



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108373767 A

(43)申请公布日 2018.08.07

(21)申请号 201710952893.3

C09D 133/08(2006.01)

(22)申请日 2017.10.13

C09D 7/48(2018.01)

(30)优先权数据

2016-201783 2016.10.13 JP

(71)申请人 关西涂料株式会社

地址 日本兵库县

申请人 本田技研工业株式会社

(72)发明人 中薮贵司 小西和司 大西康平

近藤益雄 小岛启介

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 郭煜 李炳爱

(51)Int.Cl.

C09D 167/02(2006.01)

C09D 133/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54)发明名称

多层涂膜形成方法

(57)摘要

本发明提供被涂物的具有优异的低温耐冲击性的多层涂膜的形成方法,所述被涂物含有金属材料 and 塑料材料。多层涂膜形成方法,其依次进行下述步骤:通过在被涂物上形成未固化的底漆涂膜、未固化的第1着色涂膜、未固化的第2着色涂膜和未固化的透明涂膜,并进行加热,从而使这些4个涂膜同时固化,上述水性第1着色涂料和上述水性第2着色涂料)是分别含有特定的含羟基树脂和封端多异氰酸酯化合物的单液型涂料组合物。

1. 多层涂膜形成方法,其为依次进行下述步骤的多层涂膜形成方法:

(1) 在含有金属材料 and 塑料材料的被涂物上涂装底漆涂料 (P) 从而形成未固化的底漆涂膜的步骤;

(2) 在通过步骤 (1) 得到的未固化的底漆涂膜上涂装水性第1着色涂料 (X) 从而形成未固化的第1着色涂膜的步骤;

(3) 在通过步骤 (2) 得到的未固化的第1着色涂膜上涂装水性第2着色涂料 (Y) 从而形成未固化的第2着色涂膜的步骤;

(4) 在通过步骤 (3) 得到的未固化的第2着色涂膜上涂装透明涂料 (Z) 从而形成未固化的透明涂膜的步骤;以及

(5) 通过加热步骤 (1)~(4) 中形成的未固化的底漆涂膜、未固化的第1着色涂膜、未固化的第2着色涂膜和未固化的透明涂膜从而使这些4个涂膜同时固化的步骤,

其特征在于,

上述水性第1着色涂料 (X) 是含有含羟基树脂 (X1) 和封端多异氰酸酯化合物 (X2) 的单液型涂料组合物,上述水性第2着色涂料 (Y) 是含有含羟基树脂 (Y1) 和封端多异氰酸酯化合物 (Y2) 的单液型涂料组合物,

上述透明涂料 (Z) 是双液型涂料组合物,其含有羟值为80~150mgKOH/g的含羟基树脂 (Z1)、脂肪族多异氰酸酯化合物和/或其衍生物 (Z2)、以及实质上羟值为0mgKOH/g的非水聚合物分散液 (Z3),非水聚合物分散液 (Z3) 的固体成分比率相对于含羟基树脂 (Z1) 以及脂肪族多异氰酸酯化合物和/或其衍生物 (Z2) 的固体成分总量在20~30质量%的范围内,异氰酸酯基相对于羟基的比率NCO/OH在0.9~1.2的范围内。

2. 根据权利要求1所述的多层涂膜形成方法,其中,含有金属材料 and 塑料材料的被涂物是将金属材料与塑料材料装配而成的被涂物。

多层涂膜形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能够形成对于金属部件和对于塑料部件均具有优异的低温耐冲击性的多层涂膜的多层涂膜形成方法。

背景技术

[0002] 通常,汽车车体具有形成车体的金属部件和保险杠等塑料部件。

[0003] 在所述汽车车体的涂装中,以往广泛采用的步骤是:将金属部件和塑料部件通过适合于各个部件的各种涂料以及各自的涂装步骤进行涂装,其后,将塑料部件安装于金属部件。

[0004] 但是,近年来,为了降低汽车车体的制造步骤中的设备成本、使金属部件与塑料部件的色调一致,要求在将塑料部件安装于金属部件的状态下进行涂装的方法。

[0005] 例如,专利文献1中公开了汽车外板部的涂装方法,其特征在于,将预先涂装有阳离子型电泳涂料的金属部件与塑料部件进行组装从而制成汽车外板部,在该两种部件上涂装以包含烯烃系树脂和氨基甲酸酯系树脂的组合物作为载体主要成分的水性隔离涂层,接着,根据需要涂装中涂涂料,然后涂装面涂涂料。此外,专利文献2中公开了涂膜的形成方法,其特征在于,将经电泳涂装的金属部件与塑料部件进行组装一体化,在该两种部件表面上涂装以异氰酸酯改性聚丁二烯树脂、数均分子量为150~50,000的多元醇成分和导电性填料作为主要成分、且能够形成静态玻璃化转变温度为-100~0℃的涂膜的溶剂系涂料,根据需要进行中涂涂装后,再进行面涂涂装。然而,任意的涂装方法中,所得多层涂膜在低温环境下(-30℃)的耐冲击性均难以称为充分。

[0006] 关于确保低温环境下的物性,专利文献3中公开了多层涂膜形成方法,其是在被涂物上依次层叠电泳涂膜、中涂涂膜、色漆(basecoat)涂膜、透明涂膜的多层涂膜形成方法,该透明涂膜的-20℃下的抗拉强度为60MPa以上、且断裂伸长率为5%以上,但其并非针对具有金属部件和塑料部件这两种部件的被涂物,此外,-30℃环境下的耐冲击性也不充分。

[0007] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开平4-122474号公报

专利文献2:日本特开平1-288372号公报

专利文献3:日本特开2011-020104号公报。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

本发明是考虑这些方面而进行的,其目的在于,提供能够形成对于金属部件和对于塑料部件均具有优异的低温耐冲击性的多层涂膜的多层涂膜形成方法。

[0009] 用于解决问题的方法

本发明人等为了实现上述目的而反复进行深入研究,结果发现,通过下述多层涂膜形

成方法能够解决上述课题,从而完成了本发明:所述多层涂膜形成方法在含有金属材料和塑料材料的被涂物上依次涂装底漆涂料(P)、水性第1着色涂料(X)、水性第2着色涂料(Y)、透明涂料(Z),并对所形成的未固化的底漆涂膜、未固化的第1着色涂膜、未固化的第2着色涂膜和未固化的透明涂膜进行加热,由此使这些4个涂膜同时固化,其中,水性第1着色涂料(X)是含有含羟基树脂(X1)和封端多异氰酸酯化合物(X2)的单液型涂料组合物,上述水性第2着色涂料(Y)是含有含羟基树脂(Y1)和封端多异氰酸酯化合物(Y2)的单液型涂料组合物,上述透明涂料(Z)是以特定的比例含有含羟基树脂(Z1)、脂肪族多异氰酸酯化合物和/或其衍生物(Z2)、以及实质上羟值为0mgKOH/g的非水聚合物分散液(Z3)的双液型涂料组合物。

[0010] 由此,本发明提供多层涂膜形成方法,其为依次进行下述步骤的多层涂膜形成方法:

(1) 在含有金属材料和塑料材料的被涂物上涂装底漆涂料(P)从而形成未固化的底漆涂膜的步骤;

(2) 在通过步骤(1)得到的未固化的底漆涂膜上涂装水性第1着色涂料(X)从而形成未固化的第1着色涂膜的步骤;

(3) 在通过步骤(2)得到的未固化的第1着色涂膜上涂装水性第2着色涂料(Y)从而形成未固化的第2着色涂膜的步骤;

(4) 在通过步骤(3)得到的未固化的第2着色涂膜上涂装透明涂料(Z)从而形成未固化的透明涂膜的步骤;以及

(5) 通过加热步骤(1)~(4)中形成的未固化的底漆涂膜、未固化的第1着色涂膜、未固化的第2着色涂膜和未固化的透明涂膜从而使这些4个涂膜同时固化的步骤,

其特征在于,

上述水性第1着色涂料(X)是含有含羟基树脂(X1)和封端多异氰酸酯化合物(X2)的单液型涂料组合物,上述水性第2着色涂料(Y)是含有含羟基树脂(Y1)和封端多异氰酸酯化合物(Y2)的单液型涂料组合物,

上述透明涂料(Z)是双液型涂料组合物,其含有羟值为80~150mgKOH/g的含羟基树脂(Z1)、脂肪族多异氰酸酯化合物和/或其衍生物(Z2)、以及实质上羟值为0mgKOH/g的非水聚合物分散液(Z3),非水聚合物分散液(Z3)的固体成分比率相对于含羟基树脂(Z1)以及脂肪族多异氰酸酯化合物和/或其衍生物(Z2)的固体成分总量在20~30质量%的范围内,异氰酸酯基相对于羟基的比率NCO/OH在0.9~1.2的范围内。

[0011] 发明的效果

根据本发明的多层涂膜形成方法,即使在-30℃的低温环境下,也能够含有金属材料和塑料材料的被涂物上形成对于金属部件和对于塑料部件均具有优异的耐冲击性的多层涂膜。

具体实施方式

[0012] 以下,针对本发明的多层涂膜形成方法,进一步详细说明。

[0013] 步骤(1)

本发明的步骤(1)中,在含有金属材料和塑料材料的被涂物上涂装底漆涂料(P)。作为

被涂物,没有特别限定,可以举出例如乘用车、卡车、摩托车、巴士等的汽车外板部;保险杠等汽车部件等。

[0014] 作为金属部件,可以举出例如铁、铝、黄铜、铜、马口铁、不锈钢、镀锌的钢、以及镀锌合金(例如Zn-Al、Zn-Ni和Zn-Fe等)的钢等。

[0015] 上述金属部件可以对其表面实施磷酸盐处理、铬酸盐处理和复合氧化物处理等表面处理,也可以进一步在其上利用底涂涂料形成底涂涂膜。作为底涂涂料,可以举出例如电泳涂料,其中优选为阳离子性电泳涂料。

[0016] 作为塑料部件的材质,特别适合为例如使乙烯、丙烯、丁烯、己烯等碳原子数为2~10的烯烃类中的1种或2种以上(共聚)聚合而得到的聚烯烃,除此之外,还可以举出聚碳酸酯、ABS树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酰胺等。作为这些塑料部件,可以举出例如保险杠、阻流板、通气栅、挡泥板等汽车外板部;家用电器产品的外板部等。对于这些塑料部件,在涂装底漆涂料(P)之前,可以通过其自身已知的方法预先适当进行脱脂处理、水洗处理等。

[0017] 被涂物以分别至少部分地含有上述两种材料的方式构成其涂装面或表面,含有它们的形态、各含有比率没有限定。但是,优选该面的20%以上以金属材料 and 塑料材料分别占据5~95或95~5%的方式来构成。

[0018] 上述金属部件和塑料部件可以通过已知的方法进行装配。

[0019] 底漆涂料(P)

底漆涂料(P)期望是主要为了赋予塑料部件、金属部件与其上层叠的着色涂料之间的密合性而使用的水性涂料,其以例如任选被氯化的水性聚烯烃系树脂、水性聚氨基甲酸酯树脂、水性聚酯树脂、水性丙烯酸类树脂等基体树脂、封端多异氰酸酯化合物、三聚氰胺树脂等交联剂和水作为主要成分,在其中可以进一步根据需要含有流变控制剂、有机溶剂、着色颜料、体质颜料、导电颜料、防腐蚀颜料、颜料分散剂、增塑剂等通常在涂料领域中使用的涂料用添加剂。这些涂料用添加剂可以分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0020] 底漆涂料(P)可以在上述被涂物上通过其自身已知的方法、例如空气喷雾、无气喷雾、旋转雾化涂装、帘涂涂装等进行涂装,在涂装时可以施加静电。这些之中,优选为空气喷雾涂装、旋转雾化涂装等方法。

[0021] 底漆涂料(P)的涂布量优选为使加热固化膜厚达到2~15 μm 的量,特别优选为使加热固化膜厚达到5~10 μm 范围内的量。

[0022] 所得底漆涂膜可以根据需要例如在约50 $^{\circ}\text{C}$ ~约90 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行1~60分钟左右的预热、鼓风等。

[0023] 步骤(2)

本发明的步骤(2)中,在通过步骤(1)得到的未固化的底漆涂膜上涂装水性第1着色涂料(X),从而形成未固化的第1着色涂膜。

[0024] 水性第1着色涂料(X)

水性第1着色涂料(X)是含有含羟基树脂(X1)和封端多异氰酸酯化合物(X2)的单液型涂料组合物,可以使用在汽车车体的涂装中通常使用的其自身已知的组合物。

[0025] 作为含羟基树脂(X1),通常为了通过用碱性化合物进行中和而使树脂进行水溶化或水分散化,可以举出分子内具有酸基、且具有羟基的例如聚酯树脂、丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯树脂等。

[0026] 上述聚酯树脂可以通过多元酸与多元醇的酯化反应来制备。多元酸是1分子中具有2个以上羧基的化合物,可以举出例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二甲酸等芳族二羧酸及其酸酐;六氢间苯二甲酸、六氢对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸等脂环族二羧酸及其酸酐;己二酸、癸二酸、辛二酸、琥珀酸、戊二酸、马来酸、氯代马来酸、富马酸、十二烷二酸、庚二酸、壬二酸、衣康酸、柠康酸、二聚酸等脂肪族二羧酸及其酸酐;这些二羧酸的甲酯、乙酯等低级烷基酯;偏苯三甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸、均苯四甲酸酐、均苯三甲酸、甲基环己烯三甲酸、四氯己烯三甲酸及其酸酐等3元以上的多元酸等。

[0027] 多元醇是1分子中具有2个以上羟基的化合物,可以举出例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三亚甲基二醇、四乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-丁二醇、3-甲基-1,2-丁二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、2,4-戊二醇、2,3-二甲基三亚甲基二醇、四亚甲基二醇、3-甲基-4,3-戊二醇、3-甲基-4,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇、1,4-己二醇、2,5-己二醇、新戊二醇、羟基特戊酸、新戊二醇酯等二元醇;对这些二元醇加成 ϵ -己内酯等内酯类而得到的聚内酯二醇;对苯二甲酸双(羟基乙基)酯等酯二醇类;双酚A的环氧烷烃加成物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚二醇类;甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、二甘油、三甘油、1,2,6-己三醇、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇等三元以上的醇;对这些三元以上的醇加成 ϵ -己内酯等内酯类而得到的聚内酯多元醇类;1,4-环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、氢化双酚A、氢化双酚F等脂环族多元醇等。此外,还可以向聚酯树脂中导入使环氧丙烷和环氧丁烷等 α -烯烴环氧化物、“カージュラE10”(商品名,ジャパンエポキシレジン公司制,合成高分枝饱和脂肪酸的缩水甘油酯)等单环氧化合物等与酸反应而得到的醇化合物。

[0028] 上述丙烯酸类树脂通常可以通过使含羧基的不饱和单体、含羟基的不饱和单体、以及其它可共聚的不饱和单体通过乳液聚合、溶液聚合等常规方法进行共聚来合成。

[0029] 作为含羧基的不饱和单体,可以举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐等。它们可以分别单独使用或者组合使用2种以上。

[0030] 作为含羟基的不饱和单体,适合为例如(甲基)丙烯酸与碳原子数为2~10的二元醇形成的单酯化物,可以举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。

[0031] 应予说明,本说明书中,“(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,此外,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0032] 此外,作为上述(甲基)丙烯酸与多元醇形成的单酯化物,除了上述之外,还可以使用使(甲基)丙烯酸与碳原子数为2~10的二元醇形成的单酯化物进一步和 ϵ -己内酯等开环聚合而得到的化合物;聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-丁氧基丙酯、邻苯二甲酸单羟基乙基(甲基)丙烯酸酯等。

[0033] 作为其它可共聚的不饱和单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(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2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、丙烯酸异硬脂基酯(大阪有机化学工业公司制,商品名)、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸三环癸基酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3,5-二甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸3-四十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸4-甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸4-乙基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸4-甲氧基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸环辛酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯等由丙烯酸或甲基丙烯酸与碳原子数为1~20的一元醇形成的单酯化物;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等芳族系不饱和单体;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、氯乙烯、作为叔碳酸乙烯酯的ベオバ9、ベオバ10(ジャパンエポキシレジン公司)等,它们可以使用1种或者2种以上。

[0034] 上述氨基甲酸酯树脂为了赋予水分散性而在分子内具有羧基,作为向氨基甲酸酯树脂中导入羧基的方法,常规的方法是在不含羧基的多元醇中组合使用含羧基的多元醇,并使其与二异氰酸酯发生反应,从而向氨基甲酸酯骨架中导入羧基。

[0035] 作为不含羧基的多元醇,例如,在低分子的多元醇的情况下,可以使用上述合成聚酯时使用的多元醇。此外,高分子的多元醇有聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、环氧多元醇等。作为聚醚多元醇,可以举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等。此外,有聚己内酯等内酯系开环聚合物多元醇、聚碳酸酯二醇等。

[0036] 作为含羧基的多元醇,可以举出例如2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸等,特别优选为2,2-二羟甲基丙酸。使用这些时,为了使反应迅速地进行,还可以少量使用N-甲基吡咯烷酮那样的溶剂。从水分散性、涂膜耐水性的方面出发,这样的含羧基的多元醇的使用量相对于不含羧基的多元醇100重量份优选为5~30重量份。

[0037] 此外,通过使含羟基的自由基聚合性不饱和单体与多元醇(上述不含羧基的多元醇和/或含羧基的多元醇)和多异氰酸酯化合物发生反应,能够向氨基甲酸酯树脂中导入自由基聚合性不饱和基团。作为上述含羟基的自由基聚合性不饱和单体,可以举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。

[0038] 作为上述多异氰酸酯化合物,可以举出例如六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯类;以及这些多异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物;异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基环己烷-2,4-二异氰酸酯、甲基环己烷-2,6-二异氰酸酯、1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,2-环己烷二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯类;以及这些多异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物;亚二甲苯基二异氰酸酯、间亚二甲苯基二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-萘二异氰酸酯、4,4'-联甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、双(4-异氰酸根合苯基)砜、异丙叉基双(4-苯基异氰酸酯)等芳族二异氰酸酯化合物;以及这些多异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物;三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸根合苯、2,4,6-三异氰酸根合甲苯、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等在1分子中具有3个以上的异氰酸酯基的多异氰酸酯类;以及这些多

异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物；使乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸、聚亚烷基二醇、三羟甲基丙烷、己三醇等多元醇的羟基以异氰酸酯基达到过量的比率与多异氰酸酯化合物反应得到的氨基甲酸酯化加成物；以及这些多异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物等。

[0039] 从固化性等的观点出发，含羟基树脂(X1)通常优选具有10~150mgKOH/g、特别优选具有30~100mgKOH/g范围内的羟值。此外，从水分散性等的观点出发，含羟基树脂(X1)通常优选具有10~150mgKOH/g、特别优选具有20~100mgKOH/g范围内的酸值。

[0040] 含羟基树脂(X1)可以通过将该树脂分子内的羧基等酸基用碱性化合物进行中和而进行水溶化或水分散化。

[0041] 作为碱性化合物，可以举出例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化钡等碱金属或碱土金属的氢氧化物；氨；乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、单乙醇胺、新戊醇胺、2-氨基丙醇、3-氨基丙醇等伯单胺；二乙胺、二乙醇胺、二正丙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺等仲单胺；二甲基乙醇胺、三甲胺、三乙胺、三异丙胺、甲基二乙醇胺、二甲基氨基乙醇等叔单胺；二亚乙基三胺、羟乙基氨基乙基胺、乙基氨基乙基胺、甲基氨基丙基胺等多胺。作为碱性化合物的使用量，相对于含羟基树脂的酸基为0.1~1.5当量、优选为0.2~1.2当量的范围即可。

[0042] 封端多异氰酸酯化合物(X2)是用封端剂对1分子中具有至少2个游离异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基进行封端而得到的化合物。

[0043] 作为封端多异氰酸酯化合物中的多异氰酸酯化合物，可以举出例如六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯类、以及这些多异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物；异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基环己烷-2,4-(或-2,6-)二异氰酸酯、1,3-(或1,4-)二(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,2-环己烷二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯类、以及这些多异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物；亚二甲苯基二异氰酸酯、间亚二甲苯基二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-萘二异氰酸酯、4,4'-联甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、(间或对)苯二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、双(4-异氰酸根合苯基)砜、异丙叉基双(4-苯基异氰酸酯)等芳族二异氰酸酯化合物、以及这些多异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物；三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸根合苯、2,4,6-三异氰酸根合甲苯、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等在1分子中具有至少3个异氰酸酯基的多异氰酸酯类、以及这些多异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物；使乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸、聚亚烷基二醇、三羟甲基丙烷、己三醇等多元醇的羟基以异氰酸酯基达到过量的比率与多异氰酸酯化合物反应得到的氨基甲酸酯化加成物、以及这些多异氰酸酯的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物等。这些多异氰酸酯化合物可以分别单独使用或者组合使用2种以上。

[0044] 作为上述封端剂，可以举出例如苯酚、甲酚、二甲苯酚、硝基苯酚、乙基苯酚、羟基联苯、丁基苯酚、异丙基苯酚、壬基苯酚、辛基苯酚、羟基苯甲酸甲酯等酚系；ε-己内酰胺、δ-戊内酰胺、γ-丁内酰胺、β-丙内酰胺等内酰胺系；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、月桂醇等脂

肪族醇系；乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、甲氧基甲醇等醚系；甲酰胺肟、乙酰胺肟、丙酮肟、甲乙酮肟、二乙酰基单肟、二苯甲酮肟、环己烷肟等肟系；丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰丙酮等活性亚甲基系；二苯胺、苯基萘基胺、二甲苯胺、N-苯基二甲苯胺、咪唑、苯胺、萘胺、丁胺、二丁胺、丁基苯基胺等胺系；咪唑、2-乙基咪唑等咪唑系；3,5-二甲基吡唑等吡唑系；脲、硫脲、亚乙基脲、亚乙基硫脲、二苯基脲等脲系；N-苯基氨基甲酸苯酯等氨基甲酸酯系；亚乙基亚胺、亚丙基亚胺等亚胺系等。这些封端剂可以分别单独使用或者组合使用2种以上。

[0045] 作为封端多异氰酸酯化合物(X2)，从低温固化性的观点出发，特别适合使用吡唑封端多异氰酸酯化合物。

[0046] 对于含羟基树脂(X1)与封端多异氰酸酯化合物(X2)的含有比率，基于它们两者的固体成分总量，前者通常适合为40~90质量%、特别适合为50~80质量%，后者通常适合为60~10质量%、特别适合为50~20质量%的范围内。

[0047] 水性第1着色涂料(X)可以根据需要含有除了上述封端多异氰酸酯化合物(X2)之外的交联剂。作为这样的交联剂，从所得涂膜的耐水性的观点出发，优选为可与羟基反应的三聚氰胺树脂、可与羧基反应的含碳二亚胺基的化合物，特别优选为三聚氰胺树脂。

[0048] 水性第1着色涂料(X)可以含有着色颜料、体质颜料等颜料类，进一步根据需要含有颜料分散剂、固化催化剂、增粘剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、消泡剂、增塑剂、有机溶剂、表面调节剂、防沉降剂等通常的涂料用添加剂。这些涂料用添加剂可以分别单独使用或者组合使用2种以上。水性第1着色涂料(X)可以使上述各成分溶解或分散于水性介质中从而进行涂料化。

[0049] 水性第1着色涂料(X)可以在未固化的底漆涂膜上通过其自身已知的方法、例如空气喷雾、无气喷雾、旋转雾化涂装、帘涂涂装等进行涂装，在涂装时可以施加静电。这些之中，优选为空气喷雾涂装、旋转雾化涂装等方法。

[0050] 水性第1着色涂料(X)的涂布量优选为使固化膜厚达到10~40 μm 的量，特别优选为使固化膜厚达到15~30 μm 范围内的量。

[0051] 通过所得水性第1着色涂料(X)而得到的第1着色涂膜可以根据需要例如在约50℃~约110℃、优选约60℃~约90℃的温度下进行1~60分钟左右的预热、鼓风等。

[0052] 步骤(3)

本发明中，在通过上述步骤(2)得到的未固化的第1着色涂膜上涂装水性第2着色涂料(Y)，从而形成未固化的第2着色涂膜。

[0053] 水性第2着色涂料(Y)

水性第2着色涂料(Y)是含有含羟基树脂(Y1)和封端多异氰酸酯化合物(Y2)的单液型涂料组合物，是通常为了赋予被涂物优异的外观而使用的涂料。

[0054] 水性第2着色涂料(Y)含有含羟基树脂(Y1)和封端多异氰酸酯化合物(Y2)作为必须树脂成分，进一步根据需要含有颜料、其它树脂成分、有机溶剂、增粘剂、防沉降剂、固化催化剂、颜料分散剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、表面调节剂、消泡剂、增塑剂等，可以使它们溶解或分散于水性介质中进行涂料化。

[0055] 作为上述含羟基树脂(Y1)，可以适当使用在前述含羟基树脂(X1)中说明的树脂，

此外,作为封端多异氰酸酯化合物(Y2),可以适当使用在前述封端多异氰酸酯化合物(X2)中说明的化合物。

[0056] 对于含羟基树脂(Y1)与封端多异氰酸酯化合物(Y2)的含有比率,基于它们两者的固体成分总量,前者通常适合为40~90质量%、特别适合为50~80质量%,后者通常适合为60~10质量%、特别适合为50~20质量%的范围内。

[0057] 作为前述颜料,可以使用着色颜料、光亮性颜料等。作为着色颜料,可以举出例如氧化钛、锌白、炭黑、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、异吲哚啉系颜料、士林(蒽酮)系颜料、花系颜料、二噁嗪系颜料、二酮吡咯并吡咯系颜料等,它们可以分别单独使用或者组合使用2种以上。此外,作为上述光亮性颜料,可以举出例如铝(包括蒸镀铝)、铜、锌、黄铜、镍、氧化铝、云母、被氧化钛、氧化铁覆盖的氧化铝、被氧化钛、氧化铁覆盖的云母、玻璃片、全息颜料等,它们可以分别单独使用或者组合使用2种以上。上述光亮性颜料优选为鳞片状。

[0058] 水性第2着色涂料(Y)可以在未固化的第1着色涂膜上通过其自身已知的方法、例如空气喷雾、无气喷雾、旋转雾化涂装、帘涂涂装等进行涂装,在涂装时可以施加静电。这些之中,优选为空气喷雾涂装、旋转雾化涂装等方法。

[0059] 从所得多层涂膜的平滑性和清晰性等的观点出发,水性第2着色涂料(Y)的涂布量优选为使固化膜厚达到8~18 μm 的量,特别优选为使固化膜厚达到10~15 μm 范围内的量。特别地,水性第2着色涂料(Y)包含光亮性颜料时,只要是达到上述范围内的涂布量,则第2着色涂膜中的光亮性颜料进行取向从而能够得到具有闪亮的光亮感、光干涉感的具备优异的外观设计性的外观。

[0060] 水性第2着色涂料(Y)可以在未固化的第1着色涂膜上通过其自身已知的方法、例如空气喷雾、无气喷雾、旋转雾化涂装、帘涂涂装等进行涂装,在涂装时可以施加静电。这些之中,优选为空气喷雾涂装、旋转雾化涂装等方法。

[0061] 水性第2着色涂料(Y)的涂布量优选为使加热固化膜厚达到5~30 μm 的量,特别优选为使加热固化膜厚达到10~20 μm 范围内的量。

[0062] 通过所得水性第2着色涂料(Y)而得到的第2着色涂膜可以根据需要例如在约50℃~约110℃、优选约60℃~约90℃的温度下进行1~60分钟左右的预热、鼓风等。

[0063] 步骤(4)

本发明方法中,在通过上述步骤(3)得到的未固化的第2着色涂膜上涂装透明涂料(Z),从而形成未固化的透明涂膜。

[0064] 透明涂料(Z)

本发明方法中使用的透明涂料(Z)是含有含羟基树脂(Z1)、脂肪族多异氰酸酯化合物和/或其衍生物(Z2)、以及实质上羟值为0mgKOH/g的非水聚合物分散液(Z3)的双液型涂料组合物。

[0065] 含羟基树脂(Z1)是羟值为80~150mgKOH/g的含羟基树脂。

[0066] 含羟基树脂(Z1)只要羟值为80~150mgKOH/g的范围内则没有特别限定,具体而言,可以举出例如丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、聚氨基甲酸酯树脂等,特别适合为含羟基的丙烯酸类树脂。

[0067] 含羟基的丙烯酸类树脂可以通过使含羟基的不饱和单体(M-1)与其它可共聚的不

饱和单体 (M-2) 利用常规方法进行共聚来制造。

[0068] 含羟基的不饱和单体 (M-1) 是1分子中分别具有1个羟基和不饱和键的化合物,该羟基主要作为与交联剂发生反应的官能团而发挥作用。作为该单体,具体而言,适合为丙烯酸或甲基丙烯酸与碳原子数为2~10的二元醇形成的单酯化物,可以举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等。此外,作为上述多元醇与丙烯酸或甲基丙烯酸形成的单酯化物,可以举出另外与 ϵ -己内酯开环缩合而得到的化合物,例如“プラクセルFA-1”、“プラクセルFA-2”、“プラクセルFA-3”、“プラクセルFA-4”、“プラクセルFA-5”、“プラクセルFM-1”、“プラクセルFM-2”、“プラクセルFM-3”、“プラクセルFM-4”、“プラクセルFM-5”(以上均为ダイセル化学(株)制,商品名)等。

[0069] 含羟基的不饱和单体 (M-1) 的配合比例基于单体混合物总量优选为20~50质量%、特别优选为25~45质量%的范围内。

[0070] 其它可共聚的不饱和单体 (M-2) 是除了上述含羟基的不饱和单体 (M-1) 之外的1分子中具有1个不饱和键的化合物,可以举出例如(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸和马来酸酐等那样的含羧基的不饱和单体;乙烯基磺酸、(甲基)丙烯酸磺基乙酯等那样的含磺酸基的不饱和单体;酸式磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、酸式磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、酸式磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基-3-氯丙酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基苯基磷酸等酸式磷酸酯系不饱和单体;(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(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2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻基酯、丙烯酸异硬脂基酯(大阪有机化学工业公司制,商品名)、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸三环癸基酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3,5-二甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸3-四环十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸4-甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸4-乙基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸4-甲氧基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸环辛酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯等由丙烯酸或甲基丙烯酸与碳原子数为1~20的一元醇形成的单酯化物;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等芳族系不饱和单体;乙酸乙烯酯、丙酸乙酯、氯乙烯、作为叔碳酸乙烯酯的ベオバ9、ベオバ10(ジャパンエポキシレジン公司)等,它们可以使用1种或者2种以上。

[0071] 用于将上述单体混合物进行共聚而得到含羟基的丙烯酸类树脂的共聚方法没有特别限定,可以使用其自身已知的共聚方法,其中,可以适合地使用在有机溶剂中、在聚合引发剂的存在下进行聚合的溶液聚合法。

[0072] 作为在上述溶液聚合方法时使用的有机溶剂,可以举出例如甲苯、二甲苯、スワゾール1000(コスモ石油公司制,商品名,高沸点石油系溶剂)等芳族系溶剂;乙酸乙酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯等酯系溶剂;甲乙酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮等酮系溶剂;丙酸丙酯、丙酸丁酯、丙酸乙氧基乙酯等。这些有机溶剂可以使用1种或者组合使用2种以上。

[0073] 作为在含羟基的丙烯酸类树脂的共聚时可以使用的聚合引发剂,可以举出例如2,2'-偶氮双异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、二叔戊基过氧化物、过辛酸叔丁酯、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)等其自身已知的自由基聚合引发剂。

[0074] 含羟基树脂的羟值为80~150mgKOH/g的范围内、进一步优选为100~150mgKOH/g的范围内。如果羟值低于80mgKOH/g,则交联密度低,因此耐冲击性有时不充分。此外,如果羟值超过150mgKOH/g,则涂膜的耐水性有时降低。

[0075] 作为脂肪族多异氰酸酯化合物和/或其衍生物(Z2),可以举出例如三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-亚丁基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、2,4,4-或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,6-二异氰酸根合甲基己酸酯等脂肪族二异氰酸酯;例如赖氨酸酯三异氰酸酯、1,4,8-三异氰酸根合辛烷、1,6,11-三异氰酸根合十一烷、1,8-二异氰酸根合-4-异氰酸根合甲基辛烷、1,3,6-三异氰酸根合己烷、2,5,7-三甲基-1,8-二异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基辛烷等脂肪族三异氰酸酯,作为它们的衍生物,可以举出例如上述多异氰酸酯化合物的二聚物、三聚物、缩二脲、脲基甲酸酯、碳二亚胺、脲二酮、脲亚胺(uretimine)、异氰脲酸酯等。它们可以单独使用或者组合使用2种以上。

[0076] 透明涂料(Z)中,上述脂肪族多异氰酸酯化合物和/或其衍生物(Z2)的异氰酸酯基相对于前述含羟基树脂(Z1)的羟基的比率(NCO/OH)为0.9~1.2、进一步优选为0.9~1.1的范围内。

[0077] 非水聚合物分散液(Z3)在透明涂膜中不连续地存在,具有促进透明涂膜的自断裂、提高耐冲击性的作用,实质上羟值为0mgKOH/g,通常是在高分子分散稳定剂和有机溶剂的存在下使至少1种不饱和单体进行分散聚合而得到的聚合物颗粒的非水分散液。

[0078] 在(Z3)成分的制造中使用的高分子分散稳定剂通常是使长链不饱和单体与根据需要的其它不饱和单体共聚而得到的聚合物。

[0079] 该聚合物中使用的长链不饱和单体可以根据对涂膜要求的性能进行适当选择,从共聚性、对于有机溶剂的溶解性等的观点出发,作为可以优选使用的长链不饱和单体,可以例示出下述单体。

[0080] 可以举出例如(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2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯等(甲基)丙烯酸的碳原子数为4~18的烷基酯或环烷基酯;(甲基)丙烯酸甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丁酯等(甲基)丙烯酸的烷氧基烷基酯;(甲基)丙烯酸苄酯等芳族醇与(甲基)丙烯酸形成的酯;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或(甲基)丙烯酸的羟基烷基酯与癸酸、月桂酸、亚油酸、油酸等单羧酸化合物的加成物;(甲基)丙烯酸与“カーヂュラE10”等单环氧化合物的加成物;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等乙烯基芳族化合物;衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸等除了(甲基)丙烯酸之外的 α,β -不饱和羧酸与丁醇、戊醇、庚醇、辛醇、硬脂醇等碳原子数为4~18的单醇形成的单酯或二酯化合物;“ビスコート8F”、“ビスコート8FM”、“ビスコート3F”、“ビスコート3FM”(均为大阪有机化学(株)制,商品名,侧链上具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物)、(甲基)丙烯酸全氟环己酯、全氟己基乙烯等含氟原子的化合物等。

[0081] 作为在高分子分散稳定剂的聚合中根据需要使用的除了长链不饱和单体之外的不饱和单体,只要是除了上述列举那样的长链不饱和单体之外的不饱和单体,则没有特别限定,可以举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯等(甲基)丙

烯酸的碳原子数为1~3的烷基酯；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与乙酸、丙酸等碳原子数为2~3的单羧酸化合物的加成物；衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸等除了(甲基)丙烯酸之外的 α , β -不饱和羧酸与甲醇、丙醇等碳原子数为1~3的单醇形成的单酯或二酯化合物；(甲基)丙烯腈等含氰基的不饱和化合物；乙酸乙烯酯那样的乙烯基酯化合物；乙基乙烯基醚、甲基乙烯基醚等乙烯基醚化合物；乙烯、丙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯等 α -烯烃系化合物等。

[0082] 用于制造上述高分子分散稳定剂的聚合通常可以使用自由基聚合引发剂来进行。作为自由基聚合引发剂,可以举出例如2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等偶氮系引发剂；过氧化苯甲酰、月桂基过氧化物、过辛酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯等过氧化物系引发剂等,这些聚合引发剂相对于通常供于聚合的单体100质量份在0.2~10质量份左右、优选在0.5~5质量份的范围内使用。聚合时的反应温度通常为60~160℃左右,聚合时的反应时间通常为1~15小时左右。

[0083] 用作上述分散稳定剂的共聚物的分子量通常以重均分子量计为5000~100000左右、优选在5000~50000左右的范围内。通过将具有上述范围的分子量的共聚物用作分散稳定剂,通过分散颗粒的稳定化,聚集和沉降受到抑制,且能够得到粘度不会过高而容易处理的涂料,故而优选。

[0084] 高分子分散稳定剂可以单独使用或者组合使用2种以上。进一步,根据需要也可以组合使用其它分散稳定剂、例如丁基醚化三聚氰胺-甲醛树脂、醇酸树脂等。

[0085] 在(Z3)成分的制造中,在上述高分子分散稳定剂的存在下、在有机溶剂中将至少1种不饱和单体进行聚合,从而制备对该有机溶剂而言为不溶性的聚合物颗粒的非水分散液。

[0086] 作为上述聚合中使用的有机溶剂,包括通过该聚合生成的聚合物颗粒实质上不溶解、但对于上述高分子分散稳定剂和该不饱和单体而言成为良溶剂的有机溶剂。作为所述有机溶剂的具体例,可以举出己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃系溶剂；苯、甲苯、二甲苯等芳族烃；甲醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、辛醇等醇系溶剂；溶纤剂、丁基溶纤剂、二乙二醇单丁基醚等醚系溶剂；甲基异丁基酮、二异丁基酮、甲乙酮、甲基己基酮、乙基丁基酮等酮系溶剂；乙酸乙酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸2-乙基己酯等酯系溶剂等。这些有机溶剂可以单独使用或者组合使用2种以上。

[0087] 作为上述有机溶剂,可以特别适合使用以脂肪族烃作为主体、且在其中适当组合有芳族烃、醇系溶剂、醚系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂等的有机溶剂。

[0088] 作为供于上述聚合的不饱和单体,从容易形成为分散聚合物颗粒的观点出发,适合使用聚合性优异、且碳原子数小于作为高分子分散稳定剂的单体成分而使用的单体所具有的碳原子数的不饱和单体。

[0089] 作为这样的不饱和单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(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2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯等(甲基)丙烯酸的碳原子数为1~18的烷基酯或环烷基酯；(甲基)丙烯酸甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丁酯等(甲基)丙烯酸的烷氧基烷基酯；(甲基)丙烯酸苄酯等芳族醇与(甲基)丙烯酸

形成的酯；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与乙酸、丙酸、油酸、对叔丁基苯甲酸等碳原子数为2~18的单羧酸化合物的加成物；(甲基)丙烯酸与“カージュラE10”等单环氧化合物的加成物；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等乙烯基芳族化合物；衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸等除了(甲基)丙烯酸之外的 α ， β -不饱和羧酸与甲醇、丁醇、己醇、硬脂醇等碳原子数为1~18的单醇形成的单酯或二酯化合物；“ビスコート8F”、“ビスコート8FM”、“ビスコート3F”、“ビスコート3FM” (均为大阪有机化学(株)制，商品名，侧链具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物)、(甲基)丙烯酸全氟环己酯、全氟己基乙烯等含氟原子的化合物；(甲基)丙烯腈等含氰基的不饱和化合物；乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、“ベオバ(VEOVA)”(シェル(株)制)那样的乙烯基酯化合物；正丁基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、甲基乙烯基醚等乙烯基醚化合物；1,6-己二醇的二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯等多乙烯基化合物；乙烯、丙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯等 α -烯烃系化合物等。

[0090] 形成聚合物颗粒的单体成分如上所述，通过使用碳原子数小于高分子分散稳定剂的单体成分的碳原子数的单体成分，能够稳定地形成颗粒成分，从该观点出发，可以适合地使用碳原子数为8以下、优选为4以下的(甲基)丙烯酸酯化合物、乙烯基芳族化合物、(甲基)丙烯腈等。这些不饱和单体可以单独使用或者组合使用两种以上。

[0091] 上述不饱和单体的聚合通常使用自由基聚合引发剂来进行。作为可以使用的自由基聚合引发剂，可以举出例如2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等偶氮系引发剂；过氧化苯甲酰、月桂基过氧化物、过辛酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯等过氧化物系引发剂等，这些聚合引发剂相对于通常供于聚合的单体100质量份在0.2~10质量份左右、优选在0.5~5质量份的范围内使用。

[0092] 对于上述聚合时存在的高分子分散稳定剂与不饱和单体的使用比例，通常相对于高分子分散稳定剂100质量份，不饱和单体为3~240质量份左右、优选为5~82质量份左右。进一步，有机溶剂中的高分子分散稳定剂与不饱和单体的总计浓度通常为30~70质量%左右、优选为30~60质量%左右。

[0093] 聚合可以通过其自身已知的方法来进行，聚合时的反应温度通常为60~160℃左右，聚合时的反应时间通常为1~15小时左右。

[0094] 通过以如上所述的方式进行聚合反应，能够得到液相为高分子分散稳定剂溶解于有机溶剂中而得到的物质、且固相为不饱和单体聚合而得到的聚合物颗粒的非水分散液型丙烯酸类树脂的稳定非水分散液。聚合物颗粒的平均粒径通常为约0.1~1.0 μm 的范围。通过使聚合物颗粒的平均粒径为上述范围，非水分散液的粘度不会变得过高，且能够抑制在涂料的贮藏过程中的聚合物颗粒的溶胀或聚集，故而优选。

[0095] 在(Z3)成分的制造中，通过使非水分散液中的高分子分散稳定剂与聚合物颗粒进行结合，能够提高非水分散液的贮藏稳定性和机械特性。应予说明，即使在结合的情况下，外观上的分散状态也基本不会变化，聚合物颗粒的平均粒径也基本不会变化。

[0096] 作为使高分子分散稳定剂与聚合物颗粒进行结合的方法，例如可以在预先制造高分子分散稳定剂的阶段中使具有羟基、酸基、酸酐基、环氧基、羟甲基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基等官能团的单体成分进行部分共聚，进一步使用具有与上述官能团发生反应的羟基、酸基、酸酐基、环氧基、羟甲基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基等官能团的单体作为形成聚合物

颗粒的单体成分,由此进行结合。作为它们的组合,可以举出例如异氰酸酯基与羟基、异氰酸酯基与羟甲基、环氧基与酸(酐)基、环氧基与氨基、异氰酸酯基与酰胺基、酸(酐)基与羟基等。

[0097] 此外,作为使高分子分散稳定剂与聚合物颗粒进行结合的另一个方法,在具有聚合性双键的高分子分散稳定剂的存在下使不饱和单体聚合,由此可以进行结合。

[0098] 此外,作为使高分子分散稳定剂与聚合物颗粒进行结合的又另一个方法,制造向高分子分散稳定剂和聚合物颗粒中导入彼此不发生反应的官能团而得到的非水分散液后,使其与结合两者的结合剂发生反应,由此也可以进行结合。

[0099] 以这样的方式得到的非水分散液由于高分子分散稳定剂与聚合物颗粒进行了化学结合,因此贮藏稳定性优异,而且所形成的涂膜能够显示出化学上、机械上优异的性质。

[0100] 透明涂料(Z)中的上述非水聚合物分散液(Z3)的固体成分比率相对于含羟基树脂(Z1)以及脂肪族多异氰酸酯化合物和/或其衍生物(Z2)的固体成分总量为20~30质量%、优选20~28质量%的范围内。固体成分比率低于20质量%的情况中,有可能无法促进形成涂膜的自断裂、无法确保耐冲击性,如果超过30质量%,则形成涂膜浑浊、成品外观降低,故不适合。

[0101] 上述透明涂料(Z)中可以根据需要进一步含有有机溶剂、流变控制剂、固化催化剂、颜料、颜料分散剂、流平剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增塑剂等通常在涂料领域中使用的涂料用添加剂。这些涂料用添加剂可以分别单独使用或者组合使用2种以上。

[0102] 透明涂料(Z)可在未固化的第2着色涂膜上通过其自身已知的方法、例如空气喷雾、无气喷雾、旋转雾化涂装、帘涂涂装等进行涂装,在涂装时可以施加静电。这些之中,优选为空气喷雾涂装、旋转雾化涂装等方法。

[0103] 透明涂料(Z)的涂布量优选为使固化膜厚达到20~50 μm 的量,特别优选为使固化膜厚达到25~40 μm 范围内的量。

[0104] 在透明涂料(Z)的涂装后,根据需要可以在室温下空出1~60分钟左右的间隔。

[0105] 步骤(5)

本发明方法中,通过加热上述步骤(1)~(4)中形成的未固化的底漆涂膜、未固化的第1着色涂膜、未固化的第2着色涂膜和未固化的透明涂膜,从而使这些4个涂膜同时固化。

[0106] 作为加热手段,可以采用例如热风加热、红外线加热、高频加热等,可以在约80 $^{\circ}\text{C}$ ~约120 $^{\circ}\text{C}$ 、优选约80 $^{\circ}\text{C}$ ~约100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热约20分钟~约40分钟左右从而使其同时固化。

实施例

[0107] 以下举出实施例来更具体地说明本发明。应予说明,本发明的范围不仅限于这些实施例。此外,实施例中的“份”和“%”分别表示“质量份”和“质量%”。

[0108] 试验板的制作

作为金属部件,在经磷酸锌处理的冷轧钢板(450mm $\times$ 300mm $\times$ 0.8mm)上以膜厚达到20 μm 的方式电泳涂装热固化性环氧树脂系阳离子电泳涂料组合物(商品名“エレクトロンGT-10”,关西ペイント公司制),在170 $^{\circ}\text{C}$ 下加热30分钟从而使其固化。

[0109] 作为塑料部件,准备厚度为2mm的聚丙烯板(350mm $\times$ 10mm $\times$ 2mm)。

[0110] 并且,用包含石油醚的纱布擦拭金属部件和塑料部件的表面来进行脱脂处理。将以如上所述的方式得到的钢板与聚丙烯板相邻配置,制成试验板。

[0111] 水性第1着色涂料的制造

制造例1

将水性聚酯树脂(a)的溶液(注1)28.9份(树脂固体成分为13份)、“JR-806”(商品名,テイカ公司制,金红石型二氧化钛)90份、“カーボンMA-100”(商品名,三菱化学公司制,炭黑)1份和去离子水42.4份进行混合,用2-(二甲基氨基)乙醇将pH调整至8.0后,用涂料振荡器(Paint shaker)使其分散30分钟,从而得到颜料分散糊剂。接着,在搅拌混合容器内,将所得颜料分散糊剂162.3份(水性聚酯树脂固体成分为13份)、水性聚酯树脂(a)26.7份(树脂固体成分为12份)、水性丙烯酸类树脂(b)(注2)88.9份(树脂固体成分为40份)、“デュラネートSBN-70D”(商品名,旭化成ケミカルズ公司制,吡唑封端多异氰酸酯,固体成分为70%)35.7份(树脂固体成分为25份)、“CYMEL 327”(商品名,日本サイテックインダストリーズ公司制,三聚氰胺树脂,固体成分为90%)11份(树脂固体成分10份)和去离子水65份进行均匀混合。向所得混合物中添加“プライマルASE-60”(商品名,ロームアンドハース公司制,增粘剂)、2-(二甲基氨基)乙醇和去离子水,得到pH为8.2、涂料固体成分为47%、20℃下的通过福特杯No.4得到的粘度为30秒的水性第1着色涂料(X-1)。

[0112] (注1)水性聚酯树脂(a)的溶液:向具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器和水分离器的反应容器中投入六氢邻苯二甲酸酐193份、间苯二甲酸208份、己二酸183份、新戊二醇376份和三羟甲基丙烷122份,耗费3小时在160℃~230℃之间进行升温。其后,在用水分离器馏去所生成的水分的同时保持为230℃,进行缩合反应直至酸值达到3mgKOH/g以下为止。接着,为了对所得缩合反应产物加成羧基,通过进一步添加偏苯三甲酸酐30份,在170℃下反应30分钟后,冷却至60℃以下,相对于酸基添加0.9当量的2-(二甲基氨基)乙醇,进行中和后缓慢地添加去离子水,从而得到羟值为125mgKOH/g、酸值为21mgKOH/g、数均分子量为1,300、固体成分为45%且pH为7.5的水性聚酯树脂(a)。

[0113] (注2)水性丙烯酸类树脂(b):向具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮气导入管和滴加装置的反应容器中投入去离子水60份和“アクアロンKH-10”(商品名,第一工业制药株式会社制,聚氧乙烯烷基醚硫酸酯铵盐,有效成分:97%)0.52份,在氮气气流中进行搅拌混合,升温至80℃。接着,将下述单体乳化物之中的总量的1%和3%过硫酸铵水溶液5份导入至反应容器内,在80℃下保持15分钟。其后,耗费3小时将剩余的单体乳化物滴加至保持于相同温度的反应容器内,在滴加结束后进行1小时的熟化。其后,在将5%的2-(二甲基氨基)乙醇水溶液40份缓慢地添加至反应容器内的同时冷却至30℃为止,在用100目的尼龙布进行过滤的同时排出,从而得到作为羟值为39mgKOH/g、酸值为12mgKOH/g且固体成分为45%的丙烯酸类乳液的水性丙烯酸类树脂(b)。

[0114] 单体乳化物:

将去离子水50份、“アクアロンKH-10”0.9份、苯乙烯10份、丙烯酸乙酯20.5份、丙烯酸正丁酯60份、丙烯酸2-羟基乙酯8份和丙烯酸1.5份进行混合搅拌,从而得到单体乳化物。

[0115] 制造例2

在上述制造例1中,除了将封端多异氰酸酯全部置换成作为三聚氰胺树脂的“CYMEL 327”之外,以与制造例1相同的方式得到水性第1着色涂料(X-2)。

[0116] 水性第2着色涂料的制造

制造例3

将水性丙烯酸类树脂(c)(注3)100份(树脂固体成分为30份)、水性聚酯树脂(a)的溶液(注1)78份(树脂固体成分为35份)、光亮性颜料浓液(P-1)(注4)62份、以及“デュラネートSBN-70D”28.5份(树脂固体成分为20份)、“CYMEL 327”17份(树脂固体成分为15份)均匀混合,进一步添加“プライマルASE-60”(商品名,ロームアンドハース公司制,增粘剂)、2-(二甲基氨基)乙醇和去离子水,得到pH为8.0、涂料固体成分为25%、20℃下的通过福特杯No.4得到的粘度为40秒的水性第2着色涂料(Y-1)。

[0117] (注3) 水性丙烯酸类树脂(c):向具备温度计、恒温器、搅拌器、回流冷凝器和滴加装置的反应容器中投入去离子水130份和“アクアロンKH-10”0.52份,在氮气气流中进行搅拌混合,并升温至80℃。接着,将下述单体乳化物(1)之中的总量的1%量和6%过硫酸铵水溶液5.3份导入至反应容器内,在80℃下保持15分钟。其后,耗费3小时将剩余的单体乳化物(1)滴加至保持为相同温度的反应容器内,滴加结束后进行1小时的熟化。其后,耗费1小时滴加下述单体乳化物(2),熟化1小时后,在将5%二甲基乙醇胺水溶液40份缓慢地添加至反应容器中的同时冷却至30℃为止,在用100目的尼龙布进行过滤的同时排出,使用平均粒径为100nm(亚微米粒度分布测定装置“COULTER N4型”(商品名,ベックマン・コールター公司制),用去离子水进行稀释,在20℃下进行测定),从而得到作为酸值为33mgKOH/g、羟值为25mgKOH/g、固体成分浓度为30%的丙烯酸类乳液的水性丙烯酸类树脂(c)。

[0118] 单体乳化物(1):将去离子水42份、アクアロンKH-10 0.72份、亚甲基双丙烯酰胺2.1份、苯乙烯2.8份、甲基丙烯酸甲酯16.1份、丙烯酸乙酯28份和丙烯酸正丁酯21份进行混合搅拌,从而得到单体乳化物(1)。

[0119] 单体乳化物(2):将去离子水18份、アクアロンKH-10 0.31份、过硫酸铵0.03份、甲基丙烯酸5.1份、丙烯酸2-羟基乙酯5.1份、苯乙烯3份、甲基丙烯酸甲酯6份、丙烯酸乙酯1.8份和丙烯酸正丁酯9份进行混合搅拌,从而得到单体乳化物(2)。

[0120] (注4) 光亮性颜料浓液(P-1):在搅拌混合容器内,将铝颜料糊剂GX-180A(商品名,旭化成メタルズ公司制,金属含量为74%)19份、1-辛醇(沸点为195℃的醇系溶剂)35份、含磷酸基的树脂溶液(※1)8份和2-(二甲基氨基)乙醇0.2份均匀混合,从而得到光亮性颜料浓液(P-1)。

[0121] (※1) 含磷酸基的树脂溶液:向具备温度计、恒温器、搅拌器、回流冷凝器和滴加装置的反应容器中投入甲氧基丙醇27.5份与异丁醇27.5份的混合溶剂,加热至110℃,耗费4小时将包含苯乙烯25份、甲基丙烯酸正丁酯27.5份、“丙烯酸异硬脂基酯”(商品名,大阪有机化学工业公司制,支链高级烷基丙烯酸酯)20份、丙烯酸4-羟基丁酯7.5份、含磷酸基的聚合性单体(※2)15份、酸式磷酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯12.5份、异丁醇10份和过氧化辛酸叔丁酯4份的混合物121.5份添加至上述混合溶剂中,进一步耗费1小时滴加包含过氧化辛酸叔丁酯0.5份和异丙醇20份的混合物。其后,搅拌熟化1小时而得到固体成分浓度为50%的含磷酸基的树脂溶液。本树脂的基于磷酸基的酸值为83mgKOH/g、羟值为29mgKOH/g、重均分子量为10,000。

[0122] (※2) 含磷酸基的聚合性单体:向具备温度计、恒温器、搅拌器、回流冷凝器和滴加装置的反应容器中投入单丁基磷酸57.5份和异丁醇41份,升温至90℃后,耗费2小时滴加甲基丙烯酸缩水甘油酯42.5份后,进一步搅拌熟化1小时。其后,添加异丙醇59份,得到固体成分浓度为50%的含磷酸基的聚合性单体溶液。所得单体的基于磷酸基的酸值为285mgKOH/g。

[0123] 制造例4

在上述制造例3中,除了将封端多异氰酸酯全部替换成作为三聚氰胺树脂的“CYMEL 327”之外,以与制造例3相同的方式得到水性第2着色涂料(Y-2)。

[0124] 含羟基树脂(Z1)的制造例

制造例5~10

向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、氮气导入口的四口烧瓶中投入丙酸乙氧基乙酯31份,在氮气通气下升温至155℃。达到155℃后,停止氮气通气,耗费4小时滴加包含下述表1所示单体和聚合引发剂的组成配比的滴加单体混合物。在155℃下通入氮气的同时熟化2小时后,冷却至100℃为止,用乙酸丁酯32.5份进行稀释,从而得到固体成分为60%的透明涂料用含羟基树脂(Z1-1)~(Z1-6)。将所得涂料用树脂的固体成分浓度(%)和树脂性状值示于下述表1。

[0125] [表1]

制造例编号		5	6	7	8	9	10
含羟基树脂编号		Z1-1	Z1-2	Z1-3	Z1-4	Z1-5	Z1-6
滴加单体混合物	苯乙烯	20	20	20	20	20	20
	甲基丙烯酸甲酯	5	10.5	13	17.5	20	5
	丙烯酸异冰片基酯	30	30	30	30	30	30
	丙烯酸2-乙基己酯	11	11.5	13	13.5	14	1
	甲基丙烯酸2-羟基乙酯	34	28	24	19	16	44
	二叔戊基过氧化物	8	8	8	8	8	8
性状值	质量固体成分浓度(%)	60	60	60	60	60	60
	重均分子量	5500	5500	5500	5500	5500	5500
	羟值(mgKOH/g)	147	121	103	82	69	190

[0126] 非水聚合物分散液(Z3)的制造

制造例11

向具备搅拌装置、温度计、冷凝管和氮气导入口的四口烧瓶中投入庚烷93份和下述55%高分子分散稳定剂溶液(注1)98份,使其进行加热回流,耗费3小时滴加下述单体与聚合引发剂的混合物I,进一步熟化2小时,从而得到实质上羟值为0mgKOH/g的非水聚合物分散液(Z3-1)。

[0127] (单体与聚合引发剂的混合物I)

苯乙烯15份、甲基丙烯酸甲酯55份、丙烯腈30份与过氧化-2-乙基己酸叔丁酯1.5份的混合物。

[0128] 所得非水聚合物分散液(Z3-1)是质量固体成分浓度为53%、加氏粘度为B、平均粒径(通过电子显微镜进行测定)为0.2~0.3μm的乳白色的稳定低粘度聚合物的分散液。即使在室温下静置3个月,也观察不到沉淀物和粗大颗粒的产生。

[0129] (注1) 高分子分散稳定剂溶液的合成:

向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、氮气导入口的四口烧瓶中投入乙酸异丁酯40份和甲

苯40份,进行加热回流,耗费3小时滴加下述单体与聚合引发剂的混合物II,滴加后进行2小时熟化,从而得到高分子分散稳定剂溶液。所得高分子分散稳定剂溶液的质量固体成分浓度为55%、加氏粘度为G、重均分子量为16000。

[0130] (单体与聚合引发剂的混合物II)

苯乙烯10份、甲基丙烯酸异丁酯60份、甲基丙烯酸2-乙基己酯30份与偶氮双异丁腈2份的混合物。

[0131] 制造例12

在上述制造例中,除了将单体与聚合引发剂的混合物I以及单体与聚合引发剂的混合物II变更为下述混合物III和IV之外,以相同的方式得到羟值为50mgKOH/g的非水聚合物分散液(Z3-2)。

[0132] (单体与聚合引发剂的混合物III)

苯乙烯15份、甲基丙烯酸甲酯40份、丙烯腈30份、甲基丙烯酸2-羟基乙酯15份和过氧化-2-乙基己酸叔丁酯1.5份的混合物。

[0133] (单体与聚合引发剂的混合物IV)

苯乙烯10份、甲基丙烯酸异丁酯49份、甲基丙烯酸2-乙基己酯30份、甲基丙烯酸2-羟基乙酯11份与偶氮双异丁腈2份的混合物。

[0134] 透明涂料(Z)的制造

制造例13~19

使用通过上述制造例5~10得到的含羟基树脂(Z1)、通过制造例11、12得到的非水聚合物分散液(Z3)和后述表2记载的原材料来制作主剂,以表2所示的配方向其中添加作为固化剂的多异氰酸酯化合物,使用分散器进行搅拌混合,进行涂料化,从而得到各透明涂料(Z-1)~(Z-7)。应予说明,表2所示的各透明涂料的配方是各成分的固体成分质量比,(*5)~(*9)分别具有下述意义。

(*5) Setalux 91767 VX-60:Nuplex公司制,流变控制剂

(*6) N-3300:住化バイエルウレタン公司制,六亚甲基二异氰酸酯,固体成分为100%,NCO含有率为21.8%。

(*7) UV1164:チバガイギー公司制,紫外线吸收剂。

(*8) HALS292:チバガイギー公司制,光稳定剂。

(*9) BYK-300:商品名,ビックケミー公司制,表面调节剂。

[0135] 对于上述中得到的各透明涂料(Z-1)~(Z-7),添加乙酸丁酯,使用福特杯#No.4调整至20℃下为25秒的粘度。

[0136] [表2]

制造例编号	13	14	15	16	17	18	19
透明涂料名	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7
含羟基树脂(Z1-1)	60						60
含羟基树脂(Z1-2)		60					
含羟基树脂(Z1-3)			60				
含羟基树脂(Z1-4)				60			
含羟基树脂(Z1-5)					60		
含羟基树脂(Z1-6)						60	
非水聚合物分散液(Z3-1)	25	25	25	25	25	25	
非水聚合物分散液(Z3-2)							25
Setalux 91767 VX-60(注5)	1	1	1	1	1	1	1
TINUVIN384-2(注6)	20	20	20	20	20	20	20
HALS292(注7)	20	20	20	20	20	20	20
BYK-300(注8)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
多异氰酸酯化合物(注9)	40	40	40	40	40	40	40

[0137] 试验涂板的制作

实施例1

在将钢板与聚丙烯板相邻配置而得到的试验板上,以固化膜厚达到10 μ m的方式喷雾涂装水性底漆“アスカレックス3807CD”(关西ペイント公司制),在室温下放置6分钟后,将上述中制作的第1着色涂料(X-1)以固化膜厚达到25 μ m的方式进行静电涂装,在室温下放置6分钟,进一步将上述中制作的第2着色涂料(Y-1)以固化膜厚达到10 μ m的方式进行静电涂装。接着,将上述中制作的透明涂料(Z-1)以干燥膜厚达到30 μ m的方式进行静电涂装,在室温下放置5分钟后,用120℃的烘箱加热30分钟,从而得到形成有多层涂膜的试验涂板。用该多层涂膜,进行以下记载的各种涂膜性能试验。

[0138] 实施例2~4和比较例1~5

在实施例1中,除了使第1着色涂料(X-1)、第2着色涂料(Y-1)和透明涂料(Z-1)为表3所示的涂料之外,以与实施例1相同的方式得到形成有各多层涂膜的试验涂板。用各多层涂膜,进行以下记载的各种涂膜性能试验。

[0139] [表3]

	实施例				比较例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
水性第1着色涂料(X)	X-1	X-1	X-1	X-1	X-2	X-1	X-1	X-1	X-1
水性第2着色涂料(Y)	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-2	Y-1	Y-1	Y-1
透明涂料(Z)	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-1	Z-1	Z-5	Z-6	Z-7
耐冲击性(-30℃)	○	○	○	○	○	○	○	×	×
硬度	F	F	F	F	B	HB	B	F	F
耐水附着性	○	○	○	○	×	×	○	△	○

[0140] 涂膜性能试验

耐冲击性(-30℃)：

准备将各试验涂板(聚丙烯板侧)分别切成5cm×5cm而得到的面板各3片,用-30℃的恒温箱冷却2小时以上。用杜邦式冲击试验机将1kg的砝码放置于70cm的高度,从恒温箱中取出各面板,在5秒以内进行放置并使砝码下落。在各面板3片之中,2片以上在丙烯板原材料部分观察到龟裂时记作×,在1片以内丙烯板原材料部分观察到龟裂时记作○。

[0141] 硬度：

按照JIS K 5600-5-4,以相对于各试验涂板面约45°的角度使铅笔笔芯接触,在以笔芯不会折断的程度强力地按压至试验涂板表面的同时,向前方以均匀的速度移动约10mm。将涂膜不会破损的铅笔的最硬硬度符号记作铅笔硬度。以铅笔硬度计为F以上时达到合格。

[0142] 耐水附着性：

将各试验涂板在40℃的温水中浸渍10天并提起,在20℃下干燥12小时后,将各试验板的多层涂膜用切割刀以达到基底的方式切成格子状,制作100个尺寸为2mm×2mm的棋盘格。接着,在其表面粘贴透明胶带,调查在20℃下迅速剥离透明胶带后的棋盘格涂膜的残留状态,按照下述基准进行评价。

○:残留100个棋盘格涂膜

△:残留90~99个棋盘格涂膜

×:棋盘格涂膜的残留数为89个以下。