[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 31/28 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780014516.X

[43] 公开日 2009 年 5 月 6 日

[11] 公开号 CN 101426574A

[22] 申请日 2007.3.9
[21] 申请号 200780014516.X
[30] 优先权
[32] 2006.3.10 [33] US [31] 60/781,268
[86] 国际申请 PCT/US2007/006184 2007.3.9
[87] 国际公布 WO2007/106427 英 2007.9.20
[85] 进入国家阶段日期 2008.10.22
[71] 申请人 PPG 工业俄亥俄公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 斯蒂芬·J·托马斯
小威廉·H·雷奇
[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
代理人 王长青

权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

多相硅氢化催化剂，及以其形成的聚合物，和相关的涂料组合物

[57] 摘要

多相硅氢化催化剂，及以其形成的聚合物，和相关的涂料组合物。本发明公开了对于硅氢化反应具有催化活性的多相铂族金属催化剂。这些催化剂包括与铂族金属颗粒有关联的载体，其中该颗粒附着到聚电解质层。本发明还公开了作为如下物质的硅氢化反应产物的聚合物：(a)含有硅氢键的聚硅氧烷和(b)分子中具有脂肪族不饱和的有机化合物，其中硅氢化反应在催化量的该催化剂存在下进行，对于硅氢化反应具有催化活性的多相铂族金属催化剂，包括所述聚合物的涂料组合物，以及至少部分地涂有所述组合物的基质。

1. 一种多相铂族金属催化剂，其包含与铂族金属颗粒有关联的载体，其中所述颗粒附着到聚电解质层，并且所述催化剂对硅氢化反应具有催化活性。

2. 权利要求 1 的催化剂，其中所述铂族金属颗粒包括铂颗粒。

3. 权利要求 1 的催化剂，其中所述铂族金属颗粒包括超细颗粒。

4. 权利要求 1 的催化剂，其中所述铂族金属颗粒用量为至多 3wt%，基于所述催化剂的总重量。

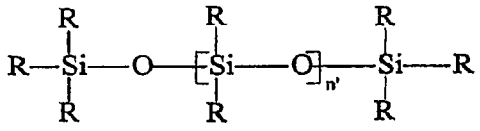
5. 权利要求 1 的催化剂，其中所述聚电解质层包含聚(二烯丙基二甲基氯化铵)。

6. 权利要求 5 的催化剂，其中所述聚(二烯丙基二甲基氯化铵)的重均分子量为 400,000 到 500,000。

7. 权利要求 1 的催化剂，其中所述聚电解质的用量为 6.5 到 30wt%，基于所述催化剂的总重量。

8. 一种制备聚合物的方法，所述聚合物包括(a)含有硅氢键的聚硅氧烷和(b)分子中具有脂肪族不饱和的有机化合物的硅氢化反应产物，所述方法包括在催化量的权利要求 1 所述的多相铂族金属催化剂存在下进行硅氢化反应。

9. 权利要求 8 的方法，其中含有硅氢键的聚硅氧烷包含具有如下结构的化合物：



，

其中，各取代基 R，它们可相同或不同，表示选自 H，OH，单价烃基，以及上述混合物的基团；R 代表的基团至少一个为 H，n′的范围为 0 到 100，使得聚硅氧烷的 Si-H 百分含量范围为 2 到 50%。

10. 一种制备如权利要求 1 所述的多相铂族金属催化剂的方法，包括：

(a) 形成至少部分地涂有聚电解质层的载体，

(b) 在聚电解质层中加入铂族金属配合物，以及

(c) 通过加入还原剂还原铂族金属催化剂的氧化态。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述铂族金属配合物包含 H_2PtCl_6。

12. 权利要求 10 的方法，其中所述还原剂包含水合肼。

13. 一种涂料组合物，包含通过权利要求 8 的方法制备的聚合物。

14. 一种基质，其至少部分涂有权利要求 13 所述的涂料组合物。

15. 一种改进涂料组合物的颜色显现的方法，所述涂料组合物包含聚合物，所述聚合物包括含有硅氢键的聚硅氧烷与分子中具有脂肪族不饱和的有机化合物的硅氢化反应产物，所述方法包括:

(a)在含有催化量的对于硅氢化具有催化活性的多相铂族金属催化剂的介质中进行硅氢化反应，其中所述催化剂含有与铂族金属颗粒有关联的载体，其中颗粒附着到聚电解质层；以及

(b)从介质中移除催化剂。

16.一种制备透明聚合物的方法，所述透明聚合物包含含有硅氢键的聚硅氧烷与分子中具有脂肪族不饱和的有机化合物的硅氢化反应产物，所述方法包括:

(a)在含有催化量的对于硅氢化具有催化活性的多相铂族金属催化剂的介质中进行硅氢化反应，其中所述催化剂含有与铂族金属颗粒有关联的载体，其中颗粒附着到聚电解质层；以及

(b)从介质中移除催化剂。

多相硅氢化催化剂，及以其形成的聚合物，和相关的涂料组合物

相关申请的引用

[0001] 本申请要求享有2006年3月10日提交的美国临时专利申请No.60/781,268的权益，其内容在此被完全引用。

技术领域

[0002] 本发明涉及多相硅氢化催化剂，应用该催化剂进行硅氢化反应得到的聚合物，以及含有所述聚合物的涂料组合物。

背景技术

[0003] Si-H基团添加到脂肪族多重键上的反应被称为硅氢化反应。该反应通常通过，例如，均相或多相的铂族金属催化剂来促进。均相的铂族金属催化剂常常比它们的多相同类产品更加具有活性，然而，这些催化剂通常以溶液的形式使用，并且它们根据定义，散布于初始反应物中，使得后续的从聚合物溶液中分离催化剂工序，即使不是不可能，也会很困难。结果，聚合物的变色，即使不是无法避免，也仍会很难以避免。

[0004] 多相铂族金属催化剂通常为未负载或者负载在由惰性固体材料组成的载体上，诸如金属氧化物，通常为氧化铝，或基底金属。一般说来，这些负载和未负载的多相催化剂，优点在于易于从反应中移除，诸如通过，例如，过滤。所述移除可使得催化剂能够再次被使用，并可使得形成聚合物溶液的变色最小化。多相催化剂能够物理上附着或者固定在反应进行的设备中的不同位置。多相催化剂还对化学

激发或者活性改性敏感。所述催化剂，然而，由于金属的大块聚结而导致的相较于其均质的同类产品而言水平低得多的催化活性，使得其通常是不利的。结果，它们常常不具有成本效率。

[0005] 结果，有必要提供一种对于硅氢化反应具有有效催化活性水平的多相铂族金属催化剂，其可容易地从聚合物溶液中移除，并可最小化，甚至消除其导致的变色。

发明内容

[0006] 在一些方面，本发明涉及对于硅氢化具有催化活性的多相铂族金属催化剂。这些催化剂包括与铂族金属颗粒有关联的载体，其中颗粒附着到聚电解质层。

[0007] 在其它方面，本发明涉及包括如下物质的硅氢化反应产物的聚合物：(a)含有硅氢键(silicon hydride)的聚硅氧烷和(b)分子中具有脂肪族不饱和的有机化合物，其中硅氢化反应在催化量的对于硅氢化反应具有催化活性的多相铂族金属催化剂存在下进行，其中该催化剂含有与铂族金属颗粒有关联的载体，其中该颗粒附着到聚电解质层。

[0008] 在其它方面，本发明涉及改进涂料组合物的颜色显现的方法，该涂料组合物含有聚合物，所述聚合物包括如下物质的硅氢化反应产物：含有硅氢键的聚硅氧烷和分子中具有脂肪族不饱和的有机化合物。这些方法包括(a)在含有催化量的对于硅氢化具有催化活性的多相铂族金属催化剂的介质中进行硅氢化反应，其中该催化剂含有与铂族金属颗粒有关联的载体，其中颗粒附着到聚电解质层；和(b)从介质中移除催化剂。

[0009] 本发明还涉及，例如，相关涂料组合物和涂覆的基质。

具体实施方式

[0010] 为了下列的详细说明起见，将本发明进行不同的假定选择性变换和步骤顺序是可以理解的，除非其中进行了特别的相反规定。另外，除了任何操作实施例，或其中特别表明，表述的全部数字，例如，用于说明书和权利要求中的组分量应被理解为在一切情况下通过术语"约"进行限定。因此，除非进行相反的指示，在下面的说明书和附加的权利要求中提出的数字参数都为近似值，其可通过本发明，根据其所需要的性质进行改变。最低限度地试图，以及，并不试图限制等同原则应用于本申请权利要求的范围，各个数值参数至少应该根据其所报告的有效数字数目以及应用普通的四舍五入方法来构成。

[0011] 尽管在前述本发明中的宽范围中设置的数值范围和参数是近似值，然而在特定例子中的数值都尽可能地精确记录。然而，任何数值，都必然地含有由其相应的测试方法形成的标准差导致的一些固有误差。

[0012] 同时，很清楚的是，这里提及的任何数值范围都表示其包括所有包含其内的子范围。例如，"1 至 10"的范围表示在最小值 1 和最大值 10 之间（以及包括）的全部子范围，也就是说，其具有最小值等于或者大于 1，最大值等于或者小于 10。

[0013] 在本申请中，单数的使用包括了复数，复数包含了单数，除非另外说明。例如，本发明提及"聚电解质层"。其所引述的在此应被理解为单个聚电解质层以及所述层的多数个，即，多层聚电解质。另外，在本申请中，除非特别说明，即使"和/或"在某些情况下被明确使用，"或"的使用都表示"和/或"。

[0014] 如所指出的，本发明的一些实施方案涉及多相硅氢化催化剂。在这里使用的，术语"硅氢化催化剂"指的是那些能催化下述两种分子之间的反应的物质，含有脂肪族不饱和键，即 C=C 键的分子，和含有硅氢键，即 Si-H 键的分子。在这里使用的，术语"多相硅氢化催化剂"指的是和反应物不同相的硅氢化催化剂，例如固体催化剂和液体或气体反应物。

[0015] 如前所述，本发明的一些实施方案涉及对于硅氢化具有催化活性的多相铂基团金属催化剂。在这里使用的，术语"对于硅氢化具有催化活性"指的是这里公开的铂基团金属催化剂显著地影响硅氢化反应速率，即，本发明的多相铂金属催化剂在以相对小的量存在下，比如基于反应物的总重量的 0.05 到 5wt%，能增加硅氢化反应速率，使其能基本反应完全，即，至少起始原料的 90%已经消耗，就某些情况而论，在几分钟内即可完成。人们确信不是所有的多相铂基团金属催化剂对于硅氢化反应都具有催化活性。

[0016] 在一些实施方案中，本发明的多相铂族金属催化剂包括与铂族金属颗粒有关联的载体。在这里使用的，术语"与...有关联"指的是铂族金属颗粒与载体存在接触，不论是直接地或者通过另一种材料，比如在这里所述的聚电解质层。

[0017] 在这里使用的，术语"载体"指的是一种材料，其负载另一材料于其上和/或于其中。在一些实施方案中，该载体含有对于硅氢化反应呈惰性的材料，并且其具有适当的粒径和保持铂族金属颗粒的能力。所述适合于使用在本发明中的材料的例子，是碳，活性炭，石墨，硅石，硅胶，氧化铝，氧化铝-硅石，和硅藻土。该载体可以为，例如，颗粒，粉末，薄片，碎片，碎块，和粒料的形式。

[0018] 该载体的大小可以改变，在一些实施方案中，该载体包含平均粒径最大为 10 毫米的颗粒，诸如 1 微米直到 10 毫米，或者，在一些情况下，50 微米到 1 毫米。

[0019] 本发明的催化剂包括"铂族金属"。在这里使用的，术语"铂族金属"指的是铱，锇，钯，铂，铑，和/或钌。在一些实施方案中，然而，该铂族金属颗粒包括铂。

[0020] 在一些实施方案中，与载体有关联的铂族金属颗粒是超细颗粒。在这里使用的，术语"超细"指的是平均初级颗粒粒径不大于 300 纳米的颗粒，诸如不大于 100 纳米，在一些情况下，不大于 50 纳米，或者，在一些实施方案中，不大于 20 纳米，其通过肉眼观察透射电子显微镜（“TEM”）图像，测量在图像中的颗粒直径，以 TEM 图像的放

大倍数为依据计算所测量的颗粒的平均初级颗粒粒径来测定。一个本领域技术人员能明了如何制得 TEM 图像，并基于其放大倍数测定初级颗粒粒径。颗粒的初级颗粒粒径指的是能完全地封闭该颗粒的最小直径球。在这里使用的，术语"初级颗粒粒径"指的是单个颗粒的粒径，而不是两个或者多个单个颗粒聚结后的粒径。

[0021] 在一些实施方案中，与载体有关联的该铂族金属颗粒的用量至多为 3wt%，诸如 1 到 1.5wt%，其中该重量百分数基于该多相硅氢化催化剂的总重量。

[0022] 正如所述，在本发明的一些实施方案中，该铂族金属颗粒附着到聚电解质层。在这里使用的，术语"附着到"指的是该铂族金属颗粒被物理附着到该聚电解质层。在一些实施方案中，所述颗粒固定在该聚电解质层内部。

[0023] 值得注意的是，在本发明中，铂族金属颗粒对其附着的该聚电解质层制得了对于硅氢化反应具有催化活性的多相铂族金属催化剂，如前所述。实际上，该本发明人相信不是所有的聚电解质层都可以制得所述催化剂。在没有任何理论进行限定的情况下，本发明人相信，为了制备该催化剂，对该聚电解质必须进行选择，以便能携带催化活性种，使得铂族金属不会损失到反应溶液中，而且，同时，不会在空间上，电子地或者相反地妨碍该铂族金属的催化活性。

[0024] 在这里使用的，术语"聚电解质层"指的是聚合物层，其中聚合物含有离子组分，其不论是阳离子或是阴离子的。所述聚合物可以是，例如，线性聚合物或支化聚合物。在本发明的一些实施方案中，该聚电解质带有阳离子电荷。用于形成聚电解质层的特定聚合物不受限制，只要其所形成的多相铂族金属催化剂对于硅氢化具有催化活性即可。一种合适的阳离子聚电解质是聚(二烯丙基二甲基氯化铵)，PDADMAC)。在本发明的一些实施方案中，该聚电解质含有重均分子量为 400,000 到 500,000 的 PDADMAC，诸如 Sigma-Aldrich Co.的产品号 409030，其在市场上可买到。其它相信可适合本发明的聚电解质包括聚(烯丙胺盐酸盐)，聚(乙烯亚胺)，聚(2-乙烯基吡啶)，聚(4-乙烯

基吡啶)，聚双胍，聚(1,2-二甲基-5-乙烯基吡啶 Me 硫酸盐)(poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium Me sulfate))，聚(甲基丙烯酰氧基乙基二甲基苯甲基氯化铵),聚苯乙烯和聚丙烯酸的嵌段共聚物(polystyrene-b-polyacrylic acid)，聚(4-苯乙烯磺酸钠)，聚甲基丙烯酸甲酯铵(Darvan C)，聚丙烯酸铵，聚丙烯酸类胺盐，聚丙烯酸钠，和壳聚糖多糖。

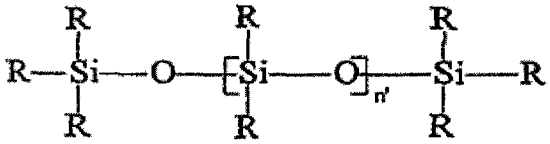
[0025] 在一些实施方案中，该聚电解质的用量为 6.5 到 30wt%，诸如 2 到 5wt%,其中该重量百分数基于该多相硅氢化催化剂的总重量。

[0026] 在一些实施方案中,本发明的多相铂族金属催化剂通过包括如下步骤的方法制备：(a)形成至少部分地涂有聚电解质层的载体，(b)在聚电解质层中加入铂族金属配合物，以及(c)通过加入还原剂还原铂族金属催化剂的氧化态。

[0027] 合适的，但并不仅限于此的，用于前述方法的铂族金属配合物是 H_2PtCl_6。合适的，但是不仅限于此，还原剂是水合肼。其它被认为适用于本发明的还原剂包括，但不限于硼氢化钠和硼烷配合物。

[0028] 正如前述,本发明还涉及包括如下物质的硅氢化反应产物的聚合物：(a)含有硅氢键的聚硅氧烷和(b)分子中含有脂肪族不饱和的有机化合物的反应产物。在这里使用的，"硅氧烷"指的是一种包括主链的基团，该主链包括两个或多个-SiO-基团。

[0029] 在一些实施方案中,含有硅氢键的聚硅氧烷包含具有如下结构的化合物：



其中，各取代基 R，它们可相同或不同，表示选自 H，OH，单价烃基，以及上述混合物的基团；R 代表的基团至少一个为 H，n′的范围为 0 到 100，诸如 0 到 10，或者，在一些情况下，0 到 5，使得聚硅氧烷的 Si-H 百分含量为 2 到 50%，诸如 5 到 25%。含有硅氢键的聚硅氧烷的例子为 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和含有硅氢键的聚硅氧烷，其中 n

为 4 到 5，BASF 公司的 MASILWAXBASE 产品，从市场上可买到的。

[0030] 正如前述，在本发明的硅氢化反应中，含有硅氢键的聚硅氧烷与分子中具有脂肪族不饱和的有机化合物进行反应。适用于本发明中的所述材料，不仅限于所述特定例子，在美国专利 No. 4,614,812 的 5 栏，7 到 28 行有所描述，在此被引入作为参考。在一些实施方案中，该分子中具有脂肪族不饱和的有机化合物含有至少一种选自如下的官能团：羟基，硫醇基，羧基，异氰酸酯基，封端异氰酸酯基团，伯胺基团，仲胺基团，酰胺基，氨基甲酸酯基团，脲基团，尿烷基团，乙烯基，不饱和酯基，诸如丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团，马来酰亚胺基团，富马酸酯基团，鎓盐基团，诸如锍基团和/或铵基团，酸酐基团，羟基烷基酰胺基团，和环氧基。所述材料的适用于本发明中的特定例子，以及制备特定硅氢化反应产物的方法，例如在美国专利 No. 7,005,472 的 14 栏 30 行到 17 栏 16 行有所描述，所述部分在此被引入作为参考。

[0031] 正如前述，该本发明的聚合物是在催化量的如前所述的多相铂族金属催化剂存在下通过硅氢化反应制备而成的。在这里使用的，术语"催化量"指的是可提供所需要的硅氢化反应速率增加量的任何数量的催化剂。在一些实施方案中，催化剂用量为 1 到 50ppm，诸如 5 到 20ppm 的铂族金属，基于硅氢化反应物的总重量。

[0032] 该硅氢化反应可以在本领域技术人员容易确定的任何适当条件下进行。人们相信，本发明的多相铂族金属催化剂特别地适用于连续硅氢化工艺，其中硅氢化反应在，例如，固定床，搅动床，或者流化床反应器中进行。

[0033] 本发明人令人吃惊地发现本发明的多相铂族金属催化剂，在至少一些情况下，同时具有多相催化剂和均相催化剂的特定优点。第一，本发明的多相铂族金属催化剂证明其可从所形成的聚合物溶液中移除，从而最小化，甚至消除了产品的变色。从而，发明人相信该铂(当其存在时，其对材料具有致黄效应)与载体材料结合，因此当从产品中移除载体时，铂也被从产品中移除，其程度使得能获得一种纯

净的非变黄材料。另外，本发明的多相铂族金属催化剂在硅氢化反应中显示出的催化活性水平能够使得该催化剂适合于特定的工业应用。尽管未结合任何理论，发明人相信该催化活性水平是由颗粒以分散的方式附着到聚电解质层的内部和/或其上的方式而产生的。

[0034] 本发明还被涉及含有前述硅氢化反应产物聚合物的涂料组合物。在一些实施方案中，该硅氢化反应产物聚合物在组合物中的用量为 0.01 到 90wt%,诸如 2 到 80wt%,或,在一些情况下 10 到 30wt%,该重量百分数基于形成组合物的组分的树脂固体的总重量。在这里使用的，术语"基于树脂固体的总重量"指的是在组合物形成时所加入的组分量是基于在涂料组合物形成时存在的树脂固体（非挥发性物）的总重量，然而并不包括任何颗粒或其它添加剂固体。

[0035] 除了该硅氢化反应产物聚合物,本发明的涂料组合物可以包括其它组分。例如，在一些实施方案中，所述涂料组合物包括多种颗粒,诸如在美国专利 No.7,005,472 的 17 栏 17 行到 24 栏 63 行部分描述的任何量的任何颗粒，所述部分在此引入作为参考。

[0036] 另外,本发明的涂料组合物可以包括含有对硅氢化反应产物，如果存在的话，的官能团具有反应活性的官能团的反应物，有时称之为固化剂。合适的材料，及其用量，在美国专利 No.7,005,472 的 25 栏 5 行到 31 栏 61 行中有所描述，所述部分在此引入作为参考。

[0037] 在一些实施方案中,本发明的涂料组合物可进一步地包括成膜材料，其与前述的硅氢化反应产物不同。合适的成膜材料包括那些材料，及其用量，在美国专利 No.7,005,472 的 31 栏 65 行到 36 栏 10 行中有所描述，所述部分在此引入作为参考。

[0038] 本发明的组合物可以是溶剂基组合物，水基组合物，固体颗粒物形式，粉末组合物，或者粉末淤浆或水分散体形式。因此，在一些实施方案中，本发明的涂料组合物是溶解或分散在有机溶剂中。合适的有机溶剂的非限制性的例子包括醇类，比如丁醇；酮，诸如甲基戊基酮；芳族烃，比如二甲苯；和乙二醇醚，诸如，乙二醇一丁醚；酯；其它溶剂；以及任何上述的混合物。

[0039] 在溶剂型组合物中，该有机溶剂通常用量为 5 到 80，诸如 30 到 50wt%，其基于形成组合物的组分的树脂固体的总重量。在一些实施方案中，涂料组合物具有的固体总含量为从 40 到 75，诸如 50 到 70 wt%，基于形成组合物的组分的树脂固体的总重量。

[0040] 在一些实施方案中，本发明的涂料组合物还包括一种催化剂，其与前述的催化剂不同，其用量应足以加速在硅氢化反应产物的至少一种反应活性官能团与任意固化剂之间的反应。所述催化剂的非限制性的例子，在美国专利 No. 7,005,472 的 36 栏 45 到 64 行有所描述，在此被引入作为参考。

[0041] 在一些实施方案中，附加组分在本发明的涂料组合物形成时存在。所述材料及其用量在美国专利 No. 7,005,472 的 36 栏 65 行到 39 栏 40 行有所描述，所述部分在此被引入作为参考。

[0042] 在一些实施方案中，本发明的涂料组合物还包括着色剂。在这里使用的，术语"着色剂"指的是任何可赋予色彩和/或其它不透明度和/或其它视觉效应到组合物的物质。该着色剂能够以任何适合的形式被加入到涂层中，诸如离散颗粒，分散体，溶液和/或薄片。单个着色剂或两个或多个着色剂的混合物可被用于本发明的涂层。

[0043] 着色剂的例子包括颜料，染料和底色（tints），诸如那些用于该油漆业和/或由干颜料制造商联合会（Dry Color Manufacturers Association (DCMA)）列出的，以及特殊效果组合物。着色剂可包括，例如，一种不溶的但是在使用条件下可润湿的细分散固体粉末。着色剂能够是有机的或无机的，并可以是聚结的或者非聚结的。将着色剂加入到涂层中可通过使用本领域技术人员所熟悉的研磨媒介物，诸如丙烯研磨媒介物来进行。

[0044] 颜料和/或颜料组合物的例子包括，但不限于，咔唑二恶嗪粗颜料，偶氮，单偶氮，二偶氮，萘酚 AS，盐类型(色淀)，苯并咪唑酮，缩合物，金属配合物，异二氢吲哚酮，异二氢吲哚和多环酞菁，喹吖啶酮，苝，苝酮，二酮基吡咯并吡咯，硫靛蓝，蒽醌，靛蒽醌，蒽嘧啶，黄烷士酮，皮蒽酮，蒽嵌蒽醌，二恶嗪，三芳基碳阳离子，

醌邻苯二亚甲基酮（quinophthalone）颜料，二酮基吡咯并吡咯红("DPPBO 红")，二氧化钛，碳黑及它们混合物。术语"颜料"和"色料填充剂"可被互换使用。

[0045] 染料的例子包括，但不限于，那些溶剂基和/或水基的，诸如邻苯二亚甲基（phthalo）绿或蓝，氧化铁，钒酸铋，蒽醌，苝，铝和喹吖啶酮。

[0046] 底色的例子包括，但不限于，分散在水基或水混溶性载体的颜料，比如市场上可买到的 Degussa, Inc. 的 AQUA-CHEM 896，市场上可买到的 Eastman Chemical, Inc 的 Accurate Dispersions division 部门的 CHARISMA COLORANTS 和 MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS。

[0047] 正如所指出的那样，该着色剂可以分散体的形式存在，包括但不限于，纳米颗粒分散体。纳米颗粒分散体可包括一种或多种高度分散的纳米粒子着色剂和/或着色剂颗粒，其可产生所需要的可见色彩和/或不透明度和/或视觉效应。纳米颗粒分散体可包括着色剂，诸如粒径低于 150nm 的颜料或染料，诸如低于 70nm，或者低于 30nm。纳米粒子可以通过将有机或无机颜料原料与粒径低于 0.5mm 的研磨介质一起进行研磨而制备。纳米颗粒分散体及其制备方法的例子与美国专利 No. 6,875,800B2 中的一致，在此将其引入作为参考。纳米颗粒分散体还可以通过结晶，沉淀，气相缩合，以及化学研磨（即，部分溶解）的方式进行制备。为了最小化在涂层内部的纳米粒子的再聚结，可使用树脂-涂覆纳米粒子的分散体。在这里使用的，"树脂-涂覆纳米粒子的分散体"指的是一种其中分散着"复合微颗粒"的连续相，所述"复合微颗粒"包括纳米粒子以及涂敷在纳米粒子上的树脂涂层。树脂-涂覆纳米粒子的分散体及其制备方法的例子与 2004-06-24 提交的美国专利申请公开文本 2005-0287348A1，2003-06-24 提交的美国临时申请 No. 60/482,167，以及 2006-01-20 提交的美国专利申请 No. 11/337,062 中的一致，在此将上述引入作为参考。

[0048] 可使用的特殊效果组合物的例子包括颜料和/或能产生一

种或多种诸如反射，珠光，金属光泽，磷光，荧光，光致变色，光敏性，热致变色，角度变色（goniochromism）和/或变色这样的外观效果的组合物。另外的特殊效果组合物可产生其他可观测到的性质，诸如不透明度或纹理。在不仅限于此的实施方案中，特殊效果组合物可产生色移现象，使得当涂层在不同角度观察时候，能改变涂层颜色。颜色效应组合物的例子与美国专利No.6,894,086中的一致，在此引入作为参考。另外的颜色效应组合物可包括透明涂覆云母和/或合成云母，涂覆硅石，涂覆氧化铝，透明液晶颜料，液晶涂层，和/或其干涉是由该材料内部折射指数差别而产生的而不是由该材料表面和空气之间的折射指数差别而产生的任何组合物。

[0049] 在一些实施方案中，光敏组合物和/或光致变色组合物，若当其暴露于一种或多种光源下时，能可逆地改变颜色，可被用于本发明的涂层。光致变色和/或光敏组合物可以通过暴露在指定波长的辐射中而进行激发。当组合物开始被激发时，分子结构被改变，改变的结构显示出不同于组合物最初颜色的新颜色。当停止暴露于辐射中时，光致变色和/或光敏组合物可回复到休眠状态，从而回复组合物的最初颜色。在一些实施方案中，光致变色和/或光敏组合物在非-激发态可以是无色的，在激发态者则显示出一种颜色。完全的颜色改变可以在数毫秒到若干分钟内出现，诸如从20秒到60秒。光致变色和/或光敏组合物的例子包括光致变色染料。

[0050] 在一些实施方案中，光敏组合物和/或光致变色组合物可以与聚合物和/或具有可聚合组分的聚合物材料相关联，和/或至少部分地与之结合起来，诸如通过共价键。一些涂层，其中光敏组合物可从该涂层中迁移出来并在基质内结晶，而与之相反，符合本发明，但不仅限于此的与聚合物和/或可聚合组分有关联和/或至少部分地结合起来的光敏组合物和/或光致变色组合物，则具有最小的从涂层往外的迁移。光敏组合物和/或光致变色组合物及其制备方法的例子与2004-07-16提交的美国申请No.10/892,919中的一致，在此引入作为参考。

[0051] 一般说来，着色剂的用量为足够引入所需要的视觉和/或颜色效应的任何量。着色剂可包括 1 到 65wt%的本组合物，诸如 3 到 40wt%或 5 到 35wt%，基于组合物的总重量。

[0052] 正如意识到的，本发明还涉及含有基质以及覆盖至少一部分该基质的组合物涂层的涂覆基质，其中组合物为本发明所述的涂料组合物。另外，本发明还涉及对基质进行涂敷的方法，包括将本发明的涂料组合物涂敷到该基质的至少一部分上，以及，在一些实施方案中，在涂敷后固化该组合物。在这里使用的，组合物"覆盖至少一部分基质"指的是组合物直接涂敷到该基质的至少一部分，以及组合物涂敷到以前施加到该基质的至少一部分上的任何涂料上。

[0053] 本发明的涂料组合物可以涂敷到实际上任何基质上，包括木材，陶瓷制品，金属，玻璃，布料，塑料，泡沫，聚合物基质诸如弹性体基质等等。在一些实施方案中，本发明涉及一种涂覆基质，其中该涂覆基质是柔性的基质。在其它实施方案中，本发明涉及如前所述的涂覆基质，其中该涂覆基质是硬质基质。

[0054] 本发明还涉及一种涂覆车辆基质，其包括车辆基质以及覆盖至少一部分该汽车基质的涂层组合物，其中组合物含有本发明的涂料组合物。

[0055] 合适的柔韧的弹性体基质可包括本领域所公知的任何热塑性或热固性合成材料。合适的柔韧的弹性体基质材料的非限制性的例子包括聚乙烯，聚丙烯，热塑性聚烯烃（"TPO"），反应注入模塑聚氨酯("RIM")，和热塑性聚氨酯("TPU")。

[0056] 与本发明有关的可用作基质的热固性材料的非限制性的例子包括，聚酯，环氧化物，酚醛树脂，诸如"RIM"热固性材料的聚氨酯，和上述的任意混合物。合适的热塑性材料的非限制性的例子包括，热塑性聚烯烃诸如聚乙烯，聚丙烯，聚酰胺诸如尼龙，热塑性聚氨酯，热塑性聚酯，丙烯酸类聚合物，乙烯基聚合物，聚碳酸酯，丙烯腈－丁二烯－苯乙烯("ABS")共聚物，三元乙丙("EPDM")橡胶，共聚物，和上述任意混合物。

[0057] 合适的金属基质的非限制性的例子包括，铁类金属(例如，铁，钢，及其合金)，非铁金属(例如，铝，锌，镁，及其合金)，和上述任意混合物。在车辆部件的特定使用中，该基质可以由冷轧钢，电镀锌钢诸如热镀电镀锌钢，电镀锌铁-锌钢，铝，和镁来形成。

[0058] 当该基质用作部件来制造机动车辆(包括但不限于，汽车，卡车和拖拉机)时，它们可以是任何形状，并且可选自如上所述的金属的和柔韧的基质。典型形状的汽车车身部件可包括车身(框架)，引擎罩，车门，反射镜外罩，挡泥板，保险杠，和机动车辆的镶边。

[0059] 在本发明涉及汽车应用的实施方案中，固化组合物可以是，例如，电沉积涂层，底漆涂层，基础涂层，和/或外涂层。合适的外涂层包括单涂层和基础涂层/清漆层复合层。单涂层由着色涂层组合物的一个或多个层组成。基础涂层/清漆层复合层包括着色底漆组合物的一个或多个层，和清漆层组合物的一个或多个层，其中基础涂层组合物中至少一种组分与清漆层组合物不同。在本发明涉及汽车应用的实施方案中，清漆层可以在施加后是透明的。

[0060] 在一些实施方案中，本发明涉及多组分复合涂层组合物，其包括从含颜料的涂料组合物沉积而来的基础涂层，和在至少一部分基础涂层上涂覆的外涂层组合物，其中该外涂层组合物是本发明的涂料组合物。在一些实施方案中，本发明涉及如前所述的多组分复合涂层组合物，其中该外涂层组合物固化后是透明的，并选自前述的任何组合物。

[0061] 用于本发明的多组分复合物涂层组合物的基础涂层和透明外涂层(即，清漆层)组合物，在一些情况下，可以配制成为高固含量液体涂料组合物，也就是说，通常含有 40wt%，诸如大于 50wt%的树脂固体。固含量可通过将组合物样品加热到105℃到110℃达1-2小时，除去挥发物，然后称量相对重量损失来测定。

[0062] 在该着色加透明体系（color-plus-clear system）中基础涂层的涂料组合物可以是任何对涂层应用，诸如汽车应用，有用的组合物，并且可以包括，例如，在美国专利 No.7,005,472 的 42 栏 24

到 58 行中记载的任何材料，其所述部分在此被引入作为参考。

[0063] 该底漆组合物可以通过任何常规涂布技术涂敷到该基质上，诸如刷涂，喷涂，浸渍，或流涂。本领域已知的，手动的或者自动的，用于气体喷涂的喷涂技术和设备，无气喷涂，和静电喷涂方法都可以使用。当涂敷该基础涂层到基质上时，基质上形成的基础涂层的膜厚度范围可为 0.1 到 5 密耳，诸如 0.1 到 1 密耳。

[0064] 基础涂层膜在基质上形成后，该基础涂层可以进行固化，或者做为选择地，进行干燥处理，通过加热或在涂敷基础涂层之前经过一段空气干燥时期来将溶剂从基础涂层膜中除去。合适的干燥条件取决于特定的基础涂层组合物，以及环境湿度，如果组合物是水基的话，但是在 75° 到 200° F（21℃到 93℃）下 1 到 15 分钟的干燥时间可以是足够的。

[0065] 透明或纯净的外涂层组合物可通过任何常规的涂布技术来涂敷到底漆上，包括但不限于，压缩气体喷涂，静电喷涂，不论是手动的或者是自动的。透明外涂层可以被涂敷到固化的底漆上或者涂敷到固化完成之前的干燥底漆上。在后一种情况中，两种涂层能接着被加热，使得二者同时固化。典型的固化条件为 50° F 到 475° F(10℃到 246℃)，1 到 30 分钟。另外，二者择一地，该透明外涂层可以通过离子化或光化辐射或热能和离子化或光化辐射的综合进行固化，如前所详述。该清漆层厚度(干膜厚度)可以是 1 到 6 密耳。

[0066] 第二外涂层涂料组合物可以涂敷到第一外涂层上以形成"透明压透明"的外涂层。第一外涂层涂料组合物可以涂敷并覆盖如上所述的基础涂层的至少一部分。第二外涂层涂料组合物可以涂敷到固化的或在基础涂层和第一外涂层已经固化之前干燥的第一外涂层上。该基础涂层，第一外涂层，和第二外涂层然后被加热，并且三者同时固化。

[0067] 很清楚的是，第二透明外涂层和第一透明外涂层涂料组合物可以是相同的或不同的，只要，当应用湿压湿（wet-on-wet）工艺时，一个外涂层基本上地不会以例如通过抑制溶剂/水从下层蒸发的方

式妨碍另一个的固化。另外，第一外涂层，第二外涂层或两者都可以是本发明的涂料组合物。第一透明外涂层涂料组合物可以是本领域技术人员所公知的任何实际上透明的外涂层组合物。第一透明外涂层组合物可以是水基的或者溶剂基的，或者，二者择一地，为固体颗粒物的形式，即，粉末涂料。

[0068] 合适的第一外涂层组合物的非限制性的例子包括，可交联的涂料组合物，其含有至少一种可热固化的涂料材料和至少一种固化剂。合适的水基清漆层在美国专利No.5,098,947有所公开，其所述在此引入作为参考，并且该水基清漆层是基于水溶性的丙烯酸类树脂。可用的溶剂型清漆层在美国专利No.5,196,485和5,814,410中有所公开，其所述在此引入作为参考，并且该清漆层包括聚环氧化合物和聚酸固化剂。合适的粉末清漆层在美国专利No.5,663,240中有所公开，其所述在此引入作为参考，并且该清漆层包括环氧官能化丙烯酸系共聚物和聚羧酸固化剂。

[0069] 一般地，在覆盖了至少一部分基础涂层的第一外涂层形成后，第一外涂层将进行干燥处理来将溶剂从底漆膜中除去，其通过加热或，二者择一地，在涂敷第二外涂层之前经过一段空气干燥时期，或者进行固化步骤。合适的干燥条件将取决于特定的第一外涂层组合物，和环境湿度，如果组合物是水基的，但是，一般说来，75° F 到200° F（21℃到93℃）温度下干燥时间从1到15分钟是足够的。

[0070] 在一些实施方案中，本发明涉及制造多组分复合材料的方法，其包括(a)将含颜料组合物涂敷到基质上形成基础涂层；以及(b)将外涂层组合物涂敷到该基础涂层的至少一部分上，在其上形成外涂层，其中外涂层组合物含有本发明的涂料组合物。该外涂层可固化，诸如在美国专利No.7,005,472的44栏，29行到43行的记载，其所述部分在此引入作为参考。

[0071] 在其他方面，本发明涉及改进涂料组合物的颜色显现的方法，所述涂料组合物包含聚合物，所述聚合物包括含有硅氢键的聚硅氧烷与分子中具有脂肪族不饱和的有机化合物的硅氢化反应产物。这

里使用的，术语"颜色显现"指的是涂料组合物在储存时的颜色稳定度。在颜色显现方面的"改进"指的是在储存时，相对于另一个涂料组合物而言，涂料组合物的颜色改变较少。该方法包括(a)在含有催化量的对于硅氢化具有催化活性的多相铂族金属催化剂的介质中进行硅氢化反应，其中该催化剂含有与铂族金属颗粒有关联的载体，其中颗粒附着到聚电解质层；和(b)从介质中移除催化剂。

[0072] 本发明通过下列实施例进行举例说明，然而下列实施例的细节不应被视为对本发明的限制。在实施例中以及整个说明书中的的份数和百分比，除非另有说明，都是按重量计。

实施例 1

[0073] 在 3000mL 玻璃反应器中，加入 359 重量份的乙二醇单烯丙基醚，377 重量份的三羟甲基丙烷二烯丙基醚，0.06 重量份的乙酸钠和 1 重量份实施例 4 中的负载型铂催化剂，在氮气氛中用不锈钢搅拌器进行搅拌。该反应器被加热至 90℃。在 6 小时内，从加料漏斗中滴加 410 重量份的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷到该反应器中。加料完全后，升高温度到 110℃，直到反应完全结束。反应终点通过红外分光光度法检测 Si-H 官能团是否已经被消耗尽来进行测定。产物通过#1 滤纸进行过滤，得到羟基值为 279，APHA 色度为 5 的无色液体。被捕获在滤纸上的材料被收集，干燥并称量。回收得到的催化剂为被加到反应器中的初始重量的 90%。

实施例 1.1

[0071] 在 3000mL 玻璃反应器中，加入 359 重量份乙二醇单烯丙基醚，377 重量份三羟甲基丙烷二烯丙基醚，0.06 重量份乙酸钠和 1 重量份的由实施例 1 回收得到的负载型铂催化剂，在氮气氛中用不锈钢搅拌器进行搅拌。该反应器被加热至 90℃。在 1 小时内，从加料漏斗中滴加 410 重量份的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷到该反应器中。在滴

加到三分之二时，停止添加，并且升高温度到 110℃。其余三分之一的添加在 110℃时用 15 分钟完成，然后保持这一温度直到反应完全。反应终点通过红外分光光度法检测 Si-H 官能团是否已经被消耗尽来进行测定。将产物通过#1 滤纸过滤，得到黄色液体。

实施例 1.2

[0075] 在 3000mL 玻璃反应器中加入 400 重量份的乙二醇单烯丙基醚，420 重量份的三羟甲基丙烷二烯丙基醚，2.6 重量份的镁铝硅酸盐，和 0.06 重量份的乙酸钠以及 0.4 重量份的由 5 重量份氯铂酸六水合物溶解在 63 重量份异丙醇中得到的溶液，在氮气氛中用不锈钢搅拌器进行搅拌。该反应器被加热至 90℃。在 2 小时内，从加料漏斗中滴加 457 重量份的 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷到该反应器中。滴加完成后，升高温度到 80℃直到反应完全。反应终点通过红外分光光度法检测 Si-H 官能团是否已经被消耗尽来进行测定。将产物通过#2 滤纸过滤，得到黄色液体。将该物质返回到玻璃反应器中，并用 5 重量份的镁铝硅酸盐和 6 重量份的 35%过氧化氢溶液进行处理。该液体的等分样品被进行过滤，来检查色彩，并肉眼判断为清澈无色。该物质在反应温度 80℃下通过氮气喷雾干燥，以除去由过氧化氢添加而存留的水气。该产物通过#2 滤纸在真空下过滤，得到羟基值为 235，APHA 色度为 5 的无色液体。

实施例 1.3

[0076] 使用与实施例 1.2 中一样的组分、用量，和方法制备得到聚合物。该产物在测试之前，在环境条件下在如下所述的涂料配方中储藏在密封容器中一年。

实施例 2

[0077] 在 1000mL 玻璃反应器中，加入 251 重量份的烯丙基缩水甘油醚和 0.03 重量份的乙酸钠和 0.43 重量份的实施例 4 中的负载型铂催化剂，在氮气氛中用不锈钢搅拌器进行搅拌。该反应器被加热至

100℃。在 2 小时内，从加料漏斗中滴加 250 重量份的 Masil Wax Base® 到该反应器中。添加完全后，升高温度到 110℃，直到反应完全。反应终点通过红外分光光度法检测 Si-H 官能团是否已经被消耗尽来进行测定。产物用#6 滤纸过滤，得到一种 APHA 色度<5 的清澈，无色液体。

实施例 3

[0078] 在 12L 玻璃反应器中加入 2472 重量份的烯丙基缩水甘油醚，10.5 重量份的镁铝硅酸盐和 0.3 重量份的乙酸钠以及 2.3 重量份的由 5 重量份氯铂酸六水合物溶解在 63 重量份异丙醇中得到的溶液，在氮气氛中用不锈钢搅拌器进行搅拌。该反应器被加热至 100℃。在 2 小时内，从加料漏斗中加入 2791 重量份的 Masil Wax Base®到该反应器中。添加完全后，保持温度，直到反应完全。反应终点通过红外分光光度法检测 Si-H 官能团是否已经被消耗尽来进行测定。产物用#3 滤纸过滤，得到一种 APHA 色度为 20-30 的清澈，金色的液体。

实施例 4

[0079] 在典型过程，0.3ml 的 2M 氢氧化钠溶液被加入到悬浮有 5g 的氧化铝的 25ml 的去离子水中，在室温下用力搅拌 15 分钟。然后加入 25ml 的 $10g \times L^{-1}$ 聚(二烯丙基二甲基氯化铵)的 20%水溶液和 0.032g 的氯化钾，再次搅拌悬浮液 1 小时。得到的悬浮液被过滤，用 20ml 的水冲洗，然后收集得到的固体在 60℃烘箱中干燥过夜。然后固体被置于 0.15g(0.290mmol)氯铂酸六水合物的 5ml 水溶液中和搅拌 1 小时。将金属化的样品通过过滤分离，用少量水（约 5ml）洗涤和在 60℃烘箱中干燥过夜。干燥的样品被加入到含有 203.3mg 水合肼和 100ml 水的烧瓶中。用力搅拌 4 小时后，产物通过过滤，用水数次冲洗，并且在 60℃下干燥过夜的方式进行分离。获得灰色粉末状的约 5g 的负载型催化剂。

实施例 5

[0080] 通过在合适的容器中搅拌混合表 1 中的所述组分来制备涂料组合物。用量单位为重量份。

表 1

实施例 No.	二甲苯	MAK[1]	Oxsol 100[2]	丙酮	SANOL LS-292[3]	DBDTA[4]	聚合物类型和用量
5A	30.00	26.00	39.00	122.00	--	--	实施例 1.3-20.00
5B	30.00	26.00	39.00	122.00	5.97	--	实施例 1.3-20.00
5C	30.00	26.00	39.00	122.00	--	1.31	实施例 1.3-20.00
5D	30.00	26.00	39.00	122.00	5.97	1.31	实施例 1.3-20.00
5E	30.00	26.00	39.00	122.00	--	--	实施例 1.2-20.00
5F	30.00	26.00	39.00	122.00	5.97	--	实施例 1.2-20.00
5G	30.00	26.00	39.00	122.00	--	1.31	实施例 1.2-20.00
5H	30.00	26.00	39.00	122.00	5.97	1.31	实施例 1.2-20.00
5I	30.00	26.00	39.00	122.00	--	--	实施例 1-20.00
5J	30.00	26.00	39.00	122.00	5.97	--	实施例 1-20.00
5K	30.00	26.00	39.00	122.00	--	1.31	实施例 1-20.00
5L	30.00	26.00	39.00	122.00	5.97	1.31	实施例 1-20.00
5M	30.00	26.00	39.00	122.00	--	--	实施例 1.1-20.00
5N	30.00	26.00	39.00	122.00	5.97	--	实施例 1.1-20.00
5O	30.00	26.00	39.00	122.00	--	1.31	实施例 1.1-20.00
5P	30.00	26.00	39.00	122.00	5.97	1.31	实施例 1.1-20.00

[1] 甲基戊基酮。

[2] 对氯苯并三氟化物溶剂，Shejiang Dongyang Weihua Chem. Co., China.公司产品。

[3]五甲基-4-哌啶基癸二酸酯，受阻胺光稳定剂(HALS)，Sankyo Co.，纽约公司产品。

[4]双乙酸二丁基锡，Air Products & Chemicals, Inc.公司产品。

[0081] 如实施例 5 所述方法制备的涂料组合物通过将各个配方组合物放置在金属品脱涂料容器中，并在 120° F 下贮存，来测试其颜色显现。初始颜色读数在热贮存前读取，然后在 2，4，和 8 周的热贮存后分别读取。颜色读数使用 Orbeco Analytical Systems, Inc.公司的 Orbeco-Hellige 水测试器产品来读取，该仪器是一种对比色读取器。使用纯的去离子水作为标准。

[0082] 得到的结果为 APHA 色度(美国公共卫生协会颜色指数)，列在表 2 中。APHA 色度指的是铂-钴色度标尺色彩。在 8 周热贮存后越小的颜色改变就表明了越好的颜色显现性能。

表 2

实施例 No.	初始颜色	2 周后的颜色	4 周后的颜色	8 周后的颜色
5A	7	13	15	7
5B	7	13	15	7
5C	7	13	15	15
5D	7	15	23	25
5E	7	7	13	7
5F	7	7	13	15
5G	7	7	13	15
5H	7	15	28	30
5I	7	7	7	7
5J	7	7	13	7
5K	7	7	13	7
5L	7	7	13	7
5M	7	7	13	7
5N	7	7	13	7
5O	7	7	13	12
5P	7	10	20	25

[0083] 本领域技术人员应明了对于如上所述的实施方案的改变并不背离本发明的概念范畴。因此，很清楚地，本发明并不局限于所

公开的特定实施方案，本发明涵盖了在其发明精神和范围之内的任何改变，正如其附加的权利要求所定义的。