

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

B05D 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410011916.3

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1294215C

[22] 申请日 2001.5.30

[21] 申请号 200410011916.3

分案原申请号 01121163.6

[30] 优先权

[32] 2000.11.15 [33] JP [31] 348232/00

[73] 专利权人 大成化工株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 山崎敬由 砂盛敬

[56] 参考文献

US 4528311A 1985.7.9 C08F120/26

CN 1138070A 1996.12.18 C09D4/02

审查员 郝洪波

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 6 页

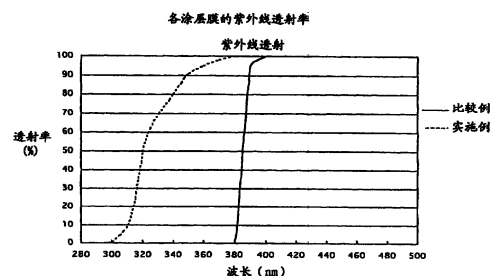
[54] 发明名称

耐候性涂料

[57] 摘要

一种包括粘合剂和固化剂作为主要组分的耐候性涂料，当涂布在制品上并干燥时，能得到耐候性涂层膜，在用碳(弧)式日照耐候试验机的加速天候试验中该涂层膜能在 1000 小时或更长时间保持 80% 或更大的光泽保留性，该涂料通过将小于 380nm 波长范围有最大光吸收光谱值和在最吸收波长下有 5,000 - 50,000 的摩尔消光系数的吸收紫外线化合物化学结合到构成涂料的粘合剂或固化剂，或两者中，通过上面的结合而获得，其组成设计为当将涂料涂布在制品上并干燥时，干涂层膜中吸收紫外线化合物的残基浓度 C，按摩尔/升计，满足下式： $\epsilon dC \geq 129 \cdot \log \tau - 367$ ；其中， ϵ 是干膜中上述化合物残基的摩尔消光系数，d 是以厘米计的使用中干膜厚度， τ 是在加速天候试验中，根据最终用途要求确定显示 80% 或更高光泽保留性的

曝光时间，按小时计。



1. 一种耐候性涂层膜，在用碳(弧)式日照耐候试验机的加速天候试验中该涂层膜能在 2500 小时或更长时间保持 80%或更大的光泽保留性，它是通过在制品上涂布和干燥包括粘合剂和固化剂作为主要组分的耐候性涂料得到的；

其中，将小于 380nm 波长范围有最大光吸收光谱值和在最大吸收波长下有 5,000-50,000 的摩尔消光系数的吸收紫外线化合物化学结合到所述粘合剂和固化剂上；

并且，所述吸收紫外线化合物的残基浓度 C，按摩尔/升计，所述残基的摩尔消光系数 ϵ ，以及干涂层膜厚度 d，以厘米计，满足下式：

$$\epsilon dC \geq 129 \cdot \log 2500 - 367。$$

2. 如权利要求 1 所述的耐候性涂层膜，其特征在于，结合所述化合物的所述粘合剂是通过共聚有可聚合乙烯基的吸收紫外线化合物与另一种有可聚合乙烯基单体制得的树脂。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的耐候性涂层膜，其特征在于吸收紫外线化合物是至少一种选自苯并三唑化合物或二苯甲酮化合物的化合物。

耐候性涂料

本发明专利申请是申请日为2001年5月30日，申请号为01121163.6，发明名称为“制备防水涂层膜的方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及一种制备防水涂层膜的方法，这种涂层膜可用作保护层，用于屋顶防水、建筑如地板和建筑物外墙、建筑材料、运动设施如网球场和运动场馆、以及用于户外安装的显示结构如道路标志、汽车、家用电器、木制品、塑料成形物和印刷物，还可用作对光不稳定物质的表面涂料，涂层膜具备长期户外用途如光泽保留性、抗褪色和抗碎裂所要求的优良的耐候性，本发明还涉及给出上述膜的涂料。

背景技术

提高涂料耐候性的方法迄今已知有两组分的涂料组合物，该组合物包含具有吸收紫外线能力的化合物(以后称作吸收紫外线化合物)。这样的涂料组合物耐候性优良，由于是两组分体系，形成的涂层膜物理性质优良，如粘合性和涂层膜强度；因此可用作屋顶防水和建筑物外墙、建筑材料、运动设施等的面涂层。

具体而言，当丙烯酸类多元醇用作涂料的粘合剂，异氰酸酯预聚物用作该涂料的固化剂时，制得的涂料组合物可以形成耐候性、光泽、化学性能和机械强度优良的涂层膜，一般用作户外用途的涂料。然而，上述涂料组合物的缺点是长期使用制得的涂层膜时出现的渗色现象，吸收紫外线化合物渗移到表面，因此该化合物的有益作用不能持久。

为克服上述缺点，曾试图将吸收紫外线化合物固定到涂料组合物中，提出的方法是在丙烯酸类多元醇中聚合可聚合的吸收紫外线化合物(JP-A-9-3393)。

而且，对固化剂，还揭示一种加入通过将吸收紫外线化合物结合到异氰酸酯获得的产物的涂料组合物。

然而，对涂料中的吸收紫外线化合物，一直仅关注在涂料中加入这种化合物的量，对吸收紫外线化合物的吸收紫外线能力如摩尔消光系数和吸收波长区域与耐候性关系以及涂布后涂层膜存在的吸收紫外线化合物量与耐候性之间的关系了解甚少。因此，尽管已知使用价贵的吸收紫外线化合物有效，仍不清楚如何有效使用这类化合物，一直未能提出按照要求控制耐候性的设计方法。

发明内容

本发明目的是提供长期耐候性包括长期户外用途中的光泽保留性和抗褪色优良的涂料组合物的制备方法，该方法包括在一种两组分可固化涂料中，将吸收紫外线化合物化学结合到粘合剂或固化剂，不损害其吸收紫外线能力，涂布后，制得的干涂层膜含有一定量的该化合物。为此目的，本发明中考查使用的吸收紫外线化合物量和耐候性之间的关系，由此获得满足涂料性能要求的耐候性的设计方法，提出的上述方法基于这种设计方法。

本发明人对制备能长期保持优良耐候性的涂料组合物方法进行广泛研究。结果，本发明人找到使紫外线降解最小的条件，在涂料组合物中加入通过化学结合吸收紫外线化合物到粘合剂或固化剂获得的产物，使涂布后的干涂层膜含有一定量的该化合物，结果成功地制得耐候性优良的涂层膜。由此完成本发明。

本发明提供一种制备耐候性涂层膜的方法，这种涂层膜用碳(弧)式日照耐候试验机，在1000小时或更长时间的加速天候试验能保持80%或更高的光泽保留性，试验方法为制备包括粘合剂或固化剂作为主要组分的耐候涂料，用该涂料涂布制品，随后干燥，所述制备方法包括：

将吸收紫外线化合物化学结合到构成涂料的粘合剂或固化剂，或两者中，所述吸收紫外线化合物在小于380nm波长范围有最大光吸收光谱值，在最大吸收波长下有5,000-50,000的摩尔消光系数，

用上述结合制备涂料，设计的涂料组成使制品涂布该涂料并干燥时，干涂层膜中吸收紫外线化合物的残基浓度C(摩尔/升)满足下式

$$\varepsilon dC \geq 129 \cdot \log \tau - 367$$

其中， ε 是干膜中上述化合物残基的摩尔消光系数，d是使用中干涂层膜厚度(cm)， τ 是在加速耐候试验中，根据最终用途要求确定显示80%或更高光泽保留性的曝光时间(小时)，和

在制品上涂布该涂料，随后干燥，使干涂层膜厚度为上述的d，和能提供上述膜的涂料。

附图说明

图1所示是各涂层膜的紫外透射率图。

图2所示是有吸收紫外线能力的官能团残基的吸收光谱。

图3所示是吸收紫外线化合物官能团量和吸光度之间的关系图。

图4所示是吸光度和光泽保留性之间的关系图。

图5所示是官能团量和光泽保留性之间的关系图。

图6所示是吸光度和光泽保留性之间的关系图。

图7所示是涂层膜中有吸收紫外线能力的官能团残基量和光泽保留性之间的

关系图。

图 8 所示是吸光度和耐候性之间的关系图。

图 9 所示是涂层膜中吸收紫外线化合物残基的浓度和摩尔消光系数、干涂层膜厚度和曝光时间的关系图。

具体实施方式

下面详细描述本发明。

本发明中，仅使用一种在小于 380nm 波长范围有最大吸收光谱值和和在最大吸收波长有 5,000-50,000 摩尔消光系数的吸收紫外线化合物，或两种或多种这类化合物的组合，该化合物结合到粘合剂或固化剂中，不损害吸收紫外线化合物的吸收紫外线能力，即该化合物通过除具有吸收紫外线能力外的基团或部分结合到粘合剂或固化剂中，有吸收紫外线能力的基团或部分不反应或没有变化。本发明中，而且确定了要结合的吸收紫外线化合物量，当涂布涂料并干燥时，干涂层膜中吸收紫外线化合物残基的浓度 C(摩尔/升)满足上式，确定了涂料组成，即已结合了吸收紫外线化合物的粘合剂和固化剂的混合量，以满足上式。

本发明中使用的吸收紫外线化合物例如可以是有活性氢的吸收紫外线化合物和有可聚合乙烯基的吸收紫外线化合物。

有活性氢的吸收紫外线化合物例如可以是有活性氢的苯并三唑类化合物如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑和 2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑；和有活性氢的二苯甲酮类化合物如 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基-2'-氯-二苯甲酮和 2-羟基-4-辛氧基-3'-甲基-二苯甲酮；它们可以各自单独使用，或组合使用。

有可聚合乙烯基的吸收紫外线化合物例如可以是有乙烯基的苯并三唑类化合物如 2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧甲基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-叔丁基-3'-(甲基丙烯酰氧乙基)苯基]-2H-苯并三唑和 2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧乙基)苯基]-5-氯-2H-苯并三唑；和有乙烯基的二苯甲酮类化合物如 2-羟基-4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2'-二羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮；它们可以各自单独使用，或组合使用。

为将吸收紫外线化合物化学结合到涂料中的粘合剂或固化剂上，宜使有可聚合乙烯基的吸收紫外线化合物和另一种有可聚物乙烯基的单体和/或预聚物聚合，或使有活性氢的吸收紫外线化合物在各有至少两个游离异氰酸酯基团的异氰

酸酯预聚物和/或异氰酸酯单体上反应。通过将吸收紫外线化合物化学结合到涂料中的粘合剂或固化剂上，提供耐候性优良的涂层膜。将吸收紫外线化合物结合到粘合剂或固化剂时使用粘合剂或固化剂的最好方法是使用丙烯酸类多元醇作为粘合剂，同时使用不变黄的异氰酸酯作为固化剂。

具体而言，有可聚合乙烯基的吸收紫外线化合物，是结合到丙烯酸类多元醇(粘合剂)的组分，例如可以是有乙烯基的苯并三唑类化合物，如 2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧甲基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-叔丁基-3'-(甲基丙烯酰氧乙基)苯基]-2H-苯并三唑和 2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧乙基)苯基]-5-氯-2H-苯并三唑；和有乙烯基的二苯甲酮类化合物，如 2-羟基-4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2'-二羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮；它们可以各自单独使用，或组合使用。

作为另一组分的有羟基的不饱和单体组分例如可以是(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和己内酯改性的羟基(甲基)丙烯酸酯，它们可以各自单独使用，或组合使用。

为另一组分的另一种可聚合单体例如可以是(甲基)丙烯酸环己酯、丙烯酸甲基环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸苜酯、丙烯酸二甲基氨基甲酯、丙烯酸二乙基氨基甲酯、丙烯酸二丁基氨基甲酯、丙烯酸二己基氨基甲酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸、马来酸、衣康酸、2-丙烯酰氧乙基琥珀酸和 2-丙烯酰氧乙基邻苯二甲酸，它们可以单独使用，或组合使用。

如果需要，可以使用其它组分，光稳定剂如 4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6,-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6,-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氧基-1,2,2,6,6,-五甲基哌啶和 4-(甲基)丙烯酰氨基-1,2,2,6,6,-五甲基哌啶，它们可以单独使用，或组合使用。

对共聚包括上述制备粘合剂组分的单体组合物的聚合方法没有特别限制，但以溶液聚合为宜。

共聚反应中使用的溶剂例如可以是芳烃如甲苯和二甲苯；酮类如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮；酯类如乙酸乙酯和乙酸丁酯；乙酸溶纤剂和丙二醇单甲基醚乙酸酯；它们可以单独使用或组合使用。

共聚单体组合物时使用聚合引发剂。常用的聚合引发剂例如有偶氮类如偶氮二异丁腈和过氧化物类如过氧化苯甲酰；它们可以单独使用或组合使用。

有活性氢的吸收紫外线化合物是结合到固化剂的一个组分，例如可以是苯并三唑类化合物如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑和 2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑；和二苯甲酮类化合物如 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-乙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基-2'-氯二苯甲酮和 2-羟基-4-辛氧基-3'-甲基二苯甲酮；它们可以各自单独使用，或组合使用。

用作另一组分的异氰酸酯化合物例如可以是不变黄的异氰酸酯，如己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和环己基甲烷二异氰酸酯；它们的异氰脲酸酯、缩二脲和三羟甲基丙烷加成物；与有一个活性氢化合物如胺、羧酸、醇、及其衍生物的加成物。它们可以单独使用或组合使用。

异氰酸酯化合物与含活性氢的吸收紫外线化合物反应中，在这些组分中单独或组合加入有活性氢的化合物如胺、羧酸、醇和它们的衍生物，从而可以按照要求控制化学和物理特性。

吸收紫外线化合物与异氰酸酯反应中使用的溶剂例如可以是芳烃如甲苯和二甲苯，酮类如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮，酯类如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸异丁酯，乙酸溶纤剂和丙二醇单甲基醚乙酸酯；它们可以单独使用或组合使用。避免使用含活性氢溶剂，由于这类溶剂会与异氰酸酯反应。

还可以使用氨基甲酸酯类反应催化剂来促进反应。这样的催化剂包括例如有机金属催化剂如二乙酸二丁基锡和二月桂酸二丁基锡，胺类催化剂如 1,4-二氮杂二环-(2,2,2)辛烷、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、三亚乙基二胺和二甲基氨基乙醇。它们可以单独使用或组合使用。

而且，根据需要，可以混合任何要求的异氰酸酯预聚物，例子包括异氰酸酯单体如己二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯、异氰脲酸酯、缩二脲、与有一个活性氢化合物如胺、羧酸、醇及其衍生物的加成物。它们可以单独使用或组合使用。

对反应方法没有特别的限制，可以按照常规方法进行该反应。然而，应注意

进行反应的方法应避免存在水。例如，使用氨基甲酸酯级溶剂或使用干燥剂是可以的。可以使用的干燥剂例如是甲苯磺酰基异氰酸酯、分子筛等。为制得本发明的耐候性和物理性能优良的涂料，宜使用己二异氰酸酯的异氰脲酸酯或缩二脲。紫外吸收剂与异氰酸酯化合物反应中，较好的应使异氰酸酯组合物中平均每分子保持两个或更多个异氰酸酯基团。当该基团数平均小于2时，在随后与固化剂组分反应中，会交联不充分，制得的涂料物理性能不佳。

根据需要，本发明的涂料可包含和异氰酸酯反应的促进剂、有机溶剂、添加剂、无机颜料、有机颜料和体质颜料。反应促进剂例如可以是有机金属催化剂如二乙酸二丁基锡和二月桂酸二丁基锡，和胺类催化剂如1,4-二氮杂二环-(2,2,2)辛烷、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、三亚乙基二胺和二甲基氨基乙醇，它们可以单独使用或组合使用。

有机溶剂例如可以是芳烃溶剂如甲苯和二甲苯；酮类如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮；酯类如乙酸乙酯和乙酸丁酯；乙酸溶纤剂和丙二醇单甲基醚乙酸酯，它们可以单独使用或组合使用。

添加剂可以是用于涂料的各种常用添加剂，例如消泡剂、分散剂、流平剂、粘合改进剂、增塑剂、稳定剂和防沉淀剂，可单独使用或组合使用。无机颜料例如可以是氧化钛、锌白、铅黄、红色氧化物、黄氧化铁、铁黑和炭黑。有机颜料例如可以是偶氮类化合物和酞菁类化合物。体质颜料例如可以是碳酸钙、氧化硅、粘土、有膨润脱土和硅石岩粉末。这些颜料可以单独使用或组合使用。

本发明中，要获得良好耐候性的涂料，使用的吸收紫外线化合物中官能团量需根据显示为最终涂层膜厚度和用途所要求的80%或更大保光性的曝光时间来确定，使该涂料涂布并干燥时，干膜中该化合物的残基浓度C(摩尔/升)满足以下经验式：

$$\epsilon dC \geq 129 \cdot \log \tau - 367$$

其中， ϵ 是干膜中上述化合物残基的摩尔消光系数，d是使用中干涂层膜厚度(cm)， τ 是在加速耐候试验中，根据最终用途要求显示80%或更高光泽保留性的曝光时间(小时)，从而达到目标。

对涂布上述涂料组合物的制品没有特别的限制。可涂布的制品包括例如塑料如聚氨酯、FRP(纤维增强塑料)、聚丙烯、聚碳酸酯和丙烯酸类树脂、木材、金属、玻璃和陶瓷。而且，这种涂料组合物可用于对诸如耐候性不足的颜料的化学物质的表面保护、保护印刷油墨表面和纸的表面涂层。通过在这些涂布制品的表面施

涂本发明的涂料组合物，再现涂布制品的长期耐候性。

因此，本发明的涂料组合物可广泛用作对塑料模制品、家用电器、金属物品、汽车、飞机、建筑物、建筑材料、运动设施和木制品的涂料。

下面参考实施例和其它例子详细描述本发明。

参考例 1 (制备含紫外吸收剂的粘合剂(丙烯酸类多元醇)的方法)

在一个配置有搅拌器、滴液漏斗、冷却管和温度计的烧瓶中放入 10 重量份乙酸丁酯和 10 重量份二甲苯，然后在氮气气氛中升温至 120℃，2 小时内，以恒速滴加在滴液漏斗中的可聚合单体混合物，该混合物组成如下：

甲基丙烯酸环己酯	25 重量份
甲基丙烯酸甲酯	6 重量份
丙烯酸丁酯	10 重量份
甲基丙烯酸 2-羟基乙酯	7 重量份
丙烯酸	0.3 重量份
2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰基)苯基]-苯并三唑	8 重量份
甲基丙烯酰氨基-2, 2, 6, 6, -四甲基哌啶	0.5 重量份
偶氮二异丁腈	1 重量份

完成滴加后 1 小时，以恒速在 2 小时内滴加 0.2 重量份偶氮二异丁腈和 10 重量份二甲苯的混合溶液，滴加结束后，制得的混合物于 120℃保持 1 小时。冷却后，该反应混合物用 17.5 重量份二甲苯稀释，制得粘度为 30,000 mPa·s 的丙烯酸类多元醇(粘合剂)，其非挥发物含量为 56.3%，重均分子量为 31,000。

参考例 2

按照与参考例 1 相同的过程进行聚合反应，可聚合单体的组成如下：

甲基丙烯酸环己酯	25 重量份
甲基丙烯酸甲酯	6 重量份
丙烯酸丁酯	10 重量份
甲基丙烯酸 2-羟基乙酯	7 重量份
丙烯酸	0.3 重量份
2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰基)苯基]-苯并三唑	5 重量份
甲基丙烯酰氨基-2, 2, 6, 6, -四甲基哌啶	0.5 重量份

偶氮二异丁腈	12 重量份
二甲苯	37.5 重量份
乙酸丁酯	10 重量份

由此制得粘度为 13,100 mPa·s 的丙烯酸类多元醇(粘合剂), 其非挥发物含量为 53.3%, 重均分子量为 32,000。

对照例 1 和 2

按照与参考例 1 相同的过程, 用表 1 所列的组成制得丙烯酸类多元醇(粘合剂)。

表 1

丙烯酸类树脂的组成和性质

对照例		1	2
组 成	甲基丙烯酸环己酯	25	25
	甲基丙烯酸甲酯	6	6
	丙烯酸丁酯	10	10
	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯	7	7
	丙烯酸	0.3	0.3
	2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰基)苯基]-苯并三唑		0.5
	偶氮二异丁腈	1.2	1.2
	二甲苯	35.5	35.5
	乙酸丁酯	10	10
性 质	粘度(mPa·s)	2200	2350
	非挥发物含量(%)	49	50
	重均分子量	30000	31000

参考例 1 和对照例 1 制得的丙烯酸类多元醇(粘合剂)各自形成干燥后 100 微米厚的涂层膜, 然后用紫外分光光度计测定它们的紫外线透射率。测定结果示于图 1。图 1 所示为各涂层膜的紫外线透射率。

在参考例 1 制得粘合剂和结合前仅吸收紫外线化合物的各吸收光谱示于图 2, 各为摩尔消光系数和波长之间的关系。

按照下面进行测定。对粘合剂, 用光谱无关的树脂(参考例 1 所述的丙烯酸类多元醇)稀释, 得到结合后涂层膜中官能团残基浓度为 0.106 毫摩尔/升和 100

微米膜厚下测定吸光度，获得摩尔消光系数。对结合前的吸收紫外线化合物，通过溶液法进行测定，使用 1 厘米池，在 0.0619 毫摩尔/升浓度下，按照与上面相同的方式获得摩尔消光系数。

在参考例 1 和 2 中制得的粘合剂和对照例 1 和 2 中制得的粘合剂各自形成干燥后 100 微米厚的涂层膜，测定涂层膜的吸光度，考查每厘米²的吸收紫外线化合物的官能团量与吸光度的关系。当吸光度设定为 A，透射率设定为 T 时，吸光度和透射率由 $A = -\log T$ 关联。对参考例 1 和 2 的吸光度，用没有紫外线吸收能力的粘合剂稀释在参考例 1 和 2 制得粘合剂，按照固体含量稀释 20 倍进行测定，计算测定结果获得吸光度。获得的结果示列于表 2 和图 3。表 2 给出吸收紫外线化合物的官能团量与吸光度间关系。图 3 所示是吸收紫外线化合物的官能团量与吸光度的关系。

表 2

试样	参考例 1	参考例 2	对照例 1	对照例 2
吸收紫外线化合物的官能团量 (摩尔/升)	0.44	0.29	0	0.032
吸光度	77	51	0	5.5

参考例 3 (制备含紫外吸收剂的固化剂(异氰酸酯预聚物)方法)

在一个配置有搅拌器、冷却管和温度计的烧瓶中放入 24 重量份乙酸丁酯和 12 重量份己二异氰酸酯、2 重量份 2(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和 0.01 重量份二月桂酸二丁基锡，然后在氮气气氛中升温至 70℃，反应 3 小时。反应混合物冷却至室温，在其中加入 38 重量份异氰酸酯预聚物(Acrit 8XA-012，商品名，由 TAISEI CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造；非挥发物含量：50%，异氰酸酯含量：3.1%)，制得异氰酸酯预聚物(固化剂)，其非挥发物含量为 43%，粘度为 20mPa·s，异氰酸酯基团含量为 4.3%。

对照例 3

在有搅拌器、冷却管和温度计的烧瓶中，在氮气气氛和室温下搅拌 24 重量份乙酸丁酯和 12 重量份己二异氰酸酯 10 分钟，加入 38 重量份异氰酸酯预聚物(Acrit 8XA-012)，制得组合物。制得的异氰酸酯预聚物的非挥发物含量为 42%，粘度为 18 mPa·s，异氰酸酯基团含量为 5.1%。

参考例 4

使用砂磨机，使用参考例 1 和 2 制得的粘合剂树脂(丙烯酸类多元醇)，按照下面组成进行颜料分散，制得白色涂料。

研磨料

氧化钛	20 重量份
粘合剂树脂	10 重量份
二甲苯	5 重量份
<hr/>	
总量	35 重量份

兑稀

研磨料	35 重量份
粘合剂树脂	50 重量份
二甲苯	15 重量份
<hr/>	
总量	100 重量份

对照例 4

按照与参考例 4 相同的方式，不同之处是使用在对照例 1 和 2 中制得的树脂，制得白色涂料。

实施例 1 和 2，比较例 1 和 2

参考例 4 的白色涂料与参考例 3 制得的异氰酸酯预聚物，对照例 4 的白色涂料与对照例 3 制得的异氰酸酯预聚物分别混合，得到的 NCO 基/OH 基比值为 1/1。制得的涂料各自涂布在铝板上，干燥后获得 150 微米厚的涂层膜，在碳(弧)式日照耐候试验机中进行 2500 小时的加速天候试验，测定光泽保留性，由测定的各涂料的光泽保留性考查吸光度与光泽保留性关系以及吸收紫外线混合物的官能团量与光泽保留性关系。所获得结果列于表 3 以及图 4 和图 5。图 4 所示是吸光度与光泽保留性(1)的关系，图 5 所示是官能团量与光泽保留性(1)的关系。

表 3
涂料组成和试验结果

试样	实施例	实施例	比较例	比较例
	1	2	1	2
参考例 4 制得的涂料(重量份) (树脂为参考例 1 的)	100			
参考例 4 制得的涂料(重量份) (树脂为参考例 2 的)		100		
对照例 4 制得的涂料(重量份) (树脂为对照例 1 的)			100	
对照例 4 制得的涂料(重量份) (树脂为对照例 2 的)				100
参考例 3 制得的异氰酸酯预聚物(重量份)	31.4	31.4		
对照例 3 制得的异氰酸酯预聚物(重量份)			26.7	26.7
吸收紫外线化合物的官能团量(摩尔/升)	0.56	0.38	0	0.032
吸光度(图 2 的所测值)	100.8	68.4	0	5.8
在耐候试验机中, 2500 小时加速试验后光泽保留性(%)	86	83	21	33

之后, 根据各涂料的光泽保留性变化, 测定在各自吸光度和吸收紫外线化合物的官能团量下, 达到 80%光泽保留性的点, 由此确定在任何要求的吸光度和任何要求的吸收紫外线化合物的官能团量下达到 80%光泽保留性的加速时间。所获结果列于表 4 以及图 6—9。图 6 所示是吸光度与光泽保留性(2)的关系, 图 7 所示的吸收紫外线化合物官能团量与光泽保留性(2)的关系, 图 8 所示是吸光度与耐候性的关系。

表 4
各涂料的光泽保留性变化

试样	吸光度	吸收紫外线化合物的官能团量 (摩尔/升)	光泽保留性(%)				
			500 小时	1000 小时	1500 小时	2000 小时	2500 小时
实施例 1	100.8	0.56	97	93	91	88	86
实施例 2	68.4	0.38	97	92	88	85	83
比较例 1	0	0	79	59	44	31	21
比较例 2	5.8	0.032	85	63	50	41	33

由上面可知，使用实施例 1 方法制得的涂料组合物，增加吸收紫外线化合物的官能团量时，提高了耐候性。还可以知道，当吸收紫外线化合物的官能团量为 0.38 摩尔/升时，在 2500 小时加速时间可保持 80%的光泽保留性，因此获得优良的耐候性。

由图 8 所示的关系，由最终目的确定的曝光时间 τ 下，要获得达到 80%光泽保留性的吸光度估计值的经验规律，将 ϵdC 即吸光度与 $\log\tau$ 的关系绘出图。

结果，揭示该关系显示良好的线性关系，可用作确定 C 的经验式。因此，由下式可确定涂布涂料并干燥时，在干膜中存在的吸收紫外线化合物的残基粘度 C(摩尔/升)。

$$\epsilon dC \geq 129 \cdot \log \tau - 367$$

其中， ϵ 是干膜中所述化合物残基的摩尔消光系数，d 是使用中干膜涂层厚度(cm)， τ 是在加速耐候试验中，根据最终用途要求确定显示 80%或更高光泽保留性的曝光时间(小时)。该式示于图 9。

根据本发明，通过将吸收紫外线化合物结合到涂料领域了解的粘合剂或固化剂中，可制得改善了长期耐候性的涂层膜，不会损害该膜的物理和化学性能，因此不会损害紫外线吸收能力，使干燥后的涂层膜包含一定量的具有紫外线吸收能力的官能团。本发明可应用于如要求耐候性的涂料和油墨的用途。

根据本发明，在用碳(弧)式日照耐候试验机的加速试验中，涂层膜保持 80%或更大的光泽保留性的时间可根据最终用途方便地延长；因此，例如，可达到 2500 小时或更长的长期耐候性。

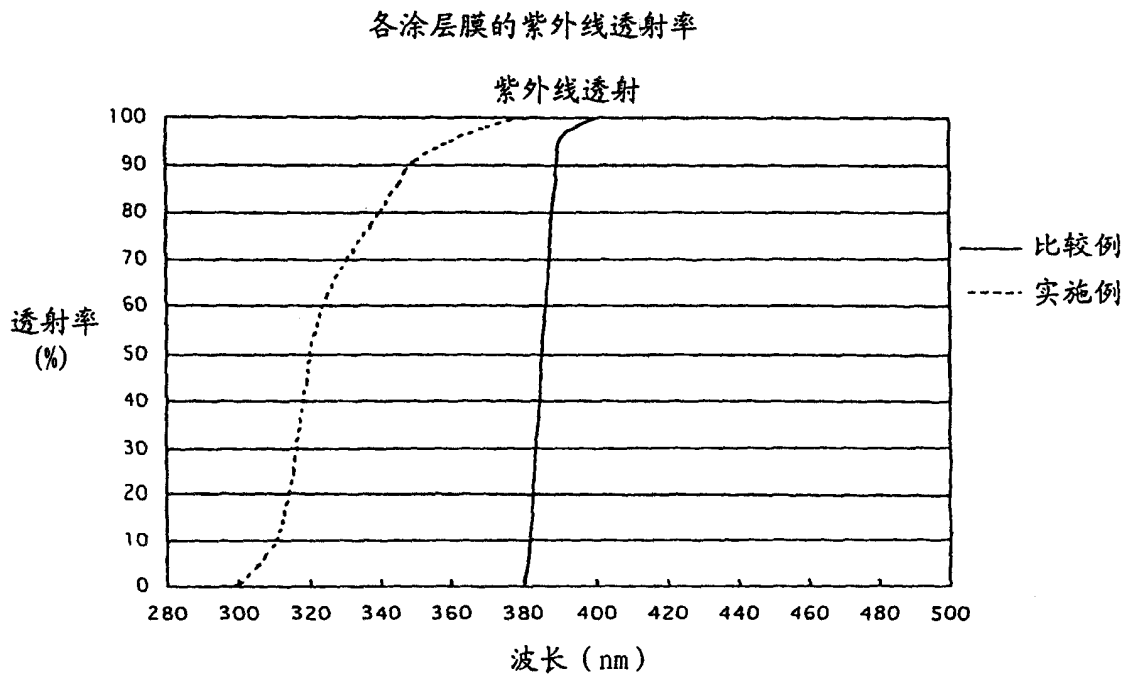


图 1

有紫外线吸收能力的官能团残基的吸收光谱

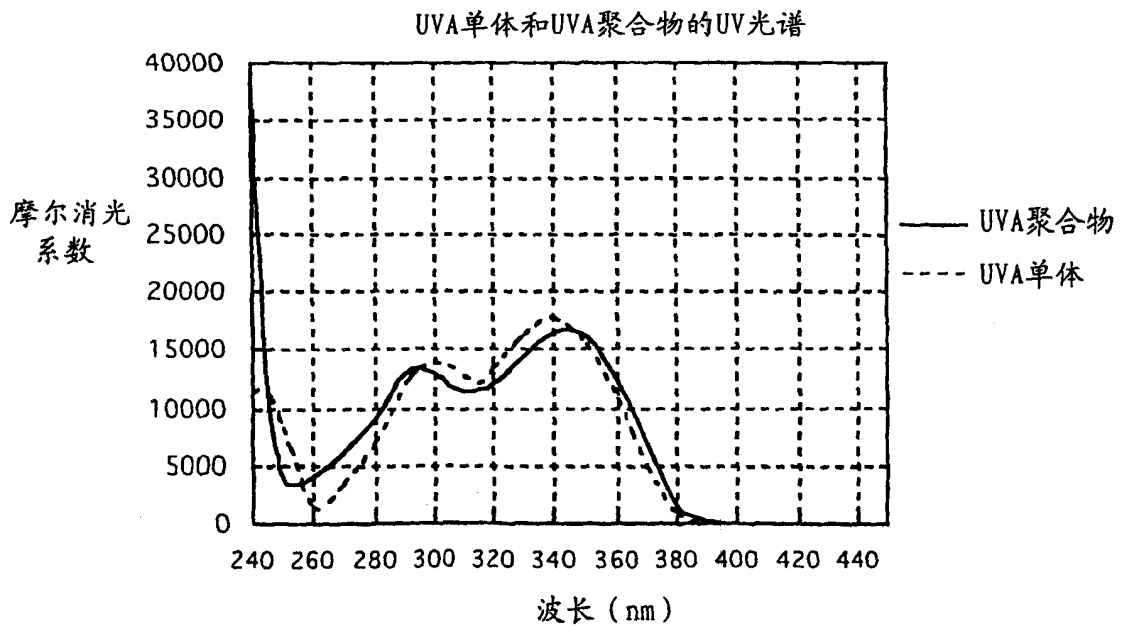


图 2

有紫外线吸收能力的化合物的官能团量与吸光度

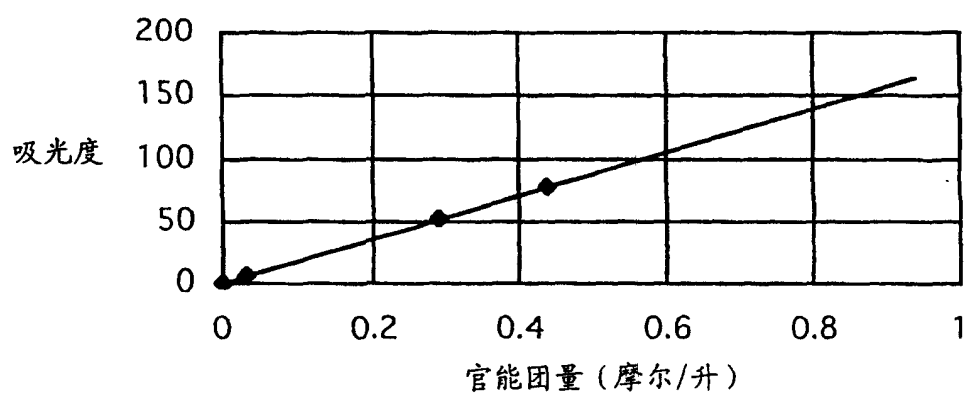


图 3

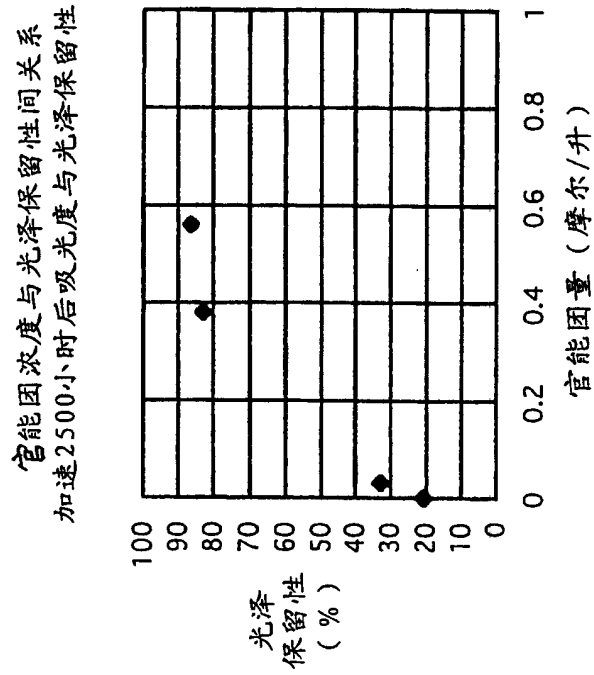


图 5

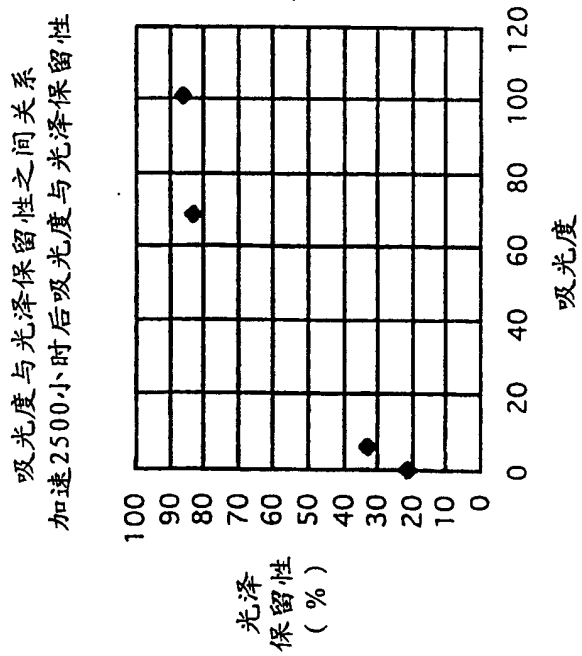


图 4

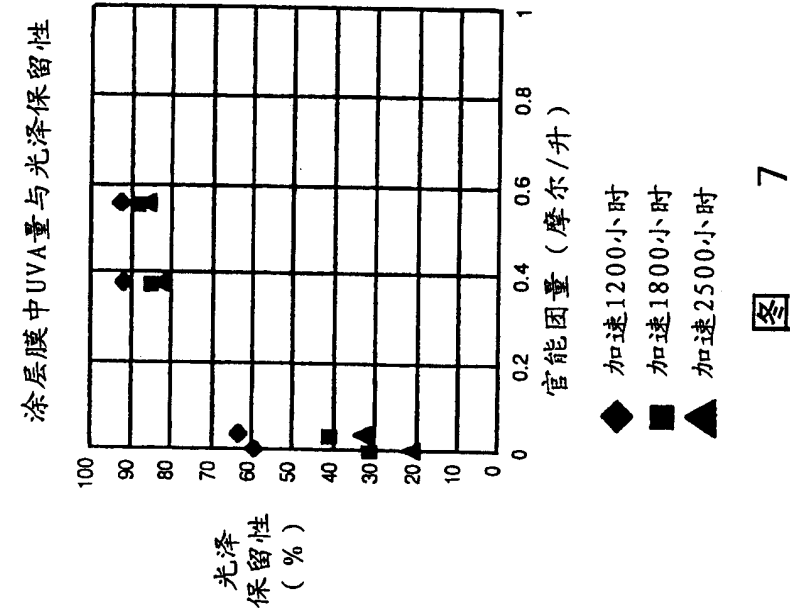


图 7

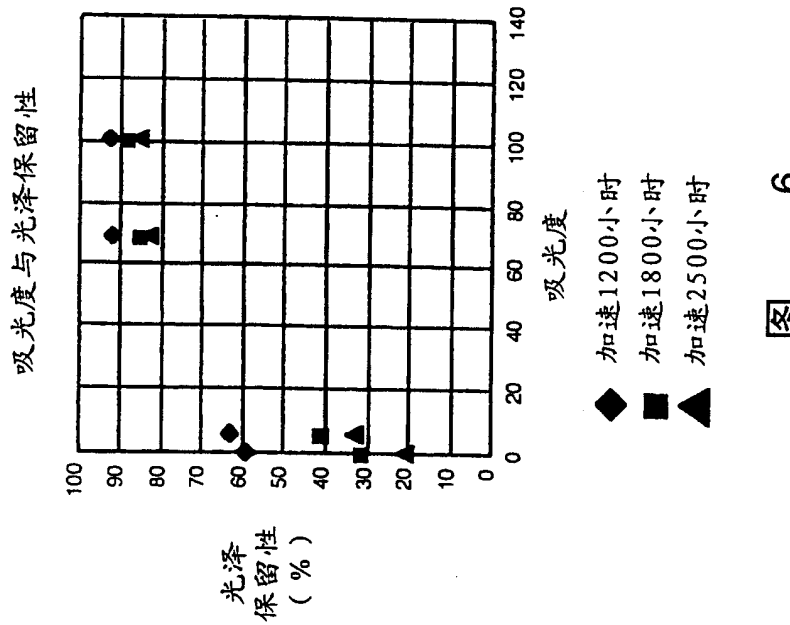


图 6

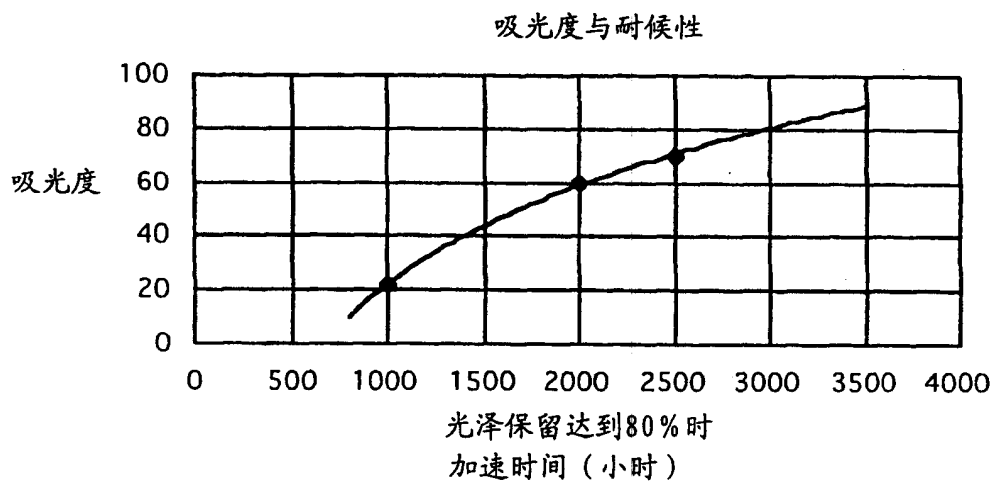


图 8

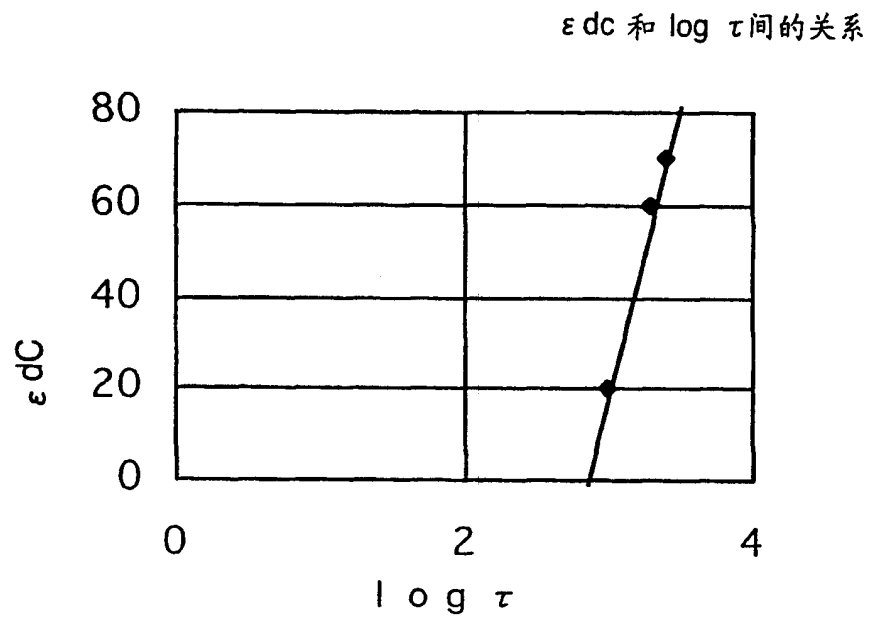


图 9