

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09D 7/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815564.8

[45] 授权公告日 2008年2月13日

[11] 授权公告号 CN 100368489C

[22] 申请日 2003.5.14 [21] 申请号 03815564.8

[30] 优先权

[32] 2002.6.3 [33] US [31] 10/160,888

[86] 国际申请 PCT/US2003/015153 2003.5.14

[87] 国际公布 WO2003/102089 英 2003.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.30

[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 D·怀特 J·B·奥德耶

M·A·马约

L·E·波因德克斯特

J·R·施内德 M·L·怀特

R·J·萨德瓦里 S·泰伯杰

J·M·卡尼 L·G·安德森

D·A·西姆普森

T·R·霍克斯文德

[56] 参考文献

WO9406835A1 1994.3.31

DE19533057A1 1996.3.14

US6355703B1 2002.3.12

审查员 曹赞华

[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 龙传红

权利要求书 5 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有改性颗粒的涂料组合物及其使用方法

[57] 摘要

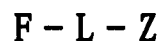
本发明公开了具有改进的耐擦伤性和耐划伤性的液体涂料组合物。该涂料一般包括已被改性，从而提高颗粒表面活性的一种或多种颗粒。该改进的抗性在没有影响涂层的外观或机械性能的情况下获得。本发明还公开了使用该涂料的方法，和以此涂敷的基材。

1、液体涂料组合物，包括：

a) 成膜树脂；和

b) 分散在所述树脂中的许多颗粒，其中该颗粒被化学改性，使其表面张力低于没有颗粒的固化成膜树脂的表面张力。

2、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中颗粒通过连接具有下列结构式的化合物而被改性：



其中 F 是含有官能团的结构部分；Z 是降低它所连接的颗粒的表面张力的结构部分；和 L 是连接 F 和 Z 的基团。

3、权利要求 2 的液体涂料组合物，其中 L 包括环氧基和胺的反应产物。

4、权利要求 2 的液体涂料组合物，其中 L 包括环氧基和羧酸的反应产物。

5、权利要求 4 的液体涂料组合物，其中羧酸是硬脂酰肌氨酸。

6、权利要求 2 的液体涂料组合物，其中 L 包括环氧基和醇的反应产物。

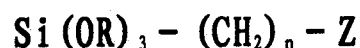
7、权利要求 2 的液体涂料组合物，其中 L 包括胺和异氰酸酯的反应产物。

8、权利要求 2 的液体涂料组合物，其中 L 包括胺和羧酸的反应产物。

9、权利要求 2 的液体涂料组合物，其中 L 包括异氰酸酯和醇的反应产物。

10、权利要求 2 的液体涂料组合物，其中 L 包括丙烯酸酯和胺的反应产物。

11、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中所述颗粒通过连接具有下列结构式的化合物来改性：



其中 R 是具有 1-30 个碳的烷基；n 是 0, 1 或 2；和 Z 是降低它所连接的颗粒的表面张力的结构部分。

12、权利要求 11 的液体涂料组合物，其中 Z 包括长链烷基。

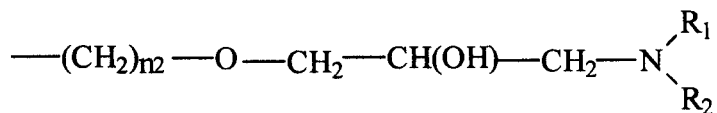
13、权利要求 11 的液体涂料组合物，其中 Z 包括碳氟化合物。

14、权利要求 11 的液体涂料组合物，其中 Z 包括连接至少两个甲基的硅烷。

15、权利要求 12 的液体涂料组合物，其中 Z 是  $-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{CH}_3$ ；其中  $n_1$  是 1-30；和其中 n 和  $n_1$  的总和是 3 或更大。

16、权利要求 15 的液体涂料组合物，其中  $n_1$  是 7-17。

17、权利要求 12 的液体涂料组合物，其中 Z 是：



和其中  $n_2$  是 1-3， $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  是相同或不同的， $\text{R}_1$  能够是氢或具有 1-30 个碳的烷基和  $\text{R}_2$  是具有 4-30 个碳的烷基。

18、权利要求 13 的液体涂料组合物，其中 Z 是  $-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$ ，其中 m 是 0-30。

19、权利要求 18 的液体涂料组合物，其中 m 是 7。

20、权利要求 14 的液体涂料组合物，其中 Z 是  $-(\text{CH}_2)_{n_3}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_{m_1}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ；和其中  $n_3$  是 0-17 和  $m_1$  是 1-50。

21、权利要求 20 的液体涂料组合物，其中  $n_3$  是 0-4 和  $m_1$  是 1-10。

22、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中所述改性颗粒的表面张力等于或低于 50 达因/厘米。

23、权利要求 22 的液体涂料组合物，其中所述改性颗粒的表面张力等于或低于 40 达因/厘米。

24、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中表面区域的颗粒浓度高于本体区域。

25、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中该颗粒在表面和本体区域之间均匀分布。

26、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中所述无机颗粒选自硅石，氧化铝，碱性硅酸铝，硼硅酸盐玻璃，氮化物，氧化物，石英，霞石正长岩，锆石，斜锆石和异性石。

27、权利要求 26 的液体涂料组合物，其中所述硅石是结晶硅石，无定形硅石，热解法硅石，沉淀硅石或它们的混合物。

28、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中颗粒是具有 2.0-500 纳米的平均粒度的纳米颗粒。

29、权利要求 28 的液体涂料组合物，其中平均粒度是 5-200 纳米。

30、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中颗粒是具有 0.5-50 微米的平均粒度的微米颗粒。

31、权利要求 30 的液体涂料组合物，其中平均粒度是 0.5-10 微米。

32、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中颗粒的重量百分数低于 20，该重量百分数以组合物的总重量为基准计。

33、权利要求 32 的液体涂料组合物，其中该重量百分数是 0.01-10。

34、权利要求 33 的液体涂料组合物，其中该重量百分数是 0.01-8。

35、权利要求 11 的液体涂料组合物，其中 Z 结构部分没有官能团。

36、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中当固化和进行擦伤和/或划伤试验时，与不存在颗粒的情况相比，该涂层具有更高的 20 度光泽保持率。

37、权利要求 36 的液体涂料组合物，其中在擦伤和/或划伤之后的 20 度光泽保持率是 $\geq 20\%$ 。

38、权利要求 36 的液体涂料组合物，其中在擦伤和/或划伤试验之后的 20 度光泽保持率是 $\geq 50\%$ 。

39、权利要求 37 的液体涂料组合物，其中在擦伤和/或划伤试验之后的 20 度光泽保持率是 $\geq 70\%$ 。

40、权利要求 37 的液体涂料组合物，其中固化涂层在 70°F 的温度下具有至少 6 的柔性。

41、权利要求 40 的液体涂料组合物，其中固化涂层在 70°F 的温度下具有至少 8 的柔性。

42、权利要求 38 的液体涂料组合物，其中固化涂层在 70°F 的温度下具有至少 6 的柔性。

43、权利要求 42 的液体涂料组合物，其中固化涂层具有至少 8 的柔性。

44、权利要求 39 的液体涂料组合物，其中固化涂层在 70°F 的温度下具有至少 6 的柔性。

45、权利要求 44 的液体涂料组合物，其中固化涂层具有至少 8 的柔性。

46、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中该涂料是 1K 体系。

47、权利要求 1 的液体涂料组合物，其中该涂料是 2K 体系。

48、权利要求 47 的液体涂料组合物，其中树脂组分进一步包括氨基塑料。

49、权利要求 48 的液体涂料组合物，其中氨基塑料是蜜胺。

50、用权利要求 1 的液体涂料组合物涂敷基材的用途。

51、权利要求 50 的用途，其中所述基材是金属。

52、权利要求 50 的用途，其中所述基材是聚合物。

53、权利要求 50 的用途，其中一个或多个附加层位于基材和涂层之间。

54、权利要求 50 的用途，其中涂敷两种不同的根据权利要求 1 的液体涂料组合物。

55、改进涂层基材的耐擦伤性和/或耐划伤性的方法，包括将权利要求 1 的液体涂料组合物施涂于基材的至少一部分上。

56、权利要求 55 的方法，其中在施涂该涂料之前将至少一中间层

施涂于所述基材上。

57、降低固化涂层的表面张力的方法，包括提供权利要求 1 的液体涂料组合物；和固化该液体涂料组合物。

58、由权利要求 1 的液体涂料组合物得到的固化涂层，具有 $\geq 38\%$ 的在擦伤和/或划伤试验之后的光泽保持率和在  $70^{\circ}\text{F}$  的温度下 $\geq 6$  的柔性。

59、权利要求 58 的固化涂层，具有 $\geq 55\%$ 的在擦伤和/或划伤试验之后的光泽保持率和 $\geq 8$  的柔性。

60、权利要求 58 的固化涂层，具有 $\geq 75\%$ 的在擦伤和/或划伤试验之后的光泽保持率和 $\geq 8$  的柔性。

## 具有改性颗粒的涂料组合物及其使用方法

### 发明领域

本发明涉及提供了改进的耐擦伤性和/或改进的耐划伤性的液体涂料组合物及其使用方法。更具体地说，通过将改性颗粒加入到成膜树脂中而获得了改进的耐性。

### 背景技术

包括将着色底涂层施涂于基材上和随后在底涂层上施涂透明面涂层的“有色+透明”涂层体系作为许多消费产品，包括例如汽车和地板覆盖材料比如瓷砖和木地板的原始饰面已变得日益普及。有色+透明涂层体系具有突出的外观性能，包括光泽和图像的清晰度，很大部分归因于透明涂层。

包括一道着色层的“一道涂层”体系本身作为面涂层施涂。一道涂层体系常常用于家用器具，草地和园艺设备，室内装置等。

液体涂料用于许多体系，尤其其中溶剂散发被允许的那些。例如，弹性体汽车部件的涂层常常通过喷涂液体组合物来进行。许多的这些组合物被配制成具有柔性，所以涂层能够与基材一起弯曲或挠曲，不会龟裂。因为这些涂料能够获得更柔软的膜，所以它们对擦伤和划伤更敏感。

面涂层成膜组合物，比如家用器具的保护和/或装饰性一道涂层和汽车应用的有色+透明涂层体系中的透明涂层遭受了在装配过程中发生的缺陷和由环境和终产品的正常使用产生的损伤。在装配过程中发生的漆缺陷包括漆层太厚或太薄，“鱼眼”或缩孔，以及固化不足或过固化漆；这些缺陷能够影响涂层的颜色、脆性、耐溶剂性及擦伤和划伤性能。擦伤和/或划伤还能够在装配过程中由于部件的处理和尤其在部件运输到装配工厂的过程中发生。损害环境因素包括酸性沉淀，

曝露于阳光中的紫外线，高相对湿度和高温；这些因素还能够导致性能受损。由于与硬物体接触，与在正常清洁过程中的刷子和/或擦洗剂接触，以及其它等等，消费产品的正常使用常常导致表面的擦伤，划伤和/或碎裂。

因此，在涂料领域对于具有良好的耐擦伤性和耐划伤性的面涂层（包括还希望有柔性的那些）存在着需求。

### 本发明的概述

本发明涉及液体涂料组合物，一般包括其中分散有许多化学改性颗粒的成膜树脂。在其表面上含有至少一个反应性基团的颗粒适合于改性，它通过添加可提高颗粒的表面活性（与没有这样处理的颗粒相比）的结构部分来进行；换句话说，通过该改性降低颗粒的表面张力。结果，与它们的未改性的对应物相比，改性颗粒与树脂更加不相容；这与许多本领域提倡的技术相反，在这些技术中，颗粒用化合物处理或与化合物起反应，使得它们与树脂更加相容，和因此更容易分散在树脂中。使颗粒更不相容或表面活性更高引起至少一些颗粒上升到固化涂层的表面，因此提供了增强的耐擦伤性和/或耐划伤性。

颗粒一般是有机或无机颗粒，或它们的混合物，并且能够具有在纳米或微米范围内的平均粒度。使用包括改性颗粒的组合物的方法也在本发明的范围内，同样还有根据这些方法涂布的基材。

已经令人惊奇地发现，将该改性颗粒引入到成膜树脂中导致了具有提高的耐擦伤性和/或耐划伤性的涂层，与缺乏这些颗粒的相同涂层比较。根据本发明，能够配制具有这些改进的耐擦伤和/或耐划伤特性，且没有不利影响涂层的外观、粘度或其它机械性能的涂层。重要的是，固化涂层的柔性基本上没有因为添加颗粒而受到影响。

“擦伤”和“划伤”在本文中是指由机械或化学磨损导致的物理变形。“耐擦伤性”是材料耐由于小机械应力所引起的表面退化的能力的衡量标准。“耐划伤性”是材料耐能够导致更明显、更深或更宽的沟的更严重的损害的能力。因此，划伤一般被认为比本领域所提到



的擦伤更加严重，二者在本领域中被认为是不同的。如上所述，擦伤和划伤可能由制造和环境因素以及由正常使用导致。虽然擦伤和划伤在许多方面仅仅是相同情况的不同程度，但改进耐擦伤性的涂层可能不能有效改进耐划伤性，反之亦然。因此，很清楚，能够使用改性和未改性颗粒和其它添加剂的结合物，以便赋予最终涂层以所需特性。例如，提供特别良好的耐擦伤性的一种颗粒能够与提供特别良好的耐划伤性的颗粒联合使用。在另一个例子中，能够含有处理颗粒和未处理颗粒，以便提供所需的成品性能。

### 附图简述

图 1 描绘了化学改性颗粒在本发明的涂层中的分散，其中颗粒集中在表面区域（图 1A）以及均匀分散在整个表面区域和本体区域（图 1B）。

### 本发明的说明

本发明涉及包括成膜树脂，分散在该树脂中的许多颗粒和溶剂的液体涂料组合物。这些颗粒已经进行化学改性以降低它们的表面张力。改性颗粒的表面张力低于当不用颗粒固化时的成膜树脂的表面张力。结果，当作为膜沉积时，至少一些颗粒迁移到涂层的表面。例如，如图 1 所示，这些颗粒在固化之后保持在表面，而其它颗粒保持分散在整个本体中。据信，该表面迁移为固化涂层赋予了优异的耐擦伤性和/或耐划伤性，虽然发明人不希望受该机理的制约。

本发明组合物能够由属于液体，即水基或溶剂型体系的成膜树脂形成。根据本发明能够使用任何成膜树脂，不存在相容性问题。可用于形成树脂的聚合物的实例包括含羟基或羧酸的丙烯酸系共聚物，含羟基或羧酸的聚酯聚合物，低聚物和含异氰酸酯或羟基的聚氨酯聚合物，和含胺或异氰酸酯的聚脲。这些聚合物进一步描述在 US 专利 No. 5, 939, 491 的第 7 栏第 7 行到第 8 栏第 2 行中，该专利以及在其中引用的专利在本文引入供参考。这些树脂的固化剂也描述在该'491 专

利的第6栏第6行到第62行中。能够使用固化剂的结合物。

成膜树脂一般以高于约20wt%，比如高于约40wt%，和低于90wt%的量存在于本发明涂料组合物中，该重量百分数以组合物的总固体重量为基准计。例如，树脂的重量百分数能够是20-80wt%。当使用固化剂时，它一般以至多50wt%的量存在，该重量百分数也以涂料组合物的总固体重量为基准计。

本发明的涂料可以分散在其中的有机溶剂包括例如醇类，酮类，芳族烃类，乙二醇醚，酯或它们的混合物。在溶剂型组合物中，溶剂一般以5-80wt%的量，比如30-50wt%的量存在，以组合物的总重量为基准计。甚至更高重量百分数的溶剂能够存在于水基组合物和包括水/溶剂混合物的那些组合物中。

具有官能团的有机或无机颗粒的任意组合能够进行改性和加入到根据本发明的树脂中。颗粒的实例包括、但不限于硅石；各种形式的氧化铝；硅酸铝；硅石-氧化铝；碱金属硅铝酸盐；硼硅玻璃；氧化物，包括二氧化钛和氧化锌；石英；和锆石，比如以氧化锆的形式。不具有活性位点的颗粒能够通过让颗粒与水反应来活化。在与水的反应中，在颗粒表面上的Si-O-Si键将断裂，以及在添加水分子时，将形成两个Si-OH基团。需要活化的颗粒的实例包括氮化物，包括氮化硼和氮化硅；霞石正长岩；斜锆石；异性石。能够使用以上颗粒的任何混合物。在一个实施方案中，在涂料组合物中的颗粒包括仅仅一种类型的金属氧化物。

硅石能够是任何适合的形式，比如晶体，无定形，熔融或沉淀形式。具有一个或多个甲硅烷醇基团的硅石颗粒特别适合用于本发明。例如，硅石颗粒能够具有大约0.5-4mmol表面OH/g的颗粒。

氧化铝能够以任何形式，比如 $\alpha$ ， $\beta$ ， $\gamma$ ， $\delta$ ， $\theta$ 和管形氧化铝等使用。还能够使用熔融或煅烧氧化铝，包括研磨或未研磨的煅烧氧化铝，但通常需要首先用水活化。

以上列举的颗粒可以广泛地购买到。例如，结晶硅石可以从Reade Advanced Materials获得；无定形和沉淀硅石可以从PPG Industries，

Inc. 获得；ZEEOSPHERES，硅石氧化铝陶瓷合金颗粒可以从 3M Corporation 获得；胶体硅石可以从 Nissan Chemicals 获得；硅石氧化铝，比如 G200，G-400，G-600 可以从 3M Corporation 获得；碱性硅酸铝，比如 W-210，W-410，和 W-610 可以从 3M Corporation 获得；作为 SUNSPHERES 出售的硼硅酸盐玻璃可以从 MoSci Corporation 获得；以及石英和霞石正长岩可以从 Unimin, Inc. 获得。其它氧化铝产品可以作为 WCA3，WCA3S，和 WCA3TO 从 Micro Abrasives Corporation 获得，以及作为 TE4-20 从 Alcoa 获得。锆石，斜锆石和异性石可以从 Aran Isles Corporation 商购，以及氮化硼可以作为 SHP-605 和 HPP-325 从 Carborundum Inc. 获得。很清楚，许多商购产品实际上是一种或多种材料的复合材料或合金；这些颗粒同样是在本发明的范围内。

在本领域中已报道了处理颗粒，其中颗粒与影响颗粒性能的一种或多种偶联剂“结合”。相反，根据本发明使用的颗粒实际上是通过它们与具有表面活性结构部分的化合物反应而被化学改性；“化学改性”是指该反应。该化合物通过与颗粒上的一个或多个官能团反应而化学连接于颗粒的表面。重要的是，当在本发明涂层中使用，根据本发明对颗粒进行的化学改性将是不可逆的。这是与本领域已知的改性颗粒相比的另一区别之处，后者的改性结构部分能够后来在正常使用过程中从颗粒上被去除。另外，本发明的改性颗粒能够被配制保持它们的质量为独立颗粒，即，它们在配制到液体涂料中时在改性之后不会结块或附聚。

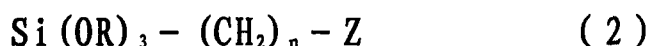
因此，应该使用具有表面活性结构部分和与颗粒的官能团反应的基团的化合物。这些化合物能够具有通式 1:



其中 F 是含有与颗粒表面反应的一个或多个官能团的结构部分，Z 是降低颗粒的表面张力的表面活性结构部分，以及 L 是连接 F 和 Z 的基团。本文所使用的“表面活性”是指当连接于所使用的颗粒时，可降低颗粒的固体表面张力或表面能的任何化合物或结构部分。

表面活性能够通过接触角测量或通过测量表面张力（表面张力与表面活性成反比）来测定。未改性颗粒的表面张力能够与相同、但具有本文所述的改性基团的颗粒的表面张力比较。如果改性颗粒具有比其未改性对应物更低的表面张力，那么可以得出结论，连接于颗粒的结构部分降低了颗粒的表面张力和因此是在本发明的范围内。与本发明有关的所有表面张力测量能够通过本领域已知的任何方式来进行，比如使用 Rame-Hart Contact Angle Goniometer 的 Owens-Wendt 方法，该方法的使用是本领域的技术人员所熟悉的。

能够与颗粒反应的以便提高它们的表面活性的在通式 1 的范围内的化合物的实例能够用通式 2 来表示：



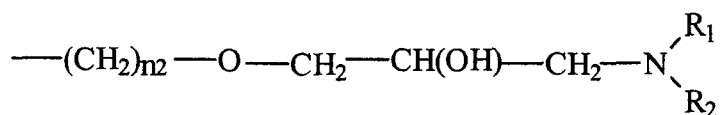
其中 R 是具有 1-30 个碳，比如 1 或 2 个碳的烷基结构部分，Z 如以上是降低它所连接的颗粒的表面张力的结构部分，以及 n 是 0, 1 或 2。比较通式 1 与通式 2，F 用  $\text{Si(OR)}_3$  来表示，L 用  $(\text{CH}_2)_n$  表示和 Z 当然是 Z。“烷基”在这里是指具有规定数目的碳原子的含碳基团，该基团能够是环状或脂族，支化或线性，取代或未取代的。当具有通式 2 的化合物使用氢化硅烷化技术，比如在本文中所述的那些技术来制备时，“n”通常是 2 或 3。应该清楚的是，连接于 Si 分子的至少一个烷氧基与颗粒表面上的官能团反应，在硅石颗粒的情况下，烷氧基与颗粒表面上的甲硅烷醇基团反应。在一个实施方案中，Z 不含有任何芳香性，而在另一个实施方案中，Z 不具有氮基团。Z 结构部分能够不含官能团，或者能够具有一个或多个官能团。在一个实施方案中，两个或多个官能团存在于 Z 结构部分中。如果存在的话，这些官能团能够例如根据它们与在树脂形成中使用的交联剂反应的能力来选择。这能够提供持久的耐擦伤性和/或耐划伤性，因为颗粒将与树脂/交联剂在涂层的表面以共价键连接。对于某些应用，这种反应可能是不希望有的，Z 结构部分不含有任何官能团或反应性基团。

任何 Z 结构部分能够根据本发明来使用，并且通常归为下列三个类别之一：长链烷基；含碳氟化合物的材料；和连接至少两个甲基的

硅烷。在本文中所使用的“长链”是指4个或4个以上碳原子，含碳氟化合物的材料是指包括至少一个  $\text{CF}_3$  基团的材料。长链烷基能够是线性或支化的。Z 结构部分能够以本领域已知的任何方式引入到颗粒中。例如，Z 结构部分可以是本身与颗粒反应（即含有 F 结构部分）的化合物，比如含有三烷氧基硅烷的化合物的一部分。

另外，含有 Z 结构部分的化合物能够与含有 F 结构部分的另一化合物反应。这能够通过选择将 F 和 Z 结构部分连在一起的适当的 L 结构部分用本领域已知的任何方式来进行。例如，其中第四取代基具有第一官能团的三烷氧基硅烷能够与含有“Z”结构部分和第二官能团的化合物反应；选择第一和第二官能团，使之可以互相反应。在反应时，F 和 Z 结构部分被连接。能够使用任何官能团对。例如，一个官能团是环氧基，那么另一个能够是胺，羧酸或羟基；如果一个官能团是胺，那么另一个能够是环氧基，异氰酸酯或羧酸；如果一个官能团是异氰酸酯，那么另一个能够是胺或羟基；和如果一个官能团是丙烯酸酯，那么另一个能够是胺。特定实例包括环氧丙氧基三甲氧基丙基硅烷（“A-187”）与（二）烷基胺的反应或 A-187 与硬脂酰肌氨酸的反应。

具有长烷基链的化合物的实例是在通式 2 中的那些，其中 Z 是  $-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{CH}_3$ ，和  $n_1$  是 1-30，如 7-17。在该实施方案中， $n$  和  $n_1$  的总和是 3 或更大。具体实例包括辛基三甲氧基硅烷，辛基三乙氧基硅烷，和十八烷基三乙氧基硅烷。在引入了长烷基链的通式 2 范围内的另一特定实施方案中，Z 是：



$n_2$  是 1-3， $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  是相同或不同的， $\text{R}_1$  能够是氢或具有 1-30 个碳的烷基和  $\text{R}_2$  是具有 4-30 个碳的烷基。例如， $\text{R}_1$  能够是 H 和  $\text{R}_2$  能够是  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ， $\text{C}_8\text{H}_{17}$  或  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ，或  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  均能够是  $(\text{C}_4\text{H}_9)$ 。很清楚，该实施方案还将官能团引入到“F-L-Z”化合物中。

具有含碳氟化合物结构部分的化合物的实例包括、但不限于具有以上通式 2 的那些，其中  $n$  是 1 或 2， $Z$  是  $-(CF_2)_n-CF_3$  和  $m$  是 0-30，比如 7。全氟烷基三烷氧基硅烷归入该类别，比如全氟辛基三乙氧基硅烷，氟丙基三甲氧基硅烷，和全氟癸基三乙氧基硅烷。

具有三甲基硅烷结构部分的化合物的实例包括通式 2 的那些，其中  $n$  是 0， $Z$  是  $-(CH_2)_{n_3}-(Si(CH_3)_2-O)_{m_1}-Si(CH_3)_3$ ， $n_3$  是 0-17，比如 2，和  $m_1$  是 1-50，比如 1-10。应该领会的是，本发明不限于以上列举的任何实例。另外，能够使用 F-L-Z 化合物的结合物，以便将一种类型以上的表面活性结构部分连接于颗粒。

该颗粒的改性用本领域的标准方式来进行。如果颗粒不具有表面官能团，它们首先用少量的水（即大约 1%）处理，以通过在表面上形成 Si-OH 基团来活化表面。在处理中使用的少量的水将与颗粒反应，基本没有水留下。具有表面官能团的颗粒与一种或多种甲硅烷基化剂在稍微升高的温度（即大约 60°C）下在催化剂如二月桂酸二丁基锡的存在下反应至少大约 2 小时。一般，添加大约 0.1 到 5.0wt%，比如 1% 的催化剂。另外，颗粒和甲硅烷基化剂能够与少量的水混合，在升高的温度（比如大约 120°F）下加热一整夜（比如 14 小时以上）。一般，在颗粒上的表面官能团的大约 1 到 100%，比如大约 20 到 100% 的表面官能团将与甲硅烷基化剂反应。“甲硅烷基化剂”是指与颗粒反应的 F，F-L，或 F-L-Z 化合物，取决于反应怎样进行。例如，含有 F 或 F-L 的化合物能够首先与颗粒反应，含 L-Z 或 Z 的化合物后来添加。另外，F-L-Z 化合物能够直接与颗粒反应；该实施方案通常是更合乎需要的，因为它提供了更稳定的颗粒。该甲硅烷基化剂能够以 1，5 或至多大约 10wt% 或甚至更高的量添加，其中重量百分数以硅石的总重量为基准计。

在其中三氟烷基三烷氧基硅烷化合物与颗粒反应的实施方案中，例如，三氟烷基化合物和三烷氧基硅烷化合物能够首先反应，而该反应产物（即 F-L-Z 化合物）随后与颗粒反应。另外，该颗粒能够首先与三烷氧基硅烷反应，而氟化合物与连接于颗粒之后的硅烷反应。

这种改性的结果是降低了被改性的颗粒的表面张力。根据本发明，改性颗粒的表面张力低于它们被加入到其中的成膜树脂的表面张力。为了比较颗粒和树脂的表面张力，测量没有本发明颗粒或任何其它影响表面张力读数的添加剂的固化成膜树脂的表面张力；该表面张力测量值与改性颗粒本身的表面张力测量值比较。作为添加表面张力低于成膜树脂的表面张力的颗粒的结果，本发明组合物的表面张力总体上也降低。本发明因此进一步涉及通过将表面张力低于不含该颗粒的固化涂层的表面张力的颗粒加入到未固化涂料组合物中来降低固化涂层的表面张力的方法。

能够根据本发明改性的一些颗粒已经含有由供应商施加的一些形式的表面处理。实例包括 MIBK-ST，它是在 MIBK 溶剂中的胶态硅石，以及 MEK-ST，在 MEK 溶剂中的胶态硅石，二者均可从 Nissan 购买到。然而，这些颗粒通常具有高于用于形成涂层的成膜树脂的表面张力的表面张力。本发明改性用于将商购颗粒的表面张力降低至使它们适合用于本发明的水平，不管这些颗粒是否已经接受了来自供应商的某些表面处理。

作为较低表面张力的结果，本发明改性颗粒的至少一些将迁移到液体涂层的表面区域，并在固化期间和之后保留在那里。颗粒迁移的程度将取决于各种因素，包括、但不限于表面处理的类型，树脂的类型，和在树脂中的其它添加剂。在某些实施方案中，如在图 1A 中所示，固化涂层的表面区域将具有比固化组合物的本体区域更高的颗粒浓度。在其它实施方案中，如在图 1B 中所示，表面活性颗粒将更均匀地分散在整个表面区域和本体区域；在该实施方案中，应当理解一部分改性颗粒已经迁移到表面。

如上所述，本发明颗粒的迁移是它们用 F-L-Z 化合物改性的结果。该化合物用于使本发明颗粒与该树脂更加不相容（与它们的未改性形式相比）。该新型方法与本领域已知的其它改性颗粒明显不同，后者通常被改性，使得它们与树脂更加相容，而非相容性降低。因为它们与树脂相容，所以它们通常不会上升到涂层的表面。这些颗粒被

制成具有高于或尽可能接近树脂的表面张力的表面张力。相反，本发明颗粒的表面张力被制造成使得低于树脂的表面张力。在本领域中报道的其它颗粒被设计成具有一旦分散在整个树脂中可结合颗粒的官能团；这些颗粒被设计成“原位不动”和与树脂或交联剂反应，并且不会迁移到表面。当官能团被包括在本发明颗粒中时，相反，它们不与树脂结合，直到它们已经迁移到表面上之后，然后在颗粒中的官能团才与树脂或交联剂上的官能团反应。因此，本发明颗粒与在现有技术中报道的其它颗粒明显不同。

“固化组合物”应理解为是指其中各组分相互反应，以便抵抗在加热时的熔化的一种物质。固化涂层的“表面区域”这里用来指涂层的上四分之一。相反，固化组合物的“本体区域”是指在表面区域之下的部分，从与表面区域的界面延伸至基材或在含有改性颗粒的固化涂层之下的第二涂层，一般为总涂层厚度的大约四分之三。

颗粒的总浓度例如能够通过本领域公知的各种表面分析技术，比如透射电子显微镜（“TEM”），表面扫描电子显微镜（“X-SEM”），原子力显微镜（“AFM”），和X射线光电子能谱法来测定，它们的使用为本领域的技术人员所熟悉。显然，当例如观看本发明涂层的显微照片时，至少一些颗粒已经迁移到表面区域。

应当理解这些颗粒能够以使得一部分的颗粒在固化涂层表面上至少部分突出，基本未被有机涂层所保护的方式存在于表面区域。另外，颗粒能够以使得其完全被树脂覆盖的方式存在于表面区域中。

用于本发明的颗粒能够具有纳米到微米范围的平均粒度。“纳米颗粒”能够在大约2.0到500纳米，比如大约5到200纳米的粒度范围使用。“微米颗粒”能够以大约0.5到50微米，比如大于1微米到30微米，0.5到10微米或0.5到5微米的的粒度范围使用。以上列举的任何颗粒能够根据本发明以在这些范围内的任何粒度使用。

粒度能够根据本领域已知的任何方法，比如通过普通粒度分析仪来测定。例如，如果平均粒度大于1微米，能够使用激光散射技术，对于小于1微米的平均粒度，能够使用TEM。



颗粒的形状或形态能够根据所选择的一种或多种颗粒的类型改变。例如，能够使用大概球形颗粒，比如结晶材料，固体珠粒，微珠，或中空球体，也能够使用板状、立方形或针形（即细长或纤维状）的颗粒。颗粒还能够具有无规或不均匀的形态。另外，颗粒能够具有中空、多孔或无空隙，或任何组合，比如中空中心与多孔或实心壁的内部结构。很明显，对于某些应用，一种颗粒形状可以比其它形状更适合。然而，颗粒形状对于其它应用可以是无关的。可以领会，具有不同形态的颗粒的结合能够用来赋予最终涂层以所需的特性。

颗粒的结合还能够用来赋予涂层以所需的耐擦伤性和/或耐划伤性。例如，能够结合使用特别适于提供耐擦伤性的纳米级颗粒与特别适于提供耐划伤性的微米颗粒。为了测定用特定颗粒或颗粒的结合是否获得了改进的耐擦伤性和耐划伤性，能够配制两种涂料组合物，唯一的区别是一种含有本发明改性颗粒和另一种则不含有。能够通过本领域已知的任何标准方式，比如在以下实施例部分中所述的那些来测试涂层的耐擦伤性和耐划伤性（即“擦伤和/或划伤试验”）。含该颗粒和含纳米颗粒的组合物的结果能够进行比较，以便确定当添加所选择的颗粒时是否获得了改进的抗性。在任何这些试验中的甚至小的改进也构成了根据本发明的改进。因此，当固化时，本发明组合物比缺乏该颗粒的对应物具有更高的耐擦伤性和/或耐划伤性。根据本发明能够获得等于或高于 20%，等于或高于 50%，乃至等于或高于 70% 的光泽保持率。

除了优异的耐擦伤性和/或耐划伤性以外，当作为涂层固化时，本发明的一些实施方案具有优异的柔性。实施例 3 提供了同时具有耐擦伤性和/或耐划伤性和良好的柔性的一些配制料。能够通过本领域的任何标准方式，比如在以下实施例部分中所述的方式来测试涂层的柔性（即“柔性试验”）。通过该试验测定的柔性一般以 0-10 的等级的报道，其中 10 是最好的；本文所使用的“柔性”是指以该等级为基础的柔性试验的性能。0-10 等级进一步描述在实施例部分中。本发明的柔性涂层当在 70°F 时测量柔性时通常和一致地显示了大约 6 或更高

的柔性。令人惊奇的是，含有颗粒和具有这种优异的耐擦伤性和/或耐划伤性的涂层也具有这种优异的柔性。典型地，配制成具有柔性（即6或6以上的柔性）的涂层是非常柔软的，因此耐擦伤性和/或耐划伤性不是很好。因此，本发明进一步涉及具有 $\geq 38\%$ 的在擦伤和/或划伤试验之后的光泽保持率和 $\geq 6$ 的柔性，比如 $\geq 55\%$ 或 $\geq 75\%$ 的光泽保持率与 $\geq 8$ 的柔性的固化涂层。

这些颗粒通常以0.01 - 20.0wt%的量，比如以0.01 - 10wt%的量，通常以0.01 - 8wt%的量存在于本发明的组合物中，其中重量百分数以涂料组合物的总固体重量为基准计。对于透明涂层应用和/或在透明度很重要的情况下，0.01 - 5或1 - 3wt%是特别适合的。对于着色体系，2.0 - 11.0wt%是特别适合的。可以领会到，耐擦伤性和耐划伤性的改进将随颗粒浓度的增加而提高。在以下实施例部分中所述的试验能够由本领域的那些技术人员用来测定多少wt%或“加料量”的颗粒将获得所需的保护水平。

所使用的颗粒的粒度以及颗粒加料量不仅能够影响耐擦伤性和/或耐划伤性的水平，而且影响固化涂层的外观。因此，应该由使用者根据特定应用来优化粒度和加料量，例如考虑可接受的浊度水平，耐擦伤性和/或耐划伤性的水平，涂层的厚度等等。如果外观是特别相关的，比如在汽车透明涂层中，能够使用相对低的加料量和粒度。低于5wt%，甚至低于1wt%的加料量和大约3到6微米的粒度是特别适合的。对于其中浊度不是特别有关系，或其中存在其它颜料的工业一道涂层体系，能够使用高达大约10wt%或甚至更高的加料量，粒度能够是10微米或甚至更大。本领域的技术人员能够优化粒度和加料量来获得所需的耐擦伤性和/或耐划伤性，并且不损及固化涂层的外观或其它机械性能。具有不同粒度的颗粒的混合物可以特别适合于既定应用。

通过选择具有类似折射指数（“RI”）的树脂和颗粒（即在树脂RI和颗粒RI之间的差（“ $\Delta RI$ ”）被减到最小），还能够至少一定程度降低浊度。在某些应用中，比如对于透明涂层， $\Delta RI$ 能够小于1，或甚至小于0.1。使用具有不同RI的颗粒的结合物也能够有助于减低

浊度。当颗粒的粒度较大（即大于约6微米）和/或颗粒加料量大于约2wt%，比如大于约8wt%时， $\Delta RI$ 的最小化是特别重要的。

本发明的液体组合物能够含有普通添加剂，比如增塑剂，抗氧化剂，光稳定剂，UV吸收剂，触变剂，抗气体剂，有机助溶剂，生物杀伤剂，表面活性剂，流动性控制添加剂和催化剂。能够使用本领域已知的任何此类添加剂，不存在相容性问题。

本发明的颗粒能够在液体涂料配制过程中的任何适当的时间添加。该适当时间能够根据诸如颗粒类型，改性类型，树脂类型和其它配制添加剂变化。配制领域的技术人员能够根据这些参数决定怎样和什么时候添加颗粒。通常，将颗粒加入到溶剂中，此后添加其它成分。

本发明的液体组合物能够通过任何普通方法比如刷涂，浸涂，流涂，辊涂，普通和静电喷涂来施涂。喷涂技术是最常使用的。典型地，液体涂层的膜厚度能够是0.1-5密尔，比如0.5-3密尔，或大约1.5密尔。

几种液体配制料能够在环境温度下固化，比如使用多异氰酸酯或聚酸酐固化剂的那些，或者它们能够在最小限度升高的温度下固化，以促进固化。一个实例是在大约40到60℃下的底抽风室中的强制通风固化，它是在汽车修补工业中是常用的。环境温度可固化的组合物通常作为双（2）组分体系（“2K”）制备，其中环境固化剂（“固化剂组分”）与含有反应性官能团的成膜树脂（“树脂组分”）保持分开。在施涂之前不久将各组分合并。在本发明的一个实施方案中，将氨基塑料固化剂加入到该2K体系的树脂组分中。很清楚，氨基塑料不在环境温度下固化，因此它与树脂组分的混合不会成为问题。在将该树脂组分与环境固化剂组分混合，和将所得混合物施涂于基材上之后，然后能够热处理基材，以促进氨基塑料与树脂的固化，此类固化条件对于本领域的那些技术人员来说是众所周知的。因此，获得了用氨基塑料和环境固化剂的双重固化。氨基塑料可以商购。特别适合的氨基塑料是蜜胺，比如以CYMEL系列从Cytec Industries商购的那些。

热固化性液体组合物比如使用封闭异氰酸酯，氨基塑料，酚醛塑

料，聚环氧化物或聚酸固化剂的那些能够作为单组分体系（“1K”）制备。这些组合物在高温下固化，通常在大约 250°F 到大约 450°F（121°C 到 232°C）下固化 1 - 30 分钟，其中温度主要取决于所使用的基材的类型。保持时间（即涂层基材暴露于用于固化的高温的时间）取决于所用固化温度以及所施涂的涂料组合物的湿膜厚度。例如，涂层汽车弹性体部件需要在较低固化温度下的长保持时间（例如在 250°F（121°C）下 30 分钟），而涂层铝饮料容器需要在非常高的固化温度下的非常短的保持时间（例如在 375°F（191°C）下 1 分钟）。1K 体系还能够通过暴露于光化辐射，比如 UV 光或电子束来固化。

本发明的涂料组合物能够施涂于各种基材，例如汽车基材，例如挡泥板，发动机罩，门和保险杠，以及工业基材比如家用器具，包括洗衣机和干燥器面板和盖子，电冰箱门和侧板，照明器材和金属办公器具。这种汽车和工业基材能够是金属的，例如铝和钢基材，以及非金属的，例如热塑性或热固性（即“聚合”）基材，包括例如透明塑料基材，聚碳酸酯，聚甲基丙烯酸甲酯和弹性体基材比如热塑性聚烯烃。木材基材也适合用本发明组合物涂敷。

本发明的涂料组合物尤其可用作有色-透明复合涂层的面涂层和/或透明涂层。着色形式的本发明的组合物能够直接施涂于基材上，形成有色涂层。另外，本发明的涂料组合物能够是未着色的，以透明涂层的形式在有色涂层上施涂（底漆或有色面涂层）。当用作有色面涂层时，大约 0.5 到 5.0 密尔的涂层厚度是常见的，以及当用作透明涂层时，一般使用大约 1.0 到 4.0 密尔的涂层厚度。

因此，本发明进一步涉及用本发明组合物的一种或多种涂敷的基材。基材和组合物以及它们的施涂方式如以上所述。

本发明进一步涉及包括由成膜组合物沉积的底涂层和在该底涂层的至少一部分上面施涂的面涂层的的多层复合涂层组合物，其中面涂层由任何本发明的涂料组合物沉积而成。底涂层可以具有大约 0.5 到 4 密尔的固化膜厚度，而面涂层固化膜厚度能够是至多 10 密尔。底涂层能够在面涂层施涂之前固化，或者该两层涂层一起固化。在一个实

例中，底涂层能够由着色成膜组合物沉积，而由本发明组合物形成的面涂层是基本上透明的。这就是常常在汽车应用中使用的有色+透明体系。在另一个实例中，一层以上的涂层能够含有本发明的颗粒。

在又一个实施方案中，本发明涉及改进涂层基材的耐擦伤性和/或耐划伤性的方法，包括将本发明组合物施涂于基材的至少一部分上。施涂能够用本领域已知的任何方式达到上述厚度。

当固化时，根据本发明形成的涂层与不存在颗粒的情况相比能够具有突出的外观性能和耐擦伤性和耐划伤性。

除非另有特意规定，在这里使用的所有数值比如表示值、范围、量或百分率的那些可以按前缀有词语“大约”来理解，即使该词语没有特意地出现。还有，本文所列举的数值范围用来包括其中包含的所有子范围。这里所使用的术语“聚合物”是指低聚物，低聚物和共聚物，以及前缀“聚”表示两个或多个。

#### 实施例

以下实施例用来举例说明本发明，但决不应该被认为限制本发明。

对于所有实施例，除非另有规定，20°光泽用购自 Gardener Instrument Company, Inc. 手持式 20°NOVO-GLOSS 20 统计光泽计测量。

BON AMI 耐擦伤性(“BON AMI”)使用购自伊利诺斯州芝加哥 Atlas Electrical Devices Co. 的 Atlas AATCC 擦伤试验仪 CM-5 型进行。使用夹紧于仪器臂上的丙烯酸机械手(finger)的毡布，在各板上进行一组 10 次往复摩擦(除非另有规定)，在板上涂有 BON AMI 清洁剂。然后用冷自来水冲洗板，再干燥。耐擦伤性作为在表面用擦伤试验仪擦伤之后保持的 20°光泽的百分率来表示。耐擦伤性如下测定：耐擦伤性百分率 = (擦伤光泽 ÷ 初始光泽) × 100。

1, 2, 9 $\mu$  3M 砂纸耐划伤性(“1, 2, 9 $\mu$ 纸”)也使用 Atlas 试验仪进行。将背衬毡布的一片 2"×2" 3M 砂纸夹紧于仪器臂上的丙烯酸机械手，再于各板上进行一组 10 次往复摩擦(除非另有规定)。然后用冷自来水冲洗板，再干燥。耐划伤性作为在表面用划伤试验仪划伤之后保持的 20°光泽的百分率来表示。耐划伤性如下测定：耐划伤

性百分率 = (划伤光泽 ÷ 初始光泽) × 100。

BYK Gardner 浊度使用 BYK/Haze Gloss Instrument 按照生产商的说明来测量。

The Amtec Kistler Car Wash Test 通过首先将着色和透明涂层施涂于钢基材板上和固化该着色和透明涂层来进行。将板置于购自德国 Amtec Kistler 的 Amtec 洗车机上,后者模拟在欧洲使用的洗车机。移动平台运载在旋转聚乙烯刷子作用下的板(刷子作用两遍 = 1 个周期),同时在板上喷雾水/石英粉(meal)混合物(二氧化硅或石英, 1.5g/L)。在试验之前和之后记录 20 度光泽计读数。

在下表中提供了用各种试验之前和之后的光泽表示以及作为光泽保持百分数的这些试验的结果。

对于挠曲试验(“柔性”),从涂层试板上切取 1 英寸 × 4 英寸 (2.54cm × 10.16cm) 试件。该试件围绕 1/2 英寸 (1.27cm) 直径钢芯轴弯曲,使得 4 英寸长 (10.16cm) 试件的两端彼此接触。在 70°F (21.1 °C) 下评价柔性。评定等级是 0-10。‘10’表示漆无裂纹。‘9’具有少于 5 道断续的短线裂纹。‘8’具有断续线裂纹与最多四道连续线裂纹。‘6’具有 5-10 道连续线裂纹。‘4’具有超过 15 道连续线裂纹。‘0’是基材破裂。

#### 实施例 1

如在表 1 中所示进行各种颗粒和涂层的各种表面张力测量,用于例证本发明。使用 Rame-Hart 接触角测角仪测量接触角(用水和二碘甲烷)。表面张力计算使用 Owens-Wendt 法进行。

表 1

|  | 接触角<br>(H <sub>2</sub> O) | 接触角<br>CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> | 分散表<br>面张力<br>dyne/cm | 极性表<br>面张力<br>dyne/cm | 总表面<br>张力<br>dyne/cm |
|--|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| MIBK-ST <sup>1</sup>                       | 36.3                      | 22.5                                  | 35.5                  | 17.2                  | 52.7                 |
| MIBK-ST+5%辛基三乙氧基<br>硅烷 (OTES) <sup>2</sup> | 93.5                      | 41.5                                  | 38.4                  | 0.5                   | 38.9                 |
| MIBK-ST+5% 氟化三乙氧<br>基化硅烷 <sup>3</sup>      | 96                        | 69                                    | 21.7                  | 2.3                   | 24                   |
| 2K 对照物 <sup>4</sup>                        | 79                        | 21                                    | 45                    | 2.8                   | 47.8                 |
| 2K 对照物+2wt%颗粒 4                            | 88.3                      | 25.6                                  | 41.1                  | 0.6                   | 41.7                 |
| 2K 对照物+2wt%颗粒 2                            | 92.3                      | 29.9                                  | 39.2                  | 0.3                   | 39.5                 |
| 1K 对照物 <sup>5</sup>                        | 89.8                      | 42.8                                  | 38.0                  | 1.8                   | 39.8                 |
| 1K + MIBK-ST                               | 83.5                      | 31                                    | 41.9                  | 2.1                   | 44.0                 |
| 1K 对照物<br>+2wt%颗粒 4                        | 94.5                      | 48.8                                  | 32.1                  | 0.5                   | 32.6                 |
| 1K 对照物+2wt%颗粒 2                            | 101.5                     | 57.5                                  | 28.9                  | 0.3                   | 29.2                 |

<sup>1</sup> 在表 2 中标记为颗粒 1 的纳米颗粒。

<sup>2</sup> 在表 2 中标记为颗粒 4 的纳米颗粒。

<sup>3</sup> 在表 2 中标记为颗粒 2 的纳米颗粒。

<sup>4</sup> 如在实施例 3 中所述制备的 2K 配制料。

<sup>5</sup> 如在实施例 5 中所述制备的 1K 配制料。

从表中可以看出，未改性 MIBK-ST 的表面张力 (52.7) 高于无颗粒的固化 2K 和 1K 涂层的表面张力 (分别为 47.8 和 39.8)。本发明改性剂将 MIBK-ST 的表面张力从 52.7 降低至 38.9 和 24 (对于两种不同的改性)。需要指出的是，改性颗粒的表面张力测量值 (38.9 和 24) 低于无颗粒的涂层的表面张力测量值 (47.8 和 39.8)。这些改性颗粒因此适合与这些树脂用来形成本发明的涂料组合物。如在表中进一步说明的那样，本发明颗粒的添加用于降低固化涂层的表面张力；对于 2K 实例，表面张力从 47.8 降低至 41.7 或 39.5，对于 1K 实例，表面张力从 39.8 降低至 32.6 或 29.2。与之相比，当加入到具有 39.8 的

表面张力的 1K 对照物中时, 具有 52.7 的表面张力的未改性颗粒使含有颗粒的固化涂层的表面张力增加到 44.0。

### 实施例 2

按照表 2, 通过在作为催化剂的 1-2% 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)的存在下让 30%的硅石胶态分散体在酮(MEK, MIBK, MAK)中与 5-10%的表面活性烷氧基硅烷或烷氧基硅氧烷在 60℃下反应 2-6 小时来制备表面改性硅石纳米颗粒(颗粒 1-17)。纳米颗粒从 Nissan 获得。颗粒 18(微米颗粒)通过将 5-10wt%的颗粒分散在 MIBK 溶剂中和然后按照如对纳米颗粒所述的与表面活性结构部分反应的相同工序来制备。



表 2

| 颗粒# | 处理  | 颗粒类型                 | 反应时间 (hr) |
|-----|---|----------------------|-----------|
| 1   | 对照物(未改性)  | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | --        |
| 2   | 5%全氟辛基三乙氧基硅烷  | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 2         |
| 3   | 5%全氟辛基三乙氧基硅烷+环氧丙氧基三甲氧基丙基硅烷("A-187")                     | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 3         |
| 4   | 5%辛基三甲氧基硅烷  | 在甲醇中的 30% 硅石纳米颗粒     | 4         |
| 5   | 5%辛基三甲氧基硅烷+A-187  | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 6         |
| 6   | 5% A-187+硬脂酰肌氨酸   | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 2         |
| 7   | 5%氨基丙基三乙氧基硅烷+环氧基二十烷                                     | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 2         |
| 8   | 5%乙基七甲基二硅氧烷三甲氧基硅烷                                       | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 2         |
| 9   | 5%双(2-二羟基-乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷                              | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 2         |
| 10  | 5%双(2-二羟基-乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷+5%乙基七甲基二硅氧烷三甲氧基硅烷            | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 2         |
| 11  | 5%全氟辛基三乙氧基硅烷+5%异氰酸根丙基三甲氧基硅烷和 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的反应产物 | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 2         |
| 12  | 对照物(未改性)  | 在 MEK 中的 30% 硅石纳米颗粒  | --        |
| 13  | 5%甲基三甲氧基硅烷  | 在 MEK 中的 30% 硅石纳米颗粒  | 2         |
| 14  | 5% 氟丙基三甲氧基硅烷  | 在 MEK 中的 30% 硅石纳米颗粒  | 2         |
| 15  | 5%十八烷基三乙氧基硅烷  | 在 MEK 中的 30% 硅石纳米颗粒  | 2         |
| 16  | 5%全氟烷基三乙氧基硅烷  | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 2         |
| 17  | A-187+全氟化胺  | 在 MIBK 中的 30% 硅石纳米颗粒 | 2         |
| 18  | 5% 全氟三乙氧基硅烷   | GORESIL 25           | 4         |

### 实施例 3

将如在实施例 2 中所述制备的颗粒配制到柔性双组分液体涂料体系的含树脂的部分中，该体系的组分在表 3 中按 g 列出。随后将 UV 吸收剂 and 处理的纳米颗粒按序加入到溶剂中，随后添加所有剩余组分。

Sequel 1440 板 (TPO 塑料) 用购自 PPG 的 MPP 4100D 粘合促进剂涂敷至 0.2-0.3 密尔的目标干膜厚度 (“DFT”)，风干 30 分钟，用 CBCK8555A black (购自 PPG 的蜜胺羟基底基涂料) 涂敷，在环境温度下闪干 90 秒，用 CBCK8555A 的第二涂层涂敷至 0.8-1.0 密尔的总目标 DFT，在环境温度下闪干 90 秒，通过施涂两道涂层用样品 22-26 之一涂敷至 1.5-1.8 密尔的目标 DFT，其中在该两道涂层之间有 90 秒的环境闪干，在烘烤之前有 10 分钟环境闪干，再在 250°F 下烘烤 40 分钟。在混合双组分体系的树脂组分和交联剂组分的 15 分钟内通过喷涂来施涂样品。在测定 20°光泽读数之前各板不进行洗涤。

表 3

| 树脂组分                   | 样品 1      | 样品 2      | 样品 3      | 样品 4      | 样品 5      |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 溶剂 A <sup>6</sup>      | 45        | 45        | 45        | 45        | 45        |
| 溶剂 B <sup>7</sup>      | 30        | 30        | 30        | 30        | 30        |
| UV 吸收剂 <sup>8</sup>    | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       |
| 颗粒 12                  | --        | 6.67      | --        | --        | --        |
| 颗粒 13                  | --        | --        | 6.67      | --        | --        |
| 颗粒 14                  | --        | --        | --        | 6.67      | --        |
| 颗粒 15                  | --        | --        | --        | --        | 6.67      |
| 丙烯酸多元醇 <sup>9</sup>    | 88.8      | 88.8      | 88.8      | 88.8      | 88.8      |
| 聚酯多元醇 <sup>10</sup>    | 11.9      | 11.9      | 11.9      | 11.9      | 11.9      |
| 酸催化剂 <sup>11</sup>     | 0.21      | 0.21      | 0.21      | 0.21      | 0.21      |
| 光稳定剂 <sup>12</sup>     | 1.1       | 1.1       | 1.1       | 1.1       | 1.1       |
| 聚丙烯酸丁酯 <sup>13</sup>   | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      |
| 交联组分异氰酸酯 <sup>14</sup> | 37.20     | 37.20     | 37.20     | 37.20     | 37.20     |
| 初始光泽                   | 84        | 81        | 81        | 82        | 82        |
| 9μ纸                    | 12<br>14% | 32<br>38% | 65<br>80% | 45<br>55% | 63<br>77% |
| 柔性                     | 8         | 8         | 8         | 8         | 6/8       |

<sup>6</sup> 甲基正戊基酮

<sup>7</sup> 3-乙氧基丙酸乙酯

<sup>8</sup> TINUVIN 328, 购自 Ciba Geigy 的 UV 吸收剂。

<sup>9</sup> 丙烯酸系树脂: 34.8% 甲基丙烯酸羟乙酯/23.4% 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯/20.8% 丙烯酸 2-乙基己基酯/20.0% 苯乙烯/1.0% 甲基丙烯酸<sup>-</sup> 在乙酸正丁酯和甲基醚丙二醇乙酸酯中的 60% 固体, 具有大约 6700 的 Mw。

<sup>10</sup> 聚酯树脂: 23.0% 1,6-己二醇/18.6% 三羟甲基丙烷/8.3% 三甲基戊二醇/18.5% 己二酸/31.8% 4-甲基六氢邻苯二甲酸酐<sup>-</sup> 在乙酸正丁酯中的 80% 固体, 具有大约 5000 的 Mw。

<sup>11</sup> 购自 Koch Chemicals 的酸式磷酸苯酯 酸催化剂。

<sup>12</sup> 购自 Ciba Geigy 的 TINUVIN 123 位阻胺光稳定剂。

<sup>13</sup> 在二甲苯中的具有 62% 固体分的分子量大约 6700 的流动控制剂。

<sup>14</sup> 购自 Bayer Corporation 的 DES N 3300 异氰酸酯 HDI 三聚体。

与具有未改性颗粒 (样品 2) 和无颗粒 (样品 1) 的对照物相比, 含有本发明的颗粒的样品 (样品 3、4、5) 具有更好的耐擦伤性和耐划伤性。另外, 与具有未改性颗粒或无颗粒的样品相比, 本发明的样品具有柔性。因此, 本发明提供了兼备柔性和耐擦伤性和/或耐划伤性的涂层。

#### 实施例 4

分别使用颗粒 1-9 如在实施例 3 中一般描述那样制备样品 6-14。所有这些样品含有下列组分 (按 g 计):

表 4

|        |       |
|--------|-------|
| 溶剂 A   | 35    |
| 溶剂 B   | 15    |
| 颗粒     | 6.67  |
| 丙烯酸多元醇 | 109.5 |
| 异氰酸酯   | 34.3  |

作为 APR 22986 从 ACT Laboratories 获取用 ED5000 (购自 PPG 的导电性电沉积涂料) 处理的冷轧钢板。然后使用购自 Paul N. Gardner Company, Inc. 的 8 道 (path) 湿膜施涂器 #14 通过刮涂将样品 6-14 施涂至 1.5-1.8 密尔的目标 DFT, 环境闪干 10 分钟, 再在 250°F 下烘烤 40 分钟。用 9 微米纸进行划伤试验。样品 7-11 进一步在如实施例 3 所述制备和测试的 Sequel 1440 板上试验。结果在表 5 中提供。使用根据本发明改性的颗粒的样品 7-14 显示了比无颗粒的对照物 (样品 6) 好得多的光泽保持率。

在板上测试的样品 (样品 7-11) 显示了良好的光泽保持率。

表 5

| 样品 | 钢板   |           |       | SEQUEL 1440 板 |           |       |
|----|------|-----------|-------|---------------|-----------|-------|
|    | 初始光泽 | 9 $\mu$ 纸 | 保持率 % | 初始光泽          | 9 $\mu$ 纸 | 保持率 % |
| 6  | 86   | 22.5      | 26%   | --            | --        | --    |
| 7  | 86   | 62.5      | 73%   | 81            | 47.5      | 59%   |
| 8  | 86   | 64.5      | 75%   | 84            | 62.0      | 74%   |
| 9  | 86   | 49        | 57%   | 85            | 65.5      | 77%   |
| 10 | 86   | 69        | 83%   | 84            | 63.5      | 76%   |
| 11 | 86   | 71.5      | 83%   | 85            | 57.5      | 68%   |
| 12 | 86   | 65.5      | 76%   | --            | --        | --    |
| 13 | 86   | 51        | 59%   | --            | --        | --    |
| 14 | 86   | 65.5      | 76%   | --            | --        | --    |

### 实施例 5

使用在表 6 中所示的组分 (按 g 计) 制备适合用于单组分 (“1K”) 硬质涂层体系的透明涂料配制料 (样品 15-17)。在搅拌下按序混合各组分。用 ED5051, 购自 PPG 的导电性电沉积涂料处理的钢板作为 APR28215 从 ACT 获得。这些钢板用底基涂料和本发明样品如在实施例

4 中所概述的那样涂敷和测试，但烘烤时间为 30 分钟，而不是 40 分钟，以及在 285°F 而非 250°F 的温度下。与对照物（样品 15）相比，用根据本发明制备的样品（样品 16 和 17），光泽保持百分数更高。

表 6

|                      | 样品 15     | 样品 16     | 样品 17     |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| 甲基正戊基酮               | 30.0      | 30.0      | 30.0      |
| 颗粒 16                | --        | 6.7       | --        |
| 颗粒 17                | --        | --        | 6.7       |
| 丙烯酸系树脂 <sup>15</sup> | 89.7      | 89.7      | 89.7      |
| 交联剂 <sup>16</sup>    | 43.8      | 43.8      | 43.8      |
| 催化剂 <sup>17</sup>    | 1.3       | 1.3       | 1.3       |
| 初始光泽                 | 93        | 90        | 91        |
| 9 $\mu$ 纸            | 60<br>65% | 83<br>92% | 82<br>90% |

<sup>15</sup> 丙烯酸系树脂：40%丙烯酸羟丙酯，18.5%甲基丙烯酸正丁酯；19% 丙烯酸正丁酯；20%苯乙烯；0.5%甲基丙烯酸甲酯；2.0%丙烯酸 - 在二甲苯和 Aromatic 100 (Exxon) 中的 71% 固体。

<sup>16</sup> CYMEL 202 蜜胺, Cytec Industries, Inc.

<sup>17</sup> 酸性磷酸苯酯催化剂，75%正丁醇溶液。

### 实施例 6

使用在表 7 中所示的成分和量(按 g 计)制备双组分涂料。样品 18 是不含颗粒的对照样品；该商购产品包括 4 体积份的 CONCEPT 聚氨酯清漆 DCU 2021, 1 体积份的 DCX 8 高固体分硬化剂和 1 体积份的 DT885 稀释剂。样品 19 - 23 根据本发明来制备。简而言之，单独地通过按序混合各成分来制备各组分（组分 A 和组分 B）

合并该双组分，并在合并的 15 分钟内使用。板是用 ED5051 涂敷的冷轧钢。组合物作为第一单道防尘涂层 (first single dust coat) 施涂，随后 5 分钟闪干，然后作为慢速单道涂层 (slow single coat) 施涂，随后是 20 分钟闪干和在 140°F 下烘烤 30 分钟。使用用 1.3mm

流体喷嘴、两棒 (bar)、全风扇的 DEVILBISS GT1 110 喷头 (cap) 来施涂涂层。

从表 7 可以看出, 与不含这些颗粒的对照配制料 (样品 18) 相比, 本发明的双组分组合物 (样品 19 - 24) 获得了优异的耐擦伤性和耐划伤性。

表 7

|                               | 样品<br>18    | 样品<br>19        | 样品<br>20        | 样品<br>21        | 样品<br>22        | 样品<br>23         | 样品<br>24        |
|-------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 颗粒 9                          | --          | 7.71            | --              | --              | --              | --               | --              |
| 颗粒 11                         | --          | --              | 7.71            | --              | --              | --               | --              |
| 颗粒 4                          | --          | --              | --              | 17.25           | --              | --               | --              |
| 颗粒 10                         | --          | --              | --              | --              | 18.00           | --               | --              |
| 颗粒 6                          | --          | --              | --              | --              | --              | 7.71             | --              |
| 颗粒 18<br>浆料 <sup>18</sup>     | --          | --              | --              | --              | --              | --               | 4.26            |
| 溶剂 <sup>19</sup>              | --          | 24.74           | 24.74           | 15.73           | 16.41           | 24.74            | 26.7            |
| 丙烯酸<br>系聚合<br>物 <sup>20</sup> | --          | 78.47           | 78.47           | 75.22           | 78.47           | 78.47            | 64.6            |
| 溶剂 <sup>21</sup>              | --          | 7.34            | 7.34            | 4.66            | 4.87            | 7.34             | 1.78            |
| 异硬<br>脂酸 <sup>22</sup>        | --          | 1.98            | 1.98            | 1.90            | 1.98            | 1.98             | --              |
| 异氰<br>酸酯 <sup>23</sup>        | --          | 45.63           | 45.63           | 43.74           | 45.63           | 45.63            | 42.84           |
| 溶剂 <sup>24</sup>              | --          | 14.90           | 14.90           | 14.28           | 14.90           | 14.90            | 14.90           |
| 催化剂 <sup>25</sup>             | --          | 0.10            | 0.10            | 0.09            | 0.10            | 0.10             | 0.10            |
| 溶剂 <sup>26</sup>              | --          | 1.91            | 1.91            | 1.83            | 1.91            | 1.91             | 1.90            |
| 初始 20°<br>光泽                  | 88          | 87.8            | 88.2            | 88              | 88              | 88.6             | 75.0            |
| Amtec-<br>Kistler<br>(10x)    | 41<br>(46%) | 55.6<br>(63.3%) | 57<br>(64.6%)   | 58.1<br>(66.0%) | 55.7<br>(63.3%) | 53.7%<br>(60.6%) | 46.1<br>(61.0%) |
| 初始 20°<br>光泽                  | 89          | 87.8            | 88.2            | 88              | 88              | 88.6             | 75.0            |
| BON AMI                       | 15<br>(17%) | 72.3<br>(82.3%) | 65.6<br>(74.4%) | 60.2<br>(68.4%) | 57.3<br>(65.1%) | 71.4<br>(80.6%)  | 72.1<br>(96.0%) |

<sup>18</sup> 通过将下列组分在 8 盎司罐内密封和用漆振荡器将罐振荡 1 小时而将颗粒 18 引入到浆料中。滤出研磨介质, 该材料备用。通过混合

下列成分制备 55.6% 颗粒浆料:

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| 具有羟基湿度 (humidity) 的丙烯酸系树脂 | 10.6g  |
| 甲基戊基酮                     | 22.0g  |
| 颗粒 18                     | 40.9g  |
| SOLSPERSE 2400, 购自 Avecia | 0.10g  |
| 1mm 锆石珠粒                  | 80.0g. |

<sup>19</sup> 甲基正戊基酮。

<sup>20</sup> 丙烯酸系聚合物: 大约 5000 峰分子量的 4.8% 丙烯酸羟丙酯 / 19.2% 丙烯酸羟乙酯 / 25% 甲基丙烯酸异冰片基酯 / 5% 丙烯酸丁酯 / 23% 苯乙烯 / 17% 丙烯酸羟丁酯 / 5% Cardura E 丙烯酸 / 1% 丙烯酸。

<sup>21</sup> 购自 Exxon 的 Exxate 600 溶剂 (乙酸己酯)。

<sup>22</sup> 作为 EMERY 875 购自 Cognis Energy Group。

<sup>23</sup> 购自 Rhodia Chemical 的 TOLONATE HDT-LV。

<sup>24</sup> 甲基正戊基酮。

<sup>25</sup> 二月桂酸二丁基锡, 作为 T-12 购自 Air Products。

<sup>26</sup> Exxate 600。

### 实施例 7

使用在表 8 中所示的成分和量 (按 g 计) 制备双组分涂料。样品 25 不含颗粒和样品 26 含有颗粒和还在树脂组分中含有蜜胺。

合并该双组分, 并在合并的 15 分钟内使用。使用涂有 ED5051 的冷轧钢板。使用在实施例 4 中所述的湿膜施涂器通过刮涂将样品施涂至 1.7 的目标 DFT。在刮涂之后, 板环境闪干 5-10 分钟和在 140°C 下烘烤 30 分钟。

表 8

|                       | 样品 25        | 样品 26        |
|-----------------------|--------------|--------------|
| 颗粒 19 <sup>27</sup>   | --           | 6.92         |
| 溶剂 <sup>28</sup>      | 30.0         | 22.0         |
| 丙烯酸系聚合物 <sup>29</sup> | 112.38       | 104.38       |
| 溶剂 <sup>30</sup>      | --           | 8.0          |
| 蜜胺 <sup>31</sup>      | --           | 18.75        |
| 催化剂 <sup>32</sup>     | 0.67         | 0.67         |
| UV 吸收剂 <sup>33</sup>  | 3.0          | 3.0          |
| 光稳定剂 <sup>34</sup>    | 0.5          | 0.5          |
| 异氰酸酯 <sup>35</sup>    | 38.19        | 27.59        |
| 初始 20°光泽              | 87.0         | 81.0         |
| 9μ纸                   | 18.0 (21.0%) | 56.0 (69.0%) |

<sup>27</sup> 颗粒 19 如下制备：向一夸脱罐添加 333g 的 MT-ST (在甲醇中的 30% 硅石, 购自 Nissan), 8g 的全氟癸基三乙氧基硅烷 (购自 Lancaster Synthesis Inc.) 和 4g 的去离子水。搅拌该混合物, 封盖, 再加热到 120°F 并保持 16 小时。

<sup>28</sup> 甲基正戊基酮。

<sup>29</sup> VK114, 羟基官能化丙烯酸, 购自 PPG Industries, Inc.

<sup>30</sup> 乙酸正戊基酯。

<sup>31</sup> CYMEL 202, 购自 Cytec Industries, Inc.

<sup>32</sup> PA-75, 酸式磷酸苯酯, 购自 Rhodia.

<sup>33</sup> TINUVIN 928, 购自 Ciba Geigy.

<sup>34</sup> TINUVIN 292, 位阻胺光稳定剂, 购自 Ciba Geigy.

<sup>35</sup> DESMODUR N-3300, 多异氰酸酯, 购自 Bayer.

从表 8 可以看出, 含有颗粒和蜜胺的本发明的样品 26 优于不含颗粒的样品 25。蜜胺的添加获得了高于不含蜜胺的可比样品的擦伤和划伤结果, 虽然这些样品仍然优于不含颗粒的那些样品。

虽然以上为了举例说明描述了本发明的特定实施方案, 但对本领域的那些技术人员来说, 很显然, 在不偏离如所附权利要求书定义的本发明的情况下, 本发明的细节可以做出许多变动。



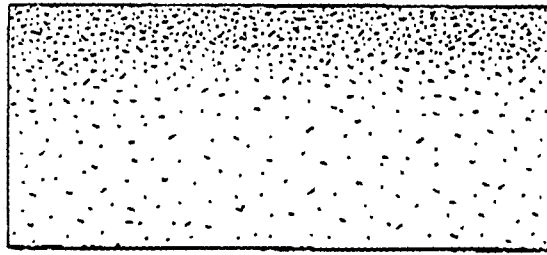


图1A

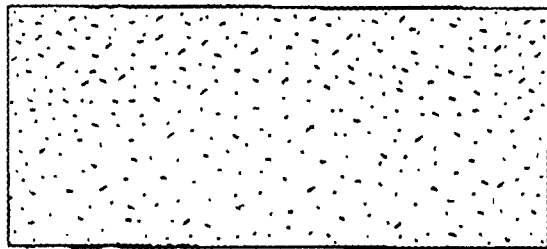


图1B