[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C09D133/04
C09D 5/02
B05D 7/14

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92110626.2

[45]授权公告日 1999 年 2 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1042136C

[22]申请日 92.9.28 [24]颁证日 98.12.18
[21]申请号 92110626.2
[30]优先权
[32]91.9.28 [33]DE [31]P4132430.7
[73]专利权人 巴斯福涂料股份公司
地址 联邦德国明斯特
[72]发明人 S·施瓦特 H·格罗斯彻
[56]参考文献

EP0029598A	1981. 6. 3	CO9D3/81
EP0308756A	1989. 3.29	CO8G18/80
EP0324334A	1989. 7.19	CO8L33/06
WO90/02159	1990. 3. 8	CO9D133/06

审查员 冯小兵

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 徐汝巽

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水基涂料和制造汽车罩面漆的方法及其用途

[57]摘要

本发明涉及水基涂料、制造汽车罩面层的方法及其用途。该水基涂料含有(A)一种水可稀释的聚丙烯酸酯树脂和(B)一种封端的聚异氰酸酯或封端的聚 异氰酸酯的混合物,其中,水可稀释的聚丙烯酸酯树脂由基本上不含羧基的(甲基)丙烯酸酯和烯属不饱和单体共聚得到。

权 利 要 求 书

1.一种水基涂料，含有组分（A）和（B），其中（A）是水可稀释的聚丙烯酸酯树脂，（B）是封端的聚异氰酸酯或封端的聚异氰酸酯的混合物，水可稀释的聚丙烯酸酯树脂（A）可通过步骤（I）和（II）得到，并且其数均分子是为2000－20000，在步骤（I）中，将组分(a)和组分(b)接连地或分份交替地加到有机溶剂或溶剂混合物中，在至少一种聚合引发剂存在下将这些组分聚合，其中，组分(a)由(a1)、(a2)和(a3)组成，

(a1)40％到86.75％重量的一种（甲基）丙烯酸酯或这种（甲基）丙烯酸酯的混合物，它与(a2)不同，可以与(a2)、(a3)、(b1)和(b2)共聚，

(a2)12％到50％重量的一种α，β-烯属不饱和酸的羟烷酯或其混合物，它可以和(a1)、(a3)、(b1)和(b2)共聚，每个分子至少带一个羟基，

(a3)0到25％重量的一种不饱和芳烃或其混合物，它可以与(a1)、(a2)、(b1)、(b2)共聚，并且与(a1)和(a2)不同，其中(a1)、(a2)和（a3)具有低含量的羧基，以使得由组分(a1)、(a2)和(a3)制得的聚丙烯酸酯树脂的酸值不超过10；组分(b)则由(b1)和(b2)组成，

(b1)1.25％到15％重量的烯属不饱和单体或这种单体的混合物，它的每个分子上至少带有一个羧基，可以与(a1)、(a2)、(a3)和(b2)共聚，

(b2)0到28％重量的一种烯属不饱和单体或这种单体的混合

物，它不含羧基，可以与(a1)、(a2)、(a3)和(b1)共聚；

在步骤II中，当聚合反应结束时，将形成的聚丙烯酸酯至少部分地中和并将它分散于水中，(a1)、(a2)、(a3)、(b1)和(b2)的重量之和总是构成100％重量，选择(a1)、(a2)、(a3)、(b1)和(b2)的品种和数量，使得聚丙烯酸酯树脂的羟基数为60到180，酸值为10到100，玻璃化转变温度（T_G）为－40℃到＋60℃。

2.权利要求1的一种水基涂料，除了组分（A）和（B）之外，它还含有氨基树脂或氨基树脂的混合物（C），并且组分（B）＋（C）与组分（A）的重量比在50：50至10：90之间。

3.权利要求1或2的一种水基涂料，其中水可稀释的聚丙烯酸酯树脂（A）可以用40％到80％重量的(a1)、16％到45％重量的(a2)、0到20％重量的(a3)、2％到7％重量的(b1)和0到28％重量的(b2)得到，选择(a1)、(a2)、(a3)、(b1)和(b2)的品种和数量，使得聚丙烯酸酯树脂的羟基数为80到160，酸值为15到40，玻璃化转变温度（T_G）为－20℃到＋40℃。

4.制造汽车罩面层的方法，包括将权利要求1到3中之一的水基涂料涂覆到一层着色的底涂层上，将它与底涂层一起烤干。

5.权利要求4的制造汽车罩面层的方法，其中将权利要求1到3中之一的水基涂料涂覆到用随角异色效果颜料或随角异色效果颜料混合物着色的一层底涂层上。

6.制造汽车罩面层的方法，其中包括将权利要求1到3中之一的着色的水基涂料涂覆到填料层上，将涂料烤干。

7.使用权利要求1到3中之一的水基涂料形成双层罩面层中的透明面层的用途，该罩面层由着色的底涂层和透明面层组成。

说　　明　　书

水基涂料和制造汽车罩面漆的方法及其用途

本发明涉及水基涂料，制造汽车罩面层的方法，以及用水基涂料制造汽车罩面层的用途。

由于生态学和经济上的原因，涂料工业正在努力用水代替尽可能高比例的涂料中使用的有机溶剂。

尤其是就汽车上罩面漆而言，非常需要水基涂料。汽车罩面漆是指用来形成最外涂层的涂料。最外涂层可以包括一层或多层，特别是两层。

两层的罩面漆由一个着色的底涂层和涂在底涂层之上的透明涂层组成。透明涂层是不着色的或只用透明颜料着色。目前，两层的罩面漆是用“湿碰湿”法制成的，在该法中，将物体用着色的底层涂料预涂。不经烤干步骤，用透明的涂料盖住这样得到的底涂层，然后将底涂层和透明涂层一起烤干。从经济观点来看，此方法很优越，但它对底层涂料和透明涂料的要求很高。透明涂料是涂覆在还未烤干的底层涂料上，因此它不应该溶解或者干扰底涂层，否则得到的罩面漆外观不好。对于罩面漆中所用的底层涂料含有随角异色效果颜料（例如金属颜料、特别是片状铝粉或珠光颜料）的情形，尤其是这样。

本发明的目的是提供新型水基涂料，与先有技术的类似涂料相比，它们的性能改进，并且/或形成改进的涂料膜。最重要的是，这种新涂料应适合制造汽车罩面漆，特别是爆孔倾向减少。爆孔被认为

是由于气泡造成的涂膜损伤。

意想不到的是，通过含有以下（A）和（B）的水基涂料而实现了这一目的。

（A）一种水可稀释的聚丙烯酸酯树脂，

（B）一种封端的聚异氰酸酯或封端的聚异氰酸酯的混合物，

其中，水可稀释的聚丙烯酸酯树脂（A）是通过步骤（I）和（II）得到的，在步骤（I）中，将组分（a）和组分（b）接连地或分批交替地加到有机溶剂或溶剂混合物中，使这些组分在至少一种聚合引发剂存在下聚合，其中组分（a）含有：

（a1）40%到86.75%、最好是40%到80%重量的（甲基）丙烯酸酯或这种(甲基）丙烯酸酯的混合物，它与（a2）不同，可以和（a2）、（a3）、（b1）和（b2）共聚，並且基本上不含羧基，

（a2）12%到50%、最好是16%到45%重量的烯属不饱和单体或这些单体的混合物，它们可以与（a1）、（a3）、（b1）、和（b2）共聚，每个分子上至少带一个羟基，並且基本上不含羧基，

（a3）0到25%、最好是0到20%重量的烯属不饱和单体或这种单体的混合物，它可以与（a1）、（a2）、（b1）和（b2）共聚，基本上不含羧基，並且与（a1）和（a2）不同，

组分（b）含有：

（b1）1.25%到15%、最好是2%到7%重量的一种烯属不饱和单体或这种单体的混合物，它的每个分子上带有至少一个羧

基，可以与（ａ1）、（ａ2）、（ａ3）和（ｂ2）共聚。和（ｂ2）0到60％、最好是0到28％重量的一种烯属不饱和单体或其混合物，它可以和（ａ1）、（ａ2）、（ａ3）和（b1）共聚，

在步骤（Ⅱ）中，当聚合反应结束时，将形成的聚丙烯酸酯树脂至少部分地中和，分散在水中，（ａ1）、（ａ2）、（ａ3）、（ｂ1）和（ｂ2）的重量之和总是构成100％重量，选择（a1）、（ａ2）、（ａ3）、（ｂ1）和（ｂ2）的品种和数量，使聚丙烯酸酯树脂的羟基数为60到180，最好是80到160，酸值为10到100，最好是25到40，玻璃化转变温度（ＴＧ）为－40℃到＋60℃，最好是－20℃到＋40℃。

德国专利公开说明书3832826（ＤＥ－ＯＳ－3832826）和3834738报道过含有水可稀释的聚丙烯酸酯树脂（Ａ）的水基涂料。但是，上述两专利中公开的涂料在形成爆孔的倾向方面需要改进。

下面更详细地叙述根据本发明的涂料的各个组分。

水可稀释的聚丙烯酸酯树脂（Ａ）可以通过以下的步骤（Ⅰ）和（Ⅱ）得到：

（Ⅰ）。将组分（ａ）和（ｂ）接连地或分批交替地加到有机溶剂或溶剂混合物中，在至少一种聚合引发剂存在下使这些组分聚合，其中组分（ａ）含有：

（ａ1）**40％到86.75％**、最好是40％到80％重量的（甲基）丙烯酸酯或这类（甲基）丙烯酸酯的混合物，它与（ａ2）

不同，可以与（ａ２）、（ａ３）、（ｂ１）和（ｂ２）共聚，基本上不含羧基，和

（ａ２）１２％到５０％、最好是１６％到４５％重量的一种烯属不饱和单体或这类单体的混合物，它可与（ａ１）、（ａ３）、（ｂ１）和（ｂ２）共聚，每个分子带有至少１个羟基，基本上不含羧基，和

（ａ３）０到２５％、最好是０％到20％　重量的一种烯属不饱和单体或这类单体的混合物，它可以与（ａ１）、（ａ２）、（ｂ１）和（ｂ２）共聚，基本上不含羧基，而且与（ａ１）和（ａ２）不同。

组分（ｂ）含有：

（ｂ１）１．２５％到１５％、最好是２％到７％重量的一种烯属不饱和单体或这种单体的混合物，它的每个分子上至少有一个羧基，可以与（ａ１）、（ａ２）、（ａ３）和（ｂ２）共聚，和

（ｂ２）０到６０％、最好是０到２８％重量的一种烯属不饱和单体或这种单体的混合物，它不含羧基，可以与（ａ１）、（ａ２）（ａ３）和（ｂ１）共聚。

（Ⅱ）．当聚合反应结束时，至少部分地中和所形成的聚丙烯酸酯树脂並将它分散在水中，（ａ１）、（ａ２）、（ａ３）、（ｂ１）和（ｂ２）的重量之和总是构成１００％重量，选择（ａ１）、（ａ２）、（ａ３）、（ｂ１）和（ｂ２）的品种和数量，使聚丙烯酸酯树脂的羟基数为６０到１８０、最好是８０到１６０，酸值为１０到１００、最好是１５到４０，玻璃化转变温度（ＴＧ）为－４０℃到＋６０℃，最好是－２０℃到＋４０℃。

在详细叙述水可稀释的聚丙烯酸酯树脂的制备之前，先给出两个名词解释：

1．“（甲基）丙烯酸”不 被用来作为“甲基丙烯酸或丙烯酸”的缩写。

2．“基本上不含羧基”的表述，表示组分（a 1）、（a 2）和（a 3）具有低含量的羧基（但是不多于某一数值，以便使由组分（a 1）、（a 2）和（a 3）制得的聚丙烯酸酯树脂的酸值不超过10）。但是，组分（a 1）、（a 2）和（a 3）的羧基含量最好是尽量低。特别优选的是使用不含羧基的组分（a 1）、（a 2）和（a 3）。

任何可与（a 2）、（a 3）、（b 1）和（b 2）共聚並且基本上不含羧基的（甲基）丙烯酸酯或这种（甲基）丙烯酸酯的混合物，都可以作为组分（a 1）使用。提到的实施例包括在烷基中有最多20个碳原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，例如，丙烯酸和甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、己酯、乙基己酯、十八酯和十二酯。数均分子量最好为550的乙基三甘醇（甲基）丙烯酸酯和甲氧基低聚二醇（甲基）丙烯酸酯以及其它不含羟基的乙氧基化的和／或丙氧基化的（甲基）丙烯酸衍生物也可以作为组分（a 1）使用，含除羟基外的功能基的（甲基）丙烯酸酯或其混合物可以用作组分（a 1）。含功能基的（甲基）丙烯酸酯的例子有（甲基）丙烯酸（2－叔丁基氨基乙基）酯、（甲基）丙烯酸二氢二环戊二烯酯，二（甲基）丙烯酸（1，3－丁二醇）酯、二（甲基）丙烯酸（1，6－己二醇）酯、二（甲基）丙烯酸三亚乙基二醇酯、（甲基）丙烯酸

缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯和苯－1－（1－异氰酸根合－1－甲基乙基）－4－（1－甲基乙烯基）。

如以含（甲基）丙烯酸酯的功能基作为化合物（a1），则须当心无胶凝作用出现。所以其用量不应超过（a1）、（a2）、（a3）、（b2）和（b3）总重量的7%，优选5%，最好2.5%。最好是用含有至少25%重量的丙烯酸正丁酯或叔丁酯和／或甲基丙烯酸正丁酯或叔丁酯的丙烯酸烷基酯和／或甲基丙烯酸烷基酯的混合物作为（a1）组分。

凡是能和（a1）、（a3）、（b1）和（b2）共聚、每个分子上至少有一个羟基、並且基本上不含羧基的烯属不饱和单体或这些单体的混合物均可作为组分（a2）使用。提到的实例有丙烯酸、甲基丙烯酸或其它的α，β－烯属不饱和羧酸的羟基烷基酯。这些酯可以由亚烷基二醇用酸酯化得到，或是通过酸和烯化氧反应得到。作为组分（a2）使用的最好是丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基烷基酯，其中的羟基烷基含有最多6个碳原子；环酯，例如ε－羟基己酸内酯；以及这些羟基烷基酯或ε－羟基己酸内酯改性的羟基烷基酯的混合物。提到的这类羟基烷基酯的实例有丙烯酸2－羟基乙酯、丙烯酸2－羟基丙酯、丙烯酸3－羟基丙酯、甲基丙烯酸2－羟基丙酯、甲基丙烯酸3－羟基丙酯、甲基丙烯酸2－羟基乙酯、丙烯酸4－羟基丁酯、甲基丙烯酸4－羟基丁酯和丙烯酸羟基己酯。其它不饱和酸，例如每个分子中最多约有6个碳原子的乙基丙烯酸、丁烯酸和类似酸的相应的酯也可以使用。

凡是可以和（a1）、（a2）、（b1）和（b2）共聚、基本上不含羧基、而且与（a1）和（a2）不同的烯属不饱和单体或

这类单体的混合物，均可作为组分（ａ３）使用。最好是使用乙烯基芳烃，例如苯乙烯、α－烷基苯乙烯和乙烯基甲苯，作为组分（ａ３）。

任何在分子中至少有一个羧基并且可以和（ｂ２）、（ａ１）、（ａ２）和（ａ３）共聚的烯属不饱和单体或这类单体的混合物都可以作为组分（ｂ１）来制备根据本发明使用的聚丙烯酸酯树脂。最好是用丙烯酸和／或甲基丙烯酸作为组分（ｂ１）。但是，也可以使用其它的烯属不饱和酸。提到的这些酸的实例有乙基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。例如，丁二酸单（甲基）丙烯酰氧乙基酯和苯二甲酸单（甲基）丙烯酰氧乙基酯也可以作为组分（ｂ１）使用。

凡是可以和（ａ１）、（ａ２）、（ａ３）和（ｂ１）共聚并且不含羧基的烯属不饱和单体或这类单体的混合物，均可作为组分（ｂ2）使用。在对组分（ａ１）、（ａ２）和（ａ３）的说明中列出的所有单体都可以作为组分（ｂ２）使用。

根据本发明使用的聚丙烯酸酯树脂可以这样制备：将组分（ａ）加到有机溶剂或溶剂混合物中，在至少一种聚合引发剂存在下于溶剂中将该组分聚合，当组分（ａ）加完时，向有机溶剂或溶剂混合物中加入组分（ｂ），在至少一种聚合引发剂存在下将该组分在溶剂中聚合。组分（ｂ）应该在至少６０％、最好是至少８０％重量的组分（ａ）已经反应时才开始加入。最好是当组分（ａ）已经基本上反应完全时才开始加入组分（ｂ）。当聚合反应已结束时，将所形成的聚丙烯酸酯树脂至少部分地中和并分散于水中。（ａ１）、（ａ２）、（ａ３）、（ｂ１）和（ｂ２）的重量之和总是１００％重量。选择

（a1）、（a2）、（a3）、（b1）和（b2）的品种和数量，以便使聚丙烯酸酯树脂的羟基数为60到180、最好是80到160，酸值为10到100、最好是15到40，玻璃化转变温度（TG）为－40℃到＋60℃、最好是－20℃到＋40℃。

组分（a）宜在2到8小时内，最好是在3到6小时内，加到有机溶剂中或溶剂混合物中，並且在至少一种形成自由基的引发剂存在下于溶剂中聚合。组分（b）宜在10到90分钟内、最好是在30到90分钟内加到有机溶剂或溶剂混合物中，在那里于至少一种形成自由基的引发剂存在下聚合。

根据本发明使用的聚丙烯酸酯树脂也可以通过将组分（a）和（b）分份交替地加到有机溶剂或溶剂混合物中，在至少一种形成自由基的引发剂存在下将它们在溶剂中聚合来制备。这里每种情形下每份应为欲使用的组分（a）或（b）的总重量的至少10%。每一份应该在前一份已反应了至少60%重量、最好是反应了至少80%重量时才开始加入。最好是在前一份已基本上反应完全时才开始加下一份。当聚合结束时，将所形成的聚丙烯酸酯树脂至少部分中和並且分散于水中。（a1）、（a2）、（a3）、（b1）和（b2）的重量之和总是100%重量。选择组分（a1）、（a2）、（a3）（b1）和（b2）的品种和数量，使得聚丙烯酸酯树脂的羟基数为60到180、最好是80到160，酸值为10到100、最好是15到40，玻璃化转变温度（TG）为－40℃到＋60℃，最好是－20℃到＋40℃。

在这种制备方法的一项优选的实施方案中，在第一步中将占所用的组分（a）总重量30%至70%，40%至60%更好、最好是50%至60%的一部分组分（a）（第1份）加到有机溶剂或溶剂

混合物中。在至少一种形成自由基的引发剂存在下聚合。当第1份已加完时，在第二步中将占所用组分（b）总重量30%至70%、40%至60%更好、最好是50%的一部分组分（b）（第2份）加到有机溶剂或溶剂混合物中。在至少一种形成自由基的引发剂存在下聚合。当第2份加完后，在第三步中将占所用组分（a）总重量30%至70%、40%至60%更好、最好是50%的一部分组分（a）（第3份）加到有机溶剂或溶剂混合物中，在至少一种形成自由基的引发剂存在下聚合。当第3份加完后，在第四步中将占所用组分（b）总重量30%至70%、40%至60%更好、最好是50%的一部分组分（b）（第4份）加到有机溶剂或溶剂混合物中，在至少一种形成自由基的引发剂存在下聚合。

第2、3和4份应该在前一份已反应了至少60%、最好是至少80%重量时才加入。最好是在前一份已基本上反应完全时才加入后一份。

当聚合反应结束时，将所形成的聚丙烯酸酯树脂至少部分地中和並分散于水中。（a1）、（a2）、（a3）、（b1）和（b2）的重量之和总是100%重量。选择（a1）、（a2）、（a3）（b1）和（b2）的品种和数量，使聚丙烯酸酯树脂的羟基数为60到180、最好是80到160，酸值为10到100、最好是15到40，玻璃化转变温度（TG）为－40℃到＋60℃。最好是－20℃到＋40℃。

第1份和第3份宜在1到4小时内、最好是在1．5到3小时内加完。第2份和第4份宜在5到45分钟内、最好是在15到45分钟内加完。

根据本发明使用的聚丙烯酸酯树脂也可以用与上述类似的方式，在组分（ a ）之前先聚合组分（ b ），或是在各份组分（ b ）之前先聚合各份组分（ b ）。

所用的有机溶剂和聚合引发剂是通常用于制备聚丙烯酸酯树脂并且适合制备水基分散体的溶剂和聚合引发剂。可以使用的溶剂的实例有丁基乙二醇、甲氧基丙醇、正丁醇、甲氧基丁醇、乙氧基丙醇、正丙醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二亚乙基二醇单甲醚、二亚乙基二醇单乙醚、二单乙基二醇二乙醚、二亚乙基二醇单丁醚、二亚丙基二醇二甲醚、二亚丙基二醇单甲醚、亚丙基二醇正丁醚、三亚丙基二醇单甲醚、和3－甲基－3－甲氧基丁醇。可以使用的聚合引发剂的实例是形成自由基的引发剂，例如过氧化苯甲酰、过乙基已酸叔丁酯、偶氮二异丁腈和过苯甲酸叔丁酯。聚合反应宜在80至160℃的温度下进行，最好是从110至160℃。当所用的单体全都基本上完全反应时，聚合反应即告完成。

选择组分（ a1 ）、（ a2 ）、（ a3 ）、（ b1 ）和（ b2 ）的品种的数量，使反应产物的羟基数为60到180，最好是80到160，酸值为10到100，最好是15到40，玻璃化转变温度（ TG ）为－40℃到＋60℃，最好是－20℃到＋40℃。

聚丙烯酸树脂的玻璃化转变温度可以按下式近似计算：

$$\frac{1}{TG} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{Wn}{TGn}$$

T_G＝聚丙烯酸酯树脂的玻璃化转变温度。

x＝在聚丙烯酯树脂中共聚的不同单体的数目。

W_n＝第n个单体的重量。

T_{Gn}＝第n个单体的均聚物的玻璃化转变温度。

引发剂的加入量和加入速度最好加以控制，以便使形成的聚丙烯酸酯树脂的数均分子量为2000到20，000（用聚苯乙烯标准样和凝胶渗透色谱法测量）。最好是在加入可聚合的组分（a）和（b）的同时开始加入引发剂，在加完可聚合的组分（a）和（b）之后约半小时将引发剂加完。然后将混合物保持在聚合温度，直到所用的单体已基本上完全反应（通常约需1．5小时）。“基本上完全反应是指最好100%重量的所用单体已经反应，但是也可以有含量不超过反应混合物重量约0．5%的少量的残余单体保持未反应。

当聚合反应结束时，将所形成的聚丙烯酸酯树脂至少部分地中和並分散在水中。通过这一步骤形成水基的聚丙烯酸酯树脂分散体。如果合适，可以将一些或全部有机溶剂蒸走。根据本发明使用的聚丙烯酸酯树脂分散体含有聚丙烯酸酯树脂粒子，其平均粒子大小最好是在60和300纳米之间（测量方法：激光光散射，测定装置：Malvern Autosizer 2C）。

有机碱或无机碱都可以用来中和聚丙烯酯树脂。以使用伯胺，仲胺和叔胺为佳，例如，乙胺、丙胺、二甲胺、二丁胺、环已胺、苄胺、吗啉、哌啶和三乙醇胺。最好是使用叔胺，尤其是二甲基乙醇胺、三乙胺、三丙胺和三丁胺作为中和剂。

凡是能分散在聚丙烯酸酯树脂（A）水基分散体中的封端的聚异氰酸酯或封端的聚异氰酸酯的混合物，原则上均可作为组分（B）使用。

封端的聚异氰酸酯一般可以通过聚异氰酸酯与封端剂或封端剂混合物反应制得。它们已知是涂料用的交联剂。在这一步骤中，通过与封闭剂的反应将聚异氰酸酯的异氰酸酯基封端。只是在涂料烤干期间在封端剂分离走之后才又暴露。随后可以用来与包含在其它的粘合剂组分中的（例如在聚丙烯酸酯树脂（Ａ）中的）对异氰酸酯基团有反应活性的基团进行交联反应。

所有适合用于涂料的聚异氰酸酯原则上都可以用于制备封端的聚异氰酸酯。其实例有：每分子中有4到25个、最好是4到16个碳原子和2到4个、最好是2个异氰酸酯基的聚异氰酸酯，即，脂族、环脂族、芳基脂族和芳族的二异氰酸酯。例如在“有机化学方法”（Houben-Weyl），第14／2卷，第4版（Georg Thieme Verlag 出版社，Stuttgart，1963），61—70页和W。Siefken 在Liebigs Ann、Chem.562卷75—136页中提到的那些，如亚乙基1，2－二异氰酸酯、四亚甲基1，4－二异氰酸酯、六亚甲基1，6－二异氰酸酯、2，2，4－和2，4，4三甲基六亚甲基1，6－二异氰酸酯、十二烷1，12－二异氰酸酯、ω，ω'二异氰酸根合二丙醚、环丁烷1，3－二异氰酸酯、环已烷1，3－和1，4－二异氰酸酯、2，2－和2，6－二异氰酸根合－1－甲基环已烷、3－异氰酸根合甲基－3，5，5－三甲基环已基异氰酸酯（“异佛尔酮二异氰酸酯”），2，5－和3，5－二（异氰酸根合甲基）－8－甲基－1，4－亚甲基－十氢萘、1，5－，2，5－，1，6－和2，6－二（异氰酸根合甲基）－4，7－亚甲基－六氢1，2－二氢化茚、二环已基2，4'－和4，4'－二异氰酸酯、六氢甲代亚苯基2，4－和2，6－二

异氰酸酯、全氰化二苯基甲烷2，4'－和4，4'二异氰酸酯、ω，ω'二异氰酸根合－1，4－二乙基苯、亚苯基1，3－和1，4－二异氰酸酯、4，4'－二异氰酸根合联苯、4，4'－二异氰酸根合－3，3'－二氯联苯、4，4'二异氰酸根合－3，3'－二甲氧基联苯、4，4'－二异氰酸根合－3，3'－二甲基联苯、4，4'－二异氰酸根合－3，3'－二苯基联苯、2，4'－和4，4'－二异氰酸根合二苯基甲烷、亚萘基1，5二异氰酸酯、甲代亚苯基二异氰酸酯（例如甲代亚苯基2，4－和2，6－二异氰酸酯），N，N'－（4，4－二甲基－3，3'－二异氰酸根合二苯基）脲二酮、间亚二甲苯基二异氰酸酯、二环已基甲烷二异氰酸酯和四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、以及三异氰酸酯，例如2，4，4'－三异氰酸根合二苯醚和4，4，'4''－三异氰酸根合三苯甲烷。也可以使用含有碳化二亚胺基和／或异氰酸酯基和／或缩二脲基和／或尿烷基和／或脲基和／或羧基的聚异氰酸酯。含有尿烷基的聚异氰酸酯是通过某些异氰酸酯基与诸如三羟甲基丙烷、丙三醇、聚酯多元醇和聚醚多元醇等多元醇反应而得到的。含羧基的聚异氰酸酯是用例如一些异氰酸酯基与含如二甲基丙酸酯之类化合物的羧基进行反应或类似的羟基羧基和含羧基和羟基的聚酯树脂进行反应得到的。

就制备汽车面漆而言，优选使用脂族或环脂族聚异氰酸酯，尤其是六亚甲基二异氰酸酯、二聚的六亚甲基二异氰酸酯、三聚的六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酮、二环已基甲烷2，4'－二异氰酸酯和二环已基甲烷4，4'－二异氰酸酯，以及这些聚异氰酸酯的混合物。最好是使用三聚的六亚甲基－二异氰酸酯。三聚的六亚甲基二异氰酸酯是一种商业产品，以商品名称Tolunate® HDT（Rhône

-Poulenc 公司）、 Desmodur® N33 （Bayer AG 公司）和Basonat® PLR 8638 （BASF AG公司）销售。

上述的聚氰酸酯原则上可以用适合封端聚异氰酸酯的任何封端剂或封端剂的混合物封端。

合适的封端剂一般含有胺、酰胺、内酰胺、硫羟或羟基，或一个C－H酸基。其实例包括：脂族、环脂族或芳基脂族一元醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、3，3，5－三甲基己醇、癸醇、2－乙基己醇和月桂醇，乙基乙二醇单乙醚，乙基乙二醇单丁醚，环戊醇，环己醇、苯甲醇和甲基苯甲醇；肟，例如甲基戊基酮肟、二异丁基酮肟、甲基乙基酮肟、甲基异丁基酮肟、丙酮肟和环己酮肟；二烷基氨基醇，例如二甲基乙醇胺和二乙基乙醇胺；酚，例如甲酚，苯酚，叔丁基苯酚和乙基苯酚；内酰胺，例如ε－己内酰胺；酰亚胺，例如邻苯二酰亚胺，以及丙二酸酯或乙酰乙酸酯。

专业人员可以从适合封端聚异氰酸酯的已知封端剂中选择合适的封端剂。这样作时要考虑到封端的聚异氰酸酯在开始烘烤之前不应该与其它的涂料组分发生任何化学反应，而当烘烤过程结束时应当已经与对异氰酸酯有活性的粘合剂尽可能完全地反应。

优选使用的封端剂是甲基乙基酮肟、甲基戊基酮肟、二异丁基酮肟和丙二酸二乙酯。最好是使用甲基乙基酮肟间丙二酸二乙酯作为封端剂。

也可以使用不同封端剂的混合物。

在某些情况下，最好是在涂料中加入一种催化剂，用来催化封端的异氰酸酯的异氰酸酯基与对异氰酸酯有活性的基团，特别是与其它粘合剂组分的羟基的反应。合适的催化剂的实例是锡化合物，例如二

丁锡二月桂酸酯和乙酸锡。

封端的聚异氰酸酯的含量一般高得足以使OH当量与异氰酸基（NCO当量之比处在1.0：0.7和1.0：1.2之间，最好是在1.0：0.8和1.0：1.0之间。

在某些情形，最好是在组分（B）之外还使用一种氨基树脂或氨基树脂的混合物作为附加的交联剂（组分（C））。这类氨基树脂是众所周知的，可以从很多公司购得（例如，American Cyanamid公司的Cymel®，Monsanto公司的Resimene®和BASF公司的Luwipal®）。它们通常是含氨基化合物（特别是三聚氰胺或苯并三聚氰二胺）与醛（特别是甲醛）的至少部分醚化的缩合产物。这种胺基树脂的水可稀释性一般取决于缩合程度和醚化组分。缩合程度越低和醚化组分中烷基的链长越短，氨基树脂的水可稀释性越好。氨基树脂的水可稀释性也可以通过引入羧基来改善（例如用羟基羧酸醚化）。还可以通过加入水可稀释的溶剂，例如乙二醇醚，改进氨基树脂的水可稀释性。

如果在根据本发明的涂料中使用封闭的聚异氰酸酯和氨基树脂的组合物，所用的封闭的聚异氰酸酯与氨基树脂的重量比是在20：80和80：20之间，最好是在67：33和33：67之间。封闭的聚异氰酸酯和氨基树脂的混合物与其它粘合剂组分的重量比一般是在50：50到10：90之间，最好是从40：60到20：80。

在水基介质中只稳定有限时间的封端的聚异氰酸酯也可以作为组分（B）使用。在这种情形下，最好将本发明的涂料作为二组分体系使用，也就是说，只是在涂覆前不久或者涂覆期间才将聚异氰酸酯组

分与水基涂料组分混合。

除了上述的粘合剂之外，本发明的涂料还可以含有其它的水可稀释的合成树脂，它们在合适时可以用来研磨颜料和／或作为流变控制添加剂。这类合成树脂的实例有：水可稀释的聚氨酯树脂；水可稀释的聚酯树脂；聚醚，例如数均分子量400到900的聚丙二醇；水溶性纤维素醚，例如羟乙基纤维素、甲基纤维素或羧甲基纤维素；以及有离子基团和／或缔合基团的合成聚合物，例如聚乙烯醇、聚（甲基）丙烯酰胺、聚（甲基）丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮、苯乙烯／马来酸酐或乙烯／马来酸酐共聚物，以及它们的衍生物；或是疏水改性的乙氧基化尿烷，或含羧基的聚丙烯酸酯。

根据本发明的涂料也可以含有交联的聚合微粒，例如在欧洲专利A—38 127（EP－A－38 127）所公开的。

本发明的涂料还可以含有无机的流变性质控制剂，例如薄片状硅酸盐。

本发明的水基涂料还可以含有常用的有机溶剂。其含量应保持尽量低。例如，含量少于挥发性组分总重量的15%。

根据本发明的涂料，其PH值一般在6．5和9．0之间。PH值可以用常用的胺调节，例如用三乙胺、二甲基氨基乙醇和N－甲基吗啉调节。

根据本发明的涂料可以用常用的涂布方法，例如喷涂，刮涂、刷涂或浸涂，涂覆在所希望的任何基底上，例如金属、木材、塑料或纸。

本发明的涂料最好是用来制造汽车罩面漆。本发明的涂料可以用于原始上漆或是用来对汽车车身重新上漆。最好是用于汽车车身的原

始上漆。

汽车罩面漆按以下方法形成：在涂有至少一个电镀涂层和涂于其上的至少一个填料层的汽车车身上，或是涂上一种着色的面漆並且烤干（单层罩面漆），或是涂上一种着色的底层涂料，在其上面涂上一种未着色的或仅用透明颜料着色的透明涂料。然后将底涂层和透明涂层一起烤干（两层罩面漆）。

本发明的涂料可以用来制成单层罩面漆、作为着色的底层涂料，或是作为透明涂料。最好是用本发明的涂料作透明涂料。

如果用本发明的涂料来制成单层罩面漆或作为底层涂料，则可以用颜料着色，例如用无机颜料，如二氧化钛、氧化铁、碳黑等，以及／或有机颜料和／或金属颜料，如铝青铜合金，以及／或珠光或干涉色颜料。铝青铜合金和珠光或干涉色颜料是随角异色效果颜料的实例。

如果用本发明的涂料作为着色的底层涂料，可以用不含颜料或是只用透明颜料着色的本发明的涂料涂于其上，也可以用以有机溶剂为基础的常规的透明涂料，透明的水基涂料或透明的粉末涂料涂盖。

本发明的涂料特别具有减小产生爆孔倾向的优点。

本发明用以下实施例详细说明。

除非另外说明，所有的份数及百分含量数据均指重量。

1．根据德国公开专利 DE-OS 3 8　3 2　8 2 6 的实施例 A 制备水可稀释的聚丙烯酸树脂（A）

将 2 0 重量份的丁基乙二醇加到 4 升的钢锅中，加热到最高达 1 4 0 ℃。钢锅上装有两个单体进料口，一个引发剂进料口，搅拌器、温度计、油浴加热和回流冷凝管。然后加入 4．5 重量份过苯甲酸丁酯在 5 重量份丁基乙二醇中的溶液，控制加入速度，使得在 4 小

时30分钟后加完。在开始加入过苯甲酸丁酯溶液时，也开始加入由22.0重量份的丙烯酸丁酯，20.0重量份的甲基丙烯酸丁酯、15.0重量份的甲基丙烯酸甲酯、23.0重量份的丙烯酸2－羟基丙酯和15.0重量份的苯乙烯构成的混合物。混合物的加入速度应该使混合物在3小时50分钟加完。当所有的混合物加完之后，在20分钟内加入5.0重量份的丙烯酸。用二甲基乙醇胺在约95℃下将这样得到的树脂溶液中和到中和度为80%。然后加水，使分散体的固体含量约为60%重量。所得的分散体具有以下参量：固体含量：59.6%重量（1小时，130℃），酸值：39.4，粒度：143纳米（用激光光散射测定；仪器：Malvern Autosizer 2C）。

2．根据德国公开专利DE-OS 38 32 826制备水基透明涂料（透明涂料I；对照例）

将由9.4重量份市售的水可稀释的三聚氰胺／甲醛树脂在异丁醇中的90%重量浓度的溶液（Cymel 327）和0.4重量份市售的流动控制剂（Silwet 7602）在丁基乙二醇中的10%重量浓度的溶液构成的9.8重量份的混合物，在搅拌下加到53.1重量份的按条目1制得的分散体中。在加完之后，将混合物再搅拌5分钟，在搅拌下慢慢加入37.1重量份的去离子水。利用重量浓度为10%的二甲基乙醇胺水溶液和去离子水，使PH达到7.8，喷涂粘度为DIN4号杯流出时间23秒（德国工业标准53211（1974））。所形成的透明涂料最后经过装有Leitz T 1000滤层的板式过滤器过滤。施工固体含量：36.0%重量（1小时，160℃）。

3．制备封端的聚异氰酸酯（B）

将33．33重量份的甲乙酮和68．49重量份的市售的三聚六亚甲基二异氰酸酯加到钢锅中並加热到60℃，钢锅装有进料导管、搅拌器、温度计、油浴加热装置和回流冷流管。然后在2小时内加入31．51重量份甲基乙基酮肟。保持温度为60℃，直到异氰酸基（NCO）含量≤0．25%重量。残余的NCO基随后与摩尔量两倍过剩的乙醇反应。在加入相应量的乙醇30分钟之后，在70℃下加入25重量份的丁基乙二醇，蒸走甲乙酮。用丁基乙二醇将反应产物调节成固体含量为75．1%重量（1小时，150℃）。测得粘度为6．1分帕·秒（23℃，板／球式粘度计）。

4．根据本发明制备透明涂料（透明涂料Ⅱ）

所遵照的步骤如条目2所述。但是，不用三聚氰胺／甲醛树脂溶液和流动控制剂溶液的混合物，改用由21．6重量份按照条目3得到的聚异氰酸酯溶液和0．4重量份条目2所述的流动控制剂溶液构成的22．0重量份的混合物。施工固体含量：37．1%重量（1小时，160℃）。

5．涂覆透明涂料並试验所形成的罩面漆

将用片状铝粉着色的市售水基涂料涂在磷化处理过並且已涂覆了商品电镀罩面漆和填料的薄钢板上，得到厚度为12到15微米的干膜。将此底层涂料在室温下干燥10分钟，在80℃干燥10分钟。使用传送带型杯式喷枪，用透明涂料Ⅰ和Ⅱ涂覆这样涂过的钢板共三次，间隔的闪蒸时间为1分钟，将涂料在室温下干燥20分钟，再在循环空气加热炉中于160℃烤20分钟。喷涂的透明涂料使形成的透明涂料膜的干膜厚度从20微米连续增加到70微米（膜厚的楔形

过程）。试验这样得到的罩面漆。试验结果总结于下表中。

带透明涂层的罩面漆	I	II
爆孔极限[1]	43微米	63微米
光泽度[2]	90	90
DOI	80	86
附着力的划格试验[3]	0	0

1）爆孔极限是指干膜的某一厚度，小于此厚度时，看不到由于气泡造成的涂膜损伤。如果涂料涂成的干膜厚度超过爆孔极限，则涂膜中产生气泡造成的损伤。

2）根据德国工业标准67 530的光泽度，20°角。

3）根据德国工业标准53 151试验，包括Tesa撕脱试验。

上述试验表明，根据本发明使用封闭的聚异氰酸酯代替三聚氰胺/甲醛树脂，既降低了形成爆孔的倾向，又改进了DOI值。