

# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102596428 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201080048985. 5

(22) 申请日 2010. 10. 16

(30) 优先权数据

102009054071. 7 2009. 11. 20 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/006330 2010. 10. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02011/060858 DE 2011. 05. 26

(71) 申请人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72) 发明人 C·阿伦斯 M·格勒内沃尔德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

B05D 7/00 (2006. 01)

C08G 18/62 (2006. 01)

C08G 18/80 (2006. 01)

C09D 175/04 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 18 页

## (54) 发明名称

具有良好的耐贮存性的涂层剂和由此制备的在良好耐候性的同时具有高耐刮性的涂层

## (57) 摘要

本发明涉及涂层剂,其含有 (A) 至少一种含羟基的聚丙烯酸酯和 / 或聚甲基丙烯酸酯和 / 或聚氨酯和 / 或聚酯和 / 或聚硅氧烷,和 (B) 至少一种具有封闭的异氰酸酯基团和具有烷氧基硅烷基团的化合物 (B),其特征在在于, (i) 组分 (A) 的羟基被至少一种非环的原酸酯封闭, (ii) 化合物 (B) 具有至少一种式 (II) 的结构单元 (II)-N(X-SiR''<sub>x</sub>(OR)<sub>3-x</sub>)<sub>n</sub>(X'-SiR''<sub>y</sub>(OR)<sub>3-y</sub>)<sub>m</sub>(II),其中 R = 氢、环烷基或烷基, X、X' = 具有 1 至 20 个碳原子的直链和 / 或支链亚烷基或亚环烷基, R'' = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基, n、m、x、y = 0 至 2, 以及 m+n = 2 和 (iii) 至少 90 摩尔% 的烷氧基硅烷基团是乙氧基硅烷基团。此外,本发明的主题是使用这样的涂层剂的多步涂布方法以及所述涂层剂作为清漆的用途或者所述涂布方法用于汽车系列涂漆和汽车部件漆涂的应用。

CN 102596428 A

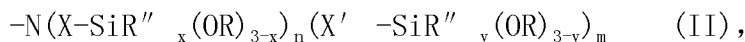
1. 基于非质子溶剂的涂层剂,其含有

(A) 至少一种含羟基的聚丙烯酸酯和 / 或聚甲基丙烯酸酯和 / 或聚氨酯和 / 或聚酯和 / 或聚硅氧烷,和

(B) 至少一种具有封闭的异氰酸酯基团和具有烷氧基硅烷基团的化合物 (B),  
其特征在于,

(i) 组分 (A) 的羟基被至少一种非环的原酸酯封闭,

(ii) 化合物 (B) 具有至少一种式 (II) 的结构单元 (II)



其中

R = 氢、环烷基或烷基,其中碳链可被不相邻的氧、硫或 NRa- 基团插入,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

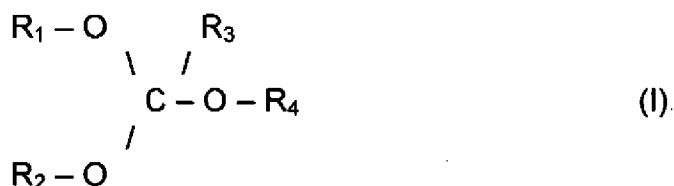
X、X' = 具有 1 至 20 个碳原子的直链和 / 或支链亚烷基或亚环烷基,优选 X、X' = 具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基,

R'' = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可被不相邻的氧-、硫-或 NRa- 基团插入,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,优选 R'' = 烷基,尤其是具有 1 至 6 个 C- 原子的烷基,

n = 0 至 2, m = 0 至 2, m+n = 2, 以及 x、y = 0 至 2, 和

(iii) 至少 90 摩尔%的总共存在于组分 (B) 中的烷氧基硅烷基团是乙氧基硅烷基团 SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。

2. 根据权利要求 1 的涂层剂,其特征在于,组分 (A) 的羟基被至少一种式 (I) 的非环的原酸酯封闭



其中,

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>4</sub> 是相同或不同的基团并且彼此独立地是具有 1 至 8 个碳原子的直链和 / 或支链的烷基或环烷基,优选具有 1 至 4 个碳原子的烷基,和

R<sub>3</sub> 是氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的涂层剂,其特征在于,至少一部分化合物 (B) 额外具有至少一种式 (III) 的结构单元 (III),



其中

R<sub>s</sub> = 氢、烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可被不相邻的氧-、硫-或 NRa- 基团插入,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

R、R'' 和 X 具有在式 (II) 中给出的含义和 x = 0 至 2, 优选 0 至 1。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的涂层剂,其特征在于,基团 R 是乙基或者由甲基加乙基组成的组合。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的涂层剂,其特征在于,至少 95 摩尔%的总共存在于

组分 (B) 中的烷氧基硅烷基团是乙氧基硅烷基团  $\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的涂层剂,其特征在于,各自基于涂层剂的固含量计,所述涂层剂具有 2.0 质量%至 7.0 质量% Si 的计算得出的硅含量,优选 3.0 质量%至 6.0 质量% Si 的计算得出的硅含量。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的涂层剂,其特征在于,化合物 (B) 的异氰酸酯基团被吡唑,优选被 3,5-二甲基吡唑封闭和 / 或用于制备含异氰酸酯基团的化合物 (B) 的二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯是 1,6-六亚甲基二异氰酸酯和 / 或其异氰脲酸酯三聚体和 / 或其脲基甲酸酯二聚体。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的涂层剂,其特征在于,组分 (A) 的羟基被乙酸的原酸酯,尤其是被原乙酸三甲酯和 / 或原乙酸三乙酯封闭。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项的涂层剂,其特征在于,组分 (A) 具有伯羟基。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂作为化合物 (A) 含有至少一种含羟基的聚丙烯酸酯树脂和 / 或至少一种含羟基的聚甲基丙烯酸酯树脂。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂含有至少一种基于酸,尤其基于磺酸,优选基于对甲苯磺酸的催化剂和 / 或所述涂层剂含有至少一种金属有机化合物。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项的涂层剂,其特征在于,其可由此获得:使含羟基的化合物 (A) 与原酸酯 (I) 在使用基于化合物 (A) 的羟基含量计,多于 100 摩尔%过量的,尤其是 150 至 250 摩尔%过量的原酸酯 (I) 的情况下反应。

13. 多步涂布方法,其特征在于,将着色的底漆层施涂到任选地预先涂覆的基底上和随后施涂由根据权利要求 1 至 12 中任一项的涂层剂形成的层。

14. 根据权利要求 1 至 12 中任一项的涂层剂作为清漆的用途或根据权利要求 13 的方法用于汽车系列涂漆和汽车部件漆涂的应用。

15. 由至少一层着色的底漆层和至少一层在其上设置的清漆层组成的赋予效果和 / 或赋予色彩的多层涂漆,其特征在于,所述清漆层由根据权利要求 1 至 12 中任一项的涂层剂制备。

## 具有良好的耐贮存性的涂层剂和由此制备的在良好耐候性的同时具有高耐刮性的涂层

[0001] 本发明涉及可热固化的基于非质子溶剂的涂层剂,其含有(A)至少一种含羟基的聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯和/或聚氨酯和/或聚酯和/或聚硅氧烷和至少一种具有封闭的异氰酸酯基团和具有烷氧基硅烷基团的化合物(B)。

[0002] 从EP-A-1211273中已知1K涂层剂,除了含羟基的粘结剂以外,其作为交联剂含有脂族和/或环脂族多异氰酸酯与至少一种仲3-氨基丙基三烷氧基硅烷和至少一种封闭剂的反应产物。作为硅烷化合物,在此优选使用N-烷基-3-氨基丙基三烷氧基硅烷,尤其是N-丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。这样的涂层剂由于与基于非硅烷化的、封闭的异氰酸酯的常规1K-涂层剂相比更低的封闭的异氰酸酯的结晶倾向以及所产生涂层的改进的耐刮性而出色。然而缺点尤其在于涂层剂不足的贮存稳定性。

[0003] 此外,从WO 08/110229和WO 08/110230中已知1K和2K涂层剂,除含羟基的粘结剂和氨基树脂和/或异氰酸酯以外,其作为交联剂含有异氰酸酯与表面活性化合物和氨基烷氧基三烷氧基硅烷的反应产物。含硅烷基团的反应产物富集在所产生涂层的表面并在那里导致与本体相比升高的交联密度。如此获得的涂层由此在具有非常好的耐候性和耐开裂性的同时由于改进的耐刮性和微压痕硬度而出色。需要改进的是该1K涂层剂的贮存稳定性。

[0004] 此外,从W005/092934中已知尤其是用于汽车修补涂漆1K涂层剂,其作为粘结剂含有采用原酸酯封闭的含羟基的聚(甲基)丙烯酸酯和作为交联剂含有具有游离异氰酸酯基团的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。所述涂层剂由于减少的有机溶剂含量而出色。需要改进的是所产生的涂层的耐刮性以及涂层剂的贮存稳定性。

[0005] 此外,从EP-B-1225172中已知涂层剂,其含有聚原酸酯(A);具有对羟基有反应性的基团的交联剂(B),诸如封闭的或未封闭的异氰酸酯;氨基树脂;环氧树脂;含有酸酐或烷氧基硅烷基团的组分和任选的含羟基的化合物(C)。在此,聚原酸酯(A)是(a)至少一种单体型 $\alpha$ -二醇和/或 $\beta$ -二醇;(b)含羟基的、与二醇(a)不同的低聚物型和/或聚合物型化合物,诸如含羟基的聚(甲基)丙烯酸酯与(c)C1至C4羧酸的原酸酯,如尤其是原甲酸酯和原乙酸酯的反应产物。由于在制备原酸酯时使用 $\alpha$ -二醇和/或 $\beta$ -二醇,应当避免聚原酸酯的凝胶化和降低所产生的原酸酯的粘度。然而在此缺少如何能够改进所最终的涂层剂的贮存稳定性且仍然保证涂层剂的良好固化的说明,以及改进所产生的涂层的耐刮性的说明。此外,制备这里所使用聚原酸酯相当昂贵。

[0006] 最后,从US-A-6,297,329中已知涂层剂,其含有采用双环原酸酯或采用螺原酸酯封闭的含羟基的单体型或聚合物型化合物;任选的未封闭的含羟基的化合物和具有对羟基有反应性的基团的交联剂。通过采用特殊的原酸酯封闭,粘结剂的粘度与未封闭的粘结剂的粘度相比降低,由此应当使得提供具有更低溶剂含量的涂层剂成为可能。此外,改进了涂层的流挂行为,因为在施涂之后涂层剂的粘度由此得到提高:通过与空气湿气接触原酸酯分解并因此重新释放出更高粘度的含羟基粘结剂。

[0007] 作为交联剂的合适的对羟基有反应性的基团的实例,在US-A-6,297,329中列举了封闭的或未封闭的异氰酸酯基团、缩醛基团、环氧基团、羧基、酸酐基团和/或烷氧基硅

烷基团。可选地,作为交联剂也可以使用氨基树脂。然而在该文献中未包含如何能够通过选择交联剂调节所产生的涂层的性质,例如耐刮性、耐候性和耐酸性的说明。此外,在此还需要改进的又是涂层剂的贮存稳定性。

[0008] 目的

[0009] 本发明的目的在于提供涂层剂,尤其是用于在汽车系列涂漆和汽车部件涂漆方面的清漆层,所述涂层剂具有非常好的贮存稳定性,即在 28 天内于 40°C 的温度贮存时,粘度不允许升高超过 50%。同时,所述涂层剂还应当汽车涂漆领域的常规固化条件下,尤其是于 100 至 200°C 的温度在 10min 至 1h 的时间期间保证非常好的固化。

[0010] 此外,所述涂层剂应当导致高光泽的涂层,所述涂层是高度耐刮的并且尤其是在刮擦负荷之后具有高的光泽保持。此外,产生的涂层和漆层,尤其是清漆层即使对于技术和美学上特别要求苛刻的汽车系列涂漆 (OEM) 领域也可使用。因此,所述涂层还应当具有良好的耐酸性和在烘烤时具有低的变黄。此外,新的涂层剂应当可简单地和非常好地可重现地制备并在漆施涂期间不造成环境问题。

[0011] 解决方案

[0012] 鉴于上述目的,发现了基于非质子溶剂的涂层剂,其含有

[0013] (A) 至少一种含羟基的聚丙烯酸酯和 / 或聚甲基丙烯酸酯和 / 或聚氨酯和 / 或聚酯和 / 或聚硅氧烷,和

[0014] (B) 至少一种具有封闭的异氰酸酯基团和具有烷氧基硅烷基团的化合物 (B),

[0015] 其特征在于,

[0016] (i) 组分 (A) 的羟基被至少一种非环的原酸酯封闭,

[0017] (ii) 化合物 (B) 具有至少一种式 (II) 的结构单元 (II)

[0018]  $-N(X-SiR''_x(OR)_{3-x})_n(X'-SiR''_y(OR)_{3-y})_m$  (II),

[0019] 其中

[0020] R = 氢、环烷基或烷基,其中碳链可被不相邻的氧、硫或 NRa- 基团插入,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

[0021] X、X' = 具有 1 至 20 个碳原子的直链和 / 或支链亚烷基或亚环烷基,优选 X、X' = 具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基,

[0022] R'' = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可被不相邻的氧 -、硫 - 或 NRa- 基团插入,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,优选 R'' = 烷基,尤其是具有 1 至 6 个 C- 原子的烷基,

[0023] n = 0 至 2, m = 0 至 2, m+n = 2, 以及 x、y = 0 至 2, 和

[0024] (iii) 至少 90 摩尔%的总共存在于组分 (B) 中的烷氧基硅烷基团是乙氧基硅烷基团 SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。

[0025] 此外,本发明的主题是使用这样的涂层剂的多步涂布方法以及所述涂层剂作为清漆的用途或者所述涂布方法用于汽车系列涂漆和汽车部件漆涂的用途。

[0026] 鉴于现有技术,令人惊讶的和对本领域技术人员而言不可预见的是,本发明所基于的目的可借助于根据本发明的涂层剂来实现。

[0027] 因此尤其令人惊讶的是,根据本发明的涂层剂在非常好的固化的同时表现出非常好的贮存稳定性。涂层剂粘度,即在 40°C 的温度贮存时,在 28 天内升高不超过 50%。同

时,涂层剂在汽车涂漆领域的常规固化条件下,尤其是于 100 至 200°C 的温度在 10min 直至 1 小时的时间期间还表现出非常好的固化。

[0028] 此外有利的是,根据本发明的涂层剂导致高度耐刮,且尤其是在刮擦负荷之后具有高度光泽保持的涂层。

[0029] 同时,根据本发明的涂层剂提供新的涂层和漆层,特别是清漆层,其能够即使以大于 40  $\mu\text{m}$  的层厚制备也不出现应力裂纹。因此,根据本发明的涂层和漆层,尤其是清漆层可以用于技术和美学上特别要求苛刻的汽车系列涂漆 (OEM) 领域。所述涂层还具有良好的耐酸性和在烘烤时低的变黄。

[0030] 最后,根据本发明的涂层剂可以特别简单地且非常好地可重现地制备并在漆施涂期间不造成明显的毒理学和环境问题。

[0031] 发明描述

[0032] 根据本发明的涂层剂

[0033] 含羟基的化合物 (A)

[0034] 对于本发明重要的是,涂层剂含有作为组分 (A) 的至少一种含羟基的聚丙烯酸酯和 / 或至少一种含羟基的聚甲基丙烯酸酯和 / 或至少一种含羟基的聚氨酯和 / 或至少一种含羟基的聚硅氧烷和 / 或至少一种含羟基的聚酯。

[0035] 优选的低聚物型和 / 或聚合物型多元醇 (A) 具有借助于 GPC (凝胶渗透色谱法) 测定的 > 500 道尔顿,优选介于 800 和 100,000 道尔顿之间,尤其介于 1,000 和 50,000 道尔顿之间的重均分子量  $M_w$ 。

[0036] 多元醇优选具有 30 至 300mg KOH/g,尤其是介于 100 和 200mg KOH/g 之间的 OH- 值。

[0037] 多元醇的玻璃化转变温度优选处于 -150 和 100°C 之间,特别优选处于 -120°C 和低于 10°C 之间。玻璃化转变温度借助于 DSC 测量按照 DIN-EN-ISO 11357-2 测定。

[0038] 作为组分 (A),特别优选使用具有伯羟基的多元醇,因为这样的多元醇能够特别有利地和完全地采用原酸酯封闭。

[0039] 合适的聚酯多元醇例如描述在 EP-A-0994117、EP-A-1273640 和 DE 102007026722 中。聚氨酯多元醇优选通过使聚酯多元醇预聚物与合适的二异氰酸酯或多异氰酸酯反应来制备,并且例如描述在 EP-A-1273640 中。合适的聚硅氧烷多元醇例如描述在 WO-A-01/09260 中,其中,此处所列举的聚硅氧烷多元醇可以优选与其它多元醇 (尤其是具有较高的玻璃化转变温度的那些) 组合使用。

[0040] 根据本发明非常特别优选的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 (下文称为聚丙烯酸酯多元醇) 通常是共聚物,并且优选具有介于 1,000 和 20,000 道尔顿之间,尤其是介于 1,500 和 10,000 道尔顿之间的重均分子量  $M_w$ ,每种情况下借助于凝胶渗透色谱法 (GPC) 相对于聚苯乙烯标样测定。

[0041] 共聚物的玻璃化转变温度通常处于 -100 和 100°C 之间,尤其处于 -50 和低于 10°C 之间。

[0042] 玻璃化转变温度借助于 DSC 测量按照 DIN-EN-ISO 11357-2 测定。

[0043] 聚丙烯酸酯多元醇优选具有 60 至 250mg KOH/g,尤其介于 70 和 200KOH/g 之间的 OH 值。羟值表示 1g 物质在乙酰化时所连接的乙酸量相等当量的多少 mg 的氢氧化钾。将样

品在测定时用乙酸酐-吡啶煮沸并用氢氧化钾溶液滴定所产生的酸 (DIN 53240-2)。

[0044] 通过选择含羟基的粘结剂也可以影响完成固化的涂层的性质。即通常可以采用组分 (A) 的升高的 OH 值来降低硅烷化度, 即式 (II) 和任选的 (III) 的结构单元的量, 这又导致对完成固化的涂层的耐候性的积极的影响。

[0045] 聚丙烯酸酯多元醇优选具有介于 0 和 30mg KOH/g 之间的酸值。

[0046] 在这里, 酸值表示用于中和 1g 组分 (A) 的各个化合物所消耗的氢氧化钾的 mg 数 (DIN EN ISO 2114)。

[0047] 作为含羟基的单体结构单元, 优选使用丙烯酸羟烷基酯和 / 或甲基丙烯酸羟烷基酯, 如尤其是丙烯酸-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, 以及丙烯酸-4-羟丁酯和 / 或甲基丙烯酸-4-羟丁酯。作为含羟基的单体结构单元, 特别优选使用具有伯羟基的丙烯酸羟烷基酯和 / 或甲基丙烯酸羟烷基酯, 尤其是丙烯酸-4-羟丁酯和 / 或甲基丙烯酸-4-羟丁酯。

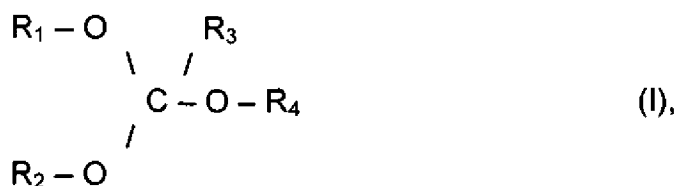
[0048] 作为另外的用于聚丙烯酸酯多元醇的单体结构单元, 优选使用丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯, 如优选丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸-3,3,5-三甲基己酯、甲基丙烯酸-3,3,5-三甲基己酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸十二酯或甲基丙烯酸十二酯; 丙烯酸环烷基酯和 / 或甲基丙烯酸环烷基酯, 如丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸环戊酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯, 或尤其是丙烯酸环己酯和 / 或甲基丙烯酸环己酯。

[0049] 作为另外的用于聚丙烯酸酯多元醇的单体单元, 可以使用乙烯基芳族烃, 诸如乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯或尤其是苯乙烯; 丙烯酸或甲基丙烯酸的酰胺或腈; 乙烯基酯或乙烯基醚; 以及次要量的尤其是丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。

[0050] 对于本发明重要的是, 将含羟基的组分 (A) 用至少一种非环的原酸酯封闭。

[0051] 优选地, 将含羟基的组分 (A) 用至少一种式 (I) 的非环的原酸酯封闭

[0052]



[0053] 其中,

[0054]  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_4$  是相同或不同的基团并且彼此独立地是具有 1 至 8 个碳原子的直链和 / 或支链的烷基或环烷基, 优选具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 和

[0055]  $R_3$  是氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基。

[0056] 合适的原酸酯 (I) 的实例是甲酸的原酸酯 ( $R_3$  为氢), 例如原甲酸三甲酯和原甲酸三乙酯; 乙酸的原酸酯 ( $R_3$  为甲基), 例如原乙酸三甲酯和原乙酸三乙酯; 丙酸的原酸酯 ( $R_3$  为乙基), 例如原丙酸三甲酯和原丙酸三乙酯; 和丁酸的原酸酯 ( $R_3$  为丙基或异丙基)。

[0057] 特别优选地,组分(A)的羟基被乙酸的原酸酯,尤其是被原乙酸三甲酯和原乙酸三乙酯,和/或被甲酸的原酸酯,尤其是原甲酸三甲酯和原甲酸三乙酯封闭。非常特别优选地,组分(A)的羟基被乙酸的原酸酯,尤其是被原乙酸三甲酯和原乙酸三乙酯封闭。

[0058] 含羟基的化合物(A)与原酸酯,尤其是原酸酯(I)的反应通常以本领域技术人员已知的方式在有机溶剂中于升高的温度,尤其是在介于40和100°C之间的温度,任选地在合适的催化剂存在下进行,这例如也描述于WO 05/092934,第11页最后一段至第12页第一段中。

[0059] 在此,反应有利地在使用过量原酸酯(I)下进行,因为可以很简单地防止产品凝胶化。在此特别优选地,含羟基的化合物(A)与原酸酯的反应在使用基于化合物(A)的羟基的含量计,过量多于100摩尔%,尤其是过量150至250摩尔%的原酸酯(I)的情况下进行。

[0060] 在此,原酸酯(I)起用于组分(A)或者在涂层剂中还起用于整个根据本发明的涂层剂的溶剂的作用。因此,根据本发明优选的涂层剂含有一种或多种用于封闭羟基的原酸酯(I)作为溶剂。优选地,还与原酸酯一起使用另外的有机非质子溶剂。

[0061] 此外,优选使用具有伯羟基的含羟基的化合物(A)。特别优选地,多于60摩尔%,尤其是多于80摩尔%,且特别优选多于90摩尔%,且非常特别优选基本上全部的化合物(A)的羟基是伯羟基,因为这样在涂层剂良好固化的同时保证了尽可能好的贮存稳定性。

[0062] 具有封闭的异氰酸酯基团和烷氧基硅烷基团的化合物(B)

[0063] 作为组分(B),根据本发明的涂层剂含有一种或多种具有封闭的异氰酸酯基团和具有烷氧基硅烷基团的化合物。

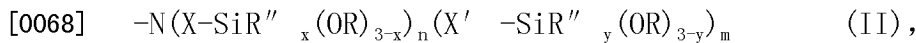
[0064] 充当用于根据本发明优选使用的含异氰酸酯基团的化合物(B)的母体的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯优选是本身已知的取代或未取代的芳族、脂族、环脂族和/或杂环多异氰酸酯。优选的多异氰酸酯的实例是:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、四亚甲基-1,4-二异氰酸酯、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷-1,6-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、六氢甲苯-2,4-二异氰酸酯、六氢甲苯-2,6-二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,3-二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,4-二异氰酸酯、全氢化二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(例如Fa. Bayer AG的Desmodur® W)、四甲基二甲苯基二异氰酸酯(例如Fa. American Cyanamid的TMXDI®)以及上述多异氰酸酯的混合物。进一步优选的多异氰酸酯是上述二异氰酸酯的缩二脲二聚体和异氰脲酸酯三聚体。

[0065] 特别优选的多异氰酸酯PI是六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯,其缩二脲二聚体和/或异氰脲酸酯三聚体。

[0066] 在本发明的另一实施方式中,多异氰酸酯是具有氨基甲酸酯结构单元的多异氰酸酯-预聚物,其得自多元醇与化学计量比过量的上述多异氰酸酯的反应。这样的多异氰酸酯-预聚物例如描述于US-A-4,598,131中。

[0067] 对于本发明重要的是,化合物(B)具有至少一种式(II)的结构单元(II)





[0069] 其中

[0070] R = 氢、环烷基或烷基,其中碳链可被不相邻的氧-、硫-或 NRa- 基团插入,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,优选 R = 乙基或由乙基加甲基的组合,

[0071] X、X' = 具有 1 至 20 个碳原子的直链和 / 或支链亚烷基或亚环烷基,优选 X、X' = 具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基,

[0072] R'' = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可被不相邻的氧-、硫-或 NRa- 基团插入,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,优选 R'' = 烷基,尤其是具有 1 至 6 个 C- 原子的烷基,

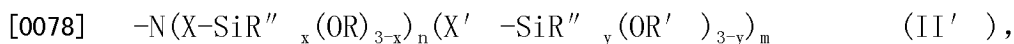
[0073] n = 0 至 2, m = 0 至 2, m+n = 2, 以及

[0074] x、y = 0 至 2, 优选 0 至 1, 特别优选 x 和 y = 0 ; 和

[0075] 其中至少 90 摩尔%的总共存在于组分 (B) 中的烷氧基硅烷基团是乙氧基硅烷基团 SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。

[0076] 因此,如果组分 (B) 仅具有结构单元 (II) 的形式的烷氧基硅烷基团,则式 (II) 中的至少 90 摩尔%的 SiOR- 基团必须是乙氧基硅烷基团 SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。除结构单元 (II) 以外,组分 (B) 也可能还具有另外的烷氧基硅烷基团。在这种情况下,至少 90 摩尔%的总共存在于组分 (B) 中的烷氧基硅烷基团必须是乙氧基硅烷基团 SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。

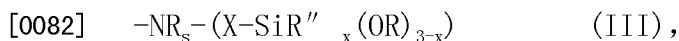
[0077] 此外,优选的是其中化合物 (B) 具有至少一种式 (II') 的结构单元 (II') 的涂层剂



[0079] 其中

[0080] R = 乙基和 R' = 甲基和 R''、X 和 X'、n、m、x 和 y 具有在式 (II) 中给出的含义。

[0081] 此外,优选的是其中至少一部分化合物 (B) 除结构单元 (II) 以外还具有至少一种式 (III) 的结构单元 (III) 的涂层剂,



[0083] 其中

[0084] R<sub>s</sub> = 氢、烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可被不相邻的氧-、硫-或 NRa- 基团插入,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

[0085] R、R'' 和 X 具有在式 (II) 中给出的含义和 x = 0 至 2, 优选 0 至 1, 特别优选 x = 0。

[0086] 特别优选的是涂层剂,其中含异氰酸酯基团的化合物 (B) 具有 5 摩尔%至 95 摩尔%, 优选多于 10 摩尔%至 90 摩尔%, 特别优选 20 至 80 摩尔%, 非常特别优选 30 至 70 摩尔%的至少一种式 (II) 的结构单元 (II) 和 5 摩尔%至 95 摩尔%, 优选 10 至少于 90 摩尔%, 特别优选 20 至 80 摩尔%, 非常特别优选 30 至 70 摩尔%的至少一种式 (III) 的结构单元 (III), 各自基于结构单元 (II) 和 (III) 的总和计。

[0087] 在此应注意——当然考虑到结构单元 (II) 和 (III) 的混合比例——如此选择结构单元 (II) 和 (III) 的 SiOR 基团的结构,使得至少 90 摩尔%的总共存在于组分 (B) 中的烷氧基硅烷基团是乙氧基硅烷基团 SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。如果例如基于结构单元 (II) 加 (III) 的总和计,所有结构单元 (II) 的烷氧基硅烷基团 SiOR 是乙氧基硅烷基团和结构单元 (III) 的烷

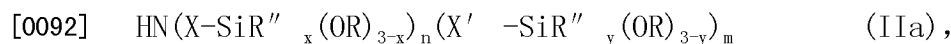
氧基硅烷基团 SiOR 的份额仅为 10 摩尔%，也可以在结构单元 (III) 中仅使用甲氧基硅烷基团。

[0088] 结构单元 (II) 和 (III) 中的各烷氧基硅烷基团 SiOR 可以相同或不同，然而对基团结构而言决定性的是这在何种程度上影响可水解的硅烷基团的活性。即只有通过使用至少 90 摩尔%的高份额的乙氧基硅烷基团才令人惊讶地一方面保证涂层剂的贮存稳定性非常好和另一方面也保证涂层剂的非常好的固化。

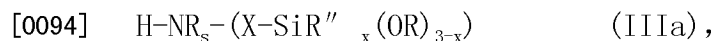
[0089] 如果至少 95 摩尔%的总共存在于组分 (B) 中的烷氧基硅烷基团是乙氧基硅烷基团 SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>，则获得优选的涂层剂。特别优选的是所有存在于组分 (B) 中的烷氧基硅烷基团是乙氧基硅烷基团 SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。

[0090] 在此，硅烷基团的结构具有对其活性具有影响。鉴于硅烷的相容性和活性，优选使用具有 3 个可水解基团的硅烷，即在结构单元 (II) 和 (III) 中 x 和 y 各自 = 0。

[0091] 优选由此将式 (II) 的结构单元 (II) 和任选的式 (III) 的结构单元 (III) 引入组分 (B) 中，将上述二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯的异氰酸酯基团部分与至少一种式 (IIa) 的化合物



[0093] 和任选地与至少一种式 (IIIa) 的化合物

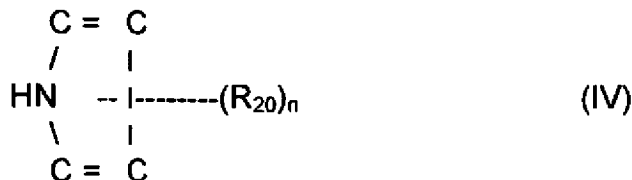


[0095] 反应，其中，取代基具有上述含义。

[0096] 将上述二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯的剩余异氰酸酯基团与至少一种封闭剂反应。为了封闭，原则上可以每次对封闭多异氰酸酯使用具有足够低的去封闭温度的可使用的封闭剂。

[0097] 优选将组分 (B) 的异氰酸酯基团用吡唑封闭。合适的尤其是式 (IV) 的吡唑

[0098]



[0099] 其中 R<sub>20</sub> 可以表示烷基、芳基、芳烷基、N- 取代的氨基甲酰基、苯基、酯基或卤素；和 n 是整数且 n = 0、1、2 或 3。如果多于一个基团 R<sub>20</sub>，则所述基团可以相同或不同。合适的吡唑也描述在 EP-A-159117，第 3 至 4 页中。

[0100] 特别优选将组分 (B) 的异氰酸酯基团用取代的吡唑封闭。在此尤其考虑烷基取代的吡唑。尤其作为封闭剂使用其中 R<sub>20</sub> 是烷基，尤其是具有 1 至 4 个 C- 原子的烷基和其中 n = 1、2 或 3 的式 (IV) 的吡唑。例如作为封闭剂可以使用 3- 甲基吡唑、3,5- 二甲基吡唑、4- 硝基 -3,5- 二甲基吡唑、4- 溴 -3,5- 二甲基吡唑等。非常特别优选采用 3,5- 二甲基吡唑封闭组分 (B) 的异氰酸酯基团。

[0101] 在此，二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯与封闭剂的反应尤其可以在与式 (IIa) 的化合物和任选的式 (IIIa) 化合物反应之前或之后进行，但是其中通常也可以与封闭剂和硅烷 (IIa) 和任选的 (IIIa) 同时反应。但是特别优选地，首先将二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯的异氰酸酯基团部分与封闭剂反应并随后将剩余游离异氰酸酯基团与式 (IIa) 的化合

物和任选的式 (IIIa) 化合物反应。

[0102] 二异氰酸酯或多异氰酸酯与封闭剂的反应优选在溶剂, 尤其是非质子溶剂中进行。在此, 温度通常为处于 20 和 100°C 之间。

[0103] 二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯与化合物 (IIa) 和 (IIIa) 的反应优选在惰性气氛下于最高 100°C, 优选最高 60°C 的温度于溶剂或溶剂混合物中进行。溶剂或溶剂混合物可以由芳族烃, 诸如 1, 2, 4- 三甲基苯、均三甲苯、二甲苯、丙基苯和异丙基苯组成。合适的由芳族烃组成的溶剂混合物的实例是溶剂油。在其中制备多异氰酸酯固化剂的溶剂也可以由脂族烃; 酮, 诸如丙酮、甲基乙基酮或甲基戊基酮; 酯, 诸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯或乙氧基丙酸乙酯; 醚或由上述溶剂组成的混合物组成, 其中, 优选的是具有高份额的乙酸丁酯, 尤其是基于溶剂混合物的总重量计, 至少 60 重量% 的乙酸丁酯的溶剂混合物。溶剂混合物特别优选含有至少 80 重量% 的乙酸丁酯。

[0104] 特别优选的是根据本发明的涂层剂, 其具有各自基于涂层剂的固含量计, 2.0 质量% 至 7.0 质量% Si 的计算得出的硅含量, 优选 3.0 质量% 至 6.0 质量% Si 的计算得出的硅含量。

[0105] 组分 (A) 和 (B) 的组合以及涂层剂的另外的组分

[0106] 多元醇 (A) 和多异氰酸酯 (B) 的重量份额优选如此选择, 使得含异氰酸酯的化合物 (B) 的封闭的异氰酸酯基团比含羟基的化合物 (A) 的羟基的摩尔当量比处于 0.9 : 1 和 1 : 1.1 之间, 优选处于 0.95 : 1 和 1.05 : 1 之间, 特别优选处于 0.98 : 1 和 1.02 : 1 之间。

[0107] 优选使用根据本发明的涂层剂, 各自基于涂层剂的固含量计, 其含有 20 至 80 重量%, 优选 30 至 70 重量% 的至少一种含羟基的聚丙烯酸酯和 / 或聚甲基丙烯酸酯和 / 或聚氨酯和 / 或聚酯和 / 或聚硅氧烷, 优选至少一种含羟基的聚丙烯酸酯 (A) 和 / 或至少一种含羟基的聚甲基丙烯酸酯 (A)。

[0108] 优选使用根据本发明的涂层剂, 各自基于涂层剂的固含量计, 其含有 20 至 80 重量%, 优选 30 至 70 重量% 的至少一种含异氰酸酯基团的化合物 (B)。

[0109] 催化剂 (D)

[0110] 根据本发明的涂层剂通常含有至少一种基于酸的催化剂 (D)。作为用于羟基的去封闭和用于烷氧基硅烷基团的交联以及用于化合物 (A) 的羟基和化合物 (B) 的异氰酸酯基团之间的反应的催化剂 (D), 可以使用本身已知的化合物。

[0111] 根据本发明的涂层剂尤其含有至少一种基于有机酸及其衍生物以及基于无机酸及其衍生物的酸催化剂。在选择酸催化剂时要注意, 保证涂层剂的贮存稳定性, 即催化剂在环境温度下的活性不应当太高。

[0112] 在此优选使用基于磺酸及其衍生物的催化剂。因此, 优选使用的是例如甲磺酸、乙磺酸、对甲苯磺酸、十二烷基苄基磺酸、二壬基萘磺酸以及所述磺酸的相应的酯和所述磺酸的相应的胺加合物。特别优选使用基于对甲苯磺酸的酸催化剂。

[0113] 基于根据本发明的涂层剂的非挥发性成分计, 催化剂 (D) 通常以 0.01 至 20 重量% 的份额, 特别优选以 0.1 至 10 重量% 的份额使用。在此, 催化剂的较低的效力可以通过相应的更高的使用量部分地得以弥补。

[0114] 根据本发明的涂层剂优选还含有至少一种金属有机化合物。在此可列举 PUR 技术

中常规的由 Sn(II)、Sn(IV)、Zn(II) 和 Bi 化合物组成的催化剂。作为金属有机化合物,优选使用二丁基锡二月桂酸酯、氧化二丁基锡、氧化二辛基锡、乳酸铋、氧化铋、且尤其是二丁基锡二月桂酸酯。

[0115] 基于根据本发明的涂层剂的非挥发性成分计,通常以 0.01 至 10 重量%的份额,特别优选以 0.1 至 5 重量%的份额使用金属有机化合物。

[0116] 除化合物 (A) 和 (B) 以外,任选地还可以使用另外的粘结剂 (E),其优选与聚(甲基)丙烯酸酯 (A) 的羟基和 / 或与化合物 (B) 的异氰酸酯基团和 / 或与化合物 (B) 的烷氧基硅基反应并且可以形成网络节点。

[0117] 作为组分 (E),例如可使用氨基树脂和 / 或环氧树脂。可以考虑常规和已知的氨基树脂,其羟甲基和 / 或甲氧基甲基可以部分地借助于氨基甲酸酯基团或脲基甲酸酯基团去官能化。这类交联剂描述于专利文献 US-A-4710542 和 EP-B-0245700 以及 B. S. Singh 和同事的论文“Carbamylmethylated Melamines, Novel Cross-linkers for the Coatings Industry”, in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, 第 13 卷第 193 至 207 页中。

[0118] 这样的组分 (E) 通常以基于涂层剂的非挥发性成分计,多达 40 重量%,优选多达 30 重量%,特别优选多达 25 重量%的份额使用。

[0119] 适合作为用于根据本发明的涂层剂的溶剂的尤其是在涂层剂中对化合物 (A)、(B) 和任选的 (E) 化学惰性并且在涂层剂固化时也不与 (A)、(B) 和任选的 (E) 反应的那些。这样的溶剂的实例是脂族和 / 或芳族烃,诸如甲苯、二甲苯、溶剂油、Solvesso 100 或 **Hydrosol**® (ARAL 公司); 酮,诸如丙酮、甲基乙基酮或甲基戊基酮; 酯,诸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯或乙氧基丙酸乙酯; 醚或由上述溶剂组成的混合物。优选地,非质子溶剂或溶剂混合物具有最大 1 重量%,特别优选最大 0.5 重量%的水含量,基于溶剂计。

[0120] 此外,根据本发明的粘结剂混合物或根据本发明的涂层剂可以以有效量,即各自基于涂层剂的非挥发性成分计,以优选多达 30 重量%,特别优选多达 25 重量%,且尤其是多达 20 重量%的量含有至少一种常规和已知的漆料添加剂 (F)。

[0121] 合适的漆料添加剂 (F) 的实例是:

[0122] - 尤其是紫外线吸收剂;

[0123] - 尤其是光稳定剂,如 HALS 化合物、苯并三唑或草酰苯胺;

[0124] - 自由基清除剂;

[0125] - 增滑剂;

[0126] - 阻聚剂;

[0127] - 消泡剂;

[0128] - 反应性稀释剂,诸如根据现有技术通常是已知的那些,其优选对  $-\text{Si}(\text{OR})_3-$  基团是惰性的;

[0129] - 润湿剂,诸如硅氧烷、含氟化合物、羧酸偏酯、磷酸酯、聚丙烯酸和它们的共聚物或聚氨酯;

[0130] - 粘附促进剂,如三环癸烷二甲醇;

[0131] - 流平剂;

[0132] - 成膜助剂,如纤维素衍生物;

[0133] - 填充剂,例如基于二氧化硅、氧化铝或氧化锆的纳米微粒;作为补充还参考 **Römpf** Lexikon 的“Lacke und Druckfarben”, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, 第 250 至 252 页;

[0134] - 流变控制添加剂,如从专利文献 WO 94/22968、EP-A-0276501、EP-A-0249201 或 WO 97/12945 中获知的添加剂;交联的聚合物型微粒,例如 EP-A-0008127 中所公开的那些;无机层状硅酸盐,如硅酸铝镁、蒙脱土型层状硅酸钠镁和层状硅酸钠镁氟锂;二氧化硅,如 **Aerosile®**;或者具有离子性基团和 / 或起到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-马来酸酐共聚物或乙烯-马来酸酐共聚物和它们的衍生物或疏水改性的乙氧基化氨基甲酸酯或聚丙烯酸酯;

[0135] - 阻燃剂,和 / 或

[0136] - 水清除剂。

[0137] 在本发明的另一实施方式中,根据本发明的涂层剂还可以含有另外的颜料和 / 或填充剂并用于制备着色的面漆。为此所使用的颜料和 / 或填充剂是本领域技术人员已知的。

[0138] 因为由根据本发明的涂层剂制备的根据本发明的涂层还出色地附着在已固化的电泳涂漆、二道漆、底涂漆或常规和已知的清漆上,因此其除了适合用于汽车系列涂漆(OEM)以外,还极其适合用于已涂漆的汽车车身的模块化耐刮擦装备。

[0139] 根据本发明的涂层剂由于在在汽车涂漆领域常规的固化条件下,尤其是于 100 至 200°C 的温度在 10min 至 1 小时的时间期间非常好的固化的同时非常好的贮存稳定性而出色。

[0140] 根据本发明的涂层剂的施涂可以通过所有常规的施涂方法来进行,例如喷涂、刮涂、刷涂、浇注、浸涂、浸渍、滴涂或辊涂。在此,待涂的基底可以像这样静止,其中移动施涂装置或设备。然而,也可以移动待涂基底(尤其是卷材),其中施涂设备相对基底静止或以合适的方式移动。

[0141] 优选使用喷涂方法,例如压缩空气喷涂、无气喷涂、高速旋转、静电喷涂(ESTA),任选结合热喷涂,例如热空气-热喷涂。

[0142] 施涂后的根据本发明的涂层剂的固化可以在一段静置时间之后进行。静置时间例如用于漆层的流平和脱气或用于挥发性成分如溶剂的挥发。只要在此不出现漆层损害或变化,例如过早的完全交联,则可以通过施加提高的温度和 / 或通过降低的空气湿度来促进和 / 或缩短静置时间。

[0143] 涂层剂的热固化不具有方法上的特殊性,而是按照常规和已知的方法来进行,如在通风炉中加热或用红外灯辐照。在此,热固化也可以分阶段进行。另一优选的固化方法是用近红外线(NIR-辐射)固化。

[0144] 热固化有利地在 100 至 200°C、特别优选 120 至 180°C 的温度下,于 10min 至 1h 的时间期间进行,其中在用于漆涂塑料部件所使用的低的温度下,也可以采用更长的固化时间。

[0145] 根据本发明的涂层剂提供新的固化涂层,尤其是涂漆,特别是清涂漆;模制件,特别是光学模制件;和自支撑薄膜,它们是高耐刮擦的且尤其是在刮擦负荷之后具有高光泽保持。此外,根据本发明获得的涂层还具有好的耐酸性和在烘烤时低的变黄。最后,根据

本发明的涂层和涂漆,特别是清涂漆能够即使以 $> 40 \mu\text{m}$ 的层厚制得,也不出现应力裂纹。

[0146] 因此,根据本发明的涂层剂特别适合作为移动工具(尤其是机动车,如摩托车、公共汽车、载重车或乘用车)的车身或其部件的;建筑物(室内或户外)的;家具、窗户和门的;塑料模制件(尤其是CD和窗)的;小型工业部件的;卷材、容器和包装的;白色商品的;膜的;光学、电气工程和机械组件的;以及玻璃中空体和日常用品的装饰性、保护性和/或赋予效果的高耐刮擦性涂层和涂漆。

[0147] 尤其是,根据本发明的涂层剂和涂漆,尤其是清涂漆用于在技术和外观方面要求特别要求苛刻的汽车系列涂漆(OEM)领域中并用于涂覆乘用车车身,尤其是高级乘用车车身的塑料部件,例如用于制备车顶、行李箱盖、发动机罩、挡泥板、保险杠、扰流板、车门槛、保护边条、侧面装饰板等。

[0148] 塑料部件通常由ASA、聚碳酸酯、由ASA和聚碳酸酯组成的混合物、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、或抗冲改性的聚甲基丙烯酸甲酯组成,尤其使用由ASA和聚碳酸酯组成的混合物,优选具有聚碳酸酯份额 $> 40\%$ ,尤其是 $> 50\%$ 。

[0149] 在此,ASA通常理解为抗冲改性的苯乙烯/丙烯腈聚合物,其中存在乙烯基芳族化合物,尤其是苯乙烯和乙烯基氰化物尤其是丙烯腈在聚丙烯酸烷基酯橡胶上以由尤其是苯乙烯和丙烯腈组成的共聚物矩阵形式的接枝共聚物。

[0150] 根据本发明的涂层剂特别优选在多步涂布方法的步骤中使用,尤其是在这样的方法中使用,其中在任选预先涂覆的基底上首先涂覆着色的底漆层,和之后涂覆具有根据本发明的涂层剂的层。因此,本发明的主题还有由至少一层着色的底漆层和至少一层在其上设置的清漆层构成的赋予效果和/或赋予色彩的多层涂漆,所述多层涂漆的特征在于,清漆层由根据本发明的涂层剂制备。

[0151] 既可以使用可水稀释的底漆,也可以使用基于有机溶剂的底漆。合适的底漆例如描述在EP-A-0692007和在该文献第3栏,第50行及其后所引用的文献中。优选首先干燥施涂的底漆,即在蒸发阶段从底漆膜中除去至少一部分有机溶剂或者水。优选在室温至 $80^\circ\text{C}$ 的温度下进行干燥。在干燥后施涂根据本发明的涂层剂。随后,优选在汽车系列涂漆所使用的条件下,在 $100$ 至 $200^\circ\text{C}$ 、特别优选 $120$ 至 $180^\circ\text{C}$ 的温度下,于 $10\text{min}$ 直到 $1\text{h}$ 的时间期间内烘烤双层涂漆。

[0152] 采用根据本发明的涂层剂制得的层特别是由于特别高的耐刮性且尤其是在刮擦负荷之后的高光泽保持而出色。此外,根据本发明获得的涂层还具有良好的耐酸性和在烘烤时低的变黄。最后,根据本发明的涂层和涂漆,特别是清涂漆能够即使以 $> 40 \mu\text{m}$ 的层厚制得,也不出现应力裂纹。

[0153] 在本发明的另一优选实施方式中,根据本发明的涂层剂作为透明清漆用于涂布塑料基底,尤其是透明的塑料基底。塑料组件同样优选在多步涂布方法中涂覆,其中在任选预先涂覆的或者为改进随后的涂层的固化而预处理的基底(例如基底的火焰处理、电晕处理或等离子体处理)上首先涂覆着色的底漆层,和之后涂覆具有根据本发明的涂层剂的层。

[0154] 最后,根据本发明的涂层剂作为透明清漆用于涂覆透明塑料基底。在这种情况下,涂层剂包含紫外线吸收剂,其在用量和种类方面也经设计以有效地对塑料基底进行紫外防护。在此,所获得的涂层还由于耐刮擦性和尤其是在刮擦负荷之后的高光泽保持的优异组合而出色。此外,根据本发明获得的涂层具有良好的耐酸性和在烘烤时低的变黄。最后,根

据本发明的涂层和涂漆,特别是清涂漆能够即使以 $> 40 \mu\text{m}$ 的层厚制得,也不出现应力裂纹。如此涂布的透明塑料基底优选用于汽车制造中玻璃组件的替代品,其中所述塑料基底优选由聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯构成。

### 实施例

[0155] 具有未封闭的羟基的聚(甲基)丙烯酸酯树脂 A' 1 的制备

[0156] 在配备温度计、锚杆搅拌器、2 个滴液漏斗和回流冷凝管的,可借助油循环恒温器加热的双层壁的 4l 不锈钢釜中预置用于聚合的溶剂。在一个滴液漏斗中预置单体混合物,在第二个滴液漏斗中预置含有合适的引发剂(i. d. R. 过氧化物)的引发剂溶液。将预置物加热至  $140^{\circ}\text{C}$  的聚合温度。在达到聚合温度之后,首先启动引发剂供给。在开始引发剂供给 15 分钟后启动单体供给(持续 240 分钟)。如此调节引发剂供给,使得在单体供给结束之后再继续运行另外的 30 分钟。在引发剂供给结束之后,将混合物在  $140^{\circ}\text{C}$  搅拌另外的 2h 并随后冷却至室温。随后将反应混合物用溶剂调节至表 2 中给定的固含量。

[0157] 表 1 :以重量份表示的粘结剂(A' 1)的单体组成

[0158]

	实施例 1 (A' 1)
组分	重量份
苯乙烯	8.0
甲基丙烯酸正丁酯	8.0
丙烯酸	0.6
丙烯酸 4-羟丁酯	12.0
丙烯酸 2-羟乙酯	12.0
丙烯酸正丁酯	19.0

[0159] 表 2 :粘结剂(A' 1)的特征参数

[0160]

	实施例 1
粘结剂	(A' 1)
固体 1h $150^{\circ}\text{C}$	65%
酸值 <sup>1)</sup> [mgKOH/g]	8-12
OH- 值 <sup>2)</sup> , 计算 [mgKOH/g]	175
Tg(FOX) <sup>3)</sup> $^{\circ}\text{C}$	-27

[0161] <sup>1)</sup> 实验测定的酸值

[0162] <sup>2)</sup> 由含羟基的单体的量出发计算的 OH 值

[0163] <sup>3)</sup> 借助 Fox 方程计算的玻璃化转变温度

[0164] 具有封闭的羟基的聚(甲基)丙烯酸酯树脂 A1 的制备

[0165] 在配备回流冷凝管和温度计的钢制反应器中预置 55 份含羟基的聚丙烯酸酯(A' 1)、4.6 份溶剂油和 0.2 份冰醋酸。在氮气保护和搅拌下于室温缓慢地经滴液漏斗计量添加 40.2 份原乙酸三甲酯。供料结束后,将反应温度升高至 50-60°C 并保持。反应在约 7 小时后完成。形成澄清溶液。将终产物借助于红外光谱检查 OH- 官能团的完全封闭。

[0166] 具有封闭的羟基的聚丙烯酸酯(A1)的固体(FK)1h 于 120°C :约 39%

[0167] 具有 c = 40 摩尔%的异氰酸酯基团的硅烷化度、100 摩尔%的乙氧基硅烷基团份额和完全封闭剩余的异氰酸酯基团的固化剂(B1)的制备

[0168] 在配备回流冷凝管和温度计的钢制反应器中预置 28.8 份三聚的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)(BASF SE 公司的 Basonat HI 100)、25.1 份乙酸丁酯和 8.7 份 3,5-二甲基吡啶(DMP)。在氮气保护和搅拌下观察到温度升高至约 65°C。随后将反应温度在约 50-60°C 保持约 2 小时。在这样的第一封闭阶段之后借助于滴定检查到 4.04%的额定剩余 NCO。然后进行剩余的游离异氰酸酯基团的硅烷化。冷却反应混合物。额外供给 11.8 份乙酸丁酯。随后经滴液漏斗滴加 25.6 份双-[3-(乙氧基甲硅烷基)丙基]胺(Dynasyllan 1122, Degussa 公司, Rheinfelden)。在此要注意不超过 60°C 的温度。将反应混合物在 50-60°C 搅拌 2 小时。形成澄清溶液。借助于滴定检查不再存在游离的 NCO。

[0169] 固体(FK),理论值 :63% ;当烘烤清漆, DMP 去封闭时溶液的 NCO- 含量 :3.80%

[0170] 具有 c = 40 摩尔%的异氰酸酯基团的硅烷化度、95 摩尔%的乙氧基硅烷基团和 5 摩尔%的甲氧基硅烷基团的份额以及完全封闭剩余的异氰酸酯基团的固化剂(B2)的制备

[0171] 在配备回流冷凝管和温度计的钢制反应器中预置 29.4 份三聚的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)(BASF SE 公司的 Basonat HI 100)、25.6 份乙酸丁酯和 8.9 份 3,5-二甲基吡啶(DMP)。在氮气保护和搅拌下观察到至约 65°C 的温度升高。随后将反应温度在约 50-60°C 保持约 2 小时。在这样的第一封闭阶段之后借助于滴定检查到 4.04%的额定剩余 NCO。然后进行剩余的游离异氰酸酯基团的硅烷化。冷却反应混合物。随后经滴液漏斗滴加由 22.9 份双-[3-(乙氧基甲硅烷基)丙基]胺(Dynasyllan1122, Degussa 公司, Rheinfelden) 和 1.8 份三甲氧基丙基甲硅烷基胺(Dynasilan 1189, Evonik) 在 11.4 份乙酸丁酯中组成的混合物。在此要注意不超过 60°C 的温度。将反应混合物在 50-60°C 搅拌 2 小时。形成澄清溶液。借助于滴定检查不再存在游离的 NCO。

[0172] 固体(FK),理论值 :63% ;当烘烤清漆, DMP 去封闭时溶液的 NCO- 含量 :3.80%

[0173] 具有 c = 40 摩尔%的异氰酸酯基团的硅烷化度、100 摩尔%的甲氧基硅烷基团份额以及完全封闭剩余的异氰酸酯基团的非根据本发明的固化剂(B3)的制备

[0174] 在配备回流冷凝管和温度计的钢制反应器中预置 31.2 份三聚的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)(BASF SE 公司的 Basonat HI 100)、27.3 份乙酸丁酯和 9.4 份 3,5-二甲基吡啶(DMP)。在氮气保护和搅拌下观察到至约 65°C 的温度升高。随后将反应温度在约 50-60°C 保持约 2 小时。在这样的第一封闭阶段之后借助于滴定检查到 4.04%的额定剩余 NCO。然后进行剩余的游离异氰酸酯基团的硅烷化。冷却反应混合物。随后经滴液漏斗滴加在 9.7 份乙酸丁酯中的 22.4 份双-[3-(甲氧基甲硅烷基)丙基]胺(Dynasyllan 1124, Degussa



公司, Rheinfelden)。在此要注意不超过 60°C 的温度。将反应混合物在 50-60°C 搅拌 2 小时。形成澄清溶液。借助于滴定检查不再存在游离的 NCO。

[0175] 固体 (FK), 理论值 :63% ;当烘烤清漆, DMP 去封闭时溶液的 NCO- 含量 :4.10%

[0176] 实施例 1 至 2 以及对比实施例 V1 至 V4 的涂层剂和实施例 1 至 2 以及对比实施例 V1 至 V4 的涂层的制备

[0177] 由表 3 中给定的组分由此制备根据本发明的实施例 1 至 2 和对比实施例 V1 至 V4 的清漆, 结合在表 3 中给定的组分并搅拌如此久直至形成均匀的混合物。

[0178]

表 3: 实施例 1 至 2 以及对比实施例 V1 至 V4 的涂层的组成

	实施例 1	对比实施例 V1	实施例 2	对比实施例 V2	对比实施例 V3	对比实施例 V4
封闭的聚丙烯酸酯 (A1) <sup>1)</sup>	38.1		38.1		38.1	
未封闭的聚丙烯酸酯 (A'1) <sup>2)</sup>		23.4		23.4		23.4
Dynoadd F1 <sup>3)</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tinuvin® 384 <sup>4)</sup>	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Tinuvin® 292 <sup>5)</sup>	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
乙酸丁酯		14.7		14.7		14.7
活化剂 <sup>6)</sup>	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Dynapol® 1203 <sup>7)</sup>	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
固化剂 B1 <sup>8)</sup>	51.1	51.1				
固化剂 B2 <sup>9)</sup>			51.1	51.1		
固化剂 B3 (对比) <sup>10)</sup>					51.1	51.1
总计	100	100	100	100	100	100

[0179] 对表 3 的解释:

[0180] <sup>1)</sup> 上述具有封闭的羟基的聚丙烯酸酯 A1

- [0181] <sup>2)</sup> 上述具有未封闭的羟基的聚丙烯酸酯 A' 1
- [0182] <sup>3)</sup> Dynoadd F1 = Hertfelder 有限公司, Bielefeld 市售的多官能化表面活性添加剂
- [0183] <sup>4)</sup> **Tinuvin®** 384 = Ciba 公司的基于苯并三唑的市售光稳定剂
- [0184] <sup>5)</sup> **Tinuvin®** 292 = Ciba 公司的基于空间位阻胺的市售光稳定剂
- [0185] <sup>6)</sup> 活化剂 = 二丁基锡二月桂酸酯在由 80 份乙酸丁酯和 20 份二甲苯组成的混合物中的 1% 溶液
- [0186] <sup>7)</sup> **Dynapol®** 1203 = Evonik 公司的市售催化剂
- [0187] <sup>8)</sup> 上述具有硅烷基团和封闭的异氰酸酯基团的固化剂 B1
- [0188] <sup>9)</sup> 上述具有硅烷基团和封闭的异氰酸酯基团的固化剂 B2
- [0189] <sup>10)</sup> 上述具有硅烷基团和封闭的异氰酸酯基团的固化剂 B3
- [0190] 由如此获得的实施例 1 至 2 以及对比实施例 V1 至 V4 的涂层剂在 40°C 贮存后测定贮存稳定性, 通过以下方法: 首先测定初始粘度和测定在 40°C 贮存 7、14、21、28 和 35 天之后的粘度, 其中测定作为在 23°C 下 DNI 4 杯中的流出时间的粘度。结果在表 4 中给出。

[0191]

表 4: 实施例 1 至 2 以及对比实施例 V1 至 V4 的涂层剂的贮存稳定性

在 40°C 贮存之后以秒表示的粘度 <sup>1)</sup>	实施例 1	对比实施例 V1	实施例 2	对比实施例 V2	对比实施例 V3	对比实施例 V4
初始粘度	21	21	21	21	21	21
7 天后	21	明胶化	21	明胶化	明胶化	明胶化
14 天后	21		21			
21 天后	21		21			
28 天后	22		22			
35 天后	21		23			

<sup>1)</sup> 在 23°C 测定的作为 DNI4 杯中的流出时间的粘度

[0192] 涂层性质的测试在 2.5 巴于三个喷涂通道中气动施涂涂层剂之后在 BASF Coatings 股份公司市售的单色黑水性底漆上进行。将底漆事先施涂在 Chemetal1 公司的市

售的表面防腐处理的钢板上,所述钢板采用 BASF Coatings 股份公司市售的烘烤的电泳漆和采用 BASF Coatings 股份公司市售的打底漆涂覆。然后将各自产生的涂层在室温下脱气 5 分钟并随后在 140°C 烘烤 22 分钟。

[0193] 表面的光泽度采用 BYK-Gardner 公司的光泽度仪 (型号: Micro Haze Plus) 测定。产生的涂层的表面的耐刮性借助于 Crockmeter- 测试 (根据 EN ISO 105-X12 以 10 次来回摩擦和 9N 的贴面压力使用 9 μm 的砂纸 (3M 281Q wetordry™production™)) 在 20° 用市售的光泽度仪器随后测定残余光泽度来测定。结果在表 5 中给出。

[0194] 表 5: 实施例 1 至 2 以及对比实施例 V3 的涂层的性质

	实施例 1	实施例 2	对比实施例 V3
[0195] 光泽度	85	85	85
以%表示的在 Crockmeter 之后的残 余光泽度	85	85	85