

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810184409.8

[51] Int. Cl.

C08L 33/04 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 183/06 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 6 月 24 日

[11] 公开号 CN 101463174A

[51] Int. Cl. (续)

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

[22] 申请日 2008.12.19

[21] 申请号 200810184409.8

[30] 优先权

[32] 2007.12.19 [33] DE [31] 102007061871.0

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·芒兹梅 A·嫩恩曼 C·厄尔
N·于瓦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐厚才 范 赤

权利要求书 5 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

经硅烷改性的粘结剂分散体

[57] 摘要

本发明涉及经硅烷改性的粘结剂分散体。本发明涉及包含经硅烷改性的聚合物粘结剂和无机纳米粒子的水基制剂、其制备方法及其在制备水基涂料组合物中的用途，所述经硅烷改性的聚合物粘结剂具有硅氧烷含量。

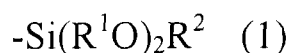
1. 水基制剂, 包含

A) 经硅烷改性的共聚物 a1) 和含羟基的聚有机硅氧烷 a2);

B) 任选经表面改性的无机粒子, 所述粒子, 在分散体中由动态光散射测定, 平均粒度(z-均) 小于 200 nm; 和

C) 水。

2. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述经硅烷改性的共聚物 a1) 包括通式(1)的基团



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基; 且

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基。

3. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述经硅烷改性的共聚物 a1) 是由以下组成的共聚物

I) 羟基官能的疏水聚合物, 作为构造单体包含

Ia) 醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯;

Ib) 羟基官能的单体; 和

IS1) 能够聚合的硅烷官能的单体;

和

II) 羟基官能的亲水聚合物, 作为构造组分包含

IIa) 醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯;

IIb) 羟基官能的单体; 和

IIc) 酸官能的单体。

4. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述经硅烷改性的共聚物 a1) 是由以下组成的共聚物

I) 羟基官能的疏水聚合物, 作为构造单体包含

Ia) 醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯; 和

Ib) 羟基官能的单体;

和

II)羟基官能的亲水聚合物, 作为构造组分包含

IIa)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烃基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯;

IIb)羟基官能的单体;

IIc)酸官能的单体; 和

IIS1)能够聚合的硅烷官能的单体。

5. 权利要求 3 的水基制剂, 其中所述能够聚合的硅烷官能的单体 IS1)为通式(2)的化合物



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基; 且

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基;

和/或通式(3)的化合物



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基;

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基;

R^3 是 H 或 CH_3 ; 且

m 是 1 至 4。

6. 权利要求 4 的水基制剂, 其中所述能够聚合的硅烷官能的单体 IIS1)为通式(2)的化合物



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基; 且

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基;

和/或通式(3)的化合物



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基;

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基;

R^3 是 H 或 CH_3 ; 且

m 是 1 至 4。

7. 权利要求 3 的水基制剂, 其中所述能够聚合的硅烷官能的单体 IS1)选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基-三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二异丙氧基硅烷、乙烯基乙基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酸 3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基酯或甲基丙烯酸 3-(三-异丙氧基甲硅烷基)-丙基酯、乙烯基苯基二乙氧基硅烷、乙烯基苯基甲基乙氧基硅烷或乙烯基三叔丁氧基硅烷。

8. 权利要求 4 的水基制剂, 其中所述能够聚合的硅烷官能的单体 IIS1)选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基-三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二异丙氧基硅烷、乙烯基乙基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酸 3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基酯或甲基丙烯酸 3-(三-异丙氧基甲硅烷基)-丙基酯、乙烯基苯基二乙氧基硅烷、乙烯基苯基甲基乙氧基硅烷或乙烯基三叔丁氧基硅烷。

9. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述经硅烷改性的共聚物 a1)是由以下组成的共聚物

I)羟基官能的疏水聚合物, 作为构造单体包含

Ia)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯; 和

Ib)羟基官能的单体;

和

II)羟基官能的亲水聚合物, 作为构造组分包含

IIa)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯;

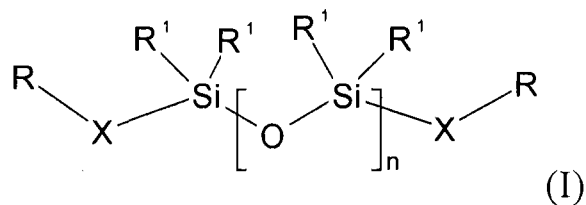
IIb)羟基官能的单体;

IIc)酸官能的单体; 和

IIS2)除了硅烷基团外还包含至少一个环氧官能的单体。

10. 权利要求 9 的水基制剂, 其中所述单体 IIS2)选自 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-三-异丙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-二乙氧基-甲基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-三乙氧基硅烷和 β -(3,4-环氧环己基)-三-异丙氧基硅烷。

11. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述含羟基的聚有机硅氧烷 a2)为通式(I)的化合物



其中

X 是脂肪族的、任选支化的 C_1 至 C_{10} 基团, 或 $[-CH_2-O-(CH_2)_p-]Si$ 单元, 其中 r 是 1 至 4 的整数;

R 是 $-\text{CH}(\text{OH})\text{Y}$ 基团, 其中

Y 是 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^2\text{R}^3)$ 基团, 其中

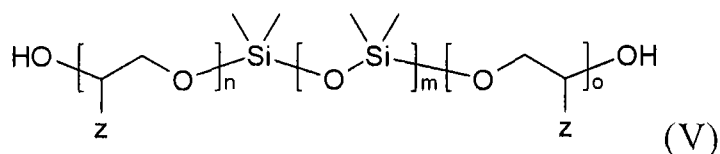
R^2 是 H 或甲基、乙基、正丙基、异丙基或环己基、或者 2-羟乙基、2-羟丙基或 3-羟丙基；且

R^3 是 2-羟乙基、2-羟丙基或 3-羟丙基,

R¹相同或不同, 是H或任选含杂原子的C₁至C₁₀烷基; 且

n 是 1 至 40 的整数。

12. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述含羟基的聚有机硅氧烷 a2) 为通式(V)的化合物



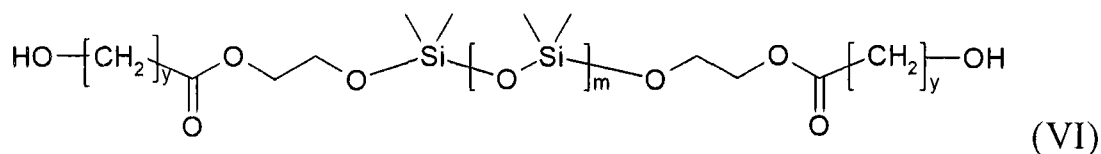
其中

m 是 5 至 15 的整数:

Z 是 H 或 甲基; 且

n 和 o 是 1 至 12 的整数。

13. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述含羟基的聚有机硅氧烷 a2) 为通式(VI)的化合物



其中

m 是 5 至 15 的整数; 且

v 是 2 至 4 的整数。

14. 权利要求 11 的水基制剂, 其中具有通式(I)的所述聚有机硅氧烷

a2)的数均分子量是 200 至 3,000 g/mol, 平均 OH 官能度为至少 1.8。

15. 权利要求 11 的水基制剂, 其中具有通式(I)的所述聚有机硅氧烷 a2)的数均分子量是 250 至 2,250 g/mol。

16. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述无机粒子 B)选自元素周期表的 II 至 IV 主族元素和/或 I 至 VIII 副族元素包括镧系元素的无机氧化物、混合氧化物、碳化物、硼化物和氮化物。

17. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述无机粒子 B)是在有机溶剂或在水中的胶体分散形式的无机纳米粒子。

18. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述无机粒子 B)是水基制剂形式的无机粒子。

19. 权利要求 1 的水基制剂, 其中所述无机粒子 B)是经表面改性的无机纳米粒子。

20. 水基涂料组合物, 包含权利要求 1 的水基制剂和至少一种交联剂 D)。

21. 水基双组分涂料组合物, 包含权利要求 1 的水基制剂和多异氰酸酯。

22. 透明漆, 包含权利要求 1 的水基制剂。

经硅烷改性的粘结剂分散体

相关申请

本申请要求享有 2007 年 12 月 19 日提交的德国专利申请 No. 10 2007 061 871.0 的优先权，在此为了所有有用的目的通过引用的方式将该申请的全部内容结合到本文中。

技术领域

本发明涉及包含硅烷改性的聚合物粘结剂和无机纳米粒子的水基制剂(aqueous formulation)、其制备方法及其在制备水基涂料组合物中的用途，其中所述硅烷改性的聚合物粘结剂具有硅氧烷含量(siloxane content)。

背景技术

在现代的汽车上漆观念之中，透明漆(clear lacquer)作为表层起着不可或缺的作用。在此背景下，除了诸如高光泽和透明的美观效果之外，透明漆的保护功能也是一个重要方面。透明漆保护下面的漆层免受诸如日光、水、溶剂和侵蚀性化学品的外部影响，和最后但并非最不重要的是抵抗机械应力。因此汽车透明漆的抗划伤性仍然是汽车透明漆质量的一个必需标准。

聚合物涂料中的纳米粒子可以有针对性地改善诸如抗划伤性、UV 保护或电导率的性能。对纳米粒子表面改性和分散的控制决定着所需的涂层透明外观及其性能。

过去已经进行过各种尝试来将纳米粒子引入到涂料组合物制剂中。在这种情况下，可以将粒子直接混入到树脂或固化剂组分中，或着直接混入到待施加的涂料组合物中。在水基体系中，有可能使粒子分散在水相之中。此外对在粘结剂组分之一中原位制备所述粒子和使表面适应于树脂或固化剂组分已有描述。

从实践的观点出发，有利的是将纳米粒子作为在组分之一中的稳定母料(masterbatch)进行分散，从而可保证长期储存稳定性和漆制剂处理的简易性。在最终使用中，纳米粒子必须同样易于以微细分开的方式分散，从而得到诸如透明性、抗划伤性或导电性的有利性能。

在实践中，通常是将纳米粒子分散到树脂组分中、分散到水相中，

或者在固化前不久分散到固化剂和树脂的最终混合物中。通常来说,就此而言,必须要使纳米粒子的表面适应于涂料组合物或粘合剂的特定基质。简单混合改性的纳米粒子的缺点是,稳定性取决于整个制剂,即取决于所有的制剂成分。一个参数的变化可能会就此导致混合物分层(Pilotek, Steffen; Tabellion, Frank (2005), European Coatings Journal, 4, 170 及以下)。

WO-A 2006/008120 公开了聚合和/或低聚有机粘结剂与无机纳米粒子的水基分散体。通过添加硅烷官能的(silane-functional)化合物对所述纳米粒子进行表面改性。然而,其中的缺点是,所得涂层的光泽和雾度不符合汽车透明漆的高要求。

使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)对漆体系进行改性是现有技术中已知的。由于 PDMS 具有高表面张力,所以产生特定的性能,例如良好的表面润湿性、抗滑性和易清洁的表面(Reusmann in Farbe und Lack, 105, 8/99 卷, 40-47 页, Adams in Paintindia, 1996 年 10 月, 31-37 页)。

为了确保 PDMS 的良好引入及尽可能地避免 PDMS 的迁移,往往使用有机官能的 PDMS 类型,例如亚烷基胺(alkyleneamine)-或亚烷基羟基(alkylenehydroxy)官能的 PDMS 衍生物。这种漆体系例如描述在 WO91/18954、EP-A 0 329 260 或 US 4 774 278 中。

然而,胺官能的 PDMS 类型具有的不利之处是,因为形成脬的趋势非常高,基于这些的聚氨酯体系的适用期(pot life)极端地变短。

已知的羟基官能的 PDMS 类型实际上导致改进的适用期,但它们通常显示出与多异氰酸酯组分的不相容性,因此不能产生均匀的膜并且只是不完全地发生交联。因此,漆中存在游离的未键合的 PDMS,其迟早会迁出涂层并导致涂层性质的恶化。

WO-A 2007/025670 公开了双组分涂料组合物,其包含作为粘结剂的多异氰酸酯组分与活性组分的组合,所述活性组分是对异氰酸酯基团具有活性的组分,特别是多羟基组分。其中描述的组合物适合生产高质量的涂层,这种涂层尤其突出的是,改善了易清洁性质(由于高官能的羟基-聚二甲基硅氧烷单元),而硬度和抗乙醇性能没有得到改善。抗划伤性的改善没有进行描述并且也不可觉察。

因此,仍然迫切需要提供具有改善的抗划伤性与良好光学特性的水基汽车透明漆。

现在已经意外地发现,与无机纳米粒子组合,包含含有羟基的聚有机硅氧烷并且用特定类别的硅烷改性的水基共聚物适合于生产具有显著改善的抗划伤性且具有优良的光泽和非常低的雾度(浊度)的涂层。

因此本发明的目的是要提供高质量的涂料组合物,特别是汽车透明漆,其具有最佳的光泽和雾度并且显示出改善的抗划伤性。该分散体还应该对于存储是足够稳定的。

发明内容

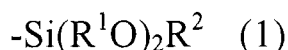
本发明的一个实施方案是一种水基制剂,包含

A)经硅烷改性的共聚物 a1)和含羟基的聚有机硅氧烷 a2);

B)任选经表面改性的无机粒子,所述粒子,在分散体中由动态光散射测定,平均粒度(z-平均)小于 200 nm; 和

C)水。

本发明的另一实施方案为上述水基制剂,其中所述经硅烷改性的共聚物 a1)包括通式(1)的基团



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基; 且

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基。

本发明的另一实施方案为上述水基制剂,其中所述经硅烷改性的共聚物 a1)是由以下组成的共聚物(a copolymer which is built up from)

I)羟基官能的疏水聚合物,作为构造单体(builder monomers)包含

Ia)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯;

Ib)羟基官能的单体(hydroxy-functional monomers); 和

IS1)能够聚合的硅烷官能的单体(silane-functional monomers);

和

II)羟基官能的亲水聚合物,作为构造组分(builder components)包含

Ila)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯;

I Ib)羟基官能的单体; 和

I Ic)酸官能的单体(acid-functional monomers)。

本发明的另一实施方案为上述水基制剂,其中所述硅烷改性的共聚

物 a1)是由以下组成的共聚物

I)羟基官能的疏水聚合物, 作为构造单体包含

Ia)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯; 和

Ib)羟基官能的单体;

和

II)羟基官能的亲水聚合物, 作为构造组分包含

IIa)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯;

IIb)羟基官能的单体;

IIc)酸官能的单体; 和

IIS1)能够聚合的硅烷官能的单体。

本发明的另一实施方案为上述水基制剂, 其中所述能够聚合的硅烷官能的单体 IS1)为通式(2)的化合物

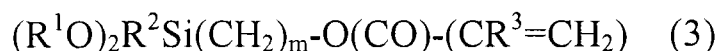


其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基; 且

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基;

和/或通式(3)的化合物



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基;

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基;

R^3 是 H 或 CH_3 ; 且

m 是 1 至 4。

本发明的另一实施方案为上述水基制剂, 其中所述能够聚合的硅烷官能的单体 IIS1)为通式(2)的化合物

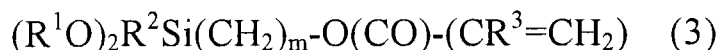


其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基; 且

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基;

和/或通式(3)的化合物



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基;

R^2 是 (R^1O) 或 C_1 至 C_5 烷基;

R^3 是 H 或 CH_3 ; 且

m 是 1 至 4。

本发明的另一实施方案为上述水基制剂, 其中所述能够聚合的硅烷官能的单体 IS1) 选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基-三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二异丙氧基硅烷、乙烯基乙基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酸 3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基酯或甲基丙烯酸 3-(三-异丙氧基甲硅烷基)-丙基酯、乙烯基苯基二乙氧基硅烷、乙烯基苯基甲基乙氧基硅烷或乙烯基三叔丁氧基硅烷。

本发明另一实施方案为上述水基制剂, 其中所述能够聚合的硅烷官能的单体 IIS1) 选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基-三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二异丙氧基硅烷、乙烯基乙基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酸 3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基酯或甲基丙烯酸 3-(三-异丙氧基甲硅烷基)-丙基酯、乙烯基苯基二乙氧基硅烷、乙烯基苯基甲基乙氧基硅烷或乙烯基三叔丁氧基硅烷。

本发明另一实施方案为上述水基制剂, 其中所述硅烷改性的共聚物 a1) 是由以下组成的共聚物

I) 羟基官能的疏水聚合物, 作为构造单体包含

Ia) 醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烃基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯; 和

Ib) 羟基官能的单体;

和

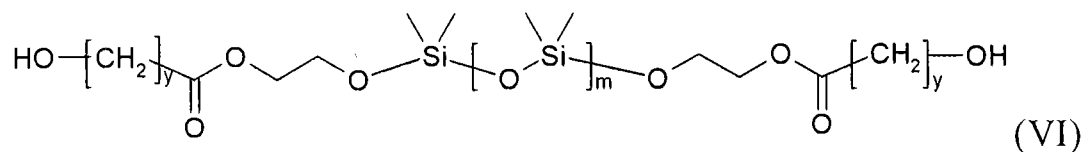
II) 羟基官能的亲水聚合物, 作为构造组分包含

IIa) 醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烃基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯;

IIb) 羟基官能的单体;

IIc) 酸官能的单体; 和

氧烷 a2)为通式(VI)的化合物



其中

m 是 5 至 15 的整数; 且

y 是 2 至 4 的整数。

本发明另一实施方案为上述水基制剂, 其中通式(I)的所述聚有机硅氧烷 a2)的数均分子量是 200 至 3,000 g/mol, 平均 OH 官能度为至少 1.8。

本发明另一实施方案为上述水基制剂, 其中通式(I)的所述聚有机硅氧烷 a2)的数均分子量是 250 至 2,250 g/mol。

本发明另一实施方案为上述水基制剂, 其中所述无机粒子 B)选自元素周期表的 II 至 IV 主族元素和/或 I 至 VIII 副族元素包括镧系元素的无机氧化物、混合氧化物(mixed oxides)、碳化物、硼化物和氮化物。

本发明另一实施方案为上述水基制剂, 其中所述无机粒子 B)是在有机溶剂或在水中的胶体分散形式(colloidally disperse form)的无机纳米粒子。

本发明另一实施方案为上述水基制剂, 其中所述无机粒子 B)是水基制剂形式的无机粒子。

本发明另一实施方案为上述水基制剂, 其中所述无机粒子 B)是经表面改性的无机纳米粒子。

本发明再一实施方案为一种水基涂料组合物, 包含上述水基制剂和至少一种交联剂 D)。

本发明再一实施方案为一种水基双组分涂料组合物, 包含上述水基制剂和多异氰酸酯。

本发明再一实施方案为包含上述水基制剂的透明漆。

具体实施方式

本发明因此提供水基制剂, 包含

A)经硅烷改性的共聚物 a1)和含羟基的聚有机硅氧烷 a2),

B)无机粒子, 所述无机粒子任选是经表面改性的, 并且在分散体中由动态光散射测定, 平均粒度(z-均)小于 200 nm, 和

C)水。

IIc)酸官能的单体。

该实施方案(α)是优选的。

在进一步的实施方案(β)中,组分 a1)是由以下组成的共聚物

I)羟基官能的疏水聚合物,作为构造单体包含

Ia)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯,

Ib)羟基官能的单体,和

II)羟基官能的亲水聚合物,作为构造组分包含

IIa)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烷基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯,

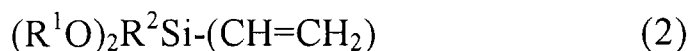
IIb)羟基官能的单体,

IIc)酸官能的单体,和

IIS1)能够聚合的硅烷官能的单体。

实施方案(α)和(β)中的共聚物 a1)中的单体 Ia)/IIa)含量为 34.3 至 89.3 重量份,优选为 51.8 至 84.8 重量份,特别优选为 58 至 81 重量份,共聚物 a1)中的单体 Ib)/IIb)含量为 10 至 65 重量份,优选为 13.5 至 46.5 重量份,特别优选为 17 至 40 重量份,共聚物 a1)中的单体 IIc)含量为 0.6 至 12 重量份,优选为 1.2 至 5.5 重量份,特别优选为 1.25 至 3.5 重量份,和共聚物 a1)中的单体 IS1)/IIS1)含量为 0.1 至 12 重量份,优选为 0.5 至 5 重量份,特别优选为 0.75 至 3.5 重量份。

合适的能够聚合的硅烷官能的单体 IS1)和 IIS1)例如是通式(2)的化合物



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基,优选为 C_3 至 C_6 烷基,

R^2 是(R^1O)或 C_1 至 C_5 烷基,优选为(R^1O)或 C_1 至 C_3 烷基,

和/或通式(3)的化合物



其中

R^1 是 C_2 至 C_8 烷基,优选为 C_3 - C_6 烷基,

R^2 是(R^1O)或 C_1 至 C_5 烷基,优选为(R^1O)或 C_1 至 C_3 烷基,

R^3 是 H 或 CH_3 , 且

m 是 1 至 4, 优选为 3。

合适的能够聚合的硅烷官能的单体 IS1)和 IIS1)的例子是乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基-三-(2-甲氧基)硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二异丙氧基硅烷、乙烯基乙基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酸 3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基酯或甲基丙烯酸 3-(三-异丙氧基甲硅烷基)-丙基酯、乙烯基苯基二乙氧基硅烷、乙烯基苯基甲基乙氧基硅烷或乙烯基三叔丁氧基硅烷。乙烯基三异丙氧基硅烷是优选的。

同样可能的是组分 a1)(实施方案(γ))是由以下组成的共聚物

I)羟基官能的疏水聚合物, 作为构造单体包含

Ia)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烃基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯,

Ib)羟基官能的单体, 和

II)羟基官能的亲水聚合物, 作为构造组分包含

IIa)醇部分中具有 C_1 至 C_{18} 烃基的(甲基)丙烯酸酯和/或乙烯基芳族化合物和/或乙烯基酯,

IIb)羟基官能的单体,

IIc)酸官能的单体, 和

IIS2)除了硅烷基团外还包含至少一个环氧官能的单体。

实施方案(γ)中的共聚物 a1)中的单体 Ia)/IIa)含量为 33.8 至 88.8 重量份, 优选为 49.1 至 83.9 重量份, 特别优选为 56 至 79.5 重量份, 共聚物 a1)中的单体 Ib)/IIb)含量为 10 至 65 重量份, 优选为 13.5 至 48.3 重量份, 特别优选为 17 至 40.5 重量份, 共聚物 a1)中的单体 IIC)含量为 1 至 15 重量份, 优选为 1.85 至 8 重量份, 特别优选为 2.5 至 6.5 重量份, 和共聚物 a1)中的单体 IIS2)含量为 0.2 至 12 重量份, 优选为 0.75 至 5.5 重量份, 特别优选为 1 至 4.5 重量份。

除了硅烷基团外还包含至少一个环氧官能的合适单体 IIS2)例子是 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-三-异丙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-二乙氧基-甲基硅烷、环氧丙氧丙基-二-异丙氧基-甲基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-三-异丙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-二乙氧基-甲基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-二-异丙氧基-甲基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-二乙氧基-乙基硅烷或 β

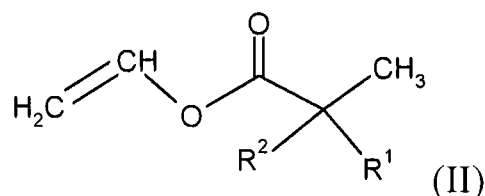
-(3,4-环氧环己基)-二-异丙氧基-乙基硅烷。 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-三-异丙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-二乙氧基-甲基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-三乙氧基硅烷或 β -(3,4-环氧环己基)-三-异丙氧基硅烷是优选的， γ -环氧丙氧丙基-三-异丙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-二乙氧基-甲基硅烷和 β -(3,4-环氧环己基)-三-异丙氧基硅烷是特别优选的。

合适的单体 Ia)/IIa)是丙烯酸或甲基丙烯酸与简单醇的酯化反应产物，例如丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯或甲基丙烯酸环己酯，和乙烯基苯类(vinylphenyls)，例如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯或者这些的混合物和其它单体。

此外，适合作为单体 Ia)/IIa)的(甲基)丙烯酸酯型化合物是丙烯酸或甲基丙烯酸与具有八个碳原子的线型脂肪族单醇的酯，所述具有八个碳原子的线型脂肪族单醇例如是所谓的脂肪醇(单醇)，或者丙烯酸或甲基丙烯酸与衍生自天然脂肪酸的线型脂肪族饱和醇的酯，所述衍生自天然脂肪酸的线型脂肪族饱和醇例如是月桂(C_{12})醇、肉豆蔻(C_{14})醇、棕榈(C_{16})醇或硬脂(C_{18})醇。同样合适的脂肪族饱和醇是例如正辛醇、壬醇或正癸醇。包含具有至少八个碳原子的脂肪族基团的(甲基)丙烯酸酯型的合适单体是例如丙烯酸正辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸肉豆蔻酯、丙烯酸棕榈酯、丙烯酸硬脂酯和相应的甲基丙烯酸衍生物。

此外，合适的上述类型的单体是丙烯酸或甲基丙烯酸与具有至少 10 个碳原子的脂环族醇(单醇)的酯，例如丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸二羟基二环戊二烯酯(dihydroxydicyclopentadienyl acrylate)或甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯。

此外，合适的单体 Ia)/IIa)是乙烯醇与直链或支链脂肪族羧酸的酯化产物，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或丁酸乙烯酯。优选的乙烯基酯是通式(II)的支链脂肪族羧酸的酯



其中 R^1 和 R^2 是合起来包含 6、7 或 8 个 C 原子的饱和烷基，对应于化合物 VeoVaTM 9、10 和 11。

对于所提到的单体，它们的均聚物的玻璃化转变温度不同：

单体	T _G [°C]
VeoVa TM 9	+ 70
VeoVa TM 10	-3
VeoVa TM 11	-40

优选的单体 Ia)/IIa)是丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯和苯乙烯，并且丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯和苯乙烯是特别优选的。

在共聚物 a1)的制备中，能够进行自由基共聚的进一步单体任选也可以用作组分 Ia)/IIa)的化合物。这些例如可以是丙烯酸或甲基丙烯酸的衍生物，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈或甲基丙烯腈。乙烯基醚或乙酸乙烯酯类任选也是可行的。任选少量使用的进一步可行的组分 Ia)/IIa)是双官能的或更多官能的(甲基)丙烯酸酯单体和/或乙烯基单体，例如己二醇二(甲基)丙烯酸酯或二乙烯基苯。

合适的羟基官能的单体 Ib)/IIb)是例如甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯或甲基丙烯酸 4-羟丁酯。优选的单体 Ib)/IIb)是丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯或丙烯酸 4-羟丁酯以及这些化合物的混合物。

合适的烯属不饱和酸官能的单体 IIc)是磺酸或羧酸官能的单体，优选羧酸官能的单体，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、巴豆酸、富马酸、马来酐、衣康酸或二元酸的单烷基酯或酸酐，例如马来酸单烷基酯，丙烯酸或甲基丙烯酸是特别优选的。

此外，能够经历自由基聚合并具有磷酸根(phosphate)或膦酸根(phosphonate)、或者磺酸或磺酸根(sulfonate)基团的不饱和化合物，例如

描述在例如 WO-A 00/39181 (p. 8, l. 13 - p. 9, l. 19)中, 也适合作为组分 IIc)的化合物。

聚合反应的合适引发剂是诸如过氧化二叔丁基、过氧化二叔戊基或过氧-2-乙基己酸叔丁基酯(*tert*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate)的有机过氧化物和诸如偶氮二异丁腈(AIBN)的偶氮化合物。引发剂的用量取决于所需的分子量。由于工艺可靠性和易于处理的原因, 过氧化物引发剂也可以作为在下面提到类型的适当有机溶剂中的溶液使用。

通过由自由基引发的单体混合物 I)和 II)在有机溶剂(混合物)中的共聚来实施共聚物 a1)的制备。选择有机溶剂的量, 使所得到的共聚物 a1)的溶液的固体含量为 95 至 60 重量%, 优选为 92.5 至 80 重量%。

不饱和单体的聚合程序本身是本领域技术人员熟悉的。通常情况下, 为此目的, 初始将合适的溶剂引入反应容器中, 和使用自由基引发剂在加料过程中聚合不饱和单体。

可行的合适有机溶剂为漆技术中已知的任何理想的溶剂, 优选通常用作水基分散体中的共溶剂(*co-solvent*)的那些, 例如, 醇、醚、含醚基团的醇、酯、酮或非极性烃, 例如脂肪烃或芳香烃, 或这些溶剂的混合物。

按所述顺序通过单体混合物 I)和 II)的两阶段添加和聚合进行实施方案(α)或(β)中的组分 a1)的制备。在此情况下, 在第一步骤(i)中, 由单体 Ia)和 Ib)制备羟基官能的疏水聚合物 I), 聚合物 I)具有的 OH 值为 12 至 250 mg KOH/克固体, 优选为 50 至 200 mg KOH/克固体。在随后的步骤(ii)中, 在由步骤(i)得到的聚合物 I)的溶液中由单体 IIa)至 IIc)制备羟基官能的亲水聚合物 II), 该羟基官能的亲水聚合物 II)具有的 OH 值为 20 至 250 mg KOH/克固体, 优选为 120 至 220 mg KOH/克固体, 酸值为 50 至 250 mg KOH/克固体, 优选为 110 至 200 mg KOH/克固体。因此硅烷官能的单体 IS1)与单体混合物 Ia)和 Ib)共聚, 或者 IIS2)与单体混合物 IIa)、IIb)和 IIc)共聚。

按所述顺序通过单体混合物 I)和 II)的两阶段添加和聚合进行实施方案(γ)中的组分 a1)的制备。在此情况下, 在第一步骤(i)中, 由单体 Ia)和 Ib)制备羟基官能的疏水聚合物 I), 聚合物 I)具有的 OH 值为 12 至 250 mg KOH/克固体, 优选为 50 至 200 mg KOH/克固体。在随后的步骤(ii)中, 在由步骤(i)得到的聚合物 I)的溶液中由单体 IIa)至 IIc)和 IIS2)制

备羟基官能的亲水聚合物 II)。在这一步骤中, 根据组分 IIa)至 IIc)的自由基聚合, IIS2)的环氧基团与游离羧酸基团的反应同时进行。该反应可以任选由合适的酯化催化剂催化, 例如二月桂酸二丁基锡或二辛酸锡。该羟基官能的亲水聚合物 II)具有的 OH 值为 20 至 250 mg KOH/克固体, 优选为 120 至 220 mg KOH/克固体, 酸值为 50 至 250 mg KOH/克固体, 优选为 110 至 200 mg KOH/克固体。

共聚物 a1)具有 1,000 至 50,000 Da、优选为 1,200 至 20,000 Da、特别优选为 1,500 至 12,500 Da 的分子量。

可以使用有机胺或水溶性无机碱来中和共聚到共聚物 a1)中的羧基。N-甲基吗啉、三乙胺、二甲基乙醇胺、二甲基异丙醇胺、甲基二乙醇胺、三乙醇胺或乙基二异丙基胺是优选的。二乙基乙醇胺、丁醇胺、吗啉、2-氨基甲基-2-甲基-丙醇或异佛尔酮二胺也同样合适。

中和剂以使得羧基的中和度为 70 至 130 %, 优选为 90 至 105 % 的量添加, 中和剂特别优选添加在使得所有的羧基都被转化成盐形式之后仍然存在游离中和剂的量。这相当于中和度 > 100 %。

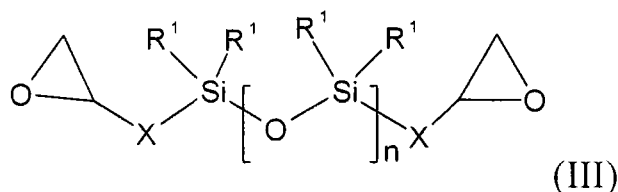
合适的含羟基的通式(I)的聚有机硅氧烷 a2)的特征是数均分子量为 200 至 3,000 g/mol, 平均 OH 官能度 ≥ 1.8 。

含羟基的通式(I)的聚有机硅氧烷 a2)的数均分子量优选为 250 至 2,250 g/mol, 特别优选为 350 至 1,500 g/mol。

可以这样得到含羟基的通式(I)的聚有机硅氧烷 a2): 通过使相应的环氧官能的聚有机硅氧烷与羟基官能的胺反应, 优选环氧基团与氨基官能为化学计量比。

为此使用的环氧官能的硅氧烷每个分子优选包含 1 至 4 个、特别优选 2 个环氧基团。此外它们具有 150 至 2,000 g/mol、优选为 250 至 1,500 g/mol、非常特别优选为 250 至 1,250 g/mol 的数均分子量。

优选的环氧官能的硅氧烷是对应于式(III)的 α, ω -环氧硅氧烷



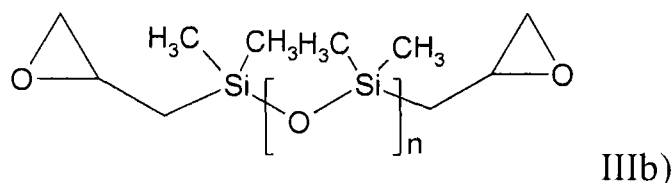
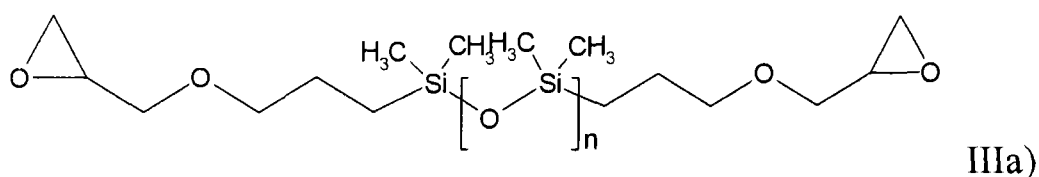
其中

X 是脂肪族的任选支化的 C_1 至 C_{10} 基团, 优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基, 特别优选为甲基, 或 $[-CH_2-O-(CH_2)_p]-Si$ 单元, 其中 $r=1$ 至 4, 优选其中 $r=3$,

R^1 可以相同或不同, 并且为氢或任选含杂原子的 C_1 至 C_{10} 烷基, 且 n 是 1 至 40。

式(I)和(III)中 R^1 优选为苯基、烷基、芳烷基、氟烷基、烷基氧乙烯-共-氧丙烯基团(alkylethylene-copropylene oxide group)或氢, 其中苯基或甲基是特别优选的。 R^1 非常特别优选为甲基。

对应于式(III)的合适的化合物例如为式 IIIa) 和 IIIb) 的化合物:

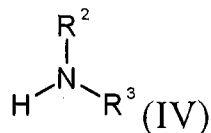


其中

n 是 4 至 12 的整数, 优选为 6 至 9。

这一系列的可商购产品的例子例如是 CoatOsil[®] 2810 (Momentive Performance Materials, Leverkusen, Germany) 或 Tegomer[®] E-Si2330 (Tego Chemie Service GmbH, Essen, Germany)。

合适的羟烷基官能的胺对应于通式(IV)



其中

R^2 可以是 H, 甲基、乙基、正丙基、异丙基或环己基或者 2-羟乙基、2-羟丙基或 3-羟丙基, 且

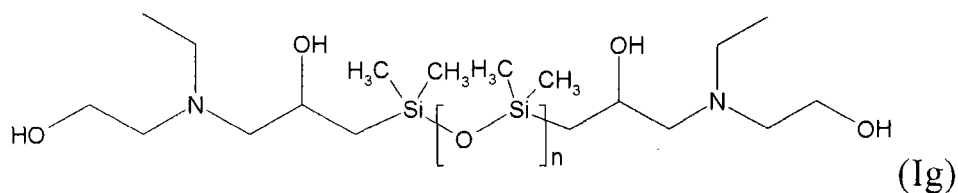
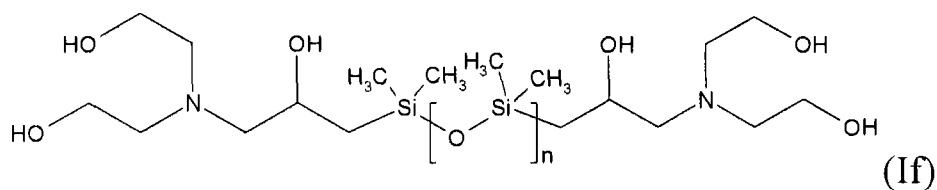
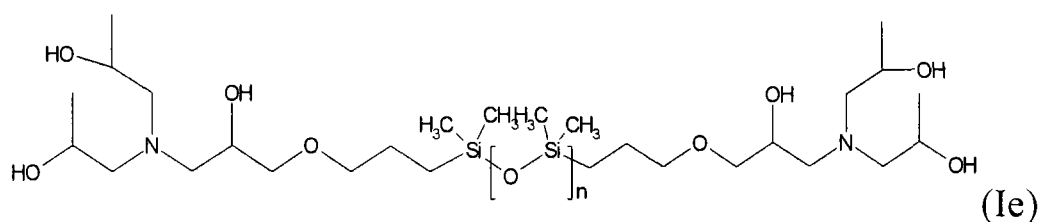
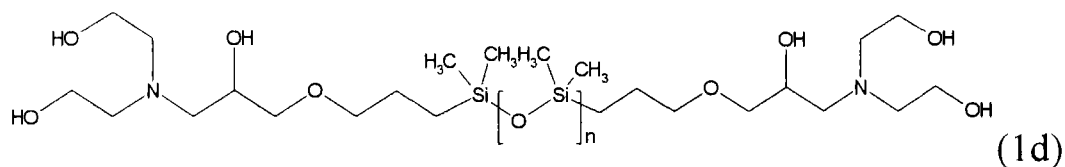
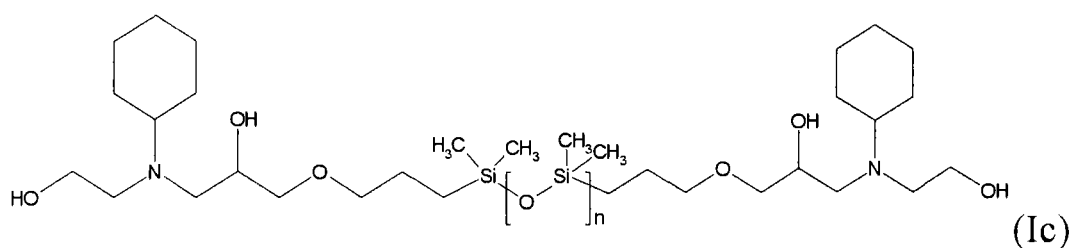
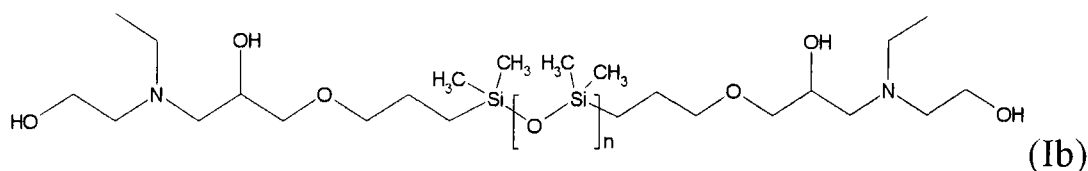
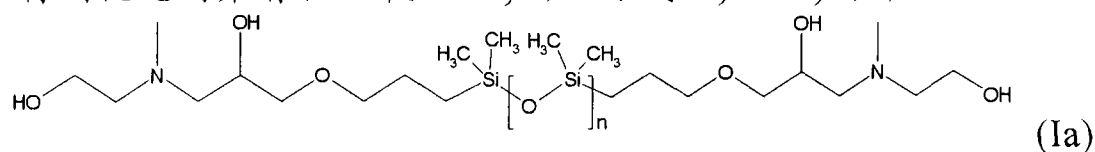
R^3 可以是 2-羟乙基、2-羟丙基或 3-羟丙基。

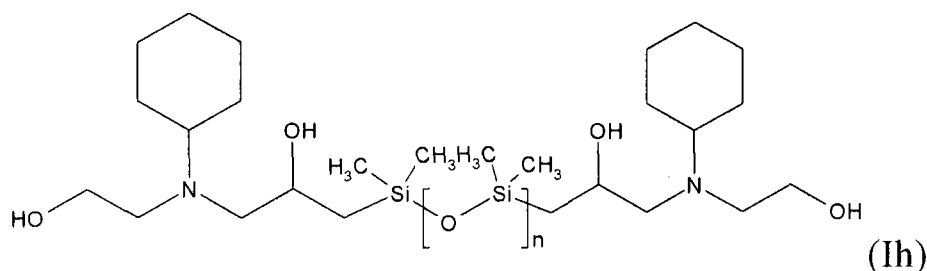
优选的羟烷基胺是乙醇胺、丙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、甲基乙醇胺、乙基乙醇胺、丙基乙醇胺和环己基乙醇胺。二乙醇胺、二异丙醇胺或环己基乙醇胺是特别优选的。二乙醇胺是非常特别优选的。

对于组分 a2) 的制备, 任选初始地将通式(III)的环氧官能的硅氧烷引入到溶剂中, 然后与所需量的羟烷基胺(IV)或几种羟烷基胺(IV)的混合物反应。反应温度通常为 20 至 150°C, 反应持续到检测不到进一步的游离环氧基团。

特别优选使用通过环氧官能的聚有机硅氧烷与羟烷基胺的上述反应得到的式(I)的羟烷基官能的硅氧烷 a2)。

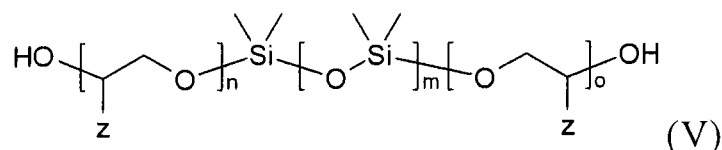
特别优选的聚有机硅氧烷 a2) 例如为式 Ia) 至 Ih) 的那些:





其中 $n = 4$ 至 12 , 优选为 6 至 9 。

同样适合作为组分 a2) 的硅氧烷例如是对应于式(V)的羟烷基官能的硅氧烷(α, ω -甲醇)



其中

m 是 5 至 15 ,

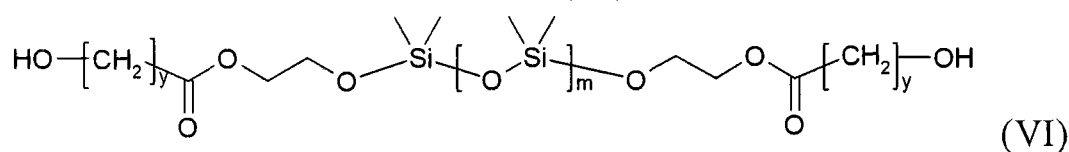
Z 是 H 或甲基, 优选为 H, 且

n, o 是 1 至 12 , 优选是 1 至 5 。

式(V)的羟烷基官能的硅氧烷(α, ω -甲醇)的数均分子量优选为 250 至 $2,250$ g/mol, 特别优选为 250 至 $1,500$ g/mol, 非常特别优选为 250 至 $1,250$ g/mol。可商购的所述类型的羟烷基官能的硅氧烷的例子是 Baysilone[®] OF-OH 502 3 和 6% 浓度(GE-Bayer Silicones, Leverkusen, Germany)。

制备对应于组分 a2) 的合适的羟基官能的聚有机硅氧烷的另一种路线是, 上述式(V)的 α, ω -甲醇型羟烷基官能的硅氧烷与环内酯的反应。合适的环内酯例如是 ϵ -己内酯、 γ -丁内酯或戊内酯。

这是以 OH 基团与内酯官能之比为 $1:2$ 至 $2:1$ 实施的, OH 基团与内酯官能优选为化学计量比。按照这种方式得到的羟烷基官能的硅氧烷 a2) 是优选的。这种化合物的例子是通式(VI)的聚有机硅氧烷 a2)



其中

m 可以是 5 至 15 , 且

y 可以是 2 至 4 , 优选是 4 。

优选在其分散于水中之前将含羟基的聚有机硅氧烷 a2)加入到组分 a2)的树脂熔体中并均匀地结合。特别优选的是,与用于中和结合到共聚物 a1)中的羧基所使用的组分同时,将含羟基的聚有机硅氧烷 a2)结合到组分 a2)的树脂熔体中。

可行的粒子 B)是元素周期表的 II 至 IV 主族元素和/或 I 至 VIII 副族元素包括镧系元素的无机氧化物、混合氧化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、碳化物、硼化物和氮化物。优选的粒子 B)是氧化硅、氧化铝、二氧化铈、氧化锆、氧化铈和二氧化钛,氧化硅纳米粒子是特别优选的。

B)中使用的粒子优选具有 5 至 100 nm、特别优选为 5 至 50 nm 的平均粒度,所述平均粒度是在分散体中通过动态光散射测定的 z-均粒度。

优选至少 75 %、特别优选至少 90 %、非常特别优选至少 95 %的全部所用粒子具有上述限定的尺寸。

在组分 a1)和 a2)的混合物的制备期间或之后引入任选经表面改性的纳米粒子 B)。这可以简单地通过把粒子搅拌加入进行。然而,使用增加的分散能量也是可以设想的,例如通过超声、射流分散(jet dispersion)或根据转子-定子原理的高速搅拌器。简单的机械搅拌加入是优选的。

粒子 B)原则上可以以粉末形式和在适当溶剂中的胶体悬浮液或分散体的形式使用。无机纳米粒子 B)优选以在有机溶剂(有机溶胶)或在水中的胶体分散形式使用。

用于所述有机溶胶的合适溶剂是甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、2-丁酮、甲基异丁基酮、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙基酯、甲苯、二甲苯、1,4-二噁烷、双丙酮醇、乙二醇正丙基醚或这些溶剂的任意所需混合物。合适的有机溶胶的固体含量为 10 至 60 重量%,优选为 15 至 50 重量%。合适的有机溶胶例如为二氧化硅有机溶胶,例如可以以例如商品名称 Organosilicasol®和 Suncolloid®(Nissan Chem. Am. Corp.)或以商品名称 Highlink®NanO G (Clariant GmbH)得到。

如果在有机溶剂(有机溶胶)中使用纳米粒子,则在用水分散之前将这些与组分 a1)和 a2)的混合物进行混合。然后通过添加水或者通过向水中转移使得到的混合物分散在水中。可以在中和聚合到组分 a1)和 a2)的混合物中的羧基之前或之后进行所述有机溶胶与组分 a1)和 a2)的混合物的混合。如果必要的话,可以在用水分散之前或之后,优选在用水分散之后,通过蒸馏除去有机溶胶的有机溶剂。

就本发明来说,此外无机粒子 B)优选以其水基制剂的形式使用。以经表面改性的无机纳米粒子的水基制剂形式使用无机粒子 B)是特别优选的。这些可以通过硅烷化进行改性,例如在结合到硅烷改性的聚合物有机粘结剂中或硅烷改性的聚合物有机粘结剂的水基分散体中之前进行或同时进行。这种方法在原理上在文献中是已知的,例如描述在 DE-A 19846660 或 WO 03/44099 中。

此外,可以通过表面活性剂或嵌段共聚物以吸附/缔合方式对无机纳米粒子的表面进行改性,例如如 WO 2006/008120 中所述。

优选的表面改性是使用烷氧基硅烷和/或氯硅烷的硅烷化。相应于 WO 2004/035474 的使用 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷的部分改性是特别优选的。

优选的市售水基纳米粒子分散体是 Levasils[®] (H.C. Starck GmbH, Goslar, Germany)和 Bindzils[®] (EKA Chemical AB, Bohus, Sweden)。特别优选使用购自 EKA (EKA Chemical AB, Bohus, Sweden)的水基分散体 Bindzil[®] CC 15、Bindzil[®] CC 30 和 Bindzil[®] CC 40。

如果纳米粒子以水基形式使用,则将它们加入到共聚物 a1)的水基分散体中。在进一步的实施方案中,在中和聚合到组分 a1)和 a2)的混合物中的羧基之后将水基纳米粒子胶体加入到共聚物 a1)中,并且任选然后用水进一步稀释混合物。

可以将本发明的水基制剂加工成水基涂料组合物。这种情况下,通过与交联剂 D)组合,取决于反应性或适当情况下交联剂的封闭,可以制备单组分漆和双组分漆。本发明情况中单组分漆在这里理解为表示这样的涂料组合物,其中粘结剂组分和交联组分可以储存在一起,但不发生可觉察的或对后来的应用不利的程度的交联反应。只有在应用时在交联剂活化后才发生交联反应。这种活化例如可以通过提高温度来进行。本发明情况中双组分漆理解为表示这样的涂料组合物,其中粘结剂组分和交联组分由于它们的高反应性而必须储存在分开的容器中。只在临使用之前不久两组分才混合,并且然后一般不用另外活化就进行反应。然而,为了加速交联反应,也可以使用催化剂或应用较高的温度。

本发明因此还提供水基涂料组合物,包含根据本发明的水基制剂和至少一种交联剂 D)。

合适的交联剂 D)例如为多异氰酸酯交联剂、酰胺-和胺-甲醛树脂

(amide- and amine-formaldehyde resin)、酚醛树脂和醛酮树脂(aldehyde and ketone resin)。

优选的交联剂 D)是游离的或封闭的多异氰酸酯,其可任选被亲水改性,和/或至少部分被亲水改性的非封闭多异氰酸酯。

本发明也提供水基双组分(2C)涂料组合物,包含根据本发明的水基制剂和多异氰酸酯。优选的是,至少一部分的所述多异氰酸酯是经亲水改性的。

合适的多异氰酸酯是双官能异氰酸酯,例如异佛尔酮-二异氰酸酯、六亚甲基-二异氰酸酯、2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯和/或它们的更高分子量的三聚物,缩二脲类,氨基甲酸酯类,亚氨基噁二嗪二酮和/或脲基甲酸酯类。使用基于脂肪族或脂环族异氰酸酯的低粘度、任选经亲水化处理的上述类型的多异氰酸酯是特别优选的。

对于封闭,使上述多异氰酸酯与封闭剂进行反应,所述封闭剂例如是甲醇、乙醇、丁醇、己醇、苯甲醇、丙酮肟、丁酮肟、己内酰胺、苯酚、丙二酸二乙酯、丙二酸二甲酯、二甲基吡唑、三唑、二甲基三唑、乙酰乙酸乙酯、二异丙胺、二丁胺、叔丁基苄基胺、环戊酮羧乙基酯、二环己基胺和/或叔丁基异丙基胺。

通过结合亲水基团还可以将非封闭的及封闭的多异氰酸酯转化成水可分散的形式,并且以这种方式与本发明的制剂组合使用,所述亲水基团例如为羧酸根(carboxylate)、磺酸根(sulfonate)和/或聚环氧乙烷结构。提到的封闭的多异氰酸酯也可以共同使用羟基-或氨基-官能的分子量也较高的组分,例如二醇、三醇、氨基醇、聚酯、聚醚、聚碳酸酯和所提到的原料的混合物和/或其它原料来制备。

用作交联剂 D)的多异氰酸酯在 23℃ 的粘度通常为 10 至 5,000 mPas,并且如果期望调节该粘度,也可以作为与少量惰性溶剂的混合物进行使用。

原则上当然也可以使用各种交联剂 D)的混合物。

在根据本发明的水基制剂制备之前、期间或之后,可以添加漆技术中常规的辅助物质和添加剂,例如消泡剂、增稠剂、颜料、分散助剂、催化剂、防结皮剂(skin prevention agent)、抗沉降剂或乳化剂。

包含本发明制剂的水基涂料组合物适合于其中使用对膜抗性具有

高要求的水基漆料和涂料体系的所有应用领域，例如用于矿物建筑材料表面的涂覆、木料和木材的上漆和密封、金属表面的涂覆(金属涂层)、含柏油或沥青的覆盖物的涂覆和上漆、各种塑料表面的上漆和密封(塑料涂层)以及用作高光泽漆。

包含本发明制剂的水基涂料组合物用于制备底漆、填料、着色的或透明的表层漆、透明漆和高光泽漆以及单涂漆(one-coat lacquer)，其可用于单独或系列应用中，例如用于工业上漆和汽车的首次及维修上漆领域。

在本文中，包含本发明制剂的水基涂料组合物的固化通常在 0 至 160℃ 的温度进行，优选 18 至 130℃。

这些涂料不但具有非常好的膜光学特性，还具有高水平的抗划伤性、抗溶剂和化学品性、良好的耐候性、高硬度和快干性。

可以通过各种喷涂方法产生涂层，例如，气动的或无空气的或静电喷涂方法，使用单组分或任选的双组分喷涂装置。但是，也可以采用其它方法施加包含本发明水基涂料组合物的漆和涂料组合物，例如通过刷涂、辊涂或刀涂。

为了所有有用的目的，通过引用的方式全文引入上述所有的参考文献。

虽然已经显示和描述了体现本发明的某些具体结构，但对本领域技术人员而言显而易见的是，可以在不偏离根本的创造性概念的实质和范围的情况下对各部分作出各种修改和重组，并且其不限于本文所显示和描述的特定形式。

实施例

除非另指出外，否则百分比数据应理解为重量百分比。

根据 DIN 53240-2 确定羟值(OH 值)。

借助于旋转粘度计“Paar Physica MCR51”根据 DIN EN ISO 3219 测定粘度。

根据 DIN EN ISO 2114 测定酸值。

粒度的测定

使用 HPPS 粒度分析仪(Malvern, Worcestershire, UK)通过动态光散射测定粒度。通过 Dispersion Technology 软件 4.10 进行评价。为了避

免多次散射，制备高度稀释的纳米粒子分散体。将一滴稀纳米粒子分散体(约 0.1 -10%)引入到含约 2 ml 和分散体相同的溶剂的池中，摇动池，在 20 至 25℃在 HPPS 分析仪中进行测量。如本领域技术人员通常知道的那样，事先将分散介质的相关参数 - 温度、粘度和折射率 - 输入到软件中。在有机溶剂的情况下使用玻璃池。得到强度-和体积-粒径曲线和粒径的 z-平均作为结果。应保证多分散指数 < 0.5。

Bayhydur[®] XP 2655: 基于六亚甲基-二异氰酸酯的亲水脂肪族多异氰酸酯，异氰酸酯含量: $21.2 \pm 0.5 \%$ (Bayer MaterialScience AG/Leverkusen, Germany)

Bindzil[®] CC40: 在水中的 40 %浓度的胶体分散的经表面改性的二氧化硅，平均粒度 12 nm (EKA Chemical AB, Bohus, Sweden)

Byk[®] 325: 流动助剂(Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germany)

Byk[®] 345: 润湿添加剂(Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germany)

Desmodur[®] XP 2410: 脂肪族多异氰酸酯，异氰酸酯含量: $23.5 \pm 0.5 \%$ (Bayer MaterialScience AG/Leverkusen, Germany)

Dowanol[®] PnB: 溶剂(Dow Chem. Corp. , Horgen, Switzerland)

Rhodiasolv[®] RPDE: 溶剂(Rhodia Syntech GmbH, Frankfurt a. M., Germany)

CoatOsil[®] 2810: 环氧官能的聚二甲基硅氧烷，环氧含量 11.4 % (Momentive Performance Materials, Leverkusen, DE)

CoatOsil[®] 1706: 乙烯基三异丙氧基硅烷(Momentive Performance Materials, Leverkusen, DE)

实施例 1 羟基官能的聚二甲基硅氧烷

按照 WO 2007/025670(多元醇 I 的制备，第 14 页)，初始将 770 g 环氧官能的聚二甲基硅氧烷 CoatOsil[®] 2810 引入到反应容器中并预热至 80 °C，加入 231 g 二乙醇胺。然后将该混合物在 100 °C 搅拌 2 小时。产物的环氧含量 < 0.01 %，OH 值为约 365 mg KOH/g (11.1 %)，23 °C 的粘度为约 2,900 mPas。

实施例 2 比较例

初始将 220 g 的 Dowanol[®] PnB 引入到 5 l 的具有搅拌、冷却和加热装置的反应容器中，加热至 138 °C。在此温度在 30 分钟的过程中滴加 4 g 过氧化二叔丁基在 4 g Dowanol[®] PnB 中的混合物 1)。之后立即，在 3.5

小时的过程中计量加入 298.3 g 甲基丙烯酸异冰片酯、292.0 g 丙烯酸羟乙酯、169.8 g 甲基丙烯酸丁酯、139 g 苯乙烯和 90.4 g 丙烯酸 2-乙基己酯的混合物 2), 之后立即, 在 1.5 小时的过程中计量加入 63.8 g 苯乙烯、90 g 丙烯酸羟乙酯、50 g 丙烯酸丁酯和 28.7 g 甲基丙烯酸的混合物 3)。与混合物 2) 和 3) 平行, 在 5 小时的时间里计量加入 14.5 g 过氧化二叔丁基在 14.5 g Dowanol[®] PnB 中的混合物 4)。然后在 1 小时的时间里计量加入 4 g 过氧化二叔丁基在 4 g Dowanol[®] PnB 中的混合物 5)。然后将混合物冷却到 100℃, 并且加入 31.2 g N,N-二甲基乙醇胺。均化 30 分钟之后, 在 80℃ 用 1,245 g 水进行为期 2 小时的分散。得到具有以下数据的共聚物分散体:

OH 含量 (针对固体计算)	4.5 %
酸值(固体)	18.6 mg KOH/g
固体含量	44.9 %
粘度	2.050 mPas _{23℃}
pH(10 % 浓度, 水中)	8.0
中和度	105 %
平均粒度	105 nm
共溶剂	7.4 重量%

实施例 3 根据本发明

初始将 220 g 的 Dowanol[®] PnB 引入到 5 l 的具有搅拌、冷却和加热装置的反应容器中, 加热至 138℃。在此温度在 30 分钟的过程中滴加 4 g 过氧化二叔丁基在 4 g Dowanol[®] PnB 中的混合物 1)。之后立即, 在 3.5 小时的过程中计量加入 298.3 g 甲基丙烯酸异冰片酯、292.0 g 丙烯酸羟乙酯、169.8 g 甲基丙烯酸丁酯、126.5 g 苯乙烯、90.4 g 丙烯酸 2-乙基己酯和 12.5 g 乙烯基三异丙氧基硅烷(CoatOSil[®] 1706)的混合物 2), 之后立即, 在 1.5 小时的过程中计量加入 63.8 g 苯乙烯、90 g 丙烯酸羟乙酯、50 g 丙烯酸丁酯和 28.7 g 甲基丙烯酸的混合物 3)。与混合物 2) 和 3) 平行, 在 5 小时的时间里计量加入 14.5 g 过氧化二叔丁基在 14.5 g Dowanol[®] PnB 中的混合物 4)。然后在 1 小时的时间里计量加入 4 g 过氧化二叔丁基在 4 g Dowanol[®] PnB 中的混合物 5)。然后将混合物冷却到 100℃, 并且加入 31.2 g N,N-二甲基乙醇胺和 12.5 g 实施例 1 的羟基官能的聚二甲基硅氧烷。均化 30 分钟后, 在 80℃ 用 1,260 g 水进行为期 2 小时的分散。

得到具有以下数据的共聚物分散体:

OH 含量 (针对固体计算)	4.6 %
酸值(固体)	20.1 mg KOH/g
固体含量	40.2 %
粘度	1,800 mPas _{23℃}
pH(10 % 浓度, 水中)	8.0
中和度	105 %
平均粒度	160 nm
共溶剂	7.2 重量%

实施例 4 根据本发明

初始将 220 g 的 Dowanol[®] PnB 引入到 5 l 的具有搅拌、冷却和加热装置的反应容器中, 加热至 138℃。在此温度在 30 分钟的过程中滴加 4 g 过氧化二叔丁基在 4 g Dowanol[®] PnB 中的混合物 1)。之后立即, 在 3.5 小时的过程中计量加入 298.3 g 甲基丙烯酸异冰片酯、292.0 g 丙烯酸羟乙酯、169.8 g 甲基丙烯酸丁酯、126.5 g 苯乙烯、90.4 g 丙烯酸 2-乙基己酯和 12.5 g 乙烯基三异丙氧基硅烷(CoatOSil[®] 1706)的混合物 2), 之后立即, 在 1.5 小时的过程中计量加入 63.8 g 苯乙烯、90 g 丙烯酸羟乙酯、50 g 丙烯酸丁酯和 28.7 g 甲基丙烯酸的混合物 3)。与混合物 2)和 3)平行, 在 5 小时的时间里计量加入 14.5 g 过氧化二叔丁基在 14.5 g Dowanol[®] PnB 中的混合物 4)。然后在 1 小时的时间里计量加入 4 g 过氧化二叔丁基在 4 g Dowanol[®] PnB 中的混合物 5)。然后将混合物冷却到 100℃, 并且加入 31.2 g N,N-二甲基乙醇胺和 12.5 g 实施例 1 的羟基官能的聚二甲基硅氧烷。均化 30 分钟后, 在 80℃用 875 g Bindzil[®] CC40 和 1,575 g 水的混合物进行为期 2 小时的分散。得到具有以下数据的共聚物分散体:

OH 含量 (针对固体计算)	3.6 %
酸值(固体)	24.0 mg KOH/g
固体含量	40.4 %
粘度	1,460 mPas _{23℃}
pH(10 % 浓度, 水中)	8.7
中和度	105 %
平均粒度	145 nm
共溶剂	6.1 重量%

SiO₂ 纳米粒子

8.8 重量%

实施例 5 用作透明漆

	A	B	C	D*	E*
实施例 2 [重量份]	340.0		340.0		
实施例 3 [重量份]		371.5		371.5	
实施例 4 [重量份]					472.0
Byk [®] 345 [重量份]	2.8	2.8	3.3	3.2	3.2
Byk [®] 325 [重量份]	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0
Bindzil [®] CC40 [重量份]			105.5	105.5	
水 [重量份]	70.4	35.6	50.9	12.5	15.9
Desmodur [®] XP 2410 [重量份]	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6
Bayhydur [®] XP 2655 [重量份]	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3
漆性能					
SiO ₂ 纳米粒子 基于漆树脂[重量%]	0	0	14.5	14.5	14.5
光泽(20°)	87	87	81	86	88
雾度(60°)	9.5	9.5	45	9.5	9.0
抗划伤性 [残余光泽%]	30	45	65	78	87

*本发明

光泽和雾度

根据 DIN EN ISO 2813 测量光泽。光泽测量值越高，光泽越好。根据 DIN EN ISO 13803 测量雾度。雾度值越低，漆越透明。

抗划伤性

根据 DIN 55668 对制备的透明漆进行抗划伤性测试。

相对残余光泽(%)表明在按照 DIN 5668 划伤后，与划伤前的光泽度相比，光泽度[20°]有多高。该值越高，抗划伤性越好。

实施例 5 A 至 E 清楚地表明，根据本发明的制剂 D 和 E 的突出之处在于显著更高的抗划伤性，同时保持良好的光学性能，尤其是低雾度。