

(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
2021年1月28日(28.01.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/014859 A1

(51) 国際特許分類:

B05D 1/36 (2006.01) *B05D 7/14* (2006.01)
B05D 3/00 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01) *C09D 7/62* (2018.01)
B05D 7/00 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/024466

(22) 国際出願日: 2020年6月22日(22.06.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-135956 2019年7月24日(24.07.2019) JP

(71) 出願人: 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町3番1号 Hyogo (JP). 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 大貫 達央 (OHNUKI Tatsuo); 〒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). 梅澤 憲一 (UMEZAWA Kenichi); 〒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). 鈴木 潤平 (SUZUKI Junpei); 〒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). 岡本 倫幸 (OKAMOTO Tomoyuki); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 道浦 千恵 (MICHIOURA Chie); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 栗原 綾香 (KURIHARA Ayaka); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 後藤 丈志 (GOTO Takeshi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 坂本 智弘 (SAKAMOTO Tomohiro); 〒1600004 東京都新宿区四谷2丁目13番地 Tokyo (JP).

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

(54) Title: METHOD FOR FORMING MULTILAYER COATING FILM, AND MULTILAYER COATING FILM

(54) 発明の名称: 複層塗膜形成方法及び複層塗膜

(57) Abstract: Provided is a method for forming a multilayer coating film, the method sequentially comprising: a step (1) for forming a first uncured colored coating film by applying a water-based two-component first color paint (X) on both members of a metal member and a plastic member of an automobile outer panel; a step (2) for forming an uncured white coating film by applying a water-based one-component white paint (Y-1) on the first uncured colored coating film; a step (3) for forming an uncured interference-colored coating film by applying a water-based one-component interference-color paint (Y-2) on the uncured white coating film; a step (4) for forming an uncured clear coating film by applying a solvent-based two-component clear paint (Z) on the uncured interference-colored coating film; and a step (5) for simultaneously curing the coating films formed in steps (1) to (4) by heating at 75-100°C.

(57) 要約: 自動車外板の金属部材及びプラスチック部材の両部材上に、水性2液型第1着色塗料(X)を塗装して未硬化の第1着色塗膜を形成する工程(1)、未硬化の第1着色塗膜上に水性1液型白色塗料(Y-1)を塗装して未硬化の白色塗膜を形成する工程(2)、未硬化の白色塗膜上に水性1液型干渉色塗料(Y-2)を塗装して未硬化の干渉色塗膜を形成する工程(3)、未硬化の干渉色塗膜上に溶剤系2液型クリア塗料(Z)を塗装して未硬化のクリア塗膜を形成する工程(4)及び工程(1)から(4)で形成された塗膜を75~100℃で加熱して同時に硬化する工程(5)を順次行なう複層塗膜形成方法である。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 複層塗膜形成方法及び複層塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、複層塗膜形成方法及び複層塗膜に関する。

背景技術

[0002] 自動車塗装において、被塗物に電着塗料を施した後、中塗り塗料の塗装、焼付け硬化、水性ベース塗料の塗装、プレヒート（予備加熱）、クリヤ塗料の塗装、及び焼付け硬化をこの順に有する３コート２ベーク（３Ｃ２Ｂ）方式により複層塗膜を形成する方法が広く採用されている。ところが、近年、省エネルギーの観点から、中塗り塗料の塗装後の焼付け硬化工程を省略し、被塗物に電着塗料を施した後、水性中塗り塗料の塗装、プレヒート（予備加熱）、水性ベース塗料の塗装、プレヒート（予備加熱）、クリヤ塗料の塗装、及び焼付け硬化をこの順に有する３コート１ベーク（３Ｃ１Ｂ）方式が試みられている。

[0003] 近年、自動車外板の製造工程における設備コストの低減や、金属部材とプラスチック部材との色調を一致させることを目的に、プラスチック部材を金属部材に装着した状態で一体塗装する方法が求められている。

例えば特許文献１には、自動車車体を連続的に塗装する塗装方法において、車体に下塗塗装した後、樹脂部品を取付け、導電性プライマーを、主に樹脂部品に塗布し、次いで中塗塗装し、さらに上塗塗装して、樹脂部品と車体を一体で塗装することを特徴とする自動車車体の塗装方法が開示されている。

[0004] また特許文献２には、鋼板及びプラスチック基材の両方を有する基材上に、水性中塗り塗料を塗装して中塗り塗膜を形成し、形成された中塗り塗膜上に水性ベース塗料を塗装してベース塗膜を形成した後、有機溶剤型クリヤ塗料を塗布してクリヤ塗膜を形成し、上記中塗り塗膜、ベース塗膜及びクリヤ塗膜の三層を加熱し硬化させる複層塗膜の形成方法であって、前記水性ベー

ス塗料が、樹脂固形分 100 質量%中、(a) 架橋性モノマーを 0.2～20 質量%含んだモノマー混合物をエマルジョン重合して得られるアクリル樹脂エマルジョンが固形分で 10～60 質量%、(b) 水溶性アクリル樹脂が固形分で 5～40 質量%、及び (c) メラミン樹脂が固形分で 20～40 質量%、(d) プロピレングリコールモノアルキルエーテルを塗料樹脂固形分 100 質量部に対して 10～40 質量部含有することを特徴とする複層塗膜の形成方法が開示されている。

[0005] 一方、自動車等の工業製品の外装色において、観察角度によって色の見え方が変化する塗色、すなわち、ハイライト（塗板を正反射光近傍で見たとき）は高明度であり、ハイライトからシェード（塗板を斜めから見たとき）に角度を変えたときは色変化が大きい塗色は、フリップフロップ性が高い塗色と呼ばれ、工業製品の形状を際立たせる効果があるとして需要が高い。また、ホワイトパール色は高級感が醸し出されるとして人気の高い色であるが、近年では上記フリップフロップ性が高いホワイトパール色が求められている。例えば、特許文献 3 には、高いフリップフロップ性及び優れたホワイトパール感を有するパール塗膜が得られるホワイトパール塗膜形成方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開昭 61-74682 号公報

特許文献 2：特開 2011-131135 号公報

特許文献 3：特開 2006-326538 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献 1 及び 2 に記載の方法で焼付け温度を低下させると、仕上り外観や耐水性等の塗膜性能を確保することが困難である。また、さらなるエネルギー削減の観点から、塗膜性能を維持しつつ、より低温で硬化する一体

塗装システムが求められている。

また、上記特許文献3に記載の発明では、ハイライトの明度及びフリップフロップ性が不十分な場合があり、さらに高い意匠性を有することが求められている。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、自動車外板の金属部材及びプラスチック部材の両部材上に、低温硬化性、仕上り外観、及び意匠性に優れる白色系の複層塗膜を形成する複層塗膜形成方法及び複層塗膜を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、自動車外板の金属部材及びプラスチック部材の両部材上に、水性2液型第1着色塗料(X)を塗装して未硬化の第1着色塗膜を形成する工程(1)、工程(1)で得られた未硬化の第1着色塗膜上に水性1液型白色塗料(Y-1)を塗装して未硬化の白色塗膜を形成する工程(2)、工程(2)で得られた未硬化の白色塗膜上に水性1液型干渉色塗料(Y-2)を塗装して未硬化の干渉色塗膜を形成する工程(3)、工程(3)で得られた未硬化の干渉色塗膜上に溶剤系2液型クリヤ塗料(Z)を塗装して未硬化のクリヤ塗膜を形成する工程(4)、及び工程(1)から(4)で形成された未硬化の第1着色塗膜、未硬化の白色塗膜、未硬化の干渉色塗膜及び未硬化のクリヤ塗膜を75～100℃で加熱して同時に硬化する工程(5)を順次行う複層塗膜形成方法であって、水性1液型干渉色塗料(Y-2)が、ビヒクル形成樹脂(A)及び酸化チタン被覆合成雲母(B)を含有し、ビヒクル形成樹脂(A)100質量部を基準として酸化チタン被覆合成雲母(B)を27～33質量部含有し、かつ塗料固形分が20～24質量%であり、溶剤系2液型クリヤ塗料(Z)が、水酸基含有アクリル樹脂(Z1)及びポリイソシアネート化合物(Z2)を、水酸基含有アクリル樹脂(Z1)中の水酸基1当量に対し、ポリイソシアネート化合物(Z2)中のイソシアネート基が1.5～2.0当量となる割合で含有し、かつ、ポリイソシアネート化合物(Z2)が、ウレトジオン構造を有するポリイソシアネート化合物とジイソ

シアネートの3量体以上の化合物とを固形分質量比で10/90～50/50となる割合で含有し、形成される複層塗膜は、多角度分光測色計で測定したとき、ハイライトの明度($L^*(15^\circ)$)が、125～130であり、フリップフロップ($L^*(15^\circ) - L^*(110^\circ)$)が、45～55であり、ハイライトのb値($b^*(15^\circ)$)が、-2.0～-1.0である複層塗膜形成方法である。

[0009] 水性2液型第1着色塗料(X)は、水酸基含有ポリエステル樹脂(X1)、水酸基含有アクリル樹脂(X2)、水酸基含有ポリウレタン樹脂(X3)及びポリイソシアネート化合物(X4)を、水酸基含有ポリエステル樹脂(X1)、水酸基含有アクリル樹脂(X2)及び水酸基含有ポリウレタン樹脂(X3)中の水酸基1当量に対し、ポリイソシアネート化合物(X4)中のイソシアネート基が1.5～2.0当量となる割合で含有することが好ましい。

[0010] 水性1液型白色塗料(Y-1)は、水酸基含有ポリエステル樹脂(Y1)、水酸基含有アクリル樹脂(Y2)、水酸基含有ポリウレタン樹脂(Y3)及びメラミン樹脂(Y4)を含有し、20℃における未硬化の白色塗膜の吸水率は6.5%以下であることが好ましい。

[0011] プラスチック部材に、あらかじめプライマーが塗装されていることが好ましい。

[0012] プラスチック部材は、ポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂との複合材からなることが好ましい。

[0013] 溶剤系2液型クリア塗料(Z)は、さらに平均一次粒子径が1～40nmのポリシロキサン変性シリカ粒子(Z3)を含有することが好ましい。

[0014] 本発明の複層塗膜は、本発明の複層塗膜形成方法によって得られるものである。

なお、本発明の複層塗膜は、未硬化の白色塗膜、未硬化の干渉色塗膜、及び未硬化のクリア塗膜をこの順に設けた後、これらの塗膜を同時に硬化させたものであるので、塗膜の界面において各塗膜の組成物が一部混ざり合った

領域が形成されているものと推定される。また、硬化物には重合物を含むため、複層塗膜の構造を一般式等で特定することは困難であり、複層塗膜の特性によって特定することも困難である。すなわち、本発明の複層塗膜は、本発明における複層塗膜形成方法によって初めて特定することが可能である。

したがって、本発明の複層塗膜については、その構造又は特性により直接特定することが不可能であるか、又はおよそ実際的でないという事情が存在するものである。

発明の効果

- [0015] 本発明の複層塗膜形成方法によれば、自動車外板の金属部材及びプラスチック部材の両部材上に、低温硬化性、仕上り外観、及び意匠性に優れる白色系の複層塗膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下、本発明の複層塗膜形成方法を、工程毎に順を追って説明する。

[工程（１）]

本発明の工程（１）では、自動車外板の金属部材及びプラスチック部材の両部材上に、水性２液型第１着色塗料（X）を塗装して未硬化の第１着色塗膜を形成する。

金属部材の材料としては、例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ブリキ、ステンレス鋼、亜鉛メッキ鋼及び亜鉛合金（例えば、Zn-Al、Zn-Ni及びZn-Fe等）メッキ鋼等が挙げられる。金属部材はその表面に、リン酸塩処理、クロメート処理及び複合酸化物処理等の表面処理を施したものであることが望ましく、さらにカチオン電着塗装がなされていることが望ましい。

- [0017] プラスチック部材の材料としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセンなどの炭素数２～１０のオレフィン類の１種又は２種以上を（共）重合せしめてなるポリオレフィン；ポリカーボネート、ABS樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂の複合材などが挙げられる。プラスチック部材としては、例えば、

バンパー、スポイラー、グリル、フェンダーなどが挙げられる。これらのプラスチック部材には、必要に応じてプライマー塗装がなされていてもよい。プライマーとしては、塩素化ポリオレフィン、ブロックイソシアネート樹脂、エポキシ樹脂等を含む従来公知のプライマーが使用できる。

上記金属部材とプラスチック部材とは既知の方法により組み付けることができる。

[0018] 水性2液型第1着色塗料(X)は、水酸基含有ポリエステル樹脂(X1)、水酸基含有アクリル樹脂(X2)、水酸基含有ポリウレタン樹脂(X3)及びポリイソシアネート化合物(X4)を皮膜形成成分として含有することが好ましい。これらは水酸基含有ポリエステル樹脂(X1)、水酸基含有アクリル樹脂(X2)及び水酸基含有ポリウレタン樹脂(X3)中の水酸基1当量に対し、ポリイソシアネート化合物(X4)中のイソシアネート基は、低温硬化性の観点から1.5～2.0当量となる割合で含有することが好ましく、1.5～1.9当量となる割合で含有することがより好ましい。

[0019] 水酸基含有ポリエステル樹脂(X1)は、通常、多価アルコール及び多塩基酸、さらに必要に応じて、一塩基酸、油成分(この脂肪酸も含む)などを用いてエステル化反応させることによって調製されるポリエステル樹脂を中和することによって得られるものが包含される。このポリエステル樹脂の重量平均分子量は、一般に約3000～100000、好ましくは4000～70000、より好ましくは5000～30000の範囲内で有することが適当である。

[0020] 上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノール化合物のエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物などが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0021] 多塩基酸としては例えば、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル

酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物などが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。また、一塩基酸としては、例えば、安息香酸や t -ブチル安息香酸などが挙げられ、油成分としては、例えば、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油、大豆油、あまに油、トール油、ヤシ油及びこれらの脂肪酸などが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0022] 上記ポリエステル樹脂において、カルボキシル基の導入は、例えば、多塩基酸成分の一部として、1分子中に3個以上のカルボキシル基を有するトリメリット酸やピロメリット酸などの多塩基酸を併用する、又はジカルボン酸をハーフエステル付加することによって行うことができる。また、水酸基の導入は、例えば、多価アルコール成分の一部として、1分子中に3個以上の水酸基を有するグリセリン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールを併用することによって容易に行うことができる。

[0023] 上記水酸基含有ポリエステル樹脂(X1)のカルボキシル基は、塩基性物質を用いて中和することができる。塩基性物質としては、水溶性のものが好ましく、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノールなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0024] 水酸基含有ポリエステル樹脂(X1)は、一般に10~100mg KOH/g、更に20~80mg KOH/g、特に20~50mg KOH/gの範囲内の酸価、及び一般に10~300mg KOH/g、更に30~200mg KOH/g、特に50~200mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好ましい。

- [0025] 水酸基含有アクリル樹脂（X2）は、水酸基含有重合性不飽和モノマー、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー等の親水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からなるモノマー混合物を共重合することにより得られる、重量平均分子量が5000～100000、好ましくは10000～90000、更に好ましくは20000～80000の水溶性アクリル樹脂、重量平均分子量が50000以上、好ましくは75000以上、更に好ましくは100000以上のアクリル樹脂エマルションなどが挙げられる。
- [0026] 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、2-又は3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。
- [0027] カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びこのうちのジカルボン酸のハーフモノアルキルエステル化物などが挙げられ、また、これら以外の親水性基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートなどのポリアルキレン鎖含有重合性不飽和モノマーなどが挙げられる。
- [0028] 上記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、n-プロピル（メタ）アクリレート、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、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

トなどの（メタ）アクリル酸の炭素数 1 ～ 24 のアルキルエステ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、2-又は3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；グリシジル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、1, 6-ヘキサジオールジアクリレートなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0029] 上記モノマー混合物の共重合は、それ自体既知の方法で行うことができ、例えば、水溶性アクリル樹脂を望む場合には溶液重合法などによって、また、アクリル樹脂エマルションを望む場合には乳化重合法などによって行うことができる。

[0030] 水酸基含有アクリル樹脂（X2）が乳化重合によって得られるアクリル樹脂エマルションである場合には、水及び乳化剤の存在下にモノマー混合物を多段階で乳化重合して得られる多層構造粒子状のエマルションであってもよい。

[0031] 水酸基含有アクリル樹脂（X2）のカルボキシル基は、必要に応じて、前述の塩基性物質を用いて中和することができる。

[0032] 水酸基含有アクリル樹脂（X2）は、一般に10～100mg KOH/g、更に15～80mg KOH/g、特に20～60mg KOH/gの範囲内の酸価、及び一般に10～250mg KOH/g、更に20～200mg KOH/g、特に30～150mg KOH/gの範囲内の水酸基価を有することが好ましい。

[0033] 水酸基含有ポリウレタン樹脂（X3）は、水に溶解又は分散しうる親水性ポリウレタン樹脂を好適に使用することができ、例えば、（i）脂肪族及び／又は脂環式ジイソシアネート、（ii）数平均分子量が500～5000のジオール、（iii）低分子量ポリヒドロキシル化合物及び（iv）ジメチロールアルカン酸を、通常1/0.5～1/0.95、特に1/0.6～

1 / 0.9 の範囲内の NCO / OH 当量比で、ワンショット法又は多段法により反応させることにより得られるウレタンプレポリマーを、中和後又は中和しながら、鎖伸長、乳化することにより得ることができる、特に、製造工程で使用された有機溶剤の一部又は全部を留去してなる、平均粒子径が 0.001 ~ 1.0 μm 、特に 0.02 ~ 0.3 μm 程度の自己乳化型ウレタン樹脂の水分散体が好ましい。

[0034] 水酸基含有ポリウレタン樹脂 (X3) は、一般に 10 ~ 60 mg KOH / g、更に 20 ~ 50 mg KOH / g、特に 20 ~ 40 mg KOH / g の範囲内の酸価、及び一般に 10 ~ 60 mg KOH / g、更に 20 ~ 50 mg KOH / g、特に 20 ~ 40 mg KOH / g の範囲内の水酸基価を有することが好ましい。

[0035] ポリイソシアネート化合物 (X4) は、1 分子中に少なくとも 2 個のブロック化されていないイソシアネート基を有する化合物であって、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、該ポリイソシアネートの誘導体などを挙げることができる。ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネートのダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、イソシアヌレートなどを挙げることができる。

[0036] 上記ポリイソシアネート及びその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく又は 2 種以上併用してもよい。また、これらポリイソシアネートのうち、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及びこれらの誘導体をそれぞれ単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することが好適である。

[0037] また、ポリイソシアネート化合物 (X4) としては、得られる塗膜の平滑性などの観点から、水分散性ポリイソシアネート化合物を使用することが好ましい。水分散性ポリイソシアネート化合物としては、水性媒体中に安定に分散可能なポリイソシアネート化合物であれば制限なく使用することができるが、なかでも、親水性に変性した親水化ポリイソシアネート化合物 (X4-1)、ポリイソシアネート化合物 (X4) と界面活性剤とをあらかじめ混

合することにより水分散性を付与したポリイソシアネート化合物等を好適に使用することができる。

[0038] 上記親水化ポリイソシアネート化合物（X4-1）としては、例えば、アニオン性基を有する活性水素基含有化合物の活性水素基を、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応させて得られるアニオン性親水化ポリイソシアネート化合物（X4-1-1）、ポリオキシエチレンのモノアルコールなどの親水性ポリエーテルアルコールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるノニオン性親水化ポリイソシアネート化合物（X4-1-2）などが挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0039] 上記アニオン性基を有する活性水素基含有化合物には、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ベタイン構造含有基などのアニオン性基を有し、かつイソシアネート基と反応し得る、例えば、水酸基、アミノ基などの活性水素基を有する化合物が包含され、該化合物とポリイソシアネート化合物を反応させることにより、ポリイソシアネート化合物に親水性を付与することができる。アニオン性親水化ポリイソシアネート化合物（X4-1-1）としては、特にスルホン酸基を有するものが好適である。

[0040] 水性2液型第1着色塗料（X）は、必要に応じて、着色顔料、体質顔料等の顔料類、メラミン樹脂等のポリイソシアネート化合物（X4）以外の硬化剤、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、沈降防止剤等の塗料用添加剤を適宜含有することができる。

[0041] 水性2液型第1着色塗料（X）は、それ自体既知の方法、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などにより被塗物上に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの中でも、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。その塗布量は、硬化膜厚として、通常、10～50 μm 、好ましくは10～40 μm となる量であるのが好ましい。

[0042] [工程 (2)]

本発明の工程 (2) では、工程 (1) で得られた未硬化の第 1 着色塗膜上に水性 1 液型白色塗料 (Y-1) を塗装して未硬化の白色塗膜を形成する。

本発明において使用される水性 1 液型白色塗料 (Y-1) は、水酸基含有ポリエステル樹脂 (Y1)、水酸基含有アクリル樹脂 (Y2)、水酸基含有ポリウレタン樹脂 (Y3) 及びメラミン樹脂 (Y4) を含有することが好ましい。

また、水性 1 液型白色塗料 (Y-1) は、これら樹脂成分と共に、着色顔料、光輝顔料などの着色成分を水性媒体中に分散せしめることにより調製することができる。

[0043] 水酸基含有ポリエステル樹脂 (Y1)、水酸基含有アクリル樹脂 (Y2) 及び水酸基含有ポリウレタン樹脂 (Y3) は、前述の水酸基含有ポリエステル樹脂 (X1)、水酸基含有アクリル樹脂 (X2) 及び水酸基含有ポリウレタン樹脂 (X3) でそれぞれ説明されたものを適宜使用することができる。

[0044] メラミン樹脂 (Y4) としては、重量平均分子量が 1500~3000、好ましくは 1500~2500、更に好ましくは 1500~2000 の範囲内のブチル／メチル混合エーテル化メラミン樹脂を使用することができる。混合エーテル化メラミン樹脂において、ブチルエーテル基／メチルエーテル基の存在モル比は、通常 4／6~9／1、特に 5／5~9／1 の範囲内であることが好ましい。

[0045] 水性 1 液型白色塗料 (Y-1) に使用される着色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック等が挙げられる。

[0046] 水性 1 液型白色塗料 (Y-1) には、必要に応じて、体質顔料、メラミン樹脂 (Y4) 以外の硬化剤、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、沈降防止剤等の塗料用添加剤を適宜含有することができる。

[0047] 水性 1 液型白色塗料 (Y-1) は、それ自体既知の方法、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な

どにより第1着色塗膜上に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの中でも、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。その塗布量は、硬化膜厚として、通常、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましい。

本発明では、水性1液型白色塗料（Y-1）は、 20°C における未硬化の白色塗膜の吸水率が6.5%以下であることが仕上り外観等の点から望ましい。

[0048] なお、未硬化の白色塗膜の吸水率の測定は以下のように行う。正規の塗板塗装と併せて、あらかじめ質量（W1）を測定しておいた $10\text{cm} \times 15\text{cm}$ のサイズにカットしたOHPフィルム（XEROX FILM No. V515、富士ゼロックス株式会社製）上にも水性1液型白色塗料（Y-1）を塗装し、必要に応じてプレヒートを行った後、クリヤコート塗料を塗装する時間に合わせて水性1液型白色塗料（Y-1）が塗装されたOHPフィルムの質量（W2）を測定し、その後、水性1液型白色塗料（Y-1）が塗装されたOHPフィルムを 20°C の脱イオン水に5分間浸漬した後に取り出し、フィルムに付着している余分な水分をろ紙で軽く拭いた後の該フィルムの質量（W3）を測定する。吸水率は以上のW1～W3の質量測定結果から下記式（1）により求める。

$$\text{吸水率 (\%)} = \{ (W3 - W2) / (W2 - W1) \} \times 100 \quad (1)$$

[0049] [工程（3）]

本発明の工程（3）では、工程（2）で得られた未硬化の白色塗膜上に水性1液型干渉色塗料（Y-2）を塗装して未硬化の干渉色塗膜を形成する。

水性1液型干渉色塗料（Y-2）は、ビヒクル形成樹脂（A）及び酸化チタン被覆合成雲母（B）を含有する。

[0050] ビヒクル形成樹脂（A）としては基体樹脂と架橋剤を併用していることが好ましい。基体樹脂としては例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂等が使用でき、これらは単独で、又は二種以

上を組み合わせ使用することができる。基体樹脂は水酸基などの架橋性官能基を有することが好ましい。

[0051] 架橋剤としては例えば、アミノ樹脂、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、エポキシ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、ヒドラジド基含有化合物、セミカルバジド基含有化合物などが挙げられる。これらのうち、水酸基と反応し得るアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物及びブロック化ポリイソシアネート化合物、カルボキシル基と反応し得るカルボジイミド基含有化合物が好ましい。上記架橋剤は、単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

[0052] 水性1液型干渉色塗料(Y-2)は、ビヒクル形成樹脂(A)100質量部を基準として酸化チタン被覆合成雲母(B)を27~33質量部含有し、かつ塗料固形分は20~24質量%である。

[0053] ビヒクル形成樹脂(A)は有機溶剤及び／又は水などの溶媒に溶解又は分散させて使用することができる。

[0054] 酸化チタン被覆合成雲母(B)は、合成雲母を基材とし、基材表面に酸化チタンが被覆した顔料である。合成雲母とは、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 K_2SiF_6 、 Na_2SiF_6 等の工業原料を加熱し、約1500℃の高温で熔融し、冷却して結晶化させて合成したものであり、天然の雲母と比較した場合において、不純物が少なく、大きさや厚さが均一であり、白色度が高いものである。合成雲母の基材としては具体的には、フッ素金雲母($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)、カリウム四ケイ素雲母($\text{KMg}_{2.5}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)、ナトリウム四ケイ素雲母($\text{NaMg}_{2.5}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)、Naテニオライト($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$)、LiNaテニオライト($\text{LiMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)等が知られている。被覆する厚さによって、干渉色を発現することができるものである。

[0055] [工程(4)]

本発明の工程(4)では、工程(3)で得られた未硬化の干渉色塗膜上に

溶剤系２液型クリヤ塗料（Ｚ）を塗装して未硬化のクリヤ塗膜を形成する。

溶剤系２液型クリヤ塗料（Ｚ）は、水酸基含有アクリル樹脂（Ｚ１）及びポリイソシアネート化合物（Ｚ２）を、水酸基含有アクリル樹脂（Ｚ１）中の水酸基１当量に対し、ポリイソシアネート化合物（Ｚ２）中のイソシアネート基が１．５～２．０当量となる割合で含有するものである。

[0056] 水酸基含有アクリル樹脂（Ｚ１）は、通常、水酸基含有不飽和モノマー及び該モノマーと共重合可能な他の不飽和モノマーを常法により共重合せしめることによって製造することができる。水酸基含有不飽和モノマーは、１分子中に水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ少なくとも１個有する化合物であり、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸と炭素数２～８の２価アルコールとのモノエステル化物；（メタ）アクリル酸と炭素数２～８の２価アルコールとのモノエステル化物のε－カプロラクトン変性体；アリルアルコール；分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0057] 上記水酸基含有不飽和モノマーと共重合可能な他の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、*n*－プロピル（メタ）アクリレート、*i*－プロピル（メタ）アクリレート、*n*－ブチル（メタ）アクリレート、*i*－ブチル（メタ）アクリレート、*t*－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸の炭素数１～２４のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、β－カルボキシエチルアクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレン、ビニルトルエンなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

[0058] 水酸基含有アクリル樹脂（Z1）は、平滑性及び鮮映性等の仕上り外観及び耐候性等の塗膜性能の観点から、水酸基価が80～200mg KOH/g、更に90～170mg KOH/g、特に100～140mg KOH/gの範囲内であることが好ましく、酸価が1～40mg KOH/g、更に3～30mg KOH/g、特に5～20mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。また水酸基含有アクリル樹脂（Z1）は、平滑性及び鮮映性等の仕上り外観及び耐候性等の塗膜性能の観点から、重量平均分子量が4000～20000、更に6000～16000、特に8000～12000の範囲内であることが好ましい。

[0059] ポリイソシアネート化合物（Z2）は、ウレトジオン構造を有するポリイソシアネート化合物とジイソシアネートの3量体以上の化合物とを固形分質量比で10/90～50/50、好ましくは15/85～40/60、更に好ましくは15/85～35/65の範囲内で含むものである。ウレトジオン構造を有するポリイソシアネート化合物とジイソシアネートの3量体以上の化合物の含有比が上記範囲外では、最終的に形成される複層塗膜の硬化性が不十分となり、塗膜性能が不十分となるので好ましくない。

[0060] ウレトジオン構造を有するポリイソシアネート化合物としては、それ自体既知の方法で製造されるヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン体が好適である。また、ジイソシアネートの3量体以上の化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートのイソシアヌレート体、ビウレット体、アロファネート体などを使用することができる。

[0061] 水酸基含有アクリル樹脂（Z1）とポリイソシアネート化合物（Z2）の使用割合は、複層塗膜の硬化性確保の点から、水酸基含有アクリル樹脂（Z1）中の水酸基1当量に対し、ポリイソシアネート化合物（Z2）中のイソシアネート基が1.5～1.9当量の割合となるように選択することが好ましい。

[0062] 溶剤系2液型クリヤ塗料（Z）は、耐擦り傷性の観点から必要に応じて、

平均一次粒子径が1～40nmのポリシロキサン変性シリカ粒子（Z3）を含有することができる。

[0063] ポリシロキサン変性シリカ粒子（Z3）は、ポリシロキサン鎖により粒子表面が変性された構造を有するシリカ粒子であり、従来公知のものが使用でき、市販品として「NANOBYK-3650」、「NANOBYK-3651」、「NANOBYK-3652」（いずれも商品名、BYK社製）などが挙げられる。

平均一次粒子径とは、体積基準の粒度分布において、小粒径側からの積算粒度分布が50%となる粒径（D50）である。

[0064] 溶剤系2液型クリヤ塗料（Z）は、必要に応じて、透明性を阻害しない程度に着色顔料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。

[0065] 溶剤系2液型クリヤ塗料（Z）は、それ自体既知の方法、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などにより第2着色塗膜上に塗装することができ、塗装の際、静電印加を行ってもよい。これらの中でも、エアスプレー塗装、回転霧化塗装等の方法が好ましい。その塗布量は、硬化膜厚として、通常、25～50μm、好ましくは30～45μmとなる量であるのが好ましい。

[0066] [工程（5）]

本発明の工程（5）では、工程（1）から（4）で形成された未硬化の第1着色塗膜、未硬化の白色塗膜、未硬化の干渉色塗膜及び未硬化のクリヤ塗膜を75～100℃で加熱して同時に硬化する。

上記未硬化の第1着色塗膜、未硬化の白色塗膜、未硬化の干渉色塗膜及び未硬化のクリヤ塗膜の硬化は、通常の塗膜の焼付け手段、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱等により行うことができる。加熱時間は、特に制限されるものではないが、通常10～60分間程度、特に15～40分間程度が好ましい。この加熱により、未硬化の第1着色塗膜、未硬化の白色塗膜

、未硬化の干渉色塗膜及び未硬化のクリヤ塗膜からなる複層塗膜を同時に硬化させることができる。

加熱温度は、80℃以上90℃以下がより好ましい。

[0067] 本発明における工程(1)から(5)によって形成される複層塗膜は、多角度分光測色計で測定したとき、ハイライトの明度($L^*(15^\circ)$)が、125～130であり、フリップフロップ($L^*(15^\circ) - L^*(110^\circ)$)が、45～55であり、ハイライトのb値($b^*(15^\circ)$)が、-2.0～-1.0であり、白色系であって光輝性に優れるものである。

[0068] ハイライトの明度 $L^*(15^\circ)$ 値とは、多角度分光測色計(商品名「MA6811」、X-rite株式会社製)を使用して、測定対象面に垂直な軸に対し45°の角度から測定光を照射し、正反射角から測定光の方向に15°の角度で受光した光について測定した L^* 値である。 $L^*(15^\circ)$ 値が高いほど、得られた塗膜の明度が高く、白色であることを意味する。

[0069] フリップフロップ($L^*(15^\circ) - L^*(110^\circ)$)とは、観察角度(受光角)が変化した時の反射光強度の変化度合をいう。以下、フリップフロップ値をFF値と略記することがある。

FF値は、多角度分光測色計(商品名「MA6811」、X-rite株式会社製)を使用して、受光角15°及び受光角110°のL値(明度)を測定し、下記の式によって算出される。

$$\text{FF値} = \text{受光角}15^\circ\text{の}L\text{値} - \text{受光角}110^\circ\text{の}L\text{値}$$

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

[0070] 本発明において、「フリップフロップ性に優れる」とは、塗膜を目視したとき、正反射方向近傍(ハイライト)では高明度で、一方、斜め方向からは色相がはっきりと見え、両者の明度差が大きいことを意味している。つまり、フリップフロップ性に優れる塗膜とは見る角度によって明度が顕著に変化する塗膜である。

[0071] ハイライトのb値($b^*(15^\circ)$)は、多角度分光測色計(商品名「MA

6811」X-rite株式会社製)を使用して、JIS Z 8729 (2004)の方法に則って測定した、受光角15°のb値である。具体的には、測定対象面に垂直な軸に対し45°の角度から測定光を照射し、正反射角から測定光の方向に15°の角度で受光した光について測定したb*値である。

[0072] 本発明の複層塗膜形成方法によって得られる複層塗膜は、上記のように意匠性に優れる白色系の塗膜であり、かつ、後述するように、平滑性、耐水試験(ブリスタ、密着性)、及びリコート密着性に優れるものである。

実施例

[0073] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。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。

[0074] <水性2液型第1着色塗料(X)の製造>

[製造例1]

水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(a)44.2部(樹脂固形分20部)、「JR-806」(商品名、テイカ株式会社製、ルチル型二酸化チタン)60部、「カーボンMA-100」(商品名、三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック)1部、「バリエースB-35」(商品名、堺化学工業株式会社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径0.5 μ m)30部、「MICROACE-S-3」(商品名、日本タルク株式会社製、タルク粉末、平均一次粒子径4.8 μ m)5部及び脱イオン水45部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールでpH8.0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。

次に、得られた顔料分散ペースト180部(樹脂固形分20部)、水酸基含有アクリル樹脂分散液(b)66.7部(樹脂固形分20部)、水酸基含有ポリエステル樹脂溶液(a)11.1部(樹脂固形分5部)、「ユーコートUX-5210」(商品名、三洋化成工業株式会社製、ポリカーボネート系水性ポリウレタン樹脂、固形分32%)78部(樹脂固形分25部)、錫

触媒「Scat-1W」（第一三共ケミカルファーマ株式会社製、商品名、ブチル錫系化合物）0.1部、2-（ジメチルアミノ）エタノール及び脱イオン水を加えてpH調整し、さらにスルホン酸変性ポリイソシアネート化合物溶液（c）をNCO/OH比が1.7となるような量を均一に混合し、pH8.0及び20℃におけるフォードカップNo.4による粘度55秒の水溶性第1着色塗料（X-1）を得た。

[0075] ここで、製造例1中の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（a）、水酸基含有アクリル樹脂分散液（b）、スルホン酸変性ポリイソシアネート化合物溶液（c）について以下に説明する。

[0076] （水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（a））

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部及びヘキサヒドロ無水フタル酸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3mg 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、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し水分散することにより、固形分濃度45%及びpH7.2の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が35mg KOH/g、水酸基価が130mg KOH/gであった。

[0077] （水酸基含有アクリル樹脂分散液（b））

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脱イオン水130部、「アクアロンKH-10」（商品名、第一工業製薬株式会社製）0.52部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温した。次いで下記のモノマー乳化物（1）のうちの全量の1%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液5.3部を反応容器内に導入し8

0℃で15分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物(1)を3時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下し、滴下終了後1時間熟成を行なった。その後、下記のモノマー乳化物(2)を1時間かけて滴下し、1時間熟成した後、5%ジメチルエタノールアミン水溶液40部を反応容器に徐々に加えながら30℃まで冷却し、100メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、平均粒子径100nm(サブミクロン粒度分布測定装置「Coulter N4型」(商品名、ベックマン・コールター株式会社製)を用いて、脱イオン水で希釈し20℃で測定した。)、固形分濃度30%の水酸基含有アクリル樹脂分散液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂は、酸価が33mg KOH/g、水酸基価が25mg KOH/gであった。

[0078] モノマー乳化物(1) –

脱イオン水42部、「アクアロンKH-10」0.72部、メチレンビスアクリルアミド2.1部、スチレン2.8部、メチルメタクリレート16.1部、エチルアクリレート28部及びn-ブチルアクリレート21部を混合攪拌して、モノマー乳化物(1)を得た。

[0079] モノマー乳化物(2) –

脱イオン水18部、「アクアロンKH-10」0.31部、過硫酸アンモニウム0.03部、メタクリル酸5.1部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.1部、スチレン3部、メチルメタクリレート6部、エチルアクリレート1.8部及びn-ブチルアクリレート9部を混合攪拌して、モノマー乳化物(2)を得た。

[0080] (スルホン酸変性ポリイソシアネート化合物溶液(c))

イソシアヌレート基を有し、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)に基づき、21.7%のNCO含有量、3.5の平均NCO官能価(GPCによる)、0.1%のモノマーHDI含量及び3000mPasの粘度(23℃)を有するポリイソシアネート970g(5.00mol)、3-(シクロヘキシルアミノ)プロパンスルホン酸30g(0.14mol)、ジメチルシクロヘキシルアミン17.4g(0.14mol)及び1-メトキシ

プロピル 2-アセテート 254 g を、乾燥窒素下で、80℃で5時間攪拌して反応させることにより、固形分 80% 及び NCO 含有率 16.0% のスルホン酸変性ポリイソシアネート化合物溶液を得た。

[0081] [製造例 2]

製造例 1 において、スルホン酸変性ポリイソシアネート化合物溶液 (c) の量を、NCO/OH 比が 1.5 となるようにした以外は製造例 1 と同様にして、水性第 1 着色塗料 (X-2) を得た。

[0082] [製造例 3]

製造例 1 において、スルホン酸変性ポリイソシアネート化合物溶液 (c) の量を、NCO/OH 比が 1.3 となるようにした以外は製造例 1 と同様にして、水性第 1 着色塗料 (X-3) を得た。

[0083] <水性 1 液型白色塗料 (Y-1) の製造>

[製造例 4]

水酸基含有ポリエステル樹脂溶液 (a) 44.2 部 (樹脂固形分 20 部)、「JR-806」(商品名、テイカ株式会社製、ルチル型二酸化チタン) 100 部及び脱イオン水 45 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。

次に、得られた顔料分散ペースト 189.2 部 (樹脂固形分 20 部)、水酸基含有ポリエステル樹脂 (d) 7.1 部 (樹脂固形分 5 部) に、攪拌しながら、固形分 80% のメラミン樹脂 (メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂) 12.5 部 (樹脂固形分で 10 部)、水酸基含有アクリル樹脂分散液 (b) 183 部 (樹脂固形分 55 部) 及び「ユーコート UX-5210」(商品名、三洋化成工業株式会社製、ポリカーボネート系水性ポリウレタン樹脂、固形分 32%) 31 部 (樹脂固形分 10 部) を添加した。さらに、ジメチルエタノールアミン及び脱イオン水を添加して pH 8.0、フォードカップ No. 4 による測定で 20℃にて 50 秒の粘度となるように調整し、水性白色塗料 (Y-1-1) を得た。この塗料による 20℃における未硬化の

白色塗膜の吸水率は5.7%であった。

[0084] ここで、上記製造例4中の水酸基含有ポリエステル樹脂(d)について説明する。

(水酸基含有ポリエステル樹脂(d))

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109部、1,6-ヘキサンジオール141部、ヘキサヒドロ無水フタル酸126部及びアジピン酸120部を仕込み、160℃～230℃の間を3時間かけて昇温させた後、230℃で4時間縮合反応させた。次いで、得られた縮合反応生成物にカルボキシル基を付加するために、さらに無水トリメリット酸38.3部を加え、170℃で30分間反応させた後、2-エチルー1-ヘキサノールで希釈し、固形分濃度70%である水酸基含有ポリエステル樹脂溶液を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が46mg KOH/g、水酸基価が150mg KOH/gであった。

[0085] <水性1液型干渉色塗料(Y-2)の製造>

[製造例5]

水酸基含有ポリエステル樹脂(d)35.7部(樹脂固形分25部)に、攪拌しながら、固形分80%のメラミン樹脂(メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂)12.5部(樹脂固形分で10部)、水酸基含有アクリル樹脂分散液(b)183部(樹脂固形分55部)及び「ユーコートUX-5210」(商品名、三洋化成工業株式会社製、ポリカーボネート系水性ポリウレタン樹脂、固形分32%)31部(樹脂固形分10部)を添加した。その後、光干渉性顔料である「アルティミカSC-100SO」(商品名、日本光研工業社製、酸化チタン被覆合成雲母顔料)30部を攪拌しながら添加して混合分散し、さらに、「プライマルASE-60」(商品名、ダウケミカル社製、増粘剤)、ジメチルエタノールアミン及び脱イオン水を添加してpH8.0、塗料固形分23%、フォードカップNo.4による測定で20℃にて45秒の粘度となるように調整し、水性干渉色塗料(Y-2-1)を

得た。

[0086] [製造例 6 ～ 1 3]

製造例 5 において、光干渉性顔料の種類及び含有量ならびに塗料固形分を下記表 1 に示すように変更した以外は、製造例 5 と同様にして、pH 8.0、20℃におけるフォードカップ No. 4 による粘度が 50 秒の水性干渉色塗料 (Y-2-2) ～ (Y-2-9) を得た。

[0087] [表1]

			製造例								
			5	6	7	8	9	10	11	12	13
水性干渉色塗料(Y-2)名			Y-2-1	Y-2-2	Y-2-3	Y-2-4	Y-2-5	Y-2-6	Y-2-7	Y-2-8	Y-2-9
光干渉性顔料	酸化チタン被覆合成雲母(B)	「アルティマ SC-100SO」	30	28	32	30	25	35		30	30
	酸化チタン被覆天然雲母	「Iriodin 103WNT」(注1)							30		
塗料固形分 [%]			23	23	23	21	23	23	23	18	26

[0088] 表 1 中の (注 1) : 商品名「Iriodin 103WNT」(メルク社製、酸化チタン被覆天然雲母顔料)

[0089] <溶剤系 2 液型クリヤ塗料 (Z) の製造>

[製造例 1 4]

水酸基含有アクリル樹脂 (e) を固形分質量で 70 部に、イソシアネート架橋剤 (Z2-1) (ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン体 20% 及び 3 量体以上 80% からなる、NCO 含有量 20%、粘度 800 mPa・s / 25℃) を NCO / OH 比が 1.7 となるような量を均一に混合し、有機溶剤 (ソルベッソ 100 / メトキシプロピルアセテート等質量混合液) と混合して、フォードカップ No. 4 による測定で 20℃ にて 20 秒の粘度となるように調整し、クリヤ塗料 (Z-1) を得た。

[0090] ここで、製造例 1 4 中の水酸基含有アクリル樹脂 (e) について説明する。

(水酸基含有アクリル樹脂 (e))

水酸基含有アクリル樹脂（e）は、スチレン25部、n-ブチルメタクリレート20部、n-ブチルアクリレート30部、ヒドロキシエチルメタクリレート24部及びアクリル酸1部を常法によりラジカル重合反応させて得られる、水酸基価が120mg KOH/g及び重量平均分子量が8000のアクリル樹脂である。

[0091] [製造例15]

製造例14において、イソシアネート架橋剤（Z2-1）の量を、NCO/OH比が1.5となるようにした以外は製造例14と同様にして、クリヤ塗料（Z-2）を得た。

[0092] [製造例16]

製造例14において、「NANOBYK-3652」（商品名、直鎖アルキル基変性ポリジメチルシロキサン変性シリカ粒子分散液、平均粒子径20nm、固形分濃度31%（シリカ粒子濃度25%）、BYK社製、）を2部添加した以外は製造例14と同様にして、クリヤ塗料（Z-3）を得た。

[0093] [製造例17]

水酸基含有アクリル樹脂（e）を固形分質量で70部に、イソシアネート架橋剤（Z2-2）（ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン体1%未満、3量体以上99%以上からなる、NCO含有量20%、粘度1200mPa·s/25℃）をNCO/OH比が1.7となるような量で均一に混合し、有機溶剤（トルエン/キシレン等質量混合液）と混合して、フォードカップNo.4による測定で20℃にて14秒の粘度となるように調整し、クリヤ塗料（Z-4）を得た。

[0094] [製造例18]

製造例14において、イソシアネート架橋剤（Z2-1）の量を、NCO/OH比が1.2となるようにした以外は製造例14と同様にして、クリヤ塗料（Z-5）を得た。

[0095] [製造例19]

製造例14において、イソシアネート架橋剤（Z2-1）の量を、NCO

／OH比が2.2となるようにした以外は製造例14と同様にして、クリヤ塗料（Z-6）を得た。

[0096] [実施例1～10及び比較例1～8]

（試験板1及び2の作製）

金属部材として、リン酸亜鉛処理された冷延鋼板（450mm×300mm×0.8mm）に、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料組成物（商品名「エレクロンNT-360」、関西ペイント社製）を膜厚20μmになるように電着塗装し、170℃で30分加熱して硬化させた。

プラスチック部材として、ポリプロピレン板（脱脂処理済み）に、プライマー「ソフレックス3100」（商品名、関西ペイント株式会社製）を乾燥膜厚で7μmになるようにエアスプレー塗装を行ない、80℃で30分間加熱し硬化させた。そして、金属部材及びプラスチック部材の表面を脱脂処理しこれらを隣接配置して、試験板1とした。

またプラスチック部材としてノニルGT板（脱脂処理済み）に、プライマー「ソフレックス3100」（商品名：関西ペイント株式会社製）を乾燥膜厚で7μmになるようにエアスプレー塗装を行ない、80℃で30分間加熱し硬化させた。そして、金属部材及びプラスチック部材の表面を脱脂処理しこれらを隣接配置して、試験板2とした。

[0097] （試験塗板の作製）

上記試験板に、表2に示す組み合わせで、上記水性第1着色塗料（X-1）～（X-3）を乾燥膜厚20μmになるように静電塗装し、室温で3分間セッティングしてから、上記水性白色塗料（Y-1-1）を乾燥膜厚10μmになるように静電塗装し、室温で2分間放置した。次に、上記水性干渉色塗料（Y-2-1）～（Y-2-9）を乾燥膜厚10μmになるように静電塗装し、室温で3分間放置しその後80℃で5分間予備乾燥した。次に、上記クリヤ塗料（Z-1）～（Z-6）を乾燥膜厚35μmになるように静電塗装し、室温で5分間放置してから、85℃のオーブンで20分間加熱して複層塗膜が形成された試験塗板を得た。

[0098] [評価]

実施例及び比較例の試験塗板について、以下の塗膜性能試験を行った。評価結果を表2に併せて示す。

[0099] (平滑性)

各試験塗板の仕上り性は平滑性で評価した。「Wave Scan DO I」(商品名、BYK Gardner社製)によって測定されるWd値を用いて、以下の基準で評価した。Wd値が小さいほど塗面の平滑性が高いことを示す。

—評価基準—

AA : Wd値が5.0未満

A : Wd値が5.0以上10.0以下

B : Wd値が10.0超え

[0100] (耐水試験：ブリスタ)

各試験塗板の一部を切り取り、40℃の温水に10日間浸漬し、引き上げて乾燥して、引き上げ後の塗装面を目視で観察し、ブリスタの発生を、以下の基準で評価した。

—評価基準—

A : ブリスタ発生なし

B : 一部ブリスタ発生あり

C : 全面ブリスタ発生

[0101] (耐水試験：密着性)

各試験塗板の一部を切り取り、40℃の温水に10日間浸漬し、引き上げて乾燥してから、下記密着性評価をした。

各試験塗板の塗膜面に素地に達するようにカッターで切り込み線を入れ、大きさ2mm×2mmのマスを100個作り、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、20℃においてそれを急激に剥離した後のマスの残存塗膜数を調べ、以下の基準で評価した。

—評価基準—

AA : 100個 (剥離なし)

A : 100個 (一部剥離有り)

B : 51個以上99個以下

C : 50個以下

[0102] (リコート密着性)

各試験塗板を室温で7日間放置し、その塗面に同一塗料を再塗装し硬化させてから、室温で3日間放置した後、上記密着性評価を行ない、残存塗膜数を調べ、以下の基準で評価した。

—評価基準—

AA : 100個 (剥離なし)

A : 100個 (一部剥離有り)

B : 51個以上99個以下

C : 50個以下

[0103] (意匠性)

各試験塗板について「MA6811」(商品名、X-Rite株式会社製)を用いて、受光角 15° における $L^*(15^\circ)$ 及び $b^*(15^\circ)$ ならびに受光角 110° における $L^*(110^\circ)$ を測定し、塗膜のハイライトの明度($L^*(15^\circ)$)、フリップフロップ($L^*(15^\circ) - L^*(110^\circ)$)及びハイライトの b^* 値($b^*(15^\circ)$)を評価した。より具体的には、測定対象面に垂直な軸に対し 45° の角度から測定光を照射し、正反射角から測定光の方向に 15° 又は 110° の角度で受光した光について L^* 及び b^* を測定した。

[0104]

[表2]

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
試験板種	1	2	1	1	1	1	1	1	2	1
水性第1塗料種	X-1	X-1	X-2	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-3
水性白色塗料種	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1
水性干渉色塗料種	Y-2-1	Y-2-1	Y-2-1	Y-2-2	Y-2-3	Y-2-4	Y-2-1	Y-2-1	Y-2-1	Y-2-1
クリア塗料種	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-2	Z-3	Z-3	Z-1
平滑性	AA	AA	AA	AA	A	AA	AA	AA	AA	AA
耐水試験 ブリスタ	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐水試験 密着性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
リコート密着性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A
意匠性	128	127	127	125	130	129	127	127	127	127
	50	50	50	46	54	52	50	50	50	50
	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5

[0105]

[表3]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
試験板種		1	1	1	1	1	1	1	1
水性第1塗料種		X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
水性白色塗料種		Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1	Y-1-1
水性干渉色塗料種		Y-2-5	Y-2-6	Y-2-7	Y-2-8	Y-2-9	Y-2-1	Y-2-1	Y-2-1
クリヤ塗料種		Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-4	Z-5	Z-6
平滑性		AA	B	AA	AA	AA	A	A	AA
耐水試験 ブリスタ		A	B	A	A	A	B	B	A
耐水試験 密着性		AA	B	AA	AA	AA	B	A	AA
リコート密着性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	B
意匠性	ハイライトの明度 ($L^*(15^\circ)$)	123	132	125	123	124	127	127	127
	フリップフロップ ($L^*(15^\circ) - L^*(110^\circ)$)	44	56	46	45	47	50	50	50
	ハイライトの b^* 値 ($b^*(15^\circ)$)	-1.5	-1.5	-0.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5

[0106] 表2に示すように、本発明の複層塗膜形成方法によって形成された実施例は、平滑性、耐水試験、リコート密着性及び意匠性に優れることが分かった。

一方、水性1液型干渉色塗料種（Y-2）における酸化チタン被覆合成雲母（B）の含有量が25質量部である比較例1は、意匠性が劣った。

水性1液型干渉色塗料種（Y-2）における酸化チタン被覆合成雲母（B）の含有量が35質量部である比較例2は、平滑性及び耐水試験（ブリスタ、密着性）が劣った。

水性1液型干渉色塗料種（Y-2）において酸化チタン被覆天然雲母を使用した比較例3は、意匠性が劣った。

水性1液型干渉色塗料種（Y-2）における塗料固形分が18%である比較例4は、意匠性が劣った。

水性1液型干渉色塗料種（Y-2）における塗料固形分が26%である比較例5は、意匠性が劣った。

溶剤系2液型クリヤ塗料（Z）における、ウレトジオン構造を有するポリイソシアネート化合物とジイソシアネートの3量体以上の化合物との固形分

質量比が1／99未満の比較例6は、耐水試験（ブリスタ、密着性）が劣った。

溶剤系2液型クリヤ塗料（Z）におけるNCO／OH比が1．2の比較例7は、耐水試験（ブリスタ）が劣った。

溶剤系2液型クリヤ塗料（Z）におけるNCO／OH比が2．2の比較例8はリコート密着性が劣った。

請求の範囲

[請求項1]

自動車外板の金属部材及びプラスチック部材の両部材上に、
水性2液型第1着色塗料(X)を塗装して未硬化の第1着色塗膜を形成する工程(1)、

前記工程(1)で得られた未硬化の第1着色塗膜上に水性1液型白色塗料(Y-1)を塗装して未硬化の白色塗膜を形成する工程(2)

、

前記工程(2)で得られた未硬化の白色塗膜上に水性1液型干渉色塗料(Y-2)を塗装して未硬化の干渉色塗膜を形成する工程(3)

、

前記工程(3)で得られた未硬化の干渉色塗膜上に溶剤系2液型クリヤ塗料(Z)を塗装して未硬化のクリヤ塗膜を形成する工程(4)

、及び

前記工程(1)から(4)で形成された前記未硬化の第1着色塗膜、前記未硬化の白色塗膜、前記未硬化の干渉色塗膜及び前記未硬化のクリヤ塗膜を75～100℃で加熱して同時に硬化する工程(5)を順次行う複層塗膜形成方法であって、

前記水性1液型干渉色塗料(Y-2)が、ビヒクル形成樹脂(A)及び酸化チタン被覆合成雲母(B)を含有し、前記ビヒクル形成樹脂(A)100質量部を基準として前記酸化チタン被覆合成雲母(B)を27～33質量部含有し、かつ塗料固形分が20～24質量%であり、

前記溶剤系2液型クリヤ塗料(Z)が、水酸基含有アクリル樹脂(Z1)及びポリイソシアネート化合物(Z2)を、前記水酸基含有アクリル樹脂(Z1)中の水酸基1当量に対し、前記ポリイソシアネート化合物(Z2)中のイソシアネート基が1.5～2.0当量となる割合で含有し、かつ、前記ポリイソシアネート化合物(Z2)が、ウレトジオン構造を有するポリイソシアネート化合物とジイソシアネー

トの3量体以上の化合物とを固形分質量比で10/90～50/50となる割合で含有し、

形成される複層塗膜は、多角度分光測色計で測定したとき、
ハイライトの明度 ($L^*(15^\circ)$) が、125～130であり、
フリップフロップ ($L^*(15^\circ) - L^*(110^\circ)$) が、45～55であり、

ハイライトのb値 ($b^*(15^\circ)$) が、-2.0～-1.0である複層塗膜形成方法。

[請求項2] 前記水性2液型第1着色塗料(X)が、水酸基含有ポリエステル樹脂(X1)、水酸基含有アクリル樹脂(X2)、水酸基含有ポリウレタン樹脂(X3)及びポリイソシアネート化合物(X4)を、前記水酸基含有ポリエステル樹脂(X1)、前記水酸基含有アクリル樹脂(X2)及び前記水酸基含有ポリウレタン樹脂(X3)中の水酸基1当量に対し、前記ポリイソシアネート化合物(X4)中のイソシアネート基が1.5～2.0当量となる割合で含有する請求項1記載の複層塗膜形成方法。

[請求項3] 前記水性1液型白色塗料(Y-1)が、水酸基含有ポリエステル樹脂(Y1)、水酸基含有アクリル樹脂(Y2)、水酸基含有ポリウレタン樹脂(Y3)及びメラミン樹脂(Y4)を含有し、20℃における前記未硬化の白色塗膜の吸水率が6.5%以下である請求項1又は2記載の複層塗膜形成方法。

[請求項4] 前記プラスチック部材に、あらかじめプライマーが塗装されている請求項1から3いずれか1項記載の複層塗膜形成方法。

[請求項5] 前記プラスチック部材が、ポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂との複合材からなる請求項1から4いずれか1項記載の複層塗膜形成方法。

[請求項6] 前記溶剤系2液型クリヤ塗料(Z)が、さらに平均一次粒子径が1～40nmのポリシロキサン変性シリカ粒子(Z3)を含有する請求

項 1 から 5 いずれか 1 項記載の複層塗膜形成方法。

[請求項7] 請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の複層塗膜形成方法によって得られる複層塗膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D 1/36 (2006.01) i; B05D 3/00 (2006.01) i; B05D 3/02 (2006.01) i; B05D 5/06 (2006.01) i; B05D 7/00 (2006.01) i; B05D 7/14 (2006.01) i; B05D 7/24 (2006.01) i; B32B 15/08 (2006.01) i; C09D 7/62 (2018.01) i; C09D 175/04 (2006.01) i

FI: B05D1/36 B; B05D3/00 D; B05D3/02 Z; B05D5/06 101Z; B05D7/00 J; B05D7/14 L; B05D7/24 301U; B05D7/24 302P; B05D7/24 302T; B05D7/24 303B; B32B15/08 G; C09D7/62; C09D175/04

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)

B05D1/36; B05D3/00; B05D3/02; B05D5/06; B05D7/00; B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08; C09D7/62; C09D175/04

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-326538 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 07.12.2006 (2006-12-07) entire text	1-7
A	JP 2002-205006 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 23.07.2002 (2002-07-23) entire text	1-7
A	JP 2016-155945 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 01.09.2016 (2016-09-01) entire text	1-7
A	JP 2010-194429 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 09.09.2010 (2010-09-09) entire text	1-7
A	JP 2010-029765 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 12.02.2010 (2010-02-12) entire text	1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search
27 August 2020 (27.08.2020)

Date of mailing of the international search report
15 September 2020 (15.09.2020)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2019/225559 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 28.11.2019 (2019-11-28) entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/024466

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-326538 A	07 Dec. 2006	(Family: none)	
JP 2002-205006 A	23 Jul. 2002	(Family: none)	
JP 2016-155945 A	01 Sep. 2016	(Family: none)	
JP 2010-194429 A	09 Sep. 2010	(Family: none)	
JP 2010-029765 A	12 Feb. 2010	US 2010/0151258 A1	
		CN 101670334 A	
		CA 2673131 A1	
WO 2019/225559 A1	28 Nov. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 1/36(2006.01)i; B05D 3/00(2006.01)i; B05D 3/02(2006.01)i; B05D 5/06(2006.01)i; B05D 7/00(2006.01)i; B05D 7/14(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i; C09D 175/04(2006.01)i FI: B05D1/36 B; B05D3/00 D; B05D3/02 Z; B05D5/06 101Z; B05D7/00 J; B05D7/14 L; B05D7/24 301U; B05D7/24 302P; B05D7/24 302T; B05D7/24 303B; B32B15/08 G; C09D7/62; C09D175/04																							
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）） B05D1/36; B05D3/00; B05D3/02; B05D5/06; B05D7/00; B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08; C09D7/62; C09D175/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-326538 A（日本ペイント株式会社）07.12.2006（2006-12-07） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-205006 A（本田技研工業株式会社）23.07.2002（2002-07-23） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-155945 A（関西ペイント株式会社）01.09.2016（2016-09-01） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-194429 A（日本ペイント株式会社）09.09.2010（2010-09-09） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-029765 A（日本ペイント株式会社）12.02.2010（2010-02-12） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2019/225559 A1（関西ペイント株式会社）28.11.2019（2019-11-28） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2006-326538 A（日本ペイント株式会社）07.12.2006（2006-12-07） 全文	1-7	A	JP 2002-205006 A（本田技研工業株式会社）23.07.2002（2002-07-23） 全文	1-7	A	JP 2016-155945 A（関西ペイント株式会社）01.09.2016（2016-09-01） 全文	1-7	A	JP 2010-194429 A（日本ペイント株式会社）09.09.2010（2010-09-09） 全文	1-7	A	JP 2010-029765 A（日本ペイント株式会社）12.02.2010（2010-02-12） 全文	1-7	P, A	WO 2019/225559 A1（関西ペイント株式会社）28.11.2019（2019-11-28） 全文	1-7
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	JP 2006-326538 A（日本ペイント株式会社）07.12.2006（2006-12-07） 全文	1-7																					
A	JP 2002-205006 A（本田技研工業株式会社）23.07.2002（2002-07-23） 全文	1-7																					
A	JP 2016-155945 A（関西ペイント株式会社）01.09.2016（2016-09-01） 全文	1-7																					
A	JP 2010-194429 A（日本ペイント株式会社）09.09.2010（2010-09-09） 全文	1-7																					
A	JP 2010-029765 A（日本ペイント株式会社）12.02.2010（2010-02-12） 全文	1-7																					
P, A	WO 2019/225559 A1（関西ペイント株式会社）28.11.2019（2019-11-28） 全文	1-7																					
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																							
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 27.08.2020		国際調査報告の発送日 15.09.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 團野 克也 4S 5279 電話番号 03-3581-1101 内線 3474																					

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/024466

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2006-326538	A	07.12.2006	(ファミリーなし)	
JP	2002-205006	A	23.07.2002	(ファミリーなし)	
JP	2016-155945	A	01.09.2016	(ファミリーなし)	
JP	2010-194429	A	09.09.2010	(ファミリーなし)	
JP	2010-029765	A	12.02.2010	US	2010/0151258 A1
				CN	101670334 A
				CA	2673131 A1
WO	2019/225559	A1	28.11.2019	(ファミリーなし)	