



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101952337 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200880121760. 0

C08G 18/77(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 18

C08G 18/79(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 175/04(2006. 01)

102007061854. 0 2007. 12. 19 DE

C08K 3/32(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 06. 18

US 5747590 A, 1998. 05. 05, 权利要求 1-17.

(86) PCT申请的申请数据

DE 102005045228 A1, 2007. 04. 05, 说明书第 2 页第 8 段, 实施例 3.

PCT/EP2008/010808 2008. 12. 18

US 4521545 A, 1985. 06. 04, 说明书第 3 栏倒数第 1 段, 第 5 栏第 1-2 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/077180 DE 2009. 06. 25

CN 1370188 A, 2002. 09. 18, 说明书第 4 页第 2-3 段, 第 5 页第 1-3 段, 第 6 页第 3 段, 第 13 页第 5-6 段.

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

审查员 周国营

(72) 发明人 M·格勒内沃尔特 S·弗雷里克

(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.

C08G 18/18(2006. 01)

C08G 18/28(2006. 01)

C08G 18/62(2006. 01)

C08G 18/73(2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

具有高耐刮擦性和耐候性的涂层剂

(57) 摘要

本发明涉及一种涂层剂,其含有 (d) 至少一种具有反应性基团的基料 (A); (e) 至少一种交联剂 (B),其能够与基料 (A) 的反应性基团进行交联反应,以及至少一种用于硅烷基团交联的催化剂 (C),其中一种或多种成分 (A) 和 / 或 (B) 和 / 或所述涂层剂的至少一种其它成分含有可水解的硅烷基团,其特征在于,所述催化剂 (C) 是以 pK_b 值 ≥ 3 且沸点 $> 1000^\circ\text{C}$ 的胺封闭的磷酸化合物,尤其是磷酸或膦酸。

1. 涂层剂,其含有
 - (a) 至少一种具有反应性基团的基料 (A),
 - (b) 至少一种交联剂 (B),其能够与基料 (A) 的反应性基团进行交联反应,以及
 - (c) 至少一种用于硅烷基团交联的催化剂 (C),其中一种或多种成分 (A) 和 / 或 (B) 和 / 或所述涂层剂的至少一种其它成分含有可水解的硅烷基团,其特征在于,所述催化剂 (C) 是以 pK_b 值 ≥ 3 且沸点 $> 100^\circ\text{C}$ 的双环胺封闭的磷酸化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的涂层剂,其特征在于,所述催化剂 (C) 的磷酸化合物是磷酸或膦酸。
3. 根据权利要求 1 所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂包含至少一种含羟基化合物 (A) 作为基料,和至少一种具有游离和 / 或封闭的异氰酸酯基团的化合物 (B) 作为交联剂。
4. 根据权利要求 3 所述的涂层剂,其特征在于,所述催化剂 (C) 的磷酸化合物选自取代的磷酸单酯和磷酸二酯。
5. 根据权利要求 4 所述的涂层剂,其特征在于,所述催化剂 (C) 的磷酸化合物选自无环磷酸二酯和环状磷酸二酯。
6. 根据权利要求 4 所述的涂层剂,其特征在于,所述催化剂 (C) 的磷酸化合物选自磷酸乙基己基偏酯和磷酸苯基偏酯。
7. 根据权利要求 6 所述的涂层剂,其特征在于,所述催化剂 (C) 的磷酸化合物选自磷酸双(乙基己基)酯。
8. 根据权利要求 1~7 中任一项所述的涂层剂,其特征在于,所述双环胺是二氮杂二环辛烷。
9. 根据权利要求 1~7 中任一项所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分至少部分具有一种或多种相同或不同的式 (I) 结构单元
$$-X-Si-R''-G_{3-x} \quad (I)$$
其中
 - G = 相同或者不同的可水解基团,
 - X = 有机残基,
 - R'' = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可以被不相邻的氧 -、硫 - 或 $NRa-$ 基团间断,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基, $x = 0 \sim 2$ 。
10. 根据权利要求 9 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (I) 中 G = 烷氧基。
11. 根据权利要求 9 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (I) 中 X 是具有 1~20 个碳原子的线形和 / 或支化的亚烷基或亚环烷基残基。
12. 根据权利要求 9 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (I) 中 X = 具有 1~4 个碳原子的亚烷基残基。
13. 根据权利要求 9 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (I) 中 R'' = 烷基残基。
14. 根据权利要求 9 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (I) 中 R'' = 具有 1~6 个碳原子的烷基残基。
15. 根据权利要求 9 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (I) 中 x 为 0~1。

16. 根据权利要求 9 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (I) 中 x 为 0。

17. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分具有

2.5 ~ 97.5 摩尔%的至少一种式 (II) 结构单元,以结构单元 (II) 和 (III) 的总和计

$$-N(X-SiR''_x(OR')_{3-x})_n(X'-SiR''_y(OR')_{3-y})_m \quad (II)$$

其中

R' = 氢、烷基或环烷基,其中碳链可以被不相邻的氧 -、硫 - 或 NRa - 基团间断,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

X, X' = 具有 1 ~ 20 个碳原子的线形和 / 或支化的亚烷基或亚环烷基残基,

R'' = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可以被不相邻的氧、硫或 NRa - 基团间断,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

$n = 0 \sim 2, m = 0 \sim 2, m+n = 2$, 以及

$x, y = 0 \sim 2$,

以及

2.5 ~ 97.5 摩尔%的至少一种式 (III) 结构单元,以结构单元 (II) 和 (III) 的总和计

$$-Z-(X-SiR''_x(OR')_{3-x}) \quad (III),$$

其中

$Z = -NH-, -NR-, -O-$, 其中

R = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可以被不相邻的氧 -、硫 - 或 NRa - 基团间断,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

$x = 0 \sim 2$, 且

X, R', R'' 具有式 (II) 中所述的含义。

18. 根据权利要求 17 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (II) 中 $R' =$ 乙基和 / 或甲基。

19. 根据权利要求 17 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (II) 中 $X, X' =$ 具有 1 ~ 4 个碳原子的亚烷基残基。

20. 根据权利要求 17 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (II) 中 $R'' =$ 烷基残基。

21. 根据权利要求 17 中所述的涂层剂,其特征在于,式 (II) 中 $R'' =$ 具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基残基。

22. 根据权利要求 17 所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分具有 5 ~ 95 摩尔%的至少一种式 (II) 结构单元,分别以结构单元 (II) 和 (III) 的总和计,以及 5 ~ 95 摩尔%的至少一种式 (III) 结构单元,分别以结构单元 (II) 和 (III) 的总和计。

23. 根据权利要求 22 中所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分具有 10 ~ 90 摩尔%的至少一种式 (II) 结构单元。

24. 根据权利要求 22 中所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分具有 20 ~ 80 摩尔%的至少一种式 (II) 结构单元。

25. 根据权利要求 22 中所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分具有 30 ~ 70 摩尔%的至少一种式 (II) 结构单元。

26. 根据权利要求 22 中所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分具

有 10 ~ 90 摩尔%的至少一种式 (III) 结构单元。

27. 根据权利要求 22 中所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分具有 20 ~ 80 摩尔%的至少一种式 (III) 结构单元。

28. 根据权利要求 22 中所述的涂层剂,其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分具有 30 ~ 70 摩尔%的至少一种式 (III) 结构单元。

29. 根据权利要求 17 所述的涂层剂,其特征在于,结构单元 (II) 和 (III) 以 2.5 ~ 97.5 摩尔%的份额存在,分别以对于在所述涂层剂中的交联起决定作用的官能团的总数计,所述官能团的总数由羟基和异氰酸酯基团的份额以及由结构单元 (II) 和 (III) 的份额组成。

30. 根据权利要求 29 所述的涂层剂,其特征在于,结构单元 (II) 和 (III) 以 5 ~ 95 摩尔%的份额存在。

31. 根据权利要求 29 所述的涂层剂,其特征在于,结构单元 (II) 和 (III) 以 10 ~ 90 摩尔%的份额存在。

32. 根据权利要求 9 所述的涂层剂,其特征在于,多异氰酸酯 (B) 具有结构单元 (I) 或者 (II) 或者 (III)。

33. 根据权利要求 32 所述的涂层剂,其特征在于,在多异氰酸酯 (B) 中
多异氰酸酯本体中 2.5 ~ 90 摩尔%的异氰酸酯基团转化成结构单元 (II),并且
多异氰酸酯本体中 2.5 ~ 90 摩尔%的异氰酸酯基团转化成结构单元 (III),并且
多异氰酸酯本体中转化成结构单元 (II) 和 (III) 的异氰酸酯基团的总份额为 5 ~ 95 摩尔%。

34. 根据权利要求 32 所述的涂层剂,其特征在于,所述多异氰酸酯本体选自:1,6-六亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,和 4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯,上述多异氰酸酯的缩二脲二聚体和 / 或上述多异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体。

35. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的涂层剂,其特征在于,多元醇 (A) 含有至少一种聚(甲基)丙烯酸酯多元醇。

36. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的涂层剂,其特征在于,催化剂 (C) 以 0.1 ~ 10 重量%的量含有于所述涂层剂中,以所述涂层剂的固含量计。

37. 根据权利要求 36 所述的涂层剂,其特征在于,催化剂 (C) 以 0.1 ~ 3 重量%的量含有于所述涂层剂中。

38. 多步骤涂覆方法,其特征在于,将着色的底漆层并随后将根据权利要求 1 ~ 37 中任一项所述的涂层剂构成的层施涂到任选地经预涂覆的基材上。

39. 根据权利要求 38 所述的多步骤涂覆方法,其特征在于,在施涂着色的底漆层之后,首先使所涂覆的底漆在室温至 80°C 的温度下干燥,并且在施涂根据权利要求 1 ~ 37 中任一项所述的涂层剂之后,在 30 ~ 200°C 温度下在 1 分钟至 10 小时的期间内使其固化。

40. 权利要求 1 ~ 37 中任一项所述的涂层剂作为透明漆的用途,或者权利要求 38 或 39 的方法用于汽车批量涂漆和汽车修补涂漆的应用。

具有高耐刮擦性和耐候性的涂层剂

[0001] 本发明涉及涂层剂,其含有

[0002] (a) 至少一种含羟基的化合物 (A),

[0003] (b) 至少一种具有游离和 / 或封闭的异氰酸酯基团的化合物 (B), 以及

[0004] (c) 至少一种用于使硅烷基团的交联的催化剂 (C),

[0005] 其中, 一种或多种所述成分 (A) 和 / 或 (B) 和 / 或所述涂层剂的至少一种其它成分含有可水解的硅烷基团。

[0006] 在 WO-A-01/98393 中描述了双组分涂层剂, 其含有一种多元醇作为基料组分, 以及作为交联剂组分的多异氰酸酯, 该多异氰酸酯部分地被烷氧基甲硅烷基官能化。将这些涂层剂用作底漆, 并且对其与金属基底, 尤其是铝基底的粘附性进行优化。在 OEM 批量涂漆或修补涂漆范围内, 可以将底漆 - 透明漆 - 构造施涂到这些涂层剂上。在耐刮擦性与耐候性方面, 根据 WO 01/98393 的涂层剂没有得到优化。

[0007] 在 EP-A-0 994 117 中描述了可湿固化的混合物, 其含有多元醇组分和多异氰酸酯组分, 所述多异氰酸酯组分可以部分地与一种优选反应生成天冬氨酸的单烷氧基甲硅烷基胺进行反应。由这样的混合物形成的涂层尽管具有一定的硬度, 但鉴于耐候性且尤其是鉴于其耐刮擦性性仅仅有条件地适用于 OEM 应用。

[0008] US-A-2006/0217472 描述了涂层剂, 该涂层剂可以含有羟基官能化丙烯酸酯、低分子量多元醇组分、多异氰酸酯以及氨基官能化烷氧基甲硅烷基组分, 优选二烷氧基甲硅烷基胺。这样的涂层剂可作为底漆 - 透明漆 - 构造中的透明漆, 并且可形成耐刮擦涂层。然而该涂层剂只能在非常有限的条件下存放, 并且所得到的涂层的耐候性低, 尤其在干湿循环试验中对 UV 辐射的耐候性低。

[0009] 在 WO 2006/042585 中描述了适于 OEM 批量涂漆的透明漆, 其作为主要基料组分含有多异氰酸酯, 该多异氰酸酯的异氰酸酯基团 90 摩尔% 以上与二烷氧基甲硅烷基胺反应。这样的透明漆具有优异的耐刮擦性, 同时具有高的耐化学性和耐候性。然而, 还存在这样的需求: 进一步改进耐候性, 尤其是在干湿循环下在 UV 辐射时防止裂纹形成, 同时获得高水平的耐刮擦性。

[0010] EP-A-1 273 640 描述了由多元醇组分和交联剂组分构成的双组分涂层剂, 所述交联剂组分由脂族和 / 或脂环族多异氰酸酯构成, 其中 0.1 ~ 95 摩尔% 的原本游离的异氰酸酯基团与二烷氧基甲硅烷基胺发生反应。这些涂层剂可以用于 OEM 批量涂漆, 并且在完全固化之后具有良好的耐刮擦性, 同时对环境影响因素有良好的耐抗性。但这些涂层剂有十分强的后交联倾向, 这导致在热固化之后短时间仅仅得到所述涂层不足的耐刮擦性。强的后交联倾向同样不利于耐候性, 因为存在增大的形成应力裂纹的风险。

[0011] 在汽车的首次涂漆时可以使用比较高的固化温度, 因为汽车车身还不包含温度敏感部件。在修补涂漆时则是另一种情形。如果例如需要在批量生产过程中对涂装好的汽车上的缺陷进行局部修补时, 或者如果在以后出现微小缺陷时只要重新涂装局部表面, 则需要使用能在低温下固化的漆料, 以免危及温度敏感部件, 如轮胎和塑料部件。硅烷化体系能够在比较低的温度下固化, 但是通常只有在升高温度下异氰酸酯交联才是足够的。

[0012] 在部分硅烷化的体系中,该体系还在形成氨基甲酸酯的情况下通过多异氰酸酯交联,经常使用封闭的磷酸酯衍生物作为催化剂。在此,磷酸酯的酸性作用通过碱性组分而中和。为了封闭通常使用胺,例如三乙胺。从特定的温度起封闭就会解除,磷化合物使得烷氧基硅烷化合物发生酸性水解,并且三乙胺将由于其蒸气压低而离开漆料。在此,通常无法实现异氰酸酯-多元醇-反应的酸性催化。

[0013] 任务

[0014] 本发明的任务在于,提供尤其用于在 OEM 批量涂漆和汽车修补涂漆中形成透明漆层的涂层剂,其导致形成高度耐候性的网络,其中能最大程度抑制不期望的水解和老化不稳定基团的形成,从而保证了高耐酸性。此外,这些涂层剂还应当导致形成的涂层,其在热固化之后即已是高度耐刮擦的,并且尤其是在刮擦负荷之后具有高光泽度。此外还应当能够以 $> 40 \mu\text{m}$ 的层厚制备涂层和涂漆,尤其是透明涂漆,而不会出现应力裂纹。这是在工艺和美观要求甚高的汽车批量涂装领域 (OEM) 使用涂层和涂漆,尤其是透明涂漆的主要前提条件。

[0015] 尤其应提供这样的透明漆涂层,其具有在干湿循环中采用 UV 辐射的老化条件下的高耐抗性,特别是针对裂纹形成的耐抗性,同时具有优异的耐刮擦性。

[0016] 除此之外,该新型涂层剂还应当能够简单地且以能够非常好地重现的方式制备,而且在施涂过程中不会带来任何生态问题。

[0017] 本发明的一项基本任务在于,在通过烷氧基硅烷化合物的水解并且还通过异氰酸酯基团与羟基的反应而固化的漆料中,在低温下实现完全交联。令人惊奇地发现,通过使用双环胺来封闭磷酸催化剂,即可解决这个任务。

[0018] 任务解决方案

[0019] 因此,本发明涉及开头提到的类型的涂层剂,其中的催化剂 (C) 是利用 pK_b 值 ≥ 3 且沸点 $> 100^\circ\text{C}$ 的胺封闭的磷酸化合物,尤其是磷酸或膦酸。

[0020] 所述胺有利地是双环胺。

[0021] 由从属权利要求得出本发明的其它有利的具体实施方式。

[0022] 本发明所述的涂层剂交联同时通过异氰酸酯基团与可水解的硅烷基团的反应进行。所述硅烷基团可以是化合物 (A) 和 / 或 (B) 的成分。但是,所述涂层剂也可以含有作为硅烷基团载体的其它组分。

[0023] pK_b 值的测定描述于附录中。

[0024] 按照本发明要添加的双环胺具有比例如三乙胺更高的沸点。因此,所述双环胺在解封闭之后残留在漆层之中,并且进一步催化异氰酸酯-醇-反应。适合的高沸点叔胺是例如二氮杂二环辛烷 (DABCO)。众所周知,这些叔胺对异氰酸酯基团与羟基的反应有催化作用。但是,由于膦酸酯-胺-复合物具有类似于盐的特征,令人惊奇而且无法预见的是,即使在较低温度下,例如 60°C ,也可以通过与游离的二氮杂二环辛烷相同的方式催化异氰酸酯与多元醇的交联反应。

[0025] 从现有技术来看,令人惊奇并且本领域技术人员也无法预见的是,利用本发明所述的涂层剂就能解决本发明的任务。

[0026] 可以用简单而且可非常好地重现的方式制备本发明所述的组分,而且在施涂过程中不会引起任何显著的毒性和生态问题。

[0027] 本发明的涂层剂能形成新型涂层和涂漆,尤其是透明漆涂,它们高度耐刮擦,且与常见的高交联耐刮擦体系相比具有耐酸性。此外还可以制备层厚 $> 40 \mu\text{m}$ 而不会出现应力裂纹的本发明的涂层和涂漆,尤其是透明漆涂。因此本发明所述的涂层和涂漆尤其是透明漆涂层可以应用于工艺和美观要求甚高的汽车批量涂漆(OEM)领域。在此,它们的特征在于特别高的耐洗车性和耐刮擦性。尤其在涂层最终固化之后短时间就得到高耐刮擦性,使得能够毫无问题地在最终固化之后马上对涂层进行处理。此外,在具有高的耐刮擦性的同时,在CAM 180 试验(根据 98 年 2 月版 DIN EN ISO 11341 和 2000 年 11 月版 DIN EN ISO4892-2) 中的 UV 辐射下和干湿交替的条件下,本发明所述的涂层的抗裂纹性优异。

[0028] 本发明的涂层剂和涂漆,尤其是透明涂漆,尤其可用于工艺和外观要求甚高的汽车批量涂装(OEM)领域,主要用于涂覆乘用车车身,尤其是高级乘用车车身的塑料附件,例如可用于制造车顶、后盖板、发动机罩、挡泥板、保险杠、导流板、门槛、保护条、侧面内饰板等等,以及用于汽车修补涂漆。

[0029] 塑料部件通常由 ASA、聚碳酸酯、ASA 和聚碳酸酯的共混物、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或者抗冲改性聚甲基丙烯酸甲酯,尤其是 ASA 和聚碳酸酯的共混物构成,优选聚碳酸酯份额 $> 40\%$,尤其是 $> 50\%$ 。

[0030] ASA 通常指的是抗冲改性苯乙烯/丙烯腈聚合物,其中乙烯基芳族化合物,尤其是苯乙烯,和乙烯基氰,尤其是丙烯腈的接枝共聚物,在聚丙烯酸烷基酯橡胶上在尤其是由苯乙烯和丙烯腈构成的共聚物基体中存在。

[0031] 本发明的说明

[0032] 适合的含磷催化剂(C)的例子是取代的膦酸二酯和二膦酸二酯,优选选自无环膦酸二酯、环状膦酸二酯、无环二膦酸二酯以及环状二膦酸二酯。这类催化剂例如描述于德国专利申请 DE-A-102005045228 中。

[0033] 但尤其可使用取代磷酸的单酯和磷酸二酯作为催化剂,优选选自无环磷酸二酯和环状磷酸二酯,特别优选磷酸单酯和二酯的胺加合物。

[0034] 所述无环磷酸二酯(C)尤其选自通式(IV)的无环磷酸二酯(C),

[0035]



[0036] 其中残基 R_{10} 和 R_{11} 选自:

[0037] - 具有 1~20、优选 2~16 且尤其是 2~10 个碳原子的取代和非取代烷基,具有 3~20、优选 3~16 且尤其是 3~10 个碳原子的环烷基,以及具有 5~20、优选 6~14 且尤其是 6~10 个碳原子的芳基,

[0038] - 取代和非取代烷基芳基、芳基烷基、烷基环烷基、环烷基烷基、芳基环烷基、环烷基芳基、烷基环烷基芳基、烷基芳基环烷基、芳基环烷基烷基、芳基烷基环烷基、环烷基烷基芳基以及环烷基芳基烷基,其中在这些基团中所含的烷基、环烷基和芳基分别包含上述数目的碳原子,以及

[0039] - 上述类型的取代和非取代的残基,其含有至少一个杂原子,尤其是一个杂原子,选自氧原子、硫原子、氮原子、磷原子和硅原子,尤其是氧原子、硫原子和氮原子并且还可以

表示氢（部分酯化）。

[0040] 作为用于封闭磷酸酯的胺的例子，除了 DABCO 之外，还要提到例如 N-二甲基苄胺和 N-甲基吗啉。

[0041] 这些催化剂优选以 0.01 ~ 20 重量%的比例，特别优选为 0.1 ~ 10 重量%的比例使用，以本发明涂层剂的非挥发性成分计。在此，催化剂的用量对交联有一定影响，因为催化剂较低的效果可以通过相应较高的用量部分得到弥补。

[0042] 具有可水解的硅烷基团的结构单元

[0043] 本发明的根本在于涂层剂的一种或多种成分含有可水解的硅烷基团。在此尤其考虑这样的涂层剂，其中涂层剂的一种或多种成分至少部分具有一种或多种、相同或不同的式 (I) 结构单元

[0044] $-X-Si-R''-G_{3-x}$ (I)

[0045] G = 相同或不同的可水解基团，

[0046] X = 有机残基，尤其是具有 1 ~ 20 个碳原子的线形和 / 或支化的亚烷基或亚环烷基残基，尤其特别优选 X = 具有 1 ~ 4 个碳原子的亚烷基残基，

[0047] R'' = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基，其中碳链可以被不相邻的氧、硫或 NRa 基团间隔，其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基，优选 R'' = 烷基残基，尤其具有 1 ~ 6 个碳原子烷基残基，

[0048] x = 0 ~ 2，优选 0 ~ 1，特别优选为 x = 0。

[0049] 这些硅烷残基的结构也会对反应活性，因此也会对涂层固化过程中尽可能高程度的转化有影响，即对尽可能低的二次交联指数 (PCI) 的设置有影响。

[0050] 鉴于硅烷的相容性和反应活性，优选使用具有 3 个可水解基团的硅烷，即 x = 0。

[0051] 可水解基团 G 可以选自卤素，尤其是氯和溴，选自烷氧基，选自烷基羰基，以及选自酰氧基。特别优选的是烷氧基 (OR')。

[0052] 各个优选的烷氧基残基 (OR') 可以相同或不同，但对这些残基结构有决定作用的是对可水解的硅烷基团的反应活性有多大影响。R' 优选是具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基残基。特别优选的是提高硅烷基团反应活性的残基 R'，也就是良好的离去基团。就此而言，甲氧基残基相对于乙氧基残基是优选的，而乙氧基残基又相对于丙氧基残基是优选的。因此，特别优选的是 R' = 乙基和 / 或甲基，尤其是甲基。

[0053] 此外，有机官能化硅烷的反应活性也可能由于硅烷官能团和用于与改性成分反应的有机官能团之间的间隔基 X 的长度受到显著影响。对此实施例性地提到可从 Wacker 公司购得的“α”硅烷，其中亚甲基替代了“γ”硅烷中硅原子与官能团之间的亚丙基。为了清楚起见要说明的是，相对于甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（“γ”硅烷，例如 Wacker 公司的产品 GENIOSIL® GF 31）优选使用甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷（“α”硅烷，例如 Wacker 公司的产品 GENIOSIL® XL 33），以便将可水解的硅烷基团引入到涂层剂中。

[0054] 总而言之，相对于降低硅烷反应活性的间隔基，提高硅烷反应活性的间隔基是优选的。

[0055] 此外，硅烷的官能度也会影响二次交联指数。在此，官能度是指每个分子中式 (I) 残基的数目。因此，单官能硅烷是指这样的硅烷，其每个硅烷分子分别将一个式 (I) 残基引入到待改性的成分之中。双官能硅烷是指这样的硅烷，其每个硅烷分子分别将两个式 (I)

残基引入到所述成分中。

[0056] 特别优选的是本发明的涂层剂,在该涂层剂中已经用单官能硅烷和双官能硅烷组成的混合物对所述成分进行改性。在此,作为双官能硅烷尤其使用下述式 (IIa) 氨基官能化二硅烷,并且作为单官能硅烷使用下述式 (IIIa) 的硅烷。

[0057] 最后,用于引入结构单元 (I) 或 (II) 或 (III) 的有机官能化硅烷上的非官能取代基也可以影响可水解的硅烷基团的反应活性。实施例性的是在胺官能团上的大体积、位阻性取代基的例子中所阐释的那些,这些取代基能够降低胺官能化硅烷的反应活性。在这样的背景下,N-(正丁基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷相比N-环己基-3-氨丙基三甲氧基硅烷对于引入结构单元 (III) 是优选的。

[0058] 总而言之,提高硅烷的反应活性的残基均相比降低硅烷反应活性的残基是优选的。

[0059] 可以用不同的方式将式 (I) 的结构单元引入到涂层剂的成分中。但这些不同方式的共性在于,所述结构单元的引入通过待改性成分的官能团与硅烷的互补官能团的反应来进行。因此,实施例性地在下文举出将结构单元 (I) 引入到具有羟基和任选其它反应性基团的化合物 (A) 中和/或引入到具有异氰酸酯基团的化合物 (B) 中的各种可能性。

[0060] 尤其可以用于迈克尔加成反应的有例如伯氨基硅烷,如3-氨丙基三乙氧基硅烷(例如以商标 Geniosil® GF 93 购自 Wacker Chemie 公司)、3-氨丙基三甲氧基硅烷(例如以商标 Geniosil® GF 96 购自 Wacker Chemie 公司)、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷(例如以商标 Geniosil® GF 9 以及 Geniosil® GF 91 购自 Wacker Chemie 公司)、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷(例如以商标 Geniosil® GF 95 购自 Wacker Chemie) 等。

[0061] 尤其可以用于异氰酸酯官能化合物上的加成反应的有例如仲氨基硅烷,如二-(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)胺、二-(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)胺、二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺(以商标 Dynasyllan® 1122 购自 Degussa 公司)、二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺(以商标 Dynasyllan® 1124 购自 Degussa 公司)、二-(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)胺、N-(正丁基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷(以商标 Dynasyllan® 1189 购自 Degussa 公司)、N-(正丁基)-3-氨丙基三乙氧基硅烷、N-环己基-3-氨丙基三甲氧基硅烷(以商标 Geniosil® GF 92 购自 Wacker Chemie 公司)、N-环己基-3-氨丙基三乙氧基硅烷、N-环己胺基甲基二甲氧基硅烷(以商标 Geniosil® XL 924 购自 Wacker Chemie 公司)、N-环己胺基甲基三乙氧基硅烷(以商标 Geniosil® XL 926 购自 Wacker Chemie 公司)、N-苯胺基三甲氧基硅烷(以商标 Geniosil® XL 973 购自 Wacker Chemie 公司)等。环氧官能硅烷可以尤其用于加合到羧酸或酸酐官能化合物上。适合的环氧官能硅烷的例子是3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(以商标 Dynasyllan® GLYMO 购自 Degussa 公司)、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷(以商标 Dynasyllan® GLYE0 购自 Degussa 公司)等。

[0062] 酸酐官能硅烷尤其可以用于加合到环氧官能化合物上。对于具有酸酐官能的硅烷来说实施例性的是3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐(以商标 Geniosil® GF 20 购自 Wacker Chemie 公司)。

[0063] 这类硅烷可以用于迈克尔反应或也可以用于金属催化的反应。实施例性地提到3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(例如商标 Dynasyllan® MEMO 购自 Degussa 公司,或

者以商标 Geniosil® GF 31 购自 Wacker Chemie 公司)、3- 甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷 (以商标 Geniosil® XL10 购自 Wacker Chemie 公司)、乙烯基二甲氧基甲基硅烷 (以商标 Geniosil® XL12 购自 Wacker Chemie 公司)、乙烯基三乙氧基硅烷 (以商标 Geniosil® GF 56 购自 Wacker Chemie 公司)、(甲基丙烯酰氧甲基) 甲基二甲氧基硅烷 (以商标 Geniosil® XL 32 购自 Wacker Chemie 公司)、甲基丙烯酰氧甲基三甲氧基硅烷 (以商标 Geniosil® XL 33 购自 Wacker Chemie 公司)、(甲基丙烯酰氧甲基) 甲基二乙氧基硅烷 (以商标 Geniosil® XL 34 购自 Wacker Chemie 公司)、甲基丙烯酰氧甲基三乙氧基硅烷 (以商标 Geniosil® XL 36 购自 Wacker Chemie 公司)。

[0064] 具有异氰酸酯基官能团或氨基甲酸酯官能团的硅氧烷尤其用于与羟基官能化合物的反应。例如在 W007/03857 中描述了具有异氰酸基官能团的硅烷。

[0065] 适合的异氰酸基烷基三烷氧基硅烷为例如异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸基丙基甲基二乙氧基硅烷、异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、异氰酸基丙基三异丙氧基硅烷、异氰酸基丙基甲基二异丙氧基硅烷、异氰酸基新己基三甲氧基硅烷、异氰酸基新己基二甲氧基硅烷、异氰酸基新己基二乙氧基硅烷、异氰酸基新己基三乙氧基硅烷、异氰酸基新己基三异丙氧基硅烷、异氰酸基新己基二异丙氧基硅烷、异氰酸基异戊基三甲氧基硅烷、异氰酸基异戊基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸基异戊基甲基二乙氧基硅烷、异氰酸基异戊基三乙氧基硅烷、异氰酸基异戊基三异丙氧基硅烷以及异氰酸基异戊基甲基二异丙氧基硅烷。许多异氰酸基烷基三烷氧基硅烷和异氰酸基烷基二烷氧基硅烷均是可商购的,例如以商标 SILQUEST®购自 OSi Specialties Inc.,其是 Witco Corporation 的企业之一。

[0066] 所使用的异氰酸基丙基烷氧基硅烷优选具有高纯度,尤其是至少 95% 的纯度,并且优选不含添加剂,如可能引起不期望的副反应的酯交换催化剂。尤其可以使用 (异氰酸基甲基) 甲基二甲氧基硅烷 (以商标 Geniosil® XL 42 购自 Wacker Chemie 公司)、3- 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷 (以商标 Geniosil® XL40 购自 Wacker Chemie 公司) 以及 N- 二甲氧基 (甲基) 甲硅烷基甲基 -O- 氨基甲酸甲酯 (以商标 Geniosil® XL 65 购自 Wacker Chemie 公司)。

[0067] 根据本发明尤其优选的是涂层剂,其包含至少一种含羟基的化合物 (A) 涂层剂以及至少一种含异氰酸酯基的化合物 (B),其特征在于,所述涂层剂的一种或多种成分作为附加官能组分具有

[0068] 2.5 ~ 97.5 摩尔%的至少一种式 (II) 的结构单元,以结构单元 (II) 和 (III) 的总和计

[0069]
$$-N(X-SiR''_x(OR')_{3-x})_n(X'-SiR''_y(OR')_{3-y})_m \quad (II)$$

[0070] 其中

[0071] $R' =$ 氢、烷基或环烷基,其中碳链可以被不相邻的氧、硫或 NRa 基团间隔,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

[0072] 优选 $R' =$ 乙基和 / 或甲基

[0073] $X, X' =$ 具有 1 ~ 20 个碳原子的线形和 / 或支化亚烷基或者环亚烷基残基,优选 $X, X' =$ 具有 1 ~ 4 个碳原子的亚烷基残基,

[0074] $R'' =$ 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可以被不相邻的氧、硫或 NRa 基团间

隔,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,优选 R' = 烷基残基,尤其具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基残基,

[0075] $n = 0 \sim 2, m = 0 \sim 2, m+n = 2$, 以及 $x, y = 0 \sim 2$,

[0076] 以及

[0077] 2.5 ~ 97.5 摩尔%的至少一种式 (III) 的结构单元,以结构单元 (II) 和 (III) 的总和计

[0078] $-Z-(X-SiR''_x(OR')_{3-x})$ (III),

[0079] 其中

[0080] $Z = -NH-, -NR-, -O-$, 其中

[0081] R = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中的碳链可以被不相邻的氧、硫或 NRa 基团间隔,其中 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

[0082] $x = 0 \sim 2$,

[0083] X, R', R'' 具有在式 (II) 中所述的含义

[0084] 特别优选的是这样的涂层剂,其中该涂层剂的一种或多种成分具有 5 ~ 95 摩尔%、尤其是 10 ~ 90 摩尔%、特别优选 20 ~ 80 摩尔%、且尤其特别是 30 ~ 70 摩尔%的至少一种式 (II) 的结构单元,分别以结构单元 (II) 和 (III) 的总和计,以及 5 ~ 95 摩尔%、尤其是 10 ~ 90 摩尔%、特别优选 20 ~ 80 摩尔%、且尤其特别是 30 ~ 70 摩尔%的至少一种式 (III) 的结构单元,分别以结构单元 (II) 和 (III) 的总和计。

[0085] 含羟基的化合物 (A)

[0086] 作为含羟基的化合物 (A),不仅优选使用低分子量多元醇、而且也使用低聚物和/或聚合物型多元醇。

[0087] 作为低分子量多元醇使用例如二醇,如优选乙二醇、新戊二醇、1,2-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇和 1,2-环己烷二甲醇,以及多元醇,如优选三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基己烷、1,2,4-丁三醇、季戊四醇以及二季戊四醇。

[0088] 优选将这样的低分子量多元醇以很小的比例混入低聚物和/或聚合物型多元醇组分 (A) 中。

[0089] 优选的低聚物和/或聚合物型多元醇 (A) 的质均分子量 $M_w > 500$ 道尔顿,利用 GPC(凝胶渗透色谱法)测定,优选为 800 ~ 100,000 道尔顿,尤其是 1,000 ~ 50,000 道尔顿。特别优选的是聚醚多元醇、聚氨酯多元醇、聚硅氧烷多元醇,尤其是聚丙烯酸酯多元醇和/或聚甲基丙烯酸酯多元醇及它们的共聚物,以下称作聚丙烯酸酯多元醇。这些多元醇的 OH 值优选为 30 ~ 400mg KOH/g 之间,尤其是 100 ~ 300KOH/g。采用 DSC 法(差热分析法)测定的多元醇的玻璃化转变温度优选为 $-150 \sim 100^\circ\text{C}$,特别优选为 $-120^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 。

[0090] 例如在 EP-A-0 994 117 和 EP-A-1 273 640 中描述了适合的聚酯多元醇。优选通过聚酯多元醇预聚物与适当的二异氰酸酯或多异氰酸酯反应来制备聚氨酯多元醇,例如在 EP-A-1 273 640 中所述。适合的聚硅氧烷多元醇例如在 WO-A-01/09260 中所述,其中在该文献中所述的聚硅氧烷多元醇优选与其它多元醇,尤其是具有更高玻璃化温度的多元醇组合使用。

[0091] 本发明特别优选的聚丙烯酸酯多元醇通常是共聚物,且质均分子量 M_w 为 1,000 ~

20,000 道尔顿,尤其是 1,500 ~ 10,000 道尔顿,分别利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 参考聚苯乙烯标准测定。这些共聚物的玻璃化转变温度通常为 -100 ~ 100℃,尤其是 -50 ~ 80℃ (利用 DSC 法测定)。聚丙烯酸酯多元醇的 OH 值优选为 60 ~ 250mg KOH/g,尤其是 70 ~ 200KOH/g,并且其酸值为 0 ~ 30mgKOH/g。

[0092] 羟值 (OH 值) 表示多少 mg 氢氧化钾与乙酰化过程中被 1g 物质结合的醋酸量相当。在测定时将试样与醋酸酐吡啶一起煮沸,并使用氢氧化钾溶液滴定所产生的酸 (DIN 53240-2)。在此,酸值表示中和 1g 组分 (b) 的各化合物所消耗的氢氧化钾的 mg 数 (DIN EN ISO 2114)。

[0093] 作为含羟基的单体组成部分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,以及尤其是丙烯酸 4-羟丁酯和 / 或甲基丙烯酸 4-羟丁酯。

[0094] 作为聚丙烯酸酯多元醇的其它单体组成部分优选使用甲基丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷酯,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、3,3,5-三甲基己基丙烯酸酯、3,3,5-三甲基己基甲基丙烯酸酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯、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,或尤其是丙烯酸环己酯和 / 或甲基丙烯酸环己酯。

[0095] 作为聚丙烯酸酯多元醇的其它单体组成部分可以使用乙烯基芳烃,如乙烯基甲苯、 α -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,以及以很少的量使用尤其是丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。

[0096] 在本发明的另一个具体实施方式中,含羟基的化合物 A 除羟基外,还具有式 (I) 和 / 或式 (II) 和 / 或式 (III) 的结构单元。

[0097] 可以通过如下方式将式 (II) 的结构单元引入化合物 (A) 之中:置入具有这样的结构单元的单体单元或使具有其它官能团的多元醇与式 (IIa) 的化合物进行反应,

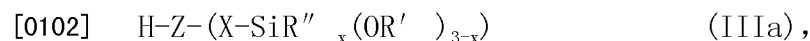
[0098] $\text{HN}(\text{X}-\text{SiR}''_{\text{x}}(\text{OR}')_{3-\text{x}})_n(\text{X}'-\text{SiR}''_{\text{y}}(\text{OR}')_{3-\text{y}})_m$ (IIa),

[0099] 其中所述取代基具有以上所述的含义。为了使多元醇与化合物 (IIa) 进行反应,该多元醇相应地具有与化合物 (IIa) 的仲氨基进行反应的其它官能基团,如尤其是酸基团或环氧基团。根据本发明优选的化合物 (IIa) 是:二 (2-乙基三甲氧基甲硅烷基) 胺,二 (3-丙基三甲氧基甲硅烷基) 胺,二 (4-丁基三甲氧基甲硅烷基) 胺,二 (2-乙基三乙氧基甲硅烷基) 胺,二 (3-丙基三乙氧基甲硅烷基) 胺和 / 或二 (4-丁基三乙氧基甲硅烷基) 胺。尤其特别优选的是二 (3-丙基三甲氧基甲硅烷基) 胺。这样的氨基硅烷能够例如以 DEGUSSA 公司的商标名 DYNASYLAN® 或者 OSI 公司的 Silquest® 得到。

[0100] 具有结构单元 (II) 的单体组成部分优选是丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸或者含环氧基团的丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯与上述化合物 (IIa) 的反应产物。

[0101] 可以通过如下方式将式 (III) 的结构单元引入化合物 (A) 之中:置入具有这样的

结构单元的单体单元,或者使具有其它官能团的多元醇与式 (IIIa) 的化合物进行反应,



[0103] 其中取代基具有以上所述的含义。为了使多元醇与化合物 (IIIa) 进行反应,该多元醇相应地具有与化合物 (IIIa) 的官能基团 $-ZH$ 进行反应的其它官能基团,如尤其是酸基团、环氧基团或者酯基团。根据本发明优选的化合物 (IIIa) 是 ω -氨基烷基三烷氧基硅烷或 ω -羟烷基三烷氧基硅烷,如优选 2-氨基乙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、4-氨基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基丁基三乙氧基硅烷、2-羟乙基三甲氧基硅烷、2-羟乙基三乙氧基硅烷、3-羟丙基三甲氧基硅烷、3-羟丙基三乙氧基硅烷、4-羟丁基三甲氧基硅烷、4-羟丁基三乙氧基硅烷。特别优选的化合物 (IIIa) 是 N-(2-(三甲氧基甲硅烷基)乙基)烷基胺、N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)烷基胺、N-(4-(三甲氧基甲硅烷基)丁基)烷基胺、N-(2-(三乙氧基甲硅烷基)乙基)烷基胺、N-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)烷基胺和 / 或 N-(4-(三乙氧基甲硅烷基)丁基)烷基胺。尤其特别优选的是 N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)丁基胺。这样的氨基硅烷能够例如以 DEGUSsA 公司的商标名 DYNASYLAN® 或 OSI 公司的 Silquest® 得到。

[0104] 具有结构单元 (III) 的单体组成部分优选是丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸或者含环氧基团的丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯的反应产物,以及在羟基官能化烷氧基甲硅烷基化合物的情况下,是丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯,尤其是与上述羟基和 / 或氨基官能化烷氧基甲硅烷基化合物 (IIIa) 的酯交换产物。

[0105] 含异氰酸酯基团的化合物 (B)

[0106] 本发明的涂层剂包含一种或多种具有游离的,即未封闭的异氰酸酯基团和 / 或封闭的异氰酸酯基团的化合物作为组分 (B)。本发明的涂层剂优选包含具有游离异氰酸酯基团的化合物 (B)。但也可以以封闭形式使用含异氰酸酯基团的化合物 B 的游离异氰酸酯基团。如果使用本发明的涂层剂作为单组分体系,则优选是这种情况。

[0107] 用作本发明优选使用的含异氰酸酯基团化合物 (B) 的基体的二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯优选是众所周知的取代或非取代的芳族、脂族、脂环族和 / 或杂环多异氰酸酯。优先的多异氰酸酯的例子为:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、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、全氢二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(例如 Bayer AG 公司的 Desmodur® W)、四甲基二甲苯基二异氰酸酯(例如 American Cyanamid 公司的 TMXDI®)以及上述多异氰酸酯的混合物。其它优选的多异氰酸酯是上述二异氰酸酯的缩二脲二聚物和异氰脲酸酯三聚物。

[0108] 特别优选的多异氰酸酯是六亚甲基-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,它们的缩二脲二聚物和 / 或异氰脲酸酯三聚物。

[0109] 在本发明的另一个具体实施方式中,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,其通过使多元醇与化学计量过量的前述多异氰酸酯反应而获得。这样的多异氰酸酯预聚物例如描述于 US-A-4, 598, 131 中。

[0110] 根据本发明尤其特别优选的、采用结构单元 (II) 和 (III) 官能化的含异氰酸酯基团的化合物 (B) 优选采用如下方式通过前述二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯与前述化合物 (IIa) 和 (IIIa) 进行反应而制得:

[0111] 使多异氰酸酯本体中 2.5 ~ 90 摩尔%、优选 5 ~ 85 摩尔%、特别优选 7.5 ~ 80 摩尔%的异氰酸酯基团与至少一种化合物 (IIa) 进行反应,并且

[0112] 使多异氰酸酯本体中 2.5 ~ 90 摩尔%、优选 5 ~ 85 摩尔%、特别优选 7.5 ~ 80 摩尔%的异氰酸酯基团与至少一种化合物 (IIIa) 进行反应。

[0113] 多异氰酸酯化合物 (B) 中与化合物 (IIa) 和 (IIIa) 反应的异氰酸酯基团为多异氰酸酯本体中异氰酸酯基团的 5 ~ 95 摩尔%、优选 10 ~ 90 摩尔%、特别优选 15 ~ 85 摩尔%。尤其在含硅烷化度的情况下,也就是当高比例的异氰酸酯基团,尤其是至少 50 摩尔%已经与化合物 (IIa)/(IIIa) 反应时,则所述异氰酸酯基团有利地与与化合物 (IIa) 和 (IIIa) 的混合物进行反应。

[0114] 特别优选的化合物 (IIa) 是双(2-乙基三甲氧基甲硅烷基)胺,双(3-丙基三甲氧基甲硅烷基)胺,双(4-丁基三甲氧基甲硅烷基)胺,双(2-乙基三甲氧基甲硅烷基)胺,双(3-丙基三乙氧基甲硅烷基)胺和 / 或双(4-丁基三乙氧基甲硅烷基)胺。尤其特别优选的是双(3-丙基三甲氧基甲硅烷基)胺。这样的氨基硅烷可例如在 DEGUSSA 公司的商品名 DYNASYLAN®或者 OSI 公司的商品名 Silquest®下获得。

[0115] 优选的化合物 (IIIa) 是 2-氨基三甲氧基硅烷、2-氨基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、4-氨基三甲氧基硅烷、4-氨基三乙氧基硅烷、2-羟乙基三甲氧基硅烷、2-羟乙基三乙氧基硅烷、3-羟丙基三甲氧基硅烷、3-羟丙基三乙氧基硅烷、4-羟丁基三甲氧基硅烷、4-羟丁基三乙氧基硅烷。

[0116] 特别优选的化合物 (IIIa) 是 N-(2-(三甲氧基甲硅烷基)乙基)烷基胺、N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)烷基胺、N-(4-(三甲氧基甲硅烷基)丁基)烷基胺、N-(2-(三乙氧基甲硅烷基)乙基)烷基胺、N-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)烷基胺和 / 或 N-(4-(三乙氧基甲硅烷基)丁基)烷基胺。尤其特别优选的是 N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)丁基胺。这样的氨基硅烷可例如在 DEGUSSA 公司的商标 DYNASYLAN®或者 OSI 公司的商标 Silquest®下获得。

[0117] 尤其特别优选的含异氰酸酯基团的化合物 (B) 是六亚甲基-1,6-二异氰酸酯和 / 或异佛尔酮二异氰酸酯和 / 或它们的异氰脲酸酯三聚体与双(3-丙基三甲氧基甲硅烷基)胺和 N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)丁基胺的反应产物。含异氰酸酯基团的化合物 (B) 与化合物 (IIa) 和 (IIIa) 的反应优选在最高 100°C、优选最高 60°C 的温度下在惰性气氛中进行。

[0118] 也可以以封闭形式使用含异氰酸酯基团的化合物 B 的游离异氰酸酯基团。如果使用作为单组分体系的本发明的涂层剂,那么优选是这样。原则上各种可用于封闭多异氰酸酯的、解封温度足够低的封闭剂可用于封闭。本领域技术人员非常熟悉这类封闭剂,优选使用这样的封闭剂,如 EP-A-0 626 888 和 EP-A-0692 007 中所描述的那些。

[0119] 组分 A 和 B 的组合以及涂层剂的其它组分

[0120] 要使用的含羟基化合物 A 的重量比例,以含多异氰酸酯基团的化合物 B 的重量比例计,取决于多元醇的羟基当量以及多异氰酸酯 B 的游离异氰酸酯基团的当量。

[0121] 优选的是,在本发明的涂层剂中一种或多种成分具有 2.5 ~ 97.5 摩尔%的至少一种结构单元 (II),以结构单元 (II) 和 (III) 的总数计,并且具有 2.5 ~ 97.5 摩尔%的至少一种结构单元 (III),基于结构单元 (II) 和 (III) 的总数计。

[0122] 本发明的涂层剂含有优选 2.5 ~ 97.5 重量%、特别优选 5 ~ 95 重量%、尤其特别优选 10 ~ 90 重量%、尤其是 20 ~ 80 重量%的含羟基的化合物 (A),以所述涂层剂中非挥发性物质的含量计,并且含有优选 2.5 ~ 97.5 重量%、特别优选 5 ~ 95 重量%、尤其特别优选 10 ~ 90 重量%、尤其是 20 ~ 80 重量%的含异氰酸酯基团的化合物 (B),以所述涂层剂中非挥发性物质的含量计。

[0123] 分别以对于在本发明的涂层剂中的交联起决定作用的官能团的总数计,所述官能团的总数由羟基和异氰酸酯基团的份额以及由结构单元 (I) 和 / 或 (II) 和 / 或 (III) 的份额组成,结构单元 (I) 和 / 或 (II) 和 / 或 (III) 以优选 2.5 ~ 97.5 摩尔%,特别优选 5 ~ 95 摩尔%,和尤其优选 10 ~ 90 摩尔%的份额存在。

[0124] 此外,在本发明的另一各具体实施方式中,结构单元 (I)、(II) 和 / 或 (III) 还可以是一种或多种不同于组分 (A) 和 (B) 的其它组分 (D) 的成分,其中适用上述标准。例如可以将具有烷氧基甲硅烷基的低聚物或聚合物用作组分 (D),例如可将专利 (申请) US-A-4,499,150、US-A-4,499,151 或 EP-A-0 571 073 中所述的聚 (甲基) 丙烯酸酯用作结构单元 (III) 的载体,或者将 WO-A-2006/042585 中所述的化合物用作结构单元 (II) 的载体。通常这些组分 (D) 以最高至 40 重量%、优选最高至 30 重量%、特别优选最高至 25 重量%的比例使用,以所述涂层剂中的非挥发性成分计。

[0125] 最好如此选择多元醇 A 和多异氰酸酯 B 的重量比,使得含异氰酸酯基团的化合物 (B) 的未反应的异氰酸酯基团与含羟基的化合物 (A) 的羟基之间的摩尔当量比在 0.9 : 1 ~ 1 : 1.1 之间、优选在 0.95 : 1 ~ 1.05 : 1 之间、特别优选在 0.98 : 1 ~ 1.02 : 1 之间。

[0126] 如果是单组分涂层剂,则选择这样的含异氰酸酯基团的化合物 (B),其游离异氰酸酯基团已经被上述封闭剂所封闭。

[0127] 在本发明优选的双组分 (2K) 涂层剂的情况下,在将要施加所述涂层剂之前,将含有含羟基的化合物 (A) 的漆料组分以及其它下述组分与含有含异氰酸酯基团的化合物 (B) 的另一种漆料组分和任选地下述组分中的其它组分以本身已知的方式混合,其中含有化合物 (A) 的漆料组分通常含有催化剂以及一部分溶剂。

[0128] 作为用于本发明的涂层剂的溶剂适合的尤其是那些,它们在涂层剂中对于化合物 (A) 和 (B) 是化学惰性的,并且它们在涂层剂固化过程中也不与 (A) 和 (B) 发生反应。这样的溶剂的例子是脂族和 / 或芳族烃,如甲苯、二甲苯、溶剂油、Solvesso 100 或者 Hydrosol® (ARAL 公司);酮,如丙酮、甲乙酮或甲戊酮;酯,如醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯或者乙氧基丙酸乙酯;醚或者上述溶剂组成的混合物。非质子溶剂或溶剂混合物的水含量优选为最多 1 重量%,特别优选为最多 0.5 重量%,以所述溶剂计。

[0129] 除了化合物 (A)、(B) 和 (D) 之外,还可以使用其它基料 (E),其优选能够与化合物 (A) 的羟基和 / 或与化合物 (B) 的游离异氰酸酯基团和 / 或与化合物 (A)、(B) 和 / 或 (D)

的烷氧基甲硅烷基进行反应并形成网络节点。

[0130] 例如可以作为组分 (E) 使用的是氨基塑料树脂和 / 或环氧树脂。可以考虑常用的和已知的氨基塑料树脂,其羟甲基和 / 或甲氧基甲基能够部分借助氨基甲酸酯基团或脲基甲酸酯基团而去官能化。专利文献 US-A-4 710 542 和 EP-B-0245 700 以及 B. Singh 及其同事在 Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, 第 13 卷, 第 193 ~ 207 页中的文章《Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry》中描述了这类交联剂。

[0131] 通常以最高至 40 重量%、优选最高至 30 重量%、特别优选最高至 25 重量%的比例使用这些组分 (E), 以所述涂层剂的非挥发性成分计。

[0132] 此外, 本发明所述的涂层剂还可以以有效量, 也就是以优选最高至 30 重量%, 特别优选最高至 25 重量%, 尤其是最高至 20 重量%的量含有至少一种常规和公知的漆料添加剂, 分别以所述涂层剂的非挥发性成分计。

[0133] 适合的漆料添加剂的例子为:

[0134] - 尤其是 UV 吸收剂;

[0135] - 防光致老化剂, 如 HALS- 化合物、苯并三唑或草酰苯胺;

[0136] - 自由基捕集剂;

[0137] - 滑爽添加剂;

[0138] - 阻聚剂;

[0139] - 消泡剂;

[0140] - 反应性稀释剂, 如现有技术公知的那些, 它们优选对于 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ - 基团是惰性的。

[0141] - 润湿剂, 如硅氧烷、含氟化合物、羧酸半酯、磷酸酯、聚丙烯酸及其共聚物或聚氨酯;

[0142] - 粘附促进剂, 如三环癸烷二甲醇;

[0143] - 流平剂;

[0144] - 成膜助剂, 如纤维素衍生物;

[0145] - 填料, 例如基于二氧化硅、氧化铝或者氧化锆的纳米颗粒; 作为补充还参阅 **Römpf Lexikon » Lacke und Druckfarben** « 第 250 ~ 252 页, Georg Thieme 出版社, Stuttgart, 1998;

[0146] - 流变控制添加剂, 如由专利 WO 94/22968、EP-A-0 276 501、EP-A-0 249201 或者 WO 97/12945 已知的添加剂; 交联聚合物微粒, 例如 EP-A-0 008 127 所公开的交流聚合物微粒; 无机层状硅酸盐, 如铝镁硅酸盐、蒙脱石型钠镁 - 和钠镁氟锂层状硅酸盐; 二氧化硅, 如气相二氧化硅; 或者具有离子基团和 / 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、聚乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯马来酸酐共聚物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;

[0147] - 和 / 或阻燃剂。

[0148] 在本发明的另一个具体实施方式中, 本发明的涂层剂还可以含有其它颜料和 / 或填料, 并且可用于制备着色面漆。为此所使用的颜料和 / 或填料是本领域技术人员公知的。

[0149] 由于由本发明的涂层剂制备的本发明的涂层即使在已经固化的电泳涂漆、二道

底涂漆、底涂漆或常规的和已知的透明涂漆上也优异地粘附,因此除了用于汽车批量涂漆(OEM)之外,所述涂层剂还出色地适于汽车修补涂漆或为已经涂漆的车身的标准化耐刮擦性配备(modulare Kratzfestausrüstung)。

[0150] 本发明的涂层剂的施加可通过所有常规的施加方法进行,例如喷涂、刮涂、刷涂、浇涂、浸涂、蘸涂、滴涂或者辊涂。在此,可以使待涂覆的基材本身保持静止,而使施加装置或设备运动。然而,也可以使待涂覆的基材,尤其是卷材运动,而使涂布设备则相对于基材保持静止或以适当方式使其运动。

[0151] 最好使用喷涂方法,例如压缩空气喷涂、无气喷涂、高速旋转、静电喷涂(ESTA),必要时与热喷涂结合使用,例如热空气热喷涂。

[0152] 所施加的本发明的涂层剂的固化可以在一定的静置时间之后进行。静置时间例如用来使漆层流平、脱气,或者用来使挥发性成分如溶剂汽化。可以通过应用升高的温度和/或降低的空气湿度来促进和/或缩短静置时间,只要在该过程中漆层不发生损害或变化,例如过早的完全交联。

[0153] 涂层剂的热固化并不具有方法上的特殊之处,而是按照常规的和已知的方法进行,如在空气循环加热炉中进行加热或红外灯进行辐照。在该过程中,也可以逐步进行热固化。另一个优选的固化方法是近红外(NIR-辐射)固化。

[0154] 热固化有利地在 $30 \sim 200^{\circ}\text{C}$,特别优选 $40 \sim 190^{\circ}\text{C}$,尤其是 $50 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在1分钟至10小时,特别优选2分钟至5小时,尤其是3分钟至3小时期间内进行,其中在用于汽车修补涂漆的温度下,该温度优选在 $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 之间,也可以应用更长的固化时间。

[0155] 本发明的涂层剂提供高度耐刮擦且尤其是耐化学品和耐候的新型固化涂层,尤其是涂漆,特别是透明涂漆,成型件,特别是外观成型件,以及自支撑膜。尤其可以制备的本发明的涂层和涂漆,特别是透明涂漆,即使层厚 $> 40 \mu\text{m}$ 也不会出现应力裂纹。

[0156] 因此,本发明的涂层剂突出地适于作为运输工具(尤其是机动车,如摩托车、大客车、卡车或轿车)及其部件;在内部区域和外部区域中的建筑物;家具、窗和门;塑料成型件,尤其是CD和窗;工业小零件、卷材、容器和包装;白色家电;薄膜;光学、电工和机械部件以及玻璃中空体和日常用品的装饰性、保护性和/或效果赋予性、高耐刮擦性涂层和涂漆。

[0157] 尤其可在工艺和美学要求甚高的汽车批量涂漆(OEM)以及汽车修补涂漆领域使用本发明的涂层剂和涂漆,尤其是透明涂漆。特别优选将本发明的涂层剂用于多步骤涂覆法,其中将着色的底漆层并随后将具有本发明的涂层剂的层施涂到任选地经预涂覆的基材上。

[0158] 不仅可以使使用可水稀释的底漆,而且可使用基于有机溶剂的底漆。适合的底漆例如描述于EP-A-0 692 007中以及描述于在该文献第3栏第50行起所引用的文件中。优选首先干燥所涂覆的底漆,即在蒸发阶段从底漆中去除至少一部分有机溶剂或者水。优选在室温至 80°C 温度下进行干燥。干燥之后涂覆本发明的涂层剂。随后,优选在应用于汽车批量涂漆的条件下在 $30 \sim 200^{\circ}\text{C}$,特别优选 $40 \sim 190^{\circ}\text{C}$,尤其是 $50 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在1分钟至10小时,特别优选2分钟至5小时,尤其是3分钟至3小时期间内对该双层涂漆进行烘烤,而在应用于汽车修补涂漆的温度下,该温度优选在 $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 之间,也可以使用更长的固化时间。

[0159] 采用本发明的涂层剂产生的涂层的特征首要在于特别高的耐化学性和耐候性以及非常好的耐洗车性和耐刮擦强度,尤其在于耐刮擦强度与对抗干湿循环中的 UV 辐射的耐候性的结合。

[0160] 在本发明的另一个优选的具体实施方式中,使用本发明的涂层剂作为透明的用于涂覆塑料基材,尤其是透明的塑料基材的透明漆。在这种情况下,所述涂层剂含有 UV 吸收剂,其在用量和种类方面也设计用于对塑料基材进行有效的 UV- 防护。在此,所述涂层剂的特征还在于耐刮擦强度与对抗在干湿循环中的 UV 辐射的耐候性的优异的结合。如此涂覆的塑料基材优选用于替代汽车制造中的玻璃组件,其中所述塑料基材优选由聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯构成。

[0161] 制备实施例

[0162] 硅烷化的固化剂 1 :

[0163] 批料 :

[0164] - 项目 1 :57.30g(0.100mol) 由 HDI (六亚甲基 -1,6- 二异氰酸酯) 得到的多异氰酸酯, Basonat ® HI 100

[0165] - 项目 2 :63.74g 溶剂油 (芳烃混合物)

[0166] - 项目 3 :51.23g(0.150mol) 双-[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]-胺, Dynasylan 1124 ®

[0167] 实施 :

[0168] 在配有磁搅拌子、内置温度计和滴液漏斗的 250ml 三颈烧瓶中预置项目 1 和项目 2。在室温下在充氮保护和回流条件下搅拌无色透明溶液。缓慢滴加项目 3, 使得温度不会升高到 60°C 以上。滴完项目 3 之后, 得到透明的淡黄色溶液。温度为 56°C, 利用加热搅拌板和油浴将温度保持在 50-60°C 4 小时。用滴定法测定游离异氰酸酯含量。使用 31 µm 滤网滤出产物。

[0169] 特征指数 :

[0170]

理论不挥发份 [%]	63.00
理论 NCO 含量, 以不挥发份计 [%]	5.81
NCO 基团的封闭度 [%]	50
粘度 [mPa s]	70

[0171] 硅烷化的固化剂 2 :

[0172] 批料 :

[0173] - 项目 1 :57.30g(0.100mol) 由 HDI (六亚甲基 -1,6- 二异氰酸酯) 得到的多异氰酸酯, Basonat ® HI 100

[0174] - 项目 2 :62.70g 溶剂油 (芳烃混合物)

[0175] - 项目 3 :25.62g(0.075mol) 二-[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]-胺, Dynasylan 1124 ®

[0176] - 项目 4 :17.65g(0.075mol) N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]-丁胺, Dynasylan

1189 ⑧

[0177] 实施：

[0178] 在配有磁搅拌子、内置温度计和滴液漏斗的 250ml 三颈烧瓶中预置项目 1 和项目 2。在室温下在充氮保护和回流条件下搅拌无色透明溶液。缓慢滴加由项目 3 和 4 组成的混合物，使得温度不会升高到 60℃ 以上。滴完项目 3 和 4 之后，得到透明的淡黄色溶液。温度为 56℃，利用加热搅拌板和油浴将温度保持在 50-60℃ 4 小时。用滴定法测定游离异氰酸酯含量。使用 31 μ m 滤网滤出产物。

[0179] 特征指数：

[0180]

理论不挥发份 [%]	63.00
理论 NCO 含量, 以不挥发份计 [%]	6.3
NCO 基团的封闭度 [%]	50

[0181] 通过同时使用双硅烷胺和单硅烷胺，在实现良好的耐候性的同时，实现了改善的耐刮擦性。相对于纯二硅烷化合物而言，实现了在快速老化过程中过早形成裂纹方面和在必需的耐刮擦性方面的改善。

[0182] 膦酸酯催化剂：

[0183] 基于三乙胺的催化剂：

[0184] 配方批料：

[0185] - 项目 1 : 10.62g (0.105mol) 三乙胺

[0186] - 项目 2 : 32.24g (0.100mol) 二 (2- 乙基己基) - 磷酸酯

[0187] - 项目 3 : 10.00g (0.100mol) 甲基异丁基酮

[0188] - 项目 4 : 10.00g (0.113mol) 乙酸乙酯

[0189] 实施：

[0190] 在配有磁搅拌子、内置温度计和滴液漏斗的 100ml 三颈烧瓶中预置项目 2、3 和 4。在室温下在充氮保护和回流条件下搅拌无色透明液体。缓慢滴加项目 1，使得温度不会升高到 45℃ 以上。滴完项目 1 之后，得到无色透明溶液。温度为 40℃，利用加热搅拌板和油浴将温度保持 3 小时。接着在 65℃ 和 20mbar 下利用旋转蒸发器馏出溶剂（项目 3 和 4）。得到无色透明溶液。收率为 40.20g (94%)。然后利用异丙醇将不挥发份调整为 25%。(nfA = 不挥发份, 在 130℃ 温度下经过 1 小时之后称量测定)

[0191] 特征指数：

[0192] - 粘度 η [mPas] : 124.7mPas, $T = 23.0^\circ\text{C}$ [0193] - 折射指数 $n : n_D^{20} = 1.4488$

[0194] - 酸值 SZ [mg KOH/g] : 144mgKOH/g

[0195] - pH 值 : pH = 6 ; $T = 24^\circ\text{C}$

[0196] 基于 DABCO 的催化剂：

[0197] 配方：

[0198] - 项目 1 : 11.78g (0.105mol) 1,4- 二氮双环 (2,2,2) 辛烷 [DABCOCrystal]

[0199] - 项目 2 :32.24g (0.100mol) 二 (2- 乙基己基) - 磷酸酯

[0200] - 项目 3 :10.00g (0.100mol) 甲基异丁基酮

[0201] - 项目 4 :20.00g (0.226mol) 乙酸乙酯

[0202] 实施：

[0203] 在配有磁搅拌子、内置温度计和滴液漏斗的 100ml 三颈烧瓶中预置项目 1、3 和 4。在 44℃ 下在充氮保护和回流条件下搅拌项目 1 使其溶解。缓慢滴加项目 2，使得温度不会升高到 50℃ 以上。滴完项目 1 之后，得到透明的淡黄色溶液。温度为 48℃，利用加热搅拌板和油浴将温度保持在 40℃ 3 小时。接着在 65℃ 和 20mbar 条件下利用旋转蒸发器馏出溶剂（项目 3 和 4）。得到白色的凝胶状物质，其在室温下凝固。收率为 41.00g (93%)。

[0204] 特征指数：

[0205] - 酸值 SZ [mg KOH/g] :134mg KOH/g

[0206] - pH 值 :pH = 7 ; T = 24℃

[0207] 配方：

[0208]

项目	产物	不挥发份 m	配方 m-%
	基料		
01	聚丙烯酸酯 OHZ 156 mg KOH/g, (在溶剂混合物中的含量 $52.40 \pm 1.00\%$)	17.26	32.94
02	溶剂油		12
03	催化剂 X	X	X
	固化剂		
04	改性 HDI 异氰脲酸酯 (按照硅烷化固化剂 制备实施例) NCO 含量: $5.81 \pm 1.00\%$ (在溶剂油中为 $63.00 \pm 2.00\%$)	34.69	55.06
	总计	51.95	100.00
	加工粘度为约 50s (ISO 4)		

[0209] X = 针对基于 DABCO 的催化剂 :0.28

[0210] X = 针对基于三乙胺的催化剂 :0.26

[0211] 附录

[0212] 测定 pK_b 值：

[0213] 1. 综述

[0214] 在 23℃ 且受试物浓度约为 0.01m 条件下，受试物的离解常数 (pK_a) 为： $pK_a =$

9.90±0.06

[0215] 2. 试验

[0216] 参考文献：

[0217] 根据 1981 年版《OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS》第 112 页“水中的离解常数”以及以下专著进行测定：

[0218] 伦敦 Chapman and Hall 出版社 1984 年出版的 A. Albert、E. P. Serjeant 所著《测定电离常数》第 2 章：使用玻璃电极电位滴定法测定电离常数。

[0219] 原理：

[0220] 可以离解常数 K_b 表示某种碱在水中的电离程度：



[0222]
$$K_b = \frac{{}^aBH^+ \cdot {}^aOH^-}{{}^aB \cdot {}^aH_2O}$$

[0223] 其中 a 表示各种离子的活度，单位：mol/l

[0224] 在稀释后的溶液中，某一种离子的活度近似于其浓度 c ，单位：mol/l。此外，可以将 aH_2O 看成不变。因此得出：

[0225]
$$K_b = \frac{{}^cBH^+ \cdot {}^cOH^-}{{}^cB}$$

[0226] 通常也以负对数形式表示离解常数。

[0227]
$$pK_b = pOH + \log \frac{{}^cB}{{}^cBH^+}$$

[0228] 若使用共轭酸的电离常数



[0230] 则表达为：

[0231] 使用公式

[0232]
$$pOH + pH = 14$$

[0233]
$$pK_b + pK_a = 14$$

[0234] 使用以下方程式可以确定电离常数 pK_a ：

[0235]
$$pK_a = pH + \log \frac{{}^cBH^+}{{}^cB}$$

[0236] 可用滴定法测定 pK_a 值。

[0237] 为此可将受试物（例如碱 B）溶解于水中。其浓度应不大于 0.01mol/l。

[0238] 如果受试物难溶于水，必要时可少量加入某一种能够与水混合的溶剂（例如异丙醇）。

[0239] 使用一种酸标准溶液滴定试液。

[0240] 温度应在 20℃ 和 25℃ 之间，误差 ±1℃。

[0241] 根据以下公式进行分析：

[0242]
$$pK_a = pH + \log \frac{{}^cMH + {}^cOH^- - {}^cH^+}{{}^cS - {}^cMH - {}^cOH^- + {}^cH^+}$$

[0243] 其中：

[0244] pK_a = 离解常数的负对数

[0245] $pH = H^+$ 离子活度 (近似于 H^+ 离子浓度) 的负对数, 计算式为: $pH = -\log^{\circ}H^+$

[0246] $^{\circ}H^+$ = H^+ 离子的浓度, 单位: mol/l (根据测定的 pH 值算出。如果 pH 值高于 7, 则可在计算结果时忽略 $^{\circ}H^+$)

[0247] $^{\circ}OH^-$ = OH^- 离子的浓度, 单位: mol/l (根据测定的 pH 值计算: $pH + pOH = 14$ 。如果 pH 值高于 7, 则可以在计算结果时忽略 $^{\circ}OH^-$)

[0248] $^{\circ}S$ = 通过称量预先设定受试物在试液中的浓度, 单位: mol/l (物质浓度)

[0249] $^{\circ}MH$ = 滴定物 MH 的浓度, 单位: mol/l, 其中 M 通常是一种卤素 (例如 Cl、Br 等等)

[0250]

$$^{\circ}MH = V \cdot c \cdot t \cdot \frac{1000}{V_p + V \cdot 1000}$$

[0251] V = 滴定物耗用量, 单位: l

[0252] c = 滴定物的额定浓度, 单位: mol/l

[0253] t = 滴定量

[0254] V_p = 估算 $^{\circ}S$ 时的试样体积, 单位: ml

[0255] 如果滴定物耗用量不大于 5ml, 且 V_p 大约为 47 ~ 48ml (例如 47.5ml), 则可以将

表达式 $\frac{1000}{V_p + V \cdot 1000}$ 设定为近似 = 20。

[0256] 2.1 仪器

[0257] 2.1.1 天平: Mettler AT 261 Wag 17

[0258] 2.1.2 滴定仪: Metrohm DMS Titrino 716, 包括 10ml 更换单元 W 20

[0259] 2.1.3 组合式玻璃电极: Metrohm 6.0203.100 EG 10

[0260] 2.2 试剂

[0261] 2.2.1 标准溶液: 盐酸

[0262] 物质的量浓度 $c(HCl) = 0.1 \text{ mol/l}$, 制造商: Bernd Kraft, 货号 1044, 滴定量 $t = 1.0016$, 滴定量编号 98/08/32

[0263] 2.2.2 去离子水, BASF (ELGA-Maxima 超纯水设备)

[0264] 2.3 操作程序

[0265] 精确称量约 0.09g 受试物 (参见章节 2), 使用磁搅拌子进行搅拌使其溶解于 47.5ml 水之中 (2.2.2)。然后在所获得的浓度 $^{\circ}S$ 约为 0.01M 的溶液中逐步每次加入等体积的盐酸 (2.2.1)。测定 pH 值, 然后使用章节 2 项下所述的公式进行表格分析。

[0266] 测量温度 = 23°C