

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480028751.9

[51] Int. Cl.

C07C 229/28 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年3月25日

[11] 授权公告号 CN 100471833C

[22] 申请日 2004.9.27

[21] 申请号 200480028751.9

[30] 优先权

[32] 2003.10.3 [33] US [31] 10/678,782

[86] 国际申请 PCT/US2004/031563 2004.9.27

[87] 国际公布 WO2005/035482 英 2005.4.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.3

[73] 专利权人 拜尔材料科学有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·R·勒斯勒 E·P·斯奎勒

T·D·韦特 B·朗

[56] 参考文献

CN1267694A 2000.9.27

CN1362946A 2002.8.7

US5489704A 1996.2.6

审查员 王加松

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书3页 说明书9页

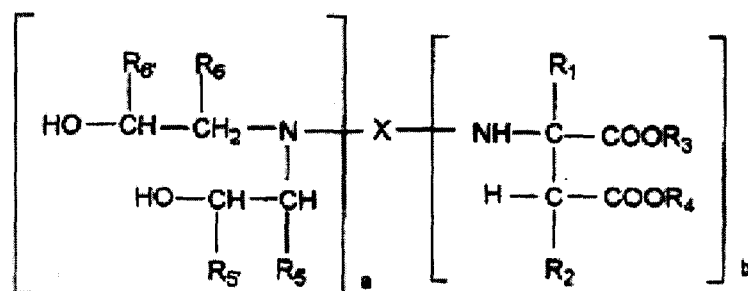
[54] 发明名称

天冬氨酸酯的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及新的天冬氨酸酯及其生产方法，以及这些单天冬氨酸酯或多天冬氨酸酯作为多异氰酸酯的活性组分在双组分聚氨酯涂料组合物和制备聚氨酯预聚物中的应用。

1.一种天冬氨酸酯，其通式为：



式中，

X表示二价的烃基，该烃基通过除去以下物质中的氨基来得到：1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氮甲基环己烷、4,4'-二氨基环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、六氢-2,4-和/或2,6-二氨基甲苯、C-单甲基-二氨基二环己基甲烷的异构体、3(4)-氨基-1-甲基环己胺、己二胺或2-甲基-5-戊二胺；

R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>相同或不同，表示甲基或氢，

R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>相同或不同，表示C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基，

R<sub>5</sub>表示氢，或R<sub>5</sub>与R<sub>5</sub>以及它们所连接的碳原子一起形成六元环烷基，所述环烷基被0-3个具有1-3个碳原子的烷基所取代，

R<sub>5</sub>表示选自以下的部分：i)C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基，所述烷基未被打断或被一个氧原子打断，ii)C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基，所述芳基未被取代或被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，以及iii)C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>环烷基，所述环烷基未被取代或被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，

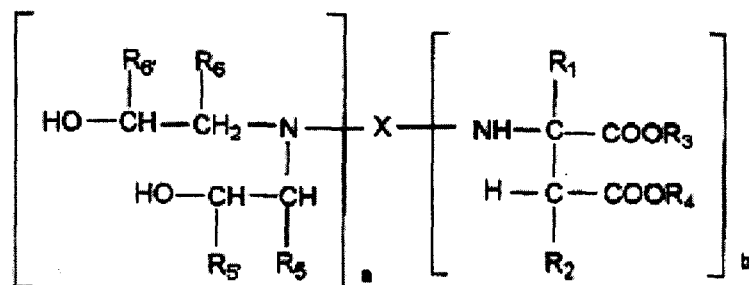
R<sub>6</sub>表示氢，或R<sub>6</sub>与R<sub>6</sub>以及它们所连接的碳原子一起形成六元环烷基，所述环烷基被0-3个具有1-3个碳原子的烷基取代，

R<sub>6</sub>表示选自以下的部分：i)C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基，所述烷基未被打断或被一个氧原子打断，ii)C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基，所述芳基未被取代或被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，以及iii)C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>环烷基，所述环烷基未被取代或被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，

前提是R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>是相同的，且R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>是相同的，以及

a和b表示从1到5的整数，前提是a和b之和为2-6。

2.一种具有如下通式的天冬氨酸酯的制备方法：



其中，

X表示二价的烃基，该烃基通过除去以下物质中的氨基来得到：1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷、4,4'-二氨基环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、六氢-2,4-和/或2,6-二氨基甲苯、C-单甲基-二氨基二环己基甲烷的异构体、3(4)-氨基甲基-1-甲基环己胺、己二胺或2-甲基-5-戊二胺；

R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>相同或不同，表示在温度等于或小于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团或氢，

R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>相同或不同，表示在温度等于或小于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团，

R<sub>5</sub>表示氢，或R<sub>5</sub>与R<sub>5</sub>以及它们所连接的碳原子一起形成六元环烷基，所述环烷基被0-3个具有1-3个碳原子的烷基所取代，

R<sub>5</sub>表示选自以下的部分：i)C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基，所述烷基未被打断或被一个氧原子打断，ii)C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基，所述芳基未被取代或被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，以及iii)C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>环烷基，所述环烷基未被取代或被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，

R<sub>6</sub>表示氢，或R<sub>6</sub>与R<sub>6</sub>以及它们所连接的碳原子一起形成六元环烷基，所述环烷基被0-3个具有1-3个碳原子的烷基取代，

R<sub>6</sub>表示选自以下的部分：i)C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基，所述烷基未被打断或被一个氧原子打断，ii)C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基，所述芳基未被取代或被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，以及iii)C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>环烷基，所述环烷基未被取代或被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，

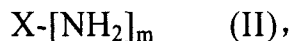
前提是R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>是相同的，且R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>是相同的，以及

a和b表示从1到5的整数，前提是a和b之和为2-6，

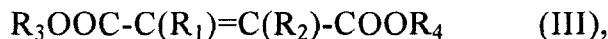
所述方法包括：

A)在0-100℃的温度下、在溶液中或在无溶剂的条件下、以组分a)中的伯氨基对组分b)中的C=C双键的当量比为1.1:1至3.0:1的比例进行反应，其中，

a)为符合通式(II)的单胺或多胺：



b)为符合通式(III)的化合物：



其中，X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>如上所定义，m表示2-6的整数，以及

B)将所得的产物与环氧化合物反应，所述环氧化合物选自烯化氧、环烯化氧和苯基缩水甘油醚。

3.一种双组分涂料组合物，其包含：作为粘合剂的

a)多异氰酸酯组分，和

b)异氰酸酯反应性组分，其含有

b1)权利要求1所述的天冬氨酸酯，

b2)任选的其它异氰酸酯反应性化合物，

其中，异氰酸酯基对异氰酸酯反应性基团的当量比为0.8:1至2.0:1。

## 天冬氨酸酯的制备方法

**技术领域**

本发明涉及一种新的天冬氨酸酯，一种由伯胺和马来酸酯制备所述天冬氨酸酯的方法，以及其作为多异氰酸酯的活性组分在双组分聚氨酯涂料组合物和制备聚氨酯预聚物中的应用。

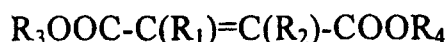
**背景技术**

含有多异氰酸酯组分与一种或多种异氰酸酯-活性组分组合作为粘合剂的双组分涂料组合物是已知的。它们适合制备坚硬、有弹性、耐磨、耐溶剂和耐候的高质量涂层。

双组分表面涂料工业已经开发出含有酯基的多元仲胺。它们特别适合与漆用多异氰酸酯组合作为粘合剂，用在低溶剂或无溶剂、高固体含量的涂料组合物中，因为它们能使涂层在较低的温度下得到快速固化。

这些仲多胺是多天冬氨酸酯，在例如美国专利5126170、5214086、5236741、5243012、5364955、5412056、5623045、5736604、6183870、6355829、6458293和6482333和公开的欧洲专利申请667362中有所描述。另外，含有醛亚胺基的天冬氨酸酯也是公知的(参见，美国专利5489704、5559204和5847195)。它们作为唯一异氰酸酯-活性组分或与其它异氰酸酯-活性组分混合在双组分涂料组合物中的应用也描述在上述有关专利中。

制备这些多天冬氨酸酯的方法是相应的多元伯胺与通式为



的马来酸酯或富马酸酯反应，生成多元仲胺，通式中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 是相同或不同的有机基团。由于空间(steric)、结构和电子效应，这些可与多异氰酸酯以可靠又简便的方式混合的仲氨基对异氰酸酯基的活性充分下降。

用来制备多天冬氨酸酯的反应是加入伯胺来活化乙烯基羰基化合物中的C-C双键，该反应在文献中有所描述(参见，Chem. Ber. 1946, 38, 83; Houben Weyl, Meth.d.Org. Chemie, 第11/1卷, 272 (1957); Usp.Chimii 1969, 38, 1933)。但

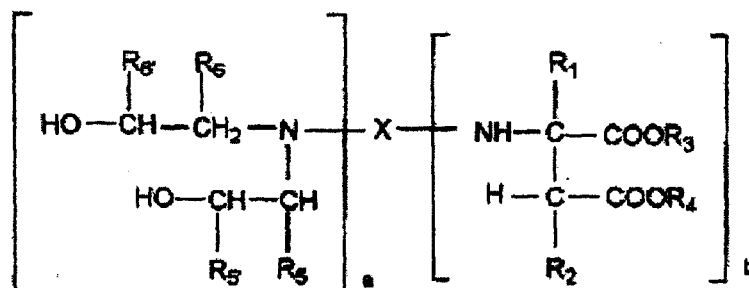
是，已经发现，在实际的合成过程中(例如，在60℃搅拌24小时)，该反应没有进行完全。实际的反应程度取决于多元伯胺的类型。因此，用1,6-己二胺反应一天后，转化程度(由游离的、未转化的马来酸酯和富马酸酯的浓度测量，其中马来酸酯在碱性催化剂存在下重排)为约90-93%。用具有空间位阻伯氨基的脂环族多胺即4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷反应一天后的转化程度仅为77%。只有在若干天后或在4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷的情况下若干月后才能转化完全或基本上转化完全。

在典型的工业生产中，反应进行十六小时，此时取决于所使用的胺，转化完成了75%—95%。“未完成的”材料装桶并储存，直至反应完全。这通常无论如何需要两周到六个月。

美国专利5821326描述了使用某种五元环芳族化合物作为催化剂来加快天冬氨酸酯的制备。

### 发明内容

本发明涉及一种新的通式如下的天冬氨酸酯：



其中，

X表示m价的有机残基，其通过从单胺或多胺中除去一个或多个伯氨基而得到，所述单胺或多胺具有与脂(环)族基连接的氨基，数均分子量为60-6000，所述单胺或多胺还可含有其它官能团，这些其它官能团是能与异氰酸酯基反应的或在最高为100℃的温度下对异氰酸酯基呈惰性的，

R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可相同或不同，表示氢或在温度等于或小于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团(都优选氢)，

R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>可相同或不同，表示在温度等于或小于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团(优选C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>基，最优选甲基或乙基)，

$R_5$ 表示氢，或 $R_5$ 与 $R_5$ 以及它们所连接的碳原子一起形成六元环烷基，所述环烷基被0-3个具有1-3个碳原子的烷基所取代，

$R_5$ 表示选自以下的部分：i) $C_1$ - $C_8$ 烷基，该基可以被一个氧原子打断，ii) $C_6$ - $C_{10}$ 芳基，该基可被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，以及iii) $C_6$ - $C_{12}$ 环烷基，该基可被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，

$R_6$ 表示氢，或 $R_6$ 与 $R_6$ 以及它们所连接的碳原子一起形成六元环烷基，所述环烷基被0-3个具有1-3个碳原子的烷基取代，

$R_6$ 表示选自以下的部分：i) $C_1$ - $C_8$ 烷基，该基可以被一个氧原子打断，ii) $C_6$ - $C_{10}$ 芳基，该基可被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，以及iii) $C_6$ - $C_{12}$ 环烷基，该基可被最多三个具有1-3个碳原子的烷基取代，

前提是 $R_5$ 和 $R_6$ 是相同的，且 $R_5$ 和 $R_6$ 是相同的，以及

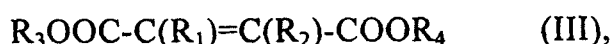
a和b表示从1到5的整数，前提是a和b之和为2-6。

本发明还涉及上述通式的天冬氨酸酯的制备方法，其包括：

A)0-100°C的温度下、在溶液中或在无溶剂的条件下、以组分a)中的伯氨基对组分b)中的C=C双键的当量比约为1.1:1至3.0:1的比例使a)和b)反应，其中，a)为符合通式(II)的单胺或多胺：



b)为符合通式(III)的化合物：



其中，X、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 如上所定义，m表示2-6的整数，以及

B)所得的产物与环氧化合物反应，该化合物选自烯化氧(alkylene oxide)、环烯化氧、氧化苯乙烯和缩水甘油醚。

本发明还涉及双组分涂料组合物，其含有作为粘合剂的a)和b)以及任意的表面涂料技术中已知的添加剂，其中

a)为多异氰酸酯组分

b)为异氰酸酯—活性组分，该组分含有

b1)符合通式(I)的化合物，和

b2)任选的其它异氰酸酯—活性化合物，

其中，异氰酸酯基对异氰酸酯—活性基团的当量比约为0.8:1至2:1。

最后，本发明还涉及含有脲、氨基甲酸酯(urethane)、脲基甲酸酯和/或缩二脲结构的预聚物，它们基于多异氰酸酯与本发明的天冬氨酸酯的反应产物，任选与一种或多种异氰酸酯—活性组分混合。

### 具体实施方式

可用在本发明中的多胺包括i)分子量为400至约10000、优选800至约6000的高分子量胺和ii)分子量低于400的低分子量胺。该分子量为数均分子量(Mn)，由端基分析(NH数)来确定。这些多胺的例子是氨基连接在脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族碳原子上的多胺。

合适的低分子量多胺原料化合物包括乙二胺、1,2-和1,3-丙二胺、2-甲基-1,2-丙二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,3-和1,4-丁二胺、1,3-和1,5-戊二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2,5-二甲基-2,5-己二胺、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1-氨基-3-氨基-3,5,5-三甲基-环己烷、2,4-和/或2,6-六氢甲苯二胺、2,4'-和/或4,4'-二氨基-二环己基甲烷、3,3'-二烷基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷(诸如3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷和3,3'-二乙基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷)、1,3-和/或1,4-环己二胺、1,3-双(甲氨基)-环己烷、1,8-对盖烷二胺、胼、脲氨基羧酸的酰胼、双酰胼、双氨基脲、苯二胺、2,4-和2,6-甲苯二胺、2,3-和3,4-甲苯二胺、2,4'-和/或4,4'-二氨基二苯基甲烷、由苯胺/甲醛缩合反应得到的高官能多亚苯基多亚甲基多胺(polyphenylene polymethylene polyamine)、N,N,N-三(2-氨基-乙基)-胺、胍、三聚氰胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、3,3'-二氨基-联苯胺、聚氧丙烯胺、聚氧乙烯胺、2,4-双-(4'-氨基苄基)苯胺和它们的混合物。

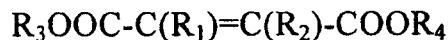
优选的多胺是1-氨基-3-氨基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二胺或IPDA)、双(4-氨基环己基)-甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、1,6-二氨基己烷、2-甲基五亚甲基二胺和乙二胺。

合适的高分子量多胺相当于用来制备NCO预聚物的多羟基化合物，不同的是端羟基转化为氨基，该转化通过氨基化或通过羟基与二异氰酸酯反应、随后使端异氰酸酯基水解为氨基来实现。优选的高分子量多胺是胺基封端的聚醚，



诸如可从Huntsman购得的Jeffamine树脂。

合适的用于制备天冬氨酸酯的任选取代的马来酸酯或富马酸酯是符合通式



的酯，通式中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 如上所定义。例子包括马来酸和富马酸的二甲基、二乙基、二正丁基和混合的烷基的酯，以及相应的2位和/或3位被甲基取代的马来酸或富马酸的酯。适用于制备本发明的天冬氨酸酯的马来酸酯或富马酸酯包括马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二正丙酯、马来酸二异丙酯、马来酸二正丁酯和马来酸二(2-乙基己基)酯、马来酸甲乙酯或相应的富马酸酯。

本发明的天冬氨酸酯首先通过在0-100°C、优选20-80°C、更优选20-60°C的温度下使组分a)与组分b)进行反应来制备，其中(i)组分a)中的伯氨基对组分b)中的C=C双键的当量比约为1.1:1至3.0:1、优选约为1.1:1至2.0:1。反应时间可约为1小时至4小时，具体取决于反应混合物中多胺的类型和所需的反应物最大残留浓度。然后使所得的产物与环氧化合物(oxirane compound)反应，该化合物选自环氧烷烃、氧化环烯烃和苯基缩水甘油醚。特别有用的环氧化合物包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化环己烯、苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、氧化苯乙烯等。此第二反应通常约在50°C至100°C的温度下进行，进行时间约为1小时至4小时。对反应物的比例加以选择，使每一未反应的胺基对应有一摩尔的环氧基。

制备本发明的天冬氨酸酯的方法可在溶液中进行或在无溶剂的条件下进行。溶剂也可在合成过程之后加入，例如，用来降低粘度。合适的溶剂包括任何有机溶剂，优选是那些表面涂料技术中已知的溶剂。例子包括丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、乙酸正丁酯、乙酸甲氧基丙酯、甲苯、二甲苯和高级芳族溶剂(诸如，来自Exxon的Solvesso溶剂)。

在合成过程结束后，依据本发明制备的天冬氨酸酯可直接用作多异氰酸酯的活性组分。

本发明的天冬氨酸酯的一种用途是由双组分涂料组合物来制备涂层，该涂料组合物含有，作为粘合剂的

a)多异氰酸酯组分和

b)异氰酸酯—活性组分，该组分含有

b1)本发明的天冬氨酸酯，

b2)任选的其它已知的异氰酸酯—活性组分。

合适的多异氰酸酯组分a)是已知的，包括聚氨酯化学中已知的多异氰酸酯，例如，低分子量多异氰酸酯和由这些低分子量多异氰酸酯制备的漆用多异氰酸酯。优选的是表面涂料技术中已知的漆用多异氰酸酯。这些漆用多异氰酸酯含有缩二脲基、异氰脲酸酯基、脲基甲酸酯基、脲二酮(uretdione)基、碳二亚胺基和/或氨基甲酸酯基，且优选由脂(环)族多异氰酸酯制得。

依据本发明使用的或用于制备漆用多异氰酸酯的合适的低分子量多异氰酸酯是分子量为140-300的多异氰酸酯，诸如1,4-丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷、1,4-二异氰酸根合环己烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)、2,4-和/或4,4'-二异氰酸根合-二环己基甲烷、1-异氰酸根合-1-甲基-3(4)-异氰酸甲酯基环己烷(IMCI)、2,4-和/或2,6-六氢甲苯二异氰酸酯(H<sub>6</sub>TDI)、2,4-和/或4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷或这些异构体与它们的高级同系物(可通过已知的方式由苯胺/甲醛缩合产物的光气化反应得到)的混合物、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯，以及它们的混合物。使用低分子量多异氰酸酯本身是不优选的。而且由芳族多异氰酸酯如2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯制得的漆用多异氰酸酯也是不大优选的。含有氨基甲酸酯基的漆用多异氰酸酯优选基于分子量为62-300的低分子量多羟基化合物，诸如乙二醇、丙二醇和/或三羟甲基丙烷。

优选的作为组分a)的漆用多异氰酸酯是基于1,6-己二异氰酸酯、NCO含量为16-24重量%且23℃时最大粘度为10000 mPa.s、优选3000 mPa.s的漆用多异氰酸酯。

组分b1)选自本发明的天冬氨酸酯。较佳地，X表示二价的烃基，该烃基通过除去以下物质中的氨基来得到：1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷(IPDA)、4,4'-二氨基环己基甲烷(HMDAI)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷(Lasomin C260, BASF)、六氢-2,4-和/或2,6-二氨基甲苯(H<sub>6</sub>TDA)、C-单甲基-二氨基二环己基甲烷的异构体、3(4)-氨基甲基-1-甲基环己胺(AMCA)、己二胺

(HDA)或2-甲基-5-戊二胺。

特别优选的原料组分b1)包括其中R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>表示C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或2-乙基己基的那些天冬氨酸酯。

任选的原料组分b2)是已知的含有至少两个异氰酸酯一活性基团的化合物，该异氰酸酯一活性基团包括在湿气或/和热量作用下能与异氰酸酯基反应的基团。例子包括羟基官能聚丙烯酸酯和聚酯多元醇。也可以使用这些化合物的混合物。

在依据本发明使用的粘合剂中，组分a)、b1)和(任选的)b2)的量应有所选择，使异氰酸酯基对异氰酸酯一活性基团的当量比约为0.8:1至2.0:1，优选约为0.8:1至1.2:1。

通过无溶剂的条件下或在溶剂存在下混合各组分来制备本发明的粘合剂，其中所述溶剂一般为聚氨酯表面涂料技术中所用的溶剂。合适的溶剂包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、甲基异丁基酮、甲乙酮、二甲苯、N-甲基吡咯烷酮、石油溶剂油、氯苯、Solvesso溶剂或它们的混合物。

较佳地，在本发明的涂料组合物中，粘合剂组分a)和b)对溶剂的重量比约为40:60至100:0，更优选约为60:40至90:10。

涂料组合物也可以含有表面涂料技术中已知的添加剂。这些添加剂包括颜料、填料、流动性控制剂、催化剂和抗沉降剂。

通过适当选择原料组分a)、b1)和b2)的类型和比例，来调节由本发明的涂料组合物所制得的涂层的性能。

可用已知的方法将涂料组合物以单层或多层施涂到任何基材上，这些已知的方法例如喷涂、涂漆、浸涂、浇涂(flooding)或使用漆辊或刮涂机进行涂布。本发明的涂料组合物适用于在基材上制备涂层，这些基材例如金属、塑料、木材或玻璃。该涂料组合物特别适用于涂布钢片，该钢片用来生产车身、机器、复合板(cladding panels)、桶和容器。可在施涂本发明的涂料组合物之前，在基材上施加一层合适的底漆。涂层的干燥可在约0-160℃的温度下进行。

使用本发明的天冬氨酸酯来制备涂层的方法也可以用来生产含有脲、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯和/或缩二脲结构的预聚物。

本发明的天冬氨酸酯可在合成完成后直接使用，因为与现有技术的天冬氨酸

酸酯相比，本发明可以得到近乎完全的转化程度。因为马来酸酯、富马酸酯和伯氨基基团的浓度低，所以这些产物不仅在毒性和生理上是无害的，而且它们对于异氰酸酯也表现出适当的而不是强烈的活性。由于它们粘度低，因此作为活性稀释剂，它们是先前所用的污染环境的有机溶剂的更合适的替代品，所以可用在高质量、低溶剂或甚至无溶剂的、高固体双组分涂料组合物中。

除非另有说明，以下实施例中的所有份数和百分数都以重量计。

## **实施例**

### **实施例1**

对一个圆底烧瓶配置搅拌器、加热套、氮气进口、热电偶和加料漏斗。在室温下向该烧瓶中加入140克(1.34当量)双(对氨基环己基)甲烷(PACM)。在30分钟内通过加料漏斗加入115克(0.67当量)马来酸二乙酯。烧瓶温度升高到35℃。将反应加热到60℃，并保持7小时，此时IR光谱显示反应完成了99%。将反应混合物冷却到室温。在半小时内加入202克(1.34当量)丁基缩水甘油醚。将温度升高到60℃，并保持24小时，此时伯胺的胺值为160(理论值为164)。产物25℃的粘度为2700mPa.s。

### **实施例2、3和4**

通过与Desmodur N-3300混合来制备固体含量100%的涂料。(Desmodur N-3300是可从Bayer Polymer LLC购得的基于己二异氰酸酯的三聚体，其NCO含量为约22%，25℃粘度为约2500mPa.s，NCO当量重量为约193。)将树脂以NCO/(OH-NH)=1.05的条件与N3300混合。对物质进行重复(double)搅拌，以确保适当混合。物质及其用量列在下表中。

	来自实施例1的PACM基羟基天冬氨酸酯		PACM/DEM 二天冬氨酸酯*
实施例	2	3	4
来自实施例1的天冬氨酸酯	277克(1.0当量)	277克(1.0当量)	----
对比的天冬氨酸酯	----	----	277克(1.0当量)
Desmodur N-3300	205 克 (1.05 当量)	205克(1.05当量)	205克(1.05当量)
T-12, 二月桂酸二丁基锡	----	0.01phr	----
使用寿命	30-45分钟	3-4分钟	15-20分钟
硬干时间	6+小时	0.5小时	0.5小时
硬度, Shore D	软	42	82

\*对比物质是1摩尔PACM与2摩尔马来酸二乙酯的反应产物。

测量使用寿命(work life)的终点,该终点为材料固化到足以在搅拌下轻易地提起杯子(lift cup)的点。干燥时间在恒温-恒湿室中,通过使用六小时测量计测量硬干来进行。硬度在固化一天后使用Shore D探针来测量。令人惊奇的是羟基天冬氨酸酯对催化的快速反应。通常,需要使用更高含量的锡催化剂,才能得到这样快速的硬干时间。

虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述,但应理解,这些详细描述仅仅是为了说明,在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改,本发明仅由权利要求书限定。