



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101784625 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 27

(21) 申请号 200880100111. 2

C08G 63/40 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 24

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/773, 482 2007. 07. 05 US

WO 2006117886 A1, 2006. 11. 09,

CN 1653144 A, 2005. 08. 10,

US 2001049551 A1, 2001. 12. 06,

EP 1591490 A2, 2005. 11. 02,

CN 1251550 A, 2000. 04. 26,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/068019 2008. 06. 24

审查员 陈娇

(87) PCT申请的公布数据

W02009/006105 EN 2009. 01. 08

(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 P · H · 拉默斯 C · A · 沃拉迪

M · L · 梅里 C · A · K · 诺瓦克

(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 11038

代理人 陈宙

(51) Int. Cl.

C09D 167/00 (2006. 01)

C08G 63/20 (2006. 01)

C08L 67/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 22 页

(54) 发明名称

包含作为偏苯三酸酐和多元醇的反应产物的
支化多元醇的水分散体和相关方法

(57) 摘要

包含偏苯三酸酐与多元醇的反应产物的水分
散体, 其中所述反应产物中偏苯三酸酐与多元醇
的摩尔比为 1 : 2-1 : 4, 以及其中所述反应产物
进一步与酸酐反应以形成另一反应产物。还公开
了制备包含上述反应产物的树脂的方法。

1. 包含偏苯三酸酐与多元醇的反应产物的水分散体,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2-1 : 4,和其中所述反应产物进一步与酸酐反应以形成另一反应产物。

2. 权利要求 1 的水分散体,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2.3-1 : 3.3。

3. 权利要求 1 的水分散体,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2.3。

4. 权利要求 1 的水分散体,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2.5。

5. 权利要求 1 的水分散体,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 3。

6. 权利要求 1 的水分散体,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 3.3。

7. 权利要求 1 的水分散体,其中所述多元醇为聚酯多元醇。

8. 权利要求 7 的水分散体,其中所述聚酯多元醇包括二醇与二酸的缩合反应产物。

9. 权利要求 8 的水分散体,其中所述二醇包括 1,6- 己二醇、丁基乙基丙二醇、1,4- 环己烷二甲醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇、聚四亚甲基醚二醇及其低聚物、聚四氢呋喃及其低聚物、二丙二醇、新戊二醇、丁二醇、三丙二醇、或其组合。

10. 权利要求 8 的水分散体,其中所述二酸包括间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4- 环己烷二酸、二聚脂肪酸、马来酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、己二酸、壬二酸、或其组合。

11. 权利要求 8 的水分散体,其中所述二酸是 PRIPOL。

12. 权利要求 1 的水分散体,其中所述酸酐为偏苯三酸酐。

13. 权利要求 1 的水分散体,其中所述反应产物包括具有偏苯三酸酐作为一次支化点的支化三醇。

14. 权利要求 1 的水分散体,其中所述另一反应产物进一步与单体反应以形成聚酯-丙烯酸酯共聚物。

15. 包含权利要求 1 的水分散体的涂料组合物。

16. 权利要求 15 的涂料组合物,其中所述涂料组合物进一步包含交联剂。

17. 权利要求 15 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为单组分体系。

18. 权利要求 15 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为双组分体系,以及其中所述水分散体处于第一组分中和交联物质为另一组分。

19. 制备树脂的方法,其包括:

(a) 使偏苯三酸酐与多元醇反应,其中偏苯三酸酐与多元醇的反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2-1 : 4 ;和

(b) 使步骤 (a) 的反应产物与酸酐反应。

20. 权利要求 19 的方法,其中所述多元醇为包含二醇与二酸的缩合反应产物的聚酯多元醇。

21. 权利要求 20 的方法,其中所述二醇包括 1,6- 己二醇、丁基乙基丙二醇、1,4- 环己

烷二甲醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇、聚四亚甲基醚二醇及其低聚物、聚四氢呋喃及其低聚物、二丙二醇、新戊二醇、丁二醇、三丙二醇、或其组合。

22. 权利要求 20 的方法,其中所述二酸包括间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4- 环己烷二酸、二聚脂肪酸、马来酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、己二酸、壬二酸、或其组合。

23. 权利要求 20 的方法,其中所述二酸是 PRIPOL。

24. 权利要求 20 的方法,其中在加入到容纳所述偏苯三酸酐的反应容器中之前形成所述聚酯多元醇。

25. 权利要求 20 的方法,其中在容纳所述偏苯三酸酐的反应容器中原位形成所述聚酯多元醇。

26. 权利要求 19 的方法,其中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2.3-1 : 3.3。

27. 权利要求 19 的方法,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2.3。

28. 权利要求 19 的方法,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2.5。

29. 权利要求 19 的方法,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 3。

30. 权利要求 19 的方法,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 3.3。

31. 权利要求 19 的方法,其中所述步骤 (a) 的反应产物为具有偏苯三酸酐作为一次支化点的支化三醇。

32. 权利要求 19 的方法,其进一步包括通过使步骤 (b) 的反应产物与单体反应而形成聚酯 - 丙烯酸酯共聚物。

33. 基材,其包括:

施涂于所述基材的至少一部分上的涂层,所述涂层包含偏苯三酸酐与多元醇的反应产物,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2-1 : 4,和其中所述反应产物进一步与酸酐反应以形成另一反应产物。

34. 权利要求 33 的基材,其中所述涂层用作底漆层。

35. 权利要求 33 的基材,其中所述涂层用作底涂层。

36. 权利要求 33 的基材,其中所述多元醇为聚酯多元醇。

37. 权利要求 33 的基材,其中所述基材的至少一部分具有沉积在所述部分上的电涂层。

38. 权利要求 33 的基材,其中所述反应产物为具有偏苯三酸酐作为唯一支化点的支化三醇。

39. 权利要求 33 的基材,其中所述另一反应产物进一步与单体反应以形成聚酯 - 丙烯酸酯共聚物。

40. 权利要求 33 的基材,其中偏苯三酸酐与所述多元醇的摩尔比为 1 : 2.3-1 : 3.3。

包含作为偏苯三酸酐和多元醇的反应产物的支化多元醇的水分散体和相关方法

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及包含偏苯三酸酐与多元醇的反应产物的水分散体。

背景技术

[0003] 汽车应用中的涂层例如底漆和面涂层典型地具有若干期望的性能。例如,出于环境原因,经常期望在涂料组合物中使用低的有机溶剂量。另外,还经常期望高固体含量涂料以便可以使树脂和颜料尽可能有效地转移到基材表面上,导致增强的耐用性(application robustness)。除了上述性能之外,涂层的物理性能例如附着力、耐溶剂性和/或外观应当满足汽车工业标准。实现所有这些特性是困难的,并且往往不得不牺牲某些性能以便可以提升其它性能。例如,配制涂料组合物时,经常考虑到 (i) 特定涂层的外观与 (ii) 该涂层的抗片落性之间的妥协,因为涂层外观的提升典型地导致涂层抗片落性的降低,反之亦然。因此期望使涂层的外观与抗片落性之间的反比关系最小化和/或消除的涂层。

[0004] 发明概述

[0005] 本发明涉及包含偏苯三酸酐与多元醇的反应产物的水分散体,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与多元醇的摩尔比为 1 : 2-1 : 4,和其中所述反应产物进一步与酸酐反应以形成另一反应产物。

[0006] 本发明还涉及制备树脂的方法,其包括 (a) 使偏苯三酸酐与多元醇反应,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与多元醇的摩尔比为 1 : 2-1 : 4,和 (b) 使步骤 (a) 的反应产物与酸酐反应。

[0007] 本发明另外涉及包括涂层的基材,该涂层被施涂于基材的至少一部分上。该涂层包含偏苯三酸酐与多元醇的反应产物,其中所述反应产物中偏苯三酸酐与多元醇的摩尔比为 1 : 2-1 : 4,和其中所述反应产物进一步与酸酐反应以形成另一反应产物。

[0008] 发明详述

[0009] 除非明确地另作说明,本文使用的所有数字例如表示值、范围、量或百分比的那些数字可以如同前缀有措辞“约”一样进行理解,即使该措辞没有明确地出现。复数包括单数,反之亦然。例如,尽管在本文(包括权利要求书)中提及“一种 (a)”偏苯三酸酐、“一种 (a)”多元醇、“一种 (a)”聚酯多元醇、“一种 (an)”酸酐,但是可以使用这些之中的任何的混合物。

[0010] 当提及任何数值范围时,这些范围理解为包括在所述的范围最小值与最大值之间的每个数和/或片段。

[0011] 本文使用的术语“多元醇”或其变体宽泛地指每分子具有平均两个或更多个羟基的物质。然而,将理解反应产物中的“多元醇”残基或结构部分包括每分子可能具有一个或

多个羟基的物质。

[0012] 本文使用的术语“聚合物”宽泛地指预聚物、低聚物以及均聚物连同共聚物；前缀“多”是指二或更多。

[0013] 本文使用的术语“偏苯三酸酐”或其变体包括取代的或未取代的偏苯三酸酐以及偏苯三酸酐的酸对应物 (acid counterpart)。

[0014] 本文使用的术语“二酸”或其变体也包括该二酸的酸酐。

[0015] 本文使用的术语“着色剂”是指赋予组合物颜色和 / 或其它不透明性和 / 或其它视觉效果的任何物质。

[0016] 本文使用的术语“车辆”或其变体包括但不限于民用、商用和军用陆地车辆例如小汽车和卡车。

[0017] 如上所述, 在一种实施方案中, 本发明涉及包含偏苯三酸酐与多元醇的反应产物的水分散体, 其中所述反应产物中偏苯三酸酐与聚酯多元醇的摩尔比为 1 : 2-1 : 4, 和其中所述反应产物进一步与酸酐反应。将意识到这种与酸酐的进一步反应使所述反应产物变得可分散 (例如水可分散)。所述水分散体可以用于涂料组合物中, 该组合物可以产生在保持整体高水平外观的同时显示高抗片落性的涂层。

[0018] 本领域技术人员将会意识到所述多元醇应当以避免所述反应产物胶凝的量使用。因此, 在一种实施方案中, 使偏苯三酸酐以 1 : ≥ 2 和 / 或 1 : ≤ 4 的摩尔比与多元醇反应。在某些非限制性的实施方案中, 偏苯三酸酐与多元醇的摩尔比可以是 1 : 2-1 : 4。例如, 偏苯三酸酐与多元醇的摩尔比可以是 1 : 2.3-1 : 3.3。因此, 某些非限制性的实施方案可以包括 1 : 2.3、1 : 2.5、1 : 3 和 / 或 1 : 3.3 的偏苯三酸酐与多元醇的摩尔比。经由偏苯三酸酐与多元醇之间以上述比率反应制成的反应产物可以产生一系列不同的化合物。例如, 该反应产物可以包含支化三醇, 其具有偏苯三酸酐作为该支化三醇的“一次支化点 (primarybranching point)”。本文使用的措词“一次支化点”意思是指在分子中该化合物连接多个其它化合物 (分支) 的化合物。例如, 如上所述, 偏苯三酸酐可以是支化三醇的一次支化点, 其中偏苯三酸酐具有在不同部分处与其相连的三个多元醇。然而, 如上所述, 所述多元醇中的一个或多个可以具有或可以没有另外的支化点, 该支化点不会被看作“一次支化点”。

[0019] 在偏苯三酸酐与多元醇之间以上述比率反应中制成的反应产物还可以包括具有彼此经由多元醇结构部分相连的 2 个偏苯三酸酐结构部分的化合物, 其中每个偏苯三酸酐结构部分进一步具有 2 个与其相连的多元醇结构部分。另外, 在另一实施方案中, 在偏苯三酸酐与多元醇之间的反应中制成的反应产物可以包括具有偏苯三酸酐作为“一次支化点”以及与连接至偏苯三酸酐上的多元醇相连的多元醇结构部分的支化三醇。

[0020] 在一种实施方案中, 用于本发明的多元醇包括但不限于聚氨酯二醇、聚醚多元醇、聚四亚甲基醚二醇 (polytetramethylene etherglycol)、聚丙二醇、聚乙二醇、双酚 A、双酚 A 乙氧基化物。

[0021] 在另一实施方案中, 所述多元醇是聚酯多元醇, 其例如可以是二醇与二酸之间的缩合反应的反应产物。可以在与容纳将与该聚酯多元醇反应的偏苯三酸酐的反应容器分开的反应容器中制备聚酯多元醇。作为选择, 可以在容纳与该聚酯多元醇反应的偏苯三酸酐的反应容器中原位发生聚酯多元醇的形成。适合的二醇将包括但不限于 1,6-己二醇、丁基

乙基丙二醇、1,4-环己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、聚四亚甲基醚二醇及其低聚物、聚四氢呋喃及其低聚物、二丙二醇、新戊二醇、丁二醇、三丙二醇、或其组合。适合的二酸将包括但不限于间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-环己烷二酸、PRIPOL、二聚脂肪酸、马来酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、己二酸、壬二酸、或其组合。作为示范以及非限制性地,当经由缩合反应使2摩尔二醇与1摩尔二酸反应时,反应产物为具有二醇-二酸-二醇构造的线型聚酯多元醇。

[0022] 在另一实施方案中,用少量三醇和/或三酸形成该聚酯多元醇。该三醇和/或三酸将包括但不限于三羟甲基丙烷(TMP)和三羟甲基乙烷(TME)。然而,将理解这些化合物不应当以将导致反应产物胶凝的量使用。另外将理解三醇和/或三酸的使用会造成多元醇结构部分本身支化。

[0023] 在一种实施方案中,使多元醇与偏苯三酸酐在200℃-230℃的温度下反应6小时-10小时的时间。在该温度范围下,偏苯三酸酐的酸酐环“打开”并且在偏苯三酸酐与多元醇的羟基官能团之间发生反应以以至于在“打开的”偏苯三酸酐与多元醇之间形成酯键(以下,这一阶段将会称为“缩合阶段”)。此外,在该“缩合阶段”中偏苯三酸酐与多元醇之间的反应还在“打开的”偏苯三酸酐上产生羧酸官能团。因此,该偏苯三酸酐将具有两个可用于进一步反应的羧酸官能团。开环偏苯三酸酐的两个羧酸官能团可以接着经由缩合反应与另外的多元醇反应以产生支化三醇。因此,该反应产物将具有未反应的末端羟基。

[0024] 在“缩合阶段”形成的反应产物中的至少一些接着在140℃-170℃的温度下与酸酐进一步反应以便使该支化三醇变得可分散(例如水可分散)。可以用来与该反应产物反应的合适酸酐将包括但不限于偏苯三酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐。在一种实施方案中,在140℃-170℃的温度下向1摩尔反应产物中加入0.33摩尔偏苯三酸酐。在该温度范围下,偏苯三酸酐的酸酐环“打开”并且在偏苯三酸酐与反应产物的羟基官能团之间发生反应以以至于在偏苯三酸酐与反应产物之间形成酯键(以下,这一阶段将称为“开环阶段”)。在该“开环阶段”中偏苯三酸酐与反应产物之间发生的反应在“打开的”偏苯三酸酐上产生羧酸官能团,其提高该“开环阶段”中产生的反应产物的分散能力(例如水分散能力)。此外,目前可分散的所得反应产物包含若干羟基官能团,如果所述分散体用于涂料中,该羟基官能团可以用于固化该涂料。例如,多元醇的羟基官能团可以与三聚氰胺固化剂反应以形成交联的涂层。

[0025] 在一种实施方案中,“开环阶段”的反应产物可以使用本领域已知技术诸如自由基聚合与丙烯酸类和/或乙烯基类单体聚合,从而在水分散体中形成聚酯-丙烯酸酯共聚物。可以用于该反应中的适合的丙烯酸类和/或乙烯基类单体包括但不限于源于具有1-约20个碳原子的醇的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、或者乙烯基单体。本文使用的带圆括号的表达(甲基)丙烯酸酯包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。合适的实例为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、其中烷基具有1-20个碳原子的马来酸或富马酸二烷基酯、乙烯基芳族化合物例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、卤代乙烯基苯例如氯苯乙烯、以及其它单体例如氯乙烯、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯腈。

[0026] 具有除羧酸基团或羧酸酐基团之外的官能团的烯键式不饱和单体 (iii) 的实例为 (甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯和 (甲基)丙烯酸羟基丁酯。

[0027] 例如,在“开环阶段”的反应产物包含可聚合双键的情况下,该“开环阶段”的反应产物与所述不饱和单体之间可以发生接枝反应。根据使用的丙烯酸类单体以及“开环阶段”的反应产物中的可聚合双键的数目,该接枝反应可以导致交联微粒的生成。交联微粒分散体特别可用于控制水基涂料的流变学性能。

[0028] 如上所述,本发明还涉及包含所述“开环阶段”中产生的反应产物的涂料组合物。该涂料组合物可以进一步包含水性溶液例如水或者有机溶剂和 / 或一种或多种能够与“开环阶段”的反应产物和酸酐反应的固化剂或交联物质。该交联物质可以作为与水性溶液和“开环阶段”的反应产物的混合物存在 (常规称为单组分或 1K 体系),或者存在于在将涂料施涂于基材之前不久与“开环阶段”的反应产物和水性溶液混合的单独组合物中 (常规称为双组分或 2K 体系)。

[0029] 可以使用与羟基官能团反应的任何适合的交联物质。例如,适合的交联物质包括但不限于氨基塑料和多异氰酸酯、封端异氰酸酯、三聚氰胺、及其混合物。

[0030] 氨基塑料树脂可以基于甲醛与带氨基或酰氨基的物质的加成产物。在一种实施方案中,使用由醇和甲醛与三聚氰胺、脲或苯并胍胺的反应得到的缩合产物。虽然所用的醛可以是甲醛,但是可以由其它醛类、例如乙醛、巴豆醛、丙烯醛、苯甲醛、糠醛、乙二醛等制成其它类似的缩合产物。

[0031] 也可以使用其它胺和酰胺的缩合产物,例如,三嗪类、二嗪类、三唑类、胍类、胍胺类以及这些化合物的烷基 - 和芳基 - 取代的衍生物、包括烷基 - 和芳基 - 取代的脲以及烷基 - 和芳基 - 取代的三聚氰胺的醛缩合物。这些化合物的非限制性实例包括 N, N' - 二甲基脲、苯并脲 (benzourea)、双氰胺、甲酰胍胺 (formaguanamine)、乙酰胍胺、甘脲、三聚氰酸二酰胺 (ammeline)、3,5- 二氨基三唑、三氨基嘧啶、2- 巯基 -4,6- 二氨基嘧啶和式 $C_3N_3(NHCOXR)_3$ 的氨基甲酰基三嗪,其中 X 为氮、氧或碳以及 R 为具有 1-12 个碳原子的低级烷基或低级烷基的混合物,例如甲基、乙基、丙基、丁基、正辛基和 2- 乙基己基。这些化合物及其制备在美国专利 5,084,541 (第 2 栏第 50 行至第 7 栏第 63 行) 中得到详细描述。

[0032] 所述氨基塑料树脂可以含有羟甲基或类似的羟烷基,这些羟烷基中的至少一部分可以通过与醇反应而醚化。为此可以采用任何一元醇,包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇以及苄醇和其它芳族醇、环状醇例如环己醇、二元醇单醚、以及卤素取代的或其它取代的醇例如 3- 氯丙醇和丁氧基乙醇。在一种实施方案中,氨基塑料树脂基本上用甲醇或丁醇烷基化。

[0033] 任何适合的多异氰酸酯可以用作交联物质。该多异氰酸酯可以由众多含异氰酸酯的物质制备并且可以是封端多异氰酸酯。适合的多异氰酸酯的实例包括但不限于由下列二异氰酸酯制备的三聚体:甲苯二异氰酸酯、4,4' - 亚甲基 - 双 (环己基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2,4- 和 2,4,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯的异构体混合物、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯和 4,4' - 二苯基亚甲基二异氰酸酯。另外,可以使用封端多异氰酸酯。适合的封闭剂的实例包括在升高的温度下将会解除封闭的那些物质,例如包括甲醇的低级脂族醇、诸如甲乙酮肟的肟类、诸如己内酰胺的内酰胺和诸如二甲基吡啶的吡啶类。

[0034] 交联物质的量可以变化。在一种实施方案中,基于所述反应产物和交联物质的总重量,交联物质的存在量可以是 10% -40%。

[0035] 在一种实施方案中,所述涂料组合物还可以含有催化剂以促进交联剂与“开环阶段”的反应产物上的反应性基团的固化。适合三聚氰胺的催化剂将包括但不限于基于磷或硫的酸例如磷酸酯(盐)、环氧改性磷酸酯(盐)、硫酸酯(盐)和磺酸酯(盐)。例如,三聚氰胺催化剂可以是苯基酸式磷酸酯(盐)(phenylacid phosphate)和/或十二烷基苯磺酸。催化剂可以在涂料组合物中以不同的量存在。在一种实施方案中,催化剂的存在量可以是 0% -6%。

[0036] 在另外的实施方案中,附加成分例如着色剂和填料可以存在于所述涂料中。可以使用任何适合的着色剂和填料。例如,可以将着色剂以任何适合的形式加入到涂料中,例如分散颗粒、分散体、溶液和/或薄片。可以将单一着色剂或者两种或更多种着色剂的混合物用于本发明的涂料中。应当注意的是,通常,着色剂可以以足以赋予期望的性能、视觉和/或颜色效果的任何用量下存在于多层复合体的层中。

[0037] 示例性着色剂包括颜料、染料和调色料(tints),例如在涂料工业中使用和/或在 Dry Color Manufacturers Association(DCMA)中列出的那些,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可溶但可润湿的细粒状固体粉末。着色剂可以是有机或无机的并且可以是聚集或非聚集的。可以通过研磨或简单混合而将着色剂引入涂料中。可以通过利用研磨载体例如丙烯酸类载体进行研磨而将着色剂引入涂料中,所述研磨载体的使用是本领域技术人员熟知的。

[0038] 示例性颜料和/或颜料组合物包括但不限于吡啶二噁嗪粗颜料、偶氮、单偶氮、双偶氮、萘酚 AS、盐类(色淀)、苯并咪唑酮、缩合物(condensation)、金属络合物、异吲哚啉酮、异吲哚啉和多环酞菁、喹吖啶酮、花、紫环酮(perinone)、二酮吡咯并吡咯、硫靛蓝、蒽醌、蒽醌、蒽啉、黄烷士林、皮蒽酮、蒽嵌蒽醌、二噁嗪、三芳基碳鎗、喹酞酮颜料、二酮吡咯并吡咯红(“DPP red B0”)、二氧化钛、炭黑、氧化锌、氧化锑等,以及有机或无机 UV 不透明颜料例如氧化铁、透明氧化铁红或氧化铁黄、酞菁蓝及其混合物。术语“颜料”和“有色填料”可以互换使用。

[0039] 示例性染料包括但不限于溶剂基和/或水基的那些,例如酸性染料、偶氮染料、碱性染料、直接染料、分散染料、活性染料、溶剂染料、硫化染料、媒介染料,例如钒酸铋、蒽醌、花、铝、喹吖啶酮、三唑、三嗪、偶氮、酞类、硝基、亚硝基、噁嗪、酞菁、喹啉、芪、和三苯基甲烷。

[0040] 示例性调色料包括但不限于分散在水基或与水混溶的载体中的颜料,例如可从 Degussa, Inc. 购得的 AQUA-CHEM 896、可从 AccurateDispersions division of Eastman Chemical, Inc. 购得的 CHARISMACOLORANTS 和 MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS。

[0041] 如上所述,着色剂可以呈分散体形式,包括但不限于呈纳米颗粒分散体形式。纳米颗粒分散体可以包括一种或多种高度分散的纳米颗粒着色剂和/或着色剂颗粒,其产生所需的可见颜色和/或不透明性和/或视觉效果。纳米颗粒分散体可以包括粒径小于 150nm 例如小于 70nm 或小于 30nm 的着色剂例如颜料或染料。可以通过将原料有机或无机颜料与粒径小于 0.5mm 的研磨介质一起碾磨而产生纳米颗粒。纳米颗粒分散体实例和它们的制造方法在美国专利号 6,875,800 B2 中进行了描述,该文献通过引用并入本文。纳米颗粒分散

体也可以通过结晶、沉淀、气相冷凝和化学磨损（即，部分溶解）产生。为了使纳米颗粒在涂料中的再聚集最小化，可以使用树脂涂覆的纳米颗粒的分散体。本文所使用的“树脂涂覆的纳米颗粒的分散体”是指其中分散了离散“复合微粒”的连续相，该“复合微粒”包含纳米颗粒和在该纳米颗粒上的树脂涂层。树脂涂覆的纳米颗粒的分散体实例和它们的制造方法在通过引用并入本文的 2004 年 6 月 24 日提交的美国申请 10/876,031 中以及在同样通过引用并入本文的 2003 年 6 月 24 日提交的美国临时申请 60/482,167 中得到描述。

[0042] 在一种实施方案中，可以用于多层涂层复合体的一层或多层中的特殊效果组合物的实例包括产生一种或多种外观效应例如反射、珠光、金属光泽、磷光、荧光、光致变色、感光性、热致变色、随角异色 (goniochromism) 和 / 或颜色变化的组合物和 / 或颜料。另外的特殊效果组合物可以提供其它可察觉性能例如不透明性或纹理。在非限定性实施方案中，特殊效果组合物可以产生色移，以致当在不同角度观察涂层时涂层的颜色改变。颜色效果组合物的实例描述于美国专利 No. 6,894,086 中，其通过引用并入本文。另外的颜色效果组合物可以包括透明涂覆的云母和 / 或合成云母、涂覆的二氧化硅、涂覆的氧化铝、透明液晶颜料、液晶涂料和 / 或其中干涉由材料内的折射指数差异引起而不归因于材料表面和空气之间的折射指数差异的任何组合物。

[0043] 在另一实施方案中，可以将光敏组合物和 / 或光致变色组合物用于多层复合体的若干层中，所述组合物在暴露于一种或多种光源时可逆地改变其颜色。光致变色和 / 或光敏组合物可以通过暴露于特定波长的辐射而活化。当组合物受激发时，分子结构改变并且改变的结构显示出与组合物的原始颜色不同的新颜色。当除去辐射暴露时，该光致变色和 / 或光敏组合物可以恢复到静态，其中恢复该组合物的原始颜色。在一种非限制性实施方案中，光致变色和 / 或光敏组合物可以在非激发态下是无色的而在激发态下显示颜色。在毫秒级至若干分钟、例如 20 秒至 60 秒内呈现完全变色。示例性光致变色和 / 或光敏组合物包括光致变色染料。

[0044] 在另一实施方案中，光敏组合物和 / 或光致变色组合物可以与聚合物和 / 或可聚合组分的聚合物材料缔合和 / 或至少部分地与其键合，例如通过共价键。与其中光敏组合物可能迁移出涂层并且结晶至基材中的一些涂层对照，按照本发明的一种非限制性实施方案的与聚合物和 / 或可聚合组分缔合和 / 或至少部分地键合的光敏组合物和 / 或光致变色组合物具有最小程度的迁移出涂层的作用。示例性光敏组合物和 / 或光致变色组合物及其制备方法在通过引用并入本文的 2004 年 7 月 16 日提交的美国申请 10/892,919 中得到描述。

[0045] 通常，着色剂可以以足够赋予期望的性能、视觉和 / 或颜色效果的任何量存在于所述涂料组合物中。着色剂可以占本发明组合物的 1-65wt%，例如 3-40wt% 或 5-35wt%，其中重量百分比基于组合物的总重量。

[0046] 如上所述，该涂料可以进一步包含填料。可以用于涂料中的示例性填料包括但不限于硫酸钡、硅酸镁、碳酸钙、和二氧化硅。填料和颜料的量可以变化。在一种实施方案中，填料的存在量可以是涂料组合物的树脂含量的至多 1.5 倍。

[0047] 可以加入到涂料中的其它任选的成分包括但不限于抗氧化剂、UV 吸收剂和受阻胺光稳定剂，例如受阻酚类、二苯甲酮类、苯并三唑类、三唑类、三嗪类、苯甲酸酯、哌啶基化合物及其混合物。可以以任何适合的量添加这些成分。在一种实施方案中，基于所述组合物

的树脂固体的总重量,每种成分的添加量可以是至多 3%。其它任选的成分可以包括助溶剂、聚结助剂、消泡剂、增塑剂、缔合增稠剂、杀菌剂等。

[0048] 此外,在某些实施方案中,一种或多种另外的成膜树脂也用于所述涂料中。例如,该涂料组合物可以包括本领域已知的众多热塑性和 / 或热固性组合物中的任一种。该涂料组合物可以是水基或溶剂基液体组合物,或者是固体颗粒形式,即粉末涂料。

[0049] 在一种实施方案中,成膜剂为成膜聚合物或树脂,其具有对本身或交联剂呈反应性的官能团。该成膜树脂可以选自例如丙烯酸类聚合物、聚酯聚合物、聚氨酯聚合物、聚酰胺聚合物、聚醚聚合物、双酚 A 基环氧聚合物、聚硅氧烷聚合物、它们的共聚物、及其混合物。通常,这些聚合物可以是由本领域技术人员已知的任何方法制成的这些类型的任何聚合物。所述聚合物可以是溶剂基的或水可分散的、可乳化的、或具有有限的水溶性。成膜树脂上的官能团可以选自众多反应性官能团中的任一种,包括例如羧酸基、胺基、环氧化物基团、羟基、硫醇基、氨基甲酸酯基、酰胺基、脲基、异氰酸酯基(包括封端异氰酸酯基和三烷基氨基甲酰基三嗪)、硫醇基、酸酐基、乙酰乙酸丙烯酸酯、脲二酮及其组合。这些官能团的交联物质可以是上述那些或者本领域已知的任何其它适合的交联物质或其组合。

[0050] 所述涂料组合物还可以包含溶剂。适合的溶剂包括水、有机溶剂和 / 或其混合物。适合的溶剂包括二元醇、二元醇醚醇、醇类、矿物油精。“非水性溶剂”和类似术语是指少于 50% 的溶剂是水。例如,少于 10%、乃至少于 5% 的溶剂可以是水。将会理解以少于 50% 的量包含或排除水的溶剂混合物可以构成“非水溶剂”。

[0051] 本发明的涂料组合物可以施涂于许多基材上。因此,本发明进一步涉及至少部分地用一种或多种本文所述的组合物涂布的基材。将会理解可以将所述涂料组合物作为单一涂层或者作为多层涂层复合体中的一个或多个涂层施涂于基材上。合适基材的非限制性实例可以包括金属或金属合金。例如,该金属或金属合金可以包括铝、钢、或钛。在一种实施方案中,所述钢可以是冷轧钢、电镀锌钢和热浸镀锌钢。在一种实施方案中,其上施涂该涂料的金属表面的至少一部分表面用磷酸盐、例如磷酸锌预处理。在另一实施方案中,所述涂布的基材可以构成车辆的一部分,例如车身(不限制地例如车门、车身板件(bodypanel)、行李箱盖(trunk deck lid)、车顶覆盖件(roof panel)、引擎罩和 / 或车顶)和 / 或车架。

[0052] 此外,可以将本发明的涂料组合物施涂于基材上从而赋予众多性能,例如但不限于耐腐蚀性、抗片落性、填充(即遮盖下面的基材粗糙度的能力)、耐磨损性、冲击损伤(impact damage)、耐燃性和 / 或耐热性、耐化学品性、耐 UV 光性和 / 或结构完整性。

[0053] 在一种实施方案中,本发明的涂料用于底漆层中,该底漆层是包括具有不同涂层的基材的多层涂层复合体的一部分。所述涂层可以包括预处理层、例如磷酸盐层(例如磷酸锌层)、电涂层(electrocoating layer)、以及合适的面涂层(例如底涂层、透明涂层、着色单涂层、和彩色加透明复合组合物)。据理解合适的面涂层包括本领域已知的那些中的任一种,其各自独立地可以是水基、溶剂基、固体颗粒形式(即粉末涂料组合物)、或者粉末浆料形式。面涂层典型地包括成膜聚合物、交联物质以及(如果是着色的底涂层或单涂层的话)一种或多种颜料。在一种实施方案中,在电涂层和底涂层之间设置底漆层。

[0054] 如同在下面的实施例中证明的那样,与其它涂料比较时,本发明的涂料在保持整体高水平外观和硬度的同时显示高抗片落性。诸如底漆层的涂层的硬度在汽车工业上是期望的性能,因为汽车制造商通常为了在面涂层施涂之前除去任何缺陷而打磨车辆上的底漆

层。打磨过程中通常使用其上安装有细 (400-600) 粒度砂纸的机械化打磨装置。典型地, 该机械化打磨装置在打磨过程中产生热量。由该机械化打磨装置生成的热量可能软化车辆上的底漆层, 这会导致砂纸的过早“胶粘 (gumming up)”, 从而使砂纸变得无用。因此, 除了上述性能之外, 还期望获得在使得对涂层的抗片落性的任何不利影响最小化和 / 或消除的同时保持高硬度的涂层。

[0055] 将理解上述的反应产物基于由特定反应获得的平均统计结构。例如, 有效达到 0AV 的 3 摩尔二醇与 1 摩尔偏苯三酸酐的反应将会产生物质的统计分布。在该特定反应中, 平均统计结构将是具有偏苯三酸酐作为一次支化点的支化三醇。然而, 本领域技术人员将认识到该反应还会产生其它物质的统计分布。例如, 一些其它物质可以具有分子量比该支化三醇更高或更低的结构。此外, 一些其它物质可以具有支化点比该支化三醇更多或更少的结构。

[0056] 尽管为了说明在上面已经描述了本发明的特定实施方案, 但是对本领域技术人员显然的是, 在不偏离如所附权利要求书中限定的本发明的情况下, 可以对本发明细节进行众多变化。

实施例

[0057] 实施例 1

[0058] 由下列成分制备本发明的一种实施方案的水分散体:

[0059]

	原料	量 (g)
进料 1	新戊二醇	275
	二丙二醇	362
	间苯二甲酸	448
	丁基锡酸	0, 4
	偏苯三酸酐	173
进料 2	偏苯三酸酐	57
进料 3	DOWANOL DPM1	89
进料 4	DMEA (二甲胺)	56, 4
	去离子水	508
进料 5	去离子水	855

[0060] ¹ 出自 Dow Chemical Co.

[0061] 向配备搅拌器、气体进口、温度计、填充柱和冷凝器的 5 升四颈反应烧瓶中加入进料 1 的内容物。将反应混合物分级加热至 220℃ 并且保持直至酸值 < 4。注意馏出物温度不超过 100℃。达到目标酸值范围时,取样,在丁基溶纤剂中于 60% TS 测得 Gardner Holdt 粘度为 U。然后当反应冷却至 160℃ 时,施加真空以除去任何残余的水。然后在 160℃ 下向烧瓶中加入进料 2 的内容物并且将反应混合物保持 30 分钟。然后冷却反应混合物并且在 150℃ 加入进料 3 的内容物。当反应混合物冷却至 < 100℃,通过加入进料 4 和进料 5 产生水分散体。最终的分散体具有 44% 的固体含量和 6.9 的 pH 值。

[0062] 实施例 2

[0063] 由下列成分制备本发明的一种实施方案的水分散体:

[0064]

	原料	量 (g)
进料 1	1,6- 己二醇	425
	二丙二醇	482
	间苯二甲酸	598
	丁基锡酸	0,7
	偏苯三酸酐	230
进料 2	偏苯三酸酐	76
进料 3	Dowanol DPM	162
进料 4	DMEA	75,2
	去离子水	677
进料 5	去离子水	1171

[0065] 向配备搅拌器、气体进口、温度计、填充柱和冷凝器的 5 升四颈反应烧瓶中加入进料 1 的内容物。将反应混合物分级加热至 220℃ 并且保持直至酸值 < 4。注意馏出物温度不超过 100℃。然后当反应冷却至 160℃ 时,施加真空以除去任何残余的水。然后在 160℃ 下向烧瓶中加入进料 2 的内容物并且将反应混合物保持 30 分钟。然后冷却反应混合物并且在 150℃ 加入进料 3 的内容物。当反应混合物冷却至 < 100℃,通过加入进料 4 和进料 5 产生水分散体。最终的分散体具有 44% 的固体含量和 7.0 的 pH 值。

[0066] 实施例 3

[0067] 由下列成分制备本发明的一种实施方案的水分散体：

[0068]

	原料	量 (g)
进料 1	新戊二醇	245
	二丙二醇	322
	间苯二甲酸	365
	PRIPOL 1013 ²	115
	丁基锡酸	0, 7
	偏苯三酸酐	154
进料 2	偏苯三酸酐	50, 7
进料 3	Dowanol DPM	86
进料 4	DMEA	52, 8
	去离子水	475
进料 5	去离子水	840

[0069] ² 出自 Uniqema

[0070] 向配备搅拌器、气体进口、温度计、填充柱和冷凝器的 5 升四颈反应烧瓶中加入进料 1 的内容物。将反应混合物分级加热至 220℃ 并且保持直至酸值 < 4。注意馏出物温度不超过 100℃。然后当反应冷却至 160℃ 时，施加真空以除去任何残余的水。然后在 160℃ 下向烧瓶中加入进料 2 的内容物并且将反应混合物保持 30 分钟。然后冷却反应混合物并且在 150℃ 加入进料 3 的内容物。当反应混合物冷却至 < 100℃，通过加入进料 4 和进料 5 产生水分散体。最终的分散体具有 44% 的固体含量和 6.8 的 pH 值。

[0071] 实施例 4

[0072] 由下列成分制备聚氨酯二醇：

[0073]

	原料	量 (g)
进料 1	Dytek A	696
	碳酸亚丙酯	1346

进料 2	Dowanol DPM	511

[0074] 向配备搅拌器、气体进口、温度计、填充柱和冷凝器的 3 升四颈反应烧瓶中加入进料 1 的内容物并且加热至 60℃。以保持放热 $< 120^{\circ}\text{C}$ 的速率加入进料 2 的内容物。添加完成之后,将反应混合物加热至 140℃并且保持直至 mEq 胺 < 0.1 。然后将反应混合物冷却至 90℃并且加入进料 2 的内容物和继续冷却。最终的树脂溶液具有 76% 的固体含量和 Z2+ 的 Gardner Holdt 粘度。

[0075] 实施例 5

[0076] 由下列成分制备本发明的一种实施方案的水分散体：

[0077]

	原料	量 (g)
进料 1	新戊二醇	337
	二丙二醇	442
	间苯二甲酸	548
	丁基锡酸	1
	偏苯三酸酐	211
进料 2	偏苯三酸酐	69, 7
进料 3	实施例 4 的聚氨酯二醇	320
进料 4	DMEA	61, 4
	去离子水	552, 4
进料 5	去离子水	1027

[0078] 向配备搅拌器、气体进口、温度计、填充柱和冷凝器的 5 升四颈反应烧瓶中加入进料 1 的内容物。将反应混合物分级加热至 220℃并且保持直至酸值 < 4 。注意馏出物温度不超过 100℃。达到目标酸值范围时,取样,在丁基溶纤剂中于 60% TS 测得 Gardner Holdt 粘度为 V。然后当反应冷却至 160℃时,施加真空以除去任何残余的水。然后在 160℃下向烧瓶中加入进料 2 的内容物并且将反应混合物保持 30 分钟。然后冷却反应混合物并且在 150℃加入进料 3 的内容物。当反应混合物冷却至 $< 100^{\circ}\text{C}$,通过加入进料 4 和进料 5 产生水分散体。最终的分散体具有 50% 的固体含量和 7.0 的 pH 值。

[0079] 实施例 6

[0080] 由下列成分制备本发明的一种实施方案的水分散体：

[0081]

	原料	量 (g)
进料 1	新戊二醇	275
	二丙二醇	362
	间苯二甲酸	299
	马来酸酐	88
	丁基锡酸	0, 4
	偏苯三酸酐	173
进料 2	偏苯三酸酐	57
进料 3	DOWANOL DPM	87
进料 4	DMEA	50, 5
	去离子水	455
进料 5	去离子水	880

[0082] 向配备搅拌器、气体进口、温度计、填充柱和冷凝器的 5 升四颈反应烧瓶中加入进料 1 的内容物。将反应混合物分级加热至 220℃ 并且保持直至酸值 < 4。注意馏出物温度不超过 100℃。达到目标酸值范围时，取样，在丁基溶纤剂中于 60% TS 测得 Gardner Holdt 粘度为 T。然后当反应冷却至 160℃ 时，施加真空以除去任何残余的水。然后在 160℃ 下向烧瓶中加入进料 2 的内容物并且将反应混合物保持 30 分钟。然后冷却反应混合物并且在 150℃ 加入进料 3 的内容物。当反应混合物冷却至 < 100℃，通过加入进料 4 和进料 5 产生水分散体。最终的分散体具有 44% 的固体含量和 6.9 的 pH 值。

[0083] 实施例 7

[0084] 由下列成分制备本发明的一种实施方案的水分散体：

[0085]

	原料	量 (g)
进料 1	实施例 6 的水分散体	600
	去离子水	125

进料 2	苯乙烯	66
进料 3	硫酸亚铁铵	0,00135
	异抗坏血酸	0,203
	去离子水	15
进料 4	35%过氧化氢	0,93
	去离子水	5
进料 5	DMEA	1,8
	去离子水	5

[0086] 向配备搅拌器、气体进口、温度计的 2 升四颈反应烧瓶中加入进料 1 的内容物。在加热至 35℃的同时施加真空 10 分钟以除去溶解的氧。然后加入进料 2 的内容物,接着搅拌 5 分钟。当反应混合物达到 35℃时,加入进料 3 的内容物接着搅拌 3 分钟。然后加入进料 4 的内容物,跟着发生放热反应,将温度升高至 53℃。然后将反应加热到 60℃并且保持 1 小时。此后没有残余单体存在。冷却反应并加入进料 5。最终的分散体具有 40%的固体含量和 6.9 的 pH 值。该分散体的 5%四氢呋喃溶液表现出明显的混浊,表明交联微粒的存在。

[0087] 聚酯 A 和聚酯丙烯酸酯 B

[0088] 下面的涂料实施例各自采用聚酯 A 或聚酯丙烯酸酯 B 作为用于制备特定涂料的颜料糊中的成分。

[0089] 聚酯 A

[0090] 由下列成分制备聚酯 A:

[0091]

	原料	量 (g)
进料 1	Epon 880	188
	异壬酸	158
	乙基三苯基碘化磷	0.35
进料 2	Macol 98 ¹	492

	1,4- 环己烷二甲醇 (CHDM)	360
进料 3	马来酸酐	49
	偏苯三酸酐	288
进料 4	Dowanol DPM ²	165
进料 5	二甲基乙醇胺 (DMEA)	52.2
	去离子水	470
进料 6	去离子水	2329

[0092] ¹ 双酚 A- 环氧乙烷缩合物, 出自 BASF Corp.

[0093] ² 二丙二醇单甲醚, 出自 Dow Chemical Co.

[0094] 向配备搅拌器、气体进口、温度计和冷凝器的 5 升四颈反应烧瓶中加入进料 1 的内容物。将反应混合物加热至 150℃ 并且保持直至残余酸值 < 3。然后向烧瓶中加入进料 2 和进料 3 的内容物并且将反应混合物加热至 190℃ 最大值, 确保柱顶温度不超过 100℃。缓慢的氮气流帮助除去凝结水。一达到酸值 33, 就将反应冷却至 135℃, 此时在继续冷却至 < 100℃ 的情况下加入进料 4。当反应混合物冷却至 < 100℃ 时, 通过加入进料 5 和进料 6 产生水分散体。最终的分散体具有 32% 的固体含量和 6.5 的 pH 值。

[0095] 聚酯丙烯酸酯 B

[0096] 由下列成分制备聚酯丙烯酸酯 B:

[0097]

	原料	量 (g)
进料 1	实施例 A 的聚酯	1500
	DMEA	2.3
	去离子水	240
进料 2	甲基丙烯酸羟基丙酯	33.2
	苯乙烯	66.4
	丙烯酸丁酯	66.4

进料 3	异抗坏血酸	0.511
	去离子水	5
进料 4	硫酸亚铁铵	0.0034
	去离子水	5
进料 5	过氧化氢 (35%)	2.34
	去离子水	20
进料 6	DMEA	4.58
	去离子水	5

[0098] 向配备搅拌器、气体进口、温度计和冷凝器的 5 升四颈反应烧瓶中加入进料 1 的内容物。在将反应加热至 35℃ 的同时施加真空以除去溶解的氧。达到 35℃ 时,用氮气流打破真空并且在氮气氛围下继续反应。加入进料 2,接着搅拌 5 分钟,然后加入进料 3 和 4,接着搅拌 5 分钟。然后将进料 5 一齐加入并且在 2 分钟内接着发生放热。反应温度在 10 分钟内达到 55℃。然后将反应加热到 65℃ 并且保持 1 小时以确保完全的单体转化。然后将反应冷却到 35℃ 并加入进料 6。得到近乎透明的分散体,其具有 35% 的固体含量和 6.8 的 pH。

[0099] 涂料 (底漆) 实施例

[0100] 涂料实施例 1

[0101] 用下列成分制备颜料糊:

[0102]

原料	量 (g)
聚酯丙烯酸酯 B	40
去离子水	5.46
二甲基乙醇胺 (50% 溶液)	0.25
Drewplus L108 消泡剂 ¹	1.02
Byk-181 研磨添加剂 ²	1.85
炭黑 ³	0.14
二氧化硅 ⁴	0.50

硫酸钡 ⁵	25.95
二氧化钛 ⁶	23.42

[0103] ¹ 出自 Ashland Chemicals

[0104] ² 出自 Byk-Chemie

[0105] ³ 出自 Columbian Chemicals

[0106] ⁴ 出自 DeGussa

[0107] ⁵ 出自 Sachtleben Chemie

[0108] ⁶ 出自 Millennium Inorganics

[0109] 用高速 cowls 搅拌器分散这些成分 1 小时,然后在 Eiger 介质研磨机上研磨 11/2 小时。

[0110] 在颜料糊分散和研磨之后,向该颜料糊中加入下列成分:

[0111]

原料	量 (g)
实施例 1 的水分散体	131.76
二甲基乙醇胺 (50% 溶液)	1.38
Resimene 745 ⁷	20.00
矿物油精	1.60
M-Pyrol	3.00
辛醇	1.20
Byk-346 添加剂 ⁸	2.09
Byk-381 添加剂 ⁹	1.92
聚氨酯二醇 ¹⁰ (组分 B)	11.36
中和的经过磷酸盐处理的环 氧溶液 ¹¹ (组分 C)	12.50
去离子水	21.10

[0112] ⁷ 出自 INEOS

[0113] ⁸ 出自 Byk-Chemie

[0114] ⁹ 出自 Byk-Chemie

[0115] ¹⁰ 出自 King Industries

[0116] ¹¹ 出自 PPG Industries, Inc.

[0117] 然后将涂料试样稀释至 46 秒 #4 Din 杯粘度。

[0118] 涂料实施例 2

[0119] 用下列成分制备颜料糊：

[0120]

原料	量 (g)
聚酯 A	43.75
去离子水	5.99
二甲基乙醇胺 (50%溶液)	0.29
Drewplus L108 消泡剂	1.02
Byk-181 研磨添加剂	1.87
炭黑	0.14
二氧化硅	0.50
硫酸钡	25.95
二氧化钛	23.42

[0121] 用高速 cowls 搅拌器分散这些成分 1 小时,然后在 Eiger 介质研磨机上研磨 11/2 小时。

[0122] 在颜料糊分散和研磨之后,向该颜料糊中加入下列成分：

[0123]

原料	量 (g)
实施例 1 的水分散体	127.27
二甲基乙醇胺 (50%溶液)	1.33
Resimene 745	20.00
矿物油精	1.60
M-Pyrol	3.00
辛醇	1.20
Byk-346 添加剂	2.09
Byk-381 添加剂	1.92

聚氨酯二醇 (组分 B)	11.36
中和的经过磷酸盐处理的环氧溶液 (组分 C)	12.50
去离子水	14.06

[0124] 然后将涂料试样稀释至 52 秒 #4 Din 杯粘度。

[0125] 涂料实施例 3

[0126] 用下列成分制备颜料糊：

[0127]

原料	量 (g)
聚酯丙烯酸酯 B	80.00
去离子水	10.92
二甲基乙醇胺 (50%溶液)	0.57
Drewplus L108 消泡剂	2.03
Byk-181 研磨添加剂	3.71
炭黑	0.27
二氧化硅	1.00
硫酸钡	51.89
二氧化钛	46.84

[0128] 用高速 cowls 搅拌器分散这些成分 1 小时,然后在 Eiger 介质研磨机上研磨 11/2 小时。

[0129] 在颜料糊分散和研磨之后,向该颜料糊中加入下列成分：

[0130]

原料	量 (g)
实施例 1 的水分散体	98.82
二甲基乙醇胺 (50%溶液)	1.33
Resimene 745	19.66
矿物油精	1.60

M-Pyrol	3.00
辛醇	1.20
Byk-346 添加剂	2.09
Byk-381 添加剂	1.92
聚氨酯二醇 (组分 B)	11.36
中和的经过磷酸盐处理的 环氧溶液 (组分 C)	12.00
去离子水	12.92

[0131] 然后将涂料试样稀释至 47 秒 #4 Din 杯粘度。

[0132] 涂料实施例 4

[0133] 用下列成分制备颜料糊：

[0134]

原料	量 (g)
聚酯 A	43.75
去离子水	5.99
二甲基乙醇胺 (50% 溶液)	0.29
Drewplus L108 消泡剂	1.02
Byk-181 研磨添加剂	1.87
炭黑	0.14
二氧化硅	0.50
硫酸钡	25.95
二氧化钛	23.42

[0135] 用高速 cowls 搅拌器分散这些成分 1 小时,然后在 Eiger 介质研磨机上研磨 11/2 小时。

[0136] 在颜料糊分散和研磨之后,向该颜料糊中加入下列成分：

[0137]

原料	量 (g)
实施例 3 的水分散体	131.76
二甲基乙醇胺 (50% 溶液)	1.38
Resimene 745	20.00
矿物油精	1.60
M-Pyrol	3.00
辛醇	1.20
Byk-346 添加剂	2.09
Byk-381 添加剂	1.92
聚氨酯二醇 (组分 B)	11.36
中和的经过磷酸盐处理的 环氧溶液 (组分 C)	12.50
去离子水	9.25

[0138] 然后将涂料试样稀释至 50 秒 #4 福特杯粘度。

[0139] 涂料性能

[0140] 将涂料实施例 1-4 中的上述水基底漆组合物与涂料实施例 5 进行比较。涂料实施例 5 为用于 Hyundai-Alabama 的来自 DuPont 的灰色市售水基底漆。试验基材为出自 ACT Laboratories of Hillsdale, Michigan 的 4 英寸 × 12 英寸 CRS 板。该板用可从 DuPont 购得的可阳离子电沉积底漆 Cormax 6 电涂布。

[0141] 在 60% 相对湿度和 21℃ 下喷涂涂料实施例 1-5 (自动喷涂 2 个涂层, 涂层间有 60 秒环境闪蒸), 从而产生 40-50 微米的干膜厚度。接着使该板在环境温度下闪蒸 5 分钟, 在 80℃ 脱水 5 分钟然后在 150℃ 固化 25 分钟。第二组板在环境温度下闪蒸 5 分钟, 在 80℃ 脱水 5 分钟然后在 180℃ 固化 25 分钟以模拟烘烤过度的情况。

[0142] 该板用可从 PKAF 购得的 JWBMB202x 黑色水基底涂层涂上底涂层。该底涂层通过自动喷涂施涂 2 个涂层, 在环境条件下闪蒸 5 分钟并在 80℃ 脱水 5 分钟至 12 微米的干膜厚度。该板接着用可从 PKAF 购得的 JCCM1200 溶剂基透明涂层涂上面涂层。该透明涂层通过自动喷涂施涂 2 个涂层, 在环境条件下闪蒸 10 分钟并在 150℃ 完全固化 30 分钟至 45 微米的干膜厚度。然后用可从 BYK-Gardner 购得的 BYK-wavescan 测量每块板的外观。该仪器光学扫描表面上跨越 10cm 距离的起伏、明暗图案并且逐点检测反射光强度。测定的光学轮廓分成长期波动 (LW, 结构尺寸 0.6-10mm) 和短期波动 (SW, 结构尺寸 0.1-0.6mm)。

[0143] 用于测量抗流挂性的试验基材为出自 ACT Laboratories of Hillsdale, Michigan 的 4 英寸 × 18 英寸 CRS 板。该板用可从 PPG 购得的可阳离子电沉积底漆 ED6060 电涂布。

沿着每块板的整个长度对每块板穿 5mm 的孔从而确保适当的流挂能力。该板然后用涂料实施例 3 上底漆并且垂直闪蒸以使底漆从这些孔流动。然后以 mm 为单位测定流挂并且记录与对照底漆的流挂点对比的干膜厚度。

[0144] 用于测量抗爆孔性 (pop resistance) 的试验基材为出自 ACT Laboratories of Hillsdale, Michigan 的 4 英寸 × 18 英寸 CRS 板。该板用可从 PPG 购得的可阳离子电沉积底漆 ED6060 电涂布。然后使该板上底漆并在环境温度下水平闪蒸 5 分钟, 在 80℃ 脱水 5 分钟然后在 150℃ 固化 25 分钟。接着通过干膜厚度评价并记录爆孔。

[0145] 外观和耐用性试验结果示于表 1。表 1 中提供的数据表明, 与 DuPont Hyundai-Alabama 商业对照样相比, 涂料实施例 1-4 在类似的抗流挂性水平下具有改善的面涂层外观。涂料实施例 1-4 另外在更高的抗流挂性水平下显示与 PPG BBDC 商业对照样相当的外观。

[0146] 表 1

[0147]

	涂料固体	粘度 (sec)	LW	SW	爆孔 (μ)	流挂 (μ)
涂料实施例 1	52	46	3	14	51	51
涂料实施例 2	51	52	2	10	49	38
涂料实施例 3	57	47	3	12	50	41
涂料实施例 4	51	50	2	13	49	36
PPG BBDC	51	59	3	14	> 37	32
涂料实施例 5-DuPont	50	46	4	20	43	41

[0148] 用涂料实施例 3 和来自 DuPont 的涂料实施例 5 进行另外的试验。试验基材为出自 ACT Laboratories of Hillsdale, Michigan 的 4 英寸 × 12 英寸 CRS 板。该板用可从 DuPont 购得的可阳离子电沉积底漆 Cormax 6 电涂布。将该板暴露于 150℃ 的标称烘焙 30 分钟。然后该板用都从 PPG Industries 购得的 HMDB300135 底涂层和 HMCC1000R 透明涂层形成面涂层。

[0149] 用出自 Byk-Gardner 的三角度光泽度计 (micro-tri-gloss meter) 测量这些板的光泽度。据理解越高的数值表示越高、越理想的光泽度。在两个烘焙条件下评价光泽度。

[0150] 另外, 用 Pendulum 硬度测试仪进行并且按照 **König** 法测量这些试验板的硬度。

[0151] 另外测试这些板的耐溶剂性, 其中通过将一小池约 10 滴的丙酮放在每块板的表面上达 10 秒钟时间而进行。10 秒之后用毛巾布除去丙酮并且用木制刮刀刮擦沉积过丙酮的表面。由该木制刮刀留下的划痕数确定涂料实施例 3 和 5 的等级。

[0152] 用于测量面涂层 / 底漆附着力的试验基材为出自 ACT Laboratories of

Hillsdale, Michigan 的 4 英寸 × 12 英寸 CRS 板。该板用可从 DuPont 购得的可阳离子电沉积底漆 Cormax 6 电涂布。将涂料实施例 3 和 5 施涂于板上之后,该板在 180℃ 烘焙 30 分钟,然后用 HMDB300135 底涂层和 HMCC1000R 透明涂层形成面涂层。当板涂有面涂层之后,将它们在 140℃ 烘焙 20 分钟。然后通过使该板经受高压 (1200PSI)、热水 (70℃) **Kärcher** wand (Dampfstrahlprüfung PB0DC361, 按照 Daimler-Chrysler), 确定面涂层 / 底漆附着力。

[0153] 测试附着力的 PVC/Oiler/Rocker 板密封剂为在 Hyundai-Alabama 工厂商用的那些。

[0154] 物理性能试验结果示于表 2。表 2 中提供的数据表明,在保持抗片落性的同时,涂料实施例 3 与涂料实施例 5-DuPont Hyundai-Alabama 对照涂料相比具有改善的光泽度和硬度。

[0155] 表 2

[0156]

	光 泽 度 (20°/60°)	König 硬 度 (sec)	耐溶 剂性	VDA 抗 片落性	面涂层/底 漆附着力 ¹	密封剂附着力 (PVC/Oiler/RPP)
实施例 5 -DuPont	21/64	110	合格	合格	合格	P/P/P
涂料实施例 3	85/95	195	合格	合格	合格	P/P/P

[0157] 另外研究了固化温度对面涂层附着力 / 耐溶剂性和 **König** 硬度的影响。这些结果示于表 3。表 3 中提供的数据表明,涂料实施例 3 在保持面涂层 / 底漆附着力的同时在一定范围的固化温度下具有改善的硬度。

[0158] 表 3

[0159]

	烘焙温度	König 硬 度 (sec)	面涂层/底漆 附着力	耐溶剂性
实施例 5-DuPont	140℃	76	合格	不合格
	160℃	117	合格	合格
	170℃	136	合格	合格
涂料实施例 3	140℃	200	合格	合格
	160℃	202	合格	合格
	170℃	203	合格	合格

[0160] 涂料实施例 3 在 140℃ - 170℃ 的固化窗口内硬度 / 耐溶剂性的相对不变性意味着在没有性能损失的情况下可以将 150℃ - 160℃ 的标称底漆烘焙温度降低至 140℃。