



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101517022 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200780030015. 0

(22) 申请日 2007. 08. 03

(30) 优先权数据

11/534, 352 2006. 09. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/075166 2007. 08. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02008/036473 EN 2008. 03. 27

(73) 专利权人 巴斯夫公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 M·L·格林 D·H·坎贝尔

J·E·布瓦索 B·奥曼

(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 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

C09D 201/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5593785 B, 1997. 01. 14,

US 5593785 B, 1997. 01. 14,

US 2006128901 A1, 2006. 06. 15,

审查员 杨伟超

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

涂料组合物以及由其产生的膜体系

(57) 摘要

涂料组合物用于形成膜体系的透明涂层, 该膜体系包含底涂层和透明涂层。该涂料组合物包含氨基甲酸酯官能聚合物、与该氨基甲酸酯官能聚合物为反应性的交联剂、以及与该氨基甲酸酯官能聚合物以及该交联剂基本上为非反应性的酸官能聚合物。该酸官能聚合物具有至少 50mg KOH/g 的酸值以及有助于透明涂层抗酸蚀刻性的提高。该酸官能聚合物还有助于该底涂层和该透明涂层的涂层间粘附的增强, 从而降低该底涂层和该透明涂层分离 / 分层的可能性。

1. 涂料组合物,该涂料组合物包含:
 - A. 每 100 重量份涂料组合物 20-80 重量份数均分子量为 1000 至 20000g/mol 的氨基甲酸酯官能聚合物;
 - B. 每 100 重量份涂料组合物 0.5-15 重量份与所述氨基甲酸酯官能聚合物为反应性的交联剂;以及
 - C. 与所述氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 以及所述交联剂 (B) 基本上为非反应性的酸官能聚合物,所述酸官能聚合物的酸值是至少 50mgKOH/g,重均分子量为 3500 至 20000g/mol 和数均分子量为 1500 至 6500g/mol,和所述酸官能聚合物是丙烯酸类聚合物。
2. 权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述酸官能聚合物 (C) 与所述氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 以及所述交联剂 (B) 是完全非反应性的。
3. 权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述酸官能聚合物 (C) 的酸值是至少 120mg KOH/g。
4. 权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述酸官能聚合物 (C) 的酸值是至少 240mg KOH/g。
5. 权利要求 4 所述的涂料组合物,其中所述丙烯酸类聚合物包括丙烯酸类聚酯。
6. 权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述酸官能聚合物包括聚丙烯酸烷基酯。
7. 权利要求 6 所述的涂料组合物,其中所述聚丙烯酸烷基酯包括聚丙烯酸丁酯。
8. 权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 包括如下物质的反应产物:
 - A. 包含多个羟基的化合物,其中的至少一个由环氧基和有机酸的开环反应形成,以及
 - B. 包含氨基甲酸酯基的化合物。
9. 权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述交联剂 (B) 选自氨基塑料、酚醛加合物、硅氧烷、硅烷、烷基醇、异氰酸酯、丙烯酸类、酸酐、及其组合。
10. 权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述交联剂 (B) 包括蜜胺甲醛树脂。
11. 权利要求 1 所述的涂料组合物,该涂料组合物还包含至少一种催化剂,该催化剂用量为 0.1-0.9 重量份每 100 重量份所述涂料组合物。
12. 权利要求 1 所述的涂料组合物,该涂料组合物还包含至少一种添加剂,该添加剂选自流平剂、表面活性剂、填料、稳定剂、溶剂、增塑剂、消泡剂、湿润添加剂、催化剂、流变控制剂、颜料、及其组合。
13. 权利要求 1 所述的涂料组合物,该涂料组合物还包含不同于所述氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 的氨基甲酸酯官能化合物。
14. 权利要求 1 所述的涂料组合物,该涂料组合物还包含添加剂聚合物。
15. 权利要求 1 所述的涂料组合物,该涂料组合物在固化时产生固化的膜层,该固化的膜层通过 GM 材料规范 9984157 测定的 Jacksonville 蚀刻为 3-5。
16. 权利要求 1 所述的涂料组合物,该涂料组合物是溶剂型的。
17. 权利要求 1 所述的涂料组合物,该涂料组合物是水性的。
18. 用权利要求 1 所述的涂料组合物涂覆基材的方法。
19. 膜体系,该膜体系包含底涂层以及由涂料组合物固化时形成的透明涂层,该涂料组合物包含:

A. (i) 和 (ii) 的反应产物；

(i) 每 100 重量份涂料组合物 20-80 重量份数均分子量为 1000 至 20000g/mol 的氨基甲酸酯官能聚合物, 以及

(ii) 每 100 重量份涂料组合物 0.5-15 重量份与所述氨基甲酸酯官能聚合物为反应性的交联剂; 以及

B. 与 (i) 所述氨基甲酸酯官能聚合物、(ii) 所述交联剂以及 (i) 和 (ii) 的所述反应产物基本上为非反应性的酸官能聚合物, 所述酸官能聚合物的酸值是至少 50mg KOH/g, 重均分子量为 3500 至 20000g/mol 和数均分子量为 1500 至 6500g/mol, 和所述酸官能聚合物是丙烯酸类聚合物。

20. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述酸官能聚合物与所述氨基甲酸酯官能聚合物以及所述交联剂是完全非反应性的。

21. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述酸官能聚合物 (B) 的酸值是至少 120mg KOH/g。

22. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述酸官能聚合物 (B) 的酸值是至少 240mg KOH/g。

23. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述酸官能聚合物 (B) 包括丙烯酸类聚酯。

24. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述酸官能聚合物 (B) 包括聚丙烯酸丁酯。

25. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述氨基甲酸酯官能聚合物 (i) 包括如下物质的反应产物:

A. 包含多个羟基的化合物, 其中的至少一个由环氧基和有机酸的开环反应形成, 以及

B. 包含氨基甲酸酯基的化合物。

26. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述交联剂 (ii) 包括蜜胺甲醛树脂。

27. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述涂料组合物还包含不同于所述氨基甲酸酯官能聚合物 (i) 的氨基甲酸酯官能化合物。

28. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述涂料组合物还包含添加剂聚合物。

29. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述透明涂层通过 GM 材料规范 9984157 测定的 Jacksonville 蚀刻为 3-5。

30. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述底涂层和所述透明涂层按 GM 测试号 9071P 测定的涂层间粘附为至少 1.6 密耳的失效膜构造。

31. 权利要求 19 所述的膜体系, 其中所述底涂层和所述透明涂层按 GM 测试号 9071P 测定的粘附百分率为 95-100%。

32. 在其上涂覆权利要求 19 所述的膜体系的基材。

涂料组合物以及由其产生的膜体系

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料组合物,该涂料组合物包含酸官能聚合物,该酸官能聚合物的酸值是至少 50mg KOH/g。本发明还涉及包含底涂层和透明涂层 (clearcoat layer) 的膜体系,该透明涂层由该涂料组合物形成。

背景技术

[0002] 包含酸官能聚合物的涂料组合物是本领域公知的。酸官能聚合物典型地提高水性涂料组合物中的树脂分散或者在羧基-环氧涂料组合物中作为交联剂。然而,酸官能聚合物一般不用在包含氨基甲酸酯官能聚合物的涂料组合物中以及没有显示出提高固化的包含氨基甲酸酯官能聚合物的涂料组合物的抗酸蚀刻性。

[0003] 包含氨基甲酸酯官能聚合物以及与该氨基甲酸酯官能聚合物为反应性的交联剂的涂料组合物也是本领域公知的。这些涂料组合物特别合乎汽车漆用途的需要,这是因为它们可以固化以形成透明涂层以及底涂(漆)层,其可以作为外涂层以及表现出耐用性、坚固并且均匀的外观。然而,该外涂层易受酸雨产生的酸蚀刻影响。酸雨还会使在存在的任何羟基官能聚合物部位,如氨基甲酸酯官能聚合物中的那些,和交联剂之间形成的曝露的醚键水解。当该情况发生时,在透明涂层中形成缺陷(例如,瑕疵和斑点)且不易去除。另外,许多修复底涂层/透明涂层尤其易与下部的底涂层/透明涂层发生分层,这是因为它们与该底涂层间的涂层间粘附(intercoat adhesion)降低,导致差的耐用性和硬度以及不一致的外观。

[0004] 过去,已经进行努力以改善透明涂层的抗酸蚀刻性和涂层间粘附这二者来提高它们的有用性以及改进购买用于形成透明涂层的涂料组合物的商业意愿。Mayo 等人的美国专利 US 5,593,785 中公开的一种这样的努力公开了成膜组合物,该成膜组合物包含双树脂体系和交联剂。该双树脂体系包含氨基甲酸酯官能丙烯酸类聚合物以及聚酯聚合物,同时该交联剂是氨基塑料。在此双树脂体系中,该交联剂与该氨基甲酸酯官能丙烯酸类聚合物以及该聚酯二者都反应(即交联)以形成透明涂层。具体说,‘785 专利中的中聚酯具有可变的平均分子量以及数均分子量、可变的官能度、以及宽的多分散性。这些特征,以及特别地氨基甲酸酯官能度,对该聚酯聚合物有负面影响以及不允许该聚酯聚合物用作独立的、可变动的、以及非反应性的酸官能聚合物。同样地,与可以用作添加剂的独立的、可变动的、以及非反应性的酸官能聚合物比较,该聚酯聚合物必须以增加的数量用作该双树脂体系中的反应物。

[0005] 因此,存在的可能是形成包含具有特定酸值的酸官能聚合物的涂料组合物。还存在的可能是形成涂料组合物,该涂料组合物当固化时,提高抗酸蚀刻性。还存在的可能是形成膜体系,该膜体系包含底涂层和由涂料组合物形成的透明涂层,该涂料组合物具有改进的在透明涂层和底涂层之间的涂层间粘附。

发明内容

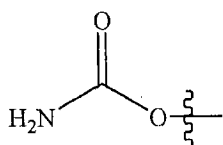
[0006] 本发明提供涂料组合物,该涂料组合物包含氨基甲酸酯官能聚合物 (A),以及与氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 为反应性的交联剂 (B)。该涂料组合物还包含与氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 以及交联剂 (B) 基本上为非反应性的酸官能聚合物 (C)。酸官能聚合物 (C) 的酸值是至少 50mg KOH/g。本发明还提供包含底涂层和透明涂层的膜体系,该透明涂层由固化时的涂料组合物形成。

[0007] 酸官能聚合物 (C) 以成本有效的方式有助于该透明涂层抗酸蚀刻性的提高。提高抗酸蚀刻性降低了由于酸雨在透明涂层中形成缺陷形成的可能性,从而改善透明涂层的外观和应用性以及改进购买用于形成透明涂层的涂料组合物的商业意愿。酸官能聚合物 (C) 还有助于底涂层以及透明涂层的涂层间粘附的提高。提高涂层间粘附使透明涂层与底涂层分离/分层的可能性降低,以致透明涂层和底涂层二者的耐用性、硬度以及外观得以提高。酸官能聚合物 (C) 还有助于该涂料组合物在涂覆、闪干 (flashing) 以及固化期间的流平 (leveling)。

具体实施方式

[0008] 本发明提供涂料组合物,该涂料组合物可以是水性的或者溶剂型的。优选地,该涂料组合物是溶剂型的以及含水率小于 1 重量%。该涂料组合物包含氨基甲酸酯官能聚合物 (A)、与氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 为反应性的交联剂 (B)、以及与氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 以及交联剂 (B) 基本上为非反应性的酸官能聚合物 (C)。交联剂 (B) 以及酸官能聚合物 (C) 在下文中更详细地描述。本发明还提供包含底涂层和透明涂层的膜体系,该透明涂层由固化时的涂料组合物形成,每个也在下文中更详细地描述。

[0009] 氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 可以是任何本领域已知的氨基甲酸酯官能聚合物 (A)。氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 包括至少一个氨基甲酸酯官能团以及可以包括多于一个氨基甲酸酯官能团。仅用于说明的目的,以下举例说明氨基甲酸酯官能团的化学结构。



[0010] 氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 也可包括一个或多个官能团,该官能团选自酯、醚、酮、醛、羧酸、酰胺和脲、丙烯酸类、含硫基团、含磷基团、含硅烷的基团、及其混合物。氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 还可以包括脂族、环脂族、以及芳族基团。在一个实施方案中,氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 包括具有各种官能度的支化的有机结构,该各种官能度包括但不限于支链烃官能度、羟基官能度、羧酸酯官能度、氨基甲酸酯官能度、以及酯官能度。优选地,氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 的数量平均分子量为 1,000-20,000、更优选 2,000-8,000、以及最优选 3,000-5,000g/mol。然而,应理解氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 可以具有任何分子量。

[0011] 优选地,氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 的含量是 20-80、更优选 30-70、以及最优选 40-50 重量份每 100 重量份涂料组合物。然而,氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 可以采用任何数量包含在涂料组合物中。

[0012] 氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 还可以由本领域已知的任何工艺形成。在一个实施方案中,氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 由包括如下步骤的方法形成:通过加成反应制备包含一个或者多个官能团的主链聚合物,其包括使一种或多种烯属不饱和氨基甲酸酯游离单体和

一种或多种非官能的烯属不饱和单体聚合,以及使该主链聚合物与一种或多种另外的反应性化合物反应以产生具有至少一个氨基甲酸酯基的氨基甲酸酯官能聚合物(A),如美国专利 US 6,696,535 所公开,该文献在此明确引入作为参考。在另一个实施方案中,氨基甲酸酯官能聚合物(A)由美国专利 US 6,855,789 所述方法形成,在此也将该文献明确引入作为参考。在还另一个实施方案中,氨基甲酸酯官能聚合物(A)包括如下物质的反应产物:包含多个羟基的化合物,其中的至少一个由环氧基和有机酸的开环反应形成,以及包含氨基甲酸酯基的化合物,如美国专利 US 6,420,472 所述,在此也将该文献明确引入作为参考。在还另一个实施方案中,氨基甲酸酯官能聚合物(A)是如下物质的反应产物:含有多个羟基的第一化合物、伯氨基甲酸酯化合物、以及具有与羟基为反应性的端基并还具有甲硅烷基烷氧基的甲硅烷基化合物。在还另一个实施方案中,氨基甲酸酯官能聚合物(A)更具体地是如下物质的反应产物:含有多个羟基的第一化合物、羧酸酐、含有至少一个环氧基的第二化合物、伯氨基甲酸酯化合物、以及具有与羟基为反应性的端基并具有甲硅烷基烷氧基的甲硅烷基化合物。

[0013] 该涂料组合物也可包含另外的氨基甲酸酯官能化合物,即,氨基甲酸酯官能改性剂,其不同于氨基甲酸酯官能聚合物(A),比如氨基甲酸酯官能树脂、氨基甲酸酯官能低聚物,及其它化合物。还可以设想多于一种的另外氨基甲酸酯官能化合物可包含在该涂料组合物中。该另外的氨基甲酸酯官能化合物,与氨基甲酸酯官能聚合物(A)相似,可以是任何本领域已知的以及可由本领域已知的任何方法形成。该氨基甲酸酯官能化合物也可以与交联化合物反应。如果包括的话,优选氨基甲酸酯官能化合物的含量为 3-25、更优选 6-18、以及最优选 10-14 重量份每 100 重量份涂料组合物。然而,氨基甲酸酯官能化合物可以任何数量包含在涂料组合物中,如本领域技术人员确定的那样。

[0014] 现在讨论交联剂(B),交联剂(B)与氨基甲酸酯官能聚合物(A)为反应性的以及与任何另外的氨基甲酸酯官能化合物可以是反应性的,如以上首先介绍的那样。在一个实施方案中,交联剂(B)包括蜜胺甲醛树脂。在另一个实施方案中,交联剂(B)包括单体型以及聚合物型的蜜胺甲醛树脂,其包括部分以及完全烷基化的蜜胺比如甲基化蜜胺、丁基化蜜胺、以及甲基化/丁基化蜜胺。在还另一个实施方案中,交联剂(B)包括第一和第二蜜胺甲醛树脂。在此实施方案中,第一蜜胺甲醛树脂的含量为 2.5-4.5 重量份每 100 重量份涂料组合物以及是完全甲基化蜜胺。照这样,第一蜜胺甲醛树脂包括通式 $-\text{CH}_2\text{OR}_1$ 的烷氧基甲基,其中 R_1 是具有 1-20 个碳原子的烷基链。在此实施方案中最优选的第一蜜胺甲醛树脂是六甲氧基甲基蜜胺以及可商购自 Cytec Industries of Wallingford, CT。同样在此实施方案中,第二蜜胺甲醛树脂的含量为 2.5-20 重量份以及是部分甲基化蜜胺。照这样,第二蜜胺甲醛树脂可以包括羟甲基, CH_2OH 以及以上定义的烷氧基甲基, $-\text{CH}_2\text{OR}_1$ 两者。在此实施方案中,第一蜜胺甲醛树脂与第二蜜胺甲醛树脂的重量比为 1 : 5-5 : 1 以及更优选 1 : 2-2 : 1。可以考虑交联剂(B)可以是任何本领域已知的。

[0015] 在另一个实施方案中,交联剂(B)选自氨基塑料、酚醛加合物、硅氧烷、硅烷、烷基醇、异氰酸酯、丙烯酸类、酸酐、及其组合。适合的氨基塑料的非限制实例,除上述蜜胺甲醛树脂之外,包括脲醛树脂。硅氧烷的非限制实例包括三甲氧基硅氧烷。烷基醇的非限制性实例包括羟甲基脲。异氰酸酯的非限制性实例包括脂族以及芳族异氰酸酯,以及改性多异氰酸酯,其包括脲、缩二脲、脲基甲酸酯、碳二亚胺、脲酮亚胺、以及含异氰脲酸酯和/或尿烷

基团的二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯比如改性二苯基甲烷二异氰酸酯。该异氰酸酯可以是封端 (blocked) 或者解封端 (unblocked) 的多异氰酸酯。适合的封端剂 (blocking agents) 的非限制性实例包括在高温下解封端的那些材料比如己内酰胺。其它适合的封闭剂包括, 但不局限于苯酚、甲酚、异壬基苯酚、肟比如甲基乙基酮肟以及丁酮肟、含活性亚甲基的化合物比如丙二酸二乙酯以及丙二酸异亚丙基酯、乙酰醋酸盐 (酯)、以及亚硫酸氢钠。酸酐的非限制实例包括聚琥珀酸酐。

[0016] 优选, 所包括的交联剂 (B) 的含量是 0.5-15 以及更优选 5-9 重量份每 100 重量份涂料组合物。然而, 应理解交联剂 (B) 可以任何数量存在于涂料组合物中, 如本领域技术人员所确定的那样。

[0017] 涂料组合物也包含与氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 以及交联剂 (B) 基本上为非反应性的酸官能聚合物 (C), 如以上首先介绍的那样。对本发明来说, 术语“基本上为非反应性”包括氨基甲酸酯到蜜胺或者羟基到蜜胺的典型反应, 其在要求达到适当物理性能的交联密度或固化 T_g 中是不重要的和不必要的。在一个实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 与氨基甲酸酯官能聚合物 (A) 以及交联剂 (B) 二者是完全非反应性的。

[0018] 酸官能聚合物 (C) 可以是任何本领域已知的, 只要酸官能聚合物 (C) 的酸值是至少 50mg KOH/g。还可以设想酸官能聚合物 (C) 具有至少部分地迁移到该组合物和 / 或透明涂层表面的能力。在一个实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 的酸值是至少 120mg KOH/g。在另一个实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 的酸值是至少 240mg KOH/g。在还另一个实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 的酸值是 240-250mg KOH/g。包括酸官能聚合物 (C) 出乎意料地使得由涂料组合物形成的固化膜层和 / 或透明涂层的抗酸蚀刻性得以提高。这样的包括还使得固化膜层和 / 或透明涂层与底涂层的涂层间粘附得以提高。另外, 这样的包括减少以及优选消除了涂料组合物中包含流平剂的需要, 这是因为酸官能聚合物 (C) 可以同时作为流平剂。酸官能聚合物 (C) 具有精确分子量, 只是重均和数均、窄的官能度分布、和窄的多分散性。这些特征中每一个允许根据不同的用途精确定制酸官能聚合物 (C), 如本领域技术人员所确定的那样以及有助于抗酸蚀刻性以及涂层间粘附二者。

[0019] 在一个实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 包括丙烯酸类聚合物。该丙烯酸类聚合物可以是任何本领域已知的以及可以包括丙烯酸类聚酯。在另一个实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 包括聚丙烯酸烷基酯。优选, 聚丙烯酸烷基酯包括聚丙烯酸丁酯。在还另一个实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 包括聚酯聚合物。在所有实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 可以包括任何结构, 只要酸官能聚合物 (C) 的酸值是至少 50mg KOH/g。在一个实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 包括星型聚酯, 该星型聚酯包含聚丙烯酸酯的侧链。在另一个实施方案中, 酸官能聚合物 (C) 包括与聚丙烯酸丁酯共聚的混合聚酯。优选, 酸官能聚合物 (C) 密度为 1.02-1.05、以及更优选 1.02-1.04g/cm³。酸官能聚合物 (C) 还优选具有在 25°C 下 90-1,200、以及更优选 180-200MPa. s. 的粘度。酸官能聚合物 (C) 还优选具有 3,500-20,000、以及更优选 5,500-20,000g/mol 的重均分子量, 以及 1,500-6,500、以及更优选 2,000-6,500g/mol 的数均分子量。酸官能聚合物 (C) 还优选具有 45%-60%、以及更优选 49%-59% 的固体百分数。优选, 酸官能聚合物 (C) 还具有 1.4-1.5、更优选 1.44-1.46、并且最优选 1.44-1.45 的折射率。此外, 优选酸官能聚合物 (C) 的 pKa 为 4-6。然而, 应理解酸官能聚合物 (C) 可以具有任何密度、粘度、分子量、固体百分数、折射率以及

pKa,只要酸官能聚合物(C)的酸值是至少 50mg KOH/g。

[0020] 回过头讨论涂料组合物,该涂料组合物也可包含添加剂聚合物。如果包含添加剂聚合物的话,该添加剂聚合物与酸官能聚合物(C)不同。然而,酸官能聚合物(C)的上述描述也可适用于添加剂聚合物。在一个实施方案中,该添加剂聚合物包括按照商品名 **Disparlon**[®] LAP-20 商购自 King Industries, Norwalk, Connecticut 的聚丙烯酸酯。

[0021] 该涂料组合物优选包含至少一种促进固化的催化剂。优选,如果交联剂(B)包括氨基塑料、尤其是蜜胺,可以使用酸催化剂促进固化。这些催化剂是本领域公知的以及包括、但不局限于对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、十二烷基苯磺酸、酸式磷酸苯基酯(phenyl acidphosphate)、马来酸单丁酯、磷酸丁酯、羟基磷酸酯、及其组合。其它可以用于本发明的涂料组合物的催化剂包括、但不局限于路易斯酸、过渡金属盐比如锌盐以及锡盐、及其组合。一般,催化剂或者:(1)降低在氨基甲酸酯官能聚合物(A)和交联剂(B)之间的反应所要求的温度;或者(2)提高在氨基甲酸酯官能聚合物(A)和交联剂(B)之间反应的反应速率;或者两者兼有。在有些情况下,可能需要在环境温度下降低反应速率。该催化剂可以是封闭的(blocked)、解封闭的(unblocked)、或者部分地封闭的。该催化剂可以用胺或者诸如环氧乙烷改性材料之类的其它适合封闭剂封闭或者部分地封闭。挥发性的胺是合适的封闭剂,这是因为当涂料组合物固化时,该胺从涂料组合物蒸发,由此在固化期间由通过诸如烘箱之类的任何常规装置引入的热量将催化剂解封闭。适用于本发明涂料组合物的解封闭酸催化剂由 King Industries, Norwalk, Connecticut 按照商品名 **Nacure**[®] 1051 销售。如果包括的话,该催化剂的含量优选为 0.1-1.2、更优选 0.1-0.9、以及最优选 0.2-0.7 重量份每 100 重量份涂料组合物。

[0022] 涂料组合物还可以包括至少一种不同于该添加剂聚合物的添加剂。该至少一种添加剂可以选自流平剂、表面活性剂、填料、稳定剂、溶剂、增塑剂、消泡剂、湿润添加剂、催化剂、流变学控制剂、颜料、及其组合。适合的表面活性剂的非限制性实例包括可从 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA 商购的 **Surfynol**[®] 表面活性剂。增塑剂的适合非限制性实例包括可从 Cook Composites and Polymers, St. Louis, MO 商购的 **Coroc**[®] 丙烯酸类增塑剂树脂。

[0023] 如果涂料组合物包含溶剂作为添加剂,则溶剂优选以相当大的程度将氨基甲酸酯官能聚合物(A)、交联剂(B)、以及酸官能聚合物(C)溶解。溶剂可以包括任何有机溶剂和/或水。在一个实施方案中,该溶剂包括极性有机溶剂。在另一个实施方案中,该溶剂包括极性脂族溶剂。在另外的实施方案中,该溶剂包括极性芳香族溶剂。在还另一个实施方案中,该溶剂选自酮、酯、醋酸酯、质子惰性酰胺、质子惰性亚砷、质子惰性胺、及其组合。有用溶剂的非限制性实例包括甲乙酮、甲丙酮、甲基异丁基酮、醋酸 m-戊酯、乙二醇丁基醚-醋酸酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、二甲苯、N-甲基吡咯烷酮、2-乙基己醇、正丁醇、二丙二醇甲醚、可商购自 Exxon Mobil, Irving, TX 的 SC 150 溶剂、轻质馏分油(naptha)、重质苯、乙氧基丙酸乙酯、丁二醇醋酸酯、丁二醇、芳族烃的掺混物、及其组合。

[0024] 如果涂料组合物包含颜料作为添加剂,则例如当涂料组合物用来形成底涂层时,该颜料可以包括有机和/或无机化合物、着色的材料、填料、金属的和/或无机的薄片材料比如云母或者铝薄片、及其组合。适合颜料的非限制性实例包括碳黑颜料、二氧化钛及其它

无机的着色颜料比如氧化铁、铬黄、钼橙、钛黄、钛酸镍黄、铬绿等。

[0025] 如果该涂料组合物包含流平剂作为添加剂,则该流平剂可包括,但是不局限于乙烯基丙烯酸类共聚物、羟基官能聚醚聚硅氧烷、卤化聚硅氧烷、及其组合。这些类型流平剂的说明性可商购实例包括,但是不局限于可商购自 Byk Chemie, Wesel, 德国的 Byk 373(羟基聚醚聚二甲基聚硅氧烷)、可商购自 Kyoeisha Chemical, 东京, 日本的 **Disparlon**[®] LC955(乙烯基丙烯酸酯共聚物)、可商购自 Chemtura Corporation, Middlebury, CT 的 **Silwet**[®] L-7614(羟基官能的聚醚改性聚硅氧烷)以及可商购自 Wacker Chemie AG, 慕尼黑, 德国的 **Addid**[®] 761(氟化聚硅氧烷)。

[0026] 如果该涂料组合物包含稳定剂作为添加剂,则该稳定剂可以包括受阻胺光稳定剂 (HAL)。如果包括的话,则该 HAL 可以包括任何本领域已知的。适合本发明的可商购的 HAL 的说明性实例包括,但是不局限于可商购自 Clariant Corporation, Charlotte, NC 的 **Sanduvor**[®] 3058 以及可商购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Basel, 瑞士的 **Tinuvin**[®] 292。

[0027] 涂料组合物优选涂覆至基材比如车体,并且固化以形成固化膜层。可固化的膜层对本发明来说,可以用作底漆层 (primer layer)、底涂层、和 / 或透明涂层、以及可以以任何膜构造 (film build) 厚度涂覆。优选,如果固化膜层用作透明涂层,则以膜构造厚度 1.2-2.5、更优选 1.6-2.1、以及最优选 1.8-2.0 密耳涂覆。如果该固化膜层用作透明涂层,则该透明涂层优选具有光泽。在一个实施方案中,该透明涂层的光泽为 80 或以上 (ASTM D523-89) 或者 DOI (ASTM E430-91) 为至少 80。可固化膜层用作透明涂层的应用在下文中更详细地描述。

[0028] 可以通过本领域已知的任何方法涂覆该涂料组合物。适合的方法包括,但是不局限于喷涂、浸涂、辊涂、幕涂、及其组合。基材可以是本领域已知的任何适合基材。在一个实施方案中,基材包括汽车的车体面板。在另一个实施方案中,该基材选自塑料、金属比如钢、铁以及铝、及其组合。基材可涂覆的或者未涂覆的、处理的或者未处理的、及其组合。最优选,基材是经过涂底漆的或者电镀覆的、以及包括汽车车体面板。

[0029] 在将涂料组合物涂覆至基材之后,基材优选经受条件作用以固化涂料组合物以及形成固化膜层,如以上首先介绍的那样。虽然可以使用各种各样的固化方法,但是优选热固化。通常,主要借助于放射热源提供的高温,使该基材暴露于该高温来实施热固化。然而,本发明可使用任何种类的固化。优选,该涂料组合物在 230° F-320° F 下固化以形成固化膜层。如果涂料组合物包含封闭的酸催化剂,则涂料组合物更优选在 250° F-300° F 下、以及更优选在 275° F-285° F 下固化以形成固化膜层。如果该涂料组合物包含未封闭的酸催化剂,则该涂料组合物更优选在 180° F-220° F 下固化以形成该固化膜层。

[0030] 该涂料组合物优选固化 10-60 分钟的时间。然而,如果该涂料组合物包含封闭的酸催化剂,则该涂料组合物更优选固化 15-25 分钟的时间。如果该涂料组合物包含未封闭的酸催化剂,则该涂料组合物更优选固化 10-20 分钟的时间。

[0031] 在固化以及形成该固化膜层之后,该固化膜层按 GM 材料规范 (GM Material Specification) #9984157 测定的 Jacksonville 蚀刻 (Jacksonville Etch) 优选小于 7、更优选小于 5、更优选为 3-9、以及最优选为 3 或者更低。本发明还包括利用涂料组合物涂覆

基材的方法。

[0032] 本发明还提供该膜体系,该膜体系包含底涂层以及由固化的涂料组合物形成的透明涂层,如以上首先介绍的那样。底涂层可以包括聚合物,该聚合物选自丙烯酸类聚合物、乙烯基类聚合物、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、醇酸树脂、聚硅氧烷、及其组合。优选的聚合物包括丙烯酸类聚合物以及聚氨酯。该聚合物是可交联的以及包括一种或多种类型的可交联官能团。上述可交联基团包括,但是不局限于羟基、异氰酸酯、胺、环氧、丙烯酸酯、乙烯基、硅烷、乙酰醋酸盐(酯)基团及其组合。这些可交联基团可以采用一定的方式掩蔽(masked)或者封闭以致它们是未封闭的以及可用于在所需固化条件下交联,如以上首先介绍的那样。本发明还包括基材,该基材具有在其上涂覆的膜体系。

[0033] 现在讨论透明涂层,透明涂层优选以膜构造厚度 1.2-2.5、更优选 1.6-2.1、以及最优选 1.8-2.0 密耳来涂覆。透明涂层也优选具有光泽。在一个实施方案中,该透明涂层的 20° 光泽为 80 或以上(ASTM D523-89)或者 DOI(ASTM E430-91)为至少 80,如上述首先介绍的那样。该透明涂层的 Jacksonville 蚀刻优选小于 7、更优选小于 5、以及最优选为 3-5,如以上首先介绍的那样以及按 GM 材料规范 #9984157 测定。

[0034] 现在讨论底涂层以及透明涂层,底涂层以及透明涂层优选具有到失效至少 1.6 密耳的直到透明涂层膜构造的涂层间粘附,按 GM 测试号(GM Test Number)9071P 测定。在一个实施方案中,底涂层以及透明涂层分别用作修复层以及初始层(original layer),以及具有大约 3.3 的涂层间粘附,也按 GM 测试号 9071P 测定。优选,底涂层以及透明涂层的粘附百分率(percent adhesion)为至少 95%,也按 GM 测试号 9071P 测定。在一个实施方案中,底涂层以及透明涂层的粘附百分率为至少 95-100%。在仍然另一个实施方案中,底涂层以及透明涂层的粘附百分率为 100%。

[0035] 本发明呈现的说明本发明氨基甲酸酯官能聚合物(A)、交联剂(B)、以及酸官能聚合物(C)的形成以及应用的以下实施例用来说明而非限制本发明。

实施例

[0036] 按照本发明配制四种涂料组合物,涂料组合物 1-4。还配制两种对比涂料组合物,对比涂料组合物 1 和 2,但它们不包括本发明的酸官能聚合物(C)。各个涂料组合物 1-4 以及对比涂料组合物 1 和 2,在形成之后,分别用于形成透明涂层,透明涂层 1-4 以及对比透明涂层 1 和 2。评估透明涂层 1-4 以及对比透明涂层 1 和 2 的抗酸蚀刻性,以及与底涂层的涂层间粘附和粘附百分率,如以下更详细描述的那样。

实施例 1:

[0037] 为配制涂料组合物 1,将以下成分加入到装配搅拌的适合的容器中:77.570g 高固含量氨基甲酸酯丙烯酸类树脂,其由 BASF Corporation, Southfield, MI 制造;25.030g 氨基甲酸酯二醇,其由 BASF Corporation, Southfield, MI 制造;34.510g 丁基化蜜胺甲醛树脂,其商购自 BASF Corporation, Ludwigshafen, 德国,商品名称 **Luwipal[®] 018**,作为交联剂(B);0.400g 酸官能聚合物 1,其固体百分数为 49.8%,酸值为 248.6mgKOH/g,重均分子量为 19,993g/mol,以及数均分子量为 6,394g/mol;20.240g 的 **Aerosil[®] R972**, 9.8% R972 在 28% 固体氨基甲酸酯丙烯酸树脂以及溶剂中的分散体,其商购自 Degussa

Corporation, Parsippany, NJ, 作为第一添加剂;10.000g 的 **Tinuvin**[®] 384-2, 其商购自 Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, NY, 作为第二添加剂;1.500g 的 **Tinuvin**[®] 123, 其商购自 Ciba-Geigy Corporation of Ardsley, NY, 作为第三添加剂;以及 2.800g 的 **Nacure**[®] 5225, 其商购自 King Industries, Norwalk, Connecticut, 作为催化剂, 如下表 1 所述。

实施例 2:

[0038] 为配制涂料组合物 2, 以相同方式利用上述用于形成涂料组合物 1 的成分, 除了用 0.400g 酸官能聚合物 2 替代酸官能聚合物 1, 如下表 1 所示。酸官能聚合物 2 的固体百分数为 58.3%, 酸值为 245.5mg KOH/g, 重均分子量为 6,940g/mol, 以及数均分子量为 3,100g/mol。

实施例 3:

[0039] 为配制涂料组合物 3, 以相同方式利用上述用于形成涂料组合物 1 的成分, 除了用 0.400g 酸官能聚合物 3 替代酸官能聚合物 1, 进一步如下表 1 所示。酸官能聚合物 3 的固体百分数为 49.0%, 酸值为 121.3mg KOH/g, 重均分子量为 5,611g/mol, 数均分子量为 2,300g/mol, 在 25°C 下的粘度为 191MPa.s., 密度为 1.027g/cm³, 以及折射率为 1.4482。

实施例 4:

[0040] 为配制涂料组合物 4, 以相同方式利用上述用于形成涂料组合物 1 的成分, 除了 0.400g 酸官能聚合物 4 替代酸官能聚合物 1, 也如下表 1 所示。酸官能聚合物 4 是离子型丙烯酸羟共聚物, 其密度为 1.03g/cm³, 折射率为 1.452, 以及酸值为 80mg KOH/g。

对比例 1:

[0041] 为配制对比涂料组合物 1, 将以下成分加入到装配搅拌的适合的容器中:77.570g 高固含量氨基甲酸酯丙烯酸类树脂, 其由 BASF Corporation, Southfield, MI 制造, 作为氨基甲酸酯官能聚合物 (A);25.030g 氨基甲酸酯二醇, 其由 BASF Corporation, Southfield, MI 制造, 作为氨基甲酸酯官能化合物;34.510g 丁基化蜜胺甲醛树脂, 其商购自 BASF Corporation, Ludwigshafen, 德国, 商品名称 **Luwipal**[®] 018, 作为交联剂 (B);0.400g 的 **Disparlon**[®], 其商购自 Kyoeisha Chemical, 东京, 日本, 作为流平剂;20.240g 的 **Aerosil**[®] R972, 其商购自 Degussa Corporation of Parsippany, NJ, 作为第一添加剂;10.000g 的 **Tinuvin**[®] 384-2, 其商购自 Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, NY, 作为第二添加剂;1.500g 的 **Tinuvin**[®] 123, 其商购自 Ciba-Geigy Corporation of Ardsley, NY, 作为第三添加剂;以及 2.8g 的 **Nacure**[®] 5225, 其商购自 King Industries, Norwalk, Connecticut, 作为催化剂, 如下表 1 所示。

对比例 2:

[0042] 为配制对比涂料组合物 2, 以相同方式利用上述用于形成对比涂料组合物 1 的成分, 除了 2.24g 的 **Nacure**[®] 5225 用作催化剂, 也如下表 1 所示。在表 1 中, 所有成分以克

为单位。表 1

成分	涂料组合物 1	涂料组合物 2	涂料组合物 3	涂料组合物 4
氨基甲酸酯官能聚合物 (A)	77.570	77.570	77.570	77.570
氨基甲酸酯官能化合物	25.030	25.030	25.030	25.030
交联剂 (B)	34.510	34.510	34.510	34.510
酸官能聚合物 1	.400	0	0	0
酸官能聚合物 2	0	0.400	0	0
酸官能聚合物 3	0	0	0.400	0
酸官能聚合物 4	0	0	0	0.400
流平剂	0	0	0	0
第一添加剂	20.240	20.240	20.240	20.240
第二添加剂	10.000	10.000	10.000	10.000
第三添加剂	1.500	1.500	1.500	1.500
催化剂	2.800	2.800	2.800	2.800

表 1(续)

成分	对比涂料组合物 1	对比涂料组合物 2
氨基甲酸酯官能聚合物 (A)	77.570	77.570
氨基甲酸酯官能化合物	25.030	25.030
交联剂 (B)	34.510	34.510
酸官能聚合物 1	0	0
酸官能聚合物 2	0	0
酸官能聚合物 3	0	0
酸官能聚合物 4	0	0
流平剂	0.400	0.400

第一添加剂	20.240	20.240
第二添加剂	10.000	10.000
第三添加剂	1.500	1.500
催化剂	2.800	2.240

[0043] 在涂料组合物 1-4 以及对比涂料组合物 1 和 2 形成之后,将 14.000g 乙二醇单丁醚醋酸酯(其商购自 Dow Chemical Company, Midland, MI, 作为第一溶剂)以及 10.100g 的 Hi-Sol 10(其商购自 Ashland Inc., Covington, KY, 作为第二溶剂)加入到涂料组合物 1-4 以及对比涂料组合物 1 和 2 的各个中。在制备中加入第一和第二溶剂用于将涂料组合物 1-4 以及对比涂料组合物 1 和 2 各个喷涂到单独的 e- 涂敷和涂底漆的包括底涂层的 ACT 面板上,如以上首先介绍的那样。

[0044] 特别地,为了形成底涂层,将该 e- 涂敷和涂底漆的 ACT 面板用商购自 BASF Corporation, 商标名称 E54WW403 的白色水性底涂层组合物喷涂到在膜构造梯级(ladder)上 0-2.5 密耳的膜构造。随后,在 300° F 下将该面板在常规烘箱中中预烘焙 90 分钟,从而形成底涂层。底涂层形成之后,将涂料组合物 1-4 以及对比涂料组合物 1 和 2 分别连续喷涂到不同面板上到在膜构造梯级上 0-2.5 密耳的膜构造,和在 275° F 下在常规烘箱中固化 25 分钟以分别地形成透明涂层 1-4 以及对比透明涂层 1 和 2。然后评定该透明涂层 1-4 以及对比透明涂层 1 和 2 的抗酸蚀刻性(Jacksonville 蚀刻),其通过 GM 材料规范 9984157 测定,全部的底涂层与透明涂层的失效膜构造(Film Build to Failure)(即透明涂层 1-4 和对比透明涂层 1 和 2 与底涂层的涂层间粘附),其通过 GM 测试号 9071P 测定,以及通过 GM 测试号 9071P 测定的粘附百分率,如下表 2 所述。表 2

成分	透明涂层 1	透明涂层 2	透明涂层 3	透明涂层 4
Jacksonville 蚀刻	3	3	4	4
失效膜构造(密耳)	3.3	3.2	2.9	2.8
粘附(%)	98	100	96	100

表 2(续)

成分	对比透明涂层 1	对比透明涂层 2
Jacksonville 蚀刻	5	6
失效膜构造(密耳)	1.1	1.1
粘附(%)	30	30

[0045] 如表 2 所示,透明涂层 1-4 的 Jacksonville 蚀刻低于对比透明涂层 1 和 2 的 Jacksonville 蚀刻,显示出透明涂层 1-4 更抗酸雨造成的酸蚀刻、斑点、以及瑕疵。又如表

2 所示,透明涂层 1-4 的失效膜构造高于对比透明涂层 1 和 2 的失效膜构造,显示出透明涂层 1-4 比对比透明涂层 1 和 2 更不易于与底涂层分层和分离。又如表 2 所示,透明涂层 1-4 的粘附百分率高于对比透明涂层 1 和 2 的粘附百分率,显示出透明涂层 1-4 对底涂层的粘附增强。这些结果表明透明涂层 1-4 适于汽车涂漆的商业应用,而对比透明涂层 1 和 2 较不适用。

[0046] 本发明已以解释说明的方式描述,以及可理解已使用的术语在于所述词汇描述而非限制的本质。明显地,按照上述教导本发明可有许多改进和变化,并且本发明的实施可以不同于具体描述的内容。