



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101048475 B

(45) 授权公告日 2011. 03. 30

(21) 申请号 200580036644. 5

代理人 刘金辉 张雪珍

(22) 申请日 2005. 10. 25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

04077938. 1 2004. 10. 25 EP

60/631, 229 2004. 11. 29 US

C09D 133/06 (2006. 01)

B05D 7/00 (2006. 01)

C09D 167/00 (2006. 01)

C09D 163/00 (2006. 01)

B05D 5/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/055550 2005. 10. 25

(56) 对比文件

JP 2-242867 A, 1990. 09. 27, 参见说明书第 3 页右栏 1-8 行.

(87) PCT申请的公布数据

WO2006/045808 EN 2006. 05. 04

US 4764430 A, 1988. 08. 16, 摘要, 权利要求 1, 2, 说明书第 2 栏 21-42 行, 53-60 行.

(73) 专利权人 树脂核动力工业有限公司

地址 荷兰佐姆

US 4764430 A, 1988. 08. 16, 摘要, 权利要求 1, 2, 说明书第 2 栏 21-42 行, 53-60 行.

(72) 发明人 C · A · M · 费韦贝赫 M · 伯斯曼

J · W · M · 谢莱肯斯

F · G · H · 范维约克

WO 9527012 A, 1995. 10. 12, 权利要求 1-34.

审查员 许明

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含环氧官能基料和与基料的环氧基团呈反应性的交联剂的高光泽汽车耐洗涂料组合物和制备该汽车耐洗涂料的方法。本发明进一步涉及所述涂料组合物在制品例如摩托车、汽车、火车、公共汽车、卡车和飞机的修饰和再修饰中作为无颜料面漆或透明涂层的用途。涂料组合物固化之后形成具有至少 81GU 的初始光泽和小于 0.25 的失光率 (LoG) 的涂层, 其中失光率由公式 (I) 确定: $LoG = (1 - e^{(A/X)}) / (1 + e^K) + (1 - e^{D * \Delta Tg})$ (I) 其中 $K = B * (Tg_{初始} - C)$ 。在式 I 中 $A = -8.03$, $B = -0.21$, $C = 328$ 并且 $D = -0.00304$ 。X 以 kPa/K 反映交联密度参数, $Tg_{初始}$ 以 K 表示 Tg 转变的初始温度并且 ΔTg 以 K 表示玻璃化转变温度的宽度, 所有三个参数在 11Hz 和 5°C / 分钟的加热速率下在 DMA 测试中确定。

1. 用于制备汽车耐洗涂层的涂料组合物, 包含至少一种选自环氧官能丙烯酸基料、环氧官能聚酯基料或环氧官能聚醚基料的环氧官能基料; 和

一种或多种与所述基料的反应基团呈反应性的酸官能交联剂,

其中所述基料和交联剂的选择使得固化成涂层之后所述涂层具有至少 81GU 的初始光泽和小于 0.25 的失光率 LOG, 其中失光率 LOG 由公式 (I) 确定:

$$\text{LoG} = (1 - e^{(A/X)}) / (1 + e^K) + (1 - e^{D * \Delta Tg}) \quad (\text{I})$$

其中 $K = B * (Tg_{\text{初始}} - C)$

在公式 I 中 $A = -8.03$, $B = -0.21$, $C = 328$ 以及 $D = -0.00304$,

X 以 kPa/K 表示交联密度参数, $Tg_{\text{初始}}$ 以 K 表示 Tg 转变的初始温度并且 ΔTg 以 K 表示玻璃化转变温度的宽度, 所有三个参数在 11Hz 和 5°C / 分钟的加热速率下在 DMA 测试中确定,

以及其中在至少一种环氧官能基料为丙烯酸基料的情况下, 所述丙烯酸基料包含 (1) 基于单体总重量至少 20 重量% 的含环氧基团的单体, 以及所述丙烯酸基料包含 (2) 多于 10 摩尔% 选自非环氧官能低 Tg 单体的单体, 单体 Tg 对于丙烯酸非环氧官能单体不超过 253K, 或对于甲基丙烯酸或非丙烯酸非环氧官能单体不超过 293K, 以及其中 (3) 所述丙烯酸基料具有 200-700 克 / 摩尔的平均环氧当量和小于 30mg KOH/g 固体涂料的游离剩余羟值。

2. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其还包含与所述基料的反应基团呈反应性的酐、氨基和异氰酸酯官能交联剂中的至少一种交联剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物, 其中至少一种环氧官能基料选自环氧官能丙烯酸基料, 其中基料和交联剂总量为至少 90 重量% 的涂料组合物的固体含量, 其中所述基料和交联剂的选择使得固化成涂层之后所述涂层具有小于 0.25 的 L 值, L 值由公式 (II) 确定:

$$L = A1 + A2 * Mn + A3 * LPF + A4 * EEW + A5 * CL + A6 * AVX + A7 * MF + A8 * NCO + A9 * Mn * CL + A10 * Mn * AVX + A11 * Mn * MF + A12 * (LPF)^2 \quad (\text{II})$$

其中 L 代表涂料组合物的失光率观测值,

Mn 代表组合物中所有环氧官能基料的数均分子量,

LPF 代表在丙烯酸基料中低 Tg 单体的重均低极性分数,

EEW 代表平均环氧当量,

CL 代表交联剂的碳长,

AVX 代表酸官能交联剂的重均酸值,

MF 代表涂料组合物中氨基交联剂基于总固体的重量分数,

NCO 定义为存在于固化的涂料组合物中的 NCO 基团的总浓度, 以毫摩尔 NCO 基团 /g 表示,

其中 $A1 = 0.479$, $A2 = 0.000932$, $A3 = -28.103$, $A4 = -0.000858$, $A5 = 6.788$, $A6 = 0.00920$, $A7 = -7.003$, $A8 = 0.391$, $A9 = -0.00269$, $A10 = -0.00000343$, $A11 = 0.00311$, $A12 = 79.122$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物, 其特征在于所述涂料组合物中硅氧烷和丙烯酸硅烷化合物的量基于总涂料组合物小于 5 重量%。

5. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物, 其特征在于所述涂料组合物中颜料粒子的量基

于总涂料组合物小于 2 重量%。

6. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其特征在于所述涂料组合物中无机纳米粒子的量小于 0.1 重量%。

7. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其特征在于所述涂料的玻璃化转变温度的宽度 ΔT_g 小于 70°C。

8. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其中固化之后,所述涂层具有 7-45kPa/K 的交联密度参数 X。

9. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其中所述交联剂进一步包含官能化的三聚氰胺化合物。

10. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其中所述交联剂进一步包含异氰酸酯官能化合物或封端的异氰酸酯官能化合物。

11. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其中所述酸官能交联剂包含内酯作为增链剂。

12. 根据权利要求 11 的涂料组合物,其中所述内酯为 ϵ -己内酯。

13. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其中所述涂料用作无颜料面漆或透明涂层。

14. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其中所述涂料至少部分涂覆摩托车、汽车、火车、公共汽车、卡车和飞机的车身部件。

15. 用于制备汽车耐洗涂料的试剂盒,包含至少一种酸官能交联剂的第一部件和至少一种环氧官能基料的第二部件,当结合时形成根据权利要求 1-12 中任一项的涂料组合物。

16. 制备汽车耐洗涂层的方法,其特征在于将根据权利要求 1-12 中任一项的涂料组合物施涂于基底上并在随后的步骤中固化,其中固化之后,所述涂层具有至少 81GU 的初始光泽和小于 0.25 的失光率。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中所述涂料在至少 60°C 下固化。

18. 根据权利要求 16 或 17 的方法,其中所述至少一种酸官能交联剂与一种增链剂反应。

19. 根据权利要求 1-12 中任一项的涂料组合物或根据权利要求 15 的试剂盒在摩托车、汽车、火车、公共汽车、卡车和飞机的修饰和再修饰中的用途。

20. 根据权利要求 19 的用途,其中所述涂料组合物用作无颜料面漆或透明涂层。

涂料组合物

[0001] 本发明涉及一种包含环氧官能基料和与基料的反应基团呈反应性的酸官能交联剂的高光泽汽车耐洗涂料组合物和制备该汽车耐洗涂料的方法。本发明进一步涉及所述涂料组合物在制品例如摩托车、汽车、火车、公共汽车、卡车和飞机的修饰和再修饰中作为无颜料面漆或透明涂层的用途。

[0002] 涂料的重要特征为光泽。涂层的光泽随时间降低,导致不吸引人的黯面。尤其汽车涂层遭受来自洗车处理的重大损害。因此持续要求改善涂料组合物的汽车耐洗性。显然,改善耐洗性的要求同样适用于例如用于其他应用如摩托车、火车等的涂料组合物。汽车耐洗性表示为在下面描述的规定的车洗实验(Renault specification RNUR2204-C. R. PO N° 2204)中测试的失光率。该失光率在依照 ISO2813 方法中通过使用反射光测定光泽而确定。

[0003] 包含环氧官能基料和与基料的环氧基呈反应性的多酸交联剂的涂料组合物由例如 US4, 703, 101 和 US6, 773, 819 已知。现有技术涂料组合物阐述为使用特殊的含脂环族多元酸和 / 或脂环族多元醇衍生的一个单元或多个单元的含羧基聚酯而实现得到所得固化涂料的高交联密度,并且其能够形成具有不高于 500N/mm²Universal Hardness(UH) 的固化涂料。公开的环氧丙烯酸酯基料的羟值为 77 并且游离剩余羟值(下面定义为 OHVC)为 31。使用具有高数量羟基基料的不利之处在于得到的涂层为亲水性的,导致了不良的耐洗性。因此这些涂料非常不适合作为汽车涂料。

[0004] 还另外描述了通过在涂料组合物中包括无机添加剂如聚硅氧烷基料或通过使用直径为 1-1,000nm 的无机纳米粒子使涂层具有汽车耐洗性。涉及该体系的不利之处为处理困难且昂贵以及材料成本高。因此进一步要求制备基本没有这样的无机添加剂的具有高汽车耐洗性的汽车耐洗涂料。

[0005] 应当指出的是,汽车耐洗性非常不同于例如 W098/40442 和 W098/40171 中公开的干抗划伤性。最佳的具有很好干抗划伤性的固化涂料可能并不具备最佳的汽车耐洗性,反之亦然。

[0006] 因此要求涂料组合物固化后提供的固化涂层,尤其是无颜料面漆具有好的汽车耐洗性和高光泽,所述具有简单配方的涂料组合物包含环氧官能丙烯酸或聚酯基料和酸 - 和 / 或酐官能交联剂以及任选的其他交联剂如异氰酸酯官能、(可水解的)烷氧基硅烷官能交联剂、官能化的三聚氰胺或氨基塑料交联剂。尤其涂料组合物可以较低成本并且基本上无现有技术中使用的特殊添加剂如聚硅氧烷基料或无机纳米粒子得到高的汽车耐洗性。

[0007] 根据本发明,提供一种用于制备汽车耐洗涂层的涂料组合物,该组合物包含至少一种选自环氧官能丙烯酸基料、环氧官能聚酯基料和 / 或双或更高官能缩水甘油醚或酯基料的环氧官能基料和一种或多种与基料的反应基团呈反应性的交联剂,其中基料和交联剂的选择使得涂料固化之后涂层具有至少 81GU 的初始光泽和小于 0.25 的失光率 (LoG),该失光率由公式 (I) 确定:

$$[0008] \quad \text{LoG} = (1 - e^{-(A/X)}) / (1 + e^K) + (1 - e^{D * \Delta Tg}) \quad (I)$$

[0009] 其中 $K = B * (Tg_{\text{初始}} - C)$

[0010] 在公式 I 中 $A = -8.03$, $B = -0.21$, $C = 328$ 并且 $D = -0.00304$,

[0011] X 以 kPa/K 反映交联密度参数, $T_{g\text{ 初始}}$ 以 K 表示 T_g 转变的初始温度并且 ΔT_g 以 K 表示玻璃化转变温度的宽度,所有三个参数在 11Hz 和 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率下在 DMA 实验中确定

[0012] 并且其中在至少一种环氧官能基料为丙烯酸基料的情况下,丙烯酸基料包含 (1) 基于单体总重量至少 20 重量%的含环氧基单体并且该丙烯酸基料包含 (2) 多于 10 摩尔%选自非环氧官能低 T_g 单体的单体,其中单体 T_g 对于丙烯酸非环氧官能单体不超过 253K ,或对于甲基丙烯酸或非丙烯酸非环氧官能单体不超过 293K ,以及其中 (3) 丙烯酸基料具有 $200\text{--}700$ 克/摩尔的 EEW 值 (EEW 为平均环氧当量) 和小于 30mg KOH/g 固体涂料的 OHVC 值。

[0013] 发明人研究了洗车过程中涂层失光率观测值 (失光率观测值定义为: [初始光泽 - 最终光泽]/初始光泽), 并发现洗车导致损伤为机械原因而非化学原因并且通过仅使用机械参数的公式 (I) 精确地描述和确定。发现洗车对固化涂料组合物的损伤是由于机械力与存在的粘在涂层表面和/或通过使用仍然含细小往往坚硬的无机尘土颗粒的再生水带到涂层表面的尘土颗粒共同导致的。尤其是在现在的洗车装置中在旋转头上装有塑料刷,条件相当剧烈。刷子捶击在涂层表面,细小的尘土颗粒进一步增大了冲击刷通过它们的小表面 (高硬度、锐边) 的压力,导致涂层的损伤即观测为失光。

[0014] 发明人的成就是确定了这些参数,尤其是交联密度参数 X 、 $T_{g\text{ 初始}}$ 和玻璃化转变温度的宽度 ΔT_g , 独特并精确描述了在洗车条件下失光率的观测值并在数学式 (I) 中表述其相互关系。计算出的 LoG 值精确描述了如下定义的由于洗车处理导致的失光率观测值。该公式解决了当改变汽车耐洗涂料组合物的组成时观测到对汽车耐洗性表面上矛盾的影响的问题。例如,有时高交联密度 (X) 看起来有利于得到好的汽车耐洗性,然而另一方面高交联密度 (X) 也可导致宽的 T_g (ΔT_g), 这不利于好的汽车耐洗性。本发明允许本领域技术人员考虑到在固化涂层中达到特定参数的所选值以使满足该指定公式的条件,以这些组分的物理性质为基础选择涂料组合物组分。尤其本领域技术人员从宽范围的可用组分中选择组分以获得涂料组合物,那些组分固化之后产生了平衡组合:a) 相对低的 ΔT_g , b) 相对高的交联密度参数 X , c) 相对低的 $T_{g\text{ 初始}}$ 温度。在对化合物物理性质、本发明的描述和一些常规实验理解的基础上,技术人员可以在涂料组合物中选择这样的组分以将产生相对低的 ΔT_g 、相对高的交联密度参数 X 和相对低的 $T_{g\text{ 初始}}$ 温度并因而获得所需的参数值以满足根据本发明的公式。例如当使用具有较低交联密度的某聚合物基料和交联剂时也可以得到低的失光率并且因此具有较好的汽车耐洗性。

[0015] 强调的是基于由基料和交联剂形成的聚合物网络的性质实现好的汽车耐洗性。公式 I 涉及由涂料组合物中的基料和交联剂形成的网络性质,并且意味着在甚至涂料组合物中没有其他组分如纳米粒子或聚硅氧烷仅基于网络的性质就可达到小于 0.25 的 LoG。涂料组合物中与网络反应并成为其中一部分的组分应该包含在公式 I 和 II 的计算中。不形成网络的组分的组合物组分如纳米粒子或聚硅氧烷添加剂不应该包含在公式的计算中。根据本发明的涂料组合物要求小于 0.25 的计算的 LoG (固化涂层的), 这一事实也意味着具有小于 0.25 的失光率观测值。

[0016] 美国专利 US4, 764, 430 描述了通过加入一元羧酸改善最后得到的固化涂层的外

观特别是对有关气泡形成进行改良的基于聚环氧化物和多酸的涂料组合物。发现涂料组合物并不产生具有所需最大失光率的涂层（见比较例 4）。

[0017] 公式中的参数并非仅为模拟参数而代表与涂料内部结构相关的真正物理特性。窄的 ΔT_g 为具有均一交联网络的涂料特性。该均一网络的特性为交联之间的网络链在性质上为一致的并且在固化涂料组合物中交联为均匀分布的。发现仅包含一个交联网络的涂层优选在包含两个共存网络的涂层之上。因此，还优选使用在组合物中不提供大量自交联的基料和交联剂。根据本发明的涂料组合物优选产生涂料玻璃化转变温度的宽度小于 80K，更优选小于 70K，甚至更优选小于 60K，最优选小于 50K 的涂层。

[0018] 尽管通常优选小的 ΔT_g ，但本发明的优点在于对于导致具有对于汽车耐洗涂层不合格的相对宽的 ΔT_g 的涂层的涂料组合物，也可实现低的失光率。使用根据本发明的公式 (I)，相对宽的 ΔT_g 的负面影响可通过选择环氧官能基料和酸官能交联剂树脂二者的组合物以例如具有充分高的交联参数 X 和低的 $T_{g_{\text{初始}}}$ 温度而补偿。这样根据本发明方法可得到的具有好的汽车耐洗性的环氧-酸涂料组合物。

[0019] 实现小 ΔT_g 的途径为通过在缩水甘油基官能基料中使用延长的缩水甘油基或通过酸-和/或酐官能交联剂中使用延长的酸或酐基团。延长的缩水甘油基和/或酸基团在环氧官能基料的两个聚合物链之间中提供了额外距离，其在用交联剂固化之后将进一步分离。两个交联的聚合物链之间增加的距离将产生更均一的聚合物网络和小的 ΔT_g 。由于延长的缩水甘油基官能丙烯酸单体不容易实现的事实，因此改性交联剂更方便。优选的丙烯酸羟基-环氧官能基料和/或酸-和酐官能交联剂具有大量介于酸基团的羟基和丙烯酸主链之间的原子或交联剂的支链碳原子。这可例如通过酸基团的链延长而实现，如通过使基料交联剂与增链剂反应或将增链剂纳入该交联剂的结构中。特征在于窄的 ΔT_g 的均一网络导致施加的机械应力均匀分布在大部分聚合物网络链上且因此有助于避免应力过大的网络链。

[0020] 应当指出基料可以为一种或多种不同类型的基料，因而“基料”可当作“至少一种基料”。另外，如上所述，交联剂可用增链剂改性。因而这里提及的总固体，意味着基料和任选增链剂改性的交联剂的总和。

[0021] 发明人确定了在洗车实验中在作用力下，原则上涂层可发生三种不同类型的擦伤：外力移除后立刻消失的弹性擦伤，和外力移除后不消失的塑性擦伤和脆性（破裂）擦伤。塑性擦伤将极大影响散射光量，观察到明显的失光并且在已知和/或市售高光泽涂料的施涂中通常为不希望的。弹性擦伤不影响涂层的光泽并且脆性擦伤的影响在二者之间。因此，发明人确定了重要的是以增加弹性擦伤为代价，或甚至以增加脆性擦伤为代价降低塑性擦伤的量。

[0022] 发明人注意到在洗涤处理中发生塑性擦伤的变化随着降低交联密度而增加。在降低交联密度上的增加的塑性擦伤变化通过公式 I 的右侧第一项描述，即项 $1 - e^{(A/X)}$ 。若聚合链的流动性足够高，发生的塑性擦伤部分可由于回流过程而消失。回流的可能性随初始玻璃化转变温度 $T_{g_{\text{初始}}}$ 值的降低而提高。在降低初始玻璃化转变温度 $T_{g_{\text{初始}}}$ 下发生塑性擦伤的回流变化的这种增加通过公式 I 的右侧第二项来考虑，即项 $(1 + e^k)^{-1}$ 。总之，由于洗涤处理导致塑性擦伤对失光的影响可通过提高涂料的交联密度和通过降低初始玻璃化转变温度 ($T_{g_{\text{初始}}}$) 降至最低。

[0023] 在洗涤处理中发生脆性擦伤的变化随增加 ΔT_g (降低交联网络的均一性) 而增加。随增加 ΔT_g 而增加的脆性擦伤变化通过公式 I 的右侧第三项描述, 即项: $(1 - e^{D * \Delta T_g})$ 。

[0024] 固化涂料的交联密度参数 X 进一步优选至少 7kPa/K, 更优选至少 10kPa/K, 更优选至少 15kPa/K, 甚至更优选至少 25kPa/K, 还更优选至少 30kPa/K 并且最优选至少 35kPa/K。高交联密度可通过增加环氧基团和 / 或酸基团的数量而实现。单官能化合物 (一元羧酸或一元醇) 降低在聚环氧化物或多酸上的反应性环氧基团和 / 或酸基团的数量并降低了交联密度。尽管允许少量单官能, 但取决于在聚环氧化物或多酸上的反应性环氧基团和 / 或酸基团的性质和量, 考虑到实现高交联密度, 优选组合物包含总计小于 5 重量%, 更优选小于 3 重量% 且甚至更优选小于 1 重量% (相对于固体总重量) 单官能化合物。

[0025] 发现当低极性和低 T_g 部分存在于涂料组合物中时, 可实现较高的交联效率并因此的较高交联参数 X。相信在固化酸官能交联剂 / 基料结构部分中的局部迁移率延长了基料和交联剂上反应基团发现彼此的时间并形成共价键 (交联)。提高交联密度的另一途径为通过使用容易接近即不被相邻基团位阻的酸基团。因此为得到高交联密度优选柔性的伸出的酸或交联基团用于。如下所述的化学参数碳长 (CL) 和低 T_g 单体的低极性部分 (LPF) 可用来进一步调整固化涂料组合物的交联密度以满足根据公式 (I) 的要求。

[0026] 如上所述, 此外具有低的涂料初始玻璃化转变温度 $T_{g \text{ 初始}}$ 值以使发生的塑性擦伤回流 (即, 使塑性擦伤消失) 是有利的。发明人发现在 DMTA 实验中在 11Hz 下测定的 $T_{g \text{ 初始}}$ 值对于洗车条件下涂层回流能力是好的度量。固化涂料组合物低的 $T_{g \text{ 初始}}$ 值可通过将局部软点引入到聚合物网络中而达到。对于丙烯酸树脂, 这些软点可用低 T_g 、无官能单体引入, 对于聚酯和 / 聚醚环氧官能基料和交联剂, 这些软点可用聚合物链中的柔性部分引入: 使用在官能基团之间具有至少三个连串烃的单体。对于基于丙烯酸和聚酯和 / 或聚醚基料的涂料配制剂, 软点任选地可通过使用额外的在与环氧官能基料的环氧基团呈反应性或作为选择与存在于固化涂料组合物中的羟基呈反应性的基团之间具有至少三个连串烃的交联剂而额外引入。这些羟基将由于酸基团与环氧基团之间的反应而产生, 或可以将这些羟基有意引入车耐洗涂料组合物中一种或多种基料中。另外, $T_{g \text{ 初始}}$ 可如下所述通过对于基于聚丙烯基料的涂料组合物低 T_g 单体的低极性部分 (LPF) 以及对于基于缩聚物 (聚酯) 和聚醚的涂料组合物碳长 (CL) 的适当选择而进一步调整。尽管原则上 $T_{g \text{ 初始}}$ 只要满足公式 (I) 的条件可在宽范围内变化, 但 $T_{g \text{ 初始}}$ (在 11Hz 下) 优选低于 350K, 更优选低于 330K, 甚至更优选低于 320K, 最优选低于 310K。 $T_{g \text{ 初始}}$ 优选至少 275K。

[0027] 由于除了汽车耐洗性之外, 还有例如汽车透明涂层的可修复性, $T_{g \text{ 初始}}$ 优选至少 275K, 更优选至少 295K, 甚至更优选至少 310K, 甚至更优选至少 320K 并且最优选至少 330K。取决于本领域技术人员的具体应用, 可选择 $T_{g \text{ 初始}}$ 最佳值以达到极好的车耐洗性或例如极好的可修复性。

[0028] 在根据本发明涂料组合物的优选实施方案中, 要产生高光泽汽车耐洗涂层, 至少一种环氧官能基料为丙烯酸基料, 其中丙烯酸基料 (1) 包含基于单体总重量至少 20 重量% 含环氧基团单体, 该环氧基团单体选自 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 烯丙基缩水甘油醚、3,4-环氧基-1-乙烯基环己烷、(甲基) 丙烯酸环氧环己酯、乙烯基缩水甘油醚等等, (2) 该丙烯酸基料包含多于 10 摩尔% 选自非环氧官能低 T_g 单体的单体, 其中单体 T_g 对于丙烯酸非环氧官能单体不超过 253K 或对于甲基丙烯酸或非-丙烯酸-非-环氧官能单体

不超过 293K, 以及其中 (3) 丙烯酸基料具有 200-700 克 / 摩尔的重均环氧当量 (EEW) (基于固体) 和小于 30mg KOH/g 固体涂料的 OHVC 值。

[0029] 考虑到要得到尤其对于汽车涂料应用所需的足够耐洗性, 涂料组合物尤其是基料的羟值 (OH- 值) 小于 70, 更优选小于 60, 甚至更优选小于 50 并且最优选小于 40mgKOH/g。发明人发现对于根据本发明优选实施方案的涂料组合物可得到好的结果, 其中至少一种基料为环氧官能丙烯酸基料, 如果至少一种交联剂为酸-和 / 或酐官能交联剂, 任选还为氨基官能交联剂或 (封端) 异氰酸酯官能交联剂, 其中基料和交联剂总量为至少 90 重量%的涂料组合物的固体含量, 并得到小于 0.25 的 L 值, 其中 L 根据公式 (II) 计算:

$$[0030] \quad L = A1 + A2 * Mn + A3 * LPF + A4 * EEW + A5 * CL + A6 * AVX + A7 * MF + A8 * NCO$$

$$[0031] \quad + A9 * Mn * CL + A10 * Mn * AVX + A11 * Mn * MF + A12 * (LPF)^2 \quad (II)$$

[0032] 其中 Mn 代表组合物中所有环氧官能基料的数均分子量, LPF 代表实验测定的在丙烯酸基料中低 Tg 单体的重均低极性部分, EEW 代表平均环氧当量, CL 代表碳长, AVX 代表酸官能交联剂的重均酸值, MF 代表涂料组合物中基于总固体的氨基交联剂的重量分数, NCO 定义为存在于固化涂料组合物中的 NCO 基团的总浓度, 以毫摩尔 NCO 基团 / 克表示, 其中 A1 = 0.479, A2 = 0.000932, A3 = -28.103, A4 = -0.000858, A5 = 6.788, A6 = 0.00920, A7 = -7.003, A8 = 0.391, A9 = -0.00269, A10 = -0.00000343, A11 = 0.00311, A12 = 79.122; 并且其中至少一种环氧官能基料具有 200-700 的 EEW 值。

[0033] 公式 (II) 使技术人员能够从众多可能组分中选择环氧酸基涂料组合物的配制剂, 这些组分具有适当的化学组成以满足根据公式具有低于 0.25 的 L 的标准, 该值准确对应具有小于 25% 的低失光率观测值。

[0034] 如上所述根据本发明的涂料组合物固化之后产生具有至少 81GU 的高光泽度和规定的洗车处理后小于 0.25 的失光率观测值的涂层, 甚至没有现有技术中已知的特殊添加剂以提高汽车耐洗性。甚至更好的汽车耐洗性可在根据本发明的涂料组合物中得到。优选固化涂料失光率的观测值小于 22%, 甚至更优选小于 20%, 还更优选小于 18%, 甚至还更优选小于 16%, 并且最优选小于 14%。在根据本发明涂料组合物的最佳实施方案中可达到小于 10% 的失光率观测值。这些非常低的失光率观测值通过调整根据公式 (I) 的组合物参数 X、Tg_{初始} 和 ΔTg 以满足相应计算的 LoG 值而实现。

[0035] 尽管得到如上所述具有低失光率的高汽车耐洗性不要求特殊添加剂, 但它们原则上存在于涂料组合物中以进一步改善汽车耐洗性。然而, 优选根据本发明的涂料组合物基本不含该添加剂。尤其优选涂料组合物基本不含聚硅氧烷基料和 / 或基本不含纳米粒子, 尤其是无机纳米粒子。由于涂料组合物的设想用途主要为透明涂料, 进一步优选涂料组合物也基本不含颜料。根据本发明的涂料组合物优选基本不含硅氧烷和 / 或基本不含丙烯酸硅烷 (acrylosilane) 和不含无机纳米粒子 (小于 0.1 重量%) 并且仍提供了好的汽车耐洗性。基本不含硅氧烷和基本不含丙烯酸硅烷意指基于总涂料组合物硅氧烷和丙烯酸硅烷化合物的量小于 5 重量%, 优选小于 3 重量%, 更优选小于 2 重量%, 最优选小于 1 重量%。基本不含颜料意指涂料组合物基本未包含颜料粒子和 / 或基本未包含铝粒子, 优选基于总组合物小于 2 重量%, 更优选小于 1 重量%, 甚至更优选小于 0.5 重量%, 并且最优选小于 0.3 重量%。

[0036] 考虑到在将涂料组合物施涂到基底上以形成涂层时容易使用, 优选涂料组合物为

液体。

[0037] 本发明进一步涉及适用于本申请中如上所述涂料组合物的基料,其中这些基料以 40-90 重量%,优选 50-80 重量%,更优选 50-75 重量%的量使用,其中重量百分数为基于基料 + 交联剂 = 100 重量%。

[0038] 优选的涂料组合物为其中 L 小于 0.22,更优选 L 小于 0.20,甚至更优选 L 小于 0.18,还更优选 L 小于 0.16,并且最优选 L 小于 0.14 的涂料组合物。

[0039] 参数定义

[0040] 拉伸储存模量 E' 和该模量达到最小值时的温度使用动态力学热分析 (DMTA) 测量平均层厚为 30-50 μm 和层厚标准偏差小于 2 μm 的自立固化涂层而测定。优选涂料在至少 60°C 的温度下固化以得到完全固化的涂层。DMTA 为测定涂料特性通常已知的方法并在 T.Murayama, Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material (Elsevier: 纽约 1978) 和 Loren W. Hill, Journal Of Coatings Technology, 第 64 卷, 第 808 期, 1992 年 5 月, 第 31-33 页中有详细描述。更明确地, DMTA 用改性 Rheovibron (Toyo Baldwin type DDV-II-C) 在 11Hz 的频率下以 0.03% 的动力拉伸应变进行。温度在 -50°C 至 200°C 以 5°C / 分钟的加热速率变化。所有测量在拉伸模式和各个温度下进行,测得拉伸储存模量 E', 拉伸损耗模量 E'' 和 tan-δ (tan-δ = E''/E')。E' 在玻璃化转变区域急剧减小。在高于玻璃化转变温度 T_g 但低于橡胶到液体的转变温度 T_{flow} 的温度下, E' 在温度 (T_{min}, K) 下具有局部最小值 (E'_{min}), 随后该值随温度而提高。交联密度参数 X 为该最小拉伸储存模量 E'_{min} 和达到该模量 E'_{min} 时的温度 T_{min} 之间的比率 (X = E'_{min}/T_{min})。

[0041] 玻璃化转变温度 (T_g) 的值、玻璃化转变温度的宽度 (ΔT_g) 和玻璃化转变温度的初始值 (T_{g 初始}) 通过用双高斯曲线拟合损耗系数 (tan-δ) 的实验数据作为温度的函数而得到:

[0042]

$$\tan-\delta(T) = y_0 + K_1 \cdot \exp\left[-\frac{(T-T_{g1})^2}{2 \cdot w_1^2}\right] + K_2 \cdot \exp\left[-\frac{(T-T_{g2})^2}{2 \cdot w_2^2}\right]$$

[0043] 其中 y₀、K₁、T_{g1}、w₁、K₂、T_{g2}、w₂ 为常数, tan-δ (T) 为作为温度 T 函数的 tan-δ 的实验数据。在拟合程序中, K₂ 值的上限为 K₁/2。

[0044] 拟合的 tan-δ 曲线 (由以上公式给出) 达到最大值时的温度作为玻璃化转变温度 T_g 给出。ΔT_g 值为拟合的 tan-δ 峰在半高的宽度 (以 °C 表示)。

[0045] T_{g 初始} 为低于 T_g 本身的温度, 其中 (拟合的) tan-δ 值等于 0.25 × tan-δ 的 (拟合的) 最大值。

[0046] 固化涂层试样的层厚用感应式厚度计 (Isoscope[®] MP, Fischer Instrumentation) 测定。厚度在试样上至少五个不同的点上测定并取平均厚度。太软而不能防止 Isoscope[®] MP 装置的测量探针穿过的固化涂层的厚度通过用微量天平 (Mettler Toledo[®] AT201) 测量试样重量进行检测。

[0047] 酸官能交联剂可以含羧酸官能团、羧酸酐基团 (酐) 或两者都含。酸值 (AVX) 为根据 ISO3682-1996 以 1 克固体酸官能交联剂中 KOH 的当量毫克确定的实验酸值。酐和酸

/ 酐官能交联剂的 AVX 为如上所述的酸基团的酸值加上通过两个要素水解后的酐基团的酸值的和除以 2。这意味着 1 毫摩尔的酐基团等于 1 毫摩尔的酸基团。酐和酸 / 酐官能交联剂的 AVX 根据 ISO3682-1996 以 1 克固体交联剂中 KOH 的当量毫克确定。

[0048] 分子量分布用凝胶渗透色谱 (GPC) 在 PI 凝胶 5 μ m 混合 C 柱 (来自于 Polymer Laboratories) 上用四氢呋喃作为洗脱液进行测定。重均分子量 (Mw)、数均分子量 (Mn) 和多分散性 Mw/Mn 由相对于聚苯乙烯标准计算测定的分子量分布确定。

[0049] 如果使用多于一种环氧官能基料, 则汽车耐洗涂料组合物的 Mn 值通过取基于基料固体的基料的重量分数 (即不考虑交联剂) 计算出。含两种或多种不同环氧官能丙烯酸基料的汽车耐洗涂料组合物中, 如果 β_A 表示环氧官能基料 A 的重量分数并且 β_B 表示环氧官能基料 B 的重量分数等, $\beta_A + \beta_B + \dots = 1$, 汽车耐洗涂料组合物的 Mn 值然后计算如:

[0050] $Mn = \beta_A \cdot Mn_A + \beta_B \cdot Mn_B + \dots$, 其中 Mn_A 和 Mn_B 等分别表示基料 A 和基料 B 的 Mn 值。

[0051] 酸和 / 或酐官能交联剂的碳长 (CL) 为在汽车耐洗涂料组合物中酸或酐官能交联剂和其他交联剂 (例如异氰酸酯官能交联剂) 的所有碳原子基于总固体的重量分数, 该碳原子以含至少 4 (≥ 4) 个在连续无环烷基或亚烷基链中的连串碳原子的烃结构部分的形式存在, 如每单体单元和每交联剂单元通过尽可能长的路径计数。参数 CL 表示为分数 (即 0-1 的数)。该碳长 (CL) 可用下式计算:

[0052] $CL = \sum i12 \cdot n_i \cdot w_i / M_i$

[0053] 其中:

[0054] n_i = 在单体或交联剂 (或任选增链剂) i 和环氧官能丙烯酸基料中根据定义的连串碳原子的数量;

[0055] w_i = 在涂料组合物 (基料、交联剂和任选增链剂) 中单体或交联剂 (或任选增链剂) i 的重量分数;

[0056] M_i = 缩聚前单体或交联剂 (或任选增链剂) 的分子量。

[0057] 总和由涂料组合物中所有单体、交联剂和任选增链剂获得。例如, 在 ϵ -己内酯中 n 等于 5。在公式中定义所有基于氨基的交联剂根据定义具有零个碳原子 (n = 0)。

[0058] 氨基交联剂浓度 (MF) 定义为在汽车耐洗涂料组合物中基于总固体的三聚氰胺交联剂的重量分数。参数 MF 表示为 0-1 的数。

[0059] 在涂料组合物中氨基甲酸乙酯基团或形成氨基甲酸乙酯的基团的总量 (NCO) 定义为存在于固化涂料组合物中以毫摩尔氨基甲酸乙酯 NCO 基团每克表示的 NCO 基团的总浓度, 其中为了计算浓度, 采用 NCO 基团的摩尔质量 (42), 不考虑该 NCO 基团是否作为氨基甲酸乙酯、脲、脲基甲酸酯等存在。为避免任何疑问, 氨基甲酸乙酯基团和形成氨基甲酸乙酯的基团任选存在于酸官能交联剂中参与 NCO 值的确定。NCO 基团可通过异氰酸酯官能交联剂存在于涂料组合物中和任选存在于缩水甘油基官能基料和 / 或酸官能交联剂中。

[0060] 重均环氧当量 (EEW) 定义为如果使用多于一种环氧官能基料, 则在环氧官能基料中 1 摩尔环氧基团的克数, 汽车耐洗涂料组合物的 EEW 值通过取基于基料固体 (即不考虑交联剂) 的环氧官能基料的重量分数而计算。如果含两种不同环氧官能基料的汽车耐洗涂料组合物中, β_A 表示环氧官能基料 A 的重量分数且 β_B 表示环氧官能基料 B 的重量分数等, $\beta_A + \beta_B + \dots = 1$, 则汽车耐洗涂料组合物的 EEW 值然后计算如:

[0061] $EEW = 1 / (\beta_A * (1/EEW_A) + \beta_B * (1/EEW_B) + \dots)$

[0062] 在丙烯酸基料中低 Tg 单体的重均分数 (LPF) 如下确定: 非官能低 Tg 单体的分数 f 计算为每环氧官能基料低 Tg 单体的重量分数。如果多于一种丙烯酸基料用于每个这些环氧官能基料, 则计算分数 f 。度于汽车耐洗涂料组合物, 低 Tg 单体的重均分数 (LPF) 然后计算为 $LPF = \alpha_1 \cdot f_1 + \alpha_2 \cdot f_2 + \dots$, 其中 α_1 、 α_2 等分别表示汽车耐洗涂料组合物中基于总固体的基料 1、2 等的重量分数, 以及 f_1 和 f_2 分别表示在基料 1、2 中低 Tg 单体的分数。应当指出, 这里总固体包括至少一种包括任选增链剂的基料和交联剂。这种情况下 α 用来表明重量分数。

[0063] 涂料组合物的游离剩余羟值 OHVC 定义如下:

[0064] $OHVC = (P - Q) \times 56.1 \text{ mg KOH/g 固体涂料}$

[0065] 其中:

[0066] P = 以毫摩尔 OH 每克固体涂料 (基于所有基料和所有交联剂) 的涂料组合物中的游离羟基的量。游离羟基意指固化前存在的羟基。即不包括由环氧-酸反应产生的羟基。

[0067] Q = 以毫摩尔每克固体涂料 (基于所有基料和所有交联剂) 的与羟基呈反应性的非酸官能基团的量。

[0068] 为了明确, 定义对于丁基化氨基树脂具有 6.5 毫摩尔反应基团每克固体氨基树脂并且对于甲基化氨基树脂具有 10.0 毫摩尔反应基团每克固体氨基树脂。

[0069] 环氧官能基料

[0070] 环氧官能基料可以为丙烯酸或缩水甘油基官能聚酯或聚醚基料。也可使用环氧官能丙烯酸和 / 或聚酯 / 聚醚基料的混合物。

[0071] 环氧官能丙烯酸基料

[0072] 在本专利申请中术语丙烯酸基料指包含 (甲基) 丙烯酸单体的基料。(甲基) 丙烯酸意指 (甲基) 丙烯酸酯和 (甲基) 丙烯酸以及乙烯基酯。

[0073] 丙烯酸树脂基于 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、3,4-环氧基环己基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油醚。

[0074] 根据本发明涂料组合物的丙烯酸基料优选具有 230-350K 的玻璃化转变温度。

[0075] 根据本发明涂料组合物的丙烯酸基料优选包含基于单体总重量至少 20 重量% 含环氧基团的单体。

[0076] 另外, 环氧官能基料可包含含羟基单体或含羟基环烷基团的单体。计算的存在于涂料组合物中固化前的游离剩余羟基必须限定以防止差的汽车耐洗固化涂层的抗湿性。因此要求 OHVC 值必须小于 30mg KOH/g 固体涂料, 优选 OHVC 必须小于 25mg KOH/g 固体涂料, 更优选 OHVC 必须小于 20mg KOH/g 固体涂料, 甚至更优选 OHVC 必须小于 15mg KOH/g 固体涂料, 最优选 OHVC 必须小于 10mg KOH/g 固体涂料。可使用更多额外的与存在于涂料组合物中的游离羟基呈反应性的交联剂, 得到负数的 OHVC。在后者的情况下, 这暗示额外交联剂基团与在酸基团与环氧基团的固化反应中形成的羟基反应。

[0077] 根据本发明涂料组合物的丙烯酸基料优选包含多于 10 摩尔% 的选自非环氧官能低 Tg 单体的单体, 单体 Tg 对于丙烯酸非环氧官能单体不超过 253K, 或对于甲基丙烯酸或非丙烯酸非环氧官能单体不超过 293K。

[0078] 丙烯酸基料进一步优选包含不含环氧基团并具有对于丙烯酸型单体高于 253K 的 Tg 和对于甲基丙烯酸单体高于 293K 的 Tg 的单体, 如丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异

冰片酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0079] 丙烯酸基料任选包含非(甲基)丙烯酸酯单体如苯乙烯、乙烯基甲苯、支化一元羧酸的乙烯基酯。

[0080] 任选地,丙烯酸基料的较小量可以改性。在优选的改性中,小于 10 重量%的丙烯酸单体通过与多异氰酸酯化合物反应而改性,该多异氰酸酯化合物例如异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、2,4,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯、4,4-二亚环己基二异氰酸酯甲烷、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯以及缩二脲、异氰脲酸酯、缩脲二酮(uretdione)、脲基甲酸酯,以及这些异氰酸酯的亚氨基噁二嗪二酮。

[0081] 如上所述,优选在交联链之间具有确定数量的原子。为实现该优选,使酸官能交联剂优选与增链剂反应。该增链剂包含与交联剂的酸基团呈反应性的化合物,在相较于链延长之前离主链更远的位置上产生新的酸官能性或环氧反应官能性。适合的增链剂为内酯,如己内酯、戊内酯和丁内酯;羟基官能 C2-C18 酸,如羟基三甲基醋酸(hydroxy pivalinic acid)、二甲基丙酸、乳酸、羟基硬脂酸等;以及环氧官能化合物,如单环氧化合物,包括环氧乙烷、环氧丙烷、和一元羧酸的缩水甘油酯。适合的实例包括己内酯、乙二醇、丙二醇。作为选择,主链和羟基的氧原子之间的原子数量可通过改性 OH 官能单体的 OH 基团,随后通过(共)聚而增加。可使用如上所述的相同增链剂。

[0082] 酸官能基团的伸出程度可以以聚合主链和基团之间的原子平均数表示。基团的氧原子和聚合主链之间的原子数需要以平均数表示。

[0083] 环氧官能丙烯酸基料包含基本量的低极性单体。该量应为至少 10 重量%,优选至少 20 重量%,更优选至少 30 重量%单体的总量。低极性单体为选自丙烯酸酯、丙烯酸甲酯和具有小于 25 重量%氧含量的乙烯酯的单体。适合的低极性单体的实例包括(甲基)丙烯酸丁酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、 α -烯烃、 α, α' -支化一元羧酸(C9-C10)的乙烯酯,如来自 Resolution 的 **VeoVa**[®] 9 和 **VeoVa**[®] 10。

[0084] 如上所述,丙烯酸基料还包含无环氧官能性的单体,当均聚时将产生具有低玻璃化转变温度(T_g)的均聚物,即具有对于甲基丙烯酸单体或非丙烯酸单体低于 293K 玻璃化转变温度的均聚物或具有对于丙烯酸单体低于 253K 玻璃化转变温度的均聚物。这些单体于此称为“非环氧官能低 T_g 单体”。

[0085] 单体均聚物的玻璃化转变温度可在手册中查到。该 T_g 和因此的低 T_g 单体可在例如 J.Brandrup 和 E.H.Immergut, (Eds.), Polymer Handbook, 第三版, VI, 第 209-277 页, John Wiley&Sons(纽约:1989)和 D.W.VanKrevelen, Properties of Polymers, Elsevier(阿姆斯特丹:1990)第 6 章中查到。

[0086] 进一步改善的汽车耐洗性可通过使用丙烯酸交联剂得到,其中多于 12 摩尔%的单体选自非 OH 官能低 T_g 单体,单体 T_g 对于丙烯酸非 OH 官能单体不超过 253K 或对于甲基丙烯酸或非丙烯酸(如乙烯酯)非 OH 官能单体不超过 293K。

[0087] 适合的非 OH 官能低 T_g 单体的实例包括丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、 α -烯烃。

[0088] 丙烯酸基料优选具有至少 230K 的理论 T_g , 更优选至少 240K, 最优选至少 250K。

[0089] 环氧官能聚酯交联剂

[0090] 环氧官能基料组分还可包含环氧官能聚酯或聚醚基料。

[0091] 缩水甘油醚和缩水甘油酯的实例为丁二醇缩水甘油醚、3,4-环氧基环己基甲基 3,4-环氧环己烷-羧酸酯、双(3,4-环氧基环己基甲基)己二酸酯、氢化双酚 A 的缩水甘油醚, 其中缩水甘油酯为例如缩水甘油与羧酸的反应产物。

[0092] 交联剂

[0093] 交联剂可以为任何包含与环氧官能基料的环氧基团呈反应性的官能基团的常规交联剂。它可以为与基料反应以形成酯键或胺键的交联剂。优选至少一种交联剂为酸-和/或酐官能交联剂。由于酸-环氧反应释放出除酯键之外的羟基, 酸环氧配制剂可另外含用于交联羟基官能基料的交联剂。因此, 可使用其他交联剂如胺官能交联剂或(封端)异氰酸酯官能交联剂。

[0094] 酸官能交联剂

[0095] 酸官能交联剂与基料的环氧基反应以形成酯基团和羟基。任选地, 酸官能交联剂和/或缩水甘油基官能基料可含羟基以改善相容性。酸官能交联剂和/或缩水甘油基官能基料还可含酐基团。酐基团将优选与最终存在的羟基反应产生酯基团和游离酸基团。后者将与可用的环氧基团反应产生酯键和游离羟基。随后, 游离羟基可用于进一步反应。

[0096] 这些酸官能聚酯交联剂可通过至少一种多元醇与化学计量过剩的至少一种多元羧酸聚酯化而形成。

[0097] 形成优选的酸官能聚酯的方法包括(预缩合的)多元醇的羟基与酐反应, 该酐例如: 邻苯二甲酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐。

[0098] 形成特别优选的酸官能聚酯的方法包括通过(预缩合的)多元醇的羟基与增链剂反应而增链多元醇或聚酯多元醇, 该增链剂优选内酯, 如己内酯、戊内酯和丁内酯, 以及接着使增链的多元醇与酐反应, 该酐如邻苯二甲酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐。

[0099] 另一形成特别优选的酸官能聚酯的方法包含通过(预缩合的)羧酸官能聚酯的羧基基团与增链剂反应而增链羧基官能聚酯, 该增链剂优选内酯, 如己内酯、戊内酯和丁内酯。

[0100] 任选地, 酸官能聚酯可包含共缩合的单官能羧酸、单官能醇、羟基酸、单官能环氧化合物和/或共反应的异氰酸酯。

[0101] 适合的多元羧酸包括邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸, 以及其混合物。

[0102] 适合的多元醇的实例包括三元醇如三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷; 二元醇如 1,3-丙二醇、1,4-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、二聚二醇, 以及这些多元醇的混合物。

[0103] 任选共缩合的一元羧酸可以为脂肪酸、脂环酸、芳族酸或其混合物。优选一元羧酸含 6-18 个碳原子, 最优选 7-14 个碳原子, 如辛酸、2-乙基己酸、异壬酸、癸酸、十二烷酸、苯甲酸、六氢化苯甲酸, 以及其混合物。

[0104] 可用的典型羟酸包括二羟甲基丙酸、羟基特戊酸和羟基硬脂酸。

[0105] 适合的单官能醇的实例包括具有 6-18 个碳原子的醇类如 2-乙基己醇、十二烷醇、环己醇和三甲基环己醇。

[0106] 适合的单官能环氧化合物包括支化一元羧酸的缩水甘油酯如来自 Resolution 的 **Cardura**[®] E。尤其在聚酯中优选 **Cardura**[®] E 以基于聚酯基料总重量不多于 25 重量% 使用, 优选不多于 22.5 重量%, 更优选不多于 20 重量%, 甚至更优选不多于 17.5 重量%, 最优选不多于 15 重量%。

[0107] 为了有效交联, 使用酸官能交联剂是有利的, 其中酸基团的基本部分位置尽可能远离交联剂中支化存在处的碳原子。

[0108] 任选地, 这些基于缩水甘油基官能基料和酸和 / 或酐官能交联剂的体系可含一种或多种聚酯多元醇、聚醚多元醇和 / 或聚氨酯多元醇。

[0109] 氨基官能交联剂

[0110] 氨基官能交联剂包括氨基树脂, 它可与由酸-环氧反应产生的羟基或与基料或交联剂的另外羟基反应形成醚基团结构。氨基树脂为本领域技术人员公知且由多家公司生产市售。它们包括醛尤其是甲醛与例如脲、三聚氰胺、三聚氰二胺和苯胍胺的缩合物。含醇基团优选羟甲基的氨基树脂通常用醇部分或优选全部醚化。尤其使用用低级醇尤其用甲醇或丁醇醚化的三聚氰胺-甲醛树脂。特别优选使用用低级醇尤其用甲醇和 / 或乙醇和 / 或丁醇醚化的三聚氰胺-甲醛树脂用作交联剂, 并且每个三嗪环仍含平均 0.1-0.25 个与氮原子相连的氢原子。

[0111] 与酸-环氧反应产生的羟基反应或与基料或交联剂的羟基反应以形成醚基团的三嗪基交联剂还包括酯交换交联剂, 如三(烷氧羰基氨基)三嗪等, 如例如 EP-A-604922 中也描述的, 其中第 6 页, II. 1-23 和第 6 页, I. 46-第 7 页, I. 3 出版公开的内容在此引入作为参考。正如相信弹性擦伤恢复可受到三嗪化化合物的负面影响, 尤其在根据公式 (I) 要求具有低 $\Delta Tg_{\text{初始}}$ 以实现低失光率的情况下, 优选涂料组合物包含低氨基甲酰基三嗪含量, 尤其包含基于总组合物小于 2.0 重量%, 优选小于 1.5 重量%, 更优选小于 1.2 重量%, 甚至更优选小于 1.0 重量%, 并且最优选小于 0.8 重量%的氨基甲酰基三嗪。

[0112] 在优选实施方案中, 交联剂包含酸官能化合物和 / 或官能化的三聚氰胺化合物和 / 或异氰酸酯官能化合物作为共交联剂。

[0113] (封端的) 异氰酸酯官能交联剂

[0114] 任选地, 本发明的涂料组合物包含封端异氰酸酯官能交联剂。这些化合物基于本领域技术人员已知的常规异氰酸酯官能化合物。更优选涂料组合物包含具有至少两个异氰酸酯基团的交联剂。包含至少两个异氰酸酯基团的化合物的实例为脂肪族、脂环族和芳族异氰酸酯如 1,6-己二异氰酸酯、2,4,4-三甲基 1,6-己二异氰酸酯、如来自 Henkel 的 **DDI**[®] 1410 的二聚酸二异氰酸酯、1,2-亚环己基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、4,4'-二亚环己基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二亚环己基甲烷二异氰酸酯、降莰烷二异氰酸酯、间-和对-亚苯基二异氰酸酯、1,3-和 1,4-双(二异氰酸酯甲基)苯、1,5-二甲基-2,4-双(二异氰酸酯甲基)苯、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4,6-甲苯三异氰酸酯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基邻-、间-和对-亚二甲苯基二异氰酸酯、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯甲烷、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4-异氰酸甲基-1,8-亚辛基二异氰酸酯和前面提到的多异氰酸酯的混合物。

[0115] 其他可选的封端异氰酸酯化合物为基于多异氰酸酯的加合物,例如缩二脲、异氰脲酸酯、亚氨基-噁二嗪二酮、脲基甲酸酯、缩脲二酮和其混合物。该加合物的实例为两分子 1,6-己二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯到二醇如乙二醇的加合物,3 分子 1,6-己二异氰酸酯到 1 分子水的加合物,1 分子三羟甲基丙烷到 3 分子异佛尔酮二异氰酸酯的加合物,1 分子季戊四醇到 4 分子甲苯二异氰酸酯的加合物,来自 Byer 商品名为 **Desmodur**[®] N3390 的 1,6-己二异氰酸酯的异氰脲酸酯,来自 Byer 商品名为 **Desmodur**[®] N3400 的缩脲二酮和 1,6-己二异氰酸酯的异氰脲酸酯的混合物,来自 Byer 商品名为 **Desmodur**[®] LS2101 的 1,6-己二异氰酸酯的脲基甲酸酯,以及来自 Hüls 商品名为 **Vestanat**[®] T1890 的异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯。此外,异氰酸酯官能单体的(共)聚合物如 α, α' 二甲基-间-异丙烯基苯甲基异氰酸酯为适用的。最后,如技术人员所知,上述异氰酸酯及其加合物可至少部分以封端异氰酸酯的形式存在。

[0116] 对于封端多异氰酸酯,原则上可使用任何可用于多异氰酸酯封端且具有足够低解封温度的封端剂。该种封端剂为技术人员熟知的,在这里无需进一步说明。可使用封端多异氰酸酯的混合物,该多异氰酸酯含用第一个封端剂封端的多异氰酸酯基团和用第二个封端剂封端的异氰酸酯基团二者。参考 W098/40442。

[0117] 根据本发明的涂料组合物可以为单组分或双组分组合物。在单组分组合物中所有基料组分与交联剂组分在一个包里混合,并且通常在催化剂存在下,在相对高温通常高于 100°C 下反应形成交联。在双组分组合物中基料和交联剂组分分别贮存以避免过早反应。将两个包恰在涂料组合物施涂之前混合。含游离多异氰酸酯的交联剂通常用于双组分组合物中。氨基树脂和封端异氰酸酯为通常用于单组分涂料组合物的交联剂的实例。

[0118] 对于双组分组合物,两种组分通常作为试剂盒(a kit of parts)一起出售,每个部件含一种组分。因此,本发明另一实施方案涉及用于制备汽车耐洗涂料的试剂盒,包含第一盒部件和第二盒部件,第一盒部件包含至少一种选自环氧官能丙烯酸基料、环氧官能聚酯基料或环氧官能聚醚基料的环氧官能基料,第二盒部件包含一种或多种与基料的反应基团呈反应性的酸官能交联剂,其中在基料和交联剂试剂盒涂料组合物的施涂中得到了根据本发明如上所述的高光泽、低 LoG 涂层。

[0119] 根据本发明的固化涂料组合物的玻璃化转变温度为 30-170°C,优选 40-160°C,更优选 50-150°C,甚至更优选 50-140°C,并且最优选 60-130°C。

[0120] 根据本发明的涂料组合物可包含一种或多种共基料。该共基料可选自丙烯酸基料、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯聚氨酯多元醇、聚碳酸酯多元醇。在双组分体系中共基料也可以为酮亚胺、噁唑烷、封端胺或双环原酸酯基料。

[0121] 在优选实施方案中,涂料组合物包含基于存在基料的总量至少 25 重量%的环氧官能丙烯酸基料,更优选至少 30 重量%,甚至更优选至少 35 重量%,并且最优选至少 40 重量%。

[0122] 本发明的涂料组合物通常包含(共)基料和交联剂的量使得基料或(共)基料以 40-90 重量%,优选 50-75 重量%的量存在,并且一种或多种交联剂以 10-60,优选 25-50 重量%的量存在,其中重量百分数基于基料+交联剂=100 重量%。

[0123] 涂料组合物可含常规添加剂和辅助剂,如分散剂、染料、固化反应促进剂、颜料和流变改性剂。涂料组合物也可包含流挂控制剂如来自 NuplexResins 的 SCA。

[0124] 涂料组合物可以为干粉形式或液体形式。根据本发明的涂料组合物优选为液体。该涂料组合物可为溶剂基或水基。优选该涂料组合物为溶剂基。涂料组合物优选包含基于总组合物小于 780g/l 挥发性有机溶剂,更优选小于 420g/l,最优选小于 250g/l。

[0125] 根据本发明的涂料组合物优选用作在所谓底涂层 / 透明涂层体系中的透明涂层或用作无颜料面漆。根据本发明涂料组合物用作透明涂层或面漆的用途可防止透明涂层或面漆遭受洗车引发的光缺陷,如失光和 DOI (映像清晰度) 的损失。底涂层 / 透明涂层体系中的底涂层可例如为单组分体系或双组分体系。底涂层可物理干燥或化学干燥。底涂层可为水性的或溶剂性的。

[0126] 根据本发明的涂料组合物可以任意所希望的方式施涂于基底,例如通过辊涂、喷涂、刷涂、喷撒、流涂、浸渍、静电喷涂或电泳,优选通过喷涂,最优选通过静电喷涂。

[0127] 适合的基底可以为金属、合成材料 (塑料),任选例如用底漆、填充剂、或如上所述对于透明涂层用底涂层预处理。固化可在环境温度或任选在升高的温度下进行以缩减固化时间。优选涂料组合物可在烘箱中在例如 60-160℃ 的高温下烘烤 10-60 分钟。固化也可在与适合的反应性化合物和本领域技术人员已知的添加剂混合时通过光化性光辐射如 UV 光、IR 光、NIR 光引起。透明涂层可湿 - 对 - 湿施涂于底涂层上。任择地,底涂层可在透明涂层施涂前部分固化。底涂层还可在透明涂层施涂前完全固化。

[0128] 根据本发明的组合物尤其适用于汽车和摩托车的第一次修饰中。组合物还可用于涂覆的金属基底的制备,如在再修饰工业,尤其是车身修理厂中维修汽车和运输车辆,以及在修饰大型运输车辆如火车、卡车、公共汽车和飞机中。

[0129] 本发明将在以下实施例中作进一步描述,一定不能看作对本发明范围的限定。

[0130] 术语说明:

[0131] **Setamine**[®] US138BB-70:来自 Akzo Nobel 的丁基化三聚氰胺树脂;

[0132] **Setalux**[®] 8503SS-60:来自 Akzo Nobel 的含甲基丙烯酸缩水甘油酯的丙烯酸树脂;

[0133] **Tinuvin**[®] 328:来自 Ciba Specialty Chemical 的 UV 光稳定剂;

[0134] **Trigonox**[®] 21S:来自 Akzo Nobel 的过氧辛酸叔丁酯;

[0135] **Trigonox**[®] B:来自 Akzo Nobel 的二叔丁基过氧化物;

[0136] **BYK**[®] 306:来自 Byk-Chemie 的流动添加剂;

[0137] **BYK**[®] 331:来自 Byk-Chemie 的流动添加剂;

[0138] **Desmodur**[®] N3390:来自 Bayer AG 的多异氰酸酯硬化剂;

[0139] **Dowanol**[®] PM 乙酸酯:来自 Dow Chemicals 的乙酸甲氧基丙酯溶剂;

[0140] **Armeen**[®] DM12D:来自 Akzo Nobel Chemicals 的催化剂 (N, N- 二甲基十二烷胺);

[0141] **Cymel**[®] 303:来自 Cytec 的交联剂 (羟甲基化的三聚氰胺 - 甲醛树脂);

[0142] ERL-4299:来自 Union Carbide 的环氧硬化剂 (二 (3,4- 环氧环己基甲基) 己二酸酯);

[0143] Dow Corning200:来自 Dow Corning 的均化剂。

[0144] 基料实施例 1

[0145] **Setalux**[®] 8503SS-60, 一种来自 Akzo Nobel Resins bv 的甲基丙烯酸缩水甘油酯官能基料。

[0146] 基料实施例 2

[0147] 在装有搅拌器、热电偶、冷凝器、氮气入口和添加口的钢反应容器中装入 1366g 乙酸丁酯和 23.50g 异丙苯过氧化氢并加热至 160℃ 和约 2.5 巴压力。将 620.1g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、284.7g 乙酸丁酯、202.4g 2-羟乙基甲基丙烯酸酯、807.9g 苯乙烯、414.2g 丙烯酸乙基己酯和 151.1g 甲基丙烯酸乙基己酯、31g **Trigonox**[®] B 和 48g 乙酸丁酯的混合物在 5 小时内逐渐泵入反应容器中。加入后, 将单体容器、泵和管子用 61.9g 乙酸丁酯冲洗。反应混合物在 160℃ 下保持三小时并且最后冷却至 80℃, 并用乙酸丁酯稀释至固体含量为 60% 并过滤。反应产物具有 8144 的重均分子量、2.59 的多分散性和基于固体树脂 35mg KOH/g 计算的羟基数。

[0148] 基料实施例 3

[0149] 在装有搅拌器、热电偶、冷凝器、氮气入口和添加口的钢反应容器中装入 1366g 乙酸丁酯和 23.50g 异丙苯过氧化氢并加热至 160℃ 和约 2.5 巴压力。将 880.5g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、770.4g 乙酸丁酯、202.4g 2-羟乙基甲基丙烯酸酯、496.1g 苯乙烯和 131.0g 甲基丙烯酸丁酯、31g **Trigonox**[®] B 和 48g 乙酸丁酯的混合物在 5 小时内逐渐泵入反应容器中。加入后, 将单体容器、泵和管子用 61.9g 乙酸丁酯冲洗。接着, 在主定量给料后 30 分钟将 6.20g **Trigonox**[®] 21S 和 6.2g 乙酸丁酯的混合物泵入反应容器中。反应混合物在温度下保持一小时, 然后冷却至 90℃ 并过滤。反应产物具有 5563 的重均分子量、2.16 的多分散性和基于固体树脂 35mg KOH/g 计算的羟基数。

[0150] 基料实施例 4

[0151] 在装有搅拌器、热电偶、冷凝器、氮气入口和添加口的钢反应容器中装入 1366g 乙酸丁酯和 23.50g 异丙苯过氧化氢并加热至 160℃ 和约 2.5 巴压力。将 1176.0g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、780.6g 丙烯酸丁酯、202.4g 2-羟乙基甲基丙烯酸酯和 321.7g 苯乙烯、24.8g **Trigonox**[®] B 和 48g 乙酸丁酯的混合物在 5 小时内逐渐泵入反应容器中。加入后, 将单体容器、泵和管子用 61.9g 乙酸丁酯冲洗。接着, 在主定量给料结束后 30 分钟将 6.20g **Trigonox**[®] 21S 和 6.2g 乙酸丁酯的混合物泵入反应容器中并用 31g 乙酸丁酯冲洗。反应混合物在温度下保持一小时。接着, 在主定量给料结束后 90 分钟再将 6.20g **Trigonox**[®] 21S 和 6.2g 乙酸丁酯的混合物泵入反应容器中并用 31g 乙酸丁酯冲洗。反应混合物在温度下保持一小时, 然后冷却至 90℃ 并过滤。反应产物具有 5477 的重均分子量、2.22 的多分散性和基于固体树脂 35mg KOH/g 计算的羟基数。

[0152] 基料实施例 5

[0153] 在装有搅拌器、热电偶、冷凝器、氮气入口和添加口的钢反应容器中装入 1366g 乙酸甲氧基丙基酯和 23.50g 异丙苯过氧化氢并加热至 175℃ 和约 2.5 巴压力。将 1176.0g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、780.6g 丙烯酸丁酯、202.4g 2-羟乙基甲基丙烯酸酯和 321.7g 苯乙

烯、62g **Trigonox**[®] B 和 62g 乙酸甲氧基丙基酯的混合物在 5 小时内逐渐泵入反应容器中。加入后,将单体容器、泵和管子用 61.9g 乙酸甲氧基丙基酯冲洗。接着,在主定量给料结束后 30 分钟将 6.20g **Trigonox**[®] 21S 和 6.2g 乙酸甲氧基丙基酯的混合物泵入反应容器中并用 31g 乙酸甲氧基丙基酯冲洗。反应混合物在温度下保持一小时。接着,在主定量给料结束后 90 分钟再将 6.20g **Trigonox**[®] 21S 和 6.2g 乙酸甲氧基丙基酯的混合物泵入反应容器中并用 31g 乙酸甲氧基丙基酯冲洗。反应混合物在温度下保持一小时,然后冷却至 90℃ 并过滤。反应产物具有 2564 的重均分子量、1.92 的多分散性和基于固体树脂 35mgKOH/g 计算的羟基数。

[0154] 基料实施例 6

[0155] 在装有搅拌器、热电偶、冷凝器、氮气入口和添加口的钢反应容器中装入 1366g 乙酸甲氧基丙基酯和 23.50g 异丙苯过氧化氢并加热至 175℃ 和约 2.5 巴压力。将 880.5g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、770.4g 丙烯酸丁酯、131.0g 甲基丙烯酸丁酯、202.4g 2-羟乙基甲基丙烯酸酯和 496.1g 苯乙烯、62g **Trigonox**[®] B 和 61.5g 乙酸甲氧基丙基酯的混合物在 5 小时内逐渐泵入反应容器中。加入后,将该单体容器、泵和管子用 61.9g 乙酸甲氧基丙基酯冲洗。接着,在主定量给料结束后 30 分钟将 6.20g **Trigonox**[®] 21S 和 6.2g 乙酸甲氧基丙基酯的混合物泵入反应容器中并用 31g 乙酸甲氧基丙基酯冲洗。反应混合物在温度下保持一小时。接着,在主定量给料结束后 90 分钟再将 6.20g **Trigonox**[®] 21S 和 6.2g 乙酸甲氧基丙基酯的混合物泵入反应容器中并用 31g 乙酸甲氧基丙基酯冲洗。反应混合物在温度下保持一小时,然后冷却至 90℃ 并过滤。反应产物具有 2837 的重均分子量、1.87 的多分散性和基于固体树脂 35mg KOH/g 计算的羟基数。

[0156] 交联剂实施例 7

[0157] 该试样为美国专利 4,703,101 实施例 F 的再制。三羟甲基丙烷和甲基六氢邻苯二甲酸酐的多酸半酯由以下混合物制备:514.9g 三羟甲基丙烷、1935g 甲基六氢邻苯二甲酸酐和 1050g 甲基异丁基酮。将三羟甲基丙烷和甲基异丁基酮装入适合的反应容器中并在氮气氛下加热至 115℃。将甲基六氢邻苯二甲酸酐在 2 小时内装入,同时保持温度在 112-117℃。反应混合物在该温度下保持约 3 小时。反应产物然后冷却至室温并具有 70.2% 的固体含量和 287mg KOH/g 的酸值(基于固体)和 511 的数均分子量和 1.13 的多分散性。

[0158] 交联剂实施例 8

[0159] 多酸半酯的制备如下:将 1290g 甲基异丁基酮、400.2g 三羟甲基丙烷和 0.1g 二月桂酸二丁锡装入适合的钢反应器中并在约 2.8 巴压力下加热至 150℃。接着将 1029g 己内酯在 2 小时内逐渐泵入反应容器中。加入后,将容器、泵和管子用 30g 甲基异丁基酮冲洗并使反应混合物在 4 小时内保持在 150℃。然后将反应混合物冷却至 80℃ 并过滤。接着将 916g 中间产物的溶液装入适合的反应容器中并在氮气氛下加热至 115℃。将 504.3g 甲基六氢邻苯二甲酸酐在 2 小时内装入,同时保持温度在 112-117℃,并将定量给料容器用 10g 甲基异丁基酮冲洗并加到反应混合物中。反应混合物在该温度下保持约 3 小时。然后将反应产物冷却至 80℃ 并过滤。反应产物具有 63.2% 的固体含量和 198mg KOH/g 的酸值(基于固体)和 1031 的数均分子量和 1.20 的多分散性。

[0160] 交联剂实施例 9

[0161] 将 916g 来自交联剂实施例 7 的中间产物溶液装入适合的反应容器中并在氮气氛下加热至 115℃。将 300.3g 琥珀酸酐在 2 小时内装入（每 15 分钟加入相等部分），同时保持温度在 112-117℃。最后将 10g 甲基异丁基酮加到反应混合物中。反应混合物在 115℃ 下保持约 3 小时。然后将反应产物冷却至 80℃ 并过滤。该反应产物具有 58.8% 的固体含量和 259mg KOH/g 的酸值（基于固体）和 1053 的数均分子量和 1.30 的多分散性。

[0162] 交联剂实施例 10

[0163] 二-三羟甲基丙烷和甲基六氢邻苯二甲酸酐的多酸半酯由以下混合物制备：300g 二-三羟甲基丙烷、806.4g 甲基六氢邻苯二甲酸酐和 400g 甲基异丁基酮。将二-三羟甲基丙烷和甲基异丁基酮装入适合的反应容器中并在氮气氛下加热至 115℃。将甲基六氢邻苯二甲酸酐在 2 小时内装入，同时保持温度在 112-117℃。将定量给料容器用 74g 甲基异丁基酮冲洗并加到反应器中。反应混合物在该温度下保持约 3 小时。然后将反应产物冷却至 80℃ 并过滤。反应产物具有 69.8% 的固体含量和 253mg KOH/g 的酸值（基于固体）和 906 的数均分子量和 1.06 的多分散性。

[0164] 交联剂实施例 11

[0165] 将 250g 二-三羟甲基丙烷、228g ϵ -己内酯和 0.1g 二月桂酸二丁锡装入适合的反应容器中并在氮气氛下加热至 150℃。将反应混合物在此温度下保持 4 小时，然后冷却至 115℃。加入 400g 甲基异丁基酮，然后将 672g 甲基六氢邻苯二甲酸酐在 2 小时内装入，同时保持温度在 112-117℃。将定量给料容器用 92g 甲基异丁基酮冲洗并加到反应器中。反应混合物在 115℃ 下保持约 3 小时。然后将反应产物冷却至 80℃ 并过滤。反应产物具有 72.0% 的固体含量和 201mg KOH/g 的酸值（基于固体）和 1304 的数均分子量和 1.13 的多分散性。

[0166] 交联剂实施例 12

[0167] 将 400g 甲基异丁基酮和 336g Perstorp 的 Polyol PP30 装入适合的反应容器中并在氮气氛下加热至 115℃。然后将 806.4g 甲基六氢邻苯二甲酸酐在 2 小时内装入，同时保持温度在 112-117℃。将定量给料容器用 90g 甲基异丁基酮冲洗并加到反应器中。反应混合物在 115℃ 下保持约 3 小时。然后将反应产物冷却至 80℃ 并过滤。反应产物具有 70.2% 的固体含量和 245mg KOH/g 的酸值（基于固体）和 943 的数均分子量和 1.09 的多分散性。

[0168] 交联剂实施例 13

[0169] 将 201g 三羟甲基丙烷、171g ϵ -己内酯和 0.1g 二月桂酸二丁锡装入适合的反应容器中并在氮气氛下加热至 150℃。反应混合物在此温度下保持 4 小时，然后冷却至 115℃。加入 400g 甲基异丁基酮，然后将 504g 甲基六氢邻苯二甲酸酐在 2 小时内装入，同时保持温度在 112-117℃。将定量给料容器用 40g 甲基异丁基酮冲洗并加到反应器中。反应混合物在 115℃ 下保持约 3 小时。然后将反应产物冷却至 100℃ 并在 1 小时中加入 252g 1,6-己二异氰酸酯过滤。将定量给料容器用 43g 甲基异丁基酮冲洗并加到反应混合物中。将该反应混合物加热至 115℃ 并保持该温度 45 分钟，然后冷却至 80℃ 并过滤。反应产物具有 71.7% 的固体含量和 145mg KOH/g 的酸值（基于固体）和 1463 的数均分子量和 1.96 的多分散性。

[0170] 交联剂实施例 14

[0171] 交联剂实施例 14 为 Uniqema 的 **Pripol**[®] 1040。

[0172] 涂料组合物 1-9

[0173] 将适合的基料与根据表 1 的适合交联剂混合并加入基于 100 份固体涂料的 1.0 份催化剂 N, N- 二甲基乙醇胺、0.1 份 **Byk**[®] 306、0.15 份 **Byk**[®] 331 和 3.0 份 **Tinuvin**[®] 328 并混合。将该涂料在 23℃ 下用 **Dowanol**[®] PM 乙酸酯稀释直至 28 秒 DIN cup4。

[0174] 比较涂料组合物实施例 1

[0175] 将 74.8g **Setalux**[®] 8503SS-60 (固体)、25.2g 交联剂实施例 7 的交联剂 (固体)、1.0gN, N- 二甲基乙醇胺、0.1g **Byk**[®] 306、0.15g **Byk**[®] 331 和 3.0g **Tinuvin**[®] 328 混合并然后用 **Dowanol**[®] PM 乙酸酯稀释至喷涂粘度 (28 秒 DIN4cup, 23℃)。

[0176] 比较涂料组合物实施例 2

[0177] 将 57.5g 基料实施例 5 的基料 (固体)、42.5g 交联剂实施例 10 的交联剂 (固体)、1.0gN, N- 二甲基乙醇胺、0.1g **Byk**[®] 306、0.15g **Byk**[®] 331 和 3.0g **Tinuvin**[®] 328 混合并然后用 **Dowanol**[®] PM 乙酸酯稀释至喷涂粘度 (28 秒 DIN4cup, 23℃)。

[0178] 比较涂料组合物实施例 3

[0179] 将 59.9g 基料实施例 2 的基料 (固体)、31g 交联剂实施例 8 的交联剂 (固体)、9.1g **Setamine**[®] US-138BB-70 固体、1.0gN, N- 二甲基乙醇胺、0.1g **Byk**[®] 306、0.15g **Byk**[®] 331 和 3.0g **Tinuvin**[®] 328 混合并然后用 **Dowanol**[®] PM 乙酸酯稀释至喷涂粘度 (28 秒 DIN4cup, 23℃)。

[0180] 将涂料组合物喷涂于用市售底漆和市售深蓝底涂层涂过的电涂钢板。将底涂层施涂两层,在层之间晾 1 分钟。将涂料组合物晾 5 分钟后也施涂两层。晾 10 分钟后,将整个体系在 140℃ 下烘烤 30 分钟。

[0181] 汽车耐洗性根据 Renault specification RNUR2204-C.R.P0 N° 2204 借助于微型车洗装置测定。在该测试中,使涂覆的板经受 10 分钟类似于商用洗车中使用的旋转式洗刷。在该操作过程中将来自于 Prolabo Paris 氧化铝糊 Durmax24H 的浆连续喷涂到面板上。失光率为汽车耐洗性的度量。失光率的观测值定义如下:失光率的观测值 = (初始光泽度 - 最终光泽度) / 初始光泽度 * 100%。初始光泽度定义为车洗试验之前的固化涂层的光泽度。最终光泽度定义为车洗试验之后的固化涂层的光泽度。光泽度根据 ISO2813 使用来自 Byk Gardner GmbH 的 Haze Gloss 仪器测定。车洗试验和失光率测量之间经过的时间约为 1-3 小时。在车洗试验和失光率测量之间所有试样均贮存在室温下。

[0182] 为进行 DTMA 测量,通过将涂料组合物用刮刀以 100 微米的湿层厚度施涂于聚丙烯板上制备自立涂层薄膜。晾 10 分钟后,将板在 140℃ 下烘烤 30 分钟。固化涂层可以容易地由聚丙烯面板上剥离以生产涂料的自立薄膜。从自立薄膜上切下 3mm 宽和至少 30mm 长的试样用于 DMTA 测量。DMTA 的拉伸台的夹具之间的长度为 30mm。DMTA 测量在 11Hz 和 5℃ / 分钟的加热速率下进行,其中如上所述求出玻璃化转变温度的初始值 $T_{g\text{初始}}$ (以 K 表示), 玻璃化转变温度的宽度 ΔT_g (以 °C 表示), 和交联密度参数 X (以 kPa/K 表示)。失光率 (LoG) 使用公式 (I) 计算。进一步适当地如上所述的确定,确定各涂料组合物参数,尤其是 M_n 、 M_f 、 NCO 、 AVX 、 CL 、 EEW 和 LPF 。所有结果汇总在表 2 和 3 中。

[0183] 清楚地证明了基于实施例 1-9 的涂料组合物的涂料组合物具有较低的失光率观

测值并因此相比于比较例 1、2 和 3 的涂料组合物具有改善的汽车耐洗性。根据公式 (I) 计算的失光率 LoG 精确预计了失光率的观测值。根据公式 (II) 的 L 值也精确地预计了导致低失光率观测值的那些组合物。

[0184] 比较涂料组合物实施例 4

[0185] 再制现有技术专利 US4,764,430 的涂料组合物。含环氧丙烯酸聚合物为实施例 A 的再制并且三羟甲基丙烷甲基六氢邻苯二甲酸酐为实施例 C 的再制。将 3.0g **Tinuvin**[®] 328、46.9g 甲基异丁基酮、1.0gDow Corning200、16.8gERL-4299、2.0gArmeen DM12D、53.4g 含环氧丙烯酸聚合物（固体含量为 56.9%）、20.4g **Cymel**[®] 303、41.0g 三羟甲基丙烷甲基六氢邻苯二甲酸酐（固体含量为 80.0%）和 10.0g2-乙基己酸混合。配制所得的涂料组合物含 56%树脂固体并具有 16 秒的 4Ford cup 粘度。

[0186] 将透明涂层配制剂以 2 涂层施涂于溶剂性蓝底涂层上，涂层之间在室温下晾 90 秒。在施涂了第二透明涂层之后，将涂层在空气中晾 5 分钟并且然后在 140℃下烘烤（板以水平位置）30 分钟并测试汽车耐洗性。

[0187] 将相同的透明涂层配制剂也使用相同的喷涂和固化条件喷涂到聚丙烯 (PP) 板上。透明涂层可从 PP 板剥离以进行 DMA 分析。车洗板的透明涂层的初始光泽为 82GU（光泽单位）。车洗之后发现最终光泽为 53GU，意味着失光率的观测值为 0.35。得到透明涂层的以下参数： $Tg_{\text{初始}}$ 为 58℃， ΔTg 为 23℃和交联密度为 8.8kPa/K。基于这些测定的 DMA 数据计算出 LoG（使用权利要求 1 中的公式 I）为 0.44。进行二甲苯测试以测试耐化学性。1 分钟后涂层已开始溶胀。很明显，现有技术涂料具有较差的汽车耐洗性和耐化学性。

[0188]

表 1:

		涂料实施例										对比例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3			
涂料配方:																
基料实施例 1	(s)	65.9		65.8												
基料实施例 2	(s)		65.9							59.8	74.8			66.2		
基料实施例 3	(s)															
基料实施例 4	(s)				56.7											
基料实施例 5	(s)						51.8	56.7	43.7			57.5				
基料实施例 6	(s)					58.9										
交联剂实施例 7	(s)										25.2		24.7			
交联剂实施例 8	(s)	34.1	34.1													
交联剂实施例 9	(s)															
交联剂实施例 10	(s)											42.5				
交联剂实施例 11	(s)					41.1	48.2									
交联剂实施例 12	(s)				43.3			43.3								
交联剂实施例 13	(s)								56.3							
交联剂实施例 14	(s)			34.2						31.1				9.1		
Setamine® US138 BB-70	(s)															
Desmodur® N3390	(s)									9.1						
N,N-二甲基乙醇胺		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
Byk® 306		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
Byk® 331		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
Tinuvin® 328		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
Dowanol® PM 乙酸酯直至 28s		..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..		
DIN 杯 4/23C		10:9	10:9	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1		
比率 环氧:酸																

[0189] 表 2:

[0190]

涂料	基料实施 例编号	交联剂实 施例编号	Mn	LPF	EEW	CL	AVX exp.	MF	NCO mmol/g
实施例 1	1	8	2777	0.227	569	0.0884	198	0	0
实施例 2	2	8	3144	0.226	569	0.0884	198	0	0
实施例 3	1	14	2777	0.227	569	0.0257	287	0	0
实施例 4	4	12	2467	0.178	300	0	245	0	0
实施例 5	6	11	1517	0.214	401	0.0771	201	0	0
实施例 6	5	11	1335	0.163	300	0.0904	201	0	0
实施例 7	5	12	1335	0.178	300	0	245	0	0
实施例 8	5	13	1335	0.138	300	0.1346	145	0	0
实施例 9	1	14	2777	0.206	569	0.2274	190	0	0.47
对比例 1	1	7	2777	0.258	569	0.019	287	0	0
对比例 2	5	10	1335	0.181	300	0.0442	253	0	0
对比例 3	1	7	2777	0.227	569	0.019	287	0.1	0

[0191] 表 3：

[0192]

涂料	基料实施 例编号	交联剂实 施例编号	ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	Tg 初始 K	X kPa/K	初始 光泽	LoG%观 测值	拟合的 LoG	L
实施例 1	1	8	24	317	10.7	86	15	0.12	0.15
实施例 2	2	8	29	316	11.4	86	16	0.12	0.15
实施例 3	1	14	29	291	7.1	84	8	0.08	0.17
实施例 4	4	12	27	344	45.3	83	18	0.24	0.21
实施例 5	6	11	26	321	16.3	84	12	0.15	0.17
实施例 6	5	11	25	327	23.7	84	17	0.20	0.20
实施例 7	5	12	25	331	25.7	83	14	0.2496	0.10
实施例 8	5	13	24	330	25.8	84	18	0.24	0.19
实施例 9	1	14	29	301	7.9	87	7	0.09	0.11
对比例 1	1	7	27	340	11.8	86	51	0.54	0.49
对比例 2	5	10	24	347	27.9	84	33	0.32	0.28
对比例 3	1	7	37	352	30	87	36	0.34	0.33