



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101367985 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 200810210658.X

20 行到第 3 栏第 5 行 .

(22) 申请日 2008.08.13

WO 02/100151 A2, 2002.12.19, 权利要求

1-48.

(30) 优先权数据

102007038313.6 2007.08.14 DE

CN 1455799 A, 2003.11.12, 权利要求 1-21.

审查员 涂赤枫

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 R·科沙贝克 M·巴特曼

T·布兰德 B·斯坦德克

R·埃德尔曼 C·瓦斯默

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 李连涛

(51) Int. Cl.

C08L 67/02(2006.01)

C08K 5/5419(2006.01)

C09D 167/02(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

C09J 167/02(2006.01)

(56) 对比文件

US 6140419, 2000.10.31, 说明书第 1 栏第

权利要求书2页 说明书9页

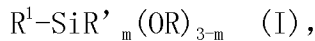
(54) 发明名称

无机改性的聚酯粘合剂制剂、其制备方法及其应用

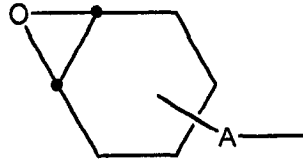
(57) 摘要

本发明涉及无机改性的聚酯粘合剂制剂、其制备方法及其应用。本发明涉及包含至少一种特定低聚硅氧烷组分和至少一种聚合物组分的制剂、其制备方法及其在制剂 (Formulierungen), 特别是金属涂料制剂中的应用。

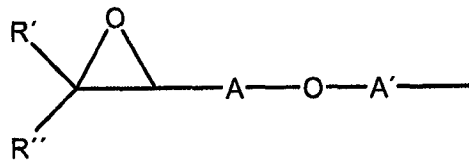
1. 一种制剂,其至少包含至少一种低聚硅氧烷组分和至少一种聚合物组分,其特征在于,该低聚硅氧烷组分可通过至少一种通式 I 的环氧官能硅烷在硼酸存在下的受控水解和缩合获得,



其中 R^1 是基团



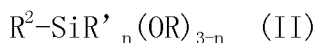
或



且基团 R 、 R' 和 R'' 相同或不同,各自是氢 (H) 或线型、支化或环状,任选取代的具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基基团,基团 A 和 A' 相同或不同,各自是具有 1 ~ 10 个碳原子二价烷基基团,并且 m 是 0 或 1,

其中所述聚合物组分是含羟基聚合物。

2. 权利要求 1 的制剂,其特征在于,在水解和缩合期间另外还存在至少一种其他的通式 II 的有机官能硅烷,



其中 R^2 是线型、支化或环状,任选取代的具有 1 ~ 20 个碳原子的烷基基团, R' 是甲基,基团 R 独立地是氢或线型、支化或环状具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基基团,并且 n 是 0 或 1。

3. 权利要求 1 或 2 的制剂,其特征在于,使用 0.001 ~ ≤ 5 mol 水,每摩尔所用硅烷的烷氧基官能团,除硼酸作为水解催化剂和缩合组分之外不使用其他水解或缩合催化剂,并且反应中生成的缩合物基于 Si-O-B 和 / 或 Si-O-Si 键。

4. 权利要求 1 或 2 的制剂,其特征在于,对于每摩尔使用的硅烷的烷氧基官能团,在反应中使用 0.1 ~ 2mol 水。

5. 权利要求 1 或 2 的制剂,其特征在于,对于每摩尔使用的硅烷,使用 0.001 ~ 1mol 硼。

6. 权利要求 1 或 2 的制剂,其特征在于,反应在 0 ~ 200°C 范围的温度进行。

7. 权利要求 1 的制剂,其特征在于,含羟基聚合物选自聚酯、聚碳酸酯多元醇或聚醚多元醇。

8. 权利要求 7 的制剂,其特征在于,聚酯的酸值介于 0 ~ 10mgKOH/g,羟基值介于 3 ~ 200mg KOH/g,玻璃化转变温度 (T_g) 介于 -50°C ~ +110°C,具有线型或支化结构,并且分子量 (M_n) 介于 800 ~ 25000。

9. 权利要求 1 或 2 的制剂,其特征在于,聚合物组分在制剂中的分数是 20% ~ 95wt%,以制剂为基准计。

10. 权利要求 1 或 2 的制剂,其特征在于,通式 I 的环氧官能硅烷是缩水甘油基氧基丙基三甲氧基 - 或乙氧基硅烷。

11. 一种制备权利要求 1 的制剂的方法,该方法包括混合至少一种低聚硅氧烷组分与至少一种聚合物组分。
12. 权利要求 11 的方法,其特征在于,混合在 0 ~ 150℃的温度进行。
13. 权利要求 11 或 12 的方法,其特征在于,混合在溶剂的存在下进行。
14. 权利要求 1 的制剂作为粘合剂在制剂中的应用。
15. 权利要求 14 的应用,其特征在于,制剂是金属涂料。
16. 一种制剂,其含有权利要求 1 的制剂。

无机改性的聚酯粘合剂制剂、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及包含至少一种特定低聚硅氧烷组分和至少一种聚合物组分的制剂、其制备方法及其在制剂 (Formulierungen), 特别是金属涂料制剂 (Formulierungen) 中的应用。

背景技术

[0002] 带材涂层是在钢或铝的冷轧, 通常镀锌带材上的连续涂层。在恒定和可重复条件下生产出一种可在工业上作为已具有涂漆表面的材料的涂漆金属带材。这些材料可用于, 例如,

[0003] - 建筑 (建筑物贴面元件、隔音壁、百叶窗、屋面瓦)

[0004] - 运输 (休闲机动车、大型集装箱、道路标志、卡车身)

[0005] - 家用电器 (洗衣机、冰箱、烤炉)

[0006] - 金属包装 (罐头盒、管子)。

[0007] 作为此种涂层的重要性能是耐天候老化、水解、化学侵蚀和划伤, 高光泽、防腐蚀、硬度和韧性, 还有对基材的高附着力。后两种性能对金属涂层来说具有本质的重要性, 因为涂布操作之后金属基材将经受 1 或多种成形步骤, 正如许多零部件所要求的那样。

[0008] 在金属涂漆工业中优选使用的是聚酯为基础应用的有机粘合剂 (ECCA Statistics 2004), 它们是借助全烷基化、部分烷基化或未烷基化的三聚氰胺化合物及其衍生物、苯并胍胺或脲, 或者较次优选地借助封端多异氰酸酯实现交联的。这些熟悉的涂料以, 特别是高韧性著称。这些涂料的缺点在于, 特别是, 基材附着力、耐化学侵蚀和抗划伤性能。

[0009] 然而又知, 通过可水解硅烷基团与水或水给体起反应制备的纯的无机、硅氧烷 - 为基础的涂料体系以高抗划伤和耐化学侵蚀为特征。

[0010] 用于制备此种纯的无机涂层的普遍公知的方法是溶胶 - 凝胶法, 正如在 C. J. Brinker und G. W. Scherer in Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York (1990) 中所综述的。

[0011] 此种主要为无机的溶胶 - 凝胶涂层对多种金属涂层用途来说太脆, 并且当金属片材经受三维变形时具有应力龟裂的倾向。不仅由此带来美观上的缺陷, 而且通过此种裂纹潮气还可能渗透到涂层底下, 于是在金属片材上触发腐蚀过程。

[0012] 被称作混杂涂料的无机和有机粘合剂的组合也是现有技术。例如, EP 1006131 描述一种重负荷涂层的制剂, 正如, 例如, 在汽车行业中, 它基于脂族多异氰酸酯和氨基硅烷的加合物。

[0013] EP 1310534 描述一种制剂, 它采用单体硅烷, 其作为与磷酸的环氧加合物一起加入到涂料配方中的添加剂。

发明内容

[0014] 本发明的目的是提供一种制剂,当被用于对应制剂 (Formulierungen),更具体地说用到金属涂层中时,它表现出改进的基材附着力并同时表现出韧性。

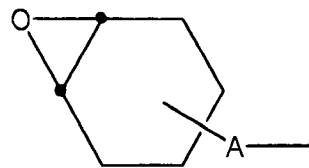
[0015] 令人惊奇的是,现已发现,本发明制剂提供在高硬度、基材附着力和韧性之间改进的平衡,并且就韧性而论,事实上好于纯有机聚酯金属涂料。

[0016] 据此,本发明提供一种制剂,其至少包含至少一种低聚硅氧烷组分和至少一种聚合物组分,其特征在于,该低聚硅氧烷组分可通过至少一种通式 I 的环氧官能硅烷在硼酸 [H₃BO₃ 或 B(OH)₃] 存在下的受控水解和缩合获得,

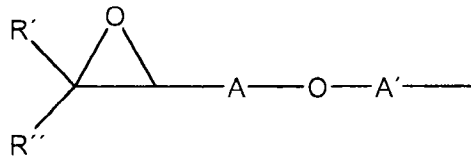


[0018] 其中 R¹ 是基团

[0019]



或



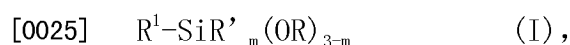
[0020] 且基团 R、R' 和 R'' 相同或不同,各自是氢 (H) 或线型、支化或环状,任选取代的具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基基团,优选氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基,基团 A 和 A' 相同或不同,各自是具有 1 ~ 10 个碳原子的二价烷基基团,优选 -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, 还有 -(CH₂)₂- 作为 A', 还有 -(CH₂)₂- 作为 A, 并且 m 是 0 或 1。

[0021] 通常而言,在制备溶胶-凝胶体系时,水一般以过量使用。这样做的目的是使水解尽可能进行得完全。遗憾的是,在这样的条件下,许多硅烷水解得不完全。例如,在 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷的水解中,即便在高浓度酸性催化剂,例如, HCl 或乙酸存在下,即便在几小时后,甚至在高温水解之后,仍然残留约 90% (按 GC WLD 面积百分比计) 的单体部分。

[0022] 为此目的,在平行的申请中提供了一种新方法,它允许,在加入硼酸的情况下,让环氧官能硅烷,更具体地说 3-缩水甘油基氧基丙基烷氧基硅烷本身,或者相应的含 3-缩水甘油基氧基丙基烷氧基硅烷的有机烷氧基硅烷的混合物,以低于化学计算量的水可靠并尽可能完全地实现水解,并至少按比例地缩合。

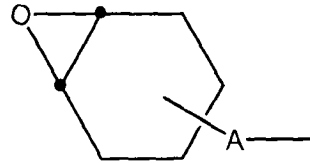
[0023] 在涂层热固化的过程中,所使用的硅氧烷低聚物与,例如,有机聚酯多元醇发生共交联,并能通过进一步的官能团对基材附着力的改善作出贡献。

[0024] 该硅氧烷低聚物是通过至少一种通式 I 的环氧官能硅烷在硼酸存在下的受控水解和缩合制备的,

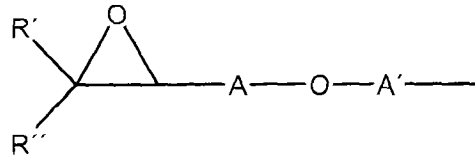


[0026] 其中 R¹ 是基团

[0027]

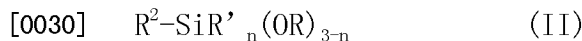


或



[0028] 且基团 R、R' 和 R'' 相同或不同,各自是氢 (H) 或线型、支化或环状、任选取代的具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基基团,优选氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基,基团 A 和 A' 相同或不同,各自是具有 1 ~ 10 个碳原子的二价烷基基团,优选 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_9-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 作为 A', 还有 $-(CH_2)-$ 作为 A, 并且 m 是 0 或 1。

[0029] 在水解和缩合期间另外还可能存在至少一种通式 II 的其他有机官能硅烷,



[0031] 其中 R² 是线型、支化或环状,任选取代的具有 1 ~ 20 个碳原子的烷基基团,例如可取代上带 N-、O-、S-、卤素的基团,例如,氟烷基、氨基烷基、巯基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基或 OR, 即, OH 或烷氧基,更具体地说,甲氧基或乙氧基,其中 R' 是甲基,基团 R 独立地是氢或线型、支化或环状具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基基团,并且 n 是 0 或 1。按照通式 II, 在本发明方法中可能有利的是使用甲氧基-或乙氧基硅烷,它们尤其可带有选自下列官能团的官能团 R²: 甲氧基、乙氧基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正辛基、异辛基、十三氟-1,1,2,2-四氢辛基 (tetrahydrooctyl), 仅作为例子提及,例如但不限于,甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十三氟-1,1,2,2-四氢辛基三甲氧基硅烷、十三氟-1,1,2,2-四氢辛基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷。

[0032] 在硅氧烷组分的制备中,使用 0.001 ~ ≤ 5mol 水,每摩尔所用硅烷的烷氧基官能团,除硼酸作为水解催化剂和缩合组分之外不使用其他水解或缩合催化剂,并且反应中生成的缩合物基于 Si-O-B 和 / 或 Si-O-Si 键。

[0033] 在本发明反应中,优选使用 0.05 ~ 5,更优选 0.1 ~ 2,非常优选 0.15 ~ 1,更具体地说介于 0.15 ~ 1mol 之间的所有数字中间值,例如,但不限于,0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9mol 水,每摩尔根据通式 I 和 / 或 II 使用的烷氧基官能团。

[0034] 另外,在本发明方法中,优选使用 0.001 ~ 1mol 硼,特别优选 0.01 ~ 0.5,更特别优选 0.07 ~ 0.76mol 硼每摩尔使用的硅烷,该硼有利地以硼酸 [H₃BO₃ 或 B(OH)₃] 的形式引入。

[0035] 另外,在本发明方法中有利的是,反应在 0 ~ 200°C,优选在 40 ~ 150°C,更优选 50 ~ 100°C,非常优选 60 ~ 80°C 的温度实施。

[0036] 据此,本发明反应更具体地说通过充分混合 0.1 ~ 100h,优选 0.5 ~ 20h,更优选 1 ~ 10h,非常优选 2 ~ 6h 来实施。

[0037] 在所述方法的情况中,同样也可有利地采用传统减压蒸馏从生成的产物混合物中移出它包含的至少一部分醇和/或硼酸酯。这些成分也可以借助短程蒸发器或薄膜蒸发器从产物中移出。

[0038] 再者,照此方式获得的产物可以--必要的话--进行过滤或离心处理,以便分离出悬浮颗粒。为此可以例如采用过滤器或离心机完成。

[0039] 特别优选的是,通式 I 的缩水甘油基丙基烷氧基硅烷是缩水甘油基氧基丙基三甲氧基-或乙氧基硅烷。

[0040] 例如,也可能有利地,利用水含量为 0.05~5,优选 0.1~2,更特别是 0.15~1mol 用量的水每摩尔使用的烷氧基官能团,在加入或者在硼酸存在下,实现 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO) 的实际上完全水解。更具体地说,在硼酸催化作用下,有可能仅在 7h 的时间内让所有 GLYMO 都充分反应生成低聚产物。就此而论的实际上完全水解指的是,原来使用的单体硅烷的小于 20%重量或面积% (GC-WLb%) 在实施水解后仍在反应空间中未水解。以此方式获得的低聚物能稳定贮存至少 3 个月,并且可有利地用于,例如,与聚酯多元醇制备粘合剂。

[0041] 反应控制(确定单体硅烷在反应混合物中的浓度)优选地利用标准气相色谱法 (HP 5890Series II, **Wärmeleitfähigkeitsdetektor**)来完成。温度测定可通过热电偶按传统方式实施。压力测定可借助,例如,压电压力变送器(例如, Vacubrand DVR 2)来完成。产物中残余单体含量可另外通过 ^{29}Si NMR 波谱法检验,有利地调节在 5~17mol%范围。产物的交联度可通过以 ^{29}Si NMR 波谱法测定 M、D 和 T 结构单元来确定。在本发明硅烷缩合物中, M 结构单元的分数的优选介于 14~35mol%范围内, D 结构的分数介于 36~42mol%范围,且 T 结构的分数在 15%~34%的范围。环氧化物基团的水-甲醇解 (Hydro-Methanolysse) 可通过 ^{13}C NMR 波谱法确定。本发明的产物组合物有利地仅含有 3~7mol%分数的打开的环氧化物,以原来使用的环氧化物部分为基准计。

[0042] 聚合物组分,更具体地说,包含含羟基聚合物,非常优选选自聚酯、聚碳酸酯多元醇或聚醚多元醇的那些。更特别优选含羟基聚酯。

[0043] 本发明优选的聚酯是采用公知的方法(参见 Dr. P. Oldring, Resins for Surface Coatings, Volume III, **veröffentlicht** von Sita Technology, 203 Gardiness House, Bromhill Road, London SW 184JQ, England 1987)通过缩合制备的。

[0044] 优选的是,该聚酯的酸值介于 0~10mg KOH/g,优选 0.1~5mgKOH/g,更优选 0.1~3mg KOH/g,羟基值介于 3~200mg KOH/g,优选 10~80mg KOH/g,更优选 15~40mg KOH/g,玻璃化转变温度 (Tg) 介于 -50°C~110°C,优选 -20°C~+70°C,非常优选 -10°C~+60°C,具有线型或支化结构,优选线型或轻微支化的,更优选线型的,并且分子量 (Mn) 介于 800g/mol~25000g/mol,优选介于 1300g/mol~11000g/mol,更优选介于 2000g/mol~7500g/mol。

[0045] 酸值按照 DIN EN ISO 2114 测定。

[0046] 酸值 (SZ) 是中和 1g 物质中存在的酸所需要的氢氧化钾的毫克数量。将要分析的样品溶解在二氯甲烷中并以 0.1N 甲醇氢氧化钾溶液,以酚酞为指示剂,进行滴定。

[0047] 羟基值按照 DIN 53240-2 测定。

[0048] 在该方法中,样品与乙酸酐在 4-二甲氨基吡啶作为催化剂的存在下起反应,其中

羟基基团被乙酰化。这样便生成 1 分子乙酸每个羟基基团,而随后多余乙酸酐的水解却产生 2 分子乙酸。消耗的乙酸由滴定法并根据试验样品值 (Hauptwert) 和与之平行进行的空白样品值之间的差值来确定。

[0049] 玻璃化转变温度 T_g 使用 DSC (差示扫描量热法) 按照 DIN EN ISO11357-1 确定。给出的数值取自第二加热循环。

[0050] 分子量借助凝胶渗透色谱法 (GPC) 确定。

[0051] 样品是按照 DIN 55672-1 以四氢呋喃为洗脱液鉴定的。

[0052] M_n (UV) = 数均分子量 (GPC, UV 检测器), 数值, 以 g/mol 表示

[0053] M_w (UV) = 质均分子量 (GPC, UV 检测器), 数值, 以 g/mol 表示

[0054] 使用的聚酯组分优选地含有共聚酯, 更具体地说由二羧酸和 / 或 (多) 羧酸混合物与二醇或 (多元) 醇混合物生成的共聚酯。

[0055] 聚酯组分在制剂中的分数介于 20% ~ 95wt%, 以制剂为基准计, 更特别介于 55% ~ 75wt%。具体地说, 可使用典型羧酸及其可酯化衍生物; 就是说, 共聚酯的酸组分包含, 例如, 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2-、1,3-、1,4- 环己烷二羧酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十八烷二酸、甲基四-、甲基六氢化邻苯二甲酸、苯四酸、二聚脂肪酸和 / 或偏苯三酸、其酸酐和 / 或低级烷基酯, 例如, 甲酯, 还有它们的混合物。优选使用间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、癸二酸、1,2- 环己烷二羧酸、偏苯三酸, 及其酸酐和 / 或可酯化衍生物。

[0056] 可使用的共聚酯的醇组分是, 例如, 乙二醇、1,2- 和 / 或 1,3- 丙二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、三甘醇或四甘醇、1,4- 丁二醇、2,2'- 丁基乙基-1,3- 丙二醇、2- 甲基-1,3- 丙二醇、1,5- 戊二醇、环己烷二甲醇、甘油、1,6- 己二醇、2,2'- 二甲基-1,3- 丙二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,4- 苄基二甲醇和 - 乙醇、2,4- 二甲基-2- 乙基己烷-1,3- 二醇、1,2,6- 己三醇、Dicidol, 还有它们的混合物。优选使用 2- 甲基-1,3- 丙二醇、2,2'- 二甲基-1,3- 丙二醇、乙二醇和三羟甲基丙烷。

[0057] 本发明的主题还提供制备本发明制剂的方法。在其最简单的实施方案中, 本发明的制备方法包括混合至少一种低聚硅氧烷组分和至少一种聚合物组分, 优选一种聚酯组分。诸组分的混合可在 0 ~ 150°C 的温度, 优选在 20 ~ 100°C 的温度实施。在进一步的实施方案中, 混合可在溶剂的存在下进行。在此种情况中, 溶剂可选自液态芳烃、醇、酯、二醇、二醇醚和 / 或二醇酯, 包括丁基乙二醇、丁基乙二醇的乙酸酯、甲氧基丙醇、乙酸甲氧基丙酯、甲基二丙二醇、二价酸酯、二甲苯、溶剂石脑油 100 ~ 200。

[0058] 该溶剂可作为单独组分分开加入, 或者与本发明的组分之一组合, 特别是与聚酯组分组合加入。在最简单的情况中, 聚酯组分溶解在溶剂中, 并与上面描述的低聚硅氧烷组分进行混合。

[0059] 硅氧烷组分与聚酯组分的混合一般进行 0.3 ~ 10h 的时间。

[0060] 以此方式获得的硅氧烷-低聚物-聚酯-混合物可稳定贮存至少 3 个月。

[0061] 本发明的主题还提供本发明制剂作为粘合剂在制剂 (Formulierungen) 中的应用。所指的制剂 (Formulierungen) 优选是用于金属涂料的那些, 例如, 用于罐头涂料和卷材涂料中的。

[0062] 除了本发明制剂之外, 这些制剂 (Formulierungen) 还可包含助剂和添加剂, 特

别选自其他（潜在）羟基官能粘合剂，任选地还具有其他含活性氢原子的官能团者，例如，聚酯、聚醚、聚丙烯酸酯、环氧树脂和 / 或交联剂如封端（多）异氰酸酯、氨基塑料树脂、环氧树脂和 / 或水和 / 或有机溶剂和 / 或交联催化剂，颜料、填料、消光剂、成结构剂（Strukturierungsmitteln）、分散助剂、流动控制助剂、光保护剂、阻聚剂、色彩增亮剂、光敏剂、触变剂、防结皮剂、消泡剂、抗静电剂、增稠剂、热塑性添加剂、染料、阻燃剂、内脱模剂、填料和 / 或发泡剂。

[0063] 本发明的主题还提供一种制剂（Formulierungen），更具体地说一种含有本发明制剂的金属涂料。

[0064] 在所述制剂（Formulierungen）中，本发明制剂可与所有通常助剂和添加剂组合。这些助剂和添加剂可以 0% ~ 70wt% 的数量存在于制剂（Formulierungen）中。

[0065] 在所述制剂（Formulierungen）中，硅含量是 0.1% ~ 10wt%，以制剂（Formulierungen）为基准计。

[0066] 即便不做进一步注释，但我们假定，本领域技术人员将能把上面的描述应用至其最广义的程度。因此，优选实施方案和实施例只应被解释为描述性披露而已，而不应解释为以任何方式限制公开内容。下面将利用实施例详细说明本发明。本发明可供选择的实施方案可通过类似方式获得。

具体实施方式

[0067] 实施例：

[0068] 实施例 1：无机硅氧烷低聚物的制备：

[0069] 10g Dynasylan GLYMO（缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷，由 Degussa GmbH 公司获得）与 1.14g 水（1.5mol/mol Si）和 0.2g 硼酸（Aldrich）进行掺混，并在 70°C 搅拌 2h。随后，生成的水解醇在 1mbar 和 70°C 下被真空移出。于是便获得一种可稳定贮存至少 3 个月的无色低聚物。

[0070] 实施例 2：羟基官能聚酯的制备

[0071] 间苯二甲酸（400g, 2.4mol）、对苯二甲酸（328g, 2.0mol）、1,2-二羟基乙烷（105g, 1.7mol）、2,2'-二甲基-1,3-二羟基丙烷（177g, 1.7mol）和 1,6-己二醇（172g, 1.5mol）在配备顶部安装的蒸馏装置的 2L 烧瓶中在氮气流下进行熔融。当温度达到 160°C 时，水开始蒸出。在 1h 的时间内，温度逐渐升高至 240°C。在该温度再保持 1h 后，水的移出变慢。在搅拌下引入 50mg 四丁醇钛，操作在真空下持续进行，在反应期间调节真空以便使馏出液连续产生。当达到要求的羟基和酸值范围时，停下系统。羟基值和酸值分别是 20mg KOH/g 和 1.1mg KOH/g。随后，将该聚酯溶解在 Solvent Naphtha 150（DHC Solvent Chemie GmbH）/ 丁基乙二醇（3：1）中配制成 50% 的浓度。

[0072] 分析数据

[0073] $M_n = 5800$ (GPC)

[0074] $T_g = 33^\circ\text{C}$ (DSC)

[0075] 实施例 3：羟基官能聚酯的制备

[0076] 由间苯二甲酸（400g, 2.4mol）、对苯二甲酸酯（328g, 2.0mol）、1,2-二羟基乙烷（160g, 2.4mol）和 2,2'-二甲基-1,3-二羟基丙烷（252g, 2.4mol），按照与实施例 2 类似

的方式,获得一种聚酯,其羟基值等于 20mgKOH/g,而酸值等于 1mg KOH/g。该聚酯随后被溶解在 Solvent Naphthal50 (DHC Solvent Chemie GmbH)/ 乙酸甲氧基丙酯 / 甲氧基丙醇 (2 : 5 : 3) 中配制成 55% 的浓度。

[0077] 分析数据

[0078] $M_n = 5100$ (GPC)

[0079] $T_g = 54^\circ\text{C}$ (DSC)

[0080] 实施例 4 : 本发明制剂的制备

[0081] 51g 来自实施例 1 的硅氧烷低聚物在搅拌下被引入到 300g 来自实施例 2 的聚酯溶液中。获得的粘合剂溶液为澄清并且可稳定贮存至少 3 个月。

[0082] 实施例 5 : 本发明制剂的制备

[0083] 42g 来自实施例 1 的硅氧烷低聚物在搅拌下被引入到 300g 来自实施例 3 的聚酯溶液中。获得的粘合剂溶液为澄清并且可稳定贮存至少 3 个月。

[0084] 表 1 : 涂料制剂 A

[0085]

	L1	V1	L2	V2	L3	V3	L4	V4
粘合剂 实施例 4	68.3	-	-	-	60			
聚酯溶液 实施例 2	-	69.4	-			60		
粘合剂 实施例 5	-	-	72.1	-			60	
聚酯溶液 实施例 3	-	-		73.3				60
AEROSIL 200 ¹					0.3	0.3	0.3	0.3
Cymel303LF ²	9.1	9.0	11.1	11.3	6.2	6.2	6.2	6.2
Nacure 5925 ³	0.7	0.7	0.7	0.7				
DYNAPOL 1203 ⁴					1.0	1.0	1.0	1.0
Disparlon 1984/ 50%在 Hydrosol A200ND ⁵ 中					0.3	0.3	0.3	0.3
Hydrosol A200 ND ⁵	6.8	6.9	7.2	7.3	10.0	10.0	10.0	10.0

丁基二甘醇	15.1	13.9	8.9	7.3				
二价酸酯 ⁶					10.7	10.7	10.7	10.7

[0086] ¹ 气相法 (pyrogene) 二氧化硅, 比表面面积 200m²/g, 例如, Degussa GmbH 公司的产品

[0087] ² 三聚氰胺树脂 (六甲氧基甲基三聚氰胺 (HMMM)): 例如, Cytec 工业公司的产品

[0088] ³ 十二烷基苄基磺酸 / 异丙醇 (封端酸性催化剂), 例如, King 工业公司的产品

[0089] ⁴ 基于磺酸的共价封端催化剂, 例如, 由 Degussa GmbH 公司的产品

[0090] ⁵ 液态芳烃混合物, 不含萘, 例如, ExxonMobil Chemical o. e. 公司的产品

[0091] ⁶ 溶剂混合物, 基于琥珀酸、戊二酸和己二酸的二甲酯, 例如, 由 Invista 公司的产品

[0092] 涂层的评价

[0093] 涂料 L1、V1、L2 和 V2 按照约 5 ~ 7g/m² (干膜重) 施涂到锡板 (Weißblech) 上并在 205°C (PMT = 峰值金属温度) 烘烤 5min (炉内停留时间)。采用甲基乙基酮 (MEK) 检验交联的完全性, 也就是专业人员熟悉的“MEK- 往返擦洗” (ECCA 试验方法 T11)。韧性根据 DIN EN13523-7 :2001 (T- 弯曲试验) 测定。铅笔硬度根据 DIN EN 13523-4 :2001 测定。

[0094] 作为进一步试验, 涂布的金属片材用冲床成形为方形断面罐头盒。让这些罐头盒在 129°C 下在水中消毒 30min。消毒后, 评估涂层在 4 个不同角处的附着力和表面质量。

[0095] 表 2 : 涂料试验结果

[0096]

	L1	V1	L2	V2
MEK- 试验 [DH]	> 100	36	> 100	> 100
OT 附着力 R/H*	0/0	4/2	0/0	3/3
铅笔硬度	2H	H	H	F
消毒后的附着力**	1/1	0/0	1/1	0/0

[0097] *R : 龟裂, H : 附着力丧失 ; 0 = 无裂纹 / 附着力丧失, 4 = 大量裂纹 / 附着力丧失

[0098] **1 = 附着力非常好, 4 = 附着力非常差,

[0099] 0 = 完全脱层

[0100] 涂料 L3、V3、L4 和 V4 按照约 5 μm (干层厚) 施涂到未经预处理、镀锌钢 (热浸镀锌的) 上并在 224°C (PMT = 峰值金属温度) 烘烤 45s (炉内停留时间)。随后, 面漆 (其配方可参见表 3) 以 20 μm (干层厚) 施涂并在 232°C (PMT) 烘烤 46s (炉内停留时间)。采用甲基乙基酮 (MEK) 检验交联的完全性, 也就是专业人员熟悉的“MEK- 往返擦洗” (ECCA 试验方法 T11)。韧性根据 DIN EN 13523-7 :2001 (T- 弯曲试验) 测定。铅笔硬度根据 DIN EN 13523-4 :2001 测定。涂层的耐腐蚀按照 DIN EN ISO 46281-10 测定。

[0101] 表 3 : 制剂 (Formulierung) 面漆

[0102]

	面漆
DYNAPOL 830-02 ¹	20.5
DYNAPOL 838-02 ¹	21.5
TiO ₂ ²	29.1
Cymel 303 ³	5.5
Nacure 2500 ⁴	0.4
Acematt OK 500 ⁵	3.6
二价酸酯 ⁶	9.0
BYK 350 ⁷	0.5
Hydrosol A200ND ⁸	9.9

[0103] ¹ 市售供应的线型或支化聚酯或共聚酯粘合剂的溶液,例如, Degussa GmbH 公司的产品,其也可以是其他适合此种面漆制剂的粘合剂

[0104] ² 白色颜料

[0105] ³ 三聚氰胺树脂(六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)):例如, Cytec 工业公司的产品

[0106] ⁴ 对-甲苯磺酸/异丙醇,例如,由 King 工业公司或 Worlee Chemie GmbH 公司的产品

[0107] ⁵ 消光剂,例如, Degussa GmbH 公司的产品

[0108] ⁶ 溶剂混合物,基于琥珀酸、戊二酸和己二酸的二甲酯,例如,由 Invista 公司的产品

[0109] ⁷ 流动控制助剂,例如,由 BYK Chemie 公司的产品

[0110] ⁸ 液态芳烃混合物,不含萘,例如, ExxonMobil Chemical o.e. 公司的产品

[0111] 表 4:涂料试验的结果

[0112]

	L3	V3	L4	V4
MEK- 试验 [DH]	100	70	100	100
OT 附着力 R/H*	0/0	2/2	0/0	1/2
铅笔硬度	HB	HB	HB	HB
喷盐试验 T 3.0 750h 后弯曲	ok	严重脱开	ok	严重脱开

[0113] *R:龟裂, H:附着力丧失; 0 = 无裂纹 / 附着力丧失, 4 = 大量裂纹 / 附着力丧失。