



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96117395.5

[43]公开日 1997 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 1157207A

[22]申请日 96.11.30

[30]优先权

[32]95.11.30[33]IT[31]MI95A002513

[71]申请人 阿托哈斯控股公司

地址 荷兰派斯-巴斯

[72]发明人 F·马齐安迪 M·贝坦尼

G·增佐特拉

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在由可聚合组合物经模塑而制得的制品上制造色反差的方法

[57]摘要

模塑在表面上具有色反差区域的制品的方法，它包括用带色组合物涂布表面，而此组合物在用可聚合液态组合物注入模子之前已经聚合，其中，带色组合物是一种液态的、稳定的、和可再分散的分散体，它包含：a) 作为溶剂的可聚合液态组合物，也可以是在非可聚合挥发性有机溶剂中的混合物；

b) 作为无机颜料的着色组合物为 0.1—10%重量，或者作为颜料或有机染料为 0.0001—1%重量；

c)溶于溶剂 a)中的 1~30%重量的聚氨酯改性醇酸树脂或聚氨酯油，其中醇酸树脂的碘值测得的脂肪酸不饱和度为高于或等于 50，而带色组合物被游离基型聚合引发剂一起提供并老化至少 10'，

组分 a) 至少为组合物总量的 20%重量。

权 利 要 求 书

1. 模塑在表面上具色反差区域的制品的方法, 它包括在用可聚合液态组合物注入模子之前, 用已聚合的带色组合物涂布于模子的表面或表面的一部分, 其中, 带色组合物是液态的、稳定的、可再分散的分散体, 它含有:

a) 作为溶剂的可聚合液态单体, 也可以是非可聚合挥发性有机溶剂中的混合物;

b) 作为无机颜料的着色组合物为0.1 - 10 %重量, 或者作为颜料或有机染料为0.0001 - 1 %重量;

c) 溶于溶剂a)中的1 - 30%重量的聚氨酯改性醇酸树脂或聚氨酯油, 其中醇酸树脂的以碘值测得的脂肪酸不饱和度为高于或等于 50; 与游离基型聚合引发剂一起加入带色组合物, 并老化至少 10', 组份a) 至少为组合物总量的20 %重量。

2. 根据权利要求1所述的模塑具有色反差区域制品的方法, 其中, 老化至少进行15'。

3. 根据权利要求1 - 2所述的模塑具有色反差区域制品的方法, 其中, 组合物还可包含下列组分中的一种或多种:

d) 平均粒径为0.5 - 10 微米, 优选为2 - 6 微米的研细填料, 其量为组合物总量的5 - 70% 重量;

e) 溶于溶剂a)、浓度为0.1 - 20 %重量的聚合物粘度调节剂;

f) 用量为组合物总量的< 5 %重量的其他聚合物的和非聚合物的添加剂, 它们的作用是填料d) 的分散剂, 稀释剂, 潜溶剂, 聚合抑制剂, 分子量调节剂, 聚合活化剂, 表面活性剂; 成膜剂; 交联剂。

4. 根据权利要求1 - 3所述的模塑具有色反差区域的制品的方法, 其中:

a) 的含量30 - 60 %重量;

b) 的含量, 当是无机颜料时为2 - 6 %重量, 当是有机颜料时是0.01 - 0.5 %重量;

c) 的含量为1.5 - 10 %重量;

d) 的含量为20 - 50 %重量;

e) 的含量为1 -1 0 %重量。

5 .根据权利要求1 -4 所述的模塑具有色反差区域的制品的方法, 其中填料的平均粒径为0 .5 -1 0 微米。

6 .根据权利要求1 -5 所述的模塑具有色反差区域的制品的方法, 其中, 碘值为1 0 0 -2 5 0 。

7 .根据权利要求1 -6 所述的模塑具有色反差区域的制品的方法, 其中, 可聚合液态组合物的粘度为4 0 0 -8 0 0 厘泊。

说明书

在由可聚合组合物经模塑而 制得的制品上制造色反差的方法

本发明涉及在模塑制品的表面上获得色反差的方法，并涉及为获得色反差的油漆组合物。

更具体地说，将获色反差的组合物涂到模子表面的特定区域，在此特定区域用可聚合组合物形成了制品。

现有技术中公知，采用模塑技术，人们通过使用在可聚合液体中的填料的分散液，可以获得了表面精饰的制品。

这些可聚合组合物在现有技术中是公知的，它们是由含大量填料的基于甲基丙烯酸甲酯的可聚合单体所形成的液态分散体。参见例如欧洲专利3 211 93，或美国专利3,324,074，在其中，通过采用作为分散剂的硅烷单体而制得。

此组合物的其他类型也是已知的，其中聚合物分散剂用于获得分散体（参见例如英国专利1,493,393）。

根据上述专利所获得的分散体的特点在于，虽然它们含有大量矿物填料，但是当填料发生沉降时，在其中所含的可聚合单体中，填料稳定地抗絮凝或易于再分散。

这些组合物用于制模塑制品例如通常的卫生制品，这些制品被赋予了具有高精饰表面的必要特征。

人们也知道提供模塑制品的精饰表面，这种制品在其每个表面上具有色反差。

在这种类型的色反差中，存在的问题是，当涂到模子表面时，在把形成精饰物的可聚合组合物进行注塑的时刻，含颜料的组合物必须不被洗掉。

带有色反差的精饰物在着色表面上必须具有均匀的着色，精确地复制先前置于模子上的印记，即它必须不显示其中缺少颜色的区域，或不显示其中的颜色具有不同色调的其他区域。

现有技术中获得色反差的方法以欧洲专利6 124 5和2 175 44为代

表。

在E P 6 1 2 4 5 中，色反差的组合物需要含有作为必要成份的研细填料例如二氧化硅的混合物。在此专利中，它以比较实施例表明，如果填料例如二氧化硅不存在，则不可能获得均匀的色反差，但得到其中颜色产生变化和失去均匀的表面。

从工业的观点看，在不存在二氧化硅时制得的产品不具有实用性。

与E P 6 1 2 4 5 相比在欧洲专利2 1 7 5 4 4 中，它描述了一些组合物，它们代表了前述专利的改进，特别是它们能避免产生不均匀表面的任何可能性。

色反差组合物的特征在于，它们含有作为必要成份的催干剂醇酸树脂，其特征还在于为获得均匀着色表面不再必要加入二氧化硅，二氧化硅成了不必须的组分。

本申请人进行的检测已表明，在此二专利中表明是合适的很多种类油漆不可能提供均匀表面，后者甚至有二氧化硅矿物填料存在时也能有工业实用性。此外，产生最均匀表面的树脂在可聚合组合物注入的地方显示了表面缺陷。

因此上述专利申请造成的技术问题尚未发现满意的解决办法。

在本申请人先前的申请中，见欧洲专利申请No 9 5 1 0 8 2 2 1 .3，对带色组合物已进行描述。将它们用于上述色反差技术中，使得即使在可聚合组合物的注入点也可获得均匀表面，它们含有由不饱和聚酯树脂制成的作为必要成份的特殊类型成膜剂聚合物。

本申请人未预测地和惊奇地发现了作为必要成份的用作成膜剂的别的特别类型聚合物，在可聚合组合物的注入点也可获得均匀表面。

本发明的目的是在其表面上具有色反差区域的制品的模塑法，它包括用带色组合物涂布模子的表面或表面的一部分，此带色组合物在将可聚合液态组合物（其中的带色组合物是液态，稳定和可再分散的分散体）注入模子之前已聚合，此带色组合物包括：

a) 作为溶剂的可聚合液态单体，也可以是在不可聚合挥发性溶剂中的混合物；

b) 作为无机颜料的着色组合物0 .1 -1 0 % 重量，或者作为颜料或有机染料为0 .0 0 0 1 -1 % 重量；

c) 溶于溶剂 a) 中的聚氨酯改性醇酸树脂或聚氨酯油1 -3 0 % 重量，其

中醇酸树脂的脂肪酸不饱和度以碘值测得高于或等于50；将带色组合物与游离基型聚合引发剂一起加入，在喷到模子上之前老化至少10'，优选至少15'，

也可包含一种或多种下列组合物：

d) 平均粒径为0.5 - 10 微米，优选2 - 6 微米的研细填料，占组合物总体5 %至70 %重量；

e) 溶于溶剂a) 的聚合物粘度调节剂，浓度为0.1 - 20 %重量；

f) 其数量为组份总量的< 5 %重量的其他聚合物的或非聚合物的添加剂，其作用是填料d) 的分散剂，稀释剂，潜溶剂，聚合抑制剂，分子量调节剂，聚合活化剂，表面活性剂，成膜剂；交联剂；

组份a) 至少为组合物总量的20 %重量。

本申请人的检测表明，在工业制作中，有必要将带有游离基聚合引发剂的带色分散剂进行老化，以减少失效。事实上，没有老化，则在油漆注入区附近，发生油漆的被洗去。

本领域技术熟练人员公知的在油漆及分散液中使用的组分显然是可用的。

优选的是，存在无机填料以便在可聚合组合物聚合时减少收缩现象，得到精饰制品，并提高经过油漆的物品的表面硬度。

在优选组合物中，组份在下列范围内变化：

a) 从30 至60 %重量；

在用无机颜料时，b) 从2 至6 %重量，而在用有机颜料时，b) 从0.01 至0.5 %重量；

c) 从1.5 至10 %重量。

对于非必须组份，其优选范围是：

d) 从20 至50 %重量；

e) 从1 至10 %重量；

根据本发明，就填料而言，它是指加到着色组合物中，赋予带色表面以机械性能而对颜色无任何不良影响。

能用的有机或无机颜料均是现有技术中公知的。这种颜料的分散液可通过加入少量表面活性剂例如烷基酚乙氧基化物，聚二醇类、硬脂酸酯等等予以改善。

可以使用的增强填料是公知的，并在例如本申请人的先前专利申请E P 3 2 1 1 9 3 中作了描述，特别是其大小必须小于2 0 微米，平均粒径为0 . 5 - 1 0 微米，优选为2 - 6 微米。

聚氨酯改性的醇酸树脂（其中的醇酸树脂的脂肪酸不饱和度以碘值测得为高于或等于5 0 ）在现有技术中是公知的。它们是油改性的催干剂醇酸树脂，由至少三种组分通过反应制得：二元酸，多官能醇，及基于脂肪酸的催干油或含有醇基的催干油。含有脂肪酸的催干油的酯化反应被其他两种反应剂影响，或者催干油首先被多羟基醇所醇解，然后被二元酸所酯化。在反应物中可以存在改性剂单羧酸或酚醛树脂。这些醇酸树脂的数均分子量在8 0 0 - 6 0 0 0 之间。优选为1 0 0 0 - 5 0 0 0 。酸性催干油是天然植物来源的各种种子的油。这些油的不饱和酸可以共轭也可不共轭，并用作单体、二聚物或三聚物。

如已指出的，酸值必须至少等于5 0 ，优选为1 0 0 - 2 5 0 。然而，它也可达到更高的值，这些酸的例子是：亚油酸，亚麻酸，枞酸。这些酸的混合物也可使用。优选的多官能醇是含2 - 8 个羟基的有2 至12个碳原子的多醇类。可以提到乙二醇，丙二醇，甘油，季戊四醇等等，或它们的混合物，二元酸是例如邻苯二甲酸，间苯二甲酸，对苯二甲酸，己二酸，饱和二羧酸，如C₄ - C₁₄。

聚氨酯改性醇酸树脂由醇酸树脂及含异氰酸基的化合物反应而得，通过与醇酸树脂中的残余O H 基的反应而在链中生成氨基甲酸酯基 - N H - C O - 。如果使用双官能异氰酸酯，则得到高分子量的三维聚氨酯改性醇酸树脂。在实践中，与醇酸树脂相比，聚氨酯树脂使用双异氰酸化合物。后者取代部分酸化化合物。在制备聚氨酯改性醇酸树脂中，需注意这样一个事实：考虑到异氰酸酯的高反应性，反应器应彻底排净，不含污染物，原料化合物应具有高纯度以避免次级反应。在所用的异氰酸酯中，可提到甲苯二异氰酸酯（T D I ），如工业中公知的，它通常是异构体2，4 （占8 0 %）与异构体2，6 （占2 0 %）的8 0 / 2 0 的混合物。

本申请人的检测表明，使用长油（含油率为约6 5 - 7 0 %），中油（5 0 - 6 0 %），或短油（4 0 - 4 5 %）的聚氨酯改性醇酸树脂，只要此脂肪酸的不饱和度以碘值测出至少为5 0 ，则可获得本发明的结果。本发明的树脂优选为长油和中油树脂，在实践中，醇酸聚氨酯树脂在空气中快干是必要的。

这可通过树脂性质（增多双键优选共轭双键的数目），及通过加入聚合活化剂（优选彼此合用），以保证树脂的表面或整体硬化而达到。

活化剂在以后予以定义。

含油率优选为40 - 70 %，脂肪酸的不饱和度以碘值测出优选为高于100。

本发明的聚氨酯改性醇酸树脂可以自身使用，也可与在空气中快干的醇酸树脂一起使用，即后者具有以碘值测得的脂肪酸不饱和度至少为50，优选为大于100，更优选为130 - 220，具有为获得在空气中快干的醇酸树脂的含油率，通常优选为40 - 60 %重量。

根据本发明的如上所定义的聚氨酯改性醇酸树脂，也含有聚氨酯油，后者由干性油（催干油）与多油（polyoils）通过酯转移反应，随后再与二异氰酸酯反应而制得。在这一反应中不使用二元酸。

可聚合单体型的组份a）在下面指出。正如已说明的，a）也可以与不可聚合溶剂的混合物而使用。不可聚合溶剂必须能充分挥发，以便在加至可硬化组合物之前除去其最大部份；在任何情况下，它必须是聚氨酯改性醇酸树脂的溶剂。

不可聚合溶剂的例子是芳烃类，酮类，饱和酯类，醚类，等等。

聚合物粘度调节剂组份是一种预制的聚合物，与由组份a）经聚合反应而制得的聚合物相配伍，而且还不明显降低带色涂层的物理性能。少量使用（最多为单体a）的20 %重量，更优选为1 - 10 %）的用作粘度变动的聚合物的公知例子，是甲基丙烯酸甲酯的均聚物或它与数量高达40 %重量。优选高达10 %重量的其他单体的共聚物。例如它们是聚甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯的共聚物，甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物。

它们的平均分子量通常为10,000 - 1,000,000 优选为20,000 - 100,000。

添加剂f）包括油漆分散体技术中通用的那些添加剂，例如染料和填料的聚合物或非聚合物分散剂d）（当存在时）。作为聚合物分散剂可以提到例如：甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物，含双键的甲基丙烯酸甲酯/烷氧基硅烷共聚物例如 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（A174），等等。作为非聚合物分散剂，可起提到烷氧基硅烷，特别是例如Union Carbide供应的A -

1 7 4。这些剂类也可作为下面将叙述的成膜剂的作用。这些聚合物分散剂描述在例如UK 1, 4 9 3, 3 9 3, UK 1, 3 2 8, 1 3 6, EP 3 2 1 1 9 3 中。

如果需要, 聚合物分散剂的分子量可通过加入分子量调节剂如硫醇类, 萘烯类, 等而进行调节, 其加入量为0.01 - 1 %重量, 聚合物调节剂的特性粘度 η 优选为20 - 300 升/克。其他添加剂f) 是用于调节带色涂层的形成的潜溶剂, 丙烯酸单体通常用的那类聚合反应抑制剂, 例如受阻酚类, 醌类, 醌醚类; 通过调节膜本身的分子量而在膜形成相中起作用的分子量调节剂, 例如硫醇类, 萘烯类, 等等; 聚合反应活化剂, 例如下面指出的钴-, 钙-, 锌-, 锰-, 锆-, 钡-, 铅-, 铈-, 硒盐; 作为染料和填料的润湿剂的表面活性剂例如烷基酚乙氧基化物; 稀释剂, 它与组份a) (不可聚合溶剂) 相同。聚合物型成膜剂是含有赋予共聚物以弹性的单体的丙烯酸类共聚物, 例如聚硅氧烷, 含甲基丙烯酸乙基己酯的MMA/AMA共聚物, 甲基丙烯酸丁酯, 己二醇-二甲基丙烯酸酯, 等等。成膜剂可含有极性基例如-OH, -COOH, -NH₂。所得的共聚物可以生成具有良好拉伸性(弹性)和机械性能的膜。可提到的其他成膜剂是聚氨酯树脂, 醋酸乙烯酯树脂, 乙酸丁酸纤维素树脂。成膜剂的用量可以例如是0.5 - 5 %重量, 优选为< 5 %重量。

优选含在本发明组合物中的交联剂是现有技术中公知的含两个或多个双键的单体, 例如乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDM), 四甘醇二甲基丙烯酸酯(TEGDM), 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 等等。

交联剂的量是现有技术中通用的一种, 通常为0.05 - 4 %重量, 优选为0.1 - 2 %重量。

用于形成精饰制品的可聚合组合物是液态, 稳定, 可再分散和可硬化的分散体, 它由至少一种可聚合液态单体, 研细的矿物填料, 矿物填料的硅烷化剂, 以及选自有机酸铵盐的硅烷化剂的水解催化剂。

可参见例如欧洲专利3 2 1 1 9 3。由该专利所获得的粘度很低, 如果需较高粘度, 可加入增稠聚合物, 例如PMMA或MMA/丙烯酸乙酯或甲酯的共聚物。

可聚合单体优选是丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯, 其中的烷基含1 - 6 个碳原子。优选的例子是甲基丙烯酸甲酯本身或它与多达50 %重量的其他丙烯

酸。乙烯基或苯乙烯单体的混合物。

作为共聚单体，可以提到甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丙酯，苯乙烯，等等。

这些可聚合单体同样可用作带色组合物的组份a)。

矿物填料是具有亲水表面的无机物质，其特征在于，存在有极性基团，优选为羟基。其例子是无定形或结晶形二氧化硅。方英石，三氧化二铝，三氧化二铝四水合物，矿物硅酸盐，氧化物。

优选的是，填料具有球形或粒形，然而，不排除使用针形颗粒。

上述填料通过表面的硅烷化而维持分散在可聚合单体之中。

用于硅烷化的硅烷的例子是甲基三乙氧基硅烷， γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，等等。

这里所总结的液态可聚合组合物详细描述于在这里收作参考资料的欧洲专利3 211 93中。

使用聚合物分散剂的液态可聚合组合物的例子是例如在这里收作参考资料的英国专利1 493 393中所叙述的那些。

可聚合液态组合物通常具有低粘度，其数量级为100~1,000厘泊，尽管如此。它们可采用更高的粘度，通常为2,000~5,000厘泊，优选的粘度为400~800厘泊。

当施加到模子表面时，本发明的带色组合物产生一层涂层，在用可聚合液态组合物连续注入时，此涂层仍连接在模子表面上，在可聚合液态组合物硬化过程中，此涂层变成模塑制品的不可分割的一部分。

因此，获得具有色反差的模塑材料的方法包括将本发明的含有所需对比色的带色组合物涂到所需的模子表面上，得到涂层，以及随后加入可聚合液态组合物，以得到模塑物。

为了获得带色组合物的涂层，在涂到模子表面之前，将游离基型聚合引发剂（在以下定义）加入，以获得精饰物，这种引发剂与用于可聚合液态分散体的聚合反应的一种属于同一类型。

引发剂的用量通常为组合物总量的0.01~2%。

如上所述聚合促进剂也能用作活化剂以提高交联速度。在脂肪酸中，可以例如提到羧酸盐（公知的金属皂），钴，钙，锆，钡，锌，锰，硒的辛酸盐，

乙酰丙酮盐，环烷酸盐，如上所述。活化剂的用量取决于树脂类型及油的含油率和种类，通常表示为每100份催干剂树脂的金属量如下：

—钴，0.002 - 0.05，

—钙，0.04 - 0.2，

—铅，0.20 - 0.60，

—锌，0.03 - 0.4，

—锆，0.02 - 0.30。

在聚合过程中，因此得到了具有所选着色表面部份的模塑精饰物。

如上所述，可聚合组合物的聚合用游离基型引发剂来进行，这种引发剂是例如其分解温度接近着色组合所涂模子的温度的那些过氧化物。

过氧化物也可以它们彼此的混合物而使用，利用它们的不同半转化（分解）时间，以获得在不同温度范围内的连续聚合。

此温度通常为50℃至100℃。

过氧化物的例子是过氧化二碳酸二（4-叔丁基环己基）酯，过氧化苯甲酰，等等。

在用带色组合物涂布的过程中以及在随后的用可聚合液态组合物注入模子的过程中，模子维持在高温。

硬化以后，把精饰的物品从热模中取出。为了进行连续生产，马上进行带色组合物的涂布。

本发明的带色组合物的优点是在相当短的时间内硬化，这足以使得在喷涂之后约5分钟使涂层干燥，因而用可聚合液态组合物进行的注入操作能很快。

正如所说的，在较高速度的点，即在可聚合液态组合物的注入点，可聚合液态组合物的注入不引起带色表面的任何颜色变化或被洗去。

本发明带色组合物的填料和可聚合单体优选与形成精饰物的可聚合组合物的相同。

下面的实施例用于说明的目的，但不是对本发明范围的限制。

实施例1

着色组合物的制备

MMA / γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷共聚物（分散剂）

它是如此制得的：在 $T = 80^{\circ}\text{C}$ ，重量比为 98 : 2，用 0.2 % 重量的辛基丁基硫醇 (OBM) 作为分子量调节剂，用 1 % 重量的过氧化月桂酰 (LAUROX) 作为聚合引发剂，进行本体聚合，随后进行粉碎。

重均分子量 M_w 为 100,000。

聚硅氧烷 (成膜剂)

在搅拌下往一个 500 cc 烧瓶中加入 100 克 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (Union Carbide 产的 Silane A-174)，100 克 CH_3OH ，40 克蒸馏水，1 克催化剂异丙胺。

让它反应 24 小时，并用分液漏斗分出聚硅氧烷的稠密层。

MMA / 甲基丙烯酸 (AMA) 共聚物 (聚合物分散剂)

它是采用 98 : 2 的重量比，在含水分散液中进行聚合制得的，重均分子量为 100,000。

甲基丙烯酸浆的制备

在一个 2 升玻璃反应器中，在搅拌下把下列组分搅拌 5 小时，直至共聚物溶解为止。

	% 重量
—含 200 ppm TOPANOL [®] A (2, 4 - 二甲基 - 6 - 叔丁基苯酚) 的已阻聚的 MMA	90
—MMA / 硅烷 A-174 共聚物 (上面已制备的)	10

着色膏的制备

在一个带有 TURRAX[®] 型高速分配机的 2 升容器中，通过 10 分钟的搅拌制备含有下列组份 (% 重量) 的下列着色膏：

	% 重量
—BENASEDO 产的 BENASOL UR 58 树脂 (含油率为 55 % 重量的中油聚氨酯改性的醇酸树脂，溶 在二甲苯 / 乙酸丁酯中，浓度 50% 重量)	48
—壬基酚乙氧基化物	1
— TiO_2 白 (REPI 产)	5.4
—红色 130 M 氧化铁 (Bayer 产)	8.1
—亮黄色 6 R 氧化铁 (Bayer 产)	35.66

—Vulcan P 炭黑 (Cabot 产)	0 . 8 4
—大豆卵磷脂	1

将所得的混合物两次通过三料筒精研机以改善颜料的分散性。

着色分散体的制备

在一个带陶瓷球的5 升罐中将下列%重量的添加剂进行混合:

	% 重量
—MMA (含2 0 0 p p m 的T O P A N O L ^R)	3 7 . 8 4
—聚甲基丙烯酸甲酯 (P MMA) A L t u g l a s ^R (9 E 珠)	2 . 5 4
—A MA /MMA 2 - 9 8 共聚物 (上面制备)	0 . 6 7
—萘品油烯	0 . 0 3
—E G D M	0 . 6 7
—甲基丙烯酸类浆, 1 0 % 的A 1 7 4 /MMA 2 /9 8 (上面制备的)	1 0 . 0
—聚硅氧烷 (上面制备的)	1 . 8 9
—着色膏 (上面制备的)	5 . 3
—聚氨酯改性醇酸树脂U R 5 8 , Benasedo 产	1 . 0
—壬基酚乙氧基化物 (N F E)	0 . 0 8 6
—研细的二氧化硅 (Sibelco 产的S I C R O N ^R B 8 0 0)	3 8 . 6 7
—甲基丙烯酸羟乙酯 (H E M A)	1 . 0
—三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (T M P T M)	0 . 2
—硬脂酸锌	0 . 1

将此混合物辊磨1 6 小时, 过滤, 并用作制色反差。

应用检测

将6 0 克上面得到的油漆用1 2 克非可聚合溶剂的混合物 (醋酸丁酯, 丁基溶纤剂, Solvesso 1 0 0) 进行稀释, 并加入1 . 0 克P E R K A D O X ^R 1 6 (过氧化二碳酸二-4 -叔丁基环己酯)。

将此油漆辊磨1 5 分钟, 然后用带0 . 7 m m 喷嘴的喷染器喷涂到镀镍模

的一部分 (阳模) 上, 用水循环法在80 °C保温。喷压为2.5 大气压。将它干燥4 分钟。

然后关闭模子, 并注入按照EP 3 211 93 实施例3 的制法制得的粘度为500 厘泊的丙烯酸分散液, 此分散液中已加有0.6 %重量的PERKADOX[®] 16 和0.15 %重量的硬脂酸。

用水循环法控制的模子的阳模和阴模的温度分别为80 °C和70 °C。

然后将阳模和阴模的温度在10 分钟后均逐渐升至90 °C。

在此温度保温20 分钟, 然后将阳模用冷水循环进行冷却, 并打开模子。

将此模塑制品放在大小为120 cm × 50 × 20, 厚度为8 mm 的平行管型双碗状橱房洗涤槽中。据报导, 完美地复制了和加进了先前喷涂在金属模子上的反差漆的一部分, 未被洗去痕量。

在模塑制品的表面部分获得了完美均匀的颜色。

实施例2

重复实施例1, 但在制备着色分散体时采用下列组合物:

	% 重量
—MMA (含200 ppm TOPANOL ^(®))	48.18
—聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) Altuglas ^(®) (9 E 珠)	2.82
—AMA/MMA 2-98 共聚物 (上面制备的)	0.91
—萘品油烯	0.03
—EGDM	0.65
—硅烷 A174	0.09
—着色膏 (上面制备的)	3.97
—聚氨酯改性的醇酸树脂 UR 58, 由Benasedo制备	3.97
—壬基酚乙氧基化物 (NFE)	0.14
—研细的二氧化硅 (Sibelco生产的SICRON [®] B 800)	37.96
—甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)	0.98
—三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTM)	0.2
—硬脂酸锌	0.1

在与实施例1 相同条件进行操作，制得了具有很好美学外观的洗涤槽。
检测结果与实施例1 的相同。

实施例3

重复实施例2，但把P E R K A D O X 1 6 减少至0 .6 克，并加入作为交联活化剂的，以每1 0 0 份催干树脂所加金属所表示的下列金属皂：

C o : 0 .0 4

C a : 0 .0 6

P b : 0 .3 。

检测结果与实施例1 的相同。

比较实施例4 (与实施例1 相比)

重复实施例1，但使用相同重量数的Benasedo生产的醇酸树脂，长油型S C 6 3 而不是使用实施例1 的聚氨酯改性的醇酸树脂，不将带有P E R K A D O X (R) 1 6 的带色分散体老化1 5 分钟(见实施例1 中的应用检测，但在使用之前加入P E R K A D O X (R) 1 6)

在模子上的应用检测已指出，在反差带色表面上有一些已不存在油漆的点。这些区域靠近可聚合液态组合物的注入点。

相对于实施例1 的精饰制品，这一制品不能在商业上使用。

比较实施例5 (与实施例1 相比)

重复实施例4，但使用相应数量的Benasedo制得环氧树脂(环氧化物树脂) E P O B E N (R)，而不是使用醇酸树脂。

应用检测已表明，不可能获得色反差，因为当可聚合液态组合物被加入时树脂已被洗去，未洗去的表面部分呈现不均匀。