

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189333 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 5/00 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
C09D 167/00 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)

愛知県みよし市蒔生町平地1番地 関西ペイント株式会社内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/009640

(22) 国際出願日: 2020年3月6日(06.03.2020)

(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 2019-048301 2019年3月15日(15.03.2019) 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33番1号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 白土 敦規(SHIRATSUCHI Atsunori); 〒8070811 福岡県北九州市八幡西区洞北町2番地10号 関西ペイント株式会社内 Fukuoka (JP).
立花 俊和(TACHIBANA Toshikazu); 〒4700206

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(Eikoh Patent Firm, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: COATING COMPOSITION AND COATING FILM FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: 塗料組成物及び塗膜形成方法

(57) Abstract: This coating composition includes: a polyester resin (A) having a glass transition temperature from -70 °C to 0 °C, a weight-average molecular weight of 2,000-30,000, and a hydroxyl value of 30-150 mg KOH/g; an acrylic resin (B1) having a glass transition temperature of 50-90°C, a weight-average molecular weight of 5,000-10,000, and a hydroxyl value of 20-150 mg KOH/g, the acrylic resin (B1) having, as copolymer components, 65-80 mass% of methyl methacrylate (a), 5-35 mass% of a hydroxyl-group-containing polymerizable unsaturated monomer (b), and 0-30 mass% of another polymerizable unsaturated monomer (c); an acrylic resin (B2) having a glass transition temperature of 10-50°C, a weight-average molecular weight of 10,000-30,000, and a hydroxyl value of 80-150 mg KOH/g, the acrylic resin (B2) having, as copolymer components, 20-45 mass% of styrene (d), 10-35 mass% of a hydroxyl-group-containing polymerizable unsaturated monomer (e), and 20-70 mass% of another polymerizable unsaturated monomer (f); a blocked isocyanate compound (C); and a pigment (D).

(57) 要約: 本発明の塗料組成物は、ガラス転移温度-70~0℃、重量平均分子量2,000~30,000、水酸基価30~150mg KOH/gであるポリエステル樹脂(A)、メチルメタクリレート(a)65~80質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー(b)5~35質量%及びその他の重合性不飽和モノマー(c)0~30質量%を共重合成分とする、ガラス転移温度50~90℃、重量平均分子量5,000~10,000、水酸基価20~150mg KOH/gであるアクリル樹脂(B1)、スチレン(d)20~45質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー(e)10~35質量%及びその他の重合性不飽和モノマー(f)20~70質量%を共重合成分とする、ガラス転移温度10~50℃、重量平均分子量10,000~30,000、水酸基価80~150mg KOH/gであるアクリル樹脂(B2)、ブロック化ポリイソシアネート化合物(C)、及び顔料(D)を含む。

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：塗料組成物及び塗膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、塗料組成物及び塗膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車に代表される各種工業製品には、軽量で強靱且つ成型性に優れることから、各種のプラスチック素材が使用されることがある。これらのプラスチック素材においては、耐水性や耐候性を付与することや、美粧性を高めることを目的として、塗装が施される場合がある。その場合、通常、プラスチック素材に対応した塗料組成物が適用されてきた。

[0003] 例えば、特許文献1には、プラスチック成型品に、(a) ポリエステル樹脂、(b) メチルメタクリレートと30～80重量%含有するモノマー混合物を共重合して得られる、ガラス転移温度20～90℃、重量平均分子量5,000～50,000、水酸基価30～150mg KOH/gであるアクリル樹脂、及び(c) ブロックポリイソシアネートを、特定の比率で含有する1液型ベースコート塗料(A)を塗装し、次いでその上に、2液型クリヤーコート塗料(B)を塗装する塗装方法が記載されている。また特許文献2には、プラスチック成型品に、静的ガラス転移温度が-80～0℃で、かつ水酸基価が40～120のポリエステルポリオール(a)及びヒドロキシル化合物で変性したイソシアヌレート型ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックした脂肪族及び／又は脂環式ブロックポリイソシアネート(b)を含有する1液型ベース塗料(A)を塗装し、ついでその塗面に静的ガラス転移温度が-20～+40℃、水酸基価が100～180で、かつ重量平均分子量が4000～15000であるアクリル樹脂(c)及びポリイソシアネート(d)を含有する2液型アクリル樹脂系クリヤー塗料(B)を塗装することを特徴とするプラスチック成型品の塗装方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2004-154625号公報

特許文献2：日本国特開2002-119911号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1や特許文献2に記載のベースコート塗料では、塗装時の固形分が低く、また各種プラスチック素材に適用する場合に、付着性が不足する恐れがあるという問題があった。特にメタリックベースコート塗料では、エアスプレー塗装で良好な微粒化に要する塗装粘度に希釈すると塗装固形分を30質量%以下にせざるを得なかった。

[0006] 本発明の目的は、塗装固形分を高くするとともに、素材付着性、特に各種プラスチック基材に対する付着性に優れ、仕上がり性に優れたベースコート塗膜を形成可能な塗料組成物及び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

[0007] 本発明は、以下の項1～項6に関する。

1. ガラス転移温度 $-70\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量 $2,000\sim 30,000$ 、水酸基価 $30\sim 150\text{mg KOH/g}$ であるポリエステル樹脂(A)、メチルメタクリレート(a) $65\sim 80$ 質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー(b) $5\sim 35$ 質量%及びその他の重合性不飽和モノマー(c) $0\sim 30$ 質量%を共重合成分とする、ガラス転移温度 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量 $5,000\sim 10,000$ 、水酸基価 $20\sim 150\text{mg KOH/g}$ であるアクリル樹脂(B1)、

スチレン(d) $20\sim 45$ 質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー(e) $10\sim 35$ 質量%及びその他の重合性不飽和モノマー(f) $20\sim 70$ 質量%を共重合成分とする、ガラス転移温度 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量 $10,000\sim 30,000$ 、水酸基価 $80\sim 150\text{mg KOH/g}$ であるアク

リル樹脂（B 2）、
ブロック化ポリイソシアネート化合物（C）、及び
着色顔料及び光輝性顔料からなる群から選択される少なくとも 1 つの顔料（
D）
を含む塗料組成物。

2. 前記ポリエステル樹脂（A）、前記アクリル樹脂（B 1）、前記アクリル樹脂（B 2）及び前記ブロック化ポリイソシアネート化合物（C）の合計樹脂固形分量に基づいて、前記ポリエステル樹脂（A）の含有量が 5 ～ 50 質量％の範囲内である項 1 に記載の塗料組成物。

3. さらに非水分散樹脂及び樹脂粒子からなる群から選択される少なくとも 1 つの樹脂成分（E）を含む項 1 又は 2 に記載の塗料組成物。

4. さらにポリイソシアネート化合物（F）を含む項 1 又は 2 に記載の塗料組成物。

5. プラスチック成型品に、項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物を塗装する塗膜形成方法。

6. 項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物を塗装して得られた塗膜上に、さらに 2 液型ウレタンクリアー塗料を塗装する項 5 に記載の塗膜形成方法。

発明の効果

[0008] 本発明の塗料組成物及び塗膜形成方法によれば、塗装固形分を高くして塗装可能なため環境負荷が小さく、素材付着性、特に各種プラスチック基材に対する付着性に優れ、仕上がり性に優れたベースコート塗膜を形成可能である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳述するが、これらは望ましい実施形態の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

なお、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。

[0010] 本発明の塗料組成物は、ガラス転移温度が $-70 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲内、重量平

均分子量が2,000～30,000の範囲内であって且つ水酸基価が30～150mg KOH/gの範囲内であるポリエステル樹脂(A)を含有する。

[0011] ポリエステル樹脂(A)は、通常、多塩基酸及び多価アルコールをそれ自体既知の方法で、水酸基過剰でエステル化反応せしめることによって得ることができる。

[0012] 多塩基酸は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であって、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸などの芳香族多塩基酸及びその無水物；ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸などの脂環族ジカルボン酸及びその無水物；アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、クロロマレイン酸、フマル酸、ドデカン二酸、ピメリン酸、アゼライン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ダイマー酸などの脂肪族多塩基酸及びその無水物；これらのジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステルなどの低級アルキルエステル；トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメット酸、トリメシン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、テトラクロロヘキセン多塩基酸及びその無水物などの3価以上の多塩基酸などが挙げられる。

[0013] 多価アルコールは、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4,3-ペンタンジオール、3-メチル-4,5-ペンタンジオール

ール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピヴァリン酸ネオペンチルグリコールエステルなどの2価アルコール；これらの2価アルコールに ϵ -カプロラクトンなどのラクトン類を付加したポリラクトンジオール；ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレートなどのエステルジオール類；ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、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ジオール類；プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドなどの α -オレフィンエポキシド、カージェラE10（商品名、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル、シェル化学社製）などのモノエポキシ化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニットなどの3価以上のアルコール；これらの3価以上のアルコールに ϵ -カプロラクトンなどのラクトン類を付加させたポリラクトンポリオール類；1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールFなどの脂環族多価アルコールなどが挙げられる。

[0014] ポリエステル樹脂(A)への水酸基の導入は、例えば、1分子中に3個以上の水酸基を有する多価アルコールを併用することによって行なうことができる。また上記多塩基酸と多価アルコールの反応時に、さらに必要に応じて一塩基酸、油成分(この脂肪酸も含む)などを用いてもよい。一塩基酸としては、例えば安息香酸や α -ブチル安息香酸などが挙げられ、油成分としては、例えばヒマシ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油、大豆油、あまに油、トール油、ヤシ油及びこれらの脂肪酸などが挙げられ、これらは1種又は2種以上混合して使用できる。さらにポリエステル樹脂は、必要に応じて、ブチルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、ネオデカン酸グリシジルエステルなどのエポキシ化合物で変性されていてもよい。

- [0015] 本発明においては、ポリエステル樹脂（A）は、得られる塗膜のプラスチック素材との付着性、耐水性及び仕上がり性、並びに塗料組成物の塗装固形分調整等の観点から、ガラス転移温度が $-70\sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲内、好ましくは $-60\sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲内、重量平均分子量が $2,000\sim 30,000$ の範囲内、好ましくは $2,000\sim 20,000$ の範囲内、水酸基価が $30\sim 150\text{mg KOH/g}$ 、好ましくは $40\sim 100\text{mg KOH/g}$ の範囲内である。ガラス転移温度、重量平均分子量及び水酸基価が上記範囲であるポリエステル樹脂（A）を含有することで、塗装固形分を高くできるとともに、素材に対する付着性や仕上がり性等を向上させることができる。
- [0016] 本明細書において、ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量計を用いた示差熱分析（DSC）によるものである。
- [0017] また本明細書において、重量平均分子量及び数平均分子量は、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。カラムは、「TSK gel G-4000HXL」、「TSK gel G-3000HXL」、「TSK gel G-2500HXL」、「TSK gel G-2000HXL」（いずれも東ソー（株）社製、商品名）の4本を用い、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度； 40°C 、流速； $1\text{ml}/\text{分}$ 、検出器；RIの条件で行ったものである。
- [0018] ポリエステル樹脂（A）の含有量は、塗装して得られる塗膜のプラスチック素材との付着性や耐水性、仕上がり性等の観点から、ポリエステル樹脂（A）、後述するアクリル樹脂（B1）、アクリル樹脂（B2）及びブロック化ポリイソシアネート化合物（C）の合計樹脂固形分量に基づいて、 $5\sim 50$ 質量％の範囲内とすることが好ましく、さらに好ましくは $10\sim 40$ 質量％の範囲内である。
- [0019] 本発明の塗料組成物は、得られる塗膜のプラスチック素材との付着性や耐水性、仕上がり性等の観点から、メチルメタクリレート（a） $65\sim 80$ 質

量%、好ましくは70～80質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）5～35質量%、好ましくは10～30質量%、及びその他の重合性不飽和モノマー（c）0～30質量%、好ましくは5～25質量%を共重合成分とするアクリル樹脂（B1）を含有する。

[0020] アクリル樹脂（B1）は、通常、上記の重合性不飽和モノマーを溶液重合等それ自体既知の重合方法によって共重合することにより得ることができる。

[0021] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）としては、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、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル化物や、該多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル化物にε-カプロラク톤を開環重合した化合物等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0022] 上記その他の重合性不飽和モノマー（c）としては、例えば、メチルアクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルキルエステル；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、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、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N－メチロールアクリルアミド、N－メチロールアクリルアミドメチルエーテル、N－メチロールアクリルアミドブチルエーテル等の（メタ）アクリルアミド又はその誘導体；2－（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロライド、2－（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムブロマイド等の第4級アンモニウム塩基含有モノマー；2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸等の（メタ）アクリルアミド－アルカンスルホン酸、2－スルホエチル（メタ）アクリレート等のスルホアルキル（メタ）アクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、ビニルトルエン、 α －メチルスチレン；アリルメタクリレート等の多ビニル化合物；－（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、 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等の加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマー等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0023] なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味し、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味し、「（メタ）アクリルアミド」は、アクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

[0024] 前記の重合性不飽和モノマーの共重合は、溶液重合法による共重合が好適であり、例えば、重合性不飽和モノマーとラジカル重合開始剤の混合物を、有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、通常、約80℃～約200℃の温度で、1～10時間程度攪拌しながら加熱して重合させる方法を挙げることができる。

[0025] 上記の通り得られるアクリル樹脂（B1）は、本発明の塗料組成物を塗装

して得られる塗膜のプラスチック素材との付着性、耐水性及び仕上がり性、並びに塗料組成物の塗装固形分調整等の観点から、ガラス転移温度が50～90℃、好ましくは60～80℃の範囲内、重量平均分子量が5,000～10,000、好ましくは6,000～9,000の範囲内であって且つ水酸基価が20～150mg KOH/g、好ましくは30～120mg KOH/gの範囲内である。ガラス転移温度、重量平均分子量及び水酸基価が上記範囲であるアクリル樹脂（B1）を含有することで、塗装固形分を高くできるとともに、素材に対する付着性や仕上がり性等を向上させることができる。

[0026] 本明細書においてアクリル樹脂のガラス転移温度 T_g は、下記式により算出される値である。

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

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

式中、 W_1 、 W_2 、 $\dots$ 、 W_n は各モノマーの質量分率であり、 T_1 、 T_2 、 $\dots$ 、 T_n は各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度 T_g (K) である。なお、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、POLYMER HANDBOOK Fourth Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke 編 (1999年) による値であり、該文献に記載されていないモノマーのガラス転移温度は、該モノマーのホモポリマーを重量平均分子量が50,000程度になるようにして合成し、そのガラス転移温度を示差走査型熱分析により測定したときの値を使用する。

[0027] 本発明の塗料組成物において上記アクリル樹脂（B1）の含有量は、得られる塗膜のプラスチック素材との付着性や耐水性、仕上がり性等の観点から、前記ポリエステル樹脂（A）、アクリル樹脂（B1）、アクリル樹脂（B2）及びブロック化ポリイソシアネート化合物（C）の合計樹脂固形分量に基づいて、5～40質量%の範囲内とすることが好ましく、さらに好ましくは5～30質量%の範囲内である。

[0028] 本発明の塗料組成物は、得られる塗膜のプラスチック素材との付着性や耐水性、仕上がり性等の観点から、スチレン（d）20～45質量%、好ましくは25～40質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（e）10～35質量%、好ましくは15～30質量%、及びその他の重合性不飽和モノマー（f）20～70質量%、好ましくは30～60質量%を共重合成分とするアクリル樹脂（B2）を含有する。

[0029] 水酸基含有重合性不飽和モノマー（e）としては、前述の水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）で列記した中から適宜選択して使用することができる。

[0030] その他の重合性不飽和モノマー（f）は、スチレン（d）や水酸基含有重合性不飽和モノマー（e）と共重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーもしくはオリゴマーであり、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルキルエステル；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、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、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドメチルエーテル、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル等の（メタ）アクリルアミド又はその誘導体；2-（メタクリロイルオ

キシ) エチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-(メタクリロイルオキシ) エチルトリメチルアンモニウムブロマイド等の第4級アンモニウム塩基含有モノマー；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の(メタ) アクリルアミド-アルカンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ) アクリレート等のスルホアルキル(メタ) アクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン；アリルメタクリレート等の多ビニル化合物； 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、 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等の加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマー；分子末端がアルコキシ基であるポリオキシアルキレン鎖を有する(メタ) アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。またオリゴマーとして、例えば、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系等各種の樹脂にエチレン性不飽和基を導入してなるものを用いることができ、具体的には、例えばカルボキシル基を有するアクリル樹脂或いはポリエステル樹脂にグリシジル(メタ) アクリレートを付加させた樹脂、水酸基を有するビニル樹脂或いはポリエステル樹脂に無水マレイン酸や無水イタコン酸を付加させた樹脂、エポキシ基を有するアクリル樹脂に(メタ) アクリル酸を付加させた樹脂、水酸基を有するポリエステル樹脂に(メタ) アクリル酸を縮合させた樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、イソシアネート基を有するウレタン樹脂に2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート等を付加させた樹脂等が挙げられる。

[0031] 前記の重合性不飽和モノマーの共重合は、溶液重合法による共重合が好適であり、例えば、重合性不飽和モノマーとラジカル重合開始剤の混合物を、有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、通常、約80℃～約200℃の温度で、1～10時間程度攪拌しながら加熱して重合させる方法を挙げることができる。

[0032] 上記の通り得られるアクリル樹脂(B2)は、本発明の塗料組成物を塗装

して得られる塗膜のプラスチック素材との付着性や耐水性、仕上がり性等の観点から、ガラス転移温度が $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $15 \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲内、重量平均分子量が $10,000 \sim 30,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 25,000$ の範囲内であって且つ水酸基価が $80 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $90 \sim 130 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内である。

[0033] 本発明の塗料組成物において上記アクリル樹脂（B2）の含有量は、得られる塗膜のプラスチック素材との付着性や耐水性、仕上がり性等の観点から、前記ポリエステル樹脂（A）、アクリル樹脂（B1）、アクリル樹脂（B2）及びブロック化ポリイソシアネート化合物（C）の合計樹脂固形分量に基づいて、 $10 \sim 60$ 質量%の範囲内とすることが好ましく、さらに好ましくは $15 \sim 55$ 質量%の範囲内である。

[0034] 本発明の塗料組成物は、塗装して得られる塗膜の耐水性や耐候性の観点から、ブロック化ポリイソシアネート化合物（C）を含有する。

[0035] ブロック化ポリイソシアネート化合物（C）は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基にブロック剤を付加させたものであり、常温においては安定であるが、塗膜の焼付け温度（通常約 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ）に加熱した際、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものである。

[0036] ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類；これらの脂肪族ポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物、アロファネートタイプ付加物、ウレトジオンタイプ付加物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサノン-2,4-もしくは-2,6-ジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類；これらの脂環族ジイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレ

ンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物；これらの芳香族ジイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；水添MDI及び水添MDIの誘導体；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物；これらのウレタン化付加物のビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物等を挙げることができる。

[0037] ブロック剤としては、例えば、フェノール系、ラクタム系、アルコール系、エーテル系、オキシム系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、ピラゾール系等のブロック剤が挙げられる。

[0038] 本発明で使用するブロック化ポリイソシアネート化合物 (C) としては、特に活性メチレン系やピラゾール系のブロック剤によるブロック化ポリイソシアネート化合物が好適に使用できる。

[0039] 本発明の塗料組成物においてブロック化ポリイソシアネート化合物 (C) の含有量は、得られる塗膜のプラスチック素材との付着性や耐水性、仕上がり性等の観点から、前記ポリエステル樹脂 (A)、アクリル樹脂 (B1)、アクリル樹脂 (B2) 及びブロック化ポリイソシアネート化合物 (C) の合計樹脂固形分量に基づいて、10～50質量部の範囲内とすることが好ましく、さらに好ましくは15～45質量%の範囲内である。

[0040] 本発明の塗料組成物は、着色顔料及び光輝性顔料からなる群から選択される少なくとも1つの顔料 (D) を含有する。着色顔料としては、例えば、酸化チタン等の白色顔料、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラックなどの黒色顔料、

黄色酸化鉄、チタンイエロー、モノアゾイエロー、縮合アゾイエロー、アゾメチンイエロー、ビスマスバナデート、ベンズイミダゾロン、イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、ベンジジンイエロー、パーマネントイエロー等の黄色顔料、パーマネントオレンジ等の橙色顔料、赤色酸化鉄、ナフトールA S系アゾレッド、アンサンスロン、アンスラキノニルレッド、ペリレンマルーン、キナクリドン系赤顔料、ジケトピロロピロール、ウォッチングレッド、パーマネントレッド等の赤色顔料、コバルト紫、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、スレンブルーなどの青色顔料、フタロシアニングリーンなどの緑色顔料などが挙げられる。

[0041] 光輝性顔料としては、例えば、メタリック顔料、光干渉顔料等を挙げることができる。メタリック顔料としては、代表的なものとして、アルミニウム、酸化アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、スズ等の金属または合金等の無着色あるいは着色された金属製光輝剤等を挙げることができ、又、特殊な金属蒸着フィルムフレーク等も含まれる。光干渉顔料としては、雲母、金属酸化物で表面被覆した雲母、雲母状酸化鉄、グラファイト顔料、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又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0042] 本発明の塗料組成物において顔料(D)の含有量は、得られる塗膜のプラスチック素材との付着性や耐水性、仕上がり性等の観点から、前記ポリエステル樹脂(A)、アクリル樹脂(B1)、アクリル樹脂(B2)及びブロック化ポリイソシアネート化合物(C)の合計樹脂固形分量に基づいて、1～200質量%の範囲内であることが好ましく、2～100質量%の範囲内であることがより好ましく、5～50質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0043] 本発明の塗料組成物は、必要に応じて、非水分散樹脂及び樹脂粒子からなる群から選択される少なくとも1つの樹脂成分(E)を含有することができる。樹脂成分(E)は、通常、レオロジーコントロール剤として使用される

。非水分散樹脂は、高分子の分散安定剤樹脂の存在下、有機液体中でラジカル重合性不飽和モノマーを重合させて得られる該有機液体に不溶性の微粒子重合体の非水分散液として得られるものである。また樹脂粒子は、水性エマルジョンないしは水性サスペンション重合法によって得られる分子内架橋構造を有する微粒子重合体として得られるものである。

[0044] 本発明の塗料組成物において樹脂成分（E）の含有量は、得られる塗膜の仕上がり性等の観点から、前記ポリエステル樹脂（A）、アクリル樹脂（B 1）、アクリル樹脂（B 2）及びブロック化ポリイソシアネート化合物（C）の合計樹脂固形分量に基づいて、1～20質量%の範囲内であることが好ましく、2～15質量%の範囲内であることがより好ましく、5～15質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0045] また本発明の塗料組成物は、必要に応じて、ポリイソシアネート化合物（F）を含有することができる。

[0046] ポリイソシアネート化合物（F）としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類；これらの脂肪族ポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物、アロファネートタイプ付加物、ウレトジオンタイプ付加物；イソホロンジイソシアネート、4，4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2，4-もしくは-2，6-ジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類；これらの脂環族ジイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1，5-ナフタレンジイソシアネート、1，4-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物；これらの芳香族ジイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；水添MDI及び水添MDIの誘導体；エチレングリコール、プロピレングリコ

ール、1,4-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物；これらのウレタン化付加物のビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物等を挙げることができる。

[0047] 上記ポリイソシアネート化合物（F）を使用する場合、その使用量は、この中に含まれるイソシアネート基（NCO）が、上記ポリエステル樹脂（A）、アクリル樹脂（B1）及びアクリル樹脂（B2）中の水酸基（OH）に対して、NCO/OHの当量比で、好ましくは0.2～1.5、より好ましくは0.5～1.0となる範囲内となるように選択される。

[0048] 本発明の塗料組成物は、さらに必要に応じて、体質顔料、硬化触媒、有機溶剤、繊維素誘導体、顔料分散剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤等を含んでいてもよい。

[0049] 体質顔料としては、例えば、バリタ粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、珪藻土、タルク、炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、グロスホワイト、マイカ粉などが挙げられる。

[0050] 前記硬化触媒としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫脂肪酸塩、2-エチルヘキサン酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、脂肪酸亜鉛類、ナフテン酸コバルト、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸銅、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネートなどの有機金属化合物が挙げられ、これらは1種又は2種以上混合して用いることができる。これらには、さらに必要に応じて第三級アミン、りん酸化合物など公知のウレタン硬化触媒を併用することもできる。硬化触媒を含有する場合、硬化触媒の含有量は、塗料組成物中の樹脂固形分100質量

部に対して、好ましくは0.001～2質量部、より好ましくは0.01～1質量部の範囲内である。

[0051] 前記有機溶剤としては特に限定されるものではなく、例えば、炭化水素系、エステル系、エーテル系、アルコール系、ケトン系などの通常の塗料用溶剤が使用できる。

[0052] 本発明の塗料組成物は、鉄板、アルミニウム板、真鍮板、銅板、ステンレス鋼板、ブリキ板、亜鉛メッキ鋼板、合金化亜鉛（Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等）メッキ鋼板等の金属板；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、エポキシ樹脂等の樹脂や各種のFRP等のプラスチック材料；ガラス、セメント、コンクリート等の無機材料；木材；繊維材料（紙、布等）等の、各種被塗物に塗装することができるが、特にプラスチック成型品に対する付着性に優れるものであり、本発明ではプラスチック成型品に、前記塗料組成物を塗装することが好適である。

[0053] プラスチック成型品は、例えば、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート-ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂及びこれらのガラス繊維強化樹脂からなる群から選択される少なくとも1種のプラスチック素材を射出成型したものや、フィルム状、シート状に加工したものが好適である。本発明の塗膜形成方法においては、これらの素材に応じて適宜、脱脂処理や表面処理して被塗物とすることができる。

[0054] 本発明において前記塗料組成物を塗装する方法は、特に限定されない。例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機、浸漬塗装、刷毛などにより塗装することができる。塗装の際、静電印加を行ってもよい。膜厚は、乾燥膜厚として、通常3～50 μ m、好ましくは3～30 μ m、さらに好ましくは5～20 μ mの範囲内とすることができる。本発明の塗料組成物は塗装固形分を高くできるので、エアスプレー塗装にも好適である。

特に、エアスプレー塗装の場合、本発明では仕上がり性と意匠性確保の観

点から、塗装時の粘度をフォードカップ# N o . 4 粘度計において、20℃で5～30秒程度、好ましくは8～20秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。その際、塗装時の固形分濃度が30質量%以上、特に30～40質量%となることが望ましい。

[0055] 本発明の塗料組成物を塗装後、加熱硬化せしめる場合、加熱条件は特に限定されないが、50～100℃、好ましくは50～90℃で10～90分間保持することにより行なうことができる。

[0056] 本発明の塗膜形成方法においては、前記塗料組成物を、塗装後、室温にて5～15分程度放置し、未硬化の塗膜上に、後述するクリアー塗料を塗装することができる。

[0057] 本発明の塗膜形成方法で使用するクリアー塗料は、水酸基含有アクリル樹脂とポリイソシアネート化合物とを含有する2液型ウレタンクリアー塗料であることが好適である。2液型塗料は、水酸基含有アクリル樹脂を含む主剤と、ポリイソシアネート化合物を含む硬化剤とからなり、使用直前に両者を混合して塗装することができる。

[0058] クリアー塗料の塗装方法としては、特に限定されないが、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法でウェット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法において、任意選択で、静電印加を行なってもよい。このうちエアスプレー塗装が特に好ましい。クリアー塗料の膜厚は、通常、硬化膜厚として、10～50μm、好ましくは20～45μmとすることが好ましい。また、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装及び回転霧化塗装を行なう場合には、クリアー塗料の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、通常、フォードカップ# N o . 4 粘度計において、20℃で5～30秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

[0059] 上記にて形成される本発明の塗料組成物を塗装して得られた塗膜及びクリアー塗料を塗装して得られた塗膜からなる複層塗膜は、通常の塗膜の焼付け

手段、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱等により加熱を行うことができる。加熱保持温度（キープ温度）は、被塗物に応じて適宜決定することができるが、60～140℃の範囲内、特に70～120℃の範囲内であることが適している。加熱保持時間（キープ時間）は、10～50分間、特に、20～40分間の範囲内であることが適している。

上記焼付け硬化を行う前に任意選択で、室温で1～60分間程度セッティングし、及び／又は40～80℃の温度で1～60分間程度予備加熱を行なってもよい。

実施例

[0060] 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。

[0061] ポリエステル樹脂の製造例

製造例 1

加熱装置、攪拌機、温度計、精留塔及び水分離器を備えた反応容器に、ヘキサヒドロ無水フタル酸69.4部、アジピン酸73.1部、1,6-ヘキサンジオール106.4部、トリメチロールプロパン13.4部を仕込み加熱し、3時間かけて160℃から230℃まで昇温させた。これを230℃で1時間保ち、生成した縮合水を精留塔を用いて留去させた。次いでキシレンを5部加え、還流を保ちながら水分離器を用いて縮合水を排出した。酸価が8mg KOH/gになった時点で120℃まで冷却し、キシレン／酢酸ブチル＝1／1（質量比）の混合溶剤で固形分60%となるように希釈し、ポリエステル樹脂（A-1）溶液を得た。ポリエステル（A-1）の重量平均分子量は15,000、水酸基価は56mg KOH/g、ガラス転移温度は-57℃であった。

[0062] 製造例 2～10

製造例1において、原料配合を表1のとおりに変更する以外は製造例1と同様にして、ポリエステル樹脂（A-2）～（A-10）の溶液を得た。各

ポリエステル樹脂の重量平均分子量、水酸基価、ガラス転移温度を表 1 に示す。

[0063] [表1]

No.	製造例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
イソフタル酸				5.0					99.7	124.6
ヘキサヒドロ無水フタル酸	69.4	69.4	74.0	69.4	75.6	30.8	54.0	69.4	30.8	15.4
アジピン酸	73.1	73.1	73.1	73.1	73.1	58.5	73.1	73.1	21.9	14.6
安息香酸						36.6		12.2		
1, 6-ヘキサンジオール	106.4	106.4	106.4	106.4	106.4	106.4	47.3	106.4		
トリメチロールプロパン	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	40.3	13.4	13.4	13.4
ネオペンチルグリコール							31.2		93.7	93.7
固形分 (%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
重量平均分子量	15,000	9,000	28,000	20,000	45,000	1,800	4,500	23,000	17,000	14,000
水酸基価 (mg KOH/g)	56	68	38	41	32	145	162	24	54	57
ガラス転移点温度 T _g (°C)	-57	-57	-54	-55	-54	-60	-52	-60	10	15

表 1

(配合量 : 質量部)

[0064] アクリル樹脂の製造例

製造例 1 1

加熱装置、攪拌機、温度計、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器に、酢酸ブチル 45.0 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 110℃で攪拌し、この中にメチルメタクリレート 70.0 部、イソボルニルアクリレート 10.0 部、n-ブチルメタクリレート 5.0 部、ヒドロキシエチルアクリレート 15.0 部、酢酸ブチル 10.0 部及び t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート 6.0 部の混合物を 3 時間かけて反応容器に滴下し、さらに同温度で 2 時間熟成した（第 1 熟成）。その後さらに酢酸ブチル 15.0 部及び t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート 1.0 部の混合物を 3 時間かけて反応容器に滴下し、滴下終了後 1 時間熟成させた（第 2 熟成）。その後、溶液を 60℃まで冷却し後、固形分 50% となるようにメチルエチルケトンで希釈してアクリル樹脂（B 1-1）溶液を得た。

得られたアクリル樹脂（B 1-1）は、重量平均分子量 7,000、水酸基価 73 mg KOH/g、ガラス転移温度は 61℃であった。

[0065] 製造例 1 2 ~ 2 0

製造例 1 1 において、原料配合を表 2 のとおりに変更する以外は製造例 1 1 と同様にして、アクリル樹脂（B 1-2）～（B 2-5）の溶液を得た。各アクリル樹脂の重量平均分子量、水酸基価、ガラス転移温度を表 2 に示す。

なお、製造例 1 3、1 7、1 9 については、製造例 1 で t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネートを 2 回に分けて添加したものを 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルに代えて添加した。

[0066]

[0067] ベースコート塗料の作製

実施例 1 ～ 12 及び比較例 1 ～ 15

表 3 に示す配合成分を均一に混合し、希釈溶剤（酢酸ブチル／メチルエチルケトン＝1／1（質量比））を添加して粘度をフォードカップ # No. 4 粘度計において、20℃で15秒となるように調整して各ベースコート塗料を得た。なお、各成分の配合量は、ポリエステル樹脂（A）、アクリル樹脂（B1）、アクリル樹脂（B2）及びブロック化ポリイソシアネート化合物（C）の合計樹脂固形分量に基づく量である。粘度調整後の各ベースコート塗料の塗装固形分を表 3 に示す。

[0068] 尚、表 3 の配合成分は固形分表示であり、表 3 中のブロックイソシアネート化合物（C）、顔料（D）、非水分散樹脂、ポリイソシアネート化合物及び表面調整剤（（*1）～（*8））は下記のとおりである。

（*1）C-1：「デュラネートMF-K60X」、旭化成ケミカル株式会社製、商品名、HDI系活性メチレンブロックポリイソシアネート

（*2）C-2：「デュラネートE402-B80T」、旭化成ケミカル株式会社製、商品名、HDI系オキシムブロックポリイソシアネート

（*3）D-1：「アルミペースト7N」、東洋アルミニウム株式会社製、商品名、固形分65%

（*4）D-2：「6360NS」、東洋アルミニウム株式会社製、アルミニウムペースト、商品名、固形分69%

（*5）D-3：「BP6360」、東洋アルミニウム株式会社製、アルミニウムペースト、商品名、固形分55%

[0069] （*6）E-1：非水分散樹脂液は下記方法で製造した。

酢酸イソブチル40部、トルエン40部を加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤を3時間で滴下し、滴下後2時間熟成を行なった。

スチレン	10部
イソブチルメタクリレート	49部
2-エチルヘキシルメタクリレート	30部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 11部

アゾビスイソブチロニトリル 2部

得られたアクリル樹脂は、不揮発分55%、粘度G（ガードナー泡粘度計を用いて25℃で測定、以下同様）、及び重量平均分子量16,000であった。

次にヘプタン93部、上記で得たアクリル樹脂である55%分散安定剤樹脂ワニス98部をフラスコに仕込み加熱還流させ、下記モノマー及び重合開始剤を3時間かけて滴下し、更に2時間熟成した。

スチレン 15部

メチルメタクリレート 40部

アクリロニトリル 30部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 15部

t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 1.5部

得られた非水分散樹脂液は、不揮発分53%、粘度B、重合体粒子の粒径（電子顕微鏡による測定）0.2~0.3μmの乳白色の安定な低粘度重合体分散液であった。

[0070]（*7）F-1：「コロネートHXR」、東ソー株式会社製、商品名、HD
Iイソシアヌレート型ポリイソシアネート

（*8）表面調整剤：「ディスパロンLF-1985」、楠本化成株式会社
製、表面調整剤、固形分含有率50%

[0071]

[0072] 試験塗板の作製

A B S板及びポリカーボネート板にそれぞれ実施例1～12及び比較例1～15の各ベースコート塗料を硬化膜厚15 μ mとなるようにエアスプレー塗装し、室温で3分間放置した。その後、その上に「ソフレックス900TH-1」（関西ペイント株式会社製、アクリルウレタン2液型クリヤー塗料）を乾燥膜厚35 μ mとなるようエアスプレー塗装し、80℃で20分加熱して硬化させて、複層塗膜を有する各試験塗板を得た。

[0073] 各試験塗板を下記試験に供した。結果を表3に併せて示す。

（注1）仕上り性：

各試験塗板（A B S板）を目視にて観察し、メタリックムラの発生度合を下記基準で評価した。

A（良）：メタリックムラがほとんど認められず、極めて優れた塗膜外観を有する

B（可）：メタリックムラがわずかに認められるが、優れた塗膜外観を有する

C（不可）：メタリックムラが認められ、塗膜外観がやや劣る

D（不可）：メタリックムラが多く認められ、塗膜外観が劣る

（注2）付着性（初期）：

各試験塗板（A B S板及びポリカーボネート板）の塗膜面にJ I S K 5600-5-6（1990）に準じて塗膜に2mm×2mmのゴバン目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、塗面に残ったゴバン目塗膜の数を評価した。

A（良）：残存個数／全体個数＝100個／100個で縁欠けなし

B（可）：残存個数／全体個数＝100個／100個で縁欠けあり

C（不可）：残存個数／全体個数＝99個～90個／100個

D（不可）：残存個数／全体個数＝89個以下／100個

（注3）耐水性：

各試験塗（A B S板）板について、40℃の温水に240時間浸漬した後

、水洗いした試験板の外観を下記基準にて評価した。

A（良）：試験前の塗膜に対して、全く外観の変化のないもの

B（可）：試験前の塗膜に対して、わずかにツヤびけ、ふくれ又は変色が見られるが、製品とした時に問題ないレベル

C（不可）：試験前の塗膜に対して、若干ツヤびけ、ふくれ又は変色が見られる

D（不可）：試験前の塗膜に対して、著しくツヤびけ、ふくれ又は変色が見られる

[0074] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2019年3月15日出願の日本特許出願（特願2019-048301）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明の塗料組成物は、各種工業製品、特にプラスチック成型品等に適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス転移温度 $-70\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量 $2,000\sim 30,000$ 、水酸基価 $30\sim 150\text{mg KOH/g}$ であるポリエステル樹脂（A）、
- メチルメタクリレート（a） $65\sim 80$ 質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b） $5\sim 35$ 質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（c） $0\sim 30$ 質量%を共重合成分とする、ガラス転移温度 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量 $5,000\sim 10,000$ 、水酸基価 $20\sim 150\text{mg KOH/g}$ であるアクリル樹脂（B1）、
- スチレン（d） $20\sim 45$ 質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（e） $10\sim 35$ 質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（f） $20\sim 70$ 質量%を共重合成分とする、ガラス転移温度 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量 $10,000\sim 30,000$ 、水酸基価 $80\sim 150\text{mg KOH/g}$ であるアクリル樹脂（B2）、
- ブロック化ポリイソシアネート化合物（C）、及び
- 着色顔料及び光輝性顔料からなる群から選択される少なくとも1つの顔料（D）を含む塗料組成物。
- [請求項2] 前記ポリエステル樹脂（A）、前記アクリル樹脂（B1）、前記アクリル樹脂（B2）及び前記ブロック化ポリイソシアネート化合物（C）の合計樹脂固形分量に基づいて、前記ポリエステル樹脂（A）の含有量が $5\sim 50$ 質量%の範囲内である請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項3] さらに非水分散樹脂及び樹脂粒子からなる群から選択される少なくとも1つの樹脂成分（E）を含む請求項1又は2に記載の塗料組成物。
- [請求項4] さらにポリイソシアネート化合物（F）を含む請求項1又は2に記載の塗料組成物。

[請求項5] プラスチック成型品に、請求項1～4のいずれか1項に記載の塗料組成物を塗装する塗膜形成方法。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の塗料組成物を塗装して得られた塗膜上に、さらに2液型ウレタンクリヤー塗料を塗装する請求項5に記載の塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D5/00(2006.01)i, C09D133/08(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C09D7/61(2018.01)i, C09D7/63(2018.01)i
FI: C09D167/00, C09D133/08, C09D175/04, C09D7/61, C09D5/00D, C09D7/63
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D5/00, C09D133/08, C09D167/00, C09D175/04, C09D7/61, C09D7/63

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-66543 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 13.04.2015 (2015-04-13), paragraphs [0007], [0029]-[0031], [0043], [0127], [0135]-[0137], [0144], [0145], tables 1-3	1-6
Y	JP 2013-193225 A (NIPPON BEE CHEMICAL CO., LTD.) 30.09.2013 (2013-09-30), paragraphs [0025]-[0027], [0029], [0083], examples	1-6



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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13.05.2020

Date of mailing of the international search report
26.05.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/009640

JP 2015-66543 A 13.04.2015 (Family: none)

JP 2013-193225 A 30.09.2013 US 2015/0104653 A1
paragraphs [0035]-[0037], [0039],
[0094], examples

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 5/00(2006.01)i; C09D 133/08(2006.01)i; C09D 167/00(2006.01)i; C09D 175/04(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i FI: C09D167/00; C09D133/08; C09D175/04; C09D7/61; C09D5/00 D; C09D7/63											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09D5/00; C09D133/08; C09D167/00; C09D175/04; C09D7/61; C09D7/63 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年										
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-66543 A（関西ペイント株式会社）13.04.2015（2015 - 04 - 13） 段落[0007], [0029]-[0031], [0043], [0127], [0135]-[0137], [0144]-[0145], 表1-3</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-193225 A（日本ビー・ケミカル株式会社）30.09.2013（2013 - 09 - 30） 段落[0025]-[0027], [0029], [0083], 実施例</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2015-66543 A（関西ペイント株式会社）13.04.2015（2015 - 04 - 13） 段落[0007], [0029]-[0031], [0043], [0127], [0135]-[0137], [0144]-[0145], 表1-3	1-6	Y	JP 2013-193225 A（日本ビー・ケミカル株式会社）30.09.2013（2013 - 09 - 30） 段落[0025]-[0027], [0029], [0083], 実施例	1-6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
Y	JP 2015-66543 A（関西ペイント株式会社）13.04.2015（2015 - 04 - 13） 段落[0007], [0029]-[0031], [0043], [0127], [0135]-[0137], [0144]-[0145], 表1-3	1-6									
Y	JP 2013-193225 A（日本ビー・ケミカル株式会社）30.09.2013（2013 - 09 - 30） 段落[0025]-[0027], [0029], [0083], 実施例	1-6									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 13.05.2020		国際調査報告の発送日 26.05.2020									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 川嶋 宏毅 4Z 1777 電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/009640

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-66543	A	13.04.2015	(ファミリーなし)	
JP	2013-193225	A	30.09.2013	US 2015/0104653 A1	
				段落[0035]-[0037], [0039],	
				[0094], 実施例	