

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08G 18/28

C09D175/04

# [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95191290.9

[45]授权公告日 1999年12月29日

[11]授权公告号 CN 1047782C

[22]申请日 95.1.18 [24]颁证日 99.10.2

[21]申请号 95191290.9

[30]优先权

[32]94.1.24 [33]JP [31]005937/94

[86]国际申请 PCT/EP95/00172 95.1.18

[87]国际公布 WO95/20003 英 95.7.27

[85]进入国家阶段日期 96.7.22

[73]专利权人 巴斯福涂料股份公司

地址 联邦德国明斯特

共同专利权人 日本油脂株式会社

[72]发明人 守屋洋一 丸山史

柴藤岸夫 P·贝兹

[56]参考文献

US4026840 1977. 5.31 CO7C91/12

US4026840 1977. 5.31 CO7C91/12

US4101466 1978. 7.18 CO7C8720

US4143003 1979. 3. 6 CO7C8720

US4338408 1982. 7. 6 B01J23/86

US4433170 1984. 2.21 CO7C91/04

US4957944 1990. 9.18 CO8G18/14

US5039713 1991. 8.13 B10J27/24

US5064957 1991.11.12 CO7D265/30

US5071809 1991.12.10 B01J27/14

US5229430 1993. 7.20 CO8J9/00

[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 李 勇

审查员 唐少华

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热固性覆盖组合物

[57]摘要

本发明提供了组合物,由其得到的涂漆具有优异的耐酸性和抗刮性能,并可避免形成较差的外观。

一种热固性覆盖组合物,含有(A)由内酯改性的丙烯酸类单体和其它单体所组成的乙烯基类共聚物,(B)已与丙二酸酯和乙酰乙酸酯混合物发生反应的 保护的多异氰酸酯化合物,和(C)烷基醚化氨基树脂。

ISSN 1000-8-4274

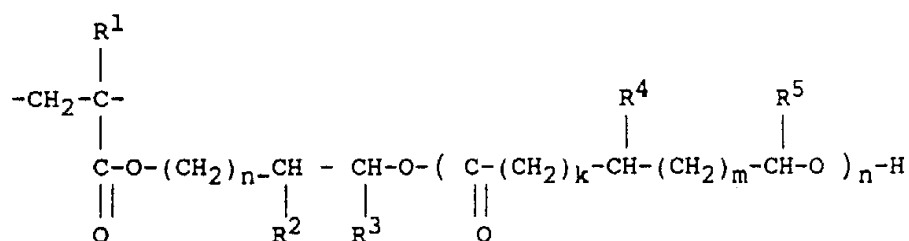
# 权 利 要 求 书

1. 热固性覆盖组合物，特征在于它含有：

(A) 40 - 80 % 重量乙烯基类共聚物，其中由一般表达式 (1) 所表示的结构单元占乙烯基类共聚物重量的 5 - 60 %，且共聚物的羟值为 60 - 200mg KOH/克，

(B) 10 - 40 % 重量的保护的多异氰酸酯化合物，它是由多异氰酸酯与 5 - 95mol % 的丙二酸酯和 95 - 5mol % 的乙酰乙酸酯的混合物进行反应得到的，以及

(C) 5 - 30 % 重量的烷基醚化氨基树脂，  
一般表达式 (1)



式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  代表氢原子或甲基， $R^5$  代表氢原子或碳数为 1 - 3 的烷基， $h$  为 0 - 2 的整数， $k$  为 0 - 3 的整数， $m$  为 0 - 3 的整数， $n$  为 1 - 5 的整数， $k$  和  $m$  之和不大于 3。

2. 根据权利要求 1 的热固性覆盖组合物，其中乙烯基类共聚物(A) 的重均分子量为 4000 - 40000，玻璃化转变温度为 - 30 ~ + 60 °C，酸值为 0 - 40mg KOH/克。

3. 根据权利要求 1 或 2 的热固性覆盖组合物，其中，在保护的多异氰酸酯化合物 (B) 中，与丙二酸酯和乙酰乙酸酯发生反应的多异氰酸酯化合物为脂肪族和/或脂环族多异氰酸酯化合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的热固性覆盖组合物，其中烷基醚化氨基树脂 (C) 是被碳数为 1 - 6 的烷基所醚化的蜜胺树脂。

## 热固性覆盖组合物

### 申请所属工业领域

本发明涉及热固性覆盖组合物，更确切地，本发明涉及可用于理想的在汽车表面上形成漆膜的面漆的透明涂层上、并特别具有极佳耐酸性和抗刮性的热固性覆盖组合物。

### 先有技术

近年来双层单烘涂料体系被广泛采用作为汽车外壳的面漆，该体系包括一层掺合有色料如有色颜料或金属颜料的底漆和一层不含或仅含痕量色料的清漆（即透明层涂料），两者经湿法相互涂覆并可同时进行加热固化。由此种方法得到的漆膜具有很高的光泽和平滑度。

然而，具有如此优异外观的漆膜，特别是近年来多采用黑色的漆膜，在酸雨已成为社会问题的今天，在其表面会形成水斑，而且在洗车时会产生刮痕，对这些问题进行解决的要求十分强烈。

日本专利公开 H2 - 242867 和 H3 - 172368 公开了这些问题的改进方法，它们采用含有羟基的丙烯酸类共聚物、保护的多异氰酸酯化合物和烷基醚化的氨基树脂来提高热固性树脂组合物的性能，由其所得到的漆膜具有优异的耐酸性和抗刮性。

但在此类树脂组合物中没有乙烯基类共聚物和保护的多异氰酸酯化合物，其抗刮性还不能满足要求。

日本专利公开 H2 - 305873 公开了将多异氰酸酯化合物和含有柔顺链节的丙烯酸类共聚物复合而得到的热固性树脂组合物，由其所得到的漆膜具有极佳的抗刮性。

但是这种树脂组合物仅含有上述的丙烯酸类共聚物和多异氰酸酯化合物，当底漆采用烷基醚化氨基树脂这种热固性涂料时，它用于双层单烘涂漆工艺所形成漆膜的外观性能不好。

此外，在日本专利公开 H1 - 158079 中得到了其漆膜具有优异的抗刮性和抗着色性的热固性树脂组合物，它们是由含有柔顺链节的乙烯基类共聚物，烷基醚化氨基树脂和保护的多异氰酸酯化合物组合而成的。

但是这些树脂中有时仅用乙酰乙酸酯作为保护的多异氰酸酯化合物的保护试剂，在烘烤时颜色会发黄，而且各成分之间的相容性也不好。

### 本发明解决的问题

本发明的目的在于解决上面提到的先有技术所存在的问题，提供热固性覆盖组合物，由其所得到的漆膜具有优异的耐酸性和抗刮性，由其经双层单烘涂漆工艺所得到的漆膜具有良好的外观，由其所得到的漆膜可减少烘烤时由于发黄或相容性不好而引起的外观上的缺陷。

### 解决问题之途径

为了开发作为顶层清漆的涂料组合物，其所形成的漆膜不具有上述的任何问题，具有优异的漆膜物理和化学性能，具有优异的抗刮性和耐酸性，在用于双层单烘体系时不产生光泽和平滑度的损失以及具有抗发黄性，发明者经较彻底地研究后发现，由一种特定的乙烯基类共聚物、用特定活性亚甲基保护的多异氰酸酯化合物和烷基醚化氨基树脂作为主要组分的热固性覆盖组合物能够实现前述的目标，本发明就是以该发现为基础的。

也就是说，本发明提供了下述的热固性覆盖组合物：

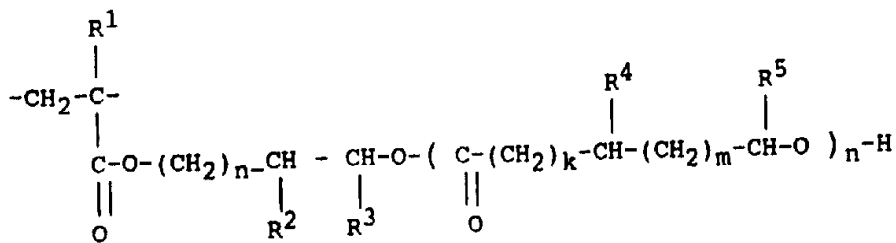
(1) 热固性覆盖组合物，特征在于它包含：

(A) 40 - 80 % 重量一种乙烯基类共聚物，其中由一般表达式 (1) 所表示的结构单元占乙烯基类共聚物重量的 5 - 60 %，且其羟值为 60 - 200mg KOH/克，

(B) 10 - 40 % 重量 保护的多异氰酸酯化合物，它是多异氰酸酯 与丙二酸酯和乙酰乙酸酯进行反应得到的，以及

(C) 5 - 30 % 重量烷基醚化的氨基树脂。

一般表达式 (1)



(式中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 代表氢原子或甲基,  $\text{R}^5$ 代表氢原子或碳数为1-3的烷基,  $h$ 为0-2的整数,  $k$ 为0-3的整数,  $m$ 为0-3的整数,  $n$ 为1-5的整数,  $k$ 和 $m$ 之和不大于3.)

(2)如(1)所述的热固性覆盖组合物,其中乙烯基类共聚物(A)的重均分子量为4000~40000,玻璃化转变温度为-30~+60℃,酸值为0~40mg KOH/克。

(3)如(1)或(2)所述的热固性覆盖组合物,其中,在保护的多异氰酸酯化合物(B)中,有5-95mol%的丙二酸酯和95-5mol%的乙酰乙酸酯与多异氰酸酯化合物发生反应。

(4)如(1)、(2)或(3)所述的热固性覆盖组合物,其中,在保护的多异氰酸酯化合物(B)中,与丙二酸酯和乙酰乙酸酯发生反应的多异氰酸酯化合物为脂肪族和/或脂环族多异氰酸酯化合物。

(5)如(1)、(2)、(3)或(4)所述的热固性覆盖组合物,其中烷基醚化氨基树脂(C)是被碳数为1-6的烷基所醚化的蜜胺树脂。

本发明热固性覆盖组合物中的一个组分(A)乙烯基类共聚物为含有5-60%重量的由前述一般表达式(1)所表示的结构单元的乙烯基类共聚物,它还含有40-95%重量的其它单体的结构单元,且其羟值为60-200mg KOH/克。这种乙烯基类共聚物(A)例如可通过由内酯与含羟基的丙烯酸类单体反应得到的内酯改性的丙烯酸单体与其它可与之聚合的单体的共聚合而得到(共聚合是指两种或两种以上组分的聚合)。

含羟基的丙烯酸类单体的例子包括(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟丁酯,内酯的例子包括ε-己内酯、β-甲基-δ-戊内酯、γ-戊内酯、δ-戊内酯、δ-己内酯、γ-己丙酯、β-丙内酯和γ-丁内酯。

内酯改性的丙烯酸类单体可通过将1-5mol的内酯加入到1mol前述含羟基丙烯酸类单体中进行反应而制备。在这种情况下如果所加的内

酯大于 5mol，形成漆膜后抗溶剂性则不好，这是所不希望的结果。可采用在催化剂存在下使  $\epsilon$ -己内酯与含羟基的丙烯酸类单体进行加成反应的方法，例如可采用日本专利公开 63 - 118317 中所公开的方法，或采用其它已知的方法。

另外，商业产品如 Daiseru Kagaku Kogyo 公司的 Burakuseru（商品名）和 Union Carbide 公司的 TONE（商品名）都可用作内酯改性的丙烯酸类单体。

另一方面，（甲基）丙烯酸的  $C_1 - C_{18}$  烷基或环烷基酯，例如（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）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸正辛酯、（甲基）丙烯酸十二烷酯、（甲基）丙烯酸十二烷酯、（甲基）丙烯酸十八烷酯和（甲基）丙烯酸环己酯，苯乙烯和苯乙烯衍生物，乙烯基类单体如丙烯腈、丙烯酰胺、乙烯基甲苯、醋酸乙烯酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸和甲基丙烯酸，可作为与内酯改性的丙烯酸类单体进行共聚的其它单体。

本发明中的乙烯基类共聚物可通过以上这些组分的共聚合而得到，所用的聚合方法为已知的方法如溶液聚合、非水分散聚合和本体聚合，特别优选溶液聚合法。

在这种情形下，以一定的方式进行聚合使所得到的乙烯基类共聚物中含有 5 - 60 % 重量的由一般表达式 (1) 所表示的结构单元和 40 - 95 % 重量的其它单体的结构单元。如果一般表达式 (1) 所表示的结构单元的含量少于 5 %，则所得漆膜的抗刮性达不到要求；如果它的内容超过 60 % 重量，则漆膜的硬度不足，且抗着色性下降，这是所不希望的结果。

进一步地，单体组合物的组成应满足使所得到的乙烯基类共聚物 (A) 的羟值为 60 - 200mg KOH/克。如果羟值小于 60mg KOH/克，则无法提供足够的与组分 (B) 和组分 (C) 的交联点，这对漆膜的抗溶剂性会起负面的影响。另一方面，如果羟值超过 200mg KOH/克，则得到硬而脆的漆膜，其抗弯曲性达不到要求。

$\epsilon$ -己内酯在催化剂存在下在乙烯基类树脂、例如丙烯酸类多元醇树脂上的开环聚合方法，如在日本专利公开 48-66194 中所公开的方法，可被用作另一种制备乙烯基类共聚物 (A) 的方法。这种情形下，所进行的开环聚合应使共聚物的羟值和一般表达式 (1) 的结构单元的比例在前述的范围之内。

另外，乙烯基类共聚物 (A) 的重均分子量最好为 4000 - 40000，玻璃化转变温度为  $-30 \sim +60^\circ\text{C}$ ，酸值为 0 - 40mg KOH/克。当重均分子量低于前述范围时，会削弱漆膜的耐候性，当超出前述范围时，则漆膜的外观变差。当玻璃化转变温度低于前述范围时，漆膜的硬度则不够，而当超出该范围时则抗刮性下降。另外，当酸值超出前述范围时漆膜的外观则变差。

作为本发明的热固性覆盖组合物的组分 (B) 的保护的多异氰酸酯，它是多异氰酸酯化合物预先已通过与丙二酸酯和乙酰乙酸酯反应而被保护的多异氰酸酯，它被用来提高耐酸性和抗刮性。

六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、3, 5, 5-三甲基-2-环己烯-1-酮二异氰酸酯、氯化二苯甲烷二异氰酸酯和氰脲酸酯衍生物例如氯化二甲苯二异氰尿酸酯、缩二脲衍生物和非泛黄型多异氰酸酯化合物如加成型化合物为优选的作为保护的多异氰酸酯化合物 (B) 的多异氰酸酯化合物。

作为保护剂与这些多异氰酸酯化合物进行预先反应的丙二酸酯的例子为碳数为 1 - 4 烷基的丙二酸酯，如丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丙酯、丙二酸二异丙酯、丙二酸二丁酯、丙二酸甲乙酯、丙二酸甲丙酯、丙二酸甲丁酯、丙二酸乙丙酯和丙二酸乙丁酯。

碳数为 1 - 4 烷基的乙酰乙酸酯，如乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸丙酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸丁酯、乙酰乙酸异丁酯和乙酰乙酸叔丁酯可作为另一种保护剂。

保护的多异氰酸酯化合物由多异氰酸酯化合物与 5 - 95mol% 丙二酸酯和 95 - 5mol% 乙酰乙酸酯的混合物进行反应直到完全没有游离异氰酸酯基存在而得到。如果丙二酸酯的量小于 5mol%、乙酰乙酸酯的量大于 95mol%，则在烘漆时会影响发黄性，使漆膜的外观受损。另一方

面，如果丙二酸酯的量大于 95mol%、乙酰乙酸酯的量小于 5mol%，则它们与乙烯基类共聚物（A）的相容性下降，同样引起外观的受损，这两种情况都应当避免。

作为本发明热固性覆盖组合物的组分（C）的烷基醚化氨基树脂是一种被烷基所醚化的氨基树脂，它的加入使本发明组合物适用于湿法涂漆体系中。

烷基醚化氨基树脂（C）可由氨基树脂如蜜胺、苯并胍胺、乙醇酰、环己胍胺或脲树脂经羟甲基化，然后将所得物用碳数为 1 - 6 的链烷醇或环己醇醚化而制备。例如丁基醚化蜜胺树脂、甲基醚化蜜胺树脂和丁基甲基混合醚化蜜胺树脂可作为此种类型的烷基醚化氨基树脂。另外，烷基醚化氨基树脂商品如 Mitsui Cyanamid 公司生产的 Saimeru 和 Mitsui Toatsu Kagaku 公司生产的 Yunban 和 Dainippon Ink Kagaku Kogyo 公司生产的 Suupaabekkamin（它们都是商品名）也都可以采用。

如上所述，本发明的热固性覆盖组合物含有 40 - 80 % 重量乙烯基类共聚物（A）、10 - 40 % 重量的保护的多异氰酸酯化合物（B）以及 5 - 30 % 重量的烷基醚化氨基树脂（C）。

在乙烯基类共聚物（A）的含量小于 40wt% 时，抗刮性和柔韧性方面的改性效果则不大，而当它的含量超过 60wt% 时，则固化漆膜的交联密度下降，引起耐水性和耐溶剂性下降。

此外，当多异氰酸酯化合物（B）的含量小于 10wt% 时，则耐酸性不够，而当它的含量超过 40wt% 时，则烘漆时发黄性能不好，外观变差。

另外，烷基醚化氨基树脂（C）的含量小于 5wt% 时，底漆和清漆经湿法工艺涂刷后又同时固化，则漆膜的外观较差；若其含量超过 30wt%，则引起耐酸性的下降。

本发明的热固性覆盖组合物可由组分（A）至（C）按前述的比例用通常混漆的方法混合而得到。

由此方法得到的本发明的热固性组合物可作为面漆使用，此时它们可以是清漆，也可以是含有颜料的色漆。除了组分（A）至（C）外，如果需要，本发明的热固性覆盖组合物中还可含有有机溶剂、颜料和其它涂料添加剂。

烃类溶剂如己烷、庚烷、辛烷、甲苯和二甲苯；醇类溶剂如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、2-乙基己醇和环己醇；醚类溶剂如己醚、二氧六环、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二乙醚和二乙二醇单丁醚；酮类溶剂如甲乙酮、甲异丁酮、环己酮和3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮；酯类溶剂如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙二醇单甲醚乙酸酯和二乙二醇单乙醚乙酸酯；以及芳香性石油衍生物如 Sorubesso # 1000 和 Sorubesso # 1500(Shell Chemical Co.) 例如可用作有机溶剂，本发明的组合物应可在这些溶剂中溶解或分散。

其它涂料添加剂例如包括涂料表面调节剂、粘度调节剂、紫外线吸收剂、光稳定剂和固化催化剂。

另外，所用颜料可以是金属颜料，如铝粉或云母粉，还可是有色颜料。

在本发明的热固性覆盖组合物用作透明的顶层面漆时，被涂漆物体的表面首先涂上底漆和一层比如用电沉积法涂上的头道漆，然后涂上所需的中间层漆，再涂上顶层底漆，最后在最上面涂上本发明的热固性组合物。在这种情况下，本发明的树脂组合物可在顶层底漆固化成漆膜后涂上，但优选采用一种双层单烘工艺，即本发明的树脂组合物在顶层底漆漆膜未固化或呈半固化状态时涂布于其上，然后与底漆漆膜同时烘烤固化。

烘烤条件优选时间 10 - 60 分钟，温度 80 - 180 °C。

被涂漆的物体包括金属表面，如铁、钢、铝、锌或它们合金的板材和表面经磷酸铁处理、磷酸锌处理或铬处理在其上复合有这些金属层的板材，塑料表面如聚氨酯、聚丙烯和聚碳酸酯表面以及木材表面。

在金属、塑料或木材表面一般所用到的涂层材料在本发明中可用作底漆、电沉积层漆和中间层漆，以及顶层的底漆。

这种类型的涂料包括硝基纤维素改性的丙烯酸漆、乙酸丁酯纤维素改性的丙烯酸漆、丙烯酸聚氨酯漆和聚酯聚氨酯漆以及由氨基丙烯酸树脂、氨基醇酸树脂和氨基聚酯树脂作为主要成分的涂料。

对于涂料的形式没有特别的限定，可以以任何形式使用，如以有机溶剂溶解的形式、非水分散形式、水溶液形式、水分散形式、粉末涂料

形式或高固体含量形式。

### 本发明的效果

本发明的热固性覆盖组合物含有前述的组分(A) - (C)，由其形成的漆膜具有极佳的耐酸性和抗刮性，而且即使在使用双层单烘工艺时也可以得到具有良好外观的漆膜，由烘烤时发黄或不相容性而引起的外观缺陷得以防止。

### 说明实施例

本发明通过说明性实施例和比较性实施例在下面得到更为详细的说明。如果没有相反的说明，“份”和“%”分别是指“重量份数”和“重量百分数”。

### 底漆的制备

150份(重量)苯乙烯、280份甲基丙烯酸甲酯、400份甲基丙烯酸丁酯、150份甲基丙烯酸2-羟乙酯和20份丙烯酸在二甲苯中共聚合，用偶氮二异丁腈作为聚合引发剂，得到一种加热后残留物为50wt%的丙烯酸树脂溶液。用凝胶渗透色谱(苯乙烯为标准物)测得重均分子量为32000。用这种丙烯酸树脂溶液按表1的组成制备一种底漆。

表 1

组成名称	加量 (重量份数)
丙烯酸树脂溶液	140
氨基树脂溶液	*1 50
CAB树脂溶液	*2 25
二氧化钛	*3 100
紫外线吸收剂	*4 10
光稳定剂	*5 5
流平剂溶液	*6 3

表 1 的注释:

\*1. 商品名 Yuuban 20SE (丁基化蜜胺树脂), 由 Mitsui Toatsu Kagaku 公司制造

\*2. 20wt% CAB 381 - 2 的醋酸丁酯溶液, CAB381 - 2 (商品名, 乙酸丁酸纤维素树脂, Eastman 公司制造)

\*3. 商品名 JR602, Teikoku Kako 公司制造

\*4. 10wt% Tinuvin 900 的二甲苯溶液, Tinuvin 900 (商品名), Ciba Geigy 公司制造

\*5 20% Sanooru LS292 的二甲苯溶液, Sanooru LS292 (商品名), Mitsui 公司制造.

\*6 20wt% Modaflow 的二甲苯溶液, Modaflow (商品名), Monsanto 公司制造

然后, 将该底漆用含 50 份甲苯、30 份乙酸丁酯和 20 份异丁醇的稀释剂稀释到粘度为 13 秒 (20 °C, Ford Cup No.4)。

### 乙烯基类共聚物的制备

#### 制备实施例 1

在一配有温度计、恒温继电器、搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的反应器加入 30 份二甲苯和 25 份正丁醇, 升高温度并维持在 115 °C。搅拌下用滴液漏斗在 2 小时内恒速加入 20 份聚合引发剂和 100 份列于表 2 中的单体的混合物。滴加完毕后在 115 °C 维持搅拌反应 1 小时, 然后加入 0.2 份 2 - 乙基己酸叔丁过氧基酯附加催化剂。加完后维持在 115 °C 反应 1 小时, 结束反应。

得到的含羟基的乙烯基类共聚物溶液 A1 为一透明的溶液, 具有均匀的 Gardner 粘度 U, 不挥发成分占 60%。此外, 共聚物的重均分子量为 20000, 羟值为 80。

#### 制备实施例 2 - 8

乙烯基类共聚物溶液 A2 - A8 用与制备实施例 1 相同的步骤制备, 除了表 2 中所列的单体混合物、聚合引发剂和附加的催化剂不同之外。表 2 列举了这些共聚物和共聚物溶液的性能数据。

表 2

乙烯基类共聚物溶液		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
<1	Purakuseru FM-1*1		43,5		21,7				
	Purakuseru FM-2*2	51,0		12,7		6,4	31,9		51
	甲基丙烯酸 2-羟乙酯			27,8	25,5	39,4	16,2	32,4	
	甲基丙烯酸正丁酯	28,9	25,4	44,2	8,6	7,2	26,4	26,2	36,9
	甲基丙烯酸乙酯				42,9	45,7	14,2		
	甲基丙烯酸 2-乙己酯	10,0	28,5	11,4			10,0	37,5	
	丙烯酸 2-乙己酯	8,8							10,8
	丙烯酸	1,3	2,6	3,9	1,3	1,3	1,3	3,9	1,3
	2-乙基己酸叔丁过氧基酯	2,0	2,5	3,0	3,0	3,3	3,0	3,0	2,0
	附加的 2-乙基己酸叔丁过氧基酯(份)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<2	玻璃化转变温度 (°C)*3	-20	0	20	40	-50	10	20	-20
	羟值 (mg KOH/g)	80	100	140	160	180	120	140	80
	酸值 (mg KOH/g)	10	20	30	10	10	10	30	10
	重均分子量 *4	20000	15000	10000	8000	6000	10000	10000	20000
	不挥发成分(wt. %)	60	60	60	60	60	60	60	60
<3									

(1): 单体和聚合引发剂 (份)

(2): 乙烯基类共聚物的性能数据

(3): 乙烯基类共聚物溶液的性能数据

表 2 的注释:

\*1,\*2: Purakuseru FM-1 和 FM2 (Daiseru Kagaku 公司制造) 分别为 1mol 或 2mol 的  $\epsilon$ -己内酯与 1mol 甲基丙烯酸 2-羟乙酯加成后的单体。

\*3 根据 FOX 公式计算。

\*4 由凝胶渗透色谱测定 (聚苯乙烯为标准物)。

#### 实施例 1 - 6 和比较实施例 1 - 5

用制备实施例 1 - 8 所得到的共聚物溶液, 按照表 3 和表 4 所列的配方制备出各种清漆。

表 3

份数, 括号内为固体含量		实施例					
		1	2	3	4	5	6
(A)	乙烯基类共聚物溶液	A1	A2	A3	A4	A5	A6
组分		116.7 (70)	100.0 (60)	108.3 (65)	108.3 (65)	83.3 (50)	100.0 (60)
(B)	HDI-1	16.7 (10)					
组分	#1						
	HDI-2		33.3 (20)		33.3 (20)	33.3 (20)	16.7 (10)
	#2						
	HDI-3			25.0 (15)			
	#3						
	HDI-4						
	#4						
	HDI-5						
	#5						
	IPDI-1	8.3 (5)					
	#6						
	IPDI-2						
	#7						
(C)	Salmuru 327	16.7 (15)			16.7 (15)		
组分	#8						
	Kooban 20HS		28.6 (20)			28.6 (20)	
	#9						
	Maikooto 508			25.0 (20)			25.0 (20)
	#10						
添加剂	Tinuvin 900 (10% 二甲苯)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	#11						
	Sanooru LS292 (10% 二甲苯)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	#12						
	Modaflow	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	#13						

表 4

份数, 括号内为固体含量		比较实例				
		1	2	3	4	5
(A) 组分	乙烯基类共聚物溶液	A7 108.3 (65)	A4 100.0 (60)	A4 100.0 (60)	A8 116.7 (70)	A8 116.7 (70)
(B) 组分	#1 HDI-1	25.0 (15)				
	#2 HDI-2					
	#3 HDI-3					
	#4 HDI-4		33.3 (20)			
	#5 HDI-5			33.3 (20)		
	#6 IPDI-1					
	#7 IPDI-2					8.3 (5) 50.0 (30)
(C) 组分	#8 Saimeru 327				27.8 (25)	
	#9 Kooban 20HS		28.6 (20)	28.6 (20)		
	#10 Maikooto 508	25.0 (20)				
添加剂	#11 Tinuvin 900 (10%二甲苯)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	#12 Sanooru LS292 (10%二甲苯)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	#13 Modaflow	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

表 3 和表 4 的注释:

\*1 - \*3: 由六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯型三聚体中的异氰酸酯基团与 丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯或按表 5 所示的两者的混合物进行反应, 直至游离的异氰酸酯基团完全消失, 所得到的保护的多异氰酸酯 (有效部分 60%)。

表 5

	丙二酸二乙酯 (mol. %)	乙酰乙酸乙酯 (mol. %)
HDI-1	67	33
HDI-2	50	50
HDI-3	80	20
HDI-4	100	0
HDI-5	0	100

\*6- \*7: 由 3, 5, 5 - 三甲基 - 2 - 环己烯 - 1 - 酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯型的三聚体中的异氰酸酯基团与丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯或按表 6 所列比例的两者的混合物进行反应, 直到游离的异氰酸酯基团完全消失, 所得到的保护的多异氰酸酯 (有效部分 60%)。

表 6

	丙二酸二乙酯 (mol. %)	乙酰乙酸乙酯 (mol. %)
IPDI-1	33	67
IPDI-2	50	50

\*8 亚氨基型甲基化蜜胺树脂, 不挥发部分占 90%, Mitsui Cyanamid 公司制造。

\*9 正丁基化的蜜胺树脂, 不挥发部分占 70%, Mitsui Toatsu Kagaku 公司制造

\*10 亚氨基型丁基化蜜胺树脂, 不挥发部分占 80%, Mitsui

## Cyanamid 公司制造

\*11 紫外线吸收剂, Ciba Geigy 公司制造

\*12 光稳定剂, Mitsui 公司制造

\*13 流平剂, Monsanto 公司制造

接下来, 将表 3 和表 4 的清漆用成分为 Sorubesso # 150/正丁醇 = 90/10 的稀释剂调整到其粘度为 25 秒 ( Ford Cup 4#/20 ℃ )。

然后, 在一张磷酸锌处理的钢板上涂上一层 Akua No.4200 ( 商品名, 电沉积漆, Nippon Yushi 公司制造 ), 其干膜厚度为 20m, 在 175 ℃ 硬化 20 分钟后, 涂上一层 Haiepiko No. 100 White ( 商品名, 中间层涂料, Nippon Yushi 公司制造 ), 其干膜厚度为 40m, 在 140 ℃ 下硬化 20 分钟。

在该漆膜上用空气喷雾器喷涂上一层表 1 所列的底漆, 其干燥厚度为 15m, 然后在室温干燥 3 分钟后, 分别用空气喷雾器将表 3 和表 4 所列的漆液喷在其上, 在 140 ℃ 加热 20 分钟固化, 得到要进行检测的样品。另外, 为了检测抗刮性, 将这些清漆直接涂在 Haiepiko No. 100 Black ( 商品名, 中间层涂料, Nippon Yushi 公司制造 ) 上, 经加热固化得到要检测的样品。

对所得的测试样品的漆膜性能进行测试, 结果列于表 7。

表 7

	实施例						比较实施例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
外观 PGD 值	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	Turbi	1.0	1.0	0.7
抗刮性	○	○	○	○	○	○	X	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X	○
铅笔硬度	HB	F	F	H	2H	F	F	F	F	HB	HB
二甲苯擦拭	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
抗潮性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加速老化性能	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
变黄试验	○	○	○	○	○	○	○	○	X	○	○

## 表 7 的注释

\*1 外观：用一便携式光泽计 PGD IV ( Tokyo Kodan 公司制造) 测量。

\*2 抗刮性：用一个刷子将泥浆水 ( JIS Z - 8901 - 84, 一种灰尘 8/水/汽车玻璃清洗液按 1/10/2 的重量比的混合液) 涂在测试板上, 并将测试板在自动洗车机中用 150rpm ( 每分钟转数) 的汽车清洗刷清洗 10 秒钟, 然后用水漂洗干净。将此过程重复两次, 用一个色差仪 ( CR - 331, Minolta Camera 公司制造) 测量测试板表面的 L\* 值以表示刮痕的大小。按下式计算  $\Delta L^*$  值, 并以此值来衡量抗刮性。

$$\Delta L^* = \text{试验后 } L^* \text{ 值} - \text{试验前 } L^* \text{ 值}$$

O:  $\Delta L^*$  值小于 3.0。

$\Delta$ :  $\Delta L^*$  值等于 3, 或大于 3 但小于 5。

X:  $\Delta L^*$  值等于或大于 5。

\*3 耐酸性：将 0.2ml 40wt% 的硫酸水溶液滴在测试板上, 在 60 °C 下加热 15 分钟后用水清洗, 肉眼估测所形成的斑点。

O: 无变化。

X: 形成水斑。

\*4 : 铅笔硬度：在恒定温度和恒定室内湿度下 ( 20 °C, 75 % RH ), 根据 JIS K5400 ( ( 1992 ) 8.4.2) 的标准对测试板进行铅笔刮痕测试。

\*5 : 二甲苯擦拭：将测试板固定在一平面上, 用一折成四折 ( 3cm × 3cm ) 的纱布蘸有 5cc 二甲苯以 500g/9cm<sup>2</sup> 的负荷力前后擦拭 5 次。

去除纱布, 用另一块纱布擦去二甲苯后观察测试板的表面状态。

O: 无变化

X: 表面光泽和亮度下降。

\*6 抗潮性：将测试样品于 50 ± 1 °C 温度和至少 98 % 相对湿度的条件下在一个密闭容器中放置 120 小时, 观察产生的任何膨胀

点，以下面的标准来衡量抗潮性（JIS K5400（1990）9.2.2 旋转体系）。

O 好：漆膜上无明显变化。

△ 差：漆膜有膨胀点（至少 0.2mm 的直径）

X 很差：漆膜有许多膨胀点（至少 0.2mm 的直径，（3/cm）。

\*7：加速老化性能：将样品用一太阳光碳弧光灯系统（JIS K-5400（1990）9.8.1）照射 3000 小时，然后肉眼观测光泽、颜色变化和斑点。

O：涂漆表面基本上无变化。

X：涂漆表面上形成水痕，颜色发生变化，光泽度明显下降。

\*8：发黄试验：用湿法将清漆以固定的厚度（40 μm）涂在一底漆上，然后在 160℃ 烘烤 1 小时，观察漆膜发黄的状况。

O：漆膜基本上观察不到变化。

X：漆膜明显发黄。

从表 7 可清楚地看到，本发明组合物的清漆所形成的漆膜在外观、抗刮性、耐酸性、硬度、二甲苯擦试性能、抗潮性、抗老化性和发黄性能等方面具有优异的性能。

相反地，由于乙烯基类共聚物中不含有由一般表达式（1）表示的组分（A），比较实施例 1 的抗刮性很差。在比较实施例 2 中，作为组分（B）异氰酸酯的活性亚甲基交联剂，这里仅用了丙二酸二乙酯，没有使用乙酰乙酸乙酯，所以清漆的相容性不好，引起外观性能差。另一方面，在比较实施例 3 中仅使用乙酰乙酸乙酯，则清漆在烘烤固化时发黄。在比较实施例 4 中所含的组分（B）少于 10wt%，使耐酸性变差。在比较实施例 5 中，清漆中由于不含有作为（C）组分的烷基醚化氨基树脂，当用湿法将其涂在一底漆上并同时加热和固化时，漆膜的外观性能不好。