



(10) 申请公布号 CN 119731280 A

(43) 申请公布日 2025.03.28

(21) 申请号 202380059669.5

(22) 申请日 2023.04.07

(30) 优先权数据

2022-148530 2022.09.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/014422 2023.04.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/057595 JA 2024.03.21

(71) 申请人 关西涂料株式会社

地址 日本

(72) 发明人 永井彰典

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C09D 201/00 (2006.01)

B05D 1/26 (2006.01)

B05D 1/36 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

水性着色涂料组合物和多层涂膜的形成方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种在使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头来进行涂装时,排出稳定性优异并且形成的涂膜的耐流挂性以及鲜映性优异的水性着色涂料组合物。一种水性着色涂料组合物,其为使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头进行涂装的水性着色涂料组合物,所述水性着色涂料组合物具有在温度23°C以及剪切速度 $1,000\text{sec}^{-1}$ 时 $20\sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度(V_1)和在温度23°C以及剪切速度 0.1sec^{-1} 时 $5,000\sim 40,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度(V_2)。

1. 一种水性着色涂料组合物,其使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头进行涂装,

所述水性着色涂料组合物具有在温度23°C以及剪切速度 $1,000\text{sec}^{-1}$ 时 $20\sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度(V_1)和在温度23°C以及剪切速度 0.1sec^{-1} 时 $5,000\sim 40,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度(V_2)。

2. 根据权利要求1所述的水性着色涂料组合物,其中,所述水性着色涂料组合物的固体成分浓度为 $10\sim 25$ 质量%的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的水性着色涂料组合物,其中,所述水性着色涂料组合物在温度23°C时 $\tan\delta$ 即损耗弹性模量/储能弹性模量为 $0.25\sim 0.80$ 的范围内。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的水性着色涂料组合物,其中,在温度23°C的条件下,设定剪切速度为 0.1sec^{-1} 并保持50秒后的所述水性着色涂料组合物的粘度(V_3)与变更剪切速度为 $1,000\text{sec}^{-1}$ 并保持10秒后的所述水性着色涂料组合物的粘度(V_4)与变更剪切速度为 0.1sec^{-1} 并保持10秒后的所述水性着色涂料组合物的粘度(V_5)满足以下的式(1)和式(2):

$$0.001 < V_4/V_3 < 0.007 \quad \text{式(1)}$$

$$30 < V_5/V_4 < 200 \quad \text{式(2)}。$$

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的水性着色涂料组合物,其中,所述水性着色涂料组合物包含丙烯酸类树脂乳液(A)和粘性调整剂(B)。

6. 一种多层涂膜的形成方法,其具有:

工序1:使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头,将权利要求1~5中任一项所述的水性着色涂料组合物邻近地排出到被涂物上,由此在所述被涂物上形成着色涂膜;

工序2:在所述着色涂膜上涂装透明涂料组合物而形成透明涂膜。

7. 根据权利要求6所述的多层涂膜的形成方法,其中,所述着色涂膜的干燥膜厚为 $1.0\sim 15.0\mu\text{m}$ 的范围内。

水性着色涂料组合物和多层涂膜的形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水性着色涂料组合物以及使用了该水性着色涂料组合物多层涂膜的形成方法。

背景技术

[0002] 对适于使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头进行涂装的涂料组合物、以及使用了该涂料组合物多层涂膜的形成方法进行了研究。

[0003] 例如,专利文献1公开了一种涂层组合物(权利要求1),其为包含分散于水性介质的成膜树脂、能与所述成膜树脂进行交联反应的交联剂、流变调节剂、着色剂和能使所述成膜树脂溶胀的溶胀溶剂的精密涂装用涂层组合物,基于所述涂层组合物的总重量,所述涂层组合物的固体成分小于25重量%。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2020/232011号小册子

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 专利文献1的涂层组合物在该涂层组合物的排出稳定性、由该涂层组合物形成的涂膜的流挂等方面存在改善的余地。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供一种水性着色涂料组合物,其在使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头进行涂装时,排出稳定性优异并且形成的涂膜的耐流挂性以及鲜映性优异。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本申请发明人等发现了如下水性着色涂料组合物,其为使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头进行涂装的水性着色涂料组合物,上述水性着色涂料组合物具有在温度23°C以及剪切速度1,000sec⁻¹时20~100mPa·s的粘度(V₁)和在温度23°C以及剪切速度0.1sec⁻¹时5,000~40,000mPa·s的粘度(V₂)。

[0012] 发明的效果

[0013] 本发明的水性着色涂料组合物在使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头进行涂装时,排出稳定性优异并且形成的涂膜的耐流挂性以及鲜映性优异。

具体实施方式

[0014] 具体地,本发明涉及以下实施方式。

[0015] [实施方式1]

[0016] 一种水性着色涂料组合物,其使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出

的液体排出头进行涂装,

[0017] 上述水性着色涂料组合物具有在温度23°C以及剪切速度 $1,000\text{sec}^{-1}$ 时 $20\sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度(V_1)和在温度23°C以及剪切速度 0.1sec^{-1} 时 $5,000\sim 40,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度(V_2)。

[0018] 上述水性着色涂料组合物由于具有规定的粘度(V_1),因此排出稳定性优异。需要说明的是,在水性着色涂料组合物的排出稳定性差的情况下,由水性着色涂料组合物形成的涂膜的厚度变得不均匀,有时会出现平滑性、颜色的再现性差的情况,并且有时会出现涂膜性能差的情况。

[0019] 另外,上述水性着色涂料组合物由于具有规定的粘度(V_2),因此,由上述水性着色涂料组合物形成的涂膜的耐流挂性以及鲜映性优异。

[0020] [实施方式2]

[0021] 根据实施方式1所述的水性着色涂料组合物,其中,上述水性着色涂料组合物的固体成分浓度为 $10\sim 25$ 质量%的范围内。

[0022] 上述水性着色涂料组合物由于具有规定的固体成分浓度,因此排出稳定性优异,并且由上述水性着色涂料组合物形成的涂膜的鲜映性优异。

[0023] [实施方式3]

[0024] 根据实施方式1或2所述的水性着色涂料组合物,其中,上述水性着色涂料组合物在温度23°C时 $\tan\delta$ (损耗弹性模量/储能弹性模量)为 $0.25\sim 0.80$ 的范围内。

[0025] 上述水性着色涂料组合物由于具有规定的 $\tan\delta$,因此排出稳定性优异,并且由上述水性着色涂料组合物形成的涂膜的鲜映性优异。

[0026] [实施方式4]

[0027] 根据实施方式1~3中任一项所述的水性着色涂料组合物,其中,在温度23°C的条件下,设定剪切速度为 0.1sec^{-1} 并保持50秒后的上述水性着色涂料组合物的粘度(V_3)与变更剪切速度为 $1,000\text{sec}^{-1}$ 并保持10秒后的上述水性着色涂料组合物的粘度(V_4)与变更剪切速度为 0.1sec^{-1} 并保持10秒后的上述水性着色涂料组合物的粘度(V_5)满足以下的式(1)和式(2):

[0028] $0.001 < V_4/V_3 < 0.007$ 式(1)

[0029] $30 < V_5/V_4 < 200$ 式(2)。

[0030] 上述水性着色涂料组合物由于满足式(1),因此从液体排出头排出时的剪切速度下的粘度(V_4)低,变得容易将水性着色涂料组合物从液体排出头以被限制了的尺寸排出,且排出稳定性优异。另外,上述水性着色涂料组合物由于满足式(2),因此附着在被涂物上的水性着色涂料组合物在与流挂相当的剪切速度下的粘度(V_5)高,由上述水性着色涂料组合物形成的涂膜的耐流挂性优异。

[0031] [实施方式5]

[0032] 根据实施方式1~4中任一项所述的水性着色涂料组合物,其中,上述水性着色涂料组合物包含丙烯酸类树脂乳液(A)和粘性调整剂(B)。

[0033] 上述水性着色涂料组合物由于包含丙烯酸类树脂乳液(A)和粘性调整剂(B),因此由上述水性着色涂料组合物形成的涂膜的耐流挂性优异。

[0034] [实施方式6]

[0035] 一种多层涂膜的形成方法,其具有:

[0036] 工序1:使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头,将实施方式1~5中任一项所述的水性着色涂料组合物邻近地排出到被涂物上,由此在所述被涂物上形成着色涂膜;

[0037] 工序2:在上述着色涂膜上涂装透明涂料组合物而形成透明涂膜。

[0038] 上述多层涂膜的形成方法中,水性着色涂料组合物的排出稳定性优异,并且由水性着色涂料组合物形成的涂膜的耐流挂性优异。

[0039] [实施方式7]

[0040] 根据实施方式6所述的多层涂膜的形成方法,其中,上述着色涂膜的干燥膜厚为1.0~15.0 μm 的范围内。

[0041] 上述多层涂膜的形成方法中,由于着色涂膜具有规定的干燥膜厚,因此多层涂膜的鲜映性优异。

[0042] 以下,对本发明的水性着色涂料组合物以及使用了该水性着色涂料组合物的多层涂膜的形成方法(以下简称多层涂膜的形成方法)进行详细的说明。

[0043] [水性着色涂料组合物]

[0044] 本发明的水性着色涂料组合物使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头进行涂装。

[0045] 作为上述通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头,例如可以列举出:通过将阀体与排出口的相对距离拉近来排出水性着色涂料组合物者、通过将阀体与排出口的相对距离拉远来排出水性着色涂料组合物者等。

[0046] 作为上述液体排出头,可以列举出按需型(例如压电型、热型、阀型)、连续型等,优选按需型,特别优选压电型。这是由于其对高粘度的水性着色涂料组合物的排出性优异。

[0047] 作为上述压电型的液体排出头,例如可以列举出SSI JAPAN公司制、压电喷射分配器、X JET(高粘度液体对应型)等。

[0048] 上述水性着色涂料组合物具有在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 以及剪切速度1,000 sec^{-1} 时20~100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、优选30~60 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、更优选45~60 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度(V_1)。由此,上述水性着色涂料组合物从液体排出头的排出稳定性优异。

[0049] 上述水性着色涂料组合物具有在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 以及剪切速度0.1 sec^{-1} 时5,000~40,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、优选11,000~35,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、更优选25,000~30,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度(V_2)。由此,上述水性着色涂料组合物的排出稳定性优异,并且由上述水性着色涂料组合物形成的涂膜的耐流挂性优异。

[0050] 上述水性着色涂料组合物具有在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 时优选0.25~0.80、更优选0.30~0.70、进一步优选0.35~0.70的 $\tan\delta$ (损耗弹性模量/储能弹性模量)。由此,上述水性着色涂料组合物的排出稳定性优异,并且由上述水性涂料组合物形成的涂膜的鲜映性优异。

[0051] 需要说明的是,粘度(V_1)、粘度(V_2)和 $\tan\delta$ 的测定方法在实施例中进行说明。

[0052] 对于上述水性着色涂料组合物在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下、设定剪切速度为0.1 sec^{-1} 并保持50秒后的粘度(V_3)与变更剪切速度为1,000 sec^{-1} 并保持10秒后的粘度(V_4)与变更剪切速度为0.1 sec^{-1} 并保持10秒后的粘度(V_5), V_4/V_3 优选大于0.001,更优选大于0.002,进一步优选大于0.003,并且优选小于0.007,更优选小于0.006,并且进一步优选小于0.005。由此,

从液体排出头排出时的剪切速度下的粘度(V_4)低,变得容易将上述水性着色涂料组合物从液体排出头以被限制了尺寸排出,上述水性着色涂料组合物的排出稳定性优异。

[0053] 另外, V_5/V_4 优选大于30,更优选大于50,进一步优选大于60,并且优选小于200,更优选小于180,进一步优选小于160。由此,附着在被涂物上的水性着色涂料组合物在与流挂相当的剪切速度下的粘度(V_5)高,由上述水性着色涂料组合物形成的涂膜的耐流挂性优异。

[0054] 需要说明的是,粘度(V_3)、粘度(V_4)以及粘度(V_5)的测定方法在实施例中进行说明。

[0055] 上述水性着色涂料组合物具有优选10~25质量%、更优选10~20质量%、进一步优选10~16质量%的固体成分浓度。由此,上述水性着色涂料组合物的排出稳定性优异,并且由上述水性涂料组合物形成的涂膜的鲜映性优异。

[0056] 在本说明书中,固体成分浓度可以通过如下方式算出:在铝箔杯等耐热容器中量取测定对象物(例如水性着色涂料组合物),在容器底面将上述测定对象物涂开后,在110°C下干燥1小时,称量干燥后残留的测定对象物中成分的质量,求出干燥后残留的测定对象物中成分的质量相对于干燥前的测定对象物的总质量的比率。

[0057] 上述水性着色涂料组合物只要具有上述粘度,就没有特别限制,可以包含树脂,例如丙烯酸类树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、硅树脂、它们的任意组合等。

[0058] 上述树脂可以为乳液,例如可以包含:丙烯酸类树脂乳液、聚酯树脂乳液、醇酸树脂乳液、聚氨酯树脂乳液、环氧树脂乳液、硅树脂乳液、它们的任意组合等。

[0059] 上述树脂优选包含丙烯酸类树脂乳液(丙烯酸类树脂乳液(A))。

[0060] 丙烯酸类树脂乳液(A)是丙烯酸类树脂在水性介质中乳化分散而成的。例如可以列举出:通过将聚合性不饱和单体混合物乳液聚合而制造的乳液。

[0061] 作为丙烯酸类树脂乳液(A),特别理想的是核壳型乳液,所述核壳型乳液包含由共聚物(I)形成的核部和由共聚物(II)形成的壳部,进而,从提升得到的涂膜的外观以及耐水性的方面出发,理想的是,共聚物(I)由1分子中具有2个以上聚合性不饱和基团的聚合性不饱和单体(a1)与聚合性不饱和单体(a1)以外的聚合性不饱和单体(a2)共聚而得到,共聚物(II)由多个聚合性不饱和单体(a3)共聚而得到。

[0062] 作为聚合性不饱和单体(a1),例如可以列举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、亚乙基双(甲基)丙烯酰胺以及它们的组合。

[0063] 需要说明的是,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。

[0064] 聚合性不饱和单体(a1)以外的聚合性不饱和单体(a2)(以下有时简称为“聚合性不饱和单体(a2)”)为能与聚合性不饱和单体(a1)共聚的、1分子中具有1个聚合性不饱和基团的单体。可以包含具有例如乙烯基、(甲基)丙烯酰基等作为聚合性不饱和基团的化合物。

[0065] 作为聚合性不饱和单体(a2)的具体例,例如可以列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)

丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、丙烯酸异硬脂酯(大阪有机化学工业公司制,商品名)、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲基环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯等烷基或环烷基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸异冰片酯等具有异冰片基的聚合性不饱和单体;(甲基)丙烯酸金刚烷基酯等具有金刚烷基的聚合性不饱和单体;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等乙烯基芳香族化合物;乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等具有烷氧基甲硅烷基的聚合性不饱和单体;(甲基)丙烯酸全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯等(甲基)丙烯酸全氟烷基酯;氟烯烃等具有氟代烷基的聚合性不饱和单体;具有马来酰亚胺基等光聚合性官能团的单体;N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯、丁二烯、氯丁二烯、丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯等乙烯基化合物;(甲基)丙烯酸、马来酸、巴豆酸、丙烯酸 β -羧基乙酯等含羧基的聚合性不饱和单体;(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与胺类的加成物等含氮聚合性不饱和单体;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸与碳原子数2~8的二元醇的单酯化物;(甲基)丙烯酸与碳原子数2~8的二元醇的单酯化物的 ϵ -己内酯改性体、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、烯丙醇、具有分子末端为羟基的聚氧乙烯链的(甲基)丙烯酸酯等含羟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 β -甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基乙酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基丙酯、烯丙基缩水甘油醚等含环氧基的聚合性不饱和单体;具有分子末端为烷氧基的聚氧乙烯链的(甲基)丙烯酸酯;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸钠、甲基丙烯酸磺基乙酯及其钠盐或铵盐等含磺酸基的聚合性不饱和单体;2-丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯、2-丙烯酰氧基丙基酸式磷酸酯、2-甲基丙烯酰氧基丙基酸式磷酸酯等含磷酸基的聚合性不饱和单体;2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑等具有紫外线吸收性官能团的单体;4-(甲基)丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-氰基-4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰基-4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰基-4-氰基-4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-巴豆酰基-4-巴豆酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等具有紫外线稳定性的单体;丙烯醛、双丙酮丙烯酰胺、双丙酮甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、甲酰基苯乙烯、具有4~7个碳原子的乙烯基烷基酮(例如乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基丁基酮)等含羰基的单体化合物以及它们的组合。

[0066] 在制造共聚物(I)时,从提高制造时的稳定性、得到的涂膜的耐水性、耐候性等方面考虑,以聚合性不饱和单体(a1)和聚合性不饱和单体(a2)的合计质量为基准,聚合性不饱和单体(a1)优选0.1~20质量%,更优选0.2~10质量%,进一步优选0.7~4质量%的范

围,另外,以聚合性不饱和单体(a1)和聚合性不饱和单体(a2)的合计质量为基准,聚合性不饱和单体(a2)优选80~99.9质量%,更优选90~99.8质量%,进一步优选96~99.3质量%的范围。

[0067] 作为形成共聚物(II)的壳部分的多个聚合性不饱和单体(a3),可以从聚合性不饱和单体(a2)列举的单体中适当使用,从能够确保得到的核壳型乳液在水性介质中的稳定性的观点出发,共聚物(II)的壳部分中的聚合性不饱和单体(a3)优选包含含羧基的单体。作为上述含羧基的单体,特别优选丙烯酸和/或甲基丙烯酸。从能够确保乳液树脂在水性介质中的稳定性以及得到的涂膜的耐水性等观点出发,在提高贮藏稳定性、得到的涂膜的耐水性的方面适合的是,以多个聚合性不饱和单体(a3)的合计质量为基准,含羧基的单体的量优选1~40质量%,更优选6~25质量%,进一步优选7~19质量%的范围。

[0068] 另外,作为形成共聚物(II)的壳部分的多个聚合性不饱和单体(a3),从能够确保得到的乳液树脂在水性介质中的稳定性的观点出发,为了提高乳液树脂在水性介质中的稳定性,适合的是,该成分的至少一部分含有上述含羟基的单体。作为含羟基的单体,特别优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯和(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯。从乳液树脂在水性介质中的稳定性、得到的涂膜的耐水性等观点出发,在提高贮藏稳定性、得到的涂膜的耐水性的方面适合的是,以多个聚合性不饱和单体(a3)的总质量为基准,含羟基的单体的量通常为1~40质量%、优选3~25质量%、更优选4~20质量%的范围。

[0069] 核壳型乳液例如可以如下得到:将以上述比例包含聚合性不饱和单体(a1)和聚合性不饱和单体(a2)的单体混合物(1)进行乳液聚合而生成共聚物(I),接着添加包含多个聚合性不饱和单体(a3)的单体混合物(2),进一步进行乳液聚合,从而得到。单体混合物(1)的乳液聚合可以通过本身已知的方法进行,例如可以在乳化剂的存在下使用聚合引发剂来进行。单体混合物(2)可以根据需要包含聚合引发剂、链转移剂、还原剂、乳化剂等成分。

[0070] 核壳型乳液为如下核/壳型乳液,其将由包含聚合性不饱和单体(a1)和聚合性不饱和单体(a2)的单体混合物(1)形成的共聚物(I)作为核,由包含多个聚合性不饱和单体(a3)的单体混合物(2)形成的共聚物(II)作为壳。对于核壳型乳液中的共聚物(I)和共聚物(II)的比例,从得到的涂膜的耐流挂性等观点出发,共聚物(I)/共聚物(II)的固体成分质量比通常为5/95~95/5,特别优选30/70~92/8,更优选40/60~90/10的范围内。

[0071] 作为丙烯酸类树脂乳液(A),还可以使用1阶段进行乳液聚合而得到的单层型的丙烯酸类树脂乳液。

[0072] 对于如上所述得到的丙烯酸类树脂乳液(A),从贮藏性以及得到的涂膜的耐水性等观点出发,具有优选5~90mgKOH/g、更优选8~60mgKOH/g、进一步优选10~50mgKOH/g的范围的树脂酸值。另外,对于丙烯酸类树脂乳液(A),从得到的涂膜的耐水性等观点出发,具有优选1~100mgKOH/g、更优选2~90mgKOH/g、进一步优选5~80mgKOH/g的范围的树脂羟值。

[0073] 本发明的水性着色涂料组合物在含有上述丙烯酸类树脂乳液时,以所述水性着色涂料组合物中的树脂固体成分为基准,该丙烯酸类树脂乳液(A)的含量优选15~60质量%的范围内,更优选20~55质量%的范围内,进一步优选25~45质量%的范围内。

[0074] 上述水性着色涂料组合物可以进一步含有固化剂。作为上述固化剂,例如可列举

出氨基树脂、多异氰酸酯化合物、封端化多异氰酸酯化合物、含环氧基的化合物、含羧基的化合物、含碳二亚胺基的化合物、含酰肼基的化合物、含氨基脲基的化合物等。这些化合物中优选能与羟基反应的氨基树脂、多异氰酸酯化合物和封端化多异氰酸酯化合物、能与羧基反应的含碳二亚胺基的化合物。

[0075] 上述水性着色涂料组合物优选进一步含有粘性调整剂(B)。作为粘性调整剂(B)，可列举出聚丙烯酸系粘性调整剂、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、氨基甲酸酯缩合型粘性调整剂、纤维素系粘性调整剂等，优选聚丙烯酸系粘性调整剂。

[0076] 本发明的水性着色涂料组合物在含有粘性调整剂(B)时，以所述水性着色涂料组合物中的树脂固体成分为基准，该粘性调整剂(B)的含量优选0.1~10质量%的范围内，更优选0.5~8质量%的范围内，进一步优选1.0~6.0质量%的范围内。

[0077] 上述水性着色涂料组合物根据需要可以含有着色颜料、光亮性颜料、染料、增稠剂、固化催化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、消泡剂、增塑剂、表面调整剂、防沉降剂等各种涂料用添加剂。

[0078] [多层涂膜的形成方法]

[0079] 本发明的多层涂膜的形成方法包括以下工序。

[0080] 工序1:使用通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头，将规定的水性着色涂料组合物邻近地排出到被涂物上，由此在所述被涂物上形成着色涂膜；

[0081] 工序2:在所述着色涂膜上涂装透明涂料组合物而形成透明涂膜。

[0082] 通过改变阀体与排出口的相对距离来控制排出的液体排出头在[水性着色涂料组合物]的部分进行了说明。

[0083] 由水性着色涂料组合物形成的着色涂膜的干燥膜厚可以依据被涂物的用途等发生变化，没有特别限制，从多层涂膜的鲜映性的观点出发，优选1.0~15.0 μm ，更优选3.0~15.0 μm ，进一步优选5.0~15.0 μm 。

[0084] 作为上述被涂物，例如可列举出乘用车、卡车、摩托车、公共汽车等汽车车体的外板部；汽车部件；手机、音响设备等家用电气制品的外板部等，优选汽车车体的外板部以及汽车部件。

[0085] 作为上述被涂物的材质，没有特别限定，例如可列举出铁、铝、黄铜、铜、马口铁、不锈钢、镀锌钢、镀锌合金(Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等)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、丙烯酸类树脂、偏二氯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂等树脂类、各种纤维强化塑料(FRP)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。

[0086] 另外，上述被涂物的表面可以为对汽车车体外板部、汽车部件、家庭电气制品、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的表面。

[0087] 在可实施表面处理也可不实施表面处理的对象物上，可进一步形成涂膜。例如，可以根据需要对作为基材的被涂物实施表面处理，在其上形成底涂涂膜，或者在底涂涂膜上形成中涂涂膜。上述底涂涂膜以及中涂涂膜例如在被涂物为汽车车体的情况下，可以使用汽车车体的涂装中通常使用的公知的底涂用涂料和中涂用涂料来形成。

[0088] 上述邻近地排出为上述液体排出头通常使用的排出口以及被涂物之间的距离就可以,没有特别限制,优选0.1~50.0mm,更优选0.5~30mm,进一步优选1.0~10.0mm。

[0089] 在具备上述液体排出头的设备中,从排出稳定性和不易产生所形成的涂膜的不均等观点出发,从阀体排出水性着色涂料组合物时的频率优选10~10,000Hz的范围内,更优选30~5,000Hz的范围内,进一步优选50~3,000Hz的范围内。

[0090] 在具备上述液体排出头的设备中,从供给稳定性的观点出发,液体排出头供给水性着色涂料组合物的供给压力优选0.001~10MPa的范围内,更优选0.005~5.0MPa的范围内,进一步优选0.01~1.0MPa的范围内。

[0091] 在具备上述液体排出头的设备中,从排出稳定性以及难以产生所形成的涂膜的不均等观点出发,液体排出头的扫描速度优选10~1,500mm/s的范围内,更优选50~1,000mm/s的范围内,进一步优选100~800mm/s的范围内。

[0092] 在具备上述液体排出头的设备中,从涂装效率的观点出发,液体排出头扫描时的间距优选0.001~1.0mm的范围内,更优选0.005~1.0mm的范围内,进一步优选0.01~1.0mm的范围内。

[0093] 作为上述透明涂料组合物,可列举出固化性透明涂料组合物(例如热固化性透明涂料组合物、光固化性透明涂料组合物)、非固化性透明涂料组合物。作为上述热固化性透明涂料组合物,例如可以列举出包含具有交联性官能团的基体树脂以及固化剂的有机溶剂型热固化性涂料组合物、水性热固化性涂料组合物、粉体热固化性涂料组合物等。

[0094] 作为上述基体树脂所具有的交联性官能团,例如可以列举出羧基、羟基、环氧基、硅烷醇基等。作为基体树脂的种类,例如可以列举出丙烯酸类树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、氟树脂等。作为固化剂,例如可以列举出多异氰酸酯化合物、封端化多异氰酸酯化合物、三聚氰胺树脂、尿素树脂、含羧基的化合物、含羧基的树脂、含环氧基的树脂、含环氧基的化合物等。

[0095] 作为上述透明涂料组合物的基体树脂/固化剂的组合,优选含羟基的树脂/多异氰酸酯化合物、含羧基的树脂/含环氧基的树脂、含羟基的树脂/封端化多异氰酸酯化合物、含羟基的树脂/三聚氰胺树脂,更优选含羟基的树脂/多异氰酸酯化合物。

[0096] 另外,上述透明涂料组合物可以为单组分型涂料,也可以为双组分型氨基甲酸酯树脂涂料等多组分型涂料。

[0097] 另外,上述透明涂料组合物可以根据需要以不阻碍透明性的程度含有着色颜料、光亮性颜料、染料等,还可以进一步适当含有体质颜料、紫外线吸收剂、光稳定剂、消泡剂、增稠剂、防锈剂、表面调节剂等。

[0098] 作为上述透明涂料组合物的涂装方法,没有特别限定,例如可以通过空气喷涂、无气喷涂、旋转雾化涂装、帘式涂布涂装等涂装方法而形成湿涂膜。在这些涂装方法中,可以根据需要进行静电施加。其中,特别优选空气喷雾涂装或旋转雾化涂装。透明涂料组合物的涂布量通常设为达到以固化膜厚计的10~70 μm 、优选20~50 μm 的量。

[0099] 实施例

[0100] 以下,列举制造例、实施例和比较例,对本发明进行更具体的说明。但是,本发明不限于这些。各例中,只要没有特别说明,“份”和“%”基于质量基准。另外,涂膜的膜厚基于固化涂膜。

[0101] [丙烯酸类树脂乳液(A)的制造]

[0102] [制造例1]

[0103] 在具备温度计、恒温器、搅拌器、回流冷却器、氮气导入管和滴加装置的反应容器中投入130份去离子水以及0.52份“AqualonKH-10”(商品名、第一工业制药株式会社制造、乳化剂、有效成分97%),在氮气流中搅拌混合,升温至80°C。接着,将下述单体乳化物(1)中的总量的1%的量 and 5.3份6%过硫酸铵水溶液导入反应容器内,并在80°C下保持15分钟。然后,用3小时将剩余的单体乳化物(1)滴加到保持在相同温度的反应容器内,滴加结束后进行1小时熟化。然后,用1小时滴加下述的单体乳化物(2),并熟化1小时后,边将40份5%二甲基乙醇胺水溶液缓慢加入反应容器边冷却至30°C,用100目的尼龙布边过滤边排出,从而得到固体成分浓度30%的丙烯酸类树脂乳液(A1)。得到的丙烯酸类树脂乳液(A1)的酸值为33mgKOH/g、羟值为25mgKOH/g。

[0104] 单体乳化物(1):将42份去离子水、0.72份“AqualonKH-10”、2.1份亚甲基双丙烯酰胺、2.8份苯乙烯、16.1份甲基丙烯酸甲酯、28份丙烯酸乙酯以及21份丙烯酸正丁酯混合搅拌,从而得到单体乳化物(1)。

[0105] 单体乳化物(2):将18份去离子水、0.31份“AqualonKH-10”、0.03份过硫酸铵、5.1份甲基丙烯酸、5.1份丙烯酸2-羟基乙酯、3份苯乙烯、6份甲基丙烯酸甲酯、1.8份丙烯酸乙酯以及9份丙烯酸正丁酯混合搅拌,从而得到单体乳化物(2)。

[0106] [制造例2]

[0107] 在具备温度计、恒温器、搅拌器、回流冷却器、氮气导入管和滴加装置的反应容器中投入130份去离子水和0.52份“AqualonKH-10”(商品名、第一工业制药株式会社制造、乳化剂、有效成分97%),在氮气流中搅拌混合,升温至80°C。接着,将下述单体乳化物(3)中的总量的1%量和5.3份6%过硫酸铵水溶液导入反应容器内,并在80°C下保持15分钟。然后,用3小时将剩余的单体乳化物(3)滴加到保持在相同温度的反应容器内,滴加结束后进行1小时熟化。然后,用1小时滴加下述的单体乳化物(4),并熟化1小时后,边将40份5%二甲基乙醇胺水溶液缓慢加入反应容器边冷却至30°C,用100目的尼龙布边过滤边排出,从而得到固体成分浓度30%的丙烯酸类树脂乳液(A2)。得到的丙烯酸类树脂乳液(A2)的酸值为13mgKOH/g、羟值为65mgKOH/g。

[0108] 单体乳化物(3):将46.2份去离子水、0.79份“AqualonKH-10”、7.7份苯乙烯、16.94份甲基丙烯酸甲酯、7.7份丙烯酸正丁酯、30.8份甲基丙烯酸正丁酯、11.55份甲基丙烯酸2-羟基乙酯以及2.31份乙二醇二甲基丙烯酸酯混合搅拌,从而得到单体乳化物(3)。

[0109] 单体乳化物(4):将13.8份去离子水、0.24份“AqualonKH-10”、0.03份过硫酸铵、2.3份苯乙烯、6.9份甲基丙烯酸甲酯、4.6份丙烯酸乙酯、3.68份丙烯酸正丁酯、3.45份甲基丙烯酸2-羟基乙酯以及2.07份甲基丙烯酸混合搅拌,从而得到单体乳化物(4)。

[0110] [含羟基的丙烯酸类树脂(C)的制造]

[0111] [制造例3]

[0112] 在具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷却器、氮气导入管和滴加装置的反应容器中投入35份丙二醇单丙醚,升温至85°C后,用4小时滴加30份甲基丙烯酸甲酯、20份丙烯酸2-乙基己酯、29份丙烯酸正丁酯、15份丙烯酸2-羟基乙酯、6份丙烯酸、15份丙二醇单丙醚以及2.3份2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)的混合物,滴加结束后熟化1小时。然后,进一步

用1小时滴加10份丙二醇单丙醚和1份2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)的混合物,滴加结束后熟化1小时。进一步加入7.4份二乙醇胺和13份丙二醇单丙醚,从而得到固体成分浓度55%的含羟基的丙烯酸类树脂(C1)溶液。得到的含羟基的丙烯酸类树脂(C1)的酸值为47mgKOH/g、羟值为72mgKOH/g、重均分子量为58,000。

[0113] [聚酯树脂(D)的制造]

[0114] [制造例4]

[0115] 在具备温度计、搅拌机、加热装置和精馏塔的反应装置中配混118份1,6-己二醇、102份己二酸,进一步加入回流用的少量二甲苯,缓慢加热至250°C,在该温度下保持5小时,一边脱水一边进行酯化反应,从而得到聚酯树脂。相对于该聚酯树脂100份加入102.5份乙二醇单丁醚和2.5份正磷酸,在100°C保持3小时,从而得到固体成分浓度为50%的聚酯树脂(D1)溶液。聚酯树脂(D1)的数均分子量为4,000。

[0116] [颜料分散液的制造]

[0117] [制造例5]

[0118] 在具备搅拌装置的容器中加入9.1份(固体成分5份)制造例3中得到的含羟基的丙烯酸类树脂(C1)溶液、4份“Carbon MA-100”(商品名、三菱化学株式会社制、炭黑)以及50份去离子水,均匀地混合而形成混合溶液,在该混合溶液中添加2-乙基-1-己醇,调节pH为7.5。接着,将调节了pH的混合溶液放入广口玻璃瓶中,加入作为分散介质的直径约1.3mmφ的玻璃珠并密封,用涂料搅拌机分散4小时,从而得到颜料分散液(P-1)。

[0119] [制造例6]

[0120] 在具备搅拌装置的容器中加入9.1份(固体成分5份)制造例3中得到的含羟基的丙烯酸类树脂(C1)溶液、7份“氯化铜Cyanine Blue-G-314”(商品名、山阳色素公司制、酞菁蓝颜料)以及50份去离子水,均匀地混合而形成混合溶液,在该混合溶液中添加2-乙基-1-己醇,并调节pH为7.5。接着,将调节了pH的混合溶液放入广口玻璃瓶中,加入作为分散介质的直径约1.3mmφ的玻璃珠并密封,用涂料搅拌机分散4小时,从而得到颜料分散液(P-2)。

[0121] [制造例7]

[0122] 在具备搅拌装置的容器中加入9.1份(固体成分5份)制造例3中得到的含羟基的丙烯酸类树脂(C1)溶液、10份“PERRIND MAROON179229-6440”(商品名、Sun Chemical公司制、有机花颜料)以及50份去离子水,均匀混合而形成混合溶液,在该混合溶液中添加2-乙基-1-己醇,并调节pH为7.5。接着,将调节了pH的混合溶液放入广口玻璃瓶中,加入作为分散介质的直径约1.3mmφ的玻璃珠并密封,用涂料搅拌机分散4小时,从而得到颜料分散液(P-3)。

[0123] [制造例8]

[0124] 在具备搅拌装置的容器中加入9.1份(固体成分5份)制造例3中得到的含羟基的丙烯酸类树脂(C1)溶液、10份“YELLOW 2GLMA”(商品名、Dominion Colour Corporation公司制、钒酸铋系黄色颜料)以及50份去离子水,均匀混合而形成混合溶液,在该混合溶液中添加2-乙基-1-己醇,并调节pH为7.5。接着,将调节了pH的混合溶液放入广口玻璃瓶中,加入作为分散介质的直径约1.3mmφ的玻璃珠并密封,用涂料搅拌机分散4小时,从而得到颜料分散液(P-4)。

[0125] [水性着色涂料组合物的调制]

[0126] [实施例1]

[0127] 在搅拌混合容器中均匀混合63.1份(固体成分9份)制造例5中得到的颜料分散液(P-1)、116.7份(固体成分35.0份)制造例1中得到的丙烯酸类树脂乳液(A1)、16.1份(固体成分4.5份)“Primal ASE-60”(商品名、Rohm and Haas公司制、聚丙烯酸系增稠剂、固体成分28%)、30份(固体成分15份)制造例4中得到的含羟基的聚酯树脂(D1)溶液、42.9份(固体成分15份)“U-COAT UX-8100”(商品名、三洋化成工业公司制、氨基甲酸酯乳液、固体成分浓度35%)、30份(固体成分30份)“Cymel 350”(商品名、三井CYTEC公司制、甲基醚化三聚氰胺树脂、重均分子量550、固体成分100%)以及1.1份(固体成分1份)“TINUVIN 384-2”(商品名、BASF公司制、苯并三唑系紫外线吸收剂、固体成分浓度95%),加入2-(二甲基氨基)乙醇和去离子水,从而得到pH为8.0、涂料固体成分浓度为15%的水性着色涂料组合物No.1。

[0128] [实施例2~20以及比较例1~4]

[0129] 在实施例1中,除将配方组成设为下述表1所示的组成以外,与实施例1同样地方式得到水性着色涂料组合物No.2~No.24。

[0130] 需要说明的是,表1所示的数值是指固体成分。

[0131] [涂料性状的测定]

[0132] 对实施例1~20以及比较例1~4得到的水性着色涂料组合物No.1~No.24,按照下述方法测定涂料性状。并将评价结果一并记载于表1。

[0133] [粘度(V_1)以及粘度(V_2)]

[0134] 在温度23°C下,将剪切速度从 0.0001sec^{-1} 变化至 $10,000\text{sec}^{-1}$,使用锥板型粘度计“HAAKE RheoStress RS150”(商品名、HAAKE公司制、直径35mm、2°倾斜的锥板)测定温度23°C以及剪切速度 $1,000\text{sec}^{-1}$ 下的粘度(V_1)和温度23°C以及剪切速度 0.1sec^{-1} 下的粘度(V_2)。

[0135] [$\tan\delta$]

[0136] 在温度23°C下,将剪切应力设为 1.0Pa ,将频率设为 0.1Hz ,使用“HAAKE RheoStress RS150”(商品名、HAAKE公司制、直径35mm、2°倾斜的锥板)测定温度23°C下的 $\tan\delta$ (损耗弹性模量/储能弹性模量)。

[0137] [粘度(V_3)、粘度(V_4)和粘度(V_5)]

[0138] 首先,将剪切速度设为 0.1sec^{-1} ,测定保持50秒后的粘度(V_3)。接着,将剪切速度变更为 1000sec^{-1} ,测定保持10秒后的粘度(V_4)。随后,将剪切速度变更为 0.1sec^{-1} ,测定保持10秒后的粘度(V_5)。所有测定均使用“HAAKE RheoStress RS150”(商品名、HAAKE公司制,直径35mm,倾斜2°的锥板)在温度23°C下进行。

[0139] [排出稳定性试验以及耐流挂性试验]

[0140] 对实施例1~20以及比较例1~4得到的水性着色涂料组合物No.1~No.24进行了排出稳定性试验以及耐流挂性试验。

[0141] [排出稳定性试验]

[0142] 将水性着色涂料组合物No.1~No.24分别填充于“X JET”(商品名,SSI JAPAN公司制,高粘度微量压电喷射分配器,排出口径 $100\mu\text{m}$)。接着,在频率350Hz、供给压 0.03MPa 、速度 230mm/s 、排出口与被涂物的距离为 10mm 的条件下,将水性着色涂料组合物No.1~No.24分别在被涂物上涂装成线状(长度 10cm),观察线状物的变形,按照以下的基准进行评价。©

和○为合格。将评价结果示于表2。

[0143] ◎:线状物没有变形。

[0144] ○:线状物的局部有变形,但实用上没有问题。

[0145] △:线状物整体有变形,实用上有问题。

[0146] ×:无法形成线状物。

[0147] [耐流挂性试验]

[0148] [耐流挂性试验用被涂物的制作]

[0149] 在大小为11cm×45cm的实施了磷酸锌化学转化处理的冷轧钢板上,以干燥膜厚成为20μm的方式电沉积涂装“ELECTRON9400 HB”(商品名:关西涂料株式会社制,在胺改性环氧树脂系阳离子树脂中使用封端多异氰酸酯化合物作为固化剂而成者),在170℃下加热30分钟使其固化,得到电沉积涂装钢板。接着,在所得到的电沉积涂装钢板的距长尺寸侧的端部3cm的部分,以2cm间隔呈一列状地设置21个直径为5mm的冲孔,作为耐流挂性试验用被涂物。

[0150] [耐流挂性试验用涂装板的制作]

[0151] 将水性着色涂料组合物No.1~No.24填充于“X JET”(商品名,SSI JAPAN公司制,高粘度微量压电喷射分配器,排出口径100μm)。接着,在频率350Hz、供给压0.03MPa、排出口与被涂物的距离10mm的条件下,在27℃、相对湿度50%的条件下,以在长度方向上得到大致10μm~40μm的膜厚的方式赋予膜厚梯度地对上述耐流挂性试验用被涂物进行涂装,将该涂装板大致垂直地立起,放置3分钟后,在80℃下进行3分钟预热。接着,放置7分钟后,在140℃下加热30分钟,使涂膜固化,由此制作耐流挂性试验用涂装板。

[0152] 对于得到的耐流挂性试验用涂装板,在观察到从冲孔的下端部起算5mm以上的涂膜流挂的冲孔当中,测定膜厚最薄的冲孔的位置的膜厚[流挂极限膜厚(μm)],并进行评价。流挂极限膜厚越大,表示耐流挂性越良好。◎和○为合格。将评价结果示于表1。

[0153] ◎:流挂极限膜厚为20μm以上。

[0154] ○:流挂极限膜厚为15μm以上且小于20μm。△:流挂极限膜厚为10μm以上且小于15μm。×:流挂极限膜厚小于10μm。

[0155] [表1]

[0156]

表 1

		实施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
颜料分散液	水性着色涂料组合物No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	含羟基的丙烯酸类树脂 (C1)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	「Carbon MA-100」	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	「氯化铜 Cyanine Blue-G-314」												
粘性调整剂 (B)	「PERRIND MAROON179 229-6440」												
	「YELLOW 2GLMA」												
	颜料分散液名	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	丙烯酸类树脂乳液 (A1)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
固化剂	「Primal ASE-60」	4.5	3.7	0.4	0	6.5	8.3	5.5	6			4	3.8
	「UH-756VF」(注1)									2			
	「UH-752」(注2)										2		
	「Rheocryta I-2SX」(注3)												
紫外线吸收剂	含羟基的聚酯树脂 (D1)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	「U-COAT UX-8100」	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	「Cymet 350」	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	「TINUVIN 384-2」	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
涂料性状	涂料固体成分浓度 [%]	15	15	23	27	11	8	15	15	20	17	15	15
	粘度 (V ₁) [mPa·s]	53	44	47	58	61	58	82	93	39	26	58	49
	粘度 (V ₂) [mPa·s]	12660	6000	19000	21000	12000	9000	26000	34600	20600	38500	8140	7490
	tanδ (损耗弹性模量/储能弹性模量)	0.4	0.5	0.5	0.8	0.4	0.4	0.3	0.2	0.8	0.7	0.5	0.5
	粘度 (V ₃) [mPa·s]	12200	6360	17000	20000	12700	9610	24300	33300	18700	25500	7900	7270
评价	粘度 (V ₄) [mPa·s]	50	44	43	52	59	53	76	87	33	22.2	55	48
	粘度 (V ₅) [mPa·s]	4080	1370	2060	9750	6660	5870	11500	17100	2950	1770	2120	1430
	(V ₄) / (V ₅)	0.004	0.007	0.003	0.003	0.005	0.006	0.003	0.003	0.002	0.001	0.007	0.007
	排出稳定性	82	31	48	188	113	111	151	197	89	80	39	30
	耐流挂性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0157]

[表2]

[0158]

表 1 (接上表)

	实施例										比较例			
	13	14	15	16	17	18	19	20	1	2	3	4		
水性着色涂料组合物No. 含羟基的丙烯酸类树脂(C1) [Carbon MA-100] [氯化铜 Cyanine Blue-G-314] [PERRIND MAROON179 229-6440] [YELLOW 2GLMA]	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	4	4				4	4	4	4	4	4	4		
			7											
颜料分散液 丙烯酸类树脂乳液 (A1) [Primal ASE-60] [UH-756VF] (注1) [UH-752] (注2) [Rheocrysta I-2SX] (注3)	P-1	P-1	P-2	P-3	P-4	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1		
	35		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35		
	6.2	5.9	4.5	4.5	4.5	4.5			6.5	3.5	2.5	7		
粘性调整剂 (B) [U-COAT UX-8100] [TINUVIN 384-2] 涂料固体成分浓度 [%] 粘度 (V ₁) [mPa·s] 粘度 (V ₂) [mPa·s] tanδ (损耗率/弹性模量/储能弹性模量)	15	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
	15	35	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
涂料性状 粘度 (V ₃) [mPa·s] 粘度 (V ₄) [mPa·s] 粘度 (V ₅) [mPa·s] (V ₄) / (V ₃) (V ₅) / (V ₄) 排出稳定性 耐流挂性	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
	100	73	67	72	69	75	33	32	110	33	19	120		
	39000	6800	10840	11800	11000	13100	29810	15000	45000	3000	270	52200		
	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.2	0.9	2.9	0.2		
评价	39000	6900	10620	11450	10660	12850	25100	14100	40800	2240	240	49100		
	95	68	60	65	61	66	27	28	100	27	17	110		
	26000	4300	3770	4010	3890	4200	1880	7800	27500	460	260	3550		
	0.002	0.010	0.006	0.006	0.006	0.005	0.001	0.002	0.002	0.012	0.071	0.002		
	274	63	63	62	64	64	70	279	275	17	15	32		
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×		
	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○		

[0159] (注1) “UH-756VF”: 商品名、ADEKA公司制、氨基甲酸酯缩合型粘性调整剂、固体成分浓度32%，

[0160] (注2)“UH-752”:商品名、ADEKA公司制、氨基甲酸酯缩合型粘性调整剂、固体成分浓度28%,

[0161] (注3)“Rheocrysta I-2SX”:商品名、第一工业制药公司制、纤维素纳米纤维、粘性调整剂、固体成分浓度2%。

[0162] [透明涂料组合物(Z-1)的调制]

[0163] [制造例9]

[0164] 在搅拌混合容器中均匀混合233份(固体成分70份)制造例2中得到的丙烯酸类树脂乳液(A2)以及78.9份(固体成分30份)“Bayhydur VPLS2310”(商品名、住化BAYER Urethane公司制、封端化多异氰酸酯化合物、固体成分浓度38%),以涂料固体成分浓度成为40%的方式加入去离子水并搅拌,从而得到单组份型水性透明涂料组合物(Z-1)。

[0165] [鲜映性试验用被涂物的制作]

[0166] [鲜映性试验用被涂物(0-1)的制作]

[0167] 将纵100mm×横100mm×厚度2mm的黑色的聚丙烯板的表面用含有石油醚(petroleum benzine)的纱布擦拭来实施脱脂处理后,用手动喷枪以固化涂膜成为15 μ m的方式涂装“ASCRES#2850”(商品名、关西涂料公司制、含聚烯烃的水性底漆涂料),放置5分钟后,在80 $^{\circ}$ C下进行3分钟预热,由此制作鲜映性试验用被涂物(0-1)。

[0168] [鲜映性试验用被涂物(0-2)的制作]

[0169] 在经磷酸锌处理的合金化熔融镀锌钢板上,以膜厚成为20 μ m的方式电沉积涂装“ELECTRON9400 HB”(商品名:关西涂料株式会社制,在胺改性环氧树脂系阳离子树脂中使用封端多异氰酸酯化合物作为固化剂而得者),在170 $^{\circ}$ C下加热30分钟使其固化,形成电沉积涂膜。接着,在该电沉积涂膜上使用手动喷枪以固化涂膜成为15 μ m的方式涂装“WP-522H”(关西涂料公司制、商品名、聚酯树脂系水性中涂涂料),放置5分钟后,在80 $^{\circ}$ C下进行3分钟预热,由此制成鲜映性试验用被涂物(0-2)。

[0170] [鲜映性试验用被涂物(0-3)的制作]

[0171] 将纵100mm×横100mm×厚度2mm的黑色的聚丙烯板的表面用含有石油醚的纱布擦拭而实施脱脂处理后,将“ASCRES#2850”(商品名、关西涂料公司制、含聚烯烃的水性底漆涂料)使用手动喷枪以固化涂膜成为15 μ m的方式进行涂装,放置5分钟后,在80 $^{\circ}$ C下进行3分钟预热,由此形成未固化的底漆涂膜。在该未固化的底漆涂膜上以干燥膜厚成为15 μ m的方式涂装“Retan WB Eco EV base”(关西涂料公司制、商品名、水性着色底涂涂料),在室温下放置5分钟后,在80 $^{\circ}$ C下进行3分钟预热,由此形成未固化的底涂涂膜。接着,在该未固化的底涂涂膜上用手动喷枪以固化膜厚成为35 μ m的方式涂装制造例9中得到的透明涂料组合物(Z-1),放置7分钟后,在120 $^{\circ}$ C下加热30分钟,使底涂涂膜和透明涂膜固化,由此制作鲜映性试验用被涂物(0-3)。

[0172] [鲜映性试验用被涂物(0-4)的制作]

[0173] 将纵100mm×横100mm×厚度2mm的黑色的聚丙烯板的表面用含有石油醚的纱布擦拭而实施脱脂处理后,将“ASCRES#2850”(商品名、关西涂料公司制、含聚烯烃的水性底漆涂料)用手动喷枪以固化涂膜成为15 μ m的方式进行涂装,放置5分钟后,在80 $^{\circ}$ C下进行3分钟预热,由此形成未固化的底漆涂膜。在该未固化的底漆涂膜上以干燥膜厚成为15 μ m的方式涂装“Retan WB Eco EV base”(关西涂料公司制、商品名、水性着色底涂涂料),在室温下放置

5分钟后,在80°C下进行3分钟预热,由此形成未固化的底涂涂膜。接着,在该未固化的底涂涂膜上利用手动喷枪以固化膜厚成为35 μm 的方式涂装“Retan WB Eco EV Clear”(关西涂料公司制、商品名、双组分型水性透明涂料),放置7分钟后,在80°C下加热30分钟,使底涂涂膜和透明涂膜固化,由此制作鲜映性试验用被涂物(0-4)。

[0174] [鲜映性试验用被涂物(0-5)的制作]

[0175] 在经磷酸锌处理的合金化熔融镀锌钢板上,以膜厚成为20 μm 的方式电沉积涂装“ELECTRON9400 HB”(商品名:关西涂料株式会社制,在胺改性环氧树脂系阳离子树脂中使用封端多异氰酸酯化合物作为固化剂而得者),在170°C下加热30分钟使其固化,形成电沉积涂膜。接着,在该电沉积涂膜上,用手动喷枪以固化涂膜成为15 μm 的方式涂装“WP-522H”(关西涂料公司制、商品名、聚酯树脂系水性中涂涂料),放置5分钟后,在80°C下进行3分钟预热,由此形成未固化的中涂涂膜。在该未固化中涂涂膜上以干燥膜厚成为15 μm 的方式涂装“Retan WB Eco EV base”(关西涂料公司制、商品名、水性着色底涂涂料),在室温下放置5分钟后,在80°C下进行3分钟预热,由此形成未固化的底涂涂膜。接着,在该未固化的底涂涂膜上,用手动喷枪以固化膜厚成为35 μm 的方式涂装“Retan WB Eco EV Clear”(关西涂料公司制、商品名、双组分型水性透明涂料),放置7分钟后,在80°C下加热30分钟,使底涂涂膜和透明涂膜固化,由此制作鲜映性试验用被涂物(0-5)。

[0176] [实施例21]

[0177] [鲜映性试验用涂装板的制作]

[0178] [鲜映性试验用涂装板(S1)的制作]

[0179] 将水性着色涂料组合物No.1填充于“X JET”(商品名,SSI JAPAN公司制,高粘度微量压电喷射分配器,排出口径100 μm),在频率350Hz、供给压0.03MPa、排出口与被涂物的距离10mm、27°C、相对湿度50%的条件下,以干燥膜厚成为10 μm 的方式涂装于鲜映性试验用被涂物(0-1),在室温下放置5分钟后,在80°C下进行3分钟预热,由此形成未固化的着色涂膜。接着,在该未固化的着色涂膜上用手动喷枪以固化膜厚成为35 μm 的方式涂装制造例9中得到的透明涂料组合物(Z-1),放置7分钟后,在120°C下加热30分钟,使着色涂膜和透明涂膜固化,由此制作鲜映性试验用涂装板(S1-1)。

[0180] [鲜映性试验用涂装板(S2)的制作]

[0181] 除将鲜映性试验用被涂物(0-1)变更为鲜映性试验用被涂物(0-2)以外,按照[鲜映性试验用涂装板(S1)的制作]制作鲜映性试验用涂装板(S2-1)。

[0182] [鲜映性试验用涂装板(S3)的制作]

[0183] 除将鲜映性试验用被涂物(0-1)变更为鲜映性试验用被涂物(0-3)以外,按照[鲜映性试验用涂装板(S1)的制作]制作鲜映性试验用涂装板(S3-1)。

[0184] [鲜映性试验用涂装板(S4)的制作]

[0185] 将水性着色涂料组合物No.1填充于“X JET”(商品名,SSI JAPAN公司制,高粘度微量压电喷射分配器,排出口径100 μm),在频率350Hz、供给压0.03MPa、排出口与被涂物的距离10mm、27°C、相对湿度50%的条件下,以干燥膜厚成为10 μm 的方式涂装于鲜映性试验用被涂物(0-4),在室温下放置5分钟后,在80°C下进行3分钟预热,由此形成未固化的着色涂膜。然后,将“Retan WB Eco EV Clear”(关西涂料公司制,商品名,双组分型水性透明涂料)(Z-2)用手动喷枪以固化膜厚成为35 μm 的方式涂装至未固化的着色涂膜,放置7分钟,然后在

120°C下加热30分钟,使着色涂膜和透明涂膜固化,从而制备鲜映性试验用涂装板(S4-1)。

[0186] [鲜映性试验用涂装板(S5)的制作]

[0187] 除将鲜映性试验用被涂物(0-4)变更为鲜映性试验用被涂物(0-5)以外,按照[鲜映性试验用涂装板(S4)的制作]制作鲜映性试验用涂装板(S5-1)。

[0188] [实施例22~44以及比较例5~8]

[0189] 除了将实施例21中的水性着色涂料组合物及膜厚的组合设为表2所示的组合以外,以与实施例21同样的方式制作鲜映性试验用涂装板(S1-2)~(S1-28)、(S2-2)~(S2-28)、(S3-2)~(S3-28)、(S4-2)~(S4-28)以及(S5-2)~(S5-28)。

[0190] [鲜映性试验]

[0191] 基于“Wave Scan”(商品名,BYK Gardner公司制)测定的Short Wave(SW)值,对实施例21~44以及比较例5~8中得到的鲜映性试验用涂装板评价鲜映性。SW值越小,表示涂面的鲜映性越高,◎和○为合格。将评价结果示于表2。

[0192] ◎:Sw值小于25。

[0193] ○:Sw值为25以上且小于30。

[0194] △:Sw值为30以上且小于40。×:Sw值为40以上。

[0195] [表3]

[0196]

表 2

		实施例													
水性着色涂料组合物No.		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
膜厚 (μm)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
名称	鲜映性试验用涂装板名 (S 1) (PP/烧制中)	(S1-1)	(S1-2)	(S1-3)	(S1-4)	(S1-5)	(S1-6)	(S1-7)	(S1-8)	(S1-9)	(S1-10)	(S1-11)	(S1-12)	(S1-13)	(S1-14)
	鲜映性试验用涂装板名 (S 2) (ED/烧制中)	(S2-1)	(S2-2)	(S2-3)	(S2-4)	(S2-5)	(S2-6)	(S2-7)	(S2-8)	(S2-9)	(S2-10)	(S2-11)	(S2-12)	(S2-13)	(S2-14)
	鲜映性试验用涂装板名 (S 3) (PP/烧制中/BC/水性IK)	(S3-1)	(S3-2)	(S3-3)	(S3-4)	(S3-5)	(S3-6)	(S3-7)	(S3-8)	(S3-9)	(S3-10)	(S3-11)	(S3-12)	(S3-13)	(S3-14)
	鲜映性试验用涂装板名 (S 4) (PP/烧制中/BC/水性2K)	(S4-1)	(S4-2)	(S4-3)	(S4-4)	(S4-5)	(S4-6)	(S4-7)	(S4-8)	(S4-9)	(S4-10)	(S4-11)	(S4-12)	(S4-13)	(S4-14)
	鲜映性试验用涂装板名 (S 5) (ED/烧制中/BC/水性2K)	(S5-1)	(S5-2)	(S5-3)	(S5-4)	(S5-5)	(S5-6)	(S5-7)	(S5-8)	(S5-9)	(S5-10)	(S5-11)	(S5-12)	(S5-13)	(S5-14)
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 3

		实施例														比较例			
水性着色涂料组合物No.		35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	5	6	7	8				
膜厚 (μm)		1	0.5	1	1	15	10	10	10	10	10	21	22	23	24				
名称	鲜映性试验用涂装板名 (S 1) (PP/烧制中)	(S1-15)	(S1-16)	(S1-17)	(S1-18)	(S1-19)	(S1-20)	(S1-21)	(S1-22)	(S1-23)	(S1-24)	(S1-25)	(S1-26)	(S1-27)	(S1-28)				
	鲜映性试验用涂装板名 (S 2) (ED/烧制中)	(S2-15)	(S2-16)	(S2-17)	(S2-18)	(S2-19)	(S2-20)	(S2-21)	(S2-22)	(S2-23)	(S2-24)	(S2-25)	(S2-26)	(S2-27)	(S2-28)				
	鲜映性试验用涂装板名 (S 3) (PP/烧制中/BC/水性IK)	(S3-15)	(S3-16)	(S3-17)	(S3-18)	(S3-19)	(S3-20)	(S3-21)	(S3-22)	(S3-23)	(S3-24)	(S3-25)	(S3-26)	(S3-27)	(S3-28)				
	鲜映性试验用涂装板名 (S 4) (PP/烧制中/BC/水性2K)	(S4-15)	(S4-16)	(S4-17)	(S4-18)	(S4-19)	(S4-20)	(S4-21)	(S4-22)	(S4-23)	(S4-24)	(S4-25)	(S4-26)	(S4-27)	(S4-28)				
	鲜映性试验用涂装板名 (S 5) (ED/烧制中/BC/水性2K)	(S5-15)	(S5-16)	(S5-17)	(S5-18)	(S5-19)	(S5-20)	(S5-21)	(S5-22)	(S5-23)	(S5-24)	(S5-25)	(S5-26)	(S5-27)	(S5-28)				
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				