

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480015478.6

[51] Int. Cl.

C08J 7/04 (2006.01)
C09D 183/00 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
G02B 1/10 (2006.01)
B05B 7/20 (2006.01)
B05D 1/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 7 月 5 日

[11] 公开号 CN 1798797A

[22] 申请日 2004.5.24

[21] 申请号 200480015478.6

[30] 优先权

[32] 2003. 6. 5 [33] DE [31] 10325436.6

[86] 国际申请 PCT/EP2004/005557 2004.5.24

[87] 国际公布 WO2004/108801 德 2004.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.5

[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 P·比尔 P·卡佩伦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘维升 李连涛

权利要求书 3 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

不雾化的抗划伤层体系的生产方法

[57] 摘要

本发明涉及一种层体系的生产方法,该体系包括底材(S)、一层或多层抗划伤层(SR)和不雾化表层(T)。本发明还涉及根据所述方法生产的层体系以及所述体系的用途。

1、层体系的生产方法，该体系包括底材(S)、一层或多层抗划伤层(SR)和不雾化表层(T)，其特征在于：

5 a)往底材(S)上涂布一种或多种涂料组合物，其中，该一种或多种涂料组合物含有采用溶胶-凝胶法制备的以至少一种硅烷为基的缩聚物，和其至少部分固化，形成抗划伤层(SR)；

10 b)采用燃烧方法对上抗划伤层(SR)进行表面处理，同时通过把硅、铝、钛、锆、锡和/或铈化合物加到燃料气/空气混合物中制备不雾化表层(T)，该层基本上含有硅、铝、钛、钪、锆、锡和/或铈的氧化化合物。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于其中一种抗划伤层(SR)的涂料组合物是以甲基硅烷为基的缩聚物。

15 3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于其中一种抗划伤层(SR)的涂料组合物含有采用溶胶-凝胶法制备的缩聚物，它基本由 10-70 重量%硅溶胶和 30-90 重量%在含水/有机溶剂混合物中部分缩合的有机烷氧基硅烷组成。

20 4、根据权利要求1所述的方法，其特征在于其中抗划伤层(SR)的涂料组合物含有采用溶胶-凝胶法制备的缩聚物，该缩聚物是以至少一种在非可水解取代基上有环氧基的硅烷、任选地微粒和选自路易斯碱和钛、锆或铝的醇化物的固化催化剂为基的。

5、根据权利要求1所述的方法，其特征在于其中一种抗划伤层(SR)的涂料组合物是以至少一种甲硅烷基丙烯酸酯为基的缩聚物。

25 6、根据权利要求1所述的方法，其特征在于其中一种抗划伤层(SR)的涂料组合物含有甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 $\text{AlO}(\text{OH})$ 纳米微粒。

7、根据权利要求1所述的方法，其特征在于其中一种抗划伤层(SR)的涂料组合物是以至少一种多官能环状有机硅氧烷为基的缩聚物。

8、根据权利要求1所述的方法，其特征在于其中一种抗划伤层(SR)的涂料组合物是以有四个可水解基团的硅烷为基的缩聚物。

30 9、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于非雾化性质的表面处理是在抗划伤层(SR)完全固化后进行的。

10、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于

于在燃烧设备中进行表面处理。

11、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于以流过速度 1-20m/min 在燃烧流过设备中进行表面处理。

12、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于底材(S)是用塑料形成的。

13、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于形成抗划伤层(SR)的厚度是 0.1-30 μ m。

14、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于形成不雾化上表层(T)的厚度小于 1 μ m。

15 15、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于在底材(S)与抗划伤层(SR)形成底漆层(P)。

16、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于在涂布后，在温度 > 20℃ 下加热干燥和/或采用辐射干燥抗划伤层(SR)。

15 17、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于不雾化表层(T)的涂料组合物基本上含有硅和/或铝、钛、锆、锡、铈或铟的有机化合物。

18、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于为了制备不雾化表层(T)，使用特别容易蒸发的有机化合物或气溶胶。

19、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于硅化合物，特别是四烷氧基硅烷优选地用于制备不雾化表层(T)。

20 20、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的方法，其特征在于不雾化表层(T)的水接触角小于 40 度，表面张力的极性含量高于 20 %，优选地高于 30 %。

21、可根据权利要求 1-20 中任一项权利要求所述方法得到的层体系。

22、根据权利要求 21 所述的层体系在成形玻璃制品上形成透明的不雾化涂层中的用途。

30 23、根据权利要求 21 所述的层体系在成形热塑性塑料制品上形成不雾化涂层中的用途。

24、根据权利要求 23 所述的用途，其特征在于成形制品是透明的。

25、根据权利要求 23 所述的用途，其特征在于成形制品是由聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯或聚碳酸酯形成的。

26、根据权利要求 23 所述的用途，其特征在于成形制品是由聚碳酸酯形成的。

- 5 27、根据权利要求 22-26 中任一项权利要求所述成形制品作为汽车、温室、室内游泳池、视距仪、火车站、生产厂房、屋顶盖布、墙壁、灯罩、建筑物玻璃窗、光耦合器、护目镜、眼镜、地图、广告板、显示器、包装或各类运输设备风档玻璃的构成部分的用途。

不雾化的抗划伤层体系的生产方法

本发明涉及一种层体系的生产方法，该体系包括基材(S)、一层或多层抗划伤层(SR)和不雾化表层(T)，还涉及采用这种方法生产的层体系及其用途。

借助溶胶-凝胶法，通过醇盐类，主要是硅、铝、钛和锆醇盐类的控制性水解和缩合，有可能生产无机-有机混合材料。

采用这种方法建立一种无机网状物。还可以通过适当衍生硅酸酯加入有机基团，它们一方面可以用于官能化，另一方面可以用于形成确定的有机聚合物体系。因为有机和无机两种组分有大量可能的组合，还因为生产方法高度影响产品的性能，所以这种材料体系出现非常宽的变化范围。因此特别地，可以得到一些涂料体系，并按照这个体系非常不同的要求情况进行定制。

这样的涂料体系优选地用于提供具有抗划伤面漆的塑料和玻璃。在“抗划伤层制备”一节中更详细地描述这样的涂料组合物。

并不是所有这些涂层都是不雾化的。在本发明的范围内，“不雾化”应该理解是在 90℃ 水蒸汽中，涂布的成形物品在 10min 内不会因湿气冷凝而变得模糊不清。另外，涂布其上的水滴应该润湿成形物品，水接触角小于 40 度，优选地小于 20 度。

DE 199 52 040 A1 公开有特别耐磨的扩散障碍层体系的底材，该扩散障碍层体系包括一层以可水解环氧硅烷为基的硬基础层和一层安排在其上的表层。涂布以四乙氧基硅烷为基的涂料溶胶并使其固化可得到这种表层。

US 4 842 941 公开一种等离子体涂布方法，其中将硅氧烷漆涂布到底材上，把采用这种方法涂布的底材放到真空室中，并在真空中用氧等离子体活化涂布底材的表面。活化后，在高真空下，采用 CVD(化学蒸汽沉积)使用一种硅氧烷进行无水-化学或物理的保护涂布。采用这种方法在底材上形成高抗划伤性的氧化硅层。

尽管在两种情况下上表层主要含有氧化硅，但它们不是不雾化的。

由现有技术知道，通过涂布例如在 EP-A-149 182、EP-A-378 855、EP-A-374 516、JP-A-51-6193、JP-A-51-81877、US 4 994 318、JP-A-

07 053747、JP-A-03 050288、JP-A-60-245685、JP-A-60-096682 和 JP-A-58-029832 中描述的以硅溶胶为基的组合物，或通过涂布在 EP-A-0 111 8646、DE-A-0 312 9262 和 JP-A-200 3-01 2966 中提到的以有机亲水聚合物为基的组合物，可提供具有不雾化面漆的成形塑料制品。

采用这种方法提供有面漆的构件确实不雾化，但在极端条件，例如呈蒸汽形式的沸腾水或腐蚀性化学品下其抗划伤性和抗雾化性能寿命有限。

因此，本发明是以提供一种不雾化的抗划伤层体系生产方法这个目的为基础的，该体系包括底材(S)、一层或多层抗划伤层(SR)和不雾化表层(T)，它保证在抗划伤层(SR)与表层(T)之间有最佳的粘附作用，并且还适合于均匀涂布三维底材(S)。这个方法还应该可以消除制备抗划伤层(SR)与表层(T)的相互影响，并且保证一旦制备了抗划伤层(SR)，在数星期或数月储存期后还可以很容易涂布表层(T)而没有任何问题。

根据本发明，采用一种层体系生产方法，该体系包括底材(S)、一层或多层抗划伤层(SR)和不雾化表层(T)，通过下述步骤可以达到这个目的：

a)往底材(S)涂布一种或多种涂料组合物，该涂料组合物含有采用溶胶-凝胶法制备的以至少一种硅烷为基的缩聚物，以及其至少部分固化，形成抗划伤层(SR)；

b)采用燃烧方法对上抗划伤层(SR)进行表面处理，同时通过把硅、铝、钛、锆、锡和/或铈化合物加到燃料气/空气混合物中制备不雾化表层(T)，该层基本上含有硅、铝、钛、铟、锆、锡和/或铈的氧化物。

在涂布抗划伤层(SR)后，这种层体系也可以首先中间储存，然后在任何希望的时间点，可以按照步骤 b)首先进行表面处理和用表层(T)表面涂布。本发明的生产方法易于实施，且不贵。

根据本发明的一个优选实施方式，进行上抗划伤层(SR)表面处理，同时把硅、铝、钛、锆、锡和/或铈化合物加到燃料气/空气混合物中，在步骤(b)中通过燃烧制备不雾化表层(T)。

根据加入空气流中的有机前体或气溶胶计量混合原理，计量制备

不雾化表层(T)的添加剂。采用过程控制汽化或采用喷雾方法进行计量。合适的装置特别地是与在德国, Mönsheim 生产的 Arcogas GmbH Rötweig 24 FTS 系列控制装置联用的燃烧器 SMB22。可易蒸发的有机金属化合物, 特别是上述金属的醇化物或乙酸盐可以用作有机前体。

5 已证明硅四醇盐在这里是特别有利的。

注入空中流中并沉淀的金属氧化物纳米微粒的含水分散体首先适合于制备气溶胶。

与 US 5 008 148 描述的等离子体方法相比, 涂布这里要求保护的金属氧化物层容易得多, 成本低得多。US 5 008 148 描述了采用紫外
10 保护的低压等离子体方法涂布有金属氧化物层的聚碳酸酯或聚亚苯基硫醚制品。根据 US 5 008 148 生产的制品不是不雾化的。

在燃烧期间, 明火, 优选地其氧化性部分对成形塑料制品表面起作用。取决于待活化模塑制品的形状和重量, 作用时间约 2 秒通常就足够了。

15 经验表明, 空气含量稍微高于化学计量混合物(稍贫混合物)的混合调节物通常达到最成功的处理。对于火焰的氧化作用, 不但在燃烧过程中从外部带入的氧气, 而且最重要地在加入空气/煤气 (Luft-Gas) 混合物中含有的氧气都是重要的。

加入的空气/煤气 (Luft-Gas) 混合物对火焰特性有明显的影响,
20 因此使用“肥的”混合物(高煤气含量)得到的火焰与使用“瘦的”混合物(低煤气含量)得到的火焰正好一样不稳定。

混合调节物的标准预定值是下述的空气/煤气比:

空气与甲烷(天然气) $\geq 8: 1$

空气与丙烷(LPG) $\geq 25: 1$

25 空气与丁烷 $\geq 32: 1$ 。

除混合调节物外, 燃烧器调节和燃烧器距离对于有效燃烧也是决定性的。燃烧器输出功率会影响整个火焰特性(温度、离子分布、活性区大小)。随着燃烧器输出功率的变化, 火焰长度发生改变, 因此又得出燃烧器与产品间的距离。

30 燃烧器的输出功率通常用 kW 表示, 其输出功率与实际流动的煤气量(每分升)成正比。太低的输出功率导致低处理, 即表面能没有充分提高。在较高的输出功率下, 还建立起较高的离子浓度, 并且强化

其处理。太高的输出功率导致高材料温度，因此导致其表面的表层熔化。由燃烧后表面闪光或表面无光泽这个事实就可以看出其表层熔化。

操作速度和因此可能的接触时间通常由使用者决定，而燃烧器输出功率必要条件是由这个方法决定的。操作速度和燃烧器输出功率彼此应总是互相配合，达到在实验范围内最佳。

已证明以流过速度 1-20m/min，特别地 2-10 m/min 流过燃烧设备进行燃烧是特别有利的。

抗划伤层(SR)的粘附能随表面处理而增加，其结果是不雾化表层(T)达到非常好的粘附。不雾化表层(T)的水接触角小于 40 度，优选地小于 20 度，表层(T)的表面张力极性含量高于 20%，优选地高于 30%。

另外，在抗划伤层(SR)完全固化后进行表面处理是有利的。

抗划伤层(SR)的制备

在步骤(a)中把涂料组合物涂布到底材(S)上及其至少部分固化可以制备抗划伤层(SR)，这种涂料组合物含有缩聚物，该缩聚物是以至少一种硅烷为基的，并采用溶胶-凝胶法制备。在底材(S)上制备这样的抗划伤层(SR)原则上是本领域技术人员知道的。

选择用于涂布的底材(S)是不受限制的。这种涂料组合物优选地适合于涂布木材、纺织品、纸张、陶器、金属、玻璃、陶瓷和塑料，这里特别适合于涂布热塑性塑料，例如在 Becker/Braun, Kunststoffaschenbuch, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna 1992 年中描述的。这些涂料组合物是非常特别适合于涂布透明热塑性塑料，优选地聚碳酸酯。特别地，眼镜片、光学透镜、汽车风档玻璃和板可以涂布按照本发明得到的组合物。

形成抗划伤层(SR)的厚度优选地是 0.5-30 μ m。在底材(S)与抗划伤层(SR)之间还可以形成底漆层(P)。

采用溶胶-凝胶法制备的任何理想的硅烷基缩聚物可以作为抗划伤层(SR)的涂料组合物。特别合适的抗划伤层(SR)涂料组合物特别是：

- (1)甲基硅烷体系，
- (2)硅溶胶-改性的甲基硅烷体系，
- (3)硅溶胶-改性的甲硅烷基丙烯酸酯体系，
- (4)使用其它纳米微粒改性的甲硅烷基丙烯酸酯体系(特别是勃姆

石),

(5)环状有机硅氧烷体系, 以及

(6)使用纳米微粒改性的环氧硅烷体系。

下面将更详细地描述上述用于抗划伤层(SR)的涂料组合物。

5 (1) 甲基硅烷体系

例如可以使用以甲基硅烷为基的已知缩聚物作为抗划伤层(SR)涂料组合物。优选使用以甲基三烷氧基硅烷为基的缩聚物。例如, 可以采用下述方法涂布底材(S): 涂布得自至少一种甲基三烷氧基硅烷、含水有机溶剂和酸的混合物, 蒸去溶剂与在热的影响下使硅烷固化, 生成高交联的聚硅氧烷。甲基三烷氧基硅烷溶液优选地含有 60-80 重量 % 硅烷。快速水解的甲基三烷氧基硅烷是特别合适的, 如果烷氧基基团含有不多于四个碳原子时尤其能快速水解。使甲基三烷氧基硅烷的烷氧基基团水解可生成硅烷醇基团, 而这些硅烷醇基团缩合反应的合适催化剂特别是强无机酸, 例如硫酸和高氯酸。酸催化剂的浓度优选地是以硅烷计约 0.15 重量 %。含有甲基三烷氧基硅烷、水和酸的体系的合适无机溶剂是醇类, 例如甲醇、乙醇和异丙醇, 或醚醇类, 例如乙二醇。该混合物优选地含有每摩尔硅烷为 0.5-1 摩尔水。这样涂料组合物的制备、涂布和固化是本领域技术人员已知的, 例如明确引作参考的出版物 DE-A-2136001、DE-A-2113734 和 US 3 707 397 中描述过。

(2) 硅溶胶-改性的甲基硅烷体系

还可以使用以甲基硅烷和硅溶胶为基的缩聚物作为抗划伤层(SR)涂料组合物。特别合适的这类涂料组合物是采用溶胶-凝胶法制备的缩聚物, 它们是基本上由在含水/有机溶剂混合物中 10-70 重量 % 硅溶胶和 30-90 重量 % 部分缩合有机烷氧基硅烷组成的。特别合适的涂料组合物是在出版物 US 5 503 935 中描述的热固性的无底漆硅氧烷硬涂层组合物, 它们以重量计含有:

(A)100 份树脂固体, 呈在含水/有机溶剂中的硅氧烷分散体形式,

有 10-50 重量 % 固体, 基本上含有 10-70 重量 % 胶体二氧化硅和 30-90 重量 % 有机烷氧基硅烷的部分缩合物以及

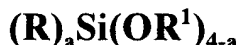
(B)1-15 份增黏剂, 它选自:

(i)丙烯酸化聚氨酯增黏剂, 它的 $\overline{M}_n$ 是 400-1500, 和选自丙烯

酸化聚氨酯和甲基丙烯酸化聚氨酯, 以及

(ii)有反应性或相互作用的位点的丙烯酸聚合物, 它的 $\overline{M}_n$ 是至少 1000。

在含水/有机溶剂中, 在制备热固性的无底漆硅氧烷硬涂层组合物时
5 时可以使用的有机烷氧基硅烷优选地是下式:

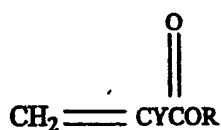


式中 R 是单价的 C_{1-6} 烷基, 特别是 C_{1-4} 烷基, R^1 是 R 基或氢, a 是从 0 直到 2 并包括 2 的整数。有机烷氧基硅烷优选地是上式的甲基三甲氧基硅烷、甲基三羟基硅烷或其混合物, 它们可以生成部分缩合物。

10 这样的热固性的无底漆硅氧烷硬涂层组合物的制备、性质和固化是本领域技术人员知道的, 并且例如在出版物 US 5 503 935 中已详细描述, 其内容在这里明确地引作参考。

以甲基硅烷和硅溶胶为基的缩聚物, 其分散在水/醇混合物中固体含量为 10-50 重量%, 也可以用作抗划伤层(SR)涂料组合物。分散在
15 这种混合物中的固体含有硅溶胶, 特别地其量 10-70 重量%, 和由有机三烷氧基硅烷衍生的部分缩合物, 优选地其量 30-90 重量%, 部分缩合物优选有式 $R'Si(OR)_3$, 式中 R' 选自有 1-3 个碳原子的烷基和有 6-13 个碳原子的芳基, 而 R 选自有 1-8 个碳原子的烷基和有 6-20 个碳原子的芳基。这种涂料组合物优选地有碱性 pH, 特别地 pH 为 7.1
20 至约 7.8, 可以使用在这种涂料组合物固化温度下挥发的碱达到这个 pH。这样的涂料组合物的制备、性质和固化是本领域技术人员知道的, 并且例如在出版物 US 4 624 870 中已详细描述, 其内容在这里明确地引作参考。

在出版物 US 4 624 870 中描述的上述涂料组合物通常与合适的底漆联用, 该底漆在底材(S)与抗划伤层(SR)之间形成中间层。合适的底漆组合物例如是聚丙烯酸酯底漆。合适的聚丙烯酸酯底漆是以聚丙烯酸、聚丙烯酸酯和下述通式单体共聚物为基的那些底漆:



30 式中 Y 代表 H、甲基或乙基, R 代表 C_{1-12} 烷基。聚丙烯酸酯树脂可

以是热塑性的或热固性的，并且优选地溶于溶剂中。例如可以使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在快速蒸发溶剂(例如丙二醇甲醚)与较慢蒸发溶剂(例如二丙酮醇)的溶剂混合物中的溶液作为丙烯酸酯类树脂溶液。特别合适的丙烯酸酯底漆溶液是热塑性的底漆组合物，它们含有：

5 (A) 聚丙烯酸树脂，以及

(B) 90-99 重量份有机溶剂混合物，它含有：

(i) 5-25 重量%大效力溶剂，其沸点是在标准条件下 150-200℃，其中(A)是自由溶解的，以及

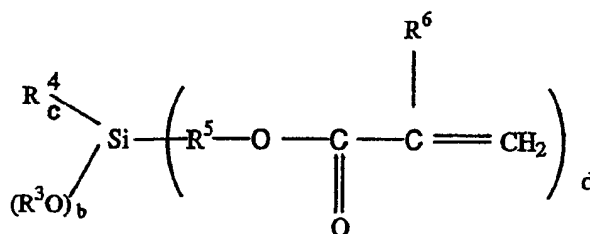
10 (ii) 75-95 重量%弱效力溶剂，其沸点是在标准条件下 90-150℃，其中(A)是溶解的。

最后提到的热塑性底漆组合物的制备、性质和干燥是本领域技术人员知道的，并且例如在出版物 US 5 041 313 中已详细描述，其内容在这里明确地引作参考。如前面已经提到的，底漆层排列在底材(S)与抗划伤层(SR)之间，用于促进两层之间的粘合。

15 例如在出版物 EP 0 570 165 A2、US 4 278 804、US 4 495 360、US 4 624 870、US 4 419 405、US 4 374 674 和 US 4 525 426 中描述了以甲基硅烷和硅溶胶为基的其它抗划伤层(SR)涂料组合物，其内容在这里明确地引作参考。

(3) 硅溶胶-改性的甲硅烷基丙烯酸酯体系

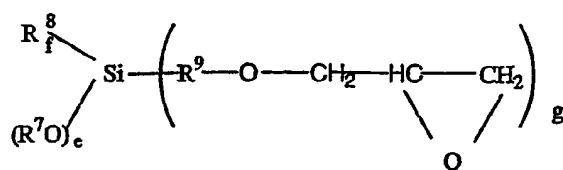
20 以甲硅烷基丙烯酸酯为基的缩聚物也可以用作抗划伤层(SR)涂料组合物。除了甲硅烷基丙烯酸酯外，这些涂料组合物优选地含有胶体硅土(硅溶胶)。可用的甲硅烷基丙烯酸酯特别地是下述通式的丙烯酰氧-官能的硅烷：



25

式中 R³ 和 R⁴ 是相同或不同的单价烃基，R⁵ 是有 2-8 个碳原子的二价烃基，R⁶ 代表氢或单价烃基，指标 b 是其值为 1-3 的整数，指标 c 是其值为 0-2 的整数，而指标 d 是其值为 (4-b-c) 的整数，或

下述通式缩水甘油氧基-官能的硅烷:



- 式中 R^7 和 R^8 是相同或不同的单价烃基, R^9 代表有 2-8 个碳原子的二价烃基, 指数 e 是其值为 1-3 的整数, 指数 f 是其值为 0-2 的整数, 而指数 g 是其值为 $(4-e-f)$ 的整数, 及其混合物。丙烯酰氧-官能的硅烷和缩水甘油氧基-官能硅烷的制备和性质在原则上是本领域技术人员知道的, 例如在 DE 31 26 662 描述过, 其内容这里明确地引作参考。特别合适的丙烯酰氧-官能硅烷例如是 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧乙基三甲氧基硅烷、2-丙烯酰氧乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧乙基三乙氧基硅烷和 2-丙烯酰氧乙基三乙氧基硅烷。特别合适的缩水甘油氧基-官能硅烷例如是 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-缩水甘油氧基乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和 2-缩水甘油氧基乙基三乙氧基硅烷。DE 31 26 662 A1 也描述了这些化合物。这些涂料组合物可以含有其它的丙烯酸酯化合物, 特别是羟基丙烯酸酯, 以作为其它的组分。可以使用的其它丙烯酸酯化合物例如是丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 3-羟基丙酯、甲基丙烯酸 3-羟基丙酯、丙烯酸 2-羟基-3-甲基丙烯酰氧丙酯、丙烯酸 2-羟基-3-丙烯酰氧丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基-3-甲基丙烯酰氧丙酯, 二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四氢糠基甲基丙烯酸酯和二丙烯酸 1,6-己二酯。这类特别优选的涂料组合物是其中含有 100 重量份胶体硅土、5-500 重量份甲硅烷基丙烯酸酯和 10-500 重量份其它丙烯酸酯的那些涂料组合物。与催化量的光引发剂联用时, 在涂布到底材(S)后, 可以采用紫外辐射使这样的涂料组合物固化, 形成抗划伤层(SR), 如 DE 31 26 662 A1 所描述的。这些涂料组合物还可以含有通常的添加剂。US 5 990 188 描述的抗划伤涂料可以采用辐照方法进行固化, 该涂料除了上述组分外还可以含

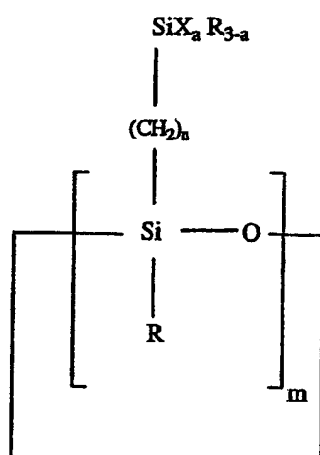
有紫外吸收剂，例如三嗪或二苄基间苯二酚衍生物，这些涂料也是特别合适的。在 US 5 468 789、US 5 466 491、US 5 318 850、US 5 242 719 和 US 4 455 205 中描述了以甲硅烷基丙烯酸酯和硅溶胶为基的其它涂料组合物，其内容在这里明确地引作参考。

5 (4) 使用其它纳米微粒改性的甲硅烷基丙烯酸酯体系

含有纳米级 $\text{AlO}(\text{OH})$ 微粒，特别是纳米级勃姆石微粒作为其它组分的以甲硅烷基丙烯酸酯为基的缩聚物也可以用作涂料组合物。例如在出版物 WO 98/51747 A1、WO 00/14149 A1、DE-A-197 46 885、US 5 716 697 和 WO 98/04604 A1 中描述了这样的涂料组合物，其内容在这里明确地引作参考。在涂布到底材(S)后，通过加入光引发剂，可以采用紫外辐射使这些涂料组合物固化，形成抗划伤层(SR)。

(5) 环状有机硅氧烷体系

以多官能的环状有机硅氧烷为基的缩聚物也可以用作抗划伤层(SR)涂料组合物。可用的这样多官能环状有机硅氧烷特别地是下式的那些化合物：



式中 $m=3-6$ ，优选地 3-4， $n=2-10$ ，优选地 2-5，特别优选地是 2， $R=\text{C}_1-\text{C}_8$ -烷基和/或 C_6-C_{14} -芳基，优选地 C_1-C_2 -烷基，其中该分子中 n 和 R 可以是相同或不同的，优选地是相同的，并且其中其它的基具有下述的意义：

(A) $X = \text{卤素}$ ，即 Cl 、 Br 、 I 和 F ，优选地是 Cl 时， $a = 1-3$ ，或 $X = \text{OR}'$ 、 OH 时， $a = 1-2$ ，其中 $R' = \text{C}_1-\text{C}_8$ -烷基，优选地 C_1-C_2 -烷基，或

(B) $X = (\text{OSiR}_2)_p[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_a\text{R}_{3-a}]$, 并且 $a=1-3$, 其中在该分子内 a 可以是相同或不同的, 优选地是相同的,

$p=0-10$, 优选地 $p=0$, 以及

$Y=\text{卤素、OR'、OH}$, 优选地 Cl、OR'、OH , 并且 $\text{R}' = \text{C}_1\text{-C}_8\text{-烷基}$, 优选地 $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-烷基}$, 或

(C) $X = (\text{OSiR}_2)_p[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-a}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_a\text{R}_{3-a}]_a]$, 并且 $a=1-3$, 其中在该分子内 a 可以是相同或不同的, 优选地是相同的, $p=0-10$, 优选地 $p=0$, 以及

$Y=\text{卤素、OR'、OH}$, 优选地 Cl、OR'、OH , 并且 $\text{R}' = \text{C}_1\text{-C}_8\text{-烷基}$, 优选地 $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-烷基}$ 。

$n=2$ 、 $m=4$ 、 $\text{R}=\text{甲基和 } X=\text{OH、OR'}$, 并且 $\text{R}' = \text{甲基、乙基以及 } a=1$ 的化合物是特别合适的。这样的多官能环状有机硅氧烷的制备和性质及其在抗划伤涂料组合物中的用途在原则上是本领域技术人员知道的, 并且例如在出版物 DE 196 03 241 C1 中描述过, 其内容在这里明确地引作参考。例如在出版物 WO 98/52992、DE 197 11 650、WO 98/25274 和 WO 98/38251 中描述了以环状有机硅氧烷为基的其它涂料组合物, 其内容在这里明确地引作参考。

(6) 使用纳米微粒改性的环氧硅烷体系

以可水解的有环氧基团的硅烷为基的缩聚物作为抗划伤层(SR)涂料组合物也是适合的。优选的抗划伤层(SR)是将含有缩聚物的涂料组合物固化而能得到的那些抗划伤层(SR), 所述的缩聚物是采用溶胶-凝胶法制备的, 并且是以至少一种在非可水解取代基上有环氧基团的硅烷和任选地选自路易斯碱和钛、锆和铝醇化物的固化催化剂为基的。例如在 DE 43 38 361 A1 中描述了这样抗划伤层(SR)的制备和性质。

以环氧硅烷和纳米微粒为基的优选抗划伤层涂料组合物是那些组合物, 它们含有:

-硅化合物(A), 它有至少一个采用水解不能离去的基, 该基直接与 Si 键合并含有环氧基,

-颗粒物质(B),

-Si、Ti、Zr、B、Sn 或 V 的可水解化合物(C), 以及优选地, 附加地

-Ti、Zr 或 Al 的可水解化合物(D)。

这样的涂料组合物得到了与材料粘附得特别好的高抗划伤涂层。

下面将更详细地解释化合物(A)至(D)。化合物(A)至(D)不仅可以含在抗划伤层(SR)组合物中,而且还可以用作表层(T)组合物中的一种或多种附加组分。

5 硅化合物(A)

硅化合物(A)是有2个或3个,优选地3个可水解基和1个或2个,优选地1个非可水解基的硅化合物。在两个非可水解基中,仅一个或至少一个非水解基有环氧基。

可水解基的实例是卤素(F、Cl、Br和I,特别是Cl和Br)、烷氧基(特别是C₁₋₄烷氧基,例如像甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、异-丙氧基和n-丁氧基、异-丁氧基、仲-丁氧基和叔-丁氧基)、芳氧基(特别是C₆₋₁₀芳氧基,例如苯氧基)、酰氧基(特别是C₁₋₄酰氧基,例如像乙酰基和丙酰氧基)和烷基羰基(例如乙酰基)。特别优选的可水解基是烷氧基基团,尤其是甲氧基和乙氧基。

15 无环氧基的非可水解基实例是氢、烷基,特别是C₁₋₄烷基(例如像甲基、乙基、丙基和丁基)、烯基(特别是C₂₋₄烯基,例如像乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基和丁烯基)、炔基(特别是C₂₋₄炔基,例如像乙炔基和丙炔基)和芳基,特别是C₆₋₁₀芳基(例如像苯基和萘基),刚提到的基团可能任选地有一个或多个取代基,例如像卤素和烷氧基。在这一点上也可以提到甲基丙烯基-和甲基丙烯酰氧基丙基。

有环氧基的非可水解基实例特别是有缩水甘油基或缩水甘油氧基的那些非可水解基。

例如在EP-A-195 493第8和9页中可以看到本发明可以利用的硅化合物(A)具体实例。

25 本发明特别优选的硅化合物(A)是下述通式的硅化合物:



式中R基是相同或不同的(优选地相同的),代表可水解基团(优选地C₁₋₄烷氧基,特别是甲氧基和乙氧基),R'代表缩水甘油基-或缩水甘油氧基-(C₁₋₂₀)-烯基,特别是β-缩水甘油氧基乙基-、γ-缩水甘油氧基丙基-、δ-缩水甘油氧基丁基-、ε-缩水甘油氧基戊基-、ω-缩水甘油氧基己基-、ω-缩水甘油氧基辛基-、ω-缩水甘油氧基壬基-、ω-缩水甘油氧基癸基-和ω-缩水甘油氧基十二烷基-和2-(3,4-环氧-环己基)-乙基。

根据本发明, γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(下面缩写为 GPTS)是特别优选使用的, 这是因为其易得性。

颗粒物(B)

颗粒物(B)是 Si、Al 和 B 和过渡金属(优选地 Ti、Zr 和 Ce)的氧化物、水合氧化物、氮化物或碳化物, 其粒度范围是 1-100nm, 优选地 2-50nm, 特别优选地 5-20nm 以及它们的混合物。这些物质能以粉末状形式使用, 但优选地以溶胶形式使用(特别地酸-稳定的溶胶)。优选的颗粒物是勃姆石、 SiO_2 、 CeO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 和 TiO_2 。纳米级勃姆石微粒是特别优选的。从市场上可得到呈粉末状的颗粒物, 并且从现有技术中也知道其(酸-稳定的)溶胶的制备方法。在本文上下文中, 而且还提到下面给出的制备实施例。例如在德国专利申请 DE-A-43 34 639 中描述了使用胍丙酸稳定纳米级氮化钛的原理。

pH 范围为 2.5-3.5, 优选地 2.8-3.2 的勃姆石溶胶是特别优选使用的, 例如将勃姆石粉末悬浮于稀 HCl 中可以得到这种勃姆石溶胶。

纳米级微粒的变化通常伴随着相应物质折射率的改变。因此, 例如用 CeO_2 、 ZnO 或 TiO_2 微粒代替勃姆石微粒致使其物质具有更高的折射率, 这种折射率还能由高折射组分的体积和根据 Lorentz-Lorenz 方程式和矩阵得到。

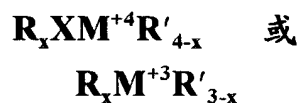
如已提到的, 二氧化铈可以用作微粒物质。其物质的粒度范围优选地是 1-100nm, 优选地 2-50nm, 特别优选地 5-20nm。这种物质能以粉末形式使用, 但优选地以溶胶形式(特别地酸-稳定的溶胶)使用。呈溶胶或粉末形式的颗粒氧化铈可从市场上获得, 由现有技术也知道其(酸-稳定的)溶胶的制备方法。

在抗划伤层(SR)组合物中化合物(B)的使用量优选地是以抗划伤层(SR)涂料组合物的固体含量计 3-60 重量%。

可水解的化合物(C)

除了硅化合物外, Si、Ti、Zr、Al、B、Sn 或 V 元素的其它水解化合物也用于制备抗划伤层涂料组合物, 并且优选地与一种或多种硅化合物(S)一起进行水解。

化合物(C)是下述通式的 Si、Ti、Zr、B、Sn 或 V 的化合物:

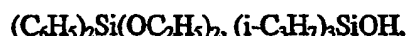


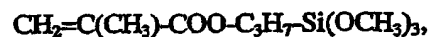
其中 M 代表 a) Si^{+4} 、 Ti^{+4} 、 Zr^{+4} 、 Sn^{+4} ，或 b) Al^{+3} 、 B^{+3} 或 $(\text{VO})^{+3}$ ，R 代表可水解基，R'代表非可水解基，而 x 可以是 1-4(在四价金属原子 M 情况下(情况 a))，和 1-3(在三价金属原子 M 情况下(情况 b))。如果在化合物(C)中有几个基 R 和/或 R'，在每种情况下这些基是相同或不同的。优选地，x 大于 1，即化合物(C)有至少一个，优选地几个可水解基。

可水解基的实例是卤素(F、Cl、Br 和 I，特别是 Cl 和 Br)、烷氧基(特别是 C_{1-4} 烷氧基，例如像甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、异-丙氧基和 n-丁氧基、异-丁氧基、仲-丁氧基和叔-丁氧基)、芳氧基(特别是 C_{6-10} 芳氧基，例如苯氧基)、酰氧基(特别是 C_{1-4} 酰氧基，例如像乙酸基和丙酰氧基)和烷基羰基(例如乙酰基)。特别优选的可水解基是烷氧基基团，尤其是甲氧基和乙氧基。

非可水解基实例是氢、烷基，特别是 C_{1-4} 烷基(例如像甲基、乙基、丙基和 n-丁基、异-丁基、仲-丁基和叔-丁基)、烯基(特别是 C_{2-4} 烯基，例如像乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基和丁烯基)、炔基(特别是 C_{2-4} 炔基，例如像乙炔基和丙炔基)和芳基(特别是 C_{6-10} 芳基，例如像苯基和萘基)，刚提到的基团可任选地有一个或多个取代基，例如像卤素和烷氧基。在这一点上也可以提到甲基丙烯基-和甲基丙烯酸基丙基。

除了在表层组合物中含有的式 I 化合物实例外，可以列举下述优选化合物(C)实例：





特别优选地使用 SiR_4 类型化合物，其中 R 基可以是相同或不同的，它代表可水解基团，优选地有 1-4 个碳原子的烷氧基，特别是甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、异-丙氧基、n-丁氧基、异-丁氧基、仲-丁氧基或叔-丁氧基。

正如可以看到的，这些化合物(C)(特别是硅化合物)也可以有非可水解基，它们含有 C-C 双键或三键。如果这样的化合物与硅化合物(A)一起(或甚至代替硅化合物(A))使用，还可以把单体(优选地含有环氧基或羟基)，例如像甲基(丙烯酸酯)加到该组合物中(这些单体自然也可以有两个或两个以上同样类型的官能团，例如像有机多元醇的聚(甲基)丙烯酸酯；还可能使用有机聚环氧化物)。在热或光化学法诱发固化相应组合物期间，除了建立有机改性的无机基体外，还进行了有机类的聚合作用，结果是提高了交联密度，因此也提高了相应涂层和成形制品的硬度。

在抗划伤层(SR)组合物中化合物(C)使用量优选地是每摩尔硅化合物(A)为 0.2-1.2 摩尔。

可水解化合物(D)

可水解化合物(D)是具有下述通式的 Ti、Zr 或 Al 的化合物：



式中 M 代表 Ti、Zr 或 Al， R''' 基可以是相同或不同的，代表可水解基团，n 是 4(M=Ti、Zr)或 3(M=Al)。

该可水解基团实例是卤素(F、Cl、Br 和 I，特别是 Cl 和 Br)、烷氧基(特别是 C_{1-6} 烷氧基，例如像甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、异-丙氧基和 n-丁氧基、异-丁氧基、仲-丁氧基或叔-丁氧基、n-戊氧基、n-

己氧基)、芳氧基(特别是 C_{6-10} 芳氧基, 例如苯氧基)、酰氧基(特别是 C_{1-4} 酰氧基, 例如像乙酸基和丙酰氧基)和烷基羰基(例如乙酰基), 或 C_{1-6} 烷氧基- C_{2-3} 烷基, 即由 C_{1-6} 烷基乙二醇或 C_{1-6} 烷基丙二醇衍生的基团, 其中烷氧基具有如前面指出的同样意义。

- 5 特别优选地, M 是铝, R''' 是乙醇化物、仲-丁醇化物、n-丙醇化物或 n-丁氧基乙醇化物。

在抗划伤层(SR)组合物中化合物(D)使用量优选地是每摩尔硅化合物(A)为 0.23-0.68 摩尔。

- 10 为了使抗划伤层涂料组合物达到更好的亲水特性, 还可以任选使用路易斯碱(E)作为催化剂。

还可以任选附加地使用可水解的硅化合物(F), 它有至少一个非可水解基, 还有 5-30 个直接与碳原子键合的氟原子, 而这些碳原子被至少两个 Si 原子分开。使用这样的氟化硅烷还附带地使相应的涂层具有疏水的防垢性能。

- 15 可以采用下面更详细描述的方法制备抗划伤层(SR)组合物, 其中让具有 pH 范围 2.0-6.5, 优选地 2.5-4.0 的物质(B)溶胶与其它组分混合物进行反应。

- 20 甚至更优选地, 采用也是下面确定的方法制备它们, 其中把如在前面确定的溶胶分两份加到(A)和(C)的混合物中, 同时优选地保持特定的温度, 并且在(B)的两份之间加入(D), 优选地也是在特定温度下加入。

在含水溶液中, 每摩尔可水解基团优选地使用约 1/2 摩尔水, 使用酸催化剂(优选地在室温下), 任选地可以让可水解硅化合物(A)与化合物(C)一起进行预水解。这种预水解优选使用盐酸作为催化剂。

- 25 将颗粒物质(B)优选地悬浮于水中, 把 pH 调节到 2.0-6.5, 优选地 2.5-4.0。这种酸化优选使用盐酸。如果使用勃姆石作为颗粒物质(B), 在这些条件生成透明的溶胶。

- 30 让化合物(C)与化合物(A)进行混合。然后添加第一份如前面所述的悬浮颗粒物质(B)。优选地, 其量选择使得其中含有的水足以使化合物(A)和(C)进行半化学计量水解。这个量是总量的 10-70 重量%, 优选地 20-50 重量%。

这种反应进行时稍微放热。在第一个放热反应完成后, 通过加热

把温度调节到约 28-35℃, 优选地约 30-32℃, 直到反应开始, 并达到内部温度高于 25℃, 优选地高于 30℃, 甚至更优选地高于 35℃。加完第一份物质(B)后, 让这个温度再保持 0.5-3 小时, 优选地 1.5-2.5 小时, 然后将混合物冷却到约 0℃。然后, 优选地在温度 0℃下缓慢加入
5 剩余物质(B)。此后, 在约 0℃缓慢加入化合物(D), 并任选地加入路易斯碱(E), 优选地也是在加入第一份物质(B)后加入它们。然后, 让温度在 0℃再保持 0.5-3 小时, 优选地 1.5-2.5 小时, 再加入第二份物质(B)。此后, 在温度约 0℃下缓慢加入剩余物质(B)。滴加的溶液就在加入反应器之前优选在这里预冷却到约 10℃。

10 在约 0℃下缓慢加入第二份化合物(B)后, 优选地移走冷却器, 因此不用另外加热而让反应混合物缓慢温热到温度高于 15℃(直到室温)。

在任何理想的制备阶段可以任选添加惰性溶剂或溶剂混合物, 以调节抗划伤层组合物的流变学性质。这些溶剂优选地是在描述表层组
15 合物时提到的溶剂。

抗划伤层组合物可以含有在描述表层组合物时提到的通常添加剂。

在表面干燥, 优选地在 50-200℃, 更优选地在 70-180℃, 特别在 110-130℃加热干燥后, 可以涂布抗划伤层组合物并进行固化。在这些
20 条件下的固化时间应该少于 120min, 优选地少于 90 min, 特别地少于 60 min。

固化抗划伤层(SR)的层厚度应该是 0.5-30μm, 优选地 1-20μm, 特别地 2-10μm。

在抗划伤层(SR)与不雾化表层(T)之间制备其它作为中间层的高抗
25 划伤层(SSR)

如果希望的话, 往已表面处理的抗划伤层(SR)上涂布含溶剂的以硅烷为基的涂料组合物并使其固化, 制备高抗划伤层(SSR)。

高抗划伤层(SSR)的涂料组合物例如可以是四乙氧基硅烷(TEOS)和缩水甘油氧基丙基-三甲氧基硅烷(GPTS)的涂料溶胶(由 DE 199 52
30 040 A1 已知)。在 HCl-酸性水溶液中, 使用乙醇作为溶剂, 通过使 TEOS 预水解和缩合制备出这种涂料溶胶。然后, 把 GPTS 搅拌到以这种方式预水解的 TEOS 中, 该溶胶在加热的同时搅拌一段时间。在 DE 102

45 729、DE 102 45 725 和 DE 102 52 421 中描述了其它方案。

实施例 1

在搅拌的同时，把 354.5g(3.0mol)n-丁氧基乙醇滴加到 246.3g(1.0mol)三-仲-丁醇化铝中，在其期间将温度升到约 45℃。在冷却后，铝酸盐溶液应该储存在密闭的容器中。

预先把 1239g 0.1N HCl 加到该容器中。在搅拌下加入 123.9g(1.92mol)勃姆石(Condea 公司的 Disperal Sol P3®)。此后，这种混合物在室温下搅拌 1 小时。为了分离固体杂质，用低-通过过滤器过滤其溶液。

10 让 787.8g(3.33mol)GPTS(γ -缩水甘油氧基丙基-三甲氧基硅烷)与 608.3g(2.92mol)TEOS(四乙氧基硅烷)进行混合，该混合物搅拌 10min。在约 2min 内往这种混合物添加 214.6g 勃姆石溶胶。添加后几分钟，将溶胶加热至约 28-30℃，而在约 20 min 后还是透明的。这种混合物然后在 35℃搅拌约 2 小时，接着冷却到约 0℃。

15 然后，在 0℃±2℃加入 600.8g 如上所述制备的 Al(OEtOBu)₃ 的仲丁醇溶液，它含有 1.0mol Al(OEtOBu)₃。加完后，这种混合物再在约 0℃搅拌 2 小时，也在 0℃±2℃下加入剩余的勃姆石溶胶。无须加热，在约 3 小时内把得到的反应混合物温热到室温。加入 Byk 公司的 Byk®306 作为流平剂。这种混合物经过滤得到的漆(Lack)储存在 + 20 4℃下。

实施例 2

预先把 GPTS 和 TEOS 加入容器中并进行混合。在搅拌下，缓慢倒入半化学计量预水解硅烷所需要量的勃姆石分散体(与实施例 1 类似制备的)。这种反应混合物然后在室温下搅拌 2 小时。然后，借助低温恒温器把这种溶液冷却到 0℃。然后，通过滴液漏斗滴加三丁氧基乙醇化铝。在加入铝酸盐后，再在 0℃下搅拌混合物 1 小时。此后，加入剩余的勃姆石分散体，同时用低温恒温器进行冷却。在室温下搅拌 15min 后，加入二氧化铈和作为流平剂的 Byk®306。

加料量

TEOS	62.50 g (0.3 Mol)
GPTS	263.34 g (1 Mol)
勃姆石	5.53 g
0.1N 盐酸	59.18 g
二氧化锆分散体(20 重量%, 在 2.5 重量% 乙酸中)	257.14 g
半化学计量预水解的勃姆石分散体	41.38 g
三丁氧基乙醇化铝	113.57 g (0.3 Mol)

实施例 3(底漆)

根据专利申请 EP-A-1282 673, 在室温下将 6g Araldit PZ 3962 和 1.3g Araldit PZ 3980 溶于 139.88g 二丙酮醇中, 制备出这种底漆溶液。

实施例 4

将 203g 甲基三甲氧基硅烷与 1.25g 冰醋酸进行混合。为了将 SiO₂ 含量调节到 30 重量%, 用 41.5g 去离子水稀释 125.5g Ludox[®]AS(DuPont 公司的铵稳定胶体硅溶胶, 40% SiO₂, 硅酸盐微粒直径约 22nm, pH 为 9.2)。在搅拌下, 把这种物质加到酸化甲基三甲氧基硅烷中。这种溶液再在室温下搅拌 16-18 小时, 然后, 加入异丙醇/n-丁醇(重量比 1: 1)溶剂混合物。最后, 加入 32g 紫外吸收剂 4-[γ-(三-(甲氧基/乙氧基)甲硅烷基)丙氧基]-2-羟基苯甲酮。这种混合物再在室温下搅拌两星期。这种组合物的固体含量是以固体组分计 20 重量%, 含有 11 重量% 紫外吸收剂。这种涂料组合物在室温下的粘度是约 5cSt。

为了加速缩聚反应, 在涂布前均匀地混合 0.2 重量% 乙酸四丁基铵。

实施例 5(底漆)

3.0 份聚甲基丙烯酸甲酯(DuPont 公司的 Elvacite[®]2041)与 15 份二丙酮醇和 85 份丙二醇单甲醚进行混合, 这种混合物在 70℃下搅拌两小时直到组分完全溶解。然后把 0.5 份 BASF 公司, Ludwigshafen 的紫外吸收剂 Uvinol N 539(氰基丙烯酸酯)也加到这种溶液中。

实施例 6

把 0.4 重量% 硅氧烷流平剂和 0.3 重量% 丙烯酸酯多元醇

(Acrylatpolyols) (即 Racine, Wisconsin, S.C.Johnson Wax Company 的 Joncryl 587(M_n 4 300))搅拌到实施例 4 制备的涂料溶胶中。为了加速缩聚反应,如实施例 4 一样,在涂布前均匀地混合 0.2 重量%乙酸四-n-丁基铵。

5 试验试样的制备

使用 Klöckner 公司的注塑机 FH160,采用注塑法由聚碳酸酯 (Bayer AG 的 Makrolon 3130[®]和 Makrolon AL 2647[®])生产尺寸 100×150×3.2mm 的板。聚碳酸酯颗粒在加工前在循环空气干燥箱在 120℃干燥十二小时,达到残留水含量小于 0.01%。熔化温度是 300℃。
10 模具在 90℃下加热。关闭压力是 770 巴,保持压力是 700 巴。注塑操作的总循环时间是 48.5 秒。

Makrolon 3130 是紫外-稳定的双酚 A 聚碳酸酯,其平均分子量 M_w (重均)约 31 000g/mol。Makrolon AL 2647 也是双酚 A 聚碳酸酯,含有紫外稳定剂、脱模剂和热稳定剂的添加剂包。它的平均分子量 M_w
15 约 26 500g/mol。

使用抗划伤涂料体系涂布聚碳酸酯板

使用得到的涂料组合物按照如下生产试样块:

使用异丙醇清洁聚碳酸酯注塑板,任选地采用流涂方式(Fluten)涂底漆溶液。

20 这种底漆溶液进行表面干燥,在实施例 3 的底漆情况下,然后在 130℃进行热处理半个小时。

涂底漆的聚碳酸酯板再流涂抗划伤涂料组合物(实施例 1、2、4)。实施例 6 的抗划伤涂料组合物省去了涂底漆。在空气中脱尘干燥的蒸发时间在 23℃与 53%相对空气湿度下是 30min。脱尘干燥的板在 130
25 ℃烘箱中加热 30-60min,然后冷却到室温。

不雾化表层的应用

在进行固化后,涂布板在室温下储存两天。此后,通过以 Arcotec, Mönsheim, Germany 公司的 FTS 401 设备的燃烧来涂覆这种不雾化表层。带速是 20m/min,空气量是 120,煤气量是 5.5l/min。FTS
30 201D/99900017 设备组合用于硅化作用。

涂布板的检测

在室温下储存两天后,测定了这些板的下述表面性能:

-根据 DIN EN 828 测定表面张力和水接触角，

-根据在 “ Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendungen auf die Untersuchung der Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren ” in Farbe und Lack, 77. Jahrgang, Nr. 10, 1971, 997 页及以下中的方程式(8)测定表面张力的

5 极性含量，

-模型温室效应，

-蒸汽试验

模型温室效应

10 将涂布聚碳酸酯板以涂布面向下按角度 60°固定到模型温室顶上，使得可以通过观察液滴的形成比较漫流作用（wasserspreitende Wirkung）。在模型温室中以热源蒸发水，这样调节温度为 50℃，空气湿度为 100%。

15 这些板在这些条件下保持 6 小时，然后在干燥加热烘箱中在 40℃加热 4 小时。然后重复在模型温室中和在加热烘箱中的程序，一直交替进行，直到漫流作用消失(通过在板上形成液滴而可以看到这种作用)。将出现形成液滴之前的循环数指定作为非雾化层寿命的标准。

蒸汽试验(100℃)

20 作为另一个试验进行了蒸汽试验。在这个试验中，涂布的聚碳酸酯板暴露于 100℃的热封闭蒸汽气氛下。观察漫流作用消失和首先形成液滴的时间。

所有根据本发明制备的非雾化层甚至在 3 小时后仍有这种功能。

评价结果列于表 1。

表 1

实施例序 号	底漆	抗划伤漆	燃烧通过 ^{a)}	不雾化表层				
				添加 ^{b)}	水接触角	温室循环	表面张力	极性含量
7	实施例 5	实施例 4	0	无	>70°	0	27 mN/m	12%
8	实施例 5	实施例 4	1	TEOS	<10°	>80	66 mN/m	44%
9	实施例 5	实施例 4	2	TEOS	<10°	>80	66 mN/m	44%
10	实施例 5	实施例 4	3	TEOS	<10°	>80	66 mN/m	44%
11	实施例 5	实施例 4	2	无	<20°	0	66 mN/m	42%
12	实施例 3	实施例 2	0	无	>70°	0	34 mN/m	15%
13	实施例 3	实施例 2	1	TEOS	<10°	14	65 mN/m	46%
14	实施例 3	实施例 2	2	TEOS	<10°	14	65 mN/m	47%
15	实施例 3	实施例 2	3	TEOS	<10°	30	65 mN/m	48%
16	实施例 3	实施例 2	2	无	<20°	1	52 mN/m	35%