



(10) 授权公告号 CN 112135694 B

(45) 授权公告日 2023.06.16

(21) 申请号 201980031284.1

(22) 申请日 2019.05.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112135694 A

(43) 申请公布日 2020.12.25

(30) 优先权数据
2018-099211 2018.05.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/019977 2019.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/225559 JA 2019.11.28

(73) 专利权人 关西涂料株式会社
地址 日本兵库县

(72) 发明人 大村匡弘

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 吴宗颐

(51) Int.Cl.
B05D 1/36 (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1128682 A, 1996.08.14
WO 2018034278 A1, 2018.02.22
CN 105492553 A, 2016.04.13
审查员 张超

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

多层涂膜形成方法

(57) 摘要

本发明提供一种多层涂膜形成方法,其能够形成光亮感、平滑性和耐候性优异且抑制白色不均匀的高亮度的白色系多层涂膜,在用于形成光亮性涂膜的多层涂膜形成方法中,在形成在钢板上的固化电沉积涂膜上,依次涂装特定的第1着色涂料(P1)、第2水性着色涂料(P2)、第3水性着色涂料(P3)和透明漆涂料(P4),形成具备特定的组成、亮度、膜厚等的第1着色涂膜、第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜,由此形成白色系多层涂膜。

1. 多层涂膜形成方法,其包括下述工序(1)~(6):

工序(1),在钢板上涂装电沉积涂料,使其加热固化而形成固化电沉积涂膜的工序;

工序(2),在工序(1)得到的固化电沉积涂膜上涂装第1着色涂料(P1)而形成第1着色涂膜的工序,其中,上述第1着色涂料(P1)形成厚度 $30\mu\text{m}$ 的固化涂膜时的亮度 L^* 值(L_{P1}^*) $80\sim 89$ 的范围内;

工序(3),在工序(2)得到的第1着色涂膜上涂装第2水性着色涂料(P2)而形成第2着色涂膜的工序,其中,上述第2水性着色涂料(P2)含有粘合剂成分(A_{P2})和二氧化钛颜料(B)、且涂料固体成分在 $21\sim 50$ 质量%的范围内,上述第2着色涂膜的固化膜厚(T_{P2}) $5\sim 20\mu\text{m}$ 的范围内、且固化时的亮度 L^* 值(L_{P2}^*) $85\sim 95$ 的范围内;

工序(4),在工序(3)得到的第2着色涂膜上涂装第3水性着色涂料(P3)而形成第3着色涂膜的工序,其中,上述第3水性着色涂料(P3)含有粘合剂成分(A_{P3})和光干涉性颜料(C)、且涂料固体成分在 $5\sim 20$ 质量%的范围内,上述第3着色涂膜的固化膜厚(T_{P3}) $1\sim 10\mu\text{m}$ 的范围内;

工序(5),在工序(4)得到的第3着色涂膜上涂装透明漆涂料(P4)而形成透明漆涂膜的工序;以及

工序(6),通过将包括工序(3)~(5)形成的第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜的多层涂膜加热,同时固化上述多层涂膜的工序;

其中,上述 L_{P2}^* 高于上述 L_{P1}^* ,而且,上述 L_{P2}^* 与上述 L_{P1}^* 之差在 $1\sim 10$ 的范围内,而且,上述 T_{P2} 与上述 T_{P3} 之比在 $T_{P2}/T_{P3}=1.1/1\sim 20/1$ 的范围内。

2. 权利要求1所述的多层涂膜形成方法,其中,上述第1着色涂料(P1)为水性涂料。

3. 权利要求1或2所述的多层涂膜形成方法,其中,上述第1着色涂膜的固化膜厚(T_{P1}) $15\sim 40\mu\text{m}$ 的范围内。

4. 权利要求1或2所述的多层涂膜形成方法,其中,在上述第2水性着色涂料(P2)中,上述粘合剂成分(A_{P2})和上述二氧化钛颜料(B)的含有比例是以上述粘合剂成分(A_{P2})的固体成分100质量份为基准,上述二氧化钛颜料(B)在 $60\sim 150$ 质量份的范围内。

5. 权利要求1或2所述的多层涂膜形成方法,其中,在上述第3水性着色涂料(P3)中,上述粘合剂成分(A_{P3})和上述光干涉性颜料(C)的含有比例是以上述粘合剂成分(A_{P3})的固体成分100质量份为基准,上述光干涉性颜料(C)在 $20\sim 70$ 质量份的范围内。

6. 权利要求1或2所述的多层涂膜形成方法,其中,涂装上述第1着色涂料(P1)并使其固化而得到的厚度 $30\mu\text{m}$ 的固化涂膜的波长 $360\sim 420\text{nm}$ 处的平均光线透过率(TR_{P1}) 0.08% 以下的范围内。

7. 权利要求1或2所述的多层涂膜形成方法,其中,在加热固化了的上述第1着色涂膜上涂装上述第2水性着色涂料(P2)。

8. 权利要求1或2所述的多层涂膜形成方法,其中,在未固化的上述第1着色涂膜上涂装上述第2水性着色涂料(P2),而且,在上述工序(6)中,通过将上述工序(2)~(5)形成的第1着色涂膜、第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜加热,一次性固化含有这4种涂膜的多层涂膜。

多层涂膜形成方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种多层涂膜形成方法,具体地,涉及一种多层涂膜形成方法,其可形成高亮度且光亮感、平滑性和耐候性均优异,同时能抑制白色不均匀的白色系多层涂膜。

背景技术

[0002] 已知在汽车外板部等被涂物上形成白色系多层涂膜,其包括:电沉积涂膜、中间涂层涂膜、白色系底漆涂膜、白色珍珠样或银色珍珠样的光亮性底漆涂膜和透明漆涂膜(例如专利文献1)。

[0003] 这样的白色系多层涂膜可以通过使光线透过透明漆涂膜和光亮性底漆涂膜,从而使白色系底漆涂膜的色调与光亮性底漆涂膜的设计性相结合,以形成白色珍珠样或银色珍珠样的光亮感优异的、具有高级感外观的涂膜。

[0004] 进而,最近,作为获得具有更高质感的白色系多层涂膜的手段之一,期望上述白色系底漆涂膜具有高亮度。

[0005] 作为形成上述具有高亮度的白色系底漆涂膜的手段,有降低该白色系底漆涂料中的白色颜料以外的着色颜料的含量的方法,然而,在此情况下,形成的白色系底漆涂膜的光线透过率提高,基底色的遮盖力降低,因此,存在形成的白色系多层涂膜的耐候性降低、或容易产生白色不均匀的情况。

[0006] 专利文献1中记载了如下内容:作为白色系底漆涂料,通过使用形成用钛白颜料和铝薄片调节至芒塞尔色卡(Munsell color chart)N7~N9范围内的涂膜的着色底漆,可形成高白度的珍珠光泽感和色味稳定性优异的多层涂膜。但是,通过该方法形成的白色系底漆涂膜的亮度有时不充分。

[0007] 另外,通常,要求涂膜具有优异的平滑性,但近年来,从减少有机溶剂带来的环境污染的观点考虑,要求涂料的水性化,当使用所述水性涂料时,作为稀释溶剂的水的挥发速度慢,而且挥发速度受温度和湿度等涂装环境条件的影响极大等,因此,形成的涂膜的平滑性有时降低。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平8-164358号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明根据这些需求,其目的是提供一种多层涂膜形成方法,其通过在被涂物上依次涂装水性白色系底漆涂料、水性光亮性底漆涂料和透明漆涂料,可形成光亮感、平滑性和耐候性优异且抑制白色不均匀的高亮度的白色系多层涂膜。

[0013] 解决课题的手段

[0014] 本发明人等发现,在用于形成白色系多层涂膜的多层涂膜形成方法中,通过在形

成在钢板上的固化电沉积涂膜上,依次涂装特定的第1着色涂料(P1)、第2水性着色涂料(P2)、第3水性着色涂料(P3)和透明漆涂料(P4),以形成具有特定组成、亮度等的第1着色涂膜、第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜,同时,将至少包括第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜的多层涂膜加热而使它们同时固化,可以解决上述课题,至此完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及一种多层涂膜形成方法,其包括下述工序(1)~(6):

[0016] 工序(1),在钢板上涂装电沉积涂料,使其加热固化而形成固化电沉积涂膜的工序;

[0017] 工序(2),在工序(1)得到的固化电沉积涂膜上涂装第1着色涂料(P1)而形成第1着色涂膜的工序,其中,上述第1着色涂料(P1)在形成厚度 $30\mu\text{m}$ 的固化涂膜时的亮度 L^* 值(L_{P1}^*)在 $80\sim 89$ 的范围内;

[0018] 工序(3),在工序(2)得到的第1着色涂膜上涂装第2水性着色涂料(P2)而形成第2着色涂膜的工序,其中,上述第2水性着色涂料(P2)含有粘合剂成分(A_{P2})和二氧化钛颜料(B)、且涂料固体成分在 $21\sim 50$ 质量%的范围内,上述第2着色涂膜的固化膜厚(T_{P2})在 $5\sim 20\mu\text{m}$ 的范围内、且固化时的亮度 L^* 值(L_{P2}^*)在 $85\sim 95$ 的范围内;

[0019] 工序(4),在工序(3)得到的第2着色涂膜上涂装第3水性着色涂料(P3)而形成第3着色涂膜的工序,其中,上述第3水性着色涂料(P3)含有粘合剂成分(A_{P3})和光干涉性颜料(C)、且涂料固体成分在 $5\sim 20$ 质量%的范围内,上述第3着色涂膜的固化膜厚(T_{P3})在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的范围内;

[0020] 工序(5),在工序(4)得到的第3着色涂膜上涂装透明漆涂料(P4)而形成透明漆涂膜的工序;以及

[0021] 工序(6),通过将包括工序(2)~(5)形成的第1着色涂膜、第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜的多层涂膜加热,同时固化上述多层涂膜的工序;

[0022] 其中,上述 L_{P2}^* 高于上述 L_{P1}^* ,而且,上述 L_{P2}^* 与上述 L_{P1}^* 之差在 $1\sim 10$ 的范围内,而且,上述 T_{P2} 与上述 T_{P3} 之比在 $T_{P2}/T_{P3}=1.1/1\sim 20/1$ 的范围内。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明的方法,可形成光亮感、平滑性和耐候性优异、且抑制白色不均匀的高亮度的白色系多层涂膜。

具体实施方式

[0025] 以下,详细说明本发明的实施方式。

[0026] [固化电沉积涂膜的形成]

[0027] 本发明中,首先,在钢板上涂装电沉积涂料,使其加热固化而形成固化电沉积涂膜(工序(1))。本说明书中,电沉积涂料为一种涂料,其通过涂装在作为被涂装物的钢板的表面,可防止钢板的生锈、腐蚀,同时用于强化形成有多层涂膜的物品的表面的抗冲击性。

[0028] 作为被涂装物的钢板,例如,可以使用冷轧钢板、合金化熔融镀锌钢板、电镀锌钢板、电镀锌-铁二层钢板、有机复合镀覆钢板、Al材料、Mg材料等。另外,也可以使用下述钢板,即:将这些金属板根据需要进行碱性脱脂等而在将其表面清洁化后,进行磷酸盐化学转化处理、铬酸盐处理、复合氧化物处理等表面处理。

[0029] 在本工序中使用的电沉积涂料,优选为本领域中惯用的热固性水性涂料,可以使

用阳离子型电沉积涂料或阴离子型电沉积涂料中的任一种。上述电沉积涂料优选为水性涂料,所述水性涂料含有基体树脂和固化剂、以及由水和/或亲水性有机溶剂构成的水性介质。

[0030] 从防锈性的观点考虑,作为基体树脂,例如,优选使用环氧树脂、丙烯酸系树脂、聚酯树脂等。其中,从防锈性的观点考虑,作为基体树脂的至少一种,优选使用具有芳环的树脂,其中,优选使用具有芳环的环氧树脂。另外,作为固化剂,例如,优选使用封端化多异氰酸酯化合物、氨基树脂等。在此,作为亲水性有机溶剂,例如可举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇等。通过涂装电沉积涂料,可得到防锈性高的涂膜。

[0031] 在本工序中,在钢板上涂装电沉积涂料的手段可采用本领域中惯用的电沉积涂装方法。通过该涂装方法,即使是对于预先实施了成型处理的被涂装物来说,也可以在其几乎整个表面上形成防锈性高的涂膜。

[0032] 本工序中形成的电沉积涂膜为了防止其与形成在同一涂膜上的第1着色涂膜之间发生混层、并提高最终制得的多层涂膜的涂装外观,在涂装热固性电沉积涂料后,将未固化的该涂膜进行煅烧处理而使其加热固化。予以说明,本说明书中,“固化电沉积涂膜”是指将形成在钢板上的电沉积涂膜加热固化而得到的涂膜。

[0033] 一般而言,当在大于190℃的温度下进行煅烧处理时,涂膜变得过硬而脆化,反之,当在小于110℃的温度下进行煅烧处理时,上述成分的反应变得不充分,均不优选。因而,在本工序中,未固化的电沉积涂膜的煅烧处理的温度一般优选为110~190℃,特别优选为120~180℃的范围内。另外,煅烧处理的时间通常优选为10~60分钟。通过在上述条件下进行煅烧处理,可得到固化的干燥状态的电沉积涂膜。

[0034] 另外,在上述条件下煅烧处理后的固化电沉积涂膜的干燥膜厚通常优选为5~40μm,特别优选为10~30μm的范围内。

[0035] 通过如上所述形成电沉积涂膜,可提高涂装钢板的防锈性。

[0036] [第1着色涂膜的形成]

[0037] 在工序(1)得到的固化电沉积涂膜上涂装第1着色涂料(P1)而形成第1着色涂膜(工序(2))。第1着色涂料(P1)为含有粘合剂成分和着色颜料的涂料,其在形成厚度30μm的固化涂膜时的L*a*b*颜色系统中的亮度L*值(L*_{P1})为80~89的范围内。通过使用这样的第1着色涂料(P1)来形成第1着色涂膜,可形成耐候性优异且能抑制白色不均匀的高亮度的白色系多层涂膜。其中,耐候性优异具体地是指即使长时间暴露在户外后,多层涂膜与下层的电沉积涂膜之间的附着力也不易降低。作为本发明形成的涂膜的耐候性优异的原因之一,认为是上述第1着色涂膜阻挡了较多的太阳光,而太阳光是下层的电沉积涂膜劣化的主要原因。

[0038] L*a*b*颜色系统是1976年由国际照明委员会(CIE)标准化且在日本的JIS Z 8784-1中采用的颜色系统,亮度由L*表示,表示色相和彩度的色度由a*和b*表示。a*表示红色方向(-a*表示绿色方向),b*表示黄色方向(-b*表示蓝色方向)。本说明书中的L*、a*和b*定义为由分光反射率计算的数值,该分光反射率是使用多角度分光光度计CM512m3(商品名,柯尼卡美能达株式会社制),以与涂膜表面的垂直轴成45度的照射光,相对于涂膜表面以90度受光的分光反射率。

[0039] 如上所述,在本发明中,第1着色涂料(P1)的颜料含量被调整至作为固化涂膜涂装

至30 μm 而得到的涂膜的亮度 L^* 值(L^*_{P1}) 在80~89的范围内。通过将第1着色涂膜的亮度 L^* 值(L^*_{P1}) 调整至适当的范围,并与后述的第2着色涂膜相结合,可形成具有充分耐候性且能抑制白色不均匀的白色系多层涂膜。该亮度 L^* 值(L^*_{P1}) 更优选为83~89的范围,进一步优选为85~89的范围。另外,上述 L^*_{P1} 在与后述的通过第2水性着色涂料形成的第2着色涂膜固化时的亮度 L^* 值(L^*_{P2}) 的关系中,调整为上述 L^*_{P2} 高于上述 L^*_{P1} ,且上述 L^*_{P2} 与上述 L^*_{P1} 之差在1~10的范围内。通过以这样的方式调整上述 L^*_{P2} 与上述 L^*_{P1} 之差,可更有效地抑制形成的白色系多层涂膜的白色不均匀。上述 L^*_{P2} 与上述 L^*_{P1} 之差更优选为2~9的范围,进一步优选为3~8的范围。

[0040] 作为用于第1着色涂料(P1)的着色颜料,只要可将 L^* 值(L^*_{P1}) 调整为80~89的范围内,就无特别限制,可以使用以往公知的着色颜料。具体地,例如,可组合使用选自后述的二氧化钛颜料(B)、氧化铁颜料、钛黄等复合氧化金属颜料、偶氮系颜料、喹吡啶酮系颜料、二酮吡咯并吡咯系颜料、茈系颜料、茈酮(perinone)系颜料、苯并咪唑酮系颜料、异吡啶系颜料、异吡啶酮系颜料、金属螯合偶氮系颜料、酞菁系颜料、阴丹酮系颜料、二噁烷系颜料、葱系颜料、靛蓝系颜料、碳黑颜料等中的任意1种或1种以上。

[0041] 作为用于第1着色涂料(P1)的着色颜料,从形成的白色系多层涂膜的耐候性等的观点考虑,作为其至少一种,优选使用二氧化钛颜料(B)。当第1着色涂料(P1)含有上述二氧化钛颜料(B)时,该二氧化钛颜料(B)的含量以第1着色涂料(P1)中的粘合剂成分的合计固体成分100质量份为基准,适宜为60~150质量份,优选为75~130质量份,更优选为90~110质量份的范围。

[0042] 作为用于第1着色涂料(P1)的着色颜料,从形成的白色系多层涂膜的耐候性等的观点考虑,作为其至少一种,优选使用碳黑颜料。当第1着色涂料(P1)含有上述碳黑颜料时,该碳黑颜料的含量以第1着色涂料(P1)中的粘合剂成分的合计固体成分100质量份为基准,适宜为0.01~0.50质量份,优选为0.02~0.30质量份,更优选为0.03~0.20质量份的范围。

[0043] 作为用于第1着色涂料(P1)的粘合剂成分,可以使用中间涂层涂料中常用的涂膜形成性树脂组合物。作为这样的树脂组合物,例如可举出:将具有羟基等交联性官能团的丙烯酸系树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、氨基甲酸酯树脂等基体树脂与三聚氰胺树脂、脲醛树脂、多异氰酸酯化合物(也包含封端型)等交联剂并用的树脂组合物,它们可溶解或分散在有机溶剂和/或水等溶剂中使用。

[0044] 本发明中,在第1着色涂料(P1)中,可根据需要适当配合:水或有机溶剂等溶剂,颜料分散剂、固化催化剂、消泡剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增稠剂、表面调整剂等各种添加剂,铝颜料等光亮性颜料,硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、滑石、二氧化硅等体质颜料等。

[0045] 第1着色涂料(P1)既可以为水性涂料,也可以为有机溶剂型涂料,从削减VOC的观点考虑,优选为水性涂料。在此,水性涂料是指与有机溶剂型涂料对比的用语,一般意味着使粘合剂成分、颜料等分散和/或溶解在水或以水为主成分的介质(水性介质)中的涂料。当第1着色涂料(P1)为水性涂料时,第1着色涂料(P1)中的水的含量优选为20~80质量%左右,更优选为30~60质量%左右。

[0046] 第1着色涂料(P1)可通过使上述成分混合分散来调制。第1着色涂料(P1)的涂料固体成分优选调整为30~60质量%,更优选调整为40~50质量%的范围。

[0047] 第1着色涂料(P1)在加入水或有机溶剂等而调整至适于涂装的粘度后,可通过旋

转雾化涂装、空气喷涂、无空气喷涂等公知的方法,根据需要施加涂装,从涂膜的平滑性和加工性等的观点考虑,其膜厚以固化涂膜(T_{p1})为基准,可涂装至优选15~40 μm ,更优选17~35 μm ,进一步优选20~30 μm 的范围内。

[0048] 本发明中,从提高耐候性的观点考虑,第1着色涂料(P1)作为固化涂膜涂装至30 μm 而得到的涂膜的波长360~420nm处的平均光线透过率(TR_{p1})优选调整至0.08%以下的范围内。波长360~420nm处的平均光线透过率(TR_{p1})更优选为0.07%以下,进一步优选为0.06%以下。平均光线透过率(TR_{p1})可通过调节固化涂膜的厚度和涂料中含有的颜料的量等来设定。

[0049] 在此,上述厚度为30 μm 的固化涂膜的波长360~420nm处的平均光线透过率(TR_{p1})可通过如下方法测定。首先,在聚四氟乙烯板上涂装第1着色涂料(P1)并使其固化至固化时的涂膜的厚度为30 μm 。接着,将固化得到的涂膜剥离、回收,使用分光光度计测定波长360~420nm范围的平均光线透过率。作为上述分光光度计,例如可以使用“SolidSpec-3700”(商品名,岛津制作所制)等。

[0050] 上述第1着色涂膜可以在未固化的状态下直接供用于后续工序(3)的第2着色涂膜的形成,也可以在涂装第2水性着色涂料之前通过加热使其固化。将第1着色涂膜在未固化的状态下直接供用于工序(3)时,可在后述的工序(6)中,与工序(3)~(5)形成的第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜一同加热固化,因此,在节能方面是有利的。另外,在涂装第2水性着色涂料之前使第1着色涂膜加热固化时,可通过水抛光等方法对固化的第1着色涂膜表面进行抛光,来进一步提高涂膜的平滑性。作为加热固化时的加热手段,例如可以使用热风加热、红外线加热、高频加热等。加热温度优选为80~180 $^{\circ}\text{C}$,更优选为100~160 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,加热时间优选为10~60分钟,更优选为15~40分钟。根据需要,也可以在进行上述加热固化之前,通过预热、鼓风等,在约50~约110 $^{\circ}\text{C}$ 、优选约60~约90 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下直接或间接加热1~60分钟左右。

[0051] [第2着色涂膜的形成]

[0052] 在工序(3)中,在工序(2)得到的第1着色涂膜上涂装作为水性涂料的第2水性着色涂料(P2),以形成固化膜厚(T_{p2})在5~20 μm 的范围内、且固化时的亮度 L^* 值(L^*_{p2}) 在85~95的范围内、第2着色涂膜固化时的亮度 L^* 值(L^*_{p2})是在形成为层叠状态的第1着色涂膜和第2着色涂膜这两者涂膜固化的状态下,从第2着色涂膜的与第1着色涂膜相接侧的相反侧的表面测得的亮度。另外,第2水性着色涂料(P2)含有粘合剂成分(A_{p2})和二氧化钛颜料(B),且涂料固体成分在21~50质量%的范围内。另外,如上所述,上述亮度 L^*_{p2} 在与由第1着色涂料形成厚度30 μm 的固化涂膜时的亮度 L^* 值(L^*_{p1})的关系中,调整为上述 L^*_{p2} 高于上述 L^*_{p1} ,且上述 L^*_{p2} 与上述 L^*_{p1} 之差在1~10的范围内。进而,上述固化膜厚 T_{p2} 在与后述第3着色涂膜的固化膜厚 T_{p3} 的关系中,调整为 $T_{p2}/T_{p3}=1.1/1\sim 20/1$ 的范围内。通过使用这样的第2水性着色涂料(P2)来形成第2着色涂膜,其与形成在其上下的第1着色涂膜、第3着色涂膜相结合,可形成高亮度且光亮性和耐候性优异、又能抑制白色不均匀的涂膜。

[0053] 作为用于第2水性着色涂料(P2)的粘合剂成分(A_{p2}),可以使用含有通常用于涂料的涂膜形成性树脂的树脂组合物。作为这样的树脂组合物,可适当使用热固性树脂组合物,具体地,例如可以使用:将具有羟基等交联性官能团的丙烯酸系树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、氨基甲酸酯树脂等基体树脂与三聚氰胺树脂、脲醛树脂、多异氰酸酯化合物(也包含封端

型)等交联剂并用的树脂组合物。这些树脂组合物可溶解或分散在有机溶剂和/或水等溶剂中来使用。树脂组合物中的基体树脂与交联剂的比例没有特别限制,一般而言,相对于基体树脂的固体成分总量,交联剂可以使用10~100质量%、优选20~80质量%、更优选30~60质量%的范围内。

[0054] 用于第2水性着色涂料(P2)的二氧化钛颜料(B)为白色颜料,可向形成的涂膜赋予白色。二氧化钛颜料(B)的结晶型可以为金红石型、锐钛矿型的任一种。从形成的涂膜的遮盖性和耐候性优异的观点考虑,优选为金红石型。另外,二氧化钛颜料(B)也可以通过将二氧化钛的表面用氧化铝、氧化锆、二氧化硅等无机氧化物,胺、醇等有机化合物等进行覆盖处理而获得。

[0055] 二氧化钛颜料(B)的配合量被调整至使使用第2水性着色涂料(P2)形成的第2着色涂膜的固化时的亮度 L^* 值(L^*_{P2}) 在85~95的范围内,一般而言,以粘合剂成分(A_{P2})的固体成分100质量份为基准,二氧化钛颜料(B)优选为60~150质量份的范围内,更优选为65~125质量份的范围,进一步优选为70~100质量份的范围内。

[0056] 另外,从与第1着色涂膜相结合而无损耐候性又确保高亮度的观点考虑,上述亮度 L^* 值(L^*_{P2})更优选为87~95的范围,进一步优选为89~95的范围内。进而,如上所述,上述 L^*_{P2} 在与由第1着色涂料形成厚度30 μm 的固化涂膜时的亮度 L^* 值(L^*_{P1})的关系中,被调整为上述 L^*_{P2} 高于上述 L^*_{P1} ,且上述 L^*_{P2} 与上述 L^*_{P1} 之差在1~10的范围内。

[0057] 在第2水性着色涂料(P2)中,可根据需要适当配合:颜料分散剂、固化催化剂、消泡剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增稠剂、表面调整剂等各种添加剂,铝颜料等光亮性颜料,硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、滑石、二氧化硅等体质颜料等。

[0058] 上述第2水性着色涂料(P2)可以使用静电涂装、空气喷涂、无气喷涂等公知的涂装方法来涂装。

[0059] 第2水性着色涂料(P2)的涂料固体成分适宜为21~50质量%的范围内,优选为22~40质量%的范围内,更优选为24~35质量%的范围内。

[0060] 另外,由第2水性着色涂料(P2)形成的第2着色涂膜的膜厚,以固化膜厚(T_{P2})计,适宜为5~20 μm 的范围内,优选为6~16 μm 的范围内,更优选为7~14 μm 的范围内。

[0061] 通过将第2水性着色涂料(P2)的涂料固体成分调整至上述范围、同时将由第2水性着色涂料(P2)形成的第2着色涂膜的膜厚调整至一定范围,可形成抑制白色不均匀且具有充分平滑性的多层涂膜。

[0062] 另外,上述 T_{P2} 在与后述第3着色涂膜的固化膜厚 T_{P3} 的关系中,适宜设为 $T_{P2}/T_{P3}=1.1/1\sim 20/1$ 的范围内,优选为 $T_{P2}/T_{P3}=1.3/1\sim 12/1$ 的范围内,更优选为 $T_{P2}/T_{P3}=1.5/1\sim 8/1$ 的范围内。通过以这样的方式调整 T_{P2} 和 T_{P3} ,与后述的第3着色涂膜相结合,可形成抑制光亮不均且光亮感优异的多层涂膜。

[0063] [第3着色涂膜的形成]

[0064] 工序(4)是在工序(3)得到的未固化的第2着色涂膜上涂装作为水性涂料的第3水性着色涂料(P3),以形成固化膜厚(T_{P3})在1~10 μm 的范围内第3着色涂膜。在此,第3水性着色涂料(P3)含有粘合剂成分(A_{P3})和光干涉性颜料(C),且涂料固体成分在5~20质量%的范围内。另外,如上所述,上述 T_{P3} 在与第2着色涂膜的固化膜厚 T_{P2} 的关系中,被调整为 $T_{P2}/T_{P3}=1.1/1\sim 20/1$ 的范围内。通过使用这样的第3水性着色涂料(P3)来形成第3着色涂膜,与第

1着色涂膜、第2着色涂膜相结合,可形成光亮感、平滑性和耐候性优异且能抑制白色不均匀的高亮度的白色系多层涂膜。

[0065] 作为用于第3水性着色涂料(P3)的粘合剂成分(A_{P3}),可从用于上述第2水性着色涂料(P2)的粘合剂成分的说明中列举的基体树脂和交联剂中适当地选用。

[0066] 光干涉性颜料(C)是在云母、人工云母、玻璃、二氧化硅、氧化铁、氧化铝或各种金属等鳞片状基材的表面覆盖有与二氧化钛、氧化铁等基材的折射率不同的金属氧化物的光亮性颜料。具体地,可举出:下述所示的被金属氧化物覆盖的云母颜料、被金属氧化物覆盖的氧化铝薄片颜料、被金属氧化物覆盖的玻璃薄片颜料、被金属氧化物覆盖的二氧化硅薄片颜料等。

[0067] 被金属氧化物覆盖的云母颜料是以天然云母或人工云母为基材、用金属氧化物覆盖基材表面的颜料。天然云母是指将矿石云母粉碎得到的鳞片状基材,人工云母是指将SiO₂、MgO、Al₂O₃、K₂SiF₆、Na₂SiF₆等工业原料加热,在约1500℃的高温下熔融、冷却后使其结晶而合成的云母,相较于天然云母,杂质少、大小和厚度均匀。具体地,已知有氟金云母(KMg₃AlSi₃O₁₀F₂)、四硅钾云母(KMg₂₅AlSi₄O₁₀F₂)、四硅钠云母(NaMg₂₅AlSi₄O₁₀F₂)、钠-带云母(NaMg₂LiSi₄O₁₀F₂)、锂钠-带云母(LiMg₂LiSi₄O₁₀F₂)等。作为用于覆盖的金属氧化物,可举出氧化钛、氧化铁。根据覆盖的厚度不同,可显现干涉色。

[0068] 作为上述被金属氧化物覆盖的云母颜料,可使用市售品。作为该被金属氧化物覆盖的云母颜料的市售品,例如可举出:日本光研工业社制的“TWINCLE PEARL”系列、BASF公司制的“Lumina”系列、“Magna Pearl”系列, MERCK公司制的“IRIODIN”系列等。

[0069] 被金属氧化物覆盖的氧化铝薄片颜料是以氧化铝薄片为基材,用金属氧化物覆盖基材表面的颜料。氧化铝薄片是指鳞片状(薄片状)的氧化铝。不必为氧化铝的单一成分,也可以含有其他金属的氧化物。作为用于覆盖的金属氧化物,可举出氧化钛、氧化铁。根据覆盖的厚度不同,可显现干涉色。

[0070] 作为上述被金属氧化物覆盖的氧化铝薄片颜料,可使用市售品。作为该被金属氧化物覆盖的氧化铝薄片颜料的市售品,例如可举出:MERCK公司制的“Xirallic”系列等。

[0071] 被金属氧化物覆盖的玻璃薄片颜料是用金属氧化物覆盖鳞片状的玻璃基材的颜料,由于基材表面平滑,因此产生强烈的光反射而显现出颗粒感。作为用于覆盖的金属氧化物,没有特别限制,已知有氧化钛、氧化铁。

[0072] 作为上述被金属氧化物覆盖的玻璃薄片颜料,可使用市售品。作为该被金属氧化物覆盖的玻璃薄片颜料的市售品,例如可举出日本板硝子社制的“Metashine”系列等。

[0073] 被金属氧化物覆盖的二氧化硅薄片颜料是将表面平滑且厚度均匀的基材即鳞片状二氧化硅用与基材的折射率不同的金属氧化物覆盖而得到的。

[0074] 作为上述被金属氧化物覆盖的二氧化硅薄片颜料,可使用市售品。作为该被金属氧化物覆盖的二氧化硅薄片颜料的市售品,例如可举出MERCK公司制的“Colorstream”系列等。

[0075] 上述光干涉性颜料(C)也可以实施表面处理以提高分散性、耐水性、耐化学品性、耐候性等。

[0076] 对于上述光干涉性颜料(C)的大小,从涂装的涂膜的加工性和干涉色显现的观点考虑,优选平均粒径为5~50μm范围内的光干涉性颜料(C),更优选平均粒径为7~35μm范围

内的光干涉性颜料(C)。优选使用厚度为0.05~7.0 μm 范围内的光干涉性颜料(C)。在此所说的平均粒径是指:使用Microtrac粒度分布测定装置MT3300(商品名,日机装社制),通过激光衍射散射法测得的以体积为基准的粒度分布的中值粒径。通过显微镜观察含有该光干涉性颜料(C)的涂膜截面并使用图像处理软件测定厚度,将厚度定义为100个以上的测定值的平均值。

[0077] 另外,在第3水性着色涂料(P3)中,关于粘合剂成分(A_{P3})和光干涉性颜料(C)的含有比例,从形成的白色系多层涂膜的光亮感等的观点考虑,以粘合剂成分(A_{P3})的固体成分100质量份为基准,光干涉性颜料(C)优选为20~70质量份的范围内,更优选为25~60质量份的范围内,进一步优选为28~50质量份的范围内。

[0078] 第3水性着色涂料(P3)还可以根据需要含有增稠剂、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、抗沉降剂等各种涂料用添加剂。

[0079] 上述第3水性着色涂料(P3)可使用静电涂装、空气喷涂、无气喷涂等公知的涂装方法来涂装。

[0080] 第3水性着色涂料(P3)的涂料固体成分适宜为5~20质量%的范围内,优选为7~18质量%的范围内,更优选为9~15质量%的范围内。

[0081] 另外,由第3水性着色涂料(P3)形成的第3着色涂膜的膜厚按固化膜厚(T_{P3})计,为1~10 μm 的范围内,优选为1.5~7.5 μm 的范围内,更优选为2~6 μm 的范围内。另外,如上所述,上述 T_{P3} 在与第2着色涂膜的固化膜厚 T_{P2} 的关系中,被调整为 $T_{P2}/T_{P3}=1.1/1\sim 20/1$ 的范围内。

[0082] 通过将第3水性着色涂料(P3)的涂料固体成分调整至上述范围、同时将由第3水性着色涂料(P3)形成的第3着色涂膜的膜厚调整至特定范围且与第2着色涂膜的膜厚呈特定关系,可制成抑制光亮不均且光亮感优异的涂膜。

[0083] [透明漆涂膜的形成]

[0084] 本发明中,在工序(4)形成的未固化的第3着色涂膜上涂装透明漆涂料(P4)而形成透明漆涂膜(工序(5))。

[0085] 作为透明漆涂料(P4),例如,可使用汽车车体的涂装中通常使用的本身已知的透明漆涂料,具体地,例如可举出:含有具有羟基、羧基、环氧基、硅烷醇基等交联性官能团的丙烯酸系树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、氟系树脂等基体树脂、和三聚氰胺树脂、脲醛树脂、可封端的多异氰酸酯化合物、含羧基的化合物或树脂、含环氧基的化合物或树脂等交联剂作为载体成分的有机溶剂系热固化型涂料、水性热固化型涂料、热固化型粉体涂料等。其中,适宜为含有含羧基的树脂和含环氧基的树脂的有机溶剂系热固化型涂料、或含有含羟基的丙烯酸系树脂和可封端的多异氰酸酯化合物的热固化型涂料。透明漆涂料可以为一液型涂料,或者也可以为二液型氨基甲酸酯树脂涂料等二液型涂料。

[0086] 另外,在上述透明漆涂料(P4)中,根据需要,可以以不损害透明性的程度含有着色颜料、光亮性颜料、染料、消光剂等,还可以适当地含有体质颜料、紫外线吸收剂、光稳定剂、消泡剂、增稠剂、防锈剂、表面调整剂等。

[0087] 透明漆涂料(P4)可以通过本身已知的方法,例如无气喷涂、空气喷涂、旋转雾化涂装机等来涂装,涂装时,可以施加静电。

[0088] 透明漆涂料(P4)按固化膜厚计可涂装至通常为10~80 μm ,优选15~60 μm 、更优选20~50 μm 的范围内。另外,从防止涂膜缺陷产生等的观点考虑,透明漆涂料(P4)在涂装后,可根据需要在室温下静置1~60分钟左右的间隔,或是在约40 $^{\circ}\text{C}$ ~约80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下预热1~60分钟左右。

[0089] [涂膜的加热固化]

[0090] 在工序(6)中,将包括工序(3)~(5)形成的第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜的多层涂膜加热,一次性固化(同时固化)上述多层涂膜。

[0091] 在上述工序(2)中,在涂装上述第1着色涂料(P1)后未将第1着色涂膜加热固化的情况下,在本工序(6)中,通过将上述工序(2)~(5)形成的第1着色涂膜、第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜加热,可以使包括这4种涂膜的多层涂膜一次性固化。此时,由于可省略一次加热固化,因此可进一步提高节能性。

[0092] 加热方法例如可通过热风加热、红外线加热、高频加热等来进行。加热温度优选为80~160 $^{\circ}\text{C}$,更优选为100~140 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,加热时间优选为10~60分钟,更优选为15~40分钟。根据需要,也可以在上述加热固化之前,通过预热、鼓风等,在约50~约110 $^{\circ}\text{C}$,优选约60~约90 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下直接或间接加热1~60分钟左右。

[0093] [形成的多层涂膜]

[0094] 通过上述工序形成的多层涂膜具有层叠结构,其具备:形成在固化电沉积涂膜上的第1着色涂膜、第2着色涂膜、第3着色涂膜和透明漆涂膜这四层。根据本发明方法,由于使用特定的第1着色涂料(P1)、第2水性着色涂料(P2)和第3水性着色涂料(P3)来形成具备特定的组成、亮度、膜厚等的第1着色涂膜、第2着色涂膜、第3着色涂膜,因此可形成光亮感、平滑性和耐候性优异、且抑制白色不均匀的高亮度的白色系多层涂膜。

[0095] 实施例

[0096] 以下,举出制造例、实施例和比较例,更具体地说明本发明。但本发明不限于于此。各例中的“份”和“%”只要没有特别说明,是以质量为基准。另外,涂膜的膜厚以固化涂膜为基准。

[0097] 第1着色涂料(P1)的制造

[0098] 制造例1含羟基的聚酯树脂的制造

[0099] 在具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器和水分离器的反应容器中装入三羟甲基丙烷174份、新戊二醇327份、己二酸352份、间苯二甲酸109份和1,2-环己烷二羧酸酐101份,用3小时从160 $^{\circ}\text{C}$ 升温至230 $^{\circ}\text{C}$ 后,通过水分离器而蒸馏除去生成的缩合水,并保持在230 $^{\circ}\text{C}$,使其反应至酸值为3mgKOH/g以下。向该反应产物中添加偏苯三酸酐59份,在170 $^{\circ}\text{C}$ 下进行加成反应30分钟,然后冷却至50 $^{\circ}\text{C}$ 以下,添加与酸基当量的2-(二甲氨基)乙醇进行中和,然后,通过缓慢地添加去离子水,得到固体成分浓度45%、pH7.2的含羟基的聚酯树脂溶液(PE-1)。得到的含羟基的聚酯树脂的酸值为35mgKOH/g,羟值为128mgKOH/g,重均分子量为13000。

[0100] 制造例2含羟基的丙烯酸系树脂的制造

[0101] 在具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮气引入管和滴入装置的反应容器中装入丙二醇单丙基醚35份,升温至85 $^{\circ}\text{C}$ 后,用4小时滴入甲基丙烯酸甲酯30份、丙烯酸-2-乙基己酯20份、丙烯酸正丁酯29份、丙烯酸-2-羟乙酯15份、丙烯酸6份、丙二醇单丙基醚

15份和2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)2.3份的混合物,滴入结束后熟化1小时。然后,再用1小时滴入丙二醇单丙基醚10份和2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)1份的混合物,滴入结束后熟化1小时。再加入二乙醇胺7.4份和丙二醇单丙基醚13份,得到固体成分55%的含羟基的丙烯酸系树脂溶液(AC-1)。得到的含羟基的丙烯酸系树脂的酸值为47mgKOH/g,羟值为72mgKOH/g。

[0102] 制造例3二氧化钛颜料(B)分散液的制造

[0103] 在搅拌混合容器中装入制造例1得到的含羟基的聚酯树脂溶液(PE-1)56份(树脂固体成分25份)、“JR-806”(テイカ社制,商品名,金红石型二氧化钛)90份和去离子水5份,再添加2-(二甲氨基)乙醇调节至pH8.0。接着,将得到的混合液装入广口玻璃瓶中,加入直径约1.3mm ϕ 的玻璃珠作为分散介质并密封,通过涂料振动机分散30分钟,得到二氧化钛颜料(B)分散液(X-1)。

[0104] 制造例4黑色颜料分散液的制造

[0105] 混合制造例2得到的丙烯酸系树脂溶液(AC-1)18份(树脂固体成分10份)、“Carbon MA-100”(商品名,三菱化学社制,碳黑颜料)10份和去离子水60份,用2-(二甲氨基)乙醇调节至pH8.2后,通过涂料振动机分散30分钟,得到黑色颜料分散液(X-2)。

[0106] 制造例5体质颜料分散液的制造

[0107] 混合制造例2得到的丙烯酸系树脂溶液(AC-1)18份(树脂固体成分10份)、“バリファインBF-20”(商品名,堺化学工业社制,硫酸钡颜料)25份、“サーフィノール104A”(商品名,Air Products公司制,消泡剂,固体成分50%)0.6份(固体成分0.3份)和去离子水36份,通过涂料振动机分散1小时,得到体质颜料分散液(X-3)。

[0108] 水性第1着色涂料的制造

[0109] 制造例6

[0110] 均匀混合以下成分:制造例1得到的含羟基的聚酯树脂溶液(PE-1)7.9份(树脂固体成分5.6份)、制造例2得到的含羟基的丙烯酸系树脂溶液(AC-1)23.1份(树脂固体成分12.7份)、“ユーコートUX-8100”(商品名,三洋化成工业社制,氨基甲酸酯乳剂,固体成分35%)42.9份(树脂固体成分15份)、“サイメル325”(商品名,オルネクス社制,三聚氰胺树脂,固体成分80%)37.5份(树脂固体成分30份)、“バイヒジュールVPLS2310”(商品名,住化バイエルウレタン社制,封端多异氰酸酯化合物,固体成分38%)26.3份(树脂固体成分10份)、制造例3得到的二氧化钛颜料(B)分散液(X-1)147.2份、制造例4得到的黑色颜料分散液(X-2)0.62份和制造例5得到的体质颜料分散液(X-3)17.6份。接着,向得到的混合物中添加“プライマルASE-60”(商品名,陶氏化学公司制,增稠剂)、2-(二甲氨基)乙醇和去离子水,得到pH8.0、涂料固体成分48%、在20℃通过福特杯No.4测得的粘度为30秒的水性第1着色涂料(P1-1)。

[0111] 制造例7~10

[0112] 在制造例6中将配合组成设定为如后述表1所示,除此以外,与制造例6同样操作,得到水性第1着色涂料(P1-2)~(P1-5)。另外,在表1中一并示出由各水性第1底涂料形成的厚度30 μ m的固化涂膜的亮度L*值(L*_{P1})和波长360~420nm处的平均光线透过率(TR_{P1})。

[0113] [表1]

	制造例					
	6	7	8	9	10	
第1着色涂料(P1)名称	P1-1	P1-2	P1-3	P1-4	P1-5	
含羟基的聚酯树脂(PE-1)溶液	7.9	4.4	1.2	7.9	1.2	
含羟基的丙烯酸系树脂(AC-1)溶液	23.1	25.1	27.2	27.1	27.2	
“ユーコート UX-8100”	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	
“サイメル 325”	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	
“バイヒジュール VPLS2310”	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	
[0114] 二氧化钛颜料(B)分散液(X-1)	147.2	162.3	175.6	147.2	175.6	
黑色颜料分散液(X-2)	0.62	0.53	0.44	0.79	0.18	
体质颜料分散液(X-3)	17.6	8.9	0.0	0.0	0.0	
粘合剂成分(A _{P1})的合计固体成分 以100质量份为基准的含量 [质量份]	二氧化钛颜料(B)	88	97	105	88	105
	炭黑颜料	0.07	0.06	0.05	0.09	0.02
	硫酸钡颜料	5.5	2.8	0.0	0.0	0.0
涂料固体成分 [质量%]	48	48	48	48	48	
固化膜厚30μm的L*值(L* _{P1})	81	85	88	78	92	
膜厚30μm的360~420nm处的光线透过率(TR _{P1})[%]	0.03	0.04	0.06	0.02	0.09	

[0115] 制造例11含羟基的丙烯酸系树脂的制造

[0116] 在具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮气引入管和滴入装置的反应容器中装入去离子水128份、“アデカリアソープSR-1025”(商品名,ADEKA公司制,乳化剂,有效成分25%)3份,在氮气流中搅拌混合,使其升温至80℃。

[0117] 接着,向反应容器内引入下述芯部用单体乳化物的总量中的1%量和6%过硫酸铵水溶液5.3份,在80℃下保持15分钟。然后,将芯部用单体乳化物的剩余部分用3小时滴入至保持在该温度的反应容器内,滴入结束后进行1小时熟化。接着,用1小时滴入下述壳部用单体乳化物,熟化1小时后,一边向反应容器中缓慢地加入5%的2-(二甲氨基)乙醇水溶液40份一边冷却至30℃,然后一边通过100目的尼龙布过滤一边排出,得到平均粒径95nm、固体成分30%的水分散性的含羟基的丙烯酸系树脂(AC-2)水分散液。得到的水分散性的含羟基的丙烯酸系树脂的酸值为33mgKOH/g,羟值为25mgKOH/g。

[0118] 芯部用单体乳化物:通过混合搅拌去离子水40份、“アデカリアソープSR-1025”2.8份、亚甲基双丙烯酰胺2.1份、苯乙烯2.8份、甲基丙烯酸甲酯16.1份、丙烯酸乙酯28份和丙烯酸正丁酯21份,得到芯部用单体乳化物。

[0119] 壳部用单体乳化物:通过混合搅拌去离子水17份、“アデカリアソープSR-1025”1.2份、过硫酸铵0.03份、苯乙烯3份、丙烯酸-2-羟乙酯5.1份、甲基丙烯酸5.1份、甲基丙烯酸甲酯6份、丙烯酸乙酯1.8份和丙烯酸正丁酯9份,得到壳部用单体乳化物。

[0120] 制造例12含羟基的聚酯树脂的制造

[0121] 在具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮气引入管和水分离器的反应容器中装入三羟甲基丙烷109份、1,6-己二醇141份、1,2-环己烷二羧酸酐126份和己二酸120份,用3小时从160℃升温至230℃后,在230℃下进行缩合反应4小时。接着,在得到的缩合反应产物中为了引入羧基而加入偏苯三酸酐38.3份,在170℃下反应30分钟,然后用2-乙基-1-己醇稀释,得到固体成分70%的含羟基的聚酯树脂溶液(PE-2)。得到的含羟基的聚酯树脂的酸值为46mgKOH/g,羟值为150mgKOH/g,数量平均分子量为1,400。

[0122] 第2水性着色涂料(P2)的制造

[0123] 制造例13

[0124] 均匀混合以下成分:制造例11得到的水分散性的含羟基的丙烯酸系树脂(AC-2)水分散液100.0份(固体成分30份)、制造例2得到的含羟基的丙烯酸系树脂溶液(AC-1)20.0份(固体成分11份)、制造例12得到的聚酯树脂溶液(PE-2)6.0份(固体成分4.2份)、“サイメル325”(商品名,オルネクス社制,三聚氰胺树脂,固体成分80%)37.5份(固体成分30份)、制造例3得到的二氧化钛颜料(B)分散液(X-1)125.5份、和制造例5得到的体质颜料分散液(X-3)31.9份,再加入“アデカノールUH-756VF”(商品名,ADEKA公司制,增稠剂)、2-(二甲氨基)乙醇和去离子水,得到pH8.0、涂料固体成分32%、在20℃通过福特杯No.4测得的粘度为40秒的第2水性着色涂料(P2-1)。

[0125] 制造例14~17

[0126] 在制造例13中将配合组成和涂料固体成分设定为如后述表2所示,除此以外,与制造例13同样操作,得到pH8.0、在20℃通过福特杯No.4测得的粘度为40秒的第2水性着色涂料(P2-2)~(P2-5)。

[0127] [表2]

		制造例				
		13	14	15	16	17
第2水性着色涂料(P2)名称		P2-1	P2-2	P2-3	P2-4	P2-5
水分散性的含羟基的丙烯酸系树脂(AC-2)水分散液		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
含羟基的丙烯酸系树脂(AC-1)溶液		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
含羟基的聚酯树脂(PE-2)溶液		6.0	0.0	6.0	6.0	6.0
[0128]	“サイメル325”	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
二氧化钛颜料(B)分散液(X-1)		125.5	150.6	125.5	125.5	125.5
体质颜料分散液(X-3)		31.9	31.9	31.9	31.9	31.9
粘合剂成分(A _{P2})的合计固体成分以100质量份为基准的含量[质量份]		二氧化钛颜料(B)	75	90	75	75
		硫酸钡颜料	10	10	10	10
涂料固体成分[质量%]		32	32	28	35	25

[0129] 制造例18具有羟基和磷酸基的丙烯酸系树脂的制造

[0130] 在具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮引入管和滴入装置的反应容器中装入甲氧基丙醇27.5份和异丁醇27.5份的混合溶剂,加热至110℃,用4小时向上述混合溶剂中加入含有苯乙烯25.0份、甲基丙烯酸正丁酯27.5份、“丙烯酸异硬脂基酯”(商品名,大阪有机化学工业社制,丙烯酸支链高级烷基酯)20.0份、丙烯酸4-羟基丁酯7.5份、下述含磷酸基的聚合性单体15.0份、2-甲基丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯12.5份、异丁醇10.0份和过氧辛酸叔丁酯4.0份的混合物121.5份,再用1小时滴入含有过氧辛酸叔丁酯0.5份和异丙醇20.0份的混合物。然后,搅拌熟化1小时,得到固体成分50%的具有羟基和磷酸基的丙烯酸系树脂(AC-3)溶液。得到的具有羟基和磷酸基的丙烯酸系树脂(AC-3)的酸值为83mgKOH/g,羟值为29mgKOH/g,重均分子量为10,000。

[0131] 含磷酸基的聚合性单体:在具备温度计、恒温器、搅拌装置、回流冷凝器、氮引入管和滴入装置的反应容器中装入磷酸单丁酯57.5份和异丁醇41.0份,升温至90℃后,用2小时滴入甲基丙烯酸缩水甘油基酯42.5份后,再搅拌熟化1小时。然后,加入异丙醇59.0份,得到

固体成分浓度为50%的含磷酸基的聚合性单体溶液。得到的单体的酸值为285mgKOH/g。

[0132] 光干涉性颜料分散液的制造

[0133] 制造例19

[0134] 在搅拌混合容器内,均匀混合“Xirallic T60-10 SW Crystal Silver”(商品名, MERCK公司制,被金属氧化物覆盖的氧化铝薄片颜料) 30份、2-乙基-1-己醇35份和制造例18得到的具有羟基和磷酸基的丙烯酸系树脂(AC-3)溶液18份(固体成分9份),得到光干涉性颜料分散液(X-4)。

[0135] 制造例20

[0136] 在搅拌混合容器内,均匀混合“Magnapearl Exterior CFS 1103”(商品名, BASF公司制,被金属氧化物覆盖的云母颜料) 35份、2-乙基-1-己醇35份和制造例18得到的具有羟基和磷酸基的丙烯酸系树脂(AC-3)溶液21份(固体成分10.5份),得到光干涉性颜料分散液(X-5)。

[0137] 第3水性着色涂料(P3)的制造

[0138] 制造例21

[0139] 均匀混合以下成分:制造例11得到的水分散性的含羟基的丙烯酸系树脂(AC-2)水分散液100.0份(固体成分30份)、制造例2得到的含羟基的丙烯酸系树脂溶液(AC-1) 20.0份(固体成分11份)、制造例12得到的聚酯树脂溶液(PE-2) 28.6份(固体成分20份)、“サイメル 325”(商品名,オルネクス社制,三聚氰胺树脂,固体成分80%) 37.5份(固体成分30份)和制造例19得到的光干涉性颜料分散液(X-4) 83份,再加入“プライマルASE-60”(商品名,陶氏化学公司制,聚丙烯酸系增稠剂)、2-(二甲氨基)乙醇和去离子水,得到pH8.0、涂料固体成分14%、在20℃通过福特杯No.4测得的粘度为40秒的第3水性着色涂料(P3-1)。以该第3水性着色涂料(P3-1)中的粘合剂成分的固体成分100质量份为基准,该第3水性着色涂料(P3-1)中的光干涉性颜料(C)的含量为30质量份。

[0140] 制造例22~25

[0141] 在制造例21中将配合组成和涂料固体成分设定为如后述表3所示,除此以外,与制造例21同样操作,得到pH8.0、在20℃通过福特杯No.4测得的粘度为40秒的第3水性着色涂料(P3-2)~(P3-5)。

[0142] [表3]

	制造例				
	21	22	23	24	25
第3水性着色涂料(P3) 名称	P3-1	P3-2	P3-3	P3-4	P3-5
水分散性的含羟基的丙烯酸系树脂(AC-2)水分散液	100	100	100	100	100
含羟基的丙烯酸系树脂(AC-1)溶液	20.0	20.0	20.0	17.3	20.0
含羟基的聚酯树脂(PE-2)溶液	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
“サイメル 325”	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
光干涉性颜料(C)分散液(X-4)	83	83	83		83
光干涉性颜料(C)分散液(X-5)				91	
以粘合剂成分(A _{P3})的合计固体成分100质量份为基准的光干涉性颜料(C)的含量[质量份]	30	30	30	35	30
涂料固体成分[质量%]	14	16	9	14	25

[0144] 试验用被涂装物的制作

[0145] 将热固性环氧树脂系阳离子电沉积涂料组合物(商品名“エレクトロンGT-10”,关西涂料公司制)电沉积涂装在经磷酸锌处理的冷轧钢板上至膜厚为20 μm ,再在170 $^{\circ}\text{C}$ 加热30分钟使其固化,作成试验用被涂装物。

[0146] 实施例1

[0147] 在2片上述试验用被涂装物上使用旋转雾化型静电涂装机涂装制造例6得到的第1水性着色涂料(P1-1)至固化膜厚为30 μm ,从而形成第1着色涂膜,放置2分钟后,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3分钟预热。接着,在该未固化的第1着色涂膜上使用旋转雾化型静电涂装机涂装制造例13得到的第2水性着色涂料(P2-1)至固化膜厚为12 μm ,从而形成第2着色涂膜。

[0148] 接着,取出该2片试验用被涂装物中的1片,放置1分钟后,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3分钟预热。然后,在140 $^{\circ}\text{C}$ 下加热30分钟,使该未固化的第1着色涂膜和未固化的第2着色涂膜固化,得到试验用涂装板A。

[0149] 另外,另1片试验用被涂装物则在涂装上述第2水性着色涂料(P2-1)后,放置1分钟,然后,在该未固化的第2着色涂膜上使用旋转雾化型静电涂装机静电涂装制造例21得到的第3水性着色涂料(P3-1)至固化膜厚为3 μm ,从而形成第3着色涂膜,放置3分钟。接着,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3分钟预热后,在该未固化的第3着色涂膜上使用旋转雾化型静电涂装机静电涂装热固性的酸·环氧固化型丙烯酸树脂系有机溶剂型透明漆涂料(商品名“マジクロンKINO-1210TW”,关西涂料公司制)至固化膜厚为35 μm ,从而形成透明漆涂膜。放置7分钟后,在140 $^{\circ}\text{C}$ 下加热30分钟,使上述未固化的第1着色涂膜、未固化的第2着色涂膜、未固化的第3着色涂膜和未固化的透明漆涂膜固化,由此制成试验用涂装板B。

[0150] 实施例2~11、比较例1~3

[0151] 将实施例1中的第1水性着色涂料、第2水性着色涂料和第3水性着色涂料的种类和固化膜厚设定为如下述表4-1、表4-2所示,除此以外,与实施例1同样操作,制作试验板A和试验板B。

[0152] 实施例12

[0153] 在2片上述试验用被涂装物上使用旋转雾化型静电涂装机涂装制造例6得到的第1水性着色涂料(P1-1)至固化膜厚为30 μm ,从而形成第1着色涂膜,放置2分钟后,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3分钟预热。然后,在140 $^{\circ}\text{C}$ 下加热30分钟,使第1着色涂膜固化。接着,在该固化的第1着色涂膜上使用旋转雾化型静电涂装机涂装制造例13得到的第2水性着色涂料(P2-1)至固化膜厚为12 μm ,从而形成第2着色涂膜。

[0154] 接着,取出该2片试验用被涂装物中的1片,放置1分钟后,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3分钟预热。然后,在140 $^{\circ}\text{C}$ 下加热30分钟,使该未固化的第1着色涂膜和未固化的第2着色涂膜固化,得到试验用涂装板A。

[0155] 另外,另1片试验用被涂装物则在涂装上述第2水性着色涂料(P2-1)后,放置1分钟,然后,在该未固化的第2着色涂膜上使用旋转雾化型静电涂装机静电涂装制造例21得到的第3水性着色涂料(P3-1)至固化膜厚为3 μm ,从而形成第3着色涂膜,放置3分钟。接着,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3分钟预热后,在该未固化的第3着色涂膜上使用旋转雾化型静电涂装机静电涂装热固性的酸·环氧固化型丙烯酸树脂系有机溶剂型透明漆涂料(商品名“マジクロンKINO-1210TW”,关西涂料公司制)至固化膜厚为35 μm ,从而形成透明漆涂膜。放置7分钟后,在140 $^{\circ}\text{C}$ 下加热30分钟,使上述未固化的第1着色涂膜、未固化的第2着色涂膜、未固化的第3着色涂膜和未固化的透明漆涂膜固化,由此制成试验用涂装板B。

[0156] 评价试验

[0157] 使用上述实施例1~12和比较例1~3得到的各试验用涂装板A和试验用涂装板B，通过下述试验方法进行评价。评价结果示于下述表4-1、表4-2中。

[0158]

[表 4-1]

		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
工序 (1)	电沉积涂料	“エレクトロンGT-10”							
工序 (2)	涂料名称	P1-1	P1-2	P1-3	P1-2	P1-2	P1-2	P1-3	P1-2
	第1着色涂料 (P1) 涂料固体成分 [质量%] 固化膜厚 30 μm 的 L* 值 (L* _{P1})	48	48	48	48	48	48	48	48
工序 (3)	第1着色涂膜的固化的有无	81	85	88	85	85	85	88	85
	第2水性着色涂料 (P2) 涂料名称 涂料固体成分 [质量%] 固化膜厚 (T _{P2}) [μm]	无	无	无	无	无	无	无	无
工序 (4)	第3水性着色涂料 (P3) 涂料名称 涂料固体成分 [质量%] 固化膜厚 (T _{P3}) [μm]	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-2
	第2着色涂膜固化时的亮度 L* 值 (L* _{P2}) L* _{P2} 与 L* _{P1} 之差	32	32	32	32	32	32	32	32
工序 (5)	透明漆涂料 (P4) 固化膜厚 (T _{P4}) [μm]	12	12	12	8	15	18	8	12
	第2着色涂膜固化时的亮度 L* 值 (L* _{P2}) L* _{P2} 与 L* _{P1} 之差	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1	P3-1
工序 (6)	加热温度 [°C] 加热时间 [分钟]	14	14	14	14	14	14	14	14
	第2着色涂膜固化时的亮度 L* 值 (L* _{P2}) L* _{P2} 与 L* _{P1} 之差	3	3	3	3	3	3	3	3
评价	光亮感	“マジックロン KINO-1210TW”							
	耐候性	140	140	140	140	140	140	140	140
评价	白色不均匀	30	30	30	30	30	30	30	30
	平滑性	86	90	93	88	92	94	91	92
评价	光亮感	5	5	5	3	7	9	3	7
	耐候性	4/1	4/1	4/1	2.7/1	5/1	6/1	2.7/1	4/1
评价	白色不均匀	118	122	125	120	124	126	123	124
	平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○
评价	光亮感	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐候性	B	B	B	C	B	A	C	B
评价	白色不均匀	○	○	○	○	○	○	○	○
	平滑性	B	B	B	C	B	A	C	B

[0159]

[表 4-2]

工序 (1)	电沉积涂料	实施例						比较例		
		9	10	11	12	1	2	3		
工序 (2)	第 1 着色涂料 (P1)	“エレクトロン GT-10”								
	涂料名称	P1-2	P1-2	P1-2	P1-3	P1-4	P1-5	P1-2		
	涂料固体成分 [质量%]	48	48	48	48	48	48	48	48	48
	固化膜厚 30 μm 的 L* 值 (L* _{P1})	85	85	85	85	78	92	85		
工序 (3)	第 1 着色涂膜的固化的有无	无	无	无	有	无	无	无		
	涂料名称	P2-3	P2-4	P2-1	P2-1	P2-1	P2-1	P2-5		
	涂料固体成分 [质量%]	28	35	32	32	32	32	25		
工序 (4)	第 2 水性着色涂料 (P2)	“マジクロン KINO-1210TW”								
	涂料名称	10	14	12	12	22	12	7.5		
	涂料固体成分 [质量%]	P3-2	P3-3	P3-4	P3-1	P3-1	P3-1	P3-5		
	固化膜厚 (T _{P2}) [μm]	16	9	14	14	14	14	25		
工序 (5)	第 3 水性着色涂料 (P3)	“マジクロン KINO-1210TW”								
	涂料名称	4	3	3	3	3	3	7.5		
	涂料固体成分 [质量%]	“マジクロン KINO-1210TW”	“マジクロン KINO-1210TW”	“マジクロン KINO-1210TW”	“マジクロン KINO-1210TW”	“マジクロン KINO-1210TW”	“マジクロン KINO-1210TW”	“マジクロン KINO-1210TW”		
工序 (6)	透明漆涂料 (P4)	140	140	140	140	140	140	140		
	加热温度 [℃]	30	30	30	30	30	30	30		
	加热时间 [分钟]	90	90	90	90	90	90	90		
第 2 着色涂膜固化时的亮度 L* 值 (L* _{P2})		5	5	5	5	12	3	5		
L* _{P2} 与 L* _{P1} 之差		2.5/1	4.7/1	4/1	4/1	7.3/1	4/1	1/1		
固化膜厚的比 T _{P2} /T _{P3}		119	125	119	122	122	127	110		
光亮感		○	○	○	○	○	×	○		
耐候性		○	○	○	○	○	○	○		
白色不均匀		B	B	B	B	D	B	△		
平滑性		B	B	B	B	D	B	C		

[0160] (试验方法)

[0161] 第 2 水性着色涂料 (P2) 固化时的亮度 L* 值 (L*_{P2}) : 测定上述试验用涂装板 A 的 L* 值。

具体地,使用多角度分光测色计“CM-512m3”(柯尼卡美能达公司制),从相对于与涂膜面垂直的轴为 45° 的角度照射光,测定反射光中的垂直于涂膜面方向的光的 L^* 值。

[0162] 光亮感:对上述试验用涂装板B,使用多角度分光光度计(商品名“MA-68II”,x-Rite公司制),测定受光角(光接收角度)为 15° 的 L^* 值(L^*_{15} 值)。 L^*_{15} 值在115以上为合格水平。

[0163] 予以说明,具体地,上述受光角 15° 的 L^* 值(L^*_{15} 值)为下述光的 L^* 值:从相对于与测定对象面垂直的轴为 45° 的角度照射测定光,从正反射角,沿着测定光的方向,以 15° 的角度接收的光。

[0164] 耐候性:对上述试验用涂装板B,根据JIS K 5600-7-7,通过“Super Xenon Weather Meter”(Suga试验机社制,耐候性试验机),在试验片润湿循环:18分钟/2小时、黑盘温度: $61\sim 65^\circ\text{C}$ 的条件下进行促进耐候性试验。接着,在灯的照射时间达到2,000小时的时间点,用切刀以到达基底的方式将试验板的多层涂膜切割成格子状,制成100个大小为 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的方格。接着,在其表面上粘贴透明胶带,调查急剧剥离该胶带后方格上的涂膜的残存状态。

[0165] ◎:100个方格涂膜残存,切刀的切痕边缘没有产生涂膜的小碎片

[0166] ○:100个方格涂膜残存,但切刀的切痕边缘产生涂膜的小碎片

[0167] △:90~99个方格涂膜残存,

[0168] ×:89个以下方格涂膜残存。

[0169] 白色不均匀:肉眼观察上述试验用涂装板B,按下述基准评价白色不均匀的发生程度。

[0170] ◎:几乎观察不到白色不均匀,具有极为优异的涂膜外观

[0171] ○:观察到轻微的白色不均匀,但是具有优异的涂膜外观

[0172] △:观察到白色不均匀,涂膜外观稍差

[0173] ×:观察到许多白色不均匀,涂膜外观差。

[0174] 平滑性:对上述试验用涂装板B,使用通过“Wave Scan DOI”(商品名,BYK Gardner公司制)测定的Wd值来评价。Wd值是 $3\sim 10\text{mm}$ 左右的波长的表面粗糙度的幅度的指标,测定值越小,表示涂面的平滑性越高。

[0175] A:Wd值为5以下

[0176] B:Wd值大于5且为10以下

[0177] C:Wd值大于10且为15以下

[0178] D:Wd值大于15且为30以下

[0179] E:Wd值大于30。