[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B05D 7/00
C09D175/04
C08G 18/62
C08G 18/83
C09D201/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03819397.3

[43] 公开日 2005 年 9 月 28 日

[11] 公开号 CN 1675004A

[22] 申请日 2003.7.31 [21] 申请号 03819397.3

[30] 优先权

[32] 2002. 8.13 [33] EP [31] 02078356.9

[86] 国际申请 PCT/EP2003/008503 2003.7.31

[87] 国际公布 WO2004/018115 英 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.16

[71] 申请人 阿克佐诺贝尔国际涂料股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 K·J·范登贝尔赫

E·本宁肖夫·许尔斯博斯

F·鲁丝 H·迈耶

J·J·M·A·沃克曼 - 勒嫩

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 38 页

[54] 发明名称 包含巯基官能化化合物的多层涂层体系

[57] 摘要

本发明涉及一种多层涂层体系，其包含如下部分：- 至少一层 a)，层 a) 又包含含有至少一种树脂和有效量巯基的涂料组合物 a)，以及 - 至少一层 b)，层 b) 又包含含有至少一种树脂和有效量对巯基具有反应性的基团的涂料组合物 b)，其中至少一层 a) 和至少一层 b) 具有至少一个共同的层边界。本发明进一步涉及上述涂层体系在涂装和修补汽车和大型运输工具中的用途以及包含含有巯基的聚氨酯和聚丙烯酸酯分散体的水性涂料组合物。

ISSN1008-4274

1. 一种多层涂层体系，包含如下部分:

- 至少一层 a)，层 a)又包含含有至少一种树脂和有效量巯基的涂料组合物 a)，以及

- 至少一层 b)，层 b)又包含含有至少一种树脂和有效量对巯基具有反应性的基团的涂料组合物 b)，

其中至少一层 a)和至少一种层 b)具有至少一个共同的层边界。

2. 根据权利要求 1 的涂层体系，其中在组合物 a)中，巯基以共价键与所述至少一种树脂连接。

3. 根据权利要求 1 的涂层体系，其中组合物 a)包含至少一种树脂和含有所述巯基的化合物。

4. 根据权利要求 2 或 3 的涂层体系，其中组合物 a)包含至少第二树脂。

5. 根据前述权利要求 1-4 中任一项的涂层体系，其中对巯基具有反应性的基团选自异氰酸酯基、环氧基、Michael 受体基团、含有富电子碳碳双键的基团、缩醛基、羧基、酯基、酰胺基、环状碳酸酯基、烷氧基硅烷基、醚化的氨基、内酯基、内酰胺基、(环状)酮基、醛基、(环状)烯酮缩醛基、碳二亚胺基和巯基。

6. 根据权利要求 5 的涂层体系，其中对巯基具有反应性的基团是异氰酸酯基。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的涂层体系，其中在组合物 b)中，对巯基具有反应性的基团以共价键与所述至少一种树脂连接。

8. 根据前述权利要求 1-6 中任一项的涂层体系，其中组合物 b)包含至少一种树脂和含有对巯基具有反应性的基团的化合物。

9. 根据权利要求 7 或 8 的涂层体系，其中组合物 b)包含至少第二树脂。

10. 根据前述权利要求 1-9 中任一项的涂层体系，其中组合物 b)是双组分组合物，包含(i)含有对巯基具有反应性的基团的组分和(ii)含有能与对巯基具有反应性的基团反应的基团的第二组分。

11. 根据前述权利要求 1-10 中任一项的涂层体系，其中组合物 a)和/或组合物 b)额外包含至少一种用于对巯基具有反应性的基团与巯基之间的反应的催化剂。

12. 根据权利要求 11 的涂层体系，其中所述催化剂是碱性中和剂。

13. 根据权利要求 11 的涂层体系，其中所述催化剂是潜催化剂。

14. 根据权利要求 13 的涂层体系，其中所述潜催化剂是可光激活的催化剂。

15. 根据前述权利要求中任一项的涂层体系，其中涂料组合物 a)包含含有对巯基具有反应性的基团的固化剂，其中涂料组合物 a)中存在的这些对巯基具有反应性的基团与巯基的摩尔比低于 0.5。

16. 根据前述权利要求中任一项的涂层体系，其中涂料组合物 a)不包含含有对巯基具有反应性的基团的固化剂和可光激活的催化剂的结合。

17. 根据前述权利要求 1-16 中任一项的涂层体系，其中涂料组合物 a)和/或 b)中的至少一种是溶剂性的。

18. 根据权利要求 17 的涂层体系，其中涂料组合物 a)是溶剂性，并且包含聚丙烯酸酯树脂、聚酯树脂、纤维素化合物和巯基官能化化合物。

19. 根据前述权利要求 1-16 中任一项的涂层体系，其中涂料组合物 a)和/或 b)中至少一种是水性的。

20. 根据权利要求 19 的涂层体系，其中涂料组合物 a)是水性的，并且包含巯基官能化聚氨酯树脂和聚丙烯酸酯分散体。

21. 根据前述权利要求 1-20 中任一项的涂层体系，其中涂层体系是底涂层/透明涂层体系。

22. 根据前述权利要求 1-21 中任一项的涂层体系在涂装和修补汽车和大型运输工具中的用途。

23. 一种水性涂料组合物，包含含有巯基的聚氨酯和聚丙烯酸酯分散体。

包含巯基官能化化合物的多层涂层体系

本发明涉及一种包含至少一层 a)和至少一层 b)的多层涂层体系，以及该多层涂层体系的用途。

由一层以上组成的涂层体系，即多层涂层体系，例如用于涂敷汽车或其它运输工具。为了获得高光泽度，要为含颜料的涂层提供未着色的所谓的透明涂层。该体系通常称作“底涂层/透明涂层”体系。在实践中，透明涂层漆在底涂层预先固化之后或不经预先固化就喷涂到底涂层上。底色漆和透明涂层漆可以是水性的或溶剂性的。

其它多层涂层体系例如是底漆层或填料层与底涂层或面漆层的结合。

多层涂层体系公开在 EP-A-0 287 144、EP-A-0 632 076、WO 93/00377、WO 93/00380 和 GB-A-2 171 030 中。

EP-A-0 287 144 公开了包含聚丙烯酸系树脂分散体的水性底色漆。该丙烯酸系聚合物分散体是羟基官能化树脂。该底色漆与市购透明涂层漆结合使用。

EP-A-0 632 076 描述了制备多层涂层的方法。通过固化水性涂料组合物获得底涂层，而通过固化溶剂性涂料组合物获得透明涂层。该底涂层中的基料是含有羟基和酸基的物理干燥聚氨酯基料与多异氰酸酯的结合。该出版物涉及机动车领域，包括它们的首次涂敷和修补。

WO 93/00377、WO 93/00380 和 GB-A-2 171 030 描述了底涂层/透明涂层体系，其中底涂层是水性的羟基官能化丙烯酸系聚合物分散体，透明涂层包含在挥发性有机溶剂中的具有可交联基团的树脂和交联剂如多异氰酸酯。底涂层与透明涂层中的多异氰酸酯交联。所有三件出版物均涉及汽车修补漆领域。

基于底色漆与含有对羟基具有反应性的基团，更尤其是含有异氰酸酯

基的透明涂层漆组合物的结合的多层涂层体系常常具有较低的硬度。

如上所述的多层涂层体系通常具有的层间附着力有待改进。

多层涂层体系经常遇到的另一问题是：在干燥期间，尤其当以较高的层厚度施涂各涂层时会形成气泡。这一现象常常称作爆孔。

本发明提供一种多层涂层体系，其包含如下部分：

- 至少一层 a)，层 a)又包含含有至少一种树脂和有效量巯基的涂料组合物 a)，以及

- 至少一层 b)，层 b)又包含含有至少一种树脂和有效量对巯基具有反应性的基团的涂料组合物 b)，

其中至少一层 a)和至少一层 b)具有至少一个共同的层边界。

已经发现，当使用本发明的多层涂层体系时，总体硬度和/或层间附着力得到显著提高。

与如上所述的多层体系的硬度提高相反的是，包含含巯基的涂料组合物 a)的层 a)的硬度本身可能低于或等于包含不含巯基的涂料组合物的层的硬度。尽管本申请人不希望受到任何理论的束缚，但是该多层体系的硬度的提高据信是涂料组合物 a)中的巯基与涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团之间反应的结果。

层间附着力也据信是涂料组合物 a)中的巯基与涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团之间反应的结果。

除此之外，本发明的多层涂层体系的特征在于它的高光泽度、良好的耐水性、良好的耐化学药品性、良好的附着力和很少或没有爆孔，甚至当以较高的层厚度施涂时也如此。多层涂层在光学外观方面的缺陷(当使用超高固体涂料时经常遇到)可使用本发明的体系来减少。

应指出的是，EP-A-0 794 204 公开了包含含有 C=C 键的聚氨酯和含巯基的聚氨酯或聚丙烯酸酯的潜固化水分散体。该出版物涉及粘合剂/粘胶领域。尽管在该出版物中也提及了涂层，但是其中并未公开或暗示多层涂层体系。

应进一步指出的是，EP-A-0 394 737 描述了包含阴离子聚氨酯主体树

脂和阴离子聚丙烯酸系磨料树脂的水性底色漆组合物。该聚氨酯主体树脂是如下组分的反应产物：i. 聚酯组分，ii. 含有至少活性氢和至少活性羧酸官能团的多官能化合物，iii. 含有至少两个活性氢基团(如巯基)的化合物，以及 iv. 多异氰酸酯。尽管在制备阴离子聚氨酯主体树脂中可使用含巯基的组分，但该出版物既未公开又未暗示所得聚氨酯主体树脂含有巯基。

涂料组合物 a)

涂料组合物 a)的树脂

在一个实施方案中，本发明的涂料组合物 a)可含有任何常用于涂料中的树脂，如加聚物、聚氨酯、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚脲、聚氨酯-聚酯、聚氨酯-聚醚、纤维素基基料如纤维素乙酰丁酸酯和/或混杂树脂以及与含有有效量巯基的化合物的结合。

涂料组合物 a)的加聚物树脂

作为合适的加聚物树脂，可以提及烯属不饱和单体的(共)聚合物。术语“(甲基)丙烯酸酯”和“(甲基)丙烯酸”在下文中分别指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及甲基丙烯酸和丙烯酸。合适的烯属不饱和单体的实例是(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸甲基酯，(甲基)丙烯酸乙基酯，(甲基)丙烯酸丙基酯，(甲基)丙烯酸异丙基酯，(甲基)丙烯酸丁基酯，(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯，(甲基)丙烯酸辛基酯，(甲基)丙烯酸异冰片基酯，(甲基)丙烯酸十二烷基酯，(甲基)丙烯酸环己基酯，其它(甲基)丙烯酸系单体，如(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙基酯，(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙基酯，(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丙基酯；(甲基)丙烯酸羟基烷基酯，例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯，(甲基)丙烯酸 2-羟基丙基酯，(甲基)丙烯酸 4-羟基丁基酯，(甲基)丙烯酸 6-羟基己基酯，(甲基)丙烯酸对羟基环己基酯，羟基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯，羟基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯及其相应的烷氧基衍生物；环氧基(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯；(甲基)丙烯酰胺，(甲基)丙烯腈和 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺；N-烷基(甲基)丙烯酰胺，如 N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔辛基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙基酯和(甲基)丙烯酸 N,N-二乙基氨基乙基酯。这些单体可任选与如下

共聚单体结合使用：例如马来酸或富马酸的单酯和二酯，如马来酸二丁基酯，富马酸二丁基酯，马来酸2-乙基己基酯，富马酸2-乙基己基酯，马来酸辛基酯，马来酸异冰片基酯，马来酸十二烷基酯，马来酸环己基酯等；和/或乙烯基衍生物，如苯乙烯，乙烯基甲苯，α-甲基苯乙烯，乙烯基萘，氯乙烯，乙酸乙烯基酯，乙烯基吡咯烷酮，月桂酸乙烯基酯，新十二烷酸乙烯基酯，N-乙烯基甲酰胺和丙酸乙烯基酯；和/或含有一个或多个尿烷或氨基甲酸酯基的单体，例如1摩尔甲基丙烯酸异氰酸酯基乙基酯或α,α-二甲基-异氰酸酯基甲基-3-异丙烯基苯分别与1摩尔丁基胺、1摩尔苄基胺、1摩尔丁醇、1摩尔2-乙基己醇和1摩尔甲醇的反应产物。还可使用这些单体或加合物的混合物。优选的(共聚)单体是(甲基)丙烯酸烷基酯，如(甲基)丙烯酸甲基酯，(甲基)丙烯酸乙基酯，(甲基)丙烯酸丁基酯，苯乙烯及其混合物。

加聚物可通过自由基引发的聚合的常规方法来制备。作为选择，高级聚合技术，如基团转移聚合(GTP)，原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆的加成片断化链转移(RAFT)聚合也可用于制备加聚物树脂。

优选加聚物树脂是水性的。这类树脂适合通过水乳液聚合的通常已知的技术来制备。“乳液聚合”在这里是指烯属不饱和单体的单体混合物在水中在水溶性或不溶性引发剂和0.1-5重量%(按整个单体混合物计算)乳化剂存在下的聚合。乳液聚合可如EP-A-0 287 144或GB-A-870 994中所公开的那样进行。

还优选核壳型(甲基)丙烯酸酯加聚物。该核壳型加聚物包括分两步或更多步通过乳液聚合制备的并且通过如下步骤获得的共聚物：在第一步中，将60-95重量份(按100重量份加聚物计算)的由65-100摩尔%如下定义的混合物和0-35摩尔%不同的可共聚单烯属不饱和单体的单体混合物A共聚，其中所述混合物由60-100摩尔%的其中(环)烷基含有4-12个碳原子的(甲基)丙烯酸(环)烷基酯和0-40摩尔%的其中(环)烷基含有4-12个碳原子的马来酸二(环)烷基酯和/或富马酸二(环)烷基酯组成；在随后步骤中，将5-40重量份(按100重量份的加聚物计算)的由10-60摩尔%(甲基)丙烯酸和

40-90 摩尔%不同的可共聚的单烯属不饱和单体组成的单体混合物 B 共聚，其中衍生自(甲基)丙烯酸的羧酸基至少部分离子化。优选加聚物通过将 80-90 重量份的单体混合物 A 和 10-20 重量份的单体混合物 B(两个量均按 100 重量份加聚物计算)共聚而获得。优选单体混合物 A 应该含有 70-95 摩尔%，更尤其 80-95 摩尔%上述(甲基)丙烯酸(环)烷基酯。更优选至多 35 摩尔%，优选 5-20 摩尔%合适的单烯属不饱和单体化合物用于单体混合物 A 中。优选单体混合物 B 应该含有 15-50 摩尔%，更尤其 20-40 摩尔%(甲基)丙烯酸和 50-85 摩尔%，更尤其 60-80 摩尔%不同的可共聚烯属不饱和单体。单体混合物 B 的共聚通常会得到酸值为 30-450，优选 60-350 且羟基值为 0-450，优选 60-300 的共聚物。酸值和羟基值的单位均为 mg KOH/g 共聚物。任选的是，不同的单体混合物 A 和/或 B 可顺序使用。优选核壳型聚合物不是交联的颗粒。对于合适的(甲基)丙烯酸系单体的实例，参考上述那些。核壳型聚(甲基)丙烯酸酯更详细地描述在 EP-A-0 287 144 和 WO 99/67339 中。

还适于通过两步法来制备水性加聚物树脂。在第一步中，通过将如上所述的合适的烯属不饱和单体在基本无水的环境中，任选在有机溶剂存在下聚合来制备加聚物树脂。在所述两步法的第二步中，加聚物树脂与含水介质的混合可通过在搅拌下将水加入加聚物中或者作为选择将加聚物加入水中而方便地进行。

可使用外部乳化剂。合适的外部乳化剂包括阴离子乳化剂，如含有羧酸根、磺酸根和膦酸根的化合物；阳离子乳化剂，如胺/铵类；以及基于氧化烯基团的非离子乳化剂。优选的氧化烯基团是氧化乙烯基团，但作为选择也可使用氧化丙烯基团或氧化乙烯基团和氧化丙烯基团的混合物。例如，氧化烯基团可以是具有下式结构的聚亚烷基二醇的 C_1-C_4 烷氧基醚：

$$-O-[-CH_2-CHR^2-O]_x-R^1,$$

其中 R^1 为具有 1-4 个，优选 1 或 2 个碳原子的烃基；R^2 为氢原子或甲基；x 为 2-50，优选 2-25。亚烷基二醇的分布可以是无规的，交替的或嵌段的。实例是 C_1-C_4 烷氧基聚 C_2(C_3)氧化烯二醇和/或 C_1-C_4 烷氧基聚 C_2(C_3)氧化

烯 1,3-二醇，其中聚 $C_2(C_3)$氧化烯代表任选包含氧化丙烯单元的聚氧化乙烯。所得乳液或分散体的有机溶剂含量可通过任选在减压下的蒸馏来降低。

涂料组合物 a)的聚氨酯树脂

本发明的涂料组合物 a)的合适树脂是聚氨酯。聚氨酯可根据通常已知的方法通过使如下成分反应而制备:

a) 有机多异氰酸酯;

b) 一种或多种选自如下的多元醇:

b1) 含有 2-6 个羟基且数均分子量不超过 400 的多元醇，和

b2) 数均分子量为约 400-约 3,000 的聚合多元醇;

c) 任选的含有至少两个对异氰酸酯具有反应性的基团的化合物，如二胺或二硫醇;

d) 任选的具有离子和/或非离子稳定基团的化合物; 以及

e) 任选的具有一个对异氰酸酯具有反应性的基团的化合物。

聚氨酯可以常规方式通过使化学计算量或过量有机多异氰酸酯与其它反应物在基本无水的条件下在约30℃-约130℃的温度下反应直到异氰酸酯基与对异氰酸酯具有反应性的基团之间的反应基本完成为止而制备。各反应物通常以对应于异氰酸酯基与对异氰酸酯具有反应性的基团(经常为羟基)的比例为约 1:1-约 6:1，优选约 1:1 的比例使用。若使用过量有机多异氰酸酯，则可在第一步中制备异氰酸酯基封端的预聚物。在第二步中，可加入含有至少一种对异氰酸酯具有反应性的基团的化合物 c)。

用于制备聚氨酯树脂的有机多异氰酸酯 a)可以是脂族、脂环族或芳族二-、三-或四-异氰酸酯，它可以是或不是烯属不饱和的。二异氰酸酯的实例包括 1,2-亚丙基二异氰酸酯，三亚甲基二异氰酸酯，四亚甲基二异氰酸酯，2,3-亚丁基二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，八亚甲基二异氰酸酯，2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯，十二亚甲基二异氰酸酯，ω,ω'-二丙基醚二异氰酸酯，1,3-环戊烷二异氰酸酯，1,2-环己烷二异氰酸酯，1,4-环己烷二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，4-甲基-1,3-二异氰酸酯基环己烷，反式亚乙烯基二异氰酸酯，二环己基甲烷 4,4'-二异氰酸酯(Desmodur® W)，

甲苯二异氰酸酯，1,3-双(异氰酸酯基甲基)苯，苯二亚甲基二异氰酸酯，α,α,α',α'-四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI®)，1,5-二甲基-2,4-双(2-异氰酸酯基乙基)苯，1,3,5-三乙基-2,4-双(异氰酸酯基甲基)苯，4,4'-二异氰酸酯基联苯，3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯基联苯，3,3'-二苯基-4,4'-二异氰酸酯基联苯，3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸酯基联苯，4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷，3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷和二异氰酸酯基萘。三异氰酸酯的实例包括 1,3,5-三异氰酸酯基苯，2,4,6-三异氰酸酯基甲苯，1,8-二异氰酸酯基-4-(异氰酸酯基甲基)辛烷和赖氨酸三异氰酸酯。还包括多异氰酸酯的加合物和低聚物，例如缩二脲，异氰脲酸酯，脲基甲酸酯，脲二酮，尿烷及其混合物。这些加合物和低聚物的实例是 2 分子二异氰酸酯，例如六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯与二醇，如乙二醇的加合物，3 分子六亚甲基二异氰酸酯与 1 分子水的加合物(可以从 Bayer 以商品名 Desmodur N 市购)，1 分子三羟甲基丙烷与 3 分子甲苯二异氰酸酯的加合物(可以从 Bayer 以商品名 Desmodur L 市购)，1 分子三羟甲基丙烷与 3 分子异佛尔酮二异氰酸酯的加合物，1 分子季戊四醇与 4 分子甲苯二异氰酸酯的加合物，3 摩尔间-α,α,α',α'-四甲基二甲苯二异氰酸酯与 1 摩尔三羟甲基丙烷的加合物，1,6-二异氰酸酯基己烷的异氰脲酸酯三聚体，异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体，1,6-二异氰酸酯基己烷的脲二酮二聚体，1,6-二异氰酸酯基己烷的缩二脲，1,6-二异氰酸酯基己烷的脲基甲酸酯及其混合物。此外，还适于使用异氰酸酯基官能化单体，如 α,α'-二甲基-间异丙烯基苄基异氰酸酯的(共)聚合物。

多异氰酸酯可含有亲水性基团，例如以共价键连接的亲水性聚醚部分，它们促进水分散体的形成。

优选使用含有 8-36 个碳原子的脂族或脂环族二-或三异氰酸酯。

可用于制备聚氨酯的合适的多元醇 b1 包括二醇、三醇及其混合物，但也可以使用更高官能度的多元醇。这类低分子量多元醇的实例包括乙二醇、二甘醇、四甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双(羟甲基)环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、

2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二亚丙基二醇、多亚丙基二醇、二亚丁基二醇、多亚丁基二醇、双酚 A、四溴双酚 A、甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、对环己二醇、甘露糖醇、山梨糖醇、甲基配糖、1,4，3,6-双失水己糖醇、新戊二醇与羟基新戊酸的单酯、对苯二甲酸双(羟乙基)酯、呋喃二甲醇以及这些多元醇与氧化丙烯和/或氧化乙烯的分子量不超过 400 的反应产物。

可用于制备聚氨酯的有机聚合多元醇 b2 包括二醇、三醇及其混合物，但也可以使用更高官能度的多元醇，例如作为与二醇的混合物中的次要成分使用。聚合多元醇适合选自聚酯、聚酯酰胺、聚醚、聚硫醚、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃和聚硅氧烷。

可使用的聚酯型多元醇包括多元醇如乙二醇、丙二醇、二甘醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、呋喃二甲醇、二羟甲基环己烷、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇及其混合物与多元羧酸，尤其是二元羧酸或它们的成酯衍生物，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸和它们的二甲基酯、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸二甲酯及其混合物的羟基封端的反应产物。还可以使用通过将内酯，例如己内酯与多元醇聚合获得的聚酯。

聚酯酰胺可以通过在聚酯化混合物中引入氨基醇，如乙醇胺来获得。

合适的聚醚型多元醇包括聚氧化烯二醇，其中该氧化烯可选自氧化乙烯和/或氧化丙烯单元。

可使用的聚硫醚型多元醇包括通过使硫二甘醇单独或与其它二醇、二元羧酸、甲醛、氨基醇或氨基羧酸缩合而获得的产物。

聚碳酸酯型多元醇包括通过使二醇，如 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、二甘醇或四甘醇与碳酸二芳基酯，例如碳酸二苯酯或光气反应而获得的产物。包含碳酸酯基的聚氨酯树脂更详细地描述于 WO 01/48106 中，并引入本文作为参考。

合适的聚烯烃型多元醇包括羟基封端的丁二烯均聚物和共聚物。

具有一个对异氰酸酯具有反应性的基团的化合物 e)可作为链终止剂任选用于制备聚氨酯，以限制聚氨酯的分子量。合适的化合物在本领域中是

熟知的，包括一元醇、一元胺和一元硫醇。

聚氨酯树脂可含有用于降低粘度的有机溶剂。合适的溶剂是芳族烃类，如甲苯和二甲苯；醇类，如乙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、己醇、苯甲醇；酮类，如甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮和乙基戊基酮；酯类，如乙酸丁酯、丙酸丁酯、丙酸乙氧基乙基酯、乙酸乙基乙二醇酯、乙酸丁基乙二醇酯和乙酸甲氧基丙基酯；醚类，如 2-甲氧基丙醇、2-甲氧基丁醇、乙二醇单丁基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二氧戊环或其混合物。其它合适的溶剂的实例是 N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯、丁内酯和己内酯。

在特定实施方案中，聚氨酯树脂以水分散体或水溶液的形式存在。于是，适于借助如上所提及的外部乳化剂或通过结合到聚氨酯中的离子和/或非离子稳定化基团来促进有机聚氨酯树脂在水中的分散或溶解。

合适的离子稳定化基团可衍生自羧酸基、磺酸基、亚磷酸基、磷酸基和膦酸基。

羧酸基可通过羟基羧酸的共反应而引入到聚氨酯中。优选二羟甲基丙酸、羟基新戊酸和羟基硬脂酸。

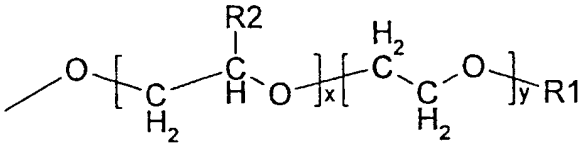
磺酸酯基或磺酸基可例如通过异氰酸酯与包含至少一个磺酸基或磺酸酯基的羟基官能化化合物或胺官能化化合物的反应而引入到聚氨酯中，所述化合物例如为 2-羟基乙烷磺酸，2-氨基乙烷磺酸的钠盐，3-环己基氨基-1-丙烷磺酸，氨基烷基磺酸或其盐与环氧官能化化合物的反应产物，5-磺基间苯二甲酸钠与当量过量的二醇、三醇或环氧化合物的反应产物。特别合适的是 5-磺基间苯二甲酸钠的羟基封端的低聚酯。这类低聚酯可含有多元羧酸，如己二醇、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐等的经反应的单元。

更优选的是，聚氨酯基料的磺酸基和羧酸基中超过 50％被碱中和。有利的是，中和剂是氨和/或胺。优选叔胺。合适的叔胺的实例包括三甲基胺、三乙基胺、三异丙基胺、三丁基胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二甲基异丙基胺、N,N-二乙基乙醇胺、1-二甲基氨基-2-丙醇、

3-二甲基氨基-1-丙醇、2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N,N-二甲基环己基胺、N,N'-二甲基哌嗪、N-甲基哌啶、N-甲基吗啉和 N-乙基吗啉。合适的伯胺例如是异丙基胺、丁基胺、乙醇胺、3-氨基-l-丙醇、1-氨基-2-丙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇或 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇。可使用的仲胺例如是吗啉、二乙基胺、二丁基胺、N-甲基乙醇胺、二乙醇胺或二异丙醇胺。还可任选使用这些胺的混合物。

作为选择，可使用碱金属氢氧化物，如氢氧化钠或氢氧化钾作为中和剂。中和可在形成聚氨酯之前、期间或之后进行。

以水分散体存在的聚氨酯树脂还可包含非离子稳定化基团。非离子稳定化基团可包含 C_1-C_4 烷氧基聚氧化烯基团。优选的氧化烯基团是氧化乙烯基团，但也可以使用氧化丙烯基团或氧化乙烯基团与氧化丙烯基团的混合物。例如，氧化烯基团可以是由下式 I 表示的聚亚烷基二醇的 C_1-C_4 烷氧基醚:



I

其中 R1 是具有 1-4 个，优选 1 或 2 个碳原子的烃基; R2 为甲基; x 为 0-40，优选 0-20，最优选 0-10; y 为 0-50; 且 x+y 为 2-50，优选 2-25。实例是 C_1-C_4 烷氧基聚 C_2(C_3)氧化烯二醇和/或 C_1-C_4 烷氧基聚 C_2(C_3)氧化烯 1,3-二醇，其中聚 C_2(C_3)氧化烯代表任选包含氧化丙烯单元的聚氧化乙烯。适当的是，聚氨酯包含 2.5-15 重量%数均分子量为 500-3,000 的 C_1-C_4 烷氧基聚氧化烯基团。

合适的包含 C_1-C_4 烷氧基聚氧化烯基团的化合物含有至少一个对异氰酸具有反应性的基团。实例是甲氧基聚 C_2(C_3)氧化烯二醇、甲氧基聚 C_2(C_3)氧化烯-1,3-二醇，如 Tegomer® D-3123(PO/EO = 15/85; Mn = 1,180)、Tegomer® D-3409(PO/EO = 0/100 ; Mn = 2,240) 和 Tegomer® D-3403(PO/EO = 0/100; Mn = 1,180)(其可从德国 Goldschmidt AG 市购)以及 MPEG 750 和 MPEG 1000。还可使用包含聚氧化烯基团的聚酯型多元

醇。

将包含 C_1-C_4 烷氧基聚氧化烯基团和至少一个对异氰酸酯具有反应性的基团的化合物引入到聚氨酯中可在制备聚氨酯的过程中进行。

其它合适的用于水性聚氨酯树脂的非离子稳定化基团由聚噁唑啉形成。

聚氨酯树脂与含水介质的混合可方便地通过在搅拌水和聚氨酯溶液的条件下向聚氨酯溶液中加入水或者将聚氨酯溶液加入到水中来进行。所得乳液或分散体的有机溶剂含量可通过任选在减压下的蒸馏来降低。

涂料组合物 a)的聚酯树脂

作为合适的聚酯树脂，可以提及羧酸或其反应性衍生物，如相应的酸酐或低级烷基酯与醇的缩合产物。合适的多元羧酸或其反应性衍生物的实例是四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸酐、环己烷二甲酸甲酯、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸 5-叔丁基酯、偏苯三甲酸酐、马来酸、马来酸酐、富马酸、琥珀酸、琥珀酸酐、羟基琥珀酸、十二碳烯基琥珀酸酐、琥珀酸二甲酯、戊二酸、己二酸、己二酸二甲酯、壬二酸及其混合物。合适的一元羧酸的实例包括己酸、庚酸、辛酸、壬酸、2-乙基己酸、异壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、异硬脂酸、硬脂酸、羟基硬脂酸、苯甲酸、叔丁基苯甲酸、乳酸、二羟甲基丙酸及其混合物。合适的醇与上面在 b1 和 b2 下对于制备聚氨酯所描述的那些相同。

在特定实施方案中，聚酯树脂作为水溶液或水分散体存在。借助外部乳化剂或通过结合到聚酯中的离子和/或非离子稳定化基团来促进有机聚酯树脂在水中分散或溶解的合适措施如上面对聚氨酯所述。

涂料组合物 a)的聚醚树脂和混杂树脂

作为合适的聚醚树脂，可以提及环醚，如氧化乙烯、氧化丙烯、其它环氧化物、氧杂环丁烷和四氢呋喃的聚合物。

合适的混杂树脂描述于 WO 01/90265 中，该文献引入本申请作为参考。

涂料组合物 a)中的巯基

涂料组合物 a)含有有效量巯基。这可通过包含至少如上所述的树脂和含有所述巯基的化合物的组合物 a)来实现。作为选择，巯基以共价键与涂料组合物 a)中存在的树脂连接。在本发明的另一实施方案中，涂料组合物 a)既包含以共价键与树脂连接的巯基，又包含选自下面的化合物和树脂的巯基官能化化合物。

涂料组合物 a)的巯基值通常为 0.5-600mg KOH/g，优选 5-200mg KOH/g，更优选 10-100mg KOH/g。

巯基官能化化合物

可适用于涂料组合物 a)中的具有有效量巯基的化合物包括十二烷基硫醇、巯基乙醇、1,3-丙二硫醇、1,6-己二硫醇、巯基乙醇酸甲酯、2-巯基乙酸、巯基琥珀酸和半胱氨酸。

巯基官能化羧酸的酯

还合适的是巯基官能化羧酸与多元醇的酯，如 2-巯基乙酸、3-巯基丙酸、2-巯基丙酸、11-巯基十一烷酸和巯基琥珀酸的酯。这类酯的实例包括季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)，季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)，三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)，三羟甲基丙烷三(2-巯基丙酸酯)和三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)。这类化合物的其它实例还包括基于起始剂多元醇，例如三羟甲基丙烷和二羟甲基丙酸的超支化多元醇，所述起始剂多元醇随后用 3-巯基丙酸和异壬酸酯化。这些化合物描述于欧洲专利申请 EP-A-0 448 224 和国际专利申请 WO 93/17060 中。

H_2S 与环氧官能化化合物的加成产物

H_2S 与环氧官能化化合物的加成产物也提供巯基官能化化合物。这些化合物可具有下式结构:

$$T[(O\text{-}CHR\text{-}CH_2\text{-}O)_nCH_2CHXHCH_2YH]_m,$$

其中 T 为 m 价有机部分，R 为氢或甲基，n 为 0-10 的整数，X 和 Y 为氧或硫，前提是 X 和 Y 不相同。这类化合物的实例可从 Cognis 以商品名 Capcure®3/800 市购。

其它得到巯基官能化化合物的路线

其它制备含有巯基官能化基团的化合物的合成涉及：芳基卤或烷基卤与 NaHS 的反应，以分别将侧巯基引入到烷基和芳基化合物中；格利雅试剂与硫的反应，以将侧巯基引入到结构中；多元硫醇与聚烯烃按照亲核反应、亲电反应或自由基反应的反应；二硫化物的反应；以及其它路线，如在 Jerry March，Advanced Organic Chemistry(高等有机化学)，第 4 版，1992，第 1298 页中提及的路线。

优选的巯基官能化化合物是季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)和 Capcure 3/800。

以共价键与涂料组合物 a)的树脂连接的巯基

在本发明的另一实施方案中，组合物 a)中的巯基可以共价键与所述至少一种树脂连接。这类树脂包括巯基官能化聚氨酯树脂、巯基官能化聚酯树脂、巯基官能化加聚物树脂、巯基官能化聚醚树脂、巯基官能化聚酰胺树脂、巯基官能化聚脲树脂及其混合物。巯基官能化树脂可通过如下反应制备：H_2S 与环氧基或含有不饱和碳碳键的树脂的反应；羟基官能化树脂与巯基官能化酸的反应；以及异氰酸酯基官能化聚合物与巯基官能化醇或者与二巯基或多巯基化合物的反应。

具有聚氨酯主链的巯基官能化树脂

巯基官能化聚氨酯树脂可以是二-、三-或四-官能化硫醇化合物与异氰酸酯基封端的聚氨酯的反应产物，优选是二异氰酸酯化合物与(a)二醇官能化化合物的反应产物。合适的巯基官能化聚氨酯树脂可通过首先由二醇、二异氰酸酯和任选的含有促进树脂在水分散体中稳定的基团的结构单元制备异氰酸酯基官能化聚氨酯，然后使该异氰酸酯基官能化聚氨酯与多官能硫醇在碱催化的加成反应中反应来获得。其它巯基官能化聚氨酯树脂是已知的，并且描述在例如德国专利公开 DE-A-26 42 071 和欧洲专利申请 EP-A-0 794 204 中。

具有聚酯主链的巯基官能化树脂

巯基官能化树脂可以是由(a)至少一种多元羧酸或其反应性衍生物，(b)

至少一种多元醇和(c)至少一种巯基官能化羧酸制备的聚酯。这些聚酯优选具有支化结构。支化的聚酯通过将多元羧酸或其反应性衍生物，如相应的酸酐或低级烷基酯与多元醇缩合而方便地获得，此时反应物中至少一种的官能度为至少 3。

合适的多元羧酸或其反应性衍生物以及合适的多元醇的实例分别如上面在 b1 和 b2 下对聚酯的制备和聚氨酯的制备所述。

合适的巯基官能化羧酸的实例在上面已经提及过。任选的是，一元羧酸和一元醇可用于制备聚酯。优选使用 C_4-C_{18} 一元羧酸和 C_6-C_{18} 一元醇。C_4-C_{18} 一元羧酸的实例在上面已经描述过。C_6-C_{18} 一元醇的实例包括环己醇、2-乙基己醇、硬脂基醇和 4-叔丁基环己醇。

具有加聚物主链的巯基官能化树脂

巯基官能化树脂可以是巯基官能化加聚物，例如聚(甲基)丙烯酸酯。此类聚(甲基)丙烯酸酯衍生自羟基官能化(甲基)丙烯酸系单体，如(甲基)丙烯酸羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸羟基丁基酯和其它烯属不饱和可聚合单体，如上面对加聚物的制备所述。巯基通过丙烯酸酯共聚物的(部分)羟基与上述一种或多种巯基官能化羧酸的酯化而引入。

作为选择，将甲基丙烯酸缩水甘油酯引入到聚合物中，以制备环氧官能化聚(甲基)丙烯酸酯。然后使环氧基与合适的巯基官能化羧酸，如上面提及的那些反应。作为选择，巯基可通过使异氰酸酯基官能化聚丙烯酸酯与巯基官能化醇，例如巯基乙醇反应而引入。

加聚物通过如上所述的常规方法制备，例如通过将合适的单体缓慢加入到合适的聚合引发剂，如偶氮或过氧引发剂的溶液中而制备。

涂料组合物 a)中的任选第二树脂

涂料组合物 a)可任选包含至少第二树脂。该第二树脂与组合物 a)中已经存在的树脂不同，并且可选自加聚物、聚酯、聚氨酯、聚醚树脂或其混合物。合适的加聚物、聚氨酯、聚酯和聚醚树脂可选自如上所述的那些。

涂料组合物 a)的优选实施方案

涂料组合物 a)可以是溶剂性的或水性的。涂料组合物 a)任选包含能够

与涂料组合物 a)中存在的官能团发生化学反应的固化剂。这类官能团的实例是羟基和巯基。在这种情况下，涂料组合物 a)可通过化学反应来至少部分地固化。当固化剂含有对巯基具有反应性的基团时，应当保证层 a)中的巯基在施涂层 b)之前尚未完全耗尽。这可适于用包含含有对巯基具有反应性的基团，尤其是异氰酸酯基的固化剂的涂料组合物 a)来实现，其中这些对巯基具有反应性的基团与涂料组合物 a)中的巯基的摩尔比低于 0.5。在优选实施方案中，涂料组合物 a)是物理干燥的涂料组合物。在尤其优选的实施方案中，涂料组合物 a)包含巯基官能化聚氨酯树脂(优选如 WO 99/67339 中公开的那样)和聚丙烯酸酯分散体(优选如 EP-A-0 287 144 中公开的那样)。在另一尤其优选的实施方案中，涂料组合物 a)包含聚丙烯酸酯分散体和聚氨酯树脂(如 WO 01/48106 中公开的那样)和巯基官能化化合物。这些涂料组合物可以是水性的。

在进一步尤其优选的实施方案中，涂料组合物 a)包含聚丙烯酸酯树脂、聚酯树脂和纤维素化合物(如 WO 02/36699 中公开的那样)以及巯基官能化化合物。该涂料组合物可以是溶剂性的。

涂料组合物 b)

涂料组合物 b)包含至少一种常用于涂料中的树脂，如加聚物、聚氨酯、聚酯、聚醚或聚碳酸酯树脂以及这些树脂的混杂物和混合物，以及有效量对巯基具有反应性的基团。该对巯基具有反应性的基团可以通过含有对巯基具有反应性的基团的化合物而引入。作为选择，对巯基具有反应性的基团以共价键与涂料组合物 b)中存在的树脂连接。

在另一实施方案中，组合物 b)包含至少第二树脂。该第二树脂与组合物 b)中已经存在的树脂不同，并且可选自加聚物、聚酯、聚氨酯、聚醚、聚碳酸酯树脂或其混合物，如上面更详细地描述的那样。

在本发明的又一实施方案中，涂料组合物 b)既包含含有对巯基具有反应性的基团的树脂，又包含选自下面描述的化合物和树脂的含有对巯基具有反应性的基团的化合物。

在再一实施方案中，组合物 b)为双组分组合物，包含(i)含有对巯基具

有反应性的基团的组分和(ii)含有能与对巯基具有反应性的基团反应的基团的第二组分。该涂料组合物 b)可通过化学反应固化。

应当理解的是，至少存在于涂料组合物 b)中的上述一种树脂可任选被组分(i)的对巯基具有反应性的基团官能化或被组分(ii)的反应性基团官能化，或者它还可额外存在于该双组分组合物中。

涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团

对巯基具有反应性的基团可选自异氰酸酯基、环氧基、Michael 受体基团、含有富电子碳碳双键的基团、缩醛基、羧基、酯基、酰胺基、环状碳酸酯基、烷氧基硅烷基、醚化的氨基、内酯基、内酰胺基、(环状)酮基、醛基、(环状)烯酮缩醛基、碳二亚胺基和巯基。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的异氰酸酯基

在一个实施方案中，至少树脂和含有异氰酸酯基的化合物存在于涂料组合物 b)中。当使用术语“异氰酸酯”时，嵌段的异氰酸酯也包括在该术语范围内。嵌段的异氰酸酯描述于 Prog. Org. Coat(有机涂料进展)，36(1999)，第 148-172 页中。

含有有效量异氰酸酯基且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的合适化合物包括任何由聚氨酯化学已知的异氰酸酯，如上面关于用于制备聚氨酯的合适多异氰酸酯所描述的那些。优选的异氰酸酯是 1,6-二异氰酸酯基己烷的异氰脲酸酯三聚体，异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体，1,6-二异氰酸酯基己烷的脲二酮二聚体、1,6-二异氰酸酯基己烷的缩二脲、1,6-二异氰酸酯基己烷的脲基甲酸酯及其混合物。

在涂料组合物 b)中，异氰酸酯基还可以共价键与所述至少一种树脂连接。

在其中组合物 b)是双组分组合物的组合物 b)的另一实施方案中，存在含有对异氰酸酯具有反应性的基团的树脂或化合物。这类对异氰酸酯具有反应性的基团例如包括羟基、胺基、羧酸基和巯基。包含对异氰酸酯具有反应性的基团的合适树脂包括羟基官能化加聚物，例如聚(甲基)丙烯酸酯树脂、羟基官能化聚酯和羟基官能化聚氨酯，例如在 US 5,155,201 和 US

6,096,835 中描述的那些。其它具有对异氰酸酯具有反应性的基团的合适化合物是潜在的羟基化合物，例如双环正酸酯官能化化合物，如在 WO 97/31073 中描述的那些。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的环氧基

含有有效量环氧基且适于用作涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物包括任何由涂料化学已知的环氧化物，如缩水甘油基醚，缩水甘油基酯和含有环氧化不饱和碳碳键的化合物。实例包括(环)脂族或芳族羟基化合物，如乙二醇、甘油、环己烷二醇以及单核或多核二官能或三官能酚类以及双酚类如双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油基醚或多缩水甘油基醚；环氧化油和环氧化脂族和/或环脂族烯烃，如二氧化二戊烯，二氧化二环戊二烯和二氧化乙烯基环己烯。

在涂料组合物 b)中，环氧基还可以共价键与所述至少一种树脂连接。

在其中涂料组合物 b)是双组分组合物的涂料组合物 b)的另一实施方案中，存在含有对环氧化物具有反应性的基团的树脂或化合物。这类对环氧化物具有反应性的基团包括例如巯基，膦酸基，羧酸基或胺基。合适的含有对环氧化物具有反应性的基团的树脂包括胺官能化树脂，巯基官能化树脂，羧酸官能化树脂和膦酸官能化树脂。

所述胺基还可以是聚氧化烯基胺型，其可作为 Jeffamines 市购。其它实例是可通过使多环氧化物与具有至少两个活性氢原子的氨基化合物以至多 0.5 当量活性氢原子/环氧化物当量的比例反应，然后用氨和封闭的胺树脂如聚酮亚胺或聚醛亚胺将残余环氧基转化而获得。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的 Michael 受体基团

含有有效量 Michael 受体基团且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物包括任何含有两个或更多个烯属不饱和基团的化合物，其中该烯属不饱和基团含有至少一个与不饱和键的碳原子连接的吸电子官能团，如 WO 00/64959 所述，该文献引入本文作为参考。

在组合物 b)中，Michael 受体基团可以共价键与所述至少一种树脂连接。这类合适的树脂包括(甲基)丙烯酰基官能化的加聚物，聚氨酯和聚酯。

这类树脂的实例描述在 US 4,990,577 及其引用的参考文献中。

在其中组合物 b)是双组分组合物的组合物 b)的另一实施方案中，存在含有 Michael 供体基团的树脂或化合物。这类 Michael 供体基团包括例如 2,4-戊二酮基，乙酰乙酸酯基，丙二酸酯基，巯基和胺基。合适的含有 Michael 供体基团的树脂更详细地描述在 EP-A-0 161 697 和 US 4,772,680 中。

在本发明的特定实施方案中，如上所限定的 Michael 受体基团还可如 WO 02/34808 所述通过光化辐射来固化。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的富电子碳碳双键基团

含有有效量的含有富电子碳碳双键的基团且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物包括任何被醚、酯和烷基取代的含有碳碳双键的化合物，如 J. March，Advanced Organic Chemistry，第 4 版，第 14 页，表 1.3 所述。具有这类碳碳双键的基团的实例是烯丙基、烯丙基醚、乙烯基醚、乙烯基酯和不饱和脂肪酸基团。

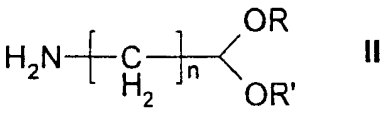
在组合物 b)中，含有富电子碳碳双键的基团还可以共价键与所述至少一种树脂连接。合适的这类树脂包括具有烯丙基醚基团、不饱和脂肪酸官能化基团或乙烯基醚基团的聚酯。这类树脂的实例描述在 WO 99/47617 中。巯基与富电子碳碳双键之间的反应可通过自由基形成化合物，如光引发剂、过氧化物等来引发。含有富电子碳碳双键的基团的氧化固化可伴随或引发巯基与这类碳碳双键的加成。

在其中组合物 b)是双组分组合物的组合物 b)的另一实施方案中，存在含有对富电子碳碳双键具有反应性的基团的树脂或化合物。这类对富电子碳碳双键具有反应性的基团包括例如缺电子碳碳双键，后者可通过电荷转移聚合机理来固化，如 US 5,446,073 和 US 6,271,339 所述。若富电子碳碳双键是合适的二烯烃，则它们还可通过 Diels-Alder 加成反应来固化，如 EP-A-0 357 110 所述。

在本发明的特定实施方案中，如上所限定的含有富电子碳碳双键的基团还可通过阳离子聚合反应来固化。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的缩醛基

含有有效量缩醛基且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物适合基于下式 II 表示的氨基缩醛:



II

其中 n 为 1-10 的整数，以及 R 和 R'可相同或不同且代表具有 1-4 个碳原子的烷基。这些化合物和树脂在本领域中是已知的。在美国专利公开 US-A-4,663,410 中，描述了可聚合的酰胺缩醛由氨基缩醛的制备及其用途。另外，氨基缩醛与可聚合的单异氰酸酯如间异丙烯基二甲基苄基异氰酸酯或与多异氰酸酯直接反应(如欧洲专利公开 EP-A-1 050 550 所述)也是制备缩醛官能化化合物和树脂的合适途径。可通过酯与式 II 的氨基缩醛的酰胺化获得的缩醛官能化化合物和树脂还可用于本发明的涂层体系中。这类合适的缩醛官能化基料的制备例如描述在美国专利 US 5,360,876 中。

在其中组合物 b)是双组分组合物的组合物 b)的另一实施方案中，存在含有对缩醛基具有反应性的基团的树脂或化合物。这类对缩醛基具有反应性的基团包括例如巯基、羟基、氨基甲酸酯基和缩醛基。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的羧基、酯基和酰胺基

含有有效量羧基、酯基和酰胺基且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物可市购。通常而言，上述大多数树脂和化合物含有有效量的这些基团。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的烷氧基硅烷基

含有有效量烷氧基硅烷基且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物和树脂以及对烷氧基硅烷基具有反应性的基团在本领域中是熟知的。实例描述在 WO 98/23691 中。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的醚化氨基

含有醚化氨基的合适化合物的实例是脲醛树脂、胍胺树脂和蜜胺树脂及其混合物。脲醛树脂的实例是醚化羟甲基脲、丁基脲和异丁基脲树脂。胍胺树脂的一个实例是四(甲氧基甲基)苯并胍胺树脂。蜜胺树脂的实例是

六(甲氧基甲基)蜜胺(HMMM)树脂和异丁酸酯化蜜胺树脂。

在组合物 b)的另一实施方案中，额外存在含有对醚化氨基具有反应性的基团的树脂。这类基团包括例如巯基，尤其是羟基。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的醛基

含有有效量醛基且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物和树脂以及对醛基具有反应性的基团在本领域中是熟知的。实例描述在 WO 02/14399 中。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的环状碳酸酯基

含有有效量环状碳酸酯基且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物和树脂可以由如上所提及的环氧官能化前体方便地制备。环氧化物与二氧化碳的反应得到环状碳酸酯，而这在本领域中是熟知的。

在其中组合物 b)是双组分组合物的组合物 b)的另一实施方案中，存在含有对环状碳酸酯基具有反应性的基团的树脂或化合物。合适的对环状碳酸酯基具有反应性的基团包括与已经作为对环氧化物具有反应性的基团所述的基团相同的那些基团。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的碳二亚胺基

含有有效量碳二亚胺基且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物可适于如 Organic Syntheses，Coll.，第 6 卷，第 951 页中所述来制备。含有碳二亚胺基的合适化合物和树脂也可市购，例如 Dow Chemical Company 的 XL-29SE。

在组合物 b)的另一实施方案中，存在含有对碳二亚胺具有反应性的基团的树脂或化合物。这类对碳二亚胺基具有反应性的基团的实例是羧酸基和羧酸酯基。

作为涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团的巯基

含有有效量巯基且适于用作组合物 b)中的对巯基具有反应性的化合物的化合物包括如上所提及的作为组合物 a)的组分的任何硫醇。巯基还可以共价键与所述至少一种树脂连接。这类合适的树脂如上所述。在组合物 b)

的另一实施方案中，存在含有对巯基具有反应性的基团的树脂或化合物。这类对巯基具有反应性的基团包括例如异氰酸酯基、环氧基、Michael 受体基团、多不饱和化合物中存在的富电子碳碳双键、乙烯基醚、缩醛基和巯基。

优选实施方案

涂料组合物 b)可以是溶剂性的或水性的。在优选实施方案中，涂料组合物 b)是溶剂性的，包含异氰酸酯基官能化化合物(交联剂)和任选的潜在羟基官能化树脂，优选 WO 98/16583 或 WO 97/31073 中公开的那样。

在另一实施方案中，涂料组合物 a)包含巯基官能化聚氨酯树脂和聚丙烯酸酯分散体，优选 EP-A-0 287 144 或 WO 99/67339 中公开的那些，并且组合物 b)包含异氰酸酯基官能化化合物和任选的潜在羟基官能化树脂，优选 WO 98/16583 或 WO 97/31073 中公开的那样。

多层涂层体系的涂料组合物中的催化剂

在优选实施方案中，涂层体系中的组合物 a)和/或组合物 b)额外还包含至少一种用于对巯基具有反应性的基团与巯基之间的反应的催化剂。若本发明涂层体系的涂料组合物之一可通过化学反应来固化，则合适的是，还存在用于所述固化反应的催化剂。通过化学反应来固化涂料的合适催化剂在本领域中是已知的。用于化学固化反应的催化剂可与用于对巯基具有反应性的基团与巯基之间的反应的催化剂相同或不同。

通常而言，使用碱、盐、水、金属配合物、金属盐和酸作为催化剂获得良好的结果。

在优选实施方案中，用于巯基与对巯基具有反应性的基团之间的反应的催化剂是碱性中和剂。在该实施方案中，涂层体系的一种或多种涂料组合物的中和剂选自已知用于催化巯基与对巯基具有反应性的基团之间的反应的化合物。合适的中和剂的实例已经在上面提到过。

在另一实施方案中，催化剂可以是潜催化剂，如可光激活的催化剂。这类潜催化剂包括其共轭酸的 pKa 至多为 8 的光潜碱，如 N-取代的 4-(邻硝基苯基)二氢吡啶和季化有机硼光引发剂。N-取代的 4-(邻硝基苯基)二氢

吡啶的实例是 N-methylnifedipine(Macromolecules(大分子)，1998，31，4798)。季化有机硼光引发剂的实例公开在 GB-A-2 307 473 中。

使用属于 α-氨基二苯甲酮类的可光激活的碱获得了迄今最佳的结果。可用于本发明涂料组合物的 α-氨基二苯甲酮类的实例是 4-(甲基硫代苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷(Irgacures® 907，购自 Ciba Specialty Chemicals)和(4-吗啉代苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷(Irgacure® 369，购自 Ciba Specialty Chemicals)，如 EP-A-0 898 202 中公开的那样。

若含有对巯基具有反应性的基团的固化剂，尤其是多异氰酸酯与可光激活催化剂结合用于涂料组合物 a)中，则层 a)中的较快的光引发固化反应可能耗尽层 a)中的巯基，从而阻止涂料组合物 a)中的巯基与涂料组合物 b)中的对巯基具有反应性的基团之间的反应。这可能折损本发明的所需效果，即折损多层涂层体系的总体硬度和层间附着力的提高。因此，优选涂料组合物 a)不包含含有对巯基具有反应性的基团的固化剂与可光激活催化剂的结合，尤其当涂料组合物 a)中的这些对巯基具有反应性的基团与巯基的摩尔比为 1 或更高时。

当对巯基具有反应性的基团是异氰酸酯基时，合适的催化剂包括三乙基胺、醛亚胺或金属配合物或金属盐，其中该金属选自铝、钛、锆、锰和铪。当使用催化量的锆或铪的配合物和二酮或乙酰乙酸烷基酯时，获得良好的结果。使用铝配合物 K-KAT XC5218(购自 King Industries)和有机钛酸盐，如二异丙醇钛双-2,4(戊二酸酯)(Tyzor AA，购自 DuPont)时，也获得良好的结果。令人满意的催化剂的其它实例公开在 US-A-5,846,897 中。

当对巯基具有反应性的基团是需要酸催化来固化和/或用于与巯基的反应的官能团时，优选该组合物额外包含酸性催化剂。合适的酸性催化剂在本领域中是熟知的，例如可提及磺酸类物质，它们可任选被封闭。需要酸催化的基团的实例是缩醛基和具有醚化氨基的树脂。

当对巯基具有反应性的基团是在固化和/或与巯基的反应中通过自由基机理来反应的官能团时，优选该组合物额外包含产生自由基的催化剂。合适的产生自由基的催化剂在本领域中是熟知的，例如过氧化物、偶氮化

合物和金属盐。

多层涂层体系的涂料组合物中的添加剂

在涂料组合物 a)和/或 b)中，可以存在涂料用常规添加剂。这些添加剂包括稳定剂、流动添加剂、填料、UV 吸收剂、催化剂阻断剂、颜料(彩色颜料、金属和/或珠光颜料)、蜡、消泡剂、表面活性剂和润湿剂。所述两种涂料组合物都可以是水性的或溶剂性的。溶剂性组合物可包含本领域中已知的任何溶剂，即脂族和/或芳族烃类。实例包括甲苯，二甲苯，乙酸丁基酯，乙酸乙基酯，丙酮，甲基异丁基酮，甲基异戊基酮，甲基乙基酮，醚，醚醇，醚酯，己二醇，丁氧基乙醇，1-甲氧基-2-丙醇，1-乙氧基-2-丙醇，1-丙氧基-2-丙醇，1-丁氧基-2-丙醇，1-异丁氧基-2-丙醇，二丙二醇单甲醚，甲醇，乙醇，丙醇，异丙醇，丁醇，戊醇，己醇，乙二醇，二甘醇，二甲基二亚丙基二醇，双丙酮醇，双丙醇酮的甲基醚，丙酸乙氧基乙基酯或任何这些溶剂的混合物。“水性”是指组合物的液体含量包含显著比例的水，但也可包含有机共溶剂。用于水性组合物中的共溶剂包括与上面提及的有机溶剂相同的那些。

优选涂料组合物 a)和 b)包含基于整个组合物少于 780g/l 的挥发性有机溶剂，更优选少于 420g/l，最优选少于 250g/l。

多层涂层体系的涂料组合物的施涂

涂料组合物 a)和 b)可在施涂一层之后直接施涂另一层，而无需中间干燥，即所谓的“湿盖湿”施涂法，但也可使用中间干燥步骤。涂料组合物 a)和 b)可以无规顺序施涂，可以是填料组合物、底漆组合物、底色漆组合物、透明涂层漆组合物和/或顶涂层漆组合物。

在优选实施方案中，首先将涂料组合物 a)施涂在(经涂覆的)底材上，随后将涂料组合物 b)施涂在涂料组合物 a)的上面，以获得本发明的多层涂层体系。

施涂到底材上可通过熟练技术人员已知的任何方法来进行，例如辊涂、喷涂、刷涂、流涂、浸涂和使用辊子的涂覆。优选将如上所述的涂料组合物 a)和 b)中的至少一种通过喷涂施用。

本发明的涂料组合物可施涂到任何底材上。底材可以例如是金属，例如铁、钢和铝，塑料，木材，玻璃，合成材料，纸张，皮革或其它涂层。

固化温度优选为 0-80℃，更优选 20-60℃。

涂层体系的特定施涂是作为底涂层/透明涂层体系，该体系经常用于涂敷汽车和运输工具。该涂层体系尤其可用于修补工业，尤其是车身商店中，以修补和修理汽车。该涂层体系也可应用到涂装大型运输工具，如火车、公共汽车、卡车和飞机的汽车工业中。

实施例

通用方法:

酸值根据 ISO 3682 测定。

羟基值根据 ISO 4629 测定。

巯基值通过与 $AgNO_3$ 的反应和用四丁基氢氧化铵滴定来测定(I.Gyenes，非水介质中的滴定，第 404 和 405 页)。

分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚苯乙烯作为标准来测定。

玻璃化转变温度(Tg)通过 DSC(差示扫描量热法)来测定。

分散体的各平均粒度借助动态光散射来测定，其中将分散体稀释到约 0.1 重量%的固含量。

Knoop 硬度根据 ISO 6441-2(1999)测定。

Persoz 硬度根据 ISO 1522 测定。

层厚度根据 ISO 2808 测定。

附着力根据 ISO 2409(1992)通过在硬透的涂层上划十字格的方式来测定，其中在该涂层上粘有标准型胶带，然后又将该胶带轻轻地撕掉。附着力按 1-10 级评分，其中良好的附着力表示为 10，差附着力表示为 1。

各缩写的含义:

PU = 聚氨酯

PAD = 聚丙烯酸酯分散体 Setalux 6801 AQ-24，购自 Akzo Nobel Resins

DMEA = 二甲基乙醇胺

Setal 6407 = Setal 6407 SQ 026，聚酯树脂，购自 Akzo Nobel Resins

DBTL = 二月桂酸二丁基锡

VP LS 2952 = Bayhydrol VP LS 2952，PU 分散体，购自 Bayer

Dowanol PPH = Dowanol PPH，购自 Dow Chemicals

Dowanol PM = Dowanol PM，购自 Dow Chemicals

Desmodur W = 二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯，购自 Bayer

Amberlite IRA-67 = 离子交换树脂，购自 Rohm & Haas

Penta(SH)4 = 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)

Tone 301 = 多元醇，购自 Union Carbide，其为 Dow Chemical Company 的子公司

CAB = 固含量为 21 重量%的 20 份 CAB 381-01 和 5 份 CAB 381-20 的溶液，购自 Eastman

3110 填料 = Autocryl Filler 3110，双组分填料，购自 Akzo Nobel Car Refinishes BV

Autosurfacer 940HS = 表面活性剂，购自 Akzo Nobel Car Refinishes BV

Autoclear Vision = 高固体透明涂层漆，购自 Akzo Nobel Car Refinishes BV，包含双环原酸酯和多异氰酸酯

Autoclear LV420 = 透明涂层漆，购自 Akzo Nobel Car Refinishes BV，包含溶剂性丙烯酸酯多元醇和多异氰酸酯交联剂

Autoclear MS 2000 = 透明涂层漆，购自 Akzo Nobel Car Refinishes BV，包含溶剂性聚丙烯酸酯多元醇和多异氰酸酯交联剂

Thinner 123 fast = 溶剂混合物，购自 Akzo Nobel Car Refinishes BV

Cardura E10 = 有支链的烷烃羧酸的缩水甘油基酯，购自 Shell Chemicals

聚酯多元醇(PE)

PE 是羟基官能化聚酯，其单体组成如下：10 重量%3,5,5-三甲基己酸，49 重量%六氢邻苯二甲酸酐，22 重量%新戊二醇和 19%三羟甲基丙烷；

Mn = 17,000(GPC，聚苯乙烯作为标准)；羟基值 = 105mg KOH/g 固体树脂；酸值 = 10mg KOH/g 固体树脂；Tg = 9℃；以及固含量 = 75 重量%，在乙酸丁酯/二甲苯中。

聚丙烯酸酯多元醇(PAPO)

PAPO 是聚丙烯酸酯多元醇，其单体组成如下：14.6 重量%甲基丙烯酸羟基丙基酯，37 重量%甲基丙烯酸甲酯，47 重量%甲基丙烯酸丁酯和 1.4 重量%甲基丙烯酸；Mw = 15,000，Mn = 5,000(GPC，聚苯乙烯作为标准)；羟基值 = 57mg KOH/g 固体树脂；酸值 = 10mg KOH/g 固体树脂；Tg = 40℃；以及固含量 = 51 重量%，在丁醇/二甲苯中。

聚酯二醇(1)的制备

将 2L 的四颈烧瓶装上变速搅拌器、热电偶与控制器的结合、蒸馏塔、冷凝器、氮气吹入口和加热夹套。在该烧瓶中，加入 507.7g 六氢邻苯二甲酸酐、222.8g 新戊二醇、308.3g 环己烷二甲醇和 0.52g 氧化二丁基锡。在搅拌下和在氮气流下将该混合物加热到 220℃，在该温度下保持 4 小时并蒸除水。然后向该烧瓶中逐渐加入二甲苯，直到二甲苯的蒸馏在 220℃的批料温度下开始。继续蒸馏，直到馏出液不再含有水。然后，将真空管线与馏出液接收器连接，使蒸馏继续在减压下进行，直到基本上所有的二甲苯都从反应烧瓶中除去为止。将聚酯冷却到 80℃并用 420g 2-丁酮稀释。然后将混合物冷却到室温。获得透明无色的聚酯溶液，酸值为 3.7mg KOH/g，羟基值为 78.8mg KOH/g，GPC 数据：Mn 为 1,190，Mw 为 1 ,960。

亲水性聚酯二醇(2)的制备

将 3L 的四颈烧瓶装上变速搅拌器、热电偶与控制器的结合、蒸馏塔、冷凝器、氮气吹入口和加热夹套。在该烧瓶中，加入 332g 六氢邻苯二甲酸酐和1614g 平均分子量为750的聚乙二醇单甲醚。将该混合物加热至170℃达 30 分钟，冷却到 140℃，加入 269g 二(三羟甲基丙烷)，之后加入 132g 二甲苯和 3.3g 的 85%磷酸水溶液。将该混合物加热到 235℃，共沸蒸除水，直到反应混合物的酸值低于 5mg KOH/g。然后将该混合物冷却到 180℃，并在减压下蒸除二甲苯。所得聚酯二醇在室温下固结，酸值为 3.9mg KOH/g

和羟基值为 59mg KOH/g。

磺基琥珀酸酯二醇(3)的制备

向装有冷凝器、热电偶、搅拌器和氮气入口的 5L 四颈圆底烧瓶中，加入 1,249.5g 的 Cardura E10。将温度升高到 140℃，然后在 1 小时内分批加入 290.3g 马来酸。之后，将反应混合物在搅拌下加热到 150℃。在酸值低于 2mg KOH/g 之后，将反应温度降低到 95℃。然后加入 475g 水、710g 的 Dowanol PM 和 228.0g 连二亚硫酸钠，在 60℃下持续搅拌 1 小时并在 95℃下再搅拌 1 小时。然后在减压下从反应混合物中蒸除水和 Dowanol PM，同时用 300g 邻二甲苯共沸蒸除最后的痕量。然后将反应混合物冷却到室温，加入 600g 无水的 2-丁酮，并从产物中滤出沉淀。

巯基官能化聚氨酯分散体(4)的制备

将 3L 的四颈烧瓶装上变速搅拌器、热电偶与控制器的结合、冷凝器、氮气入口和出口以及加热夹套。在该烧瓶中，加入 467.1g 上述聚酯二醇(1)溶液、168.1g 上述亲水性聚酯(2)、107.5g 上述磺基琥珀酸酯二醇(3)、450g 2-丁酮和 0.4g 辛酸锡(II)。将反应混合物加热到 75℃，随后在 1 小时内加入 203.3g Desmodur W。在该添加期间和额外的 1.5 小时内，将反应混合物保持为 75-85℃。然后，将反应混合物冷却到 35℃，并加入 244.1g 三羟甲基丙烷(三)-3-巯基丙酸酯。随后加入已经在 40℃下在真空箱中干燥的 34g Amberlite IRA-67。将反应混合物在室温下搅拌 2 小时，之后通过滴定样品发现异氰酸酯完全转化。蒸除离子交换树脂。

在装有变速搅拌器、热电偶与控制器的结合、冷凝器、氮气入口和出口以及加热夹套的烧瓶中，将 400g 上述树脂溶液用 160g 丙酮进一步稀释。将溶液加热到 45℃，将搅拌器设定为 800rpm，并在 2.5 小时内加入 470g 水。

当水添加完毕时，将蒸馏头和真空泵与烧瓶连接，并逐渐降低压力，直到蒸除所有的 2-丁酮和丙酮。

获得白色乳液，其特征如下：固含量为 26.8 重量%，Mn 为 3,400，Mw 为 31,300，粒度为 61nm，巯基当量为 2,872 克/当量，巯基值 = 20mg

KOH/g，Tg=10℃。

羟基官能化聚氨酯分散体(5)的制备

将3L的四颈烧瓶装上变速搅拌器、热电偶与控制器的结合、冷凝器、氮气入口和出口以及加热夹套。在该烧瓶中，加入286.7g上述聚酯二醇(1)溶液、151.9g上述亲水性聚酯(2)、76.4g上述磺基琥珀酸酯二醇(3)、340g 2-丁酮和0.4g辛酸锡(II)。将反应混合物加热到75℃，随后在1小时内加入145.0g Desmodur W。在该添加期间和额外的1.5小时内，将反应混合物保持为75-85℃。然后，将反应混合物冷却到35℃，加入130g Tone 301并均匀混合。随后将反应混合物加热到85℃，并在该温度下保持3小时，之后通过滴定样品发现异氰酸酯完全转化。

在装有变速搅拌器、热电偶与控制器的结合、冷凝器、氮气入口和出口以及加热夹套的烧瓶中，加入350g上述树脂溶液。将溶液加热到55℃，将搅拌器设定为1,000rpm，并在2小时内加入466g水。

当水添加完毕时，将蒸馏头和真空泵与烧瓶连接，并逐渐降低压力，直到蒸除所有的2-丁酮。

获得白色乳液，其特征如下：固含量为31.9重量%，Mn为2,900，Mw为15,800，粒度为141nm，羟基当量为2,316克/当量，羟基值=25mg KOH/g，Tg=1℃。

羟基官能化聚氨酯分散体(6)的制备

将3L的四颈烧瓶装上变速搅拌器、热电偶与控制器的结合、冷凝器、氮气入口和出口以及加热夹套。在该烧瓶中，加入279.9g上述聚酯二醇(1)溶液、81.2g上述亲水性聚酯(2)、68.1g上述磺基琥珀酸酯二醇(3)、50g 2-丁酮、127.4g Desmodur W和0.2g辛酸锡(II)。将反应混合物加热到70℃，随后放热升温到85℃。将混合物在80℃下搅拌3小时，随后加入51.5g 三羟甲基丙烷和0.2g辛酸锡(II)在85g 2-丁酮中的溶液(保持为70℃)并均匀混合。将反应混合物进一步加热到80℃，并在该温度下保持3小时，之后通过滴定样品发现异氰酸酯完全转化。

向装有变速搅拌器、热电偶与控制器的结合、冷凝器、氮气入口和出

口以及加热夹套的烧瓶中，加入 357g 水。将水加热到 55℃，将搅拌器设定为 1,000rpm，并在 40 分钟内加入 197g 上述树脂溶液。在树脂溶液添加完毕后，加入额外量的 100g 水。

将蒸馏头和真空泵与烧瓶连接，并逐渐降低压力，直到蒸除所有的 2-丁酮。

获得白色乳液，其特征如下：固含量为 28.0 重量%，Mn 为 5,700，Mw 为 21,700，粒度为 60nm，羟基当量为 2,275 克/当量，Tg=35℃。

实施例 7 和对比例 8 和 9

水性底色漆组合物(7)和对比的水性底色漆组合物(8)和(9)的制备

制备三种水性底色漆组合物。底色漆作为未着色的底色漆来测试。这样做能在被测分散体之间得到更好的对比。底色漆组合物(7)包含巯基官能化聚氨酯分散体(4)，底色漆组合物(8)和(9)包含羟基官能化聚氨酯分散体(5)和(6)。为了得到玻璃化转变温度相似的三种组合物，将聚氨酯分散体(5)和(6)混合，以得到根据 Young 公式计算为约 10℃的玻璃化转变温度(Introduction to Polymers，第 298 页)：$1\ Tg_{co} = w_A/Tg_A + w_B/Tg_B$。在下表 1 中，所有量的单位均为 g。

表 1：底色漆组合物/实施例 7-9

底色漆/实施例	7	8	9
PAD	174.3	174.3	174.3
巯基官能化 PU 分散体 4	152.8		
羟基官能化 PU 分散体 5		97.1	97.1
羟基官能化 PU 分散体 6		44.8	44.8
DMEA(5%，在水中)	16.6	17.48	17.5
丁基乙二醇/水 1/1(重量)	42.9	42.9	42.9
添加剂，88.9% Setal 6407、9.35%表面活性剂和 1.75%消泡添加剂的混合物	17.4	17.4	17.4
水	24.9		

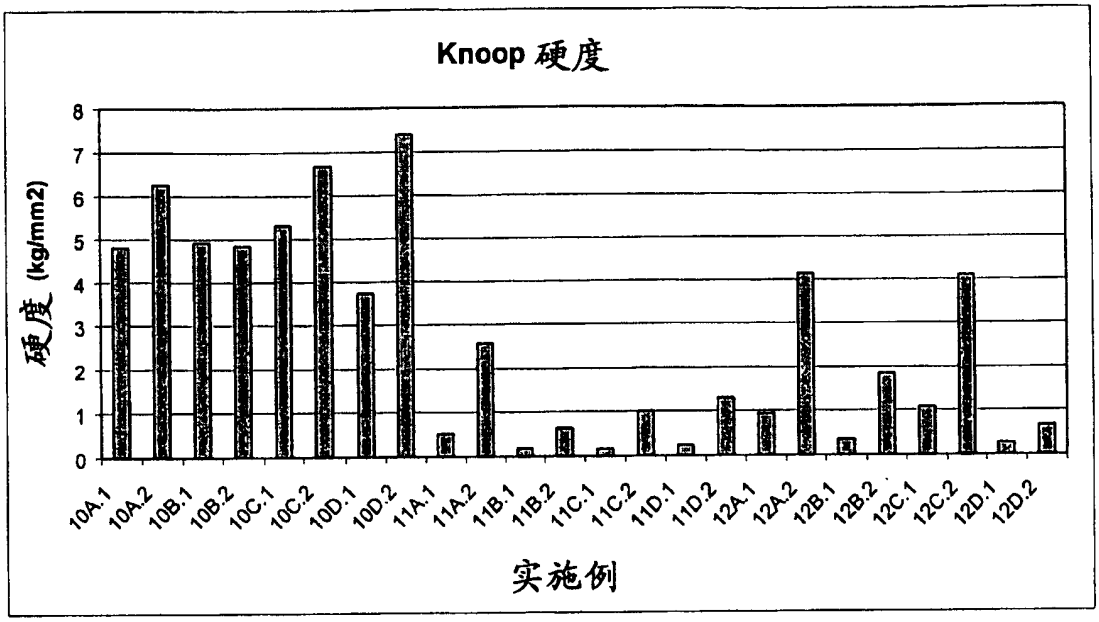
DBTL(10%，在重量比为 1:1 的乙酸丁酯/二甲苯中)			0.4
1 天之后的 pH	7.9	7.8	7.8

实施例 10A-10D 以及对比例 11A-11D 和 12A-12D

水性底色漆 7-9 到底材上的施涂

将 Autosurfacer 940HS 施涂到 12 个钢板底材上。随后，将它们中的四个喷涂以底色漆组合物 7(实施例 10A-10D)，另四个喷涂以底色漆组合物 8(对比例 11A-11D)，最后四个喷涂以底色漆组合物 9(对比例 12A-12D)，所有均使用 De Vilbiss 喷枪常规开孔 1.4。底涂层的厚度为约 25-30μm。在进行中间干燥步骤之后，使用 De Vilbiss LVLP 喷枪开孔 1.3 将透明涂层漆组合物施涂到所有 12 个板上。该透明涂层漆组合物是 Autoclear Vision。在透明涂层的厚度为约 35μm(图 1 中表示为 XXX.1)和 60 μm(图 1 中表示为 XXX.2)下测定每个板的 Knoop 硬度。结果给出在图 1 中。

图 1：使用底色漆组合物 7-9 的 Knoop 硬度



此外，在施涂透明涂层漆 1 天和 1 周之后测定 Persoz 硬度。Persoz 硬度值是透明涂层的厚度为 35μm 和 60μm 的平均值。结果给出在图 2 和表 2

中。

图 2: Persoz 硬度

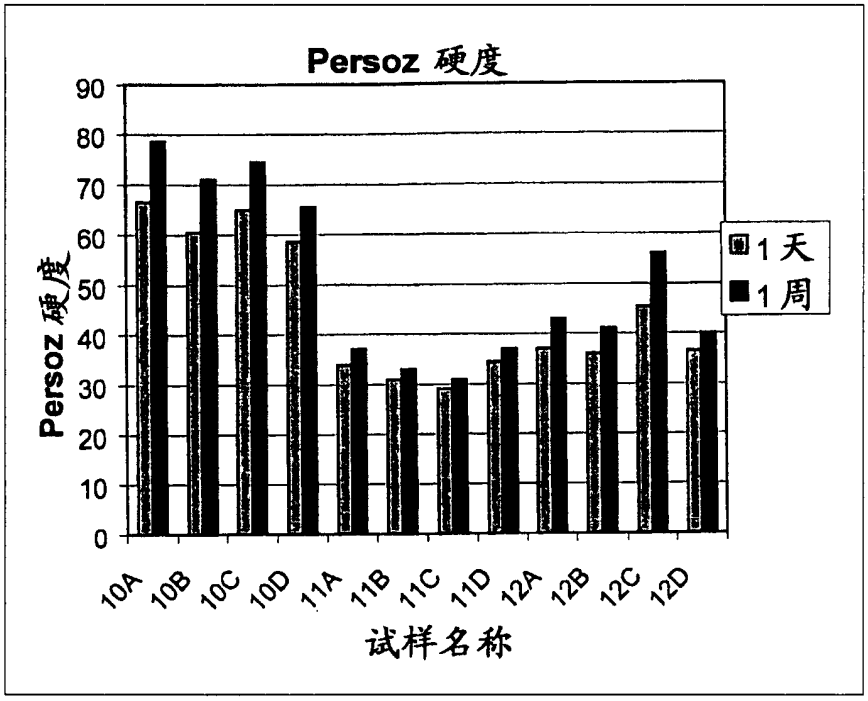


表 2: 平均 Persoz 硬度

	1 天	1 周
实施例 10	63	72
实施例 11	32	35
实施例 12	39	45

由这些实验得出的结论是，本发明的涂层体系的硬度显著高于对比例的硬度。肉眼可见，使用底色漆组合物 7 导致爆孔量显著减少。

实施例 13 以及对比例 14 和 15

水性金属着色的底色漆组合物 13 和对比的水性金属着色的底色漆组合物 14 和 15 的制备

制备三种金属着色的底色漆组合物。底色漆组合物(13)包含巯基官能化聚氨酯分散体(4)，底色漆组合物(14)和(15)包含羟基官能化聚氨酯分散体(5)。各组合物给出在表 3 中。所有量的单位均为 g。

表 3: 底色漆组合物/实施例 13-15

底色漆/实施例	13	14	15
PAD	41.0	41.0	41.0
巯基官能化 PU 分散体 4	38.2		
羟基官能化 PU 分散体 5		32.1	32.1
DMEA(5%，在水中)	3.5	4.3	4.2
丁基乙二醇/水 1/1(重量)	10.1	10.1	10.1
添加剂，88.9% Setal 6407、9.35%表面活性剂和 1.75%消泡添加剂的混合物	4.1	4.1	4.1
DBTL(10%，在重量比为 1:1 的乙酸丁酯/二甲苯中)	-	-	0.1
铝颜料颗粒 (37%，在丁基乙二醇中)	14.3	14.3	14.3
制备之后立即的 pH	8.0	8.1	8.0
1 天之后的 pH	7.8	7.9	8.0

实施例 16 以及对比例 17 和 18

水性底色漆 13-15 到底材的施涂

将 Autosurfacer 940HS 施涂到 3 个钢板底材上。随后，将它们中的一个喷涂以底色漆组合物(13)(实施例 16)，另一个喷涂以底色漆组合物 14(对比例 17)，以及最后一个喷涂以底色漆组合物 15(对比例 18)，所有均使用 DeVilbiss 喷枪常规开孔 1.4。底色漆组合物按技术信息单的说明施涂，喷涂两层之后进行干燥。随后，在中间干燥步骤之后，使用 De Vilbiss 常规喷枪开孔 1.3 在所有三个板上施涂透明涂层漆组合物。该透明涂层漆组合物为 Autoclear Vision。

在实施例 16 中，肉眼可见，与在对比例 17 和 18 中使用底色漆组合物 14 和 15 相比，使用底色漆组合物 13 导致爆孔(泡沫气泡的数量)显著减少。

实施例 19-21 和对比例 22-24

水性底色漆组合物 19-21 和对比的水性底色漆组合物 22-24 的制备

制备六种着色的底色漆组合物。底色漆组合物 19-21 包含巯基官能化聚氨酯分散体(4)，对比的底色漆组合物 22-24 包含羟基官能化聚氨酯(VP LS 2952)。各组合物给出在表 4 中。所有量的单位均为 g。

表 4：底色漆 19-21 以及对比底色漆 22-24 的组合物

底色漆组合物/实施例	19	20	21	22	23	24
PAD	17.57	26.97	19.07	17.57	26.97	19.07
VP LS 2952				22.00	16.85	23.85
巯基官能化 PU 分散体(4)	28.30	21.67	30.68			
水	22.09	21.77	13.39	28.39	26.59	20.21
DMEA(5%，在水中)	2.69	4.12	3.31	2.69	4.12	3.31
丁基乙二醇/水 1/1(重量)	15.90	8.85	13.18	15.90	8.85	13.18
Dowanol PPH	1.20	0.77	1.00	1.20	0.77	1.00
糊 I*	12.67			12.67		
糊 II**		16.47			16.47	
糊 III***			18.87			18.87
添加剂****	1.57	1.45	1.72	1.57	1.45	1.72
PH(混合后立即)	8.14	8.40	8.51	7.46	8.15	8.13

* 糊 I：水性颜料浓缩物，固含量为 59.2 重量%，含有分散剂和购自 Ciba-Geigy 的颜料 Irgazin DPPRed BO。

** 糊 II：水性颜料浓缩物，固含量为 40.8 重量%，含有分散剂和购自 Bayer 的颜料 Quindo Violet RV 6926。

*** Paste III：水性颜料浓缩物，固含量为 37.9 重量%，含有分散剂和购自 Clariant 的颜料 Hostaperm-Pink E。

**** 添加剂是指表面活性剂和杀真菌剂的混合物。

实施例 25-27 和对比例 28-30

水性底色漆 19-24 到底材的施涂

将六个去油脂的锡板底材以不断增加的厚度(15-26μm)喷涂以底色漆组合物，一个板喷涂以底色漆组合物 19(实施例 25)，另一个板喷涂以底色漆组合物 20(实施例 26)，第三个板喷涂以底色漆组合物 21(实施例 27)，第 4 个板喷涂以底色漆组合物 22(对比例 28)，第五个板喷涂以底色漆组合物 23(对比例 29)，以及第六个板喷涂以底色漆组合物 24(对比例 30)，所有均使用 Devilbiss 1.4 F 常规喷枪。将底涂层通过使用空气喷射器在强迫条件下干燥。底涂层的硬度通过用手指感觉来判断。实施例 25-27 和对比例 28-30 之间差异明显；所有含有巯基官能化聚氨酯的底涂层柔软，感觉发粘，而含有羟基官能化聚氨酯的底涂层是指触干的。

随后，将透明涂层漆组合物，即 Autoclear LV420 使用 Devilbiss 1.4 F 常规喷枪施涂到所有六个板上。也以不断增加的厚度(不超过 66μm)施涂透明涂层漆。透明涂层按技术信息单的说明固化(在 60℃下固化 30 分钟)。在良好的彻底固化(在室温下固化 7 天)之后，测定各板的 Persoz 硬度。将所有板在大致相同的层厚度(底涂层和透明涂层)下测定。结果给出在表 5 中。

表 5: 包含着色的水性底色漆组合物 19-24 的涂层体系的 Persoz 硬度

底色漆组合物/实施例	25	26	27	28	29	30
基料体系	SH 基(19)	SH 基(20)	SH 基(21)	OH 基(22)	OH 基(23)	OH 基(24)
底涂层的层厚度(μm)	10	18	18	14	16	19
透明涂层的层厚度(μm)	59	50	54	55	58	52
Persoz 厚度(秒)	185	192	197	162	152	164

实施例 31-33 和对比例 34-36

溶剂性着色的底色漆组合物 31-33 和对比的溶剂性着色的底色漆组合物

34-36 的制备

按表 6 中所概括的那样制备一定量的溶剂性底色漆。所有量的单位均为 g。

表 6: 溶剂性底色漆组合物的制备

组合物	31	32	33	34	35	36
绿色颜料*	14.97			14.26		
黄色颜料*		20.39			19.62	
红色颜料*			15.98			15.21
CAB	28.04	28.57	32.35	27.14	27.89	31.25
PAPO	20.60	20.93	24.03	19.93	21.84	23.21
PE				12.82	10.41	13.27
Penta(SH)4	9.39	7.60	9.74			
添加剂/溶剂混合物**	50.95	61.01	56.41	50.35	60.15	55.56

*绿色颜料是 Monastral Green 6y-c，购自 Avecia

*黄色颜料是 Paliotol Yellow L2140HD，购自 BASF

*红色颜料是 Irgazin DPP Red Bo，购自 Ciba

**添加剂/溶剂混合物是包含 Thinner 123 fast 和任选的常规漆添加剂的混合物。

实施例 37-39 和对比例 40-42

涂层体系中的溶剂性底色漆组合物 31-33 和对比的溶剂性底色漆组合物 34-36 在测定 Knoop 硬度中的用途

将底色漆组合物 31-36 喷涂在钢底材上，前提是在两层内含有打磨过的 3110 填料，在每种情况下均随后进行干燥步骤。随后在底涂层上喷涂透明涂层漆。透明涂层漆组合物是 Autoclear LV 420。在各板上测定 Knoop 硬度。

表 7: 包含溶剂性底色漆组合物 31-36 的涂层体系的 Knoop 硬度

实施例	底色漆组合物	Knoop 硬度(kg/mm^2)
37	31	4.04
38	32	3.50
39	33	2.87
40	34	2.50
41	35	2.48
42	36	2.78

实施例 43-48 和对比例 49-54

涂层体系中的溶剂性底色漆组合物 31-33 和对比的溶剂性底色漆组合物 34-36 在测定 Persoz 硬度中的用途

在两个钢板上分别喷涂底色漆组合物 31-36，前提是在两层内含有打磨过的 3110 填料，在每种情况下均随后进行干燥步骤。随后在底涂层上喷涂选自 Autoclear LV 420 和 Autoclear MS2000 的透明涂层漆。在 1 天、7 天和 19 天之后，在各板上测定 Persoz 硬度。Persoz 硬度根据 ISO 1522 测定，但是底材不是玻璃板而是钢板。结果给出在表 8 中。

表 8：包含溶剂性底色漆组合物 31-36 的涂层体系的 Persoz 硬度

实施例	底色漆	透明涂层漆	1 天后的 Persoz 硬度	7 天后的 Persoz 硬度	19 天后的 Persoz 硬度
43	31	LV420	23	45	77
44	32	LV420	23	42	65
45	33	LV420	20	37	61
46	31	MS2000	34	60	96
47	32	MS2000	32	54	77
48	33	MS2000	29	48	64
49	34	LV420	20	34	51
50	35	LV420	19	31	45
51	36	LV420	18	31	47
52	34	MS2000	30	56	69

53	35	MS2000	31	53	64
54	36	MS2000	27	49	63

发现硬度的发展得到改进。当使用高固体透明涂层漆 LV 420 时，效果最明显。

实施例 55-60 和对比例 61-66

涂层体系中的溶剂性底色漆组合物 31-33 和对比的溶剂性底色漆组合物 34-36 在测定附着力中的用途

在两个钢板上分别喷涂底色漆组合物 31-36，前提是在两层内含有打磨过的 3110 填料，在每种情况下均随后进行干燥步骤。随后在底涂层上喷涂选自 Autoclear LV 420 和 Autoclear MS2000 的透明涂层漆。在 1 天、7 天和 19 天之后，在各板上测定附着力。结果给出在表 9 中。缩写“bc”和“bb”分别指在底涂层-透明涂层边界上和底涂层内发生粘合失败。

表 9：包含溶剂性底色漆组合物 31-36 的涂层体系的粘合结果

实施例	底色漆	透明涂层漆	1 天后的附着力	7 天后的附着力	19 天后的附着力
55	31	LV420	10	10	10
56	32	LV420	9bc	5bb	2bb/bc
57	33	LV420	10	10	9
58	31	MS2000	10	10	10
59	32	MS2000	10	10	10
60	33	MS2000	10	10	10
61	34	LV420	10	6bc	1bc
62	35	LV420	10	2bc	1bc
63	36	LV420	10	9	2bc
64	34	MS2000	10	10	9bc
65	35	MS2000	10	2bc	1bc
66	36	MS2000	10	10	10

如上述实施例所示，当在底涂层中将羟基官能化聚酯代以巯基官能化

化合物时，Knoop 硬度、Persoz 硬度和层间附着力得以改进。当使用高固体透明涂层漆 Autoclear LV 420 时，附着力的改进最明显。