[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1112569A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95105199.7

[51]Int.Cl[6]

[43]公开日 1995 年 11 月 29 日

C08F220 / 04

[22]申请日 95.4.28

[30]优先权

[32]94.5.2 [33]DE[31]P4415319.8

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 U·埃波 U·库比鲁斯

H·舒密特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 全 菁

C08F222 / 02 C08F 8 / 14

C09D175 / 04 C09D133 / 00

C09D 5 / 03

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 官能共聚物,其制备方法及其在涂料组合物中的用途

[57]摘要

公开了含有羟基和羧基的低粘度共聚物，它们可由如下组分的自由基聚合得到：

A）3—50%（重量）的一种或多种具有叔-或季-α-碳原子的脂族饱和单羧酸的缩水甘油酯，和

B）97—50%（重量）的至少两种烯属不饱和可共聚单体，其中至少一种含有至少一个 COOH 基团且至少一种空间受阻，

组分 B 中 COOH 基团的量超出组分 A 中环氧基团的量的程度使所得共聚物的酸值为至少 15mg KOH / g。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种含有羟基和羧基的低粘度共聚物，它可由如下组分

A)3—50%(重量)的一种或多种具有叔—或季—α—碳原子的脂族饱和单羧酸的缩水甘油酯，和

B) 97—50%(重量)的至少两种烯属不饱和可共聚单体，其中至少一种含有至少一个 *COOH* 基团且至少一种空间受阻，

在自由基聚合引发剂存在下反应而得到，组分 *B* 中 *COOH* 基团的量超出组分 *A* 中环氧基团的量的程度使得所产生的共聚物的酸值为至少 15*mg KOH/g*。

2. 根据权利要求 1 所要求的一种共聚物，其中 *B* 的烯属不饱和单体包含一种含有如下组分的混合物：

B1)一种或多种具有至少一个—*COOH* 基团的烯属不饱和单体，和

B2)一种或多种烯属不饱和位阻单体，

且如果需要还含有组分 *B3*—*B5* 中的一种或多种，即

B3) 一种或多种 α,β—不饱和羧酸与选自 C_2—C_{10} 亚烷基二醇和低聚氧化烯二元醇的脂族多元醇的酯，

B4) 一种或多种 α,β—不饱和羧酸与 C_1—C_{20} 单羟基脂族醇的酯，和

B5)一种或多种除 B1，B2，B3 或 B4 以外的烯属不饱和化合物。

3. 根据权利要求 1 所要求的一种共聚物，其中位阻单体 B2 为带有支化碳链和/或环状结构的烯属不饱和化合物。

4. 根据权利要求 1—3 所要求的一种共聚物，其中位阻单体为丙烯酸或甲基丙烯酸与支化或环状脂族醇的酯。

5. 根据权利要求 1—4 所要求的一种共聚物，其 OH 值为 40—250mg KOH/g，酸值大于 15mg KOH/g，且溶液粘度为 10—2000mPa s(在 50%浓度溶液中于 23℃下测定)。

6. 一种制备权利要求 1 所要求的共聚物的方法，它包括使组分 A 和组分 B 及一种或多种自由基引发剂进行共聚合。

7. 一种制备权利要求 1 所要求的共聚物的方法，它包括将组分 A 作为反应中的起始料导入，然后本体地一起或单独加入组分 B 和一种或多种自由基引发剂，使所得混合物进行共聚合。

8. 一种制备权利要求 1 所要求的共聚物的方法，它包括将选自 B 的一种或多种组分和引发剂作为反应中的起始料导入，然后本体地一起或单独加入剩余组分 B，组分 A 和一种或多种自由基引发剂，使所得混合物进行共聚合。

9. 一种制备权利要求 1 所要求的共聚物的方法，它包括首先加入一种或多种自由基引发剂，必要时还加入溶剂，使组分 B 聚合，然后与组分 A 反应。

10. 一种使用权利要求 1 所要求的共聚物来生产涂料的方法，

11. 一种使用权利要求 1 所要求的共聚物作涂覆材料的粘合剂，尤其是作高固含量涂覆材料的粘合剂的方法。

12. 一种使用权利要求 1 所要求的共聚物来生产粉末涂料的方法。

13. 一种使用权利要求 1 所要求的共聚物在单组分涂覆材料中作粘合剂的方法。

14. 一种使用权利要求 1 所要求的共聚物在双组分涂覆材料中作粘合剂的方法。

15. 一种单组分涂覆材料，它包含权利要求 1 所要求的共聚物作粘合剂和甲醛与氨基树脂形成体的反应产物作固化剂，该反应产物可用 C_1—C_8 脂族醇部分或完全醚化。

16. 一种双组分涂覆材料，它包含权利要求 1 所要求的共聚物作粘合剂和与该共聚物在固化条件下形成氨基甲酸乙酯的多异氰酸酯或多异氰酸酯衍生物作固化剂。

说　明　书

官能共聚物，其制备方法及其在涂料组合物中的用途

从环境观点来看，在施用涂覆材料时使用高固含量涂料组合物来降低有机化合物的释放是受欢迎的。

已知合适的粘合剂可由本体聚合来制备，其中在聚合开始时导入一个组分如缩水甘油酯或马来酸酯作起始料，该酯或该单体随着单体的加入（在使用马来酸酯时，加入另外的单体）而在聚合的后续阶段全部进入共聚物中（*EP*—*A*0027931，*EP*—*A*0056971 和 *DE*—*P*—1321801.2）。

在用缩水甘油酯进行本体聚合时，将该酯导入作为起始料，然后完全与其中至少一种含有至少等摩尔量的酸基团和/或酸酐基团的单体反应。这些带有酸酐基团的单体至少部分水解。因此，除聚合反应之外，还发生环氧基团与羧基的反应，其中每一次都形成一个酯基和一个仲羟基。

与在溶剂中的聚合相比，这种聚合的优点在于能自由选择在反应结束后用于稀释的溶剂。这样就可以在溶剂中配制甚至很高浓度的粘合剂。另一优点是可使用低沸点溶剂如乙酸正丁酯来稀释聚

合物，而且在某些情况下因有毒而不能采用的高沸点溶剂如烷基化芳族化合物基本可以避免。

与纯本体聚合相比，该本体聚合的优点是它能使反应热充分散逸，因而反应操作安全。反应参数，尤其是引发剂的反应温度的正确选择导致产生低粘度产物，因而导致已完成的涂料配方中的高固含量，这在 *EP—A0027931* 和 *DE—P—4324801.2* 中有介绍。

从应用观点来看，酸基和/或酸酐基团比例高的高固含量产物是合乎需要的，因为它们导致汽车表面整理中固化剧烈加速。更快的脱尘干燥 和 在相同存罐时间内不发生粘着是车辆整理车间的通常要求。

对于汽车的流水线整理中的底涂/透明涂料方法，使用有机溶剂含量尽量低的透明涂料同样重要。此外，另一个目的是用溶剂含量低的单色面涂代替溶剂含量高的单色面涂。

因其应用，这些流水线或 *OEM* 涂覆材料在高温下烘烤。它们在烘烤后用来给出无沸腾痕迹（*boil mark*）、外观良好且抵抗性能良好的涂料薄膜。汽车制造商通常的不满特别在于对硫酸和二甲苯的抵抗性不足且在阳离子—阴离子试验中抵抗性不足。

然而，在上述专利申请的操作中通过增加酸基和/或酸酐基团数目与缩水甘油酯中环氧基团数目的比率来提高粘合剂的反应性的尝试导致产生溶液粘度升高的产物，因而它们不再是高固含量产物。这在聚合物中具有叔丁基的相应产物中也有发生。业已知道，叔

丁基在聚合过程中或聚合之后可被氧化给出酸基。

这些较高的溶液粘度显然可归因于分子间和分子内氢键（次级结合力）的形成概率都增加，而这一概率的增加又归因于共聚物中同时存在大量羟基和酸基。此外，在这些聚合条件下的酯化和/或酯交换反应也可归因于含有羟基和羧基的共聚物的高溶液粘度。

因此，按照上述专利申请，在高固含量粘合剂的制备中限制聚合物中过量游离酸基和/或酸酐基团的含量。

令人惊奇的是现在业已发现，在那些还含有位阻单体的含羟基共聚物情况下，甚至酸基和/或酸酐基团的数目大大过量于缩水甘油酯中环氧基团的数目也不会导致溶液粘度的急剧上升。因此这些共聚物理论上适于在汽车表面整理（在稍高温或室温下）中用作具有期望的提高的干燥性能的高固含量粘合剂。因此，例如还有可能通过使用热或红外照射以如下方式促进表面整理层的固化，即涂覆的表面在例如60℃的干燥温度下仅约40分钟后就已失去其粘性。此外，在汽车的流水线整理中，这些粘合剂可用来获得对硫酸和二甲苯具有良好抵抗性且在阳离子—阴离子试验中具有良好抵抗性的透明涂料。

本发明的新型共聚物的特点在于它们同时具有高含量的羟基和羧基和/或羧酸酐基团且其粘度极低。本发明还涉及这些共聚物的制备和其作涂料组合物的一个组分的用途。

本发明特别涉及*OH*值为40—250*mg KOH/g*、酸值大于

15mg KOH/g且具有10—2000mPa s的低粘度(按DIN53018在23℃下测量浓度为50%的溶液)的共聚物。以下所有用%表示的数据均为质量含量。

本发明的含羟基和羧基的低粘度共聚物可由如下组分

A)3—50%的一种或多种具有叔—或季—α—碳原子的脂族饱和单羧酸的缩水甘油酯,和

B) 97—50%的至少两种烯属不饱和可共聚单体,其中至少一种含有至少一个COOH基团且至少一种空间受阻,

在自由基聚合引发剂存在下反应而得到,组分B中COOH基团的量超出组分A中环氧基团的量的程度使得所产生的共聚物的酸值为至少15mg KOH/g。优选使用6—30%的组分A和70—94%的组分B。

所得共聚物具有高酸值,但同时具有很低的溶液粘度。

作为组分A,优选单独或混合使用α—烷基烷烃单羧酸和/或α,α—烷基烷烃单羧酸的缩水甘油酯。

A的化合物例如选自2,2—二甲基丙酸、2,2—二甲基十一烷酸和新酸如新己酸、新壬酸及新癸酸的缩水甘油酯。在本文中烷基还可具有不同碳原子数。

在缩水甘油酯的原始单羧酸中碳原子总数一般为4—30,特别是5—20。

组分B包括一种含有如下组分的混合物:

B1)一种或多种具有至少一个—COOH 基团的烯属不饱和单体，和

B2)一种或多种烯属不饱和位阻单体，

且如果需要还含有组分 B3—B5 中的一种或多种，即

B3) 一种或多种 α,β—不饱和羧酸的羟烷基酯或低聚羟基亚烷基二元醇酯，

B4) 一种或多种 α,β—不饱和羧酸与 C_1—C_{20} 单羟基脂族醇的酯，和

B5)一种或多种除 B1，B2，B3 或 B4 以外的烯属不饱和化合物。

B 1 的化合物例如选自酸性丙烯酸系单体如丙烯酸和甲基丙烯酸，马来酸，富马酸和衣康酸及其半酯，和巴豆酸、异巴豆酸及乙烯基乙酸。

在下述组分 B2—B5 中，术语"α,β—不饱和羧酸"也还指二羧酸，如马来酸，富马酸和衣康酸及其半酯。

B2 的化合物为烯属不饱和位阻单体，其均聚物的玻璃化转变温度在高至足以使玻璃化转变温度对分子质量不再有任何依赖性的分子质量下测得大于 45℃。这些化合物含有至少一个 C—C 双键和一个支化碳链和/或一个环状结构。术语环状结构以下指所有单环和多环结构。

适于制备本发明聚合物的位阻的烯属不饱和单体是 α,β—不饱和羧酸如丙烯酸和甲基丙烯酸与位阻醇的酯，还有位阻的乙烯基单体。位阻醇可以是脂族的支化或环状醇或芳族醇。位阻醇还可以两种或多种这些结构特征的组合为特征。

甲基丙烯酸或丙烯酸的适宜的脂族的支化、非环状酯可由这些酸和一种或多种具有3—30个碳原子，特别是4—20个碳原子的支化、非环状、饱和或不饱和醇制备。

合适的饱和醇包括叔丁醇，叔戊醇，2—甲基丁醇，3—甲基丁醇，新戊醇，3—甲基—2—丁醇，2—戊醇，3—戊醇，2，3—二甲基—2—丁醇，3，3—二甲基丁醇，3，3—二甲基—2—丁醇，2—乙基—2—丁醇，2—己醇，3—己醇，2—甲基戊醇，2—甲基—2—戊醇，2—甲基—3—戊醇，2—甲基戊醇，3—甲基—2—戊醇，3—甲基—3—戊醇，4—甲基戊醇，4—甲基—2—戊醇，2—(2′—己氧基乙氧基)乙醇，2，2—二甲基—3—戊醇，2，3—二甲基—3—戊醇，2，4—二甲基—3—戊醇，4，4—二甲基—3—戊醇，3—乙基—3—戊醇，2—庚醇，3—庚醇，2—甲基—2—己醇，2—甲基—3—己醇，5—甲基—2—己醇，2—乙基己醇，4—甲基—3—庚醇，6—甲基—2—庚醇，2—辛醇，3—辛醇，2—丙基戊醇，2，4，4—三甲基戊醇，2，6—二甲基—4—庚醇，3—乙基—2，2—二甲基—3—戊醇，2—壬醇，3，5，5—三甲基戊醇，3，5，5—三甲基己醇，2—癸醇，4—癸醇，3，7—二甲基辛醇，3，7—二甲基—3—辛醇，2—十二烷醇和2—十四烷醇。更合适的醇是支化醇的商品混合物，例如 *Exxon Chemical* 提供的®*Exxal* 6，®*Exxal* 7至®*Exxal* 13。(商品名后的数字表示醇中碳原子数)。

合适的不饱和醇的实例为1—己烯—3—醇，叶绿醇(—3，7，11，15—四甲基—2—十六烯醇)，3—甲基—1—戊烯—3—醇，4—甲基—

3—戊烯醇，2—甲基—3—丁烯醇，3—甲基—3—丁烯—2—醇，3—甲基—2—丁烯醇，3—甲基—3—丁烯醇，1—戊烯—3—醇，3—戊烯—2—醇，4—戊烯—2—醇，6—甲基—5—庚烯—2—醇，1—辛烯—3—醇，诺卜醇（=二甲基—2—〔2—羟乙基〕双环〔3.1.1〕庚烯—2—醇）和油醇。

还合适的是丙烯酸或甲基丙烯酸与 C_5—C_{30}，特别是 C_6—C_{20} 的环状脂族醇的酯，该醇的实例是环己醇，1—叔丁基环己醇，3,3,5—三甲基环己醇，异冰片醇，8—和9—羟基三环〔5.2.1.$0^{2,6}$〕癸—3—烯（二氢化双环戊二烯基醇），8—羟基三环〔5.2.1.$0^{2,6}$〕癸烷，8—羟基甲基三环〔5.2.1.$0^{2,1}$〕癸烷和香茅醇。

丙烯酸或甲基丙烯酸的其他合适的酯可用例如如下醇（芳烷醇）制备：

反式—2—苯基环己醇，6—苯基环己醇，3,5—双（三氟甲基）苄醇，环丙基二苯基甲醇，1,1,1,3,3,3—六氟—2—苯基丙—2—醇，2—溴—1—茚满醇，1—茚满醇，2—茚满醇，5—茚满醇，3—氯—1—苯基丙—1—醇，3,5—二甲基苄醇，1—苯基丙—2—醇，2,3—二氢化—2,2—二甲基苯并呋喃—7—醇和2—甲氧苯基乙醇。

丙烯酸或甲基丙烯酸的合适的苯基酯和萘基酯可由例如一种或多种如下羟基芳族化合物（还可被一个或多个 C_1—C_8 烷基和/或烷氧基取代）制备：2—环戊基苯酚，2,6—二叔丁基—4—甲基苯酚，壬基酚，2,4,6—三叔丁基苯酚，1,2,3,4—四氢化—1—萘酚，5,6,

7,8—四氢化—1—萘酚，5,6,7,8—四氢化—2—萘酚，2—仲丁基苯酚，2—叔丁基苯酚，3—仲丁基苯酚，3—叔丁基苯酚，4—仲丁基苯酚，4—叔丁基苯酚，2,3,5—三甲基苯酚和2,6—二甲基苯酚。

适于本发明的共聚物的位阻乙烯基单体的实例是苯乙烯，4—苯基苯乙烯，乙烯基环己烷，乙烯基环辛烷，乙烯基环戊烷，降冰片烯，1,4,6,8—二甲桥八氢化萘，5—乙烯基—2—降冰片烯，苎烯，叔丁基苯乙烯，α—甲基苯乙烯，4—甲基苯乙烯，一种或多种异构的乙烯基甲苯，如果需要可为混合物，支化的脂族羧酸的乙烯基酯和2—乙基己酸乙烯酯，亚乙基降冰片烯和烷基或烷氧基中具有1—8个碳原子的烷基—或烷氧基—苯乙烯。

在本文中苯乙烯尤其重要，因为它是廉价的一般性单体。因此它通常作为组分*B2*的一个组成。

*B3*的羟烷基酯为α,β—不饱和单羧酸与C_2—C_{30}，特别是C_2—C_{20}的脂族二醇的半酯。带有伯羟基的半酯例如是丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟丙酯，丙烯酸羟丁酯，丙烯酸羟戊酯，新戊二醇单丙烯酸酯，丙烯酸羟己酯，丙烯酸羟辛酯和相应的甲基丙烯酸酯。具有仲羟基的可使用的羟烷基酯实例是丙烯酸2—羟丙酯，丙烯酸2—羟丁酯，丙烯酸3—羟丁酯和相应的甲基丙烯酸酯。当然在各种情形下还可以使用其他α,β—不饱和羧酸的相应酯，例如巴豆酸、异巴豆酸和乙烯基乙酸的相应酯。其他适用的化合物是1摩尔丙烯酸羟乙酯和/或甲基丙烯酸羟乙酯与平均2摩尔ε—己内酯的反应产物。其他适用的含

羟基酯来自于α,β—不饱和羧酸和低聚的亚烷基二元醇如分子质量在1000g/mol以内的低聚乙二醇和低聚丙二醇。其他适用化合物是α,β—不饱和单羧酸与脂环族二醇如1,4—环己烷二甲醇,3(4),8(9)—双(羟甲基)三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷或二羟基芳族化合物如邻苯二酚、对苯二酚和双酚A的半酯。

B1的化合物例如选自α,β—不饱和单羧酸与C_1—C_{20}脂族、单羟基未支化醇的酯，如丙烯酸或甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、丁酯、己酯、月桂基酯、硬脂基酯、异丙酯和2—戊酯，这些醇与例如巴豆酸、异巴豆酸或乙烯基乙酸的酯也适用。特别优选丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯及相应甲基丙烯酸酯。

B5的化合物例如选自由如下化合物组成的物组：丙烯酸和甲基丙烯酸与卤化醇的酯，例如丙烯酸的三氟乙酯、五氟正丙酯和六氟双环庚烯基酯，卤化丙烯酸的酯，如2—氟代丙烯酸甲酯或2—氟代丙烯酸二溴苯酯，乙烯基酯如乙酸乙烯酯，卤化乙烯基化合物如氟乙烯、偏氟乙烯和偏氟乙烯，以及卤化芳族乙烯基化合物如氟代苯乙烯。所有列在B1—B4之下且又被卤素取代的化合物同样包入该组中。

B5的其他化合物为包含硅烷基团的单体。这些单体的一般实例为丙烯酰氧基烷氧基硅烷如γ—(甲基)丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷，γ—(甲基)丙烯酰氧丙基三(2—甲氧基乙氧基)硅烷和乙烯基烷氧基硅烷如乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三

(2—甲氧基乙氧基)硅烷。相应的酰氧基硅烷也在此包入。

*B*5 的进一步例举化合物还有丙烯酰胺,丙烯腈和甲基丙烯腈。

在起始单体混合物中,组分 *B* 优选包含含有如下组分的混合物:

*B*1) 1—50%,优选 5—40%的 α,β—不饱和单羧酸或二羧酸,优选丙烯酸或甲基丙烯酸,马来酸,富马酸或衣康酸或其半酯,或其混合物,

*B*2) 1—85%,优选 3—80%的烯属不饱和位阻单体,或两种或多种此类单体的混合物,

*B*3) 0—45%,优选 10—45%的丙烯酸或甲基丙烯酸的羧烷基酯或低聚羟基亚烷基二元醇酯,或两种或多种此类酯的混合物,

*B*4) 0—60%,优选 0—55%的丙烯酸或甲基丙烯酸与单羟基脂族醇的酯,或两种或多种此类酯的混合物,和

*B*5)0 - 60%,优选 0—55%的至少一种如上所述的烯属不饱和化合物,

总和总 是为组分 *B* 的总质量的 100%,且酯的质量比总和优选不大于 90%。

特别适合的单体是

*B*1)丙烯酸,甲基丙烯酸,马来酸和富马酸,

*B*2) 丙烯酸和甲基丙烯酸的叔丁酯、环己酯、4—叔丁基环己酯、3,3,5—三甲基环己酯、异冰片酯和二氢化双环戊二烯酯,苯乙烯和 α—甲基苯乙烯,

B3)丙烯酸和甲基丙烯酸的羟乙酯、羟丙酯和羟丁酯，丙烯酸和甲基丙烯酸的低聚丙二醇酯，

B1）丙烯酸和甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、丁酯、戊酯、己酯、月桂基酯和硬脂基酯，和

B5)氟化和氯化丙烯酸酯，氟化和氯化芳族乙烯基化合物及含硅烷基团的单体。

在聚合反应过程中，引作起始料的酸性单体和缩水甘油酯形成通常以6—60%，优选10—55%的质量比存在于本发明共聚物中的反应产物。

过量比例的酸性单体随后导致共聚物中高酸含量。这使共聚物中酸值大于15mg KOH/g。

本发明共聚物的适宜聚合引发剂是常规的形成自由基的化合物，单独或混合使用。此类化合物的实例是脂族偶氮化合物，二酰基过氧化物，过氧化二碳酸酯，烷基过酸酯，烷基氢过氧化物，过缩酮(*perketal*)，二烷基过氧化物或酮过氧化物。优选二烷基过氧化物如过氧化二叔丁基或过氧化二叔戊基和烷基过酸酯如叔丁基过氧化—2—乙基己酸酯或叔戊基过氧化—2—乙基己酸酯。引发剂的比例按起始组分的总质量计为0.5—5%，优选在4%以内，特别是3%以内。

聚合优选在本体中进行(在聚合后期为本体聚合)。术语"本体聚合"指通常不使用溶剂而进行的聚合。然而，在某些情况下，少量溶剂

的存在，即按起始组分质量计为20%以内，优选10%以内，特别是5%以内也是可以的。此时可在加压下进行聚合。然而，优选不使用溶剂。

聚合可按本发明以如下方式进行，即所有组分 *A* 和 *B* 与一种或多种自由基引发剂一起同步反应，酯形成和聚合反应同时发生。另一方法包括首先加入组分 *A*－缩水甘油酯，使它按常规于100—210℃下与组分 *B* 和至少一种自由基引发剂在本体聚合中反应，直到反应程度至少达到95%，优选至少96%。本发明的第三条途径是至少一种来自 *B* 的组分在第一步聚合，在第二步加入另外的（或适当时加入另一种）引发剂，剩余量的组分 *B* 和组分 *A*。这一方法可使聚合和酯化在不同温度下进行。本发明的第四条途径是在第一步中形成的聚合物（必要时溶于溶剂中）在第二步中与组分 *A* 反应。根据所用单体的参数，所提出的方法中的一种可更优选于其他种。

本发明的方法可分批（所谓的分批法）或连续进行。在多级法中一种方案是在分离的容器中进行各个反应步骤。同样可以在第一步中连续进行反应而第二步的反应以分批方式进行。

所制备的含有羟基、羧基和/或羧酸酐基团的共聚物可在后续阶段进一步改性，例如通过使它们与每分子平均含有0.8—1.5个游离 *NCO* 基团和至少一个叔氨基的异氰酸酯化合物反应。此时在聚合中，即在聚合物的制备中所使用的溶剂当然必须对这些异氰酸酯化合物呈惰性。

这些异氰酸酯化合物还包括例如所有低分子量脲衍生物，这些衍生物在涂料工业中产生“流挂受控”的丙烯酸酯树脂。

本发明的共聚物可由其 *OH* 基团含量(通常导致 *OH* 值为 40—250*mg KOH/g*，优选 70--200*mg KOH/g*，特别是 80—180*mg KOH/g*)和其酸基含量(通常导致酸值大于 15*mg KOH/g*，优选 18—50*mg KOH/g*，特别是 21--35*mg KOH/g*)来标记。

此外，本发明的聚合物的溶液粘度特别低。它通常为 10--2000*mPa s*，优选 15—500*mPa s*，特别是 20—150*mPa s*(按 *DIN*53018 在 23℃下测定在乙酸丁酯中浓度为 50%的溶液)。这些聚合物的平均分子质量(数均)一般低于 5000*g/mol*，优选 300—4500*g/mol*，特别是 500—1000*g/mol*。

按本发明得到的产物的合适溶剂的实例是脂族的，脂环族的和/或芳族的烃，如烷基苯，例如二甲苯或甲苯；酯类如乙酸乙酯，乙酸丁酯，带有较长的醇残基的乙酸酯，丙酸丁酯，丙酸戊酯，乙二醇单乙醚乙酸酯或相应的甲醚乙酸酯；醚类如乙二醇乙酸酯单乙醚、甲醚或丁醚；二元醇类；醇类；酮类如甲基戊基酮或甲基异丁基酮；内酯等，或此类溶剂的混合物。

本发明进一步涉及包含本发明的含羟基和羧基的共聚物作粘合剂组分的涂料组合物。该共聚物可在适当交联剂存在下无需加热或在高温下固化。本发明的共聚物特别适于涂料，尤其是在双组分或单组分体系中与涂料有关的应用，尤其适于所谓的高固含量体系，按

句话说适于汽车表面整理和汽车流水线整理中的高固含量的含溶剂混合物。

此外，本发明的共聚物很适于着色的面涂和填料。

这些涂料组合物中的合适固化组分是甲醛与氨基树脂形成体(*former*)如脲，亚烷基脲，密胺和胍胺的反应产物或该反应产物与C_1—C_8低级醇如甲醇或丁醇的醚，还有多异氰酸酯和含酐的化合物，它们单独或组合使用。在每种情况下交联剂的加入量应使共聚物的*OH*基团对该交联剂的反应性基团的摩尔比为0.3：1—3：1。

适于作为固化组分的甲醛加合物优选为来自脲、密胺和苯并胍胺的加合物，还优选是完全或部分醚化的甲醛—胺加合物。特别优选用C_1—C_4脂族醇部分或全部醚化的密胺—甲醛加合物作固化剂。此类市场上可买到的固化剂实例为®*Maprenal MF 900*和*VMF3926*(*Cassella AG*)和®*Cymel* 303及327(*Cytec*)。合适的混合比为50—90份共聚物/50—10份胺—甲醛加合物(基于固体树脂)。

合适的甲醛—苯酚加合物和其衍生物也可用作固化剂。

在酸如对甲苯磺酸存在下这些交联剂使涂料全部固化。热固化可按常规方式在80—200℃的温度下在例如10—30分钟内进行。

多异氰酸酯适于固化本发明的产物，伴随有交联，尤其在中温或室温下。合适的多异氰酸酯组分一般是由聚氨酯化学得知的所有脂族的、脂环族的或芳族的多异氰酸酯，它们单独或混合使用。特别合

适的是低分子量多异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯，2，2，4—和/或2，4，4—三甲基—1，6—六亚甲基二异氰酸酯，十二亚甲基二异氰酸酯，四甲基对亚二甲苯基二异氰酸酯，1，4—二异氰酰环己烷，1—异氰酰—3，3，5—三甲基—5—异氰酰甲基环己烷（*TPDI*），2，4′—和/或4，4′—二异氰酰二环己基甲烷，2，4′—和/或4，4′—二异氰酰二苯基甲烷或这些异构体与它们的高级同系物的混合物（可通过苯胺—甲醛缩合产物的光气化（*phosgenization*）按本身已知方法得到），和2，4—和/或2，6—二异氰酰甲苯或此类化合物的任何期望的混合物。

然而，优选使用在涂料技术中常规的这些简单多异氰酸酯的衍生物。它们包括含有例如缩二脲基团，氨氧甲基二酮（*uretdione*）基团，异氰脲酸酯基团，氨基甲酸乙酯基团，碳化二亚胺基团或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯，这在例如*EP*0170161中有介绍。特别优选的改性多异氰酸酯包括*N*，*N*′，*N*″—三（6－异氰酰己基）缩二脲及其与其高级同系物的混合物，以及*N*，*N*′，*N*″—三（6—异氰酰己基）异氰脲酸酯及其与其高级同系物（含有多于一个异氰脲酸酯环）的混合物。

交联可通过加入有机金属化合物如锡化合物且必要时加入叔胺，优选二乙基乙醇胺而催化。合适的锡化合物的实例是二月桂酸二丁基锡，二乙酸二丁基锡和二丁基氧合锡（*dibutyloxotin*）。

此外，适于高温固化的化合物为封端的多异氰酸酯，聚羧酸及其

酐。

本发明的共聚物特别适于生产高固含量的含溶剂透明涂料。

此外，它们非常适于生产粉末涂料。它们还可用作各种合成树脂，尤其是环氧树脂和这些树脂的分散体的固化剂。

在使用本发明的共聚物生产的涂料组合物中，还可以存在迄今未提到的在涂料技术中为常规的其他辅助剂和添加剂。它们特别包括催化剂，均化剂，硅油，增塑剂如磷酸酯和邻苯二甲酸酯，颜料如氧化铁、氧化铅、硅酸铅、二氧化钛、硫酸钡、硫化锌和酞菁配合物，填料如滑石、云母、高岭土、白垩、磨碎的石英、磨碎的石棉、磨碎的板岩、各种硅酸和硅酸盐，控制粘度的添加剂，平光剂，紫外线吸收剂，光稳定剂，抗氧剂，分解过氧化物的添加剂，防沫剂，润滑剂和活性稀释剂—反应性稀释剂。

涂料组合物可用已知方法涂于各个基材上，例如用刷涂，浸涂，流涂或使用辊或叶片，但特别是用喷涂。还可以在高压高温下涂覆涂料组合物，在某些情况下溶于超临界 CO_2 中。可用使用本发明的共聚物生产的粘合剂得到性能优异的汽车表面整理层。这些粘合剂可用于制备中间涂层和着色的或未着色的面涂。这可以这些粘合剂组合在双组分汽车表面整理和工业涂料中的优选适应性得到明确参考。

为此，涂料一般在—20～100℃，优选—10—+80℃的温度范围内固化。

使用这些涂料组合物还可以通过底涂/透明涂料方法来涂覆汽车流水线的透明涂料，这些透明涂料性能优异。这些透明涂料特别显著的是它们对硫酸和二甲苯具有良好抵抗性且在阳离子—阴离子试验中抵抗性良好，以及其高硬度。这可从这些粘合剂组合在单组分汽车流水线的整理中的优选适应性得到明确参考。

为此，涂料一般在+80—+200℃，优选+90—+170℃的温度范围内烘烤。

本发明在如下实施例中更详细说明。所有百分数均为质量含量，而所有份数为质量(重量)份数，除非另有所指。

实施例：

1．共聚物的制备

在一个装有搅拌器、惰性气体入口、加热和冷却系统及进料装置的反应器中首先加入α，α—二烷基烷烃单羧酸的缩水甘油酯[例如 *Versatic* 10酸或 *Versatic* 5酸的缩水甘油酯(商品名分别为 *Cardura*® E10或 *Cardura*® E5，*Shell Chemicals*)](在某些情况下溶于溶剂或溶剂混合物中)，并在惰性气体下加热到预期温度。然后，在6小时内将表1的单体混合物(在某些情况下溶于溶剂或溶剂混合物中)以均匀速率与引发剂或引发剂混合物(在某些情况下溶于溶剂或溶剂混合物中)一起或单独地计量加入。随后进行聚合2小时，直到转化率至少达到95%。

如果聚合后的固含量低于97.5%，那么该批物料在后聚合之前

或后聚合过程中用引发剂(带有或不带有溶剂)的初始量的1/10再次引发,或用真空蒸馏分离掉残余单体(包括引发剂/溶剂的碎片)。

将共聚物溶于合适溶剂或溶剂混合物中。

所有共聚物由合适的过滤装置过滤。制备共聚物的准确物料量(以重量份数表示)、反应条件和产物特征如下表所示。

表 1:共聚物的制备和性能

物料	共聚物 1	共聚物 2	共聚物 3	共聚物 4
缩水甘油酯 (Cardura® E10)	24.18	22.45	22.69	11.43
丙烯酸	3.54	-	3.63	1.83
甲基丙烯酸	7.69	1 0.72	7.37	4.40
甲基丙烯酸羟乙酯	19.85	18.05	18.94	25.29
聚丙二醇(n=5 或 6)单甲基丙烯酸酯	-	0.95 (n=5)	0.95 (n=5)	0.95 (n=6)
甲基丙烯酸异冰片 酯	14.89	10.07	-	-
丙烯酸异冰片酯	-	-	10.32	-
甲基丙烯酸 4—叔丁基环己酯	-	-	-	14.93
甲基丙烯酸甲酯	7.18	4.82	12.82	6.66
苯乙烯	22.67	32.94	23.28	34.51
引发剂	DTAP	DTAP	DTAP	DTAP
份数	1.50	1.50	1.50	1.50
聚合温度 (°C)	170	175	175	180

表 1（续）

物 料	共聚物1	共聚物2	共聚物3	共聚物4
SC(%)聚合后	97.2	98.1	97.8	96.9
蒸馏后	98.4	-	-	98.1
SC(%)sf.（溶于乙酸丁酯中）	70.1	70.4	69.9	70.2
酸值 (mg KOH/g SR)	22.3	23.3	25.7	32.1
羟值 (mg KOH/g SR)	134.8	136.0	142.8	143.2
粘度(mPa s)23°C (sf.)	3280	5860	8410	6230
粘度(mPa s)23°C (50%浓度，于乙酸丁酯中)	51	58	61	52
GPC（PS 校准）				
<Mw> (g/mol)	3800	4380	4510	3270
<Mn> (g/mol)	1780	2160	2100	1490
U = <Mw> / <Mn>	2.1	2.0	2.2	2.2
光雾色数 (DIN 53995)	51	36	42	63
Tg (DSC 测量，°C)	24	23	26	22
外观	透明	透明	透明	透明

SC：固含量(质量)

SR：固体树脂

sf.：供给形式(*supply form*)

n：聚丙二醇的平均聚合度

Tg：固体树脂的玻璃化转变温度，*Perkin Elmer DSC*--7，10K/分钟。

引发剂：

DTAP：过氧化二叔戊基：(*Interox*® *DTAP*；*Peroxid Chemie*)

GPC：<*Mw*>，(*Mn*> *Millipore*® *Waters Chromatography System* 860

泵：*Model* 590 *RI* 检测器：*Model* 410

柱装填：*Waters Utrastyragel* 2×*LINEAR*+1×500Å

溶剂：40℃的四氢呋喃

流速：1ml/min，浓度：1%(基于固含量的浓度)

校准：聚苯乙烯(来自 *PSS*，*Mainz*)

特征的测定：酸值、羟值和粘度(其标准可参见"*Analytische Bestimmungsmethoden*"〔分析测定方法〕，小册子：*Kunstharze Hoechst*，1982 年版；*Hoechst AG*，*Frankfurt/Main*)

光雾色数按 *DIN* 53995(*LTM1*，*Dr. Lange GmbH*，*Berlin*)测定

所制备的共聚物 1—4 具有很低的平均分子质量(数均)和很低的溶

液粘度(乌 式粘度:50%浓度,于乙酸丁酯中,23℃)。

玻璃化转变温度高于室温(20℃)。

Ⅱ.)涂覆材料的制备

1.汽车表面整理层(双组分涂覆材料)

为了制备本发明的可固化涂料组合物,将各组分—包括一种共聚物或两种或多种此类共聚物或其他共聚物与辅助剂和添加剂的混合物、溶剂和交联剂按所述混合比(表 2)混合,使用另外的稀释剂将使用流量杯的喷雾粘度调至 20 -21 秒(*DIN* 52211,4*mm*,23℃)。对低粘度组分,这可在本体中进行,必要时可加热到较高温度。较高粘度的产物在混合前溶于或分散于上述稀释剂中,除非可固化混合物要用作粉末涂料。在着色体系中,首先在一个分散步骤中由相应的颜料与该共聚物或与两种或多种此类或其他共聚物的混合物或一种合适的特定研磨树脂在适当结构的分散装置中生产颜料糊。将该糊与常用于涂料的另外稀释剂或添加剂混合。如果需要,可混入另外的基于本发明共聚物的粘合剂,或可与该涂料体系的其他组分相容的不同树脂。所得膜的适用期和性能在本文中取决于加工条件,换句话说取决于起始材料的性质和数量,催化剂的配量,温度状况等。尽管固化通常不连续进行,但混合各组分并连续进行反应,例如使用自动涂覆装置也在本发明范围内。

表 2: 高固含量(汽车表面整理)透明涂料的制备

	共聚物			
物料	1	2	3	4
外观	透明	透明	透明	透明
SC%	70,1	70.4	69,9	70,2
OH 值/%OH	135/4,1	136/4.1	143/4.3	143/4,3
粘度mPa s(50%)	51	58	61	52
粘合剂	82	82	82	82
Tinuvin® 292	0,5	0.5	0,5	0,5
Tinuvin® 1130	1,5	1,5	1,5	1,5
硅油 LO50%, 10%浓度	1	1	1	1
Solvesso® 100	1,5	1,5	1,5	1,5
二甲苯	2,5	2,5	2,5	2,5
BuAc	11	11	11	11
Desmodur® N 3390	29,5	29,9	31,4	31,4
流量杯 (DIN 53 211) (秒)	21	21	21	21
涂料牌号	涂覆材料 1	涂覆材料 2	涂覆材料 3	涂覆材料 4

Tinuvin® 292:"HALS" (Ciba Geigy, Basel)

Tinuvin® 1130: 紫外线吸收剂(Ciba Geigy, Basel)

硅油 LO 50%: 均化剂硅油(Wacker Chemie GmbH, Burghausen)

Desmodur® N 3390: 含异氰脲酸酯的多异氰酸酯(Bayer AG, LeverKusen)

BuAc: 乙酸丁酯

2.汽车流水线整理层(单组分涂覆材料)

本发明的含溶剂透明涂料的制备

将30.0重量份的商售高反应性密胺—甲醛树脂在异丁醇中的75%浓度溶液(® *Maprenal VMF* 3926),0.75重量份苯并三唑型紫外线吸收剂(® *Tinuvin* 1130,100%)和0.75重量份*HALS*型自由基清除剂(® *Tinuvin* 292,100%)搅拌加到约75重量份所制备的丙烯酸酯树脂粘合剂—共聚物1中,并使各组分彻底混合。

在继续搅拌的同时用由7.5重量份的异丁醇,7.5重量份的® *Solvesso* 150和7.5重量份的丁基乙二醇组成的混合物稀释该混合物。

然后用19.0重量份包含20重量份® *Solvesso* 100,10重量份二甲苯和10重量份乙酸甲氧基丙酯的溶剂混合物将透明涂料的使用流量杯的涂覆粘度调至25秒(*DIN* 53211,4mm,23℃)。

然后将0.15重量份滑移添加剂(® *Additol XL*121,0.1%基于总涂覆材料)搅拌混入涂覆材料中。

所产生的透明涂料最终的涂覆固含量为54.0%(重量)(按*DIN*53216/1h,120℃测定)。

® *Maprenal VMF* 3926:溶于异丁醇中的高反应性密胺—甲醛树脂(*Cassella AG,Offenbach*)

® *Tinuvin* 292:"*HALS*"(*Ciba Geigy,Basel*)

® *Tinuvin* 1130：紫外线吸收剂(*Ciba Geigy, Basel*)

® *Additol XL* 121："滑移"添加剂(*Hoechst AG, Frankfurt/Main*)

Ⅲ. 性能测试

1. a)高固含量双组分透明涂料(汽车表面整理层)的性能测试

使用 100*μm* 刮刀将Ⅱ. 1. 所述涂料体系涂覆于洁净的玻璃板上，并在空气干燥和强制干燥条件下测试(45 分钟，60℃)(表 3)。

表 3：高固含量透明涂料(汽车表面整理层)的性能测试

涂料牌号	涂覆材料 1	涂覆材料 2	涂覆材料 3	涂覆材料 4
外观	透明	透明	透明	透明
起始/存罐时间	6 h/8 h gel	6 h/8 h gel.	6 h/8 h gel.	6 h/8 h gel.
脱尘干燥时间	6'	8'	7'	7'
消粘干燥	2 h	1.5 h	1.5 h	1.5 h
SC-1h 125°C (%)	61.5	60.7	60.5	61.3
如下时间后的摆测硬度				
24 h	101	96	102	91
2 d	134	141	151	143
5 d	197	188	198	178
10 d	221	205	202	199
10d 后的高级汽油(分钟)	> 30'	> 30'	> 30'	> 20'
如下时间后的摆测硬度(45' 60℃下干燥)				
24h	166	171	181	175
2d	203	201	192	188
5d	219	208	199	196
45'60℃下干燥 5d 后的高级汽油(分钟)	> 30'	> 30'	> 30'	> 25'

摆测硬度按 König 测定

SC：按 DIN53216 测定的固含量(质量)

d：天　　h：小时　　'：分钟　　gel：胶凝的

总结：在按实际配制的透明涂料中未催化的本发明涂料组合物具有很高固含量的涂覆材料、很高的膜硬度和抵抗性，很高的干燥速率和极快的彻底干燥（反应性增加）。

面涂外观与标准体系的性能相符。

标准体系：高固含量粘合剂 *Macrynal® SM 515*、*Macrynal® SM 516*，购自 *Hoechst AG, Frankfurt/Main*

b）热粘合测试（模拟：*IR* 照射）

用 1.5 喷口将涂覆材料 1 涂覆于标准金属底层上，将其储存在烘箱（60℃）中一“红外照射”、测试不同时间后的粘性（在烘箱中），并与相应的标准涂覆材料（基剂：没有高酸含量的粘合剂）比较。

	涂覆材料 1	标准
热粘合测试		
30' 60 °C	1 - 2	5
40' 60 °C	1	4 - 5

0 = 最佳值

5 = 最差值

总结：表面整理层的固化反应由本发明的涂料组合物以这样的方式促进，即在 60℃下干燥 40 分钟后表面不粘。

2. 高固含量单组分透明涂料（汽车流水线涂覆材料）的性能测试

将按Ⅱ.2. 所述制备的透明涂料和用作比较材料的也被测试的

商售单组分汽车流水线透明透料(涂覆固含量:46.0wt%,按 *DIN* 53216/1*h*,120℃测定;涂覆粘度:25 秒,按 *DIN* 53211,4*mm*,23℃测定)在脱气后以 150*μm* 的湿膜厚度涂于金属梯度板(按 *DIN* 1624 带有 *RP* 表面的特种金属深拔(*deep—drawn*)材料)上,并在 100—160℃的梯度烘箱中烘烤 20 分钟。

测试按该方法得到的透明的高光泽涂层。测试结果总结于下表中。

烘烤条件:20 分钟于	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C
König 摆测硬度							
本发明透明涂料	141 s	195 s	205 s	207 s	203 s	202 s	203 s
商售汽车流水线透明涂料	72 s	102 s	144 s	158 s	160 s	162 s	162 s
Erichsen 针入度							
本发明透明涂料	n.m.	n.m.	n.m.	5,9 mm	5,4 mm	2,6 mm	2,4 mm
商售汽车流水线透明涂料	n.m.	n.m.	n.m.	7,5 mm	6,9 mm	6,8 mm	5,9 mm
耐二甲苯性							
本发明透明涂料	<1 min.	<2 min.	>5<10 min.	>60 min.	>60 min.	>60 min.	>60 min.
商售汽车流水线透明涂料	<1 min.	<3 min.	>5<10 min.	>5<10 min.	>5<10 min.	>10<15min.	>10<15 min.

n.m.= 没有测定

为测试对硫酸（10wt%）、阳离子（NH_4^+，Ca^{2+}，Na^+，K^+）和阴离子（Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}）的抵抗性，将透明涂料以150μm的湿膜厚度涂于金属梯度板（按DIN1624带有RP表面的特种金属深拉材料）上，并在140℃下烘烤20分钟。

涂覆的板然后在50—80℃的温度下的梯度烘箱中加热。

为测试抵抗性能，将透明涂料膜在50℃—80℃的梯度烘箱中暴露于适当试剂30分钟。然后用水洗去这些试剂，使用软布小心干燥涂料膜并目视评价[1]。评价结果总结于下表。

测试条件：30分钟于	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
耐硫酸性 (10%)				
本发明透明涂料	0	1 - 2	2/ mark	2-3/ v. s. mark
商售汽车流水线透明涂料	0	2/sl.mark	3/ mark	5/ v. s. mark
阳离子—阴离子试验				
本发明透明涂料	0	1	2/sl. mark	2-3/ s. mark
商售汽车流水线透明涂料	0	0	1-2/sl. mark	2-3/ mark

1) 目视评价：

0 = 最佳值，　　5 = 最差值

sl. mark＝轻微痕迹，s. mark＝严重痕迹，v. s. mark＝很严重痕迹

总结：

上述试验表明在单组分汽车透明涂料配方中使用本发明的丙烯酸酯树脂粘合剂导致产生即使在较低烘烤范围也具有高反应性的较高固含量透明涂料(参见摆测硬度)。

本发明的涂料组合物对二甲苯和硫酸的抵抗性与所使用的汽车流水线透明涂料相比是显著的。