



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102076796 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200980123814. 1

C08G 18/79 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 25

C08G 18/80 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102008030304. 6 2008. 06. 25 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/004581 2009. 06. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/156148 DE 2009. 12. 30

(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 M·格罗纳沃尔特 S·黑森纳

W·施图贝 M·尼迈尔

E·韦斯特霍夫

(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.

C09D 175/04 (2006. 01)

C08G 18/28 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1487982 A, 2004. 04. 07, 权利要求 1 ~ 12, 说明书第 2 页第 3 行至第 8 页第 7 行, 实施例 1 ~ 31.

US 2003/0027921 A1, 2003. 02. 06, 说明书第 0010-0035 段.

CN 1487982 A, 2004. 04. 07, 权利要求 1 ~ 12, 说明书第 2 页第 3 行至第 8 页第 7 行, 实施例 1 ~ 31.

审查员 詹红彬

权利要求书2页 说明书13页

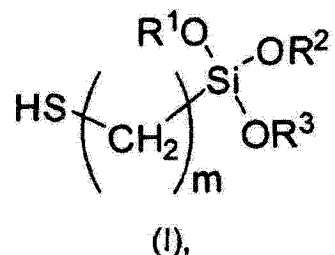
(54) 发明名称

基于多异氰酸酯的部分硅烷化的化合物作为交联剂在涂料组合物中的用途以及含有所述化合物的涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及基于多异氰酸酯的部分硅烷化的化合物作为具有提高的折射率的交联剂在可固化涂料组合物中的用途, 尤其是用于汽车涂漆的透明漆中的用途。本发明同样涉及作为交联剂含有这些化合物的涂料组合物, 和涂料组合物用于制备涂料的用途。

1. 化合物 (V) 在透明涂漆中作为交联剂的用途, 所述化合物 (V) 基于至少一种平均 NCO- 官能度为 2.0 至 6.0 的含异氰酸酯的化合物 (A), 其特征在于, 使 0.1 至 99mol% 的含异氰酸酯的化合物 (A) 的原本存在的异氰酸酯基团与至少一种通式 (I) 化合物反应,



其中

m 等于 2、3 或 4;

和

R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地表示 H、未取代或至少单取代的烷基、或者未取代或至少单取代的杂烷基。

2. 根据权利要求 1 的用途, 其特征在于, 使含异氰酸酯的化合物 (A) 的原本存在的异氰酸酯基团中的 5 至 95mol% 的与至少一种通式 (I) 化合物反应。

3. 根据权利要求 2 的用途, 其特征在于, 使含异氰酸酯的化合物 (A) 的原本存在的异氰酸酯基团中的 10 至 90mol% 的与至少一种通式 (I) 化合物反应。

4. 根据权利要求 3 的用途, 其特征在于, 使含异氰酸酯的化合物 (A) 的原本存在的异氰酸酯基团中的 20 至 80mol% 的与至少一种通式 (I) 化合物反应。

5. 根据权利要求 4 的用途, 其特征在于, 使含异氰酸酯的化合物 (A) 的原本存在的异氰酸酯基团中的 30 至 70mol% 的与至少一种通式 (I) 化合物反应。

6. 根据权利要求 1 至 5 任一项的用途, 其特征在于,

m 等于 2、3 或 4;

和

R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地表示 H、未取代的 C_{1-12} 烷基或未取代的 2 至 12 元杂烷基。

7. 根据权利要求 6 的用途, 其特征在于,

m 等于 3;

和

R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地表示 H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、2-丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、异戊基或新戊基。

8. 根据权利要求 7 的用途, 其特征在于,

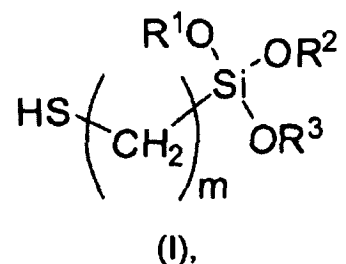
m 等于 3;

和 R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地表示乙基或甲基。

9. 根据权利要求 1 至 5 任一项的用途, 其特征在于, 含异氰酸酯的化合物 (A) 是通过多异氰酸酯的三聚作用、二聚作用、氨基甲酸酯形成作用、缩二脲形成作用或脲基甲酸酯形成作用衍生的多异氰酸酯。

10. 根据权利要求 9 的用途, 其特征在于, 所述衍生的多异氰酸酯基于选自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的主体结构。

11. 含有至少一种基料、至少一种溶剂和至少一种作为交联剂的化合物 (V) 的涂料组合物, 所述化合物 (V) 基于至少一种平均 NCO- 官能度为 2.0 至 6.0 的含异氰酸酯的化合物 (A), 其特征在于, 使含异氰酸酯的化合物 (A) 的原本存在的异氰酸酯基团中的 0.1 至 99mol% 与至少一种通式 (I) 化合物反应,



其中

m 等于 2、3 或 4;

和

R¹、R² 和 R³ 各自彼此独立地表示 H、未取代或至少单取代的烷基、或者未取代或至少单取代的杂烷基, 且

作为用于涂料组合物固化的催化剂含有基于涂料组合物的非挥发性组分计 0.1 至 20 重量% 的胺封闭的磷酸。

12. 根据权利要求 11 的涂料组合物, 其特征在于, 作为交联剂使用的化合物 (V) 如权利要求 2 至 10 任一项所定义。

13. 根据权利要求 11 的涂料组合物, 其特征在于, 至少一种基料是含有羟基基团的化合物 (B)。

14. 根据权利要求 13 的涂料组合物, 其特征在于, 含有羟基基团的化合物 (B) 是低分子量的多元醇、低聚物型多元醇、聚合物型多元醇或这些多元醇的混合物。

15. 根据权利要求 14 的涂料组合物, 其特征在于, 所述聚合物型多元醇是聚(甲基)丙烯酸酯多元醇。

16. 根据权利要求 11 至 15 任一项的涂料组合物, 其特征在于, 所述涂料组合物是透明漆。

17. 根据权利要求 11 至 16 任一项的涂料组合物用于制备涂料的用途。

基于多异氰酸酯的部分硅烷化的化合物作为交联剂在涂料组合物中的用途以及含有所述化合物的涂料组合物

[0001] 本发明涉及基于多异氰酸酯的部分硅烷化的化合物作为具有增加的折射率的交联剂在可固化涂料组合物中,尤其是在用于汽车涂漆的透明漆中的用途。本发明同样涉及作为交联剂含有这种化合物的涂料组合物,以及所述涂料组合物用于制备涂料的用途。

[0002] 基于六亚甲基二异氰酸酯的部分硅烷化的交联剂由现有技术是已知的 (EP 1 273 640 A2)。由此获得的涂层的突出之处在于耐刮擦性和风化稳定性,因为其结合了单纯的有机涂层体系与无机涂层的优点。

[0003] 原则上,这样的涂层适合于所有在机械负荷方面提出提高的要求的应用。一种这类机械性能受到关注的应用的特殊情况是汽车涂漆。汽车涂漆不仅以对涂层的功能特性的高要求令人印象深刻,而且还提出了对装饰性的高要求。

[0004] 因此要求表面特别平滑,并且必要时在其性质方面作为着色层的位于透明漆层之下的底漆层不会受到负面影响,而是得到促进。出于该原因,尤其期望透明和高光泽度的透明漆。不过与此同时应当保持其它有利的性质,诸如涂层的高耐酸性、平整度和耐刮擦性。

[0005] 作为在确定的入射角度下光线的反射值的光泽度强烈地依赖于漆的折射率。在这种情况下,反射越多的光线,环境介质与漆层的折射率的差就越大。因此,如果例如使用基于聚酯的漆,则获得高光泽的和鲜明的表面,因为聚酯具有高折射率。同样地,通过添加适当的填充剂,诸如二氧化硅可以提高漆的折射率。

[0006] 到目前为止还没有描述过这样的方法,其能够借助于部分硅烷化的、含异氰酸酯的交联剂来调节交联剂的折射率和 / 或提高交联剂的折射率。

[0007] 目的和技术方案

[0008] 因此,本发明的一个目的是为了制备涂料组合物提供基于含异氰酸酯的化合物的交联剂,其具有提高的折射率,特别是折射率 $n_{D20} \geq 1.500$ 。

[0009] 本发明的另一目的是提供一种涂料组合物(漆),所述涂料组合物形成涂层(漆膜),所述涂料显示出提高的光反射率并具有比由现有技术已知的漆膜更高的光泽度。所述涂料组合物应当尤其适合于在 OEM- 系列涂漆中制备透明漆层且适合用于汽车修补涂漆。

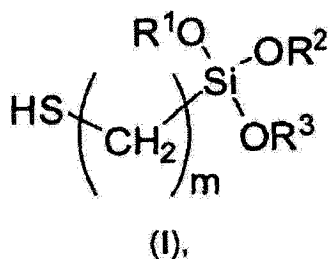
[0010] 此外,所述漆膜还应当满足在技术和美学方面要求特别高的汽车系列涂漆 (OEM) 领域中对涂料和涂漆、尤其是对透明涂漆的其它功能要求。因此,涂层应当表现出高耐酸性。此外,涂层应当是高度耐刮擦的并且尤其应当在刮擦负荷之后具有高水平的光泽保留。此外,所述涂层和涂漆,特别是透明漆涂漆还应当能够即使以 $> 40 \mu m$ 的涂层厚度制备,也不产生应力裂纹。

[0011] 另外,涂料组合物的应用应当不会引起生态问题。

[0012] 实现目的的技术方案

[0013] 通过使用化合物 (V) 实现该目的,所述化合物 (V) 基于至少一种平均 NCO- 官能度为 2.0 至 6.0 的含异氰酸酯的化合物 (A),其特征在于,使 0.1 至 99mol-% 的原本存在的异氰酸酯基团与至少一种通式 (I) 化合物反应,

[0014]



[0015] 其中

[0016] m 等于 2、3 或 4；

[0017] 和

[0018] R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地表示 H、未取代或至少单取代的烷基、或者未取代或至少单取代的杂烷基。

[0019] 含异氰酸酯的化合物 (A) 与通式 (I) 化合物的反应产物如由 W02005/012382A1 已知的那些。在那里，它们作为中间体在制备用于玻璃和玻璃陶瓷的底漆组合物时进一步与氨基硅烷反应。

[0020] 术语“烷基”在本发明的意义中包括非环饱和烃基，其可以是支链的或直链的，以及可以是未取代或至少单取代的，如在 C_{1-12} -烷基的情况下是 1-12（即 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12）个 C 原子。只要取代基中一个或多个为被取代的烷基，则它们可以优选被任选 1、2、3、4 或 5 个，特别优选 1、2 或 3 个取代基取代，所述取代基各自独立地选自 F、Cl、Br、I、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 和 $-\text{CF}_3$ 。

[0021] 作为未取代或单取代或多取代的合适的 C_{1-12} 烷基，可以列举例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、2-丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、异戊基、新戊基、正己基、2-己基、3-己基、正庚基、正辛基和正壬基。

[0022] 多取代的烷基是指这样的烷基，其不同的或者相同的 C 原子上被多次取代，优选被两次或三次取代，例如在相同的 C 原子上被三次取代，如在 $-\text{CF}_3$ 的情况下，或者在不同的位置上被三次取代，如在 $-(\text{CHCl})-(\text{CH}_2\text{F})$ 的情况下。可以用相同的或者用不同的取代基实现多次取代。作为合适的被取代的烷基，可列举例如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)-(\text{CF}_3)-(\text{CH}_2)-(\text{CHF}_2)$ 和 $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2\text{F})$ 。

[0023] 术语“杂烷基”是指其中的一个或多个 C 原子分别被杂原子置换的如上文所描述的烷基，所述杂原子彼此独立地选自氧、硫或氮 (NH)。杂烷基可以具有优选 1、2 或 3 个杂原子作为链原子，所述杂原子彼此独立地选自氧、硫或氮 (NH)。杂烷基优选可以是二元至十二元的。

[0024] 作为未取代或单取代或多取代的合适的杂烷基，可列举例如 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

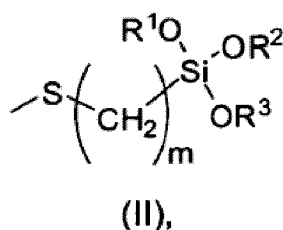
和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ 。

[0025] 作为被取代的合适的杂烷基,可列举例如 $-(\text{CH}_2)-\text{O}-(\text{CF}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)-\text{O}-(\text{CHF}_2)$ 、 $-(\text{CH}_2)-\text{O}-(\text{CH}_2\text{F})$ 、 $-(\text{CH}_2)-\text{S}-(\text{CF}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)-\text{S}-(\text{CHF}_2)$ 、 $-(\text{CH}_2)-\text{S}-(\text{CH}_2\text{F})$ 、 $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-\text{O}-(\text{CF}_3)$ 、 $-(\text{CF}_2)-\text{O}-(\text{CF}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-\text{S}-(\text{CF}_3)$ 和 $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-\text{O}-(\text{CF}_3)$ 。

[0026] 优选 5 至 95mol-%、特别优选 10 至 90mol-%、非常特别优选 20 至 80mol-% 且更进一步优选 30 至 70mol-% 的含异氰酸酯的化合物 (A) 的原本存在的异氰酸酯基团与至少一种通式 (I) 化合物反应。

[0027] 通过含异氰酸酯的化合物 (A) 的异氰酸酯基团与通式 (I) 化合物的反应得到硫代氨基甲酸酯基团,其具有式 (II) 的结构单元

[0028]



[0029] 其中 m 、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有上文所述的含义。

[0030] 鉴于现有技术令人惊讶的并且对本领域技术人员而言不可预见的是,本发明所提出的目的可以通过将上文所定义的化合物 (V) 化合物在涂料组合物中用作交联剂得以解决。

[0031] 上文所定义的化合物 (V) 显示出提高的折射率并且能够用于涂料组合物中,所述涂料组合物提供显示出高光泽度的涂料和涂漆,特别是透明涂漆。特别地,含有如上文所定义的化合物 (V) 作为交联剂的涂料组合物导致形成比从现有技术中已知的含有氨基官能化硅烷的涂层剂具有更高光泽度的涂层。

[0032] 此外,通过在涂料组合物中使用如上文所定义的化合物 (V) 作为交联剂可获得的涂层是耐刮擦的和耐酸的。同样,这种涂料和涂漆,特别是透明涂漆还能够即使以 $> 40 \mu\text{m}$ 的涂层厚度制得,也不产生应力裂纹。因此,所述涂料和涂漆,特别是透明涂漆可以用于技术和美学方面要求特别高的汽车系列涂漆 (OEM) 领域。

[0033] 优选使用如上文定义的化合物 (V),所述化合物 (V) 基于至少一种含异氰酸酯的化合物 (A) 与至少一种通式 (I) 的化合物的反应,

[0034] 其中

[0035] m 等于 2、3 或 4;

[0036] 和

[0037] R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地表示 H、未取代的 C_{1-12} 烷基或未取代的 2- 至 12- 元杂烷基。

[0038] 特别优选使用如上文定义的化合物 (V),所述化合物 (V) 基于至少一种含异氰酸酯的化合物 (A) 与至少一种通式 (I) 的化合物的反应,

[0039] 其中

[0040] m 等于 3;

[0041] 和

[0042] R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地表示 H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、2-丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、异戊基或新戊基。

[0043] 非常特别优选使用如上文定义的化合物 (V)，所述化合物 (V) 基于至少一种含异氰酸酯的化合物 (A) 与至少一种通式 (I) 的化合物的反应，其中

[0044] m 等于 3；

[0045] 和 R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地表示乙基或甲基。

[0046] 发明详述

[0047] 含异氰酸酯基团的化合物 (A)

[0048] 用作平均 NCO-官能度为 2.0 至 6.0 的含异氰酸酯基团的化合物 (A) 的主体结构的多异氰酸酯优选是已知的取代或未取代芳族、脂肪族、环脂族和/或杂环族多异氰酸酯。

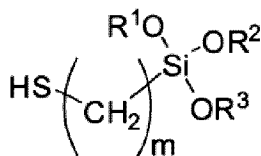
[0049] 优选使用的多异氰酸酯的实例是：2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、四亚甲基-1,4-二异氰酸酯、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷-1,6-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、六氢甲苯-2,4-二异氰酸酯、六氢甲苯-2,6-二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,3-二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,4-二异氰酸酯、全氢化二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯（例如 Fa. Bayer AG 的 **Desmodur®** W）、四甲基二甲苯基二异氰酸酯（例如 Fa. American Cyanamid 的 **TMXDI®**）以及上述多异氰酸酯的混合物。进一步优选的异氰酸酯是通过多异氰酸酯的三聚作用、二聚作用、氨基甲酸酯形成作用、缩二脲形成作用或脲基甲酸酯形成作用衍生的多异氰酸酯。

[0050] 特别优选使用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。特别优选的也是由六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或 4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯通过三聚作用、二聚作用、氨基甲酸酯形成作用、缩二脲形成作用或脲基甲酸酯形成作用衍生的多异氰酸酯，尤其是由上述主体结构所衍生的缩二脲二聚体和异氰脲酸酯三聚体。

[0051] 在本发明的另一实施方式中，多异氰酸酯是具有氨基甲酸酯结构单元的多异氰酸酯-预聚物，其得自多元醇与化学计量比过量的上述多异氰酸酯的反应。这样的多异氰酸酯-预聚物例如描述于 US-A-4,598,131 中。

[0052] 非常特别优选使用的、以式 (II) 结构单元官能化的化合物 (V) 特别优选通过使上述的多异氰酸酯与至少一种通式 (I) 化合物反应来制备，

[0053]



I,

[0054] 其中 m 、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有上文所述的含义。

[0055] 使优选介于 0.1 至 99mol-%、特别优选介于 5 至 95mol-%、非常特别优选介于 10 至 90mol-%、更进一步优选介于 20 至 80mol-%, 最优选介于 30 至 70mol-% 的含异氰酸酯的化合物 (A) 的原本存在的异氰酸酯基团与至少一种通式 (I) 化合物反应。

[0056] 特别优选使用的通式 (I) 化合物是 2- 巯基乙基三甲氧基硅烷、3- 巯基丙基三甲氧基硅烷、和 4- 巯基丁基三甲氧基硅烷。非常特别优选使用 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷。这样的官能化硅烷例如能够以 Evonik 公司的商标名 **Dynasylan®** MTMO 获得。

[0057] 特别优选使用的化合物 (V) 是六亚甲基-1,6- 二异氰酸酯和 / 或异佛尔酮二异氰酸酯, 和 / 或其异氰脲酸酯三聚体与 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷的反应产物。

[0058] 含有异氰酸酯基团的化合物 (A) 与化合物 (I) 的反应优选在惰性气氛中于最高 100°C 的温度进行, 特别优选最高 60°C。

[0059] 化合物 (V) 的未反应异氰酸酯基团也可以呈现封闭的形式。这在将涂料组合物作为单组份体系使用时是优选的。原则上可以将任何能用于封闭多异氰酸酯的、具有足够低的解封闭温度的封闭剂用于封闭。这类封闭剂是本领域技术人员十分熟悉的。优选使用如 EP-A-0626888 和 EP-A-0692007 中描述的封闭剂。

[0060] 所使用的化合物 (V) 可以额外以氨基官能化硅烷的反应产物的形式存在。

[0061] 优选使用的氨基官能化硅烷是双 (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- 乙基三乙氧基甲硅烷基) 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。这样的氨基硅烷例如能够以 Fa. DEGUSSA 的商标名 **DYNASILAN®** 或者 Fa. OSI 的 **Silquest®** 商标名获得。

[0062] 同样优选使用的氨基官能化硅烷是 2- 氨基乙基三甲基硅烷、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和 4- 羟丁基三乙氧基硅烷。

[0063] 特别优选使用的氨基官能化硅烷是 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。

[0064] 作为氨基官能化硅烷, 非常特别优选使用 N-(3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基) 丁胺以及双 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙基) 胺。

[0065] 这样的氨基硅烷例如能够以 Fa. DEGUSSA 的商标名 **DYNASILAN®** 或者 Fa. OSI 的商标名 **Silquest®** 获得。

[0066] 使通式 (I) 的化合物和氨基官能化硅烷优选以介于 9 : 1 和 1 : 9 之间的比例, 特别优选以介于 5 : 1 和 1 : 5 之间的比例, 非常特别优选以介于 3 : 1 和 1 : 1 之间的比例 (每种情况下一方面以通式 (I) 化合物的量计并且另一方面以氨基官能化硅烷的量计) 与含有异氰酸酯基团的化合物 (A) 反应。

[0067] 优选将基于至少一种含有异氰酸酯基团的化合物 (A) 的化合物 (V) 作为交联剂使用, 其中 5 至 95mol-% 的原本存在的异氰酸酯基团与上述式 (I) 化合物和氨基官能化硅烷以上文所描述的比例反应。

[0068] 进一步优选地,将在 20℃ 的温度时具有折射率 $n_{D20} \geq 1.500$,特别优选折射率 $n_{D20} \geq 1.501$ 的化合物 (V) 作为交联剂使用。

[0069] 可以在 20℃ 用折射计根据常规的、本领域技术人员已知的方法测定折射率 n_{D20} 。

[0070] 含有羟基基团的化合物 (B)

[0071] 原则上可以将任何具有 2 个或多于 2 个 OH- 基团的含有羟基基团的化合物作为化合物 (B) 使用。

[0072] 作为含有羟基基团的化合物 (B),优选使用低分子量的多元醇、低聚物型多元醇、聚合物型多元醇或这些多元醇的混合物。

[0073] 作为低分子量的多元醇,例如使用二醇,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,以及具有多于 2 个 OH- 基团的多元醇,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、季戊四醇以及双季戊四醇。

[0074] 只要含有羟基基团的化合物 (B) 以这种形式存在,则优选以极低的比例将这样的低分子量多元醇掺混到低聚物型和 / 或聚合物型多元醇组分 (B) 中。

[0075] 优选使用的低聚物型和 / 或聚合物型多元醇 (B) 具有 > 500 道尔顿的重均分子量 M_w (通过 GPC (凝胶渗透色谱法) 用聚苯乙烯标样测定),优选介于 800 和 100,000 道尔顿,特别优选介于 1,000 和 50,000 道尔顿。特别优选使用聚酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚硅氧烷多元醇并且特别是聚丙烯酸酯多元醇和 / 或聚甲基丙烯酸酯多元醇以及它们的共聚物 (下文中称为聚 (甲基) 丙烯酸酯多元醇)。多元醇优选具有 30 至 400mg KOH/g 的 OH- 值,特别优选介于 100 和 300KOH/g 之间。由 DSC (差热分析法) 测定的多元醇玻璃化转变温度优选处于 -150 和 100°C 之间,特别优选处于 -120°C 和 80°C 之间。合适的聚酯多元醇例如描述在 EP-A-0994117 和 EP-A-1273640 中。聚氨酯多元醇优选通过使聚酯多元醇预聚物与合适的二异氰酸酯或多异氰酸酯反应来制备,并且例如描述在 EP-A-1273640 中。合适的聚硅氧烷多元醇例如描述在 WO-A-01/09260 中,其中,此处所列举的聚硅氧烷多元醇可以优选与其它多元醇 (特别是具有较高的玻璃化转变温度的那些) 组合使用。

[0076] 本发明非常特别优选使用的聚 (甲基) 丙烯酸酯多元醇通常是共聚物,并优选具有介于 1000 和 20,000 道尔顿之间的重均分子量 M_w ,特别优选介于 1,500 和 10,000 道尔顿,每种情况下通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 相对于聚苯乙烯标样测定。通常情况下,共聚物的玻璃化转变温度处于 -100 和 100°C 之间,优选处于 -50 和 80°C 之间 (通过 DSC 测定)。聚 (甲基) 丙烯酸酯多元醇优选具有 60 至 250mg KOH/g 的 OH 值,特别优选介于 70 和 200KOH/g,以及具有介于 0 和 30mg KOH/g 的酸值。

[0077] 羟值 (OH 值) 表示 1g 物质在乙酰化时所需要的乙酸量相等当量的氢氧化钾的 mg 数。在测定时将样品用乙酸酐-吡啶煮沸并用氢氧化钾溶液滴定所产生的酸 (DIN 53240-2)。

[0078] 在这里,酸值指示用于中和 1g 组分 (B) 的各个化合物所消耗的氢氧化钾 mg 数 (DIN EN ISO 2114)。

[0079] 作为用于聚 (甲基) 丙烯酸酯多元醇的含有羟基基团的单体单元,优选使用丙烯

酸羟烷基酯和 / 或甲基丙烯酸羟烷基酯,如尤其是丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、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。

[0080] 作为另外的用于聚(甲基)丙烯酸酯多元醇的单体单元,优选使用丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯,如优选丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸-3,3,5-三甲基己酯、甲基丙烯酸-3,3,5-三甲基己酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸十二酯或甲基丙烯酸十二酯;丙烯酸环烷基酯和 / 或甲基丙烯酸环烷基酯,如丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸环戊酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯或优选丙烯酸环己酯和 / 或甲基丙烯酸环己酯。

[0081] 作为另外的用于聚(甲基)丙烯酸酯多元醇的单体单元,可以使用乙烯基芳族烃,诸如乙烯基甲苯、 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;乙基酯或乙烯基醚;以及极少量的尤其是丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。

[0082] 组分(V)和(B)的组合以及涂料组合物的另外的组分

[0083] 本发明的另一主题是一种涂料组合物,所述涂料组合物含有至少一种基料、至少一种溶剂和至少一种作为交联剂的如上文所定义的化合物(V)。

[0084] 所述的至少一种基料优选是含羟基基团的化合物(B)。

[0085] 所使用的含羟基基团的化合物(B)的重量分数基于含异氰酸酯基团的化合物(V)计,取决于含羟基基团的化合物(B)的羟基当量并取决于多异氰酸酯(V)的未反应的异氰酸酯基团的当量。

[0086] 以对于涂料组合物中的交联决定性官能团(由羟基基团和异氰酸酯基团的部分以及式(II)结构单元的部分组成)的总量计,式(II)的结构单元优选以2.5至97.5mol-%的份额,特别优选介于5至95mol-%的份额且非常特别优选10至90mol-%的份额存在。

[0087] 优选地,式(II)的结构单元的含量最高选择为如此高,使得本发明的涂料组合物含有低于6.5质量%的结构单元(II)的硅,特别优选最高为6.0质量%的结构单元(II)的硅,每种情况下以涂料组合物的非挥发性部分计。

[0088] 优选这样选择含有羟基基团的化合物(B)和含有异氰酸酯的化合物(V)的重量份,使得含异氰酸酯的化合物(V)的未反应异氰酸酯基团相对于含羟基基团的化合物(B)的羟基基团的摩尔当量比率介于0.9:1和1:1.1,优选介于0.95:1和1.05:1,特别优选介于0.98:1和1.02:1。

[0089] 当涉及单组份(1K)涂料组合物时,如此选择含异氰酸酯基团的化合物(V),将其未与式(I)化合物反应的异氰酸酯基团用上文所描述的封闭剂封闭。

[0090] 优选涉及双组份(2K)涂料组合物。这种2K-涂料组合物由第一组分(其含有至少一种含异氰酸酯基团的化合物(V)以及任选的至少一种溶剂和任选的至少一种另外的成分)和第二组分(其含有至少一种含羟基基团的化合物(B)以及任选的至少一种溶剂和任选的至少一种另外的成分)组成。

[0091] 本发明的另一主题是本发明的涂料组合物用于制备涂层的用途。

[0092] 优选使用双组份 (2K) 涂料组合物来制备涂层。此时在施涂涂料组合物之前的短时间内将涂料组合物的第一组分 (其含有至少一种含有异氰酸酯基团的化合物 (V) 以及任选的至少一种溶剂和任选的至少一种另外的成分) 与涂料组合物的第二组分 (其含有至少一种含有羟基基团的化合物 (B) 以及任选的至少一种溶剂和任选的至少一种另外的成分) 以及任选的另外的成分以熟知的方式混合, 其中, 含有化合物 (B) 的涂料体系的第二组分通常含有一种催化剂以及一部分溶剂。

[0093] 作为用于烷氧基甲硅烷基单元交联和用于化合物 (B) 的羟基基团与化合物 (V) 中未与式 (I) 化合物反应的异氰酸酯基团之间的反应的催化剂, 可以使用熟知的化合物。实例是路易斯酸 (缺电子化合物), 诸如环烷酸锡、苯甲酸锡、辛酸锡、丁酸锡、二月桂酸二丁基锡、双乙酸二丁基锡、氧化二丁基锡、辛酸铅以及如 WO-A-2006/042585 中描述的催化剂。作为用于交联烷氧基甲硅烷基单元的催化剂, 优选使用磷酸的或磺酸的胺加合物 (例如 Fa. King Industries 的 Nacure 型), 特别优选胺封闭的磷酸。

[0094] 作为催化剂, 特别优选使用含磷的催化剂, 特别优选使用含磷和含氮的催化剂。此处也可以使用两种或更多种不同的催化剂的混合物。

[0095] 合适的含磷催化剂的实例是取代的磷酸二酯和二磷酸二酯, 优选选自无环磷酸二酯、环状磷酸二酯、无环二磷酸二酯和环状二磷酸二酯。这类催化剂例如描述在德国专利申请 DE-A-102005045228 中。

[0096] 而非常特别优选使用取代的磷酸单酯和磷酸二酯, 优选无环磷酸二酯和环状磷酸二酯, 特别优选磷酸单酯和磷酸二酯的胺加合物。特别是使用相应的胺封闭的磷酸酯, 并且在此优选使用胺封闭的磷酸乙基己基酯和胺封闭的磷酸苯酯, 非常特别优选使用胺封闭的磷酸双 (2-乙基己基) 酯。

[0097] 基于总涂料组合物的非挥发性成分计, 优选使用 0.01 至 20 重量%, 特别优选使用 0.1 至 10 重量%的催化剂。在这种情况下, 较低的催化剂活性可以通过相应较高的用量部分得以补偿。

[0098] 除胺封闭的磷酸以外, 所使用的涂料组合物可以含有不饱和双环胺作为另外的催化剂。这种胺优选是 1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬-5-烯或 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯。基于总涂料组合物的非挥发性成分计, 优选以 0.01 至 20 重量%的份额, 特别优选以 0.1 至 10 重量%的份额使用胺。此时, 所使用的催化剂的量也对交联有某种影响。较低的催化剂活性可以通过相应较高的用量部分得以补偿。

[0099] 作为用于涂料组合物的溶剂尤其合适的是那些, 其在涂料组合物中相对于化合物 (B) 和 (V) 是化学惰性的并且其在涂层剂固化时也不与 (B) 或 (V) 反应。这样的溶剂的实例是脂肪族和 / 或芳香族烃 (如甲苯、二甲苯、溶剂油、Solvesso 100 或 **Hydrosol®** (Fa. ARAL)), 酮 (如丙酮、甲基乙基酮或甲基戊基酮)、酯 (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。非质子溶剂或非质子溶剂混合物优选具有基于溶剂计, 最高 1 重量%, 特别优选最高 0.5 重量%的水含量。

[0100] 除化合物 (B) 和 (V) 以外, 还可以使用另外的基料 (C) 制备涂料组合物, 所述基料 (C) 优选可以与化合物 (B) 的羟基基团和 / 或与化合物 (V) 的未反应异氰酸酯基团和 / 或化合物 (V) 的烷氧基甲硅烷基基团反应且可以形成网络节点。

[0101] 例如可使用氨基树脂和 / 或环氧树脂作为组分 (C)。常规和已知的氨基树脂在考虑之内, 它们的羟甲基基团和 / 或甲氧基甲基基团可以部分地通过氨基甲酸酯基团或脲基甲酸酯基团去官能化。这类交联剂描述在专利文献 US-A-4710542 和 EP-B-0245700 中以及在 B. Singh 和 Mitarbeiter 的论文 " Carbamylmethylated Melanimes, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, 第 13 卷, 第 193 至 207 页中。

[0102] 通常基于总涂料组合物的非挥发性组分计, 这样的组分 (C) 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% 的份额来使用。

[0103] 此外, 所使用的涂料组合物可以以有效量, 也就是说以优选最高至 30 重量%、特别优选最高至 25 重量%, 且非常特别优选最高至 20 重量% 的量, 每种情况下基于总涂料组合物的非挥发性成分计, 含有至少一种常规和已知的漆料添加剂。

[0104] 合适的漆料添加剂的实例是:

[0105] - 尤其是紫外线吸收剂;

[0106] - 尤其是光稳定剂, 如 HALS 化合物、苯并三唑或草酰苯胺;

[0107] - 自由基清除剂;

[0108] - 增滑剂;

[0109] - 阻聚剂;

[0110] - 消泡剂;

[0111] - 活性稀释剂, 如根据现有技术通常是已知的那些, 优选对 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ - 基团是惰性的;

[0112] - 润湿剂, 如硅氧烷、含氟化合物、羧酸单酯、磷酸酯、聚丙烯酸和它们的共聚物或聚氨酯;

[0113] - 粘附促进剂, 如三环癸烷二甲醇;

[0114] - 流平剂;

[0115] - 成膜助剂, 如纤维素衍生物;

[0116] - 填充剂, 例如基于二氧化硅、氧化铝或氧化锆的纳米粒子; 作为补充还参考 **Römp** Lexikon 的 " Lacke und Druckfarben" Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998 第 250 至 252 页;

[0117] - 流变控制添加剂, 如从专利文献 WO 94/22968、EP-A-0276501、EP-A-0249201 或 WO 97/12945 中获知的添加剂; 交联的聚合物型微粒, 例如 EP-A-0008127 中所公开的那些; 无机层状硅酸盐, 如硅酸铝镁、蒙脱土型层状硅酸钠镁和层状硅酸钠镁氟锂; 二氧化硅, 如 Aerosile; 或者具有离子性基团和 / 或起到缔合作用的基团的合成聚合物, 如聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酰胺、聚(甲基)丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮、苯乙烯-马来酸酐共聚物或乙烯-马来酸酐共聚物和它们的衍生物或疏水改性的乙氧基化氨基甲酸酯或聚丙烯酸酯;

[0118] - 和 / 或阻燃剂。

[0119] 在本发明的另一实施方式中, 涂料组合物还可以含有另外的颜料和 / 或填充剂并用于制备颜料着色的面漆。为此所使用的颜料和 / 或填充剂是本领域技术人员已知的。

[0120] 涂料组合物优选是透明漆。

[0121] 涂料组合物适合于所有应用领域, 在这些应用领域中使用在涂层的耐酸性、平滑

度和耐刮擦性方面达到高要求的涂料组合物,例如木材或木质工件的涂漆和密封、金属表面的涂覆和各种塑料表面的涂漆和密封。

[0122] 涂料组合物的一个优选用途涉及所有在涂层的光泽度方面提出高要求的应用领域,例如汽车系列涂漆 (OEM)。

[0123] 因为由上文所定义的涂料组合物制备的涂层还出色地附着在已固化的电泳漆、二道漆、底漆或常规和已知的透明漆上,因此其除了适合用于汽车系列涂漆 (OEM) 以外,还极其适合用于汽车修补漆或已涂漆的汽车车身的模块化耐刮擦装备。

[0124] 可以通过所有常规的施涂方法进行涂料组合物的施涂,例如喷涂、刮涂、刷涂、浇注、浸涂、浸渍、滴涂或辊涂。在此,可以将待涂的基底静止,而移动施涂装置或设备。然而,也可以移动待涂基底 (尤其是卷材),而施涂设备相对基底静止或使其以合适的方式移动。

[0125] 优选使用喷涂方法,例如压缩空气喷涂、无气喷涂、高速旋转、静电喷涂 (ESTA),任选结合热喷涂,例如热空气-热喷涂。

[0126] 施涂后的涂料组合物的固化可以在一段静置时间之后进行。静置时间例如用于漆层的流平和脱气或者用于挥发性成分如溶剂的挥发。只要在此不出现漆层损害或变化,例如过早地完全交联,则可以通过施加提高的温度和 / 或通过降低的空气湿度来促进和 / 或缩短静置时间。

[0127] 施涂的涂料组合物的固化例如可以在热的条件下进行。施涂的涂料组合物的热固化不具有方法上的特殊性,而是按照常规和已知的方法来进行,如在通风炉中加热或用红外灯辐照。在此,热固化也可以分阶段进行。另一优选的固化方法是用近红外线 (NIR- 辐射) 固化。

[0128] 热固化有利地在 30 至 200℃、特别优选 40 至 190℃ 且非常特别优选 50 至 180℃ 的温度下,于 1min 到 10h,优选 2min 到 5h 且非常特别优选 3min 到 3h 的时间期间进行,其中在用于汽车修补漆的温度 (优选介于 30 和 90℃) 下,也可以采用更长的固化时间。

[0129] 涂料组合物提供固化的涂料、尤其是涂漆、特别是透明涂漆,模制件、特别是光学模制件,和自支撑薄膜,它们具有高耐刮擦性且尤其是耐化学性和耐候性。尤其是涂料和涂漆,特别是透明涂漆能够即使以 $> 40 \mu\text{m}$ 的层厚制得,也不出现应力裂纹。

[0130] 因此,如上文所定义的涂料组合物特别适合用于制备移动工具 (尤其是机动车,如摩托车、公共汽车、卡车或轿车) 的车身或其部件得;建筑物 (室内或户外) 的;家具、窗户和门的;塑料模制件 (尤其是 CD 和窗) 的;小型工业部件的;卷材、容器和包装的;白色商品的;膜的;光学、电气工程和机械组件的以及玻璃中空体和日常用品的装饰性、保护性和 / 或赋予效果的高耐刮擦性涂料和涂漆。

[0131] 涂料组合物尤其用于在技术和外观方面要求特别苛刻的汽车系列涂漆 (OEM) 以及汽车修补涂漆领域中制备涂料和涂漆,尤其是透明涂漆。所述涂料组合物特别优选在多层涂布方法的步骤中使用,尤其是在这样的多层涂布方法中使用,其中在任选预先涂覆的基底上首先涂覆颜料着色的底漆,之后涂覆具有如上文定义的涂料组合物的涂层。

[0132] 因此,涂料组合物优选在多层构造的透明漆层或面漆层 (最上层) 中使用。

[0133] 为制备在其之下的底漆层,不仅可以使使用可水稀释的底漆,还可以使用基于有机溶剂的底漆。合适的底漆例如描述在 EP-A-0692007 和在该文献第 3 栏,第 50 行及其后所引用的文献中。优选首先干燥施涂的底漆,即在蒸发阶段从底漆膜中除去至少一部分有机

溶剂或者水。优选在室温至 80℃ 的温度下进行干燥。干燥后施涂如上文所定义的涂料组合物。随后,优选在汽车系列涂漆所使用的条件下,在 30 至 200℃、特别优选 40 至 190℃ 且非常特别优选 50 至 180℃ 的温度下,于 1min 至 10h、特别优选 2min 到 5h 且非常特别优选 3min 至 3h 的时间内将双层涂漆固化,其中,在用于汽车修补涂漆的温度(优选介于 30 和 90℃)下,也可以采用更长的固化时间。采用如上文所定义的涂料组合物制得的涂层特别是由于特别高的耐化学性和耐候性以及非常好的耐水洗性能和耐刮擦性,尤其是由于耐刮擦性和在干湿循环中对抗紫外线耐候性的优异组合而出色。

[0134] 在本发明的另一实施方式中,涂料组合物作为透明清漆用于涂布塑料基底,尤其是透明的塑料基底。在这种情况下,涂料组合物含有紫外吸收剂,其在用量和种类方面也经设计以有效地对塑料基底进行紫外防护。在此,由涂料组合物制得的涂料还由于耐刮擦性和在干湿循环中对抗紫外线的耐候性的优异组合而出色。如此涂布的塑料基底优选用于汽车制造中玻璃组件的替代品,其中所述塑料基底优选由聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯构成。

[0135] 由如上文定义的涂料组合物获得的涂料的光泽度可以借助本领域技术人员已知的方法来测量,例如用 Byk Gardner 公司的光泽测定仪在 20° 或 60° 的观测角度下测量。

[0136] 在施涂并固化后,如上文所定义的涂料组合物优选产生在 20° 的观测角度下光泽度值 ≥ 87.0 、特别优选光泽度值 ≥ 88.0 的漆。

[0137] 根据 DIN EN ISO 2813DE 测量,在施涂并固化后,如上文所定义的涂料组合物优选产生在 60° 的观测角度下光泽度值 ≥ 90.0 、特别优选光泽度值 ≥ 91.0 的漆。

实施例

[0138] 1.) 部分硅烷化的交联剂的制备实施例

[0139] 制备实施例 1- 制备 60mol-% 与巯基丙基三甲氧基甲硅烷反应的三聚异氰酸酯 (HDI)

[0140] 在装有回流冷凝管、温度计和加料口的三颈玻璃烧瓶中预置 38.9 重量份的 Basonat HI 100 (HDI, ® BASF)、36.93 重量份 Hydrosol A170 (® Aral) 和 0.22 重量份二月桂酸二丁基锡 (® Merck)。随后在 45 分钟内如此计量加入由 23.96 重量份的 3-巯基丙基三甲氧基甲硅烷 (Fa. Evonik 市售的 Dynasylan MTMO) 组成的物料,使得由产生的放热造成的温度不超过 60℃。

[0141] 将以这种方式获得的混合物在 60℃ 的温度下继续搅拌 3 小时,直到基于溶液计,通过滴定法 NCO 值测定,测得游离 NCO 基团的残余含量为 3.42 重量% (基于非挥发性组分计为 5.45 重量%)。

[0142] 对比实施例 1- 制备 60mol-% 与 N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]丁胺反应的三聚异氰酸酯 (HDI)

[0143] 在装有回流冷凝管、温度计和加料口的三颈玻璃烧瓶中预置 36.23 重量份的 Basonat HI 100 (HDI, ® BASF)、36.99 重量份 Hydrosol A 170 (® Aral)。随后在 45 分钟内如此计量加入由 26.79 重量份的 N-[3-(甲氧基甲硅烷基)-丙基]丁胺 (Fa. Evonik 市售的 Dynasylan 1189) 组成的物料,使得由产生的放热造成的温度不超过 60℃。

[0144] 将以这种方式获得的混合物在 60℃ 的温度下继续搅拌 3 小时,直到基于溶液计,

通过滴定法 NCO 值测定,测得游离 NCO 基团的残余含量为 3.19 重量% (基于非挥发性组分计为 5.06 重量%)。

[0145] 制备实施例 2- 制备 60mol-% 与 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷和双 [3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]胺以 70 : 30 的比例反应的三聚异氰酸酯 (HDI)

[0146] 在装有回流冷凝管、温度计和加料口的三颈玻璃烧瓶中预置 35.94 重量份的 Basonat HI 100 (HDI, ® BASF)、37.00 重量份的 Hydrosol A 170 (® Aral)。随后在 45 分钟内如此计量加入由 15.49 重量份的 3- 巯基丙基三甲氧基甲硅烷 (Fa. Evonik 市售的 Dynasytan MTMO) 和 11.56 重量份的双-[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]胺 (Fa. Evonik 市售的 Dynasytan 1124) 组成的物料,使得由产生的放热造成的温度不超过 60°C。

[0147] 将以这种方式获得的混合物在 60°C 的温度下继续搅拌 3 小时,直到基于溶液计,通过滴定法 NCO 值测定,测得游离 NCO 基团 Lsg. 的残余含量为 3.16 重量% (基于非挥发性组分计为 5.02 重量%)。

[0148] 对比实施例 2- 制备 60mol-% 与 N-[3-(甲氧基甲硅烷基)-丙基]丁胺和双 [3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]胺以 70 : 30 的比例反应的三聚异氰酸酯 (HDI)

[0149] 在装有回流冷凝管、温度计和加料口的三颈玻璃烧瓶中预置 34.23 重量份的 Basonat HI 100 (HDI, ® BASF)、37.04 重量份的 Hydrosol A 170 (® Aral)。随后在 45 分钟内如此计量加入由 17.72 重量份的 N-[3-(甲氧基甲硅烷基)-丙基]丁胺 (Fa. Evonik 市售的 Dynasytan 1189) 和 11.02 重量份的双-[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]胺 (Fa. Evonik 市售的 Dynasytan 1124) 组成的物料,使得由产生的放热造成的温度不超过 60°C。

[0150] 将以这种方式获得的混合物在 60°C 的温度下继续搅拌 3 小时,直到基于溶液计,通过滴定法 NCO 值测定,测得游离 NCO 基团 Lsg. 的残余含量为 3.01 重量% (基于非挥发性组分计为 4.78 重量%)。

[0151] 2.) 可用于涂料的多元醇的制备实施例 3:

[0152] 在装有单体加料口、引发剂加料口、温度计、油浴和回流冷凝管的钢反应釜中将 29.08 重量份的市售芳族溶剂混合物 (Fa. DHCSolvent Chemie GmbH 的 **Solventnaphtha** ®) 加热至 140°C。然后在搅拌下以这样的速率加入由 3.39 重量份的溶剂石脑油和 2.24 重量份的过氧-2-乙基己酸叔丁酯组成的混合物 a1,使得在 6.75h 后加完混合物 a1。开始添加混合物 a1 之后 15min,以这样的速率加入由 4.97 重量份苯乙烯、16.91 重量份丙烯酸叔丁酯、19.89 重量份甲基丙烯酸-2-羟丙酯、7.45 重量份甲基丙烯酸正丁酯以及 0.58 重量份丙烯酸组成的混合物 a2,使得在 6h 后加完混合物 a2。在添加混合物 a1 之后,将反应混合物在 140°C 再保持 2h 并随后冷却至 100°C 以下。随后再用 3.70 重量份的乙酸-1-甲氧基-2-丙基酯、3.06 重量份的乙二醇丁醚乙酸酯和 6.36 重量份的乙酸丁酯 98/100 组成的混合物 a3 稀释反应混合物。

[0153] 得到的聚丙烯酸酯多元醇 A 的溶液具有 52.4% 的固含量 (1h, 130°C, 对流烘箱), 3.6dPas 的粘度 (ICI 锥板粘度计, 23°C), 155mg KOH/g 的羟值和 10-13mg KOH/g 的酸值。

[0154] 3.) 交联剂的折射率值

[0155]

	根据制备实施例 1 的交联剂	根据对比实施例 1 的交联剂	根据制备实施 例 2 的交联剂	根据对比实施 例 2 的交联剂
nD20	1.507	1.497	1.502	1.496

[0156] 制备实施例 1 和 2 的交联剂相比对比实施例 1 和 2 的相应交联剂（不含具有硫代氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯）具有更高的折射率。折射率在 20℃ 下用 ATAGO 公司的 NAR-3T 折射计测定。

[0157] 4.) 用于涂料组合物 A-D 的固化物的配制实施例

[0158]

	a	b	c	d
交联剂（根据制备实施例 1）	80.5	—	—	—
交联剂（根据对比实施例 1）	—	86.3	—	—
交联剂（根据制备实施例 2）	—	—	87.1	—
交联剂（根据对比实施例 2）	—	—	—	91.5
催化剂（Nacure 4167: 用有机胺中和的磷酸二烷基酯）	4.4	4.7	4.8	5.0
BYK 301（聚醚改性聚二甲基硅氧烷）	0.2	0.2	0.2	0.2
Tinuvin 384（光稳定剂）	0.9	0.9	0.9	0.9
Tinuvin 292（光稳定剂）	0.8	0.8	0.8	0.8
多元醇（根据制备实施例 3）	45	45	45	45
溶剂（溶剂石脑油）	20	20	20	20

[0159] 5.) 涂料组合物 a-d 的制备

[0160] 从交联剂（实施例 1 和 2、对比实施例 1 和 2，根据上表）如下配制涂料组合物 a-d：

[0161] 在施涂前的短时间内，将含有组分 A（多元醇）和上文所述的市售添加剂和催化剂和溶剂的组分 1 与含有组分 B（根据实施例 1 和 2 或者对比实施例 1 和 2 的交联剂）的组分 2 合并，并且充分搅拌至形成均匀混合物。

[0162] 6.) 从涂料组合物 a-d 制备涂料 A-D

[0163] 从涂料组合物 a-d 如下制备涂料 A-D。以 40 μm 的涂层厚度在表面磷化金属板上施涂涂料组合物，所述金属板配备有常规的黑色水性底漆。在此，15 μm 厚的水性底漆层已经固化。

[0164] 施涂以气动方式在 2.5 巴下于三个喷涂工序中进行。

[0165] 之后将涂层在室温下晾置 5 分钟并随后在 140℃ 烘烤 22 分钟。

[0166] 7.) 所获得的涂料 A-D 的光泽度值

[0167] 根据 DIN EN ISO 2813DE，使用 Fa. Byk Gardner 的光泽度仪在 20° 和 60° 的观测角度下测量所获得的涂料 A-D 的光泽度值。

[0168]

观测角度	a	b	c	d
20°	89.3	85.1	88.5	86.9
60°	93.0	89.3	91.4	90.7