

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/162367 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 17/00 (2006.01) C09D 7/62 (2018.01)  
B05D 1/36 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)  
B05D 5/06 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)  
B05D 7/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/002963

(22) 国際出願日: 2024年1月31日(31.01.2024)

(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 2023-013696 2023年2月1日(01.02.2023) JP

(71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町3番1号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 伊藤 政之(ITO, Masayuki); 〒4700206 愛知県みよし市筋生町平地1番地 関西ペイント株式会社内 Aichi (JP). 石川 裕基(ISHIKAWA, Yuki); 〒4700206 愛知県みよし市筋生町平地1番地 関西ペイント株式会社内 Aichi (JP). 辰本 直哉(TATSUMOTO, Naoya); 〒4700206 愛知県みよし市筋生町平地1番地 関西ペイント株式会社内 Aichi (JP). 藤原 瑞樹(FUJIWARA, Mizuki); 〒4700206 愛知県みよし市筋生町平地1番地 関西ペイント株式会社内 Aichi (JP). 大村 匡弘(OMURA, Masahiro); 〒4700206 愛知県みよし市筋生町平地1番地 関西ペイント株

式会社内 Aichi (JP). 伊藤 大作(ITO, Daisaku); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 滋野 亜美(SHIGENO, Ami); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: PHOTOLUMINESCENT PIGMENT DISPERSION LIQUID, PHOTOLUMINESCENT COATING MATERIAL COMPOSITION, AND METHOD FOR FORMING MULTILAYER COATING FILM

(54) 発明の名称: 光輝性顔料分散液、光輝性塗料組成物及び複層塗膜形成方法

(57) Abstract: Provided is a photoluminescent pigment dispersion liquid which contains: a silica-treated aluminum pigment (A) having an amino group at the surface; a first dispersing resin (B); and water. The solids content in the silica-treated aluminum pigment (A) having an amino group at the surface is 90 mass% or more. The first dispersing resin (B) is a polymer of a composition containing: an acidic functional group-containing polymerizable unsaturated monomer (b1); a polyoxyalkylene chain-containing non-ionic polymerizable unsaturated monomer (b2); and another polymerizable unsaturated monomer (b3). The water content is 90 mass% or more relative to the amount of solvent in the photoluminescent pigment dispersion liquid.

(57) 要約: 表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料(A)、第1の分散樹脂(B)及び水を含有する光輝性顔料分散液であって、前記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料(A)の固形分が90質量%以上であり、かつ、前記第1の分散樹脂(B)が、酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー(b1)、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(b2)及びその他の重合性不飽和モノマー(b3)を含有する組成物の重合体であり、かつ、水の含有量が、前記光輝性顔料分散液中の溶媒量を基準として、90質量%以上である、光輝性顔料分散液。

WO 2024/162367 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,  
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

光輝性顔料分散液、光輝性塗料組成物及び複層塗膜形成方法

### 技術分野

[0001] 本発明は光輝性顔料分散液、光輝性塗料組成物及び複層塗膜形成方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 近年、地球環境保護の観点から、塗料から放出される揮発性有機化合物（VOC）を低減することが要求されており、各分野で溶剤系塗料から水系塗料への置換が急速に進んでいる。

[0003] さらに最近では、水系塗料に含まれている揮発性有機化合物（VOC）の量を削減することが求められている。

[0004] 一方で、塗料を塗装して形成される塗膜には、被塗装物を保護するとともに、その外観に意匠性（美観）を与え得ることが求められており、なかでも、メタリック塗色は、高級感が醸し出されるとして人気が高い。

[0005] しかしながら、メタリック塗色において、揮発性有機化合物（VOC）の量を削減すべく有機溶剤の量を削減すると、アルミニウム顔料の分散性が悪化し、光輝性が高い塗膜を得ることが困難であった。

[0006] 特許文献1には、アルミニウム顔料、レオロジーコントロール剤および有機溶剤を少なくとも含む水性塗料用アルミニウム顔料組成物であって、前記有機溶剤は、6～12の溶解度パラメータを有し、かつ20℃での水への溶解度が30質量%以下であり、前記レオロジーコントロール剤は、これを樹脂エマルション中の固形分100質量部に対して2.5質量部添加してB型粘度計を用いて粘度を測定した場合に60回転時の粘度B60と6回転時の粘度B6とがともに0.3～30Pa・sの範囲内にあり、かつ前記B6と前記B60との比B6/B60であるチクソトロピックインデックスが1～60を示すことを特徴とする水性塗料用アルミニウム顔料組成物によれば、塗着後のア

ルミニウム顔料の配向性が向上することによりメタリックムラが改善され、  
以って有機溶剤系の塗料と同程度の色調および外観を達成することができる  
ことが記載されている。

[0007] 上記水性塗料用アルミニウム顔料組成物は、光輝性は良好であるが、近年  
では、さらなる揮発性有機化合物（VOC）の量の削減が望まれている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開2009-242457号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、揮発性有機化合物（VOC）の含有量が少なく、かつ、光輝性  
に優れた塗膜を形成することができる光輝性塗料組成物の製造に使用するこ  
とができる光輝性顔料分散液を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明によれば、以下の態様を含む光輝性顔料分散液、光輝性塗料組成物  
及び複層塗膜形成方法が提供される。

[0011] 項1. 表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）、第1  
の分散樹脂（B）、及び水を含有する光輝性顔料分散液であって、

前記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）の固形分  
が90質量%以上であり、かつ、

前記第1の分散樹脂（B）が、酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマ  
ー（b1）、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノ  
マー（b2）及びその他の重合性不飽和モノマー（b3）を含有する組成物  
の重合体であり、かつ、

水の含有量が、前記光輝性顔料分散液中の溶媒量を基準として、90質量  
%以上である、光輝性顔料分散液。

[0012] 項2. 前記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）が

、表面にアミノ基及びアルキル基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A1）を含む、項1に記載の光輝性顔料分散液。

[0013] 項3. 前記酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー（b1）が、カルボキシル基を含有する重合性不飽和モノマーを含む、項1又は2に記載の光輝性顔料分散液。

[0014] 項4. さらに、3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する重合性不飽和モノマー（c1）、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（c2）及びその他の重合性不飽和モノマー（c3）を含有する組成物の重合体である第2の分散樹脂（C）を含む、項1～3のいずれか1項に記載の光輝性顔料分散液。

[0015] 項5. 項1～4のいずれか1項に記載の光輝性顔料分散液及び被膜形成樹脂を含有する光輝性塗料組成物。

[0016] 項6. 下記の工程（1）～（4）：

工程（1）：被塗物上に、着色塗料組成物（X）を塗装して、着色塗膜を形成する工程、

工程（2）：工程（1）で得られる着色塗膜上に、項5に記載の光輝性塗料組成物（Y）を塗装して、光輝性塗膜を形成する工程、

工程（3）：工程（2）で得られる光輝性塗膜上に、クリヤ塗料組成物（Z）を塗装して、クリヤ塗膜を形成する工程、

工程（4）：前記工程（1）、（2）及び（3）でそれぞれ形成される着色塗膜、光輝性塗膜及びクリヤ塗膜を含む複層塗膜を加熱することによって、前記複層塗膜を同時に硬化させる工程、を含む、複層塗膜形成方法。

### 発明の効果

[0017] 本発明の光輝性顔料分散液を使用すれば、揮発性有機化合物（VOC）の含有量が少なく、かつ、光輝性に優れた塗膜を形成することができる光輝性塗料組成物を製造することができる。

### 発明を実施するための形態

[0018] 本明細書において、「含有する (comprise) 」は、「実質的にのみからなる (consist essentially of) 」、及び「のみからなる (consist of) 」も包含する概念である。

本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。また、請求の範囲を含む本明細書に記載されている数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている上限値又は下限値又は実施例から一義的に導き出せる値に置き換えてもよい。更に、本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。

[0019] 以下、本発明の光輝性顔料分散液について、さらに詳細に説明する。

[0020] 光輝性顔料分散液

本発明の光輝性顔料分散液は、表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A)、第1の分散樹脂 (B)、及び水を含有する光輝性顔料分散液であって、

前記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A) の固形分が90質量%以上であり、かつ、

前記第1の分散樹脂 (B) が、酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー (b1)、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー (b2) 及びその他の重合性不飽和モノマー (b3) を含有する組成物の重合体であり、かつ、

水の含有量が、前記光輝性顔料分散液中の溶媒量を基準として、90質量%以上である、光輝性顔料分散液である。

[0021] 上記水の含有量は、揮発性有機化合物 (VOC) の含有量の少ない光輝性塗料組成物を製造する観点から、光輝性顔料分散液中の溶媒量を基準として、92質量%以上であることが好ましく、94質量%以上であることがさらに好ましい。溶媒としては水及び有機溶媒が挙げられる。光輝性顔料分散液中の溶媒量は、光輝性顔料分散液に含まれる1種又は2種以上の溶媒の合計

量である。

[0022] 表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A)

表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A) は、固形分が 90 質量%以上である。なかでも、揮発性有機化合物 (VOC) の含有量が少ない光輝性塗料組成物を製造する観点から、固形分が 95 質量%以上であることが好ましく、固形分が 99 質量%以上であることがさらに好ましい。

[0023] 表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A) は、表面がシリカ処理されているアルミニウム顔料に、シランカップリング剤を反応させることにより製造することができる。このようなシリカ処理アルミニウム顔料のアミノ基による修飾は公知である。

[0024] 上記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A) は、表面にアミノ基を有しているため、第 1 の分散樹脂 (B) が有する酸性官能基と相互作用をする。このため、上記シリカ処理アルミニウム顔料 (A) の分散性が良好となり、上記シリカ処理アルミニウム顔料 (A) を含有する光輝性塗料組成物は、光輝性に優れた塗膜を形成することができる。

[0025] 上記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A) は、上記シリカ処理アルミニウム顔料 (A) を含有する光輝性塗料組成物が光輝性に優れた塗膜を形成する観点から、平均粒子径が 1 ~ 100  $\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましく、平均粒子径が 5 ~ 50  $\mu\text{m}$  の範囲内であることがより好ましく 7 ~ 30  $\mu\text{m}$  の範囲内であることがさらに好ましい。また、厚さは 0.01 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましく、0.02 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  の範囲内であることがさらに好ましい。

[0026] 上記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A) は、分散性、並びに、形成される塗膜の耐水性及び光輝性の観点から、表面にアミノ基及びアルキル基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A1) を含むことが好ましい。

[0027] 上記表面にアミノ基及びアルキル基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A1) は、表面がシリカ処理されているアルミニウム顔料に、シランカッ

プリング剤を反応させることにより製造することができる。このようなシリカ処理アルミニウム顔料のアミノ基及びアルキル基による修飾は公知である。

[0028] 本発明の光輝性顔料分散液における、表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）の含有量は、揮発性有機化合物（VOC）の含有量が少なく、かつ、光輝性に優れた塗膜を形成することができる光輝性塗料組成物を製造する観点から、光輝性顔料分散液中の固形分100質量部を基準として、60～95質量部であることが好ましく、65～93質量部であることがより好ましく、70～90質量部であることがさらに好ましい。

[0029] 第1の分散樹脂（B）

第1の分散樹脂（B）は、酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー（b1）、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（b2）及びその他の重合性不飽和モノマー（b3）を含有する組成物の重合体である。

[0030] 上記酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー（b1）としては、カルボキシル基を含有する重合性不飽和モノマー、リン酸基を含有する重合性不飽和モノマー、スルホン酸基を含有する重合性不飽和モノマーなどがあげられ、なかでも、カルボキシル基を含有する重合性不飽和モノマーを含むことが好ましい。

[0031] 上記カルボキシル基を含有する重合性不飽和モノマーは、1分子中に1個以上のカルボキシル基と1個の重合性不飽和基とを有する化合物であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及び無水マレイン酸等を挙げることができる。これらは1種で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0032] 前記リン酸基を有する重合性不飽和モノマーは、1分子中に1個以上のリン酸基と1個の重合性不飽和基とを有する化合物であり、例えば、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリ（オキシエチレン）グリ

コール（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリ（オキシプロピレン）グリコール（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらは1種で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0033] 前記スルホン酸基を含有する重合性不飽和モノマーは、1分子中に1個以上のスルホン酸基と1個の重合性不飽和基とを有する化合物であり、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、アリルスルホン酸、4-スチレンスルホン酸等；これらスルホン酸のナトリウム塩及びアンモニウム塩等を挙げることができる。これらは1種で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0034] 本明細書において、重合性不飽和基とは、ラジカル重合しうる不飽和基を意味する。かかる重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。

[0035] また、本明細書において、「（メタ）アクリレート」はアクリレート又はメタクリレートを意味する。「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。また、「（メタ）アクリルアミド」は、アクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

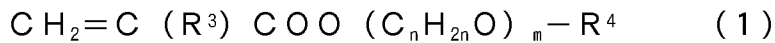
[0036] 第1の分散樹脂（B）を構成するモノマーにおける、前記酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー（b1）の割合は、酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー（b1）、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（b2）及びその他の重合性不飽和モノマー（b3）の合計量を基準として、1～30質量%であることが好ましく、3～25質量%であることがより好ましく、5～20質量%であることがさらに好ましい。

[0037] 前記ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（b2）は、1分子中に、ポリオキシアルキレン鎖と重合性不飽和基を有するモノマーである。上記ポリオキシアルキレン鎖としては、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレ

ンとのブロック鎖などを挙げるができる。

[0038] 上記ポリオキシアルキレン鎖の分子量は、150～3000であることが好ましく、300～2500の範囲内であることがさらに好ましい。

[0039] 前記ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（b2）としては、例えば、下記式（1）



（式中、 $\text{R}^3$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^4$ は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $m$ は4～60、好ましくは6～50の整数であり、 $n$ は2又は3、好ましくは2であり、ここで $m$ 個のオキシアルキレン単位（ $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ）は同じであっても又は互いに異なってもよい）

で示される化合物を挙げるができる。

[0040] 前記ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（b2）の具体例としては、例えば、テトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、 $n$ -ブトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、 $n$ -ブトキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0041] 第1の分散樹脂（B）を構成するモノマーにおける、上記ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（b2）の割合は、酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー（b1）、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（b2）及びその他の重合性不飽和モノマー（b3）の合計量を基準として、50～95質量%であることが

好ましく、55～93質量%であることがより好ましく、60～90質量%であることがさらに好ましい。

[0042] 前記その他の重合性不飽和モノマー (b3) は、上記モノマー (b1) 及び (b2) 以外の1分子中に1個の重合性不飽和結合を有する化合物であり、その具体例を以下に列挙する。

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

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

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

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

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

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

ラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等。

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

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

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

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

（x i）重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー：アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート等。

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

（x i i i）紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー：2-ヒドロキシ-4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-（3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロ

キシプロポキシ) ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) ベンゾフェノン、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ) エチル] フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール等。

(xiv) 光安定性重合性不飽和モノマー：4-(メタ)アクリロイルオキシ1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等。

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

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

(xvii) 水酸基含有重合性不飽和モノマー：2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物[前記ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(

b 2) 以外のもの]; 上記多価アルコールと (メタ) アクリル酸とのモノエステル化物に  $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合した化合物等。

[0043] 第1の分散樹脂(B)を構成するモノマーにおける、前記その他の重合性不飽和モノマー(b 3)の割合は、酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー(b 1)、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(b 2)及びその他の重合性不飽和モノマー(b 3)の合計量を基準として、1~25質量%であることが好ましく、2~15質量%であることがより好ましく、3~10質量%であることがさらに好ましい。

[0044] 第1の分散樹脂(B)を構成するモノマーの重合は、それ自体既知の方法、例えば、有機溶剤中での溶液重合法、水中でのエマルジョン重合法などの方法により行なうことができるが、なかでも溶液重合法が好適である。溶液重合法による重合法としては、例えば、酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー(b 1)、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(b 2)及びその他の重合性不飽和モノマー(b 3)とラジカル重合開始剤の混合物を、有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、通常、約80℃~約200℃程度の温度で、1~10時間程度攪拌しながら加熱して重合させる方法を挙げることができる。

[0045] 上記有機溶剤としては、例えば、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤; 酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤; メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤; メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤; n-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエー

テル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤；コスモ石油株式会社製のスワゾール310、スワゾール1000、スワゾール1500等の芳香族石油系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は1種のみ又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0046] 前記ラジカル重合開始剤としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート等のパーオキシケタール類；クメンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類；1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類；デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；ビス(tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類；tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシエステル類等の有機過酸化物系重合開始剤；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、1,1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、アゾクメン2,2'-アゾビスメチルバレロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ系重合開始剤を挙げることができる。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、特に限定されるものではないが、重合性モノマーの合計量100重量部あたり、0.1~15重量部であることが好ましく、特

に0.3～10重量部の範囲内であることが望ましい。

[0047] 第1の分散樹脂(B)は、得られる塗膜の硬化性及び耐水性等の観点から、水酸基価が、0.1～20mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、0.5～15mg KOH/gの範囲内であることがより好ましく、1～10mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましい。

[0048] 第1の分散樹脂(B)は、表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料(A)のアミノ基との相互作用の観点から、酸価が、5～200mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、15～180mg KOH/gの範囲内であることがより好ましく、30～150mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましい。

[0049] 第1の分散樹脂(B)は、分散安定性等の観点から、重量平均分子量が、1000～50000の範囲内であることが好ましく、2000～40000の範囲内であることがより好ましく、3000～30000の範囲内であることがさらに好ましい。

[0050] 本発明の光輝性顔料分散液における、第1の分散樹脂(B)の含有量は、揮発性有機化合物(VOC)の含有量が少なく、かつ、光輝性に優れた塗膜を形成することができる光輝性塗料組成物を製造する観点から、光輝性顔料分散液中の固形分100質量部を基準として、0.1～20.0質量部であることが好ましく、0.2～15.0質量部であることがより好ましく、0.3～10.0質量部であることがさらに好ましい。

[0051] 本発明の光輝性顔料分散液は、揮発性有機化合物(VOC)の含有量が少なく、かつ、光輝性に優れた塗膜を形成することができる光輝性塗料組成物を製造する観点から、さらに第2の分散樹脂(C)を含むことが好ましい。

[0052] 第2の分散樹脂(C)

第2の分散樹脂(C)は、3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する重合性不飽和モノマー(c1)、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(c2)及びその他の重合性不飽和モノマー(c3)を含有する組成物の

重合体である。

[0053] 本発明では、分散樹脂が、第1の分散樹脂(B)及び第2の分散樹脂(C)のどちらにも該当する場合は、第1の分散樹脂(B)に含まれるものとする。

[0054] 3級アミノ基を含有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジ-n-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレートなどのN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート; N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

[0055] また、4級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムブロマイド、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムジメチルホスフェートなどの(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリアルキルアンモニウム塩; メタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの(メタ)アクリロイルアミノアルキルトリアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。

[0056] 前記3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する重合性不飽和モノマー(c1)としては、揮発性有機化合物(VOC)の含有量が少なく、かつ、光輝性に優れた塗膜を形成することができる光輝性塗料組成物を製造する観点から、3級アミノ基を含有する重合性不飽和モノマーを含むことが好ましい。

[0057] 第2の分散樹脂(C)を構成するモノマーにおける、上記3級アミノ基及

び4級アンモニウム塩基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する重合性不飽和モノマー(c1)の割合は、上記3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する重合性不飽和モノマー(c1)、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(c2)及びその他の重合性不飽和モノマー(c3)の合計量を基準として、0.1~20質量%であることが好ましく、0.5~15質量%であることがより好ましく、1~10質量%であることがさらに好ましい。

[0058] 上記ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(c2)としては、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(b2)の説明欄に記載した化合物を使用することができる。

[0059] 第2の分散樹脂(C)を構成するモノマーにおける、上記ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(c2)の割合は、上記3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する重合性不飽和モノマー(c1)、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー(c2)及びその他の重合性不飽和モノマー(c3)の合計量を基準として、1~50質量%であることが好ましく、3~40質量%であることがより好ましく、5~30質量%であることがさらに好ましい。

[0060] 前記その他の重合性不飽和モノマー(c3)としては、上記モノマー(c1)及び(c2)以外の1分子中に1個の重合性不飽和結合を有する化合物であり、その具体例を以下に列挙する。

(i) アルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレート:例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メ

タ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、シクロドデシル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート等。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(x i) 水酸基含有重合性不飽和モノマー：2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル化物[前記ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（b 2）以外のもの]；上記多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル化物に $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合した化合物等。

(x i i) 重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー：アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート等。

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

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

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

(x v i) 紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー：2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベ

ンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール等。

(x v i i) 光安定性重合性不飽和モノマー：4-(メタ)アクリロイルオキシ1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等。

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

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

[0061] 第2の分散樹脂(C)を構成するモノマーにおける、上記その他の重合性不飽和モノマー(c3)の割合は、上記3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する重合性不飽和モノマー(c1)、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不

飽和モノマー（c 2）及びその他の重合性不飽和モノマー（c 3）の合計量を基準として、45～90質量%であることが好ましく、55～87質量%であることがより好ましく、65～85質量%であることがさらに好ましい。

- [0062] 第2の分散樹脂（C）を構成するモノマーは、従来公知の方法で重合することができる。第2の分散樹脂（C）は、表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）の分散性等の観点から、付加開裂型連鎖移動剤を用いた付加開裂型連鎖移動重合によって得ることができるABブロックポリマーであることが好ましい。具体的には、上記付加開裂型連鎖移動剤の存在下で、ブロックを構成するモノマー成分を付加開裂型連鎖移動重合させることにより、ブロックポリマーを製造することができる。該付加開裂型連鎖移動重合は、例えば、有機溶剤中での溶液重合法、水中での乳化重合法等により、行なうことができる。また、重合の際には、該付加開裂型連鎖移動剤に加え、任意選択で、公知のラジカル重合開始剤を併用することができる。
- [0063] 上記付加開裂型連鎖移動剤としては、例えば、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン（「 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー」、「MSD」と略称される場合がある）を好適に使用することができる。MSDは、一回目の重合で使用されることが望ましい。
- [0064] 前記ABブロックポリマーは、上記3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する重合性不飽和モノマー（c 1）及びその他の重合性不飽和モノマー（c 3）を含むAブロックと、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（c 2）及びその他の重合性不飽和モノマー（c 3）を含むBブロックとから成ることが好ましい。
- [0065] 上記ABブロックポリマーにおいて、Aブロックを構成するモノマーの総量とBブロックを構成するモノマーの総量との比（質量比）は、表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）の分散性等の観点から、10/90～60/40であることが好ましく20/80～50/50の範囲

内であることがさらに好ましい。

[0066] 第2の分散樹脂(C)は、得られる塗膜の硬化性及び耐水性等の観点から、水酸基価が、10～100 mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、20～80 mg KOH/gの範囲内であることがより好ましく、30～60 mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましい。

[0067] 第2の分散樹脂(C)は、表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料(A)及び第1の分散樹脂(B)との相互作用の観点から、アミン価が、1～30 mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、3～25 mg KOH/gの範囲内であることがより好ましく、5～20 mg KOH/gの範囲内であることがさらに好ましい。

[0068] 第2の分散樹脂(C)は、分散安定性等の観点から、重量平均分子量が、1000～50000の範囲内であることが好ましく、2000～40000の範囲内であることがより好ましく、3000～30000の範囲内であることがさらに好ましい。

[0069] 本発明の光輝性顔料分散液における、第2の分散樹脂(C)の含有量は、揮発性有機化合物(VOC)の含有量が少なく、かつ、光輝性に優れた塗膜を形成することができる光輝性塗料組成物を製造する観点から、光輝性顔料分散液中の固形分100質量部を基準として、1～25質量部であることが好ましく、3～23質量部であることがより好ましく、5～20質量部であることがさらに好ましい。

[0070] その他の成分

本発明の光輝性顔料分散液には、さらに必要に応じて、有機溶剤、前記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料(A)以外の顔料、粘性調整剤、沈降防止剤、紫外線吸収剤及び光安定剤等を適宜配合しても良い。

[0071] 本発明の光輝性顔料分散液の固形分は、揮発性有機化合物(VOC)の含有量が少なく、かつ、光輝性に優れた塗膜を形成することができる光輝性塗料組成物を製造する観点から、10～50質量%の範囲内であることが好ましく、20～40質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0072] 光輝性塗料組成物 (Y)

本発明の光輝性塗料組成物 (Y) は、本発明の光輝性顔料分散液及び被膜形成樹脂を含有する光輝性塗料組成物である。

[0073] 本発明の光輝性塗料組成物 (Y) における水の含有量は、揮発性有機化合物 (VOC) の含有量が少ない光輝性塗料組成物 (Y) を製造する観点から、光輝性塗料組成物 (Y) 中の溶媒量を基準として、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、85質量%以上であることがさらに好ましい。溶媒としては水及び有機溶媒が挙げられる。光輝性塗料組成物 (Y) 中の溶媒量は、光輝性塗料組成物 (Y) に含まれる1種又は2種以上の溶媒の合計量である。

[0074] 上記被膜形成樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

[0075] 上記アクリル樹脂としては、例えば、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、水酸基、アミド基、メチロール基、エポキシ基等の官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及びその他の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン等を共重合して得られる樹脂を挙げることができる。

[0076] 前記ポリエステル樹脂としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールと、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などの多価カルボン酸成分との縮合反応によって得られるポリエステル樹脂等を使用することができる。

[0077] 前記エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの縮合反応により製造される、いわゆるビスフェノールA型エポキシ樹脂を挙げることができる。

[0078] 前記ウレタン樹脂としては、例えば、ジイソシアネート化合物と多価アルコールとの付加反応により得られる化合物、上記アクリル樹脂、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂にジイソシアネート化合物を反応させて高分子量化

したものを挙げるができる。

[0079] 前記被膜形成樹脂は、水溶性化もしくは水分散するために、十分な量の親水性基を有していることが好ましい。

[0080] 上記親水性基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、メチロール基、アミノ基、スルホン酸基、ポリオキシエチレン結合等を挙げるができる、なかでも、カルボキシル基であることが好ましい。

[0081] 上記親水性基は、水酸化ナトリウム、アミン化合物等で中和し、アルカリ塩とすることが好ましい。

[0082] また、上記樹脂の水分散化は、重合性成分を界面活性剤や水溶性樹脂の存在下で乳化重合せしめることによっても行うことができる。さらに、上記樹脂を例えば乳化剤などの存在下で水中に分散することによっても得られる。この水分散化においては、基体樹脂中には前記親水性基を含んでいなくてもよい。

[0083] 前記被膜形成樹脂は、単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

本発明の光輝性塗料組成物（Y）における、上記被膜形成樹脂の含有量は、光輝性に優れた塗膜を形成する観点から、光輝性塗料組成物（Y）中の合計固形分100質量部を基準として、30～85質量部の範囲内であることが好ましく、35～80質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0084] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）は、さらに、硬化剤を含有していることが好ましい。

[0085] 上記硬化剤としては、例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物などが挙げられる。硬化剤は、単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0086] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）が、上記硬化剤を含有する場合、被膜形成樹脂と硬化剤の含有割合は、両成分の合計質量に基づいて、前者が好ましくは50～90質量%、特に好ましくは60～85質量%、後者が好ましくは10～50質量%、特に好ましくは15～40質量%の範囲内である。

- [0087] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）は、上記の成分に加えて、所望により、着色顔料、体質顔料、表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）以外の光輝性顔料、硬化触媒、紫外線吸収剤、消泡剤、粘性調整剤、表面調整剤、有機溶剤などを適宜含有してもよい。
- [0088] 上記着色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料などが挙げられ、なかでも、カーボンブラックを含むことが好ましい。
- [0089] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）が、上記着色顔料を含有する場合、該着色顔料の含有量は光輝性塗料組成物（Y）中の樹脂固形分100質量部を基準として、0.1～30質量部が好ましく、0.5～20質量部がさらに好ましい。
- [0090] 前記体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、タルク、クレー、カオリン、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナホワイト等が挙げられる。
- [0091] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）が、上記体質顔料を含有する場合、該体質顔料の含有量は光輝性塗料組成物（Y）中の樹脂固形分100質量部を基準として、0.1～30質量部が好ましく、0.5～20質量部がさらに好ましい。
- [0092] 前記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）以外の光輝性顔料としては、例えば、表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）以外のアルミニウム（蒸着アルミニウムも含む）、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、ガラスフレーク、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタン及び／又は酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタン及び／又は酸化鉄で被覆された雲母等が挙げられる。
- [0093] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）が、上記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）以外の光輝性顔料を含有する場合、該光輝性顔

料の含有量は光輝性塗料組成物（Y）中の樹脂固形分100質量部を基準として、0.1～30質量部が好ましく、0.5～20質量部がさらに好ましい。

[0094] 前記硬化触媒としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫サルファイド、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫脂肪酸塩、2-エチルヘキサン酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、脂肪酸亜鉛類、オクタン酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸ビスマス、オレイン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、バーサチック酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、ナフテン酸コバルト、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸銅、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート等の有機金属化合物；パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物；モノブチルリン酸、ジブチルリン酸、モノ2-エチルヘキシルリン酸、ジ2-エチルヘキシルリン酸、アルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、リン酸基含有樹脂等のリン酸基含有化合物などを使用することができる。

[0095] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）は、その使用に際して、必要に応じて水及び／又は有機溶剤等を添加して希釈し、適正粘度に調整することにより塗装することができる。

[0096] 適正粘度は、塗料組成により異なるが、例えば、B型粘度計を用いて20℃において回転数6rpmで測定したときの粘度が、2000～7000mPa・sの範囲内となるように、水及び／又は有機溶剤を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。また、上記において、光輝性塗料組成物（Y）の塗装固形分濃度は、3～30質量%であることが好ましく、5～25質量%程度であることがさらに好ましい。

[0097] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）は、一液型塗料又は多液型塗料のいずれであっても良いが、塗料の混合工程が無く生産性に優れる、塗装機械のメン

テナンスの簡略化ができる等の観点から、一液型塗料であることが好ましい。

[0098] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等により被塗物に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの内、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。また、かかる塗装方法は、所望の膜厚が得られるまで、1回ないし数回に分けて行うことができる。

[0099] 本発明の光輝性塗料組成物（Y）の塗布量は、硬化膜厚として、0.5～20 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1～15 $\mu\text{m}$ より好ましく、2～10 $\mu\text{m}$ となる量であることがさらに好ましい。

[0100] 複層塗膜形成方法

本発明の複層塗膜形成方法は、下記の工程（1）～（4）：

工程（1）：被塗物上に、着色塗料組成物（X）を塗装して、着色塗膜を形成する工程、

工程（2）：工程（1）で得られる着色塗膜上に、本発明の光輝性塗料組成物（Y）を塗装して、光輝性塗膜を形成する工程、

工程（3）：工程（2）で得られる光輝性塗膜上に、クリヤ塗料組成物（Z）を塗装して、クリヤ塗膜を形成する工程、

工程（4）：前記工程（1）、（2）及び（3）でそれぞれ形成される着色塗膜、光輝性塗膜及びクリヤ塗膜を含む複層塗膜を加熱することによって、前記複層塗膜を同時に硬化させる工程、を含む、複層塗膜形成方法である。

[0101] 上記被塗物としては、特に限定されるものではなく、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バスなどの自動車車体の外板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器などの家庭電気製品の外板部などを挙げることができる。これらの内、自動車車体の外板部及び自動車部品が好ましい。

[0102] これらの被塗物の材質としては、特に限定されるものではない。例えば、

鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ブリキ、ステンレス鋼、亜鉛メッキ鋼、亜鉛合金（Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Feなど）メッキ鋼などの金属材料；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂類、各種のFRPなどのプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリートなどの無機材料；木材；紙、布などの繊維材料などを挙げることができる。これらの内、金属材料及びプラスチック材料が好ましい。

[0103] また、複層塗膜が適用される被塗物面としては、自動車車体外板部、自動車部品、家庭電気製品、これらを構成する鋼板などの金属基材などの金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理などの表面処理が施されたものであってもよい。

[0104] 表面処理が施されていても施されていなくてもよい対象物の上には、さらに塗膜を形成してもよい。例えば、基材である被塗物に必要な応じて表面処理を施し、その上に下塗り塗膜及び／または中塗り塗膜を形成してもよい。該下塗り塗膜及び／または中塗り塗膜は、例えば被塗物が自動車車体である場合には、自動車車体の塗装において通常使用されるそれ自体既知の下塗り用及び／または中塗り用の塗料組成物を使用して形成することができる。

[0105] 上記下塗り塗膜を形成するための下塗り塗料組成物としては、例えば、電着塗料、好ましくはカチオン電着塗料を使用することができる。また、上記中塗り塗膜を形成するための中塗り塗料組成物としては、カルボキシル基、水酸基などの架橋性官能基を有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの基体樹脂と、メラミン樹脂、尿素樹脂などのアミノ樹脂、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物などの架橋剤とを、顔料、増粘剤、及び任意選択のその他の成分と共に塗料化したものを使用することができる。

[0106] 着色塗料組成物（X）としては、自動車車体等の塗装用として公知の熱硬化性着色塗料組成物を使用することができ、例えば、架橋性官能基を有する

基体樹脂、架橋剤、着色顔料および体質顔料を含有する熱硬化性塗料組成物を、好適に使用できる。さらに、光輝性顔料を含むこともできる。

- [0107] 上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基およびエポキシ基等を挙げることができる。
- [0108] 上記基体樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂およびウレタン樹脂などを挙げることができる。
- [0109] 前記架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、ポリイソシアネート化合物およびブロック化ポリイソシアネート化合物などを挙げることができる。
- [0110] 前記着色塗料組成物（X）としては、水性塗料組成物及び有機溶剤型塗料組成物のいずれを用いてもよいが、環境負荷軽減等の観点から、水性塗料組成物が好ましい。
- [0111] 着色塗料組成物（X）の塗装方法としては、特に限定されないが、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法でウエット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法において、必要に応じて、静電印加を行なってもよい。このうちエアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。着色塗料組成物（X）の塗布量は、硬化膜厚として、5～30 $\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、7～20 $\mu\text{m}$ となる量とすることがより好ましい。
- [0112] また、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装及び回転霧化塗装を行なう場合には、着色塗料組成物（X）の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、フォードカップNo. 4粘度計において、好ましくは20℃で15～60秒程度、特に好ましくは20～50秒程度の粘度範囲となるように、水又は有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておく。
- [0113] クリヤ塗料組成物（Z）としては、自動車車体等の塗装用として公知の熱硬化性クリヤ塗料組成物をいずれも使用でき、例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂及び硬化剤を含有する有機溶剤型熱硬化性塗料組成物、水性熱硬化性塗料組成物、粉体熱硬化性塗料組成物等を挙げることができる。
- [0114] 上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、

水酸基、エポキシ基、シラノール基等を挙げることができる。基体樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂などを挙げることができる。硬化剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、カルボキシル基含有化合物、カルボキシル基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、エポキシ基含有化合物などを挙げることができる。

[0115] クリヤ塗料組成物（Z）の基体樹脂／硬化剤の組合せとしては、カルボキシル基含有樹脂／エポキシ基含有樹脂、水酸基含有樹脂／ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／ブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／メラミン樹脂等が好ましい。

[0116] また、上記クリヤ塗料組成物（Z）は、一液型塗料であってもよいし、二液型ウレタン樹脂塗料等の多液型塗料であってもよい。

[0117] また、上記クリヤ塗料組成物（Z）には、必要に応じて、透明性を阻害しない程度に着色顔料、光輝性顔料、染料等を含有させることができ、さらに体質顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、表面調整剤等を適宜含有せしめることができる。

[0118] クリヤ塗料組成物（Z）の塗装方法としては、特に限定されないが、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法でウエット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法において、必要に応じて、静電印加を行なってもよい。このうちエアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。クリヤ塗料組成物（Z）の塗布量は、硬化膜厚として、10～50 $\mu\text{m}$ となる量とすることが好ましく、20～40 $\mu\text{m}$ となる量とすることがより好ましい。

[0119] また、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装及び回転霧化塗装を行なう場合には、クリヤ塗料組成物（Z）の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、フォードカップNo. 4粘度計において、20 $^{\circ}\text{C}$ で好ましくは15～60秒程度、特に好ましくは20～50秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤

等の溶媒を用いて、適宜、調整しておく。

[0120] 上記加熱は公知の手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉などの乾燥炉を適用できる。加熱温度は好ましくは70～160℃、より好ましくは90～150℃の範囲内である。加熱時間は、特に制限されないが、好ましくは10～60分間、より好ましくは20～40分間の範囲内である。

## 実施例

[0121] 以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、これら製造例、実施例及び比較例は単なる例示であり、本発明の範囲を限定するためのものではない。製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「%」は、特記しない限り、質量基準による。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づくものである。

[0122] 1. 被塗物の作製

脱脂及びりん酸亜鉛処理した鋼板（JISG3141、大きさ400mm×300mm×0.8mm）にカチオン電着塗料「エレクロンGT-10」（商品名：関西ペイント株式会社製、エポキシ樹脂ポリアミン系カチオン樹脂に硬化剤としてブロックポリイソシアネート化合物を使用したもの）を硬化塗膜に基づいて膜厚が20μmになるように電着塗装し、170℃で20分加熱して架橋硬化させ、電着塗膜を形成せしめた。

[0123] 得られた上記鋼板の電着塗面に、「WP-523H」（商品名：関西ペイント株式会社、アクリル・メラミン樹脂系水性中塗り塗料）をエアスプレーにて硬化塗膜に基づいて膜厚が20μmになるように塗装し、3分間放置した後、80℃にて3分間プレヒートし、未硬化の中塗り塗膜を形成せしめることにより、被塗物とした。

[0124] 2. 塗料の作製

### 水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン（1）の製造

#### 製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び滴下装置を備えた反

応容器に、脱イオン水70.7部及び「アクアロンKH-10」（商品名、第一工業製薬株式会社製、乳化剤、有効成分97%）0.52部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温した。次いで、下記のモノマー乳化物のうちの全量の1%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液5部を反応容器内に導入し80℃で15分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物を3時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後1時間熟成した後、5%2-（ジメチルアミノ）エタノール水溶液40部を反応容器に徐々に加えながら30℃まで冷却し、100メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、固形分濃度45%の水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン（1）を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン（1）の水酸基価は43mg KOH/g、酸価は12mg KOH/gであった。

[0125] モノマー乳化物：脱イオン水50部、スチレン10部、メチルメタクリレート40部、エチルアクリレート35部、*n*-ブチルメタクリレート3.5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、アクリル酸1.5部、「アクアロンKH-10」1.0部及び過硫酸アンモニウム0.03部を混合攪拌して、モノマー乳化物を得た。

[0126] 水酸基含有ポリエステル樹脂（2）の製造

製造例2

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、トリメチロールプロパン174部、ネオペンチルグリコール327部、アジピン酸352部、イソフタル酸109部及び1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物101部を仕込み、160℃から230℃まで3時間かけて昇温させた後、生成した縮合水を水分離器により留去させながら230℃で保持し、酸価が3mg KOH/g以下となるまで反応させた。この反応生成物に、無水トリメリット酸59部を添加し、170℃で30分間付加反応を行った後、50℃以下に冷却し、2-（ジメチルアミノ）エタノールを酸基に対して当量添加して中和してから、脱イオン水を徐々に添加することにより、固形分濃度45%、pH7.2の水酸基含有ポリエステル樹脂

(2) 溶液を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂(2)は、水酸基価が128mg KOH/g、酸価が35mg KOH/g、重量平均分子量が13,000であった。

[0127] 着色顔料分散ペーストの製造

製造例3

製造例2で得た水酸基含有ポリエステル樹脂(2)溶液56部(固形分25部)、「JR-806」(テイカ株式会社製、商品名、ルチル型二酸化チタン)60部、「カーボンMA-100」(三菱化学株式会社製、商品名、カーボンブラック)1部、「バリエースB-35」(商品名、堺化学工業株式会社製、硫酸バリウム粉末)15部及び脱イオン水5部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールでpH8.0に調整した。次いで、得られた混合液を広口ガラスビン中に入れ、分散メジアとして直径約1.3mmφのガラスビーズを加えて密封し、ペイントシェイカーにて30分間分散して、着色顔料分散ペースト(P-1)を得た。

[0128] 着色塗料組成物(X)の製造

製造例4

製造例3で得た着色顔料分散ペースト(P-1)137部、製造例1で得た水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(1)25部(固形分11部)、製造例2で得たポリエステル樹脂溶液(2)20部(固形分9部)、「バイヒジュールVPLS2310」(商品名、住化コベストロウレタン株式会社製、ブロック化ポリイソシアネート化合物、固形分38%)78部(固形分30部)及び「ユーコートUX-8100」(商品名、三洋化成工業株式会社製、ウレタンエマルジョン、固形分35%)72部(固形分25部)を均一に混合した。次いで、得られた混合物に、「UH-752」(商品名、ADEKA株式会社製、増粘剤)、2-(ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を添加し、pH8.0、塗料固形分48%、20℃におけるフォードカップNo.4による粘度が30秒の着色塗料組成物(X-1)を得た。

[0129] 第1の分散樹脂(B)の製造

## 製造例 5

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテル 75 部を仕込み 95℃ に昇温後、スチレン 2 部、*n*-ブチルメタクリレート 1.5 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 1.5 部、メタクリル酸 12 部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（分子量約 496）83 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 120 部及び 2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）10 部の混合物を 4 時間かけて滴下し、滴下終了後 30 分間熟成した。その後さらにプロピレングリコールモノメチルエーテル 10 部及び 2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.5 部の混合物を 1 時間かけて滴下し、滴下終了後 1 時間熟成した。その後、減圧状態で脱ソルを行い、プロピレングリコールモノメチルエーテルを固形分 90 質量%になるまで除去した。得られた第 1 の分散樹脂（B-1）は重量平均分子量が 5000、酸価が 78 mg KOH/g、水酸基価が 6.5 mg KOH/g であった。

## [0130] 製造例 6～13

製造例 5 において、配合組成を表 1 に示すものとする以外は、製造例 5 と同様にして、固形分 90 質量%の第 1 の分散樹脂（B-2）～（B-9）溶液を得た。各第 1 の分散樹脂の重量平均分子量、酸価及び水酸基価を表 2 にあわせて示す。

## [0131]

[表1]

表1

製造例		5	6	7	8	9
第1の分散樹脂(B)名		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー (b1)	メタクリル酸	12			8	16
	アクリル酸		10			
	アシッドホスホオキシエチルメタクリレート			30		
ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー (b2)	メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量約496)	83	83	65	83	83
	メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量約1112)					
その他の重合性不飽和モノマー (b3)	スチレン	2	2	2	2	1
	n-ブチルメタクリレート	1.5	2.5	1.5	1.5	
	ヒドロキシエチルメタクリレート	1.5	2.5	1.5	1.5	
	メチルメタクリレート				4	
ラジカル重合開始剤	2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル)	10	10	10	10	10
重量平均分子量		5000	5000	5000	5000	5000
酸価 (mgKOH/g)		78	78	80	52	104
水酸基価 (mgKOH/g)		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5

[0132]

[表2]

表1 (続き)

製造例		10	11	12	13
第1の分散樹脂 (B) 名		B-6	B-7	B-8	B-9
酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー (b1)	メタクリル酸	12	12	12	12
	アクリル酸				
	アシッドホスホオキシエチルメタクリレート				
ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー (b2)	メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量約496)	83	83	65	
	メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量約1112)				83
その他の重合性不飽和モノマー (b3)	スチレン	2	2	2	2
	n-ブチルメタクリレート	1.5	1.5	1.5	1.5
	ヒドロキシエチルメタクリレート	1.5	1.5	1.5	1.5
	メチルメタクリレート			18	
ラジカル重合開始剤	2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)	12	8	10	10
重量平均分子量		4000	7000	5000	7000
酸価 (mgKOH/g)		78	78	78	78
水酸基価 (mgKOH/g)		6.5	6.5	6.5	6.5

## [0133] 第2の分散樹脂 (C) の製造

## 製造例 14

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、エチレングリコールモノブチルエーテル 18.2部及び2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン 11.8部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合して120℃に達してから下記モノマー混合物Iを6時間かけて滴下し、120℃で30分間熟成した。

<モノマー混合物Iの組成>

メチルメタクリレート	87部
N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	12部
トリデシルメタクリレート	0.5部
ラウリルメタクリレート	0.5部

2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	3部
エチレングリコールモノブチルエーテル	6部

次いで上記熟成物に下記追加触媒混合液を1時間かけて滴下し、120℃で1時間熟成した後、固形分濃度60%となるようにエチレングリコールモノブチルエーテル18部及びプロピレングリコールモノブチルエーテル22.7部を添加して、マクロモノマーであるポリマーA溶液を得た。得られたポリマーAの重量平均分子量は約3000であった。

<追加触媒混合液>

2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	0.5部
エチレングリコールモノブチルエーテル	9部

次に温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、マクロモノマーである上記ポリマーAを41.7部仕込み、窒素気流中で攪拌混合して95℃に達してから下記モノマー混合物IIとモノマー混合物IIIを3時間かけて滴下し、95℃で30分間熟成した。

<モノマー混合物IIの組成>

メチルメタクリレート	45部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10部
2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	0.9部
プロピレングリコールモノブチルエーテル	5部

<モノマー混合物IIIの組成>

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量約2080)	20部
脱イオン水	20部
エチレングリコールモノブチルエーテル	5部

次いで上記熟成物に下記追加触媒混合液を1時間かけて滴下し、95℃で1時間熟成した後、固形分濃度53%となるようにプロピレングリコールモノブチルエーテル36部を添加して、ABブロック型ポリマーである、第2の分散樹脂(C-1)溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量が約15000、アミン価が9.5mg KOH/g、水酸基価が43mg KOH

／gであった。

<追加触媒混合液>

2, 2' -アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 0. 375部  
プロレングリコールモノブチルエーテル 6部

#### カルボン酸基含有分散樹脂 (3) の製造

##### 製造例 15

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器にプロピレングリコールモノプロピルエーテル35部を仕込み85℃に昇温後、メチルメタクリレート30部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、n-ブチルアクリレート29部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15部、アクリル酸6部、プロピレングリコールモノプロピルエーテル15部及び2, 2' -アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2. 3部の混合物を4時間かけて滴下し、滴下終了後1時間熟成した。その後さらにプロピレングリコールモノプロピルエーテル10部及び2, 2' -アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1部の混合物を1時間かけて滴下し、滴下終了後1時間熟成した。さらにジエタノールアミン7. 4部を加え、固形分55%のカルボン酸基含有分散樹脂 (3) 溶液を得た。得られたカルボン酸基含有分散樹脂 (3) は酸価が47 mg KOH/g、水酸基価が72 mg KOH/g、重量平均分子量が58, 000であった。

#### [0134] リン酸基含有分散樹脂 (4) の製造

##### 製造例 16

サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、メトキシプロパノール27. 5部及びイソブタノール27. 5部の混合溶剤を入れ、110℃に加熱し、スチレン25部、n-ブチルメタクリレート27. 5部、「イソステアリルアクリレート」(商品名、大阪有機化学工業株式会社製、分岐高級アルキルアクリレート) 20部、4-ヒドロキシブチルアクリレート7. 5部、下記リン酸基含有重合性モノマー15部、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート12. 5部、イソブタノール

10部及びt-ブチルパーオキシオクタノエート4部からなる混合物121.5部を、4時間かけて上記混合溶剤に加え、さらにt-ブチルパーオキシオクタノエート0.5部とイソプロパノール20部からなる混合物を1時間滴下した。その後、1時間攪拌熟成して固形分濃度50%のリン酸基含有分散樹脂(4)溶液を得た。本樹脂のリン酸基による酸価は83mg KOH/g、水酸基価は29mg KOH/g、重量平均分子量は10,000であった。

[0135] リン酸基含有重合性モノマー：温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、モノブチルリン酸57.5部及びイソブタノール41部を入れ、90℃に昇温後、グリシジルメタクリレート42.5部を2時間かけて滴下した後、さらに1時間攪拌熟成した。その後、イソプロパノール59部を加えて、固形分50%のリン酸基含有重合性モノマー溶液を得た。得られたモノマーのリン酸基による酸価は285mg KOH/gであった。

[0136] アミノ基及びポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー含有分散樹脂(5)の製造

#### 製造例17

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにエチレングリコールモノブチルエーテル20部を仕込み、窒素ガス通気下で95℃に昇温した。95℃に達した後、窒素ガスの通気を止め、スチレン10部、メチルメタクリレート40部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10部、ジメチルアミノエチルメタクリレート10部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量約1000)30部、エチレングリコールモノブチルエーテル65部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1部からなる混合物を3時間かけて滴下した。95℃で窒素ガスを通気しながら2時間熟成させた後、60℃まで冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル15部で希釈することにより、固形分50%のアミノ基及びポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー含有分散樹脂(

5) 溶液を得た。得られたアミノ基及びポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー含有分散樹脂(5)はアミン価が35.5 mg KOH/g、水酸基価が48.4 mg KOH/g、数平均分子量が6500であった。

[0137] 光輝性顔料分散液の製造

実施例1

攪拌混合容器内において、アルミニウム顔料A(表面にアミノ基及びアルキル基を有するシリカ処理アルミニウム顔料、平均粒子径(d50)19 μm、平均厚さ0.40 μm、固形分濃度100%)30部(固形分30部)、脱イオン水80部及び製造例5で得た第1の分散樹脂(B-1)2部(固形分1.8部)を均一に混合して、光輝性顔料分散液(P-2)を得た。

[0138] 実施例2~10及び比較例1~4

表2に記載の配合とする以外は全て実施例1と同様にして光輝性顔料分散液(P-3)~(P-15)を得た。

[0139]

[表3]

表2 ( )内の数値は固形分

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
光輝性顔料分散液		P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11
脱イオン水		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料 (A)	アルミニウム顔料 A	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)
第1の分散樹脂 (B)	第1の分散樹脂 (B-1)	2 (1.8)	2 (1.8)								
	第1の分散樹脂 (B-2)			2 (1.8)							
	第1の分散樹脂 (B-3)				2 (1.8)						
	第1の分散樹脂 (B-4)					2 (1.8)					
	第1の分散樹脂 (B-5)						2 (1.8)				
	第1の分散樹脂 (B-6)							2 (1.8)			
	第1の分散樹脂 (B-7)								2 (1.8)		
	第1の分散樹脂 (B-8)									2 (1.8)	
	第1の分散樹脂 (B-9)										2 (1.8)
第2の分散樹脂 (C)	第2の分散樹脂 (C-1)		10 (5.3)	10 (5.3)	10 (5.3)	10 (5.3)	10 (5.3)	10 (5.3)	10 (5.3)	10 (5.3)	10 (5.3)
その他の樹脂	カルボン酸基含有分散樹脂 (3)										
	リン酸基含有分散樹脂 (4)										
	アミノ基及びポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー含有分散樹脂 (5)										
光輝性顔料分散液の溶媒量を基準とした時の、水の含有量 (質量%)		99.8	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5

[表4]

表2（続き）（）内の数値は固形分

		比較例			
		1	2	3	4
光輝性顔料分散液		P-12	P-13	P-14	P-15
脱イオン水		80	80	80	80
表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）	アルミニウム顔料A	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)
第1の分散樹脂（B）	第1の分散樹脂（B-1）				
	第1の分散樹脂（B-2）				
	第1の分散樹脂（B-3）				
	第1の分散樹脂（B-4）				
	第1の分散樹脂（B-5）				
	第1の分散樹脂（B-6）				
	第1の分散樹脂（B-7）				
	第1の分散樹脂（B-8）				
	第1の分散樹脂（B-9）				
第2の分散樹脂（C）	第2の分散樹脂（C-1）				
その他の樹脂	カルボン酸基含有分散樹脂（3）		4 (2.2)		
	リン酸基含有分散樹脂（4）			4 (2)	
	アミノ基及びポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー含有分散樹脂（5）				4 (2)
光輝性顔料分散液の溶媒量を基準とした時の、水の含有量（質量%）		100	97.8	97.6	97.6

[0141] 水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン（6）の製造

## 製造例 18

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水130部及び「アクアロンKH-10」0.52部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温した。次いで下記のモノマー乳化物(1)のうちの全量の1%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液5.3部を反応容器内に導入し、80℃で15分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物(1)を3時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後1時間熟成を行なった。その後、下記のモノマー乳化物(2)を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%ジメチルエタノールアミン水溶液40部を反応容器に徐々に加えながら30℃まで冷却し、100メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、固形分濃度30%の水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(6)を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(6)は、水酸基価が25mg KOH/g、酸価が33mg KOH/gであった。

[0142] モノマー乳化物(1)：脱イオン水42部、「アクアロンKH-10」0.72部、メチレンビスアクリルアミド2.1部、スチレン2.8部、メチルメタクリレート16.1部、エチルアクリレート28部及びn-ブチルアクリレート21部を混合攪拌して、モノマー乳化物(1)を得た。

[0143] モノマー乳化物(2)：脱イオン水18部、「アクアロンKH-10」0.31部、過硫酸アンモニウム0.03部、メタクリル酸5.1部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.1部、スチレン3部、メチルメタクリレート6部、エチルアクリレート1.8部及びn-ブチルアクリレート9部を混合攪拌して、モノマー乳化物(2)を得た。

[0144] 着色顔料分散用アクリル樹脂(7)の製造

## 製造例 19

攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた通常のアクリル樹脂反応槽に、エチレングリコールモノブチルエーテル48部を仕込み、加熱攪拌して110℃に保持した。この中に、スチレン10部、メチルメタクリレート40部、

n-ブチルメタクリレート25部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、メタクリル酸3部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート5部(固形分量、脱イオン水10部に溶解して配合)、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(分子量約350)10部、アゾビスイソブチロニトリル4部及びイソブチルアルコール20部からなる混合物を3時間かけて滴下した。滴下終了後、110℃で30分間熟成し、次にエチレングリコールモノブチルエーテル25部及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部からなる追加触媒混合液を1時間かけて滴下した。ついで110℃で1時間熟成したのち冷却し、固形分50%の着色顔料分散用アクリル樹脂(7)溶液を得た。着色顔料分散用アクリル樹脂(7)は水酸基価が43mg KOH/g、重量平均分子量が約2万であった。

[0145] 水酸基含有ポリエステル樹脂(8)の製造

製造例20

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、トリメチロールプロパン109部、1,6-ヘキサジオール141部、ヘキサヒドロ無水フタル酸126部及びアジピン酸120部を仕込み加熱し、160℃から230℃まで3時間かけて昇温させた後、230℃で4時間縮合反応させた。次いで、得られた縮合反応生成物にカルボキシル基を付加するために、さらに無水トリメリット酸38.3部を加え、170℃で30分間反応させた後、2-エチル-1-ヘキサノールで希釈し、固形分濃度70%である水酸基含有ポリエステル樹脂(8)溶液を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂(8)は、水酸基価が150mg KOH/g、酸価が46mg KOH/g、重量平均分子量が6,400であった。

[0146] 着色顔料分散ペースト(P-16)の製造

製造例21

製造例19で得た着色顔料分散用アクリル樹脂(7)溶液を16部(固形分で8部)、「RAVEN 5000 ULTRA III BEADS」(商品名、カーボンブラック顔料、COLUMBIAN CARBON CO.

社製) 5部及び脱イオン水70部を混合し、ペイントシェーカーで2時間分散して固形分14.3%の着色顔料分散ペースト(P-16)を得た。

[0147] 光輝性塗料組成物(Y)の製造

実施例11

実施例1で得た光輝性顔料分散液(P-2)112部(固形分31.8部)、製造例21で得た着色顔料分散ペースト(P-16)91部(固形分13部)、製造例18で得た水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(6)83.3部(固形分25部)、製造例20で得た水酸基含有ポリエステル樹脂(8)溶液35.7部(固形分25部)、「サイメル325」(商品名、オルネクス社製、メラミン樹脂、固形分80%)37.5部(固形分30部)及び製造例16で得たリン酸基含有分散樹脂(4)溶液20.4部(固形分10.2部)を均一に混合した。次いで、得られた混合物に、「プライマルASE-60」(商品名、ロームアンドハース社製、増粘剤、固形分28%)、2-(ジメチルアミノ)エタノール及び脱イオン水を添加し、pH7.8、塗料固形分14%、B型粘度計を用いて20℃において回転数6rpmで測定したときの粘度が2000mPa・sの光輝性塗料組成物(Y-1)を得た。光輝性塗料組成物(Y-1)における水の含有量は、光輝性塗料組成物(Y)の溶媒量を基準として、89質量%であった。

[0148] 実施例12~21、比較例5~8

配合組成を下記表3に示すものとする以外は、実施例11と同様にして、各光輝性塗料組成物(Y-2)~(Y-15)を得た。

[0149]

[表5]

表3 ()内の数値は固形分

		実施例										
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
光輝性塗料組成物		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10	Y-11
光輝性顔料分散液	名称	P-2	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11
	量	112 (31.8)	112 (31.8)	122 (37.3)	122 (37.3)	122 (37.3)	122 (37.3)	122 (37.3)	122 (37.3)	122 (37.3)	122 (37.3)	122 (37.3)
着色顔料分散ペースト	名称	P-16		P-16	P-16	P-16	P-16	P-16	P-16	P-16	P-16	P-16
	量	91 (13)		91 (13)	91 (13)	91 (13)	91 (13)	91 (13)	91 (13)	91 (13)	91 (13)	91 (13)
水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン (6)		83.3 (26)	100 (30)	65.7 (19.7)	65.7 (19.7)	65.7 (19.7)	65.7 (19.7)	65.7 (19.7)	65.7 (19.7)	65.7 (19.7)	65.7 (19.7)	65.7 (19.7)
水酸基含有ポリエステル樹脂 (8) 溶液		35.7 (26)	40 (28)	35.7 (26)	35.7 (26)	35.7 (26)	35.7 (26)	35.7 (26)	35.7 (26)	35.7 (26)	35.7 (26)	35.7 (26)
「サイメル325」		37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)
リン酸基含有分散樹脂 (4) 溶液		20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)

[0150] [表6]

表3 (続き) ()内の数値は固形分

		比較例			
		5	6	7	8
光輝性塗料組成物		Y-12	Y-13	Y-14	Y-15
光輝性顔料分散液	名称	P-12	P-13	P-14	P-15
	量	110 (30)	114 (32.2)	114 (32)	114 (32)
着色顔料分散ペースト	名称	P-16	P-16	P-16	P-16
	量	91 (13)	91 (13)	91 (13)	91 (13)
水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン (6)		89.3 (26.8)	82 (24.6)	82.7 (24.8)	82.7 (24.8)
水酸基含有ポリエステル樹脂 (8) 溶液		35.7 (25)	35.7 (25)	35.7 (25)	35.7 (25)
「サイメル325」		37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)	37.5 (30)
リン酸基含有分散樹脂 (4) 溶液		20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)	20.4 (10.2)

[0151] 3. 試験板の作成

実施例 2 2

前記「1. 被塗物の作製」で作製した被塗物上に、製造例4で得た着色塗料組成物 (X-1) を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 12 μm になるように静電塗装し、2 分間放置し、着色塗膜を形成した。さらに該

着色塗膜上に、実施例11で得た光輝性塗料組成物（Y-1）を、ABB株式会社製ロボットベルを用いて、ブース温度23℃、湿度68%の条件で、乾燥塗膜として、4μmとなるように塗装した。3分間放置し、その後、80℃にて3分間プレヒートし、光輝性塗膜を形成した。ついで、この光輝性塗膜上に、クリヤ塗料組成物（Z-1）「マジクロンKINO-1210TW」（商品名、関西ペイント株式会社製、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂を含むアクリル樹脂系有機溶剤型クリヤ塗料組成物）をABB株式会社製ロボットベルを用いて、ブース温度23℃、湿度68%の条件で乾燥塗膜として、35μmとなるように塗装しクリヤーコート塗膜を形成した。塗装後、室温にて7分間放置した後に、熱風循環式乾燥炉内を使用して、140℃で30分間加熱し、複層塗膜を同時に乾燥せしめて試験板とした。

[0152] 実施例23～32、比較例9～12

表4に記載の塗料とする以外は全て実施例22と同様にして試験板を得た。

[0153] [表7]

表4

	実施例					
	22	23	24	25	26	27
着色塗料組成物（X）名	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
光輝性塗料組成物（Y）名	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6
光輝性塗膜の膜厚（μm）	4	4	4	4	4	4
クリヤ塗料組成物（Z）名	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
光輝等級S <sub>g</sub> （15°）値	8.6	4.8	4.6	4.3	4.5	5.8
受光角15度のL*値 （L*15値）	72.3	140.0	88.5	91.2	87.2	133.0
受光角110度のL*値 （L*110値）	13.1	22.7	9.0	9.1	8.1	24.3
FF値（L15-L110）	59.2	117.3	79.5	82.1	79.1	108.7

[0154]

[表8]

表4 (続き-1)

	実施例				
	28	29	30	31	32
着色塗料組成物 (X) 名	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
光輝性塗料組成物 (Y) 名	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10	Y-11
光輝性塗膜の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	4	4	4	4	4
クリア塗料組成物 (Z) 名	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
光輝等級 S g (15°) 値	5.7	8.4	5.0	8.8	4.8
受光角15度のL*値 (L*15値)	136.5	76.3	86.6	72.8	90.1
受光角110度のL*値 (L*110値)	25.1	12.8	10.1	13.7	9.2
FF値 (L15-L110)	111.4	63.5	76.5	59.1	80.9

[0155] [表9]

表4 (続き-2)

	比較例			
	9	10	11	12
着色塗料組成物 (X) 名	X-1	X-1	X-1	X-1
光輝性塗料組成物 (Y) 名	Y-12	Y-13	Y-14	Y-15
光輝性塗膜の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	4	4	4	4
クリア塗料組成物 (Z) 名	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
光輝等級 S g (15°) 値	4.8	5.0	11.2	12.4
受光角15度のL*値 (L*15値)	68.8	64.3	71.0	76.0
受光角110度のL*値 (L*110値)	54.0	53.2	5.6	6.2
FF値 (L15-L110)	14.8	11.1	65.4	69.8

[0156] 塗膜評価

上記のようにして得られた各試験板を下記の項目について評価した。表4にその結果を併せて示す。

[0157] 光輝等級 S g (15°) 値：各試験板の測定対象面の平面方向に対する垂直方向に、該測定対象面を撮像するCCDチップを配置し、該垂直方向に対し15°の角度から測定対象面に照射した光で、該CCDチップにて、それぞれ前記測定対象面の画像を撮り、得られ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することにより、光輝等級 S g (

15°) 値を評価した。測定には、多角度測色器 (BYK社製、商品名、BYK-mac i) を使用した。数値が小さい程、粒子感が無いことを示す。10以下を合格とする。

[0158] FF値：多角度測色器BYK-mac i (商品名、BYK-Gardner社製) を用いて、受光角15度のL\*値 (L\*15値) 及び受光角110度のL\*値 (L\*110値) を測定し、下記式によって算出される。数値が大きいほど観察角度による輝度変化が大きく光輝感に優れることを示す。50以上を合格とする。

FF値 = 受光角15度のL\*値 (L\*15値) - 受光角110度のL\*値 (L\*110値)。

実施例22-32の試験板は光輝等級Sg値及びFF値がいずれも合格であり、複層塗膜は光輝性に優れていた。これに対し、比較例9, 10の試験板は光輝等級Sg値が不合格であり、比較例11, 12はFF値が不合格であった。

## 請求の範囲

- [請求項1] 表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）、第1の分散樹脂（B）、及び水を含有する光輝性顔料分散液であって、  
前記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）の固形分が90質量%以上であり、かつ、  
前記第1の分散樹脂（B）が、酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー（b1）、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（b2）及びその他の重合性不飽和モノマー（b3）を含有する組成物の重合体であり、かつ、  
水の含有量が、前記光輝性顔料分散液中の溶媒量を基準として、90質量%以上である、光輝性顔料分散液。
- [請求項2] 前記表面にアミノ基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A）が、表面にアミノ基及びアルキル基を有するシリカ処理アルミニウム顔料（A1）を含む、請求項1に記載の光輝性顔料分散液。
- [請求項3] 前記酸性官能基を含有する重合性不飽和モノマー（b1）が、カルボキシル基を含有する重合性不飽和モノマーを含む、請求項1又は2に記載の光輝性顔料分散液。
- [請求項4] さらに、3級アミノ基及び4級アンモニウム塩基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する重合性不飽和モノマー（c1）、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（c2）及びその他の重合性不飽和モノマー（c3）を含有する組成物の重合体である第2の分散樹脂（C）を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の光輝性顔料分散液。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の光輝性顔料分散液及び被膜形成樹脂を含有する光輝性塗料組成物。
- [請求項6] 下記の工程（1）～（4）：  
工程（1）：被塗物上に、着色塗料組成物（X）を塗装して、着色塗膜を形成する工程、

工程（２）：工程（１）で得られる着色塗膜上に、請求項５に記載の光輝性塗料組成物（Ｙ）を塗装して、光輝性塗膜を形成する工程、

工程（３）：工程（２）で得られる光輝性塗膜上に、クリヤ塗料組成物（Ｚ）を塗装して、クリヤ塗膜を形成する工程、

工程（４）：前記工程（１）、（２）及び（３）でそれぞれ形成される着色塗膜、光輝性塗膜及びクリヤ塗膜を含む複層塗膜を加熱することによって、前記複層塗膜を同時に硬化させる工程、を含む、複層塗膜形成方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/002963

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09D 17/00</i> (2006.01)i; <i>B05D 1/36</i> (2006.01)i; <i>B05D 5/06</i> (2006.01)i; <i>B05D 7/24</i> (2006.01)i; <i>C09D 7/62</i> (2018.01)i; <i>C09D 7/65</i> (2018.01)i; <i>C09D 201/00</i> (2006.01)i FI: C09D17/00; B05D1/36 B; B05D5/06 101A; B05D7/24 301F; C09D7/62; C09D7/65; C09D201/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D17/00; B05D1/36; B05D5/06; B05D7/24; C09D7/62; C09D7/65; C09D201/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-218498 A (RICOH COMPANY, LTD.) 26 December 2019 (2019-12-26) entire text, all drawings	1-6
A	WO 2020/044672 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 05 March 2020 (2020-03-05) entire text, all drawings	1-6
A	WO 2019/117284 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 20 June 2019 (2019-06-20) entire text, all drawings	1-6
A	WO 2022/154001 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 21 July 2022 (2022-07-21) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2009-242457 A (TOYO ALUMINIUM K.K.) 22 October 2009 (2009-10-22) entire text, all drawings	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>02 April 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>16 April 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2024/002963**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-218498	A	26 December 2019	(Family: none)	
WO	2020/044672	A1	05 March 2020	US 2021/0170446	A1
				CN 112654435	A
WO	2019/117284	A1	20 June 2019	US 2021/0078313	A1
				EP 3725515	A1
				CN 111511553	A
WO	2022/154001	A1	21 July 2022	EP 4279267	A1
				CN 116669959	A
JP	2009-242457	A	22 October 2009	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09D 17/00(2006.01)i; B05D 1/36(2006.01)i; B05D 5/06(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i;                  C09D 7/62(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C09D 201/00(2006.01)i                  FI: C09D17/00; B05D1/36 B; B05D5/06 101A; B05D7/24 301F; C09D7/62; C09D7/65; C09D201/00</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09D17/00; B05D1/36; B05D5/06; B05D7/24; C09D7/62; C09D7/65; C09D201/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-218498 A（株式会社リコー） 26.12.2019（2019 - 12 - 26） 全文、全図</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/044672 A1（関西ペイント株式会社） 05.03.2020（2020 - 03 - 05） 全文、全図</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/117284 A1（関西ペイント株式会社） 20.06.2019（2019 - 06 - 20） 全文、全図</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/154001 A1（旭化成株式会社） 21.07.2022（2022 - 07 - 21） 全文、全図</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-242457 A（東洋アルミニウム株式会社） 22.10.2009（2009 - 10 - 22） 全文、全図</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの                  “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献                  “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                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2019-218498 A（株式会社リコー） 26.12.2019（2019 - 12 - 26） 全文、全図	1-6	A	WO 2020/044672 A1（関西ペイント株式会社） 05.03.2020（2020 - 03 - 05） 全文、全図	1-6	A	WO 2019/117284 A1（関西ペイント株式会社） 20.06.2019（2019 - 06 - 20） 全文、全図	1-6	A	WO 2022/154001 A1（旭化成株式会社） 21.07.2022（2022 - 07 - 21） 全文、全図	1-6	A	JP 2009-242457 A（東洋アルミニウム株式会社） 22.10.2009（2009 - 10 - 22） 全文、全図	1-6
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 2019-218498 A（株式会社リコー） 26.12.2019（2019 - 12 - 26） 全文、全図	1-6																		
A	WO 2020/044672 A1（関西ペイント株式会社） 05.03.2020（2020 - 03 - 05） 全文、全図	1-6																		
A	WO 2019/117284 A1（関西ペイント株式会社） 20.06.2019（2019 - 06 - 20） 全文、全図	1-6																		
A	WO 2022/154001 A1（旭化成株式会社） 21.07.2022（2022 - 07 - 21） 全文、全図	1-6																		
A	JP 2009-242457 A（東洋アルミニウム株式会社） 22.10.2009（2009 - 10 - 22） 全文、全図	1-6																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>16.04.2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>河村 明希乃 4V 2566</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>																			

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/JP2024/002963

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-218498 A	26.12.2019	(ファミリーなし)	
WO 2020/044672 A1	05.03.2020	US 2021/0170446 A1 CN 112654435 A	
WO 2019/117284 A1	20.06.2019	US 2021/0078313 A1 EP 3725515 A1 CN 111511553 A	
WO 2022/154001 A1	21.07.2022	EP 4279267 A1 CN 116669959 A	
JP 2009-242457 A	22.10.2009	(ファミリーなし)	