



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105593319 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201480052056.X

(22)申请日 2014.08.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105593319 A

(43)申请公布日 2016.05.18

(30)优先权数据

13185573.6 2013.09.23 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/067076 2014.08.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/039807 DE 2015.03.26

(73)专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72)发明人 R·克劳斯 R·克洛普施

S·K·克雷斯 B·施尼德斯

U·黑梅尔 C·科尔顿

P·霍夫曼

A·弗洛雷斯-菲圭罗阿

K·米歇尔 A·韦宁

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.

C09D 133/14(2006.01)

C09D 167/00(2006.01)

C09D 167/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 1201051 A, 1998.12.09,

US 4772666 A, 1988.09.20,

WO 2012/130718 A1, 2012.10.04,

US 4882391 A, 1989.11.21,

US 5567527 A, 1996.10.22,

审查员 葛晨

权利要求书2页 说明书24页

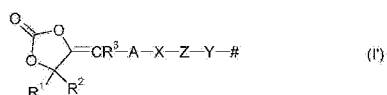
(54)发明名称

涂料组合物和由其制备的可低温固化涂层及其用途

(57)摘要

本发明涉及非水性涂料组合物,其包含:(A)至少一种具有至少两个羟基的低聚和/或聚合化合物(A), (B)至少一种具有至少两个亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团的低聚和/或聚合化合物(B),和(D)至少一种交联催化剂(D),其中化合物(B)包含至少两个式(I')的亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团,其中#表示在聚合物骨架上的连接,且R¹、R²相互独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₄烷氧基-C₁-C₄烷基、C₅-C₆环烷基、苯基或苯基-C₁-C₄烷基;R³为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₄烷氧基-C₁-C₄烷基、C₅-C₆环烷基、苯基或苯基-C₁-C₄烷基;A为化学键或C₁-C₄亚烷基;X为O或NR⁷;Z为化学键、PO₂、SO₂或C=O,Y为化学键、CH₂或CHCH₃,且R⁷如果存在的话为C₁-C₆烷基。本发明进一步提供由这些

涂料组合物制备的涂层及其用途。



1. 多段涂覆方法,其包括向任选预涂覆基底上施涂着色底涂膜,其后施涂非水性涂料组合物的膜,所述非水性涂料组合物包含:

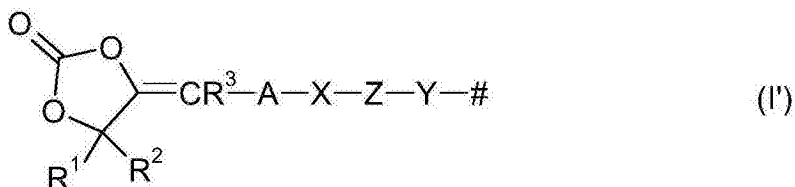
(A) 至少一种具有至少两个羟基的低聚和/或聚合化合物 (A),

(B) 至少一种具有至少两个亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团的低聚和/或聚合化合物 (B), 和

(D) 至少一种交联催化剂,

其中:

化合物 (B) 包含至少两个式 (I') 的亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团:



其中#表示在聚合物骨架上的连接,

R^1 和 R^2 相互独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基- C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、苯基或苯基- C_1 - C_4 烷基;

R^3 为氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基- C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、苯基或苯基- C_1 - C_4 烷基;

A为化学键或 C_1 - C_4 亚烷基;

X为O或 NR^7 ;

Z为化学键、 PO_2 、 SO_2 或 $C=O$;

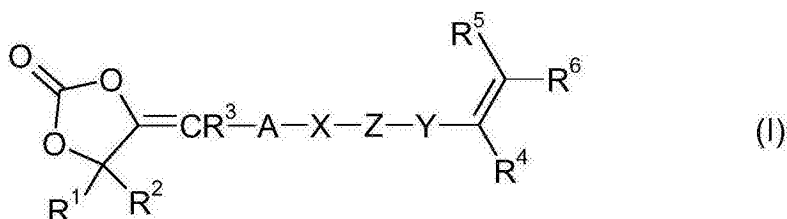
Y为化学键、 CH_2 或 $CHCH_3$;

R^7 如果存在的话为 C_1 - C_6 烷基。

2. 根据权利要求1的涂覆方法,其中 R^1 和 R^2 各自为氢或 C_1 - C_6 烷基,和/或其中 R^3 为氢。

3. 根据权利要求1的涂覆方法,其中A为亚乙基,X为O,Z为 $C=O$,Y为化学键。

4. 根据权利要求1-3中任一项的涂覆方法,其中化合物 (B) 由聚合的烯属不饱和化合物 (M) 构成,化合物 (M) 包含基于形成聚合物的烯属不饱和化合物的总量为至少10重量%的至少一种式I化合物:



其中A、X、Y、Z、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有权利要求1-3中任一项所述的定义, R^4 为氢、 C_1 - C_4 烷基、 CH_2COOR^8 、苯基或苯基- C_1 - C_4 烷基;

R^5 和 R^6 相互独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基,或者基团 R^5 或 R^6 中的一个可以为 $COOR^8$ 或 CH_2COOR^8 ,

R^8 如果存在的话为氢或 C_1 - C_6 烷基。

5. 根据权利要求4的涂覆方法,其中化合物 (B) 由10-80重量%至少一种式I化合物和20-90重量%至少一种单烯属不饱和共聚单体 (b) 构成,其中重量%数字每种情况下基于所有化合物 (I) 加所有共聚单体 (b) 的总重量。

6. 根据权利要求1-3中任一项的涂覆方法,其中化合物 (B) 包含至少两种彼此不同的单

烯属不饱和共聚单体(b)。

7. 根据权利要求6的涂覆方法,其中共聚单体(b)选自单烯属不饱和脂族单羧酸与脂族链烷醇的酯,或者单烯属不饱和脂族单羧酸与脂环族链烷醇的酯,或者乙烯基芳族烃,或者这些共聚单体(b)中至少两种的混合物。

8. 根据权利要求1-3中任一项的涂覆方法,其中多元醇(A)具有30-400mg KOH/g的OH值。

9. 根据权利要求1-3中任一项的涂覆方法,其中多元醇(A)具有0-10mg KOH/g的酸值。

10. 根据权利要求1-3中任一项的涂覆方法,其中多元醇(A)为聚酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚硅氧烷多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚甲基丙烯酸酯多元醇,或者这些多元醇的混合物。

11. 根据权利要求1-3中任一项的涂覆方法,其中涂料包含:

i. 10-69.99重量%的至少一种含多羟基聚酯(A)或至少一种含多羟基聚(甲基)丙烯酸酯(A)或至少一种含多羟基聚氨酯(A),或者至少一种含多羟基聚酯(A)和/或至少一种含多羟基聚(甲基)丙烯酸酯(A)和/或至少一种含多羟基聚氨酯的混合物,

ii. 89.99-30重量%的至少一种化合物(B),

iii. 0-20重量%的至少一种不同于组分(A)的含羟基化合物(C),和

iv. 0.01-10重量%的至少一种催化剂(D),

重量%数字每种情况下基于涂料的基料含量,且所有组分(A)、(B)、任选(C)和(D)之和每种情况下为100重量%。

12. 根据权利要求1-3中任一项的涂覆方法,其中催化剂(D)为胺和/或锌-脒配合物。

13. 根据权利要求1-3中任一项的涂覆方法,其中施涂着色底涂膜之后首先将施涂的底涂层在室温至80℃的温度下干燥,且施涂根据权利要求1-3中任一项的涂料组合物之后在20-200℃的温度下固化1分钟至10小时的时间。

14. 根据权利要求1-13中任一项的方法在汽车OEM涂饰、安装在汽车中或汽车上的部件和/或商业车辆的涂饰和汽车修饰中的用途。

15. 多涂层效果和/或色彩油漆体系,其包含至少一个着色底涂膜和置于其上的至少一个透明涂膜,其由根据权利要求1-13中任一项的方法制备。

涂料组合物和由其制备的可低温固化涂层及其用途

[0001] 本发明涉及非水性涂料组合物,其包含至少一种含多羟基化合物(A)和至少一种具有至少两个亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团的化合物(B)。本发明进一步提供由这些涂料组合物制备的涂层及其用途,更特别是在汽车OEM涂饰、汽车修饰和涂覆安装在车辆中或车辆上的部件以及塑料中的用途。

[0002] 发现基于聚氨酯(PU)的涂料组合物用于无数领域中,更特别是用于汽车OEM涂饰和汽车修饰。所有这类聚氨酯共有的是它们通过多胺或多元醇与多官能异氰酸酯的加聚反应制备。通过多胺和/或多元醇组分的熟练选择,可调整所得聚氨酯的性能特征。

[0003] 发现的缺点是多官能异氰酸酯的高反应性,导致对湿气的高敏感性。尽管多官能异氰酸酯可在无水条件下储存一段相当的时间,与水的反应在固化过程中发生,因此必需非常干的操作。除对湿气的敏感性外,芳族异氰酸酯特别倾向于变色。另一问题是由某些二异氰酸酯产生的健康顾虑。因此,已知二异氰酸酯在皮肤接触或吸入时可能引起过敏。为此,开发了由于其较低的挥发度,更容易处理的二异氰酸酯的低聚物。然而,存在对由现有技术已知的多异氰酸酯的可选物的基本需求。

[0004] 亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮,在下文中也称为外(Exo)-亚乙烯基碳酸酯,在各个时间点描述于文献中,例如DE 1098953,DE 3433403,EP 837062,JP 2006137733,JP 2008222619,J.Org.Chem.2007,72,647-649,Angew.Chem.2009,121,4258-4261,Eur.J.Org.Chem.2007,2604-2607,Eur.J.Org.Chem.2008,2309-2312,和Org.Lett.2006,8,515-518中。其中建议亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮作为合成结构嵌段用于制备活性成分和效果物质。

[0005] WO 2011/157671描述了亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮与胺类硬化剂一起在环氧树脂组合物中作为添加剂的用途。

[0006] WO 96/26224描述了4-乙烷基-1,3-二氧戊环-2-酮与烯属不饱和共聚单体的共聚。该反应中所得聚合物具有1,3-二氧戊环-2-酮基团并且与氨基官能交联剂一起用于制备涂料。

[0007] EP-B-1 448 619公开了4-(甲基)丙烯酰氧基烷基-1,3-二氧戊环-2-酮,其与烯属不饱和共聚单体聚合以形成具有借助烷氧基羰基单元结合的1,3-二氧戊环-2-酮基团的共聚物。该聚合物与胺类化合物反应,得到具有氨基甲酸酯基团和羟基的接枝聚合物。该接枝聚合物用于涂料,更特别是透明涂料中,所述涂料在升高的温度下借助具有反应性基团如羟基、氨基、异氰酸酯基团、环氧基、硅烷基团、乙酰乙酸酯基团、乙烯基和丙烯酸酯基团的常规化合物固化。

[0008] 此外,WO 2012/130718公开了基于丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯和甲基丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯的聚合物,其与二胺或多胺一起用于涂料组合物中。

[0009] 然而,由现有技术已知的具有1,3-二氧戊环-2-酮基团的聚合物的反应性是不满意的,特别是在与醇反应方面。此外,在1,3-二氧戊环-2-酮与例如氨或醇的反应中,形成羟基,这在多种应用中可以证明是不利的。

[0010] 仍未公开的国际专利申请PCT/EP2013/056716描述了可聚合亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮单体、其制备,及其在制备相应均聚物或共聚物中的用途,以及其在2K[双组分]涂料组合物中作为交联剂组分的用途。对于这些含碳酸酯基团聚合物的交联,除含羟基化合物外,特别使用含氨基化合物。本文所述醇类固化剂为醇,例如丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、乙二醇、二甘醇和三甘醇、新戊二醇、甘油、双甘油、季戊四醇、二季戊四醇,和糖醇,例如山梨糖醇和甘露糖醇,而没有描述具有较高分子量的含羟基化合物。

[0011] 目的

[0012] 因此,本发明的目的是提供为了固化,不需要加入多异氰酸酯,并且不加入三聚氰胺-甲醛树脂的涂料组合物。此外,涂料组合物应具有良好反应性,因此确保所得涂层在汽车OEM涂饰和OEM汽车修饰部门以及涂饰商业车辆和安装在汽车中和汽车上的部件的部门中常用的固化条件下充分交联。

[0013] 此外,涂料组合物应导致具有尽可能少的固有着色的涂层—特别是在过烘烤的情况下。此外,涂料组合物还应满足汽车OEM涂饰和汽车修饰中通常关于透明涂膜施加的要求。

[0014] 最后,涂料组合物应能够容易且极其可再现地制备,并且应在涂料施涂期间不产生任何环境问题。

[0015] 目的的实现

[0016] 鉴于上述目的,发现了非水性涂料组合物,其包含:

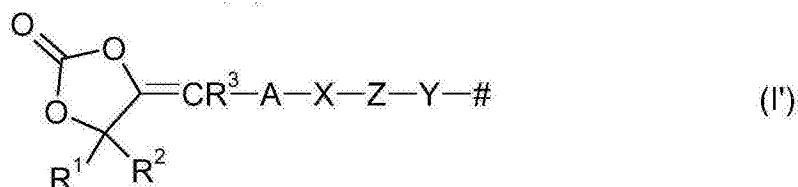
[0017] (A) 至少一种具有至少两个羟基的低聚和/或聚合化合物(A),

[0018] (B) 至少一种具有至少两个亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团的低聚和/或聚合化合物 (B), 和

[0019] (D) 至少一种交联催化剂 (D)

[0020] 其中：

[0021] 化合物(B)包含至少两个式(I')的亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团:



[0022] 其中#表示在聚合物骨架上的连接,

[0023] R¹、R²相互独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₄烷氧基-C₁-C₄烷基、C₅-C₆环烷基、苯基或苯基-C₁-C₄烷基；

[0024] R³为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₄烷氧基-C₁-C₄烷基、C₅-C₆环烷基、苯基或苯基-C₁-C₄烷基、R³更特别是氢；

[0025] A为化学键或C₁-C₄亚烷基,A更特别是C₁-C₄亚烷基;

[0026] X为0或NR⁷;

[0027] Z为化学键、 PO_2 、 SO_2 或 $\text{C}=\text{O}$, Z更特别是 $\text{C}=\text{O}$;

[0028] Y为化学键、CH₂或CHCH₃,Y更特别是化学键;

[0029] R⁷如果存在的话为C₁-C₆烷基。

[0030] 本发明还提供使用这些涂料组合物的多段涂覆方法,以及涂料组合物作为透明涂

层的用途和涂覆方法在汽车OEM涂饰、汽车修饰和/或涂覆安装在汽车中或汽车上的部件、塑料基底和/或商业车辆中的用途。

[0031] 现在惊讶地发现具有至少两个式(I')的亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团的化合物(B)具有相对于具有1,3-二氧戊环-2-酮基团的现有技术聚合物如此显著提高的反应性以致在汽车OEM涂饰和OEM汽车修饰部门以及安装在汽车中或汽车上的部件和商业车辆涂饰的部门中常用的固化条件下,用含羟基固化剂,它们确保所得涂层的充分交联。

[0032] 本发明涂料组合物的另一特征是,为了固化,它们不需要加入多异氰酸酯并且不加入三聚氰胺-甲醛树脂,因此可避免与这些有毒和/或刺激性化合物有关的环境问题,特别是在涂料施涂期间。

[0033] 另外,该涂料组合物导致具有极其轻微的固有颜色的涂层—尤其是在过烘烤的情况下。此外,该涂料组合物还满足汽车OEM涂饰和汽车修饰中通常关于透明涂膜施加的要求。

[0034] 最后,涂料组合物可容易并且以非常好的再现性制备。

[0035] 发明描述

[0036] 本发明涂料

[0037] 就本发明而言,除非另外指出,每种情况下选择恒定的条件以测定非挥发物含量(NVF,固体)。为测定非挥发物含量,将1g的量的各试样施涂于实心盖上并在130℃下加热1小时,然后冷却至室温,并再次称重(根据ISO 3251)。测定例如存在于本发明涂料组合物中的聚合物溶液和/或树脂的非挥发物含量,由此调整两种或更多种组分的混合物中各组分,或者总涂料组合物的重量含量,并容许测定它。

[0038] 就本发明而言,羟值或OH值表示等于将1g所示组分乙酰化期间结合的乙酸的摩尔量的氢氧化钾的量,以mg表示。就本发明而言,除非另外指出,羟值通过滴定根据DIN 53240-2(羟值的测定一部分2:用催化剂的方法)实验测定。

[0039] 就本发明而言,酸值表示中和1g各组分所需的氢氧化钾的量,以mg表示。就本发明而言,除非另外指出,酸值通过滴定根据DIN EN ISO 2114实验测定。

[0040] 就本发明而言,重均(Mw)和数均(Mn)分子量借助凝胶渗透色谱在35℃下使用高效液相色谱泵和折射率检测器测定。使用的洗提液为包含0.1体积%乙酸的四氢呋喃,洗提速率为1ml/min。校准借助聚苯乙烯标准进行。

[0041] 就本发明而言,玻璃化转变温度T_g基于DIN 51005“Thermal Analysis(TA)-Terms”和DIN 53765“Thermal Analysis-Differential Scanning Calorimetry(DSC)”实验测定。这涉及将10mg试样放入试样舟皿中并将它引入DSC仪器中。将仪器冷却至起始温度,其后在50ml/min的惰性气体冲洗(N₂)以10K/min的加热速率进行第一和第二测量程,其中在测量程之间再次冷却至起始温度。测量通常在比预期的玻璃化转变温度低约50℃至比玻璃化转变温度高约50℃的温度范围内进行。就本发明而言,根据DIN 53765,第8.1部分记录的玻璃化转变温度为在第2测量程中达到比热容变化(0.5 Δ cp)时的温度。该温度由DSC图(热流量相对于温度的图)测定,且为用测量图,在玻璃化转变以前与以后的外推基线之间的中线交叉点处的温度。

[0042] 就本发明而言,基料混合物(A)加(B)加任选(C)加催化剂(D)的交联开始温度借助动态力学分析(DMA)实验测定。该方法描述于例如DIN EN ISO 6721-1,该标准中的方法阐

述于测定塑料的动态力学性能的上下文中。在DMA中,将震荡力施加于试样上以检测作为频率和温度的函数,试样的粘弹性性能(即由测量的储能模量 E' 表示的刚度,和由测量的损耗模量 E'' 表示的单位摆动消散的功)。材料越刚性,储能模量的量越大—即材料表现出为其弹性变形更大的抗性。对于具有可交联聚合物链的组合物,例如本发明基料混合物(A)、(B)、任选(C)和(D),当各聚合物链变得彼此交联,因此由各聚合物链的混合物形成复杂网络或膜时,刚性提高。就本发明而言,储能模量通过DMA,通过将试样载入恒定振幅和频率的正弦振动,同时连续提高温度而测定。就本发明而言,储能模量开始攀升时的温度确定为基料混合物的交联开始温度。测量使用来自Triton Technology的Triton 2000D仪器进行。在这种情况下,将1g的用于测量(A)加(B)加任选(C)加催化剂(D)的各基料混合物(固体50%,用乙酸丁酯调整)加入夹在测量仪器中的玻璃纤维网中,并在正弦试样负载(在线性测量范围内恒定频率、恒定振幅)下随着2°C/分钟的连续温度提高,测量储能模量 E' 。测量通常在约2–200°C的试样相关温度范围内进行。然后通过图由储能模量/温度图测定交联开始温度,且为交联开始以前的储能模量的外推基线和由在交联开始以后的储能模量的拟线性上升范围产生的外推直线的交叉点的温度。这样,可容易地测定交联开始温度至 $\pm 2^\circ\text{C}$ 的准确度。

[0043] 含多羟基化合物(A)

[0044] 作为含多羟基化合物(A),可使用技术人员已知的每分子具有至少两个羟基且为低聚和/或聚合物的所有化合物。作为组分(A),也可使用不同的低聚和/或聚合多元醇的混合物。

[0045] 优选的低聚和/或聚合多元醇(A)具有 ≥ 300 道尔顿的数均分子量 M_n ,优选 $M_n = 400\text{--}30\,000$ 道尔顿,更优选 $M_n = 500\text{--}15\,000$ 道尔顿,和 >500 道尔顿,优选 $800\text{--}100\,000$ 道尔顿,更特别是 $900\text{--}50\,000$ 道尔顿的重均分子量 M_w ,其通过凝胶渗透色谱(GPC)相对于聚苯乙烯标准测量。

[0046] 优选聚酯多元醇、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—在下文中称为聚丙烯酸酯多元醇;聚氨酯多元醇、聚硅氧烷多元醇和这些多元醇的混合物。

[0047] 多元醇(A)优选具有 $30\text{--}400\text{mg KOH/g}$,更特别是 $70\text{--}300\text{mg KOH/g}$ 的OH值。在聚(甲基)丙烯酸酯共聚物的情况下,OH值也可通过基于所用OH官能单体以足够的精确度测定。

[0048] 多元醇(A)优选具有 $0\text{--}30\text{mg KOH/g}$ 的酸值。由于惊讶地发现多元醇(A)的酸值越低,交联反应开始时的温度(开始温度)越低,更特别地使用具有 $0\text{--}10\text{mg KOH/g}$,优选 $0\text{--}5\text{mg KOH/g}$,非常优选小于 1mg KOH/g 的酸值的多元醇(A)。

[0049] 通过DSC测量根据DIN-EN-ISO 11357-2测量,多元醇的玻璃化转变温度优选为 -150 至 100°C ,更优选 -120°C 至 80°C 。

[0050] 聚氨酯多元醇优选通过低聚多元醇,更特别是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而制备,并且描述于例如EP-A-1 273 640中。更特别是使用聚酯多元醇与脂族和/或脂环族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的反应产物。

[0051] 根据本发明优选使用的聚氨酯多元醇具有 ≥ 300 道尔顿的数均分子量 M_n ,优选 $M_n = 700\text{--}2000$ 道尔顿,更优选 $M_n = 700\text{--}1300$ 道尔顿,以及优选 >500 道尔顿,优选 $1500\text{--}3000$ 道尔顿,更特别是 $1500\text{--}2700$ 道尔顿的重均分子量 M_w ,每种情况下借助凝胶渗透色谱(GPC)相对于聚苯乙烯标准测量。

[0052] 合适的聚硅氧烷多元醇描述于例如WO-A-01/09260中,且其中所述聚硅氧烷多元

醇可优选与其它多元醇,更特别是具有相对高玻璃化转变温度的那些组合使用。

[0053] 作为含多羟基化合物(A),特别优选使用聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚甲基丙烯酸酯多元醇、聚氨酯多元醇或其混合物,非常优选聚酯多元醇或者聚酯多元醇与聚(甲基)丙烯酸酯多元醇的混合物。

[0054] 根据本发明优选使用的聚酯多元醇具有 ≥ 300 道尔顿的数均分子量 M_n ,优选 $M_n = 400-10\ 000$ 道尔顿,更优选 $M_n = 500-5000$ 道尔顿,以及优选 >500 道尔顿,优选 $800-50\ 000$ 道尔顿,更特别是 $900-10\ 000$ 道尔顿的重均分子量 M_w ,每种情况下借助凝胶渗透色谱(GPC)相对于聚苯乙烯标准测量。

[0055] 根据本发明优选使用的聚酯多元醇优选具有 $30-400\text{mg KOH/g}$,更特别是 $100-300\text{mg KOH/g}$ 的OH值。

[0056] 根据本发明优选使用的聚酯多元醇(A)优选具有 $0-30\text{mg KOH/g}$ 的酸值。由于惊讶地发现多元醇(A)的酸值越低,交联反应开始时的温度(开始温度)越低,更特别是使用具有 $0-25\text{mg KOH/g}$,优选 $0-5\text{mg KOH/g}$,非常优选小于 1mg KOH/g 的酸值的聚酯多元醇(A)。

[0057] 一般而言,聚酯为使用多元有机多元醇和多元有机羧酸制备的聚合有机化合物。这些多元醇和聚羧酸通过酯化,换言之通过缩合反应而相互连接。因此,聚酯通常指缩聚树脂组。取决于性质、官能、所用比例和起始组分的比,例如达到线性或支化产物。尽管当使用二官能起始组分(二醇、二羧酸)时主要产生线性产物,支化通过使用例如较高多官能醇(具有大于2个OH官能度,即每分子的OH基团数目)实现。当然,在制备中可按比例使用单官能组分,例如单羧酸。据所知,代替或者除相应的有机羧酸,聚酯也可使用羧酸酐,更特别是使用二羧酸的酐制备。还可通过使用羟基羧酸或者通过分子内酯化而衍生自羟基羧酸的内酯制备。

[0058] 完全一般而言,在聚酯的制备中,可使用聚羧酸和多元醇,实例为脂族聚羧酸和脂族多元醇。

[0059] 据所知,脂族化合物为饱和或不饱和的无环或环状烃化合物。因此,术语“脂族化合物”包括无环和环状脂族化合物,在本发明上下文中也可作为相应的通称。就本发明而言,非环状脂族化合物称为无环脂族化合物,环状脂族化合物称为脂环族化合物。无环脂族化合物可以为线性或支化的。据所知,线性意指所述化合物在碳链方面不具有支链,而是碳原子仅以线性序列排列在链中。因此,就本发明而言,支化或非线性意指所考虑的特定化合物在碳链中具有支链—即各化合物中的至少一个碳原子为叔碳原子。据所知,脂环族化合物为其中存在的至少一些碳原子在分子中以这种方式连接以形成一个或多个环的那些化合物。当然,除一个或多个环外,可能存在其它无环线性或支化脂族基团。

[0060] 因此,术语“脂族聚羧酸”适用于除其羧酸基团外,具有脂族基团,即由羧酸基团和脂族基团组成的那些聚羧酸。该形式的术语也有效用于本发明上下文中确定的所有其它类型的化合物,实例为已经指出的多元醇。

[0061] 合适的还有使用芳族聚羧酸和芳族多元醇,或者除确定其化合物类别的官能团外,具有(线性、支化和/或环状)脂族和芳族基团的聚羧酸和多元醇。还可使用线性、支化和/或环状脂族和/或芳族羟基羧酸以及内酯—然后,即除确定其化合物类别的官能团外,具有线性、支化和/或环状脂族和/或芳族的羟基羧酸和内酯。

[0062] 合适的二醇为例如二醇,例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、丁-1,4-二醇、己-1,6-二

醇、新戊二醇,和其它二醇,例如1,4-二羟甲基环己烷或2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇。当根据本发明使用的聚酯包含二醇作为合成组分时,所述二醇优选为存在的唯一二醇。

[0063] 合适的较高级多官能醇(大于2的OH官能度)为例如三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇和三(2-羟乙基)异氰尿酸酯。所述较高级多官能醇优选为存在的唯一较高级多官能醇。特别优选,根据本发明使用的聚酯包含三(2-羟乙基)异氰尿酸酯和/或季戊四醇。

[0064] 聚酯的酸组分通常包含分子中具有2-44,优选4-36个碳原子的二羧酸或其酐。合适的酸的实例为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、环己烷羧酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、戊二酸、六氯庚烷二羧酸、四氯邻苯二甲酸和/或二聚脂肪酸。代替这些酸,也可使用它们的酐,如果它们存在的话。

[0065] 也可使用具有3个或更多羧基的较高级多官能羧酸(和/或相应酐),实例为偏苯三酸酐。

[0066] 也可任选按比例使用单羧酸,例如不饱和脂肪酸。也可按比例使用其中羧基结合在叔C原子上的饱和脂族单羧酸的缩水甘油酯。此处,更特别地预期叔碳酸(Versatic acid)的缩水甘油酯。该酯例如以**Cardura**[®]E10名称市售。饱和脂族单羧酸的这些缩水甘油酯更特别用于降低根据本发明使用的聚酯多元醇(A)的酸值。根据本发明使用的聚酯多元醇(A)的酸值也可以以技术人员已知的方式,通过残余羧基与对羧基呈反应性的其它单官能化合物如其它环氧化合物、醇或胺反应而降低。

[0067] 可使用的羟基羧酸的实例为羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸和/或12-羟基硬脂酸。可使用的内酯为例如本身已知的 β -、 γ -、 δ -和 ϵ -内酯。

[0068] 除上述单体化合物外,也可例如使用已经是聚合物的起始产物,作为二醇,实例为本身已知且通过内酯与二元醇反应而得到的聚酯二醇。

[0069] 根据本发明使用的聚酯(A)特别优选包含三(2-羟乙基)异氰尿酸酯和/或季戊四醇、脂环族二羧酸的酐和/或芳族二羧酸的酐和/或叔碳酸(Versatic acid)的缩水甘油酯作为合成组分。

[0070] 聚酯的制备不具有程序特性,并且通常使用本身是常见且已知的聚合方法,更特别是缩聚方法,例如在优选50-300℃的温度下本体或在溶液中,任选使用通常用于这类方法的催化剂,例如酸(例如浓硫酸)、月桂酸二丁锡或可例如以商品名Fascat(例如Fascat 4100)得到的其它锡基催化剂实现。由缩合反应产生的水通常借助脱水器除去。

[0071] 合适的聚酯多元醇也描述于例如EP-A-0 994 117和EP-A-1 273 640中。

[0072] 根据本发明使用的聚(甲基)丙烯酸酯多元醇通常为共聚物,且优选具有 ≥ 300 道尔顿的数均分子量 M_n ,优选 $M_n=500-15\ 000$ 道尔顿,更优选 $M_n=900-10\ 000$ 道尔顿,以及优选 $500-20\ 000$ 道尔顿,更特别是 $1000-15\ 000$ 道尔顿的重均分子量 M_w ,每种情况下借助凝胶渗透色谱(GPC)相对于聚苯乙烯标准测量。

[0073] 共聚物的玻璃化转变温度通常为-100至100℃,更特别是-60至 <20 ℃(通过DSC测量根据DIN-EN-ISO 11357-2测量)。

[0074] 聚(甲基)丙烯酸酯多元醇优选具有60-300mg KOH/g,更特别是70-200mg KOH/g的OH值,和0-30mg KOH/g的酸值。

[0075] 羟值(OH值)和酸值如上文所述(DIN 53240-2和DIN EN ISO 2114)测定。

[0076] 所用含羟基单体结构嵌段优选为丙烯酸羟基烷基酯和/或甲基丙烯酸羟基烷基酯,例如更特别是丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸3-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-羟基丙酯、丙烯酸3-羟基丁酯、甲基丙烯酸3-羟基丁酯,以及特别是丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯。

[0077] 聚(甲基)丙烯酸酯多元醇的其它单体结构单元优选为丙烯酸烷基酯和/或甲基丙烯酸烷基酯,例如优选丙烯酸乙酯、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、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸月桂基酯或甲基丙烯酸月桂基酯,丙烯酸环烷基酯和/或甲基丙烯酸环烷基酯,例如丙烯酸环戊基酯、甲基丙烯酸环戊基酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯,或者特别是丙烯酸环己基酯和/或甲基丙烯酸环己基酯。

[0078] 作为聚(甲基)丙烯酸酯多元醇的其它单体结构嵌段,可使用乙烯基芳族烃,例如乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯或者特别是苯乙烯,丙烯酸或甲基丙烯酸的酰胺或腈、乙烯基酯或乙烯基醚,以及次要量的特别是丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0079] 本发明涂料优选包含10-69.99重量%,优选20-59.9重量%的:

[0080] 至少一种含羟基聚酯(A),或者

[0081] 至少一种含羟基聚(甲基)丙烯酸酯(A),或者

[0082] 至少一种含羟基聚氨酯(A),或者

[0083] 至少一种含羟基聚酯(A)和至少一种含羟基聚(甲基)丙烯酸酯(A)的混合物,或者

[0084] 至少一种含羟基聚酯(A)和至少一种含羟基聚氨酯(A)的混合物,或者

[0085] 至少一种含羟基聚(甲基)丙烯酸酯(A)和至少一种含羟基聚氨酯(A)的混合物,或者

[0086] 至少一种含羟基聚酯(A)和至少一种含羟基聚(甲基)丙烯酸酯(A)和至少一种含羟基聚氨酯(A)的混合物,

[0087] 量数字每种情况下基于涂料的基料含量[换言之基于具有式I'官能团的本发明化合物(B)的基料含量加多元醇(A)的基料含量加组分(C)的基料含量加催化剂(D)的重量的总重量]。

[0088] 含羟基化合物(C)

[0089] 除含多羟基组分(A)外,本发明涂料组合物可任选进一步包含一种或多种不同于组分(A)的单体含羟基化合物(C)。这些化合物(C)优选占0-20重量%,更优选0-10重量%的含量,每种情况下基于涂料的基料含量[换言之基于具有式I'官能团的本发明化合物(B)的基料含量加多元醇(A)的基料含量加组分(C)的基料含量加催化剂(D)的重量的总重量]。

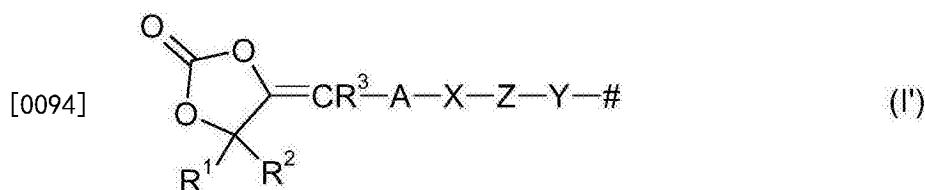
[0090] 低分子量多元醇用作含羟基化合物(C)。

[0091] 所用低分子量多元醇例如二醇,例如优选乙二醇、二甘醇和三甘醇、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,例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、季戊四醇和季戊四醇。这

类低分子量多元醇优选以微小含量混入多元醇组分 (A) 中。

[0092] 具有至少两个式 (I') 的亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团的化合物 (B)

[0093] 对本发明而言重要的是根据本发明使用的化合物 (B) 包含至少两个式 (I') 的亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团：



[0095] 其中#表示在聚合物骨架上的连接，

[0096] R^1 、 R^2 相互独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基- C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、苯基或苯基- C_1 - C_4 烷基；

[0097] R^3 为氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基- C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、苯基或苯基- C_1 - C_4 烷基、 R^3 更特别是氢；

[0098] A为化学键或 C_1 - C_4 亚烷基，A更特别是 C_1 - C_4 亚烷基；

[0099] X为O或 NR^7 ；

[0100] Z为化学键、 PO_2 、 SO_2 或 $C=O$ ，Z更特别是 $C=O$ ；

[0101] Y为化学键、 CH_2 或 $CHCH_3$ ，Y更特别是化学键；

[0102] R^7 如果存在的话为 C_1 - C_6 烷基。

[0103] 与含羟基化合物 (A) 组合，这类化合物 (B) 具有高反应性，而不具有与异氰酸酯相关的缺点。因此，它们特别适用作多官能异氰酸酯的替代物用于大量应用中，更特别是用于汽车OEM涂饰、汽车修饰和涂覆安装在车辆中或车辆上的部件和塑料的涂料组合物。

[0104] 惊讶地发现下文中更详细描述化合物 (B) 可通过使用具有亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团和其它烯属不饱和双键的烯属不饱和单体聚合，同时保持亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮基团而制备。这是令人惊讶的，因为在各个时间在文献中描述了亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮中的亚甲基如何在自由基条件下经受聚合—参见例如Journal of Network Polymer, Japan 2005, 26, 132-137, Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989, 10, 453-456。

[0105] 在此处和下文中，用于定义取代基和化合物的前缀“ C_n - C_m ”分别表示取代基或化合物中可能的C原子数目。

[0106] 就本发明而言，除非另外指出，以下一般定义可用于与取代基有关使用的术语：

[0107] “烷基”表示具有例如1-4 (C_1 - C_4 烷基)、1-6 (C_1 - C_6 烷基)，或者1-20个碳原子 (C_1 - C_{20} 烷基) 的线性或支化烷基。 C_1 - C_4 烷基的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、异丁基和叔丁基 (2-甲基丙-2-基)。除关于 C_1 - C_4 烷基所述的定义外， C_1 - C_6 烷基的实例还有正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基和1-乙基-2-甲基丙基。除关于 C_1 - C_6 烷基的定义外， C_1 - C_{20} 烷基的实例还有庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基及其结构异构体。

[0108] “C₁-C₄烷氧基-C₁-C₄烷基”表示具有1-4个碳原子并借助氧原子结合的烷基,例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、1-甲基乙氧基(异丙氧基)、正丁氧基、1-甲基丙氧基(仲丁氧基)、2-甲基丙氧基(异丁氧基)或1,1-二甲基乙氧基(叔丁氧基),其以醚键的形式借助氧结合在如上文所定义的C₁-C₄烷基上。实例为甲氧基甲基、2-甲氧基乙基、乙氧基甲基、3-甲氧基丙基或3-乙氧基丙基。

[0109] “C₅-C₆环烷基”表示具有5-6个碳原子的环烷基。实例为环戊基和环己基。

[0110] “苯基-C₁-C₄烷基”表示结合在如上文所定义的C₁-C₄烷基上的苯基。实例为苄基、苯乙基、苯丙基和苯丁基。

[0111] “C₁-C₄亚烷基”表示具有1-4个碳原子的亚烷基。实例为亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1-甲基-1,1-亚乙基、1-甲基-1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,1-二甲基-1,2-亚乙基和1,2-二甲基-1,2-亚乙基。

[0112] “C₁-C₈烷氧基”表示具有1-8个碳原子且借助氧原子结合的烷氧基。实例为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、1-甲基乙氧基(异丙氧基)、正丁氧基、1-甲基丙氧基(仲丁氧基)、2-甲基丙氧基(异丁氧基)、1,1-二甲基乙氧基(叔丁氧基)、正戊氧基、1-甲基丁氧基、2-甲基丁氧基、3-甲基丁氧基、1,1-二甲基丙氧基、1,2-二甲基丙氧基、2,2-二甲基丙氧基、1-乙基丙氧基、2-乙基丙氧基、正己氧基、1-甲基戊氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、4-甲基戊氧基、1-乙基丁氧基、2-乙基丁氧基、3-乙基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、1-乙基-2-甲基丙氧基和1-异丙基丙氧基。

[0113] “C₁-C₄烷基羰基”表示借助羰基结合的如上文所定义的C₁-C₄烷基一例如乙酰、丙酰、丁酰、新戊酰等。

[0114] 关于本发明的优选实施方案,式I化合物和式I'基团中的基团R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、A、X、Z和Y优选相互独立地具有以下定义中的一个或多个,或者所有:

[0115] R¹表示氢或C₁-C₆烷基,更特别是氢或C₁-C₄烷基,尤其是甲基或乙基;

[0116] R²表示氢或C₁-C₆烷基,更特别是C₁-C₄烷基,尤其是甲基或乙基;

[0117] R³表示氢;

[0118] A表示C₁-C₄亚烷基,更特别是亚甲基、1,2-亚乙基,或者1,3-亚丙基,更优选1,2-亚乙基;

[0119] X表示0;

[0120] Z表示C=O;

[0121] Y表示化学键;

[0122] R⁴表示氢或C₁-C₄烷基,更特别是氢或甲基;

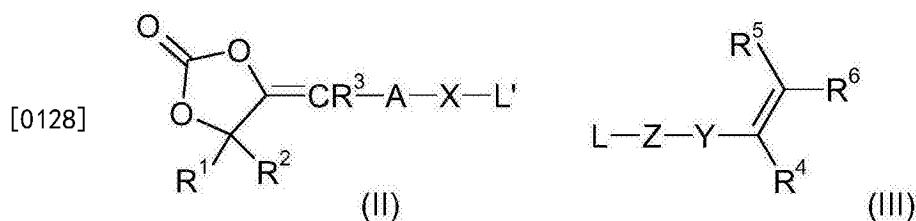
[0123] R⁵表示氢;

[0124] R⁶表示氢;

[0125] R⁷如果存在的话表示C₁-C₄烷基;

[0126] R⁸如果存在的话表示C₁-C₄烷基。

[0127] 式I化合物通常通过下文中更详细地阐述的方法制备,其中使通式II的化合物与通式III的化合物反应:



[0129] 在式II中, L' 表示氢或者羟基保护或氨基保护基团, 例如C₁-C₄烷基羰基。变量A、X、R¹、R²和R³具有上文指出的定义, 更特别是作为优选指出的那些定义。

[0130] 在式III中, L为可亲核置换离去基团, 实例为卤素、OH或C₁-C₈烷氧基。变量Y、Z、R⁴、R⁵和R⁶具有上文指出的定义, 更特别是作为优选指出的那些定义。

[0131] 式II和III的化合物的反应可以类似于亲核取代的已知方法进行。如果L' 为羟基保护或氨基保护基团, 则通常将该保护基团在化合物II与化合物III反应以前除去, 或者选择消除保护基团的反应条件, 使得实际反应物为其中L' 表示氢的式II化合物。

[0132] 根据本发明的一个优选实施方案, 在式III中, 变量Z表示C=O, 且变量L表示OH或C₁-C₈烷氧基。在这种情况下, 化合物II与化合物III的反应, 任选在除去羟基保护或氨基保护基团以后, 作为酰胺化或酯化或酯交换反应实现。

[0133] 尤其合适的是酯化或酯交换以制备式I化合物, 其中Z为C=O, 且X为O, A为C₁-C₄亚烷基, R⁴为氢或C₁-C₄烷基, 尤其是氢或甲基, 且R⁵和R⁶为氢。在这种情况下, 优选的式III反应物选自丙烯酸和甲基丙烯酸的C₁-C₈烷基酯, 在下文中(甲基)丙烯酸C₁-C₈烷基酯, 实例为甲基、乙基、正丁基和2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯, 非常优选(甲基)丙烯酸C₁-C₄烷基酯, 实例为甲基、乙基和正丁基(甲基)丙烯酸酯。

[0134] 根据本发明的一个特别优选实施方案中, 在式III中, 变量L表示OH或C₁-C₈烷氧基, 变量Z表示C=O, 且在式II中, 变量X表示O, 且化合物II与化合物III的反应在酯化或酯交换条件下进行。在该实施方案的一个具体构型中, 式II中的L' 表示氢或C₁-C₄烷基羰基, 尤其是乙酰基。

[0135] 在一个优选实施方案中, 式I化合物通过酯化或酯交换用酶催化制备。

[0136] 酶催化的酯化或酯交换可类似于Biotechnol.Lett.1990,12,825-830, Biotechnol.Lett.1994,16,241-246,US 5240835,W0 2004/05088,或者DE 102009003035所述方法进行, 通过引用将其全部结合到本文中。

[0137] 可用于酶催化的酯化或酯交换的酶(E)例如选自水解酶、酯酶(E.C.3.1.-.-)、脂肪酶(E.C.3.1.1.3)、转葡萄糖基酶(E.C.3.2.-.-)和蛋白酶(E.C.3.4.-.-), 其为游离形式或者以物理或化学地固定在载体上的形式, 优选脂肪酶、酯酶或蛋白酶。特别优选来自Novozymes的**Novozym**[®] 435(来自南极假丝酵母(*Candida antarctica*) B的脂肪酶)或者来自曲霉属(*Aspergillus* sp.)、尼日尔曲霉属(*Aspergillus niger* sp.)、毛霉菌属(*Mucor* sp.)、圆孤青霉属(*Penicillium cyclopium* sp.)、念珠地丝菌属(*Geotrichum candidum* sp.)、爪哇根霉(*Rhizopus javanicus*)、伯克氏菌属(*Burkholderia* sp.)、假丝酵母(属 *Candida* sp.)、假单胞菌属(*Pseudomonas* sp.), 或者猪胰腺的脂肪酶, 尤其优选来自南极假丝酵母(*Candida antarctica*) B或伯克氏菌属(*Burkholderia* sp.)的脂肪酶。

[0138] 反应介质的酶含量基于使用的式II和III的反应物之和通常为约0.1-10重量%。

[0139] 式I化合物也可通过常规酯化或酯交换在常用于这些反应的酸催化酯化或者酸催

化或碱催化酯交换的反应条件下制备。

[0140] 用于酸催化酯化的特别合适的酸性催化剂为质子酸如硫酸、硫酸氢钠、盐酸、磷酸、磷酸二氢单钠、磷酸氢二钠、焦磷酸、磷酸、次磷酸、甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸、对甲苯磺酸及其混合物。合适的还有路易斯酸，例如Ti化合物和Sn化合物。合适的还有酸性离子交换树脂，实例为磺化或羧化离子交换树脂，每种情况下为它们的酸性形式。

[0141] 用于酯交换的合适碱性催化剂为金属氢氧化物和/或金属醇盐，更特别是来自周期表1、2和13族的金属的那些，实例为碱金属氢氧化物，例如NaOH或KOH，以及碱金属和碱土金属醇盐，更特别是相应的甲醇盐或乙醇盐，例如甲醇钠或甲醇钾或者乙醇钠或乙醇钾。合适的还有离子交换树脂。

[0142] 酸性或碱性催化剂通常以基于总反应混合物0.0001重量%至20重量%，优选0.001重量%至10重量%的浓度使用。

[0143] II与III的酯化或酯交换反应可例如配置为分批反应。在这种情况下，一般而言，将式II与III的化合物引入反应容器中并随着加入催化剂和/或酶而相互反应。作为选择，酯化或酯交换反应可配置成半分批方法。为此，可将反应物中的一种，例如化合物II或化合物III，以及催化剂和/或酶作为初始进料引入，并且其它反应物可在反应过程中供入。此外，式I化合物可通过化合物II与化合物III的连续反应制备。为此，例如将化合物II和化合物III连续地供入包含催化剂的反应区中，并且将式I化合物任选与反应器具形成的副产物，例如醇或酯一起连续地从反应区中取出。还任选将催化剂和/或酶供入反应区中。在半分批和连续反应的情况下，可使反应物，即式II和III的化合物优选以液相通过包含催化剂和/或酶作为固定相的反应区。

[0144] 反应时间取决于因素，包括温度、用量和酸性、碱性或酶催化剂的活性和所需转化率以及化合物II的结构。优选调整反应时间，使得化合物II的转化率为至少70%，优选至少80%，更优选至少90%，非常优选至少95%，更特别是至少97%。为此，一般而言，1-48小时是足够的，优选1-12小时，更优选1-6小时。

[0145] 酶催化或常规催化的酯化或酯交换通常在0-100℃，优选20-80℃，更优选20-70℃的温度下进行。

[0146] 化合物II与化合物III的摩尔比可在宽范围内变化。化合物II优选以相对于反应的化学计量过量使用。一般而言，化合物II与化合物III的摩尔比为1:100-1:1，优选1:50-1:1，更优选1:20-1:1。式III化合物优选过量存在，所以可与释放的副产物，通常在酯交换的情况下(如果式II中的X-L'为烷基羰氧基，且式III中的Y-L为烷氧基羰基)形成的醇或酯副产物一起在降低的压力下以例如共沸混合物的形式蒸馏掉。另外或者作为选择，释放的水或者醇或酯可使用例如分子筛结合。这样，反应平衡有利于式I化合物转移。

[0147] 酶催化以及常规催化的酯化或酯交换可在有机溶剂或其混合物中或者不加入溶剂而进行。反应混合物通常为很大程度上无水的(即10体积%以下，优选5体积%以下，更优选1体积%以下的水含量)。

[0148] 反应混合物中有机溶剂的含量可以为例如0.1-50重量%，如果使用溶剂的话，优选为0.5-30重量%或1-10重量%。优选不加入或者将小于1重量%有机溶剂加入酶或常规催化的酯化或酯交换中。

[0149] 化合物I可在至少一种聚合抑制剂的存在下制备。可使用的聚合抑制剂包括例如

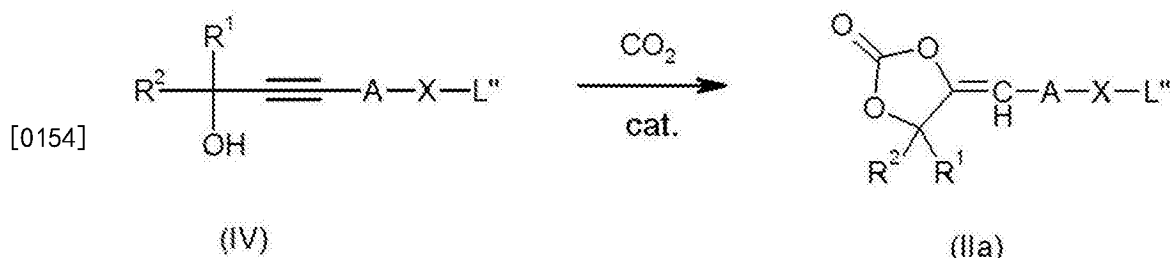
4-甲氧基苯酚(MeHQ)、氢醌、2,5-二-叔丁基氢醌、2,6-二-叔丁基-对甲酚,亚硝基化合物,例如异丙烯酰基硝酸酯、亚硝基二苯胺、N-亚硝基环己基羟胺、亚甲蓝、吩噻嗪或二苯胺。优选使用4-甲氧基苯酚(MeHQ)作为聚合抑制剂。

[0150] 聚合抑制剂通常基于式III化合物的量以1-10 000ppm,优选10-5000ppm,更优选30-2500ppm,更特别是50-1500ppm使用。

[0151] 式III化合物是已知的并且通常是市售的。

[0152] 式II化合物可类似于如开头引用的现有技术中所述制备亚烷基-1,3-二氧戊环-2-酮的已知方法制备。其中R³为氢的优选式II化合物可例如优选使用催化剂通过式IV化合物与CO₂反应而制备(参见示意图1):

[0153] 示意图1. 式IIa化合物的制备



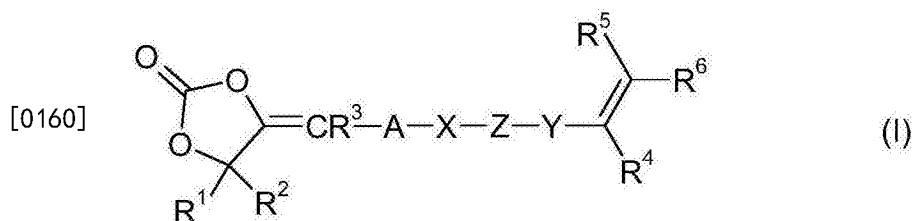
[0155] 在示意图1中,R¹、R²、A和X具有上述定义。L''表示醇保护或氨基保护基团,更特别是C₁-C₄烷基羰基,尤其是乙酰基。X特别表示氧。A特别表示C₁-C₄亚烷基。

[0156] 合适的催化剂原则上是包含活性金属,例如银、铜、金、钯或铂的过渡金属催化剂,实例为银盐,例如乙酸银、碳酸银,和铜(II)盐,例如乙酸铜,或者铜(I)卤化物,例如CuI、CuBr和CuCl,以及钯(0)催化剂,上述过渡金属化合物可任选与有机胺,例如三-C₁-C₆烷基胺如三乙胺,或者脒碱如1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)或1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),或者有机膦,例如三烷基膦或三芳基膦如三丁基膦和三苯基膦组合,或者与这些上述膦中的一种与铵盐,例如三-C₁-C₆烷基铵卤化物或四-C₁-C₆烷基铵卤化物组合使用。预期的其它催化剂包括有机膦本身,例如三烷基膦或三芳基膦,例如三丁基膦或三苯基膦,以及位阻卡宾,例如1,3-取代的2,3-二氢咪唑-2-亚基化合物,例如1,3-二异丙基-2,3-二氢-4,5-咪唑-2-亚基或其CO₂加合物,以及这些与上述膦的组合。反应可不加压或者优选在升高的压力如50-500巴下,或者在超临界CO₂中进行。关于反应条件,参考上文确定的文献。

[0157] 代替CO₂,也可使用羧酸酐,例如双(叔丁基)二碳酸酐(Boc₂O)。在这种情况下,反应通常以两个阶段进行,其中在第一阶段中,使化合物IV与双碳酸酐的酯,例如与Boc₂O在碱,例如氢化钠的存在下反应,并将所得酯在过渡金属催化剂如含金催化剂的存在下环化。这种程序描述于例如Org.Lett.2006,8,515-518中,通过引用将其结合到本文中。

[0158] 本发明涂料组合物中优选使用其中在式(I')中,R¹和R²各自为氢或C₁-C₆烷基,更特别是甲基,和/或R³为氢的化合物(B)。还优选使用其中在式(I')中,A为亚乙基,X为O,Z为C=O,且Y为化学键的化合物(B)。

[0159] 化合物(B)优选由聚合烯属不饱和化合物(M)构成,所述化合物(M)包含基于形成聚合物的烯属不饱和化合物的总量至少10重量%的至少一种式(I)化合物:



[0161] 其中A、X、Y、Z、R¹、R²和R³具有上文中所指出的含义，

[0162] R⁴为氢、C₁-C₄烷基、CH₂COOR⁸、苯基或苯基-C₁-C₄烷基；

[0163] R⁵和R⁶相互独立地为氢或C₁-C₄烷基，或者基团R⁵或R⁶中的一个可以为COOR⁸或CH₂COOR⁸，

[0164] R⁸如果存在的话为氢或C₁-C₆烷基。

[0165] 在本发明一个特别优选的实施方案中，化合物(B)由10-80重量%，优选25-70重量%，更优选35-65重量%至少一种式(I)化合物，和20-90重量%，优选30-75重量%，更特别是35-65重量%至少一种单烯属不饱和共聚单体(b)构成，其中重量%数字每种情况下基于所有化合物(I)加所有共聚单体(b)的总重量。因此，所有化合物(I)加所有共聚单体(b)的重量含量之和总是构成100重量%。

[0166] 化合物(B)优选包含至少两种彼此不同的单烯属不饱和共聚单体(b)，更优选2-6种彼此不同的单烯属不饱和共聚单体(b)。

[0167] 特别优选共聚单体(b)选自单烯属不饱和脂族单羧酸与脂族链烷醇的酯，或者单烯属不饱和脂族单羧酸与脂环族链烷醇的酯，或者乙烯基芳族化合物，或者这些共聚单体(b)中至少两种的混合物。

[0168] 尤其优选共聚单体(b)，所述共聚单体(b)选自单烯属不饱和C₃-C₆单羧酸与C₁-C₈链烷醇的酯，或者单烯属不饱和C₃-C₆单羧酸与C₅-C₈环烷醇的酯，或者乙烯基芳族化合物，或者这些共聚单体(b)中至少两种的混合物。

[0169] 适用作共聚单体(b)的单烯属不饱和脂族单羧酸与脂族链烷醇的酯的实例特别是丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-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、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸月桂基酯或甲基丙烯酸月桂基酯，以及巴豆酸和异巴豆酸的相应酯。

[0170] 适用作共聚单体(b)的单烯属不饱和单羧酸与脂环族链烷醇的酯为丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，例如丙烯酸环戊基酯、丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸环戊基酯、甲基丙烯酸环己基酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯，以及巴豆酸和异巴豆酸的相应酯。

[0171] 适用作共聚单体(b)的乙烯基芳族烃的实例为苯乙烯、α-甲基苯乙烯和乙烯基甲苯异构体。

[0172] 因此，在这种情况下，作为共聚单体(b)，可特别使用：

[0173] • 单烯属不饱和脂族单羧酸与脂族链烷醇的至少2种，优选2-6种不同酯的混合物，或者

[0174] • 单烯属不饱和脂族单羧酸与脂环族链烷醇的至少2种，优选2-6种不同酯的混合

物,或者

[0175] • 至少2种,优选2-6种不同的乙烯基芳族烃的混合物。

[0176] 特别优选使用:

[0177] • 单烯属不饱和C₃-C₆单羧酸与C₁-C₈链烷醇的至少一种酯与至少一种乙烯基芳族烃的至少2种,优选2-6种不同共聚单体的混合物,或者

[0178] • 单烯属不饱和C₃-C₆单羧酸与C₁-C₈链烷醇的至少一种酯与单烯属不饱和C₃-C₆单羧酸与C₅-C₈环烷醇的至少一种酯的至少2种,优选2-6种不同共聚单体的混合物,或者

[0179] • 单烯属不饱和C₃-C₆单羧酸与C₅-C₈环烷醇的至少一种酯与至少一种乙烯基芳族烃的至少2种,优选2-6种不同共聚单体的混合物,或者

[0180] • 单烯属不饱和C₃-C₆单羧酸与C₁-C₈链烷醇的至少一种酯与单烯属不饱和C₃-C₆单羧酸与C₅-C₈环烷醇的至少一种酯以及与至少一种乙烯基芳族烃的3-6种不同共聚单体的混合物。

[0181] 尤其优选使用乙烯基芳族烃和C₁-C₈链烷醇与丙烯酸和/或甲基丙烯酸的2-4种不同烷基酯的混合物。

[0182] 根据本发明使用的化合物(B)通常具有300-100 000道尔顿,更特别是500-15 000道尔顿,更优选900-10 000道尔顿的数均分子量和500-200 000道尔顿,优选500-20 000道尔顿,更优选1000-15 000道尔顿的重均分子量,每种情况下借助凝胶渗透色谱(GPC)相对于聚苯乙烯标准测量。

[0183] 单体的聚合可根据自由基聚合的常规方法进行。这些包括溶液和沉淀聚合、悬浮聚合和乳液聚合,包括微乳液聚合。聚合更特别是通过溶液聚合进行。

[0184] 合适的溶剂或稀释剂更特别是其中待聚合单体M溶于其中的那些。合适的溶剂特别包括非质子溶剂。这些包括脂族和脂环族烃和卤代烃、芳族烃和芳族卤代烃、脂族单羧酸的烷基酯和环烷基酯、脂族羧酸的N,N-二烷基酰胺、脂环族和环状酮、醚,和上述非质子溶剂的混合物。

[0185] 一般而言,计算有机溶剂的量使得待聚合单体的量基于单体加溶剂的总量为10-65重量%,更特别是20-60重量%。因此,在溶液聚合的情况下,得到具有10-90重量%,更特别是20-80重量%的固体含量的聚合物溶液。

[0186] 单体的聚合可根据自由基聚合的常规方法进行。对于这些目的,一般而言,使单体在形成自由基的反应条件下聚合。

[0187] 自由基形成通常通过使用所谓的聚合引发剂—即在分解时形成自由基的化合物实现,所述分解可化学、热或光化学引发。

[0188] 合适的聚合引发剂包括有机偶氮化合物、有机过氧化物和氢过氧化物、无机过氧化物和所谓的氧化还原引发剂。

[0189] 特别建立的实践是小部分单体,例如基于待聚合单体的总量为0.1-20重量%,任选与一部分或全部聚合引发剂和一部分或全部溶剂或稀释剂一起包含在聚合容器的初始进料中以通过例如将聚合混合物加热而开始聚合,然后在聚合过程中加入其余单体,以及如果需要的话其它聚合引发剂和溶剂。

[0190] 通常使用的聚合温度取决于所选择的引发剂体系通常为20-200℃,更特别是40-180℃,尤其是80-160℃。

[0191] 聚合压力是次要的,并且可位于大气压力或者轻微亚大气压力,例如>800毫巴的区域内,或者超大气压力,例如达10巴,也可使用较高或较低的压力。

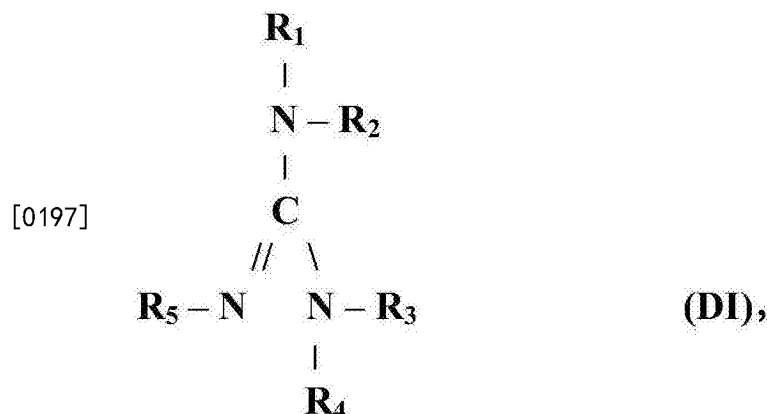
[0192] 聚合时间通常不超过10小时,通常位于1-8小时的范围内。

[0193] 根据本发明优选使用包含89.99-30重量%,优选79.9-40重量%化合物(B)的涂料组合物,每种情况下基于涂料的基料含量[即基于具有式I'官能团的本发明化合物(B)的基料含量加多元醇(A)的基料含量加组分(C)的基料含量加催化剂(D)的重量的总重量]。

[0194] 催化剂(D)

[0195] 本发明涂料组合物包含至少一种交联催化剂(D)。催化剂更特别是以0.01重量%至约10重量%,优选0.1-5重量%的含量使用,每种情况下基于具有式I'官能团的本发明化合物(B)的基料加多元醇(A)的基料含量加组分(C)的基料含量加催化剂(D)的重量的总重量。

[0196] 催化剂(D)优选为胺和/或锌-脒配合物。合适的催化剂的实例为单体和/或低聚胺,更特别是脂族和/或脂环族和/或芳族和/或芳脂族胺,更优选环状和二环胺,例如1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、4-(二甲基氨基)吡啶、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯和1,5,7-三氮杂二环-[4.4.0]癸-5-烯。进一步适用作催化剂(D)的还有式(DI)的脒及其衍生物,更特别是基于锌-脒配合物的衍生物,其可通过使一种或多种锌(II)双羧酸盐与式(DI)脒或者与两种或更多种式(DI)脒的混合物反应而制备。



[0198] 其中R₅=氢,且R₁、R₂、R₃和R₄各自为相同或不同的基团,其中R₁和R₃为氢或者烷基或芳基,R₂和R₄为烷基或芳基。

[0199] 这种脒及其衍生物描述于例如WO 2012/123166、WO 2012/123161和WO 2012/123198中。此外,WO 2012/126796和WO 2013/110712中确定的咪唑及其衍生物也适用作催化剂。

[0200] 涂料组合物的组分(A)、(B)、任选(C)、(D)以及其它组分的组合

[0201] 根据本发明特别优选的双组分(2K)涂料组合物通过在在施涂涂料以前不久以常规方式将包含含多羟基化合物(A)以及下文所述其它组分的油漆组分与包含含碳酸酯基团化合物(B)以及任选下文所述其它组分的油漆组分混合而形成,其中包含化合物(A)的油漆组分通常包含催化剂(D)以及一部分溶剂。

[0202] 含多羟基组分(A)可存在于合适的溶剂中。合适的溶剂为容许含多羟基组分充分溶解的那些。

[0203] 优选选择多元醇(A)和任选(C)以及化合物(B)的重量含量是含多羟基化合物(A)

加任选 (C) 的羟基与组分 (B) 的碳酸酯基团 (I') 的摩尔当量比为 1:0.5-1:1.5, 优选 1:0.8-1:1.2, 更优选 1:0.9-1:1.1。

[0204] 含多羟基组分 (A)、多羟基组分 (C) 和/或聚碳酸酯组分 (B) 可存在于合适的溶剂中。

[0205] 尤其适用于本发明涂料的溶剂 (L) 为在涂料中对化合物 (A)、(B) 和任选 (C) 呈化学惰性并且在涂料固化期间也不与 (A)、任选 (C) 和 (B) 反应的那些。这类溶剂的实例为脂族和/或芳族烃, 例如甲苯、二甲苯、溶剂石脑油、Solvesso 100 或 **Hydrosol®** (来自 ARAL), 酮, 例如丙酮、甲乙酮或甲基戊基酮, 酯, 例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯或乙氧基丙酸乙酯, 醚, 或者上述溶剂的混合物。非质子溶剂或溶剂混合物优选具有基于溶剂不多于 1 重量%, 更优选不多于 0.5 重量% 的水含量。

[0206] 在本发明涂料组合物中, 溶剂优选以一定量使用使得涂料组合物的基料含量为至少 50 重量%, 更优选至少 60 重量%。此处应当铭记, 一般而言, 以较高的固体含量, 涂料组合物的粘度提高, 且涂料组合物的均染以及因此固化涂层赋予的总体视觉印象变得较差。

[0207] 本发明基料混合物或本发明涂料组合物可进一步包含有效量, 即优选至多 30 重量%, 更优选至多 20 重量%, 更特别是至多 10 重量% 的量的至少一种不同于组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 的常规和已知的涂料添加剂 (F), 每种情况下基于本发明化合物 (B) 的基料含量加多元醇 (A) 的基料含量加组分 (C) 的基料含量加催化剂 (D) 的重量的总重量。

[0208] 合适的涂料添加剂 (F) 的实例如下:

[0209] -尤其是 UV 吸收剂;

[0210] -尤其是光稳定剂, 例如 HALS 化合物、苯并三唑或草酰苯胺;

[0211] -自由基清除剂;

[0212] -爽滑添加剂;

[0213] -聚合抑制剂;

[0214] -消泡剂;

[0215] -不同于组分 (A) 和 (C) 的反应性稀释剂, 更特别是仅在与其它组分和/或与水反应时变成反应性的反应性稀释剂, 例如 Incozol 或天冬氨酸酯;

[0216] -不同于组分 (A) 和 (C) 的润湿剂, 例如硅氧烷、氟化合物、羧酸单酯、磷酸酯、聚丙烯酸及其共聚物, 或聚氨酯;

[0217] -附着力促进剂;

[0218] -流动控制剂;

[0219] -例如基于常规亲水性和/或疏水性热解法二氧化硅的流变助剂, 例如各种 **Aerosil®** 品级, 或者常规脲基流变助剂;

[0220] -成膜辅助剂, 例如纤维素衍生物;

[0221] -填料, 例如基于二氧化硅、氧化铝或氧化锆的纳米颗粒; 关于其它细节,

[0222] 参考 **Römpf** Lexikon "Lacke und Druckfarben", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, 第 250-252 页;

[0223] -阻燃剂。

[0224] 特别优选包含以下组分的涂料组合物:

[0225] 基于涂料组合物的基料含量20-59.9重量%的至少一种含多羟基聚丙烯酸酯(A)和/或至少一种含多羟基聚丙烯酸酯(A)和/或至少一种含多羟基聚酯多元醇和/或含多羟基聚氨酯(A),

[0226] 基于涂料组合物的基料含量79.9-40重量%的至少一种化合物(B),

[0227] 基于涂料组合物的基料含量0-10重量%的含羟基组分(C),

[0228] 基于本发明涂料组合物的基料含量0.1-5重量%的至少一种交联催化剂(D),

[0229] 基于涂料组合物的基料含量0-20重量%的至少一种常规和已知的涂料添加剂(F),

[0230] 所有组分之和总是构成100重量%。

[0231] 涂料组合物的基料含量在交联以前如下测定:称重出涂料组合物的小试样(P),随后通过将它130℃下干燥60分钟,将它冷却,然后将它再称重而测定固体。残余物相当于试样(P)的基料含量。以重量%表示的涂料组合物的基料含量则相应地通过100乘以由在130℃下干燥以后试样(P)的残余物重量除以干燥以前试样(P)的重量而形成的商给出。

[0232] 涂料的各个组分(A)或(B)或(C)的基料含量类似地如下测定:称重出各组分(A)或(B)或(C)的小试样(P),随后通过将它130℃下干燥60分钟,将它冷却,然后将它再称重而测定固体。以重量%表示的组分的基料含量则相应地通过100乘以由在130℃下干燥以后各试样(P)的残余物重量除以干燥以前各试样(P)的重量而形成的商给出。

[0233] 在本发明的另一实施方案中,本发明基料混合物或本发明涂料组合物可进一步包含其它颜料和/或填料并且可用于制备有色顶涂层和/或有色底涂层或者头二道混合底漆层,更特别是有色顶涂层。用于这些目的的颜料和/或填料是技术人员已知的。颜料通常以这样的量使用使得颜料:基料比每种情况下基于涂料组合物的基料含量为0.05:1-1.5:1。

[0234] 由于由本发明涂料制备的本发明涂层甚至显著地附着于已固化的电涂层、头二道混合底漆涂层、底涂层或常规且已知的透明涂层上,它们显著地除用于汽车OEM(生产线)涂饰外,还适于汽车修饰和/或涂覆安装在机动车中或机动车上的部件和/或涂覆商业车辆。

[0235] 本发明涂料组合物的施涂可通过任何常规施涂方法,例如喷涂、刮涂、涂布、倾注、浸浴、浸渍、滴流或辊涂进行。关于这类施涂,待涂覆的基底本身可以是静止的,其中施涂装置或设备是移动的。作为选择,待涂覆基底,更特别是盘卷可以是移动的,其中施涂装置相对于基底是静止的或者适当地移动。

[0236] 优选单独或者与热喷涂如热空气喷涂联合使用喷涂方法,例如压缩空气喷涂、无空气喷涂、高速旋转、静电喷涂(ESTA)。

[0237] 施涂的本发明涂料的固化可在特定静止时间以后进行。静止时间例如用于涂膜的均染和排气或者挥发性组分如溶剂的蒸发。静止时间可通过施加升高的温度和/或通过降低的大气湿度辅助和/或缩短,条件是这不会使涂膜经受损害或变化,例如过早的完全交联。

[0238] 涂料的热固化在方法方面不存在特殊性,而是根据常规且已知的方法,例如在强制通风烘箱中加热或者用IR灯照射而进行。该热固化也可分阶段进行。另一优选的固化方法是使用近红外线(NIR辐射)固化。

[0239] 热固化有利地在20-200℃,优选40-190℃,更特别是50-180℃的温度下进行1分钟至10小时,优选2分钟至5小时,更特别是3分钟至3小时的时间,其中在低温下也可使用较长

的固化时间。对于汽车修饰和塑料部件的涂覆,以及商业车辆的涂覆,此处通常使用优选20-80℃,更特别是20-60℃的较低温度。

[0240] 本发明涂料显著地适用作运输工具(尤其是机动车辆,例如自行车、摩托车、公共汽车、卡车或汽车)车体或其部件;大厦的内部和外部;家具、窗户和门;塑料模制品,尤其是CD和窗户;小工业部件、线圈、容器和包装;家用电器;膜;光学、电子和机械组件;以及空心玻璃制品和日用品上的装饰性、保护性和/或效果涂层和涂饰。

[0241] 因此,本发明涂料组合物可施涂于例如未涂覆或预涂覆的基底上,其中本发明涂料为有色或未染色的。特别是本发明涂料组合物和油漆体系,更特别是透明涂层用于如下技术和美学上特别要求的领域:汽车OEM涂饰和涂覆安装在汽车车体中或汽车车体上的塑料部件,更特别是顶级汽车车体,例如生产车顶、后挡板、发动机罩、挡泥板、缓冲器、阻流片、基石、保护条、边饰片等,以及商业车辆如卡车、链传动工程车辆如吊车、推土机和混凝土混合机、公共汽车、铁路车辆、船只、飞机,以及农用设备如拖拉机和联合收割机及其部件的涂饰,以及汽车修饰,其中汽车修饰不仅包括生产线上的OEM涂饰层修补,而且包括例如局部缺陷,例如擦痕、石屑损害等的修补,以及在相应修理车间和汽车涂装车间中的完全再涂覆以增加车辆的价值。

[0242] 塑料部件通常包含ASA、聚碳酸酯、ASA与聚碳酸酯的混合物、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或抗冲改性聚甲基丙烯酸甲酯,更特别是ASA与聚碳酸酯的混合物,其优选以>40%,更特别是>50%的聚碳酸酯含量使用。

[0243] ASA通常指抗冲改性苯乙烯-丙烯腈聚合物,其中乙烯基芳族化合物,更特别是苯乙烯和乙烯基氰化物,更特别是丙烯腈的接枝共聚物存在于特别是苯乙烯和丙烯腈的共聚物基体中的聚丙烯酸烷基酯橡胶上。

[0244] 特别优选,本发明涂料组合物用于多段涂覆方法,更特别是其中首向任选预涂覆基底首先用着色底涂膜涂覆,然后用本发明涂料组合物的膜涂覆的方法中。因此,本发明还提供包含至少一个着色底涂层和施涂于其上的至少一个透明涂层的多涂层色彩和/或效果涂饰层,这些涂饰层的特征在于透明涂层由本发明涂料组合物制备。

[0245] 不仅可使用水稀释性底涂层,而且可使用基于有机溶剂的底涂层。合适的底涂层描述于例如EP-A-0 692 007和其中在第3栏第50行及随后各页引用的文件中。优选,首先将施涂的底涂层干燥,即在蒸发阶段中,将至少一些有机溶剂和/或水从底涂膜中除去。干燥优选在从室温至80℃的温度下进行。在进行干燥以后,施涂本发明涂料组合物。随后将双涂层涂饰层优选在汽车OEM涂饰中所用条件下,在20-200℃的温度下烘烤1分钟至10小时的时间,在用于汽车修饰,通常20-80℃,更特别是20-60℃的温度的情况下,也可使用更长的固化时间。

[0246] 在本发明另一优选实施方案中,本发明涂料组合物作为透明涂层用于涂覆塑料基底,特别是用于内部或外部安装的塑料部件。用于内部或外部安装的这些塑料部件优选也在多段涂覆方法中涂覆,其中将任选预涂覆基底或预处理以增强随后涂层的附着力(例如通过基底的燃烧、电晕处理或等离子体处理)的基底首先用着色底涂膜涂覆,其后用本发明涂料组合物的膜涂覆。

实施例

[0247] 5-甲基-己-3-炔-1,5-二醇的制备

[0248] 合成根据Bull.Acad.Sci.USSR 1965,683进行。

[0249] 在具有3级2刀片偏置剪切刀片搅拌器和恒温器的8L反应器中,在N₂气氛下在20℃下,将100.0g (1.384摩尔) 3-丁炔-1-醇(纯度97.0%,Acros)溶于3.92L甲苯(纯度99.9%,BASF SE)中,并随着搅拌加入320.0g (4.848摩尔) KOH(纯度85.0%,BASF SE)。经20分钟的过程,加入441.0mL (6.00摩尔) 丙酮和320.9mL甲苯的混合物。向反应混合物中缓慢地加入3L完全软化水以将固体完全溶解。将相分离并将水相用2L乙酸乙酯萃取两次。在降低的压力(50℃,约5毫巴)下将溶剂从组合有机相中除去。这得到183.5g产物。

[0250] 标题化合物的产物确定通过气相色谱(GC方法:ESMA6F,30m RTX-5-胺1μm,32mm/80-0-R:15℃/min-250)验证。

[0251] 乙酸5-羟基-5-甲基-己-3-炔基酯的制备

[0252] 将100g (0.78摩尔) 5-甲基-己-3-炔-1,5-二醇溶于800mL二氯甲烷中并冷却至0℃。以一份加入113mL (1.11摩尔) 乙酸酐。将127mL (1.25摩尔) 三乙胺冷却至0-2℃并经20分钟的过程加入。将反应混合物在0℃下搅拌2小时。除去冷却,并将反应浴在20℃下搅拌16小时。将混合物冷却至0℃并加入1200mL的5%浓度盐酸,将反应混合物的温度保持在5℃以下。将该批料用150mL叔丁基甲基醚(MTBE)萃取3次,并将组合有机相每种情况下用每次400mL的5%浓度碳酸氢钠水溶液搅拌4次,每次约1小时,每种情况下直至不再观察到气体析出。将有机相用1L完全软化水洗涤,经硫酸钠干燥,并除去溶剂。这得到122.21g (收率92%) 清澈的深黄色液体。纯度通过气相色谱测定为99.5%。

[0253] ¹H NMR (CDCl₃,500MHz): 1.5 (s,6H,C(CH₃)₂), 2.1 (s,3H,C(O)CH₃), 2.5 (t,2H,CH₂CH₂O), 3.4 (bs,1H,OH), 4.1 (t,2H,CH₂CH₂O) ppm。4,4-二甲基-5-(3-乙酰氧基亚丙基)-1,3-二氧戊环-2-酮(exo-VC-OAc)的制备

[0254] 将300mL高压釜中装入在74mL甲苯中的50g乙酸5-羟基-5-甲基-己-3-炔基酯。向该初始进料中加入0.9g乙酸银和7.8g 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)。将反应批料加热至70℃,并建立50巴的CO₂压力。在40小时以后,使高压釜降至大气压力并将反应批料用100mL水和100mL 5%浓度盐酸洗涤两次。将组合水相用100mL甲苯萃取并将组合有机相经碳酸钠干燥。除去溶剂并将所得残余物从200g环己烷中再结晶。这得到35g标题化合物产物(纯度>99%)。标题化合物的确定通过气相色谱(GC方法:30m FFAP ID=0.32mm,FD=0.25μm;80℃6K/min至250℃温度保持;停留时间:20.6分钟)验证。

[0255] ¹H NMR (CDCl₃,500MHz): 1.5 (s,6H,C(CH₃)₂), 2.1 (s,3H,C(O)CH₃), 2.5 (t,2H,CH₂CH₂O), 3.4 (bs,1H,OH), 4.1 (t,2H,CH₂CH₂O) ppm。丙烯酸[(3Z)-3-(5,5-二甲基-2-氧代-1,3-二氧戊环-4-亚基)丙基]酯(exo-VCA)的制备

[0256] 将280g (1.31摩尔) 乙酸[(3Z)-3-(5,5-二甲基-2-氧代-1,3-二氧戊环-4-亚基)丙基]酯(exo-VC-OAc)、1307g (13.1摩尔) 丙烯酸乙酯、0.28g 4-甲氧基苯酚(MeHQ)和84g (30重量%)的来自Novozymes的Novozym[®] 435组合。将批料在40℃下搅拌24小时。将批料过滤,将过滤产物用丙酮洗涤,并在40℃下在旋转式蒸发器上除去溶剂。这得到276.7g标题化合物产物,纯度为92.4%(GC分析)。

[0257] ¹H NMR (CDCl₃,400MHz): 1.6 (s,6H), 2.5 (q,2H), 4.2 (t,2H), 4.7 (t,1H), 5.84-5.87 (dd,1H), 6.09-6.16 (dd,1H), 6.37-6.42 (dd,1H) ppm。与exo-VCA的共聚物(组分(B1))的制

备

[0258] 将通过油浴加热并装配有搅拌器、温度计和2个进料容器的玻璃烧瓶中装入100g 乙酸丁酯98/100。对于单体混合物,将20g丙烯酸正丁酯、20g甲基丙烯酸正丁酯、30g甲基丙烯酸甲酯、50g苯乙烯和80g *exo*-VCA装入一个进料容器中(最终固体含量:50%)。将混合物在氮气流下并随着搅拌加热至125℃。在另一进料容器中,引入12g TBPEH(=过-2-乙基己酸叔丁酯,来自Pergan、Bocholt或United Initiators,Pullach)溶液。当达到125℃时,开始以一定速率开始初始引发剂进料,使得总进料时间为220分钟。在初始引发剂进料以后10分钟,开始单体混合物,总进料时间为180分钟(=30分钟的随后引发剂进料)。在所有进料结束以后,将反应混合物在该温度下保持另外180分钟,然后冷却。

[0259] 发现所得混合物的粘度(借助Brookfield CAP 2000旋转式粘度计,主轴3, 1000rpm测量)为39mPa*s;固体(1小时130℃)为44%±1%;酸值为1.4mg KOH/g树脂固体且当量为555g。数均分子量为3025道尔顿且重均分子量为8315道尔顿,各自借助凝胶渗透色谱使用Agilent 1100系列仪器在35℃下用高效液相色谱泵和折射率检测器Agilent RIGI 1362A+UV G1314A,相对于聚苯乙烯标准测定。

[0260] 含羟基聚合物(A1)–(A7)的制备

[0261] 聚酯A1

[0262] 在具有搅拌器、回流冷凝器和脱水器的3.5L反应器中,将374.7g三(2-羟乙基)异氰尿酸酯、165.7g六氢邻苯二甲酸酐和107.6g二甲苯组合并加热至100℃。在发生放热反应以后,将反应混合物加热至136℃,在达到该温度时,然后再次冷却至82℃。然后加入477.8g邻苯二甲酸酐并将反应混合物再次加热至100℃。在发生放热反应以后,温度提高至145℃,保持10分钟,然后降至140℃。随后加入981.4g **Cardura**[®]E10(商业叔碳酸(Versatic acid)的缩水甘油酯,来自Momentive)。在经过进一步放热反应以后,将温度在145℃下保持2.5小时。然后将反应混合物冷却至80℃并与392.8g乙酸丁酯混合。

[0263] 聚酯A2

[0264] 在具有搅拌器、回流冷凝器和脱水器的3.5L反应器中,将374.7g三(2-羟乙基)异氰尿酸酯、165.7g六氢邻苯二甲酸酐和107.6g二甲苯组合并加热至100℃。在发生放热反应以后,将反应混合物加热至136℃,在达到该温度时,然后再次冷却至82℃。然后加入477.8g邻苯二甲酸酐并将反应混合物再次加热至100℃。在发生放热反应以后,温度提高至145℃,保持10分钟,然后降至140℃。随后加入1076.4g **Cardura**[®]E10(商业叔碳酸(Versatic acid)的缩水甘油酯,来自Momentive)。在经过进一步放热反应以后,将温度在145℃下保持2.5小时。然后将反应混合物冷却至80℃并与392.8g乙酸丁酯混合。

[0265] 聚酯A3

[0266] 在具有搅拌器、回流冷凝器和脱水器的3.5L反应器中,将136.2g Penta-R(来自BASF S.E.的商业季戊四醇)、154g六氢邻苯二甲酸酐、33.1g **Solventnaphtha**[®]和130.3g二甲苯组合并加热至100℃。在发生放热反应以后,将反应混合物加热至136℃,然后再次冷却至82℃。然后加入在22.9g **Solventnaphtha**[®]中的462g六氢邻苯二甲酸酐溶液并将反应混合物再次加热至100℃。在发生放热反应以后,温度提高至145℃,保持10分钟,然后降

至140℃。随后加入在25.6g **Solventnaphtha**[®] 中的913g **Cardura**[®] E10。在经过进一步放热反应以后,将温度在145℃下保持2.5小时。其后将反应混合物冷却至120℃并与60.1g **Solventnaphtha**[®] 和60.1g 二甲苯混合。将反应混合物冷却至60℃并与另外20g **Solventnaphtha**[®] 混合。

[0267] 聚酯A4

[0268] 在具有搅拌器、回流冷凝器和脱水器的3.5L反应器中,将378.3g三(2-羟乙基)异氰尿酸酯、154g六氢邻苯二甲酸酐和100g二甲苯组合并加热至100℃。在发生放热反应以后,将反应混合物加热至136℃,然后再次冷却至82℃。然后加入444g邻苯二甲酸酐并将反应混合物再次加热至100℃。在发生放热反应以后,温度提高至145℃,保持10分钟,然后降至140℃。随后加入1140g **Cardura**[®] E10 (商业叔碳酸 (Versatic acid) 的缩水甘油酯,来自Momentive)。在经过进一步放热反应以后,将温度在145℃下保持2.5小时。然后将反应混合物冷却至80℃并与421.5g乙酸丁酯混合。

[0269] 表1:含羟基聚酯(A1)-(A4)的表征

[0270]

	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)
SC (%)	79.9	79.1	81.0	73.3
OHN (mgKOH/g)	134	130	141	125
AN (mgKOH/g)	21	0	14	0
Mn	997	990	1262	907
Mw	1280	1315	1516	1302
Mw/Mn	1.3	1.3	1.2	1.4

[0271] 表1的关键词:

[0272] SC (%) = 以%表示的固体含量,通过将溶剂在130℃下蒸发1小时测量

[0273] OHN (mg KOH/g) = 以mg KOH/g表示的OH值,通过滴定法测定

[0274] AN (mg KOH/g) = 以mg KOH/g表示的酸值,通过滴定法测定

[0275] Mn、Mw分别为数均和重均分子量,通过凝胶渗透色谱用Agilent 1100系列仪器在35℃下使用高效液相色谱泵和Agilent RIGI 1362A+UV G1314A折射率检测器,相对于聚苯乙烯标准测定

[0276] 聚丙烯酸酯A5和A6

[0277] 为制备聚丙烯酸酯(A5),将聚合用溶剂装入双壁4升不锈钢罐中,所述双壁4升不锈钢罐可借助油循环恒温器加热并装配有温度计、锚式搅拌器、2个滴液漏斗和回流冷凝器。将一个滴液漏斗中装入单体混合物,同时将第二滴液漏斗中装入包含合适的引发剂(通常过氧化物)的引发剂溶液。将初始进料加热至140℃的聚合温度。在达到聚合温度以后,首先起动引发剂进料。在开始引发剂进料以后15分钟,开始单体进料(持续时间240分钟)。设置引发剂进料使得它在单体进料结束以后持续30分钟。在引发剂进料结束以后,将混合物在140℃下搅拌2小时更久,然后冷却至室温。随后将反应混合物用溶剂调整至表2中所述的基料含量。

[0278] 对于丙烯酸酯A6的制备,在双壁2L不锈钢容器中将丙烯酸酯A5与表2中所述量的

Cardura[®]E10一起加热至145°,所述双壁2L不锈钢容器可借助油循环恒温器加热并装配有温度计和锚式搅拌器。当酸值降至<0.5时,将混合物冷却至室温。

[0279] 表2:重量份组成和含羟基聚丙烯酸酯(A5)和(A6)的表征

	(A5)	(A6)
苯乙烯	20	20
甲基丙烯酸正丁基酯	15	15
甲基丙烯酸羟基丙酯	20	20
甲基丙烯酸环己基酯	26	26
甲基丙烯酸羟基乙酯	18	18
丙烯酸	1	1
Cardura[®] E10	----	5.36
TBPEH	12	12
Solventnaphtha[®] 160/180	100	100
固体(%)	60	64.5
OH 值(mgKOH/g)	156	148
酸值(mgKOH/g)	9	< 0.5
Mn	1600-2200	1338
Mw	3900-4500	4010
Mw/Mn	2.2	3.0

[0282] 表2的关键词:

[0283] **Cardura[®]**E10=商业叔碳酸(Versatic acid)的缩水甘油酯,来自Momentive

[0284] TBPEH=过-2-乙基己酸叔丁酯,来自Pergan、Bocholt或United Initiators, Pullach

[0285] SC(%)=以%表示的固体含量,通过将溶剂在130℃下蒸发1小时测量

[0286] OHN(mgKOH/g)=以mgKOH/g表示的OH值,通过滴定法测定

[0287] AN(mgKOH/g)=以mgKOH/g表示的酸值,通过滴定法测定

[0288] Mn、Mw分别为数均和重均分子量,通过凝胶渗透色谱(GPC)相对于聚苯乙烯标准测量

[0289] 聚氨酯A7

[0290] 首先类似于US 6,946,515,制备实施例5如下制备含羟基聚酯:

[0291] 在钢反应器中,引入308份六氢邻苯二甲酸酐和134份三羟甲基丙烷并加热至150℃。然后经1小时计量加入457份**Cardura[®]**E10。将温度保持在150℃直至达到<3mg KOH/g的酸值。在120℃下加入丁二醇乙酸酯以赋予所得聚酯83.0%的固体含量。聚酯具有185mgKOH/g的OH值和<3mgKOH/g的酸值,每种情况下通过滴定法测定。

[0292] 在具有搅拌器和回流冷凝器的3.5L反应器中,将1198.1g来自以上实施例的聚酯、24.2g新戊二醇、155.0g异佛尔酮二异氰酸酯、35.9g三羟甲基丙烷和778.8g甲乙酮组合并加热至85℃。保持该温度直至NCO基团含量降至1.6%。然后,为了链延长,加入三羟甲基丙烷直至NCO含量降至0%。该NCO含量根据DIN EN ISO 11909测定。随后通过加入另外的甲乙酮将反应混合物调整至54.5%的固体。

[0293] 表3:含多羟基聚氨酯(A7)的表征

[0294]	SC(%)	54.5
	OHN(mgKOH/g)	190
	AN(mgKOH/g)	3.4
[0295]	Mn	830
	Mw	2109
	Mw/Mn	2.5

[0296] 表3的关键词:

[0297] SC(%) = 以%表示的固体含量,通过将溶剂在130℃下蒸发1小时测量

[0298] OHN(mg KOH/g) = 以mg KOH/g表示的OH值,通过滴定法测定

[0299] AN(mg KOH/g) = 以mg KOH/g表示的酸值,通过滴定法测定

[0300] Mn、Mw分别为数均和重均分子量,通过凝胶渗透色谱相对于聚苯乙烯标准测量

[0301] 实施例1-10

[0302] 透明涂料组合物

[0303] 用表4中确定的含羟基聚合物(A1)-(A7)并根据以下重量,制备双组分透明涂料各自的第一组分。为制备双组分透明涂料,将各自根据以上信息制备的第一组分用第二组分(B1)均化,所述第二组分(B1)的重量确定于表4中,其后立即借助DMA研究它们的开始温度。

[0304] 表4:以重量份表示的透明涂料组合物的组成和测量的开始温度

[0305]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
(A1)					25.74		
(A2)						26.45	
(A3)			24.63				
(A4)				29.37			
(A5)	31.32						
(A6)		28.65					
(A7)							30.34
DBU	0.50	0.55	0.49	0.50	0.49	0.50	0.50
乙酸丁酯	6.81	8.92	15.76	14.04	15.85	15.91	3.23
Exo VC 丙烯酸酯 (B1)	61.38	61.89	59.11	56.09	57.92	57.14	65.93
总和	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
酸 值 A1-A6(mgKOH/g)	8-10	< 0.5	14	0	21.2	0.4	3.4
开始温度(℃)	114	40	136	42	131	44	53

[0306] 惊讶地发现根据本发明使用的含碳酸酯基团化合物(B)具有足够高的碳酸酯基团反应性以致它们可毫无问题地甚至与羟基交联,所述羟基与氨基相比是较小反应性的。

[0307] 表4中的结果还清楚地显示当含羟基聚合物(A)的酸值降低时,存在开始温度的下降。特别是,当酸值为不多于10mgKOH/g时,观察到开始温度的明显下降。对于在非常低的烘烤温度下交联的透明涂料组合物,含羟基聚合物的酸值应更优选为0-5mgKOH/g,如实施例7

