



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118103465 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 28

(21) 申请号 202280069039.1

(22) 申请日 2022.09.30

(30) 优先权数据

2021-172963 2021.10.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/036758 2022.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/068016 JA 2023.04.27

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 麻生史拓

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 杜丽利

(51) Int. Cl.

C09D 133/14 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 7/63 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

涂料组合物、被覆物品和固化膜的形成方法

(57) 摘要

提供涂料组合物,其包含:(A)选自丙烯酸系多元醇、聚酯多元醇和聚醚多元醇中的1种或2种以上的多元醇:100质量份;(B)具有异氰脲酸酯骨架的硅烷偶联剂:0.5~20质量份;(C)由下述式(I)表示的有机聚硅氧烷:5~100质量份(式中, R^1 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~12的一价烷基, R^2 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基, a 、 b 、 c 、 d 为满足 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $a+b+c+d=1$ 、且 $0.5 < (a+b) \leq 1$ 的数, e 为满足 $0 < e \leq 4$ 的数。),能够简便地制造,给予具有优异的硬度、耐化学品性、防污性、耐候性的固化膜。 $(SiO_{4/2})_a (R^1SiO_{3/2})_b (R^1_2SiO_{2/2})_c (R^1_3SiO_{1/2})_d (R^2O_{1/2})_e$ (I)。

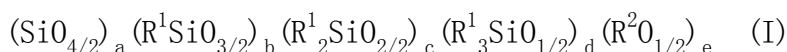
1. 涂料组合物,其包含:

(A) 选自丙烯酸系多元醇、聚酯多元醇和聚醚多元醇中的1种或2种以上的多元醇:100质量份,

(B) 具有异氰脲酸酯骨架的硅烷偶联剂:0.5~20质量份,和

(C) 由下述式(I)表示的有机聚硅氧烷:5~100质量份

[化1]

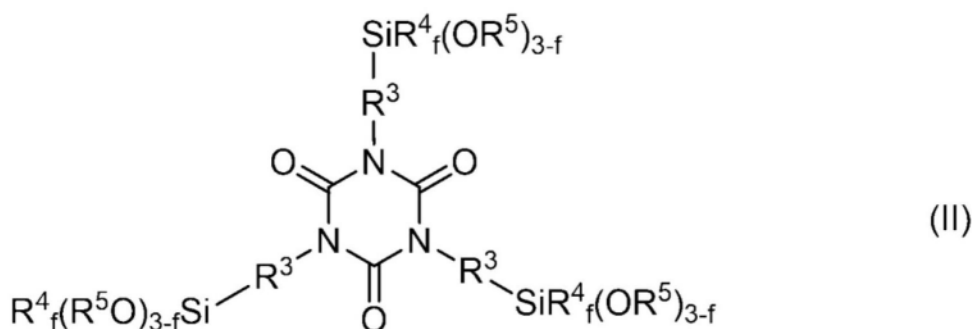


式中, R^1 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~12的一价烃基, R^2 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基, a 、 b 、 c 、 d 为满足 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $a+b+c+d=1$ 、且 $0.5 < (a+b) \leq 1$ 的数, e 为满足 $0 < e \leq 4$ 的数。

2. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中,所述(A)成分为丙烯酸系多元醇、聚酯多元醇或这两者。

3. 根据权利要求1或2所述的涂料组合物,其中,所述(B)成分为由下述式(II)表示的化合物,

[化2]



式中, R^3 各自独立地表示碳原子数1~20的亚烷基, R^4 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~12的一价烃基, R^5 表示氢原子或碳原子数1~8的烷基, f 各自独立地为0、1或2。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中, R^1 各自独立地为碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数6~10的芳基或碳原子数7~10的芳烷基。

5. 根据权利要求4所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中, R^1 各自独立地为甲基、乙基或苯基。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中, R^2 的总数中,碳原子数1~6的烷基的比例为80%以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中, a 为 $0 < a \leq 1$ 。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中, d 为0。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的涂料组合物,其中,所述(C)成分的运动粘度为1~200 mm^2/s 。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的涂料组合物,其还包含(D)固化催化剂。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的涂料组合物的制造方法,其中,将所述(A)~(C)成分在10~40℃下混合。

12. 由根据权利要求1~10中任一项所述的涂料组合物形成的固化膜。

13. 被覆物品,其具有:基材、和在该基材的至少一个面直接或经由1个以上的其他层形成的根据权利要求12所述的固化膜。

14. 基材上的固化膜的形成方法,其中,将根据权利要求1~10中任一项所述的涂料组合物直接或经由1个以上的其他层涂布于基材的至少一个面后,使涂料组合物固化。

涂料组合物、被覆物品和固化膜的形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料组合物、被覆物品和固化膜的形成方法,更具体地说,涉及包含有机树脂和有机聚硅氧烷的涂料组合物、具有包含该涂料组合物的固化膜的被覆物品、和由该涂料组合物构成的固化膜的形成方法。

背景技术

[0002] 以有机聚硅氧烷系树脂作为主成分的涂料由于涂膜硬度、耐化学品性、耐候性等优异,因此已在建筑、土木结构物的领域中通用。

[0003] 该有机聚硅氧烷系涂料具有上述优点,但也具有如下缺点:固化速度慢,另外,得到的涂膜的耐开裂性差。

[0004] 为了改善这些缺点,目前为止,已知使用将有机聚硅氧烷和醇酸树脂、聚酯树脂、丙烯酸系树脂、环氧树脂等有机树脂混合的组合物作为涂料的方法。作为这样的组合物,例如,在专利文献1中,提出了包含含有甲硅烷基的乙烯基系聚合物、含有硅烷醇基的有机聚硅氧烷和含有烷氧基的有机聚硅氧烷的涂料用组合物。

[0005] 但是,该组合物虽然改善了固化性、耐开裂性,但具有作为有机聚硅氧烷系树脂涂膜的特征的、涂膜硬度、耐化学品性、耐热性、耐候性等降低的问题。

[0006] 另外,在专利文献2~5中公开了使有机树脂与有机硅烷或有机聚硅氧烷反应以进行复合化的方法,但该方法由于需要用于将树脂复合化的合成设备,因此在通用性这方面具有问题。

[0007] 因此,需要用于发挥有机聚硅氧烷与有机树脂这两者的特性的简便的方法。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平3-197548号公报

[0011] 专利文献2:日本特开平11-116683号公报

[0012] 专利文献3:日本特开平5-345877号公报

[0013] 专利文献4:日本专利第5384939号公报

[0014] 专利文献5:日本专利第6113456号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供可简便地制造、可形成具有优异的硬度、耐化学品性、防污性、耐候性的固化膜的、包含有机树脂和有机聚硅氧烷的涂料组合物。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明人为了实现上述目的,反复深入研究,结果发现:将多元醇、具有异氰脲酸酯骨架的硅烷偶联剂和规定的有机聚硅氧烷以规定比例混合的涂料组合物能够采用加热

而固化,同时由该组合物得到的涂膜满足硬度等上述特性,完成了本发明。

[0019] 即,本发明提供:

[0020] 1. 涂料组合物,其包含:

[0021] (A) 选自丙烯酸系多元醇、聚酯多元醇和聚醚多元醇中的1种或2种以上的多元醇:100质量份,

[0022] (B) 具有异氰脲酸酯骨架的硅烷偶联剂:0.5~20质量份,和

[0023] (C) 由下述式(I)表示的有机聚硅氧烷:5~100质量份

[0024] [化1]

[0025] $(\text{SiO}_{4/2})_a (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_b (\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_c (\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_d (\text{R}^2\text{O}_{1/2})_e$ (I)

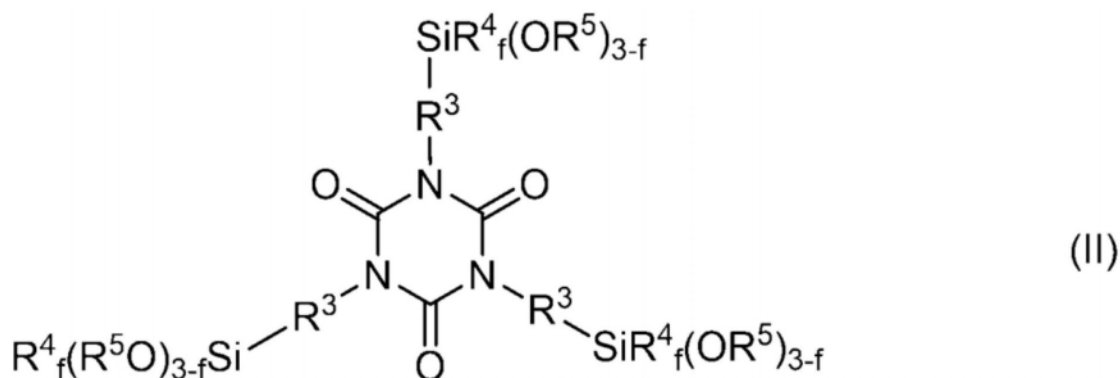
[0026] (式中, R^1 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~12的一价烃基, R^2 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,a、b、c、d为满足 $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d < 1, a+b+c+d=1$ 、且 $0.5 < (a+b) \leq 1$ 的数,e为满足 $0 < e \leq 4$ 的数。)

[0027] 2. 根据1所述的涂料组合物,其中,所述(A)成分为丙烯酸系多元醇、聚酯多元醇或这两者;

[0028] 3. 根据1或2所述的涂料组合物,其中,所述(B)成分为由下述式(II)表示的化合物,

[0029] [化2]

[0030]



[0031] (式中, R^3 各自独立地表示碳原子数1~20的亚烷基, R^4 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~12的一价烃基, R^5 表示氢原子或碳原子数1~8的烷基,f各自独立地为0、1或2。)

[0032] 4. 根据1~3中任一项所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中, R^1 各自独立地为碳原子数1~8的烷基、碳原子数2~8的烯基、碳原子数6~10的芳基或碳原子数7~10的芳烷基;

[0033] 5. 根据4所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中, R^1 各自独立地为甲基、乙基或苯基;

[0034] 6. 根据1~5中任一项所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中, R^2 的总数中,碳原子数1~6的烷基的比例为80%以上。

[0035] 7. 根据1~6中任一项所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中,a为 $0 < a \leq 1$;

[0036] 8. 根据1~7中任一项所述的涂料组合物,其中,在所述式(I)中,d为0;

[0037] 9. 根据1~8中任一项所述的涂料组合物,其中,所述(C)成分的25℃下的运动粘度为1~200mm²/s;

- [0038] 10. 根据1~9中任一项所述的涂料组合物,其还包含(D)固化催化剂;
- [0039] 11. 根据1~10中任一项所述的涂料组合物的制造方法,其中,将所述(A)~(C)成分在10~40℃下混合;
- [0040] 12. 由根据1~10中任一项所述的涂料组合物形成的固化膜;
- [0041] 13. 被覆物品,其具有:基材、和在该基材的至少一个面直接或经由1个以上的其他层形成的根据12所述的固化膜;
- [0042] 14. 基材上的固化膜的形成方法,其中,将根据1~10中任一项所述的涂料组合物直接或经由1个以上的其他层涂布于基材的至少一个面后,使涂料组合物固化。
- [0043] 发明的效果
- [0044] 本发明的涂料组合物仅凭将多元醇、具有异氰脲酸酯骨架的硅烷偶联剂和特定的有机聚硅氧烷混合就能制造,可形成硬度、耐化学品性、防污性、耐候性优异的固化膜,因此适于各种被覆物品的制造。

具体实施方式

- [0045] 以下对于本发明具体地说明。
- [0046] 本发明的涂料组合物包含下述(A)~(C)成分。
- [0047] (A) 多元醇
- [0048] (B) 具有异氰脲酸酯骨架的硅烷偶联剂
- [0049] (C) 由下述式(I)表示的有机聚硅氧烷
- [0050] [化3]
- [0051] $(\text{SiO}_{4/2})_a (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_b (\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_c (\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_d (\text{R}^2\text{O}_{1/2})_e$ (I)
- [0052] (1) (A) 多元醇
- [0053] (A) 成分的多元醇为在1分子中具有2个以上的反应性羟基、在固化催化剂存在或不存在下与具有水解性甲硅烷基的(B)成分和(C)成分反应以形成交联结构的成分。
- [0054] 作为多元醇,可列举出作为具有羟基的(甲基)丙烯酸系单体与其他的任选的(甲基)丙烯酸系单体等的(共)聚合物的丙烯酸系多元醇、作为多元酸与多元醇的缩聚物的聚酯多元醇(包含作为多元酸和脂肪酸与多元醇的缩聚物的醇酸多元醇)、作为多元醇与氧化烯的加成聚合物的聚醚多元醇等。
- [0055] 这些中,优选丙烯酸系多元醇、聚酯多元醇或这两者,从得到的涂膜的透明性、光泽优异出发,特别优选丙烯酸系多元醇。
- [0056] 再有,在本说明书中,(甲基)丙烯酸系单体为包含丙烯酸系单体和甲基丙烯酸系单体这两者的含义。
- [0057] 作为丙烯酸系多元醇的原料单体即具有羟基的(甲基)丙烯酸系单体的具体例,可列举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯、富马酸二-2-羟基乙酯、富马酸单-2-羟基乙基单丁基酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、“Placel FM或Placel FA”[大赛璐化学(株)制的己内酯加成单体]等各种 α,β -烯属不饱和羧酸的羟基烷基酯类、或它们与 ε -己内酯的加成物等。

[0058] 这些中, (甲基) 丙烯酸2-羟基乙酯的反应容易而优选。

[0059] 作为可与具有羟基的(甲基)丙烯酸系单体共聚的其他的(甲基)丙烯酸系单体, 并无特别限定, 能够使用公知的单体。另外, 乙烯基单体也可共聚。

[0060] 作为它们的具体例, 可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等具有碳原子数1~22的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯类; (甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-苯基乙酯等(甲基)丙烯酸芳烷基酯类; (甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸环烷基酯类; (甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸4-甲氧基丁酯等 ω -烷氧基烷基(甲基)丙烯酸酯类; 苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等芳族乙烯基系单体类; 醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等羧酸乙烯酯类; 巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯等巴豆酸的烷基酯类; 马来酸二甲酯、马来酸二正丁酯、富马酸二甲酯、衣康酸二甲酯等不饱和二元酸的二烷基酯类; 乙烯、丙烯等 α -烯炔类; 偏氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、氯三氟乙烯等氟烯炔类; 乙基乙氧基醚、正丁基乙氧基醚等烷基乙氧基醚类; 环戊基乙氧基醚、环己基乙氧基醚等环烷基乙氧基醚类; N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-(甲基)丙烯酰基吡咯烷、N-乙氧基吡咯烷酮等含有叔酰胺基的单体类等。

[0061] 对使这些单体共聚时的聚合方法、溶剂和聚合引发剂并无特别限定, 例如, 能够采用本体自由基聚合、溶液自由基聚合、非水分散自由基聚合等各种聚合法, 根据需要使用己烷、辛烷、甲苯、二甲苯等烃类; 甲乙酮等酮类; 醋酸乙酯等酯类; 异丙醇等醇类等溶剂, 使用2,2'-偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、过氧新戊酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化二叔丁基、氢过氧化枯烯、过氧碳酸二异丙酯等聚合引发剂来实施聚合。

[0062] 对(A)成分的多元醇的分子量并无特别限定, 从固化性、耐候性和涂装性的观点出发, 凝胶渗透色谱中的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)优选为1000~100000, 更优选为2000~80000。

[0063] 对(A)成分中所含的羟基的量并无特别限定, 作为羟基值, 优选10~200mgKOH/g, 更优选20~180mgKOH/g。应予说明, 本发明中, 羟基值为根据JIS K 0070:1992的值。

[0064] 作为(A)成分, 能够使用市售品, 例如可列举出Acrylic A-801P(丙烯酸系多元醇)、Acrylic 53-580(丙烯酸系多元醇)、Burnock D-220(聚酯多元醇)(均为DIC(株)制)等。

[0065] 再有, (A)成分可单独使用1种, 也可将2种以上组合使用。

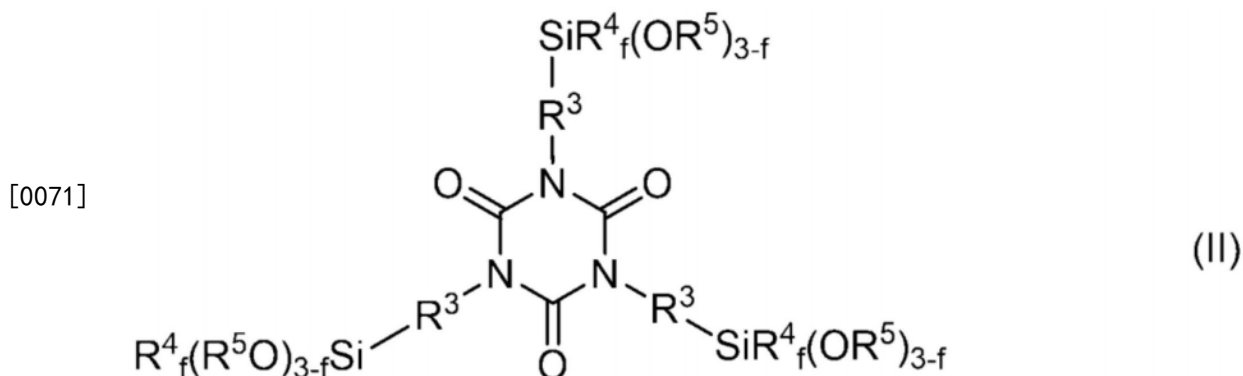
[0066] (2) (B)具有异氰脲酸酯骨架的硅烷偶联剂

[0067] (B)成分为具有异氰脲酸酯骨架、并且优选在1分子中具有1个以上的水解性甲硅烷基或硅烷醇基的硅烷偶联剂。

[0068] 作为水解性甲硅烷基, 例如可列举出三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基等三烷氧基甲硅烷基; 甲基二甲氧基甲硅烷基、乙基二乙氧基甲硅烷基等有机二烷氧基甲硅烷基; 二甲基单甲氧基甲硅烷基、二乙基单乙氧基甲硅烷基等二有机烷氧基甲硅烷基; 三氯甲硅烷基、二氯甲基甲硅烷基、氯二甲基甲硅烷基等卤代甲硅烷基等, 这些中, 优选三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基等三烷氧基甲硅烷基, 更优选三甲氧基甲硅烷基。

[0069] 作为具有异氰脲酸酯骨架的硅烷偶联剂,例如可列举出由下述式(II)表示的化合物。

[0070] [化4]



[0072] R^3 各自独立地表示碳原子数1~20的亚烷基, R^4 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~12的一价烃基, R^5 表示氢原子或碳原子数1~8的烷基, f 各自独立地为0、1或2。

[0073] 作为 R^3 的亚烷基,优选为碳原子数1~8的亚烷基,更优选为碳原子数1~4的亚烷基。

[0074] 就 R^3 的亚烷基而言,直链和分支链均可,作为其具体例,可列举出亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基、十二亚甲基、十三亚甲基、十四亚甲基、十五亚甲基、十六亚甲基、十七亚甲基、十八亚甲基、十九亚甲基、亚二十烷基等。这些中, R^3 优选亚甲基、亚乙基、三亚甲基,更优选三亚甲基。

[0075] 就 R^4 的一价烃基而言,直链、分支、环状均可,例如可列举出碳原子数1~12、优选碳原子数1~8的烷基;碳原子数2~12、优选碳原子数2~8的烯基;碳原子数6~12、优选碳原子数6~10的芳基;碳原子数7~12、优选碳原子数7~10的芳烷基等。

[0076] 作为碳原子数1~12的烷基的具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等。

[0077] 作为碳原子数2~12的烯基的具体例,可列举出乙烯基、烯丙基等。

[0078] 作为碳原子数6~12的芳基的具体例,可列举出苯基、萘基等。

[0079] 作为碳原子数7~12的芳烷基的具体例,可列举出苄基、苯基乙基等。

[0080] 另外,这些一价烃基的与碳原子结合的氢原子的一部分或全部可被氯、氟、溴等卤素原子、氰基等其他的取代基取代,作为它们的具体例,可列举出氯甲基、溴乙基、三氟丙基、氯苯基、溴苯基等卤素取代烃基;氰基乙基等氰基取代烃基等。

[0081] 这些中,作为 R^4 ,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、苯基、苄基、乙烯基,更优选甲基、乙基、苯基。

[0082] 作为 R^5 的烷基,优选为碳原子数1~8的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基,直链和分支链均可,作为其具体例,可列举出与 R^4 中的烷基中所例示的基团中碳原子数1~8的烷基同样的烷基。这些中,优选碳原子数1~3的烷基,更优选甲基、乙基。

[0083] f 为0、1或2,优选0。

[0084] 作为(B)成分的具体例,例如可列举出1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-三丙氧基甲硅烷基

丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-甲基二丙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-苯基二甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-苯基二乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-苯基二丙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-三丙氧基甲硅烷基乙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-甲基二甲氧基甲硅烷基乙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-甲基二乙氧基甲硅烷基乙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-甲基二丙氧基甲硅烷基乙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-苯基二甲氧基甲硅烷基乙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-苯基二乙氧基甲硅烷基乙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(2-苯基二丙氧基甲硅烷基乙基)异氰脲酸酯等。

[0085] 这些中,优选1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯,更优选1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯。

[0086] 作为(B)成分,可使用市售品,例如可列举出KBM-9659(信越化学工业(株)制)等,但并不限于这些。

[0087] (B)成分可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0088] (B)成分的配合量相对于(A)成分的不挥发成分100质量份,为0.5~20质量份。如果(B)成分不到0.5质量份,则得到的固化膜的耐化学品性、防污性、耐候性差,如果(B)成分超过20质量份,则得到的固化膜的硬度差。

[0089] (3) (C)有机聚硅氧烷

[0090] (C)成分为由下述式(I)表示的具有硅氧烷单元构成比的有机聚硅氧烷。

[0091] [化5]

[0092] $(\text{SiO}_{4/2})_a (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_b (\text{R}^2\text{SiO}_{2/2})_c (\text{R}^3\text{SiO}_{1/2})_d (\text{R}^2\text{O}_{1/2})_e$ (I)

[0093] R^1 各自独立地表示取代或未取代的碳原子数1~12的一价烷基, R^2 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,a、b、c、d为满足 $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d < 1, a+b+c+d=1$ 、且 $0.5 < (a+b) \leq 1$ 的数,e为满足 $0 < e \leq 4$ 的数。

[0094] R^1 的一价烷基可为直链、分支、环状的任一种,例如,可列举出碳原子数1~12、优选碳原子数1~8的烷基;碳原子数2~12、优选碳原子数2~8的烯基;碳原子数6~12、优选碳原子数6~10的芳基;碳原子数7~12、优选碳原子数7~10的芳烷基等。

[0095] 作为碳原子数1~12的烷基的具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等。

[0096] 作为碳原子数2~12的烯基的具体例,可列举出乙烯基、烯丙基等。

[0097] 作为碳原子数6~12的芳基的具体例,可列举出苯基、萘基等。

[0098] 作为碳原子数7~12的芳烷基的具体例,可列举出苄基、苯基乙基等。

[0099] 另外,这些一价烷基的与碳原子结合的氢原子的一部分或全部可被氯、氟、溴等卤素原子、氰基等其他的取代基取代,作为它们的具体例,可列举出氯甲基、溴乙基、三氟丙基、氯苯基、溴苯基等卤素取代烷基;氰基乙基等氰基取代烷基等。

[0100] 这些中,作为 R^1 ,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、苯基、苄基、乙烯基,更优选甲基、乙基、苯基。

[0101] 再有,上述 R^1 优选 R^1 的总数中20%以上为取代或未取代的碳原子数6~12的芳基,

更优选为可被卤素原子取代的碳原子数6~12的芳基。

[0102] 另一方面,作为 R^2 的碳原子数1~6的烷基的具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基等,这些中,优选碳原子数1~3的烷基,更优选甲基、乙基。

[0103] 另外,本发明中, R^2 的总数中,碳原子数1~6的烷基的比例优选80%以上,更优选90%以上,进一步优选100%。

[0104] a 为满足 $0 \leq a \leq 1$ 的数,从得到的固化膜的硬度的观点出发,优选 $0 < a \leq 1$,更优选 $0.5 \leq a \leq 1$ 。

[0105] b 为满足 $0 \leq b \leq 1$ 的数,从得到的固化膜的耐擦伤性的观点出发,优选 $0.1 \leq b \leq 0.8$,更优选 $0.2 \leq b \leq 0.6$ 。

[0106] c 为满足 $0 \leq c \leq 0.5$ 的数,从组合物的固化性和得到的固化膜的硬度的观点出发,优选 $0 \leq c \leq 0.4$,更优选 $0.1 \leq c \leq 0.3$ 。

[0107] d 为满足 $0 \leq d < 1$ 的数,从组合物的固化性和得到的固化膜的硬度的观点出发,优选 $0 \leq d \leq 0.4$,更优选0。

[0108] e 为满足 $0 < e \leq 4$ 的数,从对缩合性官能团引起的缩合反应的抑制有效、得到的固化膜的耐开裂性、耐水性和耐候性的观点出发,优选 $0 < e \leq 3$,更优选满足 $0 < e \leq 1$ 的数。

[0109] 再有, $a+b+c+d=1$,并且 $a+b$ 为满足 $0.5 < (a+b) \leq 1$ 、优选 $0.7 \leq (a+b) \leq 1$ 的数。

[0110] (C)成分能够按照一般的有机聚硅氧烷的制造方法制造,例如能够使具有水解性基团的硅烷化合物水解缩合而得到。

[0111] 具有水解性基团的硅烷化合物只要为在硅原子上含有1~4个作为水解性基团的氯或烷氧基、具有满足上述条件的有机取代基团的硅烷化合物,则并无特别限定。

[0112] 作为其具体例,可列举出四氯硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二异丙氧基硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基异丙氧基硅烷、乙基三氯硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三氯硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丁基三氯硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、己基三氯硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、环己基三氯硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、丙基甲基二氯硅烷、丙基甲基二甲氧基硅烷、丙基甲基二乙氧基硅烷、己基甲基二氯硅烷、己基甲基二甲氧基硅烷、己基甲基二乙氧基硅烷、苯基甲基二氯硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、二苯基二氯硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二甲基苯基氯硅烷、二甲基苯基甲氧基硅烷、二甲基苯基乙氧基硅烷、和它们的部分水解物等,从操作性、副产物的馏除的容易性和原料的获得的容易性出发,优选甲氧基硅烷、乙氧基硅烷。

[0113] 再有,上述硅烷化合物可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0114] 在实施水解时,可使用水解催化剂。作为水解催化剂,能够使用以往公知的催化剂,优选其水溶液显示pH1~7的酸性的催化剂,特别优选酸性的卤化氢、磺酸、羧酸、酸性或弱酸性的无机盐、离子交换树脂等固体酸等。

[0115] 作为酸性催化剂的具体例,可列举出氟化氢、盐酸、硝酸、硫酸、甲磺酸、对甲苯磺

酸、甲酸、醋酸、马来酸、苯甲酸、乳酸、磷酸、在表面具有磺酸基或羧酸基的阳离子交换树脂等。

[0116] 对水解催化剂的使用量并无特别限定,在使反应迅速地进行的同时,考虑反应后的催化剂的除去的容易性,相对于水解性硅烷1摩尔,优选0.0002~0.5摩尔的范围。

[0117] 对水解性硅烷和水解缩合反应所需的水的质量比并无特别限定,在防止催化剂的失活以使反应充分地进行的同时,考虑反应后的水的除去的容易性,相对于水解性硅烷1摩尔,优选水0.1~10摩尔的比例。

[0118] 对水解缩合时的反应温度并无特别限定,在提高反应率的同时,考虑防止水解性硅烷具有的有机官能团的分解,优选-10~150℃。

[0119] 再有,在水解缩合时,可使用有机溶剂。作为能够使用的有机溶剂的具体例,可列举出甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、四氢呋喃、甲苯、二甲苯等。

[0120] 另外,(C)成分优选不包括溶剂等的不挥发成分为85质量%以上,更优选为90质量%以上。如果挥发分增多,有可能成为使组合物固化时的空隙产生引起的外观的恶化、机械性质的降低的原因。

[0121] 对(C)成分的分子量并无特别限定,凝胶渗透色谱中的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)优选为500~10000。

[0122] 对(C)成分的运动粘度并无特别限定,优选1~200mm²/s,更优选1~150mm²/s,进一步优选3~120mm²/s。应予说明,运动粘度是按照JIS-Z-8803、采用佳能·芬斯克型粘度计得到的25℃下的测定值。

[0123] 就(C)成分的配合量而言,相对于上述(A)成分的不挥发成分100质量份,用不挥发成分质量计,为5~100质量份,优选8~60质量份。如果(C)成分的量比上述范围少,则得到的固化膜的耐候性、防污性变得不充分,另一方面,如果过多,则耐化学品性、耐开裂性、耐候性变得不充分。

[0124] 再有,(C)成分可为单一的组成,也可为组成不同的多种化合物的混合物。特别地,通过将平均组成不同的多种化合物混合,从而能够优选地制造本发明的组合物。

[0125] (4) (D) 固化催化剂

[0126] 本发明的涂料组合物可含有固化催化剂。作为固化催化剂,只要是有机硅氧烷系涂料中一般使用的固化催化剂,则并无特别限定,优选有机金属化合物,例如可列举出Ti、Al、Zr、Sn等的金属醇盐化合物、金属螯合化合物、金属酯化合物等,优选包含有机锡化合物。

[0127] 作为金属醇盐化合物的具体例,可列举出三甲氧基铝、三乙氧基铝、三正丙氧基铝、三异丙氧基铝、三正丁氧基铝、三异丁氧基铝、三仲丁氧基铝、三叔丁氧基铝等铝的醇盐;钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四正丙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、钛酸四异丁酯、钛酸四叔丁酯、钛酸四正己酯、钛酸四异辛酯、钛酸四正十二烷基酯等钛的醇盐;锆酸四乙酯、锆酸四正丙酯、锆酸四异丙酯、锆酸四正丁酯、锆酸四仲丁酯、锆酸四叔丁酯、锆酸四正戊酯、锆酸四叔戊酯、锆酸四叔己酯、锆酸四正庚酯、锆酸四正辛酯、锆酸四正十八烷基酯等锆的醇盐;二丁氧基二丁基锡等锡的醇盐等。

[0128] 作为金属螯合化合物的具体例,可列举出三(乙酰乙酸乙酯)铝、三(乙酰乙酸正丙酯)铝、三(乙酰乙酸异丙酯)铝、三(乙酰乙酸正丁酯)铝、异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)铝、三

(乙酰丙酮)铝、三(丙酰丙酮)铝、二异丙氧基丙酰丙酮铝、乙酰丙酮·双(丙酰丙酮)铝、单乙酰乙酸乙酯·双(乙酰丙酮)铝、二仲丁氧基乙酰丙酮铝、二仲丁氧基乙酰乙酸甲酯铝、单叔丁氧基二(乙酰乙酸甲酯)铝、二异丙氧基乙酰乙酸乙酯铝、单乙酰丙酮·双(乙酰乙酸乙酯)铝等铝螯合化合物;二异丙氧基·双(乙酰乙酸乙酯)钛、二异丙氧基·双(乙酰丙酮)钛、二正丁氧基·双(乙酰丙酮)钛等钛的螯合化合物;四(乙酰丙酮)锆、四(乙酰乙酸正丙酯)锆、四(乙酰乙酸乙酯)锆等锆螯合化合物;二乙酸二丁基锡、二(2-乙基己酸)二丁基锡、二(2-乙基己酸)二苄基锡、二月桂酸二丁基锡、二丁基二马来酸异辛酯锡、二丁基双(乙酰丙酮)锡等锡酯化合物等锡螯合化合物等。

[0129] 这些中,从所形成的涂膜的耐化学品性的方面出发,优选锡酯化合物等锡螯合化合物。

[0130] 作为上述锡酯化合物,也能够使用市售品,例如可列举出Neostann U-100、U-130、U-200、U-220H、U-303、U-700、U-810、U-820、U-830(以上为日东化成(株)制)、BT-120S(钟化(株)制)等。

[0131] 在配合(D)成分的情况下,其配合量只要为足以使组合物固化的量即可,通常,相对于(A)成分的不挥发成分100质量份,优选0.01~20质量份,更优选0.1~10质量份。

[0132] 再有,(D)成分的固化催化剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0133] (5) 任选成分

[0134] 本发明的涂料组合物在不阻碍本发明的效果的范围内,可任选地包含任意的添加剂。

[0135] 作为添加剂的具体例,可列举出溶剂、非反应性硅油、反应性硅油、(B)成分以外的硅烷偶联剂等密合赋予剂、非反应性高分子树脂、填充剂、流平剂、流变调节剂、反应性稀释剂、非反应性稀释剂、表面活性剂、分散剂、消泡剂、脱水剂、防老剂、抗氧化剂、抗静电剂、红外线吸收剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、荧光剂、染料、颜料、香料、研磨剂、防锈剂、触变性赋予剂等。

[0136] 这些可各自单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0137] 作为溶剂,例如可列举出醋酸乙酯、醋酸丁酯、乙酸溶纤剂等酯类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类;己烷、辛烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯等芳族烃类等,这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0138] 在配合溶剂的情况下,其配合量相对于(A)~(C)成分的合计不挥发成分100质量份,优选1~50质量份,更优选2~30质量份。

[0139] 作为颜料,例如可列举出氧化钛、氧化铁红、花青系着色颜料、炭黑、锆石粉末等着色颜料;二氧化硅、钡氧化物粉、沉淀性硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、石膏、粘土、白炭黑、硅藻土、滑石、碳酸镁、氧化铝白、光泽白、焦油等增容颜料;磷酸锌、磷硅酸锌、磷酸铝锌、磷酸钙锌、磷酸钙、焦磷酸铝、焦磷酸钙、三聚磷酸二氢铝、偏磷酸铝、偏磷酸钙、氧化锌、磷钼酸锌、磷钼酸铝、锌、氧化锌、钼酸锌、钼酸钙、硼酸盐系、偏硼酸钡、氰胺锌钙、硅酸钙、偏硅酸钙;使钙、锌、钴、铅、锶、钡等的阳离子与多孔二氧化硅粒子结合的改性二氧化硅、通过采用离子交换使阳离子结合而得到的离子交换二氧化硅、焦磷酸铝、五氧化钒、钒酸钙、偏钒酸铵等钒系化合物等防锈颜料等,这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0140] 在本发明的涂料组合物中配合颜料的情况下,其配合量从所形成的涂膜的耐候性

的观点出发,相对于(A)~(C)成分的合计不挥发成分100质量份,用不挥发成分质量计,优选5~100质量份,更优选30~90质量份。

[0141] (6) 制造方法

[0142] 本发明的涂料组合物能够通过将上述(A)成分、(B)成分、(C)成分、根据需要才使用的(D)成分和任选成分以任意的顺序混合、搅拌而得到。对混合条件并无特别限定,考虑作业性、涂料组合物的稳定性,优选在10~40℃下混合。

[0143] 对本发明的涂料组合物的粘度并无特别限定,如果考虑使成型或涂布作业性良好、抑制筋纹斑等的产生,采用旋转粘度计测定的25℃下的粘度优选100000mPa·s以下,更优选20000mPa·s以下。对粘度的下限并无特别限定,优选10mPa·s以上。

[0144] (7) 涂料组合物的固化膜和被覆物品

[0145] 将本发明的涂料组合物涂布于被涂物,通过使其固化,从而得到固化膜和被覆物品。

[0146] 对涂布的方法并无限制,例如能够采用喷涂、辊涂、毛刷涂布、流涂等公知的方法。

[0147] 本发明的涂料组合物能够采用加热来固化,加热温度优选80~200℃,由此,形成的固化涂膜能够发挥优异的硬度、耐化学品性、防污性、耐候性。

[0148] 作为被涂物,可列举出玻璃,根据需要进行了基底处理的金属原料,例如钢板、镀锌钢板、不锈钢、铝等,具有碱性的基材,例如混凝土、灰浆、石板、石板瓦等,窑业系建材、塑料等,和在这些上形成有旧涂膜的产物等。

[0149] 作为本发明的涂料组合物的用途,并无特别限制,可列举出桥梁、输电铁塔、成套设备、水箱等钢制结构物的重防蚀涂装用途等。

[0150] 就本发明的涂料组合物而言,长期的耐候性优异,在该组合物单独时保护被涂物免受严酷环境的侵蚀,可形成维持美观的固化膜,根据需要,可设置公知的底涂和/或中涂产生的层。

[0151] 作为上述底涂涂料,例如可列举出环氧树脂涂料、改性环氧树脂涂料、环氧树脂系玻璃鳞片涂料、环氧树脂被覆材料、超厚膜形环氧树脂涂料、环氧树脂富锌涂料、无机富锌涂料、氯化橡胶树脂系涂料、邻苯二甲酸树脂系涂料、环氧酯树脂涂料等,作为中涂涂料的例子,可列举出环氧树脂系涂料、聚氨酯系涂料、环氧树脂MIO涂料、酚醛树脂系MIO涂料、氯化橡胶树脂系涂料、邻苯二甲酸树脂系涂料等。

[0152] 实施例

[0153] 以下示出实施例和比较例,对本发明更具体地说明,本发明并不受下述的实施例限制。应予说明,羟基值为按照JIS K 0070:1992采用中和滴定法测定的值,重均分子量是使用GPC(凝胶渗透色谱、HLC-8220东曹(株)制)、以四氢呋喃(THF)作为洗脱溶剂测定的值,不挥发成分是按照JIS K 5601-1-2:2008、在铝皿上在105℃下加热干燥3小时后的采用加热残量法的测定值,运动粘度是使用佳能·芬斯克型粘度计在25℃下测定的值。另外,下述(C)成分中的各硅氧烷单元的构成比由¹H-NMR和²⁹Si-NMR测定的结果算出。

[0154] [1] 涂料组合物的制造

[0155] [实施例1-1~1-7,比较例1-1~1-4]

[0156] 以表1所示的组成比(质量比)将下述各成分在25℃下混合,制造了涂料组合物(i)~(xi)。

[0157] < (A) 成分 >

[0158] (A-1): Acrylic A-801P (丙烯酸系多元醇、不挥发成分50质量%、羟基值50mg KOH/g、DIC(株)制)

[0159] (A-2): Burnock D-220 (聚酯多元醇、不挥发成分100质量%、羟基值147mg KOH/g、DIC(株)制)

[0160] < (B) 成分 >

[0161] (B): KBM-9659 (三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、信越化学工业(株)制)

[0162] < (C) 成分 >

[0163] (C-1): 式(I)中 $a=0.8$ 、 $b=0.2$ 、 $c=0$ 、 $d=0$ 、 $e=0.26$ 、 R^1 =甲基、苯基(R^1 的总数中苯基的数所占的比例:20%)、 R^2 =甲基所示的有机聚硅氧烷(不挥发成分:87质量%、重均分子量1000、25℃下的运动粘度 $5\text{mm}^2/\text{s}$ 、信越化学工业(株)制)

[0164] (C-2): 式(I)中 $a=0.1$ 、 $b=0.6$ 、 $c=0.3$ 、 $d=0$ 、 $e=0.24$ 、 R^1 =甲基、苯基(R^1 的总数中苯基的数所占的比例:30%)、 R^2 =甲基所示的有机聚硅氧烷(不挥发成分:96质量%、重均分子量1800、25℃下的运动粘度 $100\text{mm}^2/\text{s}$ 、信越化学工业(株)制)

[0165] < (D) 成分 >

[0166] (D): Neostann U-830 (二辛基锡、日东化成(株)制)

[0167] < (E) 成分 >

[0168] (E): 醋酸乙酯/醋酸丁酯混合溶剂(质量比1:1)

[0169] [表1]

组成(质量份)	实施例							比较例			
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-1	1-2	1-3	1-4
涂料组合物	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)	(x)	(xi)
(A-1)	200	200	200	200	200		200	200	200	200	200
(A-2)						100					
(B)	5	20	0.5	5	0.5	5	5	0.1	0.5	50	10
(C-1)	50	100	20	100	10	50		50	5	50	150
(C-2)							50				
(D)	0.2	0.2	0.1	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(E)	10		10	5	10	20	10	10	10	10	10

[0171] [2]被覆物品的制造和评价

[0172] [实施例2-1~2-7,比较例2-1~2-4]

[0173] 将实施例1-1~1-7、比较例1-1~1-4中得到的涂料组合物(i)~(xi)采用流涂在金属基板上涂布以使干燥涂膜厚成为 $30\mu\text{m}$ 、在150℃下加热1小时,得到了被膜。

[0174] 对于得到的被覆物品,进行涂膜外观、摩擦试验、铅笔硬度、防污性试验、促进耐候性的评价。将结果示于表2。

[0175] (1)涂膜外观

[0176] 通过目视,将涂膜表面均匀、没有凝集物导致的凹凸、裂纹的情形记为○,将涂膜表面不均匀、产生了白化、凝集物导致的凹凸、裂纹的情形记为×

[0177] (2) 摩擦试验

[0178] 将丙酮浸于Bemcot M-3II (面积4cm²、旭化成(株)制),用载荷500gf在表面涂擦往复次数30次,摩擦试验后,评价了目视的涂膜外观。

[0179] ○:与试验前的涂膜外观相比,没有发现大的变化。

[0180] △:与试验前的涂膜外观相比,略微发现了剥离、白色化。

[0181] ×:与试验前的涂膜外观相比,显著发现了剥离、白色化。

[0182] (3) 铅笔硬度

[0183] 按照JIS K 5600-5-4,以750g载荷进行了测定。将硬度为F以上设为合格。

[0184] (4) 防污性试验

[0185] 在试验面用油性万能笔(有机溶剂型标记、商品名:McKee Extra Fine,Zebra Co.,Ltd.制造)描线,放置了3小时后,对用浸有乙醇:甲苯(质量比1:1)的混合溶剂的Bemcot M-3II (面积4cm²、旭化成(株)制)能否擦除进行了评价。通过目视观察试验结束后的、残留于涂膜的墨的量,用3等级评价。

[0186] ○:与初始的试验片相比,没有发现大的变化。

[0187] △:与初始的试验片相比,墨略有残留。

[0188] ×:与初始的试验片相比,墨显著残留。

[0189] (5) 促进耐候性

[0190] 促进耐候性试验使用超级促进耐候试验机(Eye Super UV试验机、岩崎电气(株)制)进行。另外,对于试验片,使用了聚酯涂装钢板(0.8mm×70mm×60mm)。作为试验条件,将3小时照射(紫外线照射度90mW、黑色面板温度63℃,70%RH)、4小时黑暗(黑色面板温度63℃,70%RH)、3小时结露(黑色面板温度30℃,90%RH)的10小时作为1个循环,进行30个循环的试验。试验结束后,通过目视观察涂膜的膨胀、开裂、剥离、光泽的变化,用3个等级评价。

[0191] ○:与初始的试验片相比,没有发现大的变化。

[0192] △:与初始的试验片相比,略有光泽消退。

[0193] ×:与初始的试验片相比,有显著的光泽消退、开裂、剥离。

[0194] [表2]

	实施例							比较例			
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-1	2-2	2-3	2-4
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)	(x)	(xi)
涂料组合物	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)	(x)	(xi)
涂膜外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
摩擦试验	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	△
铅笔硬度	H	F	H	2H	F	H	F	H	HB	B	2H
防污性试验	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○
促进耐候性	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	×

[0196] 如表2所示,可知实施例2-1~2-7中得到的固化膜的耐化学品性、硬度、防污性和耐候性优异。

[0197] 另一方面,在使用了(B)成分的配合量不足的组合物比较例2-1的固化膜中,耐化学品性、防污性和耐候性不充分,在使用了过剩地配合了(B)成分的组合物比较例2-3

的涂膜中,成为了硬度差的结果。

[0198] 另外,在使用了(C)成分的配合量不足的组合物的比较例2-2的涂膜中,耐化学品性、硬度、防污性和耐候性不充分,在使用了过量地配合了(C)成分的组合物的比较例2-4的涂膜中,涂膜表面不均匀,形成了耐化学品性和耐候性差的结果。