[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09D175/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00805015.5

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1207360C

[22] 申请日 2000.3.16 [21] 申请号 00805015.5

[30] 优先权

[32] 1999. 3.17 [33] US [31] 60/124850

[32] 2000. 2.17 [33] US [31] 60/183185

[86] 国际申请 PCT/US2000/006961 2000.3.16

[87] 国际公布 WO2000/055270 英 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.14

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 P·W·乌利尔努克

J·D·诺尔德斯特伦

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 高固体分耐酸蚀,耐划伤透明涂料组合物

[57] 摘要

本发明提供一种耐酸蚀、耐划伤、低 VOC 的透明涂料组合物，特别适合作为透明面漆，用于多层 OEM 或表面整修汽车用涂料方面。 此涂料组合物包含多异氰酸酯、聚酯多元醇和三聚氰胺组分，其中聚酯多元醇和三聚氰胺组分的含量超过组合物固体总重量的一半，多异氰酸酯组分包含一种脂肪族多异氰酸酯。 此组合物可以分为双罐装或单罐装涂料组合物两种配方，单罐装配方中的异氰酸酯官能度用封闭剂如单体醇加以保护。

ISSN1008-4274

1. 一种双罐装透明涂料组合物，其中包含 5%～65%的一种聚酯多元醇，25%－55%的一种多异氰酸酯和 10%～40%的一种三聚氰胺组分，其中所述多异氰酸酯和三聚氰胺组分的总量在 50%-90%之间，所述百分数为基于组合物固体总重量的重量百分数，且其中所述的聚酯多元醇组分包含至少一种具有 2.5-6 个羟基官能度的羟基聚酯，其重均分子量小于 3000，所述多异氰酸酯组分包含一种异氰酸酯官能度平均为 2-6 的脂肪族多异氰酸酯，其中所述异氰酸酯官能是未保护的或通过与单体醇反应加以保护，

且其中所述双罐装组合物的第一罐中包含所述多异氰酸酯组分，所述双罐装组合物的第二罐中包含所述三聚氰胺和聚酯多元醇组分。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述的单体醇为一种脂肪族醇。

3. 权利要求 1 的组合物，其中所述的组合物进一步包含一种或多种有机锡或酸催化剂。

4. 权利要求 3 的组合物，其中所述的有机锡催化剂选自二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡及其混合物。

5. 权利要求 3 的组合物，其中的酸催化剂选自十二烷基苯磺酸、用胺类保护的十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、用胺类保护的对甲苯磺酸、酸式磷酸苯酯、用胺类保护的酸式磷酸苯酯、二壬基萘磺酸、用胺类保护的二壬基萘磺酸及其混合物。

6. 权利要求 5 的组合物，其中所述的胺类是二甲基噁唑烷、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、N,N-二甲基乙醇胺或其混合物。

7. 权利要求 3，4 或 5 的组合物，其中所述组合物包含 0.001%-5.0%所述催化剂，所有百分数均为基于聚酯多元醇、多异氰酸酯和三聚氰胺组分总重量的重量百分数。

8. 权利要求 1 的组合物，其中所述的多异氰酸酯组分包含一种或多种 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯的三聚体或其组合。

9. 权利要求 1，2 或 8 的组合物，其中所述的多异氰酸酯组分具有平均 2.5-6 个异氰酸酯官能度。

10. 权利要求 1 的组合物，其中所述的三聚氰胺组分包含单体三聚氰胺，聚合的三聚氰胺或其混合物。

11. 权利要求 1 的组合物，其中进一步包含一种重均分子量为 20,000－100,000 的流动改性用树脂。

12. 权利要求 1 的组合物，其中所述组合物的 VOC 在 0.0-0.472 千克有机溶剂/升组合物的范围内变化。

13. 权利要求 1 的透明涂料组合物，其中由所述组合物在底材上形成的透明涂层的 DOI 等级为至少 80。

14. 权利要求 1 的组合物，进一步包含紫外线稳定剂，光吸收剂或其组合。

15. 在底材表面生成透明涂层的一种方法，包括：

在底材表面上涂布一层按照权利要求 1 所述的透明涂料组合物；

然后使所述的涂料层固化，生成所述透明涂层。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述涂层的 DOI 等级为至少 80。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述涂层的 20° 光泽度为至少 80。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述多异氰酸酯的异氰酸酯官能度通过使此多异氰酸酯与单体醇反应来加以保护。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述的单体醇为环己醇、2-乙基己醇或其混合物。

20. 权利要求 18 或 19 的方法，其中所述的涂料层在 80℃－160℃的升高的烘烤温度范围内进行固化。

高固体分耐酸蚀，耐划伤透明涂料组合物

技术领域

本发明总的来说涉及高固体分、低 VOC（挥发性有机组分）的涂料组合物，更具体地说涉及适用于汽车 OEM（原始设备制造）和表面整修用多层漆的低 VOC 透明涂料组合物。

背景技术

在汽车面漆市场上，底漆涂层-清漆涂层体系已经被广泛接受。接下来的努力方向在于改善整体外观，提高面漆涂层的透明度，防止这些涂层体系在以越来越高的固体分施工时发生老化，更进一步的努力方向是开发低 VOC 的涂料组合物。对于在施工后的性能，特别是在高固体分时的耐酸蚀耐划伤性能和低的施工粘度这两方面之间保持最佳的平衡的透明涂料配方仍存在不断的需求。例如三聚氰胺/丙烯酸多元醇交联涂料或者三聚氰胺自缩合涂料可以提供具有良好的耐划伤性能的涂层，但是这种涂层的耐酸侵蚀性差，而且在固体组分含量较高时外观也大受影响。另一方面，基于异氰酸酯/丙烯酸多元醇的 2K（双组分）聚氨酯涂料通常能提供可以接受的耐酸蚀性，但这种涂层的耐划伤性能较差。因此，目前对于不仅具有良好的耐划伤和耐酸蚀性能，而且在尽可能最低的 VOC 条件下具有高的光泽和 DOI（映象清晰度）的涂料仍有需求。

Ntsihlele 和 Pizzi 在题为“由异氰酸酯-甲氧甲基三聚氰胺体系共反应制备的交联涂料”（Journal of Applied Polymer Science（应用聚合物科学杂志），1995 年，55 卷，153-161 页）的文章中所述的一种方法是使芳香族的二异氰酸酯与甲氧甲基三聚氰胺反应。然而，仍然需要一种高固体分的透明涂料组合物，这种涂料即使长期暴露在日光中涂层也不会泛黄或变脆，同时又具有较低的施工粘度。

另一种方法公开于 FR－A－2 265 828 中。该方法提供了适合于涂布金属物品的可热固化的组合物。所述组合物包含分得很细的固体异氰酸酯化的聚酯树脂，该树脂含有封闭的异氰酸酯基团，分散于高度醚化的羟甲基化氨基三嗪的反应性液体中。

发明内容

本发明包括以下内容:

1. 一种双罐装透明涂料组合物，其中包含 5%～65%的一种聚酯多元醇，25%～55%的一种多异氰酸酯和 10%～40%的一种三聚氰胺组分，其中所述多异氰酸酯和三聚氰胺组分的总量在 50%-90%之间，所述百分数为基于组合物固体总重量的重量百分数，且其中所述的聚酯多元醇组分包含至少一种具有 2.5-6 个羟基官能度的羟基聚酯，其重均分子量小于 3000，所述多异氰酸酯组分包含一种异氰酸酯官能度平均为 2-6 的脂肪族多异氰酸酯，其中所述异氰酸酯官能是未保护的或通过与单体醇反应加以保护，

且其中所述双罐装组合物的第一罐中包含所述多异氰酸酯组分，所述双罐装组合物的第二罐中包含所述三聚氰胺和聚酯多元醇组分。

2. 上述 1 的组合物，其中所述的单体醇为一种脂肪族醇。

3. 上述 1 的组合物，其中所述的组合物进一步包含一种或多种有机锡或酸催化剂。

4. 上述 3 的组合物，其中所述的有机锡催化剂选自二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡及其混合物。

5. 上述 3 的组合物，其中的酸催化剂选自十二烷基苯磺酸、用胺类保护的十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、用胺类保护的对甲苯磺酸、酸式磷酸苯酯、用胺类保护的酸式磷酸苯酯、二壬基萘磺酸、用胺类保护的二壬基萘磺酸及其混合物。

6. 上述 5 的组合物，其中所述的胺类是二甲基噁唑烷、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、N,N-二甲基乙醇胺或其混合物。

7. 上述 3，4 或 5 的组合物，其中所述组合物包含 0.001%-5.0%所述催化剂，所有百分数均为基于聚酯多元醇、多异氰酸酯和三聚氰胺组分总重量的重量百分数。

8. 上述 1 的组合物，其中所述的多异氰酸酯组分包含一种或多种 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯的三聚体或其组合。

9. 上述 1，2 或 8 的组合物，其中所述的多异氰酸酯组分具有平均 2.5-6 个异氰酸酯官能度。

10. 上述 1 的组合物，其中所述的三聚氰胺组分包含单体三聚氰胺，聚合的三聚氰胺或其混合物。

11. 上述 1 的组合物，其中进一步包含一种重均分子量为 20,000 - 100,000 的流动改性用树脂。

12. 上述 1 的组合物，其中所述组合物的 VOC 在 0.0-0.472 千克有机溶剂/升组合物的范围内变化。

13. 上述 1 的透明涂料组合物，其中由所述组合物在底材上形成的透明涂层的 DOI 等级为至少 80。

14. 上述 1 的组合物，进一步包含紫外线稳定剂，光吸收剂或其组合。

15. 在底材表面生成透明涂层的一种方法，包括:

在底材表面上涂布一层按照上述 1 所述的透明涂料组合物;

然后使所述的涂料层固化，生成所述透明涂层。

16. 上述 15 的方法，其中所述涂层的 DOI 等级为至少 80。

17. 上述 16 的方法，其中所述涂层的 20° 光泽度为至少 80。

18. 上述 17 的方法，其中所述多异氰酸酯的异氰酸酯官能度通过使此多异氰酸酯与单体醇反应来加以保护。

19. 上述 18 的方法，其中所述的单体醇为环己醇、2-乙基己醇或其混合物。

20. 上述 18 或 19 的方法，其中所述的涂料层在 80℃ - 160℃的升高的烘烤温度范围内进行固化。

本发明涉及一种透明涂料组合物，其中包含一种聚酯多元醇，一种多异氰酸酯和一种三聚氰胺组分，其中所述多异氰酸酯和三聚氰胺组分的总量在 50%-90%之间，此百分数为基于组合物固体总重量的重

量百分数，且其中所述多异氰酸酯组分包含一种异氰酸酯官能度平均为 2-6 的脂肪族多异氰酸酯.

本发明还涉及一种在底材上产生透明涂层的方法，包括:

涂布一层透明涂料组合物，该组合物包含一种聚酯多元醇，一种多异氰酸酯和一种三聚氰胺组分，其中所述多异氰酸酯和三聚氰胺组分的总量在 50%-90%之间，此百分数为基于组合物固体总重量的重量百分数，且其中所述多异氰酸酯组分包含一种异氰酸酯官能度平均为 2-6 的脂肪族多异氰酸酯；和

使所述组合物层固化成为所述的透明涂层.

本发明的一个优点在于它的低 VOC 值，此值低于美国环境保护署（EPA）所规定的现行标准.

本发明的另一优点是由本发明的涂料组合物所得到的涂层耐酸蚀，耐划伤，且硬度较高.

还有一个优点是由本发明的涂料组合物所得到的涂层的透明度和光泽度较好.

这里所使用的:

“双罐装涂料组合物”是指包含两种分别储存于不同容器中的组分的一种热固性涂料组合物，这些容器通常是密封的以提高此涂料组合物中各组分的贮存期限. 使用前将各组分混合成一锅料. 此锅混合物有一定的使用期限，一般从若干分钟（15-45 分钟）至几小时（4-6 小时）. 此混合物涂布在底材表面上形成所需厚度的涂层，例如涂布在车身上. 施涂完毕后，涂层在环境条件下固化，或在升温加热下烘烤固化，从而在底材表面上形成具有所需性能的涂层，诸如良好的耐划伤性能、耐环境侵蚀性能以及高光泽度等.

“单罐装涂料组合物”是指包含贮存在同一容器中的两种组分的一种热固性涂料组合物. 但是一种组分是被封闭的，以防止过早交联. 在底材上施涂这种单罐装涂料组合物后，将涂层升温使封闭的组分解除封闭. 然后在升高的温度下将该涂层烘烤固化，从而在底材表面形上成具有所需性能的涂层，诸如良好的耐划伤性能、耐环境侵蚀性能以及高光泽度等.

“低 VOC 涂料组合物”是指按照 ASTM D3960 所规定的方法测定，每升涂料中有机溶剂的含量为 0-0.472 千克（每加仑 4 磅）的一种涂

料组合物，每升组合物中有机溶剂的用量最好在 0.118-0.295 千克之间（每加仑 1 磅到 2.5 磅）.

“高固体分涂料组合物”是指固体组分为 65-100%，优选 70% 以上的涂料组合物，以上百分数均为基于组合物总重量的百分数.

“透明涂料组合物”是指固化后会形成一个 DOI 等级（映象清晰度）大于 80，20° 光泽度等级高于 80 的透明涂层的一种透明涂料组合物.

“GPC 重均分子量”和“GPC 数均分子量”分别表示用凝胶渗透色谱法测定的重均分子量和数均分子量. 高效液相色谱（HPLC）由 Hewlett-Packard 公司（Palo Alto，加利福尼亚）提供，除非另有说明，所用液相为四氢呋喃，标准样为聚苯乙烯.

“聚合物粒径”指的是聚合物颗粒的直径，由 Brookhaven 仪器公司（Holtsville，纽约）供应的 Brookhaven BI-90 型粒径测量仪测定. 此仪器采用准弹性光散射技术测量聚合物的粒径. 光散射强度是聚合物粒径的函数. 基于加权平均强度的直径. 此项技术描述于美国化学会研讨会丛书 1987 年版第三章的 48-61 页，Weiner 等人题为“光子相关谱技术在粒度分析中的应用和缺点”的论文.

“聚合物固体”和“组合物固体”是指处于干燥状态下的聚合物和组合物.

“脂肪族”在此包括脂族和环脂族化合物.

“可交联的”是指组合物中的各组分含有各种官能团，这些官能团能在本发明的组合物中发生反应，形成具有良好外观、耐久性、硬度和耐划伤性能的涂层.

“耐酸蚀性”是指由涂装后的材料表面所提供的对环境因素例如酸雨所引起的化学腐蚀作用的耐受性.

“耐划伤性”是指由涂层所提供的对机械摩擦的耐受能力，例如，涂装后的表面如汽车车体，在冲刷和清洁过程中所产生的摩擦.

申请人已经意外地发现与典型的热固性涂料组合物，例如包含聚合物和交联组分的涂料组合物所使用的传统方法相反，一种非常切实可行的方法在于组合传统意义上被认为是交联剂物质来生产一种独特的低 VOC、高固体分透明涂料组合物，这种涂料所形成的涂层具有突出的性能，如透明度，耐酸蚀性和耐划伤性等.

在含有多异氰酸酯和三聚氰胺的涂料组合物配方中，如果所使用的三聚氰胺的含量超过组合物固体总重量的 50%，则耐酸蚀性能就会很快下降。基于加速气候老化的耐久性也会受损。据信涂料组合物中三聚氰胺的重量百分数较高时会生成自缩合的三聚氰胺，反过来又会影响涂层的耐久性，但此说法并无确切依据。

另一方面，如果在透明涂料组合物的配方中，多异氰酸酯例如六甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯的含量超过组合物固体总重量的 55%，则所得到的涂层的耐划伤性能会受到损失。其它脂肪族异氰酸酯，如异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体，按此含量使用时效果也不能令人满意，因为如此高的含量会导致涂料的施工粘度较高，因此就需要更高的溶剂含量，结果致使该组合物的 VOC 值高得无法接受。因此需要提供一种不仅具有良好的耐划伤性和耐酸蚀性能，而且具有低施工粘度的低 VOC 涂料组合物。

申请人已经意外地发现通过大幅度提高多异氰酸酯和三聚氰胺组分在涂料组合物中的总含量，且两者各自的含量均不超过组合物固体总量的一半，就能生成一种低 VOC 的透明涂料组合物，其耐划伤性能及耐酸蚀性能得以提高，同时只要包含聚酯多元醇就会具有低的施工粘度，低分子量的聚酯多元醇尤佳，因为可以得到更低的施工粘度。此外，上述组合也不会影响涂层的其它重要性能，诸如光泽、DOI，以及其它期望的性能。

本发明的透明涂料组合物包含聚酯多元醇，多异氰酸酯和三聚氰胺组分，其中多异氰酸酯和三聚氰胺组分的总量为 50-90%，优选 60-80%，更优选 65-75%，以上百分数均为，基于组合物固体总重量的重量百分数。

多异氰酸酯组分包括一种平均异氰酸酯官能度为 2 - 6，优选 2.5-6，更优选 3-4 的脂肪族多异氰酸酯。涂料组合物中多异氰酸酯组分的含量为 25-55%，优选 30-50%，更优选 35-45%。以上百分数均为基于组合物固体总重量的重量百分数。

合适的脂肪族多异氰酸酯的例子包括脂肪族和环脂族二、三、四异氰酸酯，其中包括具有异氰脲酸酯结构单元如 1,6-己二异氰酸酯的异氰脲酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯的多异氰酸酯；两分子二异氰酸酯如 1,6-己二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯的三聚体

（uretidiones）、异佛尔酮二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体（uretidiones）、间四甲基亚二甲苯基二异氰脲酸酯与二元醇如乙二醇的加合物；三分子 1,6-己二异氰酸酯和一分子水的加成产物（宾夕法尼亚，匹兹堡的 Bayer 公司生产，商标为 Desmodur®N）。二异氰酸酯与单体多元醇如三羟甲基丙烷的低分子量加合物（400-1500GPC 数均分子量）也是适合的多异氰酸酯。

芳香族多异氰酸酯不适用于本发明中，因为由此得到的透明涂层对光太敏感，随时间的延长会逐渐变黄，并且长期暴露在日光下会产生裂纹，结果使这些透明涂层不耐久。

如果需要，多异氰酸酯中的异氰酸酯官能度可用单体醇封端以防止在单罐装组合物中的过早交联。一些适合的单体醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、异丁醇、己醇、2-乙基己醇和环己醇。

此涂料组合物中包含的三聚氰胺组分含量在 10-40%范围内，优选 20-40%，最优选 25-35%，此百分数为基于组合物固体总重的重量百分数。涂料组合物中的三聚氰胺组分包括适合的单体的或聚合的三聚氰胺或其组合。优选的是烷氧基单体三聚氰胺。

在本发明的上下文中，术语“烷氧基单体三聚氰胺”是指一种低分子量三聚氰胺，其中每个三嗪环上平均有三个或更多个被 C_{1-5} 的一元醇如甲醇、正丁醇或异丁醇所醚化的羟甲基，平均缩合度最多约 2，最好约 1.1-约 1.8，并且单核化学种的比例不少于约 50%重量，聚合的三聚氰胺的平均缩合度大于 1.9。

一些适合的单体三聚氰胺包括高度烷基化的三聚氰胺，例如甲基化、丁基化、异丁基化的三聚氰胺及其混合物，优选的是六羟甲基三聚氰胺、三羟甲基三聚氰胺、部分甲基化的六羟甲基三聚氰胺，五甲氧基甲基三聚氰胺。更优选的是六羟甲基三聚氰胺和部分甲基化的六羟甲基三聚氰胺，而最优选的是六羟甲基三聚氰胺。

这些合适的单体三聚氰胺有许多是市售品，例如，Cytec 工业公司（West Patterson，新泽西）生产的 Cymel®301（聚合度 1.5，95%甲基及 5%羟甲基），Cymel®350（聚合度 1.6，84%甲基及 16%羟甲基），303，325，327 和 370，以上均为单体三聚氰胺。适当的聚合三聚氰胺包括高氨基含量（部分烷基化，-N，-H）的三聚氰胺，例如 Solutia 公司（St.Louis，密苏里）生产的 Resimene™ BMP5503（分子量 690，

多分散性 1.98，56%丁基，44%氨基），或者 Cytec 工业公司（West Patterson，新泽西）生产的 Cymel®1158。

Cytec 工业公司也提供 Cymel®1130，80%固体分（聚合度 2.5）以及 Cymel®1133（48%甲基，4%羟甲基，48%丁基），以上两种均为聚合的三聚氰胺。

涂料组合物优选包含一种或更多种催化剂以便在固化时强化各组分的交联，通常涂料组合物中催化剂的含量在 0.1-5%之间，优选 0.1-2%，更优选 0.5-2%，最优选 0.5-1.2%。此百分数为基于聚酯多元醇、多异氰酸酯和三聚氰胺组分的总重量的重量百分数。

一些适合的催化剂包括传统的酸催化剂，例如芳香族的磺酸，例如十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、二壬基萘磺酸，所有这些磺酸或是未保护的或是用胺类保护的，如用二甲基噁唑烷、2-氨基-2-甲基-1-丙醇，N,N-二甲基乙醇胺或其混合物保护的。其它可以使用的酸催化剂是强酸，例如磷酸，具体如苯基酸或磷酸酯，其可以用胺类保护，也可以不保护。

除上所述以外，涂料组合物最好包含少量的一种或更多种有机锡催化剂，如二月桂酸二丁基锡，二乙酸二丁基锡，辛酸亚锡以及氧化二丁锡，其中优选二月桂酸二丁基锡。所加入的有机锡催化剂的量通常为 0.001-0.5%，优选 0.05-0.2%，更优选 0.1-0.15%。此百分数为基于聚酯多元醇、多异氰酸酯以及三聚氰胺组分的总重量的重量百分数。上述催化剂最好加入到三聚氰胺组分中。

此涂料组合物中包含的聚酯多元醇组分的含量为 5-65%，优选 10-50%，更优选 20-40%。此百分数为基于组合物固体分总重量的重量百分数。

适用于聚酯多元醇组分的聚酯多元醇的 GPC 重均分子量不超过 3000，优选 400-3000，更优选 600-2000，最优选 800-1500。聚酯多元醇中的羟基官能度范围在 2.2-6 之间，优选 2.5-5，更优选 2.8-4.0。

适用于本发明的聚酯多元醇可以由适当的多元酸，包括环脂族多元羧酸或其酸酐与过量的适当多羟基化合物，包括多元醇进行常规聚合而制得，以便使聚酯具有羟基官能度。

适当的环脂族多元羧酸的例子有四氢化邻苯二甲酸（或其酸

酐），六氢化邻苯二甲酸（或其酸酐），1,2-环己烷二羧酸（或其酸酐），1,3-环己烷二羧酸，1,4-环己烷二羟酸，4-甲基六氢化邻苯二甲酸（或其酸酐），桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸、三环癸烷二羧酸、桥亚乙基六氢化邻苯二甲酸、樟脑酸、环己烷四羧酸、环丁烷四羧酸及其混合物。这些环脂族多元羧酸的顺、反两种构型均可使用，而且这两种构型的混合物也可使用。优选的环脂族多元羧酸有四氢化邻苯二甲酸（或其酸酐）、六氢化邻苯二甲酸（或其酸酐）、1,2-环己烷二羧酸（或其酸酐）、1,4-环己烷二羧酸以及 4-甲基六氢化邻苯二甲酸（或其酸酐）。

如果需要，适当的多元羧酸例如芳香族和脂肪族的多元羧酸可以和环脂族多元羧酸（或其酸酐）一起使用，诸如邻苯二甲酸；间苯二甲酸；对苯二甲酸；卤代邻苯二甲酸，如四氯邻苯二甲酸或四溴邻苯二甲酸；己二酸；戊二酸；壬二酸；癸二酸；延胡索酸；马来酸；偏苯三酸和 1,2,4,5-苯四酸。优选的多元羧酸是邻苯二甲酸和马来酸。通常在环脂族多元羧酸（或其酸酐）中可以加入 0-25%（重量），优选 10-20%（重量）的多元羧酸，以上的重量百分数均基于多元羧酸与环脂族多元羧酸（或其酸酐）的总重量。

合适的多元醇包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、二甘醇、环己二醇、环己烷二甲醇、三甲基戊二醇、乙基丁基丙二醇、双三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、双季戊四醇、聚亚烷基二醇、如聚乙二醇和聚丙二醇，优选的多元醇有双三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷以及季戊四醇。

制备本发明的聚酯多元醇的一个较好方法是，首先将多官能醇，如季戊四醇、己二醇或三羟甲基丙烷与环脂族的单体酸酐，如六氢化邻苯二甲酸酐或者甲基六氢化邻苯二甲酸酐反应，生成一种低聚物酸。也可以使用以上酸酐的混合物。非环脂族酸酐，例如琥珀酸酐或邻苯二甲酸酐也可以加入到环脂族单体酸酐中。含有至少一个羟基官能度的低聚酸也是适合的，它是通过多官能醇与少于化学计算量的单体酸酐反应得到的。

然后使低聚酸与单官能环氧化物反应生成聚酯多元醇。此低聚反应通常在 60-200℃的反应温度范围内进行，80-170℃较好，90-150℃更好。典型的反应时间在 1-24 小时之内，优选 1-4 小时。

以上的两步法可以确保羟基官能度均匀分布在聚酯多元醇的每个低聚物链上.

适用于本发明的单官能环氧化合物包括从 2 到 12 个碳原子的烯化氧，如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷. 其它环氧化合物，如埃克森化学公司（得克萨斯的休斯敦）生产的 Glydexx®N-10 缩水甘油酯，可以单独使用也可以与其它烯化氧单体组合使用.

配制成高固体分涂料体系的本发明的涂料组合物还包含至少一种有机溶剂，此有机溶剂一般选自芳烃，如石脑油或二甲苯；酮类化合物，如 2-庚酮、甲基异丁基酮、丁酮或丙酮；酯类化合物，如乙酸丁酯或乙酸己酯；以及二醇的醚酯类化合物，如丙二醇单甲醚乙酸酯. 添加的有机溶剂的量取决于所期望的固体组分含量水平以及所期望的组合物的 VOC 量. 如果需要，有机溶剂可以添加到基料的两种组分中.

本发明的涂料组合物也可以包含传统的添加剂，如稳定剂、流变控制剂、流动促进剂和增韧剂等。当然这些添加剂取决于此涂料组合物的预期用途. 任何会影响固化后涂层透明度的添加剂都不包括在内，因为此组合物是作为透明涂料使用的. 上述添加剂可以加入到两种组分中的任何一种或两种中，取决于此涂料组合物的预期用途.

本发明的透明涂料组合物可以采用双罐装涂料组合物的形式，其中第一罐包含多异氰酸酯组分，第二罐包含三聚氰胺组分. 通常第一罐和第二罐分别贮存在不同的容器中，使用前进行混合. 容器最好加以密封，隔绝空气以防止储存过程中发生降解. 混合过程可以在一个混合喷枪或容器中进行.

或者当多异氰酸酯中的异氰酸酯官能度被保护时，此涂料组合物中的两种组分就能以单罐装涂料组合物的形式储存在同一容器中.

本发明的涂料组合物中可选择性地包含一种流动改性用树脂，如一种非水相分散体（NAD），其含量在 0.1-40%范围内，5-35%较好，10-30%更好，以上百分数均基于组合物固体组分的总重量. 此流动改性用树脂的重均分子量范围通常在 20,000-100,000 之间，25,000 到 80,000 较好，30,000 到 50,000 之间更好.

非水相分散体型树脂由至少一种乙烯基单体在聚合物分散稳定剂和有机溶剂的存在下进行分散聚合而成. 聚合物分散稳定剂可以是

任何一种已知的常用于非水相分散体领域的稳定剂，作为例子可以包括下列（1）-（9）的物质:

（1）分子内有约 1.0 个可聚合双键的聚酯大单体，可通过将丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯加入到一种含有羟基的脂肪酸如 12-羟基硬脂酸的自缩合聚酯中得到。

（2）由上述（1）中的聚酯大单体与甲基丙烯酸甲酯和/或其它（甲基）丙烯酸酯类或乙烯基单体共聚而制得的蜂窝状聚合物。

（3）由上述（2）中描述的聚合物与少量（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚，然后将（甲基）丙烯酸加合到其缩水甘油基上以引入双键，而得到的一种聚合物。

（4）由至少 20%（重量）的（甲基）丙烯酸与含有 4 个或更多个碳原子的一元醇所形成的酯共聚所制备的一种含有羟基的丙烯酸类共聚物。

（5）通过在上述（4）的共聚物中，以数均分子量为基准，每分子产生至少 0.3 个双键而得到的一种丙烯酸类共聚物。举例来说，产生双键的一种方法是使丙烯酸类聚合物与少量的（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚，然后将（甲基）丙烯酸加合到与缩水甘油基上。

（6）一种对石油溶剂具有高耐受性的烷基三聚氰胺树脂。

（7）一种含油率不少于 15%的醇酸树脂，和/或通过将可聚合双键引入到该醇酸树脂中而得到的树脂。举例来说，引入双键的一种方法可以包括（甲基）丙烯酸缩水甘油酯和醇酸树脂中羧基之间的加成反应。

（8）一种对石油溶剂具有高耐受性的无油聚酯树脂，一种含油率小于 15%的醇酸树脂，和/或通过在所述醇酸树脂中引入双键而得到的树脂。

（9）已经引入可聚合双键的乙酸丁酸纤维素，引入双键的一个典型方法包括甲基丙烯酸异氰酸乙酯基酯与乙酸丁酸纤维素之间的加成反应。

以上这些分散稳定剂可以单独使用，也可以组合使用。

在上述分散稳定剂中，为了达到本发明的目的，优选的是那些能够溶解在相对低极性的溶剂如脂族烃之中的稳定剂，以确保漆膜性能要求达到一定程度。作为可以满足这些条件的分散稳定剂，上述（4）

和（5）中的丙烯酸类共聚物是理想的选择，因为它们不仅有助于有效地调节分子量、玻璃化转变温度、极性（聚合物 SP 值）、羟值、酸度以及其它参数，而且在提高耐候性方面也是十分出色的。更理想的是每分子含有平均约 0.2-1.2 个可聚合双键的丙烯酸类共聚物，它们是与分散粒子进行接枝共聚的。

依照本发明所使用的非水相分散体型树脂可以很容易地通过至少一种乙烯基单体在上述聚合物分散稳定剂的存在下，于主要包含一种脂族烃的有机溶剂中进行分散聚合来制备，此分散稳定剂及乙烯基单体均可溶于此有机溶剂中。但是由乙烯基单体生成的聚合物颗粒并不溶于此有机溶剂中。

生成适于用作聚合物分散稳定剂的丙烯酸类共聚物的单体组分以及生成分散颗粒的乙烯基单体实质上可以是任何可进行自由基聚合的不饱和单体。许多单体均可用于此目的。此类单体的典型例子包括如下单体:

（a）丙烯酸或甲基丙烯酸的酯类，例如丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-18} 烷基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸十八酯；丙烯酸缩水甘油酯及甲基丙烯酸缩水甘油酯；丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{2-8} 链烯基酯，如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯；丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{2-8} 羟烷基酯，如丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯；和丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{3-18} 的链烯氧基烷基酯，如丙烯酸烯丙氧基乙基酯、甲基丙烯酸烯丙氧基乙基酯。

（b）乙烯基芳香族化合物，例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、p-氯苯乙烯、乙烯基吡啶。

（c）α，β-烯键式不饱和酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、亚甲基丁二酸、巴豆酸。

（d）丙烯酸或甲基丙烯酸的酰胺，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、正丁氧基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、正丁氧基甲基甲基丙烯酰胺、和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺。

（e）其它单体：例如丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基异丙基酮、醋酸乙烯酯、VeoVa单体（Shell化学有限公司产品；具有含10个碳原子高度支化结构的合成饱和一元羧酸的乙烯基酯的混合物）、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、甲基丙烯酸异氰酸乙酯基酯、（甲基）丙烯酸全氟环己酯、对氨磺酰基苯乙烯、对N-甲基-氨磺酰基苯乙烯、和γ-（甲基丙烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷。

在上述单体中，下列材料可特别有利地用来制备用作分散稳定剂的丙烯酸类共聚物：

基于相对长链、低极性的混合单体，例如甲基丙烯酸正丁基、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸十八酯，必要时可补充苯乙烯、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸-2-羟基乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯以及（甲基）丙烯酸的混合单体。分散稳定剂可以通过将（甲基）丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸异氰酸乙酯基酯添加到上述单体的共聚物中以便引入可聚合的双键来制备。

用作分散稳定剂的丙烯酸类共聚物可以按照已知的溶液聚合方法，用一种自由基聚合引发剂来很容易地制备。

此分散稳定剂的数均分子量优选在约1,000-约50,000之间的范围内，为了得到更好的结果，分子量范围在约3,000-约20,000之间。

在上述单体中，为形成分散的聚合物颗粒而特别选用的乙烯基单体主要包括相对强极性的单体，如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯以及丙烯腈，必要时可补充（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸-2-羟基乙酯。通过少量的多官能单体如二乙烯基苯与乙二醇二甲基丙烯酸酯之间的共聚以实现分子内交联来提供凝胶粒子也是可能的，也可以通过大多数具有相互反应官能团的单体如甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸共聚来实现，或者通过自反应性单体如N-烷氧基甲基化丙烯酰胺和γ-（甲基丙烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷的共聚来实现。

在进行分散聚合过程中，分散稳定剂与生成分散颗粒的乙烯基单体之间的比例从约5/95到约80/20（重量比）范围内选择，约10/90到约60/40（重量比）较好，并且分散聚合反应可以在自由基聚合引发剂的存在下按照已知程序进行。

虽然所得到的非水相分散体型丙烯酸树脂的粒径通常在约0.05-约2μm之间，但从保存期限的稳定性以及涂层的光泽度、平整度以及耐候性方面考虑，粒径范围在约0.1-约0.7μm之间更好.

为了提高涂层的耐候性，可以添加一种紫外光稳定剂或几种紫外光稳定剂的混合物，其用量在0.1-5%（重量）之间，1-2.5%较好，1.5-2%更好.此百分数为基于聚酯、多异氰酸酯以及三聚氰胺组分的总重量的重量百分数.这些稳定剂包括紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂.

可用的典型紫外光稳定剂如下:

二苯甲酮类，如羟基十二烷基二苯甲酮，2,4-二羟基二苯甲酮，含有磺酸基团的羟基二苯甲酮，2,4-二羟基-3',5'-二叔丁基二苯甲酮，二元羧酸的2,2',4'-三羟基二苯甲酮酯，2-羟基-4-丙烯酰氧乙氧基二苯甲酮，2,2',4'-三羟基-4'-烷氧基-二苯甲酮的脂肪族单酯，2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮.

三唑类，例如2-苯基-4-（2',4'-二羟基苯甲酰基）三唑，取代的苯并三唑类，例如羟基苯基三唑，包括2-（2'-羟基-5'-甲基苯基）苯并三唑，2-（2'-羟基基苯）苯并三唑，2-（2'-羟基-5'-辛基苯基）萘并三唑.

三嗪类，例如三嗪的3,5-二烷基-4-羟基苯基衍生物，二烷基-4-羟基苯基三嗪的含硫衍生物，羟苯基-1,3,5-三嗪以及含有磺酸基团的三嗪类，如芳基-1,3,5-三嗪，邻羟基芳基均三嗪.

苯甲酸酯类，例如双酚A的二苯甲酸酯，双酚A的叔丁基苯甲酸酯，壬基苯基苯甲酸酯，辛基苯基苯甲酸酯，间苯二酚二苯甲酸酯.

其它可用的紫外光稳定剂包括含有硫亚甲基的低级烷基酚类，取代的苯如1,3-双（2'-羟基苯甲酰基）苯，3,5'-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸的金属衍生物，不对称草酸二芳基酰胺，烷基羟基苯基硫代链烷酸酯，二烷基羟基苯基链烷酸的二或三季戊四醇酯，苯基和萘取代的草酸二酰胺，β-（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸甲酯，α,α'-双（2-羟基-苯基）二异丙苯，3,5'-二溴-2'-羟基苯乙酮，4,4-双（4'-羟基-苯基）戊酸的酯类衍生物，其中在芳香族羟基的邻位至少有一个未被取代的位点，有机磷的硫化物，如双（二苯基膦硫酰基）单硫化物以及双（二苯基-膦硫酰基）二硫化物，4-苯甲酰基-6-（二

烷基羟基苄基）间苯二酚，双（3-羟基-4-苯甲酰基苯氧基）二苯基硅烷，双（3-羟基-4-苯甲酰基苯氧基）二烷基硅烷，1,8-萘二甲酰亚胺，α-氰基-β，β-二苯基丙烯酸衍生物，双（2-苯并噁唑）烷类，含有芳基和杂环取代基的亚甲基丙二腈，双（二硫代）氨基甲酸亚烷基酯酯，丙烯酸 4-苯甲酰基-3-羟基-苯氧基乙酯，甲基丙烯酸 4-苯甲酰基-3-羟基-苯氧基乙酯，芳基或烷基取代的丙烯腈，3-甲基-5-异丙基苯基-6-羟基苯并呋喃，8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺（4,5）癸醇-2,4-二酮.

特别有用的紫外光稳定剂，可用的有哌啶衍生物的受阻胺类，如在 Murayama 等人的美国专利 No. 4,061,616（公布于 1977 年 12 月 6 日）的第 2 栏 65 行到第 4 栏 2 行所述的那些化合物，以及镍化合物例如[1-苯基-3-甲基-4-癸酰基吡唑合（5）]镍，双[苯基二硫代氨基甲酸根合]-镍（Ⅱ），以及上述专利中第 8 栏 44 行到 55 行所列出的其它化合物.

使用时，双罐装涂料组合物中含有多异氰酸酯的第一罐和含有三聚氰胺以及聚酯多元醇组分的第二罐，在使用前约 5-30 分钟内或使用时立刻混合成一锅料，此料有限定的活化期，大约 10 分钟到约 6 个小时.过了这段时间后此料就会变得太粘稠而无法以传统的施工体系如喷涂来进行施工.通过传统技术如喷涂、静电喷涂、辊涂、浸涂或刷涂等将此锅混合物涂布在底材上，通常情况下，在金属底材如汽车车身上涂布的透明涂层的厚度在 25-75 微米范围内，车身通常预喷了其它涂层，如电泳漆、底漆和底涂层.此双罐装涂料组合物在涂布后可在约 80-160℃温度下烘烤约 60-10 分钟.

当使用含有被保护的多异氰酸酯的单罐装涂料组合物时，利用上述施工技术在底材上涂布得到的涂层可在 80-200℃范围内，最好在 80-160℃的烘烤温度范围内烘烤约 60-10 分钟使之固化.应该理解的是实际烘烤温度是根据催化剂的种类及用量、要固化的涂层厚度、以及涂料组合物中所使用的被封闭的异氰酸酯官能度和三聚氰胺而变化的.在 OEM（初始设备制造）条件下使用上述烘烤步骤尤为有益.

如果需要，此组合物可以着色以形成彩色的面漆或底漆.可以用传统技术加入基于基料重量约 0.1-200%（重量）的传统颜料，其中首先形成包括颜料、分散剂以及溶剂的颜料浆.然后此颜料浆与组合

物混合从而生成一种彩色组合物。此组合物再按照上述方法涂布和固化。

本发明的透明涂料组合物适合于在各种底材上提供透明涂层，如金属、木材以及混凝土底材等。此组合物特别适合于在汽车的 OEM 或表面整修施工中提供透明涂层，尤其是用于汽车车身表面涂装。这些组合物在工业和维修涂装领域中也适合用作透明涂料。

具体实施方式

本发明用下列实施例加以说明。

实施例

聚酯多元醇 A

这是三羟甲基丙烷、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、环氧乙烷的反应产物。各成分示于下表 1。将 PGMEA、TMP 和 TEA 进料到高压釜中，加热到 140℃。用 1 小时将 MHHPA 加入到反应釜中，物料于 140℃下保温 6 小时。然后将此批料冷却到 25℃。将反应釜密封，加入 EO，加热到 110℃后保持 6 小时。过量的 EO 用氮气吹离反应釜。此物料的加德纳-霍尔特粘度为 F，固体分为 64.3%。酸值为 10。然后将此批料汽提至固体分为 85%。

表 1:

TMP	三羟甲基丙烷	134 克
PGMEA	丙二醇单甲醚乙酸酯	565 克
MHHPA[1]	甲基六氢化邻苯二甲酸酐	491 克
TEA	三乙胺	0.23 克
EO	环氧乙烷	198 克

1 由 Milliken 化学公司提供的 Milldride®酸酐。

聚酯多元醇 B

这是 TMP、MHHPA 和缩水甘油酯的反应产物。各成分的量示于下表 2。

将 TMP 及 PGMEA（丙二醇单甲醚乙酸酯）加入到配有冷凝管、搅拌子、滴液漏斗和温度计的四口烧瓶中。将物料加热至回流（约 145

℃）。均匀地滴加 MHHPA，60 分钟内加完。反应在回流下继续进行 4 小时。然后将反应温度降至 120℃，加入 DMEA，随后在 60 分钟内均匀加入 Cardura®E 缩水甘油酯。将反应温度升至 140℃，并保持此温度直至酸度值小于 4。所得产物的加德纳-霍尔特粘度为 Z，固体分为 80%。

表 2

TMP	三羟甲基丙烷	268 克
PGMEA	丙二醇单甲醚乙酸酯	690 克
MHHPA[1]	甲基六氢化邻苯二甲酸酐	974 克
DMEA	二甲基乙醇胺	0.4 克
Cardura®E	C_9脂肪酸缩水甘油酯	1520 克

1 由 Milliken 化学公司提供的 Milldride®酸酐。

以下实施例连同对比例描述本发明的透明涂料组合物以及当其喷涂在底漆层上并经固化后所得到的透明涂层的性能。

在每个实施例中 A 部分的组分充分混合，并与 B 部分中的材料（多异氰酸酯）合并，然后在混合后 30 分钟内喷涂到底漆层上。底漆为市售水基黑色底漆，喷涂后形成 15.2 微米（0.6 密耳）厚度的底漆层。此底漆层在 82℃（180°F）预烘烤 10 分钟。透明涂料喷涂后形成 51±5.1 微米（2.0±0.2 密耳）厚度的透明涂层，然后在 141℃（285°F）下烘烤 30 分钟。

实施例显示了三种组分（聚酯多元醇，三聚氰胺树脂和多异氰酸酯）用量和类型的改变。

对比例 1 和实施例 2～4

表 3

实施例	对比例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
比例(聚酯多元醇/三聚氰胺/多异氰酸酯)	15/20/65	25/20/55	35/20/45	45/20/35
A 部分				
聚酯多元醇 A[1]	17.6	29.4	41.2	52.9
Cymel®1158 三聚氰胺[3]	25.0	25.0	25.0	25.0
Tinuvin®928 紫外吸收剂[4]	2.0	2.0	2.0	2.0
Tinuvin®152 光稳定剂[4]	1.0	1.0	1.0	1.0
10%Byk®301 流动控制添加剂[5]	1.0	1.0	1.0	1.0
10%催化剂[7]	0.5	0.5	0.5	0.5
酸式磷酸苯酯(催化剂)	0.7	0.7	0.7	0.7
丙酸乙氧基乙酯溶剂	8.0	12.0	12.0	12.0
Solvesso 100 溶剂			3.0	6.0
B 部分				
83%多异氰酸酯[8]	78.3	66.3	54.2	45.2
粘度(A 部分),秒[9]	58	60	55	51
屠康硬度(ASTM D1474)	5.6	12.2	13.5	15.7
耐摩擦划伤指数[10]	78	85	78	82
耐酸蚀性能[11]	0 相同	-4 稍好	-6 稍好	-3 相同

实施例 5 和 6

表 4

实施例	5	6
比例（聚酯多元醇/三聚氰胺/多异氰酸酯）	40/30/30	20/30/50
A 部分		
聚酯多元醇 B[2]	51.0	25.5
Cymel®1158 三聚氰胺[3]	37.5	37.5
Tinuvin®928 紫外吸收剂[4]	2.0	2.0
Tinuvin®152 光稳定剂[4]	1.0	1.0
聚丙烯酸丁酯[6]	0.5	0.5
10%催化剂[7]	0.5	0.5
酸式磷酸苯酯（催化剂）	0.7	0.7
丙酸乙氧基乙酯（溶剂）	10.0	10.0
Solvesso 100 溶剂	6.0	5.0
B 部分		
83%多异氰酸酯[8]	36.1	42.2
粘度（A 部分），秒[9]	60	60
屠康硬度（ASTM D1474）	12.7	10.4
耐摩擦划伤指数[10]	86	83
耐酸蚀性能[11]	-10 更好	-10 更好

表 4 及以上表格和下面的表 5 注解:

（1）聚酯多元醇 A 如前所述.

（2）聚酯多元醇 B 如前所述.

（3）Cytec 工业有限公司（Stamford, Connecticut）产品.

（4）Ciba 特种化学品公司（Tarrytown, NY）产品.

（5）BYK-Chemie USA 公司（Wallingford, Connecticut）产品.

（6）丙烯酸丁酯的聚合物，于二甲苯中固体含量为 60%，Mw=8400.

（7）溶于丙酸乙氧基乙酯中 10%的二月桂酸二丁基锡溶液.

（8）Rhodia 公司（Cranbury, 新泽西）生产的 Tolonate® HDT-LV，浓度为 83%的溶液.

（9）4 号福特杯.

（10）耐摩擦牢度试验机-干燥耐划伤试验-黑色底漆层上涂布有固化后的透明涂层的模板，此透明涂层干燥后厚度为 50 微米，在其表面涂上薄层 Bon Ami 磨料（由 Faultless Starch/Bon Ami 公司提供，堪萨斯市，密苏里），然后此模板用 A.A.T.C.C 耐摩擦牢度试验机（CM-1 型，Atlas 电子设备公司，芝加哥，伊利诺斯）检测其划伤，此模板与包有尖锐物的绿色毛毡摩擦 10 个来回，干燥耐划伤性能以所测量的模板上划伤区域与未划伤区域 20° 光泽度之间的百分数来记录.

（11）模板置于梯度烘箱中，以滴加 pH=1 的溶液所造成的损伤来进行鉴定. 在 30 分钟内从 40-85℃每隔 5℃滴加此溶液，损伤程度与市售的双组分聚氨酯汽车透明漆进行比较，负值表示与对照相比损伤较小，负值越高表明与标准相比抗酸蚀性越好，与标准相差四个单位以上被认为是显著的.

以下参数被认为是可以接受的涂料性能：涂料组合物的粘度等于和低于 80 秒，所得涂层的屠康硬度等于和大于 7.5，所得涂层的耐摩擦划伤指数等于和大于 75.

从上述实施例中可以看出在涂料组合物中使用的多异氰酸酯含量大于 50%（重量）时（对比例 1），涂层硬度就会受到损失. 当聚酯多元醇的含量增加时，涂料组合物的粘度就会下降，但不会明显影响其它性能（实施例 2，3 和 4）. 当多异氰酸酯的含量增加时，抗酸蚀性得到改善（实施例 5 和 6）.

对比例

对比例 7 和 8 说明了当本发明中没有某种必要组分（聚酯多元醇，三聚氰胺，多异氰酸酯）时，涂料性能会受到怎样的影响．在对比例 7 中没有三聚氰胺树脂．所得到的涂层只具有边缘耐酸蚀性能，并且耐划伤性能很差．在对比例 8 中没有多异氰酸酯，在此情况下耐划伤性良好，但是耐酸蚀性能差．由此可以看出申请人意外地发现正是高固体分低 VOC 涂料组合物中存在这些组分的组合才使得涂层具有良好的耐酸蚀和耐划伤性能，同时还使涂料组合物具有理想的施工粘度．

表 5

对比例	7	8
比例（聚酯多元醇/三聚氰胺/多异氰酸酯）	58/0/42	65/35/0
A 部分		
聚酯多元醇 A[1]	68.2	76.5
Cymel®303 三聚氰胺[3]		35.0
Tinuvin®928 紫外光吸收剂[4]	2.0	2.0
Tinuvin®152 光稳定剂[4]	1.0	1.0
聚丙烯酸丁酯[6]	0.5	0.5
十二烷基苯磺酸		1.3
酸式磷酸苯酯（催化剂）	0.7	
丙酸乙氧基乙酯（溶剂）	12.0	12.0
Solvesso 100 溶剂	6.0 90.4	15.0 141.3
B 部分		
83%多异氰酸酯[8]	50.6	
粘度（A 部分），秒[9]	52	60
屠康硬度（ASTM D1474）	12.3	14.5
耐摩擦划伤指数[10]	24	85
耐酸蚀性能[11]	0 相同	+10 差