



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102209740 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 200980144544. 2

(22) 申请日 2009. 08. 22

(30) 优先权数据

1020080604542 2008. 12. 05 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/006110 2009. 08. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02010/063332 DE 2010. 06. 10

(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 G · 克雷恩 B · 费尔德曼

S · 霍尔特舒尔特 S · 豪腾巴彻尔

A · 波佩 U · 克劳森 - 梅林格

(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 18/42 (2006. 01)

C08G 18/80 (2006. 01)

C09D 175/04 (2006. 01)

C08G 63/12 (2006. 01)

C08G 63/91 (2006. 01)

C08G 83/00 (2006. 01)

C09D 167/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005118677 A1, 2005. 12. 15,

CN 1649931 A, 2005. 08. 03,

CN 101040018 A, 2007. 09. 19,

CN 101268133 A, 2008. 09. 17,

童身毅, 王黎. 超支化聚酯树脂在涂料中的应用. 《涂料工业》. 2007, 第 37 卷 (第 1 期),

王黎, 唐进伟, 童身毅. 超支化聚氨酯水分散体的合成及其涂膜性能. 《现代涂料与涂装》. 2007, 第 10 卷 (第 4 期),

审查员 薛海蛟

权利要求书4页 说明书20页

(54) 发明名称

涂层剂和由此制备的具有高耐刮性和耐候性以及良好的光学性质的涂层

(57) 摘要

本发明涉及涂层剂, 其含有 (a) 至少一种含羟基的化合物 (A), (b) 至少一种具有游离和 / 或封闭的异氰酸酯基团的饱和化合物 (B), 其含有至少部分可水解的硅烷基团, 和 (c) 至少一种用于硅烷基团交联的催化剂 (D), 其特征在于, 所述涂层剂含有作为含羟基的化合物 (A) 的至少一种超支化的、树枝状的羟基官能的聚酯, 其中将所述聚酯的平均至少一个羟基官能团用至少一种选自异构的 C8 至 C9 单羧酸的酸酯化。此外, 本发明的主题是使用这些涂层剂的多步涂层方法以及所述涂层剂作为透明漆用于制备赋予效果和 / 或赋予色彩的多层漆的用途或用于汽车批量涂漆和汽车修复涂漆的涂层方法的应用。

1. 基于非质子溶剂的涂层剂,其含有

(a) 至少一种含羟基的化合物 (A),

(b) 至少一种具有游离和 / 或封闭的异氰酸酯基团的饱和化合物 (B),其含有至少部分可水解的硅烷基团,和

(c) 至少一种用于硅烷基团交联的催化剂 (D),

其特征在于,所述涂层剂作为含羟基的化合物 (A) 含有至少一种超支化的、树枝状的羟基官能的聚酯,其中平均将所述聚酯的至少一个羟基官能团用至少一种选自异构的 C8 至 C9 单羧酸的酸酯化,

所述涂层剂作为含羟基的化合物 (A) 含有至少一种超支化的树枝状的羟基官能的聚酯,

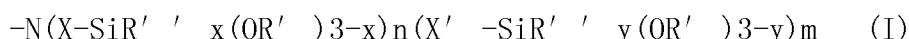
所述聚酯具有根据 DIN53402 测定的 ≤ 8.0 的酸值,和 / 或所述聚酯具有通过 GPC 用聚苯乙烯标样在具有 0.1 重量%的乙酸的 THF 中测定的 1500-4000g/mol 的数均分子量,

所述聚酯具有根据 DIN53240 测定 $> 180\text{mg KOH/g}$ 的羟值,和 / 或具有大于 16 的羟基官能度,通过羟基官能的聚酯的游离和酯化的羟基的数目得出,

所述聚酯具有 $M_w/M_n < 4$ 的多分散性,

所述催化剂是含磷的,

所述化合物 (B) 具有介于 2.5 和 97.5mol%之间的至少一种式 (I) 的结构单元,基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计,



其中

$R' =$ 氢、烷基或环烷基,其中碳链可以被不相邻的氧基团、硫基团或 NRa 基团中断,且 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

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

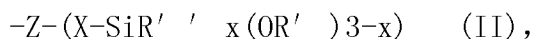
$R' \text{ ' } =$ 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可以被不相邻的氧基团、硫基团或 NRa 基团中断,且 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

$n = 0$ 至 2, $m = 0$ 至 2, $m+n = 2$, 以及

$x, y = 0$ 至 2,

和

介于 2.5 和 97.5mol%之间的至少一种式 (II) 的结构单元,基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计



其中

$Z = -\text{NH}-, -\text{NR}-, -\text{O}-$, 且

R = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可以被不相邻的氧基团、硫基团或 NRa 基团中断,且 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

$x = 0$ 至 2, 和

X、R'、R' ' 具有在式 (I) 中给出的含义。

2. 根据权利要求 1 的涂层剂,其特征在于,所述单羧酸是饱和的或者所述单羧酸是辛酸或异壬酸。

3. 根据权利要求 2 的涂层剂,其特征在于,所述单羧酸是异壬酸。

4. 根据权利要求 1 的涂层剂,其特征在于,所述聚酯具有根据 DIN53240 测定 185-240mg KOH/g 的羟值。

5. 根据权利要求 1 的涂层剂,其特征在于,所述聚酯具有根据 DIN53402 测定的 0-6.0 的酸值,和 / 或所述聚酯具有通过 GPC 用聚苯乙烯标样在具有 0.1 重量%的乙酸的 THF 中测定的 2000-3500g/mol 的数均分子量。

6. 根据权利要求 1 的涂层剂,其特征在于,所述聚酯具有 $M_w/M_n < 2.5$ 的多分散性。

7. 根据权利要求 6 的涂层剂,其特征在于,所述聚酯具有 $M_w/M_n \leq 2.0$ 的多分散性。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的涂层剂,其特征在于,该涂层剂作为溶剂含有乙酸丁酯或含有乙酸丁酯的溶剂混合物。

9. 根据权利要求 8 的涂层剂,其特征在于,该涂层剂含有具有至少 60 重量%的乙酸丁酯的溶剂混合物,基于溶剂混合物的总重量计。

10. 根据权利要求 1 至 7 和 9 中任一项的涂层剂,其特征在于,所述聚酯可以通过羟基官能的聚酯的部分酯化来制备,所述羟基官能的聚酯又可以通过用于合成具有活性和任选受保护的羟基端基的、树枝状的聚合物型多官能化的多元醇的方法制备,

- 其中,所述聚合物型多元醇具有 n 个树枝状分枝,所述分枝源自具有 n 个活性基团 (A1) 的单体型或聚合物型起始物分子,其中每个分枝包含 g 个支化代,其中每个代包含至少一个具有三个官能团的聚合物型或单体型支化链增量体,所述官能团中至少两个是活性羟基 (A2) 和一个是羧基 (A3),所述羧基可以与活性基团 (A1) 和 / 或羟基 (A2) 反应;和任选地至少一个间隔代,所述间隔代包含至少一个具有两个官能团的间隔链增量体,所述官能团中一个是受保护的羟基 (A2'') 且一个是可以与羟基反应的基团 (A4);其中 n 和 g 是整数且至少为 1,

- 其中, (i) 所使用的单体型或聚合物型链支化增量体的两个羟基 (A2) 是缩醛保护的羟基 (A2'), 其中所述通过缩醛而进行的保护通过两个羟基 (A2) 和形成缩醛的羰基化合物之间的反应来获得;和

- (ii) 通过活性基团 (A1) 与羧基 (A3) 之间的反应将第一个支化代添加至起始物分子上,所述反应以活性基团 (A1) 相对于羧基 (A3) 的至少为 1 的摩尔比进行,由此获得具有缩醛保护的羟基 (A2') 和 n 个树枝状分枝的聚合物型多元醇,所述分枝包含一个代,其中任选地借助缩醛裂解将缩醛保护的羟基 (A2') 脱保护,由此获得具有活性羟基 (A2) 的聚合物型多元醇;和其中

- (iii) 在 $g-1$ 个重复步骤中通过借助缩醛裂解脱保护而获得的活性羟基 (A2) 和羧基 (A3) 之间的反应添加另外的支化代,所述反应以羟基 (A2) 相对于羧基 (A3) 至少为 1 的摩尔比进行,由此获得具有缩醛保护的羟基 (A2') 和 n 个树枝状分枝的聚合物型多元醇,所述分枝包含两个或更多个代,其中任选地借助缩醛裂解将缩醛保护的羟基 (A2') 脱保护,由此获得具有活性羟基 (A2) 的聚合物型多元醇;和

- 任选地 (iv), 在步骤 (ii) 和 / 或步骤 (iii) 的每次重复之后单独地接着进行

- (a) 部分保护,由此获得具有用于步骤 (iii) 或用于重复的步骤 (ii) 的至少一个活性羟基 (A2) 的聚合物型多元醇,和 / 或

- (b) 添加选择性的间隔链增量体,这在受保护的羟基 (A2'') 脱保护之后得到具有

用于步骤 (iii) 或重复的步骤 (iii) 的活性羟基 (A2) 和 n 个包含一个或多个支化代的树枝状分枝的聚合物型多元醇, 且至少一个间隔代是至少一个次级代。

11. 根据权利要求 10 的涂层剂, 其特征在于, 所述部分保护是以可供使用的活性羟基 (A2) 的缩醛、缩酮和 / 或酯的形式的保护。

12. 根据权利要求 1 至 7, 9 和 11 中任一项的涂层剂, 其特征在于, 所述一种催化剂 (D) 或所述多种催化剂 (D) 选自取代的磷酸二酯和 / 或二磷酸二酯、取代的磷酸单酯和 / 或磷酸二酯。

13. 根据权利要求 12 的涂层剂, 其特征在于, 所述一种催化剂 (D) 或所述多种催化剂 (D) 选自无环的磷酸二酯和 / 或环状磷酸二酯, 和 / 或相应的胺封闭的磷酸酯。

14. 根据权利要求 1 的涂层剂, 其特征在于, $R' =$ 乙基和 / 或甲基。

15. 根据权利要求 1 的涂层剂, 其特征在于, $X, X' =$ 具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基。

16. 根据权利要求 1 的涂层剂, 其特征在于, $R' =$ 烷基。

17. 根据权利要求 1 的涂层剂, 其特征在于, $R' =$ 具有 1 至 6 个 C 原子的烷基。

18. 根据权利要求 1 的涂层剂, 其特征在于, 化合物 (B) 具有介于 5 和 95mol% 的至少一种式 (I) 的结构单元, 基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计, 和介于 5 和 95mol% 的至少一种式 (II) 的结构单元, 基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计。

19. 根据权利要求 18 的涂层剂, 其特征在于, 化合物 (B) 具有介于 10 和 90mol% 的至少一种式 (I) 的结构单元, 基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计。

20. 根据权利要求 18 的涂层剂, 其特征在于, 化合物 (B) 具有介于 20 和 80mol% 的至少一种式 (I) 的结构单元, 基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计。

21. 根据权利要求 18 的涂层剂, 其特征在于, 化合物 (B) 具有介于 30 和 70mol% 的至少一种式 (I) 的结构单元, 基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计。

22. 根据权利要求 18 的涂层剂, 其特征在于, 化合物 (B) 具有介于 10 和 90mol% 的至少一种式 (II) 的结构单元, 基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计。

23. 根据权利要求 18 的涂层剂, 其特征在于, 化合物 (B) 具有介于 20 和 80mol% 的至少一种式 (II) 的结构单元, 基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计。

24. 根据权利要求 18 的涂层剂, 其特征在于, 化合物 (B) 具有介于 30 和 70mol% 的至少一种式 (II) 的结构单元, 基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计。

25. 根据权利要求 1, 14-24 中任一项的涂层剂, 其特征在于, 结构单元 (I) 和 (II) 以 2.5 至 97.5mol% 的份额存在, 基于在所述涂层剂中对于交联起决定作用的官能团之和计, 所述官能团由羟基和异氰酸酯基团的份额以及由结构单元 (I) 和 (II) 的份额构成。

26. 根据权利要求 24 的涂层剂, 其特征在于, 结构单元 (I) 和 (II) 以 5 至 95mol% 的份额存在, 基于在所述涂层剂中对于交联起决定作用的官能团之和计, 所述官能团由羟基和异氰酸酯基团的份额以及由结构单元 (I) 和 (II) 的份额构成。

27. 根据权利要求 25 的涂层剂, 其特征在于, 结构单元 (I) 和 (II) 以介于 10 和 90mol% 的份额存在, 基于在所述涂层剂中对于交联起决定作用的官能团之和计, 所述官能团由羟基和异氰酸酯基团的份额以及由结构单元 (I) 和 (II) 的份额构成。

28. 根据权利要求 1, 14-24, 26 和 27 中任一项的涂层剂, 其特征在于, 在多异氰酸酯 (B) 中, 介于 2.5 和 90mol% 的多异氰酸酯基体中的异氰酸酯基团反应生成结构单元 (I) 和

介于 2.5 和 90mol% 的多异氰酸酯基体中的异氰酸酯基团反应生成结构单元 (II), 和 / 或反应生成结构单元 (I) 和 / 或 (II) 的异氰酸酯基团在多异氰酸酯基体中的总份额为介于 5 和 95mol% 之间, 和 / 或多异氰酸酯基体选自 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。

29. 多步涂层方法, 其特征在于, 将着色的底漆层施涂到任选预涂覆的基底上, 并且之后施涂由根据权利要求 1 至 28 中任一项的涂层剂形成的层。

30. 根据权利要求 29 的多步涂层方法, 其特征在于, 在施涂着色的底漆层之后, 首先将所施涂的底漆在室温至 80℃ 的温度下干燥, 并在施涂根据权利要求 1 至 28 中任一项的涂层剂之后在 30 至 200℃ 的温度在 1min 直至 10h 的期间内固化。

31. 根据权利要求 1 至 28 中任一项的涂层剂作为透明漆的用途或根据权利要求 29 或 30 的方法用于汽车批量涂漆和汽车修复涂漆的应用。

32. 由至少一层着色的底涂漆层和至少一层设置在其上的透明漆层组成的赋予效果和 / 或赋予色彩的多层涂漆, 其特征在于, 所述透明漆层由根据权利要求 1 至 28 中任一项的涂层剂制备。

涂层剂和由此制备的具有高耐刮性和耐候性以及良好的光学性质的涂层

[0001] 本发明的主题是涂层剂,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),其含有至少部分可水解的硅烷基团,和

[0004] (c) 至少一种用于硅烷基团交联的催化剂 (D)。

[0005] 此外,本发明涉及一种使用这些涂层剂的多步涂层方法,以及所述涂层剂作为透明漆的用途或者用于汽车批量涂漆和汽车修复涂漆的涂层方法的应用。

[0006] EP-A-1 273 640 描述了含有多元醇组分和交联剂组分的涂层剂,所述交联剂组分由脂族和 / 或环脂族多异氰酸酯组成,其中 0.1 至 95mol % 的原本游离态存在的异氰酸酯基团与双烷氧基甲硅烷基胺反应。作为多元醇组分,在其中描述的涂层剂中可以使用所有通常使用的 OH 组分,例如含有羟基的聚丙烯酸酯共聚物和 / 或聚甲基丙烯酸酯共聚物、聚酯多元醇、聚碳酸酯二醇、聚醚多元醇或含有氨基甲酸乙酯基团和含有酯基的多元醇或它们的混合物。

[0007] 这些在 EP-A-1 273 640 中描述的涂层剂可以用于 OEM 批量涂漆,并且在良好的抗环境影响性的同时具有良好的耐刮性。然而这些涂层剂特别强烈地倾向于后交联,因为在施涂之后在热固化方面的转化率是不够的。这特别是对耐候性产生负面影响。此外,由此形成的涂层的光学性质,尤其是外观还需要改进。这在始终具有良好的耐刮性,即在锤击试验中的良好结果的同时应当达到具有良好外观的透明漆的性质组合时尤其如此。原则上,虽然通过使用常规的聚酯可以实现外观上的改进,然而这种改进同时导致机械性质的降低。

[0008] 此外,在 EP-A-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优选转化为天冬氨酸酯的单烷氧基甲硅烷基胺反应。作为多元醇组分,使用聚酯多元醇、聚醚多元醇、多羟基聚碳酸酯、多羟基缩醛、多羟基聚丙烯酸酯、多羟基聚酯酰胺和多羟基聚硫醚,但其中多羟基聚丙烯酸酯是特别优选的。由这样的混合物组成的涂层虽然具有一定的硬度,但是在耐候性且尤其是在耐刮性方面对于 OEM 应用而言仅仅是有限适合的。此外,在此还需要改进形成的涂层的光学性质,尤其是外观。

[0009] 此外,从 W02008/074489 已知可形成在良好的耐候性的同时具有高耐刮性的涂层的涂层剂。这种涂层剂含有至少一种含羟基的化合物 (A),至少一种含异氰酸酯基团的化合物 (B),其中所述涂层剂的一种或多种成分具有可水解的硅烷基团。该发明的要点是,其中描述的涂层剂含有作为催化剂 (D) 用于硅烷基团交联的含磷的催化剂,尤其是氨基封闭的磷酸乙基己基偏酯。

[0010] 此外,还从 W0 2008/074491 中已知形成在良好的耐候性的同时具有高耐刮性的涂层的涂层剂。这些涂层剂含有至少一种含羟基的化合物 (A) 和至少一种含异氰酸酯基团的化合物 (B),其中,该发明的要点是化合物 (B) 的部分异氰酸酯基团与由双烷氧基甲硅烷基胺 (Ia),优选双 [3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基] 胺和单烷氧基甲硅烷基胺 (IIa),优选

N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺组成的混合物反应。

[0011] 作为含羟基的化合物,在 WO 2008/074491 和 WO 2008/074489 的涂层剂中使用聚酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚硅氧烷多元醇,且优选使用聚丙烯酸酯多元醇和 / 或聚甲基丙烯酸酯多元醇。然而,在 WO 2008/074491 和 WO 2008/074489 中描述的涂层剂在光学性质方面,尤其是外观方面还应当进一步改进。

[0012] 已知的是,由于改进的与标准的交联剂的相容性,使用聚酯基料与使用聚(甲基)丙烯酸酯基料相比经常引起所形成的涂层的光学性质的改进。然而,聚酯基料的使用通常同时导致所形成的涂层的硬度和耐刮性以及耐化学性和耐酸性的恶化。尤其在固化之后不久的初始硬度经常过低,因此在可加工性方面,尤其是打磨过程和抛光过程中可能出现困难。

[0013] WO 03/093343 A1 描述了高度官能化的、超支化的、羟基官能的聚酯,所述聚酯可以用于涂料和漆中。然而,在其中描述的高度官能化的超支化聚酯在分子上和结构上是不一致的,因此虽然它们可以低成本地制备,但是仅可以有条件地用于获得高固体份,同时在涂料组合物中赋予良好光学性质。此外,其中描述的聚酯通常与非极性、非质子溶剂不相容。

[0014] EP 991 690 B1 描述了一种用于合成聚合物型多元醇的方法,所述多元醇基本上由聚酯单元构成,该方法提供了具有未保护的或受保护的羟基端基的超支化的、树枝状聚酯。根据该方法的产品可以用各种基团封端或官能化。未说明根据所描述的方法制备的聚酯的用途。

[0015] 最后,在尚未公开的德国专利申请 DE 102007026722.5-43 中描述了一种涂层剂,其含有至少一种通过 DIN 53240 测定 OH 值 $\geq 180\text{mgKOH/g}$ 的超支化的、树枝状羟基官能化聚酯,以及作为交联剂的多异氰酸酯。含有至少部分可水解的硅烷基团的异氰酸酯的用途并未描述在该文献中。

[0016] 目的

[0017] 因此,本发明基于这样的目的,提供一种涂层剂,尤其是在 OEM 批量涂漆时和在汽车修复涂漆时用于透明漆层的涂层剂,其形成具有高耐刮性,同时具有良好的耐酸性和良好的耐候性以及同时具有非常好的视觉总体印象(所谓的非常好的外观)的涂层。

[0018] 因此,应当提供形成高度耐候性网络且同时保证高耐酸性的涂层剂。除此以外,所述涂层剂应当形成在热固化后立刻已经是高度耐刮的,并且尤其在刮擦负荷之后具有高光泽保持度的涂层。此外,还应当可以制备即使层厚度 $> 40\mu\text{m}$ 也不出现应力裂纹的涂层和漆层,特别是透明漆层。这是在技术和美观方面有特别要求苛刻的在汽车批量涂漆(OEM)领域中应用涂层和漆层,特别是透明漆层的基本前提。尤其应提供特别是对在干湿循环下采用 UV 辐射进行的气候老化处理情况下对裂纹形成具有高耐受性,并结合有极好耐刮性的透明漆层。

[0019] 同时,所述涂层剂还应当显示出良好的流平性并形成具有良好视觉总体印象的涂层。为测量施涂、烘烤的漆膜的表面轮廓,使用允许测量漆膜表面的可见轮廓的 Wavescan 法。为此,借助于 Byk Gardner 公司的“Wave Scan”仪测量反射强度(“波纹度”),其中在 10cm 的距离上记录 1250 个测量点。测量仪器将反射划分为长波纹度(“长波”),即对于结构的光强度差异在 0.6mm 至 10mm 的范围内,以及短波纹度,即对于结构的光强度差异在

0.1mm 至 0.6mm 的范围内。对于良好的视觉印象,在尽可能低的层厚度时,所获得的涂层的低的长波测量值尤其是决定性的。

[0020] 目的的解决方案

[0021] 根据上面提出的目的发现了一种基于非质子溶剂的涂层剂,其含有

[0022] (a) 至少一种含羟基的化合物 (A),

[0023] (b) 至少一种具有游离和 / 或封闭的异氰酸酯基团的饱和化合物 (B),其含有至少部分可水解的硅烷基团,和

[0024] (c) 至少一种用于硅烷基团交联的催化剂 (D),

[0025] 其特征在于,所述涂层剂含有作为含羟基的化合物 (A) 的至少一种超支化的、树枝状的羟基官能的聚酯,其中平均将所述聚酯的至少一个羟基官能团用至少一种选自异构的 C8 至 C9 单羧酸的酸酯化。

[0026] 鉴于现有技术令人惊讶的且对本领域技术人员而言不可预见的是,本发明所基于的目的可以借助于根据本发明的基于非质子溶剂的涂层剂得以解决。

[0027] 因此,尤其令人惊讶的是,根据本发明的涂层剂提供新的涂层和漆层,特别是透明漆层,其是高度耐刮的,并且与常规的高交联的耐刮体系相反,是耐酸的。此外,还可以制备甚至层厚度 $> 40 \mu\text{m}$ 的根据本发明的涂层和漆层,特别是透明漆层,而不出现应力裂纹。因此,根据本发明的涂层和漆层,特别是透明漆层,可用于技术和外观上有特别苛刻要求的汽车批量涂漆 (OEM) 的领域中。在此,其特征是特别高的洗车稳定性和耐刮性。尤其是,在涂层最终固化之后立即获得涂层的高耐刮性,以至于可以紧接着最终固化之后毫无问题地立即使用所述涂层。此外,根据本发明的涂层对于在 CAM180- 试验 (根据 DIN EN ISO 11341 Feb 98 和 DIN EN ISO 4892-2 Nov 00) 中的 UV 辐射和干湿交替情况下对裂纹形成的耐受性以及高耐刮性是非常出色的。

[0028] 此外令人惊讶的是,所述涂层剂同时还形成具有良好视觉总体印象的涂层。为测量施涂的、烘干的漆膜的表面轮廓,使用允许测量漆膜表面的可见轮廓的 Wavescan 法。为此,借助于 Byk-Gardner 公司的“Wave Scan”仪测量反射强度 (“波纹度”),其中在 10cm 的距离上记录 1250 个测量点。测量仪器将反射划分为长波纹度 (“长波”),即对于结构的光强度差异在 0.6mm 至 10mm 的范围内,以及短波纹度,即对于结构的光强度差异在 0.1mm 至 0.6mm 的范围内。对于良好的视觉印象,在尽可能低的层厚度时,所获得的涂层的低的长波测量值尤其是决定性的。根据本发明的涂层出众之处不仅在于低的“长波”值,还在于低的“短波”值。

[0029] 最后,根据本发明的组分可以特别简单地且非常好地可重复地制备,并且在漆涂时不会引起显著的毒理学和生态学的问题。

[0030] 发明详述

[0031] 超支化的、树枝状的羟基官能的聚酯 (A)

[0032] 对于本发明重要的是,根据本发明的涂层剂含有至少一种超支化的、树枝状的羟基官能的聚酯。超支化的、树枝状化合物,即超支化的树枝状大分子和树枝状聚合物通常可以被描述成具有树状结构的三维的、高度支化的分子。树枝状聚合物是高度对称的,而类似的被称作超支化和 / 或树枝状的大分子在某种程度上可以是不对称的,但仍然保持了高度支化的树状结构。超支化的和树枝状的大分子通常可以从具有一个或多个活性位点和若干

支化层(“代”)和任选的链终止分子的层的起始物或核心出发来制备(发散性合成途径)。支化层的持续复制通常形成增加的支化多重性和任选地或期望的话增加的端基数。通常所述层被称为代,并且所述分枝被称为枝(Dendrone)。

[0033] 为获得最理想的结果,对于本发明重要的是,平均将超支化的、树枝状的羟基官能的聚酯的至少一个羟基官能团用至少一种选自异构的 C8-C9- 单羧酸的酸酯化。尤其如此可以实现满意的残留光泽度。上文所描述的用至少一种 C8-C9- 羧酸酯化也同义地被称为“酸改性”。

[0034] 优选地,异构的 C8-C9- 单羧酸的残基是饱和的。这类透明漆组合物具有良好的耐候性。

[0035] 当 C8-C9- 单羧酸的残基是辛酸或异壬酸的残基时,在本发明的范围内产生特别有利的性质。特别优选地,将异壬酸作为 C8-C9- 单羧酸使用。

[0036] 在这类透明漆组合物中的聚酯具有根据 DIN 53240 测定的优选 $\geq 180\text{mg KOH/g}$ 的羟值,尤其是 $> 180\text{mg KOH/g}$ 的羟值,优选 $185\text{--}240\text{mg KOH/g}$ 。尤其是使用具有大于 16 的羟基官能度(通过羟基官能的聚酯的游离和酯化的羟基的数目得出)的聚酯。这类透明漆组合物具有足够的显微硬度(即 $> 90\text{N/mm}^2$,根据 DIN EN ISO 14577 借助于 Fischer 公司的 Fischerscope 测量仪,以 25.6mN 的最大压力测定),所述组合物是耐刮的和耐化学品的。

[0037] 所述聚酯优选具有根据 DIN 53402 测定的 ≤ 8.0 的酸值,优选 $0\text{--}6.0$ 。在所描述的透明漆制剂中的聚酯的这样的酸值导致这些聚酯与其它漆原料的更好的相容性并导致改进的流平性。

[0038] 此外,所述聚酯优选地具有通过 GPC 用聚苯乙烯标样在具有 0.1mol/l 的乙酸的 THF 中测量的 $1500\text{--}4000\text{g/mol}$ 的数均分子量,优选 $2000\text{--}3500\text{g/mol}$ 。树枝状聚酯的这样的低分子量与相应的窄的分子量分布结合通常导致改进的相容性。

[0039] 优选地,使用具有 $M_w/M_n < 4$ 的多分散性的聚酯。在此,当聚酯具有更低的多分散性,即 $M_w/M_n < 2.5$,尤其是 $M_w/M_n \leq 2.0$ 时,产生特别良好的性质。

[0040] 特别优选使用单分散的或基本上单分散的聚酯,所述聚酯能够简单地、可靠地和可重复地制备,并且可以容易地和轻松地调整所述聚酯的性质和末端结构。

[0041] 这类聚酯可以通过羟基官能的聚酯的部分酯化来制备,所述聚酯又可以根据 EP 991 690 B1 通过用于合成具有活性和任选受保护的羟基端基的、树枝状的聚合物型多元醇(聚酯多元醇)的方法来制备,

[0042] - 其中,所述聚合物型多元醇具有 n 个树枝状分枝,所述分枝源自具有 n 个活性基团(A1)的单体型或聚合物型起始物分子,其中每个分枝包含 g 个支化代,其中每个代包含至少一个具有三个官能团的聚合物型或单体型支化链增量体,所述官能团中至少两个是活性羟基(A2)和一个是羧基(A3),所述羧基可以与活性基团(A1)和/或羟基(A2)反应;和任选地至少一个间隔代,所述间隔代包含至少一个具有两个官能团的间隔链增量体,所述官能团中一个是受保护的羟基(A2'')且一个是可以与羟基反应的基团(A4);其中 n 和 g 是整数且至少为 1,

[0043] - 其中,(i)所使用的单体型或聚合物型链支化增量体的两个羟基(A2)是缩醛保护的羟基(A2'),其中所述通过缩醛而进行的保护通过两个羟基(A2)和形成缩醛的羰基化合物之间的反应来获得;和

[0044] - (ii) 通过活性基团 (A1) 与羧基 (A3) 之间的反应将第一个支化代添加至起始物分子上, 所述反应以活性基团 (A1) 相对于羧基 (A3) 的至少为 1 的摩尔比进行, 由此获得具有缩醛保护的羟基 (A2') 和 n 个树枝状分枝的聚合物型多元醇, 所述分枝包含一个代, 其中任选地借助缩醛裂解将缩醛保护的羟基 (A2') 脱保护, 由此获得具有活性羟基 (A2) 的聚合物型多元醇; 和其中

[0045] - (iii) 在 g-1 个重复步骤中通过借助缩醛裂解脱保护而获得的活性羟基 (A2) 和羧基 (A3) 之间的反应添加另外的支化代, 所述反应以羟基 (A2) 相对于羧基 (A3) 至少为 1 的摩尔比进行, 由此获得具有缩醛保护的羟基 (A2') 和 n 个树枝状分枝的聚合物型多元醇, 所述分枝包含两个或更多个代, 其中任选地借助缩醛裂解将缩醛保护的羟基 (A2') 脱保护, 由此获得具有活性羟基 (A2) 的聚合物型多元醇; 和

[0046] - 任选地 (iv), 在步骤 (ii) 和 / 或步骤 (iii) 的每次重复之后单独地接着进行

[0047] - (a) 部分保护, 例如以可供使用的活性羟基 (A2) 的缩醛、缩酮和 / 或酯的形式保护, 由此获得具有用于步骤 (iii) 或用于重复的步骤 (ii) 的至少一个活性羟基 (A2) 的聚合物型多元醇, 和 / 或

[0048] - (b) 添加选择性的间隔链增量体, 这在受保护的羟基 (A2'') 脱保护之后得到具有用于步骤 (iii) 或重复的步骤 (iii) 的活性羟基 (A2) 和 n 个包含一个或多个支化代的树枝状分枝的聚合物型多元醇, 且至少一个间隔代是至少一个次级代。

[0049] 除对于本发明重要的超支化的、树枝状的羟基官能的聚酯 (A) 以外, 根据本发明的涂层剂可以任选地还含有另外的含羟基的化合物 (C)。作为另外的含羟基的化合物 (C), 既可以使用低分子量的多元醇, 也可以使用低聚物型和 / 或聚合物型多元醇。特别优选地, 作为组分 (C) 使用与组分 (A) 不同的聚酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚硅氧烷多元醇, 且尤其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, 在下文中被称为聚丙烯酸酯多元醇。基于涂层剂的总重量计, 这些选择性的化合物 (C) 通常以 0 至 30 重量% 的量使用。

[0050] 含异氰酸酯基团的化合物 (B)

[0051] 用作用于根据本发明优选使用的含异氰酸酯基团的化合物 (B) 的基体的二和 / 或多异氰酸酯优选是本身已知的饱和的取代或未取代的芳族、脂族、环脂族和 / 或杂环多异氰酸酯。优选的多异氰酸酯的实例是: 2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-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、联苯基二异氰酸酯、3,3'- 二甲基-4,4'- 二亚苯基二异氰酸酯、四亚甲基-1,4- 二异氰酸酯、六亚甲基-1,6- 二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基己烷-1,6- 二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、1,12- 十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3- 二异氰酸酯、环己烷-1,3- 二异氰酸酯、环己烷-1,4- 二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、六氢甲苯-2,4- 二异氰酸酯、六氢甲苯-2,6- 二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,3- 二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,4- 二异氰酸酯、全氢化二苯基甲烷-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®)

) 和上述多异氰酸酯的混合物。此外, 优选的多异氰酸酯是上述二异氰酸酯的缩二脲二聚体和异氰脲酸酯三聚体。

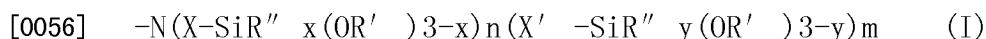
[0052] 特别优选的多异氰酸酯 PI 是六亚甲基-1,6- 二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和

4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯,它们的缩二脲二聚体和 / 或异氰脲酸酯三聚体。

[0053] 在另一本发明的实施方式中,多异氰酸酯是具有氨基甲酸乙酯结构单元的多异氰酸酯预聚物,其通过多元醇与化学计量过量的上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。

[0054] 对于本发明重要的是,含异氰酸酯基团的化合物 (B) 至少含有部分可水解的硅烷基团。这些可水解的硅烷基团导致形成 Si-O-Si 网络,其在最终固化的涂层中是统计学分布的。这意味着,在涂层的特定区域中不会出现 Si-O-Si 网络的有针对性的富集或贫化。

[0055] 优选地,基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计,化合物 (B) 含有介于 2.5 和 97.5mol% 之间的至少一种式 (I) 的结构单元



[0057] 其中

[0058] $R' =$ 氢、烷基或环烷基,其中碳链可以被不相邻的氧基团、硫基团或 NRa 基团中断,且 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,优选地, $R' =$ 乙基和 / 或甲基

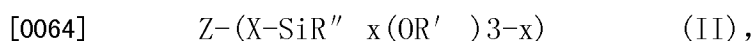
[0059] $X, X' =$ 具有 1 至 20 个碳原子的直链和 / 或支链的亚烷基或亚环烷基,优选地 $X, X' =$ 具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基,

[0060] $R'' =$ 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可以被不相邻的氧基团、硫基团或 NRa 基团中断,且 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,优选地, $R'' =$ 烷基,尤其是具有 1 至 6 个 C 原子,

[0061] $n = 0$ 至 2, $m = 0$ 至 2, $m+n = 2$, 以及 $x, y = 0$ 至 2,

[0062] 和

[0063] 基于结构单元 (I) 和 (II) 的总和计,介于 2.5 和 97.5mol% 之间的至少一种式 (II) 的结构单元



[0065] 其中

[0066] $Z = -NH-, -NR-,$ 且

[0067] $R =$ 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中碳链可以被不相邻的氧基团、硫基团或 NRa 基团中断,且 Ra = 烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

[0068] $x = 0$ 至 2, 和

[0069] X, R', R'' 具有在式 (I) 中给出的含义。

[0070] 各个优选的烷氧基 (OR') 可以相同或不同,然而对于基团的结构起决定作用的是,它们在何种程度上影响到可水解的硅烷基团的活性。优选地, R' 是烷基,尤其是具有 1 至 6 个 C 原子。特别优选的是增加硅烷基团的活性,即表示良好的离去基团的基团 R' 。就这点而言,甲氧基基团优于乙氧基基团,而乙氧基基团又优于丙氧基基团。因此特别优选的是, $R' =$ 乙基和 / 或甲基,尤其是甲基。

[0071] 此外,有机官能化硅烷的活性还可以通过介于硅烷官能团和有机官能基团 (用于与改性的成分反应) 之间的间隔基 X 的长度显著地受到影响。对此示例性的是所谓的“ α ”硅烷,其可购自 Wacker 公司,并且在所述硅烷中在介于 Si 原子和官能团之间是亚甲基,而不是在“ γ ”硅烷的情况下存在的亚丙基。

[0072] 根据本发明特别优选的被结构单元 (I) 和 (II) 官能化的含异氰酸酯基团的化合

物 (B) 特别优选通过上述二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯与式 (Ia) 的化合物

[0073] $\text{HN}(\text{X}-\text{SiR}'' \text{ }_x(\text{OR}') \text{ }_{3-x})_n(\text{X}'-\text{SiR}'' \text{ }_y(\text{OR}') \text{ }_{3-y})_m$ (Ia), 和式 (IIa) 的化合物

[0074] $\text{H}-\text{Z}-(\text{X}-\text{SiR}'' \text{ }_x(\text{OR}') \text{ }_{3-x})$ (IIa),

[0075] 反应而获得, 其中取代基具有上述含义。

[0076] 根据本发明优选的化合物 (Ia) 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。非常特别优选的是双 (3- 丙基三甲氧基甲硅烷基) 胺。这样的氨基硅烷例如以商品名 :DEGUSSA 公司的 DYNASILAN® 或者 OSI 公司的 Silquest® 是可获得的。

[0077] 根据本发明优选的化合物 (IIa) 是氨基烷基三烷氧基硅烷, 优选诸如 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。特别优选的化合物 (IIa) 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。非常特别优选的是 N-(3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基) 丁胺。这样的氨基硅烷例如以商品名 :DEGUSSA 公司的 DYNASILAN® 或者 OSI 公司的 Silquest® 是可获得的。

[0078] 根据本发明非常特别优选的被结构单元 (I) 和 (II) 官能化的含异氰酸酯基团的化合物 (B) 特别优选通过上述二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯与上述化合物 (Ia) 和 (IIa) 反应来制备, 其中

[0079] 介于 2.5 和 90mol% 之间, 优选 5 至 85mol%, 特别优选 7.5 至 80mol% 的多异氰酸酯基体中的异氰酸酯基团与至少一种化合物 (Ia) 反应, 和

[0080] 介于 2.5 和 90mol% 之间, 优选 5 至 85mol%, 特别优选 7.5 至 80mol% 的多异氰酸酯基体中的异氰酸酯基团与至少一种化合物 (IIa) 反应。

[0081] 在多异氰酸酯化合物 (B) 中与化合物 (Ia) 和 (IIa) 反应的异氰酸酯基团的总份额为在多异氰酸酯基体中的异氰酸酯基团的介于 5 和 95mol% 之间, 优选介于 10 和 90mol% 之间, 特别优选介于 15 和 85mol% 之间。

[0082] 非常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) 丁胺的反应产物。

[0083] 根据本发明使用的多异氰酸酯固化剂的固含量有利地为至少 50 重量%, 优选至少 70 重量%。

[0084] 优选地, 根据本发明所使用的多异氰酸酯固化剂含有至少一种水清除剂, 例如具有比异氰酸酯更高的对于水的反应活性的活性硅烷。作为水清除剂, 有利地尤其是使用原甲酸三烷基酯。作为水清除剂, 特别优选使用原甲酸三乙酯。优选地, 添加 0.01 重量% 至 10 重量%, 优选 0.03 重量% 至 5.0 重量% 的至少一种水清除剂, 基于涂层剂的非挥发性份的总含量计。

[0085] 含异氰酸酯基团的化合物 (B) 与化合物 (Ia) 和 (IIa) 的反应优选地在惰性气氛

中在最高 100℃, 优选最高 60℃ 的温度下进行。优选地, 含异氰酸酯基团的化合物 (B) 与化合物 (Ia) 和 (IIa) 的反应在溶剂中或者在溶剂混合物中, 在至少一种水清除剂的存在下和至少一种胺的存在下, 优选在至少一种叔胺存在下, 例如 1,4- 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、三乙胺和二异丙基乙胺, 尤其是三乙胺的存在下进行。

[0086] 优选地, 在合成期间添加至少 1 重量%, 优选至少 2 重量%, 特别优选至少 3 重量% 且非常特别优选至少 4 重量% 的至少一种水清除剂, 优选原甲酸三乙酯, 基于反应混合物的非挥发性份的总含量计。

[0087] 优选地, 在合成期间以 2 至 6 重量% 的量使用胺, 基于反应混合物的非挥发性份的总含量计。特别优选地, 在合成期间以 1.5 至 3.5 重量% 的量使用三乙胺, 基于反应混合物的非挥发性份的总含量计。

[0088] 溶剂或溶剂混合物 (在该溶剂或溶剂混合物中制备多异氰酸酯固化剂), 可以由芳族烃组成, 诸如 1,2,4- 三甲基苯、均三甲苯、二甲苯、丙基苯和异丙基苯。由芳族烃组成的合适的溶剂混合物的实例是溶剂油。溶剂 (在该溶剂中制备多异氰酸酯固化剂), 也可以由脂族烃; 酮, 诸如丙酮、甲基乙基酮或甲基戊基酮; 酯, 诸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯或乙氧基丙酸乙酯; 醚或由上述溶剂的混合物组成, 其中, 基于溶剂混合物的总重量计, 具有高份额的乙酸丁酯的溶剂混合物, 尤其是至少 60 重量% 乙酸丁酯的溶剂混合物是优选的。特别优选地, 溶剂混合物含有至少 80 重量% 乙酸丁酯, 尤其是至少 95 重量% 乙酸丁酯。非常特别有利的是在纯的乙酸丁酯中操作。

[0089] 可选地, 多异氰酸酯固化剂也可以优选如此制备, 在第一步中将多异氰酸酯的平均每分子最多一个异氰酸酯基团与氨基官能化的烷氧基硅烷反应, 并在第二步中将获得的中间产物通过二聚反应、三聚反应、氨基甲酸乙酯化、缩二脲化或脲基甲酸酯化反应生成多异氰酸酯。

[0090] 含异氰酸酯基团的化合物 B 的游离异氰酸酯基团还可以以封闭的形式使用。这在根据本发明的涂层剂以单组份体系使用的情况下是优选的。为封闭原则上可以使用任何可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。这类封闭剂是本领域技术人员非常熟知的。优选地, 使用如 EP-A-0 626 888 和 EP-A-0 692 007 中描述的封闭剂。

[0091] 催化剂 (D)

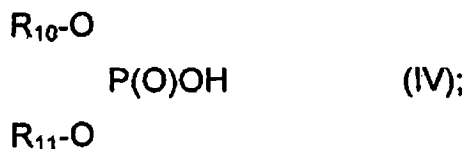
[0092] 对于本发明重要的是, 根据本发明的涂层剂含有至少一种用于硅烷基团交联的催化剂 (D)。实例是具有螯合配体的基于锌或铝的金属络合物, 如例如在 WO 05/03340 中描述的钛酸盐或路易斯酸, 但其中在选择催化剂时还应当注意催化剂不会导致涂层剂变黄。此外, 一些公知使用的催化剂出于毒理学的原因是不太期望的。

[0093] 因此优选的是, 作为催化剂 (D) 使用含磷的, 尤其是含磷的和含氮的催化剂。在此, 也可以使用两种或更多种不同的催化剂 (D) 组成的混合物。

[0094] 合适的含磷催化剂 (D) 的实例是取代的磷酸二酯和二磷酸二酯, 优选选自无环的磷酸二酯、环状磷酸二酯、无环的二磷酸二酯和环状二磷酸二酯。这类催化剂例如描述于德国专利申请 DE-A-102005045228 中。

[0095] 然而尤其是使用取代的磷酸单酯和磷酸二酯, 优选选自无环的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。在此, 无环的磷酸二酯 (D) 尤其是选自通式 (IV) 的无环的磷酸二酯 (D) :

[0096]



[0097] 其中,基团 R_{10} 和 R_{11} 选自:

[0098] -取代的和未取代的具有 1 至 20 个,优选 2 至 16 个,且尤其是 2 至 10 个碳原子的烷基;具有 3 至 20 个,优选 3 至 16 个,且尤其是 3 至 10 个碳原子的环烷基;和具有 5 至 20 个,优选 6 至 14 个且尤其是 6 至 10 个碳原子的芳基。

[0099] -取代的和未取代的烷基芳基、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、环烷基烷基芳基和环烷基芳基烷基,其中此处所包含的烷基、环烷基和芳基基团各自包含上文提及的碳原子数;和

[0100] -取代的和未取代的上文提及的种类的基团,其含有至少一个,尤其是一个杂原子,所述杂原子选自氧原子、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;

[0101] 且另外还可以是氢(部分酯化)。

[0102] 非常特别优选地,作为催化剂(D)使用相应的胺封闭的磷酸酯,且此时尤其是胺封闭的磷酸乙基己基酯和胺封闭的磷酸苯基酯,非常特别优选胺封闭的磷酸双(2-乙基己基)酯。

[0103] 作为用于封闭磷酸酯的胺的实例,尤其可列举叔胺,例如双环胺诸如二氮杂双环辛烷(DABCO)、二氮杂双环壬烯(DBN)、二氮杂双环十一烯(DBU);二甲基十二胺或三乙胺。特别优选地,为封闭磷酸酯使用叔胺,其在 140°C 的固化条件时保证良好的催化剂效果。

[0104] 某些用胺封闭的磷酸催化剂也是可商购的(例如 King Industries 公司的 Nacure- 型)。例如可列举 King Industries 公司名为 Nacure 4167 作为特别合适的基于胺封闭的磷酸偏酯的催化剂。

[0105] 基于根据本发明涂层剂的非挥发性组分计,催化剂优选以 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。在此,低的催化剂效果可以通过相应的更高的使用量部分地弥补。

[0106] 根据本发明的涂层剂还可以含有另外的胺催化剂,所述催化剂基于双环胺,尤其是不饱和的双环胺。合适的胺催化剂的实例是 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。

[0107] 基于根据本发明的涂层剂的非挥发性组分计,这些胺催化剂优选以 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。

[0108] 组分 A、B、任选的 C 和 D 以及涂层剂的另外的组分的组合

[0109] 所使用的含羟基的聚酯(A)的重量份数,基于含异氰酸酯基团的化合物(B)的重量份数计,取决于聚酯的羟基当量,并取决于多异氰酸酯的游离异氰酸酯基团的当量。

[0110] 在根据本发明的涂层剂中优选存在 2.5 至 97.5mol% 的基于结构单元 I 和 II 的总和计的结构单元 I 和 2.5 至 97.5mol% 的基于结构单元 I 和 II 的总和计的结构单元 II。

[0111] 根据本发明的涂层剂含有基于涂层剂中的非挥发性物质的含量计,优选介于 2.5

和 97.5 重量%之间,特别优选介于 5 和 95 重量%之间,非常特别优选介于 10 和 90 重量%之间,尤其是介于 20 和 80 重量%之间的含羟基的聚酯 (A),和基于涂层剂中的非挥发性物质的含量计,优选介于 2.5 和 97.5 重量%之间,特别优选介于 5 和 95 重量%之间,非常特别优选介于 10 和 90 重量%之间,尤其是介于 20 和 80 重量%之间的含异氰酸酯基团的化合物 (B)。

[0112] 基于在根据本发明的涂层剂中对于交联起决定作用的由羟基和异氰酸酯基团的份额形成的官能团,以及结构要素 (I) 和 (II) 的份额之和计,结构要素 (I) 和 (II) 优选以 2.5 至 97.5mol%,特别优选介于 5 和 95mol%之间,且非常特别优选介于 10 和 90mol%的份额存在。

[0113] 为了保证根据本发明的涂层对抗在 CAM180 试验 (根据 DIN EN ISO11341 Feb 98 和 DIN EN ISO 4892-2 Nov00) 中的干湿交替下和 UV 辐射下裂纹形成的进一步改善的耐受性,并且该耐受性与最终热固化之后的高耐刮性、高光泽度和气候老化处理后高光泽保持度相结合,此外优选选择结构单元 (I) 和 / 或 (II) 的含量最高保持如此高,使得根据本发明的涂层剂含有小于 6.5 质量%的结构单元 (I) 和 / 或 (II) 的 Si,非常特别优选最多 6.0 质量%的结构单元 (I) 和 / 或 (II) 的 Si,分别基于所述涂层剂的固含量计。以质量% Si 表示的硅烷含量在此由所使用的化合物 (Ia) 和 (IIa) 的量计算出来。

[0114] 聚酯 (A) 的、化合物 (C) 的和多异氰酸酯 (B) 的重量份额优选如此选择,使得含异氰酸酯基团的化合物 (B) 的未反应的异氰酸酯基团相对于聚酯 (A) 的羟基和任选使用的化合物 (C) 的摩尔当量比例为介于 0.9 : 1.0 和 1.2 : 1.0 之间,优选介于 0.95 : 1.0 和 1.1 : 1.0 之间,特别优选介于 0.98 : 1.0 和 1.05 : 1.0 之间。

[0115] 如果是单组分涂层剂,则如此选择含异氰酸酯基团的化合物 (B),将它们的游离异氰酸酯基团用上文描述的封闭剂封闭。

[0116] 在根据本发明优选的 2-组分 (2K) 涂层剂的情况下,在即将施用涂层剂之前迅速地将含有含羟基的聚酯 (A),任选的 (C) 以及另外的以下描述的组分的漆料组分,与含有含异氰酸酯基团的化合物 (B) 和任选的另外的以下描述的组分的另一漆料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部分溶剂。

[0117] 作为用于根据本发明的涂层剂的溶剂特别适合的是,在涂层剂中对化合物 (A)、(B) 和任选的 (C) 是化学惰性的,并且在涂层剂固化时它们还不与 (A) 和 (B) 反应。这样的溶剂的实例是脂族和 / 或芳族烃,诸如甲苯;二甲苯;溶剂油;Solvesso 100 或 Hydrosol® (ARAL 公司);酮,诸如丙酮、甲基乙基酮或甲基戊基酮;酯,诸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯或乙氧基丙酸乙酯;醚或上述溶剂的混合物。优选地,非质子溶剂或溶剂混合物具有基于溶剂计最多 1 重量%,特别优选最多 0.5 重量%的水含量,基于溶剂计。为保证良好的外观,尤其将高份额的乙酸丁酯作为溶剂使用,特别优选至少 60 重量%的乙酸丁酯,基于溶剂混合物的总重量计。使用另外的溶剂以调节相应的期望的蒸发数。

[0118] 除化合物 (A)、(B) 和 (C) 以外,还可以使用另外的基料 (E),其优选能够与聚酯 (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 (B) 和 / 或 (C) 的烷氧基甲硅烷基反应,并能够形成网络节点。

[0119] 例示性地,作为组分 (E) 可使用的是氨基树脂和 / 或环氧树脂。常规的和已知的氨基树脂在考虑之内,它们的羟甲基和 / 或甲氧基甲基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。这种类型的交联剂描述于专利文献 US-A-4 710 542 和 EP-B-0 245 700, 以及 B. Singh 和其同事的论文“Carbamylmethylated Melamines, Novel Cross-linkers for the Coatings Industry”, Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, 第 13 卷, 第 193 至 207 页中。

[0120] 通常, 这样的组分 (E) 以高达 40 重量%的份额, 优选高达 30 重量%的份额, 特别优选高达 25 重量%的份额使用, 基于涂层剂的非挥发性成分计。

[0121] 此外, 根据本发明的涂层剂可以以有效量含有至少一种常规和已知的漆料添加剂 (F), 即以优选高达 30 重量%的量, 特别优选高达 25 重量%的量, 尤其是高达 20 重量%的量, 基于涂层剂的非挥发性成分计。

[0122] 合适的漆料添加剂的实例是:

[0123] - 尤其是紫外吸收剂;

[0124] - 尤其是光稳定剂, 诸如 HALS 化合物、苯并三唑或草酰苯胺;

[0125] - 自由基捕捉剂;

[0126] - 增滑添加剂;

[0127] - 阻聚剂;

[0128] - 消泡剂;

[0129] - 反应性稀释剂, 诸如现有技术中通常已知的, 且其优选对 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团惰性。

[0130] - 润湿剂, 诸如硅氧烷、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;

[0131] - 增粘剂, 诸如三环癸烷二甲醇;

[0132] - 流平剂;

[0133] - 成膜助剂, 诸如纤维素衍生物;

[0134] - 填料, 例如基于二氧化硅、氧化铝或氧化锆的纳米颗粒; 进一步详细内容参照 **Römpf** Lexikon “Lacke und Druckfarben” Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, 第 250 至 252 页;

[0135] - 流变控制剂, 如从专利文献 WO 94/22968、EP-A-0 276 501、EP-A-0 249 201 或 WO 97/12945 中已知的添加剂; 交联的聚合物微粒, 例如在 EP-A-0 008 127 中所公开的那些; 无机层状硅酸盐, 如蒙脱石型的铝-镁硅酸盐、钠-镁-和钠-镁-氟-锂层状硅酸盐; 硅酸如 Aerosile[®]; 或者含有离子基团和 / 或缔合作用基团的合成聚合物, 诸如聚乙烯醇、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-马来酸酐共聚物和它们的衍生物或者疏水改性的乙氧基化的氨基甲酸乙酯或聚丙烯酸酯;

[0136] - 阻燃剂; 和 / 或

[0137] - 上文已经列出的水清除剂。

[0138] 在本发明的另一实施方式中, 根据本发明的涂层剂还可以含有另外的颜料和 / 或填料, 并且用于生产着色的面漆。为此所使用的颜料和 / 或填料时本领域技术人员已知的。

[0139] 因为由根据本发明的涂层剂制备的根据本发明涂层也能优异地粘附在已经固化的电泳涂漆、腻子漆、底涂漆或常规的和已知的透明漆上, 所以它们显著地不仅适用于在汽车批量涂漆 (OEM) 中使用, 而且也适用于汽车修复涂漆或已经涂装过的汽车车体的模块化

防刮伤配置。

[0140] 根据本发明的涂层剂可以通过任意的常规施涂方法来进行施涂,例如喷涂、刮涂、涂抹、浇铸、浸渍、浸泡、滴涂或辊涂。在此,待涂覆的基底可以本身是静止的,同时移动施涂设备或装置。然而,也可以移动待涂覆的基底,特别是卷材,同时施涂装置相对于基底静止或者以适当的方式运动。

[0141] 优选采用喷涂施涂法,例如压缩空气喷涂、无气喷涂、高速旋转、静电喷涂 (ESTA),任选地与热喷涂施涂 (例如热空气热喷涂) 结合。

[0142] 施涂后的根据本发明的涂层剂的固化可以在一段静置时间之后进行。静置时间例如用于漆层的流平和脱挥,或者用于挥发性成分,如溶剂的蒸发。可以通过使用升高的温度和 / 或通过降低的空气湿度来辅助和 / 或缩短该静置时间,只要其中不会出现漆层的任何损害或变化,例如过早的完全交联。

[0143] 涂层剂的热固化不存在方法上的特殊性,只要按照常规的和已知的方法来进行,诸如在通风炉中加热或者采用红外灯辐照。在此,热固化也可以分步进行。另一优选的固化方法是采用近红外光 (NIR 辐照) 的固化。

[0144] 热固化有利地在 30 至 200℃、特别优选 40 至 190℃、且尤其是 50 至 180℃ 温度下,于 1min 到 10h、特别优选 2min 到 5h、且尤其是 3min 到 3h 的期间期间进行,其中,在对于汽车修复涂漆所使用的温度 (优选介于 30 和 90℃ 之间) 时,也可以采用更长的固化时间。

[0145] 根据本发明的涂层剂提供新的固化涂层,尤其是漆层,特别是透明漆层,模制品,特别是光学模制品,和自支持膜,它们都是高耐刮的且尤其是化学稳定的和气候稳定的,并且具有非常良好的视觉总体印象。尤其是根据本发明的涂层和漆层,特别是透明漆,还能够以 $> 40 \mu\text{m}$ 的层厚制得,且不出现应力裂纹。

[0146] 因此,根据本发明的涂层剂特别适合作为运动工具 (尤其是机动车辆,诸如摩托车、公共汽车、卡车或轿车) 车体或其部件的;建筑物 (内部和外部区域) 的;家具、窗户和门的;塑料模制品 (特别是 CD 和窗) 的;小型工业部件,卷材,容器和包装的;白色家电的;膜的;光学、电工学和机械组件的以及玻璃中空体和日用品的装饰性、保护性和 / 或赋予效果的、高耐刮性涂层和漆层。

[0147] 根据本发明的涂层剂和漆料,尤其是透明漆,尤其用于技术上和外观上特别苛刻的汽车批量涂漆 (OEM) 以及汽车修复涂漆领域。特别优选地,根据本发明的涂层剂在多步涂层方法中使用,尤其是用在其中首先将经着色的底涂漆层涂覆到任选被预先涂布的基底上并随后涂覆具有本发明涂层剂的层的方法中。因此本发明的主题同样是由至少一层着色的底涂漆层和至少一层设置在其上的透明漆层组成的赋予效果和 / 或赋予色彩的多层涂漆,其特征在于,透明漆层由根据本发明的涂层剂制备。

[0148] 不仅可以使用水可稀释性的底涂漆,而且也可以使用基于有机溶剂的底涂漆。合适的底涂漆例如描述于 EP-A-0 692 007 和其中第 3 栏第 50 行及其后内容所引用的文献中。优选地,首先干燥所施涂的底涂漆,即在蒸发阶段中将至少一部分有机溶剂或水从底涂漆膜中除去。优选在室温到 80℃ 的温度下进行干燥。干燥之后施涂根据本发明的涂层剂。随后烘烤该双层漆,优选在对汽车批量涂漆所采用的条件下,在 30 至 200℃、优选 40 至 190℃、且尤其是 50 至 180℃ 的温度,在 1min 到 10h、特别优选 2min 到 5h、且尤其是 3min 到 3h 的期间内进行,其中,在对汽车修复涂漆所采用的温度 (优选介于 30 和 90℃) 下也可以

采用更长的固化时间。

[0149] 采用本发明的涂料组合物制得的涂层的特点首先是特别高的耐化学性和耐候性,以及非常良好的洗车稳定性和耐刮性,和同时表现出非常良好的视觉总体印象(非常良好的外观)。

[0150] 在本发明的另一优选实施方式中,根据本发明的涂层剂作为透明的透明漆用于涂布塑料基底,尤其是透明塑料基底。在这种情况下,涂层剂包含紫外吸收剂,其在用量和类型方面也进行设计以有效地对塑料基底进行紫外防护。在此,涂层剂的特点还在于在非常良好的外观的的同时的耐刮性和耐候性显著的组合。如此施涂后的塑料基底优选地用作汽车制造中玻璃组件的替代物,其中该塑料基底优选地由聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯组成。

实施例

[0151] 根据本发明的聚酯多元醇 A1 的制备

[0152] 在配有搅拌器、回流冷凝管和分水器的反应器中装入 1215.4 重量份的异壬酸并混入 140 重量份的二甲苯。将该混合物小心地在搅拌下加热至 80℃。然后缓慢地加入 2284.6 重量份的树枝状的羟基官能的聚酯 (Boltorn H 30, 购自 Perstorp), 以避免形成团块。添加后将反应混合物加热至 200℃。为监测反应进程, 记录冷凝物的体积并不时地提取试样来测量羟值。在达到事先计算的完全反应相应的冷凝物的量之后, 蒸馏除去二甲苯馏分。将反应混合物在 200℃ 搅拌, 直到达到低于 5mg KOH/g (根据 DIN 53402 测定) 的酸值。将混合物冷却至 145℃ 并在 840 重量份的乙酸丁酯中溶解。

[0153] 得到的聚酯树脂具有 78.8 重量%的固体部分。所得羟值为 190mgKOH/g (根据 DIN 53240 测定), 酸值为 5.8mg KOH/g (DIN 53402)。

[0154] 根据本发明的聚酯多元醇 A2 的制备

[0155] 在配有搅拌器、回流冷凝管和分水器的反应器中装入 866.29 重量份的异壬酸并混入 98.57 重量份的二甲苯。将该混合物小心地在搅拌下加热至 80℃。然后缓慢地加入 2133.71 重量份的树枝状的羟基官能的聚酯 (Boltorn H 30, 购自 Perstorp), 以避免形成团块。添加后将反应混合物加热至 200℃。为监测反应进程, 记录冷凝物的体积并不时地提取试样来测量羟值。在达到事先计算的完全反应相应的冷凝物的量之后, 蒸馏除去二甲苯馏分。将反应混合物在 200℃ 搅拌, 直到达到低于 5mg KOH/g (根据 DIN 53402 测定) 的酸值。将混合物冷却至 145℃ 并在 725.36 重量份的乙酸丁酯中溶解。

[0156] 得到的聚酯树脂具有 79.8 重量%的固体部分。所得羟值为 248.0mg KOH/g (根据 DIN 53240 测定), 酸值为 5.9mg KOH/g (DIN 53402)。

[0157] 根据本发明的聚酯多元醇 A3 的制备

[0158] 在配有搅拌器、回流冷凝管和分水器的反应器中装入 727.27 重量份的异壬酸并混入 82.75 重量份的二甲苯。将该混合物小心地在搅拌下加热至 80℃。然后缓慢地加入 2272.73 重量份的树枝状的羟基官能的聚酯 (Boltorn H 30, 购自 Perstorp), 以避免形成团块。添加后将反应混合物加热至 200℃。为监测反应进程, 记录冷凝物的体积并不时地提取试样来测量羟值。在达到事先计算的完全反应相应的冷凝物的量之后, 蒸馏除去二甲苯馏分。将反应混合物在 200℃ 搅拌, 直到达到低于 5mg KOH/g (根据 DIN 53402 测定) 的酸值。将混合物冷却至 145℃ 并在 729.31 重量份的乙酸丁酯中溶解。

[0159] 得到的聚酯树脂具有 78.5 重量%的固体部分。所得羟值为 281mg KOH/g(根据 DIN 53240 测定),酸值为 6.1mg KOH/g(DIN 53402)。

[0160] 根据本发明的聚酯多元醇 A4 的制备

[0161] 在配有搅拌器、回流冷凝管和分水器的反应器中装入 2700.0 重量份的异壬酸并混入 134.62 重量份的二甲苯。将该混合物小心地在搅拌下加热至 80℃。然后缓慢地加入 1516.85 重量份的树枝状的羟基官能的聚酯 (Boltorn H 30, 购自 Perstorp), 以避免形成团块。添加后将反应混合物加热至 200℃。为监测反应进程, 记录冷凝物的体积并不时地提取试样来测量羟值。在达到事先计算的完全反应相应的冷凝物的量之后, 蒸馏除去二甲苯馏分。将反应混合物在 200℃搅拌, 直到达到低于 5mg KOH/g(根据 DIN 53402 测定)的酸值。将混合物冷却至 145℃并在 641.35 重量份的乙酸丁酯中溶解。

[0162] 得到的聚酯树脂具有 79.3 重量%的固体部分。所得羟值为 130.91mg KOH/g(根据 DIN 53240 测定),酸值为 6.4mg KOH/g(DIN 53402)。

[0163] 含羟基的丙烯酸酯树脂 (PAC V1) 的制备

[0164] 在用氮气冲洗并装有冷凝器的反应器中预置 759.61 重量份的溶剂油并在搅拌下加热至 145℃。

[0165] 同时平行地预先制备两份单独的原料。原料 1 由 457.60 重量份的甲基丙烯酸乙基己酯, 213.54 重量份的苯乙烯, 183.04 重量份的甲基丙烯酸正丁酯, 183.04 重量份的丙烯酸 2-羟乙酯, 457.60 重量份的丙烯酸 4-羟丁酯和 30.50 重量份的丙烯酸组成。原料 2 由 62.54 重量份的溶剂油和 152.53 重量份的过氧化 TBPEH(过氧化-2-乙基己酸叔丁酯)组成。在温度达到 145℃之后, 缓慢地且匀速地在 285 分钟的期间段内计量加入原料 2。在开始加进原料 2 的 15 分钟后, 缓慢地且匀速地在 240 分钟的期间段内将原料 1 计量加入反应器中。在原料 2 计量加入完后, 将反应混合物于 145℃再搅拌 120 分钟, 以进行后聚合。

[0166] 如此获得的产物的固含量测定为 65.65%, 酸值测定为 15.5mg KOH/g(基于固体计)和粘度(在 23℃)测定为 21dPa*s。OH 值测定为 174.7mg KOH/g。

[0167] 基于脲的流变助剂 F1 的制备

[0168] 具有加热套、温度计、搅拌器和熔盐冷却器 (aufgesetztem Kühler) 的 5l Juvo 反应釜中装入 875.7g 芳族溶剂。在搅拌和保护气氛下 (200cm³/min 氮气), 将芳族溶剂在增压下 (最高 3.5 巴) 加热至 160℃。借助于计量泵将由 37.5g 二叔丁基过氧化物和 138.6g 芳族溶剂组成的混合物在 4.75h 内匀速地滴加。添加开始 0.25h 后借助于计量泵在 4h 内匀速加入 848.4g 苯乙烯, 600.0g 丙烯酸正丁酯, 418.2g 丙烯酸羟乙酯和 38.4g 甲基丙烯酸。添加完成后, 将温度再保持 2h, 然后将产物冷却至 60℃并通过 5 μm 的 GAF 过滤袋过滤。得到的树脂具有 15mg KOH/g(根据 DIN 53402)的酸值, 65% +/-1 的固含量 (60min, 130℃) 和根据试验规范 DIN ISO 2884-1 (55%于溶剂油中) 8.5dPa*s 的粘度。

[0169] 在 1l 反应器中装入 423.5g 树脂溶液并用 29.4g 乙酸丁酯稀释。其后添加 11.2g 苄胺并将混合物搅拌 30min。该时间之后, 在施加高剪切力的情况下如此添加 8.8g 六亚甲基二异氰酸酯和 17.1g 乙酸丁酯的混合物, 其不超过 40℃的反应温度。如此获得的混合物具有 > 800mPa*s 的粘度 (10s⁻¹) (Z 3) (DIN ISO 2884-1) 和 59.0%的固含量 (60min, 130℃)。

[0170] 另外的流变添加剂 F2 的制备

[0171] 在用氮气冲洗并装有冷凝器的 5l 反应器中预置 924.00 重量份的溶剂油并在搅拌

下加热至 140℃。同时平行地预先制备两份单独的原料。原料 1 由 338.10 重量份的苯乙烯、253.50 重量份的甲基丙烯酸正丁酯、338.10 重量份的甲基丙烯酸 2-羟丙酯、16.80 重量份的丙烯酸、439.50 重量份的甲基丙烯酸环己酯和 304.20 重量份的甲基丙烯酸 2-羟乙酯组成。原料 2 由 60.00 重量份的溶剂油和 168.90 重量份的过氧化 TBPEH(过氧化-2-乙基己酸叔丁酯)组成。在温度达到 140℃之后,缓慢地且匀速地在 285 分钟的期间段内计量加入原料 2。在开始加进原料 2 的 15 分钟后,缓慢地且匀速地在 240 分钟的期间段内将原料 1 计量加入反应器中。在原料 2 计量加入完后,将反应混合物于 140℃再搅拌 120 分钟,以进行后聚合。将固体用 179.40g 溶剂油调节。

[0172] 如此获得的产物的固含量测定为 60.00%,酸值测定为 9.00mg KOH/g(基于固体计)和粘度(23℃,55%于溶剂油中)测定为 2000mPa*s((2500s⁻¹)(CAP03)(DIN ISO 2884-1)。OH-值测定为 155.6mg KOH/g。

[0173] 将 75 重量份的如此获得的聚丙烯酸多元醇在 16.3 重量份的乙酸丁酯中部分溶解。向该混合物中添加 8.7 重量份的 Aerosil® 380(Evonik 公司可商购的亲水二氧化硅,具有 7nm 的平均原始粒子粒径和 380m²/g 的 BET 比表面积)。随后在溶解器(Vollrath 公司的 VDH-1,圆周线速 8-28m/s)中于 60℃的温度进行如此获得的混合物的均质化。最后将混合物在搅拌磨(型号为 ZWM 46,研磨介质 0.6-0.8mm,类型为 ER 120A,填充等级为 85)中,在供能为 0.18kWh 每 kg 研磨料和糊状物最高温度为 60℃的条件下研磨。将如此获得的糊状物作为流变助剂使用。

[0174] 含磷的氨基封闭的催化剂(D)的制备

[0175] 在 500ml 玻璃烧瓶中预置 42.5g 己醇和 167.3g 二氮杂双环辛烷(DABCO),将混合物在氮气气氛和回流冷却下搅拌,加热至 44℃并保持到 DABCO 溶解。随后如此缓慢地滴加 45.78g 二(2-乙基己基)磷酸(Lanxess 公司的市售产品 Baysolvex D2EHPA),使得不超过 50℃。添加完后,将产物在 40℃保持 3h。随后将产物用 93.75g 乙酸丁酯和 51.2g 己醇部分溶解。

[0176] 根据本发明的部分硅烷化的多异氰酸酯 B1 的制备(异氰酸酯基团的反应程度=40mol%)

[0177] 在配有回流冷凝管的圆底烧瓶中,预置 36.296 重量份的三聚的六亚甲基二异氰酸酯(BASF SE, Ludwigshafen 的市售产品 Basonat HI 100),36.093 重量份的乙酸丁酯和 2.458 重量份的原甲酸三乙酯。将 1.786 重量份的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙-1-基)-N-正丁基胺(Evonik 公司的市售产品 Dynasilan 1189)和 23.367 重量份的 N,N-双(3-三甲氧基甲硅烷基丙-1-基)-胺(Evonik 公司的市售产品 Dynasilan 1124)预先混合,并缓慢地于室温在回流和氮气覆盖下如此计量添加,使得产物温度不超过 60℃。随后将反应混合物加热至 60℃并保持到残余 NCO 含量达到 4.9%(通过滴定测量 NCO)。

[0178] 涂层剂的配制和涂层的制备

[0179] 实施例 1 至 5 的涂层剂和对比实施例 1 和 2 的涂层剂如下配制:

[0180] 在施涂前不久,将组分 1(含有组分 A(多元醇)和市售的添加剂和催化剂和溶剂)和组分 2(含有组分 B1(改性的多异氰酸酯))合并并且搅拌直到形成均质的混合物。

[0181] 表 1 中列出了实施例 1 和对比实施例 1 的涂层剂关于组分的份额的内容:

[0182] 表 1:以重量份表示的实施例 1 和对比实施例 1 的透明漆的组合物

[0183]

	实施例 1	对比实施例 1
丙烯酸酯 (PAC V1)		36.60
聚酯 A1	36.60	
流变助剂 F1	21.00	21.00
添加剂 F2	12.30	12.30
乙酸丁酯	14.70	14.70
二乙二醇丁醚乙酸酯	2.10	2.10
原甲酸三乙酯	3.15	3.15
流平剂 F3 ¹⁾	0.20	0.20
Tinuvin 384-2 ²⁾	1.60	1.60
Tinuvin 152,50%于 SN 中 ³⁾	2.75	2.75
催化剂 D1	5.60	5.60
总量	100.00	100.00
异氰酸酯固化剂 B1	113.5	96.6

[0184] 对表 1 的说明：

[0185] ¹⁾ 基于聚酯基的市售流平剂[0186] ²⁾ Ciba 公司的基于苯并三唑的市售光稳定剂[0187] ³⁾ Ciba 公司的基于受阻胺的市售光稳定剂

[0188] 表 2 中列出了实施例 2 至 5 和对比实施例 2 的涂层剂关于组分的份额的内容。各原料漆通过添加溶剂油在 33 秒的流动时间于 DIN-4 杯中进行调节。

[0189] 表 2：以重量份表示的实施例 2 至 5 和对比实施例 2 的透明漆的组合物

[0190]

	对比实施例 2	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
丙烯酸酯 (PAC V1)	48.50				
聚酯 A1		47.06			

聚酯 A2			45.48		
聚酯 A3				41.13	
聚酯 A4					48.65
流变助剂 F1	18.35	17.85	17.25	15.60	18.11
溶剂油	19.00	21.37	24.00	31.20	19.07
原甲酸三乙酯	3.70	3.57	3.45	3.21	3.69
流平剂 F4 ¹⁾	0.50	0.38	0.37	0.33	0.39
Tinuvin 384 ²⁾	1.90	1.81	1.75	1.58	1.87
Tinuvin 292 ³⁾	1.60	1.55	1.50	1.35	1.60
Nacure 4167 ⁴⁾	6.35	6.31	6.10	5.50	6.52
DBN 溶液 (30% 于丁醇中) ⁵⁾	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
总量	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
异氰酸酯固化剂 B1	103.7	138.7	162.0	168.0	95.1

[0191] 对表 2 的说明：

[0192] ¹⁾ 基于聚醚改性的聚二甲基硅氧烷的市售流平剂

[0193] ²⁾ Ciba 公司的基于苯并三唑的市售光稳定剂

[0194] ³⁾ Ciba 公司的基于受阻胺的市售光稳定剂

[0195] ⁴⁾ King Industries 公司的基于胺封闭的磷酸偏酯的市售催化剂

[0196] ⁵⁾ DBN = 1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬-5-烯

[0197] 涂层的制备和测试

[0198] 视觉总体印象 (外观) 的评价在 2.5 巴于三道喷涂工序中气动施涂涂层剂之后, 要么在 BASF Coatings AG 市售的单一黑色水性底漆上, 要么在 BASF Coatings AG 市售的银金属水性底漆上进行。然后将各自得到的涂层于室温蒸发干燥 5 分钟并随后在 140℃ 烘烤 22 分钟。

[0199] 实施例 1 和对比实施例 1 的烘干的漆膜借助 Byk-Gardner 公司的 “Wave Scan” 仪进行检验, 其中在 10cm 的距离上记录 1250 个测量点。测量仪器将反射划分为长波纹度 (“长波” = LW-值), 即对于结构的光强度差异在 0.6mm 至 10mm 的范围内, 以及短波纹度 (“短波” = SW-值), 即对于结构的光强度差异在 0.1mm 至 0.6mm 的范围内。Wave-Scan 测量的结果描述在表 3 和表 4 中。此外, 为评价外观, 在单一黑色底漆上进行流挂测试。在此显示出两种透明漆都具有 > 50 μm 的流挂极限。

[0200] 表 3: 在单一黑色水性底漆上固化的涂层的 Wave-Scan 测量结果：

[0201]

原料	透明漆层厚度 [μm]	LW	SW
实施例 1	20-25 μm	24	28
	25-30 μm	18	25
	30-35 μm	17	26
	35-40 μm	15	27
	40-45 μm	12	28
对比实施例 V1	20-25 μm	30	35
	25-30 μm	25	32
	30-35 μm	21	34
	35-40 μm	16	38
	40-45 μm	15	41

[0202] 表 4 : 在银金属水性底漆上固化的涂层的 Wave-Scan 测量结果 :

原料	透明漆层厚度 [μm]	LW	SW
实施例 1	20-25 μm	18	23
	25-30 μm	16	22
	30-35 μm	14	24
	35-40 μm	12	25
	40-45 μm	11	27
对比实施例 V1	20-25 μm	21	29
	25-30 μm	19	29
	30-35 μm	17	33
	35-40 μm	14	35
	40-45 μm	13	37

[0203]

[0204] 结果显示,不仅在黑色底漆上施涂时,而且在金属银底漆上施涂时,使用根据本发明的涂层剂所制备的实施例 1 的涂层比使用非根据本发明的基于丙烯酸酯多元醇的涂层剂所制备的对比实施例 V1 的涂层总是具有更低的长波值和更低的短波值。特别是在尽可能低的层厚度时,对于良好的视觉印象十分重要的长波测量值 LW 在根据本发明的实施例 1 中明显地低于对比实施例 V1 所得到的涂层相应的长波测量值 LW。

[0205] 此外,由得到的涂层在单一黑色水性底漆上进行表面的耐刮性测试,其中借助耐磨牢度测定仪[根据 EN ISO 105-X12 以 10 次来回摩擦和 9N 的贴面压力使用 9 μ m 的砂纸 (3M 281Q wetordryTMproductionTM),在 20° 用市售的光泽度仪器随后测定残余光泽度]和锤击试验[用钢丝绒 (RAKSO[®]00 (细)) 来回摩擦 10 次或 100 次和贴面重量为 1kg,用锤进行并在 20° 用市售的光泽度仪器随后测定残余光泽度]。结果在下表 5 中列出:

[0206] 表 5:借助耐磨牢度测定仪和锤击试验的干耐磨性测试结果

[0207]

测试	残余光泽度 [%]	残余光泽度 [%]
	实施例 1	对比实施例 V1
耐磨牢度测定仪 9 μ m 纸, 10 次来回摩擦	91	93
锤击试验 10 次来回摩擦	96	91
锤击试验 100 次来回摩擦	94	88

[0208] 结果表明,实施例 1 的涂层和对比实施例 V1 的涂层在两种测试中显示出非常好的、可比较的耐刮性。根据本发明还达到了外观的改进而不降低力学性质。

[0209] 将实施例 2 至 5 的涂层剂和对比实施例 2 的涂层剂于 2.5 巴在三道喷涂工序中气动施涂在 BASF CoatingsAG 市售的单一黑色的水性底漆上。之后将各自得到的涂层于室温蒸发干燥 5 分钟并随后在 140°C 烘烤 22 分钟。由得到的涂层目视评估外观。此外,由得到的涂层按照 DIN 55676 借助 Helmut Fischer GmbH & Co 公司的 Fisherscope 测量仪以 30mN 的最大压力进行微针入度硬度的测试和借助锤击试验[用钢丝绒 (RAKSO[®]00 (细)) 来回摩擦 10 次或 100 次和贴面重量为 1kg,用锤进行并在 20° 用市售的光泽度仪器随后测定残余光泽度]测试表面的耐刮性。结果在下表 5 中列出:

[0210] 表 6:借助锤击试验的外观、微针入度硬度和干耐刮性测试结果:

[0211]

	外观-目视评估	微针入度硬度 30 mN [N/mm ²]	10 次来回磨擦后锤 击试验的残余光泽 度 [%]	100 次来回磨擦后 锤击试验的残余光 泽度 [%]
对比实施例 2	牢固的清晰的短 波纹	107.5	92.7	87.5
实施例 2	正常	110.2	96.8	95.5
实施例 3	正常	114.4	98.7	96.6
实施例 4	正常	117.3	98.7	98.0
实施例 6	可见的短波纹， 然而不如对比实 施例 2 中牢固清 晰	84.96	92.5	85.1

[0212] 结果显示，使用具有更低 OH 值的聚酯与使用具有非常高的 OH 值的聚酯相比，形成具有更差外观和更低耐刮性的涂层。因此，特别优选使用具有至少 180mgKOH/g 的 OH 值的聚酯。