



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105121570 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201480018010. 6

C09C 1/64(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 13

C09C 3/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 7/12(2006. 01)

2013-064383 2013. 03. 26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/056727 2014. 03. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/156691 JA 2014. 10. 02

(71) 申请人 东洋铝株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 久保胜信

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 葛凡

(51) Int. Cl.

C09D 201/00(2006. 01)

B05D 5/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

基底遮蔽涂料和涂敷物

(57) 摘要

本发明的基底遮蔽涂料的特征在于,是包含复合白色颜料和树脂的遮蔽涂料,该复合白色颜料包含片状基材和附着于其表面的第一白色颜料,该片状基材由金属、被金属被覆的材料和碳材料中的任意种构成,该第一白色颜料呈粒子的形状。

1. 一种基底遮蔽涂料,其是包含复合白色颜料和树脂的基底遮蔽涂料,其中,所述复合白色颜料包含片状基材和附着于其表面的第一白色颜料,所述片状基材由金属、被金属被覆的材料和碳材料中的任意种构成,所述第一白色颜料呈粒子的形状。
2. 根据权利要求 1 所述的基底遮蔽涂料,其中,所述第一白色颜料在第一化合物和第二化合物的共存下附着于所述片状基材的表面,所述第一化合物是具有 2 个以上羧基的化合物,所述第二化合物是具有 1 个以上氨基的化合物。
3. 根据权利要求 2 所述的基底遮蔽涂料,其中,所述第一化合物是不饱和羧酸的聚合物,所述第二化合物是具有 1 个以上氨基的胺。
4. 根据权利要求 3 所述的基底遮蔽涂料,其中,所述第一化合物是将亚麻籽油脂肪酸或大豆油脂肪酸聚合而成的聚合羧酸,或者是将亚麻籽油脂肪酸或大豆油脂肪酸、与丙烯酸聚合而成的聚合羧酸,所述第二化合物是选自乙二胺、苯二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1, 12- 十二烷胺、脂环式二胺、脂环式三胺、脂环式四胺和脂环式多元胺中的至少 1 种胺。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的基底遮蔽涂料,其中,所述片状基材由铝构成。
6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的基底遮蔽涂料,其中,所述第一白色颜料为 TiO_2 。
7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的基底遮蔽涂料,其中,所述基底遮蔽涂料中,除所述复合白色颜料以外还包含第二白色颜料。
8. 一种涂敷物,其具有由权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的基底遮蔽涂料形成的涂膜。

基底遮蔽涂料和涂敷物

技术领域

[0001] 本发明涉及基底遮蔽涂料、和具有由该基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。

背景技术

[0002] 一直以来,为了遮蔽基体或下涂涂膜,通常进行将仅使用氧化钛作为颜料的基底涂料涂敷于它们之上的操作。但是,使用该基底涂料时,氧化钛的遮蔽力不充分,因此,为了使其遮蔽力提高,通过增厚基底涂料的涂膜厚度来应对。

[0003] 另一方面,目前作为成本降低、VOC 对策而要求减薄涂膜。因此,在日本特开平 08-164358 号公报(专利文献 1)和日本特开平 10-137677 号公报(专利文献 2)中提出:在上述这样的基底涂料中,为了使其遮蔽力进一步提高,除了氧化钛,还配合铝片。但是,即使利用该方法,遮蔽力也未必充分,仍要求更进一步的遮蔽力的提高。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:日本特开平 08-164358 号公报

[0007] 专利文献 2:日本特开平 10-137677 号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明是鉴于上述这样的现状而完成的,其目的在于,提供遮蔽力优异的基底遮蔽涂料。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人为了解决上述课题而进行潜心研究发现,对于像现有的基底涂料这样在分别配合有氧化钛和铝片的涂料而言,在通过增加其配合量等手段来提高遮蔽力方面存在极限,因此,通过从完全不同的观点出发反复检讨,而完成了本发明。

[0012] 即,本发明的基底遮蔽涂料的特征在于,其是包含复合白色颜料和树脂的基底遮蔽涂料,该复合白色颜料包含片状基材和附着于其表面的第一白色颜料,该片状基材由金属、被金属被覆的材料和碳材料中的任意种构成,该第一白色颜料呈粒子的形状。

[0013] 在此,优选为,上述第一白色颜料在第一化合物和第二化合物的共存下附着于该片状基材的表面,该第一化合物是具有 2 个以上羧基的化合物,该第二化合物是具有 1 个以上氨基的化合物。

[0014] 另外,优选为,该第一化合物为不饱和羧酸的聚合物,该第二化合物为具有 1 个以上氨基的胺,此外,优选为,该第一化合物是将亚麻籽油脂脂肪酸或大豆油脂脂肪酸聚合而成的聚合羧酸,或者是将亚麻籽油脂脂肪酸或大豆油脂脂肪酸、与丙烯酸聚合而成的聚合羧酸,该第二化合物是选自乙二胺、苯二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,12-十二烷胺、脂环式二胺、脂环式三胺、脂环式四胺和脂环式多元胺中的至少 1 种胺。

[0015] 另外,该片状基材优选由铝构成,该第一白色颜料优选为 TiO_2 。

[0016] 另外,优选该基底遮蔽涂料中,除上述复合白色颜料以外还包含第二白色颜料。需要说明的是,本发明还涉及具有由上述的基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。

[0017] 发明效果

[0018] 本发明的基底遮蔽涂料显示出遮蔽力优异这样的极为有利的效果。

具体实施方式

[0019] 以下,对本发明进行详细说明。

[0020] <基底遮蔽涂料>

[0021] 本发明的基底遮蔽涂料包含复合白色颜料和树脂。包含复合白色颜料可期待该基底遮蔽涂料显示白色的外观,目的在于降低对在其上涂敷的上涂层的色彩的影响。由该目的可以明确,复合白色颜料的“白色”及后述的第一白色颜料和第二白色颜料的“白色”仅仅是概念性的内容,并不排除具有淡灰色、淡蓝色、淡黄色等淡色的色彩的情况。但是,本发明的基底遮蔽涂料也可以如下所示通过包含其他的着色颜料而着色。

[0022] 这样的本发明的基底遮蔽涂料只要包含复合白色颜料和树脂这二者,就也可以包含其他的任意成分。作为这样的其他成分,例如可列举颜料分散剂、消泡剂、抗沉降剂、固化催化剂等添加剂、其他的着色颜料以及溶剂等。

[0023] 在这样的基底遮蔽涂料中,相对于树脂 100 质量份,适宜包含 50 ~ 200 质量份、优选 100 ~ 140 质量份的复合白色颜料。该复合白色颜料的含量小于 50 质量份时,有时无法显示充分的遮蔽力,即使超过 200 质量份效果也不变。

[0024] 另外,包含其他成分时,只要可表现出本发明的效果,则可以包含任意含量的上述其他成分。

[0025] 本发明的基底遮蔽涂料是为了遮蔽基体或在其表面涂敷的基层而涂敷的基底遮蔽涂料,因此,是直接或间接涂敷于基体的基底遮蔽涂料,通常,在该基底遮蔽涂料层之上形成 1 层或多层的上涂层而构成最终的涂敷物。

[0026] 需要说明的是,在本发明中,可见光透过率变为 0% 时,基底(上述中所谓的基体或基层)被遮蔽。但是,根据用途,未必需要可见光透过率变为 0%。

[0027] <复合白色颜料>

[0028] 本发明的基底遮蔽涂料中包含的复合白色颜料中,包含片状基材和附着于其表面的第一白色颜料。这样一来,本发明的基底遮蔽涂料并非像现有的基底涂料那样分别含有片状基材和第一白色颜料,通过含有第一白色颜料附着于片状基材的表面的构成的复合白色颜料,能够使遮蔽力飞跃性地提高且具有白度。

[0029] 本发明的复合白色颜料通过具有这样的构成,从而片状基材所具有的遮蔽力和第一白色颜料所具备的白度协同地发挥作用,成为能够高度地兼顾高遮蔽力和白度的复合白色颜料。

[0030] 在这样的复合白色颜料中,相对于片状基材 100 质量份,第一白色颜料优选以 1 ~ 200 质量份、更优选以 5 ~ 100 质量份的量附着。该第一白色颜料的附着量可以根据片状基材的比表面积适当调整。其附着量小于 1 质量份时,最终得到的复合白色颜料有时得不到充分的白度,另外,其附着量大于 200 质量份时,有时在制造工序中增稠等操作性显著降低。

[0031] 另外,这样的复合白色颜料具有 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更优选为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 的平均粒径为宜。平均粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 时,有时在制造工序中增稠等操作性显著降低,若平均粒径大于 $100 \mu\text{m}$,则有时会损害涂膜表面的平滑性。特别是在用作汽车用的基底遮蔽涂料时,从即使减薄涂膜的膜厚也能够维持涂膜表面的平滑性的观点出发,优选平均粒径为 $20 \mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,在本发明中,平均粒径是指,基于利用激光衍射法等公知的粒度分布测定法测定的粒度分布,算出其体积平均而求得的体积平均粒径。

[0032] 在此,第一白色颜料附着于片状基材的表面的方式没有特别限定,可列举利用范德瓦耳兹力、电荷等的物理吸附、夹隔其他化合物的化学吸附等。其中,优选第一白色颜料在第一化合物和第二化合物的共存下,附着于片状基材的表面。

[0033] 上述第一化合物为具有 2 个以上羧基的化合物,本质上是酸。相对于此,第二化合物为具有 1 个以上氨基的化合物,本质上是碱。因此,若将这些第一化合物和第二化合物分别以预先附着于片状基材和第一白色颜料的表面的状态将它们混合,则急剧发生酸-碱的成盐所致的凝聚,有时不能使第一白色颜料选择性地附着于片状基材的表面。

[0034] 相对于此,若使第一白色颜料在第一化合物和第二化合物的共存下附着于片状基材的表面,则惊奇地发现:上述这样的凝聚完全不发生,第一白色颜料牢固地附着于片状基材的表面。其详细的机理虽然不明,但推测或许是:发生第一化合物和第二化合物的微观的状态下的凝聚,并在其成为宏观的凝聚状态之前堆积于各个的片状基材表面,该堆积一边摄入(日文:取り込み)第一白色颜料一边进行,其结果是通过第一化合物和第二化合物的作用,第一白色颜料牢固地附着于基材的表面。

[0035] 这样一来,在本发明中,第一白色颜料附着于片状基材的表面的情况未必仅表示第一白色颜料和片状基材直接接触的情况,还表示在第一化合物和/或第二化合物这样的其他化合物夹隔于二者之间的状态下第一白色颜料附着于片状基材这样的方式。因此,第一白色颜料“在第一化合物和第二化合物的共存下,附着于片状基材的表面”是指,包含物理性地第一白色颜料和片状基材直接接触而附着的方式、以及在第一化合物和/或第二化合物夹隔于二者之间的状态下第一白色颜料附着于片状基材的方式这二者。需要说明的是,在本发明中,通常认为:具有多个第一白色颜料附着于 1 个片状基材的表面的方式,第一化合物和第二化合物隔着或不隔着第一白色颜料存在于片状基材上。

[0036] 这样的第一化合物为如上所述具有 2 个以上羧基的化合物,通过与后述的第二化合物协同地作用,而具有使第一白色颜料附着于片状基材的表面的作用。只要这样的第一化合物为具有 2 个以上羧基的化合物,则可以没有特别限定地使用,1 分子中的羧基数的上限没有特别限定。

[0037] 作为这样的第一化合物,优选具有 2 个以上羧基的羧酸,更优选至少具有 1 个以上的双键和 2 个以上羧基的羧酸或其聚合物、或二元酸。另外,作为这样的聚合物,优选为不饱和羧酸的聚合物,尤其是优选热聚合羧酸。所谓热聚合羧酸是指,将具有双键的 1 种以上的羧酸热聚合而得到的具有 1 个以上的双键和 2 个以上羧基的羧酸。

[0038] 作为这样的不饱和羧酸的聚合物的起始原料的例子,可列举作为具有双键和羧基的化合物的 3-辛烯酸、10-十一碳烯酸、油酸、亚油酸、反油酸、丙烯酸、亚麻酸、或作为供于工业上的脂肪酸混合物的妥尔油脂肪酸、棕榈油脂肪酸、米糠油脂肪酸、亚麻籽油脂肪酸、大豆油脂肪酸等,这些可以分别单独使用或 2 种以上组合使用。

[0039] 作为这样的不饱和羧酸的聚合物的更优选的例子,可以例示:将亚麻籽油脂脂肪酸或大豆油脂脂肪酸聚合而成的聚合羧酸;将亚麻籽油脂脂肪酸或大豆油脂脂肪酸、与丙烯酸聚合而成的聚合羧酸;将妥尔油脂脂肪酸聚合而成的聚合羧酸等,尤其是可以例示作为热聚合羧酸的、将亚麻籽油脂脂肪酸或大豆油脂脂肪酸热聚合而成的热聚合羧酸、将亚麻籽油脂脂肪酸或大豆油脂脂肪酸、与丙烯酸热聚合而成的热聚合羧酸等。

[0040] 另外,作为这样的聚合羧酸的市售品,可列举 HARIDIMER 200、HARIDIMER 300、DIACID 1550(以上各商品名,Harima 化成公司制)、Pripol 1017(商品名,Uniqema 公司制)、Empol 1008(商品名,Cognis 公司制)、Unidyme 27(商品名,Arizona Chemical 公司制)、Bersadime 216(商品名,Henkel Japan 公司制)。

[0041] 作为二元酸的例子,优选为选自己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、丙酮二羧酸、十二烷二酸、二十烷二酸、二十碳二烯二酸、乙基十八烷二酸、二甲基二十烷二酸、十八碳二烯二酸、异二十二碳二烯二酸、异二十二烷二酸、异二十碳二烯二酸、丁基辛二酸、二烷氧基羰基异二十二碳二烯二酸中的至少 1 种二元酸。

[0042] 在此,复合白色颜料中包含的第一化合物的量根据使用的片状基材的表面积和使用的第二白色颜料的量而不同,相对于片状基材 100 质量份,优选为 0.1 ~ 30 质量份,尤其更优选为 0.5 ~ 20 质量份。若小于 0.1 质量份,则无法使第一白色颜料充分附着于片状基材的表面,即使超过 30 质量份该效果也没有变化,存在经济上不利的情况。

[0043] 上述的第二化合物为具有 1 个以上氨基的化合物,通过与上述的第一化合物协同地作用,从而具有使第一白色颜料附着于片状基材的表面的作用。

[0044] 只要这样的第二化合物为具有 1 个以上氨基的化合物,则可以没有特别限定地使用,1 分子中的氨基数的上限没有限定。作为这样的第二化合物,尤其优选具有 1 个以上的氨基的胺。其原因在于,具有使第一白色颜料特别牢固地附着于片状基材的表面的作用。需要说明的是,本发明中所说的氨基是指,从氨、伯胺或仲胺除去了氢的 1 价的官能团。

[0045] 并且,作为这样的具有 1 个以上氨基的胺,优选为具有 2 个以上氨基的胺,更具体而言,可列举选自乙二胺、苯二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,12-十二烷胺、脂环式二胺、脂环式三胺、脂环式四胺和脂环式多元胺(氨基的数量为 5 个以上)中的至少 1 种胺。

[0046] 在此,复合白色颜料中包含的第二化合物的量根据使用的片状基材的表面积和使用的第二白色颜料的量而不同,相对于片状基材 100 质量份,优选为 0.1 ~ 30 质量份,尤其更优选为 0.5 ~ 20 质量份。若小于 0.1 质量份,则无法使第一白色颜料充分地附着于片状基材的表面,若大于 30 质量份则发生凝聚,有时无法使第一白色颜料充分地附着于片状基材的表面。

[0047] <片状基材>

[0048] 本发明的复合白色颜料中包含的片状基材由金属、被金属被覆的材料和碳材料中的任意种构成。在此,所谓“片状”,只要其形状被认定为片状,则并没有特别限定。

[0049] 片状基材的平均厚度没有特别限定,优选为 0.02 μm 以上,尤其更优选为 0.1 μm 以上。另外,平均厚度优选为 5 μm 以下,若为 2 μm 以下则更优选。该平均厚度为 0.02 μm 以上时,在制造工序的容易度方面有利,平均厚度为 5 μm 以下时,在涂膜等的涂料组合物

的外观方面有利。

[0050] 作为上述金属的例子,可列举铝、锌、银、铜、铁、镍、钛和包含这些金属中的至少 1 种的合金(例如 SUS(不锈钢)、青铜等)等。它们之中,本发明的片状基材优选由具有特别高的遮蔽力、廉价且比重小而容易处理的铝构成。

[0051] 另外,作为被金属被覆的材料例子,可以列举通过对无机化合物粒子(玻璃、云母、及氧化铝或氧化钛等陶瓷粒子等)的表面进行镀敷等而被覆上述例示的金属的材料。这种情况下,该金属形成为层状,与呈粒子的形状的后述的第一白色颜料明显地区别。另外,云母(mica)等无机化合物粒子通过以这种方式被金属被覆而首次能够作为本发明的片状基材使用,在未被金属被覆的状态(即云母(mica)等的单体)下,由于遮蔽力低,因此无法作为本发明的片状基材使用。

[0052] 另外,作为上述的碳材料的例子,可列举石墨、石墨烯等。这样的碳材料也可以被上述例示的金属被覆。

[0053] 这样的片状基材的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,尤其是若为 $5\mu\text{m}$ 以上则更优选。另外,该平均粒径优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上时,在制造工序中的处理容易,通常显示出难以凝聚的倾向,另外,平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下时,作为涂料使用时能够防止涂膜表面粗糙。特别是作为汽车用的基底遮蔽涂料使用时,平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 以下,在即使减薄涂膜的膜厚也能够维持涂膜表面的平滑性方面优选。

[0054] 另一方面,只要显示出上述这样的长宽比,则片状基材的平均厚度没有特别限定,优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上,尤其更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。另外,该平均厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,若为 $2\mu\text{m}$ 以下则更优选。该平均厚度为 $0.02\mu\text{m}$ 以上时,在制造工序中的处理的容易度方面有利,平均厚度为 $5\mu\text{m}$ 以下时,在涂膜的外观方面有利。需要说明的是,平均粒径如前所述,是基于利用激光衍射法等公知的粒度分布测定法测定的粒度分布,算出其体积平均而求得的。另外,对于平均厚度,根据片状基材的遮蔽力和密度算出。

[0055] 需要说明的是,在片状基材的表面也可以适当预先实施如下处理,即,发挥无机化合物或有机化合物带来的耐水性、耐药品性、耐候性等功能的处理。特别是使用由铝构成的基材作为片状基材时,铝容易与水、酸、碱反应,因此有时优选实施这些处理。

[0056] <第一白色颜料>

[0057] 本发明的第一白色颜料附着于上述的片状基材的表面,呈粒子的形状。在此,所谓“呈粒子的形状”表示,与例如现有的珠光颜料中所见的、作为连续的层而以层状覆盖片状基材的表面的被覆物不同,只要具有该含义,则该粒子的形状并非限定为特定的形状。其详细的机理虽然不明,但或许是:在第一化合物和/或第二化合物夹隔于片状基材与第一白色颜料之间的状态下,使第一白色颜料附着于片状基材,由此该第一白色颜料在呈粒子的形状的状态下附着于片状基材的表面,所以与现有的层状的被覆物相比,遮蔽力飞跃性地提高。即,本发明的特征在于,呈粒子的形状的该第一白色颜料附着于片状基材的表面。

[0058] 作为这样的本发明的第一白色颜料,优选为选自硫酸钡、氧化镁、碳酸钙、二氧化硅、云母、氧化钛、氧化铝中的 1 种以上。即,本发明的第一白色颜料可以以单独 1 种、或将 2 种以上组合的形式附着于片状基材的表面。

[0059] 另外,对于本发明的第一白色颜料而言,上述的例示中,特别优选氧化钛(TiO_2)。

其原因在于具有特别优异的白度。

[0060] 需要说明的是,这样的第一白色颜料的平均粒径没有特别限定,优选为 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$,更优选为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 。其粒径为 $0.01 \mu\text{m}$ 以上时,第一白色颜料难以分散的危险性小,粒径为 $2 \mu\text{m}$ 以下时,难以均匀地附着于片状基材表面的危险性小。

[0061] <保护层>

[0062] 对于本发明的复合白色颜料而言,可以在其表面形成保护层。通过利用这样的保护层覆盖复合白色颜料的表面的整体或一部分,能够使第一白色颜料的附着性进一步提高。更优选这样的保护层被覆复合白色颜料的表面的整体。

[0063] 这样的保护层优选由使具有至少 1 个聚合性双键的单体和 / 或低聚物发生自由基聚合而得到的树脂、或者选自 Al、Si、Ti、Cr、Zr、Mo 和 Ce 中的至少 1 种元素的氧化物或氢氧化物构成。

[0064] <第二白色颜料>

[0065] 本发明的基底遮蔽涂料中,除上述复合白色颜料以外还可以包含第二白色颜料。该第二白色颜料在不附着于上述的片状基材的表面这一点上与第一白色颜料不同。即,该第二白色颜料不附着于片状基材的表面,而单独包含在基底遮蔽涂料中。

[0066] 这样的第二白色颜料是在化学组成上与上述的第一白色颜料相同的颜料,可以单独 1 种或组合 2 种以上而包含于基底遮蔽涂料中。另外,其形状也与上述的第一白色颜料相同。

[0067] 本发明的基底遮蔽涂料包含这样的第二白色颜料时,其含量并没有特别限定,相对于复合白色颜料 100 质量份,可以设为 $100 \sim 1000$ 质量份。这样的第二白色颜料的添加具有维持白度并且使涂料膜厚薄膜化而能够降低成本的效果。

[0068] 这样的第二白色颜料的平均粒径没有特别限定,优选为 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$,更优选为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 。其粒径为 $0.01 \mu\text{m}$ 以上时,第二白色颜料难以分散的危险性小,粒径为 $2 \mu\text{m}$ 以下时,损害涂膜表面的平滑性的危险性小。

[0069] <树脂>

[0070] 作为本发明的基底遮蔽涂料中包含的树脂,没有特别限定,可以没有特别限定地使用此种用途中使用的现有公知的树脂。

[0071] 作为这样的树脂,例如可以例示热固化型丙烯酸类树脂 / 三聚氰胺树脂、热固化型丙烯酸类树脂 / CAB(乙酸丁酸纤维素) / 三聚氰胺树脂、热固化型聚酯(醇酸)树脂 / 三聚氰胺树脂、热固化型聚酯(醇酸) / CAB / 三聚氰胺树脂、异氰酸酯固化型氨基甲酸酯树脂 / 常温固化型丙烯酸类树脂、水稀释型丙烯酸类乳剂 / 三聚氰胺树脂等。

[0072] <其他成分>

[0073] 本发明的基底遮蔽涂料只要包含复合白色颜料和树脂,则可以包含前述这样的其他的任意成分。

[0074] 作为这样的其他成分,例如溶剂可以没有特别限定地使用此种用途中使用的现有公知的溶剂。可列举例如:水、醇系、二醇系、酮系、酯系等亲水性溶剂(例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、正丁醇、异丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丁基卡必醇、丙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、丙二醇单丙醚、丙酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯等)、芳香族系、脂环族系、烃系溶剂等油性溶剂(例如苯、甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、环己烷、辛烷、石油

精等)等。

[0075] 需要说明的是,相对于包含于基底遮蔽涂料的树脂 100 质量份,这样的溶剂的含量可以为 100 ~ 140 质量份。

[0076] <制造方法>

[0077] 本发明的基底遮蔽涂料中使用的复合白色颜料只要具有上述这样的构成,则其制造方法没有特别限定。

[0078] 例如,可以通过将片状基材、第一化合物、第二化合物和第一白色颜料混合来制造。这种情况下,将片状基材、第一化合物、第二化合物和第一白色颜料按何种顺序混合均无妨,其顺序没有特别限定。例如,可以将全部的成分一起添加并混合,也可以一边按顺序添加各成分一边混合。另外,第一白色颜料可以直接添加,也可以使用添加前预先用分散机等进行了分散的第一白色颜料。

[0079] 需要说明的是,在上述的混合之际,为了使各成分分散或溶解,优选使用溶剂。另外,作为混合方法,可以在浆料状态下使用搅拌机等混合,也可以在膏剂状态下使用捏合机等混炼机进行混合。

[0080] 另外,除上述的制造方法以外,也可以通过以下方法制造:例如,使第一白色颜料在氨基化合物(例如前述的第二化合物这样的具有 1 个以上氨基的化合物)的存在下、或者在该氨基化合物与铝或钛螯合化合物的存在下,在非极性溶剂中分散,在第一白色颜料的表面形成包含分子中具有 2 个氨基且不具有羧基的氨基化合物的被覆层、或者形成包含该氨基化合物与铝或钛螯合化合物的被覆层,生成表面处理第一白色颜料的分散体后,在该表面处理第一白色颜料的分散体中添加片状基材并混合,使该片状基材的表面上附着该表面处理第一白色颜料。

[0081] 另外,也可以通过以下方法制造:将具备使第一白色颜料和片状基材附着的作用的特定的化合物、和片状基材在有机溶剂中搅拌,将过滤其而得的滤饼或不过滤而保持原状的浆料与第一白色颜料在有机溶剂的存在下,进行混炼混合或搅拌混合,由此使该第一白色颜料附着于该片状基材的表面上,其中,上述特定的化合物例如是,作为前述的第一化合物这样的具有 2 个以上羧基的化合物的、将具有双键的 1 种以上的羧酸热聚合而成的具有 1 个以上双键和 2 个以上羧基的羧酸。

[0082] 另外,作为其他的方法,可以通过以下方法制造:作为具备使第一白色颜料和片状基材附着的作用的特定的化合物,使用具有磷酸基的有机化合物,将具有磷酸基的有机化合物与片状基材在有机溶剂中搅拌,将过滤其而得的滤饼或不过滤而保持原状的浆料与第一白色颜料在有机溶剂的存在下进行混炼混合或搅拌混合,由此使该第一白色颜料附着于该片状基材的表面上。

[0083] 将通过这些方法得到的复合白色颜料进一步根据期望在有机溶剂中分散搅拌、并添加自由基聚合性不饱和羧酸,之后,添加具有 3 个以上自由基聚合性双键的单体和聚合引发剂使其聚合,由此除去多余的有机溶剂,从而能够在复合白色颜料的表面形成树脂被膜。

[0084] 并且,本发明的基底遮蔽涂料由于使用如上所述而制造的复合白色颜料,因此可以没有特别限定地通过现有公知的制备方法制造。

[0085] <涂敷物>

[0086] 本发明还涉及具有利用上述这样的基底遮蔽涂料形成的涂膜（即基底遮蔽涂料层）的涂敷物。如前所述，本发明的基底遮蔽涂料是用于遮蔽基体或在该基体表面涂敷的基底层而涂敷的涂料，因此，是直接或间接涂敷于基体的基底遮蔽涂料，通常，在该基底遮蔽涂料层之上形成 1 层或多层上涂层而构成最终的涂敷物。

[0087] 在此，作为构成本发明的涂敷物的基体，例如有金属、塑料等有机材料、混凝土、陶瓷等无机材料、纸、木材等，其原材没有特别限定。另外，形状也没有特别限定，例如为汽车、车辆、船舶、桥梁、铁塔、建筑物等立体结构物、板、箔、纸、布、膜等平面的形状等。

[0088] 另外，利用基底遮蔽涂料形成的涂膜（即基底遮蔽涂料层）的厚度没有特别限定，即使以例如 15 ~ 25 μm 等厚度形成也可发挥充分的遮蔽力。由此显示出：相对于现有种类的基底遮蔽层需要 35 ~ 45 μm 的厚度的情况，本发明的涂膜凭借更薄的厚度仍显示出优异的遮蔽力。需要说明的是，这样的涂膜可以使通过“多角度分光色度计（商品名：“X-Rite MA-68II”，X-Rite 公司制）测定的 L^* 值为 80 以上（ L^* 值表示涂膜的白度（明度），数值高则表示白度（明度）高）。

[0089] 将本发明的基底遮蔽涂料涂敷于基体上的方法，可以没有特别限定地采用现有公知的涂敷方法，可以采用任意的的方法。

[0090] 需要说明的是，在利用本发明的基底遮蔽涂料形成的涂膜与基体之间，根据期望也可以形成利用不含本发明的复合白色颜料的白色涂料而成的涂膜。

[0091] 实施例

[0092] 以下，列举实施例对本发明进行详细的说明，但本发明并非限定于此。

[0093] <实施例 1>

[0094] <复合白色颜料的制造>

[0095] 在三口烧瓶中加入石油精 300ml，并向其中添加作为片状基材的铝粒子（商品名：“Aluminum paste CS420”（金属含量 65%，平均粒径 8 μm ），东洋铝株式会社制）153.8g、以及作为第一化合物的将丙烯酸和大豆油脂肪酸热聚合而成的聚合羧酸（商品名：“DIACID 1550”，Harima 化成株式会社制）20.0g，加热并搅拌后冷却至常温，将其过滤，由此进行脱脂工序。由此，得到用第一化合物进行了脱脂处理的片状基材。

[0096] 接着，向混炼机加入作为溶剂的石油精 400ml、作为第一白色颜料的 TiO_2 （商品名：“CR-90-2”（平均粒径 0.25 μm ），石原产业株式会社制）70.0g、上述脱脂处理后的片状基材 200.0g、与上述相同的第一化合物 20.0g、以及作为第二化合物的脂环式多元胺（商品名：“Adekastab LA-67”，ADEKA 公司制）20.0g，在 0 ~ 150℃ 进行 1 分钟 ~ 1 小时的搅拌，由此，得到含有第一白色颜料在第一化合物和第二化合物的共存下附着于片状基材的表面而成的复合白色颜料的浆料。

[0097] 接下来，将含有上述得到的复合白色颜料的浆料 640g 加入至装有石油精 1000ml 的三口烧瓶中，进一步添加丙烯酸 1.0g 并搅拌。接着，添加三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 30.0g 和偶氮二异丁腈 10.0g 各自溶解于石油醚 150ml 后的溶液，加热（50 ~ 150℃）并搅拌（30 分钟 ~ 8 小时）后冷却至常温，将其过滤，从而得到在表面形成有包含树脂的保护层的本发明的复合白色颜料。

[0098] <基底涂料的制备>

[0099] 将涂料用树脂（商品名：“ACRIC#2000Clear”，关西 Paint 株式会社制）67.0g、

相对于树脂成分 100 质量份为 120 质量份 (phr) 的作为第二白色颜料的 TiO_2 (商品名: “TIPAQUE CR-50” (平均粒径 $0.25\ \mu\text{m}$), 石原产业株式会社制) 加入至不锈钢瓶装直径 2mm 的氧化锆珠的球磨机中, 以 40rpm 使其旋转 3 小时从而进行粉碎, 得到基底涂料。

[0100] <基底遮蔽涂料的制备>

[0101] 相对于基底涂料中的树脂成分 100 质量份, 向上述得到的基底涂料中加入上述得到的复合白色颜料 10 质量份 (phr), 使用搅拌机均匀搅拌, 从而得到基底遮蔽涂料。

[0102] <涂敷物的制造>

[0103] 使用自动喷雾枪将上述得到的基底遮蔽涂料以喷出量 200cc、雾化压 $3.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、枪距离 30cm、室温度 27°C 、室湿度 45% 的条件, 对作为基体的膜和遮蔽力试验纸进行涂敷, 从而得到在基体上具有利用基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。

[0104] 该涂膜的厚度为 $25\ \mu\text{m}$, 测定上述膜 (基体) 上的涂膜时, 可见光透过率为 0%。另外, 测定上述遮蔽力试验纸 (基体) 上的涂膜时, X-rite 的 L^* 值为 87 以上 (参照以下的表 1)。

[0105]

表1

	涂膜的 厚度 (μm)	第二白色 颜料 (phr)	复合白色颜料 (phr)	L*值					可见光 透过率 (%)
				测定角度					
				15°	25°	45°	75°	110°	
实施例 1	25	120	10	89.2	88.2	87.4	88.4	87.9	0
实施例 2	15	120	20	90.2	85.2	82.6	83.3	81.9	0
实施例 3	25	120	10	91.7	87.4	85.3	85.9	84.3	0
实施例 4	25	120	10	88.0	86.9	85.8	86.5	85.7	0
比较例 1	25	120	—	100.8	97.3	95.7	96.1	94.1	4.8
比较例 2	25	120	10(第一白色颜料)	101.8	97.9	96.1	96.4	94.5	4.2
比较例 3	25	120	10(片状基材)	83.2	81.1	79.2	80.1	79.2	0
比较例 4	25	120	10(云母)	100.9	97.5	95.9	96.3	94.4	4.0

[0106] 需要说明的是,上述 L* 值使用多角度分光色度计(商品名:“X-Rite MA-68II”, X-Rite 公司制)按照表 1 中记载的测定角度进行测定。L* 值的数值越高,则表示白度(明

度)越高。另外,可见光透过率使用透过率测定装置(商品名:“Z-1001DP”,日本电色工业株式会社制)进行测定。可见光透过率的数值越小,表示遮蔽力越高。另外,涂膜的厚度使用电磁膜厚计(商品名:“LE-300J”,株式会社 Kett 科学研究所制)进行测定。

[0107] <实施例 2>

[0108] 在实施例 1 中,使基底遮蔽涂料中的复合白色颜料的含量为 20phr、涂膜的厚度为 15 μm ,除此以外,其他全部与实施例 1 同样地操作,得到在基体上具有利用基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。对于得到的涂膜,与实施例 1 同样地测定可见光透过率和 X-rite 的 L^* 值。将结果示于表 1 中。

[0109] <实施例 3>

[0110] 在实施例 1 中,将作为第二化合物的脂环式多元胺 20.0g 替换为乙胺 20.0g,除此以外,其他全部与实施例 1 同样地操作,得到在基体上具有利用基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。对于得到的涂膜,与实施例 1 同样地测定可见光透过率和 X-rite 的 L^* 值。将结果示于表 1 中。

[0111] <实施例 4>

[0112] 在实施例 1 中,将作为第二化合物的脂环式多元胺 20.0g 替换为六亚甲基二胺 20.0g,除此以外,其他全部与实施例 1 同样地操作,得到在基体上具有利用基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。对于得到的涂膜,与实施例 1 同样地测定可见光透过率和 X-rite 的 L^* 值。将结果示于表 1 中。

[0113] <比较例 1>

[0114] 在实施例 1 中,基底遮蔽涂料不含有复合白色颜料,除此以外,其他全部与实施例 1 同样地操作,得到在基体上具有利用基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。对于得到的涂膜,与实施例 1 同样地测定可见光透过率和 X-rite 的 L^* 值。将结果示于表 1 中。

[0115] <比较例 2>

[0116] 在实施例 1 中,代替基底遮蔽涂料中的复合白色颜料,而含有 10phr 的实施例 1 中使用的第一白色颜料,除此以外,其他全部与实施例 1 同样地操作,得到在基体上具有利用基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。对于得到的涂膜,与实施例 1 同样地测定可见光透过率和 X-rite 的 L^* 值。将结果示于表 1 中。

[0117] <比较例 3>

[0118] 在实施例 1 中,代替基底遮蔽涂料中的复合白色颜料,而含有 10phr 的实施例 1 中使用的片状基材,除此以外,其他全部与实施例 1 同样地操作,得到在基体上具有利用基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。对于得到的涂膜,与实施例 1 同样地测定可见光透过率和 X-rite 的 L^* 值。将结果示于表 1 中。

[0119] <比较例 4>

[0120] 在实施例 1 中,代替基底遮蔽涂料中的复合白色颜料,而含有 10phr 的云母(商品名:“Iriotec8800”,Merck 公司制),除此以外,其他全部与实施例 1 同样地操作,得到在基体上具有利用基底遮蔽涂料形成的涂膜的涂敷物。对于得到的涂膜,与实施例 1 同样地测定可见光透过率和 X-rite 的 L^* 值。将结果示于表 1 中。

[0121] 由表 1 可以明确,利用实施例的基底遮蔽涂料形成的涂膜相比于比较例的涂膜,显示出优异的遮蔽力。由此,可以确认本发明的基底遮蔽涂料具有优异的遮蔽力。

[0122] 如上所述,对本发明的实施方式和实施例进行了说明,将上述的各实施方式和实施例的构成适当组合也是最初所设想的。

[0123] 本次公开的实施方式和实施例在全部方面应该被认为是例示而并非限制性的内容。本发明的范围并非上述的说明而是由技术方案表示,还有意包含与技术方案等同的含义和范围内的全部的变更。