



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I861147 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：109122639

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 03 日

(51) Int. Cl. : C09J133/08 (2006.01)

C09J133/14 (2006.01)

C09D7/41 (2018.01)

B05D1/36 (2006.01)

B05D7/16 (2006.01)

B05D7/26 (2006.01)

(30) 優先權：2019/11/01 日本

2019-200212

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

日本

(72) 發明人：富澤繁 TOMIZAWA, SHIGERU (JP)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

(56) 參考文獻：

TW 200505981A

CN 104136134A

JP 2006-2164A

US 2004/0236005A1

審查人員：楊謹璋

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 67 頁

(54) 名稱

水性塗料組成物、塗膜形成方法、及汽車車體之塗裝方法

(57) 摘要

本發明提供一種即便在較低溫下硬化時仍可發揮高塗膜性能之水性塗料組成物。本發明揭示一種水性塗料組成物，該水性塗料組成物含有(A)含羥基樹脂及(B)硬化劑；並且前述含羥基樹脂(A)之至少 1 種為具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)。



I861147

## 【發明摘要】

公告本

### 【中文發明名稱】

水性塗料組成物、塗膜形成方法、及汽車車體之塗裝方法

### 【中文】

本發明提供一種即便在較低溫下硬化時仍可發揮高塗膜性能之水性塗料組成物。本發明揭示一種水性塗料組成物，該水性塗料組成物含有(A)含羥基樹脂及(B)硬化劑；並且前述含羥基樹脂(A)之至少 1 種為具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

水性塗料組成物、塗膜形成方法、及汽車車體之塗裝方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明有關水性塗料組成物。

### 【先前技術】

【0002】 發明背景

關於汽車塗裝，藉由3塗佈2烘烤(3C2B)的方式來形成複層塗膜的方法受到廣泛採用，該3塗佈2烘烤(3C2B)的方式係在被塗物施以電沉積塗料後，進行中塗塗料之塗裝→燒附硬化→水性基底塗料之塗裝→預熱(預備加熱)→透明塗料之塗裝→燒附硬化，然而，近年來基於節能的觀點，3塗佈1烘烤(3C1B)的方式正逐漸普及，該3塗佈1烘烤(3C1B)的方式省略掉塗裝中塗塗料後的燒附硬化步驟，而在被塗物施以電沉積塗料後，進行水性中塗塗料之塗裝→視需要而定之預熱(預備加熱)→水性基底塗料之塗裝→預熱(預備加熱)→透明塗料之塗裝→燒附硬化。

並且，最近為了進一步削減所使用的能源，而要求更降低上述燒附硬化步驟中之加熱溫度。

【0003】 另外，汽車車體的塗裝部位有可從成品車之外側視辨之「外板部」、及從成品車之外側無法視辨之「內板部」，內板部並不要求像外板部程度的外觀。因此，有在研討在被塗物施以電沉積塗料後，於外板部塗裝上述水性中塗塗料、水性基底塗料及透明塗料來形成具有優異外觀之複層塗膜，於內板部則在電沉積塗膜上塗裝該水性基底塗料來形成基底塗膜，藉此謀求削減內板部之塗裝工作量及塗料品種。此情況下，內板部之最上層的塗膜會是由水性基底塗料形成之基底塗膜，因此該基底塗膜被要求具有較高硬度及耐水性。

然而，尤其如前所述當燒附硬化步驟中之加熱溫度較低時，上述由水性基底塗料形成之基底塗膜有時無法獲得充分硬度及耐水性。

【0004】 專利文獻1中記載有一種塗料組成物，特徵在於：其含有(A)吡唑封端聚異氰酸酯化合物及(B)含羥基樹脂作為必要成分，該(A)吡唑封端聚異氰酸酯化合物在1分子中含有2個以上經以吡唑化合物封端之3級異氰酸酯基，該(B)含羥基樹脂之羥值為10~250mgKOH/g且重量平均分子量為1,000~200,000；該塗料組成物之單液儲存穩定性佳，且即便在100°C左右之較低溫的燒附條件下仍可獲得充分的硬化性及塗膜性能，並且在燒附時的加熱下之耐熱黃變性良好。但在使用該塗料組成物作為基底塗料時，由該基底塗料形成之基底層上若沒有塗裝透明塗料，則關於硬度、耐水性等塗膜性能有時不一定充分。

【0005】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本特開2005-225907號公報

【發明內容】

【0006】 發明欲解決之課題

本發明意欲提供一種即便在較低溫下硬化時仍可發揮高塗膜性能之水性塗料組成物。

【0007】 用以解決課題之手段

本發明人等為了達成上述目的而反覆專心致力研討，結果發現藉由下述水性塗料組成物可達成上述目的，該水性塗料組成物含有(A)含羥基樹脂及(B)硬化劑，並且該含羥基樹脂(A)之至少1種為具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)。

【0008】 根據本發明，可提供包含以下態樣之水性塗料組成物、塗膜形成方法及塗裝方法。

項1.一種水性塗料組成物，含有(A)含羥基樹脂及(B)硬化劑；並且前述含羥基樹脂(A)之至少1種為具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)。

項2.如項1之水性塗料組成物，其中前述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的玻璃轉移溫度為20°C以上。

項3.如項1或2之水性塗料組成物，其中前述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)中，外殼部之玻璃轉移溫度為40°C以上。

項4.如項1至3中任一項之水性塗料組成物，其中相對於前述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的所有共聚成分總量，前述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)中梯度聚合物層之比率係在20~80質量%的範圍內。

項5.如項1至4中任一項之水性塗料組成物，其中前述硬化劑(B)之至少1種為封端化聚異氰酸酯化合物(B1)。

項6.一種塗膜形成方法，包含：於被塗物上塗裝如項1至5中任一項之水性塗料組成物來形成未硬化之著色塗膜；及，接下來在60~110°C的範圍內的溫度下加熱前述未硬化之著色塗膜使其硬化。

項7.一種汽車車體之塗裝方法，包含：於汽車車體的外板部形成第1複層塗膜之步驟、及於汽車車體的內板部形成第2塗膜之步驟；

其中前述形成第1複層塗膜之步驟包含以下步驟：

(1a)外板著色基底塗佈塗膜形成步驟，係於前述汽車車體的外板部上塗裝水性塗料組成物(X)，來形成未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)；

(1b)外板透明塗佈塗膜形成步驟，係於前述未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)上塗裝透明塗佈塗料(Y)，來形成未硬化之外板透明塗佈塗膜(CCo)；及

(1c)燒附步驟，係加熱前述未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)及前述未

硬化之外板透明塗佈塗膜(CCo)，使該等塗膜同時硬化；

前述形成第2塗膜之步驟包含以下步驟：

(2a)內板著色塗膜形成步驟，係於前述汽車車體的內板部上塗裝前述水性塗料組成物(X)，來形成未硬化之內板著色塗膜(PCi)；及

(2b)燒附步驟，係加熱前述未硬化之內板著色塗膜(PCi)，使其硬化；並且前述水性塗料組成物(X)係如項1至6中任一項之水性塗料組成物。

項8.如項7之汽車車體之塗裝方法，其中前述燒附步驟(1c)及前述燒附步驟(2b)中，加熱溫度係在60~110°C的範圍內。

項9.如項7或8之汽車車體之塗裝方法，其中前述燒附步驟(1c)及前述燒附步驟(2b)係同時進行。

#### 【0009】發明效果

本發明水性塗料組成物即便在較低溫下硬化時，仍可形成顯示出高硬度及耐水性等優異塗膜性能之塗膜。

#### 【實施方式】

##### 【0010】用以實施發明之形態

以下，更詳細地說明本發明之水性塗料組成物。

本發明水性塗料組成物含有(A)含羥基樹脂及(B)硬化劑；並且該含羥基樹脂(A)之至少1種為具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)。

##### 【0011】含羥基樹脂(A)

本發明水性塗料組成物係含有含羥基樹脂(A)之水性塗料組成物，並且該含羥基樹脂(A)之至少1種為具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)。作為其他含羥基樹脂(A)，只要係含有羥基之樹脂則無特別限定，以樹脂種類而言具體可列舉例如：除了上述具有含梯度聚合物層之內核外殼結

構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)以外的丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚醚樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂等。尤其可適宜使用含有羥基之聚酯樹脂(A2)及聚胺甲酸酯樹脂(A3)來作為其他含羥基樹脂(A)。

**【0012】** 具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)

在本發明中，「具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)」的梯度聚合物層，係指具有組成連續性地改變(具有組成梯度)之層結構的聚合物層。

更具體而言，例如係指具有單體(單體混合物)組成從單體A(單體混合物A)連續性地改變為單體B(單體混合物B)之組成梯度的聚合物層。

**【0013】** 上述梯度聚合物層一般可透過被稱為遞變進料(power feed)聚合之周知聚合方法獲得。具體而言，例如在使2種單體A(單體混合物A)及單體B(單體混合物B)產生聚合反應時，可藉由一邊在容置單體A(單體混合物A)的容器內滴下單體B(單體混合物B)，一邊將單體A(單體混合物A)導入反應容器中進行聚合反應來獲得梯度聚合物層。

**【0014】** 在上述遞變進料聚合中，藉由合成條件(開始混合單體A(單體混合物A)及單體B(單體混合物B)之時間點、在容置單體A(單體混合物A)的容器內滴下單體B(單體混合物B)的速度、將單體A(單體混合物A)導入反應容器中的速度之設定等)，可獲得具有所欲組成梯度的梯度聚合物層。

**【0015】** 又，在本發明中，「具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)」之「外殼部」意指存在於樹脂粒子之最外層的聚合物層，「內核部」意指除上述外殼部以外的樹脂粒子內層的聚合物層，「具有內核外殼結構」則指具有上述內核部與外殼部之結構。

上述內核外殼結構一般通常係內核部完全被外殼部被覆之層結構，但依內

核部與外殼部之質量比率等之不同，外殼部之單體量有時也可能不足以形成層結構。若為此種情況，則不須係如上述之完全的層結構，亦可為一部分的內核部被外殼部被覆的結構。

【0016】又，以下有時會將「具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)」僅稱為「含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)」。

【0017】具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)係由以下所構成之丙烯酸樹脂粒子：以聚合性不飽和單體為共聚成分之共聚物(I)之內核部、以聚合性不飽和單體為共聚成分之共聚物(II)之外殼部、及存在於內核部與外殼部之間之梯度聚合物層。

【0018】上述聚合性不飽和單體可適當組合含羥基聚合性不飽和單體、及可與該含羥基聚合性不飽和單體共聚之其他聚合性不飽和單體來使用。

【0019】上述含羥基聚合性不飽和單體係在1分子中具有各1個以上的羥基及聚合性不飽和鍵之化合物。該含羥基聚合性不飽和單體可舉例：(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯等(甲基)丙烯酸與碳數2~8的二元醇之單酯化物；該(甲基)丙烯酸與碳數2~8的二元醇之單酯化物的 $\epsilon$ -己內酯改質體；N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺；烯丙醇；及，具有分子末端為羥基之聚氧伸乙基鏈的(甲基)丙烯酸酯等。惟，在本發明中，相當於後述(xvii)具有紫外線吸收性官能基之聚合性不飽和單體的單體應規定為可與上述含羥基聚合性不飽和單體共聚之其他聚合性不飽和單體，而從含羥基聚合性不飽和單體除外。其等可單獨使用或將2種以上組合來使用。

【0020】可與上述含羥基聚合性不飽和單體共聚之其他聚合性不飽和單體，可使用例如下述單體(i)~(xx)等。該等聚合性不飽和單體可單獨使用或將2種以上組合來使用。

【0021】(i)(甲基)丙烯酸烷酯或(甲基)丙烯酸環烷酯：例如(甲基)丙烯酸甲

酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸甲基環己酯、(甲基)丙烯酸三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸環十二酯、(甲基)丙烯酸三環癸烷酯等。

【0022】 (ii)具有異苸基之聚合性不飽和單體：(甲基)丙烯酸異苸酯等。

(iii)具有金剛烷基之聚合性不飽和單體：(甲基)丙烯酸金剛烷酯等。

(iv)具有三環癸烯基之聚合性不飽和單體：(甲基)丙烯酸三環癸烯酯等。

(v)含芳香環聚合性不飽和單體：(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙基基甲苯等。

(vi)具有烷氧矽基之聚合性不飽和單體：乙基基三甲氧矽烷、乙基基三乙氧矽烷、乙基基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧矽烷等。

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

(viii)具有馬來醯亞胺基等光聚合性官能基之聚合性不飽和單體。

(ix)乙烯化合物：N-乙基吡咯啉酮、乙烯、丁二烯、氯丁二烯、丙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯等。

【0023】 (x)含羧基聚合性不飽和單體：(甲基)丙烯酸、馬來酸、巴豆酸、(甲基)丙烯酸 $\beta$ -羧基乙酯等。

(xi)含氮聚合性不飽和單體：(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基胺乙酯、N,N-二甲基胺丙基(甲基)丙烯醯胺、亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、仲乙基雙(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸環

氧丙酯與胺化合物之加成物等。

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

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

(xiv)具有分子末端為烷氧基之聚氧伸乙基鏈之(甲基)丙烯酸酯。

【0024】(xv)具有磺酸基之聚合性不飽和單體：2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酸2-磺酸乙酯、烯丙基磺酸、4-苯乙烯磺酸等；該等磺酸之鈉鹽及銨鹽等。

(xvi)具有磷酸基之聚合性不飽和單體：酸磷氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、酸磷氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、酸磷氧基聚(氧伸乙基)乙二醇(甲基)丙烯酸酯、酸磷氧基聚(氧伸丙基)乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

(xvii)具有紫外線吸收性官能基之聚合性不飽和單體：2-羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙氧基)二苯基酮、2-羥基-4-(3-丙烯醯氧基-2-羥丙氧基)二苯基酮、2,2'-二羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙氧基)二苯基酮、2,2'-二羥基-4-(3-丙烯醯氧基-2-羥丙氧基)二苯基酮、2-[2-羥基-5-[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]苯基]-2H-苯并三唑等。

【0025】(xviii)光穩定性聚合性不飽和單體：4-(甲基)丙烯醯氧基1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基)丙烯醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-氰基-4-(甲基)丙烯醯胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯醯基-4-(甲基)丙烯醯胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯醯基-4-氰基-4-(甲基)丙烯醯胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆醯胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-巴豆醯基-4-巴豆

醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。

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

(xx)具有酸酐基之聚合性不飽和單體：馬來酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐等。

【0026】本說明書中，聚合性不飽和基意指可進行自由基聚合的不飽和基。所述聚合性不飽和基可舉例出乙烯基、(甲基)丙烯醯基等。

【0027】另外，本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。「(甲基)丙烯酸」意指丙烯酸或甲基丙烯酸。並且，「(甲基)丙烯醯基」意指丙烯醯基或甲基丙烯醯基。而「(甲基)丙烯醯胺」則指丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺。

【0028】製造上述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)時，前述含羥基聚合性不飽和單體之使用比率以單體成分的合計量為基準，宜為1~50質量%，較宜為2~40質量%，更宜為3~30質量%。

【0029】為了製造上述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)，首先係將聚合性不飽和單體混合物乳化聚合，調製內核部共聚物(I)的乳液。

用以調製內核部共聚物(I)的乳液之乳化聚合可利用以往周知之方法進行。例如可藉由在乳化劑的存在下，使用聚合起始劑將聚合性不飽和單體混合物乳化聚合來進行。

上述乳化劑可適宜使用陰離子性乳化劑及非離子性乳化劑。

【0030】該陰離子性乳化劑可舉例如：烷基磺酸、烷基苯磺酸、烷基磷酸等的鈉鹽或銨鹽。並且，非離子系乳化劑可舉例如：聚氧伸乙基油基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基十三醚、聚氧伸乙基苯基醚、

聚氧伸乙基壬基苯基醚、聚氧伸乙基辛基苯基醚、聚氧伸乙基單月桂酸酯、聚氧伸乙基單硬脂酸酯、聚氧伸乙基單油酸酯、去水山梨醇單月桂酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨醇三油酸酯、聚氧伸乙基去水山梨醇單月桂酸酯等。

【0031】另外，亦可使用在1分子中具有陰離子性基及聚氧伸乙基、聚氧伸丙基等聚氧伸烷基之含聚氧伸烷基之陰離子性乳化劑；及在1分子中具有陰離子性基及自由基聚合性不飽和基之反應性陰離子性乳化劑等。

上述反應性陰離子性乳化劑可舉：具有烯丙基、甲基烯丙基、(甲基)丙烯醯基、丙烯基、丁烯基等自由基聚合性不飽和基之磺酸化合物的鈉鹽、該磺酸化合物的銨鹽等。

【0032】上述乳化劑的使用量相對於所使用之所有單體之總量宜為0.1~15質量%左右，尤其宜為0.5~10質量%左右，又尤其宜在1~5質量%左右的範圍內。

【0033】前述聚合起始劑可舉例如：苯甲醯基過氧化物、辛醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、硬脂醯基過氧化物、異丙苯氫過氧化物、三級丁基過氧化物、三級丁基過氧基月桂酸酯、三級丁基過氧基異丙基碳酸酯、三級丁基過氧基乙酸酯、二異丙苯氫過氧化物(diisopropylbenzene hydroperoxide)等有機過氧化物；偶氮雙異丁腈、偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙(2-甲基丙腈)、偶氮雙(2-甲基丁腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基丁酸)、二甲基偶氮雙(2-丙酸甲酯)、偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)-丙醯胺]、偶氮雙{2-甲基-N-[2-(1-羥基丁基)]-丙醯胺}等偶氮化合物；過硫酸鉀、過硫酸銨、過硫酸鈉等過硫酸鹽等。該等聚合起始劑可單獨或組合2種以上來使用。另外，對上述聚合起始劑亦可視需要而並用糖、甲醛次硫酸鈉、鐵錯合物等還原劑，作成氧化還原起始劑。

【0034】上述聚合起始劑的使用量一般而言相對於所使用之所有單體之總量宜為0.1~5質量%左右，在0.2~3質量%左右的範圍內尤佳。該聚合起始劑的添加方法並無特別限制，可視其種類及量等來適當選擇。例如可事先使其含於單體

混合物或水性介質中，亦可在聚合時一起添加，或者亦可進行滴下來添加。

**【0035】** 作為上述聚合性不飽和單體，藉由使用前述在1分子中具有2個以上聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體，可賦予共聚物交聯結構。使用該在1分子中具有2個以上聚合性不飽和基之聚合性不飽和單體時，其使用比率可視共聚物的交聯程度來適宜決定，通常相對於前述聚合性不飽和單體之總量，宜為0.1~30質量%左右，尤其宜為0.5~10質量%左右，又尤其宜為1~7質量%左右的範圍內。

**【0036】** 為了獲得上述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)，接著要形成梯度聚合物層。該梯度聚合物層可藉由前述遞變進料聚合等形成。

要形成梯度聚合物層通常可使用用於內核部共聚物(I)之乳化聚合之聚合性不飽和單體混合物、及用於外殼部共聚物(II)之乳化聚合之聚合性不飽和單體混合物。

**【0037】** 上述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)可藉由進一步形成外殼部共聚物(II)來獲得。

用以形成上述外殼部共聚物(II)之單體混合物，視需要可適當含有前述聚合起始劑、鏈轉移劑、還原劑、乳化劑等成分。另外，該單體混合物雖可直接滴下，但較佳係以將該單體混合物分散在水性介質中而得之單體乳化物的形式滴下。此時單體乳化物的粒徑並無特別限制。

使用以形成外殼部共聚物(II)之單體混合物聚合的方法可舉例：將該單體混合物或其乳化物一次全部滴下或慢慢滴下，添加到上述內核部共聚物(I)的乳液中，並且一邊攪拌一邊加熱到適當溫度的方法。

**【0038】** 具有含梯度聚合物層內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)中梯度聚合物層的比率，從所得塗膜之耐水性的觀點看來，相對於含羥基丙烯酸

樹脂粒子(A1)之所有共聚成分總量宜為20~80質量%左右，尤其宜為25~75質量%左右，又尤其宜為30~70質量%左右。

【0039】 具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)從所得塗膜之硬化性、耐敲擊性、密著性及成品外觀等觀點看來，羥值宜為1~150mgKOH/g，較宜為2~120mgKOH/g，更宜為5~100mgKOH/g。

【0040】 具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的內核部從所得塗膜之耐水性及耐敲擊性之觀點看來，羥值宜為0~150mgKOH/g，較宜為5~120mgKOH/g，更宜為10~100mgKOH/g。

【0041】 具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的外殼部從所得塗膜之耐水性及耐敲擊性之觀點看來，羥值宜為0~150mgKOH/g，較宜為2~120mgKOH/g，更宜為5~100mgKOH/g。

【0042】 具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)從塗料的儲存穩定性及所得塗膜之耐水性之觀點看來，酸值宜為1~80mgKOH/g，較宜為5~50mgKOH/g，更宜為5~30mgKOH/g。

【0043】 具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的內核部從製造穩定性及塗料的儲存穩定性之觀點看來，酸值宜為0~50mgKOH/g，較宜為0~30mgKOH/g，更宜為0~10mgKOH/g。

【0044】 具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的外殼部從塗料的儲存穩定性及所得塗膜之耐水性之觀點看來，酸值宜為1~100mgKOH/g，較宜為5~80mgKOH/g，更宜為10~50mgKOH/g。

【0045】 具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)從所得塗膜之耐水性、硬度及耐敲擊性等觀點看來，玻璃轉移溫度宜在20°C以上，較宜在30°C以上，更宜為30~100°C。

【0046】 具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子

(A1)的內核部從所得塗膜之耐水性、硬度、造膜性及耐敲擊性等觀點看來，玻璃轉移溫度宜為-50~50°C，較宜為-30~50°C，更宜為0~50°C。

【0047】具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的外殼部從所得塗膜之硬度及耐水性等觀點看來，玻璃轉移溫度宜在40°C以上，較宜在50°C以上，更宜為50~100°C。

【0048】又，在本說明書中，含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)之玻璃轉移溫度T<sub>g</sub>係藉由下述式算出之值。

$$1/T_g(K) = W_1/T_1 + W_2/T_2 + \dots + W_n/T_n$$

$$T_g(^{\circ}C) = T_g(K) - 273$$

式中，W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>...W<sub>n</sub>為各單體的質量分率，T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>...T<sub>n</sub>為各單體之均聚物之玻璃轉移溫度T<sub>g</sub>(K)。

另，各單體之均聚物之玻璃轉移溫度係依據POLYMER HANDBOOK Fourth Edition, J.Brandrup, E.h.Immergut, E.A.Grulke編著(1999年)之值，未於該文獻中記載之單體之玻璃轉移溫度則使用以重量平均分子量成為50,000左右之方式合成該單體之均聚物，利用示差掃描型熱分析測出其玻璃轉移溫度時之值。

【0049】本發明水性塗料組成物中之具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)含量，以水性塗料組成物中樹脂固形成分量為基準，宜為2~70質量%，較宜為5~50質量%，更宜為10~40質量%。

【0050】含羥基聚酯樹脂(A2)

含羥基聚酯樹脂(A2)可藉由利用已知方法並遵循常法使多元酸與多元醇進行酯化反應來合成。

【0051】多元酸係在1分子中具有2個以上羧基之化合物，可列舉例如：苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、四氫苯二甲酸、六氫苯二甲酸、馬來酸、延胡索酸、伊康酸、偏苯三甲酸、焦蜜石酸及

該等之酐等。另外，該多元醇係在1分子中具有2個以上羥基之化合物，可列舉例如：乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,9-壬二醇、1,4-環己二醇、羥三甲基乙酸新戊二醇酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、氫化雙酚A等二醇類、及三羥甲丙烷、三羥甲乙烷、甘油、新戊四醇等三價以上之多元醇成分、以及2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、2,2-二羥甲基戊酸、2,2-二羥甲基己酸、2,2-二羥甲基辛酸等羥基羧酸等。

【0052】另外，亦可使環氧丙烷及環氧丁烷等 $\alpha$ -烯烴環氧化物、Cardura E10(HEXION Specialty Chemicals公司製，商品名，合成超分枝飽和脂肪酸之縮水甘油酯)等單環氧化合物等與酸反應，將該等化合物導入聚酯樹脂。

【0053】又，含羥基聚酯樹脂(A2)亦可為經以亞麻仁油脂肪酸、椰子油脂肪酸、紅花油脂肪酸、大豆油脂肪酸、胡麻油脂肪酸、紫蘇油脂肪酸、大麻油脂肪酸、松油脂肪酸、脫水蓖麻油脂肪酸等(半)乾性油脂肪酸等改質而成之脂肪酸改質聚酯樹脂。該等脂肪酸的改質量一般來說以油長計在30質量%以下較適合。另外，含羥基聚酯樹脂(A2)亦可為使苯甲酸等一元酸部分反應而成者。

【0054】並且，上述含羥基聚酯樹脂(A2)可在該樹脂之調製中或調製後，利用脂肪酸、單環氧化合物、聚異氰酸酯化合物、丙烯酸樹脂等來改質。

【0055】上述脂肪酸可列舉例如：椰子油脂肪酸、棉籽油脂肪酸、大麻籽油脂肪酸、米糠油脂肪酸、魚油脂肪酸、松油脂肪酸、大豆油脂肪酸、亞麻仁油脂肪酸、桐油脂肪酸、菜籽油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸、脫水蓖麻油脂肪酸、紅花油脂肪酸等。另外，上述單環氧化合物可適宜使用例如「Cardura E10P」(商品名，HEXION公司製，合成超分枝飽和脂肪酸之縮水甘油酯)。

【0056】另外，上述聚異氰酸酯化合物可列舉例如：離胺酸二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基己烷二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯化合物；加氫

伸萘基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、甲基環己烷-2,4-二異氰酸酯、甲基環己烷-2,6-二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、1,3-(異氰酸基甲基)環己烷等脂環族二異氰酸酯化合物；甲苯二異氰酸酯、伸萘基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯化合物；離胺酸三異氰酸酯等3價以上的聚異氰酸酯等有機聚異氰酸酯本身；該等各有機聚異氰酸酯及多元醇、低分子量聚酯樹脂、水等的加成物；該等各有機聚異氰酸酯彼此之環化聚合物(例如三聚異氰酸酯)、縮二脲型加成物等。該等聚異氰酸酯化合物可單獨使用或將2種以上混合使用。

【0057】另外，以丙烯酸樹脂來改質前述含羥基聚酯樹脂(A2)之方法可使用已知方法，可舉出例如：使含聚合性不飽和基聚酯樹脂與聚合性不飽和單體的混合物聚合之方法、藉由含羥基及羧基聚酯樹脂與丙烯酸樹脂之樹脂彼此反應所行之方法等。

【0058】含羥基聚酯樹脂(A2)之羥值宜為1~250mgKOH/g，較佳係2~200mgKOH/g，更佳係5~200mgKOH/g。

【0059】並且，含羥基聚酯樹脂(A2)之酸值宜為1~150mgKOH/g，較佳係2~100mgKOH/g，更佳係2~50mgKOH/g。

【0060】另外，含羥基聚酯樹脂(A2)之重量平均分子量宜為3,000~100,000，較佳係4,000~50,000，更佳係5,000~30,000。

【0061】又，本說明書中，平均分子量係從凝膠滲透層析儀測得之層析圖以標準聚苯乙烯的分子量為基準來算出之值。凝膠滲透層析儀係使用「HLC8120GPC」(東曹公司製)。管柱係使用「TSKgel G-4000HXL」、「TSKgel G-3000HXL」、「TSKgel G-2500HXL」、「TSKgel G-2000HXL」(皆為東曹(股)公司製，商品名)之4根，以移動相：四氫呋喃、測定溫度：40°C、流速：1mL/分鐘、檢測器：RI之條件來進行。

【0062】 本發明水性塗料組成物含有上述含羥基聚酯樹脂(A2)時，該含羥基聚酯樹脂(A2)含量以水性塗料組成物中樹脂固體分量為基準，宜為2~70質量%，較宜為5~50質量%，更宜為5~40質量%。

【0063】 含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)

含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)可藉由透過常法使例如多元醇與聚異氰酸酯化合物反應來獲得。並且，可於該反應後，在二醇、二胺等在1分子中具有至少2個活性氫之低分子量化合物之鏈伸長劑的存在下使鏈伸長。另外，可在該樹脂之調製中或調製後利用丙烯酸樹脂等來改質。

【0064】 作為上述多元醇，低分子量者可列舉例如：乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、六亞甲二醇等二元醇、三羥甲丙烷、甘油、新戊四醇等三元醇等。高分子量者可列舉：聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸多元醇、環氧多元醇等。聚醚多元醇可列舉：聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲二醇等。聚酯多元醇可舉前述二元醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等醇及己二酸、壬二酸、癸二酸等二元酸之縮聚物、聚己內酯等內酯系開環聚合物多元醇、聚碳酸酯二醇等。並且亦可使用例如2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁烷酸等含羧基之多元醇。上述多元醇可單獨使用或將2種以上組合來使用。

【0065】 與上述多元醇反應之聚異氰酸酯化合物可列舉例如：六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二體酸二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯類；及該等聚異氰酸酯之縮二脲型加成物、三聚異氰酸酯環加成物；異佛酮二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、甲基環己烷-2,4-(或-2,6-)二異氰酸酯、1,3-(或1,4-)二(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-環己烷二異氰酸酯、1,3-環戊烷二異氰酸酯、1,2-環己烷二異氰酸酯等脂環族二異氰酸酯類；及該等聚異氰酸酯之縮二脲型加成物、三聚異氰酸酯環加成物；伸萘基二異氰酸酯、甲基伸萘基二異氰酸酯、四甲基伸萘基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯

基甲烷二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、1,4-萘二異氰酸酯、4,4-甲苯胺二異氰酸酯、4,4'-二苯基醚二異氰酸酯、(m-或p-)仲苯基二異氰酸酯、4,4'-聯苯二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-聯苯二異氰酸酯、雙(4-異氰酸基苯基)砜、亞異丙基雙(4-苯基異氰酸酯)等芳香族二異氰酸酯化合物；及該等聚異氰酸酯之縮二脲型加成物、三聚異氰酸酯環加成物；三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、1,3,5-三異氰酸基苯、2,4,6-三異氰酸基甲苯、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四異氰酸酯等在1分子中具有3個以上異氰酸酯基之聚異氰酸酯類；及該等聚異氰酸酯化合物之縮二脲型加成物、三聚異氰酸酯環加成物等。

【0066】 作為鏈伸長劑之二醇可舉例：乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、環己二醇等，二胺可舉例：乙二胺、丙二胺、羥二胺、N-(2-羥基乙基)乙二胺等。

【0067】 含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)之羥值宜為1~250mgKOH/g，較佳係2~200mgKOH/g，更佳係5~200mgKOH/g。

【0068】 並且，含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)從製造穩定性及所得塗膜之耐水性之觀點看來，其酸值宜為1~100mgKOH/g，較佳係2~50mgKOH/g，更佳係2~30mgKOH/g。

【0069】 另外，含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)之重量平均分子量宜為3,000以上，較佳係在5,000以上，更佳係在10,000以上。

【0070】 本發明水性塗料組成物含有上述含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)時，該含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)含量以水性塗料組成物中樹脂固體分量為基準，宜為2~70質量%，較宜為5~50質量%，更宜為10~40質量%。

【0071】 硬化劑(B)

硬化劑(B)係會與含羥基樹脂(A)中的羥基反應而可使本發明水性塗料組成物硬化的化合物。硬化劑(B)可舉出例如：聚異氰酸酯化合物、封端化聚異氰酸

酯化合物(B1)、三聚氰胺樹脂(B2)等。其中，從沒有塗料的混合步驟而生產性佳等觀點看來，以封端化聚異氰酸酯化合物(B1)及三聚氰胺樹脂(B2)為佳，尤佳為封端化聚異氰酸酯化合物(B1)。硬化劑(B)可單獨使用1種或將2種以上組合來使用。

**【0072】 封端化聚異氰酸酯化合物(B1)**

封端化聚異氰酸酯化合物(B1)係經以封端劑(b2)將聚異氰酸酯化合物(b1)的異氰酸酯基封端化之化合物。

**【0073】 聚異氰酸酯化合物(b1)**

聚異氰酸酯化合物(b1)係在1分子中具有至少2個異氰酸酯基之化合物，可舉例脂肪族聚異氰酸酯、脂環族聚異氰酸酯、芳香脂肪族聚異氰酸酯、芳香族聚異氰酸酯及該等之衍生物等、以及該等之任意組合。

**【0074】** 上述脂肪族聚異氰酸酯可列舉例如：三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、1,2-伸丙基二異氰酸酯、1,2-伸丁基二異氰酸酯、2,3-伸丁基二異氰酸酯、1,3-伸丁基二異氰酸酯、2,4,4-或2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二體酸二異氰酸酯、2,6-二異氰酸甲基己酸酯(慣用名：離胺酸二異氰酸酯)等脂肪族二異氰酸酯；2-異氰酸基乙基2,6-二異氰酸基己酸酯(2-isocyanatoethyl 2,6-diisocyanatohexanoate)、1,6-二異氰酸基-3-異氰酸基甲基己烷、1,4,8-三異氰酸基辛烷、1,6,11-三異氰酸基十一烷、1,8-二異氰酸基-4-異氰酸基甲基辛烷、1,3,6-三異氰酸基己烷、2,5,7-三甲基-1,8-二異氰酸基-5-異氰酸基甲基辛烷等脂肪族三異氰酸酯等。

**【0075】** 上述脂環族聚異氰酸酯可列舉例如：1,3-環戊烯二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(慣用名：異佛酮二異氰酸酯)、4-甲基-1,3-伸環己基二異氰酸酯(慣用名：氫化TDI)、2-甲基-1,3-伸環己基二異氰酸酯、1,3-或1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷

(慣用名：氫化仲萘基二異氰酸酯)或其混合物、亞甲基雙(4,1-環己烷二基)二異氰酸酯(慣用名：氰化MDI)、降莖烷二異氰酸酯等脂環族二異氰酸酯；1,3,5-三異氰酸基環己烷、1,3,5-三甲基異氰酸基環己烷、2-(3-異氰酸基丙基)-2,5-二(異氰酸基甲基)-雙環(2.2.1)庚烷、2-(3-異氰酸基丙基)-2,6-二(異氰酸基甲基)-雙環(2.2.1)庚烷、3-(3-異氰酸基丙基)-2,5-二(異氰酸基甲基)-雙環(2.2.1)庚烷、5-(2-異氰酸基乙基)-2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰酸基丙基)-雙環(2.2.1)庚烷、6-(2-異氰酸基乙基)-2-異氰酸基甲基-3-(3-異氰酸基丙基)-雙環(2.2.1)庚烷、5-(2-異氰酸基乙基)-2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-雙環(2.2.1)-庚烷、6-(2-異氰酸基乙基)-2-異氰酸基甲基-2-(3-異氰酸基丙基)-雙環(2.2.1)庚烷等脂環族三異氰酸酯等。

【0076】 上述芳香脂肪族聚異氰酸酯可列舉例如：亞甲基雙(4,1-仲苯基)二異氰酸酯(慣用名：MDI)、1,3-或1,4-仲萘基二異氰酸酯或其混合物、 $\omega, \omega'$ -二異氰酸基-1,4-二乙苯、1,3-或1,4-雙(1-異氰酸基-1-甲基乙基)苯(慣用名：四甲基仲萘基二異氰酸酯)或其混合物等之芳香脂肪族二異氰酸酯；1,3,5-三異氰酸基甲苯等之芳香脂肪族三異氰酸酯等。

【0077】 上述芳香族聚異氰酸酯可列舉例如：間仲苯基二異氰酸酯、對仲苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯(慣用名：2,4-TDI)或2,6-甲苯二異氰酸酯(慣用名：2,6-TDI)或其混合物、4,4'-甲苯胺二異氰酸酯、4,4'-二苯基醚二異氰酸酯等之芳香族二異氰酸酯；三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、1,3,5-三異氰酸基苯、2,4,6-三異氰酸基甲苯等之芳香族三異氰酸酯；4,4'-二苯基甲烷-2,2',5,5'-四異氰酸酯等之芳香族四異氰酸酯等。

【0078】 另外，上述衍生物可列舉例如：上述聚異氰酸酯之二聚物、三聚物、縮二脲、脲甲酸酯、脲二酮、脲酮亞胺、三聚異氰酸酯、嗎二吡三酮(oxadiazinetrione)等；及聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯(粗MDI、聚合MDI)、粗TDI等。

【0079】 作為聚異氰酸酯化合物(b1)，從所得之封端化聚異氰酸酯化合物(B)不易在加熱時變黃之方面看來，宜為脂肪族二異氰酸酯、脂環族二異氰酸酯及該等之衍生物，其中從提升所形成之塗膜的柔軟性之觀點看來，較宜為脂肪族二異氰酸酯及其衍生物。

【0080】 此外，聚異氰酸酯化合物(b1)包含預聚物，該預聚物係藉由在異氰酸酯基過多的條件下，使脂肪族聚異氰酸酯、脂環族聚異氰酸酯、芳香脂肪族聚異氰酸酯、芳香族聚異氰酸酯、該等之衍生物等及該等之任意組合與可和上述聚異氰酸酯反應之化合物反應而製出。可和上述聚異氰酸酯反應之化合物可舉例具有羥基、胺基等活性氫基之化合物，具體而言可舉出例如多元醇、低分子量聚酯樹脂、胺、水等。

【0081】 另外，聚異氰酸酯化合物(b1)包含含異氰酸酯基聚合性不飽和單體的聚合物、或上述含異氰酸酯基聚合性不飽和單體與除上述含異氰酸酯基聚合性不飽和單體以外的聚合性不飽和單體之共聚物。

【0082】 聚異氰酸酯化合物(b1)從所得之封端化聚異氰酸酯化合物(B1)的反應性、及上述封端化聚異氰酸酯化合物(B1)與其他塗料成分的相溶性之觀點看來，宜可具有300~20,000、較宜可具有400~8,000、更宜可具有500~2,000的範圍內的數量平均分子量。

【0083】 並且，聚異氰酸酯化合物(b1)從所得之封端化聚異氰酸酯化合物(B1)的反應性、及上述封端化聚異氰酸酯化合物(B1)與其他塗料成分的相溶性之觀點看來，係以1分子中之平均異氰酸酯官能基數量在2~100的範圍內為佳。從提高所得之封端化聚異氰酸酯化合物(B1)的反應性之觀點看來，上述平均異氰酸酯官能基數量在3以上較佳。而從防止在製造封端化聚異氰酸酯化合物(B1)時膠化之觀點看來，上述平均異氰酸酯官能基數量在20以下較佳。

【0084】 封端劑(b2)

作為將聚異氰酸酯化合物(b1)中的異氰酸酯基封端化之封端劑(b2)，可舉出例如活性亞甲基系、醇系、酚系、脞系、胺系、酸醯胺系、咪唑系、吡啶系、硫醇系等的封端劑，該封端劑可分別單獨使用或將2種以上組合使用。

【0085】 上述封端劑(b2)從低溫硬化性之觀點看來，係以封端劑之至少一部分為活性亞甲基系封端劑為佳，封端劑為活性亞甲基系封端劑則更佳。

【0086】 上述活性亞甲基系封端劑可列舉例如：丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二正丙酯、丙二酸二異丙酯、丙二酸二正丁酯、丙二酸二異丁酯、丙二酸二二級丁酯、丙二酸二三級丁酯、丙二酸二正戊酯、丙二酸二正己酯、丙二酸二(2-乙基己基)酯、丙二酸甲基異丙酯、丙二酸乙基異丙酯、丙二酸甲基正丁酯、丙二酸乙基正丁酯、丙二酸甲基異丁酯、丙二酸乙基異丁酯、丙二酸甲基二級丁酯、丙二酸乙基二級丁酯、丙二酸二苯酯及丙二酸二苄酯等丙二酸二酯；乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸正丙酯、乙醯乙酸異丙酯、乙醯乙酸正丁酯、乙醯乙酸異丁酯、乙醯乙酸二級丁酯、乙醯乙酸三級丁酯、乙醯乙酸正戊酯、乙醯乙酸正己酯、乙醯乙酸2-乙基己酯、乙醯乙酸苯酯及乙醯乙酸苄酯等乙醯乙酸酯；異丁醯乙酸甲酯、異丁醯乙酸乙酯、異丁醯乙酸正丙酯、異丁醯乙酸異丙酯、異丁醯乙酸正丁酯、異丁醯乙酸異丁酯、異丁醯乙酸二級丁酯、異丁醯乙酸三級丁酯、異丁醯乙酸正戊酯、異丁醯乙酸正己酯、異丁醯乙酸2-乙基己酯、異丁醯乙酸苯酯及異丁醯乙酸苄酯等異丁醯乙酸酯等；及，該等之任意組合。

【0087】 作為上述活性亞甲基系封端劑，從由本發明水性塗料組成物所形成之塗膜的平滑性及影像清晰度之觀點看來，宜為選自由丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二異丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、異丁醯乙酸甲酯及異丁醯乙酸乙酯所構成群組中之至少1種化合物。

【0088】 聚異氰酸酯化合物(b1)中之異氰酸酯基的封端化反應可依所欲含有反應觸媒。上述反應觸媒可列舉例如：金屬氫氧化物、金屬烷氧化物、金屬羧

酸鹽、乙醯丙酮金屬鹽、鎊鹽之氫氧化物、羧酸鎊、活性亞甲基化合物之金屬鹽、活性亞甲基化合物之鎊鹽、胺基矽烷類、胺類、磷類等之鹼性化合物。

【0089】封端化聚異氰酸酯化合物(B1)從本發明水性塗料組成物之低溫硬化性及所形成之塗膜的耐水性之觀點看來，宜為包含源自具有至少2個異氰酸酯反應性官能基之間隔基(b3)之結構者。

【0090】間隔基(b3)

間隔基(b3)係具有至少2個異氰酸酯反應性官能基之化合物。

上述官能基只要係對異氰酸酯基具有反應性的官能基，則無特別限制。該異氰酸酯反應性官能基可舉出例如：羥基、胺基、羧基、硫醇基等，其中又以羥基、胺基為佳，且以羥基尤佳。

因此，間隔基(b3)宜為具有至少2個羥基之化合物或具有至少2個胺基之化合物，其中又以具有至少2個羥基之化合物為佳。

【0091】作為上述具有至少2個羥基之化合物，低分子量者可列舉例如：乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、六亞甲二醇等二元醇、三羥甲丙烷、甘油、新戊四醇等三元醇等，高分子量者可舉：聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸多元醇、環氧多元醇等。其中，從所得塗膜之耐水性及耐敲擊性的觀點看來，係以聚醚多元醇為佳。

【0092】上述聚醚多元醇亦可使用市售品。該市售品可列舉例如：「PEG # 200」、「PEG # 300」、「PEG # 400」、「PEG # 600」、「PEG # 1000」、「PEG # 1500」、「PEG # 1540」、「PEG # 2000」、「PEG # 4000」、「PEG # 6000」(以上為日油公司製，聚乙二醇)、「SANNIX GP250」、「SANNIX GP400」、「SANNIX GP600」、「SANNIX GP1000」、「SANNIX GP1500」、「SANNIX GP3000」、「SANNIX GP4000」(以上為三洋化成公司製，聚氧伸丙基甘油醚)、「SANNIX PP200」、「SANNIX PP400」、「SANNIX PP600」、「SANNIX PP950」、

「SANNIX PP1000」、「SANNIX PP1200」、「SANNIX PP2000」、「SANNIX PP3000」、「SANNIX PP4000」(以上為三洋化成公司製，聚氧基丙二醇)、「PTMG250」、「PTMG650」、「PTMG1000」、「PTMG2000」、「PTMG3000」、「PTMG4000」(以上為Mitsubishi Chemical Co.製，聚氧基四亞甲二醇)等。

【0093】另外，前述具有至少2個胺基之化合物可舉例聚醚胺。

上述聚醚胺亦可使用市售品。該市售品可列舉例如：HUNTSMAN公司製之「JEFFAMINE D-400」、「JEFFAMINE D-2000」、「JEFFAMINE D-4000」、「JEFFAMINE ED-600」、「JEFFAMINE ED-900」、「JEFFAMINE ED-2003」、「ELASTAMINE RT-1000」、「JEFFAMINE T-403」、「JEFFAMINE T-3000」、「JEFFAMINE T-5000」等。

【0094】上述間隔基(b3)的分子量從本發明水性塗料組成物之低溫硬化性及所形成之塗膜的硬度、耐敲擊性及耐水性之觀點看來，宜在500~6,000的範圍內，較宜在800~5,000的範圍內，更宜在1,000~4,000的範圍內。

【0095】上述間隔基(b3)的官能基數量從本發明水性塗料組成物的儲存穩定性之觀點看來宜為2~3個，更宜為2個。

【0096】藉由使聚異氰酸酯化合物(b1)中的一部分異氰酸酯基與間隔基(b3)反應，可形成包含源自間隔基(b3)之結構之聚異氰酸酯化合物(b1)。此時，從本發明水性塗料組成物的儲存穩定性及所形成之塗膜的硬度、耐水性及封端化聚異氰酸酯化合物(B)的製造穩定性之觀點看來，聚異氰酸酯化合物(b1)與間隔基(b3)之比率以聚異氰酸酯化合物(b1)中的異氰酸酯基1莫耳為基準，係以間隔基(b3)中之活性氫的莫耳數在0.03~0.6莫耳的範圍內為佳。藉由將包含源自間隔基(b3)之結構之聚異氰酸酯化合物(b1)封端化，可形成包含源自間隔基(b3)之結構之封端化聚異氰酸酯化合物(B1)。

【0097】另外，封端化聚異氰酸酯化合物(B1)從本發明水性塗料組成物的

儲存穩定性之觀點看來，可為包含源自具有1個異氰酸酯反應性官能基之含親水基化合物(b4)之結構者。

**【0098】 含親水基化合物(b4)**

含親水基化合物(b4)具有1個異氰酸酯反應性官能基。該含親水基化合物(b4)可舉出非離子性之含親水基化合物、陰離子性之含親水基化合物及陽離子性之含親水基化合物、以及其等之任意組合。作為含親水基化合物(b4)，基於不易阻礙利用前述封端劑(b2)將聚異氰酸酯化合物(b1)中的異氰酸酯基封端化之反應之理由，係以非離子性之含親水基化合物為佳。

**【0099】** 上述非離子性之含親水基化合物可舉例具有聚氧伸烷基之化合物。上述聚氧伸烷基可舉例聚氧伸乙基、聚氧伸丙基、聚氧伸乙基氧伸丙基等。上述非離子性之含親水基化合物從本發明水性塗料組成物之儲存穩定性之觀點看來，宜具有聚氧伸乙基。

**【0100】** 上述具有聚氧伸乙基之化合物從本發明水性塗料組成物的儲存穩定性及所形成之塗膜的耐水性之觀點看來，宜具有3個以上、較佳係5~100個、更佳係具有8~45個連續的聚氧伸乙基、亦即聚氧伸乙基嵌段。

**【0101】** 並且，上述具有聚氧伸乙基之化合物除了聚氧伸乙基嵌段之外，亦可含有氧伸乙基以外的氧伸烷基。上述氧伸乙基以外的氧伸烷基可舉出例如氧伸丙基、氧伸丁基、氧苯乙炔基等。

**【0102】** 上述具有聚氧伸乙基之化合物中，氧伸烷基中的氧伸乙基之莫耳比率從本發明水性塗料組成物的儲存穩定性之觀點看來，宜在20~100莫耳%的範圍內，並且較宜在50~100莫耳%的範圍內。氧伸烷基中的氧伸乙基之莫耳比率若達20莫耳%以上，會充分賦予親水性，且本發明水性塗料組成物的儲存穩定性佳。

**【0103】** 另外，上述非離子性之含親水基化合物從本發明水性塗料組成物的儲存穩定性及所形成之塗膜的耐水性之觀點看來，數量平均分子量在

200~2,000的範圍內為佳。上述數量平均分子量從本發明水性塗料組成物的儲存穩定性之觀點看來，較佳係在300以上，在400以上更佳。上述數量平均分子量從由本發明水性塗料組成物所形成之塗膜的耐水性之觀點看來，較佳係在1,500以下，在1,200以下更佳。

【0104】 上述非離子性之含親水基化合物可列舉例如：聚乙二醇單甲基醚及聚乙二醇單乙基醚等之聚乙二醇單烷基醚(別名： $\omega$ -烷氧基聚氧伸乙基)；聚丙二醇單甲基醚及聚丙二醇單乙基醚等之聚丙二醇單烷基醚(別名： $\omega$ -烷氧基聚氧伸丙基)； $\omega$ -甲氧基聚氧伸乙基(氧伸丙基)、 $\omega$ -乙氧基聚氧伸乙基(氧伸丙基)等之 $\omega$ -烷氧基聚氧伸乙基(氧伸丙基)；聚乙二醇(丙二醇)單甲基醚、聚乙二醇(丙二醇)單乙基醚等之聚乙二醇(丙二醇)單烷基醚等、及該等之任意組合。

【0105】 上述非離子性之含親水基化合物宜為聚乙二醇單甲基醚、聚乙二醇單乙基醚，且更宜為聚乙二醇單甲基醚。

【0106】 又，本說明書中，「聚乙二醇(丙二醇)」係指乙二醇及丙二醇之共聚物，且包含嵌段共聚物及無規共聚物。

【0107】 另外，作為上述聚乙二醇單甲基醚之市售品，可舉例日油股份公司製之「UNIOX M-400」、「UNIOX M-550」、「UNIOX M-1000」、「UNIOX M-2000」等。

【0108】 藉由使聚異氰酸酯化合物(b1)中的一部分異氰酸酯基與含親水基化合物(b4)反應，可形成包含源自含親水基化合物(b4)之結構之聚異氰酸酯化合物(b1)。此時，從本發明水性塗料組成物的儲存穩定性及所形成之塗膜的附著性、平滑性、影像清晰度、耐水性及耐敲擊性之觀點看來，聚異氰酸酯化合物(b1)與含親水基化合物(b4)之比率以聚異氰酸酯化合物(b1)中的異氰酸酯基1莫耳為基準，係以含親水基化合物(b4)中之活性氫的莫耳數在0.03~0.6莫耳的範圍內為佳。藉由將包含源自含親水基化合物(b4)之結構之聚異氰酸酯化合物(b1)封端化，可

形成包含源自含親水基化合物(b4)之結構之封端化聚異氰酸酯化合物(B1)。

【0109】 在使上述聚異氰酸酯化合物(b1)中的異氰酸酯基及封端劑(b2)與上述間隔基(b3)及/或含親水基化合物(b4)反應時，反應順序無特別限定。

具體而言，可舉以下方法：使間隔基(b3)及/或含親水基化合物(b4)對聚異氰酸酯化合物(b1)中的一部分異氰酸酯基反應後，以封端劑(b2)將剩餘的異氰酸酯基封端之方法；以封端劑(b2)將聚異氰酸酯化合物(b1)中的一部分異氰酸酯基封端後，使間隔基(b3)及/或含親水基化合物(b4)對剩餘的異氰酸酯基反應之方法；及，使封端劑(b2)、間隔基(b3)及/或含親水基化合物(b4)同時對聚異氰酸酯化合物(b1)中的異氰酸酯基反應之方法等。

【0110】 封端化聚異氰酸酯化合物(B1)之重量平均分子量從製造穩定性、所形成之塗膜之耐水性及硬度等觀點看來，宜在20,000~200,000的範圍內，較佳係在25,000~150,000的範圍內，更佳係在30,000~120,000的範圍內。

【0111】 封端化聚異氰酸酯化合物(B1)含量以水性塗料組成物中樹脂固體分量為基準，宜為2~70質量%，較宜為5~50質量%，更宜為10~40質量%。

#### 【0112】 三聚氰胺樹脂(B2)

三聚氰胺樹脂(B2)可使用藉由三聚氰胺成分與醛成分之反應而得之部分羥甲基化三聚氰胺樹脂或完全羥甲基化三聚氰胺樹脂。醛成分可舉：甲醛、聚甲醛、乙醛、苯甲醛等。

【0113】 並且亦可使用經利用適當的醇將上述羥甲基化三聚氰胺樹脂的羥甲基部分或完全醚化者。用於醚化之醇可舉例：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、2-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-己醇等。

【0114】 三聚氰胺樹脂(B2)宜為經以甲醇將部分或完全羥甲基化三聚氰胺樹脂的羥甲基部分或完全醚化之甲基醚化三聚氰胺樹脂、經以丁醇將部分或完全羥甲基化三聚氰胺樹脂的羥甲基部分或完全醚化之丁基醚化三聚氰胺樹脂、

經以甲醇及丁醇將部分或完全羥甲基化三聚氰胺樹脂的羥甲基部分或完全醚化之甲基-丁基混合醚化三聚氰胺樹脂，且以甲基-丁基混合醚化三聚氰胺樹脂較佳。

【0115】三聚氰胺樹脂(B2)之重量平均分子量宜為400~6,000，較佳係500~4,000，更佳係600~3,000。

【0116】三聚氰胺樹脂(B2)可使用市售品。市售品之商品名可列舉例如：「Cymel 202」、「Cymel 203」、「Cymel 204」、「Cymel 211」、「Cymel 212」、「Cymel 238」、「Cymel 251」、「Cymel 253」、「Cymel 254」、「Cymel 303」、「Cymel 323」、「Cymel 324」、「Cymel 325」、「Cymel 327」、「Cymel 350」、「Cymel 370」、「Cymel 380」、「Cymel 385」、「Cymel 1156」、「Cymel 1158」、「Cymel 1116」、「Cymel 1130」(以上為ALLNEX JAPAN股份公司製)；「Resimene 735」、「Resimene 740」、「Resimene 741」、「Resimene 745」、「Resimene 746」、「Resimene 747」(以上為Monsanto Co.製)；「U-VAN 120」、「U-VAN 20HS」、「U-VAN 20SE」、「U-VAN 2021」、「U-VAN 2028」、「U-VAN 28-60」(以上為三井化學股份公司製)；「SUMIMAL M55」、「SUMIMAL M30W」、「SUMIMAL M50W」(以上為住友化學股份公司製)；等。

【0117】本發明水性塗料組成物含有上述三聚氰胺樹脂(B2)時，該三聚氰胺樹脂(B2)含量以水性塗料組成物中樹脂固體分量為基準，宜為2~40質量%，較宜為3~30質量%，更宜為5~20質量%。

【0118】本發明水性塗料組成物即便在較低溫下硬化時，仍可形成顯示出高硬度及耐水性等優異塗膜性能之塗膜之理由不明確，但可認為由於使用具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)作為含羥基樹脂之至少1種，而可保證在形成塗膜時的最低造膜溫度，並且能提高含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的玻璃轉移溫度，因此即便在較低溫下硬化時仍可形成顯示出高硬

度及耐水性等優異塗膜性能之塗膜。

**【0119】 水性塗料組成物**

本發明水性塗料組成物含有以上所述之(A)含羥基樹脂及(B)硬化劑；並且前述含羥基樹脂(A)之至少1種為具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)。

又，在本說明書中，水性塗料係與有機溶劑型塗料對比的用語，一般係指在水或以水為主成分之介質(水性介質)中使塗膜形成性樹脂、顏料等分散及/或溶解而成之塗料。另外，上述有機溶劑型塗料係實質上不含有水作為溶媒、或溶媒的全部或幾乎全部為有機溶劑的塗料。

**【0120】 本發明水性塗料組成物之pH在7.0~8.2的範圍內為佳。**

上述pH若在7.0以上，可獲得儲存穩定性佳之水性塗料組成物，若在8.2以下則可獲得所形成之塗膜的硬度及耐水性佳之水性塗料組成物。

其中，上述pH又可在7.1~8.0的範圍內為佳，在7.2~7.8的範圍內更佳。

上述pH可使用鹼性化合物(C)來調整。

**【0121】 鹼性化合物(C)**

鹼性化合物(C)定義為為了調整水性塗料組成物的pH及中和含羥基樹脂而使用的化合物。

因此，係排除如含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)之說明欄中記載的鏈伸長劑之二胺這類會與其他官能基產生化學反應之化合物。

**【0122】 上述鹼性化合物(C)含量宜設為本發明水性塗料組成物的pH會在7.0~8.2的範圍內的量。該鹼性化合物(C)含量以水性塗料組成物中樹脂固體分量為基準，宜為0.1~15質量%，較宜為0.5~10質量%，更宜為1~8質量%。**

**【0123】 鹼性化合物(C)宜含有鹼性化合物(C1)，該鹼性化合物(C1)之酸解離常數(PKa)在7.0~8.5的範圍內，且沸點在100~200°C的範圍內。**

**【0124】 鹼性化合物(C1)**

鹼性化合物(C1)之酸解離常數(PKa)在7.0~8.5的範圍內，且沸點在100~200°C的範圍內。

上述酸解離常數(PKa)若在7.0以上，可獲得儲存穩定性佳之水性塗料組成物，若在8.5以下則可獲得所形成之塗膜的硬度及耐水性佳之水性塗料組成物。

其中，鹼性化合物(C1)之酸解離常數(PKa)又可在7.2~8.2的範圍內為佳，在7.3~7.8的範圍內更佳。

**【0125】** 上述沸點若在100°C以上，可獲得儲存穩定性佳之水性塗料組成物，若在200°C以下則可獲得所形成之塗膜的硬度及耐水性佳之水性塗料組成物。

其中，鹼性化合物(C1)之沸點又可在105~180°C的範圍內為佳，在110~160°C的範圍內更佳。

**【0126】** 上述鹼性化合物(C1)可舉例如：嗎福林(PKa8.4，沸點129°C)、烯丙基嗎福林(PKa7.1，沸點158°C)、N-甲基嗎福林(PKa7.4，沸點116°C)、N-乙基嗎福林(PKa7.7，沸點139°C)、三烯丙基胺(PKa8.3，沸點156°C)等。該等可單獨使用1種或將2種以上組合來使用。

上述鹼性化合物(C1)從本發明水性塗料組成物的儲存穩定性、所形成之塗膜的硬度及耐水性之觀點看來，宜使用N-甲基嗎福林(PKa7.4，沸點116°C)或N-乙基嗎福林(PKa7.7，沸點139°C)。

**【0127】** 上述鹼性化合物(C1)含量從儲存穩定性、所形成之塗膜的硬度及耐水性之觀點看來，以鹼性化合物(D)的質量為基準宜在50~100質量%的範圍內，較佳係在70~100質量%的範圍內，在90~100質量%的範圍內更佳。

**【0128】** 作為除了鹼性化合物(C1)以外的鹼性化合物(C)，可舉出例如氨、三乙基胺、三乙醇胺、2-(二甲基胺)乙醇、二乙基乙醇胺等。

**【0129】 其他成分**

本發明水性塗料組成物可視需要而更含有除了上述以外的樹脂、顏料、有機溶劑、硬化觸媒、分散劑、沉降防止劑、消泡劑、增黏劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、表面調整劑等。

**【0130】** 作為除了上述以外的樹脂，可列舉例如：不含羥基之丙烯酸樹脂、不含羥基之聚酯樹脂、不含羥基之聚胺甲酸酯樹脂、不含羥基之聚醚樹脂、不含羥基之聚碳酸酯樹脂、不含羥基之環氧樹脂等，其中又以使用不含羥基之聚胺甲酸酯樹脂為佳。

**【0131】** 上述不含羥基之聚胺甲酸酯樹脂可藉由透過常法使例如多元醇與聚異氰酸酯化合物反應來獲得。並且，可於該反應後，在二醇、二胺等在1分子中具有至少2個活性氫之低分子量化合物之鏈伸長劑的存在下，使鏈伸長。另外，可在該樹脂之調製中或調製後利用丙烯酸樹脂等來改質。

上述多元醇、聚異氰酸酯化合物及鏈伸長劑可使用在上述含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)之說明欄中記載的化合物。

**【0132】** 上述顏料可舉出例如：著色顏料、體質顏料、光澤顏料等。該顏料可單獨使用或將2種以上組合來使用。

本發明水性塗料組成物含有上述顏料時，該顏料的摻混量以本發明水性塗料組成物中樹脂固體成分100質量份為基準，宜為1~200質量份，較佳為5~160質量份，在15~140質量份的範圍內更佳。

**【0133】** 前述著色顏料可列舉例如：氧化鈦、氧化鋅、碳黑、鉬紅、普魯士藍、鈷藍、偶氮系顏料、酞青素系顏料、喹吖酮系顏料、異吡啶啉系顏料、士林(threne)系顏料、芘系顏料、二喹吖酮系顏料、吡咯並吡咯二酮系顏料等。

**【0134】** 本發明水性塗料組成物含有上述著色顏料時，該著色顏料的摻混量以本發明水性塗料組成物中樹脂固體成分100質量份為基準，宜為1~180質量

份，較佳為5~150質量份，在15~130質量份的範圍內更佳。

【0135】 前述體質顏料可列舉例如：硫酸鋇、滑石、黏土、高嶺土、碳酸鋇、碳酸鈣、二氧化矽、礬土白(alumina white)等。該體質顏料從提升設計性等觀點看來，可適宜使用硫酸鋇。

本發明水性塗料組成物含有上述體質顏料時，該體質顏料的摻混量以本發明水性塗料組成物中樹脂固體成分100質量份為基準，宜為1~180質量份，較佳為5~140質量份，在10~120質量份的範圍內更佳。

【0136】 前述光澤顏料可列舉例如：鋁(亦包含蒸鍍鋁)、銅、鋅、黃銅、鎳、玻璃細片、氧化鋁、雲母、以氧化鈦及/或氧化鐵被覆之氧化鋁、以氧化鈦及/或氧化鐵被覆之雲母等。其中又以使用鋁顏料為佳。鋁顏料有非浮型(non-leafing type)鋁顏料及浮型(leafing type)鋁顏料，不論使用何種皆可。

上述光澤顏料宜為鱗片狀。另外，該光澤顏料係以長度方向尺寸在1~100  $\mu$  m、尤其係在5~40  $\mu$  m且厚度在0.001~5  $\mu$  m、尤其係在0.01~2  $\mu$  m的範圍內者較適合。

本發明水性塗料組成物含有上述光澤顏料時，該光澤顏料的摻混量以本發明水性塗料組成物中樹脂固體成分100質量份為基準，宜為0.1~100質量份，較佳為1~50質量份，在3~25質量份的範圍內更佳。

【0137】 前述有機溶劑可列舉例如：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯甲酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯等酯系溶劑；異丙醇、正丁醇、異丁醇、2-乙基己醇等醇系溶劑；四氫呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷等醚系溶劑；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯等甘醇醚系溶劑；芳香族烴系溶劑、脂肪族烴系溶劑等。

【0138】 作為前述硬化觸媒，具體而言可使用例如：辛酸錫、二丁錫二乙

酸酯、二丁錫二(2-乙基己酸酯)、二丁錫二月桂酸酯、二辛錫二乙酸酯、二辛錫二(2-乙基己酸酯)、二丁錫氧化物、二丁錫硫化物、二辛錫氧化物、二丁錫脂肪酸鹽、2-乙基己酸鉛、辛酸鋅、環烷酸鋅、脂肪酸鋅類、辛酸鈹、2-乙基己酸鈹、油酸鈹、新癸酸鈹、叔碳酸(versatic acid)鈹、環烷酸鈹、環烷酸鈷、辛酸鈣、環烷酸銅、四(2-乙基己基)鈦酸酯等之有機金屬化合物；對甲苯磺酸、十二基苯磺酸、二壬基萘磺酸、含磺酸基樹脂等之含磺酸基化合物；單丁基磷酸、二丁基磷酸、單2-乙基己基磷酸、二2-乙基己基磷酸、烷基醚磷酸、聚氧伸乙基烷基醚磷酸、含磷酸基樹脂等之含磷酸基化合物等。其中，從水性塗料組成物之儲存穩定性及所形成之塗膜之耐水性與耐敲擊性之觀點看來，宜為含磷酸基化合物，較宜為含磷酸基丙烯酸樹脂，更宜為含磷酸基丙烯酸樹脂。

**【0139】** 上述含磷酸基丙烯酸樹脂可藉由利用常法使具有磷酸基之聚合性不飽和單體及其他聚合性不飽和單體共聚來合成。

在含磷酸基丙烯酸樹脂中，具有磷酸基之聚合性不飽和單體以構成含磷酸基丙烯酸樹脂之各單體成分之總量為基礎，宜為1~50質量%，尤其宜為5~40質量%。

含磷酸基丙烯酸樹脂之重量平均分子量從成品外觀及塗膜性能之觀點看來，宜在3000~30000的範圍內，較佳係在5000~25000的範圍內，在10000~20000的範圍內更佳。

含磷酸基化合物含量以水性塗料組成物中樹脂固體分量為基準，宜為0.1~20質量%，較宜為0.5~15質量%，更宜為1~10質量%。

**【0140】** 本發明水性塗料組成物藉由在其使用時視需要添加水及/或有機溶劑等來稀釋，調整成適當黏度，而可用於塗裝。

適當黏度係依塗料組成而不同，而例如使用福特杯(Ford cup)黏度計No.4來調整時，在20℃下通常可設為20~100秒左右、較佳係設為25~70秒左右的黏度。

【0141】 另外，關於上述，水性塗料組成物的塗裝固體成分濃度通常以5~70質量%左右為佳，較佳係10~55質量%左右。

【0142】 本發明水性塗料組成物為單液型塗料或多液型塗料皆可，從沒有塗料的混合步驟而生產性佳、可簡化塗裝機械的保養等觀點看來，係以單液型塗料為佳。

【0143】 本發明水性塗料組成物可利用其本身為已知之方法、例如空氣噴塗塗裝、無氣噴塗塗裝、旋轉霧化塗裝、簾塗塗裝等來塗裝於被塗物，並且亦可在塗裝時進行施加靜電。其等之中，以空氣噴塗塗裝與旋轉霧化塗裝為佳。另外，所述塗裝方法可進行1次或分複數次來進行至獲得所欲膜厚為止。

【0144】 本發明水性塗料組成物的塗佈量係以硬化膜厚成為5~40  $\mu\text{m}$ 的量為佳，較佳係成為7~35  $\mu\text{m}$ 的量，更佳係成為10~30  $\mu\text{m}$ 的量。

#### 【0145】 塗膜形成方法

本發明水性塗料組成物即便在較低溫下硬化時，仍可形成顯示出高硬度及耐水性等優異塗膜性能之塗膜，因此可適合應用在包含以下之塗膜形成方法：於被塗物上塗裝本發明水性塗料組成物來形成未硬化之著色塗膜；及，在60~110°C的範圍內的溫度下加熱前述未硬化之著色塗膜使其硬化。

【0146】 上述塗膜形成方法之較佳態樣可舉下述方法(A)~(D)。

#### 【0147】 方法(A)

一種塗膜形成方法，包含：

步驟(A1):於被塗物上塗裝本發明水性塗料組成物來形成未硬化之著色塗膜之步驟；及

步驟(A2):在60~110°C的範圍內的溫度下加熱在前述步驟(A1)形成的未硬化之著色塗膜使其硬化之步驟。

#### 【0148】 方法(B)

一種塗膜形成方法，包含：

步驟(B1)：於被塗物上塗裝本發明水性塗料組成物來形成未硬化之著色塗膜之步驟；

步驟(B2)：於前述未硬化之著色塗膜上塗裝透明塗料組成物來形成未硬化之透明塗膜之步驟；及

步驟(B3)：在60~110°C的範圍內的溫度下同時加熱在前述步驟(B1)形成之未硬化之著色塗膜、及在前述步驟(B2)形成之透明塗膜，使其等硬化之步驟。

**【0149】 方法(C)**

一種塗膜形成方法，包含：

步驟(C1)：於被塗物上塗裝中塗塗料組成物來形成未硬化之中塗塗膜之步驟；

步驟(C2)：於前述未硬化之中塗塗膜上塗裝本發明水性塗料組成物來形成未硬化之著色塗膜之步驟；

步驟(C3)：於前述未硬化之著色塗膜上塗裝透明塗料組成物來形成未硬化之透明塗膜之步驟；及

步驟(C4)：在60~110°C的範圍內的溫度下同時加熱在前述步驟(C1)形成之未硬化之中塗塗膜、在前述步驟(C2)形成之未硬化之著色塗膜、及在前述步驟(C3)形成之透明塗膜，使其等硬化之步驟。

**【0150】 方法(D)**

一種塗膜形成方法，包含：

步驟(D1)：於被塗物上塗裝本發明水性塗料組成物來形成未硬化之中塗塗膜之步驟；

步驟(D2)：於前述未硬化之中塗塗膜上塗裝著色塗料組成物來形成未硬化之著色塗膜之步驟；

步驟(D3):於前述未硬化之著色塗膜上塗裝透明塗料組成物來形成未硬化之透明塗膜之步驟；及

步驟(D4):在60~110°C的範圍內的溫度下同時加熱在前述步驟(D1)形成之未硬化之中塗塗膜、在前述步驟(D2)形成之未硬化之著色塗膜、及在前述步驟(D3)形成之透明塗膜，使其等硬化之步驟。

【0151】被塗物可舉例如：客車、卡車、機車、巴士等汽車車體的外板部及內板部；汽車零件；行動電話、音響機器等家電製品的外板部等。其等之中，以汽車車體的外板部、內板部及汽車零件為佳。

【0152】該等被塗物的材質並無特別限定。可列舉例如：鐵、鋁、黃銅、銅、馬口鐵、不鏽鋼、鋅鍍敷鋼、鋅合金(Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等)鍍敷鋼等金屬材料；聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂、聚醯胺樹脂、丙烯酸樹脂、二氯亞乙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂等樹脂類、各種FRP等的塑膠材料；玻璃、水泥、混凝土等無機材料；木材；紙、布等纖維材料等。其等之中，以金屬材料及塑膠材料為佳。

【0153】又，可應用塗膜之被塗物面亦可為汽車車體外板部及內板部、汽車零件、家電製品、經對構成該等的鋼板等金屬基材等的金屬表面施行磷酸鹽處理、鉻酸鹽處理、複合氧化物處理等表面處理者。

【0154】亦可在施行或不施行表面處理皆可之對象物上更形成塗膜。例如，亦可對基材之被塗物視需要來施行表面處理，並於其上形成底塗塗膜。上述底塗塗膜，例如在被塗物為汽車車體時，可使用在汽車車體之塗裝中通常使用之其本身為已知之底塗用塗料來形成。

【0155】用以形成底塗塗膜之底塗塗料可使用例如電沉積塗料，較佳係使用陽離子電沉積塗料。

【0156】上述中塗塗料組成物可使用將基體樹脂與交聯劑及顏料、增黏劑、

及任意選擇之其他成分一同塗料化而成者，該基體樹脂為具有羧基、羥基等交聯性官能基之丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂等，該交聯劑為三聚氰胺樹脂、脲樹脂等胺基樹脂、可經封端之聚異氰酸酯化合物等。

【0157】 上述著色塗料組成物可使用將基體樹脂與交聯劑及顏料、增黏劑、及任意選擇之其他成分一同塗料化而成者，該基體樹脂為具有羧基、羥基等交聯性官能基之丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂等，該交聯劑為三聚氰胺樹脂、脲樹脂等胺基樹脂、可經封端之聚異氰酸酯化合物等。

【0158】 上述透明塗料組成物以汽車車體等的塗裝用而言，不論使用哪一種周知熱硬化性透明塗料組成物皆可。該熱硬化性透明塗料組成物可舉例如：含有具有交聯性官能基的基體樹脂及硬化劑之有機溶劑型熱硬化性塗料組成物、水性熱硬化性塗料組成物、粉體熱硬化性塗料組成物等。

【0159】 上述基體樹脂所具有交聯性官能基可舉例如：羧基、羥基、環氧基、矽烷醇基等。基體樹脂的種類可舉例如：丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、胺甲酸酯樹脂、環氧樹脂、氟樹脂等。硬化劑可舉例如：聚異氰酸酯化合物、封端化聚異氰酸酯化合物、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、含羧基化合物、含羧基樹脂、含環氧基樹脂、含環氧基化合物等。

【0160】 上述透明塗料組成物之基體樹脂/硬化劑的組合，宜為含羥基樹脂/聚異氰酸酯化合物、含羧基樹脂/含環氧基樹脂、含羥基樹脂/封端化聚異氰酸酯化合物、含羥基樹脂/三聚氰胺樹脂等，且以含羥基樹脂/聚異氰酸酯化合物較佳。

另外，上述透明塗料組成物可為單液型塗料，亦可為二液型胺甲酸酯樹脂塗料等多液型塗料。

【0161】 並且，上述透明塗料組成物視需要可在不阻礙透明性的程度下含有著色顏料、光澤顏料、染料等，並且更可使其適當含有體質顏料、紫外線吸收劑、光穩定劑、消泡劑、增黏劑、防鏽劑、表面調整劑等。

【0162】透明塗料組成物之塗裝方法並無特別限定，例如可藉由空氣噴塗塗裝、無氣噴塗塗裝、旋轉霧化塗裝、簾塗塗裝等塗裝方法來形成濕式塗膜。亦可在該等塗裝方法中視需要而進行施加靜電。其中，係以空氣噴塗塗裝或旋轉霧化塗裝尤佳。透明塗料組成物的塗佈量通常宜設為硬化膜厚成為 $10\sim 70\ \mu\text{m}$ 的量，較佳係設為成為 $20\sim 50\ \mu\text{m}$ 的量。

並且，在進行空氣噴塗塗裝、無氣噴塗塗裝及旋轉霧化塗裝時，宜使用有機溶劑等溶媒事先適當調整透明塗料組成物的黏度，使其成為適合於該塗裝的黏度範圍，通常在福特杯No.4黏度計下係成為在 $20^{\circ}\text{C}$ 下 $15\sim 60$ 秒左右、尤其係成為 $20\sim 50$ 秒左右的黏度範圍。

【0163】前述加熱可藉由周知手段進行，例如可應用熱風爐、電爐、紅外線感應加熱爐等乾燥爐。加熱溫度一般而言可在 $60\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，較佳係在 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。加熱時間並無特別限制，宜在 $10\sim 40$ 分鐘的範圍內，更宜在 $20\sim 40$ 分鐘的範圍內。

#### 【0164】汽車車體之塗裝方法

本發明汽車車體之塗裝方法包含以下汽車車體之塗裝方法：一種汽車車體之塗裝方法，包含：於汽車車體的外板部形成第1複層塗膜之步驟、及於汽車車體的內板部形成第2塗膜之步驟；其中前述形成第1複層塗膜之步驟包含以下步驟：(1a)外板著色基底塗佈塗膜形成步驟，係於前述汽車車體的外板部上塗裝水性塗料組成物(X)，來形成未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)；(1b)外板透明塗佈塗膜形成步驟，係於前述未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)上塗裝透明塗佈塗料(Y)，來形成未硬化之外板透明塗佈塗膜(CCo)；及(1c)燒附步驟，係加熱前述未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)及前述未硬化之外板透明塗佈塗膜(CCo)，使該等塗膜同時硬化；前述形成第2塗膜之步驟包含以下步驟：(2a)內板著色塗膜形成步驟，係於前述汽車車體的內板部上塗裝前述水性塗料組成物

(X)，來形成未硬化之內板著色塗膜(PCi)；及(2b)燒附步驟，係加熱上述未硬化之內板著色塗膜(PCi)使其硬化；並且前述水性塗料組成物(X)係本發明水性塗料組成物。

【0165】 汽車車體的外板部(以下有時僅稱為「外板部」)係可從結束組裝步驟後之成品車之外側視辨的部分。

汽車車體的内板部(以下有時僅稱為「内板部」)則係從結束組裝步驟後之成品車之外側無法視辨的部分。

外板部及内板部通常係由塗裝鋼板形成，該塗裝鋼板係在冷軋鋼板、鋅鍍敷鋼板、鋅合金鍍敷鋼板、不鏽鋼板及錫鍍敷鋼板等的鋼板塗裝電沉積塗料而成。

【0166】 此外，上述鋼板亦可在塗裝電沉積塗料前進行化學轉化處理。該化學轉化處理可舉例：磷酸鋅處理或磷酸鐵處理等磷酸鹽處理、複合氧化膜處理、磷酸鉻處理、鉻酸鹽處理等。

【0167】 另外，上述塗裝鋼板亦可在塗裝電沉積塗料後，塗裝中塗塗料組成物來形成中塗塗膜，且該中塗塗膜亦可呈未硬化狀態。中塗塗料組成物可使用前述塗膜形成方法之欄中說明之中塗塗料組成物。

#### 【0168】 形成第1複層塗膜之步驟

形成第1複層塗膜之步驟包含以下記載之步驟(1a)~(1c)。

#### 【0169】 步驟(1a)

在本發明步驟(1a)中，係在汽車車體的外板部上塗裝水性塗料組成物(X)來形成未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)。

上述水性塗料組成物(X)係使用本發明水性塗料組成物。

塗裝水性塗料組成物(X)之方法可舉例如空氣噴塗法、無氣噴塗法、靜電塗裝法等。

外板著色基底塗佈塗膜(BCo)的膜厚以硬化膜厚而言，通常係5~40  $\mu\text{m}$ 即可，

較佳係7~35  $\mu\text{m}$ ，10~30  $\mu\text{m}$ 更佳。

【0170】 外板著色基底塗佈塗膜(BCo)可在塗裝透明塗佈塗料(Y)前，按塗膜不會實質硬化的加熱條件進行預熱、送風等。預熱溫度宜為40~100°C，較宜為50~90°C，更宜為60~80°C。預熱時間以30秒~15分鐘為佳，1~10分鐘較佳，2~5分鐘更佳。另外，上述送風例如可藉由對被塗物之塗裝面吹送常溫或經加溫至25~80°C之溫度的空氣30秒~15分鐘來進行。

【0171】 本發明第1複層塗膜亦可在於未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)上塗裝透明塗佈塗料(Y)前，塗裝著色塗料組成物(Z)來形成未硬化之外板第2著色基底塗佈塗膜(BCo2)。著色塗料組成物(Z)可使用前述塗膜形成方法之欄中說明之著色塗料組成物。

【0172】 步驟(1b)

在本發明步驟(1b)中，係在前述未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)上塗裝透明塗佈塗料(Y)，來形成未硬化之外板透明塗佈塗膜(CCo)。

上述透明塗佈塗料(Y)可使用前述塗膜形成方法之欄中說明之透明塗料組成物。

塗裝上述透明塗佈塗料(Y)之方法可舉例如空氣噴塗法、無氣噴塗法、靜電塗裝法等。

前述外板透明塗佈塗膜(CCo)的膜厚以硬化膜厚而言，通常係10~70  $\mu\text{m}$ ，較佳係20~50  $\mu\text{m}$ 。

【0173】 步驟(1c)

在本發明步驟(1c)中，係加熱前述未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)及前述未硬化之外板透明塗佈塗膜(CCo)，使該等塗膜同時硬化。

上述加熱可藉由周知手段進行，例如可應用熱風爐、電爐、紅外線感應加熱爐等乾燥爐。加熱溫度宜為60~110°C，較佳係在70~90°C的範圍內。加熱時間並

無特別限制，而宜為10~40分鐘，更宜在20~40分鐘的範圍內。

**【0174】 形成第2塗膜之步驟**

形成第2塗膜之步驟包含以下記載之(2a)及(2b)。

**【0175】 步驟(2a)**

在本發明步驟(2a)中，係在汽車車體的內板部上塗裝前述水性塗料組成物(X)來形成未硬化之內板著色塗膜(PCi)。

上述水性塗料組成物(X)係使用本發明水性塗料組成物。

塗裝水性塗料組成物(X)之方法可舉例如空氣噴塗法、無氣噴塗法、靜電塗裝法等。

內板著色塗膜(PCi)的膜厚以硬化膜厚而言，通常可為5~40  $\mu\text{m}$ ，較佳係7~35  $\mu\text{m}$ ，10~30  $\mu\text{m}$ 更佳。

**【0176】** 在本塗裝方法中，在內板部形成第2塗膜時可採用省略塗裝透明塗料之方式。

藉由採用此方式，可削減內板部塗裝步驟的成本。

並且，藉由在內板部使用與在外板部使用之相同水性塗料組成物(X)，可減少所使用的塗料品種，而可削減內板部塗裝步驟的成本。

**【0177】 步驟(2b)**

在本發明步驟(2b)中，加熱上述未硬化之內板著色塗膜(PCi)，使其硬化。該步驟(2b)之燒附步驟從節能等之觀點看來，宜與前述步驟(1c)之燒附步驟同時進行。

上述加熱可藉由周知手段進行，例如可應用熱風爐、電爐、紅外線感應加熱爐等乾燥爐。加熱溫度可為60~110°C，較佳係在70~90°C的範圍內。加熱時間並無特別限制，而宜為10~40分鐘，更宜在20~40分鐘的範圍內。

**【0178】** 另外，本發明汽車車體之塗裝方法包含以下汽車車體之塗裝方法：

一種汽車車體之塗裝方法，包含：於汽車車體的外板部形成第1塗膜之步驟、及於汽車車體的內板部形成第2塗膜之步驟；其中前述形成第1塗膜之步驟包含以下步驟：(1a')外板著色塗膜形成步驟，係於前述汽車車體的外板部上塗裝水性塗料組成物(X)來形成未硬化之外板著色塗膜(PCo)；(1b')燒附步驟，係加熱上述未硬化之外板著色塗膜(PCo)使其硬化；前述形成第2塗膜之步驟包含以下步驟：(2a')內板著色塗膜形成步驟，係於前述汽車車體的內板部上塗裝上述水性塗料組成物(X)來形成未硬化之內板著色塗膜(PCi)；及(2b')燒附步驟，係加熱上述未硬化之內板著色塗膜(PCi)使其硬化；並且上述水性塗料組成物(X)係本發明水性塗料組成物。

**【0179】 形成第1塗膜之步驟**

形成第1塗膜之步驟包含以下記載之步驟(1a')及(1b')。

**【0180】 步驟(1a')**

在本發明步驟(1a')中，係在汽車車體的外板部上塗裝水性塗料組成物(X)來形成未硬化之外板著色塗膜(PCo)。

上述水性塗料組成物(X)係使用本發明水性塗料組成物。

塗裝水性塗料組成物(X)之方法可舉例如空氣噴塗法、無氣噴塗法、靜電塗裝法等。

外板著色塗膜(PCo)的膜厚以硬化膜厚而言，通常可為5~40  $\mu\text{m}$ ，較佳係7~35  $\mu\text{m}$ ，10~30  $\mu\text{m}$ 更佳。

**【0181】 步驟(1b')**

在本發明步驟(1b')中，加熱上述未硬化之外板著色塗膜(PCo)，使其硬化。

上述加熱可藉由周知手段進行，例如可應用熱風爐、電爐、紅外線感應加熱爐等乾燥爐。加熱溫度通常可為60~110°C，較佳係在70~90°C的範圍內。加熱時間並無特別限制，宜在10~40分鐘的範圍內，更宜在20~40分鐘的範圍內。

【0182】 在本塗裝方法中，在外板部形成第1塗膜時可採用省略塗裝透明塗料之方式。

藉由採用此方式，可削減外板部塗裝步驟的成本。

【0183】 形成第2塗膜之步驟

形成第2塗膜之步驟包含以下記載之(2a')及(2b')。

【0184】 步驟(2a')

在本發明步驟(2a')中，係在汽車車體的內板部上塗裝前述水性塗料組成物(X)來形成未硬化之內板著色塗膜(PCI)。

上述水性塗料組成物(X)係使用本發明水性塗料組成物。

塗裝水性塗料組成物(X)之方法可舉例如空氣噴塗法、無氣噴塗法、靜電塗裝法等。

內板著色塗膜(PCI)的膜厚以硬化膜厚而言，通常可為5~40  $\mu\text{m}$ ，較佳係7~35  $\mu\text{m}$ ，10~30  $\mu\text{m}$ 更佳。

【0185】 在本發明中，在內板部形成第2塗膜時可採用省略塗裝透明塗料之方式。

藉由採用此方式，可削減內板部塗裝步驟的成本。

並且，藉由在內板部使用與在外板部使用之相同水性塗料組成物(X)，可減少所使用的塗料品種，而可削減內板部塗裝步驟的成本。

【0186】 步驟(2b')

在本發明步驟(2b')中，加熱上述未硬化之內板著色塗膜(PCI)，使其硬化。該步驟(2b')之燒附步驟從節能等之觀點看來，宜與前述步驟(1c)之燒附步驟同時進行。

上述加熱可藉由周知手段進行，例如可應用熱風爐、電爐、紅外線感應加熱爐等乾燥爐。加熱溫度可為60~110°C，較佳係在70~90°C的範圍內。加熱時間並

無特別限制，宜在10~40分鐘的範圍內，更宜在20~40分鐘的範圍內。

### 實施例

【0187】 以下，舉出製造例、實施例及比較例來更具體地說明本發明。又，該等製造例、實施例及比較例僅為例示，並非用以限定本發明範圍者。製造例、實施例及比較例中，「份」及「%」只要無特別說明則依質量基準。另外，塗膜膜厚係根據硬化塗膜者。

### 【0188】 製造含羥基樹脂(A)

製造具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)

### 【0189】 製造例1

於具備有溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器、氮導入管及滴下裝置之反應容器中饋入去離子水130份及「Aqualon KH-10」(商品名，第一工業製藥公司製，乳化劑，有效成分97%)0.52份，於氮氣流中攪拌混合並升溫至80°C。

接著，作為單體乳化物(a1)，將下述單體乳化物(A)1.72份及6%過硫酸銨水溶液5.3份導入反應容器內，在80°C下維持15分鐘。然後作為單體乳化物(a2)，花1小時將下述單體乳化物(A)35.4份在維持在該溫度下的反應容器內滴下，並於結束滴下後立即開始將下述單體乳化物(A)55.6份在反應容器內滴下來作為單體乳化物(a3)。與此同時，作為單體乳化物(b1)，對單體乳化物(a3)滴下下述單體乳化物(B)55.6份，花費2小時結束單體乳化物(a3)及單體乳化物(b1)之滴下。之後，作為單體乳化物(b2)，花1小時將下述單體乳化物(B)37.17份在反應容器內滴下並熟成1小時後，一邊在反應容器慢慢加入5%2-(二甲基胺)乙醇水溶液20份，一邊冷卻至30°C，接著以100網目之尼龍布過濾並排出，而獲得固體成分濃度30%之具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1-1)。所得具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1-1)，其酸值為16mgKOH/g，羥值為66mgKOH/g，玻璃轉移溫度為37°C且外殼部之玻璃轉移溫

度為60°C。並且，內核部/梯度聚合物層/外殼部之質量比率為20/60/20。

【0190】單體乳化物(A)：將去離子水42份、「Aqualon KH-10」0.72份、亞甲基雙丙烯醯胺2份、苯乙烯5份、甲基丙烯酸甲酯18份、甲基丙烯酸2-羥乙酯5份及丙烯酸正丁酯20份混合攪拌，而獲得單體乳化物(A)。

【0191】單體乳化物(B)：將去離子水42份、「Aqualon KH-10」0.72份、過硫酸銨0.05份、甲基丙烯酸2.5份、甲基丙烯酸2-羥乙酯10份、苯乙烯5份、甲基丙烯酸甲酯12.5份及甲基丙烯酸正丁酯20份混合攪拌，而獲得單體乳化物(B)。

【0192】製造例2~13

關於製造例1，除了將摻混組成設為表1-1、表1-2所示者以外，以與製造例1同樣方式獲得具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1-2)~(A1-13)。所得具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1-2)~(A1-13)的固體成分為30%。

【0193】 [表1-1]

製造例		1	2	3	4	5	6	7
丙烯酸樹脂粒子名		A1-1	A1-2	A1-3	A1-4	A1-5	A1-6	A1-7
單體乳化物(a1)		1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72
單體乳化物(a2)		35.4	35.4	54.0	72.5	72.5	35.4	35.4
單體乳化物(a3)		55.6	55.6	37.1	18.6	18.6	55.6	55.6
單體乳化物(b1)		55.6	55.6	37.1	18.6	18.6	55.6	55.6
單體乳化物(b2)		37.2	37.2	55.7	74.2	74.2	37.2	37.2
單體 乳化物 (A)	去離子水	42	42	42	42	42	42	42
	「Aqualon KH-10」	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
	亞甲基雙丙烯酸醯胺	2	2	2	2	2	2	2
	苯乙烯	5	5	5	5	5	5	5
	丙烯酸甲酯							
	甲基丙烯酸甲酯	18	18	18	18	18	9	15
	甲基丙烯酸2-羥乙酯	5	5	5	5	5	5	5
	丙烯酸正丁酯	20	20	20	20	20	29	23
	甲基丙烯酸正丁酯							
	單體 乳化物 (B)	去離子水	42	42	42	42	42	42
「Aqualon KH-10」		0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
過硫酸銨		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
甲基丙烯酸		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
甲基丙烯酸2-羥乙酯		10	10	10	10	10	10	10
苯乙烯		5	5	5	5	5	5	5
甲基丙烯酸甲酯		12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	21.5	12.5
丙烯酸正丁酯							5	10
甲基丙烯酸正丁酯		20	20	20	20	20	6	10
丙烯酸2-乙基己酯								
5%2-(二甲基胺)乙醇水溶液		20		20	20		20	20
5%N-乙基嗎福林水溶液			20			20		
酸值(mgKOH/g)		16	16	16	16	16	16	16
羥值(mgKOH/g)		66	66	66	66	66	66	66
玻璃轉移溫度(°C)		37	37	37	37	37	22	21
內核部之玻璃轉移溫度		16	16	16	16	16	-16	7
外殼部之玻璃轉移溫度		60	60	60	60	60	60	36
內核部/梯度聚合物層 /外殼部之質量比率		20/60/20	20/60/20	30/40/30	40/20/40	40/20/40	20/60/20	20/60/20

【0194】 [表1-2]

製造例		8	9	10	11	12	13
丙烯酸樹脂粒子名		A1-8	A1-9	A1-10	A1-11	A1-12	A1-13
單體乳化物(a1)		1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72
單體乳化物(a2)		35.4	35.4	35.4	35.4	35.4	35.4
單體乳化物(a3)		55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
單體乳化物(b1)		55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
單體乳化物(b2)		37.2	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2
單體 乳化物 (A)	去離子水	42	42	42	42	42	42
	「Aqualon KH-10」	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
	亞甲基雙丙烯酸醯胺	2	2	2	2	2	2
	苯乙烯	5	5	5	5	5	
	丙烯酸甲酯						20
	甲基丙烯酸甲酯	9	18	18	18	19	13
	甲基丙烯酸2-羥乙酯	5	5	5	5	4	5
	丙烯酸正丁酯	5	20	20	20	20	10
	甲基丙烯酸正丁酯	24					
單體 乳化物 (B)	去離子水	42	42	42	42	42	42
	「Aqualon KH-10」	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
	過硫酸銨	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	甲基丙烯酸	2.5	2.5	2.5	1.2	2.5	2.5
	甲基丙烯酸2-羥乙酯	10	10	10	10	4	10
	苯乙烯	5	5	5	5	5	25
	甲基丙烯酸甲酯	21.5	15	22.5	13.8	14.5	
	丙烯酸正丁酯	5	9				
	甲基丙烯酸正丁酯	6	8.5	10	20	24	7.5
丙烯酸2-乙基己酯						5	
5%2-(二甲基胺)乙醇水溶液		20	20	20	10	20	20
5%N-乙基嗎福林水溶液							
酸值(mgKOH/g)		16	16	16	8	16	16
羥值(mgKOH/g)		66	66	66	66	35	66
玻璃轉移溫度(°C)		50	29	47	36	37	38
內核部之玻璃轉移溫度		40	16	16	16	17	19
外殼部之玻璃轉移溫度		60	42	78	58	58	60
內核部/梯度聚合物層 /外殼部之質量比率		20/60/20	20/60/20	20/60/20	20/60/20	20/60/20	20/60/20

【0195】 製造不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1')

【0196】 製造例14

於具備有溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器、氮導入管及滴下裝置之反應容器中饋入去離子水130份及「Aqualon KH-10」(商品名，第一工業製藥公司製，乳化劑，有效成分97%)0.52份，於氮氣流中攪拌混合並升溫至80°C。

【0197】 接著將下述單體乳化物(A)1.72份及6%過硫酸銨水溶液5.3份導入反應容器內，在80°C下維持15分鐘。然後花3小時將剩餘的單體乳化物(A)在維持在該溫度下的反應容器內滴下，結束滴下後進行熟成1小時。之後，花1小時將下述單體乳化物(B)滴下並熟成1小時。接著，一邊在反應容器慢慢加入5%2-(二甲基胺)乙醇水溶液20份，一邊冷卻至30°C，並且以100網目之尼龍布過濾並排出，而獲得固體成分濃度30%之不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-1)。所得不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-1)，其酸值為16mgKOH/g，羥值為66mgKOH/g，玻璃轉移溫度為37°C且外殼部之玻璃轉移溫度為60°C。

【0198】 單體乳化物(A)：將去離子水42份、「Aqualon KH-10」0.72份、亞甲基雙丙烯酸醯胺2份、苯乙烯5份、甲基丙烯酸甲酯18份、甲基丙烯酸2-羥乙酯5份及丙烯酸正丁酯20份混合攪拌，而獲得單體乳化物(A)。

【0199】 單體乳化物(B)：將去離子水42份、「Aqualon KH-10」0.72份、過硫酸銨0.05份、甲基丙烯酸2.5份、甲基丙烯酸2-羥乙酯10份、苯乙烯5份、甲基丙烯酸甲酯12.5份及甲基丙烯酸正丁酯20份混合攪拌，而獲得單體乳化物(B)。

【0200】 製造例15

於具備有溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器、氮導入管及滴下裝置之反應容器中饋入去離子水130份及「Aqualon KH-10」(商品名，第一工業製藥公司

製，乳化劑，有效成分97%)0.52份，於氮氣流中攪拌混合並升溫至80°C。

接著將下述單體乳化物(A)1.72份及6%過硫酸銨水溶液5.3份導入反應容器內，在80°C下維持15分鐘。然後花3小時將剩餘的單體乳化物(A)在維持在該溫度下的反應容器內滴下，結束滴下後進行熟成1小時。之後，花1小時將下述單體乳化物(B)滴下並熟成1小時。接著，一邊在反應容器慢慢加入5%2-(二甲基胺)乙醇水溶液20份，一邊冷卻至30°C，並且以100網目之尼龍布過濾並排出，而獲得固體成分濃度30%之不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-2)。所得不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-2)，其酸值為16mgKOH/g，羥值為66mgKOH/g，玻璃轉移溫度為21°C且外殼部之玻璃轉移溫度為36°C。

【0201】單體乳化物(A)：將去離子水42份、「Aqualon KH-10」0.72份、亞甲基雙丙烯酸醯胺2份、苯乙烯5份、甲基丙烯酸甲酯15份、甲基丙烯酸2-羥乙酯5份及丙烯酸正丁酯23份混合攪拌，而獲得單體乳化物(A)。

【0202】單體乳化物(B)：將去離子水42份、「Aqualon KH-10」0.72份、過硫酸銨0.05份、甲基丙烯酸2.5份、甲基丙烯酸2-羥乙酯10份、苯乙烯5份、甲基丙烯酸甲酯12.5份、丙烯酸正丁酯10份及甲基丙烯酸正丁酯10份混合攪拌，而獲得單體乳化物(B)。

【0203】製造包含梯度聚合物層之不具內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'')

#### 【0204】製造例16

於具備有溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器、氮導入管及滴下裝置之反應容器中饋入去離子水130份及「Aqualon KH-10」(商品名，第一工業製藥公司製，乳化劑，有效成分97%)0.52份，於氮氣流中攪拌混合並升溫至80°C。

【0205】接著開始在反應容器內滴下下述單體乳化物(A)92.72份，同時對

單體乳化物(A)滴下下述單體乳化物(B)92.77份，花2小時結束滴下單體乳化物(A)及單體乳化物(B)。然後在熟成1小時後，一邊在反應容器慢慢加入5%2-(二甲基胺)乙醇水溶液20份，一邊冷卻至30°C，接著以100網目之尼龍布過濾並排出，而獲得固體成分濃度30%之包含梯度聚合物層之不具內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1''-1)。所得包含梯度聚合物層之不具內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1''-1)，其酸值為16mgKOH/g，羥值為66mgKOH/g，玻璃轉移溫度為37°C。

【0206】單體乳化物(A)：將去離子水42份、「Aqualon KH-10」0.72份、亞甲基雙丙烯酸醯胺2份、苯乙烯5份、甲基丙烯酸甲酯18份、甲基丙烯酸2-羥乙酯5份及丙烯酸正丁酯20份混合攪拌，而獲得單體乳化物(A)。

【0207】單體乳化物(B)：將去離子水42份、「Aqualon KH-10」0.72份、過硫酸銨0.05份、甲基丙烯酸2.5份、甲基丙烯酸2-羥乙酯10份、苯乙烯5份、甲基丙烯酸甲酯12.5份及甲基丙烯酸正丁酯20份混合攪拌，而獲得單體乳化物(B)。

【0208】製造不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1''')

【0209】製造例17

於具備有溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器、氮導入管及滴下裝置之反應容器中饋入去離子水130份及「Aqualon KH-10」(商品名，第一工業製藥公司製，乳化劑，有效成分97%)0.52份，於氮氣流中攪拌混合並升溫至80°C。

接著花3小時將單體乳化物(A)在維持在該溫度下的反應容器內滴下，結束滴下後進行熟成1小時。然後一邊在反應容器慢慢加入5%2-(二甲基胺)乙醇水溶液20份，一邊冷卻至30°C，並且以100網目之尼龍布過濾並排出，而獲得固體成分濃度30%之不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'''-1)。所獲得之不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'''-1)。

1), 其酸值為16mgKOH/g, 羥值為66mgKOH/g, 玻璃轉移溫度為37°C。

【0210】單體乳化物(A): 將去離子水84份、「Aqualon KH-10」1.44份、亞甲基雙丙烯醯胺2份、苯乙烯10份、甲基丙烯酸甲酯30.5份、甲基丙烯酸2-羥乙酯15份、甲基丙烯酸2.5份、丙烯酸正丁酯20份及甲基丙烯酸正丁酯20份混合攪拌, 而獲得單體乳化物(A)。

#### 【0211】製造例18

於具備有溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器、氮導入管及滴下裝置之反應容器中饋入去離子水130份及「Aqualon KH-10」(商品名, 第一工業製藥公司製, 乳化劑, 有效成分97%)0.52份, 於氮氣流中攪拌混合並升溫至80°C。

接著花3小時將單體乳化物(A)在維持在該溫度下的反應容器內滴下, 結束滴下後進行熟成1小時。然後一邊在反應容器慢慢加入5%2-(二甲基胺)乙醇水溶液20份, 一邊冷卻至30°C, 並且以100網目之尼龍布過濾並排出, 而獲得固體成分濃度30%之不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1<sup>'''</sup>-2)。所獲得之不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1<sup>'''</sup>-2), 其酸值為16mgKOH/g, 羥值為66mgKOH/g, 玻璃轉移溫度為21°C。

【0212】單體乳化物(A): 將去離子水84份、「Aqualon KH-10」1.44份、亞甲基雙丙烯醯胺2份、苯乙烯10份、甲基丙烯酸甲酯27.5份、甲基丙烯酸2-羥乙酯15份、甲基丙烯酸2.5份、丙烯酸正丁酯33份及甲基丙烯酸正丁酯10份混合攪拌, 而獲得單體乳化物(A)。

#### 【0213】製造含羥基聚酯樹脂(A2)

##### 製造例19

在具備有溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器及水分離器之反應容器饋入三羥甲丙烷174份、新戊二醇327份、己二酸352份、間苯二甲酸109份及1,2-環己烷二羧酸酐101份, 並花3小時從160°C升溫至230°C。接著, 一邊利用水分離器

餾去所生成之凝結水，一邊在230°C下維持，使其反應至酸值成為3mgKOH/g以下為止。並且在該反應產物中添加偏苯三甲酸酐59份並在170°C下進行加成反應30分鐘後，冷卻至50°C以下，添加2-(二甲基胺)乙醇58.7份來中和，然後慢慢添加去離子水，藉此獲得了固體成分濃度45%之含羥基聚酯樹脂溶液(A2-1)。所得含羥基聚酯樹脂之羥值為128mgKOH/g，酸值為35mgKOH/g，重量平均分子量為13,000。

#### 【0214】 製造例20

在具備有溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器及水分離器之反應容器饋入三羥甲丙烷174份、新戊二醇327份、己二酸352份、間苯二甲酸109份及1,2-環己烷二羧酸酐101份，並花3小時從160°C升溫至230°C。接著，一邊利用水分離器餾去所生成之凝結水，一邊在230°C下維持，使其反應至酸值成為3mgKOH/g以下為止。並且在該反應產物中添加偏苯三甲酸酐59份並在170°C下進行加成反應30分鐘後，冷卻至50°C以下，添加N-乙基嗎福林75.8份來中和，然後慢慢添加去離子水，藉此獲得了固體成分濃度45%之含羥基聚酯樹脂溶液(A2-2)。所得含羥基聚酯樹脂之羥值為128mgKOH/g，酸值為35mgKOH/g，重量平均分子量為13,000。

#### 【0215】 製造含羥基聚胺甲酸酯樹脂(A3)

##### 製造例21

在具備有溫度計、攪拌機及回流冷凝器之反應槽饋入聚四亞甲二醇(數量平均分子量1000)211.9份、2,2-二羥甲基丙酸11.5份、三羥甲丙烷6.9份、異佛酮二異氰酸酯112.2份及甲基乙基酮298.5份，並以氮氣置換反應系統後，在攪拌下且在80°C下使其反應，獲得自由異氰酸酯基含量3.2%之NCO末端胺甲酸酯預聚物。在將所獲得之該甲基乙基酮溶液冷卻至40°C並加入含三乙基胺8.6份之去離子水493.2g進行乳化後，於其中添加5%N-(2-羥基乙基)乙二胺水溶液275.9份，攪拌60

分鐘後，在減壓加熱下餾去甲基乙基酮，並以去離子水調整濃度，而獲得含羥基聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-1)，該含羥基聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-1)之固體成分為35%、酸值為14mgKOH/g、羥值為12mgKOH/g且平均粒徑為120nm。

#### 【0216】 製造例22

在具備有溫度計、攪拌機及回流冷凝器之反應槽饋入聚四亞甲二醇(數量平均分子量1000)211.9份、2,2-二羥甲基丙酸11.5份、三羥甲丙烷6.9份、異佛酮二異氰酸酯112.2份及甲基乙基酮298.5份，並以氮氣置換反應系統後，在攪拌下且在80°C下使其反應，獲得自由異氰酸酯基含量3.2%之NCO末端胺甲酸酯預聚物。在將所獲得之該甲基乙基酮溶液冷卻至40°C並加入含N-乙基嗎福林9.8份之去離子水493.2g進行乳化後，於其中添加5%N-(2-羥基乙基)乙二胺水溶液275.9份，攪拌60分鐘後，在減壓加熱下餾去甲基乙基酮，並以去離子水調整濃度，而獲得含羥基聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-2)，該含羥基聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-2)之固體成分為35%、酸值為14mgKOH/g、羥值為12mgKOH/g且平均粒徑為120nm。

#### 【0217】 製造不含羥基之聚胺甲酸酯樹脂(U-1)

##### 製造例23

在具備有溫度計、攪拌機及回流冷凝器之反應槽饋入聚四亞甲二醇(數量平均分子量1000)211.9份、2,2-二羥甲基丙酸11.5份、三羥甲丙烷6.9份、異佛酮二異氰酸酯112.2份及甲基乙基酮298.5份，並以氮氣置換反應系統後，在攪拌下且在80°C下使其反應，獲得自由異氰酸酯基含量3.2%之NCO末端胺甲酸酯預聚物。在將所獲得之該甲基乙基酮溶液冷卻至40°C並加入含N-乙基嗎福林9.8份之去離子水493.2g進行乳化後，於其中添加5%乙二胺水溶液159.2份，攪拌60分鐘後，在減壓加熱下餾去甲基乙基酮，並以去離子水調整濃度，而獲得不含羥基之聚胺甲酸酯樹脂分散液(U-1)，該不含羥基之聚胺甲酸酯樹脂分散液(U-1)之固體成分為35%、酸值為14mgKOH/g、平均粒徑為120nm。

**【0218】 製造封端化聚異氰酸酯化合物(B1)****製造例24**

在具備有溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器、氮導入管及滴下裝置之反應容器饋入「Sumijule N-3300」(商品名, Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.製, 含有源自六亞甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯結構之聚異氰酸酯, 固體成分100%, 異氰酸酯基含有率21.8%)1550份及2,6-二三級丁基-4-甲苯酚0.9份, 充分混合後在氮氣流下於130°C下加熱3小時。接著, 饋入乙酸乙酯1200份及丙二酸二異丙酯1350份, 一邊在氮氣流下攪拌, 一邊加入甲氧鈉之28%甲醇溶液14份, 在65°C下攪拌8小時後以最終固體成分成為70%之方式利用乙酸乙酯加以稀釋, 而獲得固體成分70%且重量平均分子量4,200之封端化聚異氰酸酯化合物(B1-1)。

**【0219】 製造例25**

在具備有溫度計、恆溫器、攪拌裝置、回流冷卻器、氮導入管及滴下裝置之反應容器饋入「Sumijule N-3300」(商品名, Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.製, 含有源自六亞甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯結構之聚異氰酸酯, 固體成分100%, 異氰酸酯基含有率21.8%)1650份、「PTMG2000」(商品名, Mitsubishi Chemical Co.製, 聚四亞甲基醚二醇, 平均分子量2,000, 固體成分100%)1100份及2,6-二三級丁基-4-甲苯酚0.9份, 充分混合後在氮氣流下於130°C下加熱3小時。接著, 饋入乙酸乙酯1200份及丙二酸二異丙酯1200份, 一邊在氮氣流下攪拌, 一邊加入甲氧鈉之28%甲醇溶液14份, 在65°C下攪拌8小時。接著, 以最終固體成分成為70%之方式利用乙酸乙酯加以稀釋, 而獲得固體成分70%且重量平均分子量40,000之封端化聚異氰酸酯化合物(B1-2)。

**【0220】 製造含磷酸基丙烯酸樹脂****製造例26**

在具備有溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器及滴下裝置之反應容器放入

甲氧基丙醇27.5份及異丁醇27.5份之混合溶劑，加熱至110°C。接著，花4小時在上述混合溶劑中加入由苯乙烯25份、甲基丙烯酸正丁酯27.5份、「Isostearyl acrylate」(商品名，大阪有機化學工業公司製，分枝高級丙烯酸烷基酯)20份、丙烯酸4-羥丁酯7.5份、下述含磷酸基聚合性單體15份、2-甲基丙烯酸醯氧基乙酸式磷酸酯12.5份、異丁醇10份及過氧化辛酸三級丁酯4份所構成的混合物121.5份，並且將由過氧化辛酸三級丁酯0.5份與異丙醇20份所構成的混合物滴下1小時。然後攪拌熟成1小時，而獲得固體成分濃度50%之含磷酸基丙烯酸樹脂溶液(R-1)。本樹脂之磷酸基之酸值為83mgKOH/g，羥值為29mgKOH/g，重量平均分子量為10,000。

【0221】含磷酸基聚合性單體：在具備有溫度計、恆溫器、攪拌器、回流冷卻器及滴下裝置之反應容器中放入單丁基磷酸57.5份及異丁醇41份，升溫至90°C。接著花2小時滴下甲基丙烯酸環氧丙酯42.5份後，更攪拌熟成1小時。然後加入異丙醇59份，而獲得固體成分濃度50%之含磷酸基聚合性單體溶液。所得單體之磷酸基之酸值為285mgKOH/g。

【0222】製造顏料分散液

【0223】製造例27

在具備攪拌裝置之容器中放入在製造例19獲得之含羥基聚酯樹脂溶液(A2-1)44.4份(固體成分20份)、「Carbon MA-100」(商品名，Mitsubishi Chemical Co.製，碳黑)10份及去離子水50份，均勻混合後，在混合溶液中添加2-(二甲基胺)乙醇0.3份，調整為pH7.5。接著，將所得混合溶液放入廣口玻璃瓶中，且加入直徑約1.3mm  $\phi$  的玻璃珠作為分散媒介並密封，利用油漆攪拌器分散4小時，獲得顏料分散液(P-1)。

【0224】製造例28

在具備攪拌裝置之容器中放入在製造例20獲得之含羥基聚酯樹脂溶液(A2-

2)44.4份(固體成分20份)、「Carbon MA-100」(商品名，Mitsubishi Chemical Co.製，碳黑)10份及去離子水50份，均勻混合後，在混合溶液中添加N-乙基嗎福林0.5份，調整為pH7.5。接著，將所得混合溶液放入廣口玻璃瓶中，且加入直徑約1.3mm  $\phi$  的玻璃珠作為分散媒介並密封，利用油漆攪拌器分散4小時，獲得顏料分散液(P-2)。

### 【0225】製造水性塗料組成物

#### 實施例1

均勻混合在製造例27獲得之顏料分散液(P-1)104.7份、在製造例1獲得之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1-1)100份(固體成分30份)、在製造例21獲得之含羥基聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-1)57.1份(固體成分20份)、在製造例24獲得之封端化聚異氰酸酯化合物(B1-1)42.9份(固體成分30份)及在製造例26獲得之含磷酸基丙烯酸樹脂溶液(R-1)4份(固體成分2份)。接著，作為pH調整用之鹼性化合物(D)，添加2-(二甲基胺)乙醇0.4份來使其成為pH7.7。接下來，添加「UH-752」(商品名，ADEKA公司製，增黏劑)及去離子水而獲得水性塗料組成物NO.1，該水性塗料組成物NO.1之pH為7.7、塗料固體成分為48%且於20°C下之由福特杯NO.4所得黏度為30秒。

### 【0226】實施例2~20、比較例1~6

除了將摻混組成設為下述表2-1~表2-3所示者以外，以與實施例1相同方式獲得pH7.7且於20°C下之由福特杯NO.4所得黏度為30秒之各種水性塗料組成物NO.2~26。

【0227】 [表2-1]

			實施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水性塗料組成物NO.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
顏料分散液	顏料分散液名		P-1	P-1	P-1	P-2	P-2	P-2	P-2	P-1	P-1	
	含羥基樹脂(A)	聚酯樹脂溶液(A2-1)	20	20	20						20	20
		聚酯樹脂溶液(A2-2)				20	20	20	20	20		
顏料	「Carbon MA-100」	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
含羥基樹脂(A)	具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)	丙烯酸樹脂粒子(A1-1)	30	30	30							
		丙烯酸樹脂粒子(A1-2)				30	30	30	30	30		
		丙烯酸樹脂粒子(A1-3)									30	
		丙烯酸樹脂粒子(A1-4)										30
		丙烯酸樹脂粒子(A1-5)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-6)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-7)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-8)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-9)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-10)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-11)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-12)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-13)										
		不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-1)										
		不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-2)										
		包含梯度聚合物層之不具內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1''-1)										
	不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'''-1)											
	不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'''-2)											
	聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-1)	20	20	20						20	20	
	聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-2)				20	20	20		20			
其他樹脂	聚胺甲酸酯樹脂分散液(U-1)							20				
硬化劑(B)	封端化聚異氰酸酯化合物(B1)	封端化聚異氰酸酯化合物(B-1)	30	20		30				30	30	
		封端化聚異氰酸酯化合物(B-2)			30		30	20	30	30		
	三聚氰胺樹脂(B2)	「Cymel 325」		10				10				
觸媒	含磷酸基丙烯酸樹脂溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
pH調整用之鹼性化合物(C)	鹼性化合物(C1)	N-乙基嗎福林				0.6	0.6	0.6	0.6			
	除了鹼性化合物(C1)以外的鹼性化合物(C)	2-(二甲基胺)乙醇	0.4	0.4	0.4					0.5	0.4	0.4
鹼性化合物(C1)之總添加量(份)			0	0	0	3.4	3.4	3.4	3.4	2.8	0	0
鹼性化合物(C)之總添加量(份)			2.6	2.6	2.6	3.4	3.4	3.4	3.4	3.3	2.6	2.6
鹼性化合物(C)中鹼性化合物(C1)的量(質量%)			0	0	0	100	100	100	100	85	0	0

【0228】 [表2-2]

			實施例									
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
水性塗料組成物NO.			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
顏料分散液	顏料分散液名		P-2	P-2	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	含羥基樹脂(A)	聚酯樹脂溶液(A2-1)			20	20	20	20	20	20	20	20
	顏料	「Carbon MA-100」	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
含羥基樹脂(A)	具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)	丙烯酸樹脂粒子(A1-1)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-2)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-3)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-4)										
		丙烯酸樹脂粒子(A1-5)	30	30								
		丙烯酸樹脂粒子(A1-6)			30							
		丙烯酸樹脂粒子(A1-7)				30						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-8)					30					
		丙烯酸樹脂粒子(A1-9)						30				
		丙烯酸樹脂粒子(A1-10)							30			
		丙烯酸樹脂粒子(A1-11)								30		
		丙烯酸樹脂粒子(A1-12)									30	
		丙烯酸樹脂粒子(A1-13)										30
		不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-1)										
		不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-2)										
	包含梯度聚合物層之不具內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1''-1)											
	不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'''-1)											
	不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'''-2)											
	聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-1)			20	20	20	20	20	20	20	20	
	聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-2)	20	20									
其他樹脂		聚胺甲酸酯樹脂分散液(U-1)										
硬化劑(B)	封端化聚異氰酸酯化合物(B1)	封端化聚異氰酸酯化合物(B-1)	30		30	30	30	30	30	30	30	
		封端化聚異氰酸酯化合物(B-2)		30								
	三聚氰胺樹脂(B2)	「Cymel 325」										
觸媒		含磷酸基丙烯酸樹脂溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
pH調整用之鹼性化合物(C)	鹼性化合物(C1)	N-乙基嗎福林	0.6	0.6								
	除了鹼性化合物(C1)以外的鹼性化合物(C)	2-(二甲基胺)乙醇			0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
鹼性化合物(C1)之總添加量(份)			3.4	3.4	0	0	0	0	0	0	0	
鹼性化合物(C)之總添加量(份)			3.4	3.4	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	
鹼性化合物(C)中鹼性化合物(C1)的量(質量%)			100	100	0	0	0	0	0	0	0	

【0229】 [表2-3]

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
水性塗料組成物NO.			21	22	23	24	25	26
顏料分散液	顏料分散液名		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	含羥基樹脂(A)	聚酯樹脂溶液(A2-1)	20	20	20	20	20	20
		聚酯樹脂溶液(A2-2)						
	顏料	「Carbon MA-100」	10	10	10	10	10	10
含羥基樹脂(A)	具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)	丙烯酸樹脂粒子(A1-1)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-2)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-3)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-4)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-5)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-6)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-7)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-8)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-9)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-10)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-11)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-12)						
		丙烯酸樹脂粒子(A1-13)						
		不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-1)		30				
		不含梯度聚合物層之具有內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'-2)			30	30		
	包含梯度聚合物層之不具內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1''-1)				30			
	不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'''-1)					30		
	不具梯度聚合物層及內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1'''-2)						30	
	聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-1)	20	20	20	20	20	20	
	聚胺甲酸酯樹脂分散液(A3-2)							
其他樹脂		聚胺甲酸酯樹脂分散液(U-1)						
硬化劑(B)	封端化聚異氰酸酯化合物(B1)	封端化聚異氰酸酯化合物(B-1)	30	30	20	30	30	30
		封端化聚異氰酸酯化合物(B-2)						
	三聚氰胺樹脂(B2)	「Cymel 325」			10			
觸媒		含磷酸基丙烯酸樹脂溶液	2	2	2	2	2	2
pH調整用之鹼性化合物(C)	鹼性化合物(C1)	N-乙基嗎福林						
	除了鹼性化合物(C1)以外的鹼性化合物(C)	2-(二甲基胺)乙醇	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
鹼性化合物(C1)之總添加量(份)			0	0	0	0	0	0
鹼性化合物(C)之總添加量(份)			2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
鹼性化合物(C)中鹼性化合物(C1)的量(質量%)			0	0	0	0	0	0

**【0230】 塗裝方法**

(製作試驗用被塗物)

在經磷酸鋅處理之鋼板(450mm×300mm×0.8mm)以乾燥膜厚成為20  $\mu\text{m}$ 的方式電沉積塗裝「ELECROTON GT-10」(商品名，關西塗料公司製，陽離子電沉積塗料)，並在170°C下加熱30分鐘使其硬化。

如此而獲得假想電沉積塗裝後之外板部及內板部之試驗板。

**【0231】 實施例21**

(第1複層塗膜形成步驟)

使用旋轉霧化型靜電塗裝機，在上述獲得之試驗板以硬化膜厚成為30  $\mu\text{m}$ 之方式靜電塗裝「WP-505T」(商品名，關西塗料公司製，聚酯三聚氰胺樹脂系水性中塗塗料)後，放置5分鐘，形成未硬化之中塗塗膜。

接著，使用旋轉霧化型靜電塗裝機，在該未硬化之中塗塗膜上以按乾燥膜厚計成為15  $\mu\text{m}$ 之方式靜電塗裝水性塗料組成物NO.1，放置5分鐘後在80°C下進行預熱3分鐘，形成未硬化之著色塗膜。

接下來，在該著色塗膜上以按乾燥膜厚計成為35  $\mu\text{m}$ 之方式靜電塗裝「SOFLEX#520 CLEAR」(關西塗料公司製，商品名，含有含羥基丙烯酸樹脂及聚異氰酸酯化合物之2液型丙烯酸胺甲酸酯系有機溶劑型透明塗料)後，放置7分鐘，形成透明塗膜。

然後在80°C下加熱30分鐘，使中塗塗膜、著色塗膜及透明塗膜加熱硬化，藉此製作出試驗板(A-1)。

使用旋轉霧化型靜電塗裝機，在上述獲得之試驗板以按乾燥膜厚計成為15  $\mu\text{m}$ 之方式靜電塗裝水性塗料組成物NO.1，放置5分鐘後在80°C下加熱30分鐘，製作出試驗板(B-1)。

**【0232】 實施例22~42、比較例7~12**

在實施例21中，除了將水性塗料組成物的種類及加熱溫度變更成如下述表3以外，以與實施例21同樣方式製作出試驗板。

【0233】針對在上述獲得之各試驗板，藉由下述試驗方法進行了評估。於下述表3列示評估結果。

【0234】(試驗方法)

低溫硬化性：依循JIS K 5600-5-4(1999)「刻痕硬度(鉛筆法)」測定了在上述實施例及比較例獲得之試驗板的鉛筆硬度。鉛筆硬度依序為6B×<6B<5B<4B<3B<2B<B<HB<F<H<2H，只要鉛筆硬度在HB以上即為合格。於表3列示評估結果。

【0235】耐水附著性：將在上述實施例及比較例獲得之試驗板浸漬於40°C的溫水中240小時後，將其拉起並拭去表面的水分之後馬上在塗面依據JIS K 5600-5-6(1990)於塗膜做出2mm×2mm的棋盤格100個，且於該面貼著黏著膠帶並迅速剝除後，評估在塗面留下的棋盤格塗膜的數量。◎及○為合格。於表3列示評估結果。

◎：殘留個數/全體個數=100個/100個且無缺緣

○：殘留個數/全體個數=100個/100個且有缺緣

△：殘留個數/全體個數=99個~90個/100個

×：殘留個數/全體個數=89個以下/100個。

【0236】耐水後硬度：將在上述實施例及比較例獲得之試驗板浸漬於40°C的溫水中240小時，並在20°C下乾燥12小時後，依循JIS K 5600-5-4(1999)「刻痕硬度(鉛筆法)」測定了各試驗板的塗面的鉛筆硬度。只要鉛筆硬度在B以上即為合格。於表3列示評估結果。

【0237】耐敲擊性：將在上述實施例及比較例獲得之試驗板設置於飛石試驗機「JA-400型」(商品名，Suga Test Instruments Co.,Ltd.製，耐敲擊性試驗裝置)

的試片保持台，並在0°C下從距離該試驗板30cm之處藉由0.39MPa(4kgf/cm<sup>2</sup>)的壓縮空氣使粒度7號的花崗岩碎石50g以45度角度撞擊試驗板。然後水洗所獲得之該試驗板並加以乾燥後，於塗面貼著布黏著膠帶(NICHIBAN公司製)，在將之剝離後以目視觀察塗膜產生傷痕的程度等，依據下述基準進行評估。◎及○為合格。於表3列示評估結果。

◎：傷痕尺寸極小，且未露出電沉積面或基底鋼板。

○：傷痕尺寸小，且未露出電沉積面或基底鋼板。

△：傷痕尺寸雖小，但露出電沉積面或基底鋼板。

x：傷痕尺寸相當大，基底鋼板也大幅露出。

【0238】 [表3]

	水性塗料 組成物NO.	加熱溫度	試驗板種類	評估結果			
				低溫硬化性	耐水附著性	耐水後硬度	耐敲擊性
實 施 例	21	80°C	A-1	F	◎	F	◎
			B-1	HB	◎	HB	○
	22	65°C	A-2	HB	◎	HB	◎
			B-2	HB	○	B	○
	23	100°C	A-3	2H	◎	2H	◎
			B-3	H	◎	H	◎
	24	80°C	A-4	H	◎	F	○
			B-4	F	○	B	○
	25	80°C	A-5	H	◎	F	◎
			B-5	H	◎	F	◎
	26	80°C	A-6	H	◎	F	◎
			B-6	F	◎	F	○
	27	80°C	A-7	H	◎	F	◎
			B-7	H	◎	F	◎
	28	80°C	A-8	H	◎	F	◎
			B-8	2H	○	HB	○
	29	80°C	A-9	H	◎	F	◎
			B-9	H	◎	F	◎
	30	80°C	A-10	F	◎	F	◎
			B-10	F	○	HB	○
	31	80°C	A-11	F	◎	F	◎
			B-11	HB	◎	HB	○
32	80°C	A-12	F	◎	F	◎	
		B-12	HB	○	HB	○	
33	80°C	A-13	H	◎	F	◎	
		B-13	F	○	F	○	
34	80°C	A-14	H	◎	F	◎	
		B-14	H	○	F	◎	
35	80°C	A-15	HB	◎	HB	◎	
		B-15	HB	◎	HB	◎	
36	80°C	A-16	HB	◎	HB	◎	
		B-16	HB	◎	B	◎	
37	80°C	A-17	H	◎	F	○	
		B-17	F	○	HB	○	
38	80°C	A-18	HB	◎	HB	◎	
		B-18	HB	◎	B	◎	
39	80°C	A-19	H	◎	F	○	
		B-19	F	◎	HB	○	
40	80°C	A-20	F	◎	F	◎	
		B-20	HB	◎	HB	○	
41	80°C	A-21	HB	◎	HB	◎	
		B-21	HB	○	HB	○	
42	80°C	A-22	F	◎	F	◎	
		B-22	HB	◎	HB	○	
比 較 例	7	80°C	A-23	無法造膜			
			B-23	無法造膜			
	8	80°C	A-24	HB	○	B	◎
			B-24	3B	×	6B ×	△
	9	80°C	A-25	F	△	HB	○
			B-25	B	×	6B ×	×
	10	80°C	A-26	F	◎	HB	◎
			B-26	B	△	B	△
	11	80°C	A-27	無法造膜			
			B-27	無法造膜			
	12	80°C	A-28	B	○	B	○
			B-28	4B	×	6B ×	△

【0239】 以上，具體說明了本發明實施形態及實施例，然本發明不限於上述實施形態，可實現根據本發明之技術思想之各種變形。

在例如上述實施形態及實施例中所舉構成、方法、步驟、形狀、材料及數值等僅為範例，可視需要而採用與該等相異之構成、方法、步驟、形狀、材料及數值等。

並且，上述實施形態之構成、方法、步驟、形狀、材料及數值等，只要不脫離本發明主旨則可互相組合。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種水性塗料組成物，含有(A)含羥基樹脂及(B)硬化劑；並且前述含羥基樹脂(A)之至少1種為具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)；

前述梯度聚合物層存在於內核部、外殼部、及內核部與外殼部之間；

前述梯度聚合物層係具有組成連續性地改變之層結構的聚合物層。

【請求項2】 如請求項1之水性塗料組成物，其中前述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的玻璃轉移溫度為20°C以上。

【請求項3】 如請求項1或2之水性塗料組成物，其中前述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)中，外殼部之玻璃轉移溫度為40°C以上。

【請求項4】 如請求項1或2之水性塗料組成物，其中相對於前述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)的所有共聚成分總量，前述具有含梯度聚合物層之內核外殼結構之含羥基丙烯酸樹脂粒子(A1)中梯度聚合物層之比率係在20~80質量%的範圍內。

【請求項5】 如請求項1或2之水性塗料組成物，其中前述硬化劑(B)之至少1種為封端化聚異氰酸酯化合物(B1)。

【請求項6】 一種塗膜形成方法，包含：於被塗物上塗裝如請求項1至5中任一項之水性塗料組成物來形成未硬化之著色塗膜；及，接下來在60~110°C的範圍內的溫度下加熱前述未硬化之著色塗膜使其硬化。

【請求項7】 一種汽車車體之塗裝方法，包含：於汽車車體的外板部形成第1複層塗膜之步驟、及於汽車車體的內板部形成第2塗膜之步驟；

其中前述形成第1複層塗膜之步驟包含以下步驟：

(1a)外板著色基底塗佈塗膜形成步驟，係於前述汽車車體的外板部上塗裝水

性塗料組成物(X)，來形成未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)；

(1b)外板透明塗佈塗膜形成步驟，係於前述未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)上塗裝透明塗佈塗料(Y)，來形成未硬化之外板透明塗佈塗膜(CCo)；及

(1c)燒附步驟，係加熱前述未硬化之外板著色基底塗佈塗膜(BCo)及前述未硬化之外板透明塗佈塗膜(CCo)，使該等塗膜同時硬化；

前述形成第2塗膜之步驟包含以下步驟：

(2a)內板著色塗膜形成步驟，係於前述汽車車體的內板部上塗裝前述水性塗料組成物(X)，來形成未硬化之內板著色塗膜(PCi)；及

(2b)燒附步驟，係加熱前述未硬化之內板著色塗膜(PCi)，使其硬化；並且前述水性塗料組成物(X)係如請求項1至6中任一項之水性塗料組成物。

**【請求項8】** 如請求項7之汽車車體之塗裝方法，其中前述燒附步驟(1c)及前述燒附步驟(2b)中，加熱溫度係在60~110°C的範圍內。

**【請求項9】** 如請求項7或8之汽車車體之塗裝方法，其中前述燒附步驟(1c)及前述燒附步驟(2b)係同時進行。