



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103108926 A

(43) 申请公布日 2013.05.15

(21) 申请号 201180044027.5

(22) 申请日 2011.09.22

(30) 优先权数据

2010-213907 2010.09.24 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.03.13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/071712 2011.09.22

(87) PCT申请的公布数据

W02012/039478 JA 2012.03.29

(71) 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 鹫见直子 增田祥

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 胡烨

(51) Int. Cl.

*C09D 127/12* (2006.01)

*C09D 5/02* (2006.01)

*C09D 129/00* (2006.01)

*C09D 129/10* (2006.01)

*C09D 175/04* (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

水性涂料用组合物及二液固化型水性涂料试剂盒

(57) 摘要

本发明提供一种水性涂料用组合物和二液固化型水性涂料试剂盒,该水性涂料用组合物含有长期的贮藏稳定性优异、而且掺有掺在涂料中的各种成分时的贮藏稳定性也优异的含氟共聚物,该二液固化型水性涂料试剂盒将所述水性涂料用组合物和固化剂组合物组合使用,贮藏稳定性优异。水性涂料用组合物的特征在于,含有由含氟共聚物(A)构成的平均粒径50~100nm的粒子和水,其pH为7.0~9.5,所述含氟共聚物(A)中,相对于共聚物中所含有的全部聚合单元,以40~60摩尔%的比例含有氟代烯烃聚合单元(a1)、以1~5摩尔%的比例含有具有羧基的聚合单元(a2)、该羧基的95~100摩尔%成为羧酸盐基、以4~30摩尔%的比例含有具有羧基以外的交联性基团的聚合单元(a3)、以3~50摩尔%的比例含有侧链上具有含醚键或酯键的基团的聚合单元(a4)。

1. 水性涂料用组合物,其特征在于,含有由含氟共聚物(A)构成的平均粒径50~100nm的粒子和水,其pH为7.0~9.5,所述含氟共聚物(A)中,相对于共聚物中所含有的全部聚合单元,以40~60摩尔%的比例含有下述聚合单元(a1)、以1~5摩尔%的比例含有下述聚合单元(a2)、以4~30摩尔%的比例含有下述聚合单元(a3)、以3~50摩尔%的比例含有下述聚合单元(a4);

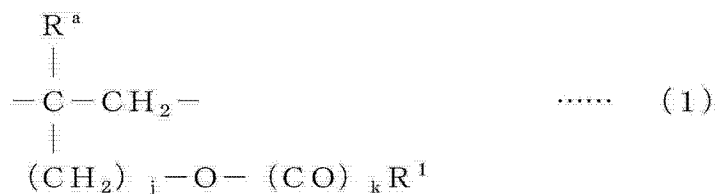
聚合单元(a1):基于氟代烯烃的聚合单元,

聚合单元(a2):具有羧基的聚合单元,该羧基的部分或全部被中和成为羧酸盐基,羧酸盐基在全部聚合单元(a2)中的比例为95~100摩尔%,其中,羧基和羧酸盐基中的至少一方可以在所述水性涂料用组合物中解离成阳离子和阴离子,

聚合单元(a3):具有羧基以外的交联性基团的聚合单元,

聚合单元(a4):下式(1)表示的聚合单元,

[化1]



式(1)中, $\text{R}^a$ 为氢原子或甲基, $\text{R}^1$ 为碳数1~12的烷基或碳数4~10的1价环烷基, $j$ 为0~8的整数, $k$ 为0或1。

2. 如权利要求1所述的水性涂料用组合物,其特征在于,所述氟代烯烃是选自四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯和偏氟乙烯的至少一种。

3. 如权利要求1或2所述的水性涂料用组合物,其特征在于,所述聚合单元(a3)所具有交联性基团是选自羟基、氨基和烷氧基硅烷基的至少一种。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的水性涂料用组合物,其特征在于,由所述含氟共聚物(A)构成的粒子的含有比例在组合物的总量中为10~50质量%。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的水性涂料用组合物,其特征在于,形成所述聚合单元(a4)的单体是乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯或三甲基乙酸乙烯酯。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的水性涂料用组合物,其特征在于,还含有着色材料。

7. 二液固化型水性涂料试剂盒,其特征在于,包括:

由权利要求1~6中任一项所述的水性涂料用组合物制成的主剂;

含有水溶性或水分散型的固化剂的固化剂组合物,所述固化剂具有与所述含氟共聚物(A)所具有交联性基团有反应性的官能团。

8. 如权利要求7所述的二液固化型水性涂料试剂盒,其特征在于,所述固化剂是多异氰酸酯类化合物。

9. 如权利要求8所述的二液固化型水性涂料试剂盒,其特征在于,所述多异氰酸酯类化合物是非封端型多异氰酸酯化合物。

10. 如权利要求8或9所述的二液固化型水性涂料试剂盒,其特征在于,所述多异氰酸

酯类化合物具有末端为羟基或碳数 1 ~ 5 的烷氧基的聚氧化烯基。

## 水性涂料用组合物及二液固化型水性涂料试剂盒

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有含氟共聚物的水性涂料用组合物及二液固化型水性涂料试剂盒。

### 背景技术

[0002] 近年,由于自然环境保护,有机溶剂排放而造成的地球变暖和光化学烟尘等公害已成为问题,开始实施排放限制。特别是在欧洲已经率先进行限制,日本也于 2006 年对防止大气污染的法规进行了修订,开始了依法实施排放限制。

[0003] 为了应对该法律上的限制,在涂料领域内,一直都在进行提高涂装效率来实现涂料的有效利用的涂装方法的开发、以及提高涂料的固体成分浓度来削减排放溶剂的高固体分型涂料的引入。但是,高固体分型涂料所实现的溶剂削减是有限的。

[0004] 一直以来,已知使醇酸类、丙烯酸类、聚酯类、聚乙酸乙烯酯类、环氧类等各种合成树脂分散或溶解在水中而得的水性涂料用组合物。作为该合成树脂或合成树脂的一部分,广泛采用使用具有羟基的交联性含氟共聚物的水性涂料组合物,因为其耐候性优异。

[0005] 作为水性涂料用组合物中使用的含氟共聚物,已知如下所述的含氟共聚物:为了提高对水的亲和性,在有机溶剂中引入羧基,并且用碱性化合物将该羧基的部分或全部中和而得的含氟共聚物(参照专利文献 1 和 2)。此外也已知通过乳液聚合而得的含氟共聚物(参照专利文献 3)。

[0006] 但是,专利文献 1 中公开的含氟共聚物的水分散液或水溶液中,引入的羧基的量多,有贮藏稳定性下降、随着时间的推移而发生凝胶化或沉淀的倾向。专利文献 2 中公开了将羧基的含量控制得较低、贮藏稳定性优异的含氟共聚物的水分散液或水溶液,还记载,以该含氟共聚物的水分散液或水溶液为基础掺入各种成分而得的涂料的稳定性也优异。但是,关于更长期的贮藏稳定性,有时会发生掺入成分的沉淀。

[0007] 另一方面,如专利文献 3 所述使用通过乳液聚合而得的含氟共聚物时,所得的乳液涂料的成膜性差,而且由于残存的乳化剂的原因,存在耐水性、密合性差的问题。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:国际公开第 2004/072197 号文本

[0011] 专利文献 2:国际公开第 2007/125970 号文本

[0012] 专利文献 3:日本专利第 3356803 号公报

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 本发明是为了解决上述问题而完成的发明,其目的是提供一种水性涂料用组合物和二液固化型水性涂料试剂盒,该水性涂料用组合物含有长期的贮藏稳定性优异、而且掺有掺在涂料中的各种成分时的贮藏稳定性也优异的含氟共聚物,该二液固化型水性涂料试剂盒将所述水性涂料用组合物和固化剂组合物组合使用,贮藏稳定性优异。

[0015] 解决技术问题所采用的技术方案

[0016] 本发明将以下的构成作为技术内容。

[0017] [1] 水性涂料用组合物,其特征在於,含有由含氟共聚物(A)构成的平均粒径50~100nm的粒子和水,其pH为7.0~9.5,所述含氟共聚物(A)中,相对于共聚物中所含有的全部聚合单元,以40~60摩尔%的比例含有下述聚合单元(a1)、以1~5摩尔%的比例含有下述聚合单元(a2)、以4~30摩尔%的比例含有下述聚合单元(a3)、以3~50摩尔%的比例含有下述聚合单元(a4);

[0018] 聚合单元(a1):基于氟代烯烃的聚合单元,

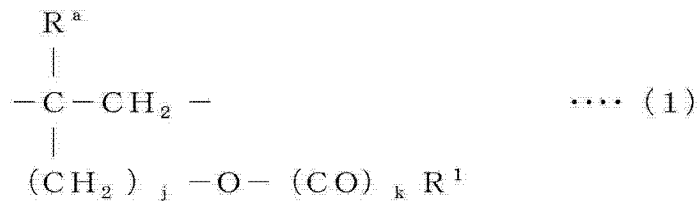
[0019] 聚合单元(a2):具有羧基的聚合单元,该羧基的部分或全部被中和成为羧酸盐基,羧酸盐基在全部聚合单元(a2)中的比例为95~100摩尔%,其中,羧基和羧酸盐基中的至少一方可以在所述水性涂料用组合物中解离成阳离子和阴离子,

[0020] 聚合单元(a3):具有羧基以外的交联性基团的聚合单元,

[0021] 聚合单元(a4):下式(1)表示的聚合单元,

[0022] [化1]

[0023]



[0024] 式(1)中,R<sup>a</sup>为氢原子或甲基,R<sup>1</sup>为碳数1~12的烷基或碳数4~10的1价环烷基,j为0~8的整数,k为0或1。

[0025] [2] 如[1]所述的水性涂料用组合物,其特征在於,所述氟代烯烃是选自四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯和偏氟乙烯的至少一种。

[0026] [3] 如[1]或[2]所述的水性涂料用组合物,其特征在於,所述聚合单元(a3)所具有的交联性基团是选自羟基、氨基和烷氧基硅烷基的至少一种。

[0027] [4] 如[1]~[3]中任一项所述的水性涂料用组合物,其特征在於,由所述含氟共聚物(A)构成的粒子的含有比例在组合物的总量中为10~50质量%。

[0028] [5] 如[1]~[4]中任一项所述的水性涂料用组合物,其特征在於,形成所述聚合单元(a4)的单体是乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯或三甲基乙酸乙烯酯。

[0029] [6] 如[1]~[5]中任一项所述的水性涂料用组合物,其特征在於,还含有着色材料。

[0030] 本发明的二液固化型水性涂料试剂盒将以下的构成作为技术内容。

[0031] [7] 二液固化型水性涂料试剂盒,其特征在於,包括:

[0032] 由[1]~[6]中任一项所述的水性涂料用组合物制成的主剂;

[0033] 含有水溶性或水分散型的固化剂的固化剂组合物,所述固化剂具有与所述含氟共聚物(A)所具有的交联性基团有反应性的官能团。

[0034] [8] 如[7]所述的二液固化型水性涂料试剂盒,其特征在於,所述固化剂是多异氰酸酯类化合物。

[0035] [9] 如 [8] 所述的二液固化型水性涂料试剂盒,其特征在於,所述多异氰酸酯类化合物是非封端型多异氰酸酯化合物。

[0036] [10] 如 [8] 或 [9] 所述的二液固化型水性涂料试剂盒,其特征在於,所述多异氰酸酯类化合物具有末端为羟基或碳数 1 ~ 5 的烷氧基的聚氧化烯基。

[0037] 发明的效果

[0038] 本发明的水性涂料用组合物的长期的贮藏稳定性优异,而且掺有掺在涂料中的各种成分时的贮藏稳定性也优异。通过本发明,还可提供由该水性涂料用组合物和固化剂组合而成的贮藏稳定性优异的二液固化型水性涂料试剂盒。

[0039] 实施发明的方式

[0040] 本说明书中,只要没有特别说明,“%”表示“质量%”。有时将含氟共聚物的“聚合单元”记作“单元”,将“由单体形成的聚合单元”记作“单体的单元”。对于上述以外的单体、烯烃类也同样地记载。

[0041] 下面对本发明的实施方式进行说明,但本发明不局限于以下实施方式。

[0042] [水性涂料用组合物]

[0043] 本发明的水性涂料用组合物的特征在於,含有由含氟共聚物(A)构成的平均粒径 50 ~ 100nm 的粒子和水,其 pH 为 7.0 ~ 9.5,所述含氟共聚物(A)中,相对于共聚物中所含有的全部聚合单元,以 40 ~ 60 摩尔%的比例含有下述聚合单元(a1)、以 1 ~ 5 摩尔%的比例含有下述聚合单元(a2)、以 4 ~ 30 摩尔%的比例含有下述聚合单元(a3)、以 3 ~ 50 摩尔%的比例含有下述聚合单元(a4)。

[0044] 聚合单元(a1):基于氟代烯烃的聚合单元,

[0045] 聚合单元(a2):具有羧基的聚合单元,该羧基的部分或全部被中和成为羧酸盐基,羧酸盐基在全部聚合单元(a2)中的比例为 95 ~ 100 摩尔%,其中,羧基和羧酸盐基中的至少一方可以在所述水性涂料用组合物中解离成阳离子和阴离子,

[0046] 聚合单元(a3):具有羧基以外的交联性基团的聚合单元,

[0047] 聚合单元(a4):上式(1)表示的聚合单元,

[0048] 以往,在使用具有交联性基团的含氟共聚物(交联性含氟共聚物)的水性涂料用组合物中,通过减少含氟共聚物所具有的羧基或羧酸盐基(以下有时也将它们称为“羧基等”)的量,即将酸值控制得较低,可获得水性涂料用组合物的贮藏稳定性。本发明人发现,一般来说,对于交联性含氟共聚物,如果减小酸值,则虽然能获得一定程度的贮藏稳定性,但分散在水中的分散粒子的平均粒径增大,根据条件可能会存在容易发生沉淀的问题。

[0049] 至今为止,还没有人尝试过通过调整交联性含氟共聚物的酸值和分散在水中时的分散粒子的平均粒径来改善含有交联性含氟共聚物的水性涂料用组合物的贮藏稳定性,没有人制造并使用过在本发明所采用的酸值范围、即具有羧基等的聚合单元(a2)的配比范围内将水分散时的平均粒径调整为 50 ~ 100nm 这样小的数值的交联性含氟共聚物(A)。

[0050] 本发明中,对于具有交联性基团的含氟共聚物,调整酸值、即具有羧基等的聚合单元(a2)的配比,使得羧酸盐基在聚合单元(a2)中所占的比例为 95 ~ 100 摩尔%,还调整分散液的 pH,使得分散在水中时含氟共聚物的分散粒子的平均粒径在上述范围内。藉此,含有该交联性含氟共聚物的水性涂料用组合物的长期贮藏稳定性得以改善,而且掺有掺在涂料中的各种成分时的贮藏稳定性也得以确保。

[0051] <含氟共聚物(A)>

[0052] 本发明的水性涂料用组合物中所含有的含氟共聚物(A)是满足如下条件的含氟共聚物:相对于共聚物中所含有的全部聚合单元,以40~60摩尔%的比例含有基于氟代烯烃的聚合单元(a1)、以1~5摩尔%的比例含有下述聚合单元(a2)、以4~30摩尔%的比例含有具有羧基以外的交联性基团的聚合单元(a3)、以3~50摩尔%的比例含有上式(1)表示的聚合单元(a4);所述聚合单元(a2)是具有羧基和羧酸盐基的聚合单元,共聚物中所含有的全部聚合单元(a2)中的所述羧基的部分或全部被中和成为羧酸盐基,所述羧酸盐基在共聚物中所含有的全部聚合单元(a2)中的比例为95~100摩尔%。

[0053] 作为所述基于氟代烯烃的聚合单元(a1),可例举如下式(2)表示的聚合单元。

[0054]  $-CX^1X^2-CX^3X^4-\dots$  (2)

[0055] (式(2)中, $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 和 $X^4$ 分别独立地表示氢原子、氯原子、氟原子或碳数1~3的可以具有卤素原子的烷基, $X^1$ ~ $X^4$ 中的至少一个是氟原子或具有氟原子的烷基。)

[0056] 作为形成上式(2)表示的聚合单元的单体,可例举 $CF_2=CF_2$ 、 $CClF=CF_2$ 、 $CHCl=CF_2$ 、 $CCl_2=CF_2$ 、 $CClF=CClF$ 、 $CHF=CCl_2$ 、 $CH_2=CClF$ 、 $CCl_2=CClF$ 等氟乙烯类, $CF_3CH=CF_2$ 、 $CF_2ClCF=CF_2$ 、 $CF_3CCl=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFC1$ 、 $CF_2ClCCl=CF_2$ 、 $CF_2ClCF=CFC1$ 、 $CFC1_2CF=CF_2$ 、 $CF_3CCl=CClF$ 、 $CF_3CCl=CCl_2$ 、 $CClF_2CF=CCl_2$ 、 $CCl_3CF=CF_2$ 、 $CF_2ClCCl=CCl_2$ 、 $CFC1_2CCl=CCl_2$ 、 $CF_3CF=CHCl$ 、 $CClF_2CF=CHCl$ 、 $CHF_2CCl=CCl_2$ 、 $CF_2ClCH=CCl_2$ 、 $CF_2ClCCl=CHCl$ 、 $CCl_3CF=CHCl$ 、 $CH_2BrCF=CCl_2$ 等氟丙烯类, $CF_3CCl=CFCF_3$ 、 $CF_2=CFCF_2CClF_2$ 、 $CF_3CF_2CF=CCl_2$ 等碳数4以上的氟代烯烃类化合物。

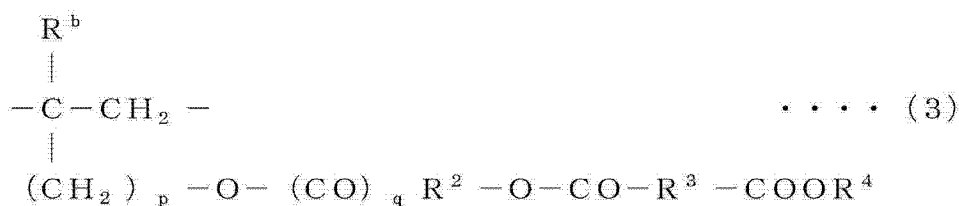
[0057] 这些单体中优选氟乙烯类和氟丙烯类。氟乙烯类优选四氟乙烯、三氟氯乙烯、偏氟乙烯,氟丙烯类优选六氟丙烯。如果含氟共聚物(A)具有基于这些单体的聚合单元,则涂膜的耐候性优异。

[0058] 本发明中使用的含氟共聚物(A)中的聚合单元(a1)的含有比例在全部聚合单元中为40~60摩尔%,该比例更好为45~55摩尔%。含氟共聚物(A)中的聚合单元(a1)的含有比例如果在上述范围内,则可获得足够的耐候性,含氟共聚物(A)的玻璃化温度不会过高,可获得非晶质的良好的膜。含氟共聚物(A)所具有的聚合单元(a1)可以是单独的一种,也可以具有两种以上的聚合单元(a1)。

[0059] 作为所述聚合单元(a2),可例举如下式(3)表示的聚合单元;所述聚合单元(a2)是具有羧基和羧酸盐基的聚合单元,共聚物中所含有的全部聚合单元(a2)中的所述羧基可以部分或全部被中和成为羧酸盐基,所述羧酸盐基在共聚物中所含有的全部聚合单元(a2)中的比例为95~100摩尔%,其中,羧基和羧酸盐基中的至少一方可以在所述水性涂料用组合物中解离成阳离子和阴离子。

[0060] [化2]

[0061]



[0062] (式(3)中, $R^b$ 表示氢原子或甲基, $R^2$ 表示碳数1~10的亚烷基或碳数4~10的2价脂环族基团, $R^3$ 表示可以具有乙烯性双键的碳数2~10的亚烷基或碳数4~10的2

价脂环族基团或芳香族基团,  $R^4$  表示氢原子或  $-NHZ^1Z^2Z^3$  ( $Z^1$ 、 $Z^2$  和  $Z^3$  分别独立地是氢原子、碳数 1 ~ 4 的烷基或碳数 1 ~ 6 的羟烷基)。含氟共聚物 (A) 所含有的作为聚合单元 (a2) 的以式 (3) 表示的聚合单元总量中, 有 95 ~ 100 摩尔%的  $R^4$  必须是  $-NHZ^1Z^2Z^3$ 。p 为 0 ~ 8 的整数, q 为 0 或 1。)

[0063] 含氟共聚物 (A) 所含有的作为聚合单元 (a2) 的以式 (3) 表示的聚合单元总量中,  $R^4$  为  $-NHZ^1Z^2Z^3$  的比例如上所述为 95 ~ 100 摩尔%, 该比例较好为 98 ~ 100 摩尔%, 更好为 100 摩尔%。式 (3) 中,  $R^4$  为  $-NHZ^1Z^2Z^3$  的比例为 100 摩尔%时, 聚合单元 (a2) 成为仅由羧酸盐基构成的聚合单元。

[0064] 聚合单元 (a2) 的羧基和羧酸盐基 (式 (3) 中的  $R^4$  为 H 的  $-COOH$ 、以及式 (3) 中的  $R^4$  为  $-NHZ^1Z^2Z^3$  的  $-COO-NHZ^1Z^2Z^3$ ) 中的至少一方可以在水性涂料用组合物中解离成阳离子和阴离子 (式 (3) 表示的聚合单元中, 为  $H^+$  或  $NHZ^1Z^2Z^3+$  和  $-COO^-$ )。

[0065] 作为上式 (3) 表示的聚合单元, 优选 p=0、q=0、 $R^2$  为碳数 2 ~ 8 的亚烷基、 $R^3$  为碳数 2 ~ 8 的亚烷基、 $R^4$  为三烷基氨基的聚合单元, 从聚合性、交联性等的观点考虑, 其中更优选 p=0、q=0、 $R^2$  为亚丁基、 $R^3$  为亚乙基、 $R^4$  为三乙基氨基的聚合单元。

[0066] 上式 (3) 表示的聚合单元可通过例如下述方法 (i)、(ii)、(iii) 等方法引入含氟共聚物 (A) 中: (i) 以羧酸盐为单体进行共聚; (ii) 以上式 (3) 的  $-COOR^4$  为  $-COOH$  的形态进行共聚后, 用胺类等碱性化合物将该羧基中和; (iii) 将式 (3) 的以  $-CO-R^3-COOR^4$  表示的基团替换成氢原子进行结合而得到下式 (5) 表示的结构的含羟基聚合单元, 将该含羟基聚合单元作为聚合单元引入含氟共聚物中后, 用以  $HOOC-R^3-COOH$  表示的二羧酸或其酸酐进行酯化, 最后用胺类等碱性化合物将羧基中和。

[0067] 通过 (iii) 的方法引入上式 (3) 表示的聚合单元时, 作为优选的含羟基聚合单元, 可例举与下述的含羟基聚合单元中作为优选例子举出的聚合单元相同的聚合单元。作为所述二羧酸或其酸酐, 可例举琥珀酸、琥珀酸酐、戊二酸、戊二酸酐、衣康酸、衣康酸酐、己二酸、己二酸酐、1, 2- 环己烷二羧酸、1, 2- 环己烷二羧酸酐、顺-4- 环己烯-1, 2- 二羧酸、顺-4- 环己烯-1, 2- 二羧酸酐、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、1, 8- 萘二甲酸、1, 8- 萘二甲酸酐、马来酸、马来酸酐等。其中优选酸酐, 更优选琥珀酸酐、顺-4- 环己烯-1, 2- 二羧酸。

[0068] 本发明中使用的含氟共聚物 (A) 中的聚合单元 (a2) 的含有比例相对于全部聚合单元为 1 ~ 5 摩尔%, 作为聚合单元 (a2) 的含有比例的下限值, 优选 1.4 摩尔%, 更优选 1.6 摩尔%。作为聚合单元 (a2) 的含有比例的上限值, 优选 3.6 摩尔%。含氟共聚物 (A) 所具有的聚合单元 (a2) 可以是单独的一种, 也可以具有两种以上的聚合单元 (a2)。

[0069] 这里, 本发明中使用的含氟共聚物 (A) 中的所述聚合单元 (a2) 的含有比例可通过酸值来确认。含氟共聚物 (A) 中的聚合单元 (a2) 的含有比例如果在上述范围内、即为 1 ~ 5 摩尔%, 则酸值约在 5 ~ 25mgKOH/g 的范围内, 如果在该含有比例的优选范围内、即为 1.4 ~ 5 摩尔%, 则酸值约在 7 ~ 25mgKOH/g 的范围内, 如果在该含有比例的更优选范围内、即为 1.6 ~ 3.6 摩尔%, 则酸值约在 8 ~ 18mgKOH/g 的范围内。

[0070] 酸值根据聚合单元 (a2) 所具有的羧基和羧酸盐基的总量算出。

[0071] 含氟共聚物 (A) 中的聚合单元 (a2) 的比例如果在上述范围内, 则含氟共聚物 (A) 在水中的分散性优异, 在水中的稳定性优异。因此, 含有该含氟共聚物 (A) 的水性涂料用组合物可确保足够的贮藏稳定性, 并且可确保形成涂膜时的耐水性。

[0072] 通过将含氟共聚物 (A) 所含有的羧基的 95 ~ 100 摩尔%中和成羧酸盐基,即使所述酸值处于较小的范围内,水中的分散粒径以平均粒径计也能在 50 ~ 100nm 的大小的范围内,可使水性涂料用组合物的贮藏稳定性、尤其是掺有各种分散、溶解成分时的贮藏稳定性优异。

[0073] 从确保含有含氟共聚物 (A) 的水性涂料用组合物的足够的贮藏稳定性的观点考虑,分散在水中的含氟共聚物 (A) 粒子的平均粒径为 50 ~ 100nm,优选为 60 ~ 95nm,更优选为 65 ~ 90nm。

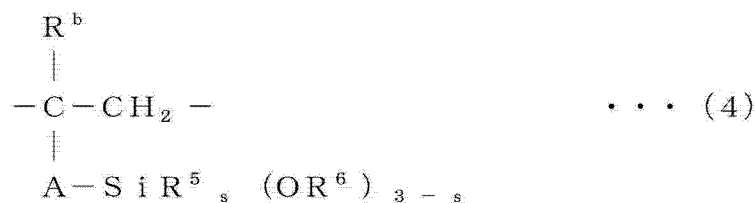
[0074] 这里,本说明书中,分散在水中的粒子的平均粒径是指通过动态光散射法测得的平均粒径。

[0075] 含氟共聚物 (A) 所含有的聚合单元 (a3) 是具有羧基以外的交联性基团的聚合单元。作为交联性基团,只要是羧基以外的交联性基团即可,无特别限定,较好是选自羟基、氨基和烷氧基硅烷基的交联性基团,特别好是羟基。

[0076] 作为具有烷氧基硅烷基作为所述交联性基团的聚合单元 (a3),可例举如下式 (4) 表示的聚合单元。

[0077] [化 3]

[0078]



[0079] (式 (4) 中,  $\text{R}^b$  的含义与上式 (3) 中的  $\text{R}^b$  相同, A 为单键或可以具有醚性氧原子、羰基、羧基、亚氨基羧基的碳数 1 ~ 3 的直链亚烷基。  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  分别独立地表示碳数 1 ~ 5 的烷基。 s 是 0 ~ 2 的整数。)

[0080] 式 (4) 表示的聚合单元中,  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  较好是分别独立地为甲基、乙基、丙基。此外, s 较好是 0 或 1,更好是 0。

[0081] 作为形成上式 (4) 表示的聚合单元的单体,优选  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$  等丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类,  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$  等乙烯基硅烷类,三甲氧基硅烷基乙基乙烯基醚、三乙氧基硅烷基乙基乙烯基醚、三甲氧基硅烷基丁基乙烯基醚、甲基二甲氧基硅烷基乙基乙烯基醚、三甲氧基硅烷基丙基乙烯基醚、三乙氧基硅烷基丙基乙烯基醚、 $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  或它们的部分水解产物等硅烷基烷基乙烯基醚类等。

[0082] 作为形成上式 (4) 表示的聚合单元的单体,因为容易获得,所以其中优选  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  等。

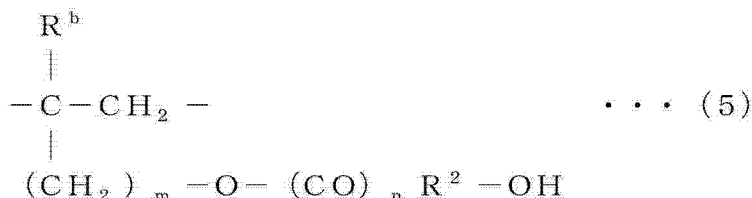
[0083] 作为形成具有氨基作为所述交联性基团的聚合单元 (a3) 的单体,优选例如以  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_t-\text{NH}_2$  ( $t=0 \sim 10$ ) 表示的氨基乙烯基醚类,以  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}(\text{CH}_2)_t-\text{NH}_2$  ( $t=1 \sim$

10) 表示的烯丙基胺类,以及氨基甲基苯乙烯、乙烯胺、丙烯酰胺、乙烯基乙酰胺、乙烯基甲酰胺等。

[0084] 作为具有羟基作为所述交联性基团的聚合单元 (a3),可例举如下式 (5) 表示的聚合单元。

[0085] [化 4]

[0086]



[0087] (式 (5) 中的  $R^b$ 、 $R^2$  的含义与式 (3) 中的  $R^b$ 、 $R^2$  相同,  $m$  为 0 ~ 8 的整数,  $n$  为 0 或 1。)

[0088] 作为上式 (5) 表示的聚合单元,优选基于含羟基乙烯基醚、含羟基乙烯基酯、含羟基烯丙基醚或含羟基烯丙基酯等的聚合单元,更详细地说,优选羟烷基乙烯基醚、羟烷基乙烯基酯、羟烷基烯丙基醚、羟烷基烯丙基酯、羟烷基烯丙基醚、羟烷基烯丙基酯。从聚合性、交联性等观点考虑,其中更优选基于羟烷基乙烯基醚的聚合单元。作为形成式 (5) 表示的聚合单元的单体,可例举 2-羟乙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚、1-羟甲基-4-乙烯氧基甲基环己烷、4-羟丁基乙烯基酯。特别优选含羟基乙烯基醚,更优选 2-羟乙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基酯。

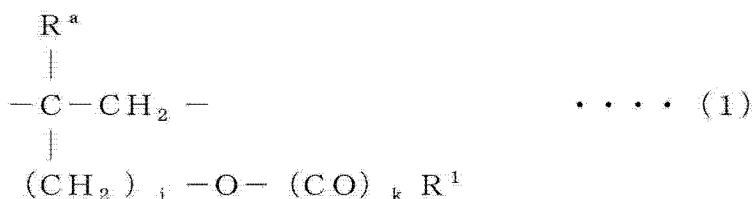
[0089] 含氟共聚物 (A) 中的所述具有羧基以外的交联性基团的聚合单元 (a3) 的含有比例相对于全部聚合单元较好为 4 ~ 30 摩尔%,更好为 8 ~ 25 摩尔%。

[0090] 聚合单元 (a3) 的含有比例如果在该范围内,则在进行交联时,交联密度在合适的范围内,并且含有含氟共聚物 (A) 的涂膜的耐水性良好。含氟共聚物 (A) 所具有的聚合单元 (a3) 可以是单独的一种,也可以具有两种以上的聚合单元 (a3)。

[0091] 本发明中使用的含氟共聚物 (A) 除了含有所述聚合单元 (a1) ~ 聚合单元 (a3) 以外,还含有下式 (1) 表示的聚合单元 (a4)。

[0092] [化 5]

[0093]



[0094] (式 (1) 中,  $R^a$  为氢原子或甲基,  $R^1$  为碳数 1 ~ 12 的烷基或碳数 4 ~ 10 的 1 价环烷基,  $j$  为 0 ~ 8 的整数,  $k$  为 0 或 1。)

[0095] 作为上式 (1) 表示的聚合单元 (a4),优选基于烷基乙烯基醚 ( $j=0$ 、 $k=0$ )、烷基乙烯基酯 ( $j=0$ 、 $k=1$ )、烷基烯丙基醚 ( $j=1$ 、 $k=0$ ) 或烷基烯丙基酯 ( $j=1$ 、 $k=1$ ) 的聚合单元。  $R^a$  较好是氢原子。

[0096] 作为形成式 (1) 表示的聚合单元 (a4) 的单体,优选乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯或三甲基乙酸乙烯酯,可以从中适当选择与

所需的涂膜物性（硬度、光泽、颜料分散性等）相适应的单体。从与（a1）的反应性优异的角度考虑，其中优选烷基乙烯基醚类。

[0097] 其中，因为与氟代烯烃的交替共聚合性好，所以优选乙基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等。如果含氟共聚物（A）还具有基于这些单体的聚合单元，则容易调整含氟共聚物（A）的玻璃化温度，容易改善制成涂膜时的硬度、耐弯折性等特性。

[0098] 含氟共聚物（A）中的聚合单元（a4）的含有比例相对于共聚物中所含有的全部聚合单元为 3～50 摩尔%，较好为 20～45 摩尔%。含氟共聚物（A）所具有的聚合单元（a4）可以是单独的一种，含氟共聚物（A）也可以具有两种以上的聚合单元（a4）。

[0099] 本发明的含氟共聚物（A）中的聚合单元（a1）、聚合单元（a2）、聚合单元（a3）和聚合单元（a4）的含有比例的总摩尔%较好为 80～100 摩尔%，更好为 95～100 摩尔%，进一步更好为 100 摩尔%。

[0100] 即，本发明的含氟共聚物（A）可以含有聚合单元（a1）～聚合单元（a4）以外的聚合单元（以下称为其它聚合单元），该其它聚合单元在含氟共聚物（A）中的含有比例较好是少于 20 摩尔%，更好是少于 5 摩尔%。

[0101] 作为其它聚合单元，可例举基于不具有交联性官能团的非氟类乙烯性单体的聚合单元，例如乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯等非氟类烯烃类。

[0102] 本发明中使用的含氟共聚物（A）的特别优选的构成是：聚合单元（a1）为 45～55 摩尔%，聚合单元（a2）为 1.4～5 摩尔%，聚合单元（a3）为 8～25 摩尔%，聚合单元（a4）为 20～45 摩尔%，不含有其它聚合单元。

[0103] 含氟共聚物（A）的质均分子量优选在 3000～200000 的范围内。质均分子量如果在该范围内，则涂装性和制成涂膜时的耐候性、涂膜外观良好。本说明书中，质均分子量和数均分子量是指通过凝胶渗透色谱法以聚苯乙烯为标准测得的分子量。

[0104] <含氟共聚物（A）的制造>

[0105] 本发明中使用的含氟共聚物（A）所含有的各种聚合单元如上所述，含氟共聚物（A）可通过例如下述方法来制造：通过现有公知的方法，在聚合催化剂的共存下或没有聚合催化剂共存的条件下，使聚合引发剂或电离辐射线等聚合引发源与分别形成这些聚合单元的各种单体作用，从而使其共聚。聚合中，为了使共聚反应体系保持在碱性侧，共聚反应较好是在碱性化合物的存在下进行。

[0106] 作为聚合引发剂，可使用过乙酸叔丁酯等过氧化酯型过氧化物、过氧化二碳酸二异丙酯等过氧化二碳酸二烷基酯等。除此之外，也可以使用过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈等作为聚合引发剂。

[0107] 作为碱性化合物，可以在有机碱性化合物、无机碱性化合物中大范围地选择。有机碱性化合物中，优选三乙胺等烷基胺类、三乙膦等烷基膦类等。无机碱性化合物中，优选碳酸钾、氢氧化钾、氢氧化钠、氧化镁等碱金属或碱土金属的碳酸盐、氢氧化物或氧化物等。

[0108] 聚合引发剂的用量可以根据种类、共聚反应条件而适当改变，一般来说，相对于要共聚的单体总量较好是 0.05～0.5 质量份左右的量。碱性化合物的用量相对于要共聚的单体总量较好为 0.01～20 质量份，更好为 0.1～10 质量份。

[0109] 作为所述共聚反应，可采用溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合等，特别优选采用溶液聚合。作为溶剂，优选使用醇类、酯类、酮类、包含 1 个以上氟原子的饱和卤代烃类、二甲苯

等芳香族烃等。

[0110] 共聚反应的反应温度较好为  $10 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。反应压力较好为  $0 \sim 100\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ , 更好为  $1 \sim 50\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ 。

[0111] 这里,对于所述聚合单元 (a1)、聚合单元 (a3) 和聚合单元 (a4),通常采用使分别形成这些聚合单元的各种单体共聚来引入含氟共聚物 (A) 中的方法。对于聚合单元 (a2),可以通过作为用于引入上式 (3) 表示的聚合单元的方法进行说明的上述 (i) ~ (iii) 的方法来引入含氟共聚物 (A) 中。(i) 使分别形成聚合单元 (a1)、聚合单元 (a3) 和聚合单元 (a4) 的各种单体和形成聚合单元 (a2) 的单体一起共聚的方法如上文中所述。

[0112] 含氟共聚物 (A) 含有其它聚合单元时,与聚合单元 (a1)、聚合单元 (a3) 和聚合单元 (a4) 同样,可通过使形成该其它聚合单元的单体和上述各种单体一起共聚来引入含氟共聚物 (A) 中。虽然对于含有其它聚合单元的情况未进行说明,但含有其它聚合单元时,与聚合单元 (a1) 和聚合单元 (a4) 同样处理。

[0113] 作为上述 (i) ~ (iii) 中的优选方法,可采用下述 (iii) 的方法:使作为聚合单元 (a2) 的含羟基聚合单元和聚合单元 (a1)、聚合单元 (a3) 以及聚合单元 (a4) 一起共聚,从而引入含羟基聚合单元后,将其酯化,进行中和处理,从而引入聚合单元 (a2)。

[0114] (iii) 的方法中,使用含羟基聚合单元 (a3) 作为聚合单元 (a3) 时,即使由不同种类的单体形成作为聚合单元 (a2) 的含羟基聚合单元和含羟基聚合单元 (a3),在之后的酯化中也难以选择性地只将作为聚合单元 (a2) 的含羟基聚合单元酯化。因此,通常使用同样的单体来形成作为聚合单元 (a2) 的含羟基聚合单元和含羟基聚合单元 (a3)。即,较好是制造不具有聚合单元 (a2) 而具有聚合单元 (a3) 的含氟聚合物 (A),将聚合单元 (a3) 的一部分酯化,使其转化成聚合单元 (a2)。

[0115] 以下,作为本发明中使用的含氟共聚物 (A) 的制造方法,以上述 (iii) 的方法为例进行说明,该方法即为:使用含羟基聚合单元 (a3) 作为具有羧基以外的交联性基团的聚合单元 (a3),将聚合单元 (a3) 的部分或全部转化成聚合单元 (a2)。

[0116] 首先,使分别形成聚合单元 (a1)、聚合单元 (a3) 和聚合单元 (a4) 的各种单体共聚,得到作为本发明中使用的含氟共聚物 (A) 的前体的含氟共聚物 (X) (以下有时也称为“前体共聚工序”)。各单体的掺入量如下所述调整:聚合单元 (a1) 和聚合单元 (a4) 的掺入量与上文中所述的含氟共聚物 (A) 中的各聚合单元的摩尔%相同,聚合单元 (a3) 的掺入量与含氟共聚物 (A) 中的聚合单元 (a3) 和聚合单元 (a2) 的总摩尔%相同。共聚中使用的聚合引发剂、碱性化合物、溶剂等各种成分的种类、用量、其它各种与共聚相关的条件等可以与上文中同样地设定。

[0117] 作为所述含氟共聚物 (A) 的前体的含氟共聚物 (X) 可以如上所述通过以各种单体作为原料成分进行共聚的方法来制造,也可以使用市售商品。作为该市售商品,可例举例如ルミフロン(商品名、旭硝子株式会社制)、ゼツフル(商品名、大金株式会社(ダイキン社)制)等。

[0118] 所述前体共聚工序后,将作为聚合单元 (a3) 引入含氟共聚物 (X) 中的含羟基聚合单元的一部分酯化,酯化的量是相当于最终成为聚合单元 (a2) 的聚合单元的摩尔%的量(以下有时也称为“酯化工序”)。

[0119] 酯化通过例如下述方法进行:对于通过溶液聚合而得的具有所述聚合单元 (a1)、

聚合单元 (a3) 和聚合单元 (a4) 的含氟共聚物 (X), 使其在有机溶剂中与适量的二羧酸酐反应。通过酯化, 聚合单元 (a3) 的一部分、具体而言是聚合单元 (a3) 中的最终成为聚合单元 (a2) 的摩尔%的量中, 例如上式 (5) 表示的含羟基聚合单元转化成上式 (3) 表示的聚合单元中的 R4 为氢原子的聚合单元。

[0120] 作为所述酯化中使用的二羧酸酐, 优选使用琥珀酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、己二酸酐、1, 2- 环己烷二羧酸酐、顺 -4- 环己烯 -1, 2- 二羧酸酐、邻苯二甲酸酐、1, 8- 萘二甲酸酐、马来酸酐等。

[0121] 酯化也可以使用上述的二羧酸。

[0122] 作为有机溶剂, 可例举甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇等醇类, 甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、仲丁基溶纤剂等溶纤剂类, 丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯等丙二醇衍生物, 乙二醇乙醚乙酸酯, 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类, 甲苯、二甲苯等芳香族化合物等。有机溶剂可以考虑到被酯化的含氟共聚物和二羧酸酐的溶解性、溶剂的除去的难易程度等来适当选定。

[0123] 如果所述前体共聚工序的共聚过程中使用的有机溶剂充分残留下来, 则无需在所述酯化工序中新添加有机溶剂。

[0124] 酯化工序中还可以并用催化剂。作为该催化剂, 可使用羧酸金属盐、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、季铵盐或叔胺, 优选例举三乙胺等叔胺。

[0125] 酯化工序的反应温度较好为室温 ~ 150°C, 更好为 50 ~ 100°C。反应时间可以是数十分钟至数小时左右。

[0126] 酯化工序中使用的二羧酸酐的量较好是按照如下条件调整、决定: 最终得到的含氟共聚物 (A) 中的聚合单元 (a2) 的含有比例相对于全部聚合单元为 1 ~ 5 摩尔%, 聚合单元 (a3) 的含有比例相对于全部聚合单元为 4 ~ 30 摩尔%。

[0127] 通过在酯化反应后测定酸值, 虽然最终会成为以 95 ~ 100 摩尔%的比例含有被中和而形成盐的羧酸盐基且以 0 ~ 5 摩尔%的比例含有羧基的聚合单元 (a2), 但可以确认在该阶段含未被中和的羧基的聚合单元在含氟共聚物中的含量。例如, 如果酯化反应后的酸值为 5 ~ 25mgKOH/g, 则可以确认含未被中和的羧基的聚合单元、即通过下述中和处理而成为聚合单元 (a2) 的聚合单元约为 1 ~ 5 摩尔%。

[0128] 所述前体共聚工序后、酯化工序前的前体含氟共聚物 (X) 中的聚合单元 (a3) 的量可以通过在酯化工序前测定所述含氟共聚物 (X) 的羟值来确认。最终得到的本发明中使用的含氟共聚物 (A) 中, 因为聚合单元 (a3) 的含量为 4 ~ 30 摩尔%, 所以较好是酯化前的前体含氟共聚物 (X) 的羟值为 20 ~ 150mgKOH/g, 酯化后的酸值在上述范围内。

[0129] 所述酯化工序后, 在酯化后的含氟共聚物 (X) 中添加碱性化合物, 将通过酯化工序引入的羧基的 95 ~ 100 摩尔%中和 (以下有时也称为“中和工序”)。通过该中和工序而得的、在上述各掺入量的范围内含有聚合单元 (a1) ~ (a4) 的含氟共聚物 (A) 是本发明中采用的实施方式的一例。

[0130] 本发明中使用的含氟共聚物 (A) 中, 聚合单元 (a2) 中的羧基被碱性化合物中和的比例为 95 ~ 100 摩尔%, 该比例较好为 98 ~ 100 摩尔%, 更好为 100 摩尔%。

[0131] 中和工序中, 例如在室温下用数十分钟的时间一边搅拌一边将碱性化合物或碱性

化合物的水溶液添加至溶解有上述酯化后的含氟共聚物 (X) 的有机溶剂中, 藉此, 中和反应充分进行, 酯化后的含氟共聚物 (X) 所具有的羧基的 95 ~ 100 摩尔% 被中和而形成盐, 成为聚合单元 (a2), 从而制成本发明中使用的含氟共聚物 (A)。

[0132] 中和工序中, 在所述酯化工序中得到的溶解有酯化后的含氟共聚物 (X) 的有机溶剂中添加碱性化合物的同时还添加水。水既可以和碱性化合物同时添加, 也可以分别添加, 还可以同时添加一部分、再分别添加剩余部分。同时添加部分或全部时, 较好是采用碱性化合物的水溶液的形式。分别添加时, 既可以在添加碱性化合物之前添加, 也可以在添加碱性化合物之后添加。

[0133] 其中优选在添加碱性化合物后再添加水的方法和添加碱性化合物的水溶液的方法。

[0134] 中和工序中添加的水量较好是按照如下条件调整: 相对于添加水后的反应液的总量, 酯化后的含氟共聚物 (X) 的固体成分含量为 3 ~ 50 质量%, 特别好为 15 ~ 40 质量%。

[0135] 作为中和工序中使用的碱性化合物, 考虑到碱性化合物不易残留在涂膜中这一点, 优选沸点在 200°C 以下的碱性化合物。

[0136] 作为该碱性化合物, 可例举氨, 一甲胺、二甲胺、三甲胺、一乙胺、二乙胺、三乙胺、一异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、一丁胺、二丁胺等伯、仲、叔烷基胺类, 一乙醇胺、一异丙醇胺、二甲基氨基乙醇、二乙基氨基乙醇等烷醇胺类, 乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺等二胺类, 吡啶、2-甲基吡啶等烯化亚胺类, 哌嗪、吗啉、吡嗪、吡啶等。

[0137] 作为中和工序中使用的碱性化合物的量, 较好是将所述酯化后的含氟共聚物 (X) 所具有的羧基的 95 ~ 100 摩尔% 中和的量, 具体而言是相对于 1 摩尔羧基、碱性化合物为 1.0 ~ 1.2 摩尔的量。如下所述, 一般来说, 该中和工序中得到的含氟共聚物 (A) 的水分散液可以直接用作本发明的水性涂料用组合物, 此时, 在中和工序中未参与反应的未反应的碱性化合物如果相对于组合物总量在 1 质量% 以内, 则可以在残留有该未反应的碱性化合物的状态下使用。因此, 所述中和工序中添加的碱性化合物的量较好是满足如下条件的量: 当制成水性涂料用组合物时, 反应后的未反应碱性化合物的量在上述含量以内。

[0138] 如上所述, 作为本发明中使用的含氟共聚物 (A) 的一种实施方式, 在反应液中获得在上述含量 (摩尔%) 范围内分别含有聚合单元 (a1)、聚合单元 (a2)、聚合单元 (a3) 和聚合单元 (a4) 的含氟共聚物。本发明中, 中和工序结束后, 较好是从含有该含氟共聚物 (A) 的反应液中除去残存的有机溶剂。作为这里要除去的溶剂, 可例举制造作为前体的含氟共聚物 (X) 时的共聚工序或酯化工序中使用的有机溶剂中残留下来的有机溶剂。溶剂的除去可通过例如减压蒸除而实施。

[0139] < 水性涂料用组合物及其制备 >

[0140] 本发明的水性涂料用组合物含有水和所述含氟共聚物 (A), 该含氟共聚物 (A) 的特征在于, 作为平均粒径 50 ~ 100nm 的粒子分散在水中, pH 为 7.0 ~ 9.5。

[0141] 从颜料分散性、涂装性、耐水性等涂膜性能的观点考虑, 本发明的水性涂料用组合物中的所述含氟共聚物 (A) 的含量相对于组合物总量较好为 3 ~ 60 质量%, 更好为 30 ~ 50 质量%。

[0142] 从涂装性、贮藏稳定性的观点考虑, 本发明的水性涂料用组合物中的水的含量相对于组合物总量较好为 20 ~ 70 质量%, 更好为 20 ~ 50 质量%。

[0143] 本发明的水性涂料用组合物所显现的 pH 的范围为 7.0 ~ 9.5, 优选为 7.5 ~ 9.0, 更优选为 7.5 ~ 8.5。通过使 pH 在该范围内, 在水性涂料用组合物中, 含氟共聚物可以作为平均粒径 50 ~ 100nm 的粒子长期稳定地分散在水中。本发明的水性涂料用组合物的 pH 的调整可以通过现有公知的方法、例如使用 pH 调整剂等进行。

[0144] 本发明的水性涂料用组合物可如下所述制备: 以上述配比在水中掺入所述含氟共聚物 (A), 通过常规方法、例如用带搅拌机的容器等进行搅拌、混合的方法, 制成平均粒径 50 ~ 100nm 的所述含氟共聚物 (A) 粒子分散在水中的分散液。

[0145] 具体而言, 如上述 (i) 所述通过溶液聚合得到本发明中使用的含氟共聚物 (A) 时, 以含氟共聚物 (A) 和水的掺入量在上述范围内的比例将该通过溶液聚合而得的含氟共聚物 (A) 溶液与水掺和, 通过常规方法搅拌、混合, 制成使所述含氟共聚物 (A) 分散在水中的水性涂料用组合物。此时, 上述溶液聚合中使用的有机溶剂较好是在分散在水中之前、分散在水中之后、或者分别在分散在水中之前和之后被除去。有机溶剂较好是被完全除去, 但根据情况也可以在以下的含量范围内残留在水性涂料用组合物中。

[0146] 本发明的水性涂料用组合物中, 可以在不损害本发明的效果的范围内含有该有机溶剂。本发明的水性涂料用组合物中的有机溶剂的含量相对于水性涂料用组合物的总质量较好为 10 质量% 以下, 更好为 3 质量% 以下。

[0147] 如上述 (iii) 所述, 例如通过溶液聚合来制备作为前体的含氟共聚物 (X), 经过酯化工序、中和工序来制造本发明中使用的含氟共聚物 (A) 的情况下, 可以通过根据需要调整水的掺入量等方法, 将中和工序后的含氟共聚物 (A) 的水分散液直接制成本发明的水性涂料用组合物。如上所述制备本发明的水性涂料用组合物的情况下, 水性涂料用组合物中也可以在上述含量范围内含有有机溶剂。作为可以含有的有机溶剂, 可例举例如所述酯化工序中使用的有机溶剂或作为所述前体的含氟共聚物 (X) 的共聚工序中使用的有机溶剂中残留下来的有机溶剂等。

[0148] 本发明的水性涂料用组合物含有水和所述含氟共聚物 (A) 作为必需成分, 也可以根据需要在不损害本发明的效果的范围内掺入以下所述的其它成分。

[0149] < 其它掺入成分 >

[0150] 本发明的水性涂料用组合物中, 所述含氟共聚物 (A) 以外的其它合成树脂也可以和所述含氟共聚物 (A) 一起分散或溶解在水中。作为其它合成树脂, 可例举氟类、苯酚类、醇酸类、三聚氰胺类、尿素类、乙烯类、环氧类、聚酯类、聚氨酯类、丙烯酸类等合成树脂。

[0151] 作为氟类的合成树脂, 可例举日本专利第 2955336 号公报中记载的含氟共聚物, 该含氟共聚物以基于氟代烯烃的聚合单元和基于具有亲水性部位的大分子单体的聚合单元作为必需构成成分。这里, 亲水性部位是指具有亲水性基团的部分或具有亲水性键的部分, 以及由它们的组合构成的部分。大分子单体是指单末端具有自由基聚合性不饱和基团的低分子量的聚合物或低聚物。含有该含氟共聚物时, 水性涂料组合物的机械稳定性和化学稳定性得到改善, 因此优选。

[0152] 本发明的水性涂料用组合物中, 作为所述含氟共聚物 (A) 以外的其它合成树脂的含量, 相对于所述含氟共聚物 (A) 及其以外的合成树脂的总量较好为 0 ~ 90 质量%, 更好为 0 ~ 50 质量%。

[0153] 使用氟类以外的合成树脂作为本发明中使用的所述含氟共聚物 (A) 以外的其它

合成树脂时,考虑到要赋予含氟共聚物(A)所带来的优异的耐候性,其它合成树脂的掺入量相对于所述含氟共聚物(A)及其以外的合成树脂的总量较好为50质量%以下。

[0154] 本发明的水性涂料用组合物较好是还适当地含有成膜助剂、表面调整剂、增稠剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、消泡剂等添加剂。根据用途也可以掺入平光剂和着色材料。

[0155] 作为成膜助剂,可例举二甘醇单乙醚乙酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单(2-甲基丙酸酯)、二甘醇二乙醚等。

[0156] 成膜助剂是本发明的水性涂料用组合物可以根据需要含有的有机溶剂中的一种。因此,含有成膜助剂时,以成膜助剂及其以外的有机溶剂的含有比例的总和计,相对于水性涂料用组合物的总量较好为10质量%以下,更好为3质量%以下。

[0157] 含有成膜助剂时,其含量相对于所述含氟共聚物(A)及其以外的合成树脂的总量(聚合物的固体成分)100质量份较好为3质量份以下,特别好为1质量份以下。

[0158] 作为表面调整剂,优选例举聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷等。

[0159] 作为增稠剂,优选例举聚氨酯类缩合性增稠剂等。

[0160] 作为紫外线吸收剂,可使用公知的各种紫外线吸收剂。特别是作为适合作为透明涂料在面涂涂装中使用的紫外线吸收剂,有水杨酸甲酯、水杨酸苯酯、水杨酸甲苯酯、水杨酸苄酯等水杨酸酯类,2-羟基二苯酮、2-羟基-4-苄氧基二苯酮、2-羟基-4-辛氧基二苯酮、2-羟基-5-氯二苯酮、2-氨基二苯酮、旭电化阿格斯株式会社(アデカ・アーガス社)制的以T-57(商品名)售卖的高分子量改性品等二苯酮类,2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲氧基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二新戊基苯基)苯并三唑、汽巴-嘉基公司(チバ・ガイギー社)制的以TINUVIN900、1130(商品名)售卖的高分子量改性品等苯并三唑类,2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸-2-乙基己酯、 $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-4-甲氧基肉桂酸甲酯等取代丙烯酸类,2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)镍配盐、{2,2'-硫代双(4-叔辛基苯酚)}-正丁胺镍配盐等镍配盐,对甲氧基亚苄基丙二酸二甲酯、间苯二酚单苯甲酸酯、六甲基磷酰三胺、2,5-二苯基对苯醌等紫外线吸收剂,以及双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)癸二酸酯、琥珀酸二甲基-(2-羟乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物、2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-正丁基丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯等,它们可使用一种或者以两种以上的混合物的形式组合使用。

[0161] 相对于所述含氟共聚物(A)及其以外的合成树脂的总量(聚合物的固体成分)100质量份,紫外线吸收剂较好是在0.1~15质量份、特别优选0.1~5质量份的范围内使用。紫外线吸收剂的量过少时,无法获得足够的耐光性改良效果;此外,过多时,其效果也是饱和的,可以说不合适。

[0162] 作为光稳定剂,可例举旭电化阿格斯株式会社(アデカ・アーガス社)制的MARK LA57、62、63、67、68(商品名),汽巴-嘉基公司(チバ・ガイギー社)制的TINUVIN622LD(商品名)等之类的受阻胺类光稳定剂。它们可以单独使用一种或者以两种以上的混合物的形式组合使用,或者与紫外线吸收剂组合使用。

[0163] 作为消泡剂,可例举脂肪酸盐类、高级醇硫酸盐类、液体脂肪油硫酸酯类、脂肪族胺及脂肪族酰胺的硫酸盐类、脂肪族醇磷酸酯类、二元脂肪酸酯的磺酸盐类、脂肪酰胺磺酸盐类、烷基烯丙基磺酸盐类、甲醛缩合的萘磺酸盐类、聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基苯

酚醚类、聚氧乙烯烷基酯类、脱水山梨糖醇烷基酯类、聚氧乙烯脱水山梨糖醇烷基酯类、丙烯酸类聚合物、有机硅混合丙烯酸类聚合物、乙烯基类聚合物、聚硅氧烷化合物等。

[0164] 这些消泡剂中,消泡效果被亲水性基团和疏水性基团的平衡(HLB值)所左右,HLB较好为6以下,特别好为4以下。

[0165] 需要调整涂膜的光泽时,可以添加常用的无机或有机的平光剂。

[0166] 需要着色时,可以分散或混合添加市售的有机颜料、无机颜料、有机染料、将它们复合化而成的颜料或染料等着色材料。

[0167] 着色材料的用量也取决于着色材料的种类和用途,相对于所述含氟共聚物(A)及其以外的合成树脂的总量(聚合物的固体成分)100质量份,着色材料较好是在10~120质量份、特别优选20~100质量份的范围内使用。着色材料的量过少时,无法获得足够的着色效果;此外,过多时,其效果也是饱和的,可以说不合适。

[0168] 本发明的水性涂料用组合物在含氟共聚物(A)分散在水中的状态下的贮藏稳定性优异,而且,掺有通常掺在水性涂料用组合物中的各种成分时的贮藏稳定性也优异。

[0169] 本发明的水性涂料用组合物特别是在掺有无机颜料、有机颜料等分散在水中使用的成分和颜料分散剂、消泡剂等辅助其分散的成分的情况下,长期保存过程中容易发生的各种分散成分的沉淀得到抑制,其贮藏稳定性的效果好。

[0170] 本发明的水性涂料组合物可以和与含氟共聚物(A)所具有的交联性基团有反应性的固化剂一起使用。本发明的水性涂料组合物所含有的含氟共聚物(A)通过与固化剂的反应而交联固化形成涂膜。或者,根据含氟共聚物(A)所具有的交联性基团的种类,例如烷氧基硅烷基等有时仅通过干燥就能固化形成涂膜,此时无需在水性涂料组合物中添加固化剂。

[0171] 水性涂料组合物在固化时需要固化剂的情况下,水性涂料组合物和固化剂成分通常像以下所述的本发明的二液固化型水性涂料试剂盒那样分别准备保存,在使用时混合并用于涂膜形成。

[0172] [二液固化型水性涂料试剂盒]

[0173] 本发明的二液固化型水性涂料试剂盒包括由上述本发明的水性涂料用组合物制成的主剂和含有水溶性或水分散型的固化剂的固化剂组合物,所述固化剂具有与所述含氟共聚物(A)所具有的交联性基团有反应性的官能团。由水性涂料用组合物制成的主剂和固化剂组合物在涂膜形成时混合使用。

[0174] 固化剂组合物所含有的固化剂是水溶性或水分散型的固化剂,其具有与所述含氟共聚物(A)所具有的交联性基团有反应性的官能团。使用时,由所述水性涂料用组合物制成的主剂和固化剂组合物被混合,置于所述含氟共聚物(A)所具有的交联性基团和固化剂所具有的与该交联性基团有反应性的官能团进行反应的条件下,从而进行反应而交联固化。

[0175] 由水性涂料用组合物制成的主剂中的含氟共聚物(A)根据与其组合的固化剂的不同,有时即使通过常温干燥也能交联,此时,仅通过将由水性涂料组合物制成的主剂和固化剂组合物的混合物涂布在被涂装物品的表面并放置就能形成涂膜。由固化剂引起的含氟共聚物(A)的交联需要加热的情况下,可通过加热烧结形成涂膜。

[0176] 由水性涂料组合物制成的主剂和固化剂组合物的混合以及所得的混合物在被涂

装物品上的涂布可通过常规方法进行。作为涂布方法,可例举例如辊式涂装、淋幕式涂装、喷雾涂装、静电涂装、钟式涂装等方法。

[0177] 作为本发明中使用的、具有与所述含氟共聚物(A)所具有的交联性基团有反应性的官能团的、水溶性或水分散型的固化剂,例如所述交联性基团为羟基时,可例举多异氰酸酯类化合物、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、二甲苯树脂、甲苯树脂等。交联性基团为氨基时,可例举含羰基的化合物、环氧树脂、酸酐类化合物等。

[0178] 所述含氟共聚物(A)是本发明中优选使用的、聚合单元(a3)所具有的交联性基团为羟基的含氟共聚物(A)时,作为固化剂,优选使用三聚氰胺树脂、多异氰酸酯类化合物,特别优选多异氰酸酯类化合物,因为容易获得耐候性、机械性质优异的涂膜。

[0179] 作为含有多异氰酸酯类化合物的固化剂组合物,优选以机械方式使多异氰酸酯类化合物分散在水中的固化剂组合物、或使自乳化性的多异氰酸酯类化合物乳化分散在水中的固化剂组合物。自乳化性的多异氰酸酯类化合物是指不用乳化剂就能乳化分散在水中的化合物。

[0180] 作为以机械方式分散在水中的多异氰酸酯类化合物,可例举1,6-己二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯类,间或对-苯二异氰酸酯、2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基-4,4'-二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯类,双(异氰酸酯环己基)甲烷、异佛尔酮二异氰酸酯等脂环族多异氰酸酯类,粗甲苯二异氰酸酯、粗二苯基甲烷二异氰酸酯等粗多异氰酸酯类,碳二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯、多元醇改性二苯基甲烷二异氰酸酯、多元醇改性1,6-己二异氰酸酯等改性多异氰酸酯类。

[0181] 这些多异氰酸酯类可以通过缩二脲型、异氰脲酸酯环型、脲二酮型等而形成二聚体或三聚体的多异氰酸酯类,或者也可以是使异氰酸酯基和封端剂反应而形成的封端型多异氰酸酯化合物。

[0182] 作为封端剂,可例举醇类、苯酚类、己内酰胺类、脲类、活性亚甲基化合物类等。多异氰酸酯类化合物可以单独使用一种,也可以两种以上并用。

[0183] 作为含有多异氰酸酯类化合物的固化剂组合物,使用不具有自乳化性的多异氰酸酯类化合物时,使用的是以机械方式、例如用分散机等使其分散在水中而得的组合物。以机械方式分散在水中的多异氰酸酯类化合物优选粘度较低的多异氰酸酯类化合物。如果在其分散时添加乳化剂,则可获得更稳定的分散体。作为这里使用的乳化剂,可以无特别限定地使用公知的乳化剂,但不优选离子性的、特别是具有活性氢原子的乳化剂,因为其在分散时发生反应而粘度增大、分散性降低。优选非离子性乳化剂,特别优选具有聚氧乙烯链的乳化剂。

[0184] 如果使用封端型多异氰酸酯化合物作为固化剂,则一般来说如果不达到140℃以上,则不会与所述含氟共聚物(A)反应固化,因此在更低的温度下使其固化时,优选使用未封端化的非封端型多异氰酸酯化合物。从该观点考虑,本发明中优选使用非封端型多异氰酸酯化合物作为固化剂。

[0185] 作为自乳化性的多异氰酸酯类化合物,可例举使如上所述的多异氰酸酯类与亲水性的聚氧化烯类反应而得的预聚物等。

[0186] 作为亲水性的聚氧化烯类,优选具有至少一个异氰酸酯反应性基团且数均分子量

在 200 ~ 4000 的范围内的聚氧化烯类。特别优选数均分子量在 300 ~ 1500 的范围内的聚氧化烯多元醇或聚氧化烯一元醇。分子量小的聚氧化烯类的自乳化性不够充分,分子量大的聚氧化烯类的自乳化性良好,但水中稳定性变差,且结晶性提高,因此低温下的贮藏稳定性下降,产生浑浊。

[0187] 作为聚氧化烯类中的氧化烯链,从亲水性方面考虑,较好是全部或大多数为氧乙烯基的链。更好是末端为羟基或碳数 1 ~ 5 的烷氧基的聚氧化烯基。

[0188] 多异氰酸酯类和聚氧化烯类、例如聚氧化烯二醇类的反应在叔胺类、烷基取代吡丙啉类、叔烷基膦类、金属烷基丙酮酸盐类、有机酸金属盐类等的催化剂的存在下,根据需要在助催化剂的存在下于 100℃ 以下进行。反应时,残存异氰酸酯基的量较好是调整至 10 ~ 24 质量%,特别好是 15 ~ 20 质量%。

[0189] 如果残存异氰酸酯基的量少,则与含氟共聚物 (A) 的反应性下降,不理想。如果残存异氰酸酯基的量多,则为了达到足够的交联度,需要使用大量的多异氰酸酯类化合物,因此对涂膜的耐候性造成不良影响,不理想。如果残存异氰酸酯基的量过多,则难以形成稳定的乳化液,因此不理想。自乳化性的多异氰酸酯类化合物在日本专利特公平 4-15270 号公报等中也有记载。

[0190] 作为三聚氰胺树脂,可例举甲基醚化、丁基醚化、异丁基醚化等烷基醚化的三聚氰胺树脂,从水溶性方面考虑,优选至少一部分被甲基醚化的三聚氰胺树脂。

[0191] 二液固化型水性涂料试剂盒中的由水性涂料用组合物制成的主剂和固化剂组合物的配比按照以下量比配制:相对于由水性涂料用组合物制成的主剂所含有的含氟共聚物 (A) 所具有的交联性基团 1 摩尔,固化剂组合物所含有的固化剂所具有的官能团的摩尔当量为 0.5 ~ 1.5,较好为 0.8 ~ 1.3。

[0192] 作为二液固化型水性涂料试剂盒中的含氟共聚物 (A) 和固化剂的质量比,在确保上述摩尔比条件的基础上,将含氟共聚物 (A) 和固化剂的总量设为 100 质量%、以含氟共聚物 (A) / 固化剂表示时,质量比较好为 50 ~ 95 质量% / 5 ~ 50 质量%,特别好为 65 ~ 90 质量% / 5 ~ 35 质量%。

[0193] 实施例

[0194] 下面对本发明进行详细说明,但本发明并不解释为受到这些实施例的限定。

[0195] 实施例中的份如无特别限定,则表示质量份。

[0196] 例 1 ~ 4 是实施例(所含有的含氟共聚物的特性在本发明的范围内的水性涂料用组合物),例 5 ~ 8 是比较例(所含有的含氟共聚物的特性在本发明的范围外的水性涂料用组合物)。

[0197] 例 1、例 3、例 5 和例 7 是含氟共聚物分散在水中的水性涂料用组合物 1 的制备例,例 2、例 4、例 6 和例 8 是在前一编号的例中得到的水性涂料用组合物 1 中进一步分别掺入无机颜料成分等而得的掺有颜料的水性涂料用组合物 2 的制备例。

[0198] [例 1] 含氟共聚物 (A1) 和水性涂料用组合物 1 (A-11) 的制备

[0199] 作为含氟共聚物 (A1) 的前体的含氟共聚物 (X1),将旭硝子株式会社制的涂料用氟树脂ルミフロンフレック(商品名)(三氟氯乙烯/乙基乙烯基醚/环己基乙烯基醚/羟丁基乙烯基醚(摩尔百分比为 50/15/15/20)、羟值为 100mgKOH/g、质均分子量 (Mw) 为 7000) 溶解于甲基乙基酮 (MEK),得到以固体成分计含有 60 质量%的含氟共聚物 (X1) 的清

漆。

[0200] 含氟共聚物 (X1) 中的各聚合单元与上文中所述的聚合单元 (a1)、聚合单元 (a3)、聚合单元 (a4) 的对应关系如下所述。

[0201] 聚合单元 (a1) : 三氟氯乙烯

[0202] 聚合单元 (a3) : 羟丁基乙烯基醚

[0203] 聚合单元 (a4) : 乙基乙烯基醚和环己基乙烯基醚

[0204] 在该清漆 300 份中添加琥珀酸酐的 20 质量%丙酮溶液 19.3 份和作为催化剂的三乙胺 0.072 份,在 70°C 下反应 6 小时,将含氟共聚物 (X1) 酯化。测定反应液的红外吸收谱,结果反应前观测到的酸酐的特性吸收 ( $1850\text{cm}^{-1}$ 、 $1780\text{cm}^{-1}$ ) 在反应后消失,观测到羧酸 ( $1710\text{cm}^{-1}$ ) 及酯 ( $1735\text{cm}^{-1}$ ) 的吸收。

[0205] 酯化后的含氟共聚物的酸值为  $12\text{mgKOH/g}$ ,羟值为  $86\text{mgKOH/g}$ 。由该酸值和羟值的值可知,羟丁基乙烯基醚 (聚合单元 (a3)) 的聚合单元 20 摩尔%中,有约 2.4 摩尔%被酯化。

[0206] 接着,在酯化后的含氟共聚物 (X1) 中添加 3.9 份三乙胺,在室温下搅拌 20 分钟,将羧酸的一部分中和,接着缓慢添加 180 份离子交换水。藉此,得到含氟共聚物 (A1),该含氟共聚物 (A1) 中,被酯化而引入了羧基的聚合单元约 2.4 摩尔%全部被中和而形成盐,成为相当于聚合单元 (a2) 的聚合单元。所得的含氟共聚物 (A1) 的原料组成及酯化后的酸值和羟值、以及根据这些值求得的各聚合单元 (a1) ~ (a4) 的摩尔%示于表 1。酯化后的酸值和羟值与含氟共聚物 (A1) 的酸值和羟值是等同的。

[0207] 表 1 中,关于聚合单元 (a2),羧基被中和成为羧酸盐基的聚合单元的摩尔%和未被中和而以羧基的形式存在的聚合单元的摩尔%的详情分别示于“羧酸盐基 (Y)”、“羧基 (Z)” 栏中,含羧酸盐基的聚合单元相对于聚合单元 (a2) 的总量所占比例 (摩尔%) 通过  $Y/(Y+Z) \times 100$  求出并示于该栏中。

[0208] 所述中和工序中,以分散在水中的状态得到含氟共聚物 (A1)。然后,从该含氟共聚物 (A1) 的水分散液中减压蒸除丙酮和甲基乙基酮。再添加约 90 份离子交换水,得到以固体成分浓度 40 质量%的量分散有含氟共聚物 (A1) 的水性涂料用组合物 1(A-11)。

[0209] 水性涂料用组合物 1(A-11) 所含有的含氟共聚物 (A1) 分散粒子的平均粒径使用大塚电子株式会社 (大塚電子) 制激光  $\zeta$ -电位-粒径分析仪 ELS-8000 测定。水性涂料用组合物 1(A-11) 的 pH 使用东亚 DKK 株式会社 (東亞 DKK 社) 制 pH 计 PHL-20 测定。

[0210] 另外,根据外观来评价将水性涂料用组合物 1(A-11) 在 50°C 的烘箱内保存 2 周后的贮藏稳定性。结果和平均粒径、pH 一起示于表 1。

[0211] [例 2] 掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-12) 的制备

[0212] 将作为氧化钛颜料的 TiPURER706 (商品名、杜邦公司 (デュポン社) 制) 70 份、作为颜料分散剂的 Disperbyk190 (商品名、毕克化学公司 (BYK ケミ社) 制) 7 份、作为消泡剂的 BYK-028 (商品名、毕克化学公司制) 1 份、离子交换水 22 份和玻璃珠 100 份混合,用谷物磨粉分散机分散,然后滤除玻璃珠,制成颜料分散液。

[0213] 相对于上述例 1 中得到的水性涂料用组合物 1(A-11) 50 质量份,掺入上述颜料分散液 20 质量份、作为表面调整剂的 BYK-348 (商品名、毕克化学公司制) 0.2 份和作为增稠剂的聚氨酯类缔合增稠剂 BERMODOL PUR2150 (商品名、阿克苏诺贝尔公司 (Akzo Nobel 社)

制)0.1 质量份,制成掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-12)。

[0214] 对于所得的掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-12),根据外观来评价在 50℃的烘箱内保存 4 周后的贮藏稳定性。结果示于表 1。掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-12) 的 pH 与水性涂料用组合物 1(A-11) 大致等同。

[0215] [例 3] 含氟共聚物 (A2) 和水性涂料用组合物 1(A-21) 的制备

[0216] 上述例 1 的含氟共聚物 (A1) 和水性涂料用组合物 1(A-11) 的制备中,如表 1 所示改变酯化中使用的琥珀酸酐的 20 质量%丙酮溶液的量 and 中和反应中使用的三乙胺的量,除此之外与例 1 同样地操作,制成含氟共聚物 (A2) 和水性涂料用组合物 1(A-21)。

[0217] 所得的含氟共聚物 (A2) 的原料组成(质量份)及酯化后的酸值和羟值、以及根据这些值求得各聚合单元的摩尔%与例 1 同样地示于表 1。

[0218] 水性涂料用组合物 1(A-21) 中的含氟共聚物 (A2) 的分散粒子的平均粒径、pH 的测定和在 50℃的烘箱内保存 2 周后的贮藏稳定性的评价与上述例 1 同样地进行。结果示于表 1。

[0219] [例 4] 掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-22) 的制备

[0220] 上述例 2 中,使用上述例 3 中得到的水性涂料用组合物 1(A-21) 来代替水性涂料用组合物 1(A-11),除此之外与例 2 同样地掺入无机颜料成分及其它成分,制成掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-22)。

[0221] 对于所得的掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-22),根据外观来评价在 50℃的烘箱内保存 4 周后的贮藏稳定性。结果示于表 1。掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-22) 的 pH 与水性涂料用组合物 1(A-21) 大致等同。

[0222] [例 5] 含氟共聚物 (A3) 和水性涂料用组合物 1(A-31) 的制备

[0223] 上述例 1 的含氟共聚物 (A1) 和水性涂料用组合物 1(A-11) 的制备中,如表 1 所示改变酯化中使用的琥珀酸酐的 20 质量%丙酮溶液的量 and 中和反应中使用的三乙胺的量,除此之外与例 1 同样地操作,制成含氟共聚物 (A3) 和水性涂料用组合物 1(A-31)。

[0224] 所得的含氟共聚物 (A3) 的原料组成(质量份)及酯化后的酸值和羟值、以及根据这些值求得各聚合单元的摩尔%示于表 1。如表 1 所示,含氟共聚物 (A3) 中,通过酯化引入的羧基中的 70.8 摩尔%被中和成为羧酸盐基,29.2 摩尔%未被中和而以羧基的形式残存。

[0225] 水性涂料用组合物 1(A-31) 中的含氟共聚物 (A3) 的分散粒子的平均粒径、pH 的测定和在 50℃的烘箱内保存 2 周后的贮藏稳定性的评价与上述例 1 同样地进行。结果示于表 1。

[0226] [例 6] 掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-32) 的制备

[0227] 上述例 2 中,使用上述例 5 中得到的水性涂料用组合物 1(A-31) 来代替水性涂料用组合物 1(A-11),除此之外与例 2 同样地掺入无机颜料成分及其它成分,制成掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-32)。

[0228] 对于所得的掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-32),根据外观来评价在 50℃的烘箱内保存 4 周后的贮藏稳定性。结果示于表 1。掺有颜料的水性涂料用组合物 2(A-32) 的 pH 与水性涂料用组合物 1(A-31) 大致等同。

[0229] [例 7] 含氟共聚物 (A4) 和水性涂料用组合物 1(A-41) 的制备

[0230] 上述例 1 的含氟共聚物 (A1) 和水性涂料用组合物 1 (A-11) 的制备中, 如表 1 所示改变酯化中使用的琥珀酸酐的 20 质量%丙酮溶液的量 and 中和反应中使用的三乙胺的量, 除此之外与例 1 同样地操作, 制成含氟共聚物 (A4) 和水性涂料用组合物 1 (A-41)。

[0231] 所得的含氟共聚物 (A4) 的原料组成 (质量份) 及酯化后的酸值和羟值、以及根据这些值求得各聚合单元的摩尔%与例 1 同样地示于表 1。

[0232] 水性涂料用组合物 1 (A-41) 中的含氟共聚物 (A4) 的分散粒子的平均粒径、pH 的测定和在 50℃的烘箱内保存 2 周后的贮藏稳定性的评价与上述例 1 同样地进行。结果示于表 1。

[0233] [例 8] 掺有颜料的水性涂料用组合物 2 (A-42) 的制备

[0234] 上述例 2 中, 使用上述例 7 中得到的水性涂料用组合物 1 (A-41) 来代替水性涂料用组合物 1 (A-11), 除此之外与例 2 同样地掺入无机颜料成分及其它成分, 制成掺有颜料的水性涂料用组合物 2 (A-42)。

[0235] 对于所得的掺有颜料的水性涂料用组合物 2 (A-42), 根据外观来评价在 50℃的烘箱内保存 4 周后的贮藏稳定性。结果示于表 1。掺有颜料的水性涂料用组合物 2 (A-42) 的 pH 与水性涂料用组合物 1 (A-41) 大致等同。

[0236] (涂膜性能评价)

[0237] 对于上文中得到的 4 种掺有颜料的水性涂料用组合物 2, 通过以下方法评价涂膜性能。

[0238] 即, 相对于掺有颜料的水性涂料用组合物 2 ((A-12)、(A-22)、(A-32)、(A-42)) 各 100 质量份, 分别混合作为固化剂的バイヒジユール 3100 (商品名: 拜尔公司 (Bayer 社) 制、以固体成分浓度计含有 100 质量%的聚氧化烯改性多异氰酸酯 (HDI 三聚体) 的固化剂) 10 质量份, 将所得的混合液分别涂装于经铬酸盐 (chromate) 处理的铝板的表面, 使干燥膜厚达到 40 微米, 在 80℃下进行 1 小时的干燥, 得到形成有涂膜的铬酸盐处理铝板 (4 种)。

[0239] 即, 构成本发明的二液固化型水性涂料试剂盒和比较例的二液固化型水性涂料试剂盒, 进行涂膜性能评价, 所述本发明的二液固化型水性涂料试剂盒包括由掺有颜料的水性涂料用组合物 2 ((A-12) 或 (A-22)) 制成的主剂和含有多异氰酸酯类化合物バイヒジユール 3100 的固化剂组合物, 所述比较例的二液固化型水性涂料试剂盒包括由掺有颜料的水性涂料用组合物 2 ((A-32) 或 (A-42)) 制成的主剂和含有多异氰酸酯类化合物バイヒジユール 3100 的固化剂组合物。

[0240] 多异氰酸酯类化合物バイヒジユール 3100 是非封端型多异氰酸酯化合物。

[0241] 多异氰酸酯类化合物バイヒジユール 3100 具有末端为羟基或碳数 1 ~ 5 的烷氧基的聚氧化烯基。

[0242] 对于所得的 4 种带涂膜的铬酸盐处理铝板的涂膜表面, 使用日本电色工业株式会社 (日本電色工業社) 制的手持式光泽计 (ハンディ光沢計) PG-1M, 按照 ISO2813 中记载的方法测定 60° 光泽。结果是, 在上述 4 种掺有颜料的水性涂料用组合物 2 ((A-12)、(A-22)、(A-32)、(A-42)) 中分别添加固化剂而固化形成的涂膜的光泽均在 80° 以上, 均显示出高光泽值。

[0243] [表 1]

[0244]

		单位	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	
酯化工序中使用的原料成分	含氟共聚物(X) 60wt%清漆	质量份	300		300		300		300		
	琥珀酸酐 (20%丙酮溶液)	质量份	19.3		33.8		19.3		65.9		
酯化工序后的酸值、羟值 (与含氟共聚物(A)相同)	酸值	mgKOH/g	12		21		12		41		
	羟值	mgKOH/g	86		79		86		59		
中和工序中使用的化合物	三乙胺	质量份	3.9		6.8		2.73		9.3		
含氟共聚物(A) 聚合单元组成	聚合单元(a1)	摩尔%	50		50		50		50		
	聚合单元(a2)	摩尔%	2.4		4.2		2.4		8.2		
	详情	羧酸盐基(Y)	摩尔%	2.4		4.2		1.7		8.2	
		羧基(Z)	摩尔%	0		0		0.7		0	
	Y/(Y+Z) × 100	摩尔%	100		100		70.8		100		
	聚合单元(a3)	摩尔%	17.6		15.8		17.6		11.8		
聚合单元(a4)	摩尔%	30		30		30		30			
含氟共聚物(A)分散微粒的平均粒径		nm	85		66		130		58		
水性涂料用组合物1 的评价 (含氟共聚物(A)+水)	水性涂料用组合物1的简称		A-11		A-21		A-31		A-41		
	水性涂料用组合物1的pH		7.8	-	8	-	7.4	-	7.1	-	
	50°C·2周贮藏稳定性		无变化		无变化		无变化		沉淀2周		
水性涂料用组合物2 的评价 (掺有颜料等各种成分)	掺有颜料的水性涂料用组合物2的简称			A-12		A-22		A-32		A-42	
	50°C·4周贮藏稳定性		-	无变化	-	无变化	-	沉淀10天	-	沉淀20天	
	涂膜性能评价(60° 光泽)			80°以上		80°以上		80°以上		80°以上	

[0245] 产业上利用的可能性

[0246] 本发明的含有含氟共聚物的水性涂料用组合物的贮藏稳定性优异,以该水性涂料用组合物作为主剂与固化剂组合物组合而成的二液固化型水性涂料试剂盒可以用作为钢板、表面处理钢板等金属和塑料、无机材料等原材料上的底漆或面涂层、中涂层,还可以用于赋予包括防锈钢板在内的预涂金属、汽车涂装、塑料涂装等以美观性、耐候性、耐酸性、防锈型、耐崩裂性、电绝缘性等。

[0247] 在这里引用 2010 年 9 月 24 日提出申请的日本专利申请 2010-213907 号的说明书、权利要求书和说明书摘要的全部内容作为本发明说明书的揭示。