

(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
2014 年 6 月 26 日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/097720 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 163/00 (2006.01) *C09D 133/14* (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) *C09D 169/00* (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) *C09D 171/02* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077749
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 11 日(11.10.2013)
- (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 2012-279909 2012 年 12 月 21 日(21.12.2012) 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 3 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 大西 康平(ONISHI, Kohel); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PAINT COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING MULTILAYERED COATING

(54) 発明の名称: 塗料組成物及び複層塗膜形成方法

(57) Abstract: A paint composition containing a carboxyl-group-containing compound (A), a polyepoxide (B), and specific polyol (C) having a number-average molecular weight in the range of 300 to 1500; and a method for forming a multilayered coating for sequentially applying an aqueous first colored paint, an aqueous second colored paint, and a clear paint on an object to be painted using the paint composition as the clear paint, and heat curing the paint in a single process to form a multilayered coating.

(57) 要約: カルボキシル基含有化合物 (A)、ポリエポキシド (B) 及び特定の数平均分子量 300~1500 の範囲内であるポリオール (C) を含有する塗料組成物、及び該塗料組成物をクリア塗料として使用する、被塗物上に、水性第 1 着色塗料、水性第 2 着色塗料及びクリア塗料を順次塗装して、一度に加熱硬化させて複層塗膜を形成する複層塗膜形成方法。



WO 2014/097720 A1

明 細 書

発明の名称：塗料組成物及び複層塗膜形成方法

技術分野

[0001] (関連分野の相互参照)

本願は、2012年12月21日に出願した特願2012-279909号明細書（その全体が参照により本明細書中に援用される）の優先権の利益を主張するものである。

。

(技術分野)

本発明は、塗料組成物及び該塗料組成物を用いた複層塗膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、自動車車体における塗膜形成方法としては、被塗物に電着塗装を施し、加熱硬化せしめた後、中塗り塗料の塗装→加熱硬化→ベースコート塗料の塗装→プレヒート（予備加熱）→クリヤ塗料の塗装→加熱硬化を順次行なう3コート2ベーク方式、及び中塗り塗料の塗装→加熱硬化→上塗り塗料の塗装→加熱硬化を順次行なう2コート2ベーク方式により複層塗膜を形成する方法が広く行われている。

[0003] 一般に、上記3コート2ベーク方式は、光輝性顔料を含有するベースコート塗料を使用して、いわゆるメタリック色の塗膜を形成する場合に行われ、上記2コート2ベーク方式は、着色顔料を含有する上塗り塗料を使用して、白色や黒色等のいわゆるソリッド色の塗膜を形成する場合に行われる。

[0004] 近年、省エネルギーの観点から、中塗り塗料の塗装後の加熱硬化工程を省略し、中塗り塗料の塗装→プレヒート（予備加熱）→ベースコート塗料の塗装→プレヒート（予備加熱）→クリヤ塗料の塗装→加熱硬化を順次行なう3コート1ベーク方式、及び中塗り塗料の塗装→プレヒート（予備加熱）→上塗り塗料の塗装→加熱硬化を順次行なう2コート1ベーク方式が検討されている。

- [0005] なかでも、有機溶剤の揮散による環境汚染を抑制する観点から、上記中塗り塗料、ベースコート塗料及び上塗り塗料として水性塗料を用いた上記 3 コート 1 ベーク方式及び 2 コート 1 ベーク方式が特に求められている。
- [0006] しかしながら、上記水性中塗り塗料及び水性ベースコート塗料を用いた 3 コート 1 ベーク方式、及び水性中塗り塗料及び水性上塗り塗料を用いた 2 コート 1 ベーク方式においては、水性中塗り塗料と水性ベースコート塗料との層間、水性ベースコート塗料とクリヤ塗料との層間、もしくは、水性中塗り塗料と水性上塗り塗料との層間における混層が起こる。これは、形成塗膜の平滑性及び鮮映性の低下を生じさせる場合があり、課題とされている。
- [0007] また、上記中塗り塗料塗装後の加熱硬化工程が省略された、3 コート 1 ベーク方式及び 2 コート 1 ベーク方式の塗装仕様においては、加熱硬化工程が 1 回となる。これは素地の表面状態（すなわち凸凹）の隠蔽という点において、従来の塗装仕様よりも不十分になりやすい厳しい条件である。このため、特に電着塗装面等の素地の表面粗度が大きい等の劣悪な状況となった場合、中塗り塗料塗装時の素地の影響をより敏感に受けやすくなる。これらの点も、形成塗膜の平滑性及び鮮映性の低下を生じやすくする傾向にあることから、課題とされている。
- [0008] 例えば、特許文献 1 には、水性中塗り塗料、水性ベース塗料及びクリヤー塗料を使用する 3 コート 1 ベーク方式による複層塗膜の塗装工程において、特定の固形分含有率となるように調整した中塗り塗膜上に、特定の水性ベース塗料を塗装し、特定の固形分含有率となるように調整した後、カルボキシル基含有化合物及びポリエポキシドを含有するクリヤー塗料を塗装し、さらに、特定の加熱条件で、中塗り塗膜、ベース塗膜及びクリヤー塗膜を一度に硬化させる複層塗膜形成方法が記載されている。しかしながら、該塗膜形成方法によって得られる複層塗膜は平滑性及び鮮映性が不十分となる場合があった。
- [0009] 複層塗膜間の混層を抑制し、仕上がり外観向上を図ったものとして、例えば、特許文献 2 には、被塗物上に、水性第 1 着色塗料、水性第 2 着色塗料及

びクリヤ塗料を順次塗装し、得られる3層の複層塗膜を同時に加熱硬化する3コート1ベーク方式において、水性第1着色塗料(X)が、アクリル樹脂(A)、硬化剤(B)及びウレタン樹脂エマルジョン(C)を含有し、水性第1着色塗料(X)から形成される第1着色塗膜が第2ベース塗装前に100%以下の水膨潤率及び300%以下の有機溶剤膨潤率を有するものであることを特徴とする複層塗膜形成方法が記載されている。しかしながら、該塗膜形成方法によっても得られる複層塗膜の平滑性及び鮮映性が不十分な場合があった。

[0010] さらに、例えば、特許文献3には、アクリル樹脂(A)、硬化剤(B)、及び脂環族ジイソシアネートを含有するポリイソシアネート成分と、炭素数6以上のシクロアルキレン基を有する脂環族ジオールを含有するジオール成分から得られるポリカーボネートジオール成分とを含む構成成分から得られるウレタン樹脂エマルジョン(C)を含有する水性塗料組成物が記載されている。

[0011] また、該水性塗料組成物を水性第1着色塗料として使用する被塗物上に、水性第1着色塗料、水性第2着色塗料及びクリヤ塗料を順次塗装し、得られる3層の複層塗膜を同時に加熱硬化する3コート1ベーク方式の複層塗膜形成方法が記載され、水性第1着色塗料の好ましい態様として、さらに、特定のオリゴマーを含有する塗料組成物も記載されている。しかしながら、該塗膜形成方法によっても平滑性及び鮮映性等の仕上がり外観向上効果が不十分となる場合があった。

[0012] 複層塗膜間の混層を防止し、さらに塗膜の内部応力を制御することにより複層塗膜の外観向上を図ったものとして、例えば、特許文献4には、中塗り塗膜、ベース塗膜およびクリヤー塗膜を同時に焼き付け硬化させる工程を包含する3コート1ベーク法において、中塗り塗膜形成に使用する水性中塗り塗料が特定のアクリル樹脂エマルジョン、完全アルキルエーテル化メラミン樹脂およびカルボジイミド化合物を含有するものであり、ベース塗膜形成に使用する水性ベース塗料が特定のアクリル樹脂エマルジョン、および特定の

ポリエーテルポリオールを含有するものであることを特徴とする複層塗膜形成方法が記載されている。この塗膜形成方法は、この中塗り塗膜の内部応力を制御することによって、中塗り塗膜とベース塗膜との間の混層防止を図ったものである。しかしながら、この方法によっても得られる複層塗膜の外観が不十分となる場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2009-028576号公報

特許文献2：WO2010/082607号公報

特許文献3：特開2010-215885号公報

特許文献4：特開2009-262002号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、被塗物上に、水性第1着色塗料、水性第2着色塗料及びクリヤ塗料を順次塗装して、一度に硬化させて複層塗膜を形成する場合に、素地の表面粗度の影響を受けにくく、素地の表面状態（すなわち凸凹）の隠蔽性に優れ、かつ平滑性及び鮮映性ならびに耐候性に優れた複層塗膜を得ることができるクリヤ塗料組成物、及び該クリヤ塗料組成物を使用した複層塗膜形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、3コート1ベーク方式による複層塗膜の塗装工程において、素地の表面状態（すなわち凸凹）の隠蔽性を向上するには、クリヤ塗料に特定のポリオールを含有させることが極めて効果的であり、クリヤ塗料として、カルボキシル基含有化合物（A）、ポリエポキシド（B）及び特定のポリオール（C）を含有する塗料組成物によれば上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明は、被塗物に、下記の工程（１）～（４）、

工程（１）：水性第１着色塗料（Ｘ）を塗装して第１着色塗膜を形成する工程、

工程（２）：前記工程（１）で形成された第１着色塗膜上に、水性第２着色塗料（Ｙ）を塗装して第２着色塗膜を形成する工程、

工程（３）：前記工程（２）で形成された第２着色塗膜上に、クリヤ塗料（Ｚ）を塗装してクリヤ塗膜を形成する工程、及び

工程（４）：前記工程（１）～（３）で形成された第１着色塗膜、第２着色塗膜及びクリヤ塗膜を一度に加熱硬化する工程、

を順次行う複層塗膜形成方法におけるクリヤ塗料（Ｚ）として使用される塗料組成物であって、該塗料組成物は、カルボキシル基含有化合物（Ａ）、ポリエポキシド（Ｂ）及び数平均分子量３００～１５００の範囲内であるポリオール（Ｃ）を含有するものであり、

ポリオール（Ｃ）は、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（Ｃ１）及びポリカーボネートポリオール（Ｃ２）のうちの少なくとも１種であることを特徴とする塗料組成物、を提供するものである。

[0017] さらに、本発明は、被塗物に、下記の工程（１）～（４）、

工程（１）：水性第１着色塗料（Ｘ）を塗装して第１着色塗膜を形成する工程、

工程（２）：前記工程（１）で形成された第１着色塗膜上に、水性第２着色塗料（Ｙ）を塗装して第２着色塗膜を形成する工程、

工程（３）：前記工程（２）で形成された第２着色塗膜上に、上記の塗料組成物をクリヤ塗料（Ｚ）として、塗装してクリヤ塗膜を形成する工程、及び

工程（４）：前記工程（１）～（３）で形成された第１着色塗膜、第２着色塗膜及びクリヤ塗膜を一度に加熱硬化する工程、を含む複層塗膜形成方法、を提供するものである。

[0018] またさらに、本発明は、

上記の複層塗膜形成方法により塗装された物品、を提供するものである。

発明の効果

- [0019] 本発明の塗料組成物中のポリオールは、低分子量であることから、複層塗膜の硬化過程中的熱フロー性を向上させることができ、素地の隠蔽力が向上して、仕上がり外観を低下させる原因となる素地の表面形状（すなわち凸凹）の影響を効果的に軽減させることができるため、平滑性及び鮮映性等の仕上がり外観に優れた3コート1ベーク方式の複層塗膜が得られるものと考えられる。
- [0020] 該ポリオールを、第1着色塗膜及び第2着色塗膜ではなく、クリア塗膜中に存在させることにより、極めて顕著な効果が得られる。
- [0021] また、該ポリオールは架橋性官能基である水酸基を有するものであり、反応性にも優れていることから耐候性等の塗膜性能の点からも好適である。塗膜性能については、基体樹脂の水酸基価を向上させた、好ましい態様とすること等により、さらに向上を図ることも可能である。
- [0022] 以上、本発明の塗料組成物によれば、3コート1ベーク方式の塗膜形成方法において、素地の表面状態（すなわち凸凹）の隠蔽性に優れることにより、平滑性及び鮮映性に優れ、さらに耐候性にも優れた複層塗膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

- [0023] 以下、本発明の塗料組成物及び塗膜形成方法について、さらに詳細に説明する。
- [0024] 本発明の塗料組成物（以下、「本塗料」と略称する場合がある）は、被塗物に、下記の工程（1）～（4）、
- 工程（1）：水性第1着色塗料（X）を塗装して第1着色塗膜を形成する工程、
- 工程（2）：前記工程（1）で形成された第1着色塗膜上に、水性第2着色塗料（Y）を塗装して第2着色塗膜を形成する工程、
- 工程（3）：前記工程（2）で形成された第2着色塗膜上に、クリア塗料（Z）を塗装してクリア塗膜を形成する工程、及び

工程（４）：前記工程（１）～（３）で形成された第１着色塗膜、第２着色塗膜及びクリヤ塗膜を一度に加熱硬化する工程、

を順次行う複層塗膜形成方法におけるクリヤ塗料（Ｚ）として使用される塗料組成物であって、該塗料組成物は、カルボキシル基含有化合物（Ａ）、ポリエポキシド（Ｂ）及び数平均分子量３００～１５００の範囲内であるポリオール（Ｃ）を含有するものであり、

ポリオール（Ｃ）は、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（Ｃ１）及びポリカーボネートポリオール（Ｃ２）のうちの少なくとも１種であることを特徴とするものである。

[0025] 本発明の塗料組成物

カルボキシル基含有化合物（Ａ）

カルボキシル基含有化合物（Ａ）は、分子中にカルボキシル基を有する化合物であり、通常５０～５００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは８０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内の酸価を有することができる。

[0026] カルボキシル基含有化合物（Ａ）としては、例えば、下記の重合体（１）～（３）及び化合物（４）を挙げることができる。重合体（１）～（３）及び化合物（４）は、単独で、又は組合せて使用することができる。

[0027] 重合体（１）：分子中に酸無水基をハーフエステル化してなる基を有する重合体

ここで、酸無水基をハーフエステル化してなる基とは、酸無水基に脂肪族モノアルコールを付加せしめて開環させる（即ち、ハーフエステル化することにより得られるカルボキシル基とカルボン酸エステル基とからなる基を意味する。以下、この基を単にハーフエステル基ということがある。

[0028] 重合体（１）は、例えば、ハーフエステル基を有する不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを、常法により共重合させることによって容易に得ることができる。また、ハーフエステル基を有する不飽和モノマーに代えて、酸無水基を有する不飽和モノマーを用いて同様に共重合させた後、該酸無水基をハーフエステル化することによっても容易に得ることができる。

。

[0029] 酸無水基を有する不飽和モノマーとしては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられ、また、ハーフエステル基を有する不飽和モノマーとしては、上記酸無水基を有する不飽和モノマーの酸無水基をハーフエステル化したものなどが挙げられる。なお、ハーフエステル化は、上記の通り、共重合反応の前後のいずれに行ってもよい。

[0030] ハーフエステル化に使用される脂肪族モノアルコールとしては、低分子量のモノアルコール類、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、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モノエチルエーテルなどが挙げられる。ハーフエステル化は、通常の方法に従い、例えば、室温から約80℃までの温度で、必要に応じ3級アミンを触媒として用いて行なうことができる。

[0031] その他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、水酸基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸エステル類、ビニルエーテル又はアリルエーテル、オレフィン系化合物及びジエン化合物、炭化水素環含有不飽和モノマー、含窒素不飽和モノマー、加水分解性アルコキシシリル基含有アクリル系モノマーなどを挙げることができる。

[0032] なお、本明細書において、(メタ)アクリレートは、アクリレートとメタクリレートの総称であり、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸の総称である。

[0033] 水酸基含有不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2~8のヒドロキシアルキルエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリエーテルポリオールと(メタ)アクリル酸などの不飽和カルボン酸とのモノエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールな

どのポリエーテルポリオールと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとのモノエーテル；無水マレイン酸や無水イタコン酸などの酸無水基含有不飽和化合物と、エチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類とのモノエステル化物又はジエステル化物；ヒドロキシエチルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類；アリルアルコールなど；2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート； α , β -不飽和カルボン酸と、「カージュラE10P」（商品名、HEXION Specialty Chemicals社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）や α -オレフィンエポキシドなどのモノエポキシ化合物との付加物；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸、tert-ブチル安息香酸、脂肪酸類などの一塩基酸との付加物；上記水酸基含有不飽和モノマーとラクトン類（例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン）との付加物などを挙げることができる。

[0034] （メタ）アクリル酸エステル類の例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～24のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチルなどの

アクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 2 ～ 18 のアルコキシアルキルエステルなどが挙げられる。

[0035] ビニルエーテル又はアリルエーテルとしては、例えば、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテルなどの鎖状アルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのシクロアルキルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、トリビニルベンジルエーテルなどのアリールビニルエーテル類；ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテルなどのアラルキルビニルエーテル類；アリルエチルエーテルなどのアリルエーテル類などが挙げられる。

[0036] オレフィン系化合物及びジエン化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。

[0037] 炭化水素環含有不飽和モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート、フェニルプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、*tert*-ブチル安息香酸と（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとのエステル化物、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0038] 含窒素不飽和モノマーとしては、例えば、*N,N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*-*tert*-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの含窒素アルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチル

(メタ) アクリルアミド、N-エチル (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-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミドなどの重合性アミド類；2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、4-ビニルピリジンなどの芳香族含窒素モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの重合性ニトリル；アリルアミンなどが挙げられる。

[0039] 加水分解性アルコキシシリル基含有アクリル系モノマーとしては、例えば、 γ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β - (メタ) アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランなどを挙げるができる。

[0040] ハーフエステル基又は酸無水物基を有する不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーの共重合は、一般的な不飽和モノマーの重合法を用いて行うことができるが、汎用性やコストなどを考慮して、有機溶剤中における溶液型ラジカル重合法により行うことが最も適している。例えば、キシレン、トルエンなどの芳香族溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、3-メトキシブチルアセテートなどのエステル系溶剤；n-ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤などの溶剤中で、アゾ系触媒、過酸化物系触媒などの重合開始剤の存在下に、約60～約150℃の温度で共重合反応を行なうことによって、容易に目的とする重合体を得ることができる。

[0041] ハーフエステル基又は酸無水基を有する不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーの各モノマーの共重合割合は、通常、全モノマーの合計質量を基準にして、次のような割合とするのが適当である。即ち、ハーフエステル基又は酸無水基を有する不飽和モノマーは、硬化性や貯蔵安定性などの観点から、一般に10～50質量%、好ましくは20～40質量%の範囲内とすることができ、また、その他の重合性不飽和モノマーは一般に50～90

質量%、好ましくは60～80質量%の範囲内とするのが適当である。さらに、その他の重合性不飽和モノマーのうちスチレンの使用量は、硬化塗膜の耐候性の観点から、35質量%程度までとするのが適当である。

[0042] 重合体(1)は1,000～20,000、特に1,500～15,000の範囲内の数平均分子量を有するアクリル系重合体であることが好ましい。該重合体の数平均分子量が1,000より小さいと、硬化塗膜の耐候性が低下する傾向にあり、反対に20,000を越えると、ポリエポキシドとの相溶性が低下する傾向が見られる。

[0043] なお、本明細書において数平均分子量及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(GPC)を用いて測定した保持時間(保持容量)を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間(保持容量)によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC8120GPC」(商品名、東ソー社製)を使用し、カラムとして、「TSKgel G-4000HXL」、「TSKgel G-3000HXL」、「TSKgel G-2500HXL」及び「TSKgel G-2000HXL」(商品名、いずれも東ソー社製)の4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40℃、流速：1 mL/minの条件下で測定することができる。

[0044] 重合体(2)：分子中にカルボキシル基を有する重合体

重合体(2)は、カルボキシル基含有不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを、重合体(1)の場合と同様の方法により共重合させることによって容易に得ることができる。

[0045] 該カルボキシル基含有不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、3-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、5-カルボキシペンチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、また、その他の重合性不飽和モノマーとしては、重合体(1)で例示した(メタ

）アクリル酸エステル類、ビニルエーテル又はアリルエーテル、オレフィン系化合物及びジエン化合物、炭化水素環含有不飽和モノマー、含窒素不飽和モノマーなどを挙げることができる。

[0046] 重合体（２）は、硬化塗膜の耐候性やポリエポキシド（Ｂ）との相溶性などの観点から、通常１，０００～２０，０００、特に１，５００～１５，０００の範囲内の数平均分子量を有することが好ましい。

[0047] 重合体（３）：カルボキシル基含有ポリエステル系重合体

カルボキシル基含有ポリエステル系重合体は、例えば、エチレングリコール、ブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールと、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの多価カルボン酸との縮合反応によって容易に得ることができる。例えば、多価カルボン酸のカルボキシル基過剰配合の条件下で１段階の反応により、カルボキシル基含有ポリエステル系重合体を得ることができ、また、逆に多価アルコールの水酸基過剰配合の条件下でまず水酸基末端のポリエステル系重合体を合成した後、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸などの酸無水基含有化合物を後付加させることによっても、カルボキシル基含有ポリエステル系重合体を得ることができる。

[0048] 該カルボキシル基含有ポリエステル系重合体（３）は、通常５００～２０，０００、特に８００～１０，０００の範囲内の数平均分子量を有するのが適当である。

[0049] 化合物（４）：ポリオールと１，２－酸無水物との反応により生成するハーフエステル

ハーフエステルは、ポリオールと１，２－酸無水物とを、酸無水物の開環反応が起こり且つ実質上ポリエステル化反応が起こらないような条件下で反応させることにより得ることができ、その反応生成物は一般に低分子量でありかつ狭い分子量分布を有している。また、該反応生成物は塗料組成物中において低い揮発性有機物含有量を示し、しかも、形成される塗膜に優れた耐

酸性などを付与する。

- [0050] 該ハーフエステルは、例えば、ポリオールと1, 2-酸無水物とを、不活性雰囲気、例えば窒素雰囲気中で溶媒の存在下に反応させることにより得ることができる。好適な溶媒としては、例えば、メチルアミルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；その他の有機溶媒、例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。
- [0051] 反応温度は150℃程度以下の低い温度が好ましく、具体的には、通常約70～約150℃、特に約90～約120℃の温度が好ましい。反応時間は基本的には反応温度に多少依存して変化するが、通常10分～24時間程度とすることができる。
- [0052] 酸無水物／ポリオールの反応割合は、酸無水物を単官能として計算した当量比で、0.8／1～1.2／1の範囲内とすることができ、これにより所望のハーフエステルを最大限に得ることができる。
- [0053] 所望のハーフエステルの調製に用いられる酸無水物は、酸部分の炭素原子を除いて炭素数が2～30の範囲内にあるものである。そのような酸無水物の例としては、脂肪族酸無水物、環状脂肪族酸無水物、オレフィン系酸無水物、環状オレフィン系酸無水物及び芳香族酸無水物が挙げられる。これらの酸無水物は、当該酸無水物の反応性又は得られたハーフエステルの特性に悪影響を与えない限りにおいて、置換基を有していてもよい。かかる置換基の例としては、クロロ基、アルキル基、アルコキシ基などが挙げられる。酸無水物の例としては、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、オクタデセニルコハク酸無水物、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、アルキルヘキサヒドロフタル酸無水物（例えばメチルヘキサヒドロフタル酸無水物）、テトラフルオロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、クロレンド酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、マレイン酸無水物などが挙げられる。

[0054] 上記酸無水物のハーフエステル化のために使用し得るポリオールとしては、例えば、炭素数2～20、特に炭素数2～10のポリオール、好ましくはジオール類、トリオール類及びそれらの混合物が挙げられる。具体的には、脂肪族ポリオール、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、グリセロール、1,2,3-ブタントリオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、ペンタエリスリトール、1,2,3,4-ブタンテトラオールなどが挙げられ、また、芳香族ポリオール、例えば、ビスフェノールA、ビス(ヒドロキシメチル)キシレンなどを用いることもできる。

[0055] 該ハーフエステルは、通常400～1,000、特に500～900の範囲内の数平均分子量を有することができ、エポキシ基と高い反応性を有しているので高固形分塗料の調製に役立つ。

[0056] 一つの実施形態では、カルボキシル基含有化合物(A)は、無水マレイン酸又は無水イタコン酸と、水酸基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸エステル類、ビニルエーテル又はアリルエーテル、オレフィン系化合物及びジエン化合物、炭化水素環含有不飽和モノマー、含窒素不飽和モノマー、及び加水分解性アルコキシシリル基含有アクリル系モノマーから選択される1又は複数のその他の重合性不飽和モノマーとを含むモノマー混合物に、脂肪族モノアルコールを付加して得られる重合体からなる。好ましい実施形態では、該その他の重合性不飽和モノマーは、(メタ)アクリル酸エステルと炭化水素環含有不飽和モノマー(特にスチレン)とを含む。

[0057] ポリエポキシド(B)

以上に述べたカルボキシル基含有化合物(A)と組み合わせて使用されるポリエポキシド(B)は、分子中にエポキシ基を有する化合物であり、エポ

キシ基含有量が通常0.8～10ミリモル／g、特に1.2～5.0ミリモル／gの範囲内にあるものが好適である。

[0058] ポリエポキシド（B）としては、例えば、エポキシ基含有アクリル系重合体；ジグリシジルエーテル、2-グリシジルフェニルグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル化合物；ビニルシクロヘキセンジオキサイド、レモネンジオキサイドなどのグリシジル基及び脂環式エポキシ基含有化合物；ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エポキシシクロヘキセンカルボン酸エチレングリコールジエステル、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルー3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレートなどの脂環式エポキシ基含有化合物などが挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

[0059] 上記のうち、エポキシ基含有アクリル系重合体を好適に使用することができる。

[0060] エポキシ基含有アクリル系重合体は、塗膜性能及び仕上がり外観の観点から、数平均分子量1,000～20,000、特に1,500～15,000の範囲内にあることが好ましい。

[0061] 該エポキシ基含有アクリル系重合体は、エポキシ基含有不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを、前記重合体（1）の場合と同様の方法により、共重合させることによって容易に得ることができる。

[0062] エポキシ基含有不飽和モノマーとしては例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどの脂肪族エポキシ基含有不飽和モノマー、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどの脂環式エポキシ基含有不飽和モノマーを挙げることができる。

[0063] その他の重合性不飽和モノマーとしては、重合体（1）について例示した

水酸基含有不飽和モノマー、（メタ）アクリル酸エステル類、ビニルエーテル又はアリルエーテル、オレフィン系化合物及びジエン化合物、炭化水素環含有不飽和モノマー、含窒素不飽和モノマー、加水分解性アルコキシシリル基含有アクリル系モノマーなどを挙げることができる。

[0064] これらのモノマーのうち、クリヤ塗膜の耐候性等の塗膜性能の観点から、水酸基含有不飽和モノマーを使用することが好ましい。

[0065] エポキシ基含有アクリル系重合体が水酸基を有する場合、水酸基価はクリヤ塗膜の仕上がり外観に加え、耐候性等の塗膜性能にも優れる観点から、 $50 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、特に $80 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ 、さらに特に $100 \sim 140 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることが好ましい。

[0066] 本塗料におけるカルボキシル基含有化合物（A）及びポリエポキシド（B）の比率は、塗膜の硬化性等の観点から、カルボキシル基含有化合物（A）のカルボキシル基とポリエポキシド（B）のエポキシ基との当量比で、一般に $1/0.5 \sim 0.5/1$ 、特に $1/0.7 \sim 0.7/1$ 、さらに特に $1/0.8 \sim 0.8/1$ の範囲内となるようにすることが好ましい。

[0067] ポリオール（C）

ポリオール（C）は、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（C1）及びポリカーボネートポリオール（C2）のうちの少なくとも1種である。

[0068] ポリオール（C）の数平均分子量は、平滑性及び鮮映性の仕上がり外観及び耐候性等の塗膜性能に優れる観点から、 $300 \sim 1500$ の範囲内であり、好ましくは $350 \sim 1000$ 、さらに好ましくは $400 \sim 800$ の範囲内である。

[0069] また、ポリオール（C）の水酸基価は、平滑性及び鮮映性の仕上がり外観及び耐候性等の塗膜性能に優れる観点から、好ましくは $60 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $100 \sim 350 \text{ mg KOH/g}$ 、さらに特に好ましくは $150 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内である。

[0070] ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（C1）としては、多価アルコール、多価フェノール、多価カルボン酸類などの活性水素含有化合物にアルキ

レンオキサイドが付加した化合物等を挙げることができる。活性水素原子含有化合物としては、例えば、水、多価アルコール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、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、ネオペンチルグリコール、1, 4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、シクロヘキシレングリコール等の2価のアルコール、グリセリン、トリオキシイソブタン、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペンタントリオール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2-エチル-1, 2, 3-ブタントリオール、2, 3, 4-ペンタントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、4-プロピル-3, 4, 5-ヘプタントリオール、2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ペンタントリオール、ペンタメチルグリセリン、ペンタグリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール、ペンタエリスリトール、1, 2, 3, 4-ペンタンテトロール、2, 3, 4, 5-ヘキサンテトロール、1, 2, 3, 4, 5-ペンタンテトロール、1, 3, 4, 5-ヘキサンテトロール、ジグリセリン、ソルビタン等の4価アルコール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグリセリン等の5価アルコール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の6価アルコール、蔗糖等の8価アルコール、ポリグリセリン等）；多価フェノール類〔多価フェノール（ピロガロール、ヒドロキノン、フロログルシン等）、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールスルホン等）〕；ポリカルボン酸〔脂肪族ポリカルボン酸（コハク酸、アジピン酸等）、芳香族ポリカルボン酸（フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等）〕等を挙げることができる。

[0071] 上記のうち、活性水素原子含有化合物としては、反応性の観点から、多価アルコール類が好ましく、特に炭素数3以上のアルキレン基を有する多価アルコールが好ましく、なかでも炭素数3～4のアルキレン基を有する多価ア

ルコールが好ましい。

[0072] さらに、多価アルコール類のうち、得られる複層塗膜の平滑性及び鮮映性の観点から、特に2価のアルコールが好ましい。

[0073] とくに、上記多価アルコールのうち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、なかでも、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールが好ましい。

[0074] 上記ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（C1）は、通常アルカリ触媒の存在下、前記活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドを、常法により常圧又は加圧下、60～160℃の温度で付加反応を行うことにより得ることができる。上記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを挙げることができる、なかでもプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、特にプロピレンオキサイドを好適に使用することができる。これらは1種又は2種以上を併用することができる。2種以上を併用する場合の付加形式はブロックもしくはランダムの内いずれでもよい。

[0075] ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（C1）としては、ポリオキシアルキレングリコールを好適に使用することができる。

[0076] ポリオキシアルキレングリコールとしては、市販品を使用することができ、例えば、ポリエチレングリコールとしては、#300、#400、#600（以上、第一工業製薬（株）製）；ポリプロピレングリコールとしては、ハイプロックス MP-600（大日本インキ化学工業（株）製）、プライムポール PX-1000、サンニックス SP-750、サンニックス PP-400、サンニックス PP-600、サンニックス PP-1000（以上、三洋化成（株）製）、Diol-400、Diol-700、Diol-1000（以上、三井化学（株）製）；ポリテトラメチレングリコールとしては、PTMG-650、PTMG-850、PTMG-1000（以上、三菱化学（株）製）等を挙げることができる。

[0077] ポリカーボネートポリオール（C2）としては、例えば、通常使用される1，6-ヘキサンジオールを基本骨格として有するものの他に、既知の方法で製造されるポリカーボネートポリオールが使用できる。例えば、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネート等のカーボネート成分あるいはホスゲンと、以下に例示する脂肪族ポリオール成分とを反応させて得られるポリカーボネートポリオールが挙げられる。ここで、脂肪族ポリオール成分としては、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオールまたは1，6-ヘキサンジオール等の直鎖状グリコール類；1，2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、エチルブチルプロパンジオール等の分岐グリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のエーテル系ジオール類を脂肪族ポリオール成分の例として挙げるができる。

[0078] ポリカーボネートポリオール（C2）は、加熱硬化時の熱フロー性の観点から、分子構造中に芳香環、脂肪族環等の環構造を有さないものが好ましい。

[0079] ポリカーボネートポリオールは市販品を使用することができ、UH-50、UH-100、UM-90（1/3）（以上、宇部興産（株）製）；C-1100、C-XP-2716（以上、Bayer社製）等を挙げるができる。

[0080] ポリオール（C）は、前記カルボキシル基含有化合物（A）及びポリエポキシド（B）の固形分総量に対して、1～20質量%、特に、2～10質量%、さらに特に、3～7質量%使用することが好ましい。

[0081] かかる範囲の量を使用することにより、複層塗膜の硬化過程における熱フロー性が向上し、素地の表面形状（凹凸）を十分に隠蔽することができ、素地の表面形状の影響が抑制されることにより、平滑性及び鮮映性の仕上がり外観に優れ、かつ耐候性等の塗膜性能にも優れた複層塗膜を得ることができる。

[0082] 本塗料には、必要に応じて、硬化触媒を配合することができる。使用し得

る硬化触媒としては、カルボキシル基含有化合物（A）中のカルボキシル基とポリエポキシド（B）中のエポキシ基との間の開環エステル化反応に有効な触媒として、例えば、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルフォスフォニウムブロマイド、トリフェニルベンジルフオスフォニウムクロライドなどの4級塩触媒；該4級塩に該4級塩とほぼ当量のジブチルリン酸などの酸性リン酸化合物を配合したもの；トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン化合物などを挙げることができる。これらのうち、4級塩触媒、該4級塩に該4級塩とほぼ当量のジブチルリン酸などの酸性リン酸化合物を配合したものを好適に使用することができる。特に、該4級塩に該4級塩とほぼ当量のジブチルリン酸などの酸性リン酸化合物を配合したものは、上記触媒作用を損なうことなく、塗料の貯蔵安定性を向上させ且つ塗料の電気抵抗値の低下によるスプレー塗装適正の低下を防ぐことができる点から好適である。

[0083] 上記硬化触媒を使用する場合のその使用割合は、通常、カルボキシル基含有化合物（A）及びポリエポキシド（B）の固形分総量に対して0.01～5質量％程度であるのが好ましい。

[0084] また、本塗料には、さらに必要に応じて、透明性を阻害しない程度に着色顔料、光輝性顔料、染料等を含有することができ、さらにまた体質顔料、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、表面調整剤、有機溶剤などを適宜含有することができる。

[0085] 本塗料の固形分濃度は、通常、45～60質量％であるのが好ましく、50～60質量％であるのがより好ましく、50～55質量％であるのが更に好ましい。

[0086] 塗料組成物におけるカルボキシル基含有化合物（A）及びポリエポキシド（B）の合計の濃度は、通常、30～58質量％であるのが好ましく、40～58質量％であるのがより好ましい。

[0087] 本塗料は、それ自体既知の方法、例えば、エアレススプレー、エアスプレ

一、回転霧化塗装機などにより塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、硬化膜厚で通常10～60 μ m、好ましくは25～50 μ mの範囲内となるようにすることができる。

[0088] 複層塗膜形成方法

被塗物

本発明に従い水性第1着色塗料(X)を適用し得る被塗物としては、特に限定されるものではなく、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バスなどの自動車車体の外板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器などの家庭電気製品の外板部などを挙げることができ、なかでも、自動車車体の外板部及び自動車部品が好ましい。

[0089] また、上記被塗物の素材としては、特に限定されるものではなく、例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ブリキ、ステンレス鋼、亜鉛メッキ鋼、合金化亜鉛(Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等)メッキ鋼などの金属材料；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂類や各種のFRPなどのプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリートなどの無機材料；木材；繊維材料(紙、布等)などを挙げることができ、なかでも、金属材料及びプラスチック材料が好適である。

[0090] 上記被塗物は、上記金属材料やそれから成形された車体等の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理などの表面処理が施されたものであってもよい。さらに、該被塗物は、上記金属基材、車体などに、各種電着塗料などの下塗り塗膜が形成されたものであってもよく、なかでも、カチオン電着塗料によって下塗り塗膜が形成された車体が特に好適である。

[0091] 工程(1)

本工程では、被塗物上に、水性第1着色塗料(X)を塗装して第1着色塗膜が形成せしめられる。

[0092] 水性第1着色塗料(X)

上記被塗物に塗装される水性第1着色塗料(X)としては、熱硬化性樹脂成分及び水を含む、さらに必要に応じて、有機溶剤、着色顔料、体質顔料、光輝性顔料、表面調整剤、沈降防止剤などを配合してなる水性液状塗料を使用することができる。なお、本明細書において、水性塗料とは溶媒の主成分が水である塗料である。

[0093] 上記熱硬化性樹脂成分としては、水酸基などの架橋性官能基及びカルボキシル基などの親水性官能基を有する、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などの基体樹脂(I)と、メラミン樹脂、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物などの架橋剤(II)とからなるそれ自体既知の塗料用樹脂組成物を使用することができる。

[0094] なかでも、基体樹脂(I)として、水酸基含有アクリル樹脂(I-1)及び／又は水酸基含有ポリエステル樹脂(I-2)を使用し、架橋剤(II)として、アミノ樹脂(II-1)及び／又はブロック化ポリイソシアネート化合物(II-2)を使用することが好適である。

[0095] 水酸基含有アクリル樹脂(I-1)は、例えば、水酸基含有不飽和モノマー及び場合によりさらに該モノマーと共重合可能な他の不飽和モノマーを包含する少なくとも1種の不飽和モノマー成分を通常の方法で(共)重合せしめることによって製造することができる。

[0096] 水酸基含有不飽和モノマーは、1分子中に水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ少なくとも1個有する化合物であり、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-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(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸と炭素数2~8の2価アルコールとのモノエステル化物；(メタ)アクリル酸と炭素数2~8の2価アルコールとのモノエステル化物のε-カプロラク톤変性体；アリールアルコール；分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0097] 上記水酸基含有不飽和モノマーと共重合可能な他の不飽和モノマーとして

は、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、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、「イソステアリルアクリレート」（商品名、大阪有機化学工業社製）、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレートなどのアルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレートなどのイソボルニル基を有する不飽和モノマー；アダマンチル（メタ）アクリレートなどのアダマンチル基を有する不飽和モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、フェニル（メタ）アクリレートなどの芳香環含有不飽和モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアルコキシシリル基を有する不飽和モノマー；パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレートなどのパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート；フルオロオレフィンなどのフッ素化アルキル基を有する不飽和モノマー；マレイミド基などの光重合性官能基を有する不飽和モノマー；*N*-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニル化合物；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチルアクリレートなどのカルボキシル基含有不飽和モノマー；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリ

レートとアミン類との付加物などの含窒素不飽和モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、アリルグリシジリエーテルなどのエポキシ基含有不飽和モノマー；分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム塩、スルホエチルメタクリレート及びそのナトリウム塩やアンモニウム塩などのスルホン酸基を有する不飽和モノマー；2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェートなどのリン酸基を有する不飽和モノマー；2-ヒドロキシ-4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-（3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-（3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収性基を有する不飽和モノマー；4-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-シアノ-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4

ークロトノイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの紫外線安定化性能を有する不飽和モノマー；アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4～7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン（例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン）などのカルボニル基を有する不飽和モノマー化合物などが挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0098] 水酸基含有アクリル樹脂（I-1）は、貯蔵安定性や得られる塗膜の耐水性などの観点から、一般に1～200 mg KOH/g、好ましくは2～100 mg KOH/g、さらに好ましくは3～60 mg KOH/gの範囲内の水酸基価、及び一般に1～200 mg KOH/g、好ましくは2～150 mg KOH/g、さらに好ましくは5～100 mg KOH/gの範囲内の酸価を有することができる。また、水酸基含有アクリル樹脂（I-1）は、一般に1,000～5,000,000、好ましくは2,000～3,000,000、さらに好ましくは3,000～1,000,000の範囲内の重量平均分子量を有することができる。

[0099] 水酸基含有アクリル樹脂（I-1）の配合量は、水性第1着色塗料（X）中の基体樹脂（I）と架橋剤（II）（以下、樹脂成分という）との固形分総量を基準として、通常0～90質量%、好ましくは5～60質量%、さらに好ましくは10～40質量%の範囲内とすることができる。

[0100] 水酸基含有ポリエステル樹脂（I-2）は、例えば、多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化反応又はエステル交換反応によって製造することができる。具体的には、例えば、多塩基酸成分中のカルボキシル基と多価アルコール成分中の水酸基の当量比（COOH/OH）を1未満とし、カルボキシル基に比べ水酸基が多い状態でエステル化反応を行うことによって製造することができる。

[0101] 上記多塩基酸成分は、1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多塩基酸；これらの多塩基酸の無水物；これらの多塩基酸の低級アルキルエステル化物などが挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

[0102] また、上記多価アルコール成分は、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 2-ヘキサジオール、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、3-エトキシプロパン-1, 2-ジオール、3-フェノキシプロパン-1, 2-ジオールなどの α -グリコール；ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-フェノキシプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-フェニルプロパン-1, 3-ジオール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2-エチル-1, 3-オクタンジオール、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノール、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（これはヒドロキシピバリン酸とネオペンチルグリコールとのエステル化物である）、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス（4-ヒドロキシヘキシル）-2, 2-プロパン、ビス（4-ヒドロキシヘキ

シル)メタン、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

[0103] 上記多塩基酸成分と多価アルコール成分のエステル化又はエステル交換反応はそれ自体既知の方法により行なうことができ、例えば、上記多塩基酸成分と多価アルコール成分とを約180～約250℃の温度で重縮合させることによって行うことができる。

[0104] また、水酸基含有ポリエステル樹脂(1-2)は、該ポリエステル樹脂の調製中又はエステル化反応後に、必要に応じて、脂肪酸、モノエポキシ化合物などで変性することができる。上記脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸などが挙げられ、上記モノエポキシ化合物としては、例えば、「カージュラE10P」(商品名、HEXION Specialty Chemicals社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル)などが挙げられる。

[0105] 水酸基含有ポリエステル樹脂(1-2)は、一般に10～300mg KOH/g、好ましくは25～250mg KOH/g、さらに好ましくは50～200mg KOH/gの範囲内の水酸基価、及び一般に1～200mg KOH/g、好ましくは5～100mg KOH/g、さらに好ましくは10～60mg KOH/gの範囲内の酸価を有することができる。また、水酸基含有ポリエステル樹脂(1-2)は、一般に500～50,000、好ましくは1,000～40,000、さらに好ましくは1,500～30,000の

範囲内の重量平均分子量を有することができる。

[0106] 水酸基含有ポリエステル樹脂（１－２）の配合量は、水性第１着色塗料（X）中の樹脂成分固形分総量を基準として、通常０～９０質量％、好ましくは１０～６０質量％、さらに好ましくは１５～５０質量％の範囲内とすることができる。

[0107] また、水酸基含有アクリル樹脂（１－１）及び水酸基含有ポリエステル樹脂（１－２）は、水溶化又は水分散化を容易にするために、それらに含まれることがあるカルボキシル基の一部又はすべてを塩基性化合物で中和することが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、２－アミノプロパノール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール、３－アミノプロパノールなどの第１級モノアミン；ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ－*n*－プロパノールアミン、ジ－イソプロパノールアミン、*N*－メチルエタノールアミン、*N*－エチルエタノールアミンなどの第２級モノアミン；ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミン、２－（ジメチルアミノ）エタノールなどの第３級モノアミン；ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどのポリアミンを挙げることができる。塩基性化合物の使用量としては、基体樹脂（１）の酸基に対して通常０．１～１．５当量、好ましくは０．２～１．２当量の範囲内とすることができる。

[0108] 前記ウレタン樹脂としては、通常のウレタン樹脂の他、上記水酸基含有アクリル樹脂（１－１）及び水酸基含有ポリエステル樹脂（１－２）中の水酸基の一部にポリイソシアネート化合物をウレタン化反応により伸長させ高分子量化したウレタン樹脂等を挙げることができる。

- [0109] 一方、アミノ樹脂（II-1）としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られる部分もしくは完全メチロール化アミノ樹脂が挙げられる。アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等が挙げられる。また、この部分もしくは完全メチロール化アミノ樹脂をアルコールによって部分的にもしくは完全にエーテル化したものも使用することができ、エーテル化に用いられるアルコールの例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。
- [0110] アミノ樹脂（II-1）としては、メラミン樹脂が好ましく、中でも、部分もしくは完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基を、メチルアルコールで部分的にもしくは完全にエーテル化したメチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルアルコールで部分的にもしくは完全にエーテル化したブチルエーテル化メラミン樹脂、メチルアルコール及びブチルアルコールで部分的にもしくは完全にエーテル化したメチル-ブチル混合エーテル化メラミン樹脂などのアルキルエーテル化メラミン樹脂が好ましい。
- [0111] また、メラミン樹脂は、通常、500～5,000、特に600～4,000、さらに特に700～3,000の範囲内の重量平均分子量を有することが好ましい。
- [0112] また、メラミン樹脂を架橋剤（II）として使用する場合は、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などのスルホン酸や、これらの酸とアミンとの塩を触媒として使用することができる。
- [0113] ブロック化ポリイソシアネート化合物（II-2）としては、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ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をオキシム、フェノール、アルコール、活性メチレン化合物、

ラクタム、メルカプタン等のブロック剤でブロックしたものを使用することができる。

[0114] 基体樹脂 (I) と架橋剤 (II) との比率は、これら両者の固形分総量に基づき、前者は一般に 40～90 質量%、特に 50～80 質量%、後者は一般に 60～10 質量%、特に 50～20 質量%の範囲内が適している。

[0115] 前記着色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、硫酸鉛、鉛酸カルシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、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、銅フタロシアニンブルー、インダンスロンブルー、黄鉛、合成黄色酸化鉄、透明べんがら (黄)、ビスマスバナデート、チタニイエロー、亜鉛黄 (ジンクイエロー)、モノアゾイエロー、イソインドリノニイエロー、金属錯塩アゾイエロー、キノフタロンイエロー、ベンズイミダゾロンイエロー、べんがら、鉛丹、モノアゾレッド、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、塩素化フタロシアニングリーン、臭素化フタロシアニングリーン、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、なかでも、酸化チタン、カーボンブラックを好適に使用することができる。

[0116] 水性第 1 着色塗料 (X) が上記着色顔料を含有する場合、該着色顔料の配合量は、水性第 1 着色塗料 (X) 中の樹脂成分固形分総量を基準として、通常 1～120 質量%、好ましくは 10～100 質量%、さらに好ましくは 15～90 質量%の範囲内とすることができる。

[0117] また、前記体質顔料としては、例えば、クレー、カオリン、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナホワイトなどが挙げられ、なかでも、硫酸バリウム及び／又はタルクを使用することが好ましい。

[0118] 水性第 1 着色塗料 (X) が上記体質顔料を含有する場合、該体質顔料の配

合量は、水性第1着色塗料(X)中の樹脂成分固形分総量を基準として、通常1～100質量%、好ましくは5～60質量%、さらに好ましくは8～40質量%の範囲内とすることができる。

[0119] また、前記光輝性顔料としては、例えば、ノンリーフィング型もしくはリーフィング型アルミニウム（蒸着アルミニウムも含む）、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母、ガラスフレーク、ホログラム顔料などが挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

[0120] 水性第1着色塗料(X)が上記光輝性顔料を含有する場合、該光輝性顔料の配合量は、水性第1着色塗料(X)中の樹脂成分固形分総量を基準として、通常1～50質量%、好ましくは2～30質量%、さらに好ましくは3～20質量%の範囲内とすることができる。

[0121] 水性第1着色塗料(X)は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機などにより被塗物上に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、硬化膜厚で通常10～100 μm 、好ましくは10～50 μm 、さらに好ましくは15～35 μm の範囲内とすることができる。

[0122] 工程(2)

工程(1)で水性第1着色塗料により形成された第1着色塗膜上には、次いで、水性第2着色塗料(Y)が塗装される。

[0123] 水性第2着色塗料(Y)

本発明において使用される水性第2着色塗料(Y)には、熱硬化性樹脂成分及び水を含むし、さらに必要に応じて、有機溶剤、着色顔料、体質顔料、光輝性顔料、表面調整剤、沈降防止剤などを配合してなる水性液状塗料を使用することができる。

[0124] 熱硬化性樹脂成分としては、水性第1着色塗料(X)について説明した、水酸基などの架橋性官能基及びカルボキシル基などの親水性官能基を有する

、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などの基体樹脂（I）と、メラミン樹脂、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物などの架橋剤（II）とからなるそれ自体既知の塗料用樹脂組成物を使用することができる。

[0125] なかでも、基体樹脂（I）として、前述の水酸基含有アクリル樹脂（I-1）及び／又は水酸基含有ポリエステル樹脂（I-2）を使用し、架橋剤（II）として、アミノ樹脂（II-1）及び／又はブロック化ポリイソシアネート化合物（II-2）を使用することが好適である。

[0126] また、水性第2着色塗料（Y）は、さらに必要に応じて、前述した如き着色顔料、体質顔料、光輝性顔料等の顔料；硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、有機溶剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤等をそれぞれ単独でもしくは2種以上組合せて含有することができる。

[0127] なかでも、水性第2着色塗料（Y）において、顔料成分の少なくとも1種として光輝性顔料を用いると、緻密感を有するメタリック調又はパール調の塗膜を形成せしめることができ、好適である。

[0128] 水性第2着色塗料（Y）は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機などにより塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、硬化膜厚で通常5～40 μm 、好ましくは10～30 μm の範囲内とすることができる。

[0129] なお、水性第2着色塗料（Y）を塗装する前に、工程（1）で水性第1着色塗料（X）により形成された第1着色塗膜は、固形分含有率が70～100質量%、特に75～99質量%、さらに特に80～98質量%の範囲内となるように調整されていることが好ましい。

[0130] 上記固形分含有率の調整は、予備加熱（プレヒート）、エアブローなどの手段により行なうことができる。プレヒートの温度は、室温～約100℃、好ましくは約40～約90℃、さらに好ましくは約60～約80℃とすることができ、プレヒートの時間は30秒間～15分間、好ましくは1～10分

間、さらに好ましくは3～5分間程度とすることができる。

[0131] 工程（3）

工程（2）で水性第2着色塗料により形成された第2着色塗膜上には、次いで、クリヤ塗料（Z）が塗装される。クリヤ塗料（Z）としては、前記の本発明の塗料組成物（本塗料）が塗装される。

[0132] クリヤ塗料（Z）は、それ自体既知の方法、例えば、エアレススプレー、エアスプレー、回転霧化塗装機などにより塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、硬化膜厚で通常10～60 μ m、好ましくは25～50 μ mの範囲内となるようにすることができる。

[0133] なお、クリヤ塗料（Z）を塗装する前に、工程（2）で水性第2着色塗料（Y）により形成された第2着色塗膜は、固形分含有率が70～100質量％、特に75～99質量％、さらに特に80～98質量％の範囲内となるように調整されていることが好ましい。

[0134] 工程（4）

以上に述べた如くして形成される第1着色塗膜、第2着色塗膜及びクリヤ塗膜の3層の塗膜からなる複層塗膜は、通常の塗膜の加熱硬化手段により、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱等により、通常約80～約170℃、好ましくは約120～約160℃の温度で、通常約10～約60分間、好ましくは約20～約40分間程度加熱して一度に硬化させることができる。

実施例

[0135] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。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。

[0136] 水酸基含有アクリル樹脂（I-1）の製造

製造例1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水70.7部及び「アクアロンKH-10」（商品名、

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

[0137] モノマー乳化物：脱イオン水 50 部、スチレン 10 部、メチルメタクリレート 40 部、エチルアクリレート 35 部、n-ブチルメタクリレート 3.5 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 10 部、アクリル酸 1.5 部、アクアロン KH-10 1.0 部及び過硫酸アンモニウム 0.03 部を混合攪拌して、モノマー乳化物を得た。

[0138] 製造例 2

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、脱イオン水 130 部及び「アクアロン KH-10」0.52 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温した。次いで下記のモノマー乳化物 (1) のうちの全量の 1% 量及び 6% 過硫酸アンモニウム水溶液 5.3 部を反応容器内に導入し 80℃で 15 分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物 (1) を 3 時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後 1 時間熟成を行なった。その後、下記のモノマー乳化物 (2) を 1 時間かけて滴下し、1 時間熟成した後、5% ジメチルエタノールアミン水溶液 40 部を反応容器に徐々に加えながら 30℃まで冷却し、100 メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、平均粒子径 100 nm (サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4 型」(商品名、ベックマン・コールター社製) を用いて、脱イオン水で希釈し 20℃で測定した)、固

形分濃度30%の水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(1-1-2)を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂は、酸価が33mg KOH/g、水酸基価が25mg KOH/gであった。

[0139] モノマー乳化物(1)： 脱イオン水42部、アクアロンKH-100.72部、メチレンビスアクリルアミド2.1部、スチレン2.8部、メチルメタクリレート16.1部、エチルアクリレート28部及びn-ブチルアクリレート21部を混合攪拌して、モノマー乳化物(1)を得た。

[0140] モノマー乳化物(2)： 脱イオン水18部、アクアロンKH-100.31部、過硫酸アンモニウム0.03部、メタクリル酸5.1部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.1部、スチレン3部、メチルメタクリレート6部、エチルアクリレート1.8部及びn-ブチルアクリレート9部を混合攪拌して、モノマー乳化物(2)を得た。

[0141] 水酸基含有ポリエステル樹脂(1-2)の製造

製造例3

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、トリメチロールプロパン174部、ネオペンチルグリコール327部、アジピン酸352部、イソフタル酸109部及び1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物101部を仕込み、160℃から230℃まで3時間かけて昇温させた後、生成した縮合水を水分離器により留去させながら230℃で保持し、酸価が3mg KOH/g以下となるまで反応させた。この反応生成物に、無水トリメリット酸59部を添加し、170℃で30分間付加反応を行った後、50℃以下に冷却し、2-(ジメチルアミノ)エタノールを酸基に対して当量添加し中和してから、脱イオン水を徐々に添加することにより、固形分濃度45%、pH7.2の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(1-2-1)を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が35mg KOH/g、水酸基価が128mg KOH/g、重量平均分子量が13,000であった。

[0142] 製造例4

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、トリメチロールプロパン109部、1,6-ヘキサンジオール141部、ヘキサヒドロ無水フタル酸126部及びアジピン酸120部を仕込み加熱し、160℃から230℃まで3時間かけて昇温させた後、230℃で4時間縮合反応させた。次いで、得られた縮合反応生成物にカルボキシル基を付加するために、さらに無水トリメリット酸38.3部を加え、170℃で30分間反応させた後、1-オクタノール（沸点が195℃のアルコール系溶剤）で希釈し、固形分濃度70%である水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（1-2-2）を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が46mg KOH/g、水酸基価が150mg KOH/g、重量平均分子量が6,400であった。

[0143] 水性第1着色塗料（X）の製造

製造例5

製造例3で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（1-2-1）56部（樹脂固形分25部）、JR-806（テイカ社製、商品名、ルチル型二酸化チタン）60部、カーボンMA-100（三菱化学社製、商品名、カーボンブラック）1部、バリエースB-35（商品名、堺化学工業社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径0.5μm）15部、MICRO ACE S-3（商品名、日本タルク社製、タルク粉末、平均一次粒子径4.8μm）3部及び脱イオン水5部を混合し、2-（ジメチルアミノ）エタノールでpH8.0に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散して顔料分散ペーストを得た。

[0144] 次に、得られた顔料分散ペースト140部、製造例1で得た水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン（1-1-1）33部、製造例3で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（1-2-1）33部、サイメル325（商品名、日本サイテックインダストリーズ社製、メラミン樹脂、固形分80%）37.5部、バイヒジュールVPLS2310（商品名、住化バイエルウレタン社製、ブロック化ポリイソシアネート化合物、固形分38%）26部及びユー

コートUX-8100（商品名、三洋化成工業社製、ウレタンエマルション、固形分35%）43部を均一に混合した。

[0145] 次いで、得られた混合物に、UH-752（商品名、ADEKA社製、増粘剤）、2-（ジメチルアミノ）エタノール及び脱イオン水を添加し、pH 8.0、塗料固形分48%、20℃におけるフォードカップNo. 4による粘度が30秒の水溶性第1着色塗料（X-1）を得た。

[0146] 製造例6

製造例5で、ユーコートUX-8100 43部を、ユーコートUX-8100 28.6部とサンニックスPP-1000（商品名、三洋化成社製、ポリオキシプロピレングリコール、数平均分子量1000、有効成分100%）5部に置き換える以外は、製造例5と同様にして、水溶性第1着色塗料（X-2）を得た。

[0147] 光輝性顔料濃厚液の製造例

製造例7

攪拌混合容器内において、アルミニウム顔料ペーストGX-180A（商品名、旭化成メタルズ社製、金属含有量74%）19部、1-オクタノール（沸点が195℃のアルコール系溶剤）35部、リン酸基含有樹脂溶液（※1）8部及び2-（ジメチルアミノ）エタノール0.2部を均一に混合して、光輝性顔料濃厚液（P-1）を得た。

（※1）リン酸基含有樹脂溶液： 温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に、メトキシプロパノール27.5部及びイソブタノール27.5部の混合溶剤を入れ、110℃に加熱し、スチレン25部、n-ブチルメタクリレート27.5部、「イソステアリルアクリレート」（商品名、大阪有機化学工業社製、分岐高級アルキルアクリレート）20部、4-ヒドロキシブチルアクリレート7.5部、リン酸基含有重合性モノマー（※2）15部、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート12.5部、イソブタノール10部及びt-ブチルパーオキシオクタノエート4部からなる混合物121.5部を4時間かけて上記混合溶剤

に加え、さらにモノブチルパーオキシオクタノエート 0.5 部とイソプロパノール 20 部からなる混合物を 1 時間滴下した。その後、1 時間攪拌熟成して固形分濃度 50% のリン酸基含有樹脂溶液を得た。本樹脂のリン酸基による酸価は 83 mg KOH/g、水酸基価は 29 mg KOH/g、重量平均分子量は 10,000 であった。

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

[0148] 水性第 2 着色塗料 (Y) の製造

製造例 8

製造例 2 で得た水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン (I-1-2) 100 部、製造例 4 で得た水酸基含有ポリエステル樹脂溶液 (I-2-2) 57 部、製造例 7 で得た光輝性顔料濃厚液 (P-1) 62 部及びサイメル 325 (商品名、日本サイテックインダストリーズ社製、メラミン樹脂、固形分 80%) 37.5 部を均一に混合し、更に、プライマル ASE-60 (商品名、ロームアンドハース社製、増粘剤)、2- (ジメチルアミノ) エタノール及び脱イオン水を加えて、pH 8.0、塗料固形分 25%、20℃ におけるフォードカップ No. 4 による粘度が 40 秒の水性第 2 着色塗料 (Y-1) を得た。

[0149] カルボキシル基含有化合物 (A) の製造

製造例 9

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、窒素ガス導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、「スワゾール 1000」 (商品名、コスモ石油社製、炭化水素系有機溶剤) 680 部を仕込み、窒素ガス通気下で 125℃ に

昇温した。125℃に達した後、窒素ガスの通気を止め、下記モノマー混合物を一定の速度で4時間かけて滴下した。なお、p-e-r-t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートは重合開始剤である。

[0150] モノマー混合物：スチレン500部、n-ブチルメタクリレート500部、イソブチルメタクリレート500部、無水マレイン酸500部、プロピオン酸2-エトキシエチル 1000部、p-e-r-t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート100部を混合攪拌して、モノマー混合物を得た。

[0151] 次いで、125℃で窒素ガスを通気しながら30分間熟成させた後、更に、p-e-r-t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート10部及び「スワゾール1000」80部の混合物を1時間かけて滴下した。その後、60℃に冷却し、メタノール490部及びトリエチルアミン4部を加え、4時間加熱還流下にハーフエステル化反応を行なった。その後、余分なメタノール326部を減圧下で除去し、固形分55%のカルボキシル基含有化合物（A）溶液を得た。カルボキシル基含有化合物（A）は、数平均分子量が3500、酸価が130mg KOH/gであった。

[0152] ポリエポキシド（B）の製造

製造例10

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、窒素ガス導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、キシレン410部及びn-ブタノール77部を仕込み、窒素ガス通気下で125℃に昇温した。125℃に達した後、窒素ガスの通気を止め、下記モノマー混合物1を一定の速度で4時間かけて滴下した。なお、アゾビスイソブチロニトリルは重合開始剤である。

[0153] モノマー混合物1：グリシジルメタクリレート 432部（30%）、n-ブチルアクリレート 576部（40%）、スチレン 144部（10%）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 288部（20%）、アゾビスイソブチロニトリル 72部を混合攪拌して、モノマー混合物を得た。

[0154] 次いで、125℃で窒素ガスを通気しながら30分間熟成させた後、更に

キシレン 90 部、*n*-ブタノール 40 部及びアゾビスイソブチロニトリル 14.4 部の混合物を 2 時間かけて滴下し、その後 2 時間熟成して、固形分 70% のポリエポキシド (B-1) 溶液を得た。得られたポリエポキシド (B-1) は、数平均分子量が 2000、エポキシ基含有量が 2.12 mmol/g、水酸基価が 86 mg KOH/g であった。

[0155] 製造例 11

製造例 10 において、モノマー混合物 1 を下記モノマー混合物 2 に変更する以外は同様にして、製造を行い、固形分 70% のポリエポキシド (B-2) 溶液を得た。得られたポリエポキシド (B-2) は、数平均分子量が 2000、エポキシ基含有量が 2.12 mmol/g、水酸基価が 130 mg KOH/g であった。

[0156] モノマー混合物 2 : グリシジルメタクリレート 432 部 (30%)、*n*-ブチルアクリレート 432 部 (30%)、スチレン 144 部 (10%)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 432 部 (30%)、アゾビスイソブチロニトリル 72 部を混合攪拌して、モノマー混合物を得た。

[0157] クリヤ塗料 (Z) の製造

製造例 12

製造例 9 で得たカルボキシル基含有化合物 (A) 溶液 90.9 部 (固形分 50 部)、製造例 10 で得たポリエポキシド (B-1) 溶液 71.4 部 (固形分 50 部)、サンニックス PP-1000 (商品名、三洋化成社製、ポリオキシプロピレングリコール、数平均分子量 1000、有効成分 100%) 5 部、TBAB (商品名、LION AKZO 社製、テトラブチルアンモニウムブロマイド、有効成分 100%) 1 部及び BYK-300 (商品名、ビックケミー社製、表面調整剤、有効成分 52%) 0.2 部、TINUVIN 900 (商品名、B. A. S. F. 社製、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、有効成分 100%) 2.0 部及び TINUVIN 123 (商品名、B. A. S. F. 社製、ヒンダードアミン系光安定剤、有効成分 100%) 1.0 部を均一に混合し、さらに、スワゾール 1000 (商品名、コスモ石油社

製、炭化水素系溶剤)を加えて、20℃におけるフォードカップNo. 4による粘度が25秒のクリヤ塗料(Z-1)を得た。

[0158] 製造例13～25

製造例12と同様にして、下記表1に示した塗料配合にて、20℃におけるフォードカップNo. 4による粘度が25秒の各クリヤ塗料(Z-2)～(Z-14)得た。クリヤ塗料(Z-11)～(Z-14)は比較例用である。

[0159] なお、表1の各クリヤ塗料(Z-1)～(Z-14)の塗料配合は固形分配合である。

[0160] 表1のポリオール(C)の(注1)～(注9)は、それぞれ以下のとおりである。

[0161] (注1) サンニックスPP-400; 商品名、三洋化成社製、ポリオキシプロピレングリコール、数平均分子量400、有効成分100%

(注2) サンニックスPP-600; 商品名、三洋化成社製、ポリオキシプロピレングリコール、数平均分子量600、有効成分100%

(注3) サンニックスPP-2000; 商品名、三洋化成社製、ポリオキシプロピレングリコール、数平均分子量2000、有効成分100%

(注4) #600; 商品名、第一工業製薬社製、ポリオキシエチレングリコール、数平均分子量600、有効成分100%

(注5) GP-600; 商品名、三洋化成社製、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、数平均分子量600、有効成分100%

(注6) PTMG-850; 商品名、三菱化学社製、ポリオキシテトラメチレングリコール、数平均分子量850、有効成分100%

(注7) ETERNACOLL UH-50; 商品名、宇部興産社製、1,6-ヘキサンジオールベースポリカーボネートジオール、数平均分子量500、有効成分100%

(注8) ETERNACOLL UH-200; 商品名、宇部興産社製、1,6-ヘキサンジオールベースポリカーボネートジオール、数平均分子量

2000、有効成分100%

(注9) ポリライト OD-X-240 ; 商品名、DIC社製、ポリエステルポリオール、数平均分子量1000、有効成分100%

[0162] 塗膜形成方法

製造例5及び6で得た水性第1着色塗料(X-1)~(X-2)、製造例8で得た水性第2着色塗料(Y-1)、及び製造例12~25で得たクリヤ塗料(Z-1)~(Z-14)を用いて、以下のようにしてそれぞれ試験板を作製し、評価試験を行なった。

[0163] (試験用被塗物の作製)

リン酸亜鉛化成処理を施した冷延鋼板に、エクロンGT-10(商品名、関西ペイント社製、カチオン電着塗料)を乾燥膜厚20 μ mとなるように電着塗装し、170℃で30分間加熱して硬化させて試験用被塗物1とした。試験用被塗物1の表面粗度はRaが0.21であった。

[0164] さらに、試験用被塗物1の作製に使用したものよりも、表面粗度の粗いリン酸亜鉛化成処理を施した冷延鋼板を用いて、試験用被塗物1と同様にして、試験用被塗物1よりも表面粗度の粗い試験用被塗物2も作製した。試験用被塗物2の表面粗度はRaが0.38であった。

[0165] (試験板の作製)

実施例1

上記試験用被塗物1に、上記製造例5で得た水性第1着色塗料(X-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、乾燥膜厚で25 μ mとなるように静電塗装し、2分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった。

[0166] 次いで、該未硬化の第1着色塗膜上に製造例8で得た水性第2着色塗料(Y-1)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、乾燥膜厚で15 μ mとなるように静電塗装し、2分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった。

[0167] さらに、該第2着色塗膜上に製造例12で得たクリヤ塗料(Z-1)を乾燥膜厚で35 μ mとなるように静電塗装し、7分間放置した。次いで、140℃で20分間(キープ時間)加熱して、第1着色塗膜、第2着色塗膜及び

クリヤ塗膜を加熱硬化させることにより試験板を作製した。

[0168] 実施例 2 ～ 11 及び比較例 1 ～ 6

実施例 1 において、試験用被塗物を下記表 1 に示す試験用被塗物 1 又は 2 とし、水性第 1 着色塗料 (X) を下記表 1 に示す水性第 1 着色塗料 (X-1) 又は (X-2) とし、クリヤ塗料 (Z-1) を下記表 1 に示すクリヤ塗料 (Z-1) ～ (Z-14) のいずれかとする以外は、実施例 1 と同様にして試験板を作製した。

[0169] 評価試験

上記実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 6 で得られた各試験板について、下記の試験方法により評価を行なった。評価結果を併せて下記表 1 に示す。

(試験方法)

平滑性: Wave Scan DOI (商品名、BYK Gardner 社製) によって測定される Wc 値を用いて評価した。Wc 値は、1 ～ 3 mm 程度の波長の表面粗度の振幅の指標であり、測定値が小さいほど塗面の平滑性が高いことを示す。

[0170] 鮮映性: Wave Scan DOI によって測定される Wa 値を用いて評価した。Wa 値は、0.1 ～ 0.3 mm 程度の波長の表面粗度の振幅の指標であり、測定値が小さいほど塗面の鮮映性が高いことを示す。

[0171] 促進耐候性: Super xenon ウェザーメーター (商品名、促進耐候性試験機、スガ試験機社製) を使用して、JIS K 5600-7-7 (方法 1) に記載された試験条件にて照射と降雨条件を組合せたサイクル試験を行った (試験片ぬれサイクル: 18 分 / 2 時間、ブラックパネル温度: 61 ～ 65℃)。サイクル試験時間の合計が 3000 時間後、さらに 40℃の温水に 2 日間浸漬した後の、塗膜の付着性を評価した。付着性は、各試験板に JIS K 5600-5-6 (1990) に準じて塗膜に 2 mm × 2 mm の碁盤目 100 個を作り、その面に粘着テープを貼着し、急激に剥がした後に、塗面に残った碁盤目塗膜の数を評価した。残存碁盤目塗膜数 98 個以上が合格レベルである。

[0172] [表1]

		実施例											比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6
試験用被塗物		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	2
水性第1着色塗料(X)		X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-2	X-1
水性第2着色塗料(Y)		Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
クリア塗料 (Z)	塗料名	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9	Z-10	Z-11	Z-11	Z-12	Z-13	Z-14	Z-14	Z-14
	カルボキシシル基含有化合物(A)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ポリエポキシド(B-1)	50	50	50		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ポリエポキシド(B-2)				50													
	ポリオール (C)	PP-1000	5	2	16	5						5						
		PP-400(注1)				5												
		PP-600(注2)					5											
		PP-2000(注3)											5					
		#600(注4)						5										
		GP-600(注5)							5									
		PTMG-850(注6)								5								
		UH-50(注7)									5							
		UH-200(注8)												5				
		OD-X-240(注9)													5			
	TBAB	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	BYK-300	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	TINUVIN900	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	TINUVIN123	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
平滑性		13.2	14.6	10.7	13.3	11.6	12.2	12.3	13.0	13.0	12.4	18.9	21.2	21.5	21.8	23.9	20.8	39.4
鮮映性		11.6	12.7	9.7	11.8	9.9	10.6	10.8	11.3	11.5	10.7	16.0	19.4	19.9	20.1	20.7	18.9	35.1
促進耐候性(付着性)		100	100	98	100	100	100	99	100	100	100	100	100	92	43	100	100	100

請求の範囲

- [請求項1] 被塗物に、下記の工程（１）～（４）、
- 工程（１）：水性第１着色塗料（Ｘ）を塗装して第１着色塗膜を形成する工程、
- 工程（２）：前記工程（１）で形成された第１着色塗膜上に、水性第２着色塗料（Ｙ）を塗装して第２着色塗膜を形成する工程、
- 工程（３）：前記工程（２）で形成された第２着色塗膜上に、クリヤ塗料（Ｚ）を塗装してクリヤ塗膜を形成する工程、及び
- 工程（４）：前記工程（１）～（３）で形成された第１着色塗膜、第２着色塗膜及びクリヤ塗膜を一度に加熱硬化する工程、
- を順次行う複層塗膜形成方法におけるクリヤ塗料（Ｚ）として使用される塗料組成物であって、該塗料組成物は、カルボキシル基含有化合物（Ａ）、ポリエポキシド（Ｂ）及び数平均分子量３００～１５００の範囲内であるポリオール（Ｃ）を含有するものであり、
- ポリオール（Ｃ）は、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（Ｃ１）及びポリカーボネートポリオール（Ｃ２）のうちの少なくとも１種であることを特徴とする塗料組成物。
- [請求項2] ポリエポキシド（Ｂ）が、エポキシ基含有アクリル系重合体であることを特徴とする請求項１に記載の塗料組成物。
- [請求項3] ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（Ｃ１）が、炭素数３以上のアルキレン基を有するものであることを特徴とする請求項１又は２に記載の塗料組成物。
- [請求項4] ポリオール（Ｃ）の量が、カルボキシル基含有化合物（Ａ）及びポリエポキシド（Ｂ）の固形分総量に対して、１～２０質量％である請求項１～３のいずれか１項に記載の塗料組成物。
- [請求項5] 被塗物に、下記の工程（１）～（４）、
- 工程（１）：水性第１着色塗料（Ｘ）を塗装して第１着色塗膜を形成する工程、

工程（２）：前記工程（１）で形成された第１着色塗膜上に、水性第２着色塗料（Ｙ）を塗装して第２着色塗膜を形成する工程、

工程（３）：前記工程（２）で形成された第２着色塗膜上に、請求項１～４のいずれか１項に記載の塗料組成物をクリヤ塗料（Ｚ）として、塗装してクリヤ塗膜を形成する工程、及び

工程（４）：前記工程（１）～（３）で形成された第１着色塗膜、第２着色塗膜及びクリヤ塗膜を一度に加熱硬化する工程、を含む複層塗膜形成方法。

[請求項６] 被塗物が、電着塗料によって下塗り塗膜が形成された車体である請求項５に記載の複層塗膜形成方法。

[請求項７] 請求項５又は６に記載の複層塗膜形成方法により塗装された物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D163/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D169/00(2006.01)i, C09D171/02(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)

C09D163/00, B05D1/36, C08G59/40, C09D7/12, C09D133/14, C09D169/00, C09D171/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X A	JP 2010-241854 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), paragraphs [0008] to [0155] (Family: none)	1, 2, 4-7 3
A	JP 2010-285458 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), claims; examples 1 to 10 & WO 2009/075392 A1	1-7
A	JP 2010-253383 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; examples 1 to 6 (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 November, 2013 (07.11.13)

Date of mailing of the international search report
19 November, 2013 (19.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D163/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D169/00(2006.01)i, C09D171/02(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（I P C））

Int.Cl. C09D163/00, B05D1/36, C08G59/40, C09D7/12, C09D133/14, C09D169/00, C09D171/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X A	JP 2010-241854 A（関西ペイント株式会社）2010.10.28, 段落【0008】－【0155】（ファミリーなし）	1, 2, 4-7 3
A	JP 2010-285458 A（関西ペイント株式会社）2010.12.24, 特許請求の範囲及び実施例1－10等 & WO 2009/075392 A1	1-7
A	JP 2010-253383 A（日本ペイント株式会社）2010.11.11, 特許請求の範囲及び実施例1－6等（ファミリーなし）	1-7

☐ 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

「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

0 7 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

内藤 康彰

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

4 8 6 4