



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1651477 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200510004674. X

(22) 申请日 2005.01.21

(30) 优先权数据

1020040034958 2004.01.23 DE

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 H·-P·米勒 M·尼斯滕

J·施米茨 H·蒙斯托克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 郭煜 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/70 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 0121611 A1, 2001.03.29, 全文.

US 4204051 A, 1980.05.20, 全文.

CN 1214717 A, 1999.04.21, 全文.

审查员 唐少华

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

含有原酸酯基团的粘合剂

(57) 摘要

一种通过使 A) 和 B) 反应制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中 A) 为含有至少一个异氰酸酯反应基的聚原酸酯, 它是通过使至少一种或多种无环原酸酯与官能度为 4-8 且数均分子量为 80-500g/mol 的低分子量多元醇反应而制备的, 并且 B) 为至少一种多异氰酸酯。由该方法获得的聚合物可用于生产涂料、粘合剂和 / 或密封剂。涂料组合物可包括一种或多种上述聚合物、任选的多异氰酸酯、催化剂和任选的助剂和添加剂, 并且可用于涂布基材。

1. 一种制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 包括使 A) 与 B) 反应, 其中

A) 为含有至少一个异氰酸酯反应基的聚原酸酯, 它是通过使

A1) 一种或多种无环原酸酯与

A2) 官能度为 4-8 且数均分子量为 80-500g/mol 的低分子量多元醇和

A3) 任选 1,3- 二醇和 / 或三醇, 其羟基被至少 3 个碳原子彼此隔开,

任选在

A4) 催化剂

存在下反应而制备的,

和

B) 为至少一种多异氰酸酯。

2. 根据权利要求 1 的制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中在步骤 A) 中的组分为

A1) 原乙酸三乙酯和 / 或原丙酸三乙酯;

A2) 季戊四醇; 和

A 3) 三醇或二醇, 选自新戊二醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇、2- 甲基 -2,4- 戊二醇、3- 甲基 -1,3- 丁二醇、2- 乙基 -1,3- 己二醇、2,2- 二乙基 -1,3- 丙二醇、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇、2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇、三羟甲基丙烷或其彼此的混合物。

3. 根据权利要求 1 的制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中步骤 A) 中的催化剂为对甲苯磺酸。

4. 根据权利要求 1 的制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中待进行酯交换的组分 A1) 化合物的基团与组分 A2) 和 A 3) 化合物的 OH 基团的当量比为 1 : 1.3-1 : 1.5。

5. 根据权利要求 1 的制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中来自步骤 A) 的聚原酸酯的 NCO- 反应基与步骤 B) 中多异氰酸酯的 NCO 基团的当量比为 1 : 1-1 : 3.2。

6. 根据权利要求 1 的制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中所获得的含有聚原酸酯和任选 NCO 基团的聚合物的数均分子量 M_n 为 500-3000g/mol。

7. 根据权利要求 2 的制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中步骤 A) 中的催化剂为对甲苯磺酸。

8. 根据权利要求 2 的制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中待进行酯交换的组分 A1) 化合物的基团与组分 A2) 和 A 3) 化合物的 OH 基团的当量比为 1 : 1.3-1 : 1.5。

9. 根据权利要求 2 的制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中来自步骤 A) 的聚原酸酯的 NCO- 反应基与步骤 B) 中多异氰酸酯的 NCO 基团的当量比为 1 : 1-1 : 3.2。

10. 根据权利要求 2 的制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法, 其中所获得的含有聚原酸酯和任选 NCO 基团的聚合物的数均分子量 M_n 为 500-3000g/mol。

11. 根据权利要求 1 的方法获得的含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物。

12. 一种生产涂料、粘结剂和 / 或密封材料的方法,该方法包括组合根据权利要求 11 的含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物与一种或多种选自下述物质的助剂或添加剂:溶剂、表面活性物质、内脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂、杀菌剂、流动性助剂、抗氧剂、紫外吸收剂及其组合。

13. 涂料组合物,包括:

a) 一种或多种根据权利要求 11 的含有聚原酸酯和任选 NCO 基团的聚合物,

b) 任选的多异氰酸酯,

c) 催化剂,和

d) 任选的选自下述物质的助剂和添加剂:溶剂、表面活性物质、内脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂、杀菌剂、流动性助剂、抗氧剂、紫外吸收剂及其组合。

14. 由根据权利要求 11 的含有聚原酸酯和任选 NCO 基团的聚合物获得的涂料。

15. 用根据权利要求 14 的涂料涂布的基材。

16. 由根据权利要求 2 的方法获得的含有聚原酸酯和任选 NCO 基团的聚合物。

17. 涂料组合物,包括:

a) 一种或多种根据权利要求 16 的含有聚原酸酯和任选 NCO 基团的聚合物,

b) 任选的多异氰酸酯,

c) 催化剂,和

d) 任选的选自下述物质的助剂和添加剂:溶剂、表面活性物质、内脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂、杀菌剂、流动性助剂、抗氧剂、紫外吸收剂及其组合。

18. 由根据权利要求 16 的含有聚原酸酯和任选 NCO 基团的聚合物获得的涂料。

19. 用根据权利要求 18 的涂料涂布的基材。

含有原酸酯基团的粘合剂

[0001] 相关专利申请的交叉参考

[0002] 本专利申请按 35U. S. C. § 119(a)-(d) 要求 2004 年 1 月 23 日提交的德国专利申请 102004003495.8 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及含有 NCO 和聚原酸酯基团的新型粘合剂、其制备方法及其应用。

背景技术

[0004] 聚原酸酯是通过无环原酸酯与多官能醇的酯交换而产生的。由于在酸催化剂下于含水介质中形成聚原酸酯是可逆的,因此可以认为(聚)原酸酯基团是潜在的或封闭的 OH 基团。通过水解释放出 OH 基团,使得最初用于封闭的无环原酸酯不被完全消除,因此保留在聚合物中。因此,该体系代表一种不包含消除产物的潜在性 OH 化合物。

[0005] EP-B 882106 描述了基于含有二环原酸酯基团作为潜在 OH 基团的交联剂的涂料。这些二环原酸酯基团的水解和交联是按照与聚原酸酯情况相同的原理完成的。这种涂料得到具有优异耐化学品性的快干型薄膜。

[0006] DE-A 3103779 和 DE-A 3128217 描述了含 OH 的二环原酸酯与多异氰酸酯的化学计量加成物,得到含有二环原酸酯基团作为反应性官能团的聚氨酯。随后这些官能团可以在不存在大气潮气的情况下通过阳离子开环均聚而彼此交联。

[0007] WO 99/10397A1 公开的化合物除含二环原酸酯基团外,还含有游离的 NCO 基团,因此它们可在解封闭潜在的 OH 基团后,进行自交联固化。

[0008] 但是,与其在与异氰酸酯交联时非常快的干燥速率相反,作为潜在 OH 基团的二环原酸酯基团的缺点在于其制备及引入到较高分子量的化合物中的过程涉及多步合成,其随后适于生产油漆和塑料。

[0009] DE-A 2625392 和 EP-A 1225172 描述了用无环原酸酯封闭多元醇并组合使用这些封闭的多元醇与多异氰酸酯来制备聚氨酯。在这种情况下,由于大气中潮气的作用结果,OH 基团在施用之后发生解封闭。但是,与基于聚丙烯酸酯和脂族多异氰酸酯的常规 2K(双组分)PU 体系相比,交联并未伴随速率优势。

[0010] 对于汽车整饰材料,要求快干型油漆,特别是基于直链脂族异氰酸酯的油漆。其原因在于其良好的薄膜性能,例如良好的耐机械和化学品性能、良好的薄膜光学品质以及有效加工性(很少的喷涂道数、快速干燥)。为了提高生产率,一个基本的要求是比迄今为止使用 2K PU 涂料所能达到的更快速的干燥。另外,为了施用的可靠性,要求非常长的贮存期。

发明内容

[0011] 本发明涉及一种通过使 A) 和 B) 反应制备含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物的方法,其中 A) 为含有至少一个异氰酸酯反应基的聚原酸酯,是通过使至少一种或多种无环原酸酯与官能度为 4-8 且数均分子量为 80-500g/mol 的低分子量多元醇反应而制备

的,并且 B) 为至少一种多异氰酸酯。

[0012] 本发明还提供了根据上述方法制备的含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物。

[0013] 本发明另外提供了一种生产涂料、粘结剂和 / 或密封材料的方法,该方法包括组合上述含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的聚合物与一种或多种选自下述物质的助剂或添加剂:溶剂、表面活性物质、内脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂、杀菌剂、流动性助剂、抗氧剂、紫外吸收剂及其组合。

[0014] 本发明还提供了涂料组合物,包括 a) 一种或多种含有聚原酸酯基团和任选 NCO 基团的上述聚合物,b) 任选的多异氰酸酯,c) 催化剂和 d) 任选的上述助剂和添加剂。

[0015] 本发明另外还提供了由含有聚原酸酯和任选的 NCO 基团的上述聚合物获得的涂料以及涂布了这些涂料的基材。

具体实施方式

[0016] 除了的操作实施例中或另外指明之处,所有在说明书和权利要求中使用的涉及组分量、反应条件等的数值或表述均应理解为在所有情况下均是由术语“约”修饰的。

[0017] 本发明提供具有良好薄膜性能,例如良好的耐机械和化学品性能、良好的薄膜光学品质以及有效加工性的快干型油漆。

[0018] 因此,现已发现,具有特殊组成的聚原酸酯与多异氰酸酯组合得到含有封闭 OH 基团和任选的游离 NCO 基团的加成物,其可用作快干型聚氨酯涂料体系中的粘合剂。

[0019] 因此,本发明提供一种制备含有聚原酸酯基团和任选的 NCO 基团的聚合物的方法,其中

[0020] A) 含有至少一个异氰酸酯反应基的聚原酸酯是通过使:

[0021] A1) 一种或多种无环原酸酯与

[0022] A2) 官能度为 4-8 且数均分子量为 80-500g/mol 的低分子量多元醇和

[0023] A3) 任选 1,3- 二醇和 / 或三醇,其羟基被至少 3 个碳原子彼此隔开,

[0024] 任选在

[0025] A4) 催化剂

[0026] 存在下反应而制备的,

[0027] 和

[0028] B) 该聚原酸酯随后与至少一种多异氰酸酯反应。

[0029] 在组分 A1) 中,例如可以使用原甲酸三乙酯、原甲酸三异丙酯、原甲酸三丙酯、原丁酸三甲酯、原乙酸三乙酯、原乙酸三甲酯、原丙酸三乙酯、原戊酸三甲酯。优选使用原甲酸三乙酯、原乙酸三乙酯、原乙酸三甲酯和 / 或原丙酸三乙酯,特别优选原乙酸三乙酯和原丙酸三乙酯。

[0030] 上述化合物可单独或以任何需要的彼此的混合物用于组分 A 1) 中。

[0031] 组分 A2) 的化合物中可以提到的实例包括季戊四醇、双三羟甲基丙烷、赤藓醇、二脂酰甘油酯、二(三羟甲基丙烷)、二季戊四醇、甘露糖醇或甲基葡萄糖苷。在组分 A2) 中优选使用季戊四醇。

[0032] 组分 A3) 的 1,3- 二醇的实例为新戊二醇、2- 甲基 -1,3- 丙二醇、2- 甲基 -2,4- 戊

二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-苯氧基丙-1,3-二醇、2-甲基-2-苯基丙-1,3-二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、2-乙基-1,3-辛二醇和1,3-二羟基环己烷；脂肪酸单甘油酯（ β 产物），例如单乙酸甘油酯（ β 产物）和单硬脂酸甘油酯（ β 产物）。优选新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇。

[0033] 组分A3)的三醇的实例为1,2,3-丙三醇、1,2,4-丁三醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,2,6-己三醇、1,1,1-三羟甲基丙烷和数均分子量为100-1000g/mol的聚酯基三醇。后者可由例如上述三醇与内酯，如 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 γ -和 δ -戊内酯、3,5,5-和3,3,5-三甲基己内酯或任何需要的这些内酯的混合物反应而制备。组分A3)的优选三醇为三羟甲基丙烷。

[0034] 欲进行酯交换的组分A1)的化合物的基团与组分A2)和A3)的化合物的OH基团的当量比优选为1:1.3-1:1.5。

[0035] 作为用于步骤A)中酯交换反应的催化剂，可以使用本身为本领域技术人员所知的酯化催化剂，如酸、碱或过渡金属化合物。优选路易斯酸或Broenstedt酸；对甲苯磺酸是特别优选的。

[0036] 以组分A1)-A3)的总量为基准，在本发明方法中的用量为0.001-5重量%，优选为0.01-1重量%。

[0037] 步骤A)中酯交换的反应温度为50-200℃，优选为75-150℃。在本发明的一个优选实施方案中，通过蒸馏从反应混合物中除去酯交换过程中消除的醇，适当时可采取减压。以这种方式不仅容易识别平衡的移动，而且容易识别酯交换反应的终点，因为当不再能蒸馏出消除产物（醇）时该反应结束。

[0038] 可用于本发明方法步骤B)中的多异氰酸酯包括所有的有机多异氰酸酯，优选平均NCO官能度至少为2且分子量至少为140g/mol者。特别适宜的是(i)分子量为140-300g/mol的未改性有机多异氰酸酯，(ii)分子量为300-1000g/mol的漆用多异氰酸酯，和(iii)含有氨基基团且分子量大于1000g/mol的NCO预聚物，或(i)-(iii)的混合物。

[0039] (i)组的多异氰酸酯的实例为1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI)、1-异氰酸根合-1-甲基-4-(3)-异氰酸根合甲基环己烷、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,12-二异氰酸根合十二烷、环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯异构体、三异氰酸根合壬烷(TIN)、2,4-二异氰酸根合甲苯或其与2,6-二异氰酸根合甲苯的混合物，优选基于混合物最多35重量%2,6-二异氰酸根合甲苯的混合物，2,2'-、2,4'-、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷或二苯基甲烷系列的工业多异氰酸酯混合物，或任何需要的这些异氰酸酯的混合物。优选使用二苯基甲烷系列的多异氰酸酯，更优选为异构体混合物形式的。

[0040] (ii)组的多异氰酸酯为本身已知的漆用多异氰酸酯。出于本发明的目的，术语“漆用多异氰酸酯”表示通过在(i)中所列举种类的简单二异氰酸酯的常规低聚反应所获得的

化合物或化合物的混合物。适宜的低聚反应的实例为碳二亚胺化反应、二聚反应、三聚反应、缩二脲反应、成脲反应、氨酯化反应、脲基甲酸酯化反应和 / 或形成噁二嗪结构的环化反应。通常在“低聚化反应”过程中,许多所述反应同时进行或相继进行。

[0041] “漆用多异氰酸酯”(ii) 优选为缩二脲多异氰酸酯、含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯、含有异氰脲酸酯和脲二酮 (uretdione) 基团的多异氰酸酯混合物、含有氨酯和 / 或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯、或含有异氰脲酸酯基团和脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯混合物,其基于简单的二异氰酸酯。

[0042] 这种漆用多异氰酸酯的制备是已知的并记载于例如 DE-A1595273、DE-A3700209 和 DE-A3900053 或 EP-A-0330966、EP-A-0259233、EP-A-0377177、EP-A-0496208、EP-A-0524501 或 US-A4385171。

[0043] (iii) 组的多异氰酸酯为含有异氰酸酯基团并且基于上述例举类型的简单二异氰酸酯和 / 或一方面基于漆用多异氰酸酯 (ii) 而另一方面基于分子量大于 300g/mol 的有机多羟基化合物的常规预聚物。尽管含有氨酯基团的 (ii) 组的漆用多异氰酸酯为分子量在 62-300g/mol 范围的低分子量多元醇的衍生物,其中适宜多元醇例如乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油或这些醇的混合物,但 (iii) 组的 NCO 预聚物是使用分子量大于 300g/mol,优选大于 500g/mol,更优选为 500-8000g/mol 的多羟基化合物制备的。特别地,这种多羟基化合物其每分子含有 2-6 个,优选 2-3 个羟基基团和选自醚、酯、硫醚、碳酸酯和聚丙烯酸酯多元醇及这些多元醇的混合物。

[0044] 在制备 NCO 预聚物 (iii) 时,另外还可以使用所述较高分子量的多元醇与所述低分子量多元醇的共混物,由此直接得到含有氨酯基团的低分子量漆用多异氰酸酯 (ii) 和较高分子量 NCO 预聚物 (iii) 的混合物,它们同样适于用作本发明的起始组分 (C)。

[0045] 为了用漆用多异氰酸酯 (ii) 制备 NCO 预聚物 (iii) 或其混合物,上述例举类型的二异氰酸酯 (i) 或 (ii) 中例举类型的漆用多异氰酸酯与较高分子量的羟基化合物或其与所例举类型的低分子量多羟基化合物的混合物反应,使 NCO/OH 的当量比为 1.1 : 1-40 : 1,优选为 2 : 1-25 : 1,形成氨酯。如果需要,当使用过量的可蒸馏起始二异氰酸酯时,可以在反应之后通过蒸馏除去它,由此得到不含单体的 NCO 预聚物,即起始二异氰酸酯 (i) 和真 NCO 预聚物 (iii) 的混合物,它们同样可用作组分 (A)。

[0046] 在制备 NCO 预聚物 (iii) 时,还可以使用所述较高分子量的多元醇与所述低分子量多元醇的共混物,由此直接得到含有氨酯基团的低分子量漆用多异氰酸酯 (ii) 和较高分子量 NCO 预聚物 (iii) 的混合物。

[0047] 来自步骤 A) 的聚原酸酯的 NCO- 反应基与 B) 中多异氰酸酯的 NCO 基团的当量比通常为 1 : 1-1 : 40,优选为 1 : 1-1 : 10,更优选为 1 : 1-1 : 3.2。

[0048] 异氰酸酯反应性聚原酸酯与多异氰酸酯的反应优选在 60-150 °C,更优选 80-130 °C 进行。

[0049] 如果必要,在步骤 B) 中可以使用本身为聚氨酯化学领域技术人员所知的催化剂以加速 NCO/OH 反应。这种催化剂的实例包括有机金属化合物、胺 (例如叔胺) 或金属化合物如辛酸铅、琥珀酸汞、辛酸锡或二月桂酸二丁基锡。

[0050] 如果使用这些催化剂,以聚原酸酯和多异氰酸酯的总量为基准,优选催化剂用量为 0.001-5 重量%,特别为 0.002-2 重量%。

[0051] 酯交换反应（步骤 A）和异氰酸酯反应性聚原酸酯与多异氰酸酯的反应（步骤 B）均可在溶剂和 / 或助剂及添加剂的存在下进行。

[0052] 适宜溶剂的实例包括酯, 例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、乙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、二甘醇一甲基醚乙酸酯; 酮, 例如甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮; 芳烃, 例如甲苯和二甲苯; 以及油漆化学中常规的较高沸点的烃混合物。

[0053] 如果需要, 存在的助剂或添加剂可以是, 例如表面活性物质、内脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂、杀菌剂、流动性助剂、抗氧剂如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-羟基苯基苯并三唑型紫外吸收剂、或氮原子上未被取代或被取代的 HALS 化合物型光稳定剂, 如 **Tinuvin**[®] 292 和 **Tinuvin**[®] 770DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE) 或其它市售常用稳定剂, 例如记载于“Lichtschutzmittel für Lacke” (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996) 和“Stabilization of Polymeric Materials” (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, 附录 3, 181-213 页), 或者这些化合物的任意所需混合物。

[0054] 如果需要, 可以通过加入油漆技术领域技术人员所已知的油漆溶剂来调节粘度。在本文中可例举下列化合物: 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、乙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、二甘醇一甲基醚乙酸酯; 酮, 例如甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮; 芳烃, 例如甲苯和二甲苯; 以及油漆化学中常规的较高沸点的烃混合物。

[0055] 由本发明方法得到的含有聚原酸酯和任选的 NCO 基团的聚合物的数均分子量 M_n 优选为 500-3000g/mol, 更优选为 500-2200g/mol。

[0056] 如果需要, 在聚原酸酯与多异氰酸酯的反应之后仍存在的任何残留的二和 / 或三异氰酸酯单体可以通过例如蒸馏除去, 以使由本发明方法获得的聚合物中就二和 / 或三异氰酸酯而言的残留单体含量优选 < 0.5 重量%。

[0057] 本发明进一步提供可由本发明方法获得的含有聚原酸酯和任选的 NCO 基团的聚合物。

[0058] 本发明的功能性聚合物构成用于制备低粘度、低溶剂的聚氨酯体系的多用途起始原料, 该体系不含消除产物并且可配制成单组分或多组分体系。

[0059] 因此, 本发明进一步提供涂料组合物, 包括:

[0060] a) 一种或多种含有聚原酸酯和任选 NCO 基团的本发明聚合物,

[0061] b) 任选的多异氰酸酯,

[0062] c) 催化剂,

[0063] d) 任选的助剂和添加剂。

[0064] 组分 b) 的适宜多异氰酸酯包括所有在步骤 B) 中已经提到过的化合物, 单独的任何需要的彼此的混合物均可。

[0065] 作为 c) 中的催化剂, 可以使用单一一种催化剂或两种或多种反应性不同的催化剂的混合物。

[0066] 为了催化用于释放封闭的 OH 基团的解封闭反应, 典型地使用酸化合物。

[0067] 这些酸可以是例如下列酸: 无机酸, 如盐酸、硫酸、硝酸; 磺酸, 如甲磺酸、乙磺酸、对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、二壬基萘磺酸和二壬基萘二磺酸; 羧酸, 如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、2-乙基己酸和辛酸; 基于磷酸的有机化合物, 如磷酸一丁酯、磷酸二丁酯、磷酸一异

丙酯、磷酸二异丙酯、磷酸一辛酯、磷酸二辛酯、磷酸一癸酯、磷酸二癸酯、偏磷酸、正磷酸、焦磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三氯乙酯、磷酸三苯基酯和磷酸三甲苯酯,以及路易斯酸。

[0068] 另外也可以在组分 c) 中使用上述酸与胺的中和产物作为酸催化剂。

[0069] 同样可以使用上述磺酸与伯、仲或叔醇的磺酸酯,所述醇例如正丙醇、正丁醇、正己醇、正辛醇、异丙醇、2-丁醇、2-己醇、2-辛醇、环己醇、叔丁醇,也可以使用所述磺酸与含有环氧基团的化合物如乙酸缩水甘油酯或丁基缩水甘油醚的反应产物,得到 β -羟基烷基磺酸酯。

[0070] 作为组分 c) 中的酸催化剂,优选使用上述基于磺酸和基于磷酸的化合物。

[0071] 非常特别优选使用十二烷基苯磺酸。

[0072] 除了酸催化剂,在 c) 中还可以使用用于加速释放的潜在 OH 基团与 NCO 基团的 NCO/OH 反应的催化剂。这些催化剂本身是聚氨酯化学领域技术人员已知的。它们可以是例如下列化合物:叔胺,如三乙胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲基胺、N,N-内亚乙基哌嗪、N-甲基哌啶、五甲基二乙三胺、N,N-二甲基氨基环己烷、N,N'-二甲基哌嗪,或金属盐,如氯化铁(III)、氯化锌、2-乙基己酸锌、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)、棕榈酸锡(II)、二月桂酸二丁基锡(IV)和甘醇酸铝或任何需要的这些催化剂的混合物。

[0073] 在 c) 中优选使用酸加速催化剂和 NCO/OH 加速催化剂的组合。

[0074] 相对于组分 a) 和 b) 化合物的量,组分 c) 的量一般为 0.001-5 重量%,优选为 0.01-1 重量%。

[0075] 需要时存在于组分 d) 中的助剂或添加剂可以是例如表面活性物质、内脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂、杀菌剂、流动性助剂、抗氧剂如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-羟基苯基苯并三唑型紫外吸收剂、或氮原子上未被取代或被取代的 HALS 化合物型光稳定剂,如 **Tinuvin**[®] 292 和 **Tinuvin**[®] 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE) 或其它市售的常用稳定剂,例如记载于“Lichtschutzmittel für Lacke”(A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996) 和“Stabilization of Polymeric Materials”(H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, 附录 3, 181-213 页),或者这些化合物的任意所需混合物。

[0076] 在制备本发明的涂料组合物时,组分 a) 和 b) 彼此以这样的比例混合,即能优选得到 NCO 基团与潜在 OH 基团的当量比为 0.5 : 1-2.0 : 1,更优选为 0.8 : 1-1.5 : 1,非常特别优选为 1 : 1。

[0077] 在混合各个组分 a) 和 b) 期间或之后,将催化剂组分 c) 和适当时存在的常规助剂和添加剂混入。

[0078] 基于含有聚原酸酯和任选的 NCO 基团的本发明聚合物的涂料组合物适用于涂布众多的材料和基材,例如金属、玻璃、木材、塑料或混凝土。

[0079] 本发明的涂料组合物可以通过本身已知的方法施涂在任何需要的基材上,例如通过喷涂、刷涂、流涂或通过使用辊或涂布刮板进行涂布。

[0080] 适宜的基材实例包括金属、木材、玻璃、石材、陶瓷材料、混凝土、硬质和软质塑料、织物、皮革或纸张。

[0081] 施涂后可在室温或高温进行固化。

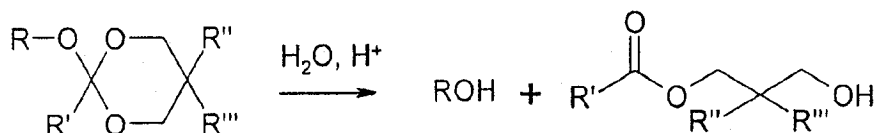
[0082] 实施例

[0083] 除非另外指明,所有的量应理解为是以重量(克)计的。除非有相反说明,所有的百分比应理解为是重量百分比。

[0084] 实施例及对比例中所述树脂的 NCO 含量是根据 DIN 53185 通过滴定测定的。

[0085] 封闭 OH 基团的水解是按照下列方程进行的:

[0086]



[0087] 用无环原酸酯封闭的 1mol OH 基团在水解后给出 2 个游离 OH 基团。

[0088] 因此,理论上可按照下列方程计算潜在 OH 基团的含量:

[0089]

$$\text{OH 含量} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 100 \cdot \frac{\text{初始质量 A1}}{\text{摩尔质量 A1}}}{\text{初始质量 A1} + \text{初始质量 A2} + \text{初始质量 A3} - 3 \cdot 18 \cdot \text{mol A1} + \text{初始质量 B}}$$

[0090] 为了监测 NCO 的转化,使用 FT-IR 分光计 (Perkin Elmer, **Paragon**[®] 1000, GB) 测定反应溶液样品并基于在 2270cm⁻¹ 处的 NCO 谱带检测游离 NCO 基团的存在。

[0091] 使用旋转粘度计 (**ViscoTester**[®] 550, Thermo Haake GmbH, D-76227 Karlsruhe) 在 23°C 以 40s⁻¹ 的剪切速率测定动态粘度。

[0092] 按照 DIN 53157 测定 König 摆测硬度。

[0093] 按照 DIN EN ISO 3251 (1g 样品,在强制空气烘箱中的干燥时间:125 为 1 小时) 测定固含量。

[0094] 按照 DIN 53211 测定作为操作期量度的流出时间。

[0095] 按照 DIN 53150 和 DIN EN ISO 1517 测定干燥速率。

[0096] 反应物:

[0097] TEOP:原丙酸三乙酯

[0098] TEOA:原乙酸三乙酯

[0099] BEPD:2-丁基-2-乙基-1,3-丙二酸

[0100] pTSA:对甲苯磺酸

[0101] MPA:乙酸甲氧基丙酯

[0102] DBTL:二月桂酸二丁基锡

[0103] HDI:六亚甲基二异氰酸酯

[0104] IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯

[0105] **Byk**[®] 333, 355, 331 和 141:来自 Byk Chemie, Wesel, DE 的流动性助剂

[0106] 所用多异氰酸酯

[0107] 多异氰酸酯 A:

[0108] **Desmodur**[®] VPLS 2102:HDI 脲基甲酸酯, NCO 含量为 20.0% 且 23°C 下粘度为

300mPa. s, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE。

[0109] 多异氰酸酯 B:

[0110] **Desmodur**[®] N3300 :HDI 脲二酮, NCO 含量为 21.8% 且 23℃ 下粘度为 170mPa. s, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE。

[0111] 多异氰酸酯 C:

[0112] **Desmodur**[®] N3600 :HDI 三聚体, NCO 含量为 23.0% 且 23℃ 下粘度为 1200mPa. s, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE。

[0113] 多异氰酸酯 D:

[0114] **Desmodur**[®] N3200 :HDI 缩二脲, NCO 含量为 23.0% 且 23℃ 下粘度为 2500mPa. s, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE。

[0115] 多异氰酸酯 E:

[0116] **Desmodur**[®] VPLS 2138 :乙酸丁酯中 80% 的 IPDI 正丁醇三聚体 / 脲基甲酸酯, NCO 含量为 11.5% 且粘度为 1500mPa. s, BayerMaterialScience AG, Leverkusen, DE。

[0117] 多异氰酸酯 F:

[0118] **Desmodur**[®] N3390 :乙酸丁酯中 90% 的 HDI 三聚体, NCO 含量为 19.6% 且 23℃ 下粘度为 650mPa. s, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE。

[0119] 聚原酸酯 - 多异氰酸酯加成物的制备

[0120] 按照下表 1 和 2 称出用于制备加成物的部分 1 的反应物, 一起加入到配有搅拌器、加热、自动控温、氮气入口和蒸馏柱的反应器中, 并在搅拌下加热到 85℃, 在此期间通入氮气。温度缓慢升至 120℃, 通过蒸馏除去乙醇。4-6 小时后乙醇的蒸馏结束, 在 120℃ 施用 500 毫巴的减压以蒸馏出残余的乙醇。随后加入乙酸丁酯 (部分 2)。然后在 120℃ 滴加二异氰酸酯 (部分 3), 反应在 120℃ 下继续直至 IR 中 NCO 谱带消失。最后在 120℃ 滴加多异氰酸酯 (部分 4), 并继续搅拌直至达到理论 NCO 含量。

[0121] 表 1 :聚原酸酯 - 多异氰酸酯加成物 (含 NCO)

[0122]

加成物	1	2	3	4
部分 1:				
TEOP	176 g	-	-	-
TEOA	-	162 g	162g	162g
季戊四醇	136 g	136 g	136g	68g
BEPD	-	-	-	160g
pTSA	0.3 g	-	-	-
乙醇	- 138 g	- 138 g	-138g	-138g
部分 2				
乙酸丁酯	169 g	198 g	185 g	200 g
部分 3				
HDI	42 g	-	-	-
IPDI	-	-	-	-
部分 4				
多异氰酸酯 A	-	630 g	-	-
多异氰酸酯 B	457.5 g	-	579 g	-
多异氰酸酯 C	-	-	-	549 g
固含量	80%	80%	80%	80%
NCO 含量	9.4%	8.0%	8.9%	8.0%
潜在 OH 含量	4.0%	3.4%	3.7%	3.3%
23℃ 下粘度	977 mPas	380 mPas	370 mPas	1685 mPas

[0123] 表 2: 聚原酸酯多异氰酸酯加成物 (不含 NCO)

[0124]

加成物	5	6	7	8	9	10	11
部分 1							
TEOA	162 g	162 g	162 g	162 g	162 g	162 g	162 g
季戊四醇	136 g	68 g	102 g	102 g	102 g	102 g	102 g
BEPD	-	160 g	80 g	80 g	-	-	-
TMPD	-	-	-	-	73 g	-	-
NPG	-	-	-	-	-	52 g	-
TMP	-	-	-	-	-	-	44.7 g
pTSA	0.1 g	-	-	-	-	-	-
乙醇	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g
部分 2							
乙酸丁酯	200 g	234 g	190 g	209 g	206 g	194 g	171 g
部分 3							
HDI	-	-	-	-	-	-	-
IPDI	-	-	55.5 g	-	-	-	55.5 g
部分 4							
多异氰酸酯 A	210 g	-	-	-	-	-	-
多异氰酸酯 B	-	-	-	-	-	-	-
多异氰酸酯 C	-	183 g	91.5 g	183 g	183 g	183 g	91.5 g
固含量	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%
NCO 含量	0%	0%	0%	0%	0%	0%	2%
潜在 OH 含量	6.0%	5.1%	6.3%	5.7%	5.8%	6.1%	7.0%
23℃ 下粘度	780 mPas	1290 mPas	498 mPas	1565 mPas	3787 mPas	935 mPas	1645 mPas

[0125] 对比例聚原酸酯 16 和 17 的制备

[0126] 按照下表 3 称出用于制备聚原酸酯的反应物,一起加入到配有搅拌器、加热、自动控温、氮气入口和蒸馏柱的反应器中,并在搅拌下加热到 85℃,在此期间通入氮气。温度缓慢升至 150℃,通过蒸馏除去乙醇。4-6 小时后乙醇的蒸馏结束,在 150℃施用 500 毫巴的减压以蒸馏出残余的乙醇。

[0127] 表 3:聚原酸酯-多异氰酸酯加成物

[0128]

加成物	12	13	14	15	16	17
部分 1:						
TEOA	162 g	162 g	162 g	162 g	162 g	-
TEOF	-	-	-	-	-	148 g
季戊四醇	-	102 g	102 g	68 g	33.5 g	-
TMP	178.7 g	-	-	-	-	-
乙二醇	-	31 g	-	-	-	-
1,2-乙二醇	-	-	59 g	-	-	-
CHDM	-	-	-	72 g	-	-
BEPD	-	-	-	-	160 g	160 g
wasser 中 90% 甲酸	-	-	-	-	1 g	1 g
乙醇	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g
部分 2						
乙酸丁酯	208 g	183 g	198 g	187 g	0 g	0 g
部分 3						
HDI	-	-	-	-	-	-
IPDI	-	-	-	-	-	-
份 4						
多异氰酸酯 C	183 g	183 g	183 g	183 g	-	-
固含量	65%	65%	65%	65%	100%	100%
NCO 含量	0%	0%	0%	0%	-	-
潜在 OH 含量	5.7%	6.5%	6.0%	6.4%	15.8%	17.0%
23°C 下粘度 (mPa.s)	凝胶	凝胶	凝胶	凝胶	642 mPas	458 mPas

[0129] 在加成物 12 的情况中,使用 OH 官能度为 3 的三羟甲基丙烷替代 OH 官能度为 4-8 的多元醇 A2),但观察到反应混合物凝胶。

[0130] 在加成物 13-15 的情况中,在组分 A3) 中使用了不同的非本发明的二醇。反应混合物胶凝。

[0131] 加成物 12-15 的性状非常清楚地显示,只有当使用本发明的多元醇组合时,由于

组分 A2) 和 A3) 的作用, 才能获得贮存稳定的体系。因此远非例如 EP-A1225172 中所例举的所有多元醇及其组合均适用于合成本发明的聚合物。

[0132] 丙烯酸酯多元醇 (对比):

[0133] 聚丙烯酸酯多元醇在乙酸丁酯中的溶液, 固含量为 70 重量%, 羟基含量为 2.8 重量%, 且 23 °C 下粘度为 1200mPa.s (VPLS 2350, 来自 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE 的实验产品)。

[0134] 油漆的制备

[0135] 按照表 4 和 5 将上述表 1、2 和 3 中的加成物与市售常用的油漆添加剂、催化剂和任选的多异氰酸酯在搅拌下混合, 然后使用 150 μ m 涂布刮板将其施涂在玻璃上, 并在 60 °C 固化 10 分钟。

[0136] 通过将浸透了市售常用的超级石油的棉垫放置在涂布的漆膜上分别 1 分钟和 5 分钟来测定如此制备的漆膜的耐石油性。经过该时间后, 用布擦干漆膜, 采用 0-5 分级 (0: 没有变化, 5: 严重溶胀) 进行目视评价。另外, 当样品在室温贮存 1 天后, 重复该试验 (括号中的测量值)。

[0137] 表 4: 涂布和性能数据

实施例	1	2	3	4	5	6
加成物 1	72.12 g		-	-	-	-
加成物 2	-	100 g	-	-	-	-
加成物 3	-	-	100 g	-	-	-
加成物 4	-	-	-	58.14 g	-	-
加成物 5	-	-	-	-	100 g	-
加成物 6	-	-	-	-	-	100 g
Byk® 331	0.12 g	0.16 g	0.16 g	0.10 g	0.26 g	0.11 g
Byk® 141	0.72 g	1.00 g	1.00 g	0.62 g	1.62 g	0.66 g
DBTL	0.58 g	1.60 g	1.60 g	0.99 g	2.59 g	1.06 g
MPA/二甲苯/BA 1:1:1	20.52 g	35.00 g	32.00 g	34.38 g	81.63 g	28.61 g
多异氰酸酯 D	-	-	-	2.87 g	64.45 g	26.45 g
十二烷基苯磺酸	3.61 g	5.00 g	5.00 g	2.91 g	5.00 g	2.05 g
[0138] 固含量	60%	57%	58%	50%	51%	53.5%
以下时间之后的 流出时间 DIN4 (秒)						
0.0 h	20	21	21	18	22	22
1.0	20	19	20	18	25	23
2.0	20	19	19	18	29	24
3.0	20	20	19	19	31	27
4.0	20	20	20	21	35	32
干燥时间 10 min 60°C	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
T1 +min	0	0	0	0	0	0
T3+h	0	0	0	0	0	0
T4+h	0	0	0	0	0	0
摆测硬度	62 s	52 s	50 s	28 s	112 s	55 s
耐石油性 1min / 5 min	0/0	0/0 (2/3)	0/0 (2/3)	1/1 (2/3)	0/0 (2/4)	1/1 (3/4)

[0139] 0 = 没有变化, 5 = 严重溶胀

[0140] 表 4 : 涂布和性能数据

实施例	7	8	9*	10*	11*
加成物 8	100 g	100 g	-	-	-
加成物 16	-	-	27.64 g	-	-
加成物 17	-	-	-	25.26 g	-
丙烯酸酯多元醇	-	-	-	-	56.28 g
Byk® 333	-	-	-	-	0.72 g
Byk® 355	-	-	-	-	0.51 g
Byk® 331	0.27 g	0.35 g	0.15 g	0.14 g	-
Byk® 141	0.33 g	0.43 g	0.93 g	0.89 g	0.51 g
DBTL	2.64 g	3.47 g	1.49 g	1.43 g	0.16 g
MPA/二甲苯/BA 1: 1: 1	55.68 g	41.99 g	21.5 g	24.89 g	30.26 g
多异氰酸酯 D	67.66 g	-	46.91 g	46.12 g	-
多异氰酸酯 E	-	135.3 g	-	-	-
多异氰酸酯 F	-	-	-	-	20.62 g
十二烷基苯磺酸	5.00 g	5.00 g	1.38 g	1.26 g	-
[0141] 固含量	57.7%	60.8%	75%	72%	58%
以下时间之后的 流出时间 DIN2 (秒)					
0.0 h	20	20	22	20	20
1.0	28	20	34	30	21
2.0	34	25	43	48	23
3.0	34	26	45	55	32
4.0	35	28	46	68	37
6.0	36	31			
干燥时间 10 min 60℃	1/0	0/0	5/3	5/3	4/1
T1 +min	0	0	4.5	7	0
T3+h	0.5	0	> 7	> 7	6
T4+h	2	0	> 7	> 7	> 6
摆测硬度	68 s	139 s	69 s	133 s	109 s
1 min/5 min 后的 耐石油性	0/1 (2/3)	2/3 (5/5)	3/3 (4/4)	2/3 (5/5)	4/4 (5/5)

[0142] 0 = 没有变化, 5 = 严重溶胀

[0143] 从作为加工性能量度的流出时间及施涂后的干燥时间清晰可见, 与对比例体系 9-11 相比, 基于本发明的聚原酸酯的油漆体系 (实施例 1-8) 的特异之处在于高的施涂可靠性和快干性状。本发明的油漆也比对比例 9-11 的油漆具有更好的耐石油性。

[0144] 虽然以上出于举例说明的目的详细描述了本发明, 但应该理解为这种具体说明仅出于该目的, 并且除了权利要求所限定的外, 本领域技术人员在不背离本发明的宗旨和范围的情况下可对其进行变化。