

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480024028.3

[51] Int. Cl.

*C08G 18/40 (2006.01)*

*C08G 18/72 (2006.01)*

*C08G 18/80 (2006.01)*

*C08L 33/10 (2006.01)*

*C08L 67/02 (2006.01)*

*C09D 175/04 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374478C

[51] Int. Cl. (续)

*C09D 133/10 (2006.01)*

*C09D 167/02 (2006.01)*

[22] 申请日 2004.7.10

[21] 申请号 200480024028.3

[30] 优先权

[32] 2003.8.2 [33] DE [31] 10335491.3

[86] 国际申请 PCT/EP2004/007636 2004.7.10

[87] 国际公布 WO2005/016985 德 2005.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.21

[73] 专利权人 巴斯福涂料股份公司

地址 德国明斯特

[72] 发明人 G·克莱因 U·勒克拉特

J·尼曼 U·波特 A·布罗塞特

K·韦梅尔特 A·施梅林

[56] 参考文献

CN1078981A 1993.12.1

WO0244237A 2002.6.6

CN1200130A 1998.11.25

CN1046740C 1999.11.24

CN1278277A 2000.12.27

审查员 陈辉

[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

代理人 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

热固化性透明涂覆材料及其制备和用途

[57] 摘要

热固化性透明涂覆材料, 在每一种情况下以 (A)、(B)、(C) 和 (D) 为基础, 包括: (A) 10 - 40wt% 的数均分子量为 1,000 - 6,000 道尔顿、玻璃化转变温度为 -15 至 +70℃ 和羟值为 80 - 200mgKOH/g 的(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物, (B) 10 - 40wt% 的数均分子量为 800 - 6,000 道尔顿、羟值为 80 - 200mgKOH/g 和酸值为 1 - 50mgKOH/g 的聚酯, 以聚酯为基础, 其包括 30 - 70wt% 的环脂族结构单元, (C) 10 - 40wt% 的封端多异氰酸酯, 其中封端多异氰酸酯基团连接在增韧结构单元上, 作为三维网状结构的一部分, 该增韧结构单元降低它的玻璃化转变温度, 和 (D) 10 - 40wt% 的封端多异氰酸酯, 其中封端多异氰酸酯基团连接在硬化结构单元上, 作为三维网状结构的一部分, 该硬化结构单元增加它的玻璃化转变温度; 其制备与用途。

1、热固化性透明涂覆材料，在每一种情况下以(A)、(B)、(C)和(D)为基础计，包括：

(A) 10-40wt%的至少一种数均分子量为1,000-6,000道尔顿、玻璃化转变温度为-15至+70℃和羟值为80-200 mg KOH/g的(甲基)丙烯酸酯聚合物，

(B) 10-40wt%的至少一种数均分子量为800-6,000道尔顿、羟值为80-200 mg KOH/g和酸值为1-50mg KOH/g的聚酯，以聚酯为基础，其包括30-70wt%的环脂族结构单元，

(C) 10-40wt%的至少一种封端多异氰酸酯，其中封端多异氰酸酯基团连接在至少一个增韧结构单元上，作为三维网状结构的组成部分，该增韧结构单元降低网状结构的玻璃化转变温度，和

(D) 10-40wt%的至少一种封端多异氰酸酯，其中至少一个封端多异氰酸酯基团连接在至少一个硬化结构单元上，作为三维网状结构的组成部分，该硬化结构单元增加网状结构的玻璃化转变温度。

2、如权利要求1所述的涂覆材料，其特征为以(A)、(B)、(C)和(D)为基础，包含10-35wt%的(A)。

3、如权利要求1或2所述的涂覆材料，其特征为以(A)、(B)、(C)和(D)为基础，包含10-35wt%的(B)。

4、如权利要求1或2所述的涂覆材料，其特征为以(A)、(B)、(C)和(D)为基础，包含10-35wt%的(C)。

5、如权利要求1或2所述的涂覆材料，其特征为以(A)、(B)、(C)和(D)为基础，包含10-35wt%的(D)。

6、如权利要求1或2所述的涂覆材料，其特征为(A)具有1,000-5,000道尔顿的数均分子量。

7、如权利要求1或2所述的涂覆材料，其特征为(A)具有-15至+60℃的玻璃化转变温度。

8、如权利要求1或2所述的涂覆材料，其特征为(A)具有100

- 180mg KOH/g 的羟值。

9、如权利要求 1 或 2 所述的涂覆材料，其特征为 (B) 具有 1,000 - 5,500 道尔顿的数均分子量。

10、如权利要求 1 或 2 所述的涂覆材料，其特征为 (B) 具有 100 - 180mg KOH/g 的羟值。

11、如权利要求 1 或 2 所述的涂覆材料，其特征为 (B) 具有 3 - 25mg KOH/g 的酸值。

12、如权利要求 1 或 2 所述的涂覆材料，其特征为，以 (B) 为基础，(B) 包含 40 - 60wt% 的环脂族结构单元。

13、如权利要求 1 或 2 所述的涂覆材料，其特征为 (C) 的增韧结构单元是选自二价脂族烃基团和二价含杂原子的脂族烃基团的增韧链段。

14、如权利要求 13 所述的涂覆材料，其特征为增韧结构单元是六亚甲基基团。

15、如权利要求 1 或 2 所述的涂覆材料，其特征为 (D) 的硬化结构单元选自二价和多价环脂族基团。

16、如权利要求 15 所述的涂覆材料，其特征为环脂族基团是异佛尔酮基团。

17、如权利要求 1 所述的涂覆材料，其中多异氰酸酯 (C) 和 (D) 的封端剂选自酚、内酰胺、活性亚甲基化合物、醇、硫醇、酰胺、酰亚胺、胺、咪唑、脲、氨基甲酸酯、亚胺、脞、亚硫酸盐、异脲脲酸酯和取代吡唑及三唑。

18、如权利要求 17 所述的涂覆材料，其特征为多异氰酸酯 (C) 用取代吡唑进行封端。

19、如权利要求 17 或 18 所述的涂覆材料，其特征为多异氰酸酯 (D) 用脞进行封端。

20、如权利要求 1 或 2 所述的涂覆材料，其特征为，其由 (A)、(B)、(C) 和 (D) 以及至少一种添加剂 (E) 组成。

21、制备如权利要求 1 - 20 中任一项所述的可热固化的透明涂覆

材料的方法，其通过混合组分（A）、（B）、（C）和（D），以及非必要的（E）并均化得到的混合物而进行。

22、如权利要求 1-20 中任一项所述的可热固化的透明涂覆材料用于通过卷材涂覆法生产透明涂层的用途。

## 热固化性透明涂覆材料及其制备和用途

本发明涉及一种新的热固化性透明涂覆材料。本发明还涉及一种制备热固化透明涂覆材料的新方法。本发明另外涉及通过卷材涂覆法将该新的热固化透明涂覆材料用于生产透明涂层的用途。

现代汽车，尤其是顶级汽车，具有彩色和/或美饰（effect）多层漆体系（Lackierungen）。已知，这些体系包括电泳涂漆层、二道底漆层、抗碎石底漆层或功能涂层、彩色和/或美饰底漆层以及清漆层。利用所谓的湿对湿技术生产多层漆体系，其中施加清漆层到干燥的但是还未固化的底漆层上，然后至少将底漆层与清漆层一起受热固化。该方法也可以包括电泳涂漆层和二道底漆层、抗碎石底漆层或功能涂层的生产。

该彩色和/或美饰多层漆体系要求具有所谓的汽车用质量。根据欧洲专利 EP 0 352 298 B1，第 15 页 42 行到第 17 页 14 行，这意味着所涉及的多层漆体系具有：

- （1）高的光泽，
- （2）高的映像清晰度（DOI，即映像反射清晰度），
- （3）高的和均匀的遮盖力，
- （4）均匀的干层厚度，
- （5）高的耐汽油性，
- （6）高的耐溶剂性，
- （7）高的耐酸性，
- （8）高的硬度，
- （9）高的耐磨性，
- （10）高的耐擦伤性，
- （11）高的抗冲击强度，
- （12）高的涂层间粘结性和对基质的粘结性，以及

(13) 高的老化稳定性和 UV 稳定性。

其它重要的技术性能包括

(14) 高的耐冷凝水性,

(15) 没有雾浊倾向, 以及

(16) 对树脂和鸟粪便的高稳定性。

清漆层尤其以下列重要的技术性能为特征:

(1) 光泽,

(2) 映像清晰度 (DOI, 即映像反射清晰度),

(5) 耐汽油性,

(6) 耐溶剂性,

(7) 耐酸性,

(8) 硬度,

(9) 耐磨性,

(10) 耐擦伤性,

(13) 老化稳定性和 UV 稳定性。

(14) 耐冷凝水性,

(15) 耐雾浊性, 以及

(16) 对树脂和鸟粪便的稳定性。

因此, 对清漆层的质量提出特别严格的要求。

但是, 对生产这些清漆层的清漆材料的技术性能也有特殊的要求。

首先, 它们必须保证清漆层处于必需的质量, 没有问题并具有突出的重复性, 和它们必须是可以简单并以突出的重复方式进行制备的。

通过上述方法的多层漆体系的生产是在汽车制造商的车间生产线上进行的并需要高的生态学、工艺学和设备方面的花费, 引起生产成本的重要部分。

因此汽车工业尽力用已经油漆成汽车颜色的部分代替车体部分, 如引擎罩、后阻力板或车门。

但是, 该工艺的最基本的要求是可以通过卷材涂覆法生产相应的涂布带材, 和在油漆状态下通过成型技术, 尤其通过深拉, 由汽车制

造商或由外部附装部件制造商，使相应的涂布带材形成需要的形式。

卷材涂覆法理解为用于以液体涂覆材料进行金属带（“带材”）的辊涂（Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 纽约, 1998, 第 617 页, “辊涂”），以及偶尔喷涂和流涂的特殊形式。它是连续工艺，即所有操作过程如清洗、预处理、油漆和固化等都是在一个装置中一个操作工序内进行的。示意性地，卷材涂覆法包括的步骤如下：在带材清洗和脱脂后，接下来是多步化学预处理，包括随后的钝化、漂洗和干燥。冷却后，使用两个或三个辊，通常由逆转辊涂技术将液体涂覆材料涂覆到一侧或两侧。在很短的蒸发时间后，涂布的涂层在 180 - 260℃ 的温度下受热固化 20 - 60 秒。对于多层漆体系的生产，重复涂覆和固化。带材涂覆设备的速度高达 250m/min（Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 纽约, 1998, 第 55 页, “卷材涂覆法”）。

将此本质上有利的方法转移到汽车领域的尝试迄今为止基本上都失败了的原因是：到此为止使用的清漆材料即使在变形前也不具有要求的汽车用质量。尤其，由于涂覆的带材具有肉眼可见的辊的纹理，因此不可能再现汽车工业要求的色调和光学效果以及必备的光泽和光学综合外观。

而且，在卷材涂覆法中，通常使用以聚酯作为粘合剂和三聚氰胺树脂作为交联剂为基础的清漆材料。由于它们的优良的润湿性和优良的流平性，这些清漆材料有优良的加工性能。尽管由它们生产的涂层非常柔韧并使它们可以非常好地变形，但是它们不能满足在耐化学性和老化稳定性方面要求的汽车用质量。

以（甲基）丙烯酸酯（共）聚合物作为粘合剂和封端的多异氰酸酯作为交联剂为基础的清漆材料尽管通常得到了高的汽车用质量的清漆层，尤其涉及光泽、硬度和耐化学性方面。只能借助于加入添加剂获得清漆材料的最佳流平性和最佳老化稳定性和映像清晰度。由于清漆层较低的柔韧性，该清漆材料在卷材涂覆法中不能使用。

为了也在卷材涂覆法中利用以（甲基）丙烯酸酯（共）聚合物和

封端多异氰酸酯为基础的清漆材料的优点，以及由它们生产的清漆层的优点，德国专利申请 DE 100 59 853 A 1 提出了一种清漆材料，包括：

(1) 10 - 70wt%羟值为 100 - 250 的丙烯酸酯基聚合物的无水溶液，

(2) 10 - 70wt%玻璃化转变温度为 20 - 40℃的氟改性的聚合物的无水溶液，

(3) 20 - 60wt%至少一种封端的脂族或环脂族多异氰酸酯，

其中组分(1)对组分(2)的重量比率不超过1和以粘合剂含量为基础，组分(1)、(2)和(3)的总和为100%。

该已知的涂覆材料尽管得到了在光泽、硬度、柔韧性和耐化学性方面具有汽车用质量的透明涂层。但是，由于相对较差的润湿性和相对较差的流平性，该已知的涂覆材料没有良好的加工性能。由它们生产的涂层具有本质上的缺点，即包括大量的氟化合物。但是，已知在旧车循环中，尤其当车体是由铝制成时，氟会引起大量问题。而且，该涂层难以涂覆，这会引起汽车修理涂漆的大量问题。还有，氟化合物相对较贵，这使得涂覆材料和由它们生产的涂层从经济观点说缺少吸引力。

本发明的一个目的是提供新的热固化透明涂覆材料，其不再具有现有技术的缺点而代之以没有有机氟化合物，因此由其生产的涂覆基材，尤其是铝基的汽车车身，可以毫无问题的被再循环。该新的热固化透明涂覆材料还应该具有特别好的润湿性和特别好的流平性和因此应该具有特别好的加工性能。此外，它应该能够使用较便宜的组分进行制备，因此，不仅从技术观点而且从经济观点，它都是有利的。

该新的热固化透明涂覆材料应该可以简单地制备并可以在卷材涂覆法中有利地应用，在带材上形成透明的，尤其是清澈(clear)的涂层，尤其在光泽、表面光滑性、映像清晰度、硬度、老化稳定性和耐化学性方面具有汽车用质量。

该新的透明的，尤其是清澈的涂层还应该具有非常好的可涂覆性，

因此它们可以非常好地进行修理涂漆。

即使在它们的成型加工之后，预涂覆的带材应该继续具有汽车用质量，因此涂覆的成型部件作为外部附装部件可以安装在相应涂覆的较大的单元，尤其是相应涂覆的汽车车身内，尤其在相互邻接的边缘区域内，不会使视觉差异不利地明显。

因此，本发明提供新型的热固化透明涂覆材料，在每一种情况下，以(A)、(B)、(C)和(D)为基础，包括：

(A) 10-40wt%的至少一种数均分子量为1,000-6,000道尔顿、玻璃化转变温度为-15至+70℃和羟值为80-200 mg KOH/g的(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物，

(B) 10-40wt%的至少一种数均分子量为800-6,000道尔顿、羟值为80-200 mg KOH/g和酸值为1-50mg KOH/g的聚酯，以聚酯为基础，其包括30-70wt%的环脂族结构单元，

(C) 10-40wt%的至少一种封端多异氰酸酯，其中封端多异氰酸酯基团连接在至少一个增韧结构单元上，作为三维网状结构的组成部分，该增韧结构单元降低网状结构的玻璃化转变温度，和

(D) 10-40wt%的至少一种封端多异氰酸酯，其中至少一个封端多异氰酸酯基团连接在至少一个硬化结构单元上，作为三维网状结构的组成部分，该硬化结构单元增加网状结构的玻璃化转变温度。

该新型热固化性透明涂覆材料以下称作“本发明的涂覆材料”。

本发明进一步提供通过混合组分(A)、(B)、(C)和(D)以及如果需要，至少一种添加剂(E)并均化得到的混合物，制备本发明的涂覆材料的新方法。

用于制备本发明的涂覆材料的新方法以下称为“本发明的制备方法”。

本发明进一步提供本发明的涂覆材料用于通过卷材涂覆法生产透明涂层的新用途。

本发明的涂覆材料的新用途以下称为“依据本发明的用途”。

根据现有技术，令人惊奇和对熟练的技术人员不可预料的是，通

过本发明所基于的材料、本发明的制备方法和依据本发明的用途可以完成本发明所基于的目标。

特别令人惊奇的是，本发明的涂覆材料不再具有现有技术的缺点而代之以没有有机氟化合物，因此由其生产的涂覆基材，尤其铝基的汽车车身可以毫无问题的被再循环。

而且，该新型热固化透明涂覆材料呈现出特别好的润湿性和特别好的流平性和因此具有特别好的加工性能。它还能够由较便宜的成分进行制备，因此，不仅从技术观点而且从经济观点，它都是有利的。

该新的热固化透明涂覆材料很容易进行制备并可以有利地应用于卷材涂覆法，在带材上形成透明的，尤其是清澈的涂层，尤其在光泽、表面光滑性、映像清晰度、硬度、老化稳定性和耐化学性方面具有汽车用质量。

而且，该新的透明的，尤其是清澈的涂层具有非常好的可涂覆性，因此可以非常有效地进行修理涂漆。

即使在它们的成型加工之后，预涂覆的带材还继续呈现出汽车用质量，因此涂覆的成型部件作为外部附装部件可以安装在相应涂覆的较大的单元，尤其是相应涂覆的汽车车身内，尤其在相互邻接的边缘区域内，不会使视觉差异不利地明显。

本发明的涂覆材料可以借助于本发明的制备方法容易并很好重复地进行制备。

总而言之，令人惊奇地，本发明的涂覆材料可以将卷材涂覆法转移到汽车领域内。

本发明的涂覆材料在每一种情况下以(A)、(B)、(C)和(D)为基础，包括10-40wt%，尤其10-35wt%的至少一种，尤其一种(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物(A)，优选(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)和尤其是甲基丙烯酸酯共聚物(A)作为第一种基本组分。

(A)具有1,500-5,000道尔顿，尤其1,000-6,000道尔顿的数均分子量。它具有-15至+70℃，尤其是-15至+60℃的玻璃化转变温度。其羟基值为80-200mg KOH/g，尤其为100-180mg KOH/g。

它可以具有 0 - 30 mgKOH/g 的酸值。

通过可自由基聚合的烯属类不饱和单体的自由基(共)聚合反应,尤其是共聚合反应制备(A)。

用于制备(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)的合适的烯属类不饱和单体(a)的例子是:

(a1) 每分子带至少一个羟基且必须使用的单体,例如

- 丙烯酸、甲基丙烯酸或另一种 $\alpha$ 、 $\beta$ -烯属类不饱和羧酸的羟烷基酯,其由与酸酯化的烷撑二醇衍生得到,或可通过 $\alpha$ 、 $\beta$ -烯属类不饱和羧酸与烯化氧如环氧乙烷或环氧丙烷反应得到,尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸的羟烷基酯,其中羟烷基含高达20个碳原子,如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸的2-羟乙酯、2-羟丙酯、3-羟丙酯、3-羟丁酯或4-羟丁酯;或羟环烷基酯如单丙烯酸、单甲基丙烯酸、单乙基丙烯酸、单丁烯酸、单马来酸、单富马酸或单衣康酸的1,4-二(羟甲基)环己烷酯、八氢-4,7-亚甲基-1H-茚二甲醇酯或甲基丙二醇酯;环酯如 $\epsilon$ -己内酯和这些羟烷基或羟环烷基酯的反应产物;

- 烯属类不饱和醇,如烯丙醇;

- 多元醇,如三羟甲基丙烷一烯丙基醚或二烯丙基醚或季戊四醇一烯丙基醚、二烯丙基醚或三烯丙基醚;

- 丙烯酸和/或甲基丙烯酸与每分子含5-18个碳原子的 $\alpha$ 位支化的一元羧酸,尤其是Versatic®酸的缩水甘油酯的反应产物,或一当量的丙烯酸和/或甲基丙烯酸代替该反应产物,其随后在聚合反应过程中或聚合反应后与每分子含5-18个碳原子的 $\alpha$ 位支化的一元羧酸,尤其是Versatic®酸的缩水甘油酯反应;和/或

- 含丙烯酰氧硅烷的乙烯基单体,可通过羟基官能的硅烷与表氯醇反应和然后将该反应产物与(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸的羟烷基酯和/或羟环烷基酯和/或其它含羟基的单体(a1)反应制备。

(a2) 每分子带至少一个酸基团或至少一个氨基团的单体, 如  
- 丙烯酸、丙烯酸 $\beta$ -羧乙酯、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸;

- 烯属类不饱和磺酸或膦酸或它们的部分酯;

- 马来酸一(甲基)丙烯酰氧乙酯、琥珀酸一(甲基)丙烯酰氧乙酯或邻苯二酸一(甲基)丙烯酰氧乙酯; 或

- 乙烯基安息香酸(所有异构体)、 $\alpha$ -甲基乙烯基安息香酸(所有异构体)或乙烯基苯磺酸(所有异构体); 和/或

- 丙烯酸氨乙酯、甲基丙烯酸氨乙酯、烯丙胺或丙烯酸-N-甲基亚氨基乙酯;

(a3) 基本上或全部不含活性官能团的单体, 如:

单体(a31):

基本上没有酸基团的(甲基)丙烯酸酯, 如在烷基中含高达 20 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯或环烷基酯, 尤其是丙烯酸甲酯、乙酯、正丙酯、正丁酯、仲丁酯、叔丁酯、己酯、乙基己酯、十八烷酯和月桂酯或甲基丙烯酸甲酯、乙酯、正丙酯、正丁酯、仲丁酯、叔丁酯、己酯、乙基己酯、十八酯和月桂酯; 环脂族的(甲基)丙烯酸酯, 尤其是(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸八氢-4,7-亚甲基-1H-茛甲醇酯或(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯; (甲基)丙烯酸氧杂烷基酯或氧杂环烷基酯如分子量 Mn 优选 550 的(甲基)丙烯酸乙氧基三甘醇酯和(甲基)丙烯酸甲氧基低聚甘醇酯或其它乙氧基化的和/或丙氧基化的、无羟基的(甲基)丙烯酸衍生物(此类合适的单体(31)的其它例子可由公开说明书 DE 196 25 773 A1 第 3 栏 65 行到第 4 栏 20 行知道)。它们可以以微小用量包含更高官能度的(甲基)丙烯酸烷基酯或环烷基酯, 如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸戊烷-1,5-二醇酯、二(甲基)丙烯酸己烷-1,6-二醇酯、二(甲基)丙烯酸

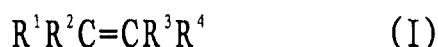
八氢-4,7-亚甲基-1H-茚二甲醇酯或二(甲基)丙烯酸环己烷-1,2-、1,3-或1,4-二醇酯;三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯;或季戊四醇二、三或四(甲基)丙烯酸酯。在本发明的文中,更高官能度的单体(a31)的微小用量是不导致共聚物交联或胶凝的用量,除非目的是它们应该是交联的微凝胶粒子的形式。

#### 单体(a32):

在分子中含5-18个碳原子的 $\alpha$ 位支化的一元羧酸的乙烯基酯。可以通过将蚁酸或一氧化碳和水与烯烃在液态强酸性催化剂的存在下进行反应得到该支化的一元羧酸;烯烃可以是石蜡烃的裂解产物,如矿物油馏分,并可以包含支化的和直链的非环状的和/或环脂族烯烃。该烯烃与蚁酸或与一氧化碳和水的反应生成羧酸混合物,其中羧基主要位于季碳原子上。其它烯烃原材料是,例如丙烯三聚体、丙烯四聚体和二异丁烯。另外,乙烯基酯也可以通过本身已知的方式由酸,例如通过酸与乙炔反应进行制备。尤其优选使用含9-11个碳原子的、在 $\alpha$ -碳原子上支化的饱和的脂族一元羧酸的乙烯基酯,因为它们易于得到。此类乙烯基酯以商品名 VeoVa® 出售(也见 Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme verlag, Stuttgart, 纽约, 1998, 第598页)。

#### 单体(a33):

二芳基乙烯,尤其是通式I的那些:



其中基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  在每一种情况下相互独立,是氢原子或取代的或未取代的烷基、环烷基、烷基环烷基、环烷基烷基、芳基、烷基芳基、环烷基芳基、芳基烷基或芳基环烷基,但须至少两个变量  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  是取代的或未取代的芳基、芳基烷基或芳基环烷基,尤其是取代的或未取代的芳基。合适的烷基基团的例子有甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基或2-乙基己基。合适的环烷基基团的例子有环丁基、环戊基或环己基。合适的烷基环烷基基团的例子有亚甲基环己烷、亚乙基环己烷或丙烷-1,3-

二基环己烷。合适的环烷基烷基基团的例子有 2-、3- 或 4- 甲基-、- 乙基-、- 丙基- 或 - 丁基环己-1- 基。合适的芳基基团的例子有苯基、萘基或联苯基，优选苯基和萘基和尤其是苯基。合适的烷基芳基基团的例子有苄基或亚乙基苯或丙烷-1, 3- 二基苯。合适的环烷基芳基基团的例子有 2-、3- 或 4- 苯基环己-1- 基。合适的芳基烷基基团的例子有 2-、3- 或 4- 甲基-、- 乙基-、- 丙基- 或 - 丁基苯-1- 基。合适的芳基环烷基基团的例子有 2-、3- 或 4- 环己基苯-1- 基。优选芳基基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 / 或  $R^4$  是苯基或萘基，尤其是苯基。在基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 / 或  $R^4$  中视需要存在的取代基团是吸电子的或给电子的原子或有机基团，尤其是卤素原子、腈、硝基、部分或全部卤化的烷基、环烷基、烷基环烷基、环烷基烷基、芳基、烷基芳基、环烷基芳基、芳基烷基和芳基环烷基基团；芳氧基、烷氧基和环烷氧基；和 / 或芳硫基、烷基硫基和环烷基硫基基团。特别有利的是二苯基乙烯、二萘乙烯、顺式或反式-1, 2- 二苯乙烯或亚乙烯基-双(4- 硝基苯)，特别是二苯基乙烯 (DPE)，因此优选使用。在本发明的范围中，使用单体 (a33) 是为了有利地调节共聚合反应，使得能够间歇式进行自由基共聚合反应。

单体 (a34) :

乙烯基芳族烃，如苯乙烯、乙烯基甲苯或  $\alpha$ - 烷基苯乙烯，尤其是  $\alpha$ - 甲基苯乙烯。

单体 (a35) :

腈，如丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈；

单体 (a36) :

乙烯基化合物，尤其是乙烯基卤化物和 / 或偏二卤化乙烯，如氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯或偏二氟乙烯；N- 乙烯基酰胺如乙烯基-N- 甲基甲酰胺、N- 乙烯基己内酰胺或 N- 乙烯基吡咯烷酮；1- 乙烯基咪唑；乙烯基醚如乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚和 / 或乙烯基环己基醚；和 / 或乙烯基酯如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯

和 / 或 2 - 甲基 - 2 - 乙基庚酸乙烯酯。

单体 (a37) :

烯丙基化合物, 尤其是烯丙基醚和烯丙基酯, 如烯丙基的甲基醚、乙基醚、丙基醚或丁基醚或乙酸烯丙酯、丙酸烯丙酯或丁酸烯丙酯。

单体 (a38) :

数均分子量  $M_n$  为 1, 000 - 40, 000 且平均每分子含 0.5-2.5 个烯属类不饱和双键的聚硅氧烷大单体; 尤其是数均分子量  $M_n$  为 2000 - 20, 000, 更优选 2500 - 10, 000, 尤其是 3000 - 7000 且平均每分子含有 0.5-2.5, 优选 0.5-1.5 个烯属类不饱和双键的聚硅氧烷大单体, 如 DE 38 07 571 A1 第 5 - 7 页、DE 37 06 095 A1 第 3 - 7 栏、EP 0 358 153 B1 第 3 - 6 页、US 4, 754, 014 A1 第 5 - 9 栏、DE 44 21 823 A1 或国际专利申请 WO 92 / 22615 第 12 页 18 行到第 18 页 10 行中所述。

单体 (a39) :

烯烃, 如乙烯、丙烯、1 - 丁烯、1 - 戊烯、1 - 己烯、环己烯、环戊烯、降冰片烯、丁二烯、异戊二烯、环戊二烯和 / 或二环戊二烯。

和 / 或

(a4) 含环氧基团的单体, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸的缩水甘油酯或烯丙基缩水甘油醚。

由于含羧基的单体 (a3) 的共聚合反应而视需要存在的羧基能够作为用于类似聚合物的与含环氧基团的芳族、脂族和 / 或环脂族化合物, 尤其是环脂族化合物的反应的中心。这会形成仲羟基, 和 (A) 的玻璃化转变温度可以借助于引入的芳族、脂族和 / 或环脂族基团, 尤其是环脂族基团改变。

由于含环氧基团的单体 (a3) 的共聚合反应而视需要存在的环氧基团可以作为用于类似聚合物的与含羧基的芳族、脂族和 / 或环脂族化合物, 尤其是环脂族化合物的反应的中心。在此, 这也会形成仲羟基, 和 (A) 的玻璃化转变温度可以借助于引入的芳族、脂族和 / 或环脂族基团, 尤其是环脂族基团改变。

通常以微小的用量使用上述类型的更高官能度单体 (a)。这意味

着不导致(甲基)丙烯酸酯共聚物(A)交联或胶凝的用量,除非特定目的是生成交联的聚合物微粒子。

选择单体(a)用于制备(A),使得(A)具有上述参数。

在欧洲专利申请 EP 0 767 185 A1、德国专利 DE 22 14 650 B1 或 DE 27 49 576 B1 及美国专利 US 4, 091, 048 A1、US 3, 781, 379 A1、US 5, 480, 493 A1、US 5, 475, 073 A1 或 US 5, 534, 598 A1 或在经典著作 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第4版, 14/1卷, 第24-255页, 1961中描述了(A)的合适的制备方法的例子。共聚合反应的合适的反应器包括常用的和已知的搅拌釜、级联搅拌釜、管式反应器、回路反应器或泰勒反应器,例如,如在专利和专利申请 DE 1 071 241 B1、EP 0 498 583 A1 或 DE 198 28 742 A1 或 K. Kataoka 在“Chemical Engineering Science(化学工程科学)”第50卷第9号, 1995, 第1409-1416页中的文章中所述。

本发明的涂覆材料包括在每一种情况下以(A)、(B)、(C)和(D)为基础的, 10-40wt%, 尤其 10-35wt%的至少一种, 尤其一种聚酯(B)作为第二种基本组分。

(B)具有 800-6, 000 道尔顿, 尤其 1, 000-5, 500 道尔顿的数均分子量。其羟值为 80-200mg KOH/g, 尤其为 100-180mg KOH/g。酸值为 1-50mg KOH/g, 尤其为 3-25mg KOH/g。

对于(B)重要的是, 它以(B)为基础包含 30-40wt%, 尤其是 40-60wt%的环脂族结构单元。

合适的环脂族结构单元是二价的或三价的, 尤其是二价的环脂族基团, 包括烯属类不饱和环脂族基团在内, 或含至少一个环脂族基团的脂族基团, 包括烯属类不饱和环脂族基团在内。

合适的二价环脂族基团的例子有取代的或未取代的, 优选未取代的含 4-20 个碳原子的环烷烃二基, 如环丁烷-1, 3-二基、环戊烷-1, 3-二基、环己烷-1, 2-、-1, 3-或-1, 4-二基、环己烯-1, 2-、-1, 3-或-1, 4-二基、环庚烷-1, 4-二基、降冰片烷-1, 4-二基、金刚烷-1, 5-二基、萘烷二基、3, 3, 5-三甲基

环己烷-1, 5-二基、1-甲基环己烷-2, 6-二基、二环己基甲烷-4, 4'-二基、1, 1'-二环己烷-4, 4'-二基或1, 4-二环己基己烷-4, 4'-二基, 尤其是3, 3, 5-三甲基环己烷-1, 5-二基或二环己基甲烷-4, 4'-二基。此外, 以微小的用量使用相应的三基基团。

含至少一个环脂族基团的合适的二价脂族基团的例子有庚基-1-戊基环己烷-3, 4-双(壬-9-基)、环己烷-1, 2-、1, 4-或1, 3-双(甲基)、环己烷-1, 2-、1, 4-或1, 3-双(乙-2-基)、环己烷-1, 3-双(丙-3-基)或环己烷-1, 2-、1, 4-或1, 3-双(丁-4-基), 和相应的环己烯衍生物。

上述环脂族结构单元可以来源于在(B)的制备中使用的多元醇、尤其是二元醇, 和/或来源于多元羧酸、多元羧酸酐、多元羧酸酯或多元羧酸卤化物, 尤其是二元羧酸、二元羧酸酯和二元羧酸酐。

合适的环脂族和环状的烯烃不饱和二元羧酸的例子有1, 2-环丁烷二羧酸、1, 3-环丁烷二羧酸、1, 2-环戊烷二羧酸、1, 3-环戊烷二羧酸、六氢邻苯二酸、1, 3-环己烷二羧酸、1, 4-环己烷二羧酸、4-甲基六氢邻苯二酸、三环癸烷二羧酸、四氢邻苯二酸、4-甲基四氢邻苯二酸或聚合的脂肪酸, 尤其是二聚体含量超过90wt%的那些, 其也被称为二聚体脂肪酸。这些二元羧酸可以以其顺式和以其反式以及以这两种形式的混合物使用。由它们衍生的酯和酸酐也是合适的(在它们存在的情况下)。

合适的环脂族二元醇的例子有1, 2-、1, 3-或1, 4-环己二醇、1, 2-、1, 3-或1, 4-环己烷二甲醇或1-二羟甲基-双环[2.2.1]庚烷。

此外, 可能使用通常在制备聚酯中使用的无环的脂族和芳族多元羧酸、多元羧酸酐、多元羧酸酯或多元羧酸卤化物, 尤其是二元羧酸、二元羧酸酯和二元羧酸酐。

合适的芳族二元羧酸的例子有邻苯二酸、间苯二酸和对苯二酸、邻苯二酸单磺酸酯、间苯二酸单磺酸酯和对苯二酸单磺酸酯及卤化邻苯二酸, 如四氯邻苯二酸或四溴邻苯二酸, 其中对苯二酸是有利的,

因此优选使用。

合适的无环脂族或不饱和二元羧酸的例子有草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二羧酸或十二烷二羧酸或马来酸、富马酸或衣康酸。

此外，可能使用通常在聚酯的制备中使用的无环脂族和芳族多元醇，尤其是二元醇。

合适的二元醇的例子有乙二醇、1, 2-或1, 3-丙二醇、1, 2-、1, 3-或1, 4-丁二醇、二甘醇、二丙二醇、1, 2-、1, 3-、1, 4-或1, 5-戊二醇、1, 2-、1, 3-、1, 4-、1, 5-或1, 6-己二醇、羟基新戊酸新戊酯、新戊二醇、1, 2-、1, 3-或1, 4-环己二醇、1, 2-、1, 3-或1, 4-环己二甲醇、三甲基戊二醇、乙基丁基丙二醇、位置异构体的二乙基辛二醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1, 3-二醇、2-丁基-2-甲基丙烷-1, 3-二醇、2-戊基-2-甲基丙烷-1, 3-二醇、2-丙基-2-乙基丙烷-1, 3-二醇、2-二叔丁基丙烷-1, 3-二醇、2-丁基-2-丙基丙烷-1, 3-二醇、2, 2-二乙基丙烷-1, 3-二醇、2, 2-二丙基丙烷-1, 3-二醇、2-环己基-2-甲基丙烷-1, 3-二醇、2, 5-二甲基己烷-2, 5-二醇、2, 5-二乙基己烷-2, 5-二醇、2-乙基-5-甲基己烷-2, 5-二醇、2, 4-二甲基戊烷-2, 4-二醇、2, 3-二甲基丁烷-2, 3-二醇、1, 4-双(2'-羟丙基)苯、1, 3-双(2'-羟丙基)苯或下述羟基官能化的烷烃。

官能化的烷烃由含9-16个碳原子的支化的、环状的或无环的烷烃衍生得到，其在每一种情况下形成母体结构。

含9个碳原子的此类合适的烷烃的例子是2-甲基辛烷、4-甲基辛烷、2, 3-二甲基庚烷、3, 4-二甲基庚烷、2, 6-二甲基庚烷、3, 5-二甲基庚烷、2-甲基-4-乙基己烷或异丙基环己烷。

含10个碳原子的此类合适的烷烃的例子是4-乙基辛烷、2, 3, 4, 5-四甲基己烷、2, 3-二乙基己烷或1-甲基-2-正丙基环己烷。

含11个碳原子的此类合适的烷烃的例子是2, 4, 5, 6-四甲基

庚烷或 3-甲基-6-乙基辛烷。

含 12 个碳原子的此类合适的烷烃的例子是 4-甲基-7-乙基壬烷、4,5-二乙基辛烷、1'-乙基丁基环己烷、3,5-二乙基辛烷或 2,4-二乙基辛烷。

含 13 个碳原子的此类合适的烷烃的例子是 3,4-二甲基-5-乙基壬烷或 4,6-二甲基-5-乙基壬烷。

含 14 个碳原子的此类合适的烷烃的一个例子是 3,4-二甲基-7-乙基癸烷。

含 15 个碳原子的此类合适的烷烃的例子是 3,6-二乙基十一烷或 3,6-二甲基-9-乙基十一烷。

含 16 个碳原子的此类合适的烷烃的例子是 3,7-二乙基十二烷或 4-乙基-6-异丙基十一烷。

这些母体结构中,含 10-14 个,和尤其是 12 个碳原子的烷烃尤其有利,因此优选使用。其中辛烷衍生物又是尤其有利。

官能化的烷烃通常具有伯和/或仲羟基;优选地,存在伯和仲基团。

位置异构体的二烷基辛烷二醇尤其有利,特别是位置异构体的二乙基辛烷二醇。

优选的位置异构体的二乙基辛烷二醇含线型的 C<sub>8</sub> 碳链。

关于这两个乙基, C<sub>8</sub> 碳链具有下列取代类型: 2,3、2,4、2,5、2,6、2,7、3,4、3,5、3,6 或 4,5。根据本发明,如果这两个乙基在 2,4 位置上,即如果化合物是 2,4-二乙基辛烷二醇,是有利的。

关于这两个羟基, C<sub>8</sub> 碳链具有下列取代类型: 1,2、1,3、1,4、1,5、1,6、1,7、1,8、2,3、2,4、2,5、2,6、2,7、2,8、3,4、3,5、3,6、3,7、3,8、4,5、4,6、4,8、5,6、5,7、5,8、6,7、6,8 或 7,8。根据本发明,如果这两个羟基在 1,5 位置上,即如果化合物是二乙基辛烷-1,5-二醇,是有利的。

此两种取代类型可以相互任意结合,即,尤其有利的二乙基辛烷

二醇包括: 2, 3-二乙基辛烷-1, 2、-1, 3-、-1, 4-、-1, 5-、-1, 6-、-1, 7-、-1, 8-、-2, 3-、-2, 4-、-2, 5-、-2, 6-、-2, 7-、-2, 8-、-3, 4-、-3, 5-、-3, 6-、-3, 7-、-3, 8-、-4, 5-、-4, 6-、-4, 7-、-4, 8-、-5, 6-、-5, 7-、-5, 8-、-6, 7-、-6, 8-或-7, 8-二醇;

2, 4-二乙基辛烷-1, 2、-1, 3-、-1, 4-、-1, 5-、-1, 6-、-1, 7-、-1, 8-、-2, 3-、-2, 4-、-2, 5-、-2, 6-、-2, 7-、-2, 8-、-3, 4-、-3, 5-、-3, 6-、-3, 7-、-3, 8-、-4, 5-、-4, 6-、-4, 7-、-4, 8-、-5, 6-、-5, 7-、-5, 8-、-6, 7-、-6, 8-或-7, 8-二醇;

2, 5-二乙基辛烷-1, 2、-1, 3-、-1, 4-、-1, 5-、-1, 6-、-1, 7-、-1, 8-、-2, 3-、-2, 4-、-2, 5-、-2, 6-、-2, 7-、-2, 8-、-3, 4-、-3, 5-、-3, 6-、-3, 7-、-3, 8-、-4, 5-、-4, 6-、-4, 7-、-4, 8-、-5, 6-、-5, 7-、-5, 8-、-6, 7-、-6, 8-或-7, 8-二醇;

2, 6-二乙基辛烷-1, 2、-1, 3-、-1, 4-、-1, 5-、-1, 6-、-1, 7-、-1, 8-、-2, 3-、-2, 4-、-2, 5-、-2, 6-、-2, 7-、-2, 8-、-3, 4-、-3, 5-、-3, 6-、-3, 7-、-3, 8-、-4, 5-、-4, 6-、-4, 7-、-4, 8-、-5, 6-、-5, 7-、-5, 8-、-6, 7-、-6, 8-或-7, 8-二醇;

2, 7-二乙基辛烷-1, 2、-1, 3-、-1, 4-、-1, 5-、-1, 6-、-1, 7-、-1, 8-、-2, 3-、-2, 4-、-2, 5-、-2, 6-、-2, 7-、-2, 8-、-3, 4-、-3, 5-、-3, 6-、-3, 7-、-3, 8-、-4, 5-、-4, 6-、-4, 7-、-4, 8-、-5, 6-、-5, 7-、-5, 8-、-6, 7-、-6, 8-或-7, 8-二醇;

3, 4-二乙基辛烷-1, 2、-1, 3-、-1, 4-、-1, 5-、-1, 6-、-1, 7-、-1, 8-、-2, 3-、-2, 4-、-2, 5-、-2, 6-、-2, 7-、-2, 8-、-3, 4-、-3, 5-、-3, 6-、-3, 7-

-、-3, 8-、-4, 5-、-4, 6-、-4, 7-、-4, 8-、-5, 6-、-5, 7-、-5, 8-、-6, 7-、-6, 8-或-7, 8-二醇;

3, 5-二乙基辛烷-1, 2、-1, 3-、-1, 4-、-1, 5-、-1, 6-、-1, 7-、-1, 8-、-2, 3-、-2, 4-、-2, 5-、-2, 6-、-2, 7-、-2, 8-、-3, 4-、-3, 5-、-3, 6-、-3, 7-、-3, 8-、-4, 5-、-4, 6-、-4, 7-、-4, 8-、-5, 6-、-5, 7-、-5, 8-、-6, 7-、-6, 8-或-7, 8-二醇;

3, 6-二乙基辛烷-1, 2、-1, 3-、-1, 4-、-1, 5-、-1, 6-、-1, 7-、-1, 8-、-2, 3-、-2, 4-、-2, 5-、-2, 6-、-2, 7-、-2, 8-、-3, 4-、-3, 5-、-3, 6-、-3, 7-、-3, 8-、-4, 5-、-4, 6-、-4, 7-、-4, 8-、-5, 6-、-5, 7-、-5, 8-、-6, 7-、-6, 8-或-7, 8-二醇, 或

4, 5-二乙基辛烷-1, 2、-1, 3-、-1, 4-、-1, 5-、-1, 6-、-1, 7-、-1, 8-、-2, 3-、-2, 4-、-2, 5-、-2, 6-、-2, 7-、-2, 8-、-3, 4-、-3, 5-、-3, 6-、-3, 7-、-3, 8-、-4, 5-、-4, 6-、-4, 7-、-4, 8-、-5, 6-、-5, 7-、-5, 8-、-6, 7-、-6, 8-或-7, 8-二醇。

位置异构体的二乙基辛烷二醇可以以单个化合物或以两种或多种二乙基辛烷二醇的混合物使用。

非常特别有利的结果来自于 2, 4-二乙基辛烷-1, 5-二醇的应用。

优选使用的位置异构体的二乙基辛烷二醇是本身已知的化合物并可以利用有机化学中常用的和已知的合成方法, 例如碱催化的羟醛缩合反应进行制备, 或作为化学工业合成, 如 2-乙基己醇制备的副产物而得到。

通过例如在德国专利申请 DE 40 24 204 A1 第 4 页第 50-65 行中所述的已知的酯化方法制备 (B)。该反应通常在 180-280℃ 的温度下, 视需要在合适的酯化催化剂, 例如辛酸锂、氧化二丁锡、二丁锡二月桂酸盐或对甲苯磺酸存在下进行。也可以使用由德国专利申请 DE

199 07 861 A1 已知的异相酯化催化剂。

(B)的制备可以在少量合适的溶剂作为夹带剂存在下进行。使用的夹带剂的例子包括芳烃,尤其如二甲苯和(环)脂烃,例如环己烷或甲基环己烷。

本发明的涂覆材料包括在每一种情况下以(A)、(B)、(C)和(D)为基础的10-40wt%,尤其10-35wt%的至少一种,尤其一种封端多异氰酸酯(C)作为第三种基本成分,其中封端多异氰酸酯基连在至少一个,优选至少两个和尤其至少三个增韧结构单元上。作为三维网状结构的一部分,增韧结构单元降低其玻璃化转变温度。

增韧结构单元优选是二价有机基团。优选地,该增韧结构单元选自二价脂烃基团和二价含杂原子的脂烃基团。

此类合适的增韧二价有机基团的例子是含4-30个,优选5-20个和尤其6个碳原子的取代的或未取代的,优选未取代的线型或支化的,优选线型的烷烃二基,倘若在每一种情况下,异氰酸酯基和环状基团间的碳链包含多于两个碳原子,在碳链中该烷烃二基也可以包含环状基团。

高度合适的线型烷烃二基基团的例子是四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基、十八烷-1,18-二基、十九烷-1,19-二基或二十烷-1,20-二基,优选四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基,尤其是六亚甲基。

在碳链中还含有环状基团的高度合适的烷烃二基基团的例子是2-庚基-1-戊基环己烷-3,4-二(壬-9-基)、环己烷-1,2-、-1,4-或-1,3-双(乙-2-基)、环己烷-1,3-双(丙-3-基)或环己烷-1,2、1,4-或1,3-双(丁-4-基)。

含有杂原子的合适的二价有机基团的其它例子是由式

$-(\text{CO}-(\text{CHR}^5)_m-\text{CH}_2-\text{O})-$ 的重复聚酯单元组成的二价聚酯基团。在此式中,指数  $m$  优选 4-6 和取代基团  $\text{R}^5$  是氢、烷基、环烷基或烷氧基团。没有一个取代基团包含超过 12 个碳原子。

含有杂原子的合适的二价有机基团的其它例子是二价线型聚醚基团,优选数均分子量为 400-5000,尤其为 400-3000。高度合适的聚醚基团具有通式  $-(\text{O}-(\text{CHR}^6)_o-\text{O})_p-$ , 其中取代基团  $\text{R}^6$  是氢或是低级的取代或未取代的烷基,指数  $o$  为 2-6,优选 3-4,和指数  $p$  为 2-100,优选 5-50。特别合适的例子是由聚(氧乙烯)二醇、聚(氧丙烯)二醇和聚(氧丁烯)二醇衍生得到的线型或支化的聚醚基团。

而且,还合适的有:如在例如硅橡胶中存在的线型的二价硅氧烷基团;氢化聚丁二烯或聚异戊二烯基团、无规或交替丁二烯-异戊二烯共聚物基团或丁二烯-异戊二烯接枝共聚物基团,其也可以以共聚形式含有苯乙烯、以及乙烯-丙烯-二烯基团。

合适的取代基团包括实质上是惰性的,即不与本发明的涂覆材料的成分发生反应的所有有机官能团。

合适的惰性有机基团的例子有烷基,尤其是甲基、卤素原子、硝基、腈基或烷氧基。

上述二价有机基团中,碳链中不含取代基团和不含环状基团的烷烃二基是有利的,因此优选使用。

合适的封端多异氰酸酯(C)的例子是二异氰酸酯的低聚物,如三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯、乙基亚乙基二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯或在其碳链上含环状基团的无环脂族二异氰酸酯,如由二聚体脂肪酸衍生得到的二异氰酸酯,如由 Henkel 以商品名 DDI 1410 出售并在专利 WO 97/49745 和 WO 97/49747 中所述,尤其是 2-庚基-3,4-二(9-异氰酸根壬基)-1-戊基环己烷或 1,2-、1,4-或 1,3-二(2-异氰酸根乙-1-基)环己烷、1,3-二(3-异氰酸根丙-1-基)环己烷或 1,2-、1,4-或 1,3-二(4-异氰酸根丁-1-基)环己烷。在本发明的范围中,由于它们的两个

只连在烷基上的异氰酸酯基，尽管它们有环状基团，后者包括在无环脂族二异氰酸酯中。在这些二异氰酸酯中，尤其优选使用六亚甲基二异氰酸酯。

优选使用含异氰脲酸酯、脲、氨基甲酸乙酯、缩二脲、脲二酮 (uretdione)、亚氨基噁二嗪二酮 (iminooxadiazinedione)、碳二亚胺和 / 或脲基甲酸酯基团的低聚物 (C)。由文献 CA 2,163,591 A、US 4,419,513 A、US 4,454,317 A、EP 0 646 608 A、US 4,801,675 A、EP 0 183 976 A1、DE 40 15 155 A1、EP 0 303 150 A1、EP 0 496 208 A1、EP 0 524 500 A1、EP 0 566 037 A1、US 5,258 482 A1、US 5,290,902 A1、EP 0 649 806 A1、DE 42 29 183 A1、EP 0 531 820 A1 或 DE 100 05 228 已知合适的制备方法的例子。

还合适的有封端的壬基三异氰酸酯 (NTI) (C)。

本发明的涂覆材料包括在每一种情况下以 (A)、(B)、(C) 和 (D) 为基础，10-40wt%，尤其 10-35wt% 的至少一种，尤其一种封端的多异氰酸酯 (D) 作为第四种基本成分，其中封端多异氰酸酯基团连在至少一个，优选至少两个和尤其至少三个硬化结构单元上。作为三维网状结构的一部分，硬化结构单元增加其玻璃化转变温度。

硬化结构单元是二价或多价有机基团。优选使用二价有机基团。

高度合适的硬化结构单元的例子是

- 二价芳族、环脂族和芳族-环脂族基团，其中在封端多异氰酸酯 (D) 中，至少一个联结键直接形成环脂族和 / 或芳族结构单元，

- 以及二价脂族基团，其中在封端多异氰酸酯 (D) 中，这两个联结键形成与芳族或环脂族，尤其是环脂族结构单元连接的亚甲基基团。

该二价环脂族、芳族和脂族基团，尤其是环脂族基团是有利的，和优选使用。

合适的二价芳族基团的例子是在分子中含 6-30 个碳原子的取代的，尤其是甲基取代的或未取代的芳族基团，如 1,4-、1,3- 或 1,2- 亚苯基、1,4-、1,3-、1,2-、1,5 或 2,5- 亚萘基、丙烷-2,2-二(苯-4'-基)、甲烷-二(苯-4'-基)、二苯基-4,

4'-二基或2,4-或2,6-甲代亚苯基。

合适的二价环脂族基团的例子是含4-20个碳原子的取代的或未取代的,优选未取代的环烷烃二基基团,如环丁烷-1,3-二基、环戊烷-1,3-二基、环己烷-1,3-或1,4-二基、环庚烷-1,4-二基、降冰片烷-1,4-二基、金刚烷-1,5-二基、萘烷二基、3,3,5-三甲基环己烷-1,5-二基、1-甲基环己烷-2,6-二基、二环己基甲烷-4,4'-二基、1,1'-二环己烷-4,4'-二基或1,4-二环己基己烷-4,4'-二基,尤其是3,3,5-三甲基环己烷-1,5-二基或二环己基甲烷-4,4'-二基。另外,可以以微小的用量使用相应的三基基团。

合适的脂族基团的例子是环己烷-1,2-、1,4-或1,3-二(甲基)。

合适的取代基团的例子是上述的那些。

合适的封端多异氰酸酯(D)的例子是二异氰酸酯的低聚物,如异佛乐酮二异氰酸酯(即:5-异氰酸根-1-异氰酸根甲基-1,3,3-三甲基环己烷)、5-异氰酸根-1-(2-异氰酸根乙-1-基)-1,3,3-三甲基环己烷、5-异氰酸根-1-(3-异氰酸根丙-1-基)-1,3,3-三甲基环己烷、5-异氰酸根-(4-异氰酸根丁-1-基)-1,3,3-三甲基环己烷、1-异氰酸根-2-(3-异氰酸根丙-1-基)环己烷、1-异氰酸根-2-(3-异氰酸根乙-1-基)环己烷、1-异氰酸根-2-(4-异氰酸根丁-1-基)环己烷、1,2-二异氰酸根环丁烷、1,3-二异氰酸根环丁烷、1,2-二异氰酸根环戊烷、1,3-二异氰酸根环戊烷、1,2-二异氰酸根环己烷、1,3-二异氰酸根环己烷、1,4-二异氰酸根环己烷、1,2-、1,4-或1,3-双(异氰酸根甲基)环己烷、二环己基甲烷2,4'-二异氰酸酯或二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯,尤其是异佛乐酮二异氰酸酯。

优选使用含异氰脲酸酯、脲、氨基甲酸乙酯、缩二脲、脲二酮、亚氨基噁二嗪二酮、碳二亚胺和/或脲基甲酸酯基团的低聚物(D)。由专利CA 2,163,591 A、US 4,419,513 A、US 4,454,317 A、EP

0 646 608 A、US 4, 801, 675 A、EP 0 183 976 A1、DE 40 15 155 A1、EP 0 303 150 A1、EP 0 496 208 A1、EP 0 524 500 A1、EP 0 566 037 A1、US 5, 258 482 A1、US 5, 290, 902 A1 或 EP 0 649 806 A1、DE 42 29 183 A1、EP 0 531 820 A1 已知合适的制备方法的例子或者它们描述于非在先公开的德国专利申请 DE 100 05 228.2。

用于制备封端多异氰酸酯的合适的封端剂是由 U.S. 专利 US 4, 444, 954 A 已知的那些：

i) 酚，如苯酚、甲酚、二甲酚、硝基酚、氯酚、乙酚、叔丁酚、羟基安息香酸、羟基安息香酸酯或 2, 5-二叔丁基-4-羟基甲苯；

ii) 内酰胺，如  $\epsilon$ -己内酰胺、 $\delta$ -戊内酰胺、 $\gamma$ -丁内酰胺或  $\beta$ -丙内酰胺；

iii) 活泼的亚甲基化合物，如丙二酸二乙酯、丙二酸二甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯或乙酰丙酮；

iv) 醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、叔戊醇、月桂醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、丙二醇单甲醚、甲氧基甲醇、羟基乙酸、羟基乙酸酯、乳酸、乳酸酯、羟甲基脲、羟甲基蜜胺、双丙酮醇、亚乙基氯乙醇、亚乙基溴乙醇、1, 3-二氯-2-丙醇、1, 4-环己基二甲醇或乙酰氯醇；

v) 硫醇，如丁基硫醇、己基硫醇、叔丁基硫醇、叔十二烷基硫醇、2-巯基苯并噻唑、苯硫酚、甲基苯硫酚或乙基苯硫酚；

vi) 酰胺，如乙酰苯胺、乙酰茴香氨酰胺(acetoanisidinamide)、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙酰胺、十八碳酰胺或苯甲酰胺；

vii) 酰亚胺，如琥珀酰亚胺、苯邻二甲酰亚胺或马来酰亚胺；

viii) 胺，如二苯胺、苯基萘胺、二甲代苯胺、N-苯基二甲代苯胺、吡啶、苯胺、萘胺、丁胺、二丁胺或丁苯胺；

ix) 咪唑类，如咪唑或 2-乙基咪唑；

x) 脲类，如脲、硫脲、亚乙基脲、亚乙基硫脲或 1, 3-二苯基脲；

- xi) 氨基甲酸酯, 如 N-苯基氨基甲酸苯酯或 2-噁唑烷酮;
- xii) 亚胺, 如哌嗪;
- xiii) 肟, 如丙酮肟、甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟(丁酮肟)、二异丁基酮肟、二乙酰单肟、二苯甲酮肟或氯己酮肟;
- xiv) 亚硫酸的盐, 如亚硫酸氢钠或亚硫酸氢钾;
- xv) 异羟肟酸酯, 如甲基丙烯酰异羟肟酸苯甲酯(BMH)或甲基丙烯酰异羟肟酸烯丙酯; 或
- xvi) 取代的吡唑, 尤其是 3, 5-二甲基吡唑, 或三唑; 以及
- xvii) 这些封端剂的混合物。

封端多异氰酸酯(C)优选取代的吡唑, 尤其是 3, 5-二甲基吡唑封端, 且封端的多异氰酸酯(D)优选肟, 尤其是丁酮肟封端。

本发明的涂覆材料优选由上述的基本成分(A)、(B)、(C)和(D)以及至少一种添加剂(E)组成。添加剂(E)的用量可以在很宽范围内改变并尤其由(E)的功能决定。

合适的添加剂(E)的例子是不同于上述粘合剂(A)和(B)的粘合剂; 不同于上述交联剂(C)和(D)的交联剂; 非遮盖性颜料; 分子分散的可溶染料; 光稳定剂, 如 UV 吸收剂和可逆自由基清除剂(HALS); 抗氧化剂; 低沸点有机溶剂和高沸点(“长”)有机溶剂; 脱挥发剂; 润湿剂; 乳化剂; 润滑添加剂; 阻聚剂; 热交联催化剂; 热不稳定的自由基引发剂; 可热固化的活性稀释剂; 粘合促进剂; 流平剂; 成膜助剂; 流变助剂(增稠剂和假塑性垂挂控制剂, SCA); 阻燃剂; 防蚀剂; 自动流动助剂; 蜡; 干燥剂; 生物杀灭剂和/或消光剂; 正如在例如教科书“Lackadditive”[涂料添加剂] Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, 纽约, 1998, 或德国专利申请 DE 199 14 896 A1 第 14 栏 26 行到第 15 栏 46 行中详述。作为补充, 也可以参见 DE 19904317A1 和 DE 19855125A1。

在方法上, 本发明的涂覆材料的制备没有特殊性, 而是优选使用本发明的方法, 通过将上述成分(A)、(B)、(C)和(D)以及, 在使用的情况下, (E)进行混合并借助于常用的和已知的混合技术与

装置，如搅拌釜、搅拌磨机、挤出机、捏和机、Ultraturrax、串联溶解器、静态混合器、齿环分散器、卸压喷嘴和 / 或微流化器，均化得到的混合物进行。

本发明得到的涂覆材料是含有机溶剂的常用的涂覆材料、含水的涂覆材料、基本上或完全无溶剂和无水的液体涂覆材料(100%体系)、基本上或完全无溶剂和无水的固体涂覆材料(粉末涂料)或基本上或完全无溶剂的粉末涂料悬浮体(粉末淤浆)。优选地，它们是常用的涂覆材料。

它们突出地适合，尤其通过湿对湿技术，用于生产单层和多层清漆层以及多层的彩色和 / 或美饰涂层，其中将底漆材料，尤其是含水的底漆材料涂覆于基材表面，然后干燥得到的还未固化的底漆层并再以清漆层涂覆。之后，此两层涂层一起固化。

令人惊奇地，本发明的涂覆材料也可以利用卷材涂覆法进行涂覆。

涂覆的本发明的涂覆材料可在带材上受热固化。可以利用对流、用近或远红外线辐照，和 / 或在铁带材的情况下，利用电感应进行加热。优选最高物体温度(峰金属温度，PMT)为 250℃。

加热时间，即热固化持续时间依赖于使用的本发明的涂覆材料而改变。优选从 35 秒 - 2 分钟。

如果基本上使用对流加热，那么在优选的带材运行速度下，这要求强制空气烘箱具有 30 - 50m，尤其是 35 - 45m 的长度。

可以将本发明的生成的涂覆带材卷起来并且毫无问题地贮存到它们被进一步使用。

它们突出地适用于通过成型加工，尤其是深拉生产成型部件。

本发明的生成的成型部件具有汽车用质量并因此突出地适合作为外部附装部件用于生产汽车车身。由于它们的特别有利的性能，它们也适合作为商用车身和旅行车体；在家庭用具领域，例如，用于生产洗衣机、洗碗机、干燥机、冰箱、冷柜等类；在照明领域，用于生产室内和室外用的灯；或在建筑领域，用于内部及外部应用，例如用于生产天花板构件和墙体构件、门、大门、绝缘导管、辊筒百叶窗或窗

户框。

## 实施例

### 制备实施例 1

#### 甲基丙烯酸酯共聚物 (A) 的制备

将 913.5g Solvesso®150 装入带加热套和带有温度计、搅拌器和回流冷凝器的 5 升 Juvo 釜内。将该初始物料边搅拌并用  $200\text{cm}^3/\text{min}$  的氮气保护而加热到  $140^\circ\text{C}$ 。之后,由滴液漏斗匀速经 4.75 小时加入 76.9g 过氧化-2-乙基己酸叔丁基酯和 48.1g Solvesso®150 的混合物(物料 1)。在物料 1 开始后 0.25 小时,由另一滴液漏斗匀速经 4 小时加入 250g 甲基丙烯酸环己酯、153.9g 丙烯酸正丁酯、192.3g 苯乙烯、173.1g 甲基丙烯酸羟乙酯和 192.3g 甲基丙烯酸羟丙酯的混合物(物料 2)。物料 2 结束后,再在 2 小时期间保持在  $140^\circ\text{C}$  的温度。然后将反应混合物冷却到  $80^\circ\text{C}$  和通过  $5\mu\text{m}$  GAF 袋滤器进行过滤。得到的甲基丙烯酸酯共聚物 (A) 的溶液具有 50wt% 的固体含量 (1 小时 /  $130^\circ\text{C}$ ) 和依据 DIN 53018 测量的 8.7 dPas 的粘度。该甲基丙烯酸酯共聚物 (A) 的数均分子量为 2,900 道尔顿、玻璃化转变温度为  $44^\circ\text{C}$ 、羟值为 164mg KOH/g 和酸值为 0mg KOH/g。

### 制备实施例 2

#### 聚酯 (B) 的制备

将 218.5g 对苯二酸、187.7g 三羟甲基丙烷、131.1g 新戊二醇、268.9g 二羟甲基环己烷、190.5g 羟基新戊酸新戊二醇酯和以反应混合物的总量为基础的 3wt% 的二甲苯作为夹带剂装入到带加热套和带有温度计、搅拌器和回流冷凝器的 5 升 Juvo 釜内。将该初始物料边搅拌并用  $200\text{cm}^3/\text{min}$  的氮气保护而加热到  $140^\circ\text{C}$ ,然后,进一步缓慢加热到  $200^\circ\text{C}$ 。当对苯二酸的大部分已经发生反应且酸值已经达到 10 mg KOH/g 时,加入 503.3g 六氢邻苯二酸酐。保持反应混合物的温度为  $200^\circ\text{C}$ ,直到酸值达到 18 mg KOH/g。之后,将反应混合物冷却到  $150^\circ\text{C}$  并用 500g Solvesso®150 将其调整到 75wt% 的固体含量。然后将其冷却到  $80^\circ\text{C}$  并通过  $5\mu\text{m}$  GAF 袋滤器进行过滤。得到的聚酯 (B) 含有 51.5wt%

的环脂族结构单元。其酸值为 18.1mg KOH/g、其羟值为 136mg KOH/g 和其数均分子量为 2,500 道尔顿。以 Solvesso®150 中 60% 强度溶液形式的聚酯 (B) 具有依据 DIN 53018 测量的 7 dPas 的粘度。

### 制备实施例 3

#### 底漆材料的制备

将 34.4 重量份的市购聚酯 (来自 DSM 德国 GmbH 的 Uralac® ZW 5217 SN, 形成在来自 DuPont 的 Dibasicester® 中的 68.4% 强度溶液) 装入塑料制成的合适的混合单元。边搅拌边加入 58 重量份的乙酰丁酸纤维素酯溶液 (在 81.5wt% 乙酸丁酯和 3.5wt% 异十三烷醇中的 15% 强度) 和 6.6 重量份的市购封端脂族多异氰酸酯 (来自 Bayer AG 的 Desmodur® BL 3370, 在乙酸甲氧基丙酯中的 70% 强度)。将得到的混合物与 0.4 重量份的市购流平剂 (来自 DuPont Performance Coatings GmbH 的 Fisantrol® AC 2575 SM, 以 100% 的形式)、0.6 重量份的以丙烯酸丁酯和乙烯基异丁基醚的共聚物为基础的脱挥发剂 (Acronal® 700 L, 在乙酸乙酯中的 50% 强度) 和 1.2 重量份的以无硅聚合物为基础的第二种脱挥发剂 (来自 Byk Chemie 的 Byk® 075, 在烷基苯和乙酸甲氧基丙酯为 8/1 中的 44% 强度)、0.6 重量份的二月桂酸二丁锡和 52 重量份的 Dibasicester® 进行混合。随后, 将 4.3 重量份的铝美饰颜料 (来自 Toyal 的 Alplate® 8160N-AR, 在石油溶剂油和 Solvesso®100 为 1/1 中的 65% 强度) 和 4.2 重量份的铝美饰颜料 (来自 Toyal 的 Alplate® 7620 NS, 在石油溶剂油和 Solvesso®100 为 2.1/1 中的 69% 强度) 在 9 重量份的双丙酮醇和 9 重量份的 Uralac® ZW 5217 SN 中形成膏状。20 分钟后, 将铝美饰颜料制剂加入到上述混合物中, 之后, 将得到的底漆材料均匀化并用 6 重量份的二丁基醚调整到在 DIN 4 流杯中 20°C 条件下 100 - 110 秒的加工粘度。

### 实施例 1

#### 清漆材料的制备

在以金属制成的合适的混合单元中, 将来自制备实施例 1 的 84.9 重量份的甲基丙烯酸酯共聚物 (A) 溶液与来自制备实施例 2 的 40.4

重量份的聚酯 (B) 溶液混合。向此混合物中加入 65 重量份的以六亚甲基二异氰酸酯为基础并以 3, 5-二甲基吡唑封端的市购脂族多异氰酸酯 (来自 Bayer AG 的 Desmodur®LS 2253) 和 84.4 重量份的以异佛乐酮二异氰酸酯为基础并以丁酮肟封端的市购环脂族多异氰酸酯 (来自 Bayer AG 的 Desmodur BL 4265)。将得到的混合物与 1.94 重量份的以羟苯基三嗪为基础的 UV 吸收剂 (来自 Ciba Specialty Chemicals 的 Tinuvin®400)、1.94 重量份的空间位阻胺 (HALS, 来自 Ciba Specialty Chemicals 的 Tinuvin®292)、0.97 重量份的二月桂酸二丁锡、0.84 重量份的聚酯改性的聚二甲基硅氧烷流平剂 (来自 Byk Chemie 的 Byk®310) 和 0.84 重量份的烷基改性的甲基烷基聚硅氧烷脱挥发剂 (来自 Byk Chemie 的 Byk®322) 混合。将得到的清漆材料均匀化并用 70 重量份的乙酸甲氧基丙酯调整到在 DIN 4 流杯中 20℃ 下 100 秒的加工粘度。

## 实施例 2

### 多层漆体系的制备

使用在带材涂覆工业中常用的 0.8mm 厚的电镀锌的磷酸化的钢板制备测试板, 该钢板已经被市购的来自 BASF Coatings AG 的可深拉的防腐底漆涂覆, 其膜厚度为 10 μm。在此底漆膜上, 涂覆制备实施例 3 的底漆材料, 使得固化后形成干膜厚度为 17 μm。底漆膜在 241℃ 的 PMT (峰金属温度) 下固化。然后将实施例 1 的清漆材料涂覆在生成的底漆层上, 形成两层膜, 这样在 241℃ 的 PMT 下固化后, 结果是 2 × 19 μm 的干膜厚度。

由此生成的多层漆体系呈现出突出的流平性。它具有高的光泽。在依据 ECCA 测试法的 T-弯曲测试中, 在 ECCA-T7 (参考标准: EN 2370: 1991 / EN ISO 1519, 1995 / EN ISO 6860, 1995 / ASTM D 522 - 93a) 中给出此方法准确的描述, 测试板得到一个 0.5-1.5 的 T 值。利用常用的和已知的梯度烘箱测试测定耐化学性。为此目的, 将硫酸、胰酶、树脂和水涂覆在该多层漆体系的表面上。将测试板置于预热的梯度烘箱内。加热后, 用水漂洗该测试板并测试温度, 直到可看到对

油漆表面仍没有任何明显的破坏迹象：

硫酸：51℃、

胰酶：48℃、

树脂：57℃和

水：>75℃。

此结果着重说明实施例 1 的清漆材料非常适合用于卷材涂覆工艺并赋予多层漆体系汽车用质量。

而且，以多层漆体系涂覆的成型部件可再循环并具有非常好的可涂覆性。