

(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
2016年2月4日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/017778 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) C09D 155/00 (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071710
- (22) 国際出願日: 2015年7月30日(30.07.2015)
- (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 2014-154437 2014年7月30日(30.07.2014) JP
- (71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町3番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 長野 千尋(NAGANO, Chihiro); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 東 達也(AZUMA, Tatsuya); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 安原 誠(YASUHARA, Makoto); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 松島直人(MATSUSHIMA, Naoto); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (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TNK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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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: COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塗料組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a matting coating film having excellent luster stability, alkali resistance, storage stability, and impact resistance. The present invention provides a coating composition including a film-forming resin (A) and a matting agent (B), and further including a nonaqueous polymer dispersion (C) comprising a skin component and a core component, and/or a block polyisocyanate compound (D), the coating composition characterized in that: the nonaqueous polymer dispersion (C) is a nonaqueous polymer dispersion containing an acrylic polymer and/or a self-condensate of a fatty acid having a hydroxyalkyl group in which the alkyl chain thereof has a carbon number of 10-25, and containing, as at least a portion of the skin component, a macromonomer having an average of one or more polymerizable unsaturated groups per molecule thereof; and the block polyisocyanate compound (D) is an active methylene block polyisocyanate compound in which the compound detached in a crosslinking reaction detaches a C3-12 monofunctional alcohol.

(57) 要約: 本発明が解決すべき課題は、艶安定性、耐アルカリ性、貯蔵安定性及び耐衝撃性に優れた艶消し塗膜を提供することである。本発明は、被膜形成性樹脂(A)及び艶消し剤(B)を含み、さらに皮成分と芯成分とからなる非水重合体分散液(C)及び/又はブロックポリイソシアネート化合物(D)を含む塗料組成物であって、非水重合体分散液(C)が、アクリル重合体及び/又はアルキル鎖の炭素数が10~25であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合物を含有しかつ重合性不飽和基を1分子当たり平均して1個以上有するマクロモノマーを皮成分の少なくとも一部として含有する非水重合体分散液であり、ブロックポリイソシアネート化合物(D)が、架橋反応において脱離する化合物が炭素数3~12の1官能アルコールを脱離する活性メチレン系ブロックポリイソシアネート化合物であることを特徴とする塗料組成物を提供する。

WO 2016/017778 A1

明 細 書

発明の名称：塗料組成物

技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本出願は、2014年7月30日に出願された、日本国特許出願第2014-154437号明細書（その開示全体が参照により本明細書中に援用される）に基づく優先権を主張する。本発明は、塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、自動車等の車体の外板塗膜は、光沢のある意匠が一般的であったが、近年新しい意匠として光沢が抑えられた、所謂艶消し意匠が注目されている。

[0003] 艶消し意匠を呈する塗膜（以下「艶消し塗膜」と称することがある）を形成する手段としては、例えば、特許文献1には、少なくとも1つのヒドロキシル基含有化合物及び少なくとも1つの、ヒドロキシル基反応性基を有する架橋剤、及び少なくとも1つのケイ酸ゲルベースの艶消し剤を含んでいるコーティング剤において、前記艶消し剤が1つ以上のワックスで表面変性されていること、及び前記コーティング剤が追加的に少なくとも1つの疎水性ケイ酸ベースのレオロジー助剤を含んでいることを特徴とする有機溶剤をベースとするコーティング剤が記載されている。

[0004] また、特許文献2には、水酸基含有樹脂、ポリイソシアネート化合物、並びに平均粒子径1.0～15 μ mの硫酸バリウム、シリカ微粒子及びレオロジーコントロール剤をそれぞれ特定量含有する熱硬化性2液型塗料組成物が記載されている。

[0005] また、特許文献3には、有機溶剤に可溶な特定のアルキド変性ビニル系重合体からなる分散安定剤と、有機溶剤に不溶な特定のビニル系重合体からなる分散粒子、及び有機溶剤を含んでなる非水分散型樹脂組成物であって、前記分散安定剤と前記分散粒子の比率が特定の範囲である非水分散型樹脂組成

物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2013-544301号公報
特許文献2：特開2013-53304号公報
特許文献3：特開2003-335947号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 一方、工業製品等の被塗物に塗装される塗料は、貯蔵安定性に優れ、さらに艶安定性、耐アルカリ性及び耐衝撃性等の塗膜性能に優れることが要求されている。

ここで、本発明でいう艶安定性とは、下記3つの条件のうち少なくとも1つを満たすことをいう。

- (i) 同一塗装条件で塗装された連続した塗膜表面の艶が均一であること
- (ii) 得られる塗膜の膜厚が変動しても艶の変動が小さいこと
- (iii) 塗装条件が変動して塗着固形分が変動しても艶の変動が小さいこと

しかしながら、特許文献1乃至特許文献3に記載の塗料によって形成される艶消し塗膜では、貯蔵安定性、艶安定性、耐アルカリ性及び耐衝撃性のいずれか（例えば、艶の安定性等）が不十分であった。

- [0008] したがって、本発明は、貯蔵安定性、艶安定性、耐アルカリ性及び耐衝撃性に優れた艶消し塗膜を形成することができる塗料組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った。その結果、被膜形成性樹脂（A）及び艶消し剤（B）を含み、さらに特定の非水重合体分散液（C）及び／又は特定のブロックポリイソシアネート化合物（D）を

含む塗料組成物が、艶安定性、耐アルカリ性、貯蔵安定性及び耐衝撃性に優れた艶消し塗膜を形成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち本発明は、以下の項を提供する：

項 1. 被膜形成性樹脂 (A) 及び艶消し剤 (B) を含み、さらに皮成分と芯成分とからなる非水重合体分散液 (C) 及び／又はブロックポリイソシアネート化合物 (D) を含む塗料組成物であって、

非水重合体分散液 (C) が、アクリル重合体及び／又はアルキル鎖の炭素数が 10～25 であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合物を含有しかつ重合性不飽和基を 1 分子当たり平均して 1 個以上有するマクロモノマーを皮成分の少なくとも一部として含有する非水重合体分散液であり、

ブロックポリイソシアネート化合物 (D) が、架橋反応において脱離する化合物が炭素数 3～12 の 1 官能アルコールである活性メチレン系ブロックポリイソシアネート化合物であることを特徴とする塗料組成物。

[0011] 項 2. 上記艶消し剤 (B) が、有機処理シリカ粒子である項 1 に記載の塗料組成物。

[0012] 項 3. 上記艶消し剤 (B) が、疎水表面処理シリカ粒子である項 2 に記載の塗料組成物。

[0013] 項 4. 上記艶消し剤 (B) の平均粒子径が 1～10 μm であり、かつ吸油量の 100～400 mL / 100 g である項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物。

[0014] 項 5. さらに架橋剤 (E) を含有する項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物。

[0015] 項 6. 架橋剤 (E) がポリイソシアネート化合物 (E1) を含有する項 5 に記載の塗料組成物。

[0016] 項 7. 被塗物に、項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物を塗装する工程を含む、塗装方法。

[0017] 項 8. 被塗物に、項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物を塗装

して得られる塗装物品。

[0018] 項9、項1ないし6のいずれか1項に記載の塗料組成物を硬化した塗膜を有する塗装物品。

発明の効果

[0019] 本発明の塗料組成物は、貯蔵安定性、艶安定性、耐アルカリ性及び耐衝撃性に優れた艶消し塗膜を被塗物上に形成することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の塗料組成物について詳細に説明する。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、被膜形成性樹脂（A）及び艶消し剤（B）を含み、さらに特定の非水重合体分散液（C）及び／又は特定のブロックポリイソシアネート化合物（D）を含む。

[0021] 被膜形成性樹脂（A）

被膜形成性樹脂（A）としては、従来から塗料に使用されているそれ自体既知の樹脂を使用することができる。樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

[0022] 被膜形成性樹脂（A）は、後述するブロックポリイソシアネート化合物（D）及び／又は架橋剤（E）と反応し架橋塗膜を形成させるために架橋性官能基を有していることが好ましい。該架橋性官能基としては、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、カルボジイミド基、カルボニル基、ヒドラジド基、セミカルバジド基等が挙げられる。なかでも水酸基が好ましい。

[0023] 上記被膜形成性樹脂（A）としては、例えば、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有ポリウレタン樹脂、水酸基含有エポキシ樹脂等が挙げられる。好ましい被膜形成性樹脂（A）としては、水酸基含有アクリル樹脂等が挙げられる。これらの被膜形成性樹脂（A）は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0024] なかでも、得られる塗膜の艶安定性、耐アルカリ性及び耐衝撃性等に優れる点から、上記被膜形成性樹脂（A）は水酸基含有アクリル樹脂であること

がより好ましい。

[0025] 水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a 1）及びその他の重合性不飽和モノマー（a 2）を公知の方法により共重合せしめることによって製造することができる。

[0026] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a 1）は、1分子中に水酸基と重合性不飽和基とをそれぞれ1個以上有する化合物である。該水酸基含有重合性不飽和モノマー（a 1）としては、具体的には、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2～10の2価アルコールとのモノエステル化物が好適であり、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）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを挙げる事ができる。さらに、該水酸基含有重合性不飽和モノマー（a 1）として、上記ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとε-カプロラクトン等のラクトン化合物との開環重合付加物等を挙げることもできる。開環重合付加物としては、具体的には、例えば、「プラクセルFA-1」、「プラクセルFA-2」、「プラクセルFA-3」、「プラクセルFA-4」、「プラクセルFA-5」、「プラクセルFM-1」、「プラクセルFM-2」、「プラクセルFM-3」、「プラクセルFM-4」、「プラクセルFM-5」（以上、いずれもダイセル化学社製、商品名）等を挙げる事ができる。これらの水酸基含有重合性不飽和モノマー（a 1）は単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0027] 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」を意味する。「（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。

[0028] 上記その他の重合性不飽和モノマー（a 2）としては、（a 2-1）～（a 2-8）のモノマーを挙げる事ができる。

[0029] （a 2-1）酸基含有重合性不飽和モノマー：

1分子中に1個以上の酸基と1個の重合性不飽和基とを有する化合物で、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及び無水マレイン酸等の如きカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；ビニルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等の如きスルホン酸基含有重合性不飽和モノマー；2-(メタ)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)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)アクリロイルオキシ-3-クロロプロピルアシッドホスフェート、2-メタクロイルオキシエチルフェニルリン酸等の酸性リン酸エステル系重合性不飽和モノマー等。

[0030] (a 2-2) (メタ)アクリル酸と炭素数1~20の1価アルコールとのモノエステル化物：

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、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、isobuthyl(メタ)アクリレート、tert-butyl(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(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)、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)アクリレート等。

[0031] (a 2-3) 脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー：

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、3,5-ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、3-テトラシクロドデシルメタアクリレート、4-メチルシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、4-エチルシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、4-メトキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、tert-butylシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等。なかでも、耐酸性及び耐汚染性の観点から、シクロ

ヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0032] なお、脂環式炭化水素基及び水酸基を両方有する重合性不飽和モノマーは、水酸基含有重合性不飽和モノマー（a 1）に含まれるものとする。

[0033] （a 2 - 4）芳香族系重合性不飽和モノマー：

例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

[0034] （a 2 - 5）グリシジル基含有重合性不飽和モノマー：

1分子中にグリシジル基と重合性不飽和基とをそれぞれ1個有する化合物で、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等。

[0035] （a 2 - 6）窒素含有重合性不飽和モノマー：

例えば、（メタ）アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルプロピルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等。

[0036] （a 2 - 7）その他のビニル化合物：

例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、バーサティック酸ビニルエステルである「ベオバ9」、「ベオバ10」（商品名、ジャパンケムテック社製）等。

[0037] （a 2 - 8）重合性不飽和基含有ニトリル系化合物：

例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

[0038] 上記その他の共重合可能な重合性不飽和モノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0039] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a 1）の使用量は、水酸基含有アクリル樹脂の製造に使用する重合性不飽和モノマー量を100質量部として、15～50質量部、好ましくは20～45質量部、さらに好ましくは25～40質量部であることが好適である。

[0040] 上記水酸基含有重合性不飽和モノマー（a 1）の使用量が15質量部以上

であると、硬化塗膜中の架橋により、所定の耐アルカリ性、耐衝撃性が得られやすくなるため好ましい。一方、50質量部以下とすることにより、その他の重合性不飽和モノマー（a2）との相溶性及び／又は共重合反応性が向上し、さらに塗料中の他成分との相溶性が向上することにより、塗膜の仕上り外観が向上するため好ましい。

[0041] また、形成される塗膜の耐候性、耐アルカリ性、耐衝撃性等に優れる観点から、その他の重合性不飽和モノマー（a2）の少なくとも1種として酸基含有重合性不飽和モノマー（a2-1）を使用することが好ましい。

[0042] かかる場合、酸基含有重合性不飽和モノマー（a2-1）の使用量は、水酸基含有アクリル樹脂の製造に使用する重合性不飽和モノマー量を100質量部として、0.05～5質量部、好ましくは0.1～3質量部、さらに好ましくは0.5～2質量部であることが好適である。

[0043] また、形成される塗膜の耐アルカリ性、塗膜外観等の観点から、その他の重合性不飽和モノマー（a2）の少なくとも1種として脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（a2-3）を使用することが好ましい。

[0044] かかる場合、脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー（a2-3）の使用量は、水酸基含有アクリル樹脂の製造に使用する重合性不飽和モノマー量を100質量部として、1～40質量部、好ましくは5～30質量部、さらに好ましくは10～25質量部であることが好適である。

[0045] また、形成される塗膜の耐アルカリ性、耐衝撃性等の観点から、その他の重合性不飽和モノマー（a2）の少なくとも1種として芳香族系重合性不飽和モノマー（a2-4）を使用することが好ましい。

[0046] かかる場合、芳香族系重合性不飽和モノマー（a2-4）の使用量は、水酸基含有アクリル樹脂の製造に使用する重合性不飽和モノマー量を100質量部として、5～50質量部、好ましくは10～40質量部、さらに好ましくは15～35質量部であることが好適である。

[0047] 上記重合性不飽和モノマーを共重合して水酸基含有アクリル樹脂を得るための共重合方法は、特に限定されるものではなく、それ自体既知の共重合方

法を用いることができるが、なかでも有機溶剤中にて、重合開始剤の存在下で重合を行なう溶液重合法を好適に使用することができる。

[0048] 上記溶液重合法に際して使用される有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、スワゾール1000（コスモ石油社製、商品名、高沸点石油系溶剤）等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤等を挙げるることができる。

[0049] これらの有機溶剤は、1種で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明の塗料組成物に使用される水酸基含有アクリル樹脂の溶解性の点から高沸点のエステル系溶剤、ケトン系溶剤を使用することが好ましい。また、さらに高沸点の芳香族系溶剤を好適に組み合わせ使用することもできる。

[0050] 水酸基含有アクリル樹脂の共重合に際して使用できる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-アミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオクトエート、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）等のそれ自体既知のラジカル重合開始剤を挙げるることができる。

[0051] 水酸基含有アクリル樹脂の水酸基価は80~200mg KOH/gの範囲内であり、さらに好ましくは100~170mg KOH/gの範囲内であることが好適である。水酸基価が80mg KOH/g以上であると、架橋密度が高いために所望の耐候性、耐アルカリ性、耐衝撃性、塗膜外観が得られやすくなる。また、200mg KOH/g以下であると塗膜の耐水性が向上するため好ましい。

[0052] 水酸基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は2500~40000の範囲内であり、さらに好ましくは4000~30000の範囲内であることが好

適である。重量平均分子量が2500以上であると所望の耐候性、耐アルカリ性、耐衝撃性、塗膜外観等の塗膜性能が得られやすくなるため好ましい。また、重量平均分子量が40000以下であると塗膜の平滑性が向上するため、仕上り性が向上し、好ましい。

[0053] なお、本明細書において、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（東ソー社製、「HLC8120GPC」）で測定した重量平均分子量をポリスチレンの重量平均分子量を基準にして換算した値である。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℃、流速；1cc/分、検出器；RIの条件で行ったものである。数平均分子量も上記と同様の条件で測定を行なった値である。

[0054] 水酸基含有アクリル樹脂のガラス転移温度は通常-40℃～85℃、特に-30℃～80℃の範囲内であるのが好ましい。ガラス転移温度が-40℃以上であると所望の塗膜硬度が得られ、また、85℃以下であると塗膜の塗面平滑性が向上するため好ましい。

[0055] 被膜形成性樹脂（A）として用い得る水酸基含有ポリエステル樹脂は、公知の方法により、例えば、多塩基酸と多価アルコールとのエステル化反応によって製造することができる。

[0056] 該多塩基酸は、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り、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、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、ピロメリット酸及びこれらの無水物等が挙げられる。

[0057] また、該多価アルコールは、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、1

、6-ヘキサンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、水素化ビスフェノールA等のジオール化合物、及びトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の三価以上のポリオール成分、並びに、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールペンタン酸、2,2-ジメチロールヘキサ酸、2,2-ジメチロールオクタン酸等のヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。

[0058] また、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイド等の α -オレフィンエポキシド、カージュラE10（ジャパンエポキシレジン社製、商品名、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステ）等のモノエポキシ化合物等を酸と反応させて、これらの化合物をポリエステル樹脂に導入しても良い。

[0059] ポリエステル樹脂へカルボキシル基を導入する場合、例えば、水酸基含有ポリエステルに無水酸を付加し、ハーフエステル化することで行うこともできる。

[0060] 水酸基含有ポリエステル樹脂の水酸基価は80~200mg KOH/gの範囲内が好適であり、さらに好ましくは100~170mg KOH/gの範囲内である。水酸基価が80mg KOH/g以上であると、所望の耐候性、耐アルカリ性、耐衝撃性、塗膜外観等が得られやすくなるため好ましい。また、水酸基価が200mg KOH/g以下であると塗膜の耐水性が向上し、好ましい。

[0061] 水酸基含有ポリエステル樹脂の重量平均分子量は2500~40000の範囲内が好適であり、さらに好ましくは5000~30000の範囲内である。重量平均分子量が2500以上であると所望の耐候性、耐アルカリ性、耐衝撃性、塗膜外観等の塗膜性能が得られやすくなるため好ましい。また、

重量平均分子量は40000以下であると塗膜の塗面平滑性が向上し、好ましい。

[0062] 水酸基含有ポリエステル樹脂のガラス転移温度は通常−40℃～85℃、特に−30℃～80℃の範囲内であるのが好ましい。ガラス転移温度が−40℃以上であると所望の塗膜硬度が得られやすくなるため好ましい。また、ガラス転移温度が85℃以下であると塗膜の塗面平滑性が向上し、好ましい。

[0063] また、被膜形成性樹脂（A）には、いわゆるウレタン変性アクリル樹脂及びウレタン変性ポリエステル樹脂も包含される。

[0064] 被膜形成性樹脂（A）として用い得る水酸基含有ポリウレタン樹脂としては、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより得られる水酸基含有ポリウレタン樹脂をあげることができる。

[0065] ポリオールとしては、例えば、低分子量のものとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の2価のアルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価アルコール等をあげることができる。また、高分子量のポリオールとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール等をあげることができる。ポリエーテルポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等があげられる。ポリエステルポリオールとしては前記の2価のアルコール、ジ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等のアルコールとアジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の2塩基酸との重縮合物、ポリカプロラクトン等のラクトン系開環重合体ポリオール、ポリカーボネートジオール等をあげることができる。また、例えば、2，2-ジメチロールプロピオン酸、2，2-ジメチロールブタン酸等のカルボキシル基含有ポリオールも使用することができる。

[0066] 上記のポリオールと反応させるポリイソシアネートとしては、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等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；及びこれらの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；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-（又は-2, 6-）ジイソシアネート、1, 3-（又は1, 4-）ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物；及びこれらの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；キシリレンジイソシアネート、メタ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、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、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、（m-又はp-）フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトフェニル）スルホン、イソプロピリデンビス（4-フェニルイソシアネート）等の芳香族ジイソシアネート化合物；及びこれらの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；トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の1分子中に3個以上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；及びこれらの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；等を挙げることができる。

[0067] 水酸基含有ポリウレタン樹脂の水酸基価は80~200mg KOH/gの範囲内であり、さらに好ましくは100~170mg KOH/gの範囲内で

あることが好適である。水酸基価が80 mg KOH/g以上であると、所望の耐候性、耐アルカリ性、耐衝撃性、塗膜外観等が得られ、また、200 mg KOH/g以下であると塗膜の耐水性が向上するため好ましい。

[0068] 水酸基含有ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は2500~40000の範囲内であり、さらに好ましくは4000~30000の範囲内であることが好適である。重量平均分子量が2500以上であると所望の耐候性、耐アルカリ性、耐衝撃性、塗膜外観等の塗膜性能が得られやすくなるため好ましい。また、重量平均分子量が40000以下であると塗膜の塗面平滑性が向上し、好ましい。

[0069] 水酸基含有ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は通常-40℃~85℃、特に-30℃~80℃の範囲内であるのが好ましい。ガラス転移温度が-40℃以上であると所望の塗膜硬度が得られ、また、85℃以下であると塗膜の塗面平滑性が向上するため好ましい。

[0070] 艶消し剤 (B)

艶消し剤 (B) としては、従来から塗料に使用されているそれ自体既知の艶消し剤を使用することができる。艶消し剤の種類としては、例えば、無機微粒子、樹脂ビーズ等が挙げられる。

[0071] 無機微粒子としては、例えば、シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、ジルコニア粒子、ジルコン粒子、酸化スズ粒子、マグネシア粒子、又はそれらの混合物が挙げられる。なかでも特に、無機微粒子は、艶消し能力、貯蔵安定等の観点からシリカ粒子であることが好ましい。前記シリカ粒子の形状は特に限定はなく、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、又は不定形状のものを用いることができる。

[0072] 上記シリカ粒子として使用できる市販品としては、例えば、

富士シリシア社製のサイリシアシリーズ (サイリシア350、サイリシア430、サイリシア435、サイリシア436、サイリシア450等)、サイロホービックシリーズ (サイロホービック100、サイロホービック200、サイロホービック702、サイロホービック100、4004等)、サ

イロスフェアシリーズ（サイロスフェア1504、サイロスフェア1510等）、

グレースジャパン社製のSYLOIDシリーズ（サイロイドW300、サイロイドW500等）、

エボニックデグサジャパン社製のACEMAT Tシリーズ（ACEMAT T HK460、ACEMAT T HK400、ACEMAT T OK412、ACEMAT T TS100、ACEMAT T 3200、ACEMAT T 3300、ACEMAT T 3600等）、

日本シリカ工業社製のNIPGELシリーズ（NIPGEL AZ-200等）、NIPSILシリーズ（NIPSIL E-200A、NIPSIL SS-50B、NIPSIL SS-178B等）、

水澤化学社製のミズカシルシリーズ（ミズカシルP-73、P-526等）、

塩野義製薬社製のカープレックスシリーズ（カープレックス CS-8等）、

日本アエロジル社製のAEROSILシリーズ（AEROSIL 200、AEROSIL R805及びAEROSIL R972等）、

昭和化学工業社製のラヂオライトシリーズ（ラヂオライト100、ラヂオライト200、ラヂオライト500、ラヂオライト500R、ラヂオライト500RS等）、

等が挙げられる。

[0073] 上記無機微粒子としては、未処理の無機微粒子及び有機化合物又は無機化合物で表面処理された無機微粒子のいずれでもよい。なかでも特に、無機微粒子は、貯蔵安定性等の観点から有機処理がされていることが好ましい。有機化合物での処理としては、ポリエチレン処理、ポリエチレンワックス処理、疎水表面処理等があるが、なかでも貯蔵安定性、耐アルカリ性等の観点から疎水表面処理が好ましい。疎水表面処理としては、既知の方法を適用することができ、例えば、シリカ粒子表面のヒドロキシル基にポリジメチルシロ

キサン等の有機珪素化合物を化学的に結合させる処理が挙げられる。

[0074] 本発明において無機微粒子に疎水表面処理がされているとは、「試験管に5 mLの水を入れ、そこに0.3 gの無機微粒子を静かに入れて静置し、12時間経過後に、無機微粒子の75%以上が水面に浮いている状態にあること」をいう。

[0075] 樹脂ビーズとしては、例えば、PMMA（ポリメチルメタクリレート）樹脂ビーズ、MMA-EGDM（エチレングリコールジメタクリレート）共重合樹脂ビーズ、ナイロン樹脂ビーズ、ポリテトラフルオロエチレン樹脂ビーズ等が挙げられる。

[0076] 上記樹脂ビーズとして使用できる市販品としては例えば、積水化成工業社製「テクポリマーシリーズ（商品名）」、住友スリーエム社製「ダイニオンシリーズ（商品名）」等が挙げられる。

[0077] 艶消し剤（B）は、艶消し能力、貯蔵安定性等の観点から、平均粒子径が1~10 μm 、好ましくは2~8 μm 、さらに好ましくは3~7 μm であることが好適である。

[0078] ここで、本明細書において、艶消し剤の平均粒子径は、レーザー散乱法を用いて測定された粒度分布のD50値のことを指す。D50値とは体積基準の粒度分布から、小粒径側からの積算粒径分布が50%となる粒径のことである。本明細書において、艶消し剤の体積基準の粒度分布はレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「マイクロトラックNT3300」（商品名、日機装社製）を使用して測定された。その際、前処理としてシリカ粒子をアセトン及びイソプロピルアルコールの混合溶剤に加えて1分間超音波をかけることによって分散し、艶消し剤濃度を装置に設定された所定の透過率範囲となる濃度に調整した。

[0079] 艶消し剤（B）は、吸油量が100~400 mL / 100 g、好ましくは100~380 mL / 100 g、さらに好ましくは100~360 mL / 100 gであることが艶消し能力の観点から好適である。

[0080] ここで、本明細書において、艶消し剤の吸油量はJIS K5101-13

− 2 : 2 0 0 4 に準じて測定した値である。

[0081] 非水重合体分散液 (C)

非水重合体分散液 (C) は、皮成分と芯成分とからなる。典型的には、高分子分散安定剤 (C 1) 及び有機溶媒 (C 2) の存在下で少なくとも 1 種の不飽和モノマー (C 3) を重合することによって得られる重合体粒子の分散液である。得られた非水重合体分散液 (C) は皮部分と芯部分を有する。高分子分散安定剤 (C 1) が主に皮成分を形成し、不飽和モノマー (C 3) から得られた重合体粒子 (C 4) が主に芯成分を形成する。

[0082] 本発明において、非水重合体分散液 (C) は、アクリル重合体及び／又はアルキル鎖の炭素数が 1 0 ~ 2 5 であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合物を含有しかつ重合性不飽和基を 1 分子当たり平均して 1 個以上有するマクロモノマーを皮成分の少なくとも一部として含有する非水重合体分散液である。

[0083] 本発明における非水重合体分散液 (C) は、典型的には、高分子分散安定剤 (C 1) として、アクリル重合体 (C 1 - 1) 及び／又はアルキル鎖の炭素数が 1 0 ~ 2 5 であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合物を含有しかつ重合性不飽和基を 1 分子当たり平均して 1 個以上有するマクロモノマー (C 1 - 2) を含有することを必須とする。すなわち非水重合体分散液 (C) は、アクリル重合体 (C 1 - 1) 及び／又はアルキル鎖の炭素数が 1 0 ~ 2 5 であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合物を含有しかつ重合性不飽和基を 1 分子当たり平均して 1 個以上有するマクロモノマー (C 1 - 2) を皮成分の少なくとも一部として含有する非水重合体分散液である。以下、アルキル鎖の炭素数が 1 0 ~ 2 5 であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合物を含有しかつ重合性不飽和基を 1 分子当たり平均して 1 個以上有するマクロモノマー (C 1 - 2) を、「マクロモノマー (C 1 - 2)」と略記することがある。

[0084] 高分子分散安定剤 (C 1)

高分子分散安定剤 (C 1) は、アクリル重合体 (C 1 - 1) 及び／又はア

ルキル鎖の炭素数が10～25であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合物を含有しかつ重合性不飽和基を1分子当たり平均して1個以上有するマクロモノマー（C1-2）を含有する。

[0085] アクリル重合体（C1-1）

アクリル重合体（C1-1）は、一般に長鎖不飽和モノマーに任意選択で他の不飽和モノマーを共重合してなる重合体である。

[0086] 該重合体において使用される長鎖不飽和モノマーは、塗膜に要求される性能に応じて適宜選択できる。共重合性、有機溶剤に対する溶解性等の観点から好ましく使用できる長鎖不飽和モノマーとして以下のものを例示することができる。

[0087] 例えば、*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、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、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、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数4～18のアルキル又はシクロアルキルエステル；メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルコキシアルキルエステル；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸とのエステル；グリシジル（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルとカプリン酸、ラウリン酸、リノール酸、オレイン酸等のモノカルボン酸化合物との付加物；（メタ）アクリル酸と「カーヂュラE10」等のモノエポキシ化合物との付加物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-クロルスチレン、*p-t*-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の（メタ）アクリル酸以外の α 、 β -不飽和カルボン酸とブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素

数4～18のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；「ビスコート8F」、「ビスコート8FM」、「ビスコート3F」、「ビスコート3FM」（何れも大阪有機化学（株）製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物等を挙げることができる。

[0088] 上記長鎖不飽和モノマー以外の不飽和モノマーとしては、上記に列挙したような長鎖不飽和モノマー以外の不飽和モノマーであれば、特に限定されないが、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、プロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数1～3のアルキルエステル；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸等の炭素数2～3のモノカルボン酸化合物との付加物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の（メタ）アクリル酸以外の α 、 β -不飽和カルボン酸とメチルアルコール、プロピルアルコール等の炭素数1～3のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；（メタ）アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和化合物；酢酸ビニルのようなビニルエステル化合物；エチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の α -オレフィン系化合物等を挙げることができる。長鎖不飽和モノマー以外の不飽和モノマーには、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のように、上記に列挙した不飽和モノマーを水酸基等で置換したものも含まれる。

[0089] 長鎖不飽和モノマーの重合及び長鎖不飽和モノマーの重合とそれ以外の不飽和モノマーとの共重合は、通常、ラジカル重合開始剤を用いて行なうことができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、*t*-ブチルパーオクトエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエ

ート等の過氧化物系開始剤等が挙げられる。これらの重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー100質量部当り0.2~10質量部程度、好ましくは0.5~5質量部の範囲内で使用できる。重合時の反応温度は、通常60~160℃程度であり、重合時の反応時間は、通常1~15時間程度である。

[0090] (C)成分を製造するにあたっては、アクリル重合体(C1-1)と、重合体粒子(C4)とを結合させることによって、非水重合体分散液(C)の貯蔵安定性及び機械的特性を向上させることができる。なお、アクリル重合体(C1-1)と重合体粒子(C4)と結合させた場合にも外観上の分散状態に変化はほとんど無く、重合体粒子の平均粒子径も変化はほとんどない。

[0091] アクリル重合体(C1-1)と重合体粒子(C4)とを結合させる方法としては、例えば、予めアクリル重合体(C1-1)を製造する段階において、水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマー成分を一部共重合させておき、更に重合体粒子を形成するモノマー成分として上記官能基と反応する水酸基、酸基、酸無水基、エポキシ基、メチロール基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基等の官能基を有するモノマーを用いることによって行なうことができる。これらの組合せとしては、例えばイソシアネート基と水酸基、イソシアネート基とメチロール基、エポキシ基と酸(無水)基、エポキシ基とアミノ基、イソシアネート基とアミド基、酸(無水)基と水酸基等を挙げることができる。

[0092] このような官能基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸等の α , β -エチレン性不飽和カルボン酸；グリシジル(メタ)アクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物；(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-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリル

アミド等のカルボン酸アミド化合物；p-スチレンスルホンアミド、N-メチル-p-スチレンスルホンアミド、N,N-ジメチル-p-スチレンスルホンアミド等のスルホン酸アミド基含有化合物；(メタ)アクリル酸-t-ブチルアミノエチル等のアミノ基含有化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとリン酸又はリン酸エステル化合物との縮合物、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基を有する化合物のグリシジル基にリン酸又はリン酸エステル化合物を付加させたもの等のリン酸基含有化合物；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物；m-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート又はトリレンジイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートとの等モル付加物、イソシアノエチルメタクリレート等のイソシアネート基含有化合物等を挙げることができる。

[0093] また、アクリル重合体(C1-1)と重合体粒子(C4)とを結合させる別の方法として、重合性不飽和基を有する高分子分散安定剤の存在下で不飽和モノマーを重合させることによって行なうことができる。

[0094] アクリル重合体(C1-1)への重合性不飽和基の導入は、例えば、該樹脂の共重合成分としてカルボン酸、リン酸、スルホン酸等の酸基含有モノマーを用い、この酸基にグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和モノマーを反応せしめることによって行なうことができる。また、逆にグリシジル基をアクリル重合体(C1-1)に含有させておいてこれに酸基含有不飽和モノマーを反応せしめることによっても行なうことができる。これらの反応は、既知の反応条件に従い行なうことができる。

[0095] また、アクリル重合体(C1-1)と重合体粒子(C4)とを結合させる更に別の方法として、アクリル重合体(C1-1)と重合体粒子(C4)とに互いに反応しない官能基を導入した非水重合体分散液(C)を製造した後、このものに両者を結合させる結合剤を反応させることによっても行なうことができる。

- [0096] 具体的には、例えば水酸基含有アクリル重合体（C 1 - 1）及び有機溶剤（C 2）の存在下で水酸基含有不飽和モノマーを単独で又は他の不飽和モノマーとの混合物として重合し、両者に水酸基を含有する非水重合体分散液（C）を製造した後、ポリイソシアネート化合物等を配合して常温で数時間～数日間、60～100℃程度で1～5時間程度反応させることにより行なうことができる。
- [0097] ポリイソシアネート化合物としては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであればよく、例えば、トリレンジイソシアネート、キシ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等の芳香族ジイソシアネート又はそれらの水素化物；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸（トール油脂肪酸の二量化物）ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等を挙げるができる。
- [0098] また、上記の他、酸基を含有するアクリル重合体（C 1 - 1）及び重合体粒子（C 4）とポリエポキシドとの組合せ、エポキシ基を含有するアクリル重合体（C 1 - 1）及び重合体粒子（C 4）とポリカルボン酸との組合せ、エポキシ基又はイソシアネート基を含有するアクリル重合体（C 1 - 1）及び重合体粒子（C 4）とポリサルファイド化合物との組合せ等でも行なうことができる。
- [0099] ポリエポキシドとしては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル系樹脂等；ポリカルボン酸としては、例えばアジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、イソフタル酸等；ポリサルファイドとしてはペンタメチレンジサルファイド、ヘキサメチレンジサルファイド、ポリ（エチレンジサルファイド）等が挙げられる。
- [0100] 以上のようにして、アクリル重合体（C 1 - 1）と重合体粒子（C 4）とを化学的に結合させることができるが、この際に各種官能基及び／又は重合性不飽和基をアクリル重合体（C 1 - 1）及び／又は重合体粒子（C 4）に

導入する量は、該アクリル重合体（C 1 - 1）及び／又は重合体粒子（C 4）の一分子中に平均して少なくとも0.1個となる量であれば十分である。

[0101] このようにして得られる非水重合体分散液（C）は、アクリル重合体（C 1 - 1）と重合体粒子（C 4）とが化学的に結合していることから貯蔵安定性に優れ、しかも形成された塗膜は化学的、機械的に優れた性質を示すことができる。

[0102] マクロモノマー（C 1 - 2）

アルキル鎖の炭素数が10～25であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合物を含有しかつ重合性不飽和基を1分子当たり平均して1個以上有するマクロモノマー（「マクロモノマー（C 1 - 2）」）は、以下のものを例示することができる。アルキル鎖の炭素数が10～25であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合ポリエステル樹脂中のカルボキシル基に、（メタ）アクリル酸のグリシジルエステルを付加して、1分子あたり約1.0個の重合性不飽和基を導入してなるポリエステルマクロモノマー（C 1 - 2 a）；このマクロモノマー（C 1 - 2 a）中の重合性不飽和基に、重合性不飽和モノマーを重合させてなる楕型ポリマー（C 1 - 2 b）；マクロモノマー（C 1 - 2 a）に、（メタ）アクリル酸のグリシジルエステルを含む重合性不飽和モノマーを重合し、さらにこの重合体中のグリシジル基に α 、 β -エチレン性不飽和酸を付加して重合性不飽和基を導入した楕型ポリマー（C 1 - 2 c）。

[0103] 尚、前記アルキル鎖の炭素数が10～25であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸としては12ヒドロキシステアリン酸が好ましい。

[0104] 高分子分散安定剤（C 1）は、アクリル重合体（C 1 - 1）及びマクロモノマー（C 1 - 2）を併用することが艶安定性、貯蔵安定性等の観点から好ましい。

[0105] 上記高分子分散安定剤（C 1）の分子量は、通常、数平均分子量で25000～50000程度、好ましくは2500～25000程度の範囲内である。上記範囲の分子量を有する共重合体を分散安定剤として用いることによっ

て、分散粒子の安定化により、凝集及び沈降が抑制され、かつ粘度が高すぎず扱いやすい塗料を得ることができるため、好ましい。

[0106] 高分子分散安定剤（C 1）としてはさらに必要に応じて他の分散安定剤、例えばアルキド樹脂等を併用することも可能である。

[0107] 有機溶媒（C 2）

上記重合に使用される有機溶媒（C 2）としては、該重合により生成する分散重合体粒子は実質的に溶解しないが、上記高分子分散安定剤（C 1）及び不飽和モノマー（C 3）に対しては良溶媒となる公知の有機液体を広く使用できる。かかる有機液体の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクチルアルコール等のアルコール化合物；セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル化合物；メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン等のケトン化合物；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、2-エチルヘキシルアセテート等のエステル化合物等を挙げることができる。これらの有機液体は、それぞれ単独で使用してもよく、2種以上混合して用いることもできるが、一般には、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素、アルコール化合物、エーテル化合物、ケトン化合物又はエステル化合物等を組合せたものが好適に使用される。

[0108] 不飽和モノマー（C 3）

重合体粒子（C 4）を形成する不飽和モノマー（C 3）としては、重合性に優れ、かつ高分子分散安定剤（C 1）のモノマー成分として用いたモノマーの有する炭素数よりも炭素数の小さい不飽和モノマーを使用するのが、分散重合体粒子として形成されやすい点から好適である。

[0109] このような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、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、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、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、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数1~18のアルキル又はシクロアルキルエステル；メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルコキシアルキルエステル；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸とのエステル；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸、オレイン酸、*p*-*t*-ブチル安息香酸等の炭素数2~18のモノカルボン酸化合物との付加物；（メタ）アクリル酸と「カージウラE10」等のモノエポキシ化合物との付加物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-クロルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の（メタ）アクリル酸以外の α 、 β -不飽和カルボン酸とメチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数1~18のモノアルコールとのモノ又はジエステル化合物；「ビスコート8F」、「ビスコート8FM」、「ビスコート3F」、「ビスコート3FM」（何れも大阪有機化学（株）製、商品名、側鎖にフッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン等のフッ素原子含有化合物；（メタ）アクリロニトリル等のシアノ基含有不飽和化合物；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ（VEOVA）」（シェル（株）製）のようなビニルエステル化合物；*n*-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；1,6-ヘキサジオールのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのトリ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン等のポリビニル化合物；エチレン、プロピレン、塩化

ビニル、塩化ビニリデン等の α -オレフィン系化合物等を挙げることができる。

[0110] 重合体粒子 (C 4) を形成する不飽和モノマー (C 3) は、前記の通り、高分子分散安定剤 (C 1) のモノマー成分の炭素数よりも炭素数が小さいものを使用することによって粒子成分を安定に形成することができる。この観点から、炭素数 8 以下、好ましくは 4 以下の (メタ) アクリル酸エステル化合物、ビニル芳香族化合物、(メタ) アクリロニトリル等を好適に使用することができる。これらの不飽和モノマーは、単独で又は二種以上を併用して使用することができる。

[0111] 上記不飽和モノマー (C 3) の重合は、通常ラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、例えば 2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ系開始剤; ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、*t*-ブチルパーオクトエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系開始剤等が挙げられる。これら重合開始剤は一般に重合に供されるモノマー 100 質量部当り 0. 2 ~ 10 質量部程度、好ましくは 0. 5 ~ 5 質量部の範囲内で使用できる。

[0112] 上記重合の際に存在させる高分子分散安定剤 (C 1) と不飽和モノマー (C 3) との使用割合は、通常、高分子分散安定剤 (C 1) 100 質量部に対して不飽和モノマー (C 3) を 3 ~ 240 質量部程度、好ましくは 5 ~ 82 質量部程度である。更に、有機溶剤 (C 2) 中における高分子分散安定剤 (C 1) と不飽和モノマー (C 3) との合計濃度は、通常、30 ~ 70 質量%程度、好ましくは 30 ~ 60 質量%程度である。

[0113] 重合は、それ自体既知の方法で行なうことができ、重合時の反応温度は通常 60 ~ 160 °C 程度、重合時の反応時間は通常 1 ~ 15 時間程度である。

[0114] 上記のようにして重合反応を行なうことにより、液相が有機溶剤 (C 2) に高分子分散安定剤 (C 1) が溶解したものであり、固相が不飽和モノマー (C 3) が重合した重合体粒子 (C 4) である、安定な非水重合体分散液 (

C)を得ることができる。重合体粒子(C4)の平均粒子径は、通常約0.1~1.0 μ mの範囲である。重合体粒子(C4)の平均粒子径を上記範囲とすることによって、非水重合体分散液(C)の粘度が高くなりすぎず、かつ塗料の貯蔵中の重合体粒子(C4)の膨潤又は凝集を抑制することができるため、好ましい。

[0115] ブロックポリイソシアネート化合物(D)

ブロックポリイソシアネート化合物(D)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、活性メチレン系ブロック剤でブロックした化合物であって、架橋反応において脱離する化合物が炭素数3~12、好ましくは6~8の1官能アルコールであるような活性メチレン系ブロックポリイソシアネート化合物である。

[0116] 本発明において、ブロックポリイソシアネート化合物(D)としては、好ましくは、イソシアネート基が下記(d1)でブロックされたブロックポリイソシアネート化合物(D)等が挙げられる。

[0117] 架橋反応において脱離する化合物が炭素数2以下の1官能アルコールである場合は、得られる塗膜の艶消し性に劣る。一方、架橋反応において脱離する化合物が炭素数13以上の1官能アルコールである場合は架橋反応が起こりづらいため、得られる塗膜の耐アルカリ性、耐水性及び耐衝撃性等に劣る。

[0118] 架橋反応において脱離する化合物が炭素数3~12の1官能アルコールを脱離する活性メチレン系ブロックポリイソシアネート化合物(D)は、例えば、架橋反応において脱離する化合物が炭素数3~12の1官能アルコールを脱離する活性メチレン化合物(d1)(以下、「活性メチレン化合物(d1)」と略記することがある)とポリイソシアネート化合物(d2)とを反応させることによって得ることができる。

[0119] 活性メチレン化合物(d1)

上記活性メチレン化合物(d1)として、例えば以下に示すマロン酸ジエ

ステル、アセト酢酸エステル、イソブチリル酢酸エステル等が挙げられる。

[0120] マロン酸ジエステルとしては、マロン酸ジ n -プロピル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジ n -ブチル、マロン酸ジイソブチル、マロン酸ジ sec -ブチル、マロン酸ジ t -ブチル、マロン酸ジ n -ペンチル、マロン酸ジ n -ヘキシル、マロン酸ジ2-エチルヘキシル、マロン酸ジオクチル、マロン酸ジウンデシル、マロン酸ジヘキサデシル、マロン酸ジ9-オクタデシル、マロン酸ジ(メチルイソプロピル)、マロン酸ジ(エチルイソプロピル)、マロン酸ジ(メチル n -ブチル)、マロン酸ジ(エチル n -ブチル)、マロン酸ジ(メチルイソブチル)、マロン酸ジ(エチルイソブチル)、マロン酸ジ(メチル sec -ブチル)、マロン酸ジ(エチル sec -ブチル)、マロン酸ジフェニル、マロン酸ジベンジル、マロン酸ジ2-メトキシエチル、マロン酸ジ2-エトキシエチル、マロン酸ジ2-プロポキシエチル、マロン酸ジ2-イソプロポキシエチル、マロン酸ジ2-ブトキシエチル、マロン酸ジ2-イソブトキシエチル、マロン酸ジ2-ペンチルオキシエチル、マロン酸ジ2-ヘキシルオキシエチル、マロン酸ジ2-オクチルオキシエチル、マロン酸ジ2-デシルオキシエチル、マロン酸ジ2-(2-メトキシエトキシ)エチル、マロン酸ジ2-(2-エトキシエトキシ)エチル、マロン酸ジ2-(2-プロポキシエトキシ)エチル、マロン酸ジ2-(2-ブトキシエトキシ)エチル、マロン酸ジ2-(2-ベンジルオキシエトキシ)エチル、マロン酸ジ2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル、マロン酸ジ2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エチル、マロン酸ジ2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]エチル、マロン酸ジ1-メトキシ-2-プロピル、マロン酸ジ1-エトキシ-2-プロピル、マロン酸ジ1-プロポキシ-2-プロピル、マロン酸ジ1-ブトキシ-2-プロピル、マロン酸ジ1-ペンチルオキシ-2-プロピル、マロン酸ジ1-ヘキシルオキシ-2-プロピル、マロン酸ジ1-オクチルオキシ-2-プロピル、マロン酸ジ(2-メトキシメチルエトキシ)-1-プロピル、マロン酸ジ3-(3-エトキシプロポキシ)-1-プロピル、マロン酸ジ

1 - (1 - メチル - 2 - プロポキシエトキシ) - 2 - プロピル、マロン酸ジ (2 - ブトキシメチルエトキシ) - 1 - プロピル、マロン酸ジ 2 - {2 - [2 - メトキシ (メチル) エトキシ] (メチル) エトキシ} (メチル) エチル、マロン酸ジ 1 - [1 - メチル - 2 - (1 - メチル - 2 - プロポキシエトキシ) エトキシ] - 2 - プロピル等が挙げられ、好ましくは、炭素数 3 ~ 12 の 1 官能アルコールとマロン酸とのジエステル等が挙げられる。

[0121] アセト酢酸エステルとしては、アセト酢酸 n - プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸 n - ブチル、アセト酢酸イソブチル、アセト酢酸 s e c - ブチル、アセト酢酸 t - ブチル、アセト酢酸 n - ペンチル、アセト酢酸 n - ヘキシル、アセト酢酸 2 - エチルヘキシル、アセト酢酸オクチル、アセト酢酸ウンデシル、アセト酢酸ヘキサデシル、アセト酢酸 - 9 - オクタデシル、アセト酢酸フェニル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸 2 - メトキシエチル、アセト酢酸 2 - エトキシエチル、アセト酢酸 2 - プロポキシエチル、アセト酢酸 2 - イソプロポキシエチル、アセト酢酸 2 - ブトキシエチル、アセト酢酸 2 - イソブトキシエチル、アセト酢酸 2 - ペンチルオキシエチル、アセト酢酸 2 - ヘキシルオキシエチル、アセト酢酸 2 - オクチルオキシエチル、アセト酢酸 2 - デシルオキシエチル、アセト酢酸 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル、アセト酢酸 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル、アセト酢酸 2 - (2 - プロポキシエトキシ) エチル、アセト酢酸 2 - (2 - ブトキシエトキシ) エチル、アセト酢酸 2 - (2 - ベンジルオキシエトキシ) エチル、アセト酢酸 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エチル、アセト酢酸 2 - [2 - (2 - エトキシエトキシ) エトキシ] エチル、アセト酢酸 2 - [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エトキシ] エチル、アセト酢酸 1 - メトキシ - 2 - プロピル、アセト酢酸 1 - エトキシ - 2 - プロピル、アセト酢酸 1 - プロポキシ - 2 - プロピル、アセト酢酸 1 - ブトキシ - 2 - プロピル、アセト酢酸 1 - ペンチルオキシ - 2 - プロピル、アセト酢酸 1 - ヘキシルオキシ - 2 - プロピル、アセト酢酸 1 - オクチルオキシ - 2 - プロピル、アセト酢酸 (2 - メトキシメチルエトキシ) - 1 - プロピル、アセト酢酸 3

－（３－エトキシプロポキシ）－１－プロピル、アセト酢酸１－（１－メチル－２－プロポキシエトキシ）－２－プロピル、アセト酢酸（２－ブトキシメチルエトキシ）－１－プロピル、アセト酢酸２－{２－[２－メトキシ（メチル）エトキシ]（メチル）エチル、アセト酢酸１－[１－メチル－２－（１－メチル－２－プロポキシエトキシ）エトキシ]－２－プロピル等が挙げられ、好ましくは、炭素数３～１２の１官能アルコールとアセト酢酸とのジエステル等が挙げられる。

[0122] イソブチリル酢酸エステルとしては、イソブチリル酢酸 *n*－プロピル、イソブチリル酢酸イソプロピル、イソブチリル酢酸 *n*－ブチル、イソブチリル酢酸イソブチル、イソブチリル酢酸 *sec*－ブチル、イソブチリル酢酸 *t*－ブチル、イソブチリル酢酸 *n*－ペンチル、イソブチリル酢酸 *n*－ヘキシル、イソブチリル酢酸２－エチルヘキシル、イソブチリル酢酸オクチル、イソブチリル酢酸ウンデシル、イソブチリル酢酸ヘキサデシル、イソブチリル酢酸－９－オクタデシル、イソブチリル酢酸フェニル及びイソブチリル酢酸ベンジル、イソブチリル酢酸２－メトキシエチル、イソブチリル酢酸２－エトキシエチル、イソブチリル酢酸２－プロポキシエチル、イソブチリル酢酸２－イソプロポキシエチル、イソブチリル酢酸２－ブトキシエチル、イソブチリル酢酸２－イソブトキシエチル、イソブチリル酢酸２－ペンチルオキシエチル、イソブチリル酢酸２－ヘキシルオキシエチル、イソブチリル酢酸２－オクチルオキシエチル、イソブチリル酢酸２－デシルオキシエチル、イソブチリル酢酸２－（２－メトキシエトキシ）エチル、イソブチリル酢酸２－（２－エトキシエトキシ）エチル、イソブチリル酢酸２－（２－プロポキシエトキシ）エチル、イソブチリル酢酸２－（２－ブトキシエトキシ）エチル、イソブチリル酢酸２－（２－ベンジルオキシエトキシ）エチル、イソブチリル酢酸２－[２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ]エチル、イソブチリル酢酸２－[２－（２－エトキシエトキシ）エトキシ]エチル、イソブチリル酢酸２－[２－（２－ブトキシエトキシ）エトキシ]エチル、イソブチリル酢酸１－メトキシ－２－プロピル、イソブチリル酢酸１－エトキシ－２－プ

ロピル、イソブチリル酢酸 1-プロポキシ-2-プロピル、イソブチリル酢酸 1-ブトキシ-2-プロピル、イソブチリル酢酸 1-ペンチルオキシ-2-プロピル、イソブチリル酢酸 1-ヘキシルオキシ-2-プロピル、イソブチリル酢酸 1-オクチルオキシ-2-プロピル、イソブチリル酢酸 (2-メトキシメチルエトキシ) - 1-プロピル、イソブチリル酢酸 3- (3-エトキシプロポキシ) - 1-プロピル、イソブチリル酢酸 1- (1-メチル-2-プロポキシエトキシ) - 2-プロピル、イソブチリル酢酸 (2-ブトキシメチルエトキシ) - 1-プロピル、イソブチリル酢酸 2- {2- [2-メトキシ (メチル) エトキシ] (メチル) エトキシ} (メチル) エチル、イソブチリル酢酸 1- [1-メチル-2- (1-メチル-2-プロポキシエトキシ) エトキシ] - 2-プロピル等が挙げられ、好ましくは、炭素数 3~12 の 1 官能アルコールとイソブチリル酢酸とのジエステル等が挙げられる。

[0123] 上記活性メチレン化合物 (d 1) は単独で又は 2 種以上併用して使用することができる。

[0124] なかでも、形成される塗膜の艶安定性等の観点から、活性メチレン化合物 (d 1) が、マロン酸 1-メトキシ-2-プロピル、マロン酸 1-エトキシ-2-プロピル、マロン酸 1-プロポキシ-2-プロピルであることが好適である。

[0125] ポリイソシアネート化合物 (d 2)

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

[0126] 上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は 2, 2, 4-

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル（慣用名：リジンジイソシアネート）等の脂肪族ジイソシアネート；2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸2-イソシアナトエチル、1, 6-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチルヘキサン、1, 4, 8-トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート等を挙げるができる。

[0127] 前記脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、4-メチル-1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート（慣用名：水添TDI）、2-メチル-1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-もしくは1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（慣用名：水添キシリレンジイソシアネート）もしくはその混合物、メチレンビス（4, 1-シクロヘキサンジイル）ジイソシアネート（慣用名：水添MDI）、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2-（3-イソシアナトプロピル）-2, 5-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、2-（3-イソシアナトプロピル）-2, 6-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、3-（3-イソシアナトプロピル）-2, 5-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、5-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-3-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、6-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-3-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ

(2. 2. 1) ヘプタン、5-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2. 2. 1)-ヘプタン、6-(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-ビスクロ(2. 2. 1)ヘプタン等の脂環族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0128] 前記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンビス(4, 1-フェニレン)ジイソシアネート(慣用名:MDI)、1, 3-もしくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名:テトラメチルキシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼン等の芳香脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。

[0129] 前記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート(慣用名:2, 4-TDI)もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート(慣用名:2, 6-TDI)もしくはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート; トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート; 4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の芳香族テトライソシアネート等を挙げることができる。

[0130] また、前記ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネートのダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルードMDI、ポリメリッ

クMDI)、クルードTDI等を挙げることができる。

[0131] 上記ポリイソシアネート及びその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。また、これらポリイソシアネートのうち、前記ポリイソシアネート化合物(d2)としては、得られるブロックポリイソシアネート化合物(D)の加熱時の黄変が発生しにくいことから、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及びこれらの誘導体が好ましい。なかでも形成される塗膜の柔軟性向上の観点から、脂肪族ジイソシアネート及びその誘導体がさらに好ましい。

[0132] また、前記ポリイソシアネート化合物(d2)としては、上記ポリイソシアネート及びその誘導体と、該ポリイソシアネートと反応し得る化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させてなるプレポリマーを使用してもよい。該ポリイソシアネートと反応し得る化合物としては、例えば、水酸基、アミノ基等の活性水素基を有する化合物が挙げられ、具体的には、例えば、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、アミン、水等を使用することができる。

[0133] また、前記ポリイソシアネート化合物(d2)としては、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーの重合体、又は該イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーと該イソシアネート基含有重合性不飽和モノマー以外の重合性不飽和モノマーとの共重合体を使用してもよい。

[0134] 上記ポリイソシアネート化合物(d2)は、得られるブロックポリイソシアネート化合物(D)の反応性及び該ブロックポリイソシアネート化合物(D)と他の塗料成分との相溶性の観点から、数平均分子量が300~20,000の範囲内であることが好ましく、400~8,000の範囲内であることがより好ましく、500~2,000の範囲内であることがさらに好ましい。

[0135] また、上記ポリイソシアネート化合物(d2)は、得られるブロックポリイソシアネート化合物(D)の反応性及び該ブロックポリイソシアネート化合物(D)と他の塗料成分との相溶性の観点から、1分子中の平均イソシア

ネート官能基数が2～20の範囲内であることが好ましい。下限としては、得られるブロックポリイソシアネート化合物(D)の反応性を高める観点から3がより好ましい。上限としては、ブロックポリイソシアネート化合物(D)の製造時にゲル化を防ぐ観点から20がより好ましい。

[0136] 活性メチレン化合物(d1)によるイソシアネート基のブロック化反応は、必要に応じて反応触媒を用いることができる。該反応触媒としては、例えば金属ヒドロキシド、金属アルコキシド、金属カルボキシレート、金属アセチルアセチネート、オニウム塩の水酸化物、オニウムカルボキシレート、活性メチレン化合物の金属塩、活性メチレン化合物のオニウム塩、アミノシラン化合物、アミン化合物、ホスフィン化合物等の塩基性化合物が良い。これらのうち、オニウム塩としてはアンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩等が好適である。該反応触媒の使用量は、通常、ポリイソシアネート化合物(d2)及び活性メチレン化合物(d1)の合計固形分質量を基準として、10～10,000ppmの範囲内であることが好ましく、20～5,000ppmの範囲内であることがさらに好ましい。

[0137] また、上記活性メチレン化合物(d1)によるイソシアネート基のブロック化反応は、0～150℃で行うことができる。当該ブロック化反応は、適当な溶媒中、又は無溶媒で行うことができる。溶媒としては非プロトン性溶剤が好ましく、特に、エステル、エーテル、N-アルキルアミド、ケトン等が好ましい。反応が目的どおり進行したならば酸成分を添加することで、触媒である塩基性化合物を中和し、反応を停止させてもよい。

[0138] 活性メチレン化合物(d1)によるイソシアネート基のブロック化反応において、活性メチレン化合物(d1)の使用量は、特には限定されない。ポリイソシアネート化合物(d2)中のイソシアネート基1モルに対して0.1～3モル、好ましくは0.2～2モル用いることが好適である。また、ポリイソシアネート化合物(d2)中のイソシアネート基と反応しなかった活性メチレン化合物は、ブロック化反応終了後に除去することができる。

[0139] また、架橋反応において脱離する化合物が炭素数3～12の1官能アルコ

ールを脱離する活性メチレン系ブロックポリイソシアネート化合物（D）は、活性メチレン化合物（d1）と前述したポリイソシアネート化合物（d2）とを反応させる方法以外にも、マロン酸ジエチルとポリイソシアネート化合物（d2）とを反応させ、次いで得られた反応生成物に対し、炭素数3～12（好ましくは6～8）の1官能アルコール（単に長鎖アルコールと示すこともある）でエステル交換を行う方法でも製造することができる。

[0140] マロン酸ジエチルとポリイソシアネート化合物（d2）との反応における反応条件は、活性メチレン化合物（d1）に代えてマロン酸ジエチルを用いる以外、前述した活性メチレン化合物（d1）とポリイソシアネート化合物（d2）との反応における反応条件と同様に適宜設定できる。

[0141] マロン酸ジエチルとポリイソシアネート化合物（d2）との反応生成物に対する長鎖アルコールでのエステル交換は、必要に応じて反応触媒を用いることができる。該反応触媒としては、例えば金属ヒドロキシド、金属アルコキシド、金属カルボキシレート、金属アセチルアセトネート、オニウム塩の水酸化物、オニウムカルボキシレート、活性メチレン化合物の金属塩、活性メチレン化合物のオニウム塩、アミノシラン類、アミン類、干すフィン類等の塩基性化合物が挙げられる。該反応触媒の使用量は、通常、マロン酸ジエチルとポリイソシアネート化合物（d2）との反応生成物の合計固形分質量を基準として、10～10,000ppmの範囲内であることが好ましく、20～5,000ppmの範囲内であることがさらに好ましい。

[0142] また、上記エステル交換反応は、0～150℃で行うことができる。当該エステル交換反応は、適当な溶媒中、又は無溶媒で行うことができる。溶媒としては非プロトン製溶剤が好ましく、特に、エステル、エーテル、N-アルキルアミド、ケトン等が好ましい。反応が目的どおり進行したならば酸成分を添加することで、触媒である塩基性化合物を中和し、反応を停止させてもよい。

[0143] 上記エステル交換反応において、長鎖アルコールの使用量は、特には限定されない。マロン酸ジエチルとポリイソシアネート化合物（d2）との反応

生成物 1 モルに対して 0.1 ~ 100 モル、好ましくは 0.2 ~ 10 モル用いることが好適である。また、上記エステル交換反応しなかった長鎖アルコールは、反応終了後に除去することができる。

[0144] 本発明において、架橋反応においてブロックポリイソシアネート化合物 (D) から脱離する炭素数 3 ~ 12、好ましくは 6 ~ 8 の 1 官能アルコールとしては、例えば、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、デカノール、ドデカノールなどの脂肪族アルキルアルコールおよびその異性体；1-プロポキシ-2-プロパノール、2-ブトキシエタノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル基含有アルコール類等が挙げられる。

[0145] 架橋剤 (E)

本発明の塗料組成物においては架橋剤 (E) を必要に応じて含有することができる。架橋剤 (E) は、被膜形成性樹脂 (A) 中の水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の官能基と反応して、本発明の塗料組成物を硬化し得る化合物である。架橋剤 (E) としては、例えば、ポリイソシアネート化合物 (E1)、前記ブロックポリイソシアネート化合物 (D) 以外のブロックポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物等が挙げられる。なかでも、ポリイソシアネート化合物 (E1) 及びアミノ樹脂が好ましく、さらにそのなかでもポリイソシアネート化合物 (E1) が好ましい。架橋剤は、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。

[0146] ポリイソシアネート化合物 (E1)

ポリイソシアネート化合物 (E1) は、1 分子中に少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する化合物であって、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、該ポリイソシアネートの誘導体等を挙げることができる。

[0147] 上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル（慣用名：リジンジイソシアネート）等の脂肪族ジイソシアネート；2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸2-イソシアナトエチル、1, 6-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチルヘキサン、1, 4, 8-トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート等を挙げるができる。

[0148] 前記脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、4-メチル-1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート（慣用名：水添TDI）、2-メチル-1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-もしくは1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（慣用名：水添キシリレンジイソシアネート）もしくはその混合物、メチレンビス（4, 1-シクロヘキサンジイル）ジイソシアネート（慣用名：水添MDI）、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2-（3-イソシアナトプロピル）-2, 5-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、2-（3-イソシアナトプロピル）-2, 6-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2

、 2. 1) ヘプタン、 3- (3-イソシアナトプロピル) - 2, 5-ジ (イソシアナトメチル) - ビシクロ (2. 2. 1) ヘプタン、 5- (2-イソシアナトエチル) - 2-イソシアナトメチル- 3- (3-イソシアナトプロピル) - ビシクロ (2. 2. 1) ヘプタン、 6- (2-イソシアナトエチル) - 2-イソシアナトメチル- 3- (3-イソシアナトプロピル) - ビシクロ (2. 2. 1) ヘプタン、 5- (2-イソシアナトエチル) - 2-イソシアナトメチル- 2- (3-イソシアナトプロピル) - ビシクロ (2. 2. 1) - ヘプタン、 6- (2-イソシアナトエチル) - 2-イソシアナトメチル- 2- (3-イソシアナトプロピル) - ビシクロ (2. 2. 1) ヘプタン等の脂環族トリイソシアネート等を挙げる事ができる。

[0149] 前記芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンビス (4, 1-フェニレン) ジイソシアネート (慣用名: MDI)、 1, 3-もしくは 1, 4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、 1, 3-又は 1, 4-ビス (1-イソシアナト-1-メチルエチル) ベンゼン (慣用名: テトラメチルキシリレンジイソシアネート) もしくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼン等の芳香脂肪族トリイソシアネート等を挙げる事ができる。

[0150] 前記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、 1, 5-ナフタレンジイソシアネート、 2, 4-トリレンジイソシアネート (慣用名: 2, 4-TDI) もしくは 2, 6-トリレンジイソシアネート (慣用名: 2, 6-TDI) もしくはその混合物、 4, 4'-トルイジンジイソシアネート、 4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート; トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、 1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、 2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート; 4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の芳香族テトライソシア

ネート等を挙げるができる。

[0151] また、前記ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネートのダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMD I、ポリメリックMD I）、クルードTD I等を挙げるができる。

[0152] 上記ポリイソシアネート及びその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく又は2種以上併用してもよい。また、これらポリイソシアネートのうち、耐衝撃性、耐候性等の観点から、脂肪族ジイソシアネート及びそれらの誘導体を好適に使用することができる。

[0153] また、前記ポリイソシアネート化合物（E 1）としては、上記ポリイソシアネート及びその誘導体と、該ポリイソシアネートと反応し得る、例えば、水酸基、アミノ基等の活性水素基を有する化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させてなるプレポリマーを使用してもよい。該ポリイソシアネートと反応し得る化合物としては、例えば、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、アミン、水等が挙げられる。

[0154] 上記ポリイソシアネート化合物（E 1）は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0155] 前記ブロックポリイソシアネート化合物（D）以外のブロックポリイソシアネート化合物

前記ブロックポリイソシアネート化合物（D）以外のブロックポリイソシアネート化合物として、上記ポリイソシアネート及びその誘導体中のイソシアネート基をブロック剤でブロックした化合物であるブロックポリイソシアネート化合物のうち、架橋反応において脱離する化合物が炭素数1～2又は13以上のアルコール化合物又は多官能アルコールであるブロックポリイソシアネート化合物を使用することもできる。

[0156] 上記ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチル

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

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

[0157] ブロック化を行う（ブロック剤を反応させる）にあたっては、必要に応じて溶剤を添加して行うことができる。ブロック化反応に用いる溶剤としてはイソシアネート基に対して反応性のないものが良く、例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン化合物、酢酸エチルのようなエステル化合物、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）のような溶剤を挙げることができる。

[0158] 前記ブロックポリイソシアネート化合物（D）以外のブロックポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

[0159] アミノ樹脂

アミノ樹脂としては、アミノ成分とアルデヒド成分との反応によって得られる部分メチロール化アミノ樹脂又は完全メチロール化アミノ樹脂を使用することができる。アミノ成分としては、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が挙げられる。アルデヒド成分としては、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、ベンズアルデヒド等が挙げら

れる。

[0160] また、上記メチロール化アミノ樹脂のメチロール基を、適当なアルコールによって、部分的に又は完全にエーテル化したものも使用することができる。エーテル化に用いられるアルコールとしては、例えば、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、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、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。

[0161] 上記アミノ樹脂としては、メラミン樹脂が好ましい。該メラミン樹脂としては、具体的には、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン等のメチロールメラミン；これらのメチロールメラミンのアルキルエーテル化物又は縮合物；メチロールメラミンのアルキルエーテル化物の縮合物等をあげることができる。メチロールメラミンのアルキルエーテル化は、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等のモノアルコールを用いて、公知の方法により行うことができる。

[0162] また、上記メラミン樹脂は、重量平均分子量が600～6000の範囲内であることが好ましく、800～5000の範囲内であることがより好ましく、1000～4000の範囲内であることがさらに好ましい。

[0163] 上記メラミン樹脂としては、市販品を使用することができる。市販されている商品名として、例えば、日本サイテックインダストリーズ社製のサイメル303、サイメル323、サイメル325、サイメル327、サイメル350、サイメル370、サイメル380、サイメル385、サイメル212、サイメル251、サイメル254、マイコート776；モンサント社製のレジミン735、レジミン740、レジミン741、レジミン745、レジミン746、レジミン747；住友化学社製のスミマールM55、スミマールM30W、スミマールM50W；三井化学社製のユーバン20SB、ユー

バン20SE-60、ユーバン28-60等をあげることができる。

[0164] 上記メラミン樹脂は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0165] 塗料組成物

本発明の塗料組成物は、前記被膜形成性樹脂(A)及び艶消し剤(B)を含み、さらに特定の非水重合体分散液(C)及び/又は特定のブロックポリイソシアネート化合物(D)を含有する。本発明の塗料組成物を塗装して得られる塗膜は艶消し性を有する。

[0166] 本明細書で艶消し性を有するとは、形成塗膜をJIS K 5600-4-7:1999に基づいて測定した60°鏡面光沢度の値が60未満であることをいう。

[0167] また、本発明の塗料組成物において、各成分の配合割合(固形分質量)は、貯蔵安定性及び形成される塗膜の艶消し性、艶安定性、耐アルカリ性及び耐衝撃性等の観点から、下記の範囲内であることが好ましい。

[0168] 被膜形成性樹脂(A)、非水重合体分散液(C)、ブロックポリイソシアネート化合物(D)及び必要に応じて使用される架橋剤(E)の固形分の合計量を100質量部として、

被膜形成性樹脂(A)(固形分含量として):50~80質量部、好ましくは60~80質量部、さらに好ましくは60~75質量部、
艶消し剤(B):5~50質量部、好ましくは5~45質量部、さらに好ましくは5~40質量部、

非水重合体分散液(C)(固形分含量として):0~10質量部、好ましくは0.1~8質量部、さらに好ましくは0.1~6質量部、

ブロックポリイソシアネート化合物(D)(固形分含量として):0~50質量部、好ましくは0~45質量部、さらに好ましくは0~40質量部、

架橋剤(E)(固形分含量として):0~50質量部、好ましくは0~45質量部、さらに好ましくは0~40質量部。

ただし、非水重合体分散液(C)及びブロックポリイソシアネート化合物(

D) は同時に両者とも0質量部であることはない。

[0169] また、本発明の塗料組成物は、さらに必要に応じて、有機溶剤、硬化触媒、顔料、顔料分散剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤等の、通常塗料の分野で用いられる塗料用添加剤を含有することができる。

[0170] 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、2-エチルヘキサノ酸鉛等の有機金属触媒；第三級アミン、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等のスルホン酸；これらの酸とアミンとの塩等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0171] 本発明の塗料組成物が、硬化触媒を含有する場合、硬化触媒の配合量は、該塗料組成物中の固形分100質量部を基準として、0.05~10質量部の範囲内であることが好ましく、0.1~5質量部の範囲内であることがより好ましく、0.2~3質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0172] 顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムエロー、酸化クロム、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料、ペリレン顔料等の着色顔料；タルク、クレイ、カオリン、バリタ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、アルミナホワイト等の体質顔料；アルミニウム粉末、雲母粉末、酸化チタンで被覆した雲母粉末等のメタリック顔料等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0173] 本発明の塗料組成物がクリヤ塗料として使用される場合であって、顔料を含有する場合、顔料の配合量は、得られる塗膜の透明性を阻害しない程度の量であることが好ましく、例えば該塗料組成物中の固形分100質量部を基準として、通常0.1~20質量部の範囲内であることが好ましく、0.3

～10質量部の範囲内であることがより好ましく、0.5～5質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0174] また、本発明の塗料組成物が着色塗料として使用される場合であって、顔料を含有する場合、顔料の配合量は、該塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、通常1～200質量部の範囲内であることが好ましく、2～100質量部の範囲内であることがより好ましく、5～50質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0175] 紫外線吸収剤としては、従来から公知のものが使用でき、例えば、ベンゾトリアゾール系吸収剤、トリアジン系吸収剤、サリチル酸誘導体系吸収剤、ベンゾフェノン系吸収剤等の紫外線吸収剤を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0176] 本発明の塗料組成物が、紫外線吸収剤を含有する場合、紫外線吸収剤の配合量は、該塗料組成物中の固形分100質量部を基準として、0.1～10質量部の範囲内であることが好ましく、0.2～5質量部の範囲内であることがより好ましく、0.3～2質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0177] 光安定剤としては、従来から公知のものが使用でき、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。

[0178] 本発明の塗料組成物が、光安定剤を含有する場合、光安定剤の配合量は、該塗料組成物中の固形分100質量部を基準として、0.1～10質量部の範囲内であることが好ましく、0.2～5質量部の範囲内であることがより好ましく、0.3～2質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0179] 本発明の塗料組成物は、一液型塗料であってもよいし、二液型塗料等の多液型塗料であってもよい。本発明の塗料組成物において、前記架橋剤(E)として、ブロック化されていないポリイソシアネート化合物(E1)を使用する場合には、貯蔵安定性の観点から、前記被膜形成性樹脂(A)、艶消し剤(B)、非水重合体分散液(C)及び／又はブロックポリイソシアネート化合物(D)を含有する主剤と、上記ブロック化されていないポリイソシア

ネート化合物（E 1）を含有する架橋剤からなる二液型塗料とし、使用直前に両者を混合して使用することが好ましい。

[0180] 塗装方法

本発明の塗料組成物（以下、「本塗料」と略記することがある）が適用される被塗物としては、特に限定されるものではないが、例えば、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板、ステンレス鋼板、錫メッキ鋼板等の鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板等の金属基材；ポリオレフィン、ポリカーボネート、ABS樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド等のプラスチック基材；等を挙げることができる。またこれらにより形成された自動車、二輪車、コンテナ等の各種車両の車体又はその部品であってもよい。

[0181] また、被塗物としては、上記金属基材又は車体の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等の表面処理が施されたものでもよい。更に、被塗物としては、上記金属基材又は車体等に、各種電着塗料等の下塗り塗膜が形成されたものであってもよく、該下塗り塗膜及び中塗り塗膜が形成されたものでもよく、下塗り塗膜、中塗り塗膜及びベースコート塗膜が形成されたものでもよく、下塗り塗膜、中塗り塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜が形成されたものでもよい。

[0182] また被塗物がプラスチック基材の場合、該プラスチック基材には、必要に応じて適宜、脱脂処理及び／又は表面処理がなされてもよい。さらに、プラスチック基材面に下塗り塗膜を形成させた後、本発明の塗料組成物を塗装してもよい。

[0183] 本塗料の塗装方法としては、特に限定されるものではなく、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が挙げられ、これらの方法によりウエット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法では、必要に応じて、静電印加してもよい。これらのうちでは、エアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。本塗料の塗布量は、通常、硬化膜厚として、10～50 μm 程度となる量とするのが好ましい。

[0184] 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う場合には、本塗料の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、通常、フォードカップNo. 4粘度計において、20℃で15～60秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

[0185] 被塗物に本塗料を塗装してなるウエット塗膜の硬化は、加熱することにより行われ、加熱は公知の加熱手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を使用することができる。加熱温度は、特に制限されるものではなく、例えば60～200℃、好ましくは90～150℃の範囲内にあるのが好適である。加熱時間は、特に制限されるものではなく、例えば、10～60分間、好ましくは15～30分間の範囲内であるのが好適である。

[0186] 本塗料は、貯蔵安定性に優れ、艶安定性、耐アルカリ性及び耐衝撃性に優れた艶消し塗膜を得ることができることから、上塗りトップクリヤコート塗料として好適に用いることができる。本塗料は、自動車用塗料として特に好適に用いることができる。

[0187] 複層塗膜形成方法

本塗料が上塗りトップクリヤコート塗料として塗装される複層塗膜形成方法としては、被塗物に順次、少なくとも1層の着色ベースコート塗料及び少なくとも1層のクリヤコート塗料を塗装することにより複層塗膜を形成する方法であって、最上層のクリヤコート塗料として本発明の塗料組成物を塗装することを含む複層塗膜形成方法を挙げることができる。

[0188] 具体的には、例えば、電着塗装及び／又は中塗り塗装が施された被塗物上に、ベースコート塗料を塗装し、該塗膜を硬化させることなく、必要に応じてベースコート塗料中の溶媒の揮散を促進させるために、例えば、40～90℃で3～30分間程度のプレヒートを行い、この未硬化のベースコート塗膜上にクリヤコート塗料として本塗料の塗装を行った後、ベースコートとクリヤコートとを一緒に硬化させる、2コート1ベーク方式の複層塗膜形成方法を挙げることができる。

- [0189] また、本塗料を3コート2ベーク方式又は3コート1ベーク方式の上塗り塗装におけるトップクリアコート塗料としても好適に使用することができる。
- [0190] 上記で用いられるベースコート塗料としては、従来から公知の通常の熱硬化型ベースコート塗料を使用することができ、具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂系等の基体樹脂にアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物等の架橋剤を基体樹脂が含有する反応性官能基と適宜組み合わせる塗料を使用することができる。
- [0191] また、ベースコート塗料としては、例えば、水性塗料、有機溶剤系塗料、粉体塗料等を用いることができる。なかでも、環境負荷低減の観点から、水性塗料が好ましい。
- [0192] 複層塗膜形成方法において、クリアコートを2層以上塗装する場合、最上層以外のクリアコート塗料としては、従来から公知の通常の熱硬化型クリアコート塗料を使用することができる。

実施例

- [0193] 以下、製造例、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。但し、本発明は、これらにより限定されるものではない。各例において、「部」及び「%」は、特記しない限り、質量基準による。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づくものである。さらにまた、表中の配合量は固形分質量である。

[0194] 被膜形成性樹脂(A)の製造

製造例1

攪拌装置、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにエトキシエチルプロピオネート31部を仕込み、窒素ガス通気下で120℃に昇温した。120℃に達した後、窒素ガスの通気を止め、下記に示すモノマーと重合開始剤とからなる組成配合のモノマー混合物を4時間かけて滴下した。

スチレン	15部、
メチルメタクリレート	10部、
イソボルニルアクリレート	11.5部、
2-エチルヘキシルアクリレート	20部、
2-ヒドロキシエチルアクリレート	32.5部
アクリル酸	1部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	6部

次いで、120℃で窒素ガスを通気しながら1時間熟成させた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部及びエトキシエチルプロピオネート5部の混合物を1時間かけて滴下し、その後、約120℃において1時間熟成させ、エトキシエチルプロピオネート27.5部で希釈することにより、固形分60%の水酸基含有アクリル樹脂である被膜形成性樹脂(A-1)溶液を得た。得られた被膜形成性樹脂の固形分に基づく水酸基価は140 mg KOH/g、重量平均分子量は約8,000、ガラス転移温度は42℃であった。

[0195] 製造例2

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却機及び水分離機を備えた反応容器に、トリメチロールプロパン(分子量134)20.1g、ネオペンチルグリコール(分子量104)83.2g、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物(分子量154)69.3g及びアジピン酸(分子量146)65.7gを仕込み、160℃から230℃まで昇温させた後、縮合水を水分離機により除去させながら230℃で保持し、酸価が1 mg KOH/gとなるまで反応させた後、120℃まで冷却し、エトキシエチルプロピオネートで希釈することにより固形分60%の水酸基含有ポリエステル樹脂である被膜形成性樹脂(A-2)溶液を得た。得られた被膜形成性樹脂の固形分に基づく水酸基価は90 mg KOH/g、重量平均分子量は約4400であった。

[0196] 高分子分散安定剤(C1)の製造

製造例 3

反応容器中でキシレン100部を130℃に加熱し、2-エチルヘキシルメタクリレート50部、n-ブチルメタクリレート33部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15部、メタクリル酸2部、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル2部の混合物を3時間かけて均一速度で滴下し、さらに2時間熟成した。得られたアクリル樹脂は固形分50%、数平均分子量7000であった。

次いで、上記で得られたアクリル樹脂202部に、グリシジルメタクリレート1部、4-t-ブチルピロカテコール0.02部、ジメチルアミノエタノール0.1部を加えて130℃で5時間攪拌し、固形分50%の高分子分散安定剤(C1-1)溶液を得た。得られた高分子分散安定剤(C1-1)は1分子当たり平均約1.0個の重合性不飽和基を有していた。

[0197] 製造例 4

1,2-ヒドロキシステアリン酸をトルエン還流下でメタンスルホン酸を触媒として脱水縮合して、樹脂酸価30mg KOH/gまで縮合を行なった。得られた数平均分子量約1,800の自己縮合ポリエステル樹脂の末端カルボキシル基にジメチルアミノエタノールを触媒として用いてグリシジルメタクリレートを付加して重合性不飽和基を導入し、固形分70%の高分子分散安定剤(C1-2)溶液を得た。得られた高分子分散安定剤(C1-2)は1分子当たり平均約1.0個の重合性不飽和基を有していた。

[0198] 製造例 5

フラスコ中に酢酸ブチル174部を入れて加熱還流させ、70%の高分子分散安定剤(C1-2)溶液297.0部、メチルメタクリレート195.9部、グリシジルメタクリレート18.5部、キシレン163.0部、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.6部の混合物を3時間かけて均一速度で滴下し、さらに2時間熟成した。

次いで、p-t-ブチルカテコール0.05部、メタクリル酸3.8部、及びジメチルアミノエタノール0.5部の混合物をフラスコ中に加えて樹脂酸

価が0.5 mg KOH/gになるまで140°Cで約5時間反応を続け、固形分50%の高分子分散安定剤(C1-3)溶液を得た。得られた高分子分散安定剤(C1-3)は、ポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)による第一のセグメントと、メチルメタクリレート及びグリシジルメタクリレートの共重合体による第二のセグメントとを有するグラフトポリマーであって、1分子中、平均約4個の重合性不飽和基を有していた。

[0199] 製造例6

攪拌機、温度計、精留器、還流器等を備えた通常のポリエステル樹脂製造用反応槽に、下記の反応成分混合物を入れ、一般的な脱水・縮合反応を行い、酸価4 mg KOH/gまで縮合した。

トリメチロールプロパン 46.5部

ヘキサヒドロフタル酸 23.6部

イソフタル酸 25.5部

ヤシ油脂肪酸 35.8部

かくして縮合させた得た樹脂溶液に、イソシアネートエチルメタクリレートを1.2部加え、イソシアネート価が0.5以下になるまで付加反応せしめて、高分子分散安定剤(C1-4)溶液を得た。このものの数平均分子量は15000、水酸基価114、油長30%、酸価4 mg KOH/g、固形分含有率60%であった。

[0200] 非水重合体分散液(C)の製造

製造例7

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにn-ヘプタン150部、及びキシレン150部、を仕込んで窒素を吹き込みながら100°Cまで昇温させた。固形分50%の高分子分散安定剤(C1-1)溶液100部、及びその他の分散安定剤(C1-3)溶液50部、メチルメタクリレート75部、アクリロニトリル18部、2-ヒドロキシエチルアクリレート70部、グリシジルメタクリレート7部、メタクリル酸5部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5部を5時間かけて滴下し、更に2

時間熟成することにより、非水ディスパーション樹脂（C-1）溶液を得た。得られた非水ディスパーション樹脂（C-1）は、固形分40%、平均粒子径146nmであった。

[0201] 製造例8

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにn-ヘプタン162部、及びキシレン163部を仕込んで窒素を吹き込みながら100℃まで昇温させた。固形分50%の高分子分散安定剤（C1-3）溶液100部、メチルメタクリレート86部、アクリロニトリル20部、2-ヒドロキシエチルアクリレート80部、グリシジルメタクリレート8部、メタクリル酸6部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2部を5時間かけて滴下し、更に2時間熟成することにより、非水ディスパーション樹脂（C-2）溶液を得た。得られた非水ディスパーション樹脂（C-2）は、固形分40%、平均粒子径330nmであった。

[0202] 製造例9

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにn-ヘプタン150部、及びキシレン150部を仕込んで窒素を吹き込みながら100℃まで昇温させた。固形分50%の高分子分散安定剤（C1-1）溶液150部、メチルメタクリレート75部、アクリロニトリル18部、2-ヒドロキシエチルアクリレート70部、グリシジルメタクリレート7部、メタクリル酸5部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5部を5時間かけて滴下し、更に2時間熟成することにより、非水ディスパーション樹脂（C-3）溶液を得た。得られた非水ディスパーション樹脂（C-3）は、固形分40%、平均粒子径157nmであった。

[0203] 製造例10

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにn-ヘプタン162部、及びキシレン163部を仕込んで窒素を吹き込みながら100℃まで昇温させた。固形分60%の高分子分散安定剤（C1-4）溶液125部、メチルメタクリレート75部、アクリロニトリル18部、

2-ヒドロキシエチルアクリレート70部、グリシジルメタクリレート7部、メタクリル酸6部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル2部を5時間かけて滴下し、更に2時間熟成することにより、非水ディスパージョン樹脂(C-4)溶液を得た。得られた非水ディスパージョン樹脂(C-4)は、固形分40%、平均粒子径400nmであった。

[0204] ブロックポリイソシアネート化合物(D)の製造

製造例11

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ等を備え付けた2Lフラスコに、「スミジュールN-3300」(住友バイエルウレタン社製、イソシアヌレート構造含有ポリイソシアネート、数平均分子量約600、イソシアネート含量21.6%)605g、マロン酸ジエチル413g、酢酸エチル181gを配合し、窒素気流下でナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液を7.0g加え、60℃で12時間保温した。その後、NCO価を測定したところ、イソシアネート含有量は0.2%であった。これに酢酸エチル99gを加え、樹脂溶液を得た。該樹脂溶液のSP値は10.8であり、(樹脂の数平均分子量は約3,000であった)。

[0205] 次に、温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ、除去溶媒簡易トラップ等を備え付けた2Lフラスコに、上記で得た樹脂溶液505g及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル450gを入れ、90℃に昇温した。これを減圧条件下で、系の温度を80~90℃に保ちながら2時間かけて溶剤を留出・除去し、イソシアネート基の一部がマロン酸ジ(1-メチル-2-プロポキシエチル)でブロックされたブロックポリイソシアネート化合物(D-1)溶液642gを得た。

[0206] 除去溶媒簡易トラップには、エタノールが42g含まれていた。ブロックポリイソシアネート化合物(D-1)のSP値は10.1であり、和平均分子量は約3,500であった。ブロックポリイソシアネート化合物(D-1)は、架橋反応によってプロピレングリコールモノプロピルエーテルを含むアルコール混合物が脱離する。

[0207] 製造例 1 2

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ等を備え付けた 2 L フラスコに、「スミジュール N-3300」（住友バイエルウレタン社製、イソシアヌレート構造含有ポリイソシアネート、数平均分子量約 600、イソシアネート含量 21.6%）605 g、マロン酸ジエチル 413 g、酢酸エチル 181 g を配合し、窒素気流下でナトリウムメトキシドの 28%メタノール溶液を 7.0 g 加え、60℃で 12 時間保温した。その後、NCO 価を測定したところ、イソシアネート含有量は 0.2%であった。これに酢酸エチル 99 g を加え、樹脂溶液を得た。樹脂の数平均分子量は約 3,000 であった。

[0208] 次に、温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ、除去溶媒簡易トラップ等を備え付けた 2 L フラスコに、上記で得た樹脂溶液 505 g 及び 1-プロパノール 310 g を入れ、90℃に昇温した。これを減圧条件下で、系の温度を 80~90℃に保ちながら 2 時間かけて溶剤を留出・除去し、イソシアネート基の一部がマロン酸ジプロピルでブロックされたブロックポリイソシアネート化合物 (D-2) 溶液 560 g を得た。除去溶媒簡易トラップには、エタノールが 43 g 含まれていた。樹脂の数平均分子量は約 3,100 であった。ブロックポリイソシアネート化合物 (D-2) は、架橋反応によって n-プロパノールを含むアルコールが脱離する。

[0209] 製造例 1 3

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ等を備え付けた 2 L フラスコに、「スミジュール N-3300」（住友バイエルウレタン社製、イソシアヌレート構造含有ポリイソシアネート、数平均分子量約 600、イソシアネート含量 21.6%）605 g、マロン酸ジエチル 413 g、酢酸エチル 181 g を配合し、窒素気流下でナトリウムメトキシドの 28%メタノール溶液を 7.0 g 加え、60℃で 12 時間保温した。その後、NCO 価を測定したところ、イソシアネート含有量は 0.2%であった。これに酢酸エチル 99 g を加え、樹脂溶液を得た。樹脂の数平均分子量は約 3,

000であった。

[0210] 次に、温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ、除去溶媒簡易トラップ等を備え付けた2 Lフラスコに、上記で得た樹脂溶液505 g及びイソデカノール395 gを入れ、90℃に昇温した。これを減圧条件下で、系の温度を80～90℃に保ちながら2時間かけて溶剤を留出・除去し、イソシアネート基の一部がマロン酸ジイソデシルでブロックされたブロックポリイソシアネート化合物(D-3)溶液690 gを得た。除去溶媒簡易トラップには、エタノールが41 g含まれていた。樹脂の数平均分子量は約3,800であった。ブロックポリイソシアネート化合物(D-3)は、架橋反応によってイソデカノールを含むアルコールが脱離する。

[0211] 製造例14

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ等を備え付けた2 Lフラスコに、「スミジュールN-3300」(住友バイエルウレタン社製、イソシアヌレート構造含有ポリイソシアネート、数平均分子量約600、イソシアネート含量21.6%)605 g及びジプロピレングリコール337 gを配合し、100℃に昇温した。その後、90～100℃で攪拌しながら、3,5-ジメチルピラゾール308 gを少しずつ加え、さらに100℃で12時間保温し、イソシアネート基の一部がジメチルピラゾールでブロックされたブロックポリイソシアネート化合物(D-4)溶液を得た。NCO価を測定したところ、イソシアネート含有量は0.1%であった。樹脂の数平均分子量は約1,100であった。

[0212] 製造例15

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ等を備え付けた2 Lフラスコに、「スミジュールN-3300」(住友バイエルウレタン社製、イソシアヌレート構造含有ポリイソシアネート、数平均分子量約600、イソシアネート含量21.6%)605 g、マロン酸ジエチル413 g、及びテトラヒドロフラン370 gを配合し、窒素気流下でナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液を7.0 g加え、60℃で12時間保温し、

イソシアネート基がマロン酸ジエチルでブロックされたブロックポリイソシアネート化合物（D-5）溶液を得た。NCO価を測定したところ、イソシアネート含有量は0.2%であった。樹脂の数平均分子量は約3,000であった。

[0213] 製造例16

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ等を備え付けた2Lフラスコに、「スミジュールN-3300」（住友バイエルウレタン社製、イソシアヌレート構造含有ポリイソシアネート、数平均分子量約600、イソシアネート含量21.6%）605g、マロン酸ジエチル413g、及び酢酸エチル181gを配合し、窒素気流下でナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液を7.0g加え、60℃で12時間保温した。その後、NCO価を測定したところ、イソシアネート含有量は0.2%であった。これに酢酸エチル99gを加え、樹脂溶液を得た。樹脂の数平均分子量は約3,000であった。

[0214] 次に、温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下ポンプ、除去溶媒簡易トラップ等を備え付けた2Lフラスコに、上記で得た樹脂溶液505g及びイソトリデカノール500gを入れ、90℃に昇温した。これを減圧条件下で、系の温度を80～90℃に保ちながら溶剤を留出・除去しようとしたが、イソトリデカノールが高沸点のためか十分に溶剤を留出・除去することができず、製造を中止した。そのため、その後の塗料化、各種性能評価ができなかった。

[0215] 艶消し剤の性状

評価手順

市販の艶消し剤（B-1）～（B-6）の平均粒子径、吸油量及び表面処理特性を以下の手順で評価し、結果を第1表にまとめた。

[0216] 平均粒子径：レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「マイクロトラックNT3300」（商品名、日機装社製）を使用してD50値を測定した。その際、前処理としてシリカ粒子をアセトン及びイソプロピルアルコールの混

合溶剤に加えて1分間超音波をかけることによって分散し、艶消し剤濃度を装置に設定された所定の透過率範囲となる濃度に調整した。

[0217] 吸油量：J I S K 5 1 0 1 - 1 3 - 2 : 2 0 0 4 に準じて測定した。

[0218] 表面処理特性：試験管に5 mLの水を入れ、そこに0.3 gの無機微粒子を静かに入れて静置し、12時間経過後に水面に浮いている無機微粒子の割合を評価した。

[0219] [表1]

第1表

艶消し剤(B)名	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	
市販品名	サイリシア 436	サイロホービッ ク200	ACEMATT OK-412	サイロホービッ ク702	ACEMATT 3300	サイリシア 430	
平均粒子径 [μm]	4	4	6	4	10	4	
吸油量 [mL/100g]	180	200	260	101	300	230	
表面 処理	水面に浮いて いる無機粒子 の割合 [%]	67	100	20	100	90	0

[0220] 塗料組成物の製造

実施例及び比較例

第2表に示す配合組成となるように各成分を均一に混合した。次いで、得られた混合物に希釈溶剤を添加し、20℃におけるフォードカップNo. 4による粘度が25秒である塗料組成物を得た。

[0221] 尚、第2表は固形分表示であり、第1表中における(B-1)～(B-6)、(E-1)は下記の通りである。

(B-1)「サイリシア436」：商品名、富士シリシア社製、有機化合物で表面処理されたシリカ粒子

(B-2)「サイロホービック200」：商品名、富士シリシア社製、有機珪素化合物で疎水表面処理されたシリカ粒子

(B-3)「ACEMATT OK-412」：商品名、エボニックインダストリーズ社製、有機化合物で表面処理されたシリカ粒子

(B-4)「サイロホービック702」：商品名、富士シリシア社製、有機珪素化合物で疎水表面処理されたシリカ粒子

(B-5)「ACEMATT 3300」：商品名、エボニックインダスト

リーズ社製、有機珪素化合物で疎水表面処理されたシリカ粒子

(B-6) 「サイリシア430」：商品名、富士シリシア社製、無処理シリカ

(E-1) スミジュールN3300：商品名、住友バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体、固形分100%、イソシアネート基含有率21.8%

[0222] [表2]

第2表

塗料組成物名		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
皮膜形成性樹脂(A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	量	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
艶消し剤(B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-1	B-1
	量	20	20	20	20	20	20	20	35	20	30	20	20
非水重合体分散液(C)	種類	C-1	C-1	C-1		C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3
	量	2	2	2		2	4	2	4	2	1	2	2
ブロックポリイソシアネート(D)	種類	D-1	D-1		D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	量	30	40		30	30	30	30	30	30	30	30	30
ポリイソシアネート化合物(E)	種類	E-1		E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
	量	10		40	10	10	10	10	10	10	10	10	10
塗膜形成方法		3wet	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
被塗物		鋼板	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
60° グロス値	膜厚20 μm	22	19	40	32	35	26	14	53	1	47	28	28
	膜厚40 μm	24	20	43	36	37	27	16	54	1	49	28	30
艶安定性	膜厚変動によるグロス差	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	艶ムラ	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
耐アルカリ性		A	S	S	S	S	S	A	S	S	A	S	S
貯蔵安定性		A	S	S	S	S	S	A	S	S	A	S	S
耐衝撃性		S	A	S	S	S	S	S	S	S	A	S	S

[0223] [表3]

第2表(続き)

塗料組成物名		実施例								比較例			
		13	14	15	16	17	18	19	1	2	3	4	
皮膜形成性樹脂(A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	量	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
艶消し剤(B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1		B-1	B-1	B-1	B-1
	量	20	20	20	15	50	20	20		20	20	20	20
非水重合体分散液(C)	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-4	C-1	C-1
	量	2	2	2	6	2	2	2	2			2	
ブロックポリイソシアネート(D)	種類	D-2	D-3	D-4	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-5
	量	30	30	30	30	30	30	30	30	30			30
ポリイソシアネート化合物(E)	種類	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
	量	10	10	10	10	10	10	10	10	10	40	40	10
塗膜形成方法		←	←	←	←	←	1コートリット	3wet	←	←	←	←	←
被塗物		←	←	←	←	←	←	プラスチック	鋼板	←	←	←	←
60° グロス値	膜厚20 μm	57	20	54	50	0	25	15	86	63	60	65	65
	膜厚40 μm	58	21	57	52	0	28	16	84	80	75	68	68
艶安定性	膜厚変動によるグロス差	S	S	S	S	S	S	S	S	B	B	S	S
	艶ムラ	S	S	S	S	S	S	S	S	B	B	S	S
耐アルカリ性		S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
貯蔵安定性		S	S	S	S	A	S	S	S	S	S	S	S
耐衝撃性		S	S	S	S	A	S	S	S	S	S	S	S

[0224] 試験板の作成

実施例 1～17、比較例 1～4

10 cm×15 cmのサイズであり、かつリン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8 mmのダル鋼板上に、「エレクロンGT-10」（関西ペイント社製、商品名、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料）を硬化膜厚が20 μmになるように電着塗装し、170℃で30分間加熱して硬化させ、その上に「TP-65-2」（関西ペイント社製、商品名、ポリエステル・メラミン樹脂系自動車中塗り塗料）を硬化膜厚35 μmとなるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間加熱硬化させた。該塗膜上に「WBC-713T No. 202」（関西ペイント社製、アクリル・メラミン樹脂系自動車水性上塗ベースコート塗料、黒塗色）を膜厚15 μmとなるように塗装し、室温で5分間放置してから、80℃で10分間プレヒートを行った後、未硬化の該塗膜上に第2表の塗料組成物（1）～（17）及び（20）～（23）を硬化膜厚が20 μm及び40 μmとなるように塗装し、室温で10分間放置してから、140℃で20分間加熱してこの両塗膜を一緒に硬化させることにより試験板を得た。得られた塗膜の性能試験結果を併せて第2表に示す。

[0225] 実施例 18

リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8 mmのダル鋼板上に、「エレクロンGT-10」（関西ペイント社製、商品名、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料）を硬化膜厚が20 μmになるように電着塗装し、170℃で30分間加熱して硬化させ、その上に第2表の塗料組成物（18）を硬化膜厚が20 μm及び40 μmとなるように塗装し、室温で10分間放置してから、140℃で20分間加熱して試験板を得た。得られた塗膜の性能試験結果を併せて第2表に示す。

[0226] 実施例 19

ABS板（黒色、脱脂処理済み）に、プライマー「ソフレックス1000」（商品名：関西ペイント社製、ポリオレフィン含有導電性有機溶剤型塗料）を乾燥膜厚で15 μmになるようにエアスプレー塗装を行ない、80℃で

3分間プレヒートを行なった。さらにその上に「WBC-713T No. 202」を膜厚15 μ mとなるように塗装し、室温で5分間放置してから、80 $^{\circ}$ Cで10分間プレヒートを行った。その上に、塗料組成物(19)を硬化膜厚が20 μ m及び40 μ mになるようにエアスプレー塗装を行ない、80 $^{\circ}$ Cで30分間加熱し硬化させて試験塗板を得た。得られた塗膜の性能試験結果を併せて第2表に示す。

[0227] 性能試験方法

艶安定性（膜厚変動によるグロス差）：

JIS K 5600-4-7：1999に基づいて測定した60 $^{\circ}$ 鏡面光沢度の値が60未満のものを艶消し塗膜と定義し、膜厚20 μ mで塗装したときの60 $^{\circ}$ 鏡面光沢度の値と、膜厚40 μ mで塗装したときの60 $^{\circ}$ 鏡面光沢度の値との差により評価した。下記の基準で評価した。S及びAが合格である。

S：差が5未満、

A：差が5以上10未満、

B：差が10以上。

[0228] 尚、同じ量のシリカ添加で比較した場合、60 $^{\circ}$ Cグロス値自体も小さい方が好ましい。尚、比較例1、4は、前記で定義した「艶消し性を有する」塗膜に該当しない。

[0229] 艶安定性（板内の艶ムラ）：

上記で得られた試験板表面の任意の7点における60 $^{\circ}$ 鏡面光沢度を測定し、最大値と最小値の差により評価した。下記の基準で評価した。S及びAが合格である。

S：差が5未満、

A：差が5以上10未満、

B：差が10以上。

[0230] 耐アルカリ性：

試験板の塗膜表面に1%水酸化ナトリウム水溶液を0.5mL滴下して、

温度 20℃、相対湿度 65% の雰囲気下に 24 時間放置した後に、塗面をガーゼで拭き取り、外観を目視により、下記の基準で評価した。S 及び A が合格である。

S : 塗膜表面の異常が全くない、

A : 塗膜表面の変色（白化）が認められる、

B : 塗膜表面の変色（白化）が著しい。

[0231] 貯蔵安定性 :

第 1 表に記載した配合組成の混合物を、「スワゾール # 1000」（注 4）を用いて、粘度 25 秒 / フォードカップ # 4 / 20℃ となるように希釈した塗料組成物を 50℃ 雰囲気下で 72 時間静置した。その後、20℃ に戻し、塗料の状態を目視にて観察し、次の基準で評価した。

S : 沈降物の発生が認められない、

A : 沈降物が発生しているが、10 分程度攪拌すれば貯蔵前の状態に戻る、

B : 沈降物が発生し、10 分以上攪拌しても沈降物が消えない。

[0232] 耐衝撃性 :

各複層被膜を、温度 20℃ ± 1、湿度 75 ± 2% の恒温恒湿室に 24 時間置いた後、JIS K 5600-5-3 (1999) に規定されるデュポン衝撃試験器に規定の大きさの受台と撃心を取り付け、試験板の塗面を上向きにして、その間に挟み、次に 500g の重さのおもりを撃心（1 / 2 インチ）の上に落とし、衝撃による塗膜（おもて面）にワレ、ハガレが発生する落下高さ（cm）を測定した。

S : 50 cm 以上、

A : 45 cm 以上 50 cm 未満、

B : 45 cm 未満。

[0233] 試験板の作成（2）

実施例 20 ~ 21、比較例 5 ~ 6

10 cm × 15 cm のサイズであり、かつリン酸亜鉛化成処理を施した厚さ 0.8 mm のガル鋼板上に、「エレクロン GT-10」（関西ペイント社

製、商品名、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料)を硬化膜厚が20 μm になるように電着塗装し、170°Cで30分間加熱して硬化させ、その上に「TP-65-2」(関西ペイント社製、商品名、ポリエステル・メラミン樹脂系自動車中塗り塗料)を硬化膜厚35 μm となるようにエアスプレー塗装し、140°Cで30分間加熱硬化させた。該塗膜上に「WBC-713T No. 202」(関西ペイント社製、アクリル・メラミン樹脂系自動車用水性上塗ベースコート塗料、黒塗色)を膜厚15 μm となるように塗装し、室温で5分間放置してから、80°Cで10分間プレヒートを行った後、未硬化の該塗膜上に第3表の塗料組成物(1)、(3)、(21)、(22)を被塗物に付着してから1分後の塗着固形分として52%、62%、72%となるように塗装し、室温で10分間放置してから、140°Cで20分間加熱してこの両塗膜を硬化させることにより試験板を得た。塗着固形分の調節は、シンナー(酢酸ブチル、エチル-3-エトキシプロピオネート)の混合割合で行った。得られた塗膜の性能試験結果を併せて第3表に示す。

[0234] ここで、第3表の塗料組成物が被塗物に付着してから1分後の塗着固形分は、以下のようにして測定したものである。

[0235] 第3表の塗料組成物を、縦45 cm×横30 cm×厚さ0.8 mmのブリキ板に、回転霧化型のベル型塗装機「ABBカートリッジベル塗装機」(商品名、ABB社製)で、乾燥膜厚が40 μm となるように、ベル直径70 mm、ベル回転数25000 rpm、シェーピングエア圧は2.0 kg/cm²、吐出量は250 cc/分、電圧は-75 kV、被塗物とメタベルとの距離は30 cmの条件下で1回塗装し、第3表の塗料組成物がブリキ板に塗着して1分経過後の膜の一部をへら等で掻きとって採取し、110°Cで1時間乾燥した後の塗着固形分を測定して得られる。より正確には、塗料1±0.1 gを110°Cで1時間乾燥した後の加熱残量を測定し、この加熱残量を元の塗料重量(1±0.1 gの範囲の値)で除して得ることができる。

[0236] 艶安定性(塗着固形分変動によるグロス差) :

JIS K 5600-4-7:1999に基づいて測定した60°鏡面

光沢度の値が60未満のものを艶消し塗膜と定義し、塗着固形分を52%となるように塗装したときの60°鏡面光沢度の値と、

72%となるように塗装したときの60°鏡面光沢度の値との差により評価した。下記の基準で評価した。S及びAが合格である。

S：差が5未満、

A：差が5以上10未満、

B：差が10以上。

[0237] [表4]

第3表

		実施例		比較例	
		20	21	5	6
塗料組成物名		(1)	(3)	(21)	(22)
皮膜形成性樹脂(A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-1
	量	60	60	60	60
艶消し剤(B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1
	量	20	20	20	20
非水重合体分散液(C)	種類	C-1	C-1	C-1	C-4
	量	2	2		2
ブロックポリイソシアネート(D)	種類	D-1		D-1	D-1
	量	30			
ポリイソシアネート化合物(E)	種類	E-1	E-1	E-1	E-1
	量	10	40	40	40
塗膜形成方法		3wet	←	←	←
被塗物		鋼板	←	←	←
60° グロス値	塗着固形分 52%	24	42	75	62
	塗着固形分 62%	24	43	80	75
	塗着固形分 72%	25	49	82	78
艶安定性	塗着固形分変動によるグロス差	S	A	B	B

請求の範囲

- [請求項1] 被膜形成性樹脂（A）及び艶消し剤（B）を含み、さらに皮成分と芯成分とからなる非水重合体分散液（C）及び／又はブロックポリイソシアネート化合物（D）を含む塗料組成物であって、
- 非水重合体分散液（C）が、アクリル重合体及び／又はアルキル鎖の炭素数が10～25であるヒドロキシアルキル基を有する脂肪酸の自己縮合物を含有しかつ重合性不飽和基を1分子当たり平均して1個以上有するマクロモノマーを皮成分の少なくとも一部として含有する非水重合体分散液であり、
- ブロックポリイソシアネート化合物（D）が、架橋反応において脱離する化合物が炭素数3～12の1官能アルコールである活性メチレン系ブロックポリイソシアネート化合物であることを特徴とする塗料組成物。
- [請求項2] 上記艶消し剤（B）が、有機処理シリカ粒子である請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項3] 上記艶消し剤（B）が、疎水表面処理シリカ粒子である請求項2に記載の塗料組成物。
- [請求項4] 上記艶消し剤（B）の平均粒子径が1～10 μ mであり、かつ吸油量の100～400mL／100gである請求項1ないし3のいずれか1項に記載の塗料組成物。
- [請求項5] さらに架橋剤（E）を含有する請求項1ないし4のいずれか1項に記載の塗料組成物。
- [請求項6] 架橋剤（E）がポリイソシアネート化合物（E1）を含有する請求項5に記載の塗料組成物。
- [請求項7] 被塗物に、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の塗料組成物を塗装する工程を含む、塗装方法。
- [請求項8] 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の塗料組成物を硬化した塗膜を有する塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/071710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D201/00(2006.01)i, B05D5/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D155/00(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D1/00-C09D201/10, B05D1/00-B05D7/26, B32B1/00-B32B43/00

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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 Y	WO 2012/063756 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 May 2012 (18.05.2012), 0081 to 0084, 0113 to 0141, 0190, 0193, 0250; examples; claims (Family: none)	1-8 1-8
X Y	JP 5-117548 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 14 May 1993 (14.05.1993), claims; 0010, 0014 to 0017; examples (Family: none)	1, 5-8 1-8
X Y	JP 4-261473 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 September 1992 (17.09.1992), claims; 0017, 0018, 0025; examples & US 5374665 A columns 4 to 6; examples; columns 10 to 12	1, 7, 8 1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 October 2015 (22.10.15)	Date of mailing of the international search report 02 November 2015 (02.11.15)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071710

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-295839 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 12 November 1996 (12.11.1996), claims; 0010, 0017, 0041, 0060, 0063, 0074 (Family: none)	1, 5, 7, 8 1-8
X Y	JP 6-41496 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 15 February 1994 (15.02.1994), claims; 0042 to 0045, 0074 (Family: none)	1, 5, 7, 8 1-8
X Y	JP 2007-501297 A (BASF Coatings AG.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims; 0113, 0115, 0116 & WO 2005/016985 A1 & US 2008/0041274 A1 0174, 0178, 0193, 0194; claims & EP 1648951 A1 & CN 1839168 A & KR 2006066082 A & DE 10335491 A1 & MX 2006001310 A	1, 7, 8 1-8
Y	JP 55-25401 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 23 February 1980 (23.02.1980), claims; page 4, upper left column to page 4, lower right column; page 5, lower left column (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-226411 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 21 August 2001 (21.08.2001), claims; 0013 to 0017, 0044, 0047, 0050 (Family: none)	1-8
Y	JP 2004-256582 A (Nippon Steel Corp.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims; 0045, 0048, 0051 (Family: none)	1-8
Y	JP 2004-535474 A (Bayer AG.), 25 November 2004 (25.11.2004), claims; 0003, 0014, 0015, 0020, 0023; examples 9, 10 & WO 2002/048230 A1 & US 2002/0151671 A1 0003, 0016, 0027, 0030; examples 9, 10 & EP 1355967 A1 & CN 1531560 A & AU 200227977 A & CA 2431395 C & DE 10062411 A1 & ES 2335972 T3 & MX 2003005350 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, B05D5/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D155/00(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D1/00～C09D201/10, B05D1/00～B05D7/26, B32B1/00～B32B43/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 Y	WO 2012/063756 A1 （関西ペイント株式会社） 2012.05.18, 0081-0084, 0113-0141, 0190, 0193, 0250, 実施例, 請求の範囲, （ファミリーなし）	1～8 1～8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 22.10.2015	国際調査報告の発送日 02.11.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 安藤達也 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 9285

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 5-117548 A (関西ペイント株式会社) 1993.05.14, 特許請求の範囲, 0010, 0014-0017, 実施例, (ファミリーなし)	1, 5~8 1~8
X Y	JP 4-261473 A (関西ペイント株式会社) 1992.09.17, 特許請求の範囲, 0017, 0018, 0025, 実施例, &US 5374665 A, 第4欄-第6欄, Examples, 第10欄-第12欄,	1, 7, 8 1~8
X Y	JP 8-295839 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1996.11.12, 特許請求の範囲, 0010, 0017, 0041, 0060, 0063, 0074, (ファミリーなし)	1, 5, 7, 8 1~8
X Y	JP 6-41496 A (関西ペイント株式会社) 1994.02.15, 特許請求の範囲, 0042-0045, 0074, (ファミリーなし)	1, 5, 7, 8 1~8
X Y	JP 2007-501297 A (ビーエーエスエフ コーティングス アクチェンゲゼルシャフト) 2007.01.25, 特許請求の範囲, 0113, 0115, 0116, &WO 2005/016985 A1 &US 2008/0041274 A1, 0174, 0178, 0193, 0194, claims, &EP 1648951 A1 &CN 1839168 A &KR 2006066082 A &DE 10335491 A1 &MX 2006001310 A	1, 7, 8 1~8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 55-25401 A (関西ペイント株式会社) 1980.02.23, 特許請求の範囲, P.4左上欄-P.4右下欄, P.5左下欄, (ファミリーなし)	1~8
Y	J P 2001-226411 A (関西ペイント株式会社) 2001.08.21, 特許請求の範囲, 0013-0017, 0044, 0047, 0050, (ファミリーなし)	1~8
Y	J P 2004-256582 A (新日本製鐵株式会社) 2004.09.16, 特許請求の範囲, 0045, 0048, 0051, (ファミリーなし)	1~8
Y	J P 2004-535474 A (バイエル アクチェンゲゼルシャフト) 2004.11.25, 特許請求の範囲, 0003, 0014, 0015, 0020, 0023, 実施例 9, 実施例 10, &WO 2002/048230 A1 &US 2002/0151671 A1, 0003, 0016, 0027, 0030, Example 9, Example 10, &EP 1355967 A1 &CN 1531560 A &AU 200227977 A &CA 2431395 C &DE 10062411 A1 &ES 2335972 T3 &MX 2003005350 A	1~8