



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107207895 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201580073964.1

(22)申请日 2015.12.14

(30)优先权数据

14/569,880 2014.12.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/065460 2015.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/100163 EN 2016.06.23

(71)申请人 PPG工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 赵天杰 王菁

P·L·沃特鲁巴-德扎尔

(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 孙悦

(51)Int.Cl.

G09D 133/06(2006.01)

G09D 133/12(2006.01)

G09D 125/14(2006.01)

G09D 5/00(2006.01)

G09D 7/12(2006.01)

G08F 220/14(2006.01)

G08F 212/08(2006.01)

G08F 220/18(2006.01)

G08F 220/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

用于声音和振荡阻尼以及防水的涂料组合物、涂层和方法

(57)摘要

披露了涂料组合物,其根据测试方法ASTM D2369测得的固体含量为至少95%。该组合物包括(a)聚合物和(b)反应性稀释剂的混合物,所述聚合物由一种或多种具有(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或它们的组合的官能单体制备,它们各自具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团。所述官能单体的至少一些所述另外的反应性官能团在所述聚合物的形成期间保持未反应。所述反应性稀释剂具有至少一个烯属不饱和官能团,无另外的官能团,并具有大于100°C的沸点。所述反应性稀释剂的烯属不饱和官能团和保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团没有反应。还披露了由固化的涂料组合物形成的涂层和提供通过基材的声音和振动阻尼的方法。

1. 涂料组合物, 包含:

混合物, 所述混合物包含:

(a) 由官能单体制备的聚合物, 所述官能单体包括(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或它们的组合, 它们各自具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团, 其中所述官能单体的至少一些所述另外的反应性官能团在所述聚合物的形成期间保持未反应; 和

(b) 反应性稀释剂, 其具有至少一个烯属不饱和双键, 无另外的官能团, 并具有大于100℃的沸点; 和

填料材料;

其中所述反应性稀释剂的烯属不饱和官能团和保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团没有反应; 和

其中所述涂料组合物具有根据测试方法ASTM D2369测得的固体含量为至少95%。

2. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述官能单体包括(甲基)丙烯酸酯单体, 烯丙基缩水甘油基醚, 或它们的组合。

3. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述官能单体的沸点为至少100℃。

4. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述反应性稀释剂是自交联的。

5. 根据权利要求4所述的涂料组合物, 其进一步包含能够催化自交联反应的催化剂。

6. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述反应性稀释剂的存在量为5-70重量%, 基于所述聚合物的混合物与所述反应性稀释剂的总重量计。

7. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述聚合物是自交联的。

8. 根据权利要求7所述的涂料组合物, 其进一步包含能够催化自交联反应的催化剂。

9. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述聚合物包含1-90重量%的所述官能单体, 基于所述聚合物的总重量计。

10. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述聚合物为由至少一种官能单体和至少一种包含烯属不饱和度但不是另外的反应性官能团的官能单体制备的共聚物。

11. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述聚合物的重均分子量为1,000g/mol-100,000g/mol, 通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准物在四氢呋喃中测得。

12. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述聚合物的重均分子量为至少150,000g/mol, 通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准物在四氢呋喃中测得。

13. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述聚合物分散在所述反应性稀释剂中。

14. 根据权利要求13所述的涂料组合物, 其中所述聚合物与所述反应性稀释剂的混合物进一步包含分散在所述反应性稀释剂中的第二聚合物。

15. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中, 在不存在所述填料的情况下, 所述聚合物和所述反应性稀释剂的布氏粘度为1,000厘泊-100,000厘泊, 在环境温度用#7转子在20rpm测得。

16. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述组合物基本不含溶剂。

17. 施涂到基材的涂层, 其包含由根据权利要求1所述的涂料组合物制备的反应产物, 该涂层在固化后的干膜厚度为至少1mm。

18. 根据权利要求17所述的施涂到基材的涂层, 其在固化后表现出的复合阻尼损耗因子为大于0.05, 根据Oberst ASTM E756-05在-10℃至10℃的温度和198Hz-202Hz的频率测

得。

19. 根据权利要求18所述的施涂到基材的涂层,其在固化后表现出的吸水率为低于15%。

20. 提供通过基材的声音和振动阻尼的方法,包括:
将根据权利要求1所述的涂料组合物施涂到基材;和
至少部分地固化所述涂料组合物。

用于声音和振荡阻尼以及防水的涂料组合物、涂层和方法

发明领域

[0001] 本申请总体涉及涂料组合物和涂层。更具体来说,本申请涉及表现出声音和振荡阻尼的涂料组合物及由其获得的相应的涂层。

[0002] 发明背景

[0003] 含有挥发性组分、比如水和/或有机溶剂的涂层随着挥发性组分从涂层表面蒸发会发生体积减少。当挥发性组分离开涂层时,收缩力起到将涂层在所有方向上向内拉的作用。不意图受任何特定理论的束缚,据信,如果涂层具有足够的内聚强度,则涂层将只在一个唯度上收缩,收缩的方式使得涂层厚度降低但涂层抵抗在任何平行于基材表面的方向上的收缩。相反,如果涂层缺乏足以抵抗平行于基材表面的收缩的内聚强度,收缩力将导致涂层破裂成被间隙或连续的线性空穴分开的小的平坦碎块。这样的表面缺陷一般被称为“龟裂”。

[0004] 基于预切沥青或橡胶的布块可以用于铺衬汽车的车身底板、行李箱盖和门以阻尼或减少道路和引擎噪音和振荡,防止它们进入汽车轿厢。能通过机器人施涂的可喷涂的涂料是合乎需氧的,从而提供劳动力和成本的节约,以及对赋予期望的声音和振荡阻尼性能的设计规定的灵活性。

[0005] 将涂层暴露于水会导致涂层的破坏,并且吸水可增加涂层重量,软化涂层,和/或减少阻尼。

[0006] 发明概述

[0007] 根据本发明,涂料组合物包含:混合物和填料材料,该混合物包含:(a)由一种或多种官能单体制备的聚合物,所述单体包括(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或它们的组合,所述单体各自具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团,其中所述官能单体的另外的反应性官能团的至少一些在所述聚合物的形成期间保持未反应;和(b)反应性稀释剂,其具有至少一个烯属不饱和双键,无另外的官能度,并具有大于100°C的沸点;和填料材料;其中所述反应性稀释剂的烯属不饱和官能团和保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团没有反应;其中所述涂料组合物根据测试方法ASTM D2369测得的固体含量为至少95%。

[0008] 根据本发明,上述涂料组合物当施涂到基材并固化时具有的干膜厚度为至少1mm。

[0009] 根据本发明,用于提供声音和振荡通过基材的阻尼的方法包括:向所述基材施涂上述涂料组合物;和至少部分地固化所述涂料组合物。

[0010] 发明详述

[0011] 除非另外明确指出,本文所用的复数术语包括其单数对应物,反之亦然。例如,尽管本文述及“一种”(甲基)丙烯酸类单体,“一种”烯丙基单体,“一种”反应性稀释剂,“一种”聚合物,“一种”单体,和“一种”填料材料,但也可以使用这些组分的组合(即多种)。

[0012] 如本文使用的,“包括”、“含有”等术语在本申请的上下文中应理解为与“包含”同义并且因此为开放式的,不排除存在另外的未描述或未引述的元素、材料、成分或方法步骤。如本文使用的,“由…组成”在本申请的上下文中应理解为排除存在任何未明确指出的元素、成分或方法步骤。如本文使用的,“基本上由…组成”在本申请的上下文中应理解为包

括明确指出的元素、成分或方法步骤,以及不会实质上影响被描述的对象的基本和新颖性的那些元素、成分或方法步骤。

[0013] 当在本文中描述了封闭的或开放式的数值范围时,在该数值范围内的或该数值范围涵盖的所有数量、数值、量、百分比、子范围和分数都应视为具体地包括于并且属于本申请的原始公开内容,就好像这些数量、数值、量、百分比、子范围和分数已以它们的完整形式被明确写出了。

[0014] 如本文使用的,除非另有明确说明,所有的数量,比如表达数值、量、百分比、子范围和分数的那些都可读作好像以词语“约”在前修饰了,即使该术语并没有明确出现。

[0015] 如本文使用的,术语“在…上”、“到…上”、“在…上施涂”、“施涂到…上”、“在…上形成”、“沉积在…上”、“沉积到…上”是指在表面上形成、覆盖、沉积或提供,但不必让接触该表面。例如,“形成在”基材“上”的涂层不排除存在一个或多个位于所形成的涂层与所述基材之间的具有相同或不同组成的另外的涂层。

[0016] 如本文关于任何单体使用的,总体是指这样的单体,其可以与另一种可聚合组分比如另一种单体或聚合物聚合。除非另有说明,应领会的是,一旦单体组分与另一种组分反应形成化合物,则该化合物将包括这样的组分的残基。

[0017] 本文使用的术语“聚合物”是指预聚物、低聚物、均聚物、共聚物和它们的共混物或混合物。

[0018] 如本文使用的“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体。

[0019] 如本文使用的“(甲基)丙烯酸类”包括丙烯酸类、甲基丙烯酸类和任何这些的衍生物。

[0020] 本文使用的术语“官能单体”是指用于制备本发明的聚合物的单体,每个官能单体具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团。本文使用的“另外的反应性官能团”,当关于官能单体或由其制备的聚合物使用时,是指用于制备所述聚合物的官能单体的烯属不饱和双键以外的反应性官能团。为了清楚起见,另外的反应性官能团可为第二烯属不饱和双键。

[0021] 本文使用的术语“反应性稀释剂”是指这样的有机化合物,其具有至少一个能够自交联的烯属不饱和碳碳双键,即可由能够内部交联的单体形成的有机化合物,或可能与其自身种类的反应性稀释剂交联的有机化合物。如本文中关于所述反应性稀释剂所使用的,术语“其自身种类”是指具有与所述反应性稀释剂相同的化学结构的另一有机化合物。为简便起见,本发明的反应性稀释剂只具有至少一个烯属不饱和双键并且不具有任何另外的官能度。

[0022] 本文使用的术语“酸官能团”包括任何酸性官能团,包括例如羧酸官能团,以及其盐。

[0023] 除非另有说明,本文使用的术语“基本上不含”是指,特定材料没有被故意加入组合物,只是作为低于基于组合物的总重量计1wt.%的痕量的杂质存在。除非另有说明,本文使用的术语“完全不含”是指组合物不包含特定材料,即该组合物包含0wt.%的该材料。

[0024] 本文使用的术语“溶剂”包括水、有机溶剂以及它们的组合,其中所述有机溶剂不具有在所述涂料组合物至少部分固化的典型的固化条件下能够与用于制备所述聚合物的所述官能单体的另外的反应性官能团或所述反应性稀释剂反应的反应性官能团,所述另外的反应性官能团保留在所述聚合物内。

[0025] 如上所述,本公开涉及涂料组合物,其包含:混合物,所述混合物包含:(a)由至少一种官能单体制备的聚合物,所述单体包括(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或它们的组合,它们各自具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团,其中所述官能单体的至少一些所述另外的反应性官能团在所述聚合物的形成期间保持未反应;和(b)反应性稀释剂,其具有至少一个烯属不饱和双键,无另外的官能团,并具有大于100°C的沸点;和填料材料;其中所述反应性稀释剂的烯属不饱和官能团和保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团没有反应;和其中所述涂料组合物具有根据测试方法ASTM D2369测得的固体含量为至少95%。

[0026] 根据本发明,除了烯属不饱和官能团,各官能单体具有至少一个另外的反应性官能团。如以上讨论的,该另外的反应性官能团在所述聚合物的形成期间保持未反应。因此,由所述官能单体形成的聚合物包含所述官能单体的所述另外的反应性官能团。因此,将理解的是,所述官能单体的聚合主要通过不饱和度,但是一些所述另外的反应性官能团可在聚合期间也反应。聚合物可为能够自交联的,即所述聚合物可由能够内部交联的单体形成,或所述聚合物可能与其自身种类的聚合物或与不同种类的聚合物交联。如本文中关于所述聚合物使用的术语“其自身种类”是指具有与所述聚合物相同化学结构的另一聚合物。如本文中关于所述聚合物使用的术语“不同种类”是指具有与所述聚合物不同化学结构的另一聚合物。

[0027] 根据本发明,所述聚合物可为由至少一种含有反应性官能团的官能单体制备的均聚物。或者,根据本发明,所述聚合物可为由不同含有反应性官能团的官能单体制备的共聚物。如果使用了两种或更多种不同官能单体,则每种上的反应性官能团可以相同或不同。

[0028] 根据本发明,官能单体的反应性官能团可包括,例如,环氧基团,羟基基团,酸酐基团,氨基基团,酸官能团(比如羧酸基团或磺酸基团),或它们的组合。

[0029] 根据本发明,聚合物可为含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯或烯丙基共聚物,其由烯属不饱和组合物包含以下的制备:(i)一种或多种具有至少一个环氧基团的烯属不饱和单体,和(ii)一种或多种不含环氧基团的烯属不饱和单体,条件是,(i)和/或(ii)的烯属不饱和单体中至少一种为含有反应性官能团的(甲基)丙烯酸类或烯丙基单体。

[0030] 具有至少一个环氧基团的烯属不饱和单体的非限制性实例为含有1,2-环氧基团的那些,并且包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,烯丙基缩水甘油基醚,或它们的组合。

[0031] 不含环氧基团的烯属不饱和单体的非限制性实例为在烷基基团中含有1-20个原子的(甲基)丙烯酸的烷基酯。合适的(甲基)丙烯酸的烷基酯包括,例如,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。合适的其它不含环氧基团的共聚的烯属不饱和单体包括,例如,乙烯基芳族化合物,比如苯乙烯和乙烯基甲苯;腈类,比如丙烯腈和甲基丙烯腈;乙烯基和乙烯叉基卤化物,比如氯乙烯和偏二氯乙烯;和乙烯基酯,比如乙酸乙烯酯。

[0032] 根据本发明,含环氧基的烯属不饱和单体可以至少5重量%的量使用,基于用于制备含环氧基的丙烯酸类聚合物的烯属不饱和组合物的总重量计,比如至少20重量%,比如至少40重量%,比如至少50重量%。根据本发明,含环氧基的烯属不饱和单体可以不超过95重量%的量使用,基于用于制备含环氧基的(甲基)丙烯酸酯聚合物的烯属不饱和组合物的总重量计,比如不超过80重量%,比如不超过40重量%,比如不超过50重量%。

[0033] 根据本发明,含环氧基的烯属不饱和单体可以5-50重量%的量使用,比如20-40重量%,基于用于制备含环氧基的(甲基)丙烯酸类聚合物的烯属不饱和组合物的总重量计。在本发明中,烯属不饱和组合物总重量的40-95重量%,比如50-80重量%,可由一种或多种(甲基)丙烯酸的烷基酯组成。

[0034] 根据本发明,所述官能单体的沸点可大于100°C,比如大于115°C,比如大于150°C,比如大于250°C。

[0035] 在制备本发明的共聚物中,(i)一种或多种具有至少一个环氧基团的烯属不饱和单体,和(ii)一种或多种不含环氧基团的烯属不饱和单体(条件是,(i)和/或(ii)的烯属不饱和单体中至少之一为含有反应性官能团的(甲基)丙烯酸酯单体)可以混合并通过常规自由基引发的有机溶液聚合在合适的催化剂(比如有机过氧化物或偶氮化合物,例如,过氧化苯甲酰或N,N'-偶氮双(异丁腈))的存在下反应。

[0036] 聚合可以在其中单体可溶的有机溶液中进行。合适的溶剂为芳族溶剂,比如二甲苯和甲苯,以及酮类,比如甲基戊基酮。此外,可以使用连续聚合技术,比如以下关于酸官能丙烯酸类聚合物更详细描述。“可溶单体”在本申请的上下文中是指不进行相分离的均相混合物。

[0037] 根据本发明,由所述功能单体制备的聚合物可基本上不含,或在一些情况中完全不含酸官能团,例如,(甲基)丙烯酸,马来酸,富马酸,马来酸的偏酯,富马酸的偏酯,衣康酸的偏酯和它们的组合。

[0038] 根据本发明,聚合物可为这样的环氧官能丙烯酸类,其通过采用连续工艺在高温(即大于200°C,比如210-250°C,或230-240°C)和高压(即大于300psig,比如400-600psig)下采用相对来说少量的引发剂(即少于10wt%,基于总单体重量计)。例如,温度可以范围在150-280°C,比如160-230°C,或170-210°C。根据本发明,聚合可在基本上不存在路易斯酸和/或过渡金属下进行。

[0039] 任何合适的自由基聚合引发剂可用于制造所述环氧官能丙烯酸类聚合物,比如热自由基引发剂。合适的热自由基引发剂包括,但不限于,过氧化物化合物,偶氮化合物和过硫酸盐化合物。所用引发剂的量可为0.01-0.5摩尔引发剂每摩尔烯属不饱和组合物。

[0040] 聚合的连续方法还描述于美国专利No.7,323,529第4栏第56行至第12栏第65行,所引述的部分通过引用纳入本申请。根据本发明,环氧官能丙烯酸类聚合物可通过连续聚合方法,采用至少两个搅拌罐反应器制造,比如描述于美国专利No.7,323,529第9栏第22-33行。另外,第一反应器的内容物可保持在显著高于第二反应器的内容物的温度(比如当第一反应器的内容物保持在大于200°C,比如210-250°C,或230-240°C的温度时,第二反应器的内容物保持在不超过200°C,比如150-200°C,或160-180°C的温度)。根据本发明,用于反应的大于50重量%,比如至少70重量%,或在一些情况中至少80重量%的总引发剂可在第一反应器中使用。此外,第一反应器的内容物的停留时间可不超过20分钟,比如1-20分钟或1-10分钟,而第二反应器的内容物的停留时间可超过20分钟,比如超过20分钟至1小时,或30分钟至1小时。“停留时间”定义于美国专利No.7,323,529第8栏第54-57行。

[0041] 根据本发明,聚合可在这样的条件下进行,该条件使得反应产物含有的残余游离单体的量低于1重量%,比如少于0.5,或在一些情况中少于0.25重量%,基于用于制备所述聚合物的单体的总重量计。

[0042] 本发明的聚合物可包含至少1重量%的所述含有反应性官能团的官能单体,基于所述聚合物的总重量计,比如至少5重量%,或至少30重量%。本发明的聚合物可包括之多100重量%的所述含有反应性官能团的官能单体,基于总单体重量计,或可包括不超过90重量%的所述含有反应性官能团的官能单体,基于所述聚合物的总重量计,比如不超过70重量%,或不超过50重量%。

[0043] 本发明的聚合物可包括1-90重量%的所述含有反应性官能团的官能单体,比如5-70重量%,比如30-60重量%。

[0044] 本发明的聚合物的玻璃化转变温度(T_g) ($^{\circ}\text{C}$) 可为例如 -55°C 至 150°C ,例如 0°C 至 60°C ,采用差示扫描量热计(DSC),比如Perkin Elmer Series 7差示扫描量热计,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的扫描速率进行。

[0045] 本发明的聚合物的重均分子量(M_w)可以为至少 $1,000\text{g}/\text{mol}$,通过凝胶渗透色谱法采用聚苯乙烯标准物在四氢呋喃(THF)中测定,比如至少 $3,000\text{g}/\text{mol}$,比如至少 $5,000\text{g}/\text{mol}$,比如至少 $9,000\text{g}/\text{mol}$,比如至少 $150,000\text{g}/\text{mol}$ 。

[0046] 本发明的聚合物的重均分子量(M_w)可不超过 $1,000,000\text{g}/\text{mol}$,通过凝胶渗透色谱法采用聚苯乙烯标准物在四氢呋喃(THF)中测定,比如不超过 $100,000\text{g}/\text{mol}$,比如不超过 $30,000\text{g}/\text{mol}$,比如不超过 $9,000\text{g}/\text{mol}$,比如不超过 $5,000\text{g}/\text{mol}$,比如不超过 $3,000\text{g}/\text{mol}$ 。

[0047] 本发明的聚合物的重均分子量(M_w)可以范围在 $1,000\text{克}/\text{摩}$ - $1,000,000\text{克}/\text{摩}$,通过凝胶渗透色谱法采用聚苯乙烯标准物在四氢呋喃(THF)中测定,比如 $1,000\text{g}/\text{mol}$ - $100,000\text{g}/\text{mol}$,比如 $1,000\text{g}/\text{mol}$ - $3,000\text{g}/\text{mol}$,比如 $3,000\text{g}/\text{mol}$ - $5,000\text{g}/\text{mol}$,比如 $5,000\text{g}/\text{mol}$ - $9,000\text{g}/\text{mol}$,和比如 $9,000\text{g}/\text{mol}$ - $30,000\text{g}/\text{mol}$ 。

[0048] 本发明的聚合物可进一步包含不是具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团的(甲基)丙烯酸类单体或烯丙基单体的单体,包括,例如,苯乙烯,可不同于上述官能单体的(甲基)丙烯酸酯单体,丙烯腈单体,丙烯酰胺单体,萜烯单体和它们的组合。本文使用的萜烯包括 α -蒎烯, β -蒎烯,异松油烯,柠檬烯(二戊烯), β -松油烯, γ -松油烯, α -侧柏烯,桉烯, δ -3-蒎烯,莰烯, β 杜松烯, β 石竹烯,雪松烯, α -bisalbone, β -bisalbone, γ -bisalbone,姜烯,葎草烯,(α -石竹烯基-1-烯), α -香茅醇,芳樟醇,香叶醇,橙花醇,小蠹烯醇, α 萜品醇,D-松油醇-(4),二氢橙花叔醇,法呢醇, α 桉叶醇, β 桉叶醇,柠檬醛,D-香茅醛,香芹酮,D-薄荷酮,胡椒酮,卡培酮,甜没药烯, β -赛琳娜, α -檀香碱,维生素A,松果体酸以及这些化合物的混合物。

[0049] 如上所述,所述混合物还包含具有至少一个烯属不饱和双键并且无另外的官能团的反应性稀释剂。也就是说,该反应性稀释剂可为单官能、双官能或多官能的,从而该反应性稀释剂可具有,例如,不饱和的乙烯双键官能团、萜烯官能团或它们的组合。该反应性稀释剂的该至少一个烯属不饱和双键不与保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团反应。

[0050] 根据本发明,该反应性稀释剂的沸点大于 100°C ,比如大于 130°C ,比如大于 150°C ,例如。根据本发明,该反应性稀释剂的沸点低于 350°C ,比如低于 300°C ,比如低于 250°C ,例如。

[0051] 根据本发明,该反应性稀释剂可为不饱和的可再生油,比如太阳花油、红花油,大豆油,亚麻籽油,蓖麻油,橙子油,油菜籽油,妥尔油,植物加工油,硫化植物油,高油酸太阳花油以及它们的组合。本发明的反应性稀释剂还可为1,2-丁二烯或1,4-丁二烯的均聚物或

它们的组合,丁二烯与丙烯酸类或烯烃单体的共聚物,或它们的组合。

[0052] 反应性稀释剂可以降低所述混合物的粘度。根据本发明,反应性稀释剂的根据 ASTM D789 的在 25°C 的粘度为 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ - $4,000\text{mPa}\cdot\text{s}$, 例如, $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ - $3,000\text{mPa}\cdot\text{s}$, $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ - $2,000\text{mPa}\cdot\text{s}$, $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ - $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$, $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ - $100\text{mPa}\cdot\text{s}$, 或 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ - $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0053] 根据本发明,反应性稀释剂可为单体或聚合物。

[0054] 如之前讨论的,所述涂料组合物包含混合物,所述混合物包含上述的所述聚合物和所述反应性稀释剂。根据本发明,所述混合物可为分散体,比如非水性分散体,其中所述聚合物可分散于所述反应性稀释剂中。所述聚合物可作为聚合物颗粒、比如聚合物微颗粒存在于所述分散体中,这些将在以下更详细描述。

[0055] 本文关于非水性分散体使用的术语“非水性”是指该反应性稀释剂基本上不含,或在一些情况中完全不含水。本文关于非水性分散体使用的术语“分散体”是指两相透明、半透明或不透明的体系,其中所述聚合物在分散相中和所述反应性稀释剂在连续相中。本文使用的术语“稳定的非水性分散体”应理解为是指,至少部分地、显著地和/或完全不溶于非水性介质(例如,有机溶剂和/或反应性稀释剂)的聚合物颗粒能够作为细分开的、离散的和独立的颗粒在非水性介质中分布,并且基本上不会在制造或静置期间沉降、凝聚和/或絮凝。

[0056] 本文使用的术语“基本上不含”当用于指代非水性分散体时是指,水不是有意加入非水性分散体的,而只是作为杂质以基于非水性分散体的总重量计低于 5wt.% 的痕量。如本文使用的,除非另有说明,术语“完全不含”是指,非水性分散体不包含特定材料,即非水性分散体包含 0wt.% 的该材料(例如,水)。

[0057] 本发明的聚合物可为颗粒分散体,非水性分散体,或微凝胶的形式,如描述于美国公布 No. 20120149820 第 [0004]-[0023] 段,美国公布 No. 20140128508 第 [0006]-[0027] 段,和美国公布 No. 20120282475 第 [0006]-[0021] 段,每篇文献通过引用纳入本申请。作为芯和壳的合并组合物的聚合物以及所述反应性稀释剂可作为混合物存在。

[0058] 如上所述,本发明的所述聚合物和所述反应性稀释剂可作为混合物存在。根据本发明,所述聚合物和所述反应性稀释剂可以总计至少 20 重量% 的量存在于所述混合物,基于包含所述聚合物和所述反应性稀释剂的混合物的总重量计,比如至少 30%, 比如至少 40%, 比如至少 50%。根据本发明,所述聚合物和所述反应性稀释剂可以总计不超过 100 重量% 的量存在于所述混合物,基于包含所述聚合物和所述反应性稀释剂的混合物的总重量计,比如不超过 80 重量%, 比如不超过 70 重量%, 比如不超过 40 重量%。

[0059] 根据本发明,所述聚合物和所述反应性稀释剂可以总计 20-100 重量% 的量存在于所述混合物,基于包含所述聚合物和反应性稀释剂的混合物的总重量计,例如 30-80 重量%, 40-70 重量%, 或 50-60 重量%。

[0060] 所述聚合物可以至少 30 重量% 的量存在于本发明的混合物中,基于包含所述聚合物和所述反应性稀释剂的混合物的总重量计,比如至少 40 重量%, 比如至少 50 重量%, 比如至少 70 重量%。所述聚合物可以不超过 95 重量% 的量存在于本发明的混合物中,基于包含所述聚合物和所述反应性稀释剂的混合物的总重量计,比如不超过 80 重量%, 比如不超过 60 重量%。

[0061] 根据本发明,所述聚合物可以 30-95 重量% 的量存在于所述混合物中,基于包含所

述聚合物和反应性稀释剂的混合物的总重量计,例如,40-80重量%,比如50-60重量%,比如70-80重量%。

[0062] 根据本发明,所述反应性稀释剂可以至少5重量%的量存在于所述混合物中,基于包含所述聚合物和所述反应性稀释剂的混合物的总重量计,比如至少10重量%,比如至少30重量%,例如至少70重量%。根据本发明,所述反应性稀释剂可以不超过70重量%的量存在于所述混合物中,基于包含所述聚合物和所述反应性稀释剂的混合物的总重量计,比如不超过50重量%,比如不超过40重量%,比如不超过20重量%。

[0063] 根据本发明,所述反应性稀释剂可以5-70重量%的量存在于所述混合物中,基于所述聚合物和反应性稀释剂的混合物的总重量计,例如,10-50重量%,比如30-40重量%,比如10-20重量%。

[0064] 根据本发明,包含所述聚合物和所述反应性稀释剂的混合物在不存在填料或任何其它组分的情况下可具有的布氏粘度为至少1,000厘泊,比如至少3,000厘泊,比如至少5,000厘泊,比如至少10,000厘泊,比如至少25,000厘泊,比如至少50,000厘泊,比如至少75,000厘泊,在环境温度/室温(25℃)用#7转子在20rpm测得。所述聚合物和所述反应性稀释剂在不存在填料或任何其它组分的情况下可具有的布氏粘度为不超过100,000厘泊,比如不超过90,000厘泊,比如不超过65,000厘泊,比如不超过50,000厘泊,比如不超过30,000厘泊,比如不超过15,000厘泊,比如不超过7500厘泊,在环境温度/室温(25℃)用#7转子在20rpm测得。

[0065] 根据本发明,所述聚合物和所述反应性稀释剂的混合物可进一步包括由包含环氧官能的丙烯酸酯材料的单体制备的第二聚合物。第二聚合物可作为部分非水性分散体分散于所述反应性稀释剂中。

[0066] 根据本发明,所述混合物和/或涂料组合物可以进一步包含一种或多种化学上不同于上述聚合物颗粒的聚合物成膜材料。有用的聚合物成膜材料的非限制性实例包括聚环氧化物、聚氨酯、聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸酯、聚氯乙烯,以及它们的混合物和共聚物。

[0067] 除了前述由包含环氧官能的丙烯酸酯材料的单体制备的聚合物,本发明的混合物和/或涂料组合物可进一步包括具有每分子至少两个环氧或环氧乙烷基团的多环氧化物,并且包括环氧官能的低聚物、聚合物和/或共聚物。通常,这样的环氧官能的聚合物的环氧当量重量可以范围在70-4,000,通过用过氯酸和溴化季铵滴定并采用甲基紫作为指示剂测得。合适的环氧官能的聚合物可以为饱和的或不饱和的,环状或无环的,脂族,环脂族,芳香族或杂环的。环氧官能的聚合物如需要可以具有侧垂或端位羟基基团。环氧官能的聚合物可以含有一种或多种官能团和/或取代基,其非限制性实例包括卤素原子、羟基基团和醚基团。这些材料的有用类别包括多环氧化物,包含环氧聚醚,其通过使环氧卤丙烷(比如环氧氯丙烷或环氧溴丙烷)与二或多羟基醇在碱,比如双酚A的二缩水甘油基醚的存在下反应获得,例如**EPON®**828环氧树脂,其可购自Momentive。

[0068] 有用的热塑性聚合物成膜材料的非限制性实例包括聚乙酸乙烯酯;芳香族乙烯基聚合物;具有乙烯基芳族烃作为单体组分的乙烯基共聚物,比如聚苯乙烯,苯乙烯-丁二烯共聚物,苯乙烯-二乙烯基苯共聚物和苯乙烯-丙烯腈共聚物;饱和聚酯,包括饱和脂族聚酯,比如聚己二酸新戊二醇酯,聚己二酸丙二醇酯和聚ε-己内酯;聚丙烯酸酯,比如聚(甲基)丙烯酸烷基酯,其具有具有1-8个碳原子的烷基基团,聚甲基丙烯酸酯,或聚(甲基)丙烯

酸烷基酯,其通过甲基丙烯酸甲酯甲基丙烯酸异丁酯和丙烯酸2-乙基己酯的聚合获得;饱和和聚酯聚氨酯;聚丁二烯;聚氯乙烯和聚氯乙烯/乙酸酯。有用的基本上饱和的聚酯可以由多官能酸和多羟基醇通过多种方法制备,包括披露于美国专利No.4,739,019第3栏第22行至第5栏第15行的那些。

[0069] 如存在,成膜材料可以1%-40重量%的量掺入所述聚合物和所述反应性稀释剂的混合物和/或涂料组合物,基于所述混合物和/或涂料组合物的总树脂固体计,比如可包括例如,5%-30重量%。

[0070] 如上所述,本发明的涂料组合物还包含填料材料。填料材料可选自有机填料材料,无机填料材料,或它们的组合。填料材料可能够改进由至少部分地、显著地和/或完全地固化的涂料组合物而获得的涂层的声学和振荡阻尼性能。

[0071] 有机填料材料可包括天然和/或合成材料的各种形式(例如,粉末、颗粒、晶粒、粒料、薄片、纤维、可膨胀球体、发泡剂等)。此类有机填料材料的非限制性实例包括各种形式的植物材料(例如,纤维素,木质素,淀粉,人造丝等),动物材料(例如,甲壳素,壳聚糖等),和/或合成材料(例如,蜡,聚丙烯,高分子量聚乙烯等)。

[0072] 无机填料材料的非限制性实例包括云母,粉状板岩,蒙脱石薄片,玻璃薄片,金属薄片,滑石,金属氧化物,氧化钙,氧化铁,粘土矿物,矿物纤维,玻璃纤维,玻璃珠,玻璃泡或空心球,铁素体,硅酸钙,碳酸钙,重晶石,二氧化硅,氢氧化铝,氧化铝,和它们的混合物。

[0073] 本发明的填料材料可以至少20重量%的量存在于所述涂料组合物,基于所述涂料组合物的总重量计,比如至少30重量%,比如至少40重量%。本发明的填料材料可以不超过80重量%的量存在于所述涂料组合物,基于所述涂料组合物的总重量计,比如不超过70重量%,比如不超过60重量%。

[0074] 根据本发明,填料材料可以20-80重量%的量存在于所述涂料组合物,基于所述涂料组合物的总重量计,例如,30-70重量%,或40-60重量%。

[0075] 本发明的涂料组合物可具有的测得的固体含量为至少95%,基于组合物的总重量计,包括例如,至少96%,至少97%,至少98%,至少99%,至少99.5%,至少99.6%,或至少99.7%,基于组合物的总重量计,根据测试方法ASTM D2369测得。

[0076] 根据本发明,所述组合物可基本上不含溶剂。或者,所述组合物可完全不含溶剂。本文使用的术语“基本上不含”当用于指代在组合物中没有溶剂时是指,任何溶剂在组合物中以基于组合物的总重量计低于5%的痕量存在。术语“完全不含”当用于指代在组合物中没有溶剂时是指在组合物中完全没有任何溶剂。

[0077] 本发明的涂料组合物可进一步包括可基于涂料组合物的特定应用选择的一种或多种可选成分、添加剂和/或辅助试剂。此类可选成分、添加剂和/或辅助试剂的非限制性实例包括蜡、增塑剂、表面活性剂(例如,迁移表面活性剂),洗涤剂,触变剂,催化剂,引发剂,促进剂,聚合物纤维,聚合物珠,聚合物气泡或空心球,磨碎天然或合成橡胶,染料,颜料,有机填料材料,炭黑,石墨,石墨烯,纤维素纤维,碳纤维,碳酸钙,碳酸钙镁,稳定剂,腐蚀抑制剂,发泡剂,抗氧化剂和非反应性稀释剂。所述涂料组合物可进一步包含聚合物扩链剂。所述涂料组合物可基本上不含,或在一些情况中完全不含聚合物扩链剂。

[0078] 合适的触变剂包括气相二氧化硅,膨润土,硬脂酸包覆的碳酸钙,脂肪酸衍生物、蓖麻蜡、粘土、有机粘土,和缔合聚氨酯增稠剂,比如ACRYSOL RM-8,其可购自Rohm and

Haas。触变剂可通常以至多20重量%的量存在,基于涂料组合物的总重量计。

[0079] 此类催化剂的非限制性实例包括双氰胺、硫和它们的组合。本发明的催化剂可能催化所述聚合物的自交联反应,所述反应性稀释剂的自交联的反应,或它们的组合。

[0080] 本发明的涂料组合物可进一步包含增塑剂。增塑剂可与所述聚合物一起分散于所述反应性稀释剂中。合适的增塑剂的非限制性实例包括己二酸酯,苯甲酸酯,间苯二甲酸戊二酯,磷酸酯,聚酯,癸二酸酯类,磺胺类,对苯二酸酯和它们的组合。

[0081] 所述一种或多种可选成分、添加剂和/或辅助试剂可通常以0.1-50重量%的量存在于所述涂料组合物中,基于所述涂料组合物的总重量计,比如0.5-40重量%,比如1-30重量%,比如1-10重量%。

[0082] 一旦聚合完成,本发明的所得产物可为聚合物颗粒的稳定的非水性分散体,该聚合物颗粒不溶于非水性介质(例如,有机溶剂和/或反应性稀释剂)。因此,该非水性介质基本上不含可溶聚合物。本文使用的“基本上不含”是指该非水性介质含有不超过30重量%的溶解的聚合物,包括例如,不超过25重量%,不超过20重量%,不超过15重量%,不超过10重量%,或不超过5重量%的溶解的聚合物。

[0083] 如果不是已存在,所述反应性稀释剂可以在除去(例如,真空下汽提)非水性介质并被所述反应性稀释剂替换之前、期间和/或之后加入聚合物颗粒的稳定的非水性分散体,从而制造包含聚合物颗粒的稳定的非水性分散体,该聚合物颗粒至少部分地、显著地和/或完全地不溶于非水性介质(例如,溶剂),并且该聚合物颗粒作为细分开的、离散的和独立的颗粒在非水性介质中分布,并且基本上不会在制造或静置期间沉降、凝聚和/或絮凝。

[0084] 涂料组合物的粘度是基于应用的,例如,基于所使用的设备的类型,需要的/期望的膜厚度,和/或需要的/期望的下垂阻力。例如,涂料组合物的布氏粘度可大于10,000厘泊,在环境温度(25℃)用#7转子在4rpm-100rpm测得,包括例如,10,000厘泊-1,000,000厘泊,50,000厘泊-800,000厘泊,100,000厘泊-700,000厘泊,或200,000厘泊-500,000厘泊。

[0085] 根据本发明,在一些情况中,所述涂料组合物可包含:混合物;和填料材料,所述混合物由以下组成:(a) 聚合物,其由一种或多种官能单体制备,所述单体包括(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或它们的组合,它们各自具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团,其中所述官能单体的至少一些所述另外的反应性官能团在所述聚合物的形成期间保持未反应;和(b) 反应性稀释剂,其具有至少一个烯属不饱和双键,无另外的官能团,并具有大于100℃的沸点;其中所述反应性稀释剂的烯属不饱和官能团和保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团没有反应;和其中所述涂料组合物具有根据测试方法ASTM D2369测得的固体含量为至少95%。

[0086] 根据本发明,在一些情况中,所述涂料组合物可包含:混合物;和填料材料,所述混合物基本由以下组成:(a) 聚合物,其由一种或多种官能单体制备,所述单体包括(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或它们的组合,它们各自具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团,其中所述官能单体的至少一些所述另外的反应性官能团在所述聚合物的形成期间保持未反应;和(b) 反应性稀释剂,其具有至少一个烯属不饱和双键,无另外的官能团,并具有大于100℃的沸点;其中所述反应性稀释剂的烯属不饱和官能团和保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团没有反应;和其中所述涂料组合物具有根据测试方法ASTM D2369测得的固体含量为至少95%。

[0087] 本发明还可为具有固化的涂层的基材,该固化的涂层的干膜厚度为至少1mm,比如2mm-7mm,比如3mm-6mm,比如4mm-5mm。该固化的涂层可由涂料组合物形成,该涂料组合物包含:混合物;和填料材料,所述混合物包含,或在一些情况中由以下组成,或在一些情况中基本上由以下组成:(a) 聚合物,其由一种或多种官能单体制备,所述单体包括(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或它们的组合,它们各自具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团,其中所述官能单体的至少一些所述另外的反应性官能团在所述聚合物的形成期间保持未反应;和(b) 反应性稀释剂,其具有至少一个烯属不饱和官能团,无另外的官能团,并具有大于100℃的沸点;其中所述反应性稀释剂的烯属不饱和官能团和保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团没有反应;和其中所述涂料组合物具有根据测试方法ASTM D2369测得的固体含量为至少95%。

[0088] 本发明还可提供通过基材的声音和振动阻尼的方法,包括:将涂料组合物施涂到基材,该涂料组合物包含:混合物;和填料材料,所述混合物包含,或在一些情况中由以下组成,或在一些情况中基本上由以下组成:(a) 聚合物,其由一种或多种官能单体制备,所述单体包括(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或它们的组合,它们各自具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团,其中所述官能单体的至少一些所述另外的反应性官能团在所述聚合物的形成期间保持未反应;和(b) 反应性稀释剂,其具有至少一个烯属不饱和官能团,无另外的官能团,并具有大于100℃的沸点;其中所述反应性稀释剂的烯属不饱和官能团和保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团没有反应;和其中所述涂料组合物具有根据测试方法ASTM D2369测得的固体含量为至少95%;和至少部分地固化所述涂料组合物。

[0089] 上述涂料组合物可单独施涂或作为涂层体系的一部分施涂,其可以许多不同的方式沉积到许多不同的基材上。涂层体系可包括许多相同或不同的涂层。涂层典型地当沉积到基材上的涂料组合物通过本领域技术人员已知的方法(例如,通过暴露于加热)而至少部分地固化时形成。应注意,上述涂料组合物可以用于一种或多种描述于以下段落中的涂层。

[0090] 涂料组合物可以以任何许多不同的方式施涂到基材的表面,其非限制性实例包括喷涂,浸渍或浸涂,挤出涂布,流涂,刷涂,辊涂,和/或刀/刀片涂布。

[0091] 有用的基材包括由金属基材、聚合物基材(例如,由热固性材料和/或热塑性材料形成的)和它们的组合形成的那些。合适的可以涂覆的金属基材包括黑色金属,比如铁,钢及其合金,有色金属,比如铝,锌,镁及其合金和它们的组合。基材可以由冷轧钢,电镀锌钢,比如热镀电镀锌钢或电镀锌铁锌钢,铝或镁形成。待处理的金属基材在施涂涂料组合物之前可以是裸露的,经预处理或预涂的(例如通过电涂)。

[0092] 有用的热固性材料的非限制性实例包括聚酯,环氧化物,酚类,酚醛,脲醛,三聚氰胺,聚酰亚胺,聚氰脲酸酯,聚氨酯和/或硫化橡胶(例如,反应注射成型聚氨酯)热固性材料和它们的组合。

[0093] 有用的热塑性材料的非限制性实例包括聚酯,丙烯酸类聚合物,聚烯烃(例如聚乙烯和聚丙烯),聚酰胺(例如尼龙),聚苯并咪唑,乙烯基聚合物(例如聚氯乙烯),聚苯乙烯,氟聚合物,聚四氟乙烯,聚碳酸酯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物,EPDM橡胶,和/或聚氨酯热塑性材料和它们的组合。

[0094] 根据本发明,涂料组合物可施涂到基材上的湿膜厚度为1mm-7mm,取决于期望的声音和振荡阻尼要求或固化涂层的性能。较厚的膜通常产生较高的声音和振荡阻尼性能。

[0095] 施涂到基材后,涂料组合物可以进行烘烤和/或固化的步骤,比如110°C-220°C, 140°C-210°C, 150°C-200°C, 175°C-190°C, 并进行足以至少部分地干燥和/或固化基材上的涂料组合物的任何期望的时间(例如,5分钟-1小时)。任选地,根据本发明,烘烤和/或固化可在低于所述反应性稀释剂的沸点的温度进行。

[0096] 可实施一个或多个另外的烘烤和/或固化步骤以配合特定的漆料体系配置。

[0097] 涂层的干膜厚度可以从施涂的湿膜厚度增加0%-100%,这取决于多种因素,包括,但不限于,干燥速率和施加到涂料组合物的热量。

[0098] 在涂料组合物单独地或与一种或多种另外的涂层组合施涂到基材,并且至少部分地固化后,涂层可表现出的复合阻尼损耗因子(CDLF)为0.05-0.25,根据Oberst ASTM E756-05在10°C-30°C的温度以及在198Hz-202Hz的频率测得。

[0099] 在涂料组合物单独地或与一种或多种另外的涂层组合施涂到基材,并且至少部分地固化后,涂层可表现出的吸水率低于15%,例如,少于10%,少于5%,少于4%,少于3%,少于2%,或低于1%,根据这样的测试方法,其测量涂层重量的变化(例如增加),该变化基于通过如下计算的百分比吸水率:暴露于水之前的涂层重量与暴露于水之后的涂层重量之间的差除以暴露于水之前的涂层重量,然后乘以100,如以下实施例中更详细地描述的。

[0100] 本发明的各方面

[0101] 1. 涂料组合物,其包含:

[0102] 混合物,所述混合物包含:

[0103] (a) 由官能单体制备的聚合物,所述官能单体包括(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或它们的组合,它们各自具有烯属不饱和双键和另外的反应性官能团,其中所述官能单体的至少一些所述另外的反应性官能团在所述聚合物的形成期间保持未反应;和

[0104] (b) 反应性稀释剂,其具有至少一个烯属不饱和双键,无另外的官能团,并具有大于100°C的沸点;和

[0105] 填料材料;

[0106] 其中所述反应性稀释剂的烯属不饱和官能团和保留在所述聚合物内的另外的反应性官能团没有反应;和

[0107] 其中所述涂料组合物具有根据测试方法ASTM D2369测得的固体含量为至少95%。

[0108] 2. 根据方面1的涂料组合物,其中所述官能单体选自(甲基)丙烯酸酯单体,烯丙基单体及其组合。

[0109] 3. 根据方面2的涂料组合物,其中所述官能单体选自(甲基)丙烯酸酯单体,烯丙基缩水甘油基醚及其组合。

[0110] 4. 根据方面2的涂料组合物,其中所述官能单体选自(甲基)丙烯酸酯单体。

[0111] 5. 根据方面1-4任一项所述的涂料组合物,其中所述聚合物(a)是自交联的。

[0112] 6. 根据方面5所述的涂料组合物,进一步包含能够催化自交联反应的催化剂。

[0113] 7. 根据方面1-6任一项所述的涂料组合物,其中所述官能单体的沸点为至少100°C。

[0114] 8. 根据方面1-7任一项所述的涂料组合物,其中所述官能单体的所述反应性官能团包括环氧基团,羟基基团,酸酐基团,氨基基团,酸官能团(比如羧酸基团或磺酸基团),或它们的组合。

[0115] 9. 根据方面8所述的涂料组合物,其中所述反应性官能团的所述官能单体包括环

氧基团。

[0116] 10. 根据方面9所述的涂料组合物,其中所述官能单体包含缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯。

[0117] 11. 根据方面1-10任一项所述的涂料组合物,其中所述聚合物(a)为共聚物。

[0118] 12. 根据方面11所述的涂料组合物,其中所述聚合物为由至少一种官能单体和至少一种包含烯属不饱和度但无另外的反应性官能团的单体制备的共聚物。

[0119] 13. 根据方面12所述的涂料组合物,其中所述聚合物(a)为由一种或多种官能单体和一种或多种不含环氧基团,优选不含羟基基团,酸酐基团,氨基基团,酸官能团(比如羧酸基团或磺酸基团)的烯属不饱和单体制备的共聚物。

[0120] 14. 根据方面12或13所述的涂料组合物,其中所述聚合物(a)包含1-90重量%,比如5-70重量%或30-50重量%或20-40重量%的官能单体,基于所述聚合物的总重量计。

[0121] 15. 根据方面13或回引方面13的方面14所述的涂料组合物,其中所述不含环氧基团的烯属不饱和单体选自乙烯基芳族单体,比如苯乙烯和乙烯基甲苯;(甲基)丙烯酸酯,比如(甲基)丙烯酸烷基酯,优选在烷基基团中含有1-20个原子;(甲基)丙烯腈;丙烯酰胺;乙烯基卤化物比如氯乙烯;乙烯叉基卤化物,比如偏二氟乙烯;乙烯基酯,比如乙酸乙烯酯;蒽烯;和它们的组合。

[0122] 16. 根据方面15所述的涂料组合物,其中所述不含环氧基团的烯属不饱和单体选自乙烯基芳族单体,比如苯乙烯和乙烯基甲苯;(甲基)丙烯酸的烷基酯,优选在烷基基团中含有1-20个原子;和它们的组合。

[0123] 17. 根据方面16所述的涂料组合物,其中所述聚合物(a)包含40-95重量%,比如50-80重量%的得自所述一种或多种(甲基)丙烯酸的烷基酯的单元,基于所述聚合物(a)的总重量计。

[0124] 18. 根据方面1-17任一项所述的涂料组合物,其中所述聚合物(a)的重量平均分子量为1,000g/mol-100,000g/mol,比如1,000g/mol-3,000g/mol或3,000g/mol-5,000g/mol或5,000g/mol-9,000g/mol或9,000g/mol-30,000g/mol,通过凝胶渗透色谱法采用聚苯乙烯标准物在四氢呋喃(THF)中测定。

[0125] 19. 根据方面1-17任一项所述的涂料组合物,其中所述聚合物(a)的重均分子量为至少150,000g/mol,通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准物在四氢呋喃(THF)中测得。

[0126] 20. 根据方面1-19任一项所述的涂料组合物,其中所述反应性稀释剂(b)是自交联的。

[0127] 21. 根据方面20所述的涂料组合物,进一步包含能够催化自交联反应的催化剂。

[0128] 22. 根据方面1-21任一项所述的涂料组合物,其中所述反应性稀释剂(b)的存在量为5-70重量%,比如10-60重量%或20-50重量%或40-50重量%或30-40重量%或20-30重量%或10-20重量%,基于聚合物(a)和反应性稀释剂(b)的混合物的总重量计。

[0129] 23. 根据方面1-22任一项所述的涂料组合物,其中所述聚合物(a)的存在量为30-95重量%,比如40-90重量%或50-80重量%或50-60重量%或60-70重量%或70-80重量%或80-90重量%,基于聚合物(a)和反应性稀释剂(b)的混合物的总重量计。

[0130] 24. 根据方面1-23任一项所述的涂料组合物,其中所述聚合物(a)和反应性稀释剂(b)总计存在于所述混合物中的量为20-100重量%,比如30-80重量%或40-70重量%或50-

60重量%，基于聚合物(a)和反应性稀释剂(b)的混合物的总重量计。

[0131] 25. 根据方面1-24任一项所述的涂料组合物，其中所述聚合物分散在所述反应性稀释剂中。

[0132] 26. 根据方面25所述的涂料组合物，其中所述聚合物(a)与丙烯酸类聚合物稳定剂、脂族聚酯稳定剂或它们的组合反应形成分散在反应性稀释剂(b)中的聚合物微颗粒。

[0133] 27. 根据方面1-26任一项所述的涂料组合物，其中所述填料材料为有机填料材料、无机填料材料或它们的组合。

[0134] 28. 根据方面1-27任一项所述的涂料组合物，其中所述填料材料存在于所述涂料组合物中的量为20-80重量%，例如30-70重量%或40-60重量%，基于所述涂料组合物的总重量计。

[0135] 29. 根据方面1-28任一项所述的涂料组合物，其中所述反应性稀释剂(b)选自可再生油，1,2-丁二烯或1,4-丁二烯的均聚物，丁二烯与丙烯酸类或烯烃单体的共聚物，或它们的组合。

[0136] 30. 根据方面1-29任一项所述的涂料组合物，其中所述混合物进一步包含分散在所述反应性稀释剂中的第二聚合物。

[0137] 31. 根据方面1-30任一项所述的涂料组合物，其中，在不存在所述填料的情况下，所述聚合物(a)与反应性稀释剂(b)的混合物的布氏粘度为1,000厘泊-100,000厘泊，在25℃用#7转子在20rpm测得。

[0138] 32. 根据方面1-31任一项所述的涂料组合物，其中所述组合物不含溶剂，或包含的溶剂量低于5重量%，基于所述组合物的总重量计。

[0139] 33. 施涂到基材的涂层，其包含由根据方面1-32任一项所述的涂料组合物制备的反应产物，该涂层在固化后的干膜厚度为至少1mm。

[0140] 34. 根据方面33所述的施涂到基材的涂层，其在固化后表现出的复合阻尼损耗因子为大于0.05，根据Oberst ASTM E756-05在-10℃至10℃的温度和198Hz-202Hz的频率测得。

[0141] 35. 根据方面33或34所述的施涂到基材的涂层，其在固化后表现出的吸水率为低于15%。

[0142] 36. 提供通过基材的声音和振动阻尼的方法，包括：

[0143] 将根据方面1-32任一项所述的涂料组合物施涂到基材；和

[0144] 至少部分地固化所述涂料组合物。

[0145] 以下具体实施例仅为了说明的目的提供，并不意图限制，除非另有说明。

实施例

[0146] 以下描述了涂料组合物的实施例的制备。以下列出的各种材料以克(g)或重量份计，除非另有说明。

[0147] 实施例1

[0148] 连续丙烯酸类共聚物1按如下制备：

[0149] 表1

	成分	重量份
[0150]	进料#1	
	丙烯酸乙基己酯	760
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	380
	苯乙烯	1140
	甲基丙烯酸甲酯	1140
[0151]	丙烯酸降冰片酯	380
	二叔戊基过氧化物	152
	进料#2	
	二叔戊基过氧化物	76

[0152] 连续反应器设置包括一个300mL反应器和4L闪蒸罐单元。300mL反应器最初装满丁基溶纤剂,加热至210℃。在230℃,开始泵送进料#1,并且在反应器中有5分钟停留时间,反应器压力保持在400-600psi。将闪蒸罐加热至170℃,进料#2以1.12mL/分钟进料到闪蒸罐中。所得共聚物具有重均分子量(Mw) 2,116g/mol(通过凝胶渗透色谱法测定)使用聚苯乙烯标准品);和游离单体含量:丙烯酸乙基己酯0.11重量%,苯乙烯0.10重量%,丙烯酸降冰片酯0.06重量%和甲基丙烯酸甲酯0.56重量%(通过凝胶渗透色谱法测定),甲基丙烯酸缩水甘油酯0.30重量%(通过高效液相色谱法测得)。

[0153] 实施例2

[0154] 树脂A按如下制备:

[0155] 将80份来自实施例1的连续丙烯酸共聚物1和20份亚麻籽油装入烧杯中并置于110℃烘箱中2小时,然后在机械搅拌下充分混合。

[0156] 实施例3

[0157] 树脂B按如下制备:

[0158] 将50份来自实施例1的连续丙烯酸共聚物1和50份Polyvest110(获自Evonik)加入到烧杯中,并置于110℃烘箱中2小时,然后在机械搅拌下充分混合。

[0159] 将下表2中列出的成分在使用空气驱动马达的容器在低搅拌下混合。成分按表2所示的顺序加入到容器中,并且增加混合速度以在整个加入过程中保持涡流。

[0160] 表2

[0161]

组分	实施例1	实施例2
树脂A ¹	36	-
树脂B ²	-	36
亚麻籽油 ³	3	10
聚氨酯二醇 ⁴	6	6

Raven 410 ⁵	0.1	0.1
氧化钙 ⁶	1	1
Dyhard 100SF ⁷	3.1	3.1
Diuron ⁸	0.28	0.28
Ajicure MY-25 ⁹	0.23	0.23
Ajicure PN-40 ¹⁰	0.68	0.68
Microsulfur ¹¹	0.57	1.14
二苯基胍 ¹²	0.075	0.15
Altax ¹³	0.07	0.14
氧化锌 ¹⁴	0.02	0.04
Dolocron 4512 ¹⁵	115	115

[0162] ¹树脂合成实施例2

[0163] ²树脂合成实施例2

[0164] ³亚麻籽油,可获自Cargill

[0165] ⁴碳酸丙二酯与JEFF Amine 400的反应产物,如在US 7,288,595的实施例A中制备

[0166] ⁵炭黑粉末,可获自Columbian Chemicals

[0167] ⁶氧化钙,可获自Mississippi Lime Company

[0168] ⁷氰基胍,可获自Alz Chem

[0169] ⁸二甲基-1,1,3-(3,4-二氯苯基),可获自Alz Chem

[0170] ⁹环氧加速剂,可获自Ajinomoto Fine Techno Company

[0171] ¹⁰环氧加速剂,可获自Ajinomoto Fine Techno Company

[0172] ¹¹Microsulfur,可获自Cromognea-Units SA

[0173] ¹²二苯基胍,可获自Lanxess Corporation

[0174] ¹³苯并噻唑二硫化物,可获自R T Vanderbilt

[0175] ¹⁴氧化锌,可获自Numinor Chemical

[0176] ¹⁵碳酸钙镁,可获自Specialty Minerals

[0177] 涂层

[0178] 复合阻尼损耗因子

[0179] 每个涂层的振动阻尼采用Oberst ASTM测试方法E756-05 (“材料的振动阻尼性能测量方法”),第3节和第10节测量。该测试中声音阻尼的主要量度是损耗因子,材料的损耗模量与储能模量的比值。Oberst值的典型范围从对于未涂覆的钢(厚度1毫米)来说0.001(如果钢板被撞击,将会听到“铛”)至0.01(“镑”)至0.1(“嘣”)至0.5(“哄”),随着涂层效果逐渐增加。

[0180] Oberst测试用于测量涂层-基材复合材料的声损耗因子。将每个测试样品是施涂到Oberst棒上,它是由特殊的油硬化平面坯料形成的金属棒,AISI/SAE GRD 0-1,1mm厚,10mm宽且240mm长,来自McMaster-Carr,并如上所述固化。每个固化的涂层在210mm的涂覆长度上的重量为6.72±.0.05克。将Oberst损耗因子值归一化为6.72克(3.2kg/m²)进行比较。复合阻尼损耗因子在-20到20℃的温度范围和200Hz的频率下测得。

[0181] 在200Hz的复合阻尼损耗因子

[0182] 表3

	温度	实施例 1	实施例 2
[0183]	-20°C	0.109	-
	-10°C	0.135	0.060
	0°C	0.117	0.065
[0184]	10°C	0.060	0.068
	20°C	0.022	0.047

[0185] 耐水性

[0186] 在4英寸×4.5英寸电镀钢板上调整(draw down)上述涂层。将该板称重并记录,3英寸宽、3毫米厚的模板用于将上述涂层在板中央调整为4英寸长。将涂覆的板在烘箱中以下列时间表烘烤:在155°C 23分钟,然后在150°C 18分钟,然后在140°C 30分钟。每次烘烤之间将该板保持在环境温度10分钟。将经烘烤的板在测试前在室温储存24小时。

[0187] 在测试开始之前对经烘烤的板称重并记录。计算不含涂层的板重量与含经烘烤的涂层的板重量之差,并记录为经烘烤的涂层重量。然后将测试板放在保持在40°C的100%冷凝湿度柜中。7天后将板从柜子中取出。取出板后,用纸巾干燥表面水,并立即称重该板。

[0188] 百分比吸水率是通过将暴露于水之前的具有经烘烤的涂层的板重量与暴露于水之后的具有经烘烤的涂层的板重量之差除以暴露于水之前的具有经烘烤的涂层的板重量,然后乘以100来计算的。

[0189] 表4

[0190]

	实施例1	实施例2
%吸水率 ¹	1.79	2.54

[0191] ¹在40°C的100%冷凝湿度柜中7天

[0192] 本领域技术人员将理解,在不脱离本文所描述和示例的广泛发明构思的情况下,根据上述公开可以进行许多修改和变化。因此,应该理解的是,上述公开内容仅仅是本发明的各种示例性方面的说明,并且在本申请和所附权利要求的精神和范围内的本领域技术人员可以容易地做出的许多修改和变化。