



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116285692 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 29

(21) 申请号 202310190980.5
(22) 申请日 2020.09.18
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 116285692 A
(43) 申请公布日 2023.06.23
(30) 优先权数据
 2019-171645 2019.09.20 JP
 2019-171646 2019.09.20 JP
 2019-171647 2019.09.20 JP
(62) 分案原申请数据
 202080064965.0 2020.09.18
(73) 专利权人 日产化学株式会社
 地址 日本东京都
(72) 发明人 清水大辅 鹿岛吉恭 太田勇夫
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 专利代理师 张志明 段承恩

(51) Int.Cl.
 C09D 201/00 (2006.01)
 C09D 7/61 (2018.01)
 C09D 7/63 (2018.01)
 C09D 133/00 (2006.01)
 C09D 183/04 (2006.01)
 C09D 175/04 (2006.01)
 C09D 163/00 (2006.01)
 C09D 167/08 (2006.01)
 C09D 123/08 (2006.01)
 C09D 131/04 (2006.01)
 C09D 127/06 (2006.01)
 C09D 201/04 (2006.01)
 C09D 123/00 (2006.01)

(56) 对比文件
 CN 106700811 A, 2017.05.24
 CN 111868304 A, 2020.10.30
 审查员 陈蕾
 权利要求书2页 说明书58页 附图1页

(54) 发明名称
 涂料组合物及其制造方法和涂膜

(57) 摘要
 课题是提供一种能够充分发挥氰尿酸锌具有的金属表面的防蚀等功能的涂料组合物及其制造方法和涂膜。解决手段是一种涂料组合物, 包含涂料添加剂和树脂, 所述涂料添加剂包含分散质粒子分散于液态介质而得到的分散液, 所述分散质粒子包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子。

1. 一种涂料组合物, 包含涂料添加剂、树脂、以及无机氧化物粉体的浆料, 所述涂料添加剂包含分散质粒子分散于液态介质而得到的分散液, 所述分散质粒子包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子, 所述浆料的固体成分浓度为0.1~50质量%,

在采用激光衍射法测定时, 所述分散液中的所述分散质粒子是平均粒径为80nm~5,000nm的粒子, 所述分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为0.1~50质量%。

2. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 被涂装面是选自铝基材、铁系基材、铜系基材、金系基材、银系基材、铂系基材、镜材、玻璃基材、硅基材、木材和树脂成型物中的至少1种。

3. 根据权利要求2所述的涂料组合物, 所述树脂成型物为树脂膜。

4. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物, 所述树脂是树脂乳液的形态, 其形态为水包油型乳液或油包水型乳液, 并且是作为树脂包含选自丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、烯炔系树脂、乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、三聚氰胺系树脂、苯二甲酸系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂和氯乙烯系树脂中的1种或2种以上树脂成分的树脂乳液。

5. 根据权利要求4所述的涂料组合物, 所述烯炔系树脂是苯乙烯系树脂。

6. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物, 所述树脂是水溶性聚合物或胶态分散体的形态, 并且是作为所述树脂包含选自丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、烯炔系树脂、乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、三聚氰胺系树脂、苯二甲酸系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂和氯乙烯系树脂中的1种或2种以上树脂成分的水溶性树脂或胶态分散体。

7. 根据权利要求6所述的涂料组合物, 所述烯炔系树脂是苯乙烯系树脂。

8. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物, 所述无机氧化物粒子是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的氧化物。

9. 根据权利要求8所述的涂料组合物, 所述无机氧化物粒子是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的2种以上原子的复合氧化物或混合氧化物。

10. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物, 所述无机氧化物粒子是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的胶态氧化物。

11. 根据权利要求10所述的涂料组合物, 所述无机氧化物粒子是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的2种以上原子的胶态复合氧化物或胶态混合氧化物。

12. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物, 在采用透射型电子显微镜测定时, 所述氰尿酸锌粒子的一次粒子的长轴为400nm~3,000nm, 并且一次粒子的短轴为10nm~300nm, 该长轴与该短轴之比为1.3~300。

13. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物, 所述分散液中的所述分散质粒子以质量比计为1:0.01~100的比例包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子, 分散液中的分散质粒子的固

体成分浓度为0.1~50质量%。

14. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物,所述液态介质是水或有机溶剂。

15. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物,所述分散液中的固体成分与树脂的比例以分散液中的固体成分和树脂的质量比计为1:0.1~20,涂料组合物中的固体成分总量的比例为1~70质量%。

16. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物,所述分散液中的固体成分、树脂和无机氧化物粉体的浆料的固体成分之比以分散液中的固体成分、树脂和浆料的固体成分的质量比计为1:0.1~20:0.1~1,涂料组合物中的固体成分总量的比例为1~70质量%。

17. 一种涂膜,是权利要求1~16中任一项所述的涂料组合物的涂膜,其形成于选自铝基材、铁系基材、铜系基材、金系基材、银系基材、铂系基材、镜材、玻璃基材、硅基材、木材和树脂成型物中的至少1种基材上。

18. 根据权利要求17所述的涂膜,所述树脂成型物为树脂膜。

19. 一种涂膜,是权利要求1~16中任一项所述的涂料组合物的涂膜,其膜厚为0.1 μm ~100 μm 。

20. 根据权利要求19所述的涂膜,所述涂膜是旋涂膜、棒涂膜、辊涂膜或浸涂膜。

21. 一种涂料组合物的制造方法,是权利要求1~16中任一项所述的涂料组合物的制造方法,包括使用液体分散机对分散液和树脂进行混合的工序,所述分散液是包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的。

22. 一种涂料组合物的制造方法,是权利要求1~16中任一项所述的涂料组合物的制造方法,包括使用液体分散机对分散液、所述树脂和所述无机氧化物粉体的浆料进行混合的工序,所述分散液是包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的。

23. 根据权利要求21或22所述的涂料组合物的制造方法,所述液体分散机是搅拌机、胶体磨机、辊磨机、高压喷射式分散机、超声波分散机、容器驱动型磨机、介质搅拌磨机或捏合机。

24. 根据权利要求21或22所述的涂料组合物的制造方法,在使用所述液体分散机混合的工序之前,还包括使用粉碎装置对无机氧化物粒子与氰尿酸锌粒子或其浆料的混合液进行混合的工序。

25. 根据权利要求24所述的涂料组合物的制造方法,所述粉碎装置为球磨机、珠磨机或砂磨机。

26. 根据权利要求21或22所述的涂料组合物的制造方法,在使用所述液体分散机混合的工序之前,还包括使用粉碎装置对经预粉碎处理的无机氧化物粉体与氰尿酸锌粒子或其浆料的混合液进行混合的工序。

涂料组合物及其制造方法和涂膜

[0001] 本申请是申请日为2020年9月18日、申请号为202080064965.0、发明名称为“包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散液和涂料组合物”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包含涂料添加剂和树脂的涂料组合物、由该涂料组合物形成的涂膜、该涂料组合物的制造方法以及添加到该涂料组合物中的涂料添加剂,所述涂料添加剂包含分散液,所述分散液包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子。

[0003] 另外,本发明涉及包含上述无机氧化物粒子中的无机氧化物粉体和氰尿酸锌粒子的分散液、以及包含上述无机氧化物粒子中的特定胶态金属氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散液。

背景技术

[0004] 已知氰尿酸锌作为铁系金属的金属表面的防腐蚀剂,关于其制造方法公开了各种方法。

[0005] 例如,专利文献1作为已知作为金属表面的防腐蚀保护剂的氰尿酸铅和锌的制法,公开了以下制造方法:将PbO或ZnO和氰尿酸在100℃~180℃下混合成糊状,在50℃~250℃下对得到的糊施加剪切作用。

[0006] 另外,专利文献2作为以有机化合物的锌盐和/或铅盐为基础的金属表面的防腐蚀被覆剂,公开了使用了巴比妥酸(barbituric acid)、氰尿酸等有机化合物的锌盐和/或铅盐的防腐蚀被覆材料。

[0007] 此外,专利文献3公开了通过将调配有氧化锌或碱式碳酸锌以及氰尿酸和水的混合浆料进行湿式分散,来制造针状或板状的碱式氰尿酸锌粒子的方法,该针状或板状的碱式氰尿酸锌粒子的特征在于,采用激光衍射法测定出的平均粒径 D_{50} 为80nm~900nm,比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ ~ $100\text{m}^2/\text{g}$,长轴/短轴的长度比(轴比)为5~25。

[0008] 另外,专利文献4公开了将包含氧化锌、氰尿酸和水的混合粉末在密闭或开放下加热处理而得到碱式氰尿酸锌粉末的制造方法,并公开了调配有该碱式氰尿酸锌粉末的防锈颜料组合物。

[0009] 另外,在将对象物(被涂装面)着色的目的以外,涂料还有上述防锈效果、耐候性等所要求的各种效果。例如若为金属系基材(铝、铁等)则要求防锈功能等,若为树脂基材和木材等则要求耐久性、耐候性、耐擦伤性、防腐、防止色调变化等,若为玻璃基材和硅基材等则要求强度提高、耐光性等。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献1:日本特开昭59-031779号公报

[0012] 专利文献2:日本特开昭54-123145号公报

[0013] 专利文献3:国际公开第2011/162353号

[0014] 专利文献4:国际公开第2016/006585号

发明内容

[0015] 自以往就已知氰尿酸锌能够对金属表面赋予高防蚀功能。不过,采用上述制造方法得到的氰尿酸锌具有针状或板状的粒子形状,并且粒径比较大,在将其分散于介质时,成为不均匀的浆料状,因此在与作为粘合剂的树脂混合形成被覆用的组合物方面存在处理困难的问题。

[0016] 本发明是鉴于上述状况而完成的,目的在于提供一种能够形成与基材的密合性高的被膜的涂料组合物,并且提供由此能够充分发挥氰尿酸酯锌具有的金属表面等的防蚀等功能,且对于PET基材和木材等能够发挥提高耐久性、提高耐刮擦性、提高基材耐腐蚀性、防止基材色调变化(不易引起外观不良)等效果的涂料组合物。

[0017] 本发明人为解决上述课题反复专心研究,结果发现,通过将无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子这两者作为分散质分散于液态介质中而得到的分散液为涂料添加剂,与树脂乳液等树脂组分配合,由此可令人惊奇地得到分散性良好、且能够保持稳定分散状态的涂料组合物。而且,发现通过上述涂料组合物,可得到不仅与基材(被涂装面)的密合性优异,固化收缩也小、且对于基材变形的追随性也优异的涂膜,由此,在金属表面的防蚀效果以外,还能够期待涂料具有的各种功能:基材的耐久性、耐擦伤性、耐腐蚀性的提高,防止基材的色调变化等效果,从而完成了本发明。

[0018] 即,作为本发明的第1观点,涉及一种涂料组合物,包含涂料添加剂和树脂,所述涂料添加剂包含分散质粒子分散于液态介质而得到的分散液,所述分散质粒子包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子。

[0019] 作为第2观点,涉及第1观点记载的涂料组合物,被涂装面是选自铝基材、铁系基材、铜系基材、金系基材、银系基材、铂系基材、镜材、玻璃基材、硅基材、木材、树脂膜和树脂成型物中的至少1种。

[0020] 作为第3观点,涉及第1观点或第2观点记载的涂料组合物,所述树脂是树脂乳液的形态,其形态为水包油型乳液或油包水型乳液,并且是作为树脂包含选自丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅(silicone、硅酮)系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯炔系树脂、乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、酰胺系树脂、乙醇系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、三聚氰胺系树脂、苯二甲酸系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂和氯乙烯系树脂中的1种或2种以上树脂成分的树脂乳液。

[0021] 作为第4观点,涉及第1观点或第2观点记载的涂料组合物,所述树脂是水溶性聚合物或胶态分散体的形态,并且是作为所述树脂包含选自丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯炔系树脂、乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、酰胺系树脂、乙醇系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、三聚氰胺系树脂、苯二甲酸系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂和氯乙烯系树脂中的1种或2种以上树脂成分的水溶性树脂或胶态分散体。

[0022] 作为第5观点,涉及第1观点~第4观点中任一项记载的涂料组合物,所述无机氧化物粒子是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的氧化物。

[0023] 作为第6观点,涉及第5观点记载的涂料组合物,所述无机氧化物粒子是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、

As、Rb、Bi和Ce中的2种以上原子的复合氧化物或混合氧化物。

[0024] 作为第7观点,涉及第1观点~第5观点中任一项记载的涂料组合物,所述无机氧化物粒子是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的胶态氧化物。

[0025] 作为第8观点,涉及第7观点记载的涂料组合物,所述无机氧化物粒子是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的2种以上原子的胶态复合氧化物或胶态混合氧化物。

[0026] 作为第9观点,涉及第1观点~第8观点中任一项记载的涂料组合物,在采用透射型电子显微镜测定时,所述氰尿酸锌粒子的一次粒子的长轴为400nm~3,000nm,并且一次粒子的短轴为10nm~300nm,该长轴与该短轴之比为1.3~300。

[0027] 作为第10观点,涉及第1观点~第9观点中任一项记载的涂料组合物,在采用激光衍射法测定时,所述分散液中的所述分散质粒子是平均粒径为80nm~5,000nm的粒子,所述分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为0.1~50质量%。

[0028] 作为第11观点,涉及第1观点~第10观点中任一项记载的涂料组合物,所述分散液中的所述分散质粒子以质量比计为1:0.01~100的比例包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子,分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为0.1~50质量%。

[0029] 作为第12观点,涉及第1观点~第11观点中任一项记载的涂料组合物,所述液态介质是水或有机溶剂。

[0030] 作为第13观点,涉及第1观点~第12观点中任一项记载的涂料组合物,所述分散液中的固体成分与树脂的比例以(分散液中的固体成分):(树脂)的质量比计为1:0.1~20,涂料组合物中的固体成分总量的比例为1~70质量%。

[0031] 作为第14观点,涉及第1观点~第13观点中任一项记载的涂料组合物,还包含无机氧化物粉体的浆料,所述浆料的固体成分浓度为0.1~50质量%。

[0032] 作为第15观点,涉及第14观点记载的涂料组合物,所述分散液中的固体成分、树脂和无机氧化物粉体的浆料的固体成分之比以(分散液中的固体成分):(树脂):(浆料的固体成分)的质量比计为1:0.1~20:0.1~1,涂料组合物中的固体成分总量的比例为1~70质量%。

[0033] 作为第16观点,涉及一种第1观点~第15观点中任一项记载的涂料组合物的涂膜,其形成于选自铝基材、铁系基材、铜系基材、金系基材、银系基材、铂系基材、镜材、玻璃基材、硅基材、木材、树脂膜和树脂成型物中的至少1种基材上。

[0034] 作为第17观点,涉及一种涂膜,是第1观点~第15观点中任一项记载的涂料组合物的涂膜,其膜厚为0.1 μ m~100 μ m。

[0035] 作为第18观点,涉及第17观点记载的涂膜,所述涂膜是旋涂膜、棒涂膜、辊涂膜或浸涂膜。

[0036] 作为第19观点,涉及一种第1观点~第15观点中任一项记载的涂料组合物的制造方法,包括使用液体分散机对分散液和树脂进行混合的工序,所述分散液是包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的。

[0037] 作为第20观点,涉及第14观点或第15观点记载的涂料组合物的制造方法,包括使用液体分散机对分散液、所述树脂和所述无机氧化物粉体的浆料进行混合的工序,所述分

散液是包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的。

[0038] 作为第21观点,涉及第19观点或第20观点记载的制造方法,所述液体分散机是搅拌机、旋转剪切型搅拌机、胶体磨机、辊磨机、高压喷射式分散机、超声波分散机、容器驱动型磨机、介质搅拌磨机或捏合机。

[0039] 作为第22观点,涉及第19观点~第21观点中任一项记载的涂料组合物的制造方法,在使用所述液体分散机混合的工序之前,还包括使用粉碎装置对无机氧化物粒子与氰尿酸锌粒子或其浆料的混合液进行混合的工序。

[0040] 作为第23观点,涉及第22观点记载的制造方法,所述粉碎装置为球磨机、珠磨机或砂磨机。

[0041] 作为第24观点,涉及第19观点~第21观点中任一项记载的涂料组合物的制造方法,在使用所述液体分散机混合的工序之前,还包括使用粉碎装置对经预粉碎处理的无机氧化物粉体与氰尿酸锌粒子或其浆料的混合液进行混合的工序。

[0042] 作为第25观点,涉及一种分散液,是包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的,所述无机氧化物粒子是无机氧化物粉体,所述无机氧化物粉体的比表面积为 $1 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 且松装体积密度为 $0.03 \sim 3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

[0043] 作为第26观点,涉及第25观点记载的分散液,所述无机氧化物粉体是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的氧化物。

[0044] 作为第27观点,涉及第25观点或第26观点记载的分散液,在采用激光衍射法测定时,所述分散质粒子是平均粒径为 $200 \text{ nm} \sim 5,000 \text{ nm}$ 的粒子,所述分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为 $0.1 \sim 50$ 质量%。

[0045] 作为第28观点,涉及一种分散液,是包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的,所述无机氧化物粒子是将以胶态二氧化硅为主成分的粒子除外的胶态金属氧化物粒子。

[0046] 作为第29观点,涉及第28观点记载的分散液,所述胶态金属氧化物粒子包含选自Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的氧化物。

[0047] 作为第30观点,涉及第28观点或第29观点记载的分散液,在采用激光衍射法测定时,所述分散质粒子是平均粒径为 $80 \text{ nm} \sim 2,000 \text{ nm}$ 的粒子,所述分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为 $0.1 \sim 50$ 质量%。

[0048] 另外,本发明涉及包含无机氧化物粉体和氰尿酸锌粒子的分散液。即,本发明包括以下的[1]~[21]的方式。

[0049] [1]

[0050] 一种分散液,是包含无机氧化物粉体和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的,所述无机氧化物粉体的比表面积为 $1 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 且松装体积密度为 $0.03 \sim 3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

[0051] [2]

[0052] 根据[1]记载的分散液,所述无机氧化物粉体是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1

种原子的氧化物。

[0053] [3]

[0054] 根据[2]记载的分散液,所述无机氧化物粉体是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的2种以上原子的复合氧化物或混合氧化物。

[0055] [4]

[0056] 根据[1]~[3]中任一项记载的分散液,在采用透射型电子显微镜测定时,所述氰尿酸锌粒子的一次粒子的长轴为400nm~3,000nm,并且一次粒子的短轴为10nm~300nm,该长轴与该短轴之比为1.3~300。

[0057] [5]

[0058] 根据[1]~[4]中任一项记载的分散液,在采用激光衍射法测定时,所述分散质粒子是平均粒径为200nm~5,000nm的粒子,所述分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为0.1~50质量%。

[0059] [6]

[0060] 根据[1]~[5]中任一项记载的分散液,所述分散质粒子以质量比计为1:0.01~100的比例包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子,分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为0.1~50质量%。

[0061] [7]

[0062] 根据[1]~[6]中任一项记载的分散液,所述液态介质是水或有机溶剂。

[0063] [8]

[0064] 一种被覆用组合物,包含[1]~[7]中任一项记载的分散液和树脂。

[0065] [9]

[0066] 根据[8]记载的被覆用组合物,所述树脂是树脂乳液的形态,其形态为水包油型乳液或油包水型乳液,并且是作为树脂包含选自丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯炔系树脂、乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、三聚氰胺系树脂、苯二甲酸系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂和氯乙烯系树脂中的1种或2种以上树脂成分的树脂乳液。

[0067] [10]

[0068] 根据[8]记载的被覆用组合物,所述树脂是水溶性聚合物或胶态分散体的形态,并且是作为所述树脂包含选自丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯炔系树脂、乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、三聚氰胺系树脂、苯二甲酸系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂和氯乙烯系树脂中的1种或2种以上树脂成分的水溶性树脂或胶态分散体。

[0069] [11]

[0070] 根据[8]~[10]中任一项记载的被覆用组合物,所述分散液中的固体成分与树脂的比例以(分散液中的固体成分):(树脂)的质量比计为1:0.1~20,被覆用组合物中的固体成分总量的比例为1~70质量%。

[0071] [12]

[0072] 根据[8]~[11]中任一项记载的被覆用组合物,还包含无机氧化物粉体的浆料,所述浆料的固体成分浓度为0.1~50质量%。

[0073] [13]

[0074] 根据[12]记载的被覆用组合物,所述分散液中的固体成分、树脂和无机氧化物粉体的浆料的固体成分之比以(分散液中的固体成分):(树脂):(浆料的固体成分)的质量比计为1:0.1~20:0.1~1,涂料组合物中的固体成分总量的比例为1~70质量%。

[0075] [14]

[0076] 一种[8]~[13]中任一项记载的被覆用组合物的涂膜,其膜厚为0.1 μm ~100 μm 。

[0077] [15]

[0078] 根据[14]记载的涂膜,所述涂膜是旋涂膜、棒涂膜、辊涂膜或浸涂膜。

[0079] [16]

[0080] 根据[1]~[7]中任一项记载的分散液的制造方法,还包括在液态介质中,使用粉碎装置对无机氧化物粉体与氰尿酸锌粒子或其浆料进行混合的工序。

[0081] [17]

[0082] 根据[16]记载的制造方法,所述粉碎装置为球磨机、珠磨机或砂磨机。

[0083] [18]

[0084] 根据[1]~[7]中任一项记载的分散液的制造方法,还包括在液态介质中,使用粉碎装置对经预粉碎处理的无机氧化物粉体与氰尿酸锌粒子或其浆料进行混合的工序。

[0085] [19]

[0086] 根据[8]~[13]中任一项记载的被覆用组合物的制造方法,包括使用液体分散机对[1]~[7]中任一项记载的分散液和所述树脂进行混合的工序。

[0087] [20]

[0088] 根据[12]或[13]记载的被覆用组合物的制造方法,包括使用液体分散机对[1]~[7]中任一项记载的分散液、所述树脂和所述无机氧化物粉体的浆料进行混合的工序。

[0089] [21]

[0090] 根据[19]或[20]记载的被覆用组合物的制造方法,,所述液体分散机是搅拌机、旋转剪切型搅拌机、胶体磨机、辊磨机、高压喷射式分散机、超声波分散机、容器驱动型磨机、介质搅拌磨机或捏合机。

[0091] 此外,本发明涉及包含特定胶态金属氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散液。即,本发明包括以下的<1>~<17>的方式。

[0092] <1>

[0093] 一种分散液,是包含胶态金属氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的,所述胶态金属氧化物粒子是将以胶态二氧化硅为主成分的粒子除外的胶态金属氧化物粒子。

[0094] <2>

[0095] 根据<1>记载的分散液,所述胶态金属氧化物粒子包含选自Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的氧化物。

[0096] <3>

[0097] 根据<2>记载的分散液,所述胶态金属氧化物粒子包含选自Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的2种以上原子的复合氧化物或混合氧化物。

[0098] <4>

[0099] 根据<1>~<3>中任一项记载的分散液,在采用透射型电子显微镜测定时,所述氰尿酸锌粒子的一次粒子的长轴为400nm~3,000nm,并且一次粒子的短轴为10nm~300nm,该长轴与该短轴之比为1.3~300。

[0100] <5>

[0101] 根据<1>~<4>中任一项记载的分散液,在采用激光衍射法测定时,所述分散液中的所述分散质粒子是平均粒径为80nm~5,000nm的粒子,所述分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为0.1~50质量%。

[0102] <6>

[0103] 根据<1>~<5>中任一项记载的分散液,所述分散质粒子以质量比计为1:0.01~100的比例包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子,分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为0.1~50质量%。

[0104] <7>

[0105] 根据<1>~<6>中任一项记载的分散液,所述液态介质是水或有机溶剂。

[0106] <8>

[0107] 一种被覆用组合物,包含<1>~<7>中任一项记载的分散液和树脂。

[0108] <9>

[0109] 根据<8>记载的被覆用组合物,所述树脂是树脂乳液的形态,其形态为水包油型乳液或油包水型乳液,并且是作为树脂包含选自丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯炔系树脂、乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、三聚氰胺系树脂、苯二甲酸系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂和氯乙烯系树脂中的1种或2种以上树脂成分的树脂乳液。

[0110] <10>

[0111] 根据<8>记载的被覆用组合物,所述树脂是水溶性聚合物或胶态分散体的形态,并且是作为所述树脂包含选自丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯炔系树脂、乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、三聚氰胺系树脂、苯二甲酸系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂和氯乙烯系树脂中的1种或2种以上树脂成分的水溶性树脂或胶态分散体。

[0112] <11>

[0113] 根据<8>~<10>中任一项记载的被覆用组合物,所述分散液中的固体成分与树脂的比例以(分散液中的固体成分):(树脂)的质量比计为1:0.1~20,被覆用组合物中的固体成分总量的比例为1~70质量%。

[0114] <12>

- [0115] 一种涂膜,是<8>~<11>中任一项记载的被覆用组合物的涂膜,其膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 。
- [0116] <13>
- [0117] 根据<12>记载的涂膜,所述涂膜是旋涂膜、棒涂膜、辊涂膜或浸涂膜。
- [0118] <14>
- [0119] 根据<1>~<7>中任一项记载的分散液的制造方法,包括在液态介质中,使用粉碎装置对胶态金属氧化物粒子与氰尿酸锌粒子或其浆料进行混合的工序。
- [0120] <15>
- [0121] 根据<14>记载的制造方法,所述粉碎装置为球磨机、珠磨机或砂磨机。
- [0122] <16>
- [0123] 根据<8>~<11>中任一项记载的被覆用组合物的制造方法,包括使用液体分散机对<1>~<7>中任一项记载的分散液和所述树脂进行混合的工序。
- [0124] <17>
- [0125] 根据<16>记载的被覆用组合物的制造方法,所述液体分散机是搅拌机、旋转剪切型搅拌机、胶体磨机、辊磨机、高压喷射式分散机、超声波分散机、容器驱动型磨机、介质搅拌磨机或捏合机。
- [0126] 本发明的涂料组合物,在将其涂布到被涂装面上而得到的涂膜中,氰尿酸锌粒子和无机氧化物粒子能够均匀地存在,能够得到密合性优异且硬度优异的涂膜。
- [0127] 本发明的涂料组合物中使用的涂料添加剂,成为作为分散质粒子的无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子这两者的分散稳定性高的分散液形态,具有即使在室温静置数天也见不到沉淀物的高分散性。而且,无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子分散于液态介质中而得到的涂料添加剂(分散液)具有以下效果:即使将其与树脂乳液等树脂成分混合后也保持良好的稳定性,在制造涂料组合物等时操作性高。而且,在得到的涂料组合物中,氰尿酸锌粒子和无机氧化物粒子保持稳定的分散状态,在将其涂布到被涂装面而得到的涂膜中,氰尿酸锌粒子和无机氧化物粒子能够均匀存在,能够得到上述的密合性优异的涂膜。进而,在使用PET膜等树脂膜或玻璃等透明性高的基材的情况下,能够在维持基材透明性的同时得到密合性优异的涂膜。
- [0128] 另外,本发明的涂料组合物的涂膜体现氰尿酸锌本来具有的防蚀等功能,无机氧化物粒子具有的亲水性、易滑性、绝缘性、热传导性、光催化性等功能,以及作为涂料组合物的耐候性、耐光性、防水性、耐伤性、基材耐腐蚀性、防止基材色调变化等功能,能够期待有助于防止基材劣化。

附图说明

[0129] 图1是表示根据与无机氧化物粉体为二氧化硅粉体(烘制二氧化硅(fumed silica)A、烘制二氧化硅B、二氧化硅粉末C)或二氧化钛粉体(二氧化钛粉末)的水分散浆料的pH值(pH2~10(横轴))相对的、无机氧化物粒子的Zeta电位(mV)的测定值求得的近似曲线的图。

具体实施方式

[0130] 本发明涉及包含涂料添加剂和树脂乳液的涂料组合物,涂料添加剂包含分散液,分散液是包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的。

[0131] [涂料添加剂]

[0132] 本发明的涂料组合物中使用的涂料添加剂包含分散液,分散液是包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的。

[0133] 再者,在本发明的涂料添加剂仅由包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中而得到的分散液构成的情况下,可以将该分散液作为涂料添加剂处理,因此,这种情况下,在以下说明中有时将涂料添加剂解读为该分散液。

[0134] <无机氧化物粒子>

[0135] 作为构成所述分散质粒子的无机氧化物粒子,可举出选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的氧化物的粒子。该无机氧化物的粒子是化合价为2~6的原子的氧化物的粒子,作为这些原子的氧化物形态,例如可以例示 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、CuO、ZnO、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、PbO、 Bi_2O_3 、 CeO_2 等。这些无机氧化物可以单独使用,也可以组合多种使用。

[0136] 作为组合方法,可举出将多种上述无机氧化物混合的方法、使上述无机氧化物的2种以上复合化的方法或者使上述无机氧化物的2种以上以原子水平固溶化的方法。即,作为所述无机氧化物的粒子,可以是选自上述原子群组中的1种原子的单独氧化物的粒子、选自同一群组中的2种以上原子的复合氧化物的粒子以及这些粒子的任意混合物(单独氧化物粒子彼此的混合物、复合氧化物粒子彼此的混合物、单独氧化物粒子与复合氧化物粒子的混合物等,将它们统称为混合氧化物)。

[0137] 作为上述复合氧化物粒子,例如可举出 TiO_2 粒子和 SnO_2 粒子在其界面产生化学键而复合化了的 TiO_2 - SnO_2 复合氧化物粒子、 SnO_2 粒子和 WO_3 粒子在其界面产生化学键而复合化了的 SnO_2 - WO_3 复合氧化物粒子、 SnO_2 粒子和 SiO_2 粒子在其界面产生化学键而复合化了的 SnO_2 - SiO_2 复合氧化物粒子、 SnO_2 粒子、 WO_3 粒子和 SiO_2 粒子在其界面产生化学键而复合化了的 SnO_2 - WO_3 - SiO_2 复合氧化物粒子、 SnO_2 粒子、 MoO_3 粒子和 SiO_2 粒子在其界面产生化学键而复合化了的 SnO_2 - MoO_3 - SiO_2 复合氧化物粒子、 Sb_2O_5 粒子和 SiO_2 粒子在其界面产生化学键而复合化了的 Sb_2O_5 - SiO_2 复合氧化物粒子、 TiO_2 、 SnO_2 和 ZrO_2 以原子水平形成固溶体而得到的 TiO_2 - SnO_2 - ZrO_2 复合氧化物粒子等,但不限于于此。

[0138] 无机氧化物粒子是无机氧化物粉体、胶态无机氧化物粒子(也称为无机氧化物胶体粒子)等,可以不问其形态地使用。

[0139] 在此所说的无机氧化物粉体,例如可以例示比表面积为 $1 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、松装体积密度为 $0.03 \sim 3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的粉体。可以举出例如比表面积为 $10 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $30 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $40 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$,并且例如松装体积密度为 $0.03 \sim 1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $0.05 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.05 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.05 \sim 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 的粉体。再者,上述松装体积密度是被定义为没有振实(松装)状态下的粉体试料的质量与包括粒子间间隙容积的因子在内的粉体的体积之比的值。

[0140] 另外,胶态无机氧化物粒子可以在该无机氧化物粒子分散于液态介质中而成的无机氧化物溶胶的形态下使用。

[0141] 所述无机氧化物粒子可根据其种类选择适当的制造方法,可以采用公知的方法,大致分为液相法(水解法、溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法、冷冻干燥法等)、气相法(熔融法、喷雾干燥法、气相反应法(燃烧水解等)等来制造。

[0142] 另外,在无机氧化物粒子为胶态无机氧化物粒子的情况下,该粒子可以采用公知的方法(例如离子交换法、解絮凝法、水解法、反应法(氧化法)等)来制造。而且,也可以将得到的胶态粒子干燥后使用。

[0143] 作为上述离子交换法的例子,可举出用氢型离子交换树脂处理上述原子的酸式盐的方法、或者用羟基型阴离子交换树脂处理上述原子的碱式盐的方法。作为上述解絮凝法的例子,可举出用碱中和上述原子的酸式盐、或者将用酸中和上述原子的碱式盐而得到的凝胶洗涤后,用酸或碱进行解絮凝的方法。作为上述水解法的例子,可举出将上述原子的醇盐水解的方法、或者在加热下将上述原子的碱式盐水解后除去不需要的酸的方法。作为上述反应法(氧化法)的例子,可举出使上述原子或无机氧化物粉体与酸(例如过氧化氢)反应的方法。

[0144] 另外,上述无机氧化物粒子可以是以上述无机氧化物粒子为核心而将其表面的至少一部分用由其他无机氧化物粒子构成的被覆物被覆而得到的(经表面处理的)改性无机氧化物粒子的形态。

[0145] 该情况下,成为被覆物的无机氧化物粒子可以是上述无机氧化物(单独氧化物、复合氧化物、混合氧化物)中的任意者,并且其制法适当选择上述公知的制造方法即可。

[0146] 改性无机氧化物粒子可以采用以往公知的方法制造,例如可举出将作为核心的无机氧化物粒子A和成为被覆物的其他无机氧化物粒子B混合后加热的方法等。此时,例如,作为核心的无机氧化物粒子A与成为被覆物的其他无机氧化物粒子B的混合在0~100℃的温度、例如在室温~60°进行,并且混合后的加热可以例如在70~300℃进行。

[0147] 这些无机氧化物粒子(在改性无机氧化物粒子的情况下是作为其核心的无机氧化物粒子)之中,可以举出选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中,优选选自Si、Al、Ti、Zr、Sn、Cu和Zn中的至少1种原子的氧化物粒子,选自上述之中的2种以上原子的复合氧化物粒子或混合氧化物的粒子。

[0148] 上述无机氧化物粒子的形状没有特别限定,例如是球状、多面体状、方形、中空状、核壳状、多孔质状、棒状、板状或无定形等,优选为球状、中空状、核壳状、多孔质状。

[0149] 上述无机氧化物粒子(在改性的无机氧化物粒子是由核和被覆物构成的整个粒子)的平均粒径,可以采用激光衍射法或动态光散射法进行测定。

[0150] 例如,在上述无机氧化物粒子为上述无机氧化物粉体形态的情况下,可以采用激光衍射法在将该粉体分散于适当介质中而得到的分散液中进行测定。作为由激光衍射法得到的所述无机氧化物粉体的平均粒径的值,例如可以为500nm~100μm、1.0μm~80μm、1.0μm~50μm的范围。

[0151] 另外,例如,在上述无机氧化物粒子为胶态无机氧化物粒子形态的情况下,可以采用动态光散射法(DLS法)进行测定。作为采用动态光散射法得到的所述胶态无机氧化物粒子平均粒径的值,例如在5nm~500nm的范围,或者可以为5nm~200nm、或5nm~100nm、或5nm~50nm、或3nm~300nm、3nm~200nm、3nm~100nm的范围。

[0152] 如上所述,无机氧化物粒子可以以胶态无机氧化物粒子的形态,以该胶态无机氧化物粒子分散于液态介质中而成的无机氧化物溶胶的形态使用,作为无机氧化物在该无机氧化物溶胶中的浓度,可以使用在0.1质量%~40质量%、或0.1质量%~20质量%、或0.1质量%~10质量%的范围的浓度。

[0153] 作为液态介质,可以使用后述的分散液中使用的介质,即,可以使用水等水性介质、醇、二醇、酯、酮、含氮溶剂、芳香族溶剂等有机溶剂、或者有机溶剂与水的混合溶剂等。

[0154] 无机氧化物粒子可以使用市售品,作为一例可以举出以下商品,但不限于。

[0155] 例如,作为无机氧化物粉体的市售品,可以举出日本AEROSIL(株)制的AEROSIL(注册商标)系列(氧化硅)、AEROXIDE(注册商标)Alu系列(氧化铝)、AEROXIDE(注册商标)TiO₂系列(氧化钛)、AEROXIDE(注册商标)STX系列(氧化钛(核)-氧化硅(壳)复合物);Cabot公司制Cab-O-SIL(注册商标)系列(氧化硅)、SpectraAl(注册商标)系列(氧化铝);CIKNanoTek(株)制NanoTek(注册商标)(氧化铝、氧化钛、氧化锡、氧化锆、氧化锌、氧化铜);富士硅化学(株)Sylysia(注册商标)系列(氧化硅);(株)德山制reolosil(注册商标)系列、EXCELICA(注册商标)系列(氧化硅)、旭化成WACKER SILICONE(株)制HDK(注册商标)系列(氧化硅);住友化学(株)制AKP(注册商标)系列(氧化铝);大明化学工业(株)制Taimicron系列(氧化铝);Sasol公司制DISPERAL(注册商标)系列、DISPAL(注册商标)系列(氧化铝);堺化学工业(株)制氧化钛、氧化锌;石原产业(株)制氧化钛、氧化锌、氧化锡;第一稀有元素化学工业(株)制氧化锆;新日本电工(株)制氧化锆等。

[0156] 另外,作为胶态无机氧化物粒子市售品,例如可以举出日产化学(株)制Snowtex(注册商标)(二氧化硅溶胶)ST-N-40、ST-XS、ST-OXS、ST-S、T-OS、ST-30、ST-O、ST-N、ST-C、ST-30L、ST-OL、ST-OYL、ST-ZL等、氧化铝溶胶100(AS-100)、同200(AS-200)、同520-A(AS-520A0)(氧化铝的水分散品)、NanoUse(注册商标)(二氧化锆溶胶)ZR-30BS、同ZR-30AH、ZR-40BL、同ZR-30AL等;CIKNanoTek(株)制NanoTek(注册商标)(氧化铝、氧化钛、氧化锡、氧化锆、氧化锌、氧化铜:溶剂分散品)等;石原产业(株)制氧化钛溶胶、SN-100D(掺杂铈的氧化锡水分散溶胶)等;日本化学工业(株)制silica doll(注册商标)等;(株)ADEKA制ADELITE(注册商标)AT系列等;日挥催化剂化成(株)制的Cataloid(注册商标)S系列等;扶桑化学工业(株)制Quartron(注册商标)等;Tayca(株)制氧化钛等;川研Fine Chemicals(株)制氧化铝溶胶等;多木化学(株)制needral(氧化铈水分散液)等;日挥催化剂化成(株)制Cataloid(注册商标)A系列(氧化铝水分散溶胶)、Neosunveil(注册商标)PW(氧化钛水分散溶胶)等。

[0157] 再者,在上述无机氧化物粒子处于无机氧化物粉体的形态或无机氧化物粉体与无机氧化物胶体粒子的混合物的形态的情况下,可以替代上述无机氧化物粉体,作为无机粉体使用无机氮化物、无机氧氮化物、无机硫化物、无机氢化物、无机碳化物、无机氯化物、(难溶性)无机氢氧化物、难溶性有机聚合物粒子、有机聚合物被覆无机粉体、无机纤维(玻璃纤维)、无机粘土矿物的粉体,可以组合使用这些粉体和无机氧化物粉体。

[0158] 上述无机粉体可以包含前述无机氧化物粉体(无机氧化物粒子)中举出的各种原子,即选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi、Ce中的至少1种原子。

[0159] 另外,这些粉体的比表面积、松装体积密度、形状、平均粒径可以是上述无机氧化物粉体中举出的。

[0160] <氰尿酸锌粒子>

[0161] 氰尿酸是三元酸,可以通过与二价锌反应来制造酸式盐、中性盐、碱式盐。例如(氧化锌)/(氰尿酸)换算的摩尔比为1.0的情况下,形成相当于 $\text{Zn}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H})$ 的酸式盐。在(氧化锌)/(氰尿酸)换算的摩尔比为1.5的情况下,形成相当于 $\text{Zn}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ 的中性盐。在(氧化锌)/(氰尿酸)换算的摩尔比为2.5的情况下,形成相当于 $\text{Zn}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{ZnO}$ 的碱式盐。这些盐可以包含结晶水,例如可以形成1水盐、2水盐、3水盐。

[0162] 在本发明中,氰尿酸锌粒子可以使用(氧化锌)/(氰尿酸)换算的摩尔比为1.0~5.0的粒子。

[0163] 作为锌源可举出氧化锌或碱式碳酸锌,作为换算为氧化锌时的摩尔比可以在上述摩尔比下使用。氧化锌例如可以使用堺化学工业(株)制的2种氧化锌。

[0164] 本发明中,其中优选使用碱式盐,例如可以使用 $\text{Zn}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

[0165] 氰尿酸锌粒子具有针状或板状的细长粒子形状,在本发明中,优选使用采用透射型电子显微镜观察来测定时一次粒子的长轴长度为400nm~3,000nm,并且一次粒子的短轴长度为10nm~300nm,并且该长轴与该短轴的长度比(长轴/短轴)为1.3~300的氰尿酸锌粒子。另外,氰尿酸锌粒子可以使用其比表面积例如为 $10\text{m}^2/\text{g} \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 的粒子。

[0166] 例如,可以优选使用一次粒子的长轴长度为400nm~1,000nm、或400nm~800nm、或400nm~600nm,此时该一次粒径的短轴长度为10~300nm、或10nm~90nm、30nm~90nm,并且此时的该长轴与该短轴的长度比(长轴/短轴)为1.3~100的氰尿酸锌粒子。再者,该长轴与该短轴的长度比可以从下限值的1.3或4.4以及上限值的12、20、80或100中选取任意组合。

[0167] 另外,例如,可以优选使用一次粒子的长轴长度为1,000nm~3,000nm、或2,000nm~3,000nm,此时该一次粒径的短轴长度为80~300nm、或100nm~300nm,并且此时的该长轴与该短轴的长度比(长轴/短轴)为3.3~37.5的氰尿酸锌粒子。再者,该长轴与该短轴的长度比可以从下限值的3.3、上限值的20或37.5中选取任意组合。

[0168] 另外,氰尿酸锌粒子可以通过使该粒子或包含该粒子的分散液分散于纯水中,对其使用激光衍射式粒度分布测定装置(例如(株)岛津制作所、商品名SALD-7500nano),来测定水分散液中的氰尿酸锌粒子的平均粒径。

[0169] 在采用激光衍射法测定时,水分散液中的氰尿酸锌粒子的平均粒径为80nm~20,000nm。

[0170] 作为氰尿酸锌粒子的制造方法,有使原料在水分散了的浆料状态下进行液相反应的制造方法、以及使原料在粉末状态下进行固相反应的制造方法这2种制造方法。

[0171] 使原料在水分散了的浆料状态下进行液相反应的制造方法,例如是以下方法:将氧化锌或碱式碳酸锌以及氰尿酸和水,以氰尿酸浓度成为0.1质量%~10.0质量%的浓度配制,使用液体分散机,以5°C~55°C的温度对混合浆料进行湿式分散,由此,进行反应与生成物的分散,得到氰尿酸锌粒子的浆料(分散液)。

[0172] 再者,溶解在水中的氰尿酸与氧化锌和碱式碳酸锌快速反应而促进粒子生长,因此作为生成物的氰尿酸锌粒子容易变大。因此,优选在55°C以下或45°C以下反应。

[0173] 湿式分散使用分散介质进行。通过进行使用了分散介质的湿式分散,能够由分散介质碰撞而产生的机械能,使选自氧化锌和碱式碳酸锌中的至少一种与氰尿酸发生机械化学反应。所谓机械化学反应,是指通过分散介质的碰撞,来从多方面对氧化锌、碱式碳酸锌

和氰尿酸施加机械能而使其发生化学反应。

[0174] 作为分散介质,例如可举出稳定化氧化锆制珠、石英玻璃制珠、钠钙玻璃制珠、氧化铝珠和它们的混合物。考虑到分散介质彼此碰撞使分散介质破碎而产生的污染,作为分散介质,优选使用玻璃珠或稳定化氧化锆制珠。分散介质的大小例如可以是直径为0.1mm~10mm,优选直径为0.5mm~2.0mm。分散介质的直径低于0.1mm时,粉碎介质彼此的碰撞能小,有机化学化学反应减弱的倾向。另外,分散介质的直径大于10mm时,分散介质彼此的碰撞能过大,分散介质破碎而是污染增多,因此不优选。

[0175] 作为使用分散介质进行湿式分散的装置(粉碎装置),只要是能够通过将混合浆料添加到投入分散介质的容器中,然后搅拌使分散介质与氧化锌、碱式碳酸锌和/或氰尿酸碰撞,来使氧化锌和/或碱式碳酸锌与氰尿酸发生机械化学反应的装置,就没有特别限定。例如,可举出砂磨机(AIMEX(株)制)、Apex Mill((株)广岛金属&机械株式会社(原寿工业(株)制)、Attritor磨碎机(日本焦炭工业(株)制)、珍珠磨机(Ashizawa Finetech(株)制)等球磨机、珠磨机、砂磨机等。再者,用于搅拌分散介质的装置的转速、反应时间等可以配合所希望的粒径等适当调整。

[0176] 在得到的氰尿酸锌粒子分散液中,氰尿酸锌粒子在分散液(浆料)中作为其固体成分以0.10质量%~50质量%、0.1质量%~20质量%、0.1质量%~10质量%或0.1质量%~5质量%的范围被包含。

[0177] 此外,为了减小得到的氰尿酸锌粒子的粒径,可以使用所述粉碎处理装置对氰尿酸锌粒子实施粉碎处理工序。再者,用于搅拌分散介质的装置的转速、反应时间等可以配合所希望的粒径等适当调整。

[0178] 由该制造方法得到的氰尿酸锌粒子,例如采用透射型电子显微镜观察来测定时,一次粒子的长轴长度为100nm~800nm,并且一次粒子的短轴长度为10nm~60nm,并且该长轴与该短轴的长度比(长轴/短轴)为5~25,并且采用激光衍射法进行测定时的平均粒径为80nm~900nm。将该氰尿酸锌粒子的水分散浆料在110℃干燥而得到的氰尿酸锌粒子的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ ~ $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0179] 另外,使原料在粉末状态下发生固相反应的制造方法,例如是将混合粉末在密闭或开放下以30℃~300℃加热处理的方法,所述混合粉末是由目数1,000 μm 的筛余物低于1%的氧化锌与氰尿酸和水构成的,氧化锌相对于氰尿酸的摩尔比为2~3,且混合粉末的水分量为9质量%~18质量%。

[0180] 得到的氰尿酸锌粒子含有10质量%左右的水,因此为除去水分而在开放下进行加热处理,形成水分低于1.0质量%的氰尿酸锌粒子(作为市售品是例如日产化学(株)制的商品名Star Fine),可以将其用于后述的分散液(涂料添加剂)。在此的热处理,在工业大规模生产的情况下,优选使用具有混合单元和加热单元的粉末混合机进行。作为具体例,可举出振动干燥机、亨舍尔混合机、罗迪格混合机(Loedige Mixer)、Nauta锥形螺旋混合机、回转窑等能够以开放型或密闭型进行搅拌混合的加热式反应槽。

[0181] 此外,为了减小得到的氰尿酸锌粒子的粒径,可以使用所述粉碎处理装置对氰尿酸锌粒子实施粉碎处理工序。再者,用于搅拌分散介质的装置的转速、反应时间等可以配合所希望的粒径等适当调整。

[0182] 由该制造方法得到的氰尿酸锌粒子中,例如目数400 μm 的筛余物低于10质量%,采

用透射型电子显微镜进行测定时一次粒子的长轴长度为400nm~3,000nm,并且一次粒子的短轴长度为10nm~300nm,并且该长轴与该短轴的长度比(长轴/短轴)为1.3~300,并且采用激光衍射法进行测定时的平均粒径为0.5 μ m~20 μ m。另外,得到的氰尿酸锌粒子的比表面积为例如10m²/g~100m²/g。

[0183] 得到的氰尿酸锌粒子的表面电荷在水系统中在pH值3~10的范围具有负电荷。因此,不仅在从酸性至碱性区域对于水的分散性良好,在调制水性防锈涂料(涂料组合物等)时与合成树脂和乳液等的相溶性也良好,能够得到稳定的水系防锈涂料。

[0184] <分散液(涂料添加剂)的制造方法>

[0185] 上述分散液的制造方法没有特别限定,例如,可以通过使用粉碎装置将无机氧化物粒子与氰尿酸锌的粒子或其浆料在液态介质中进行混合的工序来得到上述分散液。再者,在作为无机氧化物粒子使用无机氧化物粉体的情况下,可以对其进行预粉碎处理,使用粉碎装置将其与氰尿酸锌或其浆料在液态介质中混合,形成分散液。

[0186] 作为将无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子混合而得到分散液、即涂料添加剂的装置,可以使用与使用前述分散介质进行氰尿酸锌的湿式分散的装置同样的装置(粉碎装置、分散介质),具体而言,可以使用砂磨机(AIMEX(株)制)、Apex Mill((株)广岛金属&机械株式会社(原寿工业(株)制)、Attritor磨碎机(日本焦炭工业(株)制)、珍珠磨机(Ashizawa Finetech(株)制)等球磨机、珠磨机、砂磨机等。另外,用于搅拌分散介质的装置的转速、反应时间等可以配合所希望的粒径等适当调整。

[0187] 在包含得到的无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子被分散于液态介质中而得到的分散液(涂料添加剂)中,采用激光衍射法测定时的该分散质粒子的平均粒径例如可以为80nm~5,000nm、80nm~2,000nm、200nm~5,000nm、80nm~1,000nm或10nm~500nm。

[0188] 另外,在无机氧化物粒子是无机氧化物粉体形态的情况下,在包含得到的无机氧化物粉体和氰尿酸锌粒子的分散质粒子被分散于液态介质而得到的分散液中,采用激光衍射法测定时的分散质粒子平均粒径例如可以为200nm~5,000nm、300nm~5,000nm、1,000nm~5,000nm、1,000nm~3,000或1,000nm~2,000nm。

[0189] 在分散液(涂料添加剂)中,无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子以无机氧化物:氰尿酸锌的质量比计,例如可以为1:0.01~100的比例、1:0.1~10的比例或1:1~10的比例。另外,在分散液(涂料添加剂)中,将无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子合计的固体成分(分散质粒子的固体成分)的浓度例如可以为0.1质量%~50质量%、0.1质量%~30质量%、0.1质量%~20质量%或0.1质量%~10质量%。

[0190] 再者,分散液(涂料添加剂)的B型粘度例如可以为1mPa·s~500mPa·s、5mPa·s~500mPa·s、10mPa·s~300mPa·s或50mPa·s~300mPa·s。

[0191] 再者,氰尿酸锌在酸性液体中溶解,因此在混合氰尿酸锌粒子和无机氧化物粒子时,优选将液体的pH值调整为碱性至中性实施这些粒子的混合操作(湿式粉碎处理)。另外,氰尿酸锌粒子在pH值为碱性至中性时Zeta电位(泽塔电位)为-10mV~-1mV。

[0192] 另外,得到上述分散液时,例如使用在pH值5~12具有等电点且在该pH范围Zeta电位为-80mV~+80mV的无机氧化物粒子的情况下,通过调整pH值以使得pH范围变为-5mV~-80mV,能够得到分散性优异的分散液。

[0193] 或者,得到上述分散液时,通过使用在pH值5~12不具有等电点且在该pH范围Zeta电位为-5mV~-50mV的无机氧化物粒子,能够得到分散性优异的分散液。

[0194] 另外,得到上述分散液时,将在pH值5~12不具有等电点且在该pH范围Zeta电位为+5mV~+80mV的无机氧化物粒子与氰尿酸锌粒子混合时,通过将包含无机氧化物粒子和氰尿酸粒子的分散质粒子的浓度调整为0.1质量%~20质量%或0.1质量%~10质量%,能够得到分散性优异的分散液。

[0195] 例如,在与氰尿酸锌粒子混合的无机氧化物粒子是无机氧化物粉体形态的二氧化硅粉体的情况下,包含二氧化硅粉体和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的浓度为0.1质量%~20质量%,以二氧化硅和氰尿酸锌的质量比(二氧化硅:氰尿酸锌)计调整为1:0.1~10实施混合操作即可。在氧化钛粉体的情况下,在比等电点靠碱性区域与氰尿酸锌粒子混合的情况下,包含氧化钛粉体和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的浓度为0.1质量%~20质量%,以氧化钛和氰尿酸锌的质量比(氧化钛:氰尿酸锌)计调整为1:0.1~10,在氧化铝粉体的情况下,在比等电点靠酸性区域与氰尿酸锌粒子混合的情况下,包含氧化铝粉体和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的浓度为0.1质量%~10质量%,以氧化铝和氰尿酸锌的质量比(氧化铝:氰尿酸锌)计调整为1:1~10,另外,在氧化锆粉体的情况下,在比等电点靠碱性区域与氰尿酸锌粒子混合的情况下,包含氧化锆粉体和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的浓度为0.1质量%~20质量%,以氧化锆和氰尿酸锌的质量比(氧化锆:氰尿酸锌)计调整为1:0.1~10,分别实施混合操作即可。

[0196] 另外,例如,在与氰尿酸锌粒子混合的无机氧化物粒子是胶态氧化物粒子[金属氧化物粒子(金属氧化物溶胶)]形态的氧化铝溶胶的情况下,在比等电点靠酸性区域与氰尿酸锌粒子混合的情况下,包含氧化铝粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的浓度为0.1质量%~20质量%,以氧化铝和氰尿酸锌的质量比(氧化铝:氰尿酸锌)计调整为1:1~10实施混合操作即可。在氧化锆溶胶的情况下,在比等电点靠碱性区域与氰尿酸锌粒子混合的情况下,包含氧化锆粒子和氰尿酸锌粒子的分散粒子的浓度为0.1质量%~30质量%,以氧化锆和氰尿酸锌的质量比(氧化锆:氰尿酸锌)计调整为1:0.1~10,在二氧化钛溶胶的情况下,在比等电点靠碱性区域与氰尿酸锌粒子混合的情况下,包含二氧化钛粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的浓度为0.1质量%~30质量%,以二氧化钛和氰尿酸锌的质量比(二氧化钛:氰尿酸锌)计调整为1:0.1~10,另外,在氧化锡溶胶的情况下,在比等电点靠碱性区域与氰尿酸锌粒子混合的情况下,包含氧化锡粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的浓度为0.1质量%~30质量%,以氧化锡和氰尿酸锌的质量比(氧化锡:氰尿酸锌)计调整为1:0.1~10,分别实施混合操作即可。

[0197] 在包含得到的无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子被分散于液态介质而得到的分散液(涂料添加剂)中,液态介质可以从水性介质或有机溶剂中选择,可以通过由旋转蒸发器等进行的蒸发法来将水性介质替换为有机溶剂。

[0198] 作为水性介质可举出水。

[0199] 作为有机溶剂,可以使用醇、乙二醇、酯、酮、含氮溶剂、芳香族溶剂。作为这些溶剂,例如可以例示甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙酮、甲乙酮、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲苯、二甲苯、二甲基乙烷等有机溶剂。另外,也可以使用包含聚乙烯

乙二醇、硅油、包含自由基聚合性的乙烯基或环氧基的反应性稀释溶剂等。

[0200] 再者,还可以用硅烷偶联剂处理无机氧化物粒子的表面,硅烷偶联剂是四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二甲氧基二苯基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、三甲基单乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷等。

[0201] 再者,本发明的对象还包括:包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子被分散于液态介质中的所述分散液之中的所述无机氧化物粒子是所述无机氧化物粉体的方式。即,本发明的对象是包含无机氧化物粉体和氰尿酸锌粒子的分散质粒子被分散于液态介质中的分散液,所述无机氧化物粉体的比表面积为 $1 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$,并且松装体积密度为 $0.03 \sim 3.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0202] 如上所述,上述无机氧化物粉体是选自Si、Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的氧化物的粉体。

[0203] 本分散液所含的无机氧化物粉体和氰尿酸锌粒子、它们的种类和平均粒径、制造方法(装置、顺序等)、分散液中的配合比例、液态介质的种类等,在无机氧化物粒子和氰尿酸粒子等的说明中如上所述。

[0204] 另外,本分散液中的分散质粒子的平均粒径、固体成分浓度、分散液的制造方法等也如上所述。优选地,在采用激光衍射法测定时,所述分散质粒子是平均粒径为 $200 \text{nm} \sim 5,000 \text{nm}$ 的粒子,所述分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为 $0.1 \sim 50$ 质量%。

[0205] 此外,上述分散液可以与后述的树脂乳液混合而制造被覆用的组合物。

[0206] 此外,本发明的对象也包括:包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子被分散于所述分散液之中的所述无机氧化物粒子是将以胶态二氧化硅为主成分的粒子除外的胶态金属氧化物粒子的方式。

[0207] 即,本发明的对象是包含胶态金属氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子被分散于液态介质中的分散液,胶态金属氧化物粒子将以胶态二氧化硅为主成分的粒子排除在外。

[0208] 上述胶态金属氧化物粒子在所述胶态无机氧化物粒子中将以胶态二氧化硅为主成分的粒子除外,即,胶态金属氧化物粒子是包含选自Al、Ti、Zr、Fe、Cu、Zn、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs、Sr、Ba、B、Ga、Y、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Ge、Pb、P、As、Rb、Bi和Ce中的至少1种原子的氧化物的粒子。

[0209] 本分散液所含的胶态金属氧化物粒子从所述胶态无机氧化物粒子中排除以胶体二氧化硅为主成分的粒子,除此以外在其种类、平均粒径、制造方法、分散液中的比例等在无机氧化物粒子的说明中如其所述。另外,氰尿酸锌粒子的种类、平均粒径、制造方法(装置、顺序等)、分散液中的配合比例以及液态介质的种类等也如上所述。

[0210] 另外,本分散液中的分散质粒子的平均粒径、固体成分浓度、分散液的制造方法等也如上所述。优选地,在采用激光衍射法测定时,所述分散质粒子是平均粒径为80nm~2,000nm的粒子,所述分散液中的分散质粒子的固体成分浓度为0.1~50质量%。

[0211] 再者,没有在上述胶态金属氧化物粒子中包含的、以胶态二氧化硅为主成分的粒子,是指仅由二氧化硅(SiO_2)组成的胶态粒子、以及构成粒子的主成分(例如50质量%的比例)是二氧化硅的胶态粒子,在本方式中这些粒子被排除在外。不过,作为复合氧化物粒子的一种成分,并且作为在改性无机氧化物粒子中举出的被覆物的一种成分,也可以含有二氧化硅,该情况下,相对于复合氧化物粒子和改性无机氧化物粒子,二氧化硅含量可以是超过0质量%且为30质量%以下的比例。

[0212] 此外,上述分散液可以与后述的树脂乳液混合而制造被覆用的组合物。

[0213] [树脂]

[0214] 作为本发明的涂料组合物中使用的树脂,例如可以举出丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯炔系树脂(乙烯系树脂、丙烯系树脂)、乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、酚系树脂、酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、三聚氰胺系树脂、苯二甲酸系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂和氯乙烯系树脂中的1种或2种以上树脂。

[0215] 再者,例如,“丙烯酸系树脂”是指在树脂中具有源自丙烯酸酯(和甲基丙烯酸酯)的结构树脂,并且在该树脂中也可以具有源自其他聚合性化合物的结构。作为一例,可以将聚硅氧烷复合化了的丙烯酸系树脂(称为“丙烯酸系(聚硅氧烷复合)”)和具有源自乙酸乙烯酯的结构丙烯酸系树脂(称为“乙酸-丙烯酸系”)分类为丙烯酸系树脂。另外,还有具有源自环氧和源自酯的结构树脂(称为“环氧-酯系”),该树脂可以分类为环氧系树脂也可以分类为酯系树脂,但在本说明书中分类为环氧系树脂。

[0216] 另外,例如“丙烯酸-苯乙烯系树脂”可被记载为“苯乙烯-丙烯酸系树脂”,这样替换了前后的树脂名称的情况下也可以视为同义词。

[0217] [树脂的形态]

[0218] 一般而言,作为涂料所使用的树脂成分的形态(分类),例如可以举出水溶性型聚合物(也简称为水溶性聚合物、水溶性树脂)或水分散型聚合物。水分散型聚合物的形态例如可举出胶体分散或树脂乳液,进而树脂乳液可以举出水包油型乳液或油包水乳液。对于本发明的树脂组合物也可以使用上述各种形态,可以使用上述各种树脂作为树脂成分。

[0219] 一般而言,水溶性型聚合物例如粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以下,分子量为 $10^3 \sim 10^4$,在用于涂料组合物时可得到高光泽性的被膜,被用于需要高温烧结的用途。胶态分散体例如粒径为 $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$,分子量为 $10^4 \sim 10^6$,在用于涂料组合物时可得到高光泽性的被膜,被用于需要高温烧结的用途和常温干燥的用途。树脂乳液例如粒径为 $0.05\mu\text{m}$ 以上,分子量为 10^3 以上,涂料组合物的干燥性高,可得到高耐水性的被膜,被用于需要烧结的用途和常温干燥的用途。

[0220] 根据应用涂料组合物的用途,可以适当选择树脂的形态,从涂料组合物的稳定和处理方面来看,它们之中优选以树脂乳液的形态使用,更优选水包油型树脂乳液(也称为水性树脂乳液)的形态。

[0221] 其中,作为优选的树脂乳液,可以例示水性树脂乳液,树脂乳液的pH值为7~10或3~6.5,树脂乳液中的固体成分(树脂成分的比例)为30质量%~65质量%,并且粘度为20mPa·s~20,000mPa·s左右的范围。

[0222] 作为丙烯酸系树脂乳液,例如可举出Japan Coating Resin(株)制的商品名Movinyl DM772、Movinyl 6520、Movinyl 6530(以上为阴离子系树脂乳液)、以及DIC(株)制的商品名VONCOAT 40-418EF等;并且作为可被分类为丙烯酸系树脂乳液的丙烯酸系(聚硅氧烷复合)树脂乳液,例如可举出DIC(株)制的CERANATE WHW-822等;作为同样可被分类为丙烯酸系树脂乳液的乙酸-丙烯酸系树脂乳液,例如可举出DIC(株)制的VONCOAT CF-2800等。

[0223] 作为丙烯酸-苯乙烯系树脂乳液,例如可举出Japan Coating Resin(株)制的商品名Movinyl DM60、Movinyl 749E、LDM6740(以上为阴离子系树脂乳液),以及DIC(株)制的VONCOAT CG-8680等。

[0224] 作为丙烯酸-有机硅系树脂乳液,例如可举出Japan Coating Resin(株)制的商品名LDM7523(阴离子系树脂乳液),以及DIC(株)制的商品名VONCOAT SA-6360等。

[0225] 作为乙酸乙烯基酯系树脂乳液,例如可举出Japan Coating Resin(株)制的商品名Movinyl 206(非离子系树脂乳液)、昭和电工(株)制的商品名POLYSOLS-65等。

[0226] 作为乙烯-乙酸乙烯基酯系树脂乳液,例如可举出Japan Coating Resin(株)制的商品名Movinyl 109E(非离子系树脂乳液)等。

[0227] 作为酯系树脂乳液,可举出Unitika<株>制的Elitel KA-3556等。

[0228] 作为环氧系树脂乳液,例如可举出DIC(株)制的商品名EPICLON H-502-42W;以及作为可被分类为环氧系树脂乳液的环氧-酯系树脂乳液,例如可举出DIC(株)制的WATERSOL EFD-5530等。

[0229] 作为烯烃系(乙烯系)树脂乳液,可举出成瀬化学(株)制的PE-381等。

[0230] 作为氟系乳液,可举出(株)E-TEC制的SIFCLEARF-104等。

[0231] 作为聚氨酯系树脂乳液,可举出DIC(株)制的商品名HYDRAN HW-171、DSM Coating Resins公司制的商品名NeoRez R-967等。

[0232] 作为醇酸系树脂乳液,可举出DIC(株)制的WATERSOL S-118等。

[0233] 作为氯乙烯系树脂乳液,可举出日信化学工业(株)制的Vinyblan VE-701等。

[0234] 上述树脂乳液之中,作为优选乳液可以举出丙烯酸系树脂乳液、丙烯酸-苯乙烯系树脂乳液、丙烯酸-有机硅系树脂乳液、乙酸乙烯基酯系树脂乳液、环氧系树脂乳液和聚氨酯系树脂乳液。

[0235] 另外,本发明的涂料组合物可以进一步添加无机氧化物粉体的浆料。

[0236] 用于所述浆料的无机氧化物粉体,可以举出用于所述涂料添加剂中的无机氧化物粒子之中的粉体形态的粒子。用于所述涂料添加剂(分散液)的无机氧化物粒子的原子种类与用于所述浆料的无机氧化物粉体的原子种类可以相同也可以不同,用于所述浆料的无机氧化物粉体可以使用1种或多种。另外,用于所述浆料的介质可以举出与用于所述涂料添加

剂的液态介质相同的介质。

[0237] 所述浆料的调制可以使用后述的液体分散机在液态介质中混合无机氧化物粉体,并且可以使用与前述的使用分散介质进行氰尿酸酯锌的湿式分散的装置同样的粉碎装置来混合,也可以是将它们组合使用。

[0238] 在所述无机氧化物粉体的浆料中,可以是其固体成分浓度为0.1质量%~50质量%,例如0.1质量%~30质量%或0.1质量%~20质量%。

[0239] 上述涂料组合物可以如下地调制,使得分散液(涂料添加剂)中的固体成分与树脂(在树脂乳液的情况下为乳液中的树脂成分)以及无机氧化物粉体的浆料中的固体成分的比例以(分散液中的固体成分):(树脂(在树脂乳液的情况下为乳液中的树脂成分)):(所述浆料中的固体成分)的质量比计为1:0.1~20:0~1,例如1:0.1~15:0~1或者1:0.1~10:0~0.5,并且涂料组合物中的总固体成分的比例为1质量%~70质量%、1质量%~50质量%或者1质量%~30质量%。再者,在包含无机氧化物粉体浆料的情况下,该浆料中的固体成分的比例下限值可以相对于分散液(涂料添加剂)中的固体成分(质量比)1为0.1。

[0240] 本发明的涂料组合物可以经历使用液体分散机对上述无机氧化物粒子与氰尿酸锌粒子(涂料添加剂)、和上述树脂(例如树脂乳液等)以及在使用时的无机氧化物粉体的浆料进行混合的工序来得到。

[0241] 用于制造涂料组合物的液体分散机可举出搅拌机、旋转剪切型搅拌机、胶体磨机、辊磨机、高压喷射式分散机、超声波分散机、容器驱动型磨机、介质搅拌磨机或捏合机。

[0242] 搅拌机是最简单的分散装置,可以通过搅拌叶片附近的速度波动和对搅拌叶片的碰撞来使目标物分散。

[0243] 旋转剪切型搅拌机是通过穿过高速旋转叶片与外筒的狭窄间隙来进行分散的装置,能够通过间隙的剪切流和速度变动来使目标物分散。

[0244] 胶体磨机可以通过在高速旋转盘与固定盘间的狭窄间隙中的剪切流,来使目标物分散。

[0245] 辊磨机可以通过利用2根或3根旋转辊间的间隙的剪切力和压缩力,来使目标物分散。

[0246] 高压喷射式分散机可以通过以高压喷射处理液,使其与固定板和处理液彼此碰撞,来使目标物分散。

[0247] 超声波分散机可以通过超声波振动,来使目标物分散。

[0248] 容器驱动型磨机是通过插入到固定容器内的介质(球)的碰撞、摩擦来使目标物分散的装置,可举出旋转磨机、振动磨机和行星磨机。

[0249] 介质搅拌磨机是使用作为介质的球或珠,通过介质的碰撞力和剪切力来使目标物分散的装置,可举出Attritor磨碎机和珠磨机。

[0250] 将上述无机氧化物粒子、氰尿酸锌粒子的分散液(涂料添加剂)和树脂(在使用时还有无机氧化物粉体的浆料)混合而得到的涂料组合物,例如可以在pH值7~10的范围制造。另外,通过作为碱性成分以100ppm~10,000ppm的比例添加氨水,可以将pH值调整到10~11的范围。此外,与pH值3~6.5的树脂(例如树脂乳液)混合了的涂料组合物,可以在pH值3~6.5的范围制造。在混合无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子时(调制分散液时),优选调整为碱性至中性,涂料组合物可以在碱性至酸性下制造和使用。

[0251] [其他添加剂]

[0252] 本发明的涂料组合物在上述的无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散液以及树脂(在使用时还有无机氧化物粉体的浆料)以外,在不损害本发明效果的范围还可以混合使用以往的涂料(组合物)中所使用的惯用的添加剂,例如促进固化用的催化剂、颜料、流平剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、可塑剂、表面活性剂等本技术领域中使用各种添加剂。

[0253] 另外,本发明的涂料组合物,例如在其涂膜中想要进一步提高硬度的情况下,可以作为任选成分添加固化剂、增稠剂、分散剂、消泡剂,适当调整(增加)无机氧化物粒子的含量,以及从氟系和环氧系等中选择树脂乳液的树脂品种(或并用混合这些树脂品种)等,根据目的适当调整其组成和配合成分。

[0254] 再者,涂料组合物的B型粘度可以是例如 $10\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。此外,根据涂料组合物的用途和基材,例如在想要增大膜厚的情况下,可以选择高粘度的树脂品种(例如作为树脂乳液的树脂品种),以及通过添加增稠剂来提高粘度。

[0255] [适用部位]

[0256] 本发明的涂料组合物的涂布对象、即被涂装面没有特别限定,例如可以举出铝基材、铁系基材、铜系基材、金系基材、银系基材、铂系基材、镜材、玻璃基材、硅基材、木材、树脂膜和树脂成型物等。

[0257] 对于这些基材,可以涂布涂料组合物并使其干燥,经历适当的固化处理(热固化/光固化)而形成涂膜。在上述涂料组合物的涂膜中,其膜厚也根据涂料组合物的粘度而变化,例如可以设定在 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的范围。上述涂膜只要具有在基材的加工工序中不发生不良情况的程度的硬度就没有特别限定,其硬度可根据基材的种类适当设定。

[0258] 另外,作为涂布方法,可举出旋涂、棒涂、辊涂或浸涂等,采用这些方法可以得到旋涂膜、棒涂膜、辊涂膜、浸涂膜。

[0259] 以下,对于各基材,例示用途的一例、涂料组合物中的优选树脂品种、基材涂布后的干燥条件,但限定于。

[0260] 铝基材被用于例如建材、家电、内装用面板等用途。

[0261] 作为以铝基材为对象的优选涂料组合物中的树脂的种类,可举出丙烯酸系树脂(包括丙烯酸系(聚硅氧烷复合)树脂、乙酸-丙烯酸系树脂等)、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、烯烃系树脂(乙烯系树脂等)、酯系树脂、环氧系树脂(包括环氧-酯系树脂等)、氟系树脂、聚氨酯系树脂、醇酸系树脂、氯乙烯系树脂等。

[0262] 另外,干燥条件可以是 $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ (加热干燥)。

[0263] 铁系基材不仅包括仅由铁(Fe)组成的基材,还包括含有铁(Fe)和其他元素(碳(C)、硅(Si)、锰(Mn)、铬(Cr)、钼(Mo)、磷(P)、硫(S)、钨(W)、钒(V)、镍(Ni)、铝(Al)、铌(Nb)、氮(N)等)的基材。

[0264] 上述铁系基材被用于例如建材、结构物、家电、机械等(钢板种类:不锈钢板、软钢板、镀锌钢板、电磁钢板等)用途。

[0265] 作为以铁系基材为对象的优选涂料组合物中的树脂种类,可举出丙烯酸系树脂(也包括丙烯酸系(聚硅氧烷复合)树脂、乙酸-丙烯酸系树脂等)、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丙烯酸-有机硅系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯烃系树脂(乙烯系树脂等)、酯

系树脂、环氧系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、醇酸系树脂等。

[0266] 另外,干燥条件可以是20℃~400℃(常温干燥、加热干燥)。

[0267] 铜系/银系基材还包括经过金属表面处理的基材。

[0268] 铜系/银系基材被用于例如电子材料(基板、布线、接合线)、电磁波屏蔽件、电线等用途。

[0269] 作为以铜系/银系基材为对象的优选涂料组合物中的树脂种类,可举出丙烯酸系树脂(也包括丙烯酸系(聚硅氧烷复合)树脂、乙酸-丙烯酸系树脂等)、丙烯酸-苯乙烯系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯烃系树脂(乙烯系树脂、丙烯系树脂等)、酚系树脂、环氧系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂等。

[0270] 另外,作为干燥/固化条件,可举出采用紫外线照射、电子束照射来固化、采用热聚合(40~230℃)来固化。

[0271] 金系基材也包括经过金属表面处理的基材。

[0272] 金系基材被用于例如电子材料(IC、LSI、晶体管的接合线)等用途。

[0273] 作为以金系基材为对象的优选涂料组合物中的树脂种类,可举出丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、烯烃系树脂(乙烯系树脂、丙烯系树脂等)、环氧系树脂、氟系树脂等。

[0274] 另外,作为干燥/固化条件,可举出采用紫外线照射、电子束照射来固化、采用热聚合(40~80℃)来固化。

[0275] 铂系基材也包括经过金属表面处理的基材。

[0276] 铂系基材被用于例如传感器、电极、催化剂等用途。

[0277] 作为以铂系基材为对象的优选涂料组合物中的树脂种类,可举出氟系树脂、聚氨酯系树脂等。

[0278] 另外,干燥条件可以是100℃~400℃(加热干燥)。

[0279] 镜材被用于镜子等用途。

[0280] 作为以镜材为对象的优选涂料组合物中的树脂种类,可举出丙烯酸系树脂、酚系树脂、醇酸树脂、酯系树脂、环氧系树脂、聚氨酯系树脂等。

[0281] 另外,干燥条件可以是150℃~200℃(加热干燥)。

[0282] 玻璃基材被用于智能手机、太阳能电池、半导体、建材、车窗等用途。

[0283] 作为以玻璃基材为对象的优选涂料组合物中的树脂种类,可举出丙烯酸系树脂、酚系树脂、氟系树脂、环氧系树脂、有机硅系树脂等。

[0284] 另外,干燥条件可以是80℃~400℃(加热干燥)。

[0285] 有机硅基材被用于太阳能电池、半导体等用途。

[0286] 作为以有机硅基材为对象的优选涂料组合物中的树脂种类,可举出丙烯酸系树脂、酯系树脂、聚氨酯系树脂、苯乙烯系树脂、酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂等。

[0287] 另外,作为干燥/固化条件,可举出采用紫外线照射、电子束照射来固化、采用热聚合(100~300℃)来固化。

[0288] 木材被用于建材、家具等用途。

[0289] 作为以木材为对象的优选涂料组合物中的树脂种类,可举出丙烯酸系树脂(包括乙酸-丙烯酸系树脂等)、丙烯酸-苯乙烯系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、烯烃系树脂(乙烯系

树脂等) 酚系树脂、酯系树脂、环氧系树脂、氟系树脂、聚氨酯系树脂、有机硅系树脂、醇酸系树脂等。

[0290] 另外,干燥条件可以是20℃~50℃或20℃~100℃(加热干燥)。

[0291] 作为树脂膜/树脂成型物中的树脂品种,例如可举出环氧、三聚氰胺、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、特氟龙(注册商标)(聚四氟乙烯)、丙烯酸、丙烯腈苯乙烯(AS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、PET、环烯烃等。

[0292] 树脂膜/树脂成型品被用于智能手机、农用薄膜、电子材料(基板和密封件)等用途。

[0293] 作为以树脂膜/树脂成型品为对象的优选涂料组合物中的树脂种类,可举出丙烯酸系树脂(也包括丙烯酸系(聚硅氧烷复合)树脂、乙酸-丙烯酸系树脂等)、丙烯酸系-苯乙烯系树脂、乙酸乙烯基酯系树脂、苯乙烯系树脂、烯烃系树脂(乙烯系树脂、丙烯系树脂等)、酚系树脂、环氧系树脂、聚氨酯系树脂、氟系树脂、醇酸系树脂等。

[0294] 另外,作为干燥/固化条件,可举出采用紫外线照射、电子束照射来固化、采用热聚合(40~80℃)来固化,并且可以设为40~60℃的加热干燥。

[0295] 再者,在前述的包含含有无机氧化物粉体和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质中的分散液和树脂(例如树脂乳液)的被覆用组合物、以及包含含有将以胶态二氧化硅为主成分的粒子除外的胶态金属氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于液态介质的分散液和树脂(例如树脂乳液)的被覆用组合物中,可使用的树脂(树脂种类、树脂形态)、组合物中的各成分比例、组合物的制造方法(装置、顺序等)、其他可配合的成分、添加剂、以及适用部位可分别应用前述的涂料组合物中举出的内容。

[0296] 实施例

[0297] 通过以下的实施例详细说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0298] 通过以下步骤,准备分散液和涂布用组合物中使用的各成分,并且测定了无机氧化物粒子和分散质粒子的平均粒径、无机氧化物粉体的比表面积、松装体积密度和Zeta电位、涂料组合物的粘度。

[0299] (1) 准备了下述无机氧化物粒子。

[0300] • 胶态二氧化硅:水性二氧化硅溶胶(日产化学(株)制、商品名Snowtex ST-N-40、由BET法得到的比表面积122.5m²/g、pH值9.4、固体成分40.4质量%且由动态光散射法得到的平均粒径34.5nm)

[0301] • 二氧化硅粉体:烘制二氧化硅A(日本AEROSIL(株)制、商品名AEROSIL(注册商标)300且由BET法得到的比表面积253.2m²/g)

[0302] • 二氧化硅粉体:烘制二氧化硅B(日本AEROSIL(株)制、商品名AEROSIL(注册商标)50且由BET法得到的比表面积45.8m²/g)

[0303] • 二氧化硅粉体:二氧化硅粉末C(富士硅(株)制、商品名Sylysia 380且由BET法得到的比表面积229.7m²/g)

[0304] • 二氧化钛粉体:二氧化钛粉末(堺化学工业(株)、商品名R-25、由BET法得到的比表面积44.2m²/g且由Al₂O₃进行表面处理)

[0305] • 水性氧化铝溶胶(胶态氧化铝)(日产化学(株)制、商品名AS-200、pH值4.6、固体成分10.3质量%且由动态光散射法得到的平均粒径244nm)

[0306] • 水性二氧化锆溶胶(胶态二氧化锆)(日产化学(株)制、商品名NanoUse(注册商标)ZR-30BS、pH值9.8、固体成分30.5质量%且由动态光散射法得到的平均粒径60.2nm)

[0307] • 水性二氧化钛溶胶(胶态二氧化钛)

[0308] 将126.2g纯水加入1升容器中,在搅拌下添加17.8g偏锡酸(以 SnO_2 换算含有15g)、284g四异丙氧化钛(以 TiO_2 换算含有80g)、84g草酸二水合物(以草酸换算为70g)、438g的35质量%氢氧化四乙铵水溶液。得到的混合溶液中,草酸/钛原子的摩尔比为0.78,氢氧化四乙铵/钛原子的摩尔比为1.04。将950g该混合溶液在80℃保持2小时,再减压至580Torr并保持2小时,调制了钛混合溶液。调制后的钛混合溶液的pH值为4.7,电导率为27.2mS/cm, TiO_2 浓度8.4质量%。

[0309] 将950g上述钛混合溶液和950g纯水投入3升搪玻璃的高压釜容器中,在140℃进行5小时水热处理。冷却至室温后,取出的水热处理后的溶液为淡乳白色水性二氧化钛溶胶。得到的水性二氧化钛溶胶的pH值为3.9,电导率为19.7mS/cm, TiO_2 浓度为4.2质量%,氢氧化四乙铵为4.0质量%,草酸为1.8质量%,动态光散射法粒径为16nm。

[0310] • 水性氧化锡溶胶(氧化锡溶胶)

[0311] 将37.5kg草酸($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解于220kg纯水中,将其置于0.5m³的GL容器中,在搅拌下加热到70℃,然后添加150kg的35%双氧水和75kg的金属锡粉末(山石金属(株)制、AT-SnN0200N、含有99.7%的 SnO_2)。双氧水和金属锡的添加分为15次交替进行。先添加10kg的35%双氧水,接着添加5kg金属锡。等待反应结束(10~15分钟)后反复进行该操作。

[0312] 添加所需时间为2.5小时,添加结束后,在保持液温90℃的状态下加热1小时使反应结束。过氧化氢与金属锡之比为 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ 摩尔比2.44。得到的水性氧化锡的比重为1.22、pH值为1.49、 SnO_2 为26.1质量%、来自加料的草酸浓度为7.6质量%且 $(\text{COOH})_2/\text{SnO}_2$ 摩尔比为0.47。

[0313] 氧化锡胶体的粒径在电子显微镜下为10~15nm,是球状的分散性好的粒子。将230kg二氧化锡溶胶分散于1100kg水中,然后对其加入3.0kg异丙胺,接着,使该液体通过填充有羟基型阴离子交换树脂的管柱,由此使其呈碱性,然后将该溶胶在90℃加热熟化并再次使其通过填充有阴离子交换树脂的管柱,由此得到1431kg碱性的水性氧化锡溶胶。得到的溶胶是稳定且透明性非常高、比重为1.034、pH值为11.33、 SnO_2 含量为4.04质量%、异丙胺含量为0.21质量%且动态光散射粒径为20nm的二氧化锡溶胶。

[0314] (2) 准备氰尿酸锌粒子(CA粒子)。

[0315] • 氰尿酸锌粒子A:日产化学(株)制、商品名Starfine(注册商标)(由激光衍射法测定的平均粒径为1.7μm、由透射型电子显微镜观察的一次粒子的长轴:400~600nm、短轴:50~70nm、长轴/短轴比5.7~12、比表面积15m²/g且(氧化锌)/(氰尿酸)换算的摩尔比2.5)

[0316] • 氰尿酸锌粒子B:日产化学(株)制、商品名Starfine(注册商标)(由激光衍射法测定的平均粒径为55μm、由激光型电子显微镜观察的一次粒子的长轴:1,000~2,000nm、短轴:100~300nm、长轴/短轴比3.3~20、比表面积10m²/g且(氧化锌)/(氰尿酸)换算的摩尔比2.5)

[0317] (3) 准备水包油型树脂乳液。

[0318] • 丙烯酸系树脂乳液:DIC(株)制、商品名VONCOAT40-418EF、树脂浓度55.5质量%且pH值7.3

- [0319] • 丙烯酸-苯乙烯系树脂乳液A:DIC(株)制、商品名VONCOAT CG-8680、树脂浓度50.0质量%且pH值8.4
- [0320] • 丙烯酸-苯乙烯系树脂乳液B:Japan Coating Resin(株)制、商品名Movinyl DM-60、树脂浓度48.3质量%且pH值7.5
- [0321] • 丙烯酸系(聚硅氧烷复合)树脂乳液:DIC(株)制、商品名CERANATE WHW-822、树脂浓度35.0质量%且pH值8.1
- [0322] • 丙烯酸-有机硅系树脂乳液:Japan Coating Resin(株)制、商品名LDM7523、树脂浓度47.2质量%且pH值8.0
- [0323] • 聚氨酯系树脂乳液A:DIC(株)制、商品名Hydran HM-171、树脂浓度35.8质量%且pH值8.2
- [0324] • 聚氨酯系树脂乳液B:DSM Coating Resins公司制、商品名NeoRez R-967、树脂浓度39.7质量%且pH值8.0
- [0325] • 环氧树脂乳液:DIC(株)制、商品名EPICLON H-502-42W、树脂浓度39.3质量%且pH值9.1
- [0326] • 环氧-酯系树脂乳液:DIC(株)制、商品名Watersol EFD-5530、树脂浓度37.0质量%且pH值9.1
- [0327] • 醇酸系树脂乳液:DIC(株)制、商品名Watersol S-118、树脂浓度60.0质量%且pH值9.2
- [0328] • 乙酸-丙烯酸系树脂乳液:DIC(株)制、商品名VONCOAT CF-2800、树脂浓度50.0质量%且pH值4.7
- [0329] • 乙酸乙烯基酯系树脂乳液:昭和电工(株)制、商品名Polysol S-65、树脂浓度50.5质量%且pH值5.0
- [0330] • 氯乙烯系树脂乳液:日信化学工业(株)制、商品名Vinyblan VE-701、树脂浓度30.9质量%且pH值7.7
- [0331] • 烯烃系(乙烯系)树脂乳液:成瀬化学(株)制、商品名PE-381、树脂浓度50.0质量%、pH值8.0
- [0332] • 氟系树脂乳液:(株)E-TEC制、商品名SIFCLEARF-104、树脂浓度46.8质量%且pH值7.8
- [0333] • 酯系树脂乳液:Unitika(株)制、商品名Elitel KA-3556、树脂浓度29.2质量%且pH值8.0
- [0334] (4) 准备无机氧化物粉体浆料。
- [0335] (4-1) 烘制二氧化硅A浆料的制作
- [0336] 将50g烘制二氧化硅A和450g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下调制混合浆料(SiO_2 浓度10质量%)。接着,将150g所述浆料A和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到了烘制二氧化硅A浆料。
- [0337] (4-2) 二氧化钛粉末浆料的制作
- [0338] 将50g二氧化钛粉末和450g的纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下调制了混合浆料(TiO_2 浓度10质量%)。接着,将150g所述浆料

和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到了二氧化钛粉末浆料。

[0339] (4-3) 烘制二氧化硅B浆料的制作

[0340] 将50g烘制二氧化硅B和450g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下调制了混合浆料(SiO_2 浓度10质量%)。接着,将150g所述浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到了烘制二氧化硅B浆料。

[0341] (4-4) 二氧化硅粉末C浆料的制作

[0342] 将50g二氧化硅粉末C和450g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下调制了混合浆料(SiO_2 浓度10质量%)。接着,将150g所述浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到了二氧化硅粉末C浆料。

[0343] (5) 通过以下顺序测定无机氧化物粒子的平均粒径。

[0344] (5-1) 采用动态光散射法测定胶态无机氧化物粒子的平均粒径。

[0345] 在用纯水稀释胶态无机氧化物粒子的分散液后,利用各无机氧化物的参数,以动态光散射测定装置:Malvern Instruments Ltd制光散射仪Zetasizer进行测定。

[0346] (5-2) 采用激光衍射法测定无机氧化物粉体(二氧化硅粉体、二氧化钛粉体)的平均粒径。

[0347] 使无机氧化物粉体分散于纯水中形成分散液后,使用(株)岛津制作所制、商品名SALD-7500nano进行测定。在此,作为折射率的代入值,在二氧化硅粉体的情况下使用 $[1.45-0.00i]$,在二氧化钛粉体的情况下使用 $[2.55-0.00i]$ 。

[0348] (6) 测定无机氧化物粒子之中的无机氧化物粉体(二氧化硅粉体、二氧化钛粉体)的比表面积和松装体积密度。

[0349] (6-1) 比表面积

[0350] 将适量的无机氧化物粉体加入石英的测定单元中,在300°C干燥1小时,使用Yuasa Ionics(株)制的Monosorb,采用BET法测定比表面积。

[0351] (6-2) 松装体积密度

[0352] 松装体积密度的测定使用细川密克朗(株)制的Powder Tester PT-X。将无机氧化物粉体放入Powder Tester PT-X的筛子中,一边振动一边通过滑道使粉体落下,测定承接到100cm³容器中时的密度。

[0353] (6-3) Zeta电位测定

[0354] 将1g无机氧化物粉体添加到100g纯水中,用磁力搅拌机使其分散,得到无机氧化物粉体浆料,将其适量加入测定单元中,使用大塚电子(株)制ELSZ-2000,采用电泳光散射法测定Zeta电位。

[0355] Zeta电位使用自动滴定仪(大塚电子(株)制ELSZ-PT),作为滴定试剂使用0.1mol/L盐酸(关东化学(株)制)和0.1mol/L氢氧化钠(关东化学(株)制),将无机氧化物粉体浆料的pH值调整为2~10的范围,测定各pH值的Zeta电位。将测定结果示于表1。

[0356] (7) 采用激光衍射法测定分散质粒子的平均粒径。

[0357] 将包含无机氧化物粒子和氰尿酸锌粒子的分散液用纯水稀释后,使用(株)岛津制

作所制的商品名SALD-7500nano进行测定。在此,作为折射率的代入值使用 $[1.70-0.2i]$ 。

[0358] (8) 依据以下方法,测定涂料组合物的B型粘度。

[0359] 将涂料组合物注入100mL树脂制容器中,使用No.2转子以B型粘度计(东机产业(株)制的BII型粘度计)进行测定。

[0360] [实施例1]

[0361] 将99g水性二氧化硅溶胶和261g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加40g氰尿酸锌粒子A,调制了混合浆料(SiO_2 浓度10.0质量%、氰尿酸锌的浓度10.0质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液1,并将其作为涂料添加剂1。再者,涂料添加剂1在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0362] 得到的涂料添加剂1的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为20质量%,采用激光衍射法测定的平均粒径为135nm。

[0363] 将42.7g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g所述涂料添加剂和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物1。

[0364] 得到的涂料组合物1的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为9.1且B型粘度为21mPa·s。

[0365] [实施例2]

[0366] 将16g烘制二氧化硅A和344g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加40g氰尿酸锌粒子A,调制了混合浆料(SiO_2 浓度4.0质量%、氰尿酸锌酸的浓度10.0质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液2,将其作为涂料添加剂2。再者,涂料添加剂2在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0367] 得到的涂料添加剂2的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为14质量%、pH值为6.3且采用激光衍射法测定的分散质粒子平均粒径为306nm。

[0368] 将24.9g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g所述涂料添加剂2、17.7g用球磨机湿式粉碎了30小时的10质量%烘制二氧化硅浆料和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌2小时,得到涂料组合物2。

[0369] 得到的涂料组合物2的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为8.9且B型粘度为56mPa·s。

[0370] [实施例3]

[0371] 将16g二氧化钛粉末和344g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下加入40g氰尿酸锌粒子A,调制了混合浆料(TiO_2 浓度4.0质量%、氰尿酸锌的浓度10.0质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液3,将其作为涂料添加剂3。再者,涂料添加剂3在室温下静置12小时后,用目

视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0372] 得到的涂料添加剂3的固体成分(二氧化钛+氰尿酸锌)浓度为14质量%、pH值为6.2且采用激光衍射法测定的分散质粒子平均粒径为1,456nm。

[0373] 将24.9g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g所述涂料添加剂3、17.7g用球磨机湿式粉碎了30小时的10质量%二氧化钛粉末浆料以及99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌2小时,得到涂料组合物3。

[0374] 得到的涂料组合物3的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为9.3且B型粘度为71mPa·s。

[0375] [比较例1]

[0376] 将336g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加64g氰尿酸锌粒子A,调制了氰尿酸锌粒子A浆料(氰尿酸锌浓度为16.0质量%)。

[0377] 将53.8g纯水、0.5g的28% NH_3 、18.4g氰尿酸锌粒子A浆料(固体成分16质量%)和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌2小时,得到比较涂料组合物1。

[0378] 得到的比较涂料组合物1的固体成分浓度为33.8质量%、pH值为9.6且B型粘度为27mPa·s。

[0379] [比较例2]

[0380] 将336g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加64g氰尿酸锌粒子A,调制了氰尿酸锌粒子A浆料(氰尿酸锌的浓度为16.0质量%)。接着,将150g氰尿酸锌粒子A浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎48小时,得到比较分散液2(氰尿酸锌分散液)。

[0381] 得到的比较分散液2的采用激光衍射法测定的平均粒径为1,592nm。

[0382] 将53.8g纯水、0.5g的28% NH_3 、18.4g上述氰尿酸锌分散液(固体成分16质量%)和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌2小时,得到比较涂料组合物2。

[0383] 得到的比较涂料组合物2的固体成分浓度为33.8质量%、pH值为9.5且B型粘度为25mPa·s。

[0384] [参考例1]

[0385] 将16g烘制二氧化硅A和344g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加40g氰尿酸锌粒子A,调制了混合浆料(SiO_2 浓度4.0质量%、氰尿酸锌的浓度10.0质量%)。

[0386] 得到的混合浆料的pH值为6.3,采用激光衍射法测定的平均粒径为11,245nm。

[0387] 将41.5g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g所述混合浆料、1.8g烘制二氧化硅A和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)乳液添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌2小时,得到参考涂料组合物1。

[0388] 得到的参考涂料组合物1的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为8.6且B型粘度为450mPa·s。

[0389] [参考例2]

[0390] 将16g烘制二氧化硅A和344g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加40g氰尿酸锌粒子A进行混合,得到混合浆料(参考分散液)(SiO_2 浓度4.0质量%、氰尿酸锌的浓度10.0质量%)。

[0391] 得到的混合浆料(参考分散液2)的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为14质量%,采用激光衍射法测定的分散质粒子平均粒径为11,245nm。

[0392] 将24.9g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g上述混合浆料(参考分散液2)和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到参考涂料组合物2。

[0393] 得到的参考涂料组合物2的固体成分浓度为38.5质量%、pH值为8.6且B型粘度为450mPa·s。

[0394] [实施例4]

[0395] 将与实施例1同样地制成的涂料组合物1用纯水稀释使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度22.0质量%且pH值9.1的涂料组合物4。

[0396] [参考例3]

[0397] 将与参考例1同样地制成的参考涂料组合物1用纯水稀释使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分22.0质量%且pH值8.6的参考涂料组合物3。

[0398] [实施例5]

[0399] 将16g烘制二氧化硅B和344g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加40g氰尿酸锌粒子A,调制了混合浆料(SiO_2 浓度4.0质量%、氰尿酸锌酸的浓度10.0质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液5。再者,分散液5在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0400] 得到的分散液5的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为14质量%、pH值为6.3且采用激光衍射法测定的分散质粒子平均粒径为1,707nm。将得到的分散液5作为涂料添加剂5。

[0401] 将24.9g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g所述涂料添加剂5、17.7g用球磨机湿式粉碎了30小时的10质量%烘制二氧化硅B浆料和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)乳液添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌2小时,得到涂料组合物5。

[0402] 得到的涂料组合物5的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为9.3且B型粘度为17mPa·s。

[0403] [实施例6]

[0404] 将16g二氧化硅粉末C和344g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加40g氰尿酸锌粒子A,得到混合浆料(SiO_2 浓度4.0质量%、氰尿酸锌的浓度10.0质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液6。再者,分散液6在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到

维持着良好的分散状态。

[0405] 得到的分散液6的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为14质量%、pH值为6.3且采用激光衍射法测定的分散质粒子平均粒径为1,204nm。将得到的分散液6作为涂料添加剂6。

[0406] 将24.9g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g所述涂料添加剂6、17.7g用球磨机湿式粉碎了30小时的10质量%二氧化硅粉末C浆料和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌2小时,得到涂料组合物6。

[0407] 得到的涂料组合物6的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为9.0且B型粘度为45mPa·s。

[0408] [实施例7]

[0409] 将112.5g水性氧化铝溶胶和101.3g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加11.3g氰尿酸锌粒子A,调制了混合浆料(Al_2O_3 浓度5.1质量%、氰尿酸锌的浓度5质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.5-0.7mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液7。再者,分散液7在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0410] 得到的分散液7的固体成分(氧化铝+氰尿酸锌)浓度为10.1质量%,采用激光衍射法测定的分散质粒子平均粒径为112nm。将得到的分散液7作为涂料添加剂7。

[0411] 将13.1g纯水、0.5g的28% NH_3 、59.1g上述涂料添加剂7和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物7。

[0412] 得到的涂料组合物7的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为6.2且B型粘度为100mPa·s。

[0413] [实施例8]

[0414] 将150g水性二氧化锆溶胶和53.5g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加22.5g氰尿酸锌粒子A,调制了混合浆料(ZrO_2 浓度20.2质量%、氰尿酸锌的浓度10质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.5-0.7mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液8。再者,分散液8在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0415] 得到的分散液8的固体成分(二氧化锆+氰尿酸锌)浓度为30.2质量%,采用激光衍射法测定的分散质粒子平均粒径为53nm。将得到的分散液8作为涂料添加剂8。

[0416] 将42.7g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g上述涂料添加剂8和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物8。

[0417] 得到的涂料组合物8的固体成分浓度为37.3质量%、pH值为9.1且B型粘度为20mPa·s。

[0418] [实施例9]

[0419] 将200g水性二氧化钛溶胶和2.5g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加22.5g氰尿酸锌粒子A,调制了混合浆料(TiO_2 浓度3.7质量%、氰尿酸锌的浓度10质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.5-0.7mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液9。再者,分散液9在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认维持着良好的分散状态。

[0420] 得到的分散液9的固体成分(二氧化钛+氰尿酸锌)浓度为13.7质量%,采用激光衍射法测定的分散质粒子平均粒径为151nm。将得到的分散液9作为涂料添加剂9。

[0421] 将30.5g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g上述涂料添加剂9和111.8g丙烯酸-苯乙烯树脂乳液B(商品名Movinyl DM-60)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物9。

[0422] 得到的涂料组合物9的固体成分浓度为34.1质量%、pH值为9.8且B型粘度为22.8mPa·s。

[0423] [实施例10]

[0424] 将201.5g水性氧化锡溶胶和1.0g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加22.5g氰尿酸锌粒子A,调制了混合浆料(SnO_2 浓度3.6质量%、氰尿酸锌的浓度10质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.5-0.7mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液10。再者,分散液10在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0425] 得到的分散液10的固体成分(氧化锡+氰尿酸锌)浓度为13.6质量%,采用激光衍射法测定的分散质粒子平均粒径为91nm。将得到的分散液10作为涂料添加剂10。

[0426] 将30.5g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g上述涂料添加剂10和111.8g丙烯酸-苯乙烯树脂乳液B的(商品名Movinyl DM-60)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物10。

[0427] 得到的涂料组合物10的固体成分浓度为34.1质量%、pH值为9.8且B型粘度为21mPa·s。

[0428] [比较例4]

[0429] 将336g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用带有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加64g氰尿酸锌粒子A,调制了氰尿酸锌浆料(氰尿酸锌的浓度16.0质量%)。

[0430] 将42.7g纯水、0.5g的28% NH_3 、19.4g水性二氧化锆溶胶、18.5g氰尿酸锌浆料(固体成分含量16质量%)和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌2小时,得到比较涂料组合物4。

[0431] 得到的比较涂料组合物4的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为9.4且B型粘度为13mPa·s。

[0432] [实施例11]

[0433] 将99g水性二氧化硅溶胶和261g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下,为了将氰尿酸锌粒子A的(氧化锌)/(氰尿酸)换算摩尔比变更为1.5而添加32g氰尿酸锌粒子A和8g氰尿酸粉末(日产化学(株)制),调制了混合浆料

(SiO_2 浓度10质量%、氰尿酸锌的浓度10质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液11,将其作为涂料添加剂11。再者,涂料添加剂11在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0434] 得到的涂料添加剂11的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为20质量%,采用激光衍射法测定的平均粒径为78nm。

[0435] 将42.7g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g所述涂料添加剂11和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物11。

[0436] 得到的涂料组合物11的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为9.0且B型粘度为20mPa·s。

[0437] [实施例12]

[0438] 将99g水性二氧化硅溶胶和261g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下,为了将氰尿酸锌粒子A的(氧化锌)/(氰尿酸)换算摩尔比变更为4.5,而添加26.8g氰尿酸锌粒子A和13.2g氧化锌(堺化学(株)制的2种氧化锌),调制了混合浆料(SiO_2 浓度10质量%、氰尿酸锌的浓度10质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液12,将其作为涂料添加剂12。再者,涂料添加剂12在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0439] 得到的涂料添加剂12的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为20质量%,采用激光衍射法测定的平均粒径为157nm。

[0440] 将42.7g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g所述涂料添加剂12和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物12。

[0441] 得到的涂料组合物12的固体成分浓度为33.8质量%、pH值为9.1且B型粘度为21mPa·s。

[0442] [实施例13]

[0443] 将99g水性二氧化硅溶胶和261g纯水放入500ml聚丙烯制容器中,在用装有涡轮叶片的搅拌机进行搅拌的状态下添加40g氰尿酸锌粒子B,调制了混合浆料(SiO_2 浓度10.0质量%,氰尿酸锌的浓度10.0质量%)。接着,将150g混合浆料和180g直径0.7-1.0mm的玻璃珠放入250ml聚丙烯制容器中,将该容器置于转速设为165rpm的球磨机旋转台上,湿式粉碎30小时,得到分散液13,将其作为涂料添加剂13。再者,涂料添加剂13在室温下静置12小时后,用目视未确认到沉降层,而确认到维持着良好的分散状态。

[0444] 得到的涂料添加剂13的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为20质量%,采用激光衍射法测定的平均粒径为134nm。

[0445] 将42.7g纯水、0.5g的28% NH_3 、29.5g所述涂料添加剂1和99.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT 40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物1。

[0446] 得到的涂料组合物13的固体成分浓度为33.8质量%、pH值为9.1且B型粘度为

19mPa • s。

[0447] [比较例3]

[0448] 将85.4g纯水和114.6g丙烯酸系树脂乳液(商品名40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到比较涂料组合物3。

[0449] 得到的比较涂料组合物3的固体成分浓度为31.8质量%、pH值为9.6且B型粘度为17ma • s。

[0450] [实施例14]

[0451] 将32.2g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和110.6g丙烯酸-苯乙烯系树脂乳液A(商品名VONCOAT CG-8680)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物14。

[0452] 得到的涂料组合物14的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为7.4且B型粘度为50mPa • s。

[0453] [实施例15]

[0454] 将28.4g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和114.5g丙烯酸-苯乙烯系树脂乳液B(商品名Movinyl DM-60)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物15。

[0455] 得到的涂料组合物15的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为7.9且B型粘度为25mPa • s。

[0456] [实施例16]

[0457] 将29.3g所述涂料添加剂1和158g丙烯酸系(聚硅氧烷复合)树脂乳液(商品名Ceranate WHW-822)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有搅拌机的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物16。

[0458] 得到的涂料组合物16的固体成分浓度为32.7质量%、pH值为7.9且B型粘度为31mPa • s。

[0459] [实施例17]

[0460] 将25.8g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和117.2g丙烯酸-有机硅系树脂乳液(商品名Movinyl LDM7523)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物17。

[0461] 得到的涂料组合物17的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为7.7且B型粘度为20mPa • s。

[0462] [实施例18]

[0463] 将29.3g所述涂料添加剂1和154.5g聚氨酯系树脂乳液A(商品名HYDRAN HW-171)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物18。

[0464] 得到的涂料组合物18的固体成分浓度为33.3质量%、pH值为8.4且B型粘度为16mPa • s。

[0465] [实施例19]

[0466] 将3.7g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和139.3g聚氨酯系树脂乳液B(商品名NeoRez R-967)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物19。

[0467] 得到的涂料组合物19的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为8.4且B型粘度为19mPa·s。

[0468] [实施例20]

[0469] 将2.3g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和140.7g环氧系树脂乳液(商品名EPICLON H-502-42W)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物20。

[0470] 得到的涂料组合物20的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为9.2且B型粘度为197mPa·s。

[0471] [实施例21]

[0472] 将29.3g所述涂料添加剂1和149.5g环氧-酯系树脂乳液(商品名WATERSOL EFD-5530)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物21。

[0473] 得到的涂料组合物21的固体成分浓度为34.2质量%、pH值为8.8且B型粘度为32mPa·s。

[0474] [实施例22]

[0475] 将50.7g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和92.2g醇酸系树脂乳液(商品名WATERSOL S-118)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物22。

[0476] 得到的涂料组合物22的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为8.8且B型粘度为678mPa·s。

[0477] [实施例23]

[0478] 将32.2g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和110.6g乙酸-丙烯酸系树脂乳液(商品名VONCOAT CF-2800)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物23。

[0479] 得到的涂料组合物23的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为5.6且B型粘度为65mPa·s。

[0480] [实施例24]

[0481] 将33.4g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和109.5g乙酸乙烯基酯系树脂乳液(商品名POLYSOL S-65)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物24。

[0482] 得到的涂料组合物24的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为7.2且B型粘度为14mPa·s。

[0483] [实施例25]

[0484] 将26.5g纯水、21.3g所述涂料添加剂1和130.0g氯乙烯系树脂乳液(商品名Vinyblan VE-701)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物25。

[0485] 得到的涂料组合物25的固体成分浓度为25.0质量%、pH值为7.8且B型粘度为8.0mPa·s。

[0486] [实施例26]

[0487] 将32.3g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和110.6g烯烃系树脂乳液(商品名PE-381)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物26。

[0488] 得到的涂料组合物26的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为7.8且B型粘度为58mPa·s。

[0489] [实施例27]

[0490] 将24.7g纯水、29.3g所述涂料添加剂1和118.2g氟系树脂乳液(商品名SIFCLEAR F-104)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物27。

[0491] 得到的涂料组合物27的固体成分浓度为35.5质量%、pH值为8.2且B型粘度为6.0mPa·s。

[0492] [实施例28]

[0493] 将17.8g纯水、20.1g所述涂料添加剂1和130.0g酯系树脂乳液(商品名Elite1 KA-3556)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到涂料组合物28。

[0494] 得到的涂料组合物28的固体成分浓度为25.0质量%、pH值为8.3且B型粘度为29mPa·s。

[0495] [比较例5]

[0496] 将128.3g纯水和71.7g丙烯酸系树脂乳液(商品名40-418EF)添加到250ml聚丙烯制容器中,用装有涡轮叶片的搅拌机搅拌1小时,得到比较涂料组合物5。

[0497] 得到的比较涂料组合物5的固体成分浓度为19.9质量%、pH值为9.0且B型粘度为11mPa·s。

[0498] [比较例6]

[0499] 将与比较例1同样地制成的比较涂料组合物1用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%的比较涂料组合物6。

[0500] 得到的比较涂料组合物6的固体成分浓度为22.0质量%、pH值为8.9且B型粘度为15mPa·s。

[0501] [比较例7]

[0502] 将与比较例2同样地制成的比较涂料组合物1用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%的比较涂料组合物7。

[0503] 得到的比较涂料组合物7的固体成分浓度为22.0质量%、pH值为8.9且B型粘度为18mPa·s。

[0504] [实施例29]

[0505] 将与实施例15同样地制成的涂料组合物15用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%、pH值为7.9且B型粘度为25mPa·s的涂料组合物29。

[0506] [实施例30]

[0507] 将与实施例16同样地制成的涂料组合物16用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%、pH值为7.9且B型粘度为31mPa·s的涂料组合物30。

[0508] [实施例31]

[0509] 将与实施例18同样地制成的涂料组合物18用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%、pH值为8.4且B型粘度为16mPa·s的涂料组合物31。

[0510] [实施例32]

[0511] 将与实施例20同样地制成的涂料组合物20用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%、pH值为9.2且B型粘度为197mPa·s的涂料组合物32。

[0512] [实施例33]

[0513] 将与实施例22同样地制成的涂料组合物22用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%、pH值为8.8且B型粘度为678mPa·s的涂料组合物33。

[0514] [实施例34]

[0515] 将与实施例23同样地制成的涂料组合物23用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%、pH值为6.3且B型粘度为30mPa·s的涂料组合物34。

[0516] [实施例35]

[0517] 将与实施例24同样地制成的涂料组合物24用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%、pH值为7.4且B型粘度为11mPa·s的涂料组合物35。

[0518] [实施例36]

[0519] 将与实施例26同样地制成的涂料组合物26用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%、pH值为7.5且B型粘度为46mPa·s的涂料组合物36。

[0520] [实施例37]

[0521] 将与实施例27同样地制成的涂料组合物27用纯水稀释以使得固体成分浓度为22质量%,得到固体成分浓度为22.0质量%、pH值为7.9且B型粘度为5mPa·s的涂料组合物37。

[0522] 使用实施例1~实施例3、和实施例5~28的涂料组合物1~3、和涂料组合物5~28、比较例1~4的比较涂料组合物1~4、和参考例1~2的参考涂料组合物1~2,按后述的顺序实施对铝板的涂敷和涂膜的评价。

[0523] 另外,使用实施例4、实施例29~实施例37的涂料组合物4、涂料组合物29~涂料组合物37、比较例5~比较例7的比较涂料组合物5~7和参考例3的参考涂料组合物3,按后述的顺序实施对PET膜的涂敷和涂膜的评价。

[0524] [实施例38~46]

[0525] 使用实施例1、15、16、18、20、23、24、26、27的涂料组合物1、15、16、18、20、23、24、26、27,按后述的顺序实施对Cu板的涂敷和涂膜的评价。

[0526] [比较例8~10]

[0527] 使用比较例3、1、2的比较涂料组合物3、1、2,按后述的顺序实施对Cu板的涂敷和涂

膜的评价。

[0528] [实施例47~53]

[0529] 使用实施例1、16、18、20、22、26、27的涂料组合物1、16、18、20、22、26、27,按后述的顺序实施对SUS板的涂敷和涂膜的评价。

[0530] [比较例11~13]

[0531] 使用比较例3、1、2的比较涂料组合物3、1、2,按后述的顺序实施对SUS板的涂敷和涂膜的评价。

[0532] [实施例54~63]

[0533] 使用实施例1、15、16、18、20、22~24、26、27的涂料组合物1、15、16、18、20、22~24、26、27,按后述的顺序实施对软钢板的涂敷和涂膜的评价。

[0534] [比较例14、15]

[0535] 使用比较例1、2的比较涂料组合物1、2,按后述的顺序实施对软钢板的涂敷和涂膜的评价。

[0536] [实施例64~73]

[0537] 使用实施例1、15、16、18、20、22~24、26、27的涂料组合物1、15、16、18、20、22~24、26、27,按后述的顺序实施对镀锌钢板的涂敷和涂膜的评价。

[0538] [比较例16、17]

[0539] 使用比较例1、2的比较涂料组合物1、2,按后述的顺序实施对镀锌钢板的涂敷和涂膜的评价。

[0540] [实施例74~82]

[0541] 使用实施例1、15、18、20、22~24、26、27的涂料组合物1、15、18、20、22~24、26、27,按后述的顺序实施对杉木板的涂敷和涂膜的评价。

[0542] [比较例18~20]

[0543] 使用比较例3、1、2的比较涂料组合物3、1、2,按后述的顺序实施对杉木板的涂敷和涂膜的评价。

[0544] (9) 涂敷的铝板如下地准备。

[0545] 使用板厚为0.5mm且尺寸为宽70mm×长150mm的铝板(光(株)制、JIS型号A1050P)。

[0546] (涂敷方法)

[0547] 以棒涂涂装将涂料组合物1~3、涂料组合物5~28、比较涂料组合物1~4和参考涂料组合物1~2以2m/分钟的速度涂装到铝板表面,在设定为230℃的电炉中烧成30秒,得到带涂膜的铝板。棒涂涂装的具体方法如下所述。

[0548] 棒涂涂装:将各涂料组合物滴加到铝板上,使用RDS.24棒涂机以61μm的湿涂布膜厚进行涂装。

[0549] (10) 涂敷的膜基材(PET)如下地准备。

[0550] 使用板厚为100μm且尺寸为宽297mm×长420mm的经易接合处理的PET膜(东洋纺(株)制、商品名Cosmo Shine A4100)。

[0551] (涂敷方法)

[0552] 以棒涂涂装将涂料组合物4、涂料组合物29~37、比较涂料组合物5~7和参考涂料组合物3以2m/分钟的速度涂装到PET膜的易接合层面上,在设定为60℃的加热板上干燥5分

钟,得到带涂膜的PET膜。棒涂涂装的具体方法如下所述。

[0553] 棒涂涂装:将各涂料组合物滴加到PET膜上,使用No.2棒涂机以4.6 μ m的湿涂布膜厚进行涂装。

[0554] (11)涂敷的Cu板如下地准备。

[0555] 使用板厚为0.5mm且尺寸为宽100mm $\times$ 长365mm的Cu板(光(株)制、JIS型C1220P)。

[0556] (涂敷方法)

[0557] 以棒涂涂装将涂料组合物1、15、16、18、20、23、24、26、27、比较涂料组合物1~3以2m/分钟的速度涂装到Cu板表面,在设定为230 $^{\circ}$ C的电炉中烧成30秒,得到带涂膜的Cu基材。棒涂涂装的具体方法如下所述。

[0558] 棒涂涂装:将各涂料组合物滴加到铜板上,使用RDS.24棒涂机以61 μ m的湿涂布膜厚进行涂装。

[0559] (12)涂敷的SUS板如下地准备。

[0560] 使用板厚为0.5mm且尺寸为宽100mm $\times$ 长300mm的SUS板(光(株)制、JIS型SUS430)。

[0561] (涂敷方法)

[0562] 以棒涂涂装将涂料组合物1、16、18、20、22、26、27、比较涂料组合物1~3以2m/分钟的速度涂装到SUS板表面,在设定为230 $^{\circ}$ C的电炉中烧成30秒,得到带涂膜的SUS板。棒涂涂装的具体方法如下所述。

[0563] 棒涂涂装:将各涂料组合物滴加到SUS板上,使用RDS.24棒涂机以61 μ m的湿涂布膜厚进行涂装。

[0564] (13)涂敷的软钢板如下地准备。

[0565] 使用板厚为0.8mm且尺寸为宽70mm $\times$ 长150mm的软钢板(TP技研(株)制、JIS型SPCC光亮钢板)。

[0566] (涂敷方法)

[0567] 以棒涂涂装将涂料组合物1、15、16、18、20、22~24、26、27和比较涂料组合物1、2以2m/分钟的速度涂装到软钢板表面,在设定为230 $^{\circ}$ C的电炉中烧成30秒,得到带涂膜的软钢板。棒涂涂装的具体方法如下所述。

[0568] 棒涂涂装:将各涂料组合物滴加到软钢板上,使用RDS.24棒涂机以61 μ m的湿涂布膜厚进行涂装。

[0569] (14)涂敷的镀锌钢板如下地准备。

[0570] 使用板厚为6mm且尺寸为宽70mm $\times$ 长150mm的镀锌钢板((株)Standard Test Piece制、JIS型SS400、热浸镀锌(未经化学转化处理))。

[0571] (涂敷方法)

[0572] 以棒涂涂装将涂料组合物1、15、16、18、20、22~24、26、27和比较涂料组合物1、2以2m/分钟的速度涂装到镀锌钢板表面,在设定为230 $^{\circ}$ C的电炉中烧成30秒,得到带涂膜的镀锌钢板。棒涂涂装的具体方法如下所述。

[0573] 棒涂涂装:将各涂料组合物滴加到镀锌钢板上,使用RDS.24棒涂机以61 μ m的湿涂布膜厚进行涂装。

[0574] (15)涂敷的木材如下地准备。

[0575] 使用板厚为5mm且尺寸为宽100mm $\times$ 长150mm的杉木板((株)Standard Test Piece

制、红白板目、4面刨刀加工)。

[0576] (涂装方法)

[0577] 以刷毛涂装将涂料组合物1、15、18、20、22、23、24、26、27、比较涂料组合物1~3,以干燥后的涂布量达到 $30\text{g}/\text{m}^2$ 的方式涂装到杉木板基材表面,在 80°C 干燥3分钟,形成第一层。接着,将与第一层所用的涂料组合物相同的涂料组合物,以干燥后的涂布量达到 $70\text{g}/\text{m}^2$ 的方式涂装到第一层表面,在 80°C 干燥10分钟,由此得到具有两层结构的带涂膜杉木板。

[0578] (16)带涂膜铝板、带涂膜Cu板、带涂膜SUS板、带涂膜软钢板、带涂膜镀锌钢板、带涂膜杉木板和带涂膜PET膜的外观试验

[0579] 对于各个带涂膜铝板、带涂膜Cu板、带涂膜SUS板、带涂膜软钢板、带涂膜镀锌钢板、带涂膜杉木板和带涂膜PET膜,通过目视观察相对于铝板、Cu板、SUS板、软钢板、镀锌钢板、杉木板或PET膜面积形成有涂膜的部分的面积,基于以下评价标准进行了评价。

[0580] <评价标准>

[0581] 良好:观察到90%以上的涂膜形成面积。

[0582] 稍有不良:观察到50%~89%的涂膜形成面积。

[0583] 不良:观察到10%~49%的涂膜形成面积。

[0584] (17)铅笔硬度试验

[0585] 以JIS K5600为参考,对于各个带涂膜铝板、带涂膜Cu板、带涂膜SUS板、带涂膜软钢板、带涂膜镀锌钢板和带涂膜PET膜,依据以下方法测定了铅笔硬度。

[0586] 使用(株)安田精机制作所制的手压铅笔划刻硬度试验机,将三菱铅笔(株)制的Hi-uni公司制的铅笔芯压附在涂膜面上使其移动,测定了涂膜发生剥离时的铅笔硬度。

[0587] 再者,希望在使用铝基材时铅笔硬度为3B以上,在使用铜系基材时铅笔硬度为5B以上,在使用铁系基材(SUS、软钢板、镀锌钢板)时铅笔硬度为3B以上,并且在使用PET膜时铅笔硬度为6B以上。

[0588] <判定基准>

[0589] [软]6B、5B、3B、2B、B、HB、F、H、2H、3H、4H、5H[硬]

[0590] (18)采用十字切割法进行的密合性试验

[0591] 以JIS K5600为参考,对于各个带涂膜铝板、带涂膜Cu板、带涂膜SUS板、带涂膜软钢板、带涂膜镀锌钢板、带涂膜杉木板和带涂膜PET膜,依据以下方法,评价了采用十字切割法得到的涂膜对基板(铝板、PET膜、Cu板、SUS板、软钢板、镀锌钢板、杉木板)的附着性(密合性)。

[0592] 在涂膜面上以1mm的间隔切割出100个格子图案,以盖上该格子部分的方式使胶带接触20mm。然后,抓住胶带端部,以在0.5~1.0秒使胶带切实地拉离的方式剥离胶带,以目视确认涂膜有无产生剥离及其个数(棋盘格数),按以下的判定基准评价。

[0593] <判定基准>

[0594] A:未剥离的棋盘格数为90以上

[0595] B:未剥离的棋盘格数为60个以上且小于90

[0596] C:未剥离的棋盘格数为40个以上且小于60

[0597] D:未剥落的棋盘格数小于40

[0598] (19)HAZE测定

[0599] 对于带涂膜的PET膜,使用日本电色工业(株)制的NDH-5000,采用依据JIS K7105的测定方法,进行了HAZE测定。

[0600] 将得到的结果归纳示于表1~表7。

[0601]

表1

[表1:表1-1]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	参考例1	参考例2
无机氧化物粒子(种类)	胶态二氧化硅	二氧化硅粉末(精制二氧化硅A)	二氧化钛粉末	无	无	二氧化硅粉末(精制二氧化硅A)	二氧化硅粉末(精制二氧化硅A)
粒径※1	34.5nm	39.6μm	16.9μm	—	—	39.6μm	39.6μm
松装体密度(g/cm ³)	—	0.0523	0.0976	—	—	0.0523	0.0523
比表面积(m ² /g)	—	253.2	44.2	—	—	253.2	253.2
激光衍射 平均粒径(nm)	135	306	1456	—	—	11245※3	11245※3
固体成分浓度(质量%)	20	14	14	—	—	14※3	14※3
无机氧化物:CA粒子(质量比)	1:1	1:2.5	1:2.5	—	—	1:2.5※3	1:2.5※3
液态介质	水	水	水	水	水	水※3	水※3
制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	—	球磨机※2	无※3	无※3
树脂乳液	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系
添加剂(树脂成分:树脂成分:浆料固体成分(质量比))	1:9.4:0	1:13.4:0.43	1:13.4:0.43	—	1:18.8:0※4	1:13.4:0.43※5	1:13.4:0※5
总固体成分浓度(质量%)	35.5	35.5	35.5	31.8	33.8	35.5	38.5
pH值	9.1	8.9	9.3	9.6	9.5	8.6	8.6
B型粘度(mPa·s)	21	56	71	17	25	450	450
基材	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板
涂膜 湿膜厚 (μm)	61	61	61	61	61	61	61
涂膜 外观	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良
铅笔硬度	2B	HB	3B	5B	3B	2B	—
密合性	A	A	A	D	D	D	D

※1: 实施例1表示采用动态光散射法测定时的平均粒径,实施例2~实施例3、参考例1和参考例2表示采用激光衍射法测定时的平均粒径。

※2: 比较例2的制造装置表示氮尿酸锌分散液的制造装置(粉碎装置)。

※3: 参考例1和参考例2表示混合浆料(未使用粉碎装置而制造出的混合浆料)。

※4: 比较例1和比较例2表示氮尿酸锌:树脂:浆料固体成分。

※5: 参考例1和参考例2表示混合浆料固体成分:树脂:浆料:精制二氧化硅A。

[0602]

表2

[表1:表1-2]

	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	比较例4
无机氧化物粒子(种类)	二氧化硅粉末 (精制二氧化硅B)	二氧化硅粉末 (二氧化硅粉末C)	胶态氧化铝	胶态二氧化钛	胶态二氧化钛	氧化锡溶胶	胶态二氧化钛
粒径※1	33.1μm	3.8μm	244nm	60nm	16nm	20nm	60nm
松装体积密度(g/cm ³)	0.0607	0.1222	—	—	—	—	—
比表面积(m ² /g)	45.8	229.7	—	—	—	—	—
激光衍射 平均粒径(nm)	1707	1204	112	53	151	91	—
固体成分浓度(质量%)	14	14	10.1	30.2	13.7	13.6	—
无机氧化物:CA粒子(质量比)	1:2.5	1:2.5	1:1	1:0.5	1:2.7	1:2.8	1:0.5
液态介质	水	水	水	水	水	水	—
制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	无※3
树脂乳液	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸-苯乙烯系B	丙烯酸-苯乙烯系B	丙烯酸系
添加剂固体成分:树脂成分:浆料固体成分(质量比)	1:134:0.43	1:134:0.43	1:9.3:0	1:6.2:0	1:13.4:0	1:13.5:0	1:6.2:0
总固体成分浓度(质量%)	35.5	35.5	35.5	37.3	34.1	34.1	35.5
pH值	9.3	9.0	6.2	9.1	9.8	9.8	9.4
B型粘度(mPa·s)	17	45	100	20	23	21	13
基材	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板
涂膜 湿膜厚(μm)	61	61	61	61	61	61	61
涂膜 外观	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密合性	B	A	B	A	A	A	C

※1: 实施例7-实施例10、比较例4表示采用动态光散射法测定时的平均粒径, 实施例5-实施例6表示采用激光衍射法测定时的平均粒径。
※3: 比较例4表示混合浆料(未使用粉碎装置而制造出的混合浆料)。

[0603]

表3

[表1:表1-3]

	实施例1 (首次记载)	实施例11	实施例12	实施例13
无机氧化物粒子(种类)	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
粒径※1	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
TEM 一次径 长轴 (nm)	400~600	400~600	400~600	1000~2000
TEM 一次径 短轴 (nm)	50~70	50~70	50~70	100~300
长轴/短轴	2~10	2~10	2~10	10~25
氧化锌/氧尿酸 换算摩尔	2.5	1.5	4.5	2.5
固体成分(质量%)	10	10	10	10
激光衍射 平均粒径(nm)	135	78	157	134
固体成分浓度(质量%)	20	20	20	20
无机氧化物:CA粒子(质量比)	1:1	1:1	1:1	1:1
液态介质	水	水	水	水
制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
树脂乳液	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系
添加剂固体成分:树脂成分 :浆料固体成分(质量比)	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
总固体成分浓度(质量%)	35.5	35.5	33.8	33.8
pH值	9.1	9.0	9.1	9.1
B型粘度(mPa·s)	21	20	21	19
基材	铝板	铝板	铝板	铝板
涂膜 湿膜厚 (μm)	61	61	61	61
涂膜 外观	良好	良好	良好	良好
铅笔硬度	2B	2B	2B	2B
密合性	A	A	A	A

※1:表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0604]

表 4

[表 1: 表 1-4]

	无机氧化物粒子 (种类)	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
		二氧化硅	二氧化硅	二氧化硅	二氧化硅	二氧化硅	二氧化硅	二氧化硅	二氧化硅
	粒径 ※1	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
	松装体积密度 (g/cm ³)	—	—	—	—	—	—	—	—
	比表面积 (m ² /g)	—	—	—	—	—	—	—	—
	激光衍射 平均粒径 (nm)	135	135	135	135	135	135	135	135
涂料	固体成分浓度 (质量%)	20	20	20	20	20	20	20	20
	无机氧化物: CA 粒子 (质量比)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
添加剂	液态介质	水	水	水	水	水	水	水	水
	制造装置 (粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
涂料组合	树脂乳液	丙烯酸-苯乙烯系 A	丙烯酸-苯乙烯系 B	丙烯酸-苯乙烯系 (聚硅氧烷 缩合)	丙烯酸-有机硅系	聚氨酯系 A	聚氨酯系 B	聚氨酯系	环氧-酯系
	添加剂: 固体成分: 树脂成分: 染料: 固体成分 (质量比)	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
	总固体成分浓度 (质量%)	35.5	35.5	32.7	35.5	33.3	35.5	35.5	34.2
	pH 值	7.4	7.9	7.9	7.7	8.4	8.4	9.2	8.8
基材	B 型粘度 (mPa·s)	50	25	31	20	16	19	197	32
	涂膜 湿膜厚 (μm)	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板
涂膜 外观	涂膜 外观	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	铅笔硬度	HB	HB	B	4H	4H	3H	3H	6B
密合性	密合性	A	A	A	A	A	A	A	A

※1: 表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0605]

表5

[表1:表1-5]

	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28
无机氧化物粒子(种类)	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
粒径 ※1	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
松装体积密度(g/cm ³)	—	—	—	—	—	—	—
比表面积(m ² /g)	—	—	—	—	—	—	—
激光衍射 平均粒径(nm)	135	135	135	135	135	135	135
固体成分浓度(质量%)	20	20	20	20	20	20	20
无机氧化物:CA粒子(质量比)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
液态介质	水	水	水	水	水	水	水
制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
树脂乳液	醇酸系	乙酸-丙烯酸系	乙酸乙烯酯系	氯乙烯系	烯烃系(乙烯系)	氟系	酯系
涂料组合	添加剂固体成分:树脂成分 :浆料固体成分(质量比)	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
总固体成分浓度(质量%)	35.5	35.5	35.5	25.0	35.5	35.5	25.0
pH值	8.8	5.6	7.2	7.8	7.8	8.2	8.3
B型粘度(mPa·s)	678	65	14	8	58	6	29
基材	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板	铝板
涂膜 湿膜厚 (μm)	61	61	61	61	61	61	61
涂膜 外观	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
铅笔硬度	2B	HB	2H	5H	2B	B	4H
密合性	A	A	A	A	A	A	A

※1:表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0606]

表6
[表2: 表2-1]

	比较例5	比较例6	比较例7	实施例4	参考例3
无机氧化物粒子(种类)	无	无	无	胶态二氧化硅	二氧化硅粉体
粒径※1	—	—	—	34.5nm	39.6 μm
氧尿酸锌 固体成分浓度(质量%)	—	—	—	10	10
激光衍射 平均粒径(nm)	—	—	—	135	11245※3
固体成分浓度(质量%)	—	—	—	20	14※3
无机氧化物: CA粒子(质量比)	—	—	—	1:1	1:2.5※3
液态介质	—	水	水	水	水※3
制造装置(粉碎装置)	—	无	球磨机※2	球磨机	无※3
树脂乳液	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系
添加剂固体成分: 树脂成分: 浆料固体成分(质量比)	—	1:18.8:0※4	1:18.8:0※4	1:9.4:0	1:13.4:0.43※5
总固体成分浓度(质量%)	19.9	22.0	22.0	22.0	22.0
pH值	9.0	8.9	8.9	9.1	8.6
B型粘度(mPa·s)	11	15	18	21	450
基材	PET膜	PET膜	PET膜	PET膜	PET膜
涂膜 湿膜厚 (μm)	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
涂膜 外观	良好	不良	不良	良好	不良
HAZE	0.7	5.2	2.5	1.2	7.7
铅笔硬度	5B	低于6B	6B	2B	无法测定
密合性	D	B	B	A	C

※1: 实施例4表示采用动态光散射法测定时的平均粒径, 参考例3表示采用激光衍射法测定时的平均粒径。
※2: 比较例7的制造装置表示氧尿酸锌分散液的制造装置(粉碎装置)。
※3: 参考例3表示混合浆料(未使用粉碎装置而制造出的混合浆料)。
※4: 比较例6和比较例7表示氧尿酸锌: 树脂: 浆料固体成分。
※5: 参考例3表示混合浆料固体成分: 树脂: 烘制二氧化硅A。

[0607]

表7

[表2:表2-2]

无机氧化物粒子(种类)	实施例29	实施例30	实施例31	实施例32	实施例33
	粒径※1	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
氧化硅	氧化硅	氧化硅	氧化硅	氧化硅	氧化硅
	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
	10	10	10	10	10
	135	135	135	135	135
	20	20	20	20	20
氧化钛	氧化钛	氧化钛	氧化钛	氧化钛	氧化钛
	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
	水	水	水	水	水
	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
	丙烯酸- 苯乙烯系	丙烯酸- 苯乙烯系	丙烯酸- 苯乙烯系	丙烯酸- 苯乙烯系	丙烯酸- 苯乙烯系
制造装置(粉碎装置)	制造装置	制造装置	制造装置	制造装置	制造装置
	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
	丙烯酸- 苯乙烯系	丙烯酸- 苯乙烯系	丙烯酸- 苯乙烯系	丙烯酸- 苯乙烯系	丙烯酸- 苯乙烯系
	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
涂料组合	总固体成分浓度(质量%)	7.9	7.9	8.4	8.8
	pH值	25	31	16	678
	B型粘度(mPa·s)	PET膜	PET膜	PET膜	PET膜
	基材	4.6	4.6	4.6	4.6
	涂膜 透膜厚 (μm)	良好	良好	良好	良好
涂膜外观	涂膜 外观	5.0	0.6	1.3	7.2
	HAZE	H	4H	3H	4H
	铅笔硬度	A	A	A	A
	密合性				

※1:表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0608]

表8

[表2: 表2-3]

	实施例34	实施例35	实施例36	实施例37
无机氧化物粒子(种类)	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
粒径※1	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
聚氨酯 固体成分浓度(质量%)	10	10	10	10
激光衍射 平均粒径(nm)	135	135	135	135
涂料 固体成分浓度(质量%)	20	20	20	20
涂料 无机氧化物:CA粒子(质量比)	1:1	1:1	1:1	1:1
涂料 液态介质	水	水	水	水
涂料 制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
树脂乳液	乙酸-丙烯酸系	乙酸乙烯基酯系	丙烯酸系(乙烯系)	氟系
涂料 添加剂固体成分:树脂成分:填料固体成分(质量比)	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
涂料 总固体成分浓度(质量%)	22.0	22.0	22.0	22.0
涂料 pH值	6.3	7.4	7.5	7.9
涂料 B型粘度(mPa·s)	30	11	46	5
基材	PET膜	PET膜	PET膜	PET膜
涂膜 湿膜厚(μm)	4.6	4.6	4.6	4.6
涂膜 外观	良好	良好	良好	良好
HAZE	3.9	—	—	0.9
铅笔硬度	HB	3H	H	2H
密合性	A	A	A	A

※1: 表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0609]

表9

[表 3: 表 3-1]

		比较例8	比较例9	比较例10	实施例38	实施例39	实施例40
无机氧化物粒子(种类)		无	无	无	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
粒径※1		—	—	—	34.5nm	34.5nm	34.5nm
激光衍射 平均粒径(nm)		—	—	—	135	135	135
涂料添加剂	固体成分浓度(质量%)	—	—	—	20	20	20
	无机氧化物: CA粒子(质量比)	—	—	—	1:1	1:1	1:1
	液态介质	—	水	水	水	水	水
	制造装置(粉碎装置)	—	无	球磨机※2	球磨机	球磨机	球磨机
涂料组合物	树脂乳液	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸-苯乙烯系B	丙烯酸系(聚硅氧烷复合)
	添加剂固体成分: 树脂成分; 染料固体成分(质量比)	—	1:18.7:0※4	1:18.7:0※4	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
	总固体成分浓度(质量%)	31.8	33.8	33.8	35.5	35.5	32.7
	pH值	9.6	9.6	9.5	9.1	7.9	7.9
	B型粘度(mPa·s)	17	27	25	21	25	31
基材		Cu板	Cu板	Cu板	Cu板	Cu板	Cu板
涂膜 湿膜厚 (μm)		61	61	61	61	61	61
涂膜 外观		良好	不良	不良	良好	良好	良好
铅笔硬度		5B	3B	HB	5B	5B	H
密合性		D	D	B	A	A	A

※1: 表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。
※2: 比较例10的制造装置表示氧化锆分散液的制造装置(粉碎装置)。
※4: 比较例9和比较例10表示氧化锆分散液; 树脂: 染料固体成分。

[0610]

表10

[表3:表3-2]

	实施例41	实施例42	实施例43	实施例44	实施例45	实施例46
无机氧化物粒子(种类)	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
粒径※1	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
激光衍射 平均粒径(nm)	135	135	135	135	135	135
固体成分浓度(质量%)	20	20	20	20	20	20
无机氧化物:CA粒子(质量比)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
液态介质	水	水	水	水	水	水
制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
树脂乳液	聚氨酯系A	丙烯酸系	乙酸-丙烯酸系	乙酸乙烯基酯系	烯烃系(乙烯系)	氟系
添加剂固体成分:树脂成分:填料固体成分(质量比)	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
总固体成分浓度(质量%)	33.3	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
pH值	8.4	9.2	5.6	7.2	7.8	8.2
B型粘度(mPa·s)	16	197	65	14	58	6
基材	Cu板	Cu板	Cu板	Cu板	Cu板	Cu板
涂膜 湿膜厚 (μm)	61	61	61	61	61	61
涂膜 外观	良好	良好	良好	良好	良好	良好
铅笔硬度	B	H	HB	4H	HB	5B
密合性	A	A	A	A	A	A

※1:表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0611]

表11

[表 4: 表 4-1]

无机氧化物粒子(种类)		比较例11	比较例12	比较例13	实施例47	实施例48	实施例49
粒径※1		无	—	—	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
激光衍射 平均粒径(nm)		—	—	—	34.5nm	34.5nm	34.5nm
固体成分浓度(质量%)		—	—	—	135	135	135
涂料添加剂	无机氧化物:CA粒子(质量比)	—	—	—	20	20	20
	液态介质	—	—	—	1:1	1:1	1:1
	制造装置(粉碎装置)	—	水	水	水	水	水
		—	无	球磨机※2	球磨机	球磨机	球磨机
涂料组合物	树脂乳液	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系 (聚硅氧烷复合)	聚氨酯系A
	添加剂固体成分:树脂成分 :浆料固体成分(质量比)	—	1:18.7:0※4	1:18.7:0※4	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
	总固体成分浓度(质量%)	31.8	33.8	33.8	35.5	32.7	33.3
	pH值	9.6	9.6	9.5	9.1	7.9	8.4
	B型粘度(mPa·s)	17	27	25	21	31	16
基材		SUS板	SUS板	SUS板	SUS板	SUS板	SUS板
涂膜 涂膜厚 (μm)		61	61	61	61	61	61
涂膜 外观		良好	不良	不良	良好	良好	良好
铅笔硬度		5B	6B	3B	3B	H	4H
密合性		D	D	D	B	A	A

※1:表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。
※2:表示制造装置表示为氧化酸锌分散液的制造装置(粉碎装置)。
※4:比较例12和比较例13表示氧化酸锌:树脂:浆料固体成分。

[0612]

表12

[表 4: 表 4-2]

		实施例50	实施例51	实施例52	实施例53
无机氧化物粒子(种类)	粒径※1	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
		34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
涂料添加剂	激光衍射 平均粒径(nm)	135	135	135	135
	固体成分浓度(质量%)	20	20	20	20
	无机氧化物: CA粒子(质量比)	1:1	1:1	1:1	1:1
	液态介质	水	水	水	水
	制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
涂料组合物	树脂乳液	环氧系	醇酸系	丙烯酸系 (乙烯系)	氟系
	添加剂固体成分: 树脂成分 : 浆料固体成分(质量比)	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
	总固体成分浓度(质量%)	35.5	35.5	35.5	35.5
	pH值	9.2	8.8	7.8	8.2
	B型粘度(mPa·s)	197	678	58	6
	基材	SUS板	SUS板	SUS板	SUS板
涂膜 湿膜厚 (μm)		61	61	61	61
涂膜 外观		良好	良好	良好	良好
铅笔硬度		5H	3B	B	HB
密合性		A	A	B	A

※1: 表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0613]

表13
[表5:表5-1]

		比较例14	比较例15	实施例54	实施例55	实施例56
无机氧化物粒子(种类)		无	无	胺态二氧化硅	胺态二氧化硅	胺态二氧化硅
粒径※1		—	—	34.5nm	34.5nm	34.5nm
涂料 添加剂	激光衍射 平均粒径 (nm)	—	—	135	135	135
	固体成分浓度 (质量%)	—	—	20	20	20
	无机氧化物: CA粒子 (质量比)	—	—	1:1	1:1	1:1
	液态介质	水	水	水	水	水
	制造装置 (粉碎装置)	无	球磨机※2	球磨机	球磨机	球磨机
涂料 组合物	树脂乳液	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸- 苯乙烯系B	丙烯酸系 (聚硅氧烷复合)
	添加剂固体成分: 树脂成分 : 浆料固体成分 (质量比)	1:18.7:0※4	1:18.7:0※4	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
	总固体成分浓度 (质量%)	33.8	33.8	35.5	35.5	32.7
	pH值	9.6	9.5	9.1	7.9	7.9
	B型粘度 (mPa·s)	27	25	21	25	31
基材		软钢板	软钢板	软钢板	软钢板	软钢板
涂膜 湿膜厚 (μm)		61	61	61	61	61
涂膜 外观		不良	不良	良好	良好	良好
铅笔硬度		H	H	HB	2B	HB
密合性		B	B	A	A	A

※1: 表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。
※2: 比较例15的制造装置表示氧化酸锌分散液的制造装置(粉碎装置)。
※4: 比较例14和比较例15表示氧化酸锌: 树脂: 浆料固体成分。

[0614]

表14
[表5: 表5-2]

	实施例57	实施例58	实施例59	实施例60	实施例61	实施例62	实施例63
无机氧化物粒子(种类)	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
粒径※1	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
激光衍射 平均粒径(nm)	135	135	135	135	135	135	135
固体成分浓度(质量%)	20	20	20	20	20	20	20
无机氧化物: CA粒子(质量比)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
液态介质	水	水	水	水	水	水	水
制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
树脂乳液	聚氨酯系A	环氧系	醇酸系	丙烯酸-乙醇系	乙酸乙烯酯系	烯烃系(乙烯系)	氟系
涂料组合	添加剂固体成分: 树脂成分 : 染料固体成分(质量比)	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
总固体成分浓度(质量%)	33.3	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
pH值	8.4	9.2	8.8	5.6	7.2	7.8	8.2
B型粘度(mPa·s)	16	197	678	65	14	58	6
基材	软钢板	软钢板	软钢板	软钢板	软钢板	软钢板	软钢板
涂膜 湿膜厚 (μm)	61	61	61	61	61	61	61
涂膜 外观	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
铅笔硬度	2H	3H	HB	HB	H	3B	B
密合性	A	A	A	A	A	A	A

※1: 表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0615]

表15

[表6:表6-1]

		比较例 16	比较例 17	实施例 64	实施例 65	实施例 66	实施例 67
无机氧化物粒子 (种类)		无	无	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
粒径※1		—	—	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
激光衍射 平均粒径 (nm)		—	—	135	135	135	135
固体成分浓度 (质量%)		—	—	20	20	20	20
无机氧化物: CA 粒子 (质量比)		—	—	1:1	1:1	1:1	1:1
液态介质		水	水	水	水	水	水
制造装置 (粉碎装置)		无	球磨机※2	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
树脂乳液		丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸- 苯乙烯系B	丙烯酸系 (聚硅氧烷复合)	聚氨酯系A
添加剂固体成分: 树脂成分 : 染料固体成分 (质量比)		1:18.7:0※4	1:18.7:0※4	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
总固体成分浓度 (质量%)		33.8	33.8	35.5	35.5	32.7	33.3
pH 值		9.6	9.5	9.1	7.9	7.9	8.4
B 型粘度 (mPa·s)		27	25	21	25	31	16
基材		镀锌钢板	镀锌钢板	镀锌钢板	镀锌钢板	镀锌钢板	镀锌钢板
涂膜 湿膜厚 (μm)		61	61	61	61	61	61
涂膜 外观		不良	不良	良好	良好	良好	良好
铅笔硬度		H	4H	HB	2H	2H	3H
密合性		C	B	A	A	A	A

※1: 表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。
※2: 比较例17的制造装置表示为尿酸锌分散液的制造装置(粉碎装置)。
※4: 比较例16和比较例17表示为尿酸锌: 树脂: 染料固体成分。

[0616]

表16
[表6:表6-2]

	实施例68	实施例69	实施例70	实施例71	实施例72	实施例73
无机氧化物粒子(种类)	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
粒径※1	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
激光衍射 平均粒径 (nm)	135	135	135	135	135	135
固体成分浓度(质量%)	20	20	20	20	20	20
无机氧化物:CA粒子(质量比)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
液态介质	水	水	水	水	水	水
制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
树脂乳液	环氧系	醇酸系	乙酸-丙烯酸系	乙酸乙烯基酯系	烯烃系 (乙烯系)	氟系
涂料组合	漆加剂固体成分:树脂成分 :染料固体成分(质量比)	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
总固体成分浓度(质量%)	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
pH值	9.2	8.8	5.6	7.2	7.8	8.2
B型粘度(mPa·s)	197	678	65	14	58	6
基材	镀锌钢板	镀锌钢板	镀锌钢板	镀锌钢板	镀锌钢板	镀锌钢板
涂膜 湿膜厚 (μm)	61	61	61	61	61	61
涂膜 外观	良好	良好	良好	良好	良好	良好
铅笔硬度	3H	H	2H	4H	2H	H
密合性	A	A	A	A	A	A

※1:表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0617]

表17

[表7:表7-1]

无机氧化物粒子(种类)		比较例18	比较例19	比较例20	实施例74	实施例75	实施例76
粒径※1		无	—	无	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
激光衍射 平均粒径(nm)		—	—	—	34.5nm	34.5nm	34.5nm
涂料 固体成分浓度(质量%)		—	—	—	135	135	135
无机氧化物: CA粒子(质量比)		—	—	—	20	20	20
液体介质		—	—	—	1:1	1:1	1:1
制造装置(粉碎装置)		—	水	水	水	水	水
树脂乳液		丙烯酸系	无	球磨机※2	球磨机	球磨机	球磨机
涂料 添加剂 固体成分: 树脂成分: 染料固体成分(质量比)		丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸系	丙烯酸-苯乙烯系B	聚氨酯系A
总固体成分浓度(质量%)		—	1:18.7:0※4	1:18.7:0※4	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
pH值		31.8	33.8	33.8	35.5	35.5	35.5
B型粘度(mPa·s)		9.6	9.6	9.5	9.1	7.9	8.4
基材		17	27	25	21	25	16
涂膜 湿膜厚 (μm)		木材	木材	33.8	木材	木材	木材
涂膜 外观		100	100	100	100	100	100
密合性		良好	不良	良好	良好	良好	良好
		B	C	B	A	A	A

※1: 表示采用动态光散射法测定时的平均粒径表示。

※2: 比较例20的制造装置表示氧化酸律分散液的制造装置(粉碎装置)。

※4: 比较例19和比较例20表示氧化酸律: 树脂: 染料固体成分。

[0618]

表18
[表7:表7-2]

	实施例77	实施例78	实施例79	实施例80	实施例81	实施例82
无机氧化物粒子(种类)	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅	胶态二氧化硅
粒径※1	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm	34.5nm
激光衍射 平均粒径(nm)	135	135	135	135	135	135
固体成分浓度(质量%)	20	20	20	20	20	20
无机氧化物:CA粒子(质量比)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
液态介质	水	水	水	水	水	水
制造装置(粉碎装置)	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机	球磨机
树脂乳液	环氧系	醇酸系	乙酸-丙烯酸系	乙酸乙烯酯系	丙烯酸系(乙烯系)	氟系
添加剂固体成分:树脂成分:染料固体成分(质量比)	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0	1:9.4:0
总固体成分浓度(质量%)	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
pH值	9.2	8.8	5.6	7.2	7.8	8.2
B型粘度(mPa·s)	197	678	65	14	58	6
基材	木材	木材	木材	木材	木材	木材
涂膜 湿膜厚 (μm)	100	100	100	100	100	100
涂膜 外观	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密合性	A	A	A	A	A	A

※1:表示采用动态光散射法测定时的平均粒径。

[0619] 如表1[表1-1~表1-4]所示,根据本发明,能够形成对于铝板基材整体形成、硬度大约为3B以上且与基材的密合性优异的涂膜。

[0620] 详细而言,如[表1-1]和[表1-2](实施例1~实施例3、实施例5~实施例10)所示,即使在使用各种二氧化硅粉末、胶态氧化铝、胶态二氧化锆、胶态二氧化钛、氧化锡溶胶的情况下,也能够形成对于铝板基材整体形成且与基材的密合性优异的涂膜。

[0621] 另外,如[表1-3](实施例11~实施例13)所示,即使在变更了氰尿酸锌粒子的粒子尺寸大小和氰尿酸锌粒子的(氧化锌)/(氰尿酸锌)换算摩尔比的情况下,也能够形成对于铝板基材整体形成、硬度为2B以上且与基材的密合性优异的涂膜。

[0622] 此外,如[表1-4]和[表1-5](实施例14~实施例21、实施例22~实施例28)所示,根据本发明,在使用各种树脂乳液的情况下,都能够形成对于铝板基材整体形成且兼具硬度和与基材的密合性的涂膜。

[0623] 另一方面,在未使用无机氧化物粉体的情况下,将氰尿酸锌浆料和树脂乳液混合

了的比较例1、以及将氰尿酸锌浆料湿式粉碎形成分散液并将其与树脂乳液混合了的比较例2中的任一情况下,都是涂膜外观(不良)和密合性(D)比实施例差得多的结果。此外,在仅为树脂乳液的比较例3的情况下,虽然涂膜外观良好,但密合性被评价为D。此外,在胶态金属氧化物粒子和氰尿酸锌没有形成分散液而是简单混合的情况下(比较例4),是虽然涂膜外观良好,但密合性(C)差的结果。

[0624] 再者,在包含无机氧化物粉体和氰尿酸锌粒子的分散液中,采用激光衍射法测定的分散质平均粒径大小处于超过10,000nm的值的参考例1和参考例2中,是涂膜外观(不良)和密合性(D)都比实施例差得多的结果。

[0625] 另外,如表2[表2-1~表2-3](实施例4、实施例29~实施例33、实施例34~实施例37)所示,根据本发明,在使用了各种树脂乳液的情况下,都能够形成对于PET基材整体形成、硬度为2B以上且与基材的密合性优异的涂膜。另外,根据本发明,HAZE值的显著上升得到抑制,所以能够在不显著损害PET基材透明性的情况下提高与基材的密合性。

[0626] 另一方面,在未使用无机氧化物粒子的情况下,将氰尿酸锌浆料和树脂乳液混合了的比较例5、以及将氰尿酸锌浆料湿式粉碎形成分散液并将其与树脂乳液混合了的比较例6的任一情况下,都是涂膜外观(不良)和密合性(D)均比实施例差得多的结果。另外,在仅为树脂乳液的比较例4的情况下,虽然涂膜外观良好,但密合性评价为D。

[0627] 另外,在包含无机氧化物粉体和氰尿酸锌粒子的分散液中,采用激光衍射法测定的分散质的平均粒径大小处于超过10,000nm的值的参考例3中,是涂膜外观(不良)和密合性(C)均比实施例差得多的结果。

[0628] 如表3[表3-1~表3-2](实施例38~实施例40、实施例41~实施例46)所示,根据本发明,能够形成对于Cu板基材整体形成、硬度为5B以上且与基材的密合性优异的涂膜。

[0629] 另一方面,在未使用无机氧化物粒子的情况下,仅为树脂乳液的比较例8中,虽然涂膜外观良好,但密合性评价为D,在将氰尿酸锌浆料和树脂乳液混合了的比较例9以及将氰尿酸锌浆料湿式粉碎形成分散液并将其与树脂乳液混合了的比较例10的情况下,都是涂膜外观(不良)和密合性(D(比较例9)、B(比较例10))均比实施例差得多的结果。

[0630] 如表4[表4-1~表4-2](实施例47~实施例49、实施例50~实施例53)所示,根据本发明,能够形成对于SUS板基材整体形成、硬度为3B以上且与基材的密合性优异的涂膜。

[0631] 另一方面,在未使用无机氧化物粒子的情况下,仅为树脂乳液的比较例11中,虽然涂膜外观良好,但密合性评价为D,在将氰尿酸锌浆料和树脂乳液混合了的比较例12以及将氰尿酸锌浆料湿式粉碎形成分散液并将其与树脂乳液混合了的比较例13的情况下,都是涂膜外观(不良)和密合性(D)均比实施例差得多的结果。

[0632] 如表5[表5-1~表5-2](实施例54~实施例56、实施例57~实施例63)所示,根据本发明,能够形成对于软钢板基材整体形成、硬度为3B以上且与基材的密合性优异的涂膜。

[0633] 另一方面,在未使用无机氧化物粒子的情况下,将氰尿酸锌浆料和树脂乳液混合了的比较例14以及将氰尿酸锌浆料湿式粉碎形成分散液并将其与树脂乳液混合了的比较例15,是涂膜外观(不良)和密合性(D)均比实施例差得多的结果。

[0634] 如表6[表6-1~表6-2](实施例64~实施例67、实施例68~实施例73)所示,根据本发明,能够形成对于镀锌钢板基材整体形成、硬度为HB以上且与基材的密合性优异的涂膜。

[0635] 另一方面,在未使用无机氧化物粒子的情况下,将氰尿酸锌浆料与树脂乳液混合

了的比较例16以及将氰尿酸锌浆料湿式粉碎形成分散液并将其与树脂乳液混合了的比较例17,是涂膜外观(不良)和密合性(C(比较例16)、B(比较例17))均比实施例差得多的结果。

[0636] 如表7[表7-1~表7-2](实施例74~实施例76、实施例77~实施例82)所示,根据本发明,能够形成对于木材整体形成、且与基材的密合性优异的涂膜。

[0637] 另一方面,在未使用无机氧化物粒子的情况下,仅为树脂乳液的比较例18以及将氰尿酸锌浆料湿式粉碎形成分散液并将其与树脂乳液混合了的比较例20,虽然涂膜外观良好,但密合性(B)差,将氰尿酸锌浆料与树脂乳液混合了的比较例19中,是涂膜外观(不良)和密合性(C)均比实施例差得多的结果。

[0638] 再者,图1是表示根据与无机氧化物粉体为二氧化硅粉体(烘制二氧化硅A、烘制二氧化硅B、二氧化硅粉末C)或二氧化钛粉体(二氧化钛粉末)的水分散浆料的pH值(pH2~10(横轴))相对的、无机氧化物粒子的Zeta电位(mV)的测定值求得的近似曲线的图。

[0639] 如图1所示,本实施例中使用的无机氧化物粒子:二氧化硅粉体(烘制二氧化硅A、烘制二氧化硅B、二氧化硅粉末C)和二氧化钛粉体(二氧化钛粉末),都是在pH5~pH12不具有等电点,并且在该pH范围具有-5mV~-50mV的Zeta电位。

[0640] 如上所述,确认到使用了这些粉体的涂料添加剂1(烘制二氧化硅A)、涂料添加剂2(烘制二氧化硅B)、涂料添加剂3(二氧化硅粉末C)和涂料添加剂4(二氧化钛粉末),都是通过使用在室温下静置12小时后用目视未确认到沉降层,并确认到维持着良好的分散状态,在pH5~pH12不具有等电点而在该pH范围Zeta电位为-5mV~-50mV的无机氧化物粒子,能够得到分散性优异的分散液。

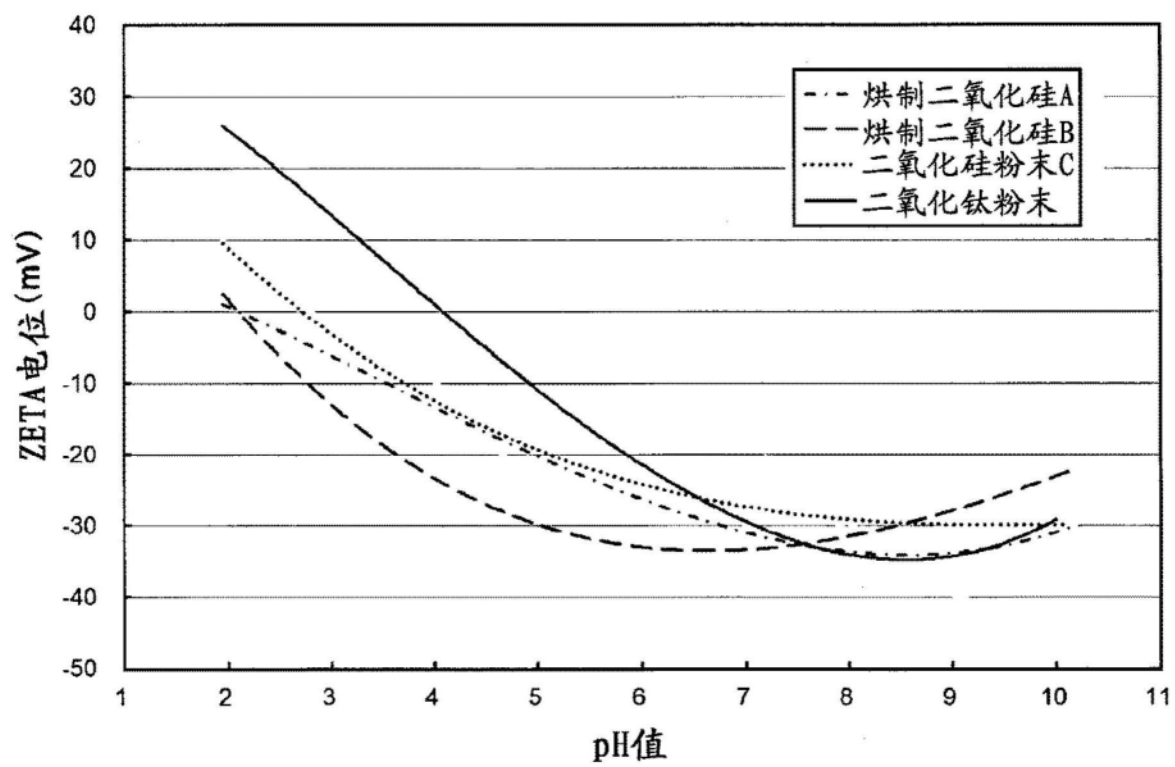


图1