



〔12〕发明专利申请公开说明书

C09D 3/82

C09D 3/727

〔11〕CN 87 1 07861 A

CN 87 1 07861 A

43) 公开日 1988 年 5 月 25 日

〔21〕申请号 87 1 07861

〔22〕申请日 87.11.14

〔30〕优先权

〔32〕86.11.14 〔33〕GB 〔31〕8627314

〔71〕申请人 帝国化学工业公司

地址 英国伦敦

〔72〕发明人 奥古斯特·路易斯·卢西恩·帕卢埃

斯蒂芬·帕里·戴维斯

安吉拉·克莱尔·弗莱彻

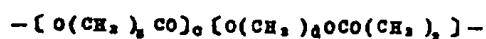
〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李维英

〔54〕发明名称 固化组合物

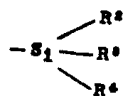
〔57〕摘要

一种包括硅烷官能团的丙烯酸聚合物组分和硅烷官能团的齐聚物组分的固化组合物, 聚合物组分是由式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{L}$ 的单体得到的含甲硅烷基官能团单元的共聚物, 齐聚物组分是式 $\text{E}(\text{GKL})_m$, 其中, E 是由多官能团异氰酸酯齐聚物得到的, G 的通式为:

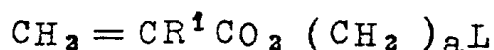


K 的通式为: $-\{ \text{R}^2(\text{CH}_2)_n \}_m -$

其中, L 是下式的基团。

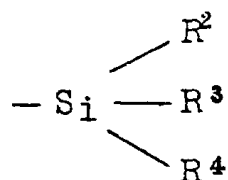


1. 一种固化组合物，它包括一种聚合物组分和一种相容齐聚物组分，其聚合物组分是由式 (I) 的单体得到的含甲硅烷基官能团单元和由可聚合的烯类不饱和单体得到的结构单元的共聚物，



式 (I)

其中，a 为 2 到 6， R^1 是氢或甲基，L 是式 (II) 的一个基团：

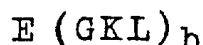


式 (II)

其中， R^2 是 C_{1-4} 烷氧基、 C_{2-4} 烷氧基— C_{2-4} 烷氧基、 C_{1-4} 烷酰基，烯醇化物或肟，而 R^3 和 R^4 是参照 R^2 所确定的或是 C_{1-6} 烷基；

以使每分子的聚合物组分中至少包含 2 个式 (II) 的甲硅烷基；

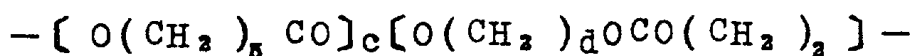
齐聚物组分是式 (III) 的化合物；



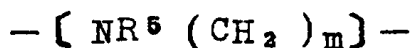
式 (III)

其中，b 为 3 到 6，E 是由缩二脲或双官能团异氰酸酯的异氰脲酸酯齐聚物得到的，异氰酸酯是任意取代的 C_{4-15} 脂肪族、脂环族或芳香族二异氰酸酯，取代基为一个或多个 C_{1-6} 烷基，或者 E 是由 C_{2-6} 的脂肪族二醇、三醇或四醇与多官能团异氰酸酯的加合物得到的，该多官能团异氰酸酯既可为如前所确定的双官能团异氰酸酯，也可能是它本身即如前确定的脂肪族三醇和双官能团异氰酸酯的加合物，

G 是



其中, c 为 0 到 2, d 为 2 到 4, K 是



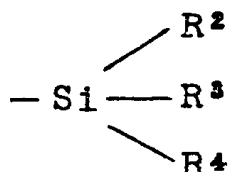
其中, m 为 1 到 6, R^5 是氢、甲基、 $-(CH_2)_n R^6$, 或
 $-CH_2 CHOH(CH_2)_n - R^6$, R^6 是参照式 (I) 所确定的基团 L,
 n 为 1 到 4。

2. 根据权利要求 1 所述的一种固化组合物, 包括一种聚合物组分和一种相容的齐聚物组分, 其聚合物组分是由式 (I) 的单体得到的含甲硅烷基官能团单元和由可聚合的烯类不饱和单体得到的结构单元的共聚物,



式 (I)

其中, a 为 2 到 6, R^1 是氢或甲基, L 是式 (II) 的一个基团

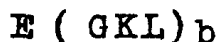


式 (II)

其中, R^2 是 C_{1-4} 烷氧基、 C_{2-4} 烷氧基— C_{2-4} 烷氧基、 C_{1-4} 烷酰基、烯醇化物或肟, 而 R^3 和 R^4 是参照 R^2 所确定的或是 C_{1-6} 烷基,

以使每分子的聚合物组分中至少包含两个式 (II) 的甲硅烷基 ;

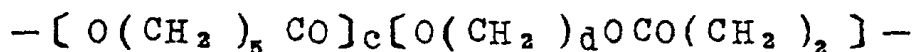
齐聚物组分是式 (III) 的化合物,



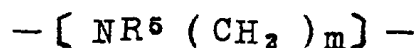
式 (III)

其中，b为3到6，E是由缩二脲或双官能团异氰酸酯的异氰脲酸酯得到的。异氰酸酯是任意取代的C₄₋₁₅脂肪族、脂环族或芳香族二异氰酸酯，取代基为一个或多个C₁₋₆的烷基，或者E是由C₂₋₆脂肪族二醇、三醇或四醇与多官能团异氰酸酯的加合物得到的，该多官能团异氰酸酯或是如前所确定的双官能团异氰酸酯，或是它本身即如前确定的脂肪族三醇和双官能团异氰酸酯的加合物，

G是



其中，c为0到2，d为2到4；K是



其中，m为1到6，R⁵是氢或—CH₂CHOH(CH₂)_n—R⁶，R⁶是参照式(I)所确定的基团L，n为1到6。

3. 根据权利要求1所述的一种组合物，其中聚合物组分的数均分子量是在1,000到30,000 g mol⁻¹之间。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的一种组合物，其中，在式(III)中，b是3，在G基团中，c是0，d是4，在K基团中，m是3，R⁵是氢。

5. 根据权利要求1或权利要求2所述的一种组合物，其中，在式(III)中，b是4，在G基团中，c是0，d是4，在K基团中，m是3，R⁵是氢。

6. 根据权利要求1或权利要求2所述的一种组合物，其中，在式(III)中，b是6，在G基团中，c是0，d是2，在K基团中，m是3，R⁵是氢。

7. 根据权利要求1或权利要求2所述的一种组合物，其中，

在式(Ⅲ)中, b是3, 在G基团中, c是2, d是2, 在K基团中, m是3, R⁵ 是氢。

8. 根据权利要求1或权利要求2所述的一种组合物, 其中, 在式(Ⅲ)中, b是3, 在G基团中, c是0, d是4, 在K基团中, R⁵ 是CH₂CHOH(CH₂)—L。

9. 根据权利要求1—7中任一所述的一种组合物的制备方法, 它包括混合聚合物组分与交联组分。

10. 一种涂敷对象物体的方法, 它包括涂抹一层根据权利要求1到7中所述的任一种组合物, 然后让涂层固化。

固 化 组 合 物

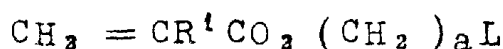
本发明涉及固化组合物及其制备方法和在涂料方面的应用，特别作在几小时内室温或适当温升条件下固化的涂料方面的应用。

一些装饰和/或防护涂层体系，特别是广泛用于车辆修补和重复喷涂的涂层体系，它们在如此条件下的固化都以聚异氰酸酯—多羟基组合物为基础。现有双组份涂料，它包括一种含羟基的丙烯酸聚合物和一种含异氰酸酯基固化剂。这些涂料组合物具有缺点是：由于它们已知的毒性和刺激性，所以在处理和应用以异氰酸酯为基础的组合物过程中必须实施保护，以避免吸入异氰酸酯液滴或长时间接触皮肤。

涉及到含异氰酸酯固化组合物这些问题的一种解决方法，在日本专利申请 60—44549 中已叙述。它描述了一种聚氨酯类预聚物和乙稀基树酯的双组分组合物，其中该预聚物中端基 NCO 用硅烷偶联剂封闭，而每个乙稀基树酯聚合物分子含一个或多个可水解甲硅烷基基团。然而这些组合物具有透明性、外观以及耐溶剂、耐水性很差的缺点。

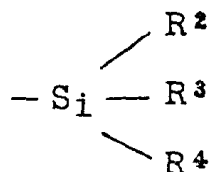
现已发明某种组合物，其固化时间可与用异氰酸酯/羟基体系所得到的组合物相比，但没有连带的毒性缺点，并能得到具有良好的耐溶剂和耐水性的坚硬、有光泽、透明的涂层，这些组合物尤其适于用作涂在有色底漆上面的透明涂料。

根据本发明，提供了一种包含聚合物组分和相容的齐聚物组分的固化组合物，其聚合物组分是由式 (I) 的单体得到的含甲硅烷基官能团单元和由可聚合的烯类不饱和单体得到的结构单元的共聚物，



式 (I)

其中, a 为 2 到 4 R^1 是氢或甲基, L 是式 (II) 的一个基团:



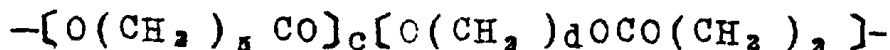
式 (II)

其中, R^2 是 C_{1-4} 烷氧基、 C_{2-4} 烷氧基- C_{2-4} 烷氧基、 C_{2-4} 烷酰基、烯醇化物或肟, 而 R^3 和 R^4 参照 R^2 所确定或是 C_{1-6} 烷基; 以使每分子的聚合物组分至少包含两个式 (II) 的甲硅烷基基团。齐聚物组分是式 (III) 表示的化合物:

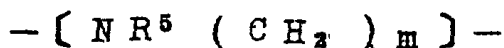


式 (III)

其中, b 从 3 到 6; E 是由缩二脲或双官能团异氰酸酯的异氰脲酸酯齐聚物得到的, 异氰酸酯是一个或多个 C_{1-6} 烷基任意取代的 C_{4-15} 脂肪族、酯环族或芳香族二异氰酸酯, 或者 E 是由 C_{2-6} 脂肪族二醇、三醇或四醇与多官能团异氰酸酯的加合物得到的, 该多官能团异氰酸酯既可为如前所确定的双官能团异氰酸酯, 也可是它本身即如前确定的脂肪族三醇和双官能团异氰酸酯的加合物; G 是



其中 c 为 0 到 2, d 为 2 到 4, K 是



其中 m 为 1 到 6, R^5 是氢、甲基、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}^6$ 或

$-\text{CH}_2\text{CHOH}(\text{CH}_2)_n-\text{R}^6$; 其中 R^6 是参照结构式 (II) 所确定的 L 基

团, n 为 1 到 6。

在包含式 (I) 单元的甲硅烷基官能团中, 最好 a 是 3, R^1 是甲基; 在式 (II) 的甲硅烷基基团中, 最好 R^2 、 R^3 和 R^4 是 C_1 到 C_6 的烷氧基。

式 (I) 的可聚合甲硅烷基化合物实例是甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

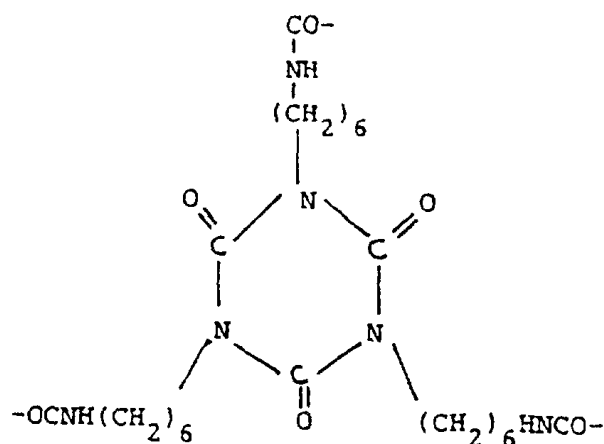
可得到结构单元的烯类不饱和单体的实例是苯乙烯、 C_{1-10} 烷基丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类、特别是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸十二酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸十二酯。最好结构单元是丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-6} 烷基酯和苯乙烯, 特别是丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-4} 烷基酯和苯乙烯。

实际上聚合物组分的数均分子量在 1,000 到 30,000 $g\ mol^{-1}$ 之间。

该聚合物的合成可以由常规聚合方法实现。最好用惰性溶剂 (如烃或酯类) 进行不饱和化合物的聚合。

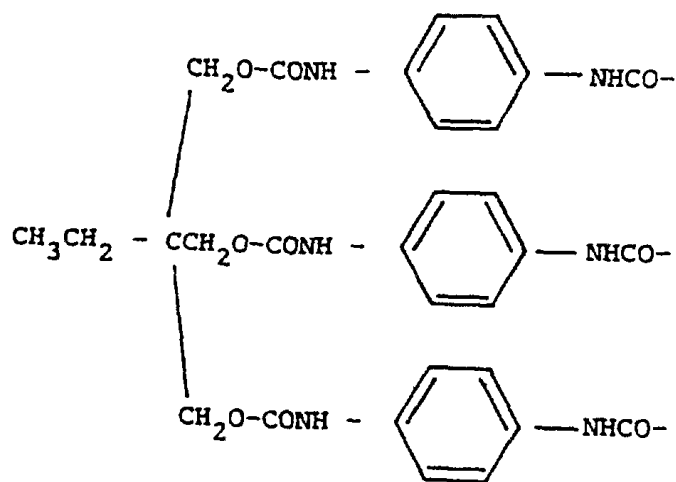
最好的方法是通过单体的溶液聚合。此方法中, 为了得到具有适当分子量的含甲硅烷基基团的聚合物或共聚物, 将可聚合的硅烷化合物与上述任意选出的其它单体及一种自由基引发剂 (如偶氮二异丁腈) 一起加入一种适当的溶剂中, 并在 50—150 °C 下反应。

一种齐聚物组分的实例是那些齐聚物其中 E 是 Desmodur N3300 残留物 (Desmodur 是注册商标), 即六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体 [理想式为式 (IV)] 残留物:



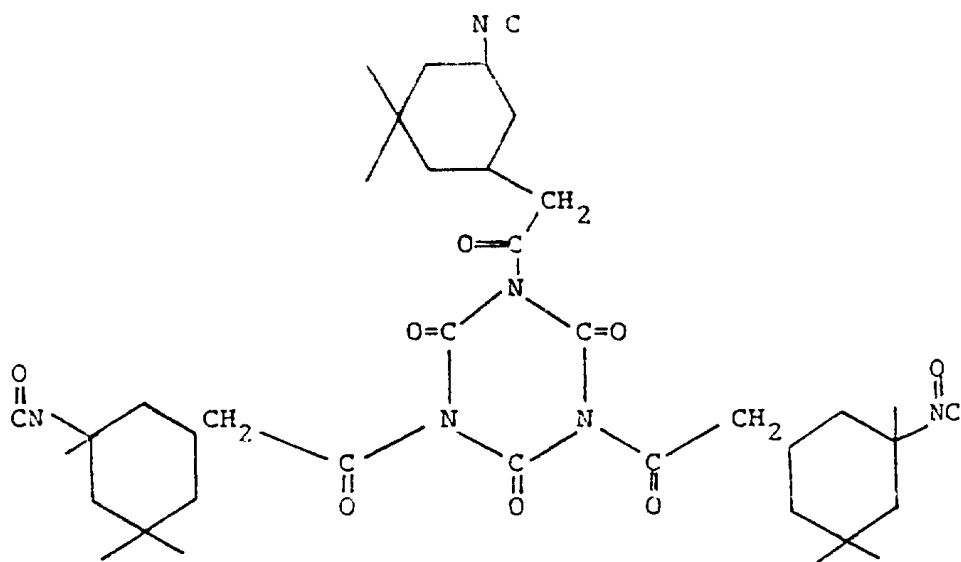
式 (IV)

另一种齐聚物组分是那些齐聚物，其中 E 是 Desmodur L 的残留物，Desmodur L 的理想式是 3 mol 甲苯二异氰酸酯与 1 mol 三羟甲基丙烷的加合物的残留物，如式 (V) 所示：



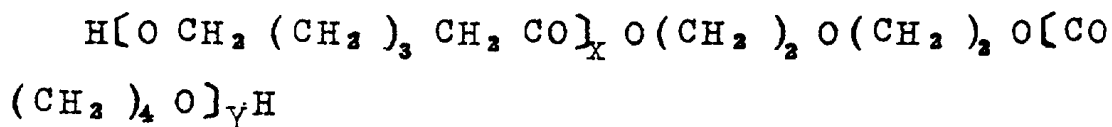
式 (V)

另一种齐聚物组分是那些齐聚物，其中 E 是 Desmodur Z 的残留物，认为它是由 3 mol 异佛尔酮二异氰酸酯形成的异氰酸酯，如式 (VI) 所示：



式 (VI)

另一种齐聚物组分是那些齐聚物，其中 E 是异氰酸酯齐聚物的残留物，类似于前述可生产 E 的异氰酸酯与二醇或三醇形成的加合物，从而得到了在异氰酸酯中具有 4 个或 6 个官能团的异氰酸酯齐聚物。这样的二醇是乙二醇、丙二醇及式 (VII) 的分子量为 498 g mol^{-1} 的聚己内酯聚醚二醇，

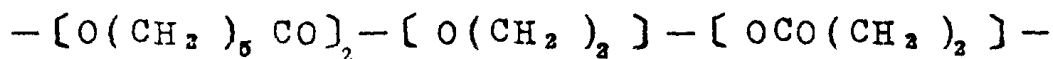


式 (VII)

其中 $x + y = 4$ 。式 (N) 的二醇以商品名为 Capa 200 销售 (“ Capa ” 为注册商标)。

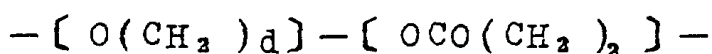
可应用的三醇实例为丙三醇、三羟甲基丙烷和 2-乙基三羟甲基丙烷。

式(Ⅲ)的一种齐聚物组分, 其中G是



它得自于“Tone M100”(认为它是2 mol 己内酯和1 mol 丙烯酸羟基乙酯的加合物)(Tone为注册商标)。

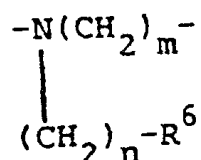
式(Ⅲ)的另一种齐聚物组分, 其中G为



它得自于丙烯酸羟基烷基酯。在这种齐聚物中, 最好是由丙烯酸羟基乙酯得到的其中d为2的或由丙烯酸羟基丁酯得到的其中d为4。

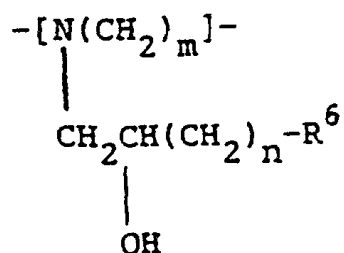
式(Ⅲ)的另一种齐聚物组分, 得自于氨基烷基硅烷化合物, 其中R⁵是氢或甲基。m最好为3。

式(Ⅲ)的另一种齐聚物组分, 其中K为



它由二(烷基硅烷)胺化合物制得, R⁶参照式(Ⅱ)确定, n和m最好是2到4。

式(Ⅲ)的另一种齐聚物组分, 其中K是



它由γ-氨基-烷基硅烷化合物制得, 其中二级胺进一步与一种环氧

化合物反应，最好K是r-环氧硅烷化合物，其中R⁶是氢或由前式(II)确定的L，n为1到6。

在生产本发明的组合物时，聚合物和齐聚物成比例组合，以使齐聚物组分中甲硅烷基数与聚合物组分中甲硅烷基数的比，在1:4到2:1的范围内。

每一组分通常溶解在干燥的有机溶剂中，该溶剂既可溶解聚合物又可溶解齐聚物组分，并且不与甲硅烷基反应，也不与它们进行逆反应。这些溶剂的实例为：脂肪族烃、芳香族烃、卤代烃、醇、酮、酯、醚或醚醇。

溶剂量将根据聚合物与交联剂的分子量或组成而变化，它将使所得组合物对于所使用的施用方法有适当的粘度。

可任意使用催化剂来加速交联反应。催化剂可选自通常作含可水解甲硅烷基基团的化合物固化催化剂所用的化合物。其实例为锡盐，如：二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡、辛酸锡、氧化二丁锡；胺，如：三乙胺、四甲基胍和三亚乙基二胺，以及羧酸，如：对甲苯磺酸。所用催化剂重量可高达聚合物组分重量的5%，最好为聚合物组分重量的0.3~3%

此外，在这种类型的组合物中可加入添加剂，如通常在油漆配方中使用的紫外吸收剂、流动助剂以及除水剂以改善应用和最终涂层的特性。

本发明的组合物可用于涂敷表面，借助于一般技术（如用浸渍、刷、辊涂，或用喷枪方法），使涂料敷于表面上，然后使溶剂蒸发。

下列实例将说明本发明。

实 例

如不另加说明，所有比例都是重量份数。

实例 I

i) 硅烷官能团聚合物组分的制备

在氮气保护下，在 80℃，向 400 份二甲苯中滴加 6 份偶氮二异丁腈在 72 份 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、322.8 份甲基丙烯酸甲酯、93 份甲基丙烯酸正丁酯和 112.2 份丙烯酸丁酯中组成的溶液，同时搅拌 3 小时，混合物在 80℃ 下再搅拌 1 小时。在对每一不挥发组分的含量进行测定得到的值低于 60% 后，再加入 1.5 g 偶氮二异丁腈，混合物在 80℃ 下再搅拌 2 小时。

如此就制成了含甲硅烷基基团的乙烯基型聚合物，其数均分子量用凝胶渗透色谱法测定为 10,000。

ii) 由异氰酸酯化合物、丙烯酸羟基丁酯和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷制备齐聚物组分

a) 丙烯酸羟基丁酯与异氰酸酯齐聚物反应。

在干燥空气下，在 70℃，向搅拌着的 80.0 g 丙烯酸羟基丁酯与 58.0 g 二甲苯的混合物中，用 1 小时的时间加入 192 g Desmodur Z (认为是异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯) 和 39.8 g 二甲苯的混合物。将温度升到 90℃，并搅拌混合物，直至全部异氰酸酯已经反应。然后冷却混合物。

b) γ -氨基丙基三乙氧基硅烷与 (a) 所得产物反应。

在通氮和搅拌条件下，将 132.5 g γ -氨基丙基三乙氧基硅烷和 96.0 g 二甲苯加入 (a) 所得的产物中。

iii) 组合物 1

由 (i) 制得的聚合物组分 66.9 g

由 (ii) 制得的齐聚物组分	19.8 g
二月桂酸二丁锡催化剂	1.2 g
稀释剂	12.1 g

所用稀释剂如下配制:

稀释剂	
二甲苯	50.5 g
乙二醇单丁醚	25.0 g
* Solvesso 100	25.0 g
(* Solvesso 100 是 C ₉ 芳香烃的混合物)	

实例 2

i) 硅烷官能团聚合物组分的制备

在氮气保护下, 在 120°C, 向 400 份二甲苯中滴加 12 份偶氮二异丁腈在 66 份 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、138.0 份甲基丙烯酸甲酯、94.2 份甲基丙烯酸正丁酯、113.4 份丙烯酸丁酯和 188.4 份苯乙烯中组成的溶液, 同时搅拌 3 小时。并且该混合物在 120°C 下再搅拌 1 小时。

在对每一不挥发组分的含量进行测定, 得到的值低于 60% 后, 再加入 3 g 偶氮二异丁腈, 然后在 120°C 下继续搅拌 1 小时。

这就制得了含甲硅烷基团的乙烯基型聚合物, 其分子量用凝胶渗透色谱法测定为 4,000。

ii) 组合物 2

实例 2 (i) 制得的聚合物组分	65.7 g
实例 1 (ii) 制得的齐聚物组分	21.2 g
二月桂酸二丁锡催化剂	1.18 g

稀释剂 11.92 g

实例 3

i) 由异氰酸酯化合物、丙烯酸羟基丁酯和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷制备齐聚物组分

异氰酸酯与丙烯酸羟基丁酯反应

在干燥空气下, 在 70°C, 向搅拌着的 203 g Desmodur N 3300 (认为是六亚甲基二异氰酸酯异氰脲酸酯的三聚体) 在 14.2 g 乙酸丁酯和 132 g 二甲苯的溶液中, 缓慢加入 149.6 g 丙烯酸羟基丁酯、16 g 乙酸丁酯和 91.4 g 二甲苯的混合物。在 90°C 下保持混合物, 直至所有的异氰酸酯已经反应。在 25°C 下, 缓慢加入 228.4 g γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、16.2 g 乙酸丁酯和 149.2 g 二甲苯的混合物。该混合物的红外光谱表明在 1640 cm⁻¹ 处没有碳-碳双键谱带的特征峰。

ii) 组合物 3

实例 2 (i) 制得的聚合物组分	68.0 g
实例 3 (i) 制得的齐聚物组分	14.7 g
二月桂酸二丁锡催化剂	1.2 g
稀释剂	16.1 g

实例 4

i) 组合物 4

实例 1 (i) 制得的聚合物组分	66.9 g
实例 3 (i) 制得的齐聚物组分	15.8 g
二月桂酸二丁锡催化剂	1.2 g
稀释剂	16.1 g

实例 5

i) 由异氰酸酯化合物、丙烯酸羟基丁酯、二醇和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷制备齐聚物组分。

在干燥空气下, 在 70°C , 向搅拌着的 225.6 g Desmodur N 3300 (认为是六亚甲基二异氰酸酯异氰脲酸酯三聚体) 和 162.4 g 二甲苯组成的溶液中, 用 30 分钟的时间加入 110.1 g 丙烯酸羟基丁酯与 79.9 g 二甲苯的混合物。混合物在 90°C 下搅拌, 直至异氰酸酯已经反应。用 30 分钟的时间, 加入 76.7 g 脂肪族聚酯聚醚二醇 (Capa 200) 在 53 g 二甲苯中的溶液。混合物继续搅拌 3 小时, 温度控制在 $70^{\circ}\text{C}-90^{\circ}\text{C}$ 之间, 然后冷却到室温。再用 15 分钟的时间, 加入 169.2 g γ -氨基丙基三乙氧基硅烷在 123.1 g 二甲苯中的溶液。将混合物加热到 50°C 保持 30 分钟。

ii) 组合物 5

实例 2 (i) 制得的聚合物组分	66.3g
实例 5 (i) 制得的齐聚物组分	16.5g
二月桂酸二丁锡催化剂	1.19g
稀释剂	16.01g

实例 6

i) 组合物 6

实例 1 (i) 制得的聚合物组分	65.1g
实例 5 (i) 制得的齐聚物组分	17.6g
二月桂酸二丁锡催化剂	1.17g
稀释剂	15.83g

实例 7

i) 由异氰酸酯化合物、三羟甲基丙烷、丙烯酸-2-羟基乙酯和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷制备齐聚物组分

在70℃下,向搅拌着的98.4 g 丙烯酸-2-羟基乙酯与64.2 g 二甲苯和7.1 g 乙酸丁酯的溶液中,用80分钟的时间加入479.7 g Desmodur Z (认为是异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯)、89.3 g 二甲苯和9.8 g 乙酸丁酯的混合物。混合物保持在90℃,直到异氰酸酯值降到初始值的2/3 (用滴定法测定),然后冷却到25℃。在搅拌下加入18.6 g 三羟甲基丙烷在13.7 g 乙酸丁酯中的溶液,升温到90℃保持1小时。该混合物的红外光谱表明在2250 cm⁻¹处没有相应的异氰酸酯基团的特征峰。

在搅拌下,用90分钟时间加入187.3 g γ -氨基丙基三乙氧基硅烷和31.9 g 二甲苯的混合物。该混合物红外谱表明在1640 cm⁻¹处没有碳-碳双键的特征峰。

ii) 组合物7

实例2(i)制得的聚合物组分	57.1 g
实例7(i)制得的齐聚物组分	26.2 g
二月桂酸二丁锡催化剂	1.02 g
稀释剂	15.68 g

实例8

组合物8

实例1(i)制得的聚合物组分	55.5 g
实例7(i)制得的齐聚物组分	27.8 g
二月桂酸二丁锡催化剂	0.99 g
稀释剂	15.71 g

实例 9

i) 从异氰酸酯化合物、羟基丙烯酸化合物、和 γ - 氨丙基三乙氧基硅烷制取齐聚物组分

在 70°C 下, 向搅拌着的 149.9 g Desmodur N 3300 (认为是六亚甲基二异氰酸酯异氰脲酸酯的三聚体) 在 98 g 二甲苯和 10.5 g 乙酸丁酯的溶液中, 加入由丙烯酸-2-羟乙酯和 2 分子的己内酯形成的加合物 262.1 g 、 170.9 g 二甲苯和 18.9 g 乙酸丁酯组成的混合物, 并在 90°C 下搅拌, 直至所有异氰酸酯已经反应。

在 25°C 同时搅拌下, 将 168 g γ -氨丙基三乙氧基硅烷加入 41.8 g 二甲苯和 4 g 乙酸丁酯中, 在 50°C 下继续搅拌, 直至全部双键已经反应, 表示在红外光谱中 1640 cm^{-1} 处的峰消失。

i1) 组合物 9

实例 2 (i) 得到的聚合物组分	66.7g
实例 9 (i) 得到的齐聚物组分	16.1g
二月桂酸二丁锡催化剂	0.92g
稀释剂	16.28g

实例 10

i) 组合物 10

实例 1 (i) 制得的聚合物组分	65.4g
实例 9 (i) 制得的齐聚物组分	17.3g
二月桂酸二丁锡催化剂	1.17g
稀释剂	16.13g

实例 11

i) 从异氰酸酯化合物、丙烯酸羟基丁酯、 γ -氨丙基三乙氧基

硅烷和 γ -环氧丙氧基 丙基三甲氧基硅烷制备齐聚物组分

在 70 °C 下, 用 60 分钟的时间, 向搅拌着的 58.1g 丙烯酸羟基丁酯的混合物中, 加入 164.5g Desmodur Z (认为是异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯)、73.7g 二甲苯和 8.3g 乙酸丁酯的混合物, 在 90 °C 下搅拌直至全部异氰酸酯已经反应, 并且在该混合物的红外光谱中, 在 2250 cm^{-1} 处无峰, 表明没有异氰酸酯基团。

加入由 200.5g γ -氨丙基三乙氧基硅烷、79.9g 甲苯和 9.3g 乙酸丁酯组成的混合物, 并通过在 1640 cm^{-1} 处碳-碳双键峰的衰减监测反应。当反应完成后, 加入 159.8g γ -环氧丙氧基 (γ -glycidoxy) 丙基三甲氧基硅烷与 14.5g 乙酸丁酯和 231g 二甲苯组成的溶液, 并将该混合物加热到 50 °C, 直至该混合物的红外光谱表明在 940 - 960 cm^{-1} 处的环氧基团的特征峰消失。

ii) 组合物 11

实例 2 (i) 制成的聚合物组分	71.9g
实例 11 (i) 制备的齐聚物组分	15.3g
二月桂酸二丁锡催化剂	0.93g
稀释剂	11.87g

实例 12

i) 组合物 12

实例 1 (i) 制备的聚合物组分	71.1g
实例 11 (i) 制备的齐聚物组分	16.5g
二月桂酸二丁锡催化剂	1.27g
稀释剂	11.28g

实例 13

i) 硅烷官能团聚合物组分的制备

物料 A

单体	重 量
甲基丙烯酸异冰片酯	290.0g
苯乙烯	145.0g
甲基丙烯酸甲酯	145.0g
γ- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	145.0g
Genitron AZM	36.25g
乙酸丁酯	82.5g

物料 B

单体	重 量
乙酸丁酯	41.25g
γ- 巯基丙基三甲氧基硅烷 (链转移剂)	36.75g

在氮气保护下,当乙酸丁酯处于回流温度时,在搅拌下,向 137.5 g 乙酸乙酯中,用 2 小时的时间同时滴加上述物料 A 和 B。在两种物料添加完毕后,加入 6.9 g 乙酸丁酯和 2.9 g genitron AZM 的混合物。将烧瓶中的物料在回流下保持 1 小时。然后加入乙酸丁酯 6.9 g 和 genitron AZM 的混合物,烧瓶中的物料在回流下继续保持 1.5 小时。

这就制成了含甲硅烷基团的乙烯基型聚合物,其数均分子量用凝胶渗透色谱法测定为 1,210。

ii) 组合物 13

实例 13(i) 制备的聚合物组分	10.0g
实例 2 (i) 制备的齐聚物组分	2.86g

二月桂酸二丁锡催化剂	0.18g
二甲苯	2.66g
iii) 组合物 14	
实例 13 (i) 制备的聚合物组分	10.0g
二月桂酸二丁锡催化剂	0.18g
二甲苯	2.38g

实例 14

i) 硅烷官能团聚合物组分的制备

物料 A

单体	重 量
甲基丙烯酸甲酯	535.0g
苯乙烯	145.0g
γ- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	145.0g
Genitron AZM	36.25g
乙酸丁酯	82.5g

物料 B

单体	重 量
乙酸丁酯	41.25g
γ- 巯基丙基三甲氧基硅烷 (链转移剂)	36.25g

在搅拌和氮气保护下以及120℃回流下，向137.5g 乙酸丁酯中，用2小时的时间同时滴加上述物料A和B。在物料添加完后，加入6.9g 乙酸丁酯和2.9g Genitron AZM 的混合物。反应混合物在回流下保持1小时。再加入6.9g 乙酸丁酯和2.9g Genitron AZM 的混合物，并在回流下继续保持1.5小时。将

混合物冷却到室温，加入 215.0g 乙酸丁酯以降低其粘度。

这就制成了固体含量为 60 % 的含硅烷官能团乙烯基型聚合物，其数均分子量用凝胶渗透色谱法测定为 1,079。

ii) 组合物 15

实例 14 (i) 制备的聚合物组分	10.0g
实例 3 (i) 制备的齐聚物组分	2.86g
二月桂酸二丁锡催化剂	0.18g
二甲苯	2.38g

iii) 组合物 16

实例 14 (i) 制备的聚合物组分	10.0g
二月桂酸二丁锡催化剂	0.18g
二甲苯	2.38g

实例 17 - 24

这些实例表明在单一聚合物/齐聚物组合物中催化剂含量变化的作用。

在包含 28.6g 实例 3 (i) 的齐聚物和 100g 实例 1 (i) 的聚合物的组合物中，加入不同量的两种催化剂，二月桂酸二丁锡 (DBTDL) 和二乙酸二丁锡 (DBTDA)。该组合物用二甲苯稀释至 50 % (非体积分数)。

20	组合物	齐聚物	聚合物	DBTDL	DBTDA	%
	17	28.6	100	1.8	—	3
	18	28.6	100	1.2	—	2
	19	28.6	100	0.6	—	1
	20	28.6	100	0.18	—	0.3
	21	28.6	100	—	0.1	3
	22	28.6	100	—	0.066	2
	23	28.6	100	—	0.033	1
	24	28.6	100	—	0.009	0.3

实例 25 — 30

这些实例表明在具有一定的聚合物和齐聚物类型的组合物中，齐聚物组分与聚合物组分的比值变化的作用。

组合物 25 到 30 包含不同比例的实例 3 (i) 的齐聚物组分和实例 1 (i) 的聚合物组分，以及固定量的二月桂酸二丁锡(DBTDL) 催化剂，用二甲苯稀释至 50 % (非体积含量) 。“ % ” 涉及聚合物组分中硅氧烷基团数对齐聚物组分中硅氧烷基团数的理论百分比。其它数值以克为单位。

组合物	齐聚物	聚合物	DBTDL	%
25	57.2	100	1.8	200
26	28.6	100	1.8	100
27	21.4	100	1.8	75
28	14.3	100	1.8	50
29	7.1	100	1.8	25
30	0	100	1.8	0

比较实例

为评价本发明组合物比现有技术的优越性质，将日本专利申请

60-44549 中的实例 1、3 和 4 重复如下：

实例 3 1

i) 制备实例 1 组合物的现有技术

在 60ml 二甲苯中混合 0.2mol 异佛尔酮二异氰酸酯和 0.05g 二月桂酸二丁锡，并加热到 80-90°C。用 1 小时的时间，滴加 0.13mol 聚丙二醇 (M.W. 400)，并在同样温度下继续反应 4 小时，得到有 NCO 端基的氨基甲酸乙酯预聚物。然后加入 0.03 mol 甲醇 (甲基卡必醇) 和 0.11mol γ -氨丙基三甲氧基硅烷的环氧乙烷的加成产物 (2 分子)，并在同样温度下反应 4 小时。

然后将温度升至 100-110°C，用 30 分钟的时间，滴加甲基丙烯酸正丁酯 (0.3mol)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (0.05mol) 和偶氮二异丁腈 (0.5g) 的混合物，在同样温度下继续反应 3 小时。再加入 0.1g 偶氮二异丁腈，并在反应 2 小时后，得到了 NCO 端基封端的氨基甲酸乙酯预聚物 (A) 与具有可水解支链甲硅烷基的乙烯基树脂 (B) 的混合物。

ii) 组合物 3 1

实例 3 1 (i) 制备的产物	10.0g
二月桂酸二丁锡	0.2g

实例 3 2

i) 制备实例 3 组合物的现有技术

在 60ml 二甲苯中混合异佛尔酮二异氰酸酯 (0.2mol) 和二月桂酸二丁锡 (0.05g)，并升温至 90°C。用 1 小时的时间滴加 0.13mol 的聚丙二醇 (M.W. 400)，并在同样温度下继续反应 4 小时后，得到了具有 NCO 端基的氨基甲酸乙酯预聚物。加入甲基卡

必醇 (0.034mol) 和 γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷 (0.11mol) 并在同样温度下反应 4 小时。所得到的产物溶液, 减压除去溶剂后, 得到了分子量大约 1200 的封端氨基甲酸乙酯预聚物 (A)。游离的 NCO 含量为零。

ii) 组合物 3 2

实例 3 2 (i) 制成的产物	10.0g
二月桂酸二丁锡	0.2g

实例 3 3

i) 制备实例 4 组合物的现有技术

温度在 $100 - 110^{\circ}\text{C}$ 之间, 用 30 分钟的时间, 将甲基丙烯酸正丁酯 (0.3mol)、 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (0.05mol) 和偶氮二异丁腈 (0.5g) 的混合物滴加入二甲苯 (60ml) 中。在同一温度下继续反应 3 小时。再加入偶氮二异丁腈 (0.1g), 并反应 2 小时, 制成了具有可水解支链的甲硅烷基乙烯基树脂 (B)。经分析该产物的红外吸收光谱在 1648cm^{-1} 处无吸收峰。

ii) 组合物 3 3

实例 3 3 (i) 制备的产物	10.0g
二月桂酸二丁锡	0.2g

实例 3 4

组合物 3 4

实例 3 2 (i) 制成的产物	5.0g
实例 3 3 (i) 制成的产物	5.0g
二月桂酸二丁锡	0.2g

实例 3 5

组合物 3 5

实例 3 2 (i) 制成的产物 8.0g

实例 3 3 (i) 制成的产物 2.0g

二月桂酸二丁锡 0.2g

实例 3 6

组合物 3 6

相当于标准的无色异氰酸酯-羟基透明涂料的组合物如下组成

Macrynal 510n (Macrynal 为注册商标)

67 份 (重量)

异氰酸酯交联剂

33 份 (重量)

异氰酸酯交联剂是 Desmodur N.

组合物测试

为了比较和测试,在去油干净的玻璃片上,用 Sheen 200 μ 方形涂敷器 (Sheen 为注册商标),通过以 200 微米的厚度涂敷这些组合物而制得其涂层。所用树脂浓度均为 50% (非体积分数)。用适当的溶剂 (如所需要的二甲苯) 进行稀释。

让所形成的涂层在一定温度下过夜固化,并对每个涂层进行下列测试。

透明度:用眼估价

MEK 磨擦试验:用在 MEK (甲基乙基酮) 中浸湿的碎布磨擦涂层板。

汽油试验:涂层板用已用汽油浸湿的吸收垫片覆盖,15 分钟后,移去垫片。

水渍试验:在涂层板上滴几滴蒸馏水,保持 2 小时,然后擦去。

伊利其逊硬度试验:伊利其逊硬度仪给出的摆动数。

铅笔硬度：用在涂层表面划而在基板上没有划痕的最硬铅笔。

玻璃板上每一涂层的试验结果列在表 1 中。所用参数体系列在表 3 中。

从表 1 可以看出，本发明的组合物（组合物 1 到 28）具有满意的伊利其逊硬度和铅笔硬度，具有类似或优于现有技术的抗溶剂性，并具有优越的透明度、耐水性和抗 MEK 摩擦性。

为了说明一些这样的组合物在油漆方面的应用，通过加入二甲苯将它们稀释到喷涂粘度，并通过压缩空气喷涂喷在常用的硝化纤维素底涂层“Belco”（“Belco”为注册商标）上。在室温下过夜固化后，测试这些涂层的结果列在表 2 中。可以看出，在这些无控测试中，本发明组合物形成的涂层的优点类似于那些在玻璃板上加以控制测试的涂层的优点。

表 1

组 合 物	透明度	铅 笔	硬度 伊利其逊	MEK	耐汽油 性	耐水 性
1	1	H	69	98	3	1
2	1	H	30	150	2	1
3	1	H	20	>300	1	1
4	1	H	27	>300	4	1
5	2	H	23	>300	4	1
6	3	H	36	>300	1	1
7	1	H	55	110	4	1
8	1	H	79	>200	3	1
9	4	2B	31	172	1	1
10	2	B	27	100	5	1
11	1	H	17	170	5	1
12	1	3H	29	>200	1	1
13	1	4H	51	240	1	1
14	1	4H	54	53	2	1
15	1	4H	53	>250	1	1
16	1	H	57	61	1	1
17	1	5H	44	>200	1	1
18	1	5H	20	>200	2	1
19	1	5H	36	>200	1	1
20	1	4H	28	>200	2	1
21	1	5H	36	>200	1	1
22	1	4H	31	>200	1	1
23	1	4H	37	>200	1	1
24	1	4H	37	>200	1	1
25	1	4H	38	>200	1	1
26	1	5H	44	>200	1	1
27	1	4H	43	174	1	1
28	1	5H	57	67	1	1
29	1	4H	47	88	1	1
30	1	B	33	56	2	1
31	4	6B	7	4	5	3
32	2	3B	4	27	4	3
33	2	3H	34	21	5	1
34	4	2B	22	26	4	3
35	4	3B	5	6	5	3
36	1	B	32	75	1	1

表 2

组合物	硬度 伊利其逊	MEK	耐汽油性	耐水性
1	35	100	3	1
2	36	200	3	1
3	15	140	3	1
4	18	140	1	1
5	12	118	5	1
6	22	121	3	1
7	23	100	2	1
8	40	77	1	1
9	17	60	5	1
10	27	67	5	1
11	18	58	5	1
12	39	50	4	1
31	7	8	5	3
32	2	5	5	4
33	48	96	5	1
34	13	36	5	2
35	3	10	5	3
36	19	128	1	1

表 3

比较结果的参数

透明度

1 = 非常好的透明涂层

2 = 透明涂层

3 = 轻微模糊

4 = 模糊

5 = 严重模糊

汽油

1 = 无影响

2 = 非常轻微变软

3 = 轻微变软

4 = 变软

5 = 严重/剧烈变软

水

1 = 无影响

2 = 轻微变软

3 = 变软和有痕迹

4 = 严重变软