



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117480197 A

(43) 申请公布日 2024.01.30

(21) 申请号 202280036618.6

(22) 申请日 2022.03.23

(30) 优先权数据

2104081.1 2021.03.24 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/057573 2022.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/200400 EN 2022.09.29

(71) 申请人 依奎斯英国拓普科有限公司

地址 英国萨里

(72) 发明人 W·A·J·洪库普

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 郭翠霞

(51) Int.Cl.

C08G 63/47 (2006.01)

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

使用乙酰乙酸酯封端的多元醇的涂料、粘合剂和弹性体

(57) 摘要

本发明涉及一种乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇、包含该封端的多元醇的聚合物以及含有此类封端的多元醇的材料用途。本发明还涉及制备包含乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的聚合物组合物的方法。

1. 一种乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含:
 - a) 选自二聚体脂肪酸残基、二聚体脂肪二醇残基和二聚体脂肪二胺残基的至少一个二聚体脂肪残基;以及/或者
 - b) 直链或支链C2至C36二酸或二醇的至少一个残基。
2. 根据权利要求1所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇具有至少500的分子量(数均)。
3. 根据权利要求1或2所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇具有至多5000的分子量(数均)。
4. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇具有至少2的官能度。
5. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇具有至多4的官能度。
6. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,其中所述乙酰乙酸酯封端剂能够选自下列中的一种或多种:乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸叔丁酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸异丁酯和乙烯酮衍生物。
7. 根据权利要求6所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,其中所述乙酰乙酸酯封端剂是乙酰乙酸叔丁酯。
8. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含至少10重量%的乙酰乙酸酯封端剂。
9. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含至多95重量%的乙酰乙酸酯封端剂。
10. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含至少5重量%的组分a)。
11. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含至多30重量%的组分a)。
12. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,其中所述二聚体脂肪残基衍生自C10至C30脂肪酸的二聚产物。
13. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含至少0.10重量%的组分b)。
14. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含至多15重量%的组分b)。
15. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,其中组分b)包含具有在4至12个碳原子范围内的碳链的直链二羧酸的至少一个残基。
16. 根据权利要求15所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,其中组分b)包含下列中的一种或多种:己二酸、戊二酸、琥珀酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、庚烷二羧酸、辛烷二羧酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、十一烷二羧酸和十二烷二羧酸。
17. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,其中组分b)包含具有2至10个碳原子的二醇的至少一个残基。
18. 根据权利要求17所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,其中组分b)包括乙二醇、二

乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、3-甲基戊二醇、1,2-丙二醇、环状二醇诸如1,4-双(羟甲基)环己烷、1,4-环己烷-二甲醇和/或它们的混合物。

19. 根据任一项前述权利要求所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,其中组分b)包含具有大于2的羟基官能度的多元醇的至少一个残基。

20. 根据权利要求19所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,其中所述组分b)多元醇能够包括甘油、季戊四醇或三羟甲基丙烷。

21. 一种聚合物组合物,所述聚合物组合物包含根据权利要求1至20中任一项所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇。

22. 根据权利要求21所述的聚合物组合物,其中所述组合物是聚合物树脂或聚合物基质。

23. 根据权利要求21或22所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的二聚体脂肪残基含量在5重量%至50重量%的范围内。

24. 根据权利要求21至23中任一项所述的聚合物组合物,其中当使用ASTM D6866测定时,所述聚合物组合物具有至少50%的可再生碳含量。

25. 根据权利要求21至24中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物基本上不含异氰酸酯。

26. 根据权利要求21至25中任一项所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物包含所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇和丙烯酸酯。

27. 根据权利要求26所述的聚合物组合物,其中所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇与所述丙烯酸酯的摩尔比在1:0.25至4的范围内。

28. 根据权利要求20至27中任一项所述的聚合物组合物,所述聚合物组合物还包含选自下列的一种或多种其他添加剂:发泡剂、催化剂、颜料、填料、表面活性剂和稳定剂。

29. 一种制备聚合物组合物的方法,所述方法包括使根据权利要求1至20中任一项所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇与丙烯酸酯反应以形成:

- (i) 聚合物树脂;或者
- (ii) 聚合物基质。

30. 根据权利要求29所述的方法,所述方法还包括将所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇与所述丙烯酸酯混合在一起。

31. 根据权利要求29至30中任一项所述的方法,所述方法还包括使聚合物链交联以形成所述聚合物组合物(ii)聚合物组合物基质的步骤。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中所述交联经由自由基聚合或经由迈克尔加成反应实现。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述交联在介于0°C与35°C之间的温度下实现。

34. 根据权利要求32或33所述的方法,其中所述交联经由迈克尔加成反应实现。

35. 根据权利要求1至20中任一项所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇用于形成聚合物组合物的用途。

36. 一种涂料组合物、粘合剂组合物、弹性体组合物或密封剂组合物,所述涂料组合物、粘合剂组合物、弹性体组合物或密封剂组合物包含根据权利要求1至20中任一项所述的乙

酰乙酸酯封端的聚酯多元醇或包含根据权利要求20至28中任一项所述的聚合物组合物。

37. 一种根据权利要求36所述的涂料组合物。

38. 一种根据权利要求36所述的粘合剂组合物。

39. 一种根据权利要求36所述的密封剂组合物。

使用乙酰乙酸酯封端的多元醇的涂料、粘合剂和弹性体

[0001] 本发明涉及一种乙酰乙酸酯封端的多元醇、包含该封端多元醇的聚合物以及含有此类封端多元醇的材料的使用。本发明还涉及制备包含乙酰乙酸酯封端的多元醇的聚合物组合物的方法。具体地讲,制备聚合物组合物的方法可有利地利用C-迈克尔加成反应,其使用通过封端多元醇的组合物来促进。

[0002] 本发明的乙酰乙酸酯封端的多元醇可用于制备由游离异氰酸酯制备的聚氨酯的替代物。聚氨酯是极其通用的材料并且已经用于广泛的应用中,诸如泡沫绝缘、汽车座椅、油漆涂料、粘合剂、密封剂、管材和电缆、弹性体和耐磨涂料。聚氨酯可用于保护性涂料(例如施涂于木材、金属或塑料上)、用于刚性基材(例如复合材料、金属)的粘合剂、用于柔性基材(织物、塑料膜)的粘合剂、需要防潮性的应用(例如在户外使用的产品中,或用于例如电子器件中的产品密封)以及韧性和耐磨弹性体中。

[0003] 聚氨酯也以多种形式使用,例如非多孔材料诸如弹性体,和多孔材料诸如低密度柔性泡沫、高密度柔性泡沫和微孔泡沫。

[0004] 分散和非分散形式的聚氨酯也已知用于粘合剂中,例如用于热熔融粘合剂、湿固化粘合剂中,以及2组分反应性粘合剂中。此类粘合剂可用于例如家具工业中。

[0005] 已知浇注热固性和热塑性形式的聚氨酯可用于复合材料中。例如,聚氨酯可用作预基质、纤维浸渍树脂,以及用纤维诸如碳、玻璃或聚酯增强的复合材料的粘合剂树脂。

[0006] 聚氨酯弹性体可用于电缆、管材、皮带、运动服(例如运动鞋、护目镜、滑雪靴)、膜/片材、汽车内部(例如把手、扶手、控制台)和许多其他应用。

[0007] 通常,聚氨酯树脂(然后,随后对应的固化聚氨酯聚合物基质产物)可通过使异氰酸酯与多元醇反应来制备。尽管由异氰酸酯制备的此类聚氨酯具有它们的优点,但当考虑与异氰酸酯的使用和处理相关联的安全性、环境和健康因素时,它们造成限制。此类聚氨酯中存在的多异氰酸酯硬化剂中的单体异氰酸酯的毒理学特征最近受到密切关注,并且由立法驱动的变化已经导致聚氨酯制造工业寻找新的聚合物树脂和基质,具体地讲不要求异氰酸酯的存在但其中用于其预期最终用途的聚合物的性能不受损害的那些。因此,寻求新技术来生产提供有益的聚氨酯机械和化学特性的聚合物,但不使用异氰酸酯。此类新技术将被认为是更可持续的。

[0008] 据信,迈克尔加成(或迈克尔反应)化学提供了另选的可持续方法,通过该方法可在不存在异氰酸酯的情况下制备可用的聚合物。迈克尔加成化学已经被研究并用于一些应用中(Noomen, A., Prog. Org. Coat., 32, 137-142 (1997))。

[0009] 迈克尔加成体系的关键化学组分是缺电子C=C双键、酸性C-H键和足够强以夺取该C-H键的质子的碱催化剂,该碱催化剂提供可以加成到C=C双键的亲核氟碳离子。因此经由所提供的亲核氟碳离子的反应在两个分子之间形成碳-碳连接。供体分子的第二质子可用于类似的后续反应。

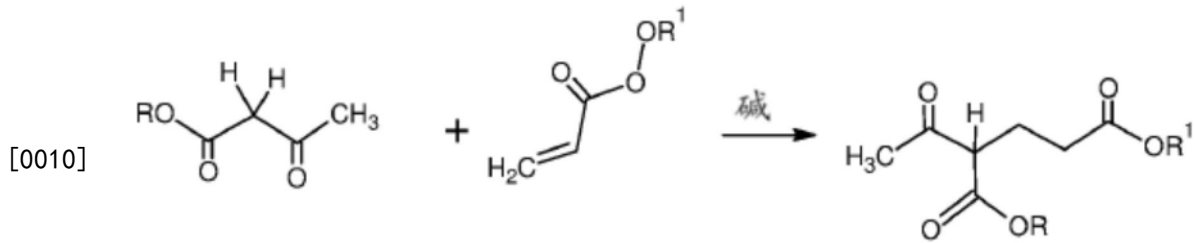


图 1

[0011] 本发明寻求提供一种改善的多元醇,其可用于聚合物组合物中,从而可克服与异氰酸酯衍生的聚氨酯相关联的问题。

[0012] 因此,本发明提供一种乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇,该聚酯多元醇包含:

[0013] a) 选自二聚体脂肪酸残基、二聚体脂肪二醇残基和二聚体脂肪二胺残基的至少一个二聚体脂肪残基;以及/或者

[0014] b) 直链或支链C2至C36二酸或二醇的至少一个残基。

[0015] 在另选的实施方案中,本发明提供包含所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的聚合物组合物。

[0016] 此外,提供了一种制备聚合物组合物的方法,该方法包括使所述乙酰乙酸酯封端的多元醇与丙烯酸酯反应以形成:

[0017] (i) 聚合物树脂;或者

[0018] (ii) 聚合物基质。

[0019] 本发明还提供第一方面的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇用于形成聚合物组合物的用途。

[0020] 另外,本发明提供了一种包含所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇或包含所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的所述聚合物组合物的涂料。

[0021] 应当理解,本文所述的任何上限或下限数量或范围可以独立地组合。

[0022] 本领域技术人员应当理解,当描述取代基中的碳原子数(例如“C1至C6”)时,该数是指该取代基中存在的碳原子的总数,包括任何支链基团中存在的碳原子。另外,当描述例如脂肪酸中的碳原子数时,这是指包括羧酸处的碳原子数以及任何支链基团中存在的碳原子数的总碳原子数。

[0023] 可以用于生产本发明的聚酯多元醇或聚合物组合物的许多化学品是从天然来源获得的。由于它们的天然起源,这些化学品通常包括化学物质的混合物。由于此类混合物的存在,本文定义的各种参数可以是平均值并且可以是非整数。

[0024] 术语“多元醇”是本领域公知的,并且是指包含多于一个羟基基团的分子。

[0025] 如本文所用的术语“聚酯”是指具有多于一个酯键的分子或基团。

[0026] 除非另有定义,否则如本文所用的,术语“二聚体脂肪残基”是指二聚体脂肪酸(也称为二聚体脂肪二酸)的残基或二聚体脂肪酸衍生物诸如二聚体脂肪二醇或二聚体脂肪二胺的残基。

[0027] 如本文所用的关于分子或分子的一部分的术语“官能度”是指该分子或分子的一部分中的官能团的数目。“官能团”是指分子中可参与化学反应的基团。例如,羧酸基团、羟基基团和胺基团都是官能团的示例。例如,二酸(具有两个羧酸基团)和二醇(具有两个羟基

基团)都具有为2的官能度,并且三酸和三醇都具有为3的官能度。

[0028] 术语“二聚体脂肪酸”(也称为二聚体脂肪二酸)是本领域所熟知的,并且是指单或多不饱和脂肪酸和/或其酯的二聚产物。相关术语三聚体脂肪酸类似地是指单或多不饱和脂肪酸和/或其酯的三聚产物。

[0029] 本发明的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含:

[0030] a) 选自二聚体脂肪酸残基、二聚体脂肪二醇残基和二聚体脂肪二胺残基的至少一个二聚体脂肪残基;以及/或者

[0031] b) 直链或支链C2至C36二酸或二醇的至少一个残基。

[0032] 乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可被认为包含最少两种组分,一种是乙酰乙酸酯封端剂组分,并且另一种是至少如上定义的a)或b)。优选地,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含三种组分,一种为乙酰乙酸酯封端剂组分,另两种为如上定义的a)和b)。

[0033] 该乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至少2个酯键,优选地至少3个酯键,更优选地至少4个酯键,甚至更优选地至少5个酯键。

[0034] 该乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至多10个酯键,优选地至多8个酯键,更优选地至多7个酯键。

[0035] 乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至少一个醚键。因此,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可以为聚酯醚。另选地,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可不包含醚键。

[0036] 在较不优选的实施方案中,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至少一个酰胺键。另选地,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可不包含酰胺键。因此,在较不优选的实施方案中,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可以为聚酯酰胺。另选地,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可以不是聚酯酰胺。

[0037] 优选地,在封端之前,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇具有至少2的羟基官能度,并且更优选至多4的官能度。这些官能团中的一个或多个可被乙酰乙酸酯封端,优选地在封端之前存在于多元醇中的所有羟基官能团均被封端,尽管保留一定量的羟基官能团对于一些应用和用途可能是有利的。

[0038] 合适地,在封端之前,多元醇可以是二醇、三醇、四醇、五醇或六醇。优选地,多元醇为二醇、三醇或四醇,更优选地二醇或三醇。最优选地,在封端之前,多元醇为二醇。

[0039] 封端之前的多元醇的羟基值(如本文所述测量的)优选地在10mgKOH/g至100mgKOH/g,更优选地在30mgKOH/g至90mgKOH/g,特别优选地在40mgKOH/g至70mgKOH/g,并且尤其优选地在50mgKOH/g至60mgKOH/g的范围内。

[0040] 此外,封端之前的多元醇的酸值(如本文所述测量的)优选地小于2mgKOH/g,更优选地小于1.7mgKOH/g,特别优选地小于1.3mgKOH/g,并且尤其优选地小于1.0mgKOH/g。

[0041] 乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的分子量(数均)可以为至少500,优选地至少800,更优选地至少1000,甚至更优选地至少1500,尤其优选地至少1800。

[0042] 乙酰乙酸酯封端的多元醇的分子量(数均)可以为至多5000,优选地至多4000,更优选地至多3000,甚至更优选地至多2500,尤其优选地至多2200。

[0043] 乙酰乙酸酯封端的多元醇的乙酰乙酸酯封端剂组分可选自下列中的一种或多种:乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸叔丁酯、乙酰乙酸异丙酯和乙酰乙酸异丁酯。优选地,乙酰乙酸酯封端剂是乙酰乙酸叔丁酯。

[0044] 乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含该聚酯多元醇总重量的至少10重量%，优选地至少40重量%，更优选地50重量%的乙酰乙酸酯封端剂。乙酰乙酸酯封端的多元醇可包含该聚酯多元醇总重量的至多100重量%，优选地90重量%，并且更优选地至多90重量%的乙酰乙酸酯封端剂。

[0045] 合适地，聚酯多元醇中a)与b)的重量比可以在100:0至30:70的范围内，优选地在85:15至45:55的范围内。乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇中a)的重量%可以为至少b)的重量%。乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇中a)和b)的这些相对量可在由该聚酯多元醇形成的聚合物基质中提供柔性、拉伸强度、硬度和耐水解性的有利平衡，如下文进一步所述的。

[0046] 现在将更详细地描述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的组分，

[0047] a)选自二聚体脂肪酸残基、二聚体脂肪二醇残基和二聚体脂肪二胺残基的至少一个二聚体脂肪残基。

[0048] 通常，该至少一个二聚体脂肪残基可包括本文关于二聚体脂肪酸、二聚体脂肪二醇或二聚体脂肪二胺所描述的特征或偏好中的任一者，如下文所述的。

[0049] 合适地，至少一个二聚体脂肪残基可以是饱和的或不饱和的。然而，优选至少一个二聚体脂肪残基是饱和的。

[0050] 二聚体脂肪残基本质上是脂肪的并且这可增加多元醇的疏水性。二聚体脂肪残基的存在可使多元醇更无定形、非结晶或基本上非结晶。多元醇的无定形性质可增加包含多元醇的聚合物基质的柔性和/或降低其拉伸强度，如下文进一步所述的。

[0051] 乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至少5重量%，优选地至少10重量%的二聚体脂肪残基。乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至多90重量%，优选地85重量%，并且更优选地至多80重量%的二聚体脂肪残基。

[0052] 所选的至少一个二聚体脂肪残基可以为二聚体脂肪酸残基。

[0053] 合适地，乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至少5重量%，优选地至少10重量%的二聚体脂肪酸残基。乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至多30重量%，优选地至多20重量%的二聚体脂肪酸残基。

[0054] 二聚体脂肪酸描述于T.E.Breuer, "Dimer Acids", J.I.Kroschwitz (编辑), Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 第4版, Wiley, New York, 1993, 第8卷, 第223-237页中。它们通过在压力下聚合脂肪酸, 然后通过蒸馏除去大部分未反应的脂肪酸原料来制备。最终产物通常含有一些少量的单脂肪酸和三聚体脂肪酸, 但主要由二聚体脂肪酸构成。所得产物可根据需要用各种比例的不同脂肪酸制备。

[0055] 如本领域技术人员已知的, 可通过改变加工条件和/或不饱和脂肪酸原料, 来改变二聚体脂肪酸与三聚体脂肪酸的比率。可使用本领域已知的纯化技术从产物混合物中以基本上纯的形式分离二聚体脂肪酸, 或者另选地可采用二聚体脂肪酸和三聚体脂肪酸的混合物。

[0056] 用于本发明的二聚体脂肪酸或二聚体脂肪残基优选地衍生自C10至C30脂肪酸, 更优选地C12至C24脂肪酸, 特别是C14至C22脂肪酸, 进一步优选地C16至C20脂肪酸, 并且尤其是C18脂肪酸的二聚产物。因此, 所得的二聚体脂肪酸优选包含在20至60个, 更优选地24至48个, 特别是28至44个, 进一步优选地32至40个范围内的碳原子, 并且尤其是36个碳原子。

[0057] 合适地, 二聚体脂肪酸由其衍生的脂肪酸可选自直链或支链不饱和脂肪酸, 并且

直链脂肪酸是优选的。不饱和脂肪酸可选自具有顺式/反式构型的脂肪酸,并且可具有一个或多于一个不饱和双键。然而,单不饱和脂肪酸是特别优选的。最优选地,脂肪酸为直链单不饱和脂肪酸。

[0058] 合适地,二聚体脂肪酸可以是非氢化的、氢化的或部分氢化的。氢化的二聚体脂肪残基(无论来自二酸、二醇或二胺)可具有更好的氧化稳定性或热稳定性,这在包含多元醇的聚合物中可能是期望的,因此优选地二聚体脂肪酸是氢化的或部分氢化的。

[0059] 合适的二聚体脂肪酸优选地衍生自油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈油酸或反油酸的二聚产物(即是其二聚体等同物)。具体地讲,合适的二聚体脂肪酸优选地衍生自油酸。

[0060] 二聚体脂肪酸可以从天然脂肪和油(例如葵花油、大豆油、橄榄油、菜籽油、棉籽油或妥尔油)的水解获得的不饱和脂肪酸混合物的二聚产物。

[0061] 二聚体脂肪酸的分子量(重均)优选在450g/mol至690g/mol,更优选地在500g/mol至640g/mol,特别是在530g/mol至610g/mol,并且尤其是在550g/mol至590g/mol的范围内。

[0062] 此外,除二聚体脂肪酸外,二聚通常导致存在不同量的三聚体脂肪酸(所谓的“三聚体”)、低聚脂肪酸和单体脂肪酸(所谓的“单体”)的残基或其酯。单体的量可以例如通过蒸馏来减少。由于二聚体脂肪酸产物的蒸馏将增加生产成本,所以容忍这些任意的二聚反应产物的存在,然而,通过二聚体脂肪酸的蒸馏进行纯化对于一些适宜的应用而言可能是优选的。

[0063] 合适地,三聚体脂肪酸优选地衍生自关于二聚体脂肪酸所提及的材料三聚产物,并且优选地为C10至C30、更优选地C12至C24、特别是C14至C22,进一步优选地C16至C20脂肪酸、并且尤其是C18脂肪酸的三聚体。因此,三聚体脂肪酸优选含有在30至90个,更优选地在36至72个,特别是在42至66个,进一步优选地在48至60个范围内的碳原子,并且尤其是54个碳原子。

[0064] 三聚体脂肪酸的分子量(重均)优选地在750g/mol至950g/mol,更优选地在790g/mol至910g/mol,特别是在810g/mol至890g/mol,并且尤其是在830g/mol至870g/mol的范围内。

[0065] 除此之外或另选地,四聚体脂肪酸和更高级低聚物(下文两者均称为低聚酸)可以在二聚体脂肪酸的生产期间形成。因此,此类低聚酸也可与三聚体脂肪酸和/或二聚体脂肪酸和/或单脂肪酸组合存在于用于本发明的二聚体脂肪酸中,如上文所提及的。

[0066] 低聚酸优选地为含有4个或更多个衍生自C10至C30,更优选地C12至C24,特别是C14至C22,并且尤其是C18脂肪酸的单元的低聚物。低聚酸的分子量(重均)合适地大于1000g/mol,优选地在1200g/mol至1800g/mol,更优选地在1300g/mol至1700g/mol,特别是在1400g/mol至1600g/mol,并且尤其是在1400g/mol至1550g/mol的范围内。

[0067] 用于本发明的二聚体脂肪酸优选地可具有大于60重量%、更优选地大于70重量%、特别是大于80重量%、并且尤其是大于85重量%的二聚体脂肪酸(或二聚体)含量。最优选地,二聚体脂肪酸的二聚体含量在90重量%至99重量%的范围内。

[0068] 在另选的实施方式中,二聚体脂肪酸优选地具有在70重量%至96重量%范围内的二聚体脂肪酸(或二聚体)含量。这具体地讲可适用于包含所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的聚合物组合物,其被认为是双组分(2K)或交联聚合物组合物体系。

[0069] 除此之外或另选地,特别优选的二聚体脂肪酸可具有小于40重量%、更优选地小

于30重量%、特别是小于20重量%、并且尤其是小于15重量%的三聚体脂肪酸(或三聚体)含量。三聚体脂肪酸含量可小于4重量%。

[0070] 此外,二聚体脂肪酸优选地包含小于10重量%,更优选地小于5重量%,特别是小于4重量%,并且尤其是小于2.5重量%的单脂肪酸(或单体)。

[0071] 所有上述重量百分比值均基于存在于二聚体脂肪酸中的聚合脂肪酸和单脂肪酸的总重量计。

[0072] 除此之外或另选地,所选择的至少一个二聚体脂肪残基可以为二聚体脂肪二醇残基。

[0073] 合适的二聚体脂肪二醇可通过氢化对应的二聚体脂肪酸来形成。可将二聚体脂肪酸(或二聚体脂肪二酸)转化为二聚体脂肪二醇,如本领域已知的。二聚体脂肪二醇可具有如本文关于二聚体脂肪酸(或二聚体脂肪二酸)所述的特性,不同的是二聚体脂肪酸中的酸基团被二聚体脂肪二醇中的羟基基团取代。以类似的方式,可将三聚体脂肪三酸转化成三聚体脂肪三醇,其可具有如本文关于三聚体脂肪三酸所述的特性。因此,本文详述的与二聚体脂肪酸相关的相同优选实施方案可适用于聚酯多元醇的二聚体脂肪二醇残基组分的对应优选实施方案。

[0074] 合适地,在封端之前,聚酯多元醇可包含至少50重量%,优选地至少60重量%的二聚体脂肪二醇残基。多元醇可包含至多90重量%,优选地至多80重量%的二聚体脂肪二醇残基。这些量的二聚体脂肪残基可以为最终聚酯多元醇提供合适量的疏水性和/或无定形性,而不过度降低包含聚酯多元醇的聚合物基质的拉伸强度或硬度。

[0075] 合适地,基于乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的总重量计,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至少5重量%,优选地至少10重量%的二聚体脂肪二醇残基。基于乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的总重量计,多元醇可包含至多30重量%,优选地至多20重量%的二聚体脂肪二醇残基。

[0076] 二聚体脂肪二醇可以是氢化的。二聚体脂肪二醇可以是非氢化的。

[0077] 除此之外或另选地,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇可包含至少一个二聚体脂肪二胺残基,使得所选的至少一个二聚体脂肪残基可以为二聚体脂肪二胺残基。然而,该实施方案是次优选的,并且多元醇可不包含二聚体脂肪二胺残基,并且因此在聚酯多元醇的组分a)中不包含缔合的胺基团。

[0078] 现在将更详细地描述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的组分,

[0079] b) 直链或支链C2至C36二酸或二醇的至少一个残基。

[0080] 在封端之前,优选地C2至C36二酸或二醇的至少一个残基具有选自羧酸基团、羟基基团以及它们的混合物的至少2个官能团。在一些实施方案中,二酸或二醇优选地仅具有选自羧酸基团、羟基基团以及它们的混合物的2个官能团。应当理解,这些官能团将优选在最终的聚酯多元醇产物中全部被封端。

[0081] 合适地,基于该多元醇的总重量计,在封端之前,聚酯多元醇可包含至少10重量%,优选地至少15重量%,更优选地至少20重量%的组分b)。在封端之前的多元醇可包含至多50重量%,优选地至多40重量%的b)。应当理解,封端的多元醇中组分b)的含量将为至少0.10重量%,优选地至少0.15重量%,并且更优选地至少0.20重量%。此外,应当理解,封端的多元醇中组分b)的含量可包含至多15重量%,优选地至多8重量%的二聚体脂肪二醇

残基。这些量的b)可以为多元醇提供适当量的结晶度,而不过度降低包含多元醇的聚合物基质的柔性。

[0082] 应当理解,组分b)为非二聚二酸或二醇,并且不同于上文对于组分a)所述的二聚体脂肪酸和二醇。

[0083] 合适的非二聚二酸可以为脂族或芳族的(诸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸),并且包括二羧酸及其酯,优选地其烷基酯。

[0084] 优选地,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇包含直链或支链C2至C36二酸或二醇的至少两个残基,并且在一些实施方案中可包含直链或支链C2至C36二酸或二醇的至少三个残基,其各自独立地选自下文详述的优选实施方案。包含多于一种类型的直链或支链C2至C36二酸或二醇的一个残基将允许包含乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的聚合物的物理特性适应其特定的最终用途。

[0085] 在一个特别优选的实施方案中,b)包含直链或支链C6至C36二羧酸或二醇的至少一个残基。由于在C6至C36直链或支链二羧酸或二醇的至少一个残基中存在长脂族碳链,所以聚酯多元醇中b)的存在可使多元醇更加结晶。增加的结晶度可增加包含乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的聚合物基质的拉伸强度和/或硬度。聚酯多元醇中b)的存在还可增加由此类含有乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的聚合物所形成的粘合剂的生坯强度。C6至C36直链或支链二酸的至少一个残基可包含其酯,优选地烷基酯,并且更优选地二甲酯。

[0086] C6至C36直链或支链二羧酸或二醇的至少一个残基可以是直链的。在聚酯多元醇的封端之前,其可包含末端羧基基团或羟基基团,其中该末端羧基基团或羟基基团通过烷基基团或烯基基团桥接。

[0087] C6至C36直链或支链二羧酸或二醇的至少一个残基可以是支链的。C6至C36直链或支链二酸或二醇的至少一个残基可包含至少一个甲基支链。C6至C36直链或支链二酸或二醇的至少一个残基可包含至少一个乙基支链。

[0088] C6至C36直链或支链二羧酸或二醇的至少一个残基可以为饱和或不饱和的,优选地饱和的。

[0089] 优选地,C6至C36二羧酸或二醇是直链二羧酸。

[0090] C6至C36二羧酸或二醇可优选地为C18至C32二羧酸或二醇,并且更优选地为C18至C26二羧酸或二醇。C6至C36二羧酸或二醇可优选地为C18二羧酸。C6至C36二羧酸或二醇可优选地为C26二羧酸。

[0091] C6至C36二酸或二醇可衍生自通过复分解反应,优选地自复分解反应获得的C6至C36二酸或二烷基酯。复分解反应可在催化剂的存在下发生。合适的复分解催化剂公开于W0 2008/065187和W0 2008/034552中,并且这些文献以引用方式并入本文。

[0092] 除此之外或另选地,组分b)包含具有在4至12个碳原子范围内的碳链的直链二羧酸的至少一个残基,该直链二羧酸诸如己二酸、戊二酸、琥珀酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、庚烷二羧酸、辛烷二羧酸、壬烷二羧酸、癸烷二羧酸、十一烷二羧酸和十二烷二羧酸。更优选地,b)包含具有5至10个碳原子的直链二羧酸的至少一个残基。己二酸是特别优选的。当组分b)包含所述C2至C36二酸或二醇的至少两个残基或更多个残基时,该实施方案是特别优选的。

[0093] 优选地,b)可包含具有2至10个碳原子,更优选地5至8个碳原子的二醇的至少一个

残基。当组分b) 包含C2至C36二酸或二醇的至少两个残基或更多个残基时,该实施方案是特别优选的。

[0094] 合适的非二聚二醇可独立地选自直链脂族二醇或支链脂族二醇,或它们的组合。

[0095] 合适的非二聚二醇包括直链脂族二醇,诸如乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇(也称为己二醇)以及它们的混合物;支链二醇,诸如新戊二醇、3-甲基戊二醇、1,2-丙二醇以及它们的混合物;以及环状二醇,诸如1,4-双(羟甲基)环己烷和1,4-环己烷二甲醇以及它们的混合物。己二醇是特别优选的。

[0096] 直链脂族二醇可独立地选自乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇(更好地称为1,3-丙二醇)、1,4-丁二醇和1,6-己二醇。此类材料是特别优选的。

[0097] 支链脂族二醇可独立地选自1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇和1,3-丁二醇。

[0098] 组分b) 可包含聚醚二醇的至少一个残基,该聚醚二醇例如为聚乙二醇、聚丙二醇或聚四氢呋喃(也称为聚四亚甲基醚二醇或PTMEG)。PTMEG可具有200至2000,优选地200至1000,更优选地200至500的分子量(数均)。当组分b) 包含C2至C36二酸或二醇的至少两个残基或更多个残基时,该实施方案是特别优选的。

[0099] 组分b) 可包含羟基官能度大于2的多元醇的至少一个残基。此类多元醇可包括甘油、季戊四醇或三羟甲基丙烷。

[0100] 组分b) 优选地衍生自可再生和/或生物基来源。b) 的可再生碳含量的水平可通过ASTM D6866测定,按照使用¹⁴C放射性碳年代测定法测定样品的生物基含量的标准分析方法。ASTM D6866将得自生物基来源的碳与源自化石基来源的那些碳区分开。使用该标准,可由测试样品中的总碳计算来自可再生来源的碳的百分比。合适地,当使用ASTM D6866测定时,组分b) 可具有至少50重量%,优选地至少65重量%,更优选地至少80重量%的可再生碳含量。

[0101] 除此之外或另选地,本发明提供包含如上所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的聚合物组合物。此类聚合物组合物可具有一种或多种期望的物理特性并且特别适合于它们预期的最终用途。

[0102] 适当地,聚合物组合物可以为树脂(即,呈中间体形式的预固化聚合物材料)或聚合物基质(即,呈其最终形式的后固化聚合物材料)。因此,可认为聚合物组合物包括两个不同的实施方案,第一个实施方案是树脂,第二个实施方案是聚合物基质。在两个聚合物组合物实施方案之间存在大量重叠,因为在聚合物树脂的制造期间可引入聚合物基质最终产物的预期用途或加工所必需的添加剂以便于后加工或处理。因此,下文涉及“聚合物组合物”的实施方案同样适用于聚合物树脂和聚合物基质实施方案。

[0103] 该聚合物组合物可以作为树脂提供,随后该树脂可经由固化转化为聚合物基质。如技术人员将理解的,聚合物树脂和聚合物基质之间的区别在于聚合物链的交联将存在于聚合物基质中。固化以交联聚合物链可通过任何合适的方式实现,尽管优选的方式将在下文进一步描述。

[0104] 聚合物组合物的二聚体脂肪残基含量按重量计优选地在5重量%至50重量%,更优选地在8重量%至40重量%,特别是在12重量%至30重量%,并且尤其是在15重量%至20重量%的范围内。

[0105] 聚合物组合物优选地衍生自可再生和/或生物基来源。该含量可通过如本文简要

描述的ASTM D6866来测定。优选地,当使用ASTM D6866测定时,聚合物组合物具有至少50%的可再生碳含量。更优选地,至少65%。最优选地,至少80%。

[0106] 本发明的聚合物组合物的特别优点是其不含异氰酸酯。因此,该聚合物组合物不含异氰酸酯。该聚合物组合物基本上不含异氰酸酯。

[0107] 优选地,该聚合物组合物是上述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇与丙烯酸酯的反应产物。因此,聚合物组合物包含所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇和丙烯酸酯。

[0108] 合适地,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇与丙烯酸酯的摩尔比在介于1:0.2至4之间,优选地介于1:0.25至3之间,更优选地介于1:0.25至2.5之间,并且最优选地介于1:0.25至1.8之间的范围内。

[0109] 合适地,丙烯酸酯可选自丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯、低聚丙烯酸酯或其衍生物中的一种或多种。

[0110] 优选地,丙烯酸酯由低聚丙烯酸酯或其衍生物提供。特别优选的低聚丙烯酸酯是聚氨酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯。此类低聚丙烯酸酯可优选地为低聚丙烯酸酯树脂,如下文进一步详述的。可商购获得的低聚丙烯酸酯树脂包括得自IGM Resins的 **Photomer**[®]、得自BASF的 **Laromer**[®]、得自Allnex的 **Ebecryl**[®]等。

[0111] 优选的多官能丙烯酸酯或其衍生物具有等于或大于二的官能度。合适地,多官能丙烯酸酯衍生物可选自具有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯以及它们的组合的任何单体或低聚物分子。

[0112] 优选地,丙烯酸酯衍生物可选自六官能聚氨酯丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、双官能聚氨酯丙烯酸酯、四丙烯酸酯单体、聚酯丙烯酸酯低聚物、以及它们的组合。

[0113] 在一个特别优选的实施方案中,多官能丙烯酸酯衍生物是聚氨酯丙烯酸酯低聚物。

[0114] 在另选的特别优选的实施方案中,丙烯酸酯是选自低聚环氧丙烯酸酯树脂或低聚聚醚丙烯酸酯树脂或低聚聚酯丙烯酸酯或它们的组合的多官能丙烯酸酯低聚物。

[0115] 聚合物组合物可任选地含有一种或多种其他添加剂,诸如发泡剂、催化剂、颜料、填料、表面活性剂和稳定剂。

[0116] 聚合物组合物可任选地包含发泡剂,其可包括水、氟碳化合物诸如三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷和三氯二氟乙烷、或它们的混合物。

[0117] 聚合物组合物可任选地包含催化剂。催化剂可存在于聚合物树脂中以有助于后加工,或者可由于在加工期间被固定在聚合物基质中而存在于聚合物基质中。此类催化剂趋于为均相催化剂。优选的均相催化剂为碱性阴离子基团的盐。可用阳离子的示例包括无机阳离子,优选地碱金属阳离子或碱土金属阳离子,更优选地K⁺、Na⁺和Li⁺,或有机阳离子如四烷基铵和四烷基磷盐,但是还包括具有质子但是极非酸性的阳离子,例如强碱性有机碱的质子化物质,如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)或四甲基胍。

[0118] 聚合物组合物可任选地包含表面活性剂。优选的表面活性剂可包括下列中的一种或多种：硅氧烷表面活性剂，诸如二甲基聚硅氧烷、聚氧化烯多元醇改性的二甲基聚硅氧烷和亚烷基二醇改性的二甲基聚硅氧烷；和/或阴离子表面活性剂，诸如脂肪酸盐、硫酸酯盐、磷酸酯盐和磺酸盐。

[0119] 聚合物组合物可任选地包含稳定剂。合适地，稳定剂可选自自由基清除剂、抗氧化剂或紫外光吸收剂。合适的稳定剂可由技术人员根据聚合物组合物的预期最终用途来选择。稳定剂的示例包括受阻酚自由基清除剂，诸如二丁基羟基甲苯、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]和异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯；抗氧化剂，诸如亚磷酸化合物，诸如亚磷酸三苯酯、亚磷酸三乙酯、三苯基磷；紫外线吸收剂，诸如2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑和甲基-3-[3-叔丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸酯和聚乙二醇的缩合产物。

[0120] 聚合物组合物可任选地包含颜料或染料。合适的颜料包括无机颜料，诸如过渡金属盐；有机颜料，诸如偶氮化合物；以及碳粉末。

[0121] 聚合物组合物可任选地包含填料。合适的填料包括无机填料诸如粘土、白垩和二氧化硅。

[0122] 聚合物组合物可任选地包含增链剂组分。增链剂组分可以呈增链剂组合物的形式。增链剂组合物优选地通过例如增链剂、丙烯酸酯(如上所述)和其他添加剂(诸如如上所述的颜料和/或填料)的简单预混合来制备。可将至少一种丙烯酸酯低聚物连同增链剂组分一起添加以与预聚物反应，以便形成聚合物组合物。有利地，形成经由C-迈克尔加成进行，以提供C-迈克尔聚合物，如下文进一步所述的。

[0123] 聚合物中使用的增链剂组分适当地包含具有两个或更多个活性丙烯酸官能团的低分子化合物。此类含丙烯酸官能团的化合物的示例包括丙烯酸基团，其由下列组成：六官能聚氨酯丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、双官能聚氨酯丙烯酸酯和四丙烯酸酯单体。

[0124] 增链剂与本发明第一方面所采用的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的摩尔比优选地在1至10:1,更优选地在1.5至8:1,特别是在2至5:1,并且尤其是在2.5至4:1的范围内。

[0125] 本发明还提供一种制备聚合物组合物的方法,该方法包括使所述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇与丙烯酸酯反应以形成:

[0126] (i) 聚合物树脂;或者

[0127] (ii) 聚合物基质。

[0128] 乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的优选特征和丙烯酸酯的优选特征如上文关于组合物实施方案所述的。

[0129] 适当地,该方法包括以下步骤:形成i) 聚合物树脂,然后任选地,随后由该树脂形成ii) 聚合物基质。设想形成i) 聚合物树脂的步骤可以在一个地理位置中进行,然后由聚合物树脂形成ii) 聚合物基质的后续步骤可以在第二个地理上不同的位置中进行。

[0130] 制备聚合物组合物的方法可包括将乙酰乙酸酯封端的多元醇与丙烯酸酯混合在一起。这是为了确保两种反应物紧密接近,从而产生均匀的聚合物组合物。

[0131] 如上所述,聚合物组合物树脂和聚合物组合物基质之间的主要区别在于基质被进一步加工以实现聚合物链之间的交联的事实。因此,在制备聚合物组合物(ii)聚合物基质的方法中,该方法必须包括使聚合物链交联的步骤。使聚合物树脂交联以提供聚合物基质的方法在聚合物制造领域中是已知的并且通常被称为固化方法。在本方法中,聚合物链的交联可通过任何合适的方式实现。然而,经由自由基聚合的交联或经由迈克尔加成反应的交联是特别合适的。

[0132] 优选地,经由自由基聚合或经由迈克尔加成反应的聚合物交联的步骤可在环境温度下,并且更理想地在室温下实现。具体地讲,经由自由基聚合的交联或经由迈克尔加成反应的交联可以有利地在介于0°C与120°C之间的温度、优选地在介于15°C与60°C之间的温度、并且更优选地在介于20°C与25°C之间的温度下实现。

[0133] 更特别地,经由迈克尔加成反应的交联是优选的;此类材料可称为碳-迈克尔反应聚合物,或简称为C-迈克尔聚合物。因此,经由该特别优选的方法形成的含有封端聚酯多元醇的聚合物组合物基质产物在本文中可方便地称为C-迈克尔聚合物。

[0134] 本发明的显著优点是,交联可使用迈克尔加成反应通过碳交联来实现。如本文所述,引入到聚酯多元醇的乙酰乙酸酯封端剂的存在有利于利用迈克尔加成反应方法实现碳-碳键的能力。可利用实现碳-碳键的相对温和的方法的事实意指,与利用异氰酸酯制备的聚合物相比,当将聚合物基质用于其预期的最终用途时,可代替利用异氰酸酯作为反应物的聚合物制造方法,但意料不到地不损失产品性能。与传统的异氰酸酯聚合物制造方法相比,此类不含异氰酸酯的聚合物制造方法具有明显的健康和环境有益效果。另外,可在环境温度和/或室温下实现经由迈克尔加成反应的聚合物交联的事实提供了易于制造的有益效果。

[0135] 本发明还提供了如本文所述的乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇用于形成聚合物组合物的用途。如本文所述的聚合物组合物,并且更特别是C-迈克尔聚合物,可用于许多应用中。本发明的聚合物可优选地用于涂料组合物、粘合剂组合物、密封剂组合物、粘合剂组合物或弹性体组合物中。具体地讲,该聚合物可用于涂料组合物、粘合剂组合物或密封剂组合物,并且更优选地用于涂料组合物或粘合剂组合物,并且最优选地用于涂料组合物中。

[0136] 另外,本发明提供了包含上述乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的涂料组合物或密封剂组合物。更特别地,涂料组合物、粘合剂组合物或密封剂组合物优选地包含如本文所述的聚合物组合物基质。有利地,涂料组合物、粘合剂组合物或密封剂组合物包含如本文所述的C-迈克尔聚合物。

[0137] 合适地,本文提供的涂料组合物可以为高固体或固体涂料。涂料组合物可以是着色的或透明涂料。

[0138] 本文所述的所有特征可以与上述方面中的任一者以任何组合方式组合。

实施例

[0139] 现在将仅以举例的方式参考以下实施例进一步描述本发明。除非另有说明,否则所有份数和百分比均按重量给出。

[0140] 应当理解,列举的所有测试和物理特性都是在大气压和室温(即约20°C)下测定的,除非本文另有说明,或者除非在所引用的测试方法和程序中另有说明。

- [0141] 如以下实施例中所用的材料标识如下：
- [0142] ■ 1,6-己二醇-由BASF出售
- [0143] ■ 1,4-丁二醇-由BASF出售
- [0144] ■ 己二酸 (C₆二羧酸) -生物基型式,购自Verdezyne
- [0145] ■ Pripol™2033二聚体脂肪二醇-C₃₆二醇(官能度2),由Croda出售
- [0146] ■ Pripol™2043二聚体脂肪二醇-C₃₆二醇(官能度2.2),由Croda出售
- [0147] ■ Pripol™1006二聚体脂肪二酸-氢化C₃₆二羧酸,由Croda出售
- [0148] ■ Pripol™1013二聚体脂肪二酸-未氢化C₃₆二羧酸,由Croda出售
- [0149] ■ 三羟甲基丙烷-由Perstorp出售
- [0150] ■ 己内酯-CAPA-单体,由Perstorp出售
- [0151] ■ 乙酰乙酸叔丁酯-tBAA,由Eastman出售
- [0152] ■ PTMEG-Terathane™-数均分子量2000,由Invista出售
- [0153] ■ PPG-数均分子量1000,由Sigma-Aldrich出售
- [0154] ■ Photomer™3016-60G-环氧丙烯酸酯,由IGM Resins出售
- [0155] ■ Photomer™4335-丙烯酸酯,由IGM Resins出售
- [0156] ■ Photomer™4028-丙烯酸酯,由IGM Resins出售
- [0157] ■ Photomer™6210-丙烯酸酯,由IGM Resins出售
- [0158] 测试方法:
- [0159] ■ 数均分子量通过以羟基值为参考的端基分析来测定。
- [0160] ■ 重均分子量通过以羟基值为参考的端基分析来测定。
- [0161] ■ 羟基值定义为相当于1g样品的羟基含量的氢氧化钾的mg数,并通过乙酰化然后水解过量乙酸酐来测量。随后用乙醇氢氧化钾溶液滴定所形成的乙酸。
- [0162] ■ 酸值定义为中和1g样品中的游离脂肪酸所需的氢氧化钾的mg数,并且通过用标准氢氧化钾溶液直接滴定来测量。
- [0163] ■ 巴克霍尔兹 (Buchholz) 硬度根据ISO 2815-2003来测试。
- [0164] ■ 抗冲击性根据ISO 62772-1来测试。
- [0165] ■ (vii)耐化学品性根据DIN12720来评价,其中将涂料样品点测试预先确定的时间,并给出5=未损坏至0=完全损坏的等级。
- [0166] ■ 肖氏A硬度根据DIN 53505来测量。
- [0167] ■ 粘合强度根据ISO 4587来测量。
- [0168] 实施例1:乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的制备和实施例
- [0169] P1-含有二聚体脂肪酸和二醇的聚酯多元醇
- [0170] 在配备有搅拌器、温度计、气体入口和冷凝器的反应器中,装入100重量份的Pripol 1006和21重量份的丁二醇。随后,在氮气气氛下,在常压下将反应器的温度从环境温度升至220℃-230℃。在这些条件下进行酯化反应以获得聚酯多元醇。进行酯化反应直至观察到期望的酸值/羟基值;在该实施例中,获得的聚酯多元醇具有小于1mg KOH/g的酸值和56mg KOH/g的羟基值。获得的聚酯多元醇具有约2000g/mol的计算数均分子量,以及85%可再生内容物和2的官能度。
- [0171] P2-含有二聚体脂肪酸、三醇和多元醇的聚酯多元醇

[0172] 在配备有搅拌器、温度计、气体入口和冷凝器的反应器中,装入100重量份的Pripol 1006和47重量份的三羟甲基丙烷。随后,在氮气气氛中,在常压下将反应器的温度从环境温度升至220°C-230°C。在这些条件下进行酯化反应直至观察到期望的酸值/羟基值。在该实施例中,获得的聚酯多元醇具有小于1mg KOH/g的酸值和282mg KOH/g的羟基值。将获得的聚酯多元醇保留在反应器中并通过引入CAPA多元醇进一步改性,如根据下文的方法步骤。

[0173] 将反应器的温度降至160°C,此后装入60份己内酯(CAPA-单体,由Ingevity出售)和0.05份作为聚合催化剂的辛酸锡(II)。在这些条件下,进行开环聚合反应直至观察到期望的酸值/羟基值。获得的最终聚酯多元醇具有小于1mg KOH/g的酸酯,和210mg KOH/g的羟基值。获得的聚酯多元醇具有约1000的计算数均分子量,55%可再生内容物和4的官能度。

[0174] P3-含有二聚体脂肪酸和二醇的聚酯多元醇

[0175] 在配备有搅拌器、温度计、气体入口和冷凝器的反应器中,装入100重量份的Pripol 1006和87重量份的己二醇。随后,在氮气气氛中,在常压下将反应器的温度从环境温度升至220°C-230°C。在这些条件下进行酯化反应直至观察到期望的酸值/羟基值。在该实施例中,获得的聚酯多元醇具有小于1mg KOH/g的酸值和37mg KOH/g的羟基值。获得的聚酯多元醇具有约2000g/mol的计算数均分子量,以及83%可再生内容物和2的官能度。

[0176] 用于转化成乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇的一般方法

[0177] 根据本发明,随后将上文制备的聚酯多元醇中的每一者和Pripols 2033、Pripol 2043和PTMEG改性以使它们被乙酰乙酸酯封端。

[0178] 在配备有搅拌器、温度计、气体入口和冷凝器的反应器中,装入100重量份的如上文制备的多元醇中的每一者和15.8重量份的乙酰乙酸叔丁酯(EastmanTMt-BAA)。

[0179] 在氮气气氛中,在常压下将反应器的温度升至150°C-160°C。在这些条件下,继续反应直至实现理论量的叔丁醇馏出物。

[0180] 如果需要,可施加真空以确保反应完成。

[0181] 凝胶色谱法可用于鉴定反应完成。

[0182] 实施例2:含有实施例多元醇和比较多多元醇的涂料组合物的制备和分析

[0183] 如下表1中详述的,制备各种透明涂料组合物。当利用实施例乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇作为上述可用的基于丙烯酸酯的低聚物时,采用在室温下进行的C-迈克尔加成反应。涂料使用2-组分(2K)方法制备。如果需要,可通过有机碱催化剂如DBU(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯)的存在来加速在聚合物基质内实现的C-迈克尔交联。

[0184] 如下文在表1中所示,乙酰乙酸酯封端的聚酯多元醇和基于丙烯酸酯的低聚物以1:1的摩尔比反应。所测试的两种可商购获得的基于丙烯酸酯的低聚物为PhotomerTM3016-60G和Photomer 4335。所得涂料因此为基于双组分(2K)的产品,但有利地在不存在异氰酸酯的情况下制备。将涂料组合物施涂到作为基材的玻璃上;借助于施涂机框架(BYK PA-2030)施涂100μm的涂料组合物膜,随后测试硬度和耐化学品性。对于肖氏A硬度,使用0.6mm浇注厚度进行评价。

[0185] 评价固化的涂层特性,并且结果在表1和表2中给出。

[0186] 表1:1:1摩尔比的透明涂层2组分体系

[0187]	封端的多元醇	涂料组合物 (重量%)					
	实施例	1	2	3	4	5	6
	Pripol 2033	44.45					
	Pripol 2043		47.77				
	多元醇 P2			45.1			
	多元醇 P3				79.8		
	多元醇 P1					71.6	
	PTMEG						71.63
	Photomer 3016-60G	54.55	51.23	53.87	19.25	27.37	27.36
	催化剂 DBU	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

[0188]	涂层评价						
		1	2	3	4	5	6
	巴克霍尔兹 (Buchholz) 硬度抗压痕性	71	91	167	77	40	53
	直接冲击 (cm.kg)	200	200	200	200	200	200
	间接冲击 (cm.kg)	200	200	150	200	200	200
	耐化学品性: 5=未损坏至 0=损坏						
	丙酮 (10s)	5	5	5	4-5	4-5	3
	乙酸乙酯 (10s)	4	4	5	4	3	3
	NH ₄ OH (2m)	5	5	5	5	4-5	5
	乙酸 (1h)	4-5	4-5	5	3-4	3	2-3
	5%NaCl (5h)	5	5	5	4-5	4-5	0-1

[0189] 当考虑表1中详述的机械和化学数据时,在室温下由本发明的乙酰乙酸酯封端的多元醇与丙烯酸酯低聚物的组合形成的C-迈克尔聚合物基质材料提供涂层,当比较基于实施例2的涂层时,存在比实施例1改进的压痕硬度。实施例2中使用的Pripol 2043的更高官能度产生更高的交联密度,从而有助于压痕硬度。涂层实施例3中使用的多元醇2具有更高官能度,这以更高的压痕硬度示出。除了该硬度之外,实施例3的涂料组合物还表现出吸收200cm.kg的直接冲击和150cm.kg的间接冲击的能力。产生硬但柔性的涂层。涂层实施例3的高交联密度另外提供耐化学品性(5=未损坏)。

[0190] 表2:1:1摩尔比的透明涂层2组分体系

[0191]	封端的多元醇	涂料/密封剂组合物 (重量%)				
	实施例	1	2	3	4	5
	Pripol 2033	65.92				
	Pripol 2043		74.67			
	多元醇 P2			66.48		
	多元醇 P3				90.07	
	多元醇 P1					85.55

Photomer 4335	33.08	24.33	32.52	8.93	13.45
催化剂 DBU	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

[0192]

涂层评价					
	1	2	3	4	5
肖氏 A 硬度	76	83	90	<10	58

[0193] 当考虑表2中详述的机械特性时,在室温下由本发明的乙酰乙酸酯封端的多元醇与丙烯酸酯低聚物的组合形成的C-迈克尔聚合物基质材料提供涂料/密封剂,

[0194] 当比较基于实施例1、实施例2和实施例3的涂料/密封剂时,肖氏A硬度随着实施例中使用的多元醇的官能度的增加而增加。

[0195] 用于涂料/密封剂组合物4和5中的多元醇P1和P3的较高摩尔重量(按数均计)提供较低的肖氏A硬度。

[0196] 表3:1:1摩尔比的粘合剂2组分体系

封端的多元醇	粘合剂组合物 (重量%)					
	1	2	3	4	5	6
实施例						
Pripol 2043	10			10		
多元醇 P2		10			10	
PPG			10			10
Photomer 4028	15	15	21	-	-	-
Photomer 6210	-	-	-	41	40	8
催化剂 DBU	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	粘合强度 (MPa)					
基材	1	2	3	4	5	6
PP	0.7	0.7	0.4	0.5	0.7	0.4
PA	0.8	1.5	0.6	0.6	1.0	0.4
PVC	4.1 ^{**})	4.2 ^{**})	1.5	2.1	3.7	2.0
GFE ^{*)}	2.8	3.9	0.9	1.2	1.9	0.6
Alu	3.4	5.8	0.8	1.4	2.6	1.1
钢	2.4	5.9	0.6	1.5	3.5	0.9

[0198] ^{*)}玻璃填充环氧树脂

[0199] ^{**})基材破损

[0200] 当考虑表3中详述的粘合强度时,在室温下由本发明的乙酰乙酸酯封端的多元醇与丙烯酸酯低聚物的组合形成的C-迈克尔聚合物基质材料提供粘合剂,当比较基于实施例2的粘合剂制剂时,该粘合剂的粘合强度高于实施例1和实施例3。基于实施例5的粘合剂制剂的粘合强度高于实施例4和实施例6。由较高官能度给出的粘合强度与丙烯酸酯低聚物无关。