

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/004386 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 133/02 (2006.01) *C09D 161/28* (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) *C09D 167/00* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025156
- (22) 国際出願日: 2019年6月25日(25.06.2019)
- (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 2018-122348 2018年6月27日(27.06.2018) JP
- (71) 出願人: 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社 (NIPPON PAINT AUTOMOTIVE COATINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 関根 一基(SEKINE, Kazuki); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 藤本 宏美(FUJIMOTO, Hiromi); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 松嶋 美佳(MATSUSHIMA, Mika); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 大隣 雅俊(OHTONARI, Masatoshi); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 齊藤 さやか(SAITO, Sayaka); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 岡田 拓磨(OKADA, Takuma); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 中元 円理(NAKAMOTO, Mari); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 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,

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

(54) 発明の名称: 水性塗料組成物および水性塗料組成物の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an aqueous coating composition which is suppressed in viscosity change even in cases where the amount of a solvent contained in the aqueous coating composition is reduced due to changes in the coating environment, and which is capable of forming a coating film that has excellent coating film appearance. The present invention provides an aqueous coating composition which contains an acrylic resin dispersion (A) and a melamine resin (B), and which is configured such that: the acrylic resin dispersion (A) has a core/shell structure; the acrylic resin dispersion (A) is a dispersion of a solution polymerization product of a core part preparation monomer (a-1) and a shell part preparation monomer (a-2); the shell part preparation monomer (a-2) contains an acid group-containing polymerizable monomer; the mass ratio of the core part to the shell part of the acrylic resin dispersion (A), namely (core part)/(shell part) is within the range from 30/70 to 70/30; the shell part of the acrylic resin dispersion (A) has acid groups; the neutralization rate of the acid groups in the shell part is 50% or more; the weight average molecular weight of the acrylic resin dispersion (A) is within the range from 10,000 to 70,000; the core part preparation monomer (a-1) has an acid value of 10 mgKOH/g or less; the shell part preparation monomer (a-2) has an acid value of from 10 mgKOH/g to 70 mgKOH/g (inclusive); the whole monomer mixture that contains the core part preparation monomer (a-1) and the shell part preparation monomer (a-2) has an acid value of from 10 mgKOH/g to 30 mgKOH/g (inclusive); the acrylic resin dispersion (A) has a glass transition temperature within the range from -10 ° C to 60 ° C; and the melamine resin (B) contains a hydrophobic melamine resin.

WO 2020/004386 A1

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, 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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、塗装環境の変動により水性塗料組成物に含まれる溶媒量が減少した場合であっても、粘度変化が少なく、かつ、優れた塗膜外観を有する塗膜を形成することができる、水性塗料組成物を提供することを目的とする。本発明は、アクリル樹脂ディスパージョン(A)およびメラミン樹脂(B)を含む水性塗料組成物であって、上記アクリル樹脂ディスパージョン(A)は、コア・シェル構造を有し、上記アクリル樹脂ディスパージョン(A)は、コア部調製モノマー(a-1)およびシェル部調製モノマー(a-2)の溶液重合物のディスパージョン化物であり、上記シェル部調製モノマー(a-2)は酸基含有重合性モノマーを含み、上記アクリル樹脂ディスパージョン(A)のコア部およびシェル部の質量比は、コア部/シェル部=30/70~70/30の範囲内であり、上記アクリル樹脂ディスパージョン(A)のシェル部は酸基を有し、シェル部の酸基の中和率は50%以上であり、上記アクリル樹脂ディスパージョン(A)の重量平均分子量は、10,000~70,000の範囲内であり、上記コア部調製モノマー(a-1)は、酸価が10mg KOH/g以下であり、上記シェル部調製モノマー(a-2)は、酸価が10mg KOH/g以上70mg KOH/g以下であり、コア部調製モノマー(a-1)およびシェル部調製モノマー(a-2)を含む全モノマー混合物は、酸価が10mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であり、上記アクリル樹脂ディスパージョン(A)のガラス転移温度は、-10~60℃の範囲内であり、上記メラミン樹脂(B)は疎水性メラミン樹脂を含む、水性塗料組成物を提供する。

明 細 書

発明の名称：水性塗料組成物および水性塗料組成物の製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、水性塗料組成物および水性塗料組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 水性塗料組成物は水系溶媒を含む塗料組成物である。このような水性塗料組成物は一般に、塗装における温度、湿度などといった塗装環境変化によって、溶媒の揮発速度が影響を受ける傾向がある。そして溶媒の揮発速度が変化することによって、塗装によって形成される塗膜の外観および／または塗膜物性もまた変化することがある。

[0003] このような塗装環境の変化に対応するための1例として、例えば、水性塗料組成物に含まれる溶媒の量を調節することによって、溶媒の揮発速度を調整する方法がある。例えば特開2008-302274号公報（特許文献1）には、塗装環境に応じて塗装NV（不揮発分）を決定する方法が記載されている。この特許文献1に記載されるように、水性塗料組成物の塗装においては、温度および湿度といった塗装環境に応じて、水性塗料組成物の溶媒量などを調節して、塗料組成物の粘度などのパラメータの調節が行われることが多い。しかしながらこのようなパラメータの調節は煩雑である。

[0004] 水性塗料組成物の塗装において、塗装環境の影響を低減する他の手段として、増粘剤の使用が挙げられる。例えば特開2006-70095号公報（特許文献2）には、（I）希釈剤及び（II）ベース塗料を含んでなる多液型的水性塗料組成物であって、希釈剤（I）が、増粘剤（A）及び水を含有し、ベース塗料（II）が、樹脂成分（B）、増粘剤（C）及び水を含有し、増粘剤（A）及び増粘剤（C）が、無機系増粘剤とポリアクリル酸系増粘剤、ウレタン会合型増粘剤とポリアクリル酸系増粘剤、ウレタン会合型増粘剤と無機系増粘剤の組み合わせから選ばれることを特徴とする水性塗料組成物が記載されている（請求項1）。一方で、増粘剤を用いて粘度を調製する手法

においては、塗料組成物の粘度を高めることは可能である一方で、低粘度の塗料組成物を設計することは困難である。

- [0005] ところで、塗料組成物の塗装においては、第1塗料組成物を塗装した後、硬化させることなく第2塗料組成物を塗装し、その後に2種類の塗膜を同時に硬化させることによって、塗装工程を短縮することができるウェットオンウェットと呼ばれる塗装方法がある。しかしながら、第1塗料組成物および第2塗料組成物をウェットオンウェット塗装する場合は、未硬化の2種類の塗膜の層間において塗料組成物が混じり合い（混層）、塗膜外観が悪化するという不具合が生じることがあるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2008-302274号公報
特許文献2：特開2006-70095号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 水性塗料組成物の塗装において、得られる塗膜の外観を損なうことなく、塗装環境の影響を低減する手段が求められている。本発明は上記課題を解決するものであり、その目的とするところは、塗装環境の変動により水性塗料組成物に含まれる溶媒量が減少した場合であっても、粘度変化が少なく、かつ、優れた塗膜外観を有する塗膜を形成することができる、水性塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するため、本発明は下記態様を提供する。

[1]

アクリル樹脂ディスパージョン（A）およびメラミン樹脂（B）を含む水性塗料組成物であって、

上記アクリル樹脂ディスパージョン（A）は、コア・シェル構造を有し、

上記アクリル樹脂ディスパーション (A) は、コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) の溶液重合物のディスパーション化物であり、上記シェル部調製モノマー (a-2) は酸基含有重合性モノマーを含み、

上記アクリル樹脂ディスパーション (A) のコア部およびシェル部の質量比は、コア部/シェル部=30/70~70/30の範囲内であり、

上記アクリル樹脂ディスパーション (A) のシェル部は酸基を有し、シェル部の酸基の中和率は50%以上であり、

上記アクリル樹脂ディスパーション (A) の重量平均分子量は、10,000~70,000の範囲内であり、

上記コア部調製モノマー (a-1) は、酸価が10mg KOH/g以下であり、上記シェル部調製モノマー (a-2) は、酸価が10mg KOH/g以上70mg KOH/g以下であり、

上記コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) を含む全モノマー混合物は、酸価が10mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であり、

上記アクリル樹脂ディスパーション (A) のガラス転移温度は、-10~60℃の範囲内であり、および

上記メラミン樹脂 (B) は疎水性メラミン樹脂を含む、水性塗料組成物。

[2]

上記コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) を含む全モノマー混合物は、水酸基価が50mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であり、

上記コア部調製モノマー (a-1) は、水酸基価が50mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であり、

上記シェル部調製モノマー (a-2) は、水酸基価が50mg KOH/g以上150mg KOH/g以下である、

上記水性塗料組成物。

[3]

さらに、ポリエステル樹脂ディスパーションおよびポリウレタン樹脂ディスパーションからなる群から選択される1種またはそれ以上を含む、上記水性塗料組成物。

[4]

上記塗料組成物の乾燥塗膜の粘度において、乾燥塗膜中の固形分量が60質量%である粘度 $\eta 1$ および乾燥塗膜中の固形分量が90質量%である粘度 $\eta 2$ が、下記条件：

$$1 \leq \eta 2 / \eta 1 \leq 10$$

を満たし、

上記粘度 $\eta 1$ および $\eta 2$ は、温度23℃および剪断速度0.1 sec⁻¹で測定した粘度である、

上記水性塗料組成物。

[5]

コア・シェル構造を有するアクリル樹脂ディスパーション(A)およびメラミン樹脂(B)を含む水性塗料組成物の製造方法であって、

上記アクリル樹脂ディスパーション(A)は、下記工程

コア部調製モノマー(a-1)を溶液重合して、アクリル樹脂ディスパーションのコア部を形成する工程、

得られたコア部の存在下で、酸基含有重合性モノマーを含むシェル部調製モノマー(a-2)を溶液重合して、アクリル樹脂ディスパーションのシェル部を形成する工程、

得られた溶液重合物を脱溶剤し、塩基化合物で中和して水性媒体中に分散させる工程、

により製造され、

上記アクリル樹脂ディスパーション(A)のコア部およびシェル部の質量比は、コア部/シェル部=30/70~70/30の範囲内であり、

上記アクリル樹脂ディスパーション（A）のシェル部は酸基を有し、シェル部の酸基の中和率は50%以上であり、

上記アクリル樹脂ディスパーション（A）の重量平均分子量は、10,000～70,000の範囲内であり、

上記コア部調製モノマー（a-1）は、酸価が10mg KOH/g以下であり、上記シェル部調製モノマー（a-2）は、酸価が10mg KOH/g以上70mg KOH/g以下であり、

上記コア部調製モノマー（a-1）およびシェル部調製モノマー（a-2）を含む全モノマー混合物は、酸価が10mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であり、

上記アクリル樹脂ディスパーション（A）のガラス転移温度は、-10～60℃の範囲内であり、および

上記メラミン樹脂（B）は疎水性メラミン樹脂を含む、水性塗料組成物の製造方法。

[6]

被塗物表面に対して、第1水性ベース塗料組成物を塗装して未硬化の第1水性ベース塗膜を得る工程（1）、上記未硬化の第1水性ベース塗膜上に、第2水性ベース塗料組成物を塗装して未硬化の第2水性ベース塗膜を形成する工程（2）、上記未硬化の第2水性ベース塗膜上に、クリアー塗料組成物を塗装して未硬化のクリアー塗膜を形成する工程（3）、および、上記工程（1）～（3）で得られた未硬化の第1水性ベース塗膜、未硬化の第2水性ベース塗膜および未硬化のクリアー塗膜を、一度に加熱硬化して複層塗膜を形成する工程（4）を含む複層塗膜形成方法であって、

上記第1水性ベース塗料組成物が上記水性塗料組成物である、複層塗膜形成方法。

発明の効果

[0009] 上記水性塗料組成物は、塗料組成物中に含まれる溶媒量が減少した場合であっても粘度変化が少ないという特徴を有する。このため、溶媒量が低減さ

れた状態であっても、塗装作業性が大きく変化することなく、塗装を行うことができる利点がある。上記水性塗料組成物は、温度および／または湿度が異なる様々な塗装環境下においても、良好な塗装作業性を発揮することができる利点がある。

発明を実施するための形態

[0010] 上記水性塗料組成物は、アクリル樹脂ディスパーション（A）およびメラミン樹脂（B）を含む。以下、各成分について詳述する。

[0011] アクリル樹脂ディスパーション（A）

上記水性塗料組成物は、アクリル樹脂ディスパーション（A）を含む。上記アクリル樹脂ディスパーション（A）は、コア・シェル構造を有すること、および、モノマー混合物の溶液重合物のディスパーション化物であること、を特徴とする。

[0012] 上記アクリル樹脂ディスパーション（A）は、

コア部調製モノマー（a-1）を溶液重合して、アクリル樹脂ディスパーションのコア部を形成する工程、

得られたコア部の存在下で、酸基含有重合性モノマーを含むシェル部調製モノマー（a-2）を溶液重合して、アクリル樹脂ディスパーションのシェル部を形成する工程、

得られた溶液重合物を脱溶剤し、塩基化合物で中和する工程、

中和された重合物と水性媒体とを混合し、水性媒体中に分散させる工程、
によって製造することができる。

[0013] 上記コア部調製モノマー（a-1）は、重合性モノマーを含むモノマー混合物である。重合性モノマーとして、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、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートまたはラウリル（メタ）アクリレートなどの、アルキルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルである、（メタ）アクリル

酸エステルモノマー；

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、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリレート、N-メチロールアクリルアミドなどの水酸基含有重合性モノマー；

ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの脂環式重合性モノマー；

スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*para*-tert-ブチルスチレン、イタコン酸エステル（例えばイタコン酸ジメチルなど）、マレイン酸エステル（例えばマレイン酸ジメチルなど）、フマル酸エステル（例えばフマル酸ジメチルなど）、酢酸ビニルなどの、芳香族基含有重合性モノマー；

（メタ）アクリル酸、2-アクリロキシエチルフタル酸、2-アクリロキシエチルコハク酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの、酸基含有重合性モノマー；

ジビニルベンゼン、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、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ブタジエン、ジビニルベンゼンなどの、分子内に2つ以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する、架橋性モノマー；

（メタ）アクリロニトリルなどの重合性ニトリルモノマー；

エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどのビニルエス

テルモノマー；

(メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジブチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジオクチル (メタ) アクリルアミド、N-モノブチル (メタ) アクリルアミド、N-モノオクチル (メタ) アクリルアミド 2, 4-ジヒドロキシ-4'-ビニルベンゾフェノン、N-(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル) メタクリルアミドなどの重合性アミドモノマー；

グリシジル (メタ) アクリレートなどの重合性グリシジルモノマー；

無水 (メタ) アクリル酸、無水マレイン酸などの、酸無水物基含有重合性モノマー；

などが挙げられる。上記コア部調製モノマー (a-1) は、上記モノマーを2種またはそれ以上を含む。

[0014] なお本明細書において、(メタ) アクリルは、アクリルおよびメタクリルの両方を意味するものとする。

[0015] 上記アクリル樹脂ディスパージョン (A) のコア部の調製において、上記酸無水物基含有重合性モノマーは、重合により得られた重合物の水酸基と反応してエステル結合を形成し、重合体に重合性基を導入することを目的とした成分である。すなわち、上記コア部の調製において、上記酸無水物基含有重合性モノマーは、コア部に酸基を導入する成分として用いられておらず、コア部に酸基を提供する成分ではない。

[0016] 上記アクリル樹脂ディスパージョン (A) のコア部の調製において、酸無水物基含有重合性モノマーを用いることによって、コア部に重合性基を導入することができる。コア部に導入された重合性基は、シェル部の重合においてシェル部およびコア部のグラフト部として機能する。シェル部およびコア部のグラフト部が形成されることによって、混層の発生を効果的に低減させることができる利点があり、より好ましい。

[0017] 上記コア部調製モノマー (a-1) は、上記 (メタ) アクリル酸エステル

モノマー、水酸基含有重合性モノマー、芳香族基含有重合性モノマー、酸基含有重合性モノマーおよび酸無水物基含有重合性モノマーからなる群から選択されるモノマーを2種またはそれ以上含むのが好ましく、上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー、水酸基含有重合性モノマー、芳香族基含有重合性モノマー、酸基含有重合性モノマーおよび酸無水物基含有重合性モノマーを含むのがより好ましい。

また、上記コア部調製モノマー（a-1）は、スチレン、n-ブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸および無水（メタ）アクリル酸からなる群から選択されるモノマーを2種またはそれ以上含むのがさらに好ましく、スチレン、n-ブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸および無水（メタ）アクリル酸を含むのが特に好ましい。

[0018] 上記コア部調製モノマー（a-1）は、酸価が10 mg KOH/g以下であるのが好ましい。コア部調製モノマー（a-1）の酸価が10 mg KOH/g以下であることによって、水性塗料組成物中に含まれる溶媒量が減少した場合における粘度変化を低減することができる利点がある。上記酸価は0~10 mg KOH/gの範囲内であるのが好ましく、0~8 mg KOH/gの範囲内であるのがより好ましい。

[0019] 上記コア部調製モノマー（a-1）は、水酸基価が50 mg KOH/g以上150 mg KOH/g以下であるのが好ましい。コア部調製モノマー（a-1）の水酸基価が上記範囲であることによって、得られる塗膜物性が良好となる利点がある。また、水酸基価が150 mg KOH/g以下であることによって、混層などの塗膜外観不良をより効果的に防ぐことができる利点がある。上記水酸基価は60 mg KOH/g以上140 mg KOH/g以下であるのがより好ましく、75 mg KOH/g以上130 mg KOH/g以下であるのがさらに好ましい。

- [0020] 本明細書において、樹脂の酸価および水酸基価は、それぞれ固形分酸価および固形分水酸基価を表し、JIS K 0070に記載された方法によって測定された値である。また、数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法による測定値をポリスチレン標準で換算した値である。
- [0021] コア部調製モノマー（a-1）を溶液重合する条件として、例えば、有機溶媒中で、重合開始剤の存在下において溶液重合させる態様が挙げられる。重合温度は70℃～200℃の範囲内であるのが好ましく、90℃～170℃の範囲内であるのがより好ましい。重合時間は0.2時間～10時間であるのが好ましく、1時間～6時間であるのがさらに好ましい。
- [0022] 溶液重合に用いる有機溶媒は、反応に悪影響を与えないものであれば特に限定されることなく、通常用いられる有機溶媒を用いることができる。有機溶媒の具体例として、例えば、ヘキサン、ヘプタン、キシレン、トルエン、シクロヘキサン、ナフサ等の炭化水素系溶媒；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、イソホロン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸オクチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのエステル系溶媒；などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。
- [0023] 重合開始剤としては、ラジカル重合において一般的に用いられるものを用いることができる。重合開始剤として、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシエチル)] プロピオンアミド}、2, 2'-ア

ゾビス {2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス [2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] およびその塩類、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] およびその塩類、2, 2'-アゾビス [2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン] およびその塩類、2, 2'-アゾビス (1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン) およびその塩類、2, 2'-アゾビス {2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン} およびその塩類、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) およびその塩類、2, 2'-アゾビス [N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] 等のアゾ化合物類；

過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；
等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。

[0024] 上記溶液重合において、必要に応じて連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤を用いることによって、得られる重合物の分子量を調製することができる。連鎖移動剤として、例えば、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化合物； α -メチルスチレンダイマー等の公知の連鎖移動剤を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。例えば、付加開裂型連鎖移動剤である α -メチルスチレンダイマーを、コア部の形成時に用いることによって、異なる組成のラジカル重合性モノマーからなるポリマー鎖同士をグラフト化することができる利点がある。

[0025] コア部の調製の好ましい態様として、例えば、コア部調製モノマー (a-

1) が水酸基含有重合性モノマーおよび酸無水物基含有重合性モノマーを含み、そして、コア部調製モノマー (a-1) のうち、酸無水物基含有重合性モノマー以外のモノマーを重合した後に、得られた重合物が有する水酸基と酸無水物基含有重合性モノマーの無水物基とを反応させて、重合物中に重合性基を導入する態様が挙げられる。これにより、コア部に、シェル重合時のグラフト部となる重合性基を導入することができる利点がある。

[0026] 次に、上記より得られたコア部の存在下で、酸基含有重合性モノマーを含むシェル部調製モノマー (a-2) を溶液重合することによって、アクリル樹脂ディスパージョンのシェル部が形成される。シェル部の形成に用いられるシェル部調製モノマー (a-2) は、上記の通り、酸基含有重合性モノマーを含む。

[0027] シェル部調製モノマー (a-2) に含まれる酸基含有重合性モノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水(メタ)アクリル酸などが挙げられる。酸基含有重合性モノマーとして、(メタ)アクリル酸、無水(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸からなる群から選択される1種またはそれ以上を用いるのが好ましい。

[0028] 上記アクリル樹脂ディスパージョン(A)のシェル部の調製において、無水(メタ)アクリル酸などの酸無水物基含有重合性モノマーは、水酸基と酸無水物基とを反応させてエステル結合を形成するためではなく、他の重合性モノマーと同様に重合性モノマーとして用いられる。そのため、シェル部の調製においては、酸無水物基含有重合性モノマーは、重合後の重合物に酸基を提供する、酸基含有重合性モノマーとして用いられる。

[0029] シェル部調製モノマー (a-2) に含まれる、酸基含有重合性モノマー以外のモノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、水酸基含有重合性モノマー、脂環式重合性モノマー、芳香族基含有重合性モノマー、架橋性モノマー、重合性ニトリルモノマー、 α -オレフィン、ビニルエステルモノマー、重合性アミドモノマーなどが挙げられる。これらのモノマ

ーとして、上記のモノマーを使用することができる。

- [0030] 上記シェル部調製モノマー (a-2) は、無水 (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸からなる群から選択される 1 種またはそれ以上である酸基含有重合性モノマーと、
上記 (メタ) アクリル酸エステルモノマー、水酸基含有重合性モノマーおよび芳香族基含有重合性モノマーからなる群から選択される 1 種またはそれ以上のモノマーと、
を含むのが好ましい。

また、上記シェル部調製モノマー (a-2) は、上記酸基含有重合性モノマーと、スチレン、n-ブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートおよび (メタ) アクリル酸からなる群から選択される 1 種またはそれ以上のモノマーとを含むのがさらに好ましく、スチレン、n-ブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートおよび (メタ) アクリル酸を含むのが特に好ましい。

- [0031] 上記シェル部調製モノマー (a-2) は、酸価が 10 mg KOH/g 以上 70 mg KOH/g 以下であるのが好ましい。シェル部調製モノマー (a-2) の酸価が上記範囲内であることによって、水性塗料組成物中に含まれる溶媒量が減少した場合における粘度変化を低減することができる利点がある。上記酸価は 10~60 mg KOH/g の範囲内であるのが好ましく、20~60 mg KOH/g の範囲内であるのがより好ましく、20~50 mg KOH/g の範囲内であるのがさらに好ましい。

- [0032] 上記シェル部調製モノマー (a-2) は、水酸基価が 50 mg KOH/g 以上 150 mg KOH/g 以下であるのが好ましい。シェル部調製モノマー (a-2) の水酸基価が上記範囲内であることによって、メラミン樹脂 (B) との良好な反応性を確保することができ、得られる塗膜において良好な物理的性能を確保することができる利点がある。上記水酸基価は 60 mg KO

H/g以上140mg KOH/g以下であるのがより好ましく、70mg KOH/g以上130mg KOH/g以下であるのがさらに好ましい。

[0033] シェル部調製モノマー (a-2) を溶液重合する条件として、例えば、有機溶媒中で、重合開始剤の存在下において溶液重合させる態様が挙げられる。重合温度は70℃~200℃の範囲内であるのが好ましく、90℃~170℃の範囲内であるのがより好ましい。重合時間は0.2時間~10時間であるのが好ましく、1時間~6時間であるのがさらに好ましい。溶液重合に用いる有機溶媒、重合開始剤、そして必要に応じて用いることができる連鎖移動剤として、上記のものを用いることができる。

[0034] 上記コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) において、コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) を含む全モノマー混合物は、酸価が10mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であるのが好ましい。全モノマー混合物の酸価が上記範囲内であることによって、形成される塗膜の良好な塗膜物性を確保することができる利点がある。

[0035] コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) を含む全モノマー混合物は、水酸基価が50mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であるのが好ましい。全モノマー混合物の水酸基価が上記範囲内であることによって、形成される塗膜の良好な塗膜物性を確保することができる利点がある。

[0036] 上記手順によって、コア・シェル構造を有する溶液重合物を得ることができる。こうして得られた溶液重合物を、脱溶剤後、塩基化合物で中和して水性媒体中に分散させることによって、アクリル樹脂ディスパージョン (A) を調製することができる。ディスパージョンの調製において、コア・シェル構造を有する溶液重合物のシェル部の酸基の全てまたは一部を塩基化合物で中和することによって、ディスパージョンの安定性が向上する。塩基化合物による中和は、得られた溶液重合物を脱溶剤後に塩基化合物で中和し、そして中和された溶液重合物と水性媒体とを混合して水性媒体中に分散させても

よく、また、得られた（溶液）重合体と塩基化合物を含む水性媒体とを混合して水性媒体中に分散させてもよい。

[0037] 中和に用いる塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリンなどのアミン化合物、および、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機化合物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] 塩基性化合物による、シェル部の酸基の中和率（即ち、塩基性化合物の酸基に対する当量比）は、50%以上である。中和率は60~100%であるのが好ましい。シェル部の酸基の中和率が上記範囲内であることによって、塗料組成物中に含まれる溶媒量が減少した場合であっても粘度変化が少なくなるという利点がある。

[0039] 上記アクリル樹脂ディスパーション（A）のコア部およびシェル部の質量比は、コア部/シェル部=30/70~70/30の範囲内である。上記質量比は、コア部/シェル部=35/65~65/35の範囲内であるのが好ましく、40/60~60/40の範囲内であるのがより好ましい。質量比コア部/シェル部が30/70~70/30の範囲を外れる場合は、塗料組成物中に含まれる溶媒量が減少した場合における粘度変化が大きくなるおそれがある。

[0040] また、上記アクリル樹脂ディスパーション（A）の重量平均分子量は、10,000~70,000の範囲内である。アクリル樹脂ディスパーション（A）の重量平均分子量が10,000未満である場合は、ウェットオンウ

ェット塗装において混層が生じるおそれがある。上記重量平均分子量が70,000を超える場合は、塗料組成物中に含まれる溶媒量が減少した場合における粘度変化が大きくなるおそれがある。上記重量平均分子量は、13,000~60,000の範囲内であるのが好ましく、15,000~50,000の範囲内であるのがより好ましい。

[0041] 上記アクリル樹脂ディスパーション(A)のガラス転移温度は、-10~60℃の範囲内である。上記ガラス転移温度は、-5~50℃の範囲内であるのがより好ましい。アクリル樹脂ディスパーション(A)のガラス転移温度が上記範囲内であることによって、得られる塗料組成物の粘度変化が少なく、かつ、優れた塗膜外観を有する塗膜を形成することができる水性塗料組成物を調製することができる利点がある。

[0042] アクリル樹脂ディスパーション(A)のガラス転移温度を上記範囲内に調節する手段の1例として、例えば、コア部調製モノマー(a-1)が、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンおよび*p*-*t e r t*-ブチルスチレンの1種またはそれ以上を含む例が挙げられる。この場合は、得られるアクリル樹脂ディスパーションのコア部がスチレン構造を有することとなり、これにより、アクリル樹脂ディスパーション(A)のガラス転移温度を好適に調節することができる利点がある。

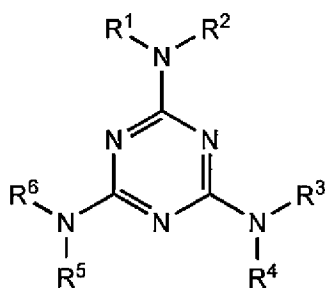
[0043] 水性塗料組成物に含まれるアクリル樹脂ディスパーション(A)の量は、樹脂固形分総量100質量部に対して、10~90質量部であるのが好ましく、15~80質量部であるのがより好ましく、20~80質量部であるのがさらに好ましい。アクリル樹脂ディスパーション(A)の量が上記範囲内であることによって、粘度変化が少なく良好な塗装作業性が発揮される利点がある。

[0044] メラミン樹脂(B)

上記水性塗料組成物は、メラミン樹脂(B)を含む。メラミン樹脂(B)は、水性塗料組成物において硬化剤として機能する成分である。メラミン樹

脂（B）は、下記式（1）で表されるように、メラミン核（トリアジン核）の周囲に3個の窒素原子を介してR⁵～R¹⁰の基が結合した構造を含むものである。上記メラミン樹脂は、一般的には、複数のメラミン核が互いに結合した多核体により構成されるものである。一方で、上記メラミン樹脂は、1個のメラミン核からなる単核体であってもよい。メラミン樹脂を構成することになるメラミン核の構造は、下記式（1）で表すことができる。

[0045] [化1]



(1)

[0046] 上記式（1）において、R¹～R⁶は、同一であっても異なってもよい、水素原子（イミノ基）、CH₂OH（メチロール基）、CH₂OR⁷、または、他のメラミン核との結合部分を表す。R⁷は、アルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基である。

[0047] メラミン樹脂は一般に、水溶性メラミン樹脂と疎水性メラミン樹脂とに大別することができる。ここで水溶性メラミン樹脂は、下記（i）～（iii）の条件を全て満たすものが該当する。

（i）メラミン樹脂の数平均分子量が1,000以下である。

（ii）上記式（1）中のR¹～R⁶において、少なくとも1つは、水素原子（イミノ基）またはCH₂OH（メチロール基）である。すなわち、平均イミノ基量および平均メチロール基量の合計量が1.0以上である。

（iii）上記式（1）中のR¹～R⁶において、R¹～R⁶がCH₂OR⁷である場合は、R⁷はメチル基である。

[0048] 上記メラミン樹脂における数平均分子量は、GPCで測定される値である。

[0049] 疎水性メラミン樹脂は、上記水溶性メラミン樹脂以外のメラミン樹脂である。すなわち、下記 (iv) ~ (vi) の条件のいずれかを満たすものが該当することとなる。

(iv) メラミン樹脂の数平均分子量が1,000を超える。

(v) 平均イミノ基量および平均メチロール基量の合計量が1.0以下である。

(vi) 上記式(1)中の $R^1 \sim R^6$ において、 $R^1 \sim R^6$ のうち2またはそれ以上が CH_2OR^7 であり、 R^7 は炭素数1~4のアルキル基であり、但し $R^1 \sim R^6$ を構成する R^7 の少なくとも1つが炭素数2~4のアルキル基であることを条件とする。

[0050] 上記メラミン樹脂(B)は、疎水性メラミン樹脂を含むのが好ましく、上記メラミン樹脂(B)は疎水性メラミン樹脂であるのがより好ましい。疎水性メラミン樹脂を用いることによって、ウェットオンウェット塗装における混層の発生を効果的に防ぐことができる利点がある。

[0051] 上記メラミン樹脂(B)として市販品を用いてもよい。市販品の具体例として、例えば、Allnex社製のサイメルシリーズ(商品名)、具体的には、

サイメル202、サイメル204、サイメル211、サイメル232、サイメル235、サイメル236、サイメル238、サイメル250、サイメル251、サイメル254、サイメル266、サイメル267、サイメル285(以上、メトキシ基およびブトキシ基の両方を有するメラミン樹脂)；マイコート506(三井サイテック社製、ブトキシ基を単独で有するメラミン樹脂)；および、ユーバン20N60、ユーバン20SE(三井化学社製のユーバン(商品名)シリーズ)；などが挙げられる。

これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、サイメル202、サイメル204、サイメル211、サイメル250、サ

イメル254、マイコート212がより好ましい。

[0052] 水性塗料組成物中に含まれるメラミン樹脂(B)の量は、樹脂固形分総量100質量部に対して、10~60質量部であるのが好ましく、20~50質量部であるのがより好ましい。メラミン樹脂(B)の量が上記範囲内であることによって、水性塗料組成物の良好な硬化性能を確保することができる利点がある。

[0053] 他の樹脂成分

上記水性塗料組成物は、必要に応じて他の樹脂成分を含んでもよい。他の樹脂成分として、たとえば、ポリエステル樹脂ディスパージョン、ポリウレタン樹脂ディスパージョンなどが挙げられる。

[0054] ポリエステル樹脂ディスパージョンとして、例えば、ポリエステルポリオールと呼ばれる、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリエステル樹脂のディスパージョンを好適に用いることができる。水性塗料組成物がポリエステル樹脂ディスパージョンを含むことによって、塗装作業性が向上し、得られる塗膜の外観が向上するという利点がある。このようなポリエステル樹脂は、多価アルコールと多塩基酸またはその無水物とを重縮合(エステル反応)してポリエステル樹脂を調製し、そして、得られたポリエステル樹脂と、塩基性化合物と、水性媒体とを混合・攪拌することによって、ポリエステル樹脂ディスパージョンを調製することができる。

[0055] ポリエステル樹脂の調製において用いることができる多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、水添ビスフェノールA、ヒドロキシアルキル化ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジ

オール、N，N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)ジメチルヒダントイン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカプロラクトンポリオール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス-(ヒドロキシエチル)イソシアネートなどが挙げられる。これらの多価アルコールは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] 多塩基酸またはその無水物としては、フタル酸、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水ハイミック酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、無水コハク酸、乳酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニル無水コハク酸、シクロヘキサン-1，4-ジカルボン酸、無水エンド酸などが挙げられる。これらの多塩基酸またはその無水物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] ポリエステル樹脂ディスパージョンとして、ラクトン、油脂または脂肪酸、メラミン樹脂、ウレタン樹脂などを用いて変性したポリエステル樹脂のディスパージョンを用いることもできる。例えば、油脂または脂肪酸を用いて変性したポリエステル樹脂のディスパージョンは、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、ヤシ油、コーン油、綿実油、亜麻仁油、荏の油、ケシ油、紅花油、大豆油、桐油などの油脂、またはこれらの油脂から抽出した脂肪酸を用いて、ポリエステル樹脂を変性したものである。この油脂または脂肪酸変性ポリエステル樹脂の製造においては、ポリエステル樹脂100質量部に対して、上述した油脂および/または脂肪酸を合計で30質量部程度まで加えるのが好ましい。

[0058] 上記ポリエステル樹脂ディスパージョンは、GPC測定によるポリスチレ

ン換算値で、数平均分子量が800～10000であるのが好ましく、1000～8000であるのがより好ましい。

[0059] 上記ポリエステル樹脂ディスパーションは、固形分水酸基価が20～350 mg KOH/gであるのが好ましく、30～300 mg KOH/gであるのがより好ましく、40～200 mg KOH/gであるのがさらに好ましい。

[0060] 上記水性塗料組成物がポリエステル樹脂ディスパーションを含む場合におけるポリエステル樹脂ディスパーションの含有量は、樹脂固形分総量100質量部に対して、5～60質量部の範囲内であるのが好ましく、5～50質量部の範囲内であるのがさらに好ましい。

[0061] ポリウレタン樹脂ディスパーションは、ポリオール化合物と、分子内に活性水素基と親水基を有する化合物と、有機ポリイソシアネート、必要により鎖伸長剤及び重合停止剤を用いて調製されるポリウレタン樹脂を、水中に分散させることによって調製することができる。

[0062] ポリオール化合物としては、水酸基を2つ以上含有しているものであれば特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、等のポリエーテルポリオール；アジピン酸、セバシン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸とエチレングリコール、トリ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、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコールから得られるポリエステルポリオール類；ポリカプロラクトンポリオール；ポリブタジエンポリオール；ポリカーボネートポリオール；ポリチオエーテルポリオール；等が挙げられる。上記ポリオール化合物は単独で用いてもよく、または2種類以上併用してもよい。

[0063] 分子内に活性水素基と親水基を有する化合物としては、活性水素とアニオ

ン基 {アニオン基またはアニオン形成性基 (塩基と反応してアニオン基を形成するものであり、この場合にはウレタン化反応前、途中または後に塩基で中和することによってアニオン基に変える) } を含有する化合物として公知のもの (例えば、特公昭42-24192号公報明細書および特公昭55-41607号公報明細書に記載のもの、具体例としては α , α -ジメチロールプロピオン酸、 α , α -ジメチロール酪酸など)、分子内に活性水素とカチオン基を有する化合物として公知のもの (たとえば特公昭43-9076号公報明細書に記載のもの) および分子内に活性水素とノニオン性の親水基を有する化合物として公知のもの (例えば、特公昭48-41718号公報に記載のもの、具体的には、ポリエチレングリコール、アルキルアルコールアルキレンオキシド付加物など) が挙げられる。

[0064] 有機ポリイソシアネートとしては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであれば特に限定されないが、例えば、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2, 6-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアネート) メチルシクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、2, 4-トルイレンジイソシアネート、2, 6-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5'-ナフテンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ジフェニルメチルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 6, 11-ウ

ンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4, 4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等のトリイソシアネート類等が挙げられる。また、これらのポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー（イソシアヌレート結合）で用いられてもよく、また、アミンと反応させてピウレットとして用いてもよい。更に、これらのポリイソシアネート化合物と、ポリオールを反応させたウレタン結合を有するポリイソシアネートも用いることができる。

[0065] ポリウレタン樹脂ディスパーションの調製時に必要により添加してもよい鎖伸長剤としては、活性水素基を2つ以上含有していれば特に限定されないが、例えば、低分子ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、3-メチルペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオールおよびトリメチロールプロパンなど）、ポリアミン（例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドラジン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミンなど）、水があげられる。

[0066] また、重合停止剤としては、分子内に活性水素を1個有する化合物（例えばモノアルコール、モノアミンなど）、またはモノイソシアネート化合物が挙げられる。

[0067] ポリウレタン樹脂の反応方法は、各成分を一度に反応させるワンショット法または段階的に反応させる多段法（活性水素含有化合物の一部（例えば、高分子ポリオール）とポリイソシアネートを反応させてNCO末端プレポリマーを形成したのち活性水素含有化合物の残部を反応させて製造する方法）のいずれの方法でもよい。ポリウレタン樹脂の合成反応は通常40～140℃、好ましくは60～120℃で行われる。反応を促進させるため通常のウレタン化反応に用いられるジブチルスズラウレート、オクチル酸スズ等のスズ系あるいはトリエチレンジアミン等アミン系の触媒を使用してもよい。また上記反応は、イソシアネートに不活性な有機溶剤（例えば、アセトン、ト

ルエン、ジメチルホルムアミドなど)の中で行ってもよく、反応の途中または反応後に溶媒を加えてもよい。

[0068] ポリウレタン樹脂ディスパージョンは、公知の方法（アニオン形成性基の場合は塩基で中和してアニオン基を形成する方法、カチオン形成性基の場合は4級化剤でカチオン基を形成する方法や酸で中和してカチオン基を形成する方法）で処理した後、水中に分散させることによって調製することができる。

[0069] 上記水性塗料組成物がポリウレタン樹脂ディスパージョンを含む場合におけるポリウレタン樹脂ディスパージョンの含有量は、樹脂固形分総量100質量部に対して、5～60質量部の範囲内であるのが好ましく、5～50質量部の範囲内であるのがさらに好ましい。

[0070] 他の成分

本発明における水性塗料組成物は、上記成分に加えて、必要に応じた他の成分を含んでもよい。他の成分として、例えば、顔料、造膜助剤、表面調整剤、防腐剤、防かび剤、消泡剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤などが挙げられる。

[0071] 顔料としては、特に限定されず、例えば、アゾキレート系顔料、不溶性アゾ系顔料、縮合アゾ系顔料、モノアゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ナフトール系顔料、ピラゾロン系顔料、アントラキノン系顔料、アンソラピリミジン系顔料、金属錯体顔料などの有機系着色顔料；黄鉛、黄色酸化鉄、酸化クロム、モリブデートオレンジ、ベンガラ、チタンイエロー、亜鉛華、カーボンブラック、二酸化チタン、コバルトグリーン、フタロシアニングリーン、群青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、コバルトバイオレットなどの無機系着色顔料；マイカ顔料（二酸化チタン被覆マイカ、着色マイカ、金属メッキマイカ）；グラファイト顔料、アルミナフレーク顔料、金属チタンフ

レーク、ステンレスフレーク、板状酸化鉄、フタロシアニンフレーク、金属メッキガラスフレーク、その他の着色、有色偏平顔料；酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、珪酸マグネシウム、クレー、タルク、シリカ、焼成カオリンなどの体質顔料；などを挙げることができる。

[0072] 水性塗料組成物の調製

水性塗料組成物の調製法としては特に限定されず、上述した各成分を、攪拌機などにより攪拌することによって調製することができる。水性塗料組成物中に顔料などが含まれる場合は、分散性のよいものは攪拌機により混合することができ、他の方法として、水、界面活性剤または分散剤などを含むビヒクルにサンドグラインドミルなどを用いて予め分散させたものを加えることもできる。

[0073] 上記水性塗料組成物は、その塗装方法および乾燥条件については特に限定されず、一般によく知られたものをそれぞれ適用することが可能である。また上記水性塗料組成物は種々の用途に利用可能であるが、特に常温乾燥から強制乾燥条件で優れた性能を発揮する。なお、強制乾燥とは、通常80℃程度の加熱を意味するものであるが、例えば、150℃程度までの加熱であってもよい。

[0074] 本発明の水性塗料組成物を適用する被塗物としては特に限定されず、例えば、鉄、ステンレス等及びその表面処理物等の金属基材、石膏類等のセメント基材、ポリエステル類、アクリル類等のプラスチック系基材等を挙げることができる。また、これらの基材からなる建材、構造物等の建築用各種被塗物、自動車車体、部品等の自動車工業用各種被塗物、電化製品、電子部品等の工業用分野の各種被塗物を挙げることができる。

[0075] 上記水性塗料組成物は、塗料組成物の乾燥塗膜の粘度において、乾燥塗膜中の固形分量が60質量%である粘度 η_1 および乾燥塗膜中の固形分量が90質量%である粘度 η_2 が、下記条件：

$$1 \leq \eta_2 / \eta_1 \leq 10$$

を満たす態様が好ましい。

[0076] 上記粘度 η_1 および η_2 は、温度 23℃において、回転型粘弾性測定装置を用いて測定した、剪断速度 0.1 s^{-1} における、ずりせん断粘度である。

[0077] 未硬化塗料の固形分を上げて粘度を測定する方法として、例えば、以下の方法が挙げられる。未硬化の塗膜を形成した塗装板を、例えば真空脱溶媒装置を用いて、固形分を $60 \pm 3\%$ 、および $90 \pm 3\%$ にして、回転型粘弾性測定装置を用いて、温度 23℃および剪断速度 0.1 s^{-1} で粘度を測定する。

[0078] 本明細書において、例えば「乾燥塗膜中の固形分量が 60 質量%」とは、固形分が 60 ± 3 質量%である状態を意味し、また例えば「乾燥塗膜中の固形分量が 90 質量%」とは、固形分が 90 ± 3 質量%である状態を意味する。

[0079] 本明細書において「塗料組成物の乾燥塗膜」とは、被塗物に塗料組成物を塗装した後、塗料組成物中に含まれる溶媒の少なくとも一部が蒸発した状態を意味する。

[0080] 水性塗料組成物の上記粘度 η_1 および η_2 が上記条件を満たすことは、乾燥塗膜中の固形分量が上記範囲となり塗料組成物中に含まれる溶媒量が減少した場合であっても、粘度変化が小さいことを意味する。溶媒量が減少した場合であっても粘度変化が小さいことによって、粘度が変化した場合における塗装作業性の変化を低減することができる利点がある。そしてこのような水性塗料組成物は、温度および／または湿度が異なる様々な塗装環境下においても、良好な塗装作業性を発揮することができる利点がある。

[0081] 複層塗膜の形成

上記水性塗料組成物は、例えば複層塗膜の形成において好適に用いることができる。複層塗膜の形成方法の例として、例えば下記方法が挙げられる。

被塗物表面に対して、第 1 水性ベース塗料組成物を塗装して未硬化の第 1 水性ベース塗膜を得る工程 (1)、前記未硬化の第 1 水性ベース塗膜上に、第 2 水性ベース塗料組成物を塗装して未硬化の第 2 水性ベース塗膜を形成する工程 (2)、前記未硬化の第 2 水性ベース塗膜上に、クリアー塗料組成物

を塗装して未硬化のクリアー塗膜を形成する工程（3）、および、前記工程（1）～（3）で得られた未硬化の第1水性ベース塗膜、未硬化の第2水性ベース塗膜および未硬化のクリアー塗膜を、一度に加熱硬化して複層塗膜を形成する工程（4）を含む複層塗膜形成方法。

上記複層塗膜形成方法は、塗膜が未硬化の状態ですべての工程を行う方法であり、いわゆるウェットオンウェット塗装方法である。ウェットオンウェット塗装は、焼き付け乾燥炉を省略することができるため、経済性および環境負荷の観点における利点がある。

[0082] 上記形成方法において、上記水性塗料組成物を、第1水性ベース塗料組成物として好適に用いることができる。

[0083] 第1水性ベース塗料組成物は、塗料分野において一般的に用いられている塗装方法により塗装することができる。このような塗装方法として、例えば、エアースプレー塗装による多ステージ塗装、好ましくは2ステージ塗装、または、エアースプレー塗装と回転霧化式の静電塗装機とを組み合わせた塗装などが挙げられる。第1水性ベース塗膜の膜厚は、3～40 μmの範囲内であるのが好ましい。

[0084] 第1水性ベース塗料組成物を塗装した後、第2水性ベース塗料組成物を塗装する前に、必要に応じて、乾燥またはプレヒートなどを行ってもよい。

[0085] なお、他の態様においては、第1水性ベース塗料組成物を塗装した後、得られた塗膜を加熱硬化させ、その後、硬化した第1水性ベース塗膜上に、第2水性ベース塗料組成物を塗装してもよい。

[0086] 第2水性ベース塗料組成物

上記第2水性ベース塗料組成物として、例えば、自動車車体の塗装において通常用いられる水性ベース塗料組成物を用いることができる。このような第2水性ベース塗料組成物として、例えば、水性媒体中に分散または溶解された状態で、塗膜形成樹脂、硬化剤、光輝性顔料、着色顔料や体質顔料などの顔料、各種添加剤などを含むものを挙げることができる。第2水性ベース塗料は、水性であれば形態は特に限定されず、例えば、水溶性、水分散型、

エマルションなどの形態であればよい。

[0087] 第2水性ベース塗料は、第1水性ベース塗料と同様の方法によって塗装することができる。第2水性ベース塗膜の膜厚は、3～20 μm の範囲内であるのが好ましい。第2水性ベース塗料組成物を塗装した後、クリヤー塗料組成物を塗装する前に、必要に応じて、乾燥またはプレヒートなどを行ってもよい。

[0088] なお、他の態様においては、第2水性ベース塗料組成物を塗装した後、得られた塗膜を加熱硬化させ、その後、硬化した第2水性ベース塗膜上に、クリヤー塗料組成物を塗装してもよい。

[0089] クリヤー塗料組成物

上記クリヤー塗料組成物として、例えば、自動車車体用クリヤー塗料組成物として通常用いられているものを用いることができる。このようなクリヤー塗料組成物として、例えば、媒体中に分散または溶解された状態で、塗膜形成樹脂、そして必要に応じた硬化剤およびその他の添加剤を含むものを挙げることができる。塗膜形成樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。これらはアミノ樹脂および／またはイソシアネート樹脂などの硬化剤と組み合わせる用いることができる。透明性または耐酸エッチング性などの点から、アクリル樹脂および／もしくはポリエステル樹脂とアミノ樹脂との組み合わせ、または、カルボン酸・エポキシ硬化系を有するアクリル樹脂および／もしくはポリエステル樹脂などを用いることが好ましい。

[0090] クリヤー塗料組成物の塗装は、クリヤー塗料組成物の塗装形態に従った、当業者に公知の塗装方法を用いて行うことができる。上記クリヤー塗料組成物を塗装することによって形成されるクリヤー塗膜の乾燥膜厚は、一般に10～80 μm が好ましく、20～60 μm であることがより好ましい。

[0091] クリヤー塗料組成物の塗装によって得られた未硬化のクリヤー塗膜を加熱硬化させることによって、硬化したクリヤー塗膜を形成することができる。クリヤー塗料組成物を、未硬化の第2水性ベース塗膜の上に塗装した場合は

、加熱させることによって、これらの未硬化塗膜が加熱硬化することとなる。加熱硬化温度は、硬化性および得られる複層塗膜の物性の観点から、80～180℃に設定されていることが好ましく、120～160℃に設定されていることがさらに好ましい。加熱硬化時間は、上記温度に応じて任意に設定することができる。加熱硬化条件として、例えば、加熱硬化温度120℃～160℃で10分～30分間加熱する条件などが挙げられる。

実施例

[0092] 以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例中、「部」および「%」は、ことわりのない限り、質量基準による。

[0093] 製造例1 アクリル樹脂ディスパージョン(1)の製造

調製工程1

攪拌、冷却及び加熱装置を備えた反応器に、酢酸ブチル210質量部を仕込み120℃まで加熱した。その後、スチレン(ST)73.65質量部、メチルメタクリレート(MMA)178.96質量部、n-ブチルアクリレート(BA)75.94質量部、2-エチルヘキシルアクリレート64.45質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)105.00質量部、アクリル酸(AA)2.0質量部のモノマー混合物と、酢酸ブチル45質量部中にtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサネート70質量部を溶解させた溶液とを90分かけて2系列等速滴下した。反応容器を120℃に維持したまま無水メタクリル酸10質量部を加え、2時間保持した。その後、60℃まで冷却してコアポリマー(コア部)を得た。

[0094] 調製工程2

次いで、冷却及び加熱装置を備えた反応器に酢酸ブチル210質量部を仕込み120℃まで加熱した。その後、工程1で得られたコアポリマー835.00質量部、スチレン(ST)73.65質量部、メチルメタクリレート(MMA)178.96質量部、n-ブチルアクリレート(BA)75.94質量部、2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)64.45質量

部、ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）105.00質量部、アクリル酸（AA）20.0質量部のモノマー混合物と、酢酸ブチル120質量部中にtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサネート140質量部を溶解させた溶液とを90分かけて2系列等速滴下した。

[0095] 調製工程3

反応混合物を120℃で30分間保ち、更に、酢酸ブチル80質量部中にtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサネート3質量部を溶解させた溶液を30分かけて1系列等速滴下した。更に120℃で60分間攪拌した後、混合物を70℃まで冷却して、コアシェルポリマーを合成した。得られたコアシェルポリマーの樹脂固形分は58.5質量%であり、重量平均分子量は25,000であった。コアシェルポリマーの配合、重量平均分子量、計算により求められる酸価、および水酸基価を表1に示す。

[0096] 調製工程4

続いて、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの170質量部を加えて希釈した。固形分が85質量%になるまで、得られた上記コアシェルポリマーから酢酸ブチルを減圧下で留去した。ここに、ジメチルエタノールアミン（DMEA）27.21質量部を添加した後、水を1680質量部加えて、アクリル樹脂ディスパージョン（1）を作製した。得られたアクリル樹脂ディスパージョン（1）の樹脂固形分は36.5質量%であった。

得られたディスパージョンの樹脂固形分値及び配合から求めた特数値を下記表に示す。

[0097] なお、平均粒子径は体積平均粒子径D50であり、レーザードップラー式粒度分析計（日機装社製、「マイクロトラックUPA150」）を用いて、分散体を信号レベルが適性になるようイオン交換水で希釈して測定した値である。また、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法による測定値をポリスチレン標準で換算した値である。

[0098] 製造例2～11（6～11は比較製造例） アクリル樹脂ディスパージョン（A）（2）～（11）の製造

各原料の仕込み量を表1に記載の値に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、アクリル樹脂ディスパージョン(A)(2)~(11)を製造した。

[0099] 製造例12(比較製造例) 単層型アクリル樹脂ディスパージョン(12)の製造

冷却及び加熱装置を備えた反応器に酢酸ブチル466質量部を仕込み120℃まで加熱した。その後、スチレン(ST)50.00質量部、メチルメタクリレート(MMA)298.61質量部、n-ブチルアクリレート(BA)225.01質量部、2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)155.86質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)231.98質量部、アクリル酸(AA)38.53質量部のモノマー混合物と、酢酸ブチル120質量部中にtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサネート15質量部を溶解させた溶液とを90分かけて2系列等速滴下した。

反応混合物を120℃で30分間保ち、更に、酢酸ブチル80質量部中にtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサネート3質量部を溶解させた溶液を30分かけて1系列等速滴下した。更に120℃で60分間攪拌した後、混合物を70℃まで冷却して、アクリルポリオールを合成した。得られたアクリルポリオールの樹脂固形分60質量%であり、重量平均分子量は24,000であった。アクリルポリオールの配合、重量平均分子量、計算により求められる酸価、および水酸基価を表1に示す。

続いて、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの175質量部を加えて希釈した。固形分が85質量%になるまで、得られた上記アクリルポリオールから酢酸ブチルを減圧下で留去した。ここに、ジメチルエタノールアミン47.67質量部を添加した後、水を2700質量部加えて、アクリル樹脂ディスパージョン(12)を作製した。得られた水分散体の樹脂固形分は30.0質量%であった。得られたアクリル樹脂ディスパージョンの樹脂固形分値及び配合から求めた特数値を下記表に示す。

[0100] 製造例 1 3 (比較製造例) アクリル樹脂エマルジョンの製造

反応容器に脱イオン水 633 部を加え、窒素気流中で混合攪拌しながら 80℃に昇温した。次いで、スチレン (ST) 75.65 質量部、メチルメタクリレート (MMA) 178.96 質量部、*n*-ブチルアクリレート (BA) 75.94 質量部、2-エチルヘキシルアクリレート (2-EHA) 64.45 質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 105.00 質量部、の 1 段目のモノマー混合物、アクアロン HS-10 (ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステル、第一工業製薬社製) 25.00 部、アデカリアソープ NE-20 (α -[1-[(アリロキシ)メチル] -2-(ノニルフェノキシ)エチル]- ω -ヒドロキシオキシエチレン、旭電化社製) 25.00 部、および脱イオン水 400 部からなるモノマー乳化物と、過硫酸アンモニウム 1.2 部、および脱イオン水 500 部からなる開始剤溶液とを 1.5 時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、1 時間同温度で熟成を行った。

さらに、80℃で、スチレン (ST) 53.65 質量部、メチルメタクリレート (MMA) 178.96 質量部、*n*-ブチルアクリレート (BA) 75.94 質量部、2-エチルヘキシルアクリレート (2-EHA) 64.45 質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 105.00 質量部、アクリル酸 22 質量部の 2 段目のモノマー混合物と、アクアロン HS-10 10 部および脱イオン水 250 部からなるモノマーの乳化物と、過硫酸アンモニウム 3.0 部および脱イオン水 500 部からなる開始剤溶液とを 1.5 時間に渡り併行して、反応容器に滴下した。滴下終了後、2 時間同温度で熟成を行った。

次いで、40℃まで冷却し、400メッシュフィルターで濾過した後、脱イオン水 100 部およびジメチルアミノエタノール 1.6 部を加え pH 6.5 に調整し、平均粒子径 150 nm、不揮発分 35%、固形分酸価 20 mg KOH/g、水酸基価 100 mg KOH/g のアクリル樹脂エマルジョンを得た。

[0101] 製造例 1 4 (比較製造例) 水溶性アクリル樹脂の製造

反応容器にトリプロピレングリコールメチルエーテル 23.89 部およびプロピレングリコールメチルエーテル 161.1 部を加え、窒素気流中で混合攪拌しながら 120℃ に昇温した。次いで、スチレン (ST) 100.00 質量部、メチルメタクリレート (MMA) 198.92 質量部、ブチルアクリレート (BA) 391.48 部、2-エチルヘキシルアクリレート (EHA) 13.40 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 231.98 部およびアクリル酸 64.22 部を含むモノマー混合物を作成し、そのモノマー混合物、トリプロピレングリコールメチルエーテル 100 部およびターシャールブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 20 部からなる開始剤溶液を 3 時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、0.5 時間同温度で熟成を行った。

さらに、トリプロピレングリコールメチルエーテル 50 部およびターシャールブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 3 部からなる開始剤溶液を 0.5 時間にわたり反応容器に滴下した。滴下終了後、2 時間同温度で熟成を行った。

脱溶剤装置により、固形分 85% まで溶媒を留去した後、脱イオン水 2070 部およびジメチルアミノエタノール 79.4 部を加えて水溶性アクリル樹脂溶液を得た。得られた水溶性アクリル樹脂溶液の不揮発分は 30% であり、固形分酸価 50 mg KOH/g、水酸基価 100 mg KOH/g であった。

[0102] 製造例 1 5 ポリエステル樹脂ディスパージョンの製造

攪拌機、温度計、環流冷却器および窒素導入管などを備えた通常のポリエステル系樹脂製造用反応容器に、イソフタル酸 19 部、ヘキサヒドロフタル酸無水物 36 部、トリメチロールプロパン 7 部、ネオペンチルグリコール 12 部、1,6-ヘキサジオール 26 部、触媒としてジブチル錫オキサイド 0.1 部を仕込み、150℃ から 230℃ まで 3 時間かけて昇温し、230℃ で 5 時間程度保持した。135℃ まで冷却後、無水トリメリット酸 7.7

部を加え1時間攪拌することで、固形分酸価50mg KOH/g、固形分水分酸基価45mg KOH/g、数平均分子量2500のポリエステル樹脂を得た。90℃まで冷却し、ジメチルエタノールアミン7.3部とイオン交換水225部とを加え、固形分濃度30%のポリエステル樹脂ディスパージョンを得た。

[0103] 製造例16 ポリウレタン樹脂ディスパージョンの製造

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサーおよび滴下漏斗を備えた1Lコルベン内で、ジメチロールプロピオン酸40.2重量部、トリエチルアミン30重量部およびN-メチルピロリドン312重量部を90℃において加熱溶解した。次いで、そこへ、イソホロンジイソシアネート290重量部およびポリヘキサメチレンカーボネートジオール（数平均分子量1,000）700重量部を加え、10分間攪拌した後、ジブチル錫ジラウレート1.03重量部を加えた。次に、反応系を95℃まで昇温し、その温度で1時間反応させて、ウレタンプレポリマー溶液を調製した。攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサーおよび滴下漏斗を備えた5Lコルベンに脱イオン水1757重量部およびヒドラジン水和物9.2重量部を入れ、攪拌しているところへ、前記ウレタンプレポリマー溶液を添加した。添加後、さらに30分間攪拌することにより、ポリウレタン樹脂ディスパージョンを得た。得られた樹脂ディスパージョンは、白濁した安定な水分散体であり、樹脂固形分の酸価は16.3であった。また、樹脂ディスパージョンの不揮発分は33%であった。

[0104] 製造例17 顔料分散ペーストの製造

分散剤であるDisperbyk 190（ビッケミー社製ノニオン・アニオン系分散剤）4.5部、消泡剤であるBYK-011（ビッケミー社製消泡剤）0.5部、イオン交換水22.9部、二酸化チタン72.1部を予備混合した後、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加え、室温で粒度5μm以下となるまで混合分散し、顔料分散ペーストを得た。

[0105] 実施例1 水性塗料組成物（1）の製造

上記製造例 17 より得られた顔料分散ペースト 138.7 部、上記製造例 1 より得られたアクリル樹脂ディスパージョン (1) 166.2 部、上記製造例 15 より得られたポリエステル樹脂ディスパージョン 33.3 部、上記製造例 16 より得られたポリウレタン樹脂ディスパージョン 30.3 部および硬化剤としてメラミン樹脂 (1) (サイメル 250、Allnex 社製メラミン樹脂、不揮発分 70%) 28.6 部を混合した後、粘性調整剤としてアデカノール UH814 (商品名、ADEKA 社製ウレタン会合型増粘剤) を 1 部、親水性有機溶媒としてエチレングリコールモノ 2-エチルヘキシルエーテル 5 部および 2-エチルヘキサノール 5 部を混合攪拌し、水性塗料組成物 (1) を得た。

[0106] 実施例 2 ~ 15 および比較例 1 ~ 18

アクリル樹脂ディスパージョン、ポリエステル樹脂ディスパージョン、ポリウレタン樹脂ディスパージョン、および硬化剤 (メラミン樹脂) を、下記表に記載の量で配合する以外は、実施例 1 と同様の手順で、水性塗料組成物 (2) ~ (33) を作成した。

[0107] 上記実施例、および比較例より得られた水性塗料組成物 (1) ~ (33) を用いて、下記評価試験を行った。得られた結果を下記表に示す。

[0108] 塗膜の粘度測定方法

塗膜の粘度測定は、以下の手順に従って行った。

実施例および比較例で調製した水性塗料組成物を、シンキー (THINKY) 社製真空脱溶媒装置 (ARV-310) にて、それぞれ固形分 $60 \pm 3\%$ 、および $90 \pm 3\%$ となるまで、それぞれ乾燥した。次いで、アントン・パール (Anton Paar) 社製粘度計 (MCR-301) にて、温度 23°C および剪断速度 0.1 s^{-1} で粘度を測定した。

[0109] 粘度変化率を示すパラメータとして、乾燥塗膜中の固形分量が 60 ± 3 質量%である粘度を η_1 、および乾燥塗膜中の固形分量が 90 ± 3 質量%である粘度を η_2 として、 η_2 / η_1 を評価した。評価基準としては以下の通りとした。

粘度 ($\eta 2 / \eta 1$) の評価基準

◎ : $1 \leq \eta 2 / \eta 1 \leq 5$ (固形分 60 質量%と 90 質量%の粘度差がほとんどない)

○ : $5 < \eta 2 / \eta 1 \leq 10$ (固形分 60 質量%と 90 質量%の粘度差がややある)

△ : $10 < \eta 2 / \eta 1 \leq 15$ (固形分 60 質量%と 90 質量%の粘度差がある)

× : $15 < \eta 2 / \eta 1$ (固形分 60 質量%と 90 質量%の粘度差が非常にある)

[0110] 塗膜外観評価複層塗膜の形成

リン酸亜鉛処理したダル鋼板に、パワーニクス 150 (商品名、日本ペイント社製カチオン電着塗料) を、乾燥塗膜が $20 \mu\text{m}$ となるように電着塗装し、 160°C で 30 分の加熱硬化後冷却して、硬化電着塗膜を形成した。

得られた電着塗膜に、上記水性塗料組成物 (1) ~ (33) のいずれかを、回転霧化式静電塗装装置にて乾燥膜厚が $20 \mu\text{m}$ となるように塗装し、ついで第 2 水性ベース塗料組成物として、アクアレックス AR-2100NH-700 (商品名、日本ペイント社製水性メタリックベース塗料) を回転霧化式静電塗装装置にて乾燥膜厚が $10 \mu\text{m}$ となるように塗装し、 80°C で 3 分プレヒートを行った。

なお、水性塗料組成物は、温度 15°C 、湿度 80% のウェット条件で塗装し、次いで、第 2 ベース塗料組成物を 23°C 、60% の条件で塗装する工程と、水性塗料組成物を温度 30°C 、湿度 50% のドライ条件で塗装し、次いで第 2 ベース塗料組成物を 23°C 、60% の条件で塗装する工程の 2 つの異なる条件で塗装した。また、水性塗料組成物と第 2 ベース塗料組成物との塗装の間に 6 分間のインターバルを置いた。

さらに、その塗板にクリヤー塗料組成物として、PU エクセル O-2100 (商品名、日本ペイント社製、2 液クリヤー塗料) を回転霧化式静電塗装

装置にて乾燥膜厚が $35\mu\text{m}$ となるように塗装した後、 140°C で30分間の加熱硬化を行い、水性塗料組成物(1)の塗装条件が異なる2種類の複層塗膜試験片を得た。

[0111] なお、上記水性塗料組成物(1)～(33)、第2水性ベース塗料組成物およびクリアー塗料は、下記条件で希釈した。

[0112] ・水性塗料組成物(1)～(33)

希釈溶媒：イオン交換水

40秒／NO. 4フォードカップ／ 20°C

[0113] ・第2水性ベース塗料組成物

希釈溶媒：イオン交換水

45秒／NO. 4フォードカップ／ 20°C

[0114] ・クリアー塗料組成物

希釈溶媒：EEP（エトキシエチルプロピオネート）／S-150（エクソン社製芳香族系炭化水素溶剤）＝1／1（質量比）の混合溶剤

30秒／NO. 4フォードカップ／ 20°C

[0115] 塗膜外観の評価方法、および評価基準

得られた複層塗膜の仕上がり外観について、ウエーブスキャン DO1（BYK Gardner社製）を用いて、SW（測定波長： $300\sim 1,200\mu\text{m}$ ）を測定することにより評価を行った。ウェット条件で塗装した塗膜外観SW（WET）とドライ条件で塗装した塗膜外観SW（DRY）の外観差を評価基準として用いた。

塗膜外観評価基準

◎： $\text{SW}(\text{DRY}) - \text{SW}(\text{WET}) \leq 2$ （ウェット条件とドライ条件の外観差がほとんどない）

○： $2 < \text{SW}(\text{DRY}) - \text{SW}(\text{WET}) \leq 5$ （ウェット条件とドライ条件の外観差がややあるが問題ないレベル）

△： $5 < \text{SW}(\text{DRY}) - \text{SW}(\text{WET}) \leq 10$ （ウェット条件とドライ条件の外観差が大きい）

× : $10 < SW(DRY) - SW(WET)$ (ウェット条件とドライ条件の外観差が非常に大きい)

[0116] 混層性 (フリップフロップ性) 評価

ウェット条件にて作成された複層塗膜の混層性について、フリップフロップ性を用いて評価した。混層性の良い複層塗膜とは第2ベース塗料に含まれるアルミフレークの配向が基盤上に塗布された上記水性塗料組成物上にきれいに並びフリップフロップ性が強い。混層性の悪い複層塗膜は第2ベース塗料に含まれるアルミフレークの配向が基盤上に塗布された上記水性塗料組成物上にランダムに並び、フリップフロップ性がない。

フリップフロップ性はX-Rite MA6811 (エクスライト社製) を用いて、 15° (正面)、 110° (シェード) のL値を測定した。この差が大きい程、フリップフロップ性が良好である事を示す。

混層性 (フリップフロップ性) 評価基準

◎ : $100 \leq L \text{値}(15^\circ) - L \text{値}(110^\circ)$ (正面とシェードとでL値の差が大きく、フリップフロップ性が強い。)

○ : $90 \leq L \text{値}(15^\circ) - L \text{値}(110^\circ) < 100$ (正面とシェードとでL値の差がやや大きく、フリップフロップ性がやや強い。)

△ : $80 \leq L \text{値}(15^\circ) - L \text{値}(110^\circ) < 90$ (混層が発生し、フリップフロップ性が弱い。)

× : $L \text{値}(15^\circ) - L \text{値}(110^\circ) < 80$ (混層が激しく発生し、フリップフロップ性がない。)

[0117]

[表1]

		アクリル樹脂ディスパージョン (A)						
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
全体	ST	129.29	116.29	152.16	119.29	281.05	152.16	129.29
	MMA	357.92	357.92	139.64	289.92	332.67	139.64	357.92
	nBA	151.88	151.88	189.66	141.88	118.59	189.66	151.88
	EHA	128.91	128.91	264.54	126.91	10.00	264.54	128.91
	HEMA	210.00	210.00	232.00	300.00	232.00	232.00	210.00
	AA	22.00	35.00	22.00	22.00	25.69	22.00	22.00
コア	ST	73.65	73.65	87.08	90.91	92.03	139.33	75.65
	MMA	178.96	178.96	69.82	202.94	99.80	111.71	178.96
	nBA	75.94	75.94	94.83	99.31	35.58	151.73	65.94
	EHA	64.45	64.45	132.27	88.84	3.00	211.63	64.45
	HEMA	105.00	105.00	116.00	210.00	69.60	185.60	105.00
	AA	2.00	2.00	0.00	8.00	0.00	0.00	10.00
	無水メタクリル酸	10	10	10	10	10	10	10
	開始剤量	70.0	70.0	50.0	70.0	100.0	70.0	70.0
シェル	ST	55.65	42.65	65.08	28.39	189.03	12.83	53.65
	MMA	178.96	178.96	69.82	86.98	232.87	27.93	178.96
	nBA	75.94	75.94	94.83	42.56	83.01	37.93	85.94
	EHA	64.45	64.45	132.27	38.07	7.00	52.91	64.45
	HEMA	105.00	105.00	116.00	90.00	162.40	46.40	105.00
	AA	20.00	33.00	22.00	14.00	25.69	22.00	12.00
	開始剤量	14.0	14.0	14.0	14.0	20.0	14.0	14.0
DMEA	27.21	34.64	27.21	27.21	31.78	27.21	27.21	
コアwt%	50%	50%	50%	70%	30%	80%	50%	
全E/M-酸価	17	27	17	17	20	17	17	
コア酸価	3	3	0	9	0	0	16	
シェル酸価	31	51	34	36	29	86	19	
分子量	25000	25600	40000	23400	15000	23000	26200	
Tg	30	30	-10	25	60	30	25	
水酸基価	91	91	100	129	100	100	91	
中和率	100%	80%	100%	100%	100%	100%	100%	
N V(%)	36.5	36.3	36.7	36.1	36.2	36.1	36.5	
粒子径 (nm)	90	80	100	110	90	80	120	

[0118]

[表2]

		アクリル樹脂ディスパージョン (A)					アクリル樹脂エマルジョン	水溶性アクリル樹脂
		(8)	(9)	(10)	(11)	(12)		
全体	ST	141.29	129.29	323.00	129.29	50.00	129.29	100.00
	MMA	357.92	357.92	347.00	357.92	298.61	357.92	198.92
	nBA	151.88	151.88	66.00	151.88	225.01	151.88	391.48
	EHA	128.91	128.91	10.00	128.91	155.86	128.91	13.40
	HEMA	210.00	210.00	232.00	210.00	231.98	210.00	231.98
	AA	10.00	22.00	22.00	22.00	38.53	22.00	64.22
コア	ST	75.65	73.65	172.50	73.65	0.00	75.65	0.00
	MMA	178.96	178.96	173.50	178.96	0.00	178.96	0.00
	nBA	75.94	75.94	33.00	75.94	0.00	75.94	0.00
	EHA	64.45	64.45	5.00	64.45	0.00	64.45	0.00
	HEMA	105.00	105.00	116.00	105.00	0.00	105.00	0.00
	AA	0.00	2.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00
	無水メタクリル酸 開始剤量	10	10	10	10	0	0	0
シェル	ST	65.65	55.65	150.50	55.65	50.00	53.65	100.00
	MMA	178.96	178.96	173.50	178.96	298.61	178.96	198.92
	nBA	75.94	75.94	33.00	75.94	225.01	75.94	391.48
	EHA	64.45	64.45	5.00	64.45	155.86	64.45	13.40
	HEMA	105.00	105.00	116.00	105.00	231.98	105.00	231.98
	AA	10.00	20.00	22.00	20.00	38.53	22.00	64.22
	開始剤量	14.0	10.0	14.0	14.0	25.0	1.5	20.0
DMEA	12.37	27.21	27.21	10.89	47.67	27.21	79.45	
コアwt%	50%	50%	50%	50%	0%	50%	0%	
全モノマー酸価	8	17	17	17	30	17	50	
コア酸価	0	3	0	3	0	0	0	
シェル酸価	16	31	34	31	30	34	50	
分子量	27300	80000	25200	25700	24000	>100,000	30000	
Tg	25	25	70	25	0	25	10	
水酸基価	91	91	100	91	100	91	100	
中和率	100%	100%	100%	40%	100%	100%	100%	
NV (%)	36.4	36.2	36.8	36.1	30.0	35.0	30.0	
粒子径 (nm)	180	130	100	170	190	150	-	

[0119]

[表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
塗料No.	1	2	3	4	5	6	7
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(1)	60					80	
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(2)		60					80
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(3)			60				
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(4)				60			
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(5)					60		
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(6)							
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(7)							
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(8)							
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(9)							
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(10)							
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(11)							
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(12)							
アクリル樹脂エマルジョン							
水溶性アクリル樹脂							
メラミン樹脂(1)	20	20	20	20	20	20	20
メラミン樹脂(2)							
メラミン樹脂(3)							
ポリエステル樹脂ディスパージョン	10	10	10	10	10		
ポリウレタン樹脂ディスパージョン	10	10	10	10	10		
η_2 / η_1	◎	◎	○	○	○	◎	◎
混濁性(L値(15°)—L値(110°))	◎	○	◎	◎	◎	◎	○
塗膜外観(SW(DRY)—SW(WET))	◎	◎	○	○	○	◎	○

[0120]

[表4]

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
塗料No.	8	9	10	11	12	13	14	15
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(1)				70	40	70	50	60
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(2)								
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(3)	80							
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(4)		80						
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(5)			80					
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(6)								
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(7)								
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(8)								
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(9)								
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(10)								
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(11)								
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(12)								
アクリル樹脂エマルション								
水溶性アクリル樹脂								
メラミン樹脂(1)	20	20	20	10	40	30	50	
メラミン樹脂(2)								20
メラミン樹脂(3)								
ポリエステル樹脂ディスパージョン				10	10			10
ポリウレタン樹脂ディスパージョン				10	10			10
η_2 / η_1	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
混層性(L値(15°)—L値(110°))	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
塗膜外観(SW(DRY)—SW(WET))	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎

[0121]

[表5]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
塗料No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(1)			60						
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(2)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(3)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(4)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(5)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(6)					60				
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(7)						60			
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(8)							60		
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(9)								60	
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(10)									60
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(11)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(12)				60					
アクリル樹脂エマルジョン	60								
水溶性アクリル樹脂		60							
メラミン樹脂(1)	20	20		20	20	20	20	20	20
メラミン樹脂(2)									
メラミン樹脂(3)			20						
ポリエステル樹脂ディスパージョン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ポリウレタン樹脂ディスパージョン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
η_2 / η_1	×	○	◎	×	×	△	×	×	×
混濁性(L値(15°)—L値(110°))	○	×	×	○	○	△	○	○	○
塗膜外観(SW(DRY)—SW(WET))	×	○	◎	×	×	△	×	×	×

[0122]

[表6]

	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
塗料No.	25	26	27	28	29	30	31	32	33
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(1)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(2)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(3)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(4)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(5)									
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(6)	80					70	70	50	
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(7)		80							
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(8)			80						
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(9)				80					
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(10)					80				
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(11)									80
アクリル樹脂ディスパージョン(A)(12)									
アクリル樹脂エマルション									
水溶性アクリル樹脂									
メラミン樹脂(1)	20	20	20	20	20	10	30	50	20
メラミン樹脂(2)									
メラミン樹脂(3)									
ポリエステル樹脂ディスパージョン						10			10
ポリウレタン樹脂ディスパージョン						10			10
η_2 / η_1	x	△	x	x	x	x	x	x	x
混濁性(L値(15°)-L値(110°))	○	△	○	○	○	○	○	○	○
塗膜外観(SW(DRY)-SW(WET))	x	△	x	x	x	x	x	x	x

[0123] 上記表中に記載の成分の種類は下記の通りである。

- ・メラミン樹脂(2) : 疎水性メラミン樹脂、A l l i n e x社製、サイメル211

- ・メラミン樹脂(3) : 水溶性メラミン樹脂、A l l i n e x社製、サイメル327

[0124] 実施例の水性塗料組成物はいずれも、固形分変化に伴う粘度変化が小さいことが確認された。さらに、実施例の水性塗料組成物はいずれも、塗膜層間の混層の発生が低減されており、塗膜外観も良好であることが確認された。

比較例1は、アクリル樹脂ディスパージョンの代わりにアクリル樹脂エマルションを用いた例である。この例では、固形分変化に伴う粘度変化が大きく、また塗膜外観も劣ることが確認された。

比較例2は、アクリル樹脂ディスパージョンの代わりに水溶性アクリル樹

脂を用いた例である。この例では、塗膜層間の混層の発生が確認された。

比較例 3 は、疎水性メラミン樹脂の代わりに水溶性メラミン樹脂を用いた例である。この例では、塗膜層間の混層の発生が確認された。

比較例 4 は、コア・シェル構造を有しないアクリル樹脂ディスパージョンを用いた例である。この例では、固形分変化に伴う粘度変化が大きく、また塗膜外観も劣ることが確認された。

比較例 5、10、15、16 および 17 は、アクリル樹脂ディスパージョンの質量比が、コア部/シェル部 = 30/70 ~ 70/30 の範囲から外れる例である。この例もまた、固形分変化に伴う粘度変化が大きく、また塗膜外観も劣ることが確認された。

比較例 6、11 は、アクリル樹脂ディスパージョンのコア部の酸価が 10 mg KOH/g を超える例である。この例では、固形分変化に伴う粘度変化が若干大きくなっており、塗膜外観もまた若干劣ることが確認された。

比較例 7、12 は、コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) を含む全モノマー混合物の酸価が 10 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下の範囲を外れる例である。この例では、固形分変化に伴う粘度変化が大きく、また塗膜外観も劣ることが確認された。

比較例 8、13 は、アクリル樹脂ディスパージョンの重量平均分子量が 70,000 を超える例である。この例では、固形分変化に伴う粘度変化が大きく、また塗膜外観も劣ることが確認された。

比較例 9、14 は、アクリル樹脂ディスパージョンのガラス転移温度が 60°C を超える例である。この例では、固形分変化に伴う粘度変化が大きく、また塗膜外観も劣ることが確認された。

比較例 18 は、アクリル樹脂ディスパージョンのシェル部の酸基の中和率が 50% 未満である例である。この例では、固形分変化に伴う粘度変化が大きく、また塗膜外観も劣ることが確認された。

産業上の利用可能性

[0125] 上記水性塗料組成物は、塗料組成物中に含まれる溶媒量が減少した場合で

あっても、粘度変化が少なく、塗装作業性が大きく変化することなく塗装を行うことができる利点がある。上記水性塗料組成物はまた、混層などの塗膜外観悪化を低減することができる利点がある。

請求の範囲

[請求項1]

アクリル樹脂ディスパーション (A) およびメラミン樹脂 (B) を含む水性塗料組成物であって、

前記アクリル樹脂ディスパーション (A) は、コア・シェル構造を有し、

前記アクリル樹脂ディスパーション (A) は、コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) の溶液重合物のディスパーション化物であり、前記シェル部調製モノマー (a-2) は酸基含有重合性モノマーを含み、

前記アクリル樹脂ディスパーション (A) のコア部およびシェル部の質量比は、コア部/シェル部 = 30/70 ~ 70/30 の範囲内であり、

前記アクリル樹脂ディスパーション (A) のシェル部は酸基を有し、シェル部の酸基の中和率は50%以上であり、

前記アクリル樹脂ディスパーション (A) の重量平均分子量は、10,000 ~ 70,000 の範囲内であり、

前記コア部調製モノマー (a-1) は、酸価が10 mg KOH/g 以下であり、前記シェル部調製モノマー (a-2) は、酸価が10 mg KOH/g 以上70 mg KOH/g 以下であり、

前記コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) を含む全モノマー混合物は、酸価が10 mg KOH/g 以上30 mg KOH/g 以下であり、

前記アクリル樹脂ディスパーション (A) のガラス転移温度は、-10 ~ 60 °C の範囲内であり、および

前記メラミン樹脂 (B) は疎水性メラミン樹脂を含む、水性塗料組成物。

[請求項2]

前記コア部調製モノマー (a-1) およびシェル部調製モノマー (a-2) を含む全モノマー混合物は、水酸基価が50 mg KOH/g

以上 150 mg KOH / g 以下であり、

前記コア部調製モノマー (a-1) は、水酸基価が 50 mg KOH / g 以上 150 mg KOH / g 以下であり、

前記シェル部調製モノマー (a-2) は、水酸基価が 50 mg KOH / g 以上 150 mg KOH / g 以下である、

請求項 1 記載の水性塗料組成物。

[請求項3]

さらに、ポリエステル樹脂ディスパージョンおよびポリウレタン樹脂ディスパージョンからなる群から選択される 1 種またはそれ以上を含む、請求項 1 または 2 記載の水性塗料組成物。

[請求項4]

前記塗料組成物の乾燥塗膜の粘度において、乾燥塗膜中の固形分量が 60 質量%である粘度 η_1 および乾燥塗膜中の固形分量が 90 質量%である粘度 η_2 が、下記条件：

$$1 \leq \eta_2 / \eta_1 \leq 10$$

を満たし、

前記粘度 η_1 および η_2 は、温度 23 °C および剪断速度 0.1 sec⁻¹ で測定した粘度である、

請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の水性塗料組成物。

[請求項5]

コア・シェル構造を有するアクリル樹脂ディスパージョン (A) およびメラミン樹脂 (B) を含む水性塗料組成物の製造方法であって、

前記アクリル樹脂ディスパージョン (A) は、下記工程

コア部調製モノマー (a-1) を溶液重合して、アクリル樹脂ディスパージョンのコア部を形成する工程、

得られたコア部の存在下で、酸基含有重合性モノマーを含むシェル部調製モノマー (a-2) を溶液重合して、アクリル樹脂ディスパージョンのシェル部を形成する工程、

得られた溶液重合物を脱溶剤し、塩基化合物で中和して水性媒体中に分散させる工程、

により製造され、

前記アクリル樹脂ディスパージョン（A）のコア部およびシェル部の質量比は、コア部／シェル部＝30／70～70／30の範囲内であり、

前記アクリル樹脂ディスパージョン（A）のシェル部は酸基を有し、シェル部の酸基の中和率は50%以上であり、

前記アクリル樹脂ディスパージョン（A）の重量平均分子量は、10,000～70,000の範囲内であり、

前記コア部調製モノマー（a-1）は、酸価が10mg KOH/g以下であり、前記シェル部調製モノマー（a-2）は、酸価が10mg KOH/g以上70mg KOH/g以下であり、

前記コア部調製モノマー（a-1）およびシェル部調製モノマー（a-2）を含む全モノマー混合物は、酸価が10mg KOH/g以上30mg KOH/g以下であり、

前記アクリル樹脂ディスパージョン（A）のガラス転移温度は、-10～60℃の範囲内であり、および

前記メラミン樹脂（B）は疎水性メラミン樹脂を含む、水性塗料組成物の製造方法。

[請求項6]

被塗物表面に対して、第1水性ベース塗料組成物を塗装して未硬化の第1水性ベース塗膜を得る工程（1）、前記未硬化の第1水性ベース塗膜上に、第2水性ベース塗料組成物を塗装して未硬化の第2水性ベース塗膜を形成する工程（2）、前記未硬化の第2水性ベース塗膜上に、クリヤー塗料組成物を塗装して未硬化のクリヤー塗膜を形成する工程（3）、および、前記工程（1）～（3）で得られた未硬化の第1水性ベース塗膜、未硬化の第2水性ベース塗膜および未硬化のクリヤー塗膜を、一度に加熱硬化して複層塗膜を形成する工程（4）を含む複層塗膜形成方法であって、

前記第1水性ベース塗料組成物が請求項1～4いずれかに記載の水性塗料組成物である、

複層塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C09D133/02 (2006.01) i, B05D1/36 (2006.01) i, B05D7/24 (2006.01) i, C09D5/02 (2006.01) i, C09D161/28 (2006.01) i, C09D167/00 (2006.01) i, C09D175/04 (2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, B05D1/00-7/26, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00		
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		1971-2019
Registered utility model specifications of Japan		1996-2019
Published registered utility model applications of Japan		1994-2019
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-253386 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 11 November 2010, claim 1, paragraphs [0001], [0024]-[0026], [0034], [0059]-[0061], [0099], examples 1-7, table 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2010-69372 A (INOAC CORP.) 02 April 2010, claims 1-7, paragraphs [0029]-[0038], examples 1-14, tables 1-3 (Family: none)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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 04 September 2019 (04.09.2019)		Date of mailing of the international search report 17 September 2019 (17.09.2019)
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/JP2019/025156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-297545 A (MAZDA MOTOR CORPORATION) 15 November 2007, claims 1-4, 7-11, paragraphs [0008], [0024]-[0040], [0063], [0064], examples 1-10, tables 1, 2 & EP 1852478 A1, claims 1-4, 7-11, paragraphs [0008], [0012]-[0028], [0052], [0053], examples 1-10, tables 1, 2 & KR 10-2007-0107586 A & CN 101067069 A	1-6
A	JP 2014-147918 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 21 August 2014, claims 1, 3, paragraphs [0001], [0010], [0017]-[0020], [0038]-[0041], [0070], [0071], [0099]-[0112], examples 1-8, tables 2, 3 & US 2015/0368484 A1, claims 1, 3, paragraphs [0002], [0014], [0035]-[0038], [0093]-[0096], [0131]-[0149], examples 1-8, tables 2, 3 & EP 2952265 A1 & CN 105377450 A	1-6
A	JP 2004-337738 A (MAZDA MOTOR CORPORATION) 02 December 2004, claims 1, 2, paragraphs [0007], [0027]-[0043], [0075]-[0084], production examples 1-10, example 1, tables 1-5 & US 2004/0228974 A1, claims 1, 2, paragraphs [0007], [0041]-[0058], [0095]-[0104], preparation examples 1-10, example 1, tables 1-5 & EP 1477236 A1 & KR 10-2004-0098580 A & CN 1608743 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D133/02(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D161/28(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i

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. C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, B05D1/00-7/26, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-253386 A（日本ペイント株式会社） 2010.11.11, [請求項1], [0001], [0024]-[0026], [0034], [0059]- [0061], [0099], 実施例1-7, 表1（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2010-69372 A（株式会社イノアックコーポレーション） 2010.04.02, [請求項1]-[請求項7], [0029]-[0038], 実 施例1-14, 表1-3（ファミリーなし）	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.09.2019

国際調査報告の発送日

17.09.2019

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）

藤田 雅也

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

8381

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
A	JP 2007-297545 A (マツダ株式会社) 2007. 11. 15, [請求項 1]—[請求項 4], [請求項 7]—[請求項 11], [0008], [0024]—[0040], [0063], [0064], 実施 例 1—10, 表 1, 2 & EP 1852478 A1, Claims 1-4, 7-11, [0008], [0012]—[0028], [0052], [0053], EXAMPLEs 1-10, [Table 1], [Table 2] & KR 10-2007-0107586 A & CN 101067069 A	1-6
A	JP 2014-147918 A (日本ペイント株式会社) 2014. 08. 21, [請求項 1], [請求項 3], [0001], [0010], [00 17]—[0020], [0038]—[0041], [0070], [007 1], [0099]—[0112], 実施例 1—8, 表 2, 3 & US 2015/0368484 A1, Claims 1, 3, [0002], [0014], [0035]—[0038], [0093]—[0096], [0131]—[149], Examples 1-8, TABLEs 2, 3 & EP 2952265 A1 & CN 105377450 A	1-6
A	JP 2004-337738 A (マツダ株式会社) 2004. 12. 02, [請求項 1], [請求項 2], [0007], [0027]—[0 043], [0075]—[0084], 製造例 1—10, 実施例 1, 表 1 —5 & US 2004/0228974 A1, Claims 1, 2, [0007], [0041]—[0058], [0095]—[0104], Preparation Examples 1-10, Example 1, TABLEs 1-5 & EP 1477236 A1 & KR 10-2004-0098580 A & CN 1608743 A	1-6