

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/08

C08G 18/66

C09D175/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01816241.X

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205243C

[22] 申请日 2001.9.12 [21] 申请号 01816241.X

[30] 优先权

[32] 2000.9.25 [33] DE [31] 10047289.3

[86] 国际申请 PCT/EP2001/010516 2001.9.12

[87] 国际公布 WO2002/024779 德 2002.3.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.25

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 J·佩措尔德特 H·米勒

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 低温干燥的水性涂料

[57] 摘要

本发明涉及含水、单组分可加工的粘合剂组合物，用于在 100℃ 以下干燥制备可砂磨并且同时耐碎石和风蚀稳定的涂层。

ISSN 1000-8427 4

1. 一种储存稳定的含水单组分、可加工、耐碎石和可砂磨涂料组合物，这种涂料可以在低于 100℃ 下硬化，由用于汽车系列填料常用的颜料和添加剂以及由聚氨酯分散体 A 和 B 组成的粘合剂和市售高反应性蜜胺树脂组成，其特征在于，所述聚氨酯分散体 A 物理干燥后按 DIN 53 157 的摆杆硬度 >90 s，聚氨酯分散体 B 物理干燥后按 DIN 53 157 的摆杆硬度 <90 s，所述聚氨酯分散体的羟基含量为 0-1.0 重量%，基于固体树脂计。
2. 按照权利要求 1 的涂料组合物，所述聚氨酯分散体的羟基含量为 0-0.5 重量%，基于固体树脂计。
3. 按照权利要求 1 或 2 的涂料组合物，其特征在于，所述涂料组合物的粘合剂固体树脂组分具有下述组成
 - 聚氨酯分散体 A 固体含量：20-90 重量%，
 - 聚氨酯分散体 B 固体含量：10-80 重量%，
 - 以及
 - 高反应性蜜胺树脂：0-30 重量%，
 - 其中在涂料配方中三种组分的含量加和为 100 重量%。
4. 按照权利要求 1-3 之任一项的涂料组合物作为由金属和塑料制成的汽车部件的可砂磨、耐碎石涂料的用途。
5. 按照权利要求 4 的用途，用于在汽车工业中对基材的常规预处理。
6. 按照权利要求 4 或 5 的用途，其中所得涂层在 ≤100℃ 下硬化。
7. 按照权利要求 6 的用途，其中所得涂层在 60-100℃ 下硬化 20-40 分钟。

低温干燥的水性涂料

本发明涉及水性、单组分可加工的 (einkomponentig
5 verarbeitbare) 粘合剂组合物及其制备和应用, 该组合物用于制备在
100℃以下干燥、可砂磨 (schleifbaren) 和同时抗碎石和风蚀稳定的
涂料, 优选用于汽车系列涂漆。

在汽车系列涂漆中已开创了表面层的多层结构, 该结构也越来越
多地在应用水性涂料组合物的情况下实现。对此, 这些现代的涂料也
10 遇到对经济性的要求。本发明的目的在于在尽可能少和尽可能低成本
的一步中应用该涂料。

在汽车系列涂漆的常规漆结构中, 首先在基于通过阴极电浸渍涂
敷 (KTL) 的金属表面施加一碎石保护层和填充层 (Füllerschicht) 或
者二者的组合 (“碎石保护填料”), 然后在这些层上涂敷基漆, 然后
15 涂敷清漆或颜料着色的面漆。

碎石保护层和/或填充层用于补偿表面的不均匀性并由于高弹性
和变形性而提供良好的抗碎石性。对此, 以前将柔性聚酯或聚醚-聚氨
酯以及多异氰酸酯或蜜胺交联剂用于这些层。在施用基漆和清漆或面
漆之前烘烤碎石保护填料, 这对于改善面漆状态和在施用上面的漆层
20 前磨蚀填料层是必要的。在涂敷清漆或面漆之后再次进行烘烤。这一
方法的缺点是, 必须进行两次昂贵的 >120℃ 的烘烤过程。在低温下干
燥的涂料, 如可由聚丙烯酸酯配制的那些, 不具有需要的抗碎石性,
因为它们交联成脆性膜。

本发明的目的是发现储存稳定的单组分可加工的涂料配制物, 它
25 除了良好的抗碎石强度外还具有好的耐磨性能和表面硬度。此外,
该涂料应是经晒的, 以在适度覆盖的面漆或基漆的情况下, 或者在完
全不用颜料着色的面漆或基漆的位置也形成风蚀稳定的涂层。此外,
在本质上需要该涂层对各种基材的粘附, 所述基材例如在汽车制造
中常用的塑料 (预处理的聚丙烯或聚乙烯、预处理的聚丙烯/EPDM 共混
30 物、聚氨酯-RIM、ABS、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚酰胺、
SMC、BMC 等, 以及所述塑料的共混物) 以及铁和非铁金属和基于不同
粘合剂的硬化的漆层。考虑到在汽车制造中常用的热塑性材料 (见上述)

小的热变形稳定性，所述涂层必须可以在低于 100℃ 的温度下硬化/交联。

建议用于抗碎石的涂层和/或基于水性粘合剂的填充层的解决方案描述于例如 EP-A 0 330 139 中。它要求保护可将聚丙烯酸酯加到 5 OH-和 COOH-官能的聚酯中。但没有相应的实施例，同样没有描述聚丙烯酸酯接枝到聚酯作为接枝基质上的接枝共聚。已知所要求保护的酸官能聚酯的分散体具有差的储存稳定性，因为它们通过酯键的裂解而快速化学降解(例如 Jones, T. E.; McCarthy, J. M., J. Coatings Technol. 76(844), 第 57 页(1995))。

10 例如 EP-A 0 024 727 描述了基于环氧树脂-磷酸酯、可水稀释的聚酯以及水溶性蜜胺树脂的结合的烤漆。在 DE-A 4 000 748 的实施例中描述了基于可水稀释的羟基官能的聚酯-聚氨酯树脂，任选其它粘合剂和水溶性氨基树脂的水性汽车填料。

这些涂料还不能完全满足特别是汽车工业对填料层的高要求。通过进一步开发的多异氰酸酯交联的填料层得到了改进(M. Bock, H. Casselmann, H. Blum “用于汽车工业的水性 PUR 底漆进展”, Proc. Waterborne, Higher Solids and Powder Coatings Symp. New Orleans 1994)。但所有提到的体系都有不足，即如果用反应性氨基-和/或多异氰酸酯树脂在较低烘烤温度下交联，所用的可水稀释的聚酯 15 或聚酯-聚氨酯树脂具有有限的储存稳定性。

EP-A 0 980 880 描述了抗碎石的物理干燥的涂料，该涂料在应用聚丙烯酸酯分散体与聚氨酯分散体组合的情况下制备，但该涂料的可砂磨性能不足。

20 WO PCT/00/01205 描述了用聚丙烯酸酯分散体制备的抗碎石的物理干燥的涂层。但是这些组合在低于 0℃ 的温度下具有弱的抗碎石强度。

因此，本发明目的也提供储存稳定的水性、低助溶剂含量、单组分、耐光的涂料体系，其在低于 100℃ 的烘烤温度下具有改进的可砂磨性能和良好的抗碎石稳定性。此外，该涂料体系应提供在汽车制造中 30 应用的不同基质上粘附。

令人惊奇地发现，这一目的可通过应用由特别硬和高弹性的几乎不含有 OH-基团的水性聚氨酯分散体和高反应性的可水稀释的蜜胺树

脂的组合达到。硬和软分散体界限的划分可根据通过物理干燥得到的膜的摆杆硬度进行。硬 PUR-分散体 A 按照 König (DIN 53157) 摆杆硬度 >90 s 表征, 而软 PUR-分散体 B 通过摆杆硬度 <90 s 表征。

- 在含有用于汽车填料常用的颜料和添加剂的涂料组合物中, 按下述合并粘结剂组分:

加入 20-90 重量%, 优选 40-70 重量%的分散体 A, 10-80 重量%, 优选 30-60 重量%的分散体 B, 此外, 加入 0-30 重量%, 优选 5-20 重量%反应性的蜜胺树脂用于交联, 所述三种树脂组分的份数之和为 100% 粘合剂组分。

- 10 特别适合于这种组合的是类似于 WO PCT/00/01205 的聚氨酯分散体作为高弹性组分和类似于 EP-A 0 269 972 的聚氨酯分散体作为硬组分。这些引用的专利文献描述了在所谓的丙酮法中制备聚氨酯分散体。在所谓的熔体分散方法中制备的类似组成的分散体同样适合于该应用。优选所述分散体用叔胺, 例如三乙胺、二异丙基乙基胺、吗啉
- 15 中和, 所述粘合剂任选与可水稀释的氨基树脂组合, 该氨基树脂具有与烘烤温度适应的反应活性(例如 Cymel[®] 327, 328-Cytec Industries B.V., Rotterdam, Niederlande, Maprenal[®] VMF 3921 W-Vianova Resins GmbH und Co. KG, Frankfurt, Germany)。

20 实施例

实施例 1

可水稀释的含有 OH 的、脂肪酸改性的聚酯-聚氨酯分散体与反应性蜜胺树脂组合 ((Bayhydrol[®] FT 145 (Bayer AG, Leverkusen, Germany)/Cymel[®] 328 (Cytec Industries B. V., Rotterdam, Netherlands))

- 25 将 35.8 g 下述的颜料糊与 50.8 g 45%的脂肪酸改性的聚酯-聚氨酯分散体 (Bayhydrol[®] FT 145) 和 3.0 g 85%的商购水性蜜胺树脂 (Cymel[®] 328) 一起搅拌并用 10.4 g 蒸馏水稀释到约 17 s ISO-Cup 5 mm 的喷雾粘度。

30 实施例 2

可水稀释的、低 OH 含量的硬聚氨酯分散体 (Bayhydrol[®] PR 135, Bayer AG, Leverkusen, Germany) 与按照 EP-A 0 330 139 的弹性聚

氨酯分散体组合。

所述弹性聚氨酯分散体由 272 g 脂肪族聚碳酸酯二醇 (Desmophen 2020[®], Bayer AG, Leverkusen, Germany, 分子量 2000)、272 g 基于己二酸、己二醇、新戊二醇的聚酯二醇 (分子量 1700) 和 26.8 g 二
5 羟甲基丙酸组成, 它们在氮气氛下称量并加热到 65℃。然后加入 11.3 g 三羟甲基丙烷、250 g 丙酮、106.6 g 异佛尔酮二异氰酸酯、75.9 g 六亚甲基二异氰酸酯和 0.025% 的二月桂酸二丁基锡并加热回流直至达到理论的 NCO 值或略微低于该值。冷却到 45℃后, 加入 17.2 g 三乙
10 胺 (中和度 85%) 和 1150 g 蒸馏水并于 40℃-50℃搅拌该混合物直至不再能检测到游离的 NCO 基团。然后蒸馏除去丙酮, 得到的很细颗粒的弹性聚氨酯分散体具有约 40% 的固体含量, pH 约 7.7 和粘度约 7800 mPa·s/23℃。

用搅拌器将 34.5 g 实施例 1 中所用的颜料糊与 34.9 g 35% 的聚氨酯分散体 (Bayhydrol[®] PR 135) 和 30.6 g 40% 的上述按 EP-A 0 330
15 139 的弹性聚氨酯分散体混合。

实施例 3

具有低 OH 基团含量的可水稀释的硬聚氨酯分散体 (Bayhydrol[®] PR 135) 与反应性的蜜胺树脂 (Cymel[®] 328) 组合。

将 34.4 g 用于实施例 1 的颜料糊与 62.7 g 35% 的聚氨酯分散体
20 (Bayhydrol[®] PR 135) 和 2.9 g 85% 的商购水性蜜胺树脂 (Cymel[®] 328) 一起搅拌。

实施例 4

按照 EP-A 0 330 139 的具有低 OH 基团含量的可水稀释的弹性聚氨酯分散体与反应性的蜜胺树脂 (Cymel[®] 328) 组合。

25 将 37.3 g 上述颜料糊与 59.5 g 40% 的按 EP-A 0 330 139 的聚氨酯分散体 (参见上述实施例 2) 和 3.1 g 85% 的商购水性蜜胺树脂 (Cymel[®] 328) 一起搅拌。

实施例 5

30 具有低 OH 基团含量的可水稀释的硬分散体 (Bayhydrol[®] PR 135) 和按照 EP-A 0 330 139 的弹性聚氨酯分散体以 1:1 的比例与反应性的蜜胺树脂 (Cymel[®] 328) 组合。

用搅拌器将 35.8 g 实施例 1 所用的颜料糊与 32.6 g 35% 的聚氨

酯分散体(Bayhydrol® PR 135)、28.6 g 40%的 EP-A 0 330 139 的弹性聚氨酯分散体(参见上述实施例 2)和 3.0 g 85%的商购水性蜜胺树脂(Cymel® 328)充分混合。

用于涂料实施例 1-5 的颜料糊

- 5 将由 10.8 g 70%可水稀释的聚酯树脂(Bayhydrol® D 270)、21.1 g 蒸馏水、1.5 g 10%的存在于水中的二甲基乙醇胺和 2.8 g 商购润湿剂、27.7 g 二氧化钛(Tronox® R-FD-I, Kerr McGee Pigments GmbH 和 Co. KG, Krefeld, Germany)、0.3 g 氧化铁黑(Bayferrox® 303 T Bayer AG, Leverkusen, Germany)、27.9 g 硫酸钡(Blanc fixe Micro, Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Germany)、6.8 g 滑石(Micro Talc IT Extra, Norwegian Talc, Frankfurt, Germany)和 1.0 g 抗沉降剂(Aerosil® R 972, Degussa-Hüls AG, Frankfurt, Germany)组成的预分散的浆状物于冷却下在市售珍珠磨(Perlmühle)中研磨 30 分钟成糊。
- 10
- 15 由此得到的涂料体系具有粘合剂-颜料/填料比为约 1:1)和下述粘合剂的组合, 固体含量用重量份数(重量份)表示, 在 ISO-5 mm 杯中的流动时间立即和在 40℃下储存 7 天后测定。

涂料实施例	1	2	3	4	5
粘合剂-固体树脂(重量份)					
OH-聚酯	90.0	—	—	—	—
PUD, 硬, 低 OH 含量	—	50.0	90.0	—	45.0
PUD, 弹性, 低 OH 含量	—	50.0	—	90.0	45.0
蜜胺	10.0	—	10.0	10.0	10.0
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	—				
固体含量	50.9%	49.1%	48.9%	53.1%	50.9%
ISO 5 mm 流动时间	17 s	12 s	15 s	13 s	12 s
在 40℃下 7 天后的流动时间	24 s	12 s	13 s	13 s	12 s

- 通过喷嘴直径为 1.5 mm 和雾化压力为 5 巴的流动杯 (Fliebsbecher) 喷枪将这些涂料喷涂到下述基材上, 所得的干膜厚度为 25-35 μm 。将所述湿涂料膜在 23℃ 通空气 5 分钟, 然后在循环空气炉中烘烤。在测试摆杆硬度和光泽的情况下用玻璃板作为基材, 在测定粘附/交叉切割 (Gitterschnitt)、Erichsen-深冲 (Tiefung) 和耐磨性时用去脂钢板作基材以及在碎石测试中用在汽车产品中用的涂 KTL 的钢板作基材。

得到了下述测试结果:

涂料实施例	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
-------	----------	----------	----------	----------	----------

烘烤条件填料: 10 分钟室温和 30 分钟 90℃

摆杆硬度	21 s	54 s	108 s	30 s	65 s
光泽 60°	93%	51%	51%	56%	53%
Erichsen 深拉	10 mm	10 mm	10 mm	10 mm	10 mm
交叉切割 (0-5)	0	1	0	0	0
耐磨性能, 湿 (1-4)	3	2-3	1	2-3	1-2

10

碎石测试

组成: KTL-板, 填料 (10 min RT 和 30 min 90℃), 水基涂层 “黑金属的” (15 μm , 10 min 80℃), 2-组分丙烯酸系清漆 (40 μm , 30 min, 90℃)

- 15 A) VDA [德国汽车工业协会] 撞击: 2 次 500g; 1.5 巴

涂层间粘附 KTL/填料 (1-3)	2	2-3	2	1	1
涂层间粘附 填料/面漆 (1-3)	1	1	1	1	1
碎石测试结果 (1-10)	1	2	2-3	1	1

B) 在室温和-30℃的 BMW 楔

从金属板上剥落 室温/-30℃	0/1 mm	0/0	0/2 mm	0/0	0/0
--------------------	--------	-----	--------	-----	-----

摆杆硬度: König 摆动试验, DIN 53 157

光泽测定 60°按照 DIN EN ISO 2813

Erichsen 深拉, 按照 DIN EN ISO 1520

交叉切割, 按照 DIN EN ISO 2409

5

耐磨性按照 VW 的说明书, 用手弄湿, 用标准化的颗粒 320-400 的砂纸, 指数 1-4 (1=通过水柱将沙尘从砂纸上完全除去; 4=不可砂磨)

VDA 碎石试验按照 VW 的说明书用 2×500 g 钢屑在 1.5 巴的空气压力下轰击。指数 1-10 (1=没有穿透, 10=板上有很大和很多的剥落)

10 涂层间粘附, 指数 1-3 (1=良好, 3=无粘附)

碎石试验按照 BMW 的说明书, 用 Byk 的 ESP 10 单击测试仪在 3 巴测试压力下进行。测定从钢板上的平面分离, 用 mm 表示。

结果表明, 象预计的那样, 通过含 OH 聚酯分散体和高反应性的蜜胺树脂的存在不能保证在实施例 1 中有足够的稳定性。在实施例 3-5
15 中, 如果应用具有低 OH 含量的聚氨酯分散体, 用蜜胺树脂的稳定性更有利。涂料膜所希望的硬度可通过配制物中具有低 OH 含量的硬和软分散体的比例进行调整。本发明的实施例 5 在稳定性、耐磨性和抗冲击性能方面表现出良好的结果。没有蜜胺树脂所述混合物同样稳定和可应用。

20