



(10) 授权公告号 CN 116783256 B

(45) 授权公告日 2024.07.12

(21) 申请号 202280011202.9

(22) 申请日 2022.02.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 116783256 A

(43) 申请公布日 2023.09.19

(30) 优先权数据  
2021-049684 2021.03.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2023.07.21

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2022/008380 2022.02.28

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/202131 JA 2022.09.29

(73) 专利权人 关西涂料株式会社  
地址 日本兵库县

(72) 发明人 岛田晴哉 堀雅司 片岡健介  
西泽安明

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258  
专利代理师 朴今春

(51) Int.Cl.  
C09D 123/28 (2006.01)  
C09D 7/43 (2006.01)  
C09D 7/20 (2006.01)  
C09D 201/00 (2006.01)  
C09D 133/00 (2006.01)  
C09D 5/00 (2006.01)  
B05D 7/02 (2006.01)  
B05D 1/36 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 101421366 A, 2009.04.29  
JP 2006160942 A, 2006.06.22  
JP 2017088646 A, 2017.05.25  
审查员 张璐

权利要求书2页 说明书28页

(54) 发明名称

水性底漆涂料组合物以及多层涂膜的形成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种水性底漆涂料组合物,其含有:水分散型和/或水溶性的被膜形成树脂(A)、以及软化温度小于80°C且氯化度为25%以下的氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B);其中,水分散型和/或水溶性的被膜形成树脂(A)与氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的含量比为1:99以上且99:1以下,固体成分含量为0.5%以上且15%以下。

1. 一种水性底漆涂料组合物,其含有,  
水分散型和/或水溶性的被膜形成树脂(A);以及  
软化温度小于80°C且氯化度为25%以下的氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B);其中,  
所述被膜形成树脂(A)与所述氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的含量比为1:99以上且  
99:1以下;

固体成分含量为0.5质量%以上且15质量%以下,  
由下式(1)所表示的结构粘性指数TI的值为1.1以上且5.0以下,  
 $TI值 = Va/Vb \cdots \cdots (1)$

式(1)中,Va是在25°C的温度下利用旋转粘度计以6转/分钟的转速测定的表观粘度,单位是mPa·sec,Vb是在25°C的温度下利用旋转粘度计以60转/分钟的转速测定的粘度,单位是mPa·sec。

2. 根据权利要求1所述的水性底漆涂料组合物,其中,  
所述被膜形成树脂(A)的最低成膜温度为25°C以下。

3. 根据权利要求1所述的水性底漆涂料组合物,其中,  
所述被膜形成树脂(A)含有选自丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂以及聚碳酸酯树脂  
中的至少一种。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的水性底漆涂料组合物,其中,  
所述被膜形成树脂(A)为丙烯酸树脂(a1),作为所述丙烯酸树脂(a1)的共聚成分,在所  
述共聚成分中含有:具有选自磷酸基、磺酸基、羧基、氨基、酰胺基以及聚氧化烯链中的至少  
一种的亲水性基团的聚合性不饱和单体和疏水性聚合性不饱和单体。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的水性底漆涂料组合物,其中,  
所述水性底漆涂料组合物进一步含有粘度调节剂(C);  
所述粘度调节剂(C)含有选自纤维素类粘度调节剂、聚丙烯酸类粘度调节剂以及聚氨  
酯缩合型粘度调节剂中的至少一种。

6. 根据权利要求1-3中任意一项所述的水性底漆涂料组合物,其中,  
所述水性底漆涂料组合物进一步含有有机溶剂(D);  
所述有机溶剂(D)含有表面张力为29dyn/cm<sup>2</sup>以下的有机溶剂(d1)。

7. 根据权利要求1-3中任意一项所述的水性底漆涂料组合物,其中,  
所述水性底漆涂料组合物基本不含着色颜料。

8. 一种多层涂膜的形成方法,所述方法具有,  
工序(1),其是在树脂构件上涂装权利要求1至7中任一项所述的水性底漆涂料组合物  
而形成底漆涂膜(I)的工序;

工序(2),其是在所述底漆涂膜(I)上涂装水性着色基底涂料组合物而形成着色基底涂  
膜(II)的工序;以及

工序(3),其是在所述工序(2)中所获得的着色基底涂膜(II)上涂装水性双液型透明涂  
料组合物并干燥而形成透明涂膜(III)的工序。

9. 根据权利要求8所述的多层涂膜的形成方法,其中,  
所述方法还具有形成底涂涂膜(I-2)的工序,其是在所述工序(1)之后,在所述底漆涂  
膜(I)上涂装权利要求1至7中任一项所述的水性底漆涂料组合物以外的底涂涂料,形成底

涂涂膜(I-2)的工序。

10. 根据权利要求8所述的多层涂膜的形成方法,其中,所述工序(3)中的干燥温度为50°C以上且70°C以下。

11. 根据权利要求8-10中任意一项所述的多层涂膜的形成方法,其中,所述底漆涂膜(I)的干燥膜厚为1 $\mu$ m以上且8 $\mu$ m以下。

12. 根据权利要求8-10中任意一项所述的多层涂膜的形成方法,其中,所述树脂构件包括旧涂膜或涂装体的损伤部分。

## 水性底漆涂料组合物以及多层涂膜的形成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性底漆涂料组合物以及多层涂膜的形成方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,为了减少对环境和人体等造成不良影响的VOC(挥发性有机化合物)向大气中的排放,正在普及水性涂料取代有机溶剂型涂料。在汽车维修领域所使用的涂料组合物中,对水性涂料的需求也在增加。然而,与有机溶剂型涂料相比,水性涂料的干燥时间较长,耐水附着性脆弱,有时难以达到与溶剂类涂料组合物相当的干燥性、不均匀性、平滑性、表面纹理等的高水平的成品性。

[0003] 另一方面,塑料构件可被用于汽车外板部等的一部分或全部。作为塑料构件,例如可以列举聚丙烯等的聚烯烃类树脂。由于聚烯烃类树脂的低极性和结晶性,所以难以获得涂膜的附着性。因此,为了涂装极性较高的面漆,通常涂装溶剂类底漆或着色水性底漆,从提高附着性的观点出发,它们大多数将聚烯烃类树脂作为必需成分。

[0004] 这些聚烯烃类树脂如专利文献1所述,长期以来一直被用于有机溶剂,含有甲苯或二甲苯等的PRTR(Pollutant Release and Transfer Register:化学物质排放移动量申报制度)对象物质的设计很多,要求开发含有环保型的聚烯烃类树脂的水性基底处理剂。

[0005] 作为水性底漆组合物,例如,专利文献2公开了一种水性底漆组合物,其以特定比例含有通过将熔点为40-100°C的非氯类聚烯烃类树脂水性化而获得的非氯类聚烯烃乳液和特定的水性化的自乳化型聚氨酯树脂。公开了该组合物对聚丙烯类树脂材料具有优异的附着性,特别是在80°C左右的烘烤期间。

[0006] 另一方面,本申请人在专利文献3中公开了一种涂装体的修补涂装方法。根据该方法,可以是由水性二道底漆、水性着色基础涂料以及水性透明涂料的全水性涂装体系或环保型涂装体系,其能够长期维持基材面的美观,并同时考虑到以异味为首的物质对人体以及环境的影响。

[0007] 然而,当在更低的温度下干燥时,例如当干燥温度约为常温-60°C的情况时,成膜性和干燥性等可能会变得不充分。

[0008] 近年来,期望设计一种环保型的水性基底处理剂,其除了上述水性涂料组合物的性能外,还可以更容易提高聚烯烃类树脂材料等难附着性的构件的附着性,对于其后涂装的涂膜也能够提高附着性。

[0009] 现有技术

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:特许公开昭58-15535号公报;

[0012] 专利文献2:特许公开第2009-292951号公报;

[0013] 专利文献3:特许公开第2020-22948号公报。

## 发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种水性底漆涂料组合物,该水性底漆涂料组合物在低温下的成膜性以及涂装作业性优异、并且能够形成与难附着性构件的附着性优异的底漆涂膜;其目的还在于提供一种多层涂膜的形成方法,该方法能够形成外观以及耐水性优异的多层涂膜。

[0016] 解决技术问题的技术手段

[0017] 本发明的技术方案涉及一种水性底漆涂料组合物,其含有:水分散型和/或水溶性的被膜形成树脂(A);以及软化温度小于80°C且氯化度为25%以下的氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B);其中,被膜形成树脂(A)与氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的含量比为1:99以上且99:1以下;固体成分含量为0.5质量%以上且15质量%以下。

[0018] 上述被膜形成树脂(A)的最低成膜温度优选为25°C以下。

[0019] 上述被膜形成树脂(A)优选含有选自丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂以及聚碳酸酯树脂中的至少一种。

[0020] 上述被膜形成树脂(A)优选在共聚成分中含有:具有选自羟基、磷酸基、磺酸基、羧基、氨基、酰胺基以及聚氧化烯链中的至少一种的亲水性基团的聚合性不饱和单体(x)、以及疏水性聚合性不饱和单体(y)。

[0021] 上述技术方案的水性底漆涂料组合物优选进一步含有粘度调节剂(C),粘度调节剂(C)含有选自纤维素类粘度调节剂、聚丙烯酸类粘度调节剂以及聚氨酯缩合型粘度调节剂中的至少一种。

[0022] 上述技术方案的水性底漆涂料组合物优选进一步含有有机溶剂(D);有机溶剂(D)包含表面张力为29dyn/cm<sup>2</sup>以下的有机溶剂(d1)。

[0023] 上述技术方案的水性底漆涂料组合物优选基本不含着色颜料。

[0024] 上述技术方案的水性底漆涂料组合物优选由下式(1)所表示的结构粘性指数TI的值为1.1以上且5.0以下,

[0025]  $TI值 = Va/Vb \cdots \cdots (1)$

[0026] 式(1)中,Va是在25°C的温度下利用旋转粘度计以6转/分钟的转速测定的表观粘度(mPa·sec),Vb是在25°C的温度下利用旋转粘度计以60转/分钟的转速测定的粘度(mPa·sec)。

[0027] 本发明的另一个技术方案涉及一种多层涂膜的形成方法,该方法具有,工序(1),其是在树脂构件上涂装上述技术方案的水性底漆涂料组合物而形成底漆涂膜(I)的工序;以及工序(2),其是在底漆涂膜(I)上涂装水性着色基底涂料组合物而形成着色基底涂膜(II)的工序;以及工序(3),其是在工序(2)中所获得的着色基底涂膜(II)上涂装水性双液型透明涂料组合物并干燥而形成透明涂膜(III)的工序。

[0028] 上述技术方案的多层涂膜的形成方法还可以具有形成底漆涂膜(I-2)的工序,其是在工序(1)之后,在底漆涂膜(I)上涂装上述技术方案的水性底漆涂料组合物以外的底涂涂料,形成底涂涂膜(I-2)的工序。

[0029] 工序(3)中的干燥温度优选为50°C以上且70°C以下。

[0030] 底漆涂膜(I)的干燥膜厚优选为1μm以上且8μm以下。

[0031] 树脂构件也可以包括旧涂膜或涂装体的损伤部分。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明的水性底漆涂料组合物,其在低温下的成膜性以及涂装作业性优异、并且能够形成与难附着性构件、以及与涂装在水性底漆涂料涂膜上的上层膜的层间附着性优异的底漆涂膜

[0034] 此外,根据本发明的多层涂膜的形成方法,可以获得外观和耐水性优异的多层涂膜。

### 具体实施方式

[0035] 在本说明书中,“水性”是指溶剂为水性溶剂,“水性溶剂”是指水或水与有机溶剂的混合溶剂。水性涂料中水性溶剂相对于总溶剂的含量为30-90质量%,优选为40-80质量%,更优选在50-70质量%的范围内。

[0036] 此外,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯,而“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。此外,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。此外,“(甲基)丙烯酰胺”是指丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺。

[0037] [水性底漆涂料组合物]

[0038] 本发明是一种水性底漆涂料组合物,其含有:水分散型和/或水溶性的被膜形成树脂(A);以及软化温度小于80°C且氯化度为25%以下的氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B);其中,被膜形成树脂(A)与氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的含量比为1:99以上且99:1以下;固体成分含量为0.5质量%以上且15质量%以下。

[0039] 以下,对构成成分进行详细说明。

[0040] (被膜形成树脂(A))

[0041] 本发明的被膜形成树脂(A)是一种可以与后述的氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)一起干燥形成被膜的成分,是水分散型和水溶性中的至少一种。以下,有时被膜形成树脂(A)简称为树脂(A)。

[0042] 作为具体的被膜形成树脂(A),可以列举:丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、纤维素树脂等,从成膜性以及耐水性的观点出发,优选含有选自丙烯酸树脂(a1)、聚氨酯树脂(a2)、聚酯树脂(a3)以及聚碳酸酯树脂(a4)中的至少一种。

[0043] 其中,从与氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的相容性以及低温下的成膜性和耐水性的观点出发,特别优选后述的水溶性丙烯酸树脂(a1-1)或水分散型聚氨酯树脂。

[0044] -丙烯酸树脂(a1)-

[0045] 本发明中的丙烯酸树脂(a1)是水分散型和水溶性中的至少一种,能够溶于水的是水溶性丙烯酸树脂(a1-1),能够分散于水性介质中的是水分散型丙烯酸树脂(a1-2)。从成膜性以及后述的氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的相容性的观点出发,优选水溶性丙烯酸树脂(a1-1)。

[0046] --水溶性丙烯酸树脂(a1-1)--

[0047] 水溶性丙烯酸树脂(a1-1)是在亲水性有机溶剂的存在下,通过聚合引发剂使亲水性基团聚合性不饱和单体和其他聚合性不饱和单体聚合而得到的树脂,在亲水性有机溶剂或水性介质中可以处于溶解状态(透明)。

[0048] 特别优选水溶性丙烯酸树脂(a1-1)在共聚成分中含有:具有选自羟基、磷酸基、磺酸基、羧基、氨基、酰胺基以及聚氧化烯链中的至少一种的亲水性基团的聚合性不饱和单体(x)(以下称为含亲水性基团的聚合性不饱和单体)和疏水性聚合性不饱和单体(y)。

[0049] 作为亲水性基团聚合性不饱和单体(x),可以列举:含羟基的聚合性不饱和单体、含氨基的聚合性不饱和单体、含酰胺基团的聚合性不饱和单体、含酸基团的聚合性不饱和单体、含聚氧化烯链的聚合性不饱和单体等。

[0050] 作为上述含羟基的聚合性不饱和单体,可以列举:2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯等的羟基烷基(甲基)丙烯酸酯,丙烯酸醇、上述羟基烷基(甲基)丙烯酸酯的 $\epsilon$ -己内酯改性体、分子末端带羟基的含聚氧乙烯链的(甲基)丙烯酸酯。

[0051] 作为上述含酸基团的聚合性不饱和单体,可以列举:含羧基的聚合性不饱和单体、含磷酸基的聚合性不饱和单体以及含磺酸基的聚合性不饱和单体。

[0052] 作为上述含羧基的聚合性不饱和单体,可以列举:(甲基)丙烯酸、马来酸、巴豆酸以及 $\beta$ -羧基乙基丙烯酸酯,优选(甲基)丙烯酸和马来酸。

[0053] 作为上述含磷酸基的聚合性不饱和单体,可以列举:2-丙烯酰氧乙基酸式磷酸盐、2-甲基丙烯酰氧乙基酸式磷酸盐、2-丙烯酰氧丙基酸式磷酸盐、2-甲基丙烯酰氧丙基酸式磷酸盐等。

[0054] 作为上述含磺酸基的可聚合性不饱和单体,可以列举:2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸钠盐、甲基丙烯酸磺乙酯以及其钠盐或铵盐等的含磺酸基的聚合性不饱和单体等。

[0055] 作为含聚氧化烯链的聚合性不饱和单体,例如可以列举:具有聚氧乙烯链、聚氧丙烯链、聚氧乙炔和聚氧丙炔的嵌段链的聚合性不饱和化合物等,具体而言,例如可以列举:聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙烯(丙)二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0056] 其中,作为共聚成分,优选含有具有选自磷酸基、磺酸基、羧基、氨基、酰胺基和聚氧化烯链中的至少一种的亲水性基团的聚合性不饱和单体,从干燥性、耐水性和耐候性的观点出发,更优选含羧基的聚合性不饱和单体、含磷酸基的聚合性不饱和单体以及含磺酸的聚合性不饱和单体。

[0057] 特别地,同时使用含羧基的聚合性不饱和单体和含磷酸基的聚合性不饱和单体的含磷酸基的水溶性丙烯酸树脂时,由于其具有改善涂膜的成膜性和附着性的效果,因此优选。

[0058] 以共聚单体成分的总量为基准的情况时,含亲水性基团的聚合性不饱和单体(x)的含量优选为3质量%以上且30质量%以下,更优选为5质量%以上且25质量%以下。

[0059] 作为含亲水性基团的聚合性不饱和单体(x),在含有含聚氧化烯链的聚合性不饱和单体的情况时,从多层涂膜的耐水性的观点出发,以共聚成分的总量为基准,优选为15质量%以下,更优选为1质量%以上且13质量%以下。

[0060] 此外,希望通过中和剂中和上述水溶性丙烯酸树脂的酸基团。作为这样的中和剂,只要能够中和羧基就没有特别限定,例如可以列举:氢氧化钠、氢氧化钾等的无机碱、或三甲胺、二甲氨基乙醇,2-甲基2-氨基-1-丙醇、三乙胺、氨等的有机胺。

[0061] 作为与上述含亲水性基团的聚合性不饱和单体(x)共聚的疏水性聚合性不饱和单体(y),其碳原子数为4以上、优选碳原子数为6~18的直链状、支链状或环状的饱和或不饱和烃基的聚合性不饱和单体,不包括含羟基的聚合性不饱和单体等的具有亲水性基团的单体。作为疏水性聚合性不饱和单体(y),例如可以列举:(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲基环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯、(甲基)丙烯酸三环癸基酯等的(甲基)丙烯酸烷基酯或环烷基酯;(甲基)丙烯酸异冰片酯等的具有异冰片基的聚合性不饱和化合物;(甲基)丙烯酸金刚烷基酯等的具有金刚烷基的聚合性不饱和化合物;(甲基)丙烯酸苜酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等的含芳香环的聚合性不饱和单体。这些单体可以单独使用,也可以组合使用两种或两种以上的单体。

[0062] 其中,从提高所形成的多层涂膜的耐水性的观点出发,作为疏水性聚合性不饱和单体(y),特别优选包含选自具有支链烷基的甲基丙烯酸酯、例如甲基丙烯酸叔丁酯、具有环状烷基结构的(甲基)丙烯酸酯、例如(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯中的至少一种聚合性不饱和单体。

[0063] 以共聚单体成分的总量为基准的情况时,疏水性聚合性不饱和单体(y)的含量优选为30质量%以上且80质量%以下,更优选为45质量%以上且70质量%以下。

[0064] 从兼顾水溶性、低温下的成膜性以及复合涂膜的耐水性的观点出发,上述疏水性聚合性不饱和单体(y)与含亲水性基团的聚合性不饱和单体(x)的含量比例优选为单体(x)/单体(y)=50/50-99/1,进一步优选为55/45-95/5。

[0065] 作为用于聚合的亲水性有机溶剂,虽无严格区分,但是例如可以使用在20°C下,100克水中至少溶解20克的有机溶剂,例如可以列举:醇类有机溶剂、醚类有机溶剂、乙二醇醚类有机溶剂;二甘醇醚类有机溶剂;丙二醇醚类有机溶剂;二丙二醇醚类有机溶剂;酯类有机溶剂等。它们可以单独使用或两种以上组合使用。

[0066] 水溶性丙烯酸树脂(a1-1)的羟值没有特别限制,但从干燥性和成品性的观点出发,优选为1mgKOH/g以上且200mgKOH/g以下,更优选为5mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下。

[0067] 从涂料的储藏稳定性、干燥性的兼顾,涂膜的耐水性的观点出发,水溶性丙烯酸树脂(a1-1)的酸值优选为1mgKOH/g以上且小于100mgKOH/g,更优选为5mgKOH/g以上且60mgKOH/g以下。

[0068] 水溶性丙烯酸树脂(a1-1)的重均分子量优选为1000以上且500000以下,更优选为1500以上且150000以下,进一步优选为2000以上且70000以下。

[0069] 作为水溶性丙烯酸树脂(a1-1)在水性底漆涂料组合物中的含量,从耐候性、干燥性的观点出发,相对于水性底漆涂料组合物中所含的总树脂固体成分,优选为0.5质量%以上且20质量%以下,更优选为1质量%以上且15质量%以下。

[0070] --水分散型丙烯酸树脂(a1-2)--

[0071] 水分散型丙烯酸树脂(a1-2)是丙烯酸树脂的水分散体,水分散型丙烯酸树脂进一步分为乳液型和胶体分散型。在本说明书中,乳液型是将水作为溶剂,在乳化剂存在下通过进行乳化聚合等得到的形态,或者将完全不溶于水的树脂在水中通过机械强制分散得到的

形态称为乳液型。另一方面,在无溶剂或存在适当的有机溶剂的情况下,进行上述单体混合物的聚合反应,滴入水中,混合,必要时去除过量的有机溶剂,使之分散,或者在聚合反应后,根据需要去除过量的有机溶剂,然后加水使之分散的方式称为胶体分散型。由于所形成的复合涂膜的硬度、耐水性和附着性优异等,因此优选胶体分散型丙烯酸树脂。

[0072] 作为水分散型丙烯酸树脂(a1-2),其是以上述含亲水性基团的聚合性不饱和单体(x)作为必需成分,将根据需要与其他聚合性不饱和单体共聚而成的共聚物分散在水中而成。例如,优选列举,在水以及分散稳定剂的存在下使用聚合性不饱和单体成分和聚合引发剂,通过进行一级或多级乳化聚合而得到的物质。

[0073] 作为含亲水性基团的聚合性不饱和单体,可适当使用在水溶性丙烯酸树脂(a1-1)项中所列举的那些单体,但优选含羧基的聚合性不饱和单体。

[0074] 作为可作为水分散型丙烯酸树脂(a1-2)的共聚成分的聚合性不饱和单体,例如可以列举:(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)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等的直链或支链状的(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸环己酯;(甲基)丙烯酸异冰片酯等的(甲基)丙烯酸脂环式烷基酯;(甲基)丙烯酸苜酯等的(甲基)丙烯酸芳烷基酯;(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯等的(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯;(甲基)丙烯酸全氟烷基酯;(甲基)丙烯腈;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等的乙烯基芳香族化合物;苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等的乙烯基芳香族化合物;(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-三羟甲基乙烷二(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸三烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯等的在一个分子中具有至少两个聚合性不饱和基团的多乙烯基化合物;(甲基)丙烯醛、甲酰基苯乙烯、碳原子数4~7的乙烯基烷基酮(例如乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基丁基酮等)、乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙酰乙酰氧基烯丙酯、双丙酮(甲基)丙烯酰胺等的含羰基的聚合性不饱和单体;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 $\beta$ -甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、3,4-环氧环己基乙基(甲基)丙烯酸酯、3,4-环氧环己基丙基(甲基)丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油醚等的含有环氧基的聚合性不饱和单体;(甲基)丙烯酸异氰酸乙酯、间异丙烯基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯等的含异氰酸基的聚合性不饱和单体;乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等的含烷氧基甲硅烷基的聚合性不饱和单体;含环氧基的聚合性不饱和单体或含羟基的聚合性不饱和单体与不饱和脂肪酸的反应产物、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯;(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯等的含氧化固化性基团的聚合性不饱和单体等,它们可以分别单独使用或组合两种以上使用。

[0075] 此外,作为用于乳化聚合水分散型丙烯酸树脂(a1-2)的分散稳定剂,没有特别限定,例如可以列举:二烷基磺基琥珀酸钠、十二烷基苯磺酸钠、月桂基硫酸钠、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸钠和烷基二苯基醚二磺酸钠等的阴离子乳化剂,聚氧乙烯高级醇醚、聚氧乙烯

烷基苯基醚等的非离子乳化剂,以及具有自由基聚合性双键的阴离子性或阳离子性的反应性乳化剂。

[0076] 反应性乳化剂是指在分子中同时具有非离子性基团、阴离子性基团以及阳离子性基团中的任意一种以上的基团和聚合性不饱和基团的乳化剂,作为聚合性不饱和基团,具体而言,可以列举(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酸酯基、丙烯基、丁烯基等。作为反应性乳化剂的市售品,例如可以列举:“Latemul”(注册商标)(商品名称,由花王株式会社制造)、“Elemiol”(注册商标)(商品名称,由三洋化学株式会社制造)、“Aquaron”(注册商标)(商品名称,由第一工业制药株式会社制造)、“Adeka reasoap”(注册商标)(商品名称,由旭电化株式会社制造)和“ANTOX”(注册商标)(商品名称,由日本乳化剂株式会社制造)。

[0077] 作为聚合引发剂,可以不受限制地使用常规公知的聚合引发剂,可以列举过氧化物聚合引发剂、偶氮聚合引发剂等。

[0078] 虽然水分散型丙烯酸树脂(a1-2)的羟值不受特别限制,但从干燥性和成品性的观点出发,优选为1mgKOH/g以上且200mgKOH/g以下、更优选为5mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下,进一步也可以为8mgKOH/g以上且50mgKOH/g以下。

[0079] 从底漆涂膜的耐水性的观点出发,水分散型丙烯酸树脂(a1-2)的固体成分酸值优选为10mgKOH/g以下,更优选为8mgKOH/g以下。

[0080] 作为树脂的水分散方法,可以将丙烯酸树脂中所含的羧基等阴离子基团的一部分或全部用碱性化合物中和后分散到水中,也可以将丙烯酸树脂添加到含有碱性化合物的水性介质中进行分散。作为含羟基丙烯酸树脂的中和剂的碱性化合物没有特别限制,具体可以列举:氢氧化钠、氢氧化钾等的无机碱,或三甲胺、二甲氨基乙醇、2-甲基2-氨基-1-丙醇、三乙胺和氨等的有机胺。其中,优选使用有机胺化合物,特别优选使用三乙胺、三丁胺、二甲氨基乙醇胺、二亚乙基三胺等叔胺。

[0081] 水分散型丙烯酸树脂(a1)的平均粒径优选为0.02 $\mu\text{m}$ 以上且1.0 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为0.05 $\mu\text{m}$ 以上且0.3 $\mu\text{m}$ 以下。

[0082] 在本说明书中,水分散型树脂的平均粒径是在20 $^{\circ}\text{C}$ 的测定温度下,利用库尔特计数器法所测定的体积平均粒径的值。库尔特计数器法的测定例如可以使用“COULTER N4型”(由Beckman Coulter公司制造,商品名称)进行测定。

[0083] 水分散型丙烯酸树脂(a1-2)可以是单层型,也可以是核-壳型等的多层型。

[0084] 从干燥性和成膜性的观点出发,水分散型丙烯酸树脂(a1)的玻璃化转变温度优选在-45 $^{\circ}\text{C}$ -20 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0085] -聚氨酯树脂(a2)-

[0086] 作为聚氨酯树脂(a2),可以使用聚氨酯树脂的水分散体(有时称为水分散型聚氨酯树脂)或水溶性聚氨酯树脂。作为聚氨酯树脂(a2),可以不受限制地使用本领域公知的物质,例如可以列举通过使多异氰酸酯、多元醇以及含有羧基的二醇反应而生成的聚氨酯预聚物分散到水中而获得的聚氨酯树脂乳液或聚氨酯树脂分散体。从处理可作业性的观点出发,优选水分散型聚氨酯树脂。

[0087] 聚氨酯树脂(a2)为水分散体的情况时,其平均粒径优选为0.01 $\mu\text{m}$ 以上且1.0 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且0.5 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为50 $\mu\text{m}$ 以上且250nm以下。

[0088] 作为构成成分的多异氰酸酯化合物,可以列举:六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚

甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等的脂肪族二异氰酸酯化合物；这些二异氰酸酯化合物的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物；异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基环己烷-2,4-(或2,6-)二异氰酸酯、1,3-(或1,4-)二(异氰酸基甲基)环己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,2-环己烷二异氰酸酯等的脂环族二异氰酸酯化合物；这些二异氰酸酯化合物的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物；苯二甲基二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-萘二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚异氰酸酯、(间或对)苯二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯；双(4-异氰酸根合苯基)砜、异亚丙基双(4-苯基异氰酸酯)等的芳香族二异氰酸酯化合物；这些二异氰酸酯化合物的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物；三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸根合苯、2,4,6-三异氰酸根合甲苯、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等一分子中具有三个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物；这些多异氰酸酯化合物的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物；以异氰酸酯基过量的比率使多异氰酸酯化合物与乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二羟甲基丙酸、聚亚烷基二醇、三羟甲基丙烷、己三醇等的多元醇的羟基进行反应而生成的聚氨酯加成物；这些聚氨酯加成物的缩二脲型加成物、异氰脲酸酯环加成物等。

[0089] 作为上述多元醇，例如可以列举：聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇-丙二醇(嵌段或无规)的共聚物、聚四亚甲基醚二醇、聚六亚甲基醚二醇、聚八亚甲基醚二醇等的聚醚多元醇；使二羧酸(己二酸、琥珀酸、癸二酸、戊二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸等)与二醇(乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、双羟甲基环己烷等)缩聚而成的多元醇，例如聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸六亚甲基酯、聚己二酸新戊酯、聚己二酸-3-甲基戊酯、聚乙烯/己二酸丁二醇酯、聚己二酸新戊酯/己酯等聚酯多元醇；聚己内酯多元醇、聚-3-甲基戊内酯多元醇；聚碳酸酯多元醇；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、四亚甲基乙二醇、六亚甲基乙二醇、癸二醇、辛二醇、三环癸烷二甲基醇、氢化双酚A、环己烷二甲醇、1,6-己二醇等的低分子量二醇类等，它们可以单独使用或组合两种以上使用。

[0090] 作为上述含羧基的二醇，例如可以列举二羟甲基乙酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等。

[0091] 上述聚氨酯预聚物的制备可以基于常规公知的方法进行。

[0092] 聚氨酯树脂(a2)可以被中和剂所中和。作为中和剂，只要能中和羧基，则无特别的限制，可以使用在丙烯酸树脂(a1)的碱性化合物的项中所列举的物质。

[0093] 聚氨酯树脂(a2)优选在分子中具有环状结构。更优选地，构成聚氨酯树脂(a2)的多异氰酸酯含有衍生自脂环族二异氰酸酯化合物的化合物作为其成分的一部分。

[0094] 此外，从成膜性和耐水性的观点出发，聚氨酯树脂(a2)的固体成分酸值优选为40mgKOH/g以下，更优选为5mgKOH/g以上且30mgKOH/g以下。

[0095] 进一步，从成膜性和耐水性的观点出发，聚氨酯树脂(a2)的最低成膜温度更优选为5°C以下。

[0096] 聚氨酯树脂(a2)的浓度(聚氨酯树脂固体成分浓度)可以根据使用目的等适当地设定，但优选为20-60质量%。通过使用满足该浓度范围的聚氨酯树脂，处理变得容易，并且

能够易于调整所获得的底漆组合物中的聚氨酯树脂的浓度。

[0097] 作为聚氨酯树脂 (a2) 可以使用市售品。具体而言,例如可以使用由第一工业制药株式会社制造的“Super Flex”系列,由日华化学株式会社制造的“Neo Stecker”,“Evafanol”系列,由Sumika Covestro Urethane株式会社制造的“Bayhydrol”系列等。

[0098] -聚酯树脂 (a3) -

[0099] 作为聚酯树脂 (a3),其是一种通过常规的方法,例如,通过多元酸和多元醇之间的酯化反应而制造的反应产物,并且可以含有羟基。

[0100] 多元酸是一个分子中具有两个以上羧基的化合物,例如可以列举:邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、偏苯三酸、均苯四酸以及它们的酸酐等,此外,多元醇是一个分子中具有两个以上羟基的化合物,例如可以列举:乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,9-壬二醇、1,4-环己二醇、羟基新戊酸新戊二醇酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、氢化双酚A等的二醇类,以及三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油、季戊四醇等的三元以上的多元醇成分,以及2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基戊酸、2,2-二羟甲基己酸、2,2-二羟甲基辛酸等的羟基羧酸等。

[0101] 此外,还可以使环氧丙烷以及环氧丁烯等的 $\alpha$ -烯烴环氧化合物、Cardura E10(由日本环氧树脂株式会社制造,商品名称,合成高度支化饱和脂肪酸的缩水甘油酯)等的单环氧化合物等与酸反应,将这些化合物引入聚酯树脂中。

[0102] 当将羧基引入聚酯树脂的情况时,例如,还可以通过将酸酐加成到含羟基的聚酯中,并通过半酯化来引入。

[0103] 从所获得的涂膜的耐崩裂性,附着性,成品性,耐候性以及耐汽油性的观点出发,聚酯树脂 (a3) 优选为线性。从这方面考虑,作为上述多元酸,优选己二酸,作为上述多元醇,优选乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇。

[0104] 当聚酯树脂 (a3) 具有羟基的情况时,其羟值优选为85mgKOH/g以上且250mgKOH/g以下,更优选为100mgKOH/g以上且220mgKOH/g以下。聚酯树脂 (a3) 的数均分子量优选为500以上且2500以下,更优选为800以上且2000以下。

[0105] -聚碳酸酯树脂 (a4) -

[0106] 聚碳酸酯树脂 (a4) 是在分子中含有两个以上碳酸酯基的化合物,也可以含有羟基。

[0107] 聚碳酸酯树脂 (a4) 是通过常规方法使公知的多元醇与羰基化剂进行缩聚反应而获得的化合物。

[0108] 作为用作聚碳酸酯树脂 (a4) 的原料的多元醇,可以列举二元醇以及三元以上的醇。

[0109] 在用作聚碳酸酯树脂 (a4) 的原料的多元醇中,作为二醇,可以列举:1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇和1,10-癸二醇等的直链状脂肪族二醇;2-甲基1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-乙基-1,6-己二醇;2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,8辛二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基1,3-己二醇等的支链状脂肪族二醇;1,3-环己二醇、1,4-环

己二醇、1,4-环己烷二甲醇等的脂环式二醇；对二甲苯二醇、对四氯二甲苯二醇等的芳香族二醇；二甘醇、二丙二醇等的醚类二醇等。这些二醇可以单独使用或组合两种以上使用。

[0110] 在用作聚碳酸酯树脂(a4)的原料的多元醇中,作为三元以上的醇,可以列举:甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丙烷的二聚体、季戊四醇等。这些三元以上的醇可以单独使用或组合两种以上使用。

[0111] 作为用作聚碳酸酯树脂(a4)的原料的羰基化剂,可以使用公知的羰基化剂。具体而言,例如可以列举:碳酸亚烷基酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯、光气等,它们可以单独使用或组合两种以上使用。其中,作为优选的物质,可以列举:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二苯酯等。

[0112] 从低温下的成膜性和耐水性的观点出发,聚碳酸酯树脂(a4)的数均分子量优选为500以上且2500以下,更优选为800以上且2000以下。

[0113] 作为聚碳酸酯(a4)的市售品,可以列举UM-90、UH-100、UH-200、UC-100(商品名,由宇部兴产株式会社制造)等。

[0114] -其他树脂-

[0115] 作为被膜形成树脂(A),可以适当地使用上述树脂,但也可以包括其他树脂。作为其他树脂,可以列举:上述水分散型丙烯酸树脂以及水溶性丙烯酸树脂以外的丙烯酸树脂、有机硅树脂、水分散型聚氨酯树脂以外的聚氨酯树脂、氟树脂、环氧树脂、醇酸树脂等或它们的混合树脂或改性树脂,例如丙烯酸改性聚酯树脂、丙烯酸有机硅树脂、丙烯酸改性环氧树脂、环氧酯树脂等。此外,这些可以单独使用或组合两种以上使用。

[0116] 在不影响涂料的储藏性、涂膜性能以及耐候性的范围内,也可以使用其他树脂,从涂料的储藏性以及耐候性的观点出发,其相对于水性底漆涂料组合物中的总树脂固体成分,优选为20质量%以下,更优选为小于5质量%。

[0117] -最低成膜温度-

[0118] 被膜形成树脂(A)的最低成膜温度(MFT)优选为25°C以下。通过使被膜形成树脂(A)的最低成膜温度为25°C以下,能够提高低温下的成膜性。从提高低温下的成膜性,尤其是室温附近的成膜性的观点出发,被膜形成树脂(A)的最低成膜温度更优选为10°C以下,进一步优选为5°C以下,特别优选为0°C以下。下限没有特别限制,但从提高干燥性的观点出发,例如可以为-50°C以上,进一步可以为-10°C以上,特别可以为-5°C以上。另外,MFT例如可以通过Tester Sangyo Co.,Ltd.制造的MFT测试仪进行测定。

[0119] -玻璃化转变温度-

[0120] 从涂膜的附着性和耐水附着性的观点出发,被膜形成树脂(A)的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>优选为-50°C以上且60°C以下,更优选为-30°C以上且45°C以下,进一步优选为-10°C以上且20°C以下。

[0121] 在本说明书中,玻璃化转变温度T<sub>g</sub>(绝对温度)是通过下式计算的值。

$$[0122] \quad 1/T_g = W_1/T_1 + W_2/T_2 + \dots + W_n/T_n$$

[0123] 式中,W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>、……W<sub>n</sub>是各单体的质量%(= (各单体的配合量/单体总质量) × 100), T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、……T<sub>n</sub>是各单体的均聚物的玻璃化转变温度(绝对温度)。

[0124] 另外,各单体的均聚物的玻璃化转变温度是由聚合物手册(第4版)得出的值,关于该手册中未记载的单体的玻璃化转变温度,是将该单体的均聚物按照重均分子量成为5万

左右的方式合成,并使用通过差示扫描型热分析测定其玻璃化转变温度时的值。

[0125] -SP值-

[0126] 从与氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的相容性、成膜性以及耐水附着性的观点出发,被膜形成树脂(A)的SP值优选为9.5以下,更优选为9.3以下,进一步优选为9.1。下限没有特别限制,例如可以为8.0以上,还可以为8.2以上。

[0127] 本发明中的被膜形成树脂(A)的溶解性参数(SP值)是通过Polymer Engineering and Science,14,No.2,p.147(1974)中记载的下述Fedors式计算的值。

[0128]  $SP = \sqrt{\{\sum(\Delta e1) / \sum(\Delta v1)\}}$

[0129] (式中, $\Delta e1$ 为各单位官能团的内聚能, $\Delta v1$ 为各单位官能团的分子容。)

[0130] 另外,共聚物或共混物的SP值为单体单元或共混物各成分的SP值乘以质量分数之和。

[0131] (氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B))

[0132] 氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的软化温度小于80°C且氯化度为25%以下。以下有时将氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)简称为树脂(B)。

[0133] -软化温度-

[0134] 通过使氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的软化温度低于80°C,与上述被膜形成树脂(A)的相容性和低温成膜性良好。另外,软化温度可以使用熔点测定仪通过目视评价来测定。例如,使用AS ONE Co.,Ltd.制造的熔点测定仪“ATM-01”,将预先成膜的聚烯烃类树脂(B)的样品约0.1g置于热板上,从室温开始使温度逐渐上升,将上述样品熔化的温度作为软化温度。

[0135] -氯化度-

[0136] 从兼顾基材润湿性、对树脂构件的附着性和对涂装于其上的基底涂料的附着性的观点出发,氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的氯化度优选为25%以下,更优选为1%以上且20%以下。通过使氯化度为25%以下,可以兼顾对树脂构件的附着性和对基底涂料的附着性。

[0137] 另外,使用JIS-K7229测定氯化聚烯烃类树脂的氯化度。

[0138] 以下,对氯化聚烯烃类树脂(b1)和非氯化聚烯烃类树脂(b2)进行说明。

[0139] -氯化聚烯烃类树脂(b1)-

[0140] 氯化聚烯烃类树脂(b1)优选通过将聚烯烃或将其用(无水)不饱和羧酸等改性而得到的改性体进行氯化而获得。

[0141] 作为聚烯烃,例如可以列举:选自乙烯、丙烯、丁烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-庚烯等的烯烃的均聚物或共聚物、以及该烯烃与乙酸乙烯酯、丁二烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等的共聚物。具体而言,氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、氯化乙烯-丙烯共聚物、氯化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等是合适的。

[0142] 作为这些聚烯烃的改性体,优选使用通过在上述聚烯烃中加成(无水)不饱和羧酸而得到的改性体,或通过使上述聚烯烃与(无水)不饱和羧酸和活性氢化合物反应而得到的改性体等。作为(无水)不饱和羧酸,例如可以列举:(无水)马来酸、富马酸、(无水)衣康酸、(甲基)丙烯酸等。改性体通常是通过使聚烯烃和(无水)不饱和羧酸在有机过氧化物等的存在下反应而获得。

[0143] 作为氯化聚烯烃类树脂 (b1), 可以使用将丙烯酸树脂接枝到改性的氯化聚烯烃上而得到的丙烯酸改性的氯化聚烯烃, 其中, 改性的氯化聚烯烃是上述聚烯烃或其用 (无水) 不饱和羧酸等改性而成的改性体进行氯化而获得的。

[0144] 丙烯酸改性的氯化聚烯烃通常是在聚烯烃或其改性体的氯化物的存在下, 滴入形成丙烯酸树脂的聚合性不饱和单体混合物, 通过发生接枝反应而得到。这样的反应可以在有机溶剂中, 通常在60-100°C左右的聚合温度下, 在过氧苯甲酰、偶氮异丁腈等的自由基聚合引发剂的存在下, 通过自身公知的聚合方法, 如通过溶液聚合等进行反应。

[0145] 作为接枝聚合时滴加的聚合性不饱和单体, 例如可以列举: (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正, 异丙酯, (甲基) 丙烯酸正, 异, 叔丁酯, 丙烯酸2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸十三烷基酯、(甲基) 丙烯酸硬脂酯等的丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基 (碳原子数1~20) 酯; (甲基) 丙烯酸2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯、(甲基) 丙烯酸4-羟丁酯等的多元醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的单酯化物; 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸等的聚合性不饱和羧酸; (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等, 它们可以单独使用或组合两种以上使用。

[0146] 氯化聚烯烃类树脂 (b1) 的重均分子量通常优选为约2000以上且300000以下, 更优选为约5000以上且100000以下。

[0147] 上述氯化聚烯烃类树脂 (b1) 可以通过将上述不饱和羧酸或酸酐改性的聚烯烃分散在水性介质中而进行水分散化, 通常, 不饱和羧酸或酸酐改性的聚烯烃中的部分或全部羧基可以用胺化合物中和/或用乳化剂水分散化。从提高水分散性的观点出发, 优选同时使用中和和乳化剂的水分散化。

[0148] -非氯化聚烯烃类树脂 (b2) -

[0149] 非氯化聚烯烃类树脂 (b2) 优选以聚烯烃分子为主骨架, 并在该分子中引入羧基等的亲水性基团而成的树脂。作为非氯化聚烯烃类树脂 (b2), 优选不饱和羧酸或酸酐改性的聚烯烃。

[0150] 不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃通常可以通过将不饱和羧酸或酸酐以本身公知的方法接枝共聚到聚烯烃上而获得。作为可用于改性的不饱和羧酸或酸酐, 在一个分子中含有至少一个、优选一个聚合性双键、且不含氯的碳数为3~10的脂肪族羧酸或其酸酐, 具体而言, 例如可以列举: (甲基) 丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、马来酸酐等, 其中, 特别优选马来酸和马来酸酐。

[0151] 该不饱和羧酸或其酸酐相对于聚烯烃的接枝共聚量可以根据改性聚烯烃所希望的物性等而改变, 通常, 以聚烯烃的固体成分重量为基准, 优选为0.5质量%以上且4质量%以下, 更优选为1质量%以上且3质量%以下, 进一步优选为1.2质量%以上且2.8质量%以下。

[0152] 另一方面, 待改性的聚烯烃中包含例如将乙烯、丙烯、丁烯、己烯等的碳原子数为2~10的烯烃中的一种或两种以上 (共) 聚合而成的未氯化的聚烯烃, 特别优选含有丙烯作为聚合单元的聚烯烃。改性聚烯烃中的丙烯单元的质量分数, 从与其他成分的相容性、形成的涂膜的附着性等的观点出发, 通常优选为0.5以上且1以下, 更优选为0.7以上且0.99以下, 进一步优选为0.8以上且0.99以下。

[0153] 作为上述聚烯烃,可以无特别限制地使用已知的未氯化的公知的聚烯烃,但从所获得的聚烯烃的分子量分布窄,且随机共聚性等优异的观点出发,优选使用单点催化剂作为聚合催化剂通过(共)聚合烯烃而制备的聚烯烃。单点催化剂是具有均匀(单点)活性点结构的聚合催化剂,并且在单点催化剂中,特别优选茂金属催化剂。茂金属催化剂可以通过将具有至少一个共轭五元环配体的周期表的4~6族或8族的过渡金属化合物或3族的稀土过渡金属化合物的茂金属(双(环戊二烯基)金属络合物及其衍生物)、将其活化的铝氧烷或硼系等的助催化剂、以及三甲基铝等的有机铝化合物组合而进行制备。烯烃的(共)聚合可根据本身公知的方法进行,例如,通过向反应容器中供给丙烯或乙烯等烯烃和氢的同时连续添加烷基铝和茂金属催化剂来进行。

[0154] 上述不饱和羧酸或酸酐改性的聚烯烃可以进一步进行丙烯酸改性。作为丙烯酸改性中可以使用的丙烯酸类不饱和单体,是不含氯的单体,例如可以列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等的(甲基)丙烯酸的C1~C20烷基酯;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯等的(甲基)丙烯酸的C1~C21羟基烷基酯;(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈等的其他丙烯酸类单体、以及苯乙烯等,它们可以分别单独使用或组合两种以上使用。

[0155] 上述聚烯烃的丙烯酸改性,例如可以如下进行:首先,使与如上所述制备的不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃中的羧基具有反应性的无氯丙烯酸类不饱和单体如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯反应,从而将聚合性不饱和基团导入聚烯烃中;接着,将导入了聚合性不饱和基团的聚烯烃与上述丙烯酸类不饱和单体单独或组合两种以上进行(共)聚合。聚烯烃的丙烯酸改性中的上述丙烯酸类不饱和单体的使用量可以根据改性聚烯烃所要求的物性等而改变,但从与其他成分的相容性、形成的涂膜的附着性等等方面考虑,通常以得到的不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的固体成分质量为基准,优选为30质量%以下,更优选为0.1质量%以上且20质量%以下,进一步优选为0.15质量%以上且15质量%以下。

[0156] 上述不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃可进一步由具有聚氧化烯链的化合物改性。作为具有聚氧化烯链的化合物中的聚氧化烯链,例如可以列举:聚氧化乙烯链、聚氧化丙烯链、聚氧化乙烯和聚氧化丙烯的嵌段链等。

[0157] 上述具有聚氧化烯链的化合物的数均分子量通常优选为400以上且3000以下,更优选为500以上且2000以下。如果数均分子量小于400,则不能充分发挥作为亲水基的作用,有可能对耐水性产生不良影响;另一方面,如果大于3000,则有可能在室温下固化,溶解性变差,难以处理。

[0158] 从与其他成分的相容性、与形成涂膜的塑料构件的附着性、与面漆涂膜层的层间附着性等等方面考虑,不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的熔点优选为120°C以下,更优选为60°C以上且110°C以下,进一步优选为70°C以上且100°C以下。并且不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的重均分子量(Mw)优选为10000以上且230000以下,更优选为30000以上且200000以下,进一步优选为60000以上且150000以下。

[0159] 不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的重均分子量(Mw)是以聚苯乙烯的重均分子量为基准,通过凝胶渗透色谱法测定的重均分子量进行换算得到的值,使用“HLC/GPC150C”

(Waters公司制造,60cm×1)作为凝胶渗透色谱法装置,以邻二氯苯作为溶剂,在柱温135℃、流量1.0ml/min的条件下进行的测定。通过在140℃下溶解邻二氯苯和聚烯烃1-3小时,以使得溶液浓度成为相对于3.4ml邻二氯苯溶解5mg聚烯烃的方式来制备注射样品。另外,作为凝胶渗透色谱用柱,也可以使用“GMHR-H(S)HT”(东曹株式会社制,商品名)。

[0160] 进一步,从与其他成分的相容性、与其他成分的相容性合形成涂膜的附着性等的观点出发,通常,不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的重均分子量与数均分子量之比( $M_w/M_n$ )优选为1.5以上且7.0以下,更优选为1.8以上且6.0以下,进一步优选为2.0以上且4.0以下。

[0161] 此外,从对形成涂膜的塑料构件的附着性、与面漆涂膜层的层间附着性等的方面考虑,不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的熔化热通常优选为1mJ/mg以上且50mJ/mg以下,更优选为2mJ/mg以上且50mJ/mg以下。

[0162] 此处,不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的熔点和熔化热是通过差示扫描量热仪DSC-5200(由精工电子株式会社制造,商品名称),使用改性聚烯烃20mg,以10℃/分钟的升温速度测定从-100℃到150℃的热量而获得的。不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的熔点可以通过改变聚烯烃的单体组成,特别是 $\alpha$ -烯烃单体的量来进行调节。此外,当难以求得熔化热时,可先将测量试样加热至120℃,再以10℃/分钟的速度冷却至室温,再静置2天以上,用上述方法测定熔化热的热量。

[0163] 非氯化聚烯烃类树脂(b2)可以通过将上述不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃分散在水性介质中而水分散化。非氯化聚烯烃类树脂(b2)通常可以用胺化合物中和不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃中的部分或全部羧基和/或用乳化剂水分散化。从提高水分散性的观点出发,优选同时使用中和和乳化剂的水分散化。

[0164] 用作中和的胺化合物,例如可以列举:三乙胺、三丁胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等的叔胺;二乙胺、二丁胺、二乙醇胺、吗啉等的仲胺;丙胺、乙醇胺等的伯胺等。当使用这些胺化合物时,其使用量相对于不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃中的羧基,通常优选为0.1摩尔当量以上且1.0摩尔当量以下。

[0165] 作为上述乳化剂,例如可以列举:聚氧乙烯单油基醚、聚氧乙烯单硬脂基醚、聚氧乙烯单月桂基醚、聚氧乙烯十三烷基醚、聚氧乙烯苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、脱水山梨醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单硬脂酸酯、脱水山梨醇三油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯等的非离子系乳化剂;烷基磺酸、烷基苯磺酸、烷基磷酸等的钠盐或铵盐等的阴离子乳化剂等。进一步,还可以使用在一个分子中具有阴离子性基团和聚氧化乙烯基或聚氧化丙烯基等的聚氧化烯基的含聚氧化烯基的阴离子性乳化剂、也可以使用在一个分子中具有该阴离子性基团和聚合性不饱和基团的反应性阴离子性乳化剂等。这些乳化剂可以单独使用,也可以组合两种以上使用。

[0166] 通常,相对于不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的固体成分100质量份,上述乳化剂可以使用1质量份以上且20质量份以下。

[0167] 不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的乳化方法并无特别限制,可采用公知的方法,例如转相乳化、D相乳化、强制乳化、凝胶乳化、自乳化、反向乳化、高压乳化等。其中,从所获得的涂膜的外观以及耐水性的观点出发,优选通过自乳化法进行乳化。

[0168] 此外,如上所述获得的不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的水分散物也可以在被水分

散的不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的存在下,通过丙烯酸改性的说明中所列的丙烯酸类不饱和单体乳化聚合,进一步成为含有丙烯酸改性的不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃的非氯化聚烯烃类树脂(b2)。

[0169] -最低成膜温度-

[0170] 从提高低温尤其是室温附近的成膜性的观点出发,氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B)的最低成膜温度更优选在20°C以下,进一步优选在15°C以下,特别优选在13°C以下。尽管下限不受特别限制,但从提高干燥性的观点出发,例如可以在-10°C以上,进一步在-5°C以上,特别是在5°C以上。

[0171] 作为氯化或非氯化聚烯烃类树脂(B),也可以使用市售品。关于市售品的实例,可以列举:由日本制纸株式会社制造的Auroren AE-301、Superclone E-415、E-480T;由Unitika株式会社制造的Arrowbase DA-1010;由东洋纺株式会社制造的Hardlen EW-5515、Hardlen EW-5303、Hardlen EW-5250等,但不限于这些。

[0172] (树脂(A)与树脂(B)的含量比)

[0173] 本发明的水性底漆涂料组合物中,树脂(A)与树脂(B)的含量比为1:99以上且99:1以下,优选为10:90以上且90:10以下,更优选为40:60以上且80:20以下。当树脂(A)与树脂(B)的含量比在上述范围内时,则重复涂装水性基底涂料组合物时的重涂相容性良好,并且能够获得具有优异涂膜硬度和高成品外观的多层涂膜,因此特表优选。

[0174] (固体成分含量)

[0175] 从兼顾成膜性、耐水性和涂装作业性的观点出发,本发明的水性底漆涂料组合物的固体成分含量优选为0.5质量%以上且15质量%以下,更优选为0.8质量%以上且10质量%以下,进一步优选为5质量%以上且8质量%以下。通过使固体成分含量为0.5质量%以上,可以充分保持涂膜硬度。此外,通过使固体成分含量为15质量%以下,可以获得良好的成膜性和耐水性。

[0176] 此处,本说明书中的“固体成分”是指,将约2.0g试样置于直径约5cm的铝箔杯中,将110°C下加热1小时后的残留成分(g)作为不挥发性成分进行测定而算出的值。

[0177] (表面张力)

[0178] 本发明的水性底漆涂料组合物的表面张力( $\gamma_{com}$ )优选为33dyne/cm<sup>2</sup>以下,更优选为31dyne/cm<sup>2</sup>以下。通过使水性底漆涂料组合物的表面张力( $\gamma_{com}$ )为33dyne/cm<sup>2</sup>以下,对基材的润湿性充分并且涂膜的外观得到改善。另外,从不过度降低水性底漆涂料组合物的表面张力,改善涂装于其上的基底涂料的润湿性的观点出发,水性底漆涂料组合物的表面张力( $\gamma_{com}$ )的下限值可以为15dyne/cm<sup>2</sup>以上,进一步可以为26dyne/cm<sup>2</sup>以上,尤其可以为27dyne/cm<sup>2</sup>以上。

[0179] 水性底漆涂料组合物的表面张力( $\gamma_{com}$ )与被涂物的表面张力( $\Gamma_{sub}$ )之差越小越好,被涂物的表面张力( $\Gamma_{sub}$ )与水性底漆涂料组合物的表面张力( $\gamma_{com}$ )之差即 $\Gamma_{sub}-\gamma_{com}$ 优选为7.0以下,更优选为0.5以上且5以下。

[0180] (粘度调节剂(C))

[0181] 本发明的水性底漆涂料组合物可以含有粘度调节剂(C)。

[0182] 作为粘度调节剂(C),具体而言,例如可以列举:硅基微粉末、矿物类粘度调节剂、硫酸钡微粒化粉末、脂肪酸酰胺、聚酰胺、丙烯酰胺、长链聚氨基酰胺、氨基酰胺以及它们的

盐(例如磷酸盐)等的聚酰胺(聚酰胺)类粘度调节剂;疏水改性乙氧基化氨基塑料等的氨基塑料类粘度调节剂;有机树脂微粒子粘度调节剂、二脲类粘度调节剂、聚氨酯缔合型粘度调节剂、聚丙烯酸类粘度调节剂(也称为碱溶胀型粘度调节剂)、纤维素类粘度调节剂等。

[0183] 作为粘度调节剂(C),从形成涂膜的抗流挂性的观点出发,优选矿物类粘度调节剂、聚丙烯酸类粘度调节剂、纤维素类粘度调节剂、聚氨酯缔合型粘度调节剂,其中,尤其是从与其他成分的相容性、成膜性和耐水性的观点出发,优选含有选自纤维素类粘度调节剂、聚丙烯酸类粘度调节剂和聚氨酯缔合型粘度调节剂中的至少一种,特别优选聚氨酯缔合型粘度调节剂。这些粘度调节剂可分别单独使用或适当组合两种以上使用。

[0184] 作为矿物类粘度调节剂,可以列举其晶体结构具有2:1型结构的溶胀性层状硅酸盐等的无机层状化合物类粘度调节剂。具体而言,可以列举:天然或合成的蒙脱石、皂石、锂蒙脱石、硅镁石、贝得石、绿脱石、膨润土、锂皂石等的蒙脱石族粘土矿物Na型四硅氟云母、Li型四硅基氟云母、Na盐型氟钛沸石、Li型钛沸石等的溶胀性云母族粘土矿物;蛭石、它们的取代物或衍生物、以及它们的混合物。

[0185] 作为聚氨酯缔合型粘度调节剂,可以列举:聚醚多元醇基聚氨酯预聚物、聚氨酯改性聚醚型粘度调节剂等。

[0186] 作为聚氨酯缔合型粘度调节剂的市售品,可以列举:“ADEKA NOL UH-814N”、“UH-752”、“UH-756VF”、“UH-420”、“UH-462”等的ADEKA NOL系列(以上为商品名,由ADEKA公司制造)、“SN增稠剂621N”、“SN增稠剂623N”(以上为商品名,由圣诺普科公司制造)、“Rheolate 244”和“Rheolate 278”(以上为商品名,由ELEMENTIS JAPAN公司制造)等。

[0187] 作为聚丙烯酸类粘度调节剂,可以列举:聚丙烯酸钠,聚丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物等。

[0188] 作为聚丙烯酸类粘度调节剂的市售品,例如可以列举:由陶氏化学公司制造的“Primal ASE-60”、“Primal TT615”、“Primal RM5”(以上为商品名),由圣诺普科公司制造的“SN增稠剂613”、“SN增稠剂618”、“SN增稠剂630”、“SN增稠剂634”、“SN增稠剂636”(以上为商品名)等。聚丙烯酸类粘度调节剂的固体成分酸值优选为30mgKOH/g以上且300mgKOH/g以下,更优选为80mgKOH/g以上且280mgKOH/g以下。

[0189] 作为纤维素类粘度调节剂,例如可以列举:羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、以及甲基纤维素、纤维素纳米纤维等,其中,从获得在高光方面明亮、且具有随观察方向颗粒感变化小的珍珠光泽感的多层涂膜等的观点出发,优选纤维素纳米纤维。

[0190] 上述纤维素纳米纤维也称为纤维素纳米纤丝,原纤化纤维素、纳米纤维素晶体。

[0191] 从获得在高光方面明亮、且具有随观察方向颗粒感变化小的珍珠光泽感的多层涂膜等的观点出发,上述纤维素纳米纤维的数均纤维直径优选为2nm以上且500nm以下,更优选为2nm以上且250nm以下,进一步优选为2nm以上且150nm以下;数均纤维长度优选为0.1 $\mu$ m以上且20 $\mu$ m以下,更优选为0.1 $\mu$ m以上且15 $\mu$ m以下,进一步优选为0.1 $\mu$ m以上且10 $\mu$ m以下。

[0192] 上述数均纤维直径和数均纤维长度例如可以通过将用水稀释的纤维素纳米纤维的试样进行分散处理,浇铸在亲水化处理后的碳膜包覆的网格上,并用透射电子显微镜(TEM)观察到的图像测定和算出。

[0193] 此外,上述纤维素纳米纤维可以使用通过将纤维素原料解纤并使其在水中稳定化

的纤维。在此,纤维素原料是指以纤维素为主要成分的各种形态的材料,具体而言,例如可以列举:纸浆(木浆、黄麻、马尼拉麻、洋麻等的草本来源的纸浆等);由微生物所生产的纤维素等的天然纤维素;将纤维素溶解在铜氨溶液、吗啉衍生物等的溶剂中后纺丝而成的再生纤维素;以及通过对上述纤维素原料进行水解、碱水解、酶分解、爆破处理、振动球磨机等的机械处理等,使纤维素解聚而获得的微细纤维素等。

[0194] 此外,作为上述纤维素纳米纤维,也可以使用阴离子改性纤维素纳米纤维。作为阴离子改性纤维素纳米纤维,例如可以列举:羧基化纤维素纳米纤维、羧基甲基化纤维素纳米纤维、含磺酸基的纤维素纳米纤维、含磷酸基的纤维素纳米纤维等。上述阴离子改性纤维素纳米纤维例如可以通过公知的方法在纤维素原料中导入羧基、羧基甲基等的官能团,对所得的改性纤维素进行清洗,制备改性纤维素的分散液,再对该分散液进行解纤从而获得。羧基化纤维素也称为氧化纤维素。

[0195] 上述氧化纤维素例如可以通过在选自N-氧化合物、溴化物以及碘化物或它们的混合物的化合物的存在下,使用氧化剂在水中氧化纤维素原料从而获得氧化纤维素。

[0196] 作为纤维素纳米纤维的市售品,例如可以列举:第一工业制药株式会社制造的Rheocrysta(注册商标)、Oji Holdings Corporation制造的Auro Visco(注册商标)等。

[0197] (有机溶剂)

[0198] 本发明的水性底漆涂料组合物可以含有有机溶剂(D)。从提高对树脂构件的润湿性的观点出发,有机溶剂(D)优选含有表面张力为 $29\text{dyn}/\text{cm}^2$ 以下的有机溶剂(d1)。

[0199] -有机溶剂(d1)-

[0200] 作为有机溶剂(d1),可以列举以下的溶剂。有机溶剂(d1)在水中的溶解度(20°C)优选为0.5g/水100g以上且100g/水100g以下,更优选为60g/水100g以上且100g/水100g以下。以下,具体例子中的[ ]内的数值表示在100g水(20°C)中的溶解度。作为有机溶剂(d1),具体而言,可以列举:乙酸异戊酯(沸点142°C、[1.7g/100g]、无羟基)、乙二醇单乙醚(别名:溶纤剂、沸点135°C、[100g以上/100g]、有羟基)、异丙基二醇(别名:乙二醇单异丙醚、沸点142°C、100g以上/100g)、乙酸甲氧基丙酯(别名:丙二醇单甲醚乙酸酯、沸点146°C、[19.8g/100g]、无羟基)、乙二醇单甲醚丙酸酯(沸点160°C、(18.5g/100g)、无羟基)、乙氧基丙基乙酸酯(沸点154°C、(9.5g/100g)、无羟基)、乙酸3-甲氧基丁酯(别名:乙酸甲氧基丁酯、沸点171.3°C、(6.5g/100g)、无羟基)、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯(别名:乙酸3-甲氧基-3-甲基丁酯、沸点188°C、(6.8g/100g)、无羟基)、3-乙氧基丙酸乙酯(沸点169.7°C、(1.3g/100g)、无羟基)、乙二醇单异丁基醚乙酸酯(沸点160.5°C、[100g以上/100g]、无羟基)、二丙二醇二甲基醚(别名:二甲基丙二醇,沸点171°C、[37g/100g]、无羟基)、乙二醇单丁基醚(别名:丁基溶纤剂,沸点171.2°C、[100g以上/100g]、有羟基)、乙酸环己酯(沸点174°C、[1.4g/100g]、无羟基)、3-甲氧基-3-甲基丁醇(沸点174°C、[100g以上/100g]、有羟基)、乙二醇单叔丁基醚(沸点152°C、[100g以上/100g]、有羟基)、丙二醇单叔丁基醚(沸点151°C、[14.5g/100g]、有羟基)、丙二醇单丁基醚(沸点170.2°C、[6.4g/100g]、有羟基)、丙二醇单丙醚(沸点150°C、[100g以上/100g]、有羟基)、二乙二醇二甲醚(沸点160°C、[100g以上/100g]、无羟基)、二乙二醇二乙醚(沸点188.4°C、[100g以上/100g]、无羟基)、乙二醇单异戊醚(沸点181°C、(100g以上/100g))、丙酸正丁酯(别名:丙酸正丁酯、沸点145°C、(0.2g/100g)、无羟基)等。其中,优选选自丙二醇单甲醚、丙二醇单丁醚、乙酸甲氧基丙酯中的至少一种,因为其有

利于调整水性底漆涂料组合物的表面张力并且具有优异的相容性。

[0201] 当水性底漆涂料组合物含有有机溶剂(d1)的情况时,从提高基材润湿性的观点出发,其含有率在水性底漆涂料组合物的总溶剂中优选为0.1质量%以上且20质量%以下,更优选为3质量%以上且15质量%以下。

[0202] (结构粘性指数TI值)

[0203] 本发明的水性底漆组合物的由下式(1)所表示的结构粘性指数TI值优选为1.1以上且5.0以下。

[0204] 结构粘性指数TI值由下式(1)定义。

[0205]  $TI值 = Va/Vb \cdots \cdots (1)$

[0206] 式(1)中,Va是在25°C的温度下利用旋转粘度计以6转/分钟的转速测定的表观粘度(mPa·sec),Vb是以60转/分钟的转速进行同样的测定所得的粘度(mPa·sec)。

[0207] 本发明的水性底漆涂料组合物优选基本上不含着色颜料。“基本上”的意思是指相对于水性底漆涂料组合物中的总固体成分,含量为1质量%以下。

[0208] -其他成分-

[0209] 本发明的水性底漆涂料组合物可以根据需要配合着色颜料以外的颜料成分(体质颜料)、成膜助剂、中和剂、粘度调节剂(C)以外的粘度调节剂(流变调节剂)、消泡剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、表面调节剂、交联剂等。

[0210] 作为交联剂,例如可以使用多异氰酸酯交联剂、唑啉类交联剂、聚碳二亚胺类交联剂、封端多异氰酸酯交联剂、三聚氰胺交联剂等的交联剂。此外,涂料形式也可酌情选择,如单液型涂料、双液型涂料等的多液型涂料等。

[0211] 当含有交联剂的情况时,例如,相对于水性底漆涂料组合物中所含的被膜形成树脂(A)的树脂固体成分100质量份,可适当调整为1-20质量份,优选为在3-10质量份的范围内。

[0212] 本发明的水性底漆涂料组合物可用作包括底漆涂膜、着色基底涂膜以及透明涂膜的多层涂膜中的底漆涂膜,其在低温下的成膜性以及涂装作业性优异,并且对难附着性构件的密合性优异。

[0213] 此外,当形成底漆涂膜、着色基底涂膜以及透明涂膜的涂料均为水性涂料的情况时,即使是所谓的“全水性涂膜体系”,所得到的多层涂膜的耐水附着性以及附着性也极其优异。

[0214] [多层涂膜的形成方法]

[0215] 本发明的多层涂膜的形成方法具有:在树脂构件上涂装上述本发明的水性底漆涂料组合物而形成底漆涂膜(I)的工序(1);以及在底漆涂膜(I)上涂装水性着色基底涂料组合物而形成着色基底涂膜(II)的工序(2);以及在工序(2)中所得到的着色基底涂膜(II)上涂装水性双液型透明涂料组合物并干燥而形成透明涂膜(III)的工序(3)。

[0216] (工序(1))

[0217] -树脂构件-

[0218] 作为树脂构件的材料,可以列举:聚乙烯树脂、环烯烃树脂、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、偏二氯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂等的树脂类,以及各种的FRP等的塑料材料。即使是环烯烃树脂、聚丙烯树

脂等的难附着构件,本发明的水性底漆涂料组合物也具有优异的附着性,因此特别优选。

[0219] 树脂构件优选包括旧涂膜或涂装体的损伤部分。即,本发明的水性底漆涂料组合物适用于汽车修理,汽车零部件的修理等。

[0220] 本发明的水性底漆涂料组合物的涂装方法并无特别限定,例如可以列举:刷涂、辊涂、空气喷涂、无气喷涂、旋转雾化涂装、幕涂等。可以通过这些涂装方法形成湿式涂膜。

[0221] 在工序(1)中,优选在树脂构件上涂装水性底漆涂料组合物后,吹气直至涂膜达到指触干燥状态。作为指触干燥状态,例如可以是JIS K5600-1-1(1999)中所规定的“指触干燥状态”(用指尖轻轻触摸涂面的中央,指尖未脏的状态)或“半硬化干燥状态”(用指尖轻轻地摩擦涂面的中央,涂面不留划痕的状态)。

[0222] 另外,后述的水性着色基底涂料组合物、水性双液型透明涂料组合物、以及底涂涂料也可以使用同样的方法进行涂装。

[0223] 从兼顾附着性和涂装作业性的观点出发,底漆涂膜(I)的干燥膜厚优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $8\mu\text{m}$ 以下。通过使干燥膜厚为 $1\mu\text{m}$ 以上,能够良好地包覆树脂构件,此外,通过使干燥膜厚为 $8\mu\text{m}$ 以下,能够提高底漆涂膜的上层膜的附着性。涂装次数没有特别限制,可以涂装一次或重复涂装多次以获得上述干燥膜厚。

[0224] (工序(2))

[0225] -水性着色基底涂料组合物-

[0226] 作为水性着色基底涂料组合物,优选为单液型的水性着色基底涂料组合物。作为水性着色基底涂料组合物,可以使用公知的组合物,例如可以列举含有水分散型聚氨酯树脂和/或水溶性丙烯酸树脂的组合物。

[0227] (工序(3))

[0228] -水性双液型透明涂料组合物-

[0229] 作为水性双液型透明涂料组合物,优选含有分散型丙烯酸树脂等水溶性树脂作为第一液,含有聚异氰酸酯化合物(固化剂)作为第二液。

[0230] 工序(3)中的干燥温度优选为 $50^{\circ}\text{C}$ 以上且 $70^{\circ}\text{C}$ 以下。通过使干燥温度为 $50^{\circ}\text{C}$ 以上,提高了低温下的成膜性和作业性。此外,通过使干燥温度为 $70^{\circ}\text{C}$ 以下,能够防止被涂物的树脂构件的变形。

[0231] 在工序(1)之后,可以具有在底漆涂膜(I)上涂装本发明的水性底漆涂料组合物以外的底涂涂料,以形成底涂涂膜(I-2)的工序。

[0232] 作为底涂涂膜(I-2),例如可以使用被称为二道底漆的底涂涂料,并且没有特别限定,可以使用公知的二道底漆。例如,可以通过使含有选自丙烯酸树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、氟树脂、环氧树脂、有机硅树脂、聚醚树脂中的被膜形成树脂的二道底漆干燥而形成。此外,二道底漆也可以适当地选择单液型涂料、双液型涂料等的多液型涂料的涂料形式。此外,二道底漆还可以含有上述交联剂。作为底涂涂料,从环保型涂装体系的观点和从提高多层涂膜的耐水性附着性的观点出发,优选为水性的。

[0233] 底涂涂料的固体成分含量可适当调整为大于15质量%,优选调整为25-80质量%。

[0234] 本发明的多层涂膜的形成方法可以是全水性涂装体系或环保型涂装体系,其能够长期维持涂膜的外观和基材面的美观,并同时考虑到以异味为首的物质对人体以及环境的影响。

[0235] 实施例

[0236] 以下,通过列举制造例、实施例以及比较例进一步对本发明进行具体说明。但是,本发明不限于此。在每个示例中,除非另有说明,“份”和“%”均基于质量。此外,涂膜的膜厚以固化被膜为基准。

[0237] [被膜形成树脂(A)的制造]

[0238] [制造例1]

[0239] 向反应容器中加入丁基溶纤剂75份,在氮气流中升温到115°C。在温度达到115°C后,历时3小时加入甲基丙烯酸甲酯20份,甲基丙烯酸正丁基20份,丙烯酸异冰片酯30份,苯乙烯11份,丙烯酸羟乙酯5份,丙烯酸4份,RMA-450(产品名,由日本乳化剂株式会社制造,甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸(45量))10份以及偶氮二丁腈1份的混合物,进一步熟化2小时。反应结束后,用二甲基乙醇胺当量中和,进一步加入丁基溶纤剂25份,从而获得固体成分为50%的作为被膜形成树脂的水溶性丙烯酸树脂(A-1)无色透明溶液。

[0240] 所获得的水溶性丙烯酸树脂(A-1)的玻璃化转变温度为37°C,酸值为31mgKOH/g,羟值为43mgKOH/g,重均分子量为45000,最低成膜温度为5°C以下。

[0241] [制造例2]

[0242] 在具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮气导入管以及滴液装置的反应器中,历时4小时滴加丙二醇单丙醚35份,升温至85°C,然后加入甲基丙烯酸甲酯18份、丙烯酸正丁酯29份、丙烯酸异冰片酯35份、丙烯酸2-羟乙酯10份、丙烯酸6.5份、2-甲基丙烯酰氧乙基酸式磷酸酯1.5份、丙二醇单丙醚15份以及2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)2.3份的混合溶液,滴加完毕后熟化1小时。

[0243] 进一步,历时1小时滴加丙二醇单丙醚10份和2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)1份的混合物,滴加完毕后熟化1小时。

[0244] 然后,加入二乙醇胺7.4份和丙二醇单丙醚进行调整,从而获得固体成分为50%的作为被膜形成树脂的含有羧基和磷酸基的水溶性丙烯酸树脂(A-2)无色透明溶液。

[0245] 所获得的水溶性丙烯酸树脂(A-2)的玻璃化转变温度为34°C,酸值为50.6mgKOH/g,羟值为5.8mgKOH/g,重均分子量为4000,最低成膜温度为5°C以下。

[0246] [制造例3]

[0247] 向反应容器中加入丁基溶纤剂75份,在氮气流中升温到115°C。在温度达到115°C后,历时3小时加入甲基丙烯酸甲酯20份,甲基丙烯酸正丁基10份,丙烯酸异冰片酯30份,苯乙烯11份,丙烯酸羟乙酯5份,丙烯酸4份,RMA-450(产品名,由日本乳化剂株式会社制造,甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸(45量))20份以及偶氮二丁腈1份的混合物,进一步熟化2小时。

[0248] 反应结束后,用二甲基乙醇胺当量中和,进一步加入丁基溶纤剂25份,从而获得固体成分为50%的作为被膜形成树脂的水溶性丙烯酸树脂(A-3)无色透明溶液。

[0249] 所获得的水溶性丙烯酸树脂(A-3)的玻璃化转变温度为37°C,酸值为35mgKOH/g,羟值为26mgKOH/g,重均分子量为45000,最低成膜温度为5°C以下。

[0250] [制造例4]

[0251] 向反应容器中加入去离子水100份,“Newcol707SF”(由日本乳化株式会社制造,具有聚氧乙烯链的阴离子型乳化剂,固体成分为30%)2.5份和单体混和物(苯乙烯9份、丙烯酸正丁酯39.5份、丙烯酸2-乙基己酯40份、丙烯酸2-羟乙酯10份、甲基丙烯酸0.5份、甲基丙

烯酸烯丙酯1份)中的1份,在氮气流中搅拌混合,在60°C下加入3%过硫酸铵水溶液3份。

[0252] 接着,将温度升至80°C,使用计量泵历时4小时将含有上述单体混合物中剩余的99份、“Newcol1707SF”2.5份、3%过硫酸铵4份以及去离子水100份的预乳液添加到反应容器,添加结束后进行1小时的熟化。

[0253] 然后,加入去离子水33份,使用二甲基乙醇胺调节pH至7.5,获得固体成分为30%的水分散型丙烯酸树脂(A-6)。

[0254] 所获得的水分散型丙烯酸树脂(A-6)的固体成分酸值为3mgKOH/g,玻璃化转变温度为-44°C,平均粒径为0.1 $\mu$ m,羟值为21mgKOH/g,重均分子量为500000以上,最低成膜温度为0°C以下。

[0255] [制备水性底漆涂料组合物]

[0256] [实施例1]

[0257] 将制造例1中所获得的作为被膜形成用树脂的水溶性丙烯酸树脂(A-1)溶液80份(树脂固体成分40份)和聚烯烃类树脂(B-1)溶液200份(树脂固体成分60份)混合,添加2份“BYK-347”和14份“Viscalex HV30”,然后持续搅拌1小时,使用二甲基乙醇胺调节pH至8.5后,按照表1所示的配合量(份)添加丙二醇单丙醚和去离子水,搅拌从而获得固体成分含量为6.5%的水性底漆涂料组合物No.1。

[0258] 水性底漆涂料组合物No.1的表面张力为30dyn/cm<sup>2</sup>以下。

[0259] [实施例2-16和比较例1-8]

[0260] 除了将实施例1中的各成分按照表1和表2所示的配合量以外,其他以与实施例1相同的方式,获得表1和2所示的固体成分含有率的水性底漆涂料组合物No.2-24。另外,表1和2的配合量表示固体成分的配合量。

[0261] 水性底漆涂料组合物No.2-6,9-16,17和22的表面张力为30dyn/cm<sup>2</sup>以下。

[0262] 水性底漆涂料组合物No.7的表面张力为34dyn/cm<sup>2</sup>。

[0263] 水性底漆涂料组合物No.8的表面张力为32dyn/cm<sup>2</sup>。

[0264] 水性底漆涂料组合物No.18-21和23,24的表面张力大于33dyn/cm<sup>2</sup>。

[0265] 表中各成分的详细信息如下所示。

[0266] (被膜形成树脂)

[0267] 被膜形成树脂A-1:制造例1中所获得的水溶性丙烯酸树脂(A-1),玻璃化转变温度37°C,最低成膜温度5°C以下

[0268] 被膜形成树脂A-2:制造例2中所获得的水溶性丙烯酸树脂(A-2),玻璃化转变温度37°C,最低成膜温度5°C以下

[0269] 被膜形成树脂A-3:制造例3中所获得的水溶性丙烯酸树脂(A-3),玻璃化转变温度37°C,最低成膜温度5°C以下

[0270] 被膜形成树脂A-4:商品名“Bayhydrol UH-2648”,由Sumika Covestro Urethane Co.,Ltd.制造,水分散型聚氨酯树脂(A-4)乳液,固体成分35质量%,最低成膜温度5°C以下

[0271] 被膜形成树脂A-5:商品名“Bayhydrol UH-2606”,由Sumika Covestro Urethane Co.,Ltd.制造,水分散型聚氨酯树脂,最低成膜温度45°C被膜形成树脂A-6:制造例4中所获得的水分散型丙烯酸树脂(A-6),玻璃化转变温度-42°C,最低成膜温度0°C以下

[0272] 被膜形成树脂A-7:商品名“Evafanol HA-107C”,由日华化学株式会社制造,水分

散型聚氨酯树脂(A-7),固体成分40质量%,最低成膜温度0°C以下

[0273] (聚烯烃类树脂)

[0274] 聚烯烃类树脂B-1:商品名“Supercclone E-480T”,由日本制纸株式会社制造,水分散型氯化聚烯烃树脂,氯化度20%,软化温度60~70°C,树脂固体成分30%,重均分子量80000;

[0275] 聚烯烃类树脂B-2:商品名“Auroren AE-301”,由日本制纸株式会社制造,水分散型非氯化聚烯烃树脂,氯化度0%,软化温度65~75°C,树脂固体成分30%;

[0276] 聚烯烃类树脂B-3:商品名“Hardlen NZ-1015”,由东洋纺株式会社制造,水分散型非氯化聚烯烃类树脂,氯化度0%,软化温度80°C,树脂固体成分30%;

[0277] 聚烯烃类树脂B-4:下述聚烯烃类树脂B-4的制造例中所获得的水分散型氯化聚烯烃类树脂,氯化度29.5%,软化温度80-90°C,树脂固体成分30%;

[0278] 聚烯烃类树脂B-5:商品名“Hardlen EW-5515”,由东洋纺株式会社制造,水分散型非氯化聚烯烃类树脂,氯化度15%,最低成膜温度(MFT)12°C,重均分子量100000,树脂固体成分30%;

[0279] 聚烯烃类树脂B-6:商品名“Hardlen EW-5303”,由东洋纺株式会社制造,水分散型非氯化聚烯烃类树脂,氯化度17%,最低成膜温度(MFT)11°C,重均分子量50000,树脂固体成分30%

[0280] 聚烯烃类树脂B-7:商品名“Hardlen EW-5250”,由东洋纺株式会社制造,水分散型非氯化聚烯烃类树脂,氯化度21%,最低成膜温度(MFT)12°C,重均分子量65000,树脂固体成分30%

[0281] -聚烯烃类树脂B-4制造例-

[0282] 将具备搅拌装置、温度计、冷凝管、氮气导入口的体积为1L的烧瓶内的空气用氮气置换,向其中加入100.0g氯化聚烯烃树脂(商品名“Supercclone 803MW”,由日本制纸株式会社制造,固体成分为30质量%,甲苯溶液)、190.0g THF、40.0g正丁醇,加热到60°C,搅拌至充分溶解。确认溶解后,加入3.0g二甲基乙醇胺,搅拌15分钟。历时2小时滴加300g去离子水,然后通过减压蒸馏除去THF,获得固体成分为32%的聚烯烃类树脂B-4的水性分散体。

[0283] (表面调节剂)

[0284] BYK-347:商品名,由BYK-CHEMIE公司制造,聚醚改性有机硅化合物,100%有效成分

[0285] (粘度调节剂)

[0286] Viscalex HV30:商品名,由罗门哈斯公司制造,聚丙烯酸类增稠剂,酸值270mgKOH/,有效成分28%

[0287] ADEKA NOL UH-756VF:商品名,由ADEKA公司制造,聚氨酯缔合型粘度调节剂,有效成分32%

[0288] (有机溶剂)

[0289] 丙二醇单丙醚:丙二醇单丙醚,沸点150°C,在水中的溶解度100g以上/100g,有羟基,表面张力25.9dyn/cm<sup>2</sup>

[0290] 丙二醇单甲醚:又名1-甲氧基-2-丙醇,沸点121°C,有羟基,表面张力27.7dyn/cm<sup>2</sup>

[0291] 对于在上述实施例1-16以及比较例1-8中所获得的各水性底漆涂料组合物,作为

试验项目1、试验项目2以及试验项目3,对其粘度、成膜性以及涂装作业性进行了评价。

[0292] 在成膜性以及涂装作业性的评价中,使用下述被涂物,在这些被涂物上形成涂膜来制作试验板。

[0293] 作为被涂物,使用了裁断为150mm×450mm×0.8mm厚的聚丙烯(PP)板。该聚丙烯板的表面张力为25.7dyn/cm<sup>2</sup>。

[0294] 另外,在各种试验项目中分别制作试验板,以供各种试验使用。

[0295] 试验结果如表1以及2所示。

[0296] <试验项目1粘度>

[0297] 关于水性底漆涂料组合物,按照JIS-K-5600-2-2(1999)的标准,使用斯托默(Stormer)粘度计的数字显示型旋转粘度计(由Brook Field公司制造,B型粘度计)测定25℃下的转速为6rpm(转/分钟)的粘度( $\alpha$ )和转速60rpm(转/分钟)的粘度( $\beta$ )。此外,计算( $\alpha$ )/( $\beta$ )并将其作为触变指数值(TI值)。

[0298] <试验项目2成膜性>

[0299] 使用涂布器将各水性底漆涂料组合物涂装在上述被涂物上至干燥膜厚为2 $\mu$ m,作为试验板,将试验板置于水平位置,观察温度为5℃或20℃、湿度为50%RH的条件下干燥30分钟后的涂膜,根据涂膜中是否有裂纹等的涂膜异常发生,来对水性底漆涂料组合物的成膜性进行评价。评价基准如下所示。作为评价,AA、A、A-为合格,C、D为不合格。

[0300] AA:未确认到裂纹等的涂膜异常

[0301] A:在涂膜端部(厚膜部)确认到轻微的裂纹,但没有问题

[0302] A-:在涂膜的一部分上确认到轻微的裂纹

[0303] C:在整个涂膜上确认到裂纹,存在问题

[0304] D:在整个涂膜上确认到明显的裂纹,存在明显的问题

[0305] <试验项目3涂装作业性>

[0306] 将各水性底漆涂料组合物以使干燥膜厚为2 $\mu$ m的方式喷涂在上述被涂物上,作为试验板,在下述条件下通过观察流挂性以及基材润湿性,对涂装作业性进行了评价。

[0307] (流挂性)

[0308] 将刚涂装后的试验板的涂膜在相对湿度50%下保持为各涂板相对于水平面成60°角,在20℃相对湿度60%的环境下,在室温下静置,目测是否确认到流挂,并按照下述评价标准进行了评价。作为评价,AA、A为合格,C、D为不合格。

[0309] AA:完全没有发生流挂

[0310] A:端部发生流挂,但没有问题

[0311] C:确认到流挂

[0312] D:明显确认到流挂

[0313] (基材润湿性)

[0314] 目视观察刚涂装后的试验板的涂膜表面的外观,以下述评价标准评价了对被涂物的润湿性。作为评价,AA、A、A-为合格,C、D为不合格。

[0315] AA:良好

[0316] A:在湿涂膜上的涂面上观察到轻微的凹凸或光泽不良,但没有问题

[0317] A-:在湿涂膜上的涂面上观察到轻微的凹凸和光泽不良等,但在实用上没有问题

- [0318] C:在湿涂膜上的涂面上观察到凹凸、孔洞、光泽不良等问题
- [0319] D:在湿涂膜上的涂面上观察到明显的凹凸、孔洞、光泽不良等问题
- [0320] [表1]

[0321]

			实施例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
水性底漆涂料组合物NO.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
配合成分	被膜形成树脂	A-1	40					40	40	40	80	60	20	
		A-2		40										
		A-3			40									
		A-4				40								
		A-5					40							
		A-6												
		A-7												
	聚烯烃类树脂	B-1	60	60	60	60	60		60	60	20	40	80	
		B-2							60					
		B-3												
		B-4												
		B-5												
		B-6												
		B-7												
添加剂	表面调节剂	BYK-347	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	粘度调节剂	Viscalex HV30	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
		ADEKA NOL UH-756VF												
	有机溶剂	丙二醇单丙醚	200	200	200	200	200	200			200	200	200	
		丙二醇单甲醚								200				
	PH调节剂	二甲氨基乙醇	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	
		去离子水	1220	1220	1220	1220	1220	1220	1220	1220	1220	1220	1220	
固体成分含量(质量%)			6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	7.3	6.5	6.7	6.6	6.4	
性能试验	试验项目1	涂料性状	粘度 6转[mPa·s]	180	185	181	175	177	182	230	165	190	192	195
			粘度 60转[mPa·s]	82	80	88	73	93	83	74	118	83	120	115
			TI值	2.2	2.3	2.1	2.4	1.9	2.2	3.1	1.4	2.3	1.6	1.7
	试验项目2	成膜性	20℃干燥	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	AA	AA	AA
			5℃干燥	AA	AA	AA	AA	AA	A-	AA	A-	AA	AA	AA
	试验项目3	涂装作业性(涂膜外观)	流挂性	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	A	A
			润湿性	AA	AA	A-	AA	AA	A-	A-	A-	A-	A	AA

[0322] [表2]

[0323]

			实施例								比较例							
			12	13	14	15	16	1	2	3	4	5	6	7	8			
水性底漆涂料组合物NO.			12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24			
配合成分	被膜形成树脂	A-1							40	40	40	40	0.5	99.5				
		A-2																
		A-3																
		A-4																
		A-5																
		A-6	40															
		A-7		40	40	40	40									40		
	聚烯烃类树脂	B-1						100			60	60	99.5	0.5				
		B-2														60		
		B-3							60									
		B-4									60							
		B-5	60	60														
		B-6			60		60											
		B-7				60												
添加剂	表面调节剂	BYK-347	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
	粘度调节剂	Viscalex HV30					14	14	14	14	14	14	14	14	14			
		ADEKA NOL UH-756VF	10	10	10	10												
	有机溶剂	丙二醇单丙醚	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200			
		丙二醇单甲醚																
	PH调节剂	二甲氨基乙醇	8	8	8	8	39	39	39	39	39	39	39	39	39			
		去离子水	1220	1220	1220	1220	1220	1220	1220	110000	150	1220	1220	150				
固体成分含量(质量%)			6.3	6.4	6.1	6.4	6.4	6.3	7.0	7.0	0.1	16.1	6.3	6.8	15.7			
性能试验	试验项目1	涂料性状	粘度 6转[mPa·s]	150	155	150	150	180	145	180	193	0.9	400	144	198	198		
			粘度 60转[mPa·s]	75	85	85	85	95	97	72	107	0.9	160	96	90	62		
			TI值	2.0	1.8	1.8	1.8	1.9	1.5	2.5	1.8	1.0	2.5	1.5	2.2	3.2		
	试验项目2	成膜性	20℃干燥	AA	AA	AA	AA	AA	C	D	C	D	A	C	AA	A		
			5℃干燥	AA	AA	AA	AA	AA	D	D	D	D	A	D	AA	A		
	试验项目3	涂装作业性(涂膜外观)	流挂性	A	A	AA	A	AA	C	A	A	D	A	C	A	D		
			润湿性	AA	AA	AA	AA	A	AA	D	C	D	D	AA	C	D		

[0324] 如表1以及表2所示,可以看出本发明的水性底漆涂料组合物在低温下的成膜性和涂装作业性优异。

[0325] [多层涂膜的制作]

[0326] 接下来,作为试验项目4以及试验项目5,为了评价多层涂膜的附着性以及耐水性20℃,制作了多层涂膜。

[0327] [实施例17]

[0328] (底漆涂膜I)

[0329] 将实施例1中所获得的水性底漆涂料组合物以表3和表4中所示的干燥膜厚涂装在被涂物上,并吹气直至涂膜达到指触干燥状态,以形成底漆涂膜。

[0330] (底涂涂膜(I-2))

[0331] 接下来,作为不经过烘烤工序的底涂涂料,可以将市售的水性二道底漆“Retan WB Eco EV ELS Plastic Surfacer L55”(商品名,由关西涂料株式会社制造,汽车维修用双液水性聚氨酯二道底漆)和Retan WB Eco EV ELS塑料表面固化剂(有机溶剂中毒防止条例对象除外)以NC0:0H的摩尔比为10:1混合,以使干燥膜厚为35 $\mu\text{m}$ 的方式进行喷涂,进行吹气直至涂膜的光泽度为25以下,形成底涂涂膜(I-2)。

[0332] (着色基底涂膜(II))

[0333] 接下来,不经过烘烤工序,将被涂物水平放置,在25 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度40%的条件下,以Retan WB EV Eco Base(商品名,由关西涂料株式会社制造,单液型水性基底涂料,黑色)作为水性着色基底涂料组合物喷涂一次。

[0334] 然后,进行吹气直至基底涂膜的光泽度为25以下,制作成干燥涂膜。进一步,在该干燥涂膜上通过喷涂重复涂装同样的水性着色基底涂料组合物,吹气直至涂膜的光泽度为25以下(第2次涂装)。

[0335] 进一步,在该干燥涂膜上通过喷涂重复涂装同样的水性着色基底涂料组合物,吹气直至涂膜的光泽度为25以下(第3次涂装)。涂装结束后,获得干燥膜厚为15 $\mu\text{m}$ 的着色基底涂膜(II)。

[0336] (透明涂膜(III))

[0337] 在基底涂膜上,将作为水性面漆透明涂料组合物的“Retan WB Eco EV Clear Q”以及其固化剂(由关西涂料株式会社制造、水性聚氨酯固化型涂料组合物)以主剂固化剂质量比(有时简称为主固比)为2:1混合,并使干燥膜厚为45 $\mu\text{m}$ 的方式喷涂,在常温下静置(放置)15分钟后,在60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥40分钟,形成透明涂膜(III)。

[0338] 如上所述,制作了被涂物上具有多层涂膜的试验板。

[0339] [实施例18-35和比较例9-16]

[0340] 除了水性底漆涂料组合物以及其干燥膜厚、底涂涂膜、基底涂膜以及透明涂膜的干燥膜厚如表3和表4所示以外,其他以与实施例17相同的方式制作试验板。

[0341] 对上述实施例17-35以及比较例9-16中所获得的试验板进行了附着性(初期)和耐水性的评价。试验结果如表3以及表4所示。

[0342] <试验项目4附着性(初期)>

[0343] 在各试验板的涂膜上,按照JIS K 5600-5-6(1990)的标准,制作100个2mm $\times$ 2mm的方格,将胶带粘在其表面上,迅速剥离后,对残留在涂装面上的方格涂膜的数量进行了评价。所有的剥离面都是底漆涂膜和基材表面之间的界面。作为评价,AA、A为合格,C、D为不合格。

[0344] AA:残存个数/全体个数=100个/100个,在方格边缘处涂膜无小边缺口

[0345] A:残存个数/全体个数=100个/100个,在方格边缘处涂膜有小边缺口

[0346] C:残存个数/全体个数=90个/100个-99个/100个

[0347] D:残存个数/全体个数=89个以下/100个

[0348] <试验项目5耐水性(20 $^{\circ}\text{C}$ )>

[0349] 作为耐水试验,将各试验板在20°C的温水中浸泡3天,然后进行水洗。对耐水试验后的各试验板的外观以及附着性按照如下进行评价。

[0350] (外观(耐水试验后))

[0351] 对耐水试验后的各试验板的涂膜的外观,按照以下的评价标准进行了评价。作为评价,AA、A、A-为合格,C、D为不合格。

[0352] AA:相对于试验前的涂膜,外观完全没有变化

[0353] A:相对于试验前的涂膜,观察到轻微失光、起泡以及白化中的至少一种现象,但当其作为产品时没有问题

[0354] A-:相对于试验前的涂膜,观察到轻微失光、起泡以及白化中的至少两种以上的现象,但当其作为产品时没有问题

[0355] C:相对于试验前的涂膜,观察到若干失光、起泡以及白化

[0356] D:相对于试验前的涂膜,观察到明显的失光、起泡以及白化

[0357] (附着性(耐水测试后))

[0358] 在耐水试验后的各试验板的涂膜上,按照JIS K 5600-5-6(1990)的标准,制作100个2mm×2mm的方格,将胶带粘在其表面上,迅速剥离后,对残留在涂装面上的方格涂膜的数量进行了评价。所有的剥离面都是底漆涂膜和基材表面之间的界面。作为评价,AA、A为合格,C、D为不合格。

[0359] AA:残存个数/全体个数=100个/100个,在方格边缘处涂膜无小边缺口

[0360] A:残存个数/全体个数=100个/100个,在方格边缘处涂膜有小边缺口

[0361] C:残存个数/全体个数=99个-90个/100个

[0362] D:残存个数/全体个数=89个以下/100个

[0363] [表3]

		实施例														
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
[0364]	底漆涂膜 (I)	水性底漆涂料组合物NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
		涂装温度 [°C]	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C
		膜厚 [μm]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	底涂涂膜 (I-2)	膜厚 [μm]	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	着色基底涂膜 (II)	膜厚 [μm]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	透明涂膜 (III)	膜厚 [μm]	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
试验项目4	附着性	初期	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	AA	AA	AA	AA
试验项目5	耐水性 20°C (多层涂膜)	外观 (耐水性试验后)	AA	AA	A	AA	A	A	A	A	A	AA	A-	A	AA	AA
		附着性 (耐水性试验后)	AA	AA	A	AA	A	A	A	AA	AA	A	A	AA	A	A

[0365] [表4]

		实施例					比较例								
		31	32	33	34	35	9	10	11	12	13	14	15	16	
[0366]	底漆涂膜 (I)	水性底漆涂料组合物NO.	15	16	1	1	1	17	18	19	20	21	22	23	24
		涂装温度 [°C]	23°C	23°C	23°C	5°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C
		膜厚 [μm]	2	2	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	底涂涂膜 (I-2)	膜厚 [μm]	35	35	35	35	なし	35	35	35	35	35	35	35	
	着色基底涂膜 (II)	膜厚 [μm]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	透明涂膜 (III)	膜厚 [μm]	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
试验项目4	附着性	初期	AA	AA	AA	A	A	A	C	C	A	A	A	D	A
试验项目5	耐水性 20°C (多层涂膜)	外观 (耐水性试验后)	AA	AA	AA	A	A	D	D	D	D	C	D	D	D
		附着性 (耐水性试验后)	AA	AA	AA	AA	A	A	D	D	D	D	C	A	D

[0367] 接下来,对于多层涂膜,作为试验项目6,为了进行耐水性40°C的评价,按照下述工序制作了多层涂膜。

[0368] [实施例36-38]

[0369] 除了水性底漆涂料组合物以及其干燥膜厚、底涂涂膜、基底涂膜以及透明涂膜的干燥膜厚如表5所示以外,其他以与实施例17相同的方式制作试验板。

[0370] [实施例39]

[0371] 除了将实施例17中的水性面漆透明涂料组合物变更为溶剂型面漆透明涂料组合物(“Retan PG Eco HS(High Solid) (Q)”以及其固化剂(由关西涂料株式会社制造,聚氨酯固化型,环保型高光洁度高固体透明涂料组合物,不属于有机溶剂中毒预防规则、PRTR法的对象,挥发性有机化合物(VOC)排放量相对于Retan PG Eco Clear HX(M):Base 100/硬化剂50/稀释剂20,降低63%)以外,其他以与实施例17相同的方式制作了具有多层涂膜的试验板。

[0372] [实施例40]

[0373] 除了将实施例30中的水性面漆透明涂料组合物变更为溶剂型面漆透明涂料组合物(“Retan PG Eco HS(High Solid) (Q)”以及其固化剂(由关西涂料株式会社制造,聚氨酯固化型,环保型高光洁度高固体透明涂料组合物,不属于有机溶剂中毒预防规则、PRTR法的对象,挥发性有机化合物(VOC)排放量相对于Retan PG Eco Clear HX(M):Base 100/硬化剂50/稀释剂20,降低63%)以外,其他以与实施例30相同的方式制作了具有多层涂膜的试验板。

[0374] [参考示例1]

[0375] 除了将实施例17中的水性底漆涂料组合物作为注1以外,其他以与实施例17相同的方式制作多层涂膜。

[0376] (注1)

[0377] “KAR Plastic Primer(NE)”(由关西涂料株式会社制造,溶剂型底漆涂料组合物,赋予对聚丙烯材料的附着,固体成分含量1.5质量%,属于有机溶剂中毒预防规则、PRTR法的对象,挥发性有机化合物(VOC)排放量800g/L以上。)

[0378] <试验项目6耐水性(40°C)>

[0379] 作为耐水试验,将各试验板在40°C的温水中浸泡一天,然后进行水洗。对耐水试验后的各试验板的外观以及附着性按照如下进行评价。

[0380] (外观(耐水试验后))

[0381] 对耐水试验后的各试验板的涂膜的外观,按照以下的评价标准进行了评价。作为评价,AA、A、A-为合格,C、D为不合格。

[0382] AA:相对于试验前的涂膜,外观完全没有变化

[0383] A:相对于试验前的涂膜,观察到轻微失光、起泡以及白化中的至少一种现象,但当其作为产品时没有问题

[0384] A-:相对于试验前的涂膜,观察到轻微失光、起泡以及白化中的至少两种以上的现象,但当其作为产品时没有问题

[0385] C:相对于试验前的涂膜,观察到若干失光、起泡以及白化

[0386] D:相对于试验前的涂膜,观察到明显的失光、起泡以及白化

[0387] (附着性(耐水测试后))

[0388] 在耐水试验后的各试验板的涂膜上,按照JIS K 5600-5-6(1990)的标准,制作100个2mm×2mm的方格,将胶带粘在其表面上,迅速剥离后,对残留在涂装面上的方格涂膜的数量进行了评价。所有的剥离面都是底漆涂膜和基材表面之间的界面。作为评价,AA、A为合格,C、D为不合格。

- [0389] AA:残存个数/全体个数=100个/100个,在方格边缘处涂膜无小边缺口
- [0390] A:残存个数/全体个数=100个/100个,在方格边缘处涂膜有小边缺口
- [0391] C:残存个数/全体个数=99个-90个/100个
- [0392] D:残存个数/全体个数=89个以下/100个
- [0393] [表5]

		实施例					参考例	
		36	37	38	39	40	1	
[0394]	底漆涂膜 (I)	水性底漆涂料组合物NO.	1	14	14	1	14	注1
		涂装温度 [°C]	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C	23°C
		膜厚 [μm]	2	2	2	2	2	2
	底涂涂膜 (I-2)	膜厚 [μm]	0	0	35	35	35	35
	着色基底涂膜 (II)	膜厚 [μm]	15	15	15	15	15	15
	透明涂膜 (III)	膜厚 [μm]	45	45	45	45	45	45
试验项目6	耐水性 40°C (多层涂膜)	外观 (耐水性试验后)	A	A	A	AA	AA	AA
		附着性 (耐水性试验后)	A	AA	AA	AA	AA	AA

[0395] 如表3-表5所示,可以确认到本发明的水性底漆涂料组合物对树脂构件具有良好的附着性,在树脂构件上所形成的多层涂膜具有优异的外观以及耐水性。

[0396] 此外,本发明的水性底漆涂料组合物不属于有机溶剂中毒预防规则、PRTR法的对象,可以大幅度降低挥发性有机化合物 (VOC) 的排放,可以作为全水性涂装体系或环保型的涂装体系,其形成的多层涂膜具有优异的外观和耐水性,并同时考虑到以异味为首的物质对人体以及环境的影响。