

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680004104.3

[51] Int. Cl.

C08F 6/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 157/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 1 月 30 日

[11] 公开号 CN 101115775A

[22] 申请日 2006.2.9

[21] 申请号 200680004104.3

[30] 优先权

[32] 2005.2.10 [33] JP [31] 034102/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/302245 2006.2.9

[87] 国际公布 WO2006/085577 日 2006.8.17

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.6

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 安宅真和 木村功 森圭介

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

聚合物的制造方法、涂料用组合物以及涂装物品

[57] 摘要

本发明提供了一种乙烯基系单体不会因副反应而减少、可以得到着色被抑制的聚合物的聚合物的制造方法，着色被抑制的涂料用组合物以及涂膜的着色被抑制的涂装物品。特别公开了由下述聚合物制造方法所得的聚合物，该聚合物的制造方法具有将含有醌系化合物的乙烯基系单体混合物聚合得到聚合物的工序，以及向含有聚合物的液体中添加氧化剂或还原剂的工序。

1. 聚合物的制造方法，其特征在于，具有将含有醌系化合物的乙烯基系单体混合物聚合得到聚合物的工序，以及向含有聚合物的液体中添加氧化剂的工序。

2. 聚合物的制造方法，其特征在于，具有将含有醌系化合物的乙烯基系单体混合物聚合得到聚合物的工序，以及向含有聚合物的液体中添加还原剂的工序。

3. 如权利要求1所述的聚合物的制造方法，其特征在于，添加氧化剂时还添加碱性化合物。

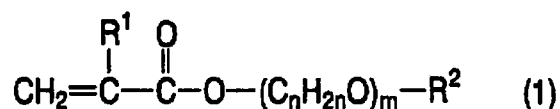
4. 如权利要求1~3中任一项所述的聚合物的制造方法，其特征在于，所述乙烯基系单体混合物含有具有碳数4~22的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。

5. 如权利要求3所述的聚合物的制造方法，其特征在于，所述碱性化合物为氢氧化钠、碳酸钾或氨。

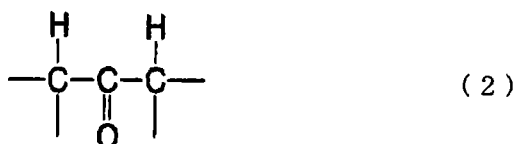
6. 如权利要求1或3~5中任一项所述的聚合物的制造方法，其特征在于，所述氧化剂为过氧化氢。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的聚合物的制造方法，其特征在于，所述乙烯基系单体混合物含有下述的单体(A)、乙烯基系单体(B)以及乙烯基系单体(C)，

单体(A)：下式(1)所示的化合物，式中， R^1 表示氢原子或甲基、 R^2 表示碳数1~5的烷基或苯基， n 表示1~3的整数， m 表示2~25的整数，



乙烯基系单体(B)：具备下式(2)所示的具有与2个碳原子结合的羰基的结构化合物，所述2个碳原子中至少1个碳原子上结合至少1个氢原子，



乙烯基系单体(C)：具备下式(3)



所示的具有与结合有 2 个氢原子的碳原子结合的羟基的结构化合物。

8. 涂料用组合物，其特征在于，含有由权利要求 1~7 中任一项所述的聚合物的制造方法所得的聚合物。

9. 涂装物品，其特征在于，具有由权利要求 8 所述的涂料用组合物形成的涂膜。

聚合物的制造方法、涂料用组合物以及涂装物品

技术领域

本发明涉及聚合物的制造方法、涂料用组合物以及涂装物品。

背景技术

(甲基)丙烯酸等的乙烯基系单体中，为了提高乙烯基系单体的保存稳定性等，添加作为自由基聚合抑制剂的对甲氧基苯酚、对羟基苯酚等醌类化合物。但是，乙烯基系单体中一旦含有醌类化合物，则乙烯基系单体、其聚合物以及使用了该聚合物的制品存在着色的问题。

作为减少乙烯基系单体或其聚合物中含有的醌类化合物的方法，提出了以下的方法。

(1)将含有醌类化合物的甲基丙烯酸酯用亚硫酸盐处理，将醌类化合物转变为有机磺酸盐除去的方法(参考专利文献 1)。

(2)使用过硫酸盐和亚硫酸氢盐，在水溶性金属盐的存在下，于 50℃ 以下的温度使(甲基)丙烯酸(盐)作为必需的单体聚合的方法(参考专利文献 2)。

但是，在(1)的方法中，由于减少了作为自由基聚合抑制剂的醌类化合物，因此存在甲基丙烯酸酯的保存稳定性显著下降的问题。

在(2)的方法中，出现了在(甲基)丙烯酸(盐)中加成亚硫酸氢盐的副反应，(甲基)丙烯酸(盐)减少，因此不能得到具有目标性能的聚合物以及使用其的制品，并存在在(甲基)丙烯酸(盐)中加成亚硫酸氢盐的副产物影响聚合物及使用其的制品的品质的问题。

【专利文献 1】日本专利特开平 7-278053 号公报

【专利文献 2】日本专利特开 2004-10713 号公报

发明的揭示

本发明的目的在于提供一种乙烯基系单体不会因副反应而减少、可以得到着色被抑制的聚合物的聚合物的制造方法，着色被抑制的涂料用组合物以及涂

膜的着色被抑制的涂装物品。

本发明人发现，着色的原因物质是乙烯基系单体中作为自由基聚合抑制剂含有的对甲氧基苯酚、对羟基苯酚等醌类化合物多聚化后的物质。本发明人进一步发现，通过对由乙烯基系单体的聚合而得的聚合物添加氧化剂将醌类化合物分解，或者添加还原剂抑制醌类化合物的多聚化，可以抑制着色，于是完成了本发明。

因此，本发明以下述特征为要旨。

(1) 聚合物的制造方法，具有将含有醌系化合物的乙烯基系单体混合物聚合得到聚合物的工序，以及向含有聚合物的液体中添加氧化剂的工序。

(2) 聚合物的制造方法，具有将含有醌系化合物的乙烯基系单体混合物聚合得到聚合物的工序，以及向含有聚合物的液体中添加还原剂的工序。

(3) 如上述(1)所述的聚合物的制造方法，其中，添加氧化剂时还添加碱性化合物。

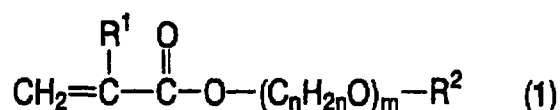
(4) 如上述(1)～(3)中任一项所述的聚合物的制造方法，其中，上述乙烯基系单体混合物含有具有碳数4～22的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。

(5) 如上述(1)～(4)中任一项所述的聚合物的制造方法，其中，上述碱性化合物为氢氧化钠、碳酸钾或氨。

(6) 如上述(1)～(5)中任一项所述的聚合物的制造方法，其中，上述氧化剂为过氧化氢。

(7) 如上述(1)～(6)中任一项所述的聚合物的制造方法，其中，上述乙烯基系单体混合物含有下述的单体(A)、乙烯基系单体(B)以及乙烯基系单体(C)，

单体(A)：下式(1)所示的化合物(式中， R^1 表示氢原子或甲基、 R^2 表示碳数1～5的烷基或苯基， n 表示1～3的整数， m 表示2～25的整数)。



乙烯基系单体(B)：具备下式(2)所示的具有与2个碳原子(至少1个碳原子上结合至少1个氢原子)结合的羰基的结构化合物。



乙烯基系单体(C)：具备下式(3)所示的具有与结合有2个氢原子的碳原子结合的羟基的结构化合物。



(8) 涂料用组合物，其中，含有由上述(1)～(7)中任一项所述的聚合物的制造方法所得的聚合物。

(9) 涂装物品，其中，具有由上述(8)所述的涂料用组合物形成的涂膜。

通过本发明的聚合物的制造方法，乙烯基系单体不会因副反应而减少，可以得到着色被抑制的聚合物。因此，本发明的涂料用组合物的着色被抑制。进而，本发明的涂装物品的涂膜的着色也被抑制。

具体实施方式

<聚合物的制造方法>

本发明的聚合物的制造方法具有将乙烯基系单体混合物聚合得到聚合物的工序(以下，记为聚合工序)，以及向含有聚合物的液体中添加氧化剂或还原剂的工序(以下，记为添加工序)。

(聚合工序)

乙烯基系单体可例举如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯等(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯酰胺、苯乙烯等。本发明中，“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸或甲基丙烯酸，“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

乙烯基系单体通常含有醌类化合物。醌类化合物可例举如对甲氧基苯酚、对羟基苯酚等。

乙烯基系单体混合物的聚合法可例举如溶液聚合法、乳液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法等公知的聚合方法。

乙烯基系单体混合物的聚合优选在不存在亚硫酸氢盐下进行。通过在不存在亚硫酸氢盐的情况下进行乙烯基系单体混合物的聚合，可以抑制副产物，可以得到具有目标性能的聚合物。

(添加工序)

作为含有聚合物的液体，可例举如溶液聚合后所得的聚合物溶液、乳液聚

合后所得的乳液、悬浮聚合物后得到的悬浮液等。

作为向含有聚合物的液体中添加的氧化剂，只要是将醌类化合物氧化、分解的氧化剂即可，可例举如过氧化氢、次氯酸钠、二氧化锰、硝酸、高锰酸钾、氯化铜等。这些氧化剂中，从氧化、分解醌类化合物的能力，由分解而得的副产物的安全性、对聚合物和涂料用组合物的品质的影响，得到的容易性，经济性等方面考虑，优选采用过氧化氢。

氧化剂的添加量相对于聚合物 100 质量份优选为 0.05~4 质量份，更优选为 0.1~2 质量份。通过使氧化剂的添加量在 0.05 质量份以上来充分进行醌类化合物的氧化、分解。通过使氧化剂的添加量在 4 质量份以下来抑制残存的氧化剂对聚合物和涂料用组合物的影响等，另外在经济上也有利。

添加氧化剂时，如果还添加碱性化合物，则促进氧化剂分解的同时，还可以促进醌类化合物的氧化、分解，因此优选。另外，含有聚合物的液体的 pH 优选为 8~13。本发明中，pH 可以使用玻璃电极式 pH 测量计来进行测定。

作为碱性化合物，可例举如氢氧化钠、碳酸钾、氨、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化铝、碳酸氢钠等。这些碱性化合物中，从得到的容易性、处理的容易性等方面考虑，优选为氢氧化钠、碳酸钾、氨。为了控制添加工序过程中含有聚合物的液体的 pH，可以在添加工序的过程中追加碱性化合物。

另外，作为向含有聚合物的液体中添加的还原剂，只要是对醌类化合物具有还原能力的化合物即可，可例举如硫代硫酸钠、亚硫酸钠、硫化氢、氨或其衍生物等。

这些还原剂中，从抑制醌类化合物的多聚化的能力、安全性、处理的容易性、得到的容易性、经济性等方面考虑，优选为硫代硫酸钠。

还原剂的添加量相对于聚合物 100 质量份优选为 0.1~1 质量份，更优选为 0.2~0.5 质量份。通过使还原剂的添加量在 0.1 质量份以上，可以充分抑制聚合物和涂料组合物的着色。通过使还原剂的添加量在 1 质量份以下，在经济上有利。

添加工序中含有聚合物的液体的温度优选为 0~100℃，更优选为 25~60℃。通过使温度在 0℃ 以上，可以充分抑制聚合物的着色。通过使温度在 100℃ 以下，可以抑制对聚合物和涂料用组合物的影响，另外可以提高添加工序中的安全性。

(其它工序)

本发明的聚合物的制造方法也可以根据需要进行上述的聚合工序、添加工序以外的其它工序。其它工序中,根据为得到聚合物而选择的聚合方法而不同。例如,对于溶液聚合法,可例举如蒸去有机溶剂的工序等。对于乳液聚合法,可例举如使聚合物凝固的工序,以及将聚合物的凝固物分离的工序等,对于悬浮聚合法,可例举如将聚合物分离等的工序。

其它工序在上述添加工序之后进行。其它工序也可以在刚向含有聚合物的液体中添加氧化剂或还原剂后马上进行,也可以在向含有聚合物的液体中添加氧化剂或还原剂,再将该液体放置一段时间后进行。

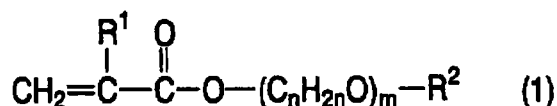
其它工序中含有聚合物的液体的温度优选为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$,更优选为 $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。通过使温度在 0°C 以上,可以充分抑制聚合物的着色。通过使温度在 100°C 以下,可以抑制对聚合物和涂料用组合物的影响,另外,可以提高在其它工序中的安全性。

(优选具体方式)

本发明的聚合物的制造方法,对将含有(甲基)丙烯酸酯的乙烯基系单体混合物聚合而得的聚合物的着色的抑制效果特别优良。

以下,作为该聚合物的一个示例,对涂料组合物用的自交联性聚合物进行说明。

自交联性聚合物是由含有下式(1)所示的单体(A)与乙烯基系单体(B)和的乙烯基单体(C)的乙烯基系单体混合物聚合而得的聚合物,乙烯基系单体(B)具有下式(2)所示的在2个碳原子(至少1个碳原子上结合有至少1个氢原子)上结合有羰基的结构,乙烯基系单体(C)具有下式(3)所示在结合有2个氢原子的碳原子上结合有羟基的结构。

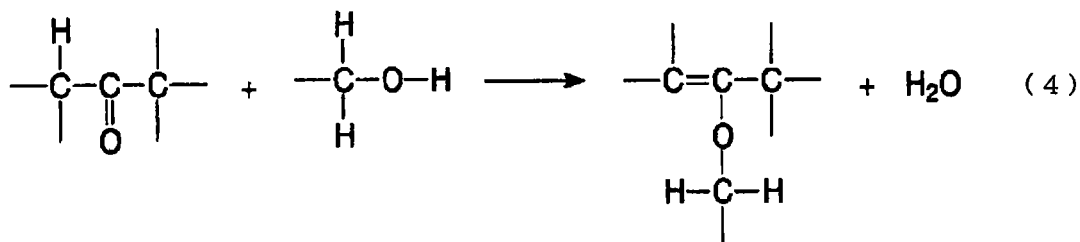


上述式(1), R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示碳数 $1\sim 5$ 的烷基或苯基, n 表示 $1\sim 3$ 的整数, m 表示 $2\sim 25$ 的整数。





上述聚合物中，通过乙烯基系单体(B)的“结合在2个碳原子(至少1个碳原子上结合至少1个氢原子)上的羰基”与乙烯基系单体(C)的“结合有2个氢原子的碳原子上结合的羟基”发生下式(4)所示的脱水反应，而产生自交联。



单体(A)是用于使自交联性聚合物呈液状的成分。另外，自交联性聚合物中基于单体(A)的单元，作为经上式脱水反应(4)形成的不饱和双键的交联反应催化剂起作用。

作为单体(A)，可例举如甲氧基四甘醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基四甘醇单(甲基)丙烯酸酯、丙氧基四甘醇单(甲基)丙烯酸酯、正丁氧基四甘醇单(甲基)丙烯酸酯、正戊氧基四甘醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基四丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基四丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、丙氧基四丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、正丁氧基四丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、正戊氧基四丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、苯氧基四甘醇单(甲基)丙烯酸酯、苯氧基六甘醇单(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、苯氧基四丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等。这些单体中，由于可以有效使自交联性聚合物的粘度下降，因此优选具有氧化烯基的重复单元(式(1)中， $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-$ 中的m)为2~25、优选为5~22的聚氧化烯链的单体。

单体(A)的量在乙烯基系单体混合物(100质量%)中为5~95质量%，优选为10~90质量%。通过使单体(A)的量在5质量%以上，使自交联性聚合物的粘度充分降低。通过使单体(A)的量在95质量%以下，可以得到硬度高的涂膜。

作为乙烯基系单体(B)，可例举如4-(甲基)丙烯酰-2-丁酮、3-(甲基)丙烯酰-2-丁酮、1-(甲基)丙烯酰-2-丁酮、5-(甲基)丙烯酰-2-戊酮、4-(甲基)丙烯酰-4-甲基-2-戊酮、甲基丙烯酰二乙酰基甲烷、丙烯酰丙二酸二乙酯、丙烯酰乙酰丙酮等(甲基)丙烯酰烷基酮化合物；乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙

烯基异丁基酮、羟甲基乙烯基酮、叔丁基乙烯基酮、新戊基乙烯基酮、 α -氯乙烯基甲基酮、氧化茱萸等乙烯基烷基酮化合物；2-(乙酰乙酰氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、双丙酮丙烯酰胺(别名：N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯酰胺)、亚苄基丙酮等。本发明中，“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸或甲基丙烯酸。

乙烯基系单体(B)的量在乙烯基系单体混合物(100质量%)中为0.001~90质量%，优选为10~90质量%。通过使乙烯基系单体(B)的量在0.001质量%以上，使其与水的亲和性良好。通过使乙烯基系单体(B)的量在90质量%以下，可以得到交联度高的涂膜。

作为乙烯基系单体(C)，可列举如乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、四甘醇单(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、N-(羟甲基)丙烯酰胺、N-(羟乙基)丙烯酰胺(别名：N-羟甲基丙烯酰胺)、烯丙醇、4-羟基-1-丁烯、4-羟基甲基苯乙烯、4-(2-羟乙基)苯乙烯、1,4-二羟基-2-丁烯、单甲基丙烯酸甘油酯等。

乙烯基系单体(C)的量在乙烯基系单体混合物(100质量%)中为0.001~90质量%，优选为10~90质量%。通过使乙烯基系单体(C)的量在0.001质量%以上，可以得到耐水性高的涂膜。通过使乙烯基系单体(C)的量在90质量%以下，可以得到硬度高的涂膜。

根据提高涂膜的耐水性、硬度等，或使自交联性聚合物的粘度下降等目的，乙烯基系单体混合物也可以含有单体(A)、乙烯基系单体(B)以及乙烯基系单体(C)以外的其它乙烯基系单体(D)。

使自交联性聚合物的粘度下降时，优选含有作为其它乙烯基系单体(D)的，具有碳数4~22的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。

作为该(甲基)丙烯酸烷基酯，可列举如2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十一烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯等。

烷基的碳原子数为 4~22, 优选为 8~20。通过使碳原子数在 4 以上, 可以使自交联性聚合物的粘度充分降低。通过使碳原子数在 22 以下, 可以使聚合度充分增高, 可抑制结晶化, 结果可以将自交联性聚合物的粘度抑制到低水平。

另外作为使涂膜的耐水性、硬度等提高的其它乙烯基系单体(D), 可例举如苯乙烯、乙烯基甲苯等芳香族系单体; 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等碳数在 3 以下的(甲基)丙烯酸烷基酯; 马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、它们的烷基或烯基单酯、苯二甲酸 β -(甲基)丙烯酰氧基乙基单酯、间苯二甲酸 β -(甲基)丙烯酰氧基乙基单酯、对苯二甲酸 β -(甲基)丙烯酰氧基乙基单酯、琥珀酸 β -(甲基)丙烯酰氧基乙基单酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、肉桂酸等具有羧基的单体; 乙烯、氯化乙烯、醋酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、丙烯腈、丁二烯、丙烯、异戊二烯、乙烯基吡啶、丁基乙烯基醚等。

其它的乙烯基系单体(D)在乙烯基系单体混合物(100 质量%)中为 0~40 质量%, 优选为 0~30 质量%。通过使其它的乙烯基系单体(D)的量在 40 质量%以下, 可以得到交联度高的涂膜。

自交联性聚合物的数平均分子量为 500~50000, 更优选为 700~20000。通过使自交联性聚合物的数平均分子量在 500 以上, 可容易地将自交联性聚合物从含有聚合物的液体中分离, 可以得到可挠性等机械特性、耐溶剂性、耐沸水性等优良的涂膜。通过使自交联性聚合物的数均分子量在 50000 以下, 可以将自交联性聚合物的粘度抑制至低水平。

自交联性聚合物可通过溶液聚合法、乳液聚合法、悬浮聚合法等公知的聚合法, 将乙烯基系单体混合物聚合而得。作为聚合法, 优选采用在自由基聚合引发剂的存在下, 将乙烯基系单体混合物在有机溶剂中聚合的溶液聚合法。聚合可以采用将聚合引发剂和乙烯基系单体混合物一并加入至有机溶剂中进行, 也可以在向有机溶剂中滴入自由基聚合引发剂和乙烯基系单体混合物的同时进行。

作为自由基聚合引发剂, 可例举如过氧化苯甲酰、过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯、过氧化月桂酰等有机过氧化物; 2,2'-偶氮二异丁腈、偶氮二环己腈等偶氮化合物; 过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸系引发剂等。

作为有机溶剂, 可例举如醋酸乙酯、甲苯、二甲苯、苯、二噁烷、四氢呋喃、乙酸甲基溶纤剂、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、环丁砷、

正丁醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二丙酮醇、乙二醇、异丙醇、正丁醇、甲醇等。为了提高自交联性聚合物的保存稳定性，有机溶剂中也可以含有水。

也可以从由溶液聚合法所得的自交联性聚合物溶液中蒸去有机溶剂后，向自交联性聚合物中加入水作为自交联性聚合物水溶液。可以在从自交联性聚合物溶液中蒸去有机溶剂之前添加氧化剂或还原剂。

<涂料用组合物>

本发明的涂料用组合物是含有由本发明的聚合物的制造方法所得的聚合物的组合物。

根据需要，本发明的涂料用组合物也可以含有功能性配合剂。作为功能性配合剂，可例举如有机溶剂、水、颜料、染料、其它树脂、增塑剂、反应性单体、紫外线吸收剂、流平剂、防缩孔剂(日文：ハジキ防止剂)、防结皮剂、颜料分散剂、表面调整剂、防流挂剂、消泡剂、造膜助剂、光稳定剂、增粘剂、表面活性剂、防腐剂、防霉剂、防藻剂、防沉降剂、防污剂、防浮色发花剂(日语：色別れ防止剂)、偶联剂、蜡、防静电剂、阻燃剂、抗氧化剂等。

本发明的涂料用组合物使用上述自交联性聚合物作为聚合物时，可作为抑制屋外建筑物等的雨水污染的涂料组合物(以下，称为低污染性涂料组合物)来使用。

低污染性涂料组合物也可以还含有其它树脂、固化剂、脱水催化剂、聚合引发剂等。

作为其它树脂，可例举如含氟树脂、丙烯酸树脂、硅改性丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、蜜胺树脂、硅树脂、环氧树脂、聚酯树脂等。其它树脂可以单独使用也可以将2种以上并用。这些树脂中，特别优选耐气候性和耐化学性优良的含氟树脂。作为其它树脂，可以使用溶剂系、水系、粉体等所有形式的树脂。

作为含氟树脂，可例举如含氟单体的聚合物或者该含氟单体与含氟单体以外的单体形成的共聚合物。含氟单体可例举如含氟烯烃类、具有多氟烷基的单体等。含氟单体可以单独使用，也可以将2种以上并用。

固化剂与自交联性聚合物反应形成固化涂膜。作为固化剂，可例举如氨基树脂、聚异氰酸酯化合物、具有2个以上胍基的化合物、聚碳化二亚胺化合物、具有2个以上环氧基的化合物、具有2个以上噁唑啉残基的化合物、具有2个以上氧杂环丙烷残基的化合物、多价金属类、具有2个以上氨基的化合物、聚

酮亚胺、具有 2 个以上羧基的化合物、酸酐、具有 2 个以上巯基的化合物等。它们可以单独使用，也可以将 2 种以上并用。

脱水催化剂促进自交联性聚合物的交联反应。脱水催化剂可例举如酸性催化剂、碱性催化剂、无机盐催化剂、有机盐催化剂等。

酸性催化剂可例举如盐酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氟酸、硫酸、磷酸、硼酸、氟化硼等无机酸；醋酸、丙酸、安息香酸、三氟乙酸、对甲苯磺酸等有机酸；酚等酸性有机化合物；聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸等具有酸性基团的高分子化合物；路易斯酸。路易斯酸可例举如与有机物的络合物，例如镱盐、嘧啶镱盐。通过将路易斯酸与光敏剂并用，可经紫外线或可见光的照射使之交联。

作为碱性催化剂可举例如吡啶、吡咯烷、哌啶、三乙胺等胺化合物；氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钙等金属氢氧化物；甲醇钠、甲醇钾、乙醇锂、叔丁醇钾等金属醇盐；碳酸钠、碳酸钾等碳酸盐；格利雅试剂；金属螯合物化合物等。

作为无机盐催化剂可例举如硫酸盐、磷酸盐、硼酸盐、盐酸盐等。

作为有机盐催化剂可例举如醋酸盐等经羧基与碱性化合物的中和反应而得的盐。

也可以使用分子筛、无水氯化钙等脱水剂来代替脱水催化剂。另外，也可以将脱水催化剂和脱水剂并用。

聚合引发剂促进经上式(2)所示的脱水反应而形成的不饱和双键的反应。作为聚合引发剂可例举如阳离子聚合引发剂、自由基聚合引发剂等。

阳离子聚合引发剂可例举如硫酸、磷酸、三氟醋酸、氯化铝、四氯化钛、四氯化锡、碘、三氟化硼等。

自由基聚合引发剂可例举如氢过氧化枯烯、氢过氧化叔丁基、过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化二苯甲酰、过氧化氢、2,2'-偶氮二异丁腈、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、金属过氧化物、次亚硝酸酯、金属螯合物化合物等。也可以将阳离子聚合引发剂与自由基聚合引发剂并用。

<涂装物品>

本发明的涂装物品为具有由本发明的涂料用组合物形成的涂膜的物品。

本发明的涂装物品由在基材上涂布本发明的涂料用组合物，在基材表面形成由涂料用组合物形成的涂膜而得。

涂布方法可例举如使用刷毛或辊刷的涂布、空气喷涂、利用幕式淋涂机的涂布、利用辊涂机的涂布等。

涂膜由将涂布的涂料用组合物干燥，再使之固化而形成。干燥可以在非加热下进行，也可以在加热下进行。加热温度优选在基材的耐热温度以下，更优选在 250℃ 以下。

作为基材可例举如混凝土、自然石、玻璃等无机系基材；铁、不锈钢、铝、铜、黄铜、钛等金属系基材；纤维强化树脂(FRP)、树脂强化混凝土、纤维强化混凝土等有机无机复合材料等。基材也可以事先由其它涂料组合物形成其它的涂膜。

本发明的涂装物品可例举如汽车、火车、飞机、桥梁构件、铁塔、贮槽(tank)、管道(pipe)、建筑外装用嵌板、门、窗材、门扉、其它建筑构件、中央分离带、护栏(guardrail)、其它道路构件、通信器材、电气·电子部件等。

实施例

以下，例举实施例和比较例来说明本发明，但本发明不限于以下示例。实施例中“份”和“%”只要没有特别的限定均指质量基准。

将实施例中使用的化合物的简化符号示于表 1。

表 1

简化符号	化合物名称
N-MAA	N-羟甲基丙烯酰胺
DAAM	双丙酮丙烯酰胺
AAEMA	2-(乙酰乙酰氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯
PME350	甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯 (日本油脂公司制，商品名 PME-350)
PME400	甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯 (日本油脂公司制，商品名 PME-400)
GLM	单甲基丙烯酸甘油酯 (含有 100~500ppm 醌类化合物)
DSH	十二烷基硫醇
AIBN	2,2'-偶氮二异丁腈
H ₂ O ₂	过氧化氢
NaClO	次氯酸钠
Na ₂ S ₂ O ₃	硫代硫酸钠
Na ₂ SO ₃	亚硫酸钠
NaOH	氢氧化钠
ADH	己二酸二酰肼
HW-100	自乳化型聚异氰酸酯(BASF 公司制，商品名 パソナット HW-100)

(聚合物的制造)

[例 1]

向配有搅拌机的内容积为 2L 的反应釜中，加入 1200g 的甲醇、60g 的 N-MAA、

35g 的 AAEMA、20g 的 PME400、185g 的 GLM、9.7g 的链转移剂 DSH 以及 2.4g 的自由基聚合引发剂 AIBN，在氮气氛下搅拌的同时，使之在 60℃ 聚合 18 小时，得到固形成分为 20% 的聚合物 1 的溶液。

聚合后将聚合物 1 的溶液冷却至 20℃，向聚合物 1 的溶液中加入 NaClO 的氯 5% 水溶液 120g (相对于 100 份的聚合物 1，NaClO 为 0.4 份) 以及 NaOH 的 1N 水溶液 45g，将 pH 调整至 12 之后，立即使用旋转蒸发器，在 50℃ 下用 120 分钟从聚合物 1 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 1 中加入去离子水 450g，得到聚合物水溶液 1。

[例 2]

与例 1 同样操作得到聚合物 1 的溶液之后，将聚合物 1 的溶液冷却至 20℃，向聚合物 1 的溶液中加入 Na₂SO₃ 的 10% 水溶液 40g (相对于 100 份的聚合物 1，Na₂SO₃ 为 0.25 份) 之后，立即使用旋转蒸发器在 50℃ 下用 120 分钟从聚合物 1 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 1 中加入去离子水 450g，得到聚合物水溶液 2。

[例 3]

与例 1 同样操作得到聚合物 1 的溶液之后，使用旋转蒸发器在 50℃ 下用 120 分钟从聚合物 1 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 1 中加入去离子水 450g，得到聚合物水溶液 3。

[例 4]

向配有搅拌机的内容积 2L 的反应釜中，加入 1200g 的甲醇、45g 的 N-MAA、45g 的 DAAM、15g 的 PME400、195g 的 GLM、9.7g 的链转移剂 DSH 以及 2.4g 的自由基聚合引发剂 AIBN，在氮气氛下搅拌的同时，使之在 60℃ 聚合 20 小时，得到固形成分为 20% 的聚合物 2 的溶液。聚合后将聚合物 2 的溶液冷却至 20℃，向聚合物 2 的溶液中加入 H₂O₂ 的 35% 水溶液 45g (相对于 100 份的聚合物 2，H₂O₂ 为 1 份) 以及 NaOH 的 1N 水溶液 9g，将 pH 调整至 12 之后，立即使用旋转蒸发器，在 50℃ 下用 120 分钟从聚合物 2 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 2 中加入去离子水 450g，得到聚合物水溶液 4。

[例 5]

与例 4 同样操作得到聚合物 2 之后，将聚合物 2 的溶液冷却至 20℃，向聚合物 2 的溶液中加入 NaClO 的氯 5% 水溶液 30g (相对于 100 份的聚合物 2，NaClO 为 0.1 份) 以及 NaOH 的 1N 水溶液 45g，将 pH 调整至 12 后，立即使用旋转蒸发

器, 在 50℃用 120 分钟从聚合物 2 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 2 中加入去离子水, 得到聚合物水溶液 5。

[例 6]

与例 4 同样操作得到聚合物 2 的溶液之后, 使用旋转蒸发器, 在 50℃用 120 分钟从聚合物 2 的溶液中蒸去甲醇。向所得聚合物 2 中加入去离子水 450g, 得到聚合物水溶液 6。

[例 7]

向配有搅拌机的内容积为 2L 的反应釜中, 加入 1200g 的甲醇、50g 的 N-MAA、45g 的 DAAM、125g 的 PME350、80g 的 GLM、9.7g 的链转移剂 DSH 以及 2.4g 的自由基聚合引发剂 AIBN, 在氮气氛下搅拌的同时, 使之在 60℃聚合 20 小时。得到固形成分为 20% 的聚合物 3 的溶液。聚合后, 将聚合物 3 的溶液冷却至 20℃, 向聚合物 3 的溶液中加入 H₂O₂ 的 35% 水溶液 40g (相对于 100 份的聚合物 3, H₂O₂ 为 0.9 份) 以及 NaOH 的 1N 水溶液 9g, 将 pH 调整至 12 之后, 立即使用旋转蒸发器, 在 50℃用 120 分钟从聚合物 3 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 3 中加入去离子水 450g, 得到聚合物水溶液 7。

[例 8]

与例 7 同样操作得到聚合物 3 的溶液之后, 将聚合物 3 的溶液冷却至 20℃, 向聚合物 3 的溶液中加入 Na₂SO₃ 的 10% 水溶液 25g (相对于 100 份聚合物 3, Na₂SO₃ 为 0.15 份) 后, 立即使用旋转蒸发器, 在 50℃用 120 分钟从聚合物 3 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 3 中加入去离子水 450g, 得到聚合物水溶液 8。

[例 9]

与例 7 同样操作得到聚合物 3 的溶液之后, 使用旋转蒸发器, 在 50℃用 120 分钟从聚合物 3 的溶液中蒸去甲醇。向所得聚合物 3 中加入去离子水 450g, 得到聚合物水溶液 9。

[例 10]

向配有搅拌机的内容积为 2L 的反应釜中, 加入 1200g 的甲醇、30g 的 DAAM、145g 的 PME400、225g 的 GLM、9.7g 的链转移剂 DSH 以及 2.4g 的自由基聚合引发剂, 在氮气氛下搅拌的同时, 使之在 60℃聚合 20 小时。得到固形成分为 20% 的聚合物 4 的溶液。聚合后, 将聚合物 4 的溶液冷却至 20℃, 向聚合物 4 的溶液中加入 H₂O₂ 的 35% 水溶液 45g (相对于 100 份的聚合物 4, H₂O₂ 为 1 份) 以及

NaOH 的 1N 水溶液 9g, 将 pH 调整至 12 后, 立即使用旋转蒸发器, 在 50℃ 下用 120 分钟从聚合物 4 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 4 中加入去离子水 450g, 得到聚合物水溶液 10。

[例 11]

与例 10 通常操作得到聚合物 4 的溶液之后, 将聚合物 4 的溶液冷却至 20℃, 向聚合物 4 的溶液中加入 Na_2SO_3 的 10% 水溶液 30g (相对于 100 份聚合物 4, Na_2SO_3 为 0.2 份) 之后, 立即使用旋转蒸发器在 50℃ 用 120 分钟从聚合物 4 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 4 中加入去离子水 450g, 得到聚合物水溶液 11。

[例 12]

与例 10 同样操作得到聚合物 4 的溶液之后, 使用旋转蒸发器在 50℃ 用 120 分钟从聚合物 4 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 4 中加入去离子水 450g, 得到聚合物水溶液 12。

[例 13]

向配有搅拌机的内容积为 2L 的反应釜中加入 1200g 的甲醇、40g 的 DAAM、150g 的 PME350、110g 的 GLM、9.7g 的链转移剂 DSH 以及 2.4g 的自由基聚合引发剂 AIBN, 在氮气氛围下搅拌的同时, 使之在 60℃ 下聚合 20 小时, 得到固形成分为 20% 的聚合物 5 的溶液。聚合后, 将聚合物 5 的溶液冷却至 20℃, 向聚合物 5 的溶液中加入 NaClO 的氯 5% 水溶液 35g (相对于 100 份的聚合物 5, NaClO 为 0.1 份) 以及 NaOH 的 1N 水溶液 45g, 将 pH 调整至 12 之后, 立即使用旋转蒸发器, 在 50℃ 用 120 分钟从聚合物 5 的溶液蒸去甲醇。向所得的聚合物 5 中加入去离子水 450g, 得到聚合物水溶液 13。

[例 14]

与例 13 同样操作得到聚合物 5 的溶液之后, 将聚合物 5 的溶液冷却至 20℃, 向聚合物 5 的溶液中加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的 10% 水溶液 35g (相对于 100 份聚合物 5, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为 0.2 份) 之后, 使用旋转蒸发器, 在 50℃ 用 120 分钟从聚合物 5 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 5 中加入去离子水 450g, 得到聚合物水溶液 14。

[例 15]

与例 13 同样操作得到聚合物 5 的溶液之后, 使用旋转蒸发器, 在 50℃ 用 120 分钟从聚合物 5 的溶液中蒸去甲醇。向所得的聚合物 5 中加入去离子水

450g, 得到聚合物水溶液 15。

(聚合物的着色评价)

根据 JIS K7105 “塑料的光学特性试验方法” 6.3.5 黄变度的计算方法, 对聚合物水溶液 1~15 测定 YI 值。具体地讲, 将聚合物水溶液的试样在 50℃ 的烘箱中保存 24 小时之后, 将聚合物水溶液用离子交换水稀释 2 倍, 用 0.5 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯滤膜过滤之后, 用 SM 彩色计算机 SM-3 (スガ试验机株式会社制) 进行 YI 值的测定。将结果示于表 2。比较例为例 3、6、9、12、15。

表 2

	例 1	例 2	例 3
YI 值	6.33	7.64	10.20
	例 4	例 5	例 6
YI 值	5.50	6.21	10.11
	例 7	例 8	例 9
YI 值	0.62	7.54	10.36
	例 10	例 11	例 12
YI 值	5.98	7.75	10.12
	例 13	例 14	例 15
YI 值	6.67	7.42	10.21

(基底涂料的调制)

[调制例 1]

基底白涂料 1:

向配有搅拌机的不锈钢制反应釜(内容积 200mL)中, 加入离子交换水 105.3g、非离子性乳化剂(日本乳化剂社制、N-2310)(以下, 记为 N-2310)2.0g、十二烷基硫酸钠 0.2g、过硫酸铵的 25%水溶液 0.07g、碳酸钾 0.22g、亚硫酸氢钠 0.02g、乙基乙烯基醚 21.2g、环己基乙烯基醚 21.0g、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{-X-CH}_2\text{OH}$ (X 为 1, 4-亚环己基)3.4g 以及 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{-X-CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ (X 为 1, 4-亚环己基; k 为平均值, 约为 15)8.2g, 用冰冷却, 用氮气加压至 0.35MPa 后, 进行净化返回至 0.1MPa。

将该加压和净化共反复 2 次之后, 用真空泵脱气至 $1.3 \times 10^4 \text{Pa}$, 除去残留空气之后, 加入氯三氟乙烯 56.7g, 在 30℃ 进行聚合反应 12 小时, 得到含氟树脂 1 的水性分散液。水性分散液 1 中的含氟树脂 1 的平均粒径为 140nm, 固体成分浓度为 50%。使用光散射粒径测定机 ELS-8000(大塚电子公司制)来测定平均粒径。

将 71 份的水性分散液 1、3.6 份的造膜助剂 Cs-12(チッソ公司制)、0.3 份的增粘剂レオビス CR(ヘキスト合成公司制)、15.4 份的氧化钛 CR-97(石原产业公司制)、0.8 份的颜料分散剂ノブコスパー 44-C(サンノブコ公司制)、0.6 份的消泡剂 FS アンチフォーム 90(ダウコーニング公司制)以及 10.3 份的离子交换水混合,得到基底白涂料 1。基底白涂料 1 中的含氟树脂 1 的浓度为 34.8%

[调制例 2]

基底白涂料 2:

将丙烯酸硅乳液、89 份のサンモール EW-102(三洋化成制)、3.6 份的造膜助剂 Cs-12(チッソ公司制)、0.3 份的增粘剂レオビス CR(ヘキスト合成公司制)、15.4 份的氧化钛 CR-97(石原产业公司制)、0.8 份的颜料分散剂ノブコスパー 44-C(サンノブコ公司制)、0.6 份的消泡剂 FS アンチフォーム 90(ダウコーニング公司制)以及 10.3 份的离子交换水混合,得到基底白涂料 2。基底白涂料 2 中含氟树脂的浓度为 34.8%。

[调制例 3]

基底白涂料 3:

将聚氨酯乳液、81 份のユーコート UX-2505(三洋化成制)、3.6 份的造膜助剂 Cs-12(チッソ公司制)、0.3 份的增粘剂レオビス CR(ヘキスト合成公司制)、15.4 份的氧化钛 CR-97(石原产业公司制)、0.8 份的颜料分散剂ノブコスパー 44-C(サンノブコ公司制)、0.6 份的消泡剂 FS アンチフォーム 90(ダウコーニング公司制)以及 10.3 份的离子交换水混合,得到基底白涂料 3。基底白涂料 3 中含氟树脂 1 的浓度为 34.8%。

(涂料用组合物的评价)

[例 16~36]

按照表 3~表 6 所示的比例,将聚合物 1~15、固化剂、基底白涂料 1~3 混合,得到水性涂料组合物。用氨或盐酸将 pH 调整至 7.0。

使用涂布机在 200mm×95mm×8mm 大小的铝板上涂布水性涂料组合物使其干燥厚度为 20 μm,将其在 23℃养护 2 周得到涂装板。将水性涂料组合物和涂装板的评价结果示于表 3~6。比较例为例 30~36。按照以下的方法测定下述表中记载的评价项目。

(1) 光泽:

按照 JIS Z8741, 测定涂装板的 60 度的镜面光泽度。数值越大表示光泽越优良。

(2) 色差:

向基底白涂料中加入固化剂, 测定 L^* 、 a^* 、 b^* , 再加入聚合物测定 L^* 、 a^* 、 b^* , 求出没有添加聚合物的涂料与添加聚合物的涂料的涂膜色差 ΔE 。

使用 SG2000(日本电色工业公司制), 按照 JIS Z8730 测定 L^* 、 a^* 、 b^* , 色差 ΔE 越小表示水性涂料组合物的着色越小。

(3) 耐水性:

将水性涂料组合物涂布在涂有环氧底漆的石板(slate)上后, 将其浸渍在去离子水中, 按照 JIS K5600-6-1 的耐液体性, 测试耐水性。测试涂面状态、耐水后的结合性, 没有异常的记为○、稍有起泡出现的记为△、出现起泡产生剥离的记为×。

(4) 耐斜面污染性:

将涂装板(大小: 纵 200mm×横 95mm×厚 8mm)在纵方向的中央(100mm)的部分弯折, 将涂装面向外并使上部相对于水平面呈 30 度的角度且下部呈垂直, 将其在神奈川县川崎市暴露于屋外。开始暴露 6 个月后, 测定该涂装板的上部(30 度斜面)的 L^* 值。计算试验前后的 L^* 值的差 ΔL^* , 以绝对值记载。使用 SQ2000(日本电色工业公司制), 按照 JIS Z8730 测定 L^* 值。 ΔL^* 越小表示耐斜面污染性越优良。

(5) 耐雨水污染性:

对于进行(4)的评价之后的屋外曝露板, 评价下部(垂直面)的雨水污染的状态。雨水污染不明显的记为○、稍微明显的记为△、明显的记为×。

(6) 促进耐气候性:

测定进行 JIS K5600-7-7 中记载的氙气灯法促进耐气候性试验 5000 小时之后的光泽保持率。光泽保持率在 80% 以上的记为○、光泽保持率不到 80% 的记为×。

表 3

实施例	例 16	例 17	例 18	例 19	例 20	例 21
基底白涂料 NO.	1	1	1	1	1	1
(配比份数)	287	287	287	287	287	287
聚合物水溶液 NO.	1	2	4	5	10	11
(配比份数)	25	25	25	25	25	25
固化剂	HW-100	HW-100	HW-100	ADH	ADH	ADH
(配比份数)	6.5	6.5	6.5	2.5	2.5	2.5
(评价结果)						
干燥条件	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周
光泽	76	75	78	79	78	77
色差	0.5	0.6	0.3	0.4	0.4	0.5
耐水性	○	○	○	○	○	○
耐斜面污染性(6 个月)	7	8	6	7	10	8
耐雨水污染性(6 个月)	○	○	○	○	○	○
促进耐气候性	○	○	○	○	○	○

表 4

实施例	例 22	例 23	例 24	例 25
基底白涂料 NO.	2	2	2	2
(配比份数)	287	287	287	287
聚合物水溶液 NO.	7	8	10	11
(配比份数)	25	25	25	25
固化剂	ADH	ADH	ADH	ADH
(配比份数)	2.5	2.5	2.5	2.5
(评价结果)				
干燥条件	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周
光泽	82	84	81	83
色差	0.6	0.3	0.2	0.4
耐水性	○	○	○	○
耐斜面污染性(6 个月)	8	9	10	8
耐雨水污染性(6 个月)	○	○	○	○
促进耐气候性	×	×	×	×

表 5

实施例	例 26	例 27	例 28	例 29
基底白涂料 NO.	3	3	3	3
(配比份数)	287	287	287	287
聚合物水溶液 NO.	4	5	13	14
(配比份数)	25	25	25	25
固化剂	ADH	ADH	HW-100	HW-100
(配比份数)	2.5	2.5	6.5	6.5
(评价结果)				
干燥条件	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周
光泽	84	82	81	80
色差	0.5	0.4	0.6	0.4
耐水性	○	○	○	○
耐斜面污染性(6 个月)	7	7	9	8
耐雨水污染性(6 个月)	○	○	○	○
促进耐气候性	×	×	×	×

表 6

实施例	例 30	例 31	例 32	例 33	例 34	例 35	例 36
基底白涂料 NO.	1	1	1	2	2	3	3
(配比份数)	287	287	287	287	287	287	287
聚合物水溶液 NO.	3	6	9	9	12	6	15
(配比份数)	10	10	10	10	10	10	10
固化剂	ADH	ADH	ADH	ADH	ADH	ADH	HW-100
(配比份数)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
(涂膜评价结果)							
干燥条件	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周	23℃ 2 周
光泽	76	77	77	81	83	80	83
色差	1.5	1.6	1.6	1.8	2.0	1.5	1.7
耐水性	○	○	○	○	○	○	○
耐斜面污染性(6 个月)	6	10	6	7	7	9	8
耐雨水污染性(6 个月)	○	○	○	○	○	○	○
促进耐气候性	○	○	○	×	×	×	×

产业上利用的可能性

由本发明的聚合物的制造方法所得的聚合物的着色被抑制，作为涂料用树脂特别有用。

另外，在此引用 2005 年 2 月 10 日提出申请的日本专利申请 2005-34102 号的说明书、权利要求以及摘要的全部内容，作为本发明的说明书的公开内容。