



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109071999 B

(45) 授权公告日 2021.09.21

(21) 申请号 201780024966.0

(22) 申请日 2017.04.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109071999 A

(43) 申请公布日 2018.12.21

(30) 优先权数据
16166720.9 2016.04.22 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/059111 2017.04.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/182429 DE 2017.10.26

(73) 专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 M.格拉尔 U.克利珀特 F.里希特
S.西格蒙德 J.魏卡德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 张华 万雪松

(51) Int.Cl.
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)

审查员 张欢

权利要求书3页 说明书17页

(54) 发明名称

热潜催化的双组分体系

(57) 摘要

本发明涉及一种双组分体系,其含有包含至少一种NCO-反应性化合物的组分A)和包含至少一种多异氰酸酯的组分B),其特征在于,组分A)含有基于组分A)的总重量计 ≥ 400 至 ≤ 9500 重量ppm的水,和组分A)和/或组分B)含有至少一种热潜性的无机含锡催化剂。此外,本发明涉及用于在基材上制备涂层的方法,根据该方法可得到的涂层,所述组分A)或B)在该双组分体系中的用途和涂覆有该涂层的基材,尤其是经涂覆的汽车车身或汽车部件。

1. 双组分体系,其含有包含至少一种NCO-反应性化合物的组分A)和包含至少一种多异氰酸酯的组分B),其特征在于,组分A)含有基于组分A)的总重量计 ≥ 400 至 ≤ 9500 重量ppm的水,和组分A)和/或组分B)含有至少一种热潜性的无机含锡催化剂,该热潜性的无机含锡催化剂不具有直接的锡-碳键。

2. 根据权利要求1所述的双组分体系,其特征在于,组分A)含有 ≥ 501 至 ≤ 6500 重量ppm的水,基于组分A)的总重量计。

3. 根据权利要求2所述的双组分体系,其中组分A)含有 ≥ 700 至 ≤ 5000 重量ppm的水,基于组分A)的总重量计。

4. 根据权利要求2所述的双组分体系,其中组分A)含有 ≥ 1001 至 ≤ 4000 重量ppm的水,基于组分A)的总重量计。

5. 根据权利要求2所述的双组分体系,其中组分A)含有 ≥ 1400 至 ≤ 2400 重量ppm的水,基于组分A)的总重量计。

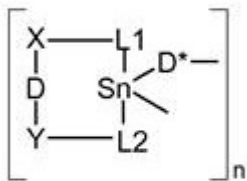
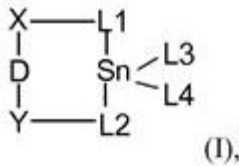
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的双组分体系,其特征在于,所述NCO-反应性化合物是多羟基化合物。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的双组分体系,其特征在于,所述多异氰酸酯是脂族和/或脂环族多异氰酸酯。

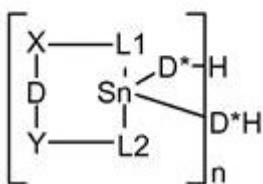
8. 根据权利要求1至5中任一项所述的双组分体系,其特征在于,所述多异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯和/或五亚甲基二异氰酸酯的衍生物。

9. 根据权利要求8所述的双组分体系,其中所述多异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯三聚体和/或五亚甲基二异氰酸酯三聚体。

10. 根据权利要求1至5中任一项所述的双组分体系,其特征在于,所述热潜性的无机含锡催化剂包含式I、II或III的环状锡化合物或其混合物:



(II), 其中 $n > 1$,

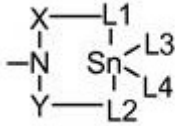


(III), 其中 $n > 1$,

其中:

D 表示 -O-、-S-或-N(R1)-

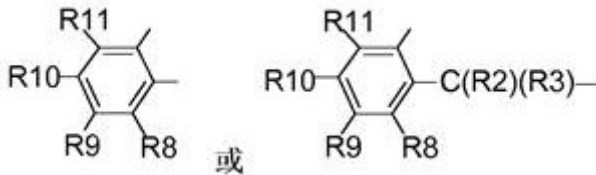
其中R1表示饱和或不饱和的,直链或支链的,脂族或脂环族基团或任选取代的芳族或芳脂族基团,其具有最多20个碳原子,其可任选地含有选自氧、硫、氮的杂原子,或者表示氢或下述基团



或者R1和L3一起表示-Z-L5-;

D* 表示 -O-或-S-;

X、Y和Z表示选自下述的相同或不同的基团:式-C(R2)(R3)-, -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-或-C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-C(R6)(R7)-的亚烷基或者下式的邻-亚芳基



其中R2-R11彼此独立地表示饱和或不饱和的,直链或支链的,脂族或脂环族基团或任选取代的芳族或芳脂族基团,其具有最多20个碳原子,其可任选地含有选自氧、硫、氮的杂原子或表示氢;

L1、L2和L5彼此独立地表示-O-、-S-、-OC(=O)-、-OC(=S)-SC(=O)-、-SC(=S)-、-OS(=O)₂O-、-OS(=O)₂-或-N(R12)-,

其中R12表示饱和或不饱和的,直链或支链的,脂族或脂环族基团或任选取代的芳族或芳脂族基团,其具有最多20个碳原子,其可任选地含有选自氧、硫、氮的杂原子或表示氢;

L3和L4彼此独立地表示-OH-、-SH-、-OR13-、-Ha1-、-OC(=O)R14-、-SR15-、-OC(=S)R16-、-OS(=O)₂OR17-、-OS(=O)₂R18或-NR19R20-,或者L3和L4一起表示-L1-X-D-Y-L2-,

其中R13至R20彼此独立地表示饱和或不饱和的,直链或支链的,脂族或脂环族基团或任选取代的芳族或芳脂族基团,其具有至多20个碳原子,其可任选地含有选自氧、硫、氮的杂原子,或表示氢。

11. 用于在基材上制备涂层的方法,包括以下步骤:

- a1) 提供基材;
- b1) 施加根据权利要求1至10中任一项所述的至少一种双组分体系;
- c1) 供热,固化涂层。

12. 用于在基材上制备涂层的方法,包括以下步骤:

- a2) 提供基材;
- b2) 施加至少一种双组分体系,所述双组分体系含有包含至少一种NCO-反应性化合物的组分A)和包含至少一种多异氰酸酯的组分B),其中组分A)和/或组分B)含有至少一种热潜性的无机含锡催化剂,该热潜性的无机含锡催化剂不具有直接的锡-碳键;

c2) 供热,固化涂层,

其特征在于,在步骤b2)中的施加期间,该双组分体系从施用气氛中吸收基于组分A)的总重量计 ≥ 400 至 ≤ 9500 重量ppm的水。

13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,在步骤b2)中的施加期间,该双组分体系吸收基于组分A)的总重量计 ≥ 501 至 ≤ 6500 重量ppm的水。

14. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,在步骤b2)中的施加期间,该双组分体系吸收基于组分A)的总重量计 ≥ 700 至 ≤ 5000 重量ppm的水。

15. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,在步骤b2)中的施加期间,该双组分体系吸收基于组分A)的总重量计 ≥ 1001 至 ≤ 4000 重量ppm的水。

16. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,在步骤b2)中的施加期间,该双组分体系吸收基于组分A)的总重量计 ≥ 1400 至 ≤ 2400 重量ppm的水。

17. 根据权利要求11至16中任一项所述的方法,其特征在于,所述基材具有完全或部分由塑料和/或金属制成的表面。

18. 涂层,其通过根据权利要求11-17中任一项所述的方法来制备或能制备。

19. 基材,其涂覆有根据权利要求18所述的涂层,其中所述基材可以是车身或是其部件。

20. 根据权利要求19所述的基材,其中所述基材是车辆的车身。

21. 根据权利要求19所述的基材,其特征在于,所述车身或其部件包含选自金属、塑料或其混合物的一种或多种材料。

热潜催化的双组分体系

[0001] 本发明涉及双组分体系,涉及在基材上,特别是在汽车车身或汽车部件上制备涂层的方法,以及可根据该方法获得的涂层。此外,本发明涉及组分A)或B)在所述双组分体系中的用途,以及涂覆有所述涂层的基材,特别是经涂覆的汽车车身或汽车部件。

[0002] 聚氨酯涂层是长期已知的并且用于许多领域。它们通常由羟基组分(组分A)和多异氰酸酯组分(组分B)通过在施用前直接混合来制备(双组分技术)。

[0003] 双组分体系中的羟基组分在水含量方面为通用规范所决定,如,水含量最大500ppm的溶剂被指定为适用于聚氨酯化学。

[0004] 然而,通常寻求更明显低于500ppm的水含量,因为羟基组分的水含量影响漆的固化反应的化学计量的变化。这例如在用于塑料涂漆的双组分聚氨酯清漆的情况中表现如下:交联比100份多元醇组分比35份固化剂。供应形式的固化剂的当量重量(NCO):306g。每当量固化剂可使用875g多元醇组分。在水含量为1000ppm时,存在0.875g(相当于0.05mol)水。这相当于通过与水得到胺的反应5%的异氰酸酯基团(NCO基团)的理论损失。通过随后的脲形成,理论上还可以消耗等量的NCO基团,因此NCO基团的总损失为最高10%。

[0005] 在由于与水反应NCO损失较高的情况下,交联的化学计量已经受到不可接受的强烈影响,因此在实践中多元醇组分中的水含量保持为低于500ppm或最大低于1000ppm。

[0006] WO 2013/076208A1公开了一种含溶剂的透明漆涂料组合物,其由一种聚丙烯酸酯组分和一种交联剂组分组成,具有基于该组合物的总量计不多于1重量%的尽可能低的水含量。然而,WO 2013/076208A1将水含量仅作为那里使用的术语“含溶剂的”的定义给出,并没有探讨交联反应。

[0007] 对于耐晒不褪色的涂层通常使用基于脂族多异氰酸酯的多异氰酸酯组分,与具有芳族键合的异氰酸酯基团的产物相比,其与羟基组分的反应明显更慢。因此,在大多数情况下必须催化该反应。另外,在可能的情况下,加热以进一步加速反应。作为催化剂,这里已证明有利的是有机锡化合物,特别是二月桂酸二丁基锡(DBTL)。这些具有不利的生态特征的一般缺点,其例如已经导致有机锡化合物的物质类别被完全禁止用于将它们作为杀生物剂掺入的船舶涂料。

[0008] 由于异氰酸酯基团和NCO-反应性基团之间的交联反应在室温下已经缓慢地,经催化明显更快地进行,因此对于双组分体系的完全配制的混合物的加工而言仅保留了时间上狭窄的加工窗口(适用期),由于催化剂的存在,该加工窗口被进一步缩短。

[0009] 喷涂,特别是用含溶剂的清漆喷涂时的另一个重要方面是固化后漆的外观。其主要在流平阶段中和干燥的第一时间内被确定,所述流平阶段是指当仍然湿的漆在基材上形成薄膜时,所述干燥的第一时间是指在当漆材料在炉中通过供热释放出溶剂并且开始的交联反应形成不间断的薄膜时。

[0010] 并不缺乏尝试开发在两种组分混合后几乎不加速交联反应、但在施用后显著加速交联反应的催化剂。例如,WO2011/051247A1描述了尤其用于涂料领域中的多异氰酸酯加聚产物,其中在热潜性无机含锡催化剂存在下多异氰酸酯与NCO-反应性化合物反应。然而,相对于按照标准使用的催化剂,特别是DBTL,以此也不能在所有双组分体系中确保为涂层剂

所需的、可再现延长的适用期。

[0011] 因此,本发明的目的是提供一种双组分体系,其在混合的组分A)和B)的情况下具有对于基材的涂层而言可再现延长的适用期,而不会不利地影响通过提高温度来使所施加的双组分体系固化的热潜性催化剂的催化活性。同时,应确保可从该双组分体系获得的涂层的物理性质,特别是硬度发展,至少等同于由现有技术已知的用非热潜性催化剂制备的涂层。

[0012] 根据本发明,该目的通过含有包含至少一种NCO-反应性化合物的组分A)和包含至少一种多异氰酸酯的组分B)的双组分体系得以达成,其特征在于,组分A)含有基于组分A)的总重量计 ≥ 400 至 ≤ 9500 重量ppm的水,并且组分A)和/或组分B)含有至少一种热潜性的无机含锡催化剂。

[0013] 令人惊讶地已发现,在含有热潜性无机含锡催化剂的双组分体系中,在组分A)中的一定量的水,优选超过对于聚氨酯化学而言规定的限值量的水,导致明显延长的适用期,而没有损害后来的对固化的催化作用。同时,所获得的涂层的物理性质,特别是硬度发展,可以保持在至少一如既往的水平。

[0014] 在第一个优选的实施方式中,组分A)含有 ≥ 501 至 ≤ 6500 重量ppm,优选 ≥ 700 至 ≤ 5000 重量ppm,特别优选 ≥ 1001 至 ≤ 4000 重量ppm,和非常特别优选 ≥ 1400 至 ≤ 2400 重量ppm的水,基于组分A)的总重量计。由此产生的优点是,适用期进一步延长并且进一步增强了热潜性催化剂的热潜性作用。此外,进一步改善了所制备的涂层的漆外观,并且使得双组分体系的施加进一步变得容易。

[0015] 在本发明范围内,水含量通过Karl Fischer滴定法,作为根据DIN 53715的体积法来测定(DIN 53715根据DIN 51777第1部分(1973年版))。水含量的测量范围为0.01- < 99%重量。

[0016] 在本发明范围内,适用期定义为漆使其粘度加倍的时间(通过在DIN杯,4mm中的流出时间的加倍来间接确定)。

[0017] 根据本发明提供,该双组分体系的至少组分A)和优选仅组分A)含有上述量范围的水。该水可以以任意途径引入到组分A)中,其中这些途径也可以相互补充,以在组分A)中达到所需的水的总量。例如,相应量的水可以由于制备的原因经由含于组分A)中的化合物,特别是NCO-反应性化合物来引入。同样可行的是,将水加入组分A)本身。

[0018] 在另一个优选的实施方式中,组分A)中的水已经单独添加和/或由于制备的原因含于NCO-反应性化合物中。

[0019] 根据本发明,术语“包含”或“含有”优选表示“基本上由.....组成”,并且特别优选表示“由.....组成”。

[0020] 根据本发明,组分A)包含至少一种NCO-反应性(异氰酸酯-反应性)化合物。将NCO-反应性化合物理解为是指可与多异氰酸酯反应生成加聚化合物,尤其是聚氨酯的化合物。在本发明范围内,多异氰酸酯是每分子具有至少两个异氰酸酯基团的化合物。

[0021] 作为NCO-反应性化合物可以使用本领域技术人员已知的具有至少1.5的平均OH或NH官能度的所有化合物。这些例如可以是低分子量的二醇(例如1,2-乙二醇,1,3-或-1,2-丙二醇,1,4-丁二醇),三醇(例如甘油,三羟甲基丙烷)和四醇(例如季戊四醇),短链多胺,但也可以是多羟基化合物,如聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚氨酯多元醇,聚硅氧烷多元醇,聚

碳酸酯多元醇,聚醚多胺,聚丁二烯多元醇,聚丙烯酸酯多元醇和/或聚甲基丙烯酸酯多元醇及其共聚物,以下称为聚丙烯酸酯多元醇。

[0022] 在另一个优选的实施方式中,所述NCO-反应性化合物是多羟基化合物。

[0023] 所述多羟基化合物优选具有质均分子量 $M_w > 500$ 道尔顿,借助于凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准物测量,特别优选800至100000道尔顿,特别是1000至50000道尔顿。

[0024] 所述多羟基化合物优选具有30-400mg KOH/g,特别是100-300KOH/g的OH值。羟值(OH值)表示在乙酰化中1g物质结合的乙酸量等价于多少mg氢氧化钾。在测定中,将样品与乙酸酐-吡啶煮沸,并且用氢氧化钾溶液滴定产生的酸(DIN 53240-2)。

[0025] 多羟基化合物的玻璃化转变温度,借助于DSC测量根据DIN EN ISO 1 1357-2来测量,优选在-150和100°C之间,特别优选在-120°C和80°C之间。

[0026] 聚醚多元醇可以以本身已知的方式,在碱催化或使用双金属氰化物化合物(DMC化合物)下通过合适的起始剂分子的烷氧基化获得。适用于制备聚醚多元醇的起始剂分子是,例如,简单的低分子量多元醇,水,具有至少两个N-H键的有机多胺,或这些起始剂分子的任意混合物。

[0027] 用于通过烷氧基化,特别是按照DMC方法制备聚醚多元醇的优选的起始剂分子尤其是简单的多元醇,如乙二醇,1,3-丙二醇和1,4-丁二醇,1,6-己二醇,新戊二醇,2-乙基-1,3-己二醇,甘油,三羟甲基丙烷,季戊四醇以及这些多元醇与下文中示例性提及的类型的二羧酸的具有羟基的低分子量酯,或这些简单多元醇的低分子量乙氧基化或丙氧基化产物,或这些改性或未改性的醇的任意混合物。适用于烷氧基化的烯化氧尤其是氧化乙烯和/或氧化丙烯,其在烷氧基化中可以以任何顺序或以混合物形式来使用。

[0028] 合适的聚酯多元醇描述于例如EP-A-0 994117和EP-A-1 273 640中。聚酯多元醇可以以已知的方式通过低分子量多元羧酸衍生物与低分子量多元醇的缩聚来制备,所述低分子量多元羧酸衍生物例如为琥珀酸,己二酸,辛二酸,壬二酸,癸二酸,十二烷二酸,四氢邻苯二甲酸酐,六氢邻苯二甲酸酐,四氯邻苯二甲酸酐,内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐,戊二酸酐,马来酸,马来酸酐,富马酸,二聚脂肪酸,三聚脂肪酸,邻苯二甲酸,邻苯二甲酸酐,间苯二甲酸,对苯二甲酸,柠檬酸或偏苯三酸,所述低分子量多元醇例如为乙二醇,二乙二醇,新戊二醇,己二醇,丁二醇,丙二醇,甘油,三羟甲基丙烷,1,4-羟基甲基环己烷,2-甲基-1,3-丙二醇,1,2,4-丁三醇,三乙二醇,四乙二醇,聚乙二醇,二丙二醇,聚丙二醇,二丁二醇和聚丁二醇,或通过环状羧酸酯如 ϵ -己内酯的开环聚合来制备。此外,还可以使羟基羧酸衍生物,例如乳酸,肉桂酸或 ω -羟基己酸,缩聚成聚酯多元醇。但是,也可以使用油脂化学来源的聚酯多元醇。这样的聚酯多元醇例如可以通过用一种或多种具有1至12个C-原子的醇使至少部分含烯属不饱和脂肪酸的脂肪混合物的环氧化甘油三酯完全开环并通过随后的该甘油三酯衍生物的部分酯交换生成在烷基中具有1-12个C-原子的烷基酯多元醇来制备。

[0029] 聚氨酯多元醇优选通过聚酯多元醇预聚物与合适的二-或多异氰酸酯的反应来制备,并且例如描述于EP-A-1 273 640中。合适的聚硅氧烷多元醇例如描述于WO-A-01/09260中,其中那里列举的聚硅氧烷多元醇可优选与其它多羟基化合物,尤其是具有较高玻璃化转变温度的那些组合使用。

[0030] 根据本发明非常特别优选的聚丙烯酸酯多元醇通常是共聚物,并且优选具有1000

至20000道尔顿,特别是1500至10000道尔顿的质均摩尔质量 M_w ,在每种情况下借助于凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标准物来测量。所述共聚物的玻璃化转变温度通常在-100至100°C之间,特别是在-50至80°C之间(根据DIN EN ISO 113557-2借助于DSC测量来测量)。

[0031] 所述聚丙烯酸酯多元醇优选具有60至250mg KOH/g,特别是70至200KOH/g的OH值,以及0至30mg KOH/g的酸值。在此,酸值表示用于中和1g各自的化合物所消耗的氢氧化钾的mg数(DIN EN ISO 2114)。

[0032] 合适的聚丙烯酸酯多元醇的制备本身是本领域技术人员已知的。它们通过具有羟基的烯属不饱和单体的自由基聚合或通过具有羟基的烯属不饱和单体与任选的其它烯属不饱和单体的自由基共聚获得,所述任选的其它烯属不饱和单体例如为丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸乙酯,丙烯酸丙酯,甲基丙烯酸丙酯,丙烯酸异丙酯,甲基丙烯酸异丙酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸异丁酯,甲基丙烯酸异丁酯,丙烯酸叔丁酯,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,丙烯酸乙基己酯,甲基丙烯酸乙基己酯,丙烯酸-3,3,5-三甲基己酯,甲基丙烯酸-3,3,5-三甲基己酯,丙烯酸硬脂醇酯,甲基丙烯酸硬脂醇酯,丙烯酸月桂酯或甲基丙烯酸月桂酯,丙烯酸环烷基酯和/或甲基丙烯酸环烷基酯,如丙烯酸环戊酯,甲基丙烯酸环戊酯,丙烯酸异冰片酯,甲基丙烯酸异冰片酯或特别是丙烯酸环己酯和/或甲基丙烯酸环己酯。合适的具有羟基的烯属不饱和单体尤其是丙烯酸-2-羟乙酯,甲基丙烯酸-2-羟乙酯,丙烯酸-2-羟丙酯,甲基丙烯酸-2-羟丙酯,丙烯酸-3-羟丙酯,甲基丙烯酸-3-羟丙酯,丙烯酸-3-羟丁酯,甲基丙烯酸-3-羟丁酯以及尤其是丙烯酸-4-羟基丁酯和/或甲基丙烯酸-4-羟基丁酯。

[0033] 作为用于聚丙烯酸酯多元醇的其它单体单元可以使用乙烯基芳烃,如乙烯基甲苯, α -甲基苯乙烯或特别是苯乙烯,丙烯酸或甲基丙烯酸的酰胺或腈,乙烯基酯或乙烯基醚,以及以次要量使用尤其是丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0034] 根据本发明,组分B)包含至少一种多异氰酸酯。

[0035] 作为多异氰酸酯,这里原则上可以使用本领域技术人员已知的适用于制备多异氰酸酯加聚产物,尤其是聚氨酯的所有多异氰酸酯,尤其是每分子具有至少两个异氰酸酯基团的有机脂族,脂环族,芳脂族和/或芳族多异氰酸酯及其混合物。这种多异氰酸酯的实例是二异氰酸酯或三异氰酸酯,例如1,4-丁烷二异氰酸酯,1,5-戊烷二异氰酸酯(五亚甲基二异氰酸酯,PDI),1,6-己烷二异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯,HDI),4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(三异氰酸根合壬烷,TIN),4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)(H_{12} MDI),3,5,5-三甲基-1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI),1,3-和1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H_6 XDI),1,5-萘二异氰酸酯,二异氰酸根合二苯基甲烷(2,2'-,2,4'-和4,4'-MDI或其混合物),二异氰酸根合甲基苯(2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯,TDI)和这两种异构体的工业级混合物,以及1,3-和/或1,4-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI),3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯(TODI),1,4-对亚苯基二异氰酸酯(PPDI)和环己基二异氰酸酯(CHDI)和可由上述得到的,单独地或以混合物形式,具有下述结构单元的较高分子量的低聚物:缩二脲,脲二酮,异氰脲酸酯,亚氨基噁二嗪二酮,脲基甲酸酯,氨基甲酸酯以及碳二亚胺/脲酮亚胺结构单元。优选使用基于脂族和脂环族二异氰酸酯的多异氰酸酯。

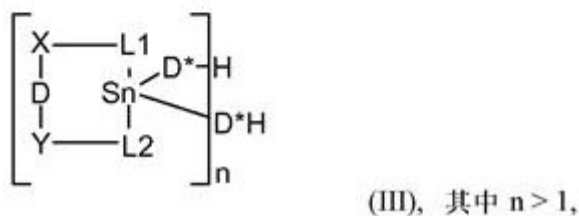
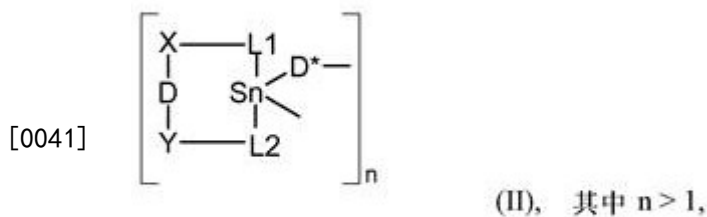
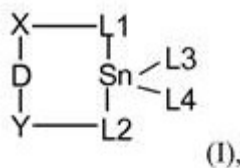
[0036] 根据本发明的一个具体实施方式,组分B)含有脂族和/或脂环族多异氰酸酯作为多异氰酸酯。

[0037] 根据本发明的另一个优选实施方式,组分B)含有六亚甲基二异氰酸酯和/或五亚甲基二异氰酸酯的衍生物作为多异氰酸酯,尤其是六亚甲基二异氰酸酯-三聚体和/或五亚甲基二异氰酸酯-三聚体。

[0038] 基于异氰酸酯基团对NCO-反应性基团的物质的量,该双组分体系中多异氰酸酯与NCO-反应性化合物的比例优选为0.8:1.0至2.0:1.0。特别优选1.0:1.0至1.5:1.0的比例。非常特别优选1.05:1.0至1.25:1.0的比例。

[0039] 根据本发明的双组分体系的组分A)和/或B)含有至少一种热潜性无机含锡催化剂。在本文中,术语“无机”应理解为意指该用作热潜性无机含锡催化剂的化合物不具有直接的锡-碳键。在本发明范围内,将热潜性无机含锡催化剂,特别是每种催化剂,理解为意指这样的催化剂,其不具有直接的锡-碳键,并且低于25°C,特别是低于30°C,优选低于40°C,不加速或基本上不加速,但高于60°C,特别是高于70°C,其显著加速至少一种多异氰酸酯与至少一种NCO-反应性化合物的交联反应,形成氨基甲酸酯键。基本上不加速在这里意味着,低于25°C,特别是低于30°C,优选低于40°C,涂层中的热潜性催化剂的存在对于该总归要进行的反应的反应速度基本上没有影响。将显著加速理解为是指,高于60°C,特别是高于70°C,涂层中的热潜性催化剂的存在对于该总归要进行的反应的反应速度产生明显影响。

[0040] 在本发明范围内已经证实,当双组分体系中使用的热潜性无机含锡催化剂包含式I、II或III的环状锡化合物或其混合物时,是特别有利的:

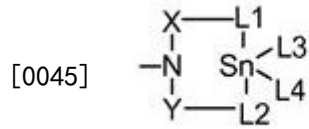


[0042] 其中:

[0043] D 表示-O-、-S-或-N(R1)-

[0044] 其中R 1表示饱和或不饱和的,直链或支链的,脂族或脂环族基团或任选取代的芳族或芳脂族基团,其具有最多20个碳-原子,其可任选地含有选自氧、硫、氮的杂原子,或者

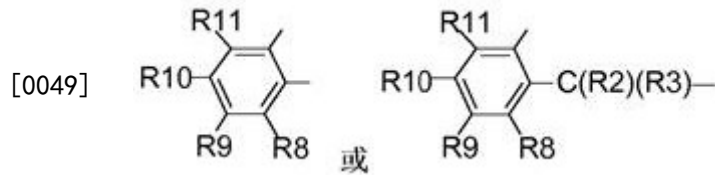
表示氢或下述基团



[0046] 或者R1和L3一起表示-Z-L5-;

[0047] D* 表示 -O-或-S-;

[0048] X,Y和Z表示选自下述的相同或不同的基团:式-C(R2)(R3)-、-C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-或-C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-C(R6)(R7)-的亚烷基或下式的邻-亚芳基



[0050] 其中R2-R11彼此独立地表示饱和或不饱和的,直链或支链的,脂族或脂环族基团或任选取代的芳族或芳脂族基团,其具有最多20个碳原子,其可任选地含有选自氧、硫、氮的杂原子或表示氢;

[0051] L1,L2和L5彼此独立地表示-O-, -S-, -OC(=O)-, -OC(=S)-SC(=O)-, -SC(=S)-, -OS(=O)₂O-, -OS(=O)₂-或-N(R12)-,

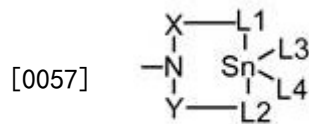
[0052] 其中R12表示饱和或不饱和的,直链或支链的,脂族或脂环族基团或任选取代的芳族或芳脂族基团,其具有最多20个碳原子,其可任选地含有选自氧、硫、氮的杂原子或表示氢;

[0053] L3和L4彼此独立地表示-OH, -SH, -OR13, -Hal, -OC(=O)R14, -SR15, -OC(=S)R16, -OS(=O)₂OR17, -OS(=O)₂R18或-NR19R20,或者L3和L4一起表示-L1-X-D-Y-L2-,

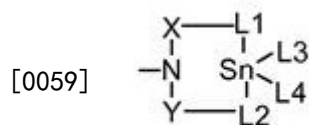
[0054] 其中R13至R20彼此独立地表示饱和或不饱和的,直链或支链的,脂族或脂环族基团或任选取代的芳族或芳脂族基团,其具有至多20个碳原子,其可任选地含有选自氧、硫、氮的杂原子或表示氢。

[0055] D优选是-N(R1)-。

[0056] R 1优选是氢或具有最多20个C-原子的烷基,芳烷基,烷芳基或芳基或是下述基团

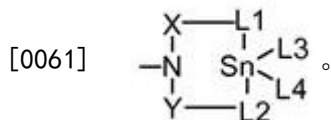


[0058] 特别优选是氢或具有最多12个C-原子的烷基,芳烷基,烷芳基或芳基或是下述基团



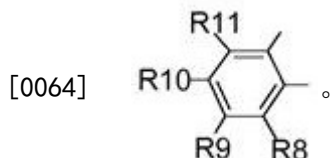
[0060] 非常特别优选是氢或甲基,乙基,丙基,丁基,己基或辛基,其中丙基,丁基,己基和

辛基表示所有异构的丙基,丁基,己基和辛基,是Ph-,CH₃Ph-或是下述基团



[0062] D*优选是-O-。

[0063] X、Y和Z优选是-C(R₂)(R₃), -C(R₂)(R₃)-C(R₄)(R₅)-或下述的邻-亚芳基



[0065] R₂至R₇优选是氢或具有至多20个C-原子的烷基,芳烷基,烷芳基或芳基,特别优选是氢或具有至多8个C-原子的烷基,芳烷基,烷芳基或芳基,非常特别优选是氢或具有至多8个C-原子的烷基,还更优选是氢或甲基。

[0066] R₈至R₁₁优选是氢或具有至多8个C-原子的烷基,特别优选是氢或甲基。

[0067] L₁、L₂和L₅优选是-NR₁₂-, -S-, -SC(=S)-, -SC(=O)-, -OC(=S)-, -O-,或-OC(=O)-,特别优选是-O-,或-OC(=O)-。

[0068] R₁₂优选是氢或具有最多20个C-原子的烷基,芳烷基,烷芳基或芳基,特别优选是氢或具有最多12个C-原子的烷基,芳烷基,烷芳基或芳基,非常特别优选是氢或甲基,乙基,丙基,丁基,己基或辛基,其中丙基,丁基,己基和辛基表示所有异构的丙基,丁基,己基和辛基。

[0069] L₃和L₄优选是-Hal, -OH, -SH, -OR₁₃, -OC(=O)R₁₄,其中基团R₁₃和R₁₄具有最多20个碳原子,优选最多12个碳原子。

[0070] L₃和L₄特别优选是Cl-, MeO-, EtO-, PrO-, BuO-, HexO-, OctO-, PhO-, 甲酸酯, 乙酸酯, 丙酸酯, 丁酸酯, 戊酸酯, 己酸酯, 辛酸酯, 月桂酸酯, 乳酸酯或苯甲酸酯,其中Pr, Bu, Hex和Oct表示所有异构的丙基,丁基,己基和辛基,还更优选Cl-, MeO-, EtO-, PrO-, BuO-, HexO-, OctO-, PhO-, 己酸酯, 月桂酸酯, 或苯甲酸酯,其中Pr, Bu, Hex和Oct表示所有异构的丙基,丁基,己基和辛基。

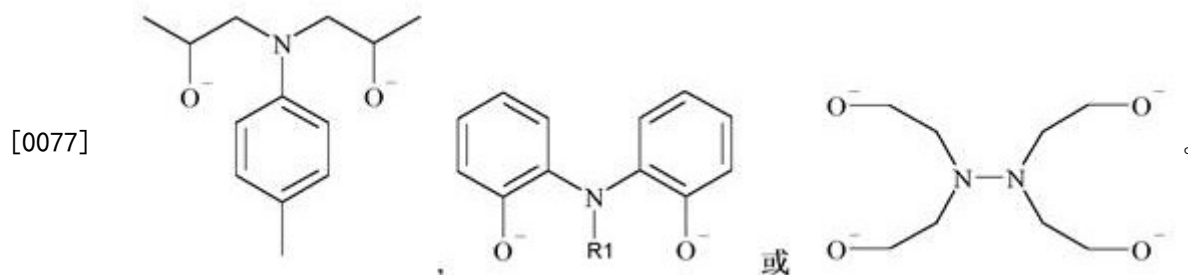
[0071] R₁₅至R₂₀优选是氢或具有至多20个C-原子的烷基,芳烷基,烷芳基或芳基,特别优选是氢或具有至多12个C-原子的烷基,芳烷基,烷芳基或芳基,非常特别优选是氢,甲基,乙基,丙基,丁基,己基或辛基,其中丙基,丁基,己基和辛基表示所有异构的丙基,丁基,己基和辛基。

[0072] 单元L₁-X, L₂-Y和L₅-Z优选表示-CH₂CH₂O-, -CH₂CH(Me)O-, -CH(Me)CH₂O-, -CH₂C(Me)₂O-, -C(Me)₂CH₂O-或-CH₂C(=O)O-。

[0073] 单元L₁-X-D-Y-L₂优选表示:

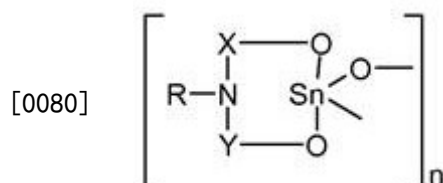
[0074] HN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], HN[CH₂C(Me)₂O-]₂, HN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], HN[CH₂C(=O)O-]₂, MeN[CH₂CH₂O-]₂, MeN[CH₂CH(Me)O-]₂, MeN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], MeN[CH₂C(Me)₂O-]₂, MeN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], MeN[CH₂C(=O)O-]₂, EtN[CH₂CH₂O-]₂, EtN[CH₂CH(Me)O-]₂, EtN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], EtN[CH₂C(Me)₂O-]₂, EtN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], EtN[CH₂C(=O)O-]₂, PrN[CH₂CH₂O-]₂, PrN[CH₂CH(Me)O-]₂, PrN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], PrN[CH₂C(Me)₂O-]₂, PrN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], PrN[CH₂C(=O)O-]₂, BuN[CH₂CH₂O-]₂, BuN[CH₂CH(Me)O-]₂, BuN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], BuN[CH₂C(Me)₂O-]₂, BuN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], BuN[CH₂C(=O)O-]₂, HexN[CH₂CH₂O-]₂, HexN[CH₂CH(Me)O-]₂, HexN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], HexN[CH₂C(Me)₂O-]₂, HexN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], HexN[CH₂C(=O)O-]₂, OctN[CH₂CH₂O-]₂, OctN[CH₂CH(Me)O-]₂, OctN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], OctN[CH₂C(Me)₂O-]₂, OctN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], OctN[CH₂C(=O)O-]₂,

[0076] 其中Pr, Bu, Hex和Oct可表示所有异构的丙基, 丁基和辛基, PhN[CH₂CH₂O-]₂, PhN[CH₂CH(Me)O-]₂, PhN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], PhN[CH₂C(Me)₂O-]₂, PhN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], PhN[CH₂C(=O)O-]₂,



[0078] 用于制备根据本发明合适的热潜性催化剂的方法例如描述于EP 2 900 716 A1, EP 2 900 717 A1, EP 2 772 496 A1, EP 14182806, J. Organomet. Chem. 2009 694 3184- 3189, Chem. Heterocycl. Comp. 2007 43 813- 834, Indian J. Chem. 1967 5 643- 645和其中引用的文献中, 其整个公开内容通过引用并入本文。

[0079] 如本领域技术人员已知的, 锡化合物具有低聚化的倾向, 因此通常存在多核锡化合物或者单核和多核锡化合物的混合物。在多核锡化合物中, 锡原子优选经由氧原子(“氧桥”)彼此连接。典型的低聚配合物(多核锡化合物)例如通过锡原子经由氧原子或硫原子的缩合而产生, 例如



[0081] 其中 $n > 1$ (参见式II)。在低的低聚化度的情况下经常发现环状的低聚物,在高的低聚化度的情况下发现具有OH或SH端基的线性的低聚物(参见式III)。

[0082] 根据本发明的一个实施方式,所述热潜性催化剂选自以下类型的单核或多核锡化合物:

[0083] 1,1-二-"R"-5-"有机基"-5-氮杂-2,8-二氧杂-1-锡-环辛烷,

[0084] 1,1-二-"R"-5-(N-"有机基")氮杂-3,7-二-"有机基"-2,8-二氧杂-1-锡-环辛烷,

[0085] 1,1-二-"R"-5-(N-"有机基")氮杂-3,3,7,7-四-"有机基"-2,8-二氧杂-1-锡-环辛烷,

[0086] 4,12-二-"有机基"-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷,

[0087] 4,12-二-"有机基"-2,6,10,14-四-"有机基"-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷,

[0088] 4,12-二-"有机基"-2,2,6,6,10,10,14,14-八-"有机基"-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷,

[0089] 其中"R"表示D*,L3或L4,如上所述,和"有机基"表示R1,如上所述。

[0090] 根据本发明的一个优选实施方式,所述热潜性催化剂选自:

[0091] 4,12-二-正丁基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷,

[0092] 4,12-二-正丁基-2,6,10,14-四甲基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷,

[0093] 2,4,6,10,12,14-六甲基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷,

[0094] 4,12-二-正辛基-2,6,10,14-四甲基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷,

[0095] 4,12-二-正辛基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷,

[0096] 4,12-二甲基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷,

[0097] 1,1-二氯-5-甲基-5-氮杂-2,8-二氧杂-1-锡环辛烷

[0098] 或其混合物。

[0099] 所述热潜性无机含锡催化剂可以与由现有技术已知的其他催化剂/活化剂组合;例如含钛、锆、铋、锡(II)和/或铁的催化剂,其例如描述在WO 2005/058996中。也可以加入胺或脒。此外,在多异氰酸酯加聚反应中,还可以加入酸性化合物,例如2-乙基己酸或醇来控制反应。

[0100] 根据本发明使用的热潜性无机含锡催化剂的量可在宽范围内变化,并优选合计 ≥ 50 至 ≤ 5000 重量ppm,优选 ≥ 100 至 ≤ 3000 重量ppm,特别优选 ≥ 300 至 ≤ 2500 重量ppm,并且非常特别优选 ≥ 500 至 ≤ 1500 重量ppm的锡,基于组分B)中多异氰酸酯的总量计。

[0101] 此外,组分A)和组分B)可包含有效量的常规助剂和添加剂。对于溶剂而言,有效量优选为至多150重量%,特别优选至多100重量%,特别是至多70重量%,各自基于根据本发明的双组分体系的非挥发性组分计。其它添加剂的有效量优选为至多25重量%,特别优选至多10重量%,特别是至多5重量%,各自基于根据本发明的双组分体系的非挥发性组分计。

[0102] 合适的助剂和添加剂的实例尤其是光保护剂,如UV吸收剂和空间位阻胺(HALS),以及稳定剂,填料和抗沉降剂,消泡剂,防缩孔剂和/或润湿剂,流平剂,成膜助剂,反应性稀

释剂,溶剂,用于流变控制的物质,滑爽添加剂和/或防止污染和/或改善固化涂层的清洁能力的组分,以及消光剂。

[0103] 光保护剂,尤其是UV-吸收剂,例如取代的苯并三唑,S-苯基三嗪类或草酰苯胺类,以及空间位阻胺,特别是具有2,2,6,6-四甲基哌啶基结构 - 被称为HALS - 的使用例如描述在A. Valet, Lichtschutzmittel für Lacke, Vincentz Verlag, Hanover, 1996中。

[0104] 稳定剂例如自由基捕捉剂和其它聚合抑制剂如空间位阻酚在储存期间稳定漆组分,并意在防止固化期间的变色。对于组分B)也考虑酸性稳定剂,如烷基取代的磷酸偏酯。

[0105] 根据本发明的双组分体系还可含有颜料,染料和/或填料。为此使用的颜料包括金属或其它效果颜料,染料和/或填料是本领域技术人员已知的。

[0106] 作为填料优选的是那些对涂层外观没有不利影响的化合物。实例是基于二氧化硅,氧化铝或氧化锆的纳米颗粒;另外还参考了Römpf Lexicon "Lacke und Druckfarben" Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998,第250至252页。

[0107] 如果在根据本发明的双组分体系中含有填料,消光剂或颜料,则添加抗沉降剂可能是合适的,以防止在储存过程中组分分离。

[0108] 润湿剂和流平剂改善了表面润湿性和/或漆的流平性。实例是氟表面活性剂,硅氧烷表面活性剂以及特定的聚丙烯酸酯。流变控制添加剂是重要的,以控制双组分体系在施用时在基材上的流平相中的性质,并且例如由专利说明书WO 94/22968,EP-A-0 276 501,EP-A-0 249 201或WO 97/12945已知;交联的聚合物微粒公开于例如EP-A-0 008 127中;无机片状硅酸盐如蒙脱石型的铝-镁-硅酸盐,钠-镁和钠-镁-氟-锂-片状硅酸盐;二氧化硅,如Aerosil®;或具有离子和/或起缔合作用的基团的合成聚合物,如聚乙烯醇,聚(甲基)丙烯酰胺,聚(甲基)丙烯酸,聚乙烯吡咯烷酮,苯乙烯-马来酸酐-或乙烯-马来酸酐共聚物及其衍生物,或疏水改性的乙氧基化氨基甲酸酯或聚丙烯酸酯。

[0109] 根据本发明的双组分体系可以无溶剂地使用,但优选在组分A)和/或组分B)中含有至少一种溶剂。对于在组分A)中使用的溶剂由于制备而含有水的残余的情况而言,可以用前述的卡尔费休滴定法测定水含量,以便可以相应调节组分A)的水含量。

[0110] 合适的溶剂可以以本领域技术人员已知的方式,以与所用的双组分体系和施用方法相匹配来使用。溶剂旨在溶解所使用的组分并促进其混合,以及避免不相容性。另外,在施加和固化期间,它们应以与后续的反应相匹配的方式离开涂层,以产生具有尽可能好的外观和无缺陷如爆孔(Kocher)或针孔的无溶剂涂层。特别考虑的是在双组分技术中使用的溶剂。实例是酮类如丙酮,甲基乙基酮或己酮,酯类如乙酸乙酯,乙酸丁酯,乙酸甲氧基丙酯,取代的二醇和其它醚类,芳烃如二甲苯或例如来自Exxon-Chemie的溶剂石脑油,以及所提及的溶剂的混合物。

[0111] 根据本发明的双组分体系可以非常好地用于涂覆基材。

[0112] 因此,本发明的另一主题是在基材上制备涂层的方法,包括以下步骤:

[0113] a1)提供基材;

[0114] b1)施加至少一种根据本发明的双组分体系;

[0115] c1)供热,固化涂层。

[0116] 此外,在将该双组分体系施加到基材上时,该双组分体系还可以经由施用气氛的空气湿度吸收水。施用气氛的相对空气湿度优选为 ≥ 30 至 $\leq 80\%$,优选 ≥ 35 至 $\leq 75\%$,特别

优选 ≥ 45 至 $\leq 65\%$ 。

[0117] 因此,本发明的主题同样是在基材上制备涂层的方法,包括以下步骤:

[0118] a2) 提供基材;

[0119] b2) 施加至少一种含有组分A)和组分B)的双组分体系,所述组分A)包含至少一种NCO-反应性化合物,所述组分B)包含至少一种多异氰酸酯,其中组分A)和/或组分B)含有至少一种热潜性无机含锡催化剂;

[0120] c2) 供热,固化涂层,

[0121] 其中,在步骤b2)中的施加期间,该双组分体系从施用气氛中吸收基于组分A)的总重量计 ≥ 400 至 ≤ 9500 重量ppm的水。

[0122] 在此优选的是,在步骤b2)中的施加时该双组分体系吸收基于组分A)的总重量计 ≥ 501 至 ≤ 6500 重量ppm,优选 ≥ 700 至 ≤ 5000 重量ppm,特别优选 ≥ 1001 至 ≤ 4000 重量ppm,非常特别优选 ≥ 1400 至 ≤ 2400 重量ppm的水。

[0123] 以这种方式,例如由于制备造成的没有含有足够的水和/或在根据本发明的方法中使用而没有向组分A)中添加水的双组分体系也可以在施加到基材上的时候吸收 ≥ 400 至 ≤ 9500 重量ppm的水含量,优选 ≥ 501 至 ≤ 6500 重量ppm,特别优选 ≥ 700 至 ≤ 5000 重量ppm,非常特别优选 ≥ 1001 至 ≤ 4000 重量ppm,特别是非常特别优选 ≥ 1400 至 ≤ 2400 重量ppm的水,基于组分A)的总重量计。

[0124] 在下文中,步骤a)表示步骤a1)和/或步骤a2),步骤b)表示步骤b1)和/或步骤b2),步骤c)表示步骤c1)和/或步骤c2)。

[0125] 为了在上述根据本发明的方法的步骤a)中使用,基材可以是未涂布的或涂布的。作为涂层,在将基材用于根据本发明的方法中之前可能已经将例如底漆(Grundierungen)、填料和/或底涂层(Basislacke)施加到该基材上。底漆的实例尤其是如其在汽车原厂漆中使用的阴极浸涂,用于塑料的,特别是用于具有低表面张力的塑料,例如PP或PP-EPDM的含溶剂或含水的底漆。合适的底涂层是本领域技术人员例如由A. Goldschmidt, H. Streitberger, "BASF Handbuch Lackiertechnik", Vincentz-Verlag, Hannover, D, 2002已知的。相应的产品例如可从Karl Wörwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co.KG, Stuttgart, DE,在商品名"COATiQ® WÖRWAG PREMIUM BASECOATS"下获得,由BASF Coatings GmbH,Münster,DE,在商品名"xColor"下获得,由Hemmelrath Lackfabrik GmbH, Klingenberg,DE,在商品名"Primum Base"下获得。

[0126] 合适的基材例如是包含一种或多种材料的基材,尤其也是所谓的复合材料。根据本发明,将由至少两种材料构成的基材称为复合材料。合适的材料例如是木材,金属,塑料,纸,皮革,纺织品,毡,玻璃,木质材料,软木,无机结合的基材如木材-和纤维水泥板,电子组件或矿物基材。合适的复合材料类型例如是颗粒复合材料,也称为分散材料,纤维复合材料,层复合材料,也称为层压材料,渗透复合材料以及结构复合材料。

[0127] 合适的金属例如是钢,铝,镁和金属合金,如在所谓的线材-、卷材-、罐-或容器-涂层应用中所使用的等等。

[0128] 在本发明范围内,将术语塑料还理解为是指纤维增强的塑料,例如玻璃纤维或碳纤维增强的塑料,和由至少两种或更多种塑料组成的塑料共混物。

[0129] 适用于根据本发明的塑料的实例是ABS、AMMA、ASA、CA、CAB、EP、UF、CF、

MF、MPF、PF、PAN、PA、PE、HDPE、LDPE、LLDPE、UHMWPE、PET、PMMA、PP、PS、SB、PUR、PVC、RF、SAN、PBT、PPE、POM、PUR-RIM、SMC、BMC、PP-EPDM和UP(根据DIN 7728T1的缩写)。它们也可以以薄膜的形式或作为玻璃纤维或碳纤维增强的塑料存在。

[0130] 按照根据本发明的方法的一个优选实施方式,所述基材具有完全或部分由塑料和/或金属构成的表面。特别优选地,该基材至少部分地由复合材料构成,尤其是由包含塑料和/或金属的复合材料构成。

[0131] 按照根据本发明的方法的另一个实施方式,所述基材包含金属,尤其是,该基材的80重量%,70重量%,60重量%,50重量%,25重量%,10重量%,5重量%,1重量%可由金属构成。

[0132] 根据本发明的一个实施方式,步骤a)中提供的基材是车身或其部分,其包含一种或多种前述的材料。优选地,所述车身或其部分包含选自金属、塑料或其混合物中的一种或多种材料。

[0133] 根据另一个实施方式,步骤a)中提供的基材是来自“消费电子”领域的塑料部分。

[0134] 在根据本发明的方法的步骤b)中的双组分体系的施加可以由溶液进行。合适的施加方法是,例如,印刷,涂覆,辊涂,浇铸,浸涂,流化床方法和/或喷涂,例如压缩空气喷涂,无空气喷涂,高速旋涂,静电喷涂施加(ESTA),任选地与热喷涂施加(例如热空气-热喷涂)结合。这里特别优选的是借助于喷涂施加,例如压缩空气喷涂,无空气喷涂,高速旋涂,静电喷涂施加(ESTA),任选地与热喷涂施加(例如热空气-热喷涂)结合。

[0135] 在步骤b)中施加的双组分体系可以在组分A)和B)混合之后施用,或者在施用时才直接混合。在第一种情况中,混合的双组分体系具有有限的持久性,即所谓的适用期,因为在混合后交联反应已经缓慢进行。在第二种情况中,例如在改进的漆外观中展现出延长的适用期的有利效果,因为根据本发明的双组分体系可以在基材上形成均匀的膜,并且同时硬度发展令人惊讶地保持在高水平,因为没有损害热潜性无机含锡催化剂的催化活性。

[0136] 对于根据本发明的方法,已经证实,当在步骤c)中的固化在低于120°C,优选低于110°C,特别优选低于100°C,特别是低于90°C的基材温度下进行是特别切实可行的。

[0137] 根据本发明的方法的步骤c)中的固化有利地在少于45分钟内基本结束。优选地,步骤c)中的固化在少于40分钟内,特别优选少于35分钟,非常特别优选少于30分钟内基本结束。

[0138] 如这里使用的“基本结束”是指在步骤c)中的固化后的残余异氰酸酯含量为小于20%,优选小于15%,特别优选小于10%,特别优选小于5%,非常特别优选小于3%,基于步骤b)中多异氰酸酯的异氰酸酯含量计。仍存在的异氰酸酯基团的百分比可以通过比较步骤b)中以重量%计的异氰酸酯基团含量与在步骤c)中固化后以重量%计的异氰酸酯基团含量,例如通过比较借助于IR光谱法在约2270 cm^{-1} 处的异氰酸酯带的强度来确定。

[0139] 按照根据本发明的方法的一个具体实施方式,步骤c)之后可以是另外的步骤d1)和/或步骤d2),其中将涂层再次从基材上分离,以制备薄膜。

[0140] 因此,用根据本发明的方法能够对纯金属基材和热塑性塑料或复合材料一起涂漆。根据本发明的方法的另一个优点在于,由于与通常的方法相比使用的温度明显更低,该涂漆方法是节能且成本有利的。

[0141] 本发明的另一主题是在根据本发明的双组分体系中使用的组分A)。

[0142] 本发明的另一主题是在根据本发明的双组分体系中使用的组分B)。

[0143] 此外,本发明的主题是通过本发明方法制备的或可制备的涂层。

[0144] 本发明的另一主题是涂覆有根据本发明的涂层的基材。

[0145] 根据本发明的一个优选实施方式,所述涂覆有根据本发明的涂层的基材是车身,尤其是车辆的车身或其部件。所述车辆可以由一种或多种材料构成。合适的材料例如是金属、塑料或其混合物。所述车辆可以是本领域技术人员已知的任何车辆。例如,所述车辆可以是机动车辆,重型货车,摩托车,轻便摩托车,自行车等。优选地,所述车辆是机动车辆和/或重型货车,特别优选是机动车辆。

[0146] 根据本发明的另一个优选实施方式,所述涂覆有根据本发明的涂层的基材是车身或其部件,其包含一种或多种选自金属、塑料或其混合物的材料。

[0147] 根据另一优选实施方式,步骤a)中提供的基材是来自“消费电子”领域的塑料部分。

[0148] 以下借助于实施例详细说明本发明。

[0149] 实施例:

[0150] 4 mm DIN杯流出时间:

[0151] 流出时间根据DIN 53211 (DIN 53211于1996年10月撤销)借助于BYK Gardner公司的4mm DIN杯测定,其中该测定在室温下进行,而没有精确的温度调节,因为这里不涉及绝对值,而仅涉及比较值。

[0152] König摆锤阻尼:

[0153] 摆锤阻尼的测定根据标准ISO 1522,借助于BYK Gardner公司的摆锤阻尼测试仪,在23°C和50%相对空气湿度下的气候控制室中进行。

[0154] 卡尔费休水分测定:

[0155] 水含量根据DIN 53715 (DIN 53715根据DIN 51777第1部分(1973年版)完成),通过作为容量法的Karl Fischer滴定来测定。用自动滴定仪Titrand 841, Metrohm公司测量水含量。水含量的测量范围为0.01% - <99%重量。

[0156] 使用的物质:

[0157] 除非另有说明,否则原料无需进一步纯化或预处理即可使用。所有%数据和比率数据均基于重量计。

[0158] Setalux D A 665 BA/X:含OH的丙烯酸酯多元醇 (Nuplex,NL), Byk 355:基于聚丙烯酸酯的表面添加剂,用于改进流平性 (Byk Chemie GmbH,DE), DBTL:二月桂酸二丁基锡,催化剂,CAS 77-58-7 (Aldrich,DE), MPA:乙酸-1-甲氧基-2-丙酯,CAS 108-65-6,溶剂 (BASF SE,DE), 二甲苯:异构体混合物,CAS 1330-20-7,溶剂, (Aldrich,DE), Desmodur N 3390 BA,交联剂,HDI三聚体 (Covestro,DE), 乙酸丁酯:乙酸正丁酯,CAS 123-86-4,溶剂 (BASF SE,DE)。

[0159] 借助于4 mm DIN杯的适用期实验

[0160] 清漆配制品

[0161] 为了证明所述双组分体系对适用期的影响,制备了基于含OH的丙烯酸酯多元醇的含溶剂的清漆。为此,将组分A和B依次称入并混合。在本发明范围内,适用期被定义为漆的粘度加倍的时间(通过在DIN杯,4mm中的流出时间的加倍而间接测定)。

[0162] 表1:制备的清漆配制品

清漆配制品	1 (比较)	2	3	4	5
A.) Setalux D A 665 BA/X, 供货形式 [g]	47.37	47.37	47.37	47.37	47.37
完全脱盐水 [g]	--	0.03	0.05	0.07	0.09
BYK 355, 供货形式 [g]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
乙酸丁酯/二甲苯/乙酸甲氧基丙酯 (1:1:1) [g]	32.76	32.73	32.71	32.69	32.67
B.) Desmodur N 3390 BA, 供货形式 [g]	19.13	19.13	19.13	19.13	19.13
4,12-二-正丁基-2,6,10,14-四甲基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺 [7.7] 十五烷, 10%的供货形式在乙酸丁酯中 [g]	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
DBTL, 10% 的在乙酸丁酯中 [g]	--	--	--	--	--
总称入	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>
在喷涂粘度下的固体含量	48.26%	48.26%	48.26%	48.26%	48.26%
DIN 杯, 4 mm 流出时间	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒
卡尔费休水含量	350 ppm	600 ppm	800 ppm	1100 ppm	1400 ppm

[0163]

[0164] DBTL=二月桂酸二丁基锡。

[0165] 表1续:制备的清漆配制品

清漆配制品	6	7	8	9 (比较)	10 (比较)
A.) Setalux D A 665 BA/X, 供货形式 [g]	47.37	47.37	47.37	47.37	47.37
完全脱盐水 [g]	0.20	0.24	0.38	--	0.09
BYK 355, 供货形式 [g]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
乙酸丁酯/二甲苯/乙酸甲氧基丙酯 (1:1:1) [g]	32.56	32.52	32.38	32.61	32.52
B.) Desmodur N 3390 BA, 供货形式 [g]	19.13	19.13	19.13	19.13	19.13
4,12-二-正丁基-2,6,10,14-四甲基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷, 10%的供货形式在乙酸丁酯中 [g]	0.54	0.54	0.54	--	--
DBTL, 10%的在乙酸丁酯中 [g]	--	--	--	0.69	0.69
总称入	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>
在喷涂粘度下的固体含量	48.26%	48.26%	48.26%	48.26%	48.26%
DIN 杯, 4 mm 流出时间	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒
卡尔费休水含量	2700 ppm	3100 ppm	5000 ppm	350 ppm	1400 ppm

[0166]

[0167] DBTL=二月桂酸二丁基锡。

[0168] 适用期测定

[0169] 为了使双组分体系交联,随后通过用实验室搅拌器(60秒,在1000转/min下)搅拌将混合物A和B彼此均匀混合。然后使该混合的体系静置60秒,以随后在室温下借助于4 mm DIN杯测定初始流出时间。

[0170] 每30分钟重新测定流出时间,以通过增加的流出时间来跟踪粘度的增加。

[0171] 表2:4mm DIN杯流出时间

清漆配制品	1 (比较) (350 ppm 水/latKat)	2 (600 ppm 水/latKat)	3 (800 ppm 水/latKat)	4 (1100 ppm 水/latKat)	5 (1400 ppm 水/latKat)
初始流出时间	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒
30 min.后	53 秒	30 秒	26 秒	24 秒	23 秒
60 min.后	nm	43 秒	30 秒	27 秒	24 秒
90 min.后	nm	64 秒	35 秒	29 秒	26 秒
120 min.后	nm	94 秒	42 秒	32 秒	27 秒
150 min.后	nm	nm	52 秒	34 秒	29 秒
180 min.后	nm	nm	66 秒	38 秒	30 秒
240 min.后	nm	nm	94 秒	52 秒	36 秒
适用期	< 30 min.	< 60 min.	< 120 min.	< 240 min.	> 240 min.

[0172]

[0173] latKat=4,12-二-正丁基-2,6,10,14-四甲基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷; DBTL=二月桂酸二丁基锡。

[0174] 表2续:4mm DIN杯流出时间

清漆配制品	6 (2700 ppm 水/latKat)	7 (3100 ppm 水/latKat)	8 (5000 ppm 水/latKat)	9 (比较) (350 ppm 水/DBTL)	10 (比较) (1400 ppm 水/DBTL)
初始流出时间	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒
30 min.后	23 秒	21 秒	21 秒	31 秒	31 秒
60 min.后	25 秒	22 秒	22 秒	nm	nm
90 min.后	26 秒	23 秒	22 秒	nm	nm
120 min.后	27 秒	24 秒	23 秒	nm	nm
150 min.后	28 秒	24 秒	23 秒	nm	nm
180 min.后	32 秒	26 秒	24 秒	nm	nm
240 min.后	34 秒	27 秒	26 秒	nm	nm
适用期	> 240 min.	> 240 min.	> 240 min.	< 30 min.	< 30 min.

[0176] latKat=4,12-二-正丁基-2,6,10,14-四甲基-1,7,9,15-四氧杂-4,12-二氮杂-8-锡螺[7.7]十五烷; DBTL=二月桂酸二丁基锡。

[0177] 该实验表明,在DBTL作为催化剂的情况下,没有发现水含量(实施例9和10)对适用期的影响。相反,取决于混合体系中的水的含量,热潜性催化剂在适用期方面中显示出差别。在体系中350ppm水的情况(对比例1)下,适用期明显短于(与对比例9和10中类似)根据本发明的实施例2至8。

[0178] 借助于König摆锤阻尼测定硬度

[0179] 为测定硬度,将为测定适用期而制备的清漆配置品在交联和随后的静置时间之后,借助于120 μ m薄膜浇铸框架在每种情况中施加到三个玻璃板上。在室温下蒸发干燥15分钟后,在每种情况中,将一块玻璃板在循环空气干燥箱中在60 $^{\circ}$ C下干燥30分钟,另一块玻璃板在80 $^{\circ}$ C下干燥30分钟,随后与第三块玻璃板一起放入23 $^{\circ}$ C和50%相对湿度气候室中储存。对于在循环空气干燥箱中干燥的玻璃板,在气候室中3小时后根据ISO 1522测定König摆锤阻尼。在气候室中24小时后重新测定所有三块玻璃板的König摆锤阻尼。

[0180] 表3: König摆锤阻尼:

清漆配制品	1 (比较) (350 ppm 水/latKat)	2 (600 ppm 水/latKat)	3 (800 ppm 水/latKat)	4 (1100 ppm 水/latKat)	5 (1400 ppm 水/latKat)
干燥: 气候室 在气候室内 24 小时后	64 秒	67 秒	61 秒	70 秒	66 秒
干燥: 在 60 $^{\circ}$ C下 30 分钟 在气候室中 3 小时后	55 秒	80 秒	67 秒	70 秒	66 秒
干燥: 在 60 $^{\circ}$ C下 30 分钟 在气候室中 24 小时后	128 秒	135 秒	126 秒	128 秒	131 秒
干燥: 在 80 $^{\circ}$ C下 30 分钟 在气候室中 3 小时后	172 秒	186 秒	184 秒	184 秒	179 秒
干燥: 在 80 $^{\circ}$ C下 30 分钟 在气候室中 24 小时后	191 秒	194 秒	194 秒	191 秒	190 秒

[0182] 表3续: König摆锤阻尼:

清漆配制品	6 (2700 ppm 水/latKat)	7 (3100 ppm 水/latKat)	8 (5000 ppm 水/latKat)	9 (比较) (350 ppm 水/DBTL)	10 (比较) (1400 ppm 水/DBTL)
干燥: 气候室 在气候室中 24 小时后	86 秒	100 秒	70 秒	61 秒	64 秒
干燥: 在 60℃下 30 分钟 在气候室中 3 小时后	36 秒	52 秒	29 秒	67 秒	66 秒
干燥: 在 60℃下 30 分钟 在气候室中 24 小时后	128 秒	126 秒	118 秒	126 秒	128 秒
干燥: 在 80℃下 30 分钟 在气候室中 3 小时后	148 秒	166 秒	133 秒	184 秒	175 秒
干燥: 在 80℃下 30 分钟 在气候室中 24 小时后	182 秒	187 秒	172 秒	194 秒	190 秒

[0183] 已能证明,随着向该双组分体系中添加水分,硬度发展和随之而来的物理性质没有不利地改变。还保留了所述热潜性催化剂的催化效果。

[0184] 根据本发明,通过添加水分与热潜性催化剂的组合,可以表明双组分体系的可再现的延长的适用期,而不会不利地影响用于通过升高温度来固化所施加的双组分体系的热潜性催化剂的催化活性。