

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/42

C08G 18/72

C08G 18/79

C09D175/06



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811159.1

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1216927C

[22] 申请日 2002.5.6 [21] 申请号 02811159.1

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 1 [33] EP [31] 01202083.0

[32] 2001. 7. 9 [33] US [31] 60/303,902

[86] 国际申请 PCT/EP2002/004967 2002.5.6

[87] 国际公布 WO2002/098942 英 2002.12.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.1

[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 P·M·范德沃尔德

审查员 叶楠

[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 12 页

[54] 发明名称 包含多异氰酸酯和由多元醇、多元羧酸和一元羧酸制备的聚酯低聚物的涂料组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种包含如下组分的涂料组合物：

A) 至少一种由包含如下成分的反应物制备的聚酯低聚物：a) 20-60wt% 至少一种多元醇，b) 5-30wt% 至少一种选自其中羧基被 3 个或更少碳原子隔开的环状多元羧酸、其酯或酸酐以及选自 α ， β -饱和的无环多元羧酸、其酯或酸酐的多元羧酸，以及 c) 20-60wt% 至少一种一元羧酸，其中反应物 (a)、(b) 和 (c) 的 wt% 之和总是为 100wt%，所述低聚物是重均分子量 M_w 低于 5000 且羟基值为约 200-约 400mg KOH/g 低聚物的低粘度低聚物，以及 B) 至少一种多异氰酸酯。还涉及本发明涂料组合物在汽车和大型运输工具的涂饰和修补领域中的用途。该类涂料组合物在多层涂层体系中用作底漆和面漆。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种涂料组合物，包含如下组分：

A) 至少一种由包含如下成分的反应物制备的聚酯低聚物：

- a) 20-60wt%至少一种选自具有 2-15 个碳原子的脂环族或脂族多元醇的多元醇，
 - b) 5-30wt%至少一种选自其中羧基被 3 个或更少碳原子隔开的环状多元羧酸、其酯或酸酐以及选自 α,β -饱和的无环多元羧酸、其酯或酸酐的多元羧酸，以及
 - c) 20-60wt%至少一种含有 18 个或更少碳原子的一元羧酸，
- 其中反应物(a)、(b)和(c)的 wt%-之和总是为 100wt%，所述低聚物是重均分子量 M_w 低于 5000、羟基官能度为 2 或 2 以上且羟基值为 200-400mg KOH/g 低聚物的低粘度低聚物，以及

B) 至少一种多异氰酸酯，

其中异氰酸酯基与对异氰酸酯基呈活性的基团的比例为 0.5: 1 至 3: 1 且术语“低粘度”指在 23℃下低于 30Pa·s 的粘度。

2. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其中所述聚酯低聚物由包含如下成分的反应物制备：

- a) 40-50wt%至少一种多元醇，
- b) 10-30wt%至少一种选自其中羧基被 3 个或更少碳原子隔开的环状多元羧酸、其酯或酸酐以及选自 α,β -饱和的无环多元羧酸、其酯或酸酐的多元羧酸，以及
- c) 25-50wt%至少一种一元羧酸。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物，其中所述聚酯低聚物的 M_w 低于 2000。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物，其中所述聚酯低聚物的羟基值为 200-370mg KOH/g 低聚物。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物，其中所述多元醇选自三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油、季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)及其混合物。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物, 其中所述多元醇是至少一种选自三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇和二(三羟甲基丙烷)的多元醇与至少一种具有 2-15 个碳原子的二醇的混合物。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物, 其中所述一元羧酸具有 6-18 个碳原子。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物, 其中所述多元羧酸是酸酐。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物, 其中所述涂料组合物还额外包含聚丙烯酸酯多元醇、聚酯型多元醇、噁唑烷、酮亚胺、醛亚胺、天冬氨酸酯或其混合物。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物, 其中所述涂料组合物还包含贮存期延长剂。

11. 如权利要求 10 所述的涂料组合物, 其中所述贮存期延长剂选自 2,4-戊二酮、乙酸、 γ -巯基-丙基三甲氧基硅烷及其混合物。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物, 其中所述涂料组合物基于该总组合物每升包含少于 500 克挥发性有机溶剂。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物, 其中所述多异氰酸酯以封闭形式存在。

14. 如前述权利要求任一项所述的涂料组合物在汽车和大型运输工具的涂饰或修补领域中的用途。

包含多异氰酸酯和由多元醇、多元羧酸
和一元羧酸制备的聚酯低聚物的涂料组合物

本发明涉及可用于汽车和大型运输工具的涂饰和修补领域的包含聚酯低聚物和多异氰酸酯的涂料组合物。该类涂料组合物在多层涂层体系中可特别用作底漆和面漆。

由于环境的原因，需要使用在低挥发性有机含量(VOC)下采用喷涂易于施用的涂料组合物。具有较低有机溶剂含量的涂料在使用时释放出较低水平的溶剂，因此大气受到较少污染。

获得较低溶剂含量的一种方式是使用所谓的高固体组合物。这类涂料包含较高水平的非挥发性物质如成膜聚合物、颜料和填料，以及较低水平的有机溶剂。配制高固体涂料组合物时的问题是由于常规成膜聚合物的高分子量这类组合物具有不可接受地高的粘度。高粘度在喷涂时产生差的漆料雾化和差的流动性等问题，进而产生低光泽度和差的外观。

使用导致不足施用粘度的低分子量成膜聚合物的缺点是得到的涂层柔软，容易受损。因此，这些涂料不适于高要求应用领域如汽车和大型运输工具的涂饰和修补。

WO 96/20968 公开了一种包含聚丙烯酸酯多元醇(一种低聚酯)和多异氰酸酯的高固体涂料组合物。单独使用低聚酯不会为涂层提供足够的硬度。加入聚丙烯酸酯多元醇是为了增加硬度。

WO 96/16583 公开了一种包含聚氨酯型多元醇、聚酯和多异氰酸酯的涂料组合物。聚氨酯存在于该涂料组合物中也是为了得到足够的硬度。

WO 96/02585 描述了一种基于聚酯型多元醇的涂料组合物，该涂料组合物尤其可用于汽车修补工业。发现这种修补用涂料组合物具有较长的干燥和固化时间，因而具有上述修补操作生产率降低的缺点，因为车辆在施用修补漆后不能迅速移动和工作。

低 VOC 涂料组合物公开在 EP-A-0 676 431 中。在该专利申请中，提

到了 1,4-环己烷二甲醇作为 VOC 低于 500 克/升的涂料组合物的组分。不幸的是, 包含 1,4-环己烷二甲醇的涂料组合物看起来具有不利的贮存期/干燥平衡。

EP 720996 公开了包含由 α,β -不饱和二元羧酸如衣康酸、马来酸或富马酸或其酸酐得到的高粘性聚酯型多元醇的涂料组合物。所公开的聚酯羟基值低且呈高粘性, 因而不适合用于高固体涂料组合物。

因此, 需要组合了所有所需性能如良好的稀释性、低 VOC、良好的混合性能和低施用粘度且产生具有低温快干时间、高膜硬度、良好砂磨性、易于抛光性、良好的耐水、耐酸和耐溶剂性以及优异的耐久性的涂层的高固体涂料组合物。

本发明涉及一种涂料组合物, 其包含如下组分:

A) 至少一种由包含如下成分的反应物制备的聚酯低聚物:

- a) 20-60wt%至少一种选自具有 2-15 个碳原子的脂环族或脂族多元醇的多元醇,
 - b) 5-30wt%至少一种选自其中羧基被 3 个或更少碳原子隔开的环状多元羧酸、其酯或酸酐以及选自 α,β -饱和的无环多元羧酸、其酯或酸酐的多元羧酸, 以及
 - c) 20-60wt%至少一种含有 18 个或更少碳原子的一元羧酸,
- 其中反应物(a)、(b)和(c)的 wt%-之和总是为 100wt%, 所述低聚物是重均分子量 M_w 低于 5000、羟基官能度为 2 或 2 以上且羟基值为 200-400mg KOH/g 低聚物的低粘度低聚物, 以及

B) 至少一种多异氰酸酯,

其中异氰酸酯基与对异氰酸酯基呈活性的基团的比例为 0.5: 1 至 3: 1 且术语“低粘度”指在 23°C 下低于 30Pa·s 的粘度。

聚酯低聚物的重均分子量 M_w 低于 5000, 优选低于 2500, 更优选低于 2000, 最优选为 500-1500。聚酯低聚物的羟基官能度为 2 或 2 以上, 优选为 2-4。聚酯低聚物的羟基值优选为 200-370mg KOH/g 低聚物。

EP-A-0 940 415 公开了一种包含低分子量聚酯和多异氰酸酯的涂料组合物。发现 EP-A-0 940 415 中公开的聚酯在涂料组合物中的使用赋予涂料以较差的底材润湿和膜流平性。

本发明的聚酯低聚物通过已知的缩合方法由多元醇、多元羧酸和一元羧酸制备。

优选多元醇是具有 2-15 个碳原子的脂环族或脂族多元醇。脂环族多元醇的实例包括 1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己二醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、双羟甲基三环癸烷及其混合物。脂族多元醇的实例包括甘油、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)、丙氧基化季戊四醇、乙氧基化三羟甲基丙烷、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、二羟甲基丙酸及其混合物。

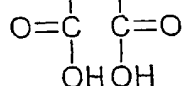
优选多元醇选自三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)及其混合物。

另外还优选的是至少一种选自三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇和二(三羟甲基丙烷)的多元醇与至少一种具有 2-15 个碳原子的二醇的混合物。优选的二醇包括 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、3-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、二羟甲基丙酸和 1,4-环己烷二甲醇。

多元羧酸选自其中羧基被 3 个或更少碳原子隔开的环状多元羧酸、其酯或酸酐以及选自无环多元羧酸、其酯或酸酐及其混合物。

环状多元羧酸包括芳族多元羧酸和脂环族多元羧酸。芳族多元羧酸的实例包括间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,2,4-苯三甲酸及其混合物。还包括这些羧酸的酯或酸酐如邻苯二甲酸酐、1,2,4-苯三甲酸酐及其混合物。脂环族多元羧酸的实例包括 1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、甲基六氢化邻苯二甲酸及其混合物。还包括这些羧酸的酯或酸酐如四氢化邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐及其混合物。

α,β -饱和的无环多元羧酸的实例包括丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛烯基琥珀酸(式 $\text{H}_{15}\text{C}_8-\text{C}-\text{C}$ 的任何异构体或各异构体的混合物)、



十二碳烯基琥珀酸(任何异构体或各异构体的混合物)、壬二酸、癸二酸及其混合物。还包括这些羧酸的酯或酸酐如丙二酸的二甲酯和二乙酯、琥珀

酸酐、辛烯基琥珀酸酐(4-辛烯基-5-氢-1,3-呋喃二酮的任何异构体或各异构体的混合物)、十二碳烯基琥珀酸酐(4-十二碳烯基-5-氢-1,3-呋喃二酮的任何异构体或各异构体的混合物)及其混合物。

优选聚酯低聚物的一元羧酸含有 18 个或更少碳原子。优选的一元羧酸是具有 6-18 个碳原子的脂族、脂环族和芳族一元羧酸及其混合物,包括丙酸、己酸、硬脂酸、异硬脂酸和油酸。最优选具有 7-14 个碳原子的一元羧酸,例如庚酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、异壬酸、椰子油脂肪酸、癸酸、新癸酸、十二烷酸、苯甲酸、邻苯甲酸、间苯甲酸、对苯甲酸、六氢化苯甲酸、叔丁基苯甲酸及其混合物。

优选聚酯低聚物由包含如下成分的反应物制备:

- a) 40-50wt%至少一种多元醇,
- b) 10-30wt%至少一种选自其中羧基被 3 个或更少碳原子隔开的环状多元羧酸、其酯或酸酐以及选自 α,β -饱和的无环多元羧酸、其酯或酸酐的多元羧酸,以及

- c) 25-50wt%至少一种一元羧酸,

其中反应物(a)、(b)和(c)的 wt%之和总是为 100wt%。

包含至少两个异氰酸酯基的化合物的实例是脂族、脂环族和芳族多异氰酸酯,例如三亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、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、2,4-三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、 α,α' -二丙基醚二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯如 Henkel 的 DDI 1410、1,3-亚环戊基二异氰酸酯、1,2-亚环己基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、4-甲基-1,3-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、降冰片烷二异氰酸酯、间-和对苯基二异氰酸酯、1,3-和 1,4-双(异氰酸酯甲基)苯、1,5-二甲基-2,4-双(异氰酸酯甲基)苯、1,3,5-三异氰酸酯基苯、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-和对苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-联苯二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4-异氰酸酯基

甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯以及上述多异氰酸酯的混合物。

优选的异氰酸酯化合物是多异氰酸酯如缩二脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、脲二酮(uretdione)及其混合物的加合物。这些加合物的实例是 2 分子六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯与 1 分子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, 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, 六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯—可从 Bayer 以商品名 Desmodur[®] N3390 获得, 脲二酮与六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯的混合物—可从 Bayer 以商品名 Desmodur[®] N3400 获得, 六亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯—可从 Bayer 以商品名 Desmodur[®] LS 2101 获得, 以及异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯—可从 Hüls 以商品名 Vestanat[®] T1890 获得。此外, 还适用的是异氰酸酯基官能化的单体如 α,α' -二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯的(共)聚合物。最后, 如本领域熟练技术人员所知的那样, 上述异氰酸酯及其加合物可以以封闭的异氰酸酯形式存在。

在本发明涂料组合物中可选地存在其它化合物。这些化合物可以是含有反应性基团的主基料和/或反应性稀释剂, 它们可与前述聚酯低聚物和多异氰酸酯交联。实例包括羟基官能的基料, 例如聚酯型多元醇、聚醚型多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚酯聚丙烯酸酯混合型多元醇、聚氨酯型多元醇、聚酯型氨基甲酸酯多元醇、聚脲型多元醇、纤维素乙酰基丁酸酯, 羟基官能的环氧树脂、醇酸树脂和树枝状(dendrimeric)多元醇, 例如描述在 WO 93/17060 中的那些。另外, 羟基官能的低聚物和单体如蓖麻油、三羟甲基丙烷也可存在于其中。最后, 酮树脂、天冬氨酸酯和潜在或非潜在的氨基官能化合物如噁唑烷、酮亚胺、醛亚胺、仲胺和多元胺可存在于其中。这些和其它化合物对于本领域熟练技术人员而言是公知的, 并且尤其在 US 5,214,086 中提到。可优选将下列物质加入本发明涂料组合物中: 聚丙烯酸酯多元醇, 聚酯型多元醇, 噁唑烷如来自 Industrial Copolymers Ltd 的 Incozole[®] LV 和来自 Angus Chemical Company 的 Zoldine RD20, 酮亚胺如可从 Bayer 以 Desmophen VP LS 2965 得到的异佛尔酮二胺与甲基·异丁基酮的酮亚胺, 醛亚胺如可从 Bayer 以 Desmophen VP LS 2142

得到的异佛尔酮二胺与异丁醛的醛亚胺,可从 Bayer 以 Desmophen VP LS 2973 得到的天冬氨酸酯及其混合物。

异氰酸酯基与对异氰酸酯基呈活性的基团的比例为 0.5: 1 至 3: 1, 优选 0.7: 1 至 2: 1。

羟基与异氰酸酯基的反应优选在催化剂作用下进行。这类催化剂对本领域熟练技术人员而言是公知的。催化剂的用量按固体物质计为 0-10wt%, 优选 0.001-5wt%, 更优选 0.01-1wt%。催化剂的实例包括二月桂酸二甲基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、辛酸锡、辛酸锌、辛酸钴、铝螯合物、二氯化二丁基锡、三乙胺、三亚乙基二胺、二甲基乙醇胺及其混合物。

优选向涂料组合物中加入贮存期延长剂。

这些贮存期延长剂的实例包括 2,4-戊二酮、乙酸、巯基官能的化合物如 γ -巯基-丙基三甲氧基硅烷以及叔醇如叔丁醇和叔戊醇, 或其混合物。

涂料组合物还可包含颜料。无机颜料和有机颜料都可使用。本发明组合物还可包含常规添加剂, 例如稳定剂、表面活性剂、填料、UV 吸收剂、催化剂阻断剂、抗氧化剂、颜料分散剂、流动添加剂、流变调节剂、缓蚀剂和流平剂。

本发明优选实施方案是液态的高固体涂料组合物。基于该总组合物, 每升该涂料组合物包含少于 500 克挥发性有机溶剂, 优选少于 450 克, 更优选少于 350 克, 最优选少于 300 克。溶剂可以是本领域中已知的任何溶剂。适合的溶剂的实例包括脂族和芳族烃, 例如 Solvesso[®] 100、甲苯和二甲苯, 醇类溶剂如丁醇和丙二醇单甲醚, 酯类溶剂如乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲氧基丙酯和丙酸乙氧基乙酯, 酮类溶剂如丙酮、甲基·异丁基酮、甲基·戊基酮和甲基·乙基酮, 或任何这些溶剂的混合物。

本发明组合物包含低粘度低聚物。术语“低粘度”指低于 30Pa·s(在 23℃下)的粘度。更优选粘度低于 20Pa·s, 最优选低于 10Pa·s。

本发明涂料组合物可以应用于任何底材。底材可以例如是金属、塑料、木材、玻璃、陶瓷或其它涂层。其它涂层可由本发明涂料组合物组成, 或者可以是不同的涂料组合物。本发明涂料组合物作为透明涂层、底色漆、着色

面漆、底漆和填料显示出特别的用途。本发明涂料组合物可通过传统器具如喷枪、刷子或滚筒来施涂，其中优选喷涂。固化温度为 0-150℃，优选为 0-80℃，更优选为 20-60℃。本发明组合物在工业应用中，优选在制备涂层金属底材方面，如修补工业中，尤其是在车身修理厂中(维修汽车和运输工具)以及在涂饰大型运输工具如火车、卡车、公共汽车和飞机中特别适合。

本发明将参照以下实施例进行阐述。

实施例

在下列实施例中，用下列缩写表示所示化合物。

TMP	三羟甲基丙烷
PA	邻苯二甲酸酐
HPHA	六氢化邻苯二甲酸酐
Me-HPHA	甲基六氢化邻苯二甲酸酐
SA	琥珀酸酐
DBTL	二月桂酸二丁基锡

DBTL(10) 在 Solvesso 100/二甲苯(重量比为 1/1)中的 10wt% DBTL

在下列实施例中，下列化合物来源如下。

Kortacid 是线性 C8-C10 脂族一元羧酸的混合物(重量比约 55/45)，购自 Akzo Nobel Chemicals BV。

Byk 331 是流动添加剂，10wt%的丙酸乙氧基乙酯溶液，购自 Byk-Chemie。

Disperbyk 110 是润湿和分散添加剂，溶于乙酸甲氧基丙酯和烷基苯(重量比为 1/1)中的 52wt%溶液，购自 Byk-Chemie。

Desmodur[®] N3390 是基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯的脂族多异氰酸酯，购自 Bayer。

Desmodur[®] L75 是基于甲苯二异氰酸酯的芳族多异氰酸酯，购自 Bayer。

Tolonate[®] HDT LV 和 Tolonate[®] HDT 90 是基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯的脂族多异氰酸酯，购自 Rhodia。

Vestanat[®] T1890 E 是基于异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯的脂族

多异氰酸酯，购自 Hüls。

Incozol® LV 是噁唑烷官能的化合物，购自 Industrial Copolymers Ltd。

Dynasylan MTMO，为 γ -巯基-丙基-三甲氧基硅烷，购自 Hüls。

Solvesso 100 是溶剂混合物，购自 Exxon。

在各实施例中，所有量均以重量份 pbw 给出。

方法：

除非另有说明，否则涂料组合物和所得膜的性能均按如下测定。

聚酯低聚物分散体的粘度在 23℃ 下使用购自 Physica 的旋转粘度计 Rheometer MC1 型测定，并以 Pa · s 给出。

重均和数均分子量 Mw 和 Mn 通过凝胶渗透色谱法(GPC)用聚苯乙烯校准来测定。

DINC4 粘度按照 DIN 53221-1987 在 4 号 DIN 流杯中测定。粘度以秒给出。

VOC 由涂料成分的溶剂含量按理论计算。

当用拇指使劲推出的印记在 1 或 2 分钟后消失时，则涂料呈指触干(free to handle, FTH)。

硬度根据 ISO 1522 在干燥 1 天后测定，不同的是使用经如各实施例中所示处理的钢板代替玻璃板。硬度以秒给出。

耐溶剂性通过使涂覆的且干燥 1 天的钢板暴露在汽油和二甲苯中来测定。漆膜软化至 2b 铅笔硬度所需的时间给出该耐受性。该耐受性以分钟给出。

磁漆不下渗性(EHO)按总体目测外观来确定。由至少 3 人一组以 1 至 10 级(1 = 非常差的外观，10 = 优异的外观)评估每个试样的目测外观。该测定要考虑到光泽、皱纹、流动和图像清晰度/图像清楚度。其平均值将得出 EHO。

由粘结和起泡参数定义的耐水浸渍性按照 ISO 2812 测定。固化层中起泡的存在按照 ASTM-D714 试验。结果以 1(大起泡)至 10(无起泡)的值按比例确定，起泡密度还有另一组代码，其中 F 代表“少”，M 代表“中等”，

D 代表“密”。

实施例 A-G：聚酯低聚物的制备

按照下列方法制备 7 种本发明聚酯低聚物 A-G。所用含量以 pbw 给出在表 1 中。

在装有搅拌器、加热系统、热电偶、填充塔、冷凝器和脱水器的反应容器中，将各聚酯单体以表 1 所列的质量份数加热。在惰性气体下，逐渐升温至 240℃。蒸除反应水，其蒸除速率使得塔顶部的温度不超过 102℃。进行反应，直到达到表 1 所列的各酸值。得到的不含溶剂的聚酯低聚物 A-G 的性能列于表 1 中。

表 1

	A	B	C	D	E	F	G
<u>组合物</u>							
TMP	43.5	43.5	49.2	42.9	49.2	45.7	45.6
Kortacid 810	45.7	39.8	38.6	39.2	35.8	36.1	38.7
异壬酸							
PA							
HHPA		16.7					
Me-HHPA				17.9		18.2	
SA	10.8		12.2		15.0		15.7
亚磷酸(30%)	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	
次磷酸(50%)				0.1			0.1
<u>性能</u>							
羟基值(mg KOH/g)	302	320	362	294	342	341	338
酸值(mg KOH/g)	3.1	2.0	3.4	0.5	0.5	2.8	0.4
颜色 (APHA/HAZEN)	136	109	213	40	152	128	47
粘度(Pa · s)	1.0	2.9	2.0	3.7	3.1	5.0	3.0
Mn(GPC)	776	592	668	710	703	660	661
Mw(GPC)	1075	820	956	976	1086	905	883
分散度 Mw/Mn	1.39	1.39	1.43	1.38	1.54	1.37	1.34

* 90%(m/m)的乙酸丁酯溶液

实施例 1-7

透明涂层配制剂按表 2 所示配方制备。将钢板涂覆上底漆和底色漆，

购自 Akzo Nobel Coatings BV 的 Autowave MM 蓝。将透明涂层喷涂到干燥的底色漆上，并在 60℃ 下干燥。所得涂层的性能列于表 3 中。

表 2

	1	2	3	4	5	6	7
聚酯低聚物 A	50						
聚酯低聚物 B		50					
聚酯低聚物 C			50				
聚酯低聚物 D				50			
聚酯低聚物 E					50		
聚酯低聚物 F						50	
聚酯低聚物 G							50
Desmodur [®] N3390	58	61.8	74.9	60.8	69.8	69.8	69.4
Vestanat [®] T1890 E	18.2	19.4	23.5	19.1	21.9	21.9	21.7
DBTL(10)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Byk 331	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88	1.88
2,4-戊二酮	6	6	6	6	6	6	6
甲基·异戊基酮	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Solvesso 100	11.1	13.4	15	12.4	15.1	15.1	14.9
丙酸乙氧基乙酯	11.1	13.4	15	12.4	15.1	15.1	14.9

表 3

性能	1	2	3	4	5	6	7
VOC(g/l)	306	323	321	317	327	327	326
粘度(秒)	17.7	18.2	18.2	18.4	18.2	18.4	17.7
干燥时间 (60℃; FTH)	10	9	9	10	11	10	10
EHO(干燥1天)	8	7	4	4.8	5	5.8	4.5
硬度(50μ)	96	111	117	119	107	97	113
耐MEK性(2天)	45''	45''	2'30''	1'30''	1'30''	1'30''	1'30''

实施例 8-13

以不同的颜料/基料比(P/B)和不同的羟基/异氰酸酯基比制备底漆配制剂。去除钢板上的油脂，并打磨。将该底漆配制剂喷涂到钢板上，并在 60℃ 下干燥 30 分钟。然后，将购自 Akzo Nobel Coatings BV 的 Autocryl LV420 黑喷涂到干燥的底漆上，并在室温下干燥。配制剂列于表 4 中。所得涂层的性能列于表 5-8 中。

表 4

	P/B3.2			P/B4.0		
	8	9	10	11	12	13
聚酯低聚物 A	16.8	16.8	16.8	13.6	13.6	13.6
Disperbyk 110	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
二氧化钛	20.08	20.08	20.08	20.08	20.08	20.08
碳黑	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
硅酸镁	7.95	7.95	7.95	7.95	7.95	7.95
碳酸钙	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8
硅酸钙	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05
DBTL(10)	0.7	0.7	0.7	0.57	0.57	0.57
MTMO	0.86	0.86	0.86	0.7	0.7	0.7
Tolonate [®] HDTLV	7.7	9.6	11.5	6.2	7.75	9.3
Desmodur [®] L75	8.1	10.1	12.2	6.2	8.25	9.9
常规添加剂	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
常规溶剂	19.6	20.9	20.5	15.55	18.75	19.55
NCO/羟基比	0.80	1.00	1.20	0.80	1.00	1.20
VOC(g/l)	318	317	314	298	329	316

表 5

砂磨性(P400)	8	9	10	11	12	13
结块	5	6	8	5	8	8
砂磨难易	7	7	7	7	8	8
堵塞	8	7	7	7	7	7
成卷	5	7	7	6	7	7

表 6

底漆干燥后的层厚(μ)	100	100	105	90	100	90
底漆中的起泡	10	一些	9F	10	9F	10
面漆干燥后的层厚(μ)	53	65	74	53	65	63
EHO	9	9	9	9	9	9
面漆中的起泡	10	10	9F	9F	10	9F

表 7

浸渍后的粘结

最初	10	10	10	10	10	10
2 天	10	10	10	10	10	10
7 天	10	10	10	8	10	10
恢复	10	10	10	2 t-p/10	10	10

2 t-p=面漆与底漆之间的中间涂层粘结失败

表 8

浸渍后的起泡

2 天	9F	10	9F	9F	10	10
7 天	10	10	9F	9	10	10

实施例 14

将下列涂料组合物喷涂到去除油脂的钢板上:

聚酯低聚物 B	10.98
Disperbyk 110	2.15
二氧化钛	15.8
碳黑	0.05
碳酸钙	38.74
硫酸钡	13.51
硅酸钙	10
DBTL	0.16
Tolonate [®] HDT LV	15.9
Vestanat [®] T1890 E	15.9
Incozole [®] LV	7
常规添加剂	0.25
常规溶剂	29.66

60℃下 30 分钟后的砂磨性

砂磨难易	8
堵塞	9
结块	9
成卷	8