(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113646096 B
(45)授权公告日 2023.07.18

(21)申请号 202080022813.4
(22)申请日 2020.03.23
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113646096 A
(43)申请公布日 2021.11.12
(30)优先权数据
2019-065414 2019.03.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/012636 2020.03.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/203397 JA 2020.10.08
(73)专利权人 关西涂料株式会社
地址 日本国兵库县尼崎市神崎町33番1号
(72)发明人 御所园裕理 辻徹 村上智哉
中野成人
(74)专利代理机构 北京连和连知识产权代理有限公司 11278
专利代理师 刘小峰 张元
(51)Int.Cl.
B05D 1/36(2006.01)
B05D 3/02(2006.01)
B05D 7/24(2006.01)
C09D 5/02(2006.01)
C09D 167/00(2006.01)
C09D 7/41(2006.01)
C09D 7/65(2006.01)
(56)对比文件
CN 108368244 A,2018.08.03
CN 1968988 A,2007.05.23
JP 2011131135 A,2011.07.07
审查员 张超
权利要求书3页 说明书29页

(54)发明名称

水性涂料组合物及复层涂膜形成方法

(57)摘要

本发明的课题在于,提供一种水性涂料组合物,其具有粘度表达性高且粘度随剪切速率增加而下降的粘度特性,尤其提供一种可形成复层涂膜的水性涂料组合物,所述复层涂膜的平滑性、鲜映性、随角异色性、附着性及耐水性优异,此外,还提供一种使用该水性涂料组合物的复层涂膜形成方法以及涂装有该水性涂料组合物的涂装物品。作为解决办法,提供一种水性涂料组合物,其为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物,其特征在于,该聚酯树脂(A)为含有作为单体成分的3官能以上的多元羧酸(a1)和多元醇(a2)的树脂。

CN 113646096 B

1.一种水性涂料组合物,为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物,其特征在于,所述聚酯树脂(A)作为单体成分包含含有3官能以上的多元羧酸(a1)的多元羧酸成分和含有下式(1)所示的聚亚烷基二醇(a2-1)和3官能以上的多元醇的多元醇成分,通过多元羧酸成分与多元醇成分的酯化反应或酯交换反应来制造,数均分子量为1,000～3,000,

HO-(X-O-)n-H…(1)

式中,X为碳原子数3-4的直链状或支链状烃基,当X为碳原子数4的直链状或支链状烃基时,n为重均分子量为100以上5000以下的值,当X为碳原子数3的直链状或支链状烃基时,n为重均分子量为400以上5000以下的值,

所述丙烯酸树脂(B)为具有核部和壳部的核壳型丙烯酸树脂粒子(B1),所述核部含有含羟基的聚合性不饱和单体作为共聚成分,

所述固化剂(C)含有氨基树脂及、使用含有聚乙二醇单甲醚的嵌段剂得到的活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物。

2.根据权利要求1所述的水性涂料组合物,其特征在于,所述丙烯酸树脂粒子(B)为具有核部和壳部的核壳型丙烯酸树脂粒子(B1),核部与壳部的比例,以单体成分总量为基准计,为50/50～90/10范围内,且该核部以核部的单体成分总量为基准计,含有1～10质量%的1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体。

3.根据权利要求1或2所述的水性涂料组合物,其特征在于,所述着色颜料(D)含有光亮性颜料。

4.根据权利要求1或2所述的水性涂料组合物,其特征在于,进一步含有聚氨酯树脂(E)。

5.根据权利要求1或2所述的水性涂料组合物,其特征在于,进一步含有聚醚多元醇(F)。

6.一种涂膜形成方法,其特征在于,在被涂物上涂装权利要求1或2所述的水性涂料组合物,形成着色涂膜。

7.一种复层涂膜形成方法,其为在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅳ)的复层涂膜形成方法:

工序(I):涂装水性第1着色涂料,形成第1着色涂膜的工序,

工序(Ⅱ):在由前述工序(I)形成的固化或未固化的第1着色涂膜上,涂装水性第2着色涂料,形成第2着色涂膜的工序,

工序(Ⅲ):在由前述工序(Ⅱ)形成的未固化的第2着色涂膜上,涂装透明涂料,形成透明涂膜的工序,以及,

工序(Ⅳ):对由前述工序(I)～(Ⅲ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序,

其特征在于,该水性第1着色涂料为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物,且所述聚酯树脂(A)作为单体成分包含含有3官能以上的多元羧酸(a1)的多元羧酸成分和含有下式(1)所示的聚亚烷基二醇(a2-1)和3官能以上的多元醇的多元醇成分,通过多元羧酸成分与多元醇成分的酯化反应或酯交换反应来制造,数均分子量为1,000～3,000,

HO-(X-O-)n-H…(1)

式中，X为碳原子数3-4的直链状或支链状烃基，当X为碳原子数4的直链状或支链状烃基时，n为重均分子量为100以上5000以下的值，当X为碳原子数3的直链状或支链状烃基时，n为重均分子量为400以上5000以下的值，

所述丙烯酸树脂(B)为具有核部和壳部的核壳型丙烯酸树脂粒子(B1)，所述核部含有含羟基的聚合性不饱和单体作为共聚成分，

所述固化剂(C)含有氨基树脂及、使用含有聚乙二醇单甲醚的嵌段剂得到的活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物。

8.一种复层涂膜形成方法，其为在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅳ)的复层涂膜形成方法：

工序(I)：涂装水性第1着色涂料，形成第1着色涂膜的工序，

工序(Ⅱ)：在由前述工序(I)形成的固化或未固化的第1着色涂膜上，涂装水性第2着色涂料，形成第2着色涂膜的工序，

工序(Ⅲ)：在由前述工序(Ⅱ)形成的未固化的第2着色涂膜上，涂装透明涂料，形成透明涂膜的工序，以及，

工序(Ⅳ)：对由前述工序(I)～(Ⅲ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序，

其特征在于，该水性第2着色涂料为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物，且所述聚酯树脂(A)作为单体成分包含含有3官能以上的多元羧酸(a1)的多元羧酸成分和含有下式(1)所示的聚亚烷基二醇(a2-1)和3官能以上的多元醇的多元醇成分，通过多元羧酸成分与多元醇成分的酯化反应或酯交换反应来制造，数均分子量为1,000～3,000，

HO-(X-O-)n-H…(1)

式中，X为碳原子数3-4的直链状或支链状烃基，当X为碳原子数4的直链状或支链状烃基时，n为重均分子量为100以上5000以下的值，当X为碳原子数3的直链状或支链状烃基时，n为重均分子量为400以上5000以下的值，

所述丙烯酸树脂(B)为具有核部和壳部的核壳型丙烯酸树脂粒子(B1)，所述核部含有含羟基的聚合性不饱和单体作为共聚成分，

所述固化剂(C)含有氨基树脂及、使用含有聚乙二醇单甲醚的嵌段剂得到的活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物。

9.一种复层涂膜形成方法，其为在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅲ)的复层涂膜形成方法：

工序(I)：涂装水性着色涂料，形成着色涂膜的工序，

工序(Ⅱ)：在由前述工序(I)形成的未固化的着色涂膜上，涂装透明涂料，形成透明涂膜的工序，以及，

工序(Ⅲ)：对由前述工序(I)及(Ⅱ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序，

其特征在于，该水性着色涂料为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物，且所述聚酯树脂(A)作为单体成分包含含有3官能以上的多元羧酸(a1)的多元羧酸成分和含有下式(1)所示的聚亚烷基二醇(a2-1)和3官能以上的多元醇的多元醇成分，通过多元羧酸成分与多元醇成分的酯化反应或酯交换反应来制造，数均分子量为1,000～3,000，

HO-(X-O-)n-H…(1)

式中,X为碳原子数3-4的直链状或支链状烃基,当X为碳原子数4的直链状或支链状烃基时,n为重均分子量为100以上5000以下的值,当X为碳原子数3的直链状或支链状烃基时,n为重均分子量为400以上5000以下的值,

所述丙烯酸树脂(B)为具有核部和壳部的核壳型丙烯酸树脂粒子(B1),所述核部含有含羟基的聚合性不饱和单体作为共聚成分,

所述固化剂(C)含有氨基树脂及、使用含有聚乙二醇单甲醚的嵌段剂得到的活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物。

10.一种复层涂膜形成方法,其为在被涂物上进行下述工序(I)～(V)的复层涂膜形成方法:

工序(I):涂装水性第1着色涂料,形成第1着色涂膜的工序,

工序(Ⅱ):在由前述工序(I)形成的固化或未固化的第1着色涂膜上,涂装水性第2着色涂料,形成第2着色涂膜的工序,

工序(Ⅲ):在由前述工序(Ⅱ)形成的未固化的第2着色涂膜上,涂装水性第3着色涂料,形成第3着色涂膜的工序,

工序(Ⅳ):在由前述工序(Ⅲ)形成的未固化的第3着色涂膜上,涂装透明涂料,形成透明涂膜的工序,以及,

工序(V):对由前述工序(I)～(Ⅳ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序,

其特征在于,该水性第1着色涂料、水性第2着色涂料及/或水性第3着色涂料为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物,且所述聚酯树脂(A)作为单体成分包含含有3官能以上的多元羧酸(a1)的多元羧酸成分和含有下式(1)所示的聚亚烷基二醇(a2-1)和3官能以上的多元醇的多元醇成分,通过多元羧酸成分与多元醇成分的酯化反应或酯交换反应来制造,数均分子量为1,000～3,000,

HO-(X-O-)n-H…(1)

式中,X为碳原子数3-4的直链状或支链状烃基,当X为碳原子数4的直链状或支链状烃基时,n为重均分子量为100以上5000以下的值,当X为碳原子数3的直链状或支链状烃基时,n为重均分子量为400以上5000以下的值,

所述丙烯酸树脂(B)为具有核部和壳部的核壳型丙烯酸树脂粒子(B1),所述核部含有含羟基的聚合性不饱和单体作为共聚成分,

所述固化剂(C)含有氨基树脂及、使用含有聚乙二醇单甲醚的嵌段剂得到的活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物。

11.一种涂装物品的制造方法,其特征在于,采用权利要求6～10中任一项所述的涂膜形成方法。

水性涂料组合物及复层涂膜形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有聚酯树脂、丙烯酸树脂粒子、固化剂以及着色颜料的水性涂料组合物，并且涉及复层涂膜形成方法。

背景技术

[0002] 对汽车车身或汽车部件等，被要求优异外观的被涂物的涂装，从所形成的涂膜外观或生产效率等观点出发，通常采用将涂料微粒化后进行涂装的方法。作为此种涂装方法，具体而言，例如可列举喷涂涂装、旋转雾化涂装等。

[0003] 将涂料微粒化后进行涂装的情况下，通常，所使用的涂料在喷涂时或旋转雾化时等涂料微粒化时，优选其粘度低、形成更小的涂料粒子，以便形成平滑性优异的涂膜。此外，另一方面，以涂料涂覆于被涂物后涂料粘度较高为优选，以便实现以下目的：不易引起与上层或/及下层所涂装的涂料的混层，并且形成鲜映性优异的涂膜，进而使涂膜不易垂落到被涂物的垂直面上。此外，当上述涂料为含有铝颜料等光亮性颜料的光亮性基础涂料时，如果该涂料涂覆于被涂物后的涂料粘度较高，则涂料中的光亮性颜料不易移动，取向不易受到干扰，因此可形成光亮性优异的涂膜。另外，光亮性优异的涂膜通常是指如下涂膜：当改变角度观察涂膜时，由观察角度所致的明度变化显著，而且，光亮性颜料在涂膜中较均匀地存在，几乎看不到金属不均。此外，上述由观察角度所致的明度变化显著通常被称为随角异色性高。

[0004] 根据如上所述理由，优选像微粒化这样剪切速率大时粘度低、像涂料静置时或涂覆时这样剪切速率小时粘度高的涂料，以便能够形成具有储存性(颜料沉降性或浮色性等)和优异外观的涂膜。即较适合的为粘度随剪切速率增加而下降的涂料。

[0005] 近年来，对下述方式进行了研究，例如：3涂1烤方式，依次进行底漆涂料(中间涂料)的涂装→基础涂料的涂装→透明涂料的涂装→加热固化；以及2涂1烤方式，依次进行基础涂料的涂装→透明涂料的涂装→加热固化；进而为近年来的4涂1烤方式(也可在涂装涂料后加入预热(预备加热)的工序)。

[0006] 其中，从抑制有机溶剂挥发所致的环境污染的观点出发，尤其需要使用作为底漆涂料及/或基础涂料的水性涂料的3涂1烤方式及2涂1烤方式。

[0007] 然而，采用上述3涂1烤方式或2涂1烤方式时，在水性基础涂料与底漆涂料及/或水性基础涂料以及透明涂料的层间，有时会发生由混层所致的成型涂膜的平滑性、鲜映性及随角异色性的下降，因此已成为课题。

[0008] 在上述水性基础涂料中，作为在涂覆后剪切速率较低时提高粘度、抑制混层的方法，可列举在涂料中调配缔合型粘性调节剂的方法。该缔合型粘性调节剂通常是指如下粘性调节剂：在1个分子中具有亲水性部分和疏水性部分，在水性涂料中，其亲水性部分有助于在水溶液中的稳定性，疏水性部分通过吸附在调配于水性涂料中的颜料或丙烯酸-乳化液粒子的表面，以及使疏水性部分彼此缔合来形成网状结构，从而有效地发挥增粘作用。此外，为了通过缔合来提高增粘效果，优选在该丙烯酸-乳化液粒子中含有相对疏水性的单

体。

[0009] 上述缔合型粘性调节剂，通常由疏水相互作用来形成网状结构，从而表现出粘度。另一方面，当施加较大剪切力时，疏水相互作用及网状结构崩塌，粘度下降。因此，含有该缔合型粘性调节剂的水性涂料，具有粘度随剪切速率增加而下降的粘性特性。

[0010] 上述水性基础涂料为了使疏水性的树脂成分分散于水中，通常会含有表面活性剂。此外，当含有水溶性树脂、添加剂或颜料分散糊剂时，有时会将所含的亲水性有机溶剂带入到水性涂料中。

[0011] 然而，在含有上述表面活性剂及/或亲水性有机溶剂的水性基础涂料中，当使用缔合型粘性调节剂时，难以表现由缔合型粘性调节剂所致的粘度，并且所形成的涂膜的平滑性、鲜映性及随角异色性有时会下降，因此已成为课题。具体而言，会产生如下情况：当该水性基础涂料涂覆于被涂物且粘度低时，会与涂装于上层及/或下层的涂料间发生混层，并使所形成的涂膜的平滑性和鲜映性下降；当水性涂料含有光亮性颜料时，涂覆涂料后涂料中的光亮性颜料移动，光亮性颜料的取向变得不规则，随角异色性下降，发生金属不均。另一方面，当通过增加水性涂料中的缔合型粘性调节剂的含量来提高涂覆时的粘度时，高剪切速率下的粘度也增加；由于涂料微粒化时的涂料粒子变大，因此会使所形成的涂膜的平滑性变差。

[0012] 专利文献1记载如下：具有疏水性部分和亲水性部分的粘性控制剂，可降低水性分散体的粘度的浓度依存性，所述疏水性部分和亲水性部分分别通过将亲水性聚合物进行疏水化修饰而得及/或将疏水性聚合物进行亲水化修饰而得。进而记载如下：使用该粘性控制剂的水性涂料，无论涂装条件、尤其是温湿度条件如何变动，都发挥了稳定的流动性，并且可获得稳定且优异的成品涂膜。然而，有时该粘性控制剂不能充分表现粘度。尤其在含有表面活性剂及/或亲水性有机溶剂的涂料中使用该粘性控制剂时，不能获得充分的粘度，且所形成的涂膜有鲜映性及随角异色性下降或产生金属不均的倾向。

[0013] 专利文献2记载如下：具有特定结构的氨基甲酸酯系粘性调节剂成为增粘性和随角异色性优异的增粘、粘度调节剂。另外，随角异色性是指上述粘度随剪切速率增加而下降的粘性特性。然而，该氨基甲酸酯系粘性调节剂有时粘度表现不充分。尤其是在含有表面活性剂及/或亲水性有机溶剂的涂料中使用该氨基甲酸酯系粘性调节剂时，不能获得充分的粘度，且所形成的涂膜有鲜映性及随角异色性下降并产生金属不均的倾向。

[0014] 专利文献3记载了通过湿叠湿(wet on wet)在基材上依次形成中间涂膜、基础涂膜及透明涂膜的3涂1烤方式的涂膜形成方法，其中，形成中间涂膜的中间涂料及形成基础涂膜的基础涂料，含有含酰胺基的丙烯酸树脂及交联剂，且中间涂料中所含的交联剂由脂肪族异氰酸酯系的活性亚甲基嵌段异氰酸酯组成。进而记载如下：当作为该交联剂的该脂肪族异氰酸酯系的活性亚甲基嵌段异氰酸酯的平均官能团数大于3时，可发挥由含酰胺基的丙烯酸树脂产生的粘性控制效果，且可控制以3涂1烤方式进行涂装时各涂膜层间在界面上的混染和反转。进一步记载如下：中间涂膜的固化在基础涂膜及透明涂膜更早前开始，可确保充分的流动性，由于电镀涂膜对粗糙表面的基底遮盖性变得优异，因此可获得具有优异成品外观且涂膜物性、尤其是耐崩缺性优异的复层涂膜。然而，涂料中的活性亚甲基嵌段异氰酸酯的储存稳定性差，有时会导致平滑性及鲜映性下降，或者因固化不充分而导致附着性及耐水性下降。

[0015] 专利文献4记载了第2水性涂料，其用于通过湿叠湿于基材上依次涂装第1水性涂料、第2水性涂料以及透明涂料从而形成复层涂膜，所述第2水性涂料中含有(a)由含多官能性乙烯单体的乙烯聚合性单体的共聚物组成的乳化液、(b)含酰胺基的水溶性丙烯酸树脂、(c)氨基甲酸酯乳化液以及(d)交联剂。该涂料由于其乳化液粒子内的交联结构，即使采用湿叠湿的涂装时，也能抑制透明涂料成分向下层涂膜的浸入，因此可抑制与上层涂膜的混层。其结果可实现低能源化，并可获得外观及耐水性优异的复层涂膜。此外记载如下：第2水性涂料由于含有(b)含酰胺基的水溶性丙烯酸树脂、(c)氨基甲酸酯乳化液以及(d)交联剂，其储存稳定性也很优异。然而，在中间涂料与水性基础涂料及/或水性基础涂料与透明涂料的层间，会产生由混层导致的成型涂膜的平滑性、鲜映性及随角异色性的下降，如果加热温度降低，则会产生由固化不充分而导致的耐水性的下降。

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1日本特开2000-1662号公报

[0018] 专利文献2日本特开2002-69430号公报

[0019] 专利文献3日本特开2002-153806号公报

[0020] 专利文献4日本特开2007-297545号公报

发明内容

[0021] 本发明的课题在于，提供一种水性涂料组合物，其具有粘度表达性高且粘度随剪切速率增加而下降的粘度特性，尤其提供一种可形成复层涂膜的水性涂料组合物，其平滑性、鲜映性、随角异色性、附着性及耐水性优异，此外，还提供一种使用该水性涂料组合物的复层涂膜形成方法以及涂装该水性涂料组合物的涂装物品。

[0022] 本发明者们为了完成上述目的反复进行了深入研究，结果发现：将如下所述的水性涂料组合物以成为2层以上的复层涂膜的至少一层的形式进行涂装，并同时对各层进行加热固化使之形成复层涂膜时，可形成平滑性、鲜映性、随角异色性、附着性及耐水性优异的复层涂膜，所述水性涂料组合物为：含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物，其特征在于，该聚酯树脂(A)为含有作为单体成分的3官能以上的多元羧酸(a1)和多元醇(a2)的树脂。

[0023] 即，本发明提供一种水性涂料组合物，其含有如下聚酯树脂、丙烯酸树脂粒子、固化剂以及着色颜料；本发明还提供一种使用该水性涂料组合物的复层涂膜形成方法以及涂装有该水性涂料组合物的涂装物品的制造方法。

[0024] 项1.一种水性涂料组合物，为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物，其特征在于，该聚酯树脂(A)为含有作为单体成分的3官能以上的多元羧酸(a1)和多元醇(a2)的树脂。

[0025] 项2.根据前述项1所述的水性涂料组合物，其特征在于，所述多元醇(a2)为下式(1)所示的聚亚烷基二醇，

[0026] HO-(X-O-)n-H…(1)

[0027] (式中，X为碳原子数2以上的直链状或支链状烃基，n为2以上的值)。

[0028] 项3.根据前述项1或2所述的水性涂料组合物，其特征在于，所述丙烯酸树脂粒子(B)为具有核部和壳部的核壳型丙烯酸树脂粒子(B1)，核部与壳部的比例，以单体成分总量

为基准计，为50/50～90/10范围内，且该核部以核部的单体成分总量为基准计，含有1～10质量％的1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体。

[0029] 项4.根据前述项1～3中任一项所述的水性涂料组合物，其特征在于，所述固化剂(C)为氨基树脂及/或嵌段聚异氰酸酯化合物。

[0030] 项5.根据前述项1～4中任一项所述的水性涂料组合物，其特征在于，所述着色颜料(D)含有光亮性颜料。

[0031] 项6.根据前述项1～5中任一项所述的水性涂料组合物，其特征在于，进一步含有聚氨酯树脂(E)。

[0032] 项7.根据前述项1～6中任一项所述的水性涂料组合物，其特征在于，进一步含有聚醚多元醇(F)。

[0033] 项8.一种涂膜形成方法，其特征在于，在被涂物上涂装前述项1～7中任一项所述的水性涂料组合物，形成着色涂膜。

[0034] 项9.一种复层涂膜形成方法，其为在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅳ)的复层涂膜形成方法：

[0035] 工序(I)：涂装水性第1着色涂料，形成第1着色涂膜的工序，

[0036] 工序(Ⅱ)：在由前述工序(I)形成的固化或未固化的第1着色涂膜上，涂装水性第2着色涂料，形成第2着色涂膜的工序，

[0037] 工序(Ⅲ)：在由前述工序(Ⅱ)形成的未固化的第2着色涂膜上，涂装透明涂料，形成透明涂膜的工序，以及，

[0038] 工序(Ⅳ)：对由前述工序(I)～(Ⅲ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序，

[0039] 其特征在于，该水性第1着色涂料为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物，且该聚酯树脂(A)为含有作为单体成分的3官能以上的多元羧酸(a1)和多元醇(a2)的树脂。

[0040] 项10.一种复层涂膜形成方法，其为在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅳ)的层涂膜形成方法：

[0041] 工序(I)：涂装水性第1着色涂料，形成第1着色涂膜的工序，

[0042] 工序(Ⅱ)：在由前述工序(I)形成的固化或未固化的第1着色涂膜上，涂装水性第2着色涂料，形成第2着色涂膜的工序，

[0043] 工序(Ⅲ)：在由前述工序(Ⅱ)形成的未固化的第2着色涂膜上，涂装透明涂料，形成透明涂膜的工序，以及，

[0044] 工序(Ⅳ)：对由前述工序(I)～(Ⅲ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序，

[0045] 其特征在于，该水性第2着色涂料为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物，且该聚酯树脂(A)为含有作为单体成分的3官能以上的多元羧酸(a1)和多元醇(a2)的树脂。

[0046] 项11.一种复层涂膜形成方法，其为在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅲ)的复层涂膜形成方法：

[0047] 工序(I)：涂装水性着色涂料，形成着色涂膜的工序，

[0048] 工序(Ⅱ)：在由前述工序(I)形成的未固化的着色涂膜上，涂装透明涂料，形成透明涂膜的工序，以及，

[0049] 工序(Ⅲ):对由前述工序(I)及(Ⅱ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序,

[0050] 其特征在于,该水性第2着色涂料为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物,且该聚酯树脂(A)为含有作为单体成分的3官能以上的多元羧酸(a1)和多元醇(a2)的树脂。

[0051] 项12.一种复层涂膜形成方法,其为在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅴ)的复层涂膜形成方法:

[0052] 工序(I):涂装水性第1着色涂料,形成第1着色涂膜的工序,

[0053] 工序(Ⅱ):在由前述工序(I)形成的固化或未固化的第1着色涂膜上,涂装水性第2着色涂料,形成第2着色涂膜的工序,

[0054] 工序(Ⅲ):在由前述工序(Ⅱ)形成的未固化的第2着色涂膜上,涂装水性第3着色涂料,形成第3着色涂膜的工序,

[0055] 工序(Ⅳ):在由前述工序(Ⅲ)形成的未固化的第3着色涂膜上,涂装透明涂料,形成透明涂膜的工序,以及,

[0056] 工序(Ⅴ):对由前述工序(I)～(Ⅳ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序,

[0057] 其特征在于,该水性第1着色涂料、水性第2着色涂料及/或水性第3着色涂料为含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)的水性涂料组合物,且该聚酯树脂(A)为含有作为单体成分的3官能以上的多元羧酸(a1)和多元醇(a2)的树脂。

[0058] 项13.一种涂装物品的制造方法,其特征在于,采用前述项8～12中任一项所述的涂膜形成方法。

[0059] 本发明的水性涂料组合物,具有粘度表达性高且粘度随剪切速率增加而下降的粘度特性。尤其是将该水性涂料组合物以成为2～4层的复层涂膜的至少一层的形式进行涂装,并同时对各层进行加热固化从而形成复层涂膜时,可形成平滑性、鲜映性、随角异色性、附着性及耐水性优异的复层涂膜。

具体实施方式

[0060] 以下针对本发明的水性涂料组合物及复层涂膜形成方法进行详细说明。

[0061] 此外,在本说明书中,除非另外标明相反内容,“树脂含有组成其原料的单体X”,是指上述树脂为含有上述单体X的原料单体的(共)聚合物。此外,在本说明书中,(共)聚合物是指聚合物或共聚物。

[0062] 水性涂料组合物

[0063] 本发明的水性涂料组合物含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)。

[0064] 聚酯树脂(A)

[0065] 能够用于本发明的水性涂料组合物的聚酯树脂(A),可通过如下方式制造:将含有3官能以上的多元羧酸(a1)的多元羧酸成分和多元醇(a2)作为单体成分,通过多元羧酸成分与多元醇成分的酯化反应或酯交换反应来制造。

[0066] 作为聚酯树脂(A)的原料的多元羧酸成分,可含有3官能以上的多元羧酸(a1)以外的多元羧酸成分(2官能的多元羧酸)。3官能以上的多元羧酸(a1)的含量,以多元羧酸成分的总量为基准计,优选为50mol%以上,更优选为70mol%以上,进一步优选为90mol%以上,

特别优选为100mol％。

[0067] 作为3官能以上的多元羧酸(a1)和多元醇(a2)的比例，以(a1)和(a2)的总量为基准计，3官能以上的多元羧酸(a1)的含量，优选为小于50mol％且1mol％以上，优选为小于35mol％且5mol％以上，优选为小于20mol％且10mol％以上。

[0068] 作为上述3官能以上的多元羧酸(a1)，只要为1个分子中有3个以上羧基的化合物，均可适当使用。具体而言，例如可列举：偏苯三酸、均苯四甲酸、二苯甲酮四甲酸、均苯三甲酸、乙二醇双偏苯三酸酯、甘油三偏苯三酸酯、1,2,3,4-丁四甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸等多元羧酸；这些多元羧酸的无水物；这些多元羧酸的卤化物；这些多元羧酸的低级烷基酯化物等，它们可单独使用或2种以上混合使用。

[0069] 其中，优选三羧酸化合物、其卤化物及其低级烷基酯化物中的1种以上，更优选偏苯三酸、均苯三甲酸、这些酸的无水物、这些酸的卤化物以及这些酸的低级烷基(碳原子数6以下的烷基)酯化物中的1种以上。其中，从经济学的观点(原材料单价)出发，最优选偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酸的卤化物或偏苯三酸的低级烷基酯化物中的1种以上。

[0070] 作为2官能的多元羧酸，具体而言，例如可列举：邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸等二元羧酸；这些二元羧酸的无水物；这些二元羧酸的卤化物；这些二元羧酸的低级烷基酯化物等，它们可单独使用或2种以上混合使用。

[0071] 作为2官能的多元羧酸，从亲水性的观点出发，优选不使用较高分子量(分子量200以上)的疏水化合物，特别优选不使用二聚酸。此外，本发明的聚酯树脂(A)，优选实质上不含2官能的多元羧酸。

[0072] 此外，作为上述多元醇(a2)，只要为1个分子中有2个以上羟基的化合物，则可适当使用，具体而言，例如可列举：乙二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-己二醇、1,2-二羟基环己烷、3-乙氧基丙烷-1,2-二醇、3-苯氧基丙基-1,2-二醇等α-二元醇；聚亚烷基二醇；新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-苯氧基丙基-1,3-二醇、2-甲基-2-苯基丙基-1,3-二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-乙基-1,3-辛二醇、1,3-二羟基环己烷、1,4-丁二醇、1,4-二羟基环己烷、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,4-二羟甲基环己烷、三环癸烷二甲醇、2,2-二甲基-3-羟丙基-2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯(其为羟基新戊酸与新戊二醇的酯化物)、双酚A、双酚F、双(4-羟己基)-2,2-丙烷、双(4-羟己基)甲烷、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、二乙二醇、三乙二醇、甘油、二甘油、三甘油、季戊四醇、二季戊四醇、山梨醇、甘露醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二三羟甲基丙烷、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯等。它们可单独使用或2种以上组合使用。

[0073] 此外，作为多元醇(a2)，可包含具有官能团的多元醇，例如可包含二羟基羧酸。在本发明中，从所得聚酯的特性等观点出发，优选不使用二羟基羧酸。

[0074] 其中，为了赋予聚酯树脂(A)的骨架中心以亲水性，提高其在水性介质中的稳定性，上述多元醇(a2)优选含有下式(1)所示的聚亚烷基二醇(a2-1)。

[0075] $HO-(X-O-)n-H\cdots(1)$

[0076] (式中，X为碳原子数2以上的直链状或支链状烃基，n为2以上的值)

[0077] 作为上述式的X,从亲水性和耐水性等的平衡的观点出发,通常为碳原子数2以上的直链状或支链状烃基,优选为碳原子数3～4的烃基,更优选为碳原子数4的烃基。作为上述聚亚烷基二醇(a2-1)的重均分子量,从亲水性和耐水性等的平衡的观点出发,优选将其下限值设为100以上,优选设为200以上,更优选设为250以上,进一步优选设为300以上,更进一步优选设为400以上,此外,上限值设为5,000以下,优选设为3,000以下,更优选设为2,000以下,进一步优选设为1,000以下,更进一步优选设为750以下。例如重均分子量的范围可设为100～5,000,优选设为200～3,000,更优选设为400～750。

[0078] 作为上述聚亚烷基二醇(a2-1)的含量,以多元醇成分的总量为基准计,优选为99mol％以下且10mol％以上,更优选为小于97mol％且30mol％以上,进一步优选为小于95mol％且60mol％以上。

[0079] 此外,从提高树脂的分支性的观点出发,优选至少含有1种3官能以上的多元醇。

[0080] 作为上述3官能以上的多元醇的含量,以多元醇成分的总量为基准计,优选为50mol％以下且1mol％以上,更优选为小于40mol％且3mol％以上,进一步优选为小于30mol％且5mol％以上。

[0081] 所述多元羧酸成分与多元醇成分的酯化或酯交换反应可通过已知方法进行,例如可通过使所述多元羧酸成分与多元醇成分在180～250℃左右的温度下进行缩聚来获得。

[0082] 此外,上述聚酯树脂,可在该聚酯树脂的制备中或酯化反应后,用脂肪酸、单环氧化物等进行改性。作为上述脂肪酸,例如可列举:椰子油脂肪酸、棉籽油脂肪酸、麻子油脂肪酸、米糠油脂肪酸、鱼油脂肪酸、松油脂肪酸、大豆油脂肪酸、亚麻子油脂肪酸、桐油脂肪酸、菜籽油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸、脱水蓖麻油脂肪酸、红花籽油脂肪酸等,作为上述单环氧化物,例如可列举:“Cardura E10P”(商品名,日本环氧树脂公司制,合成高支链脂肪酸的缩水甘油酯)等。

[0083] 此外,从提高酸值从而提高水性介质中的聚酯树脂(A)的储存稳定性的观点出发,优选在所述多元羧酸成分与多元醇成分缩聚而成的树脂上进一步加合多元羧酸。作为加合的多元羧酸,可使用多元羧酸成分中所包括的物质。

[0084] 从所得涂膜的平滑性的观点出发,如上所得的聚酯树脂(A)其数均分子量适合为500～10,000、优选为700～5,000、进一步优选为1,000～3,000的范围内。此外,从固化性的观点出发,羟值适合为10～200mgKOH/g、优选为30～180mgKOH/g、进一步优选为45～165mgKOH/g的范围内。酸值适合为5～200mgKOH/g、优选为10～180mgKOH/g、进一步优选为15～165mgKOH/g的范围内。

[0085] 上述聚酯树脂(A),通过使用一定量以上的3官能以上单体,可以使树脂分支形成大量的树脂末端。此外,通过在树脂内部具有亲水性的长链结构,可以使树脂在亲水溶剂中展开。通过这些作用,使后述的丙烯酸树脂粒子(B)与树脂末端之间发生疏水相互作用,从而产生具有优异随角异色性的水性涂料组合物,进而获得平滑性、鲜映性及/或随角异色性优异的复层涂膜。

[0086] 另外,聚酯树脂(A)的特征在于具有支链结构,因此在聚酯树脂合成后加合有多元羧酸时的3官能以上的多元羧酸(a1)不计入上述含量内。

[0087] 丙烯酸树脂粒子(B)

[0088] 本发明的水性涂料组合物中所使用的丙烯酸树脂粒子(B),只要是在用于水性涂

料的用途的水性介质中能够分散成粒子状的丙烯酸树脂，则可不受限地使用。

[0089] 丙烯酸树脂的水分散方法或丙烯酸树脂乳化液的制造方法没有限定，例如可列举如下方法：在乳化剂存在下，使用聚合引发剂将聚合性不饱和单体成分在水性介质中进行乳化聚合的方法；在有机溶剂中由溶液聚合制造树脂后，用乳化剂强制分散于水中的方法；在有机溶剂中由溶液聚合制造有亲水基的树脂后，通过自乳化分散于水中的方法等。

[0090] 作为本发明中可使用的丙烯酸树脂粒子(B)，优选含有核壳型丙烯酸树脂粒子(B1)的化合物，构成核部的共聚物(I)与构成壳部的共聚物(Ⅱ)的比例，以单体成分总量为基准计，优选为10/90～90/10左右的范围内，更优选为50/50～90/10的范围内。

[0091] 构成丙烯酸树脂粒子(B)的聚合性不饱和单体(b)

[0092] 作为构成上述丙烯酸树脂粒子(B)的聚合性不饱和单体(b)，可适当使用以下记载的(b1)～(b5)中的具有聚合性不饱和基的化合物。

[0093] 另外，在本说明书中，聚合性不饱和基是指可自由基聚合的不饱和基。作为此种聚合性不饱和基，例如可列举：乙烯基、(甲基)丙烯酰基等。

[0094] 此外，“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”；“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸或甲基丙烯酸”；“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基或甲基丙烯酰基”；“(甲基)丙烯酰胺”是指“丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺”。

[0095] 具有碳原子数4以上的直链状、支链状或环状饱和或不饱和烃基的聚合性不饱和单体(b1)

[0096] 具有碳原子数4以上的直链状、支链状或环状的饱和或不饱和烃基的聚合性不饱和单体，不包括含羟基的聚合性不饱和单体等具有亲水性基的单体。作为该单体的具体例，例如可列举：(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲基环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯等(甲基)丙烯酸烷基或环烷基酯；(甲基)丙烯酸异冰片酯等具有异冰片基的聚合性不饱和化合物；(甲基)丙烯酸金刚烷酯等具有金刚烷基的聚合性不饱和化合物；(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等含有芳香环的聚合性不饱和单体等。

[0097] 1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体(b2)

[0098] 作为1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体的具体例，例如可列举：(甲基)丙烯酸芳香基酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,3-丁二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷基酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸-1,1,1-三羟甲基乙烷基酯、三(甲基)丙烯酸-1,1,1-三羟甲基乙烷酯、三(甲基)丙烯酸-1,1,1-三羟甲基丙烷基酯、异氰脲酸三烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯等。

[0099] 含羟基的聚合性不饱和单体(b3)

[0100] 作为含羟基的聚合性不饱和单体的具体例，例如可列举：(甲基)丙烯酸-2-羟乙

酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯等(甲基)丙烯酸与碳原子数2～8的二元醇的单酯化物，该(甲基)丙烯酸与碳原子数2～8的二元醇的单酯化物的ε-己内酯改性体，N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、烯丙醇、具有分子末端为羟基的聚氧化烯基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0101] 含羧基的聚合性不饱和单体(b4)

[0102] 作为含羧基的聚合性不饱和单体的具体例，例如可列举：(甲基)丙烯酸、马来酸、巴豆酸、β-羧乙基丙烯酸酯等。

[0103] (b1)～(b4)以外的聚合性不饱和单体(b5)

[0104] 作为(b1)～(b4)以外的聚合性不饱和单体，例如可列举：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯等碳原子数3以下的(甲基)丙烯酸烷基酯；(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二乙氨基乙酯、N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸环氧丙基酯与胺类的加合物等不含氨基甲酸酯键的含氮聚合性不饱和单体；含异氰酸酯的聚合性不饱和单体与含羟基的化合物的反应生成物或含羟基的聚合性不饱和单体与含异氰酸酯的化合物的反应生成物等含氨基甲酸酯键的聚合性不饱和单体；(甲基)丙烯酸环氧丙基酯、(甲基)丙烯酸-β-甲基环氧丙基酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧基环己基乙酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧基环己基丙酯、烯丙基缩水甘油醚等含环氧基的聚合性不饱和单体；具有分子末端为烷氧基的聚氧乙烯链的(甲基)丙烯酸酯；2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺乙基酯、烯丙基磺酸、4-苯乙烯磺酸等、这些磺酸的钠盐及铵盐等具有磺酸基的聚合性不饱和单体；乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等具有烷氧基甲硅烷基的聚合性不饱和单体；(甲基)丙烯酸全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯等(甲基)丙烯酸全氟烷基酯；氟烯烃等具有氟代烷基的聚合性不饱和单体；马来酰亚胺基等具有光聚合性官能团的聚合性不饱和单体；具有分子末端为烷氧基的聚氧乙烯链的(甲基)丙烯酸酯等。

[0105] 这些没有特别限定，只要能作为构成丙烯酸树脂粒子(B)的聚合性不饱和单体与其他聚合性不饱和单体共聚，就可以适当使用。

[0106] 核部共聚物(I)

[0107] 作为构成本发明的水性涂料组合物中所使用的丙烯酸树脂粒子(B)的核部共聚物(I)，优选以交联结构为特征的共聚物。作为使上述核部共聚物(I)形成交联结构的方法可以为如下方法：通过使构成核部的单体中的以下单体进行共聚来交联，所述单体为：含有在1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体(b2)的单体；此外，通过使含有如下单体的单体成分进行共聚来交联，所述单体为：含有异氰酸酯基的聚合性不饱和单体与含羟基的聚合性不饱和单体或含环氧丙基的聚合性不饱和单体以及含羧基的聚合性不饱和单体等进行交互反应的聚合性不饱和单体；更优选使用1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体(b2)来交联。

[0108] 上述1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体(b2)，具有赋予核部共聚物(I)以交联结构的机能，可从作为所述1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体(b2)的例示的聚合性不饱和单体中，适当地选择1种单独使用或2种以上组

合使用，从所得涂料的粘性及涂膜性能的角度考虑，优选使用亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸芳香基酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯。

[0109] 以核部的单体成分总量为基准计，在核部中优选含有0.1～15质量份的1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体(b2)，更优选含有1～10质量份，特别优选含有1～5质量份。

[0110] 作为上述核部共聚物(I)的共聚成分，除了上述1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体(b2)以外，还可从以下聚合性不饱和单体中，适当地选择1种单独使用或2种以上组合使用：上述具有碳原子数4以上的烃基的共聚合性不饱和单体(b1)、含羟基的聚合性不饱和单体(b3)、含羧基的聚合性不饱和单体(b4)以及(b1)～(b4)以外的聚合性不饱和单体(b5)中所例示的聚合性不饱和单体。

[0111] 壳部共聚物(Ⅱ)

[0112] 构成本发明的水性涂料组合物中所使用的丙烯酸树脂粒子(B)的壳部共聚物(Ⅱ)，优选含有作为该共聚物的组成成分的含羟基的聚合性不饱和单体(b3)及含羧基的聚合性不饱和单体(b4)。

[0113] 此外，从所得涂膜的平滑性及鲜映性的观点出发，优选不使用1个分子中有2个以上聚合性不饱和基的聚合性不饱和单体(b2)，且该共聚物(Ⅱ)未交联。

[0114] 上述含羟基的聚合性不饱和单体(b3)，具有提高涂膜的耐水性等的同时提高该丙烯酸树脂粒子在水性介质中的稳定性的机能，其中，涂膜的耐水性等是通过向丙烯酸树脂粒子(B)导入与固化剂(C)进行交联反应的羟基来提高的。可从前述含羟基的聚合性不饱和单体(b3)所例示的聚合性不饱和单体中，适当地选择1种单独使用或2种以上组合使用，但优选使用(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯，更优选使用(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯。

[0115] 此外，上述含羧基的聚合性不饱和单体(b4)，具有使所得丙烯酸树脂粒子在水性介质中的稳定性提高的机能。可适当地从所述含羧基的聚合性不饱和单体(b4)所例示的聚合性不饱和单体中，适当地选择1种单独使用或2种以上组合使用，但优选使用(甲基)丙烯酸。

[0116] 作为壳部共聚物(Ⅱ)用单体所使用的聚合性不饱和单体，没有特别限定，只要能作为构成壳部共聚物(Ⅱ)的聚合性不饱和单体与其他聚合性不饱和单体共聚，则可适当使用。例如可从前述(b1)～(b4)以外的聚合性不饱和单体(b5)中所例示的聚合性不饱和单体中，视需要而适当选择使用。这些单体可单独使用1种或2种以上组合使用。

[0117] 丙烯酸树脂粒子(B)的羟值，从丙烯酸树脂粒子在水性介质中的稳定性及所得涂膜的耐水性优异的观点出发，优选为5～200mgKOH/g左右，更优选为10～150mgKOH/g左右，进一步优选为20～100mgKOH/g左右。

[0118] 丙烯酸树脂粒子(B)的酸值，从丙烯酸树脂在水性介质中的稳定性及所得涂膜的耐水性优异的观点出发，优选为5～100mgKOH/g左右，更优选为10～80mgKOH/g左右，进一步优选为15～50mgKOH/g左右。

[0119] 此外，本发明的水性涂料组合物中所使用的丙烯酸树脂粒子(B)，作为其核部及/或壳部共聚物的组成成分，优选含有前述具有碳原子数4以上的直链状、支链状或环状的饱和或不饱和烃基的聚合性不饱和单体(b1)。可以从前述作为具有碳原子数4以上的直链状、

支链状或环状的饱和或不饱和烃基的聚合性不饱和单体(b1)的例示的聚合性不饱和单体中,适当地选择1种单独使用或2种以上组合使用,但优选使用(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、苯乙烯。

[0120] 通过含有上述具有碳原子数4以上的直链状、支链状或环状的饱和或不饱和烃基的聚合性不饱和单体(b1),可获得极性较低的基础涂膜,并且当下层为未固化的水性底漆涂料组合物时,可抑制与底漆涂膜的混层。此外,通过表现出与前述聚酯树脂(A)的疏水相互作用,可成为随角异色性优异的水性涂料组合物,并可得到平滑性、鲜映性及随角异色性优异的复层涂膜。

[0121] 上述具有碳原子数4以上的直链状、支链状或环状的饱和或不饱和烃基的聚合性不饱和单体(b1)的使用比例,从所得复层涂膜的平滑性及鲜映性的观点出发,以构成丙烯酸树脂粒子(B)的单体的总质量为基准计,优选为3～70质量份左右,更优选为15～65质量份左右。

[0122] 制备核部共聚物(I)的乳化液的乳化聚合,可通过以往公知方法进行。例如,可通过在乳化剂存在下,用聚合引发剂使单体混合物进行乳化聚合来进行。

[0123] 作为上述乳化剂,适当的为阴离子性乳化剂、非离子性乳化剂。作为该阴离子性乳化剂,例如可列举:烷基磺酸、烷基苯磺酸、烷基磷酸等的钠盐或铵盐。此外,作为非离子系乳化剂,例如可列举:聚氧乙烯油醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯十三烷基醚、聚氧乙烯苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、山梨醇单月桂酸酯、山梨醇单硬脂酸酯、山梨醇三油酸酯、聚氧乙烯山梨醇单月桂酸酯等。

[0124] 此外,可使用含有1个分子中具有阴离子性基和聚氧乙烯基、聚氧丙烯基等聚氧化烯基的含聚氧化烯基的阴离子性乳化剂;1个分子中具有阴离子性基和自由基聚合性不饱和基的反应性阴离子性乳化剂。其中,优选使用反应性阴离子性乳化剂。

[0125] 作为上述反应性阴离子性乳化剂,可列举具有烯丙基、甲代烯丙基、(甲基)丙烯酰基、丙烯酯基、丁烯基等自由基聚合性不饱和基的磺酸化合物的钠盐和该磺酸化合物的铵盐等。其中,为了使所得的涂膜的耐水性优异,优选具有自由基聚合性不饱和基的磺酸化合物的铵盐。作为该磺酸化合物的铵盐的市售品,例如可列举:“LATEMUL S-180A”(商品名,花王(株式会社)制)等。

[0126] 此外,在上述具有自由基聚合性不饱和基的磺酸化合物的铵盐中,更优选具有自由基聚合性不饱和基和聚氧化烯基的磺酸化合物的铵盐。作为上述具有自由基聚合性不饱和基和聚氧化烯基的磺酸化合物的铵盐的市售品,例如可列举:“AQUALON KH-10”(商品名,第一工业制药(株式会社)制)、“SR-1025A”(商品名,ADEKA(株式会社)制)等。

[0127] 上述乳化剂的使用量,以所使用的全部单体的总质量为基准计,优选为0.1～15质量%左右,更优选为0.5～10质量%左右,进一步优选为1～5质量%左右。

[0128] 作为前述聚合引发剂,例如为:过氧化苯甲酰、过氧化辛酰、过氧化月桂酰、过氧化硬脂酰、异丙苯过氧化氢、过氧化叔丁酯、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化氢二异丙苯等有机过氧化物;偶氮二异丁腈、偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二(2-甲基丙腈)、偶氮二(2-甲基丁腈)、4,4'-偶氮二(4-氰基丁酸)、二甲基偶氮二(2-甲基丙酸酯)、偶氮二[2-甲基-N-(2-羟乙基)-丙酰胺]、偶氮二{2-甲基-N-[2-

(1-羟丁基)]-丙酰胺}等偶氮化合物;过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠等过硫酸盐等。这些聚合引发剂可单独使用1种或2种以上组合使用。此外,上述聚合引发剂中视需要也可与糖、甲醛次硫酸氢钠、铁络合物等还原剂并用,来作为氧化还原引发剂。

[0129] 上述聚合引发剂的使用量,通常,以所使用的全部单体的总质量为基准计,优选为0.1～5质量%左右,更优选为0.2～3质量%左右。该聚合引发剂的添加方法,没有特别限定,可根据其种类及量等适当选择。例如可预先使之包含于单体混合物或水性介质中,或者可在聚合时一次性添加,或者可滴液。

[0130] 核壳型丙烯酸树脂粒子(B),可通过如下方式获得:在上述所得核部共聚物(I)的乳化液中,添加壳部的聚合性不饱和单体混合物,进而使之聚合形成壳部共聚物(Ⅱ)。

[0131] 形成上述壳部共聚物(Ⅱ)的单体混合物,视需要可适当含有前述聚合引发剂、链转移剂、还原剂、乳化剂等成分。此外,该单体混合物可直接滴加,但理想的是将该单体混合物制成分散于水性介质而得的单体乳化物后再滴加。此时的单体乳化物的粒径没有特别限定。

[0132] 作为形成壳部共聚物(Ⅱ)的单体混合物的聚合方法,例如可列举如下方法:将该单体混合物或其乳化物一次性添加或缓慢滴加于上述核部共聚物(I)的乳化液中,一边添加、搅拌一边加热至适当温度。

[0133] 由此获得的丙烯酸树脂粒子(B),因核壳型的多层结构的水分散性,通常可具有10～1,000nm左右、尤其是20～500nm左右范围内的平均粒径。

[0134] 在本说明书中,丙烯酸树脂粒子(B)的平均粒径,是使用亚微米粒度分布测定装置通过常规方法用去离子水稀释后于20℃下测定而得的值。作为亚微米粒度分布测定装置,例如可使用“COULTER N4型”(商品名,Beckman-coulter公司制)。

[0135] 为了提高丙烯酸树脂粒子(B)的机械稳定性,理想的是用中和剂将该丙烯酸树脂粒子的羧基等的酸基中和。作为该中和剂,只要是能将酸基中和的中和剂则没有特别限定,例如可列举:氢氧化钠、氢氧化钾、三甲胺、2-(二甲氨基)乙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三乙胺、氨水等。这些中和剂,理想的使用量为:使中和后的该丙烯酸树脂粒子(B)的水分散液的pH成为6.5～9.0左右。

[0136] 丙烯酸树脂粒子(B),优选具有核部交联而成的核-壳结构、且含有强疏水性的具有碳原子数4以上的直链状、支链状或环状的饱和或不饱和烃基的聚合性不饱和单体(b1)。由于含有强疏水性的交联粒子,即使将含有该丙烯酸树脂粒子(B)的本发明的水性涂料组合物以湿叠湿的方式重复施涂,仍可抑制与上层及/或下层的混层。

[0137] 此外,上述丙烯酸树脂粒子(B),因为疏水性强,所以通过与聚酯树脂(A)或缔合型粘性调节剂的疏水相互作用而具有粘度表达性高且粘度随剪切速率增加而下降的粘度特性。因此,由于涂装时的微粒化优异且涂覆时粘度增高,所以可抑制混层,并使光亮性颜料的取向及涂膜的外观变得优异。

[0138] 由这些效果,可形成平滑性、鲜映性、随角异色性及/或耐水性优异的复层涂膜。

[0139] 固化剂(C)

[0140] 固化剂(C)为能够与前述聚酯树脂(A)及/或丙烯酸树脂粒子(B)中的羟基、羧基、环氧基等交联性官能团反应,从而使本发明的水性涂料组合物固化的化合物。作为该固化剂(C),例如可列举:氨基树脂、聚异氰酸酯化合物、嵌段聚异氰酸酯化合物、含环氧基的化

合物、含羧基的化合物、含碳二亚胺基的化合物等。其中，从所得涂膜的耐水性及储存性的观点出发，优选可与羟基反应的嵌段聚异氰酸酯化合物及/或氨基树脂。这些可单独使用1种或2种以上组合使用。

[0141] 嵌段聚异氰酸酯化合物

[0142] 上述嵌段聚异氰酸酯化合物没有特别限定，通常可使用聚异氰酸酯化合物及嵌段剂进行合成。

[0143] 上述聚异氰酸酯化合物能够以如下所述的二异氰酸酯为主要原料来获得。

[0144] 二异氰酸酯为脂肪族及/或脂环族二异氰酸酯。作为脂肪族二异氰酸酯，为碳原子数4～30的该类物质，作为脂环族二异氰酸酯，优选为碳原子数8～30的该类物质，例如可列举：1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,5-五亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯甲基)-环己烷、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯等。其中，从耐候性及/或工业实用性的角度出发，优选1,6-六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯，这些可单独使用也可并用。

[0145] 上述聚异氰酸酯化合物，为1个分子中有2～20个左右异氰酸酯基且通过形成以下键等来制造的二异氰酸酯的2～20聚体的寡聚物，例如双缩脲键、尿素键、异氰脲酸酯键、脲二酮键、氨基甲酸酯键、脲基甲酸酯键、噁二嗪三酮键等。

[0146] 用于将上述聚异氰酸酯化合物的异氰酸酯基进行嵌段的嵌段剂可使用公知的该类物质，例如可适当使用：活性亚甲基系、苯酚系、醇系、硫醇系、酰胺系、酰亚胺系、胺系、咪唑系、尿素系、氨基甲酸盐系、亚胺系、肟系、亚硫酸盐系化合物等。

[0147] 此外，上述嵌段聚异氰酸酯化合物，从水性涂料组合物的储存稳定性及固化性以及所形成的复层涂膜的平滑性及鲜映性的观点出发，优选具有亲水基的嵌段聚异氰酸酯化合物。

[0148] 上述具有亲水基的嵌段聚异氰酸酯化合物，例如可通过使用如下具有亲水基的含活性氢的化合物来得到：具有非离子性亲水基的含活性氢化合物、具有阴离子性亲水基的含活性氢化合物、具有阳离子性亲水基的含活性氢化合物等。

[0149] 作为上述具有亲水基的含活性氢的化合物，优选具有非离子性亲水基的含活性氢化合物，其中，更优选聚乙二醇单甲醚、聚乙二醇单乙醚及聚乙二醇，进一步优选聚乙二醇单甲醚。

[0150] 此外，作为嵌段聚异氰酸酯化合物，可适当使用活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物。

[0151] 氨基树脂

[0152] 作为氨基树脂，可使用通过与氨基成分和醛成分反应而得的部分羟甲基化氨基树脂或完全羟甲基化氨基树脂。作为氨基成分，例如可列举：三聚氰胺、尿素、苯基胍胺、甲基胍胺、立体胍胺(ステログアナミン)、螺胍胺、双氰胺等。作为醛成分，例如可列举：甲醛、仲甲醛、乙醛、苯甲醛等。

[0153] 此外，可使用将上述羟甲基化氨基树脂的羟甲基通过适当的醇进行部分或完全醚化而得的物质。作为醚化所使用的醇，例如可列举甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇等。

[0154] 作为氨基树脂，优选三聚氰胺树脂。特别优选：将部分或完全羟甲基化的三聚氰胺树脂的羟甲基用甲醇进行部分或完全醚化而得的甲醚化三聚氰胺树脂，将部分或完全羟甲基化的三聚氰胺树脂的羟甲基用丁醇进行部分或完全醚化而得的丁醚化三聚氰胺树脂，将部分或完全羟甲基化的三聚氰胺树脂的羟甲基用甲醇及丁醇进行部分或完全醚化而得的甲-丁混合醚化三聚氰胺树脂。

[0155] 此外，上述三聚氰胺树脂，从所得涂膜的耐水性优异的观点出发，优选重均分子量为400～6,000的该类物质，更优选500～4,000、进一步优选600～3,000的该类物质。

[0156] 作为三聚氰胺树脂可使用市售品。作为市售品的商品名，例如可列举："CYMEL202"、"CYMEL203"、"CYMEL238"、"CYMEL251"、"CYMEL303"、"CYMEL323"、"CYMEL324"、"CYMEL325"、"CYMEL327"、"CYMEL350"、"CYMEL385"、"CYMEL1156"、"CYMEL1158"、"CYMEL1116"、"CYMEL1130"(以上为日本Cytec Industries公司制)、"U-VAN120"、"U-VAN20HS"、"U-VAN20S E60"、"U-VAN2021"、"U-VAN2028"、"U-VAN28-60"(以上为三井化学公司制)等。

[0157] 着色颜料(D)

[0158] 作为本发明的水性涂料组合物中所使用的着色颜料(D)，例如可列举：着色颜料、光亮性颜料等。这些可单独使用或2种以上组合使用。其中，优选至少具有1种光亮性颜料。

[0159] 作为上述光亮性颜料，例如可列举：用铝(包括蒸镀铝)、铜、锌、黄铜、镍、氧化铝、云母、用氧化钛或氧化铁包裹的氧化铝、用氧化钛或氧化铁包裹的云母、玻璃片、全息(Hologram)颜料等。其中，优选使用铝、氧化铝、云母、用氧化钛或氧化铁包裹的氧化铝、用氧化钛或氧化铁包裹的云母，特别优选使用铝。铝颜料中有非漂浮型铝和漂浮型铝，但均可使用。上述光亮性颜料可各自单独使用，也可2种以上组合使用。

[0160] 当水性涂料组合物含有上述光亮性颜料时，光亮性颜料的含量，以聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)以及固化剂(C)合计而成的树脂固形成分100质量份为基准计，通常适合为以下范围内：1～50质量份，优选2～30质量份，进一步优选3～20质量份。

[0161] 作为上述着色颜料，例如氧化钛、氧化锌、碳黑、钼红、普鲁士蓝、钴蓝、偶氮系颜料、酞菁系颜料、喹吖啶酮系颜料、异吲哚系颜料、士林系颜料、苝系颜料、二噁嗪系颜料、二酮吡咯并吡咯系颜料等。

[0162] 当水性涂料组合物含有上述着色颜料时，着色颜料的含量，以聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)以及固化剂(C)合计而成的树脂固形成分100质量份为基准计，通常适合为以下范围内：1～150质量份，优选3～130质量份，进一步优选5～110质量份。

[0163] 此外，除上述着色颜料以外可并用体质颜料。作为上述体质颜料，例如可列举：滑石、粘土、高岭土、氧化钡、硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、二氧化硅、氧化铝白等，这些可分别单独使用或2种以上组合使用。

[0164] 本发明的水性涂料组合物，当含有上述体质颜料时，体质颜料的含量，以聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)以及固化剂(C)合计而成的树脂固形成分100质量份为基准计，通常适合为以下范围内：1～200质量份，优选2～100质量份，进一步优选3～50质量份。

[0165] 水性涂料组合物的组成及制备方法

[0166] 在本发明的水性涂料组合物中，聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)以及固化剂(C)含量，以聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)合计而成的树脂固形成分100质量份

为基准计，可含有如下所述范围内的量。

[0167] 聚酯树脂(A)：1～90质量份、优选5～80质量份、进一步优选10～70质量份，

[0168] 丙烯酸树脂粒子(B)：1～90质量份、优选5～80质量份、进一步优选10～70质量份，

[0169] 固化剂(C)：5～60质量份、优选10～50质量份、进一步优选20～40质量份，

[0170] 另外，水性涂料组合物，是与有机溶剂型涂料组合物相对的用语，通常是指在水或以水为主要成分的介质(水性介质)中，使被膜形成性树脂、颜料等进行分散及/或溶解而成的涂料组合物。

[0171] 此外，本发明的水性涂料组合物，视需要可含有亲水性有机溶剂及/或疏水性有机溶剂。作为上述亲水性有机溶剂，只要能与水相溶则没有特别限定，具体而言，例如可列举：二乙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单丙醚等。这些可单独使用1种或2种以上并用。

[0172] 本发明的水性涂料组合物中的水的含量，适合为以下范围内：10～90质量％、优选20～80质量％、进一步优选30～70质量％。

[0173] 作为本发明的水性涂料组合物的固形成分浓度，通常适合为以下范围内：10～60质量％、优选15～50质量％、进一步优选20～40质量％。

[0174] 在本说明书中，涂料、树脂等的“固形成分”，是指在110℃下干燥1小时后残留的非挥发性成分。例如，涂料的固形成分，是指110℃下干燥1小时后残留的涂料中所含的基体树脂、交联剂、颜料等非挥发性成分。因此，涂料的固形成分浓度，可以用以下方式算出：用铝箔杯等耐热容器量取涂料，再将该涂料延展施涂于容器底面，之后于110℃下干燥1小时，称量干燥后残留的涂料成分的质量，求得干燥后残留的涂料成分的质量与干燥前的涂料的总质量的比例，由此算出涂料的固形成分浓度。

[0175] 本发明的水性涂料组合物含有聚酯树脂(A)、丙烯酸树脂粒子(B)、固化剂(C)以及着色颜料(D)，并且，优选含有聚氨酯树脂(E)及/或聚醚多元醇(F)。

[0176] 作为上述聚氨酯树脂(E)，可通过使多元醇化合物与聚异氰酸酯化合物进行反应来获得。上述多元醇化合物，例如可适当使用聚酯树脂(A)的说明中所列举的多元醇(a2)。上述聚异氰酸酯化合物，例如可适当使用嵌段聚异氰酸酯化合物的说明中所列举的聚异氰酸酯化合物。

[0177] 当本发明的水性涂料组合物含有上述聚氨酯树脂(E)时，作为其含量，以树脂固形成分质量为基准计，适合为如下范围内：1～40质量份、优选5～20质量份。

[0178] 作为上述聚醚多元醇(F)，具体而言，例如可列举：聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚氧化烯甘油醚等，可单独使用也可2种以上组合使用。另外，聚醚多元醇(F)为除前述成分(A)～(E)以外的成分。

[0179] 本发明的水性涂料组合物中，特别优选含有上述聚醚多元醇(F)。通过含有聚醚多元醇(F)，可获得成品外观优异的涂膜。

[0180] 作为上述聚醚多元醇(F)，优选使用数均分子量为200～3,000、特别优选300～1,500范围内、特别优选400～750范围内的该类物质，并且优选使用羟值为30～500mgKOH/g、特别优选60～300mgKOH/g范围内的该类物质。

[0181] 作为聚醚多元醇(F)的市售品，可列举：SANNIX PP-200、PP-400、PP-600、PP-1000、PP-2000、PP-3000、GP-600、GP-1000、GP-3000、GL-3000、FA-103、FA-703(以上为三洋化成工

业公司制)、EXCENOL EL-1020、EL-2020、EL-3020、EL-510、EL-540、EL-3030、EL-5030、EL-823、EL-828、EL-830、EL-837、EL-840、EL-850、EL-851B(以上为旭硝子氨基甲酸酯公司制)、PREMINOL PML-3005、PML-3012、PML-4002、PML-5001、PML-7001(以上为旭硝子氨基甲酸酯公司制)等。

[0182] 当本发明的水性涂料组合物含有上述聚醚多元醇(F)时,从可获得成品性优异的涂膜的角度出发,作为其含量适合为以下范围内:以树脂固形成分质量为基准计,为0.01～20质量份,优选为0.05～5质量份,更优选为0.1～2质量份。

[0183] 本发明的水性涂料组合物,进一步视需要由其自身已知的方法,通过将其他涂料用树脂及添加剂混合、分散于水性介质中来制备。作为该涂料用树脂,可列举:(A)、(B)、(C)、(E)及(F)以外的水溶解性及/或水分散性树脂;作为该涂料用添加剂,例如可列举:粘性调节剂、固化催化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、消泡剂、增塑剂、表面调节剂、防沉降剂等。

[0184] 作为上述粘性调节剂,具体而言,例如可列举:脂肪酸酰胺、聚酰胺、丙烯酰胺、长链聚氨基酰胺、氨基酰胺以及它们的盐(例如磷酸盐)等聚酰胺系流变控制剂;聚醚多元醇系氨基甲酸酯预聚物、氨基甲酸酯改性聚醚型粘性调节剂等氨基甲酸酯系流变控制剂;高分子量多元羧酸、高分子量不饱和酸多元羧酸以及它们的部分酰胺化物等多元羧酸系流变控制剂;羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等纤维素系流变控制剂;蒙脱石、膨润土、粘土等无机层状化合物系流变控制剂;疏水改性乙氧基化氨基塑料等氨基塑料系流变控制剂等,可仅使用1种,也可2种以上混合使用。

[0185] 本发明的涂膜形成方法

[0186] 使用本发明的水性涂料组合物的涂膜形成方法,可适当使用在被涂物上形成单层涂膜或复层涂膜的下述方法Ⅰ～Ⅴ中的至少1种。此外,通过下述方法Ⅰ～Ⅴ的涂膜形成方法,可获得涂装物品。

[0187] 本发明中,根据水性涂料组合物所含的聚酯树脂(A)的单体成分的多元羧酸成分,可形成适当的涂膜形成方法。

[0188] 当单体成分的多元羧酸成分为4官能以上的多元羧酸成分时,为了形成优异的复层涂膜,优选为下述方法Ⅰ、Ⅱ及Ⅴ的涂膜形成方法。

[0189] 此外,当单体成分的多元羧酸成分为3官能的多元羧酸成分时,只要为下述方法Ⅰ～Ⅴ的涂膜形成方法中的任一种,均可形成优异的复层涂膜。

[0190] ＜方法Ⅰ＞

[0191] 在被涂物上进行下述工序(Ⅰ)～(Ⅱ)的涂膜形成方法:

[0192] 工序(Ⅰ):涂装本发明的水性涂料组合物,形成着色涂膜的工序;

[0193] 工序(Ⅱ):对着色涂膜进行烘烤固化的工序。

[0194] ＜方法Ⅱ＞

[0195] 在被涂物上进行下述工序(Ⅰ)～(Ⅳ)的复层涂膜形成方法:

[0196] 工序(Ⅰ):涂装水性第1着色涂料,形成第1着色涂膜的工序,

[0197] 工序(Ⅱ):在由前述工序(Ⅰ)形成的固化或未固化的第1着色涂膜上,涂装水性第2着色涂料,形成第2着色涂膜的工序,

[0198] 工序(Ⅲ):在由前述工序(Ⅱ)形成的未固化的第2着色涂膜上,涂装透明涂料,形

成透明涂膜的工序,以及,

[0199] 工序(Ⅳ):对由前述工序(I)～(Ⅲ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序,

[0200] 该水性第1着色涂料为本发明的水性涂料组合物。

[0201] ＜方法Ⅲ＞

[0202] 在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅳ)的复层涂膜形成方法:

[0203] 工序(I):涂装水性第1着色涂料,形成第1着色涂膜的工序,

[0204] 工序(Ⅱ):在由前述工序(I)形成的固化或未固化的第1着色涂膜上,涂装水性第2着色涂料,形成第2着色涂膜的工序,

[0205] 工序(Ⅲ):在由前述工序(Ⅱ)形成的未固化的第2着色涂膜上,涂装透明涂料,形成透明涂膜的工序,以及,

[0206] 工序(Ⅳ):对由前述工序(I)～(Ⅲ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序,

[0207] 该水性第2着色涂料为本发明的水性涂料组合物。

[0208] ＜方法Ⅳ＞

[0209] 在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅲ)的复层涂膜形成方法:

[0210] 工序(I):涂装水性着色涂料,形成着色涂膜的工序,

[0211] 工序(Ⅱ):在由前述工序(I)形成的未固化的着色涂膜上,涂装透明涂料,形成透明涂膜的工序,以及,

[0212] 工序(Ⅲ):对由前述工序(I)及(Ⅱ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序,

[0213] 该水性着色涂料为本发明的水性涂料组合物。

[0214] ＜方法Ⅴ＞

[0215] 在被涂物上进行下述工序(I)～(Ⅴ)的复层涂膜形成方法:

[0216] 工序(I):涂装水性第1着色涂料,形成第1着色涂膜的工序,

[0217] 工序(Ⅱ):在由前述工序(I)形成的固化或未固化的第1着色涂膜上,涂装水性第2着色涂料,形成第2着色涂膜的工序,

[0218] 工序(Ⅲ):在由前述工序(Ⅱ)形成的未固化的第2着色涂膜上,涂装水性第3着色涂料,形成第3着色涂膜的工序,

[0219] 工序(Ⅳ):在由前述工序(Ⅲ)形成的未固化的第3着色涂膜上,涂装透明涂料,形成透明涂膜的工序,以及,

[0220] 工序(Ⅴ):对由前述工序(I)～(Ⅳ)形成的复层涂膜进行烘烤固化的工序,

[0221] 该水性第1着色涂料、水性第2着色涂料及/或水性第3着色涂料为本发明的水性涂料组合物。

[0222] 被涂物

[0223] 在本发明的涂膜形成方法中,可具有固化或未固化涂膜的被涂物,没有特别限定,例如可列举:轿车、卡车、摩托车、公交车等汽车车体的外板部分;保险杠等汽车部件;手机、音响设备等家电产品的外板部分等。其中优选汽车车体的外板部分及汽车部件。

[0224] 作为这些被涂物的材质,没有特别限定,例如可列举:铁、铝、黄铜、铜、镀锡铁、不锈钢、镀锌钢、锌合金(Zn-Al、Zn-NI、Zn-Fe等)镀钢等金属材料;聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸树脂、偏氯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂等树脂类;各种FRP等塑胶材料;玻璃、水泥、混凝土等无机材料;

木材、纸、布等纤维材料等。其中，优选金属材料及塑胶材料。

[0225] 上述被涂物可以是在上述金属材料或由其成型的车体等的金属表面上，能进行磷酸盐处理、铬酸盐处理、复合氧化物处理等表面处理的被涂物，而且，也可以是在其上形成有固化或未固化涂膜的被涂物。

[0226] 作为形成有固化或未固化涂膜的被涂物，可以为视需要对基材进行表面处理而在其上形成涂膜的物体，例如，可以为通过电镀涂料形成有下涂涂膜的车体。

[0227] 被涂物还可以是在上述塑胶材料或由其成型的汽车部件等塑料表面上，视需要进行了表面处理的物体。此外，也可是塑胶材料与金属材料组合而成的物体。

[0228] 实施例

[0229] 以下，通过实施例及对比例对本发明进行进一步说明。

[0230] 各种树脂的合成方法、涂料组合物的制造方法、涂膜形成方法、评价试验方法等可采用该技术领域以往公知方法，本发明对此不做限定，可在本发明的技术思想和权利要求书范围的等同范围内做多种修正及变形。

[0231] 各例中的“份”表示为质量份，“%”表示为质量%。

[0232] 聚酯树脂的制造

[0233] 制造例1

[0234] 在装有温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器及水分离器的反应容器中，加入126份均苯三甲酸、1365份PTMG650(聚四亚甲基醚二醇，重均分子量650)以及37份甘油，经3小时使其在160℃～230℃之间升温，然后于230℃下进行缩合反应，直至终点酸值为3mgKOH/g。然后，为了在所得缩合反应生成物上加合羧基，进一步加入77份偏苯三酸酐，于170℃下反应30分钟，然后加入相对于酸基为0.5当量的2-(二甲氨基)乙醇，进而用2-乙基-1-己醇稀释，得到固形成分浓度为70%的聚酯树脂(a-1)溶液。所得聚酯树脂的酸值为32mgKOH/g、羟值为117mgKOH/g、固形成分浓度为70%、数均分子量为1,200。

[0235] 制造例2～16

[0236] 除了变成下表1所示的调配以外，进行与制造例1同样的合成，得到聚酯树脂(a-2)～(a-16)。

[0237] [表1]

[0238]

制造例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
聚酯树脂名			a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9	a-10	a-11	a-12	a-13	a-14	a-15	a-16
多碱基酸（a1）	4官能	均苯四甲酸酐				139.7												
	3官能	偏苯三酸酐		115.2	57.6		115.2	115.2	115.2	115.2	115.2	115.2	115.2	115.2	115.2	115.2		
		均苯三甲酸	126		63													
	2官能	PA															118.4	118.4
多元醇（a2）	2官能	16HD									236							
		PEG600								1260								
		PPG600							1260									
		PTMG250					500											
		PTMG650	1365	1365	1365	1365						1755	975	455	1365		650	650
		PTMG800														1680		
		PTMG2000						4200										
	3官能	甘油	37	37	37	37	37	37	37	37	37		37	37	37	37		37
加合羧基		PA																
		偏苯三酸酐	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77		77		
终点酸值（mgKOH/g）			3	3	3	3	3	7	3	3	1	3	3	30	10	3	20	10
酸值（mgKOH/g）			32	32	32	32	67	18	34	34	103	27	41	97	10	27	48	37
羟值（mgKOH/g）			117	117	117	103	241	43	126	126	380	97	98	80	145	98	20	90
数均分子量（Mn）			1200	1200	1200	1700	580	2900	1100	1100	370	1200	1600	1900	1000	1400	1700	1200

[0239] 另外，上表中的缩写分别具有如下含义。

[0240] PA：邻苯二甲酸酐，

[0241] 16HD:1,6-己二醇,

[0242] PEG600:聚乙二醇(重均分子量600),

[0243] PPG600:聚丙二醇(重均分子量600),

[0244] PTMG250:聚四亚甲基二醇(重均分子量250),

[0245] PTMG650:聚四亚甲基二醇(重均分子量650),

[0246] PTMG800:聚四亚甲基二醇(重量平均分子800),

[0247] PTMG2000:聚四亚甲基二醇(重均分子量2,000)。

[0248] 丙烯酸树脂粒子的制造

[0249] 制造例17

[0250] 在装有温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮气导入管及滴液装置的反应容器中,加入120份去离子水及0.8份“Adeka Reasoap SR-1025”(商品名,ADEKA公司制,乳化剂,有效成分25%),在氮气气流下搅拌混合,并升温至80℃。

[0251] 然后,向反应器内导入总量的5%量的下述核部用单体乳化物,以及2.5份6%过硫酸铵水溶液,并于80℃下保持15分钟。其后,将核部用单体乳化物的剩余部分经3小时滴加于保持相同温度的反应容器内,在滴加完成后进行1小时熟化。然后,经1小时滴加下述壳部用单体乳化物,并进行1小时熟化,之后向反应器内缓慢加入3.8份5%的2-(二甲氨基)乙醇水溶液,同时冷却至30℃,然后用100网目的尼龙布过滤的同时进行排出,从而获得平均粒径100nm、固形成分30%的丙烯酸树脂粒子分散液(b-1)。所得丙烯酸树脂粒子的酸值为17.2mgKOH/g、羟值为27.2mgKOH/g。

[0252] 核部用单体乳化物:将54份去离子水、3.1份“Adeka Reasoap SR-1025”、1份甲基丙烯酸烯丙酯、10份苯乙烯、35份丙烯酸正丁酯、10份甲基丙烯酸甲酯、20份丙烯酸乙酯及1份甲基丙烯酸-2-羟乙酯进行混合搅拌,由此得到核部用单体乳化物。

[0253] 壳部用单体乳化物:将50份去离子水、1.8份“Adeka Reasoap SR-1025”、0.04份过硫酸铵、5.3份丙烯酸-2-羟乙酯、2.6份甲基丙烯酸、8份丙烯酸乙酯及7.1份甲基丙烯酸甲酯进行混合搅拌,由此得到壳部用单体乳化物。

[0254] 制造例18～20

[0255] 除了变成下表2所示的调配以外,进行与制造例17同样的合成,得到丙烯酸树脂粒子分散液(b-2)～(b-4)。

[0256] 下表2中,示出了丙烯酸树脂粒子分散液(b-1)～(b-4)的原料组成(份)、固形成分(%)、酸值(mgKOH/g)及羟值(mgKOH/g)。

[0257] [表2]

[0258]

制造例			17	18	19	20
丙烯酸树脂粒子分散液名			b-1	b-2	b-3	b-4
去离子水			120	120	120	120
Adeka Reasoap SR-1025			0.8	0.8	0.8	0.8
6%过硫酸铵水溶液			2.5	2.5	2.5	2.5
核部用单体乳化物	去离子水		54	54	54	104
	Adeka Reasoap SR-1025		3.1	3.1	3.1	4.9
	1个分子中含有2个以上聚合性不饱和基的聚合性饱和单体	AMA	1	1		
	碳原子数4以上的聚合性不饱和单体	St	10		10	10
		nBA	35		36	33
	含羟基的聚合性不饱和单体	HEMA	1	1	1	6.3
	含羧基的聚合性不饱和单体	MAAc				2.6
	其他单体	MMA	10	45	10	18.1
		EA	20	30	20	30
壳部用单体乳化物	去离子水		50	50	50	
	Adeka Reasoap SR-1025		1.8	1.8	1.8	
	6%过硫酸铵水溶液		0.04	0.04	0.04	
	含羟基的聚合性不饱和单体	HEMA	5.3	5.3	5.3	
	含羧基的聚合性不饱和单体	MAAc	2.6	2.6	2.6	
	其他单体	MMA	7.1	7.1	7.1	
		EA	8	8	8	
5% 2-（二甲氨基）乙醇水溶液			3.8	3.8	3.8	3.8
固形成分（%）			30	30	30	30
酸值（mgKOH/g）			17.2	17.2	17.2	17.2
羟值（mgKOH/g）			27.2	27.2	27.2	27.2

[0259] 另外，上述表中的缩写分别具有如下含义。

[0260] AMA：甲基丙烯酸烯丙酯，

[0261] St：苯乙烯，

[0262] nBA：丙烯酸正丁酯，

[0263] HEMA：甲基丙烯酸-2-羟乙酯，

[0264] MAAc：甲基丙烯酸，

[0265] MMA：甲基丙烯酸甲酯，

[0266] EA：丙烯酸乙酯。

[0267] 活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物的制造

[0268] 制造例21

[0269] 在装有温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮气导入管、滴液装置及去除溶剂简易收集器的反应容器中，加入360份“DESMODUR N-3300”、60份“Uniox M-550”(日油公司制，聚乙二醇单甲醚，平均分子量约550)及0.2份2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚，充分混合，在氮气气流下于130℃下加热3小时。然后，加入110份乙酸乙酯及252份丙二酸二异丙酯，在氮气气流下进行搅拌的同时加入3份甲氧基钠的28％甲醇溶液，于65℃下搅拌8小时。所得树脂溶液中的异氰酸酯量为0.12mol/Kg。向其中加入683份4-甲基-2-戊醇，使体系温度保持在80～85℃的同时于减压条件下经3小时蒸馏去除溶剂，从而得到1,010份活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物溶液。去除溶剂简易收集器中，含有95份异丙醇。所得活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物溶液的固形成分浓度为约60％。

[0270] 含磷酸基的分散树脂

[0271] 制造例22

[0272] 在装有温度计、恒温器、搅拌器、回流冷凝器、氮气导入管及滴液装置的反应容器内，加入27.5份甲氧基丙醇、27.5份异丁醇的混合溶剂，于110℃下加热，将121.5份由下述物质组成的混合物经4小时加入到上述混合溶剂中：25份苯乙烯、27.5份甲基丙烯酸正丁酯、20份“丙烯酸异硬脂酯”(商品名，大阪有机化学工业公司制，支链高级烷基丙烯酸酯)、7.5份丙烯酸-4-羟丁酯、15份含磷酸基的聚合性不饱和单体(注1)、12.5份2-甲基丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯、10份异丁醇、4份过氧辛酸叔丁酯。进而经1小时滴加由0.5份过氧辛酸叔丁酯和20份异丙醇组成的混合物。其后，进行1小时搅拌熟化，从而得到固形成分浓度50％的含磷酸基的分散树脂溶液。本树脂由磷酸基产生的酸值为83mgKOH/g，羟值为29mgKOH/g，重均分子量为10,000。

[0273] (注1)含磷酸基的聚合性不饱和单体：在装有温度计、恒温器、搅拌器、回流冷凝器、氮气导入管及滴液装置的反应容器中，加入57.5份单丁基磷酸酯、41份异丁醇，升温至90℃后，经2小时滴加42.5份环氧丙基甲基丙烯酸酯，进而进行1小时搅拌熟化。其后，加入59份异丙醇，得到固形成分浓度50％的含磷酸基的聚合性不饱和单体溶液。所得单体由磷酸基产生的酸值为285mgKOH/g。

[0274] 光亮性颜料分散液的制造

[0275] 制造例23

[0276] 在搅拌混合容器内，均匀混合19份铝颜料糊剂“GX-180A”(商品名，旭化成金属公司制，金属含量74％)、34.8份2-乙基-1-己醇、8份由制造例22得到的含磷酸基的分散树脂溶液及0.2份2-(二甲氨基)乙醇，从而得到光亮性颜料分散液。

[0277] 水性涂料组合物

[0278] 实施例1

[0279] 均匀混合下述物质：21.4份(固形成分15份)由制造例1制造的聚酯树脂(a-1)溶液、100份(固形成分30份)由制造例17得到的丙烯酸树脂粒子分散液(b-1)、20份(固形成分20份)三聚氰胺树脂“CYMEL350”(商品名，三井Sitech公司制，甲醚化三聚氰胺树脂，重均分子量550，固形成分100％)、16.67份(固形成分10份)由制造例21得到的活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物、57.1份(固形成分20份)聚氨酯树脂“UCOAT UX-8100”(商品名，三洋化成工业公司制，聚氨酯树脂，固形成分35％)、1份(固形成分1份)聚醚多元醇“SANNIXPP-600”(商品名，三洋化成公司制，聚丙二醇，分子量1,000)、62份(树脂固形成分4份)由制造例23得到的光亮性颜料分散液。进而加入“PRIMAL ASE-60”(商品名，Rohm&Haas公司制，聚丙烯酸系增粘剂)、2-(二甲氨基)乙醇及去离子水，得到pH8.0、固形成分浓度48％、20℃下由粘度杯(Ford cup)No.4测得的粘度60秒的水性涂料组合物(X-1)。

[0280] 实施例2～26及对比例1～4

[0281] 除了涂料组成变为下表3的物质以外，进行与实施例1的水性涂料组合物(X-1)同样的操作，得到水性涂料组合物(X-2)～(X-30)。

[0282] 实施例27

[0283] 将下述物质混合：20份(固形成分10份)由制造例22得到的含磷酸基的分散树脂溶液、60份“JR-806”(商品名，Tayca公司制，金红石型二氧化钛)、16份“BARIACE B-35”(商品

名,堺化学工业公司制,硫酸钡粉末,平均一次粒径0.5μm)、3份“MICRO ACE S-3”(商品名,日本滑石公司制,滑石粉末,平均一次粒径4.8μm)及46份去离子水。然后,用2-(二甲氨基)乙醇调节至pH8.0,之后用涂料搅拌器进行30分钟分散,从而得到颜料分散糊剂。

[0284] 然后,将以下物质均匀混合:145份(树脂固形成分10份)上述所得的颜料分散糊剂、100份(固形成分30份)由制造例17得到的丙烯酸树脂粒子分散液(b-1)、28.6份(固形成分20份)由制造例1得到的聚酯树脂(a-1)溶液、28.6份(固形成分10份)“UCOAT UX-8100”(商品名,三洋化成工业公司制,氨基甲酸酯乳化液,固形成分35%)、33.3份(固形成分15份)由制造例21得到的活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物溶液、15份(固形成分15份)三聚氰胺树脂“CYMEL350”(商品名,三井Sitech公司制,甲醚化三聚氰胺树脂,重均分子量550,固形成分100%)以及10份2-乙基-1-己醇。

[0285] 进而在所得混合物中添加“UH-752”(商品名,ADEKA公司制,氨基甲酸酯缔合型增粘剂),2-(二甲氨基)乙醇及去离子水,得到pH8.0、固形成分浓度48%、20℃下由粘度杯No.4测得的粘度30秒的水性涂料组合物(X-31)。

[0286] 实施例28

[0287] 将以下物质均匀混合:21.4份(固形成分15份)由制造例1制造的聚酯树脂(a-1)溶液、100份(固形成分30份)由制造例17得到的丙烯酸树脂粒子分散液(b-1)、20份(固形成分20份)三聚氰胺树脂“CYMEL350”(商品名,三井Sitech公司制,甲醚化三聚氰胺树脂,重均分子量550,固形成分100%)、16.67份(固形成分10份)由制造例21得到的活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物、57.1份(固形成分20份)聚氨酯树脂“UCOAT UX-8100”(商品名,三洋化成工业公司制,聚氨酯树脂,固形成分35%)、1份(固形成分1份)聚醚多元醇“SANNIXPP-600”(商品名,三洋化成公司制,聚丙二醇,分子量600)、18份(树脂固形成分4份)珠光颜料分散液(注2)。进而,加入“PRIMAL ASE-60”(商品名,Rohm&Haas公司制,聚丙烯酸系增粘剂)、2-(二甲氨基)乙醇及去离子水,得到pH8.0、固形成分浓度48%、20℃下由粘度杯No.4测得的粘度60秒的水性涂料组合物(X-32)。

[0288] (注2)珠光颜料分散液:均匀混合8份(树脂固形成分4份)由制造例22得到的含磷酸基的分散树脂和10份氧化钛包裹的片状云母颜料“Iriodin 103R”(商品名,最大直径10～20μm,厚度0.5～1μm),从而得到珠光颜料分散液。

[0289] 实施例29

[0290] 将下述物质混合:20份(固形成分10份)由制造例22得到的含磷酸基的分散树脂溶液、59份“JR-806”(商品名,Tayca公司制,金红石型二氧化钛)、1份“碳黑MA100”(商品名,三菱化学公司制,碳黑)、16份“BARIACE B-35”(商品名,堺化学工业公司制,硫酸钡粉末,平均一次粒径0.5μm)、3份“MICRO ACE S-3”(商品名,日本滑石公司制,滑石粉末,平均一次粒径4.8μm)及46份去离子水。然后用2-(二甲氨基)乙醇调节至pH8.0,之后用涂料搅拌器分散30分钟,从而得到颜料分散糊剂。

[0291] 然后,均匀混合以下成分:145份(树脂固形成分10份)以上所得颜料分散糊剂、100份(固形成分30份)由制造例17得到的丙烯酸树脂粒子分散液(b-1)、28.6份(固形成分20份)由制造例1得到的聚酯树脂(a-1)溶液、28.6份(固形成分10份)“UCOAT UX-8100”(商品名,三洋化成工业公司制,氨基甲酸酯乳化液,固形成分35%)、33.3份(固形成分15份)由制造例21得到的活性亚甲基型嵌段聚异氰酸酯化合物溶液、15份(固形成分15份)三聚氰胺树

脂“CYMEL350”(商品名,三井Sitech公司制,甲醚化三聚氰胺树脂,重均分子量550,固形成分100%)以及10份2-乙基-1-己醇。

[0292] 进而,向所得混合物中添加“UH-752”(商品名,ADEKA公司制,氨基甲酸酯缔合型增粘剂)、2-(二甲氨基)乙醇及去离子水,得到pH8.0、固形成分浓度48%、20℃下由粘度杯No.4测得的粘度30秒的水性涂料组合物(X-33)。

[0293] [表3]

[0294]

实施例/对比例		实施例																								对比例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	1	2	3	4
水性涂料组合物名		x-1	x-2	x-3	x-4	x-5	x-6	x-7	x-8	x-9	x-10	x-11	x-12	x-13	x-14	x-15	x-16	x-17	x-18	x-19	x-20	x-21	x-22	x-23	x-24	x-25	x-26	x-27	x-28	x-29	x-30
(A)	聚酯树脂(a-1)	15																													
	聚酯树脂(a-2)		15													15	15	15	15	20	15	15	15	15	15	15	15				35
	聚酯树脂(a-3)			15																											
	聚酯树脂(a-4)				15																										
	聚酯树脂(a-5)					15																									
	聚酯树脂(a-6)						15																								
	聚酯树脂(a-7)							15																							
	聚酯树脂(a-8)								15																						
	聚酯树脂(a-9)									15																					
	聚酯树脂(a-10)										15																				
	聚酯树脂(a-11)											15																			
	聚酯树脂(a-12)												15																		
	聚酯树脂(a-13)													15																	
	聚酯树脂(a-14)														15																
	聚酯树脂(a-15)																											15			
	聚酯树脂(a-16)																												15		
(B)	丙烯酸树脂粒子(b-1)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	28	25	28	31	45				30	30	30	30	30	30	45	
	丙烯酸树脂粒子(b-2)																				30										
	丙烯酸树脂粒子(b-3)																					30									
	丙烯酸树脂粒子(b-4)																						30								
(C)	三聚氰胺树脂(注3)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	嵌段聚异氰酸酯化合物	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(E)	聚氨酯树脂(注4)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	30
(F)	聚醚多元醇1(注5)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	6			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	聚醚多元醇2(注6)																	3													

[0295] 另外,上述表中的调配量为固形成分的值。

[0296] (注3)三聚氰胺树脂:“CYMEL325”(商品名,三井Sitech公司制,甲醚化三聚氰胺树

脂,重均分子量550,固形成分100%)。

[0297] (注4)聚氨酯树脂:“UCOAT UX-8100”(商品名,三洋化成工业公司制,聚氨酯树脂,固形成分35%)。

[0298] (注5)聚醚多元醇1:“SANNIXPP-600”(商品名,三洋化成公司制,聚丙二醇,分子量600)。

[0299] (注6)聚醚多元醇2:“SANNIXPP-2000”(商品名,三洋化成公司制,聚丙二醇,分子量2,000)。

[0300] 复层涂膜形成方法

[0301] (试验用被涂物的制备)

[0302] 在施以磷酸锌化学转化处理的冷轧钢板上,以干燥膜厚20μm的形式电镀涂装ELECRON GT-10(商品名,关西涂料公司制,阳离子电镀涂料),于170℃下加热30分钟使其固化,以此作为试验用被涂物。

[0303] 实施例30

[0304] 在上述试验用被涂物上,用水性中间涂料“WP-522H”(商品名,关西涂料公司制,聚酯树脂-氨基树脂系水性中间涂料),通过旋转雾化型静电涂装机,以固化膜厚30μm的形式进行静电涂装,静置5分钟后,于80℃下进行5分钟预热。继而,用由实施例1得到的水性涂料组合物(X-1),通过旋转雾化型静电涂装机,以固化膜厚15μm的形式静电涂装,形成未固化的光亮性涂膜。静置3分钟后,于80℃下进行3分钟预热,将透明涂料“MAGICRON KINO-1210”(商品名,关西涂料公司制,酸/环氧固化型丙烯酸树脂系有机溶剂型面漆透明涂料)以固化膜厚35μm的形式进行静电涂装。静置7分钟后,将上述被涂物(试验用被涂物上的未固化的中间涂膜、光亮性涂膜以及透明涂膜)于140℃下加热30分钟,并同时烘烤,用前述方法Ⅲ的复层涂膜形成方法得到试验涂板(Y-1)。

[0305] 实施例31～51,对比例5～8

[0306] 除了涂料组合物变为下表4的物质以外,进行与实施例30的复层涂膜形成方法(前述方法Ⅲ)同样的操作,得到试验涂板(Y-2)～(Y-22)及试验涂板(Y-27)～(Y-30)。

[0307] 实施例52

[0308] 在上述试验用被涂物上,以固化膜厚25μm的形式涂装中间涂料(商品名“TP-65”,关西涂料公司制,聚酯树脂-氨基树脂系有机溶剂型涂料组合物),静置5分钟后,于80℃下进行5分钟预热,并于140℃下使之固化30分钟。继而,使用由实施例23得到的水性涂料组合物(X-23),通过旋转雾化型静电涂装机,以固化膜厚15μm的形式进行静电涂装,形成未固化的光亮性涂膜。静置3分钟后,于80℃下进行3分钟预热,然后对具有上述未固化的光亮性涂膜的被涂物,以固化膜厚为35μm的形式静电涂装透明涂料“MAGICRON KINO-1210”(商品名,关西涂料公司制,酸/环氧固化型丙烯酸树脂系有机溶剂型面漆透明涂料)。静置7分钟后,将上述被涂物(试验用被涂物上的固化的中间涂膜、未固化的光亮性涂膜以及未固化的透明涂膜)于140℃下加热30分钟,并同时烘烤,采用前述方法Ⅳ的复层涂膜形成方法得到试验涂板(Y-23)。

[0309] 实施例53

[0310] 在上述试验用被涂物上,使用由实施例29得到的水性涂料组合物(X-33),通过旋转雾化型静电涂装机,以固化膜厚30μm的形式进行静电涂装,静置5分钟后,于80℃下进行5

分钟预热。继而，使用由实施例24得到的水性涂料组合物(X-24)，通过旋转雾化型静电涂装机，以固化膜厚15μm的形式进行静电涂装。静置3分钟后，于80℃下进行3分钟预热，然后将透明涂料“MAGICRON KINO-1210”(商品名，关西涂料公司制，酸/环氧固化型丙烯酸树脂系有机溶剂型面漆透明涂料)以固化膜厚为35μm的形式进行静电涂装。静置7分钟后，将上述被涂物(试验用被涂物上的未固化的中间涂膜、未固化的光亮性涂膜以及未固化的透明涂膜)于140℃下进行30分钟加热，并同时烘烤，采用前述方法Ⅱ的复层涂膜形成方法得到试验涂板(Y-24)。

[0311] 实施例54

[0312] 在上述试验用被涂物上，使用由实施例29得到的水性涂料组合物(X-33)，通过旋转雾化型静电涂装机，以固化膜厚30μm的形式进行静电涂装，静置5分钟后，于80℃下进行5分钟预热。继而，使用由实施例27得到的水性涂料组合物(X-31)，通过旋转雾化型静电涂装机，以固化膜厚30μm的形式进行静电涂装，静置5分钟后，于80℃下进行5分钟预热。继而，使用由实施例28得到的水性涂料组合物(X-32)，通过旋转雾化型静电涂装机，以固化膜厚15μm的形式进行静电涂装。静置3分钟后，于80℃下进行3分钟预热，之后将透明涂料“MAGICRON KINO-1210”(商品名，关西涂料公司制，酸/环氧固化型丙烯酸树脂系有机溶剂型面漆透明涂料)以固化膜厚为35μm的形式进行静电涂装。静置7分钟后，将上述被涂物(试验用被涂物上的未固化的中间涂膜、未固化的白色涂膜、未固化的珠光涂膜以及未固化的透明涂膜)于140℃下加热30分钟，并同时烘烤，采用前述方法V的复层涂膜形成方法得到试验涂板(Y-25)。

[0313] 实施例55

[0314] 在上述试验用被涂物上，使用由实施例26得到的水性涂料组合物(X-26)，通过旋转雾化型静电涂装机，以固化膜厚45μm的形式进行静电涂装，从而形成未固化的光亮性涂膜。静置3分钟后，于80℃下进行3分钟预热，之后对具有上述未固化的光亮性涂膜的被涂物，以固化膜厚为35μm的形式静电涂装透明涂料“MAGICRON KINO-1210”(商品名，关西涂料公司制，酸/环氧固化型丙烯酸树脂系有机溶剂型面漆透明涂料)。静置7分钟后，将上述被涂物(试验用被涂物上的未固化的光亮性涂膜以及未固化的透明涂膜)于140℃下加热30分钟，并同时烘烤，采用前述方法Ⅳ的复层涂膜形成方法得到试验涂板(Y-26)。

[0315] [表4]

[0316]

实施例/对比例	实施例																		
	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
试验涂板名	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10	Y-11	Y-12	Y-13	Y-14	Y-15	Y-16	Y-17	Y-18	Y-19
水性涂料组合物名	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14	X-15	X-16	X-17	X-18	X-19
复层涂膜形成方法	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
评价 平滑性	S	S	S	A	A	S	A	A	B	B	B	B	B	S	S	S	S	S	A
评价 鲜映性	S	S	S	A	A	S	A	B	B	A	A	B	A	S	S	S	S	S	A
评价 随角异色性（FF性）	S	S	S	A	B	S	B	B	B	B	B	B	B	S	S	S	S	A	A
评价 耐水性	S	S	S	S	S	B	A	B	S	S	S	S	S	A	S	B	A	S	A

表4（续）

实施例/对比例	实施例								对比例				
	49	50	51	52	53	54	55	5	6	7	8
试验涂板名	Y-20	Y-21	Y-22	Y-23	Y-24	Y-25	Y-26	Y-27	Y-28	Y-29	Y-30
水性涂料组合物名	X-20	X-21	X-22	X-23	X-33/24	X-33/31/32	X-26	X-23	X-24	X-25	X-26
复层涂膜形成方法	III	III	III	IV	II及III	V	IV	III	III	III	III
评价 平滑性	A	A	B	S	S	S	S	B	B	C	C
评价 鲜映性	A	A	A	S	S	S	S	C	B	C	C
评价 随角异色性（FF性）	A	A	B	S	S	-	S	C	C	C	C
评价 耐水性	A	B	B	-	-	-	-	S	S	S	C

[0317] 评价试验

[0318] 针对实施例30～55及对比例5～8所得的试验涂板(Y-1)～(Y-30)，以后述方法进

行评价试验(平滑性、鲜映性、随角异色性、耐水性)。另外,在本发明中,重要之处在于平滑性、鲜映性、随角异色性及耐水性中的所有性能均优异,无论哪一方面有不合格“C”的评价时,即为不合格。评价结果合并表示于上表4。此外,关于实施例54的试验涂板(Y-25),因其为白色的珠光色,故未进行随角异色性的评价。

[0319] 此外,未进行由方法Ⅲ以外的方法所得的试验涂板的耐水性评价。

[0320] ＜平滑性＞

[0321] 对试验涂板,用由“Wave Scan DOI”(商品名,BYK Gardner公司制)测定的Wc值进行评价。另外,Wc值越小意味着涂面的平滑性越高。作为评价,S～B为合格,C为不合格。

[0322] S:Wc值小于7,平滑性非常优异。

[0323] A:Wc值为7以上且小于8.5,平滑性优异。

[0324] B:Wc值为8.5以上且小于10,平滑性略差。

[0325] C:Wc值为10以上,平滑性差。

[0326] ＜鲜映性＞

[0327] 对试验涂板,用由“Wave Scan DOI”(商品名,BYK Gardner公司制)测定的Wa值进行评价。另外,Wa值越小意味着涂面的鲜映性越高。作为评价,S～B为合格,C为不合格。

[0328] S:Wa值小于8,鲜映性非常优异。

[0329] A:Wa值为8以上且小于10,鲜映性优异。

[0330] B:Wa值为10以上且小于12,鲜映性略差。

[0331] C:Wa值为12以上,鲜映性差。

[0332] ＜随角异色性(FF性)＞

[0333] 对试验涂板,用由“多角度分光侧色计MA-68”(商品名,X-Rite公司制)测定的L值(明度)所推导的FF值进行评价。另外,FF值通过下式求得。

[0334] FF值＝受光角度15度的L值/受光角度110度的L值

[0335] FF值越大,则由观察角度(受光角度)产生的L值(明度)的变化越大,表示随角异色性优异。作为评价,S～B为合格,C为不合格。

[0336] S:FF值为5.5以上,随角异色性非常优异。

[0337] A:FF值为4.8以上且小于5.5,随角异色性优异。

[0338] B:FF值为4以上且小于4.8,随角异色性略差。

[0339] C:FF值小于4,随角异色性差。

[0340] ＜耐水性＞

[0341] 将试验板在40℃的温水中浸渍240小时,拉起后于20℃下干燥12小时,然后将试验板的复层涂膜用切刀以达到基材的形式切出网格状,作成100个大小为2mm×2mm的棋盘目(Goban eyes)。继而,在其表面粘贴透明胶带,于20℃下检查快速剥离该胶带后的棋盘目涂膜的残留状态。作为评价,S～B为合格,C为不合格。

[0342] S:保留了100个棋盘目涂膜,且在切刀的切割边缘未形成涂膜的小缺边。

[0343] A:保留了100个棋盘目涂膜,但在切刀的切割边缘形成了涂膜的小缺边。

[0344] B:保留了90～99个棋盘目涂膜。

[0345] C:保留的棋盘目涂膜数为89个以下。