

[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 200480005299.4

[51] Int. Cl.

C08G 18/70 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100343300C

[51] Int. Cl. (续)

C08G 18/22 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

[22] 申请日 2004.2.13

[21] 申请号 200480005299.4

[30] 优先权

[32] 2003.2.26 [33] DE [31] 10308106.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/001418 2004.2.13

[87] 国际公布 WO2004/076521 德 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.26

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 C·居特勒 R·皮尔斯

H·多恩布施

[56] 参考文献

CN1329646A 2002.1.2

US2916464A 1959.12.8

US3674716A 1972.7.4

US5965686A 1999.10.12

审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈文青

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

双组分聚氨酯体系

[57] 摘要

本发明涉及用于加速多异氰酸酯与多元醇的硬化的催化剂,还涉及含这些催化剂的聚氨酯体系。

1. 基于聚氨酯的双组分涂料体系，其特征在于它们主要包含：
 - (a) 经以任意方式亲水化的多异氰酸酯；
 - (b) 含有能与异氰酸酯反应的基团，并在水和任选的有机溶剂或溶剂混合物中以任意方式亲水化的化合物；
 - (c) 一种或多种元素周期表中第 5 和第 6 副族元素以及碲的化合物，其中每种元素的氧化态至少为 +4；
 - (d) 任选的其他添加剂和辅剂，其中(a)+(b)的量为 20-99.9999 重量份，(c)的量为 0.0001-5 重量份，(d)的量为 0-75 重量份，前提是(a)-(d)各组分的重量份数之和为 100。
2. 如权利要求 1 所述体系，其特征在于用选自元素钒、钽、钼、钨和碲的化合物作为组分(c)。
3. 如权利要求 1 所述体系，其特征在于用选自钼酸、钼酸锂、钼酸钠、钼酸钾、钼酸铷、钼酸铯、钼酸四甲铵、钼酸四乙铵、乙酰丙酮酸氧钼、四甲基庚二酸二氧化钼、钨酸钠、亚碲酸钾 K_2TeO_3 、正钒酸锂、偏钒酸锂、正钒酸钠、偏钒酸钠和七钼酸铵的化合物作为组分(c)。
4. 如权利要求 1 所述体系，其特征在于它们是漆体系。
5. 如权利要求 1 所述体系，其特征在于它们是水基漆体系。
6. 如权利要求 1 所述体系，其特征在于它们是粘合剂体系。
7. 如权利要求 1 所述体系，其特征在于用含有与脂族键合的异氰酸酯基团的多异氰酸酯作为多异氰酸酯(a)。
8. 如权利要求 1 所述体系，其特征在于用含有与芳族键合的异氰酸酯基团的嵌段多异氰酸酯作为多异氰酸酯(a)。
9. 如权利要求 1 所述体系，其特征在于用基于二异氰酸己二酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根络二环己基甲烷作为多异氰酸酯(a)。
10. 如权利要求 1 所述的涂料体系，其特征在于使用钼酸锂、钼酸钠和钼酸作为化合物(c)。
11. 如权利要求 1 所述的涂料体系，其特征在于使用正钒酸锂、正钒酸钠和偏钒酸钠作为化合物(c)。
12. 制备权利要求 1-11 任一项所述体系的工艺，其特征在于在制备组分(a)

或(b)的过程中, 分别将组分(c)加入各组分中。

13. 制备权利要求 1-11 任一项所述体系的工艺, 其特征在于在制备待用体系的过程中将组分(c)加入混合物。

14. 制备权利要求 1-11 任一项所述体系的工艺, 其特征在于在另外加入水或溶剂之前将组分(c)加入一种或多种组分。

15. 权利要求 1-11 任一项所述体系在生产漆、涂料和粘合剂中的应用。

16. 涂有权利要求 1-11 任一项所述体系的基材。

双组分聚氨酯体系

本发明涉及用来加快多元醇与多异氰酸酯进行固化反应的催化剂，以及包含上述这些的聚氨酯体系。

具体说来，本发明涉及在溶剂水(所谓的水基双组分聚氨酯漆、2-K PU 水基漆)存在下，用来加快多元醇与多异氰酸酯进行固化反应的催化剂。

在使用漆时，用水作溶剂的情况近年有大幅度增加。发展这种技术的一个决定性因素是出于环境方面的考虑。例如，将漆涂到基材上时，此技术可大大减少有机溶剂的使用。它还能使释放后会破坏臭氧层的挥发性成分(所谓的VOC，挥发性有机化合物)大为减少，并改善使用者的工作条件。而且它很有可能不需要燃烧上漆装置排放的废气，从而降低了成本。

对于传统漆体系，也就是说在将漆涂到待上漆基材上时使用有机溶剂的漆体系，许多催化剂都曾见诸报道，这些催化剂可加快(多元)醇与(聚)异氰酸酯反应形成聚氨酯的过程。根据所需工作寿命，可选择适合各种情况的活性催化剂，从而以加速的方式调整所到需的漆性质。常用催化剂中有基于锡化合物，特别是锡(IV)化合物的催化剂，这里特别优选二月桂酸二丁基锡 DBTL。此化合物也许是所谓双组分聚氨酯(2-K PU)漆应用中最常用到的催化剂。锡盐或有机锡化合物能使异氰酸酯与醇或多元醇快速反应。或者，也可使用铋化合物和锌化合物。这些化合物的贮存寿命和反应时间通常比锡化合物的长。用锆的螯合物，如乙酰丙酮酸锆(IV)也有报道。这些化合物见述于 *Journal of Coatings Technology*, 2002, 74(930), 31-36 等。尤其是，例如，Florino 在 *Paint and Coatings Industry*, 2002, 16, 80 中对常用催化剂作了最新的综述。但是，在耐光漆中没有考虑用其他典型的聚氨酯催化剂，如乙酰丙酮酸铁(III)或相应的镍或钴化合物，因为这些催化剂通常形成有色络合物。

与传统的含溶剂体系相比，当用水作为涂漆时的溶剂时，还必须考虑其他因素。举例来说，对这些问题的综述见 W. Blank 的 *Progress in Organic Coatings* 1999, 35, 19 和 W0 98/41322 及这里所引用的文献。

在这些漆体系中，异氰酸酯与醇的相对反应速率必须考虑它与水的反应速率相比。异氰酸酯与水的反应导致氨基甲酸衍生物的形成，所述衍生物随后反

应掉，形成在下面的胺和二氧化碳。所形成的二氧化碳在膜中形成气泡，对膜的质量造成不良影响。因此，不希望形成二氧化钛。可与单体异氰酸酯反应形成尿素的胺从脱羧基氨基甲酸中释放出来。形成过量尿素会降低该体系的贮存寿命，上漆完成后，通常还会造成表面光泽丧失，损害漆的性质。

考虑到副反应的发生和漆性质的迅速受损，异氰酸酯与水的反应是不希望发生的。因此，与非催化上漆体系相比，为了避免漆性质受到破坏，水与异氰酸酯的反应不应是优选的，而是应当优先考虑(多元)醇与异氰酸酯组分的反应。

另外，原有催化剂在水基体系中通常寿命有限，也就是说催化剂在水的作用下，都或快或慢地发生水解。对于锡(IV)化合物尤其如此，如前面已经提到的常用于传统体系的 DBTL；对于羧酸铋亦如此，如 2-乙基己酸铋(III) (K-Kat, King Industries, Norwalk, CT, USA)，也可参见 WO 00/47642。

此外，工业上在水基 2-K PU 应用中最常用的多元醇组分存在有用的羧基(为叔胺所中和)，它可用来使基料发生亲水化作用，也就是说可使多元醇组分渗入水。络合的结果是，这些羧基在某些情况下会抑制在 2-K 水基体系中用作催化剂的有机锡化合物的催化活性。这适用于所有高电荷路易斯酸，如钛(IV)化合物、锆(IV)化合物及类似化合物。普遍适用于许多亲水化多异氰酸酯和亲水化基料的催化剂不可以与亲水化试剂发生这样的相互作用。

最近有报道将锡和锆化合物用作 2-K 水基体系的催化剂。根据 WO 98/41322，乙酰丙酮酸锆(IV)应当有助于加速水基体系中双组分聚氨酯漆膜的固化，它与无催化剂的情况相比，所得到的漆膜在光泽度和雾度方面的质量不低。但是，WO 98/41322 只给出了基于传统有机溶剂的漆体系的例子，没有给出通过亲水化基料(多元醇)与亲水化多异氰酸酯反应得到的漆的例子(在此情况下必须考虑亲水化试剂与催化剂之间的相互作用)。WO 98/41322 进一步说明加入络合剂(乙酰基丙酮)。为了使催化反应持续发生，络合剂不得挥发，直到形成漆膜。为了在贮存寿命内保持催化剂的活性最小，这个程序是必需的。如果不用此络合剂，贮存寿命将下降到没有实用价值的程度，因而是不可接受的。所述络合剂的缺点是，它成了另一种挥发性有机组分，重新引起环境污染，并对使用者的工作环境造成不利影响。

因此，需要寻找一种催化剂，它能在水的存在下加速异氰酸酯与醇或多元醇的反应，或者通常加速水基 2-K PU 体系的固化。取决于工作时间的漆的一

般性质不会因催化剂的使用而受到破坏，贮存寿命也不会缩短。理想情况是，贮存寿命不受催化剂存在的影响。催化剂应具有水解稳定性，并具有足够活性，同时活性物质的量依然保持非常低。还应当考虑生态和经济因素(价格)。

现在意外发现，元素周期表中第 5 和第 6 副族元素的各种化合物可达到此目标，其中每种元素的氧化态至少为 +4。研究表明，元素钒、铌、钽、钼、钨和锇的化合物尤其合适。因此，宜采用元素钒、钽、钼、钨和锇的化合物，例如钼酸盐(如钼酸的碱金属盐)、钒酸的碱金属盐和钼酸四乙基磷、钼酸镁、钼酸钙、钼酸锌、钨酸锂、钨酸钾、钨酸、钨酸铵、钨磷酸、亚碲酸钠、铌酸钠和钽酸钠。

特别合适的有钼酸、钼酸锂、钼酸钠、钼酸钾、钼酸铷、钼酸铯、钼酸四甲铵、钼酸四乙铵、乙酰丙酮酸氧钼、四甲基庚二酸二氧化钼、钨酸钠、亚碲酸钾 K_2TeO_3 、正钒酸锂、偏钒酸锂及其改性物质、正钒酸钠、偏钒酸钠和七钼酸铵。

这些化合物是加快多异氰酸酯与多元醇在水中反应的活性催化剂，同时它们不会缩短工作寿命(贮存寿命)。举例来说，不需要诸如络合剂这样的添加剂。这里得到高质量聚氨酯漆，其质量至少相当于不用催化剂时制得的漆膜。

在制备水基漆体系中的漆膜时，用元素周期表中第 5 和第 6 副族元素的更高氧化态的化合物催化(多元)醇与(聚)异氰酸酯的情况目前尚不得而知。

例如，氧化态为 6 的钼的化合物(例如钼酸锂和钼酸钠)的效果以前在 US-A 2916464 中已经有介绍，但是在这些化合物作用下，聚酯多元醇与甲苯二异氰酸酯(TDI)在水存在下反应，形成聚氨酯泡沫体。更让人惊奇的是，用这些催化剂可制备高质量、无气泡、耐光漆膜，它们绝对不是泡沫材料。

氧化态较低的钼化合物已经在 Saunders/Frisch: High Polymers, Vol. XVI(1962, p169)中讲述聚氨酯时提到。这些钼化合物是有颜色的，不适合耐光涂层。

有人提到用四价或五价钒的化合物(例如用来制备聚氨酯的三乙醇氧化钒)(也可参见 DE-A 1921952)催化芳族(聚)异氰酸酯与(多元)醇形成聚氨酯的反应。但是，DE-A 1921952 同时排除了在含水体系中使用钒化合物，因为这些化合物容易水解。该文献也仅描述了三醇氧化钒。

现在已经明确，通过加入本发明所述催化剂，可使固化时间，或者待涂 2-K PU 水基漆或涂料达到其最终性质(例如摆测硬度、干燥性质)所需的时间短于无

催化剂情况下的时间(见实施例)。因此,可明显更快地将涂层制品投入使用。

对固化反应的加速作用在上颜料的体系中也观察到了,如白漆或红漆(见实施例2和3)。如果需要,可增加催化剂的用量。

如果采用如上所述基料,这种基料在羧基作用下发生内部亲水化——这在水基2-K PU漆体系中是正常现象,则多元醇与多异氰酸酯的反应不会发生如在前面介绍(聚)异氰酸酯-(多元)醇催化反应时已经提到的在乙酰丙酮酸锆化合物或前述文献所介绍的其他催化剂作用下使反应发生加速。

因此,本发明提供了基于聚氨酯的双组分涂料体系,其特征在于它们主要包括:

(a)经以任意方式亲水化的多异氰酸酯;

(b)含有能与异氰酸酯反应的基团,并在水和任选的有机溶剂或溶剂混合物中以任意方式亲水化的化合物;

(c)一种或多种元素周期表中第5和第6副族元素的化合物,其中每种元素的氧化态至少为+4;

(d)任选的其他添加剂和辅剂,

其中(a)+(b)的量为20-99.9999重量份,(c)的量为0.0001-5重量份,(d)的量为0-75重量份,前提是(a)-(d)各组分的重量份数之和为100。

元素钒、钽、钼、钨和碲的化合物宜用作化合物(c)。

钼酸、钼酸锂、钼酸钠、钼酸钾、钼酸铷、钼酸铯、钼酸四甲铵、钼酸四乙铵、乙酰丙酮酸氧钼、四甲基庚二酸二氧化钼、钨酸钠、亚碲酸钾 K_2TeO_3 、正钒酸锂、偏钒酸锂及其改性物质、正钒酸钠、偏钒酸钠和七钼酸铵特别适合作为化合物(c)。

基于聚氨酯的双组分体系宜由水基双组分漆体系构成。

本发明还提供了具有一般组成(a)-(d)的双组分聚氨酯体系的制备工艺,其特征在于漆体系组分和辅剂(a)-(d)的加入顺序可随意变化。

本发明还提供了本发明双组分聚氨酯体系在制备漆、涂料和其他体系,如粘合剂或弹性体中的应用。

本发明还提供了涂敷本发明2-K PU体系的基材。

在本发明中,双组分体系是指这样的涂料组合物,其中,组分(a)和(b)必须分开贮存在容器中,因为它们能够发生反应。这两种组分只能在涂敷前立刻

混和，一般不需要额外的激活措施即能反应。

(聚)异氰酸酯组分(a)由任何有机多异氰酸酯构成，它们含有与脂族、脂环族、芳基脂族和/或芳键合的游离异氰酸酯基团，在室温下为液体，或用溶剂稀释，以使其在室温下为液体。多异氰酸酯组分(a)在 23℃ 的粘度为 10-15000，宜为 10-5000mPa·s。多异氰酸酯组分(a)特别优选由含仅与脂族和/或脂环族键合的异氰酸酯基团的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物构成，具(平均)NCO 官能度在 2.0-5.0 之间，23℃ 的粘度为 10-2000mPa·s。

含有游离 NCO 基团的多异氰酸酯宜用作交联剂，以便从水基双组分聚氨酯漆获得特别高质量的技术性质。例如，基于异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二异氰酸己二酯(HDI)、1,4-二异氰酸根络环己烷、二(4-异氰酸根络环己基)甲烷(Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen)、1,3-二异氰酸根络苯、2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二异氰酸根络二苯基甲烷(MDI)以及 ω, ω' -二异氰酸根络-1,3-甲基环己烷(H₆XDI)的多异氰酸酯适合用作交联树脂。优选基于异佛尔酮二异氰酸酯、二异氰酸己二酯、二(4-异氰酸根络环己基)甲烷和 ω, ω' -二异氰酸根络-1,3-二甲基环己烷(H₆XDI)的多异氰酸酯。

所述二异氰酸酯可就这样任选使用，但通常用二异氰酸酯的衍生物。合适的衍生物有包含缩二脲、异氰脲酸酯、脲二酮、氨基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮(oxadiazine dione)、噁二嗪三酮、碳二亚胺、酰基脲和脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯。

优选的衍生物含有异氰尿酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和脲二酮结构。特别优选含有由异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二异氰酸己二酯(HDI)、1,4-二异氰酸根络环己烷、二(4-异氰酸根络环己基)甲烷(Desmodur® W)制备的结构单元的低单体漆多异氰酸酯。

诸如 TIN(三异氰酸根络壬烷)这样的三异氰酸酯也适用。

可对(聚)异氰酸酯组分(a)任意进行改性，使之具有亲水性。例如，通过用羧基、磺基和/或聚环氧乙烷基团和/或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷基团改性，可以得到水溶性或水分散性多异氰酸酯。

例如，通过与不足量的单羟基亲水聚醚醇反应，可使多异氰酸酯亲水化。举例来说，这种亲水化多异氰酸酯的制备见述于 EP-A 0540985 p. 3 第 55 行-p. 4 第 5 行。包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯也极其合适，见述于 EP-A-0 959087 p. 3 第 39-51 行，它可通过低单体多异氰酸酯与聚环氧乙烷聚醚醇在脲基甲酸

酯化条件下反应制备。DE-A 10007821 p.2 第 66-p.3 第 5 行所述基于三异氰酸根络壬烷的水分散性多异氰酸酯混合物也合适,还有 DE 10024624 p.3 第 13-33 行或 W0 01/88006 等所述用离子基团(磺基、膦基)亲水化的多异氰酸酯。加入乳化剂进行外部亲水化作用同样是可能的。

举例来说,在所谓聚醚脲基甲酸酯(用聚醚进行亲水化)中,所用(聚)异氰酸酯组分(a)中 NCO 的含量为 5-25 重量%。在用磺酸基进行亲水化时,NCO 含量可达 4-26 重量%。这些数据仅仅是为方便理解而举的例子。

所用异氰酸酯组分也可用能与异氰酸酯反应的组分进行部分嵌段,例如,嵌段部分可达所存在的异氰酸酯的 1/3。在此情况下,嵌段的异氰酸酯组分可在后面的步骤中与进一步加入的多元醇发生反应,以进一步发生交联。

举例来说,适用于这些多异氰酸酯的嵌段剂有:一元醇,如甲醇、乙醇、丁醇、己醇、环己醇、苯甲醇;脲,如乙酰脲、甲乙酮脲、环己酮脲;内酰胺,如 ϵ -己内酰胺;酚;胺,如二异丙胺或二丁胺;二甲基吡啶或三唑;以及马来酸二甲酯、马来酸二乙酯或马来酸二丁酯。

宜采用含有基于脂族、脂环族、芳基脂族和/或芳族异氰酸酯,特别优选是脂族或脂环族异氰酸酯的游离异氰酸酯基团的低粘度、疏水化或亲水化多异氰酸酯,因为这样可使漆膜获得特别高质量的性质。本发明的基料分散体与这些交联剂组合时最能体现其优点。这些多异氰酸酯在 23℃ 的粘度通常为 10-3500mPa·s。如果有必要,多异氰酸酯在使用时可与少量惰性溶剂混和,以便将粘度降低到所指定范围的数值内。三异氰酸根络壬烷也可单独或以混合物的形式用作交联组分。

原则上,自然也可使用不同多异氰酸酯的混合物。

举例来说,以下是适合用作含有能与异氰酸酯反应的基团(b)的化合物:烯键式不饱和单体的聚合物(所谓的多元醇聚丙烯酸酯),二元醇和二元羧酸组合而成的聚合物(所谓的多元醇聚酯),二元醇、二元羧酸和二异氰酸酯组合而成的聚合物(所谓的多元醇聚氨酯)和/或由所述多元醇制备的混合体系,如多元醇聚丙烯酸酯-聚酯、多元醇聚丙烯酸酯-聚氨酯或多元醇聚酯-聚氨酯的聚合物,其分子量 M_n (数均分子量)根据凝胶渗透色谱法测定,为 500-50000,特别优选是 1000-10000,羟基值为 16.5-264,宜为 33-165mg KOH/g 固体树脂,酸值(与未中和的磺酸基和/或羧基相关)为 0-150,优选为 0-100mg KOH/g 固体树脂,磺基和/或羧基含量为 5-417,宜为 24-278 毫当量/100g 固体,含有羟

基、磺基和/或羧基，优选羧基；任选磺酸基和/或羧基，优选羧基。

这些阴离子基团特别优选羧基。例如，EP-A 0959115 p.3 第 26-54 行提供了不同基料的综述。但是，简单的二元醇组分也可使用。原则上，所有能溶解或分散在水中且含有能与异氰酸酯反应的基团的基料均适合用作基料组分(b)。举例来说，这些还包括分散在水中的聚氨酯或聚脲。由于氨基甲酸酯基和脲基中分别含有活性氢原子，所以它们可与多异氰酸酯交联。

基料组分(b)通常用来制备涂料组合物，其形式为 10-60 重量%，宜为 20-50 重量%的水溶液和/或分散体，其粘度通常为 $10-10^5$ ，宜为 100-10000mPa. s/23 °C，pH 值为 5-10，宜为 6-9。辅助溶剂可任选同时使用。

根据基料组分(b)的分子量及其阴离子基或游离酸基，特别是羧基的含量，包含聚合物的水性体系可以是由真正的分散体、胶状分散体或以分子形式分散的分散体构成，后面两种常称作“部分分散体”，也就是说部分以分子形式分散和部分以胶状体分散的水性体系。

异氰酸酯基与羟基之比(NCO-OH 比)范围很宽。例如，上漆的适用比例为 0.2:1.0-4.0:1.0，优选 0.35:1-2.0:1.0，特别优选 1.0:1.0-1.5:1.0。

基于钼二氧化合物(如在乙酰丙酮酸氧钼类化合物中)或者简单钼酸盐(如钼酸钠或钼酸钾)的较高价态的钼化合物(氧化态为+4 以上)可考虑用作催化剂(c)。

因此，合适的催化剂有钼酸锂、钼酸钠、钼酸钾、钼酸铷、钼酸铯和其他单价、二价或三价阳离子钼酸盐，以及含有有机阳离子，如铵、羧甲基铵、四乙基磷等的钼酸盐。

钼酸锂、钼酸钠和钼酸特别合适。

基于钒酸(如在正钒酸钠和正钒酸锂化合物中)的较高价态的钒化合物(氧化态为+5)也可考虑用作本发明的催化剂。

因此，合适的催化剂有钒酸锂、钒酸钠、正钒酸钠、钒酸钾、钒酸铷、钒酸铯和其他单价、二价或三价阳离子钒酸盐，以及含有有机阳离子，如铵、四甲基铵、四乙基磷等的钒酸盐。

正钒酸锂、正钒酸钠和偏钒酸钠特别合适。

钼酸盐和钒酸盐化合物催化剂的用量非常低。一般地，活性物质的有效用量为 1-10000ppm，宜为 1-5000ppm，特别宜为 1-1000ppm。催化剂的有效性与其加入方式无关。因此，它可直接加入水中，也可加入组分(a)和/或(b)中。

适用于漆技术(d)的传统辅剂和添加剂,如泡沫抑制剂、增稠剂、颜料、分散剂、不同于(c)的其他催化剂、抗起皮剂、抗沉降剂或乳化剂,可在制备本发明的水性基料分散体之前、当中或之后加入,在通过加入至少一种交联剂制备涂料组合物的情况下亦如此。

本发明的双组分聚氨酯体系包含水和任选有机溶剂或其混合物作为溶剂。

所有已知溶剂均可用作有机溶剂。优选漆工业上使用的溶剂,如二甲苯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、丁基乙二醇乙酸酯、丁氧基乙酸酯、乙酸甲氧基丙酯,诸如 Solvesso® 100(Exxon Mobile Chemicals)这样的烃(也可用替代溶剂石脑油)或 N-甲基吡咯烷酮。

若使用有机溶剂,其用量以必需量为限。因此,举例来说,为了预稀释所用多异氰酸酯(a),其用量是制备溶解或分散于水中的基料组分(b)所需的量。

用已知方法可由本发明的双组分聚氨酯体系制备漆、涂料和其他配剂。由于所用多异氰酸酯组分(a)和基料组分(b)的稠度,简单地混和这两种组分,并加入组分(c)和(d),然后搅拌或混和,在原则上适合制备漆混合物。根据所用原料,可用溶解器等以较高的搅拌速度(例如 2000rpm)混和。在许多情况下,简单地用搅棒等搅拌即能满足混和的要求。与所选制备方法无关,本发明的水基双组分聚氨酯体系包含上述单个组分(a)-(d),其中(a)+(b)的量为 20-99.9999 重量份,(c)的量为 0.0001-5 重量份,(d)的量为 0-75 重量份,前提是(a)-(d)各组分的重量份数之和为 100。

这样得到的水基涂料组合物适用于所有采用水基油漆和涂料体系的应用领域,这些应用对膜的性质有很高要求,例如涂敷无机建筑材料表面、给木器和木材上漆和密封、涂敷金属表面(金属涂层)、给含沥青的覆盖物上涂层和上漆、给各种塑料表面上漆和密封(塑料涂层)以及高光泽漆和高光泽顶涂层漆。

包含基料分散体的水基涂层组合物用来形成底涂层、填料、着色顶涂层漆和透明涂层漆,以及一次性单涂层漆和生产线上应用,例如工业上漆、汽车初次上漆和修理上漆等领域的单涂层漆。

本发明包含催化剂(c),特别是钼酸盐的碱金属盐,且宜与多异氰酸酯组合的水基涂层的优选应用是在正常工作温度下,宜在室温-140℃的条件下给金属表面或塑料或地板上涂层或上漆。这些涂层干燥迅速,膜的外观非常好,并能迅速达到膜的最终性质,同时具有很高的抗溶剂性和抗化学品性。

涂层可通过相当多种的喷涂工艺完成,如压缩空气、HVL P、无气、混合空

气或静电喷涂工艺。但是，包含本发明催化剂的漆和涂层组合物也可用其他方法涂敷，例如刷涂、辊涂或刮涂。

如在后面要介绍的那样(见实施例、表 1)，在本发明催化剂的帮助下，有可能以比没有催化的情况下快得多的速度使漆或涂层获得最终的性质。加速固化不仅涉及透明涂层漆，也涉及(着色)顶涂层漆、水基填料、底涂层以及其他涂层，如填充量高的地板涂层。后者示于表 2。在给顶涂层漆着色的情况下，漆的固化仍然显著加速。

下面介绍实施例，以说明所述催化剂的有效性。

实施例

作为研究水基双组分聚氨酯漆体系催化剂有效性的一部分，根据 Konig/DIN 53157 测定了漆膜硬度(摆测硬度)随固化时间的变化情况。另外研究了漆膜的抗化学品/溶剂性和光泽。在实施例中，漆膜摆测硬度的增加清楚表明固化的速度加快。

多异氰酸酯组分(a)采用：

(a1) Bayhydur® VP LS 2319，用聚醚基亲水化的二异氰酸己二酯三聚物，NCO 含量为 18.0+/- 0.5 重量%，23℃的粘度约为 4500mPa.s，Bayer AG, Leverkusen。根据 EP-A 0959087 所述方法生产。

(a2) Desmodur® XP 2410，基于二异氰酸己二酯三聚物的非亲水化多异氰酸酯，NCO 含量为 23 重量%，室温下的粘度约为 700mPa.s，Bayer AG, Leverkusen。根据 DE-A 19611849(例如，实施例 4 和 5)和 DE-A 19824485(例如，实施例 3)所述方法生产。

(a3) Bayhydur® XP 2451(亲水化的二异氰酸己二酯的三聚和二聚产物，Bayer AG, Leverkusen)，粘度为 1400mPa.s，NCO 含量为 18.8 重量%。

多元醇组分(b)采用：

(b1) Bayhydrol® VP LS 2235-1，固体树脂中的 OH 含量：3.3 重量%，多元醇聚丙烯酸酯，Bayer AG, Leverkusen。多元醇分散在水中，含有用于亲水化作用的羧基。

(b2) PU-PAC 多元醇。由聚氨酯制备的混合基料[通过丙烯酸酯在 PU 分散体中的聚合反应，PU-PAC 分散体由聚氨酯分散体得到(聚氨酯分散体用羟基羧酸进行亲水化，然后加入二异氰酸酯，形成预聚物，接着分散在水中，加入二胺

以增长链)]]。实验室产品 RSC 1392, Bayer AG, Leverkusen。制备提示: 将 99.2g 由 47 份六氢化邻苯二甲酸酐和 53 份 1,6-己二醇制备的, OH 值为 53 而酸值小于 3 的聚酯与 9.6g 1,4-丁二醇和 0.2g 辛酸锡(III)一起加热到 80℃, 并保持在此温度下, 直到形成均相溶液。然后在搅拌下, 在 2 分钟内加入 31.2g Desmodur® W(Bayer AG, Leverkusen, DE), 将反应混合物加热到 140℃, 并在 140℃下搅拌 2 小时。加入 46.7g 丙二醇-正丁基醚, 使预聚物溶解, 再搅拌 10 分钟。在 2 小时内, 向其中加入由 105.2g 丙烯酸羟丙酯、41.2g 苯乙烯和 16.8g 丙烯酸 2-乙基己酯制备的溶液。同时, 在 3.5h 内, 滴入由 24.0g 二叔丁基过氧化物和 24.0g 丙二醇-正丁基醚制备的溶液。溶液 1 回流结束后, 在 1 小时内直接加入由 38.8g 甲基丙烯酸羟丙酯、19.6g 丙烯酸正丁酯、8.6g 苯乙烯和 5.0g 丙烯酸制备的混合物。

加入溶液 2 之后, 反应混合物在 140℃下继续搅拌 2 小时, 然后冷却到 100℃, 加入 6.5g 二甲基乙醇胺, 使混合物均化 10 分钟。在 5 分钟内加入 529.3g 水, 使混合物发生分散。得到 39.3 重量%的分散体, 其 OH 含量为 4.5 重量%(相对于固体树脂), 其中粒子平均粒径为 173.3nm。混合树脂的平均分子量 M_w 为 21382g/mol。

(b3) 亲水化多元醇聚酯。这是实验室产品 WPC 19004, Bayer AG, Leverkusen。

可用水稀释的多元醇聚酯的制备: 称取 334g 新戊二醇、638g 1,4-环己烷二甲醇、733g 偏苯三酸酐和 432g ϵ -己内酰胺, 一起加入反应器, 反应器配有搅拌器、加热装置、自动控温装置、氮气进口、柱(column)、水分离器和接收器, 然后在通入氮气气流中边搅拌边加热到 230℃, 这样使得柱顶部温度不超过 103℃。反应水由此分离。发生冷凝到酸值 $\leq 5\text{mg KOH/g}$, 然后使批料冷却到 150℃, 加入 870g 新戊二醇、827g 三羟甲基丙烷和 1874g 邻苯二甲酸酐。然后在通入氮气气流中边搅拌边加热到 220℃, 这样使得柱顶部温度不超过 103℃。反应水继续由此分离。蒸馏结束后, 用蒸馏桥代替水分离器, 在 220℃下搅拌, 直到柱顶部温度下降到 90℃以下。移走柱, 增加氮气流量, 使冷凝发生, 直到酸值 $\leq 5\text{mg KOH/g}$ 。然后冷却到 140℃, 加入 418g 偏苯三酸酐, 在 170℃搅拌, 直到酸值大约为 35mg KOH/g 为止。在制备聚酯的过程中, 直到此时, 通过取样和进一步提取, 总共移走约 1770g 聚酯树脂。然后冷却到 130℃, 加入 210g 二丙二醇二甲醚, 在 100℃溶解 1 小时。所得溶液在 50℃搅拌 1 小时, 加入 134g

N,N-二甲基乙醇胺和 3174g 去离子水组成的已经加热到 50℃的混合物中。用水进一步调节所得产物，使其固体含量约为 47 重量%。得到带蓝色光泽的半透明分散体，其聚酯多元醇的固体含量为 46.7 重量%(在 125℃强制通风烘箱中测定样品中的非挥发性组分，测定时间为 60 分钟)，酸值为 16.3mg KOH/g(相对于其供应形式)、OH 值为 116mg KOH/g(相对于固体树脂)，23℃的粘度为 2306mPa. s。所述分散体包含约 2.4 重量%二丙二醇二甲醚、约 1.7 重量% N,N-二甲基乙醇胺和约 49.2 重量%水。所得产物可进一步用水稀释，并适用于水基双组分聚氨酯漆。

(b4) Bayhydrol® XP 2457(阴离子多元醇聚丙烯酸酯，可分散于水中，Bayer AG, Leverkusen): 粘度为 20-200mPa. s, OH 含量为 0.8 重量%。

所用催化剂组分(c):

催化剂(c)购自 Aldrich 和 ABCR，以 10%的水溶液形式使用，无需进一步处理。

表中所示所用原料百分数是指重量百分数。

实施例 1

不同钼酸盐对水基 2-K PU 透明涂层漆固化性质的影响；本发明比较例 1a、实施例 1b-1h。

表 1：水基 2-K PU 透明涂层漆配方

组分 1	重量%
多元醇组分(b1):	400.0
Bayhydrol® VP LS 2235	
Surfynol® 104 ¹	9.1
Borchigel® PW 25 ²	1.2
Baysilone® VP AI 3468 ³	7.6
总组分 1	417.9
组分 2	
多异氰酸酯组分(a1)	152.9
Bayhydur® VP LS 2319(80 重量%, 在乙酸甲氧基丁酯中)	
总组分 1+组分 2	570.8
组分 1:组分 2(重量比)	100:36.6
H ₂ O 25sec, DIN 4-100.0g	45.6

- 1) Air Products, N.L., 增加流动性、湿润基材、抑制泡沫的添加剂
- 2) Borchers GmbH, Monheim, PU 增稠剂
- 3) Borchers GmbH, Monheim, 滑爽添加剂

催化剂(c)购自 Aldrich 和 ABCR, 以 10% 的水溶液形式使用, 无需进一步处理。底料(组分 1)的所有组分混和在一起, 并脱气。漆组分(组分 1 和 2)用溶解器在 2000r.p.m. 的速度下混和 2 分钟。施涂之前, 在准备好的漆混合物中加入催化剂, 然后如上所述用机械方法混匀。将漆膜刮涂到玻璃板上。

固化后, 测定漆体系的摆测硬度(摆锤通过漆表面的衰减度; 数值越高, 摆测硬度越好, 说明漆膜固化越完全)。

表 2: 关于添加催化剂加快水基 2-K PU 透明涂层漆固化的研究结果

	比较									
	1a	1b	1c	1d	1d	1e	1f	1g	1h	1i
	无催 化剂	Mo AcAc	LiM	NaM	KM	RbM	CsM	TMAMM	NaW	KTe
摆测硬度, 单位秒, 在 30min/60°C条件下固化后:										
2h RT	28	65	70	66	66	62	65	66	36	49
1d RT	99	95	88	77	89	90	99	95	95	95

d=天; RT=室温

LiM=钼酸锂, NaM=钼酸钠, KM=钼酸钾, RbM=钼酸铷, CsM=钼酸铯, TMAM-钼酸四甲基铵, MoAcAc=乙酰丙酮酸氧钼, NaW=钨酸钠, KTe=亚碲酸钾 K_2TeO_3 。催化剂的用量占固体总量的 92ppm。

此实施例表明, 漆膜的固化得到加速(摆测硬度增加)。在催化情况下, 2 小时后摆测硬度即已几乎达到最终的水平, 而在没有催化情况下要 1 天之后才能达到。

实施例 2 制备透明涂层漆，催化剂为正钒酸钠 Na_3VO_4 。施涂条件：24℃/51% 相对大气湿度。在 60℃干燥 30 分钟

	比较	本发明实施例							
催化剂	无	正钒酸钠 Na_3VO_4							
用量(ppm)	-	30	40	50	60	70	80	90	100
多元醇组分(b1) VP LS 2235	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
Surfynol® 104 BC	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Baysilone® VP AI 3468, 10%	68	68	68	68	68	68	68	68	68
Borchigel® PW 25	12	12	12	12	12	12	12	12	12
催化剂溶液	-	0.0241	0.0357	0.045	0.051	0.0443	0.0633	0.073	0.0614
底料		110.8	123.1	124.5	117.5	87.5	109.3	109.5	84.8
组分 1	85.5	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6	84.9
多异氰酸酯组分 (a1) Bayhydur® VP LS 2319, 80%	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.1
水	32.5	37.1	32.7	39.6	34.9	34.8	32.5	33.5	32.8
AZ[s], 4mm DIN 53211/pH	25/8.0	22/8.0	25/8.0	27/8.0	24/8.0	23/8.0	35/8.0	24/7.9	25/8.0
1h 后	27/7.7	20/7.6	25/7.5	27/7.5	23/7.6	22/7.6	25/7.6	26/7.7	24/7.7
2h 后	29/7.4	22/7.4	29/7.4	33/7.3	26/7.4	24/7.4	31/7.4	31/7.3	28/7.4
3h 后	27/7.2	26/7.2	34/7.2	39/7.4	32/7.2	31/7.2	38/7.2	39/7.2	34/7.2
T1 h 后	2.5	2	2	2	2	2	2	2	2
T3 h 后	>5	>5	>5	>5	>5	>5	>5	>5	>5
60℃30 分钟后测定									
干燥	2	1	1	1	1	1	1	0	0
摆测硬度 2h 后(24℃/44%)	19	32	33	38	42	42	42	42	43
1d 后(25℃/41%)	91	75	91	93	90	86	99	106	94
抗水性(1h)2h 后	3	3	3	3	3	3	3	3	3

实施例 3 制备透明涂层漆，催化剂为钼酸铷 Rb_2MoO_4 。施涂条件：24℃/47% 大气湿度。在 60℃干燥 30 分钟。漆组分：

	比较	本发明实施例							
催化剂	无	钼酸铷 Rb_2MoO_4							
用量(ppm)	-	30	40	50	60	70	80	90	100
多元醇组分 (b1) VP LS 2235	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
Surfynol® 104 BC	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Baysilone ® VP AI 3468, 10%	68	68	68	68	68	68	68	68	68
Borchigel ® PW 25	12	12	12	12	12	12	12	12	12
催化剂溶液	-	0.0278	0.272	0.0375	0.0385	0.0528	0.0564	0.709	0.0657
底料		127.8	93.8	103.8	88.7	104.3	97.4	108.8	90.7
组分 1	85.5	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6
多异氰酸酯 组分(a1) Bayhydur® VP LS 2319, 80%	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4
水	31.8	32.1	34.8	32.4	32.6	32.2	33.0	32.5	32.5
AZ*, 4mm/pH	25/8.0	25/8.0	23/8.0	25/8.0	25/8.0	24/8.0	24/8.0	25/7.9	24/8.0
1h 后	26/7.6	26/7.6	22/7.6	25/7.5	26/7.6	24/7.7	23/7.7	25/7.6	24/7.6
2h 后	29/7.4	29/7.5	26/7.3	30/7.3	29/7.4	28/7.4	27/7.5	29/7.5	27/7.5
3h 后	36/7.2	36/7.2	31/7.1	37/7.2	35/7.2	34/7.3	32/7.3	36/7.2	33/7.2
T1 h 后	2.5	2	2	2	2	2	2	2	2
T3 h 后	>7	>7	>7	>7	5	>7	7	7	5
60°C30 分钟 后测定									
干燥	2	1	1	1	1	0	0	0	0
摆测硬度 2h 后 (27°C /35%)	16	33	45	45	49	58	67	67	62
4d 后 (24°C /41%)	130	120	134	125	118	116	137	137	121
抗水性 (1h)2h 后	3	3	3	3	3	3	3	3	3

*)AZ: 流动时间[s], DIN 53211

在实施例 3 和 4 中, 催化剂正钼酸钠和钼酸铷使漆的摆测硬度大幅度增加, 而对贮存寿命没有影响。催化剂浓度的范围是合适的, 可得到良好的效果。

实施例 4

钼酸锂对水基 2-K PU 白漆的某些性质的影响

	比较	本发明实施例		
组分 1				
多元醇组分 (b1) Bayhydrol® VP LS 2235 ¹	700.0	700.0	700.0	700.0
Surfynol® 104 BC ¹	15.9	15.9	15.9	15.9
Borchigel® PW 25 ²	2.1	2.1	2.1	2.1
Baysilone® VP AI 3468 ³ ,	13.2	13.2	13.2	13.2
Surfynol® SN 95 ⁴	101.6	101.6	101.6	101.6
Tronox® R-KB 4 ⁵	423.2	423.2	423.2	423.2
用于分散颜料的水	-	-	-	-
总研磨底料 (millbase)	1256.0	1256.0	1256.0	1256.0

研磨操作中加入催化剂 (c)。

钼酸锂 (ppm)	-	50ppm	100ppm	500ppm
	-	0.5291	1.0582	5.2909
总组分 1	1256.0	1256.5	1257.1	1261.3
组分 2				
多异氰酸酯组分 (a1) Bayhydur® VP LS 2319 (80 重量%, 在乙酸甲氧基丁酯中)	267.5	267.5	267.5	267.5
总组分 1+组分 2	1523.5	1524.0	1524.6	1528.8
组分 1:组分 2 (重量比)	100:21.3	100:21.3	100:21.3	100:21.3
H ₂ O 25sec, DIN 4-100.0g	32.3	32.3	32.3	32.3

1) Air Products, N.L., 增加流动性、湿润基材、抑制泡沫的添加剂

2) Borchers GmbH, Monheim, PU 增稠剂

3) Bayer AG, Leverkusen; 流动促进剂

4) Air Products, N.L.

5) Kronos International INC, Leverkusen, 颜料

组分 1 的所有成分以约 2000rpm 的速度混和 10 分钟, 然后分批搅拌

Tronox® R-KB 4, 在约 2000rpm 的速度下预分散 10 分钟。组分 1 在 pearl mill 中, 于约 40℃下研磨 60min, 然后静置脱气 1 天。施涂之前, 向准备好的漆混合物中加入催化剂(通常为约 10%的溶液), 然后机械混匀。漆混合物用刀刮涂。

表 4: 结果

催化剂的变化	比较	本发明实施例		
	无催化剂	50ppm	100ppm	500ppm
粘度/pH				
立即	20/8.2	20/8.1	20/8.0	19/8.0
1h	20/7.9	20/7.8	20/7.8	19/7.7
2h	24/7.6	23/7.5	24/7.6	23/7.5
3h	29/7.0	28/7.1	28/7.1	27/7.1
光泽度(20°)	81	81	80	79
干燥 T1/T3	1.5/>6	1.5/>6	1.5/>6	1.5/>6
摆测硬度				
立即	16	16	24	77
1d RT	66	66	84	97
3d RT	116	113	113	94
7d RT	123	132	136	109
化学品耐受性(0=好, 5=差)				
水(60') 30'60℃				
立即	4	4	4	2
1d RT	3-4	3-4	1	1
3d RT	1	1	0	0
7d RT	0	0	0	0
超级汽油(5') 30'60℃				
立即	5	5	5	4
1d RT	4	4	4	2
3d RT	2	2	2	2
7d RT	1	1	1	1
MPA(5') 30'60℃				
立即	5	5	5	4
1d RT	4	4	4	2
3d RT	2	2	2	2
7d RT	1	1	1	1
二甲苯(5') 30'60℃				
立即	5	5	5	4
1d RT	4	4	4	3
3d RT	2	2	2	2
7d RT	1	1	1	1

实施例表明用催化剂可提高体系的抗溶剂性。

实施例 5

在多元醇组分变化的情况下，钼酸锂对水基 2-K PU 白漆某些性质的影响。
漆组分：

组分 1		
多元醇组分 (b2) PU/PAC 多元醇	223.3	
多元醇组分 (b3) PES 多元醇		324.2
钼酸锂	0.3476 (100ppm)	0.2418 (40ppm)
Surfynol® 104 ¹	5.2	9.1
Borchigel® PW 25 ²	0.7	1.2
Baysilone® VP AI 3468 ³	4.3	7.6
总组分 1	302.2	342.3
组分 2		
多异氰酸酯组分 (a1) Bayhydur® VP LS 2319 (80 重量%，在 乙酸甲氧基丁酯中)	104.5	161.9
总组分 1+组分 2	406.7	504.2
组分 1:组分 2(重量比)	100:34.6	100:47.3

1) Air Products, N.L., 增加流动性、湿润基材、抑制泡沫的添加剂

2) Borchers GmbH, Monheim, PU 增稠剂

3) Borchers GmbH, Monheim, 滑爽添加剂

4) 亲水化二异氰酸己二酯三聚物, Bayer AG, Leverkusen

这些实施例涉及所谓的聚氨酯-多元醇聚丙烯酸酯 (PU-PAC) 或多元醇聚酯 (PES)。

透明涂层漆的制备方法 with 实施例 1 所述相同。

表 5: 在不同多元醇中加入钼酸锂催化剂后对
水基 2-K PU 透明涂层漆性质的改进

	比较	根据本发明	比较	根据本发明
催化剂的变化	无催化剂	100ppm	无催化剂	40ppm
基料类型	PU/PAC	PU/PAC	PES	PES
粘度/pH				
立即	20/7.7	18/7.6	24"/7.1	24"/7.0
1h	24/7.4	20/7.1	28"/7.0	28"/6.8
2h	29/7.2	29/6.9	30"/6.9	39"/6.8
3h	37/6.7	36/6.6	32"/6.6	32"/6.6
光泽度(20°)	85	79	82	88
雾度	-	-	62	62
干燥 T1/T3	1.5/>6	1.5/>6	3.0/>6	2.5/>6
摆测硬度				
立即	16	87	178	200
1d RT	24	145	207	210
3d RT	119	157	211	202
7d RT	181	169	213	209
对化学品耐受性(0=好, 5=差)				
水(60') 30'60°C				
立即	4	2	1	1
1d RT	1	1	1	1
3d RT	1	0	1	1
7d RT	0	0	0	1
超级汽油(5') 30'60°C				
立即	5	4	2	2
1d RT	3	4	1	1
3d RT	3	2	1	1
7d RT	2	1	0	0
MPA(5') 30'60°C				
立即	5	4	3	3
1d RT	5	4	2	2
3d RT	2	2	1	1
7d RT	1	1	0	0
二甲苯(5') 30'60°C				
立即	5	4	2	2
1d RT	5	4	1	1
3d RT	3	1	1	1
7d RT	1	1	0	0

在这里, 使用催化剂后, 也很快就能取得快速固化和提高对化学品耐受性的效果。

实施例 6

以下实施例阐述了水基双组分聚氨酯体系用作地板涂料时的加速固化情况。在该实施例中，涂层的固化时间大幅度缩短，这样使最终性质在 3 天而不是 7 天之后即能获得。1 天之后，催化体系的摆测硬度是非催化体系的 2 倍。

组分 1	重量份
多元醇(b4) Bayhydrol® XP 2457	59.54
Drewplus® T-4201(脱气添加剂, Ashland Chemicals)	1.00
Hydropalat® 140(流动添加剂, Cognis GmbH)	0.7
Ultralube® D-818(石蜡, 购自 Keim Additec)	4.75
水	26.71
Ceraflour® 920(流平剂, 购自 Byk Chemie)	4.4
DSX 1514(8%水溶液)(流变添加剂, Cognis GmbH)	2.4
二甘醇	0.5
总计	100.0

组分 1 的配方成分在溶解器中以约 5m/s 的速度分散约 10-15 分钟。

组分 2:	
Bayhydur® XP 2451, 未稀释(多异氰酸酯 a3)	9.71
总计	109.71

漆体系组成	
基料	31.56
流平剂	4.01
水	60.98
添加剂	3.45
总计	100.00
组分 1:组分 2 混和比(重量份)	100:9.71

在加工之前，混和组分 1 和 2 直到均匀。为均匀混和组分 1 和 2，加入 0.5g

1%钼酸锂溶液。将混合物刮涂到上有底漆的钢板上。将它与没有加催化剂的混合物作比较。

结果:

样品	摆测硬度				
	1d 之后	3d 之后	7d 之后	14d 之后	(d=天)
未加钼酸锂的 漆体系	21s	56s	60s	75s	比较
加有钼酸锂的 漆体系	38s	65s	75s	74s	本发明

特别值得注意的是, 举例来说, 催化漆体系 1 天之后即可用脚在上面行走, 而非催化体系则不行。