



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101128554 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200680005968. 7

(22) 申请日 2006. 02. 23

(30) 优先权数据

102005009166. 0 2005. 02. 25 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 08. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/060240 2006. 02. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02006/089940 DE 2006. 08. 31

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 B·布鲁赫曼 H·舍费尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C09D 169/00 (2006. 01)

C08G 64/42 (2006. 01)

(56) 对比文件

FR 2010777 A1, 1970. 02. 20, 权利要求 1、实施例。

CN 1131086 A, 1996. 09. 18, 全文。

US 4533729 A, 1985. 08. 06, 权利要求 1, 4-6、说明书第 5 栏第 7-11 行, 对比实施例 6。

审查员 邓军谋

权利要求书 1 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯及其制备和用途

(57) 摘要

本发明涉及基于碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯或光气、双光气或三光气以及脂族、脂族 / 芳族或芳族二醇或多元醇的高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯及其在制备涂料体系中的用途。

1. 可通过如下步骤得到的高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯作为流动助剂的用途：

a) 通过如下方法制备一种或多种缩合物 (K)：

(a1) 使至少一种通式 $\text{RO}[(\text{CO})\text{O}]_n\text{R}$ 的有机碳酸酯 (A) 与至少一种具有至少三个 OH 基团的脂族、脂族 / 芳族或芳族醇 (B1) 反应, 同时消除醇 ROH, 其中 R 在每次出现时独立地为具有 1-20 个碳原子的直链或支化的脂族、芳族 / 脂族或芳族烷基, 且其中基团 R 还可以相互键合成环, 且 n 为 1-5 的整数, 或

(a2) 使光气、双光气或三光气与所述脂族、脂族 / 芳族或芳族醇 (B1) 反应, 同时消除氯化氢,

以及

b) 使缩合物 (K) 进行分子间反应, 形成高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯,

其中选择在该反应混合物中的 OH 基团与光气或碳酸酯的比例, 从而使缩合物 (K) 平均具有一个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团和超过一个 OH 基团或者具有一个 OH 基团和超过一个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团。

2. 根据权利要求 1 的用途, 其中所述高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯的重均分子量 M_w 为 1000-150000g/mol。

3. 根据权利要求 1 的用途, 其中所述高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯除醇 (B1) 外还包含至少一种二官能醇 (B2) 作为合成组分。

4. 根据权利要求 2 的用途, 其中所述高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯除醇 (B1) 外还包含至少一种二官能醇 (B2) 作为合成组分。

5. 根据权利要求 3 或 4 的用途, 其中醇 (B2) 的量基于所有醇 (B1) 和 (B2) 的总量为 0-39.9mol%。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的用途, 其中所述高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯除碳酸酯 (A) 外还包含至少一种二价的羰基反应性化合物 (A1) 作为合成组分。

7. 根据权利要求 5 的用途, 其中所述高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯除碳酸酯 (A) 外还包含至少一种二价的羰基反应性化合物 (A1) 作为合成组分。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的用途, 用于改进涂料的流变性能。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的用途, 用于另外任选包含羟基 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸羟基苯乙烯酯、线性或支化聚酯、聚醚、聚碳酸酯、蜜胺树脂或脲-甲醛树脂的涂料组合物中。

10. 根据权利要求 1 的用途, 用于另外任选包含未封端或封端异氰酸酯, 含环氧基的基料或醇酸树脂的涂料组合物中。

11. 根据权利要求 1 的用途, 用于涂覆基材的涂料组合物中。

高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯及其制备和用途

[0001] 本发明涉及基于碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯或光气、双光气或三光气以及脂族、脂族 / 芳族或芳族二醇或多元醇的高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯及其在生产漆体系中的用途。

[0002] 本发明高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯可在工业上有利地作为粘合促进剂、触变剂、流动改进剂,或作为制备加聚聚合物或缩聚聚合物的结构单元例如用于漆、覆盖物、粘合剂、密封剂、浇铸弹性体或泡沫。

[0003] 聚碳酸酯通常由醇或酚与光气的反应得到或由醇或酚与碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯的酯交换得到。芳族聚碳酸酯在工业上有重要意义,它们例如由双酚制备,而根据市场容量,迄今为止由脂族聚碳酸酯所起的作用是次要的。关于这一点,还参见 Becker/Braun, *Kunststoff-Handbuch*, 第 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester [聚碳酸酯、聚缩醛、聚酯、纤维素酯], Carl-Hanser-Verlag, Munich 1992, 第 118-119 页,以及“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”,第 6 版,2000 年电子版,Verlag Wiley-VCH。

[0004] 文献中所述的芳族或脂族聚碳酸酯通常为线性或仅具有低支化度。

[0005] 例如, US3, 305, 605 描述了将分子量高于 15000Da 的固体线性脂族聚碳酸酯用作聚乙烯类聚合物的增塑剂。

[0006] US4, 255, 301 描述了将线性脂环族聚碳酸酯用作聚酯的光稳定剂。

[0007] 线性脂族聚碳酸酯还例如优选用于生产热塑性塑料、聚酯或聚氨酯弹性体或聚脲-氨基甲酸酯弹性体;关于这一点还参见 EP364052、EP292772、EP1018504 或 DE10130882。这些线性聚碳酸酯的特征通常在于它们高的特性粘度。

[0008] EP-A896013 公开了可通过使二醇和具有至少 3 个 OH 基团的多元醇的混合物与有机碳酸酯、光气或其衍生物反应而得到的交联的聚碳酸酯。优选使用至少 40% 的二醇。该出版物并没有包含可起始于所述产物如何制备未交联的超支化聚碳酸酯的任何启示。

[0009] 直到最近,具有确定结构的高官能度聚碳酸酯才被公开。

[0010] S. P. Rannard 和 N. J. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11729 描述了通过用羰基二咪唑作为光气类似物与双羟乙基氨基-2-丙醇反应而制备具有完美支化的树枝状聚碳酸酯。

[0011] 产生完美树枝体的合成法为多段合成法且因此昂贵,并且不适合向工业规模转化。

[0012] D. H. Bolton 和 K. L. Wooley, *Macromolecules* 1997, 30, 1890 描述了经由 1,1,1-三(4'-羟基苯基)乙烷与羰基二咪唑的反应制备高分子量、非常刚性的超支化芳族聚碳酸酯。

[0013] 还可根据 W098/50453 制备超支化聚碳酸酯。根据描述于其中的方法,使三醇再次与羰基二咪唑反应。最初产生咪唑鎓(imidazolide),随后使这些咪唑鎓经过进一步分子间反应得到聚碳酸酯。根据所述方法,聚碳酸酯以无色或浅黄色橡胶状产物的形式得到。

[0014] Scheel 及其合作者, *Macromol. Symp.* 2004, 120, 101, 描述了基于三乙醇胺和羰基

二咪唑的聚碳酸酯的制备,但所述制备导致热不稳定的产物。

[0015] 上述得到高度支化或超支化聚碳酸酯的合成法具有以下缺点:

[0016] a) 超支化产物熔点高、橡胶状或为热不稳定的,因此显著地限制了随后的加工性。

[0017] b) 反应期间释放的咪唑必须通过昂贵且复杂的工艺从反应混合物中除去。

[0018] c) 反应产物总是包含末端咪唑鎓基团。这些基团不稳定并且必须通过随后的步骤例如转化为羟基。

[0019] d) 羰基二咪唑为较昂贵的化学品,这大大增加了原料成本。

[0020] 因此本发明的目的是借助在工业上简单且经济的方法提供高官能度高度支化的且其结构可易于适应应用要求的芳族,优选芳族/脂族,更优选脂族聚碳酸酯,并且可利用它们确定的结构结合有利的性能,如高官能度、高反应性、低粘度和易于溶解,以及提供一种制备这些高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯的方法,还提供它们的用途。

[0021] 根据本发明,该目的通过使碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯与双官能或多官能的脂族和/或芳族醇反应而实现。

[0022] 在本发明的一个实施方案中,将光气、双光气或三光气用作原料以代替碳酸酯。

[0023] 因此,本发明提供了一种制备高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯的方法,其包括如下步骤:

[0024] a) 通过如下方法制备一种或多种缩合物(K):

[0025] (a1) 使至少一种通式 $\text{RO}[(\text{CO})\text{O}]_n\text{R}$ 的有机碳酸酯(A)与至少一种具有至少三个OH基团的脂族、脂族/芳族或芳族醇(B1)反应,同时消除醇ROH,其中R在每次出现时独立地为具有1-20个碳原子的直链或支化的脂族、芳族/脂族或芳族烷基,且其中基团R还可以相互键合成环,且n为1-5的整数,或

[0026] (a2) 使光气、双光气或三光气与所述脂族、脂族/芳族或芳族醇(B1)反应,同时消除氯化氢,

[0027] 以及

[0028] (b) 使缩合物(K)进行分子间反应,形成高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯,

[0029] 其中选择在该反应混合物中的OH基团与光气或碳酸酯的比例,从而使缩合物(K)平均具有一个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团和超过一个OH基团或具有一个OH基团和超过一个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团。

[0030] 本发明进一步提供了通过所述方法制备的高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯及其用途。

[0031] 对本发明而言,超支化聚碳酸酯是指含有羟基和碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团的未交联大分子,它们可同时具有结构不均一性和分子不均一性。一方面,它们可与树枝体相同的方式起始于中心分子合成,但分支链长不均一。另一方面,它们还可以具有带有官能的支化侧基的线性结构,或它们可将这两种极端组合,包括线性和支化结构部分。参见P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 和 H. Frey 等人, Chem. Eur. J. 2000, 6, 第 14 期, 2499 对树枝状和超支化聚合物的定义。

[0032] 在本发明的上下文中,“高度支化”和“超支化”指支化度(DB),即每分子中树枝状连接的平均数加上末端基团的平均数为10-99.9%,优选20-99%,特别优选20-95%。

[0033] 在本发明的上下文中,“树枝体”指支化度为99.9-100%。参见 H. Frey 等人, Acta

Polym. 1997, 48, 30 对“支化度”的定义。

[0034] 本发明的优点在于本发明聚碳酸酯是未交联的。对本说明书而言,“未交联”是指通过聚合物的不溶性级份测定的盛行的交联度低于 15 重量%,更优选低于 10 重量%。

[0035] 聚合物的不溶性级份通过在索氏萃取器中并使用与凝胶渗透色谱相同的溶剂,即四氢呋喃、二甲基乙酰胺或六氟异丙醇萃取 4 小时,并将残留物干燥至恒重并称重剩余的残留物而测定,其中溶剂取决于哪种溶剂对聚合物具有更好的溶解性。

[0036] 本发明进一步提供了本发明的高官能度高度支化聚碳酸酯作为粘合促进剂、触变剂、流动助剂,或作为制备加聚聚合物或缩聚聚合物的结构单元,例如在漆、覆盖物、粘合剂、密封剂、浇铸弹性体或泡沫中的用途。

[0037] 本发明的细节如下。

[0038] 所用原料可以为光气、双光气或三光气,其中优选光气,但优选使用有机碳酸酯(A)。

[0039] 通式 $RO[(CO)O]_nR$ 的有机碳酸酯(A)原料中的基团 R 在每种情况下相互独立地为具有 1-20 个碳原子的直链或支化的脂族、芳族 / 脂族(芳脂族)或芳族烃基。两个基团 R 也可相互键合成环。两个基团 R 可相同或不同;优选它们相同。各基团 R 优选为脂族烃基,更优选为具有 1-5 个碳原子的直链或支化烷基,或取代或未取代的苯基。

[0040] R 为具有 1-20 个,优选 1-12 个,更优选 1-6 个,非常优选 1-4 个碳原子的直链或支化的,优选直链的,(环)脂族、芳族 / 脂族或芳族,优选(环)脂族或芳族,更优选脂族烃基。

[0041] 其实例为甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基、正二十烷基、2-乙基己基、环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基、苯基、邻甲苯基、对甲苯基或萘基。优选甲基、乙基、正丁基和苯基。

[0042] 基团 R 可相同或不同;优选它们相同。

[0043] 基团 R 也可相互连接形成环。这类二价基团 R 的实例为 1,2-亚乙基、1,2-亚丙基和 1,3-亚丙基。

[0044] 通常 n 为 1-5,优选 1-3,更优选 1-2 的整数。

[0045] 通常而言,碳酸酯可优选为通式 $RO(CO)OR$ 的简单碳酸酯;换言之,此时 n 为 1。

[0046] 碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯例如可以由脂族、芳脂族或芳族醇,优选一元醇与光气反应而制备。它们还可以通过在贵金属、氧气或 NO_x 存在下借助 CO 进行醇或酚的氧化羰基化而制备。有关碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯的制备方法还可参见“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”,第 6 版,2000 年电子版,Verlag Wiley-VCH。

[0047] 对于本发明,没有描述制备碳酸酯的显著部分。

[0048] 合适的碳酸酯实例包括脂族、芳族 / 脂族或芳族碳酸酯,例如碳酸亚乙酯、碳酸 1,2-或 1,3-亚丙酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二(二甲苯酯)、碳酸二萘酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸二苄酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丙酯、碳酸二正丁酯、碳酸二异丁酯、碳酸二戊酯、碳酸二己酯、碳酸二环己酯、碳酸二庚酯、碳酸二辛酯、碳酸二癸酯或碳酸二(十二烷基酯)。

[0049] 其中 n 大于 1 的碳酸酯的实例包括二碳酸二烷基酯如二碳酸二叔丁基酯,或三碳

酸二烷基酯如三碳酸二叔丁基酯。

[0050] 优选使用脂族碳酸酯,特别是其中基团包含 1-5 个碳原子的那些,例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丙酯、碳酸二正丁酯或碳酸二异丁酯。一个优选的芳族碳酸酯为碳酸二苯酯。

[0051] 使有机碳酸酯与至少一种具有至少 3 个 OH 基团的脂族或芳族醇 (B1) 或两种或更多种不同醇的混合物反应。

[0052] 醇可以是支化或未支化的、取代或未取代的且具有 3-26 个碳原子。优选 (环) 脂族,更优选脂族醇。

[0053] 具有至少 3 个 OH 基团的化合物的实例包括甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、1,2,4-丁三醇、三 (羟甲基) 胺、三 (羟乙基) 胺、三 (羟丙基) 胺、季戊四醇、双甘油、三甘油、聚甘油、双 (三羟甲基丙烷)、异氰脲酸三 (羟甲基) 酯、异氰脲酸三 (羟乙基) 酯、间苯三酚、三羟基甲苯、三羟基二甲基苯、phloroglucides、六羟基苯、1,3,5-苯三甲醇、1,1,1-三 (4'-羟基苯基) 甲烷、1,1,1-三 (4'-羟基苯基) 乙烷,糖类如葡萄糖,糖衍生物,如山梨糖醇、甘露糖醇、双甘油、苏糖醇、赤藓醇、阿东糖醇 (核糖醇)、阿糖醇 (lyxitol)、木糖醇、卫矛醇 (半乳糖醇)、麦芽糖醇、异麦芽糖醇 (isomalt),基于具有三个或更多个官能团的多元醇和氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯或其混合物的具有三个或更多个官能团的聚醚醇或聚酯醇。

[0054] 合适的话,还可将所述含有至少 3 个 OH 基团的醇烷基化:即,它们基于每个羟基已经与 1-30 分子,优选 1-20 分子,更优选 1-10 分子,非常优选 1-5 分子氧化乙烯和 / 或氧化丙烯和 / 或氧化异丁烯反应。

[0055] 就此而言,特别优选甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4-丁三醇和季戊四醇以及它们基于氧化乙烯和 / 或氧化丙烯的聚醚醇。

[0056] 这些多官能醇还可以与双官能醇 (B2) 混合使用,条件是有所用醇的平均总 OH 官能度大于 2。合适的具有两个 OH 基团的化合物实例包括乙二醇,二甘醇,三甘醇,1,2-和 1,3-丙二醇,二丙二醇,三丙二醇,新戊二醇,1,2-、1,3-和 1,4-丁二醇,1,2-、1,3-和 1,5-戊二醇,1,6-己二醇,1,2-或 1,3-环戊二醇,1,2-、1,3-或 1,4-环己二醇,1,1-、1,2-、1,3-或 1,4-环己烷二甲醇,双 (4-羟基环己基) 甲烷,双 (4-羟基环己基) 乙烷,2,2-双 (4-羟基环己基) 丙烷,1,1'-双 (4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷,间苯二酚,氢醌,4,4'-二羟基联苯,双 (4-羟基苯基) 硫醚,双 (4-羟基苯基) 砜,双 (羟甲基) 苯,双 (羟甲基) 甲苯,双 (对羟基苯基) 甲烷,双 (对羟基苯基) 乙烷,2,2-双 (对羟基苯基) 丙烷,1,1-双 (对羟基苯基) 环己烷,二羟基二苯甲酮,基于氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或其混合物的二元聚醚醇,分子量为 162-2000 的聚四氢呋喃,聚己内酯或基于二醇和二羧酸的聚酯醇。

[0057] 二醇用于微调聚碳酸酯的性能。若使用双官能醇,则双官能醇 (B2) 与所述至少三官能醇 (B1) 的比例由本领域熟练技术人员按照聚碳酸酯的所需性能设定。通常而言,醇 (B2) 的量基于所有醇 (B1) 和 (B2) 的总量为 0-39.9mol%。该量优选为 0-35mol%,更优选 0-25mol%,非常优选 0-10mol%。

[0058] 在本文中,醇 (B1) 和 (B2) 一起称作 (B)。

[0059] 光气、双光气或三光气与醇或醇混合物的反应通常伴随着消除氯化氢而进行;碳

酸酯与醇或醇混合物的形成本发明的高官能度高度支化聚碳酸酯的反应通常伴随着从碳酸酯分子消除单官能醇或酚而进行。

[0060] 在反应之后,由本发明方法形成的高官能度高度支化的聚碳酸酯由羟基或碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团封端,即未进行进一步改性。它们易于溶于各种溶剂。

[0061] 这类溶剂的实例为芳族和 / 或 (环) 脂族烃及其混合物,卤代烃,酮类,酯类和醚类。

[0062] 优选芳族烃、(环) 脂族烃、链烷酸烷基酯、酮类、烷氧基化的链烷酸烷基酯及其混合物。

[0063] 特别优选单 - 或多烷基化的苯和萘、酮类、链烷酸烷基酯和烷氧基化的链烷酸烷基酯及其混合物。

[0064] 优选的芳族烃混合物为主要包含芳族 C₇-C₁₄ 烃且可包含沸程为 110-300℃ 的那些,更优选甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、三甲基苯异构体、四甲基苯异构体、乙苯、枯烯、四氢化萘以及包含它们的混合物。

[0065] 它们的实例为购自 ExxonMobil Chemical 的 **Solvesso**[®] 牌,尤其是 **Solvesso**[®] 100 (CAS No. 64742-95-6, 主要为 C₉ 和 C₁₀ 芳族化合物,沸程约 154-178℃)、150 (沸程约 182-207℃) 和 200 (CAS No. 64742-94-5) 以及购自 Shell 的 **Shellsol**[®] 牌。由链烷烃、环烷烃和芳族化合物制成的烃混合物也可以 **Kristallöl** (例如 **Kristallöl** 30, 沸程约 158-198℃, 或 **Kristallöl** 60 :CAS No. 64742-82-1) 购得,石油溶剂 (同样如 CAS No. 64742-82-1) 或溶剂石脑油 (轻 :沸程约 155-180℃ ;重 :沸程约 225-300℃)。这类烃混合物的芳族化合物含量通常超过 90 重量%,优选超过 95%,更优选超过 98%,非常优选超过 99 重量%。可以使用萘含量特别低的烃混合物

[0066] 脂族烃的量通常小于 5 重量%,优选小于 2.5 重量%,更优选小于 1 重量%。

[0067] 卤代烃例如为氯苯和二氯苯或其异构体混合物。

[0068] 酯例如为乙酸正丁酯、乙酸乙酯、乙酸 1- 甲氧基丙 -2 基酯和乙酸 2- 甲氧基乙酯。

[0069] 醚例如为 THF,二噁烷以及乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、双丙二醇或三丙二醇的二甲基醚、二乙基醚或二正丁基醚。

[0070] 酮例如为丙酮、2- 丁酮、2- 戊酮、3- 戊酮、己酮、异丁基甲基酮、庚酮、环戊酮、环己酮或环庚酮。

[0071] (环) 脂族烃例如为十氢化萘、烷基化十氢化萘以及线性或支化链烷烃和 / 或环烷烃的异构体混合物。

[0072] 额外优选乙酸正丁酯、乙酸乙酯、乙酸 1- 甲氧基丙 -2 基酯、乙酸 2- 甲氧基乙酯、2- 丁酮、异丁基甲基酮及其混合物。特别优选上述芳族烃混合物。

[0073] 这类混合物可以 5:1-1:5, 优选 4:1-1:4, 更优选 3:1-1:3, 非常特别优选 2:1-1:2 的体积比制成。

[0074] 优选溶剂为乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、异丁基甲基酮、2- 丁酮、**Solvesso**[®] 牌和二甲苯。

[0075] 还适合碳酸酯的溶剂例如可为水,醇类如甲醇、乙醇、丁醇,醇 / 水混合物,丙酮,2- 丁酮,二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺, N- 甲基吡咯烷酮, N- 乙基吡咯烷酮,碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯。

[0076] 对本发明而言,高官能度聚碳酸酯是除了形成聚合物骨架的碳酸酯基团以外还具有至少 3 个,优选至少 6 个,更优选至少 10 个末端官能团或侧官能团的产物。官能团是碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团和 / 或 OH 基团。原则上对末端或侧官能团的数目没有上限限制;然而,具有非常高的官能团数目的产物可能具有不希望的性能,例如高粘度或不良溶解性。本发明的高官能度聚碳酸酯具有通常不大于 500 个末端官能团或侧官能团,优选不大于 100 个末端官能团或侧官能团。

[0077] 当制备高官能度聚碳酸酯 B1) 时,必须调节含 OH 基团的化合物与光气或碳酸酯(A) 的比例使得最简单的所得缩合物(下面称为缩合物(K)) 平均含有一个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团和超过一个 OH 基团或者具有一个 OH 基团和超过一个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团,优选平均具有一个碳酸酯基团或一个氨基甲酰氯基团和至少两个 OH 基团或者具有一个 OH 基团和至少两个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团。

[0078] 对于微调聚碳酸酯的性能而言,还可以使用至少一种二价的羰基反应性化合物(A1)。这是指含有两个碳酸酯基团和 / 或羧基的化合物。

[0079] 就此而言,羧基可为羧酸、光气、羧酸酐或羧酸酯,优选羧酸酐或羧酸酯,更优选羧酸酯。

[0080] 如果使用这类二价化合物(A1),则(A1) 与碳酸酯和 / 或光气(A) 的比例由熟练技术人员根据所需聚碳酸酯的性能确定。通常而言,二价化合物(A1) 的量基于所有碳酸酯 / 光气(A) 和化合物(A1) 一起的总量为 0-40mol%。优选该量为 0-35mol%,更优选 0-25mol%,非常优选 0-10mol%。

[0081] 化合物(A1) 的实例为二醇的二碳酸酯或二氨基甲酰氯,二醇的实例为乙二醇 1,2- 丙二醇,1,3- 丙二醇,1,1- 二甲基乙烷-1,2- 二醇,2- 丁基-2- 乙基-1,3- 丙二醇,2- 乙基-1,3- 丙二醇,2- 甲基-1,3- 丙二醇,新戊二醇,新戊二醇羟基戊酸酯,1,2-、1,3- 或 1,4- 丁二醇,1,6- 己二醇,1,10- 癸二醇,异亚丙基双(4- 羟基环己烷),四甲基环丁二醇,1,2-、1,3- 或 1,4- 环己二醇,环辛二醇,降冰片烷二醇,蒽二醇,十氢化萘二醇,2- 乙基-1,3- 己二醇,2,4- 二乙基辛烷-1,3- 二醇,氢醌,双酚 A,双酚 F,双酚 B,双酚 S,2,2- 双(4- 羟基环己基) 丙烷,1,1-、1,2-、1,3- 和 1,4- 环己烷二甲醇和 1,2-、1,3- 或 1,4- 环己二醇。

[0082] 这些化合物例如可通过使所述二醇例如与过量的上述碳酸酯 R₀(CO)₂OR 或过量的氯代碳酸酯反应而制备,从而使如此得到的二碳酸酯在两侧均被基团 R₀(CO)- 取代。还可以首先使二醇与光气反应产生对应的二醇的氯代碳酸酯,然后使这些酯与醇反应。

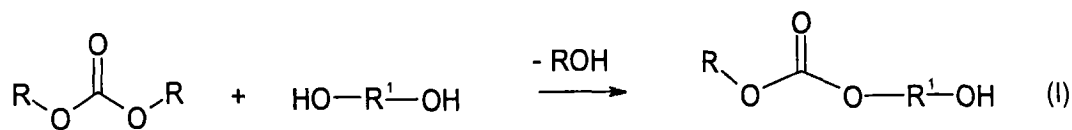
[0083] 其它化合物(A1) 为二羧酸,二羧酸的酯,优选甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基酯,更优选甲基、乙基或正丁基酯。

[0084] 这类二羧酸的实例为草酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、壬二酸、1,4- 环己烷二羧酸或四氢化邻苯二甲酸、辛二酸、邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、二聚脂肪酸及其异构体和氢化产物。

[0085] 这里,例如用碳酸酯(A) 与二醇或多元醇(B) 的反应进行说明,缩合物(K) 的最简单结构产生排列 XY_m 或 Y_mX,其中 X 为碳酸酯基团或氨基甲酰基,Y 为羟基且 m 通常为大于 1 至 6,优选大于 1 至 4,特别优选大于 1 至 3 的整数。此时,唯一所得的反应性基团在下文通常称为“焦点基团”。

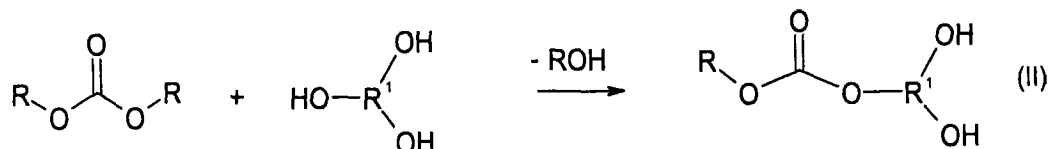
[0086] 例如,若在由碳酸酯和二元醇制备最简单缩合物(K)过程中摩尔反应比为1:1,则平均结果是通式(I)所示的XY型分子:

[0087]



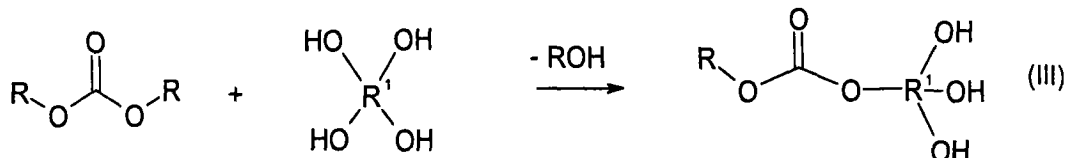
[0088] 在由碳酸酯和三元醇以1:1的摩尔反应比制备缩合物(K)的情况下,平均结果是通式(II)所示的XY₂型分子。此时的焦点基团是碳酸酯基团。

[0089]



[0090] 在由碳酸酯和四元醇同样以1:1的摩尔反应比制备缩合物(K)的过程中,平均结果是通式(III)所示的XY₃型分子。此时的焦点基团是碳酸酯基团。

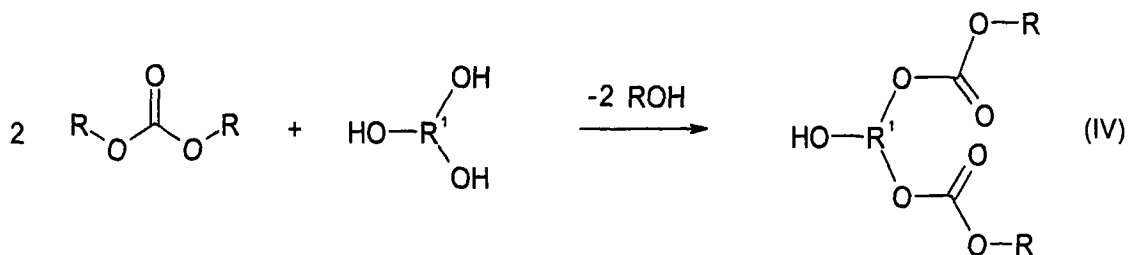
[0091]



[0092] 在式(I)-(III)中,R如开头所定义,并且R¹为脂族或芳族基团。

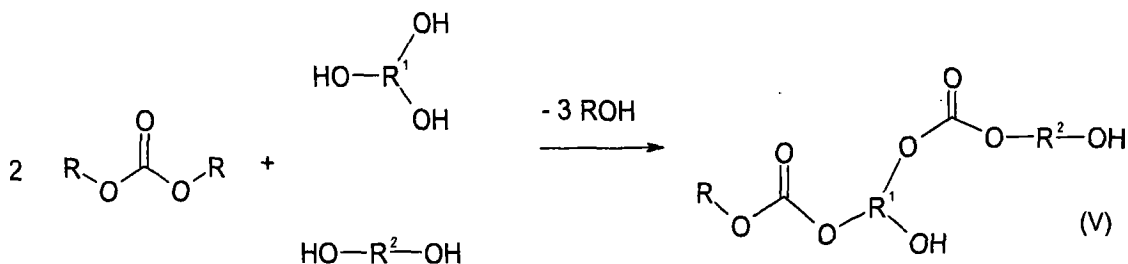
[0093] 缩合物(K)例如还可以如通式(IV)所示由碳酸酯和三元醇以2:1的摩尔反应比制备。此时平均结果是X₂Y型分子且焦点基团为OH基团。在式(IV)中,R和R¹如式(I)-(III)中所定义。

[0094]



[0095] 若还将二官能化合物如二碳酸酯或二醇加入组分中,结果是例如如通式(V)所示延长了链。平均结果还是得到XY₂型分子,其中焦点基团为碳酸酯基团。

[0096]



[0097] 在式(V)中,R²为脂族基团或芳族基团,且R和R¹如上所定义。

[0098] 还可以将两种或更多种缩合物(K)用于合成。此时一方面可以使用两种或更多种

醇和 / 或两种或更多种碳酸酯。此外,通过选择所用醇和碳酸酯或光气的比例,可以得到具有不同结构的各种缩合物的混合物。这可以示例性地通过碳酸酯与三元醇的反应作为举例说明。若原料如 (II) 所示使用 1:1 的比例,则得到 XY_2 分子。若原料如 (IV) 所示使用 2:1 的比例,则得到 X_2Y 分子。若比例为 1:1-2:1,则得到 XY_2 分子和 X_2Y 分子的混合物。

[0099] (A) 与 (B) 反应形成缩合物 (K) 的典型反应条件如下所述:

[0100] 通常选择组分 (A) 和 (B) 的化学计量,以使所得缩合物 (K) 含有一个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团和超过一个 OH 基团或者含有一个 OH 基团和超过一个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团。在第一种情况下,这通过 1mol 碳酸酯基团 : >2mol OH 基团的化学计量,例如 1:2.1-8,优选 1:2.2-6,更优选 1:2.5-4,非常优选 1:2.8-3.5 的化学计量而实现。

[0101] 在第二种情况下,这通过超过 1mol 的碳酸酯基团 : <1mol OH 基团的化学计量,例如 1:0.1-0.48,优选 1:0.15-0.45,更优选 1:0.25-0.4,非常优选 1:0.28-0.35 的化学计量而实现。

[0102] 温度应足以使醇与对应的羰基组分反应。对于与光气的反应, -20°C 至 120°C , 优选 $0-100^{\circ}\text{C}$, 更优选 $20-80^{\circ}\text{C}$ 的温度通常是足够的。当使用碳酸酯时,温度应为 $60-180^{\circ}\text{C}$, 优选 $80-160^{\circ}\text{C}$, 更优选 $100-160^{\circ}\text{C}$, 非常优选 $120-140^{\circ}\text{C}$ 。

[0103] 合适的溶剂如上所述。优选实施方案在溶剂不存在下进行反应。

[0104] 各组分的加入顺序通常并不重要。通常首先引入两种反应组分的过量组分并加入不足的组分。或者,同样可以在开始反应前将两种组分相互混合,然后将该混合物加热至所需的反应温度。

[0105] 根据本发明,例如由式 (I)-(IV) 示例性描述的简单缩合物 (K) 优先发生分子间反应而形成高官能度的缩聚物,下文称为缩聚物 (P)。得到缩合物 (K) 和缩聚物 (P) 的反应通常在 $0-300^{\circ}\text{C}$, 优选 $0-250^{\circ}\text{C}$, 更优选 $60-200^{\circ}\text{C}$, 非常优选 $60-160^{\circ}\text{C}$ 的温度下在本体中 (不含溶剂) 或在溶液中进行。此时通常可以使用任何对各反应物呈惰性的溶剂。优选使用有机溶剂如上面提及的那些,更优选癸烷、十二烷、苯、甲苯、氯苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或溶剂石脑油。

[0106] 在一个优选的实施方案中,缩合反应在本体中进行。例如可以通过蒸馏从反应平衡中除去在反应过程中释放的单官能醇或酚 ROH,以加速该反应,合适的话在减压下蒸馏。

[0107] 还可使在反应条件下基本惰性的气流如氮气、蒸汽、二氧化碳通过反应混合物,或者使含氧气体混合物如空气或贫气通过反应混合物 (即汽提) 来分离醇或酚。

[0108] 若进行蒸馏除去,则通常有利的是使用那些在反应期间释放沸点 (在盛行压力下) 低于 140°C 的醇或酚 ROH 的碳酸酯。

[0109] 为了加速该反应,还可以加入催化剂或催化剂的混合物。合适的催化剂是催化酯化或酯交换反应的化合物,例如碱金属氢氧化物,碱金属碳酸盐,碱金属碳酸氢盐,优选钠、钾或铯的盐,叔胺,胍,铵化合物,磷化合物,有机铝,有机锡,有机锌,有机钛,有机锆或有机铋化合物,以及所谓的双金属氰化物 (DMC) 催化剂,其例如描述于 DE10138216 或 DE10147712 中。

[0110] 优选使用氢氧化钾,碳酸钾,碳酸氢钾,二氮杂双环辛烷 (DABCO),二氮杂双环壬烯 (DBN),二氮杂双环十一碳烯 (DBU),咪唑类如咪唑、1-甲基咪唑或 1,2-二甲基咪唑,四丁醇钛,四异丙醇钛,氧化二丁基锡,二月桂酸二丁锡,二辛酸锡,乙酰丙酮锆或其混合物。

[0111] 基于醇或醇混合物的用量, 催化剂的加入量通常为 50-10 000 重量 ppm, 优选 100-5000 重量 ppm。

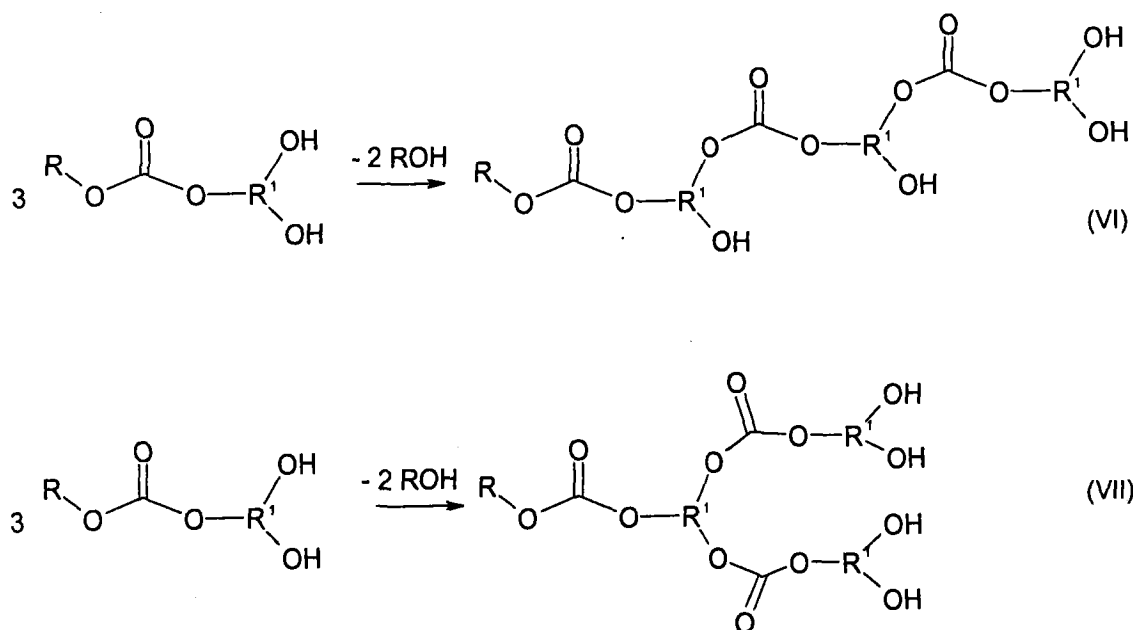
[0112] 还可以通过加入合适的催化剂和 / 或通过选择合适的温度来控制分子间缩聚反应。此外可借助起始组分的组成和停留时间调节聚合物 (P) 的平均分子量。

[0113] 在升高温度下制备的缩合物 (K) 和缩聚物 (P) 通常在室温下能较长期地稳定, 例如可稳定至少 6 周, 而没有显示出混浊、沉淀和 / 或任何粘度增加。

[0114] 考虑到缩合物 (K) 的性质, 缩合反应可得到具有不同结构的缩聚物 (P), 其支化但未交联。此外, 理想的是缩聚物 (P) 含有碳酸酯或氨基甲酰氯焦点基团和超过两个 OH 基团或者含有 OH 焦点基团和超过两个碳酸酯基团或氨基甲酰氯基团。反应性基团的数目由所用缩合物 (K) 的性质和缩聚度决定。

[0115] 例如, 通式 (II) 的缩合物 (K) 能够通过三重分子间缩合而反应, 形成两种由通式 (VI) 和 (VII) 代表的不同缩聚物 (P)。

[0116]



[0117] 在式 (VI) 和 (VII) 中, R 和 R¹ 如上所定义。

[0118] 为了终止分子间缩聚反应, 可以采用多种方式。例如可以将温度降低到反应停止且产物 (K) 或缩聚物 (P) 储存稳定的范围。该温度通常低于 60℃, 优选低于 50℃, 更优选低于 40℃, 非常优选室温。

[0119] 还可以钝化催化剂; 例如在碱性催化剂情况下加入酸性组分如路易斯酸或者有机或无机质子酸。

[0120] 还可以用预冷却的溶剂稀释而终止反应。当必须通过加入溶剂而调节反应混合物的粘度时, 这是特别优选的。

[0121] 本发明的高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯的玻璃化转变温度通常低于 50℃, 优选低于 30℃, 更优选低于 10℃。

[0122] OH 值通常为 100mg KOH/g 或更高, 优选 150mg KOH/g 或更高。

[0123] 重均分子量 M_w 通常为 1000-150000g/mol, 优选 2000-120000g/mol, 数均分子量 M_n 为 500-50000g/mol, 优选 1000-40000g/mol。

[0124] 在另一实施方案中,一旦缩合物(K)的分子间反应产生了具有所需缩聚度的缩聚物(P),就可以向产物(P)中加入具有对(P)的焦点基团呈反应性的基团的产物而终止反应。

[0125] 例如,在碳酸酯基团或氨基甲酰基作为焦点基团的情况下,可以加入单胺、二胺或多胺。

[0126] 在羟基作为焦点基团的情况下,例如可以向产物(P)中加入与OH基团反应的单-、二-或多异氰酸酯、含有环氧基团的化合物或酸衍生物。

[0127] 本发明的高官能度聚碳酸酯的制备通常在0.1毫巴至20巴,优选1毫巴至5巴的压力范围内在分批、半分批或连续操作的反应器或反应器级联中进行。

[0128] 通过上述调节反应条件以及合适的话通过选择合适的溶剂,可以将本发明的产物在制备之后无需进一步提纯而进行进一步加工。

[0129] 需要的话,可例如借助用活性炭或金属氧化物以0.1-50重量%,优选0.5-25重量%,更优选1-10重量%的量例如在10-100℃,优选20-80℃,更优选30-60℃的温度下处理而对反应混合物进行脱色,其中所述金属氧化物例如为铝土、硅石、氧化镁、氧化锆、氧化硼或其混合物。

[0130] 合适的话,还可以过滤反应混合物以除去任何存在的沉淀物。

[0131] 在另一优选实施方案中,将产物汽提,即除去低分子量的挥发性化合物。为此,在达到所需转化度后,可任选钝化催化剂并可以通过蒸馏除去低分子量挥发组分如一元醇、酚、碳酸酯、氯化氢或挥发性低聚或环状化合物,合适的话在蒸馏中引入气体,优选氮气、二氧化碳或空气,以及合适的话在减压下进行蒸馏。

[0132] 在另一优选实施方案中,除了通过反应而包含的官能团外,本发明的聚碳酸酯还可以含有其它官能团。此时可以在增加分子量过程中进行官能化或随后进行,即在实际缩聚完成后进行。

[0133] 若在增加分子量之前或其过程中加入除羟基或碳酸酯基团外还具有其它官能单元或官能团的组分,则得到具有无规分布的不同于碳酸酯基团或氨基甲酰基团和羟基的官能团的聚碳酸酯聚合物。

[0134] 这种效果例如可以通过在缩聚过程中加入除了羟基、碳酸酯基团或氨基甲酰基团以外还带有其他官能团或官能单元如巯基、伯氨基、仲氨基、叔氨基、醚基团、羧酸基或其衍生物、磺酸基或其衍生物、膦酸基或其衍生物、硅烷基团、硅氧烷基团、芳基或长链烷基的化合物而实现。

[0135] 对于借助氨基甲酸酯基团的改性,例如可以使用乙醇胺,丙醇胺,异丙醇胺,2-(丁基氨基)乙醇,2-(环己基氨基)乙醇,2-氨基-1-丁醇,2-(2'-氨基乙氧基)乙醇或氨的更高级烷氧基化产物,4-羟基哌啶,1-羟乙基哌嗪,二乙醇胺,二丙醇胺,二异丙醇胺,三(羟甲基)氨基甲烷,三(羟乙基)氨基甲烷,乙二胺,丙邻二胺,六亚甲基二胺或异佛尔酮二胺。

[0136] 对于用巯基进行改性,例如可以使用巯基乙醇。例如,叔氨基可通过引入三乙醇胺、三丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-甲基二丙醇胺或N,N-二甲基乙醇胺而产生。例如,醚基团可以通过在缩合过程中引入具有两个或更多个官能团的聚醚醇而产生。酯基可以通过加入二羧酸、三羧酸,二羧酸酯如对苯二甲酸二甲酯或三羧酸酯产生。长链烷基可通过与长

链链烷醇或链烷二醇反应而引入。与烷基或芳基二异氰酸酯的反应产生具有烷基、芳基和氨基甲酸酯基团的聚碳酸酯,而加入伯胺或仲胺导致氨基甲酸酯基团或脲基团的掺入。

[0137] 随后的官能化可以通过在额外工艺步骤(步骤c))中进行,其中使所得高官能度高度支化或高官能度超支化聚碳酸酯与能够与聚碳酸酯的OH和/或碳酸酯基团或氨基甲酰基团反应的合适官能化试剂反应。

[0138] 例如可以通过加入包含酸基或异氰酸酯基团的分子而改性含羟基的高官能度高度支化或高官能度超支化聚碳酸酯。例如,含酸基的聚碳酸酯可以通过与包含酸酐基团的化合物反应而得到。

[0139] 此外,含羟基的高官能度聚碳酸酯还可以通过与氧化烯如氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯反应而转化成高官能度聚碳酸酯聚醚多元醇。

[0140] 例如为了增加在水中的溶解度或者可在水中乳化,这可能是有利地的。为此,使羟基与至少一种氧化烯如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化异丁烯和/或氧化苯乙烯,优选氧化乙烯和/或氧化丙烯,更优选氧化乙烯反应。为此,对于每个羟基,使用1-200个,优选2-200个,更优选5-100个,非常优选10-100个,尤其是20-50个氧化乙烯单元。

[0141] 在本发明的一个优选实施方案中,使本发明聚碳酸酯与至少一种单官能聚氧化烯聚醚醇至少部分反应。这改进了在水中的乳化性。

[0142] 单官能聚氧化烯聚醚醇为合适的起始分子与聚氧化烯的反应产物。

[0143] 适合制备单官能聚氧化烯聚醚醇的起始分子为硫醇化合物,通式 R^5-O-H 的单羟基化合物或通式 R^6R^7N-H 的仲单胺,其中 R^5 、 R^6 和 R^7 在每种情况下相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基,合适的话插入一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代的亚氨基的 C_2-C_{18} 烷基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_5-C_{12} 环烷基或者含有氧、氮和/或硫原子的5元或6元杂环,或者 R^6 和 R^7 一起形成合适的话插入一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代的亚氨基的不饱和环、饱和环或芳族环,其中各个所述基团可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代。

[0144] 优选 R^5 、 R^6 和 R^7 在每种情况下相互独立地为 C_1-C_4 烷基,即甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基,更优选 R^5 、 R^6 和 R^7 为甲基。

[0145] 合适的一元起始分子的实例可以为饱和一元醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇,戊醇、己醇、辛醇和壬醇异构体,正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、环戊醇、甲基环己醇或羟基甲基环己烷异构体、3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷或四氢呋喃甲醇;不饱和醇如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇,芳族醇如苯酚、甲酚或甲氧基苯酚异构体,芳脂族醇如苄醇、茴香醇或肉桂醇;仲单胺如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙基胺、二正丁基胺、二异丁基胺、双(2-乙基己基)胺、N-甲基-和N-乙基环己基胺或二环己基胺,杂环仲胺如吗啉、吡咯烷、哌啶或1H-吡唑,以及氨基醇如2-二甲基氨基乙醇、2-二乙基氨基乙醇、2-二异丙基氨基乙醇、2-二丁基氨基乙醇、3-(二甲基氨基)-1-丙醇或1-(二甲基氨基)-2-丙醇。

[0146] 起始于胺制备的聚醚的实例是已知为**Jeffamine**[®]M系列的产品,其为含有氨基官能的甲基封端的聚氧化烯如其中氧化丙烯(PO)/氧化乙烯(EO)的比例为约9:1,分子量为约600的M-600(XTJ-505),M-1000(XTJ-506):PO/EO比例为3:19,分子量约1000,M-2005(XTJ-507):PO/EO比例为29:6,分子量约2000,或者M-2070:PO/EO比例为10:31,分

子量约 2000。

[0147] 适合烷氧基化反应的氧化烯为氧化乙烯、氧化丙烯、氧化异丁烯、乙烯基氧化乙烯和 / 或氧化苯乙烯,其可以任何顺序或者以混合物用于烷氧基化反应。

[0148] 优选氧化烯为氧化乙烯、氧化丙烯及其混合物,特别优选氧化乙烯。

[0149] 优选聚醚醇为基于使用上述作为起始分子提及的饱和脂族或脂环族醇制备的聚氧化烯聚醚醇的那些。非常特别优选基于使用在烷基中具有 1-4 个碳原子的饱和脂族醇制备的聚氧化烯聚醚醇的那些。特别优选起始于甲醇制备的聚氧化烯聚醚醇。

[0150] 一元聚氧化烯聚醚醇通常平均每分子含有至少 2 个氧化烯单元,优选 5 个氧化乙烯单元,更优选至少 7 个,非常优选至少 10 个,尤其是至少 15 个氧化乙烯单元。

[0151] 一元聚氧化烯聚醚醇通常平均每分子含有至多 50 个氧化烯单元,优选氧化乙烯单元,优选至多 45 个,更优选至多 40 个,非常优选至多 30 个氧化乙烯单元。

[0152] 一元聚氧化烯聚醚醇的分子量优选至多 4000g/mol,更优选不超过 2000g/mol,非常特别优选不低于 500g/mol,尤其是 1000 ± 200 g/mol。

[0153] 因此,优选聚醚醇为下式化合物:

[0154] $R^5-O-[-X_i-]_k-H$

[0155] 其中

[0156] R^5 如上所定义,

[0157] k 为 5-40,优选 7-45,更优选 10-40 的整数,和

[0158] 对于 $i = 1-k$,各 X_i 可相互独立地选自 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CHVin-O-$ 、 $-CHVin-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CHPh-O-$ 和 $-CHPh-CH_2-O-$,优选选自 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 和 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,更优选 $-CH_2-CH_2-O-$,其中 Ph 为苯基, Vin 为乙烯基。

[0159] 为进行聚碳酸酯的反应,使聚碳酸酯 (K) 和 / 或 (P) 在 40-180°C,优选 50-150°C 的温度下相互反应,并且碳酸酯或氨基甲酰氯 /OH 的当量比为 1 : 1-100 : 1,优选 1 : 1-50 : 1,更优选 1.5 : 1-20 : 1。

[0160] 本发明方法的一个大优点是其经济性。在一个反应装置中不仅可以进行形成缩合物 (K) 或缩聚物 (P) 的反应,而且可以使 (K) 或 (P) 反应而形成具有其他官能团或单元的聚碳酸酯,这同时具有技术和经济优势。

[0161] 根据本发明方法得到的高官能度高度支化或超支化聚碳酸酯例如可用作粘合促进剂、触变剂、流动改进剂,或作为制备加聚物或缩聚物的结构单元,例如用作生产漆、覆盖物、粘合剂、密封剂、浇铸弹性体或泡沫的组分,以及合适的话与其它组分如异氰酸酯、含环氧基的基料或醇酸树脂一起在粘合剂、印刷油墨、涂料、泡沫、覆盖物和漆中用作基料成分。

[0162] 在本发明的另一优选实施方案中,本发明的聚碳酸酯可用作流动助剂以改进涂料如清漆涂料和面漆涂料的流变性能。

[0163] 在本发明的另一优选实施方案中,本发明的聚碳酸酯用作流动助剂用于另外任选包含未封端或封端异氰酸酯,含环氧基的基料或醇酸树脂的涂料组合物中。

[0164] 本发明聚酯例如可与对羧基和 / 或羟基官能团呈反应性的化合物如与异氰酸酯、封端的异氰酸酯、环氧化物和 / 或氨基树脂,优选异氰酸酯、环氧化物或氨基树脂,更优选与异氰酸酯或环氧化物,非常优选与异氰酸酯一起在涂料组合物用作基料组分,合适的话

与其它含羟基或氨基的基料如与羟基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸羟基苯乙烯酯、线性或支化聚酯、聚醚、聚碳酸酯、蜜胺树脂或脲-甲醛树脂一起使用。

[0165] 异氰酸酯例如为脂族、芳族和脂环族二异氰酸酯和平均 NCO 官能度为至少 1.8, 优选 1.8-5, 更优选 2-4 的多异氰酸酯, 以及它们的异氰脲酸酯、噁二嗪三酮、亚氨基噁二嗪二酮、脲、缩二脲、酰胺、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、碳二亚胺、脲酮亚胺 (uretonimine) 和缩脲二酮。

[0166] 二异氰酸酯优选为具有 4-20 个碳原子的异氰酸酯。常规二异氰酸酯的实例为脂族二异氰酸酯如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (1,6-二异氰酸根合己烷)、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、十四亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯衍生物、三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯, 脂环族二异氰酸酯如 1,4-、1,3- 或 1,2- 二异氰酸根合环己烷、4,4'- 或 2,4'- 二 (异氰酸根合环己基) 甲烷、1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- (异氰酸根合甲基) 环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3- 或 1,4- 二 (异氰酸根合甲基) 环己烷或 2,4- 或 2,6- 二异氰酸根合 -1- 甲基环己烷以及芳族二异氰酸酯如 2,4- 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物、间- 或对苯二亚甲基二异氰酸酯、2,4'- 或 4,4'- 二异氰酸根合二苯基甲烷及其异构体混合物、1,3- 或 1,4- 亚苯基二异氰酸酯、1- 氯 -2,4- 亚苯基二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯、二苯基 4,4'- 二异氰酸酯、4,4'- 二异氰酸根合 -3,3'- 二甲基联苯、3- 甲基二苯基甲烷 4,4'- 二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、1,4- 二异氰酸根合苯或二苯基醚 4,4'- 二异氰酸酯。

[0167] 也可以存在所述二异氰酸酯的混合物。

[0168] 合适的多异氰酸酯包括含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯、缩脲二酮二异氰酸酯、含有缩二脲基团的多异氰酸酯、含有酰胺基团的多异氰酸酯、含有氨基甲酸酯或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯、包含噁二嗪三酮基或亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯、线性或支化 C_4 - C_{20} 亚烷基二异氰酸酯的碳二亚胺- 或脲酮亚胺改性的多异氰酸酯、总共具有 6-20 个碳原子的脂环族二异氰酸酯或总共具有 8-20 个碳原子的芳族二异氰酸酯或其混合物。

[0169] 可使用的二异氰酸酯和多异氰酸酯的异氰酸酯基团含量 (以 NCO 计算, 分子量 = 42) 基于二异氰酸酯和多异氰酸酯 (混合物) 为 1-60 重量%, 优选 2-60 重量%, 更优选 10-55 重量%。

[0170] 优选脂族和 / 或脂环族二- 和多异氰酸酯, 实例为上述脂族和 / 或脂环族 二异氰酸酯或其混合物。

[0171] 特别优选六亚甲基二异氰酸酯、1,3- 二 (异氰酸根合甲基) 环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯和二 (异氰酸根合环己基) 甲烷, 非常特别优选异佛尔酮二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯, 尤其优选六亚甲基二异氰酸酯。

[0172] 还优选:

[0173] 1) 含有异氰脲酸酯基团的芳族、脂族和 / 或脂环族二异氰酸酯的多异氰酸酯。此处特别优选对应的脂族和 / 或脂环族异氰酸根合- 异氰脲酸酯, 尤其是基于六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的那些。存在的异氰脲酸酯尤其为异氰脲酸三异氰酸烷基酯和 / 或三异氰酸环烷基酯, 其代表了二异氰酸酯的环状三聚体, 或者为与含有超过一个异

氰脲酸酯环的更高级同系物的混合物。异氰酸根合-异氰脲酸酯的 NCO 含量通常为 10-30 重量%，尤其是 15-25 重量%，平均 NCO 官能度为 2.6-4.5。

[0174] 2) 含有芳族、脂族和 / 或脂环族连接的异氰酸酯基团，优选脂族和 / 或脂环族连接的异氰酸酯基团的缩脲二酮二异氰酸酯，尤其是衍生于六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的那些。缩脲二酮二异氰酸酯为二异氰酸酯的环状二聚产物。

[0175] 缩脲二酮二异氰酸酯可作为单独的组分或作为与其它多异氰酸酯，尤其是在 1) 下提及的那些的混合物用于本发明配制剂中。

[0176] 3) 含有缩二脲基团和芳族、脂环族和 / 或脂族连接的异氰酸酯基团，优选脂环族或脂族连接的异氰酸酯基团的多异氰酸酯，尤其是三 (6- 异氰酸根合己基) 缩二脲或其与高级同系物的混合物。这些含有缩二脲基团的多异氰酸酯的 NCO 含量通常为 18-23 重量% 且平均 NCO 官能度为 2.8-4.5。

[0177] 4) 含有氨基甲酸酯和 / 或脲基甲酸酯基团和芳族、脂族或脂环族连接的异氰酸酯基团，优选脂族或脂环族连接的异氰酸酯基团的多异氰酸酯，例如可通过使过量的六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯与如下一元醇或多元醇反应而得到：甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇、正十二烷醇 (月桂醇)、2- 乙基己醇、硬脂醇、鲸蜡醇、月桂醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、1,3- 丙二醇单甲醚、环戊醇、环己醇、环辛醇、环十二烷醇 或上述对聚酯醇所列的多元醇或其混合物。这些含有氨基甲酸酯基团和 / 或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯的 NCO 含量为 12-20 重量% 且平均 NCO 官能度为 2.5-4.5。

[0178] 5) 优选衍生于六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的包含噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯。包含噁二嗪三酮基团的这类多异氰酸酯可由二异氰酸酯和二氧化碳制备。

[0179] 6) 优选衍生于六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的包含亚氨基噁二嗪二酮的多异氰酸酯。包含亚氨基噁二嗪二酮基团的这类多异氰酸酯可借助特定的催化剂由二异氰酸酯制备。

[0180] 7) 碳二亚胺改性 - 和 / 或脲酮亚胺改性的多异氰酸酯。

[0181] 多异氰酸酯 1)-7) 可以混合物使用，合适的话以与二异氰酸酯的混合物使用。

[0182] 二异氰酸酯或多异氰酸酯的异氰酸酯基团也可呈封端形式。适合 NCO 基团的封端剂包括肟、酚、咪唑、吡唑、吡唑啉酮、三唑、二酮基哌啶、己内酰胺、马来酸酯或在如下出版物中描述的化合物：Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3(1975)73-99 和 D. A. Wicks and Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 9(1981), 3-28, Prog. Org. Coat. 36(1999), 148-172 和 Prog. Org. Coat. 41(2001), 1-83 以及 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 XIV/2 卷, 第 61 页及随后各页 Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963。

[0183] 封端剂是指将异氰酸酯基团变为封端 (或保护) 异氰酸酯基团的化合物，其中所述封端的异氰酸酯基团在低于已知为解封端的温度下不表现出游离异氰酸酯基团常有的反应性。具有封端异氰酸酯基团的这类化合物常用于双重固化涂料或用于经由异氰酸酯固化而完成固化的粉末涂料中。

[0184] 环氧化合物为在分子中具有至少一个，优选至少两个，更优选 2-10 个环氧基的那些。

[0185] 合适的实例包括环氧化烯烃、饱和或不饱和羧酸的缩水甘油酯（如（甲基）丙烯酸缩水甘油酯）或者脂族或芳族多元醇的缩水甘油基醚。这类产品可以大量市购。特别优选双酚 A、F 或 B 型的多缩水甘油基化合物，以及多官能醇如丁二醇、1,6-己二醇、甘油和季戊四醇的缩水甘油基醚。这类多环氧基化合物的实例为购自 Resolution 的 **Epikote**[®] 812（环氧值：约 0.67mol/100g）和 **Epikote**[®] 828（环氧值：约 0.53mol/100g）、**Epikote**[®] 1001、**Epikote**[®] 1007 和 **Epikote**[®] 162（环氧值：约 0.61mol/100g），购自 Bakelite AG 的 **Rütapox**[®] 0162（环氧值：约 0.58mol/100g）、**Rütapox**[®] 0164（环氧值：约 0.53mol/100g）和 **Rütapox**[®] 0165（环氧值：约 0.48mol/100g），以及购自 Vantico AG 的 **Araldit**[®] DY0397（环氧值：约 0.83mol/100g）。

[0186] 还合适的是含有活性羟甲基或烷基烷氧基，尤其是甲基烷氧基的化合物，如甲醛与胺如蜜胺、脲等的醚化的反应产物，酚 / 甲醛加合物，聚硅氧烷或硅烷类和醛类，例如如 US5,770,650 所述。

[0187] 在已知且在工业上广泛应用的优选氨基树脂中，特别优选使用尿素树脂和蜜胺树脂如脲 - 甲醛树脂、蜜胺 - 甲醛树脂、蜜胺 - 苯酚 - 甲醛树脂或蜜胺 - 脲 - 甲醛树脂。

[0188] 合适的尿素树脂为可通过使脲与醛反应得到且合适的话可对其改性的那些。

[0189] 合适的脲为尿素，N-取代或 N, N' - 二取代的脲，如 N-甲基脲、N-苯基脲、N, N' - 二甲基脲、六亚甲基二脲、N, N' - 二苯基脲、1,2-亚乙基二脲、1,3-亚丙基二脲、二亚乙基三脲、二异丙基三脲、2-羟基亚丙基二脲、2-咪唑烷酮（亚乙基脲）、2-氧代六氢嘧啶（亚丙基脲）或 2-氧代-5-羟基六氢嘧啶（5-羟基亚丙基脲）。

[0190] 合适的话，可将尿素树脂通过例如与单-或多官能醇、氨和 / 或胺（阳离子改性的尿素树脂）或与亚硫酸（氢）盐（阴离子改性的尿素树脂）反应而部分或完全改性，其中特别合适的是醇改性的尿素树脂。

[0191] 适合改性的醇为 C₁-C₆ 醇，优选 C₁-C₄ 醇，尤其是甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇和仲丁醇。

[0192] 合适的蜜胺树脂为可通过使蜜胺与醛反应而得到且合适的话可对其完全或部分改性的那些。

[0193] 特别合适的醛为甲醛、乙醛、异丁醛和乙二醛。

[0194] 蜜胺 - 甲醛树脂为蜜胺和醛的反应产物，其中醛的实例为上述醛，尤其是甲醛。合适的话将所得羟甲基通过用上述一元醇或多元醇醚化而改性。此外，还可将蜜胺 - 甲醛树脂如上所述通过与胺、氨基羧酸或亚硫酸盐反应而改性。

[0195] 甲醛分别对蜜胺和脲的混合物或者蜜胺和苯酚的混合物作用产生同样可根据本发明使用的蜜胺 - 脲 - 甲醛树脂和蜜胺 - 苯酚 - 甲醛树脂。

[0196] 所述氨基树脂通过常规方法制备。

[0197] 所列的实例尤其为蜜胺 - 甲醛树脂，包括单体或聚合蜜胺树脂和部分或完全烷基化蜜胺树脂，尿素树脂，如羟甲基脲如甲醛 - 脲树脂，烷氧基脲如丁基化的甲醛 - 脲树脂，以及 N-羟甲基丙烯酰胺乳液、异丁氧基甲基丙烯酰胺乳液，聚酐如聚琥珀酸酐，以及聚硅氧烷和硅烷如二甲基二甲氧基硅烷。

[0198] 特别优选氨基树脂如蜜胺 - 甲醛树脂或甲醛 - 脲树脂。

[0199] 此外,还可以用 α , β -烯属不饱和羧酸或其衍生物使本发明的含羟基的聚碳酸酯至少部分酯化或酯交换, α , β -烯属不饱和羧酸或其衍生物的实例为(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯,含羟基聚酯与 α , β -烯属不饱和羧酸如此形成的碳酸酯例如可在可辐照固化的涂料组合物中用作单体或交联剂。

[0200] 其中可将本发明聚碳酸酯用作基料的涂料可为常规底漆、水性底漆、基本不含溶剂和水的液体底漆(100%的体系)、基本不含溶剂和水的固体底漆(粉末涂料,包括着色粉末涂料)或合适的话着色的基本不含溶剂的粉末涂料分散体(粉末淤浆底漆)。它们可为可热固化、辐照固化或双重固化体系,并且可自交联或外交联。

[0201] 本发明涂料组合物尤其适用于涂覆诸如木材、纸张、织物、皮革、非纺织物、塑料表面、玻璃、陶瓷,无机建筑材料如水泥模制品和纤维水泥板,尤其是金属或涂覆金属的基材。

[0202] 通常通过常规涂覆本发明涂料组合物进行涂覆,然后干燥除去任何存在的溶剂并固化。

[0203] 通过熟练技术人员已知的常规方法涂覆基材,其包括将至少一种本发明涂料组合物以所需厚度施涂至待涂覆的基材,并除去挥发性成分。需要的话所述操作可重复一次或多次。施涂至基材可以已知方式如借助喷涂、涂抹、刮涂、刷涂、旋涂、辊涂或倾注进行。涂层厚度通常为约 3-1000g/m², 优选 10-200g/m²。

[0204] 通过本发明方法形成的高官能度高度支化聚碳酸酯在反应后(即没有进一步改性)由羟基和/或碳酸酯或氨基甲酰氯基团封端。它们易于溶于各种溶剂如水,醇如甲醇、乙醇、丁醇、醇/水混合物,丙酮,2-丁酮,乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、乙酸甲氧基乙酯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯。

[0205] 本发明参考如下实施例说明。

[0206] 一般性操作说明:

[0207] 在配有搅拌器、回流冷凝器和内部温度计的三颈烧瓶中按表 1 的批料量装入多官能醇或醇混合物、碳酸酯,合适的话其它单体以及碳酸钾催化剂(量为基于醇的量的重量%),将混合物加热至 140℃,并在该温度下搅拌 2 小时。随着反应进行,由于所释放一元醇的蒸发冷却,反应混合物中的温度降低。然后将回流冷凝器换成向下的冷凝器,加入一当量(基于催化剂当量)磷酸,通过蒸馏除去一元醇,并将反应混合物的温度缓慢升高至多为 160℃。将通过蒸馏除去的醇收集在冷却的圆底烧瓶中,称重并基于理论上可能的完全转化测定转化百分数(参见表 1)。

[0208] 随后,在 160℃下在 1 小时内,将干燥氮气通过反应混合物以除去任何仍存在的残留单体。然后将反应混合物冷却至室温。

[0209] 将产物以纯净形式引入涂料配制剂中,或者用乙酸丁酯稀释。该细节在表 2、4 和 5 中找到。

[0210]

表 1: 原料和终产物

实施例号	醇或醇混合物	碳酸酯或碳酸酯+其它单体	醇-碳酸酯:任何其它单体的摩尔比	催化剂基于醇的量的重量%	基于完全转化的醇蒸馏物量mol%	产物分子量(g/mol) Mw Mn	玻璃化转变温度(°C)	根据 DIN 53240, 第 2 部分的产物的 OH 值(mg KOH/g)
1	TMP×12 PO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃ 0.15	72	2100 1450	n.d.	400
2	TMP×12 EO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃ 0.15	70	5300 2800	n.d.	180
3	TMP×3 EO	DEC+TDME	1:0.8 DEC:0.2 TDME	K ₂ CO ₃ 0.15	78	7700 3500	-20.7	275
4	TMP×3 EO	DEC+TDME	1:0.6 DEC:0.4 TDME	K ₂ CO ₃ 0.15	90	4200 2500	-21.2	320
5	TMP×3 EO	DEC+TDME	1:0.5 DEC:0.5 TDME	K ₂ CO ₃ 0.15	90	4900 2800	-22.8	296
6	TMP×12 PO+IPDC 4:1 摩尔比	DEC	0.8: 0.2:1	K ₂ CO ₃ 0.5	90	4100 1900	-13.9	291
7	TMP×12 PO+IPDC 3:2 摩尔比	DEC	0.6: 0.4:1	K ₂ CO ₃ 0.5	90	4800 2000	7.6	227
8	TMP×12 PO+IPDC 1:1 摩尔比	DEC	0.5: 0.5:1	K ₂ CO ₃ 0.5	90	3300 1600	8.5	223
9	TMP×3 EO+IPDC 4:1 摩尔比	DEC	0.8: 0.2:1	K ₂ CO ₃ 0.4	90	10200 3200	-32.4	218
10	TMP×3 EO+IPDC 3:2 摩尔比	DEC	0.6: 0.4:1	K ₂ CO ₃ 0.4	82	10700 3000	-18.5	175
11	TMP×3 EO+IPDC 1:1 摩尔比	DEC	0.5: 0.5:1	K ₂ CO ₃ 0.4	84	7500 2000	-11.7	167

[0211] TMP = 三羟甲基丙烷

[0212] EO = 氧化乙烯

- [0213] PO = 氧化丙烯
- [0214] DEC = 碳酸二乙酯
- [0215] TDME = 对苯二甲酸二甲酯
- [0216] IPDC = 2,2- 亚异丙基二环己醇 (氢化双酚 A)
- [0217] 在表中表述 “TMP×3EO” 描述了每摩尔三羟甲基丙烷平均与 3 摩尔氧化乙烯的反应产物。
- [0218] n. d. = 未检测
- [0219] 分析本发明产物 :
- [0220] 通过凝胶渗透色谱法使用折光仪检测器分析聚碳酸酯。所用流动相为二甲基乙酰胺,用于测定分子量的标样为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。
- [0221] 玻璃化转变温度通过差示扫描量热法 (DSC) 测定,其中使用第二次加热曲线作为评价曲线。OH 值根据 DIN53240,第 2 部分测定。
- [0222] 制备漆
- [0223] 在室温下,以异氰酸酯基团与醇基团的化学计量比 (指数 100) 制备所有漆混合物。
- [0224] 根据 ISO2431 和 EN535 在 DIN4 号杯中用乙酸丁酯将粘度调节至流动时间为 20s。将漆在室温下刮涂至金属片基材上,并使用箱型涂覆棒得到湿膜厚为 180 μm 。在干燥后漆膜的厚度平均为约 40 μm 。
- [0225] 对比例为由市售原料得到的漆。
- [0226] 测试方法 :
- [0227] 在将漆过的金属片在气候控制室中在 23°C 和 50% 的相对湿度下储存 24 小时后研究漆性能。
- [0228] 所有研究的漆在 130°C 下固化之后清澈且透明。
- [0229] 非挥发物含量 (NVC) :将 1g 漆混合物在强制空气循环烘箱中在 125°C 下干燥 1 小时并测定基于初始值的残留物重量 (= 100%)。
- [0230] 流动时间 :基于 ISO2431 和 EN535 在 DIN4 号杯中在室温下测量。所报道的结果为开始流动的时间至液体线断裂的时间 (秒)。
- [0231] **König**摆杆阻尼 :摆动的次数,基于 DIN EN ISO1522。
- [0232] 埃里克森杯突值 :根据 DIN EN ISO1520 进行杯突测试,以杯突的 mm 表述。
- [0233] 根据 DIN53151 划格测试粘合 ;等级 0 表示最好的得分,等价 5 表示最差的得分。就此而言,还参见 Goldberg and Streitberger, BASFHandbuch Lackiertechnik, Vincentz-Verlag Hannover, 2002, 第 395 页。
- [0234] 丙酮来回摩擦测试 :用手将丙酮浸泡的棉布来回摩擦直至将漆涂层磨掉至金属片。报道为此所需的来回摩擦次数。在摩擦 100 次时,结束实验。
- [0235] 使用浓度为 1% 的硫酸的蚀刻试验 :使用移液管将 25 μm 的液滴施加至梯度烘箱中的片上,其中该片在 30-75°C 的梯度烘箱中加热 30 分钟。随后用水洗涤金属片并将其干燥。所报道的结果为眼睛仍可观察到开始蚀刻时的最低温度。
- [0236] 在 130°C 的固化温度下观察的漆的结果。
- [0237] 使用超支化聚碳酸酯通常导致非挥发物含量增加、在硬度相当时弹性改善以及在

划格粘合中的改进（参见表 3、6 和 7）。此外，表面的耐刮擦性和漆的耐化学品和耐酸性得到改进（参见表 3）。

[0238] 表 2：原料和量

[0239]

原料(重量份)	实施例 12(对比)	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
Macrynal[®] SM 636	53.7	45.0	41.9	48.8	51.5
实施例 1 的聚碳酸酯		3.5			
实施例 2 的聚碳酸酯			7.4	1.9	0.9
Vestanat[®] T 1890 L	32.0	35.8	33.3	34.2	33.0
乙酸丁酯	41.0	37.0	36.0	38.0	38.0
非挥发物含量(NVC%)	47.4	49.5	50.7	48.7	48.6
流动时间(s)	20	20	20	20	20

[0240] **Macrynal[®] SM636**, UCB, 聚多元醇丙烯酸酯, 在乙酸丁酯中浓度为 70%, OH 值约 135mg KOH/g

[0241] **Vestanat[®] T1890L**: 购自 Degussa 的基于异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯的多异氰酸酯, 官能度在 3 和 4 之间, 在 1:2 的乙酸正丁酯 /Solvesso100 中的浓度为 70% 的溶液。

[0242] **Basonat[®] HI100**: 购自 BASF 的基于六亚甲基 1,6- 二异氰酸酯的异氰脲酸酯的多异氰酸酯, 官能度在 3 和 4 之间

[0243] 表 3: 来自表 2 的产物, 漆的表征。将漆在 130°C 下固化 30 分钟

[0244]

	实施例 12(对比)	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
膜厚 (μm)	36	42	39	43	38
摆杆阻尼	148	148	145	148	150
埃里克森杯突值 (mm)	3.0	4.0	8.5	7.9	8.5
划格	5	5	3	5	4
丙酮测试	>100	>100	>100	>100	>100
侵蚀试验, 在 24 小时后测试	61	62	未检测	未检测	66

[0245] 表 4: 原料和量

[0246]

原料(重量份)	实施例 17(对比)	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
Macrynal[®] SM 636	60.0	45.0	45.0	45.0	45.0
实施例 3 的聚碳酸酯 (90%, 在乙酸丁酯中)		5.7			
实施例 4 的聚碳酸酯 (90%, 在乙酸丁酯中)			4.9		
实施例 5 的聚碳酸酯 (90%, 在乙酸丁酯中)				5.3	
实施例 6 的聚碳酸酯 (70%, 在乙酸丁酯中)					7.0
Vestanat[®] T 1890 L	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5
Basonat[®] HI 100	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
乙酸丁酯	41.0	37.0	36.0	38.0	38.0
非挥发物含量(NVC%)	47.6%	49.0%	48.9%	49.1%	48.9%
流动时间(s)	20	20	20	20	20

[0247] 表 5:原料和量

[0248]

原料(重量份)	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26
Macrynal[®] SM 636	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
实施例 7 的聚碳酸酯(70%, 在乙酸丁酯中)	8.9				
实施例 8 的聚碳酸酯(70%, 在乙酸丁酯中)		9.1			
实施例 9 的聚碳酸酯(70%, 在乙酸丁酯中)			9.3		
实施例 10 的聚碳酸酯(70%, 在乙酸丁酯中)				11.6	

[0249]

实施例 11 的聚碳酸酯(70%, 在乙酸丁酯中)					12.1
Vestanat[®] T 1890 L	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5
Basonat[®] HI 100	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
乙酸丁酯	39.5	39.5	39.5	41.0	40.5
非挥发物含量(NVC%)	49.0%	49.0%	49.1%	48.9%	49.1%
流动时间(s)	20	20	20	20	20

[0250] 表 6:表 4 的产物,漆的表征。将漆在 130℃下固化 30 分钟

[0251]

	实施例 17(对比)	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
膜厚 (μm)	35	39	38	37	35
摆杆阻尼	149	150	150	148	153
埃里克森杯突值 (mm)	5.8	6.7	6.3	6.1	6.2
划格	4	3.5	1	2.5	4
丙酮测试	>100	>100	>100	>100	>100

[0252] 表 7 :表 5 的产物,漆的表征。将漆在 130℃下固化 30 分钟,对照为表 6 的实施例 17

[0253]

	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26
膜厚 (μm)	39	35	38	36	35
摆杆阻尼	146	151	150	146	152
埃里克森杯突值 (mm)	5.9	7.1	7.5	7.3	7.6
划格	4	1.5	4	2.5	1
丙酮测试	>100	>100	>100	>100	>100