



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101180333 B

(45) 授权公告日 2012.06.13

(21) 申请号 200680017880.7

C09D 7/06 (2006.01)

(22) 申请日 2006.05.16

C08F 290/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

05104525.0 2005.05.26 EP

06110309.9 2006.02.23 EP

(56) 对比文件

CN 1571822 A, 2005.01.26, 说明书第2页第4—26行, 第3页第6—9, 19—20行, 第4页第13—19, 第4页第23行至第5页第15行、权利要求1, 8, 14, 19, 21.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.11.23

CN 1345900 A, 2002.04.24, 说明书第2页第29行至3页第1行, 第3页第23—26行, 第4页第25至第5页第7行, 第5页第28行至第6页第6行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/062329 2006.05.16

(87) PCT申请的公布数据

W02006/125731 EN 2006.11.30

审查员 李燕芳

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 L·A·恩格尔布雷克特

F·O·H·皮鲁恩格 P·J·哈伯斯

A·努尔达姆 M·飞利普姆

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08F 283/12 (2006.01)

C08F 290/04 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

平滑流平剂

(57) 摘要

一种平滑流平剂,其特征在于它包括由以下单元共聚而成的共聚物 A 至少一种不饱和二羧酸的单或二全氟化酯单元;B 至少一种端基活性的聚硅氧烷单元;C 至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯或者(甲基)丙烯酸环烷基酯单元和/或(甲基)丙烯酸和/或其他的来源于能生成自由基的乙基化合物的单元。

酸环烷基酯单元,或苯乙烯单元,

其中组分 (A)、(B) 和 (C) 的总和为 100wt%。

5. 涂料,印刷油墨或塑料组合物,所述组合物包含权利要求 1 的平滑流平剂,颜料以及可选的分散剂。

6. 一种分散体,所述分散体包含 0-85%重量的颜料和 / 或增充剂,0.1-5%重量的权利要求 1 的平滑流平剂,10-95%重量的树脂,0-90%重量的水和 / 或非水液体以及 0-15%重量的分散剂,

其中所述分散体中的颜料和 / 或增充剂、平滑流平剂、树脂、水和 / 或非水液体以及分散剂的总和为 100wt%。

7. 权利要求 1 平滑流平剂作为平滑流平剂的用途。

8. 权利要求 1 的平滑流平剂作为用于涂料、印刷油墨和塑料的平滑流平剂的用途。

平滑流平剂

[0001] 本发明涉及一种包括全氟烷基二羧酸 / 硅氧烷部分的新型平滑流平剂以及其作为平滑流平剂 (slip-and leveling agent) 和防缩孔剂用于多种应用的用途。

[0002] 本领域公知将液态树脂溶液 (液相体系) 如涂料、印刷墨水、塑料化合物等施用到固态基材上时,特别是当液相体系的表面张力高并且固体基材的表面张力较低时是很困难的。

[0003] 上述液相体系通常由溶剂、树脂以及可选的颜料、增充剂和添加剂组成。特别是,现代的合成树脂通过设计和功能与传统的基于天然脂肪酸和油的树脂相比有较高的固有表面张力。因此,施加现代液相体系如现代的诸如环氧树脂类,聚酯 / 三聚氰胺或者聚氨酯的两组分体系要比施加传统的醇酸树脂要困难。

[0004] 如果用水作溶剂,液体配方的表面张力必然高。这就要求技术人员使用流平防缩孔剂来获得好看的表面,其确保了其通过均匀膜的保护功能。通过将液相的表面张力值降低至低于基材的表面张力值,液体的展开得到改善,并且表面可以变平,从而获得更美观的膜。从外界进入液体膜的污染物或者基材表面已经存在的污染物会导致缩孔。为了防止缩孔,液相系统的表面张力要低于污染物本身的表面张力,这些污染物通常为硅酮或矿物油液滴。

[0005] 为了达到平滑、平整、基材湿润以及防缩孔的目的,市场上提供了很多产品,从有机改性的聚硅氧烷到氟碳化合物、蜡和其它阴离子、阳离子或电中性的有机表面活性剂,但是它们都显示众所周知的缺点如泡沫形成,泡沫稳定化,表面滑移,再涂性的问题和液相体系内不相容,导致缩孔、浑浊、光泽损失、迁移、渗出和不好的贮藏稳定性。

[0006] US6710127 (Byk) 描述了一种流平剂,其是由含有将聚二甲基硅氧烷或丙烯酸全氟烷基酯引入到聚合物分子主链上形成的支化聚合物。

[0007] W003/033603 (EFKA), 即 US2004236007 描述了使用聚合物作为流平剂或防缩孔剂,所述聚合物包含某些不饱和二羧酸的酯单元和某些氟化单元。优选的共聚单体包括 (甲基) 丙烯酸烷基酯和 / 或 (甲基) 丙烯酸和或其它乙烯基化合物。W003/033603 不包括含有端基活性的聚硅氧烷的单体单元。

[0008] 还有需求改进含有加强的表面性质的平滑流平剂,该表面性质如良好的防缩孔性、低摩擦系数、好的涂敷界面的粘结性以及表现出良好的泡沫控制性能。

[0009] 现在已经发现特定的含有不饱和二羧酸的全氟酯单元、单烯属不饱和聚二甲基硅氧烷单元和普通的共聚单体单元的共聚物是非常合适的平滑流平剂。特别是与 W003/033603 中记载的含有不饱和二羧酸的全氟酯单元和 (甲基) 丙烯酸酯单元的流平剂相比,获得尤其改善的平滑性能。

[0010] 因此,本发明涉及一种平滑流平剂,其特征在于它包括由以下单元共聚获得的共聚物

[0011] A 至少一种不饱和二羧酸的单或二全氟酯单元;

[0012] B 至少一种端基活性的聚硅氧烷单元;

[0013] C 至少一种 (甲基) 丙烯酸烷基酯单元或者 (甲基) 丙烯酸环烷基酯单元和 / 或

(甲基)丙烯酸和 / 或其它的来源于能生成自由基的乙烯基化合物的单元。

[0014] 优点：

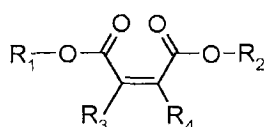
[0015] 使用根据本发明的平滑流平剂有利于基材的低摩擦系数、优良的平滑性能、完好的润湿性。它有助于防止缩孔及针孔的生成，提供没有橘皮生成的光滑和 / 或均匀平整的漆膜，得到改进美观性的干膜。同时边缘涂布不均匀、气流灵敏性、鱼眼和 / 或其它液体树脂溶液在干燥阶段的反润湿反应都能够避免或者至少显著减少。

[0016] 另外，还发现本发明的平滑流平剂具有低的成泡性。这些性能的获得都不会使其失去干膜的再涂敷性。

[0017] 定义

[0018] A) 不饱和二羧酸的全氟酯是氟醇或者氟醇混合物的单或者二酯，或者是如 W003/033603 中所描述的不饱和二羧酸的全氟酯，因此可以用式 I 来表示

[0019]



[0020] 式 I

[0021] 其中 R¹ 是选自以下的部分： $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$ ， $AC_nF_{2n}-(CH_2)_m-$ ， $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-(OCH_2CHR^5)_p-$ ， $AC_nF_{2n}-(CH_2)_m-(OCH_2CHR^5)_p$ ， $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-X-$ ， $AC_nF_{2n}-(CH_2)_m-X-$ ， $AC_nF_{2n}-(CH_2)_m-(OCH_2CHR^5)_p-X$ 或 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-(OCH_2CHR^5)_p-X-$ ；其中 A 选自 H, Cl, Br, I, C₁₋₁₂ 烷基和 OC₁₋₁₂ 烷基，其中 $4 \leq n \leq 20$, $0 \leq m \leq 4$, $0 \leq p \leq 20$ ，其中 X 是选自酯、酰胺、磺基酰胺、巯基基团、聚氨酯基团和烷基基团的间隔基部分，

[0022] R² 是选自 H, 金属部分, (烷基) 铵部分, 烷基, $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$ ， $AC_nF_{2n}-(CH_2)_m-$ ， $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-(OCH_2CHR^5)_p-$ ， $AC_nF_{2n}-(CH_2)_m-(OCH_2CHR^5)_p$ ， $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-X-$ ， $AC_nF_{2n}-(CH_2)_m-X-$ ， $AC_nF_{2n}-(CH_2)_m-(OCH_2CHR^5)_p-X$ ，或 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-(OCH_2CHR^5)_p-X-$ ；其中 A 选自 H, Cl, Br, I, C₁₋₁₂ 烷基和 OC₁₋₁₂ 烷基，其中 $4 \leq n \leq 20$, $0 \leq m \leq 4$, $0 \leq p \leq 20$ ，其中 X 是选自酯、酰胺、磺基酰胺、巯基基团、聚氨酯基团和烷基基团的间隔基部分，

[0023] R³ 和 R⁴ 分别选自 H、烷基、苯基，其中 R⁵ 选自 H 和甲基。

[0024] 在优选的实施方式中一种或多种氟化单元 A 由式 I 表示，其中 n 为 4-14，更优选为 4-10。

[0025] 当使用的共聚物为至少 50%，优选 70-100% 的氟化单元是由式 I 表示的共聚物时能够取得非常好的效果，其中 n 为 4-14，优选 4-10，特别优选 n 为 4 或 6 或 8。

[0026] 在其它优选的实施方式中 R¹ 中以及可选的 R² 中的 CH₂ 单元数 (m) 是 1, 2 或 3。更优选的，R¹ 中和 / 或 R² 中的 m 为 2。

[0027] 在另一优选实施方式中，R¹ 中以及可选的 R² 中的 (OCH₂CHR⁵)_p 单元的数目 (p) 是 0、6、7 或 8。

[0028] 本发明的优选实施方式中，至少 50%，优选至少 90-100% 的氟化单体单元是单酯。使用有高含量单酯的共聚物的优点在于这类酯制备起来比较容易。这种聚合物的另一个优点在于它能中和剩余的 CO₂H 基团从而有效呈现水溶性。

[0029] 当共聚物中至少大多数 R¹ 部分和可选的至少大多数 R² 部分为线型氟化烷基部分

时能获得非常好的效果。

[0030] 特别优选的氟化单元 (R^1, R^2) 的例子有 (1H, 1H, 2H, 2H)-十五氟辛基, (1H, 1H, 2H, 2H)-十七氟癸基, (1H, 1H, 9H)-十六氟壬基, (1H, 1H, 7H)-十二氟庚基, N-丁基和 N-乙基全氟辛烷磺氨基乙基, (1H, 1H, 2H, 2H)-十五氟辛基七乙氧基化物以及 (1H, 1H, 2H, 2H)-十七氟癸基七乙氧基化物。

[0031] 特别优选的单元是 N- C_1 - C_6 烷基全氟丁烷磺基酰胺乙基 (CF_3 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - SO_2 -N(C_1 - C_6 烷基)- CH_2 - CH_2 -)。烷基优选甲基或乙基。

[0032] R^1 和 / 或 R^2 的间隔基 (X) 优选实例包括酯, 例如, $-O-CO(CH_2)_x-$ 或 $-CO-O(CH_2)_x-$, 酰胺, 例如 $-NRCO(CH_2)_x-$ 或 $-CONR(CH_2)_x$, 磺基酰胺, 如 $-SO_2NR(CH_2)_x-$, 巯基基团, 例如 $-S(CH_2)_x-$, 聚氨酯基团, 例如 $-O-CONH(CH_2)_x-$ 或者 $-NH-CO_2(CH_2)_x-$, 醚, 例如 $-O(CRHCH_2)_x-$, 线型或支化的烷基, 例如 $-(CRH)_x-$ 或者烯基例如 $CR = CR(CRH)_x-$, 其中 $x = 0-12$, $R = H$ 或者 C_{1-12} 的烷基。

[0033] 因此, 在优选的实施方式中全氟酯是如式 I 的化合物, 其中 R^1 是选自以下的部分: $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$, $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-(OCH_2CH_2)_p-$, $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-X-$, 或 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-(OCH_2CH_2)_p-X-$, 其中 n 为 4 或 6 或 8, m 为 1、2 或 3, p 为 0、6、7 或 8;

[0034] 其中 X 是 $-O-CO(CH_2)_x-$ 或 $-CO-O(CH_2)_x-$, $-NRCO(CH_2)_x-$ 或 $-CONR(CH_2)_x$, $-SO_2NR(CH_2)_x-$; $-S(CH_2)_x$, $-O-CONH(CH_2)_x-$ 或者 $-NH-CO_2(CH_2)_x-$, $-O(CRHCH_2)_x-$, $-(CRH)_x-$ 或者 $CR = CR(CRH)_x-$, 其中 $x = 0-6$, $R = H$ 或者 C_{1-6} 的烷基。

[0035] 合适的饱和二羧酸单体包括, 例如, 马来酸、马来酸酐、甲基马来酸酐、富马酸、甲基富马酸以及其碱和金属盐。优选马来酸。

[0036] 氟化醇是各种四氟乙烯基调聚物氟化醇, 如可以商购自 Dupont 公司的 Zonyl, 购自 Clariant 的 Fluowet, 购自 Elf-Atochem 的 Foralkyl6HN 等。

[0037] 优选的二羧酸是马来酸, 其优选与可以商购的氟化醇混合物酯化, 可以商购的氟化醇混合物如

[0038] Zonyl BA-L: 线型氟化醇 $R_fCH_2CH_2OH$ 的混合物, 其 $R_f = C_4F_9 < 4\%$, $C_6F_{13}50+/-3\%$, $C_8F_{17}29+/-2\%$, $C_{10}F_{21}11+/-2\%$, 并且氟化化合物 $\geq C_{12}F_{25}$ 少于 6%, 混合物的平均 MW 为 443g/mol; 混合物来源于 Dupont。

[0039] Zonyl FSO-100: 乙氧基化线型氟化醇 $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ 的混合物, 其中 $y = 0-15$, $R_f = C_4F_9 < 4\%$, $C_6F_{13}50+/-3\%$, $C_8F_{17}29+/-2\%$, $C_{10}F_{21}11+/-2\%$, 氟化化合物 $\geq C_{12}F_{25}$ 少于 6%。混合物的平均 MW 为 725g/mol; 混合物来源于 Dupont。

[0040] Zonyl FSN-100: 乙氧基化线型氟化醇 $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ 的混合物, 其中 $y = 0-25$, $R_f = C_6F_{13}50 < 6\%$, $C_8F_{17}50+/-3\%$, $C_{10}F_{21}29+/-2\%$, $C_{12}F_{25}11+/-2\%$ 并且 $C_{14}H_{29} < 4\%$ 。混合物的平均 MW 为 950g/mol; 混合物来源于 Dupont。

[0041] Fluowet EA800: 线型氟化醇 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH > 98\%$, MW 为 464g/mol; 购自 Clariant。

[0042] Fluowet EA 612: 线型氟化醇 $R_fCH_2CH_2OH$ 混合物, $R_f = C_6F_{13}42+/-4\%$, $C_8F_{17}31+/-3\%$, $C_{10}F_{21}14.5+/-2.5\%$, 氟化化合物 $\geq C_{12}F_{25}$ 少于 10%。混合物的平均 MW 为 448g/mol; 购自 Clariant。

[0043] Foralkyl EON-6N-LW: 线型氟化醇 $R_fCH_2CH_2OH$ 的混合物, $R_f = C_6F_{13}45+/-10\%$,

$C_8F_{17}36+/-10\%$, $C_{10}F_{21}12+/-5\%$, 氟化合物 $\geq C_{12}F_{25}$ 少于 10%。混合物的平均 MW 为 475g/mol; 购自 Atofina。

[0044] Fluorad FC 10: 线型氟化醇混合物, N-乙基全氟辛烷磺基酰氨基乙醇 85+/-5%, N-乙基全氟 C_4 - C_7 -烷基磺基酰氨基乙醇 15+/-5%, 混合物的平均 MW 为约 575g/mol; 购自 3M。

[0045] Fluroalcohol L-19547: N-甲基全氟丁烷磺基酰氨基乙醇, 其 MW 为约 357g/mol; 材料源自 3M。

[0046] 端基活性聚硅氧烷化合物具有至少一种可聚合的不饱和基团如丙烯酰氧基团, 甲基丙烯酰氧, 乙烯基, 丙烯基, 丁二烯基, 苯乙烯基, 乙炔基, 马来酸酯基, 或者丙烯酰胺基。

[0047] 聚二甲硅氧烷化合物从能够容易获得的角度考虑是优选的。

[0048] 端基活性聚硅氧烷可以由已知的方法制备, 或者直接购买。可以购买到的商业产品如 Silaplane FM-0711, FM-0721, FM-0725, FM-0511, FM-0521, FM-0525, TM-0701, TM0701T(Chisso Corp. 公司制备) 等。

[0049] 为了制备活性聚硅氧烷, 可以通过将那些可以商购的如商品名为 Silaplane FM-0411, FM-0421, FM-0425, FM-D411, FM-D421, FM-D425, FM-DA11, FM-DA21, FM-DA25(Chisso Corp. 公司制备) 的单 OH 官能硅酮化合物与含可聚合的具有上述定义的不饱和基团的化合物反应, 例如与(甲基)丙烯酰氯、烯丙基氯反应; 或者将它们用(甲基)丙烯酸或马来酸酯化。

[0050] 单 OH 官能基团的例子有 3-(2'-羟基乙氧基)丙基, 3-(2'-乙基-2'-羟甲基-3-羟基)丙基或 3-(2'-羟基-3'-异丙基氨基)丙基。

[0051] (甲基)丙烯酸烷基酯或(甲基)丙烯酸环烷基酯单元和/或(甲基)丙烯酸和/或其它衍生自能够形成自由基的乙烯基化合物的单元是例如苯乙烯, 甲基丙烯酸正丙基酯, 甲基丙烯酸 2-甲基环己基酯, 乙二醇单甲基丙烯酸酯, 丙烯酸叔丁酯, 甲基丙烯酸异丁基酯, 丙烯酸异丁基酯, 甲基丙烯酸邻甲苯基酯, 甲基丙烯酸叔丁酯, 丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸正丁酯, 丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙酯, 甲基丙烯酸异丙酯, 3-甲基-1-戊基丙烯酸酯, 丙烯酸辛基酯, 丙烯酸十四烷基酯, 丙烯酸仲丁基酯, 甲基丙烯酸仲丁基酯, 丙烯酸 2-乙基己基酯, 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯, 丙烯酸 2-甲氧基乙酯, 丙烯酸苯基酯, 环己基丙烯酸酯, 环己基甲基丙烯酸酯, 丙烯酸, 甲基丙烯酸 1,3-丁二烯, 异戊二烯, 乙烯吡咯烷酮, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 乙烯基咪唑以及乙烯基嘧啶, 对甲基苯乙烯, 3,4-二甲基苯乙烯, 间乙基苯乙烯, 对丁基苯乙烯, 邻甲氧基苯乙烯, 对甲氧基苯乙烯, 2,6-二甲氧基苯乙烯, 异丙基乙烯醚, 异丁基乙烯醚, 乙烯基 2-甲氧基乙烯醚, 正己基乙烯醚, 2-乙基丁基乙烯醚, 正十八烷基乙烯醚, α -甲基乙基乙烯醚, 环己醇基乙烯醚, 苯甲醇乙烯醚, 乙烯基苯基醚, 乙酸乙烯酯, 甲氧基乙酸乙烯酯, 异丁酸乙烯酯, 油酸乙烯酯, 安息香酸乙烯酯, 乙烯辛基邻苯二甲酸酯。特别优选的是(甲基)丙烯酸烷基酯或(甲基)丙烯酸环烷基酯包括(甲基)丙烯酸正丙基酯, (甲基)丙烯酸异丙基酯, (甲基)丙烯酸正丁基酯, (甲基)丙烯酸仲丁基酯, (甲基)丙烯酸叔丁基酯, (甲基)丙烯酸异丁基酯, (甲基)丙烯酸乙基己基酯, (甲基)丙烯酸环己基酯和(甲基)丙烯酸。

[0052] 根据本发明的平滑剂可以例如是无规共聚物, 交替共聚物或嵌段共聚物。优选该共聚物是无规共聚物。

- [0053] 一种优选的平滑流平剂,特征在于其包括一种由以下物质共聚而成的共聚物
- [0054] A 至少一种马来酸单或二全氟酯单元;
- [0055] B 单(甲基)丙烯酸官能化的聚二甲基硅氧烷或单马来酸官能化聚二甲基硅氧烷; 以及
- [0056] C(甲基)丙烯酸烷基酯单元,(甲基)丙烯酸环烷基酯单元或苯乙烯单元,特别是(甲基)丙烯酸烷基酯单元或(甲基)丙烯酸环烷基酯单元
- [0057] 用途:
- [0058] 根据本发明的平滑流平剂有多种用途,例如用在涂料中和油墨以及塑料中。
- [0059] 具体的例子是含水体系(如乳液漆,例如聚氨酯漆、醇酸树脂、丙烯酸、聚酯-三聚氰胺),水可稀释(water reducible)的体系(2K-聚氨酯、醇酸树脂、丙烯酸、环氧树脂、乙烯基共聚物),(有机)溶剂基体系(如聚氨酯基体系、醇酸树脂/三聚氰胺烘漆-或聚酯/三聚氰胺基体系、环氧树脂基体系、气流干燥醇酸树脂、硝化纤维素、CAB、不饱和聚酯、丙烯酸、硅树脂、UV/EB 固化树脂、乙烯基共聚物、氯化橡胶)以及塑料化合物(热和室温固化不饱和聚酯、环氧树脂、聚氨酯、聚氯乙烯)。
- [0060] 根据本发明的平滑流平剂可以以很宽的浓度范围应用到产品中(如上面描述过的产品),本领域技术人员能够确定其在特定用途中的合适浓度。
- [0061] 当本发明的平滑流平剂应用在含水或者有机溶剂基体系中时,包括以下组成的产品能够取得很好的效果:
- [0062] A0. 1-10wt. %, 优选 0. 2-2. 5wt%, 更优选 0. 4-1. 5wt% 的不饱和二羧酸的单或二全氟酯;
- [0063] B1-20wt%, 优选 1-10wt%, 更优选 1-5wt% 的端基活性聚硅氧烷化合物;
- [0064] C50-99wt% (甲基)丙烯酸烷基酯单元和/或(甲基)丙烯酸和/或其它来源于能生成自由基的乙烯基化合物的单元。
- [0065] 根据本发明的共聚物或依照本发明使用的共聚物优选数均分子量在 1,000 至 50,000g/mol,更优选在 2,000 至 20,000g/mol,例如在 2,500 至 4,000g/mol。
- [0066] 共聚物多分散性 (M_w/M_n) 在 1-4, 例如 1. 1-2 的范围内时能够获得很好的效果。
- [0067] 该平滑流平剂可以是活性共聚物,例如由阴离子聚合、原子转移机理、氧化亚氮介导(nitroxide mediated) 技术或其它的受控制聚合方法得到。活性共聚物的一个优点在于它可以设计分子结构,能够具有较窄的分子量分布从而其溶化范围较小粘度较低。
- [0068] 当共聚物是液态或者固态(例如粉末)时,其能够溶于有机溶剂或者水中或者在酸部分中和后能够具有水溶性时能够获得很好的性能。这种体系特别适合用于水基体系中。合适的作为中和酸部分的中和剂有,例如,二甲基乙醇胺,氨水,其它的伯、仲、叔胺或碱氢氧化物。使用可挥发的胺中和剂的优点在于在漆膜干燥的时候,胺中和剂能够挥发掉,剩下更防水的共聚物。
- [0069] 原则上,本发明的共聚物可以用任何方法准备,例如,热自由基聚合,受控自由基聚合,阴离子或阳离子聚合技术,本领域技术人员能够知道如何使用这些聚合方法。
- [0070] 使用的单体一般可以商购或者容易根据本领域熟知的方法制备。
- [0071] 全氟酯可以商购或者根据 W003/033603 制备。
- [0072] 为了制备本发明的流平剂,需要将单体 C 与单体 A 和 B 进行共聚。例如可以用

热无规溶液聚合或者通过受控聚合。

[0073] 本发明还涉及包含本发明的平滑流平剂的组合物。

[0074] 该组合物可以例如进一步包含一种或多种颜料,如,选自酞菁染料、炭黑、二氧化钛、氧化亚铁、硅酸铝、喹吡啶酮、蒽醌、二酮吡咯并吡咯,苯并咪唑酮以及异吡啶酮,一种或多种增充剂如碳酸钙、硫酸钡、二氧化硅、三氢氧化铝、有机纤维、玻璃以及可选的一种或多种分散剂,如聚氨酯分散剂、聚酯分散剂、聚丙烯酸酯分散剂、聚醚衍生物、脂肪酸衍生物、烷基硫酸盐。

[0075] 本发明的平滑流平剂非常适于用在分散体中,包含0-85%(重量),优选3-70%的颜料和/或增充剂,0.1-5%(重量),优选0.2-2%的本发明的共聚物,10-95%(重量),优选25-40%的树脂,0-90%(重量),优选20-50%的水和/或非水液体以及0-15%(重量)优选1-5%的分散剂。

[0076] 本发明现在将通过一些实施例阐述。

[0077] 实验:

[0078] 1. 端基活性聚硅氧烷单元(中间产物)的制备

[0079] 中间产物 A:

[0080] 在氮气氛围中,室温下将马来酸酐(3g,1.02当量)和 Silaplane FM-0411 ($M_n \sim 1.000\text{g/mol}$,30g,1当量)加入反应器中并一小时内加热到120°C。不加入溶剂或催化剂。三小时后生成黄色液体为中间产物 A。

[0081] 类似的方法制备中间产物 B 和 C:

[0082] 中间产物 B:0.72g 马来酸酐,36g Silaplane FM-0421 ($M_n \sim 5.000\text{g/mol}$),浅黄色液体。

[0083] 中间产物 C:0.6g 马来酸酐,60g Silaplane FM-0425 ($M_n \sim 10.000\text{g/mol}$),近无色液体。

[0084] 可以商购的硅酮:

[0085] Silaplane FM-0411:单羟基官能化聚硅氧烷,平均分子量 M_n 约为1.000g/mol,来自 CHISSO CORPORATION。

[0086] Silaplane FM-0421:单羟基官能化聚硅氧烷,平均分子量 M_n 约为5.000g/mol,来自 CHISSO CORPORATION。

[0087] Silaplane FM-0425:单羟基官能化聚硅氧烷,平均分子量 M_n 约为10.000g/mol,来自 CHISSO CORPORATION。

[0088] Silaplane FM-0711:单甲基丙烯酸官能化聚硅氧烷,平均分子量 M_n 约为1.000g/mol,来自 CHISSO CORPORATION。

[0089] Silaplane FM-0721:单甲基丙烯酸官能化聚硅氧烷,平均分子量 M_n 约为5.000g/mol,来自 CHISSO CORPORATION。

[0090] Silaplane FM-0725:单甲基丙烯酸官能化聚硅氧烷,平均分子量 M_n 约为10.000g/mol,来自 CHISSO CORPORATION。

[0091] Silaplane TM-0701:单甲基丙烯酸官能化聚硅氧烷,平均分子量 M_n 约为423g/mol,来自 CHISSO CORPORATION。

[0092] 甲基丙烯酰基硅氧烷 SLM 446008-50:单甲基丙烯酸官能化聚硅氧烷,平均分子

量 M_n 约为 4.000g/mol, 来自 WACKER CHEMIE GmbH。

[0093] X-24-8201: 单甲基丙烯酸官能化聚硅氧烷, 平均分子量 M_n 约为 2.100g/mol, 来自 SHIN-ETSU Chemicals Co., Ltd.。

[0094] X-22-174DX: 单甲基丙烯酸官能化聚硅氧烷, 平均分子量 M_n 约为 4.600g/mol, 来自 SHIN-ETSU Chemicals Co., Ltd.。

[0095] X-22-2426: 单甲基丙烯酸官能化聚硅氧烷, 平均分子量 M_n 约为 12.000g/mol, 来自 SHIN-ETSU Chemicals Co., Ltd.。

[0096] 2. 平滑流平剂的制备:

[0097] 根据 W003/033603 的对比实施例。

[0098] 将二甲苯 (29.5g) 加入三颈瓶中在氮气氛围中加热至回流 (140°C)。3 小时内计量加入 40.00g 丙烯酸正丁酯, 13.33g 丙烯酸辛基酯, 10.0g 甲基丙烯酸异丁基酯, 4.79g 甲基丙烯酸环己基酯, 1.02g Zonyl Ba-L-马来酸酯以及 1.37g 二叔丁基过氧化物组成的预混合物。加入预混合物后在 140°C 下反应 4 个多小时。通过加入二甲苯调整固含量到 70%, 得到黄色澄清液体。以下实施例均采用相似的聚合方法。

[0099] 组合物实施例 1-10

[0100]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
二甲苯	21, 2g	21, 2g	21, 2g	15, 0g	15, 0g	21, 2g	21, 2g	21, 2g	21, 2g	21, 2g
丙烯酸正丁酯	30, 0g	30, 0g	30, 0g	21, 0g	24, 0g	30, 0g	30, 0g	30, 0g	33, 0g	33, 0g
丙烯酸异辛基酯	1, 86g	1, 86g	1, 86g	1, 76g	1, 68g	1, 86g	1, 86g	1, 86g	2, 51g	2, 51g
甲基丙烯酸异丁基酯	8, 0g	8, 0g	8, 0g	5, 70g	6, 5g	8, 0g	8, 0g	8, 0g	8, 5g	8, 5g
甲基丙烯酸环己基酯	0, 85g	0, 85g	0, 85g	0, 62g	0, 65g	0, 85g	0, 85g	0, 85g	1, 36g	1, 36g
二叔丁基过化物	0, 95g	0, 95g	0, 95g	0, 68g	0, 68g	0, 95g	0, 95g	0, 95g	0, 95g	0, 95g
Zonyl BA-L-马来酸酯	0, 71g	0, 71g	0, 71g	0, 26g	0, 26g	0, 71g	0, 71g	0, 71g	0, 71g	0, 71g
中间产物 A	7, 00g									
中间产物 B		7, 00g								
中间产物 C			7, 00g							
SLM 446008-50				5, 00g	1, 25g					
X-24-8201						7, 00g			2, 33g	
X-22-174DX							7, 00g			
X-22-2426								7, 00g		2, 33g

[0101] 组合物实施例 11-21

[0102]

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
二甲苯	30, 0g	30, 0g	30, 0g	30, 0g	30, 0g	27, 38g	27, 38g	27, 38g	27, 38g	27, 22g	29, 5g
丙烯酸正丁酯	50, 0g	50, 0g	49, 5	50, 0g	50, 0g	44, 0g	45, 5g	44, 8g	44, 0g	40, 0g	47, 66g
丙烯酸异辛基酯	2, 23g	1, 14g	0, 54g	2, 23g	1, 14 g	1, 66g	2, 16g	1, 86g	1, 66g	1, 00g	
甲基丙烯酸异丁基酯	13, 8g	13, 7g	13, 5g	13, 8g	13, 7g	12, 0g	12, 5g	12, 2g	12, 0g	10, 8g	13, 22g
甲基丙烯酸环己基酯	0, 69g	0, 48g	0, 39g	0, 69g	0, 48g	0, 67g	0, 77g	0, 74g	0, 67g	0, 58g	
二叔丁基过氧化物	1, 37g	1, 37g	1, 37g	1, 37g	1, 37g	1, 25g	1, 25g	1, 25g	1, 25g	1, 22g	1, 25g
Zonyl BA-L- 马来酸酯	0, 51g	0, 51g	0, 51g	0, 51g	0, 51g	0, 46g	0, 46g	0, 46g	0, 46g	0, 92g	0, 5g
Silaplane FM-0711	1, 40g	2, 80g	4, 20g								
Silaplane FM-0721				1, 40g	2, 80g						
Silaplane FM-0721						3, 83g					
Silaplane FM-0725							1, 28g	2, 55g	3, 83g		
Silaplane TM-0701										9, 00g	
X-22-164C											5, 5g

[0103] 实施例 21 : 无规聚合物, 包括胶状颗粒

[0104] 组合物实施例 22-25

[0105]

	22	23	24	25
二甲苯	30,0g	30,0g	30,0g	30,0g
丙烯酸正丁酯	50,0g	50,0g	50,0g	50,0g
丙烯酸异辛基酯	2,23g	1,14g	2,23g	1,14g
甲基丙烯酸异丁基	13,8g	13,7g	13,8g	13,7g

[0106]

[0107]

酯				
甲基丙烯酸环己基				
酯	0,69g	0,48g	0,69g	0,48g
叔丁基过氧化物	1,37g	1,37g	1,37g	1,37g
L-19347-马来				
酸酯	1,02g	1,02g	1,02g	1,02g
Silaplane FM-0721	1,40g	2,80g		
Silaplane FM-0725			1,40g	2,80g

[0108] 使用受控聚合法制备平滑流平剂

[0109] 常用的合成丙烯酸聚合物的方法 [受控聚合物: 实施例 26-30];

[0110] 在带有磁性搅拌棒, 冷却装置, 温度计和隔膜的 250ml 3 颈圆底烧瓶中加入 68.44g 丙烯酸正丁酯 (128.17g/mol), 0.34g 全氟烷基改性马来酸酯 (在 W003/033603 中描述的中间产物 G, 1030g/mol), 2.23g 调聚剂 1-(1-苯基乙氧基)-2,3,6-三甲基-2,6-二乙基-4 氧哌啶 (317.48g/mol; 如 GB2335190 中描述的化合物 112) 以及甲基丙烯酸改性硅氧烷 (用量见表), 用 N₂/真空除气 3 次, 并且在 115°C (坡度 (ramp) 20°C) 的温度下, 在 N₂ 下聚合直到达到约 80% 转化率。剩余的单体在 95°C 和 12mbar 下蒸馏。加入二甲苯调整固含量到 50% 以得到澄清黄色液体。

[0111] W003/033603 中描述的中间产物 G 如下制备: 在氮气氛转下, 回流马来酸酐 (5.66g, 1 当量), 二甲苯 (60g), Foralkyl[®] EON-6N-LW (54.83g, MW 约 475.2 当量) 和甲苯-4-磺酸 (0.5g)。在共沸条件下蒸馏除去反应水。当计算好的反应水量分离出来后酯化反应就结束了。除去有机溶剂即得到呈黄色蜡状的中间产品 G。

[0112]

实施例	26	27	28	29	30
Silaplane FM-0711	2.5g				
Silaplane FM-0721		2.5g			
Silaplane			2.5g		

[0113]

FM-0725					
X-22-164C					5.2g

[0114] 实施例 29 :对比实施例,不含有硅氧烷

[0115] 应用结果 :

[0116] 防缩孔性

[0117] A 在 2 包 (pack) 型 PU 中的防缩孔性

[0118] 1) 配方 2 包型 PU

[0119] 表 1

[0120]

	2 包型 PU 体系 / 二元 PU 涂料	(g)
1)	Synthalat A 150(来自 Synthapol 的聚氨酯)	88.6
2)	蓝着色剂 (g)	1.5
3)	乙酸丁基酯 (g)	11.3
4)	EFKA-2018(g) (消泡剂)	5.0
	总共	100.0

[0121] 将产品 1 至 3 在 Skandex 混合器中混合 5 分钟。

[0122] 混合后加入 4 然后用抹刀搅拌混合均匀。

[0123] 2) 测试硅酮改性丙烯酸平滑流平剂的配方

[0124] 表 2

[0125]

		1	2	3	4	5	6	7
1)	2 包型 PU(g)	74.00	73.82	73.63	73.45	73.26	72.89	72.52
2)	实施例 1 -26(g)	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00
3)	Desmodur N 75(g) 聚异氰 酸酯树脂	26.00	25.94	25.87	25.81	25.74	25.61	25.48
	总共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0126] 1 至 3 用涂刀混合至均匀。

[0127] 混合完毕后在制备刮样 (draw down) 之前,使样品静止 1 小时。

[0128] 3) 应用,制备样品 1 至 7 的刮样 (75 μ m)。

[0129] 4) 结果,表 3 ;1 = 无缩孔 ;8 = 许多缩孔。

[0130] 表 3

[0131]

实施例	1	2	3	4	5	6	7
	0%	0.25%	0.5%	0.75%	1.0%	1.5%	2.0%
比较例	8	7	6	6	5	4	3
1	8	2	1	1	1	1	1
2	8	5	2	1	1	1	1
3	8	4	1	1	1	1	1
4	8	2	1	1	1	1	1
5	8	4	3	2	2	1	1
6	8	4	2	1	1	1	1
7	8	2	1	1	1	1	1
8	8	5	2	1	1	1	1
9	8	4	3	2	1	1	1
10	8	3	2	1	1	1	1
11	8	4	2	2	1	1	1
12	8	4	2	1	1	1	1
13	8	2	1	1	1	1	1

14	8	5	4	3	2	1	1
15	8	4	3	3	2	1	1
16	8	2	2	1	1	1	1
17	8	5	4	2	2	1	1
18	8	4	2	1	1	1	1
19	8	4	3	3	3	2	1
20	8	5	4	3	2	2	1
21	8	3	2	1	1	1	1
22	8	4	1	1	1	1	1
23	8	3	2	1	1	1	1
24	8	2	2	2	1	1	1
25	8	2	2	1	1	1	1
26	8	2	1	1	1	1	1
27	8	4	2	2	1	1	1
28	8	2	2	2	1	1	1
29	8	2	1	1	1	1	1
30	8	2	2	1	1	1	1

[0132] 表 3 表明 N- 甲基全氟丁烷磺酰氨基乙基醇和平均分子量为 5000g/mol 的硅氧烷，

[0133] 如 Silaplane FM-0721 能够提高防缩孔性。（见实施例 22 和 23）

[0134] B 在 2 包型环氧树脂中的抗缩孔性

[0135] 1) 2 包型环氧树脂配方

[0136] 表 1

[0137]

	2 包型环氧树脂配方 (A)	(g)
1)	Epikote 1001 75X (来自 Brenntag N.V. 的环氧树脂)	79.0
2)	二甲苯	10.0
3)	异丁醇	3.0
4)	丁基二醇	6.1
5)	蓝着色剂	0.9
6)	EFKA-2021 (消泡剂)	1.0
	总共	100.0

[0138] 将 1 至 6 混合至均相混合物。

[0139] 表 2

[0140]

	2 包型环氧树脂硬化剂 (B)	(g)
1)	Euradur 115×70	63.1
2)	二甲苯	6.9
3)	异丁醇	30.0
	总共	100.0

[0141] 2) 硅酮改性的丙烯酸平滑流平剂的配方

[0142] 表 3

[0143]

		1	2	3	4	5
1)	2 包型环氧 树脂 (A) (g)	74.00	59.23	58.93	58.63	58.33
2)	实施例 1- 26(g)	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00
3)	2 包型环氧 树脂硬化剂 (B)	26.00	40.27	40.07	39.87	39.67
	总共	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

- [0144] 1 至 3 用抹刀混合至均匀。
 [0145] 混合后,在制备刮样之前将样品静至 1 小时。
 [0146] 3) 应用
 [0147] 在塑料箔上制备刮样 (75 μ m)
 [0148] 4) 结果
 [0149] 表 41 = 没有缩孔 ;8 = 许多缩孔
 [0150]

实施例	1	2	3	4	5
	0%	0.5%	1.0%	1.5%	2%
比较例	8	6	4	4	2
1	8	2	1	1	1
2	8	1	1	1	1
3	8	1	1	1	1
4	8	2	1	1	1
5	8	6	3	2	1
6	8	6	4	3	2
7	8	2	1	1	1
8	8	2	2	1	1
9	8	5	3	1	1
10	8	2	1	1	1
11	8	6	4	2	1
12	8	6	3	3	2
13	8	6	3	2	1
14	8	6	4	3	2
15	8	2	2	1	1
16	8	1	1	1	1
17	8	2	2	1	1
18	8	3	2	1	1
19	8	6	4	2	1
20	8	5	3	3	2
21	8	4	3	3	2
22	8	2	2	1	1
23	8	1	1	1	1
24	8	2	1	1	1
25	8	1	1	1	1
26	8	5	4	4	3
27	8	3	3	3	2
28	8	4	4	4	2
29	8	2	2	2	2
30	8	4	4	2	2

- [0151] 抗泡稳定性和摩擦系数
 [0152] A 在烘漆中的性能
 [0153] 1) 烘漆配方
 [0154] 表 1
 [0155]

	烘漆	(g)
1)	Vialkyd AC 451	71.4
2)	Maprenal MF 650	19.5

3)	乙酸丁基酯	10.1
	总共	100.0

[0156] 将 1 至 3 搅拌直至混合均匀。

[0157] 2) 测试硅酮的改性丙烯酸平滑流平剂的配方

[0158] 表 2

[0159]

		1	2	3	4
1	烘漆 (g)	74.00	99.75	99.50	99.00
2	实施例 1- 26(g)	0.00	0.25	0.50	1.00
	总共	100.00	100.00	100.00	100.00

[0160] 1 和 2 在 skandex 中混合 30 分钟。

[0161] 3) 泡沫成型结果

[0162] 表 30. 25%，可观察到的泡沫，1 = 没有泡沫，8 = 许多泡沫

[0163]

0.25%	对照	比较 例	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
0 分钟	6	5	4	4	4	5	5	5	4
5 分钟	4	4	4	3	3	4	4	5	4
10 分钟	2	2	4	3	3	3	4	4	4
15 分钟	2	2	4	3	3	3	3	4	4
20 分钟	2	2	3	3	3	2	3	4	3
30 分钟	1	1	2	3	2	2	2	3	2
60 分钟	1	1	1	2	1	1	2	3	1
[0.25%]	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	实施例 15	实施例 16
0 分钟	5	4	5	5	5	5	6	6	4
5 分钟	4	3	4	4	5	4	5	4	4
10 分钟	3	3	3	4	4	3	4	4	3
15 分钟	3	2	3	3	4	2	4	3	3
20 分钟	3	2	2	3	3	2	3	3	2
30 分钟	3	1	2	2	3	1	2	2	2
60 分钟	2	1	1	2	1	1	1	1	2

[0164]

[0.25%]	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
0 分钟	4	5	6	5	4	4	5	5	4	3	5	4	4	4
5 分钟	3	4	5	5	1	3	4	3	4	1	2	1	3	3
10 分钟	3	3	4	4	1	2	1	1	3	1	2	1	2	2
15 分钟	2	3	3	4	1	1	2	1	2	1	2	1	1	2
20 分钟	2	2	3	4	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1
30 分钟	2	2	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
60 分钟	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

[0165] 表 40. 5%，可观察到的泡沫，1 = 没有泡沫，8 = 许多泡沫

[0166]

[0.5%]	对照	比较例	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
0 分钟	6	5	5	5	5	5	5	5	4
5 分钟	4	4	4	4	4	5	5	5	4
10 分钟	2	2	4	4	4	4	4	5	4
15 分钟	2	2	3	4	4	4	3	4	4
20 分钟	2	2	3	3	3	3	3	4	3
30 分钟	1	1	2	3	3	3	2	3	2
60 分钟	1	1	2	3	2	2	2	3	1

[0167]

[0.5%]	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	实施例 15	实施例 16
0 分钟	4	4	5	5	5	5	6	6	4
5 分钟	3	3	4	4	5	4	5	5	3
10 分钟	3	3	3	4	4	4	4	4	3
15 分钟	3	3	3	3	4	3	4	4	3
20 分钟	3	3	2	3	4	3	4	3	2
30 分钟	3	2	2	2	3	2	3	2	2
60 分钟	2	1	1	2	3	2	3	1	2

[0168]

[0.5%]	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
0 分钟	5	5	6	5	4	5	6	5	6	4	4	4	4	4
5 分钟	4	4	5	5	1	4	5	4	5	2	3	1	3	3
10 分钟	3	3	4	4	1	3	3	3	3	1	3	1	3	3
15 分钟	3	3	3	4	1	2	2	2	2	1	2	1	3	3
20 分钟	2	2	3	3	1	1	2	1	2	1	2	1	3	2
30 分钟	2	1	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
60 分钟	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

[0169] 表 51%，可观察到的泡沫，1 = 没有泡沫，8 = 许多泡沫

[0170]

[1.0%]	对照	比较例	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
0 分钟	6	5	5	5	5	5	5	5	4
5 分钟	4	4	4	5	5	5	5	5	4
10 分钟	2	2	4	4	4	4	4	5	4
15 分钟	2	2	4	4	4	4	4	4	4
20 分钟	2	2	3	3	3	4	3	4	3
30 分钟	1	1	3	3	3	3	3	3	2
60 分钟	1	1	2	3	2	3	2	3	1

[0171]

[1.0%]	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	实施例 15	实施例 16
0 分钟	4	4	5	6	5	5	6	4	5
5 分钟	3	3	4	4	5	4	6	4	4
10 分钟	3	3	3	4	4	3	5	4	3
15 分钟	3	3	3	3	4	3	4	4	3
20 分钟	3	3	2	3	3	3	4	3	3
30 分钟	3	2	2	2	3	3	3	2	3
60 分钟	2	1	1	2	2	3	3		2

[0172]

	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
0 分钟	4	5	5	4	2	4	5	4	5	1	3	1	2	4
5 分钟	3	4	4	4	1	4	4	3	4	1	3	1	2	3
10 分钟	3	3	4	4	1	2	3	3	3	1	3	1	2	3

[0173]

15 分钟	3	3	3	4	1	2	2	2	2	1	3	1	2	3
20 分钟	3	2	3	4	1	1	1	1	1	1	2	1	1	3
30 分钟	2	2	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
60 分钟	1	1	2	3						1	1	1	1	1

[0174] 4) 刮样的制备

[0175] 当气泡消失时,在塑料膜上制作 75 μm 的刮样。

[0176] 刮样被冲洗 10 分钟。

[0177] 在 135℃ 烘烤 30 分钟。

[0178] 5) 摩擦系数结果 (COF)

[0179] 表 6

[0180]

	动态 COF	比较例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
1)	0.25%	0.33	0.21	0.30	0.26	0.22	0.30	0.27
2)	0.5%	0.33	0.19	0.28	0.26	0.21	0.24	0.26
3)	1.0%	0.31	0.19	0.27	0.25	0.20	0.22	0.24
	动态 COF	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
1)	0.25%	0.24	0.25	0.27	0.29	0.25	0.26	0.24
2)	0.5%	0.23	0.24	0.25	0.29	0.22	0.22	0.23
3)	1.0%	0.22	0.26	0.23	0.28	0.23	0.20	0.23
	动态 COF	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
1)	0.25%	0.29	0.28	0.23	0.24	0.27	0.28	0.25
2)	0.5%	0.28	0.26	0.21	0.23	0.27	0.26	0.22
3)	1.0%	0.26	0.25	0.20	0.22	0.26	0.24	0.22

[0181]

	动态 COF	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
1)	0.25%	0.29	0.28	0.27	0.27	0.26	0.31	0.30	0.28	0.27	0.28
2)	0.5%	0.29	0.25	0.24	0.25	0.22	0.27	0.20	0.15	0.21	0.20
3)	1.0%	0.18	0.23	0.21	0.22	0.19	0.23	0.19	0.16	0.19	0.19

[0182] 涂层间粘结性

[0183] 1) 测试涂层间粘结性的配方

[0184] 表 7

[0185]

	烘漆	(g)
1	Vialkyd AC 451	71.4
2	Maprenal MF 650	19.5
3	乙酸丁酯	10.1
	总共	100.0

[0186] 表 8

[0187]

	研磨基料	(g)
1)	烘漆	40.0
2)	Kronos 2310	60.0
	总共	100.0

[0188] 在 Dispermat 中于 4000rpm 下分散 15 分钟。

[0189] 冷却研磨基料。

[0190] 表 9

[0191]

	白色烘漆	(g)
1)	研磨基料	40.0

2)	烘漆	60.0
	总共	100.0

[0192] 表 10

[0193]

	白色烘漆	(g)
1)	白色烘漆 (g)	99.0
2)	例 1-26 (g)	1.0
	总共	100.0

[0194] 在玻璃盘上制备振动样品的刮样 (75 μ m)。

[0195] 冲洗 10 分钟。再在 135℃ 下烘干刮样 20 分钟。冷却玻璃盘。

[0196] 在加有添加剂的白色烘漆中加入几滴蓝色着色剂。

[0197] 在白色刮样上制备新的蓝漆料的刮样。

[0198] 冲洗 10 分钟。再在 135℃ 下烘干刮样 30 分钟。冷却玻璃盘。

[0199] 使用十字刀测试涂层间粘结力。

[0200] 2) 结果, 表 11

[0201]

实施例	GT(Gitterschnitt2mm, DIN53151)	实施例	GT	实施例	GT
对比例	0				
1	3	11	0	21	0
2	0	12	0	22	0
3	0	13	1	23	1
4	0	14	0	24	0
5	1	15	0	25	1
6	0	16	0	26	0
7	0	17	2	27	1
8	1	18	1	28	0
9	0	19	0	29	4
10	0	20	0	30	5