



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102686626 B

(45) 授权公告日 2015.08.19

(21) 申请号 201080057921.1

(22) 申请日 2010.12.20

(30) 优先权数据

61/287731 2009.12.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.06.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/061264 2010.12.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/075718 EN 2011.06.23

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 A·费伯格 C·弗洛斯巴赫

P·P·布勒伊兰茨

J·T·海布雷赫茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 邹雪梅 孟慧岚

(51) Int. Cl.

*C08G 18/08*(2006.01)

*C08G 18/12*(2006.01)

*C08G 18/32*(2006.01)

*C08G 18/44*(2006.01)

*C08G 18/75*(2006.01)

*C09D 175/04*(2006.01)

审查员 高志纯

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

水基涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及水基涂料组合物,所述水基涂料组合物包含:A)至少一种水稀释性聚氨酯基料,B)任选的至少一种固化剂,和C)至少一种颜料,其特征在于,所述至少一种水稀释性聚氨酯基料基于至少一种多羟基化合物,所述多羟基化合物包含按重量计至少50%的至少一种聚碳酸酯多元醇,所述聚碳酸酯多元醇在20℃为液体,所述按重量计的百分比是基于所述多羟基化合物的总量计的。本发明也涉及所述水基涂料组合物作为包括色漆组合物层及其上的透明清漆组合物层的多层涂覆中的色漆组合物的用途。所述水基涂料组合物能够被用作包括色漆组合物层及其上的透明清漆组合物层的多层涂覆中的赋予颜色和/或特殊效应的色漆组合物。

1. 用于基底的多层涂覆的方法,包括以下步骤:

I) 将水基的赋予颜色和 / 或特殊效应的色漆组合物的色漆层施涂到任选预涂覆的基底上,

II) 任选地固化在步骤 I 中获得的色漆层;

III) 将透明清漆组合物的透明清漆层施涂到所述色漆层上,以及

IV) 任选地与所述色漆层一起,固化在步骤 III 中施涂的所述透明清漆层,

其中所述水基的赋予颜色和 / 或特殊效应的色漆组合物为水基涂料组合物,所述水基涂料组合物包含:

A) 至少一种水稀释性聚氨酯基料,

B) 任选的至少一种固化剂,和

C) 至少一种颜料,

其特征在于,所述至少一种水稀释性聚氨酯基料基于至少一种多羟基化合物,所述多羟基化合物包含按重量计至少 50% 的至少一种聚碳酸酯多元醇,所述聚碳酸酯多元醇在 20°C 为液体,所述按重量计的百分比是基于所述多羟基化合物的总量计的。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种水稀释性聚氨酯基料通过使以下组分反应来获得,所述组分包括:

a) 至少一种多异氰酸酯,

b) 至少一种多羟基化合物,所述多羟基化合物包含按重量计至少 50% 的至少一种聚碳酸酯多元醇,所述聚碳酸酯多元醇在 20°C 为液体,所述按重量计的百分比是相对于多羟基化合物 b) 的总量计的,

c) 至少一种化合物,所述化合物包含至少一个具有异氰酸酯基团反应性的官能团和至少一个选自离子基团、能够形成离子的基团和非离子亲水基团的基团。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述水稀释性聚氨酯基料包含至少 100 毫当量的碳酸酯基团每 100g 聚氨酯基料固体。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述水稀释性聚氨酯基料包含至少 100 毫当量的碳酸酯基团每 100g 聚氨酯基料固体以及至少 100 毫当量的氨基甲酸酯和脲基团每 100g 聚氨酯基料固体。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述水稀释性聚氨酯基料 A) 具有 500 - 20,000 的数均分子量  $M_n$  和 20,000 - 500,000 的重均分子量  $M_w$ 、0 - 150mg KOH/g 的羟值和 15 - 50 的酸值。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述至少一种多羟基化合物 b) 具有 300 - 5000 的数均分子量  $M_n$ 。

7. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述多羟基化合物 b) 包含按重量计 60 - 100% 的至少一种聚碳酸酯多元醇,所述聚碳酸酯多元醇在 20°C 为液体,所述按重量计的百分比是相对于多羟基化合物 b) 的总量计的。

8. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述水稀释性聚氨酯基料通过使以下组分反应来获得,所述组分包括组分 a)、b) 和 c),并且还包括至少一种具有羟基和 / 或氨基的至少二官能的化合物 d)。

9. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在 20°C 为液体的所述聚碳酸酯是基于 1,3- 丙二醇和

1,5-戊二醇的组合、基于1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的组合、基于1,4-丁二醇和1,6-己二醇的组合和/或基于1,5-戊二醇和1,6-己二醇的组合。

10. 权利要求1或2的方法,其中在20℃为液体的所述聚碳酸酯基于1,5-戊二醇和1,6-己二醇的组合和/或1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的组合。

11. 权利要求9的方法,其中在每种组合中,两种二醇的摩尔比均在3:1-1:3的范围内。

12. 权利要求1或2的方法,其中所述至少一种颜料C)包含效应颜料。

13. 水基涂料组合物用于车身和车身部件的涂层和修补涂层的用途,所述水基涂料组合物包含:

A) 至少一种水稀释性聚氨酯基料,

B) 任选的至少一种固化剂,和

C) 至少一种颜料,

其特征在于,所述至少一种水稀释性聚氨酯基料基于至少一种多羟基化合物,所述多羟基化合物包含按重量计至少50%的至少一种聚碳酸酯多元醇,所述聚碳酸酯多元醇在20℃为液体,所述按重量计的百分比是基于所述多羟基化合物的总量计的。

## 水基涂料组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及包含聚氨酯基料的水基涂料组合物。该水基涂料组合物尤其适合作为车辆多层涂覆和修补涂层中的有颜料水基色漆组合物。

### 背景技术

[0002] 出于环境原因,水基涂料组合物被越来越多地用在车辆涂装上,既用于原始涂层也用于修补涂层。

[0003] 由于其优异的特性,通常的做法是,使用含水分散体形式的水稀释性聚氨酯树脂作为含水涂料组合物中的主要基料,并且尤其是水性色漆组合物中的主要基料。

[0004] 水基色漆组合物以及由其获得的涂料的特性基本上由所用聚氨酯的特定结构决定。

[0005] 例如,EP 0 427 979 描述了含水涂料组合物,其包含水稀释性基料和铝颜料,其中基料包含水稀释性聚氨酯聚脲,其每 100g 固体包含至少 200 毫当量的化学结合的碳酸酯基团,并且每 100g 固体包含总共不超过 320 毫当量的化学结合的氨基甲酸酯基团和化学结合的脲基团。这些水稀释性聚氨酯聚脲被用作水性金属色漆组合物的基料或基料组分。

[0006] 另外,EP 1 159 323 描述了基于聚酯多元醇、二羟甲基丙酸和二异氰酸酯的水稀释性聚氨酯分散体,其通过含氨基的化合物进行了扩链。聚胺或氨基醇可用于扩链。

[0007] 然而,使用含水涂料组合物时产生的涂料并不在所有方面都实现常规溶剂基涂料的高质量水平。例如,尤其是就水基效应色漆组合物而言,水基色漆组合物的长期稳定性不令人满意。例如,能够在储存期间观察到水基组合物变稠。这在所有需要超过 12 个月的长期稳定性的应用中都不可接受,例如在车辆修补涂层中。

[0008] 此外,EP 1 736 490 描述了将用作柔感油漆的水解稳定性透明清漆组合物,其包含无羟基的聚氨酯和含羟基的聚氨酯,其中聚氨酯包含聚碳酸酯多元醇,所述聚碳酸酯多元醇包含按重量计至少 25% 的 1,4- 丁二醇。

[0009] 此外,EP 1736490 描述了水基涂料组合物,其包含无羟基的聚氨酯 / 脲基料、含羟基的聚氨酯 / 脲基料以及交联剂,其中聚氨酯 / 脲基料两者都包含聚碳酸酯多元醇,其具有作为合成组分的按重量计至少 25% 的 1,4- 丁二醇部分。该水基涂料组合物特别被用作塑料或木质基底上的柔感油漆。

[0010] 因此,对于有颜料的水基涂料组合物,特别是要用在车辆涂装(车身和车身部件),尤其是车辆修补涂层中的水基效应色漆组合物仍存在需求,所述组合物在例如至少 12-24 个月内长期稳定,在储存期间不变稠,并且其施涂产生具有完美光学质量和良好金属效应的涂层。所得的涂层也应满足应用于车辆涂装,特别是车辆修补涂层的常规要求,例如关于耐化学性和耐候性以及耐机械影响性。

### [0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及水基涂料组合物,其包含:

[0013] A) 至少一种水稀释性聚氨酯基料,

[0014] B) 任选的至少一种固化剂,和

[0015] C) 至少一种颜料,

[0016] 其特征在于,所述至少一种水稀释性聚氨酯基料基于至少一种多羟基化合物,所述多羟基化合物包含按重量计至少 50% 的至少一种聚碳酸酯多元醇,其在 20℃ 为液体,所述按重量计的百分比是基于多羟基化合物的总量计的。

[0017] 优选地,所述至少一种水稀释性聚氨酯基料通过使以下组分反应来获得,所述组分包括:

[0018] a) 至少一种多异氰酸酯,其具有优选 126-500 的分子量,

[0019] b) 至少一种多羟基化合物,其具有优选 300-5000 的数均分子量 Mn,所述多羟基化合物包含按重量计至少 50% 的至少一种聚碳酸酯多元醇,其在 20℃ 为液体,具有优选 300-5000、更优选 500-4000 的数均分子量 Mn,所述按重量计的百分比是基于多羟基化合物的总量计的,

[0020] c) 至少一种化合物,其包含至少一个具有异氰酸酯基团反应性的官能团,以及至少一个选自离子基团、能够形成离子的基团和非离子亲水基团的基团,和

[0021] d) 任选地至少一种至少双官能的化合物,其具有羟基和 / 或氨基,并且优选分子量为 32-300。

[0022] 优选地,该水稀释性聚氨酯基料包含至少 100 毫当量,优选 100-450 毫当量的碳酸酯基团(每 100g 聚氨酯基料固体)。更优选的是,该水稀释性聚氨酯基料包含至少 100 毫当量,优选 100-450 毫当量的碳酸酯基团(每 100g 聚氨酯基料固体),以及至少 100 毫当量,优选 100-300 毫当量的氨基甲酸酯和脲基团(每 100g 聚氨酯基料固体)。

[0023] 令人惊讶的是,已发现,基于上述聚氨酯基料的水基特殊效应色漆组合物在 12-24 个月的储存期内不变稠,并产生具有始终良好的光学外观并表现出非常好效应或金属效应的涂层。

[0024] 相比之下,基于固体聚碳酸酯多元醇的类似聚氨酯具有在储存期间,例如在 12-24 个月内,或甚至是 4-6 个月后就变稠的趋势。储存期间的变稠可使粘度达到初始粘度的至少三倍。

[0025] 发明详述

[0026] 下文将更详细地说明本发明。

[0027] 应当理解,为清楚起见在参照不同实施方案的上文和下文中所描述的本发明的某些特点可在单个实施方案中以组合方式给出。反之,为简明起见在参照单个实施方案中所描述的本发明的多个特点也可以分别给出,或以任何子组合给出。此外,单数所指的内容也可以包括复数(例如,“一”可以指一个、或者一个或多个),除非上下文特别地另外指明。

[0028] 如此处及下文中所用,短语“聚氨酯”将被理解为是指聚氨酯基料。聚氨酯基料也可包含脲基团。

[0029] 如此处及下文中所用,短语“液体聚碳酸酯多元醇”应被理解为是指 20℃ 为液体的聚碳酸酯多元醇。

[0030] 如此处及下文中所用,术语“(甲基)丙烯酸”应被理解为是指甲基丙烯酸和 / 或丙烯酸。

[0031] 除非另行指出,否则本文所提及的所有分子量(数均分子量和重均分子量)均使

用聚苯乙烯作为标准物和四氢呋喃作为液相通过 GPC(凝胶渗透色谱)来测定。

[0032] 熔融温度已通过 DSC(差示扫描量热法)根据 DIN 53765-B-10 以 10K/min 的加热速率进行测定,

[0033] 玻璃化转变温度已通过 DSC(差示扫描量热法)根据 ISO 11357-2 以 10K/min 的加热速率进行测定。

[0034] 水基涂料组合物是其中当制备和 / 或涂覆涂料组合物时使用水作为溶剂或稀释剂的涂料组合物。通常,水基涂料组合物包含基于涂料组合物的总量按重量计 30-90% 的水,和任选地基于涂料组合物的总量按重量计至多 20%、优选低于 15% 的有机溶剂。

[0035] 首先,将更详细地描述要在本发明的水基涂料组合物中使用的聚氨酯 A)。

[0036] 聚氨酯 A) 具有优选 500-20,000 的数均分子量  $M_n$  和 20,000-500,000 的重均分子量  $M_w$ , 0-150mg KOH/g 的羟值和 15-50、优选 15-35mg KOH/g 的酸值。

[0037] 聚氨酯 A) 基于至少一种多羟基化合物,所述多羟基化合物包含按重量计至少 50%, 优选按重量计 60-100% 的至少一种液体聚碳酸酯多元醇,所述按重量计的百分比是基于多羟基化合物的总量计的。该液体聚碳酸酯多元醇可具有例如低于 10-15°C 的熔点,并因此在 DSC 曲线中显示出吸热峰。另外,该液体聚碳酸酯多元醇可不在 DSC 曲线中显示出吸热峰,例如,它们可不在高于 -30°C 的 DSC 曲线中显示出吸热峰。

[0038] 该液体聚碳酸酯多元醇具有例如 0°C 或更低的玻璃化转变温度,优选 -50-0°C 的玻璃化转变温度。

[0039] 下文将在组分 b) 的说明中给出聚碳酸酯多元醇的详细说明。

[0040] 优选地,聚氨酯 A) 通过使组分 a)、b)、c) 以及任选的组分 d) 和 / 或进一步的组分反应来制成。

[0041] 可单独或组合使用任何所需的有机多异氰酸酯,优选二异氰酸酯,作为制备聚氨酯 A) 的组分 a)。多异氰酸酯可例如具有芳族、脂族和 / 或脂环族性质,并具有优选 126-500 的分子量。它们也可包括含醚或酯基团的二异氰酸酯。合适的二异氰酸酯的实例为三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、丙基二异氰酸酯、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、1,2-亚环己基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1-异氰酸根合甲基-5-异氰酸根合-1,3,3-三甲基环己烷、双(4-异氰酸根合苯基)甲烷、4,4-二异氰酸根合二苯基醚、1,5-二丁基五亚甲基二异氰酸酯、2,3-双(8-异氰酸根合辛基)-4-辛基-5-己基环己烷、3-异氰酸根合甲基-1-甲基环己基异氰酸酯和 / 或 2,6-二异氰酸根合甲基己酸酯。

[0042] 也可能使用具有 4-25 个、优选 6-16 个原子的位阻异氰酸酯,其在相对于 NCO 基团的  $\alpha$  位上包含一个或两个具有 1-12 个、优选 1-4 个原子的直链、支链或环状烷基基团作为母体结构上的取代基。母体结构可由芳环或脂环或具有 1-12 个碳原子的脂族直链或支链碳链组成。它们的实例为异佛尔酮二异氰酸酯、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷、1,1,6,6-四甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,5-二丁基五亚甲基二异氰酸酯、3-异氰酸根合甲基-1-甲基环己基异氰酸酯、对和间四甲基苯二甲基二异氰酸酯和 / 或相应的氢化同系物。

[0043] 可用作组分 b) 的化合物为聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚内酯多

元醇和 / 或聚 ( 甲基 ) 丙烯酸酯多元醇或相应的二醇。在每种情况下,都可单独或彼此结合使用多元醇和二醇。

[0044] 然而,必要的是,组分 b) 包含按重量计至少 50% 的至少一种具有优选 300-5000、更优选 500-4000 分子量 Mn 的液体聚碳酸酯多元醇。该液体聚碳酸酯多元醇在室温下为粘稠液体。其具有例如低于 50,000mPas 的粘度 (50℃ 下),例如 500-20,000mPas 的粘度 (50℃ 下)。

[0045] 通常而言,聚碳酸酯多元醇包含碳酸的酯,后者通过使碳酸衍生物例如碳酸二苯酯、碳酸二烷基酯 (如碳酸二甲酯) 或光气与多元醇 (优选二醇) 反应来获得。可考虑用来制备液体聚碳酸酯多元醇的合适二醇为例如 1,3- 丙二醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、3,3,5- 三甲基戊二醇、新戊二醇以及 2- 乙基 -1,3- 己二醇。聚碳酸酯多元醇优选为直链的。

[0046] 具体地讲,合适的液体聚碳酸酯多元醇 / 二醇为基于 1,3- 丙二醇和 1,5- 戊二醇的组合、基于 1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇的组合、基于 1,4- 丁二醇和 1,6- 己二醇的组合或基于 1,5- 戊二醇和 1,6- 己二醇的组合的那些。更优选的合适液体聚碳酸酯多元醇 / 二醇为基于 1,3- 丙二醇和 1,5- 戊二醇以及 1,5- 戊二醇和 1,6- 己二醇的组合的那些。在每种组合中,两种二醇的摩尔比都优选在以下范围内:3 : 1-1 : 3,更优选 2 : 1-1 : 2,以及最优选 1 : 1。在该组合中,1,5- 戊二醇:1,6- 己二醇的摩尔比也可优选在以下范围内:3 : 1-1 : 3,更优选 2 : 1-1 : 2,以及最优选 1 : 1,并且 1,3- 丙二醇:1,5- 戊二醇的摩尔比可优选在以下范围内:3 : 1-1 : 3,更优选 2 : 1-1 : 2,以及最优选 1 : 1。优选的聚碳酸酯多元醇具有 40-150mg KOH/g 固体的羟值以及 1000-2000 的数均分子量 Mn。其他二醇也可存在于该二醇组合中,例如基于二醇组合的总量,按重量计达到 5-20% 的程度。优选地,要用于制备聚碳酸酯多元醇的二醇组合由 1,5- 戊二醇和 1,6- 己二醇或 1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇组成。该二醇组合也可由上述摩尔比的 1,6- 己二醇和 1,4- 丁二醇组成。聚碳酸酯多元醇可作为单化合物或作为聚碳酸酯多元醇的混合物来使用。

[0047] 优选的聚碳酸酯多元醇为每个分子具有 5-15 个碳酸酯基团的聚碳酸酯二醇。聚碳酸酯多元醇优选基本上不含羧基。其可例如具有 < 3mg KOH/g 固体的酸值,优选 < 1mg KOH/g 固体的酸值。然而,聚碳酸酯多元醇也可能包含羧基,在此情况下,其可例如具有 5-50mg KOH/g 固体的酸值。

[0048] 以本领域技术人员已知的常规方式制备聚碳酸酯多元醇和二醇。例如,可通过以下方法合成聚碳酸酯多元醇:在存在通常用于酯交换反应的催化剂的情况下,进行碳酸二烷基酯与脂族羟基化合物的混合物之间的酯交换,所述混合物例如为包含 1,5- 戊二醇和 1,6- 己二醇作为主要组分以及任选包含其他脂族乙二醇类作为次要组分的混合物。例如在 EP 302 712 中描述了基于 1,5- 戊二醇和 1,6- 己二醇的合适聚碳酸酯多元醇及其制备。

[0049] 合适的聚碳酸酯多元醇和二醇也可商购获得,例如以商品名 Duranol<sup>®</sup>,如 Duranol<sup>®</sup>T5652、Duranol<sup>®</sup>T5651 得自 Asahi Kasei Chemicals Corporation。

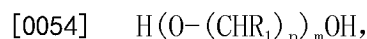
[0050] 除了聚碳酸酯多元醇之外,还可使用进一步的多元醇作为组分 b)。以本领域技术人员已知的常规方式制备合适的聚酯多元醇,例如通过有机二羧酸或其酸酐和有机多元醇的缩聚反应。用于制备聚酯多元醇的酸组分优选包含低分子量的二羧酸或其酸酐,其每个分子具有 2-17 个、优选小于 16 个、尤其优选小于 14 个的碳原子。合适的二羧酸为例如邻

苯二甲酸、间苯二甲酸、烷基间苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、己二酸、三甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、戊二酸、琥珀酸、衣康酸以及 1,4-环己烷二羧酸。可使用现有的相应酸酐代替酸。为了实现支化,增加更高官能度的羧酸的比例也是可能的,例如三官能羧酸,诸如偏苯三酸、苹果酸和二羟甲基丙酸。

[0051] 可用于制备聚酯多元醇的多元醇优选地为二醇,例如二醇类,诸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-亚乙基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇、1,4-环己二醇、氢化双酚 A 和新戊二醇。

[0052] 任选地,可通过少量的更多元醇对二醇改性。也可使用的更多元醇的实例为三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油和己三醇。也可使用一定比例的链终止一元醇,例如每个分子具有 1-18 个碳原子的那些,诸如丙醇、丁醇、环己醇、正己醇、苜醇、异癸醇、饱和的和饱和的脂肪醇。

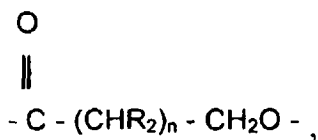
[0053] 除了聚碳酸酯多元醇之外,也可使用聚醚多元醇和 / 或聚内酯多元醇作为组分 b)。例如,可考虑的聚醚多元醇为具有以下通式的聚醚多元醇:



[0055] 其中  $R_1$  表示氢或低级烷基的残基(例如  $C_1$ - $C_6$  烷基),任选地具有各种取代基,  $n$  表示 2-6,而  $m$  表示 10-50。残基  $R_1$  可相同或不同。聚醚多元醇的实例为聚(氧四亚甲基)乙二醇类、聚(氧乙烯)乙二醇类以及聚(氧丙烯)乙二醇类或混合的嵌段共聚物,后者包含不同的氧四亚甲基、氧乙烯和 / 或氧丙烯单元。

[0056] 聚内酯多元醇包含多元醇,优选二醇,其衍生自内酯,优选衍生自己内酯。这些产物例如通过使  $\epsilon$ -己内酯与二醇反应来获得。通过衍生自内酯的重复聚酯部分来区分聚内酯多元醇。这些重复的分子部分可例如具有以下通式:

[0057]



[0058] 其中  $n$  优选为 4-6,并且  $R_2$  为氢、烷基残基、环烷基残基或烷氧基残基,并且内酯环的取代基中的碳原子总数不超过 12。优选使用的内酯为  $\epsilon$ -己内酯,其中  $n$  值为 4。此处尤其优选未取代的  $\epsilon$ -己内酯。内酯可单独或组合使用。适合与内酯反应的二醇为例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和二羟甲基环己烷。

[0059] 除了组分 b) 之外,也可任选地使用一种或多种具有低于 500g/mol 分子量的低分子量多元醇,优选双官能醇。此类化合物的实例为乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,3-和 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,2-和 1,4-环己二醇、二甲基丙醇、新戊二醇。

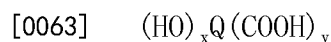
[0060] 优选地,组分 b) 由按重量计 60-100% 的上述液体聚碳酸酯多元醇以及按重量计 0-40% 的其他多元醇组成。如果除了聚碳酸酯多元醇之外还使用其他多元醇,则聚酯多元醇(尤其是聚酯二醇)是优选的。更优选的组分 b) 由按重量计 100% 的上述液体聚碳酸酯多元醇或二醇组成。

[0061] 用于制备聚氨酯 A) 的组分 c) 包含低分子量化合物,其具有至少一个、优选多于一个、尤其优选两个与异氰酸酯基团反应的基团,以及至少一个离子基团、能够形成离子的基团和 / 或非离子亲水基团。可考虑的能够形成阴离子的基团为例如羧基、磷酸以及磺酸基



团。优选的阴离子基团为羧基基团。可考虑的能够形成阳离子的基团为例如伯、仲、和叔氨基基团或铷基团,诸如季铵、磷和 / 或叔铷基团。优选阴离子基团和能够形成阴离子的基团。优选的非离子亲水基团为环氧乙烷基团。合适的异氰酸酯反应性基团特别为羟基基团以及伯和 / 或仲氨基基团。

[0062] 可考虑作为组分 c) 的优选化合物为包含羧基和羟基的那些。此类化合物的实例为具有以下通式的羟基烷羧酸:



[0064] 其中 Q 代表具有 1-12 个碳原子的直链或支链烃残基,并且 x 和 y 均表示 1-3。此类化合物的实例为柠檬酸和酒石酸。优选其中  $x = 2$  并且  $y = 1$  的羧酸。二羟基烷羧酸的优选的组为  $\alpha, \alpha$ -二羟甲基烷羧酸类。 $\alpha, \alpha$ -二羟甲基丙酸和  $\alpha, \alpha$ -二羟甲基丁酸是优选的。

[0065] 可用的二羟基烷羧酸的进一步实例为二羟基丙酸、二羟甲基醋酸、二羟甲基丁二酸或二羟基苯甲酸。可用作组分 c) 的进一步化合物为含氨基的酸,例如  $\alpha, \alpha$ -二氨基戊酸、3,4-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯磺酸以及 4,4'-二氨基二苯醚磺酸。可用作组分 c) 的进一步化合物为例如双官能聚环氧乙烷二醇。

[0066] 能够通过以下步骤制备聚氨酯 A), 即首先在第一步中, 由组分 a)、b) 和 c) 制备 NCO-官能化聚氨酯预聚物, 然后任选地进一步将 NCO-官能化聚氨酯预聚物与组分 d) 反应。

[0067] 让组分 a)、b) 和 c) 以本领域技术人员已知的常规方式在一起反应, 例如在 50-120°C 的温度下, 优选 70-100°C, 任选地通过添加催化剂而反应。优选地, 在此以下述量使这些组分反应, 其使得得到具有游离异氰酸酯基团的反应产物, 即以过量的多异氰酸酯进行反应。例如, 可通过以下当量比率的 NCO 基团进行反应: OH 基团为 1.2 : 1-2.0 : 1, 优选 1.4 : 1-1.9 : 1。NCO-聚氨酯预聚物应优选具有 3.0-6.0%, 尤其优选 3.5-5.0% 的 NCO 含量。

[0068] 然后, 可将在第一步中获得的含 NCO 基团的聚氨酯预聚物在第二步中与官能化组分 d) 反应, 从而使得聚氨酯的摩尔质量增大。在此尽力通过组分 d) 的反应性基团与预聚物的异氰酸酯基团之间几乎相等的摩尔比实现完全反应。

[0069] 组分 d) 包含至少两个氨基和 / 或羟基基团。可被用作组分 d) 的二胺的实例为在分子中具有 1-15 个碳原子的 (环) 脂族烷基胺及其取代的衍生物, 其中烷基基团能够为直链和 / 或支链的。组分 d) 可包含伯和 / 或仲氨基。组分 d1) 的实例为 1,2-乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、1-氨基-3-氨基-3,5,5-三甲基环己烷、4,4'-二氨基双环己基甲烷、1,4-二氨基环己烷、新戊二胺、辛二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷以及 2-氨基苯甲酰胺。也能使用胍和酰胍衍生物, 例如胍、甲基胍、己二酸二酰胍和癸二酸二酰胍。

[0070] 可被用作组分 d) 的聚胺的进一步实例为在分子中包含超过两个, 例如三个、四个或更多个氨基的化合物。这些聚胺可包含伯和 / 或仲氨基。实例为三胺诸如二亚乙基三胺和二亚丙基三胺, 以及四胺诸如三亚乙基四胺或三亚丙基四胺。聚胺的进一步实例为具有超过四个氨基的胺, 诸如四亚乙基五胺和五亚乙基六胺。通过在第二步中使聚氨酯预聚物与氨基官能化合物反应来形成脲基团。可被用作组分 d) 的羟基官能化合物的实例为 1,2-乙二醇和 1,4-丁二醇。

[0071] 可被用作组分 d) 的优选化合物为乙二胺。

[0072] 原则上,所有的组分 a) 至 d) 都以本领域技术人员已知的方式反应。选择每种单独组分的类型和量,以便获得所产生的聚氨酯的上述特性,诸如氨基甲酸酯和脲基团、碳酸酯基团的含量,以及羟值和酸值。

[0073] 为了实现足够的聚氨酯减水率,至少部分地中和聚氨酯的离子基团或可转变成离子基团的基团。聚氨酯树脂优选包含阴离子基团,例如羧基。用碱中和阴离子基团。碱性中和剂的实例为叔胺,诸如三甲胺、三乙胺、二甲基乙胺、二甲基丁胺、N-甲基吗啉、二甲基乙醇胺和二甲基异丙醇胺。虽然不优选,但也能通过金属氢氧化物如 LiOH、KOH 和 NaOH 完全或部分地完成中和。

[0074] 可在 NCO- 官能化聚氨酯预聚物与组分 d) 反应之前或之后进行中和。中和后,将 NCO- 官能化聚氨酯预聚物或最终的聚氨酯转化为水相。然而,也可同时进行中和以及向水相的转化。平行于或除了亲水性离子基团之外,聚氨酯还可包含亲水性非离子基团,以提供足够的水稀释性。如果存在非离子亲水性基团(如环氧乙烷基团),则优选的是,其在除了离子基团之外,优选在除了阴离子基团之外存在。除此之外,还可通过外部乳化剂获得水稀释性。

[0075] 通常,在转化为水相之前或过程中,中和 NCO- 官能化聚氨酯预聚物或聚氨酯。

[0076] 根据优选实施方案,通过与组分 d) 反应,而将通过使组分 a) 至 c) 反应来获得的聚氨酯扩链。可在转化为水相之前或之后进行 NCO- 官能化聚氨酯预聚物与组分 d) 的反应。更优选的是,反应在水相中进行。

[0077] 组分 d) 的反应性官能团与 NCO- 官能化聚氨酯预聚物的异氰酸酯基团的当量比率优选在 1 : 2-1 : 1 的范围内。剩余的异氰酸酯基团能够在转化为水相期间或之后与水反应。也可以但不优选的是,仅通过水即不使用组分 d) 而进行 NCO- 官能化聚氨酯预聚物的扩链。

[0078] 所得的含水聚氨酯分散体具有例如按重量计 25-50%, 优选按重量计 30-45% 的固含量。

[0079] 水稀释性聚氨酯 A) 可任选地与一定比例的进一步的水稀释性树脂结合使用。可考虑的进一步水稀释性树脂例如常规的水稀释性(甲基)丙烯酸共聚物、聚酯树脂,以及与上述水稀释性聚氨酯树脂不同的任选的改性的聚氨酯树脂。可使用基于聚氨酯 A) 树脂固体按重量计 10-200% 量的附加水稀释性树脂。

[0080] 根据本发明的涂料组合物可任选地包含至少一种固化剂 B), 该固化剂能够进入与聚氨酯 A) 以及附加基料组分的反应性官能团(例如羟基)的交联反应。能够使用的试剂不受任何具体的限制。能够使用通常用于制备例如机动车和工业涂层领域中的含水涂料组合物的所有固化剂。这些固化剂及其制备方法为本领域技术人员所已知的,并在各种专利和其他文献中详细公开。取决于聚氨酯 A) 以及任选存在的附加基料的反应性官能团的类型,可使用例如以下交联剂:具有游离异氰酸酯基团或具有至少部分封闭的异氰酸酯基团的多异氰酸酯,胺/甲醛缩合树脂例如三聚氰胺树脂。在一个优选的实施方案中,聚氨酯 A) 和任选存在的附加基料包含羟基,并使用具有游离多异氰酸酯基团的固化剂。

[0081] 基料组分和固化剂以一定的比例使用,使得聚氨酯 A) 和附加基料的反应性官能团与固化剂 B) 的相应反应性基团的当量比率能够为 5 : 1-1 : 5, 例如优选 3 : 1-1 : 3,

并尤其优选 1.5 : 1-1 : 1.5。

[0082] 本发明的水基涂料组合物包含至少一种颜料 C)。颜料 C) 可为任何赋予颜色和 / 或特殊效应的颜料, 其为最终涂层提供期望的颜色和 / 或效应。

[0083] 合适的颜料几乎为选自白色、彩色和黑色颜料的任何赋予特殊效应的颜料和 / 或赋予颜色的颜料, 尤其是通常用在车辆涂装的有颜料色漆涂料组合物中的那些。

[0084] 特殊效应颜料的实例为赋予涂层特殊效应的常规颜料, 例如取决于观察角度的颜色和 / 或明度异色效应, 其为金属颜料。金属颜料的实例是由铝、铜或其他金属制成的那些, 干涉颜料例如金属氧化物涂覆的金属颜料 (例如氧化铁涂覆的铝), 涂层云母例如二氧化钛涂层云母, 产生石墨效应的颜料, 薄片形式的氧化铁, 液晶颜料, 涂覆的氧化铝颜料, 涂覆的二氧化硅颜料。白色、彩色和黑色的颜料的实例是本领域的技术人员已知的常规无机或有机颜料, 例如二氧化钛、氧化铁颜料、炭黑、偶氮颜料、酞菁颜料、喹吡啶酮颜料、吡咯并吡咯颜料、茈类颜料。优选地, 本发明的涂料组合物包含至少一种赋予效应的颜料, 任选地与至少一种赋予颜色的颜料组合。

[0085] 此外, 本发明的涂料组合物可包含常规涂料添加剂。常规涂料添加剂的实例为均化剂、流变剂例如高度分散的二氧化硅、聚合的脲化合物或层状硅酸盐、增稠剂例如部分交联的聚羧酸或聚氨酯、消泡剂、润湿剂、防缩孔剂、分散剂和催化剂。添加剂按照本领域技术人员已知的常规量使用, 例如相对于涂料组合物的固含量为 0.1-5 重量%。

[0086] 水基涂料组合物可例如以优选小于 20 重量%, 尤其优选小于 15 重量%的比例包含常规的涂料溶剂。这些溶剂为常规的涂料溶剂, 其可来源于例如基料的制备或单独地添加。此类溶剂的实例为上文已在包含层状硅酸盐的组合物的说明中提到的那些。此外, 本发明的涂料组合物包含水, 相对于整个涂料组合物, 优选按重量计占 50-80%, 尤其优选按重量计占 60-75%。

[0087] 水基涂料组合物具有例如按重量计 10-45%, 优选按重量计 15-35%的固含量。颜料含量和树脂固含量按重量计的比率为例如 0.05 : 1-2 : 1。对于特殊效应水基色漆涂料组合物, 优选为 0.06 : 1-0.6 : 1, 而对于纯色 (单色) 水基色漆涂料组合物, 优选更高, 例如 0.06 : 1-2 : 1, 在每种情况下都相对于固体的重量。

[0088] 为了制备水基涂料组合物, 可使用糊状树脂或分散剂, 用于碾磨或掺入颜料。

[0089] 本发明还涉及基底的多层涂覆方法, 其包括以下步骤:

[0090] 1. 将水基的赋予颜色和 / 或特殊效应的色漆组合物的色漆层施涂到任选的预涂覆的基底上;

[0091] 2. 任选地固化步骤 1 中获得的色漆层;

[0092] 3. 将透明清漆组合物的透明清漆层施涂到色漆层上, 以及

[0093] 4. 任选地与色漆层一起, 固化在步骤 3 中施涂的透明清漆层, 其中水基的赋予颜色和 / 或特殊效应的色漆组合物为如上所述的水基涂料组合物。

[0094] 本发明也涉及上述水基涂料组合物在基底的多层涂覆中的用途, 尤其是在车辆的多层涂覆或修补涂层中的用途。

[0095] 多层涂覆的优选方法包括将上述水基涂料组合物的色漆层施涂到预涂覆基底上的步骤。合适的基底是金属和塑料基底, 尤其是汽车工业已知的基底, 例如铁、锌、铝、镁、不锈钢或它们的合金, 以及聚氨酯、聚碳酸酯或聚烯烃。然而, 由工业涂覆方法形成的任何其

他所需的工业品也可作为基底被涂覆。

[0096] 就车身或车身部件涂覆而言,优选通过以下方式来施涂水基涂料组合物:喷洒到以常规方式用底漆和/或二道底漆预涂覆的车辆或车辆部件基底上。

[0097] 可在干燥或固化或湿碰湿之后,任选在短暂地晾干之后,将透明清漆层施涂到色漆层上。合适的透明清漆组合物原则上为例如车辆涂料中常规的任何已知的无颜料或透明有颜料的涂料组合物。在此处,它们可包含单组分或双组分溶剂基的或水基的透明清漆组合物。最终涂层可在室温下固化或在例如最高 80°C,优选 40-60°C 的较高温度下强制固化。然而,它们也可在例如 80-160°C 的较高温度下被固化。固化温度由使用领域以及由任选的固化剂的类型确定。

[0098] 根据本发明的涂料组合物和方法可特别有利地用在车辆修补涂层中。在车辆修补涂层中,通常通过混合不同颜色的色调来制备具有特殊颜色和/或效应的有颜料涂料组合物,从而为涂层提供期望的颜色和/或效应。因此,根据本发明的涂料组合物也可被用作例如“调漆系统”的组分,如具体地讲用于车辆修补涂层,以产生赋予颜色和/或特殊效应的色漆涂料组合物。已知的是,这样的调漆系统基于包含彩色和/或特殊效应颜料和任选的进一步组分(例如基料组分)的限定数量的单独标准化混合组分,能够将其按照混合配方进行混合,以得到具有期望颜色和/或特殊效应的涂层。

[0099] 以下实施例旨在更详细地说明本发明。所有份数和百分比均按重量计,除非另外指明。

## 实施例

### [0100] 实施例 1

#### [0101] 制备聚氨酯分散体 A 和 B

[0102] 首先,将 20.36 重量份的聚碳酸酯二醇(根据本发明的聚碳酸酯二醇 A;比较例聚碳酸酯二醇 B)、6.5 重量份的丙酮以及 0.004 重量份的二月桂酸二丁基锡引入装有搅拌器、冷凝器和热电偶的四颈玻璃反应器,然后将混合物加热至 50°C 并匀化。在该温度下,将 9.3 重量份的异佛尔酮二异氰酸酯在 30 分钟内均匀加入。然后添加 0.5 重量份的丙酮。将温度保持在 50°C,直到达到 6.8-7.2% (相对于溶液)的 NCO 含量。一旦达到该 NCO 含量后,即添加 1.88 重量份的二羟甲基丙酸、1.04 重量份的二甲基异丙胺以及 0.5 重量份的丙酮。然后,将温度保持在 50°C,直到达到 3.1-3.4% (相对于溶液)的 NCO 含量。一旦达到该 NCO 含量后,即关闭加热,在 10 分钟内添加 48.0 重量份的去离子水。然后,立即在 5 分钟内添加溶于 11.32 重量份水中的 0.64 重量份乙二胺的混合物。然后将温度升至 70°C,进行真空蒸馏以除去丙酮。接下来,通过添加去离子水,形成按重量计 35% 的固含量。

[0103]

聚氨酯分散体	A (根据本发明)	B (比较例)
聚碳酸酯二醇	液体聚碳酸酯二醇 A (得自 Asahi Kasai 的 Duranol <sup>®</sup> T5652; 基于 1,6-己二醇和 1,5-戊二醇 50:50 混合物的聚合物; OH 值为 51-61mg KOH/g, 数均摩尔质量为 2000g/mol; 熔点为 <math>\leq -5^{\circ}\text{C}</math>)	固体聚碳酸酯二醇 B (得自 Asahi Kasai 的 Duranol <sup>®</sup> T6002; 基于 1,6-己二醇的聚合物; OH 值为 51-61mg KOH/g, 数均摩尔质量为 2000g/mol; 熔点为 40-50 $^{\circ}\text{C}$ )

[0104] 实施例 2[0105] 制备包含效应颜料的色漆涂料组合物

[0106] 制备了含水色漆涂料组合物 A 和 B (BC A 和 BC B)

[0107] BC A (根据本发明):

[0108] 按以下顺序混合了以下组分:

[0109] 3.8 重量份的正戊醇

[0110] 4.4 重量份的正丙醇

[0111] 4.4 重量份的丙二醇单甲醚 (Dowanol<sup>®</sup> PM)

[0112] 10.9 重量份的去离子水

[0113] 3.5 重量份的 N,N-二甲基乙醇胺的 10% 的溶液

[0114] 2.2 重量份的分散和钝化的磷酸化丙烯酸。(\*)

[0115] 8.7 重量份的可商购获得的效应颜料 (Xirallic T60-23SW-Galaxy Blue-Merck)

[0116] 16.4 重量份的含水丙烯酸胶乳 (US 7,825,173, 实施例 1 的含水基料胶乳)

[0117] 9.2 重量份的去离子水

[0118] 30.4 重量份的聚氨酯分散体 A

[0119] 5.0 重量份的可商购获得的增稠剂 (Viscalex HV30-Ciba) 的 10% 的水溶液

[0120] 最终 pH: 7.5-7.8

[0121] 最终粘度: 1700-2500mPas (在 Brookfield 粘度计 RVF 上以 5RPM 测得)

[0122] BC B (比较例)

[0123] 按以下顺序混合了以下组分:

[0124] 3.8 重量份的正戊醇

[0125] 4.4 重量份的正丙醇

[0126] 4.4 重量份的丙二醇单甲醚 (Dowanol<sup>®</sup> PM)

[0127] 10.9 重量份的去离子水

[0128] 3.5 重量份的 N,N-二甲基乙醇胺的 10% 的溶液

[0129] 2.2 重量份的分散和钝化的磷酸化丙烯酸。(\*)

[0130] 8.7 重量份的可商购获得的效应颜料 (Xirallic T60-23SW-Galaxy Blue-Merck)

[0131] 16.4 重量份的含水丙烯酸胶乳 (US 7,825,173, 实施例 1 的含水基料胶乳)

[0132] 9.2 重量份的去离子水

[0133] 30.4 重量份的聚氨酯分散体 B

[0134] 5.0 重量份的可商购获得的增稠剂 (Viscalex HV30-Ciba) 的 10% 的水溶液

[0135] 最终 pH :7.5-7.8

[0136] 最终粘度 :1700-2500mPas (在 Brookfield 粘度计 RVF 上以 5RPM 测得)

[0137] (\*) 磷酸化丙烯酸通过在以下组分的异丙醇中的自由基聚合反应而获得 :苯乙烯 (30 重量份) / 丙烯酸 -2- 乙基己基酯 (17.5 重量份) / 甲基丙烯酸 -2- 乙基己酯 (20 重量份) / 甲基丙烯酸 -2- 羟乙酯 (15 重量份) / 丙烯酸 (10 重量份) / 甲基丙烯酰氧磷酸酯 (7.5 重量份, MOP = 甲基丙烯酸羟乙酯和多磷酸的反应产物) ;最终固体 :60%

[0138] 在室温下的密闭容器中,所述 BC A 和 BC B 的粘度稳定性符合时间 (t) 的函数。

		粘度*(mPas)		
		t=0	t=7 个月	t=8 个月
[0139]	BC A	1752	2024	2100
	BC B	1900	不可测	不可测

[0140] \*粘度在 Brookfield 粘度计 RVF 上以 5RPM 测得

[0141] 结果清楚地表明,与比较例色漆涂料组合物 (BC B) 相比,根据本发明制备的色漆涂料组合物 (BC A) 具有显著提高的稳定性。在 7 个月后,由于组合物的不稳定性,比较例 BC B 不能再继续处理。涂料比较例 BC B 的粘度已增大到无法测量的粘度。