

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/28

C09D175/04 C08G 18/62



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00805150.X

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165561C

[22] 申请日 2000.3.16 [21] 申请号 00805150.X

[30] 优先权

[32] 1999.3.17 [33] US [31] 60/124850

[32] 2000.1.12 [33] US [31] 60/175728

[86] 国际申请 PCT/US2000/006963 2000.3.16

[87] 国际公布 WO2000/055229 英 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.17

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 P·W·乌利尔努克 钟定宇

I·哈赞

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 高固含量耐酸蚀的透明涂料组合物

[57] 摘要

本发明提供了耐腐蚀和耐划伤性的低 VOC 透明涂料组合物，最适合在多层 OEM 或整修汽车涂层中用作表层透明涂层。该涂料组合物包括异氰酸酯、硅烷和蜜胺组分。该异氰酸酯组分包括脂族多异氰酸酯。该组合物可配制成双包装或单包装涂料组合物，其中异氰酸酯官能团用封闭剂如一元醇封闭。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 透明涂料组合物，其包含：
至少一种有机溶剂，
基于组合物固体的总重量为 35% - 70% 的异氰酸酯，
基于组合物固体的总重量为 5% - 45% 的硅烷，和
基于组合物固体的总重量为 10% - 40% 的蜜胺，
其中所述异氰酸酯组分包括具有平均 2 - 6 个异氰酸酯官能团的脂族多异氰酸酯，其中所述异氰酸酯官能团通过该官能团与单体醇反应而被封闭，其中该多异氰酸酯包括六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、间-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯或它们的混合物的一种或多种三聚体，
其中所述硅烷组分包括重均分子量为约 100-30000 和具有一个或多个反应活性硅烷基团的硅烷聚合物，
其中所述蜜胺组分包括单体蜜胺、聚合物蜜胺或它们的混合物。
2. 权利要求 1 的组合物，其中所述单体醇是脂族醇。
3. 权利要求 1 的组合物，其中该组合物进一步包含一种或多种有机锡或酸催化剂。
4. 权利要求 3 的组合物，其中所述有机锡催化剂选自二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁锡、辛酸亚锡和它们的混合物。
5. 权利要求 3 的组合物，其中酸催化剂选自十二烷基苯磺酸、用胺封闭的十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸，用胺封闭的对甲苯磺酸、酸式磷酸苯基酯、用胺封闭的酸式磷酸苯基酯、二壬基苯磺酸、用胺封闭的二壬基苯磺酸以及它们的混合物。
6. 权利要求 5 的组合物，其中该胺是二甲基咪唑烷、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、N,N-二甲基乙醇胺或它们的混合物。
7. 权利要求 4 的组合物，其中该组合物包括 0.001% 至 0.5% 的所述有机锡催化剂，所有百分数是以组合物固体的总重量为基础计的重量百分数。
8. 权利要求 5 的组合物，其中该组合物包括 0.1% 至 5% 的所述酸催化剂，所有百分数是以组合物固体的总重量为基础计

的重量百分数。

9. 权利要求 1 的组合物，其中该多异氰酸酯具有平均 2.5 至 6 个异氰酸酯官能团。

10. 权利要求 1 的组合物，进一步包含流动改性树脂。

11. 权利要求 1 的组合物，其中该组合物的 VOC 是在每升组合物 0.0 - 0.472 千克有机溶剂的范围内变化。

12. 权利要求 1 的透明涂料组合物，其中从该组合物形成的在基材上的透明涂层具有的 DOI 等级至少为 80。

13. 权利要求 1 的组合物，进一步包含紫外线光稳定剂，吸光剂或它们的混合物。

14. 制备在基材上的透明涂层的方法，它包括：

施涂一层透明涂料组合物，该组合物包含：

至少一种有机溶剂，

基于组合物固体的总重量为 35% - 70% 的异氰酸酯，

基于组合物固体的总重量为 5% - 45% 的硅烷，和

基于组合物固体的总重量为 10% - 40% 的蜜胺，

其中所述异氰酸酯组分包括具有平均 2 - 6 个异氰酸酯官能团的脂族多异氰酸酯，其中所述异氰酸酯官能团通过该官能团与单体醇反应而被封闭，其中该多异氰酸酯包括六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、间-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯或它们的混合物的一种或多种三聚体，

其中所述硅烷组分包括重均分子量为约 100-30000 和具有一个或多个反应活性硅烷基团的硅烷聚合物，

其中所述蜜胺组分包括单体蜜胺、聚合物蜜胺或它们的混合物，

和

将该层固化成透明涂层。

15. 权利要求 14 的方法，其中该涂层具有的 DOI 等级至少为 80。

16. 权利要求 14 的方法，其中该涂层具有的 20° 光泽至少为 80。

17. 权利要求 14 的方法，其中该单体醇是环己醇、2-乙基己醇或它们的混合物。

18. 权利要求 14 的方法，其中所述涂层的固化是在 80℃到 160℃范围内的升高的烘烤温度下进行。

高固含量耐酸蚀的透明涂料组合物

发明背景

5 本发明一般涉及高固含量、低 VOC (挥发性的有机组分) 涂料组合物和更具体地涉及适合于在汽车 OEM 和整修应用中使用的多层涂层的低 VOC 透明涂料组合物。

底漆-透明涂料体系在汽车面漆市场中已广泛使用。人们持续努力的目的是为了改进总体外观、面漆的透明度以及在越来越高的施涂固含量下这些涂料体系的耐性能恶化方面能力。此外还努力开发具有低 VOC 的涂料组合物。还一直存在一种需求是获得在施涂之后具有各突出平衡性能特征(尤其在固含量下光泽度和影象清晰度(DOI))的透明涂料配制剂。蜜胺/丙烯酸多元醇交联的或蜜胺自缩合的涂料例如可提供具有可接受的耐划伤性的涂层, 但该涂层具有差的耐酸蚀性和在高固含量下变劣的外观。另一方面, 异氰酸酯/丙烯酸多元醇型 2K 聚氨酯涂层通常提供可接受的耐酸蚀性但该涂层具有差的耐划伤性。所以, 仍然需要获得一些涂料, 它不仅提供可接受的耐划伤性和耐酸蚀性, 而且在最低可能 VOC 下提供高光泽和 DOI。

在标题为“由异氰酸酯-甲氧基甲基蜜胺体系的共反应得到的交联涂层(Cross-Linked Coatings by Co-Reaction of Isocyanate - Methoxymethyl Melamine Systems)”(应用高分子科学杂志, 55 卷, 153-161 页, 1995 年)的文章中由 Ntsihlele 和 Pizzi 描述的一种方法是让芳族二异氰酸酯与甲氧基甲基蜜胺反应。然而, 仍然需要高固含量的透明涂料组合物, 它在长期暴露于太阳光下不变黄或变脆且能提供高光泽和 DOI。

在共同转让的 WO-A-96/25466 中描述的另一种方案涉及一种涂料组合物, 它包括: 具有至少两个酸基的组分、同时具有环氧基和硅烷官能团的聚合物和具有可溶于在涂料组合物中使用的溶剂中的稳定剂组分的丙烯酸核聚合物。

30 US4, 315, 091 中描述的再一种方案涉及适合涂布容易受有机溶剂侵蚀的精致基材如聚碳酸酯的涂料组合物, 该组合物含有部分羟基化的硅烷化合物。

发明陈述

本发明涉及包括异氰酸酯、硅烷和蜜胺组分的透明涂料组合物，其中该异氰酸酯组分包括具有平均 2-6 个异氰酸酯官能团的脂肪族多异氰酸酯。

- 5 本发明还涉及制备在基材上的透明涂层的方法，它包括：
施涂一层包含异氰酸酯、硅烷和蜜胺组分的透明涂料组合物，其中该异氰酸酯组分包含具有平均 2-6 个异氰酸酯官能团的脂肪族多

异氰酸酯；和

将该层固化成透明涂层。

本发明的众多优点之一是它的低 VOC，它低于美国环境保护署 (EPA) 目前的指导标准。

5 另一个优点是从本发明涂料组合物形成的涂层的耐划伤性、耐腐蚀性和硬度。

再一个优点是从本发明的涂料组合物形成的涂层的透明度和高光泽。

在本发明中使用的：

10 “双包装涂料组合物”是指包括分别贮存在单独的两容器中的两组分的热固性涂料组合物。这些容器典型地在密封之后可延长该涂料组合物的各组分的贮存时间。两组分在使用之前被混合成罐混物。该罐混物具有典型为几分钟(15分钟到45分钟)到几个小时(4小时到6小时)的有限贮放活化期。该罐混物在基材表面如汽车车身上施涂成
15 所需厚度的涂层。在施涂后，该层在环境条件下固化或在升高的温度下烘烤固化而在基材表面上形成了具有所需涂层性能的涂层，这些性能例如有高光泽、耐划伤性和耐环境腐蚀性。

“单包装涂料组合物”是指包括贮存在同一容器中的两组分的热固性涂料组合物。然而，一种组分被封闭以防止过早交联。在将单包
20 装涂料组合物施涂于基材上之后，该层典型地接触高温以使封闭的组分去除封闭。其后，该层在升高的温度下烘烤固化而在基材表面上形成了具有所需涂层性能的涂层，这些性能例如有高光泽度、耐划伤性和耐环境腐蚀性。

“低 VOC 涂料组合物”是指这样一种涂料组合物，它包括 0 - 0.472
25 千克有机溶剂/升(4 磅/加仑)，优选 0.118(1 磅/加仑) - 0.178 千克有机溶剂/升(1.5 磅/加仑)的组合物，根据在 ASTM D3960 中提供的程序测定。

“高固含量组合物”是指固体组分含量在 65 - 100%范围内和优选
30 大于 70%的涂料组合物，所有这些值都是基于组合物总重量的重量百分数。

“透明涂料组合物”是指在固化后得到了 DOI(影象清晰度)等级高于 80 和 20° 光泽等级高于 80 的透明涂层的一种透明涂料组合物。

“GPC 重均分子量”和“GPC 数均分子量”是指使用凝胶渗透色谱法分别测量的重均分子量和数均分子量。使用由加利福尼亚州 Palo Alto 的 Hewlett-Packard 提供的高效液相色谱仪 (HPLC)。除非另有说明,所用的液相是四氢呋喃和标准物是聚甲基丙烯酸甲酯。

5 “聚合物粒度”是指使用由 Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, N.Y 提供的 Brookhaven Model BI-90 粒度分析仪测量的聚合物颗粒的直径。该粒度仪使用准弹性光散射技术来测量聚合物颗粒的尺寸。散射强度是粒度的函数。使用基于强度加权平均的直径。这一技术被描述在 1987 年版“美国化学学会专题
10 研讨会论文集”中第 48-61 页,第三章,由 Weiner 等人撰写的标题为光子关联能谱法在粒度分级中的使用和误用 (Uses and Abuses of Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing) 的论文中。

“聚合物固体”或“组合物固体”是指其干燥状态的聚合物或组合物。
15 物。

本发明使用的“脂族”包括脂肪族和环脂族物质。

“可交联的”是指含有官能团的加合物的独立组分,所述官能团在本发明的组合物内反应得到具有良好外观、耐久性、硬度和耐划伤性的涂层。

20 “耐酸性”是指涂层表面所提供的抵抗环境(例如酸雨)的化学腐蚀作用的性能。

“耐划伤性”是指涂层提供的耐机械磨损的性能,例如涂层表面如汽车车身的磨损,它通常发生在涂层表面的洗涤和清洗过程中。

25 申请人已经出乎意料地发现,与在典型的热固性涂料组合物(即使用聚合物和交联组分的那些)中使用的常规方法相反,非常可行的路线在于将一种在传统上被认为是交联剂的混合物用于产生独特的低 VOC、高固含量的透明涂料组合物,该组合物产生的涂层具有优异涂层性能如透明度和耐划伤性及耐腐蚀性。申请人进一步出乎意料地发现,通过在透明涂料组合物中包含硅烷组分,固含量能够进一步提
30 高,但不会牺牲耐腐蚀和耐划伤性、光泽度、DOI 和其它所需涂层性能。可以相信,该硅烷组分替代了在涂料组合物中通常使用的溶剂并在固化时反应产生稳定和持久的交联结构。因此,所获得的涂料组合

物的粘度能够在不牺牲涂层性能的前提下显著降低。

该透明涂料组合物包括异氰酸酯、硅烷和蜜胺组分。该异氰酸酯组分包括具有平均 2 到 6 个，优选 2.5 到 6 个且更优选 3 到 4 个异氰酸酯官能团的脂族多异氰酸酯。该涂料组合物包括 35% - 70%，优选 40% - 60%，和最优选 45% - 55% 的脂肪族多异氰酸酯，该百分比是以组合物固体的总重量为基础计的重量百分数。

合适的脂肪族多异氰酸酯的例子包括脂肪族或环脂族二、三或四-异氰酸酯，它可以是或不是烯属不饱和的，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 -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, 3-二异氰酸根环己烷，反式-亚乙烯基二异氰酸酯，二环己基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯，3, 3'-二甲基二环己基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯，间-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，具有异氰脲酸酯结构单元的多异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯，2 分子的二异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的脲啶二酮 (uretidiones) 或异佛尔酮二异氰酸酯的脲啶二酮或异佛尔酮二异氰酸酯与 1 分子的二醇如乙二醇的加合物，3 分子的六亚甲基二异氰酸酯和 1 分子的水的加合物 (以商标 Desmodur[®] N 购自宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司)。

芳族多异氰酸酯不适合用于本发明中，因为由其形成的透明涂层对光太敏感和随着时间的推移会泛黄并在长期暴露于太阳光下会开裂。结果此类透明涂层是不耐久的。

如果需要，聚合物异氰酸酯的异氰酸酯官能团能够用单体醇封闭，以防止在单包装组合物中过早交联。一些合适的单体醇类包括甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，异丙醇，异丁醇，己醇，2-乙基己醇和环己醇。

涂料组合物的蜜胺组分包括合适的单体或聚合物型蜜胺或它们的混合物。烷氧基单体蜜胺是优选的。该涂料组合物包括 10% - 40%，优选 15% - 35%，和最优选 20% - 30% 的蜜胺，该百分比是以组合物固体的

总重量为基础计的重量百分数。

在本发明的上下文中，术语“烷氧基单体蜜胺”是指低分子量蜜胺，它含有平均三个或更多个用 C₁-C₅ 一元醇如甲醇、正丁醇或异丁醇加以醚化的羟甲基/每个三嗪核，并具有至多约 2 和优选约 1.1-1.8 的平均缩合度，且具有比例不低于约 50wt% 的单核物质。该聚合物蜜胺具有高于 1.9 的平均缩合度。

一些合适的此类单体蜜胺包括高度烷基化的蜜胺，如甲基化，丁基化，异丁基化的蜜胺和它们的混合物。更特别地，六羟甲基蜜胺、三羟甲基蜜胺、部分甲基化的六羟甲基蜜胺、和五甲氧基甲基蜜胺是优选的。六羟甲基蜜胺和部分甲基化的六羟甲基蜜胺是更优选的和六羟甲基蜜胺是最优选的。

这些合适的单体蜜胺中的许多是通过商业途径提供。例如 Cytec Industries Inc., West Patterson, New Jersey 提供 Cymel® 301 (聚合度为 1.5, 95% 甲基和 5% 羟甲基), Cymel® 350 (聚合度为 1.6, 84% 甲基和 16% 羟甲基), 303, 325, 327 和 370, 它们全部是单体蜜胺。合适的聚合物蜜胺包括高氨基(部分烷基化, -N, -H)蜜胺, 已知为 Resimene™ BMP5503 (分子量 690, 多分散性为 1.98, 56% 丁基, 44% 氨基), 由密苏里州圣路易斯市的 Solutia Inc. 提供, 或由新泽西州 West Patterson 市的 Cytec Industries Inc. 提供的 Cymel® 1158。

Cytec Industries Inc. 还提供 Cymel® 1130 @ 80% 固体含量 (聚合度为 2.5), Cymel® 1133 (48% 甲基, 4% 羟甲基和 48% 丁基), 两者都是聚合物蜜胺。

涂料组合物优选包括固化时增强组分交联的一种或多种催化剂。通常, 该涂料组合物包括 0.1%-5%、优选 0.1-2%、更优选 0.5%-2% 和最优选 0.5-1.2% 的催化剂, 该百分比是以组合物固体的总重量为基础计的重量百分数。

一些合适催化剂包括普通酸催化剂, 如芳族磺酸, 例如十二烷基苯磺酸, 对甲苯磺酸和二壬基萘磺酸, 它们或是未封闭的或用胺如二甲基咪唑烷和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇、N,N-二甲基乙醇胺或它们的混合物来封闭。能够使用的其它酸催化剂是强酸, 如磷酸, 更特别地酸式磷酸苯基酯, 它可以是未封闭的或用胺封闭。

除了前面这些外，该涂料组合物优选包括少量的一种或多种有机锡催化剂，如二月桂酸二丁锡，二乙酸二丁基锡，辛酸亚锡，和氧化二丁锡。二月桂酸二丁锡是优选的。有机锡催化剂的添加量通常是0.001% - 0.5%，优选0.05% - 0.2%和更优选0.1% - 0.15%，该百分比是以组合物固体的总重量为基础计的重量百分数。

优选将这些催化剂加到该蜜胺组分中。

涂料组合物的硅烷组分通常包括含有至少一个反应活性硅烷基团的聚合物。该涂料组合物包括5% - 45%、优选10% - 40%，和最优选15% - 35%的硅烷组分，该百分数是以组合物固体的总重量为基础计的重量百分数。

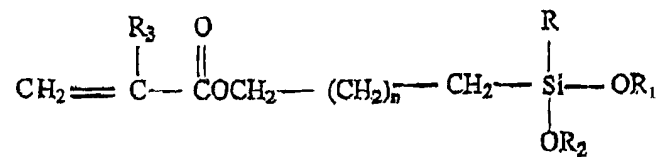
适合用于本发明的硅烷聚合物具有大约100至30,000、优选大约120到25,000和更优选大约150到7,500的重均分子量。这里公开的所有分子量是通过使用聚苯乙烯标准样品由凝胶渗透色谱法测定的。

这里合适的硅烷聚合物是具有大约30 - 95%、优选40 - 60% (按重量计)的含有烯属不饱和非硅烷的单体和大约5 - 70%、优选40 - 60% (按重量计)的含有烯属不饱和硅烷的单体的聚合产物，以该硅烷聚合物的重量为基础计。合适的含烯属不饱和非硅烷的单体是丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯和它们的任何混合物，其中烷基具有1 - 12个碳原子，优选3 - 8个碳原子。

用于形成硅烷聚合物的合适甲基丙烯酸烷基酯单体包括：甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丙基酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸异丁基酯，甲基丙烯酸戊基酯，甲基丙烯酸己基酯，甲基丙烯酸辛基酯，甲基丙烯酸壬基酯，和甲基丙烯酸月桂酯。类似地，合适的丙烯酸烷基酯单体包括丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丙基酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸戊基酯，丙烯酸己基酯，丙烯酸辛基酯，丙烯酸壬基酯，和丙烯酸月桂基酯。脂环族甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯也可使用，例如，如甲基丙烯酸三甲基环己基酯，丙烯酸三甲基环己基酯，甲基丙烯酸异丁酯，丙烯酸叔丁基环己基酯，或甲基丙烯酸叔丁基环己基酯。丙烯酸芳基酯和甲基丙烯酸芳基酯如丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸苄基酯也能够使用。应该理解的是，前述单体的混合物也是合适的。

除了丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸酯之外，其它可聚合的不含硅烷的单体，至多占聚合物的约 50% (按重量计)，能够用于硅烷聚合物中，目的是为了达到所需性能如硬度、外观和耐划伤性。此类其它单体的例子是苯乙烯，甲基苯乙烯，丙烯酰胺，丙烯腈和甲基丙烯腈。苯乙烯的用量可以是硅烷聚合物的 0 - 50%，优选 5% - 30% (按重量计)。

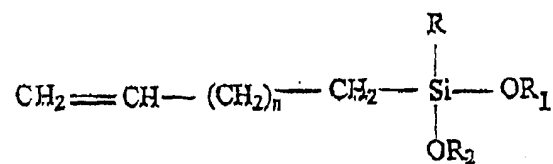
可用于形成硅烷聚合物的合适的含硅烷的单体是具有以下结构式的烷氧基硅烷：



10 其中 R 是 CH₃，CH₃CH₂，CH₃O，或 CH₃CH₂O；R₁ 和 R₂ 是 CH₃ 或 CH₃CH₂；和 R₃ 是 H，CH₃ 或 CH₃CH₂；和 n 是 0 或者 1 - 10、优选 1 - 4 的正整数。优选，R 是 CH₃O 或 CH₃CH₂O 和 n 是 1。

此类烷氧基硅烷的典型实例是丙烯酸根合烷氧基硅烷 (acrylatoalkoxy silanes)，如 γ-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷
15 和甲基丙烯酸根合烷氧基硅烷 (methacrylatoalkoxy silanes) 如 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，和 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷。

其它合适的烷氧基硅烷单体具有下面结构式：



20

其中 R、R₁ 和 R₂ 是如上所述和 n 是 1 到 10、优选 1 到 4 的正整数。此类烷氧基硅烷的例子是乙烯基烷氧基硅烷，如乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷。

其它合适的含硅烷的单体是酰氧基硅烷，包括丙烯酰氧基硅烷
25 (acrylatoxy silane)，甲基丙烯酰氧基硅烷 (methacrylatoxy

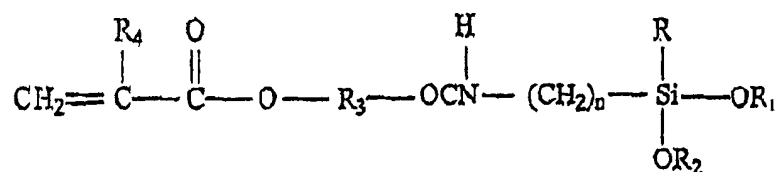
silane) 和乙烯基乙酰氧基硅烷, 如乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷, 丙烯酸根合丙基三乙酰氧基硅烷, 和甲基丙烯酸根合丙基三乙酰氧基硅烷。应该理解的是, 前述含硅烷的单体的混合物也是适用的。

与硅烷聚合物的前述组分一致, 可用于本发明涂料组合物中的硅烷聚合物的一个具体例子可含有下列组分: 大约 15-25%(按重量计) 苯乙烯, 大约 30-60%(按重量计) 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 和大约 25-50%(按重量计) 甲基丙烯酸三甲基环己基酯。

一种优选的硅烷聚合物含有: 大约 30%(按重量计) 苯乙烯, 大约 50wt% 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 和大约 20wt% 的非官能化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 如甲基丙烯酸三甲基环己基酯, 丙烯酸丁酯, 和甲基丙烯酸异丁基酯和它们的任何混合物。

硅烷官能化大分子单体还可用于形成硅烷聚合物。这些大分子单体是具有反应活性基团如环氧基或异氰酸酯基的含硅烷的化合物与具有反应活性基团(典型为羟基或环氧基, 它与硅烷单体表现共反应活性)的烯属不饱和的不含硅烷的单体的反应产物。有用的大分子单体的例子是羟基官能化烯属不饱和单体如在烷基中含有 1-4 个、优选 2-3 个碳原子的羟烷基丙烯酸或甲基丙烯酸酯与异氰酸根合烷基烷氧基硅烷如异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷的反应产物。

以上所提及的硅烷官能化大分子单体的典型实例是具有以下结构式的那些:



其中 R, R₁, 和 R₂ 如上所述; R₄ 是 H 或 CH₃, R₃ 是具有 1-8 个、优选 1-4 个碳原子的亚烷基和 n 是 1 到 8、优选 1 到 4 的正整数。

本发明的涂料组合物, 被配制成高固含量涂料体系时, 进一步含有至少一种有机溶剂, 该溶剂通常选自芳族烃如石脑油或二甲苯; 酮类, 如 2-庚酮, 甲基异丁基酮, 丁酮或丙酮; 酯类如乙酸丁酯或乙酸己酯; 和二醇醚酯类, 如丙二醇单甲醚乙酸酯。有机溶剂的添加量取

决于所需固体含量以及组合物的所需 VOC 量。如果需要，该有机溶剂可被加入到该粘结剂的两组分中。

5 本发明的涂料组合物还可含有常规添加剂如稳定剂，和流变调节剂，流动剂，和增韧剂。此类添加剂当然取决于该涂料组合物的预定用途。当该组合物用作透明涂料时，影响固化涂层的透明度的任何添加剂不包括在内。前述添加剂可加入到其中一种组分或两者之中，这取决于涂料组合物的预定用途。

10 本发明的透明涂料组合物能够以双包装涂料组合物形式提供，其中第一包装组分包括多异氰酸酯组分，第二包装组分包括蜜胺组分。通常，第一和第二包装组分被贮存在独立的容器中并在使用之前混合。该容器优选进行气密性密封以防止在贮存过程中降解。该混合例如可在混合喷嘴中或在容器中进行。

另外，当多异氰酸酯的异氰酸酯官能团被封闭时，涂料组合物的两组分能够以单包装涂料组合物形式贮存在同一容器中。

15 为了改进涂料组合物的透明漆层的耐候性，可添加基于组合物固体的重量而言大约 0.1 - 5wt% 紫外光稳定剂或紫外光稳定剂和吸收剂的混合物。这些稳定剂包括紫外线吸收剂、屏蔽剂、猝灭剂和特定的受阻胺光稳定剂。同时，还能够添加基于组合物固体的重量而言大约 0.1 - 5wt% 的抗氧化剂。有用的典型紫外光稳定剂包括二苯甲酮，如
20 羟基十二烷基二苯甲酮，2,4-二羟基二苯甲酮；三唑，如 2-苯基-4-(2',4'-二羟基苯甲酰基)三唑；和三嗪，如三嗪的 3,5-二烷基-4-羟苯基衍生物，和三唑类如 2-(苯并三唑-2-基)-4,6-双(甲基乙基-1-苯基乙基)苯酚，2-(3-羟基-3,5'-二叔戊基苯基)苯并三唑，2-(3',5'-双(1,1-二甲基丙基)-2'-羟苯基)-2H-苯并三唑，苯丙酸，
25 3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-C₇₋₉-支链烷基酯类，和 2-(3',5'-双(1-甲基-1-苯基乙基)-2'-羟苯基)苯并三唑。

典型的受阻胺光稳定剂是双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯，双(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯和双(N-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯。紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂的有用共混物的一种是双(N-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯和苯丙酸，3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-C₇₋₉-支链烷基酯类。紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂的另一有用共混

物是 2-(3', 5'-双(1-甲基-1-苯乙基)-2'-羟苯基)苯并三唑和癸烷二酸, 双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)酯, 两者都由 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York 分别以商标 Tinuvin[®] 900 和 Tinuvin[®] 123 提供。

- 5 本发明的涂料组合物任选含有 0.1% - 40%, 优选 5% - 35%, 更优选 10% - 30% 的流动改性树脂, 如非水性分散体 (NAD), 所有百分比是基于组合物固体的总重量。流动改性树脂的重均分子量一般在 20,000 到 100,000 范围内, 优选在 25,000 到 80,000 范围内和更优选在 30,000 到 50,000 范围内变化。
- 10 非水性分散体型树脂是通过在聚合物分散稳定剂和有机溶剂存在下分散聚合至少一种乙烯基单体来制备。聚合物分散稳定剂可以是在无水分散体领域中常用的任何已知的稳定剂, 并可包括下面的物质 (1) 至 (9) 作为实例:
- (1) 在分子内具有约 1.0 个可聚合双键的聚酯大分子单体, 它可
15 通过丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯加成到含羟基脂肪酸如 12-羟基硬脂酸的自缩合聚酯上来获得;
- (2) 由在 (1) 中提及的聚酯大分子单体与甲基丙烯酸甲酯和/或其它(甲基)丙烯酸酯或乙烯基单体进行共聚合所制备的梳型聚合物;
- (3) 可由在 (2) 中描述的聚合物与少量(甲基)丙烯酸缩水甘油酯
20 共聚合并然后将(甲基)丙烯酸加成到它的缩水甘油基上以引入双键的两步骤获得的聚合物;
- (4) 通过共聚合至少 20wt% 的含有 4 个或 4 个以上碳原子的一元醇的(甲基)丙烯酸酯所制备的含羟基丙烯酸共聚物;
- (5) 可通过向在 (4) 项提及的共聚物中引入至少 0.3 个双键/每分子
25 子(基于其数均分子量)获得的丙烯酸系共聚物。引入双键的方法例如可包括将丙烯酸类聚合物与少量(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚合, 然后将(甲基)丙烯酸加成到缩水甘油基上;
- (6) 对矿油精有高度耐受性的烷基蜜胺树脂;
- (7) 油度不低于 15% 的醇酸树脂和/或通过可将可聚合的双键引入
30 到该醇酸树脂中可获得的树脂。引入双键的方法例如可包括将(甲基)丙烯酸缩水甘油酯加成到醇酸树脂中的羧基上的反应;
- (8) 对矿油精有高耐受性的无油型聚酯树脂, 油度低于 15% 的醇

酸树脂, 和/或可通过引入双键到所述醇酸树脂中获得的树脂;

(9) 引入了可聚合的双键的醋酸丁酸纤维素酯。引入双键的示例性方法包括将甲基丙烯酸异氰酸根乙基酯加成到醋酸丁酸纤维素酯上的反应。

5 这些分散稳定剂能够单独使用或以混合物形式使用。

在以上提及的分散稳定剂中, 对于本发明的目的而言优选的是能够溶于极性较低溶剂如脂肪族烃中在一定程度上能确保膜性能要求的那些稳定剂。作为满足此类条件的分散稳定剂, 在(4)和(5)中提及的丙烯酸系共聚物是理想的: 它们自己不仅能很好地调节分子量、
10 玻璃化转变温度、极性(聚合物 SP 值)、羟值、酸值和其它参数, 而且在耐气候性上表现优异。更理想的是每分子含有平均 0.2-1.2 个可聚合双键的丙烯酸系共聚物, 它们已与分散的粒子进行接枝共聚。

根据本发明, 使用的非水性分散体树脂能够容易地在前面所述的
15 的聚合物分散稳定剂和有机溶剂(主要含有脂族烃)存在下通过分散体聚合至少一种乙烯基单体来制备。分散稳定剂和乙烯基单体可溶于有机溶剂中。然而, 由乙烯基单体形成的聚合物颗粒不溶于溶剂中。

形成适合作为聚合物分散稳定剂的丙烯酸系共聚物的单体组分和形成分散的粒子的乙烯基单体, 实际上可以是任何可自由基聚合的
20 不饱和单体。许多种单体能够用于此目的。此类单体的典型实例包括下面这些:

(a) 丙烯酸或甲基丙烯酸的酯类, 例如丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-18} 烷基酯, 如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙基酯、丙烯酸异丙基酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己基酯、丙烯酸辛基酯、丙烯酸月桂基酯、
25 丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙基酯、甲基丙烯酸异丙基酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己基酯、甲基丙烯酸辛基酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸硬脂基酯; 丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油基酯; 丙烯酸的或甲基丙烯酸的 C_{2-8} 链烯基酯, 如丙烯酸烯丙基酯, 和甲基丙烯酸烯丙基酯; 丙烯酸或
30 甲基丙烯酸的 C_{2-8} 羟烷基酯, 如丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙基酯, 和甲基丙烯酸羟丙基酯; 和丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{3-18} 链烯基氧基烷基酯, 如丙烯酸烯丙基氧基乙基酯, 和甲基丙烯酸

烯丙基氧基乙基酯；

(b) 乙烯基芳族化合物，例如，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，对-氯苯乙烯，和乙烯基吡啶；

5 (c) α , β -烯键式不饱和酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和巴豆酸；

(d) 丙烯酸或甲基丙烯酸的酰胺，例如，丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基 丙烯酰胺、N-羟甲基 丙烯酰胺，N-丁氧基甲基 甲基丙烯酰胺，和 N-羟甲基 甲基丙烯酰胺；

10 (e) 其它：例如，丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基·异丙烯基酮、乙酸乙烯酯、Veova 单体 (Shell Chemicals, Co., Ltd. 的产品；具有含 10 个碳原子的高度支化结构的合成饱和一元羧酸的混合乙烯基酯)、丙酸乙烯基酯、新戊酸乙烯基酯、甲基丙烯酸异氰酸根乙基酯、(甲基)丙烯酸全氟环己基酯、对-苯乙烯磺酰胺、N-甲基-对-苯乙烯磺酰胺，和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

15 在以上提及的单体中，下面物质能够以特别的优势用于制备用作分散稳定剂的丙烯酸系共聚物：

基于较长链、低极性单体的混合单体，如甲基丙烯酸正丁基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、和甲基丙烯酸硬脂基酯，根据需要补充苯乙烯、(甲基)丙烯酸 20 甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸丙基酯、和(甲基)丙烯酸。该分散稳定剂可通过将(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯或甲基丙烯酸异氰酸根乙基酯加成到单体的共聚物中引入可聚合双键来制备。

25 用作分散稳定剂的丙烯酸系共聚物，能够容易地根据已知的溶液聚合方法通过使用自由基聚合引发剂来制备。

分散稳定剂的数均分子量优选是在约 1,000 到 50,000 范围内和，为获得更好的结果，在大约 3,000 到 20,000 范围内。

30 在以上提及的单体中，用于形成分散的聚合物粒子的特别优选的乙烯基单体主要含有较高极性的单体，如(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸正丁基酯、和丙烯腈，根据需要可补充(甲基)丙烯酸，和(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯。通过共聚合少量的多官能单体，如二乙烯基苯和二甲基丙烯酸乙二醇酯，通过共聚合具

有可相互反应的官能团的多种单体，如甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸，或通过共聚合自反应活性单体，如 N-烷氧基甲基化丙烯酰胺，和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，还有可能提供在分子中已交联的凝胶颗粒。

- 5 在进行分散聚合时，分散稳定剂与形成分散粒子的乙烯基单体的比率可选择在大约 5/95 到大约 80/20(按重量计)、优选大约 10/90 到大约 60/40(按重量计)范围内，且该分散聚合反应能够通过已知方法在自由基聚合引发剂存在下进行。

尽管所获得的非水性分散体型丙烯酸系树脂的粒度通常是在大约 0.05 微米至 2 微米之间，但从贮存时间内的稳定性和膜的光泽度、光滑度和耐气候性方面考虑，在大约 0.1 微米到 0.7 微米范围内是优选的。

在使用中，双包装涂料组合物的含有多异氰酸酯的第一包装组分和含有蜜胺和硅烷组分的第二包装组分刚好在使用之前，或在用于形成罐混物(它具有大约 10 分钟到大约 6 小时的有限贮存寿命)之前约 5 - 30 分钟进行混合。其后，它变得太粘稠而无法通过常规施涂系统如喷涂来涂布。典型地由传统方法如喷雾、静电喷涂、辊涂、浸涂或刷涂法在基材上施涂一层罐混物。通常，在金属基材如汽车车身上施涂厚度在 25 微米至 75 微米范围内的透明涂层，该基材常常预涂了其它涂层，如电泳涂层、底漆层和第一道涂层。该双包装涂料组合物可在施涂之后在约 80°C - 160°C 下烘烤大约 60 到 10 分钟。

当使用含有封闭多异氰酸酯的单包装涂料组合物时，使用前述施涂技术在基材上施涂的它的涂层是在 80°C 至 200°C 范围内、优选在 80°C 至 160°C 范围内的烘烤温度下，固化大约 60 到 10 分钟。可以理解的是，实际的烘烤温度将根据催化剂和其用量，被固化的涂层厚度和封端异氰酸酯官能团和在涂料组合物中使用的蜜胺来变化。在原始设备制造 OEM(Original Equipment Manufacture)条件下前述烘烤步骤的使用是特别有用的。

本发明的透明涂料组合物适合于为各种基材如金属、木材和混凝土基材提供透明涂层。本发明的组合物尤其适合于在汽车 OEM 或整修应用中提供透明涂层。这些组合物也适合在工业和维护涂布应用中用作透明涂层。

本发明在下面实施例中来进一步说明：

实施例

封闭的异氰脲酸酯 1

在装有混合器和冷凝器的烧瓶中，在氮气氛围下将 500 份 2-庚酮、1211 份 2-乙基己醇和 0.3 份二月桂酸二丁基锡的混合物加热至 60℃。然后将 1796 份的己烷二异氰酸酯的异氰脲酸酯(由 Bayer 公司提供的 Desmodur[®] 3300)加入到反应混合物中，导致放热反应。通过将反应温度维持在 100℃或低于 100℃来控制放热反应。然后添加 45 份 2-庚酮。该反应混合物在 90℃下保持 1 小时，得到己烷二异氰酸酯的 2-乙基己醇封闭的异氰脲酸酯。

封闭的异氰脲酸酯 2

在装有混合器和冷凝器的烧瓶中，在氮气氛围下将 1044 份 2-庚酮、1746 份的己烷二异氰酸酯的异氰脲酸酯(由宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer 公司提供的 Desmodur[®] 3300)和 0.3 份二月桂酸二丁基锡的混合物加热至 80℃。然后经过 20 分钟的时间将 902 份环己醇加入到反应混合物中，随后添加 45 份的 2-庚酮。该反应混合物在 100℃下保持 1.5 小时，得到己烷二异氰酸酯的环己醇封闭的异氰脲酸酯。

硅烷聚合物 1

在装有混合器和冷凝器的烧瓶中，将 158 份脂族溶剂加热回流。经过 240 分钟的时间添加 140 份苯乙烯，140 份甲基丙烯酸异冰片基酯，304 份甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Witco提供的 UCARSIL[®] A-174)，82 份脂族溶剂和 16 份过乙酸叔丁基酯的混合物。该反应混合物被保持 1 小时，得到含有甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的聚合物。

25 硅烷聚合物 2 (硅烷官能化聚氨酯聚合物)

在氮气氛围中，向装有加热套、搅拌器的 5 升反应器中，加入 1035.7 份 Aromatic 100 溶剂，206.48 份 碳酸丙二酯(由德克萨斯州 Austin 的 Huntsman 公司提供)，和 340.2 份氨基丙基三甲氧基硅烷(由纽约 Tarrytown 的 OSI 公司提供)。在搅拌下将反应混合物加热至 120℃，保持 4 小时，然后冷却至 100℃。添加 570.49 份环己醇(由威斯康辛州密尔沃基市的 Aldrich 化学公司提供)、40 份 Aromatic 100 溶剂，和 0.3 份二月桂酸二丁基锡催化剂(由宾夕法尼亚州阿伦

敦市的 Air Products 提供)的一批料。其后,添加 1472.7 份 Desmodur[®] 3300 多异氰酸酯(由宾夕法尼亚州匹兹堡市的 Bayer Corporation 提供)与 240 份 Aromatic 100 溶剂的多异氰酸酯溶液。调节添加速率,通过使反应温度保持在 120℃ 来控制放热反应。该反应混合物是为 120

5 ℃ 下保持 3.8 小时,在此之后异氰酸酯已完全消耗,这可通过在红外光谱中在 2220cm⁻¹ 处异氰酸酯吸收峰的消失来证实。所获得的硅烷聚合物在 70.52% nv 下具有 12,300 cps 的粘度。应该指出的是,若不存在硅烷官能团,该聚合物将具有相当于前述硅烷聚合物粘度的三倍的粘度。

10 前述组分和在下表 1 中描述的另外的组分一起用于制备本发明的实施例 1 和对比实施例 1 和 2 的透明涂料组合物。

表 1: 透明涂料组合物

	对比实施例 1	对比实施例 2	实施例 1
单体蜜胺 ¹	32	32	32
封闭的异氰脲酸酯 1		58	37
封闭的异氰脲酸酯 2	60		
硅烷聚合物 1			28
NAD ²	46	46	31
HALS Tinuvin [®] 123 ³	2	2	2
UVA Tinuvin [®] 1130 ⁴	2	2	2
催化剂 1 ⁵	4.5	4.5	3.5
催化剂 2 ⁶			0.1

1 1 Cymel[®] 1168 (甲基化丁基化蜜胺, 购自 Cytec Industries Inc., West Patterson, New York)

15 2 根据美国专利 5,747,590 在 8 栏 46-68 行和 9 栏 1-25 行中的描述制备, 全部引入本文供参考

3 由 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, 纽约提供

4 由 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, 纽约提供

5 由 King Industries, Norwalk, Connecticut 提供的 2-氨基

20 -2-甲基-1-丙醇的酸式磷酸苯基酯盐

6 二月桂酸二丁基锡, 由 Air Product, Allentown, Pennsylvania 提供

在涂过底漆的磷酸盐处理过的钢板上的第一道涂层上以湿-湿方式喷涂了实施例 1 和对比实施例 1 和 2 的透明涂料组合物的涂层，然后在 140℃ 下烘烤固化 30 分钟而在其上形成涂层。当前述硅烷聚合物 1 加入到蜜胺/异氰酸酯组分中时，申请人意外发现涂层性能得到奇迹般的改进，测量和记录的实施例 1 和对比实施例 1 和 2 的涂层性能能够从下表 2 中看出：

表 2: 性能

性能	试验方法	对比 实施例 1	对比 实施例 2	实施例 1
干膜厚度	ASTM D1400	32 微米	32 微米	32 微米
20° 光泽	ASTM D523	84	84	94
DOI	ASTM D5767	83	80.2	92.3
屠康 (Tukon) 硬度	ASTM D1474	6.2	14.1	14.1
%保留率, 干耐划伤性	ASTM D5178	80	92	98
%保留率, 湿耐划伤性	ASTM D5178	92	81	86
酸腐蚀性	Jacksonville, Florida 曝露 3 个月 ¹	8.33	6.17	5.5

1 根据 1-10 的评判标准(1 是最佳和 10 是最差)。

10 从表 2 中报告的数据可以清楚地看出，在透明涂料组合物中存在的硅烷聚合物显著改进了涂层的外观，具有基本上相当的或更好的耐酸蚀性和耐划伤性和涂膜硬度。