



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104271681 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380012702.5

(22)申请日 2013.03.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104271681 A

(43)申请公布日 2015.01.07

(30)优先权数据
2012-050901 2012.03.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/056072 2013.03.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/133296 JA 2013.09.12

(73)专利权人 樱花彩色产品株式会社
地址 日本大阪府大阪市

(72)发明人 若松和哉

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 郭煜 刘力

(51)Int.Cl.
G09D 5/06(2006.01)
G09D 5/02(2006.01)
G09D 101/28(2006.01)
G09D 125/08(2006.01)
G09D 133/00(2006.01)
G09D 201/00(2006.01)

(56)对比文件
US 5743946 A,1998.04.28,
CN 101215787 A,2008.07.09,
CN 101215784 A,2008.07.09,
CN 101215788 A,2008.07.09,
审查员 周苹

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称
水性绘画材料组合物

(57)摘要

本发明提供水性绘画材料组合物,其与以往的乳液绘画材料同样地即使在干燥后的涂膜上附着水滴,涂膜也不会产生渗出或溶出,另外即使重涂到底层的涂膜上,也具有底层不会变动程度的对于水润湿的抵抗性,由此即使附着于调色板或画笔并干燥、经过长时间后,也可以通过水洗来除去。根据本发明,提供水性绘画材料组合物,其为含有水、着色颜料、包含羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的水溶性树脂以及树脂乳液的水性绘画材料组合物,其特征在于,以按照苯乙烯-丙烯酸类树脂换算计为0.5-6.5重量%的范围含有所述水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂,以按固体成分计为0.1重量%以上且低于5重量%的范围含有所述树脂乳液。

1. 水性绘画材料组合物,其为含有水、着色颜料、羟基烷基纤维素、水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂以及树脂乳液的水性绘画材料组合物,其特征在于,以按照苯乙烯-丙烯酸类树脂换算计为0.5-6.5重量%的范围含有所述水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂,以按固体成分计为0.1重量%以上且低于5重量%的范围含有所述树脂乳液。

2. 如权利要求1所述的水性绘画材料组合物,其中,以按固体成分计为2.0重量%以上且低于5重量%的范围含有所述树脂乳液。

3. 如权利要求1所述的水性绘画材料组合物,其中,以0.1-10重量%的范围含有羟基烷基纤维素。

4. 如权利要求1所述的水性绘画材料组合物,其中,以苯乙烯-丙烯酸类树脂/树脂乳液固体成分重量比为0.22-5的范围含有水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂及树脂乳液。

5. 如权利要求1所述的水性绘画材料组合物,其中,羟基烷基纤维素为选自羟基乙基纤维素、羟基乙基甲基纤维素以及羟基丙基甲基纤维素中的至少1种。

6. 如权利要求1所述的水性绘画材料组合物,其含有体质颜料。

7. 如权利要求1所述的水性绘画材料组合物,其含有膨润土作为增稠剂。

8. 如权利要求1所述的水性绘画材料组合物,其含有选自润湿剂、表面活性剂及防腐剂中的至少一种添加剂。

水性绘画材料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及水性绘画材料组合物,其与以往的乳液绘画材料同样地,在涂膜干燥后,即使在该涂膜上附着水滴,涂膜也不会产生渗出或溶出,另外即使重涂到底层的涂膜,该底层也不会产生渗出或溶出,即具有底层不会变动程度的对水润湿的抵抗性,由此即使附着于调色板或画笔并干燥、经过长时间后,也可以通过水洗来除去。

背景技术

[0002] 以往,作为乳液绘画材料而已知的水性绘画材料组合物,是具有以水作为溶剂、以颜料作为着色剂、以树脂乳液作为固定剂的一种水性绘画材料组合物,若在绘画面上绘画、形成涂膜后,溶剂从该涂膜蒸发、涂膜干燥,则乳液中的树脂造膜,在绘画面上形成水不溶性、因而对于水润湿具有抵抗性的涂膜。

[0003] 这种以往的乳液绘画材料,如上所述,为了使涂膜对水润湿的抵抗性优异,含有大量的树脂乳液(参照专利文献1和2),因此附着于调色板或画笔并干燥后,不能通过水洗而除去。

[0004] 现有专利文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:特开2003-221552号公报

[0007] 专利文献2:特开2008-0379172号公报。

发明内容

[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 本发明是为了解决以往的乳液绘画材料中的上述问题而进行的,其目的在于,提供一种水性绘画材料组合物,其与以往的乳液绘画材料同样地即使在干燥后的涂膜上附着水滴,涂膜也不会产生渗出或溶出,另外即使重涂到底层的涂膜上,也具有该底层不会变动程度的对于水润湿的抵抗性,由此即使附着于调色板或画笔并干燥、经过长时间后,也可以通过水洗来除去。

[0010] 解决问题的技术手段

[0011] 通过本发明提供如下水性绘画材料组合物,其为含有水、着色颜料、包含羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的水溶性树脂以及树脂乳液的水性绘画材料组合物,其特征在于,以按照苯乙烯-丙烯酸类树脂换算计为0.5-6.5重量%的范围含有所述水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂,以按固体成分计为0.1重量%以上且低于5重量%的范围含有所述树脂乳液。

[0012] 根据本发明,这样的水性绘画材料组合物优选以0.1-10重量%的范围含有羟基烷基纤维素。

[0013] 发明效果

[0014] 通过本发明提供的水性绘画材料组合物,以按固体成分计为0.1重量%以上且低于

5重量%的范围含有树脂乳液,同时还含有水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂0.5-6.0重量%以及羟基烷基纤维素作为水溶性树脂,因此,其与以往的乳液绘画材料同样地即使在干燥后的涂膜上附着水滴,涂膜也不会产生渗出或溶出,另外即使重涂到底层的涂膜上,也具有该底层不会变动程度的耐水性,由此即使附着于调色板或画笔并干燥、经过长时间后,也可以通过水洗来除去。

[0015] 以下,在本发明中,为简化起见,将“水性绘画材料组合物的涂膜干燥后,即使在该涂膜上附着水滴,涂膜也不会产生渗出或溶出,另外即使重涂到底层的涂膜上,也具有该底层不会变动程度的对于水润湿的抵抗性”这一性质称之为“耐水性”,将“水性绘画材料组合物附着于调色板或画笔并干燥后,也可通过水洗来除去该绘画组合物”这一性质称之为“水洗性”。也即,通过本发明提供的水性绘画材料组合物所形成的涂膜在干燥后兼具耐水性和水洗性。

具体实施方式

[0016] 通过本发明提供的水性绘画材料组合物,其为含有水、着色颜料、包含羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的水溶性树脂以及树脂乳液的水性绘画材料组合物,其中,以按照苯乙烯-丙烯酸类树脂换算计为0.5-6.5重量%的范围含有所述水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂,以按固体成分计为0.1重量%以上且低于5重量%的范围含有所述树脂乳液。

[0017] 进而,通过本发明提供的水性绘画材料组合物优选以0.1-10重量%的范围含有羟基烷基纤维素。

[0018] 即,通过本发明提供的水性绘画材料组合物,作为水溶性树脂,优选含有0.1-10重量%的羟基烷基纤维素和按照苯乙烯-丙烯酸类树脂换算计为0.5-6.5重量%的水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的组合。根据本发明,水性绘画材料组合物尤其优选仅含有所述羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的组合作为水溶性树脂。

[0019] (颜料)

[0020] 在通过本发明提供的水性绘画材料组合物中,着色剂使用颜料。对该颜料没有特别限定,若为以往已知的颜料则都可以使用。作为具体例,可列举出例如氧化钛、氧化锌、炭黑、铁黑、苯胺黑、汉撒黄、联苯胺黄、酒石黄色淀、永固黄调色剂、镉黄、联苯胺橙、钼镉红(chrome vermilion)、镉橙、永固橙GTR、坚牢橙色淀、色淀红C、氧化铁红、华琼红(ウオッチングレッド)、亮胭脂红6B、永固红2B、永固红FRLL、胭脂红色淀(CARMINE LAKE)、喹吖啶酮红、甲基紫色淀、坚牢紫B、喹吖啶酮紫、阴丹士林紫、酞菁蓝、坚牢天蓝、普鲁士蓝、群青、维多利亚蓝色淀、酞菁绿、孔雀绿色淀、颜料绿B、铬绿、赭土(シェンナー)、琥珀(アンバー)、铝粉末、青铜粉末等、有机颜料、无机颜料和金属粉末颜料。

[0021] 另外,除了上述以外,作为着色颜料,还可列举出染料或颜料与树脂粉末组合而成的着色加工粉末、荧光颜料、用金属氧化物覆盖天然云母的表面而成的颜料、用金属氧化物覆盖合成云母的表面而成的珠光颜料等。

[0022] 根据本发明,水性绘画材料组合物中通常以1-40重量%的范围、优选以10-30重量%的范围含有这种颜料。水性绘画材料组合物中的颜料的量少于1重量%时,作为水性绘画材料组合物,存在着色力欠缺的不良情况。但是,超过40重量%时,所得到的水性绘画材料组合物的粘度过高,在绘画时绘画材料组合物的延展性差,绘画性差。

[0023] 进而,根据本发明,水性绘画材料组合物除了上述作为着色剂的颜料以外还可以根据需要含有体质颜料。作为这种体质颜料,可列举出例如碳酸钙、高岭土、滑石、二氧化硅、硅酸铝、氧化铝、硫酸钡等。这种体质颜料根据需要在30重量%以下、优选在1-25重量%的范围使用。

[0024] 通过本发明提供的水性绘画材料组合物优选含有增稠剂。作为增稠剂,例如可以使用膨润土、金属皂、氨基甲酸酯嵌段聚合物等,另外,不限于这些例示,其中,由于膨润土具有适度的增稠效果,并且对所得到的水性绘画材料组合物的涂膜的耐水性和水洗性不造成影响,因而特别优选使用。

[0025] 本发明中,增稠剂在水性绘画材料组合物中通常以10重量%以下的范围使用,优选以0.1-10重量%、特别优选以0.5-5重量%的范围使用。

[0026] (水溶性树脂)

[0027] 通过本发明提供的水性绘画材料组合物中,作为水溶性树脂,包含羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂。

[0028] 本发明中,羟基烷基纤维素可以作为用于使颜料分散在水性绘画材料组合物中的分散剂起作用,与此同时还可以与乳液树脂一起作为用于将涂膜固定在绘画面的固定剂起作用,并且,另一方面,也可以起到对水性绘画材料组合物赋予弱水溶性的作用,所述弱水溶性也即即使水性绘画材料组合物附着于调色板或画笔并经过干燥时,也能够使其通过水洗来除去的水洗性。

[0029] 在本发明中,作为所述羟基烷基纤维素,优选使用从羟基乙基纤维素、羟基乙基甲基纤维素、羟基乙基乙基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、羟基丙基羟基乙基甲基纤维素中选出的至少1种。

[0030] 通过本发明提供的水性绘画材料组合物,以0.1-10重量%的范围、优选以0.1-8重量%的范围含有这种羟基烷基纤维素。水性绘画材料组合物中的羟基烷基纤维素的量少于0.1重量%时,虽然干燥后的涂膜具有水洗性,但是绘画时,涂膜的固定性不充分。但是,水性绘画材料组合物中的羟基烷基纤维素的量多于10重量%时,干燥后的涂膜不具有耐水性,另外,所得到的水性绘画材料组合物具有过高的粘度,绘画时水性绘画材料组合物的延展性差。

[0031] 本发明中,上述水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂是以苯乙烯-丙烯酸共聚物为代表的共聚物树脂,以单体成分的形式具有丙烯酸。因此,其是通过在氢氧化钠或氢氧化钾等氢氧化碱金属类、氨、或者烷基胺或烷醇胺这样的有机胺类中,使得足以令该苯乙烯-丙烯酸类树脂成为水溶性的量的苯乙烯-丙烯酸类树脂中的丙烯酸单元形成盐结构,从而成为水溶性的。在通过本发明提供的水性绘画材料组合物中,水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的含量是苯乙烯-丙烯酸类树脂中的丙烯酸单元形成为丙烯酸盐单元之前的苯乙烯-丙烯酸类树脂换算的量,通过本发明提供的水性绘画材料组合物中,以按照苯乙烯-丙烯酸类树脂换算计为0.5-6.5重量%的范围、优选以0.5-5.5重量%的范围含有水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂。

[0032] 本发明中,水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂与上述羟基烷基纤维素同样地,可以作为用于使颜料分散在水性绘画材料组合物中的分散剂起作用,与此同时还可以与乳液树脂一起作为用于将涂膜固定在绘画面的固定剂起作用,尤其是,可以起到对水性绘画材料组合物赋予即使水性绘画材料组合物附着于调色板或画笔、干燥并经过长时间后也能够使其通

过水洗来除去的水洗性的作用。

[0033] 因此,在本发明中,水性绘画材料组合中水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的量按照苯乙烯-丙烯酸类树脂换算计少于0.5重量%时,不能对水性绘画材料组合有效地赋予水性绘画材料组合附着于调色板或画笔、干燥并经过长时间后的水洗性。

[0034] 但是,水性绘画材料组合中水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的量按照苯乙烯-丙烯酸类树脂换算计高于6.5重量%时,涂膜不能完全干燥,并且即使干燥之后该涂膜也不具有充分的耐水性,另外得到的水性绘画材料组合具有过高的粘度,在绘画时水性绘画材料组合的延展性差。

[0035] 根据本发明,水性绘画材料组合如上所述包含羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的组合作为水溶性树脂,通过这些树脂的组合,对水性绘画材料组合物的干燥后的涂膜赋予弱水溶性,与此同时,尤其是通过在包含羟基烷基纤维素的同时也包含水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂来作为水溶性树脂,使得即使水性绘画材料组合附着于调色板或画笔并干燥、经过长时间后,也可以通过水洗来将其除去。

[0036] 尤其是根据本发明,水性绘画材料组合优选仅包含羟基烷基纤维素0.1-10重量%和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂0.5-6.5重量%的组合来作为水溶性树脂。也即,通过本发明提供的水性绘画材料组合,除羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂以外,不包含水溶性树脂。

[0037] (树脂乳液)

[0038] 通过本发明提供的水性绘画材料组合中,如上所述,作为水溶性树脂而包含羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的组合,通过它们的组合,对水性绘画材料组合物的干燥后的涂膜赋予弱水溶性,另一方面,为了使得该同一水性绘画材料组合物对其干燥后的涂膜具有耐水性而包含树脂乳液。

[0039] 本发明中,对所述树脂乳液没有特别限定,可以优选使用丙烯酸类树脂、乙酸乙烯酯树脂、丙烯酸-苯乙烯树脂、乙酸乙烯酯-丙烯酸类树脂、乙烯-乙酸乙烯酯树脂、乙酸乙烯酯-叔碳酸乙烯酯树脂、乙烯-氯乙烯树脂、丙烯酸-叔碳酸乙烯酯树脂(アクリルーベオバ樹脂)、氯乙烯树脂、氯乙烯-偏二氯乙烯树脂、苯乙烯树脂等合成树脂的乳液。

[0040] 特别是,根据本发明,若考虑到水性绘画材料组合物中的颜料的分散性或水性绘画材料组合物的制备费用等,则最优选使用丙烯酸类树脂乳液、乙酸乙烯酯树脂乳液或乙酸乙烯酯-丙烯酸类树脂乳液。

[0041] 对于这种树脂乳液的具体例,例如作为丙烯酸类树脂乳液,可列举出例如Mowinyl DM772(日本合成化学工业(株)制)、TOCRYL W-168(东洋油墨制造(株))、Nikazol RX866D(日本CARBIDE工业(株))等,作为乙酸乙烯酯-丙烯酸类树脂乳液,可列举出例如Mowinyl DM-5(日本合成化学工业(株)制),另外,作为丙烯酸-苯乙烯树脂乳液,可列举出例如Polysol AP-1900(昭和电工(株))等。

[0042] 通过本发明提供的水性绘画材料组合物以按固体成分计为0.1重量%以上且低于5重量%的范围,优选以按固体成分计为0.2-4.9重量%的范围含有这种树脂乳液。水性绘画材料组合物中的树脂乳液的含量按固体成分计少于0.1重量%时,形成于绘画面上的涂膜有可能产生裂缝,而且固定性不充分,进而干燥后的涂膜的耐水性差。但是,相反地水性绘画材料组合物中的树脂乳液的含量按固体成分计为5重量%以上时,难以对干燥后的涂膜

进行水洗。

[0043] 特别是根据本发明,优选的是水性绘画材料组合物以上述范围含有树脂乳液,同时以按所述苯乙烯-丙烯酸类树脂/树脂乳液固体成分重量比计为0.22-5的范围、更优选为0.5-4.5的范围、最优选为达到1.0-2.0的范围进行含有时,能够使干燥涂膜同时具备耐水性以及经过长时间后仍优异的水洗性。

[0044] 根据本发明,为了使得上述树脂乳液干燥后,能够形成包含上述着色剂、水溶性树脂的连续性涂膜,根据需要通常也可以以适当量含有作为高沸点有机溶剂的造膜助剂。

[0045] (润湿剂)

[0046] 根据本发明,水性绘画材料组合物为了防止其冻结,另外为了延迟干燥,而根据需要含有润湿剂。作为该润湿剂,例如,除多元醇以外,优选使用尿素或其衍生物。作为上述多元醇,可列举出例如甘油、乙二醇、丙二醇、二丙二醇、山梨醇等,另外,作为尿素衍生物,可列举出例如二甲基脲、四甲基脲、四乙基脲、硫脲等。

[0047] 对于这种润湿剂,根据需要在水性绘画材料组合物中以20重量%以下的范围使用,优选以1-10重量%的范围使用。水性绘画材料组合物中的润湿剂的含量少于1重量%时,根据情况存在水性绘画材料组合物形成的涂膜干燥后脆弱的问题。但是,水性绘画材料组合物中的润湿剂的含量超过20重量%时,水性绘画材料组合物形成的涂膜的干燥性差。

[0048] (表面活性剂)

[0049] 通过本发明提供的水性绘画材料组合物,根据需要可以含有表面活性剂。作为表面活性剂,以0.1-5重量%、优选以0.5-3重量%的范围使用选自非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂中的至少一种。

[0050] (其它的添加剂)

[0051] 根据本发明,水性绘画材料组合物根据需要还可以含有在以往水性绘画材料组合物中使用的各种添加剂,例如防腐剂、防霉剂、分散剂、消泡剂等。

[0052] (制备)

[0053] 通过本发明提供的水性绘画材料组合物,对其制备方法没有特别限定。若举出通过本发明提供的水性绘画材料组合物的制备方法的一例,则例如将羟基烷基纤维素溶解在水中,向其中加入着色颜料、体质颜料和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂、水,并根据需要加入润湿剂、表面活性剂、防腐剂等,混合、搅拌至均匀后,使用辊磨机进行分散处理,接着向如此得到的混合物中加入树脂乳液,并进行混合、搅拌、真空脱泡,则得到通过本发明提供的水性绘画材料组合物。

实施例

[0054] 实施例1

[0055] 以表1所示的量使用表1所示的成分,如上所述那样操作,制备水性绘画材料组合物。对所得到的水性绘画材料组合物的性能,即调色板洗涤性、水滴耐水性和重涂性如下所述进行评价。结果如表1所示。

[0056] 实施例2-6

[0057] 以表1所示的量使用表1所示的成分,如上所述那样操作,制备水性绘画材料组合物。对于所得到的水性绘画材料组合物,评价调色板洗涤性、水滴耐水性和重涂性。结果如

表1所示。

[0058] 比较例1~6

[0059] 以表2所示的量使用表2所示的成分,如上所述那样操作,制备水性绘画材料组合物。对于所得到的水性绘画材料组合物,评价调色板洗涤性、水滴耐水性和重涂性。结果如表2所示。

[0060] 表1和表2中使用的各成分的具体内容如下所述。

[0061] (成分)

[0062] 着色颜料:“群青#3000”:第一化成工业(株)制群青

[0063] 体质颜料:

[0064] 碳酸钙:白石工业(株)制轻微性碳酸钙

[0065] SIPERNAT 820A:德固赛日本有限公司制硅酸铝

[0066] 增稠剂:

[0067] 膨润土:(株)HOJUN Corporation制膨润土

[0068] 水溶性树脂:

[0069] “Tylose H1000P2”:日本合成化学工业(株)制羟基乙基甲基纤维素(在转子1° C34R、转速20rpm、测定时间3分钟、测定温度20℃的条件下使用EHD型粘度计,对1.5重量%浓度水溶液进行测定而得到的粘度为950mPa·s)

[0070] 水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂水溶液:

[0071] 水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂水溶液1:将BASF日本(株)制苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂“Joncryl 690”(重均分子量16500、酸值240mgKOH/g)用氢氧化钠中和而得到的共聚物树脂含量为20重量%的水溶液

[0072] 水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂水溶液2:将BASF日本(株)制苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂“Joncryl 67”(重均分子量12500、酸值213mgKOH/g)用氢氧化钠中和而得到的共聚物树脂含量为20重量%的水溶液

[0073] 水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂水溶液3:将BASF日本(株)制苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂“Joncryl 678”(重均分子量8500、酸值215mgKOH/g)用氢氧化钠中和而得到的共聚物树脂含量为20重量%的水溶液

[0074] 水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂水溶液4:将BASF日本(株)制苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂“Joncryl 680”(重均分子量4900、酸值215mgKOH/g)用氢氧化钠中和而得到的共聚物树脂含量为20重量%的水溶液

[0075] 水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂水溶液5:将BASF日本(株)制苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂“Joncryl 690”用氨中和而得到的共聚物树脂含量为28重量%的水溶液

[0076] 树脂乳液:

[0077] Mowiny1 DM772:日本合成化学工业(株)制丙烯酸类树脂乳液(固体成分46重量%)

[0078] 表面活性剂

[0079] “プライザーF A-212E”:第一工业制药(株)制非离子表面活性剂

[0080] “プライザーF A-212C”:第一工业制药(株)制非离子表面活性剂

[0081] “ノプロコ8034-L”:SANNOPCO(株)制非离子表面活性剂

[0082] 防腐剂:

[0083] “サンアイバック SA”：三爱石油(株)制

[0084] 造膜助剂：

[0085] “TEXANOL”：Eastman Chemical Company制。

[0086] (性能评价)

[0087] 调色板洗涤性

[0088] 将水性绘画材料组合物5重量份与水1重量份混合，制备绘画材料试样。使用扁平型设计笔在聚丙烯制的调色板上涂布上述绘画材料试样后，在室温下放置1个月进行干燥。对如此附着绘画材料试样、并经过干燥的调色板，用饱含水分的扁平型设计笔擦拭，对调色板进行洗涤。如此操作，可以洗去附着于调色板、并经过干燥的绘画材料试样的80%以上时设为A，可以洗去的绘画材料试样的比率为30%以上且低于80%时为设为B，可以洗去的绘画材料试样的比率低于30%时设为C。

[0089] 水滴耐水性

[0090] 将水性绘画材料组合物5重量份与水1重量份混合，制备绘画材料试样。使用扁平型设计笔，将上述绘画材料试样重涂到画图用纸上3次。将所得到的涂膜在室温下干燥1小时后，使用1mL容量的滴管，在上述涂膜上滴一滴自来水，室温下放置6小时，观察涂膜的状态。涂膜未观察到变化时设为A，涂膜上仅观察到不明显的水滴痕时设为B，涂膜上观察到产生裂缝、脱色和/或水滴痕时设为C。

[0091] 重涂性

[0092] 将水性绘画材料组合物5重量份与水1重量份混合，制备绘画材料试样。使用扁平型设计笔，将上述绘画材料试样重涂到画图用纸上3次后，室温下将涂膜干燥1小时。接着，将与上述同样的绘画材料试样在纵、横及纵方向上涂布到上述涂膜上3次。此时，能够没有问题地在先前的涂膜(底层)上重涂时设为A，先前的涂膜(底层)发生变动或渗出时设为C。

[0093] [表1]

[0094]

表1

成分	实施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
絵画材料組合物の成分 (重量份)								
着色顔料 群青#3000	22.50	22.50	22.50	22.50	22.60	22.50	22.50	22.50
体質顔料	20.25	20.25	20.25	20.25	3.00	20.25	20.25	20.25
碳酸鈣	1.50	1.50	1.60	1.50		1.50	1.50	1.50
SIPERNAT 620A								
増粘剤 膨潤土								
水溶性樹脂	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
Tylose H10000P2	4.00	3.00	6.00	8.00	13.50	4.00	7.50	4.00
水溶性苯乙烯-丙烯酸樹脂水溶液1								
水溶性苯乙烯-丙烯酸樹脂水溶液2								
水溶性苯乙烯-丙烯酸樹脂水溶液3								
水溶性苯乙烯-丙烯酸樹脂水溶液4								
水溶性苯乙烯-丙烯酸樹脂水溶液5					9.00		3.00	
樹脂乳液								
Mowinyl DM72 (固體成分)	0.50	0.20	0.50	2.00	4.90	0.20	4.00	0.50
造膜助剤 TEXANOL	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
潤滑剤 丙二醇	6.80	6.80	6.80	6.80	7.25	6.80	6.80	6.80
表面活性剤								
ブライザーFA-212E	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
ブライザーFA-312C	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ノブコ8034-L	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
防錆剤 サンアイバックSA	41.80	43.10	39.80	36.30	37.10	42.10	31.80	41.80
水	(1.60)	(3.00)	(0.24)	(0.80)	(1.16)	(4.00)	(0.60)	(1.60)
(苯乙烯-丙烯酸樹脂乳液固體成分 重量比)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
合計								
絵画材料組合物の特性								
水洗性	A	B	A	B	A	A	B	A
褪色性	A	B	B	B	A	B	B	A
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A
水滴耐水性								
重塗性								

[0095] [表2]

[0096]

表2

	実例					比較例			
	9	10	11	12	13	1	2	3	4
絵画材料組合物の成分(重量%)									
着色顔料 群青3000B	22.50	22.50	22.50	22.50	22.50	21.00	22.50	22.60	24.25
林質顔料	20.26	20.26	20.25	3.00	3.00	9.00	20.26	3.00	21.85
碳酸鈣	1.50	1.50	1.50			1.50	1.50		1.55
SIPERNAT 820A									
増粘剤 羧基主	0.40	0.40	0.10	8.00	8.00	0.45	0.40	0.40	0.40
水溶性樹脂	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00		2.00	35.00	6.45
Tylose H10000P2									
水溶性苯乙烯-丙烯酸類樹脂水溶液1									
水溶性苯乙烯-丙烯酸類樹脂水溶液2									
水溶性苯乙烯-丙烯酸類樹脂水溶液3									
水溶性苯乙烯-丙烯酸類樹脂水溶液4									
水溶性苯乙烯-丙烯酸類樹脂水溶液5									
樹脂乳液									
Mowinyl DM72	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	2.00	2.00	4.90	
造膜助剤 TEXANOL	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	
潤滑剤 丙二醇	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	7.40	6.80	7.25	7.30
表面活性剤									
フアイサー7A-212E	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	0.75	1.25	1.25	1.36
フアイサー7A-212C	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
ノブ8034-L	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.85	0.80	0.80	0.75
防腐剤 サンアイバックSA	41.80	41.80	42.10	52.95	52.95	56.75	42.30	24.60	36.00
水	(1.60)	(1.60)	(1.60)	(1.60)	(1.60)	--	(0.20)	(1.42)	--
(苯乙烯-丙烯酸類樹脂/乳液固体成分重量比)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
合計									
絵画材料組合物の特性									
水洗性 调色板能溶性	A	A	A	A	A	C	C	A	A
耐水性 水滴耐水性	A	A	A	B	B	A	A	C	C
重塗性	A	A	A	A	A	A	A	C	C

[0097] 如表1所示,根据本发明,作为水溶性树脂,包含羟基烷基纤维素的同时以0.5-6.5重量%的范围包含水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂,并且按固体成分计以0.1重量%以上且低于5重量%的范围包含树脂乳液的水性绘画材料组合物,与以往的乳液绘画材料同样地,其干燥涂膜的水滴耐水性优异。即,即使在干燥后的涂膜上附着水滴,也不会产生渗出或溶出,

具有重涂性。如此,通过本发明提供的水性绘画材料组合物,具有即使重涂到先前的干燥后的涂膜上、底层也不会变动程度的耐水性,由此,即使附着于调色板或画笔并干燥并经过1个月时间后,也可以通过水洗来除去。

[0098] 与此相对地,比较例1提供的水性绘画材料组合物虽然含有羟基烷基纤维素作为水溶性树脂,但由于未含有水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂,调色板洗涤性差。

[0099] 比较例2提供的水性绘画材料组合物虽然包含羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的组合作为水溶性树脂,但是由于水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的含量少于本发明规定的范围,因此调色板洗涤性差。

[0100] 而与此相反,比较例3提供的水性绘画材料组合物虽然包含羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的组合作为水溶性树脂,但是由于水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的含量高于本发明规定的范围,因此调色板洗涤性差。

[0101] 比较例4提供的水性绘画材料组合物虽然包含羟基烷基纤维素和水溶性苯乙烯-丙烯酸类树脂的组合作为水溶性树脂,但是由于不包含树脂乳液,因此调色板洗涤性虽然良好,但是涂膜耐水性和重涂性差。