

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99800552.5

[51] Int. Cl.

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 5/38 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349994C

[22] 申请日 1999.4.14 [21] 申请号 99800552.5

[30] 优先权

[32] 1998. 4. 15 [33] JP [31] 104997/98

[32] 1999. 1. 29 [33] JP [31] 22409/99

[32] 1999. 1. 29 [33] JP [31] 22410/99

[86] 国际申请 PCT/JP1999/001993 1999.4.14

[87] 国际公布 WO1999/054415 日 1999.10.28

[85] 进入国家阶段日期 1999.12.15

[73] 专利权人 BASF 涂料日本株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 角田刚 光宗真司

[56] 参考文献

JP10001625A 1998.1.6

审查员 殷朝辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

涂膜形成方法与涂料组合物

[57] 摘要

在被涂物上涂装底漆(A)和/或含有厚度 0.1 ~ 1 μm 且平均粒径为 1 ~ 60 μm 的非飘浮型铝薄片(a)的第一种金属涂料(B), 再涂装上含有厚度为 0.08 μm 以下且平均粒径为 5 ~ 40 μm 的微小金属箔(b)的第二种金属涂料(C), 可稳定地形成涂膜物性无问题、对风沙擦痕的隐蔽性优异且具有连续电镀金属状外观的涂膜。

1. 一种涂膜形成方法，其特征在于，包括：

在预涂布或未预涂布底漆(A)的被涂物上涂布第一种金属涂料(B)，该第一种金属涂料(B)含有非飘浮型铝薄片(a)或者含有非飘浮型铝薄片(a)和微小金属箔(b)，

然后再涂布含有微小金属箔(b)或者含有微小金属箔(b)和非飘浮型铝薄片(a)的第二种金属涂料(C)，

其中，所述非飘浮型铝薄片(a)的厚度为 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $1 \sim 60\mu\text{m}$ ，所述微小金属箔(b)的厚度为 $0.01 \sim 0.08\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $5 \sim 40\mu\text{m}$ 。

2. 权利要求1的涂膜形成方法，其特征在于，依次用湿-湿方式涂布第一种金属涂料(B)及第二种金属涂料(C)。

3. 权利要求1的涂膜形成方法，其特征在于，第一种金属涂料(B)涂布后加热，然后再涂布第二种金属涂料(C)。

4. 一种涂膜形成方法，其特征在于，包括：

在预涂布或未预涂布底漆(A)的被涂物上涂布第一种金属涂料(B)，该第一种金属涂料(B)含有非飘浮型铝薄片(a)或者含有非飘浮型铝薄片(a)和微小金属箔(b)，

然后依次涂布含有微小金属箔(b)或者含有微小金属箔(b)和非飘浮型铝薄片(a)的第二种金属涂料(C)和透明涂料(D)，

其中，所述非飘浮型铝薄片(a)的厚度为 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $1 \sim 60\mu\text{m}$ ，所述微小金属箔(b)的厚度为 $0.01 \sim 0.08\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $5 \sim 40\mu\text{m}$ 。

5. 权利要求4的涂膜形成方法，其特征在于，在被涂物上依次用湿-湿方式涂布第一种金属涂料(B)、第二种金属涂料(C)和透明涂料(D)。

6. 权利要求4的涂膜形成方法，其特征在于，在被涂物上涂布第一种金属涂料(B)后加热，然后再依次涂布第二种金属涂料(C)和透明涂料(D)。

7. 权利要求4的涂膜形成方法，其特征在于，在被涂物上依次涂布第一种金属涂料(B)、第二种金属涂料(C)后加热，然后再

涂布透明涂料(D)。

8. 权利要求 4 的涂膜形成方法, 其特征在于, 在被涂物上涂布第一种金属涂料(B)后加热, 然后涂布第二种金属涂料(C)后加热, 随后再涂布透明涂料(D)。

9. 权利要求 1 至 8 中任一项的用空气喷枪把含溶剂、微小金属箔(b)和涂膜形成树脂组分的涂料组合物喷涂在被涂物上的涂膜形成方法, 其特征在于, 微小金属箔(b)的厚度为 $0.01 \sim 0.08\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $5 \sim 40\mu\text{m}$, 涂膜形成树脂组分由纤维素类树脂或纤维素类树脂和一种或多种选自丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、氯化聚烯烃树脂、聚酯树脂和醇酸树脂的其它树脂构成, 微小金属箔(b)对涂膜形成树脂组分的重量比例为 1 比 0.3 至 1 比 40, 涂膜形成树脂组分中纤维素类树脂含量为 5~100 重量%, 涂料组合物在涂布时固体含量为 0.1~10 重量%, 空气喷枪的喷嘴口径在 3mm 以下, 气帽中喷射空气压力为 45~245 kPa。

10. 权利要求 1 至 8 中任一项的用低压喷枪把含溶剂、微小金属箔(b)和涂膜形成树脂组分的涂料组合物喷涂在被涂物上的涂膜形成方法, 其特征在于, 微小金属箔(b)的厚度为 $0.01 \sim 0.08\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $5 \sim 40\mu\text{m}$, 涂膜形成树脂组分由纤维素类树脂或纤维素类树脂和一种或多种选自丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、氯化聚烯烃树脂、聚酯树脂和醇酸树脂的其它树脂构成, 微小金属箔(b)对涂膜形成树脂组分的重量比例为 1 比 0.3 至 1 比 40, 涂膜形成树脂组分中纤维素类树脂的含量为 5~100 重量%, 涂料组合物在涂布时固体含量为 0.1~10 重量%, 低压喷枪的喷嘴口径在 3mm 以下, 喷射空气量为 400~600 升/分钟。

11. 权利要求 1 至 8 中任一项的涂膜形成方法, 其中, 一种金属涂料组合物作为第一种金属涂料(B)使用, 其含有溶剂、增亮材料和涂膜形成树脂组分, 该涂料组合物含有非飘浮型铝薄片(a)或非飘浮型铝薄片(a)和微小金属箔(b)作为增亮材料, 非飘浮型铝薄片(a)对微小金属箔(b)的重量比例为 1 比 0 至 1 比 20, 增亮材料对涂膜形成树脂组分的重量比例为 1 比 0.3 至 1 比 40。

12. 权利要求 1 至 8 中任一项的涂膜形成方法, 其中, 一种金

属涂料组合物作为第二种金属涂料(C)使用,其含有溶剂、增亮材料和涂膜形成树脂组分,该涂料组合物含有微小金属箔(b)或微小金属箔(b)和非飘浮型铝薄片(a)作为增亮材料,微小金属箔(b)对非飘浮型铝薄片(a)的重量比例为1比0至1比20,增亮材料对涂膜形成树脂组分的重量比例为1比0.3至1比40.

涂膜形成方法与涂料组合物

发明领域

本发明涉及具有电镀金属状外观的涂膜的形成方法和适合于形成具有电镀金属状外观的涂膜的涂料组合物。

发明背景

以往,作为赋予涂膜以光亮性金属感的涂装方法是使用含有与脂肪酸一起在研钵中进行粉碎处理的厚度为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 、平均粒径为 $5\sim 60\mu\text{m}$ 的铝薄片颜料的组合物。

在这样的金属性涂料中作为增亮材料掺和的铝薄片,按其性质分类可分为飘浮型与非飘浮型。飘浮型铝薄片通常是与硬脂酸一起进行粉碎处理的,由于其表面张力低,涂装时浮在金属性涂膜的上层面上,形成与基材平行排列状态的涂膜,容易形成连续的铝面。但是,浮在上层面上的铝薄片颜料在涂膜固化后难以固定在涂膜上,用手指就可容易剥离而除去。还有,在未固化状态下用湿-湿方式涂装透明涂料会使铝薄片的取向搞乱而外观变差。另一方面,在把金属涂膜加热固化后再涂装透明涂料,也有不能确保与透明涂料膜的致密粘着的问题。

由此,适用的工业用涂料主要是后者:非飘浮型铝薄片。

已有的只含非飘浮型铝薄片的金属涂料通常是把铝薄片与油酸一起粉碎处理的,由于作为增亮材料掺和的铝薄片在涂装时分散于金属涂膜的内部,与透明涂膜有良好的致密粘着性,不过,由于作为增亮材料掺和的铝薄片的厚度厚,分散在珐琅涂膜内部,铝薄片的重叠用肉眼就可观察到,因此存在不能形成具有连续电镀金属状外观性涂膜的问题。

在特开昭 53-9836 号中提出了改善这样的金属涂料的外观性的涂料组合物,此涂料组合物的特征是它由挥发性载体、金属微粒和粘合材料所构成,金属微粒是厚度 1000 埃以下的很不规整造型的金属小板,而且粘合材料与金属小板的比例在 0.05 比 1 至 10 比 1 的范围。然而,这种金属涂料组合物对被涂物风沙擦痕的隐蔽性差,不能稳定

地形成具有连续电镀金属状外观的涂膜。

本发明的目的是提供可稳定地形成没有涂膜物性问题、对被涂物风沙擦痕的隐蔽性优异且具有连续电镀金属状外观的涂膜的涂膜形成方法。

本发明的另一目的是提供一种涂料组合物，该涂料组合物可适用于这样的涂膜形成方法，可以稳定地形成没有涂膜物性问题、对被涂物风沙擦痕的隐蔽性优异且具有连续电镀金属状外观的涂膜。

发明的公开

本发明为下述涂膜形成方法和涂料组合物。

(1) 一种涂膜形成方法，其特征在于，包括：

在预涂布或未预涂布底漆(A)的被涂物上涂布第一种金属涂料(B)，该第一种金属涂料(B)含有非飘浮型铝薄片(a)或者含有非飘浮型铝薄片(a)和微小金属箔(b)，

然后再涂布含有微小金属箔(b)或者含有微小金属箔(b)和非飘浮型铝薄片(a)的第二种金属涂料(C)，

其中，所述非飘浮型铝薄片(a)的厚度为 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $1 \sim 60\mu\text{m}$ ，所述微小金属箔(b)的厚度为 $0.01 \sim 0.08\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $5 \sim 40\mu\text{m}$ 。

(2) 在上述(1)的涂膜形成方法中，依次用湿-湿方式涂布第一种金属涂料(B)及第二种金属涂料(C)。

(3) 在上述(1)的涂膜形成方法中，第一种金属涂料(B)涂布后加热，然后再涂布第二种金属涂料(C)。

(4) 一种涂膜形成方法，其特征在于，包括：

在预涂布或未预涂布底漆(A)的被涂物上涂布第一种金属涂料(B)，该第一种金属涂料(B)含有非飘浮型铝薄片(a)或者含有非飘浮型铝薄片(a)和微小金属箔(b)，

然后依次涂布含有微小金属箔(b)或者含有微小金属箔(b)和非飘浮型铝薄片(a)的第二种金属涂料(C)和透明涂料(D)，

其中，所述非飘浮型铝薄片(a)的厚度为 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $1 \sim 60\mu\text{m}$ ，所述微小金属箔(b)的厚度为 $0.01 \sim 0.08\mu\text{m}$ 且平均粒径为 $5 \sim 40\mu\text{m}$ 。

(5) 在上述(4)的涂膜形成方法中,在被涂物上依次用湿-湿方式涂布第一种金属涂料(B)、第二种金属涂料(C)和透明涂料(D)。

(6) 在上述(4)的涂膜形成方法中,在被涂物上涂布第一种金属涂料(B)后加热,然后再依次涂布第二种金属涂料(C)和透明涂料(D)。

(7) 在上述(4)的涂膜形成方法中,在被涂物上依次涂布第一种金属涂料(B)、第二种金属涂料(C)后加热,然后再涂布透明涂料(D)。

(8) 在上述(4)的涂膜形成方法中,在被涂物上涂布第一种金属涂料(B)后加热,然后涂布第二种金属涂料(C)后加热,随后再涂布透明涂料(D)。

(9) 上述(1)至(8)中任一项的用空气喷枪把含溶剂、微小金属箔(b)和涂膜形成树脂组分的涂料组合物喷涂在被涂物上的涂膜形成方法,其特征在于,微小金属箔(b)的厚度为 $0.01 \sim 0.08 \mu\text{m}$ 且平均粒径为 $5 \sim 40 \mu\text{m}$,涂膜形成树脂组分由纤维素类树脂或纤维素类树脂和一种或多种选自丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、氯化聚烯烃树脂、聚酯树脂和醇酸树脂的其它树脂构成,微小金属箔(b)对涂膜形成树脂组分的重量比例为1比0.3至1比40,涂膜形成树脂组分中纤维素类树脂含量为 $5 \sim 100$ 重量%,涂料组合物在涂布时固体含量为 $0.1 \sim 10$ 重量%,空气喷枪的喷嘴口径在 3mm 以下,气帽中喷射空气压力为 $45 \sim 245 \text{kPa}$ 。

(10) 上述(1)至(8)中任一项的用低压喷枪把含溶剂、微小金属箔(b)和涂膜形成树脂组分的涂料组合物喷涂在被涂物上的涂膜形成方法,其特征在于,微小金属箔(b)的厚度为 $0.01 \sim 0.08 \mu\text{m}$ 且平均粒径为 $5 \sim 40 \mu\text{m}$,涂膜形成树脂组分由纤维素类树脂或纤维素类树脂和一种或多种选自丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、氯化聚烯烃树脂、聚酯树脂和醇酸树脂的其它树脂构成,微小金属箔(b)对涂膜形成树脂组分的重量比例为1比0.3至1比40,涂膜形成树脂组分中纤维素类树脂的含量为 $5 \sim 100$ 重量%,涂料组合物在涂布时固体含量为 $0.1 \sim 10$ 重量%,低压喷枪的喷嘴口径在 3mm 以下,喷射空气量为 $400 \sim 600$ 升/分钟。

(11) 上述(1)至(8)中任一项的涂膜形成方法中,一种金属涂料组合物作为第一种金属涂料(B)使用,其含有溶剂、增亮材料和涂膜

形成树脂组分，该涂料组合物含有非飘浮型铝薄片(a)或非飘浮型铝薄片(a)和微小金属箔(b)作为增亮材料，非飘浮型铝薄片(a)对微小金属箔(b)的重量比例为1比0至1比20，增亮材料对涂膜形成树脂组分的重量比例为1比0.3至1比40。

(12) 上述(1)至(8)中任一项的涂膜形成方法中，一种金属涂料组合物作为第二种金属涂料(C)使用，其含有溶剂、增亮材料和涂膜形成树脂组分，该涂料组合物含有微小金属箔(b)或微小金属箔(b)和非飘浮型铝薄片(a)作为增亮材料，微小金属箔(b)对非飘浮型铝薄片(a)的重量比例为1比0至1比20，增亮材料对涂膜形成树脂组分的重量比例为1比0.3至1比40。

作为本发明中的涂膜形成之被涂物，可列举如铁、铝、铜或它们的合金之金属类、玻璃、混凝土等无机材料、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚酯、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、聚碳酸酯、聚氨酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等树脂成型品和各种玻璃纤维增强塑料等塑料材料、木材、纸等。

在这些被涂物上直接涂装底漆(A)、第一种金属涂料(B)、第二种金属涂料(C)和透明涂料(D)等的涂料组合物是好的，还有，在基材上预先涂布适当的衬底与进行预涂处理也是好的。

本发明所用的底漆(A)可以无限制地使用以往的作为涂料使用的底漆。在底漆(A)中使用的涂膜形成树脂也无限制，可以无限制地使用以往的作为涂料所使用的物质。作为典型的涂膜形成树脂使用的可

以是丙烯酸酯树脂、聚烯烃树脂、氯代聚烯烃树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、纤维素类树脂等单独1种或2种以上组合的非交联喷漆型，也可以是与如异氰酸酯化合物、密胺树脂等交联剂组合的单液性或双液性交联固化型涂料。

本发明所用的底漆(A)优选的是掺和有(flat)颜料而可以稳定地形成提高对被涂物风沙擦痕的隐蔽性、具有连续电镀金属状外观涂膜的物质。

作为扁平颜料优选的是非飘浮型铝薄片，尤以厚度在 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 特别是 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 范围内、平均粒径在 $20\mu\text{m}$ 以下者为优选。其他的扁平颜料的具体例子可以列举的有滑石、鳞片状云母、片状氧化铁、玻璃薄片、镀钛石墨、金属钛薄片等。

相对于100重量份底漆(A)的涂膜形成树脂，掺和 $0.1\sim 40$ 重量份扁平颜料为好， $5\sim 25$ 重量份为优选。当扁平颜料的掺和量超过40重量份时在致密粘着性试验中会产生底漆的凝集剥离。本发明中所用的底漆(A)可以根据需要而掺和着色颜料、体质颜料和其他的添加剂等。

底漆(A)的涂料组合物是分散乃至溶解在水或有机溶剂中来使用的。有机溶剂可以使用芳香烃类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂、醚类溶剂等。

本发明中所用的第一种金属涂料(B)是含有作为增亮材料的非飘浮型铝薄片、涂膜形成树脂和溶剂的涂料组合物，其中的非飘浮型铝薄片是与油酸等脂肪酸一起在研钵中进行粉碎的厚度为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ，特别是 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 范围内、平均粒径在 $60\mu\text{m}$ 以下，特别是 $20\mu\text{m}$ 以下的非飘浮型铝薄片。厚度超过 $1\mu\text{m}$ 或平均粒径超过 $60\mu\text{m}$ 的薄片使第一种金属涂料(B)的湿膜面变糙而使连续电镀金属状外观变差。

在第一种金属涂料(B)中使用的涂膜形成树脂没有限制，可以无限制地的使用以往的作为涂料使用的树脂。典型的涂膜形成树脂可以使用丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、氯代聚烯烃树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、纤维素类树脂等单独1种或2种以上组合的非交联喷漆型，也可以是与如异氰酸酯化合物、密胺树脂等交联剂组合的单液性或双液性交联固化型的涂料。

作为第一种金属涂料(B)的增亮材料可以单独是非飘浮型铝薄片

(a)或是非飘浮型铝薄片(a)与微小金属箔(b)一并掺和使用。微小金属箔(b)的厚度在 $0.08\mu\text{m}$ 以下,以 $0.02\sim 0.06\mu\text{m}$ 为优选,且其平均粒径为 $5\sim 40\mu\text{m}$,以 $5\sim 20\mu\text{m}$ 为优选。列举的微小金属箔(b)为由蒸镀(vapor deposition)(包括真空蒸镀)法、无电解电镀法和溅射法等所制造。作为市售品,列举的有例如 Metalure(AVERY DENNISON 公司制,商标,微细铝箔的厚度为 $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$,平均粒径为 $6\sim 16\mu\text{m}$)、Metasheen(WOLSTENHOLME INTERNATIONAL LTD 制,商标,微细铝箔的厚度为 $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$,平均粒径为 $8\sim 20\mu\text{m}$)等。微小金属箔(b)的原材料有,例如,Al、Mg、Cu、Au、Ag等,没有特别限制。

非飘浮型铝薄片(a)与微小金属箔(b)的重量比例为1比0至1比20,优选1比0至1比10。非飘浮型铝薄片(a)的掺和量不到1比20的时候,被涂物风沙擦痕隐蔽性差,不能稳定地形成具有连续电镀金属状外观的涂膜。其原因是由于微小金属箔(b)的厚度为 $0.08\mu\text{m}$ 以下,较低,沿着被涂物的风沙擦痕作变形取向的缘故。

第一种金属涂料(B)的增亮材料掺和量为增亮材料与涂膜形成树脂的重量比例1比0.3至1比40,以1比1至1比20为优选。增亮材料的掺和量超过1比0.3时在致密粘着性试验中会产生凝集剥离。还有,增亮材料的掺和量低于1比40时被涂物风沙擦痕隐蔽性差。

本发明用的第一种金属涂料(B)中可以根据需要掺和其他的颜料、各种添加剂等。作为颜料用的是以往在涂料中常用的颜料,例如有机类可以列举的有的偶氮色淀类颜料、酞菁颜料、靛蓝类颜料、高紫罗酮(perinone)类颜料、茈萘类颜料、奎酞酮(quinphthalone)类颜料、二噁嗪类颜料、奎吡酮(quinacridone)类颜料等,无机类可以列举的有铬黄、黄色氧化铁、红色氧化铁、碳黑、二氧化钛等。作为添加剂列举的有苯并三唑、*N,N*-草酰二苯胺类等紫外线吸收剂、苯并酚类等抗氧剂、基于聚硅氧烷类等流平剂、蜡、有机膨润土等粘性调节剂、固化催化剂等。

本发明所用的第一种金属涂料(B)是分散乃至溶解在水或有机溶剂中来使用的。有机溶剂可以使用芳香烃类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂、醚类溶剂等。

本发明所用的第一种金属涂料(B)掺和了难于沿被涂物的风沙擦痕变形的非飘浮型铝薄片(a),当其掺和比例取适当范围内时可以提

高被涂物的风沙擦痕隐蔽性。

本发明所用的第二种金属涂料(C)由含有作为增亮材料的微小金属箔(b)和涂膜形成树脂所构成。由于微小金属箔(b)的厚度在 $0.08\mu\text{m}$ 以下,很低,增亮材料的重叠难于为肉眼观察,故可以形成有连续电镀金属状外观的涂膜。

本发明所用的第二种金属涂料(C)的涂膜形成树脂可以使用通常作为涂料用的树脂,没有限制。例如可以使用丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、氯代聚烯烃树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、纤维素类树脂等单独1种或2种以上组合的非交联喷漆型,也可以是如异氰酸酯化合物、密胺树脂等交联剂组合的单液性或双液性交联固化型涂料。

微小金属箔(b)和涂膜形成树脂的重量比例为1比0.3至1比40,优选1比1至1比20。相对于微小金属箔(b)而言涂膜形成树脂的掺和率低于1比0.3时,在致密粘着性试验中会产生凝集剥离。还有,超过1比40的掺和比时,微小金属箔(b)的取向性不充分,电镀金属状外观变差。

作为第二种金属涂料(C)的增亮材料可以是微小金属箔(b)与非飘浮型铝薄片(a)在适当范围内一并掺和使用的物质。微小金属箔(b)与非飘浮型铝薄片(a)的重量比例为1比0至1比20,优选1比0.05至1比20,更优选为1比0.05至1比10,最优选为1比0.1至1比2。微小金属箔(b)的掺和量不到1比20时,肉眼可观察到非飘浮型铝薄片(a)彼此间的重叠,不能形成有连续电镀金属状外观的涂膜。

在第二种金属涂料(C)中一并掺和使用微小金属箔(b)与非飘浮型铝薄片(a)时,增亮材料掺和量以增亮材料与涂膜形成树脂的重量比例为1比0.3至1比40,1比1至1比20为优选。当增亮材料的掺和量超过1比0.3时,致密粘着性试验中会产生凝集剥离。还有,增亮材料的掺和量低于1比40时,增亮材料的取向性下降,电镀金属状外观变差。

第二种金属涂料(C)中,可以根据需要掺和其他的颜料、各种添加剂等。作为颜料用的是以往在涂料中常用的颜料,例如有机类可以列举的有的偶氮色淀类颜料、酞菁颜料、靛蓝类颜料、高紫罗酮类颜料、茈萘类颜料、奎吡酮类颜料、二噁嗪类颜料、奎吡酮类颜料等,无机类可以列举的有铬黄、黄色氧化铁、红色氧化铁、碳黑、二氧化钛等。

作为添加剂列举的有苯并三唑、*N,N*-草酰二苯胺类等紫外线吸收剂、苯并酚类等抗氧化剂、聚硅氧烷类等流平剂、蜡、有机膨润土等粘性调节剂、固化催化剂等。

第二种金属涂料(C)是分散乃至溶解在水或有机溶剂中来使用的。有机溶剂可以使用芳香烃类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂、醚类溶剂等。

第二种金属涂料(C)掺和有微小金属箔(b),其掺和比例取在适当范围内就可以形成有连续电镀金属状外观的涂膜。

在第一种金属涂料(B)中,掺和微小金属箔(b)时以及在第二种金属涂料(C)中掺和非飘浮型铝薄片(a)时,非飘浮型铝薄片(a)与增亮材料总体的比例,第一种金属涂料(B)要比第二种金属涂料(C)多,而微小金属箔(b)与增亮材料总体的比例,第二种金属涂料(C)要比第一种金属涂料(B)多。

本发明的涂膜形成方法是在涂装了提高被涂物风沙擦痕隐蔽性的底漆(A)和/或第一种金属涂料(B)后,再涂装可以形成有连续电镀金属状外观的第二种金属涂料(C)。底漆(A)与第一种金属涂料(B)任涂一种都可以,在涂装了底漆(A)的上面再涂装第一种金属涂料(B)也可以。

在这些情况下,把底漆(A)和/或第一种金属涂料(B)及第二种金属涂料(C)以湿-湿方式依次涂装也可以,而把底漆(A)和/或第一种金属涂料(B)涂装后加热,然后再涂装第二种金属涂料(C)再加热也可以。在上述本发明的涂膜形成方法中可以预先涂装底漆(A)。还有,象上述那样,在由金属涂料组合物所形成的涂膜上涂装透明涂料(D)是优选的。

本发明所用的透明涂料(D)没有特别限制,可以没有限制的使用以往的作为热固性涂料组合物使用的涂膜形成树脂。典型的热固性涂膜形成成分有作为涂膜形成树脂的主体树脂、作为固化剂的交联剂。所述主体树脂没有特别限制,可以没有限制的使用以往的作为热固性涂料组合物涂膜形成树脂使用的树脂。具体可列举的为丙烯酸树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、氟树脂、硅氧烷树脂、环氧树脂等。既可以单独使用这些树脂中的1种,也可以2种以上组合使用。在这些主体树脂中所含的参与交联的官能团可列举如羟基、羧基、酸酐基、环氧基、

硅烷基等。

前述的交联剂也没有特别限制,可以没有限制的使用以往的作为热固性涂料组合物的交联剂使用的材料。作为交联剂的具体例子可列举如密胺树脂、异氰酸酯化合物、环氧化合物等。这些既可以1种单独使用也可以2种以上组合使用。

本发明所用的透明涂料(D)可以根据需要掺和其他成分。作为这样的其他成分,可以没有限制的使用在以往涂料中使用的添加剂。具体可列举如丙烯酸树脂类、硅氧烷树脂类等消泡剂、受阻胺类光稳定剂(HALS)、消光剂、抗氧化剂、固化催化剂等。

透明涂料(D)的涂料组合物可以分散乃至溶解在水或有机溶剂中来使用。有机溶剂,可以使用芳香烃类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂、醚类溶剂等。

本发明的涂膜形成方法中,在形成上述底漆(A)和/或第一种金属涂料(B)、第二种金属涂料(C)和透明涂料(D)3层的时候,是依次涂装这些涂料组合物而形成多层涂膜的。

此时,在上述涂膜形成方法中,在被涂物上既可用湿-湿方式依次涂装底漆(A)和/或第一种金属涂料(B)、第二种金属涂料(C)和透明涂料(D);也可在被涂物上涂装底漆(A)和/或第一种金属涂料(B)后加热,然后再依次涂装第二种金属涂料(C)和透明涂料(D);还可在被涂物上依次涂装底漆(A)和/或第一种金属涂料(B)、第二种金属涂料(C)后加热,然后再涂装透明涂料(D);或在被涂物上涂装底漆(A)和/或第一种金属涂料(B)后加热、然后再涂装第二种金属涂料(C)后加热、然后再涂装透明涂料(D)。

本发明中所用的涂料组合物的涂装可以用喷涂式涂装机由空气喷涂方式、静电方式等以往熟悉的涂装方式来进行。下面来叙述用空气喷涂方式涂装含微小金属箔(b)的涂料组合物时的优选涂装方法。

在此方法中所用的优选涂料组合物至少由溶剂、微小金属箔(b)、纤维素类树脂(c)或纤维素类树脂(c)与其他树脂(d)所组成的涂膜形成树脂来构成。而且,微小金属箔(b)的厚度在 $0.08\mu\text{m}$ 以下,优选 $0.02\sim 0.06\mu\text{m}$,且平均粒径在 $5\sim 40\mu\text{m}$,以 $5\sim 20\mu\text{m}$ 为优选。树脂(d)是纤维素类树脂以外的树脂,且微小金属箔(b)对涂膜形成树脂的重量比例为1比0.3至1比40,以1比1至1比20为优选,涂膜形成

树脂中含纤维素类树脂(c) 5~100重量%，优选含10~100重量%，此涂料组合物在涂装时固体含量为0.1~10重量%，以0.5~8重量%为优选。

作为纤维素类树脂(c)可以使用硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、乙酸纤维素等，作为通常涂料使用的纤维素类树脂。特别合适的是乙酸丁酸纤维素。在涂膜形成树脂中含有5至100重量%纤维素类树脂(c)为好，特别是在未固化涂膜上用湿-湿方式涂装透明涂料(D)的时候则以含有10重量%以上为优选。纤维素类树脂(c)在涂膜形成树脂中的掺和比低于5重量%的时候，涂装时微小金属箔(b)的取向性是乱的，使得金属电镀外观性低下。还有，在未固化涂膜上用湿-湿方式涂装透明涂料(D)时，透明涂料(D)中的溶剂的渗透扰乱了微小金属箔(b)的取向而使得金属电镀外观性低下。

作为涂膜形成中可以使用的纤维素类树脂以外的树脂(d)，可以没有限制的使用通常作为涂料所使用的树脂。例如，可以单独或组合使用丙烯酸树脂、聚烯烃树脂、氯化聚烯烃树脂、聚酯树脂、醇酸树脂等的非交联喷漆型，也可以使用与如异氰酸酯化合物、密胺树脂等交联剂组合的交联固化型涂料。

微小金属箔(b)对涂膜形成树脂的重量比，如前面所述，为1比0.3至1比40，特别优选为1比1至1比20。当涂膜形成树脂的掺和率低于上述范围的下限时，致密粘着性试验中会产生凝集剥离。还有，涂膜形成树脂的此掺和比率超过上述范围的上限时，微小金属箔(b)的取向性不充分，使得金属电镀外观性低下。

在本发明的涂膜形成方法中，以涂料组合物涂装时的固体含量为0.1~10重量%来进行涂装，0.5~8重量%为优选。当涂装时的固体含量超过10重量%时，涂料的微粒化不充分而使金属电镀外观性低下。

本发明所用的涂料组合物中可以根据需要掺和其他的颜料、各种添加剂等。

涂装这样的涂料组合物所使用的空气喷枪是由空气的压力使涂料雾化这一类型的，希望其喷嘴口径在3mm以下，以0.8~2mm为优选。喷嘴口径超过3mm使得涂料的微粒化变差而使金属电镀外观性低下。以往已知的重力式、吸上式、压送式等所有各种类型向空气喷枪提供涂料的方式都可适应。

在空气喷枪气帽中的涂装空气压力希望为 45~245 kPa, 以 90~200 kPa 为优选。当涂装空气压力不到 45 kPa 时涂料的微粒化差, 使得金属电镀外观性低下。而超过 245 kPa 时, 涂料中的增亮材料变形涂敷而难于形成有连续金属电镀外观性的涂膜。另外, 此时的涂装空气量通常为 200~600 升/分钟范围, 以 200~500 升/分钟范围为优选。本发明中, 空气量是以标准状态下多少升来表示的。

另一方面, 低压喷枪其喷嘴口径与上述空气喷枪一样, 涂装空气量为 400~600 升/分钟, 尤以在 400~500 升/分钟下涂装为优选。这里的低压喷枪是按照美国加利福尼亚州州规第 1151 条的指导原则所确定的涂装空气压力为 0.1 至 10 psi 之法规相对应的喷枪。本发明中, 涂装空气压力优选在 0.5 至 10 psi 范围内。在低压喷枪中, 涂装空气量不到 400 升/分钟时涂料的微粒化差, 使得金属电镀外观性低下。还有, 当涂装空气量超过 600 升/分钟时, 涂料中的增亮材料变形涂敷而难以形成有连续金属电镀外观性的涂膜。

本发明的金属涂料组合物是上述那样的本发明涂料薄膜形成方法中所用的第一种金属涂料(B), 它是含有溶剂、增亮材料和涂膜形成树脂组分的涂料组合物, 是含有作为增亮材料的非飘浮型铝薄片(a)或非飘浮型铝薄片(a)与微小金属箔(b)、非飘浮型铝薄片(a)对微小金属箔(b)的重量比为 1 比 0 至 1 比 20、增亮材料对涂膜形成树脂的重量比为 1 比 0.3 至 1 比 40 的金属涂料组合物。

本发明的金属涂料组合物是上述那样的本发明涂料薄膜形成方法中所用的第二种金属涂料(C), 它是含有溶剂、增亮材料和涂膜形成树脂组分的涂料组合物, 是含有作为增亮材料的微小金属箔(b)或微小金属箔(b)与非飘浮型铝薄片(a)、且微小金属箔(b)对非飘浮型铝薄片(a)的重量比为 1 比 0 至 1 比 20、增亮材料对涂膜形成树脂组分的重量比为 1 比 0.3 至 1 比 40 的金属涂料组合物。

本发明的金属涂料组合物是上述那样的本发明涂料薄膜形成方法中所用的涂料组合物, 它是含有溶剂、增亮材料和涂膜形成树脂组分的涂料组合物, 是厚度在 0.08 μm 以下且平均粒径为 5~40 μm 的微小金属箔(b)和厚度为 0.1~1 μm 且平均粒径为 1~60 μm 的非飘浮型铝薄片(a)为增亮材料、同时增亮材料对涂膜形成树脂组分的重量比为 1 比 0.3 至 1 比 40、微小金属箔(b)对非飘浮型铝薄片(a)的重量比为 1 比

0.05 至 1 比 20 的涂料组合物。

如上所述,用上述涂料组合物的本发明的涂膜形成方法可以稳定地形成涂膜物性无问题、被涂物的风沙擦痕隐蔽性优异、有电镀金属状外观、有连续电镀金属状外观的涂膜。

发明的优选实施方案

下面通过实施例和比较例来进一步具体说明本发明。不过,本发明的范围并不限于这些例子中所述。下面各例中没有特别指出时,份表示重量份,%表示重量%。

制造例 1

第一种金属涂料(B)的调制

相对于表 1 至表 4 中所示的实施例和比较例中的第一种金属涂料组合物 100 重量份而言,加入乙酸丁酯:甲苯 50:50 的混合溶剂 80 重量份,搅拌,制成稀释涂料。

制造例 2

第二种金属涂料(C)的调制

相对于表 1 至表 4 中所示的实施例和比较例中的第二种金属涂料组合物 100 重量份而言,加入乙酸丁酯:甲苯 50:50 的混合溶剂 100 重量份,搅拌,制成稀释涂料。

实施例 1~7、比较例 3~8

把厚度 0.8mm、7cm~15cm 的经化学成形处理过的无光钢板パルボンド # 3020(日本パカ-ライジン株式会社制,商标)在其上用アクア No. 4200F(日本油脂株式会社制,商标)环氧树脂类阳离子电沉积涂料进行电沉积涂装,使干燥膜厚为 25 μ m,在 175 $^{\circ}$ C 下烧结 30 分钟。然后,喷涂上中涂涂料ハイエピコ No. 150(日本油脂株式会社制,商标),使干燥膜厚为 30 μ m 在室温下放置 10 分钟后于 140 $^{\circ}$ C 烧结 30 分钟而制成中涂涂装板。把此中涂涂装板的一半面积上用 JIS R6252 所记载的 600 号砂纸进行砂磨,用异丙醇脱脂后将其作为被涂物。

接着用表 1 和表 2 中所示实施例 1~7、比较例 3~8 的第一种金属涂

料的稀释后涂料喷涂在被涂物上，使干燥膜厚为 $6\mu\text{m}$ ，在室温放置 3 分钟后，用第二种金属涂料的稀释后涂料喷涂涂装使干燥膜厚为 $4\mu\text{m}$ 。在室温放置约 10 分钟后于 140°C 烧结 30 分钟，得到涂装板。用此涂装板按下述方法来评价其电镀金属状外观、致密粘着性、风沙擦痕隐蔽性。评价结果示于表 1, 2 中。

(1) 电镀金属状外观

用目测进行电镀金属状外观评价。○为有非常优异的电镀金属状外观，○为有电镀金属状外观，×为是通常的银金属外观。

(2) 致密粘着性

致密粘着性是用切割刀接触到基底那样划线，划 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的正方形 100 个，在其表面上贴上赛璐玢带，然后急剧的剥离，观察涂面的状态。○表示完全看不出棋盘格涂膜的剥离，×表示看到 10 个以上棋盘格涂膜的剥离。

(3) 风沙擦痕隐蔽性

风沙擦痕隐蔽性是把用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂磨的部位与没进行砂磨的部位作比较而进行目测评价。○为完全看不到异常，○为看不到异常情况，×为认出了砂磨的痕迹。

比较例 1~2

把厚度 0.8mm 、 $7\text{cm}\times 15\text{cm}$ 的经化学成形处理过的无光钢板パルボンド # 3020(日本パカ-ライジン株式会社制，商标)在其上用环氧树脂类阳离子电沉积涂料アクア No. 4200F(日本油脂株式会社制，商标)进行电沉积涂装，使干燥膜厚为 $25\mu\text{m}$ ，在 175°C 下烧结 30 分钟。然后，喷涂上中涂涂料ハイエピコ No. 150(日本油脂株式会社制，商标)，使干燥膜厚为 $30\mu\text{m}$ ，在室温下放置 10 分钟后于 140°C 烧结 30 分钟而制成中涂涂装板。把此中涂涂装板的一半面积上用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂磨，用异丙醇脱脂后作为被涂物。

然后用表 2 中所示的比较例 1~2 的第一种金属涂料稀释后的涂料喷涂在被涂物上，使干燥膜厚为 $10\mu\text{m}$ ，在室温放置约 10 分钟后，于 140°C 烧结 30 分钟，得到涂装板。用此涂装板按前述方法来评价其电镀金属状外观、致密粘着性、风沙擦痕隐蔽性，表 2 示出了评价结果。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
第 一 种 金 属 涂 料	•涂料组成(份)						
	Sap FM4010 (a) *1	7.69	1.83	0.70	7.69	7.69	3.85
	Metalure (b) *2	-	-	45.45	-	-	25.00
	アクリドイソック A-345 *3	20.36	24.24	20.36	20.36	20.36	20.36
	ス-パーベツカミン L116-70 *4	7.06	8.40	7.06	7.06	7.06	7.06
	CAB381-0.5 *5	4.00	4.76	4.00	4.00	4.00	4.00
	乙酸丁酯	60.89	60.77	22.43	60.89	60.89	39.73
	合计(份)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	増亮材料对涂膜形成树脂	1比4	1比20	1比4	1比4	1比4	1比4
	(a)对(b)	1比0	1比0	1比10	1比0	1比0	1比1
第 二 种 金 属 涂 料	•涂料组成(份)						
	Sap FM4010 (a)	-	-	-	-	3.36	-
	Metalure (b)	24.00	24.00	24.00	5.71	2.18	0.74
	アクリドイソック A-345	9.77	9.77	9.77	11.64	9.77	19.20
	ス-パーベツカミン L116-70	3.38	3.38	3.38	4.03	3.38	9.77
	CAB381-0.5	1.92	1.92	1.92	2.29	1.92	3.38
	乙酸丁酯	60.93	60.93	60.93	76.33	79.39	1.92
	合计(份)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	60.93
	増亮材料对涂膜形成树脂	1比4	1比4	1比4	1比20	1比4	100.00
	(b)对(a)	1比0	1比0	1比0	1比0	1比10	1比0.25
电镀金属状外观	○	○	○	○	○	○	
致密粘着性	○	○	○	○	○	○	
风沙擦痕隠蔽性	○	○	○	○	○	○	

*1 Sap FM4010 [昭和铝粉株式会社制, 商标, 非飘浮型铝薄片, 厚度 0.2 μm , 平均粒径 11 μm , 加热残留分 65%]

*2 Metalure [AVERY DENNISON 公司制, 商标, 微小金属箔, 厚度 0.01~0.08 μm , 平均粒径 6~16 μm , 加热残留分 10%]

*3 アクリデイツク A-345 [大日本油墨化学株式会社制, 商标, 丙烯酸树脂清漆, 加热残留分 55%]

*4 スーパーベツカミン L116-70 [大日本油墨化学株式会社制, 商标, 丁基化密胺树脂, 加热残留分 68%]

*5 CAB381-0.5 [伊斯曼化学品公司制, 商标, 纤维素酯]

表 2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	
第一种金属涂料	●涂料组成(份)								
	Sap FM4010 (a) *1	7.69	-	30.77	0.84	0.25	7.69	7.69	7.69
	Metalure (b) *2	-	50.00	-	-	48.39	-	-	-
	アクリルアミン L116-70 *3	20.36	20.36	5.09	24.90	20.36	20.36	20.36	20.36
	ス-パ-ベツカミン L116-70 *4	7.06	7.06	1.76	8.63	7.06	7.06	7.06	7.06
	CAB381-0.5 *5	4.00	4.00	1.00	4.89	4.00	4.00	4.00	4.00
	乙酸丁酯	60.89	18.58	61.38	60.74	19.94	60.89	60.89	60.89
	合计(份)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	増壳材料对涂膜形成树脂	1比4	1比4	1比0.25	1比45	1比4	1比4	1比4	1比4
	(a)对(b)	1比0	0比1	1比0	1比0	1比30	1比0	1比0	1比0
第二种金属涂料	●涂料组成(份)								
	Sap FM4010 (a)	-	-	-	-	-	-	-	3.57
	Metalure (b)	-	-	24.00	24.00	24.00	96.00	2.61	0.77
	アクリルアミン L116-70 *3	-	-	9.77	9.77	9.77	2.44	11.95	9.77
	ス-パ-ベツカミン L116-70 *4	-	-	3.38	3.38	3.38	0.85	4.14	3.38
	CAB381-0.5	-	-	1.92	1.92	1.92	0.48	2.35	1.92
	乙酸丁酯	-	-	60.93	60.93	60.93	0.23	78.95	80.59
	合计(份)	-	-	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	増壳材料对涂膜形成树脂	-	-	1比4	1比4	1比4	1比0.25	1比45	1比4
	(b)对(a)	-	-	1比0	1比0	1比0	1比0	1比0	1比30
电镀金属外观	x	o	o	o	o	o	x	x	
致密粘性	o	o	x	o	o	x	o	o	
风沙擦痕隠蔽性	o	x	o	x	x	o	o	o	

实施例 8~14、比较例 11~16

用厚 3mm、7cm×12cm 的住友 A&L 株式会社制的 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂)基材クララスチック MV 试片, 把其一半面积上用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂磨, 然后用异丙醇脱脂作为被涂物。用下面表 3 和表 4 中所示实施例 8~14、比较例 11~16 中的第一种金属涂料组合物的稀释涂料对被涂物喷涂涂装, 使干燥膜厚为 6 μ m, 在室温放置约 3 分钟后, 用第二种金属涂料组合物的稀释涂料进行喷涂涂装, 使干燥膜厚为 4 μ m, 在室温放置约 10 分钟后, 于 75 $^{\circ}$ C 烧结 30 分钟, 得到涂装板。用这样的涂装板按前述方法评价其电镀金属状外观、致密粘着性、风沙擦痕隐蔽性, 评价结果示于表 3、4 中。

比较例 9~10

用厚 3mm、7cm×12cm 的住友 A&L 株式会社制的 ABS 基材クララスチック MV 试片, 把其一半面积上用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂磨。然后用异丙醇脱脂而作为被涂物。用下面表 4 所示比较例 9~10 中的第一种金属涂料组合物的稀释涂料对被涂物喷涂涂装, 使干燥膜厚为 10 μ m, 在室温放置约 10 分钟后, 于 75 $^{\circ}$ C 烧结 30 分钟, 得到涂装板。用这样的涂装板按前述方法评价其电镀金属状外观、致密粘着性、风沙擦痕隐蔽性, 评价结果示于表 4 中。

表 3

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
“主剂”							
第一种金属涂料							
Sap FM4010 (a)	7.69	1.83	0.70	7.69	7.69	7.69	3.85
Metallure (b)	-	-	45.45	-	-	-	25.00
アクリライツク A-345	23.27	27.70	23.27	23.27	23.27	23.27	23.27
CAB381-0.5	4.00	4.76	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
乙酸丁酯	60.77	60.63	22.31	60.77	60.77	60.77	39.61
“固化剂”デスモジュールN-75	4.27	5.08	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27
合计(份)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
増亮材料対涂膜形成树脂	1比4	1比20	1比4	1比4	1比4	1比4	1比4
(a)対(b)	1比0	1比0	1比10	1比0	1比0	1比0	1比1
“主剂”							
第二种金属涂料							
Sap FM4010 (a)	-	-	-	-	3.36	0.74	-
Metallure (b)	24.00	24.00	24.00	5.71	2.18	19.20	24.00
アクリライツク A-345	11.16	11.16	11.16	13.30	11.16	11.16	11.16
CAB381-0.5	1.92	1.92	1.92	2.29	1.92	1.92	1.92
乙酸丁酯	60.87	60.87	60.87	76.26	79.33	64.93	60.87
“固化剂”デスモジュールN-75	2.05	2.05	2.05	2.44	2.05	2.05	2.05
合计(份)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
増亮材料対涂膜形成树脂	1比4	1比4	1比4	1比20	1比4	1比4	1比4
(b)対(a)	1比0	1比0	1比0	1比0	1比10	1比0.25	1比0.25
电鍍金属状外观	○	○	○	○	○	○	○
致密粘着性	○	○	○	○	○	○	○
风沙擦痕隠蔽性	○	○	○	○	○	○	○

*1、*2、*3、*5 参照表 1

*6 デスモジュールN-75[バイエル株式会社制, 商标, 聚异氰酸酯, 加热残留分 75%]

表 4

	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16
“主剂”								
第一种金属涂料								
Sap FM4010 (a)	7.69	-	30.77	0.84	0.25	7.69	7.69	7.69
Metalture (b)	-	50.00	-	-	48.39	-	-	-
アクリドイック A-345	23.27	23.27	5.82	28.46	23.27	23.27	23.27	23.27
CAB381-0.5	4.00	4.00	1.00	4.89	4.00	4.00	4.00	4.00
乙酸丁酯	60.77	18.46	61.34	60.59	19.82	60.77	60.77	60.77
“固化剂”デスマジユ-ル N-75	4.27	4.27	1.07	5.22	4.27	4.27	4.27	4.27
合计(份)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
増亮材料对涂膜形成树脂	1比4	1比4	1比0.25	1比45	1比4	1比4	1比4	1比4
(a)对(b)	1比0	0比1	1比0	1比0	1比30	1比0	1比0	1比0
“主剂”								
第二种金属涂料								
Sap FM4010 (a)	-	-	-	-	-	-	-	3.57
Metalture (b)	-	-	24.00	24.00	24.00	96.00	2.61	0.77
アクリドイック A-345	-	-	11.16	11.16	11.16	2.79	13.65	11.16
CAB381-0.5	-	-	1.92	1.92	1.92	0.48	2.35	1.92
乙酸丁酯	-	-	60.87	60.87	60.87	0.21	78.89	80.53
“固化剂”デスマジユ-ル N-75	-	-	2.05	2.05	2.05	0.52	2.50	2.05
合计(份)	-	-	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
増亮材料对涂膜形成树脂	-	-	1比4	1比4	1比4	1比0.25	1比45	1比4
(b)对(a)	-	-	1比0	1比0	1比0	1比0	1比0	1比30
电镀金属外观	x	o	o	o	o	o	x	x
致密粘着性	o	o	x	o	o	x	o	o
风沙擦痕隠蔽性	o	x	o	x	x	o	o	o

*1、*2、*3、*5 参照表 1

*6 参照表 3

由表 1 至表 4 的结果可知, 相对于实施例中没有涂膜物性问题、被涂物的风沙擦痕隐蔽性良好、具有连续电镀金属状外观等优异涂膜特性而言, 比较例的这些方面就差。

制造例 3 第二种金属涂料(C- i) 的调制

把微小金属箔(*6)10.0 份分散在乙酸异丁酯 20.0 份中, 在此分散液中加入丙烯酸树脂清漆(*7)6.4 份、溶解于乙酸异丁酯中的纤维素类树脂(*8)之加热残留分为 20%的溶液 4.0 份、乙酸乙酯 59.6 份, 搅拌、调制。

(*6) 微小金属箔: Metalure [AVERY DENNISON 公司制, 商标, 加热残留分 10%, 微细铝箔的厚度为 0.01 ~ 0.08 μm , 平均粒径 6 ~ 16 μm]

(*7) 丙烯酸树脂清漆: アクリデイツク A-190 [大日本油墨化学株式会社制, 商标, 加热残留分 50%]

(*8) 纤维素类树脂: CAB381-0.5 [伊斯曼化学品公司制, 商标, 纤维素酯]

制造例 4 第二种金属涂料(C- ii) 的调制

把非飘浮型铝薄片(*9)10.8 份分散于乙酸异丁酯 16.7 份中, 在此分散液中加入用于制造例 1 的丙烯酸树脂清漆(*7)44.8 份、纤维素类树脂(*8)溶解于乙酸异丁酯的加热残留分为 20%的溶液 28.0 份, 搅拌。

(*9) 非飘浮型铝薄片: Sap FM4010 (昭和铝粉株式会社制, 商标, 加热残留份 65%, 厚度 0.15 ~ 0.25 μm 、平均粒径 9 ~ 14 μm)

实施例 15 ~ 17

用厚 3mm、7cm \times 12cm 的住友 A&L 株式会社制的 ABS 基材クララスチック MV 试片, 把其一半面积上用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂磨。然后用异丙醇脱脂作为被涂物。用下面表 5 所示实施例 15 ~ 17 中的底漆在乙酸异丁酯: 二甲苯 50: 50 的混合溶剂中 15 秒以调整粘度(福特粘度杯 No. 4, 20 $^{\circ}\text{C}$), 涂装, 使干燥膜厚为 10 μm , 在室温下放置 10 分钟。然后在此涂板上, 用制造例 3 中所得的第二种

金属涂料(C- i)涂装使干燥膜厚为 $5\mu\text{m}$ ，在室温放置 10 分钟后，用丙烯酸树脂/聚氨酯树脂类的双液性透明涂料ハイウレタン No.6500 透明涂料(日本油脂株式会社制，商标)涂装，使干燥膜厚为 $35\mu\text{m}$ 。在室温放置约 10 分钟后，于 75°C 烧结 30 分钟，使底漆、第二种金属涂料和透明涂料所构成的 3 层涂膜同时交联固化，得到涂装板。用这样的涂装板按下述方法评价其电镀金属状外观、致密粘着性、风沙擦痕隐蔽性，评价结果示于表 5 中。

(1) 电镀金属状外观

用目测进行电镀金属状外观评价。○为有电镀金属状外观，×为通常的银金属外观或发生混色斑纹。

(2) 致密粘着性

致密粘着性是用切割刀接触到基底那样划线，划 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的正方形 100 个，在其表面上贴上赛璐玢带，然后急剧的剥离，观察涂面的状态。○表示完全看不出棋盘格涂膜的剥离，×表示看到 10 个以上棋盘格涂膜的剥离。

(3) 风沙擦痕隐蔽性

风沙擦痕隐蔽性是把用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂磨的部位与没进行砂磨的部位作比较而作目测评价。○为完全看不到异常，○为几乎看不到异常，×为认出了砂磨的痕迹。

比较例 17

用厚 3mm 、 $7\text{cm} \times 12\text{cm}$ 的住友 A&L 株式会社制的 ABS 基材クララスチック MV 试片，把其一半面积上用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂磨。然后用制造例 3 中所得的第二种金属涂料(C- i)来涂装，使干燥膜厚为 $5\mu\text{m}$ ，在室温放置 10 分钟后，用丙烯酸树脂/聚氨酯树脂类的双液性透明涂料ハイウレタン No.6500 透明涂料(登录商标，日本油脂株式会社制)来涂装，使干燥膜厚为 $35\mu\text{m}$ 。在室温放置约 10 分钟后，于 75°C 烧结 30 分钟，得到涂装板。用这样的涂装板按与实施例 15~17 同样的方法评价其电镀金属状外观、致密粘着性、风沙擦痕隐蔽性，评价结果示于表 5 中。

比较例 18

用厚 3mm、7cm×12cm 的住友 A&L 株式会社制的 ABS 基材クララスチック MV 试片，把其一半面积上用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂磨。然后用制造例 4 中所得的第二种金属涂料(C-ii) 在乙酸异丁酯：二甲苯 50：50 的混合溶剂中 15 秒以调整粘度(福特粘度杯 No.4, 20°C)，涂装，使干燥膜厚为 15μm。在室温下放置约 10 分钟后，用丙烯酸树脂/聚氨酯树脂类双液性透明涂料ハイウレタン No.6500 透明涂料(登录商标，日本油脂株式会社制)来涂装，使干燥膜厚为 35μm。在室温放置约 10 分钟后，于 75°C 烧结 30 分钟，得到涂装板。用这样的涂装板按与实施例 15~17 中同样的方法评价其电镀金属状外观、致密粘着性、风沙擦痕隐蔽性，评价结果示于表 5 中。

表 5

		实施例			比较例	
		15	16	17	17	18
底 漆	“主剂”(份)					
	アクリデイツク BL-616 *10	42.3	42.3	42.3	-	-
	JR-603 *11	12.5	12.5	12.5	-	-
	Sap FM4010 (a) *9	-	5.8	19.2	-	-
	乙酸异丁酯	10.0	10.0	10.0	-	-
	二甲苯	30.1	24.3	10.9	-	-
	“固化剂”(份)	5.1	5.1	5.1	-	-
	デスモジュール N-75 *12					
	合计 (份)	100.0	100.0	100.0	-	-
扁平颜料 (份) *13	0	15	50	-	-	
第二种金属涂料	(C-i)	(C-i)	(C-i)	(C-i)	(C-ii)	
电镀金属状外观	○	○	○	○	×	
致密粘着性	○	○	×	○	○	
磨痕隐蔽性	○	○	○	×	○	

*10 アクリデイツク BL-616 [大日本油墨化学株式会社制，商标，丙烯酸树脂清漆，加热残留分 50%]

*11 JR-603 [テイカ株式会社制，商标，二氧化钛]

*12 デスモジュール-N-75 [バイエル公司制，商标，聚异氰酸酯，

加热残留分 75%]

*13 相对于底漆的涂膜形成树脂 100 重量份的扁平颜料之重量份由表 5 的结果可以知道, 底漆(A)中不含扁平颜料的实施例 15 得到良好的电镀金属状外观、致密粘着性、风沙擦痕隐蔽性, 而底漆(A)中含少量扁平颜料的实施例 16 的风沙擦痕隐蔽性得到进一步的改善, 底漆(A)中含大量扁平颜料的实施例 17 的致密粘着性已变差了。还知道, 不涂装底漆(A)、而涂布了第二种金属涂料(C- i)的比较例 17 其风沙擦痕隐蔽性差, 而不涂装底漆(A)、涂布了第二种金属涂料(C- ii)的比较例 18 其电镀金属状外观差。

实施例 18~19、比较例 19~24

用厚 3mm、7cm×12cm 的住友 A&L 株式会社制的 ABS 基材クララスチック MV 试片, 把其一半面积上用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂磨。然后用异丙醇脱脂作为被涂物。用下面表 6 中所示实施例和比较例中的涂料组合物 100 重量份中加入乙酸异丁酯: 二甲苯 50: 50 的混合溶剂 200 重量份, 搅拌成稀释涂料。把此稀释涂料来涂装被涂物使干燥膜厚为 10 μ m, 在室温下放置 10 分钟后, 用丙烯酸树脂/聚氨酯树脂类双液性透明涂料ハイウレタン No. 6500 透明涂料(日本油脂株式会社制, 商标)来涂装, 使干燥膜厚为 35 μ m。在室温放置约 10 分钟后, 于 75 $^{\circ}$ C 烧结 30 分钟, 得到涂装板。用这样的涂装板按下述方法评价其电镀金属状外观、致密粘着性、风沙擦痕隐蔽性, 评价结果示于表 6 中。

(1) 电镀金属状外观

用目测进行电镀金属状外观评价。○为有电镀金属状外观, ×为通常的银金属外观或发生混色斑纹。

(2) 致密粘着性

致密粘着性是用切割刀接触到基底那样划线, 划 1mm×1mm 的正方形 100 个, 在其表面上贴上赛璐玢带, 然后急剧的剥离, 观察涂面的状态。○表示完全看不出棋盘格涂膜的剥离, ×表示看到 10 个以上棋盘格涂膜的剥离。

(3) 风沙擦痕隐蔽性

风沙擦痕隐蔽性是把用 JIS R6252 中所记载的 600 号砂纸进行砂

磨的部位与没进行砂磨的部位作比较而作目测评价。○为看不到异常，×为认出了砂磨的痕迹。

表 6

	实施例 18	实施例 19	比较例 19	比较例 20	比较例 21	比较例 22	比较例 23	比较例 24
涂料组合物	33.33 2.56 20.00 - 44.10 100.00	33.33 2.56 16.00 2.00 44.10 100.00	80.00 6.15 4.80 0.60 8.45 100.00	2.17 0.17 23.48 2.94 71.24 100.00	47.85 0.33 16.00 2.00 33.82 100.00	1.92 7.40 16.00 2.00 72.68 100.00	50.00 - 16.00 2.00 32.00 100.00	- 7.69 16.00 2.00 74.31 100.00
	1比2.0	1比2.0	1比0.25	1比45	1比2.0	1比2.0	1比2.0	1比2.0
	1比0.5	1比0.5	1比0.5	1比0.5	1比	1比25	-	-
镀膜物性	○	○	○	×	○	×	○	×
电镀金属外观	○	○	○	○	○	○	○	○
致密粘着性	○	○	×	○	○	○	○	○
风沙擦痕隐藏性	○	○	○	○	×	○	×	○

*14 Metalure [AVERY DENNISON 公司制, 商标, 微细铝箔 (厚度 0.01 ~ 0.08 μm 、平均粒径 6 ~ 16 μm)、加热残留分 10%]

*15 Sap FM4010 [昭和铝粉株式会社制, 商标, 非飘浮型铝薄片 (厚度 0.2 μm 、平均粒径 11 μm)、加热残留分 65%]

*16 アクリデイツク A-190 [大日本油墨化学株式会社制, 商标, 丙烯酸树脂清漆, 加热残留分 50%]

*17 CAB381-0.5 [伊斯曼化学品公司制, 商标, 纤维素酯]

由表 6 的结果可知, 实施例 18、19 中得到了风沙擦痕隐蔽性优异且连续电镀金属状外观、致密粘着性优异的涂膜, 比较例 20~24 的这些涂膜特性都欠缺。

实施例 20、比较例 25~28

把住友 A&L 株式会社制的 ABS 基材クラシック MV 用异丙醇脱脂作为被涂物。然后, 以表 7 中所示涂料组合物的各成分调制金属涂料, 用 W-90-18N5P (岩田涂装机社制的压送式空气喷枪, 喷嘴口径 1.8mm) 作为空气喷枪, 气帽中的涂装空气压力为 170 kPa、涂装空气量为 280 毫升/分钟进行涂装, 使干燥膜厚为 8 μm , 在室温放置 5 分钟。此涂板用丙烯酸树脂/聚氨酯树脂类双液性透明涂料ハイウレタン No.6500 透明涂料 (日本油脂株式会社制, 商标) 来涂装, 使干燥膜厚为 35 μm 。在室温放置约 10 分钟后, 于 75 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 30 分钟, 得到涂装板。用这样的涂装板按下述方法评价其电镀金属状外观、致密粘着性, 评价结果示于表 7 中。

(1) 用目测评价电镀金属状外观, 按如下评价:

○为有电镀金属状外观, Δ 为稍具电镀金属状外观, \times 为通常的银金属外观或发生混色斑纹。

(2) 致密粘着性是用切割刀接触到基底那样划线, 划 1mm \times 1mm 的正方形 100 个, 在其表面上贴上玻璃纸带, 然后急剧的剥离, 观察涂面的状态。○表示完全看不出棋盘格涂膜的剥离, \times 表示看到 10 个以上棋盘格涂膜的剥离。

表7

	实施例 20	比较例 25	比较例 26	比较例 27	比较例 28
(b)/[(c)+(d)]	1/2	1/0.2	1/45	1/2	1/2
100×(c)/[(c)+(d)]	20	20	20	3	20
涂装时固体分的量	5	5	5	5	15
涂	16.67	41.67	1.09	16.67	50.00
料	5.32	1.32	7.83	6.47	16.00
组	0.67	0.17	0.98	0.10	2.00
合	57.34	36.84	70.10	46.76	12.00
物	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
合计 (份)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
电镀金属状外观	○	○	△	△	×
致密粘着性	○	×	○	○	○

*18 Metalure [AVERY DENNISON 公司制, 商标, 微细铝箔 (厚度 $0.01 \sim 0.08\mu\text{m}$ 、平均粒径 $6 \sim 16\mu\text{m}$)、加热残留分 10%]

*19 アクリデイツク A-190 [大日本油墨株式会社制, 商标, 丙烯酸树脂清漆, 加热残留分 50%]

*20 CAB381-0.5 [伊斯曼化学品公司制, 商标, 纤维素酯]

*21 Metalure 的固体含量 / (CAB381-0.5 的重量 + アクリデイツク A-190 的固体含量)

*22 $100 \times (\text{CAB381-0.5 的重量}) / (\text{CAB381-0.5 的重量} + \text{アクリデイツク A-190 的固体含量})$

实施例 21、比较例 29 ~ 31

把住友 A&L 株式会社制的 ABS 基材クララスチック MV 用异丙醇脱脂作为被涂物。然后, 以表 7 中所示实施例 20 涂料组合物的各成分以表 8 中所示的涂装条件来涂装, 使干燥膜厚为 $8\mu\text{m}$ 。在室温放置 5 分钟。此涂板用丙烯酸/聚氨酯树脂类双液性透明涂料ハイウレタン No. 6500 透明涂料(日本油脂株式会社制, 商标)来涂装, 使干燥膜厚为 $35\mu\text{m}$ 。在室温放置约 10 分钟后, 于 75°C 烧结 30 分钟, 得到涂装板。用这样的涂装板按与实施例 20 中同样的方法评价其电镀金属状外观、致密粘着性, 评价结果示于表 8 中。表 8 中的喷枪种类如下:

(I): 「F100L-P」, 明治机械社制, 商标, 压送式低压喷枪

(II): 「59A × 241 - P1」, ビンクス社制, 商标, 压送式空气喷枪

(III): 「W-90-18N5P」, 岩田涂装机社制, 商标, 压送式空气喷枪

表 8

	实施例 21	比较例 29	比较例 30	比较例 31
喷枪种类	(I)	(II)	(III)	(I)
喷嘴口径 (mm)	1.0	4.3	1.8	1.0
涂装空气压 (kPa)	68	170	400	68
涂装空气量 (毫升/分钟)	500	280	280	800
电镀金属状外观	○	×	×	△
致密粘着性	○	○	○	○

由表 7 的结果可知,如果涂装条件在本发明范围内而涂料组合物不在本发明范围内的话,电镀金属状外观与致密粘着性两者是不可能都好的。由表 8 的结果可知,如果涂料组合物在本发明范围内而涂装条件不在本发明范围内的话,就得不到良好的电镀金属状外观性。另一方面,两者都满足的实施例可以使电镀金属状外观与致密粘着性两优。

工业上应用的可能性

由于用本发明的涂膜形成方法和涂料组合物可以稳定地形成涂膜物性无问题、对风沙擦痕的隐蔽性优异、有连续电镀金属状外观的涂膜,可以用涂装来形成以往用蒸镀、电镀等所形成的电镀状金属光泽面,在汽车、家电制品等要求电镀状金属光泽面的领域有适用的可能性。