

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D125/00

C09D167/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97104217.9

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1081210C

[22] 申请日 1997.4.23 [24] 颁证日 2002.3.20

[21] 申请号 97104217.9

[30] 优先权

[32] 1996.4.24 [33] JP [31] 102287/96

[32] 1996.5.16 [33] JP [31] 121332/96

[73] 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 河津健司 清家孝一 川村力

木谷田弘明 小野山裕之

[56] 参考文献

JP6-014196A 1994.2.15 C09D167/00

US5330796 1994.7.19 C09D167/00

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

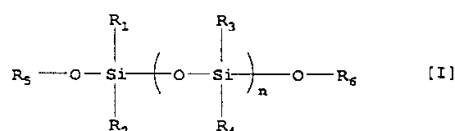
代理人 王达佐

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 面漆组合物

[57] 摘要

本发明的面漆组合物,包括:(A)包含 40% 到 90% 重量的含芳烃环乙烯基单体作为单体组分的含羟基乙烯基树脂,以及与其任意结合的含羟基聚酯树脂(B), (C)六甲氧基甲基蜜胺树脂和/或通过以具有至少 4 个碳原子一元醇烷氧基部分或全部取代六甲氧基甲基蜜胺中甲氧基的醚化的蜜胺树脂, (D)具有平均颗粒为 0.01 到 1 μ m 的颗粒聚合物, (E)具有式[I]代表的聚硅氧烷。本发明的油漆组合物可形成具有下列优异性能的漆膜如抗锈性,柔性,耐久性,耐擦伤性,加工性能,耐酸性,光泽等,特别在抗锈性,耐酸性,柔性和光泽方面。



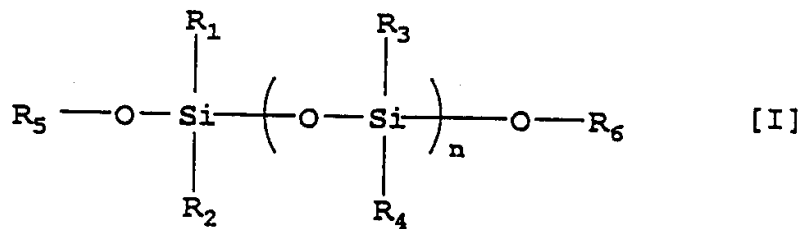
1. 油漆组合物, 包括:

(A) 包含 40 到 90%(重量)含芳烃环乙烯基单体作为单体组分的含羟基乙烯基树脂;

(C) 六甲氧基甲基蜜胺树脂和 / 或通过具有至少 4 个碳原子的烷基氧将六甲氧基甲基蜜胺中的甲氧基部分或全部取代得到的醚化蜜胺树脂;

(D) 具有平均粒径 0.01 到 1 μm 的颗粒聚合物; 以及

(E) 下式代表的聚硅氧烷化合物:



其中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 相同或不相同, 各自代表 C_{1-10} 烷基, C_{1-10} 烷氧基或羟基, R_5 和 R_6 相同或不同, 各自代表 C_{1-10} 烷基或氢原子, n 为 10 到 1000 的整数。

2. 根据权利要求 1 的油漆组合物, 其中含羟基乙烯基树脂(A)中的含芳烃环乙烯基树脂为苯乙烯或苯乙烯和其它含芳烃环乙烯基单体的结合。

3. 根据权利要求 1 的油漆组合物, 其中含羟基乙烯基树脂(A)的重量平均分子量为 3000 到 30000。

4. 根据权利要求 1 的油漆组合物, 其中颗粒聚合物(D)为非水分散型乙烯基树脂。

5. 根据权利要求 1 的油漆组合物, 其中基于 100%重量的所述组分的总量计, 组分(A), (C)和(D)的比例为: 30%到 80%重量的组分(A), 5%到 40%重量的组分(C), 3%到 30%重量的组分(D), 而组分(E)基于 100 重量份的组分(A), (C)和(D)总量计为 0.01 到 3 重量份。

6. 根据权利要求 1 的油漆组合物, 其中进一步包含含羟基聚酯树

脂(B).

5

7. 根据权利要求 6 的油漆组合物, 其中基于 100%重量的所述组分的总重量计, 组分(A), (B), (C)和(D)所占的比例为: 20%到 70%重量的组分(A), 5%到 40%重量的组分(B), 5%到 40%重量的组分(C)和 3到 30%重量的组分(D), 而基于 100 重量份的组分(A), (B), (C)和(D)的总量计, 组分(E)的比例占 0.01 到 3 重量份。

说明书

面漆组合物

5 本发明涉及油漆组合物，特别可形成在防锈，柔性，耐酸，光泽等方面具有优异性能的漆膜，所述组合物可适宜作为机动车塑料膜的面漆组合物。

10 对机动车塑料膜的面漆组合物来说，形成漆膜时具有优异整理性能是非常重要的，这些性能诸如良好的平滑性，光泽和影像清晰光泽度以及包括柔性的优良加工性能。常规用作机动车塑料膜的面漆组合物包括含羟基的丙烯酸树脂或含羟基聚酯树脂和氨基树脂，它们制成的漆膜在整理性能，耐久性，加工性能等方面表现极佳。

15 然而，近年来，日趋严重的空气污染产生了酸雨这个严重的社会问题，酸雨对森林等造成危害，涂有上述油漆组合物的机动车的面板也因酸雨，其表面易被腐蚀。目前，克服上述缺点的已知油漆组合物包括含羟基乙烯基单体，其包括含烃环的乙烯基单体作为单体组分，含羟基聚酯树脂，氨基树脂和颗粒聚合物(日本未审专利公开第 41496/1994)。然而，人们希望用作机动车塑料膜的面漆膜进一步改进其抗锈性，柔性，耐酸性能，光泽和其它性能。

20 本发明的目的是提供能够形成显著改善漆膜的耐酸性，柔性，抗锈性，光泽和其它性能而不影响其整理性能，耐久性，加工性能等的油漆组合物。

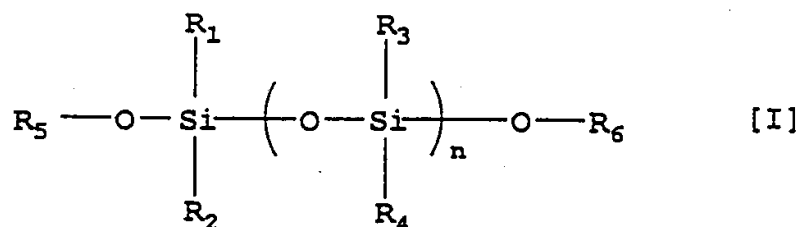
本发明提供的面漆组合物包括：

(A)包含 40~90%(重量)含芳烃环乙烯基单体作为单体组分的含羟基乙烯基单体，任意地与(B)含羟基聚酯树脂结合，

30 (C)六甲氧基甲基蜜胺树脂和/或用具有至少 4 个碳原子的烷氧基取代六甲氧基甲基蜜胺中的部分或全部甲氧基得到的醚化的蜜胺，

(D)具有平均粒径 0.01-1 μm 的颗粒聚合物，

(E)由下式代表的聚硅氧烷：



其中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 相同或不同, 每个代表 C_{1-10} 烷基, C_{1-10} 烷氧基或羟基, R_5 和 R_6 相同或不相同, 每个代表 C_{1-10} 烷基或氢原子, n 为整数 10 到 1000。

本发明人经过广泛研究后发现, 上述目的可以由主要包含含有特定比例范围的芳环乙烯基单体的含羟基乙烯基单体, 特定的醚化的蜜胺树脂, 颗粒聚合物和特定聚硅氧烷化合物组成的油漆组合物形成漆膜实现。本发明基于这些发现而完成。

本发明的油漆组合物的组分(A)为含有 40~90%(重量)含芳烃环乙烯基单体作为单体成分的含羟基乙烯基单体。含羟基乙烯基单体含有 40% 到 90%(重量), 优选含 45~75%(重量)的含芳烃环乙烯基单体作为单体组分。小于 40%(重量)的含芳烃环乙烯基单体导致较差的漆膜耐酸性, 整理性等, 然而, 如果其比例超过 90%(重量), 则漆膜的加工性能则受影响。

含芳烃环乙烯基单体可以含有一个或多个芳烃环, 例如单环(如, 苯环)和稠合环(如萘环), 以及具有在其环上被烷基(如 C_{1-4} 低级烷基)取代的结构的那些。

特别要说明的是, 其中包含有含芳烃环乙烯基单体作为单体组分的含羟基乙烯基单体优选通过含芳烃环乙烯基单体, 含羟基乙烯基单体如其它乙烯基单体共聚得到。

含芳烃环乙烯基单体的特定实例包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯、异丁烯酸苯酯, 异丁烯酸苄酯, 异丁烯酸苯基丙酯, 异丁烯酸苄酯, 异丁烯酸苯氧基乙酯, 对叔丁基苯甲酸和异丁烯酸羟乙酯的酯化产物, 等等。

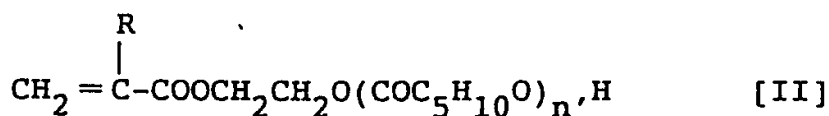
上述含芳烃环乙烯基单体可以单独使用, 或将其两种或多种结合使用。特别优选的是将苯乙烯基单体单独使用或将苯乙烯与其它含芳烃环乙烯基单体结合使用。在结合使用的情况下, 作为含芳烃环乙烯基单体组分的苯乙烯的使用比例约 20%(重量)或更多, 优选约 40%(重量)或更

多。使用苯乙烯由于其低廉的价格具有经济和实用的优点。此外，使用苯乙烯则产生具有优异耐酸和其它性能的漆膜。

含羟基乙烯基单体在其分子中含有一个乙烯基以及至少一个羟基。所述单体的实例包括二元醇的单异丁烯酸酯， ϵ -羟基己酸内酯改性的乙烯基单体等。

二元醇的异丁烯酸酯的实例包括异丁烯酸 2-羟基乙酯，异丁烯酸羟丙酯，异丁烯 2，3-二羟丙酯，单丙烯酸 1，4-丁二醇酯，单异丁烯酸聚乙二醇酯等。

经 ϵ -羟基己内酰胺改性的乙烯基单体包括下式表示的单体：



其中 R 为氢原子或甲基， n' 为单体的平均聚合度在 0.5 到 5。这些单体的实例包括但不限于：“Placel FA-1”，“Placel FA-2”，“Placel FA-3”，“Placel FA-4”，“Placel FA-5”，“Placel FM-1”，“Placel FM-2”，“Placel FA-3”，“Placel FM-4”以及“Placel FM-5”（都为 Daicel Chemicals Co., Ltd. 产品，商品名，为丙烯酸羟乙酯的酯）。

上述含羟基单体可以单独使用，或其两种或多种结合使用。在这些单体中，由单丙烯酸 1，4-二丁醇酯生产的漆膜具有优异的耐擦伤性能，而由通式[II]的 ϵ -羟基己内酯改性的异丁烯酸酯形成的漆膜则具有很好的加工性能。因此，适宜将这些单体单独使用或与其它含羟基乙烯基单体结合使用。

最优选地，确定含羟基乙烯基单体的量以使含羟基乙烯基单体(A)具有每克树脂 60 到 140 毫克 KOH 的羟值，特别是每克树脂 90 到 120 的毫克 KOH 的羟值。羟值小于每克树脂 60 毫克 KOH 可降低耐擦伤性能，但羟值超过每克树脂 140 毫克则有益于蜜胺树脂和颗粒聚合物的相容性，因而妨碍整理性能。

在本发明组分(A)的制备中，特别优选地将至少在含羟基乙烯基单

体中占 10%(重量)的 ϵ -羟基己内酯改性的异丁烯酸酯与适当比例的具有不多于 3 个碳原子的二元醇的异丁烯酸酯单体共聚以得到每克树脂 60 到 140 毫克 KOH 的羟值。

5 作为其它乙烯基单体, 优选使用 C₄₋₂₄ 一元醇的异丁烯酸酯。具体的实例为: 异丁烯酸正丁酯, 异丁烯酸异丁酯, 异丁烯酸叔丁酯, 异丁烯酸 2-乙基己酯, 异丁烯酸正辛酯, 异丁烯酸月桂酯, 异丁烯酸十三烷酯, 异丁烯酸十六烷基酯等。

10 当苯乙烯用作含芳烃环乙烯基单体时, 作为其它单体 C₄₋₂₄ 一元醇的丙烯酸酯的使用改善了苯乙烯的共聚性能, 并显著降低了在低分子量范围(平均分子量约 2000 或更少)苯乙烯寡聚物的生成量。其结果是, 形成的漆膜具有优异的耐酸性且不影响其耐久性。C₄₋₂₄ 一元醇的丙烯酸酯的具体实例由上述 C₄₋₂₄ 一元醇的异丁烯酸酯的说明中给出。

15 其它乙烯基单体使用量适宜地在含羟基乙烯基单体中占约 1%到 45%(重量), 优选占约 5 到 40%(重量)的比例。其它单体使用量少于 1%(重量)导致较低的耐擦伤性能, 耐久性, 耐酸性等, 但其它单体使用约 45%(重量)或更多的量则会影响其耐擦伤性能, 耐酸性等。因此, 超出
20 所述范围的比例是不适宜的。

 以上未提及的已知常规可聚合单体可被适宜地选为其它乙烯基单体。具体的实例包括异丁烯酸, 马来酸, 马来酸酐, 异丁烯腈等。所述单体在该其它乙烯基单体组分中的比例约占 10%(重量)或更少。

25 可用合成常规丙烯树脂, 乙烯基单体等相同方式将含芳烃环乙烯基单体, 含羟基乙烯基单体和其它乙烯基单体共聚。

 含羟基乙烯基单体(A)的重量平均分子量优选为 3000 到 30000。重量平均分子量低于 3000 会降低其耐久性, 而重量平均分子量大于 30000 则影响其整理性能。
30

 本发明的组合物主要包含作为含羟基树酯的含羟基乙烯基单体(A), 如需要, 则进一步包含任意的含羟基聚酯树脂(B), 由此漆膜的柔性得到显著改善。
35

优选使用的含羟基聚酯树脂(B)是由多元酸(或多元酸的酐), 如需要, 可以是一元酸, 与多元醇反应而得到的树脂。

多元酸包括在分子中具有 2 到 4 个羧基的化合物, 及其烃基酯类化合物等。具体的实例为间苯二酸, 对苯二酸, 邻苯二酸, 2, 6-萘二酸, 4, 4'-二苯甲基二羧酸, 四氢邻苯二酸, 甲基四氢邻苯二酸, 六氢邻苯二酸, 甲基六氢邻苯二酸, 桥亚甲基六氢邻苯二甲酸, 甲基桥亚甲基四氢邻苯二酸, 马来酸, 富马酸, 衣康酸, 丁二酸, 戊二酸, 己二酸, 壬二酸, 庚二酸, 辛二酸, 癸二酸, 二聚酸, 1, 4-环己二酸, 1, 3, 5-苯三酸, 1, 2, 4-苯三酸, 1, 2, 4, 5-苯四酸, 环己烷四聚酸和这些多元酸的烷基酯, 酸酐及其它反应性衍生物。

多元醇包括其分子中具有 2 到 6 个羟基的脂族多元醇。典型的实例包括乙二醇, 丙二醇, 1, 3-丙二醇, 1, 4-丁二醇, 1, 3-丁二醇, 1, 5-戊二醇, 1, 6-己二醇, 新戊二醇, 2-丁基-2-乙基丙二醇, 甘油, 三羟甲基乙烷, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 二季戊四醇, 山梨醇, 由 ϵ -己内酯和多元醇加成反应得到的聚酯多醇化合物等。此外, 脂环族多元醇如 1, 4-环己烷二甲醇, 三环癸烷二甲醇, 氢化双酚, 氢化双酚等的烯化氧加成物, 芳香多元醇如对苯二甲酸二羟基乙酯, 双酚, 双酸等的烯化氧加成物, 以及单环氧化合物如亚甲基氧化物, 环氧乙烷等, 如需要可以与上述脂族多元醇结合使用。

如需要, 所用的一元酸包括苯甲酸, 对叔丁基苯甲酸, 甲基苯甲酸等。

含羟基聚酯树脂可用常规聚酯树脂或醇酸树脂的合成相同的方式生产, 例如, 通过在约 160-250 °C 下, 惰性气体中, 反应上述组分的混合物, 同时除去反应体系中的缩合副产物。如果需要, 酯化催化剂, 有机溶剂等可用于反应中。

所得到的含羟基聚酯树脂的羟值为每克树脂 10 毫克到 200 毫克 KOH, 优选每克树脂 25 毫克到 150 毫克 KOH, 重量平均分子量 1000 到 30000, 优选 3000 到 15000, 玻璃体转化温度为 10 °C 或较少, 优选为 -10 ° 到 -100 °C。

本发明组合物的组分(C)为交联剂, 它与含羟基乙烯基单体(A)和含

羟基聚酯树脂(B)中的羟基反应交联, 以及六甲氧基甲基蜜胺树脂和/或由含至少4个碳原子的烷氧基取代六甲氧基甲基蜜胺中部分或全部甲氧基得到的醚化的蜜胺。

5 作为蜜胺树脂使用的为由蜜胺和被甲醇醚化的醛反应得到的部分或全部羟甲基化的蜜胺, 以及用适宜的具有1到4个碳原子的一元醇替代甲醇或与甲醇结合使用将羟甲基化的蜜胺醚化制得的蜜胺树脂。与蜜胺反应的醛类包括: 例如, 甲醛, 多聚甲醛, 乙醛, 苯甲醛等。在醚化中使用的含至少4个碳原子的醇包括: 例如, 正丁醇, 异丁醇, 2-乙基
10 丁醇, 2-乙基己醇等。

根据本发明, 作为组分(C)的蜜胺树脂包括以商标“Cymel 303”(全甲氧基化树脂, Cytec Co., Ltd. 产品), “U-Van 20SE-60”(丁氧基化蜜胺树脂, Mitsui Toatsu Chemicals Inc. 产品)出售的蜜胺树脂。

15 本发明油漆组合物的组分(D)为具有平均粒径 $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ 的颗粒聚合物。

本发明油漆组合物中使用颗粒聚合物使形成的漆膜在整理性能和
20 耐受性方面得到进一步改善。

所述颗粒聚合物必须不溶于用于本发明油漆组合物的有机溶剂中。该聚合物可以是交联或非交联的, 但交联的聚合物是优选的。所述颗粒聚合物是已知的那些或适宜地选自常规使用的那些。特别优选的是
25 非水分散型乙烯基单体。

非水分散型乙烯基单体由在聚合分散稳定剂如有机溶剂存在下, 分散和聚合至少一种乙烯基单体制得。聚合分散稳定剂包括非水分散领域常规使用的那些, 例如, 下列(1)到(9):

30 (1)聚酯大分子单体, 由含羟基脂肪酸(如12-羟基硬脂酸)的自身缩合聚酯和丙烯酸甘油酯或异丁烯酸甘油酯进行加成反应以在分子中引入1.0可聚合双键而制得;

35 (2)蜂窝(comb)型聚合物, 由上述聚酯大分子单体(1)和异丁烯酸甲基和/或其它异丁烯酸酯和/或乙烯基单体共聚得到;

(3)通过将少量的异丁烯酸甘油酯与其它单体共聚，以及异丁烯酸与所得聚合物中的甘油基团反应，而向其中引入双键的蜂窝型聚合物(2)；

5

(4)向至少20%(重量)具有至少4个碳原子一元醇的异丁烯酸酯共聚制得的含羟基丙烯酸共聚物；

10

(5)通过将少量异丁烯酸甘油酯与其它单体聚合如以异丁烯酸与所得的共聚物中的甘油基反应，或通过将少量异丁烯酸与其它单体共聚和以异丁烯甘油酯与所得聚合物中的羟基反应，而在其中引入双键，基于其数均分子量，每分子至少引入0.3双键的含羟基丙烯酸共聚物；

15

(6)对矿物车用汽油(mineral spirits)具有较高耐受性的烷氧基化蜜胺树脂；

(7)醇酸树脂，含油率15%或更高，和/或例如通过异丁烯酸甘油酯与醇酸树脂中的羟基反应而在其中引入可聚合双键的所述醇酸树脂；

20

(8)对矿物车用汽油具有较高耐受性的无油聚酯树脂，含油率为15%或更高的醇酸树脂和/或向其中引入双键的所述醇酸树脂；

(9)向其中引入可聚合双键的乙酸丁酸纤维素，例如通过将乙酸丁酸纤维素与异氰酸乙基异丁烯酸酯的加成反应而引入。

25

这些分散稳定剂可以单独使用，或将其中的一种或多种结合使用。

上述分散稳定剂中，本发明中特别优选的是可溶于相对低极性溶剂(如脂肪烃)和满足某些膜性能的那些。上述丙烯酸共聚物(4)和(5)满足这些条件因此优选使用，所述的共聚物根据分子量，玻璃体转化温度，极性(聚合物的SP值)，羟值，酸值等很容易调节，具有优良的耐久性。在分子中具有平均约0.2-1.2个可聚合双键而能与分散颗粒接枝共聚的丙烯酸共聚物是优选的。

30

用于本发明的非水分散型乙烯基单体通过将至少一种乙烯基单体在上述聚合物分散稳定剂存在下进行分散聚合很容易制得，所述有机溶

35

剂主要包括溶解分散稳定剂和形成分散颗粒的乙烯基单体的脂肪烃，但其基本上不溶解由所述乙烯基单体形成的颗粒聚合物。

各种单体可用作适合作为聚合分散稳定剂的乙烯系共聚物的单体组分以及形成分散颗粒的乙烯基单体，如果没有特别限制，它们是常规的可聚合的不饱和单体。这些单体典型的实例如下。

(a)丙烯酸或异丁烯酸酯

例如，丙烯酸或异丁烯酸的 C_{1-18} 烷基酯，如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丙酯，丙烯酸异丙酯，丙烯酸丁酯，丙烯己酯，丙烯酸辛酯，丙烯酸月桂酯，丙烯酸十六烷酯，异丁烯酸甲酯，异丁烯酸乙酯，异丁烯酸丙酯，异丁烯酸异丙酯，异丁烯酸丁酯，异丁烯酸己酯，异丁烯酸辛酯，异丁烯酸月桂酯，异丁烯酸十六烷酯等；丙烯酸甘油酯和异丁烯酸甘油酯；丙烯酸或异丁烯的 C_{2-8} 烯基酯如丙烯酸烯丙酯，异丁烯酸烯丙酯等；丙烯酸或异丁烯的 C_{2-8} 羟烷基酯如丙烯酸羟乙酯，异丁烯酸羟乙酯，丙烯酸羟丙酯，异丁烯酸羟丙酯等；丙烯酸或异丁烯的 C_{3-18} 烯氧基烷基酯如丙烯酸烯丙氧基乙酯，异丁烯酸烯丙氧基乙酯等；

(b)乙烯基芳香化合物

例如，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，对氯苯乙烯，乙烯基吡啶，等等；

(c) α ， β -乙烯基不饱和酸

例如，丙烯酸，异丁烯酸，衣康酸，等；

(d)丙烯酸的酰胺类或异丁烯酸的酰胺类

例如，丙烯酰胺，异丁烯酰胺，正丁氧甲基丙烯酰胺，羟甲基丙烯酰胺，正丁氧甲基，异丁烯酰胺，羟甲基异丁烯酸酰胺，等等；

(e)其它常规可聚合的不饱和单体

例如，丙烯腈，异丁烯腈和甲基异丙烯酮；乙酸乙烯酯，Veova 单体(壳牌化学公司产品)，丙酸乙烯酯，新戊酸乙烯酯，异丁烯酸异氰酸乙基酯，异丁烯酸全氟环己烷酯，对苯乙烯磺酰，N-甲基-对苯乙烯磺酰胺， γ -异丁烯酰氧基丙基三甲氧基甲硅烷，等。

上述单体中, 制备乙烯系共聚物作为分散稳定剂的单体特别优选为单体混合物, 主要包含具有较长链的低极性单体, 如异丁烯酸正丁酯, 异丁烯酸 2-乙基己酯, 异丁烯酸十二烷酯, 异丁烯酸月桂酯, 异丁烯酸十六烷基酯等, 以及任意其它的单体如苯乙烯, 异丁烯酸甲酯, 异丁烯酸乙酯, 异丁烯酸 2-羟乙酯, 异丁烯酸丙酯, 异丁烯酸等。

优先使用的是这些单体的乙烯系共聚物, 在共聚合后通过与异丁烯酸甘油酯或异丁烯酸异氰酸酯乙酯的加成反应向其中引入可聚合双键。

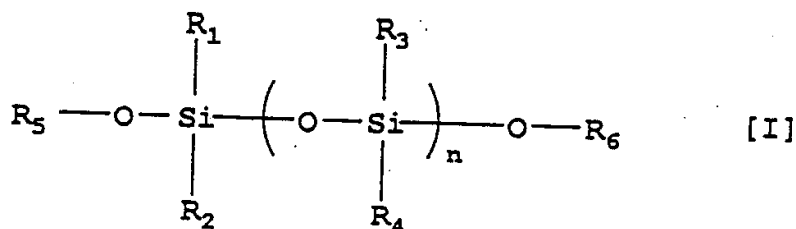
用作分散稳定剂的乙烯系共聚物通过用游离基聚合引发剂进行常规的溶液聚合法可容易地制备。

分散稳定剂的数均分子量优选约 1000 到 50000, 更优选为约 3000 到 20000。

在上述单体中, 作为形成分散颗粒的乙烯基单体特别优选是单体混合物, 其主要包括相对高极性的单体诸如异丁烯酸甲酯, 异丁烯酸乙酯, 异丁烯酸正丁酯, 丙烯腈等, 以及任意其它的单体如异丁烯酸, 异丁烯酸 2-羟乙酯等。颗粒可以进行内交联以形成胶化颗粒, 它们通过在共聚作用中使用少量多官能团单体如二乙烯基苯, 二异丁烯酸乙二醇酯等完成, 或者通过数个单体的共聚作用完成, 这些单体每个中含有可与其它单体中官能团反应的官能团, 如异丁烯酸甘油酯和异丁烯酸, 或者通过具有自身反应性的单体如 N-烷氧甲基化的丙烯酰胺, L-异丁烯酰氧基三烷氧基甲硅烷等的共聚作用完成。

对于分散共聚作用, 分散稳定剂对形成分散颗粒的乙烯型单体的适宜重量比例为 5/95 到 80/20, 优选为 10/90 到 60/40。分散聚合作用可以在游离基聚合引发剂存在下, 通过常规方法进行。

本发明油漆组合物的组分(E)为下式代表的聚硅氧烷化合物:



其中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 相同或不相同, 每个代表 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基或羟基, R_5 和 R_6 相同或不同, 各自代表 C_{1-10} 烷基或氢原子, n 为 10 到 1000 的整数。

向油漆组合物中加入所述的聚硅氧烷化合物增加了本发明油漆组合物中其它组分(A), (B), (C)和(D)之间的相容性, 改善了漆膜的光泽。

C_{1-10} 烷基包括例如, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 己基, 辛基, 壬基等。

C_{1-10} 烷氧基包括例如, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基等。

不特别限制聚硅氧烷化合物的分子量, 但通常使用的聚硅氧烷的数均分子量为 1000 到 100000, 优选为 2000 到 50000。

本发明的油漆组合物通过在有机溶剂中混合和分散上述组分(A), (B), (C), (D)和(E)得到。

所述的组分的混合比例没有特别限制。然而, 含羟基乙烯基树脂(A)单独用作含羟基树脂时, 组分(A), (C)和(D)优选比例为, 基于这些组分总量 100%重量计, 组分(A)占 30%到 80%(重量), 特别是 50%到 70%, 组分(B)占 5%到 40%(重量), 特别是 10%到 25%, 组分(D)占 3%到 30%(重量), 特别是 5%到 15%。组分(E)占组分(A), (C)和(D)的 100 份总重量计, 优选使用 0.01 到 3 重量份, 特别是 0.05 到 0.5 重量份。

当含羟基乙烯基树脂(A)和含羟基聚酯树脂(B)结合用作含羟基树脂时, 所用组分的比例不特别限制。组分(A), (B), (C)和(D)基于这些组分的全部量 100%重量计, 其优选比例为组分(A)占 20 到 70%(重量), 特别是 40 到 60%(重量), 组分(B)为 5 到 40%(重量), 特别是 10 到 25%(重量), 组分(C)为 5 到 40%(重量), 特别是 15 到 30%(重量), 组分(D)为 3 到 30%(重量), 特别是 5 到 10%(重量)。组分(E)基于组分(A), (B), (C)

和(D)总量 100 重量份,所用比例为 0.01 到 3 重量份,特别是 0.05 到 0.5 重量份。

5 本发明的油漆组合物除了上述组分外,还可含有少量的改性树脂如乙酸丁酸纤维素,环氧树脂,醇酸树脂等。如需要时,也可使用添加剂,包括有机溶剂,颜料,熟化催化剂,紫外吸收剂,表面调节剂,抗氧化剂,流动性调节剂,颜料分散剂,硅烷偶合剂等。

10 所述有机溶剂的实例包括烃类溶剂如庚烷,甲苯,二甲苯,辛烷,矿物车用汽油等,酯类溶剂如乙酸乙酯,乙酸正丁酯,乙酸异丁酯,乙酸甲基纤维素,乙酸丁基卡必醇酯等,酮类溶剂如甲乙酮,甲基异丁基酮,二异丁酮等,醇类溶剂如甲醇,乙醇,异丙醇,正丁醇,新丁醇,异丁醇等,醚类溶剂如正丁醚,二恶烷,单甲基乙二醇醚,单乙基乙二醇醚等,芳香石油类溶剂,诸如商品名为“Swazol 310”,“Swazol 15 1000”和“Swazol 1500”(Cosmo Oil Co.Ltd.产品)等的那些。这些有机溶剂可以单独使用或使用其两种或多种的混合物。从熟化性能考虑,这些溶剂具有约 150 °C 或更少的沸点是优选的,但作为可使用的溶剂没有此限制。

20 可包含于本发明油漆组合物中的颜料包括,例如有机类颜料(如,喹吡啶酮类颜料如喹吡啶酮,偶氮类颜料如颜料红,酞菁类颜料如酞菁蓝和酞菁绿,等等),无机类颜料(如氧化钛,硫酸钡,碳酸,粘土,氧化硅等),含碳颜料(炭黑),金属粉末(如铝,云母型氧化铁,不锈钢等)以及抗腐蚀颜料(如铁红氧化物,铬酸锶等)。

25 基本包含组分(A),(C),(D)和(E)和任意其它组分(B)的本发明油漆组合物可形成具有 TUKON 硬度 4 到 12,优选为 6 到 10,玻璃体转化温度 60 ° 到 90 °C,交联间分子量为 700 或更少的漆膜。

30 为了确定 TUKON 硬定,在规定加热条件下烤过的熟化漆膜用由 American Chain & Cable Company 产的 TUKON 微型硬度计在 20 °C 可进行测试。漆膜的硬度越大,TUKON 硬度越高。根据本发明,TOKON 硬度低于 4 或高于 12 不是优选的,因为如果所述硬度低于 4,导致明显的防锈性能的降低,但如果所述的硬度超过 12,则冲击强度,抗挠性和其它性能不够。

35

玻璃体转化温度是由独立的漆膜测得的动力学玻璃体转化温度(°C), 其中使用了振动动力学粘弹性测量仪(Dynamic Viscoelastometer Model Vibron DDV-II EA, Toyo Baldwin Co., Ltd. 产品), 110Hz 的频率以及加热速率为 3 °C/分。如果玻璃体转化温度低于 60 °C, 则抗锈性能明显减低。

交联间的分子量是将上述测定玻璃转化温度(的方法)应用到下列 Flory 等的橡胶粘弹性理论方程而计算得到的理论值。如果交联间的分子量超过 700, 抗锈性明显降低, 因而不是优选的。

$$\text{交联间分子量: } (M_c) = 3 \rho RT/E_{\min}$$

其中 R 等于 $8.131 \times 10^7 (\text{erg}/^\circ\text{Kmol})$, T 为弹性模量最小时的温度(K), ρ 为样品膜的密度(g/cm), 通常为 0.5, $E_{\min}$ 为在高温范围内的最小弹性模量(dyne/cm)。

本发明的油漆组合物可以通过静电涂布(用钟型涂布器等), 空气喷洒涂布等方式涂布, 厚度为约 10 到 60 μm (干燥时)。漆层通常在约 60 到 140 °C 下, 0 到 60 分钟充分干燥。

因为本发明的油漆组合物的特征是具有优异的漆膜加工性, 所以此组合物优选用于塑料基体的面漆组合物。形成此漆膜的方法讨论于下。

通过将本发明的油漆组合物直接应用于塑料基体或应用于涂有底漆或底漆和内涂料, 熟化漆层而形成漆膜。

不特别限制塑料基质, 具体的实例包括聚丙烯, 乙烯丙烯共聚物, EPDM, 聚酰胺, 聚酯, 聚苯氧, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯系共聚物, 聚碳酸酯, 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 不饱和聚酯, 聚氨基甲酸乙酯, 增强聚氨基甲酸乙酯和其它塑料。当需要时, 这些塑料基体在使用前可用碱, 酸, 有机溶剂等洗涤或化学处理, 或由电晕放电处理或其它处理。

可用已知方法将本发明的油漆组合物应用到上述塑料基质上或应用到塑料基体的经涂表面上以形成面漆膜。这些已知方法包括, 例如, 1-涂 1-烤方法(固体彩色漆), 2-涂 1-烤方法(底漆/透明漆), 2-涂 2-烤方法(底漆/透明漆), 3-涂 1-烤方法(底漆/透明漆/透明漆), 3-涂 2-烤方法

(底漆/透明漆/透明漆)等。根据本发明,优选地,本发明的油漆组合物形成表层(如,由2-涂1-烤法形成的透明漆)。

通过将塑料基体用本发明的彩色底漆组合物接着用透明的面漆组合物涂布,然后烘烤漆层可完成2-涂1-烤方法。彩色底漆组合物和透明的面漆组合物可用常规涂布方法应用,例如,使用静电或非静电涂布器。彩色底漆的膜厚优选约10到50 μm (熟化)。应用底漆组合物后,经涂的基体可以在室温下保持几分钟或在50°到80℃下强制干燥几分钟,然后将透明涂料组合物应用到底漆表面。透明涂料的厚度优选为10到60 μm (熟化)。接着,漆层在约60℃到140℃下加热约20到40分钟。

以下给出制备实施例,实施例和比较实施例进一步详细说明本发明,除非另有说明,其中“份数”和“%”分别代表“重量份”和“重量百分数”。

制备实施例1

(A)含羟基丙烯酸树脂溶液(A-1)

将装有搅拌器,温度计和回流冷凝器的丙烯酸树脂常规反应器装入55份Swazol 1000(Cosmo Oil Co.,Ltd.产品,芳香溶剂)和5份正丁醇,加热搅拌所得的混合物。在温度达到130℃后,在3小时时间内滴加下列单体混合物。

苯乙烯	60份
异丁烯酸月桂酯	17份
丙烯酸2-羟基乙酯	20份
丙烯酸	3份
α , α' -偶氮二异丁腈	6份

在滴加完成后,所得混合物在130℃保持30分钟,在1小时内滴加0.5份偶氮二甲基戊腈和20份Swazol 1000。所得混合物保持125℃下搅拌1小时,然后冷却,用35份的Swazol 1000和5份正丁醇稀释,得到含羟基丙烯酸树脂溶液(A-1),其具有50%的固体浓度。丙烯酸树脂的重量平均分子量(MW)为10000,丙烯酸树脂中苯乙烯含量(苯乙烯含量占整个单体组分总量的百分数)为60%。

制备实施例 2 到 6

(A)制备含羟基丙烯酸树脂溶液(A-2)到(A-6)

含羟基丙烯酸树脂溶液(A-2)到(A-6)以制备实例 1 相同的方法制备。溶液(A-2)到(A-6)都含有固体浓度 50%。

表 1 表示含羟基丙烯酸树脂溶液(A-1)到(A-6)的组成和重量分子量(MW)以及丙烯酸树脂中的苯乙烯含量。

表 1

制备实施例	1	2	3	4	5	6
丙烯酸树脂溶液	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
苯乙烯(份)	60	50	55	70	20	30
异丁烯酸月桂酯(份)	17	27	22	7	57	47
丙烯酸 2-羟基乙酯(份)	20	20	20	20	20	20
丙烯酸(份)	3	3	3	3	3	3
重量平均分子量(MW)	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
羟值	96.7	96.7	96.7	96.7	96.7	96.7
丙烯酸树脂中的苯乙烯含量(%)	60	50	55	70	20	30

制备实施例 7

(B)制备含羟基聚酯树脂溶液(B-1)

使用常规制备聚酯树脂的装置，在其上装有加热器，搅拌器，回流冷凝器，水分离器，分馏塔和温度计。在装置的反应器中装上 45.51 份(0.9mol)的 1, 6-二己醇， 5.85 份(0.1mol)三羟甲基丙烷， 31.28 份(0.50mol)己二酸和 32.00 份(0.45mol)间苯二酸。将所得混合物加热，在反应原料溶解并可以搅拌时开始搅拌。然后，将反应器中的温度提高到 230 °C，其中，在 3 小时内将温度均匀地从 160 °C 升高到 230 °C。缩合产生的水通过分馏塔从体系中蒸去。当温度升到 230 °C 时，反应混合物保持在此温度下搅拌 2 小时。其后，将二甲苯加入反应器，进行溶剂缩合反应，将反应继续直到产生每克树脂 8mgKOH 的酸值。反应完成后，将反应混合物冷至一定程度，以 66.7 份二甲苯稀释，得到具有固体浓度为 60% 的含羟基聚酯树脂溶液(B-1)。此聚酯树脂的重量平均分子量(MW)

为 12000 .

制备实施例 8

5 (B)制备含羟基聚酯树脂溶液(B-2)

聚酯树脂溶液(B-2)以和制备实例 7 相同的方式制得。此溶液的固体浓度为 60%.

表 2 表示了聚酯树脂溶液(B-1)到(B-2)的组成和特性值.

10

表 2

制备实施例	7	8
聚酯树脂溶液	(B-1)	(B-2)
1, 6-己二醇(mol)	0.90	0.90
三羟甲基丙烷(mol)	0.10	0.10
己二酸(mol)	0.50	0.70
间苯二酸(mol)	0.45	0.25
重量平均分子量(MW)	12,000	12,000
酸值(mg KOH/g)	8	8
羟值(mg KOH/g)	48	49
玻璃体转化温度	-59 °C	-72 °C

示于表 2 的玻璃体转化温度是通过温差分析得到的.

制备实施例 9

15

(D)制备颗粒聚合物(D-1)

使用常规生产丙烯酸树脂的反应器,在其上装配搅拌器,温度计和回流冷凝器,向反应器中装入 45.7 份二甲苯和 5 份正丁醇,所得混合物加热搅拌.当温度达到 125 °C时,在 3 小时内滴加下列单体混合物.

苯乙烯	30 份
异丁烯酸月桂酯	20 份
丙烯酸正丁酯	10 份
异丁烯酸 2-乙基己酯	12 份
异丁烯酸 2-羟乙酯	20 份
丙烯酸 2-羟乙酯	5 份

丙烯酸	3 份
过辛酸叔丁酯	4.6 份

滴加完毕后，所得混合物在 125 °C 下保持 30 分钟，在 1 小时内滴加 0.5 份的偶氮双二甲基戊腈和 16 份二甲苯的混合物，接着进行 5 小时的老化。所得的树脂溶液的固体浓度为 60%。

5

接着，向上述得到的 168 份油漆中加入 0.03 份正丁基焦儿茶酸和 2 份异丁烯酸甘油酯，在 125 °C 下反应 5 小时，由此引入可聚合的双键。将 90 份所得的产品，478 份二甲苯和 105 份庚烷加入烧瓶中，然后在 4 小时内，在 90 °C 下滴加下列单体和聚合引发剂。进而，加入 0.5 份过辛酸正丁酯，所得的混合物老化 3 小时，得到非水分散型乙烯基树脂(D-1)。

10

苯乙烯	40 份
异丁烯酸甲酯	20 份
丙烯腈	16 份
异丁酸甘油酯	2 份
异丙烯酸 2-羟乙酯	20 份
异丁烯酸	2 份
α , α' -偶氮二异丁腈	1 份

所得的树脂分散液是乳白色分散液，具有 45% 的固含量。

15

使用含羟基乙烯基树脂(A)作为含羟基树脂的实施例

实施例 1 到 3

20

实施例 1 到 3 的油漆组合物用示于表 3 的组分制备。所述组合物加入混合溶剂(二甲苯/正丁醇=9/1)；调节其粘度为 25 秒(福特杯#4/25 °C)，然后进行下列试验。

比较实施例 1 和 2

25

用于比较的油漆组合物以示于表 3 的组分制备，以实施例 1 到 3 相同的方式用溶剂稀释，进行下列试验。

表 3

			实施例			比较实施例	
			1	2	3	1	2
组分	组分 (A)	种类	A-1	A-2	A-3	A-5	A14
		数量	70	70	70	70	70
	组分(C) (*1)		25	25	25	25	25
	组分 (D) (D-1)		5	5	5	5	5
	催化剂(*2)		1	1	1	1	1
	组分 (E) (*3)		0.5	0.5	0.5	0.5	-
	紫外吸收剂 (*4)		2	2	2	2	2
膜性质	TUKON 硬度(*5)		12	11	10	2	11
	玻璃体转化温度(*6)		84	82	80	58	82
	交联间分子量(*7)		630	622	600	592	626
试验结果	抗锈性 (*8)	目测	A	A	A	D	A
		色差 ΔE	0.3	0.3	0.5	5.3	0.5
	耐久性(*9)		A	A	A	A	A
	耐酸性(*10)		A	A	A	C	A
	低温柔性(*11)		B	B	B	A	B
	光泽(*12)		99	100	98	96	82

膜形成条件

- 5 使用经调节粘度的实施例和比较实施例的油漆组合物, 熟化而形成漆膜。

10 R-RIM(Reinforced-Reaction Injection Molding)氨基甲酸酯塑料用三氟乙烷蒸汽去脂, 用氨基甲酸酯弹性体树脂灰色底漆(Kansai Paint Co.,Ltd.,产品, “ Soflex No.1000 ”, 底漆)喷涂到 15 到 20 μm 厚度(干燥)。漆层在 80 $^{\circ}C$ 下烘烤 30 分钟制得塑料试验样品。

15 上述得到的塑料试验样品用空气喷枪 F5(Meiji 机械有限公司产品, 商品名)喷涂金属底漆组合物(a) (“ Soflex No. 1400 ”, 金属底漆组合物, Kansai 油漆有限公司产品, 熟化蜜胺漆组合物)到约 15 μm 厚。经涂的试验样品在室温下保持 3 分钟, 将实施例和比较实施中的每个油漆组合物用所述的空气喷枪 F5 涂至厚度约 40 μm (熟化)。经涂的试验

样品在室温下保持约 10 分钟，用电力热空气干燥器在 120 °C 下加热熟化 30 分钟，得到试验的漆板。

将烘烤的漆膜进行各种性能试验。其结果示于表 3。

有关表 3 中的(*1)到(*12)，性能试验的详细组分和试验方法说明如下。

组分

(*1) 组分(C): “Cymel 303”，Cytec 有限公司产品，完全甲氧基化的蜜胺树脂，商品名；

(*2) 催化剂: “Nacure 5543”，帝王工业有限公司产品(美国公司)，含约 25%活性成分的十二烷基苯磺酰胺的产品，商品名；

(*3) 组分(E): 式[I]的二甲基聚硅氧烷，其中 R_1 到 R_6 每个代表甲基，具有数均分子量为 3000；

(*4) 紫外吸收剂: “Tinuwinn 900”，希巴-盖吉产品，商品名

试验方法

(*5) TUKON 硬度: 将锡钢皮用实施例和比较实施例中的每种组合物喷涂到厚度 40 μ m(熟化)，漆层在 120 °C 下加热熟化 30 分钟。用 American Chain & Cable Company 生产的 TUKON 微型硬度计试验 20 °C 下所得漆膜的 TUKON 硬度。漆膜越硬，其 TUKON 硬度值越高。

(*6) 玻璃体转化温度: 在 110Hz 下，加热速率为 3 °C/分时，用振动动力粘弹性测量仪(Dynamic Viscoelastometer Model Vibron DDV-IIIEA，Toyo Baldwin 有限公司产品)试验各个膜的动力学玻璃体转化温度(°C)。所用的测试膜由将油漆组合物涂在聚丙烯板上并将漆层分离得到。

(*7) 交联间的分子量: 将由上述(*6)中得到的玻璃体转化温度用于下列橡胶粘弹性方程计算其理论值。

交联间分子量: $M_c = 3 \rho RT / E_{min}$

其中 R 为 $8.131 \times 10^7 (\text{erg}^\circ\text{K mol})$, T 为弹性模量最小时的温度(K), ρ 为样品膜的密度(g/cm), 其值通常为 0.5, $E_{\min}$ 在高温范围内的最小弹性模量(dyne/cm).

(*8) 抗锈性: 将上述得到的试验涂板, 以其涂面向上水平放置于交通繁忙的端接路面地段。经此六个月后, 目测涂面并作以下评估。

A: 无(反常)变化; B: 稍锈化; C: 明显带有黑色或黄色斑点的锈化; 以及 D: 整个表面严重锈化成黑色或黄色。

试验涂板的膜刚刚形成后和曝露后同样涂板间的色差用 S & M Color Computer Model 4 (Suga Shikenki Co. 产品)测得。

(*9) 耐久性: 上述得到的试验涂板置于阳光老化试验机中 1600 小时。观察所得的涂面, 作如下评估。

A: 无异常; B: 轻微的细纹开裂; C: 明显开裂。

(*10) 耐酸性: 将 0.4ml 人造雨滴到以上所得到的试验涂板上。将其于加热到 85°C 的热板上加热 15 分钟, 以水洗涤。观察涂面并作如下评估。

A: 无变化; B: 在涂面上无变化, 但在上述雨下落部分的边缘的厚度有轻微变化; C: 涂面上失去光泽。

所用的人造雨是 19.6 g 浓度为 1mg/g 的 NaNO_3 溶液, 5.2g 浓度为 1mg/g 的 KNO_3 溶液, 3.7g 浓度为 1mg/g 的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 8.2g 浓度为 1mg/g 的 MgSO_4 溶液, 30.0g 0.1N 的 H_2SO_4 溶液, 20.0g 0.1N 的 HNO_3 溶液, 10.0g 0.05N 的 HCl 和 4.7g 1mg/g 的 NaF 溶液, 所述混合物用 H_2SO_4 调节到 pH1。

(*11) 低温柔性: 将试验的涂板在 -20°C 下保持 4 小时后, 将直径为 20mm 的铁棒置于所试涂板上, 将其围绕铁棒弯曲成 180° 角。观察所得的涂板并进行下列评估。

A: 在弯曲部分无损坏如裂纹或裂缝; B: 轻微的裂纹或裂缝; C: 有裂纹或裂缝; D: 明显的裂纹或裂缝。

(*12) 光泽: 用上述受试涂板测得 60° 的镜反射率(%)。

使用含羟基乙烯基树脂(A)和含羟基聚酯树脂(B)结合作为含羟基树脂的
实施例

5

实施例 4 到 7 和比较实施例 3 和 4

实施例 4 到 7 以及比较实施例 3 和 4 的油漆组合物由示于表 4 的组
分制得，以实施例 1 相同的方式稀释，进行上述试验。

10

所得结果见表 4。

表 4

			实施例				比较实施例	
			4	5	6	7	3	4
组分	组分 (A)	种类	A-4	A-1	A-2	A-2	A-6	A-4
		数量	50	50	50	50	50	50
	组分(B)	种类	B-2	B-1	B-1	B-2	B-1	B-2
		数量	20	20	20	20	20	20
	组分 (C) (*1)		25	25	25	25	25	25
	组分 (D) (D-1)		5	5	5	5	5	5
	催化剂 (*2)		1	1	1	1	1	1
	组分 (E) (*3)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-
	紫外吸收剂 (*4)		2	2	2	2	2	2
膜性质	TUKON 硬度 (*5)		10	9	8	10	3	9
	玻璃体转化温度(*6)		81	79	73	80	56	81
	交联间分子量(*7)		684	676	640	693	647	682
试验结果	抗锈性 (*8)	目测	A	A	B	A	D	A
		色差 Δ E	0.4	0.5	0.7	0.4	4.8	0.4
	耐久性(*9)		A	A	A	A	A	A
	耐酸性 (*10)		A	A	A	A	B	A
	低温柔性 (*11)		B	B	B	B	A	B
	光泽 (*12)		99	98	99	100	98	81

在表 4 中，(*1)到(*12)描述相同于上述表 3。

15

本发明的油漆组合物可形成具有下列优异性能的漆膜如抗锈性, 柔

性，耐久性，耐擦伤性，加工性能，耐酸性，光泽等，特别在抗锈性，耐酸性，柔性和光泽方面。