



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115175970 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 01

(21) 申请号 202180014961.6

(22) 申请日 2021.02.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115175970 A

(43) 申请公布日 2022.10.11

(30) 优先权数据

20305165.1 2020.02.20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/053958 2021.02.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/165356 EN 2021.08.26

(73) 专利权人 EPG-F责任有限公司

地址 法国亨利维尔市

(72) 发明人 B·舒克曼

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代

理事务所 12201

专利代理师 刘同欣

(51) Int.Cl.

C09D 183/14 (2006.01)

C08G 77/58 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102070966 A, 2011.05.25

CN 107636096 A, 2018.01.26

审查员 王衍强

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

用于金属、玻璃和塑料的装饰性和保护性涂
料组合物

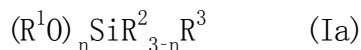
(57) 摘要

一种涂料组合物,包括I.一种无机-有机杂
化材料,由如下成分制备A1.一种或多种部分水
解的式(Ia)的烷氧基硅烷, $(R^1O)_nSiR^{2}_{3-n}R^3$ (Ia)
A2.任选一种或多种部分水解的式(Ib)的烷氧基
硅烷, $(R^4O)_nSiR^{5}_{4-n}$ (Ib) B1.一种或多种式(IIa)
的金属醇盐, $Ti(OR^6)_4$ (IIa) B2.任选一种或多种
式(IIb)的金属醇盐, $M^{+(4-m)}(OR^7)_{4-m}$ (IIb) 其中符
号和数字如说明书中定义,并且其中组分A1和A2
中的Si与组分B1中的Ti的摩尔比为1-20:1;C.一
种或多种低聚或聚合多元醇;D.一种或多种封闭
的、任选改性的多异氰酸酯;和E.任选地一种或
多种具有一个或多个游离环氧基团的单体、低聚
物和/或聚合物;II.任选一种或多种着色剂和
III.任选一种或多种助剂,其特别适用于金属、
玻璃和塑料基材的装饰和保护涂层。

1. 一种涂料组合物, 包括

I. 一种无机-有机杂化材料, 由如下成分制备

A1. 一种或多种部分水解的式 (Ia) 的烷氧基硅烷,



其中:

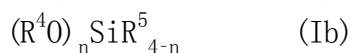
R^1 是 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_{10} 芳基,

R^2 是 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烯基或 C_2 - C_4 炔基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳烷基或 C_6 - C_{10} 烷芳基,

R^3 是环氧官能团, 且

n 为 1、2 或 3;

A2. 任选的一种或多种部分水解的式 (Ib) 的烷氧基硅烷,



其中:

R^4 是 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基,

R^5 是 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_4 烯基或 C_2 - C_4 炔基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳烷基或 C_6 - C_{10} 烷芳基, 所述 R^5 基团任选被一个或多个氨基取代, 且

n 为 1、2、3 或 4;

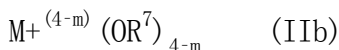
B1. 一种或多种式 (IIa) 的金属醇盐,



其中:

R^6 是 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基;

B2. 任选的一种或多种式 (IIb) 的金属醇盐,



其中:

M 是 Al, Zr 或 B,

R^7 是 C_1 - C_6 烷基, 或 C_6 - C_{10} 芳基, 且

m 为 0 或 1,

其中 A1 和 A2 组分中的 Si 与 B1 组分中 Ti 的摩尔比为 1-20:1;

C. 一种或多种聚合多元醇;

D. 一种或多种封闭的多异氰酸酯; 和

E. 任选的一种或多种具有一个或多个游离环氧基团的单体和/或聚合物;

II. 任选一种或多种着色剂和

III. 任选一种或多种助剂。

2. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中式 (Ia) 中:

R^1 是 C_1 - C_4 烷基,

R^3 是 3-缩水甘油氧基丙基, 且

n 为 3。

3. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物, 其中 C 组分是一种或多种低聚多元醇。

4. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物, 其中 D 组分是一种或多种改性的封闭多异氰酸酯。

5. 根据权利要求1或2的涂料组合物,其中E组分是任选的一种或多种具有一个或多个游离环氧基团的单体和/或低聚物。

6. 根据权利要求1或2的涂料组合物,其中一种或多种部分水解的式(Ia)的烷氧基硅烷为3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和/或3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷。

7. 根据权利要求1或2中任一项所述的涂料组合物,其中一种或多种式(Ib)化合物不是任选的,而是必须的。

8. 根据权利要求7的涂料组合物,其中一种或多种式(Ib)化合物选自四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷,和其两种或更多种的混合物。

9. 根据权利要求1或2中任一项所述的涂料组合物,其中式(Ia)化合物,或(Ia)化合物和式(Ib)化合物,的部分水解在酸性介质中进行。

10. 根据权利要求1或2中任一项所述的涂料组合物,其中,一种或多种式(IIa)的金属醇盐是四正丁醇钛。

11. 根据权利要求1或2中任一项所述的涂料组合物,其中在式(IIb)中:

M是Al、Zr或B;

R⁷是C₁-C₆烷基,且

m为0或1。

12. 根据权利要求1或2中任一项所述的涂料组合物,其中组分E包含一种或多种二或三缩水甘油醚或二或三缩水甘油酯。

13. 根据权利要求1或2中任一项所述的涂料组合物,其中使用的组分C包含支化聚酯多元醇。

14. 根据权利要求1或2中任一项所述的涂料组合物,其中使用的组分D包含一种或多种基于异佛尔酮二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯的阻断多异氰酸酯。

15. 一种生产涂层基材的方法,包括以下步骤:

a) 将根据权利要求1至11中任一项的涂料组合物湿化学地施涂到基材上,和

b) 热固化所述涂料组合物。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述热固化时间在2分钟至2小时的范围内。

17. 根据权利要求15或16所述的方法,其中步骤b)中的热固化在80至240℃的温度范围内进行。

18. 根据权利要求15或16中任一项所述的方法,其中,所述基材是金属、玻璃和塑料基材。

19. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述基材是铝基材。

20. 一种涂层基材,其在基材上涂有如权利要求1至14中任一项所述的涂料组合物。

21. 根据权利要求20的涂层基材,其基材为金属、玻璃和塑料。

22. 根据权利要求21的涂层基材,其基材为铝。

23. 将根据权利要求1至14中任一项所述的涂料组合物用于涂覆基材的用途。

24. 根据权利要求23的用途,其中所述基材是金属、玻璃和塑料。

25. 根据权利要求23的用途,其中所述基材是铝。

用于金属、玻璃和塑料的装饰性和保护性涂料组合物

[0001] 本发明涉及一种无机-有机涂料组合物,特别是用于金属、玻璃和塑料基材的涂料组合物,一种用本发明的涂料组合物涂覆基材的方法,以及一种经本发明涂料组合物涂覆的基材。

[0002] 现有技术已有多种方法用于生产金属、玻璃和塑料基材的装饰性和/或保护性表面,例如粉末涂层,特别是铝材料的阳极层。

[0003] 粉末涂料通常需要多个预处理步骤。除了去除表面残留物(油漆、油脂)外,这些步骤还包括清洁和应用多个转化涂层。这些涂层的目的是实现表面和油漆之间更好的匹配。基于乙醇或丙酮的清洁液在室温下蒸发且不会在表面留下任何残留物。某些基础材料需要预处理以控制腐蚀。不充分的表面处理可能会导致附着力下降,甚至会导致自发脱落或漆膜中的凹坑。粉末涂料领域的典型工艺是对钢进行磷化处理、对镀锌钢进行着色、铬化和阳极氧化,或对铝进行阳极氧化。所生产的粉末涂料层的厚度通常在60和120 μm 之间。取决于具体应用和表面特性,层厚也可以高于或低于该范围。

[0004] 有时复杂的预处理步骤成本高昂,因此应该避免。然而,如果预处理不当,则存在附着力损失的风险,如果因此产生废品。在功能性装饰领域,粉末涂料其他缺点是相对较高的层厚度,这可能会导致塑料样外观并可能影响触感。此外,用于某些应用领域的粉末涂料没有足够的耐化学性和耐腐蚀性以及没有足够的耐刮擦性和耐磨性。

[0005] 对于铝及其合金,经常用来产生彩色表面的工艺是阳极氧化工艺(anodizing process)。取决于生产条件和铝合金,阳极氧化层有多样。普通阳极氧化涂层是在室温下在硫酸电解液中以1.5A/dm²的电流密度进行。与未经处理的表面相比,阳极氧化的表面是透明的,其在一定程度上可以保护铝免受腐蚀和划伤。硬质阳极氧化层是在0℃左右的温度下,在混合硫酸电解液中具以2-5A/dm²的高电流密度进行的。与普通阳极氧化相比,它们的特点是特别增强了耐磨性和耐刮擦性。第三种技术是Glosse1阳极氧化技术。在这种情况下,金属在普通阳极氧化之前通过电解抛光进行抛光,然后在硫酸电解液中进行阳极氧化。阳极氧化层具有多孔结构;染料或其他物质可以任选地嵌入这些孔中。可以通过在热水中压缩来关闭孔隙的开口。这样,在孔中形成氧化铝水合物(勃姆石,boehmite)。与光亮铝(铝本身)相比,阳极氧化提高了其耐腐蚀性,但阳极氧化层的一个缺点是缺乏pH稳定性(在pH 4和9之间)。当然,在这个范围之外的pH值,无论是光亮铝还是阳极氧化层都必须加覆层保护。生产有色阳极氧化铝的方法有多种。

[0006] 在用有机染料着色的情况下,将阳极氧化后的铝浸入热染料溶液中,然后冲洗掉。通过这种技术着色,染料分子主要聚集在阳极氧化层孔隙的上部区域,并与氧化层形成键。溶液中染料的量越大,它们在氧化层中积累的程度就越大。在无机染料的情况下,阳极氧化后,铝在染料浴中(金属盐溶液)中和、漂洗和染色。溶液中的离子在阳极氧化层的孔隙中积聚并变成固体。

[0007] 电解着色在交流电压下进行。电解质包含有色的金属盐。电解的持续时间取决于所需的颜色深度。金属离子深入渗透到层的孔隙中。由于吸收和散射效应,未填满金属的孔会产生受光影响的颜色。

[0008] 对于铝材料的装饰性着色,阳极氧化工艺仅限于有限的颜色种类,主要缺点是并非所有类型的铝都可以通过这种方法着色,并且上述方法通常不会产生均匀着色。此外,并非所有铝合金和半成品都可以使用这些昂贵且不方便的方法着色。

[0009] 为了避免已知方法的这些问题(这些方法是现在仍在使用的主要方法),出现了使用混合材料,即无机-有机溶胶-凝胶材料的建议。

[0010] DE 10 2007 003761 A1公开了一种材料和方法,其使用环氧化物官能化或异氰酸酯官能化的烷氧基硅烷涂覆具有异质表面(heterogeneous surface)特性的基材。

[0011] DE 43 38 361 A1公开了一种制备基于含有环氧基的硅烷的组合物的方法。所公开的涂料组合物包括必须的纳米颗粒。

[0012] DE 10 2012 022731公开了具有高耐化学性的高耐磨抗石灰层(anti-lime layer)。

[0013] DE 10 2013 017217 A1公开了带涂层的光学模制品。

[0014] WO 2017/067666公开了一种用于生产经涂覆的轻金属基材,特别是铝基材的方法,包括以下步骤:a)将涂料组合物湿化学地(wet-chemically)施涂到轻金属基材和b)热固化涂料,其中该涂料组合物包含溶胶-凝胶材料(sol-gel material),必要时添加选自1,3-二羰化合物的络合剂。

[0015] 尽管这种现有技术的涂层系统已经取得了良好的效果,但在对此类涂层系统的各种不同要求方面仍有改进的空间:

[0016] 用于生产可用于涂层的涂层系统和方法必须适用于产生创意装饰性表面,以替代粉末涂层,特别是铝及其合金的阳极层。它们应该可以在没有预处理层或底漆的情况下进行应用,并且它们应该可以掩盖预处理操作的痕迹,例如打磨操作。对于特定的应用,材料应该对手汗和紫外线辐射稳定,并且应该具有高的划痕和磨损稳定性。还应该有很高的耐腐蚀性;应该可以在不丢失上述属性的基础上具有广泛的调色范围,并且必须确保高度的颜色均匀性。

[0017] 本发明令人惊讶地发现,一种包含特定无机-有机杂化材料的涂料组合物可以在很大程度上满足上述要求,所述特定无机-有机杂化材料(hybrid material)包含至少一种烷氧基钛。

[0018] 因此,本发明的一个主题是一种涂料组合物,其包含

[0019] I.一种无机-有机杂化材料,由如下组成制备

[0020] A1.一种或多种部分水解的式(Ia)的烷氧基硅烷,

[0021] $(R^1O)_nSiR^2_{3-n}R^3$ (Ia)

[0022] 其中:

[0023] R^1 是 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_{10} 芳基,

[0024] R^2 是 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烯基或 C_2 - C_4 -炔基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳烷基或 C_6 - C_{10} 烷芳基,

[0025] R^3 是环氧官能团,且

[0026] n 为1、2或3;

[0027] A2.任选的一种或多种部分水解的式(Ib)的烷氧基硅烷,

[0028] $(R^4O)_nSiR^5_{4-n}$ (Ib)

[0029] 其中:

- [0030] R^4 是 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基,
- [0031] R^5 是 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_4 烯基或 C_2 - C_4 炔基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳烷基或 C_6 - C_{10} 烷芳基,所述基团任选地被一个或多个,优选一个氨基取代,和
- [0032] n 为1、2、3或4;
- [0033] B1一种或多种式(IIa)的金属醇盐,
- [0034] $Ti(OR^6)_4$ (IIa)
- [0035] 其中:
- [0036] R^6 是 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基;
- [0037] B2任选一种或多种式(IIb)的金属醇盐,
- [0038] $M^{+(4-m)}(OR^7)_{4-m}$ (IIb)
- [0039] 其中:
- [0040] M 是主族或过渡族3或4的金属,除Ti外,其 $EN < 1.5$,
- [0041] R^7 是 C_1 - C_6 烷基,或 C_6 - C_{10} 芳基,并且
- [0042] m 为0或1,优选为1,
- [0043] 其中A1和A2组分中的Si与B1组分中Ti的摩尔比为1-20:1;
- [0044] C.一种或多种低聚醇或聚合多元醇
- [0045] D.一种或多种封闭的、任选改性的多异氰酸酯;和
- [0046] E.任选的一种或多种具有一个或多个,优选至少两个游离环氧基团的单体、低聚物和/或聚合物;
- [0047] II.任选的一种或多种着色剂和
- [0048] III.任选的一种或多种助剂。
- [0049] 本发明的另一个主题是一种用于生产涂层基材的方法,包括以下步骤:
- [0050] a) 将本发明的涂料组合物湿化学地施涂到基材上,和
- [0051] b) 热固化涂料组合物。
- [0052] 本发明的另一个主题是本发明的涂料组合物用于涂覆基材的用途,优选用于涂覆金属、玻璃和塑料基材,更优选轻金属基材,更特别是铝基材的用途。
- [0053] 同样,本发明的主题是涂覆有本发明涂料组合物的基材,优选金属、玻璃和塑料基材,更优选轻金属基材,更特别是铝基材。
- [0054] 使用本发明的涂料组合物生产的涂层基材,尤其是装饰性金属、塑料和玻璃基材,将出色的视觉外观与非常好的耐腐蚀性、UV稳定性和抗划伤性结合在一起。
- [0055] 通过使用钛组分,可以实现烷氧基硅烷的高水解速率(例如,与使用铝醇盐相比)。由于钛的四价与铝的三价相比,可以在最终产品中实现更高的致密化。使用钛化合物的另一个效果是反应后的水含量较低和涂层的雾度较低。
- [0056] 因此,本发明扩展了以下的可能性:避免或替代昂贵的阳极氧化工艺、替代合金的使用以及铣削、铸造、压铸和片材的使用。此外,本发明的涂层材料的显着之处在于改进的工艺稳定性。
- [0057] 特别地,本发明可以获得具有以下性能特征的涂层:
- [0058] -附着力:横切(DIN EN ISO 2409)GT:0;
- [0059] -煮沸后测试的附着力:(在沸腾的DIN水中停留时间2小时)GT:1;

- [0060] -耐腐蚀性:NSS-Test (DIN EN ISO 9227) 240h;
- [0061] -紫外线老化:
- [0062] -SUN测试,内部 (DIN EN ISO 4892-2方法B6) 250小时;
- [0063] -SUN测试,外部 (DIN EN ISO 4892-2方法A2) 500小时;
- [0064] -耐磨性:
- [0065] -磨损测试 (DIN EN ISO 60068-2-70) 50 000次 $<20\text{mm}^2$;
- [0066] -手汗测试40 000次循环;
- [0067] -摩擦力计测试,用棉布成功进行20 000和50 000次循环 (没有失去光泽或颜色变化);
- [0068] -表面硬度:
- [0069] -耐刮擦性 (DIN EN ISO 1518):8到10N。
- [0070] 本发明的涂料组合物,即I.无机-有机杂化材料,II.任选一种或多种着色剂,和III.任选地,一种或多种助剂,可进一步包含稀释剂,其由合成产生的和源自部分水解的醇的部分组成,并且还任选地包含一种或多种进一步的稀释剂。本发明的涂料组合物优选由组分I至III以及稀释剂组成,所述稀释剂含有由合成产生的和源自部分水解的醇部分,以及任选地包含一种或多种另外的稀释剂。
- [0071] 无机-有机杂化材料是一种就地制备的嵌段预聚物(block prepolymer),由可水解的烷氧基硅烷缩合而成。其从以下组分获得:A1,一种或多种部分水解的式(Ia)的烷氧基硅烷;A2,任选一种或多种部分水解的式(Ib)的烷氧基硅烷;B1,一种或多种式(IIa)的金属醇盐;B2,任选一种或多种式(IIb)的金属醇盐;C,一种或多种低聚或聚合多元醇;D,一种或多种封闭的、任选改性的多异氰酸酯;和E,任选的一种或多种单体、低聚物和/或聚合物,其具有一个或多个,优选至少两个游离环氧基团。
- [0072] 组分A1
- [0073] 在部分水解的烷氧基硅烷的式(Ia)中,符号和数字优选具有以下定义:
- [0074] R^1 优选为甲基、乙基、丙基或丁基,后两个基团为直链或支链,优选为直链,更优选为甲基或乙基。
- [0075] n 优选为2或3,优选为3。
- [0076] R^2 优选是 C_1 - C_4 烷基,更特别是甲基或乙基。
- [0077] R^3 优选是环氧烷基,其烷基可以被一个或多个杂原子(如氧或氮)中断。烷基也可以被一个或多个取代基取代,例如羟基、氨基、羧基或芳基。烷基可以是直链的、支链的和/或环状的。优选的烷基在环氧乙烷环外含有1-20,特别是1-10个碳原子。更优选地烷基被氧原子中断。特别优选的环氧官能团是缩水甘油氧基丙基。
- [0078] 合适的环氧改性烷氧基硅烷的实例包括3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷,3,4-环氧丁基三甲氧基硅烷,3,4-环氧丁基三乙氧基硅烷,2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷,2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷,3-缩水甘油氧基丙基二甲基乙氧基硅烷,3-缩水甘油氧基丙基二甲基甲氧基硅烷,3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷和3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷。
- [0079] 本发明上下文中的“部分水解”表示未水解基团与水解基团的比率(即ROR比率)为0.33至0.8。

[0080] 部分水解的优选摩尔比如下:通式(Ia)的硅烷与水的比例通常为7.5:1-1:1.5,优选5:1-1:1,更优选地,该比例为1:1。

[0081] 部分水解可以用酸性或碱性催化或在中性介质中进行。优选酸性催化,在这种情况下使用一种或多种酸,实例为盐酸、硫酸、磷酸、硝酸和有机酸如乙酸。在一个优选的实施方案中,部分水解至少部分地用磷酸进行。用其生产的涂层的特点是具有高耐腐蚀性和没有变色和起泡的问题。

[0082] 环氧官能化基团在官能化烷氧基硅烷部分水解的条件下不水解。

[0083] 组分A1包含一种或多种,优选1、2或3,或1或2,更特别是1种式(Ia)的烷氧基硅烷。

[0084] 组分A2

[0085] 杂化材料包含任选的一种或多种式(Ib)的烷氧基硅烷作为组分A2。在一个优选实施方案中,杂化材料包含1、2、3、4或5种,更优选1至4种式(Ib)的烷氧基硅烷。在另一个优选的实施方案中,杂化材料不包含式(Ib)的(零)烷氧基硅烷。

[0086] 式(Ib)中的符号和数字优选具有以下定义:

[0087] R^4 优选为甲基、乙基、丙基或丁基,后两个基团为直链或支链,优选为直链,更优选为甲基或乙基。

[0088] R^5 是 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳烷基或 C_6 - C_{10} 烷芳基,所述基团任选被一个或多个,优选一个氨基取代。

[0089] n 优选为3或4。

[0090] R^4 更优选为甲基或乙基。

[0091] R^5 更优选为甲基、己基、苯基或3-氨基丙基。

[0092] n 更优选为3或4。

[0093] 特别优选的式(Ib)的烷氧基硅烷是四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0094] 如果使用式(Ib)的烷氧基硅烷,它们存在于与式(Ia)的烷氧基硅烷的混合物中,因此,对于部分水解,上述关于组分A1的陈述仍然适用。在这种情况下,上述摩尔比是指式(Ia)和(Ib)的烷氧基硅烷的总和。

[0095] 通过添加组分A2的烷氧基硅烷,可以有利地增加本发明涂料组合物中的无机部分。使用诸如己基三乙氧基硅烷和苯基三乙氧基硅烷之类的化合物会导致疏水性增加、腐蚀控制得到改善,并且在后一种情况下还可以提高紫外线稳定性。

[0096] 组分B1

[0097] 本发明的杂化材料的组分B1包含一种或多种式(IIa)的钛醇盐,

[0098] $Ti(OR^6)_4$ (IIa),

[0099] 其中 R^6 是 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基。

[0100] R^6 优选是 C_1 - C_6 烷基,更优选正丁基。

[0101] 组分A1和A2中的Si与组分B1中的Ti的摩尔比为1-20:1,优选3-10:1,更优选4-8:1,非常优选4.5-5.5:1。

[0102] 在组分B1中使用钛醇盐具有明显的效果,例如,可以将醇盐添加到系统中而无需另外使用稳定配体。对金属醇盐具有稳定作用的配体是已知的;这里,通常使用形成螯合物的配体。然而,本发明的一个特别优点是不需要将任何稳定剂,特别是不需要螯合剂添加到

涂料组合物中。

[0103] 因此,在一个优选的实施方案中,本发明的涂料组合物不包含络合剂以稳定式(IIa)和(IIb)的金属醇盐,更优选不包含螯合剂,特别优选不包含1,3-二羰基化合物。

[0104] 然而,如果要添加对金属醇盐具有稳定作用的络合剂,则特别适合的是1,3-二羰基化合物,例如 β -二酮和 β -酮酯。实例是乙酰乙酸乙酯,乙酰乙酸烯丙酯,甲基丙烯酰氧基乙基乙酰乙酸酯,3-乙酰基-6-三甲氧基甲硅烷基己烷-2-一,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮,乙酸丁酯,苯甲酰乙酸乙酯。优选的络合剂是 β -二酮和 β -酮酯,更优选乙酰丙酮(戊烷-2,4-二酮)和乙酰乙酸乙酯(3-氧代丁酸乙酯),尤其是乙酰乙酸乙酯。

[0105] 已证明,优选的式(IIa)和任选(IIb)的金属醇盐与络合剂的摩尔比为0.9:1.1,非常优选1:1。如果需要,金属醇盐络合物可优选在低温下制备,如在-10°C和0°C之间,更优选在0°C的冰浴中。优选在不存在空气的情况下将络合剂添加到金属醇盐的初始装料中。随后优选搅拌,搅拌时间优选8至48小时,特别优选24小时。

[0106] 组分B2

[0107] 杂化材料任选地包含一种或多种式(IIb)的金属醇盐作为组分B2。

[0108] 在一个优选实施方案中,杂化材料包含一种或多种,优选1、2或3种,更优选1或2种式(IIb)的金属醇盐。在另一个优选实施方案中,杂化材料不含式(IIb)的(零)金属醇盐。

[0109] 式(IIb)中的合适金属M是除Ti之外的化学元素周期表的主族和过渡族3和4的电负性<1.5(根据Pauling法)的金属;优选Al、Zr和B。特别优选Al。

[0110] 在式(IIb)中,n为0或1,优选为1。X优选为基团OR⁷。OR⁷优选为C₁₋₆烷氧基或C₆₋₁₀芳氧基。优选的基团OR⁷是甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。特别优选的是乙氧基和仲丁氧基。

[0111] 特别优选的式(IIb)化合物是铝醇盐,更特别是三仲丁醇铝(aluminium tri-sec-butylate, aluminium tri-sec-butanolate)。

[0112] 如果杂化材料包含式(IIb)的金属醇盐,则组分B1中的Ti与金属醇盐B2的摩尔比至少为1:1。

[0113] 关于向组分B2中的金属醇盐中添加络合剂的情况,上述组分B1中的相关陈述类似地适用,这意味着本发明的涂料组合物优选不含稳定络合剂,更优选不含螯合剂,特别优选不含1,3-二羰基化合物。

[0114] 组分C

[0115] 适合作为组分C的有低聚多元醇或聚合多元醇,例如聚乙烯醇(例如以Mowiol®品牌市售的)或其他具有游离OH基团的低聚物或聚合物,例如具有OH基团的聚酯和聚醚,或者是具有二醇或多元醇的聚丙烯酸酯作为醇组分。

[0116] 作为组分C,可以优选使用聚酯多元醇,聚醚多元醇,聚醚酯多元醇,聚碳酸酯多元醇,聚醚碳酸酯多元醇,聚丁二烯衍生物,基于聚硅氧烷的衍生物,及其上述的混合物。

[0117] 合适的聚酯多元醇可以是二醇以及任选的三醇和四醇以及二羧酸以及任选的三羧酸和四羧酸或羟基羧酸或内酯的缩聚物。代替游离的多元羧酸,也可以使用相应的多元羧酸酐或相应的低级醇的多元羧酸酯来制备聚酯。

[0118] 聚酯多元醇以常规方式通过具有4至16个碳原子的脂肪族和/或芳香族多元羧酸与具有2至12个碳原子的低分子量多元醇之间的缩聚反应制备,所述脂肪族和/或芳香族多

元羧酸也可以任选地是其酸酐,也可以任选地是其低分子量的酯,包括环酯。这里,合适的醇的实例是乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、聚亚烷基二醇如聚乙二醇,以及1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和异构体、新戊二醇或新戊二醇羟基新戊酸酯,或其混合物,优选1,6-己二醇及其异构体、1,4-丁二醇、新戊二醇和新戊二醇羟基新戊酸酯。此外,还可以使用多元醇,例如三羟甲基丙烷、甘油、赤藓糖醇、季戊四醇、三羟甲基苯或异氰脲酸三羟乙酯或它们的混合物。特别优选使用二醇,非常优选1,4-丁二醇和1,6-己二醇,非常优选1,6-己二醇。

[0119] 作为本发明的二羧酸,可以使用例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己烷二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基丁二酸、3,3-二乙基戊二酸和/或2,2-二甲基丁二酸。相应的酸酐也可以用作酸源。

[0120] 此外,也可以使用一元羧酸,例如苯甲酸和己烷羧酸。

[0121] 合适的化合物例如由Covestro公司以 **Desmophen®** 品牌市售的产品,尤其优选 **Desmophen®** D651 MDA/X,一种支链聚酯多元醇。另外优选的是 **Desmophen®** 1380 BT,一种三官能聚丙烯醚多元醇。

[0122] 基于整个涂料组合物,组分C的量通常为5-25重量%。

[0123] 在本发明的涂料组合物的制备中,低聚物或聚合物通常以稀释剂稀释,实例是一种或多种溶剂,例如醇、二醇、酯和/或芳族溶剂。优选的例子是二醇单醚乙酸酯,例如丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA,1-甲氧基-2-丙酯乙酸酯)。

[0124] 组分D

[0125] 适合作为本发明组分D的是阻断的多异氰酸酯(blocked polyisocyanate),其基于如1,4-二异氰酸丁二醇酯、1,6-二异氰酸六亚甲基酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯,异构双(4,4'-异氰酸环己基)甲烷(H12-MDI)或其具有任何所需异构体含量的混合物,亚环己基1,4-二异氰酸酯,4-异氰酸基甲基辛烷-1,8-二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯),亚苯基1,4-二异氰酸酯,甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI),亚萘基1,5-二异氰酸酯,二苯甲烷2,2'-和/或2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI),1,3-和/或1,4-双(2-异氰酸根基丙基-2-基)苯(TMXDI),1,3-双(异氰酸基甲基)苯(XDI),具有1至8个碳原子的烷基的2,6-二异氰酸基己酸烷基酯(赖氨酸二异氰酸酯),及其混合物。组分D的合适结构单元进一步包括改性物,例如含有脲基甲酸酯、脲二酮、氨基甲酸酯、异氰脲酸酯、缩二脲、亚氨基恶二嗪二酮或恶二嗪三酮结构的化合物,基于所述二异氰酸酯,以及多环化合物,例如聚合MDI(pMDI),以及所有这些化合物的组合。

[0126] 特别优选使用基于HDI和IPDI的阻断的二异氰酸酯。

[0127] 异氰酸酯基团被部分或全部阻断,因此不能直接与异氰酸酯反应性基团反应。这确保了反应仅在特定温度(阻断温度,blocking temperature)下发生。典型的阻断剂是现有技术已知的并且选择那些能在60和220℃之间的温度范围内(取决于化合物)从异氰酸酯基团裂解的阻断剂,然后二异氰酸酯才能与异氰酸酯反应性基团反应。典型的阻断剂的实例是己内酰胺、甲基乙基酮肟、吡唑例如3,5-二甲基-2-吡唑或1-吡唑、三唑例如1,2,4-三唑、二异丙胺、丙二酸二乙酯、二乙胺、苯酚或其衍生物或咪唑。

[0128] 相应的阻断异氰酸酯是可商购的,例如Covestro公司以**Desmodur®**市售的产品。特别优选的是基于异佛尔酮二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯的阻断多异氰酸酯,如Covestro公司市售的**Desmodur®**PL 340和350。

[0129] 优选的改性多异氰酸酯为脲二酮,实例如Evonik公司以**Vestagon®**商品名市售的产品。

[0130] 基于整个涂料组合物,组分D的量通常为5-20重量%。

[0131] 组分E

[0132] 作为组分E,杂化材料任选地包含一种或多种、优选一种、单体、低聚物和/或聚合物,其具有一个或多个、优选至少两个游离环氧基团。

[0133] 优选的E是二和三缩水甘油醚和酯。特别优选的是4,4'-异亚丙基二酚二缩水甘油醚(双酚A二缩水甘油醚BPADGE),1,2-环己烷二羧酸二缩水甘油酯,3,4-环氧环己基甲酯3,4-环氧环己烷羧酸酯,新戊二醇二缩水甘油醚,三羟甲基丙烷三缩水甘油醚和三(4-羟基苯基)甲烷三缩水甘油醚,特别是4,4'-异亚丙基二苯酚二缩水甘油醚。

[0134] 在一个优选实施例中,混合材料包含一种或多种,优选一种具有至少两个游离环氧基团的单体、低聚物和/或聚合物。在这种情况下,基于组分A1的量,组分E的量通常为5至25,优选10至20mol%。

[0135] 在进一步优选的实施方案中,混合材料,优选地整个涂料组合物,不包含具有一个或多个游离环氧基团的单体、低聚物或聚合物。

[0136] 在优选实施例中,本发明的杂化材料由如下组分制备:

[0137] A1.一种或多种(优选1种)部分水解的式(Ia)的烷氧基硅烷,优选3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷;

[0138] A2.一种或多种(优选2至5种)部分水解的式(Ib)的烷氧基硅烷;

[0139] B1.一种式(IIa)的金属醇盐,优选钛酸四正丁酯;

[0140] C.一种或多种(优选1种)低聚或聚合多元醇,优选含有羟基的支化聚酯和/或聚醚,更优选含有羟基的支化聚酯;

[0141] D.一种或多种(优选1种)封闭的、任选改性的多异氰酸酯,优选基于异佛尔酮二异氰酸酯的封闭脂肪族多异氰酸酯;和

[0142] E.任选一种或多种(优选1种)单体、低聚物和/或聚合物,其具有一个或多个,优选至少两个游离环氧基,优选二和/或三缩水甘油醚和/或酯,更优选4,4'-异亚丙基二苯酚二缩水甘油醚。

[0143] 这里,优选的实施方案是其中的组分E由一种或多种(优选1种)单体、低聚物和/或聚合物组成,所述单体、低聚物和/或聚合物具有一个或多个,优选至少两个游离环氧基团,优选二和/或三缩水甘油醚和/或酯,更优选4,4'-异亚丙基二苯酚二缩水甘油醚。

[0144] 另外优选的是所述实施方案中不含组分E的那些实施方案。

[0145] 在所述实施方案中,组分A2优选包含至少一种三烷氧基硅烷($n=3$),优选至少一种三烷氧基硅烷,其中 R^5 是 C_1-C_8 烷基,优选甲基或己基,苯基或3-氨基丙基,更优选至少三个不同的三烷氧基硅烷,其中 R^5 在每种情况下为 C_1-C_8 烷基,优选甲基或己基、苯基或3-氨基丙基。

[0146] 在另一个优选实施方案中,组分A2包含至少一种四烷氧基硅烷($n=4$),优选四乙

氧基硅烷;以及至少一种三烷氧基硅烷($n=3$),优选至少一种其中 R^5 为 C_1-C_8 烷基,优选甲基或己基、苯基或3-氨基丙基;更优选至少三种不同的三烷氧基硅烷,其中 R^5 在每种情况下为 C_1-C_8 烷基,优选甲基或己基、苯基或3-氨基丙基。

[0147] II. 着色剂

[0148] 除了杂化材料,本发明的涂料组合物任选地包含一种或多种着色剂。

[0149] 在一个优选的实施方案中,本发明的涂料组合物包含一种或多种,优选1至3种着色剂。

[0150] 在另一个优选的实施方案中,本发明的涂料组合物不含着色剂。

[0151] 为了在本发明的涂料组合物中实现不同颜色效果而添加的着色剂可以是颜料(有机和无机、有色无机离子或有色络合物、效果颜料)或可溶性染料。市场上存在的多种颜料代表性的示例是来自BASF SE公司产品,包括效果颜料Black OliveTM、基于云母的效果颜料、Dynacolor[®]珠光颜料、基于硼硅酸盐的Firemist[®]颜料、GlacierTM霜白颜料、Graphitan[®] black石墨颜料、Lumina[®]云母基效果颜料、Lumina[®]Royal云母基效果颜料、MagnaPearl[®]珠光颜料、Mearlin[®]珠光颜料、Mearlite[®]光泽颜料、Metasheen[®]真空金属化铝颜料、铝颜料浆,例如Hydrolan、Paliocrom[®]效果颜料、Paliocrom[®]Brilliant效果颜料、Santa FeTM颜色效果颜料或其他颜料,例如Chromaflow白色、彩色和金色颜料、Timrex KS4、Aerosil[®] 200和Iriodin[®] 299或包含Timrex[®]KS4, Aerosil[®] 200,云母效应颜料,例如Royal Gold 323,炭黑颜料,例如200PWD,炭黑颜料糊和光泽铜,例如Iriodin[®] 532。金属络合物染料,例如阴离子铬和偶氮染料的钴配合物。阳离子的例子如钠离子或取代的铵离子。取代的可溶性酞菁也属于这一类。

[0152] 有机偶氮颜料的例子是:单偶氮黄和单偶氮橙、萘酚、萘酚AS、偶氮色淀、苯并咪唑酮和有机金属络合物。

[0153] 有机多环颜料的例子是:酞菁,喹吖啶酮,花和派瑞农,硫靛,蒽醌,二恶嗪,异吲哚酮和异二氢吲哚,二酮吡咯并吡咯(DPP),三芳基碳菁和喹酞酮无机颜料的例子是:氧化铁、氧化铬绿、群青、普鲁士蓝、酞菁绿、各种混合金属氧化物钒酸铋、氧化锰(MnO)。染料的实例包括蒽醌染料、偶氮染料、二恶嗪染料、靛蓝染料、硝基和亚硝基染料、酞菁染料、硫化染料和三苯甲烷染料。具体实例是刚果红、甲基橙、罗丹明B或甲基红。

[0154] 50ml涂料溶液所需的着色剂取决于所需的颜色强度,范围为0.1-20g,优选1-15g,更优选2-12g。

[0155] 基于整个涂料组合物,着色剂II的量通常为0.1-40重量%。

[0156] III. 助剂(Adjuvant)

[0157] 本发明的涂料组合物任选地包含一种或多种助剂。

[0158] 在一个优选的实施方案中,本发明的涂料组合物包含一种或多种,优选1至10种助剂。在这种情况下,基于整个涂料组合物,助剂的量通常为0.1至10重量%,优选1至5重量%。

[0159] 在另一个优选的实施方案中,本发明的涂料组合物不含助剂。

[0160] 优选的助剂是一种或多种着色剂的分散剂以及用于调整流变学的添加剂,尤其是润湿助剂和流动控制助剂,例如由Byk公司以多种不同规格出售的那些。分散剂的一个例子

是Tego Dispers 670;流变学的添加剂的例子是Tego Glide 100。此外,为了提高UV稳定性,可以添加UV稳定剂,例如Eversorb 40、Eversorb 81和/或Eversorb 95。

[0161] 其他可能的助剂是纳米颗粒(例如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 ZnO 、 B_2O_3 、 ZrO_2 、滑石、云母),以产生机械和光学性能,其用量基于整个涂料组合物,可以是0.1-40重量%。

[0162] 除了源自部分水解、合成产生的醇部分,本发明的涂料组合物任选地包含一种或多种进一步的稀释剂。稀释剂(醇和任何其他稀释剂)的量,基于整个涂料组合物,通常为20-80重量%。

[0163] 本发明涂料组合物的各个组分通常已经在稀释剂中。例如,在本发明的涂料组合物的生产过程中,低聚物或聚合物通常在稀释剂中使用,所述的稀释剂例如一种或多种溶剂,例如醇、二醇、酯和/或芳族溶剂。优选的实例是二醇单醚乙酸酯,例如丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA,1-甲氧基-2-丙酯乙酸酯)。

[0164] 此外,为了生产涂料溶液,通常还将商业溶剂添加到由组分I至III组成的基础溶液中,以建立适当的粘度;这些商业溶剂如涂料技术手册中所述。这种溶剂的实例是脂肪醇、脂肪酯、含有烷氧基的醇如1-甲氧基-2-丙醇、酮,包括其取代物,例如乙酸丁酯或二甲苯或其混合物。

[0165] 每50ml涂料组合物中所述溶剂的添加量为5-200ml,优选10-100ml,更优选10-20ml。

[0166] 本发明的涂料组合物有利地以多个阶段生产。

[0167] 首先制备部分水解产物(即起始组分A1和任选的A2)。部分水解可以在酸性或碱性催化下或在中性介质中进行。优选酸性催化,在这种情况下使用一种或多种酸,例如盐酸、硫酸、磷酸、硝酸或有机酸如乙酸。在一个优选的实施方案中,所述部分水解至少部分地用磷酸进行。

[0168] 在一个优选的实施方案中,所述部分水解物通过将烷氧基硅烷(Ia和任选的Ib)与水的混合来制备,其中烷氧基硅烷(Ia和任选的Ib)与水的比例是7.5:1-1:1.5的摩尔比,优选5:1-1:1,更优选1:1的摩尔比,并剧烈搅拌(优选在室温下)。搅拌的时间优选8至16小时,更优选12小时。

[0169] 通过起始组分A1和任选A2与组分B1和任选的B2反应制备基础溶液。这通常在优选的-10℃和0℃之间的温度下通过混合进行,特别优选的是在0℃冰浴中。

[0170] 混合优选通过将组分B1和任选B2的金属醇盐溶液在搅拌下添加到烷氧基硅烷(A1和任选A2)的主要水解产物中,其中二者的摩尔比为0.1:1-1:1,优选0.2:1-0.7:1,更特别是0.3:1-0.6:1。

[0171] 搅拌时间即均匀混合的持续时间通常为1至3小时,优选1至2小时,更优选90分钟。

[0172] 为了使反应完全,向每50毫升反应溶液滴加3至100毫升,优选3至50毫升,更优选4至4.5毫升蒸馏水,再搅拌1至5小时,优选2小时(基础溶液)。

[0173] 向所得组分A1和任选A2与组分B1和任选B2的混合物中添加作为组分C的低聚多元醇或聚合多元醇,例如聚乙烯醇或聚酯醇。其中,烷氧基硅烷(Ia和任选的Ib)与多元醇的摩尔比通常为2:1-1:2。

[0174] 涂料组合物包含封闭的、任选改性的异氰酸酯作为组分D。通常在搅拌下将组分D添加到组分A、B和C的溶液中。

[0175] 这里,多元醇中的游离羟基与NCO基团的比例通常为5:1至1:1,优选2.5:1至1:1,更特别是1.2:1至1:1。

[0176] 任选地,所述混合物可以与作为组分E的一种或多种具有至少两个游离环氧基团的单体、低聚物和/或聚合物混合。

[0177] 反应通过随后的搅拌完成,通常搅拌时间为1至3小时。

[0178] 为了生产涂料溶液,通常还将商业溶剂作为稀释剂添加到基础溶液中,以获得适当的粘度;这些商业溶剂如涂料技术手册中所述。这种溶剂的实例是脂肪醇、脂肪酯、含有烷氧基的醇例如1-甲氧基-2-丙醇、酮,包括其取代物例如乙酸丁酯或二甲苯,或其混合物。

[0179] 每50ml涂料组合物所述稀释剂的添加量为5-200ml,优选10-100ml,更优选10-20ml。

[0180] 基础溶液还任选地与助剂III混合,助剂的实例是用于适应流变学的商业添加剂,尤其是润湿助剂和流动控制助剂。

[0181] 此外,为了实现各种颜色效果,基础溶液任选与着色剂II混合,例如颜料(有机和无机、有色无机离子或有色络合物、效果颜料)或可溶性染料。

[0182] 本发明的用于生产涂层基材的方法包括以下步骤:

[0183] a) 将本发明的涂料组合物湿化学地涂覆(coating)到基材上,和

[0184] b) 热固化(curing)涂料组合物。

[0185] 涂料组合物的湿化学涂敷(步骤a))可以通过本领域技术人员已知的常规湿化学涂覆(wet-chemical coating)技术进行,例如,喷涂、静电喷涂、浸渍、倾倒、旋涂、辊涂、铺展、刮涂或幕涂。也可以使用印刷方法,如丝网印刷(screen printing)。优先采用喷涂方式,例如,施加至光亮阳极氧化装饰条。

[0186] 施涂到基材上的涂料组合物通常在80至240℃、优选120至230℃、更优选150至220℃、非常优选180至210℃、更特别是170至190℃的温度下固化C(步骤b))。如果所述固化包括第一干燥步骤,该步骤通常在80至120℃的温度下进行,然后通常在160至240℃的温度下进行进一步固化。

[0187] 固化可以通过任何合适的供热方式(环境温度、红外辐射、微波辐射)来完成。在常规供热情况下,例如在烘箱中,固化时间为2至120分钟,更优选5至15分钟,更特别是12分钟(在180至210℃的温度下)。

[0188] 微波固化使用标准商业设备进行,固化时间一般为5-20分钟,更优选5-15分钟。

[0189] 对于阳极氧化表面,通常使用高达约160℃的温度和约1小时的固化时间。也可以任选地通过IR或NIR辐射进行热固结。

[0190] 通过本发明的方法获得的膜厚度通常在3至15 μm 的范围内。

[0191] 基材

[0192] 本发明的涂料组合物和本发明的方法用于在表面和基材上产生装饰性和保护性涂层。根据本发明,术语“基材”包括表面。优选的是金属、玻璃和塑料基材。特别优选的基材包括铝及其合金、阳极化铝、碳钢、钢及其合金、不锈钢、铜合金、黄铜合金和青铜。在另一个实施例中,基材也可以由玻璃或塑料制成。

[0193] 优选的基材是轻金属基材。本发明意义上的轻金属是密度低于5g/cm³的金属和合金。优选的是Al、Mg和Ti及其合金;特别优选的是Al及其合金,特别是具有元素Mn、Mg、Cu、

Si、Ni、Zn和Be的那些材料。铝合金的定义是根据EN 573-3/4。

[0194] 在另一个优选实施例中,基材是未经阳极氧化的铝基材。

[0195] 在另一个实施例中,基材是阳极化铝基材。

[0196] 涂覆有本发明涂料组合物的基材可以是半成品,例如板、片、管、棒或线、结构部件或成品。例如,它可用于工厂设备、工具、家用电器如熨斗、电气元件、开关、机器、车辆和飞机部件,尤其是汽车部件、行李箱物品如手提箱、外壳、生产设备、建筑饰面、热交换器或其部件。

[0197] 该涂料特别适用于金属基材,例如铝基材,例如电子设备的金属外壳、光学仪器的部件、车辆的内部和外部部件、机械工程和工厂建设中的部件、发动机、医疗器械的部件、家用电器部件、其他电器和涡轮机、家用电器、建筑饰面部件、电梯部件、输送装置部件、家具部件、把手、座椅部件,尤其是用于车辆和飞机的部件、花园用具、农业机械、配件、发动机部件和一般的生产性工厂的设备。此外,它们还可以应用于装饰领域,例如时尚首饰。

[0198] 本发明通过以下实施例进一步阐明,这些实施例对本发明不具有任何限制性作用。

实施例:

[0199] 示例1

[0200] 底漆(Basecoat):

[0201] 将244mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷与6.60g 1M磷酸一起搅拌并冷却至10℃。然后加入50mmol钛酸正丁酯(四正丁醇钛),搅拌并进一步冷却至10℃。滴加220mmol水后进一步搅拌。

[0202] 随后加入500mmol丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、191mmol含羟基支化聚酯(Desmophen D651 MPA/X)和51mmol基于异佛尔酮二异氰酸酯的阻断脂肪族多异氰酸酯(Desmodur PL340 BA/SN),随后搅拌。

[0203] 银色涂料的制作:

[0204] 将244mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷与6.60g 1M磷酸一起搅拌并冷却至10℃。然后加入50mmol钛酸正丁酯,搅拌并进一步冷却至10℃。滴加220mmol水后进一步搅拌。

[0205] 随后加入500mmol PGMEA、191mmol含羟基支化聚酯(Desmophen D651MPA/X)和51mmol基于异佛尔酮二异氰酸酯的阻断脂肪族多异氰酸酯(Desmodur PL340BA/SN),随后搅拌。再加入100.0g PGMEA、5.0g表面添加剂和流变添加剂(Tego Dispers 6700和Glide 100)、8.3g铝色浆(Hydrolan STAPA S2100)、20.8g珍珠母颜料(Magnapearl 3100)和8.0g黄白颜料糊,随后搅拌。

[0206] 来自实施例1的涂料组合物通过机器人喷涂施加到未阳极化的预清洁铝部件上。获得的薄膜厚度为12μm。涂层在160℃的温度下在强制通风烘箱中固化60分钟而不进行预干燥。获得的银色薄膜满足所需的要求。

[0207] 示例2

[0208] 底漆的制作:

[0209] 加入132mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和101mmol甲基三甲氧基硅烷、

31mmol四乙氧基硅烷、39mmol苯基三乙氧基硅烷和13mmol己基三甲氧基硅烷,加入5.79g 1M磷酸,搅拌混合并冷却至10℃。

[0210] 之后加入63mmol钛酸正丁酯,进一步搅拌并冷却至10℃。再向混合物中滴加463mmol水,进一步搅拌。随后添加624mmol PGMEA、104mmol含羟基支化聚酯(Desmophen D651 MPA/X)、28mmol基于异佛尔酮二异氰酸酯的阻断脂肪族多异氰酸酯(Desmodur PL340 BA/SN)、18mmol 4,4'-异亚丙基二苯酚二缩水甘油醚、10mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和5mmol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,然后搅拌混合物。

[0211] 青铜色涂料的生产:

[0212] 加入132mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和101mmol甲基三甲氧基硅烷、31mmol四乙氧基硅烷、39mmol苯基三乙氧基硅烷和13mmol己基三甲氧基硅烷,加入5.79g 1M磷酸,搅拌混合并冷却至10℃。

[0213] 之后加入63mmol钛酸正丁酯,进一步搅拌并冷却至10℃。再向混合物中滴加463mmol水,进一步搅拌。随后添加624mmol PGMEA、104mmol含羟基支化聚酯(Desmophen D651 MPA/X)、28mmol基于异佛尔酮二异氰酸酯的阻断脂肪族多异氰酸酯(Desmodur PL340 BA/SN)、18mmol 4,4'-异亚丙基二苯酚二缩水甘油醚、10mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和5mmol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,然后搅拌混合物。

[0214] 随后加入38.0g PGMEA、5.5g表面添加剂和流变添加剂(Tego Dispers 6700和Glide 100)、22.63g云母效应颜料(Royal Gold 323)、1.13g炭黑颜料(200PWD),随后搅拌混合物。

[0215] 示例3

[0216] 向103mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷中加入79mmol甲基三甲氧基硅烷、24mmol四乙氧基硅烷、31mmol苯基三乙氧基硅烷和11mmol己基三甲氧基硅烷、4.53g 1M磷酸,然后搅拌混合物并冷却至10℃。

[0217] 此后加入49mmol钛酸正丁酯,进一步搅拌并冷却至10℃。再向混合物中滴加363mmol水,随后搅拌。随后加入470mmol丙酮、282mmol异丙叉甘油、54.2g含羟基支化聚酯(Plusodur V730S)、66mmol基于异佛尔酮二异氰酸酯的阻断脂肪族多异氰酸酯(Desmodur PL340 BA/SN)、14mmol 4,4'-添加异亚丙基二苯酚二缩水甘油醚、8mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和4mmol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,进一步搅拌混合物。

[0218] 高光黑色涂料的生产:

[0219] 向103mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷中加入79mmol甲基三甲氧基硅烷、24mmol四乙氧基硅烷、31mmol苯基三乙氧基硅烷和11mmol己基三甲氧基硅烷、4.53g 1M磷酸,然后搅拌混合物并冷却至10℃。

[0220] 此后加入49mmol钛酸正丁酯,进一步搅拌并冷却至10℃。再向混合物中滴加363mmol水,随后搅拌。

[0221] 随后加入470mmol丙酮、282mmol异丙叉甘油、54.2g含羟基支化聚酯(Plusodur V730S)、66mmol基于异佛尔酮二异氰酸酯的阻断脂肪族多异氰酸酯(Desmodur PL340 BA/SN)、14mmol 4,4'-添加异亚丙基二苯酚二缩水甘油醚、8mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和4mmol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,进一步搅拌混合物。随后加入50.0克丙酮、69.0克异丙叉甘油、4.0克表面添加剂和流变添加剂(Tego Dispers 6700和Glide 100)以及

30.0克炭黑颜料糊,随后搅拌混合物。

[0222] 示例4

[0223] 向173mmol的3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷中加入133mmol的甲基三甲氧基硅烷、40mmol的四乙氧基硅烷、51mmol的苯基三乙氧基硅烷和18mmol的己基三甲氧基硅烷。再加入7.59g 1M磷酸,随后搅拌并冷却至10℃。此后加入82mmol钛酸正丁酯,进一步搅拌并冷却至10℃。再向混合物中滴加606mmol水,随后搅拌。

[0224] 随后加入434mmol PGMEA、19.33g三官能聚丙烯醚多元醇 (Desmophen D1380BT)、28mmol基于异佛尔酮二异氰酸酯的阻断脂肪族多异氰酸酯 (Desmodur PL340 BA/SN)、24mmol 4,4'-异亚丙基二苯酚二缩水甘油醚,14mmol 3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和7mmol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,进一步搅拌。