

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 7/04

C09D175/04 C08J 3/09



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00816407.X

[43] 公开日 2003年3月12日

[11] 公开号 CN 1402755A

[22] 申请日 2000.10.4 [21] 申请号 00816407.X

[30] 优先权

[32] 1999.10.6 [33] US [31] 09/413,660

[86] 国际申请 PCT/US00/27288 2000.10.4

[87] 国际公布 WO01/25320 英 2001.4.12

[85] 进入国家阶段日期 2002.5.29

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·W·奥内尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 邵红

权利要求书2页 说明书13页

[54] 发明名称 用含非腐蚀性溶剂涂料组合物涂布热塑性基材的方法

[57] 摘要

一种涂布热塑性基材的方法，包括将溶剂基涂料组合物涂于基材上并在室温至125℃下固化该涂料组合物以在基材上形成均匀光滑薄膜；其中该涂料组合物含有约45至80wt%的成膜粘结剂和20至55wt%的有机液体载体；其中粘结剂含有(A)按粘结剂的重量计为40至90wt%的选自丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚氨酯多元醇的聚合物；和(B)按粘结剂重量计为10至60wt%的有机聚异氰酸酯交联剂；和其中按用于涂料组合物中的有机液体载体的重量计，用于涂料组合物的有机液体载体包括至少50wt%的乙酸叔丁酯；本发明方法还可应用于涂布大漆，即不含交联剂如聚异氰酸酯的涂料组合物。

1. 一种涂布热塑性基材的方法，包括将溶剂基涂料组合物涂于基材上并在室温至 125℃下固化该涂料组合物以在基材上形成均匀光滑薄膜；

5 其中该涂料组合物含有约 45 至 80 wt% 的成膜粘结剂和 20 至 55 wt% 的有机液体载体；其中粘结剂基本上由以下物质组成：

(A) 按粘结剂的重量计为 40 至 90 wt% 的选自丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚氨酯多元醇的聚合物；和

10 (B) 按粘结剂重量计为 10 至 60 wt% 的有机聚异氰酸酯交联剂；和

其中用于涂料组合物的有机液体载体由占用于涂料组合物中的有机液体载体重量的至少 50 wt% 的乙酸叔丁酯和占该有机液体载体重量的至多 50 wt% 的其它相容有机溶剂组成。

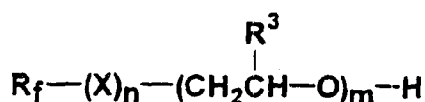
2. 权利要求 1 的方法，其中按用于组合物中的有机液体载体的重量计，有机液体载体由 75 至 90 wt% 的乙酸叔丁酯和 10 至 25 wt% 的相容有机溶剂组成。

3. 权利要求 2 的方法，其中丙烯酸多元醇包括(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸羟烷基酯的具有重均分子量 2,000 至 20,000 的聚合单体，而有机聚异氰酸酯选自芳族聚异氰酸酯、脂族聚异氰酸酯和脂环族聚异氰酸酯。

4. 权利要求 3 的方法，其中丙烯酸多元醇为氟化丙烯酸多元醇。

5. 权利要求 3 的方法，其中有机聚异氰酸酯为有机聚异氰酸酯与具有如下通式表示的全氟醇反应的氟化聚异氰酸酯：

25



其中 R_f 为具有至少 4 个碳原子的含氟烷基的基团， X 为二价基团， R^3 为 H 或具有 1 至 4 个碳原子的烷基， n 为 0 至 1 和 m 为 0 至 30，条件是若 n 为 0，则 m 必须等于或大于 1，若 m 为 0，则 n 为 1；其中约 0.1 至 33 mol% 的活性异氰酸酯基团与氟化单官能醇反应。

30

6. 权利要求 4 的方法, 其中 R_f 为具有 4 至 20 个碳原子的含氟烷基的基团, X 选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$; 其中 R^4 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基, R^3 为 H 或甲基, m 为 1 至 20。

5 7. 权利要求 1 的方法, 其中粘结剂为聚酯多元醇。

8. 权利要求 1 的方法, 其中粘结剂为聚醚多元醇。

9. 权利要求 1 的方法, 其中粘结剂为聚氨酯多元醇。

10. 一种涂布热塑性基材的方法, 包括将溶剂基涂料组合物涂于基材上并在室温至 125°C 下固化该涂料组合物以在基材上形成均匀光滑薄膜;

其中该涂料组合物含有约 45 至 80 wt% 的成膜粘结剂和 20 至 55 wt% 的有机液体载体; 其中粘结剂基本上由选自丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚氨酯多元醇的聚合物组成; 和

15 其中用于涂料组合物的有机液体载体由占用于涂料组合物中的有机液体载体重量的至少 50 wt% 的乙酸叔丁酯和占该有机液体载体重量至多 50 wt% 的其它相容有机溶剂组成。

11. 一种根据权利要求 1 的方法涂布的塑料基材。

12. 一种根据权利要求 1 的方法涂布的基材, 具有着色底漆, 在该底漆上面涂布清漆层, 将上述涂层干燥并固化。

20

用含非腐蚀性溶剂涂料组合物涂布热塑性基材的方法

5

发明背景

发明领域

本发明涉及用含不腐蚀基材的非腐蚀性溶剂的涂料组合物涂布热塑性基材的方法，该方法提供一种光滑、均匀且无缺陷并覆盖基材中的缺陷的罩面层。

10 现有技术的描述

ABS(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)、聚乙烯、聚丙烯、氯化聚烯烃、聚碳酸酯、聚氯乙烯等的热塑性部件广泛用于汽车和卡车中，特别是用于汽车和卡车内中。常规涂料组合物含腐蚀此类热塑性部件表面的溶剂如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲乙酮、丙二醇单甲基醚乙酸酯等。这些常规涂料组合物在固化时，将在热塑性部件或基材中留下一些缺陷。为遮盖这些缺陷，首先涂布密封剂并在涂布面漆前将其至少部分干燥。使用的另一工艺是涂布一层常规溶剂基涂料组合物，并使其固化，将所得涂层打磨或砂磨，然后涂布通常能遮盖热塑性基材缺陷的第二涂层。

20 可使用不腐蚀热塑性基材的水性涂料组合物，当该涂料组合物固化时，不会通过涂层在塑料基材上留下如使用其中溶剂会腐蚀塑料基材的溶剂基涂料组合物所出现的缺陷，水性涂料组合物一般不能提供与溶剂基涂料相同的高性能。

因此，特别需要的是，使用在室温或相当低温度下固化的溶剂基涂料组合物来涂布热塑性基材，其中该组合物的溶剂不腐蚀热塑性基材，同时仍然为涂料组合物的优良溶剂并且优选不是造成空气污染问题的受管制的溶剂。

发明概述

30 一种涂布热塑性基材的方法，包括将溶剂基涂料组合物涂于基材上并在室温至 125℃下固化该涂料组合物以在基材上形成均匀光滑薄膜，其中该涂料组合物含有约 45 至 80 wt% 的成膜粘结剂和 20 至 55 wt% 的有机液体载体；其中粘结剂含有

(A)按粘结剂的重量计为 40 至 90 wt % 的选自丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚氨酯多元醇的聚合物；和

(B)按粘结剂重量计为 10 至 60 wt % 的有机聚异氰酸酯交联剂；和

5 其中用于涂料组合物中的有机液体载体包括按用于涂料组合物中的有机液体载体计至少 50 wt % 的乙酸叔丁基酯。

本发明方法还可用于涂布大漆，即不含交联剂如聚异氰酸酯的涂料组合物。

发明详述

10 本发明方法提供将溶剂基涂料组合物用于涂布塑料基材，该溶剂基涂料组合物在室温下固化、不腐蚀基材并能遮盖基材中的某些缺陷。按用于组合物中的有机液体载体的总重量计，该涂料组合物包含至少 50 wt % 的乙酸叔丁酯和至多 50 wt % 的相容有机溶剂。该组合物优选包含至少 75 至 90 wt % 的乙酸叔丁酯和 10 至 25 wt % 的相容有机溶剂。该组合物含有占组合物总重量的 45 至 80 wt % 的成膜粘结剂和相应 20 至 55 wt % 的有机液体载体。该成膜粘结剂按粘结剂的重量计由 40 至 90 wt % 丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚氨酯多元醇和 10 至 60 wt % 有机聚异氰酸酯交联剂组成。

15 可通过本发明方法涂布的用于制备各种部件的典型塑料基材为聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯，氯化聚烯烃；聚碳酸酯，聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯，聚氟乙烯，聚酯如聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯共混物，丙烯酸类聚合物如聚(乙烯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯)，聚(乙烯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯)，ABS，聚合物共混物如聚碳酸酯/ABS，增强聚合物如聚丙烯/玻璃纤维、聚碳酸酯/玻璃纤维，聚酰胺/玻璃纤维和热塑性弹性体如聚酯弹性体。

20 用于该涂料组合物的有机液体载体中的不腐蚀这些塑料基材并有助于遮盖基材中的各种表面缺陷如展开的主溶剂是乙酸叔丁酯。乙酸叔丁酯很容易加入含异氰酸酯的涂料组合物中并且不会与涂料的异氰酸酯组分反应。它还是很多聚合物如丙烯酸类、聚酯、聚醚、聚氨基酯的良溶剂，与通常用于涂料组合物中的很多溶剂和其它组分相容。特别是，乙酸叔丁酯容易在室温和该温度以上挥发，而使由

其配制的涂料快速干燥。可使用至多 50 wt% 的其它相容溶剂如乙二醇醚如正丙氧基丙醇，醇如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇，和分子量酯如乙酸 2-乙基己酯。相容是指可与乙酸叔丁酯共混的溶剂并作为用作涂料组合物粘结剂的溶剂。

- 5 下面给出不能使用的腐蚀性溶剂，因为这些溶剂腐蚀一种或多种上述塑料基材或造成在这些基材上形成的涂层使基材的这些缺陷透过基材上形成的罩面层现出来：酮如甲乙酮，甲基异丁基酮，甲基戊基酮，1,4-戊二酮，低分子量酯如乙酸乙酯、乙酸己酯，和令人吃惊的是乙酸叔丁酯的异构体，即乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯和乙酸异丁酯；芳烃如甲苯和二甲苯。根据塑料基材和其制备条件，可
10 使用至多 30 wt% 的这些腐蚀性溶剂（按组合物中的有机液体载体计），但优选在涂料组合物中不使用这些溶剂。

用于本发明方法的涂料组合物主要用作着色底漆或单道漆，该涂料组合物含有固体着色颜料或金属片颜料或其混合物，并涂于塑料
15 基材上，若需要接着可用清漆涂料组合物顶涂或面涂。该涂料组合物可作为着色单道漆涂布。此外，用于本发明方法的涂料组合物可用常规喷涂装置或静电喷涂装置涂布，并根据使用的塑料基材，在室温至高达 125℃ 的温度下固化，以减少干燥时间。

在某些情况下，本发明的方法用于将清漆直接涂于塑料基材
20 上。例如，若塑料基材具有所需的颜色，则将清漆直接涂于基材上并使基材中的展开痕迹或缺陷不透过显示出来。

用于由本发明方法使用的涂料组合物中的丙烯酸类多元醇通过常规聚合工艺制备，其中将单体、溶剂和聚合引发剂在 1-24 小时，
25 优选 2-8 小时内投入常规聚合反应器中，在该反应器中将这些组分加热至约 60-175℃，优选约 140-170℃。丙烯酸类多元醇具有重均分子量约 2,000 至 20,000，优选约 5,000 至 10,000。

分子量通过使用聚苯乙烯作为标准物的凝胶渗透色谱测定。

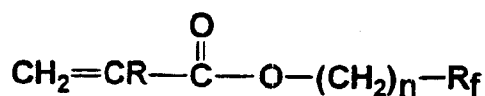
用于形成丙烯酸类多元醇的典型聚合引发剂为偶氮类引发剂如偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮-双(氰基环己烷)，过乙酸酯如过乙酸叔丁
30 酯，过氧化物如二叔丁基过氧化物，苯甲酸酯如过苯甲酸叔丁酯，辛酯如过辛酸叔丁酯等。

可用于本发明方法的典型溶剂是酮如甲基戊基酮、甲基异丁基

酮、甲乙酮，芳烃如甲苯、二甲苯、碳酸亚烷基酯如碳酸异丙烯酯、正甲基吡咯烷酮、醚、酯、乙酸酯和上述任何物质的混合物。

用于形成丙烯酸类多元醇的典型可聚合单体为在烷基中具有 1 至 18 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯，即丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯；其它可用的单体是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或这些单体的任何混合物；和在烷基中具有 1 至 4 个碳原子的(甲基)丙烯酸羟烷基酯，即丙烯酸羟烷基酯和甲基丙烯酸羟烷基酯，如丙烯酸羟甲基酯、甲基丙烯酸羟甲基酯、丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、丙烯酸羟丙基酯、丙烯酸羟丁基酯、甲基丙烯酸羟丁基酯等。可使用的其它单体是丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、羟甲基丙烯酰胺等。

为改进可清洁性，按丙烯酸多元醇计可使用约 0.1 至 5.0 wt % 的含氟烷基单体。可使用的氟碳单体由如下通式表示：



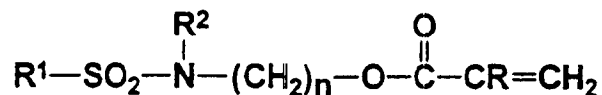
其中 R 为氢或具有 1 至 2 个碳原子的烷基，n 为 1 至 18 的整数，R_f 为具有至少 4 个碳原子的氟烷基，优选为含 4-20 个碳原子并任选含一个氧原子的直链或支链氟烷基。

典型的可用含氟烷基的单体是甲基丙烯酸全氟甲基乙酯、甲基丙烯酸全氟乙基乙酯、甲基丙烯酸全氟丁基乙酯、甲基丙烯酸全氟戊基乙酯、甲基丙烯酸全氟己基乙酯、甲基丙烯酸全氟辛基乙酯、甲基丙烯酸全氟癸基乙酯、甲基丙烯酸全氟月桂基乙酯、甲基丙烯酸全氟硬脂基乙酯、丙烯酸全氟甲基乙酯、丙烯酸全氟乙基乙酯、丙烯酸全氟丁基乙酯、丙烯酸全氟戊基乙酯、丙烯酸全氟己基乙酯、

丙烯酸全氟辛基乙酯、丙烯酸全氟癸基乙酯、丙烯酸全氟月桂基乙酯、丙烯酸全氟硬脂基乙酯等。优选其中全氟烷基含 4 至 20 个碳原子的甲基丙烯酸全氟烷基乙酯。

其它可使用的含氟烷基单体由如下通式表示：

5



其中

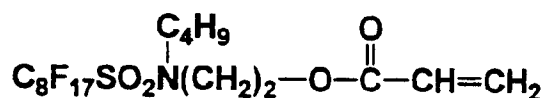
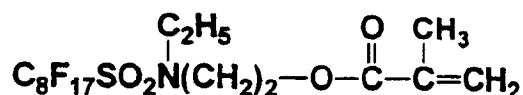
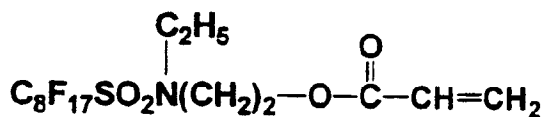
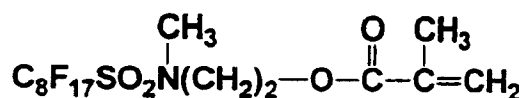
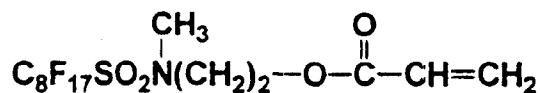
R 定义如上，

R¹ 为具有 4-12 个碳原子的氟烷基，

10 R² 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基，和

n 为 1 至 4 的整数。

这些单体中的典型单体是如下单体：



形成高质量涂料的优选氟化丙烯酸多元醇包括在烷基中具有 2 至 6 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯、在烷基中具有 2 至 8 个碳原子的丙烯酸烷基酯、在烷基中具有 2 至 4 个碳原子丙烯酸羟烷基酯、苯乙烯和在烷基中具有 4 至 20 个碳原子的甲基丙烯酸全氟烷基乙酯的聚合单体。特别优选的聚合物含甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、丙烯酸羟丙基酯和上述含氟烷基的单体。

另一优选的氟化丙烯酸多元醇包括在烷基中具有 2 至 6 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯、在烷基中具有 2 至 8 个碳原子的丙烯酸烷基酯、苯乙烯、甲基丙烯酸亚烷基二醇酯和在烷基中具有 4 至 20 个碳原子的甲基丙烯酸全氟烷基乙酯的聚合单体。特别优选的聚合物包括甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸亚乙基三甘醇酯和上述甲基丙烯酸全氟烷基乙酯单体。

可用于形成本发明方法中使用的涂料组合物的典型聚酯多元醇为二羧酸与多元醇的聚酯。这些聚酯为羟基官能的，具有数均分子量 200 至 10,000。可使用的典型酸和酸酐是脂族二羧酸如马来酸、马来酸酐、己二酸和癸二酸以及 1,12-十二烷二酸；芳族二羧酸和酸酐如邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸，脂环族二羧酸如六氢邻苯二甲酸和其酸酐。可使用的典型的醇是 1,4-丁二醇、1,6-丁二醇、乙二醇、三羟甲基丙烷、1,4-环己烷二甲醇、己内酯多元醇和二己内酯多元醇。可使用的市购聚酯的例子是购自 Bayer 的“Desmophens”如“Desmophen”1652、1700 和 R12A。可使用的己内酯聚酯是购自 Union Carbide 的“Tone”多元醇。

可用于形成本发明方法中使用的涂料组合物的典型聚醚多元醇为二醇与聚醚二醇的聚醚多元醇，如“Terathane”，其为 1,4-丁二醇与聚醚二醇的聚醚多元醇。也可使用聚丙二醇醚多元醇。

可用于形成本发明方法中使用的涂料组合物的典型聚氨酯多元醇为上述丙烯酸多元醇、聚酯多元醇或聚醚多元醇的任何一种通过使用足够量的多元醇与聚异氰酸酯反应形成的羟基封端的聚氨酯多元醇。为形成上述聚氨酯多元醇，可使用以下用于形成涂料组合物的任一聚异氰酸酯。

本发明方法用的涂料组合物含有有机聚异氰酸酯交联剂。可使用常规芳族、脂族、脂环族异氰酸酯、三官能异氰酸酯和多元醇与

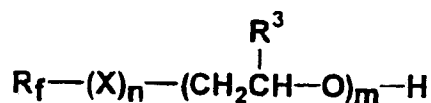
二异氰酸酯的异氰酸酯官能加合物中的任何一种。一般可用的二异
 氰酸酯是 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚
 联苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、双环己基二异氰酸酯、四亚
 甲基二甲苯二异氰酸酯、乙基亚乙基二异氰酸酯、2,3-二甲基亚乙
 5 基二异氰酸酯、1-甲基三亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚环戊基二异氰
 酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,5-萘
 二异氰酸酯、双-(4-异氰酸根络环己基)-甲烷、4,4'-二异氰酸酯二
 苯醚等。

可使用的典型三官能团异氰酸酯是三苯甲烷三异氰酸酯、
 10 1,3,5-苯三异氰酸酯、2,4,5-甲苯三异氰酸酯等。还可使用二异氰
 酸酯的低聚物，如以商品名“Desmodur” N-3390 出售的六亚甲基二
 异氰酸酯的三聚体。

可使用由有机聚异氰酸酯与多元醇反应形成的异氰酸酯官能加
 合物。可用上述任一聚异氰酸酯与多元醇一起形成加合物。可使用
 15 多元醇如 1,4-丁二醇、三羟甲基链烷（如三羟甲基丙烷）。一种可
 用的加合物是四甲基二甲苯胺二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的反应产
 物并以商品名“Cythane” 3160 出售。

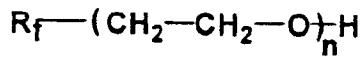
还可以使用氟化聚异氰酸酯，其为有机聚异氰酸酯与如下通式
 表示的氟化单官能醇的反应产物

20



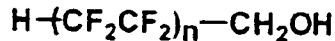
其中 R_f 为上面定义的具有至少 4 个碳原子的含氟烷基基团，优选任
 选地含氧原子如醚基或可含 1 至 5 个氟原子或 1 至 5 个氢原子的具
 有 4 至 20 个碳原子的直链或支链氟烷基。 R_f 优选为具有 4 至 20 个
 25 碳原子的全氟烷基， R_f 最优选为含 6 至 12 个碳原子的全氟烷基。 X
 为二价基团，优选 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ ，其中 R^4 优选为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。 R^3 为 H 或具有 1
 至 4 个碳原子的烷基，优选 H 和甲基， n 为 0 至 1， m 为 0 至 30，条
 30 件是若 n 为 0，则 m 必须大于或等于 1，若 m 为 0，则 n 为 1，若 X
 为 $-\text{O}-$ ，则 m 必须大于或等于 1； m 优选为 1 至 20。

下面是优选的氟化单官能醇

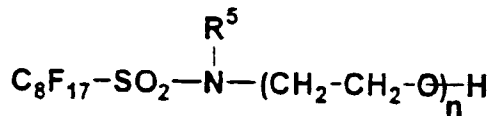


其中 R_f 为具有 6 至 12 个碳原子的全氟烷基, n 为 5 至 15;

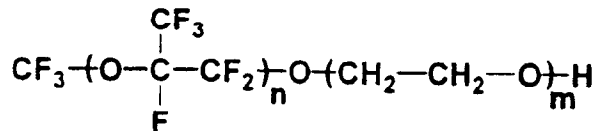
5



其中 n 为 1 至 6;



10 其中 R^5 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基, n 为 1 至 30;



其中 n 为 0 至 10 和 m 为 1 至 20; 和

15 $R_f-CH_2-CH_2-OH$ 其中 R_f 如上定义。

氟化有机聚异氰酸酯通过常规技术制备, 其中将氟化单官能醇和有机聚异氰酸酯与任选的溶剂和催化剂一起在约 0.1 至 4 小时内加入反应容器中, 并加热至约 50 至 120°C, 优选 60 至 85°C。

20 将有机聚异氰酸酯的约 0.1 至 33 mol% 活性异氰酸酯基团与氟化单官能醇反应, 留下足够量的未反应异氰酸酯基团, 以在固化时与组合物的其它组分的官能团反应形成交联组合物。优选将约 0.1 至 10 mol% 活性异氰酸酯基团与氟化单官能醇反应, 以提供更低成本的氟化有机聚异氰酸酯, 其可与具有和异氰酸酯反应来形成交联组合物的基团的其它成膜聚合物组分一起使用。

25 在用于本发明方法的涂料组合物有颜色时, 它含有的颜料中颜料与粘结剂的比例为 0.1/100 至 200/100。使用的典型颜料是金属

氧化物如二氧化钛，各种颜色的铁氧化物，氧化锌，炭黑，体质颜料如滑石、瓷土、重晶石、碳酸盐、硅酸盐，和各种有机着色颜料如喹吡啶酮、酞菁铜、菲、偶氮染料、阴丹酮蓝、喹吡啶酮、二酮基吡咯并吡咯、吡唑如吡唑紫、异吲哚啉酮、异吲哚酮、硫靛红、苯并咪唑啉酮等。

通常将这些颜料用分散树脂通过使用常规分散技术分散，将所得颜料分散体加入并用于本发明方法的涂料组合物混合。

若将用于本发明方法的涂料组合物用作透明涂料组合物或单一涂层，则通过按粘结剂重量计加入约 0.1 至 10 wt% 的紫外光稳定剂、屏蔽剂、猝灭剂和抗氧化剂，明显改进涂料组合物的耐候性。典型的紫外光屏蔽剂和稳定剂包括：

二苯甲酮类如羟基十二烷基氧二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、含磺酸基团的羟基二苯甲酮等。苯甲酸酯如双酚 A 的二苯甲酸酯、双酚 A 的叔丁基苯甲酸酯等。

三嗪类如三嗪的 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、羟基苯基-1,3,5-三嗪等。

三唑类如 2-苯基-4-(2,2'-二羟基苯甲酰基)-三唑、取代苯并三唑如羟基苯基三唑等。

受阻胺类如双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯)、二[4(2,2,6,6-四甲基哌啶基)]癸二酸酯等，和任何上述物质的混合物。

涂料组合物可含足够量的催化剂以在室温下快速固化组合物。通常按粘结剂的重量计使用约 0.01 至 2 wt% 的催化剂。一般可用的催化剂是三亚乙基二胺和月桂酸烷基锡如二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡、叔胺等。优选二月桂酸二丁锡。

通常在本发明组合物中按粘结剂重量计使用约 0.1 至 5wt% 的流动性控制剂，如聚丙烯酸、聚丙烯酸烷基酯、聚醚改性二甲基聚硅氧烷共聚物和聚酯改性聚二甲基硅氧烷。

通常将清漆组合物用于具有所需颜色的塑料基材上或可将其用于着色底漆上。可适宜将具有与干燥涂层相同折射率的颜料用于涂料组合物以提供低光泽或无光泽末道漆。通常可用的颜料具有颗粒尺寸约 0.015 至 50 微米，按颜料与粘结剂重量比约 1:100 至 40:100

的量来使用，并为无机硅颜料如具有折射率约 1.4 至 1.6 的二氧化硅颜料。

下面的实施例说明本发明。除非另有说明，所有份数和百分比按重量计。分子量通过凝胶渗透色谱用聚苯乙烯作为标准物测定。

5

实施例 1

通过将如下组分混合在一起制备油漆组合物：

	重量份
乙酸叔丁酯	38.00
N-丙氧基丙醇	4.86
聚己内酯二醇	25.59
合成无定形二氧化硅，蜡处理表面	13.62
2(2'-羟基-3,5'-二叔丁基-戊基苯基)苯并三唑	0.56
线性羟基封端的聚酯树脂(1,4-丁二醇、己二酸和乙二醇的聚酯，具有羟基值为 56)	6.20
二月桂酸二丁锡	0.46
受阻胺光稳定剂 (Tinuvin®292)	0.64
Imron® High Solids White Tint (预分散于低分子量丙烯酸树脂中的 77.5%二氧化钛颜料固体，其颜料与粘结剂比为 337/100)	7.18
Imron® High Solids Black Tint (预分散于低分子量丙烯酸树脂中的 48.8%炉法炭黑颜料固体，其颜料与粘结剂比为 9/100)	2.86
Imron® High Solids Orange Tint (预分散于低分子量丙烯酸树脂中的 66.4%氧化铁颜料固体，其颜料与粘结剂比为 207/100)	0.03
总计	100.00

活性剂溶液 1 通过将如下组分掺混在一起制备。

	重量份
“Desmodur” (100% 的六亚甲基二异氰酸酯的聚异氰酸酯三聚体固体)	70.00
乙酸叔丁酯	30.00
总计	100.00

- 将 4 份上述油漆组分 1 与 1 份活性剂溶液 1 掺混形成涂料组合物 1, 将该涂料组合物 1 喷涂到下面的基材上形成 25 微米厚的干膜。
- 5 将该涂层在室温下干燥 10 分钟, 然后在 70℃ 下烘烤 30 分钟, 接着观察各外观并在下表中给出。

基材类型	基材中的缺陷	涂布和干燥后的外观
ABS	因热和湿气带来的展开痕迹和表面发白	涂层光滑均匀, 无可见基材缺陷
ABS/聚碳酸酯	表面发白和来自模具的展开痕迹	光滑均匀涂层, 无可见基材缺陷
用 10 wt % 纤维玻 璃增强的 聚碳酸酯	低光泽、表面发白和来自模具的展开痕迹	低光泽、光滑均匀涂层, 无可见基材缺陷

制备下面的涂料组合物并在上面的基材上测试。

涂料组合物 2 - 用乙酸正丁酯取代油漆组合物和活化剂溶液中的所有乙酸叔丁酯。

- 10 涂料组合物 3 - 用乙酸异丁酯取代油漆组合物和活化剂溶液中的所有乙酸叔丁酯。

对于上面给出的各基材, 涂料组合物 2 或 3 都不能遮盖基材的表面缺陷。这些表面缺陷肉眼可见。乙酸叔丁酯的异构体、乙酸正丁酯和乙酸异丁酯是腐蚀溶剂, 这些溶剂配制成涂料组合物不能遮盖上述基材的表面缺陷。

15

按如上所述通过用所给溶剂取代油漆组合物和活化剂溶液中的

乙酸叔丁酯制备下面的涂料组合物 A-M。

涂料组合物	溶剂
A	甲基戊基酮
B	乙酸乙酯
C	丙酮
D	1,4-戊二酮
E	甲乙酮
F	甲基丙基酮
G	二异丁基酮
H	乙酸丙酯
I	乙酸己酯
J	丙酸丙酯
K	丁酸甲酯
L	二甲苯
M	甲苯

将上面配制的各涂料组合物 A-L 涂于上述基材上并还如上所述固化。这些涂料组合物都不能按照用乙酸叔丁酯配制的涂料组合物 1 那样遮盖基材的缺陷。

5

实施例 2

按照涂料组合物 1 制备涂料组合物 4, 不同的是从组合物中省去白色、黑色和橙色色浆, 由此提供不着色的清漆组合物。将该组合物喷涂于实施例 1 中描述的三个基材上, 并按照实施例 1 进行固化和检测。在各情况下, 生产低光泽清漆, 从涂料的表面上未观察到

10

基材的表面缺陷。

实施例 3

通过将如下组分在装有机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和热电偶的反应器中混合, 制备氟化聚异氰酸酯溶液。

部分 1	重量份
聚异氰酸酯溶液 (98.9% 的六亚甲基二异氰酸酯的固体三聚体)	3000.00
乙酸丁酯	275.00

乙酸乙酯	550.00
乙二醇单丁基醚乙酸酯	175.00
<u>部分 2</u>	
氟化烷基醇	27.20
$F(CF_2)_nCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_mH$	
其中 n 平均值为 6 和 m 平均值为 7.5	
二丁锡二月桂酸溶液	<u>0.5</u>
(在乙酸乙酯中的固含量 2%)	
总计	4027.70

将部分 1 和 2 在氮气正压下各自加入反应器中并加热至约 75 至 80℃，在此温度下保持约 2 小时并使其冷却过夜。所得氟化聚异氰酸酯溶液 I 含约 1% 的氟化组分。

5 通过将 4 重量份实施例 1 的漆组合物与 1 份上面使用的氟化聚异氰酸酯溶液 I 掺混制备涂料组合物 5。将该涂料组合物 5 喷涂于实施例 1 中描述的基材上，按实施例 1 干燥和固化，并观察各基材的外观。尽管涂料组合物 5 含一些腐蚀性溶剂，但仍然存在足够量的乙酸叔丁酯，以致观察不到各基材中的表面缺陷。

实施例 4

10 通过将如下组分一起掺混制备大漆型涂料组合物 6：69.5 份乙酸叔丁酯、20 份丙烯酸聚合物溶液（丙烯酸丁酯/丙烯酸/甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯（重量比 70/10/20）的聚合物在乙酸乙酯/乙酸丁酯溶剂共混物中的固含量为 50%）、7.18 份白色色浆（实施例 1 中描述的）、2.86 份黑色色浆（实施例 1 中描述的）和 0.03 份黄色色浆（实施例 1 中描述的）。将所得涂料组合物喷涂于实施例 1 中描述的基材上，并按照实施例 1 的工艺固化。在各情况下，基材上的涂层光滑均匀，具有光泽，在基材上未观察到缺陷。