

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6048840号
(P6048840)

(45) 発行日 平成28年12月21日 (2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日 (2016.12.2)

(51) Int.Cl.		F 1			
B 0 5 D	1/36	(2006.01)	B 0 5 D	1/36	B
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 1 R

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2014-15153 (P2014-15153)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成26年1月30日 (2014.1.30)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2015-139759 (P2015-139759A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成27年8月3日 (2015.8.3)	(74) 代理人	110001047
審査請求日	平成27年2月10日 (2015.2.10)		特許業務法人セントクレスト国際特許事務所
		(72) 発明者	四方 周二
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	舘 和幸
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	林 久雄
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
			車株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装方法及びそれにより得られる塗装体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上に形成された下層と該下層上に形成された中間層と該中間層上に形成された上層とを備える積層塗膜を形成する塗装方法であって、

前記下層を形成するための下層用塗料として熱硬化型塗料を準備し、前記中間層を形成するための中間層用塗料として熱硬化型塗料を準備し、かつ、前記上層を形成するための上層用塗料として熱硬化型塗料を準備する準備工程と、

前記基材上に前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料をウェットオンウェットで積層して未硬化積層塗膜を形成する形成工程と、

前記未硬化積層塗膜に焼付け処理を施して前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料を同時に硬化させる焼付工程と、
を含んでおり、

前記準備工程において、前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料として、前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が3.0%以下となるように選択する、

ことを特徴とする塗装方法。

【請求項2】

前記上層用塗料の前記焼付工程の焼付け後期における収縮率が0～20%の範囲にあり、

10

20

前記中間層用塗料の前記焼付工程の焼付け後期における収縮率が0～20%の範囲にあり、かつ、

前記下層用塗料の前記焼付工程の焼付け後期における収縮率が0～20%の範囲にある、
ことを特徴とする請求項1に記載の塗装方法。

【請求項3】

前記準備工程において、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料として、前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値が2.0%以下となるように選択することを特徴とする請求項1又は2に記載の塗装方法。

【請求項4】

前記上層用塗料が、硬化剤としてメラミン樹脂を含まない塗料であることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の塗装方法。

【請求項5】

前記上層用塗料が、熱処理による硬化反応において揮発性生成物を生成しない熱硬化型塗料であることを特徴とする請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層して同時に焼付ける塗装方法及びそれにより得られる塗装体に関する。

【背景技術】

【0002】

3種類の塗料をウェットオンウェットで積層した後、焼付ける塗装方法により積層塗膜を形成する場合において、従来から、すべての塗料を積層した後に積層塗膜を構成するすべての層が同じ加熱温度で硬化するように各層を形成する熱硬化型塗料を選択し、積層塗膜全体を硬化させる方法が用いられていた。しかしながら、従来の塗装方法では、下層を焼付けてから中間層と上層を形成する塗料を積層して焼付けた場合に比べて、積層塗膜の肌及び光沢が劣るという問題があった。このため、積層塗膜の肌及び光沢を向上させるために種々の方法が提案されている。

【0003】

例えば、特開2004-275966号公報（特許文献1）には、中塗り塗料、ベース塗料及びクリア塗料を順次ウェットオンウェットで塗装する工程と、低温加熱段階（硬化温度の25～80%の温度で硬化時間の5～30%の時間加熱）及び高温加熱段階（硬化温度の80%を超え、120%以下の温度で硬化時間の30～130%の時間加熱）の2段階の加熱工程を含む塗膜形成方法が開示されている。しかしながら、特許文献1に記載のような従来の複層塗膜形成方法及び該方法により塗装された物品では、積層塗膜の肌（平滑性）や光沢などといった外観品質が必ずしも十分なものではなく、肌及び光沢を自動車の外観品質に要求されるレベルまで向上させることが困難であった。このように、自動車用鋼板などではより外観品質に優れ且つ耐久性にも優れた塗装体が求められており、ウェットオンウェットによる塗装方法の更なる改良が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2004-275966号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層して同時に焼付けて高耐久性の確保などのために各層を硬化させても、上層表面の凹凸の発生が十分に抑制された積層塗膜を得ることができる塗装方法

10

20

30

40

50

、及びそれにより得られる外観品質が高度に優れた塗装体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、3種類の熱硬化型塗料をウェットオンウェットで積層して同時に焼付け塗装をする場合において、下層を形成するための下層用塗料として熱硬化型塗料を使用し、前記中間層を形成するための中間層用塗料として熱硬化型塗料を使用し、及び上層を形成するための上層用塗料として熱硬化型塗料を使用し、これら塗料を前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が特定の範囲となるように選択した塗料を用いることによって、上層が硬化して流動性が著しく低下した後において、上層と中間層の界面凹凸の上層への転写量をより小さくでき、及び／又は中間層と下層の界面凹凸及びその上層への転写量をより小さくでき、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層した後に同時に焼付けを実施しても外観品質がより高度に優れた積層塗膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0007】

すなわち、本発明の塗装方法は、基材上に形成された下層と該下層上に形成された中間層と該中間層上に形成された上層とを備える積層塗膜を形成する塗装方法であって、

前記下層を形成するための下層用塗料として熱硬化型塗料を準備し、前記中間層を形成するための中間層用塗料として熱硬化型塗料を準備し、かつ、前記上層を形成するための上層用塗料として熱硬化型塗料を準備する準備工程と、

20

前記基材上に前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料をウェットオンウェットで積層して未硬化積層塗膜を形成する形成工程と、

前記未硬化積層塗膜に焼付け処理を施して前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料を同時に硬化させる焼付工程と、
を含んでおり、

前記準備工程において、前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料として、前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が3.0%以下となるように選択する、
ことを特徴とする方法である。

30

【0008】

上記本発明の塗装方法においては、前記上層用塗料の前記焼付工程の焼付け後期における収縮率が0～20%の範囲にあり、前記中間層用塗料の前記焼付工程の焼付け後期における収縮率が0～20%の範囲にあり、かつ、前記下層用塗料の前記焼付工程の焼付け後期における収縮率が0～20%の範囲にあることが好ましい。

【0009】

また、上記本発明の塗装方法においては、前記準備工程において、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料として、前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値が2.0%以下となるように選択することが好ましい。

40

【0010】

更に、上記本発明の塗装方法においては、前記上層用塗料が、硬化剤としてメラミン樹脂を含まない塗料であることが好ましい。

【0011】

また、上記本発明の塗装方法においては、前記上層用塗料が、熱処理による硬化反応において揮発性生成物を生成しない熱硬化型塗料であることが好ましい。

【0013】

なお、本発明によって上記目的が達成される理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、従来のウェットオンウェットにより形成した積層塗膜では、上層を含めすべての層で熱硬化型塗料が用いられ、各層を同じ加熱温度で同時

50

に硬化させたり、下層から順に硬化を開始するように設計されているため、上層を形成する熱硬化型塗料を加熱処理（焼付け処理）により硬化させる際には、その下層においても熱硬化型塗料の硬化が進行して既に流動性を失った状態となっている。このような積層塗膜の各層では縮合反応や硬化剤の脱ブロック反応の後の付加反応により熱硬化型塗料を硬化させるため、この縮合反応や脱ブロック反応により生成した揮発性生成物が、残存する溶媒とともに揮発し、積層塗膜が収縮して塗膜表面に凹凸が形成される。この塗膜表面の凹凸は上層が十分に流動性を有している間はその流動などにより緩和されるが、上層の流動性が硬化により著しく低下した場合には、基材表面や各層の界面の凹凸が上層表面に転写され、積層塗膜の肌や光沢が悪化するものと推察される。

【0014】

また、硬化剤としてイソシアネート化合物やイソシアネート樹脂を含有する熱硬化型塗料を上層用塗料として用いた場合などにおいては、上層用塗料の硬化速度が速いため、下層が硬化する前に上層が流動性を失うことが多い。この場合、上層が硬化した後に下層の硬化が進行するが、従来のウェットオンウェット塗装に用いられていた下層用塗料は、流動性に乏しく、下層の硬化の進行に伴う収縮により形成された凹凸が十分に緩和されず、基材表面や各層の界面の凹凸が上層表面に転写され、積層塗膜の肌や光沢が悪化するものと推察される。

【0015】

本発明者らは、先ず、上記目的を達成するために、積層塗膜の肌（平滑性）や光沢などといった外観品質は上層表面の凹凸が少ないほどよいことに着目した。そして、肌となる凹凸は、スプレー時に基材面上に塗着する塗料量及び乾燥工程（焼付工程も含む）における塗膜の収縮量が面方向に不均一なことに起因し、光沢を左右する凹凸（肌の場合よりも短波長）は乾燥工程における塗膜の収縮量が面方向に不均一なことに起因することを見いだした。また、上記二つの原因で形成される凹凸のうち、スプレー時に基材面上に塗着する塗料量が面方向に不均一なことに起因する凹凸は、塗料の微粒化を向上させることによって抑制できるが、塗料の有効利用率である塗着効率の低下を招くので、塗料の微粒化を必要以上に向上させるのはコストなどの点で得策でない。このため、肌（平滑性）や光沢などといった外観品質を向上させるには、乾燥工程での塗膜の収縮量が面方向に不均一なことに起因する凹凸を減少させるのが有利であることを見いだした。そして、本発明者らは、基材上に下層を形成する塗料、中間層を形成する塗料及び上層を形成する塗料をウェットオンウェットで積層した後に、同時に焼付けして積層塗膜を形成する場合、上記の凹凸は主として、下層用塗料と中間層用塗料と上層用塗料をウェットオンウェットで積層したときに形成される下層及び中間層を挟む界面凹凸と中間層及び上層を挟む界面凹凸が乾燥工程で上層の流動性が著しく低下した後、各層の収縮によって上層表面に転写されることによって形成され、界面を挟む下層及び中間層の焼付け後期における収縮率差の絶対値と界面を挟む中間層及び上層の焼付け後期における収縮率差の絶対値の和が小さければ界面凹凸の上層表面への転写量は小さくなることを見いだした。

【0016】

そこで、本発明者らは、3種類の熱硬化型塗料をウェットオンウェットで積層して同時に焼付け塗装をする場合において、下層を形成するための下層用塗料として熱硬化型塗料を使用し、中間層を形成するための中間層用塗料として熱硬化型塗料を使用し、かつ上層を形成するための上層用塗料として熱硬化型塗料を使用し、これら塗料として前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が3.0%以下となるように選択するようにして、下層及び中間層と中間層及び上層のそれぞれの収縮率差の和を特定の範囲内に十分に小さくすることによって、それぞれの界面凹凸及びその上層への転写量を十分に小さくでき、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層した後に同時に焼付けを実施しても外観品質がより高度に優れた積層塗膜が得られるものと推察している。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層して焼付けて高耐久性の確保などのために各層を硬化させても上層表面の凹凸の発生が十分に抑制された積層塗膜を得ることが可能となる。これにより、本発明によれば、肌（表面平滑性）や光沢など外観品質が高度に優れた塗装体を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

【0019】

本発明の塗装方法は、基材上に形成された下層と該下層上に形成された中間層と該中間層上に形成された上層とを備える積層塗膜を形成する塗装方法であって、

前記下層を形成するための下層用塗料として熱硬化型塗料を準備し、前記中間層を形成するための中間層用塗料として熱硬化型塗料を準備し、かつ、前記上層を形成するための上層用塗料として熱硬化型塗料を準備する準備工程と、

前記基材上に前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料をウェットオンウェットで積層して未硬化積層塗膜を形成する形成工程と、

前記未硬化積層塗膜に焼付け処理を施して前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料を同時に硬化させる焼付工程と、
を含んでおり、

前記準備工程において、前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料として、前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が3.0%以下となるように選択する、
ことを特徴とする方法である。

【0020】

（原料塗料準備工程）

本発明の塗装方法においては、先ず、下層を形成するための下層用塗料、中間層を形成するための中間層用塗料、及び、前記上層を形成するための上層用塗料を準備する。

【0021】

本発明にかかる上層用塗料としては、熱硬化型塗料を使用する。このような上層用塗料に用いられる熱硬化型塗料としては、塗膜形成可能な熱硬化性樹脂及び硬化剤を含むものであればよく、通常の焼付塗装の上層用塗料として使用される熱硬化型塗料が挙げられる。このような上層用熱硬化型塗料の形態は、溶剤型、水性、粉体のいずれでもよい。上層用熱硬化型塗料の硬化温度は、特に限定されるものではなく、通常40～200℃、好ましくは80～160℃である。なお、このような上層用塗料としては、その硬化温度における重量減少率が0～20質量%の塗料を使用することが好ましい。このようにすることにより、加熱処理による塗膜の収縮を最小限にすることができる傾向にある。また、このような観点から、前記重量減少率が0～10質量%の塗料を使用することが最も好ましい。

【0022】

なお、本発明において、塗料の硬化温度とは、対象とする塗料を基材上に塗装して加熱処理を施して塗膜を硬化せしめ、基材上に定着させるために硬化時間などの硬化条件との関係で最も効率よく硬化できる温度をいい、一般的には塗料毎に設定（設計）されている焼付温度をいう。本発明では、この硬化温度（焼付温度）としてカタログ値を採用することができる。

【0023】

このような上層用塗料に含まれる塗膜形成可能な熱硬化性樹脂としては、水酸基、グリシジル基、カルボキシル基を含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、ウレタン樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましい硬化剤としては、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、イソシ

10

20

30

40

50

アネート樹脂、アミノ化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの熱硬化性樹脂及び硬化剤はそれぞれ1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0024】

なお、このような上層用塗料に含まれる硬化剤としては、メラミン樹脂を含まないものであることが好ましい。このようにすることにより、加熱処理による塗膜の収縮を最小限にすることができる傾向にある。

【0025】

また、このような上層用塗料としては、熱処理による硬化反応において揮発性生成物を生成しない熱硬化型塗料であることが好ましい。このようにすることにより、加熱処理による塗膜の収縮を最小限にすることができる傾向にある。

10

【0026】

更に、このような熱処理による硬化反応において揮発性生成物を生成しない前記熱硬化性樹脂と前記硬化剤との組合せとしては、水酸基含有アクリル樹脂とイソシアネート化合物及び／又はイソシアネート樹脂との組合せなどが挙げられる。また、更に優れた高度な外観品質を得るために、本発明において、前記積層塗膜に熱処理を施し硬化させた積層塗膜の上層の上に、熱処理により硬化させる熱硬化型塗料を積層してもよい。この熱硬化型塗料は熱処理による硬化反応において、実質的に揮発性生成物を生成しない塗料であることがより好ましい。

20

【0027】

なお、本発明においては、このような上層用塗料に含まれる熱硬化性樹脂と硬化剤とを、前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が前記範囲となるように組み合わせて上層用塗料を選択し調製する。前記熱硬化性樹脂と前記硬化剤との組合せとしては、水酸基を含有するアクリル樹脂とイソシアネート化合物の組合せ、水酸基を含有するアクリル樹脂とイソシアネート樹脂の組合せ、水酸基、グリジル基を含有するアクリル樹脂とカルボキシ基を含有するアクリル樹脂の組合せであることが好ましい。

【0028】

更に、このような上層用塗料としては、自動車用塗料及び塗装で用いられるクリア塗膜（クリア層）を形成するいわゆる「クリア塗料」であることが好ましい。例えば、透明な塗膜を形成可能な、熱硬化性樹脂と有機溶剤と、必要に応じて紫外線吸収剤などが含有されているものが挙げられる。上記熱硬化性樹脂としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、シラノール基、エポキシ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、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、シリコン含有樹脂などの樹脂と、これらの架橋性官能基に反応し得る尿素樹脂、（ブロック）ポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂化合物または樹脂、カルボキシ基含有化合物または樹脂、酸無水物、アルコキシシラン基含有化合物または樹脂などの架橋剤とからなるものが挙げられる。

30

【0029】

更に、本発明の上層用塗料においては、必要に応じて従来公知の着色顔料や光輝性顔料などが従来公知の範囲で含まれていてもよい。また、各種物性を調整するために粘性制御剤、表面調整剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤などの各種添加剤を従来公知の範囲で配合してもよい。

40

【0030】

本発明にかかる中間層用塗料としては、熱硬化型塗料を使用する。このような中間層用塗料に用いられる熱硬化型塗料としては、塗膜形成可能な熱硬化性樹脂及び硬化剤を含むものであればよく、通常の焼付塗装の中間層用塗料として使用される熱硬化型塗料が挙げられる。このような中間層用熱硬化型塗料の形態は、溶剤型、水性、粉体のいずれでもよい。中間層用熱硬化型塗料の硬化温度は、特に限定されるものではなく、通常40～200℃、好ましくは80～160℃である。

50

【0031】

このような中間層用塗料に含まれる塗膜形成可能な熱硬化性樹脂としては、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、ウレタン樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。硬化剤としては、アミノ化合物、アミノ樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、イソシアネート樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、このような熱硬化性樹脂及び硬化剤は、それぞれ1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0032】

なお、本発明においては、このような中間層用塗料に含まれる熱硬化性樹脂と硬化剤とを、前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が前記範囲となるように組み合わせて中間層用塗料を選択し調製する。前記熱硬化性樹脂と前記硬化剤との組合せとしては、アクリル樹脂とメラミン樹脂の組合せ、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂の組合せ、アクリル樹脂と（ブロック）イソシアネート化合物の組合せ、ポリエステル樹脂と（ブロック）イソシアネート化合物の組合せであることが好ましい。

10

【0033】

更に、このような中間層用塗料としては、自動車用塗料及び塗装で用いられるベース塗膜（ベース層）を形成するいわゆる「ベース用塗料」であることが好ましい。例えば、既知の溶剤系着色ベース塗料や水性着色ベース塗料が好適に用いられる。かかる水性着色ベース塗料としては、例えば、顔料と、水に溶解または分散可能な樹脂と、必要に応じて架橋剤と、溶媒である水とを含有するものが挙げられる。水に溶解または分散可能な樹脂としては、例えば、1分子中にカルボキシル基等の親水基と水酸基等の架橋性官能基とを含有する樹脂であって、具体的には、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。また、架橋剤としては、例えば、疎水性又は親水性のアルキルエーテルメラミン樹脂、ブロックイソシアネート化合物などが挙げられる。一方、溶剤系着色ベース塗料としては、例えば、顔料と、上記同様の樹脂と、必要に応じて架橋剤と、溶剤とを含有するものが挙げられる。

20

【0034】

また、本発明の中間層用塗料においては、必要に応じて従来公知の着色顔料や光輝性顔料などが従来公知の範囲で含まれていてもよい。また、各種物性を調整するために粘性制御剤、表面調整剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤などの各種添加剤を従来公知の範囲で配合してもよい。

30

【0035】

本発明にかかる下層用塗料としては、熱硬化型塗料を使用する。このような下層用塗料に用いられる熱硬化型塗料としては、塗膜形成可能な熱硬化性樹脂及び硬化剤を含むものであればよく、通常の焼付塗装の下層用塗料として使用される熱硬化型塗料が挙げられる。このような下層用熱硬化型塗料の形態は、溶剤型、水性、粉体のいずれでもよい。下層用熱硬化型塗料の硬化温度は、特に限定されるものではなく、通常40～200℃、好ましくは80～160℃である。

40

【0036】

このような下層用塗料に含まれる塗膜形成可能な熱硬化性樹脂としては、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、ウレタン樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。硬化剤としては、アミノ化合物、アミノ樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、イソシアネート樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、このような熱硬化性樹脂及び硬化剤は、それぞれ1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0037】

なお、本発明においては、このような下層用塗料に含まれる熱硬化性樹脂と硬化剤とを、前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶

50

対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が前記範囲となるように組み合わせて下層用塗料を選択し調製する。前記熱硬化性樹脂と前記硬化剤との組合せとしては、アクリル樹脂とメラミン樹脂の組合せ、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂の組合せ、アクリル樹脂と（ブロック）イソシアネート化合物の組合せ、ポリエステル樹脂と（ブロック）イソシアネート化合物の組合せであることが好ましい。

【0038】

更に、このような下層用塗料としては、自動車用塗料及び塗装で用いられる中塗り塗膜（中塗り層）を形成するいわゆる「中塗り塗料」であることが好ましい。例えば、基体樹脂と架橋剤とからなる熱硬化性樹脂組成物が好適に用いられる。かかる基体樹脂としては、例えば、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基のような架橋性官能基を1分子中に2個以上有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂などが挙げられ、また、架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂などのようなアミノ樹脂、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などが挙げられる。

【0039】

また、本発明の下層用塗料においては、必要に応じて従来公知の着色顔料や光輝性顔料などが従来公知の範囲で含まれていてもよい。また、各種物性を調整するために粘性制御剤、表面調整剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤などの各種添加剤を従来公知の範囲で配合してもよい。

【0040】

なお、本発明の原料塗料準備工程においては、基材上に前記下層用塗料及び前記上層用塗料をウェットオンウェットで積層して未硬化積層塗膜を形成した後、前記未硬化積層塗膜に焼付け処理を施して前記下層用塗料及び前記上層用塗料を同時に硬化させる工程において、前記下層用塗料と前記上層用塗料の焼付け後期における収縮率差の絶対値が2.0%以下となるように前記下層用塗料及び前記上層用塗料を準備することが好ましい。

なお、本発明の原料塗料準備工程においては、前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料として、前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が3.0%以下となるように選択する必要がある。

【0041】

このような上層用塗料、中間層用塗料及び下層用塗料においては、前記上層用塗料の前記焼付工程の焼付け後期における収縮率が0～20%の範囲にあり、前記中間層用塗料の前記焼付工程の焼付け後期における収縮率が0～20%の範囲にあり、かつ、前記下層用塗料の前記焼付工程の焼付け後期における収縮率が0～20%の範囲にあることが好ましい。このようにすることにより、上層表面の凹凸が少ない積層塗膜を得ることが可能となる傾向にあり、これにより肌（表面平滑性）や光沢など外観品質が高度に優れた塗装体を得ることができる傾向にある。

【0042】

このような上層用塗料、中間層用塗料及び下層用塗料としては、上層用塗料が酸エポキシ硬化系、イソシアネート硬化系、メラミン硬化系の塗料であり、中間層用塗料がメラミン硬化系、イソシアネート硬化系の塗料であり、下層用塗料がメラミン硬化系、イソシアネート硬化系の塗料であることが好ましい。

【0043】

更に、上層用塗料、中間層用塗料及び下層用塗料の組合せとしては、上層用塗料／中間層用塗料／下層用塗料が、酸エポキシ硬化系／メラミン硬化系／メラミン硬化系、酸エポキシ硬化系／メラミン硬化系／イソシアネート硬化系、酸エポキシ硬化系／イソシアネート硬化系／メラミン硬化系、酸エポキシ硬化系／イソシアネート硬化系／イソシアネート硬化系、イソシアネート硬化系／メラミン硬化系／メラミン硬化系、イソシアネート硬化系／メラミン硬化系／イソシアネート硬化系、イソシアネート硬化系／イソシアネート硬

化系／メラミン硬化系、イソシアネート硬化系／イソシアネート硬化系／イソシアネート硬化系であることがより好ましい。

【0044】

(塗装工程)

次に、本発明の塗装方法においては、前記原料塗料準備工程で準備した下層用塗料、中間層用塗料及び上層用塗料を、基材上にウェットオンウェットで積層して未硬化積層塗膜を形成する。

【0045】

本発明にかかる基材としては、特に限定されるものではなく、例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ステンレス鋼、ブリキ、亜鉛メッキ鋼、合金化亜鉛（Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等）メッキ鋼等の金属材料、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂や各種のFRP等のプラスチック材料、ガラス、セメント、コンクリート等の無機材料、木材、繊維材料（紙、布等）、発泡体等を挙げることができる。なかでも、金属材料及びプラスチック材料が好ましく、金属材料が特に好ましい。特に、外観品質に対する要求特性が高い自動車用鋼板に本発明は好適に適用される。これら基材表面には、予め電着塗装、又は電着塗装と中塗り塗装などの処理が施されていてもよい。

【0046】

本発明にかかる塗装工程においては、先ず、基材上に下層用塗料を塗布し、必要に応じて乾燥等により溶媒等を蒸発させて未硬化の下層を形成する。次いで、この未硬化の下層の上に中間層用塗料を塗布し、必要に応じて乾燥等により溶媒等を蒸発させて未硬化の中間層を形成する。次に、この未硬化の中間層の上に上層用塗料を塗布し、必要に応じて乾燥等により溶媒等を蒸発させて未硬化の上層を形成する。下層用塗料、中間層用塗料及び上層用塗料の塗布方法としては、エアスプレー塗装や、エア静電スプレー塗装、回転霧化式静電塗装などの従来公知の方法が挙げられる。

【0047】

なお、下層の膜厚は所望の用途により適宜設定することができるが、例えば、加熱処理後の膜厚で5～50 μmであることが好ましく、10～40 μmであることがより好ましい。下層の膜厚が前記下限未満では均一な下層の塗膜が得にくくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると上層の塗膜に含まれる溶媒などを多く吸収する傾向にあるとともに下層自身に含まれる溶媒の揮発も抑制され積層塗膜の外観品質を悪化させる傾向にある。

【0048】

また、中間層の膜厚は所望の用途により適宜設定することができるが、例えば、加熱処理後の膜厚で5～50 μmであることが好ましく、10～40 μmであることがより好ましい。中間層の膜厚が前記下限未満では均一な中間層の塗膜が得にくくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると上層の塗膜に含まれる溶媒などを多く吸収する傾向にあるとともにその層自身に含まれる溶媒の揮発も抑制され積層塗膜の外観品質を悪化させる傾向にある。

【0049】

更に、上層の膜厚は所望の用途により適宜設定することができるが、例えば、加熱処理後の膜厚で15～60 μmであることが好ましく、20～50 μmであることがより好ましい。上層の膜厚が前記下限未満では流動性が不十分であり積層塗膜の外観品質が悪化する傾向にあり、他方、前記上限を超えると流動性が過度に大きくなり鉛直方向に塗装する場合にはタレなどの欠陥が発生する傾向にある。

【0050】

(焼付工程)

次に、本発明の塗装方法においては、前記塗装工程において得られた未硬化積層塗膜に焼付け処理（加熱処理）を施して前記下層用塗料、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料を同時に硬化させる。

【0051】

なお、焼付工程において、前記焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和が3.0%以下とすることが必要である。従来のウェットオンウェット積層塗膜では、意図して上層、中間層及び下層の組合せを選択しないと前記収縮率差の絶対値の和3.0%以下が達成できるものではない。前記収縮率差の絶対値の和が3.0%を超えている場合は、上層が硬化して流動性が著しく低下した後において、上層と中間層及び／又は中間層と下層のそれぞれの界面凹凸の上層への転写量を十分に小さくできず、前記3種類の塗料をウェットオンウェットで積層した後に同時に焼付けを実施したときに外観品質に優れた積層塗膜が得られない。また、このような焼付工程の焼付け後期における前記下層用塗料と前記中間層用塗料の収縮率差の絶対値と前記焼付工程の焼付け後期における前記中間層用塗料と前記上層用塗料の収縮率差の絶対値との和としては、2.0%以下であることがより好ましく、1.0%以下であることが特に好ましい。このようにすることにより、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層して焼付けて高耐久性の確保などのために各層を硬化させても上層表面の凹凸の発生が十分に抑制された積層塗膜を得ることが可能となる傾向にある。これにより、肌（表面平滑性）や光沢など外観品質がより高度に優れた塗装体を得ることができる傾向にある。

10

【0052】

また、焼付工程において、前記中間層用塗料及び前記上層用塗料の焼付け後期における収縮率差の絶対値が2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましく、0.5%以下であることが特に好ましい。このようにすることにより、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層して焼付けて高耐久性の確保などのために各層を硬化させても上層表面の凹凸がより十分に少ない積層塗膜を得ることが可能となる傾向にあり、これにより肌（表面平滑性）や光沢など外観品質がより高度に優れた塗装体を得ることができる傾向にある。

20

【0053】

＜収縮率差の算出方法＞

本発明において、「収縮率」は、以下の方法により測定される収縮率で定義されるものである。すなわち、積層塗膜の状態で上層の流動性が著しく低下した後の各層の収縮率の測定は困難であるので、上層塗膜、中間層塗膜、及び下層塗膜それぞれの単層膜の状態で塗料の焼付け後期において硬化反応の揮発性生成物と高沸点溶媒などの残存溶媒の揮発に起因する収縮率（ ω' ）を求め、これら上層用塗料の収縮率、中間層用塗料の収縮率及び上層用塗料の収縮率から、焼付工程の焼付け後期における下層用塗料及び中間層用塗料の「収縮率の差の絶対値」（ $|\Delta\omega_A'|$ ）、焼付工程の焼付け後期における中間層用塗料及び上層用塗料の「収縮率の差の絶対値」（ $|\Delta\omega_B'|$ ）をそれぞれ求める。更に、これら焼付工程の焼付け後期における下層用塗料及び中間層用塗料の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_A'|$ ）と焼付工程の焼付け後期における中間層用塗料及び上層用塗料の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_B'|$ ）との和（ $|\Delta\omega'|$ ）を算出することにより求める。

30

なお、この「収縮率」及び「収縮率の差の絶対値」は、焼付工程直前（焼付工程開始時）の塗膜の重量（g）を基準とし、以下の方法で算出した。

40

【0054】

まず、上層用塗料（A）、中間層用塗料（M）及び下層用塗料（B）をそれぞれ熱処理後の膜厚が積層塗膜での目標膜厚となるように試料基材（例えば、ステンレス）に塗装し、予備乾燥（例えば、60℃で96時間乾燥）し、次いで140℃で30分加熱硬化させて秤量し、収縮率 ω' を（1）式：

$$\omega' = 100(Y - Z) / (Z - X) \cdots \cdots (1)$$

（式中、 ω' は揮発性生成物に主として起因する収縮率（%）、Xは試料基材の重量（g）、Yは予備乾燥後の試料基材と塗膜の重量（g）、Zは140℃で30分加熱硬化させた後の試料基材と塗膜の重量（g）を示す。）

に基づいて算出する。

50

【0055】

なお、上層用塗料（U）、中間層用塗料（M）及び下層用塗料（L）の収縮率（ ω' ）算出は、それぞれ、式（1-1）、（1-2）及び（1-3）：

$$\omega_U' = 100 (Y_U - Z_U) / (Z_U - X_U) \cdots \cdots (1-1)$$

$$\omega_M' = 100 (Y_M - Z_M) / (Z_M - X_M) \cdots \cdots (1-2)$$

$$\omega_L' = 100 (Y_L - Z_L) / (Z_L - X_L) \cdots \cdots (1-3)$$

となる。

【0056】

次に、下層用塗膜の収縮率と中間層用塗膜の収縮率との差の絶対値（ $|\Delta\omega_A'|$ ）を（2-1）式、中間層用塗膜の収縮率と上層用塗膜の収縮率との差の絶対値（ $|\Delta\omega_B'|$ ）を（2-2）式：

$$|\Delta\omega_A'| = |\omega_L' - \omega_M'| \cdots \cdots (2-1)$$

$$|\Delta\omega_B'| = |\omega_M' - \omega_U'| \cdots \cdots (2-2)$$

で算出する。

【0057】

次いで、焼付工程の焼付け後期における下層用塗料及び中間層用塗料の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_A'|$ ）と焼付工程の焼付け後期における中間層用塗料及び上層用塗料の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_B'|$ ）の和（ $|\Delta\omega'|$ ）を（3）式：

$$|\Delta\omega'| = |\Delta\omega_A'| + |\Delta\omega_B'| \cdots \cdots (3)$$

で算出する。

【0058】

本発明において、「焼付け後期」とは、予備乾燥後から焼付け完了までの時期を指す。予備乾燥とは、80℃で3時間、真空中、60℃で96時間塗膜を乾燥させて水分を除去した状態を指す。焼付け完了とは、140℃で30分焼付けた状態を指す。

【0059】

なお、本発明の焼付工程において、前記焼付け処理（加熱処理）は、少なくとも上層が硬化する温度以上、例えば「前記上層用塗料の硬化温度-20℃」以上の温度での加熱処理を含んでいることが好ましい。また、加熱時間は、上層用塗料の硬化時間の50%以上150%以下であることが好ましい。

【0060】

また、本発明の塗装方法では、ウェットオンウェットにより積層された未硬化状態の塗膜を安定させるために、前記焼付け処理（加熱処理）前に室温で静置（セッティング）させることが好ましい。セッティング時間は通常1～20分に設定される。

【0061】

更に、本発明において、より高級な外観を有する塗装体を得るためには、前記塗装方法により得られた塗装体の前記上層の上に更に1種以上の塗料を塗布して加熱処理を施し、表面層を形成することが好ましい。前記塗料としては、前記上層用塗料として例示したものを使用することができる。また、前記塗料の塗布方法としては、エアスプレー塗装やエア静電スプレー塗装、回転霧化式静電塗装などの従来公知の方法が挙げられる。

【0062】

本発明の塗装体は、前記本発明の塗装方法により製造されたものであり、積層塗膜表面の凹凸が従来のウェットオンウェットで製造した積層塗膜よりも十分に少なく、外観品質に高度に優れている。また、基材上に下層を形成する塗料、上層を形成する塗料をウェットオンウェットで積層した後に、同時に焼付けして積層塗膜を形成することにより、大幅なエネルギー削減、コスト低減及び工程短縮を実現することができる。また、主溶媒として水を用いた水性塗料を採用することにより、揮発性有機化合物（VOC）の排出を削減することができる。このような塗装体は、特に乗用車、トラック、バス、オートバイなどの自動車用車体やその部品として有用である。

【実施例】

【0063】

10

20

30

40

50

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、焼付工程の焼付け後期における下層用塗料の収縮率、中間層用塗料の収縮率、上層用塗料の収縮率、下層用塗料と中間層用塗料の収縮率の差の絶対値、中間層用塗料と上層用塗料の収縮率の差の絶対値、及び、焼付工程の焼付け後期における下層用塗料と中間層用塗料の収縮率差の絶対値と焼付工程の焼付け後期における中間層用塗料と上層用塗料の収縮率差の絶対値との和の算出は、以下の方法により行った。

＜焼付工程の焼付け後期における塗料の収縮率、収縮率差の絶対値及びその和の算出＞

まず、秤量したステンレス箔〔15 cm×3 cm×50 μm〕に、上層用塗料（U）、中間層用塗料（M）及び下層用塗料（L）をそれぞれ熱処理後の膜厚が積層塗膜での目標膜厚となるようにエアスプレー塗装し、80℃で3時間と真空（ 10^{-2} Torr以下）中、60℃で96時間乾燥させて秤量し、更に140℃で30分焼付けて秤量し、収縮率 ω' を（11）式：

$$\omega' = 100(Y - Z) / (Z - X) \cdots \cdots (11)$$

（式中、 ω' は揮発性生成物に主として起因する収縮率（％）、Xはステンレス箔の重量（g）、Yは真空中、60℃で96時間乾燥後のステンレス箔と塗膜の重量（g）、Zは140℃で30分焼付けた後のステンレス箔と塗膜の重量（g）を示す。）

に基づいて算出した。

【0064】

なお、上層用塗料（U）、中間層用塗料（M）及び下層用塗料（L）の収縮率（ ω' ）は、それぞれ、式（11-1）、（11-2）及び（11-3）：

$$\omega_U' = 100(Y_U - Z_U) / (Z_U - X_U) \cdots \cdots (11-1)$$

$$\omega_M' = 100(Y_M - Z_M) / (Z_M - X_M) \cdots \cdots (11-2)$$

$$\omega_L' = 100(Y_L - Z_L) / (Z_L - X_L) \cdots \cdots (11-3)$$

となる。

【0065】

次に、下層用塗膜の収縮率と中間層用塗膜の収縮率との差の絶対値（ $|\Delta\omega_A'|$ ）を（12-1）式、中間層用塗膜の収縮率と上層用塗膜の収縮率との差の絶対値（ $|\Delta\omega_B'|$ ）を（12-2）式：

$$|\Delta\omega_A'| = |\omega_L' - \omega_M'| \cdots \cdots (12-1)$$

$$|\Delta\omega_B'| = |\omega_M' - \omega_U'| \cdots \cdots (12-2)$$

で算出した。

【0066】

次いで、焼付工程の焼付け後期における下層用塗料及び中間層用塗料の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_A'|$ ）と焼付工程の焼付け後期における中間層用塗料及び上層用塗料の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_B'|$ ）の和（ $|\Delta\omega'|$ ）を（13）式：

$$|\Delta\omega'| = |\Delta\omega_A'| + |\Delta\omega_B'| \cdots \cdots (13)$$

で算出した。

【0067】

（合成例1）水性中塗り用アクリルエマルジョンR-1の調製

まず、アクリル酸2-エチルヘキシル31.5質量部、メタクリル酸ブチル78.8質量部、スチレン52.9質量部、アクリル酸4-ヒドロキシブチル72.5質量部、アクリル酸16.4質量部、メタクリル酸メチル63.0質量部、n-ドデシルメルカプタン3.2質量部、イオン交換水119質量部及びラテムル（PD-104）17.5質量部を混合し、ミキサーを用いて攪拌して乳化させ、モノマープレエマルジョンを調製した。

【0068】

次に、攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器及び窒素導入管などを備えた通常のアクリル系樹脂エマルジョン製造用反応容器に、イオン交換水280質量部、ラテムルPD-104（花王ケミカル製）3.5質量部及びAPS水溶液（重合開始剤：過硫酸アンモニウム、APS（Aldrich製）0.7質量部と水7質量部を攪拌混合したもの）を

10

20

30

40

50

仕込み、攪拌しながら 80℃ に昇温した。次いで、この溶液に、前記モノマープレエマルシジョンのうち 5 質量% を上記反応容器中に仕込み、80℃ で 10 分保持した。その後、残りのモノマープレエマルシジョンを上記反応容器中に 3 時間かけて攪拌しながら滴下した。滴下終了後、更に 80℃ で 1 時間攪拌を継続して反応させた。その後、イオン交換水 322 質量部を添加し、室温まで冷却した。冷却後、50 質量% ジメチルエタノールアミン水溶液 40.5 質量部を添加し 10 分攪拌し、水酸基価 90、不揮発分 29 質量% のアクリルエマルシジョン R-1 を得た。

【0069】

(合成例 2) 水性ベース用アクリルエマルシジョン R-2 の調製

まず、アクリル酸 2-エチルヘキシル 31.5 質量部、メタクリル酸ブチル 78.8 質量部、アクリル酸ブチル 37.8 質量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 63.0 質量部、アクリル酸 16.4 質量部、スチレン 87.6 質量部、n-ドデシルメルカプタン 3.2 質量部、イオン交換水 119 質量部及びラテムル (PD-104) 17.5 質量部を混合し、ミキサーを用いて攪拌して乳化させ、モノマープレエマルシジョンを調製した。

【0070】

次に、攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器及び窒素導入管などを備えた通常のアクリル系樹脂エマルシジョン製造用反応容器に、イオン交換水 280 質量部、ラテムル PD-104 (花王ケミカル製) 3.5 質量部及び APS 水溶液 (重合開始剤: 過硫酸アンモニウム、APS (Aldrich 製) 0.7 質量部と水 7 質量部を攪拌混合したもの) を仕込み、攪拌しながら 80℃ に昇温した。次いで、この溶液に、前記モノマープレエマルシジョンのうち 5 質量% を上記反応容器中に仕込み、80℃ で 10 分保持した。その後、残りのモノマープレエマルシジョンを上記反応容器中に 3 時間かけて攪拌しながら滴下した。滴下終了後、更に 80℃ で 1 時間攪拌を継続して反応させた。その後、イオン交換水 322 質量部を添加し、室温まで冷却した。冷却後、50 質量% ジメチルエタノールアミン水溶液 40.5 質量部を添加し 10 分攪拌し、水酸基価 86、不揮発分 29 質量% のアクリルエマルシジョン R-2 を得た。

【0071】

(合成例 3) 溶剤型クリア用アクリル樹脂 R-3 の調製

まず、攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器及び窒素導入管などを備えた通常のアクリル系樹脂製造用反応容器に、ソルベッソ 100 を 235 質量部仕込み、攪拌しながら 130℃ に昇温した。

【0072】

次に、この反応容器に、アクリル酸 2-エチルヘキシル 95 質量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 120 質量部、スチレン 150 質量部、メタクリル酸グリシジル 135 質量部、重合開始剤 (日油社製、「パーキュア O」) 40 質量部の混合物を仕込み、3 時間かけて攪拌しながら滴下した。滴下終了後、130℃ で 1 時間攪拌を継続して反応させた。その後、パーキュア O を 10 質量部添加し、更に 130℃ で 2 時間攪拌を継続して反応させた後、室温まで冷却し、水酸基価 94、エポキシ価 107、不揮発分 70 質量% のアクリル樹脂 R-3 を得た。

【0073】

(合成例 4) 溶剤型クリア用アクリル樹脂 R-4 の調製

まず、攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器及び窒素導入管などを備えた通常のアクリル系樹脂製造用反応容器に、ソルベッソ 100 を 310 質量部仕込み、攪拌しながら 130℃ に昇温した。

【0074】

次に、この反応容器に、メタクリル酸ブチル 125 質量部、メタクリル酸 2-エチルヘキシル 225 質量部、無水マレイン酸 150 質量部、ソルベッソ 100 が 50 質量部、パーキュア O (重合開始剤、日油製) 100 質量部の混合物を仕込み、3 時間かけて攪拌しながら滴下した。滴下終了後、130℃ で 1 時間攪拌を継続して反応させた。その後、重合開始剤 (日油社製、「パーキュア O」) 10 質量部を添加し、更に 130℃ で 2 時間攪

10

20

30

40

50

拌を継続して反応させた後、60℃まで冷却した。冷却後、トリエチルアミン4.6質量部、メタノール73.5質量部を添加し、60℃で12時間攪拌を継続して反応させた。その後、室温まで冷却し、酸価172、不揮発分61質量%のアクリル樹脂R-4を得た。

【0075】

(合成例5) 溶剤型クリア用アクリル樹脂R-5の調製

まず、攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器及び窒素導入管などを備えた通常のアクリル系樹脂製造用反応容器に、ソルベッソ100を195質量部及び酢酸ブチルを65質量部仕込み、攪拌しながら130℃に昇温した。

【0076】

次に、この反応容器に、メタクリル酸ブチル162.5質量部、アクリル酸4-ヒドロキシブチル149.5質量部、スチレン78質量部、アクリル酸イソボルニル260質量部、パーキュアO(重合開始剤、日油製)52質量部の混合物を仕込み、3時間かけて攪拌しながら滴下した。滴下終了後、130℃で1時間攪拌を継続して反応させた。その後、重合開始剤(日油社製、「パーキュアO」)13質量部を添加し、更に130℃で2時間攪拌を継続して反応させた後、酢酸ブチル75質量部を添加し、室温まで冷却し水酸基価90、不揮発分65質量%のアクリル樹脂R-5を得た。

【0077】

(調製例1) 着色顔料ペーストの調製

容器に、イオン交換水450部、湿潤分散剤(Byk-Chemie社製、「Disperbyk-180」)50部、ルチル型酸化チタン(石原産業社製、「CR-90」)495部、カーボンブラック(三菱化学社製、「MA-100」)5部を仕込み、10分間予備混合した後、仕込み体積量と同じ体積量のガラスビーズ(粒径1.6mm)を投入し、卓上サンドミルで1時間分散した。グラインドゲージによる分散終了時の粒度は5μm以下であった。

【0078】

(調製例2) 水性中塗り塗料P-1の調製

容器に、合成例1で得た水性中塗り用アクリルエマルジョンR-1を244.4質量部を仕込み、これに、攪拌しながら親水性ポリイソシアネート(旭化成ケミカルズ社製、「デュラネートWB40-100」)27.9質量部、及びブチルグリコール15質量部を加えて5分間攪拌した。更に、アルカリ増粘剤(チバスペシャリティーケミカルズ社製、「Viscalex HV30」)6.7質量部、ジメチルエタノールアミン1.0質量部、BYK-346(Byk-Chemie社製)2.5部及び調製例1で得た着色顔料ペースト142.3質量部を加えて、不揮発分39.3質量%の水性中塗り塗料P-1を得た。この水性中塗り塗料P-1の収縮率 ω' は0.8%であった。

【0079】

(調製例3) 水性中塗り塗料P-2の調製

合成例1で得た水性中塗り用アクリルエマルジョンR-1を313.6質量部に、デュラネートWB40-100の代わりにメチル化メラミン樹脂(日本サイテックインダストリーズ社製、「サイメル325」)9.4質量部にした以外は調製例2と同様にして、水性中塗り塗料P-2を得た。この水性中塗り塗料P-2の不揮発分は35.3質量%であり、収縮率 ω' は1.9%であった。

【0080】

(調製例4) 水性中塗り塗料P-3の調製

合成例1で得た水性中塗り用アクリルエマルジョンR-1を288.1質量部に、デュラネートWB40-100の代わりにメチル化メラミン樹脂(日本サイテックインダストリーズ社製、「サイメル325」)18.8質量部にした以外は調製例2と同様にして、水性中塗り塗料P-3を得た。この水性中塗り塗料P-3の不揮発分は36.5質量%であり、収縮率 ω' は2.7%であった。

【0081】

(調製例 5) 水性中塗り塗料 P-4 の調製

合成例 1 で得た水性中塗り用アクリルエマルション R-1 を 237.3 質量部に、デュラネート WB40-100 の代わりにメチル化メラミン樹脂 (日本サイテックインダストリーズ社製、「サイメル 325」) 37.5 質量部に、着色顔料ペーストの添加量を 203.3 質量部とした以外は調製例 2 と同様にして、水性中塗り塗料 P-4 を得た。この水性中塗り塗料 P-4 の不揮発分は 40.3 質量%であり、収縮率 ω' は 3.3%であった。

【0082】

(調製例 6) 水性中塗り塗料 P-5 の調製

合成例 1 で得た水性中塗り用アクリルエマルション R-1 を 237.3 質量部に、デュラネート WB40-100 の代わりにメチル化メラミン樹脂 (日本サイテックインダストリーズ社製、「サイメル 325」) 37.5 質量部とした以外は調製例 2 と同様にして、水性中塗り塗料 P-5 を得た。この水性中塗り塗料 P-5 の不揮発分は 39.1 質量%であり、収縮率 ω' は 3.8%であった。

【0083】

(調製例 7) 水性中塗り塗料 P-6 の調製

合成例 1 で得た水性中塗り用アクリルエマルション R-1 を 237.3 質量部に、デュラネート WB40-100 の代わりにメチル化メラミン樹脂 (日本サイテックインダストリーズ社製、「サイメル 325」) 37.5 質量部に、着色顔料ペーストの添加量を 81.3 質量部とした以外は調製例 2 と同様にして、水性中塗り塗料 P-6 を得た。この水性中塗り塗料 P-6 の不揮発分は 37.5 質量%であり、収縮率 ω' は 4.4%であった。

【0084】

(調製例 8) 水性中塗り塗料 P-7 の調製

合成例 1 で得た水性中塗り用アクリルエマルション R-1 を 203.4 質量部に、デュラネート WB40-100 の代わりにメチル化メラミン樹脂 (日本サイテックインダストリーズ社製、「サイメル 325」) 50.0 質量部とした以外は調製例 2 と同様にして、水性中塗り塗料 P-7 を得た。この水性中塗り塗料 P-7 の不揮発分は 41.1 質量%であり、収縮率 ω' は 4.5%であった。

【0085】

(調製例 9) 水性ベース塗料 B-1 の調製

容器に、合成例 2 で得た水性ベース用アクリルエマルション R-2 を 195.5 質量部仕込み、これに、攪拌しながら親水性ポリイソシアネート (旭化成ケミカルズ製、「デュラネート WB40-100」) 22.3 質量部、イオン交換水 120 質量部及びブチルグリコール 24 質量部を加えて 5 分間攪拌した。更に、アルカリ増粘剤 (チバスペシャルティケミカルズ社製、「Viscalex HV30」) 9.3 質量部、ジメチルエタノールアミン 3.2 質量部及びサーフィノール 104 DPM (日信化学工業製) 5.0 質量部を加えて、水性樹脂液を得た。

【0086】

また、別の容器にブチルグリコール 24 質量部及びアルミペースト (ECKART 社製、「Hydro lan 2156」) 30 質量部添加し、その後、1 時間攪持してアルミペースト溶液を得た。

【0087】

次に、前記水性樹脂溶液 379.3 質量部にこのアルミペースト溶液 52.9 質量部を攪拌しながら添加し、更に 1 時間攪拌して不揮発分 23.7 質量%の水性ベース塗料 B-1 を得た。この水性ベース塗料 B-1 の収縮率 ω' は 0.5%であった。

【0088】

(調製例 10) 水性ベース塗料 B-2 の調製

合成例 2 で得た水性ベース用アクリルエマルション R-2 の仕込み量を 250.8 質量部に、デュラネート WB40-100 の代わりにメチル化メラミン樹脂 (日本サイテック

10

20

30

40

50

インダストリーズ社製、「サイメル325」) 7. 5質量部にした以外は調製例9と同様にして、水性ベース塗料B-2を得た。この水性ベース塗料B-2の不揮発分は21. 7質量%であり、収縮率 ω' は2. 0%であった。

【0089】

(調製例11) 水性ベース塗料B-3の調製

合成例2で得た水性ベース用アクリルエマルションR-2の仕込み量を230. 5質量部に、サイメル325の添加量を15質量部にした以外は調製例9と同様にして、水性ベース塗料B-3を得た。この水性ベース塗料B-3の不揮発分は22. 3質量%であり、収縮率 ω' は2. 6%であった。

【0090】

(調製例12) 水性ベース塗料B-4の調製

合成例2で得た水性ベース用アクリルエマルションR-2の仕込み量を189. 8質量部に、サイメル325の仕込み量を30. 0質量部にした以外は調製例9と同様にして、水性ベース塗料B-4を得た。この水性ベース塗料B-4の不揮発分は23. 6質量%であり、収縮率 ω' は3. 2%であった。

【0091】

(調製例13) 溶剤型クリア塗料C-1の調製

容器に、合成例3で得た溶剤型クリア用アクリル樹脂R-3を443. 3質量部、合成例4で得た溶剤型クリア用アクリル樹脂R-4を300. 3質量部、*n*-ブタノール123. 8質量部、ソルベッソ100を24. 8質量部、キシレン14. 9質量部、2-メトキシ-1-プロパノール39. 6質量部、チヌビン123 (BASF社製) 9. 9質量部、チヌビン384-2 (BASF社製) 9. 9質量部、トリブチルアンモニウムブロミド溶液 (トリブチルアンモニウムブロミド0. 9質量部と*n*-ブタノール9質量部を混合したもの) 9. 9質量部を仕込み、これに、攪拌しながらBYK-370 (BYK-Chemie製) 2. 8質量部、BYK-306 (BYK-Chemie製) 5. 2質量部、ディスパロンNSH8430 (楠本化成製) 5. 0質量部、ディスパロンOX883 (楠本化成製) 1. 2質量部を添加し、更に10分攪拌して不揮発分52%の酸エポキシ硬化型の溶剤型クリア塗料C-1を得た。この溶剤型クリア塗料C-1の収縮率 ω' は1. 1%であった。

【0092】

(調製例14) 溶剤型クリア塗料C-2の調製

容器に、合成例5で得た溶剤型クリア用アクリル樹脂R-5を759. 3質量部、酢酸ブチル197. 4質量部、チヌビン123 (BASF社製) 9. 9質量部、チヌビン384-Z (BASF社製) 9. 9質量部を仕込み、これに、攪拌しながらBYK-370 (BYK-Chemie製) 2. 8質量部、BYK-306 (BYK-Chemie製) 5. 1質量部、BYK-392 (BYK-Chemie製) 9. 5質量部、ディスパロンNSH8430 (楠本化成) 4. 9質量部、ディスパロンOX883 (楠本化成製) 1. 2質量部、ポリイソシアネート (旭化成ケミカル社製、「デュラネートTPA-100」) 175質量部を添加し、更に10分攪拌して不揮発分59%のイソシアネート硬化型の溶剤型クリア塗料C-2を得た。この溶剤型クリア塗料C-2の収縮率 ω' は0. 2%であった。

【0093】

(実施例1)

電着塗装を施した鋼板 (日本ルートサービス (株) 製) の表面に、調製例2で得た水性中塗り塗料P-1 (収縮率 ω' : 0. 8%) を、焼付け後の膜厚が20 μm になるように塗装した。次に、室温で4分間静置 (セッティング) した後、調製例9で得た水性ベース塗料B-1 (収縮率 ω' : 0. 5%) を、焼付け後の膜厚が15 μm になるように塗装し、80℃で3分間加熱して水及び有機溶剤などを揮発させた。次いで、この水性ベース塗料B-1の層の上に、調製例14で得た溶剤型クリア塗料C-2 (収縮率 ω' : 0. 2%) を焼付け後の膜厚が35 μm になるように塗装し、水性中塗り塗料P-1と水性ベース塗料B-1と溶剤型クリア塗料C-2とをウェットオンウェットで積層した未硬化積層塗

10

20

30

40

50

膜を得た。

【0094】

この未硬化積層塗膜を室温で10分間静置（セッティング）した後、硬化反応をさせるために140℃で30分間の加熱処理（焼付け処理）を施して各層を硬化させ、積層塗膜を得た。

【0095】

得られた積層塗膜について、ウェーブスキャン（BYK-Gardner社製「Wave-Scan Dual」）を用いてウェーブスキャン値〔 d_u （波長<0.1mm）、 W_a （波長<0.3mm）、 W_b （波長0.3~1mm）、 W_c （波長1~3mm）、 W_d （波長3~10mm）、 W_e （波長10~30mm）〕を測定した。その結果を表1に示す。これらのウェーブスキャン値は、値が小さいほど上層表面における当該波長の凹凸が少ないことを示し、外観品質が優れることを意味する。ちなみに、 d_u や W_a が小さいほど光沢が優れ、 W_d や W_e が小さいほど肌がよいことを意味する。なお、要求外観品質は W_a で15以下である。

【0096】

また、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料P-1（下層用塗料）の収縮率及び焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料B-1（中間層用塗料）の収縮率の差の絶対値 $|\Delta\omega_A'|$ は0.3%、焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料B-1（中間層用塗料）の収縮率及び焼付工程の焼付け後期における溶剤型クリア塗料C-2（上層用塗料）の収縮率の差の絶対値 $|\Delta\omega_B'|$ は0.3%であり、したがって、焼付工程の焼付け後期における下層用塗料及び中間層用塗料の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_A'|$ ）と焼付工程の焼付け後期における中間層用塗料及び上層用塗料の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_B'|$ ）との和（ $|\Delta\omega'| = |\Delta\omega_A'| + |\Delta\omega_B'|$ ）は0.6%であった。

【0097】

（実施例2）

水性中塗り塗料P-1の代わりに調製例4で得た水性中塗り塗料P-3（収縮率 ω' ：2.7%）を、水性ベース塗料B-1の代わりに調製例10で得た水性ベース塗料B-2（収縮率 ω' ：2.0%）を、溶剤型クリア塗料C-2の代わりに調製例13で得た溶剤型クリア塗料C-1（収縮率 ω' ：1.1%）を用いた以外は実施例1と同様にして、積層塗膜を得た。得られた積層塗膜について、実施例1と同様にして d_u 及び $W_a \sim W_e$ を測定した。その結果を表1に示す。なお、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料P-3（下層用塗料）の収縮率及び水性ベース塗料B-2（中間層用塗料）の収縮率の差の絶対値 $|\Delta\omega_A'|$ は0.7%、焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料B-2（中間層用塗料）の収縮率及び溶剤型クリア塗料C-1（上層用塗料）の収縮率の差の絶対値 $|\Delta\omega_B'|$ は0.9%であり、したがって、 $|\Delta\omega'| = |\Delta\omega_A'| + |\Delta\omega_B'|$ は1.6%であった。

【0098】

（実施例3）

水性中塗り塗料P-1の代わりに調製例3で得た水性中塗り塗料P-2（収縮率 ω' ：1.9%）を、水性ベース塗料B-1の代わりに調製例10で得た水性ベース塗料B-2（収縮率 ω' ：2.0%）を用いた以外は実施例1と同様にして、積層塗膜を得た。得られた積層塗膜について、実施例1と同様にして d_u 及び $W_a \sim W_e$ を測定した。その結果を表1に示す。なお、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料P-2（下層用塗料）の収縮率及び水性ベース塗料B-2（中間層用塗料）の収縮率の差の絶対値 $|\Delta\omega_A'|$ は0.1%、焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料B-2（中間層用塗料）の収縮率及び溶剤型クリア塗料C-2（上層用塗料）の収縮率の差の絶対値 $|\Delta\omega_B'|$ は1.8%であり、したがって、 $|\Delta\omega'| = |\Delta\omega_A'| + |\Delta\omega_B'|$ は1.9%であった。

【0099】

（実施例4）

水性中塗り塗料 P-1 の代わりに調製例 5 で得た水性中塗り塗料 P-4 (収縮率 ω' : 3.3%) を、水性ベース塗料 B-1 の代わりに調製例 12 で得た水性ベース塗料 B-4 (収縮率 ω' : 3.2%) を、溶剤型クリア塗料 C-2 の代わりに調製例 13 で得た溶剤型クリア塗料 C-1 (収縮率 ω' : 1.1%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、積層塗膜を得た。得られた積層塗膜について、実施例 1 と同様にして d_u 及び $W_a \sim W_e$ を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料 P-4 (下層用塗料) の収縮率及び水性ベース塗料 B-4 (中間層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_A'|$ は 0.1%、焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料 B-4 (中間層用塗料) の収縮率及び溶剤型クリア塗料 C-1 (上層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_B'|$ は 2.1% であり、したがって、 $|\Delta \omega'| = |\Delta \omega_A'| + |\Delta \omega_B'|$ は 2.2% であった。

10

【0100】

(実施例 5)

水性中塗り塗料 P-1 の代わりに調製例 4 で得た水性中塗り塗料 P-3 (収縮率 ω' : 2.7%) を、水性ベース塗料 B-1 の代わりに調製例 10 で得た水性ベース塗料 B-2 (収縮率 ω' : 2.0%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、積層塗膜を得た。得られた積層塗膜について、実施例 1 と同様にして d_u 及び $W_a \sim W_e$ を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料 P-3 (下層用塗料) の収縮率及び水性ベース塗料 B-1 (中間層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_A'|$ は 0.7%、焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料 B-1 (中間層用塗料) の収縮率及び溶剤型クリア塗料 C-2 (上層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_B'|$ は 1.8% であり、したがって、 $|\Delta \omega'| = |\Delta \omega_A'| + |\Delta \omega_B'|$ は 2.5% であった。

20

【0101】

(実施例 6)

水性中塗り塗料 P-1 の代わりに調製例 6 で得た水性中塗り塗料 P-5 (収縮率 Ω' : 3.8%) を、水性ベース塗料 B-1 の代わりに調製例 11 で得た水性ベース塗料 B-3 (収縮率 ω' : 2.6%) を、溶剤型クリア塗料 C-2 の代わりに調製例 13 で得た溶剤型クリア塗料 C-1 (収縮率 ω' : 1.1%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、積層塗膜を得た。得られた積層塗膜について、実施例 1 と同様にして d_u 及び $W_a \sim W_e$ を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料 P-5 (下層用塗料) の収縮率及び水性ベース塗料 B-3 (中間層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_A'|$ は 1.2%、焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料 B-3 (中間層用塗料) の収縮率及び溶剤型クリア塗料 C-1 (上層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_B'|$ は 1.5% であり、したがって、 $|\Delta \omega'| = |\Delta \omega_A'| + |\Delta \omega_B'|$ は 2.7% であった。

30

【0102】

(比較例 1)

水性中塗り塗料 P-1 の代わりに調製例 7 で得た水性中塗り塗料 P-6 (収縮率 ω' : 4.4%) を、水性ベース塗料 B-1 の代わりに調製例 12 で得た水性ベース塗料 B-4 (収縮率 ω' : 3.2%) を、溶剤型クリア塗料 C-2 の代わりに調製例 13 で得た溶剤型クリア塗料 C-1 (収縮率 ω' : 1.1%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、比較用積層塗膜を得た。得られた比較用積層塗膜について、実施例 1 と同様にして d_u 及び $W_a \sim W_e$ を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料 P-6 (下層用塗料) の収縮率及び水性ベース塗料 B-4 (中間層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_A'|$ は 1.2%、焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料 B-4 (中間層用塗料) の収縮率及び溶剤型クリア塗料 C-1 (上層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_B'|$ は 2.1% であり、したがって、 $|\Delta \omega'| = |\Delta \omega_A'| + |\Delta \omega_B'|$ は 3.3% であった。

40

【0103】

50

(比較例 2)

水性中塗り塗料 P-1 の代わりに調製例 8 で得た水性中塗り塗料 P-7 (収縮率 ω' : 4.5%) を、水性ベース塗料 B-1 の代わりに調製例 12 で得た水性ベース塗料 B-4 (収縮率 ω' : 3.2%) を、溶剤型クリア塗料 C-2 の代わりに調製例 13 で得た溶剤型クリア塗料 C-1 (収縮率 ω' : 1.1%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、比較用積層塗膜を得た。得られた比較用積層塗膜について、実施例 1 と同様にして d_u 及び $W_a \sim W_e$ を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料 P-7 (下層用塗料) の収縮率及び水性ベース塗料 B-4 (中間層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_A'|$ は 1.3%、焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料 B-4 (中間層用塗料) の収縮率及び溶剤型クリア塗料 C-1 (上層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_B'|$ は 2.1% であり、したがって、 $|\Delta \omega'| = |\Delta \omega_A'| + |\Delta \omega_B'|$ は 3.4% であった。

10

【0104】

(比較例 3)

水性中塗り塗料 P-1 の代わりに調製例 8 で得た水性中塗り塗料 P-6 (収縮率 ω' : 4.4%) を、水性ベース塗料 B-1 の代わりに調製例 12 で得た水性ベース塗料 B-4 (収縮率 ω' : 3.2%) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、比較用積層塗膜を得た。得られた比較用積層塗膜について、実施例 1 と同様にして d_u 及び $W_a \sim W_e$ を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料 P-6 (下層用塗料) の収縮率及び水性ベース塗料 B-4 (中間層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_A'|$ は 1.2%、焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料 B-4 (中間層用塗料) の収縮率及び溶剤型クリア塗料 C-2 (上層用塗料) の収縮率の差の絶対値 $|\Delta \omega_B'|$ は 3.0% であり、したがって、 $|\Delta \omega'| = |\Delta \omega_A'| + |\Delta \omega_B'|$ は 4.2% であった。

20

【0105】

【表 1】

	中塗り塗料	ベース塗料	クリア塗料	$ \Delta\omega_A' $	$ \Delta\omega_B' $	$ \Delta\omega' $	du	Wa	Wb	Wc	Wd	We
実施例1	P-1	B-1	C-2	0.3	0.3	0.6	30.8	12.4	15.3	8.4	8.1	6.0
実施例2	P-3	B-2	C-1	0.7	0.9	1.6	31.4	14.5	19.7	9.2	9.8	6.4
実施例3	P-2	B-2	C-2	0.1	1.8	1.9	28.5	10.6	17.9	7.9	6.0	6.3
実施例4	P-4	B-4	C-1	0.1	2.1	2.2	31.6	14.3	20.0	8.8	7.0	5.8
実施例5	P-3	B-2	C-2	0.7	1.8	2.5	29.4	11.6	19.5	8.2	8.4	5.9
実施例6	P-5	B-3	C-1	1.2	1.5	2.7	30.7	14.1	22.0	10.8	10.9	8.2
比較例1	P-6	B-4	C-1	1.2	2.1	3.3	34.0	22.2	26.9	12.4	13.4	12.2
比較例2	P-7	B-4	C-1	1.3	2.1	3.4	35.5	22.0	26.6	12.2	14.5	13.5
比較例3	P-6	B-4	C-2	1.2	3.0	4.2	33.1	20.3	27.3	14.6	13.8	11.3

表1に示した結果から明らかなように、本発明のように、下層、中間層及び上層の各層に熱硬化型塗料を使用し、ウェットオンウェットにより積層して未硬化積層塗膜を得、その後焼付け処理を施して、焼付工程の焼付け後期における水性中塗り塗料（下層用塗料）及び水性ベース塗料（中間層用塗料）の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_A'|$ ）と焼付工程の焼付け後期における水性ベース塗料（中間層用塗料）及び溶剤型クリア塗料（上層用塗料）の収縮率差の絶対値（ $|\Delta\omega_B'|$ ）との和（ $|\Delta\omega'| = |\Delta\omega_A'| + |\Delta\omega_B'|$ ）が3.0以下の範囲内で形成した積層塗膜（実施例1～6）は、前記絶対値 $|\Delta\omega'|$ が3.0を超えている従来の積層塗膜（比較例1～3）に比べて d_u 及び $W_a \sim W_d$ がいずれも小さく、外観品質が高度に優れたものであることが確認された。すなわち、 $|\Delta\omega'|$ の減少に伴い、 d_u 及び $W_a \sim W_e$ は減少する傾向を示し、本発明のように、上記 $|\Delta\omega'|$ が3.0%以下になるように下層用塗料、中間層塗料及び上層用塗料をウェットオンウェットで積層した塗膜の W_a は15以下で要求外観品質を満たしていた。これに対して、上記 $|\Delta\omega'|$ が3.0%より大きくなるように下層用塗料、中間層塗料及び上層用塗料をウェットオンウェットで積層した比較例の積層塗膜（比較例1～3）の W_a は20を上回り、要求外観品質を満たしていないことが確認された。

10

【0107】

以上より、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層して、焼付工程の焼付け後期における下層用塗料及び中間層用塗料の収縮率差の絶対値と焼付工程の焼付け後期における中間層用塗料及び上層用塗料の収縮率差の絶対値との和を3.0%以下とすることによって、外観品質が高度に優れた積層塗膜を得ることができることが確認された。

20

【産業上の利用可能性】**【0108】**

以上説明したように、本発明によれば、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層して同時に焼付けて各層を硬化させても、上層表面の凹凸の発生が十分に抑制された積層塗膜を得ることができる。これにより、肌（表面平滑性）や光沢など外観品質が高度に優れた塗装体を得ることができる。

【0109】

したがって、本発明は、3種類の塗料をウェットオンウェットで積層して同時に焼付ける場合においても外観品質が高度に優れた塗装体を得ることができる塗装方法として有用であり、特に乗用車、トラック、バス、オートバイなどの自動車用車体やその部品の塗装方法として有用である。

30

フロントページの続き

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 国際公開第2009/008338 (WO, A1)

特開2004-322029 (JP, A)

特開2004-275966 (JP, A)

特開2007-229671 (JP, A)

特開2010-142712 (JP, A)

特開2005-177631 (JP, A)

特開2010-082535 (JP, A)

特開2009-240960 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D1/00-7/26

B32B1/00-43/00