烯酸樹脂作成中心部分(內核)與外殼部分(外殼)由不同樹脂組成所構成之內核外殼結構之情形，係使用組成各異之2種以上聚合性不飽和單體混合物使其等行多階段反應(例如，準備組成各異之聚合性不飽和單體混合物，多階段逐一添加各聚合性不飽和單體混合物而進行反應)，藉此，可獲得丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體，且該丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之丙烯酸樹脂成分具有中心部分(內核)與外殼部分(外殼)由不同樹脂組成所構成之內核外殼結構。

【0211】 該丙烯酸樹脂成分為具有中心部分(內核)與外殼部分(外殼)由不同樹脂組成所構成之內核外殼結構此一形態的丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子之水分散體中，尤其是該丙烯酸樹脂成分之中心部分(內核)可為混有胺甲酸酯樹脂成分之形態。

【0212】 此外，在本發明中，當丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)具有內核/外殼型複層結構時，丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之「外殼部」意指存在於該樹脂複合粒子最外層的聚合物層，「內核部」意指上述外殼部除外之樹脂複合粒子內層的聚合物層，「內核/外殼型複層結構」意指具有上述內核部與外殼部之結構。

【0213】 通常來說，上述內核/外殼型複層結構一般係內核部完全被外殼部被覆之層結構，但依內核部與外殼部之質量比率等之不同，外殼部之聚合性不

飽和單體量有時也可能不足以形成層結構。若為此種情況，則不須為如上述之完全的層結構，可為外殼部被覆一部分內核部之結構，或者亦可為一部分內核部與外殼部構成要素之聚合性不飽和單體接枝聚合而成之結構。

【0214】 又，上述內核/外殼型複層結構中之多層結構的概念亦同樣適用於本發明之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中於內核部形成多層結構之情形。

【0215】 丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)一般可具有10~5000nm之範圍內的平均粒徑，宜具有10~1000nm之範圍內的平均粒徑，更宜具有20~500nm之範圍內的平均粒徑，更尤宜具有40~400nm之範圍內的平均粒徑。

【0216】 在本說明書中，上述丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)的平均粒徑係使用動態光散射法之粒徑分佈測定裝置，利用常規方法以去離子水稀釋後，在20℃下測出之值。該動態光散射法粒徑分佈測定裝置例如可使用「ELSZ-2000ZS」(商品名，大塚電子公司製)。

【0217】 當丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)具有羧基等酸性基時，為了提升該丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之粒子的機械穩定性，宜以中和劑中和該酸性基。作為該中和劑，若為能中和酸性基者則無特別限制，可舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、三甲胺、2-(二甲基胺基)乙醇、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、三乙胺、氨水等。該等中和劑宜以中和後之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之水分散液的pH為6.0~9.0左右的量來使用。

【0218】 丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下。由於酸值設為20mgKOH/g以下，故可獲得能形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜的效果。由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之丙烯酸樹脂成分之酸值較宜為15mgKOH/g以下，更宜為10mgKOH/g以下。又，由該丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)在塗料中之穩定性等觀點而言，該丙烯酸

胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之丙烯酸樹脂成分之酸值宜為2mgKOH/g以上，更宜為4mgKOH/g以上。

【0219】 又，丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)由耐垂流性、影像清晰度、光輝感等及耐水性之觀點而言，丙烯酸樹脂成分之羥值宜在1~85mgKOH/g之範圍內，更宜在2~75mgKOH/g之範圍內。

【0220】 丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之水分散體中之固體成分濃度宜為20~50質量%，較宜為30~40質量%。若固體成分濃度大於50質量%則難以乳化，而會有難以獲得水分散體的情形。若固體成分濃度小於20質量%，則因濃度低而溶劑(主要為水)成分增多，因此會有不易作為水性塗料組成物之構成成分使用的情形。

【0221】 由所形成之塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，第1水性塗料(P1)中之上述丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之含量以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，宜在5~60質量份之範圍內，在10~50質量份之範圍內較佳，在15~35質量份之範圍內更佳。

【0222】 第1水性塗料(P1)可含有下述以外之樹脂：含羥基丙烯酸樹脂(A)、交聯劑(B)及丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)。上述樹脂可舉例如：為聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、聚醚樹脂、聚碳酸酯樹脂、環氧樹脂、醇酸樹脂及該等之改質樹脂等，且為含羥基丙烯酸樹脂(A)、交聯劑(B)及丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)以外者。其等可單獨使用或組合2種以上來使用。由提升耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，上述樹脂尤其適合使用含羥基聚酯樹脂或丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂。

【0223】 上述含羥基聚酯樹脂通常可藉由酸成分與醇成分之酯化反應或酯交換反應來製造。

【0224】關於上述酸成分，在製造聚酯樹脂時，可使用通常被當作酸成分來使用之化合物。所述酸成分可舉例如：脂肪族多元酸、脂環族多元酸、芳香族多元酸等。其中，由所形成之複層塗膜之耐垂流性及影像清晰度等觀點而言，宜包含脂肪族多元酸。

【0225】上述脂肪族多元酸一般係1分子中具有2個以上羧基之脂肪族化合物、該脂肪族化合物之酸酐及該脂肪族化合物之酯化物。脂肪族多元酸可舉例如：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十八烷二酸、檸檬酸、丁烷四甲酸等脂肪族多元羧酸；該脂肪族多元羧酸之酐；該脂肪族多元羧酸之碳數1~4左右的低級烷基之酯化物等。上述脂肪族多元酸可單獨使用或組合2種以上來使用。

【0226】由所形成之複層塗膜之耐垂流性及影像清晰度等觀點而言，上述脂肪族多元酸宜使用選自於由琥珀酸、琥珀酸酐、己二酸及己二酸酐所構成群組中之至少一種脂肪族多元酸作為其至少一種。

【0227】上述脂肪族多元酸一般係1分子中具有1個以上脂環式結構與2個以上羧基之化合物、該化合物之酸酐及該化合物之酯化物。脂環式結構主要為4~6員環結構。脂環族多元酸可舉例如：1,2-環己烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、4-環己烯-1,2-二甲酸、3-甲基-1,2-環己烷二甲酸、4-甲基-1,2-環己烷二甲酸、1,2,4-環己烷三甲酸、1,3,5-環己烷三甲酸等脂環族多元羧酸；該脂環族多元羧酸之酐；該脂環族多元羧酸之碳數1~4左右的低級烷基之酯化物等。上述脂環族多元酸可單獨使用或組合2種以上來使用。

【0228】由所形成之複層塗膜之平滑性等觀點而言，上述脂環族多元酸宜使用選自於由1,2-環己烷二甲酸、1,2-環己烷二甲酸酐、1,3-環己烷二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、4-環己烯-1,2-二甲酸及4-環己烯-1,2-二甲酸酐所構成群組中之至少一種脂環族多元酸作為其至少一種，其中較宜採用1,2-環己烷二甲酸及/或

1,2-環己烷二甲酸酐。

【0229】上述芳香族多元酸一般係1分子中具有2個以上羧基之芳香族化合物、該芳香族化合物之酸酐及該芳香族化合物之酯化物，且可舉例如：苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二甲酸、4,4’-聯苯二甲酸、偏苯三甲酸、焦蜜石酸等芳香族多元羧酸；該芳香族多元羧酸之酐；該芳香族多元羧酸之碳數1~4左右的低級烷基之酯化物等。上述芳香族多元酸可單獨使用或組合2種以上來使用。

【0230】上述芳香族多元酸宜使用選自於由苯二甲酸、苯二甲酸酐、間苯二甲酸、偏苯三甲酸及偏苯三甲酸酐所構成群組中之至少一種芳香族多元酸作為其至少一種。

【0231】又，亦可使用上述脂肪族多元酸、脂環族多元酸及芳香族多元酸以外之酸成分。所述酸成分無特別限定，可舉例如：椰子油脂肪酸、棉籽油脂肪酸、大麻籽油脂肪酸、米糠油脂肪酸、魚油脂肪酸、松油脂肪酸、大豆油脂肪酸、亞麻仁油脂肪酸、桐油脂肪酸、菜籽油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸、脫水蓖麻油脂肪酸、紅花油脂肪酸等脂肪酸；月桂酸、肉豆蔻酸、軟脂酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、苯甲酸、對三級丁基苯甲酸、環己酸、10-苯基十八烷酸等單羧酸；乳酸、3-羥丁酸、3-羥-4-乙氧基苯甲酸等羥基羧酸等。該等酸成分可單獨使用或組合2種以上來使用。

【0232】前述醇成分適合使用1分子中具有2個以上羥基之多元醇。該多元醇可舉例如：乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三亞甲二醇、四乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,2-丁二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、2,4-戊二醇、2,3-二甲基三亞甲二醇、四亞甲二醇、3-甲基-4,3-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己

二醇、1,4-己二醇、2,5-己二醇、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、羥三甲基乙酸新戊二醇酯、氫化雙酚A、氫化雙酚F、二羥甲基丙酸等二元醇；對該等二元醇加成ε-己內酯等內酯化合物而成之聚內酯二醇；雙(羥乙基)對苯二甲酸酯等酯二醇化合物；雙酚A之環氧烷加成物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚二醇化合物；甘油、三羥甲乙烷、三羥甲丙烷、二甘油、三甘油、1,2,6-己三醇、新戊四醇、二新戊四醇、參(2-羥乙基)異三聚氰酸、山梨醇、甘露醇等3元以上之醇；對該等3元以上之醇加成ε-己內酯等內酯化合物而成之聚內酯多元醇化合物；甘油之脂肪酸酯化物等。

【0233】 又，亦可使用上述多元醇以外之醇成分。所述醇成分無特別限定，可舉例如：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、硬脂醇、2-苯氧基乙醇等單元醇；氧化丙烯、氧化丁烯、「Cardura E10P」(商品名，HEXION公司製，合成超分枝飽和脂肪酸之縮水甘油酯)等的單環氧化合物與酸反應而得之醇化合物等。

【0234】 含羥基聚酯樹脂之製造方法無特別限定，可依循通常方法來進行。例如可藉由下述方法製造含羥基聚酯樹脂：將前述酸成分與醇成分於氮氣流中在150~250℃左右加熱5~10小時左右，而進行該酸成分與醇成分之酯化反應或酯交換反應。

【0235】 在使上述酸成分及醇成分進行酯化反應或酯交換反應時，可於反應容器中將該等一次性添加，亦可將一者或兩者分成數次來添加。又，亦可先合成含羥基聚酯樹脂後，使酸酐對所得含羥基聚酯樹脂進行反應使其半酯化來製成含羧基及羥基聚酯樹脂。又，亦可先合成含羧基聚酯樹脂後，加成上述醇成分來製成含羥基聚酯樹脂。

【0236】 在前述酯化或酯交換反應時，作為用以促進反應之觸媒可使用氧化二丁錫、三氧化銻、乙酸鋅、乙酸錳、乙酸鈷、乙酸鈣、乙酸鉛、鈦酸四丁酯、鈦酸四異丙酯等其本身已知之觸媒。

【0237】 又，前述含羥基聚酯樹脂可在該樹脂之調製中或調製後，利用脂肪酸、單環氧化合物、多異氰酸酯化合物等進行改質。

【0238】 上述脂肪酸可舉例如：椰子油脂肪酸、棉籽油脂肪酸、大麻籽油脂肪酸、米糠油脂肪酸、魚油脂肪酸、松油脂肪酸、大豆油脂肪酸、亞麻仁油脂肪酸、桐油脂肪酸、菜籽油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸、脫水蓖麻油脂肪酸、紅花油脂肪酸等，且上述單環氧化合物適合使用例如「Cardura E10P」(商品名，HEXION公司製，合成高分枝飽和脂肪酸之縮水甘油酯)。

【0239】 又，上述多異氰酸酯化合物可舉例如：離胺酸二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基己烷二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯化合物；加氫伸茬基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、甲基環己烷-2,4-二異氰酸酯、甲基環己烷-2,6-二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、1,3-(異氰酸基甲基)環己烷等脂環族二異氰酸酯化合物；二異氰酸甲苯酯、伸茬基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯化合物；離胺酸三異氰酸酯等3元以上多異氰酸酯等之多異氰酸酯其本身；該等各多異氰酸酯與多元醇、低分子量聚酯樹脂、水等之加成物；該等各多異氰酸酯彼此之環化聚合物(例如三聚異氰酸酯)、縮二脲型加成物等。該等多異氰酸酯化合物可單獨使用或混合2種以上來使用。

【0240】 又，關於含羥基聚酯樹脂，由所形成之複層塗膜之平滑性等優異之觀點而言，原料之酸成分中之脂環族多元酸含量以該酸成分之合計量為基準宜在20~100mol%之範圍內，較宜在25~95mol%之範圍內，尤其宜在30~90mol%之範圍內。由所形成之複層塗膜之平滑性等優異之觀點而言尤為理想的是，上述脂環族多元酸為1,2-環己烷二甲酸及/或1,2-環己烷二甲酸酐。

【0241】 上述含羥基聚酯樹脂之羥值宜在1~200mgKOH/g之範圍內，較宜在2~180mgKOH/g之範圍內，尤其宜在5~170mgKOH/g之範圍內。又，當含羥

基聚酯樹脂進一步具有羧基時，其酸值宜在5~150mgKOH/g之範圍內，較宜在10~100mgKOH/g之範圍內，尤其宜在15~80mgKOH/g之範圍內。又，含羥基聚酯樹脂之數量平均分子量宜在500~50,000之範圍內，較宜在1,000~6,000之範圍內，尤其宜在1,200~4,000之範圍內。

【0242】 當第1水性塗料(P1)含有上述含羥基聚酯樹脂時，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，上述含羥基聚酯樹脂之含有比例宜在1~50質量份之範圍內，在3~35質量份之範圍內較佳，在5~25質量份之範圍內更佳。

【0243】 丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂係一種由聚酯樹脂所構成之聚酯部為主鏈，且藉由由丙烯酸系(共)聚合物所構成之丙烯酸部將其進行改質而成者。改質若為接枝改質，則聚酯部為主幹聚合物且丙烯酸部為分枝聚合物，而且丙烯酸部係透過接枝點鍵結於聚酯部。

【0244】 丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂之製造方法無特別限定，可以常規方法進行合成。具體上可舉例如：將含不飽和基聚酯樹脂與不飽和單體之混合物進行聚合之方法、藉由聚酯樹脂與丙烯酸樹脂之酯化反應所行之方法等。

【0245】 關於丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂之丙烯酸部與聚酯部之比率，由塗膜物性之觀點而言，相對於丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂(丙烯酸部與聚酯部之總量)，丙烯酸部宜在5~40質量%之範圍內，尤其宜在5~30質量%之範圍內，更尤宜在5~25質量%之範圍內，聚酯部宜在60~95質量%之範圍內，尤其宜在70~95質量%之範圍內，更尤宜在75~95質量%之範圍內。

【0246】 由硬化性及耐水性之觀點而言，丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂之羥值宜在20~200mgKOH/g之範圍內，尤其宜在30~150mgKOH/g之範圍內，更尤宜在30~150mgKOH/g之範圍內。

【0247】 丙烯酸部之羥值宜在0~70mgKOH/g之範圍內，尤其宜在

0~50mgKOH/g之範圍內，更尤宜在0~30mgKOH/g之範圍內。

【0248】聚酯部之羥值宜在20~200mgKOH/g之範圍內，尤其宜在30~150mgKOH/g之範圍內，更尤宜在30~120mgKOH/g之範圍內。

【0249】又，由水分散性之觀點而言，丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂之酸值宜在10~100mgKOH/g之範圍內，尤其宜在15~80mgKOH/g之範圍內，更尤宜在15~60mgKOH/g之範圍內。

【0250】丙烯酸部之酸值宜在50~500mgKOH/g之範圍內，尤其宜在80~400mgKOH/g之範圍內，更尤宜在100~300mgKOH/g之範圍內。

【0251】聚酯部之酸值宜在0~20mgKOH/g之範圍內，尤其宜在0~15mgKOH/g之範圍內，更尤宜在0~10mgKOH/g之範圍內。

【0252】又，由塗膜外觀、塗膜物性及耐敲鑿性之觀點而言，丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂之數量平均分子量宜在1000~100000之範圍內，尤其宜在2000~50000之範圍內，更尤宜在2000~20000之範圍內。

【0253】當第1水性塗料(P1)含有上述丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂時，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，上述丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂之含有比例宜在1~50質量份之範圍內，在5~40質量份之範圍內較佳，在10~30質量份之範圍內更佳。

【0254】當第1水性塗料(P1)含有上述含羥基聚酯樹脂及丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂時，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，以第1水性塗料(P1)中之樹脂固體成分100質量份為基準，該含羥基聚酯樹脂及丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂之合計含有比例宜在2~60質量份之範圍內，在10~50質量份之範圍內較佳，在15~30質量份之範圍內更佳。

【0255】當第1水性塗料(P1)含有上述含羥基聚酯樹脂及丙烯酸改質含羥

基聚酯樹脂時，該含羥基聚酯樹脂與丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂之含有比由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及耐水性等觀點而言，以丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂/含羥基聚酯樹脂之比計，宜在30/70~95/5之範圍內，在50/50~90/10之範圍內較佳，在60/40~85/15之範圍內更佳。

【0256】第1水性塗料(P1)宜進一步含有顏料。該顏料可舉例如：著色顏料、光輝性顏料、體質顏料等。

【0257】當第1水性塗料(P1)含有上述著色顏料時，該著色顏料無特別限制，可與中塗塗料之情況同樣使用1種迄今公知之著色顏料、或組合2種以上迄今公知之著色顏料來使用。由提升該第1水性塗料(P1)之塗裝部位的識別性、及抑制該第1水性塗料(P1)所形成之第1塗膜之光線透射率之觀點而言，該著色顏料宜使用碳黑作為其至少1種。又，當要形成具有珠光白色之複層塗膜時，該第1水性塗料(P1)宜含有二氧化鈦顏料作為上述著色顏料之至少1種。

【0258】當第1水性塗料(P1)含有上述著色顏料時，該著色顏料含量以第1水性塗料(P1)中之黏結劑成分之合計固體成分100質量份為基準，宜在0.003~150質量份之範圍，較宜在0.005~140質量份之範圍，尤其宜在0.03~130質量份之範圍。

【0259】當第1水性塗料(P1)含有上述光輝性顏料時，該光輝性顏料無特別限制，可使用1種迄今公知之光輝性顏料、或組合2種以上迄今公知之光輝性顏料來使用。該光輝性顏料可使用例如後述第2水性著色塗料(P2)中之光輝性顏料(B_{P2})之說明所記載之光輝性顏料。由所形成之複層塗膜之光輝感、平滑性、影像清晰度等觀點而言，該光輝性顏料宜使用選自於由鋁小片顏料、蒸鍍鋁小片顏料、著色鋁小片顏料、金屬氧化物被覆雲母顏料及金屬氧化物被覆氧化鋁小片顏料所構成群組中之至少1種光輝性顏料，其中又宜使用鋁小片顏料及/或金屬氧化物被覆氧化鋁小片顏料。

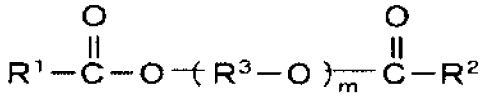
【0260】當第1水性塗料(P1)含有上述光輝性顏料時，該光輝性顏料含量以第1水性塗料(P1)中之黏結劑成分之合計固體成分100質量份為基準，宜在0.1~20質量份之範圍，較宜在0.5~18質量份之範圍，尤其宜在1~16質量份之範圍。

【0261】當第1水性塗料(P1)含有上述體質顏料時，該體質顏料無特別限制，可使用1種迄今公知之體質顏料、或組合2種以上迄今公知之體質顏料來使用。該體質顏料可舉例如：硫酸鋇、碳酸鋇、碳酸鈣、滑石、二氧化矽等。其中，由所形成之複層塗膜之光輝感、平滑性、影像清晰度、耐敲鑿性等觀點而言，宜使用硫酸鋇及/或滑石作為其至少1種，而由所形成之複層塗膜之光輝感、平滑性、影像清晰度等觀點而言，較宜使用硫酸鋇。

【0262】當第1水性塗料(P1)含有上述體質顏料時，該體質顏料含量以第1水性塗料(P1)中之黏結劑成分之合計固體成分100質量份為基準，宜在0.1~30質量份之範圍，較宜在2.5~25質量份之範圍，尤其宜在5~20質量份之範圍。

【0263】由所形成之複層塗膜之平滑性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，第1水性塗料(P1)宜進一步含有二酯化合物(D)。二酯化合物(D)係以下述通式(1)表示。

【0264】[化學式1]



（1）

【0265】[式中，R^1及R^2獨立表示碳數4~18之烴基，R^3表示碳數2~4之伸烷基，m為3~20之整數，且m個R^3彼此可相同亦可互異]。

【0266】上述式(1)中，R^1或R^2所示烴基宜為碳數5~11之烷基，較宜為碳數5~9之烷基，更宜為碳數6~8之烷基。尤其，R^1及R^2若為碳數6~8之支鏈狀烷基，則即便在將塗料儲存較長期間之後進行塗裝之情況下，仍可賦予所形成之塗膜優異成膜性。又，R^3宜為乙烯，並且m為4~10之整數尤佳。

二酯化合物(D)例如可藉由使具有2個末端羥基之聚氧伸烷基二醇與具有碳數4~18之烴基之單羧酸進行酯化反應而獲得。

【0267】聚氧伸烷基二醇可舉例如：聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇與聚丙二醇之嵌段共聚物、聚丁二醇等，其中尤其宜使用聚乙二醇。由耐水性等觀點而言，該等聚氧伸烷基二醇一般宜具有約120~約800之範圍內的重量平均分子量，尤其宜具有約150~約600之範圍內的重量平均分子量，更尤宜具有約200~約400之範圍內的重量平均分子量。

【0268】又，上述具有碳數4~18之烴基之單羧酸可舉例如：戊酸、己酸、2-乙基丁酸、3-甲基戊酸、苯甲酸、環己烷羧酸、庚酸、2-乙基戊酸、3-乙基戊酸、辛酸、2-乙基己酸、4-乙基己酸、壬酸、2-乙基庚酸、癸酸、2-乙基辛酸、4-乙基辛酸、十二酸、十六酸、十八酸等。其中，又以己酸、庚酸、2-乙基戊酸、3-乙基戊酸、辛酸、2-乙基己酸、4-乙基己酸、壬酸、2-乙基庚酸、癸酸、2-乙基辛酸、4-乙基辛酸等具有碳數5~9之烷基之單羧酸為佳，庚酸、2-乙基戊酸、3-乙基戊酸、辛酸、2-乙基己酸、4-乙基己酸、壬酸、2-乙基庚酸等具有碳數6~8之烷基之單羧酸較佳，2-乙基戊酸、3-乙基戊酸、2-乙基己酸、4-乙基己

酸、2-乙基庚酸等具有碳數6~8之支鏈狀烷基之單羧酸更佳。

【0269】上述聚氧伸烷基二醇與上述單羧酸之二酯化反應可藉由其本身已知之方法進行。上述聚氧伸烷基二醇及上述單羧酸可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0270】所得二酯化合物(D)一般宜具有約320~約1,000之範圍內的分子量，尤其宜具有約400~約800之範圍內的分子量，更尤宜具有約500~約700之範圍內的分子量。

【0271】由所形成之複層塗膜之平滑性、影像清晰度、耐泡孔性及光輝感等觀點而言，第1水性塗料(P1)宜進一步含有疏水性有機溶劑。

【0272】上述疏水性有機溶劑宜為在20℃下可溶解於100g之水中的質量為10g以下、宜為5g以下、較宜為1g以下之有機溶劑。所述疏水性有機溶劑可舉例如：1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、苯甲醇、乙二醇單2-乙基己基醚、丙二醇單正丁基醚、二丙二醇單正丁基醚、三丙二醇單正丁基醚、丙二醇單2-乙基己基醚、丙二醇單苯基醚等醇系疏水性有機溶劑；橡膠揮發油、礦油精、甲苯、二甲苯、溶劑石油腦等烴系疏水性有機溶劑；乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸異戊酯、乙酸甲基戊酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯等酯系疏水性有機溶劑；甲基異丁基酮、環己酮、乙基正戊基酮、二異丁基酮等酮系疏水性有機溶劑等。該等可單獨使用或組合2種以上來使用。

【0273】關於上述疏水性有機溶劑，由提升所得複層塗膜之平滑性、影像清晰度及光輝感之觀點而言，該疏水性有機溶劑其至少一種宜含有醇系疏水性有機溶劑，較宜含有碳數7~14之醇系疏水性有機溶劑。其中，宜含有選自於由1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、乙二醇單2-乙基己基醚、丙二醇單正丁基醚及二丙二醇單正丁基醚所構成群組中之至少一種醇系疏水性有機溶劑，較宜含有選自於由1-辛醇、2-乙基-1-己醇及乙二醇單2-乙基己基醚所構成群組中之至

少一種醇系疏水性有機溶劑。其中，又宜含有2-乙基-1-己醇及/或乙二醇單2-乙基已基醚，尤其宜含有2-乙基-1-己醇。

【0274】 當本發明水性塗料組成物含有上述疏水性有機溶劑時，該疏水性有機溶劑之摻混量以第1水性塗料(P1)中之黏結劑成分之合計固體成分100質量份為基準，宜在2~70質量份之範圍內，較宜在3~60質量份之範圍內。其中，該疏水性有機溶劑之摻混量又宜在4~50質量份之範圍內，更宜在5~45質量份之範圍內。

【0275】 於第1水性塗料(P1)中，可視需求進一步適當摻混增稠劑、硬化觸媒、消泡劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、表面調整劑、顏料分散劑等各種添加劑等。

【0276】 上述增稠劑可舉例如：丙烯酸締合型增稠劑，係具有親水性部分與疏水性部分之丙烯酸樹脂，宜為具有親水性之丙烯酸主鏈與疏水性之側鏈的丙烯酸樹脂；胺甲酸酯締合型增稠劑，其1分子中具有疏水性部分、胺甲酸酯鍵及聚醚鏈，且於水性介質中藉由該疏水性部分彼此締合而可有效展現增稠作用(以市售物而言可舉例如：ADEKA公司製「ADEKA NOL UH-814N」、「ADEKA NOL UH-462」、「ADEKA NOL UH-420」、「ADEKA NOL UH-472」、「ADEKA NOL UH-540」、「ADEKA NOL UH-756VF」、SAN NOPCO公司製「SN-THICKENER 612」、「SN-THICKENER 621N」、「SN-THICKENER 625N」、「SN-THICKENER 627N」等)；矽酸鹽、金屬矽酸鹽、蒙脫石、有機蒙脫石、膠體狀氧化鋁等無機系增稠劑；聚丙烯酸鈉、聚丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物等聚丙烯酸系增稠劑；羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥乙基纖維素等纖維素衍生物系增稠劑；酪蛋白、酪蛋白鈉、酪蛋白銨等蛋白質系增稠劑；褐藻酸鈉等褐藻酸系增稠劑；聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啶酮、聚乙烯基苄基醚共聚物等聚乙烯系增稠劑；普朗尼克聚醚(pluronic polyether)、聚醚二烷基酯、聚醚二烷基

醚、聚醚環氧改質物等聚醚系增稠劑；乙烯基甲基醚-馬來酸酐共聚物之部分酯等馬來酸酐共聚物系增稠劑；聚醯胺胺鹽等之聚醯胺系增稠劑等；其中又宜使用丙烯酸締合型增稠劑及/或胺甲酸酯締合型增稠劑，尤其宜使用丙烯酸締合型增稠劑。該等增稠劑可分別單獨使用或組合2種以上來使用。

【0277】 第1水性塗料(P1)可使前述成分溶解或分散於水或以水作為主成分之介質(水性介質)中來調製。由耐垂流性、影像清晰度及光輝感等觀點而言，第1水性塗料(P1)之塗料固體成分濃度(NV_{P1})在16~60質量%之範圍內較適當，且宜在18~55質量%之範圍內，較宜在20~53質量%之範圍內。

【0278】 由提升所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感之觀點而言，第1水性塗料(P1)宜為其所形成之塗膜在硬化膜厚20μm時之水膨潤率為100%以下者。

【0279】 在本說明書中，所謂的由第1水性塗料(P1)所形成之塗膜在硬化膜厚20μm時之水膨潤率，係指經下述過程後所得塗膜之水膨潤率：按以硬化膜厚計為20μm之方式塗裝第1水性塗料(P1)後，在溫度23℃、濕度68%RH之條件下進行放置(setting)3分鐘，接著將放置後之塗膜在65℃下加熱1分鐘，之後在溫度23℃、濕度68%RH之條件下進行放置使塗裝板之溫度為23℃，然後進一步浸漬於23℃之去離子水中30秒後；更具體而言係以下述方式測出之值。

【0280】 首先，秤量50mm×90mm之塗裝有汽車車體用電沉積塗料組成物之塗板且令該塗板之質量為a，該塗板係業已使用異丙醇進行脫脂者。在該塗裝有汽車車體用電沉積塗料組成物之塗板表面，利用自動塗裝機以旋轉霧化方式並按以硬化膜厚計為20μm之方式塗裝第1水性塗料(P1)。在經調節空氣(23℃、68%RH)之棚室內放置3分鐘後，在65℃下預熱1分鐘，然後測定質量。令該質量為b。接著，將塗板浸漬於23℃之去離子水中30秒。從去離子水中取出塗板之後，以廢布拭除塗板之去離子水，然後秤量塗板質量且令該質量為c。

【0281】將下述式所算出之值規定為本說明書中之水膨潤率。

水膨潤率(%)={(c-b)/(b-a)}×100　(1)

【0282】上述在硬化膜厚20μm時之水膨潤率若大於100%，則會有所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度及光輝感降低的情形。由第1水性塗料(P1)所形成之塗膜在硬化膜厚20μm時之水膨潤率宜為90%以下，更宜為80%以下，更尤宜為70%以下。

【0283】上述第1水性塗料(P1)可使用靜電塗裝、空氣噴塗、無氣噴塗等公知塗裝方法視需求施加來塗裝。

【0284】又，由第1水性塗料(P1)所形成之第1塗膜其膜厚以硬化膜厚(T_{P1})計在5~20μm之範圍內，宜在6~16μm之範圍內，較宜在8~14m之範圍內。藉由將由第1水性塗料(P1)所形成之第1塗膜其膜厚調整至固定範圍內，可形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

【0285】上述第1塗膜係在未硬化之狀態下供於後續步驟(2)之第2著色塗膜之形成，並在後述步驟(4)中，將步驟(1)~(3)所形成之第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜一同加熱硬化。又，亦可視需求在進行後續步驟(2)之第2著色塗膜之形成前，利用前述之預熱、送風等，在約40~約100℃之溫度下、宜在約50~約90℃之溫度下直接或間接加熱30秒~20分鐘左右。其中，由減少使用能量、縮短塗裝產線、及所形成之複層塗膜之密著性等觀點而言，宜不於上述步驟(1)與步驟(2)之間進行加熱。

【0286】[第2著色塗膜之形成]

在步驟(2)中，係於步驟(1)所得之未硬化之第1塗膜上塗裝屬水性塗料之第2水性著色塗料(P2)，來形成硬化膜厚(T_{P2})在0.5~7μm之範圍內之第2著色塗膜。在此，第2水性著色塗料(P2)係含有黏結劑成分(A_{P2})及光輝性顏料(B_{P2})之水性著色塗料，且係具有特定塗料固體成分濃度(NV_{P2})者。

【0287】 第2水性著色塗料(P2)所用之黏結劑成分(A_{P2})可使用含有通常會被用於塗料之塗膜形成性樹脂的樹脂組成物。所述樹脂組成物適合使用熱硬化性樹脂組成物，具體上可使用例如：具有羥基等交聯性官能基之丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、胺甲酸酯樹脂等基體樹脂與三聚氰胺樹脂、脲樹脂、多異氰酸酯化合物(亦包含封端體)等硬化劑併用而成者。

【0288】 其中，由所形成之複層塗膜之光輝感及平滑性之觀點而言，作為上述基體樹脂其至少一種，宜含有選自含羥基丙烯酸樹脂、含羥基聚酯樹脂及胺甲酸酯樹脂中之至少一種樹脂，較宜含有選自含羥基丙烯酸樹脂及含羥基聚酯樹脂中之至少一種樹脂，尤其宜含有含羥基丙烯酸樹脂。

【0289】 第2水性著色塗料(P2)所摻混之光輝性顏料(B_{P2})係為了賦予塗膜光輝感而使用之顏料。該光輝性顏料(B_{P2})宜為鱗片狀。所述光輝性顏料無特別限制，可使用1種於塗料領域中可用之各種光輝性顏料、或組合2種以上於塗料領域中可用之各種光輝性顏料來使用。所述光輝性顏料之具體例可舉例如：鋁小片顏料、蒸鍍鋁小片顏料、金屬氧化物被覆鋁小片顏料、著色鋁小片顏料、金屬氧化物被覆雲母顏料、金屬氧化物被覆氧化鋁小片顏料、金屬氧化物被覆玻璃小片顏料、金屬氧化物被覆氧化矽小片顏料等。又，用以被覆上述光輝性顏料之金屬氧化物可使用例如氧化鈦、氧化鐵等。

【0290】 其中，由所形成之複層塗膜之光輝感及平滑性等觀點而言，上述光輝性顏料(B_{P2})宜使用選自於由鋁小片顏料、蒸鍍鋁小片顏料、著色鋁小片顏料、金屬氧化物被覆雲母顏料及金屬氧化物被覆氧化鋁小片顏料所構成群組中之至少1種光輝性顏料。

【0291】 在第2水性著色塗料(P2)中，由所形成之複層塗膜之光輝感、影像清晰度及平滑性等觀點而言，前述黏結劑成分(A_{P2})及前述光輝性顏料(B_{P2})之含有比例如下：以前述黏結劑成分(A_{P2})之固體成分100質量份為基準，前述光輝

性顏料(B_{P2})宜在5~550質量份之範圍內，較宜在15~400質量份之範圍內，尤其宜在20~350質量份之範圍內。

【0292】 又，在第2水性著色塗料(P2)中，由所形成之複層塗膜之光輝感、影像清晰度及平滑性等觀點而言，前述第2水性著色塗料(P2)中之光輝性顏料(B_{P2})之含有比例以該第2水性著色塗料(P2)中之塗料固體成分為基準，宜在4~85質量%之範圍內，較宜在10~80質量份之範圍內，尤其宜在15~75質量份之範圍內。

【0293】 於第2水性著色塗料(P2)中可進一步視需求適當摻混硬化觸媒、消泡劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、增稠劑、表面調整劑、顏料分散劑等各種添加劑、著色顏料、體質顏料等上述光輝性顏料(B_{P2})以外之顏料。

【0294】 第2水性著色塗料(P2)可使前述成分溶解或分散於水或以水作為主成分之介質(水性介質)中來調製。又，在第2水性著色塗料(P2)中，塗料固體成分濃度(NV_{P2})係在1質量%以上且小於20質量%之範圍內。藉由將塗料固體成分濃度(NV_{P2})調整至該範圍內，可獲得下述效果：能獲得耐垂流性、影像清晰度、光輝感及平滑性等優異之複層塗膜。由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度、光輝感及平滑性等觀點而言，塗料固體成分濃度(NV_{P2})宜在2~17質量%之範圍內，較宜在3~14質量%之範圍內。其中，又宜在4~10質量%之範圍內，尤其宜在5~7質量%之範圍內。

【0295】 上述第2水性著色塗料(P2)可使用靜電塗裝、空氣噴塗、無氣噴塗等公知塗裝方法視需求施加來塗裝。

【0296】 由第2水性著色塗料(P2)所形成之第2著色塗膜其膜厚以硬化膜厚(T_{P2})而言宜在0.5~7μm之範圍內，較宜在0.7~5μm之範圍內。其中，該第2著色塗膜其膜厚宜在0.8~4μm之範圍內，且以在0.9~3μm之範圍內為佳。藉由將由第2水性著色塗料(P2)所形成之第2著色塗膜之膜厚調整至固定範圍內，其與第1塗

膜結合之下便可形成耐垂流性、影像清晰度、平滑性及光輝感優異之複層塗膜。

【0297】 上述第2著色塗膜係在未硬化之狀態下供於後續步驟(3)之透明塗佈塗膜之形成，並在後述步驟(4)中，將步驟(1)~(3)所形成之第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜一同加熱硬化。又，亦可視需求在進行後續步驟(3)之透明塗佈塗膜之形成前，利用前述預熱、送風等手段，使上述第2著色塗膜乾燥至實質上未硬化的程度，或是將其固體成分含有率調整至未乾燥之程度。

【0298】 上述預熱可藉由公知之加熱手段來進行，例如可使用熱風爐、電爐、紅外線感應加熱爐等乾燥爐。上述預熱通常可藉由以下方式進行：將塗裝有第2水性著色塗料(P2)之被塗物在乾燥爐內以40~100℃之溫度、宜以50~90℃之溫度、更宜以60~80℃之溫度，直接或間接加熱30秒~20分鐘，宜加熱1~15分鐘，更宜加熱2~10分鐘。

【0299】 另外，上述送風通常可藉由對被塗物之塗裝面吹送常溫或經加熱至約25℃~約80℃之溫度的空氣30秒~15分鐘左右來進行。

其中，由所形成之複層塗膜之耐垂流性、影像清晰度、平滑性及光輝感等觀點而言，宜於上述步驟(2)與步驟(3)之間進行上述預熱。

【0300】 [透明塗佈塗膜之形成]

在本發明中，係於步驟(2)所形成之未硬化的第2著色塗膜上塗裝透明塗佈塗料(P3)，來形成透明塗佈塗膜(步驟(3))。

【0301】 透明塗佈塗料(P3)可使用例如在汽車車體之塗裝方面通常使用之其本身已知之物，具體上可舉例如：將具有羥基、羧基、環氧基、矽烷醇基等交聯性官能基之丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂、氟樹脂等基體樹脂、及三聚氰胺樹脂、脲樹脂、可封端之多異氰酸酯化合物、含羧基化合物或樹脂、含環氧基化合物或樹脂等交聯劑作為媒液成分來含

有之有機溶劑系熱硬化型塗料、水性熱硬化型塗料、熱硬化粉體塗料等。其中，以包含含羧基樹脂與含環氧基樹脂之有機溶劑系熱硬化型塗料、或包含含羥基丙烯酸樹脂與可封端之多異氰酸酯化合物的熱硬化型塗料為佳。透明塗佈塗料可為單液型塗料，或者亦可為二液型胺甲酸酯樹脂塗料等二液型塗料。

【0302】 又，於上述透明塗佈塗料(P3)中，可視需求在不阻礙透明性之程度內含有著色顏料、光輝性顏料、染料、消光劑等，且可進一步適當含有體質顏料、紫外線吸收劑、光穩定劑、消泡劑、增稠劑、防鏽劑、表面調整劑等。

【0303】 透明塗佈塗料(P3)可利用其本身已知之方法、例如無氣噴塗、空氣噴塗、旋轉霧化塗裝機等進行塗裝，亦可在塗裝時進行施加靜電。

【0304】 透明塗佈塗料(P3)可依使其膜厚以硬化膜厚為基準通常在10~80μm之範圍內、宜在15~60μm之範圍內、較宜在20~50μm之範圍內之方式進行塗裝。又，由防止產生塗膜缺陷等之觀點而言，在塗裝透明塗佈塗料(P3)後可視需求在室溫下間隔休息1~60分鐘左右、或在約40~約80℃之溫度下預熱1~60分鐘左右。

【0305】 [塗膜之加熱硬化]

在步驟(4)中，係將包含步驟(1)~(3)所形成之第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜之複層塗膜加熱，藉此一次性使包含該等3層塗膜之複層塗膜硬化。此外，若使用形成有未硬化之中塗塗膜的被塗物作為被塗物，則如先前所述，可使中塗塗膜、第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜這4層同時硬化。加熱手段例如可藉由熱風加熱、紅外線加熱、高頻加熱等來進行。加熱溫度宜為60~160℃，較宜為80~150℃，尤其宜為100~140℃。又，加熱時間宜為10~60分鐘，較宜為15~40分鐘。

【0306】 [所形成之複層塗膜]

由以上步驟所形成之複層塗膜具有積層結構，該積層結構包含：形成於被塗

物上之第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜這3層；或形成於被塗物上之中塗塗膜、第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜這4層。本發明之方法所採用之方式係將包含第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜這3層之複層塗膜同時硬化，或將包含中塗塗膜、第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜這4層之複層塗膜同時硬化；但藉由使用具有特定組成、性質之第1水性塗料(P1)及第2著色水性塗料(P2)來形成具備特定特性、膜厚等之第1塗膜、第2著色塗膜，可形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

【0307】 藉由本發明可形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜的理由雖尚不明確，但可推測以下要素作為其理由之一。亦即可推測，藉由使用含有含羥基丙烯酸樹脂(A)、交聯劑(B)及丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之塗料作為第1水性塗料(P1)，可形成水較不易滲透之未硬化之第1塗膜，因此即便於該未硬化之第1塗膜上塗裝塗料固體成分濃度(NV_{P2})較低且含有較多水之第2水性著色塗料(P2)，仍可抑制水從該第2水性著色塗料(P2)往該未硬化之第1塗膜移動，而不易令該未硬化之第1塗膜的黏度降低，進而可提升耐垂流性。又可推測，由於水從第2水性著色塗料(P2)往該未硬化之第1塗膜移動的情況受到抑制，故而會抑制該未硬化之第1塗膜與未硬化之第2著色塗膜的混層，且該未硬化之第1塗膜與未硬化之第2著色塗膜的界面不易受干擾，因此可提升影像清晰度。進一步可推測，由於該未硬化之第1塗膜與未硬化之第2著色塗膜的界面不易受干擾，故而該第2水性著色塗料(P2)中之光輝性顏料(B_{P2})在其乾燥過程中於該未硬化之第1塗膜上容易平行定向，因此可形成光輝感優異之第2著色塗膜。而，作為該等之結果，可推測會形成耐垂流性、影像清晰度及光輝感優異之複層塗膜。

【0308】 實施例

以下，舉出製造例、實施例及比較例來進一步具體說明本發明。惟，本發明

不受該等限定。各例中，「份」及「%」只要無特別說明即依質量基準。又，塗膜之膜厚係基於硬化膜厚。

【0309】 中塗塗料之製造

製造例1 含羥基聚酯樹脂之製造

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器及水分離器之反應容器中，饋入三羥甲丙烷174份、新戊二醇327份、己二酸352份、間苯二甲酸109份及1,2-環己烷二甲酸酐101份，耗時3小時從160℃升溫至230℃後，一邊以水分離器餾去所生成之縮合水，一邊在230℃下維持，使其進行反應直到酸值為3mgKOH/g以下。於該反應產物中添加偏苯三甲酸酐59份並在170℃下進行加成反應30分鐘後，冷卻至50℃以下，添加相對於酸基為當量之2-(二甲基胺基)乙醇進行中和後，慢慢添加去離子水，藉此獲得了固體成分濃度45%、pH7.2之含羥基聚酯樹脂溶液(PE-1)。所得含羥基聚酯樹脂其酸值為35mgKOH/g，羥值為128mgKOH/g，重量平均分子量為13000。

【0310】 製造例2 含羥基丙烯酸樹脂之製造

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器、氮氣導入管及滴下裝置之反應容器中饋入丙二醇單丙基醚35份，在升溫至85℃後，耗時4小時滴下甲基丙烯酸甲酯30份、丙烯酸2-乙基己酯20份、丙烯酸正丁酯29份、丙烯酸2-羥乙酯15份、丙烯酸6份、丙二醇單丙基醚15份及2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)2.3份之混合物，且在結束滴下後熟成1小時。然後，進一步耗時1小時滴下丙二醇單丙基醚10份及2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)1份之混合物，且在結束滴下後熟成1小時。進一步加入二乙醇胺7.4份及丙二醇單丙基醚13份，而獲得了固體成分55%之含羥基丙烯酸樹脂溶液(A-1)。所得含羥基丙烯酸樹脂其酸值為47mgKOH/g，羥值為72mgKOH/g。

【0311】 製造例3 二氧化鈦顏料分散液之製造

於攪拌混合容器中放入製造例1所得之含羥基聚酯樹脂溶液(PE-1)56份(樹脂固體成分25份)、「JR-806」(TAYCA公司製，商品名，金紅石型二氧化鈦)90份及去離子水5份，進一步添加2-(二甲基胺基)乙醇，而調整成pH8.0。接著，將所得混合液放入廣口玻璃瓶中，且加入直徑約1.3mmφ的玻璃珠作為分散媒介並將之密封，然後以塗料振盪機分散30分鐘，而獲得了二氧化鈦顏料分散液(X-1)。

【0312】 製造例4 黑色顏料分散液之製造

混合製造例2所得之含羥基丙烯酸樹脂溶液(A-1)18份(樹脂固體成分10份)、「Carbon MA-100」(商品名，三菱化學公司製，碳黑顏料)10份及去離子水60份，並以2-(二甲基胺基)乙醇調整成pH8.2後，以塗料振盪機分散30分鐘而獲得了黑色顏料分散液(X-2)。

【0313】 製造例5 體質顏料分散液之製造

混合製造例2所得之含羥基丙烯酸樹脂溶液(A-1)18份(樹脂固體成分10份)、「BARIFINE BF-20」(商品名，堺化學工業公司製，硫酸鋇顏料)25份、「Sufynol 104A」(商品名，EVONIK公司製，消泡劑，固體成分50%)0.6份(固體成分0.3份)及去離子水36份，並以塗料振盪機分散1小時，而獲得了體質顏料分散液(X-3)。

【0314】 製造例6 水性中塗塗料之製造

均勻混合製造例1所得之含羥基聚酯樹脂溶液(PE-1)54.9份(樹脂固體成分24.7份)、製造例2所得之含羥基丙烯酸樹脂溶液(A-1)2.5份(樹脂固體成分1.4份)、「U-coat UX-8100」(商品名，三洋化成工業公司製，胺甲酸酯乳液，固體成分35%)42.9份(樹脂固體成分15份)、「CYMEL 325」(商品名，Allnex公司製，三聚氰胺樹脂，固體成分80%)37.5份(樹脂固體成分30份)、「Bayhydur VPLS2310」(商品名，Sumika Covestro Urethane Co.,Ltd.製，封端化多異氰酸酯化合物，固體成分38%)26.3份(樹脂固體成分10份)、製造例3所得之二氧化鈦顏料分散液(X-1)16.7份(二氧化鈦顏料10份、含羥基聚酯樹脂(PE-1)固體成分2.8份)、製造例4所

得之黑色顏料分散液(X-2)15份(碳黑顏料1.7份，含羥基丙烯酸樹脂(A-1)固體成分1.7份)及製造例5所得之體質顏料分散液(X-3)115份(硫酸鋇顏料36份，含羥基丙烯酸樹脂(A-1)固體成分14.4份)。接著，於所得混合物中添加「PRIMAL ASE-60」(商品名，The Dow Chemical Company製，增稠劑)、2-(二甲基胺基)乙醇及去離子水，而獲得了pH8.0且塗料固體成分濃度為48%之水性中塗塗料(PR-1)，該水性中塗塗料(PR-1)利用BROOKFIELD黏度計(B型黏度計)在溫度20℃、旋轉數為6轉/分鐘(6rpm)之測定條件下測出之黏度為1300mPa・sec。上述BROOKFIELD黏度計(B型黏度計)係使用「LVDV-I」(商品名，BROOKFIELD公司製)。

【0315】 製造例7 水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)之製造

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器、氮氣導入管及滴下裝置之反應容器中，饋入去離子水128份及「ADEKA REASOAP SR-1025」(商品名，ADEKA製，乳化劑，有效成分25%)3份，於氮氣流中攪拌混合且使其升溫至80℃。

接著，將下述內核部用單體乳化物之總量中之1%量及6%過硫酸銨水溶液5.3份導入反應容器內，且在80℃下維持15分鐘。然後耗時3小時將內核部用單體乳化物的剩餘部分滴下至維持在相同溫度之反應容器內，並在結束滴下後進行熟成1小時。接著，耗時1小時滴下下述外殼部用單體乳化物並熟成1小時後，一邊在反應容器中慢慢加入5%之2-(二甲基胺基)乙醇水溶液40份，一邊冷卻至30℃，並以100網目之尼龍布進行過濾且排出，而獲得了平均粒徑100nm且固體成分30%之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)水分散液。所得之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)其酸值為12mgKOH/g，羥值為69mgKOH/g。又，該水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)相當於前述酸值為20mgKOH/g以下、具有內核/外殼型複層結構且該內核/外殼型複層結構具有經交聯之內核部之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11')。

【0316】內核部用單體乳化物：混合攪拌去離子水40份、「ADEKA REASOAP SR-1025」2.8份、乙二醇二甲基丙烯酸酯2份、甲基丙烯酸烯丙酯1份、丙烯酸正丁酯7份、甲基丙烯酸正丁酯31份、苯乙烯11份、甲基丙烯酸甲酯8份及甲基丙烯酸2-羥乙酯10份，藉此獲得了內核部用單體乳化物。

外殼部用單體乳化物：混合攪拌去離子水17份、「ADEKA REASOAP SR-1025」1.2份、過硫酸銨0.03份、丙烯酸2-羥乙酯5.4份、甲基丙烯酸甲酯12份、丙烯酸乙酯8份、甲基丙烯酸1.9份及苯乙烯2.7份，藉此獲得了外殼部用單體乳化物。

【0317】製造例8 水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)之製造

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器、氮氣導入管及滴下裝置之反應容器中，饋入去離子水128份及「ADEKA REASOAP SR-1025」(商品名，ADEKA製，乳化劑，有效成分25%)3份，於氮氣流中攪拌混合且使其升溫至80℃。

接著，將下述內核部用單體乳化物之總量中之1%量及6%過硫酸銨水溶液5.3份導入反應容器內，且在80℃下維持15分鐘。然後耗時3小時將內核部用單體乳化物的剩餘部分滴下至維持在相同溫度之反應容器內，並在結束滴下後進行熟成1小時。接著，耗時1小時滴下下述外殼部用單體乳化物並熟成1小時後，一邊在反應容器中慢慢加入5%之2-(二甲基胺基)乙醇水溶液40份，一邊冷卻至30℃，並以100網目之尼龍布進行過濾且排出，而獲得了平均粒徑95nm且固體成分30%之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-3)水分散液。所得之水分散性含羥基丙烯酸樹脂其酸值為33mgKOH/g，羥值為25mgKOH/g。又，該水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-3)相當於前述具有內核/外殼型複層結構且該內核/外殼型複層結構具有經交聯之內核部之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11)。

【0318】內核部用單體乳化物：混合攪拌去離子水40份、「ADEKA

REASOAP SR-1025」2.8份、亞甲基雙丙烯醯胺2.1份、丙烯酸正丁酯21份、苯乙烯2.8份、甲基丙烯酸甲酯16.1份及丙烯酸乙酯28份，藉此獲得了內核部用單體乳化物。

外殼部用單體乳化物：混合攪拌去離子水17份、「ADEKA REASOAP SR-1025」1.2份、過硫酸銨0.03份、丙烯酸2-羥乙酯5.1份、甲基丙烯酸甲酯6份、丙烯酸乙酯1.8份、甲基丙烯酸5.1份、苯乙烯3份及丙烯酸正丁酯9份，藉此獲得了外殼部用單體乳化物。

【0319】上述水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)及(A-3)之各聚合性不飽和單體之含有比例列示於下述表1。

【0320】 [表1]

表 1

製造例					7	8
水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)名					A-2	A-3
去離子水					128	128
「ADEKA REASOAP SR-1025」					3	3
6%過硫酸銨水溶液					5.3	5.3
內核部用單體乳化物	去離子水				40	40
	「ADEKA REASOAP SR-1025」				2.8	2.8
	1分子中具有至少2個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(c)			乙二醇二甲基丙烯酸酯	2	
				甲基丙烯酸烯丙酯	1	
				亞甲基雙丙烯醯胺		2.1
	1分子中具有1個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(d)	1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為4~22之烴基之聚合性不飽和單體(d1)	(甲基)丙烯酸丁酯	丙烯酸正丁酯	7	21
				甲基丙烯酸正丁酯	31	
				苯乙烯	11	2.8
				甲基丙烯酸甲酯	8	16.1
				丙烯酸乙酯		28
				甲基丙烯酸2-羥乙酯	10	
外殼部用單體乳化物	去離子水				17	17
	「ADEKA REASOAP SR-1025」				1.2	1.2
	過硫酸銨				0.03	0.03
	含羥基聚合性不飽和單體(a)			丙烯酸2-羥乙酯	5.4	5.1
				甲基丙烯酸2-羥乙酯		
	單體(a)以外之聚合性不飽和單體(e)	具有碳數為1或2之烷基之聚合性不飽和單體(e1)		甲基丙烯酸甲酯	12	6
				丙烯酸乙酯	8	1.8
		含羧基聚合性不飽和單體(e2)		甲基丙烯酸	1.9	5.1
				苯乙烯	2.7	3
				丙烯酸正丁酯		9
平均粒徑［nm］					100	95
固體成分[質量%]					30	30
酸值［mgKOH／g］					12	33
羥值 ［mgKOH／g］					69	25
各內核部用單體以單體(c)及單體(d)之合計質量為基準之含有比例[質量%]	1分子中具有至少2個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(c)				4.3	3.0
	1分子中具有1個聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體(d)				95.7	97.0
	1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數為4~22之烴基之聚合性不飽和單體(d1)				70.0	34.0
	(甲基)丙烯酸丁酯				54.3	30.0
各外殼部用單體以單體(a)及(e)之合計質量為基準之含有比例[質量%]	含羥基聚合性不飽和單體(a)				18.0	17.0
	單體(a)以外之聚合性不飽和單體(e)				82.0	83.0
	具有碳數為1或2之烷基之聚合性不飽和單體(e1)				66.7	26.0
	含羧基聚合性不飽和單體(e2)				6.3	17.0

【0321】 製造例9 具有羥基及磷酸基之丙烯酸樹脂之製造

於具備溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器、氮氣導入管及滴下裝置之反應容器中放入甲氧基丙醇27.5份、異丁醇27.5份之混合溶劑並加熱至110℃後，耗時4小時於上述混合溶劑中加入由苯乙烯25份、甲基丙烯酸正丁酯27.5份、「Isostearyl acrylate」(商品名，大阪有機化學工業公司製，分枝高級烷基丙烯酸酯)20份、丙烯酸4-羥丁酯7.5份、下述含磷酸基聚合性單體15份、2-甲基丙烯醯氧基乙基酸式磷酸酯12.5份、異丁醇10份、過氧化辛酸三級丁酯4份所構成之混合物121.5份，進一步將由過氧化辛酸三級丁酯0.5份與異丙醇20份所構成之混合物滴下1小時。然後攪拌熟成1小時，而獲得了固體成分濃度50%之具有羥基及磷酸基之丙烯酸樹脂(A-4)溶液。本樹脂其由磷酸基所帶來之酸值為83mgKOH/g，羥值為29mgKOH/g，重量平均分子量為10,000。

【0322】 含磷酸基聚合性單體：於具備溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器、氮氣導入管及滴下裝置之反應容器中放入單丁基磷酸57.5份、異丁醇41份並升溫至90℃後，耗時2小時滴下甲基丙烯酸環氧丙酯42.5份，之後進一步攪拌熟成1小時。然後加入異丙醇59份，而獲得了固體成分濃度50%之含磷酸基聚合性單體溶液。所得單體之酸值為285mgKOH/g。

【0323】 製造例10 含羥基聚酯樹脂之製造

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器、氮氣導入管及水分離器之反應容器中，饋入三羥甲丙烷109份、1,6-己二醇141份、1,2-環己烷二甲酸酐126份及己二酸120份，耗時3小時從160℃升溫至230℃後，在230℃下使其等進行縮合反應4小時。接著，為了導入羧基，於所得之縮合反應產物中加入偏苯三甲酸酐38.3份，並在170℃下使其進行反應30分鐘後，以2-乙基-1-己醇來稀釋，而獲得了固體成分70%之含羥基聚酯樹脂(PE-2)溶液。所得之含羥基聚酯樹脂(PE-2)其酸值為46mgKOH/g，羥值為150mgKOH/g，數量平均分子量為1,400。在原料組

成中，酸成分中之脂環族多元酸之合計含量以該酸成分之合計量為基準，為46mol%。

【0324】 製造例11 丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂之製造

於具備溫度計、恆溫器、攪拌機、加熱裝置及精餾塔之反應裝置中，饋入間苯二甲酸18.9份、己二酸32.4份、馬來酸酐0.7份、1,6-己二醇40.3份及三羥甲丙烷5.2份，一邊攪拌一邊升溫至160℃。接著，耗時3.5小時將內容物從160℃慢慢升溫至230℃，並通過精餾塔餾去所生成之縮合水。在230℃下持續進行反應90分鐘後，將精餾塔取代為水分離器且於內容物中加入甲苯約4份，使水與甲苯共沸而去除縮合水。從添加甲苯起算1小時後開始測定酸值，在確認酸值小於6時停止加熱並減壓去除甲苯，之後加入二丙二醇單甲基醚20份來稀釋，並加入甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(Mw1000)2.1份。接著，將反應液冷卻至130℃，且耗時30分鐘於其中滴下苯乙烯3份、丙烯酸3.3份、丙烯酸正丁酯6.6份及三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.75份之混合物。之後，在130℃下熟成30分鐘，再添加三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯0.05份，進一步熟成1小時。然後，將反應液冷卻至85℃並以二甲基乙醇胺中和，且加入去離子水進行水分散，而獲得了固體成分40%之經丙烯酸樹脂改質之含羥基聚酯樹脂(PE-3)之水分散體。所得之丙烯酸改質含羥基聚酯樹脂(PE-3)其酸值為30mgKOH/g，羥值為68mgKOH/g，數量平均分子量為3000(聚酯部之數量平均分子量為1850)。

【0325】 製造例12 封端化多異氰酸酯化合物之製造例

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器、氮導入管、滴下裝置及除去溶媒簡易收集器之反應容器中，饋入「Sumijule N-3300」(商品名，Sumika Covestro Urethane Co.,Ltd.製，六亞甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體，固體成分：100%，異氰酸酯基含有率：21.8%)360份、「UNIOX M-550」(商品名，日油公司製，聚乙二醇單甲基醚，平均分子量：約550)60份及2,6-二-三級丁基-4-甲基

酚0.2份，且充分混合，然後在氮氣流下於130℃下加熱3小時。接著，饋入乙酸乙酯110份及丙二酸二異丙酯252份，一邊在氮氣流下攪拌，一邊加入甲氧鈉之28%甲醇溶液3份，且在65℃下攪拌8小時。所得樹脂溶液中之異氰酸酯量為0.12mol/kg。於其中加入4-甲基-2-戊醇683份，一邊將系統溫度維持在80~85℃，一邊在減壓條件下耗時3小時餾去溶劑，而獲得了封端化多異氰酸酯化合物(BNCO-1)溶液1010份。於除去溶媒簡易收集器中包含有95份之異丙醇。所得封端化多異氰酸酯化合物(BNCO-1)溶液之固體成分濃度為約60%。

【0326】 製造例13 丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之製造例

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、滴下裝置及回流冷卻器之反應容器中，饋入「NIPPOLAN 4009」(商品名，東曹製，以己二酸伸丁酯為主組成之聚酯多元醇，分子量約1000，固體成分100%)26.1份、丙烯酸2-乙基己酯35份、丁基羥甲苯0.008份及月桂酸二丁錫0.03份，且升溫至90℃後，耗時30分鐘滴下六亞甲基二異氰酸酯3.9份。然後維持90℃，使其進行反應直到NCO值為1mg/g以下。於該反應產物中添加丙烯酸正丁酯3份及甲基丙烯酸烯丙酯2份，而獲得了經丙烯酸單體稀釋之含羥基聚胺甲酸酯樹脂(c1-1)。所得聚胺甲酸酯樹脂其胺甲酸酯樹脂成分之羥值為10mgKOH/g，且重量平均分子量為30000。

之後，於玻璃燒杯中放入下述成分並以分散器在2000rpm下攪拌15分鐘製造出預乳化液，然後以高壓乳化裝置在100MPa下對該預乳化液進行高壓處理，藉此獲得了含聚胺甲酸酯之丙烯酸單體乳化物(1)。

【0327】 單體乳化物(1)組成

丙烯酸單體稀釋含羥基聚胺甲酸酯樹脂(c1-1)70份

「Newcol707SF」(商品名，日本乳化劑公司製，具有聚氧伸乙基鏈之陰離子性乳化劑，有效成分30%)4.7份

去離子水65.3份

【0328】將上述單體乳化物(1)140份移至燒瓶中，並以去離子水42.5份來稀釋。一邊攪拌一邊使其升溫至70℃，且耗時30分鐘將使「VA-057」(商品名，富士薄膜和光純藥公司製，水溶性偶氮聚合引發劑)0.2份溶解於去離子水10份中而成之引發劑溶液滴下至燒瓶中，一邊維持該溫度一邊攪拌2小時。之後，耗時1.5小時滴下使下述組成之單體乳化物(2)與「VA-057」0.15份溶解於去離子水7.5份中而成之物，一邊維持該溫度一邊攪拌1小時，然後進一步將使「VA-057」0.1份溶解於去離子水5份中而成之引發劑溶液投入燒瓶中，一邊維持該溫度一邊攪拌2小時，之後進行冷卻，而獲得了丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-1)之水分散體。

【0329】單體乳化物(2)組成

丙烯酸2-乙基己酯8份

丙烯酸正丁酯4份

甲基丙烯酸甲酯14份

甲基丙烯酸2-羥乙酯3.5份

丙烯酸0.5份

「Newcol707SF」2.0份

去離子水18份

【0330】所得丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-1)之丙烯酸樹脂成分之酸值為5.6mgKOH/g，丙烯酸樹脂成分之羥值為21.6mgKOH/g，質量固體成分濃度為40%。

【0331】製造例14~17及19

除了將單體乳化物之組成變更為下述表2所示以外，以與製造例13同樣方式進行而獲得了各丙烯酸胺甲酸酯樹脂複合粒子(C-2)~(C-5)及(C-7)之水分散體。所得各丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-2)~(C-5)及(C-7)之丙烯酸樹脂成分之酸

值及羥值彙整列示於下述表2。此外，製造例19所得之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-7)之水分散體係比較例用。

【0332】 製造例18 丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之製造例

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、滴下裝置及回流冷卻器之反應容器中，饋入「NIPPOLAN 4009」(商品名，東曹製，以己二酸伸丁酯為主組成之聚酯多元醇，分子量約1000，固體成分100%)26.1份、丙烯酸2-乙基己酯43份、丁基羥甲苯0.014份及月桂酸二丁錫0.03份，且升溫至90℃後，耗時30分鐘滴下六亞甲基二異氰酸酯3.9份。然後維持90℃，使其進行反應直到NCO值為1mg/g以下。於該反應產物中添加丙烯酸正丁酯7份、甲基丙烯酸烯丙酯2份、甲基丙烯酸甲酯14份、甲基丙烯酸2-羥乙酯3.5份及丙烯酸0.5份，而獲得了經丙烯酸單體稀釋之含羥基聚胺甲酸酯樹脂(c6-1)。所得聚胺甲酸酯樹脂其胺甲酸酯樹脂成分之羥值為10mgKOH/g，且重量平均分子量為30000。

之後，於玻璃燒杯中放入下述成分並以分散器在2000rpm下攪拌15分鐘製造出預乳化液，然後以高壓乳化裝置在100MPa下對該預乳化液進行高壓處理，藉此獲得了含聚胺甲酸酯之丙烯酸單體乳化物。

【0333】 單體乳化物

丙烯酸單體稀釋含羥基聚胺甲酸酯樹脂(c6-1)100份

「Newcol707SF」6.7份

去離子水93.3份

【0334】 將上述單體乳化物200份移至燒瓶中，並以去離子水28.8份來稀釋。一邊攪拌一邊使其升溫至70℃，且耗時30分鐘將使「VA-057」0.35份溶解於去離子水17.5份而成之引發劑溶液滴下至燒瓶中，一邊維持該溫度一邊攪拌2小時。進一步將使「VA-057」0.175份溶解於去離子水8.75份中而成之引發劑溶液投入燒瓶中，一邊維持該溫度一邊攪拌2小時，之後進行冷卻，而獲得了丙烯

酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-6)之水分散體。

所得丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-6)之水分散體其丙烯酸樹脂成分之酸值為5.6mgKOH/g，羥值為21.6mgKOH/g，質量固體成分濃度為40%。

【0335】 [表2]

表 2

製造例				13	14	15	16	17	18	19
丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)				C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
單體乳化物（1）	胺甲酸酯樹脂成分	「NIPPOLAN 4009」		26.1			25.8	25	26.1	26.1
		「ETERNACOLL UH-100」（註1）			26.1					
		「PTMG1000」（註2）				26.1				
		六亞甲基二異氰酸酯		3.9	3.9	3.9	2.9		3.9	3.9
		異佛酮二異氰酸酯					1.3	5.0		
		胺甲酸酯樹脂成分之羥值(mgKOH/g		10						
		胺甲酸酯樹脂成分之重量平均分子量		30000						
	丙烯酸樹脂成分（1）	聚合性不飽和單體(c2-1)	丙烯酸2-乙基己酯	35	35	35	35	35	43	35
			丙烯酸正丁酯	3	3	3	3	3	7	3
		聚合性不飽和單體(c2-2)	甲基丙烯酸烯丙酯	2	2	2	2	2	2	2
		聚合性不飽和單體(c2-3)	甲基丙烯酸甲酯						14	
			甲基丙烯酸2-羥乙酯						3.5	
			丙烯酸						0.5	
	「Newcol 707SF」			4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	6.7	4.7
	去離子水			65.3	65.3	65.3	65.3	65.3	93.3	65.3
單體乳化物（2）	丙烯酸樹脂成分（2）	聚合性不飽和單體(c2-1)	丙烯酸2-乙基己酯	8	8	8	8	8		8
			丙烯酸正丁酯	4	4	4	4	4		4
		聚合性不飽和單體(c2-3)	甲基丙烯酸甲酯	14	14	14	14	14		12.3
			甲基丙烯酸2-羥乙酯	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5		3.5
			丙烯酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		2.2
	「Newcol 707SF」			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0
	去離子水			18	18	18	18	18		18
丙烯酸樹脂成分之酸值(mgKOH/g)				5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	24.5
丙烯酸樹脂成分之羥值(mgKOH/g)				21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6
固體成分濃度(%)				40	40	40	40	40	40	40

【0336】 (註1)「ETERNACOLL UH-100」：商品名，宇部興產製，1,6-己二醇基底聚碳酸酯二醇，分子量約1000，固體成分100%。

(註2)「PTMG1000」：商品名，三菱化學股份公司製，聚四亞甲基醚二醇，分子量約1000，固體成分100%。

【0337】 製造例20 丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之製造例

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、滴下裝置及回流冷卻器之燒瓶中，饋入作為胺甲酸酯樹脂成分之聚醚系胺甲酸酯聚合物(Sumika Covestro Urethane Co.,Ltd.製，商品名：Impranil DLE，固體成分50%)60份(固體成分30份)、去離子水115份、以及由丙烯酸2-乙基己酯35份、丙烯酸正丁酯3份及甲基丙烯酸烯丙酯2份所構成之單體混合物，一邊攪拌一邊升溫至70℃。之後，耗時30分鐘將使「VA-057」(商品名，富士薄膜和光純藥公司製，水溶性偶氮聚合引發劑)0.2份溶解於去離子水10份中而成之引發劑溶液滴下至燒瓶中，一邊維持該溫度一邊攪拌2小時。之後，耗時1.5小時滴下使下述組成之單體乳化物(2)與「VA-057」0.15份溶解於去離子水7.5份中而成之物，一邊維持該溫度一邊攪拌1小時，然後進一步將使「VA-057」0.1份溶解於去離子水5份中而成之引發劑溶液投入燒瓶中，一邊維持該溫度一邊攪拌2小時，之後進行冷卻，而獲得了丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-8)之水分散體。

【0338】 單體乳化物(2)組成

丙烯酸2-乙基己酯8份

丙烯酸正丁酯4份

甲基丙烯酸甲酯14份

甲基丙烯酸2-羥乙酯3.5份

丙烯酸0.5份

「Newcol707SF」2.0份

去離子水18份

【0339】 所得丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-8)之丙烯酸樹脂成分之酸值為5.6mgKOH/g，丙烯酸樹脂成分之羥值為21.6mgKOH/g，質量固體成分濃度為35%。

【0340】 製造例21~25

除了將單體混合物及單體乳化物(2)之組成變更為下述表3所示以外，以與製造例20同樣方式進行而獲得了各丙烯酸胺甲酸酯樹脂複合粒子(C-9)~(C-13)之水分散體。所得各丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-9)~(C-13)之丙烯酸樹脂成分之酸值及羥值彙整列示於下述表3。此外，製造例25所得之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-13)之水分散體係比較例用。

【0341】 [表3]

表3

製造例				20	21	22	23	24	25
丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子（C）				C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
胺甲酸酯樹脂成分		「Impranil DLE」		30	30	30	30	30	30
單體混合物	丙烯酸樹脂成分（1）	聚合性不飽和單體(c2-1)	丙烯酸2-乙基己酯	35	35	35	35	35	35
			丙烯酸正丁酯	3	3	3	3	3	3
		聚合性不飽和單體(c2-2)	甲基丙烯酸烯丙酯	2		2	2	2	2
			1,6-己二醇二丙烯酸酯		2				
去離子水				115	115	115	115	115	115
單體乳化物（2）	丙烯酸樹脂成分（2）	聚合性不飽和單體(c2-1)	丙烯酸2-乙基己酯	8	8	8	8	8	8
			丙烯酸正丁酯	4	4	4	4	4	4
		聚合性不飽和單體(c2-3)	甲基丙烯酸甲酯	14	14	17.5	13.6	13	12.3
			甲基丙烯酸2-羥乙酯	3.5	3.5		3.5	3.5	3.5
			丙烯酸	0.5	0.5	0.5	0.9	1.4	2.2
	「Newcol 707SF」			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	去離子水			18	18	18	18	18	18
丙烯酸樹脂成分之酸值(mgKOH/g)				5.6	5.6	5.6	10.0	15.6	24.5
丙烯酸樹脂成分之羥值(mgKOH/g)				21.6	21.6	0.0	21.6	21.6	21.6
固體成分濃度(%)				35	35	35	35	35	35

【0342】 製造例26 巨觀單體之製造

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器、氮氣導入管及滴下裝置之反應容器中，饋入乙二醇單丁基醚16份及2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯(以下有時簡稱為「MSD」)3.5份，並對氣相通入氮氣，一邊攪拌一邊升溫至160℃。在達到160℃後，耗時3小時滴下由甲基丙烯酸正丁酯30份、甲基丙烯酸2-乙基己酯40份、甲基丙烯酸2-羥乙酯30份及二-三級戊基過氧化物7份所構成之混合液，並在相同溫度下攪拌2小時。接著，冷卻至30℃，並以乙二醇單丁基醚稀釋而獲得了固體

成分65%之巨觀單體溶液(d1-1)。所得巨觀單體之羥值為125mgKOH/g，數量平均分子量為2,300。又，根據利用質子NMR之解析，源自MSD之乙烯性不飽和基當中的97%以上存在於聚合物鏈末端，且有2%已消失。

【0343】 此外，上述利用質子NMR之解析係藉由以下方式進行：使用氘代氯仿作為溶劑，測定聚合反應前後之根據MSD之不飽和基之質子的波峰(4.8ppm、5.1ppm)、根據巨觀單體鏈末端之乙烯性不飽和基之質子的波峰(5.0ppm、5.2ppm)及源自MSD之芳香族質子(7.2ppm)之波峰後，假設上述源自MSD之芳香族質子(7.2ppm)在聚合反應前後不變化，並以此為基準，將各不飽和基(未反應、巨觀單體鏈末端、消失)定量化。

【0344】 製造例27 丙烯酸締合型增稠劑之製造

於具備溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器、氮氣導入管及2個滴下裝置之反應容器中，饋入製造例26所得之巨觀單體溶液15.4份(固體成分10份)、乙二醇單丁基醚20份及二乙二醇單乙基醚乙酸酯30份，一邊將氮氣吹入液中一邊升溫至85℃。接著，於維持在相同溫度之反應容器內，分別將由N,N-二甲基丙烯醯胺31.5份、N-異丙基丙烯醯胺31.5份、丙烯酸2-羥乙酯27份、乙二醇單丁基醚10份及二乙二醇單乙基醚乙酸酯40份所構成之混合液、與由「PERBUTYL O」(商品名，日本油脂公司製，聚合引發劑，三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯)0.15份及乙二醇單丁基醚20份所構成之混合液，耗時4小時同時滴下至反應容器內，並在結束滴下後在相同溫度下攪拌2小時進行熟成。接著，於維持在相同溫度之反應容器內，耗時1小時滴下由2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)0.3份及乙二醇單丁基醚15份所構成之混合液，並在結束滴下後在相同溫度下攪拌1小時進行熟成。接著，一邊添加乙二醇單丁基醚一邊冷卻至30℃，而獲得了固體成分35%之共聚物溶液。所得共聚物之重量平均分子量為31萬。於所得共聚物溶液中添加去離子水215份，而獲得了固體成分20%之丙烯酸締合型增稠劑稀釋液(RC-1)。

【0345】 製造例28 第1水性塗料(P1)之製造

混合製造例2所得之含羥基丙烯酸樹脂(A-1)溶液9.1份(樹脂固體成分5份)、製造例10所得之含羥基聚酯樹脂溶液(PE-2)7.1份(樹脂固體成分5份)、製造例11所得之經丙烯酸樹脂改質之含羥基聚酯樹脂(PE-3)之水分散體37.5份(樹脂固體成分15份)、「JR-806」(商品名，TAYCA公司製，金紅石型二氧化鈦)120份及「Carbon MA-100」(商品名，三菱化學公司製，碳黑)0.3份，並以2-(二甲基胺基)乙醇調整成pH8.0後，以塗料振盪機分散30分鐘而獲得了顏料分散糊料。接著，均勻混合所得之顏料分散糊料174份、製造例7所得之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)水分散液50份(樹脂固體成分15份)、三聚氰胺樹脂(B1-1)(甲基-丁基混合醚化三聚氰胺樹脂，固體成分72%，重量平均分子量750，甲基/丁基之mol比為65/35)34.7份(樹脂固體成分25份)、製造例12所得之封端化多異氰酸酯化合物(BNCO-1)溶液8.3份(樹脂固體成分5份)、製造例20所得之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-8)之水分散體85.7份(樹脂固體成分30份)。接著，在所得混合物中添加製造例27所得之丙烯酸締合型增稠劑稀釋液(RC-1)2份(樹脂固體成分0.4份)、2-(二甲基胺基)乙醇及去離子水，而獲得了pH8.0且塗料固體成分濃度(NV_{P1})50%之第1水性塗料(P1-1)。

【0346】 製造例29~51

除了在製造例28中使摻混組成如下述表4~表6所示以外，以與製造例28同樣方式進行而獲得了pH8.0且塗料固體成分濃度(NV_{P1})50%之第1水性塗料(P1-2)~(P1-24)。此外，表中之摻混量除了溶劑成分以外係表示固體成分。

【0347】 [表4]

表4

製造例			28	29	30	31	32	33	34	35
第1水性塗料(P1)名			P1-1	P1-2	P1-3	P1-4	P1-5	P1-6	P1-7	P1-8
顏料分散糊料	含羥基丙烯酸樹脂（A）	含羥基丙烯酸樹脂(A-1)溶液	5	5	5	5	5	5	5	5
	含羥基聚酯樹脂	含羥基聚酯樹脂(PE-2)溶液	5	5	5	5	5	5	5	5
		經丙烯酸樹脂改質之含羥基聚酯樹脂(PE-3)溶液	15	15	15	15	15	15	15	15
	著色顏料	「JR-806」	120	120	120	120	120	120	120	120
		「MA-100」	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	體質顏料	「MICRO ACE S-3」（註3）								
含羥基丙烯酸樹脂（A）	水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)	水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)水分散液	15		15	15	15	15	15	15
		水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-3)水分散液		15						
交聯劑（B）	三聚氰胺樹脂(B1)	三聚氰胺樹脂(B1-1)	25	25			25	25	25	25
		三聚氰胺樹脂(B1-2)（註4）			25					
		三聚氰胺樹脂(B1-3)（註5）				25				
	封端化多異氰酸酯化合物	封端化多異氰酸酯化合物(BNCO-1)溶液	5	5	5	5	5	5	5	5
丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之水分散體		種類	C-8	C-8	C-8	C-8	C-1	C-2	C-3	C-4
		量	30	30	30	30	30	30	30	30
聚胺甲酸酯樹脂		「U-coat UX-8100」（註6）								
二酯化合物		「二酯化合物(D-1）」（註7）								
丙烯酸締合型增稠劑		丙烯酸締合型增稠劑稀釋液（RC-1）	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

【0348】 [表5]

表5

製造例			36	37	38	39	40	41	42	43
第1水性塗料(P1)名			P1-9	P1-10	P1-11	P1-12	P1-13	P1-14	P1-15	P1-16
顏料分散糊料	含羥基丙烯酸樹脂（A）	含羥基丙烯酸樹脂(A-1)溶液	5	5	5	5	5	5	5	5
	含羥基聚酯樹脂	含羥基聚酯樹脂(PE-2)溶液	5	5	5	5	5	5	20	
		經丙烯酸樹脂改質之含羥基聚酯樹脂(PE-3)溶液	15	15	15	15	15	15		20
	著色顏料	「JR-806」	120	120	120	120	120	120	120	120
		「MA-100」	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	體質顏料	「MICRO ACE S-3」（註3）								
含羥基丙烯酸樹脂（A）	水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)	水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)水分散液	15	15	15	15	15	15	10	10
		水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-3)水分散液								
交聯劑（B）	三聚氰胺樹脂(B1)	三聚氰胺樹脂(B1-1)	25	25	25	25	25	25	25	25
		三聚氰胺樹脂(B1-2)（註4）								
		三聚氰胺樹脂(B1-3)（註5）								
	封端化多異氰酸酯化合物	封端化多異氰酸酯化合物(BNCO-1)溶液	5	5	5	5	5	5	10	10
丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之水分散體		種類	C-5	C-6	C-9	C-10	C-11	C-12	C-8	C-8
		量	30	30	30	30	30	30	30	30
聚胺甲酸酯樹脂		「U-coat UX-8100」（註6）								
二酯化合物		「二酯化合物(D-1)」（註7）								
丙烯酸締合型增稠劑		丙烯酸締合型增稠劑稀釋液(RC-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

【0349】 [表6]

表6

製造例			44	45	46	47	48	49	50	51
第1水性塗料(P1)名			P1-17	P1-18	P1-19	P1-20	P1-21	P1-22	P1-23	P1-24
顏料分散糊料	含羥基丙烯酸樹脂(A)	含羥基丙烯酸樹脂(A-1)溶液	5	5	5	5	5	5	5	5
	含羥基聚酯樹脂	含羥基聚酯樹脂(PE-2)溶液	5	5	5	5	5	5	5	5
		经丙烯酸樹脂改質之含羥基聚酯樹脂(PE-3)溶液	15	15	15	15	15	15	15	15
	著色顏料	"JR-806"	120	120	120	120	120	120	120	120
		"MA-100"	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	體質顏料	"MICRO ACE S-3"(註3)				3				
含羥基丙烯酸樹脂(A)	水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)	水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)水分散液	15	15	15	15	45	15	15	15
		水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-3)水分散液								
交聯劑(B)	三聚氰胺樹脂(B1)	三聚氰胺樹脂(B1-1)	25	25	30	25	25	25	25	25
		三聚氰胺樹脂(B1-2)(註4)								
		三聚氰胺樹脂(B1-3)(註5)								
	封端化多異氰酸酯化合物	封端化多異氰酸酯化合物(BNCO-1)溶液	5	5	0	5	5	5	5	5
丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之水分散體		種類	C-8	C-8	C-8	C-8			C-7	C-13
		量	25	25	30	30			30	30
聚胺甲酸酯樹脂		"U-coat UX-8100"(註6)	5	5				30		
二酯化合物		"二酯化合物(D-1)"(註7)		10						
丙烯酸締合型增稠劑		丙烯酸締合型增稠劑稀釋液(RC-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

【0350】 (註3)「MICRO ACE S-3」：商品名，Nippon Talc公司製，滑石粉末)

(註4)「三聚氰胺樹脂(B1-2)」：甲基醚化三聚氰胺樹脂，固體成分80%，重量平均分子量650，甲基/丁基之mol比為100/0

(註5)「三聚氰胺樹脂(B1-3)」甲基-丁基混合醚化三聚氰胺樹脂，固體成分75%，重量平均分子量1400，甲基/丁基之mol比為30/70。

(註6)「U-coat UX-8100」(商品名，三洋化成工業公司製，胺甲酸酯乳液，固體成分35%)

(註7)二酯化合物(D-1)：使用聚氧基乙二醇與2-乙基己酸之二酯化合物。該

化合物係在上述通式(1)中，R1及R2分別為2-乙基戊基，R3為伸乙基，m為7，且分子量為578。

【0351】 製造例52 第1水性塗料(P1)之製造

於攪拌混合容器內均勻混合「Alumipaste GX-3108」(商品名，Asahi Kasei Metals公司製，鋁顏料糊料，鋁含量77%)5.5份(固體成分4.2份)、「Alumipaste GX-3100」(商品名，Asahi Kasei Metals公司製，鋁顏料糊料，鋁含量74%)2.4份(固體成分1.8份)、2-乙基-1-己醇35份、以及製造例9所得之具有羥基及磷酸基之丙烯酸樹脂(A-4)溶液3.6份(固體成分1.8份)及2-(二甲基胺基)乙醇0.2份，而獲得了光輝性顏料分散液。接著，均勻混合所得之光輝性顏料分散液46.7份、製造例7所得之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)水分散液50份(樹脂固體成分15份)、製造例2所得之含羥基丙烯酸樹脂(A-1)溶液9.1份(樹脂固體成分5份)、製造例10所得之含羥基聚酯樹脂溶液(PE-2)7.1份(樹脂固體成分5份)、製造例11所得之經丙烯酸樹脂改質之含羥基聚酯樹脂(PE-3)之水分散體37.5份(樹脂固體成分15份)、三聚氰胺樹脂(B1-1)(甲基-丁基混合醚化三聚氰胺樹脂，固體成分72%，重量平均分子量750，甲基/丁基之mol比為65/35)34.7份(樹脂固體成分25份)、製造例12所得之封端化多異氰酸酯化合物(BNCO-1)溶液8.3份(樹脂固體成分5份)、製造例20所得之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-8)之水分散體80.6份(樹脂固體成分28.2份)。接著，在所得混合物中添加製造例27所得之丙烯酸締合型增稠劑稀釋液(RC-1)6份(樹脂固體成分1.2份)、2-(二甲基胺基)乙醇及去離子水，而獲得了pH8.0且塗料固體成分濃度(NV_{P1})25%之第1水性塗料(P1-25)。

【0352】 製造例53 第1水性塗料(P1)之製造

在製造例52中，令製造例20所得之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-8)之水分散體80.6份(樹脂固體成分28.2份)為製造例25所得之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C-13)之水分散體80.6份(樹脂固體成分28.2份)，除此之外，以與製造例52同

樣方式進行而獲得了pH8.0且塗料固體成分濃度(NV_{P1})25%之第1水性塗料(P1-26)。上述第1水性塗料(P1-25)及(P1-26)之摻混組成列示於下述表7。此外，表中之摻混量除了溶劑成分以外係表示固體成分。

【0353】 [表7]

表 7

製造例			52	53
第1水性塗料(P1)名			P1-25	P1-26
光輝性顏料分散液	光輝性顏料	「Alumipaste GX-3108」	4.2	4.2
		「Alumipaste GX-3100」	1.8	1.8
	含羥基丙烯酸樹脂（A）	具有羥基及磷酸基之丙烯酸樹脂(A-4)	1.8	1.8
	有機溶劑	2-乙基-己醇	35	35
含羥基丙烯酸樹脂（A）	水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1)	水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-2)水分散液	15	15
		含羥基丙烯酸樹脂(A-1)溶液	5	5
交聯劑（B）	三聚氰胺樹脂（B1）	三聚氰胺樹脂（B1-1）	25	25
	封端化多異氰酸酯化合物	封端化多異氰酸酯化合物(BNCO-1)溶液	5	5
丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)之水分散體		種類	C-8	C-13
		量	28.2	28.2
含羥基聚酯樹脂		含羥基聚酯樹脂(PE-2)溶液	5	5
		經丙烯酸樹脂改質之含羥基聚酯樹脂(PE-3)溶液	15	15
丙烯酸締合型增稠劑		丙烯酸締合型增稠劑稀釋液(RC-1)	1.2	1.2

【0354】 製造例54 光輝性顏料分散液之製造

於攪拌混合容器內均勻混合「Xirallic T61-10 WNT Micro Silver」(商品名，Merck公司製，氧化鈦被覆氧化鋁小片顏料)140份及乙二醇單丁基醚35份，而獲得了光輝性顏料分散液(X-4)。

【0355】 製造例55 光輝性顏料分散液之製造

於攪拌混合容器內均勻混合「TWINCLEPEARL SXA-SO」(商品名，日本光研工業公司製，氧化鈦被覆雲母小片顏料)140份及乙二醇單丁基醚35份，而獲得了光輝性顏料分散液(X-5)。

【0356】 製造例56 光輝性顏料分散液之製造

於攪拌混合容器內攪拌混合「Hydroshine WS-3001」(商品名，水性用蒸鍍鋁小片顏料，Eckart公司製，固體成分：10%，內部溶劑：異丙醇，平均粒徑D50：13μm，厚度：0.05μm，表面業經二氧化矽處理)720份(固體成分72份)、「ALPASTE EMR-B6360」(商品名，TOYO ALUMINIUM公司製，固體成分：47%，非浮型(Non-leafing)鋁小片 ，平均粒徑D50：10.3μm，厚度：0.19μm，表面業經二氧化矽處理)46.8份(固體成分22份)、異丙醇500份及去離子水500份，而獲得了光輝性顏料分散液(X-6)。

【0357】 製造例57 黑色顏料分散液之製造

混合製造例2所得之含羥基丙烯酸樹脂溶液(A-1)25份(樹脂固體成分14份)、「Raven 5000 ULTRA III BEADS」(商品名，BIRLA CARBON公司製，碳黑顏料)7份及去離子水68份，並以2-(二甲基胺基)乙醇調整成pH7.5後，以塗料振盪機分散30分鐘而獲得了黑色顏料分散液(X-7)。

【0358】 製造例58 第2水性著色塗料(P2)之製造

於攪拌混合容器中攪拌混合去離子水450份、「AUROVISCO」(商品名，增稠劑，王子製紙公司製，磷酸酯化纖維素奈米纖維，固體成分2%)500份(固體成

分10份)、「Dynol604」(商品名，乙炔二醇系潤濕劑，Evonik Industries公司製，固體成分100%)15份、製造例54所得之光輝性顏料分散液(X-4)165份、「TINUVIN 384」(商品名，紫外線吸收劑，BASF公司製，固體成分95%)2.6份(固體成分2.5份)、「TINUVIN 292」(商品名，光穩定劑，BASF公司製，固體成分100%)2.5份、製造例8所得之水分散性含羥基丙烯酸樹脂水分散液(A-3)66.7份(固體成分20份)、製造例2所得之含羥基丙烯酸樹脂(A-1)45.5份(固體成分25份)、「Cymel 325」(商品名，Allnex公司製，三聚氰胺樹脂，固體成分80%)12.5份(固體成分10份)、「PRIMAL ASE-60」(商品名，The Dow Chemical Company製，聚丙烯系增稠劑，固體成分28%)53.6份(固體成分15份)、去離子水3500份及2-(二甲基胺基)乙醇，而獲得了pH8.0且塗料固體成分濃度(NV_{P2})為5%之第2水性著色塗料(P2-1)。

【0359】 製造例59~64

除了在製造例58中使摻混組成及塗料固體成分濃度(NV_{P2})如下述表8所示外，以與製造例58同樣方式進行而獲得了第3水性著色塗料(P2-2)~(P2-7)。此外，表中之摻混量除了溶劑成分以外係表示固體成分。

【0360】[表8]

表 8

製造例				58	59	60	61	62	63	64
第2水性著色塗料(P2)名				P2-1	P2-2	P2-3	P2-4	P2-5	P2-6	P2-7
去離子水				450	450	450	450	450	450	2400
增稠劑	纖維素奈米纖維		"AUROVISCO"	10	10	15	5	2.5	20	30
潤濕劑			"Dynol604"	15	15	15	15	15	15	15
光輝性顏料分散液	光輝性顏料(B)	氧化鈦被覆氧化鋁小片顏料	"Xirallic T61-10 WNT Micro Silver"	140		140	140	140	140	
		氧化鈦被覆雲母小片顏料	"TWINCLEPEARL SXA-SO"		140					
		蒸鍍鋁小片顏料	"Hydroshine WS3001"							72
		鋁小片顏料	"ALPASTE EMR-B6360"							22
	有機溶劑		乙二醇單丁基醚	25	25	25	25	25	25	
			異丙醇							500
	去離子水									500
黑色顏料分散液	碳黑顏料		"RAVEN 5000 ULTRA III BEADS"							2.0
	黏結劑成分(A_{2})		含羥基丙烯酸樹脂(A-1)							4.0
	去離子水									19.4
黑色顏料分散液(X-7)合計										28.7
紫外線吸收劑			"Tinuvin 384"	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	8.0
光穩定劑			"TINUVIN 292"	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	7.0
黏結劑成分(A_{2})			水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-3)	20	20	20	20	20	20	40
			含羥基丙烯酸樹脂(A-1)	25	25	25	25	25	25	
			"Cymel 325"	10	10	10	10	10	10	
增稠劑	聚丙烯酸系增稠劑		"PRIMAL ASE-60"	15	15	15	15	15	20	
有機溶劑			2-乙基-1-己醇							30
去離子水				3500	3500	10000	2300	1700	27000	300
塗料固體成分濃度[質量%]				5	5	2	7	9	0.9	3
黏結劑成分(A_{2})之合計固體成分[質量份]				55	55	55	55	55	55	44
第2水性著色塗料(P2)中之塗料固體成分[質量份]				240	240	245	235	233	255	200
光輝性顏料(B_{2})之合計固體成分[質量份]				140	140	140	140	140	140	94
以黏結劑成分(A_{2})之固體成分100質量份為基準時之光輝性顏料(B_{2})之含有比例[質量份]				255	255	255	255	255	255	214
以第2水性著色塗料(P2)中之塗料固體成分為基準時之光輝性顏料(B_{2})之含有比例[質量%]				58	58	57	60	60	55	47

【0361】製造例65 光輝性顏料分散液之製造

於攪拌混合容器內均勻混合「Xirallic T61-10 WNT Micro Silver」(商品名，Merck公司製，氧化鈦被覆氧化鋁小片顏料)50份、2-乙基-1-己醇35份以及製造例

9所得之具有羥基及磷酸基之丙烯酸樹脂(A-4)溶液8份(固體成分4份)，而獲得了光輝性顏料分散液(X-8)。

【0362】 製造例66 第2水性著色塗料(P2)之製造

於攪拌混合容器中放入製造例8所得之水分散性含羥基丙烯酸樹脂水分散液(A-3)133份(固體成分40份)、製造例2所得之含羥基丙烯酸樹脂溶液(A-1)20份(固體成分11份)、製造例10所得之含羥基聚酯樹脂溶液(PE-2)21.4份(固體成分15份)、製造例65所得之光輝性顏料分散液(X-8)93份及「Cymel 325」(商品名，Allnex公司製，三聚氰胺樹脂，固體成分80%)37.5份(固體成分30份)並均勻混合，進一步加入製造例27所得之丙烯酸締合型增稠劑稀釋液(RC-1)7.5份(固體成分1.5份)、「ADEKA NOL UH-756VF」(商品名，ADEKA公司製，胺甲酸酯締合型增稠劑，固體成分32%)6.3份(固體成分2.0份)、「PRIMAL ASE-60」(商品名，The Dow Chemical Company製，聚丙烯酸系增稠劑，固體成分28%)10.7份(固體成分3.0份)、2-(二甲基胺基)乙醇及去離子水，而獲得了pH8.0且塗料固體成分濃度(NV_{P2})為12%之第2水性著色塗料(P2-8)。

【0363】 製造例67~69

除了在製造例66中使摻混組成及塗料固體成分濃度(NV_{P3})如下述表9所示外，以與製造例66同樣方式進行而獲得了pH8.0之第3水性著色塗料(P2-9)~(P2-11)。此外，表中之摻混量除了溶劑成分以外係表示固體成分。

【0364】 [表9]

表9

製造例				66	67	68	69
第2水性著色塗料(P2)名				P2-8	P2-9	P2-10	P2-11
黏結劑成分（A_{P2}）		含羥基丙烯酸樹脂	水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A-3)水分散液	40	40	40	40
			含羥基丙烯酸樹脂(A-1)溶液	11	11	11	11
		含羥基聚酯樹脂	含羥基聚酯樹脂(PE-2)溶液	15	15	15	15
		三聚氰胺樹脂	「Cymel 325」	30	30	30	30
光輝性顏料分散液	光輝性顏料（B_{P2}）	氧化鈦被覆氧化鋁小片顏料	「Xirallic T61-10 WNT Micro Silver」	50	50	50	50
	黏結劑成分（A_{P2}）	含羥基丙烯酸樹脂	具有羥基及磷酸基之丙烯酸樹脂(A-4)	4	4	4	4
	有機溶劑		2-乙基-己醇	35	35	35	35
增稠劑		丙烯酸締合型增稠劑	丙烯酸締合型增稠劑稀釋液(RC-1)	1.5	1.5	1.5	1.5
		胺甲酸酯締合型增稠劑	「ADEKA NOL UH-756VF」（註1）	2	2	2	2
		聚丙烯酸系增稠劑	「PRIMAL ASE-60」（註2）	3	2.5	2.25	1.5
塗料固體成分濃度（NV_{P2}） [%]				12	16	18	21
以黏結劑成分（A_{P2}）之固體成分100質量份為基準時之光輝性顏料（B_{P2}）之含有比例[質量份]				50	50	50	50
以第2水性著色塗料(P2)中之塗料固體成分為基準時之光輝性顏料（B_{P2}）之含有比例[質量%]				32	32	32	32

【0365】 (試驗板之製作)

實施例1

以硬化膜厚為20μm之方式將陽離子電沉積塗料(商品名「ELECRON GT-10」，關西塗料股份公司製)電沉積塗裝於施行磷酸鋅化學轉化處理後之冷軋鋼板，並在170℃下加熱30分鐘而形成已硬化之電沉積塗膜。接著，使用旋轉霧化型靜電塗裝機，以硬化後之膜厚為25μm之方式將前述製造例6所得之水性中塗塗料(PR-1)靜電塗裝於該已硬化之電沉積塗膜上，然後放置6分鐘。接著，使用旋

轉霧化型靜電塗裝機，以硬化後之膜厚為20μm之方式將製造例28所得之第1水性塗料(P1-1)靜電塗裝於該未硬化之中塗塗膜上，且放置3分鐘。接著，使用旋轉霧化型靜電塗裝機，以硬化後之膜厚為1μm之方式將製造例58所得之第2水性著色塗料(P2-1)靜電塗裝於該未硬化之第1塗膜上，且放置5分鐘，之後在80℃下預熱3分鐘。接著，以硬化後之膜厚為35μm之方式將「KINO-6510T」(商品名，關西塗料公司製，包含含羥基丙烯酸樹脂與多異氰酸酯化合物之丙烯酸樹脂系有機溶劑型透明塗佈塗料，以下有時稱為「透明塗佈塗料(P3-1)」)靜電塗裝於該未硬化之第2著色塗膜上，且放置7分鐘，之後在140℃下加熱30分鐘而使該中塗塗膜、第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜同時硬化，藉此製作出用以評估影像清晰度、隨角異色性及粒子感之試驗板。

【0366】 於本實施例中，上述第2著色塗膜之硬化塗膜膜厚係由下述式算出。以下實施例2~30及比較例1~6亦同。

$x=sc/sg/S*10000$

x：膜厚[μm]

sc：塗附固體成分[g]

sg：塗膜比重[g/cm^3]

S：塗附固體成分之評估面積[cm^2]

【0367】 實施例2~30、比較例1~6

除了於實施例1中使第1水性塗料、第2水性著色塗料及透明塗佈塗料之種類與硬化膜厚如下述表10~表13所示以外，以與實施例1同樣方式進行而製作出試驗板。

其中，於比較例1~5中係以第2水性著色塗料之硬化膜厚為1μm之方式進行塗裝，於比較例6中係以第2水性著色塗料之硬化膜厚為2μm之方式進行塗裝。關於該比較例1~6，在塗裝第2水性著色塗料後，於放置5分鐘之期間內於試驗板之一

部分或整體產生了垂流，因此沒有進行下述影像清晰度、隨角異色性及粒子感之評估。

【0368】 實施例31

以硬化膜厚為20μm之方式將陽離子電沉積塗料(商品名「ELECRON GT-10」，關西塗料股份公司製)電沉積塗裝於施行磷酸鋅化學轉化處理後之冷軋鋼板，並在170℃下加熱30分鐘而形成已硬化之電沉積塗膜。接著，使用旋轉霧化型靜電塗裝機，以硬化後之膜厚為25μm之方式將前述製造例6所得之水性中塗塗料(PR-1)靜電塗裝於該已硬化之電沉積塗膜上，然後放置6分鐘。接著，使用旋轉霧化型靜電塗裝機，以硬化後之膜厚為20μm之方式將製造例28所得之第1水性塗料(P1-1)靜電塗裝於該未硬化之中塗塗膜上，且放置3分鐘。接著，使用旋轉霧化型靜電塗裝機，以硬化後之膜厚為4μm之方式將製造例66所得之第2水性著色塗料(P2-8)靜電塗裝於該未硬化之第1塗膜上，且放置5分鐘，之後在80℃下預熱3分鐘。接著，以硬化後之膜厚為35μm之方式將「KINO-6510T」(商品名，關西塗料公司製，包含含羥基丙烯酸樹脂與多異氰酸酯化合物之丙烯酸樹脂系有機溶劑型透明塗佈塗料)靜電塗裝於該未硬化之第2著色塗膜上，且放置7分鐘，之後在140℃下加熱30分鐘而使該中塗塗膜、第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜同時硬化，藉此製作出用以評估影像清晰度、隨角異色性及粒子感之試驗板。

【0369】 實施例32~33、比較例7

除了於實施例31中使第1水性塗料、第2水性著色塗料及透明塗佈塗料之種類與硬化膜厚如下述表13所示以外，以與實施例31同樣方式進行而製作出試驗板。

【0370】 評估試驗

針對上述實施例1~33及比較例1~7所得之各試驗板，藉由下述試驗方法進行了耐垂流性、影像清晰度及光輝感之評估。又，耐垂流性係按以下試驗方法進行

評估。評估結果列示於下述表10~表13。

【0371】(試驗方法)

由第1水性塗料(P1)所形成之塗膜之水膨潤率：秤量50mm×90mm之塗裝有汽車車體用電沉積塗料組成物之塗板且令該塗板之質量為a，該塗板係業已使用異丙醇進行脫脂者。在該塗裝有汽車車體用電沉積塗料組成物之塗板表面，利用自動塗裝機以旋轉霧化方式並按以硬化膜厚計為20μm之方式塗裝第1水性塗料(P1)。在經調節空氣(23℃、68%RH)之棚室內放置3分鐘後，在65℃下預熱1分鐘，然後測定質量。令該質量為b。接著，將塗板浸漬於23℃之去離子水中30秒。從去離子水中取出塗板之後，以廢布拭除塗板之去離子水，然後秤量塗板質量且令該質量為c。

【0372】將下述式所算出之值定為由第1水性塗料(P1)所形成之塗膜的水膨潤率。

水膨潤率(%)={(c-b)/(b-a)}×100

【0373】耐垂流性：於11×15cm大小且塗裝有汽車車體用電沉積塗料組成物之塗板之距離其長邊側端部3cm之部分，按2cm間隔且呈一列狀地設置4個直徑1cm之衝孔，而製成被塗物。於該被塗物上，以硬化後之膜厚為25μm之方式塗裝製造例6所得之水性中塗塗料(PR-1)，且放置6分鐘。接著，於未硬化之中塗塗膜上以硬化後之膜厚為20μm之方式塗裝各第1水性塗料，且放置3分鐘。接著，於未硬化之第1塗膜上，以硬化後之膜厚為下述表10~表13所記載之膜厚之方式塗裝各第2水性著色塗料，且放置5分鐘，之後在80℃下預熱3分鐘。進一步，於未硬化之第2著色塗膜上，以硬化後之膜厚為35μm之方式塗裝前述「KINO-6510T」(商品名，關西塗料公司製，包含含羥基丙烯酸樹脂與多異氰酸酯化合物之丙烯酸樹脂系有機溶劑型透明塗佈塗料)，且令該塗裝板幾乎垂直立起，於塗裝後經過7分鐘之後，在140℃下加熱30分鐘而使中塗塗膜、第1塗

膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜硬化，藉此製作出試驗板。針對所得之各試驗板，在塗膜由4個衝孔下端部垂流之情形中，根據垂流最長之長度按下述基準評估耐垂流性。垂流長度越短，表示耐垂流性越高。又，A、B及C定為合格。

A：垂流長度小於1mm

B：垂流長度為1mm以上且小於5mm

C：垂流長度為5mm以上且小於10mm

D：垂流長度為10mm以上且小於50mm

E：垂流長度為50mm以上

【0374】影像清晰度：針對各試驗板，根據藉由「Wave Scan」(商品名，BYK Gardner公司製)測出之Short Wave(SW)值，按下述基準評估影像清晰度。SW值越小，表示塗面之影像清晰度越高。又，A、B及C定為合格。

A：SW值小於15

B：SW值為15以上且小於18

C：SW值為18以上且小於20

D：SW值為20以上且小於25

E：SW值為25以上。

【0375】隨角異色性：針對各試驗板，由「三維變角分光測色系統GCMS-4」(商品名，村上色彩研究所製)測出之Y值(5°)及Y值(25°)以下述式進行計算，根據所得隨角異色值按下述基準評估光輝感。隨角異色值越大，表示塗面之光輝感越高。又，A、B及C定為合格。

隨角異色值=Y值(5°)/Y值(25°)

在此，上述Y值(5°)係使用「三維變角分光測色系統GCMS-4」(商品名，村上色彩研究所製)，從相對於垂直測定對象面之軸呈45°之角度對測定對象面照射測

定光，並從規則反射角起算於測定光之方向以5°角度接收光，且針對該接收光進行測定，而該Y值(5°)表示根據此時之分光反射率之XYZ表色系統之Y值。從規則反射角起算於測定光之方向以5°角度接收之光，換言之可說明為相對於規則反射角於接近測定光之側以偏移5°之角度接收之光。

又，上述Y值(25°)係使用「三維變角分光測色系統GCMS-4」(商品名，村上色彩研究所製)，從相對於垂直測定對象面之軸呈45°之角度對測定對象面照射測定光，並以從規則反射角起算於測定光之方向以25°角度接收光，且針對該接收光進行測定，而該Y值(25°)表示根據此時之分光反射率之XYZ表色系統之Y值。從規則反射角起算於測定光之方向以25°角度接收之光，換言之可說明為相對於規則反射角於接近測定光之側以偏移25°之角度接收之光。

A：隨角異色值為3.75以上

B：隨角異色值為3.25以上且小於3.75

C：隨角異色值為2.75以上且小於3.25

D：隨角異色值為2.25以上且小於2.75

E：隨角異色值小於2.25

【0376】粒子感：針對各試驗板，根據HG值按下述基準評估光輝感。HG值為Hi-light Graininess值之簡稱。HG值係於以微觀方式觀察塗膜面時之微觀光輝感的尺度之一，且係表示在高亮下之粒子感的指標。HG值係以下述方式算出。首先，以CCD相機於光之入射角15度/受光角0度拍攝塗膜面，並將所得數位影像數據(2維亮度分佈數據)進行2維傅立葉轉換處理，獲得功率頻譜影像。接著，從該功率頻譜影像僅抽出對應粒子感之空間頻率區域，將所得計測參數進一步取0~100之數值且以與粒子感之間可維持直線關係之方式進行轉換，轉換所得之值即為HG值。HG值係下述之值：令全無光輝性顏料之粒子感者為0，且令光輝性顏料之粒子感最大者為100之值。

HG值越小，表示塗面之光輝感越高。又，A、B及C定為合格。

A：41以下

B：大於41且43以下

C：大於43且45以下

D：大於45且47以下

E：大於47。

【0377】[表10]

表１０

			實施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水性中塗塗料名			PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1
硬化膜厚［μm］			25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
步驟(1)	第1水性塗料(P1)	塗料名	P1-1	P1-2	P1-3	P1-4	P1-5	P1-6	P1-7	P1-8	P1-9	P1-10
		塗料固體成分濃度(NV_{P1})［質量%］	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	硬化膜厚（T_{P1}）［μm］		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
步驟(2)	第2水性著色塗料(P2)	塗料名	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1
		塗料固體成分濃度(NV_{P2})［質量%］	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硬化膜厚（T_{P2}）［μm］		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
步驟(3)	透明塗佈塗料(P3)	塗料名	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1
	硬化膜厚［μm］		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
步驟(4)	加熱溫度［℃］		140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
	加熱時間[分鐘]		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
評價	由第1水性塗料(P1)所形成之塗膜在硬化膜厚20μm時之水膨潤率[%]		61	89	82	65	62	76	83	60	55	70
	耐垂流性		A	B	C	A	A	B	B	A	A	B
	影像清晰度		A	B	A	C	A	B	B	A	C	B
	光輝感	隨角異色性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		粒子感	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0378】[表11]

表１１

			實施例									
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
水性中塗塗料名			PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1
硬化膜厚 [μm]			25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
步驟(1)	第1水性塗料(P1)	塗料名	P1-11	P1-12	P1-13	P1-14	P1-15	P1-16	P1-17	P1-18	P1-19	P1-20
		塗料固體成分濃度 (NV_{P1}) [質量%]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	硬化膜厚 (T_{P1}) [μm]		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
步驟(2)	第2水性著色塗料(P2)	塗料名	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1
		塗料固體成分濃度 (NV_{P2}) [質量%]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硬化膜厚 (T_{P2}) [μm]		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
步驟(3)	透明塗佈塗料(P3)	塗料名	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1
	硬化膜厚 [μm]		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
步驟(4)	加熱溫度 [℃]		140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
	加熱時間[分鐘]		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
評價	由第1水性塗料(P1)所形成之塗膜在硬化膜厚20μm時之水膨潤率[%]		54	58	69	81	77	65	62	63	71	68
	耐垂流性		A	A	A	B	C	A	A	A	B	B
	影像清晰度		B	A	A	B	B	A	A	A	B	B
	光輝感	隨角異色性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		粒子感	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0379】[表12]

表１２

			實施例									
			21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
水性中塗塗料名			PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1
硬化膜厚［μm］			30	25	25	25	25	25	25	25	25	25
步驟(1)	第1水性塗料(P1)	塗料名	P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-25	P1-1
		塗料固體成分濃度(NV_{P1})［質量%］	50	50	50	50	50	50	50	50	25	50
	硬化膜厚（T_{P1}）［μm］		20	7	14	17	20	20	20	20	20	20
步驟(2)	第2水性著色塗料(P2)	塗料名	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-2	P2-3	P2-4	P2-5	P2-7	P3-1
		塗料固體成分濃度(NV_{P2})［質量%］	5	5	5	5	5	2	7	9	3	5
	硬化膜厚（T_{P2}）［μm］		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0	1.0
步驟(3)	透明塗佈塗料(P3)	塗料名	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-2 (註8)
	硬化膜厚［μm］		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
步驟(4)	加熱溫度［℃］		140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
	加熱時間[分鐘]		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
評價	由第1水性塗料(P1)所形成之塗膜在硬化膜厚20μm時之水膨潤率[%]		61	61	61	61	61	61	61	61	61	61
	耐垂流性		B	A	A	A	A	C	A	A	A	A
	影像清晰度		B	B	A	A	A	B	A	A	A	A
	光輝感	隨角異色性	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A
		粒子感	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0380】[表13]

表13

			實施例			比較例						
			31	32	33	1	2	3	4	5	6	7
水性中塗塗料名			PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1	PR-1
硬化膜厚［μm］			25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
步驟(1)	第1水性塗料(P1)	塗料名	P1-1	P1-1	P1-1	P1-21	P1-22	P1-23	P1-24	P1-1	P1-26	P1-1
		塗料固體成分濃度(NV_{P1})［質量%］	50	50	50	50	50	50	50	50	25	50
	硬化膜厚(T_{P1})［μm］		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
步驟(2)	第2水性著色塗料(P2)	塗料名	P2-8	P2-9	P2-10	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-6	P2-7	P2-11
		塗料固體成分濃度(NV_{P2})［質量%］	12	16	18	5	5	5	5	0.9	3	21
	硬化膜厚(T_{P2})［μm］		4.0	4.0	6.0	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	6.0
步驟(3)	透明塗佈塗料(P3)	塗料名	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1
	硬化膜厚［μm］		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
步驟(4)	加熱溫度［℃］		140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
	加熱時間[分鐘]		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
評價	由第1水性塗料(P1)所形成之塗膜在硬化膜厚20μm時之水膨潤率[%]		61	61	61	122	135	215	208	61	208	61
	耐垂流性		A	A	A	E	E	E	E	D	E	A
	影像清晰度		A	A	A	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	因垂流故無法評估	A
	光輝感	隨角異色性	C	C	C							D
		粒子感	B	B	C							C

【0381】(註8)「MAGICRON KINO-1210TW」：商品名，關西塗料公司製，包含含羧基樹脂與含環氧基樹脂之丙烯酸樹脂系有機溶劑型透明塗佈塗料，以下有時稱之為「透明塗佈塗料(P3-2)」。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種複層塗膜形成方法，包含下述步驟(1)~(4)：

步驟(1)，於被塗物上塗裝第1水性塗料(P1)，以形成硬化膜厚(T_{P1})在5~20μm之範圍內的第1塗膜；

步驟(2)，於步驟(1)所得之第1塗膜上塗裝第2水性著色塗料(P2)，以形成硬化膜厚(T_{P2})在0.5~7μm之範圍內的第2著色塗膜，前述第2水性著色塗料(P2)含有黏結劑成分(A_{P2})及光輝性顏料(B_{P2})，並且塗料固體成分濃度(NV_{P2})在1質量%以上且小於20質量%之範圍內；

步驟(3)，於步驟(2)所得之第2著色塗膜上塗裝透明塗佈塗料(P3)以形成透明塗佈塗膜；以及

步驟(4)，將包含步驟(1)至(3)所形成之第1塗膜、第2著色塗膜及透明塗佈塗膜之複層塗膜加熱，藉此使前述複層塗膜同時硬化；

並且，前述第1水性塗料(P1)含有：含羥基丙烯酸樹脂(A)、交聯劑(B)及丙烯酸樹脂成分之酸值為20mgKOH/g以下之丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)。

【請求項2】 如請求項1之複層塗膜形成方法，其中前述被塗物係於形成有硬化電沉積塗膜之鋼板上塗裝中塗塗料而形成中塗塗膜者。

【請求項3】 如請求項2之複層塗膜形成方法，其中前述中塗塗料為水性塗料。

【請求項4】 如請求項2或3之複層塗膜形成方法，其中前述中塗塗膜之硬化膜厚在10~40μm之範圍內。

【請求項5】 如請求項1至3中任一項之複層塗膜形成方法，其中前述含羥基丙烯酸樹脂(A)含有：酸值為20mgKOH/g以下之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1')。

【請求項6】 如請求項5之複層塗膜形成方法，其中前述酸值為

20mgKOH/g以下之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A1')含有：酸值為20mgKOH/g以下且具有內核/外殼型複層結構之水分散性含羥基丙烯酸樹脂(A11')，且前述內核/外殼型複層結構具有經交聯之內核部。

【請求項7】 如請求項1至3中任一項之複層塗膜形成方法，其中構成前述丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之胺甲酸酯樹脂成分之多異氰酸酯化合物成分含有脂肪族多異氰酸酯化合物(c1-1)作為其至少一種。

【請求項8】 如請求項1至3中任一項之複層塗膜形成方法，其中構成前述丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之丙烯酸樹脂成分之單體成分含有聚合性不飽和單體(c2-1)作為其至少一種，該聚合性不飽和單體(c2-1)係1分子中具有1個聚合性不飽和基且具有碳數4~22之烷基者。

【請求項9】 如請求項1至3中任一項之複層塗膜形成方法，其中構成前述丙烯酸胺甲酸酯複合樹脂粒子(C)中之丙烯酸樹脂成分之單體成分含有聚合性不飽和單體(c2-2)作為其至少一種，該聚合性不飽和單體(c2-2)係1分子中具有2個以上聚合性不飽和基者。

【請求項10】如請求項1至3中任一項之複層塗膜形成方法，其中前述第2水性著色塗料(P2)中，前述黏結劑成分(A_{P2})及前述光輝性顏料(B_{P2})之含有比例以前述黏結劑成分(A_{P2})之固體成分100質量份為基準，前述光輝性顏料(B_{P2})在5~550質量份之範圍內。

【請求項11】如請求項1至3中任一項之複層塗膜形成方法，其中以前述第2水性著色塗料(P2)中之塗料固體成分為基準，前述第2水性著色塗料(P2)中之前述光輝性顏料(B_{P2})之含有比例在4~85質量%之範圍內。