[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C09D157/00
C09D161/32

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97197026.2

[43]公开日 1999年9月1日

[11]公开号 CN 1227588A

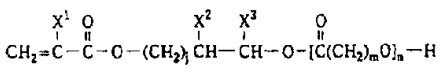
[22]申请日 97.7.29 [21]申请号 97197026.2
[30]优先权
[32]96.8.22 [33]JP [31]221552/96
[86]国际申请 PCT/EP97/04111 97.7.29
[87]国际公布 WO98/07796 英 98.2.26
[85]进入国家阶段日期 99.2.3
[71]申请人 巴斯福涂料股份公司
地址 联邦德国明斯特
共同申请人 日本油脂株式会社
[72]发明人 拔田亮人 柴藤岸夫 I·鲁尔
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书2页 说明书13页 附图页数0页

[54]发明名称 可热硬化的色漆组合物

[57]摘要

一种可热硬化色漆组合物，含有(A)羟基值20—200mgKOH/g的乙烯基共聚物，这是一种含有5—70wt%羟基的如下通式(1)代表的乙烯基单体(a-1)和95—30wt%其它乙烯基单体(a-2)的共聚物，和(B)由如下通式(2)代表的1,3,5-三嗪-2,4,6-三氨基甲酸酯，或其低聚物，其特征在于组合物中源于上述(A)成分的羟基：源于(B)成分的NHCOOR的摩尔比为1:3—3:1。通式(1)如图：



…(1)



(2)

(在该通式中，X^1，X^2和X^3各独立地是氢原子或甲基。而且j是一个0—2的整数，m是一个3—5的整数，且n是一个0—5的整数。但j和n不能同时为零；)通式(2)如图：

(该通式中，R代表1—20碳原子烷基，6—20碳原子芳基或7—20碳原子芳烷基，并且这些基团可相同或不同)。

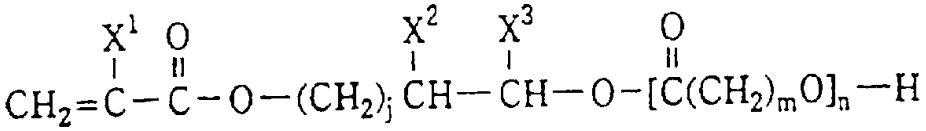
ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种可热硬化色漆组合物,它含有

(A)羟基值 20-200 mg KOH/g 的乙烯基共聚物,这是一种含有 5-70 wt%羟基的如下通式(1)代表的乙烯基单体(a-1)和 95-30 wt%其它乙烯基单体(a-2)的共聚物,和(B)由如下通式(2)代表的 1,3,5-三嗪-2,4,6-三氨基甲酸酯,或其低聚物,其特征在于组合物中源于上述(A)成分的羟基:源于(B)成分的 NHCOOR 的摩尔比为 1:3-3:1;

通式(1):



…(1)

(在该通式中,X^1,X^2 和 X^3 各独立地是氢原子或甲基;而且 j 是一个 0-2 的整数,m 是一个 3-5 的整数,且 n 是一个 0-5 的整数;但 j 和 n 不能同时为零;)

通式(2):

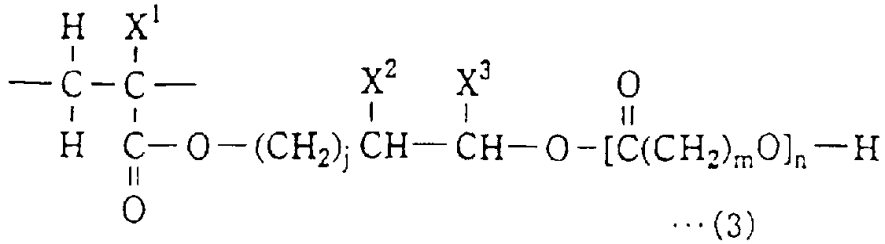
$$C_3N_3(NHCOOR)_3 \qquad (2)$$

(该通式中,R 代表 1-20 碳原子烷基,6-20 碳原子芳基或 7-20 碳原子芳烷基,并且这些基团可相同或不同)。

2. 一种可硬化色漆组合物,它含有

(C)羟基值 20-200 mg KOH/g 的乙烯基共聚物,这是一种含有 5-70 wt%羟基的如下通式(3)代表的结构单元(c-1)和 95-30 wt%其它乙烯基单体衍生结构单元(c-2)的共聚物,和(B)由如下通式(2)代表的 1,3,5-三嗪-2,4,6-三氨基甲酸酯,或其低聚物,其特征在于组合物中源于上述(C)成分的羟基:源于(B)成分的 NHCOOR 的摩尔比为 1:3-3:1;

通式(3):



…(3)

(在该通式中,X^1,X^2 和 X^3 各独立地是氢原子或甲基;而且 j 是一个 0-2 的整数,m 是一个 3-5 的整数,且 n 是一个 0-5 的整数;但 j 和 n 不能同时为零;)

通式(2):

$$C_3N_3(NHCOOR)_3 \qquad (2)$$

(该通式中,R 代表 1-20 碳原子烷基,6-20 碳原子芳基或 7-20 碳原子芳烷基,并且这些基团可相同或不同)。

说　明　书

可热硬化的色漆组合物

本发明涉及可加热硬化的色漆涂料组合物,具体涉及适合用作汽车罩面漆的可热硬化色漆组合物。

近几年来,由于化学和物理原因,例如酸雨刻蚀和漆膜清洁期间的划痕，漆膜外观劣化,例如在汽车色漆领域已是经常遇到的问题。

作为解决这些问题的手段,已建议(例如 JP 64-66274(1989))一种丙烯酸蜜胺基罩面色漆组合物,其中用ε-己内酯改性丙烯酸树脂和特定的低分子量多醇共同加入用于漆膜的基本结构材料,并且其中通过用一种烷氧基单体蜜胺硬化引入柔软链段。

但是,上述色漆组合物虽然是树脂自身形成的漆膜用ε-己内酯改性并且漆膜被软化而改良耐划痕性,但是由于使用烷氧基蜜胺单体使得耐酸性不足,这就不适合将来苛刻的酸雨环境。

另外,出于同样观点,有人建议一种罩面色漆组合物,其中ε-己内酯改性丙烯酸树脂和不发黄类型的嵌段聚异氰酸酯化合物作基本成分(例如 JP H2-305873(1990))。

然而虽然耐划痕性和耐酸性两者用上述化合物改良,嵌段异氰酸酯用于交联剂,然而尽管说它是不发黄类型但事实上漆膜易于发黄,因此实际上抗发黄性能不足。

另一方面,JP H6-228305(1994)公开一种含有多官能羟基材料的可硬化组合物,所述材料包括 1,3,5-三嗪-2,4,6-三氨基甲酸酯和酸硬化催化剂,该文章叙述漆膜释出少量甲醛并得到优异的耐酸性。

但是,这些组合物的耐候性和热稳定性不足,并且漆膜易于出现诸如因裸露在紫外线辐射下开裂和损失光泽度的缺陷,特别是在 140 ℃以上温度硬化条件下形成的漆膜。

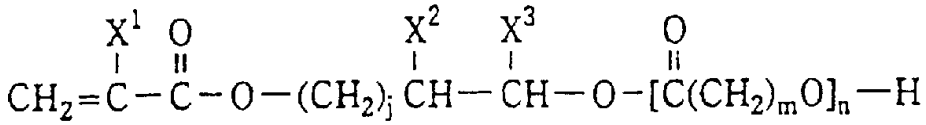
本发明目的是为了克服上述问题而提供一种可热硬化的色漆组合物,其形成的漆膜具有优异的耐划痕性,耐酸性,耐发黄性和耐候性。

本发明提供如下的可热硬化色漆组合物:

(1)可热硬化色漆组合物,它含有

(A)羟基值 20-200 mg KOH/g 的乙烯基共聚物,它是一种含有 5-70 wt%羟基的如下通式(1)代表的乙烯基单体(a-1)和 95-30 wt%其它乙烯基单体(a-2)的共聚物,和(B)由如下通式(2)代表的 1,3,5-三嗪-2,4,6-三氨基甲酸酯,或其低聚物,其特征在于组合物中源于上述(A)成分的羟基:源于(B)成分的 NHCOOR 的摩尔比为 1:3-3:1 。

通式(1):



…(1)

(在该通式中,X^1,X^2 和 X^3 各独立地是氢原子或甲基。而且 j 是一个 0-2 的整数,m 是一个 3-5 的整数,且 n 是一个 0-5 的整数。但 j 和 n 不能同时为零。)

通式(2):



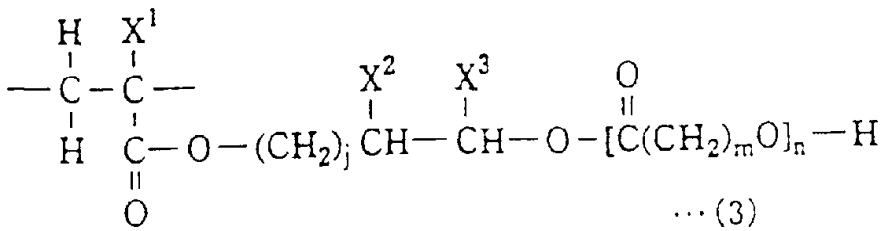
(2)

(该通式中,R 代表 1-20 碳原子烷基,6-20 碳原子芳基或 7-20 碳原子芳烷基,并且这些基团可相同或不同。)

(2)可硬化色漆组合物,它含有

(C)羟基值 20-200 mg KOH/g 的乙烯基共聚物,它是一种含有 5-70 wt%羟基的如下通式(3)代表的结构单元(c-1)和 95-30 wt%其它乙烯基单体衍生结构单元(c-2)的共聚物,和(B)由如下通式(2)代表的 1,3,5-三嗪-2,4,6-三氨基甲酸酯,或其低聚物,其特征在于组合物中源于上述(C)成分的羟基:源于(B)成分的 NHCOOR 的摩尔比为 1:3-3:1 。

通式(3):



…(3)

(在该通式中,X^1,X^2和X^3各独立地是氢原子或甲基。而且j是一个0-2的整数,m是一个3-5的整数,且n是一个0-5的整数。但j和n不能同时为零。)

通式(2):

$$C_3N_3(NHCOOR)_3 \qquad (2)$$

(该通式中,R代表1-20碳原子烷基,6-20碳原子芳基或7-20碳原子芳烷基,并且这些基团可相同或不同。)

本发明中,术语"(甲基)丙烯酸"意指"丙烯酸"和/或"甲基丙烯酸"。

上述通式(1)或(3)中的X^1,X^2和X^3各独立地是氢原子或甲基,它们可相同或不同。而且j是一个0-2的整数,m是一个3-5的整数,且n是一个0-5的整数。但j和n不能同时为零。如果n超过5就会降低所得漆膜的耐溶剂性,这是不合要求的。

上述通式(1)代表含羟基单体的实例包括(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟丁酯,例如其中 n 是零的单体,和内酯改性的乙烯基单体,其中内酯以被加到含羟基的乙烯基单体,例如(甲基)丙烯酸羟乙酯, (甲基)丙烯酸羟丙酯或(甲基)丙烯酸羟丁酯, 例如其中n是1-5的单体。

例如ε-己内酯, β-甲基-δ-戊内酯, γ-戊内酯, δ-戊内酯, δ-己内酯, γ-己内酯, β-丙醇酸内酯和 γ-丁醇酸内酯等上述列举的内酯。

制备上述内酯改性的乙烯基单体的方法是,将1-5摩尔上述内酯加入到1摩尔上述含羟基的乙烯基单体。在这种情况下,如果加入内酯的量超过5摩尔,则形成漆膜的耐溶剂性差,这就不合要求。该方法例如JP 63-118317(1988)公开的方法,在催化剂存在下将ε-己内酯与含羟基的乙烯基单体反应,而且还能采用其它公知的加成方法。

可以使用上述通式(1)代表的含羟基的乙烯基单体(a-1)的市售产品,例如Daiseru Kagaku Co.制造的"Praxel",或Union Carbide Co.制造的"TONE"(两种商品名)可用作内酯改性的乙烯基单体。

可单独使用单一类型的含羟基乙烯基单体(a-1),或者两种或多种类型的单体结合使用。

作为与含羟基乙烯基单体(a-1)共聚的其它乙烯基单体(a-2),可列举如

下:(甲基)丙烯酸C_{1-18}烷基或环烷基酯,诸如(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丙酯,(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)丙烯酸环己基酯,(甲基)丙烯酸正辛酯,(甲基)丙烯酸月桂酯,(甲基)丙烯酸十三烷基酯和(甲基)丙烯酸硬脂酰基酯;还有苯乙烯,苯乙烯衍生物,丙烯腈,丙烯酰胺,乙烯基甲苯,乙酸乙烯酯,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,丙烯酸,甲基丙烯酸和(甲基)丙烯酸2-羟乙酯。

这些其它乙烯基单体(a-2)可单独使用或者两种或多种结合使用。

本发明中,用作成分(A)的乙烯基共聚物是一种含有 5-70 wt%、优选 10-60 wt%羟基的由通式(1)代表的乙烯基单体(a-1)和 95-30 wt%优选 90-40 wt%其它乙烯基单体(a-2)的共聚物。在含羟基乙烯基单体的比例低于 5 wt%情况下,漆膜的耐划痕性不足,但如果该量超过 70 wt%,则漆膜的硬度不足,并且还会降低耐溶剂性,使其不合要求。

用于本发明乙烯基单体(A)的羟基值是 20-200,优选 40-180mg KOH/g。在羟基值低于 20 mg KOH/g 情况下会降低硬化的漆膜耐溶剂性,而在超过 200 mg KOH/g 情况下会降低硬化的漆膜耐柔韧性,都不合要求。

将上述含羟基乙烯基单体(a-1)和其它乙烯基单体(a-2)进行共聚就得到乙烯基单体(A)。可用公知方法聚合,例如采用的聚合方法如溶液聚合,非水分散聚合和本体聚合,其中优选溶液聚合。

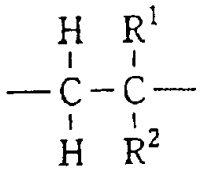
本发明中,用作成分(C)的乙烯基单体是一种含有 5-70 wt%优选 10-60 的具有由通式(3)代表的结构单元(c-1)和 95-30 wt%优选 90-40 wt%其它乙烯基单体衍生结构单元(c-2)的共聚物。在结构单元(c-1)的比例低于 5 wt%情况下,漆膜的耐划痕性不足;而如果超过 70 wt%情况下,漆膜的硬度不足,并且会降低耐溶剂性而不合要求。

另外,用于本发明乙烯基单体(C)的羟基值是 20-200 优选 40-180 mg KOH/g。羟基值低于 20 mg KOH/g 情况下会降低漆膜的耐溶剂性,而在超过 200 mg KOH/g 情况下会降低硬化的漆膜耐柔韧性,都不合要求。

上述通式(3)代表的结构单元(c-1)是由上述通式(1)代表含羟基乙烯基单体(a-1)衍生的结构单元,它们也是将内酯加到含羟基乙烯基单体所衍生的结

构单元,将在下文叙述。另外,结构单元(c-2)是由上述其它乙烯基单体(a-2)衍生的结构单元,它们有通式(4)代表的结构。

通式(4)



…(4)

(其中 R^1 是氢原子或甲基,R^2 是其它乙烯基单体(a-2)的其余基团)

乙烯基单体(C),象在乙烯基单体(A)的情况一样,可将上述含羟基乙烯基单体(a-1)和其它乙烯基单体(a-2)进行共聚而得到。其它方法也能得到它,亦即在共聚含羟基的乙烯基单体得到共聚物后将上述内酯加到该共聚物羟基上,所述共聚的单体例如(甲基)丙烯酸羟丙酯,(甲基)丙烯酸羟丁酯或(甲基)丙烯酸羟乙酯,和上述其它乙烯基单体(a-2)。

加入内酯可采用公知方法,例如可使用的方法是,存在有机金属化合物催化剂如二月桂酸二丁锡或钛酸四丁酯时,或存在一种酸例如羧酸,磷酸或磺酸时,将内酯滴入共聚物溶液与之混和,并在 80-160 ℃进行开环加成反应。

用于本发明的成分(B)是一种交联成分,并且可使用上述通式(2)代表的一种 1,3,5-三嗪-2,4,6-三氨基甲酸酯,或其低聚物或者它们的混和物。

上述通式(2)中,R 的实例可列举 1-20 碳原子烷基,如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,十四烷基,十六烷基和二十烷基;6-20 碳原子芳基,如苯基,甲苯基,萘基和蒽基以及其中这些基团的芳环上烷基已被取代的取代芳基;和 7-20 碳原子的芳烷基,如苄基和苯乙基以及其中这些基团的芳环上烷基已被取代的取代芳烷基。

上述通式(2)中的 R 可相同或不同。

上述通式(2)代表的 1,3,5-三嗪-2,4,6-三氨基甲酸酯之中,优选其中 R 是 1-8 碳原子的化合物,并且以 $C_3N_3(NHCOOCH_3)_3$ 体现的 2,4,6-三(甲氧基羰氨基)-1,3,5-三嗪和以 $C_3N_3(NHCOOC_4H_9)_3$ 体现的 2,4,6-三(丁氧基羰氨基)-

1,3,5-三嗪特别合适。

另外,其中通式(2)代表的化合物与多醇部分缩合的低聚物也可用作成分(B)。这里所用的多醇实例包括乙二醇,二乙二醇,丙二醇,丙二醇,丁二醇,戊二醇,己二醇和新戊二醇。

成分(A)(或成分(C))与成分(B)的化合比例是:源于成分(A)(或(C))的羟基:源于(B)成分的 NHCOOR 的摩尔比为 1:3-3:1,优选 1:2-2:1 。

在上述摩尔比低于 1:3 的情况下会降低硬化的漆膜耐溶剂性而使其不合要求,而在该摩尔比超过 3:1 情况下会降低硬化的漆膜抗水性而不合要求。

成分(A)或(C)的含羟基乙烯基单体已布置一些在主链位置的羟基被柔软链段排代,并且使得柔软的交联键通过这种共聚物与上述通式(2)所代表并且是成分(B)的氨基甲酸酯基硬化剂交联而形成的。结果,得到的硬化漆膜有优异的耐划痕性。另外,用氨基甲酸酯基硬化剂形成的交联键是化学稳定的,并且它们具有优异的耐酸性和抗水性。而且氨基甲酸酯(B)并不使漆膜发黄。

与羟基以及成分(B)反应的其它硬化成分也可作为辅助交联成分化合在本发明色漆组合物中。作为与羟基反应的其它硬化剂成分例如可列举嵌段异氰酸酯树脂,氨基树脂,蜜胺树脂,硅烷醇树脂和烷氧基硅烷树脂。而且,要实现本发明令人满意的效果,需要使这种其它硬化成分的用量低于总树脂固体部分的 20 wt%,并且特别是在嵌段异氰酸酯作辅助交联成分被化合的情况下,出于漆膜发黄的考虑,其用量低于 15 wt%是合乎要求的。

还有,为了得到更有效的漆膜,在本发明色漆组合物中化合硬化催化剂而不是上述成分。硬化催化剂的实例包括锡基催化剂,如二月桂酸二丁基锡,二乙酸二丁基锡和辛酸锡;磺酸基催化剂,如对甲苯磺酸,十二烷基苯磺酸,二壬基萘磺酸和二壬基萘二磺酸;以及磷酸基催化剂和羧酸基催化剂;可单独使用一种类型或者使用两种或多种混和物。

如果需要,可在本发明色漆组合物中加入常规色漆添加剂,包括着色剂,如颜料和染料,颜料分散剂,粘度调节剂,抗流挂剂,流平剂,抗胶化剂,紫外吸收剂和基团清除剂,这仍属于处在不违背本发明目的范围之内。

制备本发明色漆组合物可将上述成分(A)和(B),或成分(C)和(B),以及如果需要时的其它成分进行混和。

能与本发明色漆组合物进行化合的例如有着色颜料,金属颜料,染料或物理颜料,并用作例如彩色色漆(固体彩色罩面漆)或金属色漆。另外,其中不化合或很少化合颜料时,它们能用作清漆。

关于用包括本发明色漆组合物的涂料涂覆目标没有特别限制,它们能够涂覆金属,例如钢板和表面处理的钢板,和例如塑料,它们可直接涂覆在这些材料表面,或者作为罩面涂覆色漆涂覆在其中已涂覆底漆或底漆/罩面涂覆色漆的材料的涂覆表面。实际说来,它们能用作例如汽车和其它车辆、建筑物和构件的罩面涂覆色漆。

薄膜厚度以干膜厚度计优选 10-60 μm,硬化色漆薄膜的优选烘干条件是大约 100-180 ℃温度和大约 10-120 分钟。

使用包括本发明色漆组合物的色漆,例如能够一次涂覆一次烘干涂漆,两次涂覆一次烘干涂漆,三次涂覆两次烘干涂漆或者三次涂覆一次烘干涂漆,并且能使用常规涂漆方法涂漆,例如空气喷涂,无空气喷涂,电泳涂漆或浸涂,以便得到上述的干膜厚度,而且在上述烘干条件下形成硬化的漆膜。在包括本发明色漆组合物的色漆用作罩面清漆的情况下,能够使用任何类型的色漆作着色底漆,例如溶剂基底漆,高固化色漆或水基底漆。

用作本发明主体树脂的含羟基乙烯基共聚物已布置一些羟基在主链位置被柔软链段排代,并且与氨基甲酸酯基硬化剂形成的交联键是柔软的和化学稳定的。而且通式(2)代表的氨基甲酸酯不会使漆膜发黄。

本发明可硬化色漆组合物含有特定量的上述含羟基乙烯基共聚物和硬化剂,使得形成具有优异的耐划痕性、耐酸性、抗发黄和耐酸性的漆膜就成为可能。

下面通过制备实施例、说明实施例和对比实施例详述本发明,任何这些实施例绝非限制本发明。

乙烯基共聚物的制备

制备实施例 1

在配备温度计、搅棒、回流冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中放入二甲

苯(370 重量份),并将温度升高到 140 ℃。然后将如下所示组成的混和物通过滴液漏斗以恒速滴加 2 小时。完成滴加后在回流温度将混和物保持 1 小时,令烧瓶内容物冷却到 100 ℃。之后加入 2 重量份的叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯和 10 重量份的二甲苯,保持在 100 ℃温度搅拌 2 小时,得到加热 60 % 的(A)成分含羟基乙烯基共聚物溶液 A － 1 的残留物,树脂羟基值为 100 mg KOH/g 且重均分子量为 10000。

Praxel FM-1 *1	261 重量份
甲基丙烯酸 2-乙基己酯	39 重量份
甲基丙烯酸正丁酯	300 重量份
甲基丙烯酸叔丁酯	20 重量份

*1 Praxel FM-1:一种上述通式(1)化合物的商品名,其中 X^1 是甲基,X^2 和 X^3 是氢原子,j 是零,m 是 5 和 n 是 1,Daiseru Kagaku Co.制造。

制备实施例 2

在配备温度计、搅棒、回流冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中放入二甲苯(370 重量份),并将温度升高到 140 ℃。然后将如下所示组成的混和物通过滴液漏斗以恒速滴加 2 小时。完成滴加后在回流温度将混和物保持 1 小时,令烧瓶内容物冷却到 100 ℃。之后加入 2 重量份的叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯和 10 重量份的二甲苯,保持在 100 ℃温度搅拌 2 小时,得到加热 60 % 的(A)成分含羟基乙烯基共聚物溶液 A － 2 的残留物,树脂羟基值为 150 mg KOH/g 且重均分子量为 10000。

丙烯酸 4-羟丁酯	232 重量份
甲基丙烯酸 2-乙基己酯	240 重量份
甲基丙烯酸正丁酯	128 重量份
过苯甲酸叔丁酯	20 重量份

制备实施例 3

在配备温度计、搅棒、回流冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中放入二甲苯(370 重量份),并将温度升高到 140 ℃。然后将如下所示组成的混和物通过滴液漏斗以恒速滴加 2 小时。完成滴加后在回流温度将混和物保持 1 小时,令烧瓶内容物冷却到 100 ℃。之后加入 1 重量份的叔丁基过氧基-2-乙基己

酸酯和 10 重量份的二甲苯,保持在 100 ℃温度搅拌 2 小时.

甲基丙烯酸 2-羟乙酯	139 重量份
甲基丙烯酸甲酯	80 重量份
甲基丙烯酸异丁酯	15 重量份
过苯甲酸叔丁酯	5 重量份

其次,加入 3 重量份二月桂酸二丁基锡和 11 重量份二甲苯,然后通过滴液漏斗以恒速滴加 366 重量份ε-己内酯 1 小时。完成滴加后在 100 ℃温度继续反应,在加热达到 60 % 的残留物时反应完成,得到(C)成分含羟基乙烯基共聚物溶液 C － 1 的残留物,树脂羟基值为 100 mg KOH/g 且重均分子量为 20000 。

制备实施例 4

在配备温度计、搅棒、回流冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中放入二甲苯(370 重量份),并将温度升高到 140 ℃。然后将如下所示组成的混和物通过滴液漏斗以恒速滴加 2 小时。完成滴加后在回流温度将混和物保持 1 小时,令烧瓶内容物冷却到 100 ℃。之后加入 2 重量份的叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯和 10 重量份的二甲苯,保持在 100 ℃温度搅拌 2 小时, 得到加热 60 % 的含羟基乙烯基共聚物溶液 a-4 的残留物,树脂羟基值为 100 mg KOH/g 且重均分子量为 10000 。

甲基丙烯酸 2-羟乙酯	139 重量份
甲基丙烯酸 2-乙基己酯	411 重量份
甲基丙烯酸正丁酯	50 重量份
过苯甲酸叔丁酯	20 重量份

说明实施例 1 － 5

a)制备清漆

制备表 1 所示组合物的清漆,并用稀释剂[Esso Co.制造的商品名为“Sorbesso #100”, 亦即沸点 150 － 170 ℃的芳烃/正丁醇 = 8/2 重量比]稀释到涂漆粘度(#4 福特杯,20 ℃时 25 秒),用来形成如下所示漆膜。

b)形成漆膜

将阳离子电泳漆(商品名 “ Aqua No.4200”,Nippon Yushi Co.制造)电

泳涂覆在磷酸锌处理过的低碳钢板上直至形成 20 μm 的干膜厚度,然后在175 ℃烘干25分钟,之后以提供干膜厚度40 μm的方式空气喷涂一种中间涂覆的色漆(商品名“ Hiepico No. 100 White”,Nippon Yushi Co.制造),之后在140 ℃烘干 30 分钟,得到中间涂覆色漆的钢板。

在实施例 1 - 4 中, 将溶剂型底漆色漆(商品名“ Belcoat N0.6000 White”,Nippon Yushi Co.制造)喷涂成这种中间涂覆色漆板直至形成20 μm的干膜厚度,然后在室温烘干5分钟,之后以提供干膜厚度40 μm的方式空气喷涂一种上述 a)制造的清漆,然后在 140 ℃烘干 30 分钟。

另一方面, 在实施例 5 中的水基底漆色漆(按照 JP H8 - 10690(1996)实施例 1 公开的同样方法使用氧化钛作颜料制造的白色底漆)空气喷涂在类似电泳/中间涂覆涂漆板上,直至上述得到20 μm的干膜厚度,在80 ℃闪光10分钟后,以提供干膜厚度 40 μm 的方式空气喷涂一种上述 a)制造的清漆,然后在 140 ℃烘干 30 分钟。

而且将清漆色漆“ Hiepico No.100 Black”(商品名,Nippon Yushi Co.制造)直接涂漆得到的物质进行实施例 1 - 5 的耐划痕检验。

用所得板作试样进行表 3 所示每一种检验,列于表 3 的所有结果都展现优异的耐划痕性,耐酸性,耐发黄性和耐候性。

对比实施例 1 和 2

a)制备清漆

制备表 2 所示组合物的清漆,并用稀释剂[Esso Co.制造的商品名为“Sorbesso #100”, 亦即沸点 150 - 170 ℃的芳烃/正丁醇 = 8/2 重量比]稀释到涂漆粘度(#4 福特杯,20 ℃时 25 秒),用来形成如下所示漆膜。

b)形成漆膜

以实施例 1 同样方式,将溶剂型底漆色漆(商品名“ Belcoat N0.6000”, Nippon Yushi Co.制造)空气喷涂在阳离子电泳/中间涂覆涂漆板上以提供20 μm 的干膜厚度,室温放置5分钟后,再将上述a)中制造的清漆色漆空气喷涂,以便提供 40 μm 的干膜厚度并在 140 ℃烘干 30 分钟。

用所得物质进行漆膜性能调查,结果列于表 3 。

表 1 (化合量单位,重量份)

	实施例				
	1	2	3	4	5
A-1 *1	44.2	74.9	-	-	74.9
A-2 *2	-	-	-	79.6	-
C-1 *3	-	-	44.2	-	-
a-4 *4	-	-	-	-	-
B-1 *5	53.7	22.8	53.7	18.1	22.8
b-2 *6	-	-	-	-	-
Tinuvin384 *7	1.0	1.1	1.0	1.2	1.1
Tinuvin292 *8	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6
DBTDL *9	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
BYK306 *10	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
羟基:NHCOOR*11	1:2	1:1	1:2	2:1	1:1
底漆	ST	ST	ST	ST	WB

ST: 溶剂型,WB: 水基

表 2 (化合量单位,重量份)

	实施例	
	1	2
A-1 *1	-	65.0
A-2 *2	-	-
C-1 *3	-	-
a-4 *4	74.9	-
B-1 *5	22.8	-
b-2 *6	-	33.5
Tinuvin384 *7	1.1	0.7
Tinuvin292 *8	0.6	0.4
DBTDL *9	0.3	0.3
BYK306 *10	0.3	0.1
总量	100.0	100.0
羟基:NHCOOR*11	1:1	
底漆	溶剂型	溶剂型

表 1 和 2 备注

*1 A-1:制备实施例 1 的乙烯基共聚物溶液 A-1

*2 A-2:制备实施例 2 的乙烯基共聚物溶液 A-2

*3 C-1:制备实施例 3 的乙烯基共聚物溶液 A-3

*4 a-4:制备实施例 4 的乙烯基共聚物溶液 a-4

*5 B-1: JP H6-228305(1994)公开 1,3,5-三嗪-2,4,6-三氨基甲酸酯的正丁醇溶液

*6 b-2:Sumitomo Bayer Urethane Co.制造的嵌段异氰酸酯(HDI),嵌段异氰酸酯中二异氰酸六亚甲基酯的异氰酸根基团已被一种肟衍生物嵌段,该衍生物商品名 Desmodure BL-3175, Sumitomo Bayer Urethane Co.制造,NCO % = 11.1 %,固体部分:75 %。

*7 Tinuvin384:商品名,Ciba Geigy Co.制造,苯并噻唑基的紫外吸收剂。

*8 Tinuvin292: 商品名,Ciba Geigy Co.制造,位阻胺基游离基清除剂。

*9 DBTDL:二月桂酸二丁基锡。

*10 BYK306:商品名,Bikkemy Co.制造,流平剂。

*11 羟基:NHCOOR 这表示色漆组合物中源于成分(A)的羟基与源于成分(B)的 NHCOOR 基团之摩尔比。

表 3

	实施例					对比实施例	
	1	2	3	4	5	1	2
耐划痕性 *1	○	○	○	○	○	×	○
耐酸性 *2	○	○	○	○	○	○	○
铅笔硬度 *3	H	H	H	H	H-F	H	H
耐发黄性 *4	○	○	○	○	○	○	×
促进的耐候性*5	○	○	○	○	○	×	○

表 3 备注

*1 耐划痕性:用毛刷将 Muddy 水(按照 JIS Z-8901-84,类型 8 灰尘/水/中性洗涤剂 = 10/99/1 重量份的混和物)涂在试样上,然后用汽车刷洗器的洗涤轮刷以 150 rpm 速度洗涤 10 秒再用作业水淋洗。重复改作业两次,肉眼

观察试样表面的划痕程度。

○:几乎见不到划痕

Δ:见到轻微划痕

×:见到显著划痕

*2 耐酸性: 将 0.2 ml 的 40wt % 硫酸水溶液以点滴形式加在试样上之后, 在 60 ℃加热 15 分钟,然后用水淋洗,肉眼评定痕迹程度。

○:未见异常

×:存在水痕迹

*3 按照 JIS K5400((1992)8.4.2.)标准恒温恒湿进行铅笔硬度:铅笔划痕检验,亦即室温 20 ℃和 75 % RH 。

*4 耐发黄性:用湿碰湿系统在底漆涂漆上涂覆清漆色漆得到固定薄层厚度(40 μm)之后,在 160 ℃将试样烘干 90 分钟,肉眼观察漆膜发黄状态。

○:几乎见不到漆膜的任何发黄

×:漆膜明显发黄

*5 促进的耐候性:用日光型碳弧灯检验试样 3000 小时后(JIS K - 5400(1990)9.8.1.)肉眼评定漆膜的光泽、色彩的改变和污迹。用如下标准评估。

○:肉眼见不到漆膜的改变。

×:漆膜表面有水污迹并且色彩改变,光泽度明显降低。

表 3 结果表明,实施例 1 - 5 的漆膜都有优异的耐划痕性,耐酸性,硬度,耐发黄性和耐候性。

另一方面,对比实施例 1 使用上述通式(1)不含羟基的乙烯基单体,耐划痕性差。

另外,对比实施例 2 使用嵌段异氰酸酯作硬化剂,耐发黄性差。