

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/164072 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 171/02 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010712
- (22) 国際出願日: 2017年3月16日(16.03.2017)
- (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 2016-057128 2016年3月22日(22.03.2016) JP
- (71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 神田 崇史(KANDA, Takashi); 〒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 T N Kビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

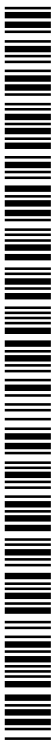
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水性塗料組成物

(57) Abstract: Provided is an aqueous coating composition characterized by containing resin particles (A) having an average particle diameter of 300-1000 nm, a polyoxyalkylene group-containing polyol (B) having a number-average molecular weight of 300-2000 and/or a diester compound (C), and a crosslinking agent (D). The aqueous coating composition is further characterized in that the total solid content of the polyoxyalkylene group-containing polyol (B) and the diester compound (C) is 5-25 mass% relative to the total solid content of the resin particles (A), the polyoxyalkylene group-containing polyol (B), the diester compound (C), and the crosslinking agent (D).

(57) 要約: 本発明は以下の水性塗料組成物を提供する: 平均粒子径が300~1000nmである樹脂粒子(A)、数平均分子量300~2000のポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B)及び/又はジエステル化合物(C)、ならびに架橋剤(D)を含有し、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B)及びジエステル化合物(C)の固形分総量が、樹脂粒子(A)、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B)、ジエステル化合物(C)及び架橋剤(D)の固形分総量に対して、5~25質量%であることを特徴とする水性塗料組成物。



WO 2017/164072 A1

明 細 書

発明の名称：水性塗料組成物

技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本出願は、2016年3月22日に出願された、日本国特許出願第2016-057128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。

[0002] 本発明は、水性塗料組成物に関する。

背景技術

[0003] 近年、地球環境保護の観点から、塗料から放出される揮発性有機化合物（VOC）を低減することが要求されており、産業機械、建設機械、鋼製家具及び物置、自動車外板、自動車部品等の工業製品塗装の各分野で溶剤系塗料から水系塗料への置換が急速に進んでいる。

[0004] 自動車の塗装においても、以前は大量の溶剤系塗料が使用され、それらの塗料から排出されるVOCの低減が急務となっていたが、自動車の下塗り、中塗り及び上塗り塗装工程で用いられる各種塗料に関して、有機溶剤系塗料から水系塗料への置換が進められ、現在では、水系塗料による塗装が主流となっている。

[0005] また、以前は中塗り、上塗りの塗膜層ごとに行われていた加熱硬化工程を一部省略（主に中塗り塗装後の加熱硬化工程を省略）することによる塗装工程の短縮も環境負荷低減のために開発が進められ、省工程での自動車塗装も主流になりつつある。

[0006] さらに水性塗料は、溶媒である水の蒸発潜熱が高く、極性も高いため塗装作業幅（塗装作業性が成立する温湿度条件の許容範囲）が狭く、有機溶剤型塗料より適正な塗装環境とするためのエネルギーコスト（塗装ブース環境の空調等）も要するため、塗装環境の空調にかかるコスト低減も求められている。

- [0007] 空調に必要な設備等の観点から、夏場の冷房よりも冬場の暖房の方がエネルギーコストを要し、冬場の低温環境下は溶媒である水が蒸発しにくく、塗装作業性からはタレ性に厳しい条件であり、タレ性向上のため、水性塗料の塗装固形分を高濃度化することが改良手法として有望視され、水性塗料の塗装環境の空調にかかる環境負荷低減のために、水性塗料の高固形分濃度化（ハイソリッド化）の開発も進められている。
- [0008] しかしながら、水性塗料の高固形分濃度化により、低温環境下でのタレ性は向上させることができるが、高温環境下での塗膜の仕上り外観（平滑性等）が低下するという問題があった。
- [0009] 自動車車体、特にその外板部には、優れた防食性及び外観を付与することを目的として、一般に、防食性に優れる下塗塗膜、平滑性および耐チッピング性に優れる中塗塗膜、ならびに外観に優れ、環境負荷からの耐性に優れる上塗塗膜からなる複層塗膜が形成されている。
- [0010] 上記した各塗料のうち、とくに自動車中塗り用の塗料は、耐チッピング性（チッピング：路上の小石等が飛びはねて、塗膜に衝突することによって起こる塗膜損傷）、下塗り塗膜等に対する付着性、貯蔵安定性、仕上り外観、塗装作業性（耐ワキ性、耐タレ性）等に優れることが要求されるが、近年の水溶性化、さらには環境負荷低減への対応も加味した上で、すべて高レベルでクリアすることが市場ニーズとして求められている。
- [0011] 例えば、特許文献1には、E型粘度計1rpm（25℃）での粘度が30～10000mPa・sであり、そのときの固形分率が55～65重量%であるハイソリッド型エマルジョン樹脂、および硬化剤を含む水性樹脂組成物であって、前記ハイソリッド型エマルジョン樹脂が、水酸基価10～150、酸価5～50の α ， β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合して得られる、異なる体積平均粒子径を有する2種類の樹脂粒子を含有するものであり、前記第1の樹脂粒子の体積平均粒子径は前記第2の樹脂粒子の体積平均粒子径に比べて大きく、前記第1の樹脂粒子の体積平均粒子径が0.2～1.5 μ m、前記第2の樹脂粒子の体積平均粒子径が0.05～0.4 μ m

mであることを特徴とする水性ハイソリッド型熱硬化性樹脂組成物が開示されている。

- [0012] また、特許文献2には、重付加系樹脂、重縮合系樹脂、付加縮合系樹脂、開環重合系樹脂および付加重合系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂の粒子を含有する水性分散体からなる塗料組成物であって；該粒子は、粒子径分布曲線において、少なくとも2つのピークを有し；該ピークのうちの少なくとも1つのピークは重付加系樹脂、重縮合系樹脂、付加縮合系樹脂および開環重合系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂からなり；該塗料組成物は、特定条件(i)および特定条件(ii)の一方または双方を満たす分散体からなることを特徴とする塗料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開2003-096264号公報
特許文献2：特開2003-321648号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載の組成物は、高固形分濃度化により、低温（さらにかつ高湿度）環境下でのタレ性は向上させることができても、高温（さらにかつ低湿度）環境下での塗膜の仕上がり外観（平滑性等）が低下して、塗装作業幅が狭く、不十分となる場合があった。また、これらの組成物は、耐チップング性等の塗膜性能が不十分となる場合もあった。
- [0015] そこで、本発明は、塗装作業幅が広く、仕上がり外観及び耐チップング性等の塗膜性能にも優れた高固形分水性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

- [0016] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の

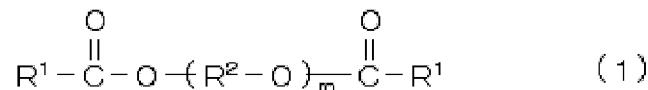
平均粒子径を有する樹脂粒子、特定の数平均分子量を有するポリオキシアルキレン基含有ポリオール及び／又はジエステル化合物ならびに架橋剤を用い、該ポリオキシアルキレン基含有ポリオール及びジエステル化合物の総量の含有割合を特定範囲内とした水性塗料組成物を使用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

[0018] 項 1、平均粒子径が 300～1000 nm である樹脂粒子（A）、数平均分子量 300～2000 のポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）及び／又はジエステル化合物（C）、ならびに架橋剤（D）を含有し、

ジエステル化合物（C）は下記式（1）で表され、

[0019] [化1]



[0020] [式中、2 個の R¹ は互いに同じであっても異なってもよい炭素数 4～18 の炭化水素基を示す。R² は炭素数 2～4 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基を示す。m は 3～25 の整数を示す。m 個のオキシアルキレン単位（R²－O）は互いに同じであっても又は互いに異なっても良い。]

ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）及びジエステル化合物（C）の固形分総量が、樹脂粒子（A）、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）、ジエステル化合物（C）及び架橋剤（D）の固形分総量に対して、5～25 質量%である、水性塗料組成物。

[0021] 項 2、樹脂粒子（A）が、アクリル樹脂粒子（A1）、ウレタン樹脂粒子（A2）、及びアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3）よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である項 1 に記載の水性塗料組成物。

[0022] 項 3、樹脂粒子（A）の固形分総量が、樹脂粒子（A）、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）、ジエステル化合物（C）及び架橋剤（D）の固形分総量に対して、15～50 質量%である項 1 又は 2 に記載の水性塗

料組成物。

[0023] 項4、項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物の塗膜を有する物品。

[0024] 項5、項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を被塗物に塗装することを含む塗膜形成方法。

[0025] 項6、(1)被塗物に項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を塗装して第1ベースコート塗膜を形成せしめる工程、

(2)未硬化の該第1ベースコート塗膜上に水性ベースコート塗料組成物を塗装して第2ベースコート塗膜を形成せしめる工程、

(3)未硬化の該第2ベースコート塗膜上にクリヤコート塗料組成物を塗装してクリヤコート塗膜を形成せしめる工程、ならびに

(4)該未硬化の、第1ベースコート塗膜、第2ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を同時に加熱硬化させる工程を含む、複層塗膜形成方法。

発明の効果

[0026] 本発明の水性塗料組成物は、平均粒子径が300～1000nmである樹脂粒子、数平均分子量300～2000のポリオキシアルキレン基含有ポリオール及び／又はジエステル化合物を含有することを主たる特徴とするものである。

[0027] 該樹脂粒子は、粒子径において、一般的に、高レベルの仕上り外観が求められる自動車用途の水性塗料に使用される樹脂粒子よりも平均粒子径が大きい。粒子径の大きい樹脂粒子は樹脂粒子間の凝集力が弱く、また、水媒体中での分散状態において樹脂粒子間の空隙の体積が大きくなり、該樹脂粒子よりも小粒子径の他の塗料成分がその空隙に存在できることにより、構成成分全体として低粘度で高密度な粒子の分散状態の塗料組成物とすることができることから、高固形分濃度で塗装可能な水性塗料組成物を得ることができる。

[0028] さらに、低分子量成分として、反応性基として水酸基を有する、特定数平均分子量範囲のポリオキシアルキレン基含有ポリオールを有することから高

固形分化による塗膜のレベリング性の低下を抑制することができることから、平滑性等の仕上り外観に優れ、かつ耐チップング性等の塗膜性能にも優れた塗膜を得ることができる。

[0029] ジエステル化合物を含有せしめることにより、特に水性塗料中の疎水成分の水媒体中への分散性が向上することから、さらに塗料の貯蔵安定性及び塗膜の仕上り外観にも優れた水性塗料組成物を得ることができると考えられる。

[0030] 以上により、本発明の水性塗料組成物によれば、塗装作業幅が広く、仕上がり外観及び耐チップング性等の塗膜性能にも優れた高固形分の水性塗料組成物を得ることができる、という効果を奏することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明の水性塗料組成物について、さらに詳細に説明する。

[0032] 本発明の水性塗料組成物（以下、「本塗料」と略称する場合がある）は、平均粒子径が300～1000nmである樹脂粒子（A）、数平均分子量300～2000のポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）及び／又はジエステル化合物（C）、ならびに架橋剤（D）を含有し、
ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）及びジエステル化合物（C）の固形分総量が、
樹脂粒子（A）、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）、ジエステル化合物（C）及び架橋剤（D）の固形分総量に対して、5～25質量%である、水性塗料組成物である。

[0033] <樹脂粒子（A）>

樹脂粒子（A）（本明細書において「（A）成分」と記載する場合がある）は、平均粒子径が300～1000nmである限り樹脂の種類は特に限定されない。樹脂の種類としては例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリルウレタン複合樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

- [0034] 樹脂粒子（A）としては特に、アクリル樹脂粒子（A1）、ウレタン樹脂粒子（A2）、及びアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3）を好適に使用することができる。
- [0035] 樹脂粒子（A）は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等の架橋性官能基を有していることが好ましい。
- [0036] 樹脂粒子（A）の平均粒子径は、300～1000nmであり、特に350～950nm、さらに特に400～900nmの範囲内であることが高固形分化の観点から好ましい。
- [0037] 平均粒子径（以下、粒径ということもある）は、レーザー光散乱等の一般的な測定手段を用いて測定することができる。
- [0038] 本明細書において、樹脂粒子の平均粒子径は、サブミクロン粒度分布測定装置を用いて、常法により脱イオン水で希釈してから20℃で測定した値である。サブミクロン粒度分布測定装置としては、例えば、「COULTER N4型」（商品名、ベックマン・コールター社製）を用いることができる。
- [0039] 樹脂粒子（A）は、水酸基を有する場合、水酸基価が1～150mg KOH/gであるのが好ましく、2～100mg KOH/gであるのがより好ましく、5～90mg KOH/gであるのが更に好ましい。また、樹脂粒子（A）は、カルボキシル基等の酸基を有する場合、酸価が0～100mg KOH/gであるのが好ましく、0～50mg KOH/gであるのがより好ましく、0～30mg KOH/gであるのが更に好ましい。
- [0040] また、樹脂粒子（A）は、コア／シェル型構造を有するものであってもよい。「シェル部」は樹脂粒子の最外層に存在する重合体層を意味し、「コア部」は上記シェル部を除く樹脂粒子内層の重合体層を意味し、「コア／シェル型構造」は上記コア部とシェル部を有する構造を意味するものである。上記コア／シェル型構造は、通常、コア部がシェル部に完全に被覆された層構造が一般的であるが、コア部とシェル部の質量比率等によっては、シェル部のモノマー量が層構造を形成するのに不十分な場合もあり得る。そのような

場合は、上記のような完全な層構造である必要はなく、コア部の一部をシェル部が被覆した構造であってもよく、あるいはコア部の一部にシェル部の構成要素である重合性不飽和モノマーがグラフト重合した構造であってもよい。また、上記コア／シェル型構造における多層構造の概念は、樹脂粒子（A）においてコア部に多層構造が形成される場合にも同様に当てはまるものとする。コア／シェル構造は、例えば、組成の異なる単量体組成物を多段階で、反応を行うことにより得ることができる。

[0041] 樹脂粒子（A）が酸基を有する場合には、水分散にあたり、水への混合及び分散を容易にするため、中和剤により中和を行なうのが、水分散性を向上させる観点から好ましい。

[0042] 中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール等の第1級モノアミン化合物；ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-メチルイソプロパノールアミン等の第2級モノアミン化合物；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン等の第3級モノアミン化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン等のポリアミン化合物；ピリジン；モルホリン等を挙げることができる。

[0043] これらのうち、第1級モノアミン化合物、第2級モノアミン化合物、第3級モノアミン化合物及びポリアミン化合物を使用することが好ましい。

[0044] 樹脂粒子（A）を水分散体としたときの粘度は、B型粘度計（# 1、6 r

p m) による測定で、1～2000 mPa・s、特に1～1000 mPa・s、さらに特に1～500 mPa・sの範囲内であることが取り扱いの容易さの観点から好ましい。

[0045] <アクリル樹脂粒子 (A1)>

アクリル樹脂粒子 (A1) は、乳化重合により合成されるもの及び溶液重合により合成されるもののいずれであってもよく、両者を併用することもできるが、平均粒子径が300 nm～1000 nmの樹脂粒子を得る観点から、乳化重合により合成されるものを好適に使用することができる。

[0046] 乳化重合は、シード重合法、ミニエマルジョン重合法等の従来公知の方法により行うことができ、例えば、乳化剤の存在下で、重合開始剤を使用して重合性不飽和モノマーを乳化重合することにより、行うことができる。

[0047] さらに具体的には、水、又は必要に応じてアルコール等の有機溶剤を含む水性媒体中に乳化剤を溶解させ、加熱攪拌下、重合性不飽和モノマー及び重合開始剤を滴下することにより行うことができる。乳化剤と水とを用いて予め乳化した重合性不飽和モノマーを同様に滴下することもできる。

[0048] 上記乳化剤としては、アニオン系乳化剤及びノニオン系乳化剤が好適である。該アニオン系乳化剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸等のナトリウム塩やアンモニウム塩を挙げることができる。また、ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレン라우リルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等を挙げることができる。また、1分子中にアニオン性基とポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基

等のポリオキシアルキレン基とを有するポリオキシアルキレン基含有アニオン性乳化剤や、1分子中に該アニオン性基と重合性不飽和基とを有する反応性アニオン性乳化剤等を使用することもできる。

[0049] 上記乳化剤の使用量は、使用される全モノマーの総量を基準にして、0.1～15質量%、特に0.5～10質量%、さらに特に1～5質量%であることが好ましい。

[0050] 前記重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(2-メチルプロピオンニトリル)、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノブタン酸)、ジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、一種単独で又は2種以上組合せて使用することができる。また、上記重合開始剤に、必要に応じて、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用して、レドックス開始剤とすることもできる。

[0051] 上記重合開始剤の使用量は、一般に、使用される全モノマーの総量を基準にして、0.1～5質量%程度、特に0.2～3質量%程度が好ましい。該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類及び量などに応じて適宜選択することができる。例えば、予めモノマー混合物又は水性媒体に含有させてもよく、或いは重合時に一括して添加してもよく又は滴

下してもよい。

[0052] また、得られるアクリル樹脂粒子（A1）の分子量を調整する目的で、連鎖移動剤を使用することもできる。該連鎖移動剤としては、メルカプト基を有する化合物が包含され、具体的には例えば、ラウリルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2-メチル-5-*tert*-ブチルチオフェノール、メルカプトエタノール、チオグリセロール、メルカプト酢酸（チオグリコール酸）、メルカプトプロピオネート、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオネート等を挙げることができる。該連鎖移動剤を使用する場合、その使用量は、一般に、使用される全モノマーの総量を基準にして、0.05～10質量%、特に0.1～5質量%の範囲内であることが好ましい。

[0053] 反応温度は主として、重合開始剤の種類により決定されるものであり、例えば、アゾ化合物では60～90℃であり、レドックス開始剤では30～70℃で行うことが好ましい。一般に、反応時間は1～8時間とすることができる。

[0054] 重合性不飽和モノマーとしては、従来から公知のものが使用でき、例えば、反応性基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを使用することができる。

[0055] 反応性基含有重合性不飽和モノマーの反応性基としては、例えば、水酸基、酸基、カルボニル基、*N*-メチロールアルキルエーテル基、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、アルコキシシリル基、カルボジイミド基、ヒドラジド基等の反応性を有する官能基を挙げることができる。

[0056] なお、本明細書において（メタ）アクリレートとはアクリレートとメタクリレートとの両方を意味するものとする。

[0057] 水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、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、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）ア

クリレート、 ε -カプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0058] これらのうち、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、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、及び ε -カプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを好適に使用することができる。

[0059] 酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、カルボキシル基又は酸無水基含有重合性不飽和モノマー等を挙げることができる。

[0060] カルボキシル基又は酸無水基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等の不飽和カルボン酸又はこれらの酸無水物を挙げることができる。これらのうち、アクリル酸、及びメタクリル酸を好適に使用することができる。

[0061] カルボキシル基又は酸無水基以外の酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム塩、スルホエチルメタクリレート及びそのナトリウム塩もしくはアンモニウム塩等を挙げることができる。

[0062] カルボニル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、ホルミルスチロール及びビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等の炭素原子数4～7個のビニルアルキルケトン等を挙げることができる。これらのうち特に好ましいものは、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミドである。

[0063] N-メチロールアルキルエーテル基含有重合性不飽和モノマーとしては、

例えば、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル等を挙げることができる。

[0064] イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中に、未ブロックイソシアネート基とラジカル重合性二重結合とをそれぞれ少なくとも1個ずつ有する化合物であって、例えば、メタクリロイルイソシアネート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、m-又はp-イソプロペニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート、又は、水酸基含有重合性不飽和モノマーとジイソシアネート化合物との1:1（モル比）付加物（例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートとイソホロンジイソシアネートとの等モル付加物）等を挙げることができる。

[0065] エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、CYCLOMER A-200（脂環式エポキシ基含有モノマー）、CYCLOMER M-100（脂環式エポキシ基含有モノマー）等を挙げることができる。

[0066] アミノ基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等を挙げることができる。

[0067] アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリブトキシシラン、ビニルトリス- β -メトキシエトキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、ジビニルジ- β -メトキシエトキシシラン等を挙げること

ができる。

[0068] その他の重合性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、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、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のC 1～C 24のアルキル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のC 1～C 16アルコキシアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等の芳香族不飽和単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン等のオレフィン；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン化合物；シクロヘキセニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、N-ブトキシ（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物等、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ビニルピバレート、ベオバモノマー（シェル化学社製品）等を挙げることができる。

[0069] 上記その他の重合性不飽和モノマーのうち、得られる塗膜の平滑性及び鮮映性の観点から、（メタ）アクリル酸の炭素数C 4～C 24のアルキルエステルを好適に使用することができる。

[0070] また、アクリル樹脂粒子（A 1）は、架橋樹脂粒子であってもよく、架橋樹脂粒子は、例えば、重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーをモノマー成分として使用することにより得ることができる。

[0071] 重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエ

チレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、1，1，1－トリスヒドロキシメチルエタンジ（メタ）アクリレート、1，1，1－トリスヒドロキシメチルエタントリ（メタ）アクリレート、1，1，1－トリスヒドロキシメチルプロパントリ（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテレフタレート、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。これらのモノマーは、1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0072] 上記重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマーとしては、なかでも、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートを好適に使用することができる。

[0073] アクリル樹脂粒子（A1）のガラス転移温度は、得られる塗膜の平滑性等の観点から、－50～80℃、さらに、－50～60℃、さらに特に－40～60℃であることが好ましい。

[0074] 本明細書において、ガラス転移温度 T_g （絶対温度）は、下記式により算出される値である。

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

[式中、 W_1 、 W_2 、 $\dots$ 、 W_n は各モノマーの質量分率であり、 T_1 、 T_2 、 $\dots$ 、 T_n は各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度（絶対温度）である。]

なお、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、POLYMER HANDBOOK Fourth Edition, J. Brandrup, E. h. Immergut, E. A. Grulke編（1999年）による

値であり、該文献に記載されていないモノマーのガラス転移温度は、該モノマーのホモポリマーを重量平均分子量が5万程度になるようにして合成し、そのガラス転移温度を示差走査型熱分析により測定したときの値を使用した。

[0075] アクリル樹脂粒子（A1）の平均粒子径は、モノマー組成、乳化剤の種類、乳化剤の量、乳化剤の仕込み配分、中和剤の種類、中和剤の量等の粒径制御要因を調整することにより、所望の平均粒子径とすることができる。

[0076] また、アクリル樹脂粒子（A1）の水分散体において、その固形分は、特に限定されない。高固形分化及び分散安定性の観点から、該固形分は25～70質量%、特に30～60質量%であることが好ましい。

[0077] <ウレタン樹脂粒子（A2）>

ウレタン樹脂粒子（A2）は、一般に、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含む構成成分から得ることができる。

[0078] ポリイソシアネート成分としては、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート及び1分子中にイソシアネート基を3つ以上有するポリイソシアネート等を挙げることができる。

[0079] 脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トランス-1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0080] 上記のうち、脂環族ジイソシアネートとしては、得られる塗膜の耐有機溶剤膨潤性向上の観点から、特にイソホロンジイソシアネート及びジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートが好ましい。

[0081] 芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ジアニジ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等を

挙げることができる。

[0082] 脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4及び／又は(2, 4, 4)-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0083] 1分子中にイソシアネート基を3つ以上有するポリイソシアネートとしては、例えば、上記例示のジイソシアネートのイソシアヌレート三量化物、ビウレット三量化物、トリメチロールプロパンアダクト化物等；トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート等の三官能以上のポリイソシアネート等を挙げることができ、これらのイソシアネート化合物はカルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ビウレット変性等の変性物の形で用いてもよい。

[0084] 上記のポリイソシアネートは、ブロッキング剤によってブロックされたブロックイソシアネートの形で用いてもよい。

[0085] ポリオール成分としては、ポリカーボネートポリオール、エステル結合を有するポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、低分子ポリオール、ポリブタジエンポリオール、シリコーンポリオール等を挙げることができる。

[0086] ポリカーボネートポリオールは、常法により、公知のポリオールとカルボニル化剤とを重縮合反応させることにより得られる化合物である。ポリオールとしては、ジオール、3価以上のアルコール等の多価アルコールを挙げることができる。

[0087] ジオールとしては、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-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール及び1, 10-デカンジオール等の直鎖状ジオール；2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、

ネオペンチルグリコール、2-エチル-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、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール等の分岐ジオール；1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環式系ジオール；p-キシレンジオール、p-テトラクロロキシレンジオール等の芳香族系ジオール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のエーテル系ジオール等を挙げることができる。これらのジオールは、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0088] 3価以上のアルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンの2量体、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。これらの3価以上のアルコールは、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0089] カルボニル化剤としては、公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、アルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、ジアリルカーボネート、ホスゲン等を挙げることができ、これらの1種を又は2種以上を組合せて使用することができる。これらのうち好ましいものとして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等を挙げることができる。

[0090] エステル結合を有するポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。

[0091] 上記のポリエステルポリオールとしては、多価アルコールと該多価アルコールの化学量論的量より少ない量の多価カルボン酸又はそのエステル、無水物、ハライド等のエステル形成性誘導体との直接エステル化反応及び／又はエステル交換反応により得られるものを挙げることができる。

[0092] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパ

ンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、3, 5-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール類、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール等の脂環式ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の三価以上のアルコール類を挙げることができる。

[0093] 多価カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-ジカルボキシルメチレンシクロヘキサン、ナジック酸、メチルナジック酸等の脂環式ジカルボン酸類、トリメリット酸、トリメシン酸、ひまし油脂肪酸の三量体等のトリカルボン酸類等の多価カルボン酸、これらの多価カルボン酸の酸無水物、該多価カルボン酸のクロライド、ブロマイド等のハライド、該多価

カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、アミルエステル等の低級エステルや、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ε -カプロラクトン、ジメチル- ε -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類を挙げることができる。

[0094] 上記のポリカプロラクトンポリオールとしては、例えば、ポリカプロラクトンジオール等のカプロラクTONの開環重合物等を挙げることができる。

[0095] 上記の低分子ポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオールで例示した多価アルコールを挙げることができる。

[0096] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、上記の低分子ポリオールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、ポリテトラメチレングリコール等を挙げることができる。

[0097] シリコンポリオールとしては、分子中に、シロキサン結合を有する末端がヒドロキシル基のシリコンオイル類等を挙げることができる。

[0098] また、ポリオール成分として、カルボキシル基含有ジオールを使用することができる。カルボキシル基含有ジオールは、ポリウレタン分子に親水性基を導入するために用いられる。親水性基はカルボキシル基である。具体例としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸等を挙げることができる。

[0099] ポリイソシアネート成分及びポリオール成分の他、必要に応じてアミン成分を使用することができる。アミン成分としては、モノアミン化合物、ジアミン化合物等を挙げることができる。

[0100] モノアミン化合物としては、特に制限を受けず、周知一般のモノアミン化合物を単独で又は二種以上を組合せて使用することができる。該モノアミン化合物としては、エチルアミン、プロピルアミン、2-プロピルアミン、ブチルアミン、2-ブチルアミン、第三ブチルアミン、イソブチルアミン等のアルキルアミン；アニリン、メチルアニリン、フェニルナフチルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン；シクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキ

シルアミン等の脂環式アミン；2-メトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミン等のエーテルアミン；エタノールアミン、プロパノールアミン、ブチルエタノールアミン、1-アミノ-2-メチル-2-プロパノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルアミノプロピルエタノールアミン、ジプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等のアルカノールアミン等を挙げることができる。なかでもアルカノールアミンがポリウレタン分子に対して良好な水分散安定性を与え得るので好ましく、2-アミノエタノール、ジエタノールアミンが供給安定性の観点から特に好ましい。

[0101] ジアミン化合物としては、特に制限を受けず、周知一般のジアミン化合物を単独で又は二種以上を組合せて使用することができる。該ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等の前記例示の低分子ジオールのアルコール性水酸基がアミノ基に置換されたものである低分子ジアミン類；ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のポリエーテルジアミン類；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等の脂環式ジアミン類；m-キシレンジアミン、 α -(m/p-アミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、ジメチルチオトルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族ジアミン類；ヒドラジン；上記のポリエステルポリオールに用いられる多価カルボン酸で例示したジカルボン酸とヒドラジンとの化合物であるジカルボン酸ジヒドラジド化合物等を挙げることができる。これらのジアミン化合物のなかでは、低

分子ジアミン類が取扱い作業性の観点から好ましく、なかでもエチレンジアミンが特に好ましい。

[0102] ウレタン樹脂粒子（A 2）には、上記各成分の他に、ポリウレタン分子に分岐や架橋構造を与える内部分岐剤及び内部架橋剤を用いてもよい。これらの内部分岐剤及び内部架橋剤としては、3価以上のポリオールを好適に使用することができ、例えばトリメチロールプロパンを挙げることができる。

[0103] ウレタン樹脂粒子（A 2）の製造方法については、特に制限を受けず、周知一般の方法を適用することができる。製造方法としては、反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒中でプレポリマー又はポリマーを合成してから、これを水にフィードして分散させる方法が好ましい。例えば、（i）上記溶媒中でポリイソシアネート成分及びポリオール成分からプレポリマーを合成して、これを水中で必要に応じて使用されるアミン成分と反応させる方法、（i i）ポリイソシアネート成分、ポリオール成分及び必要に応じて使用されるアミン成分からポリマーを合成して、これを水中にフィードして分散させる方法等を挙げることができる。また、必要に応じて使用される中和剤成分は、予めフィードする水中に加えておいてもよく、フィードの後で加えてもよい。

[0104] 上記の好適な製造方法に使用される、反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。これらの溶媒は、通常、プレポリマー又はポリマーを製造するために用いられる上記原料の合計量に対して、3～100質量%使用することができる。

[0105] 上記の製造方法において、その配合比は、特に制限を受けるものではない。該配合比は、反応させる段階でのポリイソシアネート成分中のイソシアネート基と、ポリオール成分及びアミン成分中のイソシアネート反応基とのモル比に置き換えることができる。該モル比については、分散しているウレタン樹脂粒子（ポリウレタン分子）中に未反応のイソシアネート基が不足すると塗料として使用したときに塗膜密着性や塗膜強度が低下する場合があります、

過剰に存在すると未反応イソシアネート基が、塗料の分散安定性や物性に影響を及ぼす場合があるので、イソシアネート基 1 に対して、イソシアネート反応性基は 0.5～2.0 が好ましい。また、ポリオール成分中のイソシアネート反応性基のモル比は、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基 1 に対して 0.3～1.0 が好ましく、0.5～0.9 がより好ましい。また、必要に応じて使用されるアミン成分中のイソシアネート反応性基のモル比は、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基 1 に対して、0.1～1.0 が好ましく、0.2～0.5 がより好ましい。

[0106] また、必要に応じて使用される中和剤による中和率は、得られるウレタン樹脂粒子（A2）に対し、十分な分散安定性を与える範囲に設定することが好ましい。ウレタン樹脂粒子（A2）中のカルボキシル基のモル数 1 に対して、0.5～2.0 倍当量が好ましく、0.7～1.5 倍当量がより好ましい。

[0107] ウレタン樹脂粒子（A2）の分散性を向上させるために、界面活性剤等の乳化剤を使用することもできる。

[0108] 乳化剤としては、ウレタン樹脂エマルジョンに使用される周知一般のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子系界面活性剤、反応性界面活性剤等を使用することができる。これらのうち、前記アクリル樹脂粒子（A1）で例示したアニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤を同様に好適に使用することができる。

[0109] ウレタン樹脂粒子（A2）の平均粒子径は、原材料（ポリイソシアネート成分、ポリオール成分、アミン成分等）組成、乳化剤の種類、乳化剤の量、乳化剤の仕込み配分、中和剤の種類、中和剤の量等の粒径制御要因を調整することにより、所望の平均粒子径とすることができる。

[0110] また、ウレタン樹脂粒子（A2）の水分散体において、その固形分は、特に限定されないが、高固形分化及び分散安定性の観点から、該固形分は 25～55 質量%、特に 30～50 質量%であることが好ましい。

[0111] <アクリルウレタン複合樹脂粒子（A3）>

アクリルウレタン樹脂複合粒子（A3）は、同一ミセル内にウレタン樹脂成分とアクリル樹脂成分とが存在してなる樹脂複合粒子である。本発明の水溶性塗料組成物において、アクリルウレタン樹脂複合粒子はその形態は特に限定されない。

[0112] アクリルウレタン樹脂複合粒子（A3）のウレタン樹脂成分とアクリル樹脂成分との構成比率は、ウレタン樹脂：アクリル樹脂＝5：95～90：10（質量比）とすることが好ましく、さらに好ましくは10：90～80：20である。

[0113] 樹脂複合粒子中のウレタン樹脂成分比率を5質量％以上とすることが、得られる塗膜の耐チップング性の観点から好ましい。また、該比率を90質量％以下とすることが、水性塗料組成物の洗浄性（例えば、塗装作業終了後、塗装機を洗浄して塗装機に付着した塗料組成物を落とす際の汚れの落としやすさ）の観点から好ましい。

[0114] アクリルウレタン樹脂複合粒子におけるウレタン樹脂成分の重量平均分子量は、得られる塗膜の耐チップング性及び水性塗料組成物の洗浄性の観点から、10000～100000程度、特に、20000～80000程度の範囲内であることが好ましい。

[0115] 上記重量平均分子量を10000以上とすることが、得られる塗膜の耐チップング性の観点から好ましい。また、100000以下とすることが、生産性の観点から好ましい。

[0116] 本明細書において、平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSKgel G4000HXL」を1本、「TSKgel G3000HXL」を2本、及び「TSKgel G2000HXL」を1本（商品名、いずれも東ソー社製）の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；40℃、流速；1mL/minの条件下で測定することができる。

[0117] ウレタン樹脂成分は、例えば、ポリイソシアネート化合物、ポリオール及

び活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物を使用して合成することができる。

[0118] ウレタン樹脂成分は、例えば、以下のようにして合成することができる。

[0119] イソシアネート基との反応性を有しない（メタ）アクリレートモノマー中で、ポリイソシアネート化合物、ポリオール及び活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物を反応させて、イソシアネート基末端もしくは、水酸基末端のウレタンプレポリマーを生成させる。

[0120] ここで上記ポリオール成分はコスト等の観点から、ポリエステルポリオール及び／又はポリエーテルポリオールを有するポリオール成分であることが好ましい。

[0121] この反応において、ポリイソシアネート化合物のNCO基と、ポリオール及び活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物とを合わせた活性水素基との比率は0.8 : 1 ~ 3.0 : 1（モル比）の範囲であることが好ましい。

[0122] 上記プレポリマー化反応は50 ~ 100℃で行うことが好ましく、後述する（メタ）アクリレートモノマーの熱による重合を防ぐため、空気の存在下で、p-メトキシフェノール等の重合禁止剤を（メタ）アクリルモノマーに対して20 ~ 3000 ppm程度の範囲で添加して行なうことが好ましい。

[0123] また、この際、ウレタン化反応の触媒としてジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、スタナスオクトエート等の有機スズ化合物、トリス（2-エチルヘキサン酸）ビスマス（III）等の有機ビスマス化合物、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の3級アミン化合物等を必要に応じて使用することができる。このようにしてイソシアネート基末端のウレタンプレポリマーの（メタ）アクリレートモノマー溶液を得ることができる。

[0124] 上記ポリイソシアネート化合物及びポリオールとしては、前記ウレタン樹脂粒子（A2）で例示したポリイソシアネート成分及びポリオール成分を同様に使用することができる。

- [0125] 上記活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物としては、例えば、分子中に2個以上の水酸基と1個以上のカルボキシル基を有する化合物、分子中に2個以上の水酸基と1個以上のスルホン酸基を有する化合物等を挙げることができる。この化合物は、ウレタン樹脂中でイオン形成基として作用する。
- [0126] カルボキシル基を有する化合物としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールノナン酸、1-カルボキシー-1,5-ペンチレンジアミン、ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸等のアルカノールカルボン酸類、ポリオキシプロピレントリオールと無水マレイン酸又は無水フタル酸とのハーフエステル化合物等を挙げることができる。
- [0127] スルホン酸基を有する化合物としては、例えば、2-スルホン酸-1,4-ブタンジオール、5-スルホン酸-ジ-β-ヒドロキシエチルイソフタレート、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノエチルスルホン酸等を挙げることができる。
- [0128] 活性水素基とイオン形成基とを併有する化合物としてカルボキシル基、もしくはスルホン酸基を有する化合物を使用した場合、塩を形成し親水性化するために中和剤として前記で例示した中和剤を使用することができる。カルボキシル基もしくはスルホン酸に対する中和率により、粒子径を調製することができる。
- [0129] 中和剤としては、塩基性及び耐水性向上の観点からトリエチルアミンもしくは、ジメチルエタノールアミンが好ましい。
- [0130] アクリルウレタン樹脂複合粒子(A3)におけるアクリル樹脂成分は、重合性不飽和モノマーを重合して得ることができる。
- [0131] 重合性不飽和モノマーとしては、前記アクリル樹脂粒子(A1)で例示した重合性不飽和モノマーを同様に使用することができる。重合性不飽和モノマーは、単独でもしくは2種以上を組合せて使用することができる。
- [0132] アクリルウレタン樹脂複合粒子(A3)のアクリル樹脂成分は、得られる

塗膜の耐水性等に優れる観点から、水酸基価が $1 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、特に $2 \sim 180 \text{ mg KOH/g}$ 、さらに特に $5 \sim 170 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。

[0133] また、アクリルウレタン樹脂複合粒子（A3）のアクリル樹脂成分は、塗膜の平滑性及び鮮映性等に優れる観点から、酸価が $0 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、特に $0 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 、さらに特に $0 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。

[0134] さらに、アクリルウレタン樹脂複合粒子（A3）のアクリル樹脂成分は、得られる塗膜の平滑性の観点から、ガラス転移温度が、 $-60 \sim 60^\circ\text{C}$ 、特に $-55 \sim 50^\circ\text{C}$ 、さらに特に $-50 \sim 40^\circ\text{C}$ であることが好適である。

[0135] アクリルウレタン樹脂複合粒子（A3）のアクリル樹脂成分は、アクリル樹脂成分として、中心部分（コア）と外殻部分（シェル）とで異なる樹脂組成からなるコアシェル構造を有しているものであることが、得られる塗膜の平滑性及び鮮映性を向上させる観点から好ましい。

[0136] アクリル樹脂成分が、コアシェル構造を有するものである場合、そのコア／シェルの比率は、塗膜の平滑性向上の観点から、固形分質量比で $5/95 \sim 95/5$ 、特に $40/60 \sim 90/10$ 、さらに特に $45/55 \sim 85/15$ であることが好ましい。

[0137] アクリル樹脂成分が、コアシェル構造を有するものである場合、中心部分（コア部）のガラス転移温度（ T_{g1} ）が $-65 \sim -10^\circ\text{C}$ 、特に $-60 \sim -20^\circ\text{C}$ 、さらに特に $-55 \sim -25^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0138] また、外殻部分（シェル）のガラス転移温度（ T_{g2} ）が $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、特に $-5 \sim 120^\circ\text{C}$ 、さらに特に $10 \sim 110^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0139] また、 T_{g2} が T_{g1} よりも大きく、かつ T_{g2} と T_{g1} の差が、 $5 \sim 200^\circ\text{C}$ 、特に $30 \sim 180^\circ\text{C}$ 、さらに特に $50 \sim 160^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0140] 前記のイソシアネート基との反応性を有しない（メタ）アクリレートモノマー中でウレタンプレポリマーを生成させることで得られるウレタンプレポ

リマーの（メタ）アクリレートモノマー溶液に、さらに（メタ）アクリレートモノマーを追加する場合、追加時期は特に限定されず、後述のウレタンプレポリマーの中和工程の前または後の任意の時期に添加することができる。また、中和したウレタンプレポリマーを水に分散させた後、この分散液に（メタ）アクリレートモノマーを添加することもできる。

[0141] 更に、イソシアネート基末端のウレタンプレポリマーの（メタ）アクリルモノマー溶液に、イソシアネート基と反応性を有する活性水素基をもつ（メタ）アクリルモノマーを反応させることにより、後の（メタ）アクリルモノマーの重合工程にて、ウレタンプレポリマーとアクリル樹脂とのグラフト化反応をさせることもできる。

[0142] アクリルウレタン樹脂複合粒子（A3）の代表的な製造方法を以下に示すが、この方法に限定されるものではなく、従来既知のアクリルウレタン樹脂複合粒子の製造方法も使用することができる。

[0143] ウレタン樹脂成分のウレタンプレポリマー生成までの方法は、前記したとおりである。この方法において、ウレタンプレポリマーの合成は、イソシアネート基との反応性を有しない重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリルモノマー）中で行う。

[0144] ここで、このイソシアネート基との反応性を有しない重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）は、アクリル樹脂成分の構成モノマー成分（アクリル樹脂成分が、コアシェル構造を有するものである場合は、アクリル樹脂成分の中心部分（コア部））の一部又は全部となるものである。

[0145] 次いで重合反応液に中和剤を添加した後、水を加えて油層と水層を転相して水に分散させて水分散液を得る。この水分散液に重合開始剤を加えて、重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）の重合反応を行う。必要に応じて、ウレタン樹脂成分（ウレタンプレポリマー）の鎖伸長反応（イソシアネート基同士を水で鎖伸長反応させる）もさらに行うことにより、すべての重合反応を完結させる。

[0146] 上記水分散液を得る方法としては、必要に応じて次にあげるような方法も

行うことができる。

[0147] ウレタンプレポリマーの重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）溶液を水に分散する際、ポリオキシアルキレン基含有（メタ）アクリレートモノマーを添加することによって、水への分散が良好となり尚かつ均一でより安定な水分散液を得ることができる。ポリオキシアルキレン基含有（メタ）アクリレートモノマーとは、末端にヒドロキシ基、又は炭素数1～3のアルキレンオキシ基を有し、且つポリオキシエチレン基、及び／又はポリオキシプロピレン基を有する重合性不飽和モノマーである。

[0148] また、ウレタンプレポリマーの重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）溶液の水分散液の安定性、あるいは重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）を重合する際の安定性の向上の観点から、少量の乳化剤を併用することもできる。

[0149] 乳化剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤が好適であり、アクリル樹脂粒子（A1）で例示した乳化剤を同様に使用することができる。

[0150] ウレタンプレポリマーの不飽和モノマー（（メタ）アクリルモノマー）溶液を水に分散する方法としては、通常の攪拌機による分散で可能であるが、より粒子径の細かい均一な水分散液を得るためにホモキサー、ホモジナイザー、ディスパー、ラインミキサー等を使用することができる。

[0151] 上記のようにしてウレタンプレポリマーの重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）溶液の水分散液を得た後、これに重合開始剤を添加して温度を上昇させて重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）の重合温度の範囲内で、必要に応じてウレタンプレポリマーの水による鎖延長を行うと共に、重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリルモノマー）の重合を行なうことにより、ウレタン樹脂成分とアクリル樹脂成分とからなるアクリルウレタン樹脂複合粒子（A3）の水分散体を得ることができる。

[0152] 該水分散液における重合反応は、公知のラジカル重合反応により行うこと

ができる。重合開始剤は水溶性開始剤及び油溶性開始剤のいずれも使用することができる。油溶性開始剤を使用する場合は、水分散液とする前に予めウレタンプレポリマーの不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）溶液に添加しておくことが好ましい。

[0153] 重合開始剤は、通常、重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリルモノマー）の総量に対して、0.05～5質量%の範囲で使用することが好ましい。

[0154] 重合は20～100℃程度の温度で行うことができる。レドックス系開始剤を使用する場合は、75℃程度以下の温度で重合を行うことができる。

[0155] 重合開始剤としては、アクリル樹脂粒子（A1）で例示した重合開始剤を同様に使用することができる。重合開始剤は、単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

[0156] 有機又は無機過酸化物は、還元剤と組み合わせてレドックス系開始剤として使用することもできる。還元剤としては、L-アスコルビン酸、L-ソルビン酸、メタ重亜硫酸ナトリウム、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ロンガリット等を挙げることができる。

[0157] 重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類及び量などに応じて適宜選択することができる。例えば、予めモノマー混合物又は水性媒体に含ませてもよく、或いは重合時に一括して添加してもよく又は滴下してもよい。また、始めに全量を一括仕込みする方法、全量を時間をかけて滴下する方法、始めに一部を仕込んで残りを後から追加する方法等のいずれの方法でも行うことができる。

[0158] また、重合反応を十分に行い、残存モノマーを削減する観点から、重合反応の途中、或いは一旦重合を終えた後に重合開始剤を追加して、さらに重合反応を行うこともできる。この際、重合開始剤の組み合わせは任意に選ぶことができる。

[0159] 上記重合開始剤の使用量は、一般に、使用される全モノマーの合計質量を基準にして、0.1～5質量%程度、特に0.2～3質量%程度が好ましい。

- [0160] 重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）の重合において、分子量を調節する目的で公知の連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤としては、アクリル樹脂粒子（A 1）で例示したものを同様に使用することができる。
- [0161] アクリル樹脂成分を形成するモノマー混合物は、必要に応じて、前記乳化剤、重合開始剤、還元剤、連鎖移動剤等の成分を適宜含有することができる。また、当該モノマー混合物は、そのまま滴下することもできるが、該モノマー混合物を水性媒体に分散して得られるモノマー乳化物として滴下することが望ましい。この場合におけるモノマー乳化物の粒子径は特に制限されるものではない。
- [0162] ウレタンプレポリマーの鎖伸長を行う場合、必要に応じて水以外の鎖伸長剤を添加して、ウレタンプレポリマーと鎖伸長剤とを反応させることもできる。鎖伸長剤としては、活性水素を有する公知の鎖伸長剤を使用することができる。具体的には、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、シクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン等のジアミン化合物、ヒドラジン等を挙げることができる。
- [0163] アクリルウレタン樹脂複合粒子（A 3）の水分散体において、各樹脂成分（アクリル樹脂成分、ウレタン樹脂成分）の組成、反応条件等を調整することにより、コアシェル構造、アクリル樹脂成分とウレタン樹脂成分の一部或いは全部が混在する形態等の所望の形態を有するアクリルウレタン樹脂複合粒子（A 3）の水分散体を得ることができる。
- [0164] 前記した、アクリル樹脂成分を、中心部分（コア）と外殻部分（シェル）とで異なる樹脂組成からなるコアシェル構造とする場合は、組成の異なる2種以上の重合性不飽和モノマー（（メタ）アクリレートモノマー）混合物を使用して、多段階（例えば、組成の異なる不飽和モノマー混合物を準備し、各重合性不飽和モノマー混合物ごとに多段階で添加して反応を行う）で反応させることにより、アクリル樹脂成分として、中心部分（コア）と外殻部分（シェル）とで異なる樹脂組成からなるコアシェル構造を有するアクリルウ

レタン樹脂複合粒子（A3）の水分散体を得ることができる。

[0165] このアクリル樹脂成分として、中心部分（コア）と外殻部分（シェル）とで異なる樹脂組成からなるコアシェル構造を有する形態のアクリルウレタン樹脂複合粒子（A3）の水分散体においては、特に、そのアクリル樹脂成分の中心部分（コア）は、ウレタン樹脂成分が混在する態様であっても良い。

[0166] アクリルウレタン複合樹脂粒子（A3）の平均粒子径は、原材料（アクリル樹脂成分、ウレタン樹脂成分等）組成、乳化剤種、乳化剤量、乳化剤の仕込み配分、中和剤種、中和剤量等の粒径制御要因を調整することにより、所望の平均粒子径とすることができる。

[0167] また、アクリルウレタン複合樹脂粒子（A3）の水分散体において、その固形分は、特に限定されないが、高固形分化及び分散安定性の観点から、該固形分は30～60質量%、特に35～55質量%であることが好ましい。

[0168] <ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）>

ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）（本明細書において「（B）成分」と記載する場合がある）の数平均分子量は、平滑性及び鮮映性の仕上がり外観及び耐チップング性等の塗膜性能に優れる観点から、300～2000であり、好ましくは300～1500、さらに好ましくは300～1000である。

[0169] また、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）の水酸基価は、平滑性及び鮮映性の仕上がり外観及び耐チップング性等の塗膜性能に優れる観点から、40～500mg KOH/g、特に80～450mg KOH/g、さらに特に100～440mg KOH/gであることが好ましい。

[0170] ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）としては、例えば、多価アルコール化合物、多価フェノール化合物、多価カルボン酸化合物等の活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドが付加した化合物等を挙げることができる。活性水素含有化合物としては、例えば、水、多価アルコール化合物（エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオール

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

[0171] 上記のうち、活性水素含有化合物としては、反応性の観点から、多価アルコール化合物が好ましく、特に炭素数3以上のアルキレン基を有する多価アルコール化合物が好ましく、なかでも炭素数3～4のアルキレン基を有する多価アルコール化合物が好ましい。

[0172] さらに、多価アルコール化合物のうち、得られる複層塗膜の平滑性及び鮮映性の観点から、特に2～3価のアルコールが好ましい。

[0173] とくに、上記多価アルコール化合物のうち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンなかでも、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、及びグリセリンが好ましい。

[0174] 上記ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）は、通常アルカリ触媒の存在下、前記活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドを、常法により常圧又は加圧下、60～160℃の温度で付加反応を行うことにより得ることができる。上記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを挙げることができる、なかでもプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、特にプロピレンオキサイドを好適に使用することができる。これらは1種又は2種以上を併用することができる。2種以上を併用する場合の付加形式はブロックもしくはランダムのもいずれでもよい。

[0175] ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）としては、ポリオキシアルキレングリコールを好適に使用することができる。

[0176] ポリオキシアルキレングリコールとしては、市販品を使用することができる、例えば、ポリエチレングリコールとしては、#300、#400、#600（以上、第一工業製薬（株）製）；ポリプロピレングリコールとしては、ハイプロックス MP-600（大日本インキ化学工業（株）製）、プライムポール PX-1000、サンニックス SP-750、サンニックス PP-400、サンニックス PP-600、サンニックス PP-1000（以上、三洋化成（株）製）、Diol-400、Diol-700、Diol-1000（以上、三井化学（株）製）；ポリテトラメチレングリコールとしては、PTMG-650、PTMG-850、PTMG-1000（以上、三菱化学（株）製）等を挙げることができる。

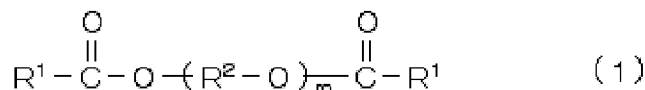
[0177] <ジエステル化合物（C）>

ジエステル化合物（C）（本明細書において「（C）成分」と記載する場合

合がある)は、ポリオキシアルキレングリコールと脂肪族モノカルボン酸とのジエステル化合物である。

[0178] ジエステル化合物 (C) は、下記一般式 (1)

[0179] [化2]



[0180] [式中、2個のR¹は互いに同じであっても異なってもよい炭素数4～18、好ましくは炭素数5～11、さらに好ましくは炭素数5～9、特に好ましくは炭素数6～8の炭化水素基を示す。R²は炭素数2～4、好ましくは炭素数2又は3、さらに好ましくは炭素数2の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基を示す。mは3～25、好ましくは4～12、さらに好ましくは6～8の整数を示す。m個のオキシアルキレン単位 (R² - O) は互いに同じであっても又は互いに異なっても良い。]

で表されるジエステル化合物である。

[0181] なかでも、得られる塗膜の平滑性及び鮮映性の仕上り外観ならびに耐水性の観点から、上記一般式 (1) 中のR¹が、炭素数4～18、好ましくは炭素数5～11、さらに好ましくは炭素数5～9、特に好ましくは炭素数6～8のアルキル基であることが好適であり、なかでも該アルキル基が直鎖状又は分岐状のアルキル基、特に好ましくは分岐状のアルキル基であることが好適である。なかでも、上記一般式 (1) 中のR¹が、炭素数6～8の分岐状のアルキル基であることが特に好ましい。上記R¹が分岐状のアルキル基である場合、本塗料を比較的長期間貯蔵した後に塗装しても、優れた仕上り外観を有する塗膜を形成することができる。

[0182] 上記ジエステル化合物 (C) は、例えば、2個の末端水酸基を有するポリオキシアルキレングリコールと、炭素数4～18の炭化水素基を有するモノカルボン酸とをエステル化反応させることにより得ることができる。

[0183] 上記ポリオキシアルキレングリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンとプロピレングリコー

ルとの共重合体、ポリブチレングリコール等を挙げることができる。なかでも、ポリエチレングリコールを用いることが特に好ましい。これらのポリオキシアルキレングリコールは一般に重量平均分子量が100～1,200、好ましくは150～600、さらに好ましくは200～400であることが好適である。

[0184] また、前記炭素数4～18の炭化水素基を有するモノカルボン酸としては、例えば、ペンタン酸、ヘキサン酸、2-エチルブタン酸、3-メチルペンタン酸、安息香酸、シクロヘキサンカルボン酸、ヘプタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、ノナン酸、2-エチルヘプタン酸、デカン酸、2-エチルオクタン酸、4-エチルオクタン酸、ドデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸等を挙げることができる。

[0185] なかでも、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、ノナン酸、2-エチルヘプタン酸、デカン酸、2-エチルオクタン酸、4-エチルオクタン酸等の炭素数5～9のアルキル基を有するモノカルボン酸、好ましくは、ヘプタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、ノナン酸、2-エチルヘプタン酸等の炭素数6～8のアルキル基を有するモノカルボン酸、さらに好ましくは、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、2-エチルヘプタン酸等の炭素数6～8の分岐状のアルキル基を有するモノカルボン酸を用いることが好適である。

[0186] 前記ポリオキシアルキレングリコールと炭素数4～18の炭化水素基を有するモノカルボン酸とのジエステル化反応はそれ自体既知の方法で行なうことができ、その際、該ポリオキシアルキレングリコール及び炭素数4～18の炭化水素基を有するモノカルボン酸はそれぞれ単独で又は2種以上組合せて使用することができる。また、得られるジエステル化合物(C)の分子量

は320～1400、特に450～1000、さらに特に500～800であることが好適である。

[0187] <架橋剤(D)>

架橋剤(D) (本明細書において「(D)成分」と記載する場合がある) は特に制限されるものではない。例えば、樹脂粒子(A)が架橋反応性基を有する場合の架橋反応性基及びポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B)が有する水酸基に応じて、該架橋反応性基及び水酸基と反応性を有する架橋剤を使用することができる。

[0188] 架橋剤(D)としては、公知の架橋剤、具体的には、例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ポリヒドラジド化合物、ポリセミカルバジド化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物、エポキシ化合物、ポリカルボン酸等を挙げることができる。これらのうち、アミノ樹脂及びポリイソシアネート化合物を好適に使用することができる。架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

[0189] 上記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を挙げることができる。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、ベンツアルデヒド等を挙げることができる。

[0190] 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、*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-1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール等を挙げることができる。

[0191] アミノ樹脂としては、メラミン樹脂が好ましい。特に、部分又は完全メチ

ロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコールで部分的に又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、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をブチルアルコールで部分的に又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、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコール及びブチルアルコールで部分的に又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が好ましく、メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂がより好ましい。

[0192] 上記メラミン樹脂は、重量平均分子量が400～6,000であるのが好ましく、500～4,000であるのがより好ましく、600～3,000であるのがさらに好ましい。

[0193] メラミン樹脂としては市販品を使用することができる。市販品の商品名としては、例えば、「サイメル202」、「サイメル203」、「サイメル204」、「サイメル211」、「サイメル212」、「サイメル238」、「サイメル251」、「サイメル253」、「サイメル254」、「サイメル303」、「サイメル323」、「サイメル324」、「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1156」、「サイメル1158」、「サイメル1116」、「サイメル1130」（以上、オルネクスジャパン社製）；「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」（以上、モンサント社製）；「ユーバン120」、「ユーバン20HS」、「ユーバン20SE」、「ユーバン2021」、「ユーバン2028」、「ユーバン28-60」（以上、三井化学社製）；「スミマールM55」、「スミマールM30W」、「スミマールM50W」（以上、住友化学社製）；等を挙げることができる。

[0194] 架橋剤（D）として、メラミン樹脂を使用する場合、必要に応じて硬化触媒として、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；該スルホン酸とアミンとの中和塩；リン酸エステル化合物とアミンとの中和塩等を使用することができる。

[0195] アミノ樹脂は、例えば、水酸基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0196] ポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物である。

[0197] ポリイソシアネート化合物としては、具体的には例えば、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及びこれらポリイソシアネートの誘導体等を挙げることができる。

[0198] 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-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート等の脂肪族ジイソシアネート、例えば、リジンエステルトリイソシアネート、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ことができる。

[0199] 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, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル-2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキ

サンジイソシアネート、1, 3-又は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、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、例えば、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。

[0200] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、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、例えば、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。

[0201] 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'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物、2, 4-又は2

、6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、4,4'-トリレ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、例えば、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、例えば、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。

[0202] また、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化合物のダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、カルボジイミド、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）及びクルードTDI等を挙げることができる。

[0203] また、ポリイソシアネート化合物として、ブロック剤により、遊離のイソシアネート基を封鎖したブロック化ポリイソシアネート化合物を使用することもできる。ブロック化ポリイソシアネート化合物は、解離温度（例えば、100℃以上、好ましくは130℃以上）以上に加熱することにより、イソシアネート基が再生し、反応性基と容易に反応することができる。

[0204] かかるブロック剤としては、例えば、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；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；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；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；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等のグリコール酸エステル；乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル；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；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；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；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；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；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；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；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；3, 5-ジメチルピラゾール等のピラゾール系；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；*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；エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリ等の亜硫酸塩系等のブロック剤を挙げることができる。

[0205] 架橋剤（D）としてポリイソシアネート化合物を使用する場合、必要に応じて硬化触媒として、有機錫化合物等を使用することができる。

[0206] ポリイソシアネート化合物は、例えば、水酸基或いはアミノ基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0207] ポリヒドラジド化合物は、1分子中に2個以上のヒドラジド基を有する化合物である。

[0208] ポリヒドラジド化合物としては、例えば、蔞酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等の2～18個の炭素原子を有する飽和脂肪族カルボン酸ジヒドラジド；マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等のモノオレフィン性不飽和ジカルボン酸のジヒドラジド；炭酸ジヒドラジド等の炭酸のポリヒドラジド；フタル酸、テレフタル酸又はイソフタル酸ジヒドラジド、ならびにピロメリット酸のジヒドラジド、トリヒドラジド又はテトラヒドラジド等の芳香族ポリカルボン酸のポリヒドラジド；ニトリロトリ酢酸トリヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド等の脂肪族トリヒドラジド；エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド等のテトラヒドラジド；カルボン酸低級アルキルエステル基を有する低重合体をヒドラジン又はヒドラジン水化物（ヒドラジンヒドラー）と反応させてなるポリヒドラジド（特公昭52-22878号参照）等をあげることができる。

[0209] 上記ポリヒドラジド化合物は、疎水性が強すぎると水分散化が困難となり、均一な架橋塗膜が得られないことから、適度な親水性を有する比較的分子量（300以下程度）の化合物を使用することが好ましい。このようなポリヒドラジド化合物としては、例えば、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド等の如くC4～C12のジカルボン酸のジヒドラジド化合物を挙げることができる。

[0210] ポリヒドラジド化合物は、例えば、カルボニル基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0211] ポリセミカルバジド化合物は、1分子中に2個以上のセミカルバジド基を有する化合物である。

[0212] ポリセミカルバジド化合物としては、例えば、脂肪族、脂環族又は芳香族

のビスセミカルバジド；ヘキサメチレンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート又はそれらから誘導されるポリイソシアネート化合物にN，N－ジメチルヒドラジン等のN，N－置換ヒドラジンや上記例示のヒドラジドを過剰に反応させて得られる多官能セミカルバジド、該ポリイソシアネート化合物とポリエーテルとポリオール類やポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類等の親水性基を含む活性水素化合物との反応物中のイソシアネート基に上記例示のジヒドラジドを過剰に反応させて得られる水系多官能セミカルバジド（例えば、特開平8－151358号参照）；該多官能セミカルバジドと水系多官能セミカルバジドとの混合物等のセミカルバジド基を有する化合物；ビスアセチルジヒドラゾン等のヒドラゾン基を有する化合物等を挙げることができる。

[0213] ポリセミカルバジド化合物は、例えば、カルボニル基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0214] カルボジイミド基含有化合物は、例えば、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基同士を脱二酸化炭素反応せしめることにより得られる化合物である。

[0215] 該当する市販品としては、例えば、「カルボジライトV－02」、「カルボジライトV－02－L2」、「カルボジライトV－04」、「カルボジライトE－01」、「カルボジライトE－02」（いずれも日清紡社製、商品名）等を挙げることができる。

[0216] カルボジイミド基化合物は、例えば、カルボキシル基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0217] オキサゾリン基含有化合物としては、オキサゾリン基を有する重合体、例えばオキサゾリン基を有する重合性不飽和モノマーを、必要に応じその他の重合性不飽和モノマーと従来公知の方法（例えば溶液重合、乳化重合等）によって共重合させることにより得られる（共）重合体を挙げることができる。

[0218] オキサゾリン基を有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2－ビ

ニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等を挙げることができる。

[0219] 上記のその他の重合性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、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、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数1～24個のアルキル又はシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数2～8個のヒドロキシアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物；（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート；N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル等を挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上組合せて使用することができる。

[0220] オキサゾリン基含有化合物は、例えば、カルボキシル基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0221] エポキシ化合物は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物である。具体的には、ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート等のジエポキシ化合物、エポキシ基含有アクリル樹脂等を挙げることができる。

[0222] エポキシ化合物は、例えば、酸基又はアミノ基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0223] ポリカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン

酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族多塩基酸類；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の芳香族多塩基酸類；ポリオールと1,2-酸無水物との付加反応により生成するハーフエステル；ポリエポキシドとポリエポキシドのエポキシ基に対して2当量以上の1,2-酸無水物との付加反応生成物；カルボキシル基含有アクリル系重合体；酸無水基をハーフエステル化してなる基を有するアクリル系重合体；カルボキシル基含有ポリエステル系重合体等を挙げることができる。

[0224] ポリカルボン酸は、例えば、エポキシ基又はカルボジイミド基含有樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0225] <水性塗料組成物>

本発明の水性塗料組成物中の樹脂粒子（A）、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）、ジエステル化合物（C）及び架橋剤（D）の量は、（A）成分、（B）成分、（C）成分及び（D）成分の樹脂固形分総量を基準として、各々固形分として、樹脂粒子（A）が15～50質量%、好ましくは15～45質量%、さらに好ましくは15～40質量%、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）が0～23質量%、好ましくは2～22質量%、さらに好ましくは4～21質量%、ジエステル化合物（C）が、0～23質量%、好ましくは2～22質量%、さらに好ましくは4～21質量%、架橋剤（D）が、20～85質量%、好ましくは20～75質量%、さらに好ましくは25～70質量%であることが適している。

[0226] 本明細書において、「及び／又は」とは前者及び後者のいずれか一方、又は、その両方を意味する。

[0227] また、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）及びジエステル化合物（C）の固形分総量は、樹脂粒子（A）、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）、ジエステル化合物（C）及び架橋剤（D）の固形分総量に対して、5～25質量%であり、平滑性および塗膜性能の観点から、好まし

くは7～25質量%、さらに好ましくは10～25質量%である。従って、(B)成分及び(C)成分の含有量がともに0質量%となることはない。

[0228] 本発明の水性塗料組成物は上記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分以外の、その他のバインダーをさらに含有することができる。

[0229] その他のバインダーとしては、特に限定されるものではなく、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリルウレタン複合樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等のバインダーを挙げることができる。

[0230] <アクリル樹脂>

前記アクリル樹脂粒子(A1)以外の、水分散体としたときに平均粒子径が300～1000nmの範囲外となる、重合性不飽和モノマーを共重合することによって既知の方法で、合成することができるアクリル樹脂である。高固形分化の観点から平均粒子径が300nm未満の、アクリル樹脂粒子(A1)より小粒子径となるものを好適に使用することができる。

[0231] 乳化重合により合成されるアクリル樹脂及び溶液重合により合成されるアクリル樹脂のいずれであってもよく、両者を併用することもできる。溶液重合により合成する場合、反応に使用する有機溶剤としては、例えば、プロピレングリコールエーテル系、ジプロピレングリコールエーテル系等の親水性有機溶剤を使用するのが好ましい。また、水分散性の観点から、該アクリル樹脂はカルボキシル基等の酸基を有しているものが好ましい。

[0232] 乳化重合により合成する場合は前記アクリル樹脂粒子(A1)と同様にしてアクリル樹脂を合成することができる。

[0233] 重合性不飽和モノマーとしては、前記アクリル樹脂粒子(A1)で例示したものを同様に使用することができる。

[0234] アクリル樹脂の重量平均分子量は耐候性及び仕上り外観等の観点から、溶液重合により合成されるものである場合、1000～200000、特に、2000～100000であることが好ましい。

[0235] アクリル樹脂が水酸基を有する場合、その水酸基価は、溶液重合により合成されるアクリル樹脂である場合、塗膜の硬化性の観点から、10～250

mg KOH/g、特に30～150 mg KOH/gであることが好ましい。
また、乳化重合により合成されるアクリル樹脂である場合、塗膜の耐水性及び硬化性の観点から、5～150 mg KOH/g、特に10～90 mg KOH/gであることが好ましい。

[0236] アクリル樹脂が酸基を有する場合、その酸価は、溶液重合により合成されるアクリル樹脂である場合、水性塗料中での分散安定性及び塗膜の硬化性、付着性の観点から、3～150 mg KOH/g、特に5～70 mg KOH/gであることが好ましい。また、乳化重合により合成されるアクリル樹脂である場合、塗膜の耐水性の観点から、0.01～100 mg KOH/g、特に0.1～75 mg KOH/gであることが好ましい。

[0237] <ウレタン樹脂>

前記ウレタン樹脂粒子(A2)以外の、水分散体としたときに平均粒子径が300～1000 nmの範囲外となる、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含む構成成分から既知の方法で、合成することができるウレタン樹脂である。高固形分化の観点から平均粒子径が300 nm未満の、ウレタン樹脂粒子(A2)より小粒子径となるものを好適に使用することができる。前記ウレタン樹脂粒子(A2)と同様にして合成することができる。

[0238] ウレタン樹脂の数平均分子量は仕上り外観及び耐チップング性等の観点から、2000以上、特に5000以上、さらに特に10000以上の範囲内であることが好ましい。

[0239] ウレタン樹脂が水酸基を有する場合、その水酸基価は、塗膜の硬化性の観点から、0～100 mg KOH/g、特に5～100 mg KOH/g、さらに特に10～100 mg KOH/gであることが好ましい。

[0240] ウレタン樹脂が酸基を有する場合、その酸価は、水性塗料中での分散安定性及び塗膜の硬化性、付着性等の観点から、5～40 mg KOH/g、特に5～30 mg KOH/g、さらに特に10～30 mg KOH/gであることが好ましい。

[0241] <アクリルウレタン複合樹脂>

前記アクリルウレタン複合樹脂粒子（A3）以外の、水分散体としたときに平均粒子径が300～1000nmの範囲外となる、アクリル成分とウレタン成分とを構成成分とする既知の方法で、合成することができるアクリルウレタン複合樹脂である。高固形分化の観点から平均粒子径が300nm未満の、アクリルウレタン複合樹脂粒子（A3）より小粒子径となるものを好適に使用することができる。複合塗膜は前記アクリルウレタン複合樹脂粒子（A3）と同様にして合成することができる。

[0242] アクリルウレタン複合樹脂が水酸基を有する場合、その水酸基価は、塗膜の硬化性の観点から、1～200mg KOH/g、特に1～170mg KOH/g、さらに特に1～140であることが好ましい。

[0243] アクリルウレタン複合樹脂が酸基を有する場合、その酸価は、水性塗料中での分散安定性及び塗膜の硬化性、付着性等の観点から、0～60mg KOH/g、特に0～50mg KOH/g、さらに特に0～40mg KOH/gであることが好ましい。

[0244] <ポリエステル樹脂>

既知の方法で、常法に従い、多塩基酸と多価アルコールとをエステル化反応させることによって合成することができる、水分散体としたときに平均粒子径が300～1000nmの範囲外となるポリエステル樹脂である。高固形分化の観点から平均粒子径が300nm未満のものを好適に使用することができる。また、水分散性の観点から、該ポリエステル樹脂としては、カルボキシル基等の酸基を有しているものが好ましい。

[0245] 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、ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ヘット酸、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、シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフ

タル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロトリメリット酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、及びこれらの無水物等を挙げることができる。

[0246] また、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、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、3-メチル-1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル等のグリコール類、これらのグリコール類に ϵ -カプロラクトン等のラクトン類を付加したポリラクトンジオール、ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレート等のポリエステルジオール類、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、スピログリコール、ジヒドロキシメチルトリシクロデカン、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、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ン酸、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を挙げることができる。

[0247] また、ポリエステル樹脂として、あまに油脂肪酸、やし油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、エノ油脂肪酸、麻油脂肪酸、

トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸等の（半）乾性油脂肪酸等で変性した脂肪酸変性ポリエステル樹脂も使用することができる。これらの脂肪酸の変性量は一般に油長で30質量%以下であることが適している。また、ポリエステル樹脂は安息香酸等の一塩基酸を一部反応させたものであってもよい。

[0248] また、ポリエステル樹脂としては、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ル）等のモノエポキシ化合物等をポリエステル樹脂の酸基と反応させたものであってもよい。

[0249] 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導入することもできる。

[0250] ポリエステル樹脂が水酸基を有する場合、その水酸基価は、塗膜の耐水性及び硬化性の観点から、10～250 mg KOH/g、特に40～170 mg KOH/gであることが好ましい。

[0251] ポリエステル樹脂が酸基を有する場合、その酸価は、塗膜の耐水性及び付着性の観点から、5～100 mg KOH/g、特に10～60 mg KOH/gであることが好ましい。

[0252] ポリエステル樹脂の数平均分子量は、塗膜の耐水性及び硬化性の観点から、1000～100000、特に1000～50000であることが好ましい。

[0253] 上記したその他のバインダーも樹脂粒子（A）と同様、酸基を有するバインダーであり、水分散する場合、水への混合及び分散を容易にするため、中和剤（例えば、前記樹脂粒子（A）で例示したもの）により中和を行なうことが、水分散性を向上させる観点から好ましい。

[0254] 本発明の水性塗料組成物には、必要に応じて、顔料を使用することができる。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、フタロシアニンブルー、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、クレー、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、シリカ、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光輝性顔料等を好適に用いることができる。

[0255] 顔料の配合量は、全顔料濃度としてPWC (Pigment Weight Content) で0.1～100%、特に0.5～50%、さらに特に1.0～30%であることが高固形分化及び仕上り外観の観点から好ましい。

[0256] 本発明の水性塗料組成物には、さらに必要に応じて、硬化触媒、分散剤、粘性制御剤、有機溶剤、消泡剤、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、表面調整剤等の通常、塗料組成物に添加される添加剤を適宜使用することができる。

[0257] 本発明の水性塗料組成物は、溶媒は水性媒体である。水性媒体は、水を主体とするものであれば限定されない。例えば、水、または水及び水溶性有機溶媒などの有機溶媒を含む水－有機溶媒混合溶液などを挙げることができる。有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、3－メチル3－メトキシブタノールなどの水溶性有機溶媒などが挙げられる。有機溶剤は1種又は2種以上混合して使用できる。有機溶剤としては水溶性有機溶媒を主体とするものが好適である。また、水と有機溶媒との混合割合は特に制限はないが、有機溶媒の含有量は混合溶液の50質量%以下、特に35質量%以下が望ましい。

[0258] なお一般に塗料において、高固形分（ハイソリッド）であるとは、塗料組成物として使用可能（得られる塗膜の仕上り外観を満足することができる塗装が可能）な粘度において固形分濃度が高いことを意味する。

- [0259] なお、固形分は、J I S K 5 6 0 1 に規定されている、所定条件下で蒸発によって得られる残さの質量分率である加熱残分として求めることができる。
- [0260] 水性塗料においては、具体的には例えば、20℃におけるフォードカップ N o. 4 の粘度を40～50秒に調整した際に、その質量固形分濃度が53～60質量%である。
- [0261] ただし、上記粘度の規定は、フォードカップ N o. 4 を用いることに限定されず、他の同様な測定手段を用いて、実質的に同じ範囲になるものを含むものである。
- [0262] 被塗物に本発明の水性塗料組成物を塗装し、被塗物上に本発明の水性塗料組成物が硬化した塗膜を形成することができる。かくして、本発明の水性塗料組成物が硬化した塗膜を有する物品を得ることができる。
- [0263] 本発明の水性塗料組成物は、塗装作業幅が広く、仕上がり外観及び耐チップ性等の塗膜性能にも優れた高固形分の水性塗料組成物であるので、例えば、自動車用、建材用等、特に自動車用途の塗料組成物として使用するのが適している。
- [0264] 本発明の水性塗料組成物の塗装は、従来から知られている方法、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、ローラー塗装等により行なうことができる。これらの塗装方法においては、必要に応じて、静電印加を行なってもよい。また、かかる塗装方法は、所望の膜厚が得られるまで、1回ないし数回に分けて行うことができる。その膜厚は硬化塗膜に基いて、3～100 μm 、特に5～60 μm が好ましく、その塗膜は、例えば、室温～170℃で、必要に応じて加熱することにより硬化させることができる。加熱硬化は、それ自体既知の加熱手段、例えば、熱風炉、電気炉、電磁誘導加熱炉等の乾燥炉を用いて行うことができる。必要に応じて加熱硬化を行なう前に溶媒等の揮発成分の揮散を促進するために、50～80℃程度の温度で3～10分間程度のプレヒートを行なってもよい。

- [0265] 被塗物（基材）としては、特に制限はないが、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素材；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類、各種のFRP等のプラスチック素材；コンクリート面、モルタル面、スレート板、瓦、PC板、ALC板、セメント、セメントケイ酸カルシウム板、陶磁器、タイル、ガラス、木材、石材、塗膜面等が好ましい。これらの内、金属素材及びプラスチック素材が好ましい。
- [0266] また、これらにより形成される自動車、二輪車、コンテナ等の各種車両の車体、建材等であってもよい。
- [0267] また、該被塗物は、金属基材や上記車体等の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等の表面処理が施されたものであってもよい。
- [0268] また、これらの被塗物はあらかじめ、下塗塗装（例えばカチオン電着塗装など）及び場合によりさらに中塗塗装等を行なったものであってもよい。
- [0269] また、被塗物はさらに、中塗塗面上に、着色塗料等による塗膜が形成されてなるものであってもよい。
- [0270] 本発明の水性塗料組成物は、その使用に際して、必要に応じて水及び／又は有機溶剤等を添加して希釈し、適正粘度に調整することにより塗装することができる。
- [0271] 適正粘度は、塗料組成により異なるが、例えば、フォードカップ粘度計No. 4を用いて調整した場合、20℃において、通常、20～60秒程度、好ましくは25～50秒程度の粘度である。また、上記において、本塗料の塗装固形分濃度は、通常、50～65質量％程度、好ましくは53～65質量％程度である。
- [0272] 本発明の水性塗料組成物は、特に以下の4工程からなる3層の複層塗膜形

成方法の第1ベースコート塗膜を形成する塗料組成物として好適に使用することができる。

- [0273] (1) 被塗物に請求項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を塗装して第1ベースコート塗膜を形成せしめる工程、
- (2) 未硬化の該第1ベースコート塗膜上に水性ベースコート塗料組成物を塗装して第2ベースコート塗膜を形成せしめる工程、
- (3) 未硬化の該第2ベースコート塗膜上にクリヤコート塗料組成物を塗装してクリヤコート塗膜を形成せしめる工程、ならびに
- (4) 該未硬化の、第1ベースコート塗膜、第2ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を同時に加熱硬化させる工程を含んでなる複層塗膜形成方法。

[0274] <工程(1)>

本発明の水性塗料組成物は、上記被塗物上に、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機等により塗装することができる。これらの内、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、通常、硬化膜厚として、通常、5～70 μ m程度、好ましくは10～50 μ m程度、より好ましくは10～40 μ m程度となる量であるのが好ましい。

[0275] <工程(2)>

上記の如くして形成される第1ベースコート塗膜上には、さらに、水性ベースコート塗料組成物が塗装される。

- [0276] 上記水性ベースコート塗料組成物の塗装は、ワキ、タレ等の塗膜欠陥の抑制や得られる塗膜の平滑性の観点から、上記第1着色塗膜の固形分含有率が、70～100質量%、好ましくは80～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%の範囲内にある間に行なうことが好適である。

- [0277] 上記第1ベースコート塗膜の固形分含有率は、水性ベースコート塗料組成物を塗装する前に、例えば、予備加熱（プレヒート）、エアブロー等を行なうことにより調整することができる。

- [0278] 上記予備加熱は、通常、塗装された被塗物を乾燥炉内で約50～約110

℃、好ましくは約60～約80℃の温度で1～30分間程度直接的又は間接的に加熱することにより行うことができる。

[0279] また、上記エアブローは、通常、被塗物の塗装面に常温又は約25℃～約80℃の温度に加熱された空気を吹き付けることにより行うことができる。

[0280] また、前記第1ベースコート塗膜の固形分含有率は、例えば以下の方法により測定することができる。

まず、被塗物と同時に、予め質量 (W_1) を測定しておいたアルミホイル上に、本発明の水溶性塗料組成物を塗装する。続いて、塗装後、必要に応じて予備加熱などがされた該アルミホイルを、水性ベースコート塗料組成物が塗装される直前に回収し、その質量 (W_2) を測定する。次に、回収したアルミホイルを110℃で60分間乾燥し、デシケーター内で室温まで放冷した後、該アルミホイルの質量 (W_3) を測定し、以下の式に従って固形分含有率を求める。

[0281] 固形分含有率 (質量%) = $\{ (W_3 - W_1) / (W_2 - W_1) \} \times 100$

上記水性ベースコート塗料組成物としては、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る。具体的には、カルボキシ基、水酸基など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、エポキシ樹脂等の基体樹脂と、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂等の架橋剤からなる樹脂成分を、顔料、その他の添加剤と共に水に溶解ないし分散させて塗料化したものを使用することができる。なかでも、基体樹脂として前記アクリル樹脂及び／又はポリエステル樹脂を使用し、硬化剤としてメラミン樹脂を使用する熱硬化型水性塗料を好適に用いることができる。

[0282] 顔料成分としては、本発明の塗料組成物の説明において例示した着色顔料、光輝性顔料、体質顔料等を使用することが可能であり、顔料成分の少なくとも1種として光輝性顔料を用いることによって、緻密感を有するメタリック調又はパール調の塗膜を形成せしめることができる。

[0283] 上記光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム（蒸着アルミニウムを含む）、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母、ガラスフレーク、ホログラム顔料等を挙げることができる。なかでも、アルミニウム、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母を用いることが好ましく、アルミニウムを用いることが特に好ましい。上記光輝性顔料は単独でもしくは2種以上組合せて使用することができる。

[0284] また、上記光輝性顔料は鱗片状であることが好ましい。また、該光輝性顔料としては、長手方向寸法が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、厚さが $0.0001 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものが適している。

[0285] 水性ベースコート塗料組成物が上記光輝性顔料を含有する場合、該光輝性顔料の配合量は、水性ベースコート塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、通常、 $1 \sim 50$ 質量部、好ましくは $2 \sim 30$ 質量部、さらに好ましくは $3 \sim 20$ 質量部であることが好適である。

[0286] また、水性ベースコート塗料組成物は、疎水性溶媒を含有することが好ましい。

[0287] 疎水性溶媒としては、得られる塗膜の光輝感に優れる観点から、アルコール系疎水性溶媒を用いることが好ましい。なかでも、炭素数 $7 \sim 14$ のアルコール系疎水性溶媒、例えば、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルー1-ヘキサノール、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコール系疎水性溶媒がさらに好ましい。

[0288] 水性ベースコート塗料組成物が、疎水性溶媒を含有する場合、その配合量は、得られる塗膜の光輝感に優れる観点から、水性ベースコート塗料組成物中の樹脂固形分100質量部を基準として、 $2 \sim 70$ 質量部、好ましくは1

1～60質量部、さらに好ましくは16～50質量部であることが好適である。

[0289] 水性ベースコート塗料組成物の塗装は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機等により塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、通常、硬化膜厚として、5～40 μm 、好ましくは10～30 μm の範囲内とすることができる。

また、水性ベースコート塗料組成物は、さらに必要に応じて、硬化触媒、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、有機溶剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤を単独でもしくは2種以上組合せて含有することができる。

[0290] 塗装された水性ベースコート塗料組成物の塗膜（第2ベースコート塗膜）は、例えば、プレヒート、エアブロー等により、約50～約110℃、好ましくは約60～約90℃の温度で1～60分間程度加熱することにより乾燥することができる。

[0291] <工程（3）>

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、さらに、クリヤコート塗料組成物が塗装される。

[0292] クリヤコート塗料組成物としては、例えば、自動車車体の塗装において通常使用される公知の熱硬化性クリヤ塗料組成物を使用することができる。例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂及び架橋剤を含有する有機溶剤型熱硬化性塗料組成物、水性熱硬化性塗料組成物、粉体熱硬化性塗料組成物等を挙げることができる。

[0293] 上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、シラノール基等を挙げることができる。基体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、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネー

ト化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、カルボキシル基含有化合物、カルボキシル基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、エポキシ基含有化合物等を挙げることができる。

[0294] クリヤコート塗料組成物の基体樹脂／架橋剤の組み合わせとしては、カルボキシル基含有樹脂／エポキシ基含有樹脂、水酸基含有樹脂／ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／ブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／メラミン樹脂等が好ましい。

[0295] また、上記クリヤコート塗料組成物は、一液型塗料であってもよいし、二液型ウレタン樹脂塗料等の多液型塗料であってもよい。

[0296] また、上記クリヤコート塗料組成物には、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、光安定剤、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ができる。

[0297] 上記クリヤコート塗料組成物は、前記第2ベースコート塗膜上に、それ自体既知の方法、例えば、エアレススプレー、エアスプレー、回転霧化塗装機等により塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、通常、硬化膜厚として、10～60 μm 、好ましくは25～50 μm となるように塗装することができる。

[0298] <工程(4)>

以上に述べた如くして形成される第1ベースコート塗膜、第2ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜の3層の塗膜からなる複層塗膜は、通常の塗膜の焼付け手段により、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱等により、約80～約170℃、好ましくは約120～約160℃の温度で、約20～約40分間程度加熱して同時に硬化させることができる。

実施例

[0299] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものである。

[0300] <樹脂粒子（A）の製造>

<アクリル樹脂粒子（A1）の製造>

製造例1

ガラスビーカー中で、2-エチルヘキシルアクリレート67.2部及びアリルメタクリレート2.8部を混合し、次いでこの混合物に「Newco1707SF」7部（商品名、日本乳化剤社製、ポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性乳化剤、有効成分30%）、及び脱イオン水70部を加え、ディスパーにて2000rpmで15分間攪拌し、予備乳化液（1）を調製した。この予備乳化液（1）を高圧乳化装置（スギノマシン社製 アルティマイザー）にて高圧処理することにより、平均粒子径570nmのモノマー乳化物（1）を得た。

[0301] また別のガラスビーカー中で、アリルメタクリレート1.2部、4-ヒドロキシブチルアクリレート4.8部、メタクリル酸1.2部及びメチルメタクリレート22.8部を混合し、次いでこの混合物「Newco1707SF」3部、過硫酸アンモニウム0.03部、及び脱イオン水20部を加え、ディスパーにて2000rpmで15分間攪拌し、モノマー乳化液（2）を調製した。

[0302] 温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に上記モノマー乳化物（1）を移し、脱イオン水59部にて希釈した。その後80℃まで昇温させ、過硫酸アンモニウム0.7部を投入し、温度を80℃に保持しながら3時間攪拌した。

[0303] 更に、上記のモノマー乳化物（2）を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、30℃まで冷却し、5%2-（ジメチルアミノ）エタノール水溶液を反応容器に徐々に加えながらpHを8.0まで調整した。更に脱イオン水にて固形分濃度が30%となるよう希釈し、アクリル樹脂粒子（A1-1）分散液を得た。

[0304] 得られたアクリル樹脂粒子（A1-1）は、平均粒子径が600nm（サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」（ベックマン・コ

ールター社製))を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定した。)、水酸基価が19mg KOH/g、酸価が8mg KOH/gであった。

[0305] 製造例2

上記製造例1の、モノマー乳化物(1)を得る際の高圧乳化処理において、圧力を調整することにより、平均粒子径850nmのモノマー乳化物(1)を得る以外は、製造例1と同様にして、固形分濃度が30%のアクリル樹脂粒子(A1-2)分散液を得た。

[0306] 得られたアクリル樹脂粒子(A1-2)は、平均粒子径が900nm(サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」(ベックマン・コールター社製))を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定した。)、水酸基価が19mg KOH/g、酸価が8mg KOH/gであった。

[0307] 製造例3

上記製造例1の、モノマー乳化物(1)を得る際の高圧乳化処理において、圧力を調整することにより、平均粒子径170nmのモノマー乳化物(1)を得る以外は、製造例1と同様にして、固形分濃度が30%のアクリル樹脂粒子(A1-3)分散液を得た。

[0308] 得られたアクリル樹脂粒子(A1-3)は、平均粒子径が200nm(サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」(ベックマン・コールター社製))を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定した。)、水酸基価が19mg KOH/g、酸価が8mg KOH/gであった。

[0309] <ウレタン樹脂粒子(A2)の製造>

製造例4

温度計、サーモスタット、攪拌装置及び還流冷却器を備えた反応容器に、「PTMG-1000」(商品名、三菱化学製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量約1000)68.9部、及びジメチロールプロピオン酸2.9部、トリメチロールプロパン1.5部、「ネオスタン U-600」(商品名、日東化成製、ビスマス系触媒)0.1部、メチルエチルケトン溶剤100部を仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温させた後、イソホロ

ンジイソシアネート 2.6, 1部を30分かけて滴下した。その後80℃を保持してNCO価が6.2 mg/g以下となるまで反応させ、室温まで冷却することにより、末端イソシアネート基を有するポリウレタン樹脂のプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマーの数平均分子量は9000であった。

[0310] その後攪拌を続け、メチルエチルケトン溶剤100部で樹脂粘度を低減させた後、ジメチルエタノールアミン1.2部を添加して中和を行い、脱イオン水148.8部を適時添加しながら水分散（転相乳化）を行った。

[0311] 水分散（乳化）完了後、エチレンジアミン0.6部を添加し、40℃に昇温して2時間攪拌した。これによりウレタン樹脂の末端イソシアネート基とジアミンとの鎖伸長反応を行った。

[0312] その後、攪拌を続け、60℃まで昇温しながら減圧脱溶剤を行った。配合したメチルエチルケトン溶剤を全て留去した時点で常圧に戻し、冷却後、過剰に留去された脱イオン水を補正することで、質量固形分濃度40%のウレタン樹脂粒子（A2-1）の水分散体を得た。

[0313] 得られたウレタン樹脂粒子（A2-1）の平均粒子径は330 nm（サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」（ベックマン・コールター社製））を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定）、酸価は12 mg KOH/g、水酸基価は0 mg KOH/g、粘度は350 mPa·s（B型粘度計、60 rpm、23℃）であった。数平均分子量は、GPC測定装置の排除限界能力を超えており、測定不能であった。（およそ100万以上と推定される）。

[0314] 製造例 5

中和アミンの、ジメチルエタノールアミンを0.6部に減量する以外は、製造例4と同様にして、質量固形分濃度40%のウレタン樹脂粒子（A2-2）の水分散体を得た。

[0315] 得られたウレタン樹脂粒子（A2-2）の平均粒子径は520 nm（サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」（ベックマン・コー

ルター社製))を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定)、酸価は12 mg KOH/g、水酸基価は0 mg KOH/g、粘度は150 mPa·s (B型粘度計、60 rpm、23℃)であった。数平均分子量は、GPC測定装置の排除限界能力を超えており、測定不能であった。(およそ100万以上と推定される)。

[0316] 製造例6

「PTMG-1000」の代わりに、「ETERNACOLL UH-100」(商品名、宇部興産製、1,6-ヘキサジオールベースポリカーボネートジオール、分子量約1000)を使用する以外は、製造例4と同様に、質量固形分濃度40%のウレタン樹脂粒子(A2-3)の水分散体を得た。

[0317] 得られたウレタン樹脂粒子(A2-3)の平均粒子径は320 nm (サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」(ベックマン・コールター社製))を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定)、酸価は12 mg KOH/g、水酸基価は0 mg KOH/g、粘度は210 mPa·s (B型粘度計、60 rpm、23℃)であった。数平均分子量は、GPC測定装置の排除限界能力を超えており、測定不能であった。(およそ100万以上と推定される)。

[0318] 製造例7

中和アミンの、ジメチルエタノールアミンを1.5部に増量する以外は、製造例4と同様に、質量固形分濃度は40%のウレタン樹脂粒子(A2-4)の水分散体を得た。

[0319] 得られたウレタン樹脂粒子(A2-4)の平均粒子径は250 nm (サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」(ベックマン・コールター社製))を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定)、酸価は12 mg KOH/g、水酸基価は0 mg KOH/g、粘度は2500 mPa·s (B型粘度計、60 rpm、23℃)であった。数平均分子量は、GPC測定装置の排除限界能力を超えており、測定不能であった。(およそ100万

以上と推定される)。

[0320] <アクリルウレタン複合樹脂粒子 (A3) の製造>

製造例8

温度計、サーモスタット、攪拌装置及び還流冷却器を備えた反応容器に、「PTMG-1000」(商品名、三菱化学製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量約1000)35.9部、ジメチロールプロピオン酸2.8部、*n*-ブチルアクリレート14部、2-エチルヘキシルアクリレート30.5部、ブチルヒドロキシトルエン0.01部及び「ネオスタン U-600」(商品名、日東化成製、ビスマス系触媒)0.1部を仕込み、90℃まで昇温させた後イソホロンジイソシアネート11.3部を30分かけて滴下した。その後90℃を保持し、NCO価が1mg/g以下となるまで反応させ、室温まで冷却した。この反応生成物に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.5部及びアリルメタクリレート1部を添加しアクリルモノマーで希釈された水酸基含有ポリウレタン樹脂を得た。得られたポリウレタン樹脂の酸価は24mg KOH/g、水酸基価は14mg KOH/g、重量平均分子量は25000であった。

[0321] 上記のアクリルモノマーで希釈された水酸基含有ポリウレタン樹脂に、中和アミンとしてジメチルエタノールアミン1.1部を仕込み、室温のまま脱イオン水143部で転相乳化を行った。攪拌しながら70℃まで昇温させ、「VA-057」(商品名、和光純薬工業社製、乳化重合用重合開始剤)0.1部を脱イオン水4部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに30分間かけて滴下し、該温度を保持しながら2時間攪拌した。さらに、「VA-057」0.05部を脱イオン水2部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに投入し、該温度を保持しながら2時間攪拌した後冷却し、質量固形分濃度40%のアクリルウレタン複合樹脂粒子(A3-1)の水分散体を得た。

[0322] 得られたアクリルウレタン複合樹脂粒子(A3-1)の平均粒子径は350nm(サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」(ベックマン・コールター社製))を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定)

、粘度は200 mPa・s（B型粘度計、60 rpm、23℃）、水酸基価は22 mg KOH/g、酸価は12 mg KOH/gであった。

[0323] 製造例9

中和アミンの、ジメチルエタノールアミンを0.6部に減量する以外は、製造例8と同様にして、質量固形分濃度40%のアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3-2）の水分散体を得た。

[0324] 得られたアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3-2）の平均粒子径は530 nm（サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」（ベックマン・コールター社製））を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定）、粘度は110 mPa・s（B型粘度計、60 rpm、23℃）、水酸基価は22 mg KOH/g、酸価は12 mg KOH/gであった。

[0325] 製造例10

「PTMG-1000」の代わりに、「ETERNACOLL UH-100」（商品名、宇部興産製、1,6-ヘキサジオールベースポリカーボネートジオール、分子量約1000）を使用する以外は、製造例8と同様にして、質量固形分濃度40%のアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3-3）の水分散体を得た。

[0326] 得られたアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3-3）の平均粒子径は310 nm（サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」（ベックマン・コールター社製））を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定）、粘度は60 mPa・s（B型粘度計、60 rpm、23℃）、水酸基価は22 mg KOH/g、酸価は12 mg KOH/gであった。

[0327] 製造例11

温度計、サーモスタット、攪拌装置及び還流冷却器を備えた反応容器に、「PTMG-1000」（商品名、三菱化学製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量約1000）32.2部、ジメチロールプロピオン酸2.9部、n-ブチルアクリレート14部、2-エチルヘキシルアクリレート30.5部、ブチルヒドロキシトルエン0.01部及び「ネオスタン U

「PTMG-1000」0.1部を仕込み、90℃まで昇温させた後イソホロンジイソシアネート13.3部を30分かけて滴下した。その後90℃を保持し、NCO価が11mg/g以下となるまで反応させ、更に2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.5部を仕込み、NCO価が1mg/g以下となるまで反応させ、室温まで冷却した。この反応生成物に、アリルメタクリレート1部を添加しアクリルモノマーで希釈された末端不飽和二重結合を含有するポリウレタン樹脂を得た。得られたポリウレタン樹脂の酸価は24mg KOH/g、水酸基価は0mg KOH/g、重量平均分子量は28000であった。

[0328] 上記のアクリルモノマーで希釈された末端不飽和二重結合を含有するポリウレタン樹脂に、中和アミンとしてジメチルエタノールアミン1.1部を仕込み、室温のまま脱イオン水143部で転相乳化を行った。攪拌しながら70℃まで昇温させ、「VA-057」0.1部を脱イオン水4部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに30分間かけて滴下し、該温度を保持しながら2時間攪拌した。さらに、「VA-057」0.05部を脱イオン水2部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに投入し、該温度を保持しながら2時間攪拌した後冷却し、質量固形分濃度40%のアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3-4）の水分散体を得た。

[0329] 得られたアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3-4）の平均粒子径は330nm（サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」（ベックマン・コールター社製））を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定）、粘度は90mPa・s（B型粘度計、60rpm、23℃）、水酸基価は9mg KOH/g、酸価は12mg KOH/gであった。

[0330] 製造例12

温度計、サーモスタット、攪拌装置及び還流冷却器を備えた反応容器に、「PTMG-1000」（商品名、三菱化学製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量約1000）35.9部、ジメチロールプロピオン酸2.8部、n-ブチルアクリレート7部、2-エチルヘキシルアクリレート22部、ブチルヒドロキシトルエン0.01部及び「ネオスタン U-60

0」0.1部を仕込み、90℃まで昇温させた後イソホロンジイソシアネート11.3部を30分かけて滴下した。その後90℃を保持し、NCO価が1mg/g以下となるまで反応させ、室温まで冷却した。この反応生成物に、アリルメタクリレート1部を添加しアクリルモノマーで希釈された水酸基含有ポリウレタン樹脂を得た。得られたポリウレタン樹脂の酸価は24mg KOH/g、水酸基価は14mg KOH/g、重量平均分子量は25000であった。

[0331] 上記のアクリルモノマーで希釈された水酸基含有ポリウレタン樹脂に、中和アミンとして、ジメチルエタノールアミン1.1部を仕込み、室温のまま脱イオン水128部で転相乳化を行った。攪拌しながら70℃まで昇温させ、「VA-057」0.06部を脱イオン水2.4部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに30分間かけて滴下し、該温度を保持しながら2時間攪拌した。その後、下記組成のモノマー乳化物と「VA-057」0.04部を脱イオン水1.6部に溶解させたものを1.5時間かけて滴下し、該温度を保持しながら1時間攪拌した後、さらに「VA-057」0.05部を脱イオン水2部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに投入し、該温度を保持しながら2時間攪拌した後冷却し、質量固形分濃度40%のアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3-5）の水分散体を得た。

[0332] モノマー乳化物組成

2-エチルヘキシルアクリレート	8部
n-ブチルアクリレート	7部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	3.5部
アクリル酸	0.5部
アリルメタクリレート	1部
「Newcol 707 SF」	2.0部
脱イオン水	15部

得られたアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3-5）の平均粒子径は400nm（サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」（ベッ

クマン・コールター社製)) を用いて、脱イオン水で希釈し 20℃で測定)、粘度は 160 mPa・s (B 型粘度計、60 rpm、23℃)、水酸基価は 22 mg KOH/g、酸価は 16 mg KOH/g であった。

[0333] 製造例 13

温度計、サーモスタット、攪拌装置及び還流冷却器を備えた反応容器に、「PTMG-1000」(商品名、三菱化学製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、分子量約 1000) 33.1 部、ジメチロールプロピオン酸 2.9 部、n-ブチルアクリレート 14 部、2-エチルヘキシルアクリレート 30.5 部、ブチルヒドロキシトルエン 0.01 部及び「ネオスタン U-600」0.1 部を仕込み、90℃まで昇温させた後イソホロンジイソシアネート 13.6 部を 30 分かけて滴下した。その後 90℃を保持し、NCO 価が 11 mg/g 以下となるまで反応させ、室温まで冷却した。室温のまま、この反応生成物に、2-エチルヘキシルメタクリレート 3.5 部及びアリルメタクリレート 1 部を添加し末端イソシアネート基含有ポリウレタン樹脂を得た。得られたポリウレタン樹脂の酸価は 25 mg KOH/g、水酸基価は 0 mg KOH/g、重量平均分子量は 26000 であった。

[0334] 上記のアクリルモノマーで希釈された末端イソシアネート基を含有するポリウレタン樹脂に、中和アミンとしてジメチルエタノールアミン 1.1 部を仕込み、室温のまま脱イオン水 143 部で転相乳化を行った。更に、鎖伸長剤としてエチレンジアミン 0.4 部を仕込み、攪拌しながら 40℃まで昇温させ、2 時間反応させた。そのまま攪拌しながら 70℃まで昇温させ、「VA-057」0.1 部を脱イオン水 4 部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに 30 分間かけて滴下し、該温度を保持しながら 2 時間攪拌した。さらに、「VA-057」0.05 部を脱イオン水 2 部に溶解させた開始剤溶液をフラスコに投入し、該温度を保持しながら 2 時間攪拌した後冷却し、質量固形分濃度 40% のアクリルウレタン複合樹脂粒子 (A3-6) の水分散体を得た。

[0335] 得られたアクリルウレタン複合樹脂粒子 (A3-6) の平均粒子径は 35

0 nm (サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」(ベックマン・コールター社製))を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定)、粘度は150 mPa・s (B型粘度計、60 rpm、23℃)、水酸基価は15 mg KOH/g、酸価は12 mg KOH/gであった。

[0336] 製造例14

中和アミンの、ジメチルエタノールアミンを1.7部に増量する以外は、製造例8と同様にして、質量固形分濃度40%のアクリルウレタン複合樹脂粒子(A3-7)の水分散体を得た。

[0337] 得られたアクリルウレタン複合樹脂粒子(A3-7)の平均粒子径は170 nm (サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」(ベックマン・コールター社製))を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定)、粘度は890 mPa・s (B型粘度計、60 rpm、23℃)、水酸基価は22 mg KOH/g、酸価は12 mg KOH/gであった。

[0338] なお、製造例3のアクリル樹脂粒子(A1-3)、製造例7のウレタン樹脂粒子(A2-4)及び製造例14のアクリルウレタン複合樹脂粒子(A3-7)は、比較例用の樹脂粒子である。

[0339] <顔料分散樹脂(水酸基含有ポリエステル樹脂(E))の製造>

製造例15

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

E) 溶液を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が 35 mg KOH/g、水酸基価が 128 mg KOH/g、数平均分子量が 1500 であった。

[0340] <水性塗料組成物の製造>

実施例 1

製造例 15 で得た水酸基含有ポリエステル樹脂 (E) 溶液 22.2 部 (樹脂固形分 10 部)、「JR-806」(商品名、テイカ社製、ルチル型二酸化チタン) 60 部、「カーボン MA-100」(商品名、三菱化学社製、カーボンブラック) 1 部、「バリエース B-35」(商品名、堺化学工業社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径 0.5 μ m) 15 部及び脱イオン水 5 部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールで pH 8.0 に調整した後、ペイントシェーカーで 30 分間分散して顔料分散ペーストを得た。

[0341] 次に、得られた顔料分散ペースト 103.2 部、製造例 1 で得たアクリル樹脂粒子 (A1-1) 分散液 83.3 部 (樹脂固形分 25 部)、製造例 5 で得たウレタン樹脂粒子 (A2-2) 分散液 25 部 (樹脂固形分 10 部)、ポリオキシアルキレン基含有ポリオール (B1) (ポリオキシプロピレングリコール、数平均分子量 400) 7.5 部、ジエステル化合物 (C1) (ポリオキシエチレングリコールと 2-エチルペンタン酸のジエステル化合物。前記一般式 (1) で、 R^1 が炭素数 6 の分岐アルキル基であり、 R^2 がエチレン基であり、 m が 7 である。分子量 536。) 7.5 部、架橋剤 (D1) (バイヒジュール VPLS2310 (商品名、住化バイエルウレタン社製、オキシムブロックポリイソシアネート化合物、固形分 38%)) 26.3 部 (樹脂固形分 10 部) 及び架橋剤 (D2) (メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂、固形分 80%、重量平均分子量 800) 37.5 部 (樹脂固形分 30 部) を均一に混合した。

[0342] 次いで、得られた混合物に、「UH-752」(商品名、ADEKA 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、pH 8.0、質量固形分濃度 56%、20℃におけるフォー

ドカップN o. 4 による粘度45秒の水性塗料組成物N o. 1を得た。

[0343] 実施例2～23及び比較例1～5

実施例1において、配合組成を下記表1に示す通りとする以外は、実施例1と同様にして、pH8.0、20℃におけるフォードカップN o. 4による粘度45秒である各水性塗料組成物N o. 2～28を得た。

[0344] 表1の組成比は固形分比であり、水性塗料組成物N o. 24～28は比較例である。

[0345] なお、表1中の各ポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B)及びジエステル化合物(C)は以下のとおりである。

[0346] ポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B2)：ポリオキシプロピレングリコール、数平均分子量1000

ポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B3)：ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、数平均分子量600

ポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B4)：ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、数平均分子量1000

ポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B5)：ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、数平均分子量1500

ポリオキシアルキレン基含有ポリオール(B6)：ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、数平均分子量3000

ジエステル化合物(C2)：ポリオキシエチレングリコールと2-エチルヘキサン酸のジエステル化合物。前記一般式(1)で、R¹が炭素数7の分岐アルキル基であり、R²がエチレン基であり、mが7である。分子量578。

[0347] ジエステル化合物(C3)：ポリオキシエチレングリコールと2-エチルヘプタン酸のジエステル化合物。前記一般式(1)で、R¹が炭素数8の分岐アルキル基であり、R²がエチレン基であり、mが7である。分子量606。

[0348] ジエステル化合物(C4)：ポリオキシエチレングリコールと2-エチルオクタン酸のジエステル化合物。前記一般式(1)で、R¹が炭素数9の分岐アルキル基であり、R²がエチレン基であり、mが10である。分子量766

。

[0349] 実施例 1 ～ 2 3 及び比較例 1 ～ 5 で得られた各水性塗料組成物 N o. 1 ～ 2 8 について、以下の評価試験を行った。評価結果を併せて下記表 1 に示す

。

[0350] 以下のようにして試験板を作成し、仕上り外観（平滑性、鮮映性）、耐チッピング性、貯蔵安定性、及び耐タレ性の評価を行った。

[0351] （試験用被塗物の作製）

リン酸亜鉛化成処理を施した冷延鋼板に、「エレクトロン G T - 1 0」（商品名、関西ペイント社製、カチオン電着塗料）を乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ となるように電着塗装し、 170°C で 30 分間加熱して硬化させて試験用被塗物とした。

[0352] （試験板の作製）

上記試験用被塗物に、中塗塗料として、各水性塗料組成物を、 27°C 、相対湿度 50% の条件下で回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 $25\mu\text{m}$ となるように静電塗装し、5 分間放置後、 80°C で 3 分間プレヒートを行なった。次いで、該未硬化の中塗塗膜上に「W B C - 7 1 3 T N o. 1 F 7」（商品名、関西ペイント社製、アクリルメラミン樹脂系水性ベースコート塗料、シルバー塗色）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 $15\mu\text{m}$ となるように静電塗装し、5 分間放置後、 80°C で 3 分間プレヒートを行なった。

[0353] 次いで、該未硬化のベースコート塗膜上に、「マジクロン K I N O - 1 2 1 0」（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塗料）を硬化膜厚 $35\mu\text{m}$ となるように静電塗装し、7 分間放置した後、 140°C で 30 分間加熱して、中塗塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤ塗膜からなる該複層塗膜を硬化させることにより各試験板を作製した。

[0354] （試験板の作製 耐タレ性）

また、耐タレ性の試験板は別途、以下のようにして作成した。

[0355] $11 \times 45\text{cm}$ の大きさとした被塗物の長尺側の端部から 3cm の部分に

、直径5mmのポンチ孔を、3cm間隔で14個一列状に設けたものを被塗物とし、これに各水性塗料組成物を20℃、相対湿度83%の条件下で長尺方向に膜厚勾配をつけて塗装し、該塗装板をほぼ垂直に立てて、5分間経過後、80℃で10分間プレヒートを行い、さらに140℃で30分間加熱乾燥することにより耐タレ性用の試験板を作成した。

[0356] 試験方法及び評価方法は以下のとおりである。

[0357] 仕上り外観

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

[0358] 鮮映性：「Wave Scan DOI」（商品名、BYK Gardner社製）によって測定されるWb値を用いて評価した。Wb値は、0.3～1mm程度の波長の表面粗度の振幅の指標であり、測定値が小さいほど塗面の鮮映性が高いことを示す。

[0359] 耐チップング性：スガ試験機社製の飛石試験機JA-400型（チップング試験装置）の試片保持台に試験板を設置し、-20℃において、30cmの距離から0.392MPa（4kgf/cm²）の圧縮空気により、粒度6号の花崗岩碎石100gを試験板に45度の角度で衝突させた。その後、得られた試験板を水洗して、乾燥し、塗面に布粘着テープ（ニチバン社製）を貼着して、それを剥離した後、塗膜のキズの発生程度等を目視で観察し、下記基準により評価した。

[0360] S：キズの大きさが極めて小さく、電着面や素地の鋼板が露出していない

A：キズの大きさが小さく、電着面や素地の鋼板が露出していない

B：キズの大きさは小さいが、電着面や素地の鋼板が露出している

C：キズの大きさはかなり大きく、素地の鋼板も大きく露出している。

[0361] 貯蔵安定性：製造後30℃で30日間貯蔵後の各塗料組成物を用いて同様に試験板を作成し、鮮映性を評価することにより貯蔵安定性を評価した。

[0362] 耐タレ性：得られた各試験板のポンチ孔下端部から2mmの塗膜のタレが観察される位置を調べ、該位置の膜厚（タレ限界膜厚（ μm ）を測定することにより、耐タレ性の評価を行なった。タレ限界膜厚が大きいほど耐タレ性は良好であることを示す。

[0363] [表1]

表1(その1)

				実施例														
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
				水性塗料組成物No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
顔料 ペースト	水酸基含有ポリエステル樹脂(E)			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	顔料	着色顔料	JR-806	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		體質顔料	MA-100	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
				ハリエースB-35	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
A 樹脂 粒子	アクリル樹脂 粒子A1	A1-1	600nm	25		25	25	15	15	15	15	15	15	15		25	25	
		A1-2	900nm		25													
		A1-3	200nm															
	ウレタン 樹脂粒子A2	A2-1	330nm			10		20										
		A2-2	520nm	10	10												10	10
		A2-3	320nm				10											
	アクリル樹脂複 合樹脂粒子A3	A2-4	250nm															
		A3-1	350nm						20									
		A3-2	530nm							20						35		
		A3-3	310nm								20							
		A3-4	330nm									20						
		A3-5	400nm										20					
		A3-6	350nm											20				
B ポリオキソ リン基含有 ポリオール	A3-7	170nm												20				
	B.1	Mn=400	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	15		
	B.2	Mn=1000																
	B.3	Mn=600																
	B.4	Mn=1000																
	B.5	Mn=1500																
C ジエステル化 合物	B.6	Mn=3000																
	C.1		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		15	
	C.2																	
	C.3																	
D 架橋剤	C.4																	
	D.1		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	D.2		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	(B+C)/(A+B+C+D) %			17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	
	質量固形分濃度%			56	57	55	57	53	53	55	53	53	54	53	55	56	56	
	仕上り外観	平滑性 Wc	8.9	6.7	7.2	6.5	6.2	7.1	7.4	8.5	7.9	7.2	7.4	7	7.4	8.8		
		鮮映性 Wb	13.5	12.8	14.0	12.4	12.4	12.6	13	12.8	13.2	13.5	12.9	13.3	13.5	12.2		
	耐チッピング性			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	貯蔵安定性			16.0	14.8	16.1	13.9	15	14.5	15.1	15.6	15.9	16.2	14.1	15.6	15.6	14.9	
	耐タレ性 外限界膜厚 μm			47	49	45	40	44	44	46	44	43	46	44	46	45	47	

[0364]

[表2]

表1(その2)

												比較例				
												1	2	3	4	5
水性塗料組成物No.												24	25	26	27	28
顔料 ベース	水酸基含有ポリエステル樹脂(E)											10	10	10	10	10
	着色顔料	MA-100	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	体質顔料	ハリエースB-35	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	体質顔料	ハリエースB-35	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
A 樹脂 粒子	アクリル樹脂 粒子A1	A1-1 600nm	20	20	25	25	25	25	25	25	25			25	30	25
		A1-2 900nm														
		A1-3 200nm										25	15			
	ウレタン 樹脂粒子A2	A2-1 330nm														
		A2-2 520nm	10	10	10	10	10	10	10	10	10			10	16	
		A2-3 320nm														
		A2-4 250nm										10				
	アクリル 樹脂複 合樹脂 粒子A3	A3-1 350nm														
		A3-2 530nm														
		A3-3 310nm														
		A3-4 330nm														
		A3-5 400nm														
		A3-6 350nm														
		A3-7 170nm											20			
B ポリオキソ キリン含有 ポリオール	B.1 Mn=400	10	5						7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		2	12.5
	B.2 Mn=1000			7.5												
	B.3 Mn=600				7.5											
	B.4 Mn=1000					7.5										
	B.5 Mn=1500						7.5									
	B.6 Mn=3000													7.5		
C ジエステル化 合物	C.1	10	15	7.5	7.5	7.5	7.5					7.5	7.5	7.5	2	12.5
	C.2							7.5								
	C.3								7.5							
	C.4									7.5						
D 架橋剤	D.1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	D.2	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(B+C)/(A+B+C+D) %			22%	22%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	4%	28%
質量固形分濃度%			56	56	56	56	56	55	56	56	56	47	48	54	56	56
仕上り外観	平滑性 Wc	8.1	7.4	6.7	7.5	7.2	8.3	7.2	7.3	6.8	12.4	13.1	11.1	15.4	7.2	
	鮮映性 Wb	12.1	14.1	12.3	13.9	13.4	14.1	12.5	13.1	13.1	17	15.8	15.9	16.3	16.3	
耐チップング性			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
貯蔵安定性			15.1	15.9	14.5	16.4	15.8	16.2	14.8	14.4	15.1	20.0	19.2	19.4	19.7	20.1
耐タレ性 外限界膜厚 μm			46	46	47	46	48	46	49	49	48	32	34	46	45	45

産業上の利用可能性

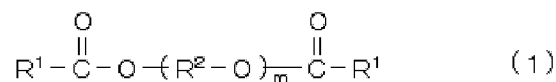
[0365] 本発明の水性塗料組成物は、産業機械、建設機械、鋼製家具・物置、自動車外板、自動車部品等の各種工業製品の塗装に適している。

請求の範囲

[請求項1] 平均粒子径が300～1000nmである樹脂粒子（A）、
数平均分子量300～2000のポリオキシアルキレン基含有ポリ
オール（B）及び／又はジエステル化合物（C）、ならびに架橋剤（
D）を含有し、

ジエステル化合物（C）は下記式（1）で表され、

[化1]



[式中、2個のR¹は互いに同じであっても異なってもよい炭素
数4～18の炭化水素基を示す。R²は炭素数2～4の直鎖状もしくは
分岐鎖状のアルキレン基を示す。mは3～25の整数を示す。m個
のオキシアルキレン単位（R²-O）は互いに同じであっても又は互
いに異なっても良い。]

ポリオキシアルキレン基含有ポリオール（B）及びジエステル化合
物（C）の固形分総量が、樹脂粒子（A）、ポリオキシアルキレン基
含有ポリオール（B）、ジエステル化合物（C）及び架橋剤（D）の
固形分総量に対して、5～25質量%である、水性塗料組成物。

[請求項2] 樹脂粒子（A）が、アクリル樹脂粒子（A1）、ウレタン樹脂粒子
（A2）、及びアクリルウレタン複合樹脂粒子（A3）よりなる群か
ら選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の水性塗料組成物。

[請求項3] 樹脂粒子（A）の固形分総量が、樹脂粒子（A）、ポリオキシアル
キレン基含有ポリオール（B）、ジエステル化合物（C）及び架橋剤
（D）の固形分総量に対して、15～50質量%である請求項1又は
2に記載の水性塗料組成物。

[請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物の塗膜を有す
る物品。

[請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を被塗物に塗

装することを含む塗膜形成方法。

- [請求項6] (1) 被塗物に請求項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を塗装して第1ベースコート塗膜を形成せしめる工程、
- (2) 未硬化の該第1ベースコート塗膜上に水性ベースコート塗料組成物を塗装して第2ベースコート塗膜を形成せしめる工程、
- (3) 未硬化の該第2ベースコート塗膜上にクリヤコート塗料組成物を塗装してクリヤコート塗膜を形成せしめる工程、ならびに
- (4) 該未硬化の、第1ベースコート塗膜、第2ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を同時に加熱硬化させる工程を含む、複層塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D171/02(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)

C09D1/00-201/10, B05D1/36, B05D7/24

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-169434 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 September 2014 (18.09.2014), example 6 & CN 103965731 A	1-5 6
X A	JP 2014-125558 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 07 July 2014 (07.07.2014), example 6 & CN 103894332 A	1-5 6
A	WO 2011/096480 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), examples & US 2012/0305862 A1 examples & CA 2788725 A & CN 102725360 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May 2017 (11.05.17)

Date of mailing of the international search report
23 May 2017 (23.05.17)

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/JP2017/010712

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-213151 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; examples & US 2015/0064476 A1 claims; examples & WO 2013/151050 A1 & EP 2835404 A1 & CN 104321395 A	1-6
A	JP 2011-530393 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims; examples & US 2011/0135935 A1 claims; examples & GB 2473589 A & WO 2010/018872 A1 & CN 102159332 A	1-6

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, B05D1/36(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D171/02(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. C09D1/00-201/10, B05D1/36, B05D7/24

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2014-169434 A (関西ペイント株式会社) 2014.09.18, 実施例6 & CN 103965731 A	1-5 6
X A	JP 2014-125558 A (関西ペイント株式会社) 2014.07.07, 実施例6 & CN 103894332 A	1-5 6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

11.05.2017

国際調査報告の発送日

23.05.2017

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)

吉岡 沙織

4Z

3646

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
A	WO 2011/096480 A1 (関西ペイント株式会社) 2011. 08. 11, 実施例 & US 2012/0305862 A1、実施例 & CA 2788725 A & CN 102725360 A	1-6
A	JP 2013-213151 A (関西ペイント株式会社) 2013. 10. 17, 特許請求の範囲、実施例 & US 2015/0064476 A1、特許請求の範囲、実施例 & WO 2013/151050 A1 & EP 2835404 A1 & CN 104321395 A	1-6
A	JP 2011-530393 A (関西ペイント株式会社) 2011. 12. 22, 特許請求の範囲、実施例 & US 2011/0135935 A1、特許請求の範囲、実施例 & GB 2473589 A & WO 2010/018872 A1 & CN 102159332 A	1-6