

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5116486号
(P5116486)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.

F I

B O 5 D

1/36

(2006.01)

B O 5 D

5/06

(2006.01)

B O 5 D

1/36

B

B O 5 D

5/06

1 O 1 Z

請求項の数 22 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2007-550618 (P2007-550618)	(73) 特許権者	000001409
(86) (22) 出願日	平成18年6月8日 (2006.6.8)		関西ペイント株式会社
(65) 公表番号	特表2008-543532 (P2008-543532A)		兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(43) 公表日	平成20年12月4日 (2008.12.4)	(74) 代理人	110000741
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/311976		特許業務法人小田島特許事務所
(87) 国際公開番号	W02006/132437	(74) 代理人	100074217
(87) 国際公開日	平成18年12月14日 (2006.12.14)		弁理士 江角 洋治
審査請求日	平成21年5月8日 (2009.5.8)	(72) 発明者	殿村 浩規
(31) 優先権主張番号	特願2005-169532 (P2005-169532)		愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番
(32) 優先日	平成17年6月9日 (2005.6.9)		関西ペイント株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	松野 吉純
			愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番
			関西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光輝性複層塗膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 被塗物上に、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)を塗装して第1ベースコート塗膜を形成せしめ、

(2) 未硬化の第1ベースコート塗膜上に光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)を塗装して第2ベースコート塗膜を形成せしめ、そして

(3) 両塗膜を加熱硬化させる

段階を含んでなる光輝性複層塗膜の形成方法であって、

(i) 光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)が、せん断速度 0.1 sec^{-1} 及び温度23の条件下で測定して、 $10\sim500\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ の範囲内の塗着1分後の粘度(V_{A1})を有するものであり；

(ii) 光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)が、せん断速度 0.1 sec^{-1} 及び温度23の条件下で測定して、 $5\sim200\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ の範囲内の塗着1分後の粘度(V_{A2})を有するものであり；

(iii) 上記粘度の比(V_{A1})/(V_{A2})が $1.3/1\sim35/1$ の範囲内にあり；

そして

(iv) 第1ベースコート塗膜の粘度(V_{A3})が、せん断速度 0.1 sec^{-1} 及び温度23の条件下で測定して、 $10\sim500\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ の範囲内にある間に、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)を塗装することを特徴とする光輝性複層塗膜の形成方法。

10

20

【請求項 2】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) が、せん断速度 0.1 sec^{-1} 及び温度 23 の条件下で測定して、 $30 \sim 250 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ の範囲内の塗着 1 分後の粘度 (V_{A1}) を有するものである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) が、せん断速度 0.1 sec^{-1} 及び温度 23 の条件下で測定して、 $8 \sim 80 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ の範囲内の塗着 1 分後の粘度 (V_{A2}) を有するものである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

粘度の比 (V_{A1}) / (V_{A2}) が $2/1 \sim 25/1$ の範囲内にある請求項 1 に記載の方法 10

【請求項 5】

第 1 ベースコート塗膜の粘度 (V_{A3}) が、せん断速度 0.1 sec^{-1} 及び温度 23 の条件下で測定して、 $30 \sim 250 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ の範囲内にある間に、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) を塗装する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) 及び光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) が、水溶性もしくは水分散性の基体樹脂 (a)、硬化剤 (b) 及び光輝性顔料 (c) を含んでなる水性塗料である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

基体樹脂 (a) がカルボキシル基及び水酸基を有するアクリル樹脂又はポリエステル樹脂である請求項 6 に記載の方法。 20

【請求項 8】

光輝性顔料 (c) を基体樹脂 (a) と硬化剤 (b) との合計固形分量 100 質量部あたり $2 \sim 50$ 質量部の範囲内で含有する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) が、平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下である無機微粒子をさらに含有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

無機微粒子の顔料質量濃度が $2 \sim 30\%$ の範囲内である請求項 9 に記載の方法。 30

【請求項 11】

無機微粒子が硫酸バリウム微粒子である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) 及び光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) が平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の硫酸バリウム微粒子を含有し、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) に含まれる硫酸バリウム微粒子の顔料質量濃度 (%) が、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) に含まれる硫酸バリウム微粒子の顔料質量濃度 (%) より 5 以上高い請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

硬化剤 (b) がアミノ樹脂である請求項 6 に記載の方法。 40

【請求項 14】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) 及び光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) がメラミン樹脂を含有し、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) に含まれるメラミン樹脂の重量平均分子量 (M_{A1}) が $800 \sim 5,000$ の範囲内であり、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) に含まれるメラミン樹脂の重量平均分子量 (M_{A2}) が $400 \sim 4,000$ の範囲内であり、且つ光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) に含まれるメラミン樹脂の重量平均分子量 (M_{A1}) が光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) に含まれるメラミン樹脂の重量平均分子量 (M_{A2}) よりも $300 \sim 4,000$ だけ大きい請求項 1 又は 12 に記載の方法。

【請求項 15】

50

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）及び光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）が、メチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルエーテル化メラミン樹脂、及びメチル - ブチル混合エーテル化メラミン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルキルエーテル化メラミン樹脂を含有し、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）に含まれるアルキルエーテル化メラミン樹脂のメチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比（mol %）が、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）に含まれるアルキルエーテル化メラミン樹脂のメチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比（mol %）より 30 以上大きい請求項 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 6】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）及び光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）がアルキルエーテル化メラミン樹脂を含有し、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）に含まれるアルキルエーテル化メラミン樹脂がメチル - ブチル混合エーテル化メラミン樹脂及び / 又はブチルエーテル化メラミン樹脂であり、そして光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）に含まれるアルキルエーテル化メラミン樹脂がメチルエーテル化メラミン樹脂である請求項 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 7】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）の塗料固形分（ S_{A1} ）が 15 ~ 45 質量 % の範囲内にあり、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）の塗料固形分（ S_{A2} ）が 5 ~ 30 質量 % の範囲内にあり、且つ光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）の塗料固形分（ S_{A1} ）と光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）の塗料固形分（ S_{A2} ）の比 S_{A1} / S_{A2} が 1.5 / 1 ~ 5 / 1 の範囲内にある請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）の塗料固形分（ S_{A1} ）が 20 ~ 39 質量 % の範囲内であり、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）の塗料固形分（ S_{A2} ）が 7 ~ 9 質量 % であり、且つ光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）の塗料固形分（ S_{A1} ）と光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）の塗料固形分（ S_{A2} ）の比 S_{A1} / S_{A2} が 2.6 / 1 ~ 4.5 / 1 の範囲内にある請求項 1、1 2、1 4、1 5 又は 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 9】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）によって形成される塗膜の乾燥膜厚（ T_{A1} ）と、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）によって形成される塗膜の乾燥膜厚（ T_{A2} ）の比率 T_{A1} / T_{A2} が 1.5 / 1 ~ 5 / 1 の範囲内にある請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）によって形成される塗膜の乾燥膜厚が 5 ~ 15 μm の範囲内にあり、そして光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 2）によって形成される塗膜の乾燥膜厚が 1 ~ 5 μm の範囲内にある請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

被塗物が、電着塗装及び中塗塗装が順次施されてなる自動車車体である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 2】

形成される未硬化の第 2 ベースコート塗膜上にクリヤーコート塗料を塗装した後、加熱して第 1 ベースコート塗膜、第 2 ベースコート塗膜およびクリヤーコート塗膜を同時に硬化させる請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車等の塗装に用いられる光輝性顔料含有水性ベースコート塗料の塗装方法に関し、特に、光輝感に優れる複層塗膜を形成する方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

自動車の外板に塗装される上塗り塗料には、高級な意匠感をもつ上塗り塗膜を形成することができることが求められており、この要望に応えるものとして光輝性顔料を含有するベースコート塗料が開発されている。

【 0 0 0 3 】

一般に、ベースコート塗料は、上塗り塗膜を複層塗膜によって形成する場合の下層側の塗膜を形成する塗料であり、該ベースコート塗料によって形成されるベースコート塗膜上に透明なクリアーコート塗膜を設けて複層塗膜を形成せしめることにより、ベースコート塗膜に由来する優れた意匠性と、クリアーコート塗膜に由来する優れた光沢、平滑性との両方を具備した高級な意匠感を有する上塗り塗膜を取得することができる。

10

【 0 0 0 4 】

光輝性顔料は、通常薄板状ないし鱗片状の形状を有しており、塗膜内で被塗物の面に平行になるように配向し、キラキラとした輝きを持つとともに、見る方向によって色調が変化し、独特の意匠性を呈する塗膜を形成する。このうち、見る方向によって色調が変化するという性質はフリップフロップ性（FF性）と呼ばれ、この色調の変化が大きい方がフリップフロップ性が高く、光輝性顔料を含有する塗膜としての光輝感に優れるとされている。

【 0 0 0 5 】

従来、光輝性顔料を含有するベースコート塗料としては、有機溶剤型ベースコート塗料が多く用いられていたが、塗装塗膜焼付け時の有機溶剤の揮散による環境汚染のため、最近では、環境汚染の少ない水性ベースコート塗料の採用が進んでいる。しかしながら、水性ベースコートは、希釈剤である水の塗装塗膜からの揮散速度が遅く、さらに、その揮散速度が塗装環境、特に温度や湿度によって大きく影響を受けるため、有機溶剤型ベースコートに比べ、安定な外観が得られにくく、フリップフロップ性の低下やメタリックムラの発生などの光輝感の低下が生じやすいという問題がある。

20

【 0 0 0 6 】

ところで、工業的な塗装ラインにおいては、通常、同種の塗料を用いるゾーン毎に区分けして塗装することにより、飛散塗料の被塗物や塗膜への付着などによる塗装品質の低下が抑制されており、例えば、自動車塗装ラインにおいては、一般に、下塗り塗装ゾーン、中塗り塗装ゾーン、ベースコート塗装ゾーン、クリアーコート塗装ゾーンの各ゾーンに区分けされている。

30

【 0 0 0 7 】

また、各塗装ゾーン内においては、通常、塗装を2回以上に分け、各塗装の間で30秒間～3分間程度のセッティング（静置）を行うことによって、塗料のタレ等を防止し、高い塗装品質を得る措置がなされており、同一ゾーン内の各塗装は、先に行われる塗装から順に、第1ステージ、第2ステージ・・・と呼称される。

【 0 0 0 8 】

近年、環境汚染の少ない水性ベースコート塗料を用いて、光輝感に優れた塗膜外観をもつ塗装製品を得る手段の一つとして、ベースコート塗装ゾーンの第1ステージと第2ステージにおいて異なる特定の光輝性顔料含有水性ベースコート塗料を用いる塗装方法が提案されている。

40

【 0 0 0 9 】

例えば、特許文献1には、ベースコート塗装ゾーンの第1ステージにおいて、塗料固形分が10～45質量%の水性第1ベースコート光輝性塗料を塗装して第1ベースコート塗膜を形成し、第2ステージにおいて、該第1ベースコート塗膜上に、塗膜塗料固形分が10～40質量%の水性第2ベースコート光輝性塗料を塗装して第2ベースコート塗膜を形成することからなり、水性第1ベースコート光輝性塗料と水性第2ベースコート光輝性塗料との塗料固形分比率を1.1/1～4/1である塗膜形成方法が開示されている。しかしながら、該塗膜形成方法では、第2ステージにおいて、第1ベースコート塗膜上に第2ベースコート塗膜を形成した際に、該塗膜界面において、両塗膜間の塗料固形分差に起因

50

すると考えられる混層が生じ、該界面付近で光輝性顔料の配向が乱れ、光輝感が低下することがあるという問題がある。

【0010】

また、特許文献2には、ベースコート塗装ゾーンの第1ステージにおいて、塗料中の光輝性顔料の顔料質量濃度が1～30%の水性第1ベースコート光輝性塗料を用いて第1ベース塗膜を形成せしめ、第2ステージにおいて、塗料中の光輝性顔料の顔料質量濃度が5～40%の水性第2ベースコート光輝性塗料を用いて第2ベース塗膜を形成せしめることからなり、水性第1ベースコート光輝性塗料と水性第2ベースコート光輝性塗料に含まれる光輝性顔料の顔料質量濃度比率が1/4～1/1.1である塗膜形成方法が開示されている。しかしながら、該塗膜形成方法では、第2ベースコート塗膜の光輝性顔料の顔料質量濃度が高いため、第2ベースコート塗膜内における光輝性顔料の配向が乱れて、光輝感が低下したり、第2ベースコート塗膜は比較的もろい塗膜となり、塗膜ハガレが生じる場合があるという問題がある。

10

【0011】

さらに、特許文献3には、ベースコート塗装ゾーンの第1ステージにおいて、塗料溶媒中の質量比率が、有機溶媒/水=5/95～49/51であり、該有機溶媒が、該有機溶媒中に特定有機溶媒を40～100質量%含有し、該特定有機溶媒の蒸発速度が150～800(25におけるn-酢酸ブチルの蒸発速度を100とする)であり、該特定有機溶媒の溶解度パラメーターが9.5～14.5である水性第1ベースコート光輝性塗料を用いて水性第1ベースコート塗膜を形成し、第2ステージにおいて、水性第2ベースコート光輝性塗料を用いて水性第2ベースコート塗膜を形成することからなる塗膜形成方法が開示されている。しかしながら、該塗膜形成方法では、通常の水性ベースコート塗料に比べ多量の有機溶媒を使用しなくてはならないため、環境汚染を生じる可能性がある。

20

【0012】

【特許文献1】特開2004-351389号公報

【特許文献2】特開2004-351390号公報

【特許文献3】特開2004-351391号公報

【発明の開示】

【0013】

本発明の主たる目的は、光輝感と塗膜強度に優れた光輝性複層ベースコート塗膜を形成することのできる光輝性顔料含有水性ベースコート塗料の塗装方法を提供することである。

30

【0014】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を行なった結果、今回、被塗物上に、複数の光輝性顔料含有水性ベースコート塗料を順次塗装するにあたり、比較的高い特定範囲の塗着1分後の粘度を有する第1ベースコート塗膜を形成する光輝性顔料含有水性ベースコート塗料と、比較的低い特定範囲の塗着1分後の粘度を有する第2ベースコート塗膜を形成する光輝性顔料含有水性ベースコート塗料を組み合わせると、第1ベースコート塗膜と第2ベースコート塗膜の界面における混層が抑制され、該界面付近における光輝性顔料の配向の乱れが生じにくくなり、さらに、第2ベースコート塗膜中の光輝性顔料が被塗物に対し平行に配向しやすくなって、優れた光輝感を有する光輝性複層ベースコート塗膜を形成することを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0015】

かくして、本発明は、

(1) 被塗物上に、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)を塗装して第1ベースコート塗膜を形成せしめ、

(2) 未硬化の第1ベースコート塗膜上に光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)を塗装して第2ベースコート塗膜を形成せしめ、そして

(3) 両塗膜を加熱硬化させる

段階を含んでなる光輝性複層塗膜の形成方法であって、

50

(i) 光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) が、せん断速度 0.1 sec^{-1} 及び温度 23 の条件下で測定して、 $10 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ の範囲内の塗着 1 分後の粘度 (V_{A1}) を有するものであり；

(i i) 光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) が、せん断速度 0.1 sec^{-1} 及び温度 23 の条件下で測定して、 $5 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ の範囲内の塗着 1 分後の粘度 (V_{A2}) を有するものであり；

(i i i) 上記粘度の比 (V_{A1}) / (V_{A2}) が $1.3 / 1 \sim 35 / 1$ の範囲内にあり；そして

(i v) 第 1 ベースコート塗膜の粘度 (V_{A3}) が、せん断速度 0.1 sec^{-1} 及び温度 23 の条件下で測定して、 $10 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ の範囲内にある間に、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2) を塗装する

ことを特徴とする光輝性複層塗膜の形成方法を提供するものである。

【 0 0 1 6 】

本発明の方法によれば、光輝性顔料を含有する水性ベースコート塗料を用いて、光輝感と塗膜強度に優れた光輝性複層塗膜を形成することができる。したがって、本発明の方法により形成される光輝性複層塗膜は、特に、自動車車体の塗装に有用である。

【 0 0 1 7 】

本発明の方法は、前述のような工業的塗装ラインにおいて、ベースコート塗装ゾーンの第 1 ステージの塗装及び第 2 ステージの塗装において異なる光輝性顔料含有水性ベースコート塗料を用いる場合に適用することができ、それによって、被塗物上に、光輝感に極めて優れた外観を有する塗膜を形成せしめることができる。

【 0 0 1 8 】

本明細書において、「ベースコート塗膜」は、被塗物上に、上塗り塗膜を複層塗膜によって形成する場合の下層側に位置する塗膜を意味する。上塗り塗膜は、優れた外観（例えば、高意匠、高光沢、平滑性など）、耐候性等を付与することを目的として被塗物上に形成されるものであり、中でも、光輝感を有する上塗り塗膜としては、優れた意匠性を発現する光輝性顔料含有ベースコート塗膜上に、高光沢で平滑性と耐候性等の塗膜性能に優れたクリアーコート塗膜を形成させてなる複層塗膜からなるものが一般的である。

【 0 0 1 9 】

以下、本発明の光輝性複層塗膜の形成方法についてさらに詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】

本発明の方法においては、第 1 段階として、被塗物上に、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) を塗装して第 1 ベースコート塗膜を形成せしめられる。光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) としては、塗着 1 分後の粘度 (V_{A1}) が $10 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 、好ましくは $30 \sim 250 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ の範囲内にあるものを使用することができる。塗着 1 分後の粘度 (V_{A1}) が上記の範囲内にある光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 1) を用いることにより、優れた外観を有し且つ平滑性にも優れた光輝性塗膜を形成せしめることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の方法を適用することのできる被塗物としては、特に限定されるものではなく、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車車体の外板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器等の家庭電気製品の外板部等を挙げることができ、中でも、自動車車体の外板部及び自動車部品が好ましい。

【 0 0 2 2 】

これらの被塗物を構成する基材としては、特に制限されるものではなく、例えば、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 ($\text{Zn} - \text{Al}$ 、 $\text{Zn} - \text{Ni}$ 、 $\text{Zn} - \text{Fe}$ 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

10

20

30

40

50

、コンクリート等の無機材料；木材；繊維材料（紙、布等）等を挙げることができ、中でも、金属板又はプラスチック材料が好適である。

【 0 0 2 3 】

また、上記被塗物は、上記の如き基材上に、下塗り塗膜又は下塗り塗膜及び中塗り塗膜を形成したものであってもよい。基材が金属製である場合は、下塗り塗膜の形成を行う前に、予めりん酸塩、クロム酸塩等による化成処理を行っておくことが好ましい。

【 0 0 2 4 】

下塗り塗膜は、防食性、防錆性、基材との密着性、基材表面の凹凸の隠蔽性（「下地隠蔽性」と呼称されることもある）等を付与することを目的として形成されるものであり、下塗り塗膜を形成するために用いられる下塗り塗料としては、それ自体既知のものを用いることができ、例えば、金属等の導電性基材に対しては、カチオン電着塗料やアニオン電着塗料を用いることが好ましく、また、ポリプロピレンのような低極性の基材に対しては、塩素化ポリオレフィン樹脂系塗料などを用いることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

下塗り塗料は、塗装後、加熱、送風等の手段によって、硬化させてもよく、また、硬化しない程度に乾燥させてもよい。下塗り塗料としてカチオン電着塗料やアニオン電着塗料を用いる場合は、下塗り塗膜と、該下塗り塗膜上に続いて形成される塗膜間における混層を防ぎ、外観に優れた複層塗膜を形成するために、下塗り塗料塗装後に加熱して下塗り塗膜を硬化させることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、上記中塗り塗膜は、下塗り塗膜との密着性、下塗り塗膜色の隠蔽性（「色隠蔽性」と呼称されることもある）、下塗り塗膜表面の凹凸の隠蔽性、耐チップング性等を付与することを目的として上記下塗り塗膜上に形成されるものである。

【 0 0 2 7 】

中塗り塗膜は、中塗り塗料を塗布することによって形成せしめることができ、その膜厚は硬化膜厚で通常 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

中塗り塗料としては、それ自体既知のものを用いることができ、例えば、ビヒクル成分として、水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有アクリル樹脂等の基体樹脂と、メラミン樹脂、ブロック化ポリイソシアネート等の架橋剤を含んでなる中塗り塗料を挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

中塗り塗料は、塗装後に加熱、送風等の手段によって、硬化ないしは指触乾燥させることが、中塗り塗膜上に続いて塗装される塗料との混層が抑制され、外観の優れた複層塗膜を形成することができるので好ましい。

【 0 0 3 0 】

次いで、第2段階において、上記第1段階で形成される未硬化の第1ベースコート塗膜上に、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A2）を塗装して第2ベースコート塗膜が形成せしめられる。光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A2）としては、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A1）よりも相対的に低い塗膜粘度の塗膜を形成するもの、すなわち、塗着1分後の塗膜粘度（ V_{A2} ）が $5 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{sec}$ 、好ましくは $8 \sim 80 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{sec}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{sec}$ の範囲内にあり、且つ光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A1）と、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A2）の塗着1分後の粘度の比（ V_{A1} ）／（ V_{A2} ）が $1.3 / 1 \sim 35 / 1$ 、好ましくは $2 / 1 \sim 25 / 1$ 、さらに好ましくは $2.5 / 1 \sim 15 / 1$ の範囲内にあるものを使用することができる。

【 0 0 3 1 】

本明細書において、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料の塗着1分後の粘度は、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料を、縦 $45 \text{ cm} \times$ 横 $30 \text{ cm} \times$ 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

10

20

30

40

50

製)で、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)の場合には乾燥膜厚が $12\mu\text{m}$ 、そして光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)の場合には乾燥膜厚が $3\mu\text{m}$ となるように、ベル直径 77mm 、ベル回転数 25000rpm 、シェーピングエア流量 700NL/min 、印加電圧 -60kV 、温度 23 及び湿度 75% の条件下で1回塗装した場合の、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料がブリキ板に塗着して1分経過後の塗膜の一部をへら等で掻きとって採取し、粘弾性測定装置を用いて、温度 23 において、せん断速度を 10000sec^{-1} から 0.0001sec^{-1} まで変化させたときの 0.1sec^{-1} で測定したときの粘度であって、粘弾性測定装置としては、HAAKE RheoStress RS150(商品名、HAAKE社製)を用いることができる。

【0032】

なお、シェーピングエア流量の単位である NL/min は、気体計測用面積流量計に一般的に用いられている単位であって、配管内を1分間に通過するシェーピングエアの体積を、基準状態(0 、 1atm [大気圧])での体積に換算したものである。

【0033】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料の塗着1分後の粘度のコントロールは、例えば、レオロジーコントロール剤の配合や塗料固形分の調整によって行なうことができる。

【0034】

上記レオロジーコントロール剤としては、例えば、ケイ酸塩、金属ケイ酸塩、モンモリロナイト、有機モンモリロナイト、コロイド状アルミナ等の無機系増粘剤；ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のポリアクリル酸系増粘剤；1分子中にウレタン結合とポリエーテル鎖を有し、水性媒体中において、該ウレタン結合同士が会合することにより効果的に増粘作用を示すウレタン会合型増粘剤(市販品として、例えば、旭電化工業社製の「UH-814N」、「UH-462」、「UH-420」、「UH-472」、「UH-540」、サンノブコ社製の「SNシックナー612」、「SNシックナー621N」、「SNシックナー625N」、「SNシックナー627N」等が挙げられる)；カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の繊維素誘導体系増粘剤；カゼイン、カゼイン酸ソーダ、カゼイン酸アンモニウム等のタンパク質系増粘剤；アルギン酸ソーダ等のアルギン酸系増粘剤；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルベンジルエーテル共重合体等のポリビニル系増粘剤；プルロニックポリエーテル、ポリエーテルジアルキルエステル、ポリエーテルジアルキルエーテル、ポリエーテルエポキシ変性物等のポリエーテル系増粘剤；ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体の部分エステル等の無水マレイン酸共重合体系増粘剤；ポリアミドアミン塩等のポリアミド系増粘剤などが挙げられ、なかでも、ポリアクリル酸系増粘剤又はウレタン会合型増粘剤を用いることが好ましく、ウレタン会合型増粘剤を用いることが特に好ましい。これらのレオロジーコントロール剤は、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。

【0035】

上記第2段階で、未硬化の第1ベースコート塗膜上に、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)を塗装する際、第1ベースコート塗膜の粘度(V_{A3})が $10\sim 500\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 、好ましくは $30\sim 250\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 、さらに好ましくは $50\sim 100\text{Pa}\cdot\text{sec}$ の範囲内にある間に、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)を塗装する。

【0036】

本明細書において、未硬化の第1ベースコート塗膜の粘度(V_{A3})は、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)を塗装する直前に、被塗物上の第1ベースコート塗膜の一部をへら等で掻きとって採取し、粘弾性測定装置を用いて、温度 23 において、せん断速度を 10000sec^{-1} から 0.0001sec^{-1} まで変化させたときの 0.1sec^{-1} で測定したときの粘度であり、粘弾性測定装置としては、HAAKE RheoStress RS150(商品名、HAAKE社製)を用いることができる。

【0037】

被塗物上への光輝性顔料含有水性ベースコート塗料の塗装は、それ自体既知の方法で行うことができ、例えば、刷毛塗りによっても行うことができるが、塗装機を用いて行なうのが一般的である。その際に使用し得る塗装機としては、例えば、回転霧化方式の静電塗装機、エアレススプレー塗装機、エアスプレー塗装機等が挙げられ、特に、回転霧化方式の静電塗装機が好ましい。回転霧化型のベル型塗装機としては、「ＡＢＢカートリッジベル塗装機」（商品名、ＡＢＢ社製）が挙げられる。また、自動車等の塗装ラインにおいては、塗料切り替えの容易な塗料カセット式の塗装機、特に、塗料カセット式で回転霧化方式の静電塗装機を用いることが好ましい。

【００３８】

また、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（Ａ１）の塗装終了後から、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（Ａ２）の塗装開始までの間は、プレヒートは行わず、３０秒間～３分間程度のインターバルをおくことが好ましい。

【００３９】

第１ベースコート塗膜は、乾燥膜厚（ T_{A1} ）が通常５～１５μm、特に７～１２μmの範囲内であることが好ましく、また、第２ベースコート塗膜の乾燥膜厚（ T_{A2} ）は通常１～５μm、特に２～４μmの範囲内であることが好ましい。また、第１ベースコート塗膜の乾燥膜厚（ T_{A1} ）と第２ベースコート塗膜の乾燥膜厚（ T_{A2} ）の比率 T_{A1}/T_{A2} は、通常１．５／１～５／１、特に２／１～４／１の範囲内であることが好ましい。

【００４０】

本明細書において、第１ベースコート塗膜及び第２ベースコート塗膜の乾燥膜厚は、電磁式膜厚計を用いて測定される値であり、例えば、第１段階において、被塗物上に光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（Ａ１）を塗装する際に、該被塗物とは別に鋼板（１）にも塗装し、次いで、第２段階において、該被塗物上の未硬化の第１ベースコート塗膜上に光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（Ａ２）を塗装する際に、鋼板（１）とは別の鋼板（２）にも塗装し、さらに、第３段階において、上記被塗物上の第１ベースコート塗膜及び第２ベースコート塗膜と共に、鋼板（１）上の第１ベースコート塗膜及び鋼板（２）上の第２ベースコート塗膜も同時に加熱硬化させ、得られる鋼板（１）上の第１ベースコート塗膜及び鋼板（２）上の第２ベースコート塗膜について乾燥膜厚を測定することにより得ることができる。

【００４１】

本発明の方法において、第２ベースコート塗膜上には、必要に応じて、クリアーコート塗料を塗装することができる。クリアーコート塗料は、第１ベースコート塗膜及び第２ベースコート塗膜の両塗膜を加熱硬化させた後に塗装し加熱硬化させることもできるが、一般には、未硬化の第２ベースコート塗膜上にクリアーコート塗料を塗装し加熱硬化させることが好ましい。その場合、塗装された第２ベースコート塗膜が硬化しない温度でプレヒートを行い、塗膜を乾燥させることが好ましい。プレヒートの温度は５０～１００の範囲内であることが好適であり、プレヒートの時間は約３０秒間～約１０分間、特に約１～約５分間の範囲内であることが好ましい。クリアーコート塗料の塗装は、それ自体既知の手段により、例えば、回転霧化方式の静電塗装機、エアレススプレー塗装機、エアスプレー塗装機等の塗装機を用いて行うことができる。

【００４２】

形成される塗膜は、一般に、約１００～約１８０、好ましくは約１２０～約１６０の温度で１０～４０分間程度加熱することにより硬化させることができ、それにより、外観に優れた複層塗膜を取得することができる。

【００４３】

以上に述べた本発明の方法において、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料としては、水溶性もしくは水分散性の基体樹脂（ａ）、硬化剤（ｂ）及び光輝性顔料（ｃ）を含んでなる水性塗料を使用することができる。

【００４４】

10

20

30

40

50

基体樹脂 (a) としては、樹脂を水溶性化もしくは水分散化するのに十分な量の親水性基及び硬化剤 (b) と架橋反応しうる官能基を有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の樹脂を挙げることができ、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。中でも、アクリル樹脂又はポリエステル樹脂が好ましい。上記親水性基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、メチロール基、アミノ基、スルホン酸基、ポリオキシエチレン結合等を挙げることができ、中でも、カルボキシル基が好ましい。また、硬化剤 (b) と架橋反応しうる官能基としては特に水酸基が好ましい。

【0045】

しかして、基体樹脂 (a) としては、カルボキシル基及び水酸基を有するアクリル樹脂又はポリエステル樹脂が特に好適である。

10

【0046】

基体樹脂 (a) が親水性基としてカルボキシル基などのイオン生成基を有する場合には、該基を、例えば塩基性物質又は酸で中和することにより水溶化又は水分散化することができる。また、基体樹脂 (a) の重合による製造に際して、モノマー成分を界面活性剤や水溶性高分子物質の存在下に乳化重合することによっても、基体樹脂 (a) の水分散化を行うことができる。なお、一般に、樹脂粒子が水分散化された状態で水性媒体中に分散されている液体は、エマルションと称されており、本明細書においても、水分散性の樹脂が水性媒体中に分散されたものをエマルションと称する。

【0047】

20

上記カルボキシル基及び水酸基を有するアクリル樹脂としては、例えば、カルボキシル基含有不飽和単量体、水酸基含有不飽和単量体及びその他の不飽和単量体を共重合することにより得られるアクリル樹脂を挙げることができる。該アクリル樹脂は、一般に3,000~100,000、特に5,000~50,000の範囲内の数平均分子量を有することが好ましい。また、該アクリル樹脂は、通常10~150mg KOH/g、特に15~100mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好ましい。

【0048】

なお、本明細書において、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂等の樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (東ソー社製、商品名「HLC8120GPC」) で測定した数平均分子量又は重量平均分子量を、ポリスチレンの数平均分子量又は重量平均分子量を基準にして換算した値であり、上記ゲルパーミュエーションクロマトグラフは、カラムとして「TSKgel G-4000HxL」、「TSKgel G-3000HxL」、「TSKgel G-2500HxL」、「TSKgel G-2000HxL」(いずれも商品名、東ソー社製) 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1mL/min及び検出器RIの条件で操作される。

30

【0049】

上記カルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸; マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸及びこれらのジカルボン酸のハーフモノアルキルエステル化物等を挙げることができ、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。

40

【0050】

上記水酸基含有不飽和単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-もしくは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(メタ)アクリル酸のC₁~C₂₄ヒドロキシアルキルエステル等を挙げることができ、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。

【0051】

また、その他の不飽和単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-、i-、t-ブ

50

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、ラウリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の $C_{1} \sim C_{24}$ アルキルエステル又はシクロアルキルエステル;グリシジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート等を挙げる事ができ、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。

【0052】

以上に述べた単量体の共重合は、それ自体既知の方法、例えば、乳化重合、溶液重合等により行うことができる。

10

【0053】

基体樹脂(a)としては、上記の如くして得られる少なくとも1種の水分散性アクリル樹脂を用いることが好ましく、中でも、多層構造粒子状水分散性アクリル樹脂が好適である。該多層構造粒子状水分散性アクリル樹脂としては、該アクリル樹脂を構成するための不飽和単量体の一部として、不飽和基を1分子中に2個以上有するアミド基含有不飽和単量体及びメタクリル酸を用いて製造される多層構造粒子状水分散性アクリル樹脂が、光輝感及び耐水性に優れた塗膜を提供することができるので好ましい。

【0054】

水分散性アクリル樹脂は、例えば、前述の如き不飽和単量体の混合物を、界面活性剤のような分散安定剤の存在下で、1段又は多段で乳化重合せしめることによって得ることができ、その際、多段で乳化重合せしめると多層構造粒子状水分散性アクリル樹脂を得ることができる。

20

【0055】

アクリル樹脂中のカルボキシル基は、必要に応じて、塩基性物質を用いて中和することができ、それによってアクリル樹脂を水分散化することができる。中和は、硬化剤(b)等との混合前に行うことが好ましい。該塩基性物質は、水溶性であることが好ましく、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、メチルエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール等が挙げられ、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、中でも、2-(ジメチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが好適である。

30

【0056】

カルボキシル基及び水酸基を有するポリエステル樹脂としては、例えば、多価アルコール、多価カルボン酸及び必要に応じて使用されるその他の化合物をそれ自体既知の方法で脱水縮合することにより製造されるものが挙げられる。該ポリエステル樹脂は、一般に500~50,000、とくに1,000~20,000の範囲内の数平均分子量を有することが好ましい。また、該ポリエステル樹脂は、通常10~150mg KOH/g、特に15~100mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好ましい。

40

【0057】

上記多価アルコールとしては、例えば、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、ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を用いることができ、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。

【0058】

上記多価カルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン

50

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を用いることができ、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。

【0059】

また、必要に応じて使用されるその他の化合物としては、例えば、
- ブチロラクトン、
- カプロラクトン等のラクトン類；変性剤としてヤシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸等の各種飽和又は不飽和脂肪酸；カージュラE10P（商品名、分岐状アルキル基を有するモノエポキシド、ジャパンエポキシレジン社製）等を用いることができ、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。

【0060】

ポリエステル樹脂において、カルボキシル基の導入は、例えば、上記脱水縮合に際し、多価カルボン酸成分の一部として、1分子中に3個以上のカルボキシル基を有するトリメリット酸やピロメリット酸等の多塩基酸を併用することにより、或いは水酸基含有ポリエステル樹脂の該水酸基にジカルボン酸をハーフエステル付加することによって行うことができ、また、水酸基の導入は、ポリエステル樹脂の製造に際し、多価アルコールの一部として、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン等の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り行うことができる。

【0061】

ポリエステル樹脂は、該樹脂中のカルボキシル基を前述の如き塩基性物質を用いて中和することにより水分散化することができ、中和処理は硬化剤（b）等との混合前に行うことが望ましい。

【0062】

上記硬化剤（b）としては、それ自体既知のもの、例えば、アミノ樹脂、ブロック化ポリイソシアネート化合物等を使用することができ、中でも、アミノ樹脂を使用することが好ましい。

【0063】

アミノ樹脂としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られる部分もしくは完全メチロール化アミノ樹脂が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等が挙げられる。また、このメチロール化アミノ樹脂を適当なアルコールによってメチロール基を部分的にもしくは完全にエーテル化したものも使用することができ、エーテル化に用いられるアルコールとしては、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、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。

【0064】

アミノ樹脂としては、メラミン樹脂が好ましく、中でも、メチロール化メラミン樹脂のメチロール基を、メチルアルコールで部分的にもしくは完全にエーテル化したメチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルアルコールで部分的にもしくは完全にエーテル化したブチルエーテル化メラミン樹脂、及びメチルアルコールとブチルアルコールで部分的にもしくは完全にエーテル化したメチル-ブチル混合エーテル化メラミン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルキルエーテル化メラミン樹脂が好ましい。

【0065】

また、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A1）及び光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A2）のそれぞれに配合するメラミン樹脂は同じものであってもよく、或いは互いに異なってもよい。光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A1）に配合されるメラミン樹脂としては、重量平均分子量（ M_{A1} ）が800～5,000、特に1,000～4,000の範囲内にあるものが好ましく、そして光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A2）に配合されるメラミン樹脂としては、重量平均分子量（ M_{A2} ）が400～4,000、特に600～3,000の範囲内にあるものが好ましい。

【0066】

さらに、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)に配合されるメラミン樹脂の重量平均分子量(M_{A1})が、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)に配合されるメラミン樹脂の重量平均分子量(M_{A2})よりも300~4,000だけ大きい、特に600~3,000だけ大きいことが、光輝感に優れた光輝性塗膜を提供することができるので好ましい。

【0067】

すなわち、本発明の方法の第1段階において、重量平均分子量が比較的大きく、したがって加熱硬化時の粘度上昇が比較的速いアルキルエーテル化メラミン樹脂を含有する光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)を用いることにより、第1ベースコート塗膜と第2ベースコート塗膜の界面における混層を抑制することができ、さらに、第2段階において、重量平均分子量が比較的小さく、したがって加熱硬化時の粘度上昇が比較的遅いアルキルエーテル化メラミン樹脂を含有する光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)を用いることにより、塗着から硬化に至る間の第2ベースコート塗膜中の光輝性顔料の流動性を向上させ、該光輝性顔料が被塗物に対して平行に配向しやすくさせることができ、それによって、優れた光輝感を有する光輝性ベースコート塗膜を形成せしめることができる。

【0068】

また、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)及び光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)に配合するメラミン樹脂として、メチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルエーテル化メラミン樹脂、及びメチル・ブチル混合エーテル化メラミン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルキルエーテル化メラミン樹脂を使用する場合、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)に配合するアルキルエーテル化メラミン樹脂のメチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 R_{A1} (mol%)が、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)に配合するアルキルエーテル化メラミン樹脂のメチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 R_{A2} (mol%)より30以上大きいことが好ましく、それによって、光輝感に優れた光輝性ベースコート塗膜を形成せしめることができる。中でも、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)に配合するアルキルエーテル化メラミン樹脂が、メチル・ブチル混合エーテル化メラミン樹脂及び/又はブチルエーテル化メラミン樹脂であり、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)に配合するアルキル化メラミン樹脂が、メチルエーテル化メラミン樹脂であることが好ましい。

【0069】

すなわち、本発明の方法の第1段階において、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 R_{A1} (mol%)が比較的大きく、疎水性が比較的高いと考えられるアルキルエーテル化メラミン樹脂を含有する光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)を用い、第2段階において、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 R_{A2} (mol%)が比較的小さく、親水性が比較的高いと考えられるアルキルエーテル化メラミン樹脂を含有する光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)を用いることにより、第1ベースコート塗膜と第2ベースコート塗膜の界面における混層が抑制され、優れた光輝感を有する光輝性ベースコート塗膜を形成することができる。

【0070】

なお、本明細書において、アルキルエーテル化メラミン樹脂のメチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 R_A (mol%)は、上記メチロール化アミノ樹脂をエーテル化する際に用いられるメチルアルコールとブチルアルコールのモル数の和に対するブチルアルコールのモル比(mol%)であって、メチルエーテル化メラミン樹脂の場合には、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 R_A (mol%)は0であり、ブチルエーテル化メラミン樹脂の場合には、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 R_A (mol%)は100である。

【0071】

硬化剤(b)として使用されるブロック化ポリイソシアネート化合物としては、例えば

10

20

30

40

50

、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をオキシム、フェノール、アルコール、ラクタム、メルカプタン、ピラゾール等のブロック剤でブロックしたものを挙げることができる。

【0072】

本発明において使用される光輝性顔料含有水性ベースコート塗料中の基体樹脂(a)と硬化剤(b)との含有比率は、これら両成分の合計固形分量を基準にして、前者は50～90質量%、特に60～85質量%、そして後者は10～50質量%、特に15～40質量%の範囲内にあることが好ましい。

【0073】

光輝性顔料(c)は、塗膜にキラキラとした光輝感又は光干渉性を付与する顔料であり、りん片状ないし薄板状であることが好ましい。光輝性顔料(c)としては、例えば、アルミニウムフレーク顔料、蒸着アルミニウムフレーク顔料、金属酸化物被覆アルミニウムフレーク顔料、着色アルミニウムフレーク顔料、雲母、酸化チタン被覆雲母、酸化鉄被覆雲母、雲母状酸化鉄、酸化チタン被覆シリカ、酸化チタン被覆アルミナ、酸化鉄被覆シリカ、酸化鉄被覆アルミナ等が挙げられ、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。

【0074】

光輝性顔料(c)は3～30 μm 、特に5～25 μm の範囲内の平均粒子径を有していることが好ましい。なお、本明細書において、光輝性顔料(c)の平均粒子径は、レーザー回折散乱法により測定された体積基準粒度分布のメジアン径(d50)であり、例えば、マイクロトラック粒度分布測定装置「MT3300」(商品名、日機装社製)を用いて測定することができる。

【0075】

また、光輝性顔料(c)は、水素ガス発生抑制の観点から、リン酸基又はスルホン酸基を含有する処理剤で分散処理されていることが好適である。リン酸基又はスルホン酸基含有処理剤としては、それ自体既知の低分子化合物や重合体を使用することができる。

【0076】

本発明において使用される光輝性顔料含有水性ベースコート塗料は、光輝性顔料(c)を、基体樹脂(a)と硬化剤(b)との合計固形分量100質量部あたり、一般に2～50質量部、特に5～40質量部、さらに特に10～35質量部の範囲内で含有することが好ましい。

【0077】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)は、光輝性顔料に加えて、平均一次粒子径が1 μm 以下、特に0.001～0.8 μm 、中でも特に0.01～0.08 μm である無機微粒子を含有することが好ましい。なお、本発明における無機微粒子の平均一次粒子径は、無機微粒子粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、電子顕微鏡写真上に無作為に引いた直線上にある無機微粒子20個の最大径を平均した値である。

【0078】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)が該無機微粒子を含有することによって、第1ベースコート塗膜と第2ベースコート塗膜の界面における混層がより完全に抑制され、該界面付近における光輝性顔料の配向の乱れが減少して、優れた光輝感を有する塗膜を形成せしめることが可能となるという効果が得られる。このような効果が得られる機構は明確ではないが、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)に無機微粒子を含有させることによって、それを用いて形成される第1ベースコート塗膜上に光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)を塗り重ねて第2ベースコート塗膜を形成した際の、第2ベースコート塗膜から第1ベースコート塗膜への水の浸透・移行が抑えられ、その結果、第1ベースコート塗膜と第2ベースコート塗膜の界面における混層が抑制され、該界面付近における光輝性顔料の配向の乱れが減少して、優れた光輝感を有する塗膜が形成されるものが考えられる。

【0079】

また、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A1）において、無機微粒子の顔料質量濃度（％）は、2～30、特に5～20、さらに特に7～17の範囲内にあることが好ましい。なお、本明細書において、無機微粒子の顔料質量濃度（％）は、塗料固形分に対する無機微粒子の質量割合である。

【0080】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A1）に含有せしめ得る無機微粒子としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、シリカ、炭酸マグネシウム、タルク、アルミナホワイト等を挙げることができ、中でも、硫酸バリウム、炭酸カルシウム及びシリカが好ましく、硫酸バリウムが特に好ましい。

10

【0081】

硫酸バリウムとしては通常0.001～0.8 μ m、特に0.01～0.08 μ mの範囲内の平均一次粒子径を有しているものが好ましい。

【0082】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A2）は、一般に、無機微粒子を含有しないことが好ましいが、しかし、無機微粒子、特に硫酸バリウム微粒子は、また、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A2）にも、好ましくは25未満、特に0.1～15、さらに特に1～5の範囲内の顔料質量濃度（％）で含有させてもよい。その場合、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A1）に含まれる硫酸バリウム微粒子の顔料質量濃度（％）が、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A2）に含まれる硫酸バリウム微粒子の顔料質量濃度（％）より5以上、特に10～20高くなるようにすることが好ましい。ベースコート塗膜において下層側となる第1ベースコート塗膜が第2ベースコート塗膜に比べて比較的多量の硫酸バリウム微粒子を含有すると、第1ベースコート塗膜と第2ベースコート塗膜の界面における混層が効率よく抑制される。

20

【0083】

本発明の方法に使用する光輝性顔料含有水性ベースコート塗料には、上記光輝性顔料（c）以外に、必要に応じて、着色顔料、体質顔料等の顔料を含有せしめることもできる。

【0084】

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、アニリンブラック等の黒色顔料；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AS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、スレンブルー等の青色顔料；フタロシアニングリーン等の緑色顔料などが挙げられ、体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、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、マイカ粉等を挙げることができ。

30

40

【0085】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料には、さらに必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤、ポリマー微粒子、塩基性中和剤、防腐剤、防錆剤、シランカップリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、増粘剤、消泡剤、硬化触媒、水、有機溶剤等の水性塗料調製に際して通常用いられる他の塗料用添加剤を配合してもよい。

【0086】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A1）は、一般に15～45質量％、好ましくは20～39質量％、さらに好ましくは25～35質量％の範囲内の塗料固形分を有することができ、そして光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A2）は、一般に5～30質

50

量%、好ましくは6～15質量%、さらに好ましくは7～9質量%の範囲内の塗料固形分を有することができる。さらに、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)の塗料固形分(S_{A1})と光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)の塗料固形分(S_{A2})の比 S_{A1}/S_{A2} が、通常1.5/1～5/1、特に2.6/1～4.5/1、さらに特に3/1～4/1の範囲内にあることが好ましい。中でも、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)の塗料固形分(S_{A1})が20～39質量%の範囲内であり、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)の塗料固形分(S_{A2})が7～9質量%であり、且つ光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)の塗料固形分(S_{A1})と光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)の塗料固形分(S_{A2})の比 S_{A1}/S_{A2} が2.6/1～4.5/1の範囲内にあることが特に好ましい。

10

【0087】

なお、本明細書において、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料の塗料固形分は、該光輝性顔料含有水性ベースコート塗料を110℃で1時間乾燥させた後の不揮発分の質量割合であり、該光輝性顔料含有水性ベースコート塗料を直径約5cmのアルミ箔カップに約2g測りとり、カップの底面に十分全体に展延した後、110℃で1時間乾燥させ、乾燥前の塗料質量と乾燥後の塗料質量から算出することができる。

【0088】

上記の如くして形成される第2ベースコート塗膜上には、前述のとおり、クリアーコート塗料を塗装することができる。クリアーコート塗料は、第1ベースコート塗膜及び第2ベースコート塗膜の両塗膜を加熱硬化させた後に塗装し加熱硬化させることもできるが、一般には、未硬化の第2ベースコート塗膜上にクリアーコート塗料を塗装し、第1ベースコート塗膜、第2ベースコート塗膜及びクリアーコート塗膜を同時に加熱硬化させることが好ましい。

20

【0089】

形成される塗膜は、一般に、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃の温度で10～40分間程度加熱することにより硬化させることができ、それにより、外観(例えば、高意匠性、高光沢、平滑性など)に優れた複層塗膜を取得することができる。

【0090】

クリアーコート塗料としては、例えば、自動車車体の塗装において通常使用されるそれ自体既知のものを使用することができ、具体的には、例えば、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、シラノール基等の架橋性官能基を有する、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、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の基体樹脂と、メラミン樹脂、尿素樹脂、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物、カルボキシル基含有化合物もしくは樹脂、エポキシ基含有化合物もしくは樹脂等の架橋剤をビヒクル成分として含有する有機溶剤系熱硬化型塗料、水性熱硬化型塗料、熱硬化粉体塗料等が挙げられる。中でも、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂を含む有機溶剤系熱硬化型塗料又は水性熱硬化型塗料が好適である。クリアーコート塗料は、一液型塗料であってもよく、或いは二液型ウレタン樹脂塗料等の二液型塗料であってもよい。

30

【0091】

また、クリアーコート塗料には、必要に応じて、透明性を阻害しない程度に着色顔料、光輝性顔料、染料等を含有させることができ、さらに、体質顔料、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤、表面調整剤等を適宜含有せしめることもできる。

40

【0092】

クリアーコート塗膜の膜厚は、塗膜外観や塗装作業性などの観点から、乾燥膜厚で、一般に15～60μm、特に20～50μmの範囲内にあることが好ましい。

【実施例】**【0093】**

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。しかし、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

50

基準によるものである。

【 0 0 9 4 】

アクリル樹脂エマルジョン (B) の製造例

製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に脱イオン水 1 0 0 部及びアクアロン K H - 1 0 (注 1) 0 . 5 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、8 0 に昇温した。次いで、下記のモノマー乳化物 (1) のうちの全量の 1 % 及び 3 % 過硫酸アンモニウム水溶液 1 0 . 3 部を反応容器内に導入し、8 0 で 1 5 分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物 (1) を 3 時間かけて反応容器内に滴下し、滴下終了後 1 時間熟成を行なった。その後、下記のモノマー乳化物 (2) を 2 時間かけて滴下し、1 時間熟成した後、2 - (ジメチルアミノ) エタノール 5 % 水溶液 4 2 部を反応容器に徐々に加えながら 3 0 まで冷却し、1 0 0 メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、平均粒子径 1 0 0 n m (サブミクロン粒度分布測定装置「C O U L T E R N 4 型」(ベックマン・コールター社製、商品名) を用いて、脱イオン水で希釈し 2 0 で測定した)、酸価 3 2 m g K O H / g、水酸基価 4 3 m g K O H / g 及び固形分 3 0 % のアクリル樹脂エマルジョン (B 1) を得た。

10

(注 1) アクアロン K H - 1 0 : ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩エステルアンモニウム塩 : 第一工業製薬株式会社製、商品名、有効成分 : 9 7 %。

【 0 0 9 5 】

モノマー乳化物 (1) : 脱イオン水 5 6 部、アクアロン K H - 1 0 0 . 7 部、メチレンビスアクリルアミド 3 部、スチレン 4 部、メチルメタクリレート 1 3 部、エチルアクリレート 3 0 部及び n - ブチルアクリレート 2 0 部を混合攪拌して、モノマー乳化物 (1) を得た。

20

【 0 0 9 6 】

モノマー乳化物 (2) : 脱イオン水 2 4 部、アクアロン K H - 1 0 0 . 3 部、過硫酸アンモニウム 0 . 0 3 部、スチレン 3 部、メチルメタクリレート 6 部、エチルアクリレート 2 部、n - ブチルアクリレート 4 部、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 1 0 部及びメタクリル酸 5 部を混合攪拌して、モノマー乳化物 (2) を得た。

【 0 0 9 7 】

製造例 2

製造例 1 におけるモノマー乳化物 (1) を下記モノマー乳化物 (3) に替え、モノマー乳化物 (2) を下記モノマー乳化物 (4) に替える以外は、製造例 1 と同様に操作して、酸価 4 4 m g K O H / g、水酸基価 5 6 m g K O H / g 及び固形分 3 0 % のアクリル樹脂エマルジョン (B 2) を得た。

30

【 0 0 9 8 】

モノマー乳化物 (3) : 脱イオン水 6 4 部、アクアロン K H - 1 0 0 . 8 部、メチレンビスアクリルアミド 3 部、メタクリル酸 2 部、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 5 部、スチレン 4 部、メチルメタクリレート 1 2 部、エチルアクリレート 3 4 部及び n - ブチルアクリレート 2 0 部を混合攪拌して、モノマー乳化物 (3) を得た。

【 0 0 9 9 】

モノマー乳化物 (4) : 脱イオン水 1 6 部、アクアロン K H - 1 0 0 . 2 部、過硫酸アンモニウム 0 . 0 2 部、スチレン 3 部、エチルアクリレート 2 部、n - ブチルアクリレート 2 部、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 8 部及びメタクリル酸 5 部を混合攪拌して、モノマー乳化物 (4) を得た。

40

【 0 1 0 0 】

製造例 3

製造例 1 におけるモノマー乳化物 (1) を下記モノマー乳化物 (5) に替え、モノマー乳化物 (2) を下記モノマー乳化物 (6) に替える以外は、製造例 1 と同様に操作して、酸価 1 9 m g K O H / g、水酸基価 2 2 m g K O H / g 及び固形分 3 0 % のアクリル樹脂エマルジョン (B 3) を得た。

50

【0101】

モノマー乳化物(5): 脱イオン水48部、アクアロンKH-100.6部、アクリルアミド3部、スチレン10部、メチルメタクリレート20部及びn-ブチルアクリレート27部を混合攪拌して、モノマー乳化物(5)を得た。

【0102】

モノマー乳化物(6): 脱イオン水32部、アクアロンKH-100.4部、過流酸アンモニウム0.041部、メチルメタクリレート10部、エチルアクリレート10部、n-ブチルアクリレート12部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5部及びメタクリル酸3部を混合攪拌して、モノマー乳化物(6)を得た。

【0103】

アクリル樹脂溶液の製造

製造例4

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル35部を仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温した後、n-ブチルアクリレート30部、メチルメタクリレート17部、2-エチルヘキシルメタクリレート30部、スチレン5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、メタクリル酸8部及びアゾビスイソブチロニトリル1部の混合物を、100℃に保ったまま、滴下ポンプを利用して4時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後100℃に1時間保ち、攪拌を続けた。その後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5部をエチレングリコールモノブチルエーテル10部に溶解させたものを1時間かけて一定速度で滴下し、さらに1時間115℃に保ちアクリル樹脂溶液を得た。反応終了後、2-(ジメチルアミノ)エタノールで当量中和し、さらに、エチレングリコールモノブチルエーテルを添加して固形分含有率が55%のアクリル樹脂溶液を得た。

【0104】

無機微粒子分散液(C)の調製

製造例5

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A(商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分:50%)6部、バリファインBF-20(商品名、堺化学工業社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径:0.03µm)250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10µm以下の無機微粒子分散液(C1)を得た。

【0105】

製造例6

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A(商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分:50%)6部及びネオライトSP-300(商品名、竹原化学工業社製、炭酸カルシウム粉末、平均一次粒子径:0.15µm)250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10µm以下の無機微粒子分散液(C2)を得た。

【0106】

製造例7

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A(商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分:50%)6部及びネオライトSP(商品名、竹原化学工業社製、炭酸カルシウム粉末、平均一次粒子径:0.08µm)250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10µm以下の無機微粒子分散液(C3)を得た。

【0107】

製造例8

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A(商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分:50%)6部及びAEROSIL200(商品名、日本アエロジル社製、シリカ粉末、平均一次粒子径:0.12µm)250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10µm以下の無機微粒子分散液(C4)を得た。

）250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10 μ m以下の無機微粒子分散液（C4）を得た。

【0108】

製造例9

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A（商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分：50%）6部及びAEROSIL380（商品名、日本アエロジル社製、シリカ粉末、平均一次粒子径：0.07 μ m）250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10 μ m以下の無機微粒子分散液（C5）を得た。

【0109】

10

製造例10

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A（商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分：50%）6部及びMT-700HD（商品名、テイカ社製、酸化チタン粉末、平均一次粒子径：0.05 μ m）250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10 μ m以下の無機微粒子分散液（C6）を得た。

【0110】

製造例11

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A（商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分：50%）6部およびSPARWITE W-5HB（商品名、ウィルバーエリス社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径：1.6 μ m）250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10 μ m以下の無機微粒子分散液（C7）を得た。

20

【0111】

製造例12

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A（商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分：50%）6部及びSACHTLEBEN MICRO（商品名、ウィルバーエリス社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径：0.7 μ m）250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10 μ m以下の無機微粒子分散液（C8）を得た。

30

【0112】

製造例13

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A（商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分：50%）6部及びバリエースB-34（商品名、堺化学工業社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径：0.3 μ m）250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10 μ m以下の無機微粒子分散液（C9）を得た。

【0113】

製造例14

製造例4で得られたアクリル樹脂溶液180部、脱イオン水360部、サーフィノール104A（商品名、エアープロダクツ社製消泡剤、固形分：50%）6部及びバリファインBF-1（商品名、堺化学工業社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径：0.05 μ m）250部を、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加えて、室温で1時間混合分散し、粒度10 μ m以下の無機微粒子分散液（C10）を得た。

40

【0114】

アルミニウム顔料ペースト濃厚液（D）の調製

製造例15

攪拌混合容器にエチレングリコールモノブチルエーテル10部とオクタノール25部の混合溶剤を入れ、アルミニウム顔料ペースト「GX-180A」（商品名、旭化成メタルズ社製、金属含有量：74%）20部及びリン酸基含有樹脂溶液（注2）6部を添加し、

50

攪拌混合してアルミニウム顔料ペースト濃厚液（D 1）を得た。

（注 2） リン酸基含有樹脂溶液：温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器にメトキシプロパノール 27.5 部とイソブタノール 27.5 部の混合溶剤を入れ、110 に加熱し、スチレン 25 部、n-ブチルメタクリレート 27.5 部、「イソステアリルアクリレート」（商品名、大阪有機化学社製、分岐高級アルキルアクリレート）20 部、4-ヒドロキシブチルアクリレート 7.5 部、リン酸基含有重合性モノマー（注 3）15 部、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 12.5 部、イソブタノール 10 部及び t-ブチルパーオキシオクタノエート 4 部からなる混合物 121.5 部を 4 時間かけて上記の混合溶剤に加え、さらに、t-ブチルパーオキシオクタノエート 0.5 部とイソプロパノール 20 部からなる混合物を 1 時間で滴下した。その後、1 時間攪拌熟成して固形分 50% のリン酸基含有樹脂溶液を得た。本樹脂のリン酸基による酸価は 83 mg KOH / g、4-ヒドロキシブチルアクリレートに由来する水酸基価は 29 mg KOH / g、重量平均分子量は 10000 であった。

10

（注 3） リン酸基含有重合性モノマー：温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器にモノブチルリン酸 57.5 部及びイソブタノール 41.1 部を入れ、空気通気下でグリシジルメタクリレート 42.5 部を 2 時間で滴下した後、さらに 1 時間攪拌熟成した。その後、イソプロパノール 59 部を加えて、固形分 50% のリン酸基含有重合性モノマー溶液を得た。リン酸基による酸価は 285 mg KOH / g であった。

20

【0115】

製造例 16

攪拌混合容器にエチレングリコールモノブチルエーテル 10 部とオクタノール 25 部の混合溶剤を入れ、アルミニウム顔料ペースト「GX-180A」（旭化成メタルズ社製、金属含有量：74%）40 部及びリン酸基含有樹脂溶液 12 部を添加し、攪拌混合してアルミニウム顔料ペースト濃厚液（D 2）を得た。

【0116】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1）の作製

製造例 17

30

攪拌混合容器中に製造例 15 で得たアルミニウム顔料ペースト濃厚液（D 1）61 部を投入し、該アルミニウム顔料ペースト濃厚液（D 1）を攪拌しながら、メラミン樹脂（E 1）（メチル-ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、重量平均分子量：2,000、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比：50 mol%、固形分：70%）43 部を添加した。さらに、攪拌を続けながら、製造例 5 で得た無機微粒子分散液（C 1）32 部及び製造例 1 で得たアクリル樹脂エマルジョン（B 1）233 部を添加して混合した。得られた混合物に 2-（ジメチルアミノ）エタノール及び脱イオン水を添加しそして必要に応じて「SN シックナー 660 T」（商品名、サンノブコ社製、ウレタン会合型増粘剤）を加えて粘度を調節して、pH 8.0、塗料固形分 35% 及び塗着 1 分後の粘度（ V_{A1} ）550 Pa·sec の光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1-1）を得た。

40

【0117】

製造例 18 ~ 44

下記表 1 に示す種類及び量のアクリル樹脂エマルジョン、無機微粒子分散液、アルミニウム顔料ペースト濃厚液及びメラミン樹脂を用い、製造例 17 と同様に操作して、下記表 1 に示す塗料固形分及び塗着 1 分後の粘度（ V_{A1} ）を有する各光輝性顔料含有水性ベースコート塗料（A 1-2）~（A 1-28）を得た。

【0118】

【表 1】

表1

製造例	塗料名	アクリル樹脂エマルジョン (B)			無機微粒子分散液 (C)										アルミ顔料ペースト濃厚液 (D)	メラミン樹脂 (E)				塗料固形分 [%]	塗着1分後の粘度 (V _{A1}) [Pa・sec]
		B1	B2	B3	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10		E1	E2 (注4)	E3 (注5)	E4 (注6)		
17	A1-1	233			32										61	43				35	550
18	A1-2	233			32										61	43				34	450
19	A1-3	233			32										61	43				33	240
20	A1-4	233			32										61	43				31	200
21	A1-5	233			32										61	43				29	150
22	A1-6		233		32										61	43				29	149
23	A1-7			233	32										61	43				30	151
24	A1-8	233			32										61	43				28	80
25	A1-9	233			32										61	43				27	50
26	A1-10	233			32										61	43				26	20
27	A1-11	233			32										61	43				25	9
28	A1-12	233													61	43				27	79
29	A1-13	233				32									61	43				29	79
30	A1-14	233					32								61	43				29	79
31	A1-15	233						32							61	43				28	81
32	A1-16	233							32						61	43				28	81
33	A1-17	233								32					61	43				30	79
34	A1-18	233									32				61	43				29	79
35	A1-19	233										32			61	43				29	80
36	A1-20	233											32		61	43				28	81
37	A1-21	233												32	61	43				28	80
38	A1-22	233			144										61	43				31	79
39	A1-23	233			96										61	43				30	80
40	A1-24	233			64										61	43				29	81
41	A1-25	233			16										61	43				28	80
42	A1-26	233			32										61		43			28	80
43	A1-27	233			32										61			43		28	79
44	A1-28	233			32										61				43	28	79

【0119】

(注4) メラミン樹脂 (E2) : メチル - ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、重量平均分子量 2000、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 70mol%、固形分 70%。

(注5) メラミン樹脂 (E3) : メチル - ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、重量平均分子量 1,500、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 70mol%、固形分 70%。

(注6) メラミン樹脂 (E4) : メチル - ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、重量平均分子量 1200、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 70mol%、固形分 70%。

【0120】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A2) の作製

製造例 45

攪拌混合容器中に、製造例 16 で得たアルミニウム顔料ペースト濃厚液 (D2) 87部を投入し、該アルミニウム顔料ペースト濃厚液 (D2) を攪拌しながら、メラミン樹脂 (E5) (メチルエーテル化メラミン樹脂、重量平均分子量 : 800、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比 : 0mol%、固形分 : 80%) を 38部添加した。さらに攪拌を続けながら、製造例 1 で得たアクリル樹脂エマルジョン (B1) 233部を添加して混合した。得られた混合物に「プライマル ASE - 60」(商品名、ロームアンドハース社製、ポリアクリル酸系増粘剤)、2 - (ジメチルアミノ) エタノール及び脱イオン水を添加して、pH 8.0、塗料固形分 9% 及び塗着 1 分後の粘度 (V_{A2}) 20 Pa・sec の光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A2 - 1) を得た。

【 0 1 2 1 】

製造例 4 6 ~ 6 2

下記表 2 に示す種類及び量のアクリル樹脂エマルション、無機微粒子分散液、アルミニウム顔料ペースト濃厚液及びメラミン樹脂を用い、製造例 4 5 と同様に操作して、下記表 2 に示す塗料固形分及び塗着 1 分後の粘度 (V_{A2}) を有する各光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2 - 2) ~ (A 2 - 18) を得た。

【 0 1 2 2 】

製造例 6 3

攪拌混合容器中に、製造例 1 6 で得たアルミニウム顔料ペースト濃厚液 (D 2) 8 7 部を投入し、該アルミニウム顔料ペースト濃厚液 (D 2) を攪拌しながら、上記メラミン樹脂 (E 5) を 3 8 部添加した。さらに攪拌を続けながら、製造例 5 で得た無機微粒子分散液 (C 1) 7 4 部及び製造例 1 で得たアクリル樹脂エマルション (B 1) 2 3 3 部を添加して混合した。得られた混合物に上記「プライマル A S E - 6 0」、2 - (ジメチルアミノ) エタノール及び脱イオン水を添加して、pH 8 . 0、塗料固形分 9 % 及び塗着 1 分後の粘度 (V_{A2}) 2 0 P a · s e c の光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2 - 1 9) を得た。

10

【 0 1 2 3 】

製造例 6 4

製造例 6 3 において、無機微粒子分散液 (C 1) 7 4 部を無機微粒子分散液 (C 1) 3 2 部に替える以外は、製造例 6 3 と同様に操作して、pH 8 . 0、塗料固形分 9 % 及び塗着 1 分後の粘度 (V_{A2}) 2 0 P a · s e c の光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2 - 2 0) を得た。

20

【 0 1 2 4 】

製造例 6 5

攪拌混合容器中に、製造例 1 6 で得たアルミニウム顔料ペースト濃厚液 (D 2) 8 7 部を投入し、該アルミニウム顔料ペースト濃厚液 (D 2) を攪拌しながら、上記メラミン樹脂 (E 5) を 3 8 部添加した。さらに攪拌を続けながら、製造例 1 で得たアクリル樹脂エマルション (B 1) 2 3 3 部を添加して混合した。得られた混合物に「S N シックナー 6 6 0 T」(商品名、サンノブコ社製、ウレタン会合型増粘剤)、2 - (ジメチルアミノ) エタノール及び脱イオン水を添加して、pH 8 . 0、塗料固形分 9 % 及び塗着 1 分後の粘度 (V_{A2}) 2 0 P a · s e c の光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2 - 2 1) を得た。

30

【 0 1 2 5 】

製造例 6 6

攪拌混合容器中に、製造例 1 6 で得たアルミニウム顔料ペースト濃厚液 (D 2) 8 7 部を投入し、該アルミニウム顔料ペースト濃厚液 (D 2) を攪拌しながら、上記メラミン樹脂 (E 5) を 3 8 部添加した。さらに攪拌を続けながら、製造例 5 で得た無機微粒子分散液 (C 1) 1 6 部及び製造例 1 で得たアクリル樹脂エマルション (B 1) 2 3 3 部を添加して混合した。得られた混合物に「S N シックナー 6 6 0 T」(商品名、サンノブコ社製、ウレタン会合型増粘剤)、2 - (ジメチルアミノ) エタノール及び脱イオン水を添加して、pH 8 . 0、塗料固形分 9 % 及び塗着 1 分後の粘度 (V_{A2}) 2 0 P a · s e c の光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A 2 - 2 2) を得た。

40

【 0 1 2 6 】

【表 2】

表2

製造例	塗料名	アクリル樹脂エマルジョン (B)			無機微粒子分散液 (C)	アルミ顔料ペースト濃厚液 (D)	メラミン樹脂 (E)			塗料固形分 [%]	塗着1分後の粘度 (V_{A2}) [Pa·sec]
		B1	B2	B3			E5	E6 (注7)	E7 (注8)		
45	A2-1	233				87	38			9	20
46	A2-2		233			87	38			9	20
47	A2-3			233		87	38			9	20
48	A2-4	233				87	38			9	12
49	A2-5	233				87	38			9	220
50	A2-6	233				87	38			9	180
51	A2-7	233				87	38			9	100
52	A2-8	233				87	38			9	80
53	A2-9	233				87	38			9	50
54	A2-10	233				87	38			9	30
55	A2-11	233				87	38			9	9
56	A2-12	233				87	38			9	6
57	A2-13	233				87	38			9	4
58	A2-14	233				87		43		9	20
59	A2-15	233				87			38	9	20
60	A2-16	233				87	38			17	20
61	A2-17	233				87	38			12	20
62	A2-18	233				87	38			12	4
63	A2-19	233			74	87	38			9	20
64	A2-20	233			32	87	38			9	20
65	A2-21	233				87	38			9	20
66	A2-22	233			16	87	38			9	20

【0127】

(注7) メラミン樹脂(E6): メチル・ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、重量平均分子量1,200、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比30mol%、固形分70%。

(注8) メラミン樹脂(E7): メチル・ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、重量平均分子量800、メチル基とブチル基のモル数の和に対するブチル基のモル比50mol%、固形分80%。

【0128】

試験用被塗物の作製

縦45cm×横30cm×厚さ0.8mmのりん酸亜鉛処理された冷延鋼板に「エレクトロンGT-10」(商品名、関西ペイント社製、熱硬化エポキシ樹脂系カチオン電着塗料)を乾燥膜厚20μmになるように電着塗装し、170℃で30分加熱して硬化させてから、その上に中塗り塗料「アミラックTP-65-2」(商品名、関西ペイント社製、ポリエステル樹脂・アミノ樹脂系、有機溶剤型中塗り塗料)を乾燥膜厚40μmになるように塗装し、140℃で30分加熱して硬化させて試験用被塗物とした。

【0129】

実施例1

10

20

30

40

50

温度 23 及び湿度 75 % の塗装環境において、前記試験用被塗物上及び縦 45 cm × 横 30 cm × 厚さ 0.8 mm のブリキ板上に、製造例 18 で得られた光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A1-2) を、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) を用いて、ベル直径 77 mm、ベル回転数 25000 rpm、シェーピングエア流量 700 NL/min、印加電圧 - 60 kV の塗装条件で、表 3 に示す乾燥膜厚となるように塗装し、第 1 ベース塗膜を形成せしめた。1 分間のインターバルをおいた後、前記ブリキ板上に形成された第 1 ベースコート塗膜をへらで掻きとって採取し、容器に入れて密栓し、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A2) を塗装する直前の第 1 ベースコート塗膜の粘度 (V_{A3}) 測定用のサンプルとした。該サンプル採取後、前記試験用被塗物上に形成された第 1 ベース塗膜上に、製造例 45 で得られた光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A2-1) を、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) を用いて、ベル直径 77 mm、ベル回転数 25000 rpm、シェーピングエア流量 700 NL/min、印加電圧 - 60 kV の塗装条件で、表 3 に示す乾燥膜厚となるように塗装し、第 2 ベース塗膜を形成せしめた。2 分間のインターバルをおいた後、80 で 3 分間プレヒートし、次いで、その未硬化のベースコート塗面上にマジクロン KINO-1210 (商品名、関西ペイント社製、アクリル樹脂系溶剤型上塗りクリヤーコート塗料) を乾燥膜厚 40 μ m となるように塗装し、7 分間放置した後、140 で 30 分間加熱してこれらの塗膜を同時に硬化させることにより試験板を作製した。

【0130】

実施例 2 ~ 44、比較例 1 ~ 7

表 3 に示す組み合わせ及び乾燥膜厚となるように、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A1-1) 又は (A1-3) ~ (A1-28) を塗装して第 1 ベース塗膜を形成せしめた後、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A2-1) ~ (A2-22) を塗装して第 2 ベース塗膜を形成する以外は、実施例 1 と同様に操作して、実施例 2 ~ 44 及び比較例 1 ~ 7 の試験板を作製した。

【0131】

評価試験

上記実施例 1 ~ 44 及び比較例 1 ~ 7 で得られた各試験板についての塗膜性能試験結果及び光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A2) を塗装する直前の第 1 ベースコート塗膜の粘度 (V_{A3}) を表 3 に示す。なお、粘度 (V_{A3}) の測定方法及び塗膜性能試験方法は以下のとおりである。

【0132】

光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A2) を塗装する直前の第 1 ベースコート塗膜の粘度 (V_{A3}) : 実施例 1 に示すようにして採取された、光輝性顔料含有水性ベースコート塗料 (A2) を塗装する直前の第 1 ベースコート塗膜の粘度 (V_{A3}) 測定用の各サンプルについて、測定温度 23 において、せん断速度を 10000 sec^{-1} から 0.0001 sec^{-1} まで変化させたときの 0.1 sec^{-1} における粘度を、粘弾性測定装置「HAAKE RheoStress RS150」(商品名、HAAKE 社製) を用いて測定した。

【0133】

フリップフロップ性 : 各試験板について、多角度分光測色計 MA-68 (商品名、X-Rite 社製) を用いて、受光角 15 度及び受光角 110 度の L 値 (明度) を測定し、下記の式によって FF 値を求めた。

FF 値 = 受光角 15 度の L 値 / 受光角 110 度の L 値。

FF 値が大きいほど、観察角度 (受光角) による L 値 (明度) の変化が大きく、フリップフロップ性に優れていることを示す。

光輝感 : 角度を変えて各試験板を目視し、下記基準で光輝感を評価した。

: 目視の角度によるメタリック感の変化が大きく、フリップフロップ性に優れ、メタリックムラもほとんど認められず、極めて優れた光輝感を有する。

：メタリックムラがわずかに認められるが、目視の角度によるメタリック感の変化が大きく、フリップフロップ性に優れ、良好な光輝感を有する。

：目視の角度によるメタリック感の変化がやや小さく、フリップフロップ性がやや劣り、光輝感はやや劣る。

×：目視の角度によるメタリック感の変化が小さく、フリップフロップ性が劣り、光輝感は劣る。

平滑性：試験板の外観を目視にて評価した。

：極めて優れた平滑性を有する。

：優れた平滑性を有する。

：平滑性がやや劣る。

10

×：平滑性が劣る。

初期付着性：各試験板上の複層塗膜に素地に達するようにカッターで切り込みを入れ、大きさ2mm×2mmのゴバン目を100個作り、その表面に粘着テープを貼着し、20においてそのテープを急激に剥離した後のゴバン目塗膜の残存数を調べた。

：100個残存し、カッターによる切り込みの縁も滑らかである。

：100個残存するが、カッターの切り込みの交差点において塗膜の小さなハガレが生じている。

：99～81個残存。

×：80個以下残存。

耐水付着性：各試験板を40の温水に10日間浸漬し、引き上げ、室温で12時間乾燥してから、上記初期付着性試験と同様にしてゴバン目試験を行った。評価基準は初期付着性試験の場合と同じである。

20

【0134】

【表 3】

表3

		光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)			光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)			光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A1)と光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)の粘度比率 (V_{A1})/(V_{A2})	光輝性顔料含有水性ベースコート塗料(A2)の粘度 (V_{A3}) [Pa・sec]	F/F値	光輝感	平滑性	初期付着性	耐水付着性
		塗料名	粘度 (V_{A1}) [Pa・sec]	乾燥膜厚 [μ m]	塗料名	粘度 (V_{A2}) [Pa・sec]	乾燥膜厚 [μ m]							
実施例	1	A1-2	450	12	A2-1	20	3	22.5/1	450	5.5	○	○	◎	◎
	2	A1-3	240	12	A2-1	20	3	12/1	240	5.5	○	◎	◎	◎
	3	A1-4	200	12	A2-1	20	3	10/1	200	5.5	○	◎	◎	◎
	4	A1-5	150	12	A2-1	20	3	7.5/1	150	5.6	○	◎	◎	◎
	5	A1-6	149	12	A2-2	20	3	7.5/1	149	5.5	○	◎	◎	◎
	6	A1-7	151	12	A2-3	20	3	7.6/1	151	5.3	○	◎	◎	○
	7	A1-8	80	12	A2-1	20	3	4/1	80	5.6	◎	◎	◎	◎
	8	A1-8	80	12	A2-21	20	3	4/1	80	5.7	◎	◎	◎	◎
	9	A1-9	50	12	A2-1	20	3	2.5/1	50	5.4	◎	◎	◎	◎
	10	A1-9	50	12	A2-4	12	3	4.2/1	50	5.4	◎	◎	◎	◎
	11	A1-10	20	12	A2-4	12	3	1.7/1	20	4.3	○	◎	◎	◎
	12	A1-3	240	12	A2-6	180	3	1.3/1	240	4.2	○	◎	◎	◎
	13	A1-3	240	12	A2-7	100	3	2.4/1	240	4.6	○	◎	◎	◎
	14	A1-5	150	12	A2-7	100	3	1.5/1	150	4.5	○	◎	◎	◎
	15	A1-5	150	12	A2-8	80	3	1.9/1	150	4.9	○	◎	◎	◎
	16	A1-5	150	12	A2-9	50	3	3/1	150	5.3	◎	◎	◎	◎
	17	A1-8	80	12	A2-9	50	3	1.6/1	80	5.1	◎	◎	◎	◎
	18	A1-8	80	12	A2-10	30	3	2.7/1	80	5.6	◎	◎	◎	◎
	19	A1-8	80	12	A2-4	12	3	6.7/1	80	5.5	◎	◎	◎	◎
	20	A1-8	80	12	A2-11	9	3	8.9/1	80	4.8	○	◎	◎	◎
	21	A1-8	80	12	A2-12	6	3	13.3/1	80	4.2	○	◎	◎	◎
	22	A1-12	79	12	A2-1	20	3	4/1	79	4.1	○	◎	◎	◎
	23	A1-13	79	12	A2-1	20	3	4/1	79	4.3	○	◎	◎	◎
	24	A1-14	79	12	A2-1	20	3	4/1	79	4.5	○	◎	◎	◎
	25	A1-15	81	12	A2-1	20	3	4.1/1	81	4.3	○	◎	◎	◎
	26	A1-16	81	12	A2-1	20	3	4.1/1	81	4.5	○	◎	◎	◎
	27	A1-17	79	12	A2-1	20	3	4/1	79	4.5	○	◎	◎	◎
	28	A1-18	79	12	A2-1	20	3	4/1	79	4.3	○	◎	◎	◎
	29	A1-19	80	12	A2-1	20	3	4/1	80	4.8	○	◎	◎	◎
	30	A1-20	81	12	A2-1	20	3	4.1/1	81	5.0	○	◎	◎	◎
	31	A1-21	80	12	A2-1	20	3	4/1	80	5.4	◎	◎	◎	◎
	32	A1-22	79	12	A2-1	20	3	4/1	79	4.9	○	◎	◎	◎
	33	A1-23	80	12	A2-1	20	3	4/1	80	5.1	◎	◎	◎	◎
	34	A1-24	81	12	A2-1	20	3	4.1/1	81	5.5	◎	◎	◎	◎
	35	A1-25	80	12	A2-1	20	3	4/1	80	4.9	○	◎	◎	◎
	36	A1-24	80	12	A2-19	20	3	4/1	80	4.8	○	◎	◎	◎
	37	A1-24	80	12	A2-20	20	3	4/1	80	4.9	○	◎	◎	◎
	38	A1-24	80	12	A2-22	20	3	4/1	80	5.1	○	◎	◎	◎
	39	A1-26	80	12	A2-14	20	3	4/1	80	5.3	◎	◎	◎	◎
	40	A1-27	79	12	A2-14	20	3	4/1	79	4.8	○	◎	◎	◎
	41	A1-28	79	12	A2-14	20	3	4/1	79	4.4	○	◎	◎	◎
	42	A1-8	80	12	A2-15	20	3	4/1	80	4.8	○	◎	◎	◎
	43	A1-8	80	7.5	A2-16	20	7.5	4/1	90	4.5	○	◎	◎	◎
	44	A1-8	80	10	A2-17	20	5	4/1	85	5.0	○	◎	◎	◎
比較例	1	A1-1	550	12	A2-1	20	3	27.5/1	550	5.5	○	×	◎	○
	2	A1-11	9	12	A2-4	12	3	0.75/1	9	3.6	×	○	◎	○
	3	A1-3	240	12	A2-5	220	3	1.1/1	240	3.7	×	△	◎	○
	4	A1-8	80	12	A2-13	4	3	20/1	80	3.8	×	○	◎	○
	5	A1-8	80	12	A2-18	4	3	20/1	80	3.6	×	○	◎	○
	6	A1-8	80	12	A2-8	80	3	1/1	80	3.9	△	○	◎	○
	7	A1-10	20	12	A2-1	20	3	1/1	20	3.9	△	○	◎	○

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 中尾 泰志
愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番 関西ペイント株式会社内

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開2004-351389(JP,A)
特開2002-273322(JP,A)
特開2002-241699(JP,A)
特開平11-181334(JP,A)
特開2002-179988(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B05D 1/00-7/26