(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116096770 B
(45)授权公告日 2024.09.13

(21)申请号 202180055038.7
(22)申请日 2021.09.02
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116096770 A
(43)申请公布日 2023.05.09
(30)优先权数据
2020-151233 2020.09.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/033069 2021.09.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/054851 JA 2022.03.17
(73)专利权人 日涂汽车涂料有限公司
地址 日本大阪
专利权人 大塚化学株式会社
(72)发明人 秋月伸介 三轮安纪 森本幸子
井上侑纪 增本觉
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 张桂霞 林毅斌
(51)Int.Cl.
C09D 153/00(2006.01)
C09D 201/06(2006.01)
C09D 183/04(2006.01)
C09D 175/04(2006.01)
C09D 157/10(2006.01)
C09D 7/40(2006.01)
C08G 18/62(2006.01)
C08F 293/00(2006.01)
(56)对比文件
US 2005245714 A1,2005.11.03
JP 2019199600 A,2019.11.21 (续)
审查员 雷冬

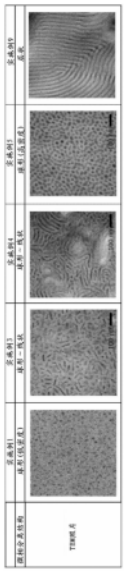
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

涂料用组合物

(57)摘要

本发明提供涂料用组合物,其是可容易地去除污垢的防水性的涂料用组合物,由于防水成分与其他材料的相容性富足,故外观良好。本发明提供涂料用组合物,其是含有含硅氧烷基的聚合物(A)和交联剂(B)的涂料用组合物,上述含硅氧烷基的聚合物(A)是包含A嵌段和B嵌段的嵌段共聚物,A嵌段中至少包含来自含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元,B嵌段中包含来自含羟基的乙烯基单体(b)的结构单元和根据需要包含来自可与上述乙烯基单体(a)和(b)共聚的其他乙烯基单体(c)的结构单元,并且是分子量分布(Mw/Mn)为2.0以下、通过活性自由基聚合而聚合的共聚物。



CN 116096770 B

[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

Xumin Zheng etl..“Synthesis of Si-containing macro-RAFT agent for the water-borne polyacrylate polyurethane with anti-graffiti coating applications”.《Materials Today Communications》.2020,第25卷101590/2-1015901/9.

Xumin Zheng etl..“Synthesis of Si-containing macro-RAFT agent for the water-borne polyacrylate polyurethane with anti-graffiti coating applications”.《Materials Today Communications》.2020,第25卷101590/2-1015901/9.

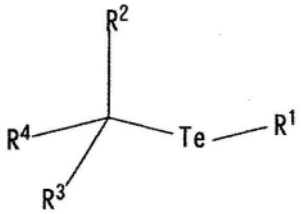
1.涂料用组合物,其是含有含硅氧烷基的聚合物(A)和交联剂(B)的涂料用组合物,

上述含硅氧烷基的聚合物(A)是包含A嵌段和B嵌段的嵌段共聚物,A嵌段中至少包含来自含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元,B嵌段中包含来自含羟基的乙烯基单体(b)的结构单元以及根据需要包含来自可与上述乙烯基单体(a)和(b)共聚的其他乙烯基单体(c)的结构单元,

并且是分子量分布(Mw/Mn)为2.0以下、通过活性自由基聚合而聚合的共聚物,

上述活性自由基聚合是使用下述式(1)所表示的有机碲化合物进行聚合的方法,

[化学式1]



(1)

式中,R^1表示C_1～C_8的烷基、芳基、取代芳基或芳族杂环基,R^2和R^3表示氢原子或C_1～C_8的烷基,R^4表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、氧羰基或氰基。

2.权利要求1所述的涂料用组合物,其中,上述含硅氧烷基的聚合物(A)是AB型二嵌段共聚物或ABA型三嵌段共聚物。

3.权利要求1或2所述的涂料用组合物,其中,上述含硅氧烷基的聚合物(A)的重均分子量(Mw)为5,000～100,000。

4.权利要求1或2所述的涂料用组合物,其进一步含有含羟基的聚合物(C)。

5.权利要求1或2所述的涂料用组合物,其中,上述含硅氧烷基的聚合物(A)与上述含羟基的聚合物(C)的掺混比例以含硅氧烷基的聚合物(A):含羟基的聚合物(C)的重量比计为15:85～80:20的比例。

6.权利要求1或2所述的涂料用组合物,其中,上述含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的数均分子量(Mn)为500～50,000。

7.权利要求1或2所述的涂料用组合物,其中,上述交联剂(B)为异氰酸酯系交联剂。

涂料用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料用组合物、特别是提供具有防水性的涂膜的涂料用组合物。

背景技术

[0002] 人们希望汽车等的表面即使不洗车,污垢也能被雨水冲洗掉而保持干净,即所谓的免洗车。在免洗车的技术中存在以下两种方法:使表面呈亲水性而用雨水冲洗污垢的方法;以及相反地使其呈防水性而在行驶中将污垢与水滴一起吹走的方法,但在高级车的外观等中,人们倾向于喜欢良好地排斥水的防水性的外观。

[0003] 为了使涂膜表面呈防水性,往往使用氟系材料或有机硅系材料作为防水材料。氟系材料具有高的防水性而有效,但目前价格高,难以用于通用的涂料,还存在环境污染等问题,因此不易使用。有机硅系材料具有容易广泛使用的优点,因此先行开发。例如,在日本特开平11-293184号公报(专利文献1)等中提出了使用两末端具有不饱和键的硅氧烷大分子单体的聚合物组合物。然而,有机硅系材料与氟系材料相比防水能力低,无论如何材料的使用量都增加,在与掺混的其他材料的相容性、或与底层涂膜的密合性上产生问题。另外,有机硅系材料在拉伸强度或撕裂强度上有问题,而且认为耐磨损性也需要改良。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平11-293184号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 本发明的目的在于提供涂料用组合物,其是可容易地去除污垢的防水性的涂料用组合物,而且防水成分与其他材料的相容性富足,故外观良好。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 即,本发明提供:

[0011] [1]涂料用组合物,其是含有含硅氧烷基的聚合物(A)和交联剂(B)的涂料用组合物,

[0012] 上述含硅氧烷基的聚合物(A)是包含A嵌段和B嵌段的嵌段共聚物,A嵌段中至少包含来自含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元,B嵌段中包含来自含羟基的乙烯基单体(b)的结构单元以及根据需要包含来自可与上述乙烯基单体(a)和(b)共聚的其他乙烯基单体(c)的结构单元,

[0013] 并且是分子量分布(Mw/Mn)为2.0以下、通过活性自由基聚合而聚合的共聚物。

[0014] 另外,本发明还提供以下的方案:

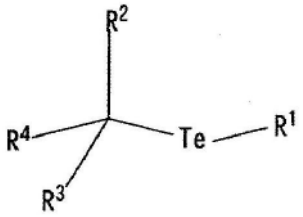
[0015] [2][1]的涂料用组合物,其中,上述含硅氧烷基的聚合物(A)为AB型二嵌段共聚物或ABA型三嵌段共聚物。

[0016] [3][1]或[2]的涂料用组合物,其中,上述含硅氧烷基的聚合物(A)的重均分子量

(Mw)为5,000～100,000。

[0017] [4][1]～[3]中任一项所述的涂料用组合物,其中,上述活性自由基聚合是使用下述式(1)所表示的有机碲化合物进行聚合的方法,

[0018] [化学式1]

[0019] 

(1)

[0020] [式中,R^1表示C_1～C_8的烷基、芳基、取代芳基或芳族杂环基。R^2和R^3表示氢原子或C_1～C_8的烷基。R^4表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、氧羰基或氰基。]。

[0021] [5][1]～[4]中任一项所述的涂料用组合物,其进一步含有含羟基的聚合物(C)。

[0022] [6][1]～[5]中任一项所述的涂料用组合物,其中,上述含硅氧烷基的聚合物(A)与上述含羟基的聚合物(C)的掺混比例以含硅氧烷基的聚合物(A):含羟基的聚合物(C)的重量比计为15:85～80:20的比例。

[0023] [7][1]～[6]中任一项所述的涂料用组合物,其中,上述含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的数均分子量(Mn)为500～50,000。

[0024] [8][1]～[7]中任一项所述的涂料用组合物,其中,上述交联剂(B)为异氰酸酯系交联剂。

[0025] 发明效果

[0026] 在本发明中,通过掺混含硅氧烷基的聚合物,可对涂膜赋予防水性。含硅氧烷基的聚合物通过涂膜的交联反应牢固地进入涂膜中,因此不会分离或渗出,可稳定且长期地保持防水性能。另外,在含硅氧烷基的聚合物为嵌段共聚物的情况下,有助于涂膜的交联反应的部分和赋予防水性的硅氧烷部分在聚合物分子中分开,因此各部分的作用不受其他部分的干扰而得到发挥,可分别明确且长期地发挥对交联部分的固定功能和对防水性的聚硅氧烷部分的功能。由此,含硅氧烷基的聚合物的掺混量至少可体现防水性。

[0027] 由本发明的涂料用组合物形成的涂膜若存在于汽车等的表面,则可稳定且长期地保持防水性,因此雨水等变成水滴(玉状的水滴)而在行驶时飞散。因此,关于涂膜上存在的灰尘等污垢,在降雨时雨水包含着这些污垢在行驶时飞散,从而从涂膜上消失。硅氧烷部分也具有防油性,因此油性物质的附着也减少,油状污垢也减少。

[0028] 另外,若使用本发明的含硅氧烷基的聚合物(A),则硅氧烷基部分不会分离或渗出,牢固地存在于涂膜中,因此不仅可稳定且长期地发挥其性能,还不会对涂膜的其他性能、例如拉伸强度、撕裂强度或耐磨损性产生不良影响而使其维持,因此这些性能也得到高度保持。

附图说明

[0029] [图1]显示在透射型电子显微镜(TEM)下观察实施例1、3、4、5和9中形成的涂膜的照片。

具体实施方式

[0030] 本发明的涂料用组合物含有含硅氧烷基的聚合物(A)和交联剂(B),根据需要可包含其他的含羟基的聚合物(C)。对各成分进行说明。<含硅氧烷基的聚合物(A)>

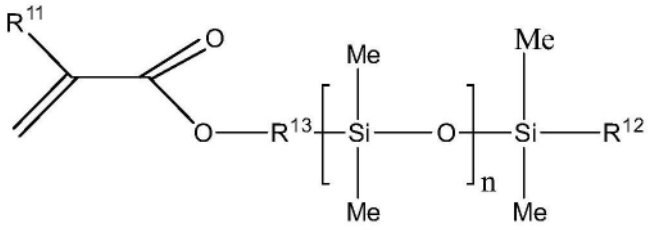
[0031] 上述含硅氧烷基的聚合物(A)是包含A嵌段和B嵌段的嵌段共聚物,A嵌段中至少包含来自含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元,B嵌段中包含含羟基的乙烯基单体(b)以及根据需要包含来自可与上述乙烯基单体(a)和(b)共聚的其他乙烯基单体(c)的结构单元,

[0032] 并且,是分子量分布(Mw/Mn)为2.0以下、通过活性自由基聚合而聚合的共聚物。

[0033] 本说明书中,“乙烯基单体”是指分子中具有可进行自由基聚合的碳-碳双键的单体。“来自乙烯基单体的结构单元”是指乙烯基单体的可进行自由基聚合的碳-碳双键聚合而成为碳-碳单键的结构单元。

[0034] 上述含硅氧烷基的乙烯基单体(a)只要是具有硅氧烷基(更具体而言是聚硅氧烷基)的乙烯基单体即可,没有特别限定。更具体而言,含硅氧烷基的乙烯基单体是下述式I所表示的物质。

[0035] [化学式2]

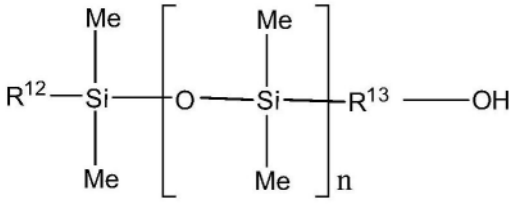
[0036] 

式I

[0037] [式中,Me表示甲基,R^{11}表示氢原子或甲基,R^{12}表示氢原子或碳数为1～4的烷基,R^{13}表示可插入氧原子的碳数为1～6的烷基,n表示0或1以上的整数。]

[0038] 上述式(I)的含硅氧烷基的乙烯基单体(a)适合为位于下述式II所表示的聚硅氧烷的末端的醇基与(甲基)丙烯酸的反应物。

[0039] [化学式3]

[0040] 

式II

[0041] 上述式I中,R^{11}是由(甲基)丙烯酸衍生的基团,表示氢原子或甲基。在上述式I和式II中,R^{12}是氢原子或碳数为1～4的烷基,Me为甲基。R^{13}是碳数为1～6的烷基。n为0或1以上的整数,n优选为6～300。在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”或“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸、甲基丙烯酸的任一者或两者、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的任一者或两者。

[0042] 更具体而言,具有上述式(I)的含硅氧烷基的乙烯基单体(a)由信越化学工业公司(改性硅油系列)或JNC株式会社(Silaplane(注册商标))市售,可列举:信越化学公司制造的X-22-2404[官能团当量(g/mol):420][数均分子量:420]、X-22-174ASX[官能团当量(g/mol):900][数均分子量:900]、X-22-174BX[官能团当量(g/mol):2,300][数均分子量:2300]、KF-2012[官能团当量(g/mol):4,600]、X-22-2426[官能团当量(g/mol):12,000][数

均分子量:12000]、JNC株式会社制造的FM-0711[数均分子量:1000]、FM-0721[数均分子量:5000]、FM-0725[数均分子量:10000](以上为商品名)等。尚需说明的是,在含硅氧烷基的乙烯基单体为单官能的情况下,官能团当量[g/mol]可视为相对于1摩尔硅氧烷的含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的数均分子量。

[0043] 从聚合性的观点来看,含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的官能团当量优选为500～50,000、进一步优选为600～3,000、特别优选为700～1,200。特别是,在700～1,200时显示优异的相容性。上述官能团为乙烯基,从聚合性的观点来看,含硅氧烷基的乙烯基单体(a)优选为单官能。

[0044] 从脱模性的效果来看,含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的数均分子量(Mn)优选为500～50,000、进一步优选为600～3,000、特别优选为700～1,200。特别是,在700～1,200时显示相容性。

[0045] 上述含羟基的乙烯基单体(b)是分子中具有羟基的乙烯基单体,更具体而言,优选为烷基多元醇与(甲基)丙烯酸的反应物。作为含羟基的乙烯基单体(b)的例子,例如可列举:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸5-羟戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟己酯、(甲基)丙烯酸8-羟辛酯、(甲基)丙烯酸10-羟癸酯、(甲基)丙烯酸(4-羟甲基环己基)甲酯、单丙烯酸甘油酯、单甲基丙烯酸甘油酯、二丙烯酸甘油酯、二甲基丙烯酸甘油酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯类;单丙烯酸二甘醇酯、单丙烯酸三甘醇酯、单丙烯酸三甘醇酯、单丙烯酸四甘醇酯、单丙烯酸六甘醇酯、单丙烯酸八甘醇酯、单甲基丙烯酸二甘醇酯、单甲基丙烯酸三甘醇酯、单甲基丙烯酸三甘醇酯、单甲基丙烯酸四甘醇酯、单甲基丙烯酸六甘醇酯、单甲基丙烯酸八甘醇酯等单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯类等。

[0046] 作为上述其他的可共聚的乙烯基单体(c),只要是可与上述乙烯基单体(a)和(b)共聚的乙烯基单体即可,例如可列举:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯等具有直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯类;

[0047] (甲基)丙烯酸、β-羧乙基丙烯酸酯等丙烯酸的二聚酸等含羧基的单体类;

[0048] (甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环己氧基烷基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯等含脂环的单体类;

[0049] 聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯、(单(丙二醇单甲基丙烯酸酯)磷酸酯等聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯、磷酸亚甲基(甲基)丙烯酸酯、磷酸三亚甲基(甲基)丙烯酸酯、磷酸亚丙基(甲基)丙烯酸酯、磷酸四亚甲基(甲基)丙烯酸酯等磷酸亚烷基(甲基)丙烯酸酯等含磷酸基的(甲基)丙烯酸酯类;

[0050] 乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烃磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸、含磺酸基的单体类或其盐;

[0051] 甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、乙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、异丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、正丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺系单体、(甲基)丙烯酰;

[0052] 吗啉、二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺N-羟甲基

(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺系单体类;

[0053] 丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸糠酯、丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基乙烯基酮、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、N-乙烯基已内酰胺、乙酸乙烯酯等;

[0054] 从涂膜物性平衡的观点来看,特别优选(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯。

[0055] 上述含硅氧烷基的聚合物(A)优选:来自含聚硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元为5~35重量%、来自含羟基的乙烯基单体(b)的结构单元为5~35重量%、以及来自可与乙烯基单体(a)和(b)共聚的其他乙烯基单体(c)的结构单元为30~90重量%的量的范围。含硅氧烷基的乙烯基单体(a)多到一定程度时可对涂膜赋予防水性,但若来自含硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元的量过多,则对涂膜产生不良影响,因此不优选。来自含羟基的乙烯基单体(b)的结构单元的量多者在多个反应点共聚而优选。来自含羟基的乙烯基单体(b)的结构单元的量可通过含硅氧烷基的聚合物(A)的羟基值来控制,含硅氧烷基的聚合物(A)的羟基值优选为30~250mgKOH/g、特别优选为70~170mgKOH/g。若羟基值小于30mgKOH/g,则无法与异氰酸酯充分反应,有可能成为交联密度低的涂膜,若羟基值大于250mgKOH/g,则涂膜的耐水性能有可能恶化。

[0056] 上述含硅氧烷基的聚合物(A)是包含A嵌段和B嵌段的嵌段共聚物,A嵌段中包含来自含聚硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元,B嵌段中包含来自含羟基的乙烯基单体(b)的结构单元。B嵌段优选进一步包含来自可与乙烯基单体(a)和(b)共聚的其他乙烯基单体(c)的结构单元。另外,上述嵌段共聚物优选为AB型二嵌段共聚物或ABA型三嵌段共聚物。更详细而言,嵌段共聚物中的A嵌段包含来自含聚硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元,可对涂膜赋予防水防油性。另外,嵌段共聚物的B嵌段包含来自含羟基的乙烯基单体(b)的结构单元,可与交联剂(B)交联形成三维网眼结构,可提高耐久性。即,不会将与交联剂具有反应性的含羟基的乙烯基单体(b)导入至A嵌段,而是使其集中于B嵌段,因此可明确区分A嵌段和B嵌段的各聚合物嵌段所承担的功能。

[0057] 另外,在A嵌段和B嵌段为不同的极性或相互不相容的情况下、或者在A嵌段或B嵌段中存在相容的聚合物的情况下,有时会在涂膜中形成微相分离结构。特别是,在涂膜中具有微相分离结构时,A嵌段和B嵌段的各聚合物嵌段所承担的功能被最明确地分开,因此发挥优异的功能。微相分离结构在微观上呈海岛(球形)结构、柱状(线状)结构、层状结构,这通过将涂膜切薄后根据透射显微镜照片(TEM照片)等确认。

[0058] 上述共聚物不是嵌段聚合物而是无规共聚的聚合物,有时因来自含聚硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元和来自与交联剂具有反应性的含羟基的乙烯基单体(b)的结构单元混合存在而不易发挥功能、或者有时因组成而使相容性变差。

[0059] 作为本发明的含硅氧烷基的聚合物(A)的AB型二嵌段共聚物的制造方法,可先制造A嵌段,在A嵌段上聚合B嵌段的单体;也可先制造B嵌段,在B嵌段上聚合A嵌段的单体;或者还可以分别制造A嵌段和B嵌段,之后使A嵌段与B嵌段偶联。

[0060] 例如,通过利用自由基聚合法使构成嵌段的乙烯基单体依次进行聚合反应而得到。具体而言,可列举具备如下工序的制造方法:将构成A嵌段和B嵌段中的一种嵌段的乙烯基单体聚合以聚合一种嵌段的工序;以及在聚合一种嵌段后,将构成A嵌段和B嵌段中的另

一种嵌段的乙烯基单体聚合以聚合另一种嵌段的工序。

[0061] 在使用通过以往的自由基聚合(自由基聚合:FRP)得到的丙烯酸系聚合物的情况下,难以得到本发明的效果。在自由基聚合中,反应中连续地产生自由基种以加成在乙烯基单体上,进行聚合。因此,在自由基聚合中,生成在反应过程中生长末端自由基失活的聚合物、或由反应中新产生的自由基种生长的聚合物。因此,若通过自由基聚合制造含有交联性官能团的丙烯酸系聚合物,则生成分子量较低的不含来自含交联性官能团的乙烯基单体的结构单元的聚合物。

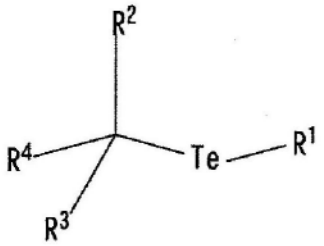
[0062] 在通过自由基聚合而聚合的交联性丙烯酸系聚合物中,聚合物的组成不均匀,包含分子量较低的不含含交联性官能团的乙烯基单体的聚合物,因此存在无法参与交联的聚合物链。组成更加不均匀,例如生成仅由含硅氧烷的乙烯基单体聚合而成的均聚物等,这成为使树脂的相容性恶化的原因,可形成白浊以及缩孔等涂膜缺陷。

[0063] 因此,是通过活性自由基聚合而聚合的共聚物。根据活性自由基聚合,与上述自由基聚合等相比,得到具有更均匀的分子量和组成的聚合物,可抑制低分子量成分等的生成,因此不易发生经时性的渗出等。在活性自由基聚合法中,根据使聚合生长末端稳定化的方法的不同,有使用过渡金属催化剂的方法(ATRP法)、使用硫系可逆链转移剂的方法(RAFT法)、使用有机碲化合物的方法(TERP法)等。由于ATRP法使用胺系络合物,所以如果不保护具有酸性基团的乙烯基单体的酸性基团,则有时无法使用。RAFT法在使用多种单体的情况下不易形成低分子量分布,并且有时存在硫黄臭或着色等不良情形。这些方法之中,从可使用的单体的多样性、高分子区域的分子量控制、均匀的组成、或着色的观点来看,优选采用TERP法。TERP法是指,使用有机碲化合物作为链转移剂,使自由基聚合性化合物(乙烯基单体)聚合的方法,例如为国际公开第2004/14848号、国际公开第2004/14962号、国际公开第2004/072126号和国际公开第2004/096870号中记载的方法。

[0064] 作为TERP法,优选使用下述式(1)所表示的有机碲化合物进行聚合的方法,更优选使用下述式(1)所表示的有机碲化合物和下述式(2)所表示的有机二碲化合物的混合物进行聚合的方法。

[0065] 下述式(1):

[0066] [化学式4]

[0067] 

(1)

[0068] [式中,R^1表示C_1~C_8的烷基、芳基、取代芳基或芳族杂环基。R^2和R^3表示氢原子或C_1~C_8的烷基。R^4表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、氧羰基或氰基。]

[0069] 式(2):

[0070] $(R^1Te)_2$ (2)

[0071] [式中,R^1与上述相同。]

[0072] 具体而言,式(1)所表示的有机碲化合物可列举:乙基-2-甲基-2-正丁基碲-丙酸

酯、乙基-2-正丁基碲-丙酸酯、(2-羟乙基)-2-甲基-甲基碲-丙酸酯等国际公开第2004/14848号、国际公开第2004/14962号、国际公开第2004/072126号和国际公开第2004/096870号中记载的有机碲化合物。作为式(2)所表示的有机二碲化合物的具体例子,可列举:二甲基二碲化物、二丁基二碲化物等。

[0073] 聚合工序是在用惰性气体置换的容器内混合乙烯基单体、通式(1)的有机碲化合物和式(2)的有机二碲化合物,以根据乙烯基单体的种类促进反应、控制分子量和分子量分布等。此时,作为惰性气体,可列举:氮、氩、氦等。优选氩、氮。乙烯基单体的使用量可根据目标共聚物的物性适当调节。

[0074] 聚合通常在无溶剂下进行,可使用自由基聚合中通常使用的有机溶剂。作为可使用的溶剂,例如可列举:苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、丙酮、氯仿、四氯化碳、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯、三氟甲基苯等。另外,还可使用水性溶剂,例如可列举:水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、1-甲氧基-2-丙醇等。作为溶剂的使用量,可适当调节,例如,相对于1g的乙烯基单体,优选使用0.01～100ml的溶剂。反应温度、反应时间可根据所得的共聚物的分子量或分子量分布适当调节,通常是在0℃～150℃下搅拌1分钟～100小时。聚合反应结束后,可利用通常的分离纯化方法从所得到的反应混合物中进行所用溶剂、残留乙烯基单体的去除等,分离目标共聚物。

[0075] 活性自由基聚合是分子链生长的聚合,聚合反应不受停止反应或链转移反应等副反应的妨碍。在活性自由基聚合中,在其反应过程中,所有的聚合物链边均匀地与单体反应边聚合,所有的聚合物的组成均匀地接近。若使用交联剂交联这样的交联性丙烯酸系聚合物,则几乎所有的聚合物均可参与聚合物链间的交联。

[0076] 上述含硅氧烷基的聚合物(A)如上所述通过含聚硅氧烷基的乙烯基单体(a)、含羟基的乙烯基单体(b)和可与它们共聚的其他不饱和单体(c)的共聚而得到,优选数均分子量(Mn)为3,000～100,000,进一步优选含硅氧烷基的聚合物(A)的分子量分布(Mw/Mn)为2.0以下。

[0077] 由于上述含硅氧烷基的聚合物(A)的数均分子量(Mn)为3,000～100,000的较高的分子量,因此不易渗出,可长期维持初期的表面特性。含硅氧烷基的聚合物(A)的重均分子量(Mw)优选为5,000～100,000。Mw的下限值更优选为8,000。Mw的上限值更优选为80,000、进一步优选为30,000、最优选为20,000。若数均分子量和重均分子量低于下限值,则容易发生渗出,反之,若高于上限值,则因粘度上升等而难以处理,有时会产生白浊。

[0078] 若上述含硅氧烷基的聚合物的分子量分布(Mw/Mn)为2.0以下,则分子量分布窄,可得到与涂膜的相容性良好、均匀且透明的涂膜。嵌段共聚物的Mw/Mn优选为1.8以下、更优选为1.5以下、进一步优选为1.3以下。需要说明的是,在本发明中,分子量分布是指由(嵌段共聚物的重均分子量(Mw))/(嵌段共聚物的数均分子量(Mn))求得的值,Mw/Mn越小,则形成分子量分布的宽度越窄、分子量一致的共聚物,其值为1.0时,分子量分布的宽度最窄。相反,Mw/Mn越大,则与设计的聚合物的分子量相比,包含分子量越小的聚合物或分子量越大的聚合物,有时会使相容性变差。分子量过小的聚合物虽然溶解但会引起渗出这样的涂膜的问题,分子量过大的聚合物在其他聚合物树脂中的溶解性差,会引起涂膜白浊这样的问题。

[0079] ＜交联剂(B)＞

[0080] 对本发明的涂料用组合物中掺混的交联剂没有特别限定,其是与含硅氧烷基的聚合物(A)中存在的羟基进行交联反应的物质,可列举:异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、氨基塑料树脂、乙二醛等。这些交联剂可单独使用,也可并用2种以上。

[0081] 异氰酸酯系交联剂是指1分子中具有2个以上的异氰酸酯基的化合物。异氰酸酯系交联剂例如可列举:脂肪族聚异氰酸酯、脂环族聚异氰酸酯、芳香脂肪族聚异氰酸酯、芳族聚异氰酸酯和这些聚异氰酸酯的衍生物等。异氰酸酯系交联剂可单独使用,也可并用2种以上。

[0082] 作为用于交联剂(B)的脂肪族聚异氰酸酯,例如可列举:三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-亚丁基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、2,4,4-或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,6-二异氰酸基甲基己酸酯等脂肪族二异氰酸酯;例如赖氨酸酯三异氰酸酯、1,4,8-三异氰酸基辛烷、1,6,11-三异氰酸基十一烷、1,8-二异氰酸基-4-异氰酸基甲基辛烷、1,3,6-三异氰酸基己烷、2,5,7-三甲基-1,8-二异氰酸基-5-异氰酸基甲基辛烷等脂肪族三异氰酸酯等。

[0083] 作为脂环族聚异氰酸酯,例如可列举:1,3-环戊烯二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(惯用名:异氟尔酮二异氰酸酯)、4,4’-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯、1,3-或1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷(惯用名:氢化苯二甲基二异氰酸酯)或其混合物、降冰片烷二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯;例如1,3,5-三异氰酸基环己烷、1,3,5-三甲基异氰酸基环己烷、2-(3-异氰酸基丙基)-2,5-二(异氰酸基甲基)-双环(2.2.1)庚烷、2-(3-异氰酸基丙基)-2,6-二(异氰酸基甲基)-双环(2.2.1)庚烷、3-(3-异氰酸基丙基)-2,5-二(异氰酸基甲基)-双环(2.2.1)庚烷、5-(2-异氰酸基乙基)-2-异氰酸基甲基-3-(3-异氰酸基丙基)-双环(2.2.1)庚烷、6-(2-异氰酸基乙基)-2-异氰酸基甲基-3-(3-异氰酸基丙基)-双环(2.2.1)庚烷、5-(2-异氰酸基乙基)-2-异氰酸基甲基-2-(3-异氰酸基丙基)-二环(2.2.1)-庚烷、6-(2-异氰酸基乙基)-2-异氰酸基甲基-2-(3-异氰酸基丙基)-双环(2.2.1)庚烷等脂环族三异氰酸酯等。

[0084] 作为芳香脂肪族聚异氰酸酯,例如可列举:1,3-或1,4-苯二甲基二异氰酸酯或其混合物、ω,ω’-二异氰酸基-1,4-二乙基苯、1,3-或1,4-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯(惯用名:四甲基苯二甲基二异氰酸酯)或其混合物等芳香脂肪族二异氰酸酯;例如1,3,5-三异氰酸基甲基苯等芳香脂肪族三异氰酸酯等。

[0085] 作为芳族聚异氰酸酯,例如可列举:间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、4,4’-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4’-或4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯或其混合物、2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯或其混合物、4,4’-甲苯胺二异氰酸酯、4,4’-二苯基醚二异氰酸酯等芳族二异氰酸酯;例如三苯基甲烷-4,4’,4”’-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸基苯、2,4,6-三异氰酸基甲苯等芳族三异氰酸酯;例如4,4’-二苯基甲烷-2,2’,5,5’-四异氰酸酯等芳族四异氰酸酯等。

[0086] 上述的芳族聚异氰酸酯有时会因紫外线而发生黄变,从耐候性的观点来看不优选。从耐候性等观点来看,优选脂肪族聚异氰酸酯,根据需要可并用脂环族聚异氰酸酯进行使用。

[0087] 另外,作为聚异氰酸酯的衍生物,例如可列举:上述的聚异氰酸酯固化剂的二聚体、三聚体、缩二脲、脲基甲酸酯、碳化二亚胺、脲二酮、脲亚胺、异氰脲酸酯、噁二嗪三酮、聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯(粗MDI、聚合MDI)和粗TDI等。特别是,优选缩二脲、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯,从涂膜的物性平衡的观点来看,最优选异氰脲酸酯。

[0088] 上述异氰酸酯系交联剂通常用封端剂将异氰酸酯基封端后使用。封端剂在常温下稳定,但若加热到解离温度以上,则可再生游离的异氰酸酯基。封端剂可列举:具有活性氢基的化合物(例如,醇类、肟类等)。作为封端剂的例子,优选使用:正丁醇、正己醇、2-乙基己醇、月桂醇、苯酚甲醇、甲基苯基甲醇等一价烷基(或芳族)醇类;乙二醇单己醚、乙二醇单2-乙基己醚等溶纤剂类;聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇苯酚等聚醚型两末端二醇类;由乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇等二醇类与草酸、琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸等二羧酸类得到的聚酯型两末端多元醇类;对叔丁基苯酚、苯甲酚等酚类;二甲基酮肟、甲基乙基酮肟、甲基异丁基酮肟、甲基戊基酮肟、环己酮肟等肟类;以及ε-己内酰胺、γ-丁内酰胺所代表的内酰胺类。这些之中,更优选使用通过封端剂将六亚甲基二异氰酸酯或其脲酸酯(nurate)体封端而得到的封端异氰酸酯化合物。

[0089] 本发明的涂料用组合物中,关于含硅氧烷基的聚合物(A)与聚异氰酸酯固化剂的混合比,从涂膜的固化性或组合物的稳定性等观点来看,以异氰酸酯系交联剂的异氰酸酯基当量/含硅氧烷基的聚合物(A)的羟基当量之比优选为0.5~2.5、更优选为0.9~1.5的量掺混。若聚异氰酸酯固化剂的异氰酸酯基当量/含硅氧烷基的聚合物(A)的羟基当量之比小于0.5,则交联性不充分,若大于2.5,则容易因热而发生黄变。

[0090] 用于交联剂(B)的环氧系交联剂是指1分子中具有2个以上的环氧基作为反应性基团的化合物。上述环氧系交联剂可单独使用,也可并用2种以上。

[0091] 作为环氧系交联剂,例如可列举:由双酚A和环氧氯丙烷构成的环氧系树脂、乙烯缩水甘油醚、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺、二缩水甘油基苯胺、二胺缩水甘油胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,6-己二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚等。

[0092] 本发明的涂料用组合物中,关于含硅氧烷基的聚合物(A)与环氧系交联剂的混合比,从涂膜的固化性或组合物的稳定性等观点来看,以环氧系交联剂的环氧当量/含硅氧烷基的聚合物(A)的羟基当量之比优选为0.5~2.5、更优选为0.9~1.5的量掺混。若环氧系交联剂的环氧当量/含硅氧烷基的聚合物(A)的羟基当量之比小于0.5,则交联性不充分,若大于2.5,则容易因热而发生黄变。

[0093] 作为氨基塑料树脂,是甲醛、乙醛、巴豆醛和苯甲醛等醛与脲、蜜胺和苯并胍胺等含氨基或含酰胺基的物质的缩合产物,可列举:苯并胍胺-甲醛树脂、蜜胺-甲醛树脂、酯化蜜胺-甲醛、和脲-甲醛树脂等。

[0094] <含羟基的聚合物(C)>

[0095] 在本发明的涂料用组合物中,根据需要可掺混含羟基的聚合物(C)。作为含羟基的聚合物(C),例如可列举:丙烯酸树脂、有机硅丙烯酸树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、有机硅聚酯树脂、环氧树脂、环氧酯树脂、氟树脂等,这些之中,可适合使用丙烯酸树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂、环氧酯树脂。从官能团的控制或制造的容易性的角度考虑,含羟基的聚合

物(C)优选为含羟基的丙烯酸树脂(以下,有时还称为“丙烯酸多元醇树脂”。)。

[0096] 丙烯酸多元醇树脂可使用1种或2种以上的(甲基)丙烯酸单体、含羟基的丙烯酸单体、以及其他的共聚性单体等在丙烯酸树脂的调制中通常使用的不饱和单体来进行调制。

[0097] 对上述(甲基)丙烯酸单体没有特别限定,例如可列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸的正丁酯、异丁酯或叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等烷基酯类;(甲基)丙烯酰胺等酰胺类;(甲基)丙烯腈等腈类等。

[0098] 作为含羟基的丙烯酸单体,适合使用在上述的含硅氧烷基的聚合物(A)的合成时使用的含羟基的乙烯基单体(b)中使用的含羟基的丙烯酸单体。而且,作为其他的共聚性单体,是指与丙烯酸单体共聚的单体,例如包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯等苯乙烯类;乙酸乙烯酯等乙烯基化合物等。

[0099] 对上述丙烯酸多元醇树脂的制造方法没有特别限定,例如可通过通常的自由基聚合等溶液聚合等来进行。

[0100] 上述丙烯酸多元醇树脂的重均分子量(Mw)优选为1,000～20,000。因重均分子量为上述范围内,故可将涂料用组合物的粘度和所得涂膜的耐候性等涂膜物性的平衡保持在良好的范围。

[0101] 含硅氧烷基的聚合物(A)与含羟基的聚合物(C)的量的比率以含硅氧烷基的聚合物(A):含羟基的聚合物(C)的重量比率计优选为15:85～80:20的重量比。在上述范围时,因含羟基的聚合物(C)与形成微相分离结构的含硅氧烷基的聚合物(A)相容,故可控制微相分离,利用来自A链的聚合物嵌段的含聚硅氧烷基的乙烯基单体(a)的结构单元,可对涂膜高效地赋予防水防油性等防污功能。含硅氧烷基的聚合物(A):含羟基的聚合物(C)的重量比优选为20:80～75:25、更优选为30:70～60:40。

[0102] ＜涂料用组合物＞

[0103] 本发明的涂料用组合物可通过按照通常使用的方法混合构成上述涂料用组合物的各成分来调制。在上述涂料用组合物中,根据需要可含有颜料、表面调节剂(消泡剂、均化剂等)、颜料分散剂、增塑剂、成膜助剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、阻燃剂、抗静电剂、静电助剂、热稳定剂、光稳定剂、溶剂(水、有机溶剂)和其他的添加剂。

[0104] 本发明的涂料用组合物在涂布于被涂物上之后,优选在70～170℃、更优选在70～160℃、进一步优选在70～150℃下固化。

[0105] ＜被涂物＞

[0106] 作为涂布本发明的涂料用组合物的被涂物,可列举:铁、钢、不锈钢、铝、铜、锌、锡等金属和它们的合金等钢板;聚乙烯树脂、EVA树脂、聚烯烃树脂(聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等)、氯乙烯树脂、苯乙烯树脂、聚酯树脂(包括PET树脂、PBT树脂等)、不饱和聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)树脂、丙烯腈苯乙烯(AS)树脂、聚酰胺树脂、缩醛树脂、酚醛树脂、氟树脂、蜜胺树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚苯醚(PPO)等树脂;以及有机-无机混合材料等。这些可以是成型的状态。本发明的涂料用组合物特别是在聚乙烯树脂、聚烯烃树脂(聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等)、苯乙烯树脂、聚酯树脂(包括PET树脂、PBT树脂等)、聚碳酸酯树脂等容易带电的材料、或用于FRP、CFRP的不饱和聚酯树脂时发挥效果。

[0107] 对本发明的涂料用组合物的涂装和/或涂布没有特别限定,可通过通常采用的涂装或涂布方法进行涂装或涂布。例如,在将本发明的涂料用组合物涂装于汽车车体的情况下,为了提高所得涂膜的外观,可通过空气静电喷涂进行多段涂装、优选以2段进行涂装,或者,采用将空气静电喷涂与通称为“μμ(微微)钟罩(bell)”或“μ(微)钟罩”或“亚钟罩(metabell)”等的旋转雾化式静电涂装机组合的涂装方法等。在涂布于膜等的情况下,例如可采用辊涂、辊舔式涂布、凹版涂布、棒涂、刮刀涂布、帘式涂布、唇式涂布、使用了模涂机等的挤出涂布法等方法。而且,还可以是使用了渗透有本发明的涂料用组合物的纤维的手涂、刷涂等,例如可采用以下方法:使其适量渗透到干燥的海绵或废布等的纤维中,用手将其在基材表面薄薄地铺展,通过自然干燥或使用干燥机等的强制干燥形成涂膜。

[0108] 由本发明的涂料用组合物形成的涂膜的膜厚以干燥膜厚计例如优选为0.5μm～50μm、进一步优选为1μm～30μm。

[0109] 实施例

[0110] 通过以下的实施例,进一步具体地说明本发明,但本发明并不限定于这些。在实施例中,只要没有额外说明,则“份”和“%”基于质量基准。

[0111] [共聚物的制造]

[0112] 制造例1含硅氧烷基的聚合物(A-1)的制造

[0113] 在具备氩气导入管、搅拌桨的烧瓶中装入1.49g乙基-2-甲基-2-正丁基碲-丙酸酯(BTEE)、0.92g二丁基二碲化物(DBDT)、42g甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)、98g甲基丙烯酸异丁酯(iBMA)、0.33g 2,2’-偶氮二(异丁腈)(AIBN)、140g乙酸丁酯(第1单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合B嵌段。

[0114] 向上述反应液中加入60.0g事先用氩置换的含硅氧烷基的丙烯酸单体(信越化学公司制造:X-22-174ASX[官能团当量(g/mol)]:900[数均分子量:900]:表1中简记为“PDMSA”。)、0.33g AIBN、60g乙酸丁酯的混合溶液(第2单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合A嵌段。所得到的AB嵌段的含硅氧烷基的聚合物(A-1)的物性见表1。表1中记载了含硅氧烷基的聚合物(A-1)的单体的掺混量、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(使用有机碲化合物的方法(TERP)/自由基聚合法(FRP))、聚合物形态(嵌段聚合物/无规聚合物)和嵌段形态(AB/ABA的区别)。

[0115] 制造例2含硅氧烷基的聚合物(A-2)的制造

[0116] 在具备氩气导入管、搅拌桨的烧瓶中装入1.49g BTEE、0.92g DBDT、42g HEMA、78g iBMA、0.33g AIBN、120g乙酸丁酯(第1单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合B嵌段。

[0117] 向上述反应液中加入60.0g事先用氩置换的X-22-174ASX、20g含磷酸基的单体(单(单甲基丙烯酸丙二醇酯)磷酸酯、城北化学工业公司制造、产品名称:JAMP-100N:表1中简记为“PO4(JAMP)”。)、0.33g AIBN、60g乙酸丁酯的混合溶液(第2单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合A嵌段。所得到的AB嵌段的含硅氧烷基的聚合物(A-2)的物性、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(TERP/FRP)、聚合物形态(嵌段聚合物/无规聚合物)、嵌段形态(AB/ABA的区别)和单体的掺混见表1。

[0118] 制造例3含硅氧烷基的聚合物(A-3)的制造

[0119] 除了将制造例1的42g HEMA、98g iBMA变更为140g iBMA以外,同样地操作,得到了含硅氧烷基的聚合物(A-3)。所得到的含硅氧烷基的聚合物(A-3)的物性、重均分子量(Mw)、

分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(TERP/FRP)、聚合物形态(嵌段聚合物/无规聚合物)、嵌段形态(AB/ABA的区别)和单体的掺混见表1。

[0120] 制造例4含硅氧烷基的聚合物(A-4)的制造

[0121] 在具备氩气导入管、搅拌桨的烧瓶中装入1.49g BTEE、0.92g DBDT、42g HEMA、98g iBMA、60g X-22-174ASX、0.33g AIBN、400g乙酸丁酯(第1单体组合物),在60℃下反应36小时,得到了无规结构的含硅氧烷基的聚合物(A-4)。所得到的无规结构的含硅氧烷基的聚合物(A-4)的物性、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(TERP/FRP)、聚合物形态(嵌段聚合物/无规聚合物)、嵌段形态(AB/ABA的区别)和单体的掺混见表1。

[0122] 制造例5含硅氧烷基的聚合物(A-5)的制造

[0123] 在具备温度调节器、搅拌桨、回流管、氮导入口的0.2L可拆式烧瓶中装入30g乙酸丁酯,使烧瓶内部形成氮环境后,将温度升至120℃,保持恒定。另一方面,将20.88g HEMA、49.12g iBMA、30g X-22-174ASX和0.88g Kaya Ester O的混合液装入滴液漏斗中,用3小时进行滴加。

[0124] 接着,继续反应1小时后,用30分钟滴加2g乙酸丁酯、0.5g Kaya Ester O的混合液作为后引发剂,再继续反应1小时,得到了无规结构的含硅氧烷基的聚合物(A-5)。所得到的无规结构的含硅氧烷基的聚合物(A-5)的物性、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(TERP/FRP)、聚合物形态(嵌段聚合物/无规聚合物)、嵌段形态(AB/ABA的区别)和单体的掺混见表1。

[0125] 制造例6含硅氧烷基的聚合物(A-6)的制造

[0126] 在具备氩气导入管、搅拌桨的烧瓶中装入1.49g BTEE、0.92g DBDT、42g HEMA、98g iBMA、0.33g AIBN、140g乙酸丁酯(第1单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合B嵌段。

[0127] 向上述反应液中加入60.0g事先用氩置换的含硅氧烷基的丙烯酸单体(信越化学公司制造:X-22-174ASX)、0.33g AIBN、60g乙酸丁酯的混合溶液(第2单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合A嵌段。所得到的AB嵌段的含硅氧烷基的聚合物(A-6)的物性见表1。表1中记载了含硅氧烷基的聚合物(A-1)的单体的掺混量、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(TERP/FRP)、聚合物形态(嵌段聚合物/无规聚合物)、嵌段形态(AB/ABA的区别)。

[0128] 制造例7含硅氧烷基的聚合物(A-7)的制造

[0129] 在具备氩气导入管、搅拌桨的烧瓶中装入1.49g BTEE、0.92g DBDT、42g HEMA、98g iBMA、0.33g AIBN、140g乙酸丁酯(第1单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合B嵌段。

[0130] 向上述反应液中加入60.0g事先用氩置换的含硅氧烷基的丙烯酸单体(信越化学公司制造:X-22-174BX[官能团当量(g/mol)]:2300[数均分子量:2300]:表1中简记为“PDMSA”。)、0.33g AIBN、60g乙酸丁酯的混合溶液(第2单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合A嵌段。所得到的AB嵌段的含硅氧烷基的聚合物(A-1)的物性见表1。表1中记载了含硅氧烷基的聚合物(A-7)的单体的掺混量、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(TERP/FRP)、聚合物形态(嵌段聚合物/无规聚合物)、嵌段形态(AB/ABA的区别)。

[0131] 制造例8含硅氧烷基的聚合物(A-8)的制造

[0132] 在具备氩气导入管、搅拌桨的烧瓶中装入1.49g BTEE、0.92g DBDT、42g HEMA、98g甲基丙烯酸异冰片酯(IBXMA)、0.33g AIBN、140g乙酸丁酯(第1单体组合物),在60℃下反应

36小时,聚合B嵌段。

[0133] 向上述反应液中加入60.0g事先用氩置换的含硅氧烷基的丙烯酸单体(信越化学公司制造:X-22-174ASX)、0.33g AIBN、60g乙酸丁酯的混合溶液(第2单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合A嵌段。所得到的AB嵌段的含硅氧烷基的聚合物(A-8)的物性见表1。表1中记载了含硅氧烷基的聚合物(A-8)的单体的掺混量、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(TERP/FRP)、聚合物形态(嵌段聚合物/无规聚合物)、嵌段形态(AB/ABA的区别)。

[0134] 制造例9含硅氧烷基的聚合物(A-9)的制造

[0135] 在具备氩气导入管、搅拌桨的烧瓶中加入60.0g事先用氩置换的含硅氧烷基的丙烯酸单体(信越化学公司制造:X-22-174ASX)、0.33g AIBN、60g乙酸丁酯的混合溶液(第1单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合A嵌段。

[0136] 向上述反应液中加入42g事先用氩置换的HEMA、98g iBMA、0.33g AIBN、140g乙酸丁酯(第2单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合B嵌段。

[0137] 向上述反应液中加入60.0g事先用氩置换的含硅氧烷基的丙烯酸单体(信越化学公司制造:X-22-174ASX)、0.33g AIBN、60g乙酸丁酯的混合溶液(第1单体组合物),在60℃下反应36小时,聚合A嵌段。所得到的ABA三嵌段的含硅氧烷基的聚合物(A-9)的物性见表1。表1中记载了含硅氧烷基的聚合物(A-9)的单体的掺混量、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(TERP/FRP)、聚合物形态(嵌段聚合物/无规聚合物)、嵌段形态(AB/ABA的区别)。

[0138] 按照以下的方法测定数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)。

[0139] [数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)的测定]

[0140] 利用凝胶渗透层析(GPC),柱使用TSKgel SuperMultipore HZ-H(φ4.6×150)×2(Tosoh(株)制造),使用四氢呋喃作为流动相,使用聚苯乙烯(Tosoh(株)制造、TSK Standard)作为标准物质,制作标准曲线,测定重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)。由这些测定值算出分子量分布(Mw/Mn)。

[0141] 含羟基的聚合物(C)的制造

[0142] 在具备温度调节器、搅拌桨、回流管、氮导入口的2L可拆式烧瓶中装入444.27g乙酸丁酯,使烧瓶内部形成氮环境后,将温度升至130℃,保持恒定。另一方面,将255g苯乙烯(ST)、8.5g甲基丙烯酸(MAA)、394.4g HEMA、117.47g丙烯酸2-乙基已酯(EHA)、74.72g iBMA和102g Kaya Ester O的混合液装入滴液漏斗中,用3小时进行滴加。

[0143] 接着,继续反应1小时后,用30分钟滴加204g乙酸丁酯、20.4g Kaya Ester O的混合液作为后引发剂,再继续反应1小时,用乙酸丁酯进行稀释使固体成分为60%,得到了含羟基的聚合物(C)。表1中记载了含羟基的聚合物(C)的重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、羟基值、制造方法(TERP/FRP)。

[0144] 另外,使用Covestro公司制造的N3600(低粘度六亚甲基二异氰酸酯三聚体:NCO%=23)作为交联剂(B),表1中记载了其NCO/OH比。(实施例1～12和比较例1～4)

[0145] 涂料用组合物和涂膜的制作

[0146] 以表1中记载的掺混量掺混含硅氧烷基的聚合物(A)(A-1～A-9)、作为交联剂(B)的N3600(Covestro公司制造、NCO%=23)、含羟基的聚合物(C),使用乙酸丁酯将树脂成分

稀释至50重量％,将所得的涂料用组合物用涂敷器涂装在镀锡铁皮上使干燥膜厚为30μm,试验片在温度20±5℃、相对湿度78％以下的涂装环境下放置7分钟。尚需说明的是,比较例4是未掺混含硅氧烷基的聚合物的例子。尚需说明的是,表1中还记载了含硅氧烷基的聚合物(A)与含羟基的聚合物(C)的重量比率(含硅氧烷基的聚合物(A):含羟基的聚合物(C))。

[0147] 接着,使用热风干燥机在140℃下干燥和加热固化30分钟,得到了具有基材和涂膜的试验片。关于所得涂膜的掺混、各种物性、评价结果见表1。

[0148] 利用以下记载的方法评价所得涂膜的性能,结果见表2。另外,拍摄所得涂膜的一部分(实施例1、3、4、5和9)的透射显微镜照片(TEM照片),显示在图1中。对于实施例10和比较例1～3,也拍摄TEM照片,但没有确认到微相分离结构,因此没有显示照片。另外,在比较例1～3中,涂膜发生白浊。

[0149] [涂膜的透明性]

[0150] 目视观察涂膜的表面,按照下述基准进行评价。

[0151] ○:涂膜透明,完全没有观察到异常;

[0152] Δ:涂膜略呈乳白色;

[0153] ×:在涂膜上观察到白浊。

[0154] [油系有机污染物的去除性]

[0155] 在炭黑(炉黑(KREMER pigmente)中加入松脂、松油醇、柠檬烯,用分散器搅拌,得到了黑色焦油状液体。将其作为油系有机污染物。使用涂敷器,在实施例中得到的涂膜上涂布该污染物使干燥膜厚为约20μm,使用热风干燥机在80℃下干燥30分钟,所得干燥物在下述条件下进行评价。

[0156] 高压喷水条件:喷嘴(1/4PMEG-2506)、水流(11L/分钟)、水温(50℃)、洗涤时间(1分钟)、喷水距离(10cm);

[0157] ○:在喷水的同时吹飞污垢,吹飞时涂膜上没有黑色污垢;

[0158] ×:污垢没有吹干净。涂面残留有黑色污垢。

[0159] 该试验是评价油性有机物污染的固着程度、易去除性的试验方法,从污垢的去除容易度的观点来看,成为油系污染物的去除性的代用试验。

[0160] [水垢的去除性]

[0161] 使用雾化器向实施例中得到的涂膜上喷雾Evian(商品名),在涂膜上滴上水滴。使用热风干燥机使其在60℃下干燥10分钟,使水垢固着在涂膜上。边用自来水冲洗涂膜,边用海绵往返洗涤10次,之后通过目视评价涂膜上残留的水垢。

[0162] ◎:水垢没有固着;

[0163] ○:水垢基本上脱落。以小的点状残留;

[0164] ×:水垢像咖啡环一样形成环而固着(外观差)。

[0165] [接触角和防水性评价]

[0166] 使用协和界面科学公司制造的DMo-701型接触角计,在25℃、55％RH的环境下使约1μL的蒸馏水滴落在涂膜表面,利用θ/2法算出10秒后的液滴与涂膜表面所成的角。

[0167] ◎:接触角为95度以上;

[0168] ○:接触角为85度以上;

[0169] ×:接触角小于85度。

[0170] [研磨后的接触角和防水性评价]

[0171] 假定在洗车,将复合剂(#7500号)用电动抛光机抛光10秒,使用中性洗剂,将涂膜用离子交换水进行水洗后常温干燥,以干燥后的涂膜作为测定涂膜。

[0172] 使用协和界面科学公司制造的DMo-701型接触角计,在25℃、55％RH的环境下,使约1μL的蒸馏水滴落在涂膜表面,利用θ/2法算出10秒后的液滴与涂膜表面所成的角。

[0173] ◎:接触角为95度以上;

[0174] ○:接触角为85度以上;

[0175] ×:接触角小于85度。

[0176] [耐溶剂性试验]

[0177] 在所得到的涂膜上滴加2μl甲苯,静置5分钟。5分钟后,用干的废布擦拭后,按照以下的基准评价外观。

[0178] ○:涂膜外观未见异常;

[0179] Δ:稍微残留液滴的痕迹。

[0180]

[表1]

			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	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
含硅氧烷基的聚合物(A)			A-1	A-2	A-1	A-1	A-6	A-7	A-7	A-8	A-8	A-1	A-1	A-9	A-3	A-4	A-5	
	含硅氧烷的单体(a)	PDMSA (Mn:900)	30	30	30	30	30			30	30	30	30	30	30	30	30	
		PDMSA (Mn:2300)						30	30									
	具有羟基的单体(b)	HEMA	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	0	21	21	
		iBMA	49	39	49	49	49	49	49			49	49	49	70	49	49	
	其他聚合性单体(c)	IBXMA								49	49							
		PO4(JAMP)		10														
	重均分子量(Mw)		50,000	51,000	50,000	50,000	80,000	51,000	51,000	45,000	48,000	50,000	50,000	50,500	50,000	50,000	45,000	
	分子量分布(Mw/Mn)		1.40	1.24	1.40	1.40	1.40	1.47	1.47	1.49	1.49	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	2.40	
	物性	羟基值	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	0	90	90	
	制造方法	TERP/FRP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	TERP	FRP	
	聚合物形态	嵌段/无规	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段	无规	无规	
	嵌段形态	AB/ABA	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	ABA	AB			
	掺混量	(份)	13.6	13.6	35.6	55.6	35.6	13.6	35.6	13.6	35.6	77.4	3.3	13.6	14.1	13.6	13.6	
交联剂(B)	N3600	NCO/OH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	掺混量	(份)	32.1	32.1	28.8	25.8	28.8	32.1	28.8	32.1	28.8	22.6	33.7	32.1	29.3	32.1	32.1	34.2
含羟基的聚合物(C)	重均分子量(Mw)		8200	8200	8200	8200	8200	8200	8200	8200	8200		8200	8200	8200	8200	8200	8200
	分子量分布(Mw/Mn)		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	物性	羟基值	160	160	160	160	160	160	160	160	160		160	160	160	160	160	160
	制造方法	TERP/FRP	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP		FRP	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP
	掺混量	(份)	54.3	54.3	35.6	18.6	35.6	54.3	35.6	54.3	35.6		63.0	54.3	56.6	54.3	54.3	65.8
含硅氧烷基的聚合物(A)与含羟基的聚合物(C)的重量比率(A):(C)			20:80	20:80	50:50	75:25	50:50	20:80	50:50	20:80	50:50	100:0	5:95	20:80	20:80	20:80	20:80	20:80

[0181]

[表2]

	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	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
涂膜的透明性	○	○	○	○	○	○	Δ	○	○	○	○	○	×	×	×	○
油系有机污染物的去除性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
水垢的去除性	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	×
接触角	99	97	99	99	100	102	102	99	98	101	96	100	99	99	99	79
防水性评价	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
研磨后的接触角	88	86	96	97	98	89	96	88	95	98	84	87	86	86	86	79
研磨后的防水性评价	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	Δ	○	○	○	○	×
耐溶剂性试验	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ	○	○	○	○	○	○

[0182] 如由表2所判明,在实施例的涂料中,涂膜的透明性高,防水性(防水性表和油系有机污染物质的去除性)也优异。比较例1是在含硅氧烷基的乙烯基聚合物中未掺混含羟基的

乙烯基单体的例子,相容性差,涂膜的透明性不好。比较例2不是嵌段聚合、而是无规聚合的例子,涂膜的透明性仍然差。比较例3是无规聚合且分子量分布(Mw/Mn)高的情况的例子,涂膜的透明性仍然差。如上所述,比较例4是未掺混含硅氧烷基的聚合物的例子,防水性的评价差。

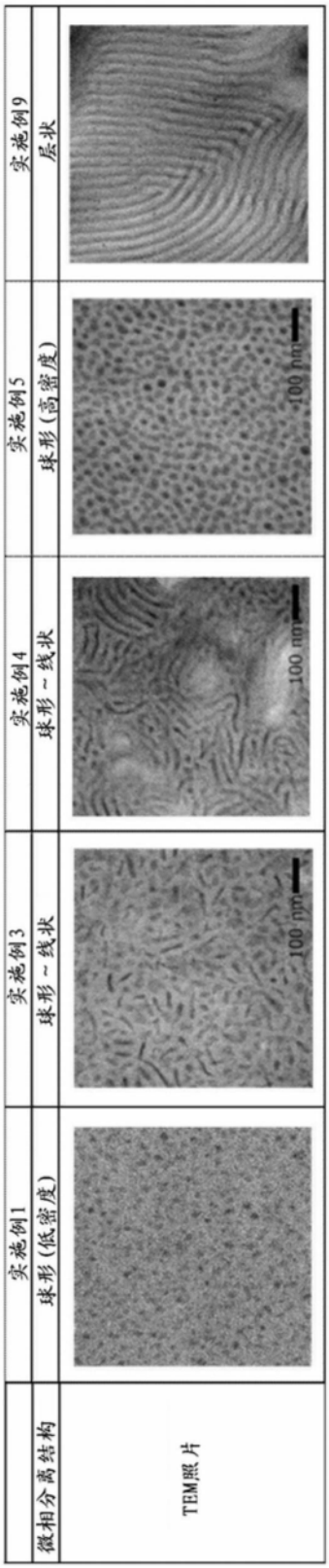

实施例1
球形(低密度)
实施例3
球形~线状
100 nm
实施例4
球形~线状
100 nm
实施例5
球形(高密度)
100 nm
实施例9
层状
微相分离结构
TEM照片

图1