



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101410427 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200780011161.9

C08G 18/24(2006.01)

(22) 申请日 2007.03.21

C08G 18/80(2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 18/48(2006.01)

11/278,030 2006.03.30 US

C09D 175/04(2006.01)

C08G 18/58(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.09.26

(56) 对比文件

WO 00/34398 A1, 2000.06.15, 权利要求

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/064470 2007.03.21

1-5.

US 5089645 A, 1992.02.18, 说明书第3栏第

(87) PCT申请的公布数据

W02007/117900 EN 2007.10.18

5行一第8栏第15行.

US 6353057 B1, 2002.03.05, 权利要求1.

(73) 专利权人 巴斯夫公司

地址 美国密执安

审查员 封志强

(72) 发明人 T·迪森伯 C·G·奥尔蒂斯

K·H·格罗斯-布林克豪斯 G·奥特

H·罗伊特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08G 18/22(2006.01)

C08G 18/64(2006.01)

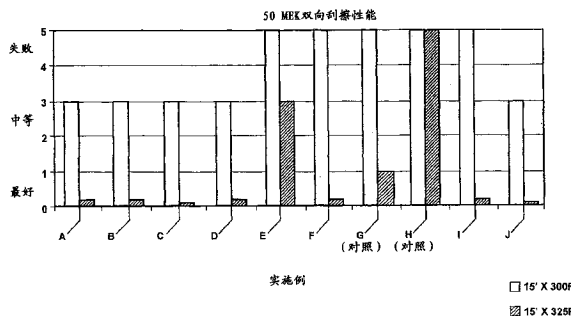
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 5 页

(54) 发明名称

催化形成氨基甲酸酯涂层的反应的方法和用于所述方法的络合物

(57) 摘要

通过羟基官能的树脂与封端的异氰酸酯交联剂的反应形成的氨基甲酸酯涂层。催化这种方法包括由树脂和 / 或交联剂形成聚合物配体。所述方法还包括将金属催化剂与聚合物配体混合, 以使金属催化剂与聚合物配体络合。所述方法另外包括使树脂和交联剂反应以形成氨基甲酸酯涂层。



1. 一种催化羟基官能的树脂与封端的异氰酸酯交联剂的反应以形成氨基甲酸酯涂层的方法,所述方法包括如下步骤:

由树脂和 / 或交联剂形成聚合物配体;

将金属催化剂与聚合物配体合并,以使金属催化剂与聚合物配体络合;

任选地在树脂和交联剂反应之前引入含颜料的组合物;

任选地在树脂和交联剂反应之前用酸中和树脂;和

使树脂和交联剂反应以形成氨基甲酸酯涂层。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中由树脂和 / 或交联剂形成聚合物配体的步骤包括使树脂和 / 或交联剂羧基化。

3. 权利要求 2 所述的方法,其中将金属催化剂与聚合物配体合并的步骤包括将金属催化剂与羧基化的树脂和 / 或羧基化的交联剂合并,使得金属催化剂与羧基化的树脂和 / 或羧基化的交联剂络合。

4. 权利要求 1 所述的方法,其中聚合物配体是由树脂形成的,和羧基化的步骤包括使酸酐与树脂反应。

5. 权利要求 1 所述的方法,其中聚合物配体是由交联剂形成的,和羧基化的步骤包括使羟基官能的羧酸与交联剂反应。

6. 权利要求 1 所述的方法,其中将金属催化剂与聚合物配体合并的步骤包括引入通式  $MO$  或  $M(OH)_n$  或  $R^4_xMO$  的金属催化剂,其中  $M$  是选自  $Bi$ 、 $Sn$ 、 $Sb$ 、 $Zn$ 、 $Y$ 、 $Al$ 、 $Pb$ 、 $Zr$ 、 $Ce$ 、 $Cu$  的金属及其混合物, $O$  表示氧原子, $OH$  表示氢氧根离子, $n$  是满足  $M$  的化合价的整数, $R^4$  是具有 4 到 15 个碳原子的有机基团,和  $x$  是 1 到 6 的整数。

7. 权利要求 1 所述的方法,其中将金属催化剂与聚合物配体合并的步骤在由树脂和 / 或交联剂形成聚合物配体的步骤的同时进行或者在形成聚合物配体之后和在树脂与交联剂反应以形成氨基甲酸酯涂层之前进行。

8. 权利要求 1 所述的方法,其另外包括在树脂与交联剂反应的步骤之前引入包含颜料的组合物的步骤,和将金属催化剂引入包含颜料的组合物,以便金属催化剂与聚合物配体络合。

9. 权利要求 1 所述的方法,其中羟基官能的树脂包括胺改性的环氧树脂。

10. 权利要求 1 所述的方法,其中氨基甲酸酯涂层是阴极电泳涂层或阳极电泳涂层。

11. 一种用于催化氨基甲酸酯涂料组合物的络合物,所述络合物包括如下物质的反应产物:

聚合物配体;和

与所述聚合物配体络合的金属催化剂;

其中所述聚合物配体是由羟基官能的树脂和 / 或封端的异氰酸酯交联剂形成的。

12. 权利要求 11 所述的络合物,其中所述聚合物配体包括所述羟基官能的树脂与酸酐的反应产物。

13. 权利要求 12 所述的络合物,其中所述羟基官能的树脂包括胺改性的环氧树脂。

14. 权利要求 11 所述的络合物,其中所述金属催化剂具有通式  $MO$  或  $M(OH)_n$  或  $R^4_xMO$ ,其中

$M$  是选自  $Bi$ 、 $Sn$ 、 $Sb$ 、 $Zn$ 、 $Y$ 、 $Al$ 、 $Pb$ 、 $Zr$ 、 $Ce$ 、 $Cu$  的金属及其混合物,

O 表示氧原子，

OH 表示氢氧根离子，

n 是满足 M 的化合价的整数，

R<sup>4</sup> 是 4 到 15 个碳原子的有机基团，和

x 是 1 到 6 的整数。

15. 权利要求 11 所述的络合物，其中所述氨基甲酸酯涂料组合物是阴极电泳涂料组合物或阳极电泳涂料组合物。

## 催化形成氨基甲酸酯涂层的反应的方法和用于所述方法的络合物

### 技术领域

[0001] 本发明一般地涉及催化羟基官能的树脂与封端的异氰酸酯交联剂的反应以形成氨基甲酸酯涂层的方法。更具体地,本发明利用络合物来催化所述反应,所述络合物为聚合物配体和与该聚合物配体络合的金属催化剂的反应产物。所述聚合物配体由羟基官能的树脂和 / 或封端的异氰酸酯交联剂形成。

### 背景技术

[0002] 已知封端的异氰酸酯交联剂用作涂料组合物的组分,其与羟基官能的树脂结合用于在基底上形成氨基甲酸酯涂层。一旦涂料组合物充分固化,则得到氨基甲酸酯涂层。列举的氨基甲酸酯涂层包括氨基甲酸酯粉末涂层、氨基甲酸酯汽车底涂层、氨基甲酸酯汽车透明涂层、氨基甲酸酯电泳涂层、氨基甲酸酯打底涂层、氨基甲酸酯线圈和电线涂层等。

[0003] 还已知封端的异氰酸酯交联剂需要在高温下固化(例如超过 320 °F,甚至超过 350 °F),因为在高温下,与交联剂结合的封端基团从交联剂去封(即脱去),和留下游离的异氰酸酯(NCO)官能团。然后,游离的NCO官能团能够与树脂的羟基官能团反应,以形成作为氨基甲酸酯涂层的交联网络。

[0004] 即使在高温下,交联剂的去封仍是缓慢的,和在没有催化剂的情况下典型地产生固化响应差的氨基甲酸酯涂层,使得到的涂层“烘烤不足”或“固化不足”。因而,已经采用金属催化剂并使其与高温一起起作用来促进交联剂的去封和改善涂层的固化响应。使用这种催化剂还解决了固化温度的变化,所述固化温度变化在烘烤不足情况下经常发生,从而不能实现用于氨基甲酸酯涂层固化的目标温度。

[0005] 金属催化剂典型地包括金属氧化物例如氧化锡、氧化二丁基锡、和氧化铋,和有机金属盐例如羧酸铋和二月桂酸二丁基锡。无论是金属氧化物还是有机金属盐,这些金属催化剂以未经修饰的形式直接加入到形成氨基甲酸酯涂层的组合物中。这种常规的金属催化剂和金属催化剂的这种常规加入的实例公开在美国专利 5,554,700、5,670,441、5,908,912、5,972,189、6,174,422、6,190,524、6,265,079、6,333,367、6,353,057、6,436,201、6,617,030 和 6,624,215 中。

[0006] 金属催化剂的这种直接加入有若干不足之处。难以将金属氧化物直接加入到组合物中。金属氧化物经常需要精细的机械加工例如研磨,以便有效地并入到涂料组合物中。对于有机金属盐来说,在许多情况下,多个部分的有机金属盐溶解在涂料组合物中,和由此导致在固化的涂层中产生某些物理缺陷,例如凹坑和 / 或差的薄膜聚结(表现为不希望有的‘流动性差的’裂纹样现象)。经常地,多个部分的有机金属盐只是不能与涂料组合物相容。此外,这种类型的金属催化剂以由低分子量羧酸形成的脂肪酸配体为基础,例如在美国专利 6,353,057 中公开的专用金属羧酸盐。尽管’057 专利的配体对于与金属例如铋络合是足够的,但是已知它们可对最终的(即,固化的)涂层产生有害作用。

[0007] 例如,如果用于’057 专利中的特定的羧酸是低分子量的,例如 Mn 小于约 200 道

尔顿,和还至少部分地可溶于水,则羧酸可引起污染,表现为在固化涂层中的凹坑。更具体地,在基底电泳涂装领域中,对于包含涂料组合物的电泳涂装‘溶液’来说,典型地使其过滤通过超滤器以提供后来用于漂洗基底的含水介质。在溶液滤过超滤器时,超滤液(即,通过过滤器的溶液部分)是含水介质。考虑到低分子量羧酸(例如‘057专利的那些)通过超滤器和污染含水介质。这是不希望有的,因为,在制备特定的基底例如汽车的主体组件时,基底用含水介质喷淋以便漂洗基底。在喷淋过程中,污染含水介质的低分子量羧酸也可能被喷淋在基底上,从而在基底上引入可能产生凹坑的物质。

[0008] 另一方面,如果用于‘057专利的特定的羧酸是高分子量的,例如Mn大于约500道尔顿,则其可保留在固化的涂层中和在形成固化涂层的过程中(即,薄膜形成过程中)引起问题,以及引起与固化的涂层对金属的粘合性有关的问题。‘057的专用低分子量金属羧酸盐还倾向于表现出由于向含水酸性介质加入金属羧酸盐例如羧酸铋引起的差的稳定性。在这种情况下,存在水解的可能性,和这种可能性是不希望有的。

[0009] 因此,仍需要改善对形成氨基甲酸酯涂层的反应的催化。

[0010] 发明概述和优点

[0011] 公开了催化形成氨基甲酸酯涂层的反应的方法。还公开了用于催化氨基甲酸酯涂料组合物的络合物。在固化时,氨基甲酸酯涂料组合物交联,以形成氨基甲酸酯涂层。更具体地,本发明的形成氨基甲酸酯涂层的反应是羟基官能的树脂与封端的异氰酸酯交联剂的反应。

[0012] 所述方法包括从树脂和/或交联剂形成聚合物配体的步骤。使金属催化剂与聚合物配体合并,以使金属催化剂与聚合物配体络合。因此,所述络合物是聚合物配体和与所述聚合物配体络合的金属催化剂的反应产物。使树脂和交联剂反应以形成氨基甲酸酯涂层。

[0013] 如上所述,与金属催化剂络合的聚合物配体来源于树脂和/或交联剂,树脂和交联剂二者都是氨基甲酸酯涂层的‘骨架’。树脂和/或交联剂实质上是制成金属催化剂的‘配体’。本发明的聚合物配体取代效果不佳的现有技术使用的简单的低分子量羧酸。

[0014] 因为聚合物配体本身是由树脂和/或交联剂形成的,聚合物配体被整合为使得其本身能够与树脂和/或交联剂共价连接,即,相连或结合。通过这种共价连接,聚合物配体在超滤工艺过程中不被提取到超滤液中,和因此与聚合物配体络合的金属催化剂也不被提取到超滤液中。因此,实现了络合物在氨基甲酸酯涂料组合物中的最大相容性,和改善氨基甲酸酯涂层(即,最终的固化薄膜)中聚合物配体的耐久性。由于最终的氨基甲酸酯涂层中的聚合物配体,物理性能得到改善。

[0015] 此外,如上述提及的,与现有技术直接加入未经修饰的金属催化剂相比,通过定制的聚合物配体而使金属催化剂容易地和更有效地并入氨基甲酸酯涂料组合物中。此外,由于与本发明的方法和络合物有关的催化效率和反应性方面的改善,使固化响应特别是低温固化响应得到改善。不打算束缚于理论,推测认为,由于金属催化剂与聚合物配体结合,使得在交联过程中金属催化剂更接近反应官能团,即,树脂的羟基官能团和未封端的交联剂的游离NCO官能团。本发明的优点特别是表现在氨基甲酸酯涂层的物理性能例如耐溶剂性、抗石屑性和腐蚀抑制方面。

## 附图说明

[0016] 可以容易地理解本发明的其它优点,和通过参考以下详细说明与附图结合可以更好地理解,其中

[0017] 图 1 是柱状图,总结了实施例 A-J 在两个不同温度下的 50 次 MEK 双向刮擦性能;

[0018] 图 2 是柱状图,总结了实施例 A-J 在 CRS 板上的油漆损失% (用磷酸锌处理);

[0019] 图 3 是柱状图,总结了实施例 A-J 在 Zn/Fe 板上的油漆损失%;

[0020] 图 4 柱状图,总结了实施例 A-J 在腐蚀试验 G 中的平均腐蚀直径 (mm);和

[0021] 图 5 柱状图,总结了实施例 A-J 在腐蚀试验 L 中的平均腐蚀直径 (mm)。

[0022] 发明详述

[0023] 本发明的方法催化形成氨基甲酸酯涂层的反应。更具体地,形成氨基甲酸酯涂层的反应是羟基官能的树脂与封端的异氰酸酯交联剂的反应,封端的异氰酸酯交联剂还称为固化剂。羟基官能的树脂和封端的异氰酸酯交联剂在交联剂去封之后发生反应或交联,在氨基甲酸酯涂层中建立氨基甲酸酯键 (-NH-CO-O-)。只用于叙述性的目的,羟基官能的树脂和封端的异氰酸酯交联剂在以下只简单地分别描述为树脂和交联剂。更具体地,所述方法利用络合物来催化氨基甲酸酯涂料组合物,以形成氨基甲酸酯涂层。树脂和交联剂是氨基甲酸酯涂料组合物的组分。

[0024] 如上述刚刚提及的,氨基甲酸酯涂层 (在本领域中也称为氨基甲酸酯薄膜或氨基甲酸酯层) 是通过对基底施涂氨基甲酸酯涂料组合物和使氨基甲酸酯涂料组合物固化而由氨基甲酸酯涂料组合物形成的。一旦氨基甲酸酯涂料组合物充分固化,则得到氨基甲酸酯涂层。例举的氨基甲酸酯涂层包括氨基甲酸酯粉末涂层、氨基甲酸酯汽车底涂层、氨基甲酸酯汽车透明涂层、氨基甲酸酯电泳涂层、氨基甲酸酯打底涂层、氨基甲酸酯线圈和电线涂层等。这些和其它氨基甲酸酯涂层可由溶剂基体系或水基体系的氨基甲酸酯涂料组合物形成。

[0025] 本发明优选的应用是用于氨基甲酸酯电泳涂装,或称为电涂,从而氨基甲酸酯涂料组合物是阴极电泳涂料组合物或阳极电泳涂料组合物。对于氨基甲酸酯电泳涂装,通过将基底例如汽车的结构体浸渍在包括氨基甲酸酯涂料组合物的溶液中而将氨基甲酸酯涂料组合物电泳沉积在基底上。在基底和相反电荷的电极 (通常为不锈钢电极) 之间施加电势。这样在基底上产生相对软的涂层。这种相对软的涂层通过如本领域技术人员已知的使树脂和交联剂暴露于高温进行交联而转化为本发明的氨基甲酸酯涂层。

[0026] 除了羟基官能团 (即,一个或多个包含活性氢的基团) 之外,优选树脂具有一个或多个离子基或可转化为离子基的基团。离子基或可以转化为离子基的基团可以是阴离子基团或可以转化为阴离子基团的基团,例如酸性基团例如 -COOH 基团,或者是阳离子基团或可以转化为阳离子基团的基团,例如碱性基团例如氨基和铵基团如季铵基团、或是磷和 / 或硫基团。特别优选含氮的碱性基团。这些基团可以是季铵化形式,或者是用通常的中和剂至少部分地转化为离子基,所述中和剂例如为酸,例如有机一元羧酸,例如甲酸或乙酸。例如,理想的是在树脂与交联剂反应之前将树脂用酸例如甲酸中和。中和后,则更有助于树脂在水中分散。

[0027] 对于氨基甲酸酯电泳涂层的优选应用,更优选树脂是胺改性的衍生自环氧化合物的树脂,更优选为阳离子型树脂。然而,如上述提及的,也可使用阴离子型树脂。这种环氧树脂在氨基甲酸酯电泳涂装工业中是常见的,和典型地是如下物质的反应产物:(A) 聚环

氧化物、(B) 伯胺和 / 或仲胺或其盐和 / 或叔胺的盐、和任选的 (C) 多官能醇、多元羧酸、多胺、和 / 或多硫化物。适合的胺改性的衍生自环氧化合物的树脂包括但不限于在美国专利 4,882,090 和 4,988,420 中描述的那些 (所述专利的公开内容被并入本文作为参考), 以及作为树脂以商品名 CathoGuard<sup>®</sup> 购自 Southfield, Michigan 的 BASF Corporation 的那些。

[0028] 如上所述的交联剂是封端的异氰酸酯交联剂, 和是在美国专利中 4,882,090 和 4,988,420 公开的类型, 所述专利的公开内容被并入本文作为参考。优选交联剂具有一个或多个与树脂的羟基官能团有反应性的官能团。更具体地, 在氨基甲酸酯涂料组合物高温固化时去封的交联剂每分子平均具有超过一个异氰酸酯 (NCO) 官能团。更具体地, 对于用于氨基甲酸酯涂料组合物的具体的树脂, 其中 NCO 官能团已经与封端基团或化合物反应的任何期望的交联剂都是可能的, 使得形成的交联剂在室温下不与树脂的羟基官能团反应, 但是在通常约 200 到约 400 °F 范围内的高温与树脂的羟基官能团反应。

[0029] 在制备交联剂时, 可使用适合交联的任何期望的有机异氰酸酯, 典型地为多异氰酸酯。优选包含约 3 到 36 个、特别是约 8 到约 15 个碳原子的异氰酸酯。适合的二异氰酸盐的实例包括但不限于三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚丙基二异氰酸酯、乙基亚乙基二异氰酸酯、2,3-二甲基亚乙基二异氰酸酯、1-甲基三亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚环戊基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,2-亚环己基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯、2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯 (例如 4,4'-亚甲基双二苯基二异氰酸酯)、1,5-亚萘基二异氰酸酯、1,4-亚萘基二异氰酸酯、1-异氰酸根合甲基-5-异氰酸根合-1,3,3-三甲基环己烷、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷、双(4-异氰酸根合苯基)甲烷、4,4'-二异氰酸根合二苯基醚和 2,3-双(8-异氰酸根合辛基)-4-辛基-5-己基环己烷。还可使用更高异氰酸酯官能度的多异氰酸酯。其实例包括三(4-异氰酸酯根合苯基)甲烷、1,3,5-三异氰酸酯根合苯、2,4,6-三异氰酸酯根合甲苯、1,3,5-三(6-异氰酸酯根合己基缩二脲)、双(2,5-二异氰酸酯根合-4-甲基苯基)甲烷, 和高分子量的多异氰酸酯例如二异氰酸酯根合甲苯的二聚体和三聚体。还可使用多异氰酸酯的混合物。在本发明被考虑用作交联剂的异氰酸酯还可以是衍生自例如多元醇 (包括聚醚多元醇或聚酯多元醇) 的预聚物。

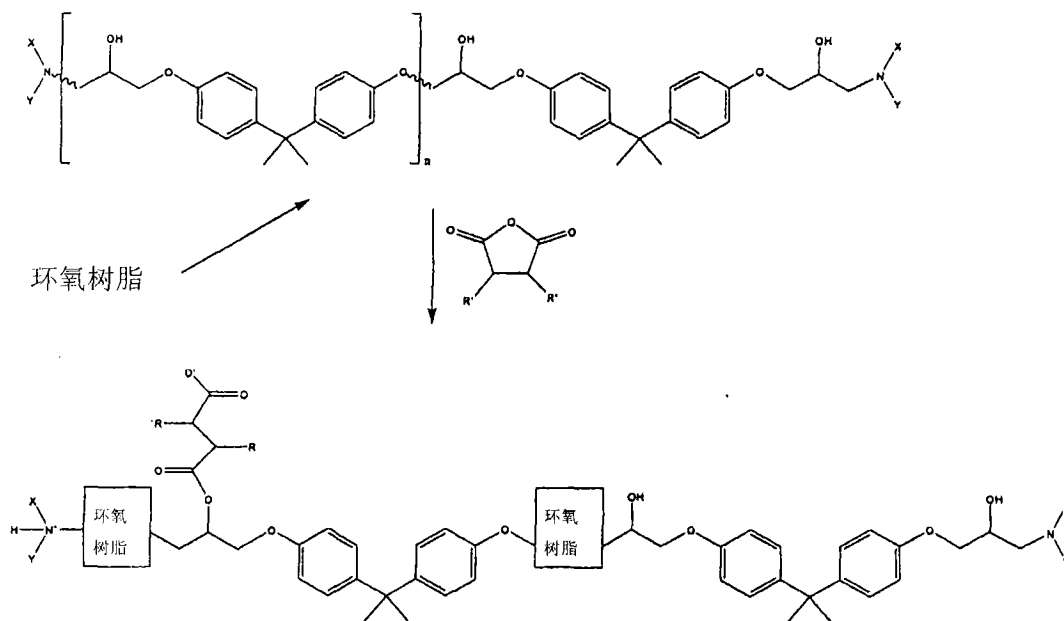
[0030] 对于交联剂的封端基团, 适合的是脂族、脂环族、或芳香族的烷基醇。用于封端基团的适合的脂族醇的实例包括但不限于如甲醇、乙醇、氯乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、3,3,5-三甲基己醇、癸醇或月桂醇。用于封端基团的适合的脂环族醇的实例包括但不限于: 环戊醇和环己醇。用于封端基团的适合的芳香族烷基醇的实例包括但不限于: 苯甲醇和甲基苯甲醇。其它适合的封端基团是羟基胺, 例如乙醇胺; 肟, 例如甲基乙基酮肟、丙酮肟和环己酮肟; 或胺, 例如二丁基胺和二异丙基胺。各种己内酰胺例如  $\epsilon$ -己内酰胺也适合作为交联剂的封端基团。提及的异氰酸酯和封端基团还可以用于制备部分封端的交联剂, 条件是将这件组分以适合的比例混合。在上述的高温下, 封端基团从交联剂去封, 即, 脱离或化学解离。

[0031] 所述方法包括由树脂和 / 或交联剂形成聚合物配体的步骤。也就是说, 聚合物配体可以只由树脂形成、只由交联剂形成、或者由树脂和交联剂这二者形成。树脂和 / 或交联剂作为如下所述的金属催化剂的配体起作用。无论如何, 在形成聚合物配体时, 优选树脂和

/ 或交联剂被羧基化以形成聚合物配体。在由树脂形成时, 优选聚合物配体的分子量  $M_n$  大于约 1,000 道尔顿, 更优选大于约 2,000 道尔顿。在由交联剂形成时, 优选聚合物配体的分子量  $M_n$  大于约 800 道尔顿, 更优选大于约 1,000 道尔顿。

[0032] 优选地, 聚合物配体由树脂形成。在这种特定的实施方案中, 通过使酸酐与树脂反应而使树脂羧基化, 以形成聚合物配体。因而, 聚合物配体包括通常如以下化学表达式公开的树脂和酸酐的反应产物。酸酐 (通常还称为羧酸酐) 可为芳香族或非芳香族的环状酸酐。如本领域技术人员理解的, 酸酐与树脂的羟基官能团反应, 从而使环状酸酐的环结构打开。

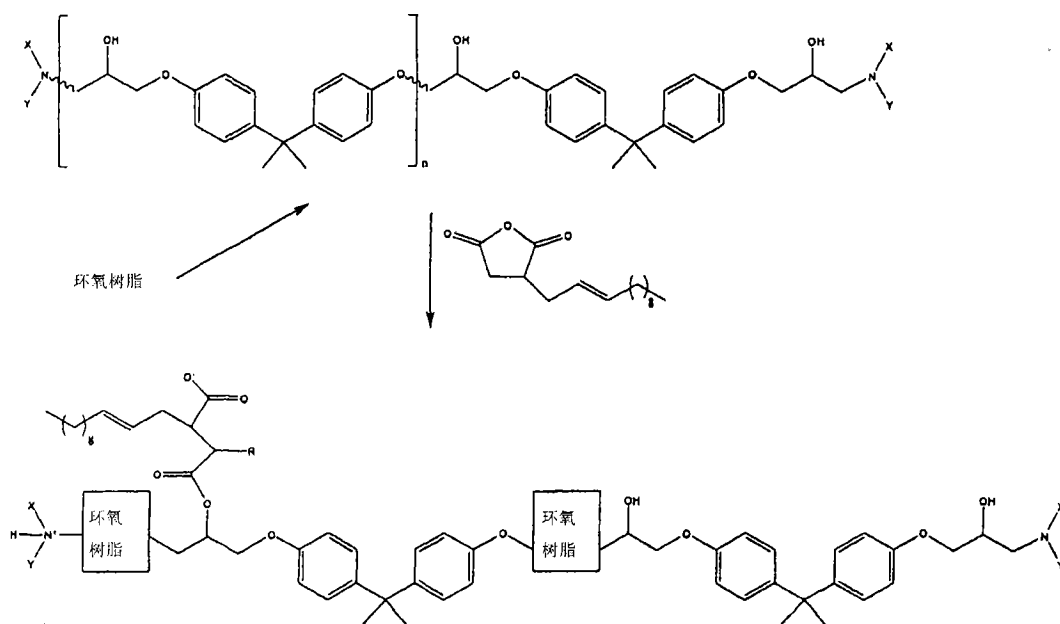
[0033]



[0034] 其中  $R'$  和  $R''$  可各自独立地包括烷基、烯基或氢原子, 和可以是同一脂族或芳香族环 (例如邻苯二甲酸酐) 的一部分, 和其中 X 和 Y 各自独立地包括烷基、烯基、炔基、芳基、氢原子、烷基醇、或烷基胺。通常, 使约 4 当量的酸酐与树脂的约 96 当量的羟基官能团反应。此外, 在上述一般化学表达式中, 树脂是阳离子型树脂, 阳离子型树脂的羧基化将一些阴离子特征引入到树脂中, 使得树脂总体上能够更好地与如下所述的金属催化剂的金属配位。

[0035] 以下公开了更具体的化学表达式来说明用优选的酸酐使优选的树脂羧基化。

[0036]



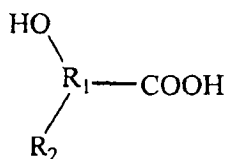
[0037] 羟基官能的树脂中的 X 和 Y 与上述一般描述的不同。在上述刚刚描述的具体化学表达式中使用的酸酐是十二烯基琥珀酸酐 (DDSA)，其中酸酐的 R' 是氢原子，酸酐的 R'' 是具有 12 个碳原子的烯基。其它适合的酸酐包括但不限于马来酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、偏苯三酸酐、及其混合物。

[0038] 在聚合物配体的上述具体化学表达式中，对于每 1 摩尔的树脂，使 1 摩尔的酸酐进行反应。如以下另外强调的，应该理解，上述化学表达式是聚合物配体的理想化结构，因此，只是说明性的。应该理解，不是聚合物的所有骨架都要用酸酐来改性。实际上，聚合物骨架的大部分都没有用酸酐改性。只需要将足够的聚合物骨架改性以提供足够的配体与引入的金属催化剂配位，以便可以实现充分的固化效果。描述用被酸酐改性的程度的一个方式是每个聚合物骨架接枝一个酸酐，以形成聚合物配体。如本领域技术人员理解的，术语“聚合物骨架”可与本领域的包括聚合物股、聚合物分子和聚合物链段在内的其它术语互换使用。

[0039] 在可供选择的实施方案中，聚合物配体由交联剂形成，而不是由树脂形成。典型地，交联剂是羧基化的，以便通过羟基官能的羧酸与交联剂的反应形成聚合物配体。羟基官能的羧酸必须羟基官能到具有至少一个羟基的程度。优选地，羟基官能的羧酸具有两个羟基。因而，羟基官能的羧酸可以是具有一个羟基和羧酸基团的一元醇羧酸，或是具有两个羟基和羧酸基团的二元醇羧酸。

[0040] 以下公开的是具有一个羟基和羧酸基团的羟基官能的羧酸的适合的通式。

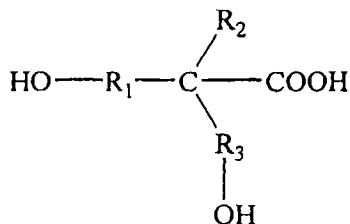
[0041]



[0042] 其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 各自独立地包括烷基、烯基、炔基、芳基、烷基醚基团或氢原子。这种羟基官能的羧酸的实例包括但不限于乳酸和 12-羟基硬脂酸。

[0043] 以下公开的是具有两个羟基和羧酸基团的羟基官能的羧酸的适合的通式。

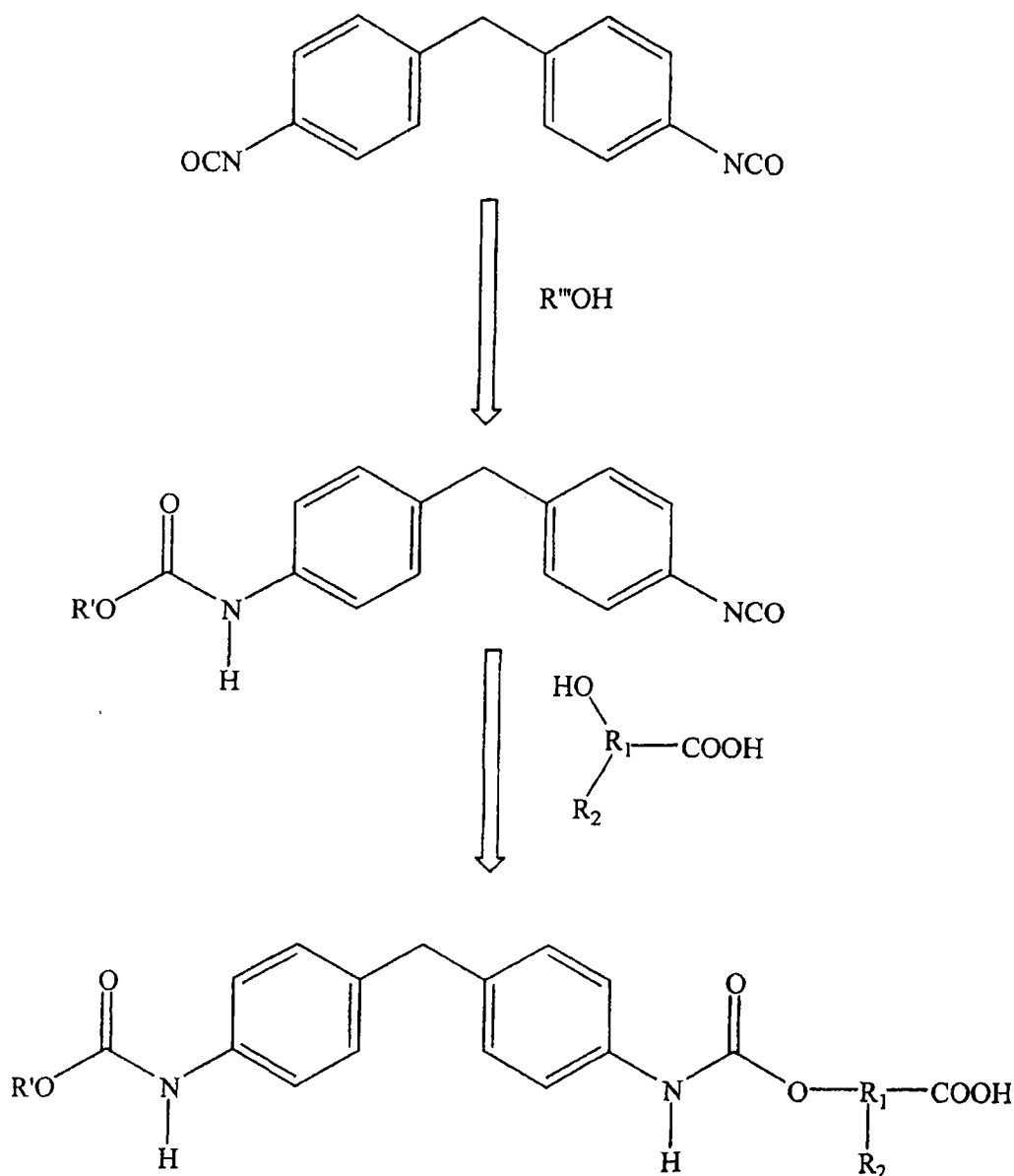
[0044]



[0045] 其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、和  $\text{R}_3$  各自独立地为具有 1 到 8 个碳原子的有机链。这种羟基官能的羧酸的实例包括但不限于 2,2'-双(羟甲基)丙酸(还称为二羟甲基丙酸, DMPA)、2,2-双(羟甲基)丁酸、和双(羟甲基)丙二酸二甲基酯。

[0046] 用一元醇羧酸将交联剂羧基化通常公开在以下化学表达式中,其中示例性的交联剂是 4,4'-亚甲基双二苯基二异氰酸酯(MDI),它是纯的 MDI 异构体,可以商品名称 **Lupranate**<sup>®</sup>M 购自 BASFCorporation。还应该理解,此处使用的纯的 MDI 异构体主要是用于说明性的目的。为此,应该理解,在相关的工业中更通常使用聚合物级的交联剂,例如聚合 MDI。适合的聚合 MDI 的一个实例可以商品名称 **Lupranate**<sup>®</sup>M20S 购自 BASF Corporation。

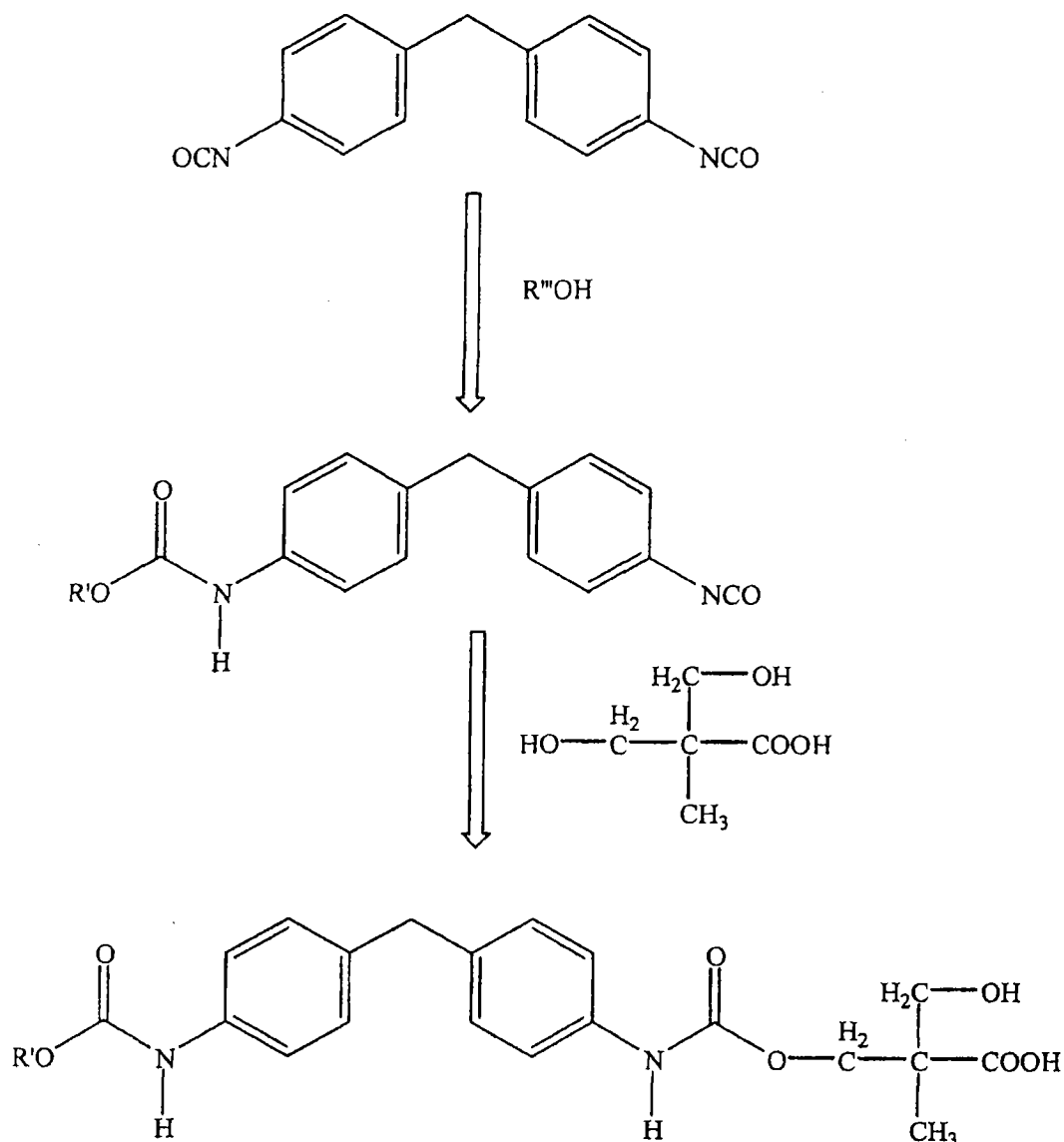
[0047]



[0048] 在上述化学表达式中, R'' 是: 脂族基团, 例如烷基、烯基、炔基、烷基醚基团等; 脂环族基团; 或芳香族烷基。R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 各自独立地包括烷基、烯基、炔基、芳基、烷基醚基团或氢原子。此外, 第一个反应说明用醇作为封端基团将交联剂封端, 第二个反应说明用一元醇羧酸将交联剂羧基化。一个典型的封端基团醇是二乙二醇丁基醚醇 (Bu-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH), 其中 R'' 为 Bu-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-。聚合物配体包括交联剂与羟基官能的羧酸的反应产物, 在这种情况下羟基官能的羧酸是一元醇羧酸。在这个特定的化学表达式中, 对于每一摩尔的交联剂, 使一摩尔的羟基官能的羧酸进行反应。

[0049] 用二元醇羧酸使交联剂羧基化通常公开在以下化学表达式中, 其中示例性的羟基官能的羧酸是 DMPA, 示例性的交联剂是如上所述的 4,4'-亚甲基双二苯基二异氰酸酯 (MDI)。应该理解, 这个化学表达式以及本文中包括的其它一般化学表达式都只是用于一般地说明组分和反应的要点。它们不是指确切的表达式。

[0050]



[0051] 在上述化学表达式中,  $R''$  如上述定义的。第一个反应说明用醇作为封端基团将交联剂封端, 第二个反应说明用二元醇羧酸 (具体地为 DMPA) 使交联剂羧基化。聚合物配体包括交联剂与羟基官能的羧酸的反应产物, 在这种情况下, 羟基官能的羧酸是二元醇羧酸。在这个特定的化学表达式中, 对于每一摩尔的交联剂, 使一摩尔的羟基官能的羧酸进行反应。聚合物配体中的剩余羟基还可以与异氰酸酯反应, 以使结构链延长。这会产生在聚合物链中间的羧基。

[0052] 本发明的方法还包括将金属催化剂与聚合物配体合并以使金属催化剂与聚合物配体络合和使树脂和交联剂反应以形成氨基甲酸酯涂层的步骤。络合物包括上述表示的聚合物配体和与该聚合物配体络合的金属催化剂的反应产物。在这里, 反应产物是金属羧酸盐。

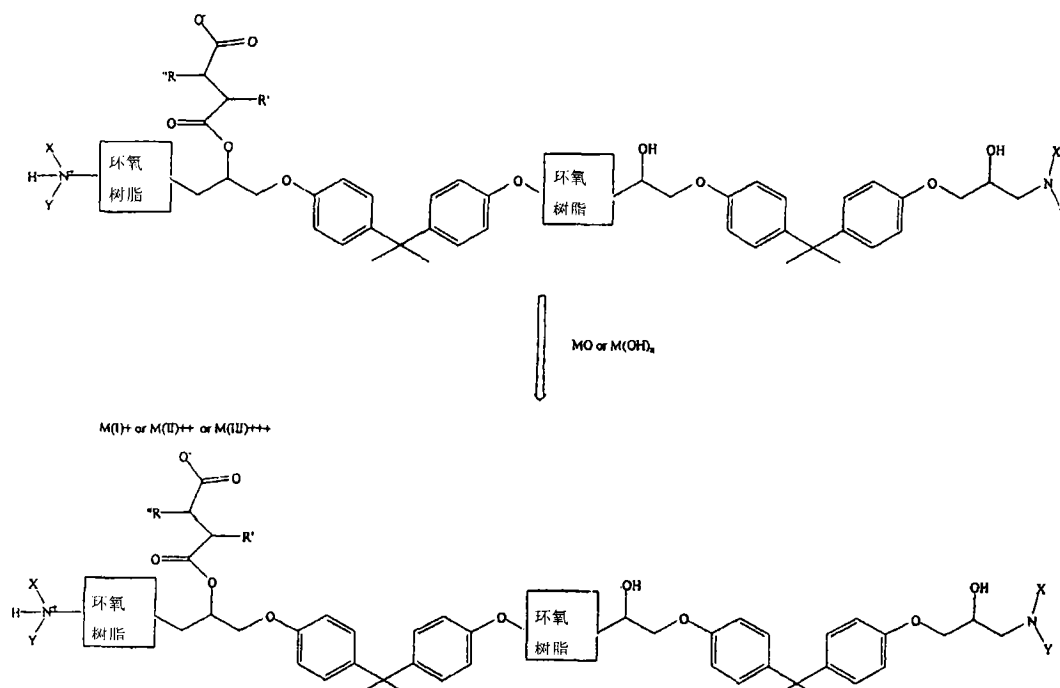
[0053] 理想的是, 在树脂与交联剂反应以形成氨基甲酸酯涂层之前使金属催化剂与聚合物配体合并。然而, 应该认识到, 理论上, 金属催化剂可以随着树脂和交联剂反应以形成氨基甲酸酯涂层与聚合物配体合并, 而不是在反应之前并入。

[0054] 优选地, 金属催化剂为  $MO$  或  $M(OH)_n$  或  $R'_xMO$ , 其中  $M$  是选自  $Bi$ 、 $Sn$ 、 $Sb$ 、 $Zn$ 、 $Y$ 、 $Al$ 、 $Pb$ 、 $Zr$ 、 $Ce$ 、 $Cu$  的金属及其混合物,  $O$  表示氧原子,  $OH$  表示氢氧根离子,  $n$  是满足  $M$  的化合价

的整数,  $R^4$  是具有 4 到 15 个碳原子的有机基团, 优选为烷基, 和  $x$  是 1 到 6 的整数。因此, 在这种优选的方案中, 将金属催化剂与聚合物配体合并的步骤包括并入通式  $MO$  或  $M(OH)_n$  或  $R^4_xMO$  的金属催化剂。氧化二丁锡和金属氧化物例如氧化锌或氧化铋 (组合或独立地) 是本发明优选的金属催化剂。还应该理解, 式  $MO$  或  $M(OH)_n$  或  $R^4_xMO$  的各种金属催化剂可以单独使用或彼此组合使用。换句话说, 可以使用一种金属催化剂或使用金属催化剂的组合。其它可能的金属催化剂包括但不限于锌或铋的其它各种氧化物、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Y_2O_3$  和  $CuO$ 。优选地, 包括上述示例性氧化物的金属催化剂以经过研磨的小粒径 (例如小于 20 微米, 更典型地小于 10 微米) 的形式提供, 使得为了使金属催化剂与聚合物配体有效合并, 不需要另外的研磨来减小金属催化剂的粒径。

[0055] 在其中通过使树脂羧基化形成聚合物配体的优选实施方案的情况下, 使金属催化剂与羧基化的树脂合并, 以便使金属催化剂与羧基化的树脂络合, 如以下化学表达式中一般公开的。

[0056]



[0057] 其中  $X$ 、 $Y$ 、 $R'$ 、 $R''$  如上述定义。在上述化学表达式中, 络合物通常可以由式  $M(L)_n$  表示, 其中  $M$  是金属,  $L$  是聚合物配体, 和  $n$  是满足  $M$  的化合价的整数。因此, 如果  $M$  的化合价为 +2, 则  $n = 2$ , 和有两当量的聚合物配体, 如果  $M$  的化合价为 +3, 则  $n = 3$  和有三当量的聚合物配体, 依此类推。此外, 在上述化学表达式中, 来自金属催化剂、 $MO$  或  $M(OH)_n$  或  $R^4_xMO$  的金属  $M(I)$  或  $M(II)++$  或  $M(III)+++$  与聚合物配体配位以形成络合物。尽管未表示, 但是应该理解, 金属催化剂可以与交联剂络合, 而不是如上述刚刚公开的与树脂络合。

[0058] 可以在不同的时间将金属催化剂与聚合物配体合并。在一个实施方案中, 实际上在由树脂和 / 或交联剂形成聚合物配体的步骤的同时 (即, 随着聚合物配体本身的形成) 使金属催化剂与聚合物配体合并。或者, 可以在形成聚合物配体之后和在树脂与交联剂反应以形成氨基甲酸酯涂层之前使金属催化剂与聚合物配体合并。例如, 可以在树脂和交联剂反应的步骤之前并入包含颜料的组合物。如本领域中已知的, 这种包含颜料的组合物是上述电泳涂料组合物常用的。这些包含颜料的组合物也可称为颜料膏。可以将金属催化剂

并入包含颜料的组合物中以使金属催化剂与聚合物配体络合。无论如何,在树脂和交联剂反应形成氨基甲酸酯涂层之前使金属催化剂例如简单的金属氧化物与聚合物配体络合。

[0059] 应该理解,前述化学表达式都只是二维的化学表达式,和这些化学表达式的结构可能与所表示的不同。

[0060] 以下实施例说明本文提供的与本发明的氨基甲酸酯涂料组合物和络合物和它们用于形成氨基甲酸酯涂层的用途相关的细节,其只是用于说明而不用于限制本发明。

[0061] 实施例

[0062] 如下所述制备了二十个实施例,具体地为实施例 A-T,和表示在表 1A、1B、2A 和 2B 中。实施例 A-J 利用乳液 1,实施例 K-T 利用乳液 2。实施例 A-F、I、J-P、S 和 T 是本发明的实施例。实施例 G 和 Q 是对照实施例的一种形式,其中尽管在氨基甲酸酯涂料组合物内包括 DDSA,但是不包括金属催化剂。实施例 H 和 R 是对照实施例的另一种形式,其中尽管在氨基甲酸酯涂料组合物内包括金属催化剂,但是不包括酸酐以使树脂羧基化。所有实施例都是氨基甲酸酯涂料组合物,具体地为氨基甲酸酯阳离子型电沉积涂料。

[0063] 在这些实施例中,羟基官能的树脂用酸酐羧基化,具体地,用十二烯基琥珀酸酐 (DDSA) 羧基化。用于这些实施例的适合的羟基官能的树脂是阴极电沉积树脂。DDSA 得自 Pasadena, TX 的 DixieChemical。如以下更具体描述的,这些反应产物为乳液形式,即,以下的乳液 1 和 2。另外,使用了包含颜料的组合物,本领域技术人员也将其称为颜料膏。对于除实施例 J 和 T 之外的所有实施例,将金属催化剂引入颜料膏,然后将包含金属催化剂的颜料膏引入乳液,以形成电泳涂装浴液,其中金属催化剂与羟基官能的树脂络合。

[0064] 更具体地,如下制备乳液类型 1。

[0065] 在具有连带加热套 3L 烧瓶中,将双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA, 17.94g, 0.095 当量环氧基)、双酚 A, BPA, (4.08g, 0.036 当量 OH)、苯酚或取代的苯酚 (0.015 当量 OH) (例如十二烷基苯酚、对甲酚、苯酚、或其组合)、和二甲苯 (0.357g) 合并。

[0066] 在搅拌下,使温度升高到 125°C。随后,加入含三苯膦 (0.032g) 的二甲苯 (0.07g), 和记录放热量 (189°C)。然后使混合物冷却到 132°C 和进行 WPE 测定 (目标 = 525+/-25), 结果是 529。在冷却到 82°C 和关闭加热套之后,引入 0.016 当量 N 的胺,例如二乙醇胺、甲基乙醇胺、或其组合,和记录放热量 (107°C)。在达到放热量之后将混合物搅拌另外的 30 分钟。在搅拌 30 分钟之后,在 105°C 加入 3-二甲氨基丙胺和记录放热量 (144°C)。将混合物搅拌另外的 1 小时。随后在 105°C 引入 DDSA (1.13, 0.004 当量) 的甲苯 (0.344g) 溶液,并将混合物搅拌约 1.5 小时。加入另外的 50g 甲苯。然后加入 PluracolP710R 多元醇 (2.5413g), 随后加入交联剂 (13.53g, 0.051 当量) 和 Dowanol PnB (0.344g)。交联剂是基于聚合 MDI 和单官能醇例如二甘醇丁基醚的封端的异氰酸酯。在实现均匀混合之后,在恒速搅拌下将羧基化的树脂加入到包括去离子水 (31.095g)、甲酸 (85%) (0.588g)、和硝酸 (0.050g) 的酸性混合物中。在搅拌下用金属刮铲充分混合所有组分之后,通过加入水 (20.0g) 进一步减少理论上的固体。将独立的或添加剂包形式的添加剂 (0.4g) 加入到酸性混合物中,和加入到 20.0g 水中。包括上述使用的各种溶剂在内的所有的原料都是工业级的和没有进行进一步纯化。

[0067] 更具体地,如下制备乳液类型 2。

[0068] 在装备有搅拌器、回流冷凝器、内置温度计和惰性气体入口的反应器中,在氮气氛

下将 6150 份基于双酚 A 的环氧树脂（环氧当量重量 (EEW) 为 188）与 1400 份双酚 A、335 份十二烷基苯酚、470 份对甲酚和 441 份二甲苯一起加热到 125°C 并将混合物搅拌 10 分钟。随后将其加热到 130°C 和加入 23 份 N, N- 二甲基苄基胺。保持反应混合物在这个温度, 直到 EEW 达到 880g/ 当量的水平。随后在 105°C 引入 DDSA (389g, 1.377 当量) 的甲苯 (118g) 溶液, 以形成羧基化的树脂, 并将混合物搅拌约 1.5 小时。然后加入 7097 份交联剂和 90 份流动添加剂的混合物并将得到的混合物保持在 100°C。交联剂是基于聚合 MDI 和单官能醇例如二甘醇丁基醚和 / 或丁基二甘醇的封端的异氰酸酯。在约 30 分钟之后, 加入 211 份丁基乙二醇和 1210 份异丁醇。

[0069] 在上述加入之后, 立即将 467 份前体 (在甲基异丁基酮中的二亚乙基三胺二酮亚胺) 和 520 份甲基乙醇胺的混合物引入到反应器中, 并使批料达到 100°C 的温度。在另外的半小时之后, 使温度升高到 105°C 和加入 159 份 N, N- 二甲氨基丙胺。

[0070] 在加入胺 75 分钟之后, 加入 903 份 **Plastilit**<sup>®</sup> 3060 (丙二醇化合物, BASF/ 德国) 并将混合物用 522 份丙二醇苯基醚 (1- 苯氧基 -2- 丙醇和 2- 苯氧基 -1- 丙醇的混合物, BASF/ 德国) 稀释, 在此过程中将其迅速地冷却到 95°C。

[0071] 在 10 分钟之后, 将 14821 份反应混合物转移到分散容器中。在搅拌下分批加入溶解于 7061 份去离子水中的 474 份乳酸 (88%, 在水中)。随后将混合物均化 20 分钟, 然后进一步用分为小部分的另外 12600 份去离子水稀释。通过真空蒸馏除去挥发性溶剂, 然后用等量的去离子水代替。

[0072] 将以下表中包括的金属催化剂加入到颜料膏中。作为金属催化剂的原料的金属盐通常以 ZnO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bu<sub>2</sub>SnO、SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和 CuO 的形式得自 Aldrich Chemical Co.。如本领域技术人员已知的, 用于氨基甲酸酯基电泳涂料的颜料膏还包括颜料、填料和添加剂。将包含金属催化剂的颜料膏引入乳液, 以形成电泳涂装溶液, 其中金属催化剂与聚合物配体络合以用于在固化时催化形成氨基甲酸酯的反应, 在这些实施例中, 聚合物配体是羧基化的羟基官能的树脂。

[0073] 实施例 A-J

[0074] 表 1A

[0075]

氨基甲酸酯涂料组合物实施例 (电泳涂装溶液) <sup>1</sup>	乳液 类型	酸酐 (DDSA) 的相对水平	DDSA 的量		颜料 膏 <sup>4</sup>
			重量 (%) <sup>2</sup>	mmol (%) <sup>3</sup>	
					DBTO
A	1	高	3	10	DBTO
B	1	高	3	10	DBTO
C	1	高	3	10	DBTO
D	1	高	3	10	DBTO
E	1	高	3	10	DBTO
F	1	高	3	10	DBTO
G	1	高	3	10	DBTO
H	1	--	--	--	DBTO
I	1	低	1.5	5	DBTO
J <sup>8</sup>	1	高	3	10	DBTO

[0076] 表 1B

[0077]

氨基甲酸酯涂料组合物实施例 (电泳涂装浴液)	颜料膏中金属催化 剂的金属 <sup>5</sup>	金属的氧 化态	量	
			重量 (%) <sup>6</sup>	mmol (%) <sup>7</sup>
A	锡	IV	0.5	4
B	铋	III	0.5	2
C	锆	IV	0.5	5
D	锌	II	0.5	8
E	铜	I	0.5	8
F	钇	IV	0.5	6
G	--	--	--	--
H	锌	II	0.5	8
I	锌	II	0.5	8
J <sup>8</sup>	锌	II	0.5	8

[0078] 实施例 K-T

[0079] 表 2A

[0080]

氨基甲酸酯涂料组合物实施例 (电泳涂装浴液) <sup>1</sup>	乳液 类型	酸酐 (DDSA) 的相 对水平	DDSA 的量		颜 料 膏 <sup>4</sup>
			重量 (%) <sup>2</sup>	mmol (%) <sup>3</sup>	
					DBTO
K	2	高	3	10	DBTO
L	2	高	3	10	DBTO
M	2	高	3	10	DBTO
N	2	高	3	10	DBTO
O	2	高	3	10	DBTO
P	2	高	3	10	DBTO
Q	2	高	3	10	DBTO
R	2	--	--	--	DBTO
S	2	低	1.5	5	DBTO
T <sup>8</sup>	2	高	3	10	DBTO

[0081] 表 2B

[0082]

氨基甲酸酯涂料组合物实施例 (电泳涂装溶液)	颜料膏中金属催化 剂的金属 <sup>5</sup>	金属的氧 化态	量	
			重量 (%) <sup>6</sup>	mmol (%) <sup>7</sup>
K	锡	IV	0.5	4
L	铋	III	0.5	2
M	铈	IV	0.5	5
N	锌	II	0.5	8
O	铜	I	0.5	8
P	钇	IV	0.5	6
Q	--	--	--	--
R	锌	II	0.5	8
S	锌	II	0.5	8
T <sup>8</sup>	锌	II	0.5	8

[0083] 包括在表 1A-2B 中的上标定义如下：

[0084] 1 = 约 6500g, 含 19% 不挥发物,  $P/B = 0.16$  ;

[0085] 2 = (DDSA 的克数) / (乳液固体的克数) X 100% ; 在将树脂制备为乳液的过程中加入 (除实施例 J 之外) ;

[0086] 3 = (DDSA 的 mmol 数) / (乳液固体的克数) X 100% ;

[0087] 4 = 颜料膏包含相对乳液固体为约 0.50% 的 DBTO (氧化二丁锡) ;

[0088] 5 = 以氧化物形式加入到颜料膏中 ;

[0089] 6 = (金属的克数) / (乳液固体的克数) X 100% ; 和

[0090] 7 = (金属的 mmol 数) / (乳液固体的克数) X 100% ;

[0091] 8 = 将金属催化剂直接加入到乳液中 (在用 DDSA 羧基化之后和在交联剂之后) 而不是加入到颜料膏中。

[0092] 在形成各实施例的氨基甲酸酯涂料组合物之后, 只对涉及实施例 A-J 的板进行某些试验 (如以下详述的)。所述试验为 MEK 双向刮擦耐溶剂性试验、抗石屑性试验、和耐腐蚀试验 G 和 L。取决于具体的试验, 使用两个类型的板基底: 用磷酸锌处理的冷轧钢 (CRS) 和锌-铁处理的 (Zn/Fe) 板。所有的板尺寸都是 4" x 6" 和购自 ACT。板通过本领域技术人员已知的技术电泳涂装, 以形成 0.40 密耳和 0.80 密耳的薄膜, 这取决于具体的试验。

[0093] MEK 双向刮擦耐溶剂性试验:

[0094] 作为评价固化的最初筛选工具, 进行甲基乙基酮 (MEK) 双向刮擦。板是用磷酸锌处理的 CRS, 涂布氨基甲酸酯涂料组合物和以不同的时间和温度固化, 以形成约 0.80 密耳的氨基甲酸酯涂层。

[0095] 使用一块用 MEK 浸透和卷绕在食指上的粗滤布, 使用轻微压力进行总共 20、50、和 100 次双向刮擦。在双向刮擦之后, 对板进行评级: 0 (无变化)、1 (轻微的变化)、3 (中等程度的变化)、和 5 (严重的变化 - 金属暴露, 失败)。

[0096] 实施例 A-J 的 MEK 双向刮擦耐溶剂性试验所有数据在以下表 3 中示出。为了说明性的目的, 将总结了实施例 A-J 在两个不同温度进行的 50 次 MEK 双向刮擦性能的图表作为图 1 包括在本文中。

[0097] 表 3

[0098]

	浴液									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
15' × 290F										
20 次	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
50 次	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
100 次	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
20' × 290F										
20 次	3	5	--	3	5	5	--	5	5	3
50 次	5	5	--	5	5	5	--	5	5	5
100 次	5	5	--	5	5	5	--	5	5	5
15' × 300F										
20 次	3	3	3	3	5	5	3	5	5	3
50 次	3	3	3	3	5	5	5	5	5	3
100 次	3	3	3	3	5	5	5	5	5	5
15' × 325F										
20 次	0	0	0	0	3	0	0	5	0	0
50 次	0	0	0	0	3	0	1	5	0	0
100 次	1	1	1	0	3	0	1	5	1	1
20' × 350F										
20 次	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
50 次	0	0	0	0	1	0	0	3	0	0
100 次	0	0	0	0	3	0	0	3	0	0

[0099] 除了包含 Zn 和 Sn 的那些之外,在 290 °F 烘烤的所有板都在烘烤 20 分钟之后在 20 次摩擦中表现出完全失效。在 300 °F 烘烤之后得到更好的耐溶剂性。发现包含 Sn、Bi、Zr、和 Zn 的溶液在这种烘烤情况下表现出中等程度的耐溶剂性(即,评级为 3),而包含 Cu 和 Y 的那些表现出完全失效。不加入任何催化剂或 DDSA 也表现出差的结果。将烘烤温度提高到 325 和 350 °F 引起耐溶剂性提高,表现为除了用包含 Cu 的溶液和不含任何催化剂或 DDSA 的溶液涂布的那些之外所有的板都表现出没有变化。

[0100] 抗石屑性试验:

[0101] 用实施例 A-J 的氨基甲酸酯涂料组合物涂布磷酸锌处理的 CRS 板和 Zn/Fe 板,以形成约 0.8 密耳的氨基甲酸酯涂层。使这些板在约 325 °F 下固化约 15 分钟。

[0102] 首先为这些电泳涂装的板施涂打底漆、底涂层和透明涂层。打底漆是基于丙烯酸/聚酯-三聚氰胺化学的灰色打底漆。底涂层是基于丙烯酸-三聚氰胺化学的白色底涂层。透明涂层是也基于丙烯酸-三聚氰胺化学的高固体含量溶剂基透明涂层。打底漆、底涂层和透明涂层的相应薄膜构造分别为 0.9-1.0、1.0-1.1、和 1.7-2.0 密耳。对于打底漆,采用在涂漆间的 5 分钟闪涂,随后在 325 °F 烘烤 20 分钟。在施涂打底漆之后,在涂漆间中采用 10 分钟闪涂进行施涂底涂层,不经任何另外的烘烤工序,随后喷涂透明涂层,随后闪涂 10 分钟和在 280 °F 烘烤 20 分钟。

[0103] 使用由 Q-Panel Lab Products 生产的多用耐石击试验仪(Gravelometer),如下进行抗石屑性(chip resistance)试验,首先将每个板置于冷冻器中(约 -20 °C)至少 4 小时,然后使板分别暴露于以 90 度冲击的 70psi 的两品脱砂砾。在清理每个板的粉尘之后,

使用 2 英寸宽的 Scotch Filament Tape898 进行标准胶带撕拉, 和使用 ATLAS Analytical Instruments 生产的 VIEW Digital ImageAnalyzer5.0 来测定油漆损失百分比。结果表示在图 2 和 3 中。

[0104] 参考图 2, 使用 Sn、Bi 和 Zr 作为催化剂观察到 CRS 上的最好的性能。用 Zn、Cu 得到充分的性能结果, 和不使用催化剂和高的 DDSA 含量。Y 在抗石屑性试验中表现出相对差的性能。参考图 3, 使用 Zn/Fe 板实现相似的趋势, Sn、Bi 和 Zr 表现出比 Y 更好的抗石屑性, 和不使用任何 DDSA 得到差的性能。总而言之, 参考图 2 和 3, 加入 DDSA 表现出改善的性能。

[0105] 腐蚀试验 G(单划痕):

[0106] 用实施例 A-J 的氨基甲酸酯涂料组合物涂布磷酸锌处理的 CRS 板, 以形成约 0.8 密耳的氨基甲酸酯涂层。使这些板在约 325 °F 固化约 15 分钟。战略地将这些板在 325 °F 烘烤, 与 350 °F 相对比, 以便更好地区别性能。

[0107] 在涂布之后, 对每个板以垂直线“|”形状直接在中间划直线。曝露循环如下。在星期一, 将每个板在空气循环烘箱中在 60°C 保持一小时, 然后经受 -25°C 的冷冻室和保持 30 分钟。随后将板在 5% (重量) NaCl 溶液 (盐水) 中浸渍 15 分钟。在取出和使它们在室温下风干 1 小时 15 分钟之后, 将板转移到设置为 60°C 和 85% 湿度的湿度箱中, 使穿过板的空气流动不超过 15m/ft。从星期二到星期五, 使板再一次浸渍在盐水溶液中 15 分钟和如前所述风干。然后将它们转移到湿度箱和保持过周末。然后重复该循环, 总共进行 5 次循环。在完成之后, 将每个板用水漂洗和用金属刮铲刮擦。然后通过沿划痕随机选择点得到平均腐蚀直径。

[0108] 腐蚀试验 G 的结果总结在图 4 中。涂有锌和低水平 DDSA 的板表现出希望的腐蚀抑制。加入较高水平的 DDSA 似乎是至关重要的, 因为在没有任何 DDSA 的情况下得到 5.15mm 的平均腐蚀直径。表现最好的系统 (实施例 D) 包含高水平的 DDSA 和 0.50% 锌, 其具有平均 2.51mm 的腐蚀。

[0109] 参考实施例 J, 向树脂加入催化剂 (锌) 还表现出相似的腐蚀抑制水平。另外, 在相同量的锌的存在下, DDSA 量降低一半也产生好的腐蚀抑制。如前述提及的, 不加入任何 DDSA 引起板表现为完全失效, 即使在锌的存在下。然而, 加入 DDSA 而不加入任何另外的催化剂产生令人满意的腐蚀抑制, 这可归因于存在于颜料膏中的 DBTO 的活化。表现相对较好的其它金属是 Sn、Bi、Zr 和 Y。

[0110] 腐蚀试验 L(双划痕):

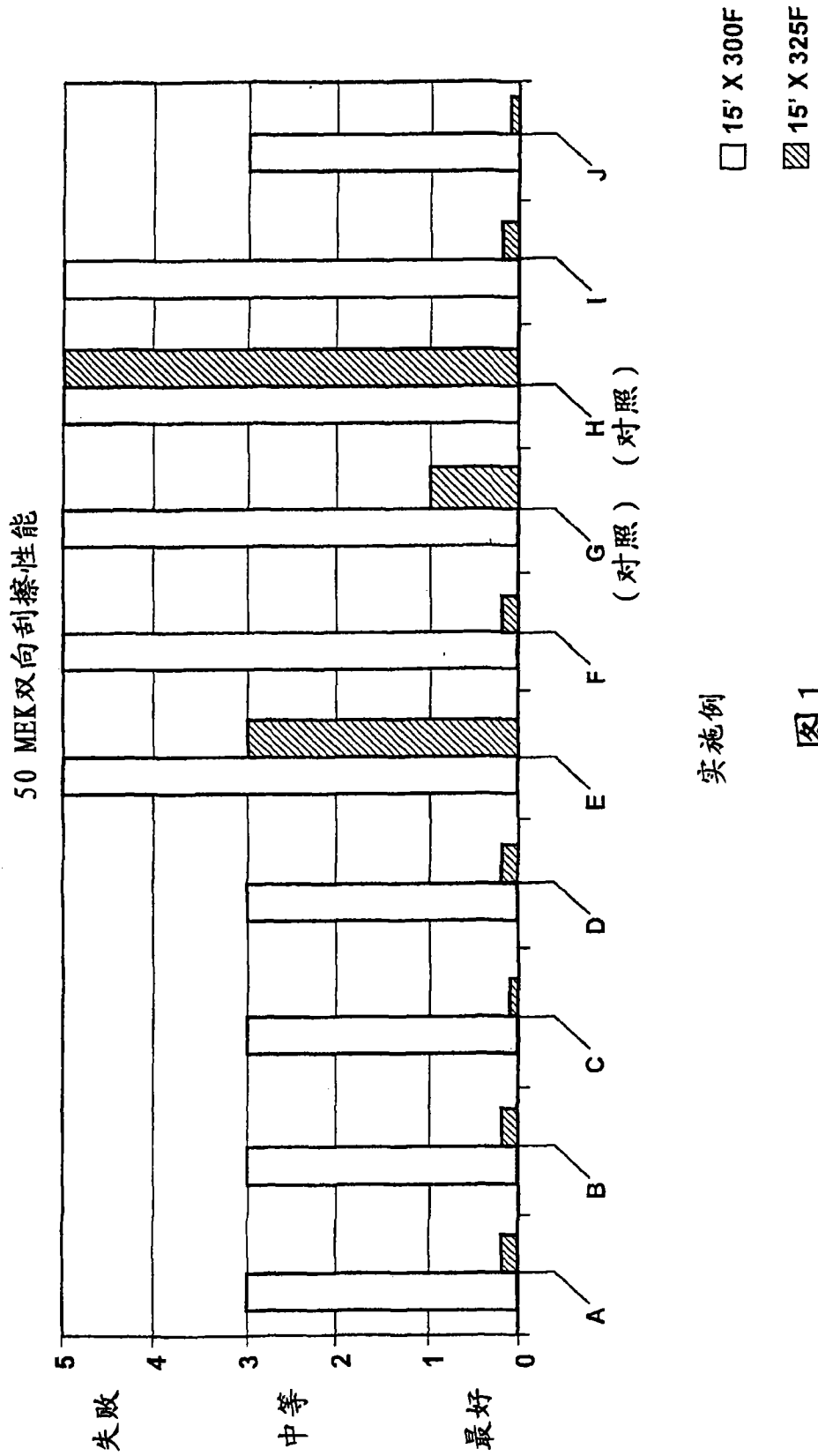
[0111] 用实施例 A-J 的氨基甲酸酯涂料组合物涂布磷酸锌处理的 CRS 板, 以形成约 0.4 密耳的氨基甲酸酯涂层。使这些板在约 325 °F 固化约 15 分钟。战略地将这些板在 325 °F 烘烤, 与 350 °F 相对比, 以便更好地区别性能。

[0112] 在涂布之后, 为每个板划外形为“X”的划痕。在腐蚀试验 L 中省略了最初的粘合和喷丸处理。通过使板在星期二到星期五的每个工作日进行试验来进行每天的试验顺序和试验循环。总共进行 36 个试验循环, 每个循环为一天。首先通过使每个板经过 60°C 烘箱温度的 60 分钟烘烤开始循环, 随后逐渐冷却到室温, 维持 30 分钟。随后通过将每个板置于 5% (重量) NaCl 水溶液中 15 分钟进行试验的盐浸入和湿润部分, 随后在环境温度干燥 75 分钟。这个操作每周进行一次。在浸渍之后, 将板置于设置为 60°C 的湿度箱 (85% 湿度)

中 22.5 小时（注释：在周末，使板保持在湿度箱中）。在 36 天的循环之后，使板停止试验，充分漂洗和用金属刮铲刮擦，以除去任何松动的油漆。然后通过使用卡钳和沿着划痕的每侧随机测量得到平均腐蚀直径。

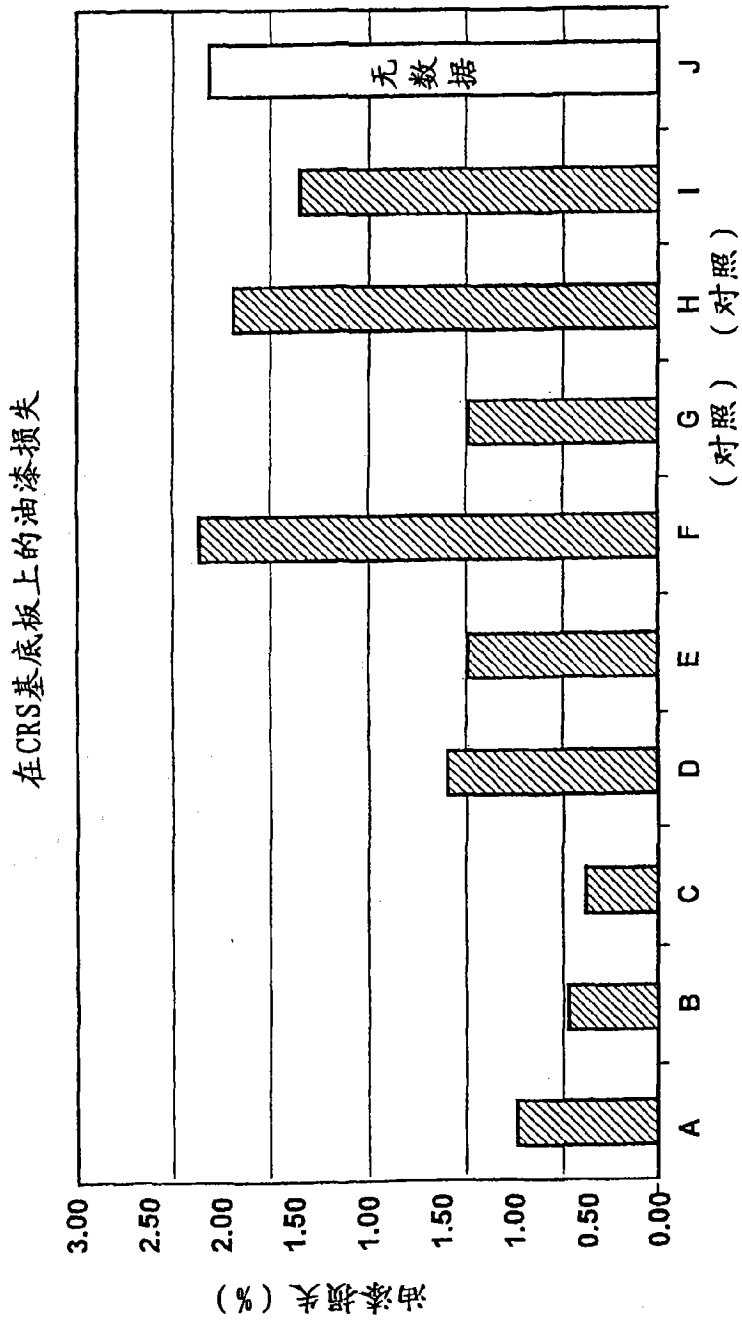
[0113] 腐蚀试验 L 的结果总结在图 5 中。锌与高水平 DDSA 的组合表现出最好的腐蚀抑制，钇和铋也表现出小于 4mm 的平均腐蚀直径。与腐蚀试验 G 的结果一致，向树脂中直接加入氧化锌（实施例 J）提供充分的腐蚀抑制。

[0114] 已经以说明性的方式描述了本发明，应该理解，所使用的术语意在具有描述的性质而不是限制。显而易见，根据上述披露可对本发明进行许多修饰和改变，和可以与具体描述不同的方式实践本发明。



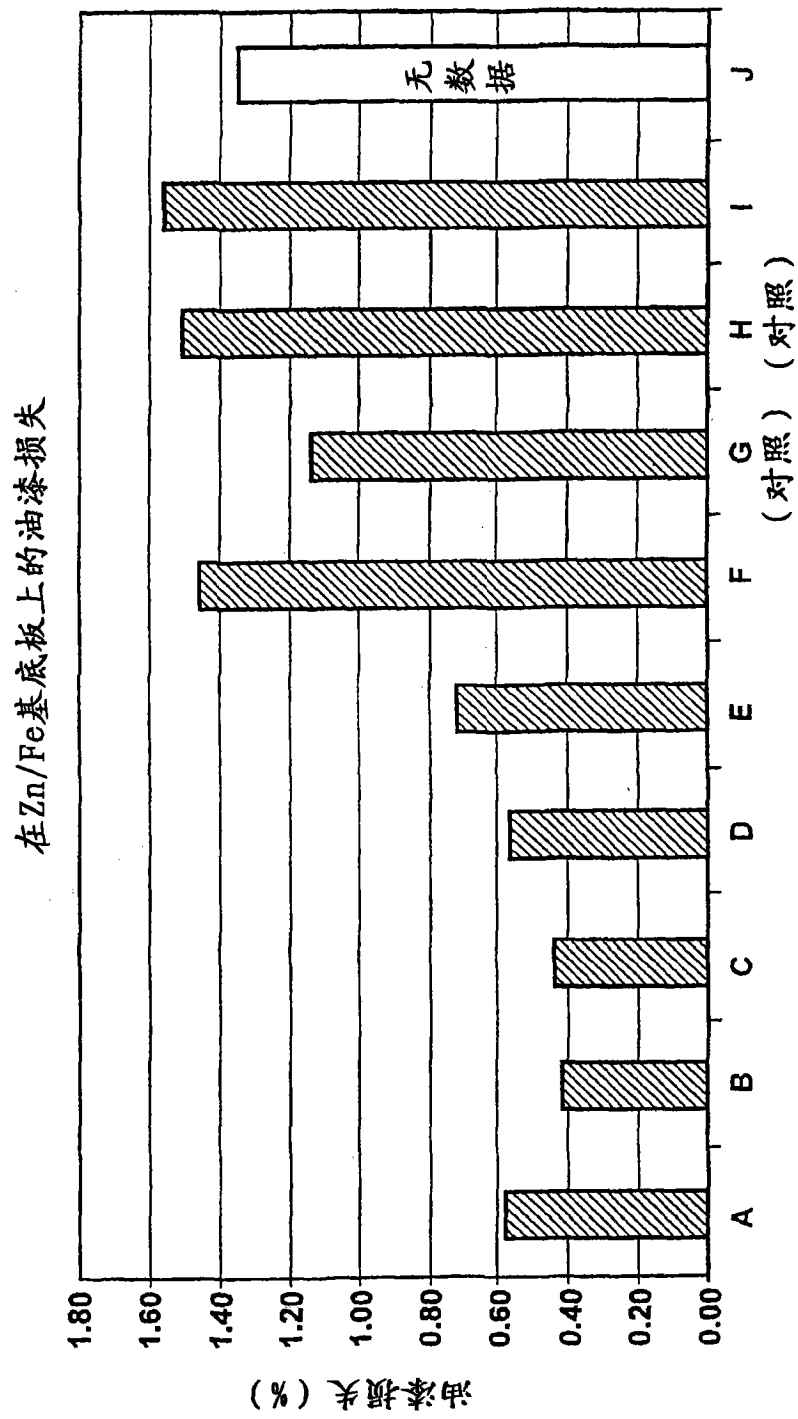
实施例

图1



实施例

图2



实施例

图3

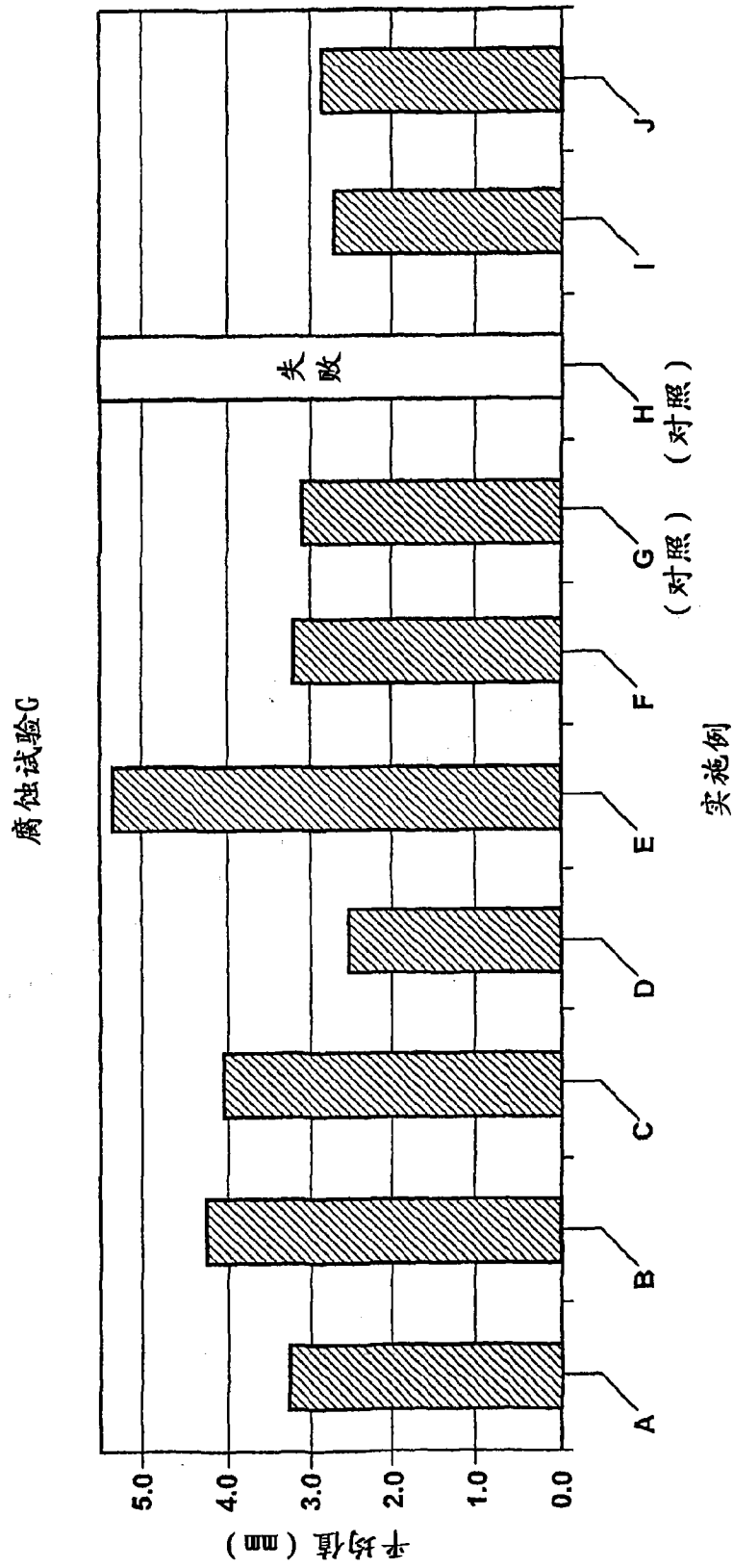


图4

腐蚀试验L

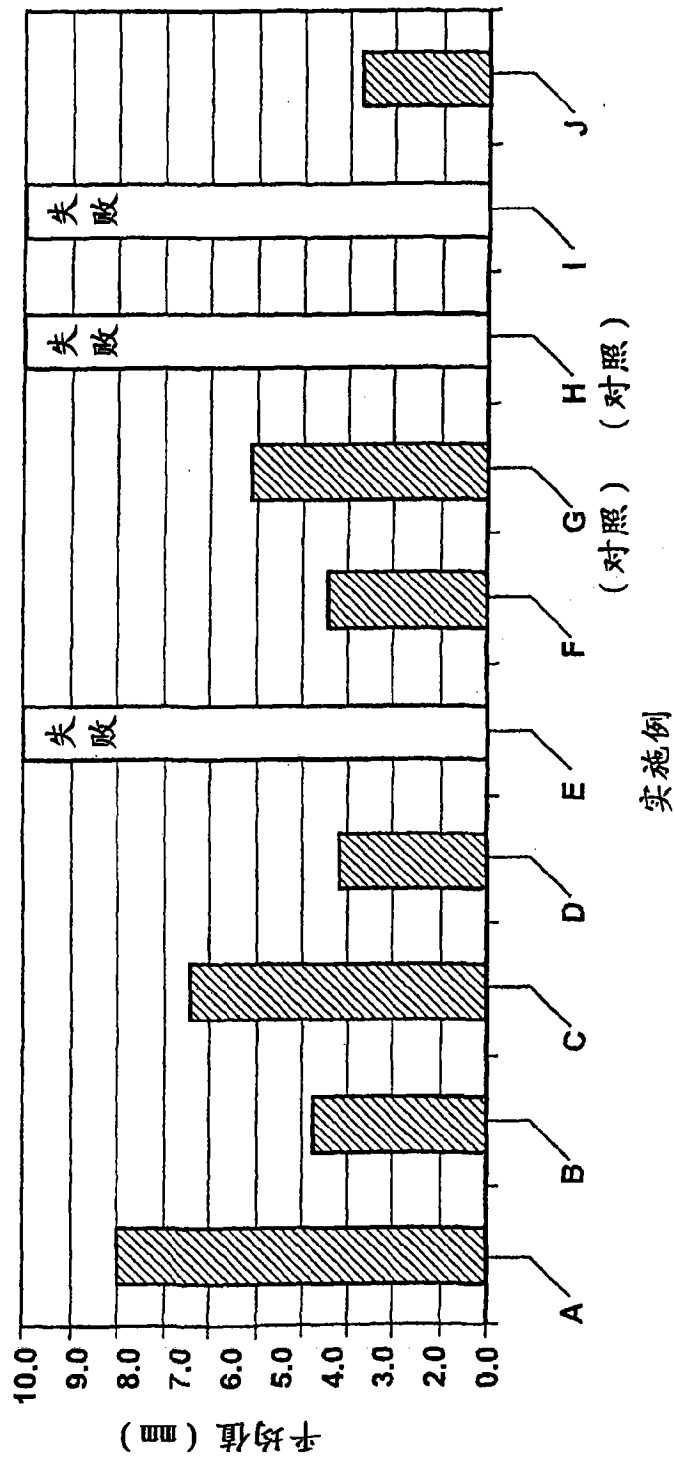


图5