



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90110317.9

[51]Int.Cl⁵

C08L 27 / 12

[45]授权公告日 1994 年 8 月 24 日

[24]颁证日 94.3.4

[21]申请号 90110317.9

[22]申请日 90.11.27

[30]优先权

[32]89.11.27[33]JP[31]307148 / 89

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 平栗洋 村上荣 稻垣始

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 吴惠中

C08K 5 / 54

// C08L 27 / 12,43 : 04

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含氟共聚物组合物

[57]摘要

本发明是包含 (A) 和 (B) 的含氟共聚物组合物, 其中 (A) 是含氟共聚物, 它包括 (a) 氟代烯烃和 (b) 分子中含有烯属不饱和键和能水解基团的有机硅化合物, (B) 是含有异氰酸酯基团的有机硅化合物。该组合物能在常温下溶于有机溶剂, 并且能在常温下固化。如果在该组合物中加入固化催化剂, 形成的组合物可被有效地用作涂料组合物。

权利要求书

1.一种含氟共聚物组合物,包含(A)和(B),其中(A)是含氟共聚物,它包括(a)氟代烯烃和(b)分子中含有烯属不饱和键和能水解基团的有机硅化合物,(B)是带有异氰酸酯基团的有机硅化合物。

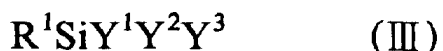
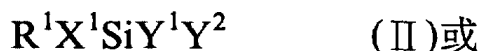
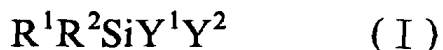
2.权利要求1的含氟共聚物组合物,其中对于每100重量份含氟共聚物(A),加入0.1-60重量份的有机硅化合物(B)。

3.权利要求1的共聚物组合物,其中含氟共聚物(A)包含25-70摩尔%的氟代烯烃(a)。

4.权利要求1的共聚物组合物,其中含氟共聚物(A)包含1-50摩尔%的有机硅化合物(b)。

5.权利要求1的含氟共聚物组合物,其中的氟化烯烃(a)有2或3个碳原子。

6.权利要求1的含氟共聚物组合物,其中的有机硅化合物(b)是由如下通式(I)、(II)或(III)所表示的硅烷化合物:



其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同,代表具有烯属不饱和键的一价有机基团, X^1 代表没有烯属不饱和键的一价有机基团, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 是相同的或不同的,代表能水解的基团。

7.权利要求6的含氟共聚物组合物,其中 R^1 是乙烯基, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 代表烷氧基或烷氧基烷氧基基团。

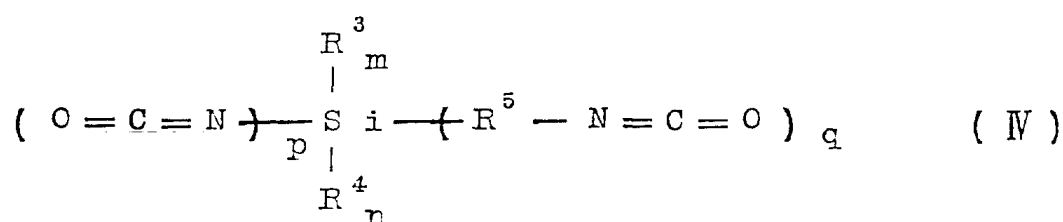
8.权利要求6的含氟共聚物组合物,其中的硅烷化合物选自乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基丙氧基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷和乙烯

基苯基二甲氧基硅烷。

9.权利要求 1 的含氟共聚物组合物，其中含氟共聚物 (A) 还包含选自 (c) 烷基乙烯基醚、(d) 羧酸乙烯酯和 (e) 不饱和羧酸或其衍生物中的至少一种共聚单体组分。

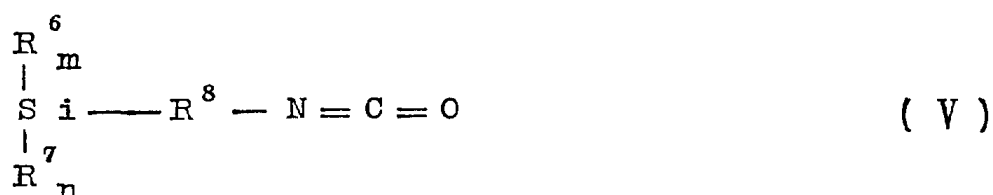
10.权利要求 1 的含氟共聚物组合物，其中的有机硅化合物 (B) 含有至少一个能水解基团。

11.权利要求 10 的含氟共聚物组合物，其中的有机硅化合物 (B) 是由如下通式 IV 所表示的：



式中 R^3 代表能水解基团, R^4 代表氢原子或有机基团, R^5 代表有机基团, 当存在多个 R^3 、 R^4 或 R^5 基团时, 它们可以相同或不同, m 是 0—3 的整数, n 是 0—3 的整数, p 是 0—4 的整数, q 是 0—4 的整数, 但条件是必须满足 $m+n+p+q=4$, 并且 $p+q \geq 1$ 。

12.权利要求 10 的含氟共聚物组合物，其中的有机硅化合物 (B) 是由如下通式 V 所表示的：

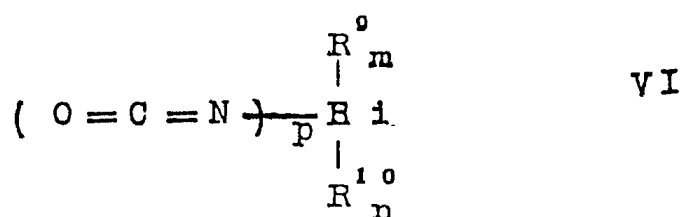


式中 R^6 代表能水解基团, R^7 代表氢原子或有机基团, R^8 代表有 1—10

个碳原子的亚烷基、氧化烯基或亚链烯基基团, m 是 1—3 的整数, n 是 0—2 的整数, 但条件是必须满足 $m+n=3$, 当存在多个 R^6 或 R^7 基团时, 它们可以相同或不同。

13. 权利要求 12 的含氟共聚物组合物, 其中 R^6 代表烷氧基、酰氧基、苯氧基、亚氨氧基或链烯氧基, R^7 代表烷基、芳基或芳烷基。

14. 权利要求 10 的含氟共聚物组合物, 其中的有机硅化合物 (B) 是由如下通式 VI 所表示的:



式中 R^9 代表能水解基团, R^{10} 代表有机基团, p 是 1—4 的整数, m 和 n 代表 0—3 的整数, 条件是必须满足 $p+m+n=4$, 当 p 为 1、 m 为 1—3 的整数并且 n 为 0—2 的整数时, 必须满足 $p+m+n=4$, 当存在多个 R^9 或 R^{10} 基团时, 它们可以相同或不同。

15. 权利要求 14 的含氟共聚物组合物, 其中的 R^9 代表烷氧基、酰氧基或苯氧基, R^{10} 代表烷基、链烯基、环烷基、芳基或芳烷基。

16. 如权利要求 1 的含氟共聚物组合物, 其中的组合物进一步包括 (C) 固化催化剂。

17. 权利要求 16 的含氟共聚物组合物, 其中对于每 100 重量份含氟共聚物 (A), 加入 0.03—50 重量份的固化催化剂 (C)。

18. 如权利要求 16 的含氟共聚物组合物, 其中的组合物用作涂料。

含氟共聚物组合物

本发明涉及一种含氟共聚物组合物，它包含含氟共聚物和带有异氰酸酯基团的有机硅化合物，本发明还涉及一种含氟涂料组合物及其固化产品。

含氟共聚物具有许多优良的性能，例如耐气候性，耐化学性、防水性、拒水性和低摩擦性，因此，人们期待着将这种共聚物用于高性能涂料。然而，由于含氟共聚物在常温下不溶于或几乎不溶于溶剂，所以该共聚物不能用于溶液型涂料或者与被涂覆材料的粘合较差。

日本审查专利公开 6 0 2 1 6 7 6 指出：通过共聚四个组分，即氟代烯烃、环己基乙烯基醚、烷基乙烯基醚和羟烷基乙烯基醚，可得到一种含氟共聚物，它在常温下溶于有机溶剂，把固化组分加入到该共聚物中所形成的组合物能在常温下固化，主要由这种共聚物组成的涂料所形成的涂层具有上述含氟共聚物的优良特性。但是，为了在常温下固化这种共聚物，必须加入蜜胺类固化剂或尿素树脂类固化剂作为固化组分，由于这种固化剂的加入，所以使耐气候性降低。

我们发现含有氟代烯烃，乙烯基醚和特定的有机硅化合物的含氟共聚物在常温下溶于有机溶剂，而且在除了固化催化剂以外没有任何固化剂帮助的情况下，这种共聚物在常温下固化，并且我们已经申请了这种共聚物和含有该共聚物的涂料组合物（见日本未审查专利公开 6 1 — 1 4 1 7 1 3 ）。但是，人们发现在与由含有环氧树脂或其它类似物质的底涂层涂料形成的膜的粘合上，这种涂料组合物是不足的。

本发明的主要目的是提供一种含氟共聚物，它能在常温下溶于有机溶剂并且能在常温下固化，它表现出优良的粘合性，同时仍保持含

氟共聚物本身所固有的优良特性，例如高耐气候性，高耐化学性、高拒水性、低摩擦性、高耐溶剂性、高防水性、高耐热性和高透明性。

本发明的另一个目的是提供一种具有改进了粘合性的含氟涂料组合物及其固化产品。

按照本发明所提供的含氟共聚物组合物包含 (A) 和 (B)，(A) 是含氟共聚物，它包含 (a) 氟代烯烃和 (b) 分子中含有烯属不饱和键和能水解基团的有机硅化合物，(B) 是带有异氰酸酯基团的有机硅化合物。

含氟共聚物组合物被有效地用于将固化催化剂加入到该共聚物组合物中所形成的含氟涂料组合物，而且固化该涂料组合物可以形成具有优良粘合性的涂层。

现在将对本发明进行详细地描述。

(A) 含氟共聚物

在本发明的含氟共聚物组合物中，用作基料组分的含氟共聚物 (A)，可以通过共聚 (a) 氟代烯烃和 (b) 含有烯属不饱和键和能水解基团的有机硅化合物来得到。

共聚可以是无规共聚或嵌段共聚，但是无规共聚一般是更可取的。

(a) 氟代烯烃

优选用作氟代烯烃 (a) 的是分子中至少有一个氟原子，并且最好用氟原子或用氟原子和其他卤原子取代所有氢原子的全氟代烯烃或全卤烯烃。考虑到聚合能力和得到的聚合物的性能，优先选用有 2—3 个碳原子的氟代烯烃。

作为用于本发明的氟代烯烃 (a)，可以举出的是有 2 个碳原子的氟代烯烃 (氟代乙烯)，例如是 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ ， $\text{CHF} = \text{CF}_2$ ，

$\text{CH}_2 = \text{CF}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CHF}$, $\text{CClF} = \text{CF}_2$, $\text{CHCl} = \text{CF}_2$, $\text{CCl}_2 = \text{CF}_2$, $\text{CClF} = \text{CClF}$, $\text{CHF} = \text{CCl}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CClF}$ 和 $\text{CCl}_2 = \text{CClF}$, 有 3 个碳原子的氟代烯烃 (氟代丙烯) , 例如是 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHF}$, $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CHF}$, $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CF} = \text{CF}_2$, $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CF}_2$, $\text{CH}_3\text{CF} = \text{CH}_2$, $\text{CF}_2\text{ClCF} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCl}$, $\text{CF}_2\text{ClCCl} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_2\text{ClCF} = \text{CFCl}$, $\text{CFCl}_2\text{CF} = \text{CF}_2$, $\text{CFCl}_3\text{CCl} = \text{CClF}$, $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$, $\text{CClF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$, $\text{CCl}_3\text{CF} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$, $\text{CFCl}_2\text{CCl} = \text{CCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCl}$, $\text{CClF}_2\text{CF} = \text{CHCl}$, $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CHCl}$, $\text{CHF}_2\text{CCl} = \text{CCl}_2$, $\text{CF}_2\text{ClCH} = \text{CCl}_2$, $\text{CF}_2\text{ClCCl} = \text{CHCl}$, $\text{CCl}_3\text{CF} = \text{CHCl}$, $\text{CF}_2\text{BrCF} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_2\text{BrCH} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CBr} = \text{CHBr}$, $\text{CF}_2\text{ClBr} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{BrCF} = \text{CCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CBr} = \text{CH}_2$, $\text{CF}_2\text{CH} = \text{CHBr}$, $\text{CF}_2\text{BrCH} = \text{CHF}$ 和 $\text{CF}_2\text{BrCF} = \text{CF}_2$, 以及含有至少 4 个碳原子的氟代烯烃, 例如是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_3$, $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$, $\text{CF}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CFH}_2\text{CH} = \text{CHCFH}_2$, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_3$,

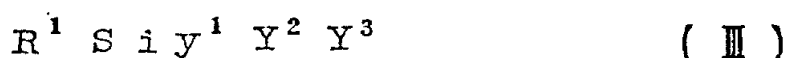
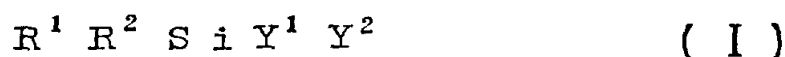
$\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_2 \text{CF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{CF}=\text{CF}_2$ 。

在这些氟代烯烃中，优选使用氟代乙烯和氟代丙烯，而且特别优选使用的是三氟氯乙烯 ($\text{CClF}=\text{CF}_2$)。

这些氟代烯烃 (a) 可以单独使用，或以它们的两种或多种的混合物形式使用。

(b) 有机硅化合物

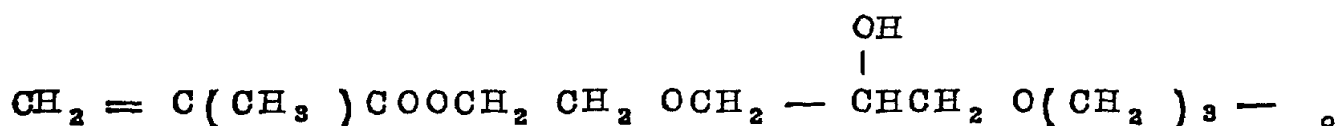
作为与氟代烯烃化合物 (a) 共聚的有机硅化合物 (b)，可以使用分子中有烯属不饱和键和能水解基团的化合物。例如，可以举出的这种化合物可以是如下通式 (I) 至 (III) 所表示的化合物：



其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同，代表具有烯属不饱和键的一价的有机基团， X^1 代表没有烯属不饱和键的一价有机基团， Y^1 、 Y^2 和 Y^3 是相同的或不同的，代表能水解的基团。

作为 R^1 和 R^2 的具体的例子，可以提到的是乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、环己烯基基团和环戊二烯基基团，并且端烯烃不饱和基团是特别优选的，此外， R^1 和 R^2 可以是具有末端不饱和酸酯键的基团，例如 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 或



在这些基团中，优选由碳原子和氢原子组成的并且不含有氧原子

的基团作为 R^1 和 R^2 ，而且乙烯基是特别优选的。

作为 X^1 的具体例子，可以举出的是一价烃基，例如甲基、乙基、丙基、十四烷基、十八烷基、苯基、苄基和甲苯基，而且这些基团可以是卤取代的烃基。

作为 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 的具体的例子，可以提到的是烷氧基和烷氧基烷氧基基团，例如甲氧基、乙氧基、丁氧基和甲氧基乙氧基基团，丙烯酰氧基基团，例如甲酰氧基、乙酰氧基和丙酰氧基基团，肟类，例如 $-O-N=C(CH_3)_2$ 、 $-O-N=CH-CH_2-C_2H_5$ 和 $-O-N=C(C_6H_5)_2$ ，以及其它任选的能水解的基团。

优选使用上述通式 III 代表的化合物作为有机硅化合物，特别优选使用的是其中 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 相同的有机硅化合物，最优选使用的是其中 R^1 为乙烯基， Y^1 至 Y^3 代表烷氧基或烷氧基烷氧基基团的有机硅化合物。例如，可以优先使用乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三(甲氧基乙氧基)硅烷。此外，还可以优先使用乙烯基丙氧基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷和乙烯基苯基二甲氧基硅烷。

这些有机硅化合物可以单独使用或者以它们的两种或多种的混合物形式使用。

在含氟共聚物 (A) 中氟代烯烃 (a) 与有机硅化合物 (b) 之间的混合比例是：组分 (a) 的含量为 25—70 摩尔%，优选为 30—60 摩尔%，组分 (b) 的含量为 1—50 摩尔%，优选为 3—40 摩尔%。

其他单体组分

含氟共聚物 (A) 可以是只由组分 (a) 和 (b) 组成的共聚物，

但是除了这些必不可少的组分 (a) 和 (b) 之外, 在不妨碍实现本发明目的的范围内, 含氟共聚物还可以含有少量的其它可共聚单体, 例如 (c) 烷基乙烯基醚, (d) 羧酸的乙烯酯, (e) 不饱和羧酸或其衍生物, α -烯炔, 环烯炔和羧酸的烯丙酯。这些其它单体可进行无规或嵌段共聚。

作为烷基乙烯基醚 (c) 的具体例子, 可以举出的是线型烷基乙烯基醚, 例如乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、己基乙烯基醚、异己基乙烯基醚、辛基乙烯基醚和 4-甲基-1-戊基乙烯基醚, 以及环烷基乙烯基醚, 例如环戊基乙烯基醚和环己基乙烯基醚。

在它们之中优先使用乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚和丁基乙烯基醚。

这些烷基乙烯基醚 (c) 可以单独使用或以它们的两种或多种的混合物形式使用。

在含氟共聚物 (A) 中的烷基乙烯基醚 (c) 的含量为 0—50 摩尔%, 优选为 10—40 摩尔%。

作为羧酸乙烯酯 (d), 可以提到的是线型羧酸乙烯酯, 例如乙烯基乙酸酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯, 带有仲烷基基团的羧酸乙烯酯, 例如异丁酸乙烯酯和 2-甲基丁酸乙烯酯, 带有叔烷基基团的羧酸乙烯酯, 例如 2, 2-二甲基丙酸乙烯酯、2, 2-二甲基丁酸乙烯酯、2, 2-二甲基戊酸乙烯酯、2, 2-二甲基己酸乙烯酯、2, 2-二乙基丁酸乙烯酯、2-乙基-2-甲基丁酸乙烯酯和 2-乙基戊酸乙烯酯, 脂环羧酸乙烯酯, 例如环己烷羧酸乙烯酯、4-甲

基环己烷羧酸乙烯酯、4-叔丁基羧酸乙烯酯和环戊烷羧酸乙烯酯，以及芳族羧酸乙烯酯，例如苯甲酸乙烯酯、4-甲基苯甲酸乙烯酯、4-叔丁基苯甲酸乙烯酯、4-氯苯甲酸乙烯酯和萘甲酸乙烯酯。在它们当中，优选使用乙酸乙烯酯，特别优先使用的是乙烯基乙酸酯。

这些羧酸乙烯酯 (d) 可以单独使用或者以它们的两种或多种的混合物形式使用。

在将羧酸乙烯酯 (d) 共聚在含氟共聚物 (A) 中时，含有该含氟共聚物 (A) 的含氟共聚物组合物的粘合性得到了很大的改善。

作为不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物 (e)，可以举出的例如是不饱和羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -乙基丙烯酸、丁烯酸、4-戊烯酸、5-己烯酸、6-庚烯酸、7-辛烯酸、8-壬烯酸、9-癸烯酸、10-十一碳烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、四氢化邻苯二甲酸和内顺式-二环(2, 2, 1)-庚-5-烯-2, 3-二羧酸，这些不饱和羧酸与含有1-20个碳原子的醇的单酯或二酯，以及烯属酸的酸酐，例如马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐和四氢化邻苯二甲酸酐。

在它们之中，优先使用马来酸二酯和富马酸二酯，特别优先使用马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、富马酸二甲酯和富马酸二乙酯。

这些不饱和羧酸和衍生物 (e) 可以单独使用，或者以它们的两种或多种的混合物形式使用。

在将不饱和羧酸或其衍生物 (e) 共聚在含氟共聚物 (A) 中的情况下，含有这种含氟共聚物 (A) 的含氟共聚物组合物已显著地改善了其粘合性。

羧酸乙烯酯 (d) 和不饱和羧酸或其衍生物 (e) 的含量是：基

于含氟共聚物 (A)，组分 (d) 和 (e) 的总含量为 0—60 摩尔%，优选为 1—55 摩尔%。在使用不饱和羧酸的情况下，优选的是组合物中羧基含量少于下文所述的带有异氰酸酯基团的有机硅化合物 (B) 的异氰酸酯基团含量。

正如通过凝胶渗透色谱法测定的那样，含有上述单体组分的含氟共聚物 (A) 的数均分子量为 3000—200000，特别是 5000—100000。

在常温下含氟共聚物 (A) 溶于芳烃，例如苯、甲苯和二甲苯、酮、例如丙酮和丁酮，醚，例如二乙基醚、二丙基醚、甲基溶纤剂和乙基溶纤剂，酯，例如乙酸乙酯和乙酸丁酯、醇，例如乙醇，以及卤代烃，例如三氯甲烷、二氯乙烷和氯苯。

可以在自由基引发剂的存在下，共聚上述单体来制备含氟共聚物 (A)。

可以使用各种已知的自由基引发剂，例如可以举出有机过氧化物和有机过酸酯，例如，过氧化苯甲酰、过氧化二氯苯甲酰、过氧化二枯基、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酸酯)己烷-3、1,4-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、过氧化月桂酰、过氧化二月桂酰、过乙酸叔丁基酯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、过苯甲酸叔丁基酯、乙酸叔丁基过苯基酯、过异丁酸叔丁基酯、过仲辛酸叔丁基酯、过新戊酸叔丁基酯、过新戊酸枯基酯和乙酸叔丁基过二乙酯，以及偶氮化合物，例如偶氮二异丁腈和偶氮异丁酸二甲基酯。在它们之中，优先使用二烷基过氧化物，例如过氧化二枯基、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二

(叔丁基过氧)己炔—3、2, 5—二甲基—2, 5—二(叔丁基过氧)己烷和1, 4—双(叔丁基过氧化异丙基)苯。

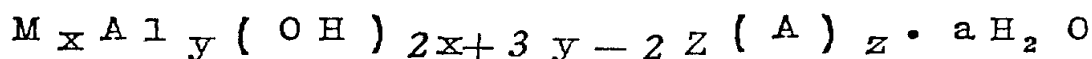
共聚反应最好在包括有机溶剂的反应介质中进行。作为有机溶剂, 可以使用芳烃, 例如苯、甲苯和二甲苯, 脂族烃, 例如正己烷、环己烷和正庚烷, 卤代芳烃, 例如氯苯、溴苯、碘苯和邻—溴甲苯, 以及卤代脂族烃, 例如四氯甲烷、1, 1, 1—三氯乙烷、四氯乙烯和1—氯丁烷。

共聚反应最好是在上述反应介质中, 通过加入自由基引发剂进行的, 引发剂用量与单体总量的摩尔比为 $1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3}$ 。聚合温度为 -30 至 200°C , 优选为 $20 - 100^\circ\text{C}$, 聚合压力为 $0 - 100$ 千克力/厘米² (表压), 优选为 $0 - 5.0$ 千克力/厘米² (表压)。反应时间为 $0.5 - 60$ 小时, 优选为 $2 - 30$ 小时。

在用含氯氟代烯烃作为氟代烯烃 (a) 来制备含氟共聚物 (A) 的情况下, 最好是使氯清除剂存在于聚合反应和/或所得到的共聚物的精制体系中。

作为氯清除剂, 可以使用如下化合物 (i) 至 (iii)。

更准确地说, 可以使用以下通式 (i) 所代表的复合化合物:



式中 M 代表 Mg、Ca 或 Zn, A 表示 CO₃ 或 HPO₄, x、y 和 z 表示正数, a 是 0 或正数。

作为复合化合物 (i) 的一些具体例子, 可以举出

Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O、Mg₈Al₂(OH)₂₀CO₃ · 5H₂O、
Mg₅Al₂(OH)₁₄CO₃ · 4H₂O、Mg₁₀Al₂(OH)₂₂CO₃ · 4H₂O、
Mg₆Al₂(OH)₁₆HPO₄ · 4H₂O、Ca₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O 以

及 $Zn_6Al_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 。

复合化合物 (i) 可以是不与上述通式 (i) 完全一致的化合物，例如可以是其中 $Mg_2Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$ 的部分 OH 被 CO_3 所取代的化合物，或者是通式为 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{1.3}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 的化合物。此外，可以从上述化合物中除去结晶水。

在这些复合化合物 (i) 之中，优先使用其中 M 为 Mg 并且 A 为 CO_3 的那些化合物。

作为另一类氯清除剂，可以举出的是碱土金属的碱性化合物 (ii)。例如可以使用碱土金属氧化物如 MgO 和 CaO ，碱土金属氢氧化物如 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ ，以及碱土金属碳酸盐如 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 。

碱土金属的碱性化合物可以是复盐，例如 $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ，而且可以从这样的化合物中除去结晶水。

在上述碱土金属的碱性化合物 (ii) 之中，优先使用含 Mg 的化合物。

作为又一类氯清除剂，可以举出的是含环氧基的化合物 (iii)，例如，含硅的环氧化合物如 γ -缩水甘油丙氧基三甲氧基硅烷和 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷，和脂族环氧化合物如三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚和新戊基乙二醇二缩水甘油醚。

在这些化合物中，优先使用含硅环氧化合物，例如 γ -缩水甘油丙氧基三甲氧基硅烷。

在上述氯清除剂中，与有机的氯清除剂相比，无机的氯清除剂与氯（盐酸）反应的速度比较快，并且它不溶于聚合体系或精制体系，因此，无机的氯清除剂可以轻易地被从该体系中除去。所以优先使用

无机的氯清除剂，并且特别优先使用通式 (i) 所示的复合化合物。

如果使氯清除剂存在于聚合反应和/或制得的共聚物的精制过程中，能有效地防止制得的含氟共聚物 (A) 脱色。特别是，如果使氯清除剂存在于聚合反应的反应混合物中，能非常有效地防止制得的含氟共聚物 (A) 脱色。

当用醇来纯化得到的含氟共聚物 (A) 时，如果使氯清除剂存在于该体系中，可以有效地防止材料生锈，这种材料例如是用含氟共聚物 (A) 溶解在有机溶剂 (例如甲苯) 中所形成的涂料涂覆的金属。

在将氯清除剂用于聚合反应的情况下，对于每摩尔包含在氟代烯烃 (a) 中的氯原子，优选的氯清除剂的用量为 0.5—100 克，特别优选的是 1—70 克。

在氯清除剂被用于精制过程的情况下，对于每 100 克制得的含氟共聚物 (A)，优选的氯清除剂的用量为 0.5—100 克，特别优选的是 1—70 克。

(B) 有机硅化合物

本发明中用作组分 (B) 的有机硅化合物含有至少一个异氰酸酯基团。

因为组分 (B) 具有与含氟共聚物 (A) 的相容性，并且组分 (B) 中的异氰酸酯基团与被涂覆的材料羟基或类似基团反应，例如，这种材料是由环氧树脂或其它类似物质组成的底涂涂料所形成的涂层，所以本发明的含氟共聚物组合物显示出优良的粘合性。

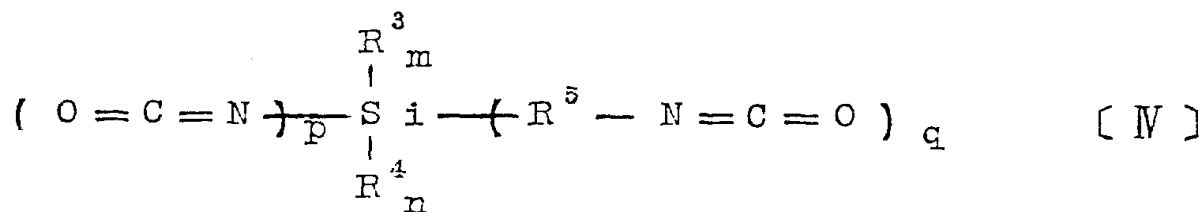
用作组分 (B) 的有机硅化合物最好含有至少一个异氰酸酯基团和至少一个能水解的基团能够与含氟共聚物 (A) 中的能水解的基团反应，形成硅氧烷键。

这种含有至少一个异氰酸酯基团和至少一个能水解基团的有机硅化合物的特点在于，异氰酸酯基团与用上述方法涂覆的材料反应，并且能水解的基团通过水解与含氟共聚物 (A) 的能水解基团反应形成硅氧烷键。因此，与用只含有异氰酸酯基团的有机硅化合物所获得的粘合性相比，这种含有异氰酸酯基团和能水解基团的有机硅化合物具有较高的粘合性。

正如从上文的叙述可看到的那样，组分 (B) 被用作赋粘剂。

作为组分 (B) 中的能水解基团，可以举出烷氧基、酰氧基、苯氧基、亚氨氧基和链烯氧基。在这些基团中，烷氧基是特别优选的。

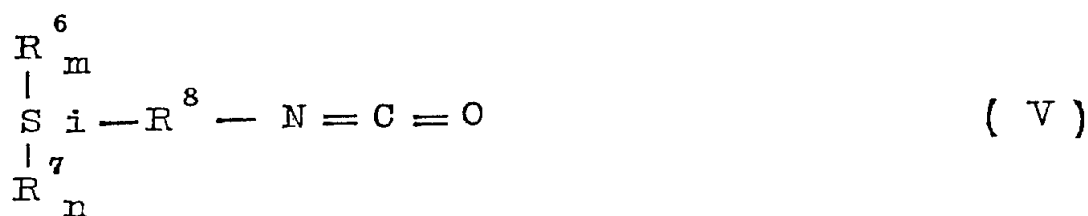
如下通式 IV 所表示的有机硅化合物可以用作组分 B：



式中 R^3 代表能水解基团， R^4 代表氢原子或有机基团， R^5 代表有机基团，当多个 R^3 、 R^4 或 R^5 基团存在时，它们可以相同或不同； m 是 0—3 的整数， n 是 0—3 的整数， p 是 0—4 的整数， q 是 0—4 的整数，这是以必须满足 $m+n+p+q=4$ 而且 $p+q \geq 1$ 为条件的。

作为通式 (IV) 所表示的化合物的具体例子，可以举出的是下文给出的通式 (V) 和 (VI) 所示的有机硅化合物。

以下通式 V 所表示的硅化合物，是其中的异氰酸酯基团通过 R^8 连接到硅原子上的有机硅化合物：



式中 R^6 代表能水解基团, R^7 代表氢原子或有机基团, R^8 代表有 1—10 个碳原子的亚烷基、氧化烯基或亚链烯基基团; m 为 1—3 的整数, n 为 0—2 的整数, 这是以必须满足 $m + n = 3$ 为条件的; 当存在多个 R^6 或 R^7 基团时, 它们可以相同或不同。

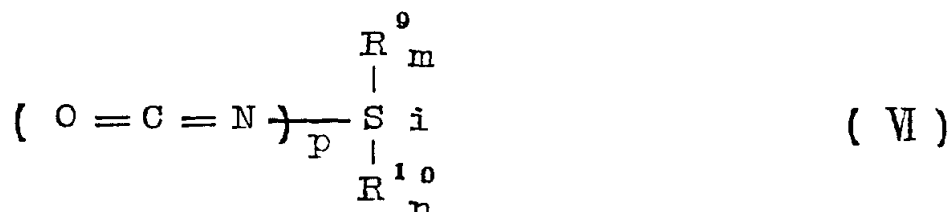
作为通式 (V) 的能水解基团 R^6 , 可以举出的例如是烷氧基、酰氧基、苯氧基、亚氨氧基和链烯氧基。

作为有机基团 R^7 , 可以提到的例如是烷基、芳基和芳烷基。

作为通式 (V) 所示的有机硅化合物的具体例子, 可以举出 γ —异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基三丙氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基三乙酰氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基三苯甲酰氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基甲基二乙酰氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基二甲基乙酰氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基苯基二苯甲酰氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基苯基二苯甲酰氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基二苯基苯甲酰氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基三异丙烯氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基甲基二异丙烯氧基硅烷、 γ —异氰酸根合丙基三(二甲基亚氨氧基)硅烷、 γ —异氰酸根合丙基三(甲基乙基亚氨氧基)硅烷、 γ —异氰酸根合丙基双(二甲基亚氨氧基)硅烷、 γ —异氰酸酯丙基二甲基(二甲基亚氨氧基)硅烷、 ϵ —异氰酸根合乙氧基乙基三甲氧基硅烷、 ϵ —异氰酸根合乙氧基乙基三乙氧基硅烷、 ϵ —异氰酸根合乙氧基

基乙基三丙氧基硅烷和 ϵ - 异氰酸根合乙氧基乙基甲基二甲氧基硅烷。

如下通式 VI 所示的化合物是其中氰酸根合基直接连接到硅原子上的有机硅化合物：



其中 R^9 代表能水解基团， R^{I^0} 代表有机基团； p 为 1—4 的整数， m 和 n 代表 0—3 的整数，但前提是必须满足 $p + m + n = 4$ ；当 p 为 1 时， m 为 1—3 的整数， n 为 0—2 的整数，并且必须满足 $p + m + n = 4$ ；当存在多个 R^9 或 R^{I^0} 基团时，它们可以是相同的或不同的。

作为通式 (VI) 的能水解基团 R^9 ，可以提到的例如是烷氧基、酰氧基和苯氧基。

作为通式 (VI) 的有机基团 R^{I^0} ，可以提到的例如是烷基、链烯基、环烷基、芳基和芳烷基。

作为通式 (VI) 所示的有机硅化合物 (B) 的具体例子，可以举出甲硅烷基四异氰酸酯、甲基甲硅烷基三异氰酸酯、丁基甲硅烷基三异氰酸酯、辛基甲硅烷基三异氰酸酯、甲氧基甲硅烷基三异氰酸酯、乙氧基甲硅烷基三异氰酸酯、苯基甲硅烷基三异氰酸酯、乙烯基甲硅烷基三异氰酸酯、二甲基甲硅烷基二异氰酸酯、甲基苯基二异氰酸酯、二甲氧基甲硅烷基二异氰酸酯和二丁氧基甲硅烷基二异氰酸酯。

优先使用上述通式 (V) 所示的有机硅化合物，特别优先使用的是 γ - 异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷和 γ - 异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷。

对于每 100 重量份的组分 (A)，组分 (B) 的优选加入量为 0.1—60 重量份，特别优选的为 1—40 重量份。

含氟共聚物组合物

本发明的含氟共聚物组合物包含组分 (A) 和 (B)，该组合物能在常温下溶于有机溶剂，能在常温下固化并且表现出与被涂覆材料的优良粘合性。因此，最好将本发明的组合物用作能在常温固化的含氟涂料组合物的形成涂层材料的主要组分。

可用已知的固化催化剂 (C) 来固化本发明的含氟共聚物组合物。因此，在将含氟共聚物组合物用于涂料组合物的情况下，通常是将该组合物和固化催化剂 (C) 配合使用。

作为固化催化剂 (C) 的典型例子，可以举出的是含金属的化合物，例如四丙基钛酸酯、四丁基酞酸酯、辛酸锡、辛酸铅、辛酸钴、辛酸锌、辛酸钙、环烷酸铅、环烷酸钴、双乙酸二丁基锡、辛酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、苹果酸二丁基锡、丁基三氯化锡、二羟基丁基氯化锡和单辛酸二羟基丁基锡，酸性化合物例如对甲苯磺酸、三氯乙酸、磷酸、磷酸单烷基酯、磷酸二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯的磷酸酯、亚磷酸单烷基酯和亚磷酸二烷基酯，和碱性化合物例如丁胺、二丁胺、己胺、叔丁基胺、1,2-乙二胺、三乙胺、异佛尔酮二胺和咪唑。在这些化合物中，优先使用锡化合物，例如双乙酸二丁基锡、双辛酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡和苹果酸二丁基锡。

对于每 100 重量份的组分 (A)，加入的组分 (C) 的用量优选为 0.03—50 重量份，特别优选为 0.3—30 重量份。

将固化催化剂 (C) 加入到含氟共聚物组合物中所形成的涂料组

合物通常被溶于有机溶剂，并以溶液的形式被使用。作为用于这个目的的溶剂，可以提到的是例如甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、异丁基甲酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂以及它们中的两种或多种的混合物。

对于每 100 重量份的含氟涂料组合物，有机溶剂的优选用量为 40—300 重量份，特别优选的为 60—120 重量份。

在涂料组合物中，除了含氟涂料组合物以外，还可根据需要加入颜料、染料、脱水剂（例如原甲酸三甲酯）、分散剂、其它涂料添加剂（例如均化剂和润湿剂），以及硅酸烷基酯或者它的低聚物或水解产物（例如，原硅酸四甲酯的低聚物）。

因为在本发明的含氟涂料组合物中存在至少一种来源于含氟共聚物（A）的能水解基团，所以，例如通过这种能水解基团与空气中含有水接触并发生水解，可以引起含氟共聚物组合物固化。既然如此，就可以设想是由含氟共聚物（A）的分子间或含氟共聚物（A）与含异氰酸酯基团的有机硅化合物之间的硅氧烷键，引起了交联反应。此外，可以设想存在于含异氰酸酯基团的有机硅化合物（B）中的异氰酸酯基团不与能水解基团反应并且不参与组合物的固化。还可以设想是固化催化剂（C）起了这种交联反应的催化剂的作用。

即使是在常温下也能促进使含氟涂料组合物固化是它的优点，但是固化也可以在加热下进行。

通过固化含氟涂料组合物形成的涂层（固化产品），对于被涂覆的材料，尤其是对于由环氧树脂、丙烯酸橡胶或聚氨酯树脂组成的底涂涂料所形成的涂层，具有优良的粘合性。而且对于从涂覆底涂涂料的那一时刻甚至到经过很长时间后的涂层，含氟涂料组合物的涂层具有优良的粘合性。

对于为什么这种涂层具有优良的粘合性的原因，还没有完全解释清楚。但是，可以相信是存在于含异氰酸酯基团的有机硅化合物 (B) 中的异氰酸酯基团，与存在于由底涂涂料形成的涂层中的羟基或其它类似基团发生了反应。

此外，这种涂层具有优秀的耐气候性、耐化学性、拒水性、低摩擦性、耐溶剂性、防水性、耐热性和透明性。

因此，通过涂覆由含氟涂料组合物组成的涂料，可以得到具有优良的耐气候性、耐化学性、拒水性、低摩擦性、耐溶剂性、防水性和耐热性的漂亮的涂覆制品。

通过在有机溶剂中溶解含氟共聚物 (A)、含异氰酸酯基团的有机硅化合物 (B)、固化剂 (C) 和根据需要添加的其它组分，可以制备涂料组合物。既然是这样，可以采用两种方法，一种方法是将所有的组分都包含在一种有机溶剂中，另一种方法是将组分 (A)、(B) 和根据需要而加入的其它组分溶解在有机溶剂中形成第一种溶液，将固化催化剂 (C) 和根据需要加入的其它组分溶解在有机溶剂中组成第二种溶液，只是在涂料组合物被涂施之前才将这两种溶液混合。

根据对于普通的液体涂料通常采用的涂饰方法，例如刷涂法，喷涂法，辊涂机涂布法或其它类似的方法，可以将含有含氟共聚物组合物的涂料组合物涂覆在底材的表面上，例如金属、木材、塑料、陶瓷、纸张或玻璃的表面上；并且可以将该涂料组合物用作家用电器的涂料，建筑物、瓦片和预涂金属 (PCM) 的表面涂料，运输机械和车辆、特别是汽车的瓷漆，金属底漆以及透明涂料。

如上文所述，特别优选的是将固化催化剂 (C) 加入到本发明的

含氟共聚物组合物中，然后将形成的组合物混合到有机溶剂中，再由此制得的涂料组合物用作涂料。此外，可以将含氟共聚物组合物用作玻璃、金属（例如不锈钢）或陶瓷制品的涂饰剂。而且还可以将本发明的含氟共聚物组合物用作密封剂或粘合剂的原料。

根据本发明，含有异氰酸酯基的特殊的有机硅化合物作为赋粘剂被加入到含有氟代烯烃和特殊的有机硅化合物的含氟共聚物中。因此，可以获得在常温下能溶于有机溶剂和在常温下能固化的含氟共聚物组合物，该组合物保持了含氟共聚物的优秀特性，例如杰出的耐气候性、耐化学性、拒水性、低摩擦性、耐溶剂性、防水性、耐热性和透明性、该组合物还表现出杰出的粘合性。

此外，由于这种含氟共聚物组合物中加入了固化催化剂，所以很大大地改善了所得到的含氟涂料组合物的粘合性。

更进一步说，当通过固化这种含氟涂料组合物形成涂层（固化产品）时，可以获得漂亮的涂覆制品，该制品具有优良的耐气候性、耐化学性、拒水性、低摩擦性、耐溶剂性、防水性和耐热性。

现在，将参照以下实施例详细地叙述本发明。

制备例 1

用氮气取代装有不锈钢搅拌器的 1.5 升高压釜内的空气，并在氮气流下将 30.5 克乙烯基三甲氧基硅烷（在下文中称为“TMVS”）、82.2 克乙基乙烯基醚（在下文中称为“EVE”）、15.0 克正丁基乙烯基醚（在下文中称为“BVE”）、52.5 克马来酸二乙酯、作为氯清除剂的 9.3 克粉状合成水合滑块石（hydrotalcite） $[Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O]$ （在下文中称为“SHT”）的烧结产物和作为自由

基引发剂的 5.4 克二月桂酰过氧化物的 500 毫升苯溶液装入上述高压釜中。然后，将 139.8 克三氟氯乙烯（在下文中称为“CTFE”）加入到该高压釜中，升温到 65℃，使反应进行 8 小时。

然后用水冷却高压釜以终止反应，冷却后排出未反应的单体并打开高压釜，取出反应液体并装入一个 1 升的茄型（eggplant）烧瓶中，然后将 150 克二甲苯、100 克甲醇和 9.4 克 SHT 加到该反应液体中，在搅拌的同时进行热处理，在 50℃ 维持 1.5 小时，在 60℃ 维持 1.5 小时。用蒸发器经减压蒸馏除去剩余的单体和溶剂。然后将 400 克二甲苯加到该溶体中，并再用蒸发器经减压蒸馏除去溶剂。随后把 500 克二甲苯加入到剩余物中，过滤溶液以除去 SHT。在减压下浓缩滤液，得到 262 克无色透明的共聚物 I。

经凝胶渗透色谱法（GPC）测定，获得的共聚物 I 的数均分子量为 10,000。对共聚物组合物进行元素分析和核磁共振分析时，发现 CTFE : TMVS : EVE : DEM : BVE 的摩尔比为 41 : 6 : 34 : 13 : 6。

制备例 2

用氮气取代装有不锈钢搅拌器的 1.5 升高压釜中的空气，在 500 毫升苯中溶入 30.5 克 TMVS、82.2 克 EVE、15.0 克 BVE、36.2 克 DEM、15.5 克富马酸二乙酯（下文中称为“DEF”）、9.3 克 SHT 和 5.4 克二月桂酰过氧化物形成一种溶液，将该溶液加入上述高压釜中。然后，将 139.8 克 CTFE 加入该釜中，并将温度升至 65℃，使反应进行 8 小时。

然后，用如制备例 1 中所述的同样方法得到 2 6 3 克无色透明的共聚物 II。

用 G P C 法测定的所得共聚物 II 的数均分子量为 1 1, 0 0 0。当对共聚物 II 的组合物进行元素分析和核磁共振分析时，发现 C T F E : T M V S : E V E : (D E M + D E F) : B V E 的摩尔比为 4 8 : 7 : 3 6 : 1 3 : 6。

实施例 1

制备第一种溶液，该溶液含有 3 5. 4 重量份由制备例 1 所得到的共聚物 I、7. 1 重量份作为组分 (B) 的 r-异氰酸根含丙基三甲氧基硅烷、1. 8 重量份作为涂料添加剂的原硅酸四甲基酯的低聚物、1. 8 重量份作为脱水剂的原甲酸三甲基酯、2 5. 0 重量份作为颜料的二氧化钛和 2 8. 9 重量份的二甲苯。

另外用环氧树脂涂料 (由 Mitsui Kinzoku Toryo Kayaku 供应的 Marine SC) 涂覆 J I S G-3 3 0 2 规格的锌钢片 (S P G)，将涂覆过的钢片在室外暴露 1 0 天，得到涂覆的材料。

再把 1. 8 重量份的含有 6. 3 % 重量的二月桂酸二丁基锡 [n-B u₂ S n (O C O C₁₁ H₂₃)₂] 的二甲苯溶液 (第二种溶液) 加入到 1 0 0 重量份第一种溶液中，形成含氟涂料组合物。用 1 0 0 μ m 涂板器将该组合物涂在上述涂覆了的材料上。把得到的上面带有涂层的试验片在室外暴露一个星期，随后对其进行以下所述的划格法 (Cross Cut) 粘附试验，得到的结果被示于表 1 中。

划格法粘附试验

按照 J I S K-5 4 0 0, 1 9 7 9 的普通涂料试验方法

6. 15的划格法粘附试验,在试验片涂层表面上形成一些划格,将宽度为20毫米的粘性玻璃纸带贴在涂层的划格表面上,然后把宽度为7毫米的刮铲压在粘性玻璃纸带上,用刮铲用力地摩擦粘性玻璃纸带,以使粘性玻璃纸带紧密地粘着到涂层表面上,然后,以垂直的方向拉起粘性玻璃纸带并将其迅速地剥离。这种粘合剥离试验在正方形划格四个边的每个方向上进行,即总共进行四次。检查没有剥离而留下来的正方形切口的数目(X),用这个数($X/100$)表示试验结果。

实施例 2

除了用制备例2中得到的共聚物Ⅱ代替共聚物Ⅰ以外,用如实施例1中所述的同样方法形成涂层,使该涂层在室外暴露一个星期,并进行划格法粘附试验,所得的结果示于表1中。

对比例 1

除了不加入 γ -异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷以外,用如实施例1中所述的同样方法制成涂层,将该涂层在室外暴露一个星期,并进行划格法粘合试验,得到的结果显示在表1中。

对比例 2

除了不加 γ -异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷以外,按实施例2中所述的同样方法制成涂层,将该涂层在室外暴露一个星期,再进行划格法粘附试验,把得到的结果示于表1中。

制备例 3

用氮气取代装有不锈钢搅拌器的1.5升高压釜内的空气,在氮气流中向高压釜中加入180毫升苯,54.3克乙基乙烯基醚(EVE)、21.0克亚丁基乙烯基醚(BVE)、72.3克乙

烯基乙酸酯(下文中称为“VAC”)、43.6克三甲氧基乙烯基硅烷(TMVS)以及作为氯清除剂的13.0克粉状合成水合滑块石 $[Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O]$ (SHEET)的烧结产物。然后,将257克三氟氯乙烯(CTFE)加入到高压釜中并升温到65℃。

在4个小时的时间里,向得到的混合物中加入7.6克二月桂酰过氧化物引发剂的120毫升苯溶液,使反应在65℃进行6个小时。

然后用水冷却高压釜来终止反应,冷却后排出未反应的单体并打开高压釜,取出反应液体,把它装入一个1.5升的茄型烧瓶中,随后将210克二甲苯,120克甲醇和13.6克SHEET加入到该反应液体中,在搅拌的同时进行热处理,在50℃保持1.5小时,在60℃保持1.5小时。用蒸发器通过减压蒸馏除去残余的单体和溶剂,然后向该液体中加入550克二甲苯,再用蒸发器通过减压蒸馏除去溶剂。在残余物中加入500克二甲苯并过滤溶液以除去SHEET,在减压下浓缩滤液,得到323克无色透明的共聚物Ⅲ。

用凝胶渗透色谱法(GPC)测定得到的共聚物Ⅲ的数均分子量为16,800。当对共聚物Ⅲ的组合物进行元素分析和核磁共振分析时,发现CTFE:EVF:BFV:VAC:TMVS的摩尔比为41:23:16:25:5。

实施例3

除了用制造例3中得到的共聚物Ⅲ代替共聚物I以外,用如实施例1中所述的同样方法制成涂层,将该涂层在室外暴露一个星期,然后进行划格法粘附试验,所得到的结果被示于表1中。

实施例 4

除了以用作组分 (B) 的 γ -异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷代替 γ -异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷外, 用如实施例 1 所述的同样方法制成涂层, 使该涂层在室外暴露一个星期, 然后进行划格法粘附试验, 得到的结果被示于表 1 中。

对比例 3

除了不加入 γ -异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷以外, 用如实施例 3 中所述的方法制成涂层, 将该涂层在室外暴露一个星期, 然后进行划格法粘附试验, 所得到的结果被示于表 1 中。

表 1.

	划格法粘附试验结果
实施例 1	1 0 0 / 1 0 0
实施例 2	1 0 0 / 1 0 0
实施例 3	1 0 0 / 1 0 0
实施例 4	1 0 0 / 1 0 0
对比例 1	0 / 1 0 0
对比例 2	0 / 1 0 0
对比例 3	0 / 1 0 0

从以上结果可以看出, 对于由环氧树脂涂料形成的涂层, 即使是从形成环氧树脂涂料层的那一时刻到经过很长的时间以后, 由本发明的含氟涂料组合物所形成的涂层仍表现出杰出的粘合性。