

西 德 涂 料 工 业



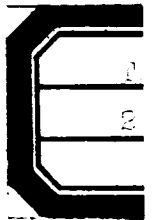
上海科学技术情报研究所

西德涂料工业

·
上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

·
开本: 787×1092 1/16 印张: 2 字数: 53,000
1977年7月第1版 1977年7月第1次印刷
印数: 1—3,800
代号: 151634·344 定价: 0.30元

(限国内发行)



毛主席语录

无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大的推动力。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

千万不要忘记阶级斗争。

前 言

在举国欢腾,热烈庆贺以华国锋同志为首的党中央一举粉碎“四人帮”反党集团篡党夺权阴谋的伟大胜利的鼓舞下,全国形势一派大好,我国涂料工业战线上也到处莺歌燕舞,呈现出欣欣向荣的景象。

遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”、“赶上和超过世界先进水平”的教导,为了配合我国涂料工业的迅速发展,最近,我们在上海市有机化学工业公司的大力支持下和上海市新华树脂厂、振华造漆厂、长征造漆厂、上海造漆厂、染料涂料研究所等单位的同志一起,对近年来西德涂料工业方面的有关资料进行了查阅,并整理编译了本资料,供有关同志参考。

西德的涂料工业历史悠久,品种较多,工艺路线、产品结构都有它的特点,随着石油化工的发展,涂料工业也改变了面貌。

由于我们政治思想水平和业务水平有限,时间仓促,材料搜集不全,因此错误不妥之处,在所难免,希望广大读者批评指正。

上海科学技术情报研究所

1977年6月

目 录

概况	(1)
一、西德涂料工业在世界上的地位	(1)
二、涂料市场和生产情况	(3)
三、产量和品种	(6)
四、原料路线	(7)
五、展望	(9)
技术情况	(11)
一、乳胶漆	(11)
二、水溶性涂料	(13)
三、电泳漆	(15)
四、粉末涂料	(16)
五、紫外线、电子束固化涂料	(18)
六、绝缘漆	(20)
七、聚氨酯及多异氰酸酯	(22)
八、聚丙烯酸酯	(24)
九、聚丁二烯	(26)
十、助剂	(27)

概 况

一、西德涂料工业在世界上的地位

近年来世界涂料工业发展迅速,不但产量增加,而且新品种和新技术也不断出现。在这些方面的进展,西德是比较显著。

涂料工业属于化学工业范畴,而西德的化学工业,起源甚早,发展也快,十九世纪中叶便具规模,主要以生产药品和染料闻名,并依此起家。作用原料来自煤焦油的提取物——芳烃化合物。德国是个煤矿藏较富裕的国家,第二次世界大战前,它的煤炭化学工业便有了良好的基础。大战后,德国化学工业日趋现代化。到了今日,由于石油化工的进展,对化学工业提供了充沛的原料,因而涂料工业也就改变了面貌,向前迈进。

的确,石油化工的发展,给西德涂料工业打下了良好的基础。从本世纪六十年代中期开始,西德很多提供原料的工厂直接生产涂料,大大地增加了涂料的产量,特别是乳胶漆,其产量成倍上升,售价降低,一度竟使国内涂料的平均价格下降。西德涂料除国内消费外,也出口到其它国家,主要是共同市场的国家,在欧洲涂料市场起着竞争作用。

在资本主义世界中,整个西德化学工业(包括涂料)的营业额是比较高的,占世界化工营业额的16.5%,仅次于美国(见表1)^[1]。

表1 资本主义世界化工营业额占前三位的国家(%)

国 别	1973 年	1974 年
美 国	44.00	42.70
西 德	16.40	16.50
日 本	11.70	11.40
其 它	27.90	29.40
	100.00	100.00

在世界油漆产量百分比方面,欧洲油漆产量占世界的一半,其中除苏联外,西德占相当大的比例。以1971年为例,欧洲油漆产量占世界产量的50.8%,其中西德占8.3%(见表2^[2])。1970年,西德油漆产量近1,144,000吨,而法国只有683,000吨,英国为600,000吨^[3]。

表2 世界油漆产量(%)

年 份	国 别					
	美 国	欧 洲	苏 联	西 德	日 本	其 它
1968	31.10	49.50	13.40	8.10	7.20	12.2
1969	30.40	49.60	14.40	8.40	7.70	12.3
1970	29.00	50.70	14.90	8.40	7.90	12.4
1971	28.90	50.80	15.02	8.30	8.00	12.3

表3 欧洲、美国、日本涂料产量及进出口数量

(单位:千吨)

国 别	产 量		出 口		进 口	
	1972年	1973年	1972年	1973年	1972年	1973年
美 国	4150	4423	—	50.0	—	1
西 德	1300.7	1362.9	90.2	103.5	36.8	39.9
日 本	1266.9	1545.2	26.7	17.0	7.8	6.5
法 国	764.8	786.8	29.2	32.2	47.9	55.1
英 国	648.5	743.5	55.8	65.9	7.8	9.9
意大利	505.0	550.0	13.0	12.3	14.2	14.7
荷 兰	193.3	202.5	67.5	73.2	25.8	29.0
西班牙	26.03	29.32	1.9	3.3	2.2	3.0
奥地利	93.7	104.2	16.3	16.1	7.5	8.3
比利时	126.3	133.0	30.1	31.1	27.5	30.5
丹 麦	80.9	87.7	21.9	24.1	9.8	12.5
芬 兰	53.2	63.0	2.4	2.7	7.4	14.3
希 腊	21.4	44.4	0.1	0.1	6.6	7.2
挪 威	63.0	66.2	10.1	11.4	7.6	8.4
葡萄牙	41.1	44.0	0.7	1.1	1.1	1.2
瑞 典	149.1	155.0	15.6	19.0	17.4	18.8
瑞 士	77.0	87.0	2.8	3.0	19.1	23.5
土耳其	—	32.0	0.1	—	1.1	2.0

表4 资本主义世界各国涂料平均耗量

(单位:公斤/人)

国 别	1970年	1971年	1972年	1973年
美 国	18.4	19.1	—	21.1
西 德	18.0	19.2	20.2	20.9
瑞 典	17.5	17.7	18.6	19.1
法 国	13.7	14.3	15.2	15.5
丹 麦	15.4	13.6	13.8	15.2
比 卢	11.6	12.5	12.7	12.9
日 本	10.0	10.3	11.7	13.3
荷 兰	10.7	11.1	11.4	11.8
英 国	9.9	10.2	10.7	12.3
意 大 利	—	—	9.3	10.0

根据表 2, 如果苏联不予计算, 那么美国在世界油漆产量中居首位, 西德第二, 日本第三。但是, 根据 1974 年的报导, 日本曾在 1973 年跃居第二, 西德降为第三, 然后是法国、英国、意大利等等 (见表 3)^[4]。在出口方面, 西德居世界首位: 1972 年出口额计 90,200 吨, 占其总产量的 7%; 1973 年计 103,500 吨, 占其总产量的 7.6%。其他出口较多的国家有荷兰和英国。日本曾在 1970 年派代表团赴西德考察涂料工业, 在发表的调查报告中列出了西德的出口对象及其百分比: 欧洲 93%, 亚洲 3%, 美国 2%, 非洲 1.3%, 其它 0.7%^[5]。

在平均消耗量方面, 西德紧跟美国, 1973 年达到每年每人平均耗量为 20.9 公斤, 占世界第二位, 1971 年曾一度超过美国。耗量较高的其它国家是: 瑞典、法国、丹麦等 (见表 4)^[6]。

二、涂料市场和生产情况

1. 涂料市场

根据 1972 年的报道, 西德油漆工厂计有 400 多家^[8], 其中职工人数占 100 人以下者最多, 特别是 30~100 人的工厂。由于西德是个资本主义高度发展的国家, 因而同业之间的竞争相当激烈, 以致于近十年内许多小厂无法生存, 皆被大厂并吞, 形成几个垄断某国控制整个市场的局面。西德联邦工业协会 1970 年报道, 30 人以下的厂占全业的 18.5%, 30~100 人的厂占 55.5%, 全行业从业人员总数则为 28,000 人 (见表 5)^[9]。涂料市场掌握在几家大公司手中, 其中较大的是: BASF、Höchst、H. Wiederhold、Lesonol 和 D. K. Herberts 等。但是, Herberts (职工 3,200 人) 在 1973 年被 Höchst 所并吞; Wiederhold (1971 年有职工 2,100 人) 在 1975 年被英国的 I. C. I. 所收购, 主要生产工业漆; 特别是汽车漆的 Lesonol (1972 年有职工 1,200 人) 则早在 1968 年即为荷兰的 AKZO 化学公司所有。据此, 西德很大部分的油漆生产, 是由国外的跨国公司所控制的。

表 5 西德和日本油漆厂职工人员比较表
(1970 年西德联邦工业协会报导)

职工人数	西 德		日 本	
	企业数	%	企业数	%
300 人以上	20	7	11	6
300~200 人	25	8	9	5
200~100 人	40	12	18	10
100~30 人	180	55.5	67	38
30 人以下	60	18.5	73	41
共 计	325	100	178	100

西德涂料产量较大的公司是 BASF 化学公司, 它拥有 Glasurit 和 Herbol 两大油漆厂, 以及专门生产绝缘漆的 Dr. Beck。根据 1973 年的资料, 仅 BASF 的营业额就占整个西德涂料市场的 18% (见表 6)^[13]。

表6 西德各大油漆公司营业额占涂料市场的% (1973年)

各大油漆公司	营业额 (%)
BASF(包括附属厂 Glasurit 和 Herbol)	18.00
Höchst	13.20
H. Wiederhold	9.60
Lesonal	3.50
其它	56.30
	100.00

1965年报道西德最大的独立油漆厂为 Glasurit, 第二为 Herberts, 第三 H. Wiederhold, 第四 Herbol, 第五 Lesonal, 而今日该第一和第四大油漆厂均归 BASF 所有^[9]。尽管如此, 根据 1975 年的报道, 西德(也可以说是西欧)涂料营业额最大的公司却是 Höchst, 其次是 BASF。从整个西欧来说, 涂料营业额最大的是 Höchst, 第二是英国的 I. C. I., 第三是 BASF (见表 7)^[15]。

表7 西欧各大油漆公司的营业额

西欧各大油漆公司	营业额(百万英镑)
1. Höchst 西德	290
2. I. C. I. 英国	220
3. BASF 西德	150
4. International Paint 英国	130
5. AKZO 荷兰	120
6. Valentine 法国	70
7. Ripolin-Georget-Friteg 法国	50
8. Petrofina 比利时	50
9. Jotun 挪威	35(船舶漆)

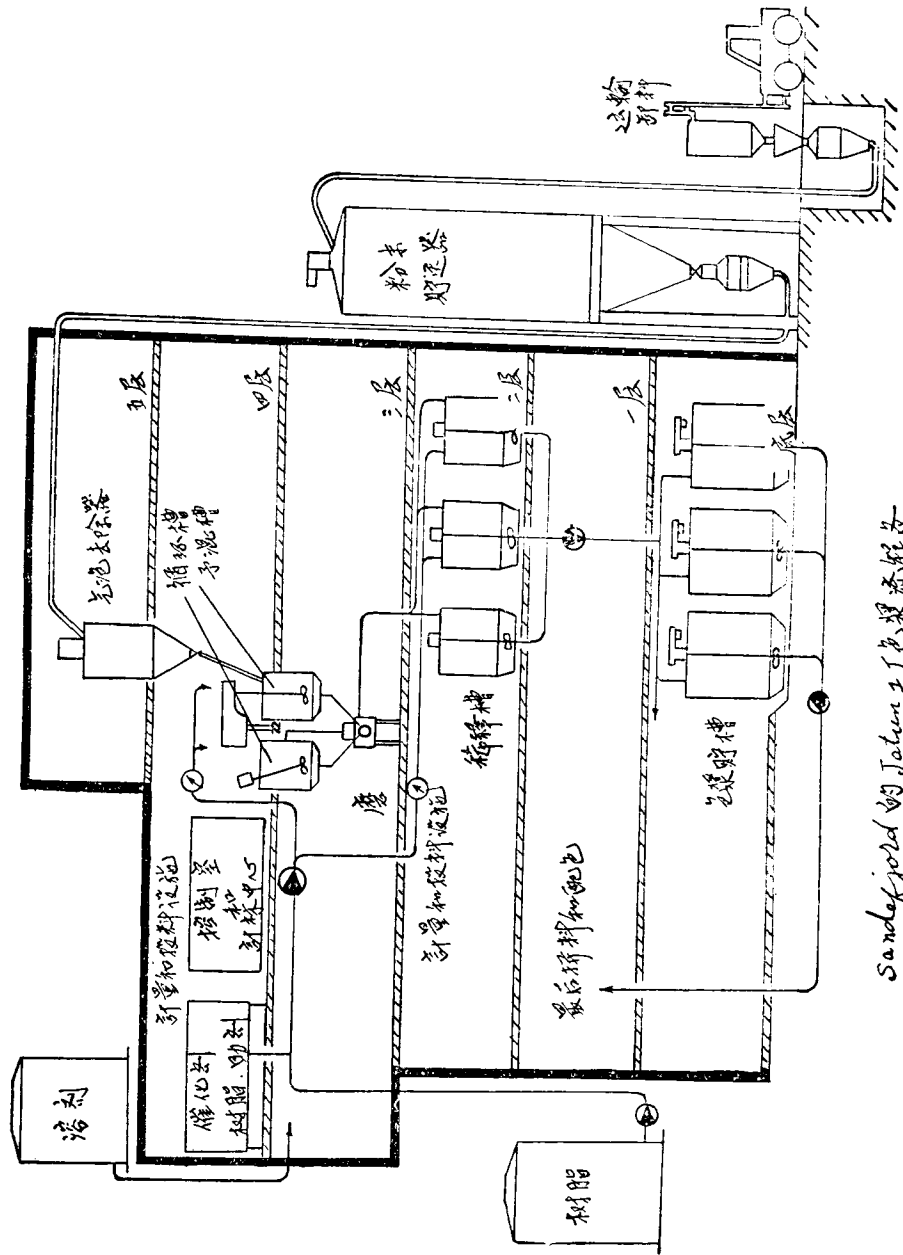
虽然西德涂料市场由几家大公司所控制, 但中小型厂家仍有不少。它们的求存方法是: 1. 采取自动化程度高的设备, 以提高生产率, 降低成本; 2. 经营单品种, 或生产特种产品; 3. 联营; 4. 成立互助机构, 进行技术和其他方面的交流。

从表 6 中看到, 仅四家公司的营业额就占整个市场的 43.7%, 小厂的生存就显得困难。随着共同市场的扩大, 西德涂料的生产将更趋垄断。Bayer 在瑞典设有油漆厂, 决不会满足于现状, 必然会设法扩大它的势力范围。

2. 生产情况

(1) 设备

三辊机和球磨机仍在用, 但使用的厂家已不多, 目前主要用砂磨机来进行分散, 砂由直径 1~3 毫米的石英玻璃珠所取代, 比重大于普通玻璃珠为 2.8。也有用不锈钢珠来代替砂, 所用钢珠的直径为 1 毫米、3 毫米和 5 毫米, 各球直径的选取, 决定于颜料的分散性。生产乳



Sandefjord 的 Tatum 工厂包装线设备

胶漆时,一般仅用快速搅拌机(Dissolver)^[5]。

(2) 生产方法

自动化程度相当高,原料的输送、称量、搅拌和最后成品的包装,完全自动化。左图是自动化的示意图,可作参考,生产部门是一个六层楼的立体建筑物,所有原料的输送和称量都由电子计算机控制。由于生产方式从上到下是立体化流水线式,因而生产效率大大提高,劳动力也大量节约。该图取自西德 Farbe & Lack 杂志, Jotun 厂位于挪威^[10]。

(3) 劳动生产率

由于各厂情况不同,劳动生产率也就各异。以一个厂为例,如果只将工人和技术人员计算在内,它的平均生产率每人每月可达 16.7 吨,但如果将非生产的管理和销售人员一起计算在内,那么该数字就要下降到 3.15 吨。西德涂料工业的特点是:营业和管理人员的人数,往往大于直接生产人数的数倍。例如:一个 175 人的工厂,其直接参加生产的工人只有 28 人,技术员 5 人,而管理和销售人员却有 142 人^[5]。

(4) 商品流通过程和仓库

工业漆由厂家直接供应,一般民用漆(包括建筑用漆,例如乳胶漆)由厂家供应给销售商,其中包括直属厂家的销售店,再行售出。市上还有一些出售零星民用建筑漆的地方:百货公司,无人管理商店,零售店等。销售商都备有调色机,代客调配各种色漆,并备有危险品仓库,但不进行技术报导。

西德油漆厂的特点是:其成品仓库面积和造漆部门面积相同,通常是高达 7~8 米的平房。制造汽车漆的工厂,往往储存多到 4,000 种颜色的品种,因而所需成品仓库的面积也就更大^[5]。

三、产量和品种

西德涂料工业产量逐年飞速上升,特别是 1965 年到 1974 年的十年之内,总产量增加了 53% 倍(见表 6)^[11]。这主要可归纳为三个原因:1. 原来只是提供原料和研究原料使用技术的公司,现在也兼营涂料的生产,从而使涂料生产方式在欧洲得到新发展,即直线控制从原料到成品的生产,效率迅速提高,如 BASF 和 Höchst; 2. 石油工业的迅速发展,对涂料工业提供了大量的原料,从而可以生产许多新的品种,扩大了涂料的使用范围; 3. 外国公司的大量投资,促进了涂料工业的进一步发展。

十年内产量增长最快的是 1968 年、1969 年和 1972 年。1972 年产量的增长,主要是由于乳胶漆的生产增长了 13.4% 的缘故,因而乳胶漆在总产量中的比例从 35.6% 上升到 38.7%。该年产量最大的公司是 BASF, Höchst, Wiederhold 和 Lesonal。

如果按 1974 年产量比重依次排列,西德涂料的品种可大致分为下面数大类:水性漆、油基及醇酸漆、合成树脂漆、稀料、纤维素漆、以及其它类型漆(表 8)。

在所有品种中,水性漆的发展为最快,1973 年的产量是 1965 年的三倍多,从油漆总产量中的 22% 一跃而为 44%。这主要是由于它没有溶剂型漆污染大气的缺点。1973 年水性漆产量达到最高峰, 581,800 吨。油基漆和醇酸漆十年内一直保持其原有生产水平,变化不大,但其中油基漆产量下降,由醇酸漆所取代。

由于世界油料作物产量不能满足涂料工业的需要,而合成树脂方面出现了很多新的品种,

表8 1965~1975年西德涂料的总产量及增长百分数

(单位:千吨)

产 量 品 种	年 份										
	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975
油基及醇酸树脂涂料	253.6	267.8	252.1	272.8	290.2	295.8	295.7	300.3	321.2	283.0	
乳胶与水溶性涂料	180.7	261.5	321.5	354.8	407.7	394.8	491.3	557.1	581.8	547.9	
合成树脂涂料	73.3	70.2	67.3	78.7	99.0	104.2	107.9	116.1	125.3	122.0	
纤维素涂料	94.0	83.7	78.1	84.9	90.7	93.8	95.3	100.0	102.4	94.6	
其 他	97.9	71.4	70.6	75.8	76.3	111.3	76.6	21.3	88.5	76.4	
稀 料	73.8	77.3	82.9	87.5	102.3	107.9	115.1	116.7	122.6	120.2	
总 计	813.8	831.9	872.5	954.5	1066.2	1107.8	1181.9	1271.5	1336.8	1244.1	1207.9
指 数 (65年为100)	100	102	107	117	131	136	145	156	164	153	148
与上年对比		102	105	109	112	103	107	108	105	98	97

并具有独特的性能,因而合成树脂很快地替代油料作为涂料的基料。合成树脂漆主要有:环氧、聚氨酯、聚丙烯酸酯、乙烯、聚酯、氨基和有机硅等等。十年内这类漆的增长速度,比油基和醇酸类漆快,1973年的产量比1965年增加了70%。纤维素类漆十年内无什么变动;如果同前三类漆的上升速度相比,则显然是下降了。

最近十年西德对世界涂料工业的贡献之一,是粉末涂料。这类涂料主要可解决空气污染和火警等问题,其用途虽尚待推广,但西德在1972年就大量使用,是欧洲这类涂料用得最多的国家,年耗用量2,000吨。斯堪地那维亚国家(瑞典、挪威、芬兰)用量1,400吨,法国900吨,意大利400吨,英国150吨。西德在这方面的研制,日见加强,特别是聚丙烯酸酯粉末涂料。

另外值得一提的是聚氨酯涂料。德国Bayer在本世纪三十年代首先发现二异氰酸酯的加成反应。二次大战后,特别是五十年代初期,西德就开始大规模生产异氰酸酯。1970年西德聚氨酯涂料的产量为5,400吨,1975年9,500吨,预计1980年将达到127,000吨。

四、原料路线

现代有机涂料,以合成树脂为基础。1910年出现酚醛塑料(俗称电木粉),应用很广,其苯酚甲醛的缩合物不久便被用来和天然松香反应而制成改性酚醛树脂。这是塑料工业中合成材料被应用到涂料中的开始。此后塑料工业中出现的许多合成材料,都陆续被用来制造涂料,诸如氨基、聚酯、有机硅、聚氨酯、乙烯型等树脂。

五十年代以后,石油化工迅速发展,塑料工业的原料基础从煤转向石油。现代涂料既然是由合成材料所组成,它的原料路线自然也随之转变了。附图说明了涂料工业中所用到的石油

化工资源^[16]。

西德曾是煤化工最发达的国家,五十年代初才开始发展石油化工,五十年代中期石油化工产量就超过英国,居西欧第一位,世界第三位。这是由于西德化学工业发达,特别是煤化学工业和有机化学工业的发达给石油化工提供了良好的技术基础。1957年,西德以石油为原料的有机化工产品在整个化工产品中占到23%。到了1970年,增长到93%^[14]。也就是说,它已很快地转换了原料路线。表9说明西德历年来有机合成用的主要原料来源变动情况^[12]。

表9 西德有机合成用的主要原料来源

年 份	从 煤 来 (%)	从 石 油 来 (%)
1957	77.0	23.0
1958	70.7	29.3
1959	60.6	39.4
1960	56.3	43.7
1967	12.0	88.0
1970	7.0	93.0

西德加速从煤转向以石油为基础来发展化学工业的主要原因是:

1. 由于燃料油需要量的增长,促使石油加工工业高度发展;
2. 合成材料工业(塑料、合成橡胶、合成纤维)的发展,需要大量烯烃,而从石油中获得烯烃要比从煤炭中获得容易而经济;
3. 基本芳族化合物(苯、萘等)不能满足化学工业生产的需要。

根据七十年代的报道,西德石油化工产品年产五百万吨以上,平均每年约增加一百万吨。在石油加工能力方面,1970年西德共有炼油厂三十五家,总加工能力为1.2亿吨,居世界第五位。裂化和催化重整设备共有三十六套,每年加工能力为3,200万吨,其中催化裂化1,750万吨,催化重整1,450万吨。生产乙烯的厂有九家,乙烯产量为200万吨,丙烯85万吨^[13]。表10是七十年代西德石油化学基础原料的历年产量^[14]。

表10 西德石油化学基础原料历年产量(吨)

原 料	1970年	1971年	1972年	1973年	1974年
乙 烯	2,019,730	2,004,679	2,183,908	2,760,567	3,106,719
丙 烯	848,768	903,227	1,063,024	1,499,129	1,369,583
丁二烯、丁烯	572,129	567,698	628,138	753,726	1,068,643
乙 炔	311,262	335,065	352,128	374,033	345,982
苯	819,210	814,534	827,270	1,015,557	1,009,519
甲 苯	188,723	181,167	203,661	250,545	212,081
二 甲 苯	219,444	278,903	431,322	524,259	181,434

西德石油化工发展如此迅速,对其石油来源就不能不有所了解。西德国内石油资源非常缺乏,1961年探明的石油储藏量仅有8,800万吨。原油开采量1968年为800万吨已达顶点,

1970年为750万吨,只能满足加工能力的6.3%,因而90%以上的原油必须依赖国外进口。1970年进口原油9,880万吨,主要是从非洲及中东进口^[13]。表11是七十年代西德从国外进口的原油数量^[14]。

表 11 西德所需原油的来源(吨)

	1971年	%	1972年	%	1973年	%	1974年	%
西德本国	7,252,000	6.8	7,034,000	6.4	6,534,000	5.6	5,026,000	5.6
欧 洲	10,597,000	9.9	9,974,000	9.1	9,255,000	8.0	8,892,000	8.3
中 东	40,231,000	37.7	42,834,000	39.1	53,674,000	46.2	56,292,000	
非 洲	52,963,000	49.7	52,675,000	48.1	50,763,000	43.7	39,421,000	36.3
美 洲	2,775,000	2.6	3,643,000	3.3	2,114,000	1.8	2,301,000	2.2
澳大利亚	—	—	37,000					
总 数	106,566,000	100	109,598,000	100	116,172,000	100	107,063,000	100

为了应付对石油化工原料需要的增长,西德石油化学工业已摆脱炼油厂加工的结构和限制,直接利用原油为裂解原料,生产出更多的化工产品。

五、展 望

七十年代以来欧洲许多国家工业的发展都着重考虑防止大气污染问题,西德也不例外。但从涂料品种的组成比例来看,近年仍以溶剂型涂料占主要地位,今后将从环境保护,减少公害,节约资源和能量的要求出发,积极发展不危害生物和不污染自然界的品种。估计西德工业用涂料结构的变化大致如下:

比 例 % 类 型	年 份		
	1972/3	1978/80	1985
溶剂型涂料	80~90	50	20~30
粉末涂料	2~3	5	5~10
高固体涂料 (包括紫外线和电子束固化型)	2~3	10~15	25~35
水性涂料	6	25~30	30~40

发展方向分以下四点来介绍:

1. 基料方面

涂料中基料的发展和高分子化学有密切的关系。近期内,不会出现大量生产新的聚合物,因此在涂料方面主要是用特种单体进行共聚,以提高涂料性能,配制新型的涂料;阐明基料结构和涂料性能的相互关系,按照设计合成具有预定结构的高聚物;辉光放电的应用,使各种单体气化后,直接在通电的涂装物表面聚合成膜;有关结晶性聚合物的利用的研究和发展工作;无机-有机复合结构的聚合物的研究。

2. 颜料方面

颜料的发展在于科学地阐明颜料颗粒的润湿过程, 颜料凝聚颗粒的分散过程, 以及颜料的晶格稳定化。即形态学、化学结构和表面能等表面特性的研究, 从而更合理地改进颜料的分散过程。

进一步研究颜料表面和介质之间, 特别是和高分子物质之间相互作用, 使聚合物链以共价键形式结合在颜料表面上, 以提高涂料的基本性能。并进行具有增强作用的填充材料的研究。

3. 涂料品种性能方面

加强多功能涂料如导电性、反射性、隔热性、吸音性、防火性涂料的研究。

4. 工艺方面

提高涂料生产和施工工艺的自动化程度, 减少涂漆道数, 增加涂膜的耐久性, 以节约劳动力。

西德的涂料工业一般发展趋势是根据环境保护、石油来源、资源的合理使用、用户的要求来决定涂料工业发展方向。同时对基料、涂料、涂装、设备以及有关科研工作进行全面考虑。

参 考 文 献

- [1] Chemical Uge 1975, July, p. 53.
- [2] Umerican Paint Journal 1974, Vol. 58, No. 33, p. 57.
- [3] Paint Manufacture 1973, Vol. 43, No. 2, p. 14.
- [4] Farbe & Lack 1974, Vol. 80, No. 12, p. 1185; 1975, Vol. 81.
- [5] 涂装と涂料 1971, Feb., No. 195, p. 67~79.
- [6] Farbe & Lack 1973, Vol. 79; 1974, Vol. 80; 1975, Vol. 81.
- [7] Continental Paint & Resin News 1974, Vol. 12, No. 8.
- [8] Noble: Marketing Guide to the Paint Industry, 1972.
- [9] Farbe & Lack 1975, Vol. 81, No. 9, p. 875.
- [10] Farbe & Lack 1976, Vl. 82, No. 2, p. 162.
- [11] 油漆技术通讯 1975 年第 4 期.
Farbe & Lack 1975, Vol. 81; 1976, Vol. 82.
- [12] 涂料工业 1974 年第 5 期.
- [13] 轻工科技参考资料 (七) 1972 年 1 月.
- [14] Jahrbuch für Bergbau, Energie, Mineralöl und Chemie 1975.
- [15] European Chemical News Vol. 27, No. 704, p. 10, Sept 26, 1975.
- [16] Modern Paint & Coatings Vol. 66, No. 2, p. 18, Feb., 1976.

技 术 情 况

现将 1967~1975 年化学文摘 (Chemical Abstracts), 及世界涂料文摘 (World Surface Coating Abstract) 中有关西德较大涂料厂申请的专利, 加以整理编译, 并归并为十个大类, 分别叙述:

- 一、乳胶漆(附防霉剂, 表面活性剂, 增稠剂, 保护胶体);
- 二、水溶性涂料(附助剂);
- 三、电泳漆(附助剂);
- 四、粉末涂料;
- 五、紫外线电子束固化涂料;
- 六、绝缘漆;
- 七、聚氨酯及多异氰酸酯;
- 八、聚丙烯酸酯;
- 九、聚丁二烯;
- 十、助剂: 1. 醋酸丁酸纤维素 2. 增白剂 3. 颜料助剂 4. 能变助剂 5. 环氧固化剂 6. 含氟涂料用助剂 7. 稳定剂 8. 其它助剂。

一、乳 胶 漆

乳胶漆是乙烯型单体, 经过乳液聚合而成的一种稳定的分散体, 其中水是连续相, 聚合体是分散相, 配以适当的颜料及助剂, 能结成均匀美观的连续膜, 施工方便。但是, 高分子合成材料毕竟是不溶于水的, 如何取得稳定的乳液, 始终是努力的方向。所谓稳定性, 是指贮藏稳定性、对电解质稳定性、抗冻熔稳定性、机械稳定性及对颜料的稳定性等等。为了达到这一点, 不得不借助于各种助剂, 如表面活性剂、增稠剂、保护胶体等。助剂虽能解决某些问题, 但也带来一些缺点, 于是必须再用另外的助剂来改进这些缺点, 如消泡剂、防霉剂等。因此有致力于研究高效助剂的必要, 即要求用最小的数量, 能起最大的作用, 并使副作用降到极小程度的助剂。

化学工业的不断发展, 给涂料工业带来了很多新的原料。在乳胶漆漆膜性能的提高方面, 取得了很多成就, 主要是耐候性及装饰性等方面的改进。

因为乳胶漆不用油脂, 原料完全可以来自石油化工, 用水代溶剂, 施工安全, 操作方便, 漆膜性能也极好, 所以它的发展速度极快。根据 1972 年的统计, 西德涂料工业中乳胶漆的产量占涂料总产量约 38.7%。

最早的乳胶漆, 以丁苯乳液为主, 现仍有以此为基础的, 但另加第三种单体(如丙烯酸), 来提高它的机械稳定性(荷兰 7, 105, 544)*。接着发展的是聚醋酸乙烯及聚丙烯酸酯的乳液, 在这基础上又有醋酸乙烯与乙烯, 氯乙烯和顺丁烯二酸的单酯、双酯, 及 Veo Va (9~11C 的叔碳酸乙烯)等乳液。现在西德涂料工业继续在这方面从共聚合来取得具有较好性能的组合, 如

* 括号内的数字为各国专利号, 下同。

氯乙烯、Veo Va、丙烯酸酯的共聚乳液(英 1,152,656; 美 3,553,184); 苯乙烯、顺丁烯二酸的单酯及其它单体的共聚乳液(西德 1,644,987); 乙烯、顺丁烯二酸的单酯和氯乙烯、醋酸乙烯的共聚乳液(荷兰 6,717,742; 英 1,139,789)等等。

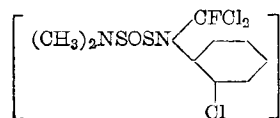
乳胶漆中,也用了许多新的单体。在提高漆膜性能方面,有光敏不饱和单体,如乙酰苯氧基乙酸乙烯酯(Vinylacetophenoxy acetate)或二苯甲酮甲酸乙烯酯(Vinylbenzopbenone carboxylate)(西德 1,595,693; 荷兰 6,800,497)。在光照之下,可以交联,漆膜的耐候性得到提高。在提高乳液稳定性方面,有不饱和酰胺硫酸盐($\text{CH}_2=\text{CHCONHSO}_3\text{H}$)和乙烯的共聚体

(英 1,235,186)。聚 N 乙烯-N-甲基乙酰胺($\text{CH}_2=\text{CHCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$)也可以提高乳液的稳定性(英 1,036,099)。磺酸基丙烯酸可使乳液在过高或过低固体份时都很稳定(西德公开 2,047,430)。在聚醋酸乙烯中,加入 0.01~0.3% β 氨基反丁烯[2]酸,可以降低漆膜的热塑性到三分之一(西德 1,224,042)。乙烯和不饱和的伯胺、仲胺或叔胺共聚,不加乳化剂,也可以制得稳定乳液(美 3,308,081)。

在乳液制造工艺方面,有在单体聚合到 20~80% 时,加入单体量的 0.01~2% 保护胶体,可以提高乳液的性能,如稳定性、粘度、颜料亲和性及流平性等(西德 1,570,312, 英 1,155,275)。在乙烯和氯乙烯共聚时,采用继续通氯乙烯的工艺,以提高氯乙烯在共聚体中的含量,提高稳定性及漆膜性能(英 1,043,630)。

1. 防霉剂

在助剂方面,在原有基础上有了新的发展,趋向于用不含汞的防霉剂,例如五氯酚和 N-亚硝基-N-环己基羟胺(英 1,245,862),及五氯酚的 Cu、Pb、Cd、Zn 的水不溶盐和 TMTD 加硫促进剂,配套使用(美 3,308,082)。其它有十二烷基硫酸铜、十八烷基硫酸铜($\text{ROSO}_3\text{)}_2\text{Cu}\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (美 3,400,144), N-新戊基或 N-苯基取代的顺丁烯酰亚胺(西德公开 2,172,277), 苄醇的半缩甲醛或聚半缩甲醛,苯基上有烷基、卤素或卤代烃取代的防霉剂(英 1,212,728), N, N 二甲基-N'(邻-氯苯基)-N'-CFCl₂ 硫代硫酸酯



2. 表面活性剂

表面活性剂方面有: 1. 烷基苯酚, 2. 脂肪醇, 3. 脂肪胺, 4. 脂肪酸的环氧乙烷化合物。亲油部分可以相同,而环氧乙烷含量必须不同。二种以上的表面活性剂一起使用,可以取得稳定性好而无泡沫的乳液(美 3,405,085)。C_{6~20} 烷基取代的苯酚,和 9 个分子以上的环氧乙烷反应,和它的硫酸化的化合物一起使用(西德 1,218,155)。壬基酚和 10~15 个环氧乙烷的反应物,和十二烷基硫酸钠,可得稳定的乳液(英 1,152,656)。C_{14~20} 烯醇和 20~30 个分子环氧乙烷反应(西德 1,699,093)。光敏的乳化剂,例如: p-羟基二苯甲酮接 14~30 个分子环氧乙烷,见光能起交联作用(荷兰 67,14978)。β-羟烷基磺盐及其氧化物,可以作为乙烯酯乳液的乳化剂(荷兰,70,00108)。以上都是较新的发展。

3. 增稠剂

增稠剂在乳胶漆中,同时也起流平剂的作用。将乙烯、顺丁烯二酸酐,外加 0.01~2.5%