

[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 01810298.0

[51] Int. Cl.

C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年3月18日

[11] 授权公告号 CN 100469809C

[22] 申请日 2001.5.31 [21] 申请号 01810298.0

[30] 优先权

[32] 2000.6.21 [33] GB [31] 0015027.6

[86] 国际申请 PCT/GB2001/002420 2001.5.31

[87] 国际公布 WO2001/098390 英 2001.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.28

[73] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 D·R·芬 A·弗伦奇

[56] 参考文献

CN1042136C 1999.2.17

US6005045A 1999.12.21

US5688859A 1997.11.18

US5075370A 1991.12.24

US5051464A 1991.9.24

US5322865A 1994.6.21

审查员 汤冬梅

[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 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

水性涂料组合物

[57] 摘要

公开了一种三组分涂料组合物，包括：(i) 含至少一种羧基含量为 0.035 ~ 2.0mol/kg 的丙烯酸多元醇的第一组分，所述丙烯酸聚合物溶解于挥发性有机溶剂中，(ii) 含多异氰酸酯的第二组分，以及 (iii) 含水的第三组分；至少一种组分还包含碱，碱以能中和每千克多元醇 0.035 ~ 0.2mol 羧基的量存在；所述组合物基本上不含其它亲水基或亲水组分。还公开了一种涂料组合物的制备方法，包括步骤：在涂布之前立即将第一组分、第二组分和第三组分混合。还公开了一种通过该方法制得的涂布制品。

1. 一种三组分涂料组合物, 包括:
 - (i) 含至少一种羧基含量为 $0.035 \sim 2.0 \text{ mol/kg}$ 的丙烯酸多元醇聚合物的第一组分, 所述丙烯酸多元醇聚合物溶解于挥发性有机溶剂中;
 - (ii) 含多异氰酸酯的第二组分; 以及
 - (iii) 含水的第三组分;至少一种组分还包含碱, 碱以能中和每千克多元醇 $0.035 \sim 0.2 \text{ mol}$ 羧基的量存在;
所述组合物基本上不含其它亲水基或亲水组分。
2. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中碱以能中和每千克多元醇 $0.035 \sim 0.15 \text{ mol}$ 羧基的量存在。
3. 如权利要求 2 所述的组合物, 其中碱以能中和每千克多元醇 $0.06 \sim 0.09 \text{ mol}$ 羧基的量存在。
4. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中羧基衍生自 (甲基) 丙烯酸和/或 3-巯基丙酸。
5. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中羧基以足够使丙烯酸多元醇聚合物具有 $0.035 \sim 1.0 \text{ mol/kg}$ 羧基含量的量存在。
6. 如权利要求 5 所述的组合物, 其中羧基以足够使丙烯酸多元醇聚合物具有 $0.035 \sim 0.2 \text{ mol/kg}$ 羧基含量的量存在。
7. 如权利要求 6 所述的组合物, 其中羧基以足够使丙烯酸多元醇聚合物具有 $0.06 \sim 0.09 \text{ mol/kg}$ 羧基含量的量存在。
8. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中多异氰酸酯为 1,6-己二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物和/或三羟甲基丙烷与 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯的反应产物。
9. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中多异氰酸酯以使异氰酸酯基与羟基数量的比例为 $0.8 \sim 2$ 的量使用。
10. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中丙烯酸多元醇聚合物具有

羟基值 5 ~ 500mg KOH/g 聚合物。

11. 如权利要求 10 所述的组合物, 其中丙烯酸多元醇聚合物具有羟基值 50 ~ 250mg KOH/g 聚合物。

12. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中丙烯酸多元醇聚合物具有数均分子量 700 ~ 10000, 通过凝胶渗透色谱法测定。

13. 如权利要求 12 所述的组合物, 其中丙烯酸多元醇聚合物具有数均分子量 1000 ~ 6000, 通过凝胶渗透色谱法测定。

14. 如权利要求 13 所述的组合物, 其中丙烯酸多元醇聚合物具有数均分子量 1500 ~ 5000, 通过凝胶渗透色谱法测定。

15. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中丙烯酸多元醇聚合物具有理论玻璃转化温度 ($F_{ox} T_g$) -30 ~ 100°C。

16. 如权利要求 15 所述的组合物, 其中丙烯酸多元醇聚合物具有理论玻璃转化温度为 -10 ~ 70°C。

17. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中碱是氨或胺或其混合物。

18. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中第三组分含有至少 60 wt% 的水, 以所述第三组分为基计。

19. 如权利要求 1 所述的组合物, 还包括一种或一种以上下列成分:

(i) 异氰酸酯-羟基反应的催化剂;

(ii) 活性稀释剂;

(iii) 颜料;

(iv) 填料;

(v) UV 吸收剂;

(vi) 流变控制剂; 和

(vii) 助流剂。

20. 如权利要求 1 所述的组合物, 还包括一种或一种以上选自聚酯多元醇和聚氨酯多元醇的另外的聚合物。

21. 如权利要求 20 所述的组合物, 其中任何另外的聚合物具有氨基含量 0.035 ~ 2.0mol/kg。

22. 如权利要求 20 所述的组合物, 其中该组合物的聚合物成分, 不包括任何交联剂, 由至少 60 wt% 的具有羧基含量 0.035 ~ 0.02 mol/kg 的丙烯酸多元醇聚合物组成。

23. 一种涂布底材的方法, 该方法包括步骤: 在底材表面涂布一层上述权利要求任何一项所述的涂料组合物, 然后促使涂层或使涂层自行固化。

24. 如权利要求 23 所述的方法, 其中所述涂料是车辆表面整修的底漆或面漆。

25. 一种权利要求 1 ~ 22 任何一项所述涂料组合物的制备方法, 包括在涂布之前立即将第一组分、第二组分和第三组分混合。

26. 如权利要求 25 所述的方法, 其中首先将第一组分与第二组分混合, 得到多元醇和多异氰酸酯均匀溶液, 然后与第三组分混合, 制得水分散体。

27. 一种通过权利要求 23 或 24 所述方法制得的涂布制品。

水性涂料组合物

发明领域

本发明涉及包括具有特定酸值的丙烯酸多元醇聚合物、碱、交联剂和水三组分涂料组合物。本发明还涉及这种涂料组合物的制备方法，使用这种组合物的涂布方法，以及通过这种涂布方法制得的涂布底材。

背景技术

包含羟基官能聚合物和多异氰酸酯化合物的涂料组合物已知若干年了。这些涂料组合物通常包括羟基官能丙烯酸共聚物和多异氰酸酯化合物在有机溶剂中的溶液。多异氰酸酯上的异氰酸酯基与丙烯酸聚合物上的羟基反应，形成交联膜。这样的反应在室温或适度高的温度下进行。

出于对环境的考虑，在涂料工业中存在着向降低有机溶剂含量的涂料组合物发展的普遍趋势。较低有机溶剂含量的涂料在使用时，散发出较低浓度的溶剂，因此对大气污染较小。

取得较低溶剂含量的一种方法是采用水性组合物。将丙烯酸加聚物加入到水中的一种方法是：在制备丙烯酸加聚物期间，通过加入一些羧基官能的烯属不饱和单体如丙烯酸，来使它们具有羧基（-COOH）官能；然后通过加入碱，例如碱金属氢氧化物、氨或胺，使含水组合物中至少一些羧基中和。最终中和的羧基使聚合物稳定地分散在水中。

US 5 075 370 描述了一种由丙烯酸多元醇聚合物和多异氰酸酯的水溶液或水分散体组成的两组分组合物。该丙烯酸多元醇聚合物含有用化学方法引入的羧酸化物或磺酸化物基团。使多异氰酸酯在丙烯酸共聚物的水溶液或水分散体中乳化。这种组合物含有比较高浓度的中和的羧基。

EP 557 844 也描述了一种由丙烯酸多元醇聚合物和多异氰酸酯的

水分散体组成的两组分组合物。再一次使多异氰酸酯在丙烯酸共聚物的水溶液或水分散体中乳化。该丙烯酸共聚物具有低酸值 $0 \sim 7\text{mg KOH/g}$ 和磺酸化物或羧酸化物基团总含量 $0 \sim 4.5$ 毫当量每 100g 固体树脂。但是该体系可分散于水中，主要是因为存在阴离子和/或非离子乳化剂。另外，多异氰酸酯在聚醚链内具有环氧乙烷含量 $2 \sim 20\%$ 。

在 EP 663 413 中描述了另一种方法，EP 663 413 描述了一种通过使多异氰酸酯和异氰酸酯反应性表面活性材料的均相混合物在水中乳化所得到的涂料组合物。但是异氰酸酯反应性表面活性材料具有相当高的羧基含量，并且该组合物含有相当高浓度的碱。

我们已发现的一个问题是：在实践中，为得到适于涂布的粘度而用水稀释，这可导致固体含量太低，以至于每次涂布不能形成足够的涂膜。对于喷涂法，优选固体含量 $35 \sim 60\%$ 。

另一问题是：这些组合物与其溶剂性对应物相比，具有低防水、防潮性。当这些组合物与其它水性组合物一起用于多层体系时，情况尤其这样。低防水性的一个原因是为使组合物携带入水中必需存在亲水性组分。在这些聚合物制成涂料组合物时，采用比较高浓度的羧基官能单体与结合的中和胺，可导致不良的防水性。EP 557 844 采用低酸值的丙烯酸多元醇聚合物，但是实际上在其制备过程中使用了其它乳化剂。还要求多异氰酸酯含有亲水性聚环氧乙烷链，以促进其分散于水中。存在另外的乳化剂和聚环氧乙烷，这对涂料组合物的防潮性将产生不利影响。

发明内容

本发明涉及在多元醇中使用低含量的碱中和酸基，并且已发现我们能制得含有低含量的碱中和羧基的两包装聚氨酯水性涂料组合物，与现有技术体系相比，这些组合物在涂布粘度下具有高固含量，并表现出改进的防水、防潮性。

本发明提供一种三组分涂料组合物，包括：

(i) 含至少一种羧基含量 $0.035 \sim 2.0\text{mol/kg}$ 的丙烯酸多元醇聚合物的第一组分，所述丙烯酸多元醇聚合物溶解于挥发性有机溶剂中；

(ii) 含至少一种多异氰酸酯的第二组分; 以及

(iii) 含水的第三组分;

至少一种所述组分还包含碱, 碱以能中和每千克多元醇 0.035 ~ 0.2mol 羧基的量存在;

所述组合物基本上不含其它亲水基或亲水组分。

在提到以能中和每千克多元醇 0.035 ~ 0.2mol 羧基的量存在的碱时, 应理解所述多元醇包括涉及到的丙烯酸多元醇聚合物和存在于组合物中的任何其它多元醇。

在整个说明书(包括权利要求)使用的“基本上不含亲水基或亲水组分”, 是指碱中和的酸基主要负责使体系分散于水中。优选碱中和的酸基仅负责使体系分散于水中。

羧基含量 0.035 ~ 2.0mol/kg 的丙烯酸多元醇聚合物衍生自可聚合的烯属不饱和单体, 如(甲基)丙烯酸烷基酯和乙烯基单体。

当用于这里时, 术语丙烯酸单体是指丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的酯。术语(甲基)丙烯酸酯同时指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 术语(甲基)丙烯酸等地指丙烯酸和甲基丙烯酸。

适宜的(甲基)丙烯酸烷基酯的例子是 C₁₋₁₂ 烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸月桂酯。乙烯基单体的例子是苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

可非必要地采用链转移剂。链转移剂是在丙烯酸加聚物制备过程中用来控制其分子量的化合物。已知的链转移剂的例子包括巯基化合物。可采用的巯基化合物的例子包括辛基硫醇、十二烷基硫醇和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。

羧基含量可来自于含羧基的不饱和单体和/或含羧基的引发剂。含羧基单体的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯酸 β -羧乙酯。含羧基的链转移剂的例子是巯基乙酸、3-巯基丙酸和 2-巯基丙酸。含羧基的引发剂的例子是 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)。也可通过聚合物改性生

成羧基。例如羟基官能团可与环酐如邻苯二甲酸酐或六氢邻苯二甲酸酐反应。优选羧基衍生自(甲基)丙烯酸和/或3-巯基丙酸。

丙烯酸多元醇聚合物具有羧基含量 0.035 ~ 2.0 mol/kg。羧基含量优选为 0.035 ~ 1.0 mol/kg, 更优选 0.035 ~ 0.20 mol/kg, 进一步更优选约 0.09 mol/kg。

羟基可衍生自含羟基的乙烯基和/或丙烯酸单体和含羟基的链转移剂。含羟基的乙烯基单体的例子是乙烯醇。含羟基的丙烯酸单体的例子是(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯。含羟基的链转移剂的例子是巯基乙醇。

适宜的含羟基丙烯酸单体的其它例子是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与一元羧酸如支链烷烃羧酸(versatic acid)的反应产物, 以及(甲基)丙烯酸与单环氧化合物的反应产物如 Cardura E(支链烷烃羧酸缩水甘油酯; Shell 的商标)。

优选丙烯酸多元醇聚合物具有羟基值 5 ~ 500、更优选 50 ~ 250 mgKOH/g 丙烯酸多元醇聚合物。

丙烯酸多元醇聚合物可含有在涂料组合物涂布和固化期间可参与化学反应的其它官能团。这样的官能单元可衍生自除羟基或羧基以外还带有反应基(如乙酰乙酸酯基和环氧基)的单体。带有乙酰乙酸酯基单体的例子是(甲基)丙烯酸乙酰乙酸基乙酯。带有环氧基单体的例子是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

具有羧基含量的优选丙烯酸多元醇聚合物具有数均分子量 700 ~ 10000, 更优选 1000 ~ 6000, 最优选 1500 ~ 5000, 采用凝胶渗透色谱法测量。

优选的丙烯酸多元醇聚合物具有理论玻璃转化温度(Fox Tg) -30 ~ 100°C、更优选 -10 ~ 70°C。

丙烯酸多元醇聚合物可采用常规方法来制备。例如, 通常它可通过在发生聚合反应的温度下使包含链转移剂的合适单体的混合物与聚合引发剂接触而生产。

制备丙烯酸多元醇聚合物的方法可在挥发性有机溶剂中进行。例

如，可在聚合反应温度下将引发剂与单体混合物同时加入到溶剂中。该挥发性有机溶剂可以是能溶解丙烯酸多元醇聚合物的任何溶剂。它可以是脂族或芳香族烃如 Solvesso 100(商标,购自 Impericol Oil Ltd 的一种溶剂)，甲苯或二甲苯，醇如丁醇或异丙醇，酯如乙酸丁酯或乙酸己酯；酮如甲基异丁基酮、甲基乙基酮或甲基戊基酮，醚，醚醇，醚酯或任意这些化合物的混合物。优选溶剂为酯和酮。特别优选溶剂为乙酸丁酯、甲基正戊基酮和甲基异戊基酮。

典型的聚合反应温度为 50~150℃。引发剂可包括例如典型的自由基类，如过氧化氢、氢过氧化叔丁基、过氧化二叔丁基、过氧化二叔戊基、丁基过氧-2-乙基己酸酯、过氧化苯甲酰、过氧化 2,4-二氯苯甲酰、过乙酸叔丁酯和 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)。聚合引发剂通常以约 0.1~6%、优选 0.5~5%的量加入，以聚合单体重量计。

本发明组合物还包括至少部分地中和加聚物上的羧基的碱。氨或胺或其混合物是优选的碱，而碱金属氢氧化物碱可采用但不太优选。合适胺的例子是二甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇和三乙胺。碱以能中和每千克多元醇 0.035~0.2mol、优选 0.035~0.15mol、更优选 0.06~0.09mol 羧基的量存在。

该组合物基本上不含其它亲水基或亲水化合物。亲水基和亲水化合物是公知的，并用来使另外的疏水组合物分散于水介质中。

亲水化合物包括例如在乳液聚合中常用的乳化剂。乳化剂包括阴离子乳化剂和非离子乳化剂。阴离子乳化剂的例子包括月桂基硫酸钠、磺化琥珀酸二辛基酯钠、磺化琥珀酰胺酸十八烷基酯二钠和壬基酚与环氧乙烷缩合物的硫酸酯的铵盐。非离子乳化剂的例子包括环氧乙烷与长链醇(例如硬脂醇或月桂醇)的反应产物、以及环氧乙烷与脂肪酸的反应产物和壬基酚的聚(乙二醇)醚。

亲水基包括在中和时能产生阴离子的基团，例如磷酸基团(phosphoric groups)；在中和时能产生阳离子的基团，例如氨基；以及亲水性非离子基团，例如由环氧乙烷形成的聚醚链。

当丙烯酸多元醇聚合物在有机溶剂中已制得时，在该多元醇与第

一组分的任何其它成分混合之前或之后，例如可通过蒸馏除去部分或全部的有机溶剂。但是，在丙烯酸多元醇聚合物制备过程中所使用的有机溶剂的种类和用量优选按这样选择，即，其可作为第一组分的成分而保留下来。第一组分可包含另外的挥发性有机溶剂。这可以是能溶解丙烯酸多元醇聚合物的任何溶剂。它可以是脂族或芳香族烃，如 Solvesso 100 (商标)，甲苯或二甲苯，醇如丁醇或异丙醇，酯如乙酸丁酯或乙酸己酯，酮如甲基异丁基酮、甲基乙基酮或甲基戊基酮，醚，醚醇，醚酯或任意这些化合物的混合物。特别优选的溶剂为乙酸丁酯、甲基正戊基酮和甲基异戊基酮。

第一组分可包含水，但是水必须保留在溶液中，或者以油包水乳液形式分散。第一组分必须不是水包油乳液形式。优选第一组分基本上不含水。

至于第二组分，多异氰酸酯在涂料领域中也是公知的。多异氰酸酯是每分子含有两个或两个以上异氰酸酯基的化合物。适宜的多异氰酸酯为脂族或芳香族多异氰酸酯。适宜的脂族二异氰酸酯的例子是 1,6-己二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。适宜的芳香族二异氰酸酯的例子是甲苯二异氰酸酯和 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯。

其它适宜的多异氰酸酯包括异氰脲酸酯三聚物、如上所述二异氰酸酯的脲基甲酸化物和脲二酮以及这些二异氰酸酯与多元醇的反应产物。多元醇是含有三个或三个以上羟基的化合物。适宜的多元醇包括三羟甲基丙烷、丙三醇和季戊四醇。

优选多异氰酸酯每分子含有两个以上的异氰酸酯基。许多这样的多异氰酸酯可市购，例如以商标 Desmodur 购自 Bayer 的，以商标 Tolonate 购自 Rhone Poulenc。优选的多异氰酸酯是 1,6-己二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物，以及三羟甲基丙烷与 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯的反应产物，如购自 Cytec Industries 的 Cythane 3174。

多异氰酸酯交链剂优选以使异氰酸酯基与羟基的比例为 0.8:1 ~ 2:1 的量使用。

除多异氰酸酯之外，第二组分可包含挥发性有机溶剂。这种溶剂

可为不含有与异氰酸酯基反应的官能团并能溶解多异氰酸酯的任何溶剂。其可以是脂族或芳香族烃，如 Solvesso 100 (商标)，甲苯或二甲苯，酯如乙酸丁酯或乙酸己酯，酮如甲基异丁基酮、甲基乙基酮或甲基戊基酮，醚，醚酯或任意这些化合物的混合物。特别优选的溶剂为乙酸丁酯、甲基正戊基酮和甲基异戊基酮。

第三组分优选含有至少 60%、更优选至少 80%、进一步更优选至少 90 wt%的水。

组合物还可包含用于异氰酸酯-羟基反应的催化剂。适宜的催化剂包括锡催化剂，如二月桂酸二丁锡。

本发明组合物还可包括其它常规涂料添加剂，如活性稀释剂、颜料、填料、UV 吸收剂、流变控制剂和助流剂。

涂料组合物的总挥发性有机溶剂含量 (VOC) 优选 420 g/l 或低于 420g/l，更优选约 250 g/l。VOC 可采用下面公式计算：

$$VOC = 1000 \times (100 - W_{NVM} - W_w) \times D_c / ((100 - (W_w \times D_c / D_w)))$$

其中， W_{NVM} 是 100 g 涂料组合物中存在的非挥发性材料的质量，以克为单位；

W_w 是 100 g 涂料组合物中存在的水的质量，以克为单位；

D_c 是 23℃ 时涂料组合物的密度，以 g/cm^3 为单位；

D_w 是 23℃ 时水的密度，以 g/cm^3 为单位。

这些组合物还可包括一种或一种以上另外的聚合物，例如含羟基的成膜聚合物。另外的含羟基成膜聚合物的例子是聚酯多元醇和聚氨酯多元醇。任何另外的聚合物优选含有羧基。任何另外的聚合物具有羧基含量 0.035 ~ 2.0 mol/kg，更优选 0.035 ~ 1.0 mol/kg，进一步更优选 0.035 ~ 0.20 mol/kg，最优选约 0.09 mol/kg。

任何另外的聚合物成分优选包括在组分 1 或组分 3 中，更优选包括在组分 1 中。

该组合物的聚合物成分，不包括任何交联剂，优选由至少 60 wt % 的具有羧基含量 0.035 ~ 0.20 mol/kg 的丙烯酸多元醇聚合物组成。

本发明的涂料组合物可作为涂层涂布到底材表面上，然后使其自

行或促使其干燥和固化。本发明提供一种涂布底材的方法，该方法包括步骤：在底材表面涂布一层本发明的涂料组合物，然后促使涂层或使涂层自行固化。

这些组合物特别适用作车辆表面整修的底漆或面漆。底漆是在新面漆涂布之前涂盖在裸露底材或先有涂层上面的稍微深颜色的组合物。面漆是用来赋予车辆颜色、光泽以及保护车辆免受自然环境和物理损害的最终涂层。

本发明涂料组合物通过在涂布之前立即将第一组分、第二组分和第三组分进行混合而制得。优选使第一组分与第二组分混合，得到多元醇和多异氰酸酯均相溶液，然后与第三组分混合，制得水分散体。可通过简单搅拌，例如采用板式刮刀或机械手段来进行混合。

本发明涂料组合物可采用常规方法，如刷涂、辊涂或喷涂，优选采用喷涂来涂布。

涂布的涂层可在环境温度下自行固化。另外，该涂层可在高温下，例如 50 ~ 130℃ 下烘烤。

本发明还提供一种通过该方法得到的涂布制品。

具体实施方式

现在，通过下面实施例举例说明本发明。

在实施例中，采用下列缩写：

AA	丙烯酸
AMS	α -甲基苯乙烯
AV	酸值 (mg KOH/g NV)
BA	丙烯酸丁酯

Cythane 3174 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯(TMXDI)与 2-乙基-2-(羟甲基)-1, 3-丙二醇(三羟甲基丙烷)的加合物, 购自 Cytec Industries

DMAE N, N-二甲基乙醇胺

HBA 丙烯酸 4-羟基丁酯

HTD LV 购自 Rhodia 的 1, 6-二异氰酸酯己烷的异氰脲酸酯三聚物

MiAK	甲基异戊基酮
Mma	甲基丙烯酸甲酯
MPA	3-巯基丙酸
POM	1-辛硫醇
TBA	丙烯酸叔丁酯
Vazo 67	购自 DuPont 的聚合引发剂
St	苯乙烯
NV	非挥发物
Byk 346	购自 Byk Chemie 的聚醚改性的聚甲基硅氧烷
HeMa	甲基丙烯酸羟乙酯
IboMa	甲基丙烯酸异冰片酯
Lma	甲基丙烯酸月桂酯

合成丙烯酸多元醇聚合物 1~7

用于本实验中的丙烯酸多元醇聚合物配方在表 1 中给出。它们均采用以下步骤来合成。

在装有搅拌器、加热套、水冷凝器和氮气覆盖层的反应器中，将装填料加热至回流（约 140℃）。在装填料保持回流并搅拌时，将原料混合物在 180 分钟内以均匀速度加入反应器中。将混合物再搅拌 15 分钟。在 10 分钟内加入引发剂掺料 1，将该混合物搅拌 1 小时。在 10 分钟内加入引发剂掺料 2，将该混合物再搅拌 1 小时，然后使其冷却。

实施例 I ~ XV II

按下面所述方法来制备和测试表 3 中给出的配料。

将聚合物溶液和 DMAE 按表 3 所示比例进行彻底混合。聚合物序号对应于表 1 中的聚合物。然后加入异氰酸酯，同时搅拌至均匀。再慢慢加入软化水，同时用刮刀搅拌该混合物。记录下使混合物的粘度降低至 25~30 秒之间（在 DIN 4 流动杯中）所需要的水量。结果示于表 4。

合成丙烯酸多元醇聚合物 8

在装有搅拌器、加热套、水冷凝器和覆盖层的反应器中，将乙酸丁酯(998.8g)加热至回流(约 130℃)。保持回流，同时将苯乙烯(932.7g)、甲基丙烯酸月桂酯(711.7g)、丙烯酸 4-羟基丁酯(669.6g)、丙烯酸(14.9g)、1-辛硫醇(69.9g)和 Vazo 67(102.5g)的均匀混合物在 180 分钟内以均匀速度加入反应器中。将该混合物再搅拌 15 分钟。在 10 分钟内加入 Triganox 21S(5.1g)，它是指过氧-2-乙基己酸丁酯，可购自 Akzo chemicals, Inc.，在表中缩写为 T21S，并将该混合物搅拌 1 小时。在 10 分钟内再加入 Triganox 21S(5.1g)，并将该混合物再搅拌 1 小时，然后使其冷却。

表 1

丙烯酸多元醇聚合物-配方

装填料 m (g)	原料单体 (G)										引发剂 (g)	链转移剂 (g)		引发剂掺料 (T21S) (g)			
	St	Lma	IboMa	AMS	BA	tBA	HBA	AA	HEMA	Vazo 67		POM	MPA	1	2		
MIAK																	
861.4				426.71	375.32	603.61	573.73	12.75		69.72	69.53		3.5	3.5			
864.8				429.65	377.90	607.77	577.68	12.84		70.20	17.25	38.31	3.5	3.5			
861.4				406.36	366.12	609.53	585.39	38.42		70.20	17.25	38.31	3.5	3.5			
861.7				426.71	375.32	603.61		12.75	573.73	69.72	69.53		3.5	3.5			
861.4				406.38	366.06	609.57		38.51	585.30	70.20	17.25	38.31	3.5	3.5			
861.7	99.61	682.10	225.51	398.43			573.73	12.75		69.72	69.53		3.5	3.5			
861.4	100.29	681.98	206.00	401.17			577.68	38.71	4	70.20	17.25	38.31	3.5	3.5			

丙烯酸多元醇聚合物的组成和分子量示于表 2

表 2

丙烯酸多元醇聚合物的成分和分子量

	单体组成 (wt %)									羧基	分子量	
	St	Lma	iBoMa	AMS	BA	tBA	HBA	AA	HEMa	含量*	Mn	Mw
				21.42	18.84	30.3	28.8	0.64		0.089	1700	4100
				21.42	18.84	30.3	28.8	0.64		0.267	2500	5500
				20.2	18.2	30.3	29.1	1.91		0.446	2100	5700
				21.42	18.84	30.3		0.64	28.8	0.089	1700	3800
				20.26	18.25	30.39		1.92	29.18	0.446	1800	4300
	5.00	34.24	11.32	20.00			28.8	1.93		0.089	1800	4100
	5.00	34.00	10.27	20.00			28.8	1.93		0.446	2300	6100

*每千克丙烯酸多元醇聚合物的羧基摩尔数

表 3

配料

实施例	多元醇序号	质量(g) 多元醇	DMAE (g)	ISO (g)	碱含量* **
I	1	100	0.42	53.43*	0.067
II	2	100	1.25	53.43*	0.200
III	3	100	2.09	53.43*	0.335
IV	4	100	0.42	26.17**	0.067
V	5	100	2.09	26.17**	0.335
VI	6	100	0.42	53.43*	0.067
VII	7	100	2.09	53.43*	0.335

*ISO 为 80 wt%Cythane 3174 和 20 wt%HDTLV 的混合物 (按重量)

**ISO 是 HDTLV

***可被碱中和的每千克多元醇的羧基摩尔数

表 4-结果

实施例	AV	所需要的水(g)	DI N 4 粘度	固体含量 (%)
I	5	85.35	30	46.36
II	15	287.58	27	25.08
III	25	553.97	28	15.63
IV	5	60.02	30	51.53
V	25	181.48	26	41.39
VI	5	90.2	27	45.44
VII	25	429.16	28	18.97

实施例VIII

用 P180 砂纸打磨冷轧钢试板, 再用石油溶剂擦净试板。然后将 20~25 微米的无铬酸盐磷化底漆 P565-713 (购自 ICI Autocolor, 按

照产品说明书的指示使用)涂布在试板上,再涂上100微米的Hidur Rapide底漆P565-693(购自ICI Autocolor,按照产品说明书的指示使用)。将100重量份Aquabase介质粗铝基(Aquabase medium coarse aluminium basic)P968-9987与10.3重量份Aquabase活化剂P935-2018和3重量份Aquabase稀料P275-366混合(都购自ICI Autocolor),将其喷涂在试板上,得到12~15微米的涂膜。然后将下面给出的清漆组合物涂布在该试板上。

丙烯酸多元醇聚合物溶液 8	70g
DBTDL 溶液*	0.6g
Byk 346**	0.49g
RM8***	2.0g
DMAE	0.38g
多异氰酸酯****	37.4g

*DBTDL (2 wt%) 的乙酸丁酯溶液;

**购自 Byk Chemie 的聚醚改性聚甲基硅氧烷;

***在软化水中的 11 wt%Acrysol TM-8W (购自 Rohm and Haas 的流变改性剂);

**** 80 wt%Cythane 3174 和 20 wt%HDTLV 的混合物。

该清漆组合物按下面方法制备,首先使除多异氰酸酯以外的所有成分混合均匀。然后在搅拌下加入多异氰酸酯,得到均匀混合物。再将软化水慢慢加入混合物中,同时用刮刀搅拌。记录下使体系粘度降低到 25~30 秒之间(在 DIN 4 流动杯中测量)所需水量。需要 25g 水以达到 58%的固体含量。喷涂此清漆以得到约 60 微米的涂膜。涂布后,将涂布板在室温下放置 30 分钟,而后在 60℃低温烘烤 30 分钟。

涂布后一周,将该板浸入温度 38℃的软化水中十天,每两天检查板起泡或其它缺陷的迹象。证实没有明显的气泡或缺陷。