

(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
2019年3月21日(21.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/054499 A1

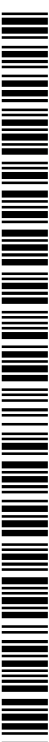
- (51) 国際特許分類:
B05D 1/36 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
B05D 5/06 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C09D 5/29 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034242
- (22) 国際出願日: 2018年9月14日(14.09.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-178443 2017年9月18日(18.09.2017) JP
- (71) 出願人: 関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: 成田 信彦 (NARITA, Nobuhiko); 〒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). 岡崎 紘和(OKAZAKI, Hirokazu); 〒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). 倉持 竜生(KURAMOCHI, Tatsuo); 〒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). 平井 優也(HIRAI, Yuya); 〒4700206 愛知県みよし市助生町平地1番地 関西ペイント株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務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T N K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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR FORMING MULTILAYER COATING FILM

(54) 発明の名称: 複層塗膜形成方法

(57) Abstract: Provided is a method for forming a multilayer coating film, the method comprising (1) a step for applying a base coating material (X) to an object to be coated, to form a base coating film, (2) a step for applying, to the base coating film formed in step (1), a glittering pigment dispersion (Y) to form a glittering coating film, (3) a step for applying, to the glittering coating film formed in step (2), a clear coating material (Z) to form a clear coating film, and (4) a step for heating, so as to simultaneously cure, the uncured base coating film, the uncured glittering coating film, and the uncured clear coating film which have been formed in steps (1)-(3), wherein the glittering pigment dispersion (Y) contains water, a black pigment (A), a vapor-deposition metal flake pigment (B), and a viscosity-adjusting agent (C).

(57) 要約: (1) 被塗物上に、ベース塗料(X)を塗装してベース塗膜を形成する工程、(2) 工程(1)で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体(Y)を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、(3) 工程(2)で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料(Z)を塗装してクリアー塗膜を形成する工程、及び(4) 工程(1)~(3)で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を加熱することによって、これら3つの塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜の形成方法であって、光輝性顔料分散体(Y)が、水、黒色顔料(A)、蒸着金属フレーク顔料(B)及び粘性調整剤(C)を含有する複層塗膜形成方法。



WO 2019/054499 A1

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： 複層塗膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、複層塗膜形成方法に関するものである。

背景技術

[0002] 塗料を塗装する目的は、主に素材の保護及び美観の付与である。工業製品においては、その商品力を高める点から、美観、なかでも特に「質感」が重要である。

[0003] 従来、ガンメタリックと呼ばれる質感がある。これは銃のような金属調光沢のある黒鉄色である（特許文献1）。

[0004] ここで金属調光沢とは、鏡面のように表面に粒子感がなく、さらに、塗板に対して正反射光近傍から見たときに（ハイライト）は光り輝き、塗板に対して斜め方向から見たとき（シェード）は暗くみえる、すなわちハイライト領域とシェード領域の輝度差が大きいことを特徴とする質感である。

[0005] 金属調光沢のある黒鉄色のなかでも、ハイライトでは非常に高い明度を誇るが、塗面をほんのわずかに傾けただけで明度が急に下がるような意匠は、明度変化にメリハリがあって魅力的であるとされ、近年そのような意匠が求められている。

[0006] しかし、ガンメタリックはハイライトの明度が低く、明度変化のメリハリが足りない。

[0007] 特許文献2には、蒸着金属膜の粉砕物である金属片からなる光輝性顔料と、 $20 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ （固形分）の酸価を有する水性セルロース誘導体とを含み、前記水性セルロース誘導体を主たるバインダー樹脂とし、前記光輝性顔料の含有量がPWCで $20 \sim 70$ 質量%であることを特徴とする水性ベース塗料組成物が開示されている。

[0008] しかし、特許文献2に記載の塗料によって形成される塗膜では、全体的な明度が低く金属調光沢が不十分であり、明度変化のメリハリにも欠けていた

。さらに、バインダー樹脂を必須とする点でコスト面でも問題がある。

[0009] 特許文献3には、被塗物の表面に直接又は間接的に形成された、着色材を含有する着色下地層と、該着色下地層の上に重ねられた、フレーク状光輝材及び着色材を含有する光輝材含有層とを備え、上記着色下地層の表面平滑度がBYK-Gardner社製WaveScan DOI（商品名）による測定値Wdで8以下であり、上記光輝材含有層の厚さが1.5 μm 以上6 μm 以下であり、上記光輝材含有層に存在する全光輝材を該光輝材含有層の表面に投影したときに該表面において当該光輝材が投影された部分が占める面積占有率が30%以上90%以下であることを特徴とする積層塗膜が開示されている。

[0010] しかし、特許文献3の複層塗膜は粒子感が目立ち明度変化のメリハリに欠ける点で金属調光沢が不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2011-127026号公報

特許文献2：特開2009-155537号公報

特許文献3：特開2017-19147号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 従来の塗膜に比べて、本物の金属に近い意匠を有する塗膜、すなわち、なめらかな金属調光沢（すなわち得られる塗膜の少ない粒子感）と鋭い光輝感及び陰影（すなわち得られる塗膜の高いフリップフロップ性）とを併せ持つ塗膜が求められている。

[0013] 本発明の目的は、メリハリのある明度変化をし、金属調光沢に優れた黒鉄色の金属調塗膜を形成することができる複層塗膜形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の第一の態様によれば、

(1) 被塗物上に、ベース塗料 (X) を塗装してベース塗膜を形成する工程、
、
(2) 工程 (1) で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体 (Y) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、
(3) 工程 (2) で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料 (Z) を塗装してクリアー塗膜を形成する工程、及び
(4) 工程 (1) ~ (3) で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を加熱することによって、これら3つの塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜の形成方法であって、光輝性顔料分散体 (Y) が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) を含有する複層塗膜形成方法が提供される。

[0015] また、本発明の第二の態様によれば、下記の工程

(5) 被塗物上に、ベース塗料 (X) を塗装してベース塗膜を形成する工程、
、
(6) 工程 (5) で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体 (Y) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、
(7) 工程 (6) で形成される光輝性塗膜上に、黒色透明塗料 (W) を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程、
(8) 工程 (7) で形成される黒色透明塗膜上に、クリアー塗料 (Z) を塗装してクリアー塗膜を形成する工程、及び
(9) 工程 (5) ~ (8) で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜、未硬化の黒色透明塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を加熱することによって、これら4つの塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜の形成方法であって、光輝性顔料分散体 (Y) が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) を含有し、黒色透明塗料 (W) が黒色顔料 (P) を含有する複層塗膜形成方法が提供される。

[0016] また、本発明の第三の態様によれば、下記の工程

(10) 被塗物上に、ベース塗料(X)を塗装してベース塗膜を形成する工程、

(11) 工程(10)で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体(Y)を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、

(12) 工程(11)で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料(Z)を塗装してクリアー塗膜を形成し加熱する工程、

(13) 工程(12)で形成される塗膜上に、黒色透明塗料(W)を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程、及び

(14) 工程(13)で形成される黒色透明塗膜上に、クリアー塗料(Z)を塗装してクリアー塗膜を形成し加熱する工程、

を含む複層塗膜の形成方法であって、光輝性顔料分散体(Y)が、水、黒色顔料(A)、蒸着金属フレーク顔料(B)及び粘性調整剤(C)を含有し、黒色透明塗料(W)が黒色顔料(P)を含有する複層塗膜形成方法が提供される。

発明の効果

[0017] 本発明の複層塗膜形成方法によれば、メリハリのある明度変化をし、金属調光沢に優れた黒鉄色の外観の塗膜が得られる。

発明を実施するための形態

[0018] 1. 第一の態様

本発明の第一の態様について説明する。

[0019] 本発明の第一の態様は、

(1) 被塗物上に、ベース塗料(X)を塗装してベース塗膜を形成する工程、

(2) 工程(1)で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体(Y)を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、

(3) 工程(2)で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料(Z)を塗装してクリアー塗膜を形成する工程、及び

(4) 工程(1)～(3)で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝

性塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を加熱することによって、これら3つの塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜の形成方法であって、光輝性顔料分散体（Y）が、水、黒色顔料（A）、蒸着金属フレーク顔料（B）及び粘性調整剤（C）を含有する複層塗膜形成方法である。

[0020] 1-1. 工程（1）

工程（1）は、被塗物上に、ベース塗料（X）を塗装してベース塗膜を形成する工程である。

[0021] 被塗物

本発明の複層塗膜形成方法において、被塗物としては、鉄、亜鉛、アルミニウム等の金属やこれらを含む合金などの金属材、及びこれらの金属による成型物、ならびに、ガラス、プラスチックや発泡体などによる成型物、フィルム等を挙げることができる。これら素材に応じて適宜、脱脂処理や表面処理して被塗物とすることができる。該表面処理としては例えばリン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等が挙げられる。さらに、上記被塗物の素材が金属であれば、表面処理された金属素材の上にカチオン電着塗料によってカチオン電着塗膜が形成されていることが好ましい。該カチオン電着塗膜の上には中塗り塗膜が形成されていても良い。該中塗り塗膜は着色していることが下地隠蔽性及び耐候性等の点から好ましい。特に、後述するベース塗料（X）が透明の場合は、着色中塗り塗膜が形成されていることが下地隠蔽性及び耐候性等の点から好ましい。

[0022] また、被塗物の素材がプラスチックである場合には、脱脂処理されたプラスチック素材の上にプライマー塗料によってプライマー塗膜が形成されていることが好ましい。

[0023] ベース塗料（X）

ベース塗料（X）としては、具体的には、溶媒及び熱硬化性樹脂を主成分とする熱硬化性塗料を使用することができる。そのような熱硬化性塗料は公知である。該熱硬化性塗料には中塗り塗料と呼ばれるものも含むことができ

る。ベース塗料（X）は透明であっても着色されたものであっても良い。

[0024] ベース塗料（X）に使用される溶媒は有機溶剤及び／又は水が挙げられる。

[0025] ベース塗料（X）に使用される熱硬化性樹脂としては、耐水性、耐薬品性、耐候性等の観点から、基体樹脂と架橋剤とを併用することが好ましい。

[0026] 基体樹脂は、耐候性及び透明性等が良好である樹脂が好適であり、具体的には、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。

[0027] 上記アクリル樹脂としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、アミド基、メチロール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。

[0028] ポリエステル樹脂としては、多塩基酸と、多価アルコールと、任意選択で変性油とを、常法により縮合反応させて得られるものを使用することができる。

[0029] エポキシ樹脂としては、例えばエポキシ基と不飽和脂肪酸との反応によって、エポキシエステルを合成し、この不飽和基に α 、 β -不飽和酸を付加する方法や、エポキシエステルの水酸基と、フタル酸やトリメリット酸のような多塩基酸とをエステル化する方法等によって得られるエポキシエステル樹脂等が挙げられる。

[0030] ウレタン樹脂としては、例えば上記アクリル樹脂、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ことができる。

[0031] ベース塗料（X）は、水性塗料、溶剤系塗料のいずれであってもよいが、塗料の低VOC化の観点から、水性塗料であることが望ましい。ベース塗料（X）が水性塗料である場合、上記基体樹脂は、樹脂を水溶性化もしくは水分散するのに十分な量の親水性基、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、最も一般的

にはカルボキシル基を含有する樹脂を使用し、該親水性基を中和してアルカリ塩とすることにより基体樹脂を水溶性化もしくは水分散化することができる。その際の親水性基、例えばカルボキシル基の量は特に制限されず、水溶性化もしくは水分散化の程度に応じて任意に選択することができるが、一般には、酸価に基づいて約10 mg KOH/g以上、好ましくは30~200 mg KOH/gの範囲内とすることができる。また中和に用いるアルカリ性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、アミン化合物等を挙げることができる。

[0032] また、上記樹脂の水分散化は、上記モノマー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全く含んでいなくてもよく、あるいは上記水溶性樹脂よりも少なく含有することができる。

[0033] 前記架橋剤は、上記基体樹脂を加熱により架橋硬化させるための成分であり、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、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、ヒドラジド基含有化合物、セミカルバジド基含有化合物などが挙げられる。これらのうち、水酸基と反応し得るアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物並びにブロック化ポリイソシアネート化合物；及びカルボキシル基と反応し得るカルボジイミド基含有化合物が好ましい。ポリイソシアネート化合物及びブロック化ポリイソシアネート化合物については、後述のクリヤー塗料（Z）の項で述べるものを使用することができる。上記架橋剤は、単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0034] 具体的には、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素等とホルムアルデヒドとの縮合もしくは共縮合又は、さらに低級1価アルコールでエーテル化する等によって得られるアミノ樹脂が好適に用いられる。また、ポリイソシアネー

- ト化合物もしくはブロックポリイソシアネート化合物も好適に使用できる。
- [0035] ベース塗料 (X) における上記各成分の比率は、必要に応じて任意に選択することができるが、耐水性、仕上がり性等の観点から、基体樹脂及び架橋剤は、一般には、該両成分の合計質量に基づいて、前者が60～90質量%、特に70～85質量%、後者が10～40質量%、特に15～30質量%の範囲内とすることが好ましい。
- [0036] ベース塗料 (X) は必要に応じて顔料を含むことができる。ベース塗料 (X) が透明である場合は、顔料はベース塗料 (X) の透明性を損なわない程度に含まれる。
- [0037] ベース塗料 (X) が着色されている場合、該顔料の種類や配合量を調整することによって、得られる塗膜の、塗膜に対して45度の角度から照射した光を正反射光に対して45度の角度で受光した場合のL*a*b*表色系における明度L*値を0.1～80、好ましくは0.1～70、さらに好ましくは0.1～60の範囲内となるように調整することが下地隠蔽性の点から好ましい。明度L*とは、1976年に国際照明委員会で規定され、JIS Z 8729にも採用されているL*a*b*表色系における明度を表す数値を意味する。具体的には、X-Rite社製のMA-6811 (商品名、多角度分光光度計) を使用して測定した数値として定義することができる。
- [0038] 該顔料としては例えば、メタリック顔料、防錆顔料、着色顔料、体質顔料等を挙げることができ、なかでも着色顔料を使用することが好ましい。下地隠蔽性、金属調光沢に優れる塗膜を得る等の観点から、黒色顔料を使用することがさらに好ましい。
- [0039] 顔料は、光線透過率、下地の隠蔽性、所望の色彩等に応じて適宜の組合せで使用することができ、その使用量は下地隠蔽性、耐候性等の観点から、ベース塗料 (X) により形成される硬化塗膜における波長400～700nmの範囲での光線透過率が10%以下、好ましくは5%以下である量が適当である。
- [0040] なお、塗膜の光線透過率は、塗料をガラス板に硬化塗膜に基づいて所定膜

厚となるように塗装し、硬化させてから、60～70℃の温水に浸漬し、該塗膜を剥離し、乾燥することにより得られる塗膜を試料として、自記分光光度計（日立製作所製、EPS-3T型）を用いて400～700nmの波長の範囲で測定した時の分光透過率である。測定する波長（400～700nm）により差がある時は、最大数値をもって光線透過率とする。

- [0041] ベース塗料（X）には、必要に応じて有機溶剤を使用することもできる。具体的には、通常塗料に用いられているものを使用することができ、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル、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エ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アセテート等のエステル；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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル；ブタノール、プロパノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ジエチレングリコール等のアルコール；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトンの有機溶剤が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。
- [0042] 上記のうち、エステル、エーテル、アルコール、ケトンの有機溶剤が溶解性の観点から好ましい。
- [0043] ベース塗料（X）により得られるベース塗膜の硬化膜厚は、光線透過率、下地の隠蔽性及び金属調光沢感等の観点から、15μm以上であり、好ましくは15～30μm、より好ましくは15～25μmである。
- [0044] ベース塗料（X）の塗装は、通常の方法に従って行なうことができ、ベース塗料（X）が水性塗料である場合には例えば、ベース塗料（X）に脱イオン水、必要に応じ増粘剤、消泡剤などの添加剤を加えて、固形分と粘度とを以下の範囲に調整した後、前記被塗物面に、スプレー塗装、回転霧化塗装等により行うことができる。塗装の際、必要に応じて静電印加を行うこともできる。

- [0045] かかる場合のベース塗料（X）の固形分は10～60質量％程度であり、粘度は温度20℃においてB型（Brookfield type）粘度計で測定する6rpmで1分後の粘度が200～5000mPa・sである。本明細書においてB型粘度計は「LV DV-1」（商品名、BROOKFIELD社製）を使用する。
- [0046] ベース塗料（X）は、ベース塗料（X）が着色されている場合、色安定性等の観点から、白黒隠蔽膜厚が好ましくは40μm以下、より好ましくは5～35μm、さらに好ましくは10～30μmである。本明細書において、「白黒隠蔽膜厚」とは、JIS K5600-4-1の4.1.2に規定される白黒の市松模様の隠蔽率試験紙を、鋼板に貼り付けた後、膜厚が連続的に変わるように塗料を傾斜塗りし、乾燥又は硬化させた後、拡散日光の下で塗面を目視で観察し、隠蔽率試験紙の市松模様の白黒の境界が見えなくなる最小の膜厚を電磁式膜厚計で測定した値である。
- [0047] 1-2. 工程（2）
工程（2）は、工程（1）で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体（Y）を塗装して光輝性塗膜を形成する工程である。
- [0048] 光輝性顔料分散体（Y）
光輝性顔料分散体（Y）は、水、黒色顔料（A）、蒸着金属フレーク顔料（B）及び粘性調整剤（C）を含有する。
- [0049] 黒色顔料（A）
黒色顔料（A）としては例えば、インク用、塗料用及びプラスチック着色用として従来公知の顔料を1種あるいは2種以上を組み合わせる含有することができる。例えば、黒色顔料（A）としては、複合金属酸化物顔料、黒色酸化鉄顔料、黒色酸化チタン顔料、ペリレンブラック顔料、カーボンブラック顔料等を挙げることができるが、黒鉄色の複層塗膜を得る点から、カーボンブラック顔料が好ましい。中でも一次粒子径が3～20nmのカーボンブラック顔料が好ましく、5～15nmのカーボンブラック顔料がより好ましい。具体的には、Monarch1300（商品名、CABOT社製、一次

粒子径：13 nm)、Raven 5000 (商品名、BIRLA CARBON社製、一次粒子径：11 nm)等の市販品が挙げられるが、特に限定されるものではない。黒色顔料(A)は求める色調に応じて1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0050] 光輝性顔料分散体(Y)においては、隠蔽性、黒鉄色の複層塗膜を得る等の観点から光輝性顔料分散体100質量部(固形分)を基準として、上記黒色顔料(A)を好ましくは0.1~50質量部、より好ましくは1~35質量部、特に好ましくは4~25質量部含有することができる。

[0051] 蒸着金属フレーク顔料(B)

蒸着金属フレーク顔料(B)は、基材上に金属膜を蒸着させ、基材を剥離した後、蒸着金属膜を粉碎することにより得られる。上記基材としては、例えばフィルム等を挙げることができる。

[0052] 上記金属の材質としては、特に限定されるものではないが、例えば、アルミニウム、金、銀、銅、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロム、ステンレス等が挙げられる。なかでも特に入手しやすさ及び取扱いやすさ等の観点から、アルミニウム又はクロムが好適である。本明細書では、アルミニウムを蒸着して得られた蒸着金属フレーク顔料を「蒸着アルミニウムフレーク顔料」と呼び、クロムを蒸着して得られた蒸着金属フレーク顔料を「蒸着クロムフレーク顔料」と呼ぶ。

[0053] 上記蒸着アルミニウムフレーク顔料として使用できる市販品としては例えば、「Hydroshine WS」シリーズ(商品名、エカルト社製)、「Decomet」シリーズ(商品名、シュレンク社製)、「Metasheen」シリーズ(商品名、BASF社製)等を挙げることができる。

[0054] 上記蒸着クロムフレーク顔料として使用できる市販品としては例えば、「Metalure Liquid Black」シリーズ(商品名、エカルト社製)等を挙げることができる。

[0055] 上記蒸着金属フレーク顔料の平均一次粒径(D50)は塗料中における安定性や形成される塗膜の漆黒性、仕上がり性等の点から好ましくは1~50

μm 程度、より好ましくは $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度である。

[0056] 上記蒸着金属フレーク顔料の平均厚みは、好ましくは $0.01\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ である。

[0057] 上記蒸着金属フレーク顔料として蒸着アルミニウムフレーク顔料を使用する場合は、該蒸着アルミニウムフレーク顔料の表面がシリカ処理されていることが、貯蔵安定性、及び金属調光沢に優れた塗膜を得る等の観点から好ましい。

[0058] 上記黒色顔料(A)と上記蒸着金属フレーク顔料(B)の配合比率は、固形分で、蒸着金属フレーク顔料(B)の1質量部に対して黒色顔料(A)が $0.1\sim 10$ 質量部、好ましくは $0.3\sim 7.5$ 質量部、さらに好ましくは $0.25\sim 5$ 質量部であることがメリハリのある明度変化をし、金属調光沢に優れた黒鉄色の金属調塗膜を得る観点から好適である。

[0059] 光輝性顔料分散体(Y)においては、金属調光沢のある複層塗膜を得る観点から光輝性顔料分散体100質量部(固形分)を基準として、上記蒸着金属フレーク顔料(B)を $0.2\sim 50$ 質量部、好ましくは $1\sim 25$ 質量部、より好ましくは $2\sim 15$ 質量部含有することができる。

[0060] 粘性調整剤(C)

光輝性顔料分散体(Y)における粘性調整剤(C)としては、既知のものを使用できるが、例えば、シリカ系微粉末、鋳物系粘性調整剤、硫酸バリウム微粒化粉末、ポリアミド系粘性調整剤、有機樹脂微粒子粘性調整剤、ジウレア系粘性調整剤、ウレタン会合型粘性調整剤、アクリル膨潤型であるポリアクリル酸系粘性調整剤、セルロース系粘性調整剤等を挙げることができる。なかでも金属調光沢に優れた塗膜を得る観点から特に、鋳物系粘性調整剤、ポリアクリル酸系粘性調整剤、セルロース系粘性調整剤を使用することが好ましい。

[0061] 鋳物系粘性調整剤としては、その結晶構造が2:1型構造を有する膨潤性層状ケイ酸塩が挙げられる。具体的には、天然又は合成のモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチブンサイト、バイデライト、ノントロナ

イト、ベントナイト、ラポナイト等のスメクタイト族粘土鉱物や、Na型テトラシリックフッ素雲母、Li型テトラシリックフッ素雲母、Na塩型フッ素テニオライト、Li型フッ素テニオライト等の膨潤性雲母族粘土鉱物及びバーミキュライト、又はこれらの置換体や誘導体、或いはこれらの混合物が挙げられる。

[0062] ポリアクリル酸系粘性調整剤としては、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体等を挙げることができる。

[0063] 該ポリアクリル酸系粘性調整剤の有効成分酸価としては、30～300 mg KOH/g、好ましくは80～280 mg KOH/gの範囲内であることができる。ポリアクリル酸系粘性調整剤の市販品として、例えば、ダウケミカル社製の「プライマルASE-60」、「プライマルTT615」、「プライマルRM5」（以上、商品名）、サンノプロ社製の「SNシクナー613」、「SNシクナー618」、「SNシクナー630」、「SNシクナー634」、「SNシクナー636」（以上、商品名）等が挙げられる。

[0064] セルロース系粘性調整剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、及びセルロースナノファイバー等を挙げることができ、なかでも、金属調光沢に優れた塗膜を得る観点から、セルロースナノファイバーを使用することが好ましい。

[0065] 上記セルロースナノファイバーは、セルロースナノフィブリル、フィブリレーティドセルロース、又はナノセルロースクリスタルと称されることもある。

[0066] 上記セルロースナノファイバーは、金属調光沢に優れた塗膜を得る観点から、数平均繊維径が、好ましくは2～500 nm、より好ましくは2～250 nm、さらに好ましくは2～150 nmの範囲内である。また、数平均繊維長は、好ましくは0.1～20 μm、より好ましくは0.1～15 μm、さらに好ましくは0.1～10 μmの範囲内である。また、数平均繊維長を

数平均繊維径で除した数値であるアスペクト比は、好ましくは50～10000、より好ましくは50～5000、さらに好ましくは50～1000の範囲内である。

[0067] 上記数平均繊維径及び数平均繊維長は、例えば、セルロースナノファイバーを水で希釈した試料を分散処理し、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、これを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した画像から測定及び算出される。

[0068] 上記セルロースナノファイバーは、セルロース原料を解繊し、水中で安定化させたものを使用することができる。

[0069] セルロースナノファイバーの市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製のレオクリスタ（登録商標）などが挙げられる。本発明においては、例えば、次のように調製されたセルロースナノファイバーを使用することができる。

[0070] 上記セルロースナノファイバーは、例えば以下の方法で製造することができる。

[0071] ここでセルロース原料は、セルロースを主体とした様々な形態の材料を意味し、具体的には例えば、パルプ（木材パルプ、ジュート、マニラ麻、ケナフ等の草本由来のパルプなど）；微生物によって生産されるセルロース等の天然セルロース；セルロースを銅アンモニア溶液、モルホリン誘導体等の何らかの溶媒に溶解した後に紡糸された再生セルロース；及び上記セルロース原料に加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、爆砕処理、振動ボールミル等の機械的処理等を行うことによってセルロースを解重合した微細セルロース；などが挙げられる。

[0072] 上記セルロース原料の解繊方法としては、セルロース原料が繊維状態を保持している限り特に制限はないが、例えば、ホモジナイザーやグラインダー等を用いた機械的解繊処理、酸化触媒等を用いた化学的処理、微生物等を用いた生物的処理といった方法が挙げられる。

[0073] また、上記セルロースナノファイバーとしては、アニオン変性セルロース

ナノファイバーを使用することもできる。アニオン変性セルロースナノファイバーとしては、例えば、カルボキシル化セルロースナノファイバー、カルボキシルメチル化セルロースナノファイバー、リン酸基含有セルロースナノファイバー等が挙げられる。上記アニオン変性セルロースナノファイバーは、例えば、セルロース原料に、カルボキシル基、カルボキシルメチル基、リン酸基等の官能基を公知の方法により導入し、得られた変性セルロースを洗浄して変性セルロースの分散液を調製し、この分散液を解繊して得ることができる。上記カルボキシル化セルロースは酸化セルロースとも呼ばれる。

[0074] 上記酸化セルロースは、例えば、前記セルロース原料を、N-オキシル化合物、臭化物、及びヨウ化物若しくはこれらの混合物からなる群から選択される化合物の存在下で酸化剤を用いて水中で酸化することによって得ることができる。

[0075] N-オキシル化合物の使用量は、セルロースをナノファイバー化できる触媒量であれば特に制限されない。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で適宜選択できる。

[0076] 上記酸化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などを使用できる。酸化セルロースにおけるカルボキシル基量は、該酸化セルロースの固形分質量に対して、 0.2 mmol/g 以上となるように条件を設定することが好ましい。カルボキシル基量は、酸化反応時間の調整；酸化反応温度の調整；酸化反応時のpHの調整；N-オキシル化合物、臭化物、ヨウ化物、酸化剤等の添加量の調整などを行なうことにより調整できる。

[0077] 前記カルボキシメチル基の導入は、次のように行うことができる。

[0078] 前記セルロース原料と溶媒とを混合し、セルロース原料のグルコース残基当たり $0.5 \sim 20$ 倍モルの水酸化アルカリ金属をマーセル化剤として使用して、反応温度 $0 \sim 70^\circ\text{C}$ 、反応時間 $15 \text{分} \sim 8 \text{時間}$ 程度で、マーセル化処理を行う。その後、カルボキシメチル化剤をグルコース残基当たり 0.05

～10.0倍モル添加し、反応温度30～90℃、反応時間30分～10時間反応せしめ、セルロース分子中の水酸基にカルボキシメチル基を導入することができる。

[0079] 上記セルロース原料にカルボキシメチル基を導入して得られた変性セルロースにおけるグルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は0.02～0.50であることが好ましい。

[0080] 上記のようにして得られた変性セルロースは、水性溶媒中で分散液としてから粉砕機を使用して解繊することができる。使用される粉砕機は、高速せん断型、衝突型、ビーズミル型、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式のいずれのタイプのもも使用することができる。また、これらの複数を組み合わせて使用することもできる。これらの中では高速せん断型、衝突型、高速回転式の解繊装置を使用することが、より強いせん断力をメディアによる汚染のリスクが低い条件で処理できる観点から好ましい。

[0081] 光輝性顔料分散体（Y）におけるセルロース系粘性調整剤の含有量は、金属調光沢に優れた塗膜を得る点から、蒸着金属フレーク顔料（B）の含有量100質量部に基づいて、2～150質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは3～120質量部の範囲内であり、特に好ましくは4～100質量部の範囲内である。

[0082] これらの粘性調整剤はそれぞれ単独で又は2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。

[0083] 光輝性顔料分散体（Y）においては、金属調光沢のある複層塗膜を得る観点から光輝性顔料分散体100質量部（固形分）を基準として、上記粘性調整剤（C）を好ましくは0.1～50質量部、より好ましくは1～35質量部、特に好ましくは5～25質量部含有することができる。

[0084] 光輝性顔料分散体（Y）は、さらに表面調整剤を含有することが好ましい。表面調整剤は、被塗物への光輝性顔料分散体の塗装時に、水に分散された蒸着金属フレーク顔料（B）を被塗物上に一様に配向するのを支援するため

に使用される。蒸着金属フレーク顔料（B）を被塗物上に一様に配向することができれば、金属調光沢に優れ、明度変化にメリハリのある複層塗膜を得ることができる。

[0085] 表面調整剤は、イソプロパノール／水／表面調整剤＝4.5／95／1の割合で混合した液体を、温度20℃にて、B型粘度計でローター回転速度60rpmでの粘度が150mPa・sとなるように調整し予め脱脂したブリキ板（パルテック社製）上に10μL滴下し10秒経過後に測定したときの、ブリキ板に対する接触角が好ましくは8～20°、より好ましくは9～19°、さらに好ましくは10～18°となる表面調整剤である。このとき、粘度調整には粘性調整剤「ASE-60」（ポリアクリル酸系粘性調整剤、ダウケミカル社製、固形分：28%）を使用する。

[0086] 4.5／95／1というイソプロパノール／水／表面調整剤の質量比は、表面調整剤の評価用の光輝性顔料分散体（Y）の成分の比に相当する。B型粘度計でのローター回転速度60rpmにおける150mPa・sの粘度は、被塗物への塗装時の通常の値である。また、上記の8～20°というブリキ板に対する接触角は、標準的な塗装条件における液体の濡れ広がりを指している。接触角が8°以上であると、液体は広がり過ぎることなく被塗物上に塗装され、20°以下であると液体ははじき過ぎることなく被塗物上に一様に塗装される。

[0087] 表面調整剤としては、例えばシリコン系、アクリル系、ビニル系、フッ素系等の表面調整剤が挙げられる。上記表面調整剤はそれぞれ単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

[0088] 表面調整剤の市販品は例えば、ビッケミー社製のBYKシリーズ、エヴォニック社製のTegooシリーズ、共栄社化学社製のグラノールシリーズ、ポリフローシリーズ、楠本化成社製のディスパロンシリーズ等が挙げられる。

[0089] 表面調整剤としては、なかでも得られる塗膜の金属調光沢感及び耐水性等の観点から、シリコン系の表面調整剤が好ましい。シリコン系の表面調

整剤としては、ポリジメチルシロキサンやこれを変性した変性シリコーンのものが使用される。変性シリコーンとしては、ポリエーテル変性体、アクリル変性体、ポリエステル変性体などが挙げられる。

[0090] 表面調整剤はその動的表面張力が好ましくは50～70 mN/m、より好ましくは53～68 mN/m、さらに好ましくは55～65 mN/mである。本明細書において動的表面張力は、最大泡圧法による周波数10 Hzでの表面張力値をいう。動的表面張力はSITA t60)を用いて測定した。

[0091] また、表面調整剤はその静的表面張力が好ましくは15～30 mN/m、より好ましくは18～27 mN/m、さらに好ましくは20～24 mN/mである。静的表面張力は表面張力測定機（英弘精機株式会社 DCAT 21）を用いて測定した。

[0092] さらに、表面調整剤はそのラメラ長が好ましくは6.0～9.0 mm、より好ましくは6.5～8.5 mm、さらに好ましくは7.0～8.0 mmである。

[0093] 光輝性顔料分散体（Y）が表面調整剤を含む場合においては、金属調光沢のある複層塗膜を得る観点から光輝性顔料分散体100質量部（固形分）を基準として、上記表面調整剤を1～50質量部、好ましくは5～45質量部、より好ましくは8～40質量部含有することができる。

[0094] 光輝性顔料分散体（Y）には、さらに必要に応じて、有機溶剤、前記黒色顔料（A）以外の着色顔料、蒸着金属フレーク顔料（B）以外の光輝性顔料、体質顔料、顔料分散剤、沈降防止剤、消泡剤、ならびに紫外線吸収剤等を適宜配合しても良い。

[0095] 上記黒色顔料（A）以外の着色顔料としては、チタン白、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、紺青、群青、コバルトブルー、銅フタロシアニンプルー、インダンスロンプルー、黄鉛、合成黄色酸化鉄、ビスマスバナデート、チタンイエロー、亜鉛黄（ジンクイエロー）、モノアゾイエロー、オーカー、ジスアゾ、イソインドリノイエロー、金属錯塩アゾイエロー、キ

ノフトロンイエロー、ベンズイミダゾロンイエロー、べんがら、モノアゾレッド、無置換キナクリドンレッド、アゾレーキ（Mn塩）、キナクリドンマゼンダ、アンサンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ペリレンマルーン、キナクリドンマゼンダ、ペリレンレッド、ジケトピロロピロールクロムバーミリオン、塩素化フトロシアニングリーン、臭素化フトロシアニングリーン、その他；ピラゾロンオレンジ、ベンズイミダゾロンオレンジ、ジオキサジンバイオレット、ペリレンバイオレットなどが挙げられる。

[0096] 前記蒸着金属フレーク顔料（B）以外の光輝性顔料としては、アルミニウムフレーク顔料、着色アルミニウムフレーク顔料等の金属フレーク顔料、光干渉性顔料等を挙げることができる。

[0097] アルミニウムフレーク顔料は、アルミニウムを粉砕、摩砕して製造される顔料である。

[0098] 着色アルミニウムフレーク顔料は、アルミニウムフレーク顔料のアルミニウムフレークの表面に着色顔料を付着させた顔料である。

[0099] 光干渉性顔料としては具体的には、金属酸化物被覆マイカ顔料、金属酸化物被覆アルミナフレーク顔料、金属酸化物被覆ガラスフレーク顔料、金属酸化物被覆シリカフレーク顔料等を挙げることができる。

[0100] 前記体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、シリカ、炭酸マグネシウム、タルク、アルミナホワイト等を挙げることができる。

[0101] 光輝性顔料分散体（Y）は、得られる塗膜の付着性の観点から基体樹脂や架橋剤を含むことができるが、これらを実質的に含まなくても本発明の効果を発揮することができる。

[0102] 上記基体樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

[0103] 上記架橋剤としては、メラミン樹脂、メラミン樹脂誘導体、尿素樹脂、（メタ）アクリルアミド、ポリアジリジン、ポリカルボジイミド、ブロック化されていてもされていなくてもよいポリイソシアネート化合物などが挙げら

れる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0104] 光輝性顔料分散体 (Y) の各成分の配合量

光輝性顔料分散体 (Y) は、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) を含む。該光輝性顔料分散体 (Y) において各成分の配合割合は、金属調光沢に優れる塗膜を得る観点から下記の範囲内であることが好ましい。

[0105] 水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) の合計量 100 質量部を基準として、

水：好ましくは 70~99 質量部、より好ましくは 80~99 質量部、さらに好ましくは 85~99 質量部、

黒色顔料 (A)：好ましくは 0.01~20 質量部、より好ましくは 0.1~10 質量部、さらに好ましくは 0.5~12 質量部 (固形分質量)、

蒸着金属フレーク顔料 (B)：好ましくは 0.01~10 質量部、より好ましくは 0.1~5 質量部、さらに好ましくは 0.3~4 質量部 (固形分質量)、

粘性調整剤 (C)：好ましくは 0.1~30 質量部、より好ましくは 0.5~10 質量部、さらに好ましくは 0.5~3 質量部 (固形分質量)。

[0106] 光輝性顔料分散体 (Y) が基体樹脂及び/又は架橋剤を含む場合、該光輝性顔料分散体 (Y) において各成分の配合割合は、金属調光沢に優れる塗膜を得る観点から下記の範囲内であることが好ましい。

[0107] 光輝性顔料分散体 (Y) 中の樹脂固形分 100 質量部を基準として、

水：好ましくは 100~10000 質量部、より好ましくは 1000~8000 質量部、さらに好ましくは 1300~7000 質量部、

黒色顔料 (A)：好ましくは 0.1~100 質量部、より好ましくは 1~80 質量部、さらに好ましくは 10~60 質量部 (固形分質量)、

蒸着金属フレーク顔料 (B)：好ましくは 0.1~500 質量部、より好ましくは 1~100 質量部、さらに好ましくは 3~50 質量部 (固形分質量) 、

粘性調整剤（C）：好ましくは1～1000質量部、より好ましくは5～500質量部、さらに好ましくは7～100質量部（固形分質量）。

[0108] 光輝性顔料分散体（Y）が基体樹脂及び／又は架橋剤を含み、且つ表面調整剤を含む場合においては、金属調光沢のある複層塗膜を得る観点から、表面調整剤の含有量は、光輝性顔料分散体（Y）中の樹脂固形分100質量部を基準として、好ましくは1～2000質量部、より好ましくは10～500質量部、さらに好ましくは10～150質量部である。

[0109] 光輝性顔料分散体（Y）が表面調整剤を含む場合においては、金属調光沢のある複層塗膜を得る観点から、表面調整剤の含有量は、水、黒色顔料（A）、蒸着金属フレーク顔料（B）及び粘性調整剤（C）の合計量100質量部を基準として、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.5～5質量部、さらに好ましくは0.8～5質量部である。

[0110] 光輝性顔料分散体（Y）の接触角は、金属調光沢に優れる塗膜を得る観点から、8～20°、好ましくは10～18°である。このとき、使用する接触角計は、協和界面科学社製 CA-X150であり、光輝性顔料分散体（Y）を、B型粘度計でローター回転速度60rpmでの粘度が150mPa・sとなるように調整し、予め脱脂したブリキ板（パルテック社製）上に10μL滴下し10秒経過後に測定した値を指す。

[0111] 光輝性顔料分散体（Y）の塗装

光輝性顔料分散体（Y）は、前述の成分を混合分散せしめることによって調製される。金属調光沢に優れる塗膜を得る観点から、塗装時の固形分含有率を、光輝性顔料分散体（Y）に基づいて、好ましくは0.1～15質量%、より好ましくは0.2～10質量%に調整しておく。

[0112] 光輝性顔料分散体（Y）の粘度は、金属調光沢に優れる塗膜を得る観点から、温度20℃においてB型粘度計で測定する60rpmで1分後の粘度（本明細書では「B60値」ということがある）が好ましくは60～1500mPa・s、より好ましくは60～1000mPa・s、さらに好ましくは60～500mPa・sである。このとき、使用する粘度計は、LVDV-

I (商品名、BROOKFIELD社製、B型粘度計) である。

[0113] 光輝性顔料分散体 (Y) は、静電塗装、エアスプレー、エアレススプレーなどの方法で塗装することができる。本発明の複層塗膜形成方法においては、特に回転霧化式の静電塗装が好ましい。

[0114] 光輝性顔料分散体 (Y) を塗装して得られた光輝性塗膜は乾燥していることが好ましい。

[0115] 上記光輝性塗膜を乾燥させる方法に特に制限はないが、例えば、常温で15～30分間放置する方法、50～100℃の温度で30秒～10分間プレヒートを行なう方法等が挙げられる。

[0116] 光輝性顔料分散体 (Y) がベース塗膜に付着してから30秒後の膜厚は、金属調光沢に優れる塗膜を得る観点から、好ましくは3～50 μm 、より好ましくは4～48 μm 、さらに好ましくは5～46 μm である。

[0117] 光輝性塗膜の厚さは、乾燥膜厚として、好ましくは0.02～6.5 μm 、より好ましくは0.04～5.0 μm 、さらに好ましくは0.12～5.0 μm である。

[0118] 1-3. 工程 (3)

工程 (3) は、工程 (2) で形成される光輝性塗膜上に、クリヤー塗料 (Z) を塗装してクリヤー塗膜を形成する工程である。

[0119] クリヤー塗料 (Z)

クリヤー塗料 (Z) は、公知の熱硬化性クリヤーコート塗料組成物をいずれも使用できる。該熱硬化性クリヤーコート塗料組成物としては、例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂及び架橋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。

[0120] 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、フッ素樹脂等を挙げることができる。架橋剤と

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等を挙げることができる。

[0121] クリヤー塗料（Z）の基体樹脂／架橋剤の組み合わせとしては、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。

[0122] また、上記クリヤー塗料（Z）は、1液型塗料であってもよいし、2液型ウレタン樹脂塗料等の多液型塗料であってもよい。

[0123] なかでもクリヤー塗料（Z）は好ましくは、得られる塗膜の付着性の観点から水酸基含有樹脂及びイソシアネート基含有化合物を含有する2液型クリヤー塗料である。

[0124] クリヤー塗料（Z）として水酸基含有樹脂及びイソシアネート基含有化合物を含有する2液型クリヤー塗料を使用する場合は、貯蔵安定性から、水酸基含有樹脂とポリイソシアネート化合物とが分離した形態であることが好ましく、使用直前に両者を混合して調製される。

[0125] クリヤー塗料（Z）として1液型塗料を使用する場合、1液型塗料における基体樹脂／架橋剤の組み合わせとしては、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／ブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／メラミン樹脂等がある。クリヤー塗料（Z）として1液型塗料を使用する場合、該クリヤー塗料（Z）は自己架橋性成分を含有することが付着性の観点から好ましい。

[0126] 自己架橋性成分としては、メラミン樹脂、メラミン樹脂誘導体、（メタ）アクリルアミド、ポリアジリジン、ポリカルボジイミド、ブロック化されていてもされていなくてもよいポリイソシアネート等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0127] クリヤー塗料（Z）には、さらに必要に応じて、水や有機溶剤等の溶媒、

硬化触媒、消泡剤、紫外線吸収剤等の添加剤を適宜配合することができる。

[0128] 水酸基含有樹脂

水酸基含有樹脂としては、水酸基を含有するものであれば従来公知の樹脂が制限なく使用できる。該水酸基含有樹脂としては例えば、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有ポリアーテル樹脂、水酸基含有ポリウレタン樹脂などを挙げることができ、好ましいものとして、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂を挙げることができ、特に好ましいものとして水酸基含有アクリル樹脂を挙げることができる。

[0129] 水酸基含有アクリル樹脂の水酸基価は80～200 mg KOH/gの範囲内であるのが好ましく、100～180 mg KOH/gの範囲内であるのがさらに好ましい。水酸基価が80 mg KOH/g以上であると、架橋密度が高いために耐擦り傷性が十分である。また、200 mg KOH/g以下であると塗膜の耐水性が維持される。

[0130] 水酸基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は2500～40000の範囲内であるのが好ましく、5000～30000の範囲内であるのがさらに好ましい。重量平均分子量が2500以上であると耐酸性等の塗膜性能が良好であり、また、40000以下であると塗膜の平滑性が維持されるため、仕上り性が良好である。

[0131] なお、本明細書において、平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定したクロマトグラムから標準ポリスチレンの分子量を基準にして算出した値である。ゲルパーミエーションクロマトグラフは、「HLC 8120GPC」（東ソー社製）を使用した。カラムとしては、「TSK gel G-4000HXL」、「TSK gel G-3000HXL」、「TSK gel G-2500HXL」、「TSK gel G-2000HXL」（いずれも東ソー（株）社製、商品名）の4本を用い、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；40℃、流速；1cc/分、検出器；RIの条件で行った。

[0132] 水酸基含有アクリル樹脂のガラス転移温度は好ましくは-40℃～20℃

、より好ましくは -30°C ~ 10°C の範囲内である。ガラス転移温度が -40°C 以上であると塗膜硬度が十分であり、また、 20°C 以下であると塗膜の塗面平滑性が維持される。

[0133] ポリイソシアネート化合物

ポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物であって、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、該ポリイソシアネートの誘導体などを挙げることができる。

[0134] 上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル（慣用名：リジンジイソシアネート）などの脂肪族ジイソシアネート；2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸2-イソシアナトエチル、1, 6-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチルヘキサン、1, 4, 8-トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタンなどの脂肪族トリイソシアネートなどを挙げることができる。

[0135] 前記脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、4-メチル-1, 3-シクロヘキシルレンジイソシアネート（慣用名：水添TDI）、2-メチル-1, 3-シクロヘキシルレンジイソシアネート

ト、1, 3-もしくは1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(慣用名:水添キシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物、メチレンビス(4, 1-シクロヘキサンジイル)ジイソシアネート(慣用名:水添MDI)、ノルボルナンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2-(3-イソシアナトプロピル)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、2-(3-イソシアナトプロピル)-2, 6-ジ(イソシアナトメチル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、3-(3-イソシアナトプロピル)-2, 5-ジ(イソシアナトメチル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタンなどの脂環族トリイソシアネートなどを挙げるができる。

[0136] 前記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンビス(4, 1-フェニレン)ジイソシアネート(慣用名:MDI)、1, 3-もしくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名:テトラメチルキシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物などの芳香脂肪族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼンなどの芳香脂肪族トリイソシアネートなどを挙げるができる。

[0137] 前記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソ

シアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート（慣用名：2, 4-TDI）もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート（慣用名：2, 6-TDI）もしくはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエンなどの芳香族トリイソシアネート；4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの芳香族テトライソシアネートなどを挙げることができる。また、前記ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネートのダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMDI、ポリメリックMDI）、クルードTDIなどを挙げることができる。

[0138] 上記ポリイソシアネート及びその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。

[0139] 脂肪族ジイソシアネートのなかでもヘキサメチレンジイソシアネート系化合物、脂環族ジイソシアネートのなかでも4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）を好適に使用することができる。その中でも特に、付着性、相溶性等の観点から、ヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体が最適である。

[0140] また、前記ポリイソシアネート化合物として、上記ポリイソシアネート及びその誘導体と、該ポリイソシアネートと反応し得る、例えば、水酸基、アミノ基などの活性水素基を有する化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させてなるプレポリマーを使用してもよい。該ポリイソシアネートと反応し得る化合物としては、例えば、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、アミン、水等が挙げられる。

[0141] また、ポリイソシアネート化合物として、上記ポリイソシアネート及びそ

の誘導体中のイソシアネート基をブロック剤でブロックした化合物であるブロック化ポリイソシアネート化合物を使用することもできる。

[0142] 上記ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチル等のフェノール系； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等のラクタム系；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコール等の脂肪族アルコール系；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノール等のエーテル系；ベンジルアルコール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアルコール系；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系；ブチルメルカプタン、 t -ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N-フ

エニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミン等のアミン系；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素等の尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニル等のカルバミン酸エステル系；エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリ等の亜硫酸塩系；アゾール系の化合物等が挙げられる。上記アゾール系の化合物としては、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-ベンジル-3,5-ジメチルピラゾール、4-ニトロ-3,5-ジメチルピラゾール、4-ブロモ-3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-フェニルピラゾール等のピラゾール又はピラゾール誘導体；イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾールまたはイミダゾール誘導体；2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾリン誘導体等が挙げられる。

ブロック化を行なう（ブロック剤を反応させる）にあたっては、必要に応じて溶剤を添加して行なうことができる。ブロック化反応に用いる溶剤としてはイソシアネート基に対して反応性でないものが良く、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）のような溶剤を挙げることができる。

[0143] ポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0144] クリヤー塗料（Z）として、水酸基含有樹脂及びイソシアネート基含有化合物を含有する2液型クリヤー塗料を用いる場合、塗膜の硬化性及び耐擦り傷性等の観点から、水酸基含有樹脂の水酸基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の当量比（NCO/OH）は好ましくは0.5～2.0、さらに好ましくは0.8～1.5の範囲内である。

[0145] 上記クリヤー塗料（Z）は、透明性を損なわない範囲内において、着色顔

料、光輝性顔料、体質顔料等の顔料を適宜含有することができる。

[0146] 該着色顔料としては、インク用、塗料用として従来公知の顔料を1種あるいは2種以上を組み合わせることができる。なかでも特に黒色顔料を使用することができる。

[0147] 該光輝性顔料としては従来公知のものを使用することができるが、特に光干渉性顔料を使用することができる。

[0148] クリヤー塗料（Z）が顔料を含む場合の該顔料の添加量は、適宜決定されて良いが、該クリヤー塗料（Z）中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10質量部以下、より好ましくは0.01～5質量部である。

[0149] クリヤー塗料（Z）の形態は特に制限されるものではないが、通常、有機溶剤型の塗料組成物として使用される。この場合に使用する有機溶剤としては、各種の塗料用有機溶剤、例えば、芳香族又は脂肪族炭化水素系溶剤；エステル系溶剤；ケトン系溶剤；エーテル系溶剤等が使用できる。使用する有機溶剤は、水酸基含有樹脂等の調製時に用いたものをそのまま用いても良いし、更に適宜加えても良い。

[0150] クリヤー塗料（Z）の固形分濃度は、30～70質量％程度であるのが好ましく、40～60質量％程度の範囲内であるのがより好ましい。

[0151] 前記光輝性塗膜上に、前述のクリヤー塗料（Z）の塗装が行なわれる。クリヤー塗料（Z）の塗装は、特に限定されずベースコート塗料と同様の方法で行うことができ、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装、カーテンコート塗装などの塗装方法により行なうことができる。これらの塗装方法は、必要に応じて、静電印加してもよい。これらのうち静電印加による回転霧化塗装が好ましい。クリヤー塗料（Z）の塗布量は、通常、硬化膜厚として、10～50 μ m程度となる量とするのが好ましい。

[0152] また、クリヤー塗料（Z）の塗装にあたっては、クリヤー塗料（Z）の粘度を、塗装方法に適した粘度範囲、例えば、静電印加による回転霧化塗装においては、20℃でフォードカップNo. 4粘度計による測定で、15～60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

しておくことが好ましい。

[0153] クリヤー塗料（Z）を塗装し、クリヤー塗膜を形成させた後、揮発成分の揮散を促進するために、例えば、50～80℃程度の温度で3～10分間程度のプレヒートを行なうこともできる。

[0154] 前記クリヤー塗膜は、1層でも良いし、2層以上であってもよい。クリヤー塗膜が2層以上である場合、1層目と2層目は同一のクリヤー塗料（Z）であってもよいし、異なるクリヤー塗料（Z）であってもよい。異なるクリヤー塗料（Z）を使用する場合、第1層目のクリヤー塗料は水酸基含有アクリル樹脂及びメラミン樹脂を含むクリヤー塗料（Z1）を使用し、第2層目のクリヤー塗料は、水酸基含有アクリル樹脂及びポリイソシアネート化合物を含むクリヤー塗料（Z2）を使用することが得られる塗膜の平滑性及び付着性の点から好ましい。

[0155] 1-4. 工程（4）

工程（4）は、工程（1）～（3）で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜及び未硬化のクリヤー塗膜を加熱することによって、これら3つの塗膜を同時に硬化させる工程である。なお、光輝性顔料分散体（Y）が上記基体樹脂や架橋剤を含まない場合でも、上層及び／又は下層からの樹脂成分の移行によって光輝性塗膜が硬化する場合がある。

[0156] 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、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を適用できる。

[0157] 加熱温度は70～150℃、好ましくは80～140℃の範囲内にあることが適している。

[0158] 加熱時間は、特に制限されるものではないが、好ましくは10～40分間、より好ましくは20～30分間の範囲内である。

[0159] 上記の工程（1）～（4）を順次行うことにより複層塗膜が形成される。

[0160] 得られた複層塗膜は、XYZ表色系におけるY5値が好ましくは40～1500、より好ましくは50～1000、さらに好ましくは65～700であり、Y5値を、XYZ表色系におけるY45値で除したY5/Y45値が

好ましくは40～300、より好ましくは50～180、さらに好ましくは55～150であり、XYZ表色系におけるY110値が好ましくは0.15～1.5、より好ましくは0.15～1.0、さらに好ましくは0.2～0.5であり、粒子感を表すHG値が好ましくは5～50、より好ましくは5～40、さらに好ましくは5～35である。

[0161] XYZ表色系におけるY5値とは、塗膜に対して角度45度から照射した光を正反射光に対して角度5度で受光したときのXYZ表色系における明度である。

[0162] XYZ表色系におけるY45値とは、塗膜に対して角度45度から照射した光を正反射光に対して角度45度で受光したときのXYZ表色系における明度である。

[0163] XYZ表色系におけるY110値とは、塗膜に対して角度45度から照射した光を正反射光に対して角度110度で受光したときのXYZ表色系における明度である。

[0164] なお、本明細書においてY5値、Y45値及びY110値は、多角度分光光度計（「GCMS-4」、商品名、村上色彩技術研究所社製）を使用して測定したものである。

[0165] 粒子感を表すHG値は、H i - l i g h t G r a i n i n e s s値の略称である。HG値とは、微視的に観察した場合における質感であるミクロ光輝感の尺度の一つで、ハイライト（塗膜を入射光に対して正反射近傍から観察）側の粒子感を表わすパラメータである。塗膜を入射角15度／受光角0度にてCCDカメラで撮像し、得られたデジタル画像データ、すなわち2次元の輝度分布データを2次元フーリエ変換処理し、得られたパワースペクトル画像から、粒子感に対応する空間周波数領域のみを抽出し、算出した計測パラメータを、さらに0から100の数値を取り且つ粒子感との間に直線的な関係が保たれるように変換して得られるものである。

[0166] 本発明において得られた複層塗膜は、メリハリのある明度変化をし、金属調光沢に優れた金属調塗膜を形成することができる。

[0167] 本発明において、Y5値が高く、Y5/Y45値が高く、Y110値が低いとメリハリのある明度変化をする意匠と評価できる。

[0168] また、本発明において、Y5値が高く、Y110値が低いと金属調光沢に優れていると評価できる。

[0169] また、本発明において、HG値が低いと、粒子感が少ないと評価できる。

[0170] 2. 第二の態様

次に、本発明の第二の態様について説明する。

[0171] 本発明の第二の態様は、

(5) 被塗物上に、ベース塗料(X)を塗装してベース塗膜を形成する工程、

(6) 工程(5)で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体(Y)を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、

(7) 工程(6)で形成される光輝性塗膜上に、黒色透明塗料(W)を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程、

(8) 工程(7)で形成される黒色透明塗膜上に、クリアー塗料(Z)を塗装してクリアー塗膜を形成する工程、及び

(9) 工程(5)～(8)で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜、未硬化の黒色透明塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を加熱することによって、これら4つの塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜の形成方法であって、

光輝性顔料分散体(Y)が、水、黒色顔料(A)、蒸着金属フレーク顔料(B)及び粘性調整剤(C)を含有し、

黒色透明塗料(W)が黒色顔料(P)を含有する複層塗膜形成方法である。

[0172] 2-1. 工程(5)

工程(5)は、前記工程(1)と同様である。

[0173] 2-2. 工程(6)

工程(6)は、前記工程(2)と同様である。

[0174] 2-3. 工程 (7)

工程 (7) は、工程 (6) で形成される光輝性塗膜上に、黒色透明塗料 (W) を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程である。

[0175] 黒色透明塗料 (W) は、黒色でかつ透明な塗料である。黒色透明塗料 (W) を塗装して得られる塗膜は黒色に着色しており下地層を隠蔽しない塗膜である。

[0176] 本明細書において、黒色透明であることは、塗膜のヘイズ値によって定義される。本発明において使用される黒色透明塗料 (W) は、該黒色透明塗料 (W) を塗装して得られる膜厚 35 μm の乾燥膜のヘイズ値が 25% 以下である。なお、本発明において、上記ヘイズ値は、平滑な PTFE 板に塗装し、硬化、剥離した塗膜を濁度計 COH-300A (商品名、日本電色工業社製) にて測定した拡散光線透過率 (DF) 及び平行光線透過率 (PT) から、次式によって計算された数値として定義するものとする。

$$\text{式：ヘイズ値} = 100 * DF / (DF + PT)$$

黒色透明塗料 (W) は黒色顔料 (P) を必須成分とする。

[0177] 黒色顔料 (P) は、インク用、塗料用及びプラスチック着色用として従来公知の顔料を 1 種あるいは 2 種以上を組み合わせる含有することができる。例えば、複合金属酸化物顔料、黒色酸化鉄顔料、黒色酸化チタン顔料、ペリレンブラック顔料、カーボンブラック顔料等を挙げることができるが、黒鉄色の複層塗膜を得る点から、カーボンブラック顔料が好ましい。中でも一次粒子径が、3~20 nm のカーボンブラック顔料が特に好ましく、より好ましくは 5~15 nm のものである。具体的には、Monarch 1300 (商品名、CABOT 社製、一次粒子径：13 nm)、Raven 5000 (商品名、BIRLA CARBON 社製、一次粒子径：11 nm) 等の市販品が挙げられるが、特に限定されるものではなく、求める色調に応じて 1 種あるいは 2 種以上を組み合わせる使用することができる。

[0178] 黒色透明塗料 (W) における黒色顔料 (P) の含有量は、得られる塗膜の黒色と透明性のバランスの点から、黒色透明塗料 (W) 中の樹脂固形分 10

0質量部に対して、好ましくは0.025～6質量部、より好ましくは、0.05～5質量部、さらに好ましくは0.1～3.5質量部の範囲内である。

[0179] 黒色透明塗料(W)には、上記黒色顔料(P)のほかに、樹脂成分を含有することができる。樹脂成分としては、前記ベース塗料(X)において使用できる熱硬化性樹脂と同様のものを使用することができる。樹脂成分は有機溶剤及び／又は水などの溶媒に溶解または分散して使用される。

[0180] 黒色透明塗料(W)は、さらに、黒色顔料(P)以外の着色顔料、染料、光輝性顔料及び体質顔料を含むことができる。

[0181] 黒色顔料(P)以外の着色顔料としては透明性着色顔料が好ましく、本明細書において、透明性着色顔料とは、塗料中の樹脂固形分100質量部に基づいて顔料量が20質量部となるように配合して塗料化し、硬化塗膜厚が30 μ mとなるように平滑なPTFE板に塗装し、硬化、剥離した塗膜を分光光度計MPS-2450(商品名、島津製作所製)にて測定した可視光領域(波長400nm～700nm)における光線透過率が50%以上となるような顔料であって、平均一次粒子径が200nm以下である顔料を意味するものとする。黒色顔料(P)以外の透明性着色顔料として具体的には、チタンイエロー等の複合酸化金属顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属キレートアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料、ジオキサノン系顔料、インジゴ系顔料等の中から任意のものを1種もしくはそれ以上を組み合わせ使用することができる。

[0182] 前記染料として具体的には、アゾ系染料、トリフェニルメタン系染料等の中から任意のものを1種もしくはそれ以上を組み合わせ使用することができる。

[0183] 前記光輝性顔料としては、アルミニウムフレーク顔料、着色アルミニウムフレーク顔料等の金属フレーク顔料、蒸着金属フレーク顔料、光干渉性顔料

等を挙げることができる。該光干渉性顔料としては具体的には、金属酸化物被覆マイカ顔料、金属酸化物被覆アルミナフレーク顔料、金属酸化物被覆ガラスフレーク顔料、金属酸化物被覆シリカフレーク顔料等を挙げることができる。

[0184] 黒色透明塗料（W）が光輝性顔料を含有する場合、その含有量は、複層塗膜の光輝感や彩度の点から、樹脂固形分100質量部に対し0.01～15質量部の範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量部の範囲内、特に好ましくは、0.5～5質量部の範囲内である。

[0185] 前記体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、シリカ、炭酸マグネシウム、タルク、アルミナホワイト等を挙げることができる。

[0186] 黒色透明塗料（W）が前記黒色顔料（P）以外の着色顔料、染料、光輝性顔料及び体質顔料を含む場合、黒色透明塗料（W）中の樹脂固形分100質量部に対して、合計で0.01～20質量部の範囲内が好ましく、より好ましくは0.05～10質量部の範囲内、特に好ましくは0.1～5質量部の範囲内である。

[0187] さらに、黒色透明塗料（W）には、必要に応じて、水あるいは有機溶剤等の溶媒、レオロジーコントロール剤、顔料分散剤、沈降防止剤、硬化触媒、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤などを適宜配合することができる。

[0188] 黒色透明塗料（W）は、前述の成分を混合分散せしめることによって調製される。

[0189] 黒色透明塗料（W）は、塗装時の固形分含有率を1～50質量%、好ましくは2～40質量%に調整しておくことが好ましく、また、B型粘度計の粘度が、温度20℃、ローター回転速度6rpmの条件において、50～5000mPa・sの範囲内に調整しておくことが好ましい。

[0190] 黒色透明塗膜は、前記黒色透明塗料（W）を、静電塗装、エアスプレー、エアレススプレーなどの方法で塗装し、乾燥硬化することによって形成する

ことができる。黒色透明塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づいて1～50 μm の範囲内とすることが、色の発現性及び塗膜の平滑性から好ましく、より好ましくは2～40 μm の範囲内である。

[0191] 2-4. 工程(8)

工程(8)は、工程(7)で形成される黒色透明塗膜上に、クリアー塗料(Z)を塗装してクリアー塗膜を形成する工程である。

[0192] クリアー塗料(Z)が塗装される被塗物が光輝性塗膜に替わって黒色透明塗膜であること以外は、前記工程(3)と同様である。

[0193] 2-5. 工程(9)

工程(9)は、工程(5)～(8)で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜、未硬化の黒色透明塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を加熱することによって、これら4つの塗膜を同時に硬化させる工程である。硬化させるのが3つの塗膜ではなく上記4つの塗膜であること以外は、前記工程(4)と同様である。

[0194] 得られた複層塗膜は、XYZ表色系におけるY5値が好ましくは40～1500、より好ましくは50～1000、さらに好ましくは65～700であり、Y5値を、XYZ表色系におけるY45値で除したY5/Y45値が好ましくは40～300、より好ましくは50～180、さらに好ましくは55～150であり、XYZ表色系におけるY110値が好ましくは0.15～1.5、より好ましくは0.15～1.0、さらに好ましくは0.2～0.5であり、粒子感を表すHG値が好ましくは5～50、より好ましくは5～40、さらに好ましくは5～35である。

[0195] 3. 第三の態様

次に、本発明の第三の態様について説明する。

[0196] 本発明の第三の態様は、

(10) 被塗物上に、ベース塗料(X)を塗装してベース塗膜を形成する工程、

(11) 工程(10)で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体(Y

) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、

(12) 工程(11) で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料(Z) を塗装してクリアー塗膜を形成し加熱する工程、

(13) 工程(12) で形成される塗膜上に、黒色透明塗料(W) を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程、及び

(14) 工程(13) で形成される黒色透明塗膜上に、クリアー塗料(Z) を塗装してクリアー塗膜を形成し加熱する工程、

を含む複層塗膜の形成方法であって、

光輝性顔料分散体(Y) が、水、黒色顔料(A)、蒸着金属フレーク顔料(B) 及び粘性調整剤(C) を含有し、

黒色透明塗料(W) が黒色顔料(P) を含有する複層塗膜形成方法、である。

[0197] 3-1. 工程(10)

工程(10) は、前記工程(1) と同様である。

[0198] 3-2. 工程(11)

工程(11) は、前記工程(2) と同様である。

[0199] 3-3. 工程(12)

工程(12) は、工程(11) で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料(Z) を塗装してクリアー塗膜を形成し加熱する工程である。クリアー塗料(Z) は前記第一の態様で記載したクリアー塗料(Z) と同じものを使用することができる。また、加熱工程は、前記工程(4) に記載した加熱工程を行うことができる。

[0200] 3-4. 工程(13)

工程(13) は、工程(12) で形成される塗膜上に、黒色透明塗料(W) を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程である。

[0201] 黒色透明塗料(W) は、前記第二の態様で記載した黒色透明塗料(W) と同じものを使用することができる。

[0202] 3-5. 工程(14)

工程（１４）は、工程（１３）で形成される黒色透明塗膜上に、クリアー塗料（Ｚ）を塗装してクリアー塗膜を形成し加熱する工程である。硬化させるのが３つの塗膜ではなく黒色透明塗膜とクリアー塗膜の２層であること以外は、前記工程（４）と同様である。また、工程（１１）で使用されるクリアー塗料（Ｚ）と同一のものであっても異なるものであっても良い。

[0203] 得られた複層塗膜は、XYZ表色系におけるY5値が好ましくは40～1500、より好ましくは50～1000、さらに好ましくは65～700であり、Y5値を、XYZ表色系におけるY45値で除したY5/Y45値が好ましくは40～300、より好ましくは50～180、さらに好ましくは55～150であり、XYZ表色系におけるY110値が好ましくは0.15～1.5、より好ましくは0.15～1.0、さらに好ましくは0.2～0.5であり、粒子感を表すHG値が好ましくは5～50、より好ましくは5～40、さらに好ましくは5～35であることが好適である。

[0204] 本発明においては、各工程の間に、塗膜をプレヒートする工程、塗膜をセッティング（一定時間放置して溶媒を揮発）する工程、塗膜をサンディング（研磨）する工程等を適宜行うことができる。

また、本発明は以下の構成を採用することもできる。

[0205] 項1.（１）被塗物上に、ベース塗料（X）を塗装してベース塗膜を形成する工程、

（２）工程（１）で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体（Y）を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、

（３）工程（２）で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料（Z）を塗装してクリアー塗膜を形成する工程、

（４）工程（１）～（３）で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜及び未硬化のクリアー塗膜を加熱することによって、これら３つの塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜の形成方法であって、

光輝性顔料分散体（Y）が、水、黒色顔料（A）、蒸着金属フレーク顔料（B）及び粘性調整剤（C）を含有する複層塗膜形成方法。

[0206] 項 2. (5) 被塗物上に、ベース塗料 (X) を塗装してベース塗膜を形成する工程、

(6) 工程 (5) で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体 (Y) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、

(7) 工程 (6) で形成される光輝性塗膜上に、黒色透明塗料 (W) を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程、

(8) 工程 (7) で形成される黒色透明塗膜上に、クリヤー塗料 (Z) を塗装してクリヤー塗膜を形成する工程、

(9) 工程 (5) ~ (8) で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜、未硬化の黒色透明塗膜及び未硬化のクリヤー塗膜を加熱することによって、これら 4 つの塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜の形成方法であって、

光輝性顔料分散体 (Y) が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) を含有し、

黒色透明塗料 (W) が黒色顔料 (P) を含有する複層塗膜形成方法。

[0207] 項 3. (10) 被塗物上に、ベース塗料 (X) を塗装してベース塗膜を形成する工程、

(11) 工程 (10) で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体 (Y) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、

(12) 工程 (11) で形成される光輝性塗膜上に、クリヤー塗料 (Z) を塗装してクリヤー塗膜を形成し加熱する工程、

(13) 工程 (12) で形成される塗膜上に、黒色透明塗料 (W) を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程、

(14) 工程 (13) で形成される黒色透明塗膜上に、クリヤー塗料 (Z) を塗装してクリヤー塗膜を形成し加熱する工程、

を含む複層塗膜の形成方法であって、

光輝性顔料分散体 (Y) が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) を含有し、

黒色透明塗料（W）が黒色顔料（P）を含有する複層塗膜形成方法。

- [0208] 項4. 得られた複層塗膜は、
XYZ表色系における明度であるY5値が40～1500であり、
Y5値を、XYZ表色系における明度であるY45値で除した、 $Y5/Y45$ 値が40～300であり、
XYZ表色系における明度であるY110値が0.15～1.5である項1～3のいずれか1項に記載の複層塗膜形成方法。
- [0209] 項5. 得られた複層塗膜は、
XYZ表色系における明度であるY5値が40～1500であり、
Y5値を、XYZ表色系における明度であるY45値で除した、 $Y5/Y45$ 値が40～300であり、
XYZ表色系における明度であるY110値が0.15～1.5であり、
粒子感を表すHG値が5～50である項1～3のいずれか1項に記載の複層塗膜形成方法。
- [0210] 項6. ベース塗料（X）はアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、又はウレタン樹脂である基体樹脂と、基体樹脂を架橋硬化させる架橋剤であって、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、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、ヒドラジド基含有化合物、又はセミカルバジド基含有化合物である架橋剤とを含む項1～5のいずれか1項に記載の複層塗膜形成方法。
- [0211] 項7. ベース塗料（X）における基体樹脂及び架橋剤の割合は、基体樹脂が60～90質量%、架橋剤が10～40質量%である項6に記載の複層塗膜形成方法。
- [0212] 項8. 黒色顔料（A）が複合金属酸化物顔料、黒色酸化鉄顔料、黒色酸化チタン顔料、ペリレンブラック顔料、又はカーボンブラック顔料を含む項1～7のいずれか1項に記載の複層塗膜形成方法。
- [0213] 項9. 蒸着金属フレーク顔料（B）が蒸着アルミニウムフレーク顔料又は

蒸着クロムフレーク顔料を含む項 1～8 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜形成方法。

[0214] 項 10. 粘性調整剤 (C) が、鋳物系粘性調整剤、ポリアクリル酸系粘性調整剤、又はセルロース系粘性調整剤を含む項 1～9 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜形成方法。

[0215] 項 11. 光輝性塗膜が、乾燥膜厚として 0.02～6.5 μm である項 1～10 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜形成方法。

[0216] 項 12. 光輝性顔料分散体 (Y) における黒色顔料 (A) 及び蒸着金属フレーク顔料 (B) の含有量が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) の合計量 100 質量部を基準として、それぞれ、黒色顔料 (A) が 0.01～20 質量部であり、蒸着金属フレーク顔料 (B) が 0.01～10 質量部である項 1～11 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜形成方法。

[0217] 項 13. 光輝性顔料分散体 (Y) における粘性調整剤 (C) の含有量が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) の合計量 100 質量部を基準として、0.1～30 質量部である項 1～12 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜形成方法。

[0218] 項 14. 光輝性顔料分散体 (Y) が表面調整剤をさらに含む項 1～12 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜形成方法。

[0219] 項 15. 光輝性顔料分散体 (Y) における表面調整剤の含有量が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) の合計量 100 質量部を基準として、0.1～10 質量部である項 14 に記載の複層塗膜形成方法。

[0220] 項 16. 光輝性顔料分散体 (Y) の B 型粘度計の粘度が、温度 20℃、ローター回転速度 60 rpm の条件において、60～1500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内である項 1～15 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜形成方法。

[0221] 項 17. ベース塗料 (X) から形成されたベース塗膜と、前記ベース塗膜上に形成された、光輝性顔料分散体 (X) から形成された

光輝性塗膜と、

前記光輝性塗膜上に形成された、クリアー塗料（Z）から形成されたクリアー塗膜とを備えた複層塗膜であって、

光輝性顔料分散体（Y）が、水、黒色顔料（A）、蒸着金属フレーク顔料（B）及び粘性調整剤（C）を含有する複層塗膜。

[0222] 項 18. 前記ベース塗膜、前記光輝性塗膜及び前記クリアー塗膜は同時に硬化されたものである項 17 に記載の複層塗膜。

[0223] 項 19. 前記光輝性塗膜と黒色透明塗膜の間に、黒色顔料（P）を含有する黒色透明塗料（W）から形成された黒色透明塗膜をさらに備える項 17 に記載の複層塗膜。

[0224] 項 20. 前記ベース塗膜、前記光輝性塗膜、前記クリアー塗膜及び黒色透明塗膜は同時に硬化されたものである項 19 に記載の複層塗膜。

[0225] 項 21. クリアー塗膜上に、黒色顔料（P）を含有する黒色透明塗料（W）から形成された黒色透明塗膜と、
前記黒色透明塗膜上に、クリアー塗料（Z）から形成されたクリアー塗膜とをさらに備える項 17 に記載の複層塗膜。

[0226] 項 22. 得られた複層塗膜は、
XYZ 表色系における明度である Y5 値が 40～1500 であり、
Y5 値を、XYZ 表色系における明度である Y45 値で除した、 $Y5/Y45$ 値が 40～300 であり、
XYZ 表色系における明度である Y110 値が 0.15～1.5 である項 17～21 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜。

[0227] 項 23. 得られた複層塗膜は、
XYZ 表色系における明度である Y5 値が 40～1500 であり、
Y5 値を、XYZ 表色系における明度である Y45 値で除した、 $Y5/Y45$ 値が 40～300 であり、
XYZ 表色系における明度である Y110 値が 0.15～1.5 であり、
粒子感を表す HG 値が 5～50 である項 17～21 のいずれか 1 項に記載

の複層塗膜。

- [0228] 項 24. ベース塗料 (X) はアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、又はウレタン樹脂である基体樹脂と、基体樹脂を架橋硬化させる架橋剤であって、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、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、ヒドラジド基含有化合物、又はセミカルバジド基含有化合物である架橋剤とを含む項 17~23 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜。
- [0229] 項 25. ベース塗料 (X) における基体樹脂及び架橋剤の割合は、基体樹脂が 60~90 質量%、架橋剤が 10~40 質量%である項 24 に記載の複層塗膜。
- [0230] 項 26. 黒色顔料 (A) が複合金属酸化物顔料、黒色酸化鉄顔料、黒色酸化チタン顔料、ペリレンブラック顔料、又はカーボンブラック顔料を含む項 17~25 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜。
- [0231] 項 27. 蒸着金属フレーク顔料 (B) が蒸着アルミニウムフレーク顔料又は蒸着クロムフレーク顔料を含む項 17~26 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜。
- [0232] 項 28. 粘性調整剤 (C) が、鋳物系粘性調整剤、ポリアクリル酸系粘性調整剤、又はセルロース系粘性調整剤を含む項 17~27 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜。
- [0233] 項 29. 光輝性塗膜が、乾燥膜厚として 0.02~6.5 μm である項 17~28 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜。
- [0234] 項 30. 光輝性顔料分散体 (Y) における黒色顔料 (A) 及び蒸着金属フレーク顔料 (B) の配合比率が、固形分で、蒸着金属フレーク顔料 (B) 1 質量部に対して黒色顔料 (A) が 0.1~10 質量部である項 17~29 のいずれか 1 項に記載の複層塗膜。
- [0235] 項 31. 光輝性顔料分散体 (Y) の固形分を基準として、蒸着金属フレーク顔料 (B) を 0.2~50 質量部含有する項 17~30 のいずれか 1 項に

記載の複層塗膜。

- [0236] 項32. 光輝性顔料分散体(Y)が表面調整剤をさらに含む項17312のいずれか1項に記載の複層塗膜。

実施例

- [0237] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものである。

[0238] アクリル樹脂の製造

製造例1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に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%の水酸基含有アクリル樹脂(1)溶液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂(1)は酸価が47mg KOH/g、水酸基価が72mg KOH/gであった。

[0239] 光輝性顔料分散体(Y)の製造

製造例2

蒸留水 73. 7質量部、「Raven 5000」(商品名、BIRLA CARBON社製、カーボンブラック、一次粒子径: 11nm) 1. 3部、アクリル樹脂(1) 2. 1部(固形分)、「Hydroshine WS-3001」(商品名、水性用蒸着アルミニウムフレイク顔料、Eck a

r t 社製、固形分：10%、内部溶剤：イソプロパノール、平均粒子径D50：13 μ m、厚さ：0.05 μ m、表面がシリカ処理されている) 5部(固形分で0.5部)、「Acrysol ASE-60」(ポリアクリル酸系粘性調整剤、ダウケミカル社製、固形分：28%) 3質量部(固形分で0.8質量部)、表面調整剤「BYK348」(商品名、BYK社製、シリコン系表面調整剤、接触角：13°、動的表面張力：63.9mN/m、静的表面張力：22.2mN/m、ラメラ長：7.45mm、不揮発分：100質量%) 1.1部(固形分)、ジメチルエタノールアミン 0.18質量部を配合して攪拌混合し、光輝性顔料分散体(Y-1)を調製した。

[0240] 製造例3~28

表1-1及び表1-2に記載の配合とする以外は全て製造例2と同様にして光輝性顔料分散体(Y-2)~(Y-27)を得た。得られた各光輝性顔料分散体の組成を、粘度(B60値)も併せて表1-1及び表1-2に示した。

[0241] 表中の原材料の詳細は以下の通りである。

「Hydroshine WS-3004」商品名：水性用蒸着アルミニウムフレーク顔料、Eckart社製、固形分：10%、内部溶剤：イソプロパノール、平均粒子径D50：13 μ m、厚さ：0.05 μ m、表面がシリカ処理されている。

「Metalure Liquid Black」商品名：水性用蒸着クロムフレーク顔料、Eckart社製、固形分：10%、内部溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテル、平均粒子径D50：14 μ m、厚さ：0.02 μ m。

「アルペースト EMR-B5690」商品名：ノンリーフィングアルミ、東洋アルミニウム社製、平均粒子径D50：8.5 μ m、厚さ：0.1 μ m、表面がシリカ処理されている。

「アルペースト EMR-B6360」商品名：ノンリーフィングアルミ、東洋アルミニウム社製、平均粒子径D50：10.3 μ m、厚さ：0.19

μm、表面がシリカ処理されている。

「レオクリスタ」商品名：セルローズ系粘性調整剤 セルローズナノファイバーゲル、第一工業製薬社製、固形分2%。

[0242] [表1]

表 1-1 表中の蒸留水以外の数値は固形分を表す

製造例 N o.		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
光輝性顔料分散体 (Y) 名		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10	Y-11	Y-12	Y-13	Y-14
水	蒸留水	73.7	73.2	76.0	33.0	65.0	45.0	79.0	32.0	53.0	74.0	91.0	73.7	14.5	93.0
黒色顔料 (A)	Raven5000	1.3	1.3	0.8	3.1	1.9	3.0	1.0	3.8	2.5	0.6	0.13	1.3	4.8	
蒸着金属フレーク顔料 (B)	WS-3001	0.5			1.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
	WS-3004		0.5												
	Liquid Black			1.1				0.5							
顔料 (B) 以外の金属フレーク顔料	B5690					0.5									
	B6360						1.0							1.9	
粘性調整剤 (C)	ASE60	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.9		0.8	0.8
	レオクリスタ												0.5		
表面調整剤	BYK348	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0
樹脂	アクリル樹脂(1)	2.1	2.1	1.4	5.3	3.2	5.1	1.7	6.4	4.3	1.1	0.2	2.1	8.1	
(A) / (B)		2.50	2.50	0.75	2.50	2.50	2.50	1.31	7.50	5.00	1.25	0.25	2.50	2.50	
塗料粘度B60 /mPa·s		310	342	224	242	402	314	316	258	622	380	368	310	442	350

[0243] [表2]

表 1-2 表中の蒸留水以外の数値は固形分を表す

製造例 N o.		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
光輝性顔料分散体 (Y) 名		Y-15	Y-16	Y-17	Y-18	Y-19	Y-20	Y-21	Y-22	Y-23	Y-24	Y-25	Y-26	Y-27
水	蒸留水	74.3	73.8	76.4	34.6	65.9	46.5	79.5	33.9	54.3	74.3	91.1	74.3	14.5
黒色顔料 (A)	Raven5000	0.6	0.6	0.4	1.6	0.9	1.5	0.5	1.9	1.3	0.3	0.06	0.6	2.4
蒸着金属フレーク顔料 (B)	WS-3001	0.5			1.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	WS-3004		0.5											
	Liquid Black			1.1				0.5						
顔料 (B) 以外の金属フレーク顔料	B5690					0.5								
	B6360						1.0							1.9
粘性調整剤 (C)	ASE60	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.9		0.8
	レオクリスタ												0.5	
表面調整剤	BYK348	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0
樹脂	アクリル樹脂(1)	38.1	37.9	39.4	19.1	34.0	24.5	40.8	18.5	28.4	38.0	46.3	38.0	8.8
(A) / (B)		1.3	1.3	0.8	2.5	2.5	2.5	1.3	7.5	5.0	1.3	0.3	2.5	1.3
塗料粘度B60 /mPa·s		262	320	208	218	380	292	298	240	600	362	350	292	424

[0244] 被塗物の作製

被塗物 1

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：関西ペイント社製、エポキシ樹脂ポリアミン系カチオン樹脂に架橋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、被塗物1とした。

[0245] 被塗物 2

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：関西ペイント社製、エポキシ樹脂ポリアミン系カチオン樹脂に架

橋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 $20\mu\text{m}$ になるように電着塗装し、 170°C で20分加熱して架橋硬化させ、電着塗膜を形成せしめた。

得られた上記鋼板の電着塗面に、「TP-65 No. 8110」(商品名:関西ペイント社製、ポリエステル樹脂系溶剤系中塗り塗料、得られる塗膜のL*値:20)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 $20\mu\text{m}$ になるように静電塗装し、 140°C で30分加熱して架橋硬化させ、中塗り塗膜を形成せしめ被塗物2とした。

[0246] 試験板の作成

実施例1

被塗物1上に、ベース塗料(X-1)「WP-522H N-2.0」(商品名、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂系水性中塗り塗料、得られる塗膜のL*値:20)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 $20\mu\text{m}$ になるように静電塗装し、3分間放置し、ベース塗膜を形成した。

[0247] さらに該ベース塗膜上に、前述のように作成した光輝性顔料分散体(Y-1)を、表1に記載の塗料粘度に調整し、ABB社製ロボットベルを用いて、ブース温度 23°C 、湿度68%の条件で、乾燥塗膜として、 $1.5\mu\text{m}$ となるように塗装した。3分間放置し、その後、 80°C にて3分間プレヒートし、光輝性塗膜を形成した。

[0248] 次に、この光輝性塗膜上に、クリア塗料(Z-1)「KINO6510」(商品名、関西ペイント株式会社製、水酸基/イソシアネート基硬化型アクリル樹脂・ウレタン樹脂系2液型有機溶剤型塗料)をABB社製ロボットベルを用いて、ブース温度 23°C 、湿度68%の条件で乾燥塗膜として、 $35\mu\text{m}$ となるように塗装しクリア塗膜を形成した。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°C 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。

[0249] ここで、表2に記載した乾燥塗膜の膜厚は、下記式から算出した。以下の実施例についても同様である。

$$x = s c / s g / S * 10000$$

x : 膜厚 [μm]

s c : 塗着固形分 [g]

s g : 塗膜比重 [g/cm^3]

S : 塗着固形分の評価面積 [cm^2]

[0250] 実施例 2 ~ 17、19、比較例 1 ~ 3

表 2 に記載の被塗物、塗料及び膜厚とする以外は全て実施例 1 と同様にして試験板を得た。

[0251] なお、表中のベース塗料 (X-2) ~ (X-4)、光輝性顔料分散体 (Y-28)、クリヤー塗料 (Z-2) ~ (Z-3) は以下の通りである。

(X-2) : 「WP-522H N-5.0」 (商品名、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂系水性中塗り塗料、得られる塗膜の L* 値 : 50)。

(X-3) : 「WP-522H N-8.0」 (商品名、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂系水性中塗り塗料、得られる塗膜の L* 値 : 80)。

(X-4) : 「WBC-713T エナメルクリヤー」 (商品名、関西ペイント社製、アクリル-メラミン樹脂系自動車用水性上塗ベースコート塗料、無色透明色)

(Y-28) : 「WBC-713T 1G3」 (商品名、関西ペイント社製、アクリル-メラミン樹脂系自動車用水性上塗ベースコート塗料、ガンメタリック色)

(Z-2) : 上記 (Z-1) に含まれる樹脂固形分 100 質量部に対して「Iriodin 121 RUTILE LUSTRE SATIN」 (商品名、メルク社製、酸化チタン被覆マイカ顔料) を固形分で 0.2 部添加した塗料。

(Z-3) : 「TC-69」 (商品名 : 関西ペイント株式会社、水酸基含有樹脂/メラミン樹脂系 1 液型有機溶剤型塗料)。

[0252] 実施例 18

被塗物 1 に、ベース塗料 (X-1) を回転霧化型の静電塗装機を用いて硬

化塗膜に基づいて膜厚が20 μmになるように塗装し、3分間静置して、ベース塗膜を形成せしめた。

[0253] さらに該ベース塗膜上に、前述のように作成した光輝性顔料分散体（Y-1）を、表2に記載の塗料粘度に調整し、ABB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、1.5 μm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。

[0254] 次いで、この光輝性塗膜上に、第1クリアーとしてクリアー塗料（Z-3）「TC-69」（関西ペイント社製、商品名、水酸基含有樹脂／メラミン樹脂系1液型有機溶剤型塗料）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化塗膜として35 μmとなるように塗装し、7分間放置し、140℃で30分間焼き付け乾燥させ第1クリアー塗膜を得た。

[0255] 次いで、該第1クリアー塗膜上に、第2クリアーとしてクリアー塗料（Z-1）を、回転霧化型の静電塗装機を用い、硬化塗膜として35 μmとなるように塗装し、7分間放置し、140℃で30分間焼き付け乾燥させ、試験板を得た。

[0256] [表3]

表2

	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
複層塗膜名	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11
被塗物名	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ベース塗料（X）	X-1	X-2	X-3	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
光輝性顔料分散体（Y）	Y-1	Y-1	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9
（Y）の膜厚μm	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	3.0	2.0	2.9	1.4	3.1	2.3
クリア塗料（Z）	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
最上層クリア塗料	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
Y5値	232	242	240	179	86	91	95	67	120	48	83
Y45値	1.6	1.6	1.6	1.5	1.8	1.6	1.2	0.7	1.3	0.7	1.0
Y110値	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Y5/Y45値	148.8	154.4	155.0	122.4	48.3	57.5	78.9	98.9	92.0	68.3	87.5
HG値	30.2	29.0	28.1	31.0	15.8	33.9	26.7	24.0	29.2	16.3	31.1

[0257]

[表4]

表2 (続き)

	実施例									比較例		
	12	13	14	15	16	17	18	19	1	2	3	
複層塗膜名	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	
被塗物名	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	
ベース塗料 (X)	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-4	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	
光輝性顔料分散体 (Y)	Y-10	Y-11	Y-12	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-13	Y-14	Y-28	
(Y)の膜厚 μm	1.5	0.7	0.7	0.7	6.0	1.5	1.5	1.5	4.3	0.7	15.0	
クリア塗料 (Z)	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-3	Z-2	Z-1	Z-1	Z-1	
最上層クリア塗料	なし	なし	なし	なし	なし	なし	Z-1	なし	なし	なし	なし	
Y5値	214	663	262	180	82	228	245	222	32	1600	80	
Y45値	1.6	8.3	1.5	1.5	1.7	1.6	1.6	1.6	0.7	8.3	2.0	
Y110値	0.3	1.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.1	1.3	0.5	
Y5/Y45値	130.5	79.5	174.8	120.0	48.3	146.2	157.1	138.8	47.6	192.8	40.0	
HG値	32.0	35.9	28.0	33.0	35.0	30.2	29.0	32.0	10.5	35.0	75.8	

[0258] 実施例 20

被塗物 1 上に、ベース塗料 (X-1) 「WP-522H N-2.0」 (商品名、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂系水性中塗り塗料、得られる塗膜のL*値: 20) を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 20 μm になるように静電塗装し、3分間放置し、その後、80°Cにて3分間プレヒートし、ベース塗膜を形成した。

[0259] さらに該ベース塗膜上に、前述のように作成した光輝性顔料分散体 (Y-15) を、表3に記載の塗料粘度に調整し、ABB社製ロボットベルを用いて、ブース温度 23°C、湿度 68%の条件で、乾燥塗膜として、1.1 μm となるように塗装した。3分間放置し、光輝性塗膜を形成した。

[0260] 次いで、該光輝性塗膜上に、黒色透明塗料 (W-1) (ベース塗料 (X-4) に、該エナメルクリアー中の樹脂固形分 100質量部に対して「Raven 5000」を固形分で 0.2部添加した塗料) を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚 15 μm になるように静電塗装し、3分間放置後、80°Cで3分間プレヒートし、黒色透明塗膜を形成した。

[0261] 次いで、該黒色透明塗膜上に、クリアー塗料 (Z-1) を、ABB社製ロボットベルを用いて、ブース温度 23°C、湿度 68%の条件で乾燥塗膜として、35 μm となるように塗装しクリア塗膜を形成した。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°C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。

[0262] 実施例 21～36、38、比較例 4～6

表 3 に記載の被塗物、膜厚及び塗料とする以外は全て実施例 20 と同様に
して試験板を得た。

[0263] なお、表中の黒色透明塗料 (W-2) は以下の通りである。

(W-2) : (Z-3) の樹脂固形分 100 質量部に対して「Raven 5
000」を固形分で 0.1 部添加した塗料。

[0264] 実施例 37

被塗物 1 に、ベース塗料 (X-1) を回転霧化型の静電塗装機を用いて硬
化塗膜に基づいて膜厚が 20 μm になるように塗装し、3 分間静置後、80
 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間プレヒートして、ベース塗膜を形成せしめた。

[0265] さらに該ベース塗膜上に、前述のように作成した光輝性顔料分散体 (Y-
15) を、表 3 に記載の塗料粘度に調整し、ABB 社製ロボットベルを用い
て、ブース温度 23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 68% の条件で、乾燥塗膜として、1.1 μm
となるように塗装した。3 分間放置し、光輝性塗膜を形成した。

[0266] 次いで、該光輝性塗膜上に、黒色透明塗料 (W-1) を回転霧化型のベル
型塗装機を用いて、硬化膜厚 15 μm になるように静電塗装し、3 分間放置
後、80 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間プレヒートし、黒色透明塗膜を形成した。

[0267] 次いで該黒色透明塗膜上に、第 1 クリヤーとしてクリヤー塗料 (Z-3)
を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化塗膜として 35 μm となるよう
に塗装し、7 分間放置し、140 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間焼き付け乾燥させ第 1 クリヤ
ー塗膜を得た。

[0268] 次いで、該第 1 クリヤー塗膜上に、第 2 クリヤーとしてクリヤー塗料 (Z-
1) を、回転霧化型の静電塗装機を用い、硬化塗膜として 35 μm となる
ように塗装し、7 分間放置し、140 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間焼き付け乾燥させ、試験
板を得た。

[0269]

[表5]

表3

	実施例										
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
複層塗膜名	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11
被塗物名	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ベース塗料 (X)	X-1	X-2	X-3	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
光輝性顔料分散体 (Y)	Y-15	Y-15	Y-15	Y-16	Y-17	Y-18	Y-19	Y-20	Y-21	Y-22	Y-23
(Y)の膜厚/ μm	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	2.0	1.4	1.9	1.1	1.9	1.5
黒色透明塗料 (W)	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
クイヤ塗料 (Z)	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
最上層クイヤ塗料	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
Y5値	162	172	171	157	80	87	92	65	110	126	150
Y45値	0.6	0.6	0.6	0.6	1.9	1.7	1.3	0.7	1.1	0.8	0.7
Y110値	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4
Y5/Y45値	269.7	286.0	284.3	261.3	42.2	50.9	70.4	93.3	100.3	156.0	214.4
HG値	25.8	25.6	25.7	26.7	14.8	29.1	20.7	18.6	25.4	8.1	12.6

[0270] [表6]

表3 (続き)

	実施例								比較例		
	31	32	33	34	35	36	37	38	4	5	6
複層塗膜名	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	2-19	2-20	2-21	2-22
被塗物名	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
ベース塗料 (X)	X-1	X-1	X-1	X-1	X-4	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
光輝性顔料分散体 (Y)	Y-24	Y-25	Y-15	Y-15	Y-15	Y-15	Y-15	Y-15	Y-27	Y-14	Y-28
(Y)の膜厚/ μm	1.1	0.7	0.5	4.3	1.1	1.1	1.1	1.1	2.8	0.7	15.0
黒色透明塗料 (W)	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-2	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
クイヤ塗料 (Z)	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-3	Z-2	Z-1	Z-1	Z-1
最上層クイヤ塗料	なし	なし	なし	なし	なし	なし	Z-1	なし	なし	なし	なし
Y5値	204	214	157	80	160	162	171	159	25	1510	71
Y45値	1.4	3.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	5.5	1.8
Y110値	0.4	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	1.5	0.4
Y5/Y45値	144.6	57.6	261.0	133.0	267.2	269.7	284.3	265.5	42.2	273.1	39.2
HG値	13.4	24.3	28.4	31.0	31.3	25.8	25.8	28.9	7.6	30.1	70.1

[0271] 実施例 3 9

被塗物 1 に、ベース塗料 (X-1) を回転霧化型の静電塗装機を用いて硬化塗膜に基づいて膜厚が 20 μm になるように塗装し、3 分間静置して、ベース塗膜を形成せしめた。

[0272] さらに該ベース塗膜上に、前述のように作成した光輝性顔料分散体 (Y-15) を、表 4 に記載の塗料粘度に調整し、ABB 社製ロボットベルを用いて、ブース温度 23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 68% の条件で、乾燥塗膜として、1.1 μm となるように塗装した。3 分間放置し、その後、80 $^{\circ}\text{C}$ にて 3 分間プレヒートし、光輝性塗膜を形成した。

[0273] 次に、該光輝性塗膜上に、クイヤ塗料 (Z-1) を、回転霧化型の静電塗装機を用い、硬化塗膜として 35 μm となるように塗装し、7 分間放置

し、140℃で30分間焼き付け乾燥させた。

[0274] 次いで、該クリアー塗膜上に、黒色透明塗料(W-1)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚15μmになるように静電塗装し、3分間放置後、80℃で3分間プレヒートし、黒色透明塗膜を形成した。

[0275] 次いで、該黒色透明塗膜上に、クリアー塗料(Z-1)をABB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ア塗膜を形成した。塗装後、室温にて7分間放置した後に、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。

[0276] 実施例40～55、57、比較例7～9

表4に記載の被塗物、膜厚及び塗料とする以外は全て実施例39と同様にして試験板を得た。

[0277] 実施例56

被塗物1に、ベース塗料(X-1)を回転霧化型の静電塗装機を用いて硬化塗膜に基づいて膜厚が20μmになるように塗装し、3分間静置して、ベース塗膜を形成せしめた。

[0278] さらに該ベース塗膜上に、前述のように作成した光輝性顔料分散体(Y-15)を、表4に記載の塗料粘度に調整し、ABB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、1.1μm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。

[0279] 次いで、該光輝性塗膜上に、クリアー塗料(Z-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用い、硬化塗膜として35μmとなるように塗装し、7分間放置し、140℃で30分間焼き付け乾燥させた。

[0280] 次いで、該クリアー塗膜上に、黒色透明塗料(W-1)を回転霧化型のベル型塗装機を用いて、硬化膜厚15μmになるように静電塗装し、3分間放置後、80℃で3分間プレヒートし、黒色透明塗膜を形成した。

[0281] 次いで、クリアー塗料(Z-3)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、

硬化塗膜として35 μmとなるように塗装し、7分間放置し、140℃で30分間焼き付け乾燥させ第1クリアー塗膜を得た。

[0282] 次いで、該クリアー塗膜上に、クリアー塗料（Z-1）を、回転霧化型の静電塗装機を用い、硬化塗膜として35 μmとなるように塗装し、7分間放置し、140℃で30分間焼き付け乾燥させ、試験板を得た。

[0283] [表7]

表4

	実施例										
	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
複層塗膜名	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11
被塗物名	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ベース塗料 (X)	X-1	X-2	X-3	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
光輝性顔料分散体 (Y)	Y-15	Y-15	Y-15	Y-16	Y-17	Y-18	Y-19	Y-20	Y-21	Y-22	Y-23
(Y)の膜厚/μm	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	2.0	1.4	1.9	1.1	1.9	1.5
クリア塗料 (Z)	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
黒色透明塗料 (W)	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
クリア塗料 (Z)	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
最上層クリア塗料	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
Y5値	177	186	184	172	94	100	107	79	123	141	164
Y45値	0.7	0.6	0.6	0.7	2.2	2.0	1.5	0.9	1.2	0.9	0.8
Y110値	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4
Y5/Y45値	269.6	285.9	284.2	261.3	42.1	50.9	70.3	93.3	100.2	156.0	214.3
HG値	25.3	25.1	25.2	26.3	14.5	28.9	20.6	18.6	25.2	7.6	12.2

[0284] [表8]

表4 (続き)

	実施例								比較例		
	50	51	52	53	54	55	56	57	7	8	9
複層塗膜名	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	3-17	3-18	3-19	3-21	3-22	3-23
被塗物名	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
ベース塗料 (X)	X-1	X-1	X-1	X-1	X-4	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
光輝性顔料分散体 (Y)	Y-24	Y-25	Y-15	Y-15	Y-15	Y-15	Y-15	Y-15	Y-27	Y-14	Y-28
(Y)の膜厚/μm	1.1	0.7	0.5	4.3	1.1	1.1	1.1	1.1	2.8	0.7	15.0
クリア塗料 (Z)	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1
黒色透明塗料 (W)	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1	W-2	W-1	W-1	W-1	W-1	W-1
クリア塗料 (Z)	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-3	Z-2	Z-1	Z-1	Z-1
最上層クリア塗料	なし	なし	なし	なし	なし	なし	Z-1	なし	なし	なし	なし
Y5値	217	229	170	95	174	177	184	174	38	1511	86
Y45値	1.5	4.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.9	5.7	2.2
Y110値	0.4	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	1.7	0.4
Y5/Y45値	144.6	57.5	260.9	133.0	267.1	269.6	284.3	265.4	42.2	95.8	39.2
HG値	13.1	24.1	28.3	31.0	30.8	25.3	25.4	28.6	7.5	30.0	70.0

[0285] 塗膜評価

上記のようにして得られた各試験板について塗膜を評価し、表2～4にその結果を示した。

[0286] Y5値

Y5値とは、XYZ表色系における明度を指し、多角度分光光度計（「G

CMS-4」、商品名、村上色彩技術研究所社製)を使用して、測定対象面に垂直な軸に対し45°の角度から測定光を塗膜面に照射し、正反射角から測定光の方向に5°の角度で受光した光について測定したY値である。Y5値が大きいほど塗膜のハイライトが明るいことを意味する。

[0287] Y45値

Y45値とは、XYZ表色系における明度を指し、多角度分光光度計(「GCMS-4」、商品名、村上色彩技術研究所社製)を使用して、測定対象面に垂直な軸に対し45°の角度から測定光を塗膜面に照射し、正反射角から測定光の方向に45°の角度で受光した光について測定したY値である。Y45値が大きいほど塗膜のフェースが明るいことを意味する。

[0288] Y110値

Y110値とは、XYZ表色系における明度を指し、多角度分光光度計(「GCMS-4」、商品名、村上色彩技術研究所社製)を使用して、測定対象面に垂直な軸に対し45°の角度から測定光を塗膜面に照射し、正反射角から測定光の方向に110°の角度で受光した光について測定したY値である。Y110値が大きいほど塗膜のシェードが明るいことを意味する。

[0289] HG値

HG値は、Highlight Graininess値の略称である。HG値は、塗膜面を微視的に観察した場合におけるマイクロ光輝感の尺度の一つであり、ハイライトにおける粒子感を表す指標である。HG値は、次のようにして、算出される。まず、塗膜面を、光の入射角15度/受光角0度にてCCDカメラで撮影し、得られたデジタル画像データ(2次元の輝度分布データ)を2次元フーリエ変換処理して、パワースペクトル画像を得る。次に、このパワースペクトル画像から、粒子感に対応する空間周波数領域のみを抽出して得られた計測パラメータを、更に0~100の数値を取り、且つ粒子感との間に直線的な関係が保たれるように変換した値が、HG値である。HG値は、光輝性顔料の粒子感が全くないものを0とし、光輝性顔料の粒子感が最も大きいものを100とした値である。

[0290] 以上、本発明の実施形態および実施例について具体的に説明したが、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づき各種の変形が可能である。

[0291] 例えば、上述の実施形態および実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値などを用いてもよい。

[0292] また、上述の実施形態の構成、方法、工程、形状、材料および数値などは、本発明の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] (1) 被塗物上に、ベース塗料 (X) を塗装してベース塗膜を形成する工程、
- (2) 工程 (1) で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体 (Y) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、
- (3) 工程 (2) で形成される光輝性塗膜上に、クリヤー塗料 (Z) を塗装してクリヤー塗膜を形成する工程、
- (4) 工程 (1) ~ (3) で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜及び未硬化のクリヤー塗膜を加熱することによって、これら3つの塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜の形成方法であって、

光輝性顔料分散体 (Y) が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) を含有する複層塗膜形成方法。

- [請求項2] (5) 被塗物上に、ベース塗料 (X) を塗装してベース塗膜を形成する工程、
- (6) 工程 (5) で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体 (Y) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、
- (7) 工程 (6) で形成される光輝性塗膜上に、黒色透明塗料 (W) を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程、
- (8) 工程 (7) で形成される黒色透明塗膜上に、クリヤー塗料 (Z) を塗装してクリヤー塗膜を形成する工程、
- (9) 工程 (5) ~ (8) で形成された未硬化のベース塗膜、未硬化の光輝性塗膜、未硬化の黒色透明塗膜及び未硬化のクリヤー塗膜を加熱することによって、これら4つの塗膜を同時に硬化させる工程、を含む複層塗膜の形成方法であって、

光輝性顔料分散体 (Y) が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) を含有し、

黒色透明塗料 (W) が黒色顔料 (P) を含有する複層塗膜形成方法

- 。
- [請求項3] (10) 被塗物上に、ベース塗料 (X) を塗装してベース塗膜を形成する工程、
- (11) 工程 (10) で形成されるベース塗膜上に、光輝性顔料分散体 (Y) を塗装して光輝性塗膜を形成する工程、
- (12) 工程 (11) で形成される光輝性塗膜上に、クリアー塗料 (Z) を塗装してクリアー塗膜を形成し加熱する工程、
- (13) 工程 (12) で形成される塗膜上に、黒色透明塗料 (W) を塗装して黒色透明塗膜を形成する工程、
- (14) 工程 (13) で形成される黒色透明塗膜上に、クリアー塗料 (Z) を塗装してクリアー塗膜を形成し加熱する工程、
- を含む複層塗膜の形成方法であって、
- 光輝性顔料分散体 (Y) が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク顔料 (B) 及び粘性調整剤 (C) を含有し、
- 黒色透明塗料 (W) が黒色顔料 (P) を含有する複層塗膜形成方法
- 。
- [請求項4] 得られた複層塗膜は、
- XYZ表色系における明度であるY5値が40～1500であり、
- Y5値を、XYZ表色系における明度であるY45値で除した、 $Y5/Y45$ 値が40～300であり、
- XYZ表色系における明度であるY110値が0.15～1.5であり、
- 粒子感を表すHG値が5～50である請求項1～3のいずれか1項に記載の複層塗膜形成方法。
- [請求項5] 光輝性塗膜が、乾燥膜厚として0.02～6.5 μm である請求項1～4のいずれか1項に記載の複層塗膜形成方法。
- [請求項6] 光輝性顔料分散体 (Y) における黒色顔料 (A) 及び蒸着金属フレーク顔料 (B) の含有量が、水、黒色顔料 (A)、蒸着金属フレーク

顔料（B）及び粘性調整剤（C）の合計量100質量部を基準として、それぞれ、黒色顔料（A）が0.01～20質量部であり、蒸着金属フレーク顔料（B）が0.01～10質量部である請求項1～5のいずれか1項に記載の複層塗膜形成方法。

[請求項7]

光輝性顔料分散体（Y）のB型粘度計の粘度が、温度20℃、ローター回転速度60rpmの条件において、60～1500mPa・sの範囲内である請求項1～6のいずれか1項に記載の複層塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B05D1/36 (2006.01) i, B05D5/06 (2006.01) i, C09D5/29 (2006.01) n,
C09D7/40 (2018.01) n, C09D201/00 (2006.01) n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B05D1/00-7/26, C09D5/29, C09D7/40, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-19146 A (MAZDA MOTOR CORPORATION) 26 January 2017, claims 1, 5-7, paragraphs [0006], [0010]-[0032], [0036]-[0037], [0063]-[0065] & US 2018/0193878 A1 (claims 1, 5, 7, paragraphs [0006], [0010]-[0038], [0054]-[0056], [0082]-[0084]) & WO 2017/006529 A1 & EP 3320984 A1 & CA 2990551 A1 & CN 107847964 A	1, 4-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 31 October 2018 (31.10.2018)	Date of mailing of the international search report 27 November 2018 (27.11.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-82290 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 19 March 2003, claims 1, 7, paragraphs [0003], [0019]-[0022], [0037]-[0044], [0053]-[0058] (Family: none)	1-2, 4-7
Y	JP 2016-107427 A (MAZDA MOTOR CORPORATION) 20 June 2016, claims 1, 3-8, paragraphs [0004], [0027], [0030]-[0040], fig. 5 & US 2017/0218206 A1 (claims 1, 3, 5-6, 8, paragraphs [0004], [0027], [0037]-[0046]) & WO 2016/088294 A1	2, 4-7
A	JP 2006-297183 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 02 November 2006, entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2017/111112 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 29 June 2017, entire text & CN 108367312 A	1-7
A	JP 2005-137952 A (NIPPON YUSHI BASF COATINGS KK) 02 June 2005, entire text (Family: none)	1-7
A	US 2011/0195180 A1 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11 August 2011, whole document & WO 2010/030971 A2	1-7
A	US 4719132 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 12 January 1988, whole document (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B05D1/36(2006.01)i, B05D5/06(2006.01)i, C09D5/29(2006.01)n, C09D7/40(2018.01)n, C09D201/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B05D1/00-7/26, C09D5/29, C09D7/40, C09D201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2017-19146 A (マツダ株式会社) 2017.01.26, 請求項1, 5-7, [0006], [0010] - [0032], [0036] - [0037], [0063] - [0065] & US 2018/0193878 A1(claim1, 5, 7, [0006], [0010]-[0038], [0054]-[0056], [0082]-[0084]) & WO 2017/006529 A1 & EP 3320984 A1 & CA 2990551 A1 & CN 107847964 A	1, 4-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 31.10.2018	国際調査報告の発送日 27.11.2018
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 伊藤 寿美 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4 S	4143
--	---	-----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-82290 A (日本ペイント株式会社) 2003.03.19, 請求項1, 7, [0003], [0019] - [0022], [0037] - [0044], [0053] - [0058] (ファミリーなし)	1-2, 4-7
Y	JP 2016-107427 A (マツダ株式会社) 2016.06.20, 請求項1, 3-8, [0004], [0027], [0030] - [0040], 図5 & US 2017/0218206 A1 (claim1, 3, 5-6, 8, [0004], [0027], [0037]-[0046]) & WO 2016/088294 A1	2, 4-7
A	JP 2006-297183 A (日本ペイント株式会社) 2006.11.02, 文献全体 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2017/111112 A1 (関西ペイント株式会社) 2017.06.29, 文献全体 & CN 108367312 A	1-7
A	JP 2005-137952 A (日本油脂BASFコーティングス株式会社) 2005.06.02, 文献全体 (ファミリーなし)	1-7
A	US 2011/0195180 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2011.08.11, whole document & WO 2010/030971 A2	1-7
A	US 4719132 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 1988.01.12, whole document (ファミリーなし)	1-7