



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101490123 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200780026219.7

(22) 申请日 2007.05.16

(30) 优先权数据

60/800,807 2006.05.16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.01.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/011715 2007.05.16

(87) PCT申请的公布数据

W02007/136645 EN 2007.11.29

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

专利权人 拜尔材料科学有限责任公司

拜尔材料科学股份公司

(72) 发明人 J·T·阿当斯 R·J·巴索蒂

L·A·卢因 R·哈尔帕普 D·马格

M·W·沙弗 J·L·阿当斯

J·W·奥内尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李进 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08G 18/62(2006.01)

C08G 18/78(2006.01)

C08G 18/79(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1582309 A, 2005.02.16, 权利要求
9, 15-30、说明书第4页第4段。

CN 1391589 A, 2003.01.15, 权利要求1和2、
说明书第3页第1段。

审查员 张超

权利要求书 2 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

用于汽车再整修的高生产率涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及涂料组合物,更具体地涉及通过
将聚异氰酸酯加合物混合物结合到涂料组合物中
作为交联物而快速硬化以供打磨或抛光的高生产
率涂料组合物。此类涂层尤其适用于再整修汽车
和卡车。

1. 一种含脲的聚异氰酸酯加合物混合物,所述加合物混合物包含
 - a) 至少一种脂族异氰酸酯三聚体 ;和
 - b) 至少一种环脂族异氰酸酯三聚体在 c) 成脲剂存在下的反应产物 ;其中所述脂族异氰酸酯三聚体与环脂族异氰酸酯三聚体的摩尔比为 2 : 1-1 : 5,反应产物的平均分子量为 500-3000,异氰酸酯官能度为至少 4。
2. 权利要求 1 的加合物混合物,其中所述脂族异氰酸酯三聚体由六亚甲基二异氰酸酯制备。
3. 权利要求 1 的加合物混合物,其中所述环脂族异氰酸酯三聚体由异氟尔酮二异氰酸酯制备。
4. 权利要求 1 的加合物混合物,其中所述聚异氰酸酯加合物的平均分子量为 500-3000,平均异氰酸酯官能度为至少 4。
5. 权利要求 1 的加合物混合物,其中所述反应在 50℃ -180℃ 温度进行。
6. 一种涂料组合物,所述组合物包含
 - a) 可交联的基料 ;
 - b) 能与所述可交联的基料交联的交联组分和 ;
 - c) 任选的液体载体,其中所述可交联的基料具有可与 b) 交联的官能团,所述交联组分包含聚异氰酸酯加合物混合物,所述加合物混合物为至少一种脂族异氰酸酯三聚体和至少一种环脂族异氰酸酯三聚体与聚异氰酸酯加合物形成剂的反应产物,其中所述脂族异氰酸酯三聚体与所述环脂族异氰酸酯三聚体的摩尔比为 2 : 1-1 : 5,
其中所述交联轴合物的异氰酸酯官能度为至少 4,其中所述交联轴合物的分子量为 500-3000。
7. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述脂族异氰酸酯三聚体为六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯。
8. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述环脂族异氰酸酯三聚体为异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯。
9. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为溶剂型或水型打底漆。
10. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为水型表面涂料。
11. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为用于底漆 / 清漆油漆体系的有色溶剂型和 / 或水型底漆。
12. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为溶剂型和 / 或水型底漆 / 清漆油漆体系中的清漆。
13. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为溶剂型或水型单级油漆体系。
14. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为水型涂料组合物。
15. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为溶剂型涂料组合物。
16. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述涂料组合物为粉末涂料。
17. 权利要求 6 的涂料组合物,其中所述涂料组合物适于制备汽车和卡车清漆 / 彩漆罩面漆中的底漆或清漆或下涂层。
18. 一种基底,所述基底涂有权利要求 6 的涂料组合物的干燥固化层。

19. 一种汽车基底,所述汽车基底涂有干燥固化多层涂层,其中至少一层干燥固化涂层为权利要求 6 的涂料组合物。

20. 一种制备根据权利要求 1 所述的含脲聚异氰酸酯加合物混合物的方法,所述方法包括使脂族异氰酸酯三聚体和环脂族异氰酸酯三聚体与相对于异氰酸酯三聚体中每当量异氰酸酯基团 0.01-0.15 摩尔的水在 50-180°C 温度反应,以将脲基团结合到聚异氰酸酯加合物混合物中,其中所述脂族异氰酸酯三聚体和环脂族异氰酸酯三聚体各自的平均异氰酸酯官能度为至少 2.8;并各自包含基于存在于所述异氰酸酯三聚体中的异氰酸酯加合物基团的总摩尔数为至少 50 摩尔%的异氰脲酸酯和 / 或亚氨基噁二嗪二酮基团。

用于汽车再整修的高生产率涂料组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及涂料组合物,更具体地涉及通过将聚异氰酸酯加合物混合物 (polyisocyanate adduct mixture) 加到涂料组合物中作为交联物而快速硬化以供打磨或抛光的高生产率涂料组合物。此类涂层尤其用于再整修汽车和卡车。

[0002] 发明背景

[0003] 为再整修或修复车辆上的罩面漆 (finish),例如汽车或卡车车身上的底漆 / 清漆罩面漆,已开发出不同的快干涂料组合物。过去已将许多有色和透明的空气干燥的丙烯酸尿烷涂料用于修复底漆 / 清漆罩面漆,但没有一种既能满足所需的快速干燥时间和早期膜硬度,又满足当今的性能要求,例如易涂布、耐湿性、涂层间粘结力、耐久性、耐候性和整个罩面漆的良好外观,例如光泽和 DOI (图像清晰度)。

[0004] 再整修客户,通常是车辆所有人,关心的问题在于所使用的涂料具有优异的耐久性、耐候性和有吸引力的美学外观。

[0005] 汽车和卡车再整修工业主要关心生产率,即在最少时间内完成整个再整修操作的能力。为实现高生产率,需要所使用的任何涂层能在环境温度或提高的温度条件下和相对较短的时间内干燥。术语“干燥”指所得罩面漆在相对较短时间内物理干燥至可接触以减少灰尘或污垢聚集,在底漆的情况,允许涂布随后的透明涂层。

[0006] 在对罩面漆进行进一步工作之前,罩面漆还必须足够硬以打磨或抛光进而提高光泽或消除微小瑕疵。然而,传统罩面漆不能在相对较短的时间内固化至足够硬的状态,因此再整修操作生产率仍然不够,因为涂布后不能迅速对车辆进行继续操作。

[0007] 一种已用于提高清漆组合物的初始膜硬度 (即膜 T_g) 方法包括用相对较硬或刚性的材料,例如异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 三聚体,代替一部分传统的聚异氰酸酯交联剂,例如六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 三聚体。遗憾的是,IPDI 的固化速率较 HDI 慢得多。相应地,大量 IPDI 没有交联并结合到交联涂层膜中,涂层的 T_g 没有明显提高。

[0008] 2002 年 10 月 29 日授权给 Huynh-Ba 的美国专利 6,472,943 提出了通过显著提高涂料体系中催化剂的量而将异佛尔酮聚异氰酸酯结合到再整修涂层中的改进方法。虽然上述组合物提供了良好的初始膜硬度,但仍然需要更好的初始膜硬度。相应地,存在着适于用作汽车再整修中的清漆的涂料组合物的持续需求,涂布后当在环境温度或稍稍提高的温度固化时,所述涂料组合物提供很快的接触干燥时间和更高的膜硬度,从而使车辆可迅速地从涂漆棚中移出,并可为另一辆车涂漆且可在涂布后迅速地对其进行继续操作。

[0009] 本发明新型涂料组合物具有上述所需性质。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供了具有提高的初始可加工性的涂料组合物。更具体地,本发明提供了包含成膜基料 (binder) 和液体载体的可交联涂料组合物,其中所述基料包含;

[0012] (a) 具有能与组分 (b) 的异氰酸酯基团交联的官能团的可交联成膜树脂 (例如低聚物、聚合物或分散的凝胶聚合物);和,

[0013] (b) 包含含脲和 / 或缩二脲的聚异氰酸酯加合物混合物的交联部分,所述加合物

混合物包含至少一种脂族异氰酸酯三聚体和至少一种环脂族异氰酸酯三聚体在成脲和 / 或缩二脲剂存在下的反应产物。

[0014] 优选, 异氰酸酯三聚体混合物中脂族异氰酸酯三聚体与环脂族异氰酸酯三聚体的摩尔比为 10 : 1-1 : 10, 异氰酸酯三聚体的平均分子量为 500-3000, 平均异氰酸酯官能度为至少 4。

[0015] 优选, 组分 (a) 和 (b) 一般单独包装, 并在涂布前混合, 因为组分 (b) 交联混合组分。混合组分的适用期足以将混合组分涂布, 通常通过喷射, 至待涂布基底上, 通常是车辆车身部分, 包括整个车辆车身。在此类双包装体系中, 原样使用组分 (b), 但应当理解的是也可用于单包装体系的标准封闭剂封闭聚异氰酸酯。

[0016] 当在环境温度或稍稍提高的温度 (例如 40°C -100°C) 干燥时, 由其制备的涂层膜具有快速的接触干燥 (无尘) 时间和显著提高的初始可加工性, 进而导致涂布后很快即可打磨或抛光的硬且坚韧的膜。该技术的使用降低了利用传统异氰酸酯的类似涂层的加工时间 20-40 分钟。

[0017] 所述涂料组合物最适于在汽车再整修应用中用作涂布于有色底漆上的清漆。

[0018] 本发明还涉及在基底 (例如车辆车身或其部分) 表面制备涂层的方法, 其中所述方法包括:

[0019] (a) 将有色底漆层涂布至可事先打底或封闭或以其他方式处理过的基底表面;

[0020] (b) 将清漆层湿碰湿涂布至有色底漆上; 和

[0021] (c) 同时干燥底漆和清漆层, 优选在环境温度干燥, 以在基底表面形成底漆 / 清漆罩面漆, 其中所述清漆 (clearcoat)、底漆 (basecoat) 和 / 或打底漆 (primer) 包含本文公开的可交联涂料组合物。

[0022] 术语“湿碰湿”指底漆没有固化或完全干燥便将透明的清面漆 (topcoat) 涂布至底漆上。

[0023] 涂有本文公开的涂料组合物的基底也包括在本发明范围内。

[0024] 发明详述

[0025] 本文所指所有分子量通过使用聚苯乙烯作为标准的 GPC (凝胶渗透技术) 测定。

[0026] 在本公开中, 术语“异氰酸酯三聚体”和“聚异氰酸酯三聚体”指包含异氰脲酸酯和 / 或亚氨基噁二嗪二酮基团的聚异氰酸酯。

[0027] 术语“起始三聚体”和“起始异氰酸酯三聚体”指用于制备含脲和 / 或缩二脲的聚异氰酸酯加合物混合物的聚异氰酸酯起始混合物, 其包含脂族异氰酸酯三聚体、环脂族异氰酸酯三聚体和下文所述任选的其他聚异氰酸酯加合物。

[0028] 术语“含脲和 / 或缩二脲的聚异氰酸酯加合物混合物”或“聚异氰酸酯加合物混合物”可互换使用, 同时除非另有指明, 否则其用于描述包含脂族异氰酸酯三聚体和环脂族异氰酸酯三聚体的一种或多种以及一种异氰酸酯三聚体与其自身 (例如一个脂族异氰酸酯三聚体分子与另一个脂族异氰酸酯三聚体分子) 或与另一种异氰酸酯三聚体 (例如一个脂族异氰酸酯三聚体分子与环脂族异氰酸酯三聚体分子) 的含脲或缩二脲的反应产物的一种或多种的聚异氰酸酯混合物。

[0029] 本文使用的术语“成脲和 / 或缩二脲剂”指能导致两个或多个异氰酸酯基团反应以通过将一个异氰酸酯基团转化为氨基形成脲和 / 或缩二脲基团的试剂。优选成脲和 / 或

缩二脲剂为水、叔醇和 / 或特戊酸,更优选水。成脲和 / 或缩二脲剂的用量足以为起始异氰酸酯三聚体中的每当量异氰酸酯基团提供 0.01-0.15 摩尔,优选 0.025-0.12 摩尔,更优选 0.03-0.1 摩尔成脲和 / 或缩二脲剂。

[0030] 使异氰酸酯三聚体彼此连接,优选使脂族异氰酸酯三聚体与环脂族异氰酸酯三聚体连接,连接基团为脲基团和 / 或缩二脲基团。最优选利用单一基团连接的聚异氰酸酯加合物。

[0031] 该混合物还存在未反应的原料、仅包含脂族异氰酸酯三聚体的连接化合物以及仅包含环脂族异氰酸酯三聚体的连接化合物。准确的组成依据加入反应器中的脂族异氰酸酯三聚体与环脂族异氰酸酯三聚体的比例、反应温度以及本公开范围内的其他反应条件发生改变。本领域熟练技术人员应当理解指明反应产物准确组成的难度,因为通常将产生许多不同反应产物。

[0032] 聚异氰酸酯三聚体,下文将对其进行更具体描述,可由二异氰酸酯或三异氰酸酯单体制备,优选二异氰酸酯单体。这些产品以 **Desmodur®** 商标从 Bayer 购得,其主要由二异氰酸酯的异氰脲酸酯低聚物组成。

[0033] 本发明含脲和 / 或缩二脲的聚异氰酸酯加合物混合物通过使包含以下的反应混合物在 50-180°C 的温度下反应制备:

[0034] a) 10-90 重量份至少一种脂族异氰酸酯三聚体和

[0035] b) 90-10 重量份至少一种环脂族异氰酸酯三聚体,其中基于 a) 和 b) 的总份数的 a) 和 b) 的和为 100 份,以及

[0036] c) 对于异氰酸酯三聚体中每当量的异氰酸酯基团 0.01-0.15 摩尔的成脲和 / 或缩二脲剂。

[0037] 本文用于制备聚异氰酸酯加合物混合物的起始脂族异氰酸酯三聚体和环脂族异氰酸酯三聚体

[0038] a) 平均异氰酸酯官能度为至少 2.8,优选至少 3.0,更优选至少 3.2 ;和

[0039] b) 包含异氰脲酸酯或亚氨基噁二嗪二酮基团或其混合,条件是基于一存在于起始异氰酸酯三聚体中的异氰酸酯加合物基团 (isocyanate adduct groups) 的总摩尔数必须存在总共至少 50 摩尔%,优选至少 60 摩尔%,更优选至少 75 摩尔%异氰脲酸酯和亚氨基噁二嗪二酮基团。

[0040] 如上所示,各基团可单独存在或与其他基团混合存在。在一个优选实施方案中,亚氨基噁二嗪二酮基团与异氰脲酸酯基团混合,以基于亚氨基噁二嗪二酮基团和异氰脲酸酯基团的总摩尔数为至少 10 摩尔%,优选至少 15 摩尔%,更优选至少 20 摩尔%的量存在。

[0041] 在一个优选实施方案中,起始异氰酸酯三聚体包含摩尔比为 3 : 1-1 : 10 的脂族异氰酸酯三聚体和环脂族异氰酸酯三聚体的混合物。更优选,起始聚异氰酸酯三聚体混合物中脂族异氰酸酯三聚体与环脂族异氰酸酯三聚体的摩尔比为 3 : 1-1 : 8。最优选,起始聚异氰酸酯三聚体混合物中脂族异氰酸酯三聚体与环脂族异氰酸酯三聚体的摩尔比为 2 : 1-1 : 5。在一个特别优选的实施方案中,脂族异氰酸酯三聚体为六亚甲基二异氰酸酯的三聚体,环脂族异氰酸酯三聚体为异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体。

[0042] 优选用于制备本发明聚异氰酸酯加合物混合物的聚异氰酸酯三聚体的 NCO 含量为 10-25% 重量,更优选 12-25% 重量,最优选 15-25% 重量 ;优选官能度的上限为 8,更优选

7, 最优选 6。优选制备起始异氰酸酯三聚体的原料包含至少 70% 重量, 更优选至少 80% 重量, 最优选至少 90% 重量二异氰酸酯, 优选 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯用于制备脂族异氰酸酯三聚体, 异佛尔酮二异氰酸酯用于制备环脂族异氰酸酯三聚体。可与起始异氰酸酯三聚体混合存在的其他聚异氰酸酯加合物包括包含脲二酮 (uretidione)、缩二脲、尿烷、脲基甲酸酯、碳二亚胺和 / 或噁二嗪三酮, 优选脲二酮、缩二脲、尿烷和 / 或脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯。当其他异氰酸酯加合物基团可能存在时, 基于存在于起始异氰酸酯三聚体中的异氰酸酯加合物基团的总摩尔数必须存在总共至少 50 摩尔%, 优选至少 60 摩尔%, 更优选至少 75 摩尔% 异氰脲酸酯基团和亚氨基噁二嗪二酮基团。

[0043] 已知包含异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯三聚体及其制备方法和催化剂, 并可依据美国专利 4,324,879 所述方法和催化剂制备, 通过引用将其结合到本文中。虽然该参考文献限于使用 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯, 但可制备任何脂族或环脂族异氰酸酯三聚体。在本发明中, 一般优选这些三聚体作为原料。此类包含异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯的常用实例为由下文所示的任何传统脂族和环脂族二异氰酸酯形成的聚异氰酸酯。优选的脂族三聚体为由以 **Desmodur®** N-3300 商品名出售的 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯制备的脂族三聚体。优选的环脂族异氰酸酯三聚体为由以 **Desmodur®** Z-4470 商品名出售的异佛尔酮二异氰酸酯制备的环脂族异氰酸酯三聚体。

[0044] 包含亚氨基噁二嗪二酮和任选的异氰脲酸酯基团的起始异氰酸酯三聚体也是已知的, 并可在特定含氟催化剂存在下如美国专利 5,914,383, 6,107,484 和 6,090,939 所述制备, 通过引用将其结合到本文中。

[0045] 可以已知方法结合前述其他加合物基团, 可通过单独制备这些加合物, 然后使其与包含异氰脲酸酯和 / 或亚氨基噁二嗪二酮基团的聚异氰酸酯三聚体混合; 或者通过同时制备其他加合物基团。

[0046] 例如, 包含异氰脲酸酯基团和脲基甲酸酯基团的起始聚异氰酸酯可依据美国专利 5,124,427, 5,208,334 和 5,235,018 所述方法同时制备, 通过引用将其公开的内容结合到本文中。其他起始聚异氰酸酯的实例为包含异氰脲酸酯和尿烷基团聚异氰酸酯的, 其可由有机聚异氰酸酯和多元醇同时制备。下示任何二异氰酸酯可与多元醇一起用于形成此类加合物。可使用多元醇, 例如三羟甲基烷烃, 例如三羟甲基丙烷或三羟甲基乙烷。

[0047] 美国专利 6,096,823 描述了用于制备包含脲二酮基团、尿烷基团、脲基甲酸酯基团、碳二亚胺基团和噁二嗪三酮基团的聚异氰酸酯的合适方法, 所述聚异氰酸酯用于随后与包含异氰脲酸酯和 / 或亚氨基噁二嗪二酮基团的聚异氰酸酯混合以形成起始聚异氰酸酯, 通过引用将其公开的内容结合到本文中。取决于具体应用需要, 这些已知的聚异氰酸酯也可与本发明聚异氰酸酯加合物混合。

[0048] 任何传统的脂族和环脂族二异氰酸酯可用于形成上示所需聚异氰酸酯三聚体。常用的二异氰酸酯包括但不限于 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、1,4- 亚环己基二异氰酸酯和二-(4- 异氰酰环己基)- 甲烷等。

[0049] 本发明含脲和 / 或缩二脲的聚异氰酸酯加合物混合物的异氰酸酯官能度为至少 4, 优选至少 4.5, 更优选至少 4.8, NCO 含量基于聚异氰酸酯的重量为 10-24% 重量, 优选 12-22% 重量, 更优选 13-20% 重量。优选聚异氰酸酯加合物混合物的最大官能度为 10, 更

优选 8, 最优选 7。可在溶剂中适当还原所述产物以备用。

[0050] 为制备本发明聚异氰酸酯加合物混合物, 优选在作为成缩二脲剂的水的存在下, 所述水任选与其他已知的成缩二脲剂混合, 使起始聚异氰酸酯三聚体反应。其他已知的成缩二脲剂的量基于成缩二脲剂的总摩尔数可达 50 摩尔%, 优选达 20 摩尔%。最优选仅将水用作成缩二脲剂。美国专利 3, 124, 605 和 3, 903, 127 公开了合适的方法, 通过引用将其公开的内容结合到本文中。成缩二脲剂的用量足以提供起始异氰酸酯三聚体中每当量的异氰酸酯基团 0.01-0.15 摩尔, 优选 0.025-0.12 摩尔, 更优选 0.03-0.1 摩尔成缩二脲剂。在 50-180°C 温度, 优选 60-160°C, 更优选 70-140°C, 进行反应, 直至所有成缩二脲剂反应。

[0051] 发明人出人意料地发现将反应较慢、 T_g 相对较高的异佛尔酮二异氰酸酯基三聚体化学结合到具有反应较快、 T_g 相对较低的六亚甲基二异氰酸酯基三聚体的聚异氰酸酯加合物混合物中, 可更迅速地提高固化组合物的膜层 T_g 。不希望受到任何具体理论的束缚, 认为单一化合物中脂族聚异氰酸酯部分和环脂族聚异氰酸酯部分的化学混合使成膜基料迅速地形成膜 T_g , 进而导致更快的加工时间。已知 1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 三聚体的异氰酸酯基团与可交联的成膜基料相对迅速地反应, 但不为交联膜提供高膜 T_g 以允许较快的加工时间。还已知异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 三聚体趋向于与成膜基料缓慢反应, 但当其真正反应时提供相对较高的膜 T_g 。类似地, 已知为快速交联而使用 HDI 三聚体作为一种组分并为相对较高的 T_g 而使用 IPDI 三聚体作为另一种组分的双组分交联体系形成起初具有相对较低的膜 T_g 的涂层。只有在延长固化后 IPDI 才能交联到体系中, 使 T_g 显著提高。

[0052] 依据本发明, 在聚异氰酸酯加合物混合物中部分 HDI 和 IPDI 三聚体化学连接。优选聚异氰酸酯加合物混合物中连接物质的 % 重量基于聚异氰酸酯混合物的重量为 5% -80%, 更优选 7% -70%, 最优选 10% -60%。这样, 每次混合的连接加合物的快速反应部分交联到膜中时, T_g 相对较高的部分也加入到膜中, 因此迅速提高膜 T_g 。其提供了较现有技术可显著改善加工时间的交联剂。再整修人员可更迅速地打磨或抛光罩面漆以改善外观。再整修车辆的循环时间也得到了改善, 因为可将车辆移至外面以释放汽车车身修理车间的工作空间。

[0053] 通过所述方法所得产品特别适于用作涂料组合物中的固化剂, 尤其是在汽车涂料中。在此类应用中, 可原样使用所述产品或可用任何传统封闭剂封闭所述产品。此类产品也是本发明的一部分。典型的封闭剂为醇、酮亚胺和脲等。当配制一个单包装涂料时一般使用封闭剂 (blocking agent)。

[0054] 本发明涂料组合物还包含至少一种成膜基料, 所述成膜基料包含异氰酸酯活性低聚物或聚合物或分散的凝胶聚合物和上述封闭或未封闭的聚异氰酸酯加合物混合物。

[0055] 优选将本发明涂料组合物配制成单包装或双包装液体溶剂型或水型 (waterborne) 涂料组合物。虽然优选所述组合物为液体涂料组合物, 但也可将其配制成粉末涂料组合物。

[0056] 一般的钢铁制汽车或卡车车身具有几层涂层。通常首先用无机的防锈的磷酸锌或磷酸铁层涂布钢铁, 在其上涂布打底漆涂层 (primercoating), 打底漆涂层通常为电涂打底漆或者可为修复打底漆。典型的电涂打底漆包括可阴极沉积的与聚异氰酸酯交联的环氧改性树脂。典型的修复打底漆包括醇酸树脂。任选地, 可在打底漆涂层上涂布打底漆表面涂料 (primer surfacer) 和 / 或密封料 (sealer) 以提供更好的外观和 / 或提高底漆 (basecoat)

与打底漆 (primer) 涂层的粘结力。然后在打底漆表面涂料上涂布有色底漆或彩漆 (color coat)。典型的底漆包含颜料,在金属罩面漆的情况可包含金属薄片,和聚酯或丙烯酸尿烷 (acrylourethane) 成膜基料。然后将清面漆 (清漆) 涂布至有色底漆 (彩色涂层) 上。优选涂布彩漆和清漆使其干膜厚度分别为约 0.1-3 密耳和 0.5-5.0 密耳。本发明组合物,取决于颜料或其他传统组分的存在,可用作底漆、清漆、单级油漆体系,或者甚至用作下涂层 (undercoat),例如打底漆 (primer) 或密封料 (sealer)。“单级油漆体系”指干燥和固化形成有光泽的彩色涂层的油漆涂层。

[0057] 本发明用于整修或再整修汽车和卡车透明涂层 (clear coat)/彩漆 (color coat) 罩面漆 (finishes) 的典型溶剂型涂料组合物包含约 10% -60% 重量有机液体载体和相应的约 40% -90% 重量成膜基料。优选,涂料组合物为包含约 35% -80% 重量成膜基料和 20% -65% 重量有机液体载体的高固体组合物。还优选涂料组合物为低 VOC 组合物,如 ASTM D-3960 规定方法所测,其 VOC 含量小于 5 磅溶剂/加仑涂料组合物,优选约 2.0-4.5 磅溶剂/加仑涂料组合物。基料包含约 10% -90% 重量具有能与聚异氰酸酯交联剂上的异氰酸酯基团反应的官能团组分的聚合物或低聚物或分散的凝胶聚合物,其中所述聚异氰酸酯交联剂占所述基料约 10% -90% 重量。

[0058] 如上所述,所述涂料组合物特别适于用作汽车再整修和整修透明涂层,但可利用传统颜料染色并用作单漆 (monocoat) 或用作底漆 (basecoat) 或者甚至是下涂层 (undercoat),例如打底漆 (primer) 或密封料。这些涂料也可用于非汽车应用中,例如工业和建筑应用。

[0059] 用于涂料组合物的低聚物具有能与聚异氰酸酯加合物混合物的异氰酸酯基团反应的官能团组分,重均分子量为约 200-2,000,多分散性小于 1.7。

[0060] 常用的低聚物包括具有羟基官能团的己内酯低聚物,其可通过己内酯与环多元醇反应制备。1994 年 2 月 15 日授权的 Lamb 等的美国专利 5,286,782 的第 4 栏第 3 行至第 5 栏第 2 行描述了特别有用的己内酯低聚物,通过引用将其公开的内容结合到本文中。其他有用的具有羟基官能团的低聚物为聚酯低聚物,例如亚烷基二醇 (例如丙二醇)、链烷二醇 (例如己烷二醇) 和酸酐 (例如甲基六氢邻苯二甲酸酐) 反应至低酸值的低聚物。2001 年 4 月 24 日授权的 Barsotti 等的美国专利 6,221,494 描述了这些低聚物,通过引用将其公开的内容结合到本文中。其他有用的低聚物具有羟基官能团并通过以下方法形成:利用三乙胺作为反应催化剂使单官能团的环氧化物例如 1,2 环氧丁烷与下述具有酸官能团的低聚物反应得酸值非常小 (小于 20) 的低聚物。用作具有羟基官能团的低聚物的前体的具有酸官能团的低聚物包括例如多元醇 (例如季戊四醇) 与酸酐 (例如甲基六氢邻苯二甲酸酐) 反应至约 30-300 (优选 150-250) 酸值的低聚物。1999 年 2 月 4 日公开的 Barsotti 等的 WO 99/05193 描述了上述具有羟基官能团的低聚物,通过引用将其结合到本文中。

[0061] 其他活性低聚物包括具有线性或支化的环脂族部分和至少两个官能团的活性硅低聚物,其中至少一个官能团为硅烷或硅酸酯基团,其余为羟基。1999 年 8 月 12 日公开的 Barsotti 等的 WO 99/40140 描述了此类硅低聚物,通过引用将其结合到本文中。其他活性低聚物包括醛亚胺低聚物,其为烷基醛例如异丁醛与二胺例如异佛尔酮二胺的反应产物。酮亚胺低聚物,其为烷基酮例如甲基异丁基酮与二胺例如 2-甲基戊二胺的反应产物。聚天冬氨酸酯,其为二胺例如异佛尔酮二胺与马来酸二烷基酯例如马来酸二乙酯的反应产物。

1997年11月27日公开的Barsotti等的WO 97/44402描述了其他有用的低聚物,通过引用将其公开的内容结合到本文中。所有前述其他分子为本领域所熟知。

[0062] 除低聚物外,用于涂料组合物的基料可为丙烯酸聚合物(acrylic polymer)或具有能与异氰酸酯基团反应的官能团组分的聚酯。优选结合使用此类聚合物和任何上述低聚物以提高漆膜完整性。

[0063] 常用的丙烯酸聚合物包括丙烯酸多元醇,其重均分子量为2,000-50,000,优选3,000-20,000,优选 T_g 为0°C-80°C,其由典型的单体(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯等)和官能团单体(例如羟乙基丙烯酸酯、缩水甘油基甲基丙烯酸酯、 γ -甲基丙烯酰基丙基三甲氧基硅烷和叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯等)制备。1994年2月15日授权的Lamb等的美国专利5,286,782提供了适用于本发明的丙烯酸聚合物的具体细节,通过引用将其结合到本文中。

[0064] 典型的丙烯酸聚合物包括聚合的苯乙烯、甲基丙烯酸酯(其为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯或这些单体的混合物)、第二甲基丙烯酸酯单体(其为甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正丁酯或乙基己基甲基丙烯酸酯或这些单体的混合物)和烷基中具有1-4个碳原子的羟基烷基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯(例如羟乙基甲基丙烯酸酯、羟丙基甲基丙烯酸酯、羟丁基甲基丙烯酸酯、羟乙基丙烯酸酯、羟丙基丙烯酸酯和羟丁基丙烯酸酯等)的单体。

[0065] 一种此类丙烯酸聚合物包含约5%-20%重量苯乙烯、10%-30%重量甲基丙烯酸酯、30%-60%重量其他不含羟基的甲基丙烯酸酯和10%-30%重量羟基烷基甲基丙烯酸酯。聚合物中单体的总百分数等于100%。

[0066] 另一种此类丙烯酸聚合物包含上述百分数的以下组分:5%-20%重量苯乙烯、10%-30%重量甲基丙烯酸甲酯、30%-60%重量甲基丙烯酸异丁酯或甲基丙烯酸正丁酯和10%-30%重量羟乙基甲基丙烯酸酯。聚合物中单体的总百分数等于100%。

[0067] 另一种此类丙烯酸聚合物包含上述百分数的以下组分:5%-20%重量苯乙烯、10%-30%重量甲基丙烯酸甲酯、30%-60%重量甲基丙烯酸异冰片酯/2-乙基己基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸异丁酯的混合物和10%-30%重量羟乙基甲基丙烯酸酯。

[0068] 其他有用的丙烯酸聚合物包括也可使用的重均分子量为约1,000-10,000的丙烯酰氧基硅烷(acrylosilane)聚合物,其由典型的单体(例如甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和苯乙烯)和官能团单体(例如羟基烷基丙烯酸酯、羟基烷基甲基丙烯酸酯和烯属不饱和具有羟基官能团的丙烯酰氧基硅烷)制备。

[0069] 一种典型的丙烯酰氧基硅烷聚合物为各自烷基中具有1-8个碳原子的烷基甲基丙烯酸酯和烷基丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯、烷基中具有1-4个碳原子的羟基烷基甲基丙烯酸酯和5%-40%重量含烯属不饱和硅烷的单体(包括烷氧基硅烷,例如乙烯基烷氧基硅烷,例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷等)的聚合产物。其他有用的硅烷单体为酰氧基硅烷,包括丙烯酰氧基硅烷(acryloxy silane)、甲基丙烯酰氧基硅烷和乙烯基乙氧基硅烷,例如乙烯基甲基二乙氧基硅烷、丙烯酰基丙基三乙氧基硅烷和甲基丙烯酰基丙基三乙氧基硅烷及其任何混合物。1997年11月4日授权的Lewin等的美国专利5,684,084描述了本文有用的丙烯酰氧基硅烷聚合物的具体细节,通过引用将其结合到本文中。

[0070] 常用的聚酯包括聚酯多元醇,其重均分子量为 1,000-50,000,优选 2,000-5000,优选 T_g 为 -50°C - 100°C 。适用于本发明的聚酯通常由包括环脂族多羧酸的合适多元酸和包括多元醇 (polyhydric alcohol) 的合适多元醇 (polyol) 聚合。1994 年 7 月 5 日授权的 Hoffmann 等的美国专利 5,326,820 提供了适用于本发明的聚酯的具体细节,通过引用将其结合到本文中。特别优选的一种市售聚酯为 **SCD®**-1040 聚酯,其由 Etna Product Inc., Chagrin Falls, Ohio 供应。

[0071] 也可使用其他成膜聚合物,例如聚氨酯多元醇、丙烯酸尿烷、聚酯尿烷和聚醚尿烷等。

[0072] 也可在涂料组合物中使用包含能与异氰酸酯基团反应的官能团的分散的凝胶聚合物,有时称作非水分散体,优选分散的凝胶丙烯酸聚合物。具有羟基官能团的分散的凝胶丙烯酸聚合物的实例包括以下丙烯酸聚合物,其具有由聚合的甲基丙烯酸甲酯、缩水甘油基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸和丙烯酸甲酯单体形成的核以及由苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、羟乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸异冰片酯和缩水甘油基甲基丙烯酸酯大分子单体形成的稳定聚合组分。所述核由重均分子量为 50,000-500,000,优选 50,000-200,000 的高分子量聚合物形成。与所述核连接的臂占聚合物为约 10% -90%,并由平均分子量为约 500-20,000,优选 3,000-20,000 的低分子量大分子单体形成。Barsotti 等的美国专利 5,763,528 提供了可用于本发明组合物的分散的凝胶聚合物的具体细节,通过引用将其结合到本文中。

[0073] 也可使用任何上述低聚物或聚合物或分散的凝胶聚合物的混合物。

[0074] 用于涂料组合物的聚异氰酸酯固化剂为上述聚异氰酸酯加合物混合物。一般以在环境条件下(约 20°C)迅速固化涂层的有效量提供聚异氰酸酯。优选以异氰酸酯基团与羟基的当量比率为 0.5/1-3.0/1,更优选 0.8/1-2.0/1 分别使用异氰酸酯活性组分和聚异氰酸酯组分。如上所述,可封闭或不封闭聚异氰酸酯。

[0075] 任选地,上述聚异氰酸酯加合物混合物固化剂可与其他传统的有机聚异氰酸酯交联剂结合以提高涂料组合物的成膜性。

[0076] 可使用任何传统的芳族、脂族、环脂族二异氰酸酯、三官能团的异氰酸酯以及多元醇和二异氰酸酯的具有异氰酸酯官能团的加合物。常用的二异氰酸酯包括上示二异氰酸酯,例如 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二环己基二异氰酸酯、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯、乙基亚乙基二异氰酸酯、2,3-二甲基亚乙基二异氰酸酯、1-甲基三亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚环戊基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二-(4-异氰酰环己基)-甲烷和二异氰酰二苯基醚等。可使用的典型三官能团异氰酸酯为三苯基甲烷三异氰酸酯、1,3,5-苯三异氰酸酯和 2,4,6-甲苯三异氰酸酯等。也可使用二异氰酸酯的三聚体,例如六亚甲基二异氰酸酯的三聚体(以 **Desmodur®** N-3390 商品名出售)以及任何上示其他三聚体。可使用由有机聚异氰酸酯和多元醇形成的具有异氰酸酯官能团的加合物。可将任何上述聚异氰酸酯用于与多元醇形成加合物。可使用多元醇,例如三羟甲基烷烃,例如三羟甲基丙烷或三羟甲基乙烷。一种有用的加合物为四甲基二甲苯胺二异氰酸酯(tetramethylxylidene diisocyanate)和三羟甲基丙烷的反应产物并以 **Cythane®** 3160 商品名出售。

[0077] 也可使用封闭的聚异氰酸酯。典型的封闭剂为上示封闭剂,例如醇、酮亚胺和脲等。

[0078] 上述聚异氰酸酯加合物混合物交联剂也可任选地与任何传统的三聚氰胺固化剂结合以增强漆膜完整性。可使用任何传统的单体的或聚合的部分烷基化的三聚氰胺甲醛三聚氰胺,优选单体的烷氧基三聚氰胺。用于烷基化这些树脂的典型的醇为甲醇、乙醇、丙醇和丁醇等。2000年9月21日公开的Ushianuk等的WO 00/55270描述了适用于本文的此类三聚氰胺树脂的具体细节,通过引用将其结合到本文中。优选市售的烷基化的三聚氰胺交联剂包括Cymel® 373、Cymel® 385和Cymel® 1168树脂。Cymel树脂购自Cytec Industries, West Paterson, NJ。

[0079] 在本发明涂料组合物中,上述异氰酸酯或异氰酸酯/三聚氰胺组分,本文也称作活化剂,涂布前通常独立于其他基料组分保存。这导致了通常优选的双包装涂料组合物。

[0080] 为提高透明组合物的耐候性,可加入基于基料的重量为约0.1% -10%重量的紫外光稳定剂屏蔽剂、猝灭剂和抗氧化剂。典型的紫外光屏蔽剂和稳定剂包括以下物质:

[0081] 二苯甲酮,例如羟基十二烷氧基(dodecycloxy)二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮和包含磺酸基的羟基二苯甲酮等。

[0082] 苯甲酸酯,例如二酚基丙烷的二苯甲酸酯和二酚基丙烷的叔丁基苯甲酸酯等。

[0083] 三嗪,例如三嗪的3,5-二烷基-4-羟基苯基衍生物,二烷基-4-羟基苯基三嗪的含硫衍生物和羟基苯基-1,3,5-三嗪等。

[0084] 三唑,例如2-苯基-4-(2,2'-二羟基苯甲酰)-三唑和取代的苯并三唑(例如羟基苯基三唑)等。

[0085] 受阻胺,例如二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯)和二[4(2,2,6,6-四甲基哌啶基)]癸二酸酯等以及任何上述受阻胺的任何混合物。

[0086] 优选涂料组合物包含足量催化剂或催化剂混合物以在环境温度固化组合物。一般而言,使用基于基料的重量为约0.01% -2%重量的催化剂。常用的催化剂为叔胺,例如三亚乙基二胺和烷基锡酯(例如二丁基锡二月桂酸酯、二丁基锡二乙酸酯)等。一般而言,将其与醋酸混合以提高组合物的适用期。

[0087] 一般而言,在组合物中以基于基料的重量为约0.1% -5%重量的量使用流动调节剂,例如聚丙烯酸、聚烷基丙烯酸酯、聚醚改性的二甲基聚硅氧烷共聚物和聚酯改性的聚二甲基硅氧烷。

[0088] 传统的溶剂和稀释剂用于分散和/或稀释上述聚合物以获得本发明组合物。可用于本发明的有机溶剂的非限定性实例为脂族、芳族和/或环脂族烃、醋酸或丙酸的烷基酯、烷醇、酮和二醇醚和/或二醇醚酯等。

[0089] 当用作透明涂层时,理想的是在涂料组合物中使用具有与干燥涂层相同的折射率的颜料。一般而言,有用的颜料的颗粒大小为约0.015-50微米,以约1:100-10:100的颜料与基料重量比使用,并为无机含硅颜料,例如折射率为约1.4-1.6的白炭黑。

[0090] 在将所述涂料组合物作为透明涂层应用于车辆例如汽车或卡车的过程中,首先涂布可以是溶剂基组合物或水型组合物的底漆,然后干燥以至少去除溶剂或水,接着一般通过传统喷涂法涂布透明涂层。也可使用静电喷涂。透明涂层的干膜厚度为约0.5密耳-5密耳。一般在环境温度干燥透明涂层小于5分钟至无粘性和无尘状态。也可使用达约40°C

的中高温。只要透明涂层充分固化至无尘和无粘性,即可将车辆移出工作区从而允许再整修另一辆车辆。

[0091] 一般而言,涂布后约 1-6 小时内,透明涂层充分固化从而允许抛光和磨光(如果需要)以去除罩面漆的瑕疵和改善罩面漆的光泽。透明涂层继续固化,7-10 天后达到耐久和耐候的汽车罩面漆所需的相对较高硬度。

[0092] 也可对本发明涂料组合物进行染色,并在透明涂层/彩漆罩面漆中用作底漆或用作单漆或甚至用作下涂层,例如打底漆或密封胶。用于此类涂料组合物中的典型颜料为金属氧化物(例如二氧化钛、各种颜色的氧化铁、氧化锌)、炭黑、填充颜料(例如滑石、瓷土、重晶石)、碳酸盐、硅酸盐、许多有机有色颜料(例如喹吡啶酮、铜酞菁、二萘嵌苯、偶氮颜料、靛葱醌蓝、吡唑(例如吡唑紫)、异吲哚啉酮、异吲哚酮、硫靛红、苯并咪唑啉酮)、金属薄片颜料(例如铝片、镍片)或云母等。为将颜料引入涂料中,一般通过常规方法,如高速混合、砂磨、球磨、磨碎机粉碎或双辊磨,首先形成研磨料(mill base)或与聚合物分散剂的颜料分散体。然后将研磨料与用于涂料组合物的其他组分混合。

[0093] 本发明涂料组合物对各种金属或非金属基底具有优异的粘结力,例如事先涂漆的基底、冷轧钢、用磷酸处理的钢和通过电沉积涂有传统打底漆的钢。这些涂料组合物可用于涂布塑料基底,例如聚酯加强的玻璃纤维、反应注塑的尿烷和部分晶体的聚酰胺。

[0094] 可通过传统方法涂布本发明涂料组合物,例如喷涂、静电喷涂、浸渍、刷和流涂等。优选的方法为喷涂和静电喷涂。在再整修应用中,一般在环境温度干燥和固化组合物,但可在 40°C -100°C 升高的温度强迫干燥约 5-30 分钟。对 O. E. M. (初始设备制造)应用而言,通常在 100°C -150°C 焙烧组合物约 15-30 分钟以形成约 0.1-3.0 密耳厚的涂层。当将组合物用作清漆时,将其涂布至彩漆上,彩漆可干燥至无粘性状态并固化,或者优选涂布清漆前快干一会儿。然后如上焙烧彩漆/清漆罩面漆以得到干燥和固化的罩面漆。如本领域熟练技术人员轻易所以理解,本发明也适用于非焙烧再整修体系。

[0095] 习惯通过“湿碰湿”涂布将透明的面漆涂布至底漆上,即不固化或完全干燥底漆便将面漆涂布至底漆上。然后加热涂布的基底预定时间从而同时固化基底和透明涂层。

[0096] 本发明还提供了用本发明聚异氰酸酯加合物配制的水型涂料组合物。这些组合物特别适用于配制用于汽车和卡车透明涂层/彩漆罩面漆的水型底漆。所述水型组合物一般包含成膜基料和包含至少 50% 水的水性载体介质。成膜基料包含聚异氰酸酯加合物固化剂和一种或多种包含能与异氰酸酯反应的官能团的可分散在水中的基料聚合物或低聚物,例如已用无机碱或胺中和的羟基-酸丙烯酸聚合物。水性载体通常也包含少量可溶于水的溶剂以有助于使基料组分在水性载体介质中增溶。涂料还包含常用的其他添加剂,例如上述添加剂。2000 年 8 月 22 日授权的 Antonelli 等的美国专利 6,107,392 和 Brunemann 等的美国专利 5,876,802 描述了用于此类水型组合物的聚合物或低聚物和其他添加剂的实例,通过引用将其公开的内容结合到本文中。也可利用交联的聚合物微粒制备水型胶乳涂料,例如 1983 年 9 月 6 日授权的 Backhouse 的美国专利 4,403,003 描述的水型胶乳涂料,通过引用将其结合到本文中。

[0097] 也可利用本发明聚异氰酸酯加合物混合物配制湿固化的涂料组合物。此类组合物通常包含单独的聚异氰酸酯和传统的湿固化催化剂。湿固化组合物的具体细节可见 1980 年 7 月 8 日授权的 Brizzolara 的美国专利 4,211,804,通过引用将其结合到本文中。

[0098] 也可利用聚异氰酸酯加合物混合物配制阴极电涂组合物。用于普通阴极电沉积法电涂浴的树脂组合物为本领域所熟知。这些树脂通常由已增链的聚环氧化物树脂制备,然后形成加合物,在所述树脂中包含胺基团。通常通过树脂与胺化合物反应引入胺基团。将这些树脂与通常为封闭的聚异氰酸酯的交联剂混合,然后用酸中和形成水乳状液,一般将其称作主要 (principal) 乳状液。然后将形成的主要乳状液与颜料、聚结溶剂、水和其他添加剂混合以形成电涂浴。电沉积打底漆至汽车基底上广泛用于汽车工业。美国专利 5,667,894 和 6,020,069 公开了阴极电涂组合物、树脂组合物、涂布浴和阴极电沉积法,通过引用将其结合到本文中。

[0099] 本发明还提供了低 VOC、基本无溶剂的包含本发明聚异氰酸酯加合物的可交联粉末涂料组合物。这些粉末涂料特别适用于汽车打底漆或透明涂层应用。粉末涂料一般包含本发明聚异氰酸酯固化剂、具有能与聚异氰酸酯固化剂反应的官能团的高 T_g (玻璃态转化温度) 聚合物以及常用的其他添加剂的微粒混合物。一般优选 T_g 高于室温的丙烯酸多元醇和聚酯多元醇。WO 00/12579、DE 1954424、WO 95/28450 和美国专利 4,957,814 描述了适用于本发明粉末涂料的聚合物和其他添加剂的具体细节,通过引用将其公开的内容结合到本文中。

[0100] 通过参考以下实施例对本发明进行进一步描述。除非另有指明,否则所有份和百分数均基于重量。本文公开的所有分子量通过使用聚苯乙烯标准的 GPC (凝胶渗透层析) 测定。

[0101] 实施例

[0102] 以下实施例 (实施例 1-18) 表明了利用水作为成加合物剂制备本发明聚异氰酸酯加合物。

[0103] 将以下聚异氰酸酯三聚体用作原料以形成最终的加合物。

[0104] 聚异氰酸酯 3300

[0105] 由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯制备的含异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯,异氰酸酯含量为 21.8%,单体二异氰酸酯含量 < 0.2%,在 20 °C 的粘度为 2500mPa. s (以 **Desmodur®** N 3300 购自 Bayer MaterialScience)。

[0106] 聚异氰酸酯 3600

[0107] 由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯制备的含异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯,异氰酸酯含量为 23.0%,单体二异氰酸酯含量 < 0.25%,在 25 °C 的粘度为 1200mPa. s (以 **Desmodur®** N 3600 购自 Bayer MaterialScience)。

[0108] 聚异氰酸酯 2294

[0109] 由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯制备的含异氰脲酸酯和亚氨基噁二嗪二酮基团的聚异氰酸酯,异氰酸酯含量为 23.3%,单体二异氰酸酯含量 < 0.30%,在 25 °C 的粘度为 1000mPa. s (以 **Desmodur®** LS 2294 购自 Bayer MaterialScience)。

[0110] 聚异氰酸酯 4470

[0111] 由异氟尔酮二异氰酸酯制备的含异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯,异氰酸酯含量为 11.9%,单体二异氰酸酯含量 < 0.50%,在 25 °C 的粘度为 670mPa. s,为乙酸正丁酯中的 70% 溶液 (以 **Desmodur®** Z 4470 BA 购自 Bayer MaterialScience)。

[0112] 聚异氰酸酯加合物的制备

[0113] 由上述三聚体制备以下聚异氰酸酯加合物,然后用于形成以下涂料组合物。

[0114] 实施例 1

[0115] 向装有冷水冷凝器、热电偶、加热罩、机械搅拌器和氮入口的 3-升 3-颈烧瓶加入 539 份 (2.79 当量) HDI 三聚体 (聚异氰酸酯 3300)、770 份 (2.18 当量) IPDI 三聚体 (聚异氰酸酯 4470) 和 488 份乙酸正丁酯 (BA)。在氮气覆盖下室温搅拌混合物直至均匀。然后向烧瓶加入 5.91 克 (0.99 当量) 蒸馏水和 0.54 克磷酸二丁酯 (500ppm 催化剂,基于聚异氰酸酯固体),加热反应混合物至 140°C。8 小时后,冷却反应混合物至室温。所得产物的 NCO 含量为 9.57% (通过电位滴定测定),在 BA 中含 60% 重量的固体时粘度为 158cps (在 Brookfield RS 粘度计上和 25°C 测定,100 剪切速率,4 分钟,C50-1 锭子)。

[0116] 实施例 2-18

[0117] 实施例 2-18 通过与实施例 1 相同的方法制备,只是在实施例 2-17 中,反应温度为 120°C -140°C,反应时间为 8-9 小时,在实施例 18 中,反应温度为 100°C -110°C,反应时间为 10 小时。实施例 1-18 的具体细节见表 1。

[0118] 表 1

[0119]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
聚异氰酸酯 A	3300	3300	3300	3300	3300	3300	3300	3300	3300	3300	3600	2294	2294	2294	2294	2294	2294	2294
聚异氰酸酯 B	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	4470	-
A/B 固体比例	1/1	1/2	1/3	1/3 ₇	1/4	1/4 ₃	2/1	1/1	1/2	2/1	1/4	1/1	1/2	1/3	1/4	1/4	2/1	-
聚异氰酸酯 A, 份	539	360	150	492	420	439 ₅	700	200	130	267	402 ₅	530	350	175	245	385	350	108
聚异氰酸酯 A, 当量	2.79	1.87	0.78	2.55	2.18	2.28	3.63	1.04	0.67	1.38	2.20	2.90	1.91	0.96	1.34	2.10	1.91	267 ₆₉
聚异氰酸酯 B, 份	770	1028 ₆	643	2600	2400	2700	500	285 ₇	371	190	2300	737	1000	750	1400	2200	250	-
聚异氰酸酯 B, 当量	2.18	2.91	1.82	7.37	6.80	7.65	1.42	0.81	1.05	0.54	6.52	6.21	2.83	2.12	3.97	6.23	0.71	-
乙酸丁酯, 份	488	411 ₄	207	211	196	190	550	181 ₃	149	210	178	473 ₄	393 ₈	242	397	165	271 ₆	12
% 固体	60	60	60	70	70	70	60	60	60	60	70	60	60	60	60	70	60	90
水, 份	5.91	5.85	3.26	12.5 ₈	11.2 ₅	12.6 ₆	5.85	2.78	2.65	2.84	10.9 ₆	6.60	6.20	4.05	6.93	11.4 ₄	3.43	0.77
水, 当量	0.99	0.98	0.54	2.10	1.88	2.11	0.98	0.46	0.44	0.47	1.83	1.10	1.03	0.68	1.16	1.91	0.57	58.2 ₁
催化剂, 份	0.54	0.54	0.30	1.55	1.57	0.53	0.53	0.20	0.20	0.20	1.35	0.53	0.53	0.35	0.63	1.30	0.27	0.05
% NCO	9.57	9.01	9.20	10.0 ₁	9.94	9.90	9.91	9.33	9.67	9.44	10.1 ₉	10.0 ₆	9.31	8.96	8.90	10.0 ₁	10.3 ₉	17.3 ₂
粘度	158	247	46	3951	4058	5106	117	299	1528	259	3405	126	194	326	327	2268	89	3231

[0120] 以下实施例表明当与常用的聚异氰酸酯比较时,利用本发明制备的聚异氰酸酯加合物制备的涂层具有改善的性质。

[0121] 透明涂层 (clear coating) 实施例

[0122] 混合表 2 中各实施例的部分 1 的组分,然后边混合边加入混合的部分 2 的组分。然后由喷涂专家将各清漆喷涂至涂有底漆的(涂有 Chroma System 底漆,购自 DuPont[®])引擎罩。两个体系均涂布良好并具有较好的外观。由涂布专家对样品进行打磨和评价,并利用市售的 3M[®]牌 1500 粒度精整修砂纸进行。对比实施例 A 的打磨性能在商业可接受的标

准以下,意味着其难以在 90 分钟打磨,当打磨时,其具有粘着感 (tough feel)。在 85 分钟打磨实施例 19 的涂层,其具有商业上可接受的品质,同时没有粘着感。

[0123] 表 2

部分	组分	对比实施例 A	实施例 19
1	ChromaClear [®] G2-4700S ¹	361.5	361.5
	ChromaPremier [®] Reducer 12375 ¹	196.1	106.1
	2% DBTDL 在乙酸乙酯中		1.33
2	ChromaClear [®] G2-4508S 中温 活化剂 ¹	132.3	
	Desmodur N 3300 ²		84.91
	实施例 15		35.6
	甲基戊基甲酮		15.6
	Exxate 600 ^{®3}		15.6

[0125] DBTDL = 二丁基锡二月桂酸酯

[0126] (1) 购自 DuPont[®], Wilmington, DE

[0127] (2) 购自 Bayer MaterialScience[®], Pittsburgh, PA

[0128] (3) 购自 Exxon[®]

[0129] 打底漆表面涂料实施例

[0130] 混合表 3 中部分 1 所有组分,混合部分 2 所有组分,然后在混合下将部分 2 加入到部分 1 中。喷涂专家在 76° F 将每种打底漆喷涂至电涂的引擎罩上。涂布每种打底漆的三个涂层至~5 密耳的膜。所有三种打底漆均喷涂良好。固化打底漆 1.5 小时,然后对其进行打磨。打磨结果见表 4。

[0131] 表 3

部分	组分	对比 B	实施例 20	实施例 21
1	ChromaPremier [®] 32430S TM 1	812.2	812.2	812.2
	ChromaPremier [®] Reducer 12375S 1	86.4	86.4	86.4
2	甲基戊基甲酮	19.2	18.9	18.9
	Desmodur Z 4470 BA ²	7.1		
	丙酸正戊酯	3.8	3.8	3.8
	ChromaPremier [®] Reducer 12375 ¹	11.8	11.8	11.8
	实施例 11		8.9	
	实施例 5			8.9
	实施例 18	59.3	57.9	57.9
	10%的二丁基锡 二月桂酸酯, 在 甲基戊基甲酮中	.24	.24	.24

[0133] (1) 购自DuPont[®], Wilmington, DE

[0134] (2) 购自 Bayer MaterialScience[®], Pittsburgh, PA

[0135] 利用干燥的 P400 粒度砂纸进行手动打磨。

[0136] 利用双重 (随机轨迹 (random orbit)) 打磨机和干燥的 400 粒度砂纸进行磨光 (sand through)。

[0137] 磨光等级

[0138] 4- 明显阻塞 (substantial clogging)

[0139] 4+- 较 4 级阻塞更少

[0140] 6- 负载 (loading), 但没有阻塞

[0141] 7- 没有阻塞没有负载

[0142] 认为 6 或以上的任何涂层为商业品质。

[0143] 表 4

[0144]

	对比 B	实施例 20	实施例 21
手工打磨	抓取的 (grabby) - 阻塞	非抓取的, 轻微 阻塞	非抓取的, 几乎 不阻塞
磨光, 磨耗指数	4- 非商业化	4+ 更好, 非商业 化	6- 商业化

[0145] 透明涂层实施例 2

[0146] 使用以下基料聚合物,然后与其他组分混合以形成该实施例的清漆。

[0147] 具有羟基官能团的丙烯酸共聚物-#1 的制备

[0148] 向装有搅拌器、水冷凝器、热电偶、氮气入口、加热套以及加料泵和加料口的 2-升烧瓶加入 305.3g 二甲苯,搅拌和加热至回流温度(137°C -142°C)。然后通过加料泵和加料口同时向烧瓶加入包含 106.1 克苯乙烯、141.4 克甲基丙烯酸甲酯、318.3 克甲基丙烯酸异丁酯、141.4 克甲基丙烯酸羟乙基酯和 10.4 克二甲苯的单体混合物和包含 17.0 克过乙酸叔丁酯(t-butyl peracetate)和 85.2 克二甲苯的引发剂混合物。180 分钟内加入单体混合物,引发剂混合物的加入时间也是 180 分钟。在整个聚合过程中保持这批原料回流(137°C -142°C)。然后立即向反应混合物加入包含 4.3g 过乙酸叔丁酯和 57.8 克甲基乙基酮的引发剂混合物,60 分钟加完,接着保持这批原料回流 60 分钟。然后冷却这批原料至 90°C 以下,并加入 13.0 克甲基乙基酮。所得聚合物溶液具有 60% 重量固体,粘度为 14,400cps。如通过凝胶渗透层析(聚苯乙烯标准)所测,丙烯酸聚合物的数均分子量为 5,000,重均分子量为 11,000。

[0149] 聚酯 #1 的制备

[0150] 向装有搅拌器、水冷凝器、热电偶、氮气入口、加热套以及加料泵和加料口的 2-升烧瓶加入 200 克甲基戊基甲酮、136 克季戊四醇、4.27 克 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲¹、3.14 克溴化四乙基铵和 490.2 克甲基六氢邻苯二甲酸酐/六氢邻苯二甲酸酐混合物²。加热混合物至 140°C。两小时内,加入 253.22 克环氧丁烷,同时保持反应为 140°C。保持反应 140°C 直至酸值小于 2.0。测得固体含量为 82.53%。测得 Gardner Holdt 粘度为 z2。重均分子量为 999,数均分子量为 886。

[0151] (1) 以 Sanko HCA 购自 Sanko Chemical Company[®]。

[0152] (2) 以 Milldride MHHPA 购自 Milliken Chemical Company[®]。

[0153] 如下制备清漆:混合部分 1 的组分,将其加入事先混合的部分 2 的组分中。由喷涂专家将所述组合物喷涂至涂有底漆的(涂有 ChromaSystem 底漆,购自 DuPont)引擎罩,并在环境条件下空气干燥 90 分钟,然后测试性质。

[0154] 表 5

[0155]

部分 1	对比实施例 C	实施例 22	实施例 23	实施例 24
具有羟基官能团的丙烯酸共聚物 #1	42.70	42.53	42.51	42.52
甲基正戊基甲酮	4.00	4.00	4.01	4.00
丙酮	20.99	22.62	22.75	22.82
甲基异丁基甲酮	5.92	5.92	5.92	5.92
甲苯	1.26	1.26	1.26	1.26

聚酯 #1	1.30	1.30	1.29	1.29
Tinuvin 384-2 ¹	0.39	0.39	0.39	0.39
Tinuvin 292 ¹	0.37	0.37	0.37	0.37
BYK-358 ²	0.28	0.28	0.28	0.28
BYK-306 ²	0.24	0.24	0.24	0.24
10%三亚乙基二胺, 于二甲苯中	0.22	0.22	0.22	0.22
冰醋酸	0.09	0.09	0.09	0.09
2%的二丁基锡二月桂酸酯, 在乙酸乙酯中	0.79	0.79	0.79	0.79
部分 2				
Desmodur N3300A ³	9.23	9.12	9.14	9.13
乙酸丁酯	6.17	4.51	4.39	4.32
二甲苯	2.80	2.80	2.80	2.80
Exxate 600 ⁴	2.11	2.11	2.11	2.11
Desmodur Z 4470 BA ³	1.15	0.00	0.00	0.00
实施例 #16		1.45	0.00	0.00
实施例 #5			1.45	0.00
实施例 #11				1.45
总共	100.00	100.00	100.00	100.00

[0156] (1) 购自 Ciba Specialty **Chemicals**®

[0157] (2) 购自 BYK **Chemie**®

[0158] (3) 购自 Bayer **MaterialScience**®, Pittsburgh, PA

[0159] (4) 购自 **Exxon**®

[0160] 由涂布专家提供印记等级 (print rating), 其是喷涂专家大拇指按压涂层后对手指印记破坏严重程度的评价。

[0161] 4- 非常慢复原的深印记

[0162] 5- 勉强可商业化 - 有一些印记 - 复原较快 (相对于 4 级)

- [0163] 6- 非常少的印记,非常迅速地复原
- [0164] 利用湿的 1500 粒度纸手工进行打磨。
- [0165] 等级 :4- 不能商业化,表面对打磨表现出抗性 - 不光滑
- [0166] 5- 勉强可商业化,更易打磨 - 抗性更小
- [0167] 6- 更易打磨 -
- [0168] 利用便携式轨道抛光机进行抛光
- [0169] 等级 :4- 不能商业化,难以去除打磨擦痕,和 / 或严重擦伤表面
- [0170] 5- 勉强可商业化,更易去除打磨擦痕,擦伤更少
- [0171] 6- 更易去除打磨擦痕,如果有擦伤也是非常少
- [0172] 加有 (+) 或 (-) 的等级表示评价结果稍高于或稍低于特定评级。
- [0173] 胶带印记
- [0174] 抛光前将胶带应用于涂布表面上。抛光约 10 分钟后去除胶带,检查表面是否受到损害 (印记)。通常检测以观察损害是否消失 (表面复原)。所述实施例相对于对比实施例表现出更好的印记硬度和胶带印记性能 (二者均与更快速的固化直接相关)。利用湿的 1500 粒度纸手工进行打磨。利用便携式轨道抛光机进行抛光。所述实施例相对于对比实施例表现出更好的印记硬度和胶带印记性能 (二者均与更快速固化直接相关)。
- [0175] 表 6
- [0176]

	对比实施例 C	实施例 22	实施例 23	实施例 24
印记 (60 分钟)	4+ (不能商业化)	5 (商业化)	4.5 (稍次于商业化)	4.5 (稍次于商业化)
打磨 / 抛光前的时间 (分钟)	90	90	90	90
打磨	6-	6	6	6
抛光	6	6-	6	6.5
评价	快速去除擦痕 ;	比较好地去除擦痕	比较好地去除擦痕 -	很好地去除擦痕
胶带印记	印记不复原	初始印记,但复原	初始印记,但复原	初始印记,但复原