



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114174447 B

(45) 授权公告日 2023.05.12

(21) 申请号 202080054326.6

(22) 申请日 2020.07.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114174447 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(30) 优先权数据  
19188915.3 2019.07.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.01.27

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2020/071358 2020.07.29

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/018945 EN 2021.02.04

(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 P·霍夫曼 E·莱文特

J·扎米纳 Y·卡萨诺娃桑切斯  
K·米歇尔 N·奥特-阿伦斯  
F·米塔格

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
专利代理师 徐国栋 林柏楠

(51) Int. Cl.  
C09D 143/04 (2006.01)  
C09D 133/10 (2006.01)  
C09D 7/63 (2018.01)  
C08F 220/18 (2006.01)  
C08F 212/08 (2006.01)  
C08F 230/08 (2006.01)  
C08F 2/06 (2006.01)  
C08F 4/34 (2006.01)

审查员 张蕊

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

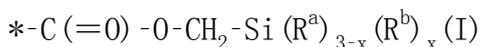
含有具有硅烷基团的(甲基)丙烯酸系树脂的涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种涂料组合物,其包含一种或多种包含式(I)的部分的(甲基)丙烯酸系聚合物\* -C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-Si(R<sup>a</sup>)<sub>3-x</sub>(R<sup>b</sup>)<sub>x</sub>(I)其中R<sup>a</sup>=甲氧基;R<sup>b</sup>=含有1至4个碳原子的烷基或含有1至4个碳原子的烷氧基;x是0或1;且星号\*是指式(I)的部分连接到(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物主链的位置;其进一步含有一种或多种式(II)的催化剂H<sub>3</sub>C-C(R<sup>c</sup>)(R<sup>d</sup>)-C(=O)-O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>(II)其中R<sup>c</sup>和R<sup>d</sup>=含有1至6个碳原子的烷基,条件是残基R<sup>c</sup>和R<sup>d</sup>中的碳原子数的总和为2至7,且M=Li、K或Na;并进一步含有一种或多种非质子有机溶剂。本发明进一步涉及用所述涂料组合物涂布基底的方法和用其涂布的基底,以及多层涂层和用这样的多层涂层涂布的基底。

1. 一种涂料组合物,其包含

(A) 一种或多种包含式 (I) 的部分的 (甲基) 丙烯酸系聚合物



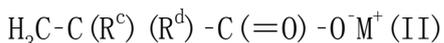
其中

$\text{R}^{\text{a}}$  是甲氧基,

$\text{R}^{\text{b}}$  是含有 1 至 4 个碳原子的烷基或含有 1 至 4 个碳原子的烷氧基,  $x$  是 0 或 1, 和

星号\*是指式 (I) 的部分连接到 (甲基) 丙烯酸系聚合物的聚合物主链的位置;

(B) 一种或多种式 (II) 的催化剂



其中

$\text{R}^{\text{c}}$  和  $\text{R}^{\text{d}}$  独立地为含有 1 至 6 个碳原子的烷基, 条件是残基  $\text{R}^{\text{c}}$  和  $\text{R}^{\text{d}}$  中的碳原子数的总和为 2 至 7, 且  $\text{M}$  是指  $\text{Li}$ 、 $\text{K}$  或  $\text{Na}$ ; 和

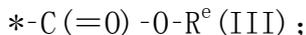
(C) 一种或多种非质子有机溶剂。

2. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中  $x=0$  或  $\text{R}^{\text{b}}$  = 甲基。

3. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中式 (II) 的催化剂的残基  $\text{R}^{\text{c}}$  和  $\text{R}^{\text{d}}$  中的碳原子数的总和为 5 至 7。

4. 根据权利要求 2 的涂料组合物, 其中式 (II) 的催化剂的残基  $\text{R}^{\text{c}}$  和  $\text{R}^{\text{d}}$  中的碳原子数的总和为 5 至 7。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项的涂料组合物, 其中 (A) 一种或多种 (甲基) 丙烯酸系聚合物进一步包含式 (III) 的部分



其中

$\text{R}^{\text{e}}$  是烃基, 其选自

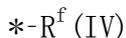
直链或支链烷基; 环烷基; 芳基; 和芳烷基; 或

$\text{R}^{\text{e}}$  是烷氧基烷基,

且星号\*是指式 (III) 的部分连接到 (甲基) 丙烯酸系聚合物的聚合物主链的位置;

和/或

式 (IV) 的部分



其中

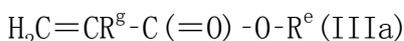
$\text{R}^{\text{f}}$  是含有 6 至 10 个碳原子的芳基, 且星号\*是指式 (IV) 的部分连接到 (甲基) 丙烯酸系聚合物的聚合物主链的位置。

6. 根据权利要求 1 至 4 任一项的涂料组合物, 其中式 (I) 的部分源自式 (Ia) 的 (甲基) 丙烯酸酯单体



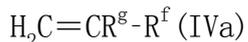
$\text{R}^{\text{a}}$ 、 $\text{R}^{\text{b}}$  和  $x$  如权利要求 1 至 4 任一项中所定义, 且  $\text{R}^{\text{g}}$  是  $\text{H}$  或  $\text{CH}_3$ ;

式 (III) 的部分源自式 (IIIa) 的 (甲基) 丙烯酸酯单体



$\text{R}^{\text{e}}$  如权利要求 5 中所定义, 且  $\text{R}^{\text{g}}$  是  $\text{H}$  或  $\text{CH}_3$ ; 和

式 (IV) 的部分源自式 (IVa) 的乙烯基单体



$\text{R}^f$  如权利要求 5 中所定义, 且  $\text{R}^g$  是 H 或  $\text{CH}_3$ 。

7. 根据权利要求 1 至 4 任一项的涂料组合物, 其中 (A) (甲基) 丙烯酸系聚合物可通过使以下单体的混合物聚合获得

i. 20 至 60 重量% 的式 (Ia) 的单体,

ii. 25 至 65 重量% 的式 (IIIa) 的单体; 和

iii. 5 至 25 重量% 的式 (IVa) 的单体;

式 (Ia)、(IIIa) 和 (IVa) 的单体的量合计为基于用于聚合的烯属不饱和单体的总重量计至少 80 重量%。

8. 根据权利要求 5 的涂料组合物, 其中 (A) (甲基) 丙烯酸系聚合物可通过使以下单体的混合物聚合获得

i. 20 至 60 重量% 的式 (Ia) 的单体,

ii. 25 至 65 重量% 的式 (IIIa) 的单体; 和

iii. 5 至 25 重量% 的式 (IVa) 的单体;

式 (Ia)、(IIIa) 和 (IVa) 的单体的量合计为基于用于聚合的烯属不饱和单体的总重量计至少 80 重量%。

9. 根据权利要求 6 的涂料组合物, 其中 (A) (甲基) 丙烯酸系聚合物可通过使以下单体的混合物聚合获得

i. 20 至 60 重量% 的式 (Ia) 的单体,

ii. 25 至 65 重量% 的式 (IIIa) 的单体; 和

iii. 5 至 25 重量% 的式 (IVa) 的单体;

式 (Ia)、(IIIa) 和 (IVa) 的单体的量合计为基于用于聚合的烯属不饱和单体的总重量计至少 80 重量%。

10. 根据权利要求 7 的涂料组合物, 其中 (A) (甲基) 丙烯酸系聚合物可通过使以下单体的混合物聚合获得

i. 25 至 55 重量% 的式 (Ia) 的单体,

ii. 30 至 60 重量% 的式 (IIIa) 的单体; 和

iii. 10 至 20 重量% 的式 (IVa) 的单体;

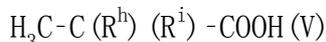
式 (Ia)、(IIIa) 和 (IVa) 的单体的量合计为基于用于聚合的烯属不饱和单体的总重量计至少 90 重量%。

11. 根据权利要求 7 的涂料组合物, 其中式 (Ia)、(IIIa) 和 (IVa) 的单体的量合计为基于用于聚合的烯属不饱和单体的总重量计 100 重量%。

12. 根据权利要求 10 的涂料组合物, 其中式 (Ia)、(IIIa) 和 (IVa) 的单体的量合计为基于用于聚合的烯属不饱和单体的总重量计 100 重量%。

13. 根据权利要求 1 至 4 任一项的涂料组合物, 其进一步包含

(D) 一种或多种式 (V) 的羧酸



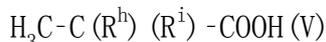
其中

$R^h$ 和 $R^i$ 独立地为含有1至6个碳原子的烷基,条件是残基 $R^h$ 和 $R^i$ 中的碳原子数的总和为2至7;和/或进一步包含

(E) 一种或多种涂料添加剂,其选自流平剂、消泡剂、滑爽添加剂、紫外线吸收剂。

14. 根据权利要求12的涂料组合物,其进一步包含

(D) 一种或多种式(V)的羧酸



其中

$R^h$ 和 $R^i$ 独立地为含有1至6个碳原子的烷基,条件是残基 $R^h$ 和 $R^i$ 中的碳原子数的总和为2至7;和/或进一步包含

(E) 一种或多种涂料添加剂,其选自流平剂、消泡剂、滑爽添加剂、紫外线吸收剂。

15. 根据权利要求1至4任一项的涂料组合物,其包含

35至60重量%的(A)一种或多种式(I)的(甲基)丙烯酸系聚合物,

每100克(A)0.3至40毫米的(B)一种或多种式(II)的催化剂,至少25重量%的(C)一种或多种非质子溶剂,

0至8重量%的(D)一种或多种权利要求13的式(V)的羧酸,

0至20重量%的(E)一种或多种涂料添加剂;

所有百分比基于涂料组合物的总重量计。

16. 根据权利要求1至4任一项的涂料组合物,其是清漆组合物。

17. 根据权利要求15的涂料组合物,其是清漆组合物。

18. 一种用如权利要求1至17任一项中所述的涂料组合物涂布基底的方法,所述方法包含

a. 将所述涂料组合物施加到基底上以形成涂层;和

b. 在20°C至100°C的温度下固化所述涂层。

19. 根据权利要求18的方法,在40°C至80°C的温度下固化所述涂层。

20. 根据权利要求18或19任一项的方法可获得的涂布基底。

21. 根据权利要求20的涂布基底,其选自交通工具的主体或其部件、室内和室外建筑、家具、塑料模制品、小工业部件、和日常使用的制品。

22. 根据权利要求20的涂布基底,其选自窗、门、线圈、包装、白色家电、片材、和玻璃器皿。

23. 根据权利要求20的涂布基底,其选自光学组件、电气组件和机械组件、和容器。

24. 一种多层涂层,其包含至少两个涂层,其中至少一个涂层由根据权利要求1至17任一项的涂料组合物形成或通过根据权利要求18或19的方法获得。

25. 用根据权利要求24的多层涂层涂布的基底。

## 含有具有硅烷基团的(甲基)丙烯酸系树脂的涂料组合物

[0001] 本发明涉及基于含可水解硅烷基团的(甲基)丙烯酸系聚合物的涂料组合物,特别是清漆组合物。本发明进一步涉及用本发明的涂料组合物涂布基底的方法和由此涂布的基底。

[0002] 背景

[0003] 在大多数常规涂料体系中,通过异氰酸酯化学或通过使用氨基塑料树脂实现粘合剂的交联。但是,基于氨基塑料树脂的交联和使用封闭型异氰酸酯的交联通常需要相对较高的交联温度。因此,在需要低温固化时,这些体系不合适。另一方面,使用游离异氰酸酯作为交联剂需要高的环境和职业安全预防措施。

[0004] 因此,仍然需要形成高度交联的快速固化型涂料组合物、在远低于100°C的温度下固化并形成表现出令人满意的硬度以及耐划伤性和耐溶剂性的涂层而不需要使用基于异氰酸酯和/或氨基塑料树脂的交联剂的涂料组合物。

[0005] 提供无异氰酸酯和/或氨基塑料化学的涂料组合物的一种尝试基于利用硅烷交联化学。众所周知,可水解硅烷容易形成稳定的无机Si-O-Si网络,以提供刚性表面涂层。

[0006] 在一些应用中,例如在密封剂或胶粘剂的生产中,可水解硅烷基团附着于有机聚合物,如聚醚或聚氨酯。这样的改性有机聚合物交联,随之形成弹性体产物。

[0007] 在进一步应用中,使可水解氨基硅烷与多异氰酸酯反应,完全或部分消耗异氰酸酯基团。所得化合物可例如用作用于交联羟基官能有机聚合物如(甲基)丙烯酸系树脂的交联剂。

[0008] US 2012/045586 A1公开了基于非质子溶剂的湿固化型涂料组合物,其包含至少一种具有烷氧基硅烷基团的粘合剂和至少一种交联催化剂。

[0009] US 5,356,996 A公开了一种涂料组合物,其包括通过使含烷氧基硅烷的乙烯基单体和氨基树脂共聚制成的丙烯酸系聚合物。该涂料可在低温下固化。

[0010] 此外,US 4,614,777 A公开了可作为主要成膜剂包括在涂料组合物中以便能在低温下固化的加成互聚物。该互聚物使用(甲基)丙烯酸异冰片酯制备并含有硅烷基团。

[0011] US 2011/118406 A公开了一种单组分低温湿固化型涂料组合物,其包含硅烷醇官能的有机硅、烷氧基官能的有机硅、包含两种或更多种反应物的反应产物的增韧剂和固化剂。

[0012] 但是,在许多情况下,由于催化不足,交联效率有限,以造成缓慢固化、有时发粘的膜、低耐溶剂性和耐划伤性。

[0013] 本发明的目标是提供基于硅烷交联的快速固化型涂料组合物,其在低温下固化,而不利用异氰酸酯交联剂或氨基塑料交联剂,并提供表现出耐划伤性的耐溶剂固化涂层。此外,应该避免含锡或其它重金属的催化剂。

[0014] 概述

[0015] 通过提供一种涂料组合物实现上述目标,所述涂料组合物包含

[0016] (A) 一种或多种包含式(I)的部分的(甲基)丙烯酸系聚合物

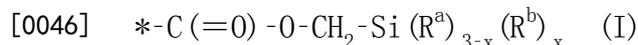
[0017]  $*-C(=O)-O-CH_2-Si(R^a)_{3-x}(R^b)_x$  (I)

- [0018] 其中
- [0019]  $R^a$ 是甲氧基,
- [0020]  $R^b$ 是含有1至4个碳原子的烷基或含有1至4个碳原子的烷氧基,
- [0021]  $x$ 是0或1,和
- [0022] 星号\*是指式(I)的部分连接到(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物主链的位置;
- [0023] (B)一种或多种式(II)的催化剂
- [0024]  $H_3C-C(R^c)(R^d)-C(=O)-O^-M^+$  (II)
- [0025] 其中
- [0026]  $R^c$ 和 $R^d$ 独立地为含有1至6个碳原子的烷基,条件是残基 $R^c$ 和 $R^d$ 中的碳原子数的总和为2至7,且M是指Li、K或Na;和
- [0027] (C)一种或多种非质子有机溶剂。
- [0028] 在下文中,上述涂料组合物被称为“根据本发明的涂料组合物”。
- [0029] 本文所用的术语“(甲基)丙烯酸系”代表“丙烯酸系”和“甲基丙烯酸系”。同样地,“(甲基)丙烯酸系聚合物”包含聚合形式的丙烯酸系和/或甲基丙烯酸系单体。但是,除上文提到的丙烯酸系和/或甲基丙烯酸系单体外,在(甲基)丙烯酸系聚合物中还可包含其它烯属不饱和单体,如苯乙烯。
- [0030] 本发明的另一目的是一种用根据本发明的涂料组合物涂布基底的方法,所述方法包含
- [0031] a. 将根据本发明的涂料组合物施加到基底上以形成涂层;和
- [0032] b. 在20°C至100°C的温度下固化所述涂层。
- [0033] 在下文中,上述方法被称为“根据本发明的方法”。
- [0034] 本发明的另一目的是根据本发明的方法可获得的涂布基底。
- [0035] 本发明的再一目的是多层涂层和多层涂布基底。
- [0036] 详述
- [0037] 涂料组合物
- [0038] 根据本发明的涂料组合物包含至少一种包含上式(I)的部分的(甲基)丙烯酸系聚合物、上式(II)的催化剂和一种或多种非质子溶剂,最优选是清漆组合物。
- [0039] (甲基)丙烯酸系聚合物(A)
- [0040] 本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物可使用本领域中的任何已知的聚合技术合成。特别是在搅拌釜、高压釜、管式反应器、环流反应器或Taylor反应器中在优选50至200°C的温度下在大气压或超大气压下在本体、溶液、乳液、细乳液(micro-emulsion)或微乳液(micro-emulsion)中的连续或分批自由基引发共聚。
- [0041] 合适的共聚技术的实例描述在专利申请DE 197 09 465 A1、DE 197 09 476 A1、DE 28 48 906 A1、DE 195 24 182 A1、DE 198 28 742 A1、DE 19 628 143 A1、DE 196 28 142 A1、EP 0 554 783 A1、WO 95/27742、WO 82/02387或WO 98/02466中。
- [0042] 合适的自由基引发剂的实例是二烷基过氧化物,如二叔丁基过氧化物或过氧化二异丙苯;氢过氧化物,如氢过氧化枯烯或叔丁基过氧化氢;过氧化酯,如过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯或过氧化-2-乙基己酸叔丁酯;或过氧化二碳酸酯;过二硫酸钾、钠或铵。也有可能使用上述引发剂的组合。

[0043] 优选加入相对大量的自由基引发剂,基于单体和引发剂的总量计,引发剂的量优选为0.2至20重量%,更优选0.5至15重量%。

[0044] 用于制备(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的烯属不饱和单体优选是单烯属不饱和单体。烯属不饱和基团选自(甲基)丙烯酸基团和乙烯基。

[0045] 式(I)的部分连接到(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物主链上



[0047] 其中

[0048]  $\text{R}^a$ 是甲氧基;

[0049]  $\text{R}^b$ 是

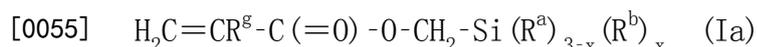
[0050] i. 含有1至4个碳原子,优选1或2,最优选1个碳原子的烷基或

[0051] ii. 含有1至4个碳原子,优选1或2个碳原子,最优选1个碳原子的烷氧基;

[0052]  $x=0$ 或1,优选 $x=0$ ,且星号\*是指式(I)的部分连接到(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物主链的位置。

[0053] 在一个优选实施方案中, $\text{R}^b$ 是甲基或具有1或2个碳原子的烷氧基,更优选的 $\text{R}^b$ 是具有1或2个碳原子的烷氧基,最优选 $x=0$ 。

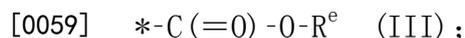
[0054] 上述式(I)的部分可通过使可水解的羟甲基硅烷的(甲基)丙烯酸酯聚合引入,可聚合的(甲基)丙烯酸系单体具有式(Ia)



[0056] 其中 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ 和 $x$ 如式(I)中定义,且 $\text{R}^g$ 是H或 $\text{CH}_3$ 。 $\text{R}^g$ 优选是甲基。

[0057] 这些式(I)的单体例如可以商标**Geniosil®XL 33**和**Geniosil®XL 32**购自Wacker。

[0058] 连接到(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物主链上的其它烯属不饱和部分优选由式(III)表示



[0060] 其中 $\text{R}^e$ 是指烃基,其选自

[0061] 直链或支链烷基,优选含有1至18个碳原子,更优选2至12个碳原子,更优选3至8个碳原子,如4个碳原子;

[0062] 环烷基,优选含有3至8个碳原子,更优选4至6个碳原子,如6个碳原子;

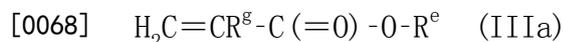
[0063] 芳基,优选含有6至12个碳原子,优选6至10个碳原子,如6至8个碳原子;和

[0064] 芳烷基,优选含有7至12个碳原子,更优选7至10个碳原子;或 $\text{R}^e$ 是指烷氧基烷基,优选在烷氧基烷基的烷氧基残基中含有1至6个碳原子和在烷氧基烷基的烷基残基中含有2至6个碳原子;和

[0065] 星号\*是指式(III)的部分连接到(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物主链的位置。

[0066] 优选地,如果 $\text{R}^e$ 基团是烃基, $\text{R}^e$ 是指选自含有1至8个碳原子的烷基和含有3至8个碳原子的环烷基的烃基。

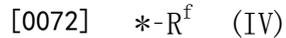
[0067] 上述式(III)的部分可通过使单醇的(甲基)丙烯酸酯聚合引入,可聚合的(甲基)丙烯酸系单体具有式(IIIa)



[0069] 其中 $\text{R}^e$ 如式(III)中定义,且 $\text{R}^g$ 是H或 $\text{CH}_3$ 。 $\text{R}^g$ 优选是甲基。

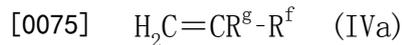
[0070] 为了生产具有高玻璃化转变温度,例如高于0℃,优选高于10℃的(甲基)丙烯酸系聚合物(A),优选使用脂环族残基R<sup>e</sup>,如环己基。但是,如果需要具有低玻璃化转变温度,例如低于0℃,优选低于-10℃或甚至低于-20℃的(甲基)丙烯酸系聚合物(A),则脂族残基,如烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基是优选的。

[0071] 优选连接到(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物主链上的其它烯属不饱和部分优选由式(IV)表示



[0073] R<sup>f</sup>是指含有6至10个碳原子的芳基,如苯基,且星号\*是指式(IV)的部分连接到(甲基)丙烯酸系聚合物的聚合物主链的位置。

[0074] 式(IV)的部分优选源自式(IVa)的乙烯基单体



[0076] R<sup>f</sup>如式(IV)中所定义,且R<sup>g</sup>是H或CH<sub>3</sub>。R<sup>g</sup>优选是氢。

[0077] 除上述类型的式(Ia)、(IIIa)和(IVa)的单烯属不饱和单体外,在(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的生产中还可使用其它单烯属不饱和单体,如(甲基)丙烯酸羟烷基酯,如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯和(甲基)丙烯酸4-羟丁酯;或例如丙烯酸烷基-2-羟甲基酯,如丙烯酸甲基-2-羟甲基酯、丙烯酸乙基-2-羟甲基酯和丙烯酸丁基-2-羟甲基酯;或例如(甲基)丙烯酸;或例如(甲基)丙烯酸氨基烷基酯。

[0078] 但是,(甲基)丙烯酸系聚合物(A)优选不含含有羟基、氨基或羧基的单烯属不饱和单体,例如特别是羟基官能的(甲基)丙烯酸酯、氨基官能的(甲基)丙烯酸酯或羧基官能的(甲基)丙烯酸酯。

[0079] 优选地,式(Ia)、(IIIa)和(IVa)的单烯属不饱和单体合计为用于生产(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的所有烯属不饱和单体的至少80重量%,更优选至少90重量%,最优选至少95重量%或100重量%。如果式(Ia)、(IIIa)和(IVa)的单烯属不饱和单体的量没有合计为100重量%,则至100重量%的余量由如上所述不同于式(Ia)、(IIIa)和(IVa)的其它单烯属不饱和单体构成。

[0080] (甲基)丙烯酸系聚合物(A)可通过使以下单体的混合物聚合获得

[0081] i. 式(Ia)的单体,优选为20至60重量%,更优选25至55重量%,最优选30至50重量%的量;

[0082] ii. 式(IIIa)的单体,优选为25至65重量%,更优选30至60重量%,最优选35至58重量%的量;和

[0083] iii. 式(IVa)的单体,优选为5至25重量%,更优选10至20重量%,最优选12至18重量%的量;

[0084] 式(Ia)、(IIIa)和(IVa)的单烯属不饱和单体的量合计为基于用于聚合以获得(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的烯属不饱和单体的总重量计优选至少80重量%,更优选至少90重量%,最优选至少95重量%或100重量%。

[0085] 通过改变式(Ia)的单体的量,有可能影响涂层的交联密度和硬度。式(Ia)的单体的量越高,交联密度越高。但是,如果该量基于用于聚合以获得(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的烯属不饱和单体的总重量计超过60重量%,所得交联膜倾向于开裂。如果该量基于用于聚合以获得(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的烯属不饱和单体的总重量计低于20重量%,所得

膜具有不足的硬度和因此不足的耐划伤性。

[0086] 如果改变式 (Ia) 的单体的量, 优选增加或减少式 (IIIa) 的单体的量以补偿该变化。

[0087] (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A) 优选是无规共聚物。但是, 其它聚合物构造也是可能的, 例如梯度结构或嵌段结构。

[0088] 基于涂料组合物的总重量计, (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A) 的量优选为35至60重量%, 最优选40至50重量%。通过将一部分 (大约1至2克) 在 (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A) 的生产中获得的反应混合物在130°C下干燥1小时, 测定根据本发明的涂料组合物中所用的 (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A) 的量。使用三次测定的平均值作为反应混合物中的 (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A) 的固含量。

[0089] 优选的是, (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A) 和催化剂在涂料组合物临使用前合并以避免过早交联。在两者合并后, 涂料组合物应该优选在30分钟内使用。

[0090] 催化剂 (B)

[0091] 本发明的涂料组合物中所用的催化剂是式 (II) 的支化羧酸的碱金属盐

[0092]  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{R}^c)(\text{R}^d)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-\text{M}^+$  (II)

[0093] 其中 $\text{R}^c$ 和 $\text{R}^d$ 是含有1至6个碳原子的烷基, 条件是残基 $\text{R}^c$ 和 $\text{R}^d$ 中的碳原子数的总和为2至7, 且M是Li、K或Na, 优选Li。

[0094] 最优选的催化剂 (B) 是新癸酸的碱金属盐, 特别优选的是新癸酸钾。

[0095] 通常, 式 (II) 的催化剂由制造商以酸稳定化形式供应, 如DUROCT Lithium 2 (来自DURA, Madrid)。不仅由于它们的较高储存稳定性, 还由于它们将游离酸引入根据本发明的涂料组合物, 优选使用这种酸稳定化的式 (II) 的催化剂。稳定用的酸通常与对应于式 (II) 的催化剂的支化游离羧酸相同。如果该催化剂的供应形式含有 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{R}^c)(\text{R}^d)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ , 这种酸的含量被归入如下所述的式 (V) 的羧酸 (D)。

[0096] 基于涂料组合物中所用的 (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A) 的量计, 催化剂 (B) 的量优选为0.3至40毫摩尔, 更优选1.0至30毫摩尔, 最优选10至20毫摩尔/100克 (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A)。

[0097] 非质子有机溶剂 (C)

[0098] 根据本发明的涂料组合物含有一种或多种非质子溶剂。涂料组合物中的非质子溶剂对 (甲基) 丙烯酸系聚合物 (A) 化学惰性, 即它们在涂料组合物固化时不与 (A) 反应。

[0099] 这样的溶剂的实例是脂族和/或芳族烃, 如甲苯、二甲苯、溶剂石脑油、Solvesso 100或Hydrosol® (来自APAL)、酮如丙酮、甲乙酮或甲基戊基酮、酯如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯或环氧丙酸乙酯、醚或上述溶剂的混合物。非质子溶剂或溶剂混合物优选具有基于溶剂计不大于1重量%, 更优选不大于0.5重量%的水含量。

[0100] 根据本发明的涂料组合物优选基本无水和无质子有机溶剂 (基于涂料组合物的总重量计少于0.5重量%, 优选少于0.05重量%的水和/或质子有机溶剂)。但是, 本文所用的一些添加剂或催化剂在质子有机溶剂中出售, 因此在一些情况下, 无法避免引入一些不想要的质子溶剂, 除非在它们使用前进行溶剂交换。如果这样的质子溶剂的量保持在上述界限内, 通常可忽视这样的量。如果由于存在例如由添加剂引入的质子溶剂而发生不想要的过早交联, 优选在该涂料组合物临施加前将这样的添加剂引入涂料组合物。另一种可能性

是进行溶剂交换。

[0101] 非质子溶剂通常通过使用(甲基)丙烯酸系聚合物在非质子溶剂或非质子溶剂的混合物中的溶液或分散体引入。引入另一些部分的非质子溶剂以将涂料组合物的粘度调节到合适的施加粘度。

[0102] 基于涂料组合物的总重量计,非质子有机溶剂(C)的量为至少25重量%,上限取决于其它成分的量,包括非质子有机溶剂(C)在内的所有成分合计为100重量%。更优选地,非质子有机溶剂(C)的量为30重量%至大约64重量%,更优选40重量%至60重量%,最优选45重量%至55重量%,所有重量%值基于涂料组合物的总重量计。

[0103] 羧酸(D)

[0104] 本发明的涂料组合物优选进一步含有一种或多种式(V)的羧酸

[0105]  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{R}^{\text{h}})(\text{R}^{\text{i}})-\text{COOH}$  (V)

[0106] 其中 $\text{R}^{\text{h}}$ 和 $\text{R}^{\text{i}}$ 是指含有1至6个碳原子的烷基,条件是残基 $\text{R}^{\text{h}}$ 和 $\text{R}^{\text{i}}$ 中的碳原子数的总和为2至7。

[0107] 特别优选地,式(V)的羧酸是与式(II)的催化剂对应的游离羧酸。最优选通过使用酸稳定化的催化剂(B)引入羧酸(D)。

[0108] 如果含有羧酸(D),其量基于涂料组合物的总重量计为优选0至8重量%,更优选1至6重量%,特别是2至5重量%。

[0109] 添加剂(E)

[0110] 本发明的涂料组合物可进一步包含典型量的至少一种常规和已知的涂料添加剂,即优选0至20重量%,更优选0.005至15重量%,特别是0.01至10重量%的量,在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。上文提到的重量百分比范围同样适用于所有添加剂的总和。

[0111] 合适的涂料添加剂的实例特别是紫外线吸收剂;光稳定剂,如HALS化合物、苯并三唑或N,N'-二苯基乙二酰胺(oxalanilides);自由基清除剂;滑爽添加剂;聚合抑制剂;消泡剂;润湿剂,如硅氧烷;氟化合物;附着力促进剂;流平剂;成膜辅助剂,如纤维素衍生物;填料,如基于二氧化硅、氧化铝或氧化锆的纳米粒子;关于进一步细节,参考 **Römp** Lexikon“Lacke und Druckfarben”,George Thieme Verlag,Stuttgart,1998,第250至252页;流变控制添加剂,如来自专利WO 94/22968、EP-A-0 276 501、EP-A-0 249 201或WO 97/12945的那些;如例如EP-A-0 008 127中公开的交联聚合微粒;无机页硅酸盐,如硅酸铝镁、蒙脱石类型的钠镁和钠镁氟锂页硅酸盐;二氧化硅,如**Aerosils®**;有机增稠剂;和/或阻燃剂。

[0112] 在上述添加剂量中也有可能加入不同于催化剂(C)的其它催化剂。例如,可加入羧酸(D)的其它盐,如其铋盐。优选不使用其它催化剂。

[0113] 在上述添加剂量中还有可能将羟基官能粘合剂,如(甲基)丙烯酸系多元醇、聚酯多元醇或聚氨酯多元醇添加到涂料组合物中。但是,优选的是,根据本发明的涂料组合物不含羟基官能粘合剂。

[0114] 涂布基底的方法

[0115] 本发明的另一目的是一种用根据本发明的涂料组合物涂布基底的方法,所述方法包含将根据本发明的涂料组合物施加到基底上以形成涂层和在20°C至100°C的温度下固化所述涂层。

### [0116] 基底

[0117] 在本发明的方法中,可使用多种多样的材料作为基底。基底材料优选选自金属、聚合物、木材、玻璃、矿物基材料和任何上述材料的复合材料。

[0118] 术语金属包含金属元素,如铁、铝、锌、铜等,以及合金,如钢,如冷轧钢、镀锌钢等。聚合物可以是热塑性聚合物、硬质塑料聚合物或弹性体聚合物,硬质塑料聚合物和热塑性聚合物是优选的。矿物基材料包含例如硬化水泥和混凝土之类的材料。复合材料是例如纤维增强聚合物等。

[0119] 当然,有可能使用预处理基底,其中预处理通常取决于基底的化学性质。

[0120] 优选地,在使用前清洁基底,以例如除去灰尘、脂肪、油或通常妨碍涂层的良好附着力的其它物质。基底可进一步用附着力促进剂处理以提高后续涂层的附着力。

[0121] 金属基底在用根据本发明的涂料组合物涂布前可包含所谓的转化涂层(conversion coat layer)和/或电沉积涂层。

[0122] 对于聚合物基底,预处理可包括例如用氟处理,或等离子体、电晕或火焰处理。表面经常也用砂纸打磨和/或抛光。也可通过用溶剂擦拭(存在或不存在预先研磨)手动进行清洁或借助常用自动化程序进行清洁,如二氧化碳清洁。

[0123] 在形成该涂层之前,任何上述基底也可用一种或多种填料和/或一种或多种色漆预涂布。这样的填料可含有着色颜料和/或效果颜料,如金属效果颜料,例如铝颜料;或珠光颜料,例如云母颜料。

### [0124] 施加

[0125] 本发明的涂料组合物可通过任何常规施加方法施加,例如喷涂、刮刀涂布、刷涂、流涂、浸涂、浸渍、滴流或辊涂。待涂布的基底可本身是静止的,施加设备或单元是运动的。或者,待涂布的基底,尤其是线圈可以是运动的,施加单元相对于基底是静止的或适当运动。

[0126] 在工业规模下,优选使用喷涂法,如压缩空气喷涂、无气喷涂、高速旋转或静电喷施(ESTA)。

### [0127] 固化

[0128] 涂层的固化可在一定静置时间后进行。这种静置时间例如用于涂膜的流平和脱气或用于溶剂的蒸发。可通过施加升高的温度辅助和/或缩短静置时间,只要这不引起涂膜的任何损伤或变化,如过早完全交联。

[0129] 涂料组合物的固化就其方法而言没有特定特征,而是根据常规方法进行,如在强制通风烘箱中加热或暴露于红外线灯。固化也可分阶段进行。另一优选固化方法在于用近红外(NIR)辐射固化。固化有利地在20至100℃,更优选30至90℃,最优选40至80℃或50至70℃的温度下进行2分钟至2小时,更优选3分钟至1小时,特别是5分钟至30分钟的时间。施加过程中的相对湿度应优选在25至45,更优选30至35%的范围内。

[0130] 本发明的涂料组合物提供高度耐划伤并特别具有溶剂稳定性的新型固化涂层,尤其是清漆层,模制品,尤其是光学模制品,和自支撑片材。本发明的涂层和涂层体系,尤其是清漆层,也可特别以 $>100\mu\text{m}$ 的涂层厚度制成而没有发生应力开裂。

### [0131] 涂布基底

[0132] 本发明的另一目的是通过根据本发明的方法可获得的涂布基底。

[0133] 根据所选基底材料,该涂料组合物可用于多样化的不同应用领域。可涂布许多不同种类的基底以改进耐划伤性和耐溶剂性。

[0134] 本发明的涂料组合物因此非常适合用作装饰性和保护性涂层体系,其具有高耐划伤性,在交通工具(尤其是机动车,如摩托车、公共汽车、卡车或汽车)的主体或其部件上;在室内和室外建筑上;在家具、窗和门上;在塑料模制品,尤其是CDs和窗户上;在小工业部件、线圈、容器和包装上;在白色家电上;在片材上;在光学组件、电气组件和机械组件上,以及在空心玻璃器皿和日常使用的制品上。

[0135] 多层涂层和多层涂布基底

[0136] 本发明的再一目的是由至少两个涂层组成的多层涂层,其中至少一个涂层由根据本发明的涂料组合物形成。

[0137] 通常,该多层涂层包含多于两个涂层。

[0138] 优选的多层涂层包含至少色漆层和清漆层。本发明的涂料组合物优选形成清漆层。

[0139] 再更优选的是一种多层涂层,其包含至少一个填料涂层,填料涂层被至少一个色漆层涂布,色漆层再被至少一个清漆层涂布,清漆层优选由本发明的涂料组合物形成。

[0140] 特别地,但不限于汽车涂层,多层涂层优选包含电泳涂层(electro coat layer)、在电泳涂层上的至少一个填料涂层,其被至少一个色漆层涂布,色漆层再被至少一个清漆层涂布,清漆层优选由本发明的涂料组合物形成。

[0141] 上述多层涂层可施加于上述任何基底,通常但不限于预处理过的基底。因此,本发明的另一目的是用任何上述多层涂层涂布的多层涂布基底。

[0142] 在以下实施例章节中,进一步解释本发明。

## 实施例

[0143] (甲基)丙烯酸系聚合物(A)的一般合成实施例

[0144] 向反应器加载54.7克溶剂石脑油并加热到所需聚合温度(145°C)。开始向反应器进给引发剂(12克TBPEH在10克溶剂石脑油160/180中的溶液)。在15分钟后,将单体混合物供入反应器(25至50克式(Ia)的(甲基)丙烯酸酯单体、35至60克式(IIIa)的(甲基)丙烯酸酯单体和10至20克式(IVa)的(甲基)丙烯酸酯单体,所有三种类型的(甲基)丙烯酸酯单体合计为100克单体混合物)。在4小时后停止单体进料。在30分钟的附加时间后,停止引发剂溶液的进料。在145°C下经过2小时的附加后聚合期之后,将聚合物溶液冷却到室温。

[0145] 固含量为大约61重量%并通过在130°C下干燥1小时而一式三份测定并将结果平均。

[0146] 实施例A1和A2是根据上述一般合成程序获得的(甲基)丙烯酸系聚合物,具有式(Ia)、(IIIa)和(IVa)的(甲基)丙烯酸酯单体的相同重量含量,但使用不同的式(IIIa)的(甲基)丙烯酸酯单体,以造成聚合物的不同玻璃化转变温度和不同重均分子量。

[0147] (A)的玻璃化转变温度的测定

[0148] 树脂的玻璃化转变温度通常通过DSC测量法测定。通过将液体树脂以大约50 $\mu$ m的层厚度施加在玻璃板上和随后在例如130°C下干燥例如30分钟,制备适当的样品。将小部分的干燥膜放入DSC坩埚(铝,非气密)。用盖子通过手动压紧密封坩埚。然后将样品坩埚安装

在量热计(TA Instruments的Q2000)中。测量包括以10K/min的加热速率从-90℃至100℃的第一加热流程、以10K/min的冷却速率从100℃至-90℃的冷却流程和以10K/min的加热速率从-90℃至100℃的第二加热流程。在测量过程中,通过恒定氮气流确保样品在惰性气氛下。玻璃化转变温度被指定为第二加热流程的实测热流信号与到两个外推基线等距的线段相交处的温度(根据EN ISO 11357的半阶高法)。

[0149] 表1

	A1	A2
甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷	37.2g	37.2g
甲基丙烯酸环己酯	47.1g	-
甲基丙烯酸正丁酯	-	47.1g
苯乙烯	15.7g	15.7g
玻璃化转变温度 $T_g$	16℃	-26℃
重均分子量 $M_w$	3520	5200

[0151] 根据上述一般合成程序合成A1(“高 $T_g$ ”聚合物)和A2(“低 $T_g$ ”聚合物)的进一步变体并概括在表2中。

[0152] 表2

	A3	A4	A5	A6
<b>甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷</b>	<b>28.0 g</b>	<b>28.0 g</b>	<b>47.0 g</b>	<b>47.0 g</b>
<b>甲基丙烯酸环己酯</b>	<b>56.3 g</b>	-	<b>37.3 g</b>	-
<b>甲基丙烯酸正丁酯</b>	-	<b>56.3 g</b>	-	<b>37.3 g</b>
<b>苯乙烯</b>	<b>15.7 g</b>	<b>15.7 g</b>	<b>15.7 g</b>	<b>15.7 g</b>

[0155] 涂料组合物

[0156] 通过提供流平剂(0.005克)在乙酸丁酯(11.63克)中的溶液和如果在涂料组合物中使用,加入含金属的催化剂(其量使得基于(甲基)丙烯酸系聚合物A1(25.25克)的固含量总重量计使用20毫摩尔的总量),获得本发明的涂料组合物(I1)和对比涂料组合物(C1至C5)。最后加入(甲基)丙烯酸系聚合物(A)并且该即用型涂料组合物在制成后30分钟内使用。

[0157] 本发明的涂料组合物I1利用新癸酸稳定化的新癸酸锂。当信息可得时,新癸酸的金属盐和游离新癸酸的量分开显示在表3中。在对比例C1中没有使用催化剂,在对比例C2中仅使用通常作为稳定剂包含在市售新癸酸金属盐中(见上文关于新癸酸锂的注释)的新癸酸。在对比例C3、C4和C4中使用铋(C3)、锌(C4)和锆(C5)的新癸酸盐。对于C4和C5,无法计算游离新癸酸的量,因为对比例C4中的新癸酸锌除未知量的游离新癸酸外还含有异丙醇,在对比例C5中二价锆与四价锆的比率未知,因此无法计算游离新癸酸的量。

[0158] 表3给出涂料组合物的综述。

	I1	C1	C2	C3	C4	C5
(A) <sup>1</sup>	25.25 g	25.25 g				
[0159] (B)或非本发 明的催化剂	0.89 g	-	-	3.61 g	6.41 g <sup>#</sup>	2.53 g <sup>##</sup>
(C) <sup>2</sup>	27.77 g	27.77 g				
(D) <sup>3</sup>	0.85 g	-	0.86	0.93	#	##
(E) <sup>4</sup>	0.005 g	0.005 g				

[0160] <sup>1</sup>A1 (无溶剂计算的量)

[0161] <sup>2</sup>乙酸丁酯 (11.63g) 和溶剂石脑油 (16.14g)

[0162] <sup>3</sup>新癸酸

[0163] <sup>4</sup>流平剂 (添加剂)

[0164] #含有未知量的异丙醇和游离新癸酸

[0165] ##含有未知量的游离新癸酸

[0166] 除了在化学上接近新癸酸锂、只有它们的金属原子不同的上述对比例C3、C4和C5外,还研究了利用二月桂酸二辛基锡 (DOTL; 基于组合物的固体总重量计0.1重量%) 的对比例C6和利用不同量的部分封闭型苯基磷酸 (用三- (2-乙基己基) 胺75%封闭, 下面称为“PBP”) 的对比例C7、C8和C9。这些催化剂已知催化可水解硅烷基团的交联。

[0167] 各自的涂料组合物显示在表4中。

[0168] 表4

	C6	C7	C8	C9
(A) <sup>1</sup>	25.20g	24.85g	24.48g	23.77g
DOTL	0.025g	-	-	-
PBP	-	0.762g	1.5g	2.92g
(C) <sup>2</sup>	8.66g	8.49g	8.36g	8.12g
(C) <sup>3</sup>	16.11g	15.89g	15.65g	15.19g
(E) <sup>4</sup>	0.012g	0.012g	0.012g	0.012g

[0170] <sup>1</sup> A1 (无溶剂计算的量)

[0171] <sup>2</sup> 乙酸丁酯

[0172] <sup>3</sup> 溶剂石脑油

[0173] <sup>4</sup>流平剂 (添加剂)

[0174] 由涂料组合物形成的涂层的评估

[0175] 用刮刀将本发明的涂料组合物和对比涂料组合物以150 $\mu$ m的膜厚度涂布到涂有ED-Coat的Gardobond 26s/6800/OC类型的金属板 (Chemetall, Frankfurt) 上。此后将形成的涂层在烘箱中在60 $^{\circ}$ C下干燥10分钟。由此涂布的板如下测试。

[0176] Zapon Tack试验 (ZTT)

[0177] 将厚度0.5mm、宽度2.5cm和长度11cm的铝条以110 $^{\circ}$ 的角度弯曲以得到测得为2.5 $\times$ 2.5cm的表面。将金属板的长边在另外2.5cm后弯曲大约15 $^{\circ}$ , 以使该板通过放在该正方形

区域中心的砝码(5克)刚好保持平衡。为了测量ZTT不粘状态,将弯曲板置于涂膜上并用100克砝码压住30秒。在移除砝码后,如果金属角在5秒内倒下(falls over),该涂层被认为不粘。以一定的间隔(在膜如上所述干燥后0、15、30和60分钟)重复该试验。在部署该试验前,将膜冷却5分钟并通过触摸定性评估涂膜的粘性。

[0178] 指印试验(Print Test) (PT)

[0179] 将涂布的金属板放在商业实验室天平上。然后借助指压向该膜加载2kg的重量20秒。在60分钟后重复这一试验。如果在涂膜上没有可见的指印,该涂层被认为令人满意。结果如果令人满意,表示为“okay”(OK),或如果不令人满意,表示为“not okay”(NOK)。

[0180] 指甲试验(FNT)

[0181] 指甲试验给出关于涂膜的完全固化的印象。尝试用指甲穿入该膜并使膜移动。评估基于以下标准:

[0182] 0=膜硬并且无法被指甲穿入

[0183] 1=膜几乎硬,有可能轻微穿入

[0184] 2=膜软并可随指甲移动

[0185] 3=膜非常软,没有可见的指印

[0186] 4=膜发粘,指印清晰可见

[0187] 5=膜湿,没有可见固化

[0188] MEK试验(MEK)

[0189] MEK试验用于测定涂膜对溶剂的耐受性(摩擦试验)。在上述干燥程序后2天进行该试验。将一块棉敷布(Art.No.1225221Lohmann&Rauscher Cotton Wool Gauze Compress both-sided 40cm x 5m)用橡皮筋固定到MEK锤的头部,然后浸透MEK。锤重1200g并具有放置面积为 $2.5\text{cm}^2$ 的把手。锤同样充满溶剂,其连续流到棉敷布中。这确保敷布在试验全程湿透。用敷布来回摩擦试样一次(=1DR,一次来回摩擦(double rub))。试验距离在此为9.5cm。在此要在1秒内进行1个DR。在这一程序的过程中,在锤上没有施加附加的力。没有评估在试样边缘的顶部和底部转向点。计数损坏试样上的涂膜所需的DRs数并报道这一数值和损坏类型。如果达到最多200DRs时也没有实现这样的损坏,在最多200DRs后终止试验。

[0190] 表5概括对本发明的涂料和对比涂料的上述4种试验的结果。

[0191] 表5

		I1	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	
[0192]	ZTT	0 min	OK	NOK	NOK	OK	OK	NOK	NOK	OK	OK	OK
		15 min	OK	NOK	NOK	OK	OK	NOK	NOK	OK	OK	OK
		30 min	OK	NOK	NOK	OK	OK	NOK	NOK	OK	OK	OK
		60 min	OK	NOK	NOK	OK	OK	NOK	OK	OK	OK	OK
	PT	30 min	OK	NOK	NOK	OK	OK	NOK	NOK	NOK	NOK	OK
		60 min	OK	NOK	NOK	OK	OK	NOK	NOK	NOK	OK	OK
	FNT	30 min	0	3-4	3-4	1	1-2	4	2	1-2	1	1
		60 min	0	3-4	3-4	1	1-2	4	2	1-2	1	0-1
	MEK	2d 后	>200 <sup>a</sup>	0.5	2	55 <sup>b</sup>	11 <sup>b</sup>	6	2	15	25	50 <sup>c</sup>

[0193] <sup>a</sup> 少数划痕

[0194] <sup>b</sup> 膜破裂

[0195] <sup>c</sup> 膜层离

[0196] 对比例C1表明,不含任何催化剂会导致粘性膜,没有通过指甲试验并且甚至经不住一个来回摩擦。如果在涂料组合物中仅使用游离新癸酸代替新癸酸的含金属盐(对比例C2),观察到几乎相同的结果。尽管不同于本发明的锂盐的其它新癸酸金属盐在Zapon tack试验和指印试验中表现出一些令人满意的涂层结果(C3:新癸酸铋;C4:新癸酸锌),但仍被指甲轻微穿入或甚至有可能轻微移动,并且它们都没有通过MEK试验。含新癸酸锆的涂料组合物(对比例C5)显然没有通过所有试验,含DOTL的涂料组合物也是如此。随着PBP的量递增,对比例C7至C9在指印试验中表现出改进的特性,但它们仍然没有通过指甲试验和MEK试验。

[0197] 上述结果表明只有由根据本发明的涂料组合物I1获得的固化涂层通过Zapon tack试验、指印试验、指甲试验以及MEK-来回摩擦试验。

[0198] 因此,结果证实,如要求保护的羧酸的碱金属盐与如要求保护的(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的组合提供短固化时间和高耐溶剂性。

[0199] 当使用非本发明的新癸酸铋催化的对比例C3时观察到次优结果。因此,这一对比例以及常规金属催化的实施例C6进一步与本发明的实施例I1比较它们的耐划伤性,其中进一步改变(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的硅烷官能单体的量(实施例A1(37.2重量%)、A3(28重量%)和A5(47重量%))。

[0200] 受试涂料组合物显示在表6中。

[0201] 表6

实施例	催化剂	[(A)中的 wt.-%单体(Ia)]
I1	20 mmol 新癸酸锂 (基于 100 克(A))	A1 [37.2 重量%]
I2		A3 [28.0 重量%]
I3		A5 [47.0 重量%]
C3	20 mmol 新癸酸铋 (基于 100 克(A))	A1 [37.2 重量%]
C10		A3 [28.0 重量%]
C11		A5 [47.0 重量%]
C6	% DOTL (基于 100 克(A))	A1 [37.2 重量%]
C12		A3 [28.0 重量%]
C13		A5 [47.0 重量%]

[0202] 本实施例 I2 和 I3 根据本实施例 I1 进行, 但分别使用 A3 和 A5 代替 A1。对比例 C10 和 C11 根据对比例 C3 进行, 但分别使用 A3 和 A5 代替 A1。对比例 C12 和 C13 根据对比例 C6 进行, 但分别使用 A3 和 A5 代替 A1。

[0204] 在由根据表 6 的组合物制成的涂层上进行划痕试验, 将这些组合物涂布到金属板上并在烘箱中在 60°C 下干燥 10 分钟。

[0205] 使用如下所述根据 Daimler 的 Crockmeter Test (CT) 测定耐划伤性。

[0206] 使用线性磨损测试仪 (crockmeter) 的划痕试验 (DIN 55654)

[0207] 该标准规定用于测定涂层对加载在其整个表面上的线性运动划擦材料造成的划伤的耐受性的程序。该方法也可适用于其它材料表面, 如塑料、涂层和金属。借助线性升降装置 (crockmeter), 被商定的划擦材料 (9 $\mu$ m 和 2 $\mu$ m 抛光纸) 覆盖的荷载摩擦销 (loaded friction pin) 在商定的划擦介质的影响下在涂层上移动。在电动机版本 (motor version) 中, 必须集成对来回行程数的预选计数器并且必须设计驱动器 (drive) 以使行程频率 (stroke frequency) 为 (1.0 $\pm$ 0.1) Hz。进行十 (10) 个来回行程。通过测量残余光泽度直接进行划痕的评估。

[0208] 表 7 显示来自 Crockmeter 试验的结果 (残余光泽度, 无反流 (reflow))。

[0209] 表 7

<b>(A)</b> <b>(A)中的 wt.-%单体(Ia)</b>	<b>实施例</b>	<b>9 μm 抛光纸</b> <b>[以%计的残余</b> <b>光泽度]</b>	<b>2 μm 抛光纸</b> <b>[以%计的残余</b> <b>光泽度]</b>
<b>A3 [28 重量%]</b>	<b>I2</b>	<b>24</b>	<b>78</b>
	<b>C10</b>	<b>23</b>	<b>75</b>
	<b>C12</b>	<b>22</b>	<b>72</b>
<b>A1 [37.2 重量%]</b>	<b>I1</b>	<b>28</b>	<b>85</b>
	<b>C3</b>	<b>25</b>	<b>84</b>
	<b>C6</b>	<b>22</b>	<b>73</b>
<b>A5 [47 重量%]</b>	<b>I3</b>	<b>83</b>	<b>97</b>
	<b>C11</b>	<b>48</b>	<b>87</b>
[0211]	<b>C13</b>	<b>35</b>	<b>76</b>

[0212] 如表7中所示,由本发明的实施例获得的涂层与使用相同(甲基)丙烯酸系聚合物(A)但不同催化剂的各自对比例相比在进行Crockmeter试验后保持更好的残余光泽度。特别地,含有基于用于制造(甲基)丙烯酸系聚合物(A)的单体总重量计高达47重量%的量的(甲基)丙烯酸系单体(Ia)的(甲基)丙烯酸系聚合物(A)表现出优异的耐划伤性。