(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119451756 A
(43)申请公布日 2025.02.14

(21)申请号 202380045180.2
(22)申请日 2023.08.23
(30)优先权数据
2022-132870 2022.08.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/030220 2023.08.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/043248 JA 2024.02.29
(71)申请人 关西涂料株式会社
地址 日本兵库县
(72)发明人 成田信彦 酒井健次 小泽隆
(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限责任公司 11204
专利代理师 王达佐 何可
(51)Int.Cl.
B05D 7/24(2006.01)
B05D 1/36(2006.01)
B05D 5/06(2006.01)
C09D 5/00(2006.01)
C09D 133/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54)发明名称

多层涂膜形成方法

(57)摘要

一种多层涂膜形成方法,其包括下述的工序(1)~(3):工序(1):在被涂物上涂装含有铝粒子(y1)的光亮性涂料组合物(Y),形成光亮性涂膜的工序;工序(2):在工序(1)中得到的光亮性涂膜上涂装含有含羟基的丙烯酸树脂(z1)和多异氰酸酯化合物(z2)的透明涂料组合物(Z),形成透明涂膜的工序;以及工序(3):通过分别或同时对所述工序(1)中形成的光亮性涂膜和工序(2)中形成的透明涂膜进行加热,使这些涂膜固化的工序,其中,所述含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟值在10mgKOH/g~75mgKOH/g的范围内。

CN 119451756 A

1.一种多层涂膜形成方法,其包括下述的工序(1)～(3):

工序(1):在被涂物上涂装含有铝粒子(y1)的光亮性涂料组合物(Y),形成光亮性涂膜的工序;

工序(2):在工序(1)中得到的光亮性涂膜上涂装含有含羟基的丙烯酸树脂(z1)和多异氰酸酯化合物(z2)的透明涂料组合物(Z),形成透明涂膜的工序;以及

工序(3):通过分别或同时对所述工序(1)中形成的光亮性涂膜和所述工序(2)中形成的透明涂膜进行加热,使这些涂膜固化的工序,

其中,所述含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟值在10mgKOH/g～75mgKOH/g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,

所述光亮性涂料组合物(Y)还含有含羟基的树脂(y2)。

3.根据权利要求1或2所述的多层涂膜形成方法,其中,

所述光亮性涂料组合物(Y)还含有密胺树脂(y3)。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,

所述透明涂料组合物(Z)中,所述多异氰酸酯化合物(z2)的异氰酸酯基的总摩尔数与含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟基的总摩尔数的当量比NCO/OH在0.7～1.5的范围内。

多层涂膜形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多层涂膜形成方法。

背景技术

[0002] 涂装涂料的目的主要是保护原材料和赋予美观。在工业制品中,从提高其商品力的观点考虑,美观、其中特别是“质感”是重要的。消费者所要求的工业制品的质感是多样的,近年来,在汽车外板、汽车零件、家电制品等领域中,要求如金属般的光泽感(以下,记作“金属色调光泽”)。

[0003] 金属色调光泽是指,如镜面那样在表面无颗粒感,而且在相对于涂板接近垂直的状态下观察时(高光)看起来发光,在相对于涂板从斜上方观察时(阴影)看起来暗,即是以高光区域与阴影区域的亮度差大为特征的质感。

[0004] 将所述金属色调光泽赋予到工业制品的表面的技术中,存在金属镀敷处理和金属蒸镀处理等(例如,参照专利文献1),若能通过涂装来赋予金属色调光泽,则从简便性和成本等观点考虑是有利的。

[0005] 专利文献2中公开了,根据如下金属涂料,能实现良好的金属性外观,所述金属涂料的特征在于:使用由高沸点溶剂和低沸点溶剂构成的稀释剂,以稀释率150%~500%的比例将含有光亮材料、含树脂的非挥发固体成分以及溶剂的金属涂料基材稀释,相对于上述金属涂料基剂中的树脂成分100重量份添加5重量份~10重量份的粘性树脂而成。

[0006] 然而,通过上述金属涂料形成的外观的金属色调光泽不充分。

[0007] 此外,在涂装中,赋予美观的同时也要求保护原材料,需要高附着性等优异的涂膜性能。

现有技术文献

专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭63-272544号公报

专利文献2:日本特开2003-313500号公报

发明内容

发明要解决的问题

[0009] 本发明所要解决的问题在于,提供一种能形成具有优异的金属色调光泽、且能发挥高涂膜性能的多层涂膜的多层涂膜形成方法。

技术方案

[0010] 本发明包含以下项所记载的主题。

[0011] 项1.一种多层涂膜形成方法,其包括下述的工序(1)~(3):

工序(1):在被涂物上涂装含有铝粒子(y1)的光亮性涂料组合物(Y),形成光亮性涂膜的工序;

工序(2):在工序(1)中得到的光亮性涂膜上涂装含有含羟基的丙烯酸树脂(z1)和

多异氰酸酯化合物(z2)的透明涂料组合物(Z),形成透明涂膜的工序;以及

工序(3):通过分别或同时对所述工序(1)中形成的光亮性涂膜和所述工序(2)中形成的透明涂膜进行加热,使这些涂膜固化的工序,

其中,所述含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟值在10mgKOH/g～75mgKOH/g的范围内。

[0012] 项2.根据项1所述的多层涂膜形成方法,其中,光亮性涂料组合物(Y)还含有含羟基的树脂(y2)。

[0013] 项3.根据项1或2所述的多层涂膜形成方法,其中,光亮性涂料组合物(Y)还含有密胺树脂(y3)。

[0014] 项4.根据项1～3中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,透明涂料组合物(Z)中,多异氰酸酯化合物(z2)的异氰酸酯基的总摩尔数与含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟基的总摩尔数的当量比(NCO/OH)在0.7～1.5的范围内。

有益效果

[0015] 根据本发明的多层涂膜形成方法,能形成具有优异的金属色调光泽、且显示出附着性等优异的涂膜性能的多层涂膜。

具体实施方式

[0016] 本发明的多层涂膜形成方法包括下述的工序(1)～(3):

工序(1):在被涂物上涂装含有铝粒子(y1)的光亮性涂料组合物(Y),形成光亮性涂膜的工序;

工序(2):在工序(1)中得到的光亮性涂膜上涂装含有含羟基的丙烯酸树脂(z1)和多异氰酸酯化合物(z2)的透明涂料组合物(Z),形成透明涂膜的工序;以及

工序(3):通过分别或同时对所述工序(1)中形成的光亮性涂膜和所述工序(2)中形成的透明涂膜进行加热,使这些涂膜固化的工序,

其中,所述含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟值在10mgKOH/g～75mgKOH/g的范围内。

[0017] 工序(1)

根据本发明的多层涂膜形成方法,首先,在被涂物上涂装含有铝粒子(y1)的光亮性涂料组合物(Y),形成光亮性涂膜。

[0018] 被涂物

应用光亮性涂料组合物(Y)的被涂物没有特别限定。作为该被涂物,例如可列举出:轿车、卡车、摩托车、公共汽车等汽车车体的外板部;保险杠等汽车零件;便携式电话、音频设备等家电制品的外板部等。其中,优选汽车车体的外板部和汽车零件。

[0019] 作为这些被涂物的材质,没有特别限定。例如可列举出:铁、铝、黄铜、铜、镀锡铁(tin plate)、不锈钢、镀锌钢、镀锌合金(Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等)电镀钢等金属材料;聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸树脂、偏氯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂等树脂类;各种FRP(纤维增强复合材料:Fiber Reinforced Polymer)等塑料材料;玻璃、水泥、混凝土等无机材料;木材;纸、布等纤维材料等。其中,优选金属材料和塑料材料。

[0020] 作为应用多层涂膜的被涂物面,可以是汽车车体外板部、汽车零件、家电制品、构成它们的钢板等金属基材等的金属表面实施了磷酸盐处理、铬酸盐处理、复合氧化物处理

等表面处理后的面。

[0021] 可以在实施或未实施表面处理的对象物上进一步形成涂膜。例如,可以对作为基材的被涂物任选地实施表面处理,在其上形成底涂涂膜和/或中涂涂膜。例如在被涂物为汽车车体的情况下,该底涂涂膜和/或中涂涂膜可以使用在汽车车体的涂装中通常使用的其本身已知的底涂用和/或中涂用的涂料组合物来形成。

[0022] 作为用于形成上述底涂涂膜的底涂涂料组合物,例如可以使用电沉积涂料,优选使用阳离子电沉积涂料。作为用于形成上述中涂涂膜的中涂涂料组合物,可以使用将具有羧基、羟基等交联性官能团的丙烯酸树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、氨基甲酸酯树脂、环氧树脂等基体树脂、以及密胺树脂、尿素树脂等氨基树脂、任选地被封端的多异氰酸酯化合物等交联剂与颜料、增稠剂、以及任选的其他成分一并涂料化而成的物质。

[0023] 光亮性涂料组合物(Y)

光亮性涂料组合物(Y)是含有铝粒子(y1)的光亮性涂料组合物。

[0024] 光亮性涂料组合物(Y)优选为含有铝粒子(y1)、还含有表面调整剂以及水和/或有机溶剂的涂料组合物。

[0025] 铝粒子(y1)

铝粒子(y1)是薄片状粒子。所述薄片状粒子也可以称为鳞片状粒子、平板状粒子、片状粒子等。

[0026] 在本发明中,薄片状粒子是指具有大致平坦的面、且与该大致平坦的面垂直的方向的厚度大致均匀的粒子。所述薄片状粒子是指所述厚度非常薄、大致平坦的面的长度非常长的形状的粒子。需要说明的是,大致平坦的面的长度为具有与所述薄片状粒子的投影面积相同的投影面积的圆的直径。

[0027] 作为大致平坦的面的形状,没有特别限制,可以根据目的来适当选择,例如可列举出:大致长方形、大致正方形、大致圆形、大致椭圆形、大致三角形、大致四边形、大致五边形、大致六边形、大致七边形、大致八边形等多边形、随机的不定形状等。其中,优选为大致圆形。

[0028] 铝粒子(y1)可以为一层,也可以层叠两层以上而成为一次粒子。此外,铝粒子(y1)的一次粒子也可以凝聚而形成二次粒子。

[0029] 需要说明的是,铝粒子(y1)由纯度95%以上的铝构成,可以包含微量的杂质,但不包含与其他金属的合金。

[0030] 上述铝粒子(y1)可以通过进行剥离层形成工序、真空蒸镀工序、剥离工序、以及根据需要的其他工序来制造。

[0031] <剥离层形成工序>

剥离层形成工序是在基材上设置剥离层的工序。

[0032] 作为上述基材,只要具有平滑的表面就没有特别限制,可以使用各种基材。其中,可以适当使用具有挠性、耐热性、耐溶剂性以及尺寸稳定性的树脂膜、金属箔、金属箔与树脂膜的复合膜。作为树脂膜,例如可列举出:聚酯膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚苯乙烯膜、聚酰亚胺膜等。作为金属箔,可列举出:铜箔、铝箔、镍箔、铁箔、合金箔等。作为金属箔与树脂膜的复合膜,可列举出将上述树脂膜与金属箔层压而成的复合膜。

[0033] 作为所述剥离层,可以使用能够在之后的剥离工序中溶解的各种有机物。若适当

选择构成剥离层的有机物材料,则能够使附着/残留在岛状结构膜的附着面的有机物作为铟粒子(y1)的保护层而发挥功能,因此是较佳的。

[0034] 保护层具有抑制铟粒子(y1)的凝聚、氧化、向溶剂中的溶出等的功能。特别是,通过将用于剥离层的有机物用作保护层,无需另外设置表面处理工序,因此优选。

[0035] 作为构成能够用作保护层的剥离层的有机物,例如可列举出:乙酸丁酸纤维素(CAB)、其他纤维素衍生物、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙二醇、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、丙烯酸共聚物、改性尼龙树脂、聚乙烯吡咯烷酮、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、醇酸树脂等。它们可以单独使用一种,也可以两种以上并用。其中,从作为保护层的功能高的方面考虑,优选乙酸丁酸纤维素(CAB)。

[0036] 作为所述剥离层的形成方法,没有特别限制,可以根据目的来适当选择,例如可列举出:喷墨法、刮刀涂布法、凹版涂布法、凹版胶版涂布法、棒涂法、辊涂法、刮涂(knife coating)法、气刀涂布法、逗号涂布法、U型逗号涂布(U comma coating)法、AKKU涂布法、平滑化涂布(smoothing coating)法、微凹版涂布法、逆辊涂布法、四辊涂布法、五辊涂布法、浸渍涂布法、帘幕式涂布法、斜板式涂布(slide coating)法、模涂布法等。它们可以单独使用一种,也可以两种以上并用。

[0037] <真空蒸镀工序>

真空蒸镀工序是在所述剥离层上真空蒸镀含有铟粒子(y1)的金属层的工序。

[0038] 含有铟粒子(y1)的金属层的平均蒸镀厚度优选为60nm以下,更优选为55nm以下,进一步优选为50nm以下,特别优选为45nm以下。需要说明的是,含有铟粒子(y1)的金属层的平均蒸镀厚度与铟粒子(y1)的平均厚度相同。

[0039] 若所述金属层的平均蒸镀厚度为60nm以下,则具有涂膜的表面粗糙度Ra降低、能体现优异的金属色调光泽的优点。平均蒸镀厚度例如为使用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope:SEM)进行金属层的剖面观察,计测5~10处金属层的厚度的平均值。

[0040] 金属层优选为岛状结构膜。作为岛状结构膜,例如可通过真空蒸镀法、溅射法、镀敷法等各种方法来形成。其中,优选真空蒸镀法。

[0041] 真空蒸镀法在树脂制基材上也能够成膜的方面、不产生废液的方面等中比镀敷法优选,在能提高真空度的方面、成膜速度(蒸镀速率)大的方面等中比溅射法优选。

[0042] 真空蒸镀法中的蒸镀速率优选为10nm/sec以上,更优选为10nm/sec以上且80nm/sec以下。

[0043] <剥离工序>

剥离工序是通过使所述剥离层溶解来将所述金属层从基材剥离的工序。作为能使所述剥离层溶解的溶剂,只要是能够使剥离层溶解的溶剂就没有特别限制,可以根据目的来适当选择,但优选能直接用作光亮性涂料组合物(Y)的溶剂。

[0044] 作为能够使上述剥离层溶解的溶剂,例如可列举出:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、辛醇、十二烷醇、乙二醇、丙二醇等醇系溶剂;四氢阳离子等醚系溶剂;丙酮、甲乙酮、乙酰丙酮等酮系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸苯酯等酯系溶剂;乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、乙二醇单苯醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁

醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚乙酸酯等二醇醚系溶剂;苯酚、甲酚等酚系溶剂;戊烷、己烷、庚烷、辛烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十八烷、十八烯、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、硝基苯、苯胺、甲氧基苯、均三甲苯等脂肪族或芳香族烃系溶剂;二氯甲烷、氯仿、三氯乙烷、氯苯、二氯苯等脂肪族或芳香族氯代烃系溶剂;二甲基亚砜等含硫化合物系溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙腈、丙腈、苯甲腈等含氮化合物系溶剂等。它们可以单独使用一种,也可以两种以上并用。

[0045] 通过使剥离层溶解,岛状结构膜从基材剥离,岛状结构分裂而各个岛成为铟粒子(y1)。由此,能不特别经过粉碎工序而得到铟粒子(y1)分散液,但也可以根据需要对铟粒子(y1)的一次粒子进行粉碎、分级。此外,在铟粒子(y1)的一次粒子凝聚的情况下,也可以根据需要对其进行破碎。

[0046] 进而根据需要,也可以为了回收铟粒子(y1)、调整物性而进行各种处理。例如,可以通过分级来调整铟粒子(y1)的粒度,也可以通过离心分离、吸滤等方法回收铟粒子(y1)、调整分散液的固体成分浓度。此外,可以进行溶剂置换,也可以使用添加剂进行粘度调整等。

[0047] <其他工序>

作为其他工序,例如可列举出:将剥离后的金属层以分散液的形式取出的工序、将岛状的金属层以铟粒子(y1)的形式从分散液中回收的工序等。

[0048] 从形成具有优异的金属色调光泽的多层涂膜的观点考虑,通过进行上述剥离层形成工序、真空蒸镀工序、剥离工序、以及根据需要的其他工序而得到的铟粒子(y1)的累积50%体积粒径D50优选为0.70μm以下,更优选为0.60μm以下,进一步优选为0.50μm以下,特别优选为0.40μm以下。

[0049] 作为上述铟粒子(y1),可以使用市售品。作为该市售品,例如可列举出:“LEAFPOWDER 49CJ-1120”、“LEAFPOWDER 49CJ-1150”、“LEAFPOWDER 49BJ-1120”、“LEAFPOWDER 49BJ-1150”(以上为尾池工业株式会社制)等。

[0050] 从得到金属色调光泽优异的涂膜的观点考虑,本发明的光亮性涂料组合物(Y)中的铟粒子(y1)的含量以光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准优选为50质量份以上,更优选为70质量份以上,进一步优选在80质量份~99.9质量份的范围内,特别优选在90质量份~99.9质量份的范围内。

[0051] 作为所述表面调整剂,例如可列举出:有机硅系表面调整剂、丙烯酸系表面调整剂、乙烯基系表面调整剂、氟系表面调整剂、炔二醇系表面调整剂等表面调整剂,其中,从得到金属色调光泽优异的涂膜的观点考虑,优选包含氟系表面调整剂。上述表面调整剂可以分别单独使用或适当组合两种以上使用。

[0052] 作为上述氟系表面调整剂,例如可列举出:具有全氟烷基和聚氧化亚烷基的氟系聚合物和氟系低聚物、具有全氟烷基醚基和聚氧化亚烷基的氟系聚合物和氟系低聚物。

[0053] 作为上述氟系表面调整剂的市售品,例如可列举出:“LE-604”、“LE-605”(以上为共荣社化学株式会社制)、“F-444”、“F-554”(以上为DIC株式会社制)等。

[0054] 在本发明的光亮性涂料组合物(Y)含有表面调整剂的情况下,从得到金属色调光泽优异的涂膜的观点考虑,所述表面调整剂的含量以光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准优选为0.01质量份~2.0质量份,更优选为0.05质量份~1.5质量份,进一步

优选为0.1质量份～1.0质量份。

[0055] 作为所述有机溶剂,可以使用在通常涂料中使用的有机溶剂。具体而言,例如可列举出:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、辛醇、十二烷醇、乙二醇、丙二醇等醇系溶剂;四氢阳离子等醚系溶剂;丙酮、甲乙酮、乙酰丙酮等酮系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸苯酯等酯系溶剂;乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、乙二醇单苯醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚乙酸酯等二醇醚系溶剂;苯酚、甲酚等酚系溶剂;戊烷、己烷、庚烷、辛烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十八烷、十八烯、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、硝基苯、苯胺、甲氧基苯、均三甲苯等脂肪族或芳香族烃系溶剂;二氯甲烷、氯仿、三氯乙烷、氯苯、二氯苯等脂肪族或芳香族氯代烃系溶剂;二甲基亚砜等含硫化合物系溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙腈、丙腈、苯甲腈等含氮化合物系溶剂等。它们可以单独使用一种,也可以两种以上并用。

[0056] 从得到金属色调光泽优异的涂膜的观点考虑,作为上述有机溶剂,优选包含选自二醇醚系有机溶剂和醇系有机溶剂中的至少一种溶剂,进一步优选包含二醇醚系有机溶剂。

[0057] 在本发明的光亮性涂料组合物(Y)含有有机溶剂的情况下,从得到金属色调光泽优异的涂膜的观点考虑,所述有机溶剂的含量相对于所述光亮性涂料组合物(Y)的全部成分合计100质量份优选在85质量份～99.9质量份的范围内,更优选在90质量份～99.5质量份的范围内,进一步优选在95质量份～99质量份的范围内。

[0058] 其他成分

光亮性涂料组合物(Y)中,也可以进一步任选地适当配合铝粒子(y1)以外的颜料、粘性调整剂、粘合剂树脂、交联性成分、颜料分散剂、防沉降剂、紫外线吸收剂以及光稳定剂等。

[0059] 作为上述铝粒子(y1)以外的颜料,可列举出:着色颜料、铝粒子(y1)以外的光亮性颜料、体质颜料等。该颜料可以单独使用或组合两种以上使用。作为所述着色颜料,例如可列举出:氧化钛、氧化锌、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、异吲哚啉酮系颜料、还原(threne)系颜料、苝系颜料、二噁嗪系颜料、吡咯并吡咯二酮系颜料等。作为所述铝粒子(y1)以外的光亮性颜料,例如,可列举出:铝粒子(y1)以外的蒸镀金属片颜料、铝片颜料、光干涉性颜料等。作为所述体质颜料,例如可列举出:粘土、高岭土、硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、滑石、二氧化硅、氧化铝白等。

[0060] 在本发明的光亮性涂料组合物(Y)含有铝粒子(y1)以外的颜料的情况下,从得到金属色调光泽优异的涂膜的观点考虑,所述铝粒子(y1)以外的颜料的含量以光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准优选在0.01质量份～30质量份的范围内,更优选在0.05质量份～20质量份的范围内,进一步优选在0.1质量份～15质量份的范围内。

[0061] 作为所述粘性调整剂,例如可列举出:二氧化硅系微粉末、矿物系粘性调整剂、硫酸钡微粒化粉末、聚酰胺系粘性调整剂、有机树脂微粒粘性调整剂、二脲系粘性调整剂、氨基甲酸酯缔合型粘性调整剂、丙烯酸膨润型的聚丙烯酸系粘性调整剂、纤维素系粘性调整

剂等。

[0062] 作为上述粘合剂树脂,例如可列举出:含羟基的树脂(y2)。

[0063] 上述含羟基的树脂(y2)是一个分子中具有至少一个羟基的树脂。作为含羟基的树脂(y2),可以广泛使用公知的树脂,例如可列举出:具有羟基的丙烯酸树脂、具有羟基的聚酯树脂、具有羟基的丙烯酸改性聚酯树脂、具有羟基的聚醚树脂、具有羟基的聚碳酸酯树脂、具有羟基的聚氨酯树脂、具有羟基的环氧树脂、具有羟基的醇酸树脂等树脂。它们可以分别单独使用或组合两种以上使用。其中,从形成的涂膜的附着性等观点考虑,含羟基的树脂(y2)优选包含含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)。

[0064] 含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)例如可以通过将含羟基的聚合性不饱和单体与其他聚合性不饱和单体(含羟基的聚合性不饱和单体以外的聚合性不饱和单体)共聚而得到。

[0065] 上述含羟基的聚合性不饱和单体是一个分子中具有一个以上羟基和一个以上聚合性不饱和键的化合物。作为该含羟基的聚合性不饱和单体,例如可列举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯等(甲基)丙烯酸与碳原子数2~8的二元醇的单酯化物;该(甲基)丙烯酸与碳原子数2~8的二元醇的单酯化物的ε-己内酯改性体;(甲基)丙烯酸与含环氧基的化合物(例如,“Cardura E10P”(商品名),Momentive Specialty Chemicals公司制,新癸酸缩水甘油酯)的加成物;N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺;烯丙醇;以及进而具有分子末端为羟基的聚氧乙烯链的(甲基)丙烯酸酯等。

[0066] 作为能够与上述含羟基的聚合性不饱和单体共聚的其他聚合性不饱和单体,例如可以使用下述(1)~(6)所示的单体等。这些聚合性不饱和单体可以单独使用或组合两种以上使用。

[0067] (1)含酸基的聚合性不饱和单体

含酸基的聚合性不饱和单体是一个分子中具有一个以上酸基和一个以上聚合性不饱和键的化合物。作为该单体,例如可列举出:(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸以及马来酸酐等含羧基的单体;乙烯基磺酸、(甲基)丙烯酸2-磺乙酯等含磺酸基的单体;酸性磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、酸性磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、酸性磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基-3-氯丙酯、磷酸2-甲基丙烯酰氧基乙基苯酯等酸性磷酸酯系单体等。它们可以使用一种或两种以上。

[0068] (2)丙烯酸或甲基丙烯酸与碳原子数1~20的一元醇的酯化物

具体而言,可列举出:(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)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异十四烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。

[0069] (3)芳香族系乙烯基单体

具体而言,可列举出:苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

[0070] 通过将芳香族系乙烯基单体作为构成成分,得到的树脂的玻璃化转变温度上升,此外,能够得到高折射率且疏水性的涂膜,因此能够得到由涂膜的光泽提高带来的成品外观的提高效果。

[0071] 在将芳香族系乙烯基单体作为构成成分的情况下,其配合比例相对于单体成分的总量优选为3质量%～50质量%,特别优选在5质量%～40质量%的范围内。

[0072] (4)含缩水甘油基的聚合性不饱和单体

含缩水甘油基的聚合性不饱和单体是一个分子中具有一个以上缩水甘油基和一个以上聚合性不饱和键的化合物,具体而言,可列举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。

[0073] (5)含聚合性不饱和键的含氮原子的化合物

例如可列举出:(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基](甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0074] (6)其他乙烯基化合物

例如可列举出:乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、氯乙烯、叔碳酸乙烯酯等。作为叔碳酸乙烯酯,可列举出作为市售品的“VEOVA 9”、“VEOVA 10”(以上为商品名,HEXION公司制)等。

[0075] 作为其他聚合性不饱和单体,可以使用一种或使用两种以上所述(1)～(6)所示的单体。

[0076] 在本发明中,聚合性不饱和单体是指表示具有一个以上(例如1～4个)聚合性不饱和基团的单体。聚合性不饱和基团是指能够进行自由基聚合的不饱和基团。作为所述聚合性不饱和基团,例如可列举出:乙烯基、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基醚基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、马来酰亚胺基等。

[0077] 在本说明书中,“(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。“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。“(甲基)丙烯酰胺”是指丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

[0078] 从固化性和耐水性等观点考虑,上述含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)的羟值优选为30mgKOH/g～200mgKOH/g,更优选为40mgKOH/g～180mgKOH/g,特别优选在50mgKOH/g～150mgKOH/g的范围内。

[0079] 从固化性和耐水性等观点考虑,上述含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)的酸值优选为0.5mgKOH/g～15mgKOH/g,更优选为1mgKOH/g～12mgKOH/g,特别优选在2mgKOH/g～10mgKOH/g的范围内。

[0080] 从涂膜的成品外观和固化性等观点考虑,上述含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)的重均分子量优选在2000～50000的范围内,更优选在3000～45000的范围内,进一步优选在5000～40000的范围内。

[0081] 需要说明的是,在本说明书中,平均分子量是根据用凝胶渗透色谱仪测定出的色谱图,以标准聚苯乙烯的分子量为基准而计算出的值。凝胶渗透色谱仪使用“HLC8120GPC”(Tosoh株式会社制)。作为色谱柱,使用“TSKgel G-4000HXL”、“TSKgel G-3000HXL”、“TSKgel G-2500HXL”、“TSKgel G-2000HXL”(均为Tosoh株式会社制,是商品名)这四根,在以下条件下进行,移动相:四氢呋喃,测定温度:40℃,流速:1cc/分钟,检测器:RI。

[0082] 从涂膜的硬度和成品外观等观点考虑,含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)的玻璃化转变温度优选为-50℃～60℃,更优选为-20℃～50℃,特别优选在0℃～45℃的范围内。

[0083] 在本说明书中,丙烯酸树脂的玻璃化转变温度(℃)根据下述算式计算出。

[0084] $1/Tg(K)=(W1/T1)+(W2/T2)+\cdots\cdots(1)$

$Tg(℃)=Tg(K)-273(2)$

各算式中,W1、W2、……表示用于共聚的单体的各自的质量分率,T1、T2、……表示各单体的均聚物的Tg(K)。

需要说明的是,T1、T2、……为聚合物手册(Polymer Hand Book)(Second Edition,J.Brandup·E.H.Immergut编)III-139～179页的值。此外,单体的均聚物的Tg不明确的情况下的玻璃化转变温度(℃)设为静态玻璃化转变温度,例如使用差示扫描量热仪“DSC-220U”(Seiko Instruments株式会社制),将试样取至测定杯中,进行真空抽吸完全去除溶剂后,以3℃/分钟的升温速度在-20℃～+200℃的范围内测定热量变化,将低温侧的最初的基线的变化点设为静态玻璃化转变温度。

[0085] 用于使上述单体混合物共聚而得到含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)的共聚方法没有特别限定,可以使用其本身已知的共聚方法,其中,可以较佳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。

[0086] 作为在上述溶液聚合法时所使用的有机溶剂,例如可列举出:甲苯、二甲苯、Swazol 1000(COSMO石油株式会社制,为商品名,高沸点石油系溶剂)等芳香族系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯、丙酸2-乙氧基乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯等酯系溶剂;甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮等酮系溶剂、异丙醇、正丁醇、异丁醇、2-乙基己醇等醇系溶剂等。

[0087] 这些有机溶剂可以单独使用或组合两种以上使用,从丙烯酸树脂的溶解性的方面考虑,优选使用酯系溶剂、酮系溶剂。此外,还可以向这些有机溶剂中进一步较佳地组合芳香族系溶剂使用。

[0088] 作为可以在含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)的共聚时使用的聚合引发剂,例如可列举出: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)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等公知的自由基聚合引发剂。

[0089] 在本发明的光亮性涂料组合物(Y)含有含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)作为含羟基的树脂(y2)的情况下,从形成具有优异的金属色调光泽、且显示出附着性等优异的涂膜性能的多层涂膜的观点考虑,所述含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)的含量以含羟基的树脂(y2)的固体成分量为基准,优选在50质量%～100质量%的范围内,更优选在55质量%～100质量%的范围内,进一步优选在60质量%～100质量%的范围内。

[0090] 在本发明的光亮性涂料组合物(Y)含有含羟基的树脂(y2)的情况下,从形成具有优异的金属色调光泽、且显示出附着性等优异的涂膜性能的多层涂膜的观点考虑,所述含羟基的树脂(y2)的含量以所述光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准,优选在0.1质量份～15质量份的范围内,更优选在0.5质量份～12质量份的范围内,进一步优选在1质量份～10质量份的范围内。

[0091] 作为所述交联性成分,可列举出:密胺树脂(y3)、密胺树脂衍生物、尿素树脂、(甲基)丙烯酰胺、聚氮丙啶、聚碳化二亚胺、封端或未封端的多异氰酸酯化合物等,其中,从形成的涂膜的附着性等观点考虑,优选包含密胺树脂(y3)。

[0092] 作为上述密胺树脂(y3),可以使用由密胺成分与醛成分的反应而得到的部分羟甲

基化密胺树脂或完全羟甲基化密胺树脂。作为醛成分,可列举出:甲醛、多聚甲醛、乙醛、苯甲醛等。

[0093] 此外,作为密胺树脂(y3),也可以使用将上述羟甲基化密胺树脂的羟甲基由适当的醇部分或完全醚化而成的物质。作为用于醚化的醇,例如可列举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-乙基-1-己醇等。

[0094] 作为密胺树脂(y3),优选将部分或完全羟甲基化密胺树脂的羟甲基用甲醇部分或完全醚化而成的甲基醚化密胺树脂、将部分或完全羟甲基化密胺树脂的羟甲基用丁醇部分或完全醚化而成的丁基醚化密胺树脂、将部分或完全羟甲基化密胺树脂的羟甲基用甲醇和丁醇部分或完全醚化而成的甲基-丁基混合醚化密胺树脂,更优选甲基-丁基混合醚化密胺树脂。

[0095] 密胺树脂(y3)的重均分子量优选为400～6000,更优选为500～4000,进一步优选为600～3000。

[0096] 作为密胺树脂(y3)可以使用市售品。作为市售品的商品名,例如可列举出:“CYMEL 202”、“CYMEL 203”、“CYMEL 204”、“CYMEL 211”、“CYMEL 212”、“CYMEL 238”、“CYMEL 251”、“CYMEL 253”、“CYMEL 254”、“CYMEL 303”、“CYMEL 323”、“CYMEL 324”、“CYMEL 325”、“CYMEL 327”、“CYMEL 350”、“CYMEL 370”、“CYMEL 380”、“CYMEL 385”、“CYMEL 1156”、“CYMEL 1158”、“CYMEL 1116”、“CYMEL 1130”(以上为Allnex Japan株式会社制);“Resimene 735”、“Resimene 740”、“Resimene 741”、“Resimene 745”、“Resimene 746”、“Resimene 747”(以上为MONSANTO公司制);“U-VAN 120”、“U-VAN 20HS”、“U-VAN 20SE”、“U-VAN 2021”、“U-VAN 2028”、“U-VAN 28-60”(以上为三井化学株式会社制);以及“Sumimal M55”、“Sumimal M30W”、“Sumimal M50W”(以上为住友化学株式会社制)等。

[0097] 在本发明的光亮性涂料组合物(Y)含有密胺树脂(y3)的情况下,从形成具有优异的金属色调光泽、且显示出附着性等优异的涂膜性能的多层涂膜的观点考虑,所述密胺树脂(y3)的含量以所述光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准,优选在0.1质量份～10质量份的范围内,更优选在0.3质量份～8质量份的范围内,进一步优选在0.5质量份～5质量份的范围内。

[0098] 光亮性涂料组合物(Y)的涂装可以依照通常的方法进行,例如可列举出:空气喷涂涂装、无空气喷涂涂装、旋转雾化涂装等方法。涂装光亮性涂料组合物(Y)时也可以任选地施加静电,其中,优选旋转雾化方式的静电涂装和空气喷涂方式的静电涂装,特别优选旋转雾化方式的静电涂装。

[0099] 在进行空气喷涂涂装、无空气喷涂涂装或旋转雾化涂装的情况下,光亮性涂料组合物(Y)优选适当含有水和/或有机溶剂以及任选地含有消泡剂等添加剂来调整为适合于涂装的固体成分含有率和粘度。

[0100] 从形成具有优异的金属色调光泽、且显示出附着性等优异的涂膜性能的多层涂膜的观点考虑,本发明的光亮性涂料组合物(Y)的固体成分含有率优选为0.1质量%～15质量%,优选在0.5质量%～10质量%的范围内,进一步优选在1质量%～5质量%的范围内。

[0101] 从形成具有优异的金属色调光泽、且显示出附着性等优异的涂膜性能的多层涂膜的观点考虑,光亮性涂料组合物(Y)的粘度在3号福特杯粘度计中,在20℃下优选为8秒～30秒左右,特别优选在10秒～25秒左右的范围内。

[0102] 从形成具有优异的金属色调光泽、且显示出附着性等优异的涂膜性能的多层涂膜的观点考虑,光亮性涂膜的固化膜厚优选为0.01μm～2μm左右,更优选为0.025μm～1μm,进一步优选为0.05μm～0.5μm左右。

[0103] 工序(2)

根据本发明的多层涂膜形成方法,接着,在工序(1)中得到的光亮性涂膜上涂装含有含羟基的丙烯酸树脂(z1)和多异氰酸酯化合物(z2)的透明涂料组合物(Z),形成透明涂膜。

[0104] 含羟基的丙烯酸树脂(z1)

含羟基的丙烯酸树脂(z1)是在一个分子中具有至少一个羟基的丙烯酸树脂,羟值在10mgKOH/g～75mgKOH/g的范围内。若含羟基的丙烯酸树脂(z1)小于10mgKOH/g,则形成的多层涂膜的附着性差。若含羟基的丙烯酸树脂(z1)超过75mgKOH/g,则形成的多层涂膜的附着性差。其中,从形成的多层涂膜的附着性和与多异氰酸酯化合物(z2)的相溶性等观点考虑,含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟值优选在12mgKOH/g～70mgKOH/g的范围内,进一步优选在15mgKOH/g～65mgKOH/g的范围内。

[0105] 含羟基的丙烯酸树脂(z1)例如可以通过如下方式制造:使含羟基的聚合性不饱和单体和其他聚合性不饱和单体(除了含羟基的聚合性不饱和单体以外的聚合性不饱和单体)通过其本身已知的方法,例如通过在有机溶剂中的溶液聚合法、在水中的乳液聚合法等方法进行共聚。

[0106] 上述含羟基的聚合性不饱和单体和其他聚合性不饱和单体可以使用在含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)的说明栏中记载的化合物。

[0107] 从形成的多层涂膜的附着性等观点考虑,上述含羟基的丙烯酸树脂(z1)的重均分子量优选在2000～50000的范围内,更优选在3000～45000的范围内,进一步优选在5000～40000的范围内。

[0108] 从形成的多层涂膜的成品外观、附着性以及透明涂料组合物(Z)的适用期等观点考虑,含羟基的丙烯酸树脂(z1)的酸值优选在30mgKOH/g以下,特别优选在1mgKOH/g～20mgKOH/g的范围内。

[0109] 从形成的多层涂膜的附着性、耐崩刃性、成品外观等观点考虑,含羟基的丙烯酸树脂(z1)的玻璃化转变温度优选在-50℃～60℃、更优选在-30℃～50℃、特别优选在-10℃～45℃的范围内。

[0110] 作为用于使上述聚合性不饱和单体混合物共聚而得到含羟基的丙烯酸树脂(z1)的共聚方法,其中,可以较佳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。

[0111] 作为在上述溶液聚合法时使用的有机溶剂,例如可列举出:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、辛醇、十二烷醇、乙二醇、丙二醇等醇系溶剂;四氢阳离子等醚系溶剂;丙酮、甲乙酮、乙酰丙酮等酮系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸苯酯等酯系溶剂;乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、乙二醇单苯醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚乙

酸酯等二醇醚系溶剂;苯酚、甲酚等酚系溶剂;戊烷、己烷、庚烷、辛烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十八烷、十八烯、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、硝基苯、苯胺、甲氧基苯、均三甲苯等脂肪族或芳香族烃系溶剂;二氯甲烷、氯仿、三氯乙烷、氯苯、二氯苯等脂肪族或芳香族氯代烃系溶剂等。

[0112] 作为可以在含羟基的丙烯酸树脂(z1)的共聚时使用的聚合引发剂,例如可列举出: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)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等公知的自由基聚合引发剂。

[0113] 上述含羟基的丙烯酸树脂(z1)可以单独使用或两种以上并用使用。

[0114] 多异氰酸酯化合物(z2)

多异氰酸酯化合物(z2)是一个分子中具有至少两个异氰酸酯基的化合物,例如可列举出:脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳香脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯、该多异氰酸酯的衍生物等。

[0115] 作为上述脂肪族多异氰酸酯,例如可列举出: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、二聚酸二异氰酸酯、2,6-二异氰酸基己酸甲酯(常用名:赖氨酸二异氰酸酯)等脂肪族二异氰酸酯;2,6-二异氰酸基己酸2-异氰酸基乙酯、1,6-二异氰酸基-3-异氰酸基甲基己烷、1,4,8-三异氰酸基辛烷、1,6,11-三异氰酸基十一烷、1,8-二异氰酸基-4-异氰酸基甲基辛烷、1,3,6-三异氰酸基己烷、2,5,7-三甲基-1,8-二异氰酸基-5-异氰酸基甲基辛烷等脂肪族三异氰酸酯等。

[0116] 作为所述脂环族多异氰酸酯,例如可列举出:1,3-环戊烯二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(常用名:异佛尔酮二异氰酸酯)、4-甲基-1,3-环亚己基二异氰酸酯(常用名:氢化TDI)、2-甲基-1,3-环亚己基二异氰酸酯、1,3-或1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷(常用名:氢化苯二甲基二异氰酸酯)或者其混合物、亚甲基双(4,1-环己烷二基)二异氰酸酯(常用名:氢化MDI)、降冰片烷二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯;1,3,5-三异氰酸基环己烷、1,3,5-三甲基异氰酸基环己烷、2-(3-异氰酸基丙基)-2,5-二(异氰酸基甲基)-双环(2.2.1)庚烷、2-(3-异氰酸基丙基)-2,6-二(异氰酸基甲基)-双环(2.2.1)庚烷、3-(3-异氰酸基丙基)-2,5-二(异氰酸基甲基)-双环(2.2.1)庚烷、5-(2-异氰酸基乙基)-2-异氰酸基甲基-3-(3-异氰酸基丙基)-双环(2.2.1)庚烷、6-(2-异氰酸基乙基)-2-异氰酸基甲基-3-(3-异氰酸基丙基)-双环(2.2.1)庚烷、5-(2-异氰酸基乙基)-2-异氰酸基甲基-2-(3-异氰酸基丙基)-双环(2.2.1)庚烷、6-(2-异氰酸基乙基)-2-异氰酸基甲基-2-(3-异氰酸基丙基)-双环(2.2.1)庚烷等脂环族三异氰酸酯等。

[0117] 作为所述芳香脂肪族多异氰酸酯,例如可列举出:亚甲基双(4,1-亚苯基)二异氰酸酯(常用名:MDI)、1,3-或1,4-苯二甲基二异氰酸酯或者其混合物、ω,ω'-二异氰酸基-1,4-二乙基苯、1,3-或1,4-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯(常用名:四甲基苯二甲基二异氰酸酯)或者其混合物等芳香脂肪族二异氰酸酯;1,3,5-三异氰酸基甲苯等芳香脂肪族三异氰酸酯等。

[0118] 作为所述芳香族多异氰酸酯,例如可列举出:间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯(常用名:2,4-TDI)或2,6-甲苯二异氰酸酯(常用名:2,6-TDI)或者其混合物、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯;三苯基甲烷-4,4',4"-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸基苯、2,4,6-三异氰酸基甲苯等芳香族三异氰酸酯;4,4'-二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等芳香族四异氰酸酯等。

[0119] 作为所述多异氰酸酯的衍生物,例如可列举出:上述多异氰酸酯的二聚体、三聚体、缩二脲、脲基甲酸酯、脲二酮、脲亚胺、异氰脲酸酯、噁二嗪三酮、聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯(粗制MDI、聚合MDI)、粗制TDI等。

[0120] 上述多异氰酸酯及其衍生物可以分别单独使用或也可以两种以上并用。

[0121] 脂肪族二异氰酸酯中,也可以较佳地使用六亚甲基二异氰酸酯系化合物,脂环族二异氰酸酯中,可以较佳地使用4,4'-亚甲基双(环已基异氰酸酯)。其中,特别是从附着性、相溶性等观点考虑,六亚甲基二异氰酸酯的衍生物是最佳的。

[0122] 作为所述多异氰酸酯化合物(z2),可以使用如下预聚物:使上述多异氰酸酯及其衍生物与能够与该多异氰酸酯反应的、例如具有羟基、氨基等活性氢基的化合物在异氰酸酯基过量的条件下反应而成的预聚物。作为能够与该多异氰酸酯反应的化合物,例如可列举出:多元醇、低分子量聚酯树脂、胺、水等。

[0123] 此外,作为多异氰酸酯化合物(z2),也可以使用将上述多异氰酸酯及其衍生物中的异氰酸酯基用封端剂封端的化合物、即封端化多异氰酸酯化合物。

[0124] 作为上述封端剂,例如可列举出:苯酚、甲酚、二甲酚、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;苄醇、乙醇酸、乙醇酸甲酯、乙醇酸乙酯、乙醇酸丁酯、乳酸、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、羟甲基脲、羟甲基密胺、双丙酮醇、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯等醇系;甲酰胺肟、乙酰胺肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟、二乙酰一肟、二苯甲酮肟以及环已烷肟等肟系;丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯以及乙酰丙酮等活性亚甲基系;丁基硫醇、叔丁基硫醇、已基硫醇、叔十二烷基硫醇、2-巯基苯并噻唑、苯硫酚、甲基苯硫酚、乙基苯硫酚等硫醇系;乙酰苯胺、乙酰茴香胺、乙酰甲苯胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙酰胺、硬脂酰胺、苯甲酰胺等酰胺系;琥珀酰亚胺、邻苯二甲酰亚胺、马来酰亚胺等酰亚胺系;二苯基胺、苯基萘胺、二甲苯胺、N-苯基二甲苯胺、咔唑、苯胺、萘胺、丁胺、二丁胺、丁基苯胺等胺系;咪唑、2-乙基咪唑等咪唑系;尿素、硫脲、乙烯脲、乙烯硫脲、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(ethyleneimine)、亚丙基亚胺(propyleneimine)等亚胺系;亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾等亚硫酸盐系;唑系化合物等。作为上述唑系化合物,可列举出:吡唑、3,5-二甲基吡唑、3-甲基吡唑、4-苄基-3,5-二甲基吡唑、4-硝基-3,5-二甲基吡唑、4-溴-3,5-二甲基吡唑、3-甲基-5-苯基吡唑等吡唑或吡唑衍生物;咪唑、苯并咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑或咪唑衍生物;2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等咪唑啉衍生物等。

[0125] 在进行封端化时(使封端剂反应),可以任选地添加溶剂来进行。

[0126] 多异氰酸酯化合物(z2)可以分别单独使用或组合两种以上使用。

[0127] 从形成显示出附着性等优异的涂膜性能的多层涂膜的观点考虑,透明涂料组合物(Z)中,多异氰酸酯化合物(z2)的异氰酸酯基的总摩尔数与含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟基的总摩尔数的当量比(NCO/OH)优选在0.70～1.50的范围内,更优选在0.75～1.40的范围内,进一步优选在0.8～1.20的范围内。

[0128] 透明涂料组合物(Z)中,可以任选地适当配合水、有机溶剂等溶剂、含羟基的丙烯酸树脂(z1)以外的树脂、多异氰酸酯化合物(z2)以外的固化剂、固化催化剂、消泡剂、紫外线吸收剂、流变控制剂、防沉降剂等涂料用添加剂。

[0129] 透明涂料组合物(Z)中,在不损害涂膜的透明性的范围内,可以适当使用着色颜料。作为着色颜料,可以单独使用或组合使用两种以上其本身已知的颜料作为墨水用或涂料用。其配合量根据所使用的着色颜料的种类等而不同,但相对于透明涂料组合物(Z)的树脂成分的固体成分总量,通常可以设在30质量%以下、优选0.05质量%～20质量%、更优选为0.1质量%～10质量%的范围内。

[0130] 透明涂料组合物(Z)可以通过静电涂装、空气喷涂、无气喷涂等方法来涂装,透明涂膜的膜厚基于固化涂膜为10μm～60μm左右,更优选为15μm～50μm,进一步优选为20μm～40μm左右。

[0131] 透明涂料组合物(Z)的固体成分含有率在10质量%～65质量%、优选在15质量%～55质量%、进一步优选在20质量%～50质量%的范围内。使用水和/或有机溶剂将透明涂料组合物(Z)的粘度适当调整为适合于涂装的范围,通常适当调整为在4号福特杯粘度计中20℃下优选在15秒～60秒左右,更优选在20秒～50秒左右的范围内。

[0132] 工序(3)

根据本发明的多层涂膜形成方法,接着,通过分别或同时对所述工序(1)中形成的光亮性涂膜和所述工序(2)中形成的透明涂膜进行加热,使它们固化。

[0133] 加热方法例如可以通过热风加热、红外线加热、高频加热等来进行。加热温度优选为80℃～160℃,更优选为100℃～140℃。加热时间优选为10分钟～60分钟,更优选为15分钟～40分钟。也可以任选地在进行所述加热固化前,通过预热、鼓风等,优选在约50℃～约110℃、更优选在约60℃～约90℃的温度下直接或间接进行1分钟～60分钟左右的加热。

[0134] 本发明也包含以下的实施方式。

项1.

一种多层涂膜形成方法,其包括下述的工序(1)～(3):

工序(1):在被涂物上涂装含有铝粒子(y1)的光亮性涂料组合物(Y),形成光亮性涂膜的工序;

工序(2):在工序(1)中得到的光亮性涂膜上涂装含有含羟基的丙烯酸树脂(z1)和多异氰酸酯化合物(z2)的透明涂料组合物(Z),形成透明涂膜的工序;以及

工序(3):通过分别或同时对所述工序(1)中形成的光亮性涂膜和所述工序(2)中形成的透明涂膜进行加热,使这些涂膜固化的工序,

其中,所述含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟值在10mgKOH/g～75mgKOH/g的范围内。

项2.

根据项1所述的多层涂膜形成方法,其中,光亮性涂料组合物(Y)还含有含羟基的

树脂(y2)。

项3.

根据项1或2所述的多层涂膜形成方法,其中,光亮性涂料组合物(Y)还含有密胺树脂(y3)。

项4.

根据项1～3中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,透明涂料组合物(Z)中,多异氰酸酯化合物(z2)的异氰酸酯基的总摩尔数与含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟基的总摩尔数的当量比(NCO/OH)在0.7～1.5的范围内。

项5.

根据项1～4中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,光亮性涂料组合物(Y)中的铝粒子(y1)的含量以光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准为50质量份以上。

项6.

根据项1～5中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,含羟基的树脂(y2)的含量以光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准在0.1质量份～15质量份的范围内。

项7.

根据项6所述的多层涂膜形成方法,其中,含羟基的树脂(y2)含有含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)。

项8.

根据项3所述的多层涂膜形成方法,其中,密胺树脂(y3)的含量以光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准在0.1质量份～10质量份的范围内。

项9.

根据项1～8中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,光亮性涂料组合物(Y)还含有表面调整剂。

项10.

根据项9所述的多层涂膜形成方法,其中,表面调整剂包含氟系表面调整剂。

项11.

根据项9或10所述的多层涂膜形成方法,其中,表面调整剂的含量以光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准在0.01～0.2质量份的范围内。

项12.

根据项1～11中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,光亮性涂料组合物(Y)还含有有机溶剂。

项13.

根据项12所述的多层涂膜形成方法,其中,有机溶剂的含量以光亮性涂料组合物(Y)的固体成分100质量份为基准在85质量份～99.9质量份的范围内。

项14.

根据项1～13中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,光亮性涂膜的固体成分含有率为0.1质量%～15质量%。

项15.

根据项1～14中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,光亮性涂膜的固化膜厚为

0.01μm～2μm。

项16.

根据项1～15中任一项所述的多层涂膜形成方法,其中,所述被涂物包括汽车车体的外板部和汽车零件。

实施例

[0135] 以下,列举出实施例和比较例,对本发明更具体地进行说明。不过,本发明并不仅限定于这些实施例。需要说明的是,“份”和“%”均基于质量基准。

[0136] 1.基材的制作

在经脱脂和磷酸锌处理的钢板(JISG3141,大小400mm×300mm×0.8mm)上,以膜厚基于固化涂膜为20μm的方式对阳离子电沉积涂料“Elecron GT-10”(商品名:Kansai Paint株式会社制,在环氧树脂多胺系阳离子树脂中将封端多异氰酸酯化合物用作固化剂而成的涂料)进行电沉积涂装,在170℃下进行20分钟加热,使其交联固化,形成了电沉积涂膜。

[0137] 在得到的上述钢板的电沉积涂面上,使用旋转雾化型的静电涂装机,以固化膜厚成为35μm的方式对“TP-65-2”(商品名,Kansai Paint株式会社制,聚酯树脂和氨基树脂系有机溶剂型中涂涂料组合物)进行静电涂装,在140℃下加热30分钟使其固化,形成中涂涂膜,由此制成被涂物。

[0138] 2.涂料的制作

含羟基的丙烯酸树脂(y2-1)的制造

制造例1

向具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮气导入管以及滴加装置的反应容器中装入“Swazol 1000”(商品名,丸善石油化学株式会社制,芳香族石油系溶剂)22份和乙酸丁酯10份,升温至125℃后,在相同温度下历时3小时滴加由丙烯酸2-羟乙酯17份、苯乙烯25份、丙烯酸正丁酯8份、甲基丙烯酸异丁酯34.35份、丙烯酸2-乙基己酯15份、丙烯酸0.65份以及二叔戊基过氧化物(聚合引发剂)1份以及“Swasol 1000”20份构成的单体混合物,滴加结束后熟化两小时。接着,作为附加催化剂,历时1小时滴加由二叔戊基过氧化物0.5份和“Swasol 1000”8份构成的混合溶液,滴加结束后,在125℃下保持1小时,得到了固体成分60％的含羟基的丙烯酸树脂溶液(y2-1)。得到的含羟基的丙烯酸树脂(y2-1-1)的羟值为82mgKOH/g,酸值为5mgKOH/g,重均分子量为28000,玻璃化转变温度为17℃。

[0139] 光亮性涂料组合物(Y)的制造

制造例2

向搅拌混合容器中添加“LEAFPOWDER 49CJ-1120”(商品名,尾池工业株式会社制,铝粒子,固体成分20％,分散在丙二醇单甲醚中)100份(固体成分20份)、“LE-605”(商品名,共荣社化学株式会社制,氟系表面调整剂,固体成分30％)0.27份(固体成分0.08份)、含羟基的丙烯酸树脂(y2-1-1)2.3份(固体成分1.4份)、“CYMEL 327”(商品名,Allnex公司制,含亚氨基的密胺树脂,固体成分90％)0.66份(固体成分0.59份)以及丙二醇单甲醚1701份,搅拌混合,制造出固体成分含有率为1.2质量％的光亮性涂料组合物(Y-1)。

[0140] 制造例3～9

设为表1所记载的配合和固体成分含有率,除此以外,全部与制造例2同样地得到了光亮性涂料组合物(Y-2)～(Y-8)。

[0141] [表1]

表1()内的数值为固体成分

制造例 No.			制造例			
			2	3	4	5
光亮性涂料组合物名			Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
配合	铝粒子（y1）	“LEAFPOWDER 49CJ-1120”	100（20）	100（20）	100（20）	100（20）
	铝粒子（y1）以外的光亮材料颜料	“METALURE L-71011AE”（*1）				
	表面调整剂	“LE-605”	0.27（0.08）	0.27（0.08）	0.27（0.08）	0.27（0.08）
	有机溶剂	丙二醇单甲醚	1701	709		640
		异丙醇			709	
	含羟基的树脂（y2）	含羟基的丙烯酸树脂（y2-1-1）	2.3（1.4）	2.3（1.4）	2.3（1.4）	
	密胺树脂（y3）	“CYMEL 327”	0.66（0.59）	0.66（0.59）	0.66（0.59）	
固体成分含有率（质量%）			1.2	2.7	2.7	2.7

[0142] [表2]

表1(续)()内的数值为固体成分

制造例 No.			制造例			
			6	7	8	9
光亮性涂料组合物名			Y-5	Y-6	Y-7	Y-8
配合	铝粒子（y1）	“LEAFPOWDER 49CJ-1120”	100（20）	100（20）	100（20）	
	铝粒子（y1）以外的光亮材料颜料	“METALURE L-71011AE”（*1）				100（10）
	表面调整剂	“LE-605”	0.27（0.08）	0.27（0.08）	0.27（0.08）	0.16（0.05）
	有机溶剂	丙二醇单甲醚	690	660	386	340
		异丙醇				
	含羟基的树脂（y2）	含羟基的丙烯酸树脂（y2-1-1）	2.3（1.4）		2.3（1.4）	2.3（1.4）
	密胺树脂（y3）	“CYMEL 327”		0.66（0.59）	0.66（0.59）	0.66（0.59）
固体成分含有率（质量%）			2.7	2.7	4.5	2.7

[0143] (*1)“METALURE L-71011AE”:商品名,Eckart公司制,蒸镀铝片颜料,固体成分10%,分散在乙酸乙酯中。

[0144] 含羟基的丙烯酸树脂(z1)的制造

制造例10

向具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮气导入管以及滴加装置的反应容器中装入“Swazol 1000”(商品名,COSMO石油株式会社制,芳香族系有机溶剂)27份和丙二醇单甲醚乙酸酯5份。一边向反应容器中吹入氮气一边在150℃下搅拌装料液,历时4小时以均匀速度向其中滴加由苯乙烯20份、丙烯酸正丁酯10.5份、甲基丙烯酸2-羟乙酯3.5份、甲基丙烯酸异丁酯50份、丙烯酸2-乙基己酯15份、丙烯酸1.0份以及二叔戊基过氧化物(聚合引发剂)1.5份构成的单体混合物。然后,在150℃下熟化1小时后冷却,进而加入乙酸异丁酯21份进行稀释,得到了固体成分浓度为65质量%的含羟基的丙烯酸树脂(z1-1)溶液。得到的含羟基的丙烯酸树脂(z1-1)的羟值为15mgKOH/g,酸值为8mgKOH/g,重均分子量为30000,玻璃化转变温度为24℃。

[0145] 制造例11～15

在制造例10中,将配合组成设为表2所示,除此以外,与制造例10同样地得到了固体成分浓度65质量%的含羟基的丙烯酸树脂(z1-2)～(z1-6)溶液。将各含羟基的丙烯酸树脂的酸值、羟值、重均分子量以及玻璃化转变温度一并示于表2。

[0146] [表3]

表2

制造例			10	11	12
含羟基的丙烯酸树脂（z1）名			z1-1	z1-2	z1-3
单体混合物	含酸基的聚合性不饱和单体	丙烯酸	1	1	1
	含羟基的聚合性不饱和单体	甲基丙烯酸2-羟乙酯	3.5	10	
		丙烯酸2-羟丙酯			10
	其他聚合性不饱和单体	苯乙烯	20	20	25
		丙烯酸正丁酯	10.5	10.5	5.5
		甲基丙烯酸异丁酯	50	43.5	43.5
		丙烯酸2-乙基己酯	15	15	15
聚合引发剂		二叔戊基过氧化物	1.5	1.5	1.5
羟值（mgKOH/g）			15	43	43
酸值（mgKOH/g）			8	8	8
重均分子量			30000	30000	30000
玻璃化转变温度（℃）			24	24	26

[0147] [表4]

表2(续)

制造例			13	14	15
含羟基的丙烯酸树脂（z1）名			z1-4	z1-5	z1-6
单体混合物	含酸基的聚合性不饱和单体	丙烯酸	1	1	1
	含羟基的聚合性不饱和单体	甲基丙烯酸2-羟乙酯	16.5	1.6	19
		丙烯酸2-羟丙酯			
	其他聚合性不饱和单体	苯乙烯	20	20	20
		丙烯酸正丁酯	10.5	10.5	10.5
		甲基丙烯酸异丁酯	37	51.9	34.5
		丙烯酸2-乙基己酯	15	15	15
聚合引发剂		二叔戊基过氧化物	1.5	1.5	1.5
羟值（mgKOH/g）			71	7	82
酸值（mgKOH/g）			8	8	8
重均分子量			30000	30000	30000
玻璃化转变温度（℃）			24	24	24

[0148] 透明涂料组合物(Z-1)的制造

制造例16

在即将涂装前将制造例10中得到的含羟基的丙烯酸树脂(z1-1)溶液144.9份(固体成分94.2份)、“BYK-300”(商品名,BYK chemie公司制,表面调整剂,有效成分52%)0.4份(固体成分0.2份)均匀混合而成的主剂与“Sumidur N3300”(商品名,Sumika Covestro Urethane株式会社制,六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体,固体成分含有率100%)5.8份(固体成分5.8份)均匀混合,进一步加入乙酸丁酯,调整为利用20℃下的4号福特杯得到的

粘度为30秒,得到了透明涂料组合物(Z-1)。

[0149] 制造例17～23

设为表3所记载的配合,除此以外,全部与制造例16同样地得到了透明涂料组合物(Z-2)～(Z-8)。

[0150] [表5]

表3

制造例		16	17	18	19
透明涂料(Z)名		Z-1	Z-2	Z-3	Z-4
含羟基的丙烯酸树脂(z1)	含羟基的丙烯酸树脂(z1-1)	94.2			
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-2)		85.0	89.4	82.9
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-3)				
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-4)				
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-5)				
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-6)				
多异氰酸酯化合物(z2)	"Sumidur N3300"	5.8	15.0	10.6	17.1
表面调整剂	BYK-300	0.2	0.2	0.2	0.2
多异氰酸酯化合物(z2)的异氰酸酯基的总摩尔数与含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟基的总摩尔数的当量比(NCO/OH)		1.2	1.2	0.8	1.4

[0151] [表6]

表3(续)

制造例		20	21	22	23
透明涂料(Z)名		Z-5	Z-6	Z-7	Z-8
含羟基的丙烯酸树脂(z1)	含羟基的丙烯酸树脂(z1-1)				
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-2)				
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-3)	85.0			
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-4)		77.4		
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-5)			97.2	
	含羟基的丙烯酸树脂(z1-6)				74.8
多异氰酸酯化合物(z2)	"Sumidur N3300"	15.0	22.6	2.8	25.2
表面调整剂	BYK-300	0.2	0.2	0.2	0.2
多异氰酸酯化合物(z2)的异氰酸酯基的总摩尔数与含羟基的丙烯酸树脂(z1)的羟基的总摩尔数的当量比(NCO/OH)		1.2	1.2	1.2	1.2

[0152] 3.试验板的制作

试验板的制作

实施例1

在上述"1.基材的制作"中制作出的基材上,使用迷你钟(minibell)型旋转式静电涂装机在腔室温度23℃、湿度63%的条件下,以固化涂膜成为0.05μm的膜厚的方式涂装上述"2.涂料的制作"中制造出的光亮性涂料组合物(Y-1),在室温下放置15分钟后,在热风循环式干燥炉内在140℃下加热30分钟,使其干燥固化,得到了光亮性涂膜。

[0153] 接着,在上述光亮性涂膜上,使用迷你钟型旋转式静电涂装机在腔室温度23℃、湿度68%的条件下,以固化涂膜成为35μm的方式涂装上述"2.涂料的制作"中调整后的透明涂料组合物(Z-2),在室温下放置7分钟后,在热风循环式干燥炉内在140℃下加热30分钟,使

其干燥固化,制作出实施例1的试验板。

[0154] 在此,光亮性涂膜的干燥涂膜的膜厚根据下述算式计算出。关于以下的实施例也相同。

$x=sc/sg/S*10000$

x:膜厚[μm]。

sc:涂敷固体成分[g]。

sg:涂膜比重[g/cm^3]。

S:涂敷固体成分的评价面积[cm^2]。

[0155] 实施例2～7、9～13以及比较例1～3

设为表4所记载的涂料、膜厚,除此以外,全部与实施例1同样地得到了试验板。

[0156] 实施例8

在上述“1.基材的制作”中制作出的基材上,使用迷你钟型旋转式静电涂装机在腔室温度23℃、湿度63%的条件下,以固化涂膜成为0.1μm的膜厚的方式涂装上述“2.涂料的制作”中制造出的光亮性涂料组合物(Y-2),在室温下放置15分钟后,在热风循环式干燥炉内在80℃下进行3分钟预热,得到了未固化的光亮性涂膜。

[0157] 接着,在上述未固化的光亮性涂膜上,使用迷你钟型旋转式静电涂装机在腔室温度23℃、湿度68%的条件下,以固化涂膜成为35μm的方式涂装上述“2.涂料的制作”中调整后的透明涂料组合物(Z-2),在室温下放置7分钟后,在热风循环式干燥炉内在140℃下加热30分钟,使光亮性涂膜和透明涂膜同时干燥固化,制作出实施例8的试验板。

[0158] 涂膜评价

对于如上所述得到的各试验板,通过以下的方法评价涂膜,将其结果示于表4。

[0159] 初期耐水附着性

将试验板浸渍于40℃的温水中240小时,拉起并用布将水滴/污渍擦去,在室温23℃下在10分钟以内,用切刀以到达基底的方式将试验板的多层涂膜切割为格子状,制作100个大小2mm×2mm的棋盘格。接着,在其表面粘贴透明胶带,检查将该胶带迅速剥离后的棋盘格涂膜的残留状态,按下述基准评价耐水附着性。A和B为合格。

A:残留100个棋盘格涂膜,在切刀的切口边缘没有产生涂膜的小的边缘缺损。

B:残留100个棋盘格涂膜,但在切刀的切口边缘产生了涂膜的小的边缘缺损,边缘缺损的残留涂膜少于10个。

C:残留100个棋盘格涂膜,但在切刀的切口边缘产生了涂膜的小的边缘缺损,边缘缺损的残留涂膜为10个以上。

D:残留90～99个棋盘格涂膜。

E:棋盘格涂膜的残留数为89个以下。

[0160] 促进耐候性试验后的耐水附着性

在促进耐候性试验中,使用JIS B 7754中规定的Super Xenon Weather Meter(商品名,Suga Test Instruments株式会社制),将1小时42分钟的氙弧灯的照射和18分钟的降雨条件下的该灯的照射共两小时作为一个循环,经过2000小时后,进行与上述耐水附着性试验同样的操作。A、B以及C为合格。

[0161] 镜面光泽度(60°光泽度)

使用光泽计(micro-TRI-gloss,BYK-Gardner公司制),测定出60°光泽度值。值大表示金属色调光泽优异。将280以上设为合格。

[0162] [表7]

表4

	实施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
光亮性涂料组合物（Y）名	Y-1	Y-2	Y-2	Y-2	Y-2	Y-2	Y-2	Y-2
光亮性涂膜的膜厚（μm）	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
光亮性涂膜的加热	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	80℃/3分钟
透明涂料组合物（Z）名	Z-2	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-2
初期耐水附着性	A	A	A	A	A	A	A	A
促进耐候性试验后的耐水附着性	A	A	A	A	A	A	C	A
镜面光泽度（60°光泽度）	302	348	319	358	322	317	352	298

[0163] [表8]

表4(续)

	实施例					比较例		
	9	10	11	12	13	1	2	3
光亮性涂料组合物（Y）名	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	Y-2	Y-2
光亮性涂膜的膜厚（μm）	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10
光亮性涂膜的加热	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟	140℃/30分钟
透明涂料组合物（Z）名	Z-2	Z-2	Z-2	Z-2	Z-2	Z-2	Z-7	Z-8
初期耐水附着性	A	A	A	A	A	E	A	A
促进耐候性试验后的耐水附着性	A	C	B	B	A	E	D	E
镜面光泽度（60°光泽度）	291	365	353	357	282	294	343	347

[0164] 以上,对本发明的实施方式和实施例具体地进行了说明,但本发明不限定于上述的实施方式,可以进行基于本发明的技术思想的各种变形。

[0165] 例如,在上述的实施方式和实施例中列举出的构成、方法、工序、形状、材料以及数值等终归不过是例子,也可以使用与其不同的构成、方法、工序、形状、材料以及数值等。

[0166] 此外,上述的实施方式的构成、方法、工序、形状、材料以及数值等只要不脱离本发明的主旨,可以相互组合。