



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101678392 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 200880015847. X

(22) 申请日 2008. 03. 17

(30) 优先权数据

60/918, 517 2007. 03. 15 US

12/049, 075 2008. 03. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 11. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/057242 2008. 03. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/113075 EN 2008. 09. 18

(73) 专利权人 纳诺威尔技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 托马斯·F·乔特

(74) 专利代理机构 北京正理专利代理有限公司

11257

代理人 张文祎

(51) Int. Cl.

B05D 3/02(2006. 01)

B05D 1/36(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0155017 A1, 2006. 07. 13, 说明书第0011-0048段、权利要求1-47、说明书摘要。

CN 1376187 A, 2002. 10. 23, 说明书发明内容部分及具体实施方式。

审查员 周文娟

权利要求书4页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

树枝状聚氨酯涂料

(57) 摘要

本发明涉及一种表面保护性树枝状聚合物组合物以及由其形成的交联的表面保护性涂料。

水滴

表面污物



Zyvere 纳米涂层

自清洁行为

1. 一种涂料组合物,包含:
第一组分,包含:
羟基官能树枝状聚合物;
可选地,丙烯酸多元醇;
多种可选地包封于羟基官能聚合物和 / 或羟基官能含氟表面活性剂内的金属氧化物纳米颗粒;
可选地,位阻胺光稳定剂;
可选地,UV 吸收剂;
催化剂;以及
第一溶剂,以上所述材料溶解于其中或,在包含所述纳米颗粒的情况下,分散于其中;
以及
第二组分,包含:
交联剂,以及
第二溶剂,其可以与所述第一溶剂相同或不同,
其中:
所述第一和第二组分混合在一起而形成所述涂料组合物。
2. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述羟基官能树枝状聚合物具有 40 至 80 的羟基官能度。
3. 根据权利要求 2 所述的涂料组合物,其中,所述羟基官能树枝状聚合物是 **BOLTORN H-40[®]**。
4. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述丙烯酸多元醇具有 2 至 6 的羟基官能度。
5. 根据权利要求 4 所述的涂料组合物,其中,所述丙烯酸多元醇是 **G-CURE 108BL70[®]**。
6. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述羟基官能含氟表面活性剂是 **ZONYL 8857A[®]**。
7. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述多种金属氧化物纳米颗粒选自氧化铝纳米颗粒、氧化锌纳米颗粒及它们的组合构成的组。
8. 根据权利要求 7 所述的涂料组合物,其中,所述氧化铝纳米颗粒是 **NANOBYK 3610[®]**氧化铝纳米颗粒。
9. 根据权利要求 7 所述的涂料组合物,其中,所述氧化锌纳米颗粒是 **NANOBYK 3840[®]**氧化锌纳米颗粒。
10. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述多种金属氧化物纳米颗粒包含多种 **NANOBYK 3610[®]**氧化铝纳米颗粒和多种 **NANOBYK 3840[®]**氧化锌纳米颗粒的混合物。
11. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述羟基官能聚合物是羟基官能有机硅丙烯酸酯。
12. 根据权利要求 11 所述的涂料组合物,其中,所述羟基官能有机硅丙烯酸酯是

BYK CLEANSIL 3700[®]。

13. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中, 所述位阻胺光稳定剂是 **TINUVIN 292[®]**。

14. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中, 所述 UV 吸收剂是 **TINUVIN 1130[®]**。

15. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中, 所述第一溶剂是无水丙酮和丙二醇甲醚乙酸酯。

16. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中, 所述交联剂是聚异氰酸酯。

17. 根据权利要求 16 所述的涂料组合物, 其中, 所述聚异氰酸酯是 **DESMODUR N-3300[®]**。

18. 根据权利要求 17 所述的涂料组合物, 其中, 所述催化剂是二乙酸二丁基锡。

19. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中, 所述交联剂是三聚氰胺甲醛树脂。

20. 根据权利要求 19 所述的涂料组合物, 其中, 所述三聚氰胺甲醛树脂是六(甲氧基甲基)三聚氰胺。

21. 根据权利要求 20 所述的涂料组合物, 其中, 所述六(甲氧基甲基)三聚氰胺甲醛树脂选自 **CYMEL 303[®]** 和 **RESIMENE 747[®]** 构成的组。

22. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中, 所述第二溶剂是丙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物或甲乙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物。

23. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 包含:

第一组分, 包含:

BOLTORN H40[®] 羟基官能树枝状聚酯;

G-cure 108BL70[®] 丙烯酸多元醇;

多种包封于 **BYK SILCLEAN 3700[®]** 中的 **NANOBYK 3610[®]** 氧化铝纳米颗粒;

多种包封于 **BYK SILCLEAN 3700[®]** 中的 **NANOBYK 3840[®]** 氧化锌纳米颗粒;

TINUVIN 292[®] 位阻胺光稳定剂;

TINUVIN 1130[®] UV 吸收剂;

二乙酸二丁基锡催化剂; 以及

无水丙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物;

以及,

第二组分, 包含:

DESMODUR N-3300[®] 聚异氰酸酯; 以及,

丙酮或甲乙酮与丙二醇甲醚乙酸酯的混合物, 其中所述第一和第二组分混合在一起而形成所述涂料组合物。

24. 根据权利要求 23 所述的涂料组合物, 进一步包含 **ZONYL 8857A[®]** 羟基官能含氟表面活性剂。

25. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 包含:

第一组分, 包含:

BOLTORN H40[®] 羟基官能树枝状聚酯;

G-CURE 108BL70[®]丙烯酸多元醇；

多种包封于**BYK SILCLEAN 3700[®]**羟基官能有机硅聚丙烯酸酯中的**NANOBYK 3610[®]**氧化铝纳米颗粒；

多种包封于**BYK SILCLEAN 3700[®]**羟基官能有机硅聚丙烯酸酯中的**NANOBYK 3840[®]**氧化锌纳米颗粒；

TINUVIN 292[®]位阻胺光稳定剂；

TINUVIN 1130[®] UV吸收剂；

酸催化剂；以及

无水丙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物；

以及，

第二组分，包含：

CYMEL 303[®]或**RESIMENE 747[®]**三聚氰胺甲醛树脂；以及，

丙酮或甲乙酮与丙二醇甲醚乙酸酯的混合物，其中所述第一和第二组分混合在一起形成所述涂料组合物。

26. 根据权利要求 25 所述的涂料组合物，其中，所述酸催化剂是磺酸。

27. 根据权利要求 26 所述的涂料组合物，其中，所述磺酸选自对甲苯磺酸和十二烷基苯基磺酸构成的组。

28. 根据权利要求 25 所述的涂料组合物，进一步包含**ZONYL8857A[®]**羟基官能含氟表面活性剂。

29. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，包含：

第一组分，包含：

BOLTORN H40[®]羟基官能树枝状聚酯；

G-cure 108BL70[®]丙烯酸多元醇；

多种包封于**ZONYL 8857A[®]**中的**NANOBYK 3610[®]**氧化铝纳米颗粒；

多种包封于**ZONYL 8857A[®]**中的**NANOBYK 3840[®]**氧化锌纳米颗粒；

TINUVIN 292[®]位阻胺光稳定剂；

TINUVIN 1130[®] UV吸收剂；

二乙酸二丁基锡催化剂；以及

无水丙酮与丙二醇甲醚乙酸酯的混合物；

以及，

第二组分，包含：

DESMODUR N-3300[®]聚异氰酸酯；以及，

丙酮或甲乙酮与丙二醇甲醚乙酸酯的混合物，其中所述第一和第二组分混合在一起形成所述涂料组合物。

30. 一种表面保护性涂层，包含已经沉积在基底表面上、固化并干燥后的权利要求 1 所述的涂料组合物。

31. 一种在基底表面上形成表面保护性涂层的方法，包括：

提供根据权利要求 1 所述的涂料组合物；

在将所述第一和第二组分混合之后在不超过 1 小时内将所述涂料组合物沉积到所述基底表面上；以及，

使所述沉积的涂料组合物固化。

32. 根据权利要求 31 所述的方法，其中，固化包括加热所述沉积的涂料组合物。

树枝状聚氨酯涂料

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于 2007 年 3 月 15 日提交的美国临时专利申请序列号 No. 60/918, 517 和于 2008 年 3 月 14 日提交的美国专利申请序列号 No. 12/049, 075 的优先权, 这些专利申请以其全文, 包括任何附图 (如果列出), 引入本文中作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于表面的聚合物保护性涂料。具体而言, 本发明涉及用于涂漆表面 (painted surfaces), 如非限制性地汽车、船舶和航空工业中找到的那些透明 (clear) 聚合物保护性涂料。

背景技术

[0004] 表面, 尤其是暴露于环境的涂漆表面, 会因诸如水、雪、冰、热、尘土、烟雾、潮湿、鸟粪、尘垢、盐、化学侵蚀和酸性降水等因素损坏。这对于诸如机动车辆、船舶和航空器上的涂漆表面尤其如此。涂漆表面还可能由于表面清洁发生微刮擦以及由于长时间暴露于阳光下发生紫外降解而丧失光泽。

[0005] 当然, 以上问题对于产品经常暴露于环境的工业中的那些技术人员而言是众所周知的。例如, 汽车行业通常在涂漆表面上施加保护性透明涂层而减轻环境暴露对于车漆 (auto paint) 的影响。在汽车工业中使用的大多数透明涂料是丙烯酸树脂, 包括基于聚丙烯酸 / 三聚氰胺树脂的热固性丙烯酸树脂 (TSA)、凝胶涂层环氧树脂 (胶衣环氧树脂, gel-coat epoxies), 或者越来越多地使用单 - 组分和双 - 组分聚氨酯液体和粉末涂料。然而, 这些和其他传统涂料仍然十分易于受到刮擦、碎裂或者由于清洁和保养而发生损坏, 易于受到风化、环境条件、生产和配送过程的影响并且由此而影响正常使用。

[0006] 需要一种比现有技术更为全面地保护表面, 尤其是涂漆表面的改进的保护性涂料。本申请提供了这样的涂料。

发明内容

[0007] 因此, 本发明的一个方面是一种涂料组合物, 包含:

[0008] 第一组分, 包含:

[0009] 羟基官能的树枝状聚合物;

[0010] 可选地, 丙烯酸多元醇;

[0011] 多种可选地包封于羟基官能聚合物和 / 或羟基官能含氟表面活性剂内的金属氧化物纳米颗粒;

[0012] 可选地, 位阻胺光稳定剂;

[0013] 可选地, UV 吸收剂;

[0014] 催化剂; 以及

[0015] 第一溶剂, 以上物质溶解于其中, 或者在纳米颗粒的情况下, 分散于其中; 以及,

- [0016] 第二组分,包含:
- [0017] 交联剂,以及
- [0018] 第二溶剂,可以与第一溶剂相同或不同,其中:
- [0019] 该第一和第二组分混合在一起而形成涂料组合物。
- [0020] 在本发明的一个方面,羟基官能树枝状聚合物具有 40 至 80 的羟基官能度。
- [0021] 在本发明的一个方面,羟基官能树枝状聚合物是 BOLTORN H-40[®]。
- [0022] 在本发明的一个方面,丙烯酸多元醇具有 2 至 6 的羟基官能度。
- [0023] 在本发明的一个方面,丙烯酸多元醇是 G-CURE 108BL70[®]。
- [0024] 在本发明的一个方面,羟基官能含氟表面活性剂是 ZONYL 8857A[®]。
- [0025] 在本发明的一个方面,多种金属氧化物纳米颗粒选自氧化铝纳米颗粒、氧化锌纳米颗粒及它们的组合构成的组。
- [0026] 在本发明的一个方面,氧化铝纳米颗粒是 NANOBYK 3610[®]氧化铝纳米颗粒。
- [0027] 在本发明的一个方面,氧化锌纳米颗粒是 NANOBYK 3840[®]氧化锌纳米颗粒。
- [0028] 在本发明的一个方面,多种金属氧化物纳米颗粒包含多种 NANOBYK 3610[®]氧化铝纳米颗粒和多种 NANOBYK 3840[®]氧化锌纳米颗粒的混合物。
- [0029] 在本发明的一个方面,羟基官能聚合物是羟基官能有机硅丙烯酸酯 (silicone acrylate)。
- [0030] 在本发明的一个方面,羟基官能有机硅丙烯酸酯是 BYKCLEANSIL 3700[®]。
- [0031] 在本发明的一个方面,位阻胺光稳定剂是 TINUVIN 292[®]。
- [0032] 在本发明的一个方面,UV 吸收剂是 TINUVIN 1130[®]。
- [0033] 在本发明的一个方面,第一溶剂是无水丙酮和丙二醇甲醚乙酸酯。
- [0034] 在本发明的一个方面,交联剂是聚异氰酸酯。
- [0035] 在本发明的一个方面,聚异氰酸酯是 DESMODUR N-3300[®]。
- [0036] 在本发明的一个方面,催化剂是二乙酸二丁基锡。
- [0037] 在本发明的一个方面,交联剂是三聚氰胺甲醛树脂。
- [0038] 在本发明的一个方面,三聚氰胺甲醛树脂是六(甲氧基甲基)三聚氰胺。
- [0039] 在本发明的一个方面,六(甲氧基甲基)三聚氰胺甲醛树脂选自 CYMEL 303[®]和 RESIMENE 747[®]构成的组。
- [0040] 在本发明的一个方面,第二溶剂是丙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物或甲乙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物。
- [0041] 本发明的一个方面是一种涂料组合物,包含:
- [0042] 第一组分,包含:
- [0043] BOLTORN H40[®]羟基官能树枝状聚酯;
- [0044] G-cure 108BL70[®]丙烯酸多元醇;
- [0045] 多种包封于 BYK SILCLEAN 3700[®]中的 NANOBYK 3610[®]氧化铝纳米颗粒;
- [0046] 多种包封于 BYK SILCLEAN 3700[®]中的 NANOBYK 3840[®]氧化锌纳米颗粒;
- [0047] TINUVIN 292[®]位阻胺光稳定剂;

- [0048] TINUVIN 1130[®] UV 吸收剂；
- [0049] 二乙酸二丁基锡催化剂；以及
- [0050] 无水丙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物；以及，
- [0051] 第二组分，包含：
- [0052] DESMODUR N-3300[®]聚异氰酸酯；以及，
- [0053] 甲乙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物，其中
- [0054] 该第一和第二组分混合在一起而形成涂料组合物。
- [0055] 在本发明的一个方面，以上刚刚提及的涂料组合物进一步包含 ZONYL 8857A[®]羟基官能含氟表面活性剂。
- [0056] 本发明的一个方面是一种涂料组合物，包含：
- [0057] 第一组分，包含：
- [0058] BOLTORN H40[®]羟基官能树枝状聚酯；
- [0059] G-CURE 108BL 70[®]丙烯酸多元醇；
- [0060] 多种包封于 BYK SILCLEAN 3700[®]羟基官能有机硅聚丙烯酸酯中的 NANOBYK 3610[®]氧化铝纳米颗粒；
- [0061] 多种包封于 BYK SILCLEAN 3700[®]羟基官能有机硅聚丙烯酸酯中的 NANOBYK 3840[®]氧化锌纳米颗粒；
- [0062] TINUVIN 292[®]位阻胺光稳定剂；
- [0063] TINUVIN 1130[®]UV 吸收剂；
- [0064] 酸催化剂；以及
- [0065] 无水丙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物；以及，
- [0066] 第二组分，包含：
- [0067] CYMEL 303[®]或 RESIMENE 747[®]三聚氰胺甲醛树脂；以及，
- [0068] 丙酮或甲乙酮与丙二醇甲醚乙酸酯的混合物，其中
- [0069] 该第一和第二组分混合在一起而形成涂料组合物。
- [0070] 在本发明的一个方面，在以上刚刚提及的涂料组合物中，酸催化剂是磺酸。
- [0071] 在本发明的一个方面，该磺酸选自对甲苯磺酸和十二烷基苄基磺酸 (dodecyl benzyl sulfonic acid) 构成的组。
- [0072] 在本发明的一个方面，以上刚刚提及的涂料组合物进一步包含 ZONYL 8857A[®]羟基官能含氟表面活性剂。
- [0073] 本发明的一个方面是一种在其沉积到基底 (substrate) 表面上、固化并干燥之后包含任一种上述涂料组合物的表面保护性涂料。
- [0074] 本发明的一个方面是在基底表面上形成表面保护性涂层的方法，包括：
- [0075] 提供任一种上述涂料组合物；
- [0076] 在将第一和第二组分混合不超过约 1 小时后将涂料组合物沉积在基底表面上；以及，
- [0077] 使沉积的涂料组合物固化。
- [0078] 在本发明的一个方面，在以上方法中，固化包括加热所沉积的涂料组合物。

- [0079] 本发明的一个方面是一种涂料组合物,包含:
- [0080] 第一组分,包含:
- [0081] BOLTORN H40[®]羟基官能树枝状聚酯;
- [0082] G-cure 108BL70[®]丙烯酸多元醇;
- [0083] 多种包封于 ZONYL 8857A[®]中的 NANOBYK 3610[®]氧化铝纳米颗粒;
- [0084] 多种包封于 ZONYL 8857A[®]中的 NANOBYK 3840[®]氧化锌纳米颗粒;
- [0085] TINUVIN 292[®]位阻胺光稳定剂;
- [0086] TINUVIN 1130[®] UV吸收剂;
- [0087] 二乙酸二丁基锡催化剂;以及
- [0088] 无水丙酮和丙二醇甲醚乙酸酯的混合物;以及,
- [0089] 第二组分,包含:
- [0090] DESMODUR N-3300[®]聚异氰酸酯;以及,
- [0091] 丙酮或甲乙酮与丙二醇甲醚乙酸酯的混合物,其中
- [0092] 该第一和第二组分混合在一起而形成涂料组合物。

附图说明

- [0093] 图 1A 和图 1B 举例说明了本发明的涂料组合物的自清洁行为 (self-cleaning action)。
- [0094] 表格的简要说明
- [0095] 表 1 是比较 ZYVERE[®] (本发明示例性表面保护性涂料) 与目前可商购涂料的实验室试验检测结果的总结。

具体实施方式

[0096] 讨论

[0097] 本发明涉及一种含交联的树枝状聚合物的表面保护性涂料以及生产这种涂料的方法。在一个目前的优选实施方式中,树枝状聚合物是羟基官能的。羟基官能树枝状聚合物可以具有任何程度的羟基官能度,但是目前优选其为约 40 至约 80。

[0098] 如本文中所述的,“羟基官能”和“羟基官能度”是指多官能分子中指示的可用于典型地与能够与这样的基团反应的试剂进行反应的官能团的类型和数目。例如,对于树枝状聚合物,其指聚合物第 n 代 (generation) 可用的官能团的数目。因此,例如但不限于,羟基官能度为 60 的树枝状聚合物应该理解为该聚合物的外“表面”上具有 60 个可用于与能够与羟基基团发生反应的试剂反应的羟基基团。

[0099] 在一些实施方式中,涂料也包括分散的纳米颗粒以进一步改进涂料的有益特性。纳米颗粒可以由官能化聚合物涂覆或包封于其中 (该术语在本文中可互换使用),其中该官能化聚合物的 (一个或多个) 官能团能够与可与树枝状聚合物 (dendrimer) 的官能团反应的相同试剂发生反应。按照这种方式,纳米颗粒将参与交联并变成树脂涂料的必需部分。因此,如果选择目前优选的羟基官能树枝状聚合物用于制备本发明的涂料,那么用于包封纳米颗粒的聚合物优选也是羟基官能的。目前用于包封纳米颗粒的优选羟基官能聚合物是

羟基官能有机硅丙烯酸多元醇。

[0100] 通过混合两种组分而形成涂料,其中一种包含羟基官能树脂前体和可选的其他组分,而另一种组分包含能够与羟基基团反应的交联剂。这两种组分混合后,可以在环境条件下固化,或可替代地,采用本文中描述的传统加工方法在热固化条件下固化。

[0101] 目前优选的交联剂是聚异氰酸酯,其能够与羟基基团反应而形成聚氨酯。可以使用的另一种交联剂是三聚氰胺甲醛树脂,其能够与羟基基团反应而生成缩醛。

[0102] 本发明的各种实施方式都适合用于多种应用中,包括但不限于汽车原始设备制造商 (Original Equipment Manufacturing, OEM) 抛光 (finishes)、汽车售后整修 (automotive aftermarket refinish)、汽车售后市场定制喷涂 (automotive aftermarket custom paint)、船艇市场 (fleet market)、工业机械与装备、船舶整修 (marine refinish)、军用、航空和消费品应用。这种涂料提供一种极硬的保护性表面,其具有长期保光性、非常高的拒水性、优异的耐刮擦性和防尘性。涂层表面能够具有自清洁性质,使得当水滴滚过整个固化涂层表面时,水滴会带走尘土和污物而留下更清洁的表面。

[0103] 本发明的涂料表现出超过目前的多用途保护性涂料(如用于汽车工业中的那些涂料)的许多优点。例如,前体涂料组合物,即当两种组分混合但还没有固化时的组合物,具有相对高的固含量(例如,50%至65%)和较低的粘度,这有利于组合物在基底上的应用。而且,固化的涂层具有独特的物理性质,包括但不限于,长时间耐候性、自清洁防尘性、超高耐刮擦性(高至基于ASTM D3363的6H铅笔硬度)、高耐化学性(超过1500次甲乙酮(MEK)摩擦而无表面损伤(ASTM D4752))、疏水性(接近或超过90至100度的水接触角)、高光泽度(基于ASTM D523为92.2)、优异的保光性和长时间的UV保护。例如,本发明的实施方式已经表现出比Ceramiclear[®](PPG, Pittsburgh, PA)具有更高耐刮擦性。

[0104] 如本文中所使用的,“前体组合物”是指将以上描述的两种组分混合在一起后获得的,预备用于沉积在基底表面上但还未固化的组合物。

[0105] 前体组合物可以采用包括刷涂、浸涂和喷涂的传统汽车涂漆工艺方法而施加到基底的头道底漆(base coat)上。高流量低气压(HVLP)、低流量低气压(LVLP)、压缩空气喷涂,以及原始设备制造商(OEM)传统使用的静电喷涂装置都可以使用。施加后,可以通过环境空气固化或热固化来使该前体组合物固化。

[0106] 本文中涂料的湿膜构造(wet film build)的厚度范围可以为约1至约2密耳(mil)(25至50 μ m),而干膜构造(dry film build)的厚度范围可以为约2至约4密耳(50至100 μ m)。与传统涂层相比,所得的涂层产生具有独特的流平性(leveling)、流动性(flow)和抗流挂性的高光泽度表面。

[0107] “湿膜构造”是指喷涂到表面上以后仍为液体形式存在的前体组合物。当该组合物固化而变硬时,就称之为“干膜构造”。“流平性”是指涂料整平或变得更平坦或成为玻璃状表面的特性。“流动性”是指涂料被喷涂并易于流过表面时的特性。“抗流挂性”是指当涂料以垂直方式被喷涂时不发生垂挂或流挂的特性。由本文中的组合物获得的涂层由于纳米颗粒而表现出优异的熔垂,在应用该纳米颗粒时有助于保持涂料不沿垂直表面向下垂挂或流挂。

[0108] 本发明的涂料具有自清洁行为[®](SELF-CLEANING ACTION[®]),这是指涂料有助于除去尘垢颗粒并减少污垢的其累积以及从已涂覆的表面防潮的能力。自清洁行为产生

透明涂层表面,其比具有传统透明涂层的表面更易于清洁和保养。

[0109] 无需受制于任何具体的理论,应该相信,涂料组合物的自清洁行为可以归因于本发明涂层表面的氧化锌纳米颗粒的光催化性质。同时,氧化锌对 UV 光的吸收,也保护表面避免发生 UV 诱导的基底劣化。其涂层也能够为基底表面赋予防尘性质,这能够减少或防止尘垢、污垢以及其他污物附着到完全固化的涂覆表面。另外,不被期望的累积或残留,如尘垢、污垢、涂料或墨水通过擦洗就能相对容易地除去。而且,无需受制于任何具体的理论,防尘性质可以至少部分归因于涂料组合物中树枝状骨架树脂结构和包封在聚合物如有机硅聚丙烯酸酯内的氧化铝和氧化锌纳米颗粒。

[0110] 另外,涂料组合物也能够通过反向粉化(或逆向粉化, reversing chalking)在涂漆表面还原颜色。“粉化”在随时间变化由于风化或由阳光的紫外降解在涂料表面上裂解时发生。纳米颗粒和纳米结构化树脂颗粒能够渗透基底中的小凹进处,包括随时间变化由于紫外降解已发生粉化的降解的涂漆。涂料组合物是透明的并且能够抗变黄。

[0111] 涂层的自清洁性质也可以至少部分来自于本发明涂料组合物的疏水性。疏水性涂层从涂覆基底上排斥水分。水滴易于成珠而从本发明完全固化的组合物滚落。应该相信,在水滴沿着表面移动时,其可带走尘垢和其他表面污物,这进一步增加了本文中涂层的自清洁性质。这种现象的示意性说明在图 1A 和图 1B 中示出。图 1A 描绘了具有表面污物的裸露面上的水滴。图 1B 描绘了由 Zyvere[®] 纳米涂料涂覆的表面上的水滴,其为本发明的商业化实施方式。在图 1B 中,随着水滴滚落涂覆表面,从该涂覆表面上带走其表面污物。

[0112] 本发明的涂料的疏水性也有助于清洁和保养表面。例如,加速了涂覆基底的干燥,这会导致减少或消除“污点 (spotting)”。经表面处理的氧化铝的纳米颗粒进一步提高了疏水性并提高了耐刮擦性。树枝状骨架树脂结构和包封的氧化锌纳米颗粒也有助于这种疏水性。

[0113] 传统的聚氨酯汽车涂料采用具有 2 至 6 个羟基基团的羟基官能度的丙烯酸多元醇合成。该多元醇用异氰酸酯官能度同样为 2 至 6 的聚异氰酸酯固化。四丁基锡催化剂一般用于加速固化时间。另外,通常也添加其他添加剂,包括表面流平剂 (surface leveling agent)、流动助剂 (flow additive)、着色颜料以及有助于流动、整平和固化时间的各种溶剂。

[0114] 在本发明目前优选的实施方式中,树枝状聚合物是具有约 40 至约 80 羟基官能度的树枝状聚酯。该树枝状聚酯的分子量能够为约 5,000 至 10,000。具体而言,目前优选 BOLTORN H-40[®],其羟基官能度为 60。羟基官能树枝状聚酯能够采用异氰酸酯官能度为 2 至 6 的聚异氰酸酯交联剂进行交联。目前优选的聚异氰酸酯是 DESMODUR N-3300[®]。二丁基锡催化剂能够用于加速固化时间。

[0115] 目前优选的聚异氰酸酯交联剂的替代物是三聚氰胺甲醛树脂交联剂,例如但不限于, CYMEL 303[®] 或 RESIMENE 747[®]。三聚氰胺甲醛树脂的交联通常需要强酸催化。用于制备本发明涂料的目前优选的酸催化剂是有机酸,具体而言是有机磺酸,例如而非限制性地,该有机磺酸为对甲苯磺酸或十二烷基苄基磺酸。

[0116] 为了形成本发明双组分体系中的第一组分,可将树枝状聚酯溶解于合适的溶剂中,例如但不限于丙酮、甲乙酮、甲基正戊基酮以及乙烯或丙二醇正丙基醚乙酸酯。

[0117] 在本发明的一些实施方式中,除了树枝状聚酯之外,最终的树脂组合物也能够包

括羟基官能度为 2 至 6 的丙烯酸多元醇。添加丙烯酸多元醇倾向于降低涂料组合物的硬度和脆度。

[0118] 在目前优选的实施方式中,涂料组合物也能够包括分散于交联的涂料组合物中的金属纳米颗粒。这种纳米颗粒的代表性实例包括但不限于,氧化铝 (Al_2O_3) 和 / 或氧化锌 (ZnO) 纳米颗粒。氧化铝纳米颗粒能够具有的粒径为约 10 至约 500nm,目前优选约 20 至约 60nm。目前优选的氧化铝纳米颗粒是可商购获得的 NANOBK 3610[®]氧化铝纳米颗粒。类似地,氧化锌纳米颗粒能够具有的粒径为约 10 至 500nm,但是目前优选约 50 至约 70nm。目前优选的氧化锌纳米颗粒同样可作为 NANOBK 3840[®]氧化锌纳米颗粒商购获得。Al 和 Zn 纳米颗粒为本文中其他地方描述的涂料组合物赋予所需的性质。在本发明的一个实施方式中,纳米颗粒能够分散于溶剂中而形成悬浮液。然后可使纳米颗粒悬浮液与包含以上描述的其他前体组分的溶液混合。随后可将包含前体组合物组分和纳米颗粒的悬浮液与交联剂混合,从而在固化之后最终形成包含分散纳米颗粒的高度交联的聚氨酯涂层。

[0119] 在目前本发明一个特别优选的实施方式中,铝和锌纳米颗粒被包封于聚合物中。该聚合物优选表现出对纳米颗粒的高度附着性。另外,该聚合物可具有能够与所选交联剂发生交联的官能团。例如,如果所选的交联剂是聚异氰酸酯或三聚氰胺甲醛树脂,那么包封聚合物可以是羟基官能聚合物。那么该包封聚合物能够参与到交联反应中,由此将纳米颗粒固定到最终交联的涂料树脂组合物中的树枝状聚合物 (dendrimer) 中。目前优选羟基官能有机硅聚丙烯酸酯,例如但不限于 BYK SILCLEAN 3700[®]。包封的氧化铝和 / 或氧化锌纳米颗粒提高涂层的耐刮擦性,改善了涂层的疏水性并增强了涂层自清洁表面性质。目前优选本发明的涂料包含氧化铝和氧化锌两种纳米颗粒。

[0120] 本发明的一些实施方式还包含羟基官能氟碳化合物,目前尤其是羟基官能氟化甲基丙烯酸酯聚合物,例如但不限于 ZONYL 8857A[®]含氟表面活性剂 (DuPont)。ZONYL 8857A[®]为最终的涂料提供了更多的拒油和拒水性和更大的可清洁性 (cleanability)。如同本文中所讨论的其他羟基官能添加剂一样,羟基官能氟碳化合物会参与最终树脂的交联,因为其也会与所选交联剂,也就是聚异氰酸酯、三聚氰胺甲醛树脂或另一种合适的交联剂发生反应。当如此选择时,基于树脂总重量,目前优选加入约 0.2wt% 至 0.3wt% 的含氟表面活性剂。在一些实施方式中,羟基官能氟碳聚合物与羟基官能有机硅聚丙烯酸酯一起包含在涂料组合物中。在其他实施方式中,用羟基官能氟碳聚合物代替羟基官能有机硅聚丙烯酸酯。

[0121] 在一些实施方式中,涂料组合物中可包含位阻胺光稳定剂 (HALS)。对于本领域技术人员而言,HALS 作为抵抗聚合物的光诱导降解的有效稳定剂是众所周知的。目前优选的 HALS 是 TINUVIN 292[®]。

[0122] 在一些实施方式中,组合物中可包含 UV 吸收剂,其中的一个实例是但不限于,作为 TINUVIN 1130[®]可商购获得的羟苯基苯并三唑。

[0123] 以上每一附加组分目前优选在前体组合物的第一组分与包含交联剂的第二组分混合之前包含于该前体组合物的第一组分中。如果一种或多种附加组分已知或已表现出与所选交联剂不反应,则其当然可以包含在该双组分体系的第二组分中。

[0124] 树枝状聚酯提高了交联涂层的耐刮擦性、耐候性、耐化学性、疏水性、表面硬度和

抗 UV 性。树枝状聚合物具有高度支化的树状结构,其最外层分支可包含大量反应性官能团,如实例中的多羟基基团。这些羟基基团,与丙烯酸多元醇(如果包含在组合物内)、含氟表面活性剂(如果包含在组合物内)以及羟基官能聚合物-包覆的 Al 和 Zn 纳米颗粒的那些羟基一起,都能够与聚异氰酸酯交联剂发生反应而产生三维树脂结构。所获得的含树枝状聚合物的树脂结构产生比由丙烯酸二醇或三醇和二异氰酸酯或聚异氰酸酯交联剂合成的传统聚氨酯汽车涂料的耐刮擦性和耐候性强得多的涂料。

[0125] 尽管本发明的基础组合物是透明的且能够用于保护表面而不会影响表面外观,然而在本发明一些实施方式中,各种涂料颜料可以添加到树脂组合物中而产生着色的掩蔽(colored masking)、消光外观或夜光效果。

[0126] 本发明的示例性交联树枝状聚氨酯透明涂料可由以下所示的反应混合物形成。标识“A(Side A)”和“B(Side B)”是指本文中的涂料组合物的单个组分,在使用时它们盛装在独立的容器中并且在使用前才进行混合。

[0127] a) 羟基官能度为约 40 至约 80 的高固含量(40wt%至 60wt%)羟基官能聚酯树枝状聚合物(在 A 中使用)。如果纳米颗粒没有用羟基官能有机硅聚丙烯酸酯和/或含氟表面活性剂包覆,该树枝状聚酯能够作为纳米颗粒的粘结剂。树枝状聚酯能够溶解于丙酮或其他合适溶剂中,这些溶剂能够降低其粘度。丙酮是 VOC 豁免溶剂(VOC exempt solvent)。与蒸发速率(evaporation rate)为 1 的乙酸正丁基酯相比,丙酮是具有 3.8 的高蒸发速率的无色溶剂。

[0128] b) 羟基官能度为 2 至约 6 的高固含量(40wt%至 60wt%)羟基官能丙烯酸多元醇(在 A 中使用)。

[0129] c) 包封在合适的溶剂(例如,但不限于丙二醇甲醚乙酸酯)中的平均粒径为约 20 至约 40nm 的氧化铝纳米颗粒的分散体或悬浮液。氧化铝纳米颗粒包封于羟基官能度为 2 至约 4 的羟基官能有机硅聚丙烯酸酯和/或含氟表面活性剂中。(在 A 中使用)。

[0130] d) 包封在合适的溶剂(例如,但不限于丙二醇甲醚乙酸酯)中的平均粒径为约 50 至约 70nm 的氧化锌纳米颗粒的分散体或悬浮液(在 A 中使用)。氧化锌纳米颗粒也包封于以上所引用的羟基官能度为约 2 至约 4 的羟基官能有机硅聚丙烯酸酯和/或以上所提到的含氟表面活性剂中。

[0131] e) 二乙酸二丁基锡聚氨酯催化剂(在 A 中使用)。

[0132] f) 位阻胺光稳定剂(在 A 中使用)。

[0133] g) 羟基苯基苯并三唑 UV 吸收剂(在 A 中使用)。

[0134] h) 异氰酸酯官能度为 2 至约 6 的高固含量(40wt%至 60wt%)聚异氰酸酯交联剂(在 B 中使用)。传统聚异氰酸酯的异氰酸酯(NCO)含量为 15%至 20%。本发明的实施方式包括使用 NCO 含量大于 20%的聚异氰酸酯。

[0135] 可交联的组合物前体(树枝状聚酯、丙烯酸多元醇、羟基官能含氟表面活性剂、羟基官能有机硅聚丙烯酸酯和聚异氰酸酯)采用诸如以下描述的那些处理技术进行混合。由混合的前体获得的组合物在交联之前是低粘度溶液(或者如果存在纳米颗粒,则是分散体)。交联之后的涂料是高交联密度的透明涂料。

[0136] 本发明涂料的全部功能和性质取决于以下因素:所使用的粘结剂的类型、粘结剂浓度和固含量(solids level)、支化的程度和类型、交联的程度、官能度/反应性、NCO 含

量、NCO/OH 比率、羟基含量、催化剂类型和浓度、溶剂的选择和质量、涂料中添加剂的类型、反应性基团的含量以及原料的物理状态。

[0137] 一般而言,特定反应物的羟基含量越高,涂层组合物就越硬,耐化学性就越强。反之,羟基含量越低,所获得的交联涂料组合物就越软,柔性越强。通常,支化程度越高,交联密度就越高,而产生的耐化学性、耐刮擦性和耐候性就越高。而且,一般而言,聚异氰酸酯交联剂的 NCO 含量越高,涂料组合物就会越硬,耐化学性就越强。本文中所描述的示例性实施方式采用了高 NCO 含量,其产生具有高度柔性和耐候性的高耐刮擦性涂料。

[0138] 目前优选的羟基官能树枝状聚酯由多羟基官能酯类,例如但不限于 2,2-二羟甲基丙酸制备。树枝状聚酯颗粒的结构域尺寸 (domainsize) 为约 1 至约 20nm。由扫描电镜 (SEM)、小角度中子散射 (SANS) 和小角度 X 射线散射 (SAXS) 研究已观察到,在树脂网络整个本体中存在这些结构域的均匀三维分布。由树枝状官能聚酯合成的交联涂料组合物附着到各种基底上,包括涂漆的金属、涂漆的塑料表面、玻璃、某些裸露的塑料 (bare plastic)、玻璃纤维和其他材料。

[0139] 术语“树枝状聚合物”是指具有树状分支结构的聚合物。为了使交联最大化并优化交联涂料的性能,羟基官能树枝状聚酯、丙烯酸多元醇、聚异氰酸酯和羟基官能有机硅聚丙烯酸酯树脂可以以化学计量比例进行反应。所选的反应比可根据与所用的聚异氰酸酯树脂当量成比例的树枝状聚酯、丙烯酸多元醇和羟基官能有机硅聚丙烯酸酯树脂的当量进行计算。树枝状聚合物的特征在于高度支化的结构,这使得其比支化度较小或未支化的聚合物具有更大数量的反应性基团。树枝状聚合物倾向于具有产生优异流动特性的球状结构,即使是在高分子量下也便于进行处理。高浓度的反应性基团有利于定制用于宽范围最终用途的性质。树枝状聚酯具有高度的分子均匀性、相对窄的分子量分布、特定的尺寸和形状特征,以及高度官能化的终端面 (terminal surface) 或端基 (end-group)。

[0140] 树枝状聚合物的合成包括以中间引发剂核 (central initiatorcore) 开始的一系列重复性步骤。每一随后生长步骤都表示产生具有更大分子直径、反应性表面位点数为前代的两倍且分子量为前代的约二倍的新一“代 (generation)”聚合物。在本发明的实施方式中使用的示例性树枝状聚合物是羟基官能度为 40 至 80 的第四代树枝状聚合物。稠密支化的脂族结构和高官能度的树枝状聚酯使得能够采用具有低挥发性有机含量 (VOC) 的溶剂进行合成以及使得反应混合物能够快速干燥。稠密支化的脂族结构和高官能度的树枝状聚酯还使得能够合成具有较好的耐刮擦性、优异的柔性、拒水性和较好耐化学性的交联组合物。

[0141] 在本发明涂料的制备中,羟基官能树枝状聚酯用作交联的构造体 (building block) 和柔性体交联剂。采用与聚异氰酸酯发生交联而产生的本发明的交联的聚氨酯的羟基官能化树枝状聚酯易于提高所获得树脂的玻璃化温度, T_g 。一般而言,玻璃化温度越高,由如肖氏硬度 (Shore-hardness) 测试的方法测定的涂层表面就越硬。

[0142] 为了使交联最大化并优化交联涂料的性能,可以使化学计量比例的丙烯酸多元醇、羟基官能树枝状聚酯、羟基官能有机硅聚丙烯酸酯树脂和 / 或含氟表面活性剂可与聚异氰酸酯进行反应。反应比可根据羟基官能树枝状聚酯、丙烯酸多元醇和羟基官能有机硅聚丙烯酸酯树脂的当量和聚异氰酸酯树脂当量进行计算。丙烯酸树脂传统上用于涂料、金属、木材和塑料上的高固含量透明涂层。

[0143] 诸如二乙酸二丁基锡催化剂的典型地用于双组分聚氨酯涂料中以缩短固化时间的催化剂,尤其是由于包含脂族聚异氰酸酯的那些涂料中。各种其他化合物如二月桂酸二丁锡、辛酸锌和三乙二胺,也能够用作双组分涂料和单组分湿固 (moisture-curing) 类型的合适备选催化剂。

[0144] 纳米颗粒能够以多种方式改进涂料性能。例如,当涂料中包含诸如氧化铝和氧化硅的硬颗粒时能够改进耐刮擦性和耐磨性是众所周知的。然而,使用直径为几微米的大颗粒能够导致不希望的结果,例如,透明涂层的光泽度和透明度会降低,涂层的柔性或韧性会显著降低。

[0145] 另一方面,纳米颗粒一般不会产生这些负面影响,因此具有优于微米尺寸颗粒的优点。纳米颗粒可以指粒径为约 1nm 至约 500nm 的颗粒。某些纳米颗粒,例如氧化铝和锌,能够提高耐刮擦性,但是倾向于对其他涂层性能几乎不产生影响。尤其是,涂层的光泽度、透明度和柔性可能不会因为纳米颗粒而发生变化或基本不受其影响。

[0146] 通过纳米颗粒在涂料中的均匀或基本均匀的分散和稳定化,有助于改进由纳米颗粒带来的涂料性能。纳米颗粒能够作为液体有机载体中的良好分散的分散体而商购获得。采用本领域技术人员已知的方法,以能够中等剪切力将纳米分散体添加到涂料反应混合物中。

[0147] 本文中描述的树枝状聚氨酯透明涂料使用铝和锌金属氧化物纳米颗粒。在一些实施方式中,颗粒没有或基本没有结块。这些金属氧化物纳米颗粒能够采用物理气相合成 (PVS) 工艺 (Physical Vapor Synthesis (PVS) Process) 来制造。在该工艺中,为了在高温下产生气相,向固体前体 (典型地是金属) 施加电弧能。然后将反应气体加入到气相中,然后以可控的速率冷却并冷凝以形成纳米颗粒。通过 PVS 方法生产的纳米颗粒包括指定结晶度的离散的、无孔的或基本无孔的颗粒。这种方法通常产生平均粒径范围为 8 至 75nm 的颗粒。

[0148] 将氧化铝和氧化锌纳米颗粒中的一种或两种引入到交联的聚氨酯涂料中,以改善涂料组合物的耐刮擦性和硬度。氧化铝纳米颗粒能够具有约 1 至约 500nm 的均匀或基本均匀的粒径分布,优选约 20 至约 40nm。氧化锌纳米颗粒可以具有约 1 至约 500nm 的均匀或基本均匀的粒径分布,目前优选约 50 至约 70nm。由于交联组合物的强化作用,纳米颗粒能够改进耐刮擦性。通过将纳米颗粒液态分散体包含到反应混合物中能够将纳米颗粒引入到整个聚合物网络中。氧化铝或氧化锌纳米颗粒能够作为例如但不限于在丙二醇甲醚乙酸酯中的分散体来使用。与蒸发速率为 1 的乙酸正丁酯相比,丙二醇甲醚乙酸酯是蒸发速率为 0.30 的无色溶剂。丙二醇甲醚乙酸酯对于所描述的反应性组分具有优异的溶解能力特性。

[0149] 在一些实施方式中,纳米颗粒可经受表面处理或包封于羟基官能有机硅丙烯酸酯和 / 或氟化甲基丙烯酸酯聚合物 (表面活性剂) 中。羟基官能有机硅聚丙烯酸酯可交联到涂料组合物的树脂网络中。包封聚合物的交联可起到提高涂料组合物表面耐刮擦性并增加疏水性的作用。另外,引入的纳米颗粒产生或增强了涂料组合物的自清洁行为。当纳米颗粒包封于有机硅丙烯酸酯和 / 或氟化甲基丙烯酸酯聚合物 (表面活性剂) 中时,由纳米颗粒带来的涂层耐刮擦性提高倾向于得到显著增强。有机硅聚丙烯酸酯和 / 或羟基官能氟化甲基丙烯酸酯含氟表面活性剂倾向于显著改进纳米颗粒的全部性能,包括改进耐刮擦性和耐磨性、长时间的防水性和滑移性 (slip) 和抗擦伤性 (mar resistance)。纳米颗粒能够提

供耐长期刮擦、擦伤和 / 或磨蚀性, 而不会显著影响光学透明度、光泽度、颜色或其他物理涂层性能。这些颗粒具有低长径比, 表面性能好 (high surface)、且化学纯度高并具有可控的表面化学。纳米颗粒可用硅烷、硅酮或含氟表面活性剂进行封装以改进可分散性。通过实验已观察到, 用羟基官能有机硅聚丙烯酸酯或羟基官能化氟化甲基丙烯酸酯聚合物 (表面活性剂) 对纳米颗粒进行表面处理, 能够显著地增强表面涂层的性能。

[0150] 将氧化锌纳米颗粒引入涂料组合物中, 倾向于减少或防止涂覆基底发生 UV 降解并减少或阻止尘垢粘附于涂层表面上。这些效果是由光催化过程造成的, 其中氧化锌纳米颗粒中的电子由于暴露于 UV 光而被激发。这种光催化过程减少或防止了基底变黄。氧化锌分散体采用丙二醇甲醚乙酸酯进行稀释。

[0151] 如上文所讨论的, 羟基官能有机硅聚丙烯酸酯和 / 或羟基官能氟化甲基丙烯酸酯聚合物 (表面活性剂) 能够用于对氧化铝和氧化锌纳米颗粒进行表面处理以在整个交联聚合物网络产生疏水性、防涂鸦性 (anti-graffito) 和自清洁防尘效果。羟基官能有机硅聚丙烯酸酯树脂或羟基官能氟化甲基丙烯酸酯聚合物 (表面活性剂) 与所描述的其他反应性组分交联而产生具有疏水性和防尘性能的耐久涂层。

[0152] 实施例

[0153] 提供以下实施例仅仅是为了帮助理解本发明, 并不期望、也不能以任何方式将它们解释为限制本发明的范围。

[0154] 实施例 1

[0155] 实施例 1 举例说明了双组分树枝状聚氨酯透明涂料的制备。部分 A 是指树脂组分, 而组分 B 是指交联剂组分, 或在本描述中有时可互换称为“活化剂”组分。部分 A 和部分 B 按体积 1 : 1 混合。

[0156] 步骤 1 : 部分 (A)

[0157] 向 200mL 圆底密封烧瓶 (enclosed flask) 中装入 4-6g BOLTORN H40[®] 羟基官能树枝状聚酯 (Perstorp Specialty Chemicals, Perstorp, 瑞士) 和 12g 无水丙酮。物料搅拌 5 至 10min。

[0158] 步骤 2 : 部分 (A)

[0159] 向单独的 100mL 圆底烧瓶中装入 20 至 30g G CURE 108BL70[®] (Cognis Polymers, Cincinnati, OH)。该烧瓶将用作基础混合容器而产生部分 (A) 树脂。

[0160] 步骤 3 : 部分 (A)

[0161] 用步骤 2 中描述的 100ml 圆底烧瓶, 加入 15 至 20g 步骤 1 中描述的树枝状聚酯溶液, 混合物搅拌 40 至 60 秒, 直至树枝状聚酯溶液完全分散。

[0162] 步骤 4 : 部分 (A)

[0163] 用步骤 3 中描述的 100ml 圆底烧瓶, 加入 0.25 至 0.30g 二乙酸二丁基锡 (DBTA, OMG Group, Cleveland, OH), 混合物搅拌 40 至 60 秒, 直至催化剂溶于溶液中。

[0164] 步骤 5 : 部分 (A)

[0165] 向单独的 50ml 圆底烧瓶中装入 3.5 至 5.5g NANOBYK 3610[®] 氧化铝纳米分散体 (BYK Chemie, Wesel, 德国, 10% 氧化铝纳米颗粒 (20 至 40nm) 和 90% 丙二醇甲醚乙酸酯)。然后向烧瓶中装入 0.5 至 0.8g 氧化锌纳米分散体 (NANOBYK 3840[®], BYK Chemie, Wesel, 德国, 10% 氧化锌纳米颗粒 (50 至 60nm) 和 90% 丙二醇甲醚乙酸酯)。然后, 加入 0.25 至

0.7g BYK SILCLEAN 3700[®] (BYKChemie, Wesel, 德国), 混合物搅拌 40 至 60 秒, 直至完全分散。羟基官能有机硅聚丙烯酸酯树脂, 对纳米颗粒具有高度亲合性, 其粘附至并封装纳米颗粒而产生具有有机硅聚丙烯酸酯壳的纳米颗粒核结构。

[0166] 步骤 6 : 部分 (A)

[0167] 采用在步骤 4 中描述的 100ml 圆底烧瓶, 加入 4 至 6g 步骤 5 中描述的纳米颗粒分散溶液, 并搅拌 40 至 60 秒, 直至羟基官能有机硅聚丙烯酸酯表面处理的纳米颗粒分散体很好地分散于整个组合混合物中。

[0168] 步骤 7 : 部分 (A)

[0169] 然后, 向步骤 6 中描述的 100ml 圆底烧瓶装入 0.3 至 0.5g 位阻胺光稳定剂 (TINUVIN 292[®], Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY), 然后加入 0.8 至 1.3g 羟苯基 - 苯并三唑 UV 吸收剂 (TINUVIN 1130[®], Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)。混合物搅拌 40 至 60 秒, 直至物料完全分散。部分 (A) 树脂粘结剂溶液制备完成。步骤 7 为准备以 1 : 1 的体积比加入部分 B 活化剂溶液的制成溶液 (completed solution)。

[0170] 步骤 8 : 部分 (B)

[0171] 向单独的 100ml 圆底烧瓶中装入 8 至 15g DESMODUR N-3300[®] (Bayer Material Sciences, Leverkusen, 德国, 也可以使用 DESMODUR N-100[®])。

[0172] 步骤 9 : 部分 (B)

[0173] 在步骤 8 中描述的 100ml 圆底烧瓶中装入 15 至 22g 甲乙酮或丙酮以降低粘度。然后将混合物搅拌 40 至 60 秒。

[0174] 步骤 10 : 部分 (B)

[0175] 然后, 向步骤 9 中描述的 100ml 圆底烧瓶中装入另外 3 至 5g 蒸发速率为 0.30 的丙二醇甲醚乙酸酯以降低粘度并减慢涂料组合物的蒸发速率。混合物然后搅拌 40 至 60 秒, 直至丙二醇甲醚乙酸酯完全分散。

[0176] 步骤 11 :

[0177] 采用步骤 7 中描述的 100ml 圆底烧瓶, 将步骤 10 中描述的物料的全部内容物 (27 至 32g) 与步骤 7 中描述的 46 至 50g 物料掺混, 搅拌 40 至 60 秒, 直至组合混合物 (combined mixture) 完全分散。步骤 11 包含最终涂料组合物的所有原料。

[0178] 以下实施例是基于树枝状聚氨酯纳米复合物涂料的应用信息。ZYVERE[®]是对应该涂料的一种实施方式的注册商标。

[0179] A. 一般性说明 :

[0180] 活化剂 (交联剂) 是湿度敏感性 (moisture sensitive) 的。要保持容器封闭以避免湿气污染。表面应该完全干燥而无湿气。ZYVERE[®]能够涂施到传统底漆涂层上 :

[0181] 1. ZYVERE[®]透明纳米涂料性能与表面预备 (surfacepreparation) 的程度成比例。涂覆之前表面必须非常清洁和十分干燥。用合适的非水清洁剂或聚氨酯级溶剂除尘、脱脂、除去疏松颗粒和蜡。

[0182] 2. 涂覆前应该用 P800 粗砂纸或较细砂纸在随机轨道砂轮机上进行砂磨 (sand) 或用灰色思高 - 拭亮 (scotch-brite) 垫擦拭打磨 (scuffsand) 表面面板。

[0183] 3. 重复步骤 1, 然后用干净的粘性布 (tack cloth) 罩住完全干燥的表面。

[0184] 4. 合适的基底（涂施前必须经砂磨并清洁）：OEM 瓷漆（enamel）、聚氨酯底漆涂层、单级聚氨酯（Single Stage Urethane）、丙烯酸瓷漆、丙烯酸清漆、聚碳酸酯、玻璃纤维、玻璃、陶瓷和大多数涂漆的塑料。

[0185] B. 双组分体系的应用说明：

[0186] 1. 为了确保适当的附着，表面应该用 1500 至 2000 粗砂纸或 000 钢丝绒轻度湿砂磨。

[0187] 2. 涂覆前表面必须非常清洁和干燥。用合适的溶剂除尘、脱脂、除去疏松颗粒和任何外来物质包括蜡。

[0188] 3. 在温度为 72 至 80° F (19 至 27°C)，湿度为 50% 至 65% 时在通风喷漆间中使用，以确保适当固化。

[0189] 4. 将等体积份的 ZYVERE® 树脂（部分 A）和 ZYVERE® 活化剂（部分 B）以体积比 1 : 1 混合，例如将 100ml 树脂部分 + 100ml 活化剂部分混合。

[0190] 5. 采用专业的 HVLP/LVLP 喷涂器施加 ZYVERE® 混合物。流体喷嘴（Fluid Tip）：1.3 至 1.4mm 或当量。空气压力：在 HVLP/LVLP 喷枪帽处为 8 至 10PSI。

[0191] 6. 以 5 至 7 英寸的枪距施加一个连续的中间涂层，然后是 1 个完全涂层（2 个涂层）。涂覆之间可间隔 5 至 10 分钟，在烘烤前等待 5 至 10 分钟以使得流平和溶剂挥发。

[0192] 7. 混合组分的贮存期为 60 分钟。

[0193] 8. 推荐在 150-170° F（金属温度）进行 30 分钟烘烤 + 2 小时的冷却。

[0194] 9. 在 72° F 进行空气干燥固化：在无尘环境下进行 30min。处理 4 小时。在 48 小时内 72° F 抛光（在抛光前测试表面硬度）。

[0195] 10. 清洗：丙酮、MEK、陶氏化学三丙二醇甲醚（Dowanol）PMA 或 MIBK 能够用于铺展清洗和喷洒清洗。

[0196] C. 涂施参数

[0197] 1. 枪压：在 HVLP/LVLP 帽处采用 8 至 10PSI

[0198] 将枪中的空气压力调节至传统的 50 至 55PSI

[0199] 2. 喷嘴（Fluid Tip）：1.3 至 1.4mm 或当量

[0200] 3. 闪光时间（Flash Time）：涂层之间 5 至 10min

[0201] 4. 混合：1 : 1 体积比

[0202] 5. 成膜厚度（film build）：1.4 至 1.8 密耳 / 涂层

[0203] 6. 最终干膜厚度：2 至 3 密耳

[0204] 7. 推荐热固化：

[0205] a. 抛光：150-170° F（金属温度）下 30 分钟 + 室温下 2 小时

[0206] b. 红外：中波 15 分钟，短波 8 分钟。

[0207] 8. 空气固化时间：72° F 下贮存期为 60 分钟

[0208] a. 无尘：72° F 下 30 分钟

[0209] b. 表干：72° F 下 2 小时

[0210] c. 带时间（Tape Time）：72° F 下 5 至 6 小时

[0211] d. 红外：中波 15 分钟，短波 8 分钟

[0212] e. 抛光：72° F 下 48 小时

[0213] 9. 涂施信息 :以 5 至 7 英寸的枪距施加 1 层连续的中间涂层,然后涂施 1 层完整涂层 (full coat) (2 个涂层)。在涂层之间允许溶剂蒸发和流平。在开始的 5 至 10 分钟内涂施涂层以防止可能的重铸翘起 (recast lift)。烘烤之前留出 10 分钟。

[0214] 10. 重要 :使用之后立即用喷漆稀料或清洗溶剂清洗喷枪。避免使用矿物酒精 (mineral spirit)。

[0215] 11. 为了确保适当的原子化,使用产品工具包 (manufactureskit) 检查空气罐是很关键的。

[0216] C. 固化时间表 :

[0217] 基于推荐的干膜厚度来确定固化时间,对于有色底漆该干膜厚度为 1.0 至 1.5 密耳而对于 Zyvere 透明纳米涂层为 2.0 至 3.0 密耳。

[0218] D. 抛光说明 :

[0219] 1. 热固化 (本文优选) :在砂磨或抛光前使 ZYVERE® 在 150 至 170° F (金属温度) 下固化 30 分钟 + 室温下固化 2 小时。

[0220] 2. 空气固化 :在砂磨或抛光前在标准环境条件下使 ZYVERE® 固化 48 小时。

[0221] 3. 如果必要的话,用 1500 至 2000 粗砂纸砂磨。

[0222] 4. 利用具有抛光垫的机器采用高品质微米级精细加工化合物 (quality micro finishing compound) 进行抛光,接着进行微米级精细上釉 (micro finishing glaze)。

[0223] 实施例 3

[0224] ZYVERE® 涂料在东密歇根大学 (Eastern Michigan University) 通过石桥技术服务 (Stonebridge Technical Services) 进行测试。结果总结于表 1 中,证实了本文中描述的涂料与最近的汽车 OEM 售后聚氨酯透明涂料 (包括在配方中采用了纳米颗粒的 PPG' s CERAMICLEAR® (US 公开专利申请 No. 2003/0162876 和 2003/0162015)) 相比,提供了远远优于其的性能。

[0225] 本文中描述的涂料组合物的特征为低粘度,有利于喷涂和化学粘附到包括涂漆金属、铝、涂漆塑料、某些塑料、玻璃纤维、木材、环氧树脂、丙烯酸树脂和大多数聚氨酯基涂漆和粉末涂料的各种基底上。该涂料组合物通过采用 No. 2 (#2) Zahn Cup 粘度杯在室温 (约 18°C) 下测定 15 至 18 秒的涂料粘度来表征。

[0226] 表 1

[0227]

| 样品 | A | B | C |
|---------------|------------|-------------|--|
| 透明涂料 | Zyvere | CeramiClear | SB 丙烯酸硅烷 三聚氰胺 (Acrylic Silane Melamine) OEM |
| 制造商 | Nanovere | PPG | DuPont |
| 固化时间表 | 30' 150° F | 30' 150° F | OEM |
| 透明涂层 DFT (密耳) | 1.8-2.0 | 1.8-2.0 | 2.1-2.0 |

| | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|
| 按照 ASTM D523 测量的光泽度 (20° /60°) | 86.0/92.2 | 85.8/92.0 | 88.1/94.1 |
| 按照 ASTM D3359 方法 B 至白色 测量的附着力 (A1&B1) | 5B/100% | 5B/100% | 5B/100% |
| 按照 ASTM D3359 方法 B 至银色 测量的附着力 (A2&B2) | 0B/0% | 0B/0% | - |
| 按照 ASTM D3363 测量的铅笔硬 度 - 刮擦性 | 5H | F | 4H |

[0228]

| | | | |
|--|----------------------|-------------------|--------------------|
| 按照 ASTM D3363 测量的铅笔硬 度 - 擦伤性 | 4B | 3B | 2B |
| 按照 ASTM D3363 测量的在 24 小 时恢复后的铅笔硬度 - 擦伤性 | 3B | 3B | 2B |
| 按照 ASTM D4060 测量的磨耗性 (mg 损失 /1000 次循环) | 19.85 | 36.20 | 52.20 |
| 按照 ASTM D2794 测量的抗冲击 性 - 初始 顺行 (英寸 - 磅) | 150 失败 /140 通过 | 90 失败 /80 通过 | 50 失败 /40 通过 |
| 逆行 (英寸 - 磅) | 160 通过 | 120 失败 /100 通过 | 10 失败 /5 通过 |
| 250° F 下按照 ASTM D2794 测量的 48 小时后的抗冲击性 (英寸 - 磅) 顺行 (英寸 - 磅) | 70 失败 /60 通过 | 60 失败 /50 通过 | 20 失败 /10 通过 |
| 逆行 (英寸 - 磅) | 5 失败 | 5 失败 | 5 失败 |
| 按照 ASTM D522 测量的柔性 | 通过 1/4” / 失败 1/8” | n/a | 通过 3/4” / 失败 1” |
| 按照 ASTM D1308 测量的耐化学 玷污性 10% 硫酸 | 无效 | 无效 | 无效 |
| 10% 盐酸 | 无效 | 无效 | 无效 |

| | | | |
|---|---------|------|---------|
| 10%氢氧化钠 | 无效 | 无效 | 无效 |
| 10%氢氧化铵 | 无效 | 无效 | 无效 |
| 异丙醇 | 无效 | 无效 | 无效 |
| 二甲苯 | 轻微变软 | 轻微变软 | 轻微膨胀 |
| 二甲苯 (恢复 24 小时后) | 无效 | 无效 | 无效 |
| MEK | 无效 | 无效 | 无效 |
| 汽油 (87 辛烷) | 无效 | 无效 | 无效 |
| 按照 ASTM D4752 测量的耐 MEK 性 (双擦 (Double Rubs)) | > 1,500 | 260 | > 1,500 |

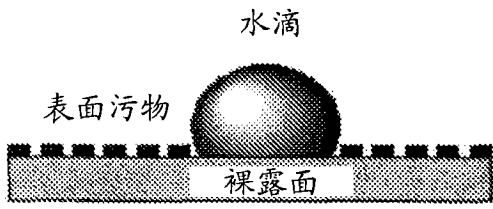


图 1A

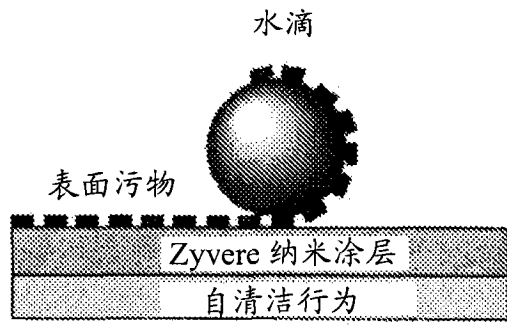


图 1B