

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680034643.1

[51] Int. Cl.

C08C 19/38 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 101268103A

[22] 申请日 2006.9.22

[21] 申请号 200680034643.1

[30] 优先权

[32] 2005.9.22 [33] US [31] 60/719,659

[86] 国际申请 PCT/US2006/037135 2006.9.22

[87] 国际公布 WO2007/038361 英 2007.4.5

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.20

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 P·H·科尔科兰 S·-H·马

J·T·海布雷赫特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周铁林 森

权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

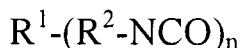
在树脂基质上产生粘附涂层的方法

[57] 摘要

本发明涉及由涂层组合物在未处理的热塑性和热固性树脂基质上形成粘附涂层的方法,所述涂层组合物包括在涂覆前混合并涂覆于所述基质上的可交联组分和交联组分。所述可交联组分包括含有至少一种可交联共聚物的聚合物混合物,所述可交联共聚物由包括一种或多种烯属不饱和单体和饱和烃聚合物的单体混合物聚合得到,其中所述烯属不饱和单体具有平均 1-10 个,优选 1-4 个以及更优选 1-2 个羟基。所述可交联组分包括一种或多种式 $R^1(R^2-NCO)_n$ 的脂环族多异氰酸酯,其中, R^1 为取代或未取代的脂环族基团, R^2 独立地选自直接键合、直链脂肪族或支化脂肪族基团,和其中 n 为 2-10。所述方法非常适于在烯烃基质上形成粘附涂层,所述烯烃基质例如为在汽车和常规商业应用中未经任何树脂基质预处理而使用的那些。

1. 一种在树脂基质上产生粘附涂层的方法，所述方法包括：

(a)将涂层组合物的可交联组分与交联组分混合以形成罐混合物，所述可交联组分包含含有至少一种可交联共聚物的聚合物混合物，所述可交联共聚物由单体混合物聚合得到，该单体混合物包含一种或多种平均具有 1-10 个羟基的烯属不饱和单体和饱和烃聚合物；和交联组分包含：



其中， R^1 为取代或未取代的在环中含有 3-20 个碳原子的脂环族基团； R^2 独立地选自直接键合、直链脂肪族或支化脂肪族基团，其中所述脂肪族基团具有 1-6 个碳原子；其中 n 为 2-10；

(b)在所述树脂基质上施加所述罐混合物的层；和

(c)固化在所述树脂基质上的所述涂层。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述饱和烃聚合物为遥爪聚和二醇，其为由丁二烯聚合得到的线形共聚物。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述可交联共聚物具有 2000-20,000 的 GPC 数均分子量。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述可交联共聚物具有 $-40^{\circ}\text{C} \sim +70^{\circ}\text{C}$ 的 T_g 。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述单体混合物包含 70 份-99 份所述烯属不饱和单体，和 1 份-30 份所述饱和烃聚合物，所有份均为基于 100 重量份的所述可交联组分的重量份。

6. 权利要求 1 或 5 的方法，其中所述单体混合物进一步包括苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸、衣康酸或它们的组合。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述脂环族多异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述交联组分中的脂环族多异氰酸酯为 12-25 重量%，基于可交联组分和交联组分的总重计算。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述交联组分进一步包括六亚甲基二异氰酸酯、间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯或甲苯二异氰酸酯的一种或

多种三聚体。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述异氰酸酯基通过使一元醇与所述基团反应封闭。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述一元醇为脂肪醇。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述脂肪醇为环己醇或 2-乙基己醇。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述可交联组分进一步包括一种或多种交联催化剂。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述组合物包括 0.001 份-5.0 份的所述催化剂，所有份均为基于 100 重量份的所述可交联组分和交联组分的重量份。

15. 权利要求 1 的方法，其中所述可交联组分进一步包括一种或多种流动改性树脂、其它聚合物，如聚酯、丙烯酸系聚合物、聚醚和多元醇。

16. 权利要求 1 的方法，包括一种或多种选自由有机溶剂组成的组的溶剂，所述有机溶剂选自芳香烃、酮、酯、二醇醚酯及它们的组合。

17. 权利要求 15 的方法，其中所述可交联共聚物可混溶于所述有机溶剂中。

18. 权利要求 1 或 16 的方法，其中所述组合物的 VOC 在 0.36-2.95 千克有机溶剂/升组合物范围内变化。

19. 权利要求 1 的方法，其中所述粘附涂层为底漆涂层、基础涂层/透明涂层体系中的基础涂层、基础涂层/透明涂层体系中的透明涂层或单涂层或多涂层体系中的面漆。

20. 权利要求 1 或 19 的方法，其中所述树脂基质是未经处理的。

21. 权利要求 20 的方法，其中所述树脂基质由以下制成：聚酰胺增强的聚苯醚、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯的共聚物、聚烯烃或片材模塑料。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述树脂基质为汽车车体零件。

在树脂基质上产生粘附涂层的方法

相关申请的交叉引用

本申请在 35 U.S.C. § 119 下要求于 2005 年 9 月 22 日提交的美国临时申请序列号第 60/719,659 号的权益。

发明领域

本发明涉及在未经处理的树脂基质上产生粘附涂层的方法，更具体地，涉及不需在涂层组合物涂覆前准备基质表面而在树脂基质上产生粘附涂层的方法。

发明背景

树脂材料，如热塑性烯烃(TPO)、片状模塑料(sheet molding compound, SMC)、工程聚合物如 GE 公司提供的由改性聚苯醚聚合物(PPE)增强的 Noryl GTX[®]聚酰胺(PA)、和反应注塑(reaction injection molded, RIM)聚氨酯，用于多种应用，例如机动车零配件、容器、家用电器和其它商品中。通常期望使用美观的涂层涂覆由这类树脂材料制备的制品。所述涂层还用于当暴露于大气环境条件下如日光、潮湿、炎热和寒冷时保护所述制品。为了使用树脂材料生产更加耐久和更加耐用的制品，涂层牢固地粘附在所述制品表面是必要的。

由各种热塑性和热固性树脂材料生产的树脂基质具有广泛变化的表面性质，包括表面张力、粗糙度、柔韧性，并具有广泛变化的整体性质(bulk property)如溶解度参数，这使得所述涂层难于对这类材料产生足够的粘附，特别是在所述树脂材料经历老化或环境暴露之后。在树脂基质表面涂覆增粘剂(adhesion promoter)或粘合层(tie coat)以改进所述涂层对表面的粘附是众所周知的。增粘剂或粘合层的涂覆通常是涂覆工艺的附加步骤。所述增粘剂常以薄层形式涂覆，通常约 6.35 微米(0.25 密耳)。典型地，在 TPO 塑料表面上使用的增粘剂包括氯化聚烯烃，其部分例子记载于 US 4,997,882、5,319,032 和 5,397,602 中。此外，也可使用火焰或电晕预处理步骤，以促进有机涂层对一些树脂基质的充分粘附。

在用于覆盖树脂基质的涂覆体系中使用增粘剂和/或电晕预处理,增加体系的复杂度和成本。施加增粘剂通常需要使用增粘剂涂覆所述树脂基质,然后经历一定的干燥或固化时间,这增加了涂覆工艺的总时间,并通常需要额外的工作空间。因此,不需要使用增粘剂或粘合层,而直接对树脂材料如 TPO 和 Noryl GTX[®] 聚酰胺表现出优异粘附的涂层组合物是期望得到的。

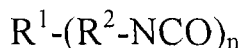
已经将聚烯烃二醇用于涂层组合物,以便不需要使用增粘剂或粘合层即可提供对所述树脂基质的粘附。然而,聚烯烃二醇可能与在一些涂层组合物中使用的树脂和/或交联剂不相容。例如,US 6,203,913 公开了增粘剂,包含以下物质的混合物:一种或多种具有可交联基团的常规可交联成膜树脂(如得自聚酯的那些和丙烯酸系聚合物);一种或多种可与成膜树脂反应的常规交联材料,如氨基塑料和异氰酸酯;和粘附促进剂,如聚烯烃二醇。然而,仍然存在改善这类涂层组合物中粘附促进剂、成膜树脂和交联材料相容性的需求。

发明概述

本发明涉及一种涂层组合物,当将其施加在树脂基质上时,在其上形成粘附涂层,所述组合物包含:

(a) 可交联组分(crosslinkable component),包含含有至少一种可交联共聚物的聚合物混合物,所述可交联共聚物由包括一种或多种烯属不饱和单体以及饱和烃聚合物的单体混合物聚合得到,其中所述烯属不饱和单体平均具有 1-10 个,优选 1-4 个以及更优选 1-2 个羟基;和

(b) 交联组分(crosslinking component),包括下式的脂环族多异氰酸酯:

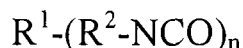


其中, R^1 为取代或未取代的脂环族基团,在环中含有 3-20 个,优选 5-10 个和更优选 5-8 个碳原子; R^2 独立地选自直接键合、直链脂肪族或支化脂肪族基团,其中所述脂肪族基团具有 1-6 个,优选 1-4 个和更优选 1-2 个碳原子;其中 n 为 2-10,优选 2-8,和更优选 2-5。

本发明进一步涉及一种在树脂基质上生产粘附涂层的方法,所述方法包括:

(a) 将涂层组合物的可交联组分与交联组分混合,形成罐混合物(pot

mix), 所述可交联组分包含含有至少一种可交联共聚物的聚合物混合物, 所述可交联共聚物由包含一种或多种烯属不饱和单体以及饱和烃聚合物的单体混合物聚合得到, 其中所述烯属不饱和单体平均具有 1-10 个, 优选 1-4 个以及更优选 1-2 个羟基; 和交联组分包含:



其中, R^1 为取代或未取代的脂环族基团, 在环中含有 3-20 个, 优选 5-10 个和更优选 5-8 个碳原子; R^2 独立地选自直接键合、直链脂肪族或支化脂肪族基团, 其中所述脂肪族基团具有 1-6 个碳原子, 优选 1-4 个和更优选 1-2 个碳原子; 其中 n 为 2-10, 优选 2-8, 和更优选 2-5;

(b)在所述树脂基质上施加所述罐混合物的层; 和

(c)在所述树脂基质上固化所述涂层。

本发明还进一步涉及一种在未经处理的树脂基质上形成粘附涂层的方法。

优选实施方式的详细描述

除非另外说明, 否则:

“低 VOC 涂层组合物”是指每升涂层组合物包含 0.36 千克(0.8 磅/加仑)-2.95 千克(6.5 磅/加仑), 优选 1.18 千克(2.6 磅/加仑)-2.27 千克(5.0 磅/加仑), 以及更优选 1.27 千克(2.8 磅/加仑)-2.00 千克(4.4 磅/加仑)溶剂的涂层组合物。所有 VOC 均在 ASTM D3960 提供的方法下测定。

“GPC 数均分子量”是指采用凝胶渗透色谱如由 Hewlett-Packard, Palo Alto, California 提供的高效液相色谱(HPLC)测量的数均分子量。除非另外说明, 否则使用四氢呋喃作为液相, 和使用聚苯乙烯标准物。

“Tg”(玻璃化转变温度)是指采用 DSC(差示扫描量热仪)在 10°C/分钟加热速率下测量的以°C表示的温度, 取第一个拐点作为 Tg。聚合物的 Tg 是聚合物硬度和熔融流动的量度。Tg 越高, 涂层的熔融流动越差并越硬。Tg 记载于 Principles of Polymer Chemistry(1953), Cornell University Press。Tg 可实际测量, 或者可按照 Fox in Bull. Amer. Physics Soc., 1,3, 123 页 (1956)的记载计算。这里使用的 Tg 是指实际测量值。

“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

“聚合物固体”或“组合物固体”表示干燥状态下的聚合物或组合物。

“可交联组分”是指包含化合物、聚合物、共聚物或化合物、聚合物

和/或共聚物的多分散混合物的组分,其中上述所有物质均具有位于其主链、聚合物主链上的侧链、聚合物主链末端或它们的组合上的官能团。

“交联组分”是指包含化合物、聚合物、低聚物、共聚物或化合物、聚合物、低聚物和/或共聚物的多分散混合物的组分,其中上述所有物质均具有位于其主链、聚合物主链上的侧链、聚合物或低聚物主链末端或它们的组合上的官能团;其中这些官能团能够与所述可交联组分上的官能团交联(在固化步骤期间),以形成交联结构形式的涂层。

“环境固化条件”通常定义为在喷涂区域中存在的 12°C-45°C (54°F-113°F)的温度和 5 %-95 % 的湿度。

“未经处理的树脂基质”是指未采用任何方式进行预处理以提高随后在基质上涂覆的涂层的粘附的热塑性或热固性基质。这类处理方法是本领域公知的,如火焰或电晕处理,或使用增粘剂或粘合层处理所述树脂表面以促进对所述涂层组合物的粘附。典型地,使用的常规增粘剂包括氯化聚烯烃。这些粘附促进方法中的每种都增加涂覆所述基质的复杂度和成本。适用于本发明的树脂基质可包括通常在形成零件的注塑、片材模塑、吹塑、真空成型或其它类似方法中使用的任何热塑性或热固性合成材料。一些更适宜的树脂基质包括由聚乙烯- α -烯烃共聚物增强的全同立构聚丙烯,聚苯醚增强的聚酰胺,片材模塑料或丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的共聚物(ABS)制备的那些。然而,反应注塑配混料(RIM)不属于本发明的一部分,除非其已经使用常规增强剂如短玻璃纤维或无机填料(云母、硅灰石等)增强(RRIM)。一个适宜的 RRIM 例子为由 Bayer MaterialScience, Pittsburgh, Pennsylvania 获得的 Bayflex[®] 190 聚氨酯/聚脲 RRIM 体系(使用 15 % 云母增强)。

“两组分涂层组合物 (two - pack coating composition)”表示具有存储在不同容器中的两个组分的可固化涂层组合物。典型地将该包含这两个组分的容器密封,以增加涂层组合物组分的存储时间。所述两组分涂层组合物的一种组分为可交联组分,另一种为交联组分。在使用前将这些组分混合以形成罐混合物。该罐混合物的适用期是有限的,典型地为数分钟(10 分钟-45 分钟)-数小时(4 小时-24 小时)。所述组合物的交联组分包括多异氰酸酯。将该罐混合物作为具有期望厚度的层涂覆在基质表面如汽车车体上。涂覆后,在环境温度或升高的温度下干燥并固化所述层以在基质表面上形成具有期望涂层性质如改进的粘附性和抗碎落性

的涂层。

“单组分涂层组合物 (one-pack coating composition)”是指一种可固化涂层组合物，其具有一起存储在一个包装中的可交联组分和交联组分。该组合物的交联组分选自由封闭多异氰酸酯及其混合物组成的组。用于多异氰酸酯的典型封闭剂包括醇、酮亚胺和肟。将单组分涂层组合物涂覆在适宜的基质上，并在升高的温度下固化以形成耐久涂层。由于本发明的涂层组合物涉及粘附于塑料基质上的组合物，因此当配制和固化单组分涂层组合物时，固化温度应低于基质的软化点。两组分涂层组合物是优选的。

与所述范围中的最大和最小值均使用词语“约”作为前缀一样，这里具体说明的各范围中使用的数值同样为近似值。如此以来，可使用略高于或低于记载的范围的微小变化而获得与该范围内的数值基本相同的结果。同样，这些范围的公开应看作包括介于最大和最小平均值之间的每个数值的连续范围，包括当将某一数值的一些部分与其它数值的那些混合时产生的分数。此外，当公开较宽和较窄的范围时，将一个范围的最小值与另一个范围的最大值组合同样在本发明的预期内，反之亦然。

本发明的新型涂层组合物适于用作直接涂覆在树脂基质上的底漆，直接涂覆在树脂基质上的有色面漆，直接涂覆在树脂基质上并随后用透明面漆在其上以基础涂层-透明涂层涂覆复合物的形式涂覆的有色基础涂层，或直接涂覆在有色树脂基质上的透明面漆。

如这里使用的，“主要是烃聚合物”是指所述饱和烃聚合物包含约 85-约 99 重量%的烃单元。该饱和烃聚合物包含少于约 13 重量%的杂原子，如氧、氮和硫。优选地，该饱和烃聚合物包含少于 6 重量%的杂原子，更优选少于 3%，并最优选少于 1%。典型地，所述饱和烃聚合物的数均分子量为约 1000-20,000。

所述饱和烃聚合物每分子包含平均多于一个末端或侧链官能团，其能够与所述可交联成膜体系中的交联材料反应。优选地，所述饱和烃聚合物，其可以以不同的饱和烃聚合物混合物的形式存在，平均每分子包含约 1.5-约 6 个末端或侧链官能团。更优选该饱和烃聚合物每分子包含两个末端官能团。

所述饱和烃聚合物的官能团可以为羧基、氨基甲酸酯/盐基、羟基、氨基、酰胺基、硫醇基及它们的混合物。优选地，所述官能团为羟基。

更优选该饱和烃聚合物包含两个末端羟基。

所述饱和烃聚合物至少为“基本饱和的”，即所述烃聚合物已经被氢化，通常在聚合之后被氢化，以使得该烃聚合物中至少约 90 % 并优选至少约 95 % 的碳-碳双键被饱和。氢化不饱和烃聚合物的方法是本领域技术人员公知的。有用的氢化方法的例子包括在催化剂存在下氢化，所述催化剂例如为 Raney Nickel，贵金属例如铂，可溶过渡金属催化剂，和在 US 5,039,755 中公开的钛催化剂。

在优选的实施方式中，所述饱和烃聚合物包括一种或多种基本饱和的多羟基化聚二烯聚合物。如 US 5,486,570 和 US 5,376,745 记载的采用异戊二烯或丁二烯制备的多羟基化聚二烯聚合物，其基本饱和，适用于本发明。优选该饱和烃聚合物由饱和聚丁二烯形成。这类多羟基化聚二烯聚合物通常具有约 500-约 20,000 的羟基当量。优选地，该饱和多羟基化聚二烯聚合物为包含约两个末端羟基的二羟基聚丁二烯（聚合物每端各一个），并具有约 1,000-约 5000 的羟基当量。

适宜的基本饱和的多羟基化聚二烯聚合物包括通过二烯的自由基聚合，或通过使用锂引发剂由共轭二烯烃如丁二烯或异戊二烯的阴离子聚合合成的那些。采用阴离子聚合制备多羟基化聚二烯聚合物的工艺步骤记载于美国专利 4,039,593、Re 27,145 和美国专利 5,376,745 中。这类聚合物典型地使用双锂引发剂（di-lithium initiator）制备，如通过两摩尔仲丁基锂与一摩尔二异丙基苯反应形成的化合物。丁二烯的聚合可在由 90 重量 % 环己烷和 10 重量 % 乙醚组成的溶剂中实施。双引发剂（diinitiator）与单体的摩尔比决定聚合物的分子量。所述聚合物以两摩尔环氧乙烷封端，并用两摩尔甲醇终止以形成二羟基聚丁二烯。最优选的饱和烃聚合物为遥爪聚合二醇（telechelic polymeric diol），其是由丁二烯聚合而来的线形共聚物。适宜的多羟基化聚二烯包括 Kraton 液体聚合物 HPVM 2200 系列和 Shell Diol L-2203，其可由 Shell Chemical Co., Houston, Texas 商购获得，以及 Sartomer Resins, West Chester, Pennsylvania 的 KRASOL[®] HLBH-P 3000。

其它适宜的基本饱和的多羟基化聚二烯聚合物优选具有至少约 90 重量 % 的衍生自共轭二烯的重复单元。用于形成所述聚合物的单体包括具有 2-6 个碳原子的烯烃，其例如公开于 US 4,518,753 和 US 3,652,732 中。任选地，所述多羟基化聚二烯聚合物可由最高 50 摩尔 % 的具有 2-10

个碳原子以及取代基的烯属不饱和共聚单体形成，所述取代基包括芳香族化合物（aromatics）、卤素、氰化物（cyanides）、酯和羟基酯。这类聚合物的例子为端羟基二烯基聚合物，包括阴离子聚合的二烯，其在链终止步骤中获得羟基，或自由基聚合的二烯如用过氧化氢引发的那些。这类氢化的基本饱和的多羟基化聚二烯聚合物记载于 US 5,115,007 和 US 5,221,707 中。这些聚合物优选具有约 500-约 20,000，更优选约 1,000-约 8,000 克/摩尔的 Mn，以及每个聚合物链具有 2-6 个，更优选 2-4 个羟基端基。

优选地，所述涂层组合物基本上不含单羟基化的二烯聚合物，即所述增粘剂包含少于 25 重量%的单羟基化二烯聚合物，优选少于 10 重量%，最优选所述涂层组合物具有少于 1.0 重量%的单羟基化二烯聚合物。

本发明的可交联共聚物采用单体混合物的热引发溶液聚合以常规方式聚合，所述单体混合物包含一种或多种上述饱和烃聚合物和平均具有 1-10 个，优选 1-4 个和更优选 1-2 个羟基的一种或多种烯属不饱和单体。

该单体混合物典型地包括 70 份-99 份所述烯属不饱和单体，和 1 份-30 份、优选 2 份-20 份以及更优选 3 份-12 份所述饱和烃聚合物，所有份均为基于 100 重量份的所述可交联组分的重量份。

本发明的可交联共聚物可具有 2000-20,000、优选 2200-8000 和更优选 2500-4000 的 GPC 数均分子量。本发明的可交联共聚物可具有 -40°C ~ +70°C、优选 -30°C ~ +50°C 以及更优选 -20°C ~ 30°C 的 Tg。

一些适宜的烯属不饱和单体包括丙烯酸系酯单体，如其中烷基包括 1-4 个碳原子的(甲基)丙烯酸羟烷基酯。(甲基)丙烯酸羟烷基酯的部分例子包括(甲基)丙烯酸羟乙酯(伯)、(甲基)丙烯酸羟丁酯(所有异构体，伯和仲)和(甲基)丙烯酸羟丙酯(所有异构体，伯和仲)。所述单体混合物可进一步包括以下烯属不饱和单体，其包括丙烯酸系酯单体，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸油醇酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸十八烷醇酯和(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯；丙烯酰胺或取代丙烯酰胺；苯乙烯或烷基取代苯乙烯；丁二烯；乙烯；醋酸乙烯酯；“Versatic”酸(一种具有 C₉、C₁₀ 和 C₁₁ 链长的叔单羧酸)

的乙烯基酯；乙烯基单体，如氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮；氨基单体，如N,N'-二甲氨基(甲基)丙烯酸酯；氯丁二烯和丙烯腈或甲基丙烯腈；羧基单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、衣康酸单甲酯、富马酸单甲酯、富马酸单丁酯、马来酸酐、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、乙烯基磺酸钠和甲基丙烯酸磷酸乙酯(phosphoethyl methacrylate)。

所述单体混合物可优选进一步包括苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸、衣康酸或它们的组合。

优选地，所述可交联共聚物由以下物质的单体混合物聚合：约20-30重量%的(甲基)丙烯酸环己酯、10-70重量%的(甲基)丙烯酸乙基己酯、5-25重量%的(甲基)丙烯酸羟乙酯和1-10重量%的饱和烃聚合物、任选地最高30重量%的苯乙烯和最高30重量%的甲基丙烯酸甲酯，所有重量百分数均基于单体固体总重。

所述可交联共聚物还可通过溶液聚合制备，其中将单体混合物、常规溶剂、聚合引发剂如过乙酸盐/酯加热至70°C-175°C，持续1-12小时。

所述可交联组分基于可交联组分和交联组分重量可包含0.1%-50%的流动改性树脂，如公知的非水性分散体(non-aqueous dispersion, NAD)，所有百分数均基于组合物固体的总重。

所述非水性分散体类型的聚合物通过在聚合物分散稳定剂和有机溶剂的存在下，分散聚合至少一种乙烯基单体制备。所述聚合物分散稳定剂可以是在非水性分散体领域中常用的任何已知稳定剂。

若需要，本发明的可交联组分还可与US 6,221,494所涵盖的反应性低聚物，以及非脂环族(线形或芳香族)低聚物共混。这类非脂环族低聚物可使用非脂环族酐如琥珀酸酐或邻苯二甲酸酐或其混合物制备。还可使用US 5,286,782中记载的己内酯低聚物。

所述可交联组分可进一步包括聚酯、丙烯酸系聚合物、聚醚、多元醇(polyols)或它们的组合。

所述可交联组分可进一步包括一种或多种常规交联催化剂，如有机锡催化剂，其包括二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、辛酸亚锡和氧

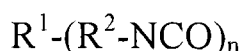
化二丁基锡。优选二月桂酸二丁基锡。所述可交联组分典型地包括 0.001-5 份，优选 0.005-2 份，更优选 0.01-1 份的所述交联催化剂，所有份数均为基于 100 重量份的所述可交联组分和交联组分的重量份数。

所述组合物的交联组分包括一种或多种脂环族多异氰酸酯，其含量为 12-25 %、优选 14-22 重量 % 和最优选 15-20 重量 %，所有重量百分数均基于可交联和交联组分固体的总重。如果使用多于 25 重量 % 的脂环族多异氰酸酯，则得到的涂层将不能粘附于下面未处理的树脂基质上，和如果使用少于 12 % 的脂环族多异氰酸酯，则形成的涂层的其它涂层性质如耐久性和机械强度将受到负面影响。

尽管不希望受任何理论束缚，但据信一部分包含本发明可交联共聚物和含有所述脂环族异氰酸酯的交联组分的罐混合物，渗入树脂基质中，与构成树脂基质的聚合物链缠绕，以及在树脂基质中交联并越过树脂基质与由剩余罐混合物形成的涂层之间的界面，如此将所述涂层缝结（stitching）在树脂基质上，从而实现涂层对树脂基质的粘附。由该罐混合物形成的涂层可直接用作树脂底漆、直接用作树脂基础涂层或甚至直接用作作为机动车车体面板的树脂上的树脂面漆。

从而，可省略处理树脂表面以改善在其上的涂层粘附性的需要，而不会对其它期望的涂层性质如外观、粘附和化学及物理耐性产生负面影响。

适用于本发明的脂环族多异氰酸酯为下式：



其中， R^1 为任选地可被桥联的脂环族基团。 R^1 在环中包含 3-20 个、优选 4-10 个和更优选 5-8 个碳原子。 R^2 独立地选自直接键合或具有 1-6 个、优选 1-4 个和更优选 1-2 个碳原子的直链或支化脂肪族基团，和其中 n 为 2-10、优选 2-8 和更优选 2-5。优选的异氰酸酯选自所述异氰酸酯的单体形式，或由所述异氰酸酯经公知方法二聚、三聚或低聚形成的所谓“均聚物异氰酸酯（homopolymer isocyanate）”。一个这类优选例子为由 Bayer Material Science, Pittsburgh, PA 在 Desmodur[®] Z4470 商标下得到的异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物。

适宜的脂环族多异氰酸酯的一些例子包括二、三或四异氰酸酯，其可以是或不是烯属不饱和的，如 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-

二异氰酸根合环己烷、二环己甲烷-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基-二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯，具有异氰脲酸酯结构单元的多异氰酸酯，2分子二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯和二醇如乙二醇的加合物，1分子三羟甲基丙烷和3分子异佛尔酮二异氰酸酯的加合物。

如果需要，所述交联组分可包括其它多异氰酸酯，如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、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、 ω,ω -二丙醚二异氰酸酯、反-亚乙烯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯、1,4-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯二甲苯二异氰酸酯、1,5-二甲基-2,4-双(异氰酸根合甲基)苯、1,5-二甲基-2,4-双(2-异氰酸根合乙基)苯、1,3,5-三乙基-2,4-双(异氰酸根合甲基)苯、4,4'-二异氰酸根合联苯、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸根合联苯、3,3'-二苯基-4,4'-二异氰酸根合联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸根合联苯、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、二异氰酸根合萘及它们的组合。

优选地，所述交联组分可包括少量其它多异氰酸酯，如六亚甲基二异氰酸酯、间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯的一种或多种三聚物或它们的组合。

当使用上述多异氰酸酯时，把可交联组分与作为两组分涂层组合物的一部分的交联组分分开存储，其中这些组分在使用前混合形成罐混合物，然后采用常规装置如喷涂装置或辊涂覆器将其涂覆在树脂基质上。

可选地，上述多异氰酸酯的异氰酸酯基团可用一元醇封闭，以防止在单组分涂层组合物中过早交联。部分适宜的一元醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、异丁醇、己醇、2-乙基己醇和环己醇。优选的一元醇为2-乙基己醇和环己醇。

所述组合物典型地包括一种或多种溶剂，如有机溶剂，选自芳香烃如石脑油或二甲苯；酮，如甲戊酮、甲基异丁基酮、甲乙酮或丙酮；酯，如乙酸丁酯或乙酸己酯；二醇醚酯，如丙二醇单甲醚乙酸酯；及它们的组合。所述组合物通常包括10%-85%、优选20%-60%、更优选30%-40%的上述溶剂，所有百分数均为基于涂层组合物总重的重量百分数。所述溶剂或溶剂混合物典型地包含在交联组分和可交联组分中。优选地，

选择所述溶剂或调节溶剂组合物以使得所述可交联共聚物混溶于其中。

本发明的涂层组合物还可包含常规添加剂，如颜料、颜料分散剂、稳定剂、流变控制剂、流动活性剂(flow agent)、增韧剂和填料。显而易见，这些其它添加剂的选择取决于涂层组合物的期望用途。取决于涂层组合物的期望用途，可将上述添加剂加入所述可交联组分中或加入交联组分中，或在两者中均加入。当本发明的涂层组合物用作基础涂层时，可加入该组合物中的典型颜料包括以下物质：金属氧化物，如二氧化钛、氧化锌、各种颜色的铁氧化物、炭黑；填料颜料，如滑石、陶土、重晶石、碳酸盐、硅酸盐；和种类众多的有机彩色颜料，如喹吖啶酮类、酞菁铜类、花类、偶氮颜料、阴丹酮蓝类、吡唑类如吡唑紫、异吲哚啉酮类、异吲哚啉酮类(isoindolones)、硫靛红类、苯并咪唑啉酮类(benzimidazolinones)；金属薄片颜料，如铝片。

除上述外，为改善所述涂层组合物的透明涂层或有色面漆的耐候性，当配制为透明组合物时，该涂层组合物基于组合物固体重量可包括约 0.1-5 重量%的紫外线稳定剂，或可加入紫外线稳定剂与吸收剂的组合。这些稳定剂包括紫外线吸收剂、屏蔽剂、猝灭剂和特定的位阻胺光稳定剂。此外，基于组合物固体重量，还可加入约 0.1-5 重量%抗氧化剂。大部分上述稳定剂由 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York 提供。

在使用中，当所述涂层组合物作为两组分涂层组合物包装时，仅在即将使用前将该涂层组合物的可交联组分和交联组分混合，以形成罐混合物，其具有典型地为 10 分钟-24 小时的有限适用期(pot life)。罐混合物层典型地通过常规技术如喷雾、静电喷涂、辊涂、浸涂或刷涂涂覆在基质上。然后该罐混合物层在环境条件下固化 10 分钟-24 小时，优选 60 分钟-16 小时或整夜，以在基质上形成具有期望涂层性质的涂层。应理解，实际固化时间取决于涂覆层的厚度、采用的交联化学类型以及是否存在任何适宜的干燥装置，所述干燥装置例如为有助于空气连续流动通过涂覆基质以加速干燥速率的鼓风机。如果需要，在约 60-82℃温度下烘烤所述涂覆基质约 30 分钟可进一步提升固化速率。上述烘烤步骤在 OEM(原始设备制造, Original Equipment Manufacture)条件下特别有用。

当所述涂层组合物作为单组分组合物包装时，涂层组合物的层以类

似于上述的方式涂覆。然而，由于交联组分中的交联基团被封闭，因此典型地使该层经历烘烤固化温度以解封所述交联基团，以使之能与可交联组分中存在的可交联基团交联。典型地烘烤步骤在 60℃-200℃、优选 80℃-160℃的烘烤温度下进行约 10-60 分钟。

本发明涉及一种生产包括本发明涂层组合物的多涂层体系，优选多涂层 OEM 或再抛光（refinish）体系的方法。所述涂层组合物可用作底漆涂层、基础涂层/透明涂层体系中的基础涂层、基础涂层/透明涂层体系中的透明涂层或单涂层或多涂层体系中的面漆。这些体系均为本领域公知的。

适于本发明涂层组合物涂覆的基质包括树脂机动车车体，车体嵌入物或车体面板，由机动车子供应商生产并涂覆的所有以及任意树脂制品，商业树脂卡车车体包括但不限于饮料运输车车体、多用途车体（utility body）、预拌混凝土输送车车体、废品运输车车体和消防及应急车辆车体、以及这类卡车车体的任何潜在的树脂附件或配件，公共汽车，农用和建筑设备，卡车顶棚和覆盖物，商用拖车，消费用拖车，旅行车包括但不限于居住式旅游车、野营挂车、改装厢式货车（conversion vans）、厢式货车、游览车、娱乐雪地车（pleasure craft snow mobile），所有底面运动车辆，私人船只，摩托车，自行车，船和飞行器。所述树脂基质进一步包括在工业和商业新建筑物及其维护、公园娱乐设备、有轨电车、机械装置、OEM 工具、标志物、玻璃纤维结构、玩具、运动器械、高尔夫球和体育设施中使用的那些。

通过阅读上述详细描述，本领域普通技术人员将会更加容易地理解本发明的特征和优点。可以理解本发明基于清楚解释目的而在上述不同实施方式中记载的那些特定特征，也可在单一实施方式中以组合的形式提供。反之，本发明基于简明目的而在单一实施方式中记载的各种特征，也可以分别或以任意子组合提供。此外，除非本文特别说明，否则在单数情况下的对象也可包含复数情况（例如“一个”和“一种”可包括一个（种），或一个（种）或多个（种））。

实施例

测试过程根据以下所述的公知方法进行。

Persoz 硬度试验

涂层的膜硬度对于时间的变化采用由 Byk-Mallinckrodt, Wallingford, CT 提供的 Persoz 硬度测量仪 5854 型 (ASTM D4366) 测量。记录振动数(称作 Persoz 数)。

溶胀比

游离膜(由玻璃板脱离)的溶胀比通过在二氯甲烷中溶胀所述膜测定。将游离膜置于两层铝箔之间,使用 Ladd 网格穿孔机,从薄膜上打出直径约 3.5mm 的圆片,并将铝箔从薄膜上除去。使用具有 10×放大倍数并具有刻度透镜的显微镜测量未溶胀薄膜的直径(D_0)。向该薄膜上加入 4 滴二氯甲烷,使该薄膜溶胀数秒,然后将载玻片置于该薄膜上,并测量溶胀薄膜的直径(D_s)。溶胀比按如下计算:

$$\text{溶胀比} = (D_s)^2 / (D_0)^2$$

X-切口粘附

使用锋利的刀片、解剖刀、餐刀或其它切割器具,在涂层上切割两次并深达基质,交叉形成“X”,切线之间为 30-45 度角。使用钢质或其它硬金属直尺以保证直线切割。将胶带放置在切割线交点的中央,然后快速移开。随后检查 X-切割区域涂层从基质或上一涂层上的脱离并评估。应用和实施该试验的标准方法在 ASTM D6677 中给出。

网格切口粘附(cross-hatch adhesion)

网格切口胶带试验(cross hatch tape test)主要用于实验室中不足 5 密耳(125 微米)厚的涂层。其采用网格切口图案而不是 X 图案。需要使用切割导向装置(cutting guide)或具有多个预先设定的刀片的特殊网格切口切割机,以保证切口距离适当并平行。在已经施加胶带并拉起后,检查切割区域并评估。上述试验基于在 ASTM D3359 中的实施和应用这些粘附试验的标准方法。基于本发明的目的,该粘附基于 0(无粘附,即全部失败)-10(全部粘附,即全部成功)的平滑尺度评估。优选 6 和高于 6 的等级,更优选 9 和高于 9 的等级。

可交联共聚物 1 的制备

除非另外说明，否则所有重量均以克计。

将下述进料 1 加入装备有加料漏斗、搅拌器、温度计、冷凝器和氮气层的烧瓶中，然后加热至回流。此后，在保持回流的同时，将下述进料 2 经 3 小时加入该烧瓶中。加入进料 2 后，将烧瓶内物质的温度降至 120℃，并通过加料漏斗经 30 分钟加入下述进料 3。然后将烧瓶内物质的温度在 120℃保持 30 分钟，然后冷却并放出（filled out）。得到的共聚物具有 3054 的 GPC 数均分子量、T_g 为 17℃，60.34 % 固体。

进料 1

二甲苯	47.5
饱和烃聚合物*	12.5

*由 Kraton Liquid Polymers of Houston, Texas 提供的 Kraton[®] Liquid Polymer L2203 遥爪聚合二醇。

进料 2

甲基丙烯酸乙基己酯	64.0
苯乙烯	16.0
甲基丙烯酸羟乙酯	20.0
引发剂*	3.0

*由 Arekma, Inc., Philadelphia, Pennsylvania 提供的 Luperox[®] 7M75 过乙酸叔丁酯。

进料 3

二甲苯	16.67
引发剂*	0.5

*由 Akzo Nobel NV, Netherlands 提供的 Trigonox[®] 41-c75 过异丁酸叔丁酯

对比聚合物 1

采取与上述可交联共聚物 1 制备方法中记载的步骤相同的步骤，除了不使用饱和烃聚合物以外。

进料 1

二甲苯	44.0
-----	------

进料 2

甲基丙烯酸乙基己酯	64.0
苯乙烯	16.0
甲基丙烯酸羟乙酯	20.0
引发剂*	3.0

*由 Arekma, Inc., Philadelphia, Pennsylvania 提供的 Luperox[®] 7M75 过乙酸叔丁酯。

进料 3

二甲苯	16.67
引发剂*	0.5

*由 Akzo Nobel NV, Netherlands 提供的 Trigonox[®] 41-c75 过异丁酸叔丁酯

涂层组合物 A 的制备

可交联组分:

可交联共聚物 1	34.78
4 % 二月桂酸二丁基锡的二甲苯溶液	3.09
4.8 % 环烷酸锌的二甲苯溶液	1.23
Aromatic 150 溶剂*	5.51

*由 ExxonMobile, Houston, Texas 提供的 Aromatic 150 溶剂

交联组分:

脂环族多异氰酸酯	5.37
----------	------

*由 Bayer MaterialScience, Pittsburgh, Pennsylvania 提供的 Desmodur[®] Z4470 sn/ba, 是异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯。

将交联组分通过搅拌加入预先混合的可交联组分中, 形成罐混合物, 该罐混合物未出现浑浊, 表明其是混溶的, 没有发生相分离。将涂

层组合物 A 使用具有 0.254mm(0.010 英寸)间隙的伯德型涂布器(bird type applicator), 涂覆在由 Act Laboratories, Hillsdale, Michigan 提供的三个 Solvay 外用级(exterior grade)热塑性聚烯烃板上和三个玻璃板上, 并按照以下步骤固化:

塑料板 1 和玻璃板 1 在 25°C(77°F)固化过夜。

塑料板 2 和玻璃板 2 在 60°C(140°F)烘烤 30 分钟, 并使之在 25°C(77°F)进一步固化过夜。

塑料板 3 和玻璃板 3 在 82°C(180°F)烘烤 30 分钟, 并使之在 25°C(77°F)进一步固化过夜。

每个固化的玻璃板 1、2 和 3 均表现为透明薄膜, 没有任何可见的相分离。

固化后评估玻璃板的溶胀比和 Persoz 硬度。玻璃板 1 的溶胀比测定为 2.28, Persoz 硬度测定为 64。玻璃板 2 的溶胀比测定为 2.02, Persoz 硬度测定为 63。玻璃板 3 的溶胀比测定为 2.07, Persoz 硬度测定为 70。测试每个塑料板上涂覆的涂层的 X-切口和网格切口粘附。

将所有塑料板在 25°C(77°F)下老化 7 天, 并再次测试粘附。然后将所有塑料板在 38°C(100°F)下经历 100% 湿度 7 天, 并再次测试粘附。

结果示于表 1。

表 1

	塑料板		
	1	2	3
X-切口粘附, 1 天	10	10	10
网格切口粘附, 1 天	10	8	10
X-切口粘附, 7 天	10	10	10
网格切口粘附, 7 天	10	9	10
潮湿 X-切口粘附, 14 天	10	10	8
潮湿网格切口粘附, 14 天	10	10	10
T _g , 由 DSC 测量(°C)	37.7	55.8	50.6

由上述结果可见, 在各种固化和暴露条件下本发明的涂层组合物 A 对于聚烯烃板提供了好于可接受的粘附水平的粘附。

以下涂层组合物采用表 2 中给出的成分进行制备以用于试验。除非另外说明，否则表 2 中列出的所有量均以克计。

在下表 2 列举的涂层组合物中采用与上述涂层组合物 A 制备中提供的方法相同的方法。每种涂层溶液均表现为透明混合物，没有发现相分离。每种涂层组合物均使用具有 0.254mm(0.010 英寸)间隙的伯德型涂布器，涂覆在两个 Solvay 外用级热塑性聚烯烃板上，和两个玻璃板上，并按照以下步骤固化：

塑料板 1 和玻璃板 1 在 60°C(140°F)下烘烤 30 分钟，并使之在 25°C(77°F)下进一步固化过夜。

塑料板 2 和玻璃板 2 在 82°C(180°F)下烘烤 30 分钟，并使之在 25°C(77°F)下进一步固化过夜。

表 2

涂层 组合物	NCO/ OH 比例	可交联 共聚物 1	对比 聚合物 1	液体 二醇 ¹	催化剂 ²	溶剂 ³	异氰 酸酯
B	0.5/1	35.06	0	0	4.99	4.52	5.41 ⁴
C	0.6/1	34.02	0	0	4.99	4.67	6.3 ⁴
D	0.7/1	33.05	0	0	4.99	4.8	7.15 ⁴
E	0.8/1	32.13	0	0	4.99	4.93	7.94 ⁴
F	0.9/1	31.26	0	0	4.99	5.05	8.69 ⁴
G	1/1	30.43	0	0	4.99	5.16	9.4 ⁴
H*	0.5/1	0	35.21	0	4.99	4.1	5.69 ⁴
I*	0.6/1	0	34.12	0	4.99	4.26	6.61 ⁴
J*	0.7/1	0	33.1	0	4.99	4.42	7.48 ⁴
K*	0.8/1	0	32.13	0	4.99	4.56	8.3 ⁴
L*	0.9/1	0	31.22	0	4.99	4.7	9.08 ⁴
M*	1/1	0	30.36	0	4.99	4.82	9.81 ⁴
N*	0.5/1	0	32.3	2.4	4.99	4.88	5.41 ⁴
O*	0.6/1	0	31.35	2.33	4.99	5.01	6.3 ⁴
P*	0.7/1	0	30.45	2.26	4.99	5.14	7.14 ⁴
Q*	0.8/1	0	29.6	2.2	4.99	5.25	7.94 ⁴
R*	0.9/1	0	28.8	2.14	4.99	5.36	8.69 ⁴
S*	1/1	0	28.04	2.08	4.99	5.47	9.4 ⁴
T*	0.5/1	36.25	0	0	0.43 ⁵	10.21	3.09 ⁶

*涂层组合物 H-T 为对比例。

(1) 液体二醇为由 Kraton Liquid Polymers, Houston, Texas 提供的 80 % 二甲苯溶液形式的 Kraton[®] Liquid Polymer L2203。

(2) 催化剂为 0.2 重量%，基于全部可交联和交联组分(Fascat[®] 4202, 其为由 Philadelphia, Pennsylvania 的 Arkema Inc.提供的 1 % 二月桂酸二丁基锡的二甲苯溶液)。

(3) 由 ExxonMobile, Houston, Texas 提供的 Aromatic 150 溶剂。

(4) 由 Bayer MaterialScience, Pittsburgh, Pennsylvania 提供的

Desmodur® Z4470 多异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯)。

(5) 催化剂为 0.05 重量 % 的二月桂酸二丁基锡和 0.05 重量 % 的环烷酸锌, 其中重量百分数基于全部可交联和交联组分。

(6) 由 Bayer MaterialScience, Pittsburgh, Pennsylvania 提供的 Desmodur® N3300 多异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯)。

评估每个玻璃板的 Persoz 硬度, 以及评估每个塑料板的网格切口和 X-切口粘附。结果示于表 3 中。

表 3

涂层 组合物	玻璃板 1 的 Persoz 硬度	塑料板 1 的网格切 口粘附	塑料板 1 的 X-切口 粘附	玻璃板 2 的 Persoz 硬度	塑料板 2 的网格切 口粘附	塑料板 2 的 X-切口 粘附
B	56	10	10	69	10	10
C	56	7	10	80	8	10
D*	85	8	8	134	10	0
E*	99	10	10	186	7	0
F*	93	5	0	167	5	1
G**	85	10	0	154	6	0
H**	58	1	0	170	0	0
I**	79	0	0	132	0	0
J**	73	0	0	142	0	0
K**	80	0	0	134	0	0
L**	114	0	0	180	0	0
M**	115	0	0	172	0	0
N**	59	10	9	111	10	10
O**	85	6	10	151	10	10
P**	93	9	10	143	10	10
Q**	113	5	10	147	10	0
R**	67	9	10	173	10	0
S**	87	6	4	189	9	0
T**	42	0	0	48	0	0

*涂层组合物 D-F 是不太优选的。

**涂层组合物 H-T 是对比例。

所有玻璃板均表现为平滑结构的薄膜。在玻璃板上，由涂层组合物 A-M 形成的涂层表现为透明薄膜，而由涂层组合物 N-S 形成的涂层为乳白色，表明存在相分离。在涂层中相分离是不期望的，因为其会导致薄膜完整性和颜料分散方面的问题。这类涂层对于用作透明涂层同样是不理想的。NCO/OH 比例大于 0.6/1 的涂层组合物 D-F 没有表现出牢固的粘附。从而，与具有 0.6/1 或更低的 NCO/OH 比的本发明涂层组合物相比，它们是不太优选的。此外，由表 3 可见，随着 NCO/OH 比由 0.6/1 增加至 1/1，对下面的基质的粘附下降。

然而，其仍然好于由对比组合物 H-M 得到的涂层。如前所述，虽然由对比组合物 N-S 得到的涂层具有良好的粘附，但有这些组合物形成的罐混合物具有浑浊的外观，如前所述这是不期望的。从而，包含本发明的可交联聚合物的涂层组合物具有可接受的粘附，并且还具有 0.6/1 或更小的 NCO/OH 比的那些具有更好的粘附并同时还提供期望的相容性(没有相分离)，这可由其透明度知晓。

涂层组合物 U 采用与用于涂层组合物 A 相同的方法制备，即通过混合可交联共聚物 1(35.06g)和 Desmodur[®] Z4470 sn/ba 多异氰酸酯(5.41g)以及由 Arkema Inc.提供的 1% 二月桂酸二丁基锡二甲苯溶液(4.99g)和由 ExxonMobile 获得的 Aromatic 150 溶剂(4.52g)制备。该溶液透明，表明不存在相分离。使用由 Wilmington, Delaware 的 DuPont 公司提供的 DuPont 2320S 塑料清洁剂擦净一组未处理的树脂板。在两个经清洁的树脂板上涂覆涂层组合物 U，并使用 0.254mm(0.010 英寸)间隙的伯德涂布刀展开。将该板空气干燥 30 分钟，并将一组在 82°C(180°F)下烘烤 30 分钟，将另一组在 60°C(140°F)烘烤 30 分钟。使该板冷却 1 小时，并测试粘附。结果示于表 4 中。

表 4

塑料基质	GTX	RRIM	RIM*	ABS	SMC
180 X-切口粘附	9	7	0	4	9
180 网格切口粘附	10	3	1	2	10
140 X-切口粘附	10	8	0	8	9
140 网格切口粘附	10	3	0	8	9

*在 RIM 基质上涂覆的涂层不作为本发明的一部分。

GTX，也称作 Noryl GTX[®]，其为由 GE Plastics, Fairfield, Connecticut 提供的聚苯醚增强的聚酰胺。

RRIM 为增强的反应注塑树脂。

RIM 为反应注塑树脂。

ABS 为丙烯腈/丁二烯/苯乙烯的共聚物。

SMC 为片材模塑料。

由上述可见，采用本发明的涂层组合物可在多种未处理树脂基质上获得极好的粘附。