



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106459354 B

(45)授权公告日 2019.08.30

(21)申请号 201580035837.2

(22)申请日 2015.04.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106459354 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据
14175353.3 2014.07.02 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/059191 2015.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/000845 DE 2016.01.07

(73)专利权人 巴斯夫涂料有限公司
地址 德国明斯特

(72)发明人 D·霍恩霍尔兹 D·西格
C·皮夏

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 刘娜 刘金辉

(51)Int.Cl.
C08G 18/66(2006.01)
C08G 18/79(2006.01)
C08G 18/10(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/44(2006.01)

(56)对比文件
CN 102844353 A, 2012.12.26, 说明书.
审查员 张平

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

双组分涂料组合物和由其制备的用于提高耐侵蚀性的涂层

(57)摘要

本发明涉及双组分涂料组合物,其包含:(1)漆基组分,所述漆基组分包含(A)至少一种聚碳酸酯二醇,(B)至少一种包含仲氨基且在氨基的氮原子之间具有脂族基团(b1)的二胺,以及(2)硬化剂组分,所述硬化剂组分包含(C)至少一种具有4-15%的异氰酸酯含量的多异氰酸酯改性聚酯。本发明还涉及通过施加涂料组合物涂覆基底的方法及其用途。

1. 双组分涂料组合物,其包含:
 - (1) 漆基组分,所述漆基组分包含:
 - (A) 至少一种聚碳酸酯二醇,
 - (B) 至少一种包含仲氨基且在所述仲氨基的氮原子之间具有脂族基团 (b1) 的二胺,以及
 - (2) 硬化剂组分,所述硬化剂组分包含:
 - (C) 至少一种具有4-15%的异氰酸酯含量的多异氰酸酯改性聚酯。
2. 根据权利要求1的双组分涂料组合物,其中所述至少一种聚碳酸酯二醇 (A) 具有50-500mg KOH/g的OH值。
3. 根据权利要求1的双组分涂料组合物,其中所述至少一种聚碳酸酯二醇 (A) 为脂族和线性的聚碳酸酯二醇。
4. 根据权利要求2的双组分涂料组合物,其中所述至少一种聚碳酸酯二醇 (A) 为脂族和线性的聚碳酸酯二醇。
5. 根据权利要求1的双组分涂料组合物,其中所述至少一种二胺 (B) 具有300-500mg KOH/g的胺值。
6. 根据权利要求2的双组分涂料组合物,其中所述至少一种二胺 (B) 具有300-500mg KOH/g的胺值。
7. 根据权利要求3的双组分涂料组合物,其中所述至少一种二胺 (B) 具有300-500mg KOH/g的胺值。
8. 根据权利要求4的双组分涂料组合物,其中所述至少一种二胺 (B) 具有300-500mg KOH/g的胺值。
9. 根据权利要求1-8中任一项的双组分涂料组合物,其中二胺 (B) 的脂族基团 (b1) 为脂环族的。
10. 根据权利要求1-8中任一项的双组分涂料组合物,其中二胺 (B) 具有下式 (II) :
$$(b2) -NH - (b1) -NH - (b2) \quad (II)$$
其中
(b1) = 具有4-30个碳原子的脂族基团,
(b2) = 在每次出现时独立地 $-CH_2CH_2-CN$ 和/或 $-CH_2CH_2-C(O) -O -C_nH_{2n+1}$,其中 $n=1-6$ 。
11. 根据权利要求9的双组分涂料组合物,其中二胺 (B) 具有下式 (II) :
$$(b2) -NH - (b1) -NH - (b2) \quad (II)$$
其中
(b1) = 具有4-30个碳原子的脂族基团,
(b2) = 在每次出现时独立地 $-CH_2CH_2-CN$ 和/或 $-CH_2CH_2-C(O) -O -C_nH_{2n+1}$,其中 $n=1-6$ 。
12. 根据权利要求10的双组分涂料组合物,其中 (b1) = 具有6-18个碳原子的脂环族基团。
13. 根据权利要求10的双组分涂料组合物,其中 (b2) = 在每次出现时独立地 $-CH_2CH_2-CN$ 。
14. 根据权利要求1-8中任一项的双组分涂料组合物,其中多异氰酸酯改性聚酯 (C) 为六亚甲基二异氰酸酯改性聚酯。

15. 根据权利要求13的双组分涂料组合物,其中多异氰酸酯改性聚酯(C)为六亚甲基二异氰酸酯改性聚酯。

16. 根据权利要求1-8中任一项的双组分涂料组合物,其中多异氰酸酯改性聚酯(C)通过六亚甲基二异氰酸酯与羟基官能脂族聚酯反应而制备。

17. 根据权利要求15的双组分涂料组合物,其中多异氰酸酯改性聚酯(C)通过六亚甲基二异氰酸酯与羟基官能脂族聚酯反应而制备。

18. 根据权利要求16的双组分涂料组合物,其中用于反应的羟基官能脂族聚酯为聚己内酯聚合物。

19. 根据权利要求17的双组分涂料组合物,其中用于反应的羟基官能脂族聚酯为聚己内酯聚合物。

20. 在基底上制备涂层的方法,包括将根据权利要求1-19中任一项的涂料组合物施加于基底上。

21. 根据权利要求20的方法,其中通过施加而制备的涂层在不大于80°C的温度下固化。

22. 根据权利要求20的方法,其中通过施加而制备的涂层在15-60°C的温度下固化。

23. 通过根据权利要求20-22中任一项的方法制备的涂层。

24. 多层涂层,其包含根据权利要求23的涂层作为顶涂层。

25. 涂有根据权利要求23的涂层和/或根据权利要求24的多层涂层的基底。

26. 根据权利要求23或24的涂层在改进基底的耐侵蚀性中的用途。

双组分涂料组合物和由其制备的用于提高耐侵蚀性的涂层

[0001] 本发明涉及双组分涂料组合物以及由它们制备的涂层。本发明还涉及制备这些涂层的方法以及涂料组合物在制备涂层中的用途。本发明尤其涉及涂料组合物在改进耐侵蚀性中的用途。

现有技术

[0002] 在各种应用领域中,需要满足严格机械要求的涂层。此处的实例包括在环境条件方面暴露于高速度以及暴露于侵蚀性物质如固体或液体的物体的表面。因此,侵蚀暴露原则上是首先本身移动的物体,其次暴露于侵蚀性物质的影响的物体所经历的。特别值得注意的是风轮机的动叶片或直升机和船的螺杆、空中和陆地运输工具(例如飞机、轨道车辆、汽车)和船。

[0003] 基本上,侵蚀可由本身或分散地或者以在另一气体或液体介质(例如空气或水)的溶液存在并且通过该介质移动的液体或固体物质(例如空运砂、雨和/或冰雹)产生。当这些物质冲击物体或其表面时,它们对其发挥侵蚀力。该实例为由于雨或空运砂对动叶片或者飞机上条板区域中的侵蚀。侵蚀影响在所述物体的边缘区域中是特别强的。

[0004] 一般而言,存在借助在物体表面上的涂层而控制磨损保护,更特别是耐侵蚀性的可能性。已知在得到有效耐侵蚀性中的重要因素包括一方面涂层的挠性或弹性与另一方面涂层的硬度之间密切匹配的平衡。过度的硬度和/或不够的弹性倾向于损害有效耐侵蚀性。

[0005] 提高耐侵蚀性的一种可能性是提高涂层的膜厚度。然而,由于重量的原因,例如在许多应用中如在飞机构造或者风轮机的动叶片构造中,这是不理想的。

[0006] 此外,例如具有芳族树脂组分的树脂如环氧树脂可用于涂层所基于的涂料组合物中。然而,由于芳族结构部分,所得涂层在提供高耐磨性时具有显著受限的UV稳定性。

[0007] 此外,可使用包含树脂的涂料组合物,借助所述树脂通过光或温度诱导可实现高交联密度。例如,可使用UV树脂(经由自由基或离子聚合)或某些高反应性加聚树脂。借助这些种类的基料,同样可提高耐磨性,但存在约束在大型部件如动叶片或飞机部件上使用的限制因素。在包含UV树脂的配制剂的情况下,例如,颜料的选择受限,因为这些颜料可在固化波长下具有最大吸收,并且膜厚度取决于颜料淀积水平而受限。此外,在UV引发剂的氧抑制方面出现技术挑战。在使用温度诱导的涂料(即特别是普通的单组分油漆)的情况下,存在限制,特别是关于与在大型部件情况下的设备尺寸定位有关的焙烤温度。

[0008] 国际专利申请W0 2010/122157公开了耐侵蚀性聚氨酯涂层,其使用脂族聚酯多元醇和异氰酸酯组分如聚内酯改性异氰酸酯预聚物或二氮杂环丁二酮化合物制备。

[0009] W0 2012/032113 A1公开了基于多元醇组分和通过异氰酸酯基团封端的聚内酯组分的双组分耐侵蚀性涂料组合物,这些组合物可用于制备动叶片上的涂层。

[0010] 虽然相应制备的涂层具有已改进的耐侵蚀性,但需要进一步改进,特别是就在例如风轮机动叶片的构造(尤其是用于风富集部位(离岸)和在操作期间的高叶片速度)中以及在飞机构造中的现有挑战(重量降低,同时具有相同或改进的性能)而言。

[0011] 问题

[0012] 因此,本发明解决的问题是消除现有技术的上述缺点。目的是提供可用于制备与现有技术的耐侵蚀性涂层相比显示出显著提高的耐侵蚀性的耐侵蚀涂层的涂料组合物。这些涂料组合物应容易制备且容易使用,甚至在大型部件如风轮机动叶片或飞机的情况下,即应适于加工成涂层,特别是在不使用UV引发剂和/或高温的情况下。

[0013] 解决方法

[0014] 因此,发现了双组分涂料组合物,其包含:

[0015] (1) 漆基组分,所述漆基组分包含:

[0016] (A) 至少一种聚碳酸酯二醇,

[0017] (B) 至少一种包含仲氨基且在氨基的氮原子之间具有脂族基团 (b1) 的二胺,

[0018] 以及

[0019] (2) 硬化剂组分,所述硬化剂组分包含:

[0020] (C) 至少一种具有4-15%的异氰酸酯含量的多异氰酸酯改性聚酯。

[0021] 该新双组分涂料组合物为本发明的主题,在下文中也称为本发明涂料组合物。优选实施方案从下文的描述以及从属权利要求中获悉。

[0022] 本发明还提供使用本发明涂料组合物生产涂层的方法,和由涂料组合物生产的涂层。本发明还提供涂料组合物在改进耐侵蚀性中的用途。

[0023] 本发明涂料组合物容易加工成涂层。所制备的涂层的特征特别地为优异的耐侵蚀性。因此,涂料组合物和涂层理想地适于经受严重侵蚀性影响的基底,实例为动叶片或飞机构造中的基底。

[0024] 发明描述

[0025] 本发明涂料组合物为双组分涂料组合物。据所知,这意指就本发明而言,如下文所述的组分 (1) (漆基组分) 和如下文所述的组分 (2) (硬化剂组分) 彼此分开地制备和储存并且直至施加以前不久才结合。据所知,加工时间或适用期(换言之,本发明涂料组合物可在室温(15-25°C,更特别是20°C)下加工而不会由于在室温下的相应交联而提高粘度,例如不会如此严重以致施加不再是可能的时间)取决于所用的组分,更特别地取决于下文稍后描述的聚碳酸酯二醇(A)、二胺(B)和多异氰酸酯改性聚酯(C)。然而,特别地,涂料组合物的加工时间为至少0.1分钟至10分钟,优选至少0.5分钟至5分钟。这种双组分涂料组合物的主要优点是,甚至在大型部件如风轮机的动叶片或飞机的情况下,容易加工是可能的一更特别地,不需要高固化温度。在施加于基底上以后,优选将本发明涂料在不大于80°C,优选不大于60°C,尤其优选15-60°C下固化。

[0026] 固化意指技术人员已知的方法,换言之,作为膜施加于基底上的涂料组合物转化成即用状态,换言之,因此转化成具有所述涂层的基底可运输、储存并投入其意欲用途的状态。该固化更特别通过存在的组分中的反应性官能团的化学反应实现,所述组分在涂料中作为基料组分存在。因此,在本发明上下文中,特别值得注意的是聚碳酸酯(A)的羟基以及二胺(B)的氨基与多异氰酸酯改性聚酯(C)的异氰酸酯基团反应。由于这些交联反应和存在的任何溶剂的并行蒸发,形成涂膜—即产生固化涂层(固化涂层)。反应的激活可通过热能,尽管在本文情况下,存在不需要高温的上述优点。术语“基料”或“基料组分”在本文中指,根据相关DIN EN ISO 4618,涂料的非挥发性部分,不包括颜料和填料。因此,具体基料组分在该意义上为除组分(A)和(B)外,还有组分(C)(其也可称为硬化剂、固化剂或交联剂)或者典

型的涂料添加剂,以及所有其它非挥发性组分,颜料和填料除外。然而,尤其是为了清楚,术语“基料”主要与主要负责成膜的漆基组分(1)的那些组分—即更特别地组分(A)和(B)有关使用。相应地,组分(C)主要确定为硬化剂或者交联剂。

[0027] 双组分涂料组合物包含在漆基组分(1)中的至少一种聚碳酸酯二醇(A)。

[0028] 形式上认为,聚碳酸酯二醇为可通过碳酸与多元醇反应形成的酯化产物。据所知,在实际实践中,碳酸酯结构在常用反应条件下借助光气或碳酸二酯引入。与二醇,例如与3-甲基-1,5-戊二醇或1,6-己二醇的反应则得到聚碳酸酯二醇。当然,除结合起始组分的碳酸酯官能外,取决于所用起始化合物的性质和量,这类聚碳酸酯二醇还可按比例地包含其它官能团,例如酯基团或醚基团。聚碳酸酯二醇优选为线性聚碳酸酯二醇。羟基优选为末端的,换言之,置于优选线性聚碳酸酯二醇的两端(羟基封端聚碳酸酯二醇)。非常优选,化合物为脂族聚碳酸酯二醇。因此,聚碳酸酯二醇优选不包含芳族基团,因为这些基团具有明显受限的UV抗性。

[0029] 聚碳酸酯二醇(A),更特别地线性脂族聚碳酸酯二醇优选具有50-500mg KOH/g,优选100-400mg KOH/g,更特别是150-250mgKOH/g(根据DIN 53240测量)的OH值。本发明中关于官方标准的任何参考当然是该标准在提交日期有效的版本,或者如果在该时间点是无效版本的话,则是最近的有效版本。

[0030] 由于聚碳酸酯(A)为二醇组分,该组分的OH值和数均分子量相互依赖,且所述OH值给出关于数均分子量的信息。高数均分子量倾向于伴随有低的OH值。数均分子量可宽泛地变化,并且位于例如220克/摩尔至2250克/摩尔的范围内(借助GPC分析用THF(+0.1%乙酸)作为洗脱液(1ml/min)在苯乙烯-二乙烯基苯柱组合上测量,用聚苯乙烯标准校准)。

[0031] 合适的聚碳酸酯二醇(A)例如以产品线Duranol™ Asahi Kasei),来自Bayer MaterialScience AG(Leverkusen,德国)的**Desmophen**®或**Eternacoll**®(UBE)得到。

[0032] 聚碳酸酯(A)的含量优选位于10-90重量%,更优选15-70重量%,非常优选20-50重量%的范围内,每种情况下基于本发明涂料组合物的总重量。

[0033] 双组分涂料组合物在漆基组分(1)中包含至少一种具有仲氨基且在氨基的氮原子之间具有脂族基团(b1)的二胺(B)。特别地,加入二胺及其与聚碳酸酯二醇(A)以及与多异氰酸酯改性聚酯(C)的组合导致当使用时得到具有显著提高的耐侵蚀性的涂层的涂料组合物。

[0034] 二胺中的官能团一定包括仲氨基。因此,二胺仅包含仲氨基,具体地正好两个仲氨基。

[0035] 如已知的那样,仲氨基在氮原子上具有正好一个氢残基。此外,存在两个相应有机残基(或有机基团) R_1 和 R_2 ,其经由碳原子与氮结合。这些有机残基 R_1 和 R_2 最终可随机地选择,条件是保留胺特性。可能实例为烷基、芳基和链烯基,其也可被取代,意指代替与碳结合的氢,它们可在这些位置含有不同的其它官能团如羟基或腈基。如已知的那样,在氮原子的 α -位不可能为酰基,因为在该情况下物质将为酰胺,而不是胺。

[0036] 在仲氨基的有机残基 R_1 和 R_2 中当然也可存在桥接杂原子或含有杂原子的桥接基团,条件是保留胺特性。实例包括醚键或酯键。

[0037] 如所述的那样,有机残基 R_1 或 R_2 当然也可位于两个氨基的两个氮原子之间。在二胺中,存在的话,例如该残基则代表对于两个氨基的有机残基。对于本发明用途,这例如为二

胺 (B) 中的残基 (b1) 的情况。

[0038] 位于二胺中的仲氨基的氮原子之间的为脂族基团 (b1)。

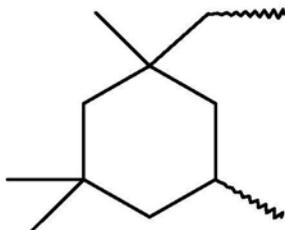
[0039] 如已知的那样,脂族化合物为无环或环状的、饱和或不饱和的碳氢化合物,其不为芳族的或根本不含芳族组分。术语“脂族化合物”由此包括无环和环状脂族化合物(脂环族化合物)且在本发明上下文中也视为相应的上位术语。无环脂族化合物可为线性或支化的。就此而言,如已知的那样,线性意指所述化合物就碳链而言没有分支,取而代之的是碳原子在链中仅以线性顺序排列。在本发明上下文中,支化或非线性由此意指相应考虑的化合物在碳链中具有分支—换言之,与线性化合物的情况相反,所述化合物的至少一个碳原子为叔或季碳原子。环状脂族化合物或脂环族化合物为其中在分子中存在的至少一些碳原子以形成一个或多个环的方式连接的那些化合物。除一个或多个环之外,当然可有存在于脂环族化合物中的其它无环线性或支化脂族基团。

[0040] 脂族基团(或脂族残基—术语基团和残基同等地使用)由此为满足上文对脂族化合物所述的条件的基团,但仅为分子的一部分。因此,在二胺 (B) 中的氨基的氮原子之间的(明显二价)脂族基团 (b1) 明显地仅作为整体为分子的一部分。额外存在的为氮原子以及两个仲氨基的两个其它有机残基。

[0041] 脂族基团的实例为线性、支化或环状烷基。

[0042] 脂族基团 (b1) 优选为饱和的。在该情况下,其可为饱和无环或环状脂族基团。脂族基团 (b1) 具有优选4-30个碳原子,更特别地6-18个碳原子。特别优选环状脂族基团 (b1),更特别地具有6-18个碳原子的那些。非常特别优选的脂族基团 (b1) 具有下式 (I):

[0043]



(I)

[0044] 该残基可通过在如下所述的二胺 (B) 制备情况下使用相应伯二胺异佛尔酮二胺而引入。

[0045] 除二价残基 (b1) 和在每种情况下存在的氢之外,与二胺 (B) 的两个氮原子连接的还为在每种情况下另一有机残基 (b2)。这些残基彼此独立地可本身随机地选择,条件是保留胺特性。因此,其可为任选取代的脂族、芳族或芳脂族残基或基团。芳脂族基团为具有脂族和芳族组分两者的基团。残基 (b2) 优选不为芳族的且不含芳族组分。因此,胺 (B) 尤其优选完全不含任何芳族基团或组分。

[0046] 残基 (b2) 优选为任选取代的烷基。未取代烷基的实例为甲基或乙基。取代烷基的实例为其中一个氢原子被腈基取代的乙基。实例为残基-CH₂CH₂-CN。另一实例将为经由酯键与另一烷基残基连接的烷基残基。实例为取代残基-CH₂CH₂-C(O)-O-CH₃。任选取代的烷基在烷基单元中含有优选2-10,更优选2-4个碳原子。例如,残基-CH₂CH₂-CN在烷基单元中含有两个碳原子。残基-CH₂CH₂-C(O)-O-CH₃含有三个该碳原子,因为一个碳原子不是存在于烷基单元中而是存在于酯键中。

[0047] 以下文随后仍更详细描述简单有效方式,二胺 (B) 可通过伯胺(含有两个伯氨基以及在其间排列的脂族基团 (b1)) 与丙烯酸衍生物通过胺的常规亲核加成至丙烯酸衍生物

中丙烯酸基团的碳碳双键上而反应来制备。如已知的那样,为了实现该类亲核反应,需要在碳碳双键上产生最大效应的吸电子作用。这通过使用特别地丙烯腈或丙烯酸酯,更特别地C₁-C₆烷基酯,优选丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯而实现。尤其优选丙烯腈。

[0048] 从上文得出,残基(b2)优选选自-CH₂CH₂-CN以及-CH₂CH₂-C(O)-O-C_nH_{2n+1},其中n=1-6,优选n=1-2。原因为当优选的丙烯酸衍生物用于亲核加成时导致这些残基(b2)。尤其优选残基-CH₂CH₂-CN。

[0049] 特别优选的二胺(B)由此可通过下式(II)描述:

[0050] (b2)-NH-(b1)-NH-(b2) (II)

[0051] 其中

[0052] (b1) = 具有4-30个碳原子的脂族基团,尤其优选具有6-18个碳原子的脂环族基团,非常优选式(I)的脂族基团,

[0053] (b2) = 在每次出现时独立地-CH₂CH₂-CN和/或-CH₂CH₂-C(O)-O-C_nH_{2n+1},其中n=1-6,优选-CH₂CH₂-CN。

[0054] 二胺(B)优选具有300-500mg KOH/g,更特别地350-450mg KOH/g(借助DIN EN ISO 15880测量)的胺值。

[0055] 由于二胺(B)为具有正好两个氨基的组分,所述组分的胺值和分子量依赖于彼此,也就是说所述胺值提供关于分子量的信息。高分子量将与较低胺值密切联系。

[0056] 二胺(B)的制备可以常规方式进行,如例如通过将两当量丙烯酸衍生物亲核加成至一当量具有两个伯氨基的二胺上而进行。该类制备例如描述于特开平WO 2007/031534 A1中。

[0057] 二胺(B)则优选经由将丙烯酸衍生物亲核加成至伯二胺上而制备。在该情况下,优选所用上述丙烯酸衍生物,具体地丙烯腈和/或丙烯酸酯,更特别地C₁-C₆烷基酯。优选选择伯二胺应使得在反应之后二胺(B)含有上述优选的脂族基团(b1)。可能胺的实例包括如下:异佛尔酮二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、六亚甲基二胺和2-甲基五亚甲基二胺。因此,优选异佛尔酮二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、六亚甲基二胺和2-甲基五亚甲基二胺。尤其优选所述脂环族伯二胺,更特别地异佛尔酮二胺。该伯二胺明显地包括式(I)的尤其优选的残基(b1)。

[0058] 二胺(B)的含量优选位于0.7-9.0重量%,更优选1.0-7.0重量%,非常优选1.4-5.0重量%的范围内,每种情况下基于本发明涂料组合物的总重量。

[0059] 双组分涂料组合物包含一具体地在硬化剂组分(2)中一至少一种具有4-15%的异氰酸酯含量的多异氰酸酯改性聚酯(C)。

[0060] 聚酯是已知的。它们为通过多元有机多元醇和多元有机羧酸反应而制备的聚合物树脂。这些多元醇和聚羧酸通过酯化,换言之通过缩合反应相互连接。取决于起始组分的性质、官能度以及所用含量和比例,所得产物例如是线性或支化的。尽管在使用二官能起始组分(二元醇、二羧酸)时主要形成线性产物,例如使用较高官能度(多于2的OH官能度,换言之每分子的OH基团数目)产生支化。在制备方法期间,单官能组分如单羧酸的成比例使用当然也是可能的。据所知,为制备聚酯,代替相应有机羧酸或者与其一起,也可使用羧酸的酐,更特别地二羧酸的酐。同样可通过使用羟基羧酸或者通过分子内酯化而衍生自羟基羧酸的内

酯制备。

[0061] 待改性聚酯优选为聚内酯聚合物,换言之,通常通过内酯,例如特别地 ϵ -己内酯开环聚合而制备的聚合物。这里通常使用有机醇,通常二醇,作为起动剂或催化剂。在该情况下,当使用二醇时,所得聚内酯聚合物则具有2个末端羟基。然而,在任何情况下,聚合物具有通过最后开环形成的一个羟基。这类聚酯因此为具有至少一个羟基的线性脂族和饱和聚酯。用于制备聚内酯聚合物的合适内酯为 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 ϵ -己内酯,或者甲基- ϵ -己内酯,优选 γ -丁内酯和 ϵ -己内酯,更优选 ϵ -己内酯。合适的启动剂醇为新戊二醇、乙二醇或三羟甲基丙烷。

[0062] 因此,待改性聚酯优选为线性脂族含羟基聚酯,更优选饱和聚酯。待改性聚酯非常优选为聚己内酯聚合物。

[0063] 聚酯,更特别是具有至少一个羟基的线性脂族和饱和聚酯,更优选聚己内酯聚合物为多异氰酸酯改性的且具有4-15%的异氰酸酯含量。

[0064] 这意指如上所述待改性聚酯用多异氰酸酯改性,意指其反应形成共价键,但以任何比率,游离异氰酸酯基团在反应以后保持完整。二异氰酸酯尤其优选用于改性。显然,聚酯由此必须含有对异氰酸酯基团呈反应性的官能团,例如羟基或氨基。从上文得出,它们优选为羟基。在该情况下,在反应之后,多异氰酸酯然后经由氨基甲酸酯基团与聚酯连接。相应的反应和反应条件原则上是已知的。

[0065] 作为用于改性的多异氰酸酯,可使用常规化合物,例如脂族和芳族多异氰酸酯,更特别地二异氰酸酯及其二聚物和三聚物,例如二氮杂环丁二酮和异氰脲酸酯。可参考例如六亚甲基二异氰酸酯、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、三甲基己烷二异氰酸酯、四甲基己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2-异氰酸酯基丙基环己基异氰酸酯、二环己基甲烷2,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯、1,4-或1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、1,4-或1,3-或1,2-二异氰酸酯基环己烷和2,4-或2,6-二异氰酸酯基-1-甲基环己烷、二异氰酸酯或者这些多异氰酸酯的混合物,以及所述多异氰酸酯的常规二聚物和/或三聚物,换言之,例如上述多异氰酸酯的二氮杂环丁二酮和异氰脲酸酯。优选使用脂族多异氰酸酯,更特别是脂族二异氰酸酯。尤其优选不使用芳族多异氰酸酯。一种特别优选的多异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。

[0066] 多异氰酸酯改性聚酯具有4-15%,优选5-12%,尤其优选6-10%的异氰酸酯含量。在本发明上下文中,异氰酸酯含量根据DIN EN ISO 11909通过使各试样与过量的二丁胺反应并将过量相对于溴酚蓝用盐酸反滴定而测定。

[0067] 组分(C)的重均分子量例如位于500-10 000克/摩尔,特别地1000-4000克/摩尔的范围内。

[0068] 相应产物例如以无溶剂形式或者作为在如稍后下文所述常规溶剂中的溶液得到,并且可容易用于本发明涂料组合物的硬化剂组分中。可例如参考具有商标名Tolonate™ (Vencorex)、**Desmodur**® (Bayer)或**Adiprene**® (Chemtura)的产品。

[0069] 至少一种多异氰酸酯改性聚酯(C)的含量优选为8-90重量%,更优选12-80重量%,非常优选16-70重量%,每种情况下基于本发明涂料组合物的总重量。

[0070] 作为其它组分,本发明涂料组合物可包含本领域技术人员已知的各种涂料组分。

[0071] 然而,组分(A)、(B)和(C)整体优选占至少50重量%,尤其优选至少60重量%的含量,基于涂料组合物的总重量。

[0072] 涂料组合物可包含有机溶剂和/或水。有机溶剂为脂族和/或芳族烃,例如甲苯、二甲苯、溶剂石脑油、Solvesso 100或Hydrosol[®](来自ARAL),酮,例如丙酮、甲乙酮或甲基戊基酮,酯,例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁基乙二醇乙酸酯、乙酸戊酯、乙酸甲氧基丙酯或乙氧基丙酸乙酯,醚,醇,氯化烃,或者上述溶剂的混合物。

[0073] 然而,特别有利的是本发明涂料可以无溶剂形式制备。尽管不存在任何溶剂,所包括的组分也允许施用至基底,如下文所述。以此方式,更特别地通过避免有机溶剂,涂料组合物也具有高的环境状况。术语“无溶剂”基本上是本领域技术人员已知的。其优选使用意味着涂料组合物含有小于10重量%有机溶剂。优选存在小于7.5重量%有机溶剂,优选小于5重量%有机溶剂,非常优选小于2.5重量%有机溶剂。数值在每种情况下基于涂料组合物的总重量。因此,例如为了调节组合物的粘度,优选不明显加入有机溶剂。其仅以少量(如果有的话)用于涂料组合物中,作为使用一例如一典型涂料添加剂的结果,所述添加剂可任选以在有机溶剂中的溶液而市购获得。涂料组合物也优选不含水或仅含有最少量水(无水)。尤其优选存在小于1.0重量%,优选小于0.2重量%,仍更优选0.01重量%所存在的水,基于涂料组合物的总重量。因此,其优选仅用于组合物中(如果有的话),作为使用一例如一典型涂料添加剂的结果。

[0074] 除至少一种具有4-15%的异氰酸酯含量的多异氰酸酯改性聚酯(C),本发明涂料组合物可进一步包含至少一种与(C)不同且包含多异氰酸酯基团的其它组分。然而,优选组分(C)以基于存在于涂料组合物中且包含多异氰酸酯基团的组分的总量至少30重量%,尤其优选至少35重量%的含量使用。

[0075] 可使用的包含多异氰酸酯基团的其它组分为本身已知的多异氰酸酯,例如脂族和芳族多异氰酸酯,更特别是二异氰酸酯及其二聚物和三聚物,例如二氮杂环丁二酮和异氰脲酸酯。可参考的实例包括六亚甲基二异氰酸酯、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、三甲基己烷二异氰酸酯、四甲基己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2-异氰酸酯基丙基环己基异氰酸酯、二环己基甲烷2,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯、1,4-或1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、1,4-或1,3-或1,2-二异氰酸酯基环己烷和2,4-或2,6-二异氰酸酯基-1-甲基环己烷、二异氰酸酯或者这些多异氰酸酯的混合物。此处优选使用所述多异氰酸酯的本身已知的二聚物 and/或三聚物,换言之,因此特别是上述多异氰酸酯的二氮杂环丁二酮和异氰脲酸酯,其为本身已知以及市售的。优选使用脂族多异氰酸酯。更特别地优选使用脂族多异氰酸酯。进一步优选的多异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯及其混合物,更特别是它们的各种三聚物和二聚物,例如异氰脲酸酯和二氮杂环丁二酮。这些组分中的异氰酸酯基团可为游离的或者可以通过已知的封端剂封端。异氰酸酯基团优选为未封端的(即游离的)。这对本发明必要的上述组分(C)而言情况也是这样。因此,涂料组合物优选仅包含含有多异氰酸酯基团且未封端的组分,这些组分优选仅用于硬化剂组分中。所述多异氰酸酯为市售的。如果存在的话,其它多异氰酸酯当然优选用于硬化剂组分中。当它每分子包含平均多于一个异氰酸酯基团时,化合物称为多异氰酸酯。

[0076] 本发明涂料组合物可包含一种或多种分子筛。分子筛为对于天然或合成沸石的命

名。如已知的那样,其具有较高的内表面积(约600-700m²/g)和均匀的孔径。其结果是较高的吸附性。涂料组合物含有优选1-10重量%的至少一种分子筛,基于组合物的总重量。合适的分子筛具有2-10,优选3-4埃的孔尺寸。例如,可使用具有3埃的孔尺寸的高孔隙率硅铝酸盐。

[0077] 本发明涂料组合物可包含用于催化羟基和氨基与异氰酸酯基团反应的催化剂。基于组合物的总重量,涂料组合物包含优选0.01-2重量%的至少一种催化剂。更优选本发明涂料组合物包含0.02-1重量%的至少一种催化剂,每种情况下基于组合物的总重量。合适的催化剂为已知的金属催化剂,例如锡、钼、锆或锌催化剂以及胺类催化剂,例如2-(2-二甲氨基乙氧基)乙醇。特别合适的催化剂为锡化合物,例如二月桂酸二甲基锡或二月桂酸二丁基锡,其与所有上述催化剂一样,催化含异氰酸酯基团的化合物(C)与含羟基和氨基的组分(A)和(B)之间的反应。

[0078] 最后,本发明涂料组合物还可进一步包含不同于已经描述的组分的其它组分。这些组分包括例如典型的涂料添加剂,例如抗氧化剂、除气剂、润湿剂、分散剂、流量控制剂和消泡剂,例如聚硅氧烷基消泡剂,增促剂,例如硅烷基增促剂,流变助剂,例如增稠剂、防流挂剂和触变剂,蜡和蜡状化合物,杀生物剂,消光剂,自由基清除剂,光稳定剂,优选具有370nm以下的吸收最大值的UV吸收剂和/或位阻胺(HALS),腐蚀抑制剂,阻燃剂或聚合抑制剂,以及可溶性染料、颜料,和其它填料或催化剂。这类组分的含量在对它们而言基于涂料组合物的总量为0.1-20重量%的常用范围内。

[0079] 涂料组合物的固体含量可根据手头情况的要求变化,但尤其有利的是组合物可以无溶剂且无水形式制备,然而可以下文描述的方式施用。因此,优选本发明涂料组合物的固体含量大于80%,更优选大于85%,非常优选90-98重量%。

[0080] 固体含量(非挥发性物含量)意指在规定条件下蒸发时作为残余物保留的重量含量。在本申请中,固体根据DIN EN ISO 3251测定。这通过在130°C下蒸发组合物60分钟而进行。

[0081] 除非另外说明,该试验方法同样可用于例如作为组合物总重量的比例描述或得到例如涂料组合物的各种组分或成分,例如聚碳酸酯二醇含量的预备测定。因此,可测定待加入组合物中的组分的分散体的固体。通过考虑分散体的固体和组合物中所用分散体的量,然后可作为总组合物的比例测定或描述组分的含量。如果例如组分商业上获得且由销售者确定为无溶剂或无水,当然也可进行该测定方法。在这种情况下,使用的商品的固体例如合计为约100%。

[0082] 在一个优选实施方案中,本发明涂料组合物包含:

[0083] (1) 在漆基组分中:

[0084] (A) 20.0-50.0重量%的至少一种聚碳酸酯二醇,

[0085] (B) 1.0-7.0重量%的至少一种包含仲氨基且在氨基的氮原子之间具有脂族基团(b1)的二胺,

[0086] 以及

[0087] (2) 在硬化剂组分中:

[0088] (C) 16-70重量%的至少一种具有4-15%的异氰酸酯含量的多异氰酸酯改性聚酯,

[0089] 重量数值在每种情况下基于涂料组合物的总重量。

[0090] 在该优选实施方案内,所有有利的且已事先在上文就组分(A)-(C)而言描述过的变量例如可同样视为是有利的。这就优选实施方案与上述有利变型中仅一个或两个或更多个的组合而言是适用的。

[0091] 漆基组分中羟基和氨基的总摩尔量与硬化剂组分中异氰酸酯基团的摩尔量的比优选为1.0/0.9-1.0/1.5。因此,特别优选,漆基组分的组分(A)中羟基和组分(B)中氨基的总摩尔量与硬化剂组分中异氰酸酯基团的摩尔量的比占据所述值。

[0092] 在所述组分(A)、(B)和(C)中,优选正好每种组分中一种存在于涂料组合物中。

[0093] 所有所述优选实施方案本身视为并且可认为优选与所有其它优选构型组合。优选实施方案不仅适用于本发明涂料组合物,而且适用于随后描述的主题,如例如使用涂料组合物方法。

[0094] 在对包含优选组分如优选二胺(B)的涂料组合物的可能特殊化的情况下,下文适用于特定含量范围。未落入优选组内的二胺(B)当然也可存在于涂料组合物中。则特定含量范围仅适用于优选组的二胺。然而就特定含量范围而言优选同样适用于全部含量二胺,由来自优选组的二胺和未落入优选组内的二胺(B)组成。

[0095] 因此,如果要限制为1.0-7.0重量%含量范围和优选组的二胺,则该含量范围明显首先仅适用于优选组的二胺。然而,在该情况下,优选同样1.0-7.0重量%整体存在的所有开始包括的二胺(B),由来自优选组的二胺和未落入优选组内的二胺(B)组成。因此,如果使用5.0重量%优选组的二胺,则可使用不大于2.0重量%非优选组的二胺(B)。

[0096] 在本发明上下文中,所述原则适用于涂料组合物的所有所述组分及其含量范围。

[0097] 本发明还涉及制备本发明涂料组合物方法。它可使用常规且已知的混合方法和混合装置如搅拌罐、搅拌磨、挤出机或混合机制备。在该上下文中,应当记得如上所述,本发明涂料组合物为双组分组合物,且漆基组分和硬化剂组分彼此分开地制备和储存,然后在施加涂料组合物以前不久才结合和混合。除对本发明而言必要的组分(A)和(B)外,该漆基组分通常包含可存在的任何辅助剂和/或涂料添加剂。然后在将涂料组合物施加于基底上以前不久将该漆基组分与硬化剂组分混合,所述硬化剂组分除对本发明而言必要的组分(C)外还可包含其它多异氰酸酯。

[0098] 本发明的另一主题涉及由本发明涂料组合物产生的涂层,以及生产该涂层的方法。

[0099] 生产涂层的方法包括将涂料组合物施加于基底上。施加可通过常规方法如喷雾(例如无空气、空气混合、压缩空气、热喷雾方法或者感应混合)、辊涂、辊压、刷涂、倾倒或者通过筒进行。涂料组合物优选通过刷涂或喷雾进行。

[0100] 为生产固化涂层,在施加以后将施加的涂料组合物固化。固化优选热进行。在这种情况下,优选使施加的涂料组合物或者由组合物组成的涂层暴露于不多于80°C,优选不多于60°C的温度。特别优选15-60°C,非常特别是15-50°C的温度范围。

[0101] 完全固化所需的时间可根据所选择的固化温度而极大地改变,且位于例如30分钟至10天的范围内。固化可例如在40-60°C的温度下进行30分钟的时间,或者在仅15-25°C下进行7天的时间。

[0102] 在固体过程中或者在固化以前,也可使用常规热固化装置和/或对流方法,例如隧道式窑、IR和NIR热辐射器、风扇和通风隧道。这些装置也可相互组合。在那种情况下,温度

可控固化程序可由对流辅助。

[0103] 涂层每种情况下可具有例如100-500 μm ,优选150-400 μm 的干膜厚度。

[0104] 本发明涂层可在任何所需基底上通过将本发明涂料组合物施加于基底上而产生。基底可包含非常宽种类的材料中的任一种和材料的组合。它们优选由金属如钢或铝以及赋予玻璃纤维 (GRP)、芳族聚酰胺纤维 (ARP) 和/或碳纤维 (CRP) 补强或者用大麻或剑麻天然纤维补强的塑料如环氧树脂基塑料,和/或玻璃组成。优选的基底为玻璃纤维补强环氧树脂塑料。基底可具有任何所需形状和尺寸。

[0105] 然而,优点是特别是可毫无特定技术问题而涂覆非常大的基底,例如动叶片。原因是本发明涂料组合物可在室温(即15-25 $^{\circ}\text{C}$)下固化,意指不需要明确的热供应,换言之,热能作为复杂设备装置的一部分以产生固化涂层。因此,最后,由首先通过施加涂料组合物获得的涂层通过在室温下简单储存而获得固化涂层。

[0106] 由于涂层非常好的耐侵蚀性,优选的基底为特别经受雨或砂侵蚀的那些。预期的基底可以为动叶片、空中或陆地运输工具、船、大厦或管道。优选的基底为风轮机的动叶片、直升机,或者船的螺杆,以及空中运输工具如飞机。合适的基底更特别是风轮机的动叶片和飞机。

[0107] 从上文中得出,涂有本发明涂料的基底也由本发明提供。同样从上文中得出,本发明涂料组合物的用途以及本发明涂层在改进基底,更特别是上述基底的耐侵蚀性中的用途也由本发明提供。

[0108] 多层涂层也可使用本发明涂料组合物产生。这种多层涂层也由本发明提供。因此,由涂料组合物产生的涂层存在于多层涂层中。优选的多层涂层为其中本发明涂层构成顶涂层的那些。这样,最佳地利用了本发明涂层的一个技术效果,即显著的耐侵蚀性。这意指所有其它涂层置于本发明涂层下面,因此置于基底与本发明涂层之间。因此,涂有本发明涂层的基底未必与该涂层直接接触。其它涂层可置于之间,实例为至少一个本身已知的二道漆涂层。

[0109] 本发明涂料组合物尤其适于涂覆基底的角和边缘,更特别是边缘。因此,本发明涂料组合物的用途以及本发明涂层在改进边缘保护中的用途也由本发明提供。基底,例如上文确定的基底的直边缘在服务中特别严重地经受侵蚀效应。

[0110] 下面通过实施例阐述本发明。

实施例

[0111] 1. 试验方法

[0112] 1.1 总论

[0113] 关于耐侵蚀性的实验室测定,通常可使用多种设备,借助所述设备用于侵蚀的涂覆基底移动通过侵蚀介质,或者将基底固定并使侵蚀介质围绕它流动。固定试样可例如通过例如用于水射流切割的高压水射流技术测试。侵蚀效应通过水压、距离工件的距离以及喷嘴的类型和尺寸控制。该效应可通过同时使用砂、刚玉或碳化硅而进一步强化。可能的还有喷砂或蒸汽冲击,在这种情况下,流行的压力、喷嘴尺寸和距离工件的距离也可用于改变侵蚀效应并使它适于现实条件。

[0114] 在关于移动试样的雨蚀试验中,将用于侵蚀的涂覆基底与转子或转盘连接,并借

助产生的径向速度移动通过水滴或者与盐或砂的混合物的幕帘。目前用于风能领域中的最常用试验方案例如以140m/s的速度和30升/小时的雨量操作。在飞机工业中,以相当的雨量测试达220m/s的速度。用于抗雨蚀性的试验可根据标准规范ASTM G 73进行。本说明书涵盖的结构是单独的并可使用标准相互对比。

[0115] 所述试验可能性的共同点是模拟现实速度,例如动叶片的圆周速度或者飞机的飞行速度,其中损害方式类似于现实发生的损害方式。

[0116] 1.2 试验条件

[0117] 作为实施例的一部分,抗雨蚀性根据标准规范ASTM G 73测试。该试验在室内雨蚀试验装置中进行。使试样以指定时间间隔(15分钟)并以指定速度(140m/s)旋转通过液滴幕帘。应用的流速保持雨量也是恒定的(30升/小时)。应用的“雨”的液滴尺寸为平均5-6mm。试验在20-25℃的温度下进行。评估是目测的。耐侵蚀性对应于从基底至第一次显示通过所耗费的时间。

[0118] 2. 涂料组合物和固化涂层的制备

[0119] 各涂料组合物的漆基组分和硬化剂组分(I=本发明,C=对比)通过将各组分结合并将它们在溶解器中均匀混合而制备(表1)。

[0120] 表1

组分	重量份		
	I1	I2	C1
漆基组分			
具有末端羟基的线性脂族聚碳酸酯二醇(A), 无溶剂, OH值 = 225		77.0	
具有末端羟基的线性脂族聚碳酸酯二醇(A), 无溶剂, OH值 = 172	82.0		
二胺(B) ¹ (胺值 = 415)	7.2	6.0	
聚酯多元醇的混合物			58.5
添加剂混合物	4.0	8.0	1.2
分子筛	3.0	4.0	3.5
颜料	3.8	5.0	5.8
填料			31.0
总计	100	100	100
硬化剂组分			
具有 8.4% 的异氰酸酯含量的脂族 HDI-改性聚酯(C)	38.8	180	
HDI-和IPDI-基多异氰酸酯的混合物 (异氰酸酯含量21%)	58.2		
HDI-基多异氰酸酯 (异氰酸酯含量 21.8%)			74.0
总计	97	180	74

[0122] ¹ 1当量异佛尔酮二胺和2当量丙烯腈的加合物。

[0123] 然后将相应漆基组分与相应硬化剂组分以表中所述比例均匀地混合, 并将该混合物直接施加(刷涂)于已经涂有商业聚脲基孔填料的环氧树脂试样上。固化通过在20-25℃下储存7天时间而进行。干膜厚度为300μm。

[0124] 作为额外的对比组合物和对比多层涂层, 重复W0 2012/032113的实施例2 (C2)。

[0125] 随后研究置于基底上的多层涂层的抗雨蚀性(表2)。

[0126] 表2

[0127]

	I1	I2	C1	C2
雨蚀试验持续时间(分钟)	900分钟	1000分钟	60分钟	160分钟

[0128] 很明显置于基底上且包含本发明涂层作为其顶涂层的多层涂层显示出非常好的耐侵蚀性。此外, 该抗性比不使用本发明涂料组合物产生的多层涂层体系显著更好。