



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109641237 B

(45) 授权公告日 2021.11.30

(21) 申请号 201780050660.2

(22) 申请日 2017.07.26

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109641237 A

(43) 申请公布日 2019.04.16

(30) 优先权数据  
62/366,781 2016.07.26 US  
62/403,747 2016.10.04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.02.18

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2017/044005 2017.07.26

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/022788 EN 2018.02.01

(73) 专利权人 PPG工业俄亥俄公司  
地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 K·G·奥尔森 A·格图姆卡拉  
C·D·奈德斯特 D·R·芬恩  
C·L·伯格

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

代理人 姜煌

(51) Int.Cl.  
B05D 7/00 (2006.01)  
C09D 7/63 (2018.01)  
C08K 5/00 (2006.01)  
C09D 133/06 (2006.01)  
C09D 163/00 (2006.01)  
C09D 161/00 (2006.01)  
C09D 5/00 (2006.01)  
C09D 4/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 105143375 A, 2015.12.09  
US 2015104660 A1, 2015.04.16  
CN 104312246 A, 2015.01.28  
EP 3042939 A1, 2016.07.13  
CN 101314698 A, 2008.12.03  
US 2010213096 A1, 2010.08.26  
CA 2914897 A1, 2014.12.31  
CN 100999625 A, 2007.07.18

审查员 邱聪慧

权利要求书5页 说明书30页

(54) 发明名称

含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化涂料组合物和相关的涂料和方法

(57) 摘要

描述了含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化涂料组合物,包括多层涂层。还提供了用包含1,1-二-活化的乙烯基化合物的涂料组合物涂布基材的方法。还提供了包含由包含1,1-二-活化的乙烯基化合物的涂料组合物形成的涂层的涂布制品。

1. 一种涂料, 包含:  
聚合物树脂;  
酸固化催化剂; 和  
1,1-二-活化的乙烯基化合物, 或其多官能形式, 或其组合;  
其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括亚甲基二羰基化合物, 二卤代乙烯基化合物, 或二卤代烷基二取代的乙烯基化合物, 或其任意多官能形式, 或其任意组合; 其中所述聚合物树脂包括氨基甲酸酯官能树脂, 环氧官能树脂, 氨基官能树脂, 硅氧烷树脂, 酚醛树脂或其任意组合。
2. 根据权利要求1所述的涂料, 其中所述氨基官能树脂包括三聚氰胺树脂。
3. 根据权利要求1所述的涂料, 其中所述聚合物树脂包括氨基甲酸酯官能树脂。
4. 根据权利要求3所述的涂料, 其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能丙烯酸系树脂。
5. 根据权利要求3所述的涂料, 其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能和羟基官能丙烯酸系树脂。
6. 根据权利要求3所述的涂料, 还包含三聚氰胺-甲醛树脂。
7. 根据权利要求1所述的涂料, 其中所述酸固化催化剂包括强酸。
8. 根据权利要求1所述的涂料, 其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:  
亚甲基丙二酸二烷基酯;  
亚甲基丙二酸二芳基酯;  
亚甲基丙二酸二烷基酯的多官能形式; 或  
亚甲基丙二酸二芳基酯的多官能形式; 或  
其任意组合。
9. 根据权利要求8所述的涂料, 其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:  
亚甲基丙二酸二乙酯; 和  
亚甲基丙二酸二乙酯的多官能形式, 包括亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物。
10. 根据权利要求9所述的涂料, 其中亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物包括亚甲基丙二酸二乙酯和二醇的酯交换加合物。
11. 根据权利要求10所述的涂料, 其中所述二醇包括烷二醇。
12. 根据权利要求11所述的涂料, 其中所述烷二醇包括1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇。
13. 一种多层涂层, 包括:  
施加在基材的至少一部分上方的第一涂料层; 和  
施加在第一涂料层的至少一部分上方的第二涂料层;  
其中第二涂料层由涂料组合物形成, 所述涂料组合物包含:  
氨基甲酸酯官能树脂  
酸固化催化剂; 和  
1,1-二-活化的乙烯基化合物, 或其多官能形式, 或其组合;  
其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括亚甲基二羰基化合物, 二卤代乙烯基化合物, 或二卤代烷基二取代的乙烯基化合物, 或其任意多官能形式, 或其任意组合。

14. 根据权利要求13所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:  
亚甲基丙二酸二烷基酯;  
亚甲基丙二酸二芳基酯;  
亚甲基丙二酸二烷基酯的多官能形式;或  
亚甲基丙二酸二芳基酯的多官能形式;或  
其任意组合。
15. 根据权利要求14所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:  
亚甲基丙二酸二乙酯;和  
亚甲基丙二酸二乙酯的多官能形式,包括亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物。
16. 根据权利要求15所述的多层涂层,其中亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物包括亚甲基丙二酸二乙酯和二醇的酯交换加合物。
17. 根据权利要求16所述的多层涂层,其中所述二醇包括烷二醇。
18. 根据权利要求17所述的多层涂层,其中所述烷二醇包括1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇。
19. 根据权利要求13所述的多层涂层,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能的丙烯酸系树脂。
20. 根据权利要求13所述的多层涂层,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能和羟基官能的丙烯酸系树脂。
21. 根据权利要求13所述的多层涂层,其中形成第二涂料层的涂料组合物还包含三聚氰胺-甲醛树脂。
22. 根据权利要求13所述的多层涂层,其中所述第一涂料层由包含胺化合物的涂料组合物形成。
23. 根据权利要求22所述的多层涂层,其中所述胺化合物占形成所述第一涂料层的所述涂料组合物的固体重量的2-15%。
24. 根据权利要求22所述的多层涂层,其中所述胺化合物的标准沸点温度低于165°C。
25. 根据权利要求22所述的多层涂层,其中所述胺化合物的pKa大于9.5,其在25°C,在水中和1个大气压下测量。
26. 根据权利要求22所述的多层涂层,其中所述胺化合物包括叔胺化合物。
27. 根据权利要求26所述的多层涂层,其中所述叔胺化合物包括2-(二甲基氨基)乙醇。
28. 根据权利要求22所述的多层涂层,其中形成第一涂料层的涂料组合物还包括聚酯树脂,丙烯酸系树脂和三聚氰胺-甲醛树脂。
29. 一种多层涂层,包括:  
施加在基材的至少一部分上方的第一涂料层;  
施加在第一涂料层的至少一部分上方的第二涂料层,其中所述第二涂料层由包含1,1-二-活化的乙烯基化合物或其多官能形式或其组合的涂料组合物形成;和  
施加在第二涂料层的至少一部分上方的第三涂料层,其中所述第三涂料层由包含氨基甲酸酯官能树脂和酸固化催化剂的涂料组合物形成;  
其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括亚甲基二羰基化合物,二卤代乙烯基化合

物,或二卤代烷基二取代的乙烯基化合物,或其任意多官能形式,或其任意组合。

30. 根据权利要求29所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:

亚甲基丙二酸二烷基酯;

亚甲基丙二酸二芳基酯;

亚甲基丙二酸二烷基酯的多官能形式;或

亚甲基丙二酸二芳基酯的多官能形式;或

其任意组合。

31. 根据权利要求30所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:

亚甲基丙二酸二乙酯;和

亚甲基丙二酸二乙酯的多官能形式,包括亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物。

32. 根据权利要求31所述的多层涂层,其中亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物包括亚甲基丙二酸二乙酯和二醇的酯交换加合物。

33. 根据权利要求32所述的多层涂层,其中所述二醇包括烷二醇。

34. 根据权利要求33所述的多层涂层,其中所述烷二醇包括1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇。

35. 根据权利要求29所述的多层涂层,其中所述第二涂料层包含1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合的聚合反应产物。

36. 根据权利要求29所述的多层涂层,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能丙烯酸系树脂。

37. 根据权利要求36所述的多层涂层,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能和羟基官能丙烯酸系树脂。

38. 根据权利要求29所述的多层涂层,其中形成第三涂料层的涂料还包括三聚氰胺-甲醛树脂。

39. 根据权利要求29所述的多层涂层,其中所述第一涂料层由包含胺化合物的涂料组合物形成。

40. 根据权利要求39所述的多层涂层,其中所述胺化合物占形成所述第一涂料层的所述涂料组合物的固体重量的2-15%。

41. 根据权利要求39所述的多层涂层,其中所述胺化合物的标准沸点温度低于165°C。

42. 根据权利要求39所述的多层涂层,其中所述胺化合物的pKa大于9.5,其在25°C,在水中中和1个大气压下测量。

43. 根据权利要求39所述的多层涂层,其中所述胺化合物包括叔胺化合物。

44. 根据权利要求43所述的多层涂层,其中所述叔胺化合物包括2-(二甲基氨基)乙醇。

45. 根据权利要求39所述的多层涂层,其中形成所述第一涂料层的所述涂料组合物还包括聚酯树脂,丙烯酸系树脂和三聚氰胺-甲醛树脂。

46. 1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合的用途,用于防止在施加在包含碱的下面的涂层上方的包含聚合物树脂和酸固化催化剂的涂层中起皱,

其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括亚甲基二羰基化合物,二卤代乙烯基化合物,或二卤代烷基二取代的乙烯基化合物,或其任意多官能形式,或其任意组合;

其中所述聚合物树脂包括氨基甲酸酯官能树脂,环氧官能树脂,氨基官能树脂,硅氧烷树脂,酚醛树脂或其任意组合。

47. 根据权利要求46所述的用途,其中所述氨基官能树脂包括三聚氰胺树脂。

48. 根据权利要求46所述的用途,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合是根据权利要求1-12中任一项所述的1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合和/或所述聚合物树脂是根据权利要求1-6中任一项所述的聚合物树脂和/或所述酸固化催化剂是根据权利要求7所述的酸固化催化剂和/或所述下面的涂层是根据权利要求22-28中任一项所述的第一涂料层。

49. 根据权利要求46或权利要求48所述的用途,其中所述1,1-二活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合包括在包含聚合物树脂和酸固化催化剂的涂层中或作为单独的涂料层施加在包含聚合物树脂和酸固化催化剂的涂层与包含碱的下面的涂层之间。

50. 一种涂覆基材的方法,包括:

在所述基材的至少一部分上方施加涂料层,所述涂料层包括:

聚合物树脂;

酸固化催化剂;和

1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合;和

固化所施加的涂料层;

其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括亚甲基二羰基化合物,二卤代乙烯基化合物,或二卤代烷基二取代的乙烯基化合物,或其任意多官能形式,或其任意组合;

其中所述聚合物树脂包括氨基甲酸酯官能树脂,环氧官能树脂,氨基官能树脂,硅氧烷树脂,酚醛树脂或其任意组合。

51. 根据权利要求50所述的方法,其中所述氨基官能树脂包括三聚氰胺树脂。

52. 一种涂覆基材的方法,包括:

在所述基材的至少一部分上方施加第一涂料层;

在第一涂料层的至少一部分上方施加第二涂料层,所述第二涂料层包括:

聚合物树脂;

酸固化催化剂;和

1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合;

固化所施加的第一涂料层和所施加的第二涂料层,

其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括亚甲基二羰基化合物,二卤代乙烯基化合物,或二卤代烷基二取代的乙烯基化合物,或其任意多官能形式,或其任意组合;

其中所述聚合物树脂包括氨基甲酸酯官能树脂,环氧官能树脂,氨基官能树脂,硅氧烷树脂,酚醛树脂或其任意组合。

53. 根据权利要求52所述的方法,其中所述氨基官能树脂包括三聚氰胺树脂。

54. 一种涂覆有根据权利要求1-12所述的涂料的制品。

55. 根据权利要求54所述的制品,其中所述制品选自车辆部件,独立式结构的部件,工业基材,飞机部件,船舶部件,木地板,家具,服装,电子产品,玻璃,和透明件。

56. 一种涂覆有根据权利要求13-45所述的多层涂层的制品。

57. 权利要求56的制品,其中所述制品选自车辆部件,独立式结构的部件,工业基材,飞

机部件,船舶部件,木地板,家具,服装,电子产品,玻璃,和透明件。

58. 权利要求55或57的制品,其中所述工业基材包括汽车基材,包装基材,运动设备和/或器具。

## 含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化涂料组合物和相关的涂料和方法

### 背景技术

[0001] 涂料组合物用于形成施加至各种各样的基材上以提供颜色和/或其它视觉效果、抗腐蚀性、耐磨性、耐化学性等的涂料层。例如,多层涂层经常包括底涂层和顶涂层,所述底涂层可提供颜色和/或其它视觉效果,所述顶涂层有时包含透明涂层并且提供耐磨和耐擦伤层。关于施加至金属基材,如汽车、航空航天和建筑基材的多层涂层,例如可以将底漆层和/或表面钝化层在上面的底涂层和顶涂层下方施加至裸露的金属基材。将会有利的是,提供形成涂层,包括多层涂层的涂料组合物,其特征在于改进的涂料性质。

### 发明内容

[0002] 涂料组合物包含聚合物树脂;酸固化催化剂;1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合。

[0003] 多层涂层包括施加在基材的至少一部分上方的第一涂料层,和施加在第一涂料层的至少一部分上方的第二涂料层。第二涂料层由包含氨基甲酸酯官能树脂;酸固化催化剂;和1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合的涂料组合物形成。

[0004] 多层涂层包括施加在基材的至少一部分上方的第一涂料层,施加在第一涂料层的至少一部分上方的第二涂料层,和施加在第二涂料层的至少一部分上方的第三涂料层。第二涂料层由包含1,1-二-活化的乙烯基化合物或其多官能形式或其组合的涂料组合物形成。第三涂料层由包含氨基甲酸酯官能树脂和酸固化催化剂的涂料组合物形成。

[0005] 该方法包括在基材的至少一部分上方施加第一涂料层,在第一涂料层的至少一部分上方施加第二涂料层,和固化施加的第一涂料层和施加的第二涂料层。使用包含聚合物树脂;酸固化催化剂;1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合的涂料组合物施加第二涂料层。

[0006] 要理解的是,本说明书中描述的发明并不必然限于该发明内容中汇总的实例。

### 具体实施方式

[0007] 如在本说明书中所使用,特别是与涂料层或膜相关,术语“在……上”、“至……上”、“在……上方”及其变体(例如“施加在……上方”、“在……上方形成”、“沉积在……上方”、“在……上方提供”、“位于……上方”等),意指施加、形成、沉积、提供或以其它方式位于基材的表面上方,但不必与基材的表面接触。例如,涂料层“施加在基材上方”并不排除存在位于所施加的涂料层与基材之间的相同或不同组成的一个或多个其它涂料层。类似地,“施加在第一涂料层上方”的第二涂料层并不排除存在位于所施加的第二涂料层与所施加的第一涂料层之间的相同或不同组成的一个或多个其它涂料层。

[0008] 如在本说明书中所使用,术语“聚合物”和“聚合的”意指预聚物、低聚物以及均聚物和共聚物二者。如在本说明书中所使用,“预聚物”意指能够通过一个或多个反应性基团进一步反应或聚合,以形成更高分子质量或交联状态的聚合物前体。

[0009] 如在本说明书中所使用,前缀“聚/多”是指两个或更多个。例如,“多官能”分子(不管聚合物、单体或其它化合物)包含两个或更多个反应性官能团如羟基基团、胺基团、巯基基团、氨基甲酸酯基团等。更具体地,“多元醇”意指包含两个或更多个羟基基团的化合物,“多胺”意指包含两个或更多个胺基团的化合物,“多硫醇”意指包含两个或更多个巯基基团的化合物,和“聚氨基甲酸酯”意指包含两个或更多个氨基甲酸酯基团的化合物。

[0010] 多官能化合物,如多元醇、多胺、多硫醇或聚氨基甲酸酯可以为聚合物,但并不必须为聚合物,并且可以包括例如非聚合的化合物。聚合的多元醇、聚合的多胺、聚合的多硫醇或聚合的聚氨基甲酸酯分别包括两个或更多个在聚合物分子上的侧接和/或末端羟基、胺、巯基或氨基甲酸酯官能团。“侧基”是指包含聚合物骨架侧面的分支并且不包括聚合物主链的一部分的基团,而“端基”是指在聚合物主链的末端上并且包括聚合物主链的一部分的基团。

[0011] 另外,术语多元醇、多胺、多硫醇和聚氨基甲酸酯可以包括包含不同类型的官能团的组合的化合物。例如,可以将包含两个或更多个羟基基团以及两个或更多个氨基甲酸酯基团的化合物称为多元醇、聚氨基甲酸酯或多元醇/聚氨基甲酸酯。此外,多元醇、多胺、多硫醇和聚氨基甲酸酯化合物可以包含中性官能团(羟基、胺、巯基或氨基甲酸酯)和/或官能团的离子化形式的盐(例如醇盐、铵盐等)之一或二者。

[0012] 如在本说明书中所使用,术语“1,1-二活化的乙烯基化合物”意指包含具有共价地键合至 $\pi$ -键碳之一的两个吸电子基团(EWG)并且没有取代基共价地键合至另外的 $\pi$ -键碳的乙烯基的化合物(即, $-\text{EWG}-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{EWG}-$ ),其中吸电子基团独立地包括卤素基团、卤代烷基基团、含羰基的基团(例如,酯、酰胺、醛、酮、酰卤、羧酸/羧酸酯/盐基团)、氰基基团、磺酸酯/盐基团、铵基团、季胺基团或硝基基团。术语“多官能形式”意指在一个分子中包含两个或更多个共价键合的1,1-二活化的乙烯基基团的化合物。例如,亚甲基丙二酸二烷基酯为1,1-二活化的乙烯基化合物的实例,和亚甲基丙二酸二烷基酯与多元醇的酯交换加合物为亚甲基丙二酸二烷基酯的多官能形式的实例。

[0013] 在底涂层-加-透明涂层体系和包含由不同涂料组合物形成的多个涂料层的其它涂层体系中,形成组成层的不同化学组合物应相互相容,以便在固化体系中有效地提供所需的性能。例如,在包括提供颜色和/或其他视觉效果的底涂层和在底涂层上方提供耐磨和/或耐溶剂或其它耐化学性(例如,防水)层的透明涂层的体系中,形成底涂层和透明涂层的化学组合物应该是化学相容的,以使得固化的涂层体系在美学上是可接受的,并提供所需水平的耐磨性和/或耐化学性。

[0014] 一些底涂层配方,特别是单组分(1K)水基配方,含有可感知水平的胺化合物,包括叔胺化合物,例如二甲基乙醇胺。另外,一些透明涂层配方,特别是1K溶剂基透明涂料组合物,含有酸催化剂,以在固化过程(例如在升高的温度下烘烤)期间催化组分聚合物树脂和/或交联剂之间的交联反应。已经观察到,包含含胺底涂层组合物和含酸催化剂的透明涂料组合物的涂料体系在固化时在涂层中显示出“起皱(wrinkling)”效应。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信当这种涂料体系通过在升高的温度下烘烤而固化时,胺化合物可挥发并迁移出底涂层并进入上覆的透明涂层,其中碱性胺可以与酸催化剂反应并形成盐。据信,迁移的胺化合物与透明涂层中的酸化合物之间的成盐反应导致交联树脂起皱。

[0015] 在固化的涂料体系(包括底涂层-加-透明涂层体系)中形成起皱是不利的,因为在

许多应用中,包括特别是汽车漆应用,通常认为所得的缺乏表面光滑度和低光泽度是不美观的。然而,当施加在含有胺化合物的下面的涂料层上时,包含1,1-二-活化的乙烯基化合物或其多官能形式或其组合的涂料组合物显著减少或消除了固化涂料体系中起皱的发展(development)。

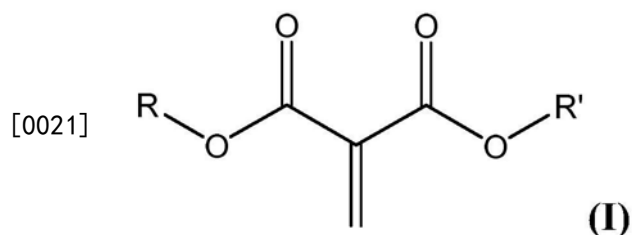
[0016] 如本说明书中所用,术语“固化(cure)”和“固化中的(curing)”是指涂料组合物中作为涂料层施加在基材上方的组分的化学交联。因此,术语“固化”和“固化中的”不包括通过溶剂或载体蒸发对涂料组合物仅进行物理干燥。在这方面,本说明书中使用的术语“固化的”是指涂料层的状态,其中形成该层的涂料组合物的至少一种组分已经化学反应以在涂料层中形成新的共价键。

[0017] 本说明书中描述的发明包括涂料组合物,其含有聚合物树脂,催化涉及聚合物树脂的交联反应的酸固化催化剂,和1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合。1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合,可以以涂料组合物总重量的0.5-50.0%或包含在其中的任何子范围的量存在于涂料组合物中,例如,0.5-15.0%,1.0-14.0%,2.0-13.0%,3.0-12.0%,4.0-11.0%或5.0-10.0%。

[0018] 尽管不打算受任何理论的束缚,但据信1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式可起到胺清除剂的作用,其与来自下面的和/或上覆涂层的残余胺反应,并且减少可用于使酸固化催化剂反应的胺的量,从而减少或消除由涂料组合物形成的固化涂料层中的起皱。例如,胺可以引发(1)1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式的自聚合反应,和/或(2)1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式和聚合物树脂中的羟基,胺基,巯基和/或氨基甲酸酯基团之间的迈克尔加成反应,这防止胺与酸固化催化剂反应和引起起皱。另外,酸固化催化剂可以进一步促进涉及1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式的自聚合反应和/或迈克尔加成反应,这可以促进所施加的涂料层中的多重固化机理。因此,除了聚合物树脂的主要酸催化固化机理之外,涂料组合物中存在的1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式可以用作多官能聚合物树脂的二级交联/固化剂,并因此提供多种固化机理。

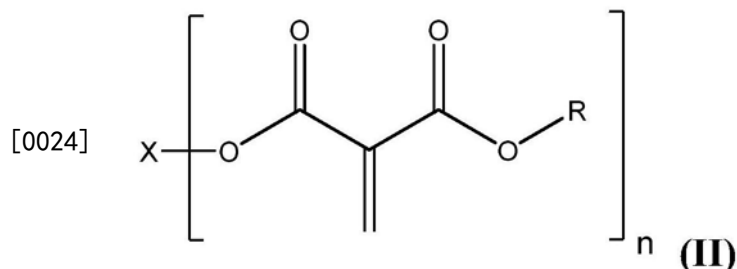
[0019] 1,1-二活化的乙烯基化合物可以包括亚甲基二羰基化合物、二卤代乙烯基化合物、二卤代烷基二取代的乙烯基化合物或氰基丙烯酸酯化合物,或其任意的多官能形式,或其任意的组合。可以用于涂料组合物中的1,1-二活化的乙烯基化合物及其多官能形式的实例描述于美国专利号8,609,885;8,884,051;9,108,914;9,181,365;和9,221,739中,通过引用将其并入本说明书。可以用于涂料组合物中的1,1-二活化的乙烯基化合物及其多官能形式的另外的实例描述于美国公开号2014/0288230;2014/0329980;和2016/0068618中,通过引用将其并入本说明书。

[0020] 涂料组合物可以包含含有亚甲基丙二酸酯的1,1-二活化的乙烯基化合物。亚甲基丙二酸酯为具有通式(I)的化合物:



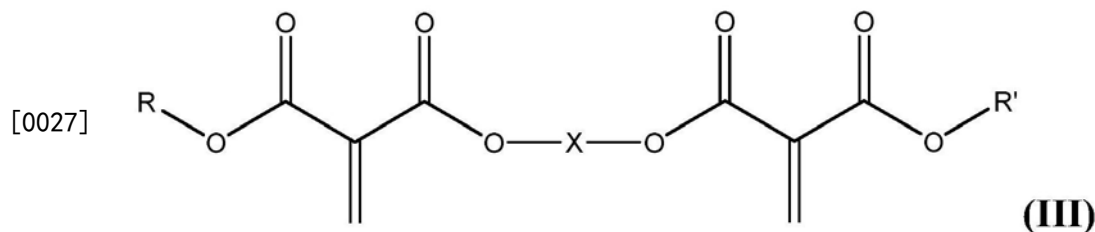
[0022] 其中,R和R'可以为相同或不同并且可以代表几乎任何取代基或侧链,如取代或未取代的烷基或芳基。例如,涂料组合物可以包含亚甲基丙二酸二烷基酯,亚甲基丙二酸二芳基酯,亚甲基丙二酸二烷基酯的多官能形式,或亚甲基丙二酸二芳基酯的多官能形式,或其任意的组合。

[0023] 亚甲基丙二酸酯的多官能形式可以包括亚甲基丙二酸酯与多元醇的酯交换加合物。亚甲基丙二酸酯的多官能形式可以因此具有通式(II):



[0025] 其中n大于1,X为多元醇残基,和每个R可以为相同或不同,如上文所描述。如本文中所使用,术语“残基”是指衍生自各种化合物的基团。例如,在上式中,X为通过涉及亚甲基丙二酸酯与多元醇的n个羟基的酯交换反应而衍生自所述多元醇的n价基团。类似地,由聚合某种化合物获得包含所述化合物的残基的聚合物。

[0026] 在一些实例中,亚甲基丙二酸酯的多官能形式可以包括亚甲基丙二酸酯与二醇的酯交换加合物并且因此具有通式(III):



[0028] 其中,X为二醇残基并且R和R'可以为相同或不同,如上文所描述。

[0029] 适合于与亚甲基丙二酸酯产生酯交换加合物的多元醇包括例如,聚合的多元醇(如聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸系多元醇和聚碳酸酯多元醇)和单体多元醇(如烷烃多元醇,包括烷二醇如1,5-戊二醇和1,6-己二醇)。可以用于涂料组合物中的亚甲基丙二酸酯与多元醇的酯交换加合物的实例描述于美国公开号2014/0329980和美国专利号9,416,091中,通过引用将其并入本文。

[0030] 在一些实例中,涂料组合物可以包含亚甲基丙二酸二甲酯(D3M)、D3M的多官能形式或二者。在一些实例中,涂料组合物可以包含亚甲基丙二酸二乙酯(DEMM)、DEMM的多官能形式或二者。D3M或DEMM的多官能形式可以包括D3M或DEMM与多元醇,例如1,5-戊二醇或1,6-己二醇的酯交换加合物,并且包括例如D3M和1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇的酯交换加合物,以及DEMM和1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇的酯交换加合物。

[0031] 在一些实例中,涂料组合物可以包含亚甲基丙二酸二烷基酯与亚甲基丙二酸二烷基酯的多官能形式的组合。涂料组合物可以包括例如,DEMM以及包含DEMM与至少一种多元醇的酯交换加合物的DEMM的多官能形式。可以将DEMM用多元醇,包括例如烷二醇,如1,5-戊二醇或1,6-己二醇来酯基交换。

[0032] 如上所述,涂料组合物包含聚合物树脂。聚合物树脂可包含多官能聚合物树脂,其

在树脂中每个聚合物分子包含两个或更多个侧接和/或末端官能团。聚合物树脂可包含氨基甲酸酯官能树脂,环氧官能树脂或氨基官能树脂。在一些实例中,聚合物树脂可包含聚合物分子,其包含侧接和/或末端氨基甲酸酯基团,环氧基团或氨基基团的任意组合。在一些实例中,涂料组合物还可包含聚硅氧烷树脂,氨基塑料树脂,酚醛树脂或其任意组合。

[0033] 聚合物树脂可包含多官能聚合物树脂,其包含例如氨基甲酸酯官能丙烯酸系树脂,氨基甲酸酯官能和羟基官能丙烯酸系树脂(即,包含侧接和/或末端氨基甲酸酯基团和羟基的丙烯酸系聚合物分子),环氧官能丙烯酸系树脂,氨基官能丙烯酸系树脂,氨基甲酸酯官能聚酯树脂,氨基甲酸酯官能和羟基官能聚酯树脂,环氧官能聚酯树脂,氨基官能聚酯树脂,氨基甲酸酯官能聚醚树脂,氨基甲酸酯官能和羟基官能聚醚树脂,环氧官能聚醚树脂,氨基官能聚醚树脂,氨基甲酸酯官能聚碳酸酯树脂,氨基甲酸酯官能和羟基官能聚碳酸酯树脂,环氧官能聚碳酸酯树脂,氨基官能聚碳酸酯树脂,氨基甲酸酯官能聚硫醚树脂,氨基甲酸酯官能和羟基官能聚硫醚树脂,环氧官能聚硫醚树脂,氨基官能聚硫醚树脂,氨基甲酸酯官能聚氨酯树脂,氨基甲酸酯官能和羟基官能聚氨酯树脂,环氧官能聚氨酯树脂,氨基官能聚氨酯树脂,氨基甲酸酯官能聚脲树脂,氨基甲酸酯官能和羟基官能聚脲树脂,环氧官能聚脲树脂,氨基官能聚脲树脂,氨基甲酸酯官能聚硅氧烷树脂,氨基甲酸酯官能和羟基官能聚硅氧烷树脂,环氧官能聚硅氧烷树脂,或氨基官能聚硅氧烷树脂,或其任意组合。除多官能聚合物树脂外,涂料组合物还可包含酚醛树脂(例如苯酚-甲醛树脂)或氨基塑料树脂(例如三聚氰胺-甲醛树脂,任选地丁基化和/或甲基化)。

[0034] 在一些具体实例中,涂料组合物可包含氨基甲酸酯官能聚合物树脂。氨基甲酸酯官能聚合物树脂可包含氨基甲酸酯官能的丙烯酸系树脂。氨基甲酸酯官能聚合物树脂可包含氨基甲酸酯官能和羟基官能聚合物树脂,例如氨基甲酸酯官能的和羟基官能的丙烯酸系树脂。可配制在涂料组合物中的氨基甲酸酯官能聚合物树脂的实例包括,例如,通过聚合物多元醇与氨基甲酸烷基酯的转氨基甲酰化(transcarbamylation)(即,氨基甲酸烷基酯与多元醇的酯交换)制备的聚合物树脂。除氨基甲酸酯官能聚合物树脂外,涂料组合物还可包含氨基塑料树脂,例如三聚氰胺-甲醛树脂(任选地丁基化和/或甲基化)。

[0035] 在一些实例中,涂料组合物可包含聚合物树脂,该聚合物树脂包含如美国专利No.5,532,061;美国公开No.2005/0014869A1;和美国专利No.7,005,472B2中所述的树脂中的一种或多种,它们各自通过引用结合到本说明书中。

[0036] 如上所述,涂料组合物包含酸固化催化剂,其催化涉及聚合物树脂(和涂料组合物中存在的任何任选的交联剂或其他树脂,例如三聚氰胺-甲醛树脂)的交联反应。在一些实例中,酸促进剂可以包括强酸。如在本说明书中所使用,术语“强酸”意指具有低于-1.3的在水中在25°C的 $pK_a$ 的酸,并且对于质子酸而言,至少一个质子( $H^+$ )在含水溶液中完全解离。可以配制在可固化组合物中的强酸促进剂包括例如,无机强酸和有机强酸。合适的无机强酸包括例如,无机酸(例如,盐酸、高氯酸、硫酸和硝酸)和杂多酸(例如,磷钨酸、磷钼酸、硅钨酸和硅钼酸)。合适的有机强酸包括例如,磺酸(例如,对甲苯磺酸、甲磺酸和十二烷基苯磺酸)。还可以在可固化组合物中配制任何强酸的组合(例如,磺酸和杂多酸的混合物)。除了催化涉及聚合物树脂的交联反应(例如,氨基甲酸酯官能聚合物树脂和三聚氰胺-甲醛树脂之间的反应)之外,酸固化催化剂还可以催化或以其他方式促进涉及1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式的反应。不受任何理论的束缚,据信酸可在涂料组合物中起路易

斯酸的作用,并与1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式中的1,3-二羰基基序(motif)络合,从而促进聚合物树脂组分上的官能团(例如氨基甲酸酯,羟基或氨基)与1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式中的乙烯基之间的迈克尔加成反应。

[0037] 本说明书中描述的发明还包括涂覆基材的方法。该方法包括在基材的至少一部分上方施加第一涂料层,在第一涂料层的至少一部分上方施加第二涂料层,和固化施加的第一涂料层和施加的第二涂料层。使用上述涂料组合物施加第二涂料层,所述涂料组合物例如,包含聚合物树脂;酸固化催化剂;和1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合,如上所述。

[0038] 本说明书中描述的发明还包括多层涂层。多层涂层包括施加在基材的至少一部分上方的第一涂料层,和施加在第一涂料层的至少一部分上方的第二涂料层。第二涂料层由上述涂料组合物形成,所述涂料组合物例如包含氨基甲酸酯官能树脂;酸固化催化剂;1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合。

[0039] 第一涂料层可以由包含成膜树脂的涂料组合物形成。例如,可用于施加并由此产生多层涂层的第一涂料层的涂料组合物包括,例如,聚氨酯基涂料组合物,聚脲基涂料组合物,丙烯酸系基涂料组合物,环氧基涂料组合物,聚酯基涂料组合物,聚醚基涂料组合物,聚硫醚基涂料组合物,聚酰胺基涂料组合物,聚碳酸酯基涂料组合物,聚氨基甲酸酯基涂料组合物和氨基塑料基涂料组合物(包括涂料组合物,该涂料组合物包括脲-甲醛和/或三聚氰胺-甲醛树脂),及其任意组合。在一些实例中,第一涂料层由涂料组合物施加和形成,所述涂料组合物包含成膜树脂,所述成膜树脂包含聚酯树脂,丙烯酸系树脂或三聚氰胺-甲醛树脂(任选地丁基化和/或甲基化),或其任意组合。

[0040] 在一些实例中,第一涂料层由包含水性成膜树脂的水基涂料组合物施加和形成。水性成膜树脂可包括聚酯树脂,丙烯酸系树脂或三聚氰胺-甲醛树脂(任选地丁基化和/或甲基化),或其任意组合。在一些实例中,第一涂料层包含涂料组合物,其不包含(即基本上不含)酚醛树脂和/或氨基塑料树脂(包括基于三聚氰胺的树脂和其他甲醛缩合物)。本说明书中使用的术语“基本上不含”是指所述材料(如果有的话)处于偶然杂质水平,通常小于百万分之1000(ppm)(重量),基于总涂料组合物重量。第一涂料层可包含涂料组合物,该涂料组合物在低于500°C,低于200°C,低于150°C,低于140°C,低于130°C,低于120°C,低于100°C或低于90°C的温度下加热时固化。

[0041] 用于施加和形成第一涂料层的涂料组合物可包含胺化合物。如上所述,据信在固化期间从下面的涂料层(如第一涂料层)迁移到包含酸化合物的上覆涂料层(如第二涂料层)中的胺化合物之间的成盐反应可导致上覆涂料层中的起皱的发展。然而,再次不希望受任何理论束缚,据信在形成上覆涂料层(即,第二涂料层)的涂料组合物中1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合可起到胺清除剂的作用,其防止胺化合物与第二涂料层中的酸反应,从而减少或消除起皱。因此,可形成多层涂层的第二涂料层的上述涂料组合物特别适用于由包含胺化合物的涂料组合物形成的第一涂料层上方。

[0042] 在一些实例中,形成第一涂料层的涂料组合物可包含伯胺(例如烷基胺),仲胺(例如二异丙胺-DIPA)或叔胺(例如二甲基乙醇胺-DMEA),或其任何组合。在一些实例中,形成第一涂料层的涂料组合物包含叔胺,例如DMEA(即2-(二甲基氨基)乙醇-DMAE);1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO);2-哌嗪-1-基乙胺;N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺;2-[2-(二

甲氨基)乙氧基]乙醇;1-[双[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇;N,N,N',N''-五甲基二亚乙基三胺;N,N,N',N'-四乙基-1,3-丙二胺;N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺;N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺;1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷;1,3,5-三甲基六氢-1,3,5-三嗪;甲基二椰油胺;1,8-二氮杂双环十一-7-烯(DBU);1,5-二氮杂双环-[4,3,0]-壬-5-烯(DBN);1,1,3,3-四甲基胍;或其任意组合。

[0043] 在一些实例中,形成第一涂料层的涂料组合物可包含2-15%的胺化合物,基于涂料组合物的总固体重量。胺化合物的标准沸点温度可低于165°C。胺化合物的pKa可大于9.5,在25°C和1大气压下在水中测量。在一些实例中,胺化合物可包含叔胺化合物,例如DMEA/DMAE,如上所述。

[0044] 可以使用施涂技术,如喷涂、静电喷涂、浸涂、辊涂、刷涂、电泳涂布等将第一涂料层和第二涂料层施加在裸露的基材或预施加的涂层(例如底漆涂层)的至少一部分上方。一旦施加,就可以将第一涂料层和第二涂料层脱水和/或固化。第一涂料层和第二涂料层的固化可以相继地(即,在施加第二涂料层之前固化第一涂料层)或同时采用或不采用中间闪蒸、干燥或脱水步骤进行。例如,可以将第一涂料层施加和脱水,可以将第二涂料层施加在脱水的第一涂料层上方,和烘烤第一和第二涂料层二者或以其它方式处理,以固化多层体系。

[0045] 涂料层的具体固化条件将会至少部分地基于形成层的涂料组合物的化学配方。在一些实例中,可以将第一涂料层和/或第二涂料层独立地或一起在从环境温度(约20°C至25°C)至500°C或其中的任意子范围,例如从环境温度至200°C,从环境温度至150°C,从环境温度至140°C,从环境温度至130°C,从环境温度至120°C,从环境温度至100°C,从环境温度至90°C,从环境温度至80°C,从环境温度至60°C或从环境温度至50°C范围内的温度脱水和/或固化。

[0046] 本说明书中描述的涂料组合物(例如,包含聚合物树脂;酸固化催化剂;和1,1-二活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合,如上所述)可进一步包含另外的材料,例如另外的树脂,溶剂,反应性稀释剂,着色剂等。同样,用于形成由上述涂料组合物形成的第二层下面的多层涂层的第一层的涂料组合物(例如,包含聚酯树脂,丙烯酸系树脂和/或三聚氰胺-甲醛树脂的水基含胺涂料组合物)可进一步包含另外的材料,例如另外的树脂,溶剂,反应性稀释剂,着色剂等。如本文中所使用,“着色剂”意指特别是在施加至基材上方并且固化时,将颜色和/或其它不透明度和/或其它视觉效果赋予涂料组合物的任意物质。可以将着色剂以任意合适的形式,如离散的颗粒、分散体、溶液和/或薄片添加至涂料组合物。可以将单独的着色剂或者两种或更多种着色剂的混合物用于本说明书中所描述的涂料组合物中。

[0047] 着色剂的实例包括颜料(有机的或无机的)、染料和调色剂(tint),如用于油漆工业中和/或由干色制造商协会(Dry Color Manufacturers Association(DCMA))列出的那些,以及特殊效果组合物。着色剂可以包括例如,在使用条件下不溶但是可润湿的细分的固体粉末。着色剂可以为有机的或无机的并且可以为聚集的或非聚集的。可以通过使用研磨载体(grind vehicle),如丙烯酸系研磨载体将着色剂引入涂料中,所述研磨载体的使用对本领域技术人员而言是熟悉的。

[0048] 颜料和/或颜料组合物的实例包括,但不限于,唑啉二噁嗪粗颜料、偶氮、单偶氮、

重氮、萘酚AS、盐型(薄片)、苯并咪唑酮、异吲哚啉酮、异吲哚啉和多环酞菁、喹吡啶酮、茈、紫环酮、二酮吡咯并吡咯、硫靛、葱醌、阴丹酮、葱噻啶、黄烷士酮、皮葱酮、葱嵌葱二酮、二噻嗪、三芳基碳鎓、喹酞酮颜料、二酮吡咯并吡咯红(“DPPBO红”)、二氧化钛、炭黑,及其任意混合物。术语“颜料”和“经着色的填料”可以互换使用。染料的实例包括,但不限于,溶剂和/或水基的那些,如酞菁绿或蓝、氧化铁、钒酸铋、葱醌、茈和喹吡啶酮。

[0049] 调色剂的实例包括,但不限于,分散在水基或水混溶性载体中的颜料,如AQUA-CHEM 896(可得自Degussa, Inc.)以及CHARISMA COLORANTS和MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS(可得自the Accurate Dispersions Division of Eastman Chemical Company)。

[0050] 任选配制在涂料组合物中的着色剂还可以包括特殊效果组合物或颜料。如本文中所示,“特殊效果组合物或颜料”意指与可见光相互作用以提供不同于连续不变的颜色或除了连续不变的颜色之外的外观效果的组合物或颜料。特殊效果组合物和颜料的实例包括产生一种或更多种外观效果,如反射、珠光、金属光泽、纹理、磷光、荧光、光致变色、光敏性、热致变色、随角异色(gonochromism)和/或颜色改变的那些。特殊效果组合物的实例可以包括透明涂布的云母和/或合成云母、涂布的二氧化硅、涂布的氧化铝、铝薄片、透明液晶颜料、液晶涂料及其任意组合。

[0051] 可以配制在可固化组合物中的材料的其它实例包括增塑剂、耐磨颗粒、抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、UV光吸收剂和稳定剂、表面活性剂、流动和表面控制剂、触变剂、溶剂和共溶剂、反应性稀释剂、催化剂、反应抑制剂和油漆和涂料工业中的其它常规助剂。

[0052] 在一些实例中,第一涂料层包括底涂层,和第二涂料层包括透明涂层。如在本说明书中所使用,术语“底涂层”意指沉积至底漆上和/或直接沉积至基材上的涂料层,任选地包括赋予颜色和/或提供其它视觉效果的分(如颜料)。如在本说明书中所使用,术语“顶涂层”意指沉积在另一涂料层,如底涂层上方的涂料层。顶涂层经常但并非总是“透明涂层”,本说明书中使用的透明涂层意指对可见光至少基本上透明或完全透明的涂料层。如在本说明书中所使用,术语“基本上透明”是指其中当穿过涂层观察时,涂层之外的表面对肉眼至少部分地可见的涂层。如在本说明书中所使用,术语“完全透明”是指其中当穿过涂层观察时,涂层之外的表面对肉眼完全可见的涂层。应当意识到的是,透明涂层可以包含着色剂,如颜料,条件是着色剂并不干扰透明涂层的期望的透明度。在一些实例中,透明涂层不含添加的着色剂,如颜料。如在本说明书中所使用,术语“粘结涂层(tiecoat)”意指位于两个其它涂料层之间的涂料层,例如,位于底涂层和顶涂层之间的涂料层。

[0053] 在涂料组合物包含聚合物树脂;酸固化催化剂;和1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合(如上所述),并且将该涂料组合物配制成透明涂层的实例中,该透明涂层可以作为第二涂料层施加在包含低温固化底涂层的第一涂料层上方。如本文所用,“低温固化底涂层”由在140°C或更低温度下固化的涂料组合物形成。低温固化底涂层的实例包括,例如,酮-酰肼底涂层组合物,酸-碳二亚胺底涂层组合物,及其组合。

[0054] 合适的酮-酰肼底涂层组合物,酸-碳二亚胺底涂层组合物及其组合可包含胶乳树脂,其包含核-壳颗粒的水性胶体分散体。核-壳颗粒可包含聚合物核,其包含(甲基)丙烯酸酯聚合物,乙烯基聚合物或其组合。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯二者。核-壳颗粒可包含聚合物壳,所述聚合物壳包含具有聚合物主链的聚氨

酯,所述聚合物主链包括氨基甲酸酯连接基和脲连接基。聚合物核和/或聚合物壳还可包含酮官能团,醛官能团,羧酸官能团(包括其羧酸盐,例如胺盐),或其任意组合。

[0055] 核-壳颗粒可以用下列物质制备:(i) 烯属不饱和单体;(ii) 包含异氰酸酯官能团,羧酸官能团和烯属不饱和基团的聚氨酯预聚物;(iii) 二胺与含酮和/或醛的不饱和单体的迈克尔加成反应产物。所得的核-壳颗粒可包含由烯属不饱和单体制备的聚合物核,其与具有侧接羧酸官能团,侧接酮和/或醛官能团,氨基甲酸酯连接基和脲连接基的聚氨酯壳的至少一部分化学键合。通过使用包含酮和/或醛官能团的烯属不饱和单体,聚合物核还可以包括侧接和/或末端官能团,例如酮和/或醛官能团。

[0056] 核-壳颗粒也可以用下列物质制备:(i) 烯属不饱和单体;(ii) 聚氨酯预聚物,其包含异氰酸酯官能团,羧酸官能团,末端酮和/或醛官能团,和任选的烯属不饱和基团;和(iii) 二胺。所得的核-壳颗粒包含由烯属不饱和单体制备的聚合物核和具有侧接羧酸官能团,末端酮和/或醛官能团,氨基甲酸酯连接基和脲连接基的聚氨酯壳。通过使用包含酮和/或醛官能团的烯属不饱和单体,聚合物核还可以包括侧接和/或末端官能团,例如酮和/或醛官能团。此外,如果聚氨酯预聚物包含烯属不饱和基团,则聚合物核可以化学键合到聚合物壳的至少一部分。

[0057] 底涂层组合物可包含核-壳颗粒和合适的交联剂化合物,所述交联剂化合物包含两个或更多个与胶乳颗粒上的酮官能团,醛官能团和/或羧酸官能团有反应性的官能团。合适的交联剂化合物的实例包括与酮和醛官能团有反应性的多酰肼,和与羧酸官能团有反应性的聚碳二亚胺。交联剂化合物可与核-壳颗粒反应以固化由底涂层组合物形成的涂料层。

[0058] 本说明书中描述的发明还包括多层涂层,其包括三层:施加在基材的至少一部分上方的第一涂料层;施加在第一涂料层的至少一部分上方的第二涂料层;和施加在第二涂料层的至少一部分上方的第三涂料层。第二涂料层由涂料组合物形成,所述涂料组合物包含1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合。第三涂料层由包含氨基甲酸酯官能树脂和酸固化催化剂的涂料组合物形成。在一些实例中,第一涂料层可由如上所述包含胺化合物的涂料组合物形成,例如,包含聚酯树脂,丙烯酸系树脂,和/或三聚氰胺-甲醛树脂的水基含胺涂料组合物。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信第二涂料层(其作为第一层和第三层之间的粘结涂层起作用)提供聚合和交联的屏障,其防止第一涂料层中的残余胺迁移到上覆的第三涂料层并与酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。

[0059] 下面的第一涂料层中的胺可以引发(1) 1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式的自聚合反应,和/或(2) 1,1-2-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式和第二涂料层中多官能聚合物树脂中的羟基,胺,巯基和/或氨基甲酸酯基团之间的迈克尔加成反应,从而形成聚合和交联的粘结涂层,其为胺迁移进入上面的第三涂料层提供屏障,并防止胺与酸固化催化剂反应和引起起皱。因此,在一些实例中,第二涂料层包含1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合的聚合反应产物。另外,在一些实例中,第二涂料层可包含1,1-二-活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式与多官能聚合物树脂中的羟基,胺,巯基和/或氨基甲酸酯基团之间的迈克尔加成反应产物,例如,在第二涂料层与第一和/或第三涂料层之间的界面处。

[0060] “加成反应产物”是指通过1,1'-二活化的乙烯基化合物和/或其多官能形式与亲

核试剂(如胺、硫醇或醇和/或它们的聚合形式)的反应形成的加合物。不受制于任何理论,这可以是因为亲核试剂加成至共轭双键(‘迈克尔加成反应’),或将1,1-二活化的乙烯基酯的酯的醇用另一种醇(酯交换反应)、胺、硫醇和/或它们的聚合形式替代。例如,胺的反应可以导致酰胺产物,和与硫醇反应可以导致硫代酯产物。“加聚产物”是指聚合反应的产物,其中许多反应物重复反应。不受制于任何理论,这可以通过各种反应机理,如阴离子聚合、缩聚、链增长或自由基聚合来完成。例如,伯胺可以使亚甲基丙二酸1,1'-二乙酯(DEMM)经由阴离子聚合而反应,以形成聚合的DEMM。

[0061] 本说明书中所描述的多层涂层可以进一步包括在上述的第一、第二和第三涂料层下方的底漆涂料层。如在本说明书中所使用,“底漆涂料层”意指可以沉积至基材上从而制备用于施加保护性或装饰性涂层体系的表面的内涂层(undercoating)。可以在基材的至少一部分上方形成底漆涂料层并且可以在底漆涂料层的至少一部分上方形成第一涂料层(例如,底涂层)。因此,本发明的多层涂层可以包括底漆涂料层和以下的一个或多个:底涂层、粘结涂层和顶涂层。在这样的实例中,顶涂层可包含透明涂层。

[0062] 底漆涂料层可以由包含成膜树脂如阳离子基树脂、阴离子基树脂和/或任意先前描述的另外的成膜树脂的涂料组合物形成。用于形成底漆涂料组合物的涂料组合物可以包括腐蚀抑制剂,特别是在意欲用在金属基材上的涂料制剂中。如在本说明书中所使用,“腐蚀抑制剂”意指降低金属或金属合金基材上的表面的腐蚀的速率和严重程度的组分。

[0063] 腐蚀抑制剂可以包括,但不限于碱金属组分、碱土金属组分、过渡金属组分,或其任意组合。术语“碱金属”是指化学元素周期表的第1族的元素(国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC))并且包括例如铯(Cs)、钫(Fr)、锂(Li)、钾(K)、铷(Rb)和钠(Na)。术语“碱土金属”是指化学元素周期表的第2族的元素(IUPAC)并且包括例如钡(Ba)、铍(Be)、钙(Ca)、镁(Mg)和锶(Sr)。术语“过渡金属”是指化学元素周期表的第3至12族的元素(IUPAC)并且包括例如钛(Ti)、锆(Zr)、铬(Cr)和锌(Zn)以及其它各种。可以在底漆涂料组合物中充当腐蚀抑制剂的无机组分的实例包括氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁、磷酸镁、硅酸镁、氧化锌、氢氧化锌、碳酸锌、磷酸锌、硅酸锌、锌粉及其组合。

[0064] 可以选择底漆涂料组合物的组分以形成可电沉积的涂料组合物。如在本说明书中所使用,术语“可电沉积的涂料组合物”是指能够在所施加的电势影响下被沉积至导电的基材上的涂料组合物。可电沉积的涂料组合物的实例包括阴离子和阳离子可电沉积的涂料组合物,如环氧基或聚氨酯基涂料,如美国专利号4,933,056第2栏第48行至第5栏第53行;美国专利号5,530,043第1栏第54行至第4栏第67行;美国专利号5,760,107第2栏第11行至第9栏第60行;和美国专利号5,820,987第3栏第48行至第10栏第63行中所描述的可电沉积的涂料,将所述专利号的每一个通过引用并入本说明书。合适的可电沉积的涂料组合物还包括商业上可得自PPG Industries, Inc.的那些,例如**POWERCRON®**系列阳极和阴极环氧和丙烯酸系涂料,例如ED-6060C、ED-6280、ED-6465和ED-7000。

[0065] 如上文所描述,可以将底漆涂料组合物直接沉积在基材的至少一部分上方,然后施加第一涂料层。可以将第一涂料层沉积在固化的底漆涂料层上方,其中第一涂料层充当底涂层,和将第二涂料层沉积在第一涂料层上方,其中第二涂料层充当顶涂层或粘结涂层(当将随后的第三层施加在第二涂料层上方时)。一旦将底漆涂料组合物施加至基材的至少一部分,就可以将底漆涂料层脱水和/或固化,然后施加外涂层(overcoating layer)。可以

将底漆涂料组合物脱水和/或固化,例如在175℃至205℃的温度,以形成底漆涂料层。

[0066] 本发明还包括一种制品,该制品包括由本说明书中描述的涂料组合物形成的多层涂层。例如,可以将涂料组合物施加至各种各样的基材,包括车辆部件和独立式结构如建筑、桥梁或其它民用基础设施的部件。更具体的基材包括,但不限于,汽车基材(例如,车身板和其它零件和部件),工业基材,飞机部件,船舶部件,包装基材(例如,食品和饮料罐),木地板和家具,服装,电子产品(例如,壳体和电路板),玻璃和透明物体,运动器材(例如,高尔夫球等),器具(例如,洗碗机、洗衣机、衣物烘干机)。基材可以为例如金属的或非金属的。金属基材包括,但不限于,锡,钢(包括电镀锌钢,冷轧钢,热浸镀锌钢等),铝,铝合金,锌铝合金,用锌铝合金涂覆的钢,和镀铝钢。非金属基材包括聚合的,塑料,聚酯,聚烯烃,聚酰胺,纤维素,聚苯乙烯,聚丙烯酸系,聚(萘二甲酸乙二醇酯),聚丙烯,聚乙烯,尼龙,EVOH,聚乳酸,其它“绿色(green)”聚合物基材,聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET),聚碳酸酯,聚碳酸酯丙烯腈丁二烯苯乙烯(PC/ABS),聚酰胺,木材,胶合板,木质复合材料,刨花板,纤维板,水泥,混凝土,砖,石材,纸张,纸板,纺织品,皮革(合成和天然二者),玻璃或玻璃纤维复合材料,碳纤维复合材料,混合纤维(例如玻璃纤维和碳纤维)复合材料等。在本文中,“绿色”聚合物是指天然存在的聚合物或可生物降解的合成聚合物。“绿色”聚合物的详细描述可以得自Journal of Polymer Degradation and Stability,第68卷,第1期,第1-7页,并且在此通过引用并入。基材可以是已经以某些方式处理过的基材,如用于赋予视觉和/或颜色效果,保护性预处理或底漆涂料层,或其它涂料层等。

[0067] 本发明的涂料组合物也适合用作包装涂料。已良好确立多种预处理和涂料应用于包装。可例如在金属罐的情况下使用这样的处理和/或涂料,其中处理和/或涂层用于延迟或抑制腐蚀,提供装饰性涂层,在制造过程期间提供处理便利性等。涂料可涂覆于此类罐的内部以防止内容物接触容器的金属。施涂至金属罐内部的涂层也有助于防止罐的顶部空间中的腐蚀,顶部空间为产品的填充线与罐盖之间的区域;顶部空间中的腐蚀对于具有高含盐含量的食品尤其成问题。涂料也可施涂至金属罐的外部。本发明的某些涂料特别适用于与卷材金属原料(metal stock)一起使用,例如这样的卷材金属原料,由其可以制造罐端部(“罐端部原料”),和制造端帽(end cap)和闭合件(closure)(“帽/闭合件原料”)。因为设计用于罐端部原料和帽/闭合件原料上的涂料通常是在所述片从卷材金属原料上切割和冲压之前施用的,因此它们典型地是挠性的和可延展的。用于经历了相对苛刻的温度和/或压力要求的罐子的涂料还应是耐爆孔、耐腐蚀、耐发白和/或耐起泡的。

[0068] 因此,本发明进一步涉及至少部分涂覆有上述任何涂料组合物的包装。“包装”是用于容纳另一物品的任何东西,特别是用于从制造点到消费者的运输,以及随后由消费者存储。因此,包装将被理解为被密封的某些东西,以便在消费者打开之前保持其内容物不劣化。因此,本发明的“包装”不同于消费者可能制作和/或存储食物的储存容器或烘烤用具;这种容器只能在较短的时间内保持食品类的新鲜度或完整性。根据本发明的包装可以由金属或非金属制成,例如塑料或层压制品,并且可以是任何形式。合适的包装的例子是层压管。合适包装的另一个例子是金属罐。术语“金属罐”包括由食品/饮料制造商密封的任何类型的金属罐,容器或任何类型的接受器(receptacle)或其部分,以最小化或消除内容物的腐败,直到消费者打开该包装。金属的一个例子可以是食品罐;术语“食品罐”在此用于表示用于保持任何类型的食品和/或饮料的罐,容器或者任何类型的接受器或者其部分。术语

“金属罐”具体包括食品罐以及还具体包括“罐端部”（包括“易开盖(easy open ends)”），其通常是从罐端部原料压印出的，并且与食品和饮料包装一起使用。术语“金属罐”还具体包括金属帽和/或闭合件例如瓶盖，任何尺寸的螺旋盖帽和盖子，销钉帽等。该金属罐也可以用于保持其他物品，包括但不限于个人护理产品，喷雾杀虫剂，喷漆和适于包装在气溶胶罐中的任何其他化合物。该罐可以包括“两片罐”和“三片罐”以及变薄拉伸单片罐(drawn and ironed one-piece can)；这样的单片罐经常与气溶胶产品一起使用。根据本发明涂覆的包装还可以包括塑料瓶，塑料管，层压制品和挠性包装，例如由PE, PP, PET等所制造的那些。这样的包装能够保持例如食品，牙膏，个人护理产品等。可以将涂料施加至包装的内部和/或外部。

[0069] 在一些实例中，根据本发明制备和使用的涂料组合物可以基本上不含、可以实质上不含和/或可以完全不含双酚A和衍生自双酚A的环氧化合物（“BPA”），如双酚A二缩水甘油醚（“BADGE”）。如本文上下文中使用的术语“基本上不含”意指涂料组合物含有小于百万分之1000 (ppm)，“实质上不含”意指小于100ppm，和“完全不含”意指小于十亿分之20 (ppb)的任意上文提及的化合物、衍生物或其残余物。

#### [0070] 工作实施例

[0071] 以下工作实施例意欲进一步描述本发明。要理解的是，本说明书中描述的发明并不必然限制于在该节中描述的实施例。

[0072] 实施例1：含胺的底涂层体系的制备。

[0073] 实施例1A：第一含胺底涂层组合物的制备。

[0074] 红色着色的底涂层组合物，适合用作多层涂层体系中的第一底涂层，是以下列方式制备的。将下表1中列出的组分1-9在搅拌下混合以形成水相混合物。然后将红调色剂(tint)糊剂(组分10)和白调色剂糊剂(组分11)加入水相混合物中。将组分12-18混合以形成有机相混合物并搅拌15分钟，然后加入水相混合物中。将水相和有机相混合物混合在一起后，使用50%二甲基乙醇胺(也称为2-(二甲基氨基)乙醇)将合并的混合物的pH调节至8.6。将得到的底涂层组合物（“底涂层组合物A”）在环境条件下老化24小时，然后用软化水调节粘度。使用Brookfield CAP 2000粘度计和#1转子(spindle)，将底涂层组合物的高剪切粘度在1000sec<sup>-1</sup>下调节至95cps。

[0075] 表1

编号	组分	重量份	
<b>水相组分</b>			
1	聚酯 A <sup>1</sup>	496.3	
2	胶乳 A <sup>2</sup>	439.2	
3	胶乳 B <sup>3</sup>	577.0	
4	软化水	107.0	
5	二甲基乙醇胺	1.2	
6	Byk 348 <sup>4</sup>	2.2	
7	Byk 032 <sup>5</sup>	16.4	
[0076]	8	2-乙基己醇	158.6
9	溶剂油	36.5	
10	红色调色剂糊剂 <sup>6</sup>	1270.2	
11	白色调色剂糊剂 <sup>7</sup>	3.6	
<b>有机相成分</b>			
12	氨基甲酸酯二醇 <sup>8</sup>	82.8	
13	Resimene HM2608 <sup>9</sup>	115.1	
14	Cymel 1158 <sup>10</sup>	70.5	
15	聚酯 B <sup>11</sup>	46.1	
16	2-乙基己醇	23.7	
[0077]	17	乙二醇单丁醚	77.1
18	丙二醇单丁醚	66.4	

[0078] 1. 聚酯A由73重量份的 **Empol®**1008 (可获自BASF/Cognis), 2.6重量份的偏苯三酸酐, 5.2重量份的二羟甲基丙酸和19.1重量份的1,4-环己烷二甲醇制成。通过GPC测定的重均分子量 (M<sub>w</sub>) 为24,160, 酸值为15.5, 固体含量为20%。

[0079] 2. 胶乳A由4.1重量份二甲基乙醇胺,3.9重量份二丙烯酸己二醇酯,9.7重量份丙烯酸2-乙基己酯,24.9重量份甲基丙烯酸甲酯,5.9重量份二羟甲基丙酸,5.8重量份甲基丙烯酸羟乙酯,29.5重量份聚四亚甲基醚二醇 ( $M_w=1000$ ) 和16.4重量份异佛尔酮二异氰酸酯制成,并且在水中具有37.8%的固含量。

[0080] 3. 胶乳B由0.2重量份二甲基乙醇胺,8.8重量份丙烯酰胺,63重量份丙烯酸丁酯,25重量份二丙烯酸己二醇酯,2重量份甲基丙烯酸甲酯和1重量份丙烯酸丁酯制成,且在水中的固含量为31%。

[0081] 4. 聚醚改性的聚硅氧烷表面活性剂,可从Byk Chemie商购获得。

[0082] 5. 消泡剂,包括石蜡基矿物油和疏水组分的水乳液,可从Byk Chemie商购获得。

[0083] 6. 如美国专利号9,040,621的对比例1中所述的颜料分散体。

[0084] 7. 白色调色剂糊剂,其包含分散在9%水性丙烯酸系聚合物共混物中的61% $TiO_2$ ,并具有70%的固体。

[0085] 8. 氨基甲酸酯二醇由70.1重量份的聚氧丙烯二胺 ( $M_w=400$ ) 和29.9重量份的碳酸亚乙酯制成。

[0086] 9. 亚氨基型甲基化三聚氰胺-甲醛树脂,可从Ineos Melamines商购获得。

[0087] 10. 亚氨基型,正丁基化的三聚氰胺-甲醛树脂,可从Allnex商购。

[0088] 11. 聚酯B由39.2重量份的异硬脂酸,23.8重量份的环己烷二羧酸,37重量份的三羟甲基丙烷制成,并且数均分子量 ( $M_n$ ) 为726和酸值为2。

[0089] 实施例1B: 第二含胺底涂层组合物的制备。

[0090] 适合用作多层涂层体系中的第二底涂层的红色着色底涂层组合物以下列方式制备。将下表2中列出的组分1-12在搅拌下混合以形成水相混合物。然后将组分13和14分开混合约20分钟直至混合物澄清,然后在搅拌下加入剩余的水相组分中。将组分15-18混合以形成有机相混合物并搅拌15分钟,然后加入水相混合物中。在将水相和有机相混合物混合在一起后,使用50%二甲基乙醇胺将合并的混合物的pH调节至8.8。将得到的底涂层组合物(“底涂层组合物B”)在环境条件下老化24小时,然后用软化水调节粘度。使用Brookfield CAP 2000粘度计(转子#1)将底涂层B组合物的高剪切粘度在 $1000\text{sec}^{-1}$ 下调节至80cps。

[0091] 表2

[0092]

编号	组分	重量份
<b>水相成分</b>		
1	聚酯 A	643.6
2	胶乳 A	450.7
3	胶乳 C <sup>1</sup>	290.0
4	软化水	86.7
5	二甲基乙醇胺	3.5
6	Byk 348	1.46
7	Byk 032	15.56
8	2-乙基己醇	80.3

[0093]

9	丙二醇单丁醚	76.4
10	溶剂油	119.7
11	红色调色剂糊剂	518.3
12	Synolox 100-D45 <sup>2</sup>	15.8
13	软化水	583.9
14	Laponite RD <sup>3</sup>	11.7
<b>有机相成分</b>		
15	Resimene HM2608	221.5
16	铝糊剂 <sup>4</sup>	153.1
17	聚酯 B	45.0
18	丙二醇单丁醚	141.6

[0094] 1. 胶乳C由8.8重量份的50%丙烯酰胺,63重量份的甲基丙烯酸正丁酯,25.6重量份的1,6-己二醇二丙烯酸酯,1.7重量份的甲基丙烯酸甲酯,0.9重量份丙烯酸正丁酯制成,并且在水中的固含量为25%。

[0095] 2. 聚丙二醇, 可从Dow Chemical获得。

[0096] 3. 可从Southern Clay Products获得的钠锂镁硅酸盐(Sodium lithium magnesium silicate)。

[0097] 4. 可从Toyal America获得的TSB 2180A铝糊剂。

[0098] 实施例2: 酸催化的可固化透明涂料组合物的制备。

[0099] 适合用作多层底涂层体系上方的顶涂层的酸催化的可固化透明涂料组合物(“透明涂料组合物”)通过以下列顺序在搅拌下混合表3中列出的组分来制备。

[0100] 表3

组分	重量份
甲基戊基酮	35.0
TINUVIN 928 <sup>1</sup>	3.0
TINUVIN 123 <sup>2</sup>	0.5
Resimene 757 <sup>3</sup>	41.24
流动添加剂 <sup>4</sup>	0.50
酸催化剂 <sup>5</sup>	1.43
氨基甲酸酯官能丙烯酸系树脂 <sup>6</sup>	93.75

[0103] 1. 可从Ciba Specialty Chemicals Corp.获得的2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚UV吸收剂。

[0104] 2. 空间受阻氨基醚光稳定剂, 可从Ciba Specialty Chemicals Corp.获得。

[0105] 3. 可从Ineos Melamines商购的甲基化和正丁基化三聚氰胺-甲醛树脂。

[0106] 4. 聚丙烯酸丁酯(在二甲苯中60%固体)。

[0107] 5. 十二烷基苯磺酸, 在异丙醇中70重量%。

[0108] 6. 氨基甲酸酯官能丙烯酸系树脂如下制备: 将装有真空蒸馏的反应烧瓶用N<sub>2</sub>冲洗, 然后向烧瓶中加入1670.2重量份的88%丙烯酸多元醇在1-甲氧基-2-丙醇中的溶液, 其中丙烯酸多元醇由40%重量的丙烯酸羟丙酯和60%重量的甲基丙烯酸丁酯, 4.9份重量的丁基锡酸和4.9份重量的亚磷酸三苯酯制备。将反应混合物置于真空下并加热至140℃的温度。经3小时的时间段, 向所得反应混合物中加入1263.64重量份的38%氨基甲酸1-甲氧基-2-丙基酯的1-甲氧基-2-丙醇溶液。收集所得馏出物。在氨基甲酸酯溶液添加完成后, 将温度升至150℃并保持在该温度直至蒸馏停止。将反应混合物冷却至90℃并使其达到大气压。所得氨基甲酸酯官能(和羟基官能)丙烯酸系树脂的羟值为34.48, 和用251.4重量份的1-甲氧基-2-丙醇和3-乙氧基丙酸乙酯的1:1混合物稀释。

[0109] 实施例3:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0110] 通过在钢板上方施加底涂层-粘结涂层-顶涂层体系来制备多层涂层。将包含两个涂料层的水基底涂层体系施加在预涂有ED-6465电泳漆的4英寸×12英寸冷轧钢基材板(可从PPG Industries, Inc获得的电泳漆,以及可从ACT Test Panels LLC以预涂覆形式获得的基材板)上方。涂料层在20-22℃温度和60-65%相对湿度的受控条件下施加。使用具有1.8毫米喷嘴的Binks型95AR常规空气喷枪在60psi下将底涂层体系(底涂层组合物A,如上实施例1A中所述)的第一涂料层喷涂在基材板上的电泳漆上方。使底涂层体系的第一涂料层在环境条件下干燥5分钟。

[0111] 使用具有1.8毫米喷嘴的Binks型95AR常规空气喷枪在60psi下将底涂层体系(底涂层组合物B,如上在实施例1B中所述)的第二涂料层喷涂在底涂层体系的干燥的第一涂料层上方。将第二涂料层以两个连续的涂层喷涂,在喷涂施加之间没有任何中间干燥。底涂层体系的两个涂料层然后在环境条件下干燥5分钟,然后在70℃下脱水7分钟。脱水后底涂层体系(所有涂料层)的膜厚度约为35微米。

[0112] 在脱水底涂层体系上方施加粘结涂层。该粘结涂层组合物包含亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二乙酯与1,6-己二醇的酯交换加合物的混合物,如美国公开号2014/0329980中所述。在环境条件下通过刮涂棒以1密耳间隙将该粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。将粘结涂层组合物仅刮涂在底涂层涂覆的板的一半上方。然后将具有施加的底涂层体系和粘结涂层的板在环境条件下保持10分钟(“环境闪蒸”),然后在80℃下烘烤10分钟(“脱水烘烤”)。

[0113] 在施加粘结涂层组合物的10分钟内(即,在80℃烘烤之前),粘结涂层的表面在环境条件下变得不粘和有光泽的。使用具有1.8毫米喷嘴的Binks型95AR常规空气喷枪在60psi下将透明涂层(透明涂料组合物,如上文实施例2中所述)喷涂在整个烘烤板上方。透明涂层与板的一半上的下面的粘结涂层直接接触,并且透明涂层与板的另一半上的下面的底涂层体系直接接触。施加透明涂层的膜厚度约为45微米。然后将具有施加的透明涂层的板在140℃下烘烤30分钟以固化多层涂层体系。

[0114] 固化后,目视观察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。

[0115] 实施例4:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0116] 重复实施例3,不同之处在于脱水烘烤进行30分钟而不是10分钟。固化后,目视观察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中

并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。

[0117] 实施例5:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0118] 重复实施例3,不同之处在于脱水烘烤进行60分钟而不是10分钟。固化后,目视观察板以评价起皱性能。整个板(两个半部,在底涂层体系和透明涂层之间有和没有中间粘结涂层)是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信脱水烘烤相对于实施例3和4的延长长度足够长以使底涂层体系中的大部分二甲基乙醇胺蒸发掉,并因此在底涂层体系中留下很少或没有残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应并在透明涂层中引起起皱。

[0119] 实施例6:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0120] 重复实施例3,不同之处在于环境闪蒸进行30分钟而不是10分钟。固化后,目视观察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。

[0121] 实施例7:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0122] 重复实施例3,不同之处在于环境闪蒸进行30分钟而不是10分钟,脱水烘烤也进行30分钟而不是10分钟。固化后,目视观察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。

[0123] 尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。另外,据信环境闪蒸和脱水烘烤的延长长度不够长从而不能使底涂层体系中的足够的二甲基乙醇胺蒸发掉并避免在没有中间粘结涂层的一半上方施加的透明涂层中起皱。

[0124] 实施例8:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0125] 重复实施例3,不同之处在于环境闪蒸进行30分钟而不是10分钟,脱水烘烤进行60分钟而不是10分钟。固化后,目视观察板以评价起皱性能。整个板(两个半部,在底涂层体系和透明涂层之间有和没有中间粘结涂层)是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信脱水烘烤的延长时间足够长以使底涂层体系中的大部分二甲基乙醇胺蒸发掉,并因此极少至没有留在底涂层体系中的残留二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应并在透明涂层中引起起皱。

[0126] 实施例9:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0127] 重复实施例3,不同之处在于环境闪蒸进行60分钟而不是10分钟。固化后,目视观

察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。

[0128] 尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。另外,据信环境闪蒸的延长长度不够长从而不能使底涂层体系中足够的二甲基乙醇胺蒸发掉并避免在没有中间粘结涂层的一半上方施加的透明涂层中引起起皱。

[0129] 实施例10:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0130] 重复实施例3,不同之处在于环境闪蒸进行60分钟而不是10分钟,脱水烘烤进行30分钟而不是10分钟。固化后,目视观察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。

[0131] 尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。另外,据信环境闪蒸和脱水烘烤的延长长度不够长从而不能使底涂层体系中的足够的二甲基乙醇胺蒸发掉并避免在没有中间粘结涂层的一半上方施加的透明涂层中起皱。

[0132] 实施例11:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0133] 重复实施例3,不同之处在于环境闪蒸进行60分钟而不是10分钟,脱水烘烤也进行60分钟而不是10分钟。固化后,目视观察板以评价起皱性能。整个板(两个半部,在底涂层体系和透明涂层之间有和没有中间粘结涂层)是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信脱水烘烤的延长时间足够长以使底涂层体系中的大部分二甲基乙醇胺蒸发掉,并因此极少至没有留在底涂层体系中的残留二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应并在透明涂层中引起起皱。

[0134] 实施例12:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0135] 重复实施例3,不同之处在于通过刮涂棒以3密耳间隙将粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。

[0136] 实施例13:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0137] 重复实施例4,不同之处在于通过刮涂棒以3密耳间隙将粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和

有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。

[0138] 实施例14:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0139] 重复实施例5,不同之处在于通过刮涂棒以3密耳间隙将粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。固化后,目视观察板以评价起皱性能。整个板(两个半部,在底涂层体系和透明涂层之间有和没有中间粘结涂层)是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信脱水烘烤的延长足够长以使底涂层体系中的大部分二甲基乙醇胺蒸发掉,并因此极少至没有留在底涂层体系中的残留二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应并在透明涂层中引起起皱。

[0140] 实施例15:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0141] 重复实施例6,不同之处在于通过刮涂棒以3密耳间隙将粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。固化后,目视观察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。

[0142] 实施例16:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0143] 重复实施例7,不同之处在于通过刮涂棒以3密耳间隙将粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。固化后,目视观察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。

[0144] 尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。另外,据信环境闪蒸和脱水烘烤的延长长度不够长从而不能使底涂层体系中的足够的二甲基乙醇胺蒸发掉并避免在没有中间粘结涂层的一半上方施加的透明涂层中起皱。

[0145] 实施例17:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0146] 重复实施例8,不同之处在于通过刮涂棒以3密耳间隙将粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。固化后,目视观察板以评价起皱性能。整个板(两个半部,在底涂层体系和透明涂层之间有和没有中间粘结涂层)是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信脱水烘烤的延长足够长以使底涂层体系中的大部分二甲基乙醇胺蒸发掉,并因此极少至没有留在底涂层体系中的残留二甲基乙醇胺迁移到上覆的透

明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应并在透明涂层中引起起皱。

[0147] 实施例18:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0148] 重复实施例9,不同之处在于通过刮涂棒以3密耳间隙将粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。固化后,目视观察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。

[0149] 尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。另外,据信环境闪蒸的延长长度不够长从而不能使底涂层体系中足够的二甲基乙醇胺蒸发掉并避免在没有中间粘结涂层的一半上方施加的透明涂层中引起起皱。

[0150] 实施例19:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0151] 重复实施例10,不同之处在于通过刮涂棒以3密耳间隙将粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。固化后,目视观察板以评价起皱性能。在底涂层体系和透明涂层之间具有中间粘结涂层的固化板的一半是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。在底涂层体系和透明涂层之间没有中间粘结涂层的固化板的一半显示出可见的起皱。

[0152] 尽管不打算受任何理论的束缚,但据信粘结涂层提供了聚合和交联的屏障,其防止底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。另外,据信环境闪蒸和脱水烘烤的延长长度不够长从而不能使底涂层体系中的足够的二甲基乙醇胺蒸发掉并避免在没有中间粘结涂层的一半上方施加的透明涂层中起皱。

[0153] 实施例20:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方的酸催化的可固化透明涂层,具有中间的含1,1-二-活化的乙烯基化合物的粘结涂层。

[0154] 重复实施例11,不同之处在于通过刮涂棒以3密耳间隙将粘结涂层组合物施加在脱水底涂层上方。固化后,目视观察板以评价起皱性能。整个板(两个半部,在底涂层体系和透明涂层之间有和没有中间粘结涂层)是光滑和有光泽的,没有可观察到的起皱。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信脱水烘烤的延长时间足够长以使底涂层体系中的大部分二甲基乙醇胺蒸发掉,并因此极少至没有留在底涂层体系中的残留二甲基乙醇胺迁移到上覆的透明涂层中并与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应并在透明涂层中引起起皱。

[0155] 实施例21:在含胺的可固化底涂层上方包含酸催化的可固化透明涂层的多层涂层体系(对比)。

[0156] 通过在钢板上方施加底涂层顶涂层体系来制备多层涂层。将包含两个涂料层的水基底涂层体系施加在预涂有ED-6465电泳漆的4英寸×12英寸冷轧钢基材板(可从PPG Industries, Inc获得的电泳漆,以及可从ACT Test Panels LLC以预涂覆形式获得的基材板)上方。涂料层在20-22°C温度和60-65%相对湿度的受控条件下施加。使用具有1.8毫米喷嘴的Binks型95AR常规空气喷枪在60psi下将底涂层体系(底涂层组合物A,如上实施例1A中所述)的第一涂料层喷涂在基材板上的电泳漆上方。使底涂层体系的第一涂料层在环境

条件下干燥5分钟。

[0157] 使用具有1.8毫米喷嘴的Binks型95AR常规空气喷枪在60psi下将底涂层体系(底涂层组合物B,如上在实施例1B中所述)的第二涂料层喷涂在底涂层体系的干燥的第一涂料层上方。将第二涂料层以两个连续的涂层喷涂,在喷涂施加之间没有任何中间干燥。底涂层体系的两个涂料层然后在环境条件下干燥5分钟,然后在70℃下脱水7分钟。脱水后底涂层体系(所有涂料层)的膜厚度约为40微米。

[0158] 使用具有1.8毫米喷嘴的Binks型95AR常规空气喷枪在60psi下将透明涂层(透明涂料组合物,如上文实施例2中所述)喷涂在整个脱水板上方。将透明涂层以两个连续的涂层喷涂,喷涂施加之间间隔一分钟。将具有施加的透明涂层的板在环境条件下闪蒸10分钟(“闪蒸时间”),然后在140℃下烘烤30分钟以固化多层涂层体系。

[0159] 固化后,目视观察板以评价起皱性能。涂层体系在板的整个涂覆表面上表现出严重的起皱和差的边缘覆盖,当透明涂层从板的边缘退去(recede)时。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信底涂层体系中残留的二甲基乙醇胺在烘烤过程中迁移到上覆的透明涂层中,并与透明涂层中的十二烷基苯磺酸固化催化剂反应。因此,粘结涂层可能防止透明涂层中起皱的发展。

[0160] 实施例22:在含胺的可固化底涂层上方包含酸催化的可固化透明涂层的多层涂层体系(对比)。

[0161] 重复实施例21,不同之处在于闪蒸时间是30分钟而不是10分钟。涂层体系在板的整个涂覆表面上表现出严重的起皱,和差的边缘覆盖,当透明涂层从板的边缘退去时。尽管不打算受任何理论的束缚,但据信延长的闪蒸时间不够长从而不能使底涂层体系中的足够的二甲基乙醇胺蒸发掉并避免在上覆的透明涂层中引起起皱。

[0162] 实施例23:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方施加的含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化透明涂层。

[0163] 重复实施例21,不同之处在于将如美国公开号2014/0329980中所述的亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二乙酯与1,6-己二醇的酯交换加合物的混合物以透明涂料组合物的总重量的5%的量加入到透明涂料组合物中,之后施加透明涂层。与实施例21中观察到的严重起皱相比,涂层体系显示出显著减少的起皱(参见下表4,总结实施例21-30的结果。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信在所施加的透明涂层中的亚甲基丙二酸二乙酯和/或亚甲基丙二酸二乙酯和1,6-己二醇的酯交换加合物起到胺清除剂的作用,其与来自下面的底涂层体系的残余胺反应并减少在透明涂层中与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应的胺的量,从而减少固化透明涂层中的起皱。

[0164] 表4

实施例	胺清除剂*	闪蒸时间 (分钟)	起皱评级 ‡
21	0	10	5
22	0	30	5
23	5	10	3
24	5	30	3
[0165] 25	10	10	2
26	10	30	2
27	5	10	2
28	5	30	2
29	10	10	2
30	10	30	2

[0166] \*用于形成施加的透明涂层的透明涂料组合物中的亚甲基丙二酸二乙酯与亚甲基丙二酸二乙酯和1,6-己二醇的酯交换加合物(实施例23-26)或亚甲基丙二酸二乙酯与亚甲基丙二酸二乙酯和1,5-戊二醇的酯交换加合物(实施例27-30)的混合物的总重量百分比。

[0167] ‡1:没有可观察到的起皱。

[0168] 2:最小起皱位于仅测试板的边缘。

[0169] 3:测试板上隔离位置处的最小起皱。

[0170] 4:在测试板的涂覆表面的部分上方起皱。

[0171] 5:在测试板的整个涂覆表面上方严重起皱。

[0172] 实施例24:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方施加的含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化透明涂层。

[0173] 重复实施例22,不同之处在于将如美国公开号2014/0329980中所述的亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二乙酯与1,6-己二醇的酯交换加合物的混合物以透明涂料组合物的总重量的5%的量加入到透明涂料组合物中,之后施加透明涂层。与实施例22中观察到的严重起皱相比,涂层体系显示出显著减少的起皱(参见上表4)。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信在所施加的透明涂层中的亚甲基丙二酸二乙酯和/或亚甲基丙二酸二乙酯和1,6-己二醇的酯交换加合物起到胺清除剂的作用,其与来自下面的底涂层体系的残余胺反应并减少在透明涂层中与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应的胺的量,从而减少固化透明涂层中的起皱。

[0174] 实施例25:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方施加的含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化透明涂层。

[0175] 重复实施例21,不同之处在于将如美国公开号2014/0329980中所述的亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二乙酯与1,6-己二醇的酯交换加合物的混合物以透明涂料组合物的总重量的10%的量加入到透明涂料组合物中,之后施加透明涂层。与实施例21中观察到的严重起皱相比,涂层体系显示出显著减少的起皱(参见上表4)。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信在所施加的透明涂层中的亚甲基丙二酸二乙酯和/或亚甲基丙二酸二乙酯和1,6-己二醇的酯交换加合物起到胺清除剂的作用,其与来自下面的底涂层体系的残余胺反应并减少在透明涂层中与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应的胺的量,从而减少固化透明涂层中的起皱。

[0176] 实施例26:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方施加的含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化透明涂层。

[0177] 重复实施例22,不同之处在于将如美国公开号2014/0329980中所述的亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二乙酯与1,6-己二醇的酯交换加合物的混合物以透明涂料组合物的总重量的10%的量加入到透明涂料组合物中,之后施加透明涂层。与实施例22中观察到的严重起皱相比,涂层体系显示出显著减少的起皱(参见上表4)。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信在所施加的透明涂层中的亚甲基丙二酸二乙酯和/或亚甲基丙二酸二乙酯和1,6-己二醇的酯交换加合物起到胺清除剂的作用,其与来自下面的底涂层体系的残余胺反应并减少在透明涂层中与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应的胺的量,从而减少固化透明涂层中的起皱。

[0178] 实施例27:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方施加的含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化透明涂层。

[0179] 重复实施例21,不同之处在于将如美国公开号2014/0329980中所述的亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二乙酯与1,5-戊二醇的酯交换加合物的混合物以透明涂料组合物的总重量的5%的量加入到透明涂料组合物中,之后施加透明涂层。与实施例21中观察到的严重起皱相比,涂层体系显示出显著减少的起皱(参见上表4)。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信在所施加的透明涂层中的亚甲基丙二酸二乙酯和/或亚甲基丙二酸二乙酯和1,5-戊二醇的酯交换加合物起到胺清除剂的作用,其与来自下面的底涂层体系的残余胺反应并减少在透明涂层中与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应的胺的量,从而减少固化透明涂层中的起皱。

[0180] 实施例28:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方施加的含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化透明涂层。

[0181] 重复实施例22,不同之处在于将如美国公开号2014/0329980中所述的亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二乙酯与1,5-戊二醇的酯交换加合物的混合物以透明涂料组合物的总重量的5%的量加入到透明涂料组合物中,之后施加透明涂层。与实施例22中观察到的严重起皱相比,涂层体系显示出显著减少的起皱(参见上表4)。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信在所施加的透明涂层中的亚甲基丙二酸二乙酯和/或亚甲基丙二酸二乙酯和1,5-戊二醇的酯交换加合物起到胺清除剂的作用,其与来自下面的底涂层体系的残余胺反应并减少在透明涂层中与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应的胺的量,从而减少固化透明涂层中的起皱。

[0182] 实施例29:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方施加的含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化透明涂层。

[0183] 重复实施例21,不同之处在于将如美国公开号2014/0329980中所述的亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二乙酯与1,5-戊二醇的酯交换加合物的混合物以透明涂料组合物的总重量的10%的量加入到透明涂料组合物中,之后施加透明涂层。与实施例21中观察到的严重起皱相比,涂层体系显示出显著减少的起皱(参见上表4)。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信在所施加的透明涂层中的亚甲基丙二酸二乙酯和/或亚甲基丙二酸二乙酯和1,5-戊二醇的酯交换加合物起到胺清除剂的作用,其与来自下面的底涂层体系的残余胺反应并减少在透明涂层中与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应的胺的量,从而减少固化透明

涂层中的起皱。

[0184] 实施例30:多层涂层体系,其包含在含胺的可固化底涂层上方施加的含有1,1-二-活化的乙烯基化合物的酸催化的可固化透明涂层。

[0185] 重复实施例22,不同之处在于将如美国公开号2014/0329980中所述的亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二乙酯与1,5-戊二醇的酯交换加合物的混合物以透明涂料组合物的总重量的10%的量加入到透明涂料组合物中,之后施加透明涂层。与实施例22中观察到的严重起皱相比,涂层体系显示出显著减少的起皱(参见上表4)。虽然不打算受任何理论的束缚,但据信在所施加的透明涂层中的亚甲基丙二酸二乙酯和/或亚甲基丙二酸二乙酯和1,5-戊二醇的酯交换加合物起到胺清除剂的作用,其与来自下面的底涂层体系的残余胺反应并减少在透明涂层中与十二烷基苯磺酸固化催化剂反应的胺的量,从而减少固化透明涂层中的起皱。

[0186] 本发明的方面

[0187] 本发明的方面包括,但不限于以下编号的条款。

[0188] 1.一种涂料,包括:

[0189] 聚合物树脂;

[0190] 酸固化催化剂;和

[0191] 1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合。

[0192] 2.根据条款1所述的涂料,其中所述聚合物树脂包括氨基甲酸酯官能树脂,环氧官能树脂,氨基官能树脂,硅氧烷树脂,三聚氰胺树脂,酚醛树脂或其任意组合。

[0193] 3.根据条款1或条款2所述的涂料,其中所述聚合物树脂包含聚合物分子,所述聚合物分子包含氨基甲酸酯基团,环氧基团,硅氧烷基团,氨基,三聚氰胺基团或苯酚-甲醛基团的任意组合。

[0194] 4.根据条款1-3中任一项所述的涂料,其中所述聚合物树脂包括氨基甲酸酯官能树脂。

[0195] 5.根据条款1-4中任一项所述的涂料,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能的丙烯酸系树脂。

[0196] 6.根据条款1-5中任一项所述的涂料,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能和羟基官能丙烯酸系树脂。

[0197] 7.根据条款1-6中任一项所述的涂料,还包含三聚氰胺-甲醛树脂。

[0198] 8.根据条款1-7中任一项所述的涂料,其中所述酸固化催化剂包括强酸。

[0199] 9.根据条款1-8中任一项所述的涂料,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括亚甲基二羰基化合物,二卤代乙烯基化合物,二卤代烷基二取代的乙烯基化合物,或氰基丙烯酸酯化合物,或其任意多官能形式,或其任意组合。

[0200] 10.根据条款1-9中任一项所述的涂料,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:

[0201] 亚甲基丙二酸二烷基酯;

[0202] 亚甲基丙二酸二芳基酯;

[0203] 亚甲基丙二酸二烷基酯的多官能形式;或

[0204] 亚甲基丙二酸二芳基酯的多官能形式;或

- [0205] 其任意组合。
- [0206] 11. 根据条款1-10中任一项所述的涂料,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:
- [0207] 亚甲基丙二酸二乙酯;和
- [0208] 亚甲基丙二酸二乙酯的多官能形式,包括亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物。
- [0209] 12. 根据条款11所述的涂料,其中亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物包括亚甲基丙二酸二乙酯和二醇的酯交换加合物。
- [0210] 13. 根据条款12所述的涂料,其中所述二醇包括烷二醇。
- [0211] 14. 根据条款13所述的涂料,其中所述烷二醇包括1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇。
- [0212] 15. 一种多层涂层,包括:
- [0213] 施加在基材的至少一部分上方的第一涂料层;和
- [0214] 施加在第一涂料层的至少一部分上方的第二涂料层;
- [0215] 其中第二涂料层由涂料组合物形成,所述涂料组合物包括:
- [0216] 氨基甲酸酯官能树脂
- [0217] 酸固化催化剂;和
- [0218] 1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合。
- [0219] 16. 根据条款15所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括亚甲基二羰基化合物,二卤代乙烯基化合物,二卤代烷基二取代乙烯基化合物或氰基丙烯酸酯化合物,或其任意多官能形式,或其任意组合。
- [0220] 17. 根据条款15或条款16所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:
- [0221] 亚甲基丙二酸二烷基酯;
- [0222] 亚甲基丙二酸二芳基酯;
- [0223] 亚甲基丙二酸二烷基酯的多官能形式;或者
- [0224] 亚甲基丙二酸二芳基酯的多官能形式;或者
- [0225] 其任意组合。
- [0226] 18. 根据条款15-17中任一项所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:
- [0227] 亚甲基丙二酸二乙酯;和
- [0228] 亚甲基丙二酸二乙酯的多官能形式,包括亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物。
- [0229] 19. 根据条款18所述的多层涂层,其中亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物包括亚甲基丙二酸二乙酯和二醇的酯交换加合物。
- [0230] 20. 根据条款19所述的多层涂层,其中所述二醇包括烷二醇。
- [0231] 21. 根据条款20所述的多层涂层,其中所述烷二醇包括1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇。
- [0232] 22. 根据条款15-21中任一项所述的多层涂层,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能的丙烯酸系树脂。

- [0233] 23. 根据条款15-22中任一项所述的多层涂层,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能和羟基官能的丙烯酸系树脂。
- [0234] 24. 根据条款15-23中任一项所述的多层涂层,其中形成第二涂料层的涂料组合物还包含三聚氰胺-甲醛树脂。
- [0235] 25. 根据条款15-24中任一项所述的多层涂层,其中所述第一涂料层由包含胺化合物的涂料组合物形成。
- [0236] 26. 根据条款25所述的多层涂层,其中所述胺化合物占形成所述第一涂料层的所述涂料组合物的固体重量的2-15%。
- [0237] 27. 根据条款25或条款26所述的多层涂层,其中所述胺化合物的标准沸点温度低于165°C。
- [0238] 28. 根据条款25-27中任一项所述的多层涂层,其中所述胺化合物的pKa大于9.5,其在25°C,在水中和1个大气压下测量。
- [0239] 29. 根据条款25-28中任一项所述的多层涂层,其中所述胺化合物包括叔胺化合物。
- [0240] 30. 根据条款29所述的多层涂层,其中所述叔胺化合物包括2-(二甲基氨基)乙醇。
- [0241] 31. 根据条款15-30中任一项所述的多层涂层,其中形成第一涂料层的涂料组合物还包括聚酯树脂,丙烯酸系树脂和三聚氰胺-甲醛树脂。
- [0242] 32. 一种多层涂层,包括:
- [0243] 施加在基材的至少一部分上方的第一涂料层;
- [0244] 施加在第一涂料层的至少一部分上方的第二涂料层,其中第二涂料层由包含1,1-二-活化的乙烯基化合物或其多官能形式或其组合的涂料组合物形成;和
- [0245] 施加在第二涂料层的至少一部分上方的第三涂料层,其中所述第三涂料层由包含氨基甲酸酯官能树脂和酸固化催化剂的涂料组合物形成。
- [0246] 33. 根据条款32所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括亚甲基二羰基化合物,二卤代乙烯基化合物,二卤代烷基二取代的乙烯基化合物,或氰基丙烯酸酯化合物,或其任意多官能形式,或其任意组合。
- [0247] 34. 根据条款32或条款33所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:
- [0248] 亚甲基丙二酸二烷基酯;
- [0249] 亚甲基丙二酸二芳基酯;
- [0250] 亚甲基丙二酸二烷基酯的多官能形式;或者
- [0251] 亚甲基丙二酸二芳基酯的多官能形式;或者
- [0252] 其任意组合。
- [0253] 35. 根据条款32-34中任一项所述的多层涂层,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物包括:
- [0254] 亚甲基丙二酸二乙酯;和
- [0255] 亚甲基丙二酸二乙酯的多官能形式,其包括亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的酯交换加合物。
- [0256] 36. 根据条款35所述的多层涂层,其中亚甲基丙二酸二乙酯和至少一种多元醇的

酯交换加合物包括亚甲基丙二酸二乙酯和二醇的酯交换加合物。

[0257] 37. 根据条款36所述的多层涂层,其中所述二醇包括烷二醇。

[0258] 38. 根据条款37所述的多层涂层,其中所述烷二醇包括1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇。

[0259] 39. 根据条款32-38中任一项所述的多层涂层,其中所述第二涂料层包含1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合的聚合反应产物。

[0260] 40. 根据条款32-39中任一项所述的多层涂层,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能丙烯酸系树脂。

[0261] 41. 根据条款32-40中任一项所述的多层涂层,其中所述氨基甲酸酯官能树脂包括氨基甲酸酯官能和羟基官能丙烯酸系树脂。

[0262] 42. 根据条款32-41中任一项所述的多层涂层,其中形成第三涂料层的涂料组合物还包括三聚氰胺-甲醛树脂。

[0263] 43. 根据条款32-42中任一项所述的多层涂层,其中所述第一涂料层由包含胺化合物的涂料组合物形成。

[0264] 44. 根据条款43所述的多层涂层,其中所述胺化合物占形成第一涂料层的涂料组合物固体重量的2-15%。

[0265] 45. 根据条款43或条款44所述的多层涂层,其中所述胺化合物的标准沸点温度低于165°C。

[0266] 46. 根据条款43-45中任一项所述的多层涂层,其中所述胺化合物的pKa大于9.5,其在25°C,在水中和1个大气压下测量。

[0267] 47. 根据条款43-46中任一项所述的多层涂层,其中所述胺化合物包括叔胺化合物。

[0268] 48. 根据条款47所述的多层涂层,其中所述叔胺化合物包括2-(二甲基氨基)乙醇。

[0269] 49. 根据条款32-48中任一项所述的多层涂层,其中形成第一涂料层的涂料组合物还包括聚酯树脂,丙烯酸系树脂和三聚氰胺-甲醛树脂。

[0270] 50. 1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合的用途,用于防止在施加在包含碱的下面的涂层上方的包含聚合物树脂和酸固化催化剂的涂层中起皱。

[0271] 51. 根据条款50所述的用途,其中所述1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合是根据条款9-14中任一项所述的1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合和/或所述聚合物树脂是根据条款2-7中任一项所述的聚合物树脂和/或所述酸固化催化剂是根据条款8所述的酸固化催化剂和/或所述下面的涂层是根据条款25-31中任一项所述的下面的涂层。

[0272] 52. 根据条款50或条款51所述的用途,其中所述1,1-二活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合包括在包含聚合物树脂和酸固化催化剂的涂层中或作为单独的涂料层施加在包含聚合物树脂和酸固化催化剂的涂层与包含碱的下面的涂层之间。

[0273] 53. 一种涂覆基材的方法,包括:

[0274] 在所述基材的至少一部分上方施加涂料层,所述涂料层包括:

[0275] 聚合物树脂;

[0276] 酸固化催化剂;和

- [0277] 1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合;和
- [0278] 固化所施加的涂料层。
- [0279] 54.一种涂覆基材的方法,包括:
- [0280] 在所述基材的至少一部分上方施加第一涂料层;
- [0281] 在第一涂料层的至少一部分上方施加第二涂料层,所述第二涂料层包括:
- [0282] 聚合物树脂;
- [0283] 酸固化催化剂;和
- [0284] 1,1-二-活化的乙烯基化合物,或其多官能形式,或其组合;
- [0285] 固化所施加的第一涂料层和所施加的第二涂料层。
- [0286] 55.一种涂覆有根据条款1-14所述的涂料组合物的制品。
- [0287] 56.根据条款55所述的制品,其中所述制品包含车辆部件,独立式结构的部件,汽车基材,工业基材,飞机部件,船舶部件,包装基材,木地板,家具,服装,电子产品,玻璃,透明件,运动设备和/或器具。
- [0288] 57.一种涂覆有根据条款15-49所述的多层涂层组合物的制品。
- [0289] 58.条款57的制品,其中所述制品选自车辆部件,独立式结构的部件,汽车基材,工业基材,飞机部件,船舶部件,包装基材,木地板,家具,服装,电子产品,玻璃,透明件,运动设备和器具。
- [0290] 本说明书中描述了各种特征和特性,以提供对本发明的组合物、结构、生产、功能和/或操作的理解,其包括所公开的组合物、涂料/涂层和方法。要理解的是,本说明书中描述的本发明的各种特征和特性可以以任意合适的方式进行组合,而不管这样的特征和特性是否明确地以组合方式描述于本说明书中。发明人和申请人明确地希望这样的特征和特性的组合包括在本说明书中描述的本发明的范围内。因此,可修改权利要求,以任意组合的方式记载在本说明书明确或固有地描述或以其它方式由本说明书明确或固有地支持的任何特征和特性。此外,申请人保留修改权利要求,以明确放弃在现有技术中可能存在的特征和特性(即使那些特征和特性并未在本说明书中明确描述)的权利。因此,任意这样的修改不会对说明书或权利要求书增加新主题,并且将会符合书面描述、描述充分和增加主题的要求,包括35U.S.C.§112(a)和Article 123(2)EPC之下的要求。
- [0291] 本说明书中记载的任意数值范围描述了所记载的范围内包含的相同数值精度(即,具有相同数量的指定数字(specified digits))的所有子范围。例如,所记载的范围“1.0至10.0”描述了所记载的最小值1.0与所记载的最大值10.0之间(且包括它们)的所有子范围,例如“2.4至7.6”,即使范围“2.4至7.6”并未明确记载在说明书原文中。因此,申请人保留修改本说明书,包括权利要求的权利,以明确记载纳入在本说明书中明确记载的范围之内的相同数值精度的任意子范围。所有这样的范围在本说明书中固有地进行描述,从而对明确记载任意这样的子范围的修改会符合书面描述、描述充分和增加主题的要求,包括35U.S.C.§112(a)和Article 123(2)EPC之下的要求。此外,除非上下文明确指出或以其它方式要求,否则本说明书中描述的所有数值参数(例如表达值、范围、数量、百分比等的那些)可以被解读为好像以词语“约”为前缀,即使词语“约”并没有明确地出现在一个数字之前。另外,本说明书中描述的数值参数应当根据报告的有效数字的数量,数值精度和通过应用普通的舍入技术来解释。还应理解,本说明书中描述的数值参数将会必然具有用于确定

参数数值的基础测量技术的固有可变性特征。

[0292] 本说明书中描述的一个或多个发明可以包括本说明书中描述的各种特征和特性、由本说明书中描述的各种特征和特性组成或基本上由本说明书中描述的各种特征和特性组成。术语“包含”（以及包含的任意形式，例如“包含 (comprises)”和“包含着 (comprising)”）、“具有”（以及具有的任意形式，例如“具有 (has)”和“具有 (having)”）、“包括”（以及包括的任意形式，例如“包括 (includes)”和“包括着 (including)”）和“含有”（以及含有的任意形式，例如“含有 (contains)”和“含有着 (containing)”）为开放式连接动词。因此，“包含”、“具有”、“包括”或“含有”一个或多个特征和/或特性的组合物、涂料/涂层或方法具有那一个或多个特征和/或特性，但是不限于仅具有那一个或多个特征和/或特性。同样地，“包含”、“具有”、“包括”或“含有”一个或多个特征和/或特性的组合物、涂料/涂层或方法的要素具有那一个或多个特征和/或特性，但是不限于仅具有那一个或多个特征和/或特性，并且可以具有另外的特征和/或特性。

[0293] 如在本说明书，包括权利要求书中所使用的语法冠词“一”、“一个”、“一种”和“该”旨在包括“至少一个”或“一个或多个”，除非另有说明。因而，在本说明书中所使用的冠词是指一个或多于一个（即指“至少一个”）的冠词的语法对象。举例而言，“一个组分”意指一个或多个组分，并且因此，可能的话，可以预期多于一个的组分并且可以在所描述的组合物、涂料/涂层和方法的实施中利用或使用多于一个的组分。然而，应当理解的是，在一些情况下使用术语“至少一个”或“一个或多个”，而不是其它情况，将不会导致其中未能使用这些术语将语法冠词“一”、“一个”、“一种”和“该”的对象限制为仅一个的任何解释。此外，单数名词的使用包括复数，并且复数名词的使用包括单数，除非使用的上下文另有规定。

[0294] 除非另有说明，否则通过引用将本说明书中确定的任意专利、公开或其它文献以其整体并入本说明书中，但只到所并入的材料不与已有的说明、定义、陈述、解释或在本说明书中明确阐述的其它公开材料相冲突的程度。因此，并且在一定程度上必要的是，如在本说明书中阐述的明确公开内容取代通过引用并入的任何冲突材料。通过引用并入本说明书中，但是与已有定义、陈述或本文阐述的其它公开材料相冲突的任何材料或其部分，仅以在并入的材料与现有公开材料之间不产生冲突的程度并入。申请人保留修改本说明书以明确记载通过引用并入的任何主题或其部分的权利。对本说明书进行修改以添加这样的并入的主题将符合书面描述，描述的充分性和增加的主题要求，包括35U.S.C. §112(a) 和Article 123 (2) EPC之下的要求。