

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
G01N 21/91 (2006.01)  
G01M 19/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480017901.6

[45] 授权公告日 2010年1月13日

[11] 授权公告号 CN 100580434C

[22] 申请日 2004.6.24

[21] 申请号 200480017901.6

[30] 优先权

[32] 2003.6.26 [33] JP [31] 181953/2003

[32] 2004.3.1 [33] JP [31] 055833/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/009266 2004.6.24

[87] 国际公布 WO2005/001454 日 2005.1.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.26

[73] 专利权人 独立行政法人海上技术安全研究所  
地址 日本东京都

共同专利权人 株式会社三键

[72] 发明人 高桥一比古 牛岛通雄 内田光彦  
小野口富夫

[56] 参考文献

JP10-267866A 1998.10.9

JP1-170672 1989.7.5

CN1328593A 2001.12.26

US5534289A 1996.7.9

US2002/0000128A1 2002.1.3

JP4-169836A 1992.6.17

JP1-180757A 1989.7.18

审查员 魏会敏

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 朱丹

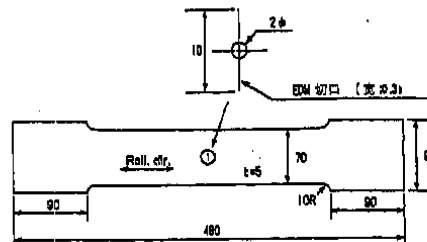
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

构造物的龟裂检查用覆盖

[57] 摘要

本发明提供一种构造物的龟裂检查用覆盖，其在构造物的表面形成分散有已封入了视认性液体的微囊的覆盖层，当该构造物中产生龟裂时，该龟裂被传到该覆盖层，随之该覆盖层中的微囊被破坏，从该微囊中流出的视认性液体顺着覆盖层中的龟裂，到达覆盖层表面，如此能够检测出该构造物的龟裂产生，其中，在分散有该微囊的第1覆盖层上，设置不含微囊的至少1层的第2覆盖层，同时，该第2覆盖层透明且具有最外层，所述的最外层具有足够的柔性以便当在该第1覆盖层中产生龟裂时其也不会产生龟裂。



1. 一种构造物的龟裂检查用覆盖，其在构造物的表面形成分散有已封入了视认性液体的微囊的覆盖层，当该构造物中产生龟裂时，该龟裂被传到该覆盖层，随之该覆盖层中的微囊被破坏，从该微囊中流出的视认性液体顺着覆盖层中的龟裂，到达覆盖层表面，如此能够检测出该构造物的龟裂产生，其中，在分散有该微囊的该覆盖层上，设置不含微囊的至少1层的第2覆盖层，同时，该第2覆盖层具有透明的最外层，所述的最外层具有足够的柔性以便当在该具有微囊的覆盖层中产生龟裂时其也不会产生龟裂。

2. 如权利要求1所述的构造物的龟裂检查用覆盖，其中，该最外层的延伸量为该具有微囊的覆盖层以及该第2覆盖层中存在最外层以外的层时的最外层以外的层的延伸量的17倍以上。

3. 如权利要求1或2所述的构造物的龟裂检查用覆盖，其中，该微囊中所封入的视认性液体，以苯胺黑系化合物以及溶剂为主要成分，其重量比率为苯胺黑系化合物：溶剂=1：55~1：0.37。

4. 如权利要求1或2所述的构造物的龟裂检查用覆盖，其中，第2覆盖层的最外层与位于最外层正下方的覆盖层之间的剪切粘接力为1MPa以下。

5. 如权利要求1所述的构造物的龟裂检查用覆盖，其中，该第2覆盖层是由被着色成不透明的中间层与透明最外层构成。

6. 如权利要求1所述的构造物的龟裂检查用覆盖，其中，该构造物为金属制构造物。

## 构造物的龟裂检查用覆盖

### 技术领域

本发明涉及一种构造物的龟裂检查用覆盖，特别是涉及船舶、桥梁、车辆、航空器、工作机械等各种构造物的疲劳龟裂的检查用覆盖。

### 背景技术

船舶、桥梁、车辆、航空器、工作机器等构造物，主要由铁、铝、镁等金属或它们的合金等构成，但这些金属制构造物如果反复被作用载荷，则由于金属疲劳而有时在其应力集中部尤其会发生龟裂。由于这样的构造物的疲劳龟裂随着时间的经过而慢慢发展，因此要定期或不定期进行构造物的龟裂检查。

在这样的龟裂检查中，一般进行目视检查，在特别的情况下，通过超声波探伤等机器实施精密的检查。例如，在特开平4-169836号公报中，公开了一种通过根据细线的断裂时期求出对象构造物的变形变动幅度，从而高精度预知疲劳损伤产生时期的方法。另外，在实开平1-180757号公报中，公开了一种在构造物的龟裂检测场所形成带状导电膜，在其两端连接导通检测器，通过导通检测器检测出带状导电膜随着龟裂的产生而断裂，通过这样来早期检测疲劳龟裂的發生的方法。

但是，上述精密检查方法，均需要设置测定机器，因此成本较高，另外，由于测定机器的操作较复杂，因此需要熟练的操作等问题也较多。另外，在检查狭窄的场所或部件安装复杂的场所等的情况下，很难使用测定机器而无法适用。

为了解决这样的使用测定机器的检查方法的问题点，在特开平10-267866号公报（现有技术1）中公开了一种技术，即通过在构造物的表面形成分散有已封入了可见化液体的玻璃囊的覆盖层，沿着构造物中所产生的龟裂，上述覆盖层中也产生龟裂，通过这样引起覆盖层中的玻璃囊的破

坏，可见化液体流出到覆盖层的表面，从而检测出龟裂场所。

另外，在美国专利第5534289号（现有技术2）中公开了一种技术，即在构造物的表面形成分散有已封入了可见化液体的微囊的第1覆盖层，进一步在其上设置与可见化液体颜色不同的第2覆盖层，在上述构造物中产生了龟裂时，将该龟裂传播到第1以及第2覆盖层，伴随着该动作，微囊被破坏，通过检测出从微囊中流出并顺着龟裂到达该第2覆盖层的表面的可见化液体，来检测出上述构造物的龟裂产生。另外，这里作为可见化液体，使用红色染料。

在现有技术1以及2中所示的使用可见化液体的方法中，可见化液体沿着构造物中所产生的龟裂渗到覆盖层表面，通过对其进行视认来确认龟裂的有无，但存在渗出到覆盖层表面的可见化液体随着时间的经过而渐渐退色，逐渐变得无法视认的问题。

另外，在现有技术2中，将偶氮系、蒽醌系化合物等红色染料微囊化，主要将其用作可见化液体，将分散有该微囊的覆盖层涂布形成在构造物的表面。但是，在使用该可见化液体的情况下，伴随着构造物的龟裂所产生的红色可见化液体受到紫外线等的影响而渐渐退色，因而存在逐渐变得无法视认的问题。

## 发明内容

本发明正是为了解决上述问题而完成的发明，需要的龟裂检查精度（由染料的渗出引起的视认性），最好是不会将到下一次检查之前有引发事故危险性的尺寸的龟裂漏掉的程度的检查精度，从这一立场出发，其目的在于，提供一种即使不使用上述现有技术所述的测量机器也能够简单地检查龟裂的构造物的龟裂检查用覆盖，以及提供一种能够对构造物中所产生的龟裂进行应答并确保从破损微囊中流出的视认性液体的长期稳定性的构造物的龟裂检查用覆盖。

本发明的第1形式是一种构造物的龟裂检查用覆盖，其在构造物的表面形成分散有已封入了视认性液体的微囊的覆盖层，当该构造物中产生龟裂时，该龟裂被传到该覆盖层，随之该覆盖层中的微囊被破坏，从该微囊

中流出的视认性液体顺着覆盖层中的龟裂，到达覆盖层表面，如此能够检测出该构造物的龟裂产生，其特征在于：在该分散有微囊的第1覆盖层上，设置不含微囊的至少1层的第2覆盖层，同时，该第2覆盖层透明且具有最外层，所述的最外层具有足够的柔性以便当在该第1覆盖层中产生龟裂时其也不会产生龟裂。

本发明的第2形式，是在上述的构造物的龟裂检查用覆盖中，该最外层的延伸量，分别是该第1覆盖层的延伸量以及当在该第2覆盖层中存在最外层以外的层时的最外层以外的层的延伸量的17倍以上。

本发明的第3形式，是在上述的构造物的龟裂检查用覆盖中，该微囊中所封入的视认性液体，以苯胺黑系化合物以及溶剂为主要成分，其重量比率为苯胺黑系化合物：溶剂=1：55~1：0.37。

#### 附图说明

图1是在疲劳龟裂进展试验中所使用的试验片的俯视图。

图2是在物性试验中使用的试验片的侧视图。

#### 具体实施方式

作为构成本发明的构造物的龟裂检查用覆盖的第1覆盖层，基本上可以使用以往公知的含微囊覆盖层。在这种情况下，作为封入在微囊中的视认性液体，可以使用以往公知的染料或颜料溶解乃至分散的液状物。就其具体例子而言，染料可以列举出偶氮系、蒽醌系等染料。另外，这些染料优选以溶解于以往公知的例如矿物油、油精酸、亚油酸等疏水性溶剂中的液状，来进行微囊化。

关于染料与溶剂的混合比，没有特别的规定，但从颜色的浓度、溶解度的观点出发，最好使用染料：溶剂=0.5:9.5~2.5:7.5（重量比）程度的混合比。另外，如果并用荧光染料作为视认性液体而使用，例如在将构造物构建在船舶内的黑暗环境中的情况下，通过照射黑光，因龟裂而从覆盖层中流出的荧光染料能够鲜明地浮现出来，使得龟裂的确认更加容易。

本发明人等还对最大限度发挥本发明的效果的视认性液体进行了研究，发现了以苯胺黑系化合物以及溶剂为主要成分，其重量比率为苯胺黑

系化合物：溶剂=1：55~1：0.37者，显示出了更加显著的效果。苯胺黑系化合物是苯胺黑或苯胺黑的衍生物，作为其具体例子，可以列举出溶剂黑（Solvent Black）5、溶剂黑7等，当然并不仅限于这些。另外，从这种情况下的溶剂在龟裂发色时也不溶解于雨水、海水等水分这一点出发，优选如上所述的疏水性溶剂。

在苯胺黑系化合物与溶剂的混合比例中，在相对苯胺黑系化合物1重量份超过55重量份来配合溶剂的情况下，视认性不够，另外，如果溶剂添加量小于0.37重量份，则视认性液体的粘性增大，变得难以微囊化，同时，即使在已被微囊化的情况下，顺着龟裂到达表面的视认性液量减少。

对第1覆盖层的厚度没有特别的限制，最佳范围因微囊的粒径而不同，但一般来说是50~500 $\mu\text{m}$ ，特别优选100~350 $\mu\text{m}$ 。如果不到50 $\mu\text{m}$ ，就必须使用平均粒径比其小的微囊，这样一来，囊内的视认性液体的绝对量会不足，囊变得很难被破坏，发色性容易恶化。另外，如果超过500 $\mu\text{m}$ ，构造物中所产生的龟裂就很难传播到第1覆盖层的涂膜。

对本发明中使用的微囊的粒径也没有特别的限制，但优选具有30~300 $\mu\text{m}$ 的平均粒径的微囊，特别优选具有50~200 $\mu\text{m}$ 的平均粒径的微囊。如果不到30 $\mu\text{m}$ ，囊内的视认性液体的绝对量会不足，囊变得很难被破坏，发色性容易恶化。另外，如果超过500 $\mu\text{m}$ ，构造物中所产生的龟裂就很难传播到第1覆盖层的涂膜。

在本发明中，分散内含有视认性液体的微囊，从而形成第1覆盖层，但作为形成该覆盖层的材料，可以优选使用在涂料或涂层剂等中所使用的各种硬化性或固化性流体状树脂组合物。作为这些树脂组合物，例如可以使用环氧系、氨基甲酸酯系、丙烯酸系、硝化棉系、硅酮系、改性硅酮系的涂料，涂层剂，覆盖剂等。特别优选双酚A型或双酚F型等环氧树脂。这些涂料、涂层剂、覆盖剂，可以通过加热、湿气、光照、两液（two-liquid）混合等各种方式而硬化的反应性树脂组合物为主要成分；也可以在上述各种树脂溶解在溶剂中的形态下涂布在粘附物上，通过溶剂的蒸发而固化；或者并用这两个方法。

另外，为了将内含有视认性液体的微囊或成为粘附物的构造物的表面颜色隐藏起来，且为了确保由视认性液体的流出所引起的视认性，形成第

1覆盖层的粘合剂优选不透明，特别优选着色为白色、乳白色等白色系。作为在这样的着色中有效的材料，例如可以使用氧化钛、碳化钙、滑石等白色系颜料或白色系填充剂。

接下来，作为内含有视认性液体的微囊的制造方法，可以使用凝聚法、原地（in-situ）聚合法、界面聚合法、液中硬化法等以往公知的方法。其中，考虑到在粘附物表面形成覆盖层时的微囊膜的稳定性，作为材质，可以使用明胶。

另外，形成第1覆盖层的粘合剂成分与内含有视认性液体的微囊的配合比例，取决于视认性液体的内含量以及微囊的粒径，但大概以重量比计为树脂：微囊=4：1附近，或以容量比计为2.5：1附近是适当的。随着微囊比率低于上述基准值，龟裂产生时的发色便会不足，另外，随着比率增高，在涂膜的涂布形成时会引起微囊的破坏，或粘度增高而涂布困难。

在本发明中，在这样所形成的第1覆盖层上涂布第2覆盖层。第2覆盖层既可以只由最外层构成，也可以是具有与最外层分开的1层以上的层（以下称作“中间层”）的构成。在涂布中间层时，中间层优选是被着色成不透明的层。通过中间层的存在，改善了第1覆盖层的外观特性，能够提高发送时的视认性。对中间层的厚度没有特别的限制，但优选50~500 μm，特别优选100~350 μm。如果不到50 μm，则很难充分显现中间层的功能，另外，如果超过500 μm，则很难传播构造物中所产生的龟裂。

作为形成中间层的被着色成不透明的覆盖层的材料（涂料），与第1覆盖层相同，可以使用例如以环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、丙烯酸类树脂、硅酮树脂、改性硅酮树脂为主要成分的各种流体状组合物。其中，考虑到环境污染或作业环境，优选反应性的树脂组合物。特别优选与第1覆盖层所使用的组合物相同的树脂，环氧树脂最为理想。

通过采用由分散有内含了视认性液体的微囊的第1覆盖层，与具有不含有微囊的透明的最外层的第2覆盖层所构成的双层结构，能够实现本发明的目的。所以，虽然并不一定要让第2覆盖层为多层结构，但在第2覆盖层为多层的情况下，优选将最外层用作透明层，将其他中间层用作将因龟裂而流出的视认性液体留在层内来保持发色的层。该意义下，上述中间层虽然与视认性液体的种类有关，但最好采用具有白色或乳白色等色调的中

间层。另外，还能够起到用来防止第1覆盖层的微囊被飞石等来自外部的冲击所破坏的保护层的作用。另外，在分散有微囊的第1覆盖层以及透明的第2覆盖层的双层结构中，由于无法完全隐藏视认性液体的颜色，因此具有发色时的颜色对比度较弱的倾向。

形成第2覆盖层全体或一部分的透明的最外层，需要具有柔性以便不会随着构造物的龟裂而产生龟裂。该柔性的标准，虽然受到透明最外层和与其层叠的其他层（第1覆盖层、第2覆盖层的中间层）的粘附性的影响，但要求作为层（涂膜）的延伸较大，优选的是需要最外层的延伸量为其他覆盖层的延伸量的17倍以上。另一方面，如果最外覆盖层的延伸量相对于其他覆盖层不到5倍左右，则最外层在其他层产生龟裂的几乎同时也产生龟裂，由于视认性液体从该龟裂中流出，当在水中/海水中使用或在用于淋雨的部位等时，很难确保长期的视认性。另外，含有微囊的第1覆盖层，优选与构造物基体的粘附性较高，且延伸较小。第1覆盖层的延伸优选为3mm以下，特别优选是1mm以下。

另外，第2覆盖层的最外层，与其正下方的覆盖层之间的剪切粘接力优选为1MPa以下。如果粘接力较高，粘附在正下方的层上，则容易受到构造物和正下方层的变位的影响，容易产生龟裂。另一个面，如果粘接力较低，则在与正下方的覆盖层之间容易出现空隙，很难受到变位的影响。另外，作为用来形成第2覆盖层的最外层的材料，例如可以从聚异丁烯橡胶或苯乙烯-丁烯共聚物橡胶等溶剂稀释型橡胶涂料、环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、丙烯酸类树脂、硅酮树脂、改性硅酮树脂等为主要成分的各种流体状组合物中，适当选择满足上述柔性者。

最外层的厚度通常为10~500 μm，特别优选20~200 μm。如果不到10 μm，则传播到第1覆盖层进而传播到中间层的龟裂有可能也发生在最外层中。如果超过500 μm，则容易发生外观不良。

最外层需要是透明的，这里的透明是指达到至少能够看到其正下方的层的状态这一程度的透明。只要保持透明性，就可以被着色，但最优选是无色透明的。透明性优选在可见光区域的透光率为50%以上。

作为第1覆盖层、根据需要设置的中间层，以及透明最外层的优选的材料的组合，可以举出环氧树脂（第1覆盖层）、环氧树脂（中间层）以



及聚异丁烯橡胶（透明最外层）的组合。

接下来，对将本发明的龟裂检查用覆盖用于构造物的工序进行说明。首先，在形成第1覆盖层的树脂组合物中混合内含有视认性液体的微囊，调制出涂料组合物。接下来，通过刷子等将该液状组合物涂布形成在需要进行龟裂检查的构造物的表面。另外，上述液状组合物向粘附物构造物的涂布，只要是不会破坏已混合的微囊的涂布方法，就没有特别的限制。

接下来，预先调制用来形成第2覆盖层的树脂组合物，将该组合物与如上所述形成的第1覆盖层重叠并进行涂布，形成第2覆盖层。此时包括第1覆盖层的各个覆盖层的涂布方法，可以使用刷涂、辊涂、喷涂等以往公知的方法。另外，在第2覆盖层为多层的情况下，可以使用上述方法反复层叠涂布。

在作为形成本发明的第1以及第2覆盖层的粘合剂的树脂组合物中，只要不损害其本来的性能，还可以根据需要另外配合以往公知的添加剂。例如，在构造物由铁等容易生锈的材料构成的情况下，可以添加防锈剂等。

作为本发明中的构造物，可以举出容易因金属疲劳而产生龟裂的金属制构造物，例如船舶、桥梁、车辆、航空器、工作机器等金属构造物，但例如，如专利第3329029号所述，通过适当选择封入视认性液体的微囊的粒径，也可以用于混凝土构造物，同样也可以用于各种强化塑料制构造物。

在本发明中，在分散有已内含视认性液体的微囊的第1覆盖层的表面，层叠最外层透明且具有柔性的第2覆盖层，因此即使在粘附物（金属制构造物或混凝土构造物）的表面产生龟裂，由于最外层具有柔性，因此龟裂不会传播到最外层，所以从第1覆盖层的微囊中流出的视认性液体不会流到覆盖层的外部，而被第2覆盖层的透明层滞留保护在覆盖层内，因此提高了视认性液体的耐水性/防水性，长期确保根据视认性液体的龟裂场所的识别。

## 实施例

### 实施例1~5以及比较例1

囊的制造：在偶氮系染料（Orient化学公司制）100重量份中，加入5500重量份的油酸并搅拌，制作视认性液体（偶氮系染料：溶剂=1：55）。

另外，将450重量份的明胶（宫城化学制 初轧强度（bloom strength）320）投入到3600重量份的水中，在45℃下搅拌溶解。一边搅拌该溶液，一边投入上述视认性液体，使视认性液体分散。接下来，将450重量份的阿拉伯树胶（和光纯药制）投入到3600重量份的水中，在45℃下搅拌溶解，过滤去除不溶物之后，投入到上述分散液中。接下来，将加热到45℃的水9000重量份加入到上述分散液中。之后，使用15%的醋酸将分散液的pH值调整到4.9。分散液冷却到10℃之后，加入25%戊二醛溶液（和光纯药制）200重量份，在室温下搅拌约8小时，得到微囊料浆。对其进行过滤干燥，得到微囊。平均粒径约为115 μm。

涂料化：相对于干燥所得到的微囊100重量份，混合400重量份的混合有本剂（main agent）硬化剂的双组分性（two-component）环氧涂料（中国涂料公司制 EPICON T-500 白色涂料）。另外，本剂与硬化剂分别添加340重量份与60重量份，预先混合起来（第1覆盖层用涂料，以下称作含微囊环氧涂料）。

#### （实施例1）

评价试验用试验片的制作：使用刷子，将如上所示混合而成的微囊混合涂料涂布在铝-镁系合金（JIS-A5083P-O）制平板试验片（参照图1）中并使其硬化，形成第1覆盖层。接下来，在该第1覆盖层上，使用刷子涂布不含上述微囊的双组分性环氧涂料中国涂料公司制 EPICON T-500 白色涂料）并使其硬化（第2覆盖层的中间层）。干燥后的涂膜厚度为100~150 μm（第1覆盖层与第2覆盖层的中间层的总计）。进而，作为透明的最外层覆盖层（第2覆盖层的透明层），使用刷子涂布异丁烯系橡胶涂料（株式会社三键制TB1171），并干燥固化。固化后的涂膜厚度为30~100 μm（仅透明层）。

#### （实施例2）

除了不设置第2覆盖层的中间层以外，与实施例1一样制作试验片。

#### （实施例3）

除了使用苯乙烯-丁烯系橡胶涂料（株式会社三键制TB2093B）作为最外覆盖层（第2覆盖层的透明层）以外，与实施例1一样制作试验片。

#### （实施例4）

不设置第2覆盖层的中间层，且使用苯乙烯-丁烯系橡胶涂料（株式会社三键制TB2093B）作为最外覆盖层（第2覆盖层的透明层），除此以外，与实施例1一样制作试验片。

#### （实施例5）

囊的制造：在苯胺黑系化合物（溶剂黑7：中央合成化学公司制）100重量份中，加入5500重量份的油酸并搅拌，制作视认性液体（苯胺黑系化合物：溶剂=1：55）。另外，将450重量份的明胶（宫城化学制 初轧强度320）投入到3600重量份的水中，在45℃下搅拌溶解。一边搅拌该溶液，一边投入上述视认性液体，使视认性液体分散。接下来，将450重量份的阿拉伯树胶（和光纯药制）投入到3600重量份的水中，在45℃下搅拌溶解，过滤去除不溶物之后，投入到上述分散液中。接下来，将加热到45℃的水9000重量份加入到上述分散液中。之后，使用15%的醋酸将分散液的pH值调整到4.9。分散液冷却到10℃之后，加入25%戊二醛溶液（和光纯药制）200重量份，在室温下搅拌约8小时，得到微囊料浆。对其进行过滤干燥，得到微囊。平均粒径约为115 μm。除了使用该微囊以外，与实施例1一样制作试验片。

#### （比较例1）

除了使用透明的反应性氨基甲酸酯系涂料（株式会社三键制Three Longie A-850）作为最外覆盖层以外，与实施例1一样制作试验片。

评价试验 疲劳龟裂进展试验：在将具有图1所示的尺寸（mm）的上述试验片浸渍在3%人工海水（八洲药品制，使用AQUAMARINE）中的状态下，安装在电-液伺服式疲劳试验机（岛津伺服脉冲装置，动态电容10tonf）中，通过载荷0~1.6tonf，频率4Hz的完全脉动反复拉伸载荷，进行疲劳龟裂进展试验。持续进行试验，直到试验片中产生龟裂，并成长到20mm程度的长度（重复次数约20~45万次），目视观察试验部的外观。其结果如表1所示。

最外覆盖层的物性试验1 延伸的试验方法：

试验片制作：如图2所示，排列2片铝板（试验片2）（0.3×25×100mm），通过刷子涂布形成最外覆盖层的各涂料以及双组分性环氧涂料，进行干燥得到覆盖层1。形成最外覆盖层的各涂料的干燥膜厚约为150 μm。

在室温下干燥约7天之后，通过拉伸试验机拉伸试验片，测定致使涂膜断裂的拉伸量。另外，通过下式计算出拉伸量的比。

拉伸量的比 = (形成最外被膜层的各涂料的拉伸量) ÷ (双组分性环氧涂料的拉伸量)

结果一并显示在表1中。

最外覆盖层的物性试验2 粘接强度的试验方法：

试验片制作：通过刷子，在2片铝（JIS A1040P）制的板（100×25×2mm）上，涂布以规定混合比混合有本剂与硬化剂的上述双组分性环氧涂料，进行干燥。通过刷子在其中一片板上涂布形成最外覆盖层的各涂料，之后马上与另一片板贴合，成为试验片。关于其他方法，依照JIS K6850粘接剂的拉伸剪切粘接强度试验方法进行试验。

表1

	最外覆盖层/ 中间层的有 无	疲劳龟裂进展试验		最外覆盖层的物性		
				延伸		抗剪强度 (MPa)
		试验前外观	发色状 态	延伸量 (mm)	延伸量的比	
实施例1	TB1117/有	良好	◎	55	68.8	1.0
实施例2	TB1117/无	稍凹凸	○	—	—	—
实施例3	TB2903/有	良好	◎	14	17.5	0.06
实施例4	TB2903/无	稍凹凸	○	—	—	—
实施例5	TB1117/有	良好	◎	60	75	1.21
比较例1	Three Longie A-850/有	良好	×	3.7	4.6	2.7
含微囊环氧涂料		—	—	0.8	—	—

◎：表示发色极好 ○：表示发色良好 ×：表示发色不良（视认性液体流失） —：表示未测定或无法测量

根据实验例1~5的结果，即使因基材产生龟裂而破坏微囊，视认性液体流出，由于最外层的透明覆盖层将追随龟裂发生伸缩，将已流出的视认

性液体保留在覆盖层内，因此能够在水中/海中或淋雨部位中使用，且能够控制视认性液体随着时间流失而退色。另外，在设置了有色中间覆盖层作为第2覆盖层的情况下，由于第1覆盖层内的微囊被隐蔽，因此能够改善视觉上的美观，通过适当组合视认性液体的颜色与中间层的颜色，能够更加强调发色，提高视认性。

另外，可以得知，虽然与所使用的用于第1覆盖层与第2覆盖层（也包括中间层）的树脂组合物的种类有关，但大体上最外层的透明覆盖层的延伸优选为5mm以上（更为理想的是10mm以上），另外，优选透明覆盖层与其下面的层的粘接力比较低（2MPa以下）。

#### 实施例6

在苯胺黑系化合物（溶剂黑7：中央合成化学公司制）100重量份中，加入5500重量份的油酸并搅拌，制作视认性液体（苯胺黑系化合物：溶剂=1：55），另外，将450重量份的明胶（宫城化学制 初轧强度320）投入到3600重量份的水中，在45℃下搅拌溶解。一边搅拌该溶液，一边投入上述视认性液体，使视认性液体分散。接下来，将450重量份的阿拉伯树胶（和光纯药制）投入到3600重量份的水中，在45℃下搅拌溶解，过滤去除不溶物之后，投入到上述分散液中。接下来，将加热到45℃的水9000重量份加入到上述分散液中。之后，使用15%的醋酸将分散液的pH值调整到4.9。将分散液冷却到10℃之后，加入25%戊二醛溶液（和光纯药制）200重量份，在室温下搅拌约8小时，得到微囊料浆。对其进行过滤干燥，得到微囊。平均粒径约为115 μm。相对于干燥所得到的微囊100重量份，混合400重量份的混合有本剂硬化剂的双组分性环氧涂料（中国涂料公司制 EPICON T-500 白色涂料）。另外，本剂与硬化剂分别添加340重量份与60重量份，预先混合起来。使用刷子，将所混合的涂料涂布在铝板（A1040P：1×60×100mm）上并干燥，作为试验片。干燥后的涂膜厚度为200~350 μm。

#### （实施例7）

关于视认性液体的混合比例，相对于苯胺黑系化合物（溶剂黑7：中央合成化学公司制）100重量份，油酸为460重量份，除此以外，与实施例

6一样制作试验片。（苯胺黑系化合物：溶剂=1：4.6）

（实施例8）

关于视认性液体的混合比例，相对于苯胺黑系化合物（溶剂黑7：中央合成化学公司制）410重量份，油酸为150重量份，除此以外，与实施例6一样制作试验片。（苯胺黑系化合物：溶剂=1：0.37）

（实施例9）

关于视认性液体的混合比例，相对于苯胺黑系化合物（溶剂黑7：中央合成化学公司制）100重量份，锭子油为260重量份，油酸为200重量份，除此以外，与实施例6一样制作试验片。（苯胺黑系化合物：溶剂=1：4.6）

（实施例10）

关于视认性液体的混合比例，相对于苯胺黑系化合物（溶剂黑7：中央合成化学公司制）11重量份，油酸为549重量份，除此以外，与实施例6一样制作试验片。（苯胺黑系化合物：溶剂=1：50）

（参考例1）

关于视认性液体的混合比例，相对于苯胺黑系化合物（溶剂黑7：中央合成化学公司制）6重量份，油酸为554重量份，除此以外，与实施例6一样制作试验片。（苯胺黑系化合物：溶剂=1：91）

（参考例2）

关于视认性液体的混合比例，相对于苯胺黑系化合物（溶剂黑7：中央合成化学公司制）450重量份，油酸为110重量份，除此以外，与实施例6一样制作试验片。（苯胺黑系化合物：溶剂=1：0.24）

（参考例3）

作为视认性液体，添加蒽醌系化合物（Orient化学公司制 1-氨基-4-羟基-2-(4-正壬基苯氧基)蒽醌 红色染料) 110重量份以及矿物油450重量份进行制作，除此之外，与实施例6一样制作试验片。

（参考例4）

关于视认性液体的混合比例，相对于苯胺黑系化合物（溶剂黑7：中央合成化学公司制）9.2重量份，油酸为550.8重量份，除此以外，与实施例6一样制作试验片。（苯胺黑系化合物：溶剂=1：60）

（参考例5）

作为视认性液体，添加蒽醌系化合物（有本化学工业公司OIL BLUE5502 蓝色染料）110重量份、甲苯225重量份以及矿物油225重量份进行制作，除此以外，与实施例6一样制作试验片。

（参考例6）

作为视认性液体，添加蒽醌系化合物（有本化学工业公司OIL BLUE5502 蓝色染料）55重量份、偶氮系化合物（有本化学工业公司OIL YELLOW5001 黄色染料）55重量份、甲苯225重量份以及矿物油225重量份进行制作，除此以外，与实施例6一样制作试验片。

（参考例7）

作为视认性液体，添加偶氮系化合物（Orient化学公司制 SOC-1-0092 橙色染料）110重量份以及矿物油450重量份进行制作，除此以外，与实施例6一样制作试验片。

试验方法1：通过切割机，在上述试验片的涂膜表面的一部分中，切出宽1mm以下、长约5cm的切口。切口部的微囊被破坏并发色。

将该试验片投入到天气计（weather meter）中，观察经过了1000小时后的状态。观察方法如下所述。

在昼白色（daylight white）荧光灯（40W×2）的约1.5m下放置试验片，在试验片上方且在约45℃下从约1m的距离观察试验片。结果如表2所示。

表2

	实施例					参考例						
	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7
试验结果	△	◎	○	◎	○	×	×	×	×	×	×	×

◎：可以容易地确认颜色

○：可以确认颜色

△：确认稍困难

×：无法确认颜色（退色）

（实施例11）

在实施例6中所使用的铝板（A1040P：1×60×100mm）的中央部切一切口等，将铝板加工得很容易弯曲成对折，使用刷子，将实施例6中所

调制的含微囊的环氧系树脂涂料涂布在没有切口的面侧，并使得干燥后的涂膜厚度为200~350  $\mu\text{m}$ ，进行干燥制造10片试验片。

将上述试验片以上述切口部为中心弯曲90度，使得涂布面在内侧以及外侧的各有5片，其结果，不管哪个试验片，在其弯折部附近的涂膜表面都产生了线状龟裂，可以确认伴随着微囊的破损，苯胺黑系化合物流出而引起发色。

从实施例6~10的结果可以得知，如果使用苯胺黑系化合物作为微囊中内含的染料，与其他染料相比，显著提高了耐气候性，从而可以进行长时间的目视确认。



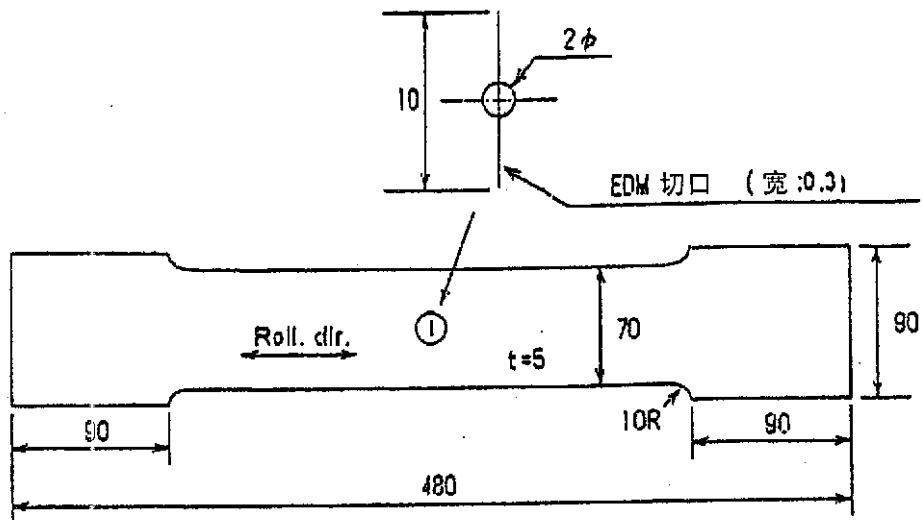


图 1

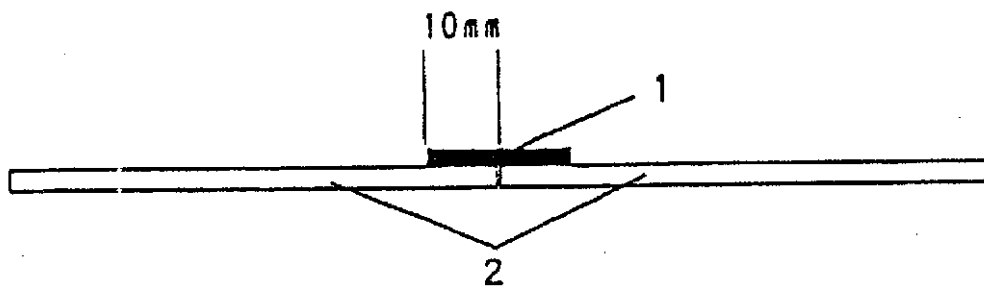


图 2