



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112074576 A

(43) 申请公布日 2020.12.11

(21) 申请号 201980030404.6

(22) 申请日 2019.05.07

(30) 优先权数据  
62/667,668 2018.05.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.11.05

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2019/031069 2019.05.07

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/217384 EN 2019.11.14

(71) 申请人 宣伟投资管理有限公司  
地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 杰森·林德奎斯特 詹森·尼斯  
乔希·休斯 加里·埃丁顿  
塔潘·德布罗伊 詹姆斯·加拉赫

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258  
代理人 赵艳

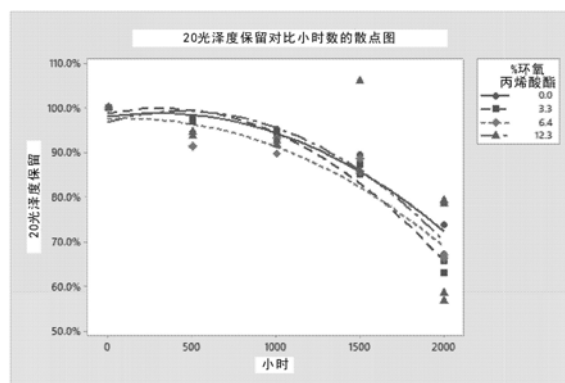
(51) Int.Cl.  
C09D 163/00 (2006.01)  
C08J 3/24 (2006.01)  
B05D 3/00 (2006.01)  
C08G 63/91 (2006.01)  
B01J 31/04 (2006.01)  
C09D 5/08 (2006.01)  
C09D 167/02 (2006.01)  
C08F 20/10 (2006.01)  
C08G 59/68 (2006.01)  
C08G 59/32 (2006.01)  
C08G 59/40 (2006.01)  
C08G 63/00 (2006.01)  
C08F 8/00 (2006.01)  
C08L 33/08 (2006.01)  
C08L 67/00 (2006.01)  
C08L 67/06 (2006.01)  
C08L 33/14 (2006.01)

权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称  
耐腐蚀的底漆和面涂层组合物

(57) 摘要

本文描述了涉及潜在碱催化的迈克尔加成反应的组合物和方法。本文所述的组合物来源于迈克尔加成反应并提供涂层,包括当施加到基材并固化时具有最佳的粘合性、耐腐蚀性和固化响应的底漆涂层和直接接触金属涂层。



1. 一种涂层组合物,其包含:

树脂组合物,其至少一部分包含环氧主链,所述树脂组合物包含:

至少一种迈克尔加成受体;和

至少一种迈克尔加成供体

潜在催化剂,

其中所述MA受体、所述MA供体或所述MA受体和MA供体的组合提供所述树脂组合物的所述环氧主链,并且

其中所述涂层组合物能够在150°F下在约1至10分钟内固化,并且其中由所述涂层组合物形成的固化涂层是耐腐蚀的。

2. 一种涂层组合物,其包含:

至少一种具有至少一个迈克尔加成受体官能团和至少一个迈克尔加成供体官能团的MA受体/供体,其中所述树脂主链的至少一部分是环氧主链;和

潜在催化剂,

其中所述涂层组合物能够在150°F下在约1至10分钟内固化,并且其中由所述涂层组合物形成的固化涂层是耐腐蚀的。

3. 一种制备耐腐蚀底漆涂层的方法,包括:

提供基材;

在所述基材上施加涂层组合物,所述涂层组合物包含:

树脂组合物,其至少一部分包含环氧主链,所述树脂组合物包含:

至少一种迈克尔加成受体;和

至少一种迈克尔加成供体

潜在催化剂,

其中所述MA受体、所述MA供体或所述MA受体和MA供体的组合提供所述树脂组合物的所述环氧主链,并且

其中所述涂层组合物能够在150°F下在约1至10分钟内固化,并且其中由所述涂层组合物形成的固化涂层是耐腐蚀的。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法,其中所述MA受体的所述环氧主链部分是芳族环氧主链。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法,其中所述MA供体的所述环氧主链部分是芳族环氧主链。

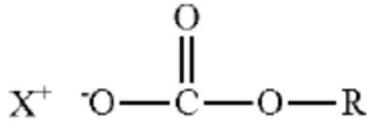
6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法,其中所述MA受体主链的所述芳族环氧部分衍生自双酚A、双酚F、环氧酚醛清漆或环氧甲酚以及它们的混合物或组合。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法,其中所述MA供体主链的所述芳族环氧部分衍生自双酚A、双酚F、环氧酚醛清漆或环氧甲酚以及它们的混合物或组合。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法,其中所述MA受体和MA供体各自独立地具有至少约2的官能度。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法,其中所述潜在催化剂是具有式(I)的化合物的结构的被取代的碳酸盐:

## 式 I



其中X<sup>+</sup>为非酸性阳离子；并且R为H、未被取代的C1-C10烷基、芳基、芳烷基、被取代的C1-C10烷基、芳基、芳烷基以及它们的混合物或组合。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法，其中所述潜在催化剂以基于所述树脂固体的重量为0.001meq/g至1.0meq/g的量被包含在内。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法，其可任选地或另外地包含非潜在催化剂。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法，其任选地使用非潜在催化剂代替所述潜在催化剂，其中所述非潜在催化剂包含：

来自含酸性X-H基团的化合物的碱性阴离子X<sup>-</sup>的盐，

其中X为N、P、O、S或C，并且其中所述非潜在催化剂以基于所述树脂固体的重量为0.001meq/g至1meq/g的量存在。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法，其任选地包含适用期或开放时间延长的组分，所述组分包括：

一种或多种含酸性X'-H基团的化合物，

其中X'为N、P、O、S或C，并且其中所述适用期或开放时间延长的组分以基于所述树脂固体的重量为约0.5%和1.5%的量存在。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法，其任选地包含粘合促进剂组分。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法，其任选地包含选自有机硅烷、锆铝酸盐以及它们的混合物或组合的粘合促进剂组分。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法，其任选地包含除酸组分，所述除酸组分选自金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属碳酸盐、金属硅酸盐、金属羧酸盐、有机金属化合物、介孔金属、胺、酰亚胺、二氮杂双环化合物以及它们的混合物或组合。

17. 根据权利要求3所述的方法，其中所述涂层组合物在环境温度下在最多约12小时内固化。

18. 根据权利要求3所述的方法，其还包括在所述第一涂层组合物上施加第二涂层组合物。

19. 根据权利要求18所述的方法，其中在所述第一涂层组合物干燥或固化前将所述第二涂层组合物施加在所述第一涂层组合物上方。

20. 根据权利要求18所述的方法，其中所述第二涂层组合物是迈克尔加成反应性涂层组合物。

21. 根据权利要求18所述的方法，其中所述第二涂层组合物是聚氨酯。

22. 根据权利要求1和2所述的涂层组合物，其中所述涂层组合物作为面涂层施加。

23. 根据权利要求3所述的方法，其中所述涂层组合物作为单涂层使用。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物或方法，其中所述基材是经预处理的金

属基材。

## 耐腐蚀的底漆和面涂层组合物

### 背景技术

[0001] 涂层经常被施加到包括金属和钢材在内的各种基材,以防止腐蚀。这些涂层通常是多层涂层,其特征在于一个或多个上面施加了面涂层(topcoat)的底漆涂层(primer coat)。这些涂层是经济的并且相对容易施加。涂层干燥较快并且具有良好的耐腐蚀性和耐化学性,这使得所述涂层对涂布要在长时段内和/或在腐蚀性环境中使用的金属部件尤其有用。

[0002] 常规地,底漆涂层被施加到金属表面以提供腐蚀保护。这些底漆通常是环氧树脂、聚氨酯树脂等。通常,这种涂层体系是可交联的两组分组合物,其中所述组分分开存储并在使用前混合。这两种组分具有很高的反应性并且一旦被混合就将开始交联。通常在这种底漆涂层体系中包含催化剂以增加这两种组分之间的交联反应的速率。

[0003] 交联反应可以是碱催化的或酸催化的。碱催化体系有时是优选的,因为它们能够快速或迅速固化。然而,由于快速的固化速度,这些组合物只能在组分混合后使用相对较短的时间段,所述时间段被定义为涂层组合物的适用期(potlife)。在一些碱催化体系中,粘度增加得如此快,使得涂层在完全施加到表面之前就固化了,并且相应地,这些体系具有受限的实际使用。

[0004] 由于有关在溶剂型涂层中使用挥发性有机化合物(VOC)的法规问题,具有低溶剂含量的高固体体系是优选的。然而,高固体体系对平衡适用期和固化速度提出了若干挑战。例如,高固体组合物通常包含较少的可在施加涂层时蒸发的溶剂,因此,适用期远低于优选的。另一方面,在体系中用较少的溶剂还减少了当施加涂层时反应速率的增加,从而导致较慢的固化。因此,常规的高固体涂层体系难以实现快速固化和长适用期的组合。

[0005] 碱催化体系中适用期减少的问题的一种可能解决方案是使用潜在催化剂。这些催化剂仅在施加涂层后被活化,并在不损害固化速度的情况下提供更长的适用期。例如,在美国专利号8,962,725中描述了使用经取代的碳酸盐作为碱催化体系的潜在催化剂,该美国专利以引用方式并入本文。

[0006] 然而,尚未知的是使用这种潜在催化剂体系的涂层组合物是否可以用作底漆组合物。为了用作底漆组合物,涂层组合物必须表现出对基材的最佳粘合性和最佳的耐腐蚀性。已知在美国专利号8,962,725中描述的单涂层体系当直接施加到金属基材时不提供足够的耐腐蚀性。此外,当将一些当前已知的碱催化组合物直接施加至金属基材,特别是酸性或经酸处理的基材时,观察到了固化和/或粘合性的损失。

[0007] 因此,需要这样的底漆体系,所述底漆体系表现出最佳粘合性和耐腐蚀性,与此同时利用通过经由迈克尔加成反应交联以产生优良涂层组合物的潜在碱催化体系所表现出的快速固化速度和最佳适用期。

### 发明内容

[0008] 本说明书提供了涉及迈克尔加成反应的组合物和方法。本文所述的组合物来源于迈克尔加成反应并提供了当施用到基材并固化时具有最佳粘合性、耐腐蚀性和固化响应性

的涂层。

[0009] 在一个实施方式中,本说明书提供了一种涂层组合物,该涂层组合物包含至少一种树脂。该树脂组合物包含至少一种具有至少一个迈克尔加成受体官能团的迈克尔加成本受体。该迈克尔加成本受体的至少一部分包含环氧主链。该树脂组合物还包含具有至少一个迈克尔加成本供体官能团的迈克尔加成本供体。该迈克尔加成本供体的至少一部分包含环氧主链。在一个方面中,全部树脂组合物的至少一部分,即小于1%至100%,包含环氧主链,该环氧主链可衍生自迈克尔加成本受体、迈克尔加成本供体或迈克尔加成本受体和迈克尔加成本供体的组合。

[0010] 该涂层组合物还包含潜在碱催化剂和任选的至少一种除酸组分和至少一种粘合促进剂组分。该涂层组合物能够在150°F下在约1至10分钟内固化,并且由该组合物形成的固化涂层是耐腐蚀的。

[0011] 在另一个实施方式中,本说明书提供了一种涂层组合物,所述涂层组合物包含至少一种树脂。该树脂同时包含迈克尔加成本受体官能团和迈克尔加成本供体官能团。该迈克尔加成本受体/供体的至少一部分包含环氧主链。该涂层组合物还包含潜在碱催化剂。该涂层组合物能够在150°F下在约1至10分钟内固化,并且由该组合物形成的固化涂层是耐腐蚀的。

[0012] 在又一个实施方式中,本说明书提供了一种制备耐腐蚀底漆涂层的方法。该方法包括提供基材,以及在该基材上施加包括树脂组合物在内的涂层组合物的步骤。该树脂组合物包含至少一种迈克尔加成本受体和至少一种迈克尔加成本供体。该迈克尔加成本受体、迈克尔加成本供体或两者可包含环氧主链,使得全部树脂组合物的至少一部分,即小于1%至100%,包含环氧主链。该组合物还包含潜在催化剂。在施加涂层组合物后,涂层组合物在环境温度下在最多约12小时内固化,以获得最低铅笔硬度为H的耐腐蚀涂层。如果被允许在较高温度,例如在约120°F至170°F,优选约150°F下固化,则涂层组合物可在短至30秒至15分钟,优选1至10分钟内固化,以获得最低铅笔硬度为H的耐腐蚀涂层。

[0013] 本发明的以上概述并非旨在描述本发明的每个公开的实施方式或每个具体实施。下面的描述更具体地例示了说明性实施方式。在整个申请中的多个地方,通过示例列表提供了指导,这些示例可以以各种组合使用。在每种情况下,所列举的列表仅用作代表组而不应解释为排他性列表。

[0014] 在附图和以下描述中阐述了本发明的一个或多个实施方式的细节。从说明书和附图以及权利要求书,本发明的其他特点、目的和优点将变得显而易见。

## 附图说明

[0015] 图1是不同水平的环氧丙烯酸酯对本文所述的面涂层组合物的耐候性能的影响的图解表示。

[0016] 所选择的定义

[0017] 除非另有说明,否则本文所用的以下术语具有以下提供的含义。

[0018] 如本文所用,术语“有机基团”是指被分类为脂族基团、环状基团或脂族基团和环状基团的组合(例如,烷芳基和芳烷基基团)的烃基团(具有除碳和氢外的任选元素,例如氧、氮、硫和硅)。术语“脂族基团”是指饱和或不饱和的直链或支链烃基。例如,该术语用于涵盖烷基、烯基和炔基。术语“烷基”是指饱和的直链或支链烃基,包括例如甲基、乙基、异丙

基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等。术语“烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键的不饱和、直链或支链的烃基，例如乙烯基。术语“炔基”是指具有一个或多个碳-碳三键的不饱和、直链或支链的烃基。术语“环状基团”是指被分类为脂环族基团或芳族基团的闭环烃基，两者均可以包括杂原子。术语“脂环族基团”是指具有类似于脂族基团的性质的环状烃基。术语“Ar”是指二价芳基(即亚芳基)，是指封闭的芳环或环体系，例如亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚茛基和茛基，以及杂亚芳基(即环中的一个或多个原子是除碳外的元素(例如，氮、氧、硫等)的闭环烃)。合适的杂芳基基团包括咪喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基、三唑基、吡咯基、四唑基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、噻唑基、苯并咪喃基、苯并噻吩基、咪唑基、苯并噁唑基、噻唑基、苯并咪唑基、喹啉基、苯并噻唑基、萘啶基、异噁唑基、异噻唑基、嘌呤基、喹啉基、吡嗪基、1-氧代吡啶基、哒嗪基、三嗪基、四嗪基、噁二唑基、噻二唑基等。当这些基团为二价时，它们通常被称为“杂亚芳基”基团(例如，亚咪喃基、亚吡啶基等)。

[0019] 可以相同或不同的基团被称为“独立”某物。预期本发明的化合物的有机基团会被取代。为了简化在本申请中使用的某些术语的讨论和叙述，术语“基团”和“部分”用于区分允许被取代或可以被取代的化学物类与不允许或可以不被如此取代的化学物类。因此，当术语“基团”用于描述化学取代基时，所描述的化学材料包括未被取代的基团以及例如在链中(如在烷氧基中)具有O、N、Si或S原子的那些基团以及羰基基团或其他常规取代基。当术语“部分”用于描述化学化合物或取代基时，仅意图包括未被取代的化学材料。例如，短语“烷基基团”不仅要包括纯的开链饱和烃烷基取代基，例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等，而且还包括带有本领域已知的其他取代基的烷基取代基，例如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤素原子、氰基、硝基、氨基、羧基等。因此，“烷基”包括醚基、卤代烷基、硝基烷基、羧烷基、羟烷基、磺烷基等。另一方面，短语“烷基部分”限于仅包括纯的开链饱和烃烷基取代基，例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等。

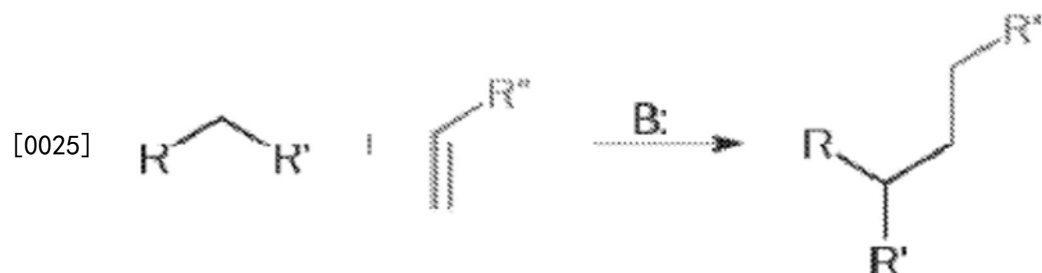
[0020] 术语“组分”是指包括特定特点或结构的任何化合物。组分的示例包括化合物、单体、低聚物、聚合物和其中包含的有机基团。

[0021] 术语“双键”是非限制性的，并且是指在任何合适的原子(例如，C、O、N等)之间的任何类型的双键。

[0022] 术语“三键”是非限制性的，并且是指在任何合适的原子之间的任何类型的三键。

[0023] 例如，如本文所用，“迈克尔加成”是指将碳负离子或其他亲核体亲电子加成至电子不足的烯属不饱和化合物，例如， $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物。缩写形式“MA”在本文中术语“迈克尔加成”可互换使用。

[0024] 迈克尔加成反应遵循此处所示的一般反应示意图：



[0026] 在上面所示的反应示意图中，B是通过去质子化与迈克尔加成(MA)供体反应以形

成用于与MA受体的随后加成反应的碳负离子的潜在碱催化剂。

[0027] 如本文所用,术语“树脂组合物”是指组合物的含树脂部分。树脂组合物可以包含一种或多种树脂。合适的示例包括但不限于MA供体,MA受体,非官能树脂和具有除迈克尔加成所需的那些以外的官能度的树脂。

[0028] “迈克尔加成受体”或“MA受体”是指具有至少一个MA受体官能团的分子。

[0029] “迈克尔加成供体”或“MA供体”是指具有至少一个MA供体官能团的分子。

[0030] 如本文所用,术语“环氧主链”是指衍生自环氧树脂的树脂的那部分。如果衍生自环氧树脂,则环氧主链可以衍生自芳族或脂族环氧树脂。芳族环氧树脂的合适示例是本领域技术人员已知的,并且包括但不限于衍生自双酚A (BPA)、BPF、酚醛清漆或甲酚的环氧树脂。此外,在改性后,环氧官能团可能不再是环氧主链的部分。

[0031] 如本文所用,术语“环氧MA受体”是指如本文所定义的包括环氧主链的MA受体。

[0032] 本文所用的术语“非环氧MA受体”是指本文所定义的不包括环氧主链的MA受体。

[0033] 如本文所用,术语“环氧MA供体”是指本文所定义的包括环氧主链的MA供体。

[0034] 如本文所用,术语“非环氧MA供体”是指本文定义的不包括环氧主链的MA供体。

[0035] “MA受体/供体”是指具有至少一个迈克尔加成 (MA) 受体官能团和至少一个迈克尔加成 (MA) 供体官能团的分子。

[0036] 术语“交联剂”是指能够在聚合物之间或在同一聚合物的两个不同区域之间形成共价键的分子。

[0037] 当在自交联聚合物的上下文中使用时,术语“自交联”是指聚合物在不存在外部交联剂的情况下与其自身和/或该聚合物的另一分子进行交联反应以在其间形成共价键的能力。通常,该交联反应通过自交联聚合物本身或自交联聚合物的两个分开分子上存在的互补反应性官能团的反应而发生。

[0038] 在可分散聚合物的上下文中,术语“分散体”是指可分散聚合物和载体的混合物。术语“分散体”旨在包括术语“溶液”。

[0039] 如本文所用,术语“环境温度”是指典型的室内或室温环境中的周围温度,即,约68°F至77°F (20°C至25°C) 的温度。

[0040] 当在涂层施加在表面或基材上的上下文中使用时,术语“在.....上”包括涂层直接或间接施加到该表面或基材二者。因此,例如,涂层施加在覆盖基材的底漆层上构成涂层施加在该基材上。

[0041] 术语“挥发性有机化合物”(“VOC”)是指参与大气光化学反应的碳的任何化合物,不包括一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物或碳酸盐以及碳酸铵。通常,挥发性有机化合物具有等于或大于0.1mm Hg的蒸气压。如本文所用,“挥发性有机化合物含量”(“VOC含量”)是指每体积涂层固体中VOC的重量,并且例如作为千克 (kg) VOC/升报告。

[0042] 除非另有说明,否则术语“聚合物”包括均聚物和共聚物(即,两种或更多种不同单体的聚合物)。

[0043] 术语“包含”及其变型在这些术语出现在说明书和权利要求中时不具有限制的含义。

[0044] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可以提供某些益处的本发明的实施方式。然而,在相同或其他情况下,其他实施方式也是优选的。此外,对一个或多个优选实施

方式的叙述并不意味着其他实施方式没有用,并且不旨在将其他实施方式排除在本发明的范围之外。

[0045] 如本文所用,“一种”、“一个”、“该”、“至少一种”和“一种或多种”或不包含数量词可互换使用。因此,例如,包含“一种”添加剂的涂层组合物可以被解释为是指该涂层组合物包括“一种或多种”添加剂。

[0046] 同样在本文中,端点对数值范围的叙述包括该范围内所包含的所有数字(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。此外,范围的公开内容包括更宽范围内所包含的所有子范围的公开(例如1至5公开了1至4、1.5至4.5、1至2等)。

### 具体实施方式

[0047] 本说明书提供了用于包括金属基材和钢基材在内的多种基材的耐腐蚀涂层的方法和组合物。具体而言,本说明书提供了用于未处理或预处理的钢基材的耐腐蚀底漆,其中所述底漆衍生自经由迈克尔加成反应固化的组分。

[0048] 在一个实施方式中,本说明书提供了一种涂层组合物。该涂层组合物包含至少一种MA供体,即具有至少一个MA供体官能团的分子。

[0049] MA供体的合适示例包括但不限于丙二酸二烷基酯(例如丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等)、氰基乙酸酯(例如氰基乙酸甲酯、氰基乙酸乙酯等)、氯乙酸酯、乙酰乙酸酯、丙酰基乙酸酯、丙二腈、乙腈、乙酰丙酮、二丙酰基甲烷等,以及它们的混合物或组合。MA供体的优选示例包括但不限于含丙二酸酯或乙酰乙酸酯基团的低聚和聚合化合物,例如在主链、侧链或两者中含有丙二酸酯或乙酰乙酸酯官能团的聚酯、聚氨酯、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚酰胺和聚乙烯基树脂。

[0050] 在一个实施方式中,本文所述的MA供体是至少一种具有迈克尔加成供体官能团的聚合物树脂。在一个方面中,MA供体的主链包括环氧主链。在一个优选的方面,MA供体的环氧主链是芳族的。可以被官能化以充当MA供体的合适的芳族环氧树脂包括但不限于双酚A环氧树脂和酚醛清漆环氧树脂。在一个方面中,环氧树脂可以通过与双烯酮反应、与乙酰乙酸烷基酯或丙二酸二烷基酯交换反应、环氧树脂与丙二酸或单酯或酸官能丙二酸酯化聚酯酯化反应等而官能化。

[0051] 在一个实施方式中,本文所述的MA供体是包括已被迈克尔加成供体基团官能化的芳族环氧主链的树脂。

[0052] 在一个实施方式中,本说明书提供了涂层组合物。该组合物包括至少一种MA受体,即具有至少一个MA供体官能团的分子。

[0053] MA受体的合适示例包括但不限于(甲基)丙烯酸的酯,即衍生自羟基官能化合物(i)与(甲基)丙烯酸或其酯衍生物(ii)的反应的(甲基)丙烯酸酯官能化合物,其中羟基官能化合物可以是单、双或多官能的并且具有(聚)环氧树脂、(聚)醚、(聚)酯例如(聚)己内酯、(聚)醇酸、(聚)氨基甲酸酯、(聚)胺、(聚)酰胺、(聚)碳酸酯、(聚)烯烃、(聚)硅氧烷、(聚)丙烯酸酯、卤素(例如氟)、三聚氰胺衍生物,它们中的任何一者的共聚物等,以及它们的混合物和组合,作为包含脂族、脂环族或芳族链的主链。

[0054] 可用于官能化芳族环氧主链的酸的合适示例包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸等。

[0055] 这种MA受体的优选示例包括但不限于缩水甘油基环氧树脂(例如,双酚A的二缩水甘油基醚)和酚醛清漆环氧树脂的多官能丙烯酸酯衍生物。在一个特别优选的方面,本文描述的MA受体是芳族环氧丙烯酸酯。

[0056] 在一个实施方式中,本文所述的MA受体可以是至少一种具有迈克尔加成受体官能团的聚合物树脂。在一个方面中,MA受体是具有通过与一个或多个MA受体官能团反应而被官能化的芳族环氧主链的树脂。

[0057] 在一个实施方式中,本文所述的MA受体是包括具有迈克尔加成受体官能团的芳族环氧主链的树脂。在一个方面中,MA受体是多官能的,即MA受体具有优选2或更大的官能度。

[0058] 具有芳族环氧主链的MA受体的合适示例包括但不限于丙烯酸化的缩水甘油基环氧树脂(例如,双酚A的二缩水甘油基醚(BPA))和丙烯酸化的酚醛清漆环氧树脂。在一个优选的方面,本文所述的MA受体是双官能的BPA环氧丙烯酸酯。

[0059] 在一个实施方式中,树脂组合物可以包括一种或多种环氧MA-官能化的组分和一种或多种非环氧MA-官能化的组分。在一个方面中,树脂组合物的主链优选包括接近100%、更优选100%环氧主链。在另一方面中,树脂组合物的主链可包括小于100%环氧主链。

[0060] 非环氧MA受体的合适示例包括但不限于未被取代或被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>醇的各种(甲基)丙烯酸酯,所述C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>醇例如为三丙二醇、异冰片醇、异癸醇、苯氧乙醇、三羟甲基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷、二三羟甲基丙烷乙氧基化物(diTMPA)、己二醇、乙氧基化新戊二醇、丙氧基化新戊二醇、乙氧基化苯酚、聚乙二醇、三羟甲基丙烷、丙氧基化甘油、季戊四醇、四氢糠醇、β-羧乙基醇或它们的组合。例如,烯炔单体可以是(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二-(三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯)、丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、β-羧乙基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二-(三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯)或它们的组合。在一个优选的方面,非环氧丙烯酸酯MA受体是二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(DTMPA)。

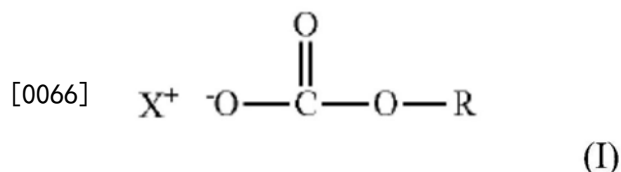
[0061] 在一个方面中,一个或多个非环氧丙烯酸酯MA受体具有优选至少2或更大的官能度。

[0062] 不受理论的限制,多官能MA供体和多官能MA受体被认为将经由迈克尔加成反应而反应,且因此有助于改善本文所述的涂层组合物的固化速度、交联密度和硬度。改善的固化和增加的交联密度将导致改善的性能特征。

[0063] 在一个实施方式中,将MA供体和MA受体混合在一起以获得涂层组合物。在一个方面中,MA供体和MA受体将各自独立地以基于涂层组合物的总重量为约5重量%至50重量%,优选10重量%至40重量%的量存在。在一个方面中,MA供体酸性质子与MA受体不饱和基团的化学计量指数为10:1至0.1:1,优选5:1至0.2:1,更优选1.5:1至0.7:1。

[0064] 在一个实施方式中,本文所述的涂层组合物是通过一种或多种MA供体和一种或多种MA受体之间的迈克尔加成反应制备的可交联组合物。该迈克尔加成反应由交联催化剂催化。在一个方面中,交联催化剂是潜在碱催化剂。

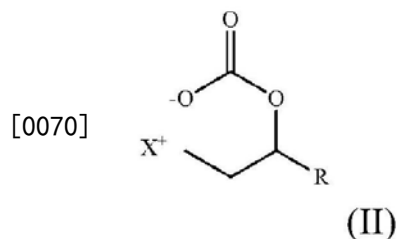
[0065] 在一个实施方式中,本文所述的潜在碱催化剂是具有式(I)的化合物的结构的被取代的碳酸盐:



[0067] 在式(I)中:

[0068]  $X^+$ 是非酸性阳离子。合适的示例包括但不限于碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、磷鎓离子等。在一个优选的方面中, $X^+$ 是锂、钠或钾离子等。更优选地, $X^+$ 是季铵离子 $\text{NR}'_4$ 或磷鎓离子 $\text{PR}'_4$ ,其中R是H、未被取代的C1-C10烷基、芳基、芳烷基、被取代的C1-C10烷基、芳基、芳烷基以及它们的混合物或组合。在一个优选的方面中,R是具有1至4个碳原子的未被取代的烷基。如果R基团被取代,则以基本上不干扰交联反应来选择取代基。在一个方面中,为了避免干扰碱催化剂的作用,酸性取代基例如羧酸取代基仅以很少量或完全不存在。

[0069] 在一个实施方式中,本文所述的潜在碱催化剂是具有式(I)中所示的一般结构的化合物,其中在单个分子中阳离子 $X^+$ 与式(I)的碳酸酯基团连接,即潜在碱催化剂具有式(II)中所示的一般结构:



[0071] 在另一个实施方式中,本文所述的潜在碱催化剂是式(I)中所示的一般结构的化合物,其中基团R是聚合物,和/或阳离子 $X^+$ 是季铵离子 $\text{NR}'_4$ 或磷鎓离子 $\text{PR}'_4$ ,其中至少一个R'是聚合物。

[0072] 在一个优选的实施方式中,本文所述的潜在碱催化剂是具有式(I)中所示的一般结构的化合物,优选是季烷基铵碳酸酯。合适的示例包括但不限于四己基铵甲基碳酸酯、十四烷基-(即C14)-三己基铵-甲基碳酸酯和四癸基铵甲基碳酸酯、四丁基铵甲基碳酸酯、四丁基铵乙基碳酸酯、苄基三甲基铵甲基碳酸酯或三己基甲基铵甲基碳酸酯或三辛基甲基铵甲基碳酸酯,以及它们的混合物或组合。在一个优选的方面中,本文所述的潜在碱催化剂包括四丁基铵烷基碳酸酯。

[0073] 在一个实施方式中,本文使用的潜在碱催化剂的量可以根据涂层组合物的性质而变化。优选地,该组合物包含每克树脂固体约0.001meq至1meq催化剂,更优选每克树脂固体0.02meq至0.07meq催化剂。这种类型的潜在催化剂是本领域已知的。例如,本文所述的潜在催化剂的可商购形式称为A-CURE 500(Allnex,法兰克福,德国)。

[0074] 不受理论的限制,式(I)的潜在碱催化剂被认为通过当碳酸盐分解时释放二氧化碳而起作用。这产生强碱,即氢氧化物、烷氧基或芳烷氧基碱。在封闭的锅中,该反应缓慢进行,从而延长适用期。当施加涂层并增加表面积时,随着二氧化碳从表面逸出,碱迅速再生,从而使涂层更快固化(即干燥和硬度增加)。因此,式(I)的潜在碱催化剂的使用允许本文所述的可交联涂层组合物的最佳适用期、开放时间和固化性能。

[0075] 在一个实施方式中,非潜在碱催化剂可单独使用或与本文所述的潜在碱催化剂组合使用以促进迈克尔加成反应。合适的非潜在催化剂的示例包括但不限于氢氧化四丁基铵、氢氧化铵、DBU (8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷-7-烯)、DBN (1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯)和TMG (1,1,3,3-四甲基胍)。

[0076] 非潜在催化剂的合适的其他示例包括但不限于非酸性阳离子例如 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$ ,或弱酸性阳离子例如强有机碱例如DBU、DBN等的质子化物类,或TMG等与来自含酸性X-H基团的化合物的碱性阴离子 $X^-$ 配对的盐,其中X是N、P、O、S或C,并且阴离子 $X^-$ 是能够与MA受体(例如丙烯酸酯)反应的MA供体,并且阴离子 $X^-$ 具有这样的相应酸X-H的pKa,该pKa比大多数供体组分(例如乙酰乙酸酯官能树脂)的pKa低超过两个单位。这种盐的合适示例包括但不限于由KOH和苯并三唑、TBAH和苯并三唑或KOH和1,2,4-三唑的反应形成的盐,以0.001至1meq/g固体树脂的水平包括。可以使用以上的混合物或组合。优选的非潜在催化剂是由KOH和苯并三唑以相同摩尔比在乙醇中反应形成的苯并三唑钾溶液。

[0077] 任选地,为了延长开放时间和适用期,可以包括一种或多种另外的组分,例如一个或多个酸性 $X'-H$ 基团,其中 $X'$ 是N、P、O、S或C,其中 $X'$ 阴离子是能够与MA受体反应的MA供体,并且 $X'-H$ 基团的pKa低于大多数MA供体(例如乙酰乙酸酯官能树脂)的pKa,优选低超过2个单位。合适的示例包括但不限于乙酰乙酸乙酯、苯并三唑、琥珀酰亚胺、乙酰丙酮或1,2,4-三唑以及它们的混合物或组合。在一个优选的方面中,该组分是苯并三唑,以基于树脂固体的总重量为约0.5%至5%,更优选约0.5%至1.5%的量存在。

[0078] 在一个实施方式中,本文所述的涂层组合物包括除酸或pH缓冲组分。合适的示例包括但不限于金属氧化物(例如氧化锌、纳米粒状氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化镧、氧化铈、氧化锆等)、混合金属氧化物(例如 $MgO-TiO_2$ 等)、沸石(例如铯交换沸石、X、Y-Cs-夹杂的沸石等)、改性介孔材料(例如MgO涂布的介孔二氧化硅(SBA-15)、氨基官能化介孔二氧化硅(MCM-41)、介孔氮氧化硅等)、金属氢氧化物(例如氢氧化钙、Na/NaOH/ $Al_2O_3$ 、Na/MgO等)、金属氮化物,金属氧氮化物(例如硅、氧氮化物、铝磷酸盐氧氮化物、锆磷酸盐氧氮化物、煅烧的 $NaNO_3$ 等)、金属碳酸盐(例如碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾等)、金属硅酸盐(例如硅酸钙、硼硅酸钙、硅酸镁、Mg-Al水滑石、温石棉等)、金属羧酸盐(例如乙酰乙酸钛等)、有机金属化合物(例如有机锆酸盐、弱碱钛酸盐、四烷基钛酸酯等)、胺(例如胍、氮丙啶、脒、三乙醇胺、DMP30等)、酰亚胺(例如碳二亚胺等)、二氮杂双环化合物(例如DABCO等)以及它们的混合物或组合。

[0079] 因此,在一个实施方式中,将本文所述的涂层组合物施加到酸性基材,例如,其上施加预处理的金属基材。预处理的合适示例包括但不限于磷酸铁、磷酸锌、硅烷、锆等。在金属预处理工业中已知许多其他预处理。在一个优选的方面中,金属基材上施加磷酸铁处理。

[0080] 在一些实施方式中,本文所述的涂层组合物任选地包括一种或多种粘合促进剂。“粘合促进剂”是指包括在涂层组合物中以与基材表面或与任何先前施加的涂层或预处理形成主要键的添加剂。如本文所用,一种或多种粘合促进剂起作用以改善底漆组合物对基材的干粘合、湿粘合或优选两者。

[0081] 用于本文所述的涂层组合物的粘合促进剂的合适示例包括但不限于硅烷、硅酮、催化金属等。其中,优选有机硅烷粘合促进剂或偶联剂。

[0082] 在一个实施方式中,如果存在于涂层组合物中,则粘合促进剂以基于涂层组合物

中的树脂固体的总重量为优选2重量%至20重量%，更优选5重量%至15重量%，且甚至更优选7重量%至10重量%的量存在。

[0083] 本文所述的涂层组合物还可包括不会不利地影响涂层组合物或由此产生的固化涂层组合物的其他任选成分。这种任选成分通常包括在涂层组合物中以增强涂层美感；促进组合物的制造、加工、处理和应用；并且进一步改善涂层组合物或由此产生的固化的涂层组合物的特定功能性质。例如，本文所述的组合物可任选地包括提供期望的膜性质所需的填充剂、催化剂、润滑剂、颜料、表面活性剂、染料、着色剂、调色剂、聚结剂、增量剂、防腐剂、流动控制剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、粘合促进剂、光稳定剂，以及它们的混合物。每种任选成分优选以足以实现其预期目的的量包括在内，但这样的量不会不利地影响涂层组合物或由此产生的固化的涂层组合物。

[0084] 在一个实施方式中，除本文所述的MA供体和MA受体外，本文所述的组合物还可包括不经历迈克尔加成反应的树脂组分。这些额外的树脂组分可以不具有反应性官能团或具有经受除迈克尔加成反应外的反应的反应性官能团。

[0085] 例如，在一个方面中，本文所述的组合物可包括助反应剂，例如但不限于胺助反应剂。这种助反应剂的存在有助于改善本文所述的组合物的某些性能特征，例如耐腐蚀性。在一个方面中，在本文所述的组合物为两部分组合物的情况下，助反应剂可包括在组合物的第一部分(A部分)或第二部分(B部分)中。在一个优选的方面中，助反应剂是存在于组合物的部分B中的胺助反应剂。如果存在的话，则胺助反应剂以基于树脂固体的总重量为约0.01重量%至1重量%，优选0.05重量%至0.1重量%的量存在。

[0086] 在一个实施方式中，本文所述的涂层组合物可包括溶剂。合适的溶剂可以是水性、有机或它们的混合物。有机溶剂的合适示例包括但不限于脂族溶剂，芳族和/或烷基化芳族溶剂(例如甲苯、二甲苯等)，醇类(例如异丙醇)，酯类(例如甲氧基丙醇乙酸酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等)，酮类(例如甲基乙基酮、甲基戊基酮等)、乙二醇醚、缩水甘油醚酯以及它们的混合物或组合。在一个方面中，本文所述的涂层组合物具有低挥发性有机化合物(VOC)含量，优选小于400g/L，更优选小于300g/L，且最优选小于250g/L。

[0087] 在一个实施方式中，本文所述的涂层组合物可用作底漆或可以是底漆制剂的部分。当用作底漆或用于底漆制剂中时，本文所述的组合物可施加到未处理的基材、预处理的基材、其上施加临时涂层的基材等上。在一个优选的方面中，本文所述的组合物被施加到用酸性预处理，优选磷酸盐预处理的金属基材上。

[0088] 在一个实施方式中，本文所述的涂层组合物可用作面涂层。在一个方面中，将第一涂层(例如底漆)施加在未处理的基材、预处理的基材、其上施加临时涂层的基材等上。然后，在底漆上施加第二涂层(例如，面涂层)。在一个方面中，仅在第一涂层已经完全干燥或固化后才施加第二涂层。在可供选择的方面中，在第一涂层已经完全干燥或固化前将第二涂层施加在第一涂层上。当涂层组合物旨在用于外部用途和/或旨在是耐候性涂层时(例如作为面涂层或直接金属(单涂层)应用)，优选组合物内的所有MA受体和MA供体中的树脂主链包含小于100%，优选小于75%，且更优选小于50%的环氧主链。

[0089] 在一个实施方式中，本文所述的涂层组合物可以用作底漆，并且任何面涂层可以施加在所述底漆上。在一个方面中，面涂层组合物也通过迈克尔加成反应获得。衍生自迈克尔加成的面涂层可以与本文所述的衍生自迈克尔加成的底漆组合物相同或不同。在另一方

面中,面涂层组合物可以是不通过迈克尔加成反应衍生的组分,而是本领域已知为合适的面涂层材料,例如聚氨酯面涂层。衍生自迈克尔加成的面涂层在本领域中是已知的,例如,如美国专利号8,962,725中所述,该专利以引用方式并入本文。

[0090] 通常,衍生自迈克尔加成的涂层组合物相对于用聚氨酯、环氧、非异氰酸酯体系等制成的传统底漆表现出改善的固化响应。然而,由于对各种基材的粘合性差,并且由于缺乏耐腐蚀性,特别是当在金属基材,特别是预处理的钢基材上作为底漆或直接金属(DTM)涂层施加时,这种衍生自迈克尔加成涂层的使用受到了限制。

[0091] 令人意外地,且在违反行业偏见和本领域知识的情况下,本文所述的衍生自迈克尔加成的涂层组合物表现出预期的改善的固化响应,还显示出最佳的粘合性和耐腐蚀性。因此,这些组合物可用作施加到金属基材或预处理的钢基材的底漆组合物或直接接触金属的涂层。

[0092] 相对于常规涂层以及本领域中这种涂层的知识,本文所述的组合物还显示出改善的保存期限和适用期。在一个方面中,本文所述的组合物具有最佳的保存期限并且在约120°F的温度下存储至少一周后,没有表现出固化响应的损失或任何粘度增加。在另一方面中,本文所述的涂层组合物还表现出最佳的适用期,其中该组合物优选在混合后花费大于60分钟,更优选大于120分钟使粘度加倍。

[0093] 本发明的涂层组合物可以在基材形成为制品前或后施加到基材。在一个方面中,本文所述的涂层组合物可以施加在多种基材上。合适的示例包括但不限于天然和工程建筑和建筑材料、货运集装箱、地板材料、墙壁、家具、其他建筑材料、机动车辆、机动车辆部件、飞机部件、卡车、铁路车辆和发动机、桥、水塔、手机塔、风塔、无线电塔、照明装置、雕像、广告牌支撑、围栏、护栏、隧道、管道、船舶部件、机械部件、层压板、设备部件、电器和包装。示例性基材材料包括但不限于木材、塑料、热固性材料、金属、金属合金、金属间组合物、含金属复合材料,以及这些的组合。示例性金属基材包括但不限于铝、钢、耐候钢和不锈钢。在一个优选的方面中,基材是钢,优选是在其上施加预处理的钢。

[0094] 本文所述的涂层组合物可以通过本领域已知的任何方法施加。标准的施加方法包括但不限于,例如通过刷涂、喷涂、旋涂、辊涂、幕涂、浸涂、凹面涂布、钟式施加(bell application)和/或类似方法。在双组分热固性基材的情况下,可以经由模内工艺施加涂层。当通过喷涂方法施加涂层组合物时,可以使用常规的空气或空气辅助喷涂设备或无空气喷涂设备。静电和非静电设备均可使用。

[0095] 特定层和整个涂层体系的涂层厚度将根据所用的涂层材料、基材、涂层施加方法以及涂布的制品的最终用途而变化。当用作在未处理或预处理的金属基材上施加的底漆时,所施加的涂层膜的厚度优选为约0.05密耳至20密耳(1.27微米至500微米),更优选为0.4密耳至40密耳(10微米至100微米),并且甚至更优选1.0密耳至2.5密耳(25微米至70微米)。

[0096] 在一个实施方式中,本文所述的组合物提供了具有最佳固化和耐腐蚀性的固化涂层。在一个方面中,在将涂层施加到基材上后,将其在150°F的烘烤温度下在1至10分钟内固化,其中术语“固化”是指至少部分,优选完全交联。作为最佳固化的量度,固化的涂层表现出优选至少H,更优选至少2H,甚至更优选至少5H的铅笔硬度。

[0097] 在一个实施方式中,本文所述的组合物提供了具有最佳固化和耐腐蚀性的固化涂

层。在一个方面中,在暴露到盐雾至少500小时后测量固化涂层的耐腐蚀性。作为耐腐蚀性的量度,固化涂层表现出优选小于约3mm,更优选小于约2mm的划痕的蠕变,并且在长时间暴露到盐喷雾、周期性腐蚀测试或行业中常用的其他加速腐蚀测试下很少生锈或起泡或者不生锈或起泡。

#### [0098] 实施例

[0099] 通过以下实施例说明本发明。应当理解,具体的实施例、材料、数量和程序将根据本文所述的本发明的范围和精神来广义地解释。除非另有说明,否则所有份数和百分数均以重量计且所有分子量均为重均分子量。

#### [0100] 测试方法

[0101] 除非另有说明,否则在以下实施例中使用以下测试方法。

#### [0102] 耐腐蚀性(盐雾)

[0103] 如ASTM B117中所述(操作盐雾装置的标准实践,Standard Practice for Operation Salt Fog Apparatus),使用盐雾方法测试由本文所述的组合物制备的固化涂层的耐腐蚀性。结果以起泡(ASTM D714),生锈(ASTM D610)和划痕蠕变(ASTM D1654-08)的程度表示。划痕蠕变以0至10的标度表示,其中0表示划痕处发生广泛腐蚀,而10表示涂层在暴露到腐蚀环境后未发生变化。在潮湿环境中暴露到盐雾的涂层的生锈等级也根据ASTM D610以0至10的标度表示,其中0表示完全表面生锈,而10表示没有表面生锈。起泡等级根据ASTM D714以0至10的标度表示,其中0表示过度起泡,而10表示没有起泡。

#### [0104] 耐腐蚀性(蠕变)

[0105] 还可以通过测量暴露到腐蚀性环境后的蠕变来测定由本文所述的组合物制备的固化涂层的耐腐蚀性,如ASTM D 1654-08(评估经受腐蚀环境的涂漆或涂布样本的标准测试方法,Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments)中所述。将涂层施加到面板并固化。然后将面板刻划到金属并在给定的时间段内暴露到盐雾中。测量划痕的油漆损失,并将结果表示为划痕的蠕变量(mm)。对于商业上可行的涂层,期望2mm或更小的划痕蠕变。

#### [0106] 铅笔硬度测试

[0107] 使用铅笔硬度方法测试由组合物制备的固化涂层的硬度,如ASTM D3363(铅笔测试膜硬度的标准测试方法,Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test)所述。使用硬度从6B(最软)到6H(最硬)变化的铅笔。结果根据不会刮擦或擦伤表面的最坚硬的铅笔报告。因此,例如,如果用2H铅笔没有使涂层破裂,但在用3H铅笔测试时破裂,该涂层被报告具有2H的铅笔硬度。

#### [0108] 耐候性测试

[0109] 固化组合物的耐候性通过暴露到耐候计(WOM)中的氙弧光确定,如ASTM G155(暴露非金属材料的操作氙弧灯装置的标准操作实践,Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-metallic Materials)中所述。将涂层组合物施加到铝测试面板上并完全固化。然后将面板在测试室中暴露2000小时。如在ASTM D523-14(镜面光泽度的标准方法,Standard Method for Specular Gloss)中所述,在整个测试中定期测量20度光泽度。耐候性报告为在给定的暴露时间段后保留的20度光泽度的百分比。

[0110] 实施例1.底漆组合物的制备

[0111] 为了确定MA受体和MA供体对固化响应和耐腐蚀性的影响,用如表1中所示的树脂组分制备催化底漆制剂1和2。所示的量是基于各个制剂中树脂组分的总重量的重量百分比。除了表1中列出的树脂组分外,底漆制剂1和2还包括等量的颜料、溶剂、粘合促进剂、抗沉降剂、着色剂、分散剂、消泡剂和/或通常用于商业涂料制剂的其他添加剂。使用传统的油漆制备设备例如磨机或高速混合设备来制备制剂。

[0112] 表1.催化的底漆树脂组合物

样品	树脂组分(树脂组合物的重量%)			
	丙烯酸化的 BPA 环氧树 脂	乙酰乙酰 氧基官能 环氧树脂	丙二酸酯 官能聚酯 (ACURE 510-170)*	Di- TMPTA
1-对照	0	0	64	36
2-实验	33	67	0	0

[0114] \*Allnex (Louisville, Kentucky)

[0115] 实施例2.固化性能和耐腐蚀性

[0116] 为了测试固化性能和耐腐蚀性,将实施例1的催化的底漆制剂以约1.5至2.0密耳(38.1 $\mu\text{m}$ 至50.0 $\mu\text{m}$ )的干膜厚度(DFT)喷涂到磷酸铁处理的金属测试面板(ACT B1000 P99X)。然后将测试面板在约150°F (65.5°C)的温度下放置在炉中10分钟。在最初的10分钟固化后,将各个面板从炉中取出并测试铅笔硬度。各个面板在150°F (65.5°C)的温度下再固化20分钟且然后在68°F至77°F (约20°C至25°C)的室温下进行后固化。然后在盐喷雾暴露至多504小时后,评估各个面板的耐腐蚀性。结果示于表2中,其中固化响应“合格”表示在150°F (65.5°C)下固化10分钟后铅笔硬度为至少H,而盐喷雾“合格”表示对于起泡的最低ASTM等级是10,对于生锈是9以及在用金属刮刀刮擦后平均划痕蠕变小于2mm。

[0117] 表2.固化性能和耐腐蚀性

样品	固化响应(用铅笔硬度)	盐喷雾结果
1-对照	合格(最小 H 铅笔)	不合格, 336h, 6MD 起泡; 5-10mm 平均划痕蠕变
2-实验	合格(最小 H 铅笔)	合格, 504h, 10 起泡, 10 生锈, < 2mm 平均划痕蠕变

[0119] 实施例3.环氧丙烯酸酯对涂层间粘合性的影响

[0120] 制备迈克尔加成催化的面涂层制剂A至E,基于树脂组分的总重量,各自包括约2.8

重量%的环氧丙烯酸酯。除环氧丙烯酸酯组分外,各个面涂层A-E还包括面涂层组合物中发现的不同水平的动力学改性剂、分散剂和其他常规添加剂。

[0121] 为了测试将环氧丙烯酸酯加到面涂层制剂的影响,将各个面涂层制剂施加到催化的底漆上,已经喷涂到磷酸铁处理的金属测试面板 (ACT B1000 P99X) 并在150°F (65.6°C) 下固化30分钟的实施例1的实验组合物2。然后评估测试面板的涂层间粘合性(即底漆和面涂层之间的粘合性)。相对于不具有环氧丙烯酸酯组分的同种面涂层制剂,各个面涂层制剂在涂层间粘合性上均表现出显著的改善。

[0122] 实施例5. 环氧丙烯酸酯对耐候性的影响

[0123] 为了测试环氧丙烯酸酯对面涂层的耐候性能的影响,制备了各种催化的面涂层制剂,各个面涂层制剂F至I都包括不同水平的环氧丙烯酸酯。将各个面涂层制剂施加在催化的底漆上,已经喷涂到磷酸铁处理的金属测试面板 (ACT B1000 P99X) 上,并在150°F (65.5°C) 下固化30分钟的实施例1的实验组合物2。然后通过耐气候计中分别在500、1000、1500和2000小时暴露下测量20度光泽度来评估测试面板的耐候性能,其中将测试样品暴露到氙弧光以模拟三年的热、水分和阳光的影响。结果表示为在给定的暴露时间段后20度光泽度的保留百分比并且在图1中显示。

[0124] 本文引用的所有专利、专利申请和出版物的完整公开内容以及可电子获得的材料均以引用方式并入本文。仅出于清楚理解的目的给出了前面的详细描述和实施例。由此应当理解没有不必要的限制。本发明不限于所示出和描述的确切细节,对于本领域技术人员显而易见的变化将包括在由权利要求书限定的本发明内。在一些实施方式中,在不存在本文未具体公开的任何要素的情况下,可以适当地实践本文示例性公开的发明。

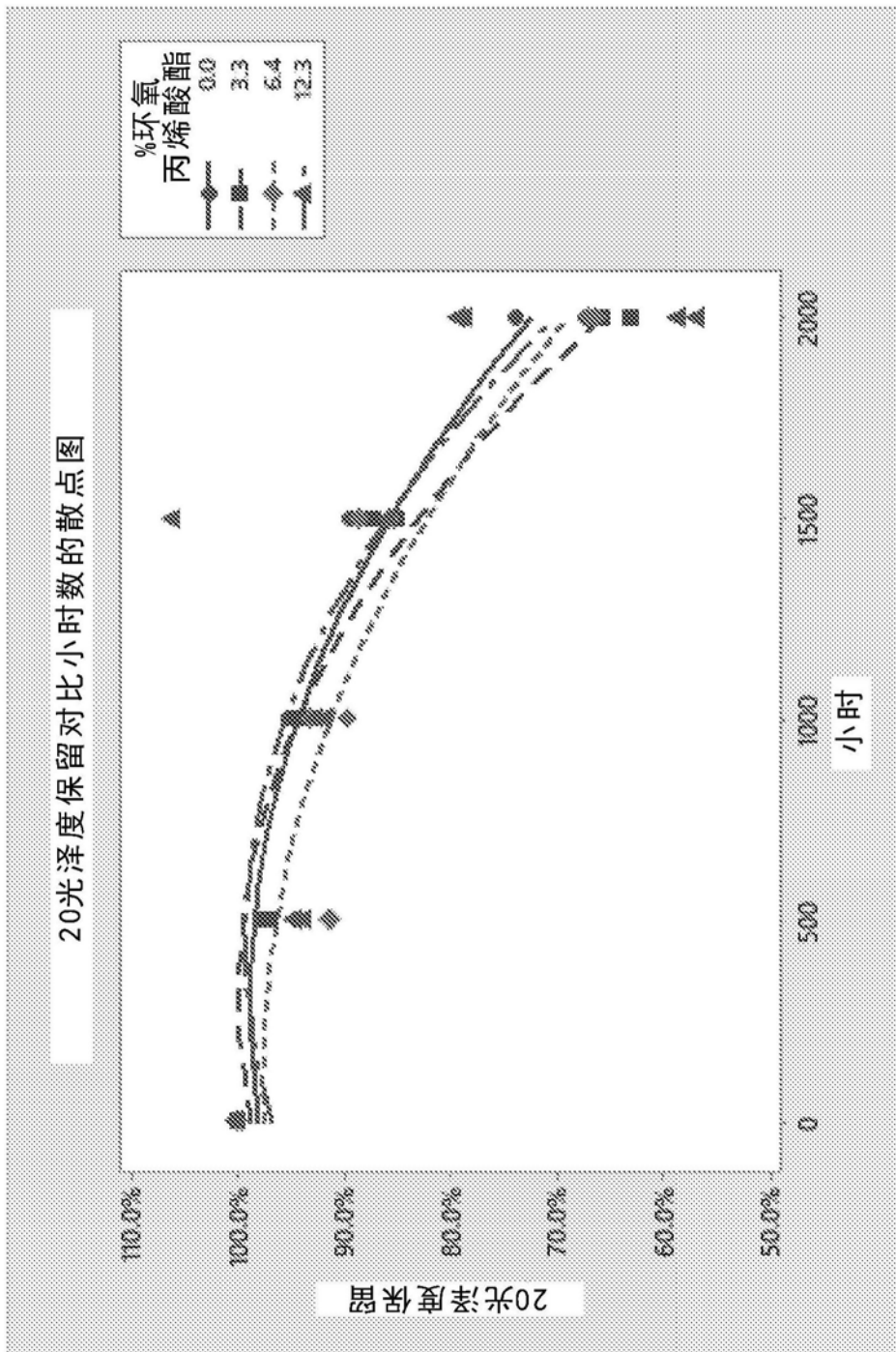


图1