

应用于汽车修补的水性双组分聚氨酯涂料

张发爱, 王云普^{*}, 柴春鹏

(西北师范大学高分子研究所, 兰州 730070)

摘要:回顾了汽车修补漆的历史, 重点对应用于汽车修补漆的水性双组分聚氨酯涂料进行了综述, 介绍了各种含羟基组分和异氰酸酯组分的组成、合成方法及其性能指标, 指出该类涂料是一种非常具有发展前景的汽车修补漆。

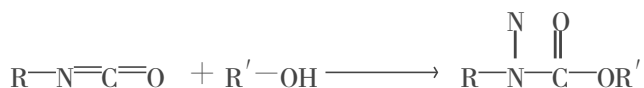
关键词:水性; 聚氨酯; 双组分; 涂料; 汽车修补

汽车修补漆是随着汽车而出现的, 最初使用天然树脂漆, 1925 年开始使用了硝基漆, 以后出现了刷涂的醇酸树脂漆; 1940 年开始使用可喷涂的醇酸树脂漆, 1950 年逐步用中油度的醇酸树脂代替短油醇酸树脂和硝基漆。70 年代, 溶剂型双组分聚氨酯涂料进入汽车修补漆市场, 并逐步成为汽车修补漆市场的主导产品。90 年代, 开发了高固体含量的双组分聚氨酯汽车修补漆, 以代替传统的溶剂型醇酸树脂漆、硝基漆以及热塑性丙烯酸树脂漆。据报道, 1994 年仅西欧就售出了 13.8 万吨双组分聚氨酯汽车修补漆。目前在西欧, 溶剂型双组分聚氨酯涂料占据了 85% 的市场份额^[1]。

汽车原车漆要求漆膜有较好的光泽、快干、良好的耐水性、耐溶剂性和耐老化性。汽车修补漆除了要达到这些性能以外, 还必须能够低温固化, 而双组分聚氨酯涂料正好能满足这些要求。由丙烯酸酯多元醇和多异氰酸酯组成的双组分聚氨酯涂料, 能室温或低温烘烤固化, 可用在汽车的金属、塑料、木材以及其它底材上。这类涂料由于使用了较多的挥发性有机化合物(VOC)作为溶剂, 因此对环境造成了严重危害。

随着各国限制挥发性有机化合物标准的出台, 对传统的溶剂型聚氨酯涂料提出了挑战。最近几年来, 又开发了水性双组分聚氨酯涂料, 并获得成功, 其主要是采用了水分散的多元醇组分, 通过在该多元醇组分中引入羧酸基团, 将其用胺中和后分散在水中; 而作为固化剂的多异氰酸酯组分可采用低至中粘度的传统固化剂或使用亲水改性的多异氰酸酯。本文综述了可用于汽车修补漆的水性双组分聚氨酯涂料的各种组成、机理及其性能。

水性双组分聚氨酯涂料的反应原理如下:



1 含羟基组分

在水性双组分聚氨酯涂料中, 可使用的含羟基多元醇有聚丙烯酸酯、聚酯、聚醚、聚氨酯水分散体等。聚丙烯酸酯具有最好的保光保色性, 漆膜耐候性、耐水性好、硬度高、干燥快、耐溶剂、机械性能好, 因而不论是在溶剂型还是在水性涂料中都得到了大量的应用。聚酯漆膜耐热性好、不泛黄、

作者简介:张发爱, 男, 38 岁, 高级工程师, 博士生, 师从王云普教授, 主要从事水性涂料和树脂的研究;

^{*} 通讯联系人, E-mail: zhangfaai@163.com.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

耐溶剂、耐候性好,但耐水性和储存稳定性差,在水性涂料中应用较少,主要作为水性聚氨酯分散体的原料。聚醚漆膜耐寒性好、耐碱性水解、粘度低,但耐油性、耐水性、机械强度、干燥性差,不太适合在水性涂料中应用。聚氨酯水分散体是在单组分聚氨酯基础上发展起来的,漆膜硬度较高,干燥快,耐水耐热性好,具有良好的发展前景。本文主要介绍聚丙烯酸酯多元醇和含羟基聚氨酯水分散体。

1.1 水溶性含羟基丙烯酸树脂

水溶性含羟基丙烯酸树脂可用溶液聚合的方法得到。首先在反应器中加入有机溶剂,升温并保持在一定温度下,滴加含有羧基、羟基的丙烯酸酯单体和引发剂等的混合物,反应完全后,降温,减压蒸馏除去部分或全部溶剂,加入中和剂和水得到。巴斯福公司的专利^[2-3]报道了一种由甲基丙烯酸羟乙(丙)酯、丙烯酸、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁基环己酯制备的丙烯酸树脂,通过采用上述方法得到丙烯酸树脂分散体,其羟值为 140mg KOH/g (固体),酸值为 40mg KOH/g (固体),数均分子量 2300,重均分子量 5800,玻璃化温度 $37\sim 81^\circ\text{C}$,用胺中和至 pH 值 $6.5\sim 9.0$ 之间,加水调整固体含量在 40% 左右。将其与各种添加剂混合后,再与常规溶剂型脂肪族聚氨酯固化剂组成水性双组分聚氨酯涂料,作为汽车面漆和汽车修补漆,可以制成有色底漆或罩面清漆。当其在着色的底漆上用作透明面漆时,它们仅引起很少的底漆早期溶解,对金属颜料的影响非常小,由此可以进行湿碰湿施工,在低温下固化,固化后的漆膜具有良好的耐化学性、耐候性以及与底漆良好的附着性,同时具有非常好的流平性和良好的涂覆性。

Ley 等^[4]优化了用于与未经改性的叔异氰酸酯型交联剂(四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的加成物)配合的水分散性丙烯酸多元醇的配方,得到了双组分水性聚氨酯涂料,施工期限超过 8h,干燥时间小于 2h,具有早期硬度,耐溶剂性发展较快,漆膜性能达到了溶剂型双组分聚氨酯涂料的指标,可满足汽车修补漆的要求。

1.2 水乳性含羟基丙烯酸树脂

水乳性含羟基丙烯酸树脂的制法如下:(a)先制备含羟基丙烯酸酯聚合物溶液,或将溶剂加入到水可分散的丙烯酸酯固体聚合物中,(b)把表面活性剂加入该聚合物溶液中,(c)将水加入聚合物溶液中形成水包油的聚合物分散体。该法可形成具有小粒径的分散体而不需要高剪切混合设备。这样的水分散体容易和水可分散的多异氰酸酯形成水性双组分聚氨酯涂料。由此制得的涂料具有低的 VOC 含量并可固化成膜。

将水可分散的聚合物溶解在溶剂中制备水分散体时,应尽可能少用有机溶剂。一般来说,只要在 100°C 以下通过低剪切混合能得到聚合物溶液即可。当所选的聚合物在 100°C 以下是液体时,就不必加入溶剂。对一个固体的高分子量的聚合物,有时需要加入 50% 的有机溶剂。正常情况下,在制备理想的高粘度丙烯酸多元醇溶液时,有机溶剂的量不应超过溶液重量的 10%。为减少溶剂的用量,可将溶剂和聚合物的混合物温度提高到 $70\sim 85^\circ\text{C}$ 。

在聚合物溶解以后,将乳化剂在搅拌下加入聚合物溶液中。使用的乳化剂可以是非离子、阴离子、阳离子表面活性剂或混合表面活性剂,其用量应尽量少,一般在 2%~10% 之间。然后在 90°C 以下,将水在搅拌下加入到聚合物溶液中,调整加水量使整个体系的固含量在 25%~65% 之间。溶剂可以留在分散体中,但是最好将其全部或部分通过真空蒸馏除去。这样制得的聚合物的粒径在 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ 之间。最后将碱性化合物,如金属的氢氧化物和胺类,加到聚合物溶液中来中和多元醇中的酸,使其容易水分散。

用该法制备的丙烯酸多元醇分散体如 Henkel 公司的 TSAX 13-680,在固含量为 62% 时,羟基

当量为 890mg KOH/g, 其 VOC 含量低于 96g/L, 粘度为 16Pa·s (25℃)^[5]。

在丙烯酸多元醇分散体中加入催化剂、流平剂、消泡剂、共溶剂等, 用量在 0~0.10%, 制成含羟基组分。共溶剂包括醋酸酯溶剂、酮类溶剂, 用量为混合组分的水 3%~7%。水的用量为混合组分的 25%~35%。

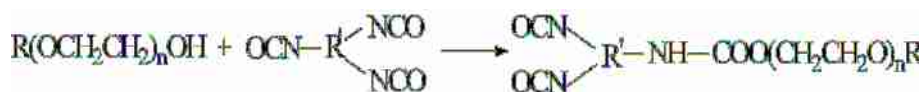
美国专利^[6]报道了该类水乳性含羟基丙烯酸树脂的合成方法。其使用的丙烯酸树脂由丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯聚合而成, 羟值为 140mg KOH/g (固体), 玻璃化温度 130~140℃, 固体含量 75%左右, 以甲戊酮为溶剂。在真空脱除溶剂后, 加入表面活性剂, 用三乙胺中和后, 乳化在水中, 其粒径为 0.9μm, 产品固含量 65%, pH 7.9, 粘度 5.5Pa·s (4#, 60rpm)。

1.3 含羟基聚氨酯分散体的合成

含羟基聚氨酯分散体一般由聚酯多元醇与多异氰酸酯反应后再与含羧基二元醇单体反应至无 NCO 基团, 中和羧基基团后即可溶解或分散在水中。中国专利^[7]使用聚酯多元醇、异佛尔酮二异氰酸酯、二羟甲基丙酸在 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂和二甲基锡催化剂存在下反应至无剩余 NCO。用二甲基乙醇胺中和后加水搅拌得到含羟基聚氨酯分散体。该分散体在与未经改性的溶剂型多异氰酸酯混合后, 仍需要加入乳化剂组分来提高体系的混溶性。

2 异氰酸酯组分

传统的亲油多异氰酸酯与水分散性多元醇由于极性差别, 较难混合在一起, 因此水性双组分聚氨酯涂料一般使用较低粘度的亲油性多异氰酸酯作为固化剂, 并采用高速搅拌的方法使之乳化在水中。通过对亲油的多异氰酸酯进行亲水改性, 就会制得较易分散 (手工搅拌) 在水中的多异氰酸酯。多异氰酸酯亲水改性的方法有: (1) 使用亲水的聚醚多元醇的羟基烷基醚进行非离子亲水改性^[8~13]; (2) 在其分子中引入阴离子或阳离子基团进行离子改性^[14~16]; (3) 用以上两种方法进行混合改性^[17~19]。而最主要和最常见的方法是用聚乙二醇或聚乙二醇-聚丙二醇单甲醚与多异氰酸酯反应, 在其分子中引入亲水的乙氧基单元(CH₂CH₂O), 其反应式如下:



式中 R 为 CH₃, C₄H₉ 等, R' 代表多异氰酸酯中的烃基。

亲水改性的多异氰酸酯主要是亲水改性脂肪 (环) 族多异氰酸酯, 如 HDI 三聚体 (Bayer 公司 Bayhydur XP-7063, Rhodia 公司 Rhodocoat WT2092, 2102 等), IPDI 三聚体等。如丙烯酸树脂与亲水改性的多异氰酸酯配合用于修补底漆和面漆^[20]。

中国专利^[2,7]报道了使用未经改性的、亲油的溶剂型多异氰酸酯, 如低粘度 HDI 二聚物和三聚体的混合物、HDI 三聚体与含脲基甲酸酯的异氰酸酯的混合物、IPDI 三聚体与含脲基甲酸酯的异氰酸酯的混合物, 它们与含羟基组分聚氨酯水分散体配合, 制备水性双组分聚氨酯涂料, 可用于汽车漆和汽车修补漆, 降低了溶剂含量, 可在室温下固化, 也可在较高的温度下固化, 比传统的聚氨酯水分散体有更高的硬度、更好的光泽及耐溶剂性。

使用亲水改性的多异氰酸酯尽管提高了与水性含羟基组分的混溶性, 但同时也提高了漆膜的水敏感性, 因此在实际上更多地采用亲油多异氰酸酯和亲水改性多异氰酸酯的混合物, 以满足汽车修补漆市场上多采用手工或机械搅拌混合方法, 同时达到较高的耐水性的要求。

3 水性双组分聚氨酯涂料的性能

汽车修补漆用的水性双组分聚氨酯涂料的含羟基组分中通常要加入流平剂、消泡剂、催化剂、光稳定剂、增稠剂和有机共溶剂等助剂,再与多异氰酸酯组分混合后加水调整粘度,用喷涂法施工。水乳化型^[5]和聚氨酯分散体型^[7]水性双组分聚氨酯涂料性能如表 1 所示。

从水乳化型和聚氨酯分散体型双组分涂料的性能指标来看,涂料的干燥时间、光泽、硬度和耐溶剂性基本上达到了溶剂型涂料的要求。文献^[5]还报道,催化剂的量增加,不粘时间和全干时间减少,而涂料的物理性能(柔韧性和硬度)不变;7d 后,漆膜已经得到高度交联,有非常好的耐溶剂性,能超过 200 次甲乙酮双面擦拭;涂料的不粘时间和全干时间与—NCO/—OH 的比例无关;随着异氰酸酯交联剂粘度的增加,漆膜的摆杆硬度增加,耐溶剂性相应增加。

聚酯和丙烯酸 的杂合分散体与 HDI 脲二酮和异氰脲酸酯配合,制备的汽车修补清漆,不需要高速搅拌设备,容易混合在一起,具有良好的性能^[21]。由 TMXDI 和 IPDI 在高温下反应后再与聚乙二醇甲醚和乙醇反应制备的碳化二亚胺,配合 HDI 脲二酮/三聚体和水溶性丙烯酸树脂,制备汽车修补清漆和色漆^[22]。

表 1 水性双组分聚氨酯漆膜性能

	水乳化型 ^a	聚氨酯分散体型 ^b
干燥时间/h		
指压干	4	/
全干	24	/
光泽(20°/60°)	96/110	85/81.5
显映度(DOI)	90	/
冲击强度((英尺·磅)		
正冲、反冲	>160	>160
铅笔硬度	H	>H
耐甲乙酮擦洗,次	>200	>200
耐化学品性(24h)		
10%盐酸、10%NaOH	通过	通过
10%醋酸	起泡	通过
10%硫酸	通过	/
二甲苯	印记	/
甲乙酮	印记	通过
乙醇、汽油	通过	/

使用的固化剂: a—HDI 脲基甲酸酯型和 HDI 三聚体异氰脲酸酯混合物;b—亲水改性 HDI 三聚体。

4 结束语

用于汽车修补的水性双组分聚氨酯涂料已经商品化,其 VOC 比溶剂型聚氨酯涂料低很多,可满足任何严格的溶剂排放法规。但是由于其组分中仍然含有乳化剂或有较高的酸值,因此漆膜的耐水性和耐溶剂性等性能仍需继续改进,另外难以制成较厚而不起泡的涂膜。水性双组分聚氨酯涂料正在逐步取代传统的溶剂型涂料,随着环保法规的日益严格,它必将占据更大的市场份额。

参考文献:

[1] Sonntag M, Surface Coatings International, 1999, (9): 456~459.

- [2] 布尔玛恩 M, 尼恩浩斯 E, 里恩克 H-P, 等. 中国专利, 1162964A, 1997.
- [3] Bruennemann M, Meisenburg U, Nienhaus E, et al. USP, 5, 876, 802, 1999.
- [4] Ley D A, Fiori D E, Quinn R J. Prog Org Coat, 1999, 35, 109.
- [5] Boundreaux C J, Amir N, Thierry J. Eur coat J, 1999, (6), 30; 34.
- [6] Boudreaux C J, Fischer S A, Arora K S, et al. USP 6, 225, 398, 2001.
- [7] 布拉克维尔 R S, 陈 A T, 奥康纳 J M. 中国专利, 1230971, 1999.
- [8] Josef L H, Tillmann H, Werner K, et al. European Patent Application, EP, 540, 985, 1992.
- [9] Jacobs P B, Potter T A. USP, 5, 200, 489, 1993.
- [10] Hombach R, Reiff H, Dollhausen M. USP, 4, 663, 377, 1987.
- [11] Jacobs P B. USP, 5, 194, 487, 1993.
- [12] Brahm M, Kremer W, Schmalstieg L, et al. USP, 5, 563, 207, 1996.
- [13] Laas H-J, Hassel T, Kubitz W, et al. USP, 5, 252, 696, 1993.
- [14] Mosbach J, Laas H-J, Kubitz W. USP, 5, 098, 983, 1992.
- [15] Haeberle K. USP, 5, 583, 176, 1996.
- [16] Schwindt J, Reiff H, Kubitz W. USP, 5, 459, 197, 1995.
- [17] Laas H-J, Rettig R, Halpaap R, et al. USP, 5, 473, 011, 1995.
- [18] Watanabe S, Ibuki I. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 10, 306, 255, 1998.
- [19] Nabavi M, Jeannette T, Lyotheir A, et al. PCT International Application WO, 97/31960, 1997.
- [20] Kahl L, Bock M, Juergens E, et al. Farbe Lack, 1996, 102(3): 88.
- [21] O'Connor J M, Chen A T, Blackwell R S, et al. in: Proceedings of the Waterborne High-solids Powder Coating Symposium, New Orleans, LA, 1997, 458.
- [22] Meisenberg U, Nienhaus E, Sedemann R, et al. USP, 5, 834, 555, 1998.

Waterborne Two-Package Polyurethane Coatings for Automotive Refinishing

ZHANG Fa-ai, WANG Yun-pu^{*}, CAI Chun-peng

(Polymer Institute, Northwest Normal University, Lanzhou 730030, China)

Abstract: The composite, preparation and performance of waterborne two-package polyurethane coatings for automotive refinishing were reviewed. It indicated that properties of this type of coatings match that of traditional solvent-based polyurethane coatings. And they will replace the solvent-based coatings for automotive refinishing in near future.

Key words: Waterborne; Two-package; Polyurethane coatings; Automotive refinishing