

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09D 5/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97121462. X

[45] 授权公告日 2006年2月15日

[11] 授权公告号 CN 1242002C

[22] 申请日 1997.9.30 [21] 申请号 97121462. X

[30] 优先权

[32] 1996. 9. 30 [33] US [31] 723436

[32] 1996. 9. 30 [33] US [31] 723074

[71] 专利权人 巴斯福公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 B·奥尔曼 D·H·坎贝尔

J·E·埃克尔斯

W·H·奥尔伯姆

审查员 李明霞

[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 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

含有表面反应性微粒的抗划伤性清漆及用其  
抗划伤的方法

[57] 摘要

本发明涉及具有良好抗划伤性的涂料组合物以及改进涂料组合物抗划伤性的方法。所述涂料组合物包含：(A)含有可交联树脂及任意性可有可无的用于该可交联树脂的交联剂的成膜粘合剂体系；(B)基本无色的碳化物或无机微粒，在掺入涂料组合物中之前，其粒度范围约为1-1000纳米，而且该微粒可与成膜粘合剂体系的可交联部分反应；(C)用于可交联树脂、任意性可有可无的交联剂和微粒的溶剂体系，其中以可交联树脂、任意性可有可无的交联剂和无机微粒重量之和计，可交联树脂的存在量为约10-约80%(重量)，无机微粒的存在量为0.1-60.0%(重量)。

1、一种汽车用清漆涂料组合物，其特征在于它包括：

(A) 含有可交联树脂和可有可无的用于该可交联树脂的交联剂的成膜粘合剂体系；

(B) 基本无色的选自二氧化硅和氧化铝的微粒，其中微粒在掺入涂料组合物中之前其粒度范围为 1-1000 纳米，其中所述微粒选自 a) 可与成膜粘合剂体系的可交联部分反应的微粒；和 b) 在掺入涂料组合物中之前与偶联剂反应的微粒，其中偶联剂所含的主链部分是一种多价连接基团，其上具有可与微粒反应的第一官能团和可与成膜粘合体系的可交联部分反应的第二官能团，其中所述偶联剂包括选自聚硅氧烷和磷基，碳链长度为 1-12 个碳原子的烷基，选自如下的低聚物和聚合物：丙烯酸类、聚酯类、聚醚类、聚氨酯类、脲类、聚酰胺类、环氧类和醇酸类低聚物和聚合物，以及它们的混合物的多价主链；主链上可与微粒反应的第一官能团选自羟基、苯氧基、羟基醚、硅烷和氨基塑料官能团；以及主链上与交联剂反应的第二官能团选自氨基甲酸酯、羟基、异氰酸酯基、羧基、环氧基、胺、脲、酰胺、硅烷和氨基塑料官能团，这些基团可以是封端，或未封端的；以及 c) 它们的混合物；

(C) 用于可交联树脂和可有可无的交联剂的溶剂体系；

其中，以可交联树脂、可有可无的交联剂和微粒的重量之和计，可交联树脂的量为 10-80% 重量，微粒的存在量为 0.1~60.0% 重量。

2、权利要求 1 的涂料组合物，其特征在于所述微粒选自二氧化硅。

3、权利要求 1 的涂料组合物，其特征在于所述微粒的粒度范围为 2.0~200 纳米。

4、权利要求 1 的涂料组合物，其特征在于所述微粒以聚集态存在，直径范围为 4-50 纳米，而且以可交联树脂、可有可无的交联剂和微粒的重量之和计，微粒的存在量为 5-40% 重量。

5、权利要求 1、2、3 或 4 的涂料组合物，其特征在于微粒包括与偶联剂反应的微粒，其中偶联剂包含主链部分，该主链部分是一种多价

连接基团,其上具有可与微粒反应的第一官能团和可与交联剂反应的第二官能团。

6、权利要求 5 的涂料组合物,其特征在于可与交联剂反应的官能团包括氨基甲酸酯官能团。

7、权利要求 1、2、3 或 4 的涂料组合物,其特征在于微粒的表面含有 SiOH 反应性官能团。

8、权利要求 6 的涂料组合物,其特征在于交联剂包含氨基塑料官能团或硅烷官能团。

9、权利要求 1 的涂料组合物,其特征在于所述微粒选自气相法二氧化硅和胶体二氧化硅。

10、一种改进汽车用清漆涂料组合物抗划伤性的方法,其特征在于包括:

I) 向底材上涂覆着色涂料组合物;

II) 使步骤 I) 中涂覆的涂料组合物成膜;

III) 向步骤 II) 中形成的涂膜上涂覆权利要求 1 的清漆涂料组合物;

以及

IV) 分别烘烤或同时烘烤底漆和清漆,从而在底材上形成固化的涂膜。

11、权利要求 10 的方法,其特征在于以可交联树脂、可有可无的交联剂和微粒的总重量计,微粒的存在量为 5.0-40%重量。

## 含有表面反应性微粒的抗划伤 性清漆及用其抗划伤的方法

### 技术领域

本发明涉及一种显示出良好抗划伤性的涂料组合物以及一种改进涂料组合物抗划伤性的方法。

### 背景技术

包括汽车最外层涂料在内的清漆涂料组合物易受到由许多因素引起的损伤。这些因素包括环境中的散落物、暴露在由日光发射的紫外线辐射中、暴露在高相对湿度及高温中、由导致划痕和涂膜碎落的小而硬的物品产生的缺陷。

较硬的涂膜可以提供更加耐环境侵蚀的清漆涂层，然而却产生了抗划伤性较弱的涂膜。较软的涂膜可以提供更加耐划伤但耐环境侵蚀性较弱的涂层。

因此，最好能产生一种就各种形式的耐损伤性而言具有最佳综合性能的涂层。为了获得商业上的成功，涂层应当提供尽可能多的有利性能。任何特定涂层的全部性能的总和决定了它在现实汽车涂料领域的价值。

### 发明内容

因此，本发明的目的是提供一种表现出良好抗划伤性而不损害涂料在其它方面耐久性的清漆涂料组合物。

本发明涉及具有良好抗划伤性的清漆涂料组合物以及改进清漆涂料组合物抗划伤性的方法。涂层的抗划伤性通过向涂料组合物中加入反应性无机微粒得以改进。

本发明的清漆涂料组合物包括：

(A) 含有可交联树脂和可有可无的用于该可交联树脂的交联剂的成膜粘合剂体系；

(B) 基本无色的选自二氧化硅和氧化铝的微粒，该微粒选自 a) 可与成膜粘合剂体系的可交联部分反应的微粒，b) 在掺入涂料组合物中之前与偶联剂反应的微粒，和 c) 它们的混合物，且在掺入涂料组合物中之前，该微粒的粒度范围为 1-1000 纳米；

(C) 用于可交联树脂和可有可无的交联剂的溶剂体系；

其中，以可交联树脂、可有可无的交联剂和无机微粒的重量之和计，可交联树脂的量为10-80%（重量），无机微粒的存在量约为0.1-60%（重量），优选为5.0-40%（重量）。

本发明的改进汽车用清漆涂料组合物抗划伤性的方法包括：I) 向底材上涂覆着色涂料组合物；II) 使步骤I)中涂覆的涂料组合物成膜；III) 向步骤II)中形成的涂膜上涂覆以上所述的本发明的清漆涂料组合物；以及IV) 分别烘烤或同时烘烤底漆和清漆，从而在底材上形成固化的涂膜。

本发明的涂料组合物包含一种含有主要可交联树脂的粘合剂体系。可交联树脂可以是任何适于用在水基或基本上为溶剂基的清漆涂料组合物中的可交联树脂。本文所用术语“可交联树脂”的含义不仅包括可在加热条件下交联的那些树脂，而且包括可不靠加热交联的那些树脂。这些可交联树脂的例子包括热固性的丙烯酸树脂、氨基塑料树脂、聚氨酯树脂、氨基甲酸酯树脂、碳酸酯树脂、聚酯树脂、环氧树脂、聚硅氧烷树脂和聚酰胺树脂。如果需要，这些树脂也可以含有多于一种的官能团，例如，聚酯酰胺、聚氨酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯等。

丙烯酸树脂是指一般公知的丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类衍生物、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、以及丙烯腈和甲基丙烯腈的加聚物和共聚物。丙烯酸和甲基丙烯酸的酯类衍生物的例子包括丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，如丙烯酸和甲基丙烯酸的乙酯、甲酯、丙酯、丁酯、己酯、乙基己酯和月桂酯，还包括烷基部分具有至多约20个碳原子的类似的酯。而且，可以很容易地使用羟烷基酯。这类羟烷基酯的例子包括丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸3-羟丙基-4-羟丁基酯、以及烷基部分至多具有约5个碳原子的这类酯的混合物，需要时，可以将各种其它烯属不饱和单体用于丙烯酸树脂的制备中，这些烯属不饱和单体的例子包括：任意性可有可无地带有卤素取代基的乙烯基芳烃，如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -氯代苯乙烯；任意性可有可无地带有卤素取代基的非芳族单烯烃和双烯烃，如异丁烯、2,3-二甲基-1-己烯、1,3-丁二烯、氯乙烯、氯丁二烯等；以及有机酸和无机酸的酯，如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、醋酸异丙烯酯、乙烯基氯、烯丙基氯、 $\alpha$ -氯代醋酸乙烯酯、马来酸二甲酯等。

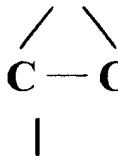
以上可聚合单体为可以使用的含  $\text{CH}_2=\text{C} \lt$  的单体代表物，但是，基本上任何可共聚单体都可以使用。

氨基塑料树脂是指一般公知的醛与含氨基或酰氨基物质的缩合产物，氨基塑料树脂的实例包括甲醛、乙醛、巴豆醛、苯甲醛及其混合物与脒、三聚氰胺或苯并胍胺（benzoguanimine）的反应产物。优选的氨基塑料树脂包括由醇和甲醛与脒、三聚氰胺或苯并胍胺反应得到的醚化（即烷基化）产物。制备这些醚化产物的合适的醇的实例包括：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇、叔丁醇、己醇、苜醇、环己醇、3-氯丙醇和乙氧基乙醇。

聚氨酯树脂是指一般公知的由有机多异氰酸酯与含有活泼氢原子（例如存在于羟基和氨基部分）的有机化合物制备的热固性树脂。一般用于单组分涂料组合物中的聚氨酯树脂的一些实例包括：异氰酸酯改性的醇酸树脂。一般用于双组分涂料组合物中的基于聚氨酯树脂的体系实例包括有机多异氰酸酯或以异氰酸酯封端的预聚物与含有活泼氢（如存在于羟基中或氨基中）的物质和催化剂（如有机锡盐，例如二月桂酸二丁基锡）的组合。第二组分中的含活泼氢物质为一般公知可用于这类双组分聚氨酯树脂体系的聚酯多元醇、聚醚多元醇或丙烯酸多元醇。

聚酯树脂是一般公知的，并且是采用多元醇和多元羧酸通过常规方法制备的。合适的多元醇实例包括：乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、1, 6-己二醇、1, 4-环己二醇、1, 4-环己烷二甲醇、1, 2-双（羟乙基）环己烷和 2, 2-二甲基-3-羟基丙酸酯。合适的多元羧酸实例包括：邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、琥珀酸、马来酸、戊二酸、丙二酸、庚二酸、2, 2-二甲基琥珀酸、3, 3-二甲基戊二酸、2, 2-二甲基戊二酸、富马酸和衣康酸。上述酸的酐只要存在也可以使用，而且上述酸的酐也包括在术语“多元羧酸”中。此外，以类似于酸的方式反应形成聚酯的物质也是可用的。这类

物质包括内酯和羟基酸，内酯如己内酯、丙内酯和甲基己内酯，以及羟基酸如羟基己酸和二羟甲基丙酸。在制备聚酯树脂时如果采用了三元醇或更多元的醇，则可以使用一元羧酸如乙酸和苯甲酸。并且，聚酯的含义包括用脂肪酸或脂肪酸的甘油酯油类改性的聚酯（即常规的醇酸树脂）。醇酸树脂一般是在催化剂如引起酯化的硫酸或磺酸的存在下，通过多元醇、多元羧酸和由干性、半干性和非干性油衍生的脂肪酸以各种比例进行反应而产生的。合适的脂肪酸实例包括饱和及不饱和酸如硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、棕榈酸、亚油酸、亚麻酸、十八碳三烯-4-酮酸和桐酸。

$$\text{O}$$


环氧树脂是一般公知的，并且是指含有超过 1 个式—C—C—的

1, 2-环氧基的化合物（即多环氧化物）或化合物的混合物。该多环氧化物可以是饱和或不饱和的，脂族、脂环族、芳族或杂环的。合适的多环氧化物的实例包括一般公知的多酚的多缩水甘油醚和/或含有 1, 2-环氧基侧基和/或端基的丙烯酸树脂类多环氧化物。多酚的多缩水甘油醚例如可在碱的存在下，通过多酚与表氯醇或二氯醇（dichlorohydrin）的醚化而制成。合适的多酚实例包括：1, 1-双（4-羟苯基）乙烷、2, 2-双（4-羟苯基）丙烷、1, 1-双（4-羟苯基）异丁烷、2, 2-双（4-羟苯基）乙烷、2, 2-双（4-羟苯基）丙烷、1, 1-双（4-羟苯基）异丁烷、2, 2-双（4-羟基叔丁基苯基）丙烷、双（2-羟萘基）甲烷、和它们的氢化衍生物。例如，通过改变表氯醇与多酚的摩尔比例，可以产生各种分子量的多酚的多缩水甘油醚。

环氧树脂还包括单核多元酚的多缩水甘油醚，如同苯二酚、焦栲酚、氢醌和焦儿茶酚的多缩水甘油醚。

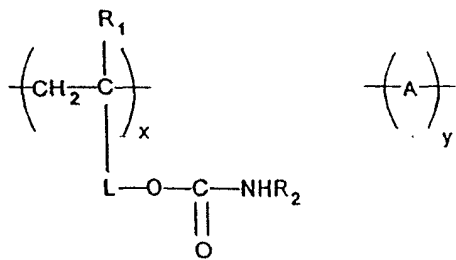
环氧树脂还包括多元醇的多缩水甘油醚，如表氯醇或二氯醇与含有 2-4 个羟基的脂族和环脂族化合物（例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、二

丙二醇、三丙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、甘油、1, 2, 6-己三醇、季戊四醇和 2, 2-双(4-羟基环己基)丙烷) 的反应产物。

环氧树脂另外还包括多元羧酸的多缩水甘油酯, 如一般公知的己二酸、邻苯二甲酸等的多缩水甘油酯。

也可以使用含有环氧基的加聚树脂。这些多环氧化物可以通过环氧官能的单体(如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚)任意性可有可无地与烯属不饱和单体(如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸异冰片酯)组合进行加聚而产生。

氨基甲酸酯聚合物可以用下式的无规重复单元表示:



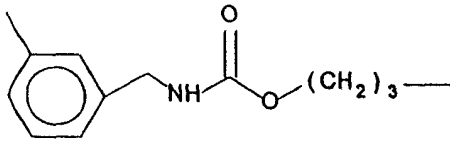
上式中,  $\text{R}_1$  表示 H 或  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2$  表示 H、最好具有 1-6 个碳原子的烷基, 或最好具有至多 6 个环碳原子的环烷基。应当认识到, 术语烷基和环烷基包括被取代的烷基和环烷基, 例如被卤素取代的烷基或环烷基。但是, 应避免那些会对固化的材料性能有不利影响的取代基。例如, 认为醚键易于水解, 应避免使其处于会将醚键引入交联基质的位置。 $x$  和  $y$  的值表示重量百分数,  $x$  为 10-90%, 优选为 40-60%, 而  $y$  为 90-10%, 优选为 60-40%。

上式中, A 表示由一种或多种烯属不饱和单体得到的重复单元。这些用来与丙烯酸单体共聚的单体是本领域公知的。它们包括丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯, 例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯等; 还包括乙烯基单体, 如不饱和的间四甲基二甲苯的异氰酸酯(m-tetramethyl xylene isocyanate) (由 American Cyanamid

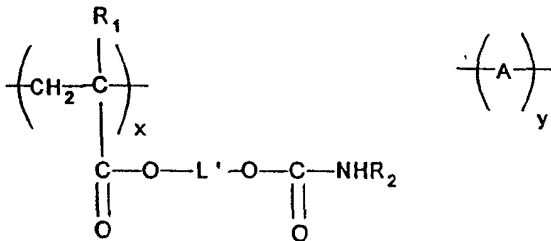


公司以 TMI® 商标出售)、苯乙烯、乙烯基甲苯等。

L 代表二价连接基团, 优选为具有 1-8 个碳原子的脂族连接基、环脂族连接基或具有 6-10 个碳原子的芳族连接基。L 的例子包括:



—(CH<sub>2</sub>)—、—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—、—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—等。在一个优选实施方案中, —L—用—COO—L'—表示, 其中 L' 是二价连接基团。因此, 在本发明的一个优选实施方案中, 聚合物成分 (a) 是用下式的无规重复单元表示的:



式中, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、A、x 和 y 的定义同上。L' 可以是二价脂族连接基团, 优选具有 1-8 个碳原子, 例如—(CH<sub>2</sub>)—、—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—、—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—等; 或者是二价环脂族连接基团, 最好具有最多 8 个碳原子, 例如环己基等。但是, 根据用于制备聚合物的方法, 可以使用其它二价连接基团。例如, 如果将氨基甲酸羟烷基酯加合到异氰酸酯官能的丙烯酸聚合物上, 连接基团 L' 将包括作为异氰酸酯残基的—NHCOO—氨基甲酸乙酯键。

需要时, 尤其当可交联树脂包含具有活泼氢或氨基官能团的热固性树脂时, 可以将一般公知的交联剂掺入本发明的组合物中。

正如本领域技术人员所熟知的, 对交联剂的选择取决于诸如与成膜树脂的相容性、成膜树脂上官能基团的特定类型等各种因素。交联剂的使用是通过缩合反应或非自由基加成反应或这两者的结合使成膜树脂交联。例如, 当热固性反应物在水分的存在下能够交联时, 或者当该反应物包含带有能参与交联反应的互补基团的单体时, 如需要, 可以省去交联剂。

有代表性的交联剂实例包括封端和/或未封端的二异氰酸酯、双环氧化合物、氨基塑料、苯酚/甲醛加合物、氨基甲酸酯、硅氧烷基团、环状碳酸酯基团和酞基团。这类化合物的实例包括三聚氰胺甲醛树脂（包括单体的或聚合的三聚氰胺树脂以及部分或全部烷基化的三聚氰胺树脂）、脲树脂（例如，诸如脲甲醛树脂的羟甲基脲，诸如丁基化脲甲醛树脂的烷氧基脲）、聚酞（例如聚琥珀酞）和聚硅氧烷（例如三甲氧基硅氧烷）。诸如三聚氰胺甲醛树脂或脲甲醛树脂的氨基塑料树脂是特别优选的。更优选的是一个或多个氨基氮被氨基甲酸酯基取代的氨基塑料树脂。当氨基塑料树脂用作交联剂时，特别合适的是三聚氰胺—甲醛缩合物，其中大部分羟甲基通过与一元醇反应而被醚化。

本发明的涂料组合物含有分散于涂料组合物中的基本上无色、基本为无机的微粒。在掺入涂料组合物中之前，这些无机微粒的平均直径范围为 1.0—1000 纳米（即 1.0—1000 毫微米），优选 2—200 纳米，最优选 4—50 纳米。

适于本发明涂料组合物的基本为无机的微粒在掺入涂料组合物中之前呈溶胶状，优选为微粒的有机溶胶。本发明组合物所用的基本无机微粒的特别有效种类包括各种二氧化硅颗粒的硅溶胶，这些二氧化硅颗粒的粒度在前述范围内，并且具有上述表面改性。

适于本发明组合物的微粒包括碳化物和基本无机的化合物。基本无机的微粒可包括一种核，该核例如主要为单一无机氧化物如胶体二氧化硅、气相法二氧化硅或无定形二氧化硅，或是氧化铝，或是其上沉积着另一种无机氧化物的无机氧化物。然而，适于本发明涂料组合物的无机微粒通常是基本无色的，从而不会严重干扰涂料组合物未着色时的透光性。应当认识到，尽管基本无机的微粒可以是离散的或通过物理和/或化学方法结合成聚集体，并且尽管给出的微粒样品的粒度一般将落入一定范围内，但基本无机微粒的平均直径仍将介于 1—

150 纳米的范围内。作为用于掺入涂料组合物中的原料，基本无机的微粒应当呈适于分散在涂料组合物中的形态，由此在分散后，该基

本无机的微粒保持一段时间的稳定分散，这段时间至少足以不阻碍将涂料组合物用于其预期目的。例如，根据无机微粒的尺寸和制备涂料组合物所用的其它成分的性质，含有分散的无机微粒的涂料组合物在经过一段时间后，其中分散的无机微粒有沉淀的倾向，但是这些微粒可以采用如常规的涂料混合法进行再分散，这应当认为落在本发明的范围内。

特别理想的一类用于本发明组合物的基本无机的微粒包括许多种小颗粒状胶态二氧化硅的溶胶，这些二氧化硅的平均直径为 1—1000 纳米 (nm)，优选为 2—200nm，最优选为 4-50 nm，这些二氧化硅在颗粒最初形成期间和/或之后已表面改性。这类二氧化硅可以通过各种方法制成各种形态，这些形态例如包括有机溶胶和混合溶胶。用于本文的术语“混合溶胶”的含义包括分散介质包含有机液体和水两者的那些胶态二氧化硅分散体。这类小颗粒状胶态二氧化硅很容易得到，它们基本上是无色的，并且当涂料组合物中不含染料和颜料时，这些二氧化硅的折射率使其适于与各种可交联树脂和溶剂体系相结合以形成基本透明的涂料组合物。此外，根据二氧化硅与涂料组合物中所用的特定可交联树脂和溶剂体系的相容性，可以使用具有适当粒度并且具有不同程度疏水性、亲水性、疏有机物质性和亲有机物质性的二氧化硅。

通常用于本发明组合物的二氧化硅包括具有下述二氧化硅终态颗粒的普通胶态形式，所述二氧化硅终态颗粒至少在掺入涂料组合物之前其表面可以含有化学键合的含碳部分，以及诸如在二氧化硅表面内物理结合或化学键合的无水  $\text{SiO}_2$  基团、 $\text{SiOH}$  基团、各种离子基团的基团，吸附的有机基团，以及它们的结合，这取决于所需二氧化硅的特定性能。

微粒可以通过其固有的反应性（例如  $\text{SiOH}$  基团的存在）与粘合剂反应，或者可以用许多种烷氧基硅烷偶联剂（例如缩水甘油基烷氧基硅烷、异氰酸根合烷氧基硅烷、氨基烷氧基硅烷和氨基甲酰基烷氧基硅烷）中的一种将该反应性转化。当使用氨基塑料或硅烷交联剂时，

二氧化硅上的反应性基团使之无需其它处理就能通过反应进入可交联树脂中。

当二氧化硅表面对可交联树脂或交联剂无反应性时，无机颗粒需与一种偶联剂反应，该偶联剂包含一种具有能共价键合到无机颗粒上的第一官能团并具有能交联入可交联树脂中的第二官能团的化合物，这两种官能团都通过反应被带到偶联剂主链上。该偶联剂主链是一种多价连接基团。这些多价连接基团的实例包括多价基团如聚硅氧烷和磷基，碳链长度为 1-12 个碳原子的烷基，低聚物或聚合物如丙烯酸类、聚氨酯类、聚酯类、聚醚类、聚酰胺类、环氧类、脲类和醇酸类低聚物和聚合物。

与无机颗粒反应的第一官能团的实例包括羟基、羟基醚、苯氧基、硅烷和氨基塑料官能团。当需要亲水官能团时（例如用于水基涂料中），可以使疏水官能团与诸如酸的基团反应以提供亲水官能团。这些加入的亲水基团可以交联入固化的涂膜中，也可以不交联入固化的涂膜中。

与可交联树脂反应的第二官能团包括氨基甲酸酯、异氰酸酯、羧基、环氧基、羟基、胺、脲、酰胺、氨基塑料和硅烷官能团。就本发明而言，优选的反应官能团是羟基、氨基甲酸酯、异氰酸酯或氨基塑料官能团。必要时，这些基团可以在与无机微粒反应前被封端，然后被解封从而与交联剂或可交联树脂反应。作为另一种可选方案，可以在通过反应结合到微粒上之后，将与交联剂或可交联树脂反应的官能团结合到偶联剂上。

$$A_2$$

$$|$$

就本发明而言，优选的偶联剂具有以下式： $A_1O - Si - A_4X$ ，

$$|$$

$$A_3$$

其中  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  和  $A_4$  可相同或不同，为氢或 1-20 个碳原子的烷基，烷基部分具有 1-20 个碳原子的烷氧基烷基。 $SiOA_1$  键可以水解并与无

机颗粒表面反应。X 基团包括任何可与涂料组合物中的可交联树脂或交联剂反应的官能度。这类官能度的实例已在前面陈述过。X 基团优选包括氨基甲酸酯、羟基、环氧或异氰酸酯官能度，最优选的是氨基甲酸酯。异氰酸酯类、胺类和羟基类偶联剂可以市场购得。可从市场上购得的硅烷偶联剂的实例包括 Dow Corning 21 号添加剂——一种氨基甲氧基硅烷；Dow Corning Z-6040——一种缩水甘油氧基官能的硅烷；以及 Silquist A 1310——一种氟酸根合官能的硅烷。

作为可选方案，通过形成一种二氧化硅在醇（如低级一元醇或含有醇的醚）中的胶态分散体，随后使该二氧化硅与化合物反应，以便提供可与可交联树脂或交联剂反应的官能度，从而使羟基、羟基醚或硅烷反应到二氧化硅上。这种官能度可以通过形成一种二氧化硅在醇中的胶态分散体而产生，所述的醇如低级一元醇，这些低级一元醇的例子包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇，和含有醇的醚，如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二甘醇单甲醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚和二丙二醇单丁醚。

这种分散体可以这样制备：在控制下向醇中加入水性硅溶胶，同时在不足以使醇羟基与胶体二氧化硅的硅烷醇基之间发生显著化学反应的条件下除去水，例如用蒸馏法除去水。

本发明的清漆组合物可包括溶剂基或水基体系，或者可以是粉末或粉末浆体系。本文所用的术语“溶剂基体系”就广义来说，其含义包括真正的溶剂以及可交联树脂和任意性可有可无的交联剂所用的液态稀释剂，这种液态稀释剂不是这些成分的真正溶剂。该溶剂体系是有机溶剂、有机溶剂混合物、有机溶剂和水的混合物或仅为水。当溶剂体系既含水又含有机部分时，所述成分通常可按使用的比例混溶。溶剂体系与可交联树脂之间的关系取决于这些材料的相对性质和其相对用量。诸如溶解性、混溶性、极性、亲水性、疏水性这类的因素是可以考虑的因素。

在本发明的一个优选实施方案中，溶剂在清漆组合物中的存在量为 0.01 — 99%（重量），优选为 10 — 60%（重量），更优选

为 30—50% (重量)。

实施本发明过程中所用的清漆组合物可以包含一种增进固化反应的催化剂。例如, 当以氨基塑料化合物、特别是单体的三聚氰胺作为成分 (b) 时, 可以用强酸催化剂增进固化反应。这类催化剂是本领域公知的, 包括如对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、十二烷基苯磺酸、酸式磷酸苯基酯 (phenyl acid phosphate)、马来酸单丁酯、磷酸丁酯、和羟基磷酸酯。其它可用于本发明组合物中的催化剂包括路易斯酸。

清漆组合物也可以包含任意性可有可无的成分如各种填料、增塑剂、抗氧剂、表面活性剂、促进干燥或固化的催化剂、流动控制剂、触变剂以及抗流挂用添加剂和/或颜料。

可以用许多本领域公知方法中的任何方法将涂料组合物涂覆到物体上。这些方法包括如喷涂、浸涂、辊涂、幕式淋涂等。对于车身面板而言, 喷涂法是优选的。

清漆组合物可涂覆到其上带有着色底漆组合物的底材上。适用于这类复合涂料的着色底漆组合物是本领域公知的, 无需在本文中详细说明。本领域中已知可用于底漆组合物的聚合物包括丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、醇酸树脂和聚硅氧烷。优选的聚合物包括丙烯酸聚合物和聚氨酯。在本发明的一个优选实施方案中, 底漆组合物还使用了氨基甲酸酯官能的丙烯酸聚合物。底漆用聚合物优选为可交联的, 并因此包含一种或多种可交联官能团。这些基团包括如羟基、异氰酸酯、胺、环氧基、丙烯酸酯、乙烯基、硅烷和乙酰乙酸酯基团。这些基团可以按这样的方式被掩蔽或封端, 以使得在所要求的固化条件下、一般是在升高的温度下, 被掩蔽或封端的基团被解封并可参与交联反应。有用的可交联官能团包括羟基、环氧基、酸基、酰基、硅烷基和乙酰乙酸酯基。优选的可交联官能团包括羟基官能团和氨基官能团。

底漆用聚合物可以是可自交联的, 或者可以需要一种与聚合物的官能团反应的分开的交联剂。当聚合物含有羟基官能团时, 交联剂例如

可为氨基塑料树脂、异氰酸酯和封端的异氰酸酯（包括异氰脲酸酯）、以及酸或酐官能的交联剂。

在用上述涂层涂覆物体后，这些组合物需经受使涂层固化的条件。尽管可以采用各种固化方法，但热固化法是优选的。通常，热固化是通过将涂覆的物体暴露在高温下而实现的，这种高温主要是由辐射热源提供的。固化温度随着交联剂中所用的特定封端基团而变化，但该温度一般在 93-177 °C 的范围内，优选为 121-141 °C。固化时间随着所用特定成分和诸如涂层厚度的物理参数而变化，但固化时间范围一般为 15-60 分钟。

#### 具体实施方式

本发明将通过以下非限制性实施例进行说明。

#### 实施例 1

##### 氨基甲酸酯官能的硅烷偶联剂

向一个处于惰性气氛中的 1L 烧瓶内加入 275.7g 甲基戊基酮、205g 3-异氰酸根合丙基-1-三甲氧基硅烷和 0.16g 二月桂酸二丁基锡。然后将该体系加热到约 40 °C，再加入 119g 氨基甲酸羟丙酯，接着加入 14g 甲基戊基酮。将该体系保持在约 40 °C，直至经 IR 光谱测定法测定反应完全为止，然后加入 10g 甲醇。终产物的理论 NV 值为 50%，氨基甲酸酯官能团为 325 克/当量，甲氧基官能团为 108.3 克/当量（或者 Si(OMe)<sub>3</sub> 的官能团为 325 克/当量）。

#### 实施例 2

##### 氨基甲酸酯官能的二氧化硅 A

向 400g 胶体二氧化硅（购自 Nalco colloids 的 Nalco 1057）中加入 4g 水和 22.5g 实施例 1 中的偶联剂。然后将该混合物在 140 ° F（60 °C）的烘箱中放置 16 小时。

实施例 3A-3C 是清漆组合物

#### 实施例 3A

对比用清漆

264.1g 不含二氧化硅的 URECLEAR<sup>®</sup> 清漆

<sup>1</sup>URECLEAR®是一种含有氨基甲酸酯官能的丙烯酸树脂清漆的注册商标，该产品可从 BASF 公司购得。

### 实施例 3B

带有未处理二氧化硅的清漆

在搅拌下将 264.1g 实施例 3A 中使用的 URECLEAR®与 62.85g 不含偶联剂的 Nalco 1057 胶体二氧化硅和 54.0g 甲基异戊基酮（甲基-2-己酮）混合。

### 实施例 3C

带有经过表面处理的二氧化硅的清漆

在搅拌下将 264.1g 实施例 3A 使用的 URECLEAR®与 62.85g 实施例 2 的氨基甲酸酯官能的二氧化硅和 60g 甲基戊基酮（甲基-2-己酮）混合。

将这些清漆以湿碰湿方式喷涂到涂覆在电沉积法打底的 4" × 12" 板上的黑色高固含量底漆上。将这些板在室温下晾干 10 分钟，然后于 270 ° F ( 132.2 ° C ) 固化 20 分钟。24 小时后测定抗划伤性和耐损伤性。

使上述板经受抗划伤及耐损伤试验，试验中，进行试验的人员未察觉到被测涂料组合物的变化。该试验方法是 Test Method FL-TM-BI-161-01 试验，该试验在下面阐述。

将板老化 24 小时。测定三块板。在每块板上划分出三个 1.5" × 4" 的具有良好光泽、影像清晰度 ( DOI ) 并且污垢很少或无污垢的区域，并测量其光泽度。用光泽计上的统计方法测量光泽度，通过以下方法测量三个区域中每个区域的起始光泽度：每个区域中至少取三个读数的平均值，且光束与 4" 长度方向垂直。测出平均起始光泽度以及每个光泽度值的标准偏差。标准偏差小于 0.5 光泽度单位，而且三个平均值的范围小于 1.5 光泽度单位。

将一块 50mm × 50mm 见方的 3M 砂纸切开并放在方毛毡上，使磨料侧远离毛毡。将这两块方毛毡固定在耐摩擦牢度测量仪 ( Crockmeter ) 的机械手上，使毛毡处于耐摩擦牢度测量仪的机械手



与砂纸之间。相应于损伤方向的砂纸方向保持恒定。用软管夹固定两块方毛毡。将板放在耐摩擦牢度测量仪上使机械手磨损板上划分出的三个区域中的一个。摩擦牢度测量仪的运动方向平行于4"长度方向。被测表面经受10次摩擦牢度测量仪的往返行程。在板的另外两个区域重复该损伤过程，每次需更换砂纸。用与测量第一次光泽度的方法相同的方法再次测量三个损伤区域中每一个的光泽度。光泽度保留程度越高，表明划伤越轻。

测试结果列于表1中。

表 1

实施例 3A-3C 的抗划伤及耐损伤结果

实施例	光泽度保留值
3A (对比)	80.7%
3B	89.2%
3C	93.9%

#### 实施例 4

##### 聚合的氨基甲酸酯官能的硅烷偶联剂

制备一种羟基当量为1650克/当量、不挥发成份含量为95%的羟基官能的氨基甲酸酯树脂。向922g该羟基官能的氨基甲酸酯丙烯酸树脂中加入以下成分：

成分	重量 (g)
F) Silquest A-1310 硅烷	123.8
G) 醋酸戊酯 (尿烷级)	20.0
H) 醋酸戊酯	127.3
正丁醇	10.0

## 实施例 5

### 氨基甲酸酯官能的二氧化硅 B

向 1500g 胶体二氧化硅（购自 Nalco colloids 的 Nalco 1057）中加入 60g 实施例 4 的偶联剂。然后将该混合物在 140 ° F（60 ° C）的烘箱中放置 16 小时。这样就产生了 31.3% 不挥发成份含量的氨基甲酸酯官能的胶体二氧化硅分散体。

## 实施例 6A-6C

### 实施例 6A

#### 带有氨基甲酸酯官能的二氧化硅的清漆

通过将 260.1g 实施例 5 的氨基甲酸酯官能的二氧化硅 B 加到 134.3g URECLEAR®清漆<sup>1</sup>中制成样品 6A，URECLEAR®清漆是一种含有氨基甲酸酯官能的丙烯酸树脂的清漆，由 BASF 公司出售，NV 值为 75.4%。这样就得到了固体二氧化硅分散体占固体 URECLEAR®重量的 75% 的清漆。

### 实施例 6B

#### 带有氨基甲酸酯官能的二氧化硅的清漆

将 208.0g 实施例 5 的氨基甲酸酯官能的二氧化硅 B 加到 277.5g NV 值为 72.4% 的实施例 6A 所述的 URECLEAR®清漆中。这样就得到了固体二氧化硅分散体占固体 URECLEAR®重量的 30% 的清漆。

### 实施例 6C

#### 不含氨基甲酸酯官能的二氧化硅的清漆

如实施例 6 中所述的 URECLEAR®清漆，NV 值为 54%。

将这些清漆以湿碰湿方式喷涂到涂覆在电沉积法打底的 4" × 12" 板上的黑色高固含量底漆上。于 270 ° F(132.2 ° C) 将这些板固化 20 分钟。冷却后，采用上述测定方法（FL-TM-BI-161-10）测定抗划伤性和耐损伤性。光泽度保留程度越高，表明划伤越轻。

## 表 2

### 耐划伤性

---

实施例	光泽度保留值
6A	95.0%
6B	86.0%
6C (对比)	77.3%