(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114728306 B
(45)授权公告日 2024.06.14

(21)申请号 201980102218.9
(22)申请日 2019.11.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114728306 A
(43)申请公布日 2022.07.08
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/044708 2019.11.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/095202 JA 2021.05.20
(73)专利权人 共荣社化学株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 森胁佑也 松田知也 浅田耕资
吞海克 中川浩气 前尾佳嗣
吉田成寿 竹中直巳
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 张志楠 庞东成
(51)Int.Cl.
B05D 1/36(2006.01)
C08L 33/14(2006.01)
(56)对比文件
JP 2001316637 A,2001.11.16
JP 2003119401 A,2003.04.23
JP 2004217857 A,2004.08.05
JP 2002309113 A,2002.10.23
审查员 严玉芝

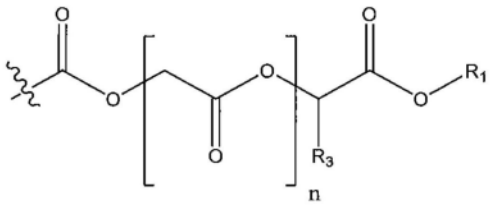
权利要求书2页 说明书29页 附图7页

(54)发明名称

热固性树脂组合物、固化膜、多层涂膜的形成方法、酯化合物以及聚合物

(57)摘要

【发明所要解决的技术问题】得到以酯交换作为固化反应的热固性树脂组合物,其具有更低温下的固化性能,并且即使进行水性化也能够适当地应对。【解决手段】一种热固性树脂组合物,其具有包含下述通式(1)所表示的结构(a)和羟基(b)的树脂成分(A)以及酯交换催化剂(B)。[化1]



(1)

n＝0～20。R_1为碳原子数50以下的烷基。R_3为氢或碳原子数10以下的烷基。

CN 114728306 B

1.一种热固性树脂组合物,其特征在于,其含有:

包含下述通式(1-1)所表示的结构(a)和羟基(b)的树脂成分(A)、以及

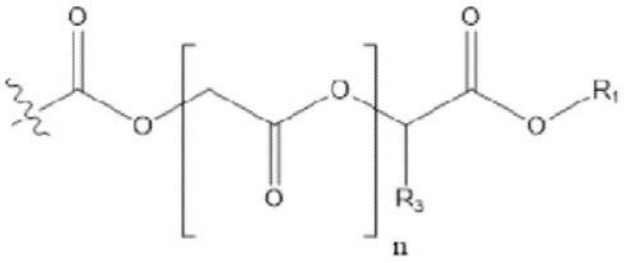
酯交换催化剂(B);

树脂成分(A)包含:

通过多元羧酸的反应得到的、含有2种以上的如下通式(1-1)所表示的结构且分子量2000以下的化合物(A-2)、

以及

丙烯酸多元醇(A-3)和/或聚酯多元醇(A-4),



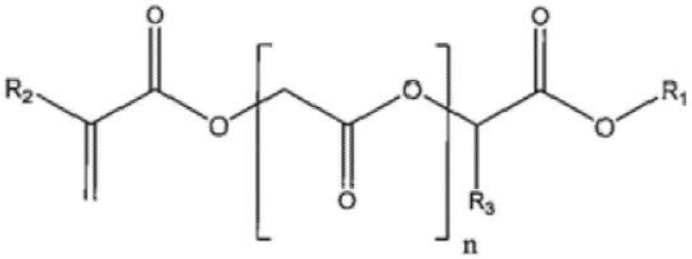
(1-1)

n＝0～20,

R_1为碳原子数50以下的烷基,

R_3为氢或碳原子数10以下的烷基;

其中,化合物(A-2)不包括以如下通式(2-1)表示的单体为结构单元的聚合物,



(2-1)

n＝0～20,

R_1为碳原子数50以下的烷基,

R_2为氢或甲基,

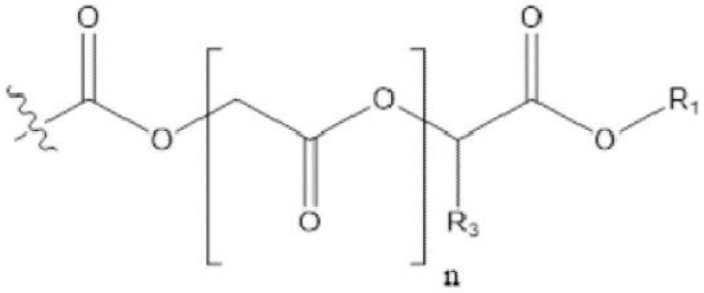
R_3为氢或碳原子数10以下的烷基。

2.一种热固性树脂组合物,其特征在于,其含有:

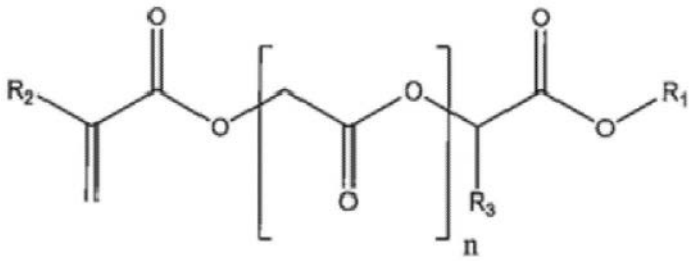
包含下述通式(1-2)所表示的结构(a)和羟基(b)的树脂成分(A)、以及

酯交换催化剂(B);

树脂成分(A)含有:具有来自下述通式(2-2)所表示的单体的结构的聚合物,



(1-2)



(2-2)

n＝1～20，

R_1为碳原子数50以下的烷基，

R_2为氢或甲基，

R_3为氢或碳原子数10以下的烷基。

3.如权利要求1或2所述的热固性树脂组合物，其中，树脂成分(A)是结构(a)中的n值不同的两种以上结构混合存在的成分。

4.如权利要求1或2所述的热固性树脂组合物，其中，该组合物为水性树脂组合物。

5.如权利要求4所述的热固性树脂组合物，其中，树脂成分(A)进一步具有羧酸基，通过将该羧酸基用碱性化合物中和而进行了水性化。

6.如权利要求1或2所述的热固性树脂组合物，其中，该组合物为有机溶剂系树脂组合物。

7.一种固化膜，其特征在于，其将权利要求1～6中任一项所述的树脂组合物利用热进行固化而成。

8.一种多层涂膜的形成方法，其特征在于，其具有下述工序：

工序(1)，涂布水性树脂组合物并进行干燥；

工序(2)，以湿碰湿方式涂布权利要求1～6中任一项所述的热固性树脂组合物；以及

工序(3)，将由工序(1)和工序(2)形成的多层涂膜固化。

热固性树脂组合物、固化膜、多层涂膜的形成方法、酯化合物以及聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及热固性树脂组合物、固化膜、多层涂膜的形成方法、酯化合物以及聚合物。

背景技术

[0002] 本发明人对于以酯交换反应作为固化反应的热固性树脂组合物进行了研究(专利文献1～3)。根据最近的研究可知,通过以酯交换反应作为固化反应,能够确保与通常已知的使用三聚氰胺树脂或多异氰酸酯化合物的固化同等的固化性能。

[0003] 另一方面,近年来,由于节能的需求,希望实现比以往更低温度下的固化。专利文献1～3所记载的各种方法也能够实现充分的低温化,但若能够实现前所未有的更低温下的固化,则是优选的。

[0004] 此外,还希望降低挥发性有机化合物的挥散量,对热固性组合物的水性化也进行了研究。对于以酯交换作为固化反应的热固性树脂组合物的水性化进行了研究,结果可知,水性化会造成热固化反应性降低,在固化时需要进行高温下的反应。

[0005] 据推测,这样的问题是由于为了进行水性化而在树脂中导入酸基所产生的。因此,即便是有机溶剂系的热固性树脂组合物,当通过与水性涂料的湿碰湿涂布而进行多层涂膜形成时,即使以酯交换作为热固化反应的树脂组合物不是水性涂料,也存在由于下层水性涂料之存在而降低固化反应反应性的问题。

[0006] 专利文献4中公开了一种使用由特定结构表示的含有酯基的化合物,通过酯交换使其发生固化反应的固化性树脂组合物。但专利文献4中并未进行用于得到充分低温固化性的详细研究。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第6398026号公报

[0010] 专利文献2:国际公开2019/069783

[0011] 专利文献3:国际公开2019/139069

[0012] 专利文献4:日本特开2003-119401号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 鉴于上述情况,本发明的目的在于得到一种以酯交换作为固化反应的热固性树脂组合物,其具有更低温下的固化性能,并且还能够适合地应对水性化。

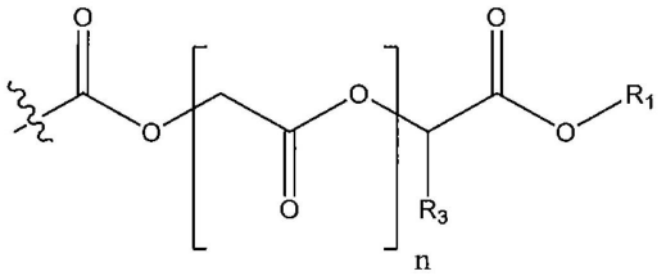
[0015] 用于解决技术问题的手段

[0016] 本发明涉及一种热固性树脂组合物,其特征在于,其含有:

[0017] 包含下述通式(1)所表示的结构(a)和羟基(b)的树脂成分(A);以及

[0018] 酯交换催化剂(B)。

[0019] [化1]

[0020] 

(1)

[0021] n＝0～20

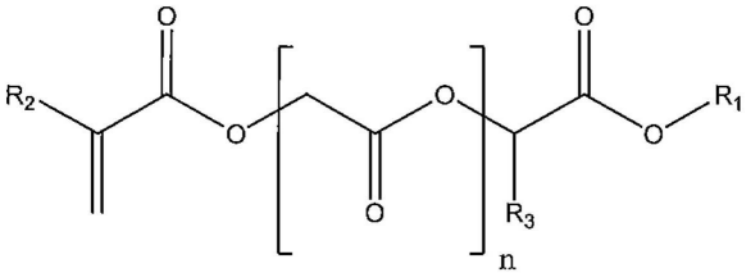
[0022] R_1为碳原子数50以下的烷基。

[0023] R_3为氢或碳原子数10以下的烷基。

[0024] 树脂成分(A)优选含有在一分子中具有2个以上官能团的化合物。

[0025] 上述结构(a)优选为由下述通式(2)所表示的单体衍生的结构。

[0026] [化2]

[0027] 

(2)

[0028] n＝0～20。

[0029] R_1为碳原子数50以下的烷基。

[0030] R_2为氢或甲基。

[0031] R_3为氢或碳原子数10以下的烷基。

[0032] 上述树脂成分(A)优选为结构(a)中的n值不同的两种以上结构混合存在的成分。

[0033] 上述热固性树脂组合物优选为水性树脂组合物。

[0034] 上述树脂成分(A)优选进一步具有羧酸基,通过将该羧酸基用碱性化合物中和而进行了水性化。

[0035] 上述热固性树脂组合物优选为有机溶剂系树脂组合物。

[0036] 本发明还涉及一种固化膜,其特征在于,其将上述树脂组合物利用热进行固化而成。

[0037] 本发明还涉及一种多层涂膜的形成方法,其特征在于,其具有下述工序:

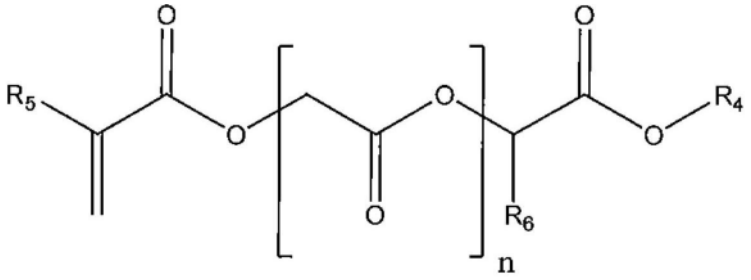
[0038] 工序(1),涂布水性树脂组合物并进行干燥;

[0039] 工序(2),以湿碰湿方式涂布上述热固性树脂组合物;以及

[0040] 工序(3),将由工序(1)和工序(2)形成的多层涂膜固化。

[0041] 本发明还涉及下述通式(3)所表示的化合物。

[0042] [化3]

[0043] 

(3)

[0044] (式中,n为1～20的整数)

[0045] R_4为碳原子数1～50的烷基

[0046] R_5为氢或甲基。

[0047] R_6为氢或碳原子数10以下的烷基。

[0048] 本发明还涉及一种聚合物,其将上述化合物作为结构单元的一部分或全部。

[0049] 发明的效果

[0050] 本发明的热固性树脂组合物是以酯交换反应作为固化反应的热固性树脂组合物,其比具有同样的固化体系的公知树脂组合物具有更高的反应性,因此能够在低温下进行固化。此外能够提供即使在制成水性涂料组合物的情况下也可产生合适的固化反应的热固性树脂组合物。另外,本发明的新化合物能够适当地用作提供这样的热固性树脂组合物的原料。

附图说明

[0051] 图1是实施例1的刚体摆锤试验机数据。

[0052] 图2是实施例2的刚体摆锤试验机数据。

[0053] 图3是实施例3的刚体摆锤试验机数据。

[0054] 图4是实施例4的刚体摆锤试验机数据。

[0055] 图5是实施例5的刚体摆锤试验机数据。

[0056] 图6是实施例6的刚体摆锤试验机数据。

[0057] 图7是实施例7的刚体摆锤试验机数据。

[0058] 图8是比较例1的刚体摆锤试验机数据。

[0059] 图9是比较例2的刚体摆锤试验机数据。

[0060] 图10是实施例8的刚体摆锤试验机数据。

[0061] 图11是实施例9的刚体摆锤试验机数据。

[0062] 图12是实施例10的刚体摆锤试验机数据。

[0063] 图13是实施例11的刚体摆锤试验机数据。

[0064] 图14是比较例3的刚体摆锤试验机数据。

具体实施方式

[0065] 以下详细说明本发明。

[0066] 热固性树脂组合物中,通常使用三聚氰胺树脂、环氧化合物、异氰酸酯化合物等作为固化剂。

[0067] 但是,三聚氰胺树脂会产生甲醛,成为病态建筑综合征的原因,因此近年来也存在

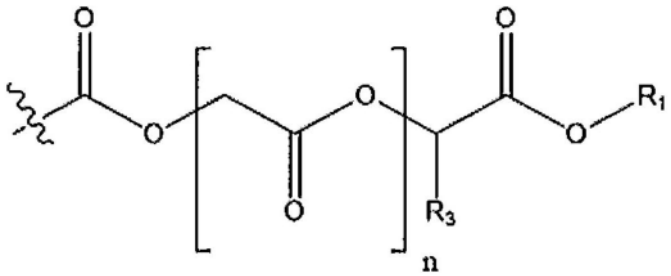
其用途受到限制的情况。另外,作为涂料使用的情况下,已知由于化学结构的原因,其耐酸性存在问题。

[0068] 环氧化合物的固化性、涂膜物性高,但被认为储藏稳定性低、固化温度高,多异氰酸酯固化体系的固化性、涂膜物性,但被认为设计自由度狭窄。

[0069] 本发明人对于改善这些问题、能够低温固化、安全性高且能够实现低成本的酯交换型热固性树脂组合物进行了研究。

[0070] 本发明涉及一种热固性树脂组合物,其特征在于,其含有:包含下述通式(1)所表示的结构(a)和羟基(b)的树脂成分(A);以及酯交换催化剂(B)。

[0071] [化4]

[0072] 

(1)

[0073] n=0~20

[0074] R_1为碳原子数50以下的烷基。

[0075] R_3为氢或碳原子数10以下的烷基。

[0076] 尽管原因尚不明确,但上述通式(1)所表示的酯基的酯交换反应的反应性高。因此,通过使用具有该官能团的酯化合物作为树脂成分(A)的一部分或全部,能够制成具有比以往更好的优异固化性能的热固性树脂组合物。

[0077] 另外,如上所述,酯交换反应中,由于羧酸基的存在,催化剂活性降低,反应难以进行。另一方面,在制成水性的热固性树脂组合物时,多数情况下将羧酸基导入到树脂中,该羧酸基被胺化合物等碱性化合物中和,由此进行水溶化来使用。

[0078] 因这样的作为水合官能团而导入的羧酸基的作用,与溶剂系树脂组合物相比,以酯交换反应作为固化反应的水性热固性树脂组合物具有固化反应性降低、需要在高温下进行固化的问题。

[0079] 另一方面,上述通式(1)所表示的酯基具有很高的酯交换反应性,因此即使在存在羧酸基的情况下,也能够维持高反应性。由此能够提供在低温下产生酯交换反应的水性热固性树脂组合物。

[0080] 此外,即使在使用热固性树脂组合物作为涂料并进行湿碰湿方式的涂布的情况下,本发明的热固性树脂组合物也具有以往未达到的良好效果,能够适当地使用。

[0081] 在汽车涂料等涂布领域中,往往进行形成多层涂膜的操作,该多层涂膜是将2层以上涂膜层积而成的。

[0082] 在形成这样的多层涂膜时,通常进行下述的涂膜形成方法:在仅进行水性底基涂料的涂布后干燥而未进行热固化的未固化涂膜上涂布溶剂系透明涂料,使2层同时固化。

[0083] 在这样的涂布中,水性基底涂膜的成分会转移到透明涂膜中。由此,溶剂系透明涂料的催化剂活性失活,还存在不能充分得到透明涂料的固化性的情况。因此不能在足够低温下进行固化,有时不能充分得到低温固化的效果。

[0084] 如上所述,具有上述通式(1)的结构的酯基的反应性高,因此在上述湿碰湿方式的多层涂膜的形成中,即使在产生了与其他层的涂膜的混层的情况下,也能够在比较低温下进行固化。由此,能够有效地通过低温固化形成多层涂膜。

[0085] 在上述的湿碰湿方式的多层涂膜的形成中,本发明的热固性树脂组合物既能够用作下层水性底基涂料组合物,又能够用作上层溶剂系透明涂料组合物。另外,也可以使这两方为本发明的热固性树脂组合物。

[0086] 以下对含有具有上述通式(1)的结构的酯基的化合物进行详细说明。

[0087] 关于通式(1)的结构

[0088] 上述通式(1)的结构以α取代羧酸酯骨架作为基本结构。

[0089] 通式(1)中,n为0~20。

[0090] n的下限更优选为1。n的上限更优选为5。

[0091] 此外可以为上述通式(1)中的n值不同的2种以上成分的混合物。这种情况下的n的平均值nav优选为0~5。nav的下限更优选为1。nav的上限更优选为3。nav的测定可以通过NMR分析来进行。此外,n的值也可以通过NMR分析进行测定。

[0092] n可以为0,但从能够得到反应性更高的热固性树脂组合物的方面出发,优选n为大于0的值。

[0093] 即,n为1以上时,能够实现更低的温度下的固化,由此能够更合适地发挥出本发明的效果。

[0094] 更具体地说,n=0的情况下,能够在120℃进行热固化;n=1以上时,能够在100℃进行热固化。

[0095] 上述通式(1)中,作为R_1,可以使用碳原子数50以下的任意烷基,可以为伯烷基、仲烷基、叔烷基中的任一者。

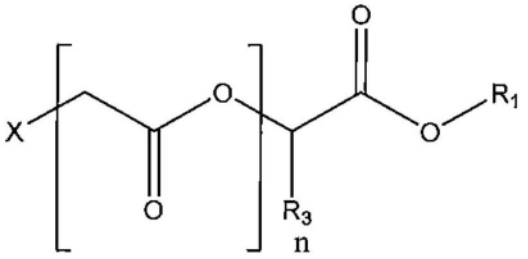
[0096] 上述烷基酯基中的烷基(即上述通式中的R_1)是碳原子数为50以下的烷基,更优选为碳原子数1~20的范围内,进一步优选为1~10的范围内,进一步优选为1~6的范围内。最优选为1~4的范围内。通过为这样的范围内,能够适当地进行固化反应,从这方面出发是优选的。

[0097] 作为上述烷基,具体地说,例如可以使用甲基酯基、乙基酯基、苄基酯基、正丙基酯基、异丙基酯基、正丁基酯基、异丁基酯基、仲丁基酯基、叔丁基烷基等公知的具有酯基的基团。

[0098] 上述通式(1)中的R_3为氢或碳原子数10以下的烷基。该烷基没有特别限定,可以为氢、甲基、乙基、苄基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等任意的烷基。其中特别优选为氢、甲基。

[0099] 上述具有官能团(1)的化合物可以通过使具有下述通式(4)的结构的酯化合物与羧酸或羧酸盐反应而得到,该具有下述通式(4)的结构的酯化合物对应于上述通式(1)所表示的结构,并且在羰基的α位导入了活性基团X。

[0100] [化5]

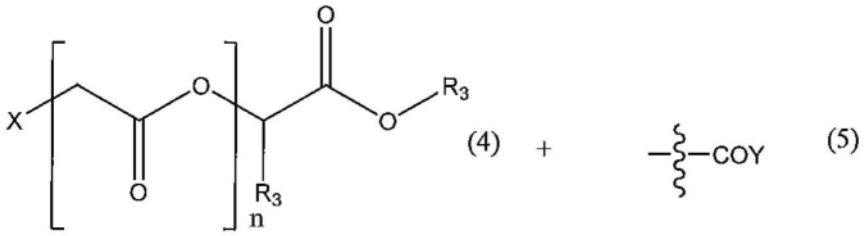
[0101] 

(4)

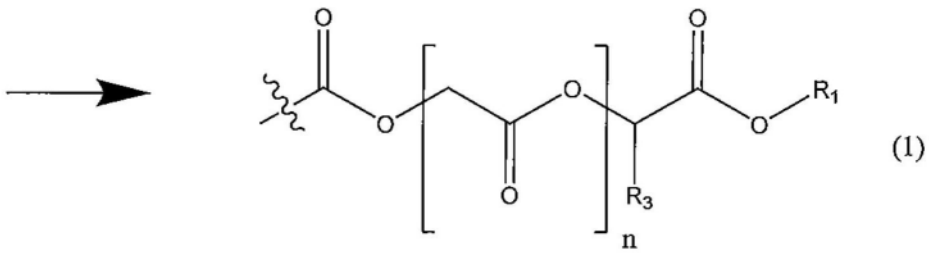
[0102] (X表示卤素、羟基)

[0103] 若将反应以通式表示,则如下所示。

[0104] [化6]



[0105]



[0106] 上述通式中,关于可以作为通式(5)所表示的原料使用的化合物,只要是可发生上述反应的羧酸或羧酸衍生物就没有特别限定。作为羧酸衍生物,可以举出Y为OM(羧酸盐)、OC＝OR(酸酐)、Cl(酰氯)等。在为上述Y＝OM的羧酸盐的情况下,作为羧酸盐,可以举出钠盐、钾盐、胺盐、锌盐等。

[0107] 作为上述通式(4)所表示的化合物,可以为具有如下骨架的化合物,其骨架与作为目标的通式(1)所表示的结构(a)相对应。

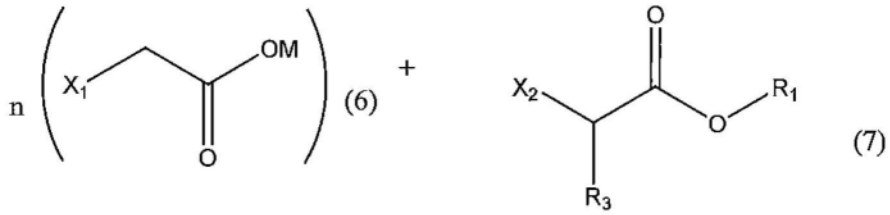
[0108] 另外,上述通式(4)所表示的化合物中,对其制造方法没有特别限定。上述通式(4)所表示的化合物中,n＝0的化合物是在α位具有X所表示的活性基团的化合物,可以举出各种α-羟基酸、α-卤代羧酸。具体地说,可以举出氯乙酸甲酯、氯乙酸乙酯、溴乙酸甲酯、溴乙酸乙酯、溴乙酸叔丁酯、2-氯丙酸甲酯、乙醇酸甲酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等。

[0109] 上述通式(4)所表示的化合物中,关于n＝1以上的化合物,以下示出其制造方法的一例。

[0110] 需要说明的是,以下所示的内容为制造方法的一例,本发明中并不限于通过下述制造方法得到的化合物。

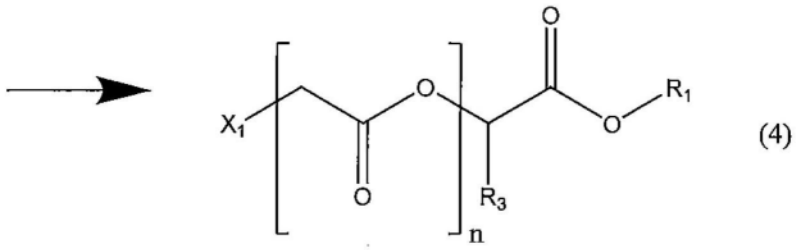
[0111] 例如,可以通过在α位具有卤素的羧酸、其盐或其衍生物与在α位具有卤素或羟基的羧酸烷基酯的反应而得到。若将反应以通式表示,则如下述所示。

[0112] [化7]



(6) + (7)

[0113]



(4)

[0114] 作为在α位具有卤素的羧酸、其盐或其衍生物，可以举出羧酸的碱金属盐(钾盐、钠盐等)、酸酐、酰氯等。作为上述通式(5)所表示的化合物，具体地说，可以使用氯乙酸钠等。

[0115] 作为在α位具有卤素或羟基的羧酸烷基酯，可以举出氯乙酸、溴乙酸、乳酸等α取代羧酸化合物的烷基酯。上述烷基酯的烷基没有特别限定，为碳原子数1～50的烷基即可。

[0116] 这样的烷基可以为伯烷基～叔烷基中的任一者，具体地说，可以举出甲基、乙基、苄基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。

[0117] 上述反应中，优选使X_1和X_2为不同种类。优选使它们为不同种类的官能团而使反应性不同，并按照X_1未反应而残留的方式选择官能团的组合。具体地说，特别优选X_1为溴基、X_2为氯基的组合。

[0118] 另外，上述反应中，可以通过调整2种原料的混合比而对n值进行调整。上述反应中，通常得到具有不同的n的2种以上化合物的混合物。上述通式(4)所表示的化合物可以通过精制而仅使用n具有特定值的化合物，也可以为n值不同的2种以上化合物的混合物。

[0119] 上述通式(1)所表示的化学结构可以通过使上述通式(4)所表示的化合物与各种羧酸化合物反应而形成。因此，关于任意的“具有羧酸基的化合物”，作为能够使上述通式(4)所表示的化合物发生反应并具有上述通式(1)所表示的化学结构的化合物，可以考虑非常多种化合物。

[0120] 可以推测，本发明中，获得酯交换反应的反应性显著优异的热固性树脂组合物是源于上述通式(1)所表示的结构，因此作为上述“具有羧酸基的化合物”没有特别限定，可以举出任意的物质。

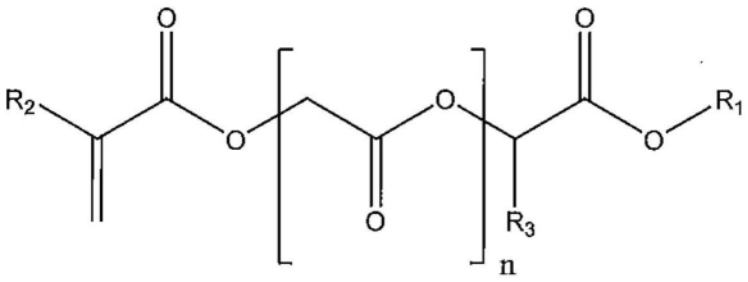
[0121] 此外，上述“具有羧酸基的化合物”优选为具有2个以上官能团的化合物。“具有2个以上官能团的化合物”是指具有2个以上的参与本发明中的交联反应的官能团，具体地说，可以为具有2个以上的羧酸基的化合物，进而可以为具有羟基的化合物、具有聚合性不饱和键的化合物。

[0122] 作为树脂组合物使用的情况下，优选采用具有2个以上官能团的化合物而使其产生交联反应。因此，树脂组合物中，为了制成这样的树脂，优选使用：具有2个以上的上述通式(1)所表示的官能团或者具有上述通式(1)所表示的化合物以外的官能团的“具有羧酸基的化合物”。

[0123] 上述通式(2)所表示的化合物与(甲基)丙烯酸反应时，得到下述通式(3)所表示的

化合物。

[0124] [化8]

[0125] 

(3)

[0126] (式中,R_1为碳原子数50以下的烷基。

[0127] R_2为氢或甲基。

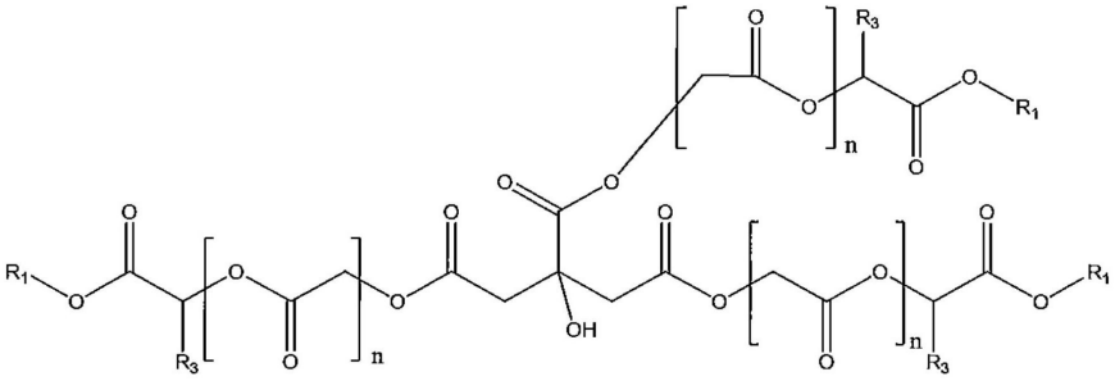
[0128] n为1～20)

[0129] 关于本发明的树脂中的R_1,只要为碳原子数50以下,可以为伯基、仲基、叔基中的任一者。其中更优选为伯基或仲基,最优选为伯基。

[0130] 上述通式(3)所表示的化合物具有不饱和双键,因此可以通过该不饱和双键的聚合而得到各种聚合物。这样的聚合物也可在本发明的热固性树脂组合物中适当地使用。关于这一点在下文详细说明。

[0131] 此外,例如在使柠檬酸中的羧酸基为上述通式(1)所表示的结构的情况下,构成

[0132] [化9]

[0133] 

[0134] 所表示的结构。即,对于这样的多元羧酸进行上述的反应,也可以得到具有多种上述通式(1)所表示的结构的化合物。这样的化合物也可以在本发明的目的中适当地使用。

[0135] 从上述方面出发,作为本发明中的具有通式(1)所表示的结构的化合物的优选形态,具体地说,可以举出下述两种:

[0136] (A-1)使用以上述通式(3)所表示的单体作为结构单元的聚合物

[0137] (A-2)使用通过多元羧酸的反应得到的、含有2个以上的上述通式(1)所表示的结构的化合物。

[0138] 以下分别对它们进行详细说明。需要说明的是,也可以制成混配上述(A-1)、(A-2)成分这两者的组合物。

[0139] 此外,在采用上述(A-1)的情况下和采用上述(A-2)的情况下,为了进行固化反应,在热固性树脂组合物中均必须存在羟基(b)。

[0140] 这种情况下,也可以为下述任一形态:

[0141] (i)具有上述通式(1)所表示的结构(a)和羟基这两者的化合物

[0142] (ii)具有上述通式(1)所表示的结构(a)的化合物和具有羟基的化合物的混合物

[0143] (iii)上述(i)以及具有上述通式(1)所表示的结构的化合物和/或具有羟基的化合物。

[0144] (A-1)以基于上述通式(3)所表示的单体的结构单元为必要结构的聚合物

[0145] 以上述通式(3)所表示的单体作为结构单元的聚合物可适当地用作本发明的热固性树脂组合物的成分。

[0146] 另外,这种情况下的聚合物也可以为上述(i)～(iii)中的任一形态。在制成具有羟基的聚合物的情况下,可以将以下详细说明的含有羟基的单体适宜地组合,制成与目的相应的树脂。

[0147] 上述通式(3)所表示的单体优选以聚合物的5～95重量%的比例进行混配。

[0148] 通过为该范围内,能够适当地实现上述目的。

[0149] 本发明中使用的聚合物可以为仅由上述通式(3)所表示的单体构成的均聚物、共聚物,也可以为使用了其他单体的共聚物。

[0150] 作为上述聚合物中可以使用的其他单体没有特别限定,只要是具有可聚合的不饱和基团的单体,即可使用任意成分。以下例示出可使用的单体。

[0151] (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯之类的各种(甲基)丙烯酸酯;

[0152] 乙烯、丙烯或1-丁烯之类的各种α-烯烃类;

[0153] 氯乙烯或者偏二氯乙烯之类的除氟代烯烃以外的各种卤代烯烃类;

[0154] 苯乙烯、α-甲基苯乙烯或乙烯基甲苯之类的各种芳香族乙烯基化合物;N-二甲氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺或N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺之类的各种含氨基酰胺系不饱和单体;

[0155] (甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯或(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯之类的各种(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯类;(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸氮丙啶基乙酯、(甲基)丙烯酸吡咯烷基乙酯或(甲基)丙烯酸哌啶基乙酯之类的各种含氨基单体;

[0156] (甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸或富马酸之类的各种含羧基单体类;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-β-甲基缩水甘油酯或(甲代)烯丙基缩水甘油醚之类的各种含环氧基单体;马来酸、富马酸或衣康酸之类的各种α,β-不饱和二羧酸与碳原子数为1～18一元醇的单酯或二酯类;

[0157] 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三乙氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、甲基二甲氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三甲氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、三乙氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、甲基二乙氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷或γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷之类的各种含有水解性甲硅烷基的单体;

[0158] 氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、三氟溴乙烯、五氟丙烯或六氟丙烯之类的各种含氟α-烯烃类;或者三氟甲基三氟乙烯基醚、五氟乙基三氟乙烯基醚或七氟丙基三氟乙烯基醚之类的各种全氟烷基/全氟乙烯基醚或者(全)氟烷基乙烯基醚(其中烷基的碳原子数为1～18的范围内)等各种含氟原子单体;

[0159] 甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、正戊基乙烯基醚、正己基乙烯基醚、正辛基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、氯甲基乙烯基醚、氯乙基乙烯基醚、苄基乙烯基醚或苯基乙基乙烯基醚之类的各种烷基乙烯基醚或取代烷基乙烯基醚类;

[0160] 环戊基乙烯基醚、环己基乙烯基醚或甲基环己基乙烯基醚之类的各种环烷基乙烯基醚类;乙烯基-2,2-二甲基丙酸酯、乙烯基-2,2-二甲基丁酸酯、乙烯基-2,2-二甲基戊酸酯、乙烯基-2,2-二甲基己酸酯、乙烯基-2-乙基-2-甲基丁酸酯、乙烯基-2-乙基-2-甲基戊酸酯、乙烯基-3-氯-2,2-二甲基丙酸酯等为代表、以及乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯或月桂酸乙烯酯、C_9支链脂肪族羧酸乙烯酯、C_{10}支链脂肪族羧酸乙烯酯、C_{11}支链脂肪族羧酸乙烯酯或硬脂酸乙烯酯之类的各种脂肪族羧酸乙烯酯;或者环己烷羧酸乙烯酯、甲基环己烷羧酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯或对叔丁基苯甲酸乙烯酯之类的具有环状结构的羧酸的乙烯基酯类等。

[0161] 作为含羟基单体没有特别限定,可以举出下述物质。

[0162] 2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基丁基乙烯基醚、2-羟基-2-甲基丙基乙烯基醚、5-羟基戊基乙烯基醚或6-羟基己基乙烯基醚之类的各种含羟基乙烯基醚类;或者这些上述各种乙烯基醚与ε-己内酯的加成反应产物;

[0163] 2-羟基乙基(甲基)烯丙基醚、3-羟基丙基(甲基)烯丙基醚、2-羟基丙基(甲基)烯丙基醚、4-羟基丁基(甲基)烯丙基醚、3-羟基丁基(甲基)烯丙基醚、2-羟基-2-甲基丙基(甲基)烯丙基醚、5-羟基戊基(甲基)烯丙基醚或6-羟基己基(甲基)烯丙基醚之类的各种含羟基烯丙基醚;或者这些上述各种烯丙基醚与ε-己内酯的加成反应产物;

[0164] 或者(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯或聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯之类的各种含羟基(甲基)丙烯酸酯类;或者这些上述各种(甲基)丙烯酸酯与ε-己内酯的加成反应主成分等。

[0165] 另外,在作为单体的含羟基单体不是直接具有羟基而是藉由分子数5以上的连结链而具有羟基的情况下,羟基容易在树脂中移动,因而容易发生反应,从这方面出发是优选的。

[0166] 此外,也可以将上述专利文献3(国际公开2019/139069)中记载的具有不饱和基团和烷基酯基的单体合用来使用。

[0167] 本发明中,通过将上述各种单体根据需要进行组合、聚合,可以制成具有上述通式(1)所表示的结构和羟基这两者的化合物、具有上述通式(1)所表示的结构(a)的化合物、具有羟基的化合物。进而,也可以将为了水溶化所需要的上述官能团根据目的以必要的比例进行组合而导入到树脂中。

[0168] 上述聚合物中,对其制造方法没有特别限定,可以通过利用公知的方法进行聚合

来制造。更具体地说,可以举出有机溶剂中的溶液聚合法、水中的乳液聚合法、水中的细乳液聚合法、水溶液聚合法、悬浮聚合法、UV固化法等聚合方法。

[0169] 另外,当在有机溶剂中进行溶液聚合时,可以通过之后进行公知的操作来进行水性化而使其成为能够在本发明的水性热固性树脂组合物中使用的形态。

[0170] 另外,通过使包含上述单体的组合物进行聚合而使所得到的聚合物的侧链官能团发生反应,由此也可以在侧链导入羟基和/或上述通式(1)所表示的结构(a)。作为在侧链上的反应没有特别限定,可以举出酯交换、与异氰酸酯的反应、与环氧化物的反应、与硅烷的反应、与三聚氰胺树脂的反应、加成反应、水解、脱水缩合、取代反应等。

[0171] 上述聚合物的分子量没有特别限定,例如可以使重均分子量为3,000~1,000,000。上述重均分子量的上限更优选为300,000、进一步优选为100,000、进一步优选为50,000。上述重均分子量的下限更优选为3,000、进一步优选为4,000。

[0172] 可以举出重均分子量通常为5,000~100,000、优选为5,000~50,000的范围内的水溶性丙烯酸类树脂、或者重均分子量为50,000以上、优选为100,000以上的作为丙烯酸类树脂乳液分散质的丙烯酸类树脂颗粒。

[0173] 水性丙烯酸类树脂优选含有羟基,从水分散性或者与其他成分的相容性、所形成的涂膜的固化性等方面出发,优选具有通常为20~200mgKOH/g、特别为20~150mgKOH/g的范围内的羟值。另外,水性丙烯酸类树脂优选具有通常为1~100mgKOH/g、特别为10~70mgKOH/g的范围内的酸值。

[0174] (A-2)通过羧酸的反应而得到的具有上述通式(1)所表示的结构的化合物

[0175] 如上所述,也可以使用将具有羧酸基的化合物的羧酸基转换成上述通式(1)所表示的结构的化合物。这样的化合物可以通过使羧酸或其衍生物与上述通式(2)所表示的化合物反应而得到。

[0176] 在本发明的热固性树脂组合物中使用时,优选为具有2个以上官能团的化合物,可以使用具有2个以上羧基的多元羧酸、具有羧基和羟基的羟基羧酸等。

[0177] 各种多元羧酸是在聚酯原料、聚酰胺原料、中和剂、合成原料等多种用途中被广泛且低成本地提供的通用原料。将这样的多元羧酸利用公知的方法进行烷基酯化而成的化合物也可以在本发明中使用。

[0178] 在使用这样的化合物作为具有烷基酯基的化合物时,能够利用公知的方法低成本地进行酯化,能够以比较低的分子量导入多元酯基。另外,通过进行酯化,在有机溶剂中的相容性变得良好,能够适当地使用,从这方面出发是优选的。

[0179] 作为此处使用的多元羧酸没有特别限定,例如可以使用碳原子数为50以下的多元羧酸。

[0180] 更具体地说,可以举出:丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、巴西基酸、十八烷二酸、柠檬酸、丁烷四羧酸等脂肪族多元羧酸;

[0181] 1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、4-环己烯-1,2-二羧酸、3-甲基-1,2-环己烷二羧酸、4-甲基-1,2-环己烷二羧酸、1,2,4-环己烷三羧酸、1,3,5-环己烷三羧酸等脂环族多元羧酸;

[0182] 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、偏苯三酸、苯

均四酸等芳香族多元羧酸;

[0183] 椰子油脂肪酸、棉籽油脂肪酸、麻籽油脂肪酸、米糠油脂肪酸、鱼油脂肪酸、妥尔油脂肪酸、大豆油脂肪酸、亚麻子油脂肪酸、桐油脂肪酸、菜子油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸、脱水蓖麻油脂肪酸、红花油脂肪酸等脂肪酸;月桂酸、十四酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、环己烷酸、10-苯基十八烷酸等单羧酸;乳酸、3-羟基丁酸、3-羟基-4-乙氧基苯甲酸等羟基羧酸;等等。

[0184] 将上述多元羧酸的羧酸基置换成上述通式(1)所表示的结构的化合物优选分子量为10,000以下。通过为这样的分子量,分子容易移动而进行固化,从这方面出发是优选的。分子量也可以为6,000以下、4000以下、2000以下这样的更低的分子量。

[0185] (具有羟基的化合物)

[0186] 本发明的树脂成分(A)中,羟基为必要基团。此处,羟基可以存在于具有上述通式(1)所表示的结构的化合物中,也可以另行使用含羟基化合物。

[0187] 以下例示出与具有上述通式(1)所表示的结构的化合物分开地混配含有羟基的化合物时能够使用的化合物。

[0188] 丙烯酸多元醇(A-3)

[0189] 丙烯酸多元醇例如可以通过将含羟基聚合性不饱和单体(a_1)以及能够与上述(a_1)共聚的其他聚合性不饱和单体(a_2)通过公知的方法进行共聚来制造。更具体地说,可以举出有机溶剂中的溶液聚合法、水中的乳液聚合法、水中的细乳液聚合法、水溶液聚合法等聚合方法。

[0190] 含羟基聚合性不饱和单体(a_1)是在1分子中分别具有1个以上的羟基和聚合性不饱和键的化合物。作为含羟基聚合性不饱和单体(a_1)没有特别限定。作为这样的含羟基乙烯基单体,以下特别例示出代表物。2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基丁基乙烯基醚、2-羟基-2-甲基丙基乙烯基醚、5-羟基戊基乙烯基醚或6-羟基己基乙烯基醚之类的各种含羟基乙烯基醚类;或者这些上述各种乙烯基醚与ε-己内酯的加成反应产物;

[0191] 2-羟基乙基(甲基)烯丙基醚、3-羟基丙基(甲基)烯丙基醚、2-羟基丙基(甲基)烯丙基醚、4-羟基丁基(甲基)烯丙基醚、3-羟基丁基(甲基)烯丙基醚、2-羟基-2-甲基丙基(甲基)烯丙基醚、5-羟基戊基(甲基)烯丙基醚或6-羟基己基(甲基)烯丙基醚之类的各种含羟基烯丙基醚;或者这些上述各种烯丙基醚与ε-己内酯的加成反应产物;

[0192] 或者(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯或聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯之类的各种含羟基(甲基)丙烯酸酯类;或者这些上述各种(甲基)丙烯酸酯与ε-己内酯的加成反应主成分等。

[0193] 作为能够与含羟基聚合性不饱和单体(a_1)共聚的其他聚合性不饱和单体(a_2),例如可以举出下述单体(i)~(xix)等以及它们的任意组合。

[0194] (i)(甲基)丙烯酸烷基或环烷基酯:

[0195] 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(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)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙

烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、甲基(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯、甲基丙烯酸三环[5.2.1.02,6]癸-8-基酯等

[0196] (ii)具有异冰片基的聚合性不饱和单体：

[0197] (甲基)丙烯酸异冰片酯等

[0198] (iii)具有金刚烷基的聚合性不饱和单体：

[0199] (甲基)丙烯酸金刚烷酯等

[0200] (iv)具有三环癸烯基的聚合性不饱和单体：

[0201] (甲基)丙烯酸三环癸烯酯等

[0202] (v)含有芳香环的聚合性不饱和单体：

[0203] (甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等

[0204] (vi)具有烷氧基甲硅烷基的聚合性不饱和单体：

[0205] 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等

[0206] (vii)具有氟代烷基的聚合性不饱和单体：

[0207] (甲基)丙烯酸全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯等(甲基)丙烯酸全氟烷基酯;氟代烯烃等

[0208] (viii)具有马来酰亚胺基等光聚合性官能团的聚合性不饱和单体

[0209] (ix)乙烯基化合物：

[0210] N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯、丁二烯、氯丁二烯、丙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯等

[0211] (x)含羧基聚合性不饱和单体：

[0212] (甲基)丙烯酸、马来酸、巴豆酸、丙烯酸-β-羧基乙酯等

[0213] (xi)含氮聚合性不饱和单体：

[0214] (甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二乙氨基乙酯、N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、亚乙基双(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与胺化合物的加成物等

[0215] (xii)在1分子中具有2个以上聚合性不饱和基团的聚合性不饱和单体：

[0216] (甲基)丙烯酸烯丙酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等

[0217] (xiii)含有环氧基的聚合性不饱和单体：

[0218] (甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-β-甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧(环己基)甲酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧(环己基)乙酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧(环己基)丙酯、烯丙基缩水甘油醚等

[0219] (xiv)具有分子末端为烷氧基的聚氧乙烯链的(甲基)丙烯酸酯

[0220] (xv)具有磺酸基的聚合性不饱和单体：

[0221] 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺基乙酯、烯丙基磺酸、4-苯乙烯磺酸等;这些磺酸的钠盐和铵盐等

[0222] (xvi)具有磷酸基的聚合性不饱和单体：

[0223] 酸式磷酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、酸式磷酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、酸式磷酰氧基聚(氧化乙烯)二醇(甲基)丙烯酸酯、酸式磷酰氧基聚(氧丙烯)二醇(甲基)丙烯酸酯

等

[0224] (xvii)具有紫外线吸收性官能团的聚合性不饱和单体：

[0225] 2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2-羟基-4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑等

[0226] (xviii)紫外线稳定性聚合性不饱和单体：

[0227] 4-(甲基)丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-氰基-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰-4-氰基-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丁烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丁烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-丁烯酰-4-丁烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等

[0228] (xix)具有羰基的聚合性不饱和单体：

[0229] 丙烯醛、乙酰丙酮丙烯酰胺、乙酰丙酮甲基丙烯酰胺、乙酰乙酰氧基甲基丙烯酸乙酯、甲酰基苯乙烯、碳原子数约4～约7的乙烯基烷基酮(例如乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基丁基酮)等

[0230] 本说明书中，“聚合性不饱和基团”是指可进行自由基聚合或离子聚合的不饱和基团。作为上述聚合性不饱和基团，例如可以举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基等。

[0231] 关于制造丙烯酸多元醇(A-3)时的含羟基聚合性不饱和单体(a_1)的比例，以单体成分的总量为基准，优选为0.5～50重量％。通过为这样的范围内，能够产生适度的交联反应，能够得到优异的涂膜物性。

[0232] 上述下限更优选为1.0重量％、进一步优选为1.5重量％。上述上限更优选为40重量％。

[0233] 关于丙烯酸多元醇(A-3)的羟值，从所形成的涂膜的耐水性等方面出发，优选为1～200mgKOH/g。上述下限更优选为2mgKOH/g、进一步优选为5mgKOH/g。上述上限更优选为180mgKOH/g、进一步优选为170mgKOH/g。

[0234] 作为这样的丙烯酸多元醇(A-3)，也可以使用市售品。作为市售品没有特别限定，例如可以举出DIC株式会社品ACRYDICA-801-P、A-817、A-837，A-848-RN、A-814，57-773、A-829、55-129、49-394-IM、A-875-55、A-870、A-871、A-859-B、52-668-BA、WZU-591、WXU-880、BL-616、CL-1000、CL-408等。

[0235] 另外，本发明的热固性涂料中，相对于来自丙烯酸多元醇(A-3)的羟基数，酯化合物(A)中的酯基可以任意地配合，在酯基为叔酯的情况下，优选为1～200％(个数比)。

[0236] 聚酯多元醇(A-4)

[0237] 聚酯多元醇(A-4)通常可以通过酸成分与醇成分的酯化反应或酯交换反应来制造。

[0238] 作为上述酸成分，可以举出在聚酯树脂的制造时作为酸成分通常使用的化合物。作为上述酸成分，例如可以举出脂肪族多元酸、脂环族多元酸、芳香族多元酸等以及它们的酸酐和酯化物。

[0239] 另外，作为聚酯树脂，环氧丙烷和环氧丁烷等α-烯烃环氧化物、Cardura E10(日本

环氧树脂公司制造、商品名、合成高支链饱和脂肪酸的缩水甘油酯)等单环氧化合物等可以与聚酯树脂的酸基反应。

[0240] 另外,聚酯树脂可以进行氨基甲酸酯改性。

[0241] 该聚酯树脂可以具有2,000～100,000、优选3,000～30,000的范围内的重均分子量。该聚酯树脂的重均分子量可以利用与上述丙烯酸类树脂的重均分子量相同的方法进行测定。

[0242] 作为上述脂肪族多元酸以及它们的酸酐和酯化物,通常可以举出在1分子中具有2个以上羧基的脂肪族化合物、上述脂肪族化合物的酸酐和上述脂肪族化合物的酯化物,例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、巴西基酸、十八烷二酸、柠檬酸、丁烷四羧酸等脂肪族多元羧酸;上述脂肪族多元羧酸的酸酐;上述脂肪族多元羧酸的碳原子数约1～约4的低级烷基的酯化物等;以及它们的任意组合。

[0243] 作为上述脂肪族多元酸,从所得到的涂膜的平滑性的方面出发,优选为己二酸和/或己二酸酐。

[0244] 上述脂环族多元酸以及它们的酸酐和酯化物通常可以举出在1分子中具有1个以上脂环式结构和2个以上羧基的化合物、上述化合物的酸酐和上述化合物的酯化物。脂环式结构主要为4～6元环结构。作为上述脂环族多元酸以及它们的酸酐和酯化物,例如可以举出1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、4-环己烯-1,2-二羧酸、3-甲基-1,2-环己烷二羧酸、4-甲基-1,2-环己烷二羧酸、1,2,4-环己烷三羧酸、1,3,5-环己烷三羧酸等脂环族多元羧酸;上述脂环族多元羧酸的酸酐;上述脂环族多元羧酸的碳原子数约1～约4的低级烷基的酯化物等;以及它们的任意组合。

[0245] 作为上述脂环族多元酸以及它们的酸酐和酯化物,从所得到的涂膜的平滑性的方面出发,优选1,2-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸酐、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、4-环己烯-1,2-二羧酸、4-环己烯-1,2-二羧酸酐,并且更优选1,2-环己烷二羧酸和/或1,2-环己烷二羧酸酐。

[0246] 上述芳香族多元酸以及它们的酸酐和酯化物通常为在1分子中具有2个以上羧基的芳香族化合物、上述芳香族化合物的酸酐和上述芳香族化合物的酯化物,例如可以举出邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、偏苯三酸、苯均四酸等芳香族多元羧酸;上述芳香族多元羧酸的酸酐;上述芳香族多元羧酸的碳原子数约1～约4的低级烷基的酯化物等;以及它们的任意组合。

[0247] 作为上述芳香族多元酸以及它们的酸酐和酯化物,优选邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、偏苯三酸以及偏苯三酸酐。

[0248] 另外,作为上述酸成分,可以举出上述脂肪族多元酸、脂环族多元酸以及芳香族多元酸以外的酸成分,例如椰子油脂肪酸、棉籽油脂肪酸、麻籽油脂肪酸、米糠油脂肪酸、鱼油脂肪酸、妥尔油脂肪酸、大豆油脂肪酸、亚麻子油脂肪酸、桐油脂肪酸、菜子油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸、脱水蓖麻油脂肪酸、红花油脂肪酸等脂肪酸;月桂酸、十四酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、环己烷酸、10-苯基十八烷酸等单羧酸;乳酸、3-羟基丁酸、3-羟基-4-乙氧基苯甲酸等羟基羧酸等;以及它们的任意组合。

[0249] 作为上述醇成分,可以举出在1分子中具有2个以上的羟基的多元醇,例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、四甘醇、三甘醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-

丁二醇、1,2-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,2-丁二醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、2,4-戊二醇、2,3-二甲基1,3-丙二醇、四亚甲基二醇、3-甲基-4,3-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇、1,4-己二醇、2,5-己二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、羟基特戊酸新戊二醇酯、氢化双酚A、氢化双酚F、二羟甲基丙酸等2元醇;在上述2元醇上加成ε-己内酯等内酯化合物而成的聚内酯二醇;双(羟基乙基)对苯二甲酸酯等酯二醇化合物;双酚A的环氧烷加成物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚二醇化合物;甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、双甘油、三甘油、1,2,6-己烷三醇、季戊四醇、二季戊四醇、三(2-羟基乙基)异氰脲酸、山梨糖醇、甘露醇等3元以上的醇;在上述3元以上的醇上加成ε-己内酯等内酯化合物而成的聚内酯多元醇化合物;甘油的脂肪酸酯化物等。

[0250] 另外,作为上述醇成分,可以举出上述多元醇以外的醇成分、例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、硬脂醇、2-苯氧基乙醇等单醇;使环氧丙烷、环氧丁烷、“Cardura E10”(商品名、HEXION Specialty Chemicals公司制造、合成高支链饱和脂肪酸的缩水甘油酯)等单环氧化合物与酸反应而得到的醇化合物等。

[0251] 聚酯多元醇没有特别限定,可按照通常的方法制造。例如,可以使上述酸成分和醇成分在氮气流中在约150～约250℃下加热约5～约10小时,实施上述酸成分与醇成分的酯化反应或酯交换反应,由此来制造聚酯多元醇。

[0252] 上述聚酯树脂的羧基可以根据需要使用上述碱性物质进行中和。

[0253] 聚酯树脂优选含有羟基,从水分散性或者与其他成分的相容性、所形成的涂膜的固化性等方面出发,通常优选具有20～200mgKOH/g、特别是20～150mgKOH/g的范围内的羟值。另外,聚酯树脂优选具有通常为1～100mgKOH/g、特别为10～70mgKOH/g的范围内的酸值。

[0254] 低分子量多元醇(A-5)

[0255] 另外,作为在分子中具有至少2个羟基的化合物,可以使用低分子量多元醇(具体地说,分子量2,000以下)。

[0256] 作为低分子量多元醇(A-5),例如可以举出乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、四甘醇、三甘醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,2-丁二醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、2,4-戊二醇、2,3-二甲基1,3-丙二醇、四亚甲基二醇、3-甲基-4,3-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇、1,4-己二醇、2,5-己二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、羟基特戊酸新戊二醇酯、氢化双酚A、氢化双酚F、二羟甲基丙酸等2元醇;在上述2元醇上加成ε-己内酯等内酯化合物而成的聚内酯二醇;双(羟基乙基)对苯二甲酸酯等酯二醇化合物;双酚A的环氧烷加成物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚二醇化合物;甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、双甘油、三甘油、1,2,6-己烷三醇、季戊四醇、二季戊四醇、三(2-羟基乙基)异氰脲酸、山梨糖醇、甘露醇等3元以上的醇等。

[0257] 这样的低分子量多元醇作为通用品而为人所知,可以低成本地获得。此外,低分子多元醇的水溶性高,在以水系固化为目的的情况下,能够适当地作为交联剂使用。

[0258] (酯交换催化剂(B))

[0259] 本发明的热固化型树脂组合物含有酯交换催化剂(B)。即,为了效率良好地发生酯基与羟基之间的酯交换反应、得到充分的热固性,混配酯交换催化剂(B)。

[0260] 作为上述酯交换催化剂(B),可以使用作为能够活化酯交换反应的酯交换催化剂所公知的任意化合物。

[0261] 具体地说,例如可以举出盐酸、硫酸、硝酸、乙酸、磷酸或磺酸、杂多酸等各种酸性化合物;LiOH、KOH或NaOH、胺类、膦类等各种碱性化合物;PbO、氧化镁、乙酸锌、丙烯酸锌、三氟甲基磺酸锌、乙酸铅、乙酸锰、乙酸铜、乙酸镍、乙酸钯、异丙醇铝、乙酰丙酮锆、氯化铁、氯化钴、氯化钯、二硫代氨基甲酸锌、三氧化锑、钛酸四异丙酯、二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、单丁基锡酸、三氟甲基磺酸镱或三氟甲基磺酸钪等各种金属化合物;四甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、四甲基氢氧化铵、三甲基苄基甲基碳酸铵等季铵盐等、四丁基溴化膦、氢氧化四丁基磷鎓等鏻盐等;1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7等强碱等。另外,还可以使用通过光或热而产生酸的光响应性催化剂、热潜催化剂。此外还可以使用锌簇催化剂(例如东京化成工业株式会社制造的ZnTAC24(商品名))等。

[0262] 此外,上述化合物中,也可以将2种以上合用来使用。

[0263] 本发明的水性热固性树脂组合物中,更优选使用选自由含有除碱金属以外的金属的金属化合物和碱性催化剂组成的组中的至少1种化合物作为催化剂。进而,最优选使用含有除碱金属以外的金属的金属化合物作为催化剂的一部分。本发明的水性热固性树脂组合物中,从催化剂活性的方面出发,特别优选金属化合物。另外,关于水不溶性的催化剂,既可以制成分散体,也可以溶解在水溶性溶剂中进行添加。特别是在具有伯烷基酯基、仲烷基酯基的水性热固性树脂组合物中,该倾向显著。

[0264] 此外,本发明的热固性树脂组合物中,即使不使用酸催化剂也能够发生良好的固化反应,因此可以制成添加有碱性化合物的热固性树脂组合物,从这方面出发也是优选的。

[0265] 即,作为颜料分散剂等添加剂,有时会使用胺化合物。此外,在将涂料水性化的情况下,广泛进行的是向树脂中导入羧酸基、磺酸基等酸基,将酸基利用胺化合物等中和而进行水溶化。以往,在这种情况下,难以与酸性催化剂合用。以往,这种情况会产生妨碍以酯交换催化作为固化反应的热固性树脂组合物的水性化的问题。本发明中,即使在碱性条件下也能够使其固化,因此能够实现水性化。

[0266] 另外,即使将本发明的热固性树脂组合物作为溶剂系涂料组合物使用的情况下,有时也会组合使用水性涂料作为多层涂膜中的一部分层。这种情况下,在将多层涂膜同时进行加热固化的情况下,有时会从形成多层涂膜的其他层中产生胺、氨等。即使在这样的情况下也能够进行良好的固化,从这方面出发是优选的。

[0267] 上述酯交换催化剂(B)的用量相对于树脂成分(A)的合计重量优选为0.01~50重量%。通过为这样的范围内,能够在低温下进行良好的固化反应,从这方面出发是优选的。

[0268] 此外,本发明的热固性树脂组合物中,即使不使用酸催化剂也能够发生良好的固化反应,因此能够制成添加有碱性化合物的热固性树脂组合物,从这方面出发也是优选的。

[0269] 即,作为颜料分散剂等添加剂,有时会使用胺化合物。此外,在将涂料水性化的情况下,广泛进行的是向树脂中导入羧酸基、磺酸基等酸基,将酸基利用胺化合物等中和而进行水溶化。以往,在这种情况下,难以与酸性催化剂合用。以往,这种情况会产生妨碍以酯交换催化作为固化反应的热固性树脂组合物的水性化的问题。本发明中,即使在碱性条件下

也能够使其固化,因此能够实现水性化。

[0270] 另外,即使将本发明的热固性树脂组合物作为溶剂系涂料组合物使用的情况下,有时也会组合使用水性涂料作为多层涂膜中的一部分层。这种情况下,在将多层涂膜同时进行加热固化的情况下,有时会从形成多层涂膜的其他层中产生胺、氨等。即使在这样的情况下也能够进行良好的固化,从这方面出发是优选的。

[0271] 上述酯交换催化剂(B)的用量相对于树脂成分(A)的合计重量优选为0.01～50重量%。通过为这样的范围内,能够在低温下进行良好的固化反应,从这方面出发是优选的。

[0272] 另外,将上述热固性树脂组合物制成水性组合物的情况下,这样的金属化合物催化剂优选为水溶性的化合物、或水溶性的分散体、或乳化物。

[0273] 从上述方面出发,作为在本发明中能够适当地使用的水溶性的金属化合物催化剂没有特别限定,可以举出四甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、四甲基氢氧化铵、三甲基苄基甲基碳酸铵、乙酸锌、丙烯酸锌、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7、二月桂酸二丁基锡等。

[0274] 本发明的热固性组合物中,除了上述(A)、(B)的成分以外,还可以进一步组合使用在涂料、粘接剂的领域中通常使用的其他交联剂。作为可使用的交联剂没有特别限定,可以举出异氰酸酯化合物、封端异氰酸酯化合物、三聚氰胺树脂、环氧树脂、硅烷化合物等。另外,也可以合用乙烯基醚、阴离子聚合性单体、阳离子聚合性单体、自由基聚合性单体等。也可以合用用于促进这些合用的交联剂的反应的固化剂。

[0275] 需要说明的是,上述其他交联剂不是必须的,本发明的水性热固性树脂组合物即使不含有该其他交联剂,也能够得到良好的固化性,从这方面出发是优选的。

[0276] 上述交联剂为多异氰酸酯化合物和/或三聚氰胺树脂的情况下,其相对于树脂成分(A)与交联剂的总量的混配量(即(交联剂量)/(交联剂量+树脂成分量)优选为0.01～50重量%。通过为这样的混配量的范围,能够同时产生基于酯交换反应的固化反应和基于其他固化剂的固化反应,从这方面出发是优选的。

[0277] 上述下限更优选为0.01重量%、进一步优选为1重量%。上述上限更优选为30重量%、进一步优选为20重量%。

[0278] 本发明的热固性树脂组合物可以为水性热固性树脂组合物,也可以为溶剂系热固性树脂组合物。此外,也可以为粉末涂料等具有固体性状的热固性树脂组合物。

[0279] 将本发明的热固性树脂组合物制成水性热固性树脂组合物的情况下,能够充分得到低温固化性能,从这方面出发特别优选。即,在以酯交换反应作为固化反应的公知水性热固性树脂组合物中,若存在-COOH基,则具有反应性降低的倾向。因此,以往,在通过向树脂中导入-COOH基而进行水性化的情况下,除非利用提高固化反应温度等方法来提高固化性,否则不能发生充分的固化反应。

[0280] 但是,具有上述通式(1)所表示的烷基酯基的化合物即使在-COOH基存在下也能够在较低温度下进行固化反应。因此,作为水性热固性树脂组合物也能够适当地使用。

[0281] 作为这样的水性热固性树脂组合物,下述方法通常是已知的:

[0282] (a)通过使用水溶性成分或水分散性成分来进行水性化的方法。

[0283] (b)通过利用乳化剂使水不溶性成分在水中乳化来进行水性化的方法。

[0284] 因此,分别对这些方法进行详细说明。需要说明的是,水性热固性树脂组合物所包

含的成分中,可以对一部分成分利用方法(a)进行水性化,对其他成分利用方法(b)进行水性化。

[0285] (a)通过使用水溶性成分或水分散性成分来进行水性化的方法。

[0286] 这样的方法是通过使形成涂膜的有机成分本身为水溶性或水分散性而进行水性化的方法。使用这样的方法时,能够制成不使用表面活性剂的涂料组合物,从这方面出发是优选的。

[0287] 作为上述(a)的方式中所使用的树脂没有特别限定,可以使用如下树脂:具有选自由羧酸基、磺酸基、硫酸基、磷酸基组成的组中的至少1种酸基并通过利用氨和/或胺化合物进行中和将其转换成亲水性基团而进行了水溶化的树脂。另外,也可以使用以下详细说明的水溶性化合物。这些之中,从低成本等方面出发,优选羧酸基。

[0288] 上述具有酸基的树脂可以通过在有机溶剂中使用至少一部分具有这些官能团的单体进行公知聚合反应而得到。之后通过添加水以及胺和/或氨来进行中和,可以将其进行水性化。

[0289] 像这样通过将酸基中和而进行水性化的情况下,在各种树脂之中,通常可以最合适地使用丙烯酸系聚合物、聚酯树脂、氨基甲酸酯树脂。为了在丙烯酸类树脂中导入具有上述酸性基团的官能团,优选使用具有酸基的聚合性单体作为原料的一部分来进行聚合反应。

[0290] 在这样的方法中,能够作为具有酸基的单体来使用的单体没有特别限定,可以根据树脂种类选择能够使用的单体。例如可以举出(甲基)丙烯酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸、马来酸、巴豆酸、丙烯酸-β-羧基乙酯等含有不饱和基团的羧酸化合物、甲苯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯等。

[0291] 上述聚合物中,这样的酸基优选按照树脂酸值为0.1~100的范围的方式导入。上述酸值的下限优选为0.5、进一步优选为1。上述酸值的上限优选为50、进一步优选为30。

[0292] 作为上述胺化合物,例如可以举出:三乙胺、三丁胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等叔胺;二乙胺、二丁胺、二乙醇胺、吗啉等仲胺;丙胺、乙醇胺、二甲基乙醇胺、等伯胺;氨等季铵;等等。

[0293] 关于使用上述胺化合物时的用量,相对于上述不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃(i)中的羧基,优选通常0.1~1.5摩尔当量的范围内。

[0294] 在利用上述方法进行水性化的情况下,可以利用通常的溶液聚合等方法获得树脂,之后添加水和胺化合物并进行搅拌,由此进行水性化。

[0295] (b)通过利用乳化剂使成分在水中乳化来进行水性化的方法。

[0296] 与上述方法不同,可以通过将树脂利用乳化剂乳化来进行水溶化。

[0297] 这种情况下,树脂可以通过乳液聚合而得到,也可以将通过溶液聚合等得到的树脂利用乳化剂进行乳化。此外,该乳化剂也可以使用反应性乳化剂。

[0298] 作为上述阴离子性的反应性乳化剂,例如可以举出具有(甲代)烯丙基、(甲基)丙烯酰基、丙烯基、丁烯基等聚合性不饱和基团的磺酸化合物的钠盐、胺盐、铵盐等。从所得到的涂膜的耐水性优异的方面出发,其中优选具有聚合性不饱和基团的磺酸化合物的铵盐。作为该磺酸化合物的铵盐的市售品,例如可以举出Latemul S-180A(花王公司制造、商品名)Aquaron KH10(第一工业制药、商品名)等。

[0299] 另外,作为非离子型的反应性乳化剂,例如存在具有(甲代)烯丙基、(甲基)丙烯酰基、丙烯基、丁烯基等聚合性不饱和基团并加成了环氧乙烷、环氧丙烷而得到的反应性乳化剂等。

[0300] 另外,上述具有聚合性不饱和基团的磺酸化合物的铵盐之中,更优选具有聚合性不饱和基团和聚氧亚烷基的硫酸酯化合物的铵盐。作为上述具有聚合性不饱和基团和聚氧亚烷基的硫酸酯化合物的铵盐的市售品,例如可以举出Aquaron KH-10(第一工业制药公司制造、商品名)、SR-1025A(旭电化工业公司制造、商品名)等。

[0301] 以所使用的自由基聚合性不饱和单体的总量为基准,上述乳化剂的浓度优选通常为0.1～10质量%、特别为1～5质量%的范围内。

[0302] 通过使用反应性乳化剂的乳液聚合而得到的乳化树脂之中,由于乳化剂被引入到树脂中,因此具有不会发生由于乳化剂的存在而产生的不良状况的优点。因此,在乳化剂的存在成为问题的用途中,优选使用利用这样的方法得到的乳化树脂。

[0303] 作为除上述反应性乳化剂以外的乳化剂,例如可以举出聚氧乙烯单油基醚、聚氧乙烯单硬脂基醚、聚氧乙烯单月桂基醚、聚氧乙烯十三烷基醚、聚氧乙烯苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯、聚氧乙烯单油酸脂、山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯等非离子系乳化剂;烷基磺酸、烷基苯磺酸、烷基磷酸等的钠盐、铵盐等阴离子系乳化剂等,此外还可以使用在1分子中具有阴离子性基团以及聚氧亚乙基、聚氧亚丙基等聚氧亚烷基的含聚氧亚烷基阴离子性乳化剂、在1分子中具有该阴离子性基和聚合性不饱和基团的反应性阴离子性乳化剂等。另外还可以使用高分子乳化剂、季铵等。这些乳化剂分别可以单独使用、或者将2种以上组合使用。

[0304] 相对于上述不饱和羧酸或酸酐改性聚烯烃(i)的固体成分质量100质量份,上述乳化剂的用量优选通常为30质量份以下、特别为0.5～25质量份的范围内。

[0305] 另外,在使用通过乳液聚合得到的树脂的情况下,乳液聚合方法没有特别限定,可以通过公知的常规方法来进行。另外,乳化剂可以为上述的反应性乳化剂,也可以为常规的乳化剂。

[0306] 在进行将通过常规有机溶剂的溶液聚合等方法得到的树脂利用乳化剂进行乳化的方法的情况下,其具体方法也没有特别限定,可以通过公知的常规方法来进行。作为这种情况下可以使用的乳化剂,可以举出作为能够在乳液聚合中使用的乳化剂的上述乳化剂。

[0307] 另外,在使用以下详细说明的各种酯化合物或多元醇且为不溶于水的物质的情况下,可以通过应用公知的方法来进行水溶化,例如,利用乳化剂使其乳化的方法、除了水以外还使用醇等与水的混合性高的有机溶剂由此将其可溶化的方法等。作为在这样的方法中可以使用的与水的混合性高的有机溶剂,可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丁基纤维素、醚系溶剂、酮类溶剂等。

[0308] 本发明的水性热固性树脂组合物能够适当地用于热固性涂料、热固性粘接剂等领域中。

[0309] 本发明的热固化型树脂组合物中,除了水以外,还可以含有乙醇、甲醇、醇系、二醇系、醚系、酮系等能够与水以任意的比例混合的水性溶剂。

[0310] 作为热固性涂料使用的情况下,除了上述各成分以外,还可以合用在涂料领域中

通常使用的添加剂。例如可以合用流平剂、消泡剂、反应性稀释剂、非水分散型涂料(NAD)、着色颜料、体质颜料、光辉性颜料等、颜料分散剂、流变控制剂、抗氧化剂、UV吸收剂、以及它们的任意组合。

[0311] 在使用颜料的情况下,以树脂成分的总固体成分100重量%为基准,优选以合计1～500重量%的范围包含该颜料。上述下限更优选为3重量%、进一步优选为5重量份。上述上限更优选为400重量%、进一步优选为300重量%。

[0312] 作为上述着色颜料,例如可以举出氧化钛、锌白、炭黑、钼红、普鲁士蓝、钴蓝、偶氮系颜料、酞菁系颜料、喹吖啶酮系颜料、异吲哚啉系颜料、士林系颜料、苝系颜料、二噁嗪系颜料、二酮基吡咯并吡咯系颜料等、以及它们的任意组合。

[0313] 作为上述体质颜料,例如可以举出粘土、高岭土、硫酸钡、碳酸钡、碳酸钙、滑石、二氧化硅、矾土白等,优选硫酸钡和/或滑石,并且更优选硫酸钡。

[0314] 作为上述光辉性颜料,例如可以举出铝(包括蒸镀铝)、铜、锌、黄铜、镍、氧化铝、云母、被氧化钛或氧化铁被覆的氧化铝、被氧化钛或氧化铁被覆的云母、玻璃鳞片、全息颜料等、以及它们的任意组合。上述铝颜料包括非浮型铝以及浮型铝。

[0315] 上述着色颜料优选以利用颜料分散树脂进行了分散的状态混配在水性热固性树脂组合物中。着色颜料的量可以根据颜料的种类等而变化,通常相对于颜料分散树脂中包含的树脂成分的固体成分100质量份,优选约0.1～约300质量份、并且更优选为约1～约150质量份的范围内。

[0316] 上述热固性涂料可以根据期望进一步含有有机溶剂、增稠剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、消泡剂、增塑剂、表面调整剂、防沉降剂、分散剂、防发花剂、流变控制剂、流平剂、基材湿润剂、爽滑剂等涂料用添加剂。

[0317] 作为上述增稠剂,例如可以举出硅酸盐、金属硅酸盐、蒙脱土、胶体状氧化铝等无机系增稠剂;(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸酯的共聚物、聚丙烯酸钠等聚丙烯酸系增稠剂;缔合型增稠剂(该缔合型增稠剂在1分子中具有亲水性部分和疏水性部分,在水性介质中,上述疏水性部分吸附在涂料中的颜料或乳液颗粒的表面,上述疏水性部分彼此通过缔合等而显示出增稠作用);羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟基乙基纤维素等纤维素衍生物系增稠剂;酪蛋白、酪蛋白酸钠、酪蛋白酸铵等蛋白质系增稠剂;藻酸钠等藻酸系增稠剂;聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯基苄基醚共聚物等聚乙烯基系增稠剂;普朗尼克聚醚、聚醚二烷基酯、聚醚二烷基醚、聚醚环氧改性物等聚醚系增稠剂;乙烯基甲醚-马来酸酐共聚物的偏酯等马来酸酐共聚物系增稠剂;聚酰胺胺盐等聚酰胺系增稠剂等;以及它们的任意组合。

[0318] 上述聚丙烯酸系增稠剂有市售,例如可以举出Rohm and Haas公司制造的“ACRYSOLASE-60”、“ACRYSOLTT-615”、“ACRYSOLRM-5”(以上为商品名)、SAN NOPCO公司制造的“SN-THICKENER 613”、“SN-THICKENER 618”、“SN-THICKENER 630”、“SN-THICKENER 634”、“SN-THICKENER 636”(以上为商品名)等。

[0319] 另外,上述缔合型增稠剂有市售,例如可以举出ADEKA公司制造的“UH-420”、“UH-450”、“UH-462”、“UH-472”、“UH-540”、“UH-752”、“UH-756VF”、“UH-814N”(以上为商品名)、Rohm and Haas公司制造的“ACRYSOLRM-8W”、“ACRYSOLRM-825”、“ACRYSOLRM-2020NPR”、“ACRYSOLRM-12W”、“ACRYSOLSCT-275”(以上为商品名)、SAN NOPCO公司制造的“SN-THICKENER 612”、“SN-THICKENER 621N”、“SN-THICKENER 625N”、“SN-THICKENER 627N”、

“SN-THICKENER 660T”(以上为商品名)等。

[0320] 作为上述颜料分散树脂,优选使用丙烯酸系颜料分散树脂。更具体地说,例如可以举出通过在亲水性有机溶剂的存在下将聚合性不饱和单体利用聚合引发剂进行聚合而得到的丙烯酸类树脂。

[0321] 作为上述聚合性不饱和单体,可以举出上述树脂的合成中所例示出的化合物,可以适当地组合使用。

[0322] 上述颜料分散树脂优选为能够溶解或分散在水中的树脂,具体地说,具有优选为10～100mgKOH/g、更优选为20～70mgKOH/g的羟值以及优选为10～80mgKOH/g、更优选为20～60mgKOH/g的酸值。

[0323] 作为上述聚合中使用上述亲水性有机溶剂,例如可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等醇系有机溶剂;二氧六环、四氢呋喃等醚系有机溶剂;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇单异丁醚、乙二醇单叔丁醚等乙二醇醚系有机溶剂;二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丙醚、二乙二醇单异丙醚、二乙二醇单正丁醚、二乙二醇单异丁醚、二乙二醇单叔丁醚等二乙二醇醚系有机溶剂;丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙醚、丙二醇单异丙醚等丙二醇醚系有机溶剂;二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单正丙醚、二丙二醇单异丙醚等二丙二醇醚系有机溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、3-甲氧基丁基乙酸酯等酯系有机溶剂等、以及它们的组合。

[0324] 本发明的水性热固性树脂组合物中,以上述树脂和颜料分散树脂的固体成分质量的合计为基准,优选以固体成分计包含优选为5～70质量%、并且更优选为7～61质量%的颜料分散树脂。从水性热固性树脂组合物的储藏稳定性、以及使用本发明的着色涂料组合物形成的着色涂膜的精加工性、耐水性、涂布中研磨性(中研ぎ性)等方面出发,优选上述范围。

[0325] 作为能够应用本发明的热固性树脂组合物的被涂物没有特别限制,例如可以举出轿车、卡车、摩托车、公共汽车等汽车车身的外板部;汽车部件;移动电话、音响设备等家电产品、建筑材料、家具、粘接剂、膜或玻璃的涂层剂等各种示例。另外还可以举出通过高温短时间固化而形成涂膜的预涂金属、在金属罐上的涂布。此外还可以举出在电沉积涂料、粘接剂、颗粒板等中的使用。

[0326] 本发明的热固性树脂组合物也可以在多层涂膜的形成中使用。多层涂膜中,在基于湿碰湿方式的多层涂膜的形成中也能够适当地使用。

[0327] 湿碰湿方式是指,在形成了第1涂膜层后,仅将其干燥而不发生固化的状态下直接涂布第2涂膜层,将多个涂膜层同时进行加热固化。也可以利用这样的方法形成3层以上的涂膜层。

[0328] 在这样的基于湿碰湿方式的多层涂膜的形成中,在层间会发生涂膜成分的转移。因此,层中所包含的成分会溶出到其他层中,可能会对固化性带来不良影响。本发明的热固性树脂组合物的反应性良好,不容易受到由其他成分带来的不良影响,因此能够适当地用于基于湿碰湿方式的多层涂膜的形成。

[0329] 作为湿碰湿涂布的通用方法,可以举出以水性底基涂料作为第1层、以溶剂系透明涂料作为第2层的方法。本发明的热固性树脂组合物可以在第1层、第2层这两层中使用,这

些之中,也可以仅在一层中使用。

[0330] 如上所述,本发明的热固性树脂组合物在制成水性涂料时能够得到合适的性能。此外,如上所述,即使在混入有其他涂膜层的成分的情况下,也能够得到良好的固化性能。

[0331] 因此,即使在第2层溶剂系透明涂料中使用本发明的热固性树脂组合物的情况下,也不容易产生由于来自第1层水性底基涂料的成分而使固化性能降低的问题,从这方面出发是优选的。

[0332] 上述水性热固性树脂组合物还可以作为电沉积涂料组合物使用。作为电沉积涂料,可以举出阳离子电沉积涂料和阴离子电沉积涂料,可以为它们中的任一者。

[0333] 上述被涂物可以是对上述金属材料和由其成型出的车身等的金属表面实施了磷酸盐处理、铬酸盐处理、复合氧化物处理等表面处理的被涂物,另外也可以是具有涂膜的被涂物。

[0334] 作为上述具有涂膜的被涂物,可以举出:根据期望对基材实施表面处理并在其上形成有底涂涂膜的被涂物等。尤其是优选利用电沉积涂料形成有底涂涂膜的车身,更优选利用阳离子电沉积涂料形成有底涂涂膜的车身。

[0335] 上述被涂物可以是根据期望在上述塑料材料、由该塑料材料成型出的汽车部件等的塑料表面进行了表面处理、底层涂料涂布等的被涂物。另外,也可以是上述塑料材料与上述金属材料组合而成的被涂物。

[0336] 作为上述水性热固性树脂组合物的涂布方法没有特别限制,例如可以举出气喷涂布、无气喷涂涂布、旋转雾化涂布、幕涂涂布等,优选气喷涂布、旋转雾化涂布等。在涂布时,可以根据期望施加静电。通过上述涂布方法,能够由上述水性涂料组合物形成湿涂膜。

[0337] 上述湿涂膜可以通过加热进行固化。该固化可以利用公知的加热手段、例如热风炉、电炉、红外线感应加热炉等干燥炉来实施。上述湿涂膜可以通过在优选为约80～约180℃、更优选为约100～约170℃、进一步优选为约120～约160℃的范围的温度下进行优选为约10～约60分钟、更优选为约15～约40分钟的加热而固化。另外,还能够应对80～140℃下的低温固化,从这方面出发是优选的。

[0338] 本发明的热固性树脂组合物也可以用于湿碰湿方式的多层涂膜形成方法。这种情况下,可以举出下述方法等:在涂布由本发明的热固性树脂组合物构成的涂料后,在不进行固化的状态下在其上涂布其他涂料组合物,将这2层涂膜同时进行焙烧,由此形成多层涂膜。另外,在这样的涂布方法中,作为2层或3层以上的多层涂膜,可以使其中至少1层由本发明的水性热固性树脂组合物形成。

[0339] 在这样的多层涂膜的形成中使用本发明的热固性树脂组合物的情况下,组合使用的涂料可以为水系,也可以为溶剂系。此外,该固化体系可以是上述的基于酯交换反应的固化体系,也可以是三聚氰胺固化、异氰酸酯固化等其他固化体系。

[0340] 需要说明的是,本发明的水性热固性树脂组合物在涂料领域中使用的情况下,具有平滑性、耐水性/耐酸性等性能的充分的固化性能是必要的。

[0341] 另一方面,在粘接剂、粘附剂等领域中使用的情况下,不需要像在涂料中所要求的那样高的固化性能。本发明的水性热固性树脂组合物可达到能够作为涂料使用的水平,但即使是未达到这样的水准的组合物,有时也能够在粘接剂、粘附剂等领域中使用。

[0342] 本发明涉及一种固化膜,其特征在于,其通过将上述热固化型树脂组合物进行三

维交联而形成。

[0343] 这样的固化膜具有能够作为涂料、粘接剂使用的充分的性能。

[0344] 上述固化膜还包括通过上述多层涂膜的形成方法形成的固化膜。

[0345] 实施例

[0346] 以下基于实施例对本发明进行说明。实施例中,在记载为“份”、“%”的情况下,只要没有特别限定,则表示“重量份”、“重量%”。

[0347] 合成例1

[0348] 将溴乙酸甲酯100份、氯乙酸钠84份、二甲基甲酰胺123份进行混合,在室温搅拌5小时后,在50℃下搅拌6小时。反应结束后,投入甲苯150份和水200份,进行水洗。将有机层用水200份进行3次水洗后,将所得到的有机层在减压下浓缩,得到氯乙酸酯A。

[0349] 合成例2

[0350] 将氯乙酸酯A40份、甲基丙烯酸钾36份、三乙胺2.4份、甲苯76份混合,在95℃下搅拌6小时。反应结束后,用水150份进行4次水洗。将所得到的有机层进行减压下浓缩,得到单体A-1。

[0351] 合成例3

[0352] 将氯乙酸钠70份、氯乙酸甲酯80份、三乙胺15份、甲苯166份混合,在80℃下搅拌2小时。其后投入甲基丙烯酸钾100份,进一步在80℃下搅拌2小时。反应结束后,用水300份进行4次水洗。将所得到的有机层进行减压下浓缩,得到单体A-2。

[0353] 合成例4

[0354] 将乳酸甲酯15份、甲苯20份、吡啶16份混合,在搅拌下冷却至0~5℃。其后在冰浴下用1小时滴加氯乙酰基氯15份。滴加结束后,升温至25℃,搅拌3小时。反应结束后,投入水30份、对甲苯磺酸9份,进行中和水洗。将有机层用10%小苏打水(重曹水)60份进行2次水洗后,将所得到的有机层进行减压下浓缩,得到氯乙酸酯B。

[0355] 合成例5

[0356] 将氯乙酸酯B40份、甲基丙烯酸钾36份、三乙胺2.4份、甲苯76份混合,在95℃下搅拌6小时。反应结束后,用水150份进行4次水洗。将所得到的有机层进行减压下浓缩,得到单体B。

[0357] 合成例6

[0358] 将氯乙酸甲酯90份、碳酸钾130份、二甲基甲酰胺250份混合,向混合液中在30~40℃下滴加甲基丙烯酸78份。滴加结束后,投入三乙胺8份,在50℃下搅拌4小时。反应结束后,用水500份进行水洗。向有机层中投入甲苯300份,用水300份进行4次水洗。将所得到的有机层进行减压下蒸馏,得到单体C。

[0359] 将单体中的各成分的含量示于表1。其中,含量根据GPC测定的面积比进行计算。

[0360] [表1]

[0361]

单体	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5以上
A-1	0	46	30	13	6	3
A-2	26	37	20	8	3	2
B	0	90	2	7	0	0
C	97	3	0	0	0	0

[0362] 合成例7

[0363] 将甲基丙烯酸4份、6-溴己酸乙酯10份、碳酸钾9份、二甲基甲酰胺14份混合，在75℃下搅拌3小时。反应结束后，投入甲苯30份，用水50份进行4次水洗。将所得到的有机层进行减压下浓缩，得到单体D。

[0364] 合成例8

[0365] 将乙二醇单乙酰乙酸酯单甲基丙烯酸酯54份、丙烯酸甲酯43份、碳酸钾33份、18-冠-6醚2份、四氢呋喃97份混合，在50℃下搅拌3小时。反应结束后，投入环己烷和水，进行水洗。将有机层用饱和氯化铵水溶液中和后，进行2次水洗，将所得到的有机层进行减压下浓缩，得到单体E。

[0366] 合成例9～15

[0367] 将表2中记载的比例的单体混合液100份和AIBN 5份溶解在芳香族烃(T-SOL 100)50份中，制作引发剂溶液。

[0368] 在可搅拌的烧瓶中加入芳香族烃(T-SOL 100)50份，一边封入氮气一边滴加单体混合液和引发剂溶液。设此时的聚合温度为100℃。用2小时进行滴加，进而在100℃进行4小时熟化，得到聚合物溶液A～E。

[0369] [表2]

[0370]

	聚合物溶液A-1-1	聚合物溶液A-1-2	聚合物溶液A-2	聚合物溶液B	聚合物溶液C	聚合物溶液D	聚合物溶液E
单体 A-1	30	30					
单体 A-2			30				
单体 B				30			
单体 C					30		
单体 D						30	
单体 E							30
甲基丙烯酸-2-乙基己酯	20	20	20	20	20	20	20
丙烯酸-2-羟基乙酯	25		25	25	25	25	25
丙烯酸-4-羟基丁酯		25					
苯乙烯	25	25	25	25	25	25	25
重均分子量	11000	10700	10900	9200	8100	8700	9500
分散度	2.18	1.93	1.98	1.97	1.84	1.94	1.99

[0371] 需要说明的是，本实施例中，单体含量、重均分子量、分散度为通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的面积比以及聚苯乙烯换算分子量的值。柱使用GPC KF-802(昭和电工株式会社制造，单体含量测定)或KF-804L(昭和电工株式会社制造，重均分子量、分散度测定)，溶剂使用四氢呋喃。

[0372] 实施例1～7、比较例1～2

[0373] 将表3所示的各成分混合，使用涂布器以湿式方式(WET)制作400μm的涂膜，在各焙烧温度下进行30分钟固化。其后进行凝胶率、二甲苯摩擦试验以及基于调整液的刚体摆锤试验。

[0374] [表3]

[0375]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2
聚合物溶液A-1-1	100	100							
聚合物溶液A-1-2			100						
聚合物溶液A-2				100	100				
聚合物溶液B						100			
聚合物溶液C							100		
聚合物溶液D								100	
聚合物溶液E									100
二乙酸二辛基锡	1.5			1.5		1.5	1.5	1.5	1.5
乙酰丙酮锌		1.5	1.5		1.5				
焙烧温度	120	120	100	120	120	120	120	120	120
焙烧时间	30	30	30	30	30	30	30	30	30
凝胶率	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
二甲苯摩擦	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
刚体摆锤试验	图1	图2	图3	图4	图5	图6	图7	图8	图9

[0376] 由上述表3的各实施例、比较例的结果可知，本发明的热固性树脂组合物即使在120℃这样的低温下也能够得到充分的固化性能。与不具有本发明的通式(1)所表示的结构(a)的比较例1、2的酯交换反应性相比，可知具有显著优异的特性。

[0377] 合成例16～18

[0378] 将表4中记载的比例的单体混合液100份和AIBN 5份溶解在乙二醇丁醚50份中，制作引发剂溶液。

[0379] 向可搅拌的烧瓶中加入乙二醇丁醚50份，一边封入氮气一边滴加单体混合液和引发剂溶液。设此时的聚合温度为100℃。用2小时进行滴加，进一步在100℃进行4小时熟化，得到聚合物溶液F～H。

[0380] [表4]

[0381]

	聚合物溶液F	聚合物溶液G	聚合物溶液H
单体A-1	30		
单体C		30	
单体E			30
甲基丙烯酸-2-乙基己酯	20	20	20
丙烯酸-4-羟基丁酯	25	25	25
苯乙烯	25	25	25
甲基丙烯酸	5	5	5
重均分子量	37800	28800	25000
分散度	2.96	2.70	2.43

[0382] 实施例8～11、比较例3

[0383] 将表5所示的各成分混合，使用涂布器以湿式方式(WET)制作400μm的涂膜，在各焙烧温度下进行30分钟固化。其后进行凝胶率、二甲苯摩擦试验以及基于调整液的刚体摆锤试验。

[0384] [表5]

[0385]

	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	比较例3
聚合物溶液F	100	100	100		
聚合物溶液G				100	
聚合物溶液H					100
2-氨基-2-甲基-1-丙醇	4	4	4	4	4
离子交换水	10	10	10	10	10
二乙酸二辛基锡	1.5			1.5	1.5
单丁基氧化锡		1.5			
乙酸锌			1.5		
焙烧温度	150	150	150	150	150
焙烧时间	30	30	30	30	30
凝胶率	◎	◎	◎	◎	×
二甲苯摩擦	◎	◎	◎	◎	×
刚体摆锤试验	图10	图11	图12	图13	图14

[0386] 由上述表5可知,本发明的热固性树脂组合物即使在制成水性涂料的情况下也能够得到充分的固化性能。

[0387] 水性底基涂料的制备

[0388] 向黑色颜料(炭黑:Raven 5000UIII)17份、水100份、分散剂(共荣社化学株式会社制品:Flowlen GW-1500)10份、消泡剂(共荣社化学品AQUALEN HS-01)0.6份的混合物中加入玻璃珠(粒径1.5-2.0mm)100份,用圆振动筛分散2小时,制作颜料分散糊料A。

[0389] 将所制作的颜料分散糊料A19份、WatersolACD-2001(DIC株式会社品)70份、Nikalac MS-11(Sanwa Chemical株式会社品)30份进行混合,使用水利用福特杯稀释20～25秒,制作水性底基涂料A。

[0390] 实施例12～15、比较例4～5

[0391] 将水性底基涂料A按照干燥后膜厚20μm的方式喷雾涂布在厚度0.8mm的毛面钢板上,在80℃预热5分钟。在该涂膜上将以表6的配比制作的各透明涂料按照干燥后膜厚为40μm以湿碰湿方式涂布,在10分钟的设定时间后,在140℃下进行30分钟焙烧,形成透明涂层涂膜。对于所得到的涂膜实施涂膜状态评价、耐二甲苯摩擦性试验、耐酸性试验。

[0392] [表6]

[0393]

	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	比较例4	比较例5
聚合物溶液A-1	100					
聚合物溶液A-2		100				
聚合物溶液B			100			
聚合物溶液C				100		
聚合物溶液D					100	
聚合物溶液E						100
二乙酸二辛基锡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
APX4179C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
涂膜外观	◎	◎	◎	◎	◎	◎

二甲苯摩擦	◎	◎	◎	◎	×	×
耐酸性	◎	◎	◎	◎	×	×

[0394] 由表6的结果可知,即使在使用本发明的热塑性树脂组合物作为溶剂系涂料来进行湿碰湿涂布的情况下,也可得到良好的固化性能。

[0395] 合成例16

[0396] 将氯乙酸甲酯60份、柠檬酸三钠40份、三乙胺1.5份混合,在100℃下搅拌5小时。反应结束后加入甲苯250份、水150份进行水洗。将有机层用水150份进行3次水洗后,在减压下进行浓缩,由此得到酯化合物A。

[0397] 合成例17

[0398] 将氯乙酸甲酯36份、氯乙酸钠32份、三乙胺1.5份混合,在100℃下搅拌3小时。其后加入柠檬酸三钠24份,在100℃进一步搅拌5小时。反应结束后加入甲苯250份、水150份进行水洗。将有机层用水150份进行3次水洗后,在减压下进行浓缩,由此得到酯化合物B。

[0399] 合成例18

[0400] 将甲基丙烯酸甲酯50份、丙烯酸-2-羟乙酯35份、苯乙烯15份的混合液以及AIBN 1份溶解在乙二醇丁醚50份中,制作引发剂溶液。

[0401] 向可搅拌的烧瓶中加入乙二醇丁醚50份,一边封入氮气,一边滴加单体混合液和引发剂溶液。设此时的聚合温度为100℃。用2小时进行滴加,进一步在100℃进行4小时熟化,得到聚合物溶液I。

[0402] 实施例12～13、比较例4

[0403] 将表7所示的各成分混合,使用涂布器以湿式方式(WET)制作400μm的涂膜,在各焙烧温度下进行30分钟固化。其后进行凝胶率、二甲苯摩擦试验。

[0404] [表7]

[0405]

	实施例12	实施例13	实施例14
聚合物溶液I	82	82	82
酯化合物A	18		
酯化合物B		18	
柠檬酸三乙酯			18
二乙酸二辛基锡	1.8	1.8	1.8
焙烧温度	120	120	120
焙烧时间	30	30	30
二甲苯摩擦	◎	◎	◎
耐酸性	◎	◎	×

[0406] 由表7的结果可知,即使在使用以柠檬酸作为基本骨架、导入了通式(1)所表示的结构(a)的化合物的情况下,也可得到良好的结果。

[0407] 如下实施各评价。

[0408] 关于凝胶率,将实施例中得到的被膜使用索氏提取器在丙酮回流中进行30分钟溶解,测定被膜的残留重量%,将该残留重量%作为凝胶率。

[0409] 凝胶率0～40%为不耐实用,记为×。

[0410] 凝胶率40～60%为确认到一定的固化,记为△。

[0411] 凝胶率60～80％为耐实用,记为○。

[0412] 凝胶率80～100％为性能优异,记为◎。

[0413] 通过目视观察烘烤后的涂膜表面状态,对涂膜外观进行评价。

[0414] ◎:有光泽,表面状态光滑

[0415] ○:略微观察到橘皮状外观缺陷

[0416] △:观察到橘皮状外观缺陷、针孔,无光泽

[0417] ×:无光泽,表面的凹凸、橘皮状外观缺陷、针孔严重

[0418] 在二甲苯摩擦试验中,用浸有二甲苯的医用纱布在焙烧后的涂板上擦拭10次。将二甲苯干燥后,通过目视观察表面状态,进行评价。

[0419] ◎:完全无变化

[0420] ○:略有伤痕

[0421] △:稍微溶解

[0422] ×:表面白化、溶解

[0423] 关于耐酸性,在烘烤后的涂板上滴加一滴40％的硫酸水溶液,在60℃放置1小时后,擦掉硫酸,用研磨剂轻轻研磨表面,观察其状态,进行评价。

[0424] ◎:完全无变化

[0425] ○:略微观察到硫酸的轮廓

[0426] △:涂膜劣化、白化

[0427] ×:涂膜分解,明显侵蚀到涂膜内部

[0428] 关于刚体摆锤试验,使用A&D公司制造的刚体摆锤试验器(型号RPT-3000W),以升温速度3℃/分钟升温至180℃,求出此时的周期以及对数衰减率的变化。该试验特别用于确认涂膜的固化状态。

[0429] 摆锤:FRB-100

[0430] 膜厚(WET):100μm

[0431] 工业实用性

[0432] 本发明的热固性树脂组合物能够在涂料组合物、粘接组合物等公知的任意的热固性树脂组合物用途中使用。

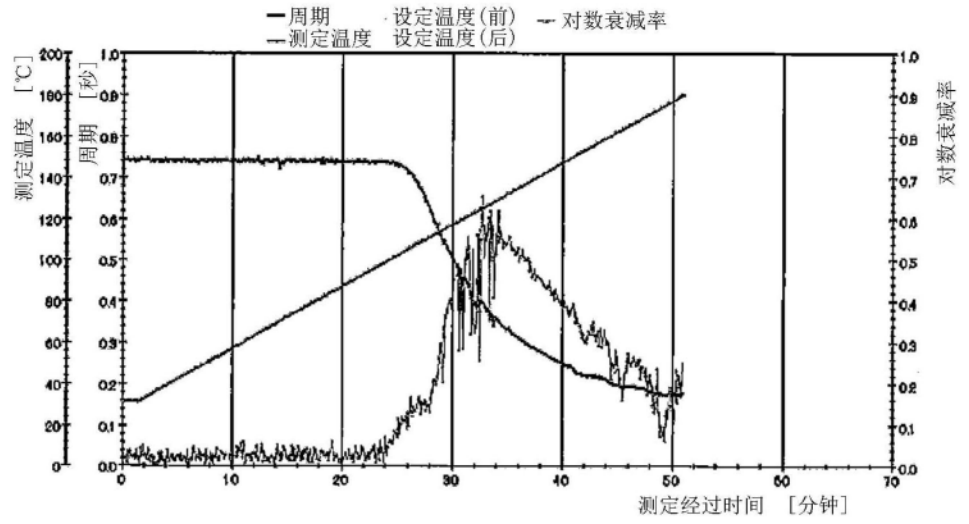

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图1

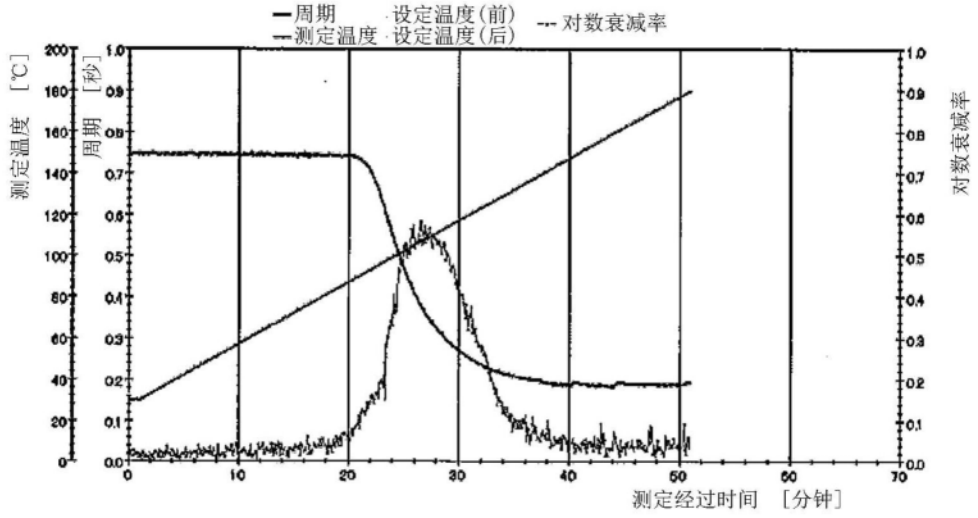

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图2

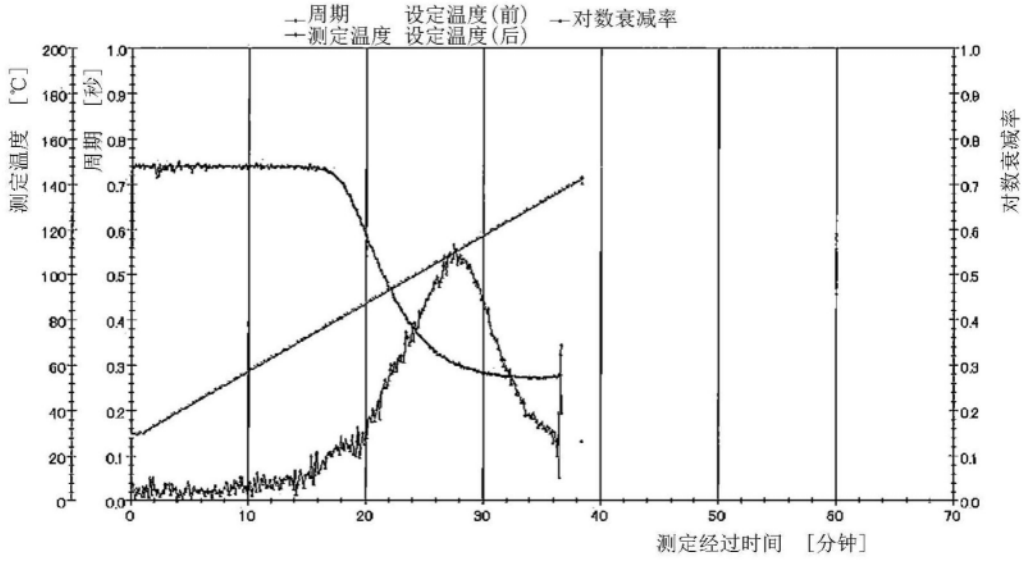

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图3

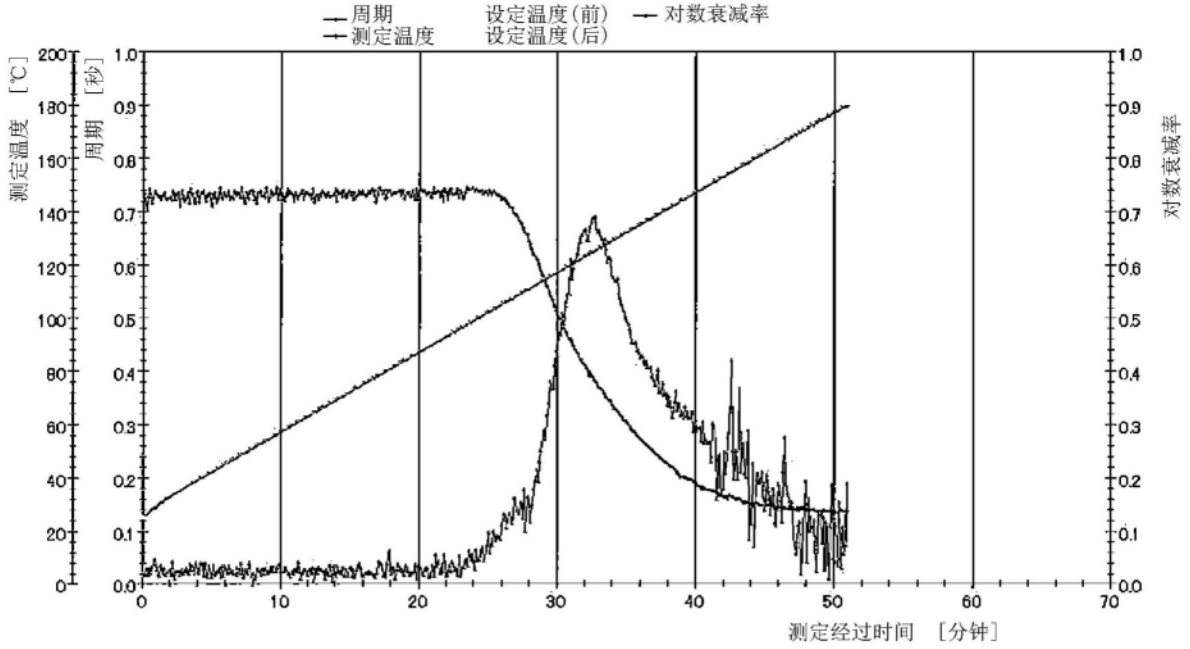

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图4

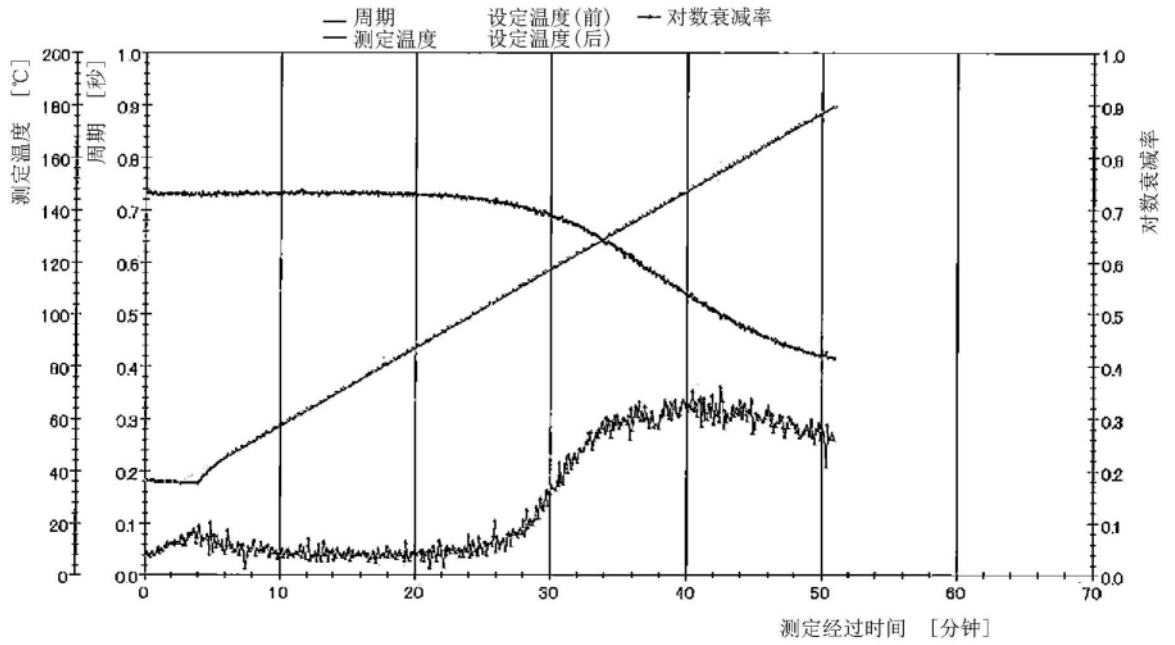

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图5

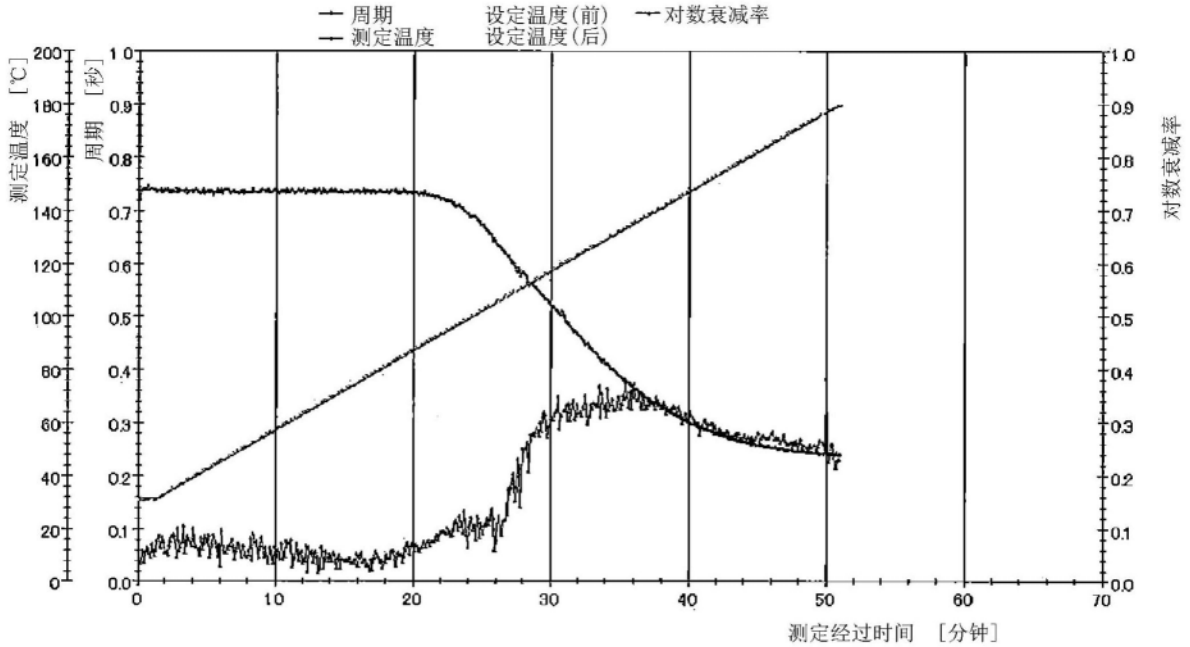

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图6

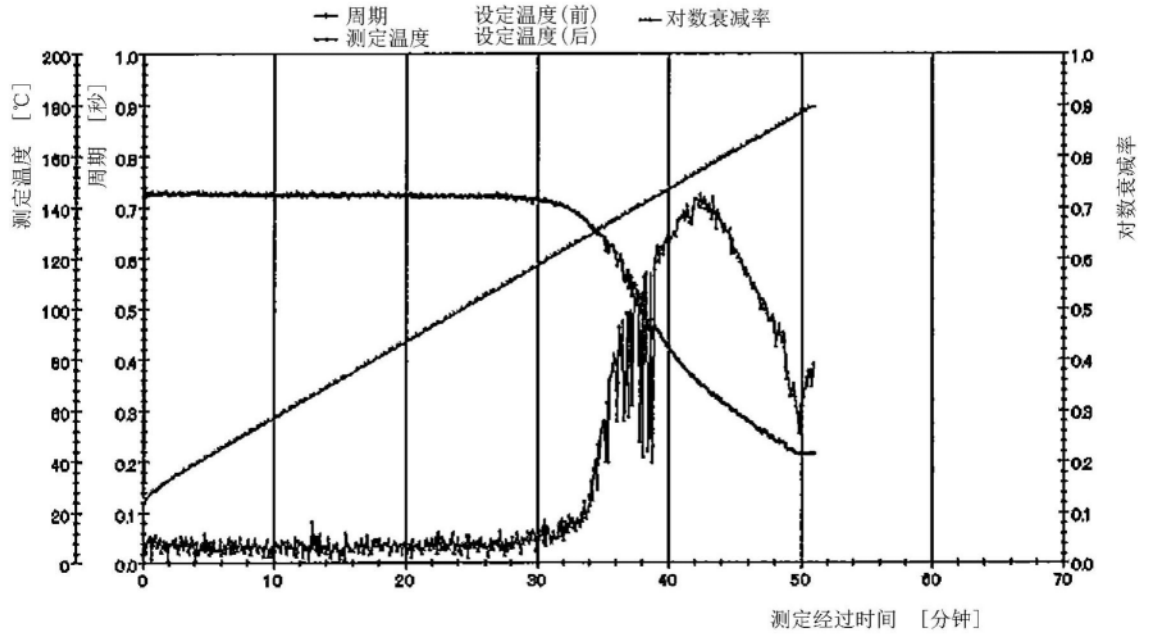

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图7

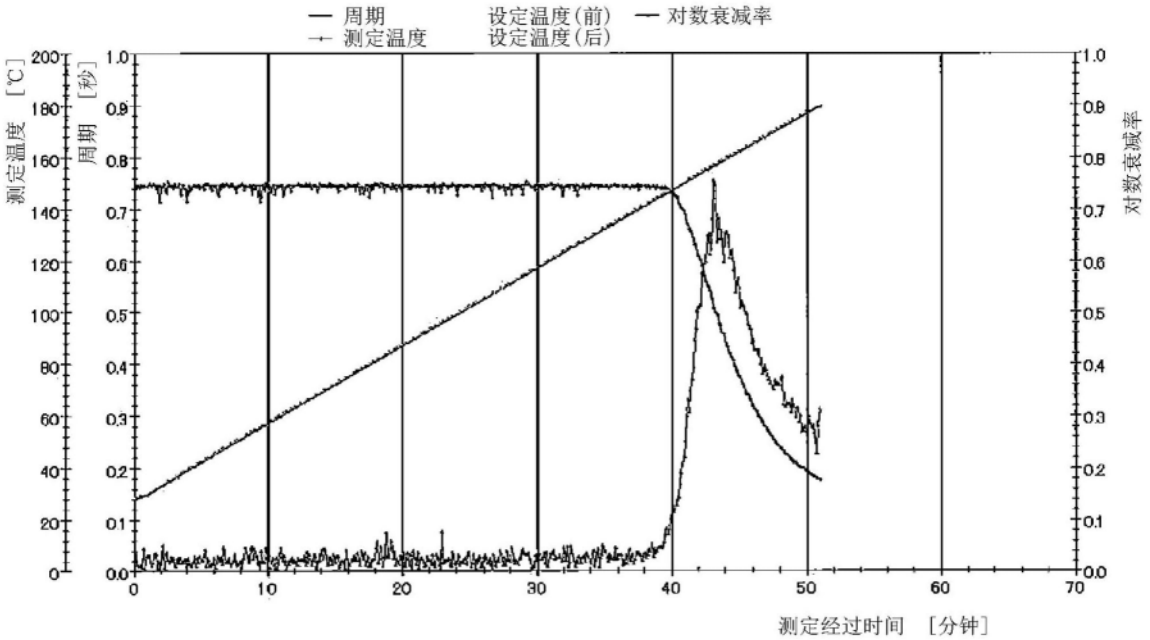

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图8

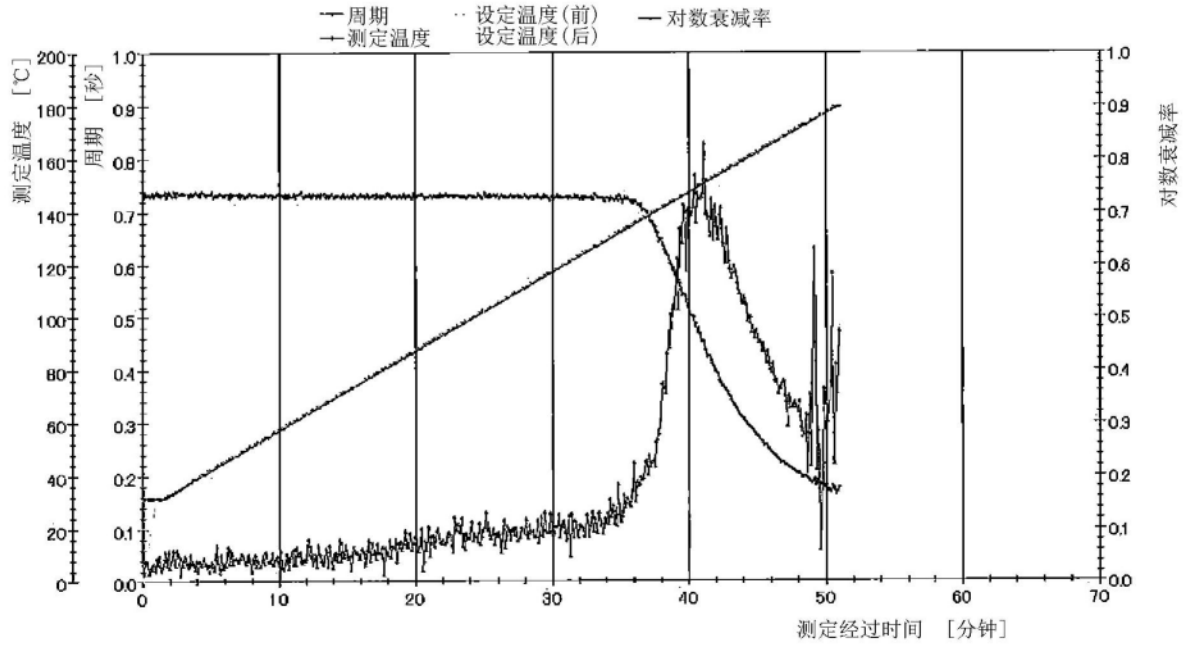

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图9

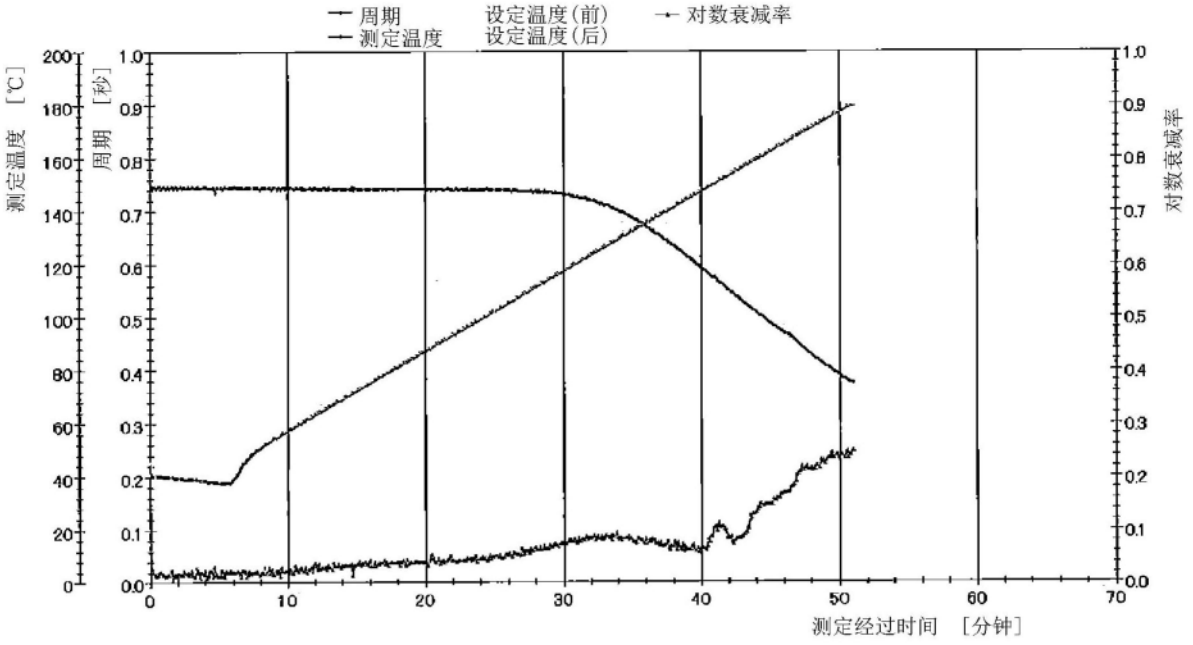

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图10

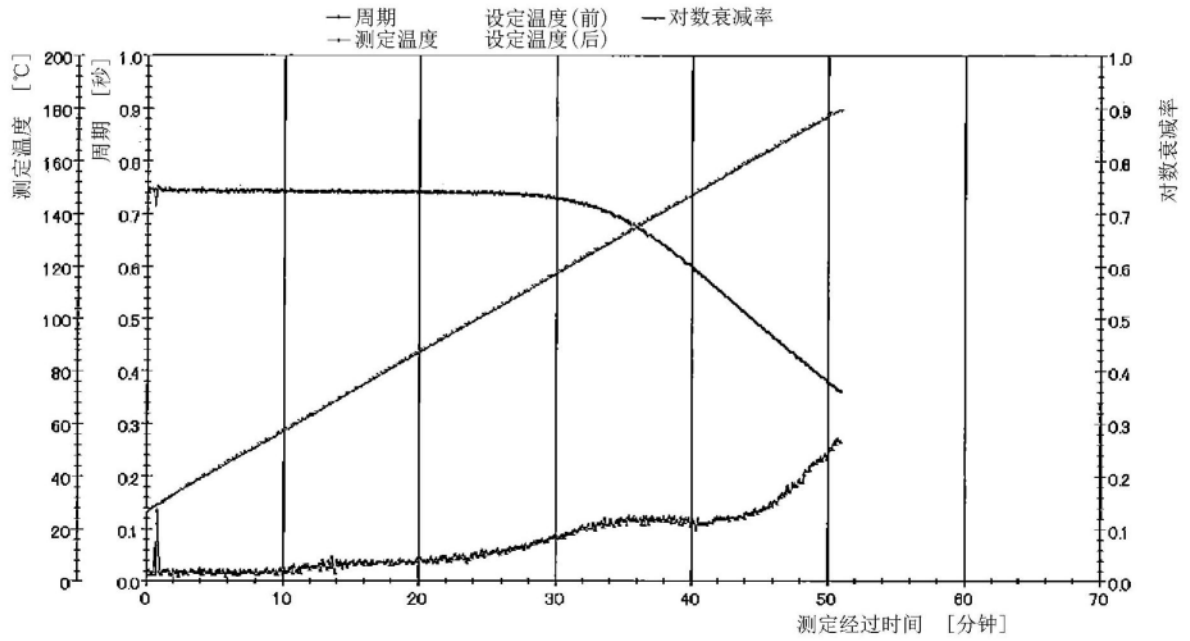

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图11

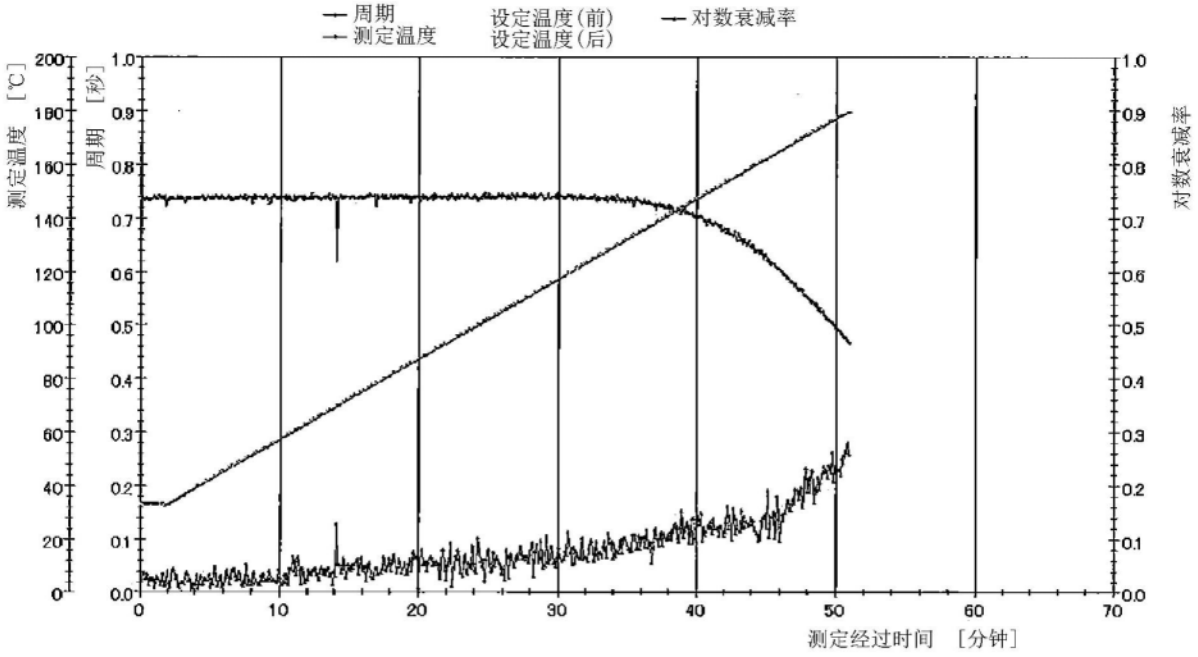

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图12

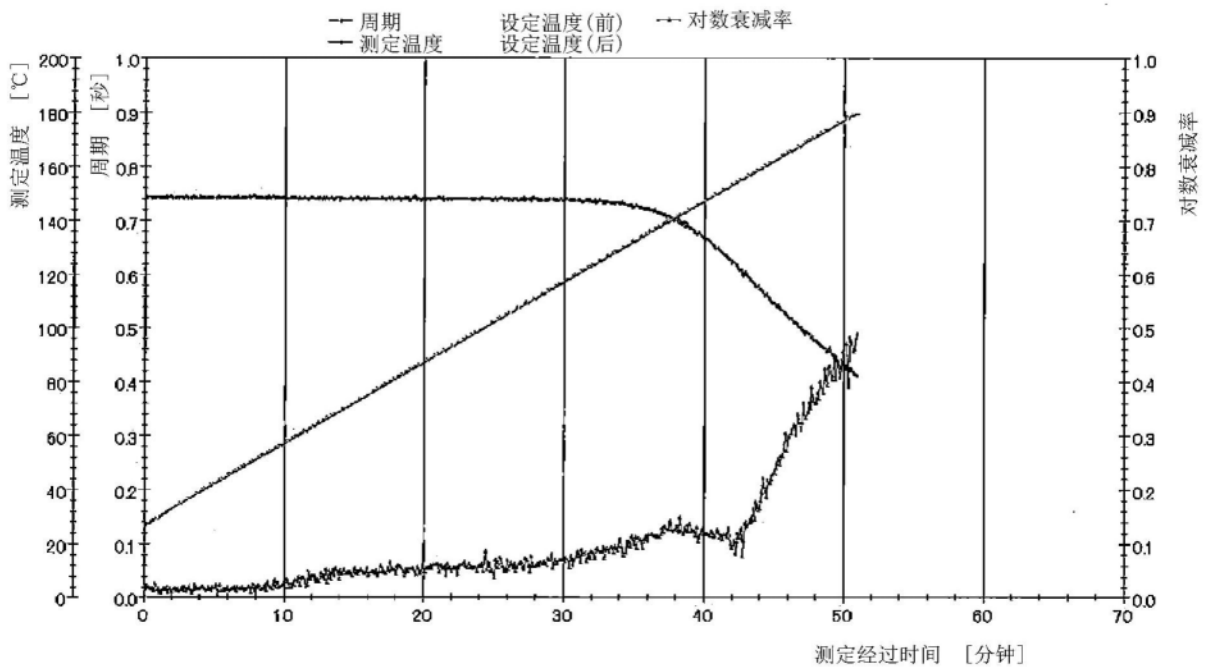

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图13

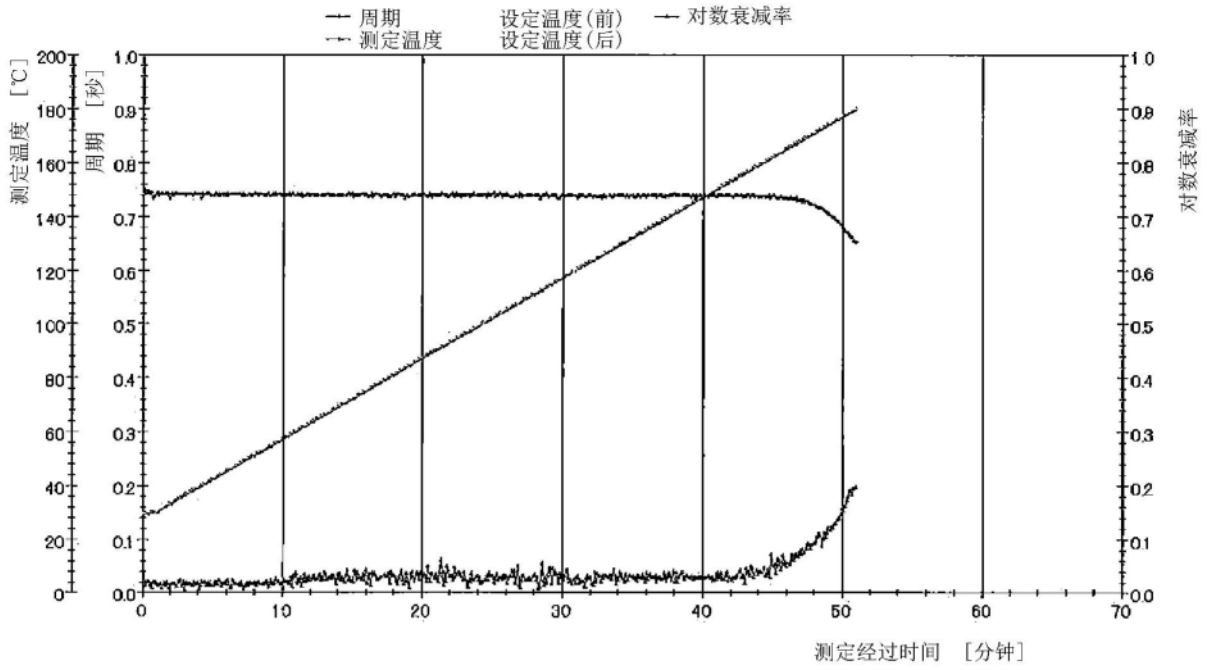

周期
测定温度
设定温度(前)
设定温度(后)
对数衰减率
测定温度 [℃]
周期 [秒]
对数衰减率
测定经过时间 [分钟]

图14