



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97190896.6

[43]公开日 1998年10月28日

[11] 公开号 CN 1197473A

[22]申请日 97.5.26

[30]优先权

[32]96.6.7 [33]DE[31]19622878.6

[86]国际申请 PCT/EP97/02677 97.5.26

[87]国际公布 WO97/47700 德 97.12.18

[85]进入国家阶段日期 98.3.13

[71]申请人 巴斯福涂料股份公司

地址 联邦德国明斯特

[72]发明人 U·罗克拉斯 H·巴姆加特

[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 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 多层涂料层体系、制备方法及适用于它的非水面漆

[57]摘要

本发明涉及一种生产多层涂料层体系的方法，其中

- (1) 将任选着色的底涂层涂布到底材表面上，
- (2) 使在步骤(1)中涂布的底涂层形成聚合物膜，
- (3) 将任选一层或多层其他涂层涂布在上面，
- (4) 然后将含以下组分的非水面漆涂布在上面
  - A) 带羟基官能度的聚丙烯酸酯树脂，
  - B) 作为交联剂的三(烷氧基羰基氨基)三嗪，
  - C) 任选的其他交联剂如封端的异氰酸酯，它们与三(烷氧基羰基氨基)三嗪不同，和/或氨基树脂，
- (5) 将各涂层膜一起烘烤，其中聚丙烯酸酯树脂含有仲式羟基。

# 权利要求书

## 1. 多层涂料层体系的制备方法, 其中

- (1) 将一种任选着色的底涂层涂布到底材表面上,
- (2) 使由步骤(1)中涂布的底涂层形成一个聚合物膜,
- (3) 任选将一层或多层另外的涂层涂布到上面,
- (4) 然后将含有以下组分的一种非水面漆涂布在上面
  - A) 一种带羟基官能度的聚丙烯酸酯树脂,
  - B) 作为交联剂的三(烷氧基羰基氨基)三嗪,
  - C) 任选的其他交联剂, 如封端的异氰酸酯, 它与三(烷氧

基

羰基氨基)三嗪不同, 和/或氨基树脂,

以及随后

- (5) 将各涂层一起烘烤,

其特征在于, 聚丙烯酸酯树脂含有仲式羟基。

## 2. 一种含有以下构成的多层涂料层体系

- (1) 一层已涂布到底材表面上的、任选着色的底涂层的聚合物膜,
- (2) 任选的、涂布在上面的一层或多层涂层,
- (3) 一层含有以下组分的非水面漆
  - A) 一种带羟基官能度的聚丙烯酸酯树脂,
  - B) 作为交联剂的三(烷氧基羰基氨基)三嗪,
  - C) 任选的其他交联剂, 如封端的异氰酸酯, 它们与三(烷

氧

基羰基氨基)三嗪不同, 和/或氨基树脂,

以及随后

- (4) 将各涂层一起烘烤,

其特征在于, 聚丙烯酸酯树脂含有仲式羟基。

## 3. 一种含有以下组分的非水涂料

- A) 一种带羟基官能度的聚丙烯酸酯树脂，  
B) 作为交联剂的三(烷氧基羰基氨基)三嗪，  
C) 任选的其他交联剂，如封端的异氰酸酯，它们与三(烷氧基羰基氨基)三嗪不同，和/或氨基树脂，  
其特征不在于，聚丙烯酸酯含有仲式羟基。

4. 根据权利要求1-3中一项制备非水涂料的方法或多层涂料层体系或非水涂料，其特征在于，面漆是透明的。

5. 根据权利要求1-4中一项制备方法或多层涂料层体系或非水涂料，其特征在于，聚丙烯酸酯的羟基数为40-200、优选60-210，酸值为0-35、优选0-23，玻璃化转变温度为-35至+70、优选-20至+40℃，数均分子量为1500-30000、优选2000-15000。

6. 根据权利要求1-5中一项的制备方法或多层涂料层体系或非水涂料，其特征在于，聚丙烯酸酯的羟基数为100-200，酸值为3.9-15.5，玻璃化转变温度为-20至+15℃，数均分子量为2500-5000。

7. 根据权利要求1-6中一项的制备方法或多层涂料层体系或非水涂料，其特征在于，组分(A)含有

(a) 10-92、优选20-70% (重量)的一种其烷基或环烷基中含有1-18、优选4-13个碳原子的丙烯酸烷基酯或-环烷基酯，或者甲基丙烯酸烷基酯或-环烷基酯，或者这样的单体的混合物，

(b) 8-60、优选12.5-51% (重量)的一种其羟烷基中含有2-4个碳原子的、带羟基官能度的丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯的混合物，其中带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的总量中，10-90、优选20-80% (重量)带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯有伯式羟基，而90-10、优选80-20% (重量)带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯有仲式羟基，

(c) 0-5、优选0-3% (重量)丙烯酸或甲基丙烯酸，或者这些单体的混合物，以及

(d) 0 - 50、优选 0 - 40 % (重量) 与 (a)、(b) 和 (c) 不同的、但可与之共聚的乙烯属不饱和单体, 或这样的单体的混合物。

8. 根据权利要求 1 - 7 中任一项的制备方法或多层涂料层体系或非水涂料, 其特征在于, 组分 (A) 含有

(a) 20 - 60 % (重量) 的一种其烷基或环烷基中有 1 - 18、优选 4 - 13 个碳原子的丙烯酸烷基酯或 - 环烷基酯, 或者甲基丙烯酸烷基酯或 - 环烷基酯, 或者这样的单体的混合物,

(b) 20 - 41 % (重量) 的一种其羟烷基中有 2 - 4 个碳原子的带羟基官能度的丙烯酸酯的或甲基丙烯酸酯的混合物, 其中带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的总量中, 25 - 50 % (重量) 的带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯有伯式羟基, 而 75 - 50 % (重量) 的带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯有仲式羟基,

(c) 0.5 - 2 % (重量) 丙烯酸或甲基丙烯酸, 或者这些单体的混合物, 以及

(d) 0 - 30 % (重量) 与 (a)、(b) 和 (c) 不同的、但可与之共聚的乙烯属不饱和单体, 或者这样的单体的混合物。

9. 权利要求 3 - 8 中一项的非水涂料用于制备透明面漆的应用。

10. 权利要求 2 或 4 - 8 中一项的多层涂料层体系用于涂布汽车车身的应用。

# 说明书

## 多层涂料层体系、制备方法及其适用于它的非水面漆

本发明涉及一种多层涂料层体系以及生产它的方法。本发明还涉及适用于多层涂料层体系的和用于生产它的方法的非水涂料。

现有技术是一种生产两层涂料层体系的方法，其中

- (1) 将着色的底涂层涂布到底材表面上，
- (2) 使在步骤(1)中涂布的底涂层形成一个聚合物膜，
- (3) 将一种非水、透明面漆涂布到如此得到的底涂层上，然后
- (4) 将底涂层膜和面漆膜一起烘烤。

本发明还涉及适用于这一方法的非水涂料。

上述的底涂层/清漆涂层方法适用于生产多层涂料层体系，特别是汽车车身上的金属光泽漆面(例如参见 US - A - 3639147 和 EP - A - 38127)。

与只有单层面漆的涂层体系相比，使用底涂层/清漆涂层方法有可能得到这样的漆面，其特点是有高的打底效果并可能生产更明亮和更匀称色调的涂料层体系。

视所用颜料的性质、数量和空间定向而定，在步骤(1)中首先涂布的底涂层决定色调，如果必要，也决定涂层体系的效果(如金属光泽或珠光效果)。

在该方法的步骤(2)中，在蒸发阶段中，至少一部分有机溶剂和/或水从步骤(1)中涂布的底涂层膜中除去。在步骤(3)中，在这一预干燥的但未烘烤的底涂层膜上涂布非水、透明的面漆(湿碰湿工艺)；然后在步骤(4)中，将底涂层膜和面漆膜一起烘烤。

在步骤(3)中涂布的透明面漆使两层涂料体系有光泽并使漆膜丰满，并且防止在步骤(1)中涂布的着色的涂料膜受到化学侵袭和物理侵袭。

使用所讨论的方法，只有当步骤(3)中涂布的透明面漆不以损害光学效果(如无光泽)的方法干扰步骤(1)和(2)中涂布的底涂层

时，才有可能得到高质量的两层涂料层体系。另一方面，透明面漆组合物必需在步骤（4）进行的烘烤过程后能很好地粘合到底涂层膜上。在烘烤过程后得到的透明面漆膜必需有的另一些重要性质是高的透明性、良好的光泽和良好的机械性质如硬度，抗刮伤性和弹性。烘烤过程后得到的透明面漆膜不只是需要有高度耐气候作用（如温度波动、水蒸汽、雨水、露水、形式的水份、辐射等的侵袭）以及高度耐酸或其他化学品如有机溶剂的侵袭。

此外，步骤（3）中涂布的透明面漆应有很低的有机溶剂含量和良好的贮存稳定性。

JP - A - 2 - 242867 公开了一种底涂层/清漆涂层方法，在其步骤（3）中，涂布这样的非水透明面漆，它们含有（A）含羟基的合成树脂，（B）氨基树脂和（C）封端的多异氰酸酯，其中这样来选择组分（B）和（C），以致（A）和（C）之间化学反应的温度不大于 20℃，而（A）和（B）之间的化学反应的温度不大于 50℃。

选定用于制备组分（C）的封端剂是含有活性氢原子的低分子量挥发性化合物，如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、苯甲醇、乙二醇单乙醚和其他脂族或芳族一元醇、二甲基-或二乙基氨基乙醇和其他含羟基的叔胺，丙酮肟、甲乙酮肟和其他肟、乙酰基丙酮化物、乙酰基乙酸酯、丙二酸酯和其他含活性亚甲基的化合物、ε-己内酰胺和其他内酰胺以及苯酚。优选使用的封端剂为脂族一元醇类、肟类和己内酰胺类。

JP - A - 2 - 242867 中公开的透明面漆提供了这样的涂料层体系，它们特别是在其抗有机溶剂和酸的性能、光泽、透明性以及耐变黄方面还需要改进。

DE - B - 26 39 497 公开了这样的非水涂料，它们含有含羟基的聚酯树脂和/或醇酸树脂、用乙酰基乙酸烷基酯封端的六亚甲基二异氰酸酯、和/或用乙酰基乙酸烷基酯封端的 2, 2, 4 - 三甲基六亚甲基二异氰酸酯和氨基树脂。这些涂料也可在机动车辆上用作透明面漆。特别是当使用较高的烘烤温度和/或较长的烘烤时间时，用这些涂料体系得到的漆面，要变黄，特别是在耐酸和耐有机溶剂的性能和抗刮伤性能方面需

要改进。

涂料的性能可通过使用特定的交联剂得到改进。在这里特别应提到的是，从 US - A 5084541、4939213、5288865、4710542 和欧洲专利申请 0565774、0541966、0604922 和 EP - DS - 0245700 已知的三(烷氧基羰基氨基)三嗪及其衍生物。这类涂料的特点是有特别好的耐化学品性能，特别是有在 Jacksonville, Florida 户外气候下所表明的良好的结果。但是，这样的配方的牢固交联有对水份应力的敏感性增加的缺点，在这样的应力作用后涂层膜发白。

现在，本发明的目的是提供一种生产多层涂料层体系的方法，其中

- (1) 将任选着色的底涂层涂布到底材表面上，
- (2) 使由步骤(1)中涂布的底涂层形成一个聚合物膜，
- (3) 任选将一层或多层另外的涂层膜涂布到上面，
- (4) 然后将含有以下组分的非水面漆涂布在上面：
  - A) 带羟基官能度的聚丙烯酸酯树脂，
  - B) 作为交联剂的三(烷氧基羰基氨基)，和
  - C) 任选另外的交联剂，如封端的异氰酸酯，它们与三(烷氧基羰基氨基)三嗪不同，和/或氨基树脂，

以及随后

(5) 各涂层一起经烘烤，得到在 Jacksonville 户外气候的情况下和在水份应力情况下有良好结果的涂层。

通过使用含仲式羟基的聚丙烯酸酯树脂来达到这一目的。

因此，本发明还提供有以下构成的多层涂料层体系，它含有

- (1) 一种任选着色的底涂层的聚合物膜涂层，它已涂布到底材表面上，
- (2) 任选一层或多层的、涂布在上面的涂层，
- (3) 一个含有以下组分的非水面漆涂层：
  - A) 带羟基官能的聚丙烯酸酯树脂，
  - B) 作为交联剂的三(烷氧基羰基氨基)三嗪和
  - C) 任选其他的交联剂如封端的异氰酸酯，它们与三(烷氧基羰基氨基)三嗪不同，和/或氨基树脂，

以及随后

(4) 将各涂层一起烘烤,

其特征在于, 聚丙烯酸酯树脂含有仲式羟基。

本发明的另一目的是提供一种非水涂料, 它含有

A) 带羟基官能度的聚丙烯酸酯树脂,

B) 作为交联剂的三(烷氧基羰基氨基)三嗪,

C) 任选的其他交联剂, 如封端的异氰酸酯, 它们与三(烷氧基羰基氨基)三嗪不同, 和/或氨基树脂,

其特征在于, 聚丙烯酸酯树脂(A)含有仲式羟基。

最后, 本发明还涉及所说的非水涂料在生产透明面漆中的应用, 以及涉及多层涂料层体系在汽车车身涂漆中的应用。

用本发明方法生产的多层涂料层体系的特点是, 它有高的硬度、高的光泽、在底涂层膜和面漆膜之间有良好的粘合性、良好的面漆保持性、良好的抗刮伤性以及良好的耐气候作用、耐有机溶剂和耐酸的性能以及高的耐变黄性(特别是由于高的烘烤温度和/或长的烘烤时间出现的发黄)。甚至当使用不同的底涂层时, 也可得到这些良好的性能。本发明使用的透明面漆的高贮存稳定性也是显著的, 也易于用低含量有机溶剂(如小于 50 % (重量))加工。特别地, 本发明的涂料的特点是, 在 Jacksonville 的暴露中有良好的耐特定气候影响的性能以及对水份应力的低敏感性。因此, 在本发明的情况下, 未观测到在其他情况下所观测到的发白现象。

在本发明的步骤(1)中, 原则上使用所有适合生产两层涂料层体系的着色的底涂层是可能的。对于熟悉本专业的技术人员来说, 这样的底涂层是大家熟悉的。使用可水稀释的底涂层和基于有机溶剂的底涂层都是可能的。适合的底涂层例如在以下专利中公开: US - A - 3639147、DE - A - 3333072、DE - A - 3814853、GB - A - 2012191、US - A - 3953644、EP - A - 260447、DE - A - 3903804、EP - A - 320552、DE - A - 3628124、US - A - 4719132、EP - A - 297576、EP - A - 69936、EP - A - 89497、EP - A - 195931、EP - A - 228003、EP - A - 38127 和 DE - A - 2818100。这些专利也是所讨论的底涂层/



清漆涂层方法的其他数据的来源。

在本发明方法的步骤(2)中,在蒸发阶段中,溶剂和/或水从步骤(1)中涂布的底涂层中除去。底涂层也可烘烤。但是,基于经济原因,这是不利的,因为对于生产多层涂料层体系来说,需要两次或两次以上的烘烤操作而不是一次烘烤操作。

在本发明方法的步骤(3)中,优选使用透明的非水涂料。

含羟基的聚丙烯酸酯树脂是大家熟悉的。这样的树脂的例子及其制备方法例如在JP-A-2-242867和DE-B-2639491中、以及在这些专利的第6页第31-36行所说的专利文件中公开。

在本发明的方法中,优选使用其羟基数为40-240、优选60-210、特别优选100-200,酸值为0-35、优选0-23、特别优选3.9-15.5,玻璃化转变温度为-35至+70、优选-20至+40、特别优选-20至+15℃以及数均分子量为1500-30000、优选2000-15000、特别优选2500-5000的聚丙烯酸酯树脂作为组分(A)。

特别优选使用可用以下组分反应制得的聚丙烯酸酯树脂作为组分(A):

(a)10-92%、优选20-70%(重量)的一种在烷基或环烷基中有1-18、优选4-13个碳原子的丙烯酸烷基酯或-环烷基酯或者甲基丙烯酸烷基酯或-环烷基酯,或者这些单体的混合物,

(b)8-60%、优选12.5-51%(重量)的一种在羟烷基中有2-4个碳原子的丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯,或者这样的单体的混合物,其中带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的总量中有10-90%(重量)、优选20-80%(重量)为有伯羟基的带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,以及90-10%(重量)、优选20-80%(重量)为有仲羟基的、带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,

(c)0.0-5.0%、优选0.0-3.0%(重量)丙烯酸或甲基丙烯酸,或者这些单体的混合物,

(d)0-50%、优选0-40%(重量)与(a)、(b)和(c)不同、但可与之共聚的乙烯属不饱和单体或者这样的单体的混合物。

特别优选可用以下组分反应来制备的聚丙烯酸酯树脂:

(a) 20 - 60 % (重量) 的一种其烷基或环烷基中有 1 - 18、优选 4 - 13 个碳原子的丙烯酸烷基酯或一环烷基酯或者甲基丙烯酸烷基酯或一环烷基酯, 或者这样的单体的混合物,

(b) 20 - 41 % (重量) 其羟烷基中有 2 - 4 个碳原子的丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯, 或者这样的单体的混合物, 其中带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的总量中有 25 - 50 % (重量) 为有伯羟基的带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 以及 75 - 50 % (重量) 为有仲羟基的带羟基官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,

(c) 0.5-2 % (重量) 丙烯酸或甲基丙烯酸, 或者这样的单体的混合物,

(d) 0 - 30 % (重量) 与 (a)、(b) 和 (c) 不同的、但可与之共聚的乙烯属不饱和单体, 或者这样的单体的混合物。

组分 (a) 的例子是: 丙烯酸和甲基丙烯酸的甲酯、-乙酯、-丙酯、-正丁酯、-异丁酯、-叔丁酯、-戊酯、-己酯、-庚酯和 - 2 - 乙基己酯, 还有丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸环己酯。

有伯羟基的组分 (b) 的例子是: 丙烯酸 2 - 羟基乙酯、甲基丙烯酸 2 - 羟基乙酯、丙烯酸 4 - 羟基丁酯、甲基丙烯酸 4 - 羟基丁酯及其与  $\epsilon$  - 己内酰胺的加成物;

有仲羟基的组分 (b) 的例子是: 丙烯酸 2 - 羟基丙酯、甲基丙烯酸 2 - 羟基丙酯以及丙烯酸和甲基丙烯酸与 Versatic 酸的缩水甘油酯的加成物。

组分 (d) 的例子是: 乙烯基芳族化合物, 如苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$  - 甲基苯乙烯、 $\alpha$  - 乙基苯乙烯、环取代的二乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、丁基苯乙烯和甲氧基苯乙烯; 乙烯基醚类, 如乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚和异丁基乙烯基醚; 以及乙烯基酯类, 如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯以及 2 - 甲基 - 2 - 乙基庚酸的乙烯酯。

聚丙烯酸酯的羟基数和酸值可由熟悉本专业的技术人员分别通过使用不同数量的组分 (b) 和 (c) 来控制, 不会有什么问题。

由所用单体的性质和数量来决定聚丙烯酸酯的玻璃化转变温度。熟

悉本专业的技术人员可借助下式来选择单体，用下式有可能近似计算聚丙烯酸酯树脂的玻璃化转变温度：

$$\frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=X} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

$T_G$  = 聚丙烯酸酯的玻璃化转变温度，

$X$  = 在聚丙烯酸酯树脂中共聚的不同单体数，

$W_n$  = 第  $n$  个单体的重量含量，

$T_{Gn}$  = 第  $n$  个单体的均聚物的玻璃化转变温度。

控制分子量的措施（如选择适当的聚合引发剂、使用链转移剂等）属于熟悉本专业的普通技术人员的专门知识范围，在这里不需要进一步说明。

使用所公开的聚丙烯酸酯树脂和其他合成树脂的混合物作为组分（A）也是可能的。其例子是可通过以下组分反应来制备的聚酯树脂或醇酸树脂：

( $\alpha$ ) 一种环脂族的或脂族的多元羧酸或者这样的多元羧酸的混合物；

( $\beta$ ) 一种在分子中有多于两个羟基的脂族的或环脂族的多元醇，或者这样的多元醇的混合物，

( $\gamma$ ) 一种脂族或环脂族的二元醇，或者这样的二元醇的混合物，

( $\delta$ ) 一种脂族的直链或支链的饱和一元羧酸，或者这样的一元羧酸的混合物，

按 ( $\alpha$ ): ( $\beta$ ): ( $\gamma$ ): ( $\delta$ ) 的摩尔比 = 1.0: 0.2-1.3: 0.0-1.1: 0.0-1.4、优选 1.0: 0.5-1.2: 0.0-0.6: 0.2-0.9 反应，生成聚酯树脂或醇酸树脂。

组分 ( $\alpha$ ) 的例子是：六氢邻苯二甲酸，1,4-环己烷二羧酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸。

组分 ( $\beta$ ) 的例子是：季戊四醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和甘油。

组分( $\gamma$ )的例子是: 乙二醇、二乙二醇、丙二醇、新戊二醇、2-甲基-2-丙基丙二醇-1, 3、2-乙基-2-丁基丙-1, 3-二醇、2, 2, 4-三甲基戊-1, 5-二醇、2, 2, 5-三甲基己-1, 6-二醇、羟基戊二酸新戊二醇酯和二羟甲基环己烷。

组分( $\delta$ )的例子是: 2-乙基己酸、月桂酸、异辛酸、异壬酸和由椰子油或棕榈仁油得到的一元羧酸混合物。

含羟基的聚酯树脂和/或醇酸树脂的制备方法例如在以下文献中描述: 乌尔曼工业化学百科全书, 第3版, 第14卷, Urban & Schwarzenberg, 慕尼黑, 柏林, 1863, 80-89页和由99-105页, 和 Resines 的醇酸树脂, 由 J. Bourry, Paris, Dunod 出版社出版, 1952, 醇酸树脂, 由 C.R. Marlens, Reinhold 出版公司, 纽约 1961 年出版和醇酸树脂工艺学, 由 T.C. Patton, Interscience 出版社出版 1962。

根据 US - A 4939213、US - A 5084541 和 EP 0624577, 使用三(烷氧基羰基氨基)三嗪类作为组分(B)。也可使用这些化合物的衍生物。

根据本发明, 三(烷氧基羰基氨基)三嗪及其衍生物也可与常规的连接剂(组分C)混合使用。在这里不同于三(烷氧基羰基氨基)三嗪的、封端的多异氰酸酯是特别适用的。也可使用氨基树脂, 如蜜胺。

原则上, 使用任何适合用作透明面漆的氨基树脂或这样的氨基树脂混合物都是可能的。

对于熟悉本专业的技术人员来说, 这类树脂是大家熟悉的, 许多公司作为销售产品出售。氨基树脂是醛类、特别是甲醛与例如脲类、蜜胺、脲胺和苯并脲胺的缩合产物。氨基树脂含有醇基、优选羟甲基, 其中全部或一部分通常与醇类醚化。

优选使用与低碳醇、特别是与甲醇或丁醇醚化的蜜胺-甲醛树脂作为组分(C)。特别优选使用与低碳醇、特别是与甲醇和/或丁醇醚化的蜜胺-甲醛树脂作为组分(B), 统计平均每一三嗪环仍含有 0.1-0.25 个连接到氮原子上的氢原子。

根据本发明使用的面漆还可含有封端的多异氰酸酯或其混合物作为组分(C)。

原则上，可用于涂料部门的所有多异氰酸酯都可用来制备组分 (C)。但是，使用其异氰酸酯基连接到酯族基团或环脂族基团的多异氰酸酯是优选的。这样的多异氰酸酯的例子是六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和 1, 3 - 二 ( 2 - 异氰酸根合丙 - 2 - 基 ) 苯 ( TMXDI )，还有这些多异氰酸酯与多元醇的加成物，特别是与低分子量多元醇如三羟甲基丙烷的加成物，多异氰酸酯由上述这些多异氰酸酯得到，并含有异氰酸酯基团和/或缩二脲基团。特别优选使用六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯，由这些二异氰酸酯得到的含有异氰酸酯基团或缩二脲基团、优选分子中有两个以上异氰酸酯基团的多异氰酸酯，以及六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯或其混合物与 0.3-0.5 当量其分子量为 62 - 500、优选 104 - 204 的低分子量多元醇、特别是三元醇如三羟甲基丙烷的反应产物作为多异氰酸酯。

使用丙二酸二烷基酯或其混合物作为封端剂是可能的。

可使用的丙二酸二烷基酯的例子是每一烷基有 1 - 6 个碳原子的丙二酸二烷基酯，如丙二酸二甲酯和丙二酸二乙酯，优选使用丙二酸二乙酯。

此外，使用含活性亚甲基的其他封端剂，脲类及其混合物是可能的。其例子是乙酰基乙酸的甲酯、-乙酯、-丙酯、-丁酯、-戊酯、-己酯、-庚酯、-辛酯、-壬酯、-癸酯或-十二烷基酯、丙酮脲、甲乙酮脲、乙酰基丙酮化物、甲醛脲、乙醛脲、苯甲酮脲、丙酮脲和二异丁基酮脲。

组分 (A)、(B) 和 (C) 通常以这样的数量用于本发明使用的透明面漆中，以致组分 (A) 的数量为 20 - 80、优选 30 - 60 % (重量)，组分 (B) 的数量为 1 - 50、优选 5 - 35 % (重量) 以及组分 (C) 的数量为 0 - 50、优选 0 - 35 % (重量)；按组分 (A)、(B) 和 (C) 的固体含量计，(A) + (B) + (C) 的重量百分数为 100 % (重量)。

本发明所用的透明面漆优选不含颜料或仅含透明颜料。作为有机溶剂，面漆含有通常用于制备涂料的常用有机溶剂。此外，面漆可含有另外的常规添加剂，如光稳定剂、流平助剂等。

使用按本发明的面漆生产的多层涂层体系的特点是它有一些有利的性质，特别是当它们在目前在车辆上漆所用的烘烤条件下（130℃下30分钟或140℃下20分钟）烘烤时，能得到有利的性质。

用以下实施例进一步说明本发明。除非另加说明，所有的数量和百分数都应理解为重量数据。

#### 丙烯酸酯 A（根据本发明）

将731克沸程为158 - 172℃的芳烃馏分加到有效体积为4升的实验室反应器中，反应器装有两个分别用于单体混合物和引发剂溶液的滴液漏斗、氮气进气管、温度计和回流冷凝器。将溶剂加热到140℃。达到140℃时，在4小时内以均匀的速率，将含有458克甲基丙烯酸乙基己酯、183克甲基丙烯酸正丁酯、214克苯乙烯、183克丙烯酸2-羟基乙酯、458克甲基丙烯酸2-羟基丙酯和31克丙烯酸的单体混合物计量加入反应器中；在4.5小时内以均匀的速率，将153克全乙基己酸叔丁酯于92克所述的芳族溶剂中的引发剂溶液计量加入反应器。同时开始计量加入单体混合物和引发剂溶液。计量加入引发剂结束后，将混合物在140℃下保持2小时以上，然后冷却。生成的聚合物溶液的固体含量为65%（在130℃对流炉中测定1小时），酸值为17，粘度为24.5dPas（60%聚合物在所述芳族溶剂中的溶液，用ICI板锥式粘度计在23℃下测定）。

#### 丙烯酸酯树脂 B（对比实施例）

将731克沸程为158 - 172℃的芳烃馏分加到有效体积为4升的实验室反应器中，反应器装有两个分别用于单体混合物和引发剂溶液的滴液漏斗、氮气进气管、温度计和回流冷凝器。将溶剂加热到140℃。达到140℃时，在4小时内以均匀的速率，将含有763克甲基丙烯酸乙基己酯、122克甲基丙烯酸正丁酯、214克苯乙烯、397克丙烯酸4-羟基丁酯和31克丙烯酸计量加入反应器，在4.5小时内以均匀的速率，将153克全乙基己酸叔丁酯于92克所述的芳族溶剂中的引发剂溶液计量加入反应器。同时开始计量加入单体混合物和引发剂溶液。计量加入引发剂后，将反应混合物在140℃下保持2小时以上，然后冷却。生成的聚合物溶液的固体含量为65%（在130℃对流炉中测定1小时），酸值为17，粘

度为 3.8dPas (60% 聚合物在所述芳族溶剂中的溶液, 用 ICI 板-锥式粘度计在 23℃ 下测量)。

### 丙烯酸酯树脂 C (对比实施例)

将 731 克沸程为 158 - 172℃ 芳烃馏分加入到有效体积为 4 升的实验室反应器中, 反应器装有两个分别用于单体混合物和引发剂溶液的滴液漏斗、氮气进气管、温度计和回流冷凝器。将溶剂加热到 140℃。达到 140℃ 时, 在 4 小时内以均匀的速率、将含有 546 克甲基丙烯酸乙基己酯、183 克甲基丙烯酸正丁酯、214 克苯乙烯、552 克丙烯酸 2-羟基乙酯和 31 克丙烯酸的单体混合物计量加入反应器, 在 4.5 小时内以均匀的速率、将 153 克全乙基己酸叔丁酯和 92 克所述的芳族溶剂中的引发剂溶液计量加入反应器。同时开始计量加入单体混合物引发剂溶液。引发剂计量加入后, 将反应混合物在 140℃ 下保持 2 小时, 然后冷却。生成的聚合物溶液的固体含量为 65% (在 130℃ 对流炉中测定 1 小时), 酸值为 19, 粘度为 19dPas (60% 聚合物在所述芳族溶剂中的溶液, 用 ICI 板-锥式粘度计在 23℃ 下测量)。

表 1

	丙烯酸酯树脂 A	丙烯酸酯树脂 B	丙烯酸酯树脂 C
EHMA <sup>1)</sup>	458	763	546
nBMA <sup>2)</sup>	183	122	183
苯乙烯	214	214	214
2-HEA <sup>3)</sup>	183	--	552
4-HBA <sup>4)</sup>	--	397	--
HPMA <sup>5)</sup>	458	--	--
AA <sup>6)</sup>	31	31	31
TBPEH <sup>7)</sup>	153	153	153

1) 甲基丙烯酸 2 - 乙基己酯

2) 甲基丙烯酸正丁酯

3) 丙烯酸 2 - 羟基乙酯

4) 丙烯酸 4 - 羟基丁酯

5) 甲基丙烯酸 2 - 羟基丙酯

6) 丙烯酸

7) 全乙基己酸叔丁酯

#### 制备清漆涂料

用以下步骤制备清漆涂料：称出聚丙烯酸酯树脂溶液；加入表 2 所示数量的三嗪交联剂、溶剂、UV 吸收剂、自由基清除剂和流平剂，同时搅拌；通过搅拌进行充分混合。如果为了涂布需要，可用二甲苯将生成的涂料的粘度 - 调节到 23 秒（在 20 ℃ 下用 DIN4 号杯测量）。



表 2

	清漆 A	清漆 B	清漆 C
丙烯酸酯树脂 A	55.0	--	--
丙烯酸酯树脂 B	--	62.4	--
丙烯酸酯树脂 C	--	--	55.0
三嗪交联剂 <sup>1)</sup>	28.2	18.5	28.2
UV 吸收剂 <sup>2)</sup>	0.8	0.9	0.8
自由基清除剂 <sup>3)</sup>	1.0	1.1	1.0
流平流 <sup>4)</sup>	1.5	1.7	1.5
石油醚 180/210	6.0	6.8	6.0
二甲苯	2.5	2.8	2.5
Solvesso 150	7.1	6.0	6.0
发白 <sup>5)</sup>	无	无	有
Jacksonville 等级 <sup>6)</sup>	3.5	10	4

1) 如 US 4939312、US 5054541 的三嗪交联剂

2) 市售的苯并三唑类 UV 吸收剂

3) 市售的、基于空间受阻胺的自由基清除剂

4) 市售的基于聚二甲基硅烷的流平剂

5) 在水份应力作用后发白 ( 240 小时/40℃, 100% 相对大气湿度 )

6) 在 Jacksonville, Florida 暴露的金属板; 等级 1 (良好) 至 10 (差)