

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C09D 5/02

C09D201/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93117065.6

[45]授权公告日 1998 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1039718C

[22]申请日 93.8.30 [24]颁证日 98.6.13

[21]申请号 93117065.6

[30]优先权

[32]92.8.31 [33]US[31]938,912

[73]专利权人 PPG工业公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 D·塔尔简 J·E·普尔

M·E·哈特曼

[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 徐汝巽

[56]参考文献

DEA3321180 1984.12.13 C09D5/02

EPA0026982 1981.4.15 C09D5/02

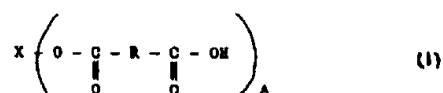
审查员 44 19

权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水基涂料组合物及用其制备多涂层制品
的方法及所得产品

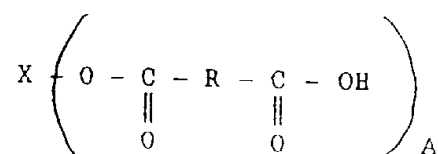
[57]摘要

一种水基涂料组合物，该组合物含有分散在水介质中的聚合物的成膜树脂；含有约 1—约 40%（以组合物的树脂固定重量为基础）其结构如下式（1）的低聚酯；式中，X 是与酸或酐反应后的多元醇残基，R 是与酸或酐结合的有机部分，A 的平均值约为 2 或更大。该水基涂料组合物作为金属颜料涂料组合物用于汽车底漆具有特别的优点，因为，它具有防止产生斑点、良好的跳动性和在相对湿度波动时敏感性降低等性能。



权 利 要 求 书

1.一种含有分散在水介质中的聚合的成膜树脂的水基涂料组合物；其特征在于，该水基涂料组合物含有从1至40%（以组合物的树脂固体重量为基础）的酸值为100至500的低聚酯作为添加剂，该低聚酯结构如下：



式中，X是与酸或酐反应后的每个羟基含有1-50个碳原子的多元醇的残基，R是与酸或酐结合的有机部分，A的平均值为2或更大。

2.根据权利要求1中的水基涂料组合物，其中含有从1至25%（重量）的低聚酯。

3.根据权利要求1的水基涂料组合物，其中，多元醇选自1-（3-羟基-2，2-二甲丙基）-3-羟基-2，2-二甲基丙酸酯、1，4-环己烷二甲醇、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、新戊二醇、1，4-丁二醇、1，6-己二醇和季戊四醇。

4.根据权利要求1的水基涂料组合物，其中，R是含有2至30个碳原子的芳族或脂环族酸酐部分。

5.根据权利要求4的水基涂料组合物，其中，R是选自烷基取代的邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐和烷基取代的六氢邻苯

二甲酸酐的多元羧酸酐。

6.根据权利要求1的水基涂料组合物,其中,低聚酯是1-(3-羟基-2,2-二甲丙基)-3-羟基-2,2-二甲基丙酸酯和甲基六氢邻苯二甲酸酐的反应产物。

7.根据权利要求1的水基涂料组合物,其中,低聚酯是1,4-环己烷二甲醇和甲基六氢邻苯二甲酸酐以及六氢邻苯二甲酸酐混合物的反应产物。

8.根据权利要求1的水基涂料组合物,其中,低聚酯是1-(3-羟基-2,2-二甲丙基)-3-羟基-2,2-二甲基丙酸酯和己二酸的反应产物。

9.根据权利要求1的水基涂料组合物,其中,成膜树脂含有可以与交联剂反应的官能团。

10.根据权利要求9的水基涂料组合物,其中该组合物含有交联剂。

11.根据权利要求10的水基涂料组合物,其中该组合物交联剂是氨基塑料树脂。

12.根据权利要求1的水基涂料组合物,其中挥发性有机物的含量小于3.5lb/gal(419.4kg/m³)。

13.根据权利要求1的水基涂料组合物,其中成膜树脂是一种胶乳,该胶乳包括通过形成乙烯单体或乙烯单体混合物与含量大于30%(重量)的基本上疏水的聚合物的水基混合物而制备的聚合微粒,其重量百分率以乙烯单体和疏水的聚合物的重量为基础;所述的聚合物在聚合物骨架中基本上不含丙烯酸基的或乙烯基的重复单元,分子量大于300,采用高压技术将该混合物粒化为

微粒，随后将乙烯单体聚合为能稳定地悬浮于水介质中的微粒。

14.根据权利要求 13 的水基涂料组合物，其中疏水的聚合物是聚酯或聚氨酯。

15.根据权利要求 14 的水基涂料组合物，其中微粒是交联的。

16.根据权利要求 14 的水基涂料组合物，其中含有交联剂。

17.一种在基体上生成多涂层的方法，包括：

(I)将根据权利要求 1 的彩色水基涂料组合物涂敷在基体表面作为底涂层；

(II)使步骤 (I) 中涂敷的组合物至少部分干燥或固化以在基体表面形成涂层；

(III)在步骤 (II) 的低涂层上涂透明的成膜组合物；

(IV)使步骤 (III) 中使用的组合物至少部分干燥或固化以在所述的底涂层上形成透明的外涂层。

18.根据权利要求 17 的方法，其中底漆含有交联剂。

19.根据权利要求 17 的方法，其中透明的外涂层是溶剂基的。

20.根据权利要求 17 的方法，其中透明的外涂层是水基的。

21.根据权利要求 17 的方法，其中透明的外涂层是粉末涂料组合物。

22.根据权利要求 17 的方法，其中底漆含有金属的颜料。

23.根据权利要求 17 的方法涂敷的基体。

说 明 书

水基涂料组合物及用其制备多涂层 制品的方法及所得产品

本发明涉及水基涂料组合物，涉及采用上述组合物加工多层喷涂制品的方法，并涉及制成的喷涂制件。

在喷涂基体时，例如汽车的车身，往往要求涂层能呈现出光泽的外观，已经清楚地了解到，在基体上喷涂几道涂层可以达到预期的效果。为此，典型的方法是先使用彩色的涂料组合物喷涂基体，然后，在其上再喷涂透明的外涂层。所谓“透明的”是指不含颜料或只含透明颜料的透明涂层。这种涂层系统通常称为“透明色罩彩色”或“彩色加透明色”。

含有金属颜料（例如铝粉）的汽车涂料通常是用以获得有光泽的外观，这正是为之而探索的特性。为使这种金属涂料组合物能达到优选的外观，重要的是金属颜料与喷涂表面的方向性必须相同。这样，颜料的匹配就可以为最满意的外观创造条件，特别是对涂层的“跳动”而言。所谓“跳动”是指随着视角（即 80—180 度的变化）的改变金属铝粉的亮度或光度的视觉变化。从亮到暗的外观视觉变化越大，“跳动”越好。“跳动”可以增强汽车的线条和曲线感；因此，重要的是能达到希望获得的涂层外观。金属颜料在整个基体表面上均匀地定向也很重要，否则，明和暗色的斑点区将会很明

显。这种现象通常称为斑点。

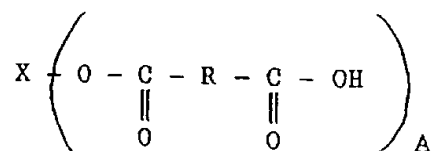
过去的几年，在汽车工业中已不得不设法降低由于在喷涂过程中散发出挥发性溶剂而造成的大气污染。已经采用了一种控制散发污染物的方法，即用水基涂料组合物作为彩色加透明色系统的着色涂料。

然而，水基涂料组合物并非没有缺点。例如，这种涂料的喷涂窗通常很窄（在喷涂窗中可以获得优良的薄膜性能）。这即是说，很难获得光滑匀称、而且在相对湿度很宽的范围内没有溶剂爆裂现象的薄膜。此外，在高湿度下，常常发现薄膜上有斑点。

因此，针对上述现有技术的水基涂料组合物喷涂窗窄、容易在湿度大时产生斑点等缺点，本发明第一个目的是提供一种新型水基涂料组合物，它具有极好的防止斑点和爆裂、“跳动性”好而且在相对湿度波动时敏感性降低等性能。

本发明的第二个目的是提供一种使用上述水基涂料组合物在基体上生成多涂层的方法。

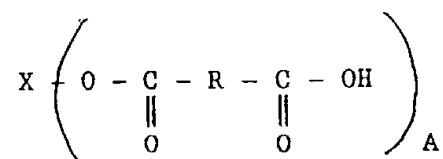
根据本发明，提供了一种水基涂料组合物，该组合物含有分散在水介质中的聚合的成膜树脂；其特征在于，该水基涂料组合物含约 1 - 约 40 %（以组合物的树脂固体重量计）的低聚酯，该低聚酯结构如下：



式中，X 是与酸或酐反应后的每个羟基含有 1-50 个碳原子的多元醇的残基，R 是与酸或酐结合的有机部分，A 的平均值约为 2 或更大。

根据本发明，还提供了在基体上生成多涂层的方法，包括：

(I) 作为底漆喷涂在基体表面上的彩色水基涂料组合物含有分散在水介质中的聚合的成膜树脂；其特征在于，该水基涂料组合物含约 1 - 约 40 % (以组合物的树脂固体重量计) 的低聚酯，该低聚酯结构如下：



式中，X 是与酸或酐反应后的每个羟基含有 1-50 个碳原子的多元醇的残基，R 是与酸或酐结合的有机部分，A 的平均值约为 2 或更大。

(II) 在步骤(I)中喷涂的组合物，任其至少部分干燥或固化，以在基体表面形成底漆；

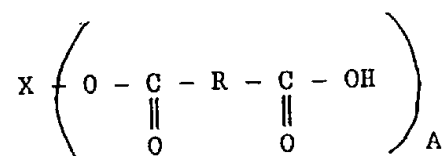
(III) 在步骤(II)的底漆上喷涂透明的成膜组合物；

(IV) 在步骤(III)中的透明组合物，任其至少部分干燥或固化，以在所述的底漆上形成透明的外涂层。

此外，还提供了根据上述方法加工的喷涂制件。

本发明的水基涂料组合物所含的主要成分是分散在水介质中的聚合的成膜树脂和低聚酯的组合物。

低聚酯可用下列结构式表示：



它可以通过每个羟基含有 1 - 50 个碳原子的多元醇与酸或酸酐反应而制得。当采用酸酐时，在足以使酐开环的条件下反应，生成半酯，基本上无聚酯反应。所谓“基本上无聚酯反应”是指由酸酐开环而产生的羧基基团不经受缩聚作用。这即是说，只有小于 10 %，通常小于 5 %（重量）的缩聚物生成。

另一方面，适合的低聚酯可以通过二羧酸与多元醇反应例如，己二酸与 1-(3-羟基-2,2-二甲丙基)-3-羟基-2,2-二甲丙酸酯反应而制得。典型的是，反应物是在随着水分的除去足以使缩聚产生的条件下化合的。

在上述结构式中，X 是与酸或酐反应后的多元醇的残基，R 是与酸或酐结合的有机部分，A 的平均值约为 2 或更大。A 通常是 2 或更大的整数。

可以认为，低聚酯的分子量并不是关键的。不过，优选按上述条件制得的酯通常是低分子量的。该种低聚酯的数均分子量通常小于 5000，优选约 350—约 1000。

采用以聚苯乙烯为标准的凝胶渗透色谱法测定数均分子量。

用聚苯乙烯为标准测定数均分子量时，采用 *Waters Associates* 201 型的凝胶渗透色谱仪。采用六根微—聚苯乙烯交联共聚物柱。每一根柱长为 30cm，内径为 7.8mm。用差式折光计作为检测

器，柱的排列以孔径的数量级为序，即， 10^3 、 10^4 、 10^5 、 10^6 、500、100埃，以 10^3 埃的柱列于首位。用四氢呋喃作为溶剂，其流率为 2.0mL/min。柱的性能通过测定邻二氟苯的理论塔板数来进行检测。对本发明的应用而言，柱的理论塔板数采取 3000/30cm。

用凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量时，首先要用聚苯乙烯为标准对仪器进行校准。所用的聚苯乙烯标准是从 *Pittsburgh, PA* 的 *Pressure Chemicals* 公司购买的。聚苯乙烯标准的色散度(色散度 = 重均分子量/数均分子量)范围为 1.05—1.10。所用的聚苯乙烯标准的粘均分子量为 850,000; 233,000; 474,000; 17,400 和 3,600。为了获得校准曲线，制备了一套 0.1% 的聚苯乙烯四氢呋喃溶液(10mg 聚苯乙烯/1.0mL 四氢呋喃)并得到了 GPC 色谱图。测定了对应于聚苯乙烯标准给定分子量的每一峰的洗脱体积，用所得数据在半对数坐标纸上作图(对数标度在纵坐标上，直线标度在横坐标上)。用线性最小二乘方的 $\log_{10}$ 值(分子量)对洗脱体积(按 mL 计)曲线作为校准曲线。采用的聚苯乙烯标准的最低分子量为 3,600，超过此值时，校准曲线外推至 100。根据聚苯乙烯的分子量，这组色谱柱的上排阻限和下排阻限分别为 5,000,000 和 100。待测定分子量的样品按 1.0% 的四氢呋喃溶液制备。在通过 0.5 μ 过滤器(从 *Millapore* 公司购得)过滤后，将 0.5mL 样品注入色谱柱，在与校准时相同的试验条件下进行测定，即可获得 GPC 色谱图。根据所得的分子量对停留时间的校准曲线，与标准相关的分

子量可以对样品的停留时间赋值。与停留时间对应的曲线的高度 (H) 用计算机记录下来。根据上述高一分子量 (M) 的组合, 可以计算下列平均值: 数均分子量 = $\Sigma H / \Sigma H / M$ 。这是报道的数据。

本申请的低聚酯具有的酸值范围通常为从约 100 至约 500, 优选从约 150 至约 300。

本发明所申请的涂料组合物中低聚酯的含量范围为从约 1% (重量) 至约 40% (重量), 优选从约 1% 至约 25%, 该百分率以组合物中树脂固体的重量为基础。

当酸酐和多元醇在一起接触时, 通常将这些成分在反应器中混合, 即可制备低聚酯。反应最好在惰性气氛 (例如, 氮气气氛) 中进行, 还可以在溶解固体成分和/或降低反应混合物粘度的溶剂中进行。适宜的溶剂的实例是高沸点的物质, 包括例如酮, 如甲基·戊基酮、二异丁基酮、甲基·异丁基酮; 以及其它有机溶剂例如, 二甲基甲酰胺和 N -甲基-吡咯烷酮。

1,2-二酸酐可以用于开环反应和生成半酯。反应温度优选低温, 即不超过 135°C , 优选小于 120°C , 通常在 70°C — 135°C 范围内, 优选 90°C — 120°C 。

反应时间变化范围很大, 主要取决于反应温度。反应时间可以短至 10min, 长至 24 h。

在反应后, 可以添加羟基溶剂例如丁醇和乙二醇醚类, 如乙二醇一丁基醚、二甘醇一丁基醚和丙二醇一丙基醚。低聚酯还可以

添加胺例如二甲胆胺和三乙胺进行中和。

酸酐与多元醇上的羟基的当量比虽然可以采用小于 0.8:1 的比值,但是,仍优选为至少 0.8:1(酐被认为是单官能的),以获得所需半酯的最高转化率。

在酸酐中,可以用来生成所需聚酯的是除了碳原子的哪些部分,而酐部分即 R 含有从约 2 至 30 个碳原子。实例包括脂族的(包括脂环族的、烯属的和环烯属的)酐和芳酐。优选地, R 是含有 2 至 30 个碳原子的芳族或脂环族酸酐部分。在限定的范围内,即,如果取代基对酐的反应性或聚酯产物的性质没有不利的影响,则取代的脂族和芳族的酐也包括在内。适宜的取代基的实例是氯代、烷基或烷氧基。酐类的实例包括戊二酐、琥珀酐、甲基丁二酐、十二碳烯基丁二酐、十八碳烯基丁二酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢化邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、烷基六氢邻苯二甲酸酐类例如甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、氯蒽酸酐、衣康酸酐、柠康酐和马来酐。应该了解,酐的混合物也可以采用。优选地,酸酐可以选自烷基取代的邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐和烷基取代的六氢邻苯二甲酸酐。更优选采用甲基六氢邻苯二甲酸酐或甲基六氢邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐的混合物。

可以采用的多元醇含有约 2 至 20 个碳原子。优选二醇、三醇及其化合物。实例包括含 2—10 个碳原子的多元醇。实例包括脂族的多元醇例如乙二醇、1,2—丙二醇、1,3—丙二醇、1,4—丁二醇、1,5—戊二醇、丙三醇、1,2,3—丁三醇、1,6—己二醇、新戊二醇、二甘醇、二亚丙基二醇、1,4—环己烷二甲醇、三羟甲基丙烷、2,2,4—三

甲基戊烷-1,3-二醇、季戊四醇、1-(3-羟基-2,2-二甲丙基)-3-羟基-2,2-二甲丙酸酯。芳族的多元醇例如双酚 A 和双(羟甲基)二甲苯也可以采用。优选采用 1,4-环己烷二甲醇和 1-(3-羟基-2,2-二甲丙基)-3-羟基-2,2-二甲丙酸酯。

另外,适宜的低聚酯可以将二羧酸与多元醇通过缩合酯化反应并通过蒸馏除去水分后制取。反应温度范围优选约 120℃至约 230℃。可以采用的二羧酸是脂族的、脂环族的和芳族的二酸。可以采用的二羧酸的实例包括己二酸、壬二酸、癸二酸、间苯二酸、对苯二酸、环己烷二羧酸和十二烷二酸。

根据本发明优选的低聚酯是 1-(3-羟基-2,2-二甲丙基)-3-羟基-2,2-二甲丙酸酯与甲基六氢邻苯二甲酸酐、1,4-环己烷二甲醇与甲基六氢邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐的混合物和 1-(3-羟基-2,2-二甲丙基)-3-羟基-2,2-二甲丙酸酯与己二酸的反应产物。

优选的分散在水介质中的聚合的成膜树脂是聚合物微粒的水溶液分散体。优选的聚合物微粒是交联的。美国专利 4,403,003 及其引用的参考文献中叙述的各种交联的聚合物微粒均适用于本发明。在优选的实施方案中,以微粒重量为基,微粒含有大于 30% 的分子量大于 300、基本上疏水的缩合聚合物微粒。这种基本上疏水的聚合物,其骨架中基本上不含丙烯酸基或乙烯基的重复单元。优选的微粒含有大于 40%(重量)的基本上疏水的聚合物,更优选大于

50%。所谓“基本上疏水的”是指，在聚合物的样品与有机组分和水混合时，该聚合物的主要部分是在有机相中，并可观察到分开的水相。适宜的缩合聚合物包括聚酯、聚氨酯、聚醚和醇酸，这些聚合物将在下文中详细讨论。

应该了解，分子量大于 300、基本上疏水的聚合物适合于化学键合到固化的涂料组合物中。这即是说，聚合物是活性的，即它含有官能团例如羟基基团，它能相互反应，例如，与交联剂如密胺甲醛树脂（它可能存在于涂料组合物中）或与其它可以采用的成膜树脂反应。优选该聚合物的分子量大于 500，更优选大于 800。典型的是，该分子量的范围从约 300 至约 10,000，比较经常的范围是从约 300 至约 2,000。所谓“基本上不含丙烯酸基或乙烯基的重复单元”是指，该聚合物不是从典型的游离基可聚合的单体如丙烯酸酯、苯乙烯和类似的单体制备的。

如上所述，聚酯、聚氨酯、醇酸和聚醚树脂都是适合的基本上疏水的聚合物的实例。聚酯树脂基本上不含油或脂肪酸改性物，即，当醇酸树脂是广义的聚酯类树脂时，它们都是油—改性的，因此，通常不称之为聚酯树脂。聚酯属于两种类型。一种类型是由不饱和的多官能基酸和多元醇衍生的不饱和聚酯。马来酸和富马酸是常见的不饱和酸的组分，虽然也可以采用甲基丙烯酸不饱和醇如三羟甲基丙烷单或二烯丙酯。通常采用的多元醇是 1,4—丁二醇、1,6—己二醇、新戊二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、丁二醇、丙三

醇、三甲基戊烷、季戊四醇、和山梨醇。常将饱和酸包括在反应中以提供所需的特性。饱和酸的实例包括苯二甲酸、间苯二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸和它们的酐。饱和聚酯衍生自饱和的或芳族的多官能基酸(优选二羧酸)和具有平均羟基官能度至少为2的多元醇的混合物。其它聚酯的成分可以包括羟基酸和内酯例如蓖麻油酸、12-羟基硬脂酸、己内酯、丁内酯和二羟甲基丙酸。

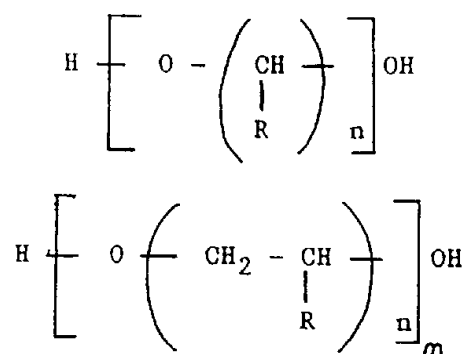
醇酸树脂是多羟基醇和多元羧酸聚酯按不同的比例与各种干性的、半干性的和非干性的油化学键合。因此,例如,醇酸树脂是由多羟基酸如苯二甲酸、马来酸、富马酸、间苯二酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸以及存在的这些酸的酐制成的。可以与多元酸反应的多元醇包括1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、乙二醇、二甘醇和2,3-丁二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇和甘露糖醇。

醇酸树脂是通过多元羧酸和多元醇根据所要求的性质按比例与干性的、半干性的和非干性的油在一起反应而生产的。

在生产过程中,通过酯化作用油被偶合于树脂的分子中,并成为聚合物的整体部分。该种油是完全饱和的或主要是不饱和的。当流延成膜时,完全饱和的油趋向于交联并随着氧化而很快干燥,从而形成较有粘性和抗溶剂性能的膜。适合的油包括椰子油、鱼油、亚麻子油、桐油、蓖麻油、棉子油、红花油、大豆油和妥尔油。不同比例的多元羧酸、多元醇和油可用以制取在本领域中熟知的各种性质

的醇酸树脂。

聚醚多元醇是聚(亚烷基)醚多元醇, 它们包括具有下列结构式的化合物:



式中, 取代基 R 是氢或含有 1—5 个碳原子的低级烷基, 包括混合取代基, n 典型地从 2 到 6, m 从 10 到 100 或甚至更大。还包括聚(氧四亚乙基)二醇、聚(氧—1,2—丙烯)二醇和聚(氧—1,2—丁烯)二醇。

由各种多元醇经氧烷基化作用而生成的聚醚多羟基化合物也是实用的, 例如, 乙二醇如三羟甲基丙烷、季戊四醇和类似的化合物。可以采用的高官能度的多元醇可以通过化合物如山梨醇或蔗糖的氧烷基化制备。通常采用的一种氧烷基化的方法是在酸或碱催化剂存在下, 将多元醇与烯化氧例如环氧乙烷或氧化丙烯反应。

对聚醚多元醇而言, 最好是有较高的碳/氧比, 以便有较好的疏水性。因此, 优选碳和氧的重量比大于 3/1, 更优选大于 4/1。

聚氨酯树脂可以通过多元醇与多异氰酸酯反应制取。用较小量

有机多异氰酸酯(OH/NCO 当量比大于 1:1)即可使反应进行,这样,即可出现末端羟基或者 OH/NCO 当量比可以小于 1:1,这样,即可产生末端异氰酸酯基。优选聚氨酯树脂具有末端羟基。

有机多异氰酸酯可以是脂族的多异氰酸酯,包括脂环族的多异氰酸酯或芳族的多异氰酸酯。实用的脂族多异氰酸酯包括脂族的二异氰酸酯例如二异氰酸乙酯、1,2-二异氰酸丙烷、1,3-二异氰酸丙烷、1,6-二异氰酸己烷、1,4-二异氰酸丁酯、二异氰酸根合赖氨酸、1,4-亚甲基双(异氰酸环己酯)和异佛尔酮二异氰酸酯。实用的芳族的二异氰酸酯和脂族的二异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯异构体、间二甲苯二异氰酸酯和对二甲苯二异氰酸酯的各种异构体,4-氯代-1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,5-四氢化萘二异氰酸酯、4,4'-联苄基二异氰酸酯和 1,2,4-苯三异氰酸酯也可以采用。此外,还可以采用各种异构体或 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四甲基二甲苯二异氰酸酯。异氰脲酸酯例如 *DESMODUR* 3300(*Miles* 公司生产)和异氰酸酯的缩二脲如 *DESMODUR* N100(*Miles* 公司生产)也是实用的多异氰酸酯。

多元醇可以是聚合的,例如聚酯多元醇、聚醚多醇、聚氨酯多元醇等,或者只是二醇或三醇例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷或己三醇。混合物也可采用。

其余微粒 包括乙烯基单体或乙烯基单体混合物的聚合物。这些单体在本文中称为可聚合的物质。适合的材料实例包括丙烯酸

烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯在内的丙烯酸类单体,例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、2-乙基己基丙烯酸酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯、2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟乙基甲基丙烯酸酯、羟丙基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、丙烯腈、马来酸和富马酸的烷基酯、乙烯基和亚乙烯基的卤化物、丙烯酸、二甲基丙烯酸乙二酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、乙酸乙烯酯、乙烯基醚、烯丙基醚、甲基丙烯酸十二烷基酯和 *N*-丁氧基甲基丙烯酰胺。最好,用于制备包括其余微粒的聚合物的乙烯基单体选自丙烯酸类单体。分子量大于 300 的聚合物基本上不溶于水介质,然而能够溶解于用来制备包括其余微粒的聚合物的单体混合物中。

聚合微粒在水介质中的分散体是采用高压技术进行制备的,该方法详述于下:首先,将用来制备包括其余微粒的聚合物的乙烯单体或其混合物与水介质和分子量大于 300 的基本上疏水的聚合物充分地进行混合。该乙烯单体或其混合物以及基本上疏水的聚合物在本申请中称为有机组分。该有机组分通常也包括其它的有机物质,有机物质最好是基本上不含有机溶剂。这即是说,有机溶剂的含量不超过 20%。然后,对该混合物加压使其粒化而成为粒度均匀的微细颗粒。该混合物经受的压力足以使其形成分散体,这样,在聚合后平均粒径大于 $5\mu\text{m}$ 的聚合物微粒少于 20%。

水介质为分散体提供了连续相,微粒即悬浮于其中。水介质通常只含水。然而,某些聚合物体系可能要求包含少量的惰性有机溶

剂，因为它能帮助降低被分散的聚合物的粘度。例如，如果该有机相的 *Brookfield* 粘度大于 1000 厘泊 (25℃) 或具有 *W Gardner Holdt* 粘度，则最好是使用某些溶剂。对于微粒水分散体系的某些应用而言，例如，当其用作涂料组合物的树脂状粘合剂时，可能需要有组合溶剂供作涂料组合物之用。在合成胶乳的过程中，能方便地加入这种组合溶剂，作为有机组分的一部分。可以加入到有机组分中的适合的水不溶性溶剂有如下实例：苧醇、二甲苯、甲基·异丁基酮、矿物溶剂油、丁醇、乙酸丁酯、磷酸三丁酯和邻苯二甲酸二丁酯。

如上所述，采用 *MICROFLUIDIZER^R* 乳化器 (*Massachusetts, Newton Microfluidics* 公司购得) 对上述混合物施加适当的压力。*MICRO-FLUIDIZER^R* 高压冲击式乳化器已取得美国专利 4, 533, 254。该设备包括一台高压 (可达 20,000 *psi*) 泵和反应室 (乳化在此进行)。高压泵将水介质中的反应剂混合物压入反应室，该溶液在此至少被分成两股液流，并以很快的速度流过至少两个狭缝，经相互碰撞而使该混合物粒化为细小的颗粒。通常，一经压力达 34.5 - 103 MPa，反应混合物即通过乳化器。多次通过乳化器会使所得颗粒的平均粒度较小而且粒度分布范围较窄。当采用上述的 *MICROFLUIDIZER^R* 乳化器时，由于液液之间的互相撞击而产生压力。然而应该了解，在需要时，只要施加的压力足以达到所要求的粒度分布，也可以采取其它方式对预乳化的混合物加压，即，

在这样加压聚合后平均粒径大于 $5\mu\text{m}$ 的聚合物微粒应少于 20%。

例如，另一种加压的方式可以利用超声能。

压力为每单位面积上所受的力。虽然对 *MICROFLUIDIZER*[®] 乳化器加压于预乳化混合物使其粒化的准确机制尚不十分了解，但是可以推论，施加压力的方式不只一种。可以认为，其中的一种加压方式是剪切力。所谓剪切力是指，在其作用下，一层或一个平面平行移动到相邻的另一个平行面。压力也可以从各个方面以整体压力的方式施加。在这种情况下，施加的压力没有剪切力。另一种方式是通过空化作用产生强烈的压力。当液体中的压力减小到足以产生蒸气时，空化作用即可发生。在短时间中，气泡剧烈地产生又立即消失，从而产生强烈的压力。虽然不想被理论所束缚，但是可以认为，由于剪切力和空化作用而产生压力，从而促使预乳化混合物粒化。

一旦混合物粒化为微粒，在每个粒子中的可聚物质就在足以产生聚合微粒的条件下聚合，并稳定地分散在水介质中。应该了解，足以形成稳定分散的微粒所要求的条件之一是，在反应剂混合物中含有也称为分散剂的表面活性剂。表面活性剂最好是在上述有机组分混合到水介质时在粒化之前加入。另外，也可以在 *MICROFLUIDIZER*[®] 乳化器中刚好发生粒化后将该表面活性剂加入水介质中。该表面活性剂可以在粒化产生过程中起重要作用，并常常为达到必要的分散稳定性而必需。该表面活性剂的作用是防止乳

化后的微粒结块而形成大颗粒。

在常规的乳化聚合过程中采用的相同的表面活性剂或分散剂也适用于这种高压技术。适合的表面活性剂的实例包括十二烷基苯磺酸的二甲基胆胺酯、二辛基磺基琥珀酸钠、乙氧化壬基酚和十二烷基苯磺酸钠。其它对本领域技术熟练人员所熟知的物质也是适合的。通常离子的和非离子的表面活性剂在一起使用，表面活性剂的用量范围是从约1%至约10%，优选从约2%至约4%，该百分率以固体的总重量为基础。一种特别优选的用于制备氨基塑料可固化的分散体的表面活性剂是十二烷基苯磺酸的二甲基胆胺酯。

为了进行可聚物质的游离基聚合，需要游离基的引发剂。水溶性和油溶性的引发剂都可以采用。由于添加某种引发剂例如氧化还原引发剂，可以产生很强的放热反应，因此，通常要求在反应进行之前立即将引发剂添加到其它的成分中。水溶性引发剂的实例包括过硫酸铵、过硫酸钾和过氧化氢。油溶性引发剂的实例包括过苯甲酸叔丁酯和2,2'-偶氮二(异丁腈)。优选采用氧化还原引发剂如过硫酸铵/焦亚硫酸钠或叔丁基过氧化氢/异抗坏血酸。

应该了解，在某些情况下可能需要在剩余的反应剂与水介质产生粒化作用后添加一些反应剂。例如，水溶性丙烯酸单体如甲基丙烯酸羟丙酯。

粒化后的混合物处于足以使微粒内的可聚物质引发聚合反应的条件下。粒化的条件根据被聚物料的情况变化。完成聚合所

需的时间在约 10min 至约 6 小时之间变化。

可以根据聚合物化学领域技术熟练人员所熟知的技术使聚合反应进行。例如，放热、单体的浓度和固体总量的百分率都是进行聚合的监测方法。

微粒水分散体可以采取间断法 或连续法 的方式进行制备。在间断法 中，未反应的微粒分散体在约 1—4 小时内加入事先装有水的加热的反应器中。引发剂可以同时加入，它可以随微粒分散体一起加入或在添加微粒分散体之前装入反应器。最佳的温度取决于具体使用的引发剂。典型的反应所需的时间为从约 2 小时至约 6 小时。

在另一种间断法 中，将全部待聚合的微粒分散体装入反应容器。当适合的引发剂例如氧化还原引发剂加入后，聚合反应即开始进行。选择适宜的引发温度使得聚合产生的热不致增加到超出反应剂成分的沸点。对大规模生产而言，微粒分散系最好具有足够热容量以收放出的总热量。

在连续法中， 预乳化或原料的混合物通过匀质器制成微粒分散体，然后，立即通过加热的管道，例如不锈钢管道，或热交换器，聚合反应即在其中进行。在微粒分散体快要进入该管道之前，将引发剂加入微粒分散体中。

在连续法中， 最好是采用氧化还原型的引发剂，因为其它的引发剂会产生气体如氮气或二氧化碳气，这些气体会使胶乳提

前溅出反应管道。反应温度范围可以为从约 25℃ 至约 80℃，优选从约 35℃ 至约 45℃。典型的停留时间范围是从约 5min 至约 30min。

不要求反应管对微粒分散体加热反而希望它能释放产生的热。一旦加入引发剂，经过短暂的引发时间，反应即同时开始，由于聚合而放出的反应热很快使温度升高。

在所有的引发剂消耗后，如果还有游离单体残留，可以另外添加引发剂以清除残留单体。

聚合反应完成后，反应产物在水介质中成为稳定的聚合物微粒分散体，由可聚物质形成的聚合物和分子量大于 300 的基本上疏水的聚合物都含于每一颗微粒中。因此，该水介质基本上不含水溶性聚合物。所产生的聚合物微粒自然不溶于水介质中。水介质基本上不含水溶性聚合物，所谓“基本上不含”的意思是，该水介质中所含溶解的聚合物量不超过 30%，优选不超过 15%。

所谓“稳定分散”是指，聚合物微粒在静置时不沉降，而且不结块或絮凝。典型的是，当其稀释到 50% 总固体量时，甚至在室温下陈化一个月，该微粒分散体也不会沉降。

如上所述，该聚合物微粒分散体的一个很重要的特点是，粒度小而且均匀，即在聚合后平均粒径大于 5 μm 的聚合物微粒少于 20%，更优选大于 1 μm 。通常，该聚合物微粒的平均粒径从约 0.01 μm 至约 10 μm 。聚合后该微粒的平均粒径范围最好为从约 0.

0.5 μm 至约 0.5 μm 。粒度可以用粒度分析仪例如, *Coulter N4* 测定仪 (*Coulter* 公司) 测定。该仪器附有测定粒度的详细说明。不过, 重要的是须将水溶液分散体样品用水稀释, 直到该样品的浓度降到仪器所要求的特定限度内。测定时间为 10 min。

微粒分散体是低粘度的高固体含量的物质。固体总含量为从约 45% 至约 60% 的分散体可以直接制备。它们也可以在约 30% 至约 40% 的较低的固体含量下制备, 然后通过蒸发浓缩到约 55% 至约 65% 的较高的固体含量。聚合物的分子量和水分散体的粘度是彼此无关的。重均分子量的范围可以从几百至大于 100,000。当用适宜的测量轴在 50rpm 转速、25 $^{\circ}\text{C}$ 下测定, *Brookfield* 粘度范围也可从约 0.01 厘泊变化至约 100 厘泊, 取决于固体含量和组成, 优选从约 0.2 至约 5 厘泊。

微粒分散体可以是交联的也可以是非交联的。当其为非交联时, 微粒内的聚合物可以是直链的或支链的。

此外, 本申请的水基组合物的成膜树脂可以是本领域技术熟练人员熟知的水溶性聚合物或共聚物。

可与涂料组合物的其它成分(例如, 成膜树脂、交联剂和颜料等)一起将低聚酯加入到该涂料组合物中, 是在涂料组合物搅拌的情况下添加的。然后, 通过添加某种胺例如二甲胺或三乙胺, 将 *pH* 调整到约 8.0 至 9.0 的正常操作条件范围。

另外, 低聚酯可在聚合微粒的制备过程中加入, 虽然不是优

选的。特别是，该低聚酯可以与聚合微粒低温混合，然后再返回到 *MICROFLUIDIZER*[®]。如上所述，低聚酯可以与乙烯单体混合，作为制备聚合微粒的第一个步骤。

本申请的水基涂料组合物在优选的一个实施方案中还包括交联剂例如氨基塑料，它适合于固化聚合微粒。

氨基塑料树脂是以甲醛和带有氨基或酰氨基的物质的加成产物为基础的。醇和甲醛与密胺、脲或苯并胍胺反应而制得的缩合产物是最常见的为本发明所优选的。不过，其它胺和酰胺的缩合产物也可以使用，例如，三嗪、二嗪、三唑、胍、胍胺和烷基—和芳基—取代的密胺的醛缩合物。这类化合物的一些实例是 *N,N'*-二甲脲、苯并脲、双氰胺、*fomagnamine*、乙酰胍胺、甘脲、*anne-line*、2-氯代-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪及其类似物。

虽然使用的醛最常见的是甲醛，但是，其它相似的缩合产物也可以由其它的醛例如乙醛、巴豆醛、丙烯醛、苯甲醛、糠醛、乙二醛和其它类似物制得。

氨基塑料树脂含有甲醇或相似的烷基醇，在大多数情况下，至少一部分上述的烷基醇通过与醇的反应而被酯化，从而提供可溶于有机溶剂的树脂。任何一种一元醇都可以使用，包括如下一些醇：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇和其它的醇以及苄醇和其它的芳香醇、环醇例如环己醇、乙二醇的单醚如溶纤剂和卡必醇和卤取代的或其它的取代醇，例如 3-氯丙醇或丁氧基乙醇。优选的

氨基塑料树脂基本上是与甲醇或丁醇烷化的。

要求保护的涂料组合物除上述成分之外可以包含各种其它任选的物质。如上所述，在需要时只要所生成的涂料组合物在物理性能和化学性质上不受到损害，其它的树脂材料也可以和聚合微粒一起使用。此外，某些物质例如流变学控制剂、紫外光稳定剂、催化剂、填料和其它类似的物质也可以采用。

如上所述，本发明的水基涂料组合物特别适合于在汽车的“彩色加透明色”应用中作底涂组合物应用。在此应用中，颜料是主要的成分之一。可以采用的颜料根据是否需要金属颜料分别有不同的类型。当需要金属颜料的涂料时，优选采用铝粉。各种等级的铝粉例如 *Silberline Sparkle Silver 5000 AR*, *Toyo 8260* 和 *Obron OBT8167 STAPA M.* 都可以买到。经过铬处理的铝粉例如 *Hydrolux 400* 和 *Ekkert 47700* 都可以采用。其它金属颜料包括青铜粉、涂渍云母、镍粉、锡粉、银粉、铜粉或上述颜料的组合。其它适合的颜料的实例包括云母、铁氧化物、铅氧化物、碳黑、氧化钛、滑石以及各种颜色的颜料。只要在所要求的薄膜厚度和所用固体粒子的范围内能有效地遮盖，具体的颜料与粘合剂之比可以在较广的范围内改变。

作为汽车水基底漆组合物，本发明的组合物是非常好的，特别是含有金属颜料的底漆。该涂料组合物特别能防止斑点（所谓“斑点”是指，由于金属颜料在沉积膜上的不规则定向，产生明暗颜色

的斑点区)。该组合物具有很好的流平性和流动性并能显示出高质量的汽车光洁度(通过该涂料的最佳"跳动"演示)。该组合物中挥发性有机物的含量低。通常,挥发性有机物的含量低于 3.5bl/gal (419.4kg/m³)。此外,本申请的涂料组合物用作底漆时具有多种用途,可以和各种透明涂料组合物包括含溶剂的透明涂料、水基透明涂料和粉末透明涂料一起用作外涂层。

要求保护的涂料组合物可以采用各种常规的方法使用,包括涂刷、浸渍、浇涂、喷涂以及其它类似的方法,不过最常用的是喷涂法。熟知的喷涂技术和用于气喷和静电喷涂的设备以及手动或自动喷涂的方法都可以采用。

在喷涂底漆组合物到基体的过程中,基体上产生一层底漆薄膜。有代表性的底漆厚度为约 0.01 至 5 密耳(0.254 至 127μm),优选厚度为 0.1 至 2 密耳(2.54 - 50.8μm)。

在基体上喷涂了底漆组合物之后,基体表面上产生一层底漆薄膜。为此,可采用加热或在空气中干燥一定时间将溶剂即有机溶剂和水从底漆薄膜上除去。优选的加热工序是,加热经历一定的时间,保证外涂层组合物能涂到底漆上,而且外涂层不致将底漆溶解,即"渗进"底漆中。对某些水基组合物而言,适宜的干燥条件取决于具体的底漆组合物和环境湿度,通常,在温度约 100°至 250°F (39°至 121°C)下干燥约 1 至 5min 是适合的,可以保证两种涂料混合的程度最低。同时,底漆薄膜被外涂层适当地润湿,从而可以获

得两层涂料间满意的粘结效果。此外，也可以采取一层以上的底漆和多层外涂层的方式形成最佳的外观。通常，在两次喷涂之间，先喷涂的底漆或外涂层在环境条件下暴露约1至20min后会自蒸发。采用上述任一种常规的涂层技术可以将透明外涂层涂料组合物涂到底涂后的基体上与底漆结合，但是，最好采用喷涂的方法，因为该方法可以产生最佳的光泽。

外涂层组合物喷涂到底涂层后，将喷涂后的基体加热使涂层固化。在固化过程中，外涂层和/或底涂层的成膜材料借助交联剂的作用发生交联。通常在温度范围为约160°至350°F(71°至177°C)的条件下进行加热或陈化操作，不过，在必要时，可以采用较低或较高的温度，这取决于该温度是否足以使必需的交联机制发生作用。

应该了解，对本发明而言，术语“固化”也包括干燥(不外加任何交联剂)。

外涂层的厚度通常为从约0.5至5密耳(12.7至127μm),优选1.2至3密耳(30.48至76.2μm)。

通过下列实施例将对本发明进一步进行说明。除非另有说明，所有的成分均以重量计。

实施例 I

丙烯酸聚氨酯由下列成分制备：

重量(g)	材料
-------	----

1000	聚(己二酸新戊二醇酯), 数均 分子量 1000, <i>FORMREZ</i> 55-112(<i>Witco</i>)商品
116	羟乙基丙烯酸酯(<i>HEA</i>)
1.4	二丁锡二月桂酸酯
1.4	丁基化的羟基甲苯
244	四甲基二甲苯二异氰酸酯(<i>TMXDI</i>)
340	丙烯酸丁酯(<i>BA</i>)

前四种成分在烧瓶中搅拌, *TMXDI* 在温度为 70°至 76 °C 下在一小时之内加入。90g 丙烯酸丁酯用来冲洗含有 *TMXDI* 的加料漏斗, 当所有的异氰酸酯反应时, 混合物的温度在另加的 2 小时中控制在 70°C。将剩余的丙烯酸丁酯加入, 以产生 80% 的溶液, 其 *Gardner-Holdt* 粘度为 *x*, 酸值为 0.8, 羟基值为 29。

将下列成分在一起搅拌, 制备预乳化乳液。

重量(g)	材料
750.0	聚氧基甲酸乙酯预聚物(从上一步骤而来)
110.0	甲基丙烯酸甲酯(<i>MMA</i>)
90.0	丙烯酸丁酯(<i>BA</i>)
30.0	二甲基丙烯酸乙二醇酯(<i>EGDMA</i>)
20.0	丙烯酸(<i>AA</i>)
33.3	<i>ALIPAL Co-436</i> (60% 的壬基酚基四乙烯氧基

	硫酸铵溶液, <i>GAF Co.</i>)
29.9	<i>PGNP</i> -15(聚缩水甘油基壬基酚, <i>Dixie Chemical Co.</i>)
13.3	<i>Arosol OT</i> -75(75%的二辛基硫代 琥珀酸钠溶液,美国 <i>Cyanamid</i>)
5.9	70%的十二烷基苯磺酸溶液
1.4	<i>N,N</i> -二甲胆胺(<i>DMEA</i>)
2.0	1%硫酸亚铁铵水溶液(<i>FAS</i>)
0.12	<i>FOAMKILL</i> 649
700.0	水

预乳化胶乳在55.12MPa下两次通过 *M110 Microfluidizer^R* 生成兰—白色的胶乳。该胶乳被转移到四颈圆底的烧瓶(装有热电偶、机械搅拌器、冷凝器和氮气管线)中。首先加入 1.5g 溶于 350 g 水中的异抗坏血酸混合物,随后在 15min 内加入 1.5g 35% 的过氧化氢于 250g 水中的溶液,以引发聚合反应。乳化的温度为从 24℃ 至 59℃。加入 41.0 g 33% 的 *DMEA* 水溶液调节胶乳的 *pH* 从 3.6 至 8.2。最后加入 1.9g 溶于 13g 水中的 *Proxel GXL*(生物杀伤剂, *ICI* 公司)。胶乳的固体总量为 42.9%, *Brookfield* 粘度(50 rpm # 1 测量轴)为 31 厘泊。

实施例 A

1-(3-羟基-2,2-二甲丙基)-3-羟基-2,2-二甲基丙酸

酯 (*EsterDiol* 204) 的多元酸半酯和甲基六氢邻苯二甲酸酐 (*ED* 204/*MHHPA*) 由下列成分的混合物制备:

成分	重量份数(g)
<i>Ester Diol</i> 204	2550.0
甲基六氢邻苯二甲酸酐	4116.0
甲基·异丁基酮	1466.5
乙醇	666.6

Ester Diol 204 和 1466.5g 甲基·异丁基酮装入反应容器在氮气气氛下加热至 115℃。甲基六氢邻苯二甲酸酐在 90 分钟内加入。保持反应混合物的温度为 115℃达 4 小时。然后, 将其冷却至 100℃, 随后加入乙醇(与残余的酐反应), 加热反应混合物, 回流, 保持 2 小时。该反应混合物在温度为 125℃下在釜中搅拌。然后, 用甲基·异丁基酮将该反应混合物的固含量调整至 80%。

实施例 B

二—三羟甲基丙烷的多元酸半酯和甲基六氢邻苯二甲酸酐 (*di-TMP/MHHPA*) 由下列成分的混合物制备:

成分	重量份数(g)
----	---------

二—三羟甲基丙烷	1584.8
甲基六氢邻苯二甲酸酐	4120.7
甲基·异丁基酮	570.5
正丙醇	2114.4

二—三羟甲基丙烷和 540.5g 甲基·异丁基酮装入反应器，在氮气气氛下加热至 115℃。甲基六氢邻苯二甲酸酐在约 2h 内加入，温度为 115℃。加入甲基·异丁基酮的剩余物当做冲洗。反应保持在 115℃下进行 4 小时。然后，将反应混合物冷却至 100℃，加入正丙醇，然后，将反应混合物加热至 105℃，保持 2 小时，然后，将其冷却至室温。该反应混合物的固含量为 72.3%，酸值为 163。

实施例 C

三羟甲基丙烷的多元酸半酯和甲基六氢邻苯二甲酸酐 (TMP/MHHPA) 由下列成分的混合物制备：

成分	重量份数(g)
三羟甲基丙烷	588.1
甲基六氢邻苯二甲酸酐	2208.5
甲基·异丁基酮	1198.4
乙醇	279.2

三羟甲基丙烷和 1065.4g 甲基·异丁基酮装入反应器，在氮气气氛下加热至 115℃。甲基六氢邻苯二甲酸酐在约 2h 内加入，温度为 115℃。加入甲基·异丁基酮的剩余物当做冲洗。反应保持在 115℃下进行 4 小时。然后，将反应混合物冷却至 100℃，加入乙醇，然后，将反应混合物加热至 105℃，保持 2 小时，然后搅拌达到反应温度为 125℃将乙醇除去。总量为 495g 的溶剂被除去。将反应混合物冷却至室温，将 215g 甲基·异丁基酮加入到反应混合物中使其固含量调整为约 70%。该反应混合物的固含量为 69.9%，酸值为 190。

实施例 D

新戊二醇的多元酸半酯和甲基六氢邻苯二甲酸酐(NPG/MHHPA)由下列成分的混合物制备：

成分	重量份数(g)
新戊二醇	1300.0
甲基六氢邻苯二甲酸酐	4116.0
甲基·异丁基酮	2321.1
乙醇	541.6

新戊二醇和 2121.1g 甲基·异丁基酮装入反应器,在氮气气氛下加热至 115℃。甲基六氢邻苯二甲酸酐在约 2h 内加入,温度为 115℃。加入甲基·异丁基酮的剩余物当做冲洗。反应保持在 115℃下进行 4 小时。然后,将反应混合物冷却至 100℃,加入乙醇,然后将反应混合物加热至 105℃,保持 2 小时,然后搅拌达到反应温度为 125℃将乙醇除去。总量为 1054.8g 的溶剂被除去。将反应混合物冷却至室温,将 513g 甲基·异丁基酮加入到反应混合物中使其固含量调整为约 70%。该反应混合物的固含量为 69.9%,酸值为 188。

实施例 E

1,4-环己二醇的多元酸半酯与甲基六氢邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐的混合物(1,4-CHDM/HHPA/MHHPA)由下列成分的混合物制备:

成分	重量份数(g)
1,4-环己二醇	216.0
六氢邻苯二甲酸酐	143.2
甲基六氢邻苯二甲酸酐	338.1
丁基溶纤剂	232.4
去离子水	211.4
二甲胆胺	253.6

环己二醇和六氢邻苯二甲酸酐装入反应器，在氮气气氛下加热至 115℃。甲基六氢邻苯二甲酸酐在约 2h 内加入，温度为 115℃反应混合物保持在 115℃下 4 小时。然后，将反应混合物冷却至 100℃，加入丁基溶纤剂和去离子水和二甲胆胺的混合物，然后冷却至室温。该反应混合物的固含量为 51.5%，酸值为 113.1。

实施例 F

1-(3-羟基-2,2-二甲丙基)-3-羟基-2,2-二甲基丙酸酯 (*Ester Diol* 204)的多元酸半酯和己二酸(*ED*-204/己二酸)由下列成分的混合物制备:

成分	重量份数(g)
<i>Ester Diol</i> 204	614.4
己二酸	876.0
次磷酸	0.3
二甲苯	263.0
丁基溶纤剂	691.1
去离子水	848.2
二甲胆胺	534.0

Ester Diol 204、己二酸、次磷酸和二甲苯装入反应器(装有回

流冷凝器和装满二甲苯的 *Dean-Stark* 收集器), 反应混合物在氮气气氛下加热回流, 当除水分时, 控制回流直到酸值达到 204 时为止。将反应混合物冷却至 125℃, 汽提到 100% 的总固体。将反应混合物冷却至 90℃, 加入丁基溶纤剂和去离子水和二甲胆胺的混合物, 然后冷却至室温。该反应混合物的固含量为 40.4%, 酸值为 99.8。

实施例 G

多元酸半酯的季戊四醇和甲基六氢邻苯二甲酸酐(*PE/MHH-PA*)由下列成分的混合物制备:

成分	重量份数(g)
季戊四醇	1089.3
甲基六氢邻苯二甲酸酐	5274.4
乙酸丁酯	1257.8
正丙醇	1736.9

季戊四醇和乙酸丁酯装入反应器, 在氮气气氛下加热至 100℃。甲基六氢邻苯二甲酸酐在约 2h 内加入, 温度为 100℃。反应混合物保持在 115℃ 下达 4 小时。然后, 将反应混合物冷却至 100℃, 加入正丙醇, 然后, 将反应混合物加热至 105℃。将反应混

合物冷却至室温。该反应混合物的固含量为 72.3%，酸值为 189.8。

实施例 II

用于评价每种低聚酯的水基涂料组合物按下列方法制备：

将下列成分混合，制备铝颜料膏：

重量(g)	材料
26.3	乙二醇—己醚
4.0	丙二醇—丙基醚
14.3	分子量为 425 的聚(丙二醇)
3.6	U.V. 吸收剂(TINUVIN 130, Ciba Geigy Corp.)
0.7	磷化环氧*
34.8	处理后的铝颜料(HYDROLUX 400, Obron Corp.)
53.3	Cymel 385 (醇酸树脂, American Cyanamid)

* 磷化的环氧衍生物用以下方法制备：将 266.7g 85% 的磷酸和 344.4g 的乙二醇正丁基醚的混合物在氮气气氛下加热到 110℃。将 1105.0g 的 EPON 828(双酚 A 的二环氧甘油醚，可从 Shell Chemical 公司购得)、545.2g 乙二醇正丁基醚、38.2g 二甲苯和 1.10g 乙基三苯基碘化磷(Morton Thiokol 公司)在 2 小时内加到磷酸溶液中。然后，将 52.6g 的乙二醇正丁基醚冲洗加液漏斗并

加到溶液中。溶液的温度在另加的 2 小时中控制在 110℃，将另外的 44.0g 乙二醇正丁基醚加入。最终产品的固体总量为 61.5%，*Gardber Holdt* 粘度为 *X*，酸的毫克当量为每克 1.650。

搅拌上述成分 15 分钟，任其静置一小时。

实施例 I 中制备的乳液的 *pH* 被中和到约 8.8，其组成如下：

重量(g)	材料
88.7	实施例 I 的乳液
1.2	50%的二甲胆胺无离子水溶液
7.2	脂族烯(<i>Shell SOL71</i>)
8.4	乙二醇一丁基醚
41.3	无离子水
8.4	丙二醇一丙基醚

将铝颜料膏和中和后的乳液一起组合成涂料组合物。

在实施例 A 到实施例 G 所叙述的每一种低聚酯按上述涂料组合物进行评价。在搅拌下，按 20%(重量，以树脂固体为基础)将每种低聚酯加到组合物中。加入适量的 50%的二甲胆胺无离子水溶液，将 *pH* 调整至 8.8。

每种涂料组合物的喷涂粒料为 32%，喷涂粘度(4 号 *Ford* 杯)

为 24 至 26sec。

将该彩色涂料组合物作为底漆涂于冷轧钢上,对其性能进行评价。该轧钢经过 *BONDERITE 40*(可从 *ACT* 购得)处理,并用阳离子可电沉积的底漆(*PPG Industries, Inc. ED-11*)电涂。

ED-11 涂板的尺寸为 $12" \times 18"$ ($30.5\text{cm} \times 45.7\text{cm}$),用 *PPG Euro-pean coded E 730G305* 二道底漆涂底漆。该二道底漆在 329°F (165°C)下固化 25min。

在 60%的相对湿度下,将该底漆喷涂到上过底漆的基体上;温度为 $75^{\circ}\text{F}-80^{\circ}\text{F}$ ($24^{\circ}\text{C}-27^{\circ}\text{C}$),用 *Devilbiss* 喷枪,用 *AV1915 FX* 针和 250cc/min 给料速度的 797 气帽,并在 200°F (93°C)下快速烘烤 5min。该底漆薄膜的厚度范围在 0.5—1.0 密耳 ($12.7-25.4\mu\text{m}$) 之间。

涂底漆板在 250°F (121°C)下固化 30min。通过目测明和暗区(也称为剥落或斑点)对固化后的薄膜进行评价,此外,也对表面的亮度和表面/跳动的特性进行目测。

各种产品的外观列于下表:

低聚酯添加剂	目测斑点率
无	—
实施例 A 的 <i>ED-204/MHHPA</i>	++
实施例 B 的 <i>Di-TMP/MHHPA</i>	+

实施例 C 的 <i>TMP/MHHPA</i>	+
实施例 D 的 <i>NPG/MHHPA</i>	+
实施例 E 的 1,4- <i>CHDM/HHPA/MHHPA</i>	++
实施例 F 的 <i>ED-204/己二酸</i>	++
实施例 G 的 <i>PE/MHHPA</i>	+

表解：

++：完全消除斑点和剥落

最佳的表面/跳动

很亮的表面，很有色彩的

十： 很轻的斑点和剥落

改进的表面/跳动

光亮面

—： 少量斑点和剥落

正常的表面/跳动

正常的表面亮度