

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710027673.6

[51] Int. Cl.

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

B60S 5/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年10月29日

[11] 公开号 CN 101294045A

[22] 申请日 2007.4.25

[21] 申请号 200710027673.6

[71] 申请人 朱 斌

地址 510405 广东省广州市天河区五山路381
号华南一宿舍南一集3-904房

共同申请人 汤汉良 向 弘 尹诗衡 匡同春

[72] 发明人 朱 斌 汤汉良 向 弘 尹诗衡
匡同春

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的
制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，本方法所制备的涂料适用于汽车原厂和修补均通用，它包括以下步骤及工艺条件：步骤一，是水分散型树脂的合成，步骤二是亲水性多异氰酸酯的改性，步骤三是汽车原厂和修补用的中涂涂料的制作，步骤四，将步骤三制备的中涂涂料与步骤二中合成的亲水性封端型多异氰酸酯混合成成品。所制备出来的中涂涂料的适用性强，既适用于原厂生产时使用，也适用于修补时使用，而且对环境极为友好，同时极大地减轻了对有机溶剂的使用与依赖，有效地节约了能源，而且涂膜具有优异的柔韧性，特别是抗石击性，耐水性优良，涂层表面平滑细致，与底漆涂层和面漆涂层的层间附着力优异。

1、一种适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在于包括以下步骤及其工艺条件：

1)、水分散型树脂的合成：

将聚多元醇、二羟甲基丙酸（DMPA）、少量N - 甲基吡咯烷酮（NMP）加入反应釜中，升温至60~160℃搅拌混合均匀，随后加入异氰酸酯反应1~4个小时，降至室温，加入丙烯酸单体，用三乙胺（TEA）中和该混合物，搅拌0.5~1个小时，加水将其分散在水中，然后加入自由基引发剂，升温至50~130℃反应1~4个小时，最后缓慢加入扩链剂，在50~130℃下反应0.5~1个小时，制得分散性良好的一种水分散型树脂；

2)、亲水性多异氰酸酯的改性

在反应釜中加入40%~70%（重量份）的IPDI或HDI单体，搅拌加热升温，并加入适量有机锡催化剂，反应温度为40~110℃，反应1~4个小时后加入对20%~40%甲苯磺酸甲酯终止反应，继续搅拌0.5小时，然后加入10%~50%壬基酚聚氧乙烯醚（OP-10或OP-21），在流动氮气保护下加入0.1%~1%二月桂酸二丁基锡（T-12），维持反应体系温度为50~120℃，保温反应1~3个小时，制备得亲水性可分散多异氰酸酯；

3)、汽车原厂和修补用的中涂涂料的制作

它由步骤一中所制备的水分散型树脂、颜填料、催化剂、助剂和水组成，其中水分散型树脂、颜填料、催化剂和助剂所占的重量百分比分别为20%~70%、20%~60%、占0.1%~3%和0.3%~3%；

4)、将步骤三制备的中涂涂料与步骤二中合成的亲水性多异氰酸酯按4:1至2:1的重量比混合成成品。

2、根据权利要求1所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在于：在步骤一中，所述的聚多元醇、异氰酸酯、DMPA、丙烯酸单体、三乙胺、扩链剂组成了含量为20~60%的固体分，其中该异氰酸酯与聚多元醇物质的量之比为0.5~5，DMPA占总固体分含量的2%~10%，丙烯酸单体占总固体分含量的20%~40%。

3、根据权利要求2所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料

的制备方法，其特征在于：所述的聚多元醇是聚脂二元醇；所述的异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯（HDI）；所述的丙烯酸单体是甲基丙烯酸甲酯（MMA）；所述的引发剂是偶氮二异丁腈（AIBN）；所述的亲水性扩链剂为多羟基甲基烷酸。

4、根据权利要求2所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在于：所述的聚多元醇是聚己二酸乙二醇酯，所述的异氰酸酯是异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI），所述的丙烯酸单体是丙烯酸丁酯（BA），所述的引发剂是过硫酸钾（ $K_2S_2O_8$ ）；所述的亲水性扩链剂为多羟基甲基烷酸。

5、根据权利要求1、2或3所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在于：在步骤三所制得的中涂涂料中加入适量的亲水性助溶剂。

6、根据权利要求5所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在于：该亲水性助溶剂是2,2,4-三甲基-1。

7、根据权利要求5所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在于：该亲水性助溶剂是3-戊二醇单异丁酸酯或是12碳酯。

8、根据权利要求5所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在于：该亲水性助溶剂是是12碳酯。

适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法

【技术领域】

本发明涉及一种涂料的制备方法，尤其是指适合于汽车原厂和修补均通用的水性中涂涂料的制备方法。

【背景技术】

中涂层也叫中间涂层，是介于底漆与面漆之间的涂层，所用的涂料称为中涂漆。中涂层的主要作用是填平和覆盖腻子表面、漆膜表面的砂眼、砂痕、针孔、麻点等缺陷，进一步提高面漆涂层的鲜艳性和丰满度，提高装饰性，增加涂层厚度，提高耐水性。汽车中涂层用的涂料目前国内还普遍采用溶剂型聚酯，其有机溶剂含量高，约为50%，不符合环保法规要求，而水性涂料在这方面具有明显的优点。为了达到环保要求，汽车涂料正向水性化、高固体分涂料方向发展，其中水性化技术就是最有效的途径之一。目前水性中涂漆主要采用柔韧性好的水性聚酯树脂为主要成膜基料，配以氨基树脂或封闭型聚氨酯固化剂制备涂料，所得涂层附着力强，抗石击性好。水性中涂国外主要是采用聚氨酯改性聚酯水分散树脂和水分散性丙烯酸树脂两条技术路线，最后加入交联剂、颜填料、助剂等配制成水性中涂。国内外有关水性中涂涂料方面的专利文献都很少。更未见提及专用于汽车原厂修补通用的中涂涂料研究方面的文献。

【发明内容】

本发明的目的是在于克服现有技术的不足，提供了一种能同时满足汽车原厂和修补用的中涂涂料的制备工艺方法，它所制备出来的中涂涂料的适用性强，既适用于原厂生产时使用，也适用于修补时使用，而且对环境极为友好，同时极大地减轻了对有机溶剂的使用与依赖，有效地节约了能源，而且涂膜具有优异的柔韧性，特别是抗石击性，耐水性优良，涂层表面平滑细致，与底漆涂层和面漆涂层的层间附着力优异。

为了解决上述存在的技术问题，本发明采用下述技术方案：

一种适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在

于包括以下步骤及工艺条件：

1)、水分散型树脂的合成：

将聚多元醇、二羟甲基丙酸（DMPA）、少量N - 甲基吡咯烷酮（NMP）加入反应釜中，升温至60~160℃搅拌混合均匀，随后加入异氰酸酯反应1~4个小时，降至室温，加入丙烯酸单体，用三乙胺（TEA）中和该混合物，搅拌0.5~1个小时，加水将其分散在水中，然后加入自由基引发剂，升温至50~130℃反应1~4个小时，最后缓慢加入扩链剂，在50~130℃下反应0.5~1个小时，制得分散性良好的一种水分散型树脂；

2)、亲水性多异氰酸酯的改性

在反应釜中加入40%~70%（重量份）的IPDI或HDI单体，搅拌加热升温，并加入适量有机锡催化剂，反应温度为40~110℃，反应1~4个小时后加入对20%~40%甲苯磺酸甲酯终止反应，继续搅拌0.5小时，然后加入10%~50%壬基酚聚氧乙烯醚（OP-10或OP-21），在流动氮气保护下加入0.1%~1%二月桂酸二丁基锡（T-12），维持反应体系温度为50~120℃，保温反应1~3个小时，制备得亲水性可分散多异氰酸酯；

3)、汽车原厂和修补用的中涂涂料的制作

它由步骤一中所制备的水分散型树脂、颜填料、催化剂、助剂和水组成，其中水分散型树脂、颜填料、催化剂和助剂所占的重量百分比分别为20%~70%、20%~60%、占0.1%~3%和0.3%~3%；

4)、将步骤三制备的中涂涂料与步骤二中合成的亲水性多异氰酸酯按4: 1至2: 1的重量比混合成成品。

如上所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在于：在步骤一中，所述的聚多元醇、异氰酸酯、DMPA、丙烯酸单体、三乙胺、扩链剂组成了含量为20~60%的固体分，其中该异氰酸酯与聚多元醇物质的量之比为0.5~5，DMPA占总固体分含量的2%~10%，丙烯酸单体占总固体分含量的20%~40%。

如上所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法，其特征在于：所述的聚多元醇可以是二元醇，也可采用多元醇，如聚己二酸乙二醇酯、聚乙二醇或聚丙二醇；所述的异氰酸酯是异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）或六亚甲基二异氰酸酯（HDI）；所述的丙烯酸单体是甲基丙烯

酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA) 或甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA); 所述的引发剂是偶氮二异丁腈 (AIBN) 或过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$); 所述的亲水性扩链剂为多羟基甲基烷酸。

如上所述的适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法, 其特征在于: 在步骤三所制得的中涂涂料中加入适量的亲水性助溶剂, 该亲水性助溶剂可以是 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇单异丁酸酯或是 12 碳酯或是它们的混合物。这样能有效的降低涂层的温度, 使其在 80°C 左右能较为迅速的干燥成膜。

与现有技术相比, 本发明的有益效果是:

1)、本发明通过对水分散型树脂的改性合成, 使所获得的水分散型树脂既能够满足在 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的原厂高温烘烤干燥, 也能满足在 80°C 低温修补时使用的要求, 所以它所制备的中涂涂料的适用范围广;

2)、本发明采用水分散型树脂与亲水改性的封端型多异氰酸酯固化剂的交联成膜机理, 通过有效控制水分散型树脂的分散与涂层的干燥速度, 其中低温修补用的中涂涂料首次利用亲水性助溶剂降低涂层干燥温度, 成功制备得固体分高、性能优异的可满足汽车原厂和修补通用的中涂涂料, 此种涂漆 VOC 含量低, 仅为 11%, 其施工作业范围广, 漆膜具有良好的物理机械性能, 是一种制备环保适用型中涂产品的新方法;

3)、本发明所制备的涂料对环境极为友好, 同时极大地减轻了对有机溶剂的使用与依赖, 有效地节约了能源, 而且涂膜具有优异的柔韧性, 特别是抗石击性, 耐水性优良, 涂层表面平滑细致, 与底漆涂层和面漆涂层的层间附着力优异。

下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细描述:

【具体实施方式】

本发明是一种适合于汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备方法, 其包括以下步骤及工艺条件:

1)、是水分散型树脂的合成: 将聚多元醇、二羟甲基丙酸 (DMPA)、少量 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 加入反应釜中, 升温至 $60\sim 160^{\circ}\text{C}$ 搅拌混合均匀, 随后加入异氰酸酯反应 1~4 个小时, 降至室温, 加入丙烯酸单体, 用三乙胺 (TEA) 中和该混合物, 搅拌 0.5~1 个小时, 加水将其分散在水中,

然后加入自由基引发剂，升温至 50~130℃反应 1~4 个小时，最后缓慢加入扩链剂，在 50~130℃下反应 0.5~1 个小时，制得分散性良好的一种水分散型树脂；

2)、是亲水性封端型多异氰酸酯的改性，在反应釜中加入40%~70% (重量份)的IPDI或HDI单体，搅拌加热升温，并加入适量有机锡催化剂，反应温度为40~110℃，反应1~4个小时后加入对20%~40%甲苯磺酸甲酯终止反应，继续搅拌0.5小时，然后加入10%~50%壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10或OP-21)，在流动氮气保护下加入0.1%~1%二月桂酸二丁基锡(T-12)，维持反应体系温度为50~120℃，保温反应1~3个小时，制备得亲水性可分散多异氰酸酯；

3)、汽车原厂和修补用的中涂涂料的制作：它由步骤一中所制备的水分散型树脂、颜填料、催化剂、助剂和水组成，其中水分散型树脂、颜填料、催化剂和助剂所占的重量百分比分别为20%~70%、20%~60%、占0.1%~3%和0.3%~3%；

4)、将步骤三制备的中涂涂料与步骤二中合成的亲水性封端型多异氰酸酯按4:1至2:1的重量比混合成成品。

本发明采用的是水分散型树脂与亲水性多异氰酸酯混合交联体系，由于采用亲水性IPDI或HDI改进后的物质作为固化剂，使得交联后的涂膜具有更加优异的抗石击性。在适用于低温修补用的配方中添加亲水性助溶剂，使得中涂涂料在满足高温烘烤的条件下还可以同时适用于汽车修补用的中涂涂料。本发明的汽车原厂和修补通用的中涂涂料，其各组分可形成均匀的分散体，确保成膜后的中涂层表面平滑细致。本发明中的树脂所具有的酸价、羟值、柔韧性及改性的封端型多异氰酸酯的交联固化剂，使得配制出的中涂涂料，其形成的中涂层与底漆涂层和面漆涂层之间能保持良好的层间附着力。

在步骤一中，所述的聚多元醇、异氰酸酯、DMPA、丙烯酸单体、三乙胺、扩链剂组成了含量为20~60%的固体分，其中该异氰酸酯与聚多元醇物质的量之比为0.5~5，DMPA占总固体分含量的2%~10%，丙烯酸单体占总固体分含量的20%~40%。其中所述的聚多元醇可以是二元醇，也可采用多元醇，如聚己二酸乙二醇酯、聚乙二醇或聚丙二醇；所述的异氰酸

酯是异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 或六亚甲基二异氰酸酯 (HDI); 所述的丙烯酸单体是甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA) 或甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA); 所述的引发剂是偶氮二异丁腈 (AIBN) 或过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$); 所述的亲水性扩链剂为多羟基甲基烷酸。

在步骤三所制得的中涂涂料中加入适量的亲水性助溶剂, 从而可以降低涂层成膜的温度, 使其满足低温固化的要求。亲水性助溶剂可以是2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇单异丁酸酯或是12碳酯。

本发明所用的原料均可以在市面上购买, 下面的实施例一、二中的数量均为重量份

实施例一:

步骤一, 合成水分散型树脂的制作: 在装有搅拌器、温度计、冷凝器、分水器及通氮气装置的反应釜中, 加入40%聚酯二元醇、2%DMPA、少量NMP, 通入氮气, 搅拌升温至80℃, 随后加入异氰酸酯与聚多元醇物质的量之比 (即mol比) 为1的HDI反应2个小时, 降至室温, 加入20%MMA, 用TEA中和该混合物, 搅拌1个小时, 加水将其分散在水中, 然后加入AIBN, 升温至120℃反应2个小时, 最后缓慢加入多羟基甲基烷酸, 在120℃下反应1个小时, 制得分散性良好的水分散型树脂。

步骤二, 亲水性封端型多异氰酸酯的制备: 在装有搅拌器、温度计、冷凝器、分水器及通氮气装置的反应釜中, 中加入40%的HDI单体, 搅拌加热升温, 加入适量有机锡催化剂, 反应温度为80℃, 反应3个小时后加入对20%甲苯磺酸甲酯终止反应, 继续搅拌0.5小时, 然后加入20%OP-10, 在流动氮气保护下加入0.5%T-12, 维持反应体系温度为50℃, 保温反应1个小时, 制备得水可分散封端型多异氰酸酯, 即得本项目的B组份。。

步骤三, 汽车原厂和修补用的水性中涂涂料的制备, 配方见表1。

表1

原料名称	用量 (%)
步骤一制备的水分散型树脂	47.6
颜填料	50.3
催化剂	0.29
助剂	0.52

将表1中的水分散型树脂与颜填料、部分助剂一起研磨至细度为 $15\mu\text{m}$ ，加入催化剂、剩余助剂及水充分搅拌均匀过滤，该涂料固体分为 $65\pm 2\%$ ，其中有机溶剂含量为5%。然后用蒸馏水调节粘度约40秒（涂-4杯），即得本项目的A组份。

步骤四，然后用A组份与B组份按重量4：1至2：1混合，用于修补时加入专配的亲水性助溶，然后调整其粘度，检测涂膜性能结果见表2。

表2

检测项目	原厂	修补
外观	平整、光滑	平整、光滑
硬度 \geq	0.7	0.6
抗石击性, 级	1	1
柔韧性, mm \leq	1	1
耐冲击性, cm	60	50
耐湿热性, h	270	250
耐盐雾性, h	500	510
附着力, 级	0	0

实施例二

步骤一，合成水分散型树脂：在装有搅拌器、温度计、冷凝器、分水器及通氮气装置的反应釜中，加入50%聚己二酸乙二醇酯、2%DMPA、少量NMP，通入氮气，搅拌升温至 100°C ，随后加入异氰酸酯与聚多元醇物质的量之比（即mol比）为1的IPDI反应1个小时，降至室温，加入30%BA，用TEA中和该混合物，搅拌1个小时，加水将其分散在水中，然后加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，升温至 110°C 反应3个小时，最后缓慢加入多羟基甲基烷酸，在 110°C 下反应1个小时，制得分散性良好的水分散型树脂。

步骤二，合成亲水性封端型多异氰酸酯：在装有搅拌器、温度计、冷凝器、分水器及通氮气装置的反应釜中，中加入30%的IPDI单体，搅拌加热升温，加入适量有机锡催化剂，反应温度为 90°C ，反应2个小时后加入对40%甲苯磺酸甲酯终止反应，继续搅拌0.5小时，然后加入20%OP-21，在流动氮气保护下加入0.5%T-12，维持反应体系温度为 60°C ，保温反应1个

小时，制备得水可分散封端型多异氰酸酯，即本项目的B组份。

步骤三，汽车原厂修补通用水性中涂涂料的制备：配方见表3。

表3

原料名称	用量 (%)
步骤一制备的水分散型树脂	40.3
颜填料	46.7
催化剂	0.33
助剂	0.61

将表3中的水分散型树脂与颜填料、部分助剂一起研磨至细度为 $15\mu\text{m}$ ，加入催化剂、剩余助剂及水充分搅拌均匀过滤，该涂料固体分为 $58\pm 2\%$ ，其中有机溶剂含量为9%。然后用蒸馏水调节粘度约40秒（涂-4杯），即得本项目的A组份。然后用A组份与B组份按重量4:1至2:1混合，用于修补时加入专配的亲水性助溶，然后调整其粘度，制备样板检测涂膜性能结果见表4。

表4

检测项目	原厂	修补
外观	平整、光滑	平整、光滑
硬度 \geq	0.6	0.5
抗石击性, 级	1	1
柔韧性, mm \leq	1	1
耐冲击性, cm	55	52
耐湿热性, h	280	240
耐盐雾性, h	520	500
附着力, 级	0	0