



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104379618 A

(43) 申请公布日 2015.02.25

(21) 申请号 201380030139.4

代理人 宋莉

(22) 申请日 2013.06.06

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

1255335 2012.06.07 FR

C08F 220/28(2006.01)

C08F 8/14(2006.01)

C08F 8/48(2006.01)

C08F 283/02(2006.01)

C08G 63/49(2006.01)

C08F 283/01(2006.01)

C09D 133/14(2006.01)

C08L 33/14(2006.01)

C08F 8/32(2006.01)

C08G 71/04(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2013/051289 2013.06.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/182814 FR 2013.12.12

(71) 申请人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 A. 皮埃尔 F. 科戈丹 G. 德尔马斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

带有环状碳酸酯基团的树脂和具有低的 VOC 含量的所述树脂的可交联组合物

物的制备方法、不使用异氰酸酯的在交联的聚氨酯中的用途、和由本发明的所述树脂得到的交联的聚氨酯。

(57) 摘要

本发明涉及带有环状碳酸酯基团的树脂，所述树脂是由单体混合物 a) 制备的低聚物和 / 或聚合物，所述单体混合物 a) 包括：a1) 至少一种选自得自 C1 至 C18 脂肪族醇的（甲基）丙烯酸酯的单体；a2) 至少一种烯键式不饱和的 a2.1) 或 a2.2) 单体，其中 a2.1) 是至少一种环状碳酸酯基团的（甲基）丙烯酸类、乙烯基或者烯丙型载体，和其中 a2.2) 是环状碳酸酯基团的至少一种反应性前体基团的（甲基）丙烯酸类、乙烯基或者烯丙型载体；a3) 至少一种烯键式不饱和单体，其根据 a3.1) 包括至少一个脂环族结构或一个具有 5 或 6 个原子的杂环结构和 / 或根据 a3.2) 包括至少一个支化的脂肪族结构，所述支化的脂肪族结构含有至少 4 个和至多 18 个碳原子，具有至少一个季碳原子；和任选地，a4) 至少一种芳族乙烯基单体；任选地，a5) 带有存在于所述低聚物或聚合物中的羧基的单体。本发明也涵盖用于施用涂料的包括所述树脂和作为交联剂的多胺的可交联组合物

1. 能溶于溶剂介质中的树脂，其带有环状碳酸酯端基和 / 或侧基，尤其是具有至少 2 的官能度，特征在于所述树脂是基于单体混合物 a) 的低聚物和 / 或聚合物，所述单体混合物 a) 含有：

a1) 至少一种烯键式不饱和单体，其选自源自 C₁ 至 C₁₈ 和优选 C₁ 至 C₁₂ 脂肪族醇的（甲基）丙烯酸酯，

a2) 至少一种如下定义的烯键式不饱和单体 a2. 1) 或 a2. 2)：

-a2. 1) 带有（甲基）丙烯酸类、乙烯基或者烯丙型的烯键式不饱和度，优选（甲基）丙烯酸类，且（还）带有至少一个环状碳酸酯基团

-a2. 2) 带有烯键式不饱和度，优选（甲基）丙烯酸类、乙烯基或者烯丙型的，更优选（甲基）丙烯酸类，且还带有反应性基团，所述反应性基团是环状碳酸酯基团的“前体”，和其中所述前体基团通过对在所述低聚物或聚合物（最终转化的）的产生之前由此得到的低聚物或聚合物的后改性而化学转化作为碳酸酯环最终基团或者为含有碳酸酯环的基团，所述单体 a2. 2) 选自：

-a2. 2. 1) : C₁ 或 C₂ 和优选 C₁ 烷基（甲基）丙烯酸酯，其中所述低聚物或聚合物的所述酯基团与带有碳酸酯环的醇进行后酯交换（在聚合之后），或者

-a2. 2. 2) : 烯键式不饱和的羧酸或酐，其中所述低聚物或聚合物的酸或酐基团与带有碳酸酯环的醇进行后酯化，或者

-a2. 2. 3) : 烯键式不饱和的环氧化物，其中所述低聚物或聚合物的所述环氧基团通过与 CO₂ 的后反应而转化成碳酸酯环，

a3) 至少一种烯键式不饱和单体 a3. 1) 和 / 或 a3. 2)，其优选为（甲基）丙烯酸类，如下定义：

-a3. 1) 包括至少一个脂环族结构或一个具有 5 或 6 个原子的杂环结构，其中杂原子是 O、N 或 S，所述脂环族结构优选在环上任选地取代的 C₅、C₆ 或 C₁₀ 脂环族结构，更优选选自：降冰片基，异冰片基，异佛尔基，环己基、尤其是取代的环己基例如叔丁基环己基、3, 3, 5- 三甲基环己基，二环戊二烯基，十氢萘基，和更特别地选自降冰片基，异冰片基，异佛尔基，取代的环己基例如叔丁基环己基、3, 3, 5- 三甲基环己基，二环戊二烯基或十氢萘基

-a3. 2) 包括至少一个支化的脂肪族结构，其含有至少 4 个和至多 18 个碳原子，具有至少一个季碳，优选选自（甲基）丙烯酸叔丁酯和 / 或 2, 2- 二甲基辛酸缩水甘油基酯（甲基）丙烯酸酯或新癸酸缩水甘油基酯（甲基）丙烯酸酯、支化的叔羧酸的乙烯基酯，其特别地含有包括季原子在内的 9 或 10 个碳原子，其中根据 a3. 2) 的所述单体与 a1) 不同，更优选 a3. 2) 是（甲基）丙烯酸叔丁酯和 / 或 2, 2- 二甲基辛酸缩水甘油基酯（甲基）丙烯酸酯和 / 或新癸酸缩水甘油基酯（甲基）丙烯酸酯，所述单体 a3) 更优选是根据 a3. 1) 的单体

a4) 任选地，至少一种芳族乙烯基单体

a5) 任选地，至少一种烯键式不饱和单体，优选（甲基）丙烯酸类，其带有至少一个羧基，所述羧基是所述低聚物或聚合物的最终基团并且因此（按照 a5) 的定义）所述羧基不用作根据 a2. 2. 2) 的定义的带有碳酸酯环的基团的前体。

2. 权利要求 1 的树脂，特征在于所述单体混合物 a) 还包括至少一种烯键式不饱和单体 a6)，优选（甲基）丙烯酸类，其带有至少一个选自以下的官能团：酰胺、乙酰乙酰氧基、

封端或未封端的硅烷、脲基、磷酸酯(盐)、膦酸酯(盐)、次膦酸酯(盐)、磺酸盐(酯)、噁唑啉、环氧、羟基,最后两个基团是所述低聚物或聚合物的最终基团。

3. 权利要求1或2的树脂,特征在于所述混合物a)还以(相对于所述混合物的重量的)小的重量比例包括至少一种聚酯树脂,优选基于脂肪酸的聚酯树脂,尤其是醇酸树脂,且其因此可为用所述单体混合物a)化学改性的、特别是接枝的,所述聚酯树脂、尤其是醇酸树脂优选以相对于所述单体a)+所述聚酯树脂的总重量的小于30重量%的含量存在。

4. 权利要求1至3之一的树脂,特征在于以mmol/g表示的环状碳酸酯基团的含量为至少0.35和优选0.85至3.60。

5. 权利要求1至4之一的树脂,特征在于所述单体a2.1)是含有环状碳酸酯基团的一元醇酯,优选甘油基碳酸酯与烯键式不饱和的羧酸和/或酐的酯,所述酸和/或酐更优选选自对应于以下的酸和/或酐:(甲基)丙烯酸、马来酸(酐)和富马酸(酐)、衣康酸/酐、四氢邻苯二甲酸/酐,更优选(甲基)丙烯酸。

6. 权利要求1至5之一的树脂,特征在于所有的单体a1)、a2)、a3)以及任选地a5)和a6)全部地为(甲基)丙烯酸类烯键式不饱和单体。

7. 权利要求1至6之一的树脂,特征在于在所述树脂中的所述单体a3)的重量含量为15%至小于30%和优选15%至25%。

8. 制备根据权利要求1至7之一限定的树脂的方法,特征在于它包括至少一个所述单体混合物a)的聚合步骤i),优选经由自由基路线,其中a2)选自单体a2.1)或a2.2)。

9. 权利要求8的方法,特征在于它包括至少:所述单体混合物a)的所述聚合步骤i),优选经由自由基路线,所述单体混合物a)包括选自根据a2.2)定义的单体的单体a2);和将所述前体基团化学改性成带有碳酸酯环的基团的另外的步骤ii),如根据a2.2)和权利要求1限定地。

10. 权利要求8和9任一项的方法,特征在于它包括在溶剂介质中的所述单体混合物a)的聚合,所述单体混合物a)还以小的比例包括所述聚酯树脂、尤其是醇酸树脂、优选以相对于聚酯树脂+单体a)的总重量的小于30重量%的含量,其采用聚合和任选的接枝,优选自由基介导的。

11. 树脂在有机溶剂中的溶液,特征在于它包括至少50重量%、优选至少60重量%、更优选60重量%至95重量%、和甚至更优选68重量%至90重量%的根据权利要求1至7之一定义的树脂或者通过根据权利要求8至10之一定义的方法获得的树脂。

12. 权利要求11的溶液,特征在于所述有机溶剂选自:酮,尤其是丙酮、丁酮、甲基乙基酮、甲基戊基酮、甲基异丁基酮、环己酮;乙酸酯和丙酸酯,尤其是乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、乙酸戊酯、3-乙氧基丙酸乙酯;二羧酸和甲醇、乙醇、(异)丙醇或(异)丁醇的酯;芳族溶剂,例如具有分别为180-215°C和150-180°C的沸点范围的重或轻石油馏分、甲苯、二甲苯和其异构体;脂肪族溶剂例如异佛尔酮或庚烷;醇,尤其是乙二醇(EG)、丙二醇(PG)、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇和其相应的异构体或甘油;二醇醚,尤其是2-丁氧基乙醇、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚、丙二醇正丁基醚、丙二醇正丙基醚、一缩二丙二醇正丁基醚;具有杂原子的溶剂,尤其是二甲亚砜(DMSO)、N-乙基吡咯烷酮(NEP)、四氢呋喃(THF);或在相互相容的情况下(在室温下没有分层的情况下)所述溶剂的二元和三元混合物。

13. 包括有机溶剂的可交联的组合物, 特征在于它包括至少一种根据权利要求1至7之一限定的树脂或通过权利要求8-10之一限定的方法获得的树脂, 和选自多胺的至少一种交联剂。

14. 权利要求13的组合物, 特征在于所述多胺具有至少2的官能度, 和所述多胺选自多胺单体和/或低聚物, 所述低聚物优选具有不超过1500、更优选不大于1000的数均质量Mn。

15. 权利要求13或14的组合物, 特征在于所述多胺带有伯或仲胺官能团, 且它选自脂肪族或者脂环族和任选地芳族结构的多胺。

16. 权利要求13至15之一的组合物, 特征在于所述多胺是C₁₂至C₅₄和优选C₁₂至C₂₂脂肪多胺和/或基于聚醚的多胺和/或基于聚亚烷基亚胺的多胺和/或基于丙烯酸类低聚物的多胺, 对于所述基于聚醚、聚亚烷基亚胺或丙烯酸类低聚物的多胺, Mn小于1000。

17. 权利要求13至15之一的组合物, 特征在于所述多胺是由带有伯或仲胺官能团的丙烯酸类单体的共聚得到的丙烯酸类低聚物。

18. 权利要求13至17之一的组合物, 特征在于所述组合物是具有单组分(1k)性质的组合物, 其中所述多胺用封端剂封端。

19. 权利要求13至18之一的组合物, 特征在于根据权利要求1-7之一定义的或者通过根据权利要求8-10之一定义的方法获得的所述树脂和所述多胺交联剂的固含量大于20重量%, 优选60至85重量%, 和更优选65重量%至85重量%。

20. 权利要求13至19之一的组合物, 特征在于它是涂料组合物, 尤其是用于保护性涂料。

21. 权利要求13至20之一的组合物, 特征在于它具有小于420g/1的VOC(挥发性有机化合物)含量。

22. 至少一种权利要求1-7之一定义的或者通过根据权利要求8-10之一定义的方法获得的树脂的用途, 特征在于它用于制备在不使用任何异氰酸酯的情况下交联的聚氨酯。

23. 权利要求21的用途, 特征在于它们是涂料, 优先用于选自以下基材的涂料: 金属, 木材、包括附聚物, 纸板, 混凝土, 陶瓷, 玻璃, 塑料或复合材料。

24. 交联的聚氨酯, 特征在于它由根据权利要求1-7之一定义的或者通过根据权利要求8-10之一定义的方法获得的树脂得到, 或者由根据权利要求13至21之一限定的可交联的组合物得到。

带有环状碳酸酯基团的树脂和具有低的 VOC 含量的所述树 脂的可交联组合物

[0001] 本发明涉及带有环状碳酸酯基团的特定树脂、尤其是丙烯酸类树脂，涉及制备方法，和涉及包含所述树脂的可交联的组合物、尤其是涂层（涂料）组合物，其用于不使用任何异氰酸酯而制备交联的聚氨酯，所述组合物具有高的固含量和低的挥发性有机化合物 VOC 含量。

[0002] 更具体地，本发明涉及由反应性的但是不含异氰酸酯的双组分体系（two-pack system）制备交联的聚氨酯（PU），所述双组分体系基于在有机溶剂介质中的本发明的树脂（也将使用术语“基于溶剂的”）并且使用多胺作为替代的交联剂。

[0003] 一般来说，如何在有机溶剂中使用多元醇树脂通过与多异氰酸酯的反应由双组分体系获得交联的聚氨酯是公知的。更具体地，已知丙烯酸类多元醇的较好的性能品质，特别是对于老化方面，它们对于涂料应用是优选的。这些多元醇是包括羟烷基丙烯酸酯单体例如（甲基）丙烯酸羟乙酯（HE(M)A）或（甲基）丙烯酸羟丙酯的丙烯酸类单体混合物的共聚物。

[0004] 这些现有技术体系的重要缺陷与以下事实相关：异氰酸酯（多异氰酸酯）作为用于基于丙烯酸类多元醇树脂的这些交联的聚氨酯双组分体系的交联剂是必要的。但是，该使用通常在对人类健康和环境的毒性、安全性和伤害方面带来了问题，这些问题对于它们的处理施加了重大的限制，其因此变得越来越复杂和昂贵。已知它们的毒性和它们也是对环境毒性和有害的起始材料制备，例如由光气制备，释放也对环境有害的氢氯酸，基于使用异氰酸酯的化学需要用对人类和环境更加友好的且尊重环境和人类健康的解决方案代替，例如由容许其的新型起始材料的可持续开发。

[0005] 此外，除了健康和环境问题，使用多元醇 - 异氰酸酯可交联体系对于多元醇树脂的固有（内在，intrinsic）水分是敏感的，所述多元醇树脂在使用之前需要以控制的水分含量进行干燥，以考虑用于抵偿由该水分含量的异氰酸酯消耗的任何过量的异氰酸酯。

[0006] 接下来，在施用基于这样的含异氰酸酯的体系的涂层的过程中的温度和环境湿度条件是气候条件所施加的，其对于所述系统是外部的且是不可控制的。其效果是通过环境湿度控制异氰酸酯的消耗、以及因此控制获得的涂层的最终结构（交联密度）和与该结构相关的最终性能品质的困难性和不可能性。为了弥补所述消耗，可设想过量的异氰酸酯，但是采用异氰酸酯的总消耗（overconsumption），所述异氰酸酯在以副反应（脱羧和形成多胺，其转化为聚脲）被环境湿气消耗之前在体系中可保持为游离的（自由的，free）一定时间，其可影响最终涂层的结构和性能品质。尤其是，CO₂ 的放出导致在最终涂层中形成气泡（缺陷），特别是在厚涂层的情况下。在这些涂层中异氰酸酯的其它缺点是它们对成本价格的高度影响。

[0007] 新型的双组分体系是现有技术已知的，其不使用多异氰酸酯（称为 NIPU：非 - 异氰酸酯 PU），用于代替基于多元醇 - 多异氰酸酯的 PU 体系。它们基于带有环状碳酸酯基团的树脂，其是可使用多胺交联的。

[0008] 更具体地，BE 1009543 描述了基于碳酸酯官能化的丙烯酸类树脂的体系，其使用

伯多胺交联用于透明的涂层应用。

[0009] EP 0394786 描述了基于由如下构成的组合物的体系：碳酸酯官能化的共聚物、封端的（受阻的，blocked）多胺、催化剂和 / 或其它添加剂。

[0010] WO 2011/035982 描述了基于具有用于以多胺交联的碳酸酯官能团的水分散性的丙烯酸类树脂的体系，合成在溶剂介质中进行，其用于在粘合剂、胶粘剂（乳香，mastics）和涂料中的应用且尤其是用于防腐蚀保护。该体系的非常好的耐化学性和其没有水敏感性一起构成它的主要优点。

[0011] 虽然这样的体系使得原则上可不使用多异氰酸酯而获得聚氨酯 (PU)，但是除了所提及的那些之外，还需要克服几个另外的问题。尤其是，在溶剂介质中，带有环状碳酸酯官能团的丙烯酸类树脂与等价的羟基化树脂（对于相同质量含量的带有相应的官能团的单体）相比具有高得多的粘度，这意味着对于相同的摩尔含量（或者相同的表示为当量 mg KOH/g 的指数）来说显著更高的粘度。其结果是为了能够保持恒定和合适的粘度，限制可交联组合物中的固含量，所述粘度是对于涂料应用的重要参数。

[0012] 在关于减少 VOC 的规章变得越来越严格时，现有技术中已知没有满足该问题的解决方案。因此，需要新的碳酸酯官能化的树脂，尤其是丙烯酸类树脂，其容许形成具有低的 VOC 含量和具有高的固含量以及适于在有机溶剂介质中的涂料应用的粘度的涂料且尤其是油漆或清漆。

[0013] 因此，问题首先在于找到特定选择的不需要使用异氰酸酯的、带有环状碳酸酯基团的树脂，其具有充分降低的在有机溶剂介质中的粘度，以容许以多胺作为交联剂的室温可交联的（优选 -20 至 25°C）的特定的双组分体系，其取决于应用具有对于沸点小于 250°C 的化合物的低的 VOC 含量（优选小于 420g/l）和高的固含量，而不影响用于在溶剂介质中可交联的涂料的应用中的目标粘度。作为目标的该特定体系应该是新型的聚氨酯双组分体系，其是在不使用任何异氰酸酯的情况下可交联的，并且结果和由于降低的 VOC 含量，它应该对于环境和健康是友好的，并且尤其是应该对于树脂的固有湿气或在施用涂料的过程中的环境湿气是不敏感的且应该对于由此获得的聚氨酯涂层来说具有这样的性能品质，所述性能品质至少是不受影响的（不受显著地影响的）或与现有技术的可比较的多元醇 - 多异氰酸酯体系的那些类似（如果不相同的话）。

[0014] 更具体地，本发明通过特别地选择单体的组成和所述树脂的特定结构，容许获得的树脂的溶液的粘度相对于标准的现有技术多元醇树脂而言降低。

[0015] 使得可克服现有技术的所述缺点的本发明的特定树脂基于使用特定的单体混合物，其使得可改善树脂在用于最终应用的有机溶剂中的溶解度并且由此降低最终配制物中的 VOC 含量。该特定混合物用于通过所述单体混合物的聚合制备新型树脂，所述单体混合物根据具体的选择也可以小的比例包括聚酯树脂、尤其是基于脂肪酸的聚酯树脂、例如醇酸树脂。

[0016] 因此，本发明的可交联体系涉及在最终配制物中具有低的 VOC 含量和高的固含量的体系，其对涂料的施用条件没有任何影响，尤其是以高的固含量，粘度保持不受影响（恒定）。

[0017] 在与根据本发明的新型体系相关的主要优点中，可提及如下：

[0018] - 制造 PU 涂层，其具有该类型的涂层所固有的性质，不使用异氰酸酯，且具有改

善的卫生和安全条件以及具有对环境的尊敬,且至少不对所述涂层的必要性能品质有任何(显著)的影响,或保持与现有技术的可比较的多元醇-多异氰酸酯体系的那些类似的(如果不相同的话)性能品质,

[0019] - 在室温(其可优选为-20至25°C)下交联,无需加热,节约能量,并且尤其是不用催化剂的交联,更具体地在不存在任何基于重金属的催化剂的情况下交联,如对于标准的基于异氰酸酯的PU的情况那样,

[0020] - 配制具有高的固含量的涂料,尤其是油漆或清漆,其符合对VOC的实施的规章和趋势,

[0021] - 可组合第二交联剂,所述第二交联剂对于在多胺的胺官能团和本发明的所述树脂带有的碳酸酯环(通过开环)之间的交联反应过程中形成的氨基甲酸酯基团的β位产生的羟基官能团为反应性的,且由此可以混杂体系提高交联密度,例如通过与酐或封端的(受阻的)硅烷或三聚氰胺型的另外的交联剂的反应,

[0022] - 可使用生物来源的多胺、尤其是脂肪族多胺作为交联剂,并且由此可增加配制物中可再生碳的含量(量),且可改善产物的生命周期(life cycle),

[0023] - 可减少配制物的总成本,

[0024] - 获得的涂层膜的快速干燥和良好性质的保持,尽管有低的VOC含量,所述低的VOC含量对于现有技术的已知体系而言通常不利于这样的折衷,

[0025] - 良好的应用性能品质和尤其是,在耐久性(包括在腐蚀方面)、硬度/柔性折衷、对基材的粘合性、耐化学性和耐热性方面。

[0026] 在本发明中,术语“低的VOC含量”是指挥发性有机化合物的减少的存在,尤其是所述挥发性有机化合物具有低于250°C的沸点(b.p.)和小于420g/l的含量。

[0027] 本发明的第一主题涉及所述特定的带有环状碳酸酯基团的树脂。

[0028] 接下来,本发明涵盖制备根据本发明的所述树脂的方法,所述树脂例如由所述特定的单体混合物的聚合直接得到的树脂,或者通过在聚酯树脂的存在下通过所述混合物的聚合而改性的该聚酯树脂。

[0029] 本发明的另一主题是所述树脂在有机溶剂介质中的溶液。

[0030] 本发明的重要主题涉及含有所述树脂和多胺交联剂的可交联组合物,和更特别地涂料组合物。

[0031] 本发明的另一主题涉及将所述树脂用于不使用异氰酸酯的可交联的聚氨酯组合物的用途。

[0032] 最后,本发明涵盖由根据本发明的所述树脂或者可交联组合物得到的交联的聚氨酯。

[0033] 因此,本发明的第一主题涉及可溶于溶剂介质中的树脂,其中术语“可溶于溶剂介质中”是指所述树脂可溶解于至少一种有机溶剂中,其隐含是指所述树脂不是交联的(既不是不可溶的也不是不可熔的)且因此间接地为线型和/或支化结构,带有环状碳酸酯端基和/或侧基,尤其是具有至少2的相应官能度,且该树脂是基于单体混合物a)的低聚物和/或聚合物,即聚合产物,其中“基于”是指其得自,所述单体混合物a)包括:

[0034] a1) 至少一种烯键式(烯属)不饱和单体,其选自源自C₁至C₁₈和优选C₁至C₁₂脂肪族醇的(甲基)丙烯酸酯,

[0035] a2) 至少一种如下定义的烯键式不饱和单体 a2. 1) 或 a2. 2) :

[0036] -a2. 1) 带有(甲基)丙烯酸类、乙烯基或者烯丙型的烯键式不饱和度(不饱和基团), 优选(甲基)丙烯酸类, 且(还)带有至少一个(至少一种)环状碳酸酯基团

[0037] -a2. 2) 带有烯键式不饱和度(不饱和基团), 优选(甲基)丙烯酸类、乙烯基或者烯丙型的, 更优选(甲基)丙烯酸类, 且还带有反应性基团, 所述反应性基团是环状碳酸酯基团的“前体”, 和其中所述前体基团通过对在所述低聚物或聚合物(最终转化的)的产生之前由此得到的低聚物或聚合物的后改性而化学转化为碳酸酯环最终基团或者含有碳酸酯环的基团, 所述单体 a2. 2) 选自:

[0038] -a2. 2. 1) : C₁ 或 C₂ 和优选 C₁ 烷基(甲基)丙烯酸酯, 其中所述低聚物或聚合物的所述酯基团与带有碳酸酯环的醇进行后酯交换(在聚合之后), 或

[0039] -a2. 2. 2) : 烯键式不饱和的羧酸或酐, 其中所述低聚物或聚合物的酸或酐基团与带有碳酸酯环的醇进行后酯化, 或者

[0040] -a2. 2. 3) : 烯键式不饱和的环氧化物, 其中所述低聚物或聚合物的环氧基团通过与 CO₂ 的后反应而转化成碳酸酯环,

[0041] a3) 至少一种烯键式不饱和单体 a3. 1) 和 / 或 a3. 2), 其优选为(甲基)丙烯酸类的, 如下定义:

[0042] -a3. 1) 包括至少一个脂环族结构或一个具有 5 或 6 个原子的杂环结构, 其中杂原子是 O、N 或 S, 所述脂环族结构优选在环上任选地取代的 C₅、C₆ 或 C₁₀ 脂环族结构, 更优选选自: 降冰片基, 异冰片基, 异佛尔基(isophoryl), 环己基、尤其是取代的环己基例如叔丁基环己基、3, 3, 5-三甲基环己基, 二环戊二烯基, 十氢萘基, 和更特别地选自降冰片基, 异冰片基, 异佛尔基, 取代的环己基例如叔丁基环己基、3, 3, 5-三甲基环己基, 二环戊二烯基或十氢萘基

[0043] -a3. 2) 包括至少一种支化的脂肪族结构, 其含有至少 4 个和至多 18 个碳原子, 具有至少一个季碳, 其中术语“季碳”在本情况中是指通过单键键合至 4 个碳原子的碳原子, 优选选自(甲基)丙烯酸叔丁酯和 / 或 2, 2-二甲基辛酸缩水甘油基酯(甲基)丙烯酸酯或新癸酸缩水甘油基酯(甲基)丙烯酸酯(以名称 Cardura® E10(甲基)丙烯酸酯已知)、支化的叔羧酸(versatic acid)的乙烯基酯(其尤其是含有包括季原子在内的 9 或 10 个碳原子, 以名称 VeoVa 9 和 10 已知), 其中根据 a3. 2) 的单体与 a1) 不同, 更优选 a3. 2) 是(甲基)丙烯酸叔丁酯和 / 或 2, 2-二甲基辛酸缩水甘油基酯(甲基)丙烯酸酯和 / 或新癸酸缩水甘油基酯(甲基)丙烯酸酯,

[0044] 所述单体 a3) 更优选是根据 a3. 1) 的单体

[0045] a4) 任选地, 至少一种芳族乙烯基单体

[0046] a5) 任选地, 至少一种烯键式不饱和单体, 优选(甲基)丙烯酸类, 其带有至少一个羧基, 所述羧基是所述低聚物或聚合物的最终基团, 且由此(通过 a5)的定义)所述羧基不用作根据 a2. 2. 2) 的定义的带有碳酸酯环的基团的前体。

[0047] 根据本发明的一种具体的选择, 所述单体混合物 a) 还包括, 即除了 a1)、a2)、a3) 以及任选地 a4) 和任选地 a5) 之外, 至少一种烯键式不饱和单体 a6), 优选(甲基)丙烯酸类, 其带有至少一个选自以下的官能团: 酰胺, 乙酰乙酰氧基, 封端或未封端的(受阻或非受阻的)硅烷, 脲基, 磷酸酯(盐)(磷酸根), 次磷酸酯(盐)(磷酸根), 次次磷酸酯(盐)(次

磷酸根), 磺酸盐(酯)(磺酸根), 噻唑啉, 环氧, 羟基, 这最后两个基团是所述低聚物或聚合物的最终基团。

[0048] 根据另一更具体的选择, 如上定义的所述单体混合物 a) 还包括, 即除了 a1)、a2)、a3) 以及任选地 a4) 和任选地 a5) 和任选地 a6) 之外且以小的重量比例, 至少一种聚酯树脂, 优选基于脂肪酸的聚酯树脂, 尤其是醇酸树脂, 且其因此可为用所述单体混合物 a) 化学改性的、尤其是接枝的, 优选所述聚酯树脂、尤其是醇酸树脂以相对于所述单体 a) + 所述聚酯树脂的全部的小于 30 重量% 的比例存在。因此, 根据该具体的选择, 所述单体混合物 a) 包括如上定义的所述聚酯树脂和单体 a1) 至 a3)、任选地以及一种或多种任选的单体 a4) 至 a6), 且结果得到基于所述聚酯树脂和所述单体的相应树脂, 其包括使用所述混合物 a) 的所述单体至少部分接枝的聚酯树脂。

[0049] 取决于所述聚酯树脂、尤其是醇酸树脂的类型, 该聚酯树脂、尤其是醇酸树脂的小的比例可为小于 20% 和更具体地小于 10%。

[0050] 根据优选的具体选择, 单体 a3) 的含量为 15 重量% 至小于 30 重量%, 和优选 15 重量% 至 25 重量%, 相对于所述树脂的总重量。

[0051] 特别优选的根据本发明限定的树脂是其中所有的如上定义的单体 a1)、a2)、a3) 以及任选地 a5) 和 a6) 全部地是(甲基)丙烯酸类烯键式不饱和单体的树脂。

[0052] 根据另一具体的选择, 所述单体混合物 a) 和因此由其获得的所述树脂不含有任何单体 a4)、a5) 和 a6)。

[0053] 根据本发明的树脂的环状碳酸酯基团的含量以 mmol/g 表示可为至少 0.35(其相当于约 20 的羟值 I_{OH} , 以 mg KOH/g 干树脂表示) 和优选 0.85 至 3.50(48 至 202mg KOH/g 干树脂的 I_{OH} 等量)。

[0054] 根据本发明的树脂的更具体的定义, 所述单体 a2.1) 可为包括(或者带有)环状碳酸酯基团的一元醇、优选甘油碳酸酯与烯键式不饱和的羧酸和/或酐的酯, 更优选所述酸和/或酐选自对应于如下的酸和/或酐:(甲基)丙烯酸、马来酸(酐)和富马酸(酐)、衣康酸/酐、四氢邻苯二甲酸/酐, 更优选(甲基)丙烯酸。作为包括或带有合适的环状碳酸酯的醇, 可提及甘油基碳酸酯、三羟甲基丙烷、山梨醇或季戊四醇碳酸酯, 和优选甘油基碳酸酯。单体 a2.1) 也可为烯丙型的单体, 和这样, 可提及的实例是甘油基碳酸酯烯丙基醚。它也可为乙烯基单体, 例如 4-乙烯基-1,3-二氧戊环酮。

[0055] 单体 a2.1) 中的优选单体之一是甘油基碳酸酯(甲基)丙烯酸酯。该单体可例如根据 US 7414147 的实施例 1 中所述的过程以高纯度制备。

[0056] 在适合于源自所述混合物 a) 的单体 a2.2.1) 的 C₁ 和 C₂ 酯基团的酯交换或适合于所述混合物 a) 的单体 a2.2.2) 的酐/酸基团的酯化的带有碳酸酯基团的醇中, 可提及甘油基碳酸酯, 三羟甲基丙烷碳酸酯, 山梨醇碳酸酯或季戊四醇碳酸酯, 和优选甘油基碳酸酯。

[0057] 单体 a2.2.2) 尤其是选自(甲基)丙烯酸, 马来酸(酐)和富马酸(酐), 衣康酸/酐, 四氢邻苯二甲酸/酐, 更优选(甲基)丙烯酸。

[0058] 在适合于它们的环氧基后转化成环状碳酸酯的所述混合物 a) 的环氧化物单体 a2.2.3) 中, 可提及的所有带有环氧官能团的丙烯酸类或乙烯基或者烯丙型的单体。作为环氧化的丙烯酸类单体的具体实例, 可提及(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(MAGLY)、环氧化的二环戊二烯甲基丙烯酸酯, 和作为烯丙型的单体, 可提及缩水甘油基烯丙基醚。

[0059] 作为合适的乙烯基芳族单体 a4) 的实例,可提及苯乙烯和乙烯基甲苯(邻-、间-、对-)。

[0060] 作为合适的单体 a5) 的实例,可提及(甲基)丙烯酸,马来酸(酐)和富马酸(酐),衣康酸/酐,四氢邻苯二甲酸/酐,更优选(甲基)丙烯酸。在 a5) 的情况下,相对于用作环状碳酸酯的前体基团的载体的单体 a2. 2. 2) 而言存在区别,因为在后者的情况下,酸或酐基团在最终的树脂中保持为游离的。这些酸/酐基团的存在和含量将取决于预期的应用和性能品质,例如取决于对经由酸/酐类型与环氧基类型的交联剂的额外反应的额外交联的需要或相反,或者对在水性介质中所述最终树脂的分散性的需要。

[0061] 最后,作为单体 a6) 的合适的实例,按照官能团可提及以下:

[0062] - 酰胺:丙烯酰胺,N-羟甲基丙烯酰胺,异丁氧基甲基丙烯酰胺,N-丁氧基甲基丙烯酰胺,

[0063] -乙酰乙酰氧基:乙基乙酰乙酰氧基(甲基)丙烯酸酯,乙酰乙酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯,

[0064] -硅烷:(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,(甲基)丙烯酰氧基丙基三异丙氧基硅烷,(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷,乙烯基甲基二甲氧基硅烷,

[0065] -脲基:脲基(甲基)丙烯酸酯、例如由 Arkema 出售的 Norsocryl® 102 或 Norsocryl® 104,(甲基)丙烯酰胺基乙基亚乙基脲例如由 Rhodia 出售的 Sipomer® WAM II 或烯丙基脲基单体例如由 Rhodia 出售的 Sipomer® WAM,

[0066] -磷酸酯(盐):聚乙二醇(PEG)酯磷酸酯(甲基)丙烯酸酯(与 PEG 单(甲基)丙烯酸酯的磷酸单酯)或(甲基)丙烯酸羟烷基酯的磷酸单酯或磷酸酯烯丙基醚单体(与烯丙型醇的磷酸单酯)或与乙烯基醇的磷酸单酯,

[0067] -次膦酸酯(盐):(甲基)丙烯酸羟烷基酯与次膦酸的甲基丙烯酸类的酯,

[0068] -膦酸酯(盐):(甲基)丙烯酸羟烷基酯与膦酸的甲基丙烯酸类的酯,

[0069] -磺酸盐(酯):2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠,3-(烯丙基氧基)-2-羟基丙烷磺酸钠(Sipomer® COPS-1,由 Rhodia 出售),乙烯基磺酸钠,

[0070] -环氧基(相对于 a2. 2. 3 具有区别):环氧官能团没有转化成碳酸酯):(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(MAGLY)或环氧化的二环戊二烯基甲基丙烯酸酯,缩水甘油基烯丙基醚。树脂中的这样的游离的环氧基的优点是采用相同的多胺交联剂的经由氨基甲酸酯键(多胺的胺-碳酸酯)和胺-环氧(多胺胺)的双重交联体系的可能性。通过双重交联反应可交联的这样的双组分(2k)体系是也被本发明涵盖的特定体系,

[0071] -羟基:(甲基)丙烯酸羟烷基酯,其中所述烷基优选是乙基/丙基或丁基。这种存在游离的 OH 官能团的优点与经由三聚氰胺或硅烷的另外的交联的可能性相关。

[0072] 更优选地,单体 a6) 带有选自以下的官能团:乙酰乙酰氧基,封端的(受阻的)硅烷,脲基,磷酸酯(盐),次膦酸酯(盐),膦酸酯(盐),环氧或羟基。

[0073] 通常,选择各种单体 a5) 和 a6) 使得它们的各官能团不能一起反应,包括如下情况:其中存在若干单体 a6),但是具有不同的官能团,所述不同的官能团不相互反应,且通

常不与单体 a2) 的基团反应。

[0074] 在其中使用文化结构的单体作为单体 a1) 的情况下,它们不同于任选地使用的根据 a3. 2) 定义的单体。

[0075] 根据本发明,清楚的是根据本发明的所述树脂通过如上定义的所述单体混合物 a) 的聚合反应获得,尤其是经由在有机溶剂介质中的溶液中的自由基路线。

[0076] 关于通过 GPC 测得的数均分子质量 Mn(其以在 THF 中的聚苯乙烯当量表示),它们对于 Mn 可为 500 至 5000 和优选 500 至 4000。更具体地,本发明的树脂的 Mn 可为 500 至 4000 和更优选 500 至 3000,且当所述聚酯树脂、尤其是醇酸树脂根据具体的选择存在于所述单体混合物 a) 中以制备根据本发明的相应树脂时,所述聚酯树脂、尤其是醇酸树脂的 Mn 可为 500 至 2000 和更优选 750 至 1500。

[0077] 本发明的第二主题涵盖制备根据本发明的如上定义的树脂的方法,其包括至少一个单体混合物 a) 的聚合步骤 i), 优选经由自由基路线,其中 a2) 选自如上定义的单体 a2. 1) 或 a2. 2)。

[0078] 根据更具体的模式,所述用于制备树脂的方法包括:至少一个所述单体混合物 a) 的聚合步骤 i), 优选经由自由基路线,所述单体混合物 a) 包括选自根据 a2. 2) 限定的单体的单体 a2); 和另外的将所述前体基团化学改性成带有碳酸酯环的基团的步骤 ii), 如以上在 a2. 2) 中限定地。

[0079] 接下来,根据本发明的所述方法的另一具体选择,所述方法可包括在溶剂介质中的所述单体混合物 a) 的聚合,所述单体混合物 a) 还包括(即除了 a1)、a2) 和 a3) 以及任选地选自 a4)、a5) 或 a6) 的至少一种之外) 以小的比例的所述聚酯树脂,尤其是醇酸树脂,优选以相对于聚酯树脂 + 单体 a) 的总重量的小于 30 重量% 的含量,其采用聚合和任选的接枝,优选自由基介导的。这意味着表征根据该具体选择的所述方法的是以下事实:所述单体混合物 a) 还包括少量的所述聚酯树脂。术语“接枝”在这里更具体地是指通过如下的接枝:所述聚酯树脂、尤其是醇酸树脂和混合物 a) 的所述单体(即单体 a1)、a2)、a3), 以及任选地单体 a4)、a5) 或 a6) 的至少一种) 之间的共价键合;所述混合物 a) 的单体的共聚,更特别地与所述聚酯树脂的任选的烯键式不饱和度(不饱和基团),对于醇酸树脂尤其是如此;或接枝到所述聚酯结构的不稳定的氢上。

[0080] 在所述混合物 a) 中存在带有含有环状碳酸酯的所述基团的前体基团的单体 a2. 2) 的情况下,所述方法还包括将所述前体基团后改性成环状碳酸酯最终基团的步骤,如以上对于本发明的树脂和对于单体 a2. 2. 1)、a2. 2. 2) 和 a2. 2. 3) 定义地。

[0081] 本发明的所述树脂的每个链的环状碳酸酯基团的数均官能度为至少 2。

[0082] 本发明的另一主题是树脂在有机溶剂中的溶液,该溶液包括至少 50 重量%、优选至少 60 重量%、更优选 60 重量% 至 95 重量%、和甚至更优选 68 重量% 至 90 重量% 的如以上根据本发明定义的所述树脂或通过如根据本发明以上定义的方法获得的树脂。

[0083] 根据在所述溶液中的具体选择,所述有机溶剂选自:酮,尤其是丙酮、丁酮、甲基乙基酮、甲基戊基酮、甲基异丁基酮、环己酮;乙酸酯和丙酸酯,尤其是乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、乙酸戊酯、3-乙氧基丙酸乙酯;二羧酸例如己二酸、戊二酸和丁二酸和甲醇、乙醇、(异)丙醇或(异)丁醇的酯;芳族溶剂,例如具有分别为 180-215°C 和 150-180°C 的沸点范围的重或轻石油馏分、甲苯和二甲苯及其异构体;脂肪族溶剂,例如异佛尔酮或

庚烷；醇，尤其是乙二醇(EG)、丙二醇(PG)、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇及其相应的异构体或甘油；二醇醚，尤其是2-丁氧基乙醇(丁基溶纤剂)、丙二醇甲基醚乙酸酯(Dowanol® PMA)、丙二醇甲基醚(Dowanol® PM)、丙二醇正丁基醚(Dowanol® PnB)、丙二醇正丙基醚(Dowanol® DPM)、一缩二丙二醇正丁基醚(Dowanol® DPnB)；具有杂原子的溶剂，尤其是二甲亚砜(DMSO)、N-乙基吡咯烷酮(NEP)、四氢呋喃(THF)；或以上提及的所述溶剂的二元和三元混合物，条件是在所述溶剂之间有相容性。在2或3种溶剂之间的相容性是指在室温下在所用的比例不存在分层(对于二元和三元混合物分成至少两相)。

[0084] 本发明的另一主题涉及可交联的组合物，其包括有机溶剂和至少一种根据本发明如上定义的树脂或经由根据本发明如上定义的方法获得的树脂以及在交联过程中存在的选自多胺的至少一种交联剂。更具体地，该组合物包括所述多胺，所述多胺具有至少2的官能度，且所述多胺选自多胺单体和/或低聚物，优选所述低聚物具有不超过1500和更优选不大于1000的数均质量M_n。甚至更具体地，所述可交联的组合物含有如上定义的多胺，其带有伯或仲胺官能团且根据最终用途选自脂肪族或脂环族结构和任选地芳族结构的多胺。使所述多胺的官能度适合于本发明的所述树脂作为环状碳酸酯的官能度。当所述树脂具有2的官能度(数均)时，在这种情况下为了交联，所述多胺的官能度必须大于2。可使用多胺的混合物，在该情况下所考虑的官能度将是所述多胺的混合物的数均。根据更具体的选择，所述多胺是C₁₂至C₅₄和优选C₁₂至C₂₂脂肪多胺和/或是基于聚醚的多胺、例如Jeffamine®类型和/或基于聚亚烷基亚胺的多胺和/或基于丙烯酸类低聚物的多胺，其中对于所述基于聚醚、聚亚烷基亚胺或丙烯酸类低聚物的多胺，M_n小于1000。

[0085] 所述多胺是由带有伯或仲胺官能团的丙烯酸类单体和另外的丙烯酸类共聚单体的共聚得到的丙烯酸类低聚物。所述丙烯酸类单体或共聚单体具体地为甲基丙烯酸酯，以避免将导致交联的结构的迈克尔加成反应，否则如果所述单体是丙烯酸酯，所述胺官能团是封端的(受阻的形式)且与丙烯酸酯不是反应性的。所述低聚物可以封端的(受阻的形式)的胺官能团使用，另外所述官能团在所述低聚物的产生之后且取决于在应用过程中的需要解封端(解阻，unblocked)。

[0086] 尤其是，在必须表现得像单组分组合物(记作1k)一样(即在用于应用之前在室温下存储时是稳定的)可交联组合物的情况下，所述多胺可为用封端剂封端的形式并且可例如在将由其得到的膜干燥之后通过加热而去封端(deblock)。因此，所述多胺的胺基团可以封端基团的形式进行封端，所述封端基团例如醛亚胺、酮亚胺、噁唑烷、六氢嘧啶、四氢咪唑、及其混合物。

[0087] 在其中所述多胺未封端的情况下，所述可交联的组合物表现得像具有随着反应进行改变的体系的双组分(2k)组合物一样。因此，所述2k组合物在存储时是不稳定的，具有有限的开放时间，并且因此添加所述未封端形式的所述多胺必须恰好在应用和最终使用之前在应用的位置处原位进行。

[0088] 调节胺(伯或仲)基团与碳酸酯基团的比例使得没有过量的胺，其中比例可为至多1和优选为0.8至1。

[0089] 根据优选的选择，所述可交联的组合物具有大于20重量%、优选60重量%至85重量%、和更优选65重量%至85重量%的固含量，在根据本发明的如上定义的树脂或通过

如上定义的方法获得的树脂和所述多胺交联剂的基础上。根据本发明,这意味着该固含量表示可交联的树脂粘合剂(树脂+多胺交联剂)的含量。在组合物是清漆的情况下,该含量完美地对应于该清漆的固体的共同含量(总含量),其对应于可交联的粘合剂(树脂+交联剂)的含量。在油漆或者其它可交联的组合物的情况下和在存在其它固体例如填料、添加剂和/或颜料的情况下,真实的固含量对应于根据本发明的可交联的树脂粘合剂(树脂+多胺交联剂)的含量以及另外的其它添加剂和填料或颜料的含量,其可根据应用的类型而变化。但是,对应于本发明的可交联的树脂粘合剂(树脂+多胺交联剂)的固含量优选在大于组合物的 20 重量% 的范围内且更特别地为 60 重量% 至 85 重量%。

[0090] 根据甚至更优选的情况,根据本发明的可交联的组合物是涂料组合物,更特别地保护性涂料和更特别地防腐蚀涂料和甚至更特别地油漆或清漆。

[0091] 该类型的涂料可特别地用于保护性涂层应用,尤其是对于磨损和磨蚀和/或在苛刻的典型持续的外部气候条件下的密集使用具有高的耐受性的表面涂层(面漆),尤其是在以下应用领域中:建造(construction)和翻修(renovation),在铁路部门(高速列车、地铁列车、局部主干线列车),机动车辆,道路运输,船舶(海军),航空,农业机械,公共工程机器,风车,石油平台,容器,金属建筑,金属盔甲(加强料),建筑物或线圈中。

[0092] 本发明也涵盖使用至少一种如上定义的树脂或通过如根据本发明定义的方法获得的树脂用于制备不使用任何异氰酸酯而交联的聚氨酯的用途。该用途更特别地应用于涂层,优选应用于对于选自以下的基材的涂层:金属,木材(包括附聚物(aggregate)),纸板,混凝土,陶瓷,玻璃,塑料或复合材料。

[0093] 本发明涵盖的最终主题涉及交联的聚氨酯,其由如上定义的树脂或通过本发明的方法获得的树脂或由根据本发明如上描述的可交联的组合物得到。

[0094] 给出以下实施例作为本发明和其优点的说明,而不暗示对其范围的任何限制。

[0095] 实验部分

[0096] 1) 使用的起始材料:这些材料示于下表 1 中。

[0097] 表 1: 使用的起始材料

[0098]

产品化学名或商品名	在说明书至使用的缩写名称	供应商	在树脂组合物中的功能
苯乙烯	STY	Total	单体 a4)
丙烯酸丁酯	ABU	Arkema	单体 a1)
甲基丙烯酸甲酯	MAM	Arkema	单体 a1)
甘油基碳酸酯甲基丙烯酸酯*	GCM	-	单体 a2)
甲基丙烯酸异冰片酯	MAISOBOR	Evonik	单体 a3.1)
丙烯酸 2-羟乙基酯	HEA	BASF	标准树脂单体
Luperox® DI	DTBP	Arkema	自由基产生剂
Luperox® 26	TBPO	Arkema	自由基产生剂
Ektapro® EEP (3-乙氧基丙酸乙酯)	EEP	Aldrich	溶剂
乙酸丁酯	-	Brenntag	溶剂
乙二胺	EDA	Aldrich	交联剂 C)
Tolonate® HDT-LV2	-	Perstorp	用于标准树脂的异氰酸酯交联剂
TIB KAT 218 (二月桂酸二丁基锡)	DBTDL	TIB Chemicals	用于标准多元醇-异氰酸酯体系的催化剂

[0099] *GCM: 根据 US 7414147 的实施例 1, 其它名称 GCM: 亚丙基碳酸酯甲基丙烯酸酯

[0100] 2) 带有环状碳酸酯官能团的树脂的制备

[0101] 以下给出的实施例说明根据本发明的该制备并参照对比例。

[0102] 根据本发明的实施例 1

[0103] 将 3-乙氧基丙酸乙酯 (218g) 置于 2000mL 反应器中。在用氮气吹洗的同时, 使反应器达到 150°C。并行地, 将 148g 苯乙烯、124g 丙烯酸丁酯、9.8g 甲基丙烯酸甲酯、239g 亚丙基碳酸酯甲基丙烯酸酯 (或者甘油基碳酸酯甲基丙烯酸酯) 和 130g 甲基丙烯酸异冰片酯混合到一起。还制备二叔丁基过氧化物 DTBP (24.7g) 和过辛酸叔丁酯 TBPO (9.8g) 在 3-乙氧基丙酸乙酯 (47g) 中的溶液。然后在 7 小时 30 分钟的时期内将这两种制备物平行地引入反应器中, 在该时期始终将温度保持在 150°C, 同时用氮气吹洗。在这些添加的结尾, 将介质保持在相同的温度 1 小时, 然后冷却至室温。然后, 树脂的最终固含量为 70.1%, 且在 25°C 根据标准 ISO 3219 测量的其粘度为 12.5Pa·s (125P)。

[0104] 在本发明范围之外的对比例 2

[0105] 条件与实施例 1 中描述的那些相同, 除了单体混合物的组成如下表 2 所示地不同以外。

[0106] 获得的最终树脂具有 70.3% 的固含量和在 25°C 下 32.3Pa·s (323P) 的粘度。通过用 3-乙氧基丙酸乙酯稀释, 固含量可降低至 69.0%, 和测量的粘度为 31.2Pa·s (312P)。

[0107] 在本发明范围之外的对比例 3

[0108] 相对于根据本发明的实施例 1 的试验以保持恒定的共聚单体 STY/ABU/MAM 的比例 (参见表 2) 进行该试验。

[0109] 在本发明范围之外的对比例 4 和 5

[0110] 条件与实施例 1 中描述的那些相同,除了单体混合物的组成如下表 2 所示地不同以外。

[0111] 表 2: 制备的树脂的组成

[0112]

组成 (重量%)	实施例 1 本发明	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
STY	22.7	22.7	33.2	22.7	22.7
ABU	19.0	19.0	27.8	19.0	19.0

[0113]

MAM	1.5	21.5	2.2	35.4	35.4
GCM	36.8	36.8	36.8	-	22.9
MAISOBOR	20.0	-	-	-	-
HEA	-	-	-	22.9	-
AA	-	-	-	-	-
特性					
碳酸酯官能度 (mmol/g)**	2.0	2.0	2.0	2.0*	1.2
固含量(%)	70.1	70.3	69.5	68.7	69.3
粘度(Pa.s/P)	12.5/125	32.3/323	17.0/170	5.2/52	14.1/141
外观	透明	稍微浑浊	浑浊	透明	透明

[0114] *OH 官能度 (mmol/g)

[0115] ** 每 g 干树脂

[0116] 3) 制备 2k 可交联的组合物和交联

[0117] 3. 1) 使用的配制物: 参见下表 3

[0118] 表 3: 可交联的 2k 配制物的组成 (以 g 计) 和特性

[0119]

	清漆 1 (本发明)	清漆 2 (对比)	清漆 3 (对比)	清漆 4 (对比)	清漆 5 (对比)
树脂实施例 1	50	/	/	/	/
树脂实施例 2	/	50	/	/	/
树脂实施例 3	/	/	50	/	/
树脂实施例 4	/	/	/	50	/
树脂实施例 5	/	/	/	/	50
胺(乙二胺(EDA))	2.11	2.11	2.09	/	1.17
异氰酸酯(Tolonate HDT-LV2)	/	/	/	11.44	/
乙酸丁酯	9.5	14.3	12.2	11.8	13.0
催化剂(DBTDL 在乙酸丁酯中的 1%溶液)	/	/	/	1.37	/
粘度(mPa.s), CAP 1000 (3 号轴) T = 25°C (ISO 2884-1)	288	301	285	285	284
在 20°C 下根据 ISO 2811 的密度	1.04	1.03	1.04	1.05	1.05
%固含量 (ISO 3251)	60.4	56.1	57.3	61.4	55.8
VOC (g/l)	412	452	444	406	464

[0120] 3. 2) 用于制备配制物和用于交联的操作条件

[0121] 用于制备清漆配制物的通用过程如下：

[0122] 将如上制备的量的粘合剂（树脂和交联剂）倒入圆柱形容器中。然后将介质在室温（20–25°C）下（用 Dispermat® CV 机器）搅拌。然后将该混合物用乙酸丁酯稀释以获得 290+20mPa.s 的高梯度的粘度 (high-gradient viscosity) (粘度 CAP 1000, 3 号轴, T = 25°C)。然后使用 Barecoater 敷料器（速度 3 = 20mm/s）将清漆配制物施用至 QD46 型的钢载体，以获得 30–40 μm 的受控的干燥厚度。将如此施用的清漆在 23°C 的温度下在 50% 的受控的相对湿度 (RH) 下调节 (condition)。

[0123] 4) 用于表征树脂和获得的交联的涂层的性能品质的试验和方法（操作条件）

[0124] 4. 1) 测量基于溶剂的树脂的固含量（方法 ISO 3251）

[0125] 将 1g 树脂引入铝坩埚中并在其中恰当地铺展。然后将该坩埚置于处于 125°C 的炉中并干燥 1 小时。通过计算干质量与初始树脂的质量的比例获得固含量。

[0126] 4. 2) 测量粘度（标准 ISO 3219）

[0127] 使用 Brookfield LVDV-I+ 机器、S34 轴在 25°C 测量基于溶剂的树脂（在溶液中）的粘度。

[0128] 4. 3) 无尘干燥试验：根据方法 ISO 1517

[0129] 原则如下：使用校准的细玻璃珠（粒度测定法 125/250 μm），确定它们在那时和以后不再保持粘合至用油漆或清漆覆盖的载体的时刻。将用油漆或清漆覆盖的载体置于空调室中（50% RH/23°C）。在一定的时间之后，在该时间的结尾已经认为该涂层已经充分反

应,取一满铲的 (spatula-full) 玻璃珠 (约 0.5g) 并使用 10cm 长的小管将其倒入施用的油漆 (或清漆) 上。在 10 秒后,将载体倾斜 20°,并使用细刷除去玻璃珠。如果它们不保持粘合,那么认为油漆 (在施用之后) 在相应的干燥时间时是干燥“无尘”的。在相反的情况下,几分钟后再进行另外的试验诸如此类,直到没有珠子粘附至涂层的表面,以记录无尘干燥时间。

[0130] 4.4) 硬度试验 : 根据方法 ISO 1522

[0131] 这是 Persoz 硬度试验,其在 23°C 和 50% 相对湿度下进行。将清漆施用于 QD36 型钢 (Q-Panel) 上,然后在上述条件 (23°C 和 50% 相对湿度) 下放置 7 天的时间。在干燥 1 天、4 天和 7 天后进行测量。

[0132] 5) 交联的 2k 涂层 (清漆) 的性能品质

[0133] 应用性能品质在以下对比的表 4 中示出。

[0134] 表 4: 获得的 2k 涂层 (清漆) 的性能品质的总结

[0135]

	清漆 1 本发明	清漆 2 对比	清漆 3 对比	清漆 4 对比	清漆 5 对比
干膜厚度(μm)	35 ±1	35 ±1	34 ±1	39 ±1	35 ±1
无尘干燥	0h57	0h50	0h37	1h12	1h18
Persoz 硬度, 1 天	112	89	110	89	79
Persoz 硬度, 4 天	182	112	125	190	116
Persoz 硬度, 7 天	194	156	200	210	155