

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08G 18/62

C09D175/04



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95196075.X

[43]公开日 1997年10月22日

[11] 公开号 CN 1162964A

[22]申请日 95.10.28

[30]优先权

[32]94.11.7 [33]DE[31]P4439669.4

[86]国际申请 PCT/EP95/04234 95.10.28

[87]国际公布 WO96/14348 德 96.5.17

[85]进入国家阶段日期 97.5.7

[71]申请人 巴斯福拉克和法本股份公司

地址 联邦德国明斯特

[72]发明人 M·布内玛恩 E·尼恩浩斯

H·P·里恩克

U·梅森布格

[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 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含水的双组分聚氨酯涂料组合物及其制  
法和其在生产多道涂层涂料体系方法中  
的应用

[57]摘要

含水的双组分聚氨酯涂料组合物, 包括:

A) 羟值是 40—200mgKOH/g 和酸值为 20—  
100mgKOH/g 的水可稀释的聚丙烯酸酯树脂  
(A), 和

B) 多异氰酸酯组分,

其特征在于: 水可稀释的丙烯酸酯树脂是通过  
溶液聚合下面物质得到:

(甲基)丙烯酸和环脂族 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 醇的至少一种  
酯, 除甲基丙烯酸环己酯之外,

至少一种含有羟基的单体,

如果需要, 至少一种每分子具有 5—18 个碳原  
子的  $\alpha$ -支链单羧酸的乙烯基酯和 / 或至少一种丙烯  
酸和 / 或甲基丙烯酸与每分子具有 5—18 个碳原  
子的  $\alpha$ -支链单羧酸的缩水甘油酯的反应产物,

至少一种含有羧基的单体和,

如果需要, 其它基本上没有羧基的单体,

将得到的聚丙烯酸酯树脂至少部分地中和并分  
散在水中。

(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

---

1. 含水的双组分聚氨酯涂料组合物, 包括:

A) 含有羟基和羧酸酯基团并且羟值是 40 - 200mgKOH/g 和酸值为 20 - 100mgKOH/g 的水可稀释的聚丙烯酸酯树脂 (A), 和

B) 作为交联剂的多异氰酸酯组分 (B),

其特征在于: 组分 (A) 是含有羟基的聚丙烯酸酯树脂, 可以通过以下方法获得: 在有机溶剂或溶剂混合物中并在至少一种聚合引发剂存在下, 聚合下面物质:

(a1) (甲基)丙烯酸和环状脂族 C6 - C10 醇的基本上没有羧基的酯, 或这样单体的混合物, 其中该酯不同于 (a2), (a3), (a4) 和 (a6), 可与 (a2), (a3), (a4), (a5) 和 (a6) 共聚并且不是甲基丙烯酸环己酯,

(a2) 基本上没有羧基的 (甲基)丙烯酸酯, 或这样单体的混合物, 其中该酯不同于 (a1), (a3), (a4) 和 (a6) 并可与 (a1), (a3), (a4), (a5) 和 (a6) 共聚,

(a3) 乙烯属不饱和单体, 或这样单体的混合物, 其中该单体可与 (a1), (a2), (a4), (a5) 和 (a6) 共聚, 每分子带有至少一个羟基并且基本上没有羧基,

(a4) 如果需要, 一种或多种每分子具有 5 - 18 个碳原子的  $\alpha$  - 支链单羧酸的乙烯基酯和/或至少一种丙烯酸和/或甲基丙烯酸与每分子具有 5 - 18 个碳原子的  $\alpha$  - 支链单羧酸的缩水甘油酯的反应产物, 或者不是反应产物而是当量的丙烯酸和/或甲基丙烯酸, 该丙烯酸在聚合反应期间或之后再与每分子具有 5 - 18 个碳原子的  $\alpha$  - 支链单羧酸的缩水甘油酯反应,

(a5) 每分子带有至少一个羧基并可与 (a1), (a2), (a3), (a4) 和 (a6) 共聚的乙烯属不饱和单体, 或这样单体的混合物, 和

(a6) 如果需要, 基本上没有羧基的乙烯属不饱和单体, 或这样单体的混合物, 其中该单体可与 (a1), (a2), (a3), (a4) 和 (a5) 共聚并且不同于 (a1), (a2), (a3) 和 (a4),

和，在聚合结束之后，如果需要，将得到的聚丙烯酸酯树脂至少部分地中和并分散在水中，( a1 )，( a2 )，( a3 )，( a4 )，( a5 )和( a6 )的性质和数量是这样选择的，它使得聚丙烯酸酯( A )具有所需要的羟值和酸值。

2.按照权利要求1的涂料组合物，其特征在于：至少部分地仅使用这样的单体或单体混合物作为组分( a3 )，当单独聚合相应的单体时，该单体或单体混合物得到玻璃化转变温度为-20℃到+6℃，或+50℃到80℃的聚丙烯酸酯树脂或聚甲基丙烯酸酯树脂。

3.按照权利要求1或2的涂料组合物，其特征在于：组分( a2 )是这样选择的，它使得组分( a2 )单独聚合形成玻璃化转变温度为-70℃到+120℃的聚丙烯酸酯树脂和/或聚甲基丙烯酸酯树脂。

4.按照权利要求1-3之一的涂料组合物，其特征在于：组分( a2 )选自：甲基丙烯酸正丁酯，丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸叔丁酯，丙烯酸叔丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸2-乙基己酯，丙烯酸2-乙基己酯，甲基丙烯酸月桂酯，丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸硬脂酯，丙烯酸硬脂酯，甲基丙烯酸乙基三甘醇酯，甲基丙烯酸糠基酯和丙烯酸糠基酯。

5.按照权利要求1-4之一的涂料组合物，其特征在于：组分( a1 )选自：丙烯酸环己酯，甲基丙烯酸异冰片酯，丙烯酸异冰片酯，丙烯酸4-叔-丁基环己酯和/或甲基丙烯酸4-丁基环己酯并且优选选自丙烯酸4-叔-丁基环己酯和/或甲基丙烯酸4-丁基环己酯。

6.按照权利要求1-5之一的涂料组合物，其特征在于：该丙烯酸酯树脂是从下面组分得到的：

( a1 ) 5 - 80 % (重量)，优选5 - 30 % (重量)的组分( a1 )，

( a2 ) 5 - 80 % (重量)，优选5 - 30 % (重量)的组分( a2 )，

( a3 ) 10 - 60 % (重量)，优选10 - 40 % (重量)的组分( a3 )，

( a4 ) 0 - 20 % (重量)，优选0 - 15 % (重量)的组分( a4 )，

( a5 ) 1 - 15 % (重量)，优选2 - 8 % (重量)的组分( a5 )，

和

( a6 ) 0 - 40 % (重量)，优选0 - 30 % (重量)的组分( a6 )，

在每种情况下，组分 ( a1 ) - ( a6 ) 的重量比例之和是 100 % ( 重量 )。

7.按照权利要求 1 - 6 之一的涂料组合物，其特征在于：该聚丙烯酸酯树脂的数均分子量 Mn 为 1000 - 7000，优选 1800 - 5000，重均分子量 Mw 与数均分子量 Mn 的比小于 5.0，优选 1.8 - 4.0，和/或羟值为 60 - 140mgKOH/g 和/或酸值为 25 - 50mgKOH/g。

8.按照权利要求 1 - 7 之一的涂料组合物，其特征在于：该涂料组合物含有至少一种二-和/或多异氰酸酯，优选至少一种含有异氰酸酯基团的二-和/或多异氰酸酯作为交联剂 ( B )。

9.按照权利要求 1 - 8 之一的涂料组合物，其特征在于：它还含有除了丙烯酸酯树脂 ( A ) 外的至少一种其它粘合剂，优选至少一种其它水可稀释或水可溶的与 ( A ) 不同的聚丙烯酸酯树脂，和/或聚氨酯树脂和/或聚树脂和/或醇酸树脂和/或环氧树脂。

10.在基材表面形成多层保护和/或装饰涂层的方法，其中

( 1 ) 将着色的底漆涂覆在基材表面，

( 2 ) 由在步骤 ( 1 ) 中涂覆的底漆形成聚合物膜，

( 3 ) 将透明面漆涂覆在得到的底漆上，该面漆包括：

( A ) 水可稀释的含有羟基的聚丙烯酸酯树脂，和

( B ) 作为交联剂的多异氰酸酯组分，

和接着

( 4 ) 底漆和面漆固化一起，

其特征在于：使用按照权利要求 1 - 9 之一的涂料组合物作为面漆。

11.按照权利要求 1 - 9 的涂料组合物在汽车修补区、尤其是作为面漆的应用。

# 说 明 书

---

## 含水的双组分聚氨酯涂料组合物及其制法 和其在生产多道涂层涂料体系方法中的应用

本发明涉及一种含水的双组分聚氨酯涂料组合物，包括：

A)含有羟基和羧酸酯基团并且羟值是 40 - 200mgKOH/g，优选 60 - 140mgKOH/g，酸值为 20 - 100mgKOH/g，优选 25 - 50mgKOH/g 的水可稀释的聚丙烯酸酯树脂 (A)，和

B)作为交联剂的多异氰酸酯组分。

本发明还涉及这些含水涂料组合物的制备方法和它们在生产多道涂层涂料组合物体系中的应用，以及使用这些涂料组合物形成至少一个涂层的涂层制品。

由于生态和经济的原因，涂料工业正在试图尽可能地用水代替在涂料中使用的有机溶剂。尤其是在汽车漆中对含水涂料有很大的需要。这既可在生产线汽车漆区段使用又可在汽车修补漆区段使用。在这方面，尤其是在面漆的区域使用含水涂料组合物。术语面漆在本文中用于表示用于形成最顶层漆的涂料。该最顶层的漆可以包括一层或多层涂料，特别是两层。两层面漆由加有颜色的底漆和没有着色的透明涂料，或仅用透明颜料着色的透明涂料组成，该透明涂料涂敷在底漆之上。

现在，通过湿碰湿的方法形成双组分罩面漆，在该方法中先涂覆着色的底漆涂料并使用透明涂料涂覆其上，没有烘干步骤，然后底漆和透明涂料一起固化。该方法在经济上是很有利的，但对底漆和透明涂料有很高的要求。涂覆于尚未固化的底漆上的透明涂料必须不引起底漆溶解或使其破裂，因为不然的话得到的罩面漆的外观很差。这在用于其中使用含有特殊作用的颜料（例如金属颜料，特别是铝片或珠光颜料）底漆的涂料体系中时尤其是这样。此外，面漆组合物必须能够通过自动涂漆装置用喷雾涂覆。为了这一目的，其在喷涂浓度下的固体含量必须是喷涂 1 - 2 道（横向道数）可得到足够厚度的膜，和它们必须能够形成具有良好外观（良好均匀度，高光泽度，良好面漆保持性和高硬度）和良好耐候性的烘干膜。

在汽车修补漆区，另外要求使用的涂料组合物在低温（通常 $<80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）下可完全固化，并且在这些低温下固化导致具有良好的所需机械性质的膜。

EP - B - 358979 公开了含水的双组分聚氨酯涂料组合物，它包括含羟基的聚丙烯酸酯树脂和多异氰酸酯组分。可是，当其在底漆上用作透明面漆时，这些涂料组合物需要在例如对底漆的附着性方面进行改进。在所得到的涂料的其它机械性质方面，例如在其耐候性方面也有问题。

另外，德国专利申请 P4322242.0（该申请并不是在先公开）公开了含水的双组分聚氨酯涂料组合物，它包括含羟基的聚丙烯酸酯树脂和多异氰酸酯组分。可是，在该文件中没有描述基于特定环状脂族的（甲基）丙烯酸酯的含羟基的聚丙烯酸酯树脂。

此外，基于含有羟基的聚丙烯酸酯树脂和交联剂的涂料组合物是已知的，例如 JP - A 4 - 1254，在该文献中，用作粘合剂的含有羟基聚丙烯酸酯树脂可从含羟基的单体，丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，有或者没有苯乙烯和有或者没有乙烯属不饱和聚合物得到。在该文献中，对发明必不可少的是：使用丙烯酸 4 - 叔 - 丁基环己酯和/或甲基丙烯酸 4 - 叔 - 丁基环己酯作为单体组分来制备聚丙烯酸酯。

这些从 JP - A 4 - 1254 已知的涂料组合物，尤其是当其在底漆上用作透明面漆材料时，显示出涂料组合物适用期不够的特定缺点。最后，高比例的有机溶剂是另一个缺点。

因此，本发明的目的是提供涂料组合物，当它用作底漆上的透明涂料时，仅引起很小的下面底漆的早期溶解并且当在不同角度观察时显示出良好的明/暗效果。同时，得到的涂层应该具有良好的耐化学性和良好的耐候性。另外，该涂料组合物应该有非常好的流平性和在汽车修补条件下用很少含量的有机溶剂就显示出良好的涂覆性质。此外，该涂料组合物应该适用于汽车修补，即它们应该在低温下，通常低于  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选低于  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  下可完全固化。再有，该涂料组合物应该甚至在这些低温下快速固化（短的不粘尘干时间，快速指压干和快速干透），同时尽可能长地（适用期）保留加工性。最后，当该涂料组合物在着色的底漆上用作透明面漆材料时，应该有良好的面漆保持性，应该使得涂层对透明涂料具有改进的附着性。

用在本文开头指定类型的涂料组合物令人意想不到地达到了这一目

的，其特征在于：组分（A）是含有羟基的聚丙烯酸酯树脂，可通过以下方法获得：在有机溶剂或溶剂混合物中并在至少一种聚合引发剂存在下，聚合下面物质：

（a1）（甲基）丙烯酸和环状脂族 C6 - C10 醇的基本上没有羧基的酯，或这样单体的混合物，其中该酯不同于（a2），（a3），（a4）和（a6），可与（a2），（a3），（a4），（a5）和（a6）共聚并且不是甲基丙烯酸环己酯，

（a2）基本上没有羧基的（甲基）丙烯酸酯，或这样单体的混合物，其中该酯不同于（a1），（a3），（a4）和（a6）并可与（a1），（a3），（a4），（a5）和（a6）共聚，

（a3）乙烯属不饱和单体，或这样单体的混合物，其中该单体可与（a1），（a2），（a4），（a5）和（a6）共聚，每分子带有至少一个羟基并且基本上没有羧基，

（a4）如果需要，一种或多种每分子具有 5 - 18 个碳原子的  $\alpha$  - 支链单羧酸的乙烯基酯和/或至少一种丙烯酸和/或甲基丙烯酸与每分子具有 5 - 18 个碳原子的  $\alpha$  - 支链单羧酸的缩水甘油酯的反应产物，或者不是反应产物而是当量的丙烯酸和/或甲基丙烯酸，该丙烯酸在聚合反应期间或之后再与每分子具有 5 - 18 个碳原子的  $\alpha$  - 支链单羧酸的缩水甘油酯反应，

（a5）每分子带有至少一个羧基并可与（a1），（a2），（a3），（a4）和（a6）共聚的乙烯属不饱和单体，或这样单体的混合物，和

（a6）如果需要，基本上没有羧基的乙烯属不饱和单体，或这样单体的混合物，其中该单体可与（a1），（a2），（a3），（a4）和（a5）共聚并且不同于（a1），（a2），（a3）和（a4），和，在聚合结束之后，如果需要，将得到的聚丙烯酸酯树脂至少部分地中和并分散在水中，（a1），（a2），（a3），（a4），（a5）和（a6）的性质和数量是这样选择的，它使得聚丙烯酸酯（A）具有所需要的羟值和酸值。

本发明还提供了在基材表面使用这些涂料组合物形成多道涂层的涂料体系，和在汽车修补区使用该涂料组合物的方法。

令人意想不到和不可预见的是：按照本发明的涂料组合物当其在着色

的底漆上用作透明面漆时，具有这些优点：它们仅引起很小的底漆早期溶解，对金属作用的影响非常小并且同时具有良好的耐化学性和耐候性。此外，按照本发明的涂料组合物显示出的优点还有：良好的面漆保持性和在汽车修补条件下，显示出非常好的流平性和良好的涂覆性。其它优点是：该涂料组合物能够在低温下完全固化，因此能够使用于汽车修补区。甚至如果在低温下，它们也迅速地固化，同时保持长时间的操作性。最后，当其在底漆上用作透明涂料时，按照本发明的涂料组合物显示出显著改进的对底漆的附着性。

在下文中，将更详细地讨论根据本发明涂料组合物的各个组分。

在更详尽地描述按照本发明所使用的聚丙烯酸酯的制备之前，先解释两个定义：

1. (甲基)丙烯酸常常用来作为“甲基丙烯酸或丙烯酸”的缩写。

2. “基本上没有羧基”用来表示组分 ( a1 )， ( a2 )， ( a3 )， ( a4 ) 和 ( a6 ) 可以含有低含量的羧基 (但至少足以从这些组分制备酸值不大于 10mgKOH/g 的聚丙烯酸酯树脂)。然而，优选保持组分 ( a1 )， ( a2 )， ( a3 )， ( a4 ) 和 ( a6 ) 中的羧基含量尽可能地低。特别优选的是使用没有羧基的组分 ( a1 )， ( a2 )， ( a3 )， ( a4 ) 和 ( a6 )。

使用作为组分 ( a1 ) 的 (甲基)丙烯酸和环状脂族 C6 - C10 醇的基本上没有羧基的酯，或使用这样单体的混合物制备在按照本发明中使用的聚丙烯酸酯树脂，其中该酯不同于 ( a2 )， ( a3 )， ( a4 ) 和 ( a6 )，可与 ( a2 )， ( a3 )， ( a4 )， ( a5 ) 和 ( a6 ) 共聚并且不是甲基丙烯酸环己酯。

适用于作为组分 ( a1 ) 的丙烯酸和/甲基丙烯酸的环状脂族酯的例子是：丙烯酸环己酯，丙烯酸 4 - 叔 - 丁基环己酯，甲基丙烯酸 4 - 叔 - 丁基环己酯，丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异冰片酯。作为组分 ( a1 )，优选使用丙烯酸 4 - 叔 - 丁基环己酯或甲基丙烯酸 4 - 叔 - 丁基环己酯。

可以使用基本上没有羧基的 (甲基)丙烯酸酯，或这样 (甲基)丙烯酸酯的混合物作为组分 ( a2 )，该酯可与 ( a1 )， ( a3 )， ( a4 )， ( a5 ) 和 ( a6 ) 共聚，并不同于 ( a1 )， ( a3 )， ( a4 ) 和 ( a6 )。例子是烷基最多具有 20 个碳原子的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，例



如，甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，戊基，异戊基，己基，乙基己基，糠基，辛基，3,5,5-三甲基己基，癸基，十六烷基，十八烷基，硬脂基和月桂基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。优选的是使用丙烯酸烷基酯和/或甲基丙烯酸烷基酯的混合物作为组分（a2），至少20%（重量）的所述混合物含有丙烯酸正丁酯和/或丙烯酸叔丁酯，和/或甲基丙烯酸正丁酯和/或甲基丙烯酸叔丁酯。

也可以使用数均分子量优选为550的（甲基）丙烯酸乙基三甘醇酯和（甲基）丙烯酸甲氧基低聚甘醇酯，或其它乙氧基化和/或丙氧基化的、无羟基（甲基）丙烯酸衍生物作为组分（a2）。

可以使用乙烯属不饱和单体，或这样单体的混合物作为组分（a3），该单体可与（a1），（a2），（a4），（a5）和（a6）共聚，每分子带有至少一个羟基并且基本上没有羧基。例子是丙烯酸，甲基丙烯酸或其它 $\alpha, \beta$ -乙烯属不饱和羧酸的羟基烷基酯。可以从用该酸酯化的二元醇得到这些酯，或者可以通过将该酸与烯化氧进行反应得到它们。

如果需要高反应性的丙烯酸酯共聚物，那么可以仅使用带有伯羟基的羟基烷基酯；如果需要低反应性的丙烯酸酯共聚物，那么可以仅使用带有仲羟基的羟基烷基酯。当然也可以使用带有伯羟基的羟基烷基酯和带有仲羟基的羟基烷基酯的混合物。合适的带有伯羟基的 $\alpha, \beta$ -乙烯属不饱和羧酸的羟基烷基酯的例子是：丙烯酸羟基乙酯，丙烯酸3-羟基丙酯，丙烯酸羟基丁酯，丙烯酸羟基戊酯，丙烯酸羟基己酯，丙烯酸羟基辛酯和相应的甲基丙烯酸酯，和其它 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸的相应羟基酯。可以使用的有仲羟基的羟基烷基酯的例子是：丙烯酸2-羟基丙酯，丙烯酸2-羟基丁酯，丙烯酸3-羟基丁酯和相应的甲基丙烯酸酯。当然在每种情况下也可以使用其它 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸的相应羟基酯，例如巴豆酸和异巴豆酸的那些酯。

如果需要，可以至少部分地使用三羟甲基丙烷单烯丙基醚作为组分（a3）。以用于制备聚丙烯酸酯树脂单体（a1）-（a6）的总重量计，三羟甲基丙烷单烯丙基醚的比例通常是2-10%（重量）。然而，另外，以用于制备聚丙烯酸酯树脂单体（a1）-（a6）的总重量计，也可以将2-10%（重量）的三羟甲基丙烷单烯丙基醚加入到最终的聚丙烯酸酯树脂中。也可以使用烯炔不饱和的多元醇作为仅含有羟基的单体（a3），但特

别地，可以按比例地与其它提到的含羟基单体组合使用。

优选至少部分地仅使用这样的那些单体或单体混合物（参考下面的（a31））作为组分（a3），当单独聚合相应的单体时，该单体或单体混合物得到玻璃化转变温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $+6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，或 $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的聚丙烯酸酯树脂或聚甲基丙烯酸酯树脂。这意味着当使用不同单体的混合物作为组分（a31）时，适用性当然也扩展到这些混合物，当仅聚合组分（a31）时，该混合物得到的聚丙烯酸酯树脂和/或聚甲基丙烯酸酯树脂，其 $T_g$ 值在各个单体所示的 $T_g$ 值范围之外。

本领域技术人员用下式可以近似地计算玻璃化转变温度：

$$\frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

$T_G$  = 聚合物的玻璃化转变温度

$X$  = 共聚的不同单体的数

$W_n$  = 第 $n$ 个单体的重量比例

$T_{Gn}$  = 第 $n$ 个单体的均聚物的玻璃化转变温度

组分（a31）优选选自：甲基丙烯酸羟基乙酯，丙烯酸羟基乙酯，甲基丙烯酸3-羟基丙酯，丙烯酸3-羟基丙酯，甲基丙烯酸2-羟基丙酯和/或丙烯酸2-羟基丙酯。

特别优选的是使用下面这些作为组分（a31）：甲基丙烯酸3-羟基丙酯和/或丙烯酸3-羟基丙酯和/或甲基丙烯酸2-羟基丙酯和/或丙烯酸2-羟基丙酯或1)丙烯酸羟基乙酯和/或甲基丙烯酸羟基乙酯和2)丙烯酸3-羟基丙酯和/或甲基丙烯酸3-羟基丙酯和/或丙烯酸2-羟基丙酯和/或甲基丙烯酸2-羟基丙酯的混合物。

特别地，使用组分（a31）和上面已经描述的不同于组分（a31）的其它含羟基的单体（a32）的混合物作为组分（a3）。

如果需要，使用一种或多种在分子中具有5-18个碳原子的 $\alpha$ -支链单羧酸的乙烯基酯作为组分（a4）。该支链单羧酸可以通过使甲酸或一氧

化碳和水与烯烃在液体强酸催化剂存在下反应得到；该烯烃可以是石蜡烃的裂解产物，例如矿物油馏份，并含有支链或直链的无环或环状脂族烯烃。上述烯烃与甲酸或与一氧化碳和水的反应产生羧酸的混合物，其中羧基主要位于季碳原子上。其它烯烃原料的例子是：丙烯三聚物，丙烯四聚物和二异丁烯。然而，也可以用已知的方法从该酸制备该乙烯基酯，例如将该酸与乙炔反应。

由于其易获性，特别优选的是使用具有 9 - 11 个碳原子和在  $\alpha$  碳原子上是支链的饱和脂族单羧酸的乙烯基酯。

如果需要，与该乙烯基酯一起或不与该乙烯基酯一起，使用丙烯酸和/或甲基丙烯酸与每分子具有 5 - 18 个碳原子的  $\alpha$  - 支链单羧酸的缩水甘油酯的反应产物作为组分 ( a4 )。高度支链化的缩水甘油酯可以以商标名“Cardura”得到。可以在聚合反应之前，期间或之后进行该丙烯酸或甲基丙烯酸与具有叔  $\alpha$  碳原子的羧酸缩水甘油酯的反应。使用的组分 ( a4 ) 优选是丙烯酸和甲基丙烯酸与 Versatic 酸的反应产物。该缩水甘油酯以名称“Cardura E10”可从市场上得到的。

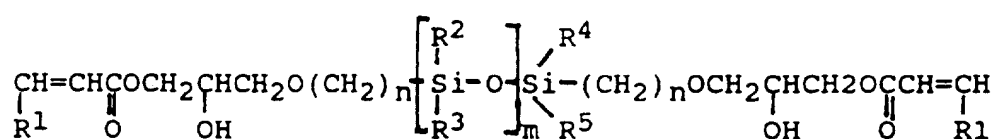
可以使用任何乙烯属不饱和的、每分子带有至少一个羧基并可与 ( a1 )，( a2 )，( a3 )，( a4 ) 和 ( a6 ) 共聚的乙烯属不饱和单体，或这样单体的混合物作为 ( a5 )。优选使用丙烯酸和/或甲基丙烯酸作为组分 ( a5 )。然而，也可以使用其它在分子中最多到 6 个碳原子的乙烯属不饱和酸。这样酸的例子是：乙基丙烯酸，巴豆酸，马来酸，富马酸和衣康酸。也可以使用马来酸单 ( 甲基 ) 丙烯酰基氧化乙基酯，琥珀酸单 ( 甲基 ) 丙烯酰基氧化乙基酯和脂肪酸单 ( 甲基 ) 丙烯酰基氧化乙基酯作为组分 ( a5 )。

如果需要，可以使用基本上没有羧基的乙烯属不饱和单体，或这样单体的混合物作为组分 ( a6 )，该单体可与 ( a1 )，( a2 )，( a3 )，( a4 ) 和 ( a5 ) 共聚并且不同于 ( a1 )，( a2 )，( a3 ) 和 ( a4 )。优选使用芳香族乙烯基烃，例如苯乙烯， $\alpha$  - 烷基苯乙烯和乙烯基甲苯作为组分 ( a6 )。

也可以与提到的适合于作为组分 ( a6 ) 的其它单体组合使用聚硅氧烷大单体作为组分 ( a6 )。合适的聚硅氧烷大单体是：数均分子量为 1000

- 40000, 优选 2000 - 10000, 每分子乙烯属不饱和双键平均为 0.5 - 2.5, 优选 0.5 - 1.5 的那些。合适的聚硅氧烷大单体的例子描述于 DE - A 3807571 的 5 - 7 页, DE - A 3706095 的 3 - 7 栏, EP - B 358153 的 3 - 6 页, 和 US - A 4754014 的 5 - 9 栏。其它具有上述分子量和乙烯属不饱和双键含量的含有丙烯酰基氧化硅烷的乙烯基单体也是合适的, 例子是通过将带有羟基官能团的硅烷与表氯醇反应, 然后将反应产物与甲基丙烯酸和/或 (甲基) 丙烯酸的羟基烷基酯反应制备的化合物。

优选的是使用下式的聚硅氧烷大单体作为组分 (a6) :



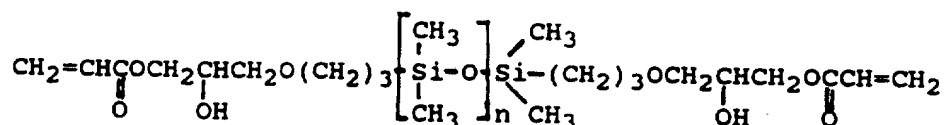
其中,  $\text{R}^1 = \text{H}$  或  $\text{CH}_3$

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 =$  相同或不同的具有 1 - 8 个碳原子的脂族烷基, 特别是甲基, 或苯基。

$n = 2 - 5$ , 优选 3

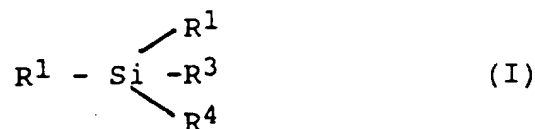
$m = 8 - 50$ 。

特别优选的是使用下式的  $\omega, \omega'$ -丙烯酰氧基有机官能团的聚二甲基硅氧烷:

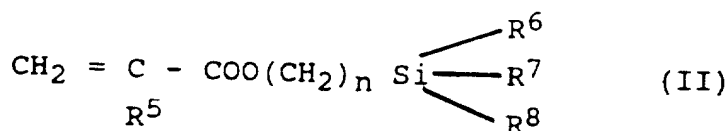


其中,  $n$  约等于 30 - 50。

其它优选用作组分 (a6) 的聚硅氧烷大单体是通过将 70 - 99.999 % (摩尔) 的由下式 (I) 表示的化合物 (1) 与 30 - 0.001 % (摩尔) 的由下式 (II) 表示的化合物 (2) 反应制备的那些:



其中， $R^1$ 是具有1 - 8个碳原子的脂族烷基或者苯基，和 $R^2$ ， $R^3$ 和 $R^4$ 各自是卤素或具有1 - 4个碳原子的烷氧基或羟基，



其中， $R^5$ 是氢原子或甲基， $R^6$ ， $R^7$ 和 $R^8$ 各自是卤素，OH - 或具有1 - 4个碳原子的烷氧基或具有1 - 8个碳原子的脂肪族烷基，至少一个 $R^6$ ， $R^7$ 或 $R^8$ 是OH - 或烷氧基，和n是1 - 6的整数。

在WO 92/22615的13页18行 - 15页的9行给出了合适的化合物(1)和(2)的例子。

化合物(1)和(2)之间的反应是通过存在于这些化合物中羟基和/或可以被认为是这些化合物中烷氧基水解造成的羟基的脱水缩合完成的。取决于反应条件，该反应除了脱水反应外还包括脱醇缩合。如果化合物(1)或(2)含有卤素基团，那么通过脱卤化氢完成该反应。

进行化合物(1)和(2)之间反应的条件也描述于国际专利申请WO 92/22615的15页23行 - 18页的10行。

用于改性丙烯酸酯共聚物(A)的聚硅氧烷大单体或诸大单体(a6)的量少于5% (重量)，优选少于3% (重量)，特别优选0.05-2.5% (重量)，非常特别优选0.05-0.8% (重量)，所有百分数均以用于制备共聚物(A)的单体的总重量为基准。

使用这样的聚硅氧烷导致含水聚氨酯涂料组合物滑动性方面的改进。

组分(a1) - (a6)的性质和数量是这样选择的，它使得聚丙烯酸酯树脂(A)具有所需要羟值和酸值。特别优选使用的丙烯酸树脂是通过聚合下面组分得到的：

- (a1) 5 - 80% (重量)，优选5 - 30% (重量)的组分(a1)，
- (a2) 5 - 80% (重量)，优选5 - 30% (重量)的组分(a2)，
- (a3) 10 - 60% (重量)，优选10 - 40% (重量)的组分(a3)，

( a4 ) 0 - 20 % ( 重量 ) , 优选 0 - 15 % ( 重量 ) 的组分 ( a4 ) ,  
( a5 ) 1 - 15 % ( 重量 ) , 优选 2 - 8 % ( 重量 ) 的组分 ( a5 ) ,  
和

( a6 ) 0 - 40 % ( 重量 ) , 优选 0 - 30 % ( 重量 ) 的组分 ( a6 ) ,  
在每种情况下, 组分 ( a1 ) - ( a6 ) 的重量比例之和是 100 % ( 重量 ) 。

特别优选的丙烯酸树脂是通过使用下面组分聚合得到的:

( a31 ) 5 - 60 % ( 重量 ) , 优选 5 - 40 % ( 重量 ) , 特别优选 10  
- 40 % ( 重量 ) 的组分 ( a31 ) , 和

( a32 ) 0 - 55 % ( 重量 ) , 优选 5 - 20 % ( 重量 ) 的组分 ( a32 ) ,  
重量百分数以组分 ( a1 ) - ( a6 ) 的总重量为基准。

在按照本发明中使用的聚丙烯酸酯树脂 ( A ) 是在有机溶剂或溶剂混合物中并存在至少一种聚合引发剂下制备的。使用的有机溶剂和聚合引发剂是常规用于制备聚丙烯酸酯树脂和适用于制备含水分散体的那些。

可以使用的溶剂的例子是: 丁二醇, 2 - 甲氧基丙醇, 正丁醇, 甲氧基丁醇, 正丙醇, 乙二醇单甲基醚, 乙二醇单乙基醚, 乙二醇单丁基醚, 二乙二醇单甲基醚, 二乙二醇单乙基醚, 二乙二醇单二乙基醚, 二乙二醇单丁基醚, 丙酸乙基 2 - 羟基酯和 3 - 甲基 - 3 - 甲氧基丁醇, 及基于丙二醇的衍生物, 例如丙酸乙基乙氧基酯, 乙酸甲氧基丙基酯等。

可以使用的聚合引发剂的例子是: 形成自由基的引发剂, 例如过乙基己酸叔丁酯, 苯甲酰基过氧化物, 偶氮二异丁腈和过苯甲酸叔丁酯。在 80 - 180 °C, 优选 110 - 140 °C 下可方便地进行该聚合。优选使用丙酸乙氧基乙酯和乙酸丁酯作为溶剂。

优选地, 通过两步法制备聚丙烯酸酯树脂 ( A ) , 因为用该方法得到的含水涂料组合物具有更好的操作性。因此, 优选使用通过下面步骤得到的聚丙烯酸酯树脂:

I. 在有机溶剂中将 ( a1 ) , ( a2 ) , ( a3 ) , ( a4 ) 和 ( a6 ) 的混合物或部分的组分 ( a1 ) , ( a2 ) , ( a3 ) , ( a4 ) 和 ( a6 ) 的混合物聚合,

II. 在加入至少 60 % ( 重量 ) 的由 ( a1 ) , ( a2 ) , ( a3 ) , ( a4 ) 和如果需要 ( a6 ) 组成的混合物后, 加入 ( a5 ) 和组分 ( a1 ) , ( a2 ) ,

( a4 ) 和 ( a6 ) 剩余部分并继续聚合, 和

III. 在聚合结束后, 得到的聚丙烯酸酯树脂至少部分地进行中和并分散在水中。

然而, 除此之外, 也可以将组分 ( a4 ) 先与至少一部分溶剂一起引入, 再计量入其余组分。此外, 也可以在开始加料时仅包括部分组分 ( a4 ) 与至少一部分溶剂, 然后如上所述加入该组分的其余部分。优选的是, 例如, 开始加入至少 20 % ( 重量 ) 的溶剂和约 10 % ( 重量 ) 的组分 ( a4 ), 和如果需要, 组分 ( a1 ) 和 ( a6 ) 部分。

还优选的是通过两步法制备在按照本发明中使用的聚丙烯酸酯树脂 ( A ), 其中步骤 ( I ) 持续 1 - 8 小时, 优选 1.5 - 4 小时, 并用 20 - 120 分钟时间, 优选 30 - 90 分钟时间加入 ( a5 ) 和可能剩余的部分的组分 ( a1 ), ( a2 ), ( a3 ), ( a4 ) 和 ( a6 ) 的混合物。在加入 ( a5 ) 和可能剩余的部分的组分 ( a1 ), ( a2 ), ( a3 ), ( a4 ) 和 ( a6 ) 的混合物结束后, 继续聚合直到使用的所有单体都基本上完成反应。

加入引发剂的量和速度优选这样选择以便得到数均分子量为 1000 - 7000, 优选 1800 - 5000 的聚丙烯酸酯树脂 ( A )。优选的是在加入单体的同时开始加入引发剂并在加入单体结束后约半小时中止。引发剂优选以每单位时间恒定的量加入。在引发剂加入结束后, 将该反应混合物维持在聚合温度一段时间 ( 通常 1.5 小时 ) 直到使用的所有单体都基本上完成反应。“基本上完成反应”用来表示优选 100 % ( 重量 ) 的所用单体都已经反应了, 但以该反应混合物的重量计, 也可以有最多不大于约 0.5 % ( 重量 ) 的少量未反应的剩余单体。

得到的聚丙烯酸酯树脂 ( A ) 的羟值为 40 - 200mgKOH/g, 优选 60 - 140mgKOH/g, 酸值是 20 - 100mgKOH/g, 优选 25 - 50mgKOH/g。得到的特别优选的聚丙烯酸酯树脂 ( A ) 还具有 - 40 ℃ 到 + 60 ℃, 优选 - 20 ℃ 到 + 40 ℃ 的玻璃化转变温度。

为了计算玻璃化转变温度, 丙烯酸和 Cardura E10 的反应产物均聚物的 Tg 值与甲基丙烯酸异癸基酯均聚物的玻璃化转变温度 ( - 41 ℃ ) 视为等效。

在聚合结束之后, 将得到的聚丙烯酸酯树脂部分地中和并分散在水

中。在每种情况下形成中和的程度取决于该丙烯酸酯的酸值并且通常在  $<70\text{mgKOH/g}$  的酸值 50 - 90 % 和  $>70\text{mgKOH/g}$  的酸值 30 - 80 % 之间。既可以使用有机碱也可以使用无机碱进行中和。优选的是使用伯、仲和叔胺，例如氨，乙胺，丙胺，二甲胺，二丁胺，环己胺，苜胺，吗啉，哌啶，二乙醇胺和三乙醇胺。特别优选的是使用叔胺作为中和剂，特别是二甲基乙醇胺，三乙醇胺，二甲基异丙胺，三丙胺和三丁胺。

通常通过将中和碱与聚丙烯酸酯树脂混合进行中和反应。在该过程中，优选这样使用碱的量，它使得面漆组合物的 pH 为 7 - 8.5，优选 7.2 - 7.8。

接着，通过加入水将部分或完全中和的聚丙烯酸酯树脂分散，得到含水的聚丙烯酸酯树脂分散体。如果需要，可以蒸除一些或全部有机溶剂。按照本发明的聚丙烯酸酯树脂分散体含有其平均粒径优选是 60 - 300nm（测定方法：激光散射，测定仪器：Malvern Autosizer 2 C）的聚丙烯酸酯树脂颗粒。

在按照本发明中使用的聚丙烯酸酯树脂（A）通常以按涂料组合物总重量计为 30 - 50 %（重量）（作为固体计算，即除去水组分）的量用于涂料组合物。

多异氰酸酯组分（B）包括任何合乎要求的具有连接到脂族，环脂族，芳基脂族和/或芳香结构上的游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯。优选的是使用每分子具有 2 - 5 个异氰酸酯基团和粘度为 200 - 2000mPas（23℃）的多异氰酸酯。如果需要，也可以将少量的有机溶剂加入到多异氰酸酯中，以纯多异氰酸酯重量计，优选 1 - 25 %（重量），以便改进异氰酸酯掺入的容易性，和如果需要，将多异氰酸酯的粘度降低到在上述范围内的值。适用于作为添加剂用于多异氰酸酯的溶剂是：例如，丙酸乙氧基乙酯，醋酸甲氧基丙酯等。

合适的异氰酸酯的例子描述于：例如，“Methoden der organischen Chemie”，Houben-Weyl，Volume 14/2，4th Edition，Georg Thieme Verlag，Stuttgart 1963，page 61 to 70，和 W. Siefken，Liebigs Ann. Chem. 562，75 to 136 中。这些合适的例子是：1,2 - 亚乙基二异氰酸酯，1,4 - 亚丁基二异氰酸酯，1,6 - 亚己基二异氰酸酯，2,2,4 - 和 2,4,4 - 三



甲基 - 1,6 - 亚己基酯二异氰酸酯, 1,12 - 亚十二基二异氰酸酯,  $\omega, \omega'$ -二异氰酸根合二丙基醚, 环丁烷 1,3 - 二异氰酸酯, 环己烷 1,3 - 和 1,4 - 二异氰酸酯, 2, 2 - 和 2, 6 - 二异氰酸根合 - 1 - 甲基环己烷, 3 - 异氰酸根合甲基 - 3,5,5 - 三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯), 2,5 - 和 3,5 - 二(异氰酸根合甲基) - 8 - 甲基 - 1,4 - 亚甲基 - 萘烷, 1,5 -, 2,5-, 1,6-和 2,6-二(异氰酸根合甲基) - 4,7 - 亚甲基 - 六氢化茚, 1, 5 -, 2, 5 -, 1, 6 - 和 2, 6 - 二(异氰酸根合) - 4, 7 - 亚甲基六氢化茚, 二环己基 2,4'-和 4,4'-二异氰酸酯, 2,4-和 2,6-六氢化甲代亚苯基二异氰酸酯, 全氢化 - 2,4'-和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,  $\omega, \omega'$ -二异氰酸根合 - 1,4 - 二乙基苯, 1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯, 4,4'-二异氰酸根合联苯, 4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二氯代联苯, 4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲氧基联苯, 4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基联苯, 4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二苯基联苯, 2,4'-和 4,4'-二异氰酸根合 - 二苯基甲烷, 亚萘基 1,5-二异氰酸酯, 甲代亚苯基二异氰酸酯, 例如 2,4-和 2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯, N,N'-(4,4'-二甲基 - 3,3'-二异氰酸根合 - 二苯基) - 脲二酮, 间 - 亚二甲苯基二异氰酸酯, 二环己基甲烷二异氰酸酯, 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯, 还有三异氰酸酯, 例如 2,4,4'-三异氰酸根合二苯基醚, 4,4',4''-三异氰酸根合 - 三苯基甲烷。也可以使用含有异氰尿酸酯基团和/或缩二脲基团和/或脲基甲酸酯基团和/或脲二酮基团和/或尿烷基团和/或脲基团的多异氰酸酯。例如, 通过将某些异氰酸酯基团与多元醇, 例如三甲醇基丙烷和甘油反应得到含有脲烷基团的多异氰酸酯。

优选地, 使用脂族或环脂族多异氰酸酯, 特别是 1,6 - 亚己基二异氰酸酯, 二聚的和三聚的 1,6 - 亚己基二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 二环己基甲烷 2,4'-二异氰酸酯或二环己基甲烷 4,4'-二异氰酸酯, 或这些多异氰酸酯的混合物。非常优选的是使用这样的多异氰酸酯: 它含有脲二酮和/或异氰尿酸酯和/或脲基甲酸酯的并基于 1,6 - 亚己基二异氰酸酯, 如通过使用适当的催化剂催化聚合 1,6 - 亚己基二异氰酸酯形成的。另外, 多异氰酸酯组分 (B) 可以包括任何合乎要求的以举例方式列出的多异氰酸酯的混合物。

为了制备容易使用的含水双组分聚氨酯涂料组合物, 该多异氰酸酯组

分 ( B ) 要在与聚丙烯酸酯树脂组分 ( A ) 一起使用之前短时间地混合。通过在室温下搅拌, 或通过分散可以完成充分混合。在本文中, 以这样的量使用多异氰酸酯组分 ( B ), 以使聚丙烯酸酯树脂固体与多异氰酸酯固体的重量比是 60: 40 - 90: 10, 特别优选 70: 30 - 85: 15。在这种情况下, 组分 ( A ) 的游离羟值与组分 ( B ) 的异氰酸酯的数值之比通常在 1: 2 - 2: 1 的范围。

除了在按照本发明中使用的聚丙烯酸酯树脂 ( A ) 外, 按照本发明的含水双组分聚氨酯树脂涂料组合物也可以含有如公开于 EP - A - 38127 中的交联的聚合物微粒, 和/或一种或多种相容的树脂, 例子是水可稀释或水可溶的聚丙烯酸酯树脂, 聚氨酯树脂, 聚酯树脂, 醇酸树脂或环氧树脂。这些其它树脂的比例通常在 0 - 25 % (重量) 之间, 优选 0 - 15 % (重量) 之间, 所有百分数均以涂料组合物和粘合剂固体含量的总重量为基准。

因此, 可以将按照本发明的涂料组合物加入到通过乳液聚合制备的羟值优选为 40 - 200mgKOH/g 的丙烯酸酯中, 例如以聚丙烯酸酯树脂 ( A ) 的粘合剂固体含量的重量计, 最多达 30 % (重量)。上述乳液聚合物的制备描述于, 例如 DE - A 4009000 中, 然而, 在该情况下, 丙烯酸酯的羟值必须适当地增加。

另一个合适的粘合剂的其它例子是描述于德国专利申请 P4407409.3 中的含有羟基的聚丙烯酸酯树脂 (该文献不是在先公开) 并且它是通过聚合下面组分得到的:

( m1 ) 10 - 51 % (重量) 的下面物质混合物:

( m11 ) 一种或多种选自丙烯酸 4 - 羟基 - 正丁酯和/或甲基丙烯酸 4 - 羟基 - 正丁酯和/或丙烯酸 3 - 羟基 - 正丁酯和/或甲基丙烯酸 3 - 羟基 - 正丁酯的单体, 和

( m12 ) 一种或多种选自丙烯酸 3 - 羟基 - 正丙酯和/或甲基丙烯酸 3 - 羟基 - 正丙酯和/或丙烯酸 2 - 羟基 - 正丙酯和/或甲基丙烯酸 2 - 羟基 - 正丁酯的单体,

( m2 ) 0 - 20 % (重量) 的含有羟基的、在醇残基中至少有 5 个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯, 或这样酯的混合物, 该酯不同于 ( m1 ),

( m3 ) 28 - 85 % ( 重量 ) 的在醇残基中至少有 4 个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的脂族或环脂族酯, 或这样酯的混合物, 该酯不同于 ( m1 ) 和 ( m2 ),

( m4 ) 0 - 25 % ( 重量 ) 的芳香乙烯基烃, 或这样烃的混合物, 该烃不同于 ( m1 ), ( m2 ), 和 ( m3 ),

( m5 ) 0 - 10 % ( 重量 ) 的乙烯属不饱和羧酸或乙烯属不饱和羧酸的混合物, 和

( m6 ) 0 - 20 % ( 重量 ) 的乙烯属不饱和单体, 或这样单体的混合物, 该单体不同于 ( m1 ), ( m2 ), ( m3 ), ( m4 ) 和 ( m5 ) 得到的聚丙烯酸酯树脂的羟值为 60 - 200mgKOH/g, 酸值为 0 - 80mgKOH/g, 和数均分子量为 1000 - 5000, 在每种情况下, 组分 ( m1 ) - ( m6 ) 的重量比之和是 100 % ( 重量 )。

适用于作为组分 ( m1 ) - ( m6 ) 化合物的例子是在该丙烯酸酯树脂 ( A ) 的描述中列出的化合物。

此外, 按照本发明的涂料组合物也可以还包括通常的助剂和添加剂, 特别地, 例如增稠剂和润湿剂。优选地, 将非离子聚氨酯增稠剂加入到按照本发明的含水涂料组合物中, 因为这导致多异氰酸酯更好的透明性和更好的乳化能力。另外, 优选地, 将基于烷基改性聚醚的润湿剂加入到按照本发明的含水涂料组合物中, 因此这也改进涂料组合物的透明性和涂料组合物的光泽和流平性。

除了这些之外, 该含水涂料组合物还可以另外含有其它常规的助剂和添加剂, 例如消泡剂等。以涂料组合物的重量计, 助剂和添加剂使用的量 ( 包括润湿剂和增稠剂 ) 通常在 0.01 - 10 % ( 重量 ) 之间。

按照本发明的含水涂料组合物也可以含有常规的有机溶剂。其比例保持尽可能地低。通常低于 15 % ( 重量 ), 优选 2 - 10 % ( 重量 ), 所有百分数均以涂料组合物的总重量为基准。

合适溶剂的例子是: 各种酯, 例如醋酸乙二醇酯, 醋酸丁二醇酯, 醋酸乙基二甘醇酯, 乙氧基丙酸乙酯, 醋酸甲氧基丙酯, 等等。

通常将按照本发明的涂料的 pH 调节到 6.5 - 9.0 之间。使用常规的胺, 例如三乙胺, 二乙基氨基乙醇和 N - 甲基吗啉可以调节 pH。

可以通过常规的涂覆方法（例如喷雾，刮涂，刷涂，浸涂）将按照本发明的涂料涂覆到任何需要的基材（例如金属，木头，塑料或纸张）上。按照本发明的涂料优选用于形成面漆。按照本发明的涂料可以用于汽车车身生产线罩面漆和修补漆。然而，优选将它们用于修补漆区。按照本发明的含水涂料组合物可以用作填料并用于形成一层面漆，和在形成多道涂层涂料体系的工艺（底漆/透明涂料工艺）中用作着色的底漆或用作透明涂料。

如果将按照本发明的涂料用于形成单层面漆或作为底漆，那么它们可以用颜料着色，颜料是：例如无机基的颜料（例子是二氧化钛，氧化铁，炭黑等）和/或有机基的颜料和/或金属颜料（例如铝青铜）和/或珠光和光干涉颜料。铝青铜和珠光和光干涉颜料是美饰颜料的例子。如果将按照本发明的涂料组合物用作着色的底漆，那么它们可以用按照本发明的不含有颜料的或者仅用透明颜料着色的涂料在其上涂覆，也可以用基于有机溶剂的常规涂料，用含水的透明涂料或者用粉末透明涂料在其上涂覆。

然而，优选地将按照本发明的涂料用作透明涂料。

因此，本发明也提供了在基材表面形成多层保护和/或装饰涂层的方法，其中

- (1) 将着色的底漆涂覆在基材表面，
- (2) 由在步骤(1)中涂覆的底漆形成聚合物膜，
- (3) 将透明面漆涂覆在得到的底漆上，该面漆包括：
  - (A) 含有羟基的聚丙烯酸酯树脂，和
  - (B) 交联剂，

然后

- (4) 底漆和面漆一起固化，

其特征在于：按照本发明的涂料组合物用作面漆。

在该方法中使用的底漆是已知的，因此不需要更详尽地描述。合适的底漆的例子是描述于下面文献的底漆：DE - A 4110520，DE - A 4009000，DE - A 4024204，EP - A 355433，DE - A 3545618，DE - A 3813866 和 DE - A 4232717.2。

描述于德国专利申请 P4327416.1（该文献不是在先公开）中的底漆也是合适的，该底漆的特征在于：它们包括含有羟基的重均分子量  $M_w$  为

40000 - 200000 的和多分散性  $M_w/M_n > 8$  的聚酯, 和在于: 为了制备该聚酯, 使用了至少 50 % (重量) 的芳香二羧酸或其可酯化的衍生物, 但其中邻苯二甲酸酐的含量不大于 80 %, 所有百分数均以用于制备该聚酯的酸组分的总重量为基准。

按照本发明的涂料组合物的具体特点为: 所得涂层对底漆良好的附着性, 良好的耐磨损性和高硬度。另外, 该涂料组合物还显示出伴随着长时间操作性 (适用期) 的快速干燥。此外, 所得的涂层, 尤其是在透明涂料的情况下, 显示出良好的机械性质, 例如良好的光泽保持性, 良好的丰度和良好的均匀性。

在下面的实施例中 will 更详细地说明本发明。除非特别指出, 所有份数和百分数均以重量计。

#### I. 含有羟基的丙烯酸酯树脂 E1 - E6 和 V1 - V3 (比较例) 的制备

在表 1 中指出了用于制备含有羟基的丙烯酸酯树脂 E1 - E6 (按照本发明的) 和 V1 - V3 (比较) 的单体。使用的 (甲基) 丙烯酸羟基正丙酯是 25 % (重量) 的 (甲基) 丙烯酸 3 - 羟基 - 正丙酯和 75 % (重量) 的 (甲基) 丙烯酸 2 - 羟基 - 正丙酯的工业混合物。通过下面方法制备丙烯酸酯树脂: 在一个适用于聚合反应的 4L 反应器中, 以单体混合物的总重量为 100 % 计, 放入 34.27 % 的乙氧基丙酸乙酯, 并将该组分加热至 130 °C。以单体混合物的总重量为 100 % 计, 用 4 小时以均匀速度将 100 % 的单体混合物和 0.5 % 的巯基乙醇计量入起始装料, 并且同时开始用 4.5 小时加入 11.9 % (以单体混合物的总重量为 100 % 计) 的由 30.0 % 浓度的过乙基己酸叔丁基酯在乙氧基丙酸乙酯中的溶液组成的催化剂。在后聚合 2 小时后, 将反应器温度降低到 90 °C 并在用水稀释到约 40 % 固体含量之前, 通过加入二甲基乙醇胺形成 85 % 的中和度。接着, 在真空下共沸蒸馏, 将有机溶剂除去到残余量  $\leq$  约 3 %, 并用水将混合物调节到固体含量为 40 - 45 %。

所得的丙烯酸树脂的性质示于表 2。

#### II. 实施例 1 - 6 的涂料组合物 E1 - E6 和比较例 1 - 3 的涂料组合物 V1 - V3 的制备

##### II.1. 固化剂溶液的制备

将下面指出的组分混合以制备固化剂溶液:

乙氧基丙酸乙基酯	20.0 份
Desmodur <sup>R</sup> VPLS2102 <sup>1)</sup>	45.0 份
Desmodur <sup>R</sup> N 3300 <sup>2)</sup>	45.0 份

1)从 Bayer AG 得到的基于 1,6 - 亚己基二异氰酸酯的、固体含量为 100 % 并且 NCO 含量为 19.5 % 的脲基甲酸酯型的工业多异氰酸酯。

2)从 Bayer AG 得到的基于 1,6 - 亚己基二异氰酸酯三聚物的、平均官能度为 3 - 4 的、脲二酮基团含量为 0 - 3 % (重量) 和固体含量为 100 % 并且异氰酸酯含量为 23.0 % 的工业多异氰酸酯。

## II.2.透明面漆 E1 - E6 和 V1 - V3 的制备

通过将示于表 3 中的组分混合, 最后将固化剂溶液加入到该涂料混合物中制备透明涂料。

## II.3.透明面漆 E1 - E6 和 V1 - V3 (比较例) 的涂覆

然后将这样得到的涂料涂覆在磷化并涂覆了的钢板上。为了这一目的, 用工业的常规填料(从 Glasurit GmbH, Munster 得到的工业产品 Glasurit Grundfuller EP 801 - 1552, 含环氧官能团的粘合剂和氨基官能度的固化剂)喷涂该磷化的钢板(干膜厚度约 40 - 60  $\mu\text{m}$ ), 在 80  $^{\circ}\text{C}$  干燥 45 分钟和在室温下干燥 16 小时, 并用 P800 砂纸和偏心打磨器湿砂磨。接着, 通过先喷涂一遍, 5 分钟中间蒸发时间之后第 2 次喷涂, 将含有 80 份基于含羟基的聚酯, 乙酰基丁酸纤维素, 蜡和蜜胺树脂的工业常规金属底漆(从 Glasurit GmbH, Munster 得到的工业产品 Basislack AE 54M 99/9 Basisfarbe Aluminium superfein) 和 20 份基于含羟基的聚酯, 丁酸纤维素乙酰基, 蜡和蜜胺树脂的其它工业常规底漆(从 Glasurit GmbH, Munster 得到的工业产品 Basislack AE 54M 552 Basisfarbe Helioblau) 组成的混合物涂覆上。该底漆的干膜厚度是约 20  $\mu\text{m}$ 。30 分钟蒸发时间后, 通过先喷涂一遍, 3 分钟中间蒸发时间之后第 2 次喷涂, 将透明涂料涂覆上(在每种情况下喷涂压力是 4 - 5bar)。在进行试验之后, 在不同的条件下干燥钢板。该透明涂料的干膜厚度是约 50 - 80  $\mu\text{m}$ 。

所得涂层的试验结果列于表 4。

表 1 丙烯酸树脂的组成 (% 重量)

	E1	V1	E2	E3	V2	E4	E5	E6	V3
苯乙烯	23	23	24	16	16	-	24	-	24
n-BMA	6	6	6.5	6	6	9	6.5	9.5	21.5
t-BA	-	14	-	-	-	-	-	-	-
t-BCA	14	-	15	38	-	22	15	23	-
MMA	16	16	17	-	37	28	17	30	17
EHA	-	-	-	6	7	-	-	-	-
HPMA	36	36	-	-	29	36	-	-	-
HPA	-	-	32.5	29	-	-	-	-	-
HEMA	-	-	-	-	-	-	32.5	32.5	32.5
AA	5	5	5	5	5	5	5	5	5

n-BMA = 甲基丙烯酸正丁酯

t-BA = 丙烯酸叔丁酯

t-BCA = 丙烯酸叔丁基环己基酯

MMA = 甲基丙烯酸甲酯

EHA = 丙烯酸 2 - 乙基己基酯

HPMA = 25 % (重量) 的甲基丙烯酸 3 - 羟基 - 正丙酯和 75 % (重量) 的甲基丙烯酸 2 - 羟基 - 正丙酯的混合物

HPA = 25 % (重量) 的丙烯酸 3 - 羟基 - 正丙酯和 75 % (重量) 的丙烯酸 2 - 羟基 - 正丙酯的混合物

HEMA = 甲基丙烯酸 2 - 羟基乙酯

AA = 丙烯酸

表 2 丙烯酸树脂的性质

	E1	V1	E2	E3	V2	E4	E5	E6	V3
羟值 [mgKOH/g]	140	140	140	125	113	140	138	140	140
酸值 [mgKOH/g] [sic]	40	40	40	40	40	40	40	40	40
$M_n$	2300	3200	3100	3100	3400	2900	3200	3000	2700
$M_w$	5800	7500	10200	7200	9400	7800	7600	8900	6900
$M_n/M_w$	2.52	2.34	3.29	2.32	2.76	2.69	2.38	2.97	2.56
$T_g(A)[^{\circ}C]^{1)}$	81	81	49	37	72	77	82	71	66
$T_g(a31)[^{\circ}C]$	73	73	-7	-7	73	73	55	55	55
$T_g(a2)[^{\circ}C]$	82	79	82	15	65	83	82	83	71

1)使用丙烯酸 4 - 叔丁基环己酯的试验  $T_g$  值等于 73  $^{\circ}C$  计算



表 3 透明涂料的组成 (重量份)

	KE1	KV1	KE2	KE3	KV2	KE4	KE5	KE6	KV3
AE1 <sup>1)</sup>	74.-	-	-	-	-	-	-	-	-
AV1 <sup>1)</sup>	-	74.-	-	-	-	-	-	-	-
AE2 <sup>1)</sup>	-	-	74.-	-	-	-	-	-	-
AE3 <sup>1)</sup>	-	-	-	74.-	-	-	-	-	-
AV2 <sup>1)</sup>	-	-	-	-	74.-	-	-	-	-
AE4 <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	74.-	-	-	-
AE5 <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	-	74.-	-	-
AE6 <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	74.-	-
AV3 <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	74.-
LS1 <sup>2)</sup>	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
LS2 <sup>3)</sup>	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
VLM <sup>4)</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PGL <sup>5)</sup>	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
NCO <sup>6)</sup>	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	2.0

1)述于表 1 中的丙烯酸酯分散体 E1 - E6 和 V1 - V3, 均已经调节固体含量到 40 % 并用二甲基乙醇胺中和到 85 %

2)从 Ciba Geigy 得到的 Tinuvin<sup>R</sup> 123, 基于空间位阻胺 (HALS) 的工业光稳定剂

3)从 Ciba Geigy 得到的 Tinuvin<sup>R</sup> 384, 基于苯并三唑的工业光稳定剂

4)流平剂, 从 Goldschmidt 得到的 Byk 331 和 Tegoflow 425, 各 0.05 份

5)从 Dow 得到的 Proglyde, 二丙二醇二甲基醚

6)在 II.1 部分所述的固化剂溶液

表 4 涂料组合物/涂层的实验结果

	KE1	KV1	KE2	KE3	KV2	KE4	KE5	KE6	KV3
附着性	29	20	3	2	30	5	75	61	>75
粘度(s)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
2 小时后	30	29	29	29	30	30	31	31	31
不粘尘干 (分钟)	146	158	209	149	105	148	103	130	125
指压干 (分钟)	310	335	450	360	285	290	215	225	215
汽油实验 (天)	9	>21	10	9	11	7	9	7	11
Volvo 实 验	m0/g0	m0/g0	m0/g0	m0/g0	m2/g1	m0/g0	m2/g1-2	m2/g1	m1/g2
颜色比较									
直视	-	暗	相同	明	略暗	明	明	明	暗
斜视	-	明	相同	相同	略明	相同	暗	暗	相同
评价	满意	不满意	满意	满意	不满意	满意	满意	满意	不满意

在表 4 中指出的试验进行如下:

按照 DIN6174 的颜色:

标准光源 D

3 角度测定装置 MMK111, Datacolor

使用的底漆是从 BASF L + F ( Munster-Hiltrup, Germany ) 系列 54 得到的工业底漆的混合物。使用 80 份 (重量) 54M 99/9 Basisfarbe Aluminium superfein 和 20 份 (重量) 54M 552 Basisfarbe Helioblau 的混合物。如在 II.6 部分所述的, 将试验涂料涂覆在 40 × 60cm 的钢板上并在

60℃干燥30分钟。在室温储存24小时后，进行颜色试验。在白色 Osram Universal 氙灯下评价该钢板：

1. 直视：在与垂直呈约 20 度的角度将该钢板与标准钢板（用按照本发明实施例 1 的透明涂料涂覆）比较。

2. 斜视：在与垂直呈约 70 度的角度将该钢板与标准钢板（用按照本发明实施例 1 的透明涂料涂覆）比较。

评价：

直视和斜视之间的明/暗变化应该尽可能地明确。如果带有试验透明涂料的钢板与标准钢板相比具有相同程度的亮度，或更高的亮度，则直视是满意的。如果带有试验涂料的钢板与标准钢板相比具有相同程度的亮度，或更低的亮度，则斜视是满意的。

用高压清洗剂试验的附着性：

高压清洗机

80 bar 压力

流速：800 l/h

温度：冷

从试验钢板到喷嘴的距离：5cm

如在 II.6 部分所述的，将试验涂料涂覆在 40 × 60cm 的钢板上并在 60℃干燥30分钟。在室温储存7天后，用刀刻穿该涂层切出一个边长为 10cm 的三角。切刻必须深到基材。接着，使三角的每个边经受 10 s 的高压清洗剂喷射吹扫。

评价：将一个切成正方形的网眼尺寸为 0.5 英寸（1.3cm）和总边长为 6 英寸（15.4cm）的（144 见方）金属网放在该三角上。计数有透明涂料和底漆之间附着性损失的每个正方形。

不粘尘干干燥：

在涂料喷雾涂覆之后约 15 分钟，在该钢板的一个角上撒上少量海沙样品（3 - 4g）。然后从 30cm 高度在其边上使该钢板落下（自由落下）。当没有沙子粘上时就达到了不粘尘干干燥。以 15 分钟的间隔重复进行该试

验；在达到不粘尘干之前不久，将重复间隔缩短到 5 分钟。

#### 指压干干燥：

在达到不粘尘干状态后约 20 分钟，用一张测量约  $3\text{cm}^2$  的纸覆盖该涂覆的钢板。将一个小硬塑料板放在这张纸上，接着在其上放上 100g 的塑料。恰好 1 分钟后，如在不粘尘干中一样试验该钢板确定是否该纸还粘在上面。以 15 分钟的间隔重复进行该试验；在达到不发粘之前不久，将重复间隔缩短到 5 分钟。

#### 耐汽油性：

如上所述，将透明涂料涂覆在磷化的、用上述填料和底漆涂覆的钢板上，并在室温干燥该钢板。在室温储存 24 小时后首次试验耐汽油性。

方法：将用 1ml 高级汽油（无铅）浸泡的棉绒垫（过滤级，T950 型，尺寸 2.3，从 Sietz 得到）放在该涂层上，在该垫的下面有一个网状结构，并使其经受 100g 的重量 5 分钟。然后目测评价由该涂层表面开始膨胀引起的结构（变化）：不明显，明显，很微的明显，略微明显，明显，很明显，非常非常明显。用在室温储存的时间（天）表示该参数，在该时间之后汽油试验是令人满意的，即无明显的痕迹。

#### 粘度：

在每种情况下，以  $20\text{℃}$  在 DIN 4 杯中的流动时间来测量粘度。

#### Volvo 开裂试验：

##### 试验条件 1 次循环：

在烘箱  $50\text{℃}$  4 小时

在  $35\text{℃}$  和 95 - 100 % 相对湿度下 2 小时

在  $35\text{℃}$  和 95 - 100 % 相对湿度和 2L 的二氧化硫下 2 小时

在冰箱的冷冻室中  $-30\text{℃}$  下 16 小时

用水洗涤钢板并干燥

##### 评价：

按照 DIN 53209 Cracking ASTM D660 (测定) 起泡程度

### III. 试验结果汇编

实施例 1 - 6 的涂料组合物导致涂层具有良好面漆保持性, 高的硬度和高的光泽。其它优点是良好的透明性和底漆没有开始溶解这一事实。

实施例 1 的透明涂料 E1 显示出具有良好干燥的优异的附着性。该底漆的明/暗对比是良好的。相反, 比较例 1 的透明涂料 V1 显示出较差的干燥, 较差的耐汽油性并且该底漆略微开始溶解。明/暗对比不再满足要求。

实施例 2 的透明涂料 E2 比实施例 1 的透明涂料的附着性好得多。该底漆的明/暗对比是良好的。然而, 干燥比实施例 1 和比较例 V1 的底漆较慢。

实施例 5 的底漆在其附着性方面比实施例 E1 - E4 较差。可是, 附着性与比较例 V3 的底漆相比明显更好。该底漆的明/暗对比与比较例 3 相比更好。

实施例 3 的底漆显示出比实施例 1 的底漆更好的附着性。该底漆的明/暗对比是良好的。然而, 干燥比实施例 1 和比较例 V1 的底漆较慢。

比较例 V2 的底漆显示出足够的附着性。可是, 该底漆的明/暗对比不够。

实施例 4 的透明涂料的明/暗对比是良好的并且附着性比实施例 1 的透明涂料明显更好。

实施例 E6 的透明涂料与实施例 E1 - E4 相比显示出较差的附着性, 尽管相对于比较例 V3 透明涂料的附着性, 其附着性明显地改进了。该底漆的明/暗对比是良好的。