

[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 200410098274.5

[51] Int. Cl.

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

C09D 177/00 (2006.01)

C09D 169/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100457842C

[51] Int. Cl. (续)

C09D 5/03 (2006.01)

[22] 申请日 2004.12.1

[21] 申请号 200410098274.5

[30] 优先权

[32] 2003.12.1 [33] DE [31] 10356041.6

[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 T·费克 J·维卡 P·托梅策克

[56] 参考文献

CN1220676A 1996.6.23

US2003/0134125A 2003.7.17

CN1384155A 2002.12.11

审查员 张 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

具有反应性稀释剂的固态辐射固化基料

[57] 摘要

粉末涂料基料, 其具有 $\geq 35^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化温度, 其包含至少一种聚合物和一种或多种辐射固化反应性稀释剂, 用于生产这些粉末涂料基料的方法和其作为粉末涂料组分的用途。

1. 粉末涂料基料, 该粉末涂料基料具有至少35℃的玻璃化转变温度, 其包括至少一种选自以下的有机聚合物: 聚氨基甲酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯和上述聚合物的混合物, 以及至少2重量百分数的一种或多种辐射固化反应性稀释剂。

2. 权利要求1的粉末涂料基料, 其中包含的所述有机聚合物的至少一种包含能够在光化辐射作用下通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团, 即辐射固化基团。

3. 权利要求2的粉末涂料基料, 其中所述粉末涂料基料的玻璃化温度为至少42℃。

4. 权利要求2的粉末涂料基料, 其包含5-45重量%的一种或多种辐射固化反应性稀释剂。

5. 权利要求2的粉末涂料基料, 其中所述反应性稀释剂选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯及其混合物。

6. 权利要求1的粉末涂料基料, 其中所述粉末涂料基料的玻璃化温度为至少42℃。

7. 权利要求6的粉末涂料基料, 其包含5-45重量%的一种或多种辐射固化反应性稀释剂。

8. 权利要求6的粉末涂料基料, 其中所述反应性稀释剂选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯及其混合物。

9. 权利要求1的粉末涂料基料, 其包含5-45重量%的一种或多种辐射固化反应性稀释剂。

10. 权利要求1的粉末涂料基料, 其中所述反应性稀释剂选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯及其混合物。

11. 生产权利要求1的粉末涂料基料的方法, 其包括混合以下物质:

a) 一种或多种有机聚合物, 其选自聚氨基甲酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯及其混合物; 与

b) 至少2重量%的一种或多种辐射固化反应性稀释剂,

其中，组分a)和b)的组成和其相互的定量比率被选择，使得得到的粉末涂料基料的玻璃化温度为至少35℃。

12. 粉末涂料，其包含

- i) 至少一种权利要求1的粉末涂料基料，
- ii) 任选地不同于i)的其他不饱和基料，其具有在光化辐射作用下通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团，即辐射固化基团，
- iii) 任选地辅助物质和油漆化学中普通的添加剂，其选自颜料、流动调节剂、脱气剂、摩擦活性添加剂和/或触变剂，和
- iv) 至少一种热或者光化学活化的自由基形成剂。

13. 涂布基材的方法，其包括将权利要求1的粉末涂料基料涂覆到基材的至少一部分。

14. 权利要求13的方法，其中所述基材选自木材、金属、塑料、矿物质、已经被涂层的基材和由任何所述材料的混合物组成的基材。

15. 从权利要求1的粉末涂料基料获得的涂料。

16. 用权利要求15的涂料涂覆的基材。

17. 涂布基材的方法，其包括将权利要求12的粉末涂料涂覆到基材的至少一部分。

18. 权利要求17的方法，其中所述基材选自木材、金属、塑料、矿物质、已经被涂层的基材和由任何所述材料的混合物组成的基材。

19. 从权利要求12的涂料获得的涂层。

20. 用权利要求19的涂层涂覆的基材。

具有反应性稀释剂的固态辐射固化基料

相关专利申请的交叉引用

依据35 U.S.C. §119 (a) - (d), 本专利申请要求2003年12月1日提出的德国专利申请No. 10356041.6的优先权。

技术领域

本发明涉及新颖的粉末涂料基料, 其玻璃化温度 $\geq 35^{\circ}\text{C}$, 包含至少一种有机聚合物和一种或多种辐射固化反应性稀释剂, 用于生产这些粉末涂料基料的方法和它们作为粉末涂料组分的用途。

背景技术

粉末涂料基料被涂覆在基材上, 利用加热熔融, 并且通过辐射固化、电磁辐射进行固化。近年来, 借助于电磁辐射的固化越来越重要。该固化过程是非常快速的, 这降低了涂覆操作的工艺速度并因此节省了费用。辐射固化粉末涂料已经久为人知 (US-A3, 974, 303), 并且通常是基于聚酯 (例如DE-A4228514)、聚氨酯 (EP-A410242) 和聚丙烯酸酯 (DE-A4413436)。混合物也是已知的。

使用低聚氨基甲酸酯和聚氨基甲酸酯作为粉末基料能够获得特别优质的涂料。虽然EP-A410242描述了在有机溶剂中生产这些基料, 但是DE-A19939843教导了无溶剂生产方法, 其中使用了10到95%的高重量比的结晶组分, 所述结晶组分由单-或者二异氰酸酯和单羟基烷基 (甲基) 丙烯酸酯组成。这种不用溶剂的合成方法仅能借助于熔融结晶组分的粘度-降低作用来实施。

EP-A410242和DE-A19939843中描述的低聚氨基甲酸酯和聚氨基甲酸酯的缺点是它们差的可磨性。只能在低于 0°C 的温度下将产品磨碎而不形成团块, 并且所有其它粉末处理过程必须在低于室温的温度下进行。

在无定形材料情况下, 它们的性质是由该材料是否在高于或低于其玻璃化转变温度下被研究决定的。在其玻璃化转变温度以下, 通常得到可研磨的产品。如果玻璃化转变温度过高, 产品只能在很高的温度下被搅拌。粉末涂料的性质在很大程度上取决于在粉末涂覆期间的环境温度。在夏季, 尤其是在将粉末涂料熔融所需要的烘箱附近, 可

以预计温度将高于20到25℃的普通室温。因此，实际上，对于粉末涂料而言，高于35℃的足够高的玻璃化转变温度是必要的。

在PCT申请W003/044111中描述了紫外线粉末涂料基料，其是无定形的并且在熔融状态下具有特别低的粘度。对于某些应用，氨基甲酸酯丙烯酸酯的高分子量是不利的。因此，几乎没有余地来调节双键密度。

在紫外线液体油漆化学中，普通的是使用所谓的反应性稀释剂，一方面降低液体油漆的粘度，同时通过提高双键密度来改进紫外线反应活性，其通常还与提高的油漆耐受性值有关。

因此，本发明的目的是提供辐射固化粉末，该辐射固化粉末可以在室温下被研磨，具有长的贮存期限，并且在生产条件和与实际有关的加工条件下没有结块的倾向，该辐射固化粉末可以不用溶剂来生产，并且与现有技术相反，包含通常在液体油漆化学中用于调节双键密度的反应性稀释剂。

发明内容

本发明涉及粉末涂料基料，该粉末涂料基料具有至少35℃的玻璃化转变温度，包含至少一种选自以下的有机聚合物：聚氨基甲酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯和上述聚合物的混合物，以及至少2重量百分数的一种或多种辐射固化反应性稀释剂。

本发明还提供生产上述粉末涂料基料的方法，其包括混合以下组分：

a) 一种或多种选自以下的有机聚合物：聚氨基甲酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯及其混合物；与

b) 至少2重量%的一种或多种辐射固化反应性稀释剂，

其中组分a)和b)的组成，以及它们之间的定量比率，被选择成使得得到的粉末涂料基料的玻璃化温度为至少35℃。

本发明还提供粉末涂料，其包含：

i) 至少一种权利要求1的粉末涂料基料，

ii) 任选地其他不饱和基料，该不饱和基料不同于i)，具有能够通过光化辐射作用下聚合与烯属不饱和化合物反应的基团（辐射固化基团），

iii) 任选地油漆化学中普通的辅助物质和添加剂，其选自颜料、

流动调节剂、脱气剂、摩擦活性添加剂和/或触变剂，和

iv) 至少一种热活化的或者光化学活化的自由基形成剂。

本发明还提供涂覆基材的方法，其包括将上述粉末涂料基料和粉末涂料涂覆到基材的至少一部分上，本发明还涉及从上述粉末涂料基料和粉末涂料获得的涂层，以及用这种涂料涂覆的基材。

发明详述

除了操作实施例中的情况，或者另外指明的，说明书和权利要求中使用的所有关于成分的量、反应条件等等的数字或者表达应被理解为在一切情况下均是由术语“大约”修饰的。

本发明提供辐射固化粉末，其可以在室温下被研磨，具有长的贮存期限，并且在生产条件和与实际有关的加工条件下没有结块的倾向。该粉末可以不用溶剂来生产，并且包含通常在液体油漆化学中用于调节双键密度的反应性稀释剂。

因此，在本发明中已经发现，如果使用适合的、任选地不饱和的有机聚合物，使得尽管额外地加入了一种或多种反应性稀释剂，仍然得到具有足够高玻璃化转变温度的混合物，则在没有溶剂的熔体中也可以生产易于在室温下被研磨并且具有长的贮存期限的粉末。

这是令人惊奇的，因为在加入反应性稀释剂时，通常预计玻璃化转变温度将明显降低，或甚至形成团块。

本发明提供了粉末涂料基料，其具有至少35℃的玻璃化温度，包含至少一种选自以下的有机聚合物：聚氨基甲酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯和上述聚合物的混合物，以及至少2重量百分数的一种或多种辐射固化反应性稀释剂。

本发明还提供生产本发明粉末涂料基料的方法，其中

a) 一种或多种选自以下的有机聚合物：聚氨基甲酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯和上述聚合物的混合物，在其生产期间或者之后，与

b) 至少2重量%的一种或多种辐射固化反应性稀释剂混合，

其中组分a)和b)的组成和它们互相的定量比率被选择成使得本发明的基料的玻璃化温度为至少35℃。

本发明还提供了将粉末涂料基料加入粉末涂料的方法以及其用于涂覆基材的用途，所述基材是木材、金属、塑料、矿物质和/或已经

被涂覆的上述基材或者由所述材料的任何组合组成的上述基材。在此应该特别提到的工业涂料应用包括：MDF板涂料、预装配的高档商品（例如包含例如已经是温度-敏感的的结构部件的那些）的涂料、家具涂料、线圈涂料、日常生活制品的涂料、汽车、车体及其配件的涂料。本发明的具有反应性稀释剂的粉末涂料基料还可互相混合使用，或者与其他通常用于粉末涂料化学的基料混合使用；例如与聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯、聚醚、聚酰胺和聚碳酸酯混合使用，其还可以任选地包含不饱和基团。

正如在分子科学中普通的那样，玻璃化转变温度或者玻璃化温度（ T_g ）描述这样一种温度，在该温度下，无定形材料在加热下从玻璃态转化为液态（在低分子量物质情况下）或者橡胶态（在高分子量物质情况下）。半结晶材料也具有玻璃化转变温度。该概念的详细信息可见于H.-G. Elias, 高分子科学入门 (An Introduction to Polymer Science), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 德国, 1997, 第315-316页。

光化辐射被理解为是指电磁、电离辐射，特别是电子束、紫外线和可见光 (Roche Lexikon Medizin, 第4版; Urban & Fischer Verlag, Munich, 1999)。

通过在光化辐射作用下聚合与烯属不饱和化合物反应的基团（辐射固化基团）可以是例如乙烯基、乙烯基醚、丙烯基、烯丙基、maleinyl、富马酰、马来酰亚胺、二环戊二烯基、丙烯酰胺、丙烯酸类和甲基丙烯酸类基团，其中乙烯基醚、丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类基团是优选的，并且丙烯酸类基团是特别优选的。

在本发明意义中，反应性稀释剂指所有包含平均至少一个辐射固化基团，即至少一个通过在光化辐射作用下聚合与烯属不饱和化合物反应的基团的有机物质。

在辐射固化基料化学领域中技术人员已知的反应性稀释剂（参见“用于涂料、油墨和油漆的UV和EB制剂的化学和技术 (Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints)”，第2卷，P K T Oldring (编辑)，SITA Technology, 伦敦，英国，第250-290页，1991）通常除了辐射固化官能团外不具有其他官能团。然而，还十分可能使用另外包含以下基团的那些化合物：醇、酸、异

氧酸酯、环氧基、甲硅烷基、腓、磷酸酯、异氰酸酯、脲、异氰脲酸酯、uretdione、缩二脲或者其他基团，特别是当能够借此获得其他有利的效果、如粘合性时更是如此。

反应性稀释剂的例子是(甲基)丙烯酸及其酯、(甲基)丙烯酸乙烯基酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、新戊基二(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙基酯、亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯如乙二醇和丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯如聚乙二醇和聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、简单二醇的二(甲基)丙烯酸酯如丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊基(甲基)丙烯酸酯。优选的是：己二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异癸基酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯，和任选地乙氧基化或者丙氧基化二醇或者多元醇例如三羟甲基丙烷、季戊四醇、双酚A或者环己烷二甲醇的(甲基)丙烯酸化产品。

还可以使用上述化合物的混合物。优选的是三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和/或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

如果将反应性稀释剂用于生产基于异氰酸酯的基料(例如从氨基甲酸酯生产)，则优选的是不含有与异氰酸酯具有反应性的基团的反应性稀释剂，或者含有与异氰酸酯反应非常缓慢的基团的反应性稀释剂(如空间位阻醇)。

反应性稀释剂的最大含量由其降低基料的玻璃化转变温度的程度决定。本发明粉末涂料基料的玻璃化转变温度通常为 $\geq 35^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\geq 42^{\circ}\text{C}$ 和特别优选 $\geq 48^{\circ}\text{C}$ 。

因此优选的是包含少于50重量%和特别优选少于30重量%的辐射固化反应性稀释剂的粉末涂料基料。

按照本发明使用的有机聚合物优选具有1000到10000g/mol、特别优选具有1200到5000g/mol的数均分子量。

按照本发明使用的上述类型的有机聚合物可以包含在光化辐射作用下通过聚合与烯属不饱和化合物反应的不饱和基团（辐射固化基团）或者它们可以不含这些辐射固化基团。优选，按照本发明使用的有机聚合物的至少一种每分子包含一个或多个辐射固化基团。

生产本发明的具有至少35℃的T_g、包含至少2重量%的一种或多种辐射固化反应性稀释剂的粉末涂料基料可以按照以下过程进行：首先制备本发明使用的一种或多种有机聚合物，所述有机聚合物任选地是混合物的形式，然后加入和混合反应性稀释剂。还可以在有机聚合物或者其混合物的生产期间或甚至在有机聚合物或者其混合物的生产开始时加入反应性稀释剂，其优点是混合物的熔体粘度可以得到降低。

本发明使用的聚酯和聚酰胺通常是通过不饱和酸或者酸酐形成的那些。用于该目的的典型的起始物质是马来酸（酸酐）和富马酸。

为了形成本发明所使用的基于聚酯、聚碳酸酯或者聚氨基甲酸酯以及饱和醇的有机聚合物，还可以使用不饱和物质，如在羧烷基残基中烷基链中具有2到12个碳原子、优选2到4个碳原子的（甲基）丙烯酸羧烷基酯，如（甲基）丙烯酸羧乙基酯、（甲基）丙烯酸2-和3-羧丙基酯和（甲基）丙烯酸2-、3-和4-羧基丁基酯，以及OH-官能的乙烯基醚，如羧基丁基乙烯基醚及其混合物。按照本发明还可以使用正羟基醇或者胺或者氨基醇的OH-官能的（甲基）丙烯酸酯或者酰胺，及其混合物。这些化合物或者产品混合物包括例如丙三醇、三羧甲基丙烷和/或季戊四醇的酯。还可以使用来自环氧官能的（甲基）丙烯酸酯与（甲基）丙烯酸酯的反应的限定的一元醇。例如，甲基丙烯酸缩水甘油酯与丙烯酸酯的反应给出混合的丙三醇的丙烯酸-甲基丙烯酸酯，其也可以被有利地使用。

丙烯酸羧乙基酯和异构的丙烯酸羧丙基酯是优选的。由于聚酯和聚酰胺的生产温度高，因此，只对于聚氨基甲酸酯的制备，这种使用丙烯酸-官能醇的过程是优选的。

聚丙烯酸酯只能在丙烯酸酯和乙烯基芳族单体的聚合之后通过辐射固化进行改性。这借助于在聚丙烯酸酯的生产条件下是惰性的官能团来实现。可以在聚丙烯酸酯上被改性的可能的基团是：

聚丙烯酸酯上的官能团	改性剂
环氧基	丙烯酸, 二聚丙烯酸
酸	缩水甘油基化合物, 例如甲基丙烯酸缩水甘油酯
醇	丙烯酸, 二聚丙烯酸
醇	丙烯酸-官能异氰酸酯
丙烯酸, 二聚丙烯酸	醇
丙烯酸-官能异氰酸酯	醇
酸酐	醇
醇	酸酐

还可以使用玻璃化转变温度 $>40^{\circ}\text{C}$ 的聚酯。正如本领域技术人员已知的, 这些在缩合反应中从醇和酸生产。在生产不饱和聚酯中, 另外使用不饱和二酸或者酸酐, 如富马酸和马来酸。关于该主题的详细资料, 参考欧洲专利申请BP 585742A1, 第1页第30行到第3页第18行。

因此, 例如, 可以将反应性稀释剂加入具有 57°C 的高玻璃化转变温度的不饱和聚酯中, 如Uvecoat®2100 (来自UCB Chemicals, 比利时的商业产品), 而不会达不到对于贮存期限而言是关键的最低玻璃化转变温度。

本发明使用的基于聚氨基甲酸酯的不饱和有机聚合物的例子可以按照PCT申请W003/044111, 通过以下物质的反应来制备:

A) 一种或多种二-或者多异氰酸酯或者其混合物, 其中任选地加入单异氰酸酯, 与

B) 一种或多种与异氰酸酯进行多官能反应的化合物, 和

C) 一种或多种与异氰酸酯进行单官能反应的化合物,

其中, 物质A) 的量(NCO基团摩尔数) 与与异氰酸酯反应的构成成分物质B) 和C) 的量之和的比在0.8和1.2之间, 并且(甲基)丙烯酸酰基基团包含在B) 或者C) 或者两种组分中, 其特征在于, 在单官能化合物C) 上与异氰酸酯反应的基团的当量与在多官能反应性化合物B) 上与异氰酸酯反应的基团的当量的比小于1.2, 并且与异氰酸酯进行多官能反应的化合物B) 具有平均小于2.5的官能度, 并且在二-或

者多官能异氰酸酯中和在与异氰酸酯反应的二-或者多官能组分中软基团的重量比例小于25重量%。

按照本发明，与在化学语言惯用法中通常的情况一样，术语当量(Eq.)指反应中存在的反应基团的相对数。按照本发明，这些是与异氰酸酯反应的基团，如醇或者胺。例如，在醇情况下，当使用1摩尔一元醇=1当量和1摩尔二元醇(即2摩尔OH基团)=2当量时，按照本发明给出这样的比率：1Eq.:2Eq.=0.5。

本发明的描述中所要求的术语“与异氰酸酯进行多官能反应的化合物的平均官能度”是指与异氰酸酯进行多官能反应的化合物的摩尔分数用其官能度加权后的算术平均数。例如，如果使用1摩尔三羟甲基丙烷(官能度3)和2摩尔乙二醇(官能度2)，给出的平均官能度为1摩尔/(1摩尔+2摩尔)·3+2摩尔/(1摩尔+2摩尔)·2=2.33。

本发明的描述中所要求的术语“软基团的重量比例”是指在至少双官能结构组分中的化学亚结构。这些化学亚结构包括：

- 1.) 非环形的亚甲基基团($-\text{CH}_2-$),
- 2.) $-\text{CHR}-$ 、 $-\text{CR}_2-$ 基团，其排他地具有与其邻近的氧原子和/或亚甲基基团，和R表示具有不多于16个碳原子的基团，其不涉及氨基甲酸酯化(urethanisation)/脲生成反应，
- 3.) 醚氧原子，
- 4.) 硫醚硫原子，
- 5.) 二-和/或多硫化物硫基团，
- 6.) $-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-$ 基团，和
- 7.) 烯烃基团($-\text{CH}=\text{CH}-$)。

在单独的、至少双官能结构组分中的软基团的重量比例例如按照以下进行计算：对于己二醇，作为6个亚甲基基团与分子总重量的重量比例进行计算(在此： $6 \times 14 / 118 = 71\%$)，对于异佛尔酮二异氰酸酯(1个非环形亚甲基基团= $14 / 222 = 6.3\%$)，对于二甘醇(4个亚甲基基团，1个醚氧： $(4 \times 14 + 1 \times 16) / 106 = 67.9\%$)，对于丙二醇(1个亚甲基基团，一个被甲基取代的CHR基团： $(14 + (15 + 13)) / 76 = 55.2\%$)，对于甲苯胺二异氰酸酯(没有软基团，即0%)，等等。按照本发明，在氨基甲酸酯丙烯酸酯中软基团的重量比例现在由至少双官能结构组分的重量比例、在每种情况下用如上所述的其软比例含量加权的和计

算。

异氰酸酯A)可以是脂族的或者芳族的：异氰酸环己酯、异氰酸丁酯、异氰酸苯酯、异氰酸甲苯酯、1,4-亚丁基二异氰酸酯、1,6-亚己基二异氰酸酯(HDI)、1,8-亚辛基二异氰酸酯、1,11-亚十一烷基二异氰酸酯、1,12-亚十二烷基二异氰酸酯、2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-亚己基二异氰酸酯(TMDI)、1,3-和1,4-环己烷二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己烷(IPDI)、1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸根合甲基环己烷(IMCI)、1,4-亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-2-异氰酸根合甲基-环戊烷、(4,4'-和/或2,4'-)二异氰酸根合二环己基甲烷(H12-MDI, W)双(4-异氰酸根合-3-甲基环己基)甲烷、亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、四甲基-1,3-和/或-1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、1,3-和/或1,4-六氢亚二甲苯基二异氰酸酯(H6-XDI)、2,4-和/或2,6-甲基环己烷二异氰酸酯(H6-TDI)、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-和/或2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),或者其与氨基甲酸酯、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、uretdione、亚氨基氧杂二嗪二酮结构单元的衍生物,条件是它们具有至少一个自由NCO基团,及其混合物。IPDI、TDI、H12-MDI、H6-XDI及其混合物是优选的。TDI、IPDI和H12-MDI是特别优选的。

组分B)可以是多元醇,例如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、各种异构体丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、丙三醇单链烷酸酯(例如单硬脂酸甘油酯)、二聚体脂肪醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,4-二羟甲基-环己烷、十二烷二醇、双酚A、氢化双酚A、1,3-己二醇、1,3-辛二醇、1,3-癸二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二甲基-1,2-丁烷-二醇、2-甲基-1,3-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-羟甲基-4-庚醇、2-羟甲基-2,3-二甲基-1-戊醇、丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三聚体脂肪醇、异构体己三醇、山梨糖醇、季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)、二季戊四醇、双甘油和三环癸烷醇(TCD)。

按照本发明还可以使用通过上述的多元醇与 ϵ -己内酯反应制备的、数均分子量 $M_n < 2000$ 、优选 $M_n < 500$ 的OH-官能酯。除上述醇外,还可以使用由不饱和酸或者醇组成的不饱和酯,例如:马来酸(酸酐)、

富马酸、衣康酸、柠康酸（酸酐）、乌头酸、四氢化邻苯二甲酸（酸酐）、3,6-内-亚甲基-1,2,3,6-四氢化邻苯二甲酸（酸酐）。

同样适合的是包含（甲基）丙烯酸基基团的醇和胺或者基本上由这些组成的反应产物，它们通过正羟基醇或者胺或者氨基醇与（甲基）丙烯酸缩合来制备，还可以使用混合物作为所述醇、胺或者氨基醇。这些化合物或者产品混合物包括例如丙三醇、三羟甲基丙烷和/或季戊四醇、这类醇的低分子量烷氧基化产品、例如乙氧基化或者丙氧基化三羟甲基丙烷与（甲基）丙烯酸的反应产物。

按照本发明，还使用另外地引入到氨基甲酸酯丙烯酸酯中的与异氰酸酯反应的基团，例如二羟甲基丙酸（DMPA）、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-（叔）-丁基二乙醇胺、N-异丙基二乙醇胺、N-正丙基-二乙醇胺、N-己基二乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-苄基-二乙醇胺、N-甲苯基二乙醇胺、N-月桂基二乙醇胺、N-硬脂基二乙醇胺、三乙醇胺、三（2-氨基乙基）胺、N,N-双（2-羟基-乙基）乙二胺、2-（2-二甲基氨基乙基氨基）乙醇、2-（2-二乙基-氨基乙基氨基）乙醇、双-2-（甲基氨基乙基）甲基胺和1,4,7-三乙基-二亚乙基三胺。还任选地制备不同的氨基甲酸酯丙烯酸酯的混合物，其一方面包含DMPA，另一方面包含上述叔胺。

代替多元醇或者与多元醇结合，还可以用以下胺来生产脲丙烯酸酯：乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、2-氨基-1-丙醇、四甲基亚二甲苯基二胺、乙二胺、1,6-己二胺、异佛尔酮二胺（IPDA）、（4,4'-和/或2,4'-）二氨基-二环己基甲烷、（4,4'-和/或2,4'-）二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷。

所有提到的与异氰酸酯具有反应性的双官能或者多官能物质还可以混合物形式使用。

乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、异构体丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、全氢双酚和4,8-双（羟甲基）三环[5.2.0（2.6）]-癸烷（TCD醇）是优选的。乙二醇、1,2-丙二醇和1,4-丁二醇是特别优选的。

适合作为组分C）的是脂族和芳族醇类，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、己醇、脂肪醇、酚等等，以及特别地，在羟烷基残基中在烷基链中具有2到12个碳原子、优选2到4个碳原子的羟烷基

(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-和3-羟丙基酯和(甲基)丙烯酸2-、3-和4-羟基丁基酯,以及OH-官能乙烯基醚,例如羟基丁基乙烯基醚,及其混合物。

作为组分C)还可以使用平均0.3-1.5-倍的OH-官能的(甲基)丙烯酸酯或者正羟基醇或者胺或者氨基醇的酰胺,还可以使用混合物。这些化合物或者产品混合物包括例如丙三醇、三羟甲基丙烷和/或季戊四醇的酯。规定的一元醇还可以从环氧官能的(甲基)丙烯酸酯与(甲基)丙烯酸反应获得。例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯与丙烯酸的反应给出混合的丙三醇的丙烯酸-甲基丙烯酸酯,其也可以被有利地使用。

丙烯酸羟乙基酯和异构的丙烯酸羟丙基酯是优选的。

羟基官能丙烯酸酯与异氰酸酯的反应是已知的,例如见于P. K. T. Oldring (编辑), Chemistry and Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, 第2卷, 1991, SITA Technology, 伦敦, D. 73-97。

所述制备可以按照以下过程进行: 1.) 使用包含异氰酸酯的组分A) 并且使之与B) 和C) 反应, 这通过将含氧气体、优选空气在高于要生产的产品的熔点或者软化温度的温度下、在30到150℃、优选70到130℃、特别优选80到120℃的温度范围内通过它们来进行, 直到NCO含量降低到所需值, 在使用的NCO:OH比率=1情况下, 降低到优选低于0.3重量%, 特别优选低于0.1重量%。在该工艺期间, 可能有用的是2.) 相继独立地、同时分开地或者作为混合物计量加入B) 和C)。优选作为混合物计量它们。

还可以3.) 取B) 和C) 并且计量加入A)。第四种过程, 首先取B), 然后计量加入C), 最后加入A), 也可能是有利的。5.) 在4.) 中A) 和B) 的次序可以被颠倒。方案1) 是特别优选的。

反应性稀释剂优选在开始阶段加入初始组分, 但是也可以以后计量加入。(部分地) 与异氰酸酯具有反应性的反应性稀释剂优选与B) 和/或C) 一起引入反应混合物。还可以仅仅在以后将反应性稀释剂加入A)、B) 和C) 或者A) 和B) 或者A) 和C) 的已经部分反应的产物中。还可以进行后续加入, 任选地通过挤出进行加入。优选的是在合成开始时加入反应性稀释剂。

聚氨酯的生产还可以有效地在两个步骤中进行。在第一个步骤中，生产仍然包含异氰酸酯的预聚物，和在第二个步骤中，使其与更多醇反应。在此优选的是，在第一个步骤中，单醇与异氰酸酯反应。在该方法中，反应性稀释剂可以在生产预聚物期间在开始阶段加入，或在第二个步骤中加入。

形成氨基甲酸酯（任选地脲）的加成反应可以以本身已知的方式使用适合的催化剂来加速，例如辛酸锡、二月桂酸二丁基锡或者叔胺，例如二甲基苄基胺。作为反应产物制备的氨基甲酸酯丙烯酸酯通常通过加入适合的抑制剂或者抗氧化剂进行保护，以防止过早的和不希望的聚合，例如酚类和/或氢醌类和/或稳定的N-烃氧基自由基和/或吩噻嗪或者其他自由基阻止剂，其量在每种情况下基于树脂熔体为0.0005到0.3重量%。这些辅助物质的加入可以在形成聚氨基甲酸酯（脲）的反应之前、同时和/或之后进行。

除不连续的方法外，还可以在管式反应器、静态混合器或者反应挤出机或者反应捏和机中进行所述反应。在这些情况下较短的反应时间是有利的，其中也可以使用较高的温度（80-220℃）。

本发明还提供粉末涂料，其包含

- i) 至少一种本发明的粉末涂料基料，
- ii) 任选地不同于i)的其他不饱和基料，其具有在光化辐射作用下通过聚合与烯属不饱和化合物反应的基团（辐射固化基团），
- iii) 任选地辅助物质和油漆化学中普通的添加剂，例如颜料、流动调节剂、脱气剂、摩擦活性添加剂和/或触变剂，和
- iv) 至少一种热或者光化学活化的自由基形成剂。

本发明的粉末涂料的玻璃化转变温度为35到80℃、优选35到70℃、特别优选45到60℃。这在很大程度上取决于结构组分的性质和反应性稀释剂的分子量和用量。因为，随着分子量提高，还可以使用更多的反应性稀释剂并且因此制备具有相同玻璃化转变温度的树脂，因此反应性稀释剂的量和因此辐射固化官能度含量可以这样的方式变化。

基于本发明的粉末涂料基料的粉末涂料组合物还可以不使用任何其它添加剂、作为热固化的透明粉末涂料来加工（在这种情况下，所述基料将与所述涂料组合物相同）。作为辅助物质和涂料工艺中的普

通添加剂，可以提供例如颜料，例如二氧化钛，流动调节剂，例如聚丙烯酸丁基酯或者聚硅氧烷，脱气剂，例如苯偶姻，摩擦活性添加剂，例如脂肪族胺，触变剂和/或其他添加剂，并且在40到140℃、优选70到120℃的温度下在挤出机或者捏和机中均匀地引入。上述辅助物质和添加剂可以在所述生产之后立即、在所述生产期间或者最初加入反应混合物或者树脂熔体中。

然后以本身已知的方式将所形成的固体研磨，并且通过筛分除去粗粒子部分，优选至少除去粒度大于0.1毫米的那些。

按照本发明生产的粉末涂料可以通过普通的粉末涂布方法，例如静电粉末喷涂、摩擦带电涂覆或者流化床涂覆，被涂覆到要被涂覆的基材上。然后在加热（例如通过IR辐射器）的作用下将涂层最初熔融，并且，在没有加入颜料或者类似物质情况下，形成透明薄膜。需要的温度高于50℃、优选高于70℃、特别优选高于80℃。涂层的固化可以通过加热到130到220℃、优选150到190℃和/或在高能辐射例如紫外线辐射或者电子束发射的作用下进行。电子发射通过热发射产生，正如本领域技术人员已知的，并且借助于电势差来加速。然后高能电子撞击通过钛箔并且被引导到要被固化的基料上。电子束固化的一般原理详细描述于“Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints”，第1卷，P K T Oldring（编辑），SITA Technology，伦敦，英国，第101-157页，1991。在电子束固化中不需要光引发剂。

在通过紫外线辐射固化的情况下，光引发剂被尽可能均匀地加入涂料组合物。通常使用的化合物，如果它们对粉末性质例如自由流动性质和贮存期限没有不利影响，则是适合作为光引发剂。这些的例子是1-羟基环己基苯基酮、苯偶酰二甲基酮缩醇，或者一在着色的物质的情况下—2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基-2-吗啉代-丙酮-1或者三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物。

光引发剂，其以基于涂料基料的重量为0.1到10重量%、优选0.1到5重量%的量使用，可以作为单独的物质使用，或者，因为经常具有有利的协同效应，还相互混合使用。

在热固化情况下，该方法还可以通过加入热分解自由基形成剂来进行。正如本领域技术人员已知的，适合的化合物是例如过氧化物，

例如过氧化二酰, 例如过氧化苯甲酰, 烷基氢过氧化物, 例如二异丙基苯单氢过氧化物, 烷基过氧酯, 例如过苯甲酸叔丁基酯, 二烷基过氧化物, 例如二叔丁基过氧化物, 过氧化二碳酸酯, 例如双十六烷基过氧化二碳酸酯, 无机过氧化物, 例如过二硫酸铵、过二硫酸钾, 或偶氮化合物, 例如2, 2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、1-[(氧基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、2, 2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2, 2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、2, 2'-偶氮双{2-甲基-N-[2-(1-羟基丁基)]丙酰胺}、2, 2'-偶氮双{2-甲基-N-[2-(1-羟基丁基)]丙酰胺}和2, 2'-偶氮双{2-甲基-N-[1, 1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}。特别适合的是熔点低于130℃的固体形式的引发剂, 并且其半衰期为数分钟范围, 分解温度高于100℃。同样有利的是, 对于使用引发剂的热固化, 使稳定剂的浓度最小化。

本发明的粉末涂料适合于涂覆以下物质的基材: 木材、金属、塑料、矿物质和/或其已经被涂层的基材, 或者由任何所述材料的组合构成的基材。在此应特别提到的是以下的工业涂布应用: MDF面板、已经包含温度-敏感部件的例如电子部件的预先装配的高档商品, 以及家具、线圈、日常生活制品、汽车车体和其配件的涂料。

本发明的粉末涂料基料还可以相互结合使用, 或者与其他通常用于粉末涂料化学的基料一起使用, 例如与聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺和聚碳酸酯一起使用, 它们还可以任选地包含不饱和基团。适合的不饱和基团是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、富马酸类、马来酸类、乙烯基和/或乙烯基醚基团。确定定量的比率, 使得得到的混合物的双键密度不低于1.0摩尔双键每公斤, 因为在那种情况下通常不能实现足够的固化。

粉末涂料基料还可以用于粘合剂和密封组合物。在这些应用中, 在通过紫外线辐射固化的情况下, 前提是被粘合或者密封在一起两种基材的至少一种可以透过紫外线辐射, 即通常必须是透明的。在电子发射的情况下, 必须保证足够的电子透射。适合的基材由木材、金属、塑料、矿物质和/或已经被涂层的基材或者这些基材的混合物组成。

本发明的粉末涂料基料还适合作为热成型、注塑和压铸法中的组分或者固化组合物。在这种情况下, 被涂层的物体被引入模具, 在物

体表面和模具之间保持的距离不大于1厘米、优选小于0.3厘米。然后将本发明的粉末涂料基料压入模具，优选使用挤出机，然后进行热固化和/或通过辐射固化。

具体实施方式

实施例

在以下实施例中，所有百分数指重量百分数。

玻璃化转变温度 T_g 使用差示扫描量热计 (DSC 12E型, Mettler-Toledo GmbH, Giessen, DE) 在 -15°C 到 $+150^{\circ}\text{C}$ (加热速率 10K/分钟) 的温度范围中测定。

NC0含量通过按照DIN 53 185的滴定进行测定。

本发明实施例

实施例1a

首先将482.22克异佛尔酮二异氰酸酯、0.28克2,5-二叔丁基氢醌、0.70克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、0.35克Desmorapid® Z (二月桂酸二丁基锡) (Bayer AG, Leverkusen, DE) 和0.70克对甲氧基苯酚加入具有平面研磨法兰的罐中，并且加热到 90°C 。然后计量加入114.10克丙烯酸羟乙基酯和101.64克乙二醇的混合物，伴有放热；将温度最初维持在 90°C ，并且当粘度增大时，升高到 130°C 。在搅拌1h之后，NC0含量达到0.43重量%。将熔体转移到盘中并且冷却。无定形的、玻璃状的、脆性的产物的玻璃化温度是 73.7°C 。

实施例1b

将60克实施例1a的产物和15克二季戊四醇五丙烯酸酯 (Sartomer® SR399, Cray Valley, Paris La Defense Cedex, 法国) 最初加入具有玻璃顶部和内部温度计的反应容器，并且加热到 120°C 。在搅拌1h之后，将混合物冷却，给出玻璃化转变温度为 51.3°C 的产物。

实施例2a

首先将459.30克异佛尔酮二异氰酸酯、0.28克2,5-二叔丁基氢醌、0.70克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、0.35克Desmorapid® Z (二月桂酸

二丁基锡)(Bayer AG, Leverkusen, DE)和0.70克对甲氧基苯酚加入具有平面研磨法兰的罐中,并且加热到90℃。然后计量加入153.96克丙烯酸羟乙基酯和84.71克乙二醇的混合物,伴有放热;将温度最初维持在90℃,并且当粘度增大时,升高到120℃。在搅拌1h之后,NC0含量达到0.23重量%。将熔体转移到盘中并且冷却。无定形的、玻璃状的、脆性的产物的玻璃化温度是59.0℃。

实施例2b

将67.5克实施例2a的产物和7.5克二季戊四醇五丙烯酸酯(Sartomer® SR399, Cray Valley, Paris La Defense Cedex, 法国)最初加入具有玻璃顶部和内部温度计的反应容器,并且加热到120℃。在搅拌1h之后,将混合物冷却,给出玻璃化转变温度为48.5℃的产物。

实施例3

最初将37.70克异佛尔酮二异氰酸酯、0.03克2,5-二叔丁基氢醌、0.076克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、0.076克对甲氧基苯酚、8.34克乙二醇、5.95克丙烯酸2-羟乙基酯和22.79克二季戊四醇五丙烯酸酯(Sartomer® SR399, Cray Valley, Paris La Defense Cedex, 法国)加入反应容器。在搅拌下,将温度维持在80℃下1h,然后维持在90℃下2h。然后加入0.04克Desmorapid® Z(二月桂酸二丁基锡),并且继续搅拌另外的30分钟。最后,在搅拌下将混合物加热到100℃,保持100分钟,并且继续搅拌。获得了<0.07重量%的NC0含量。将反应混合物保留以便冷却。无定形的、玻璃状的、脆性的产物的玻璃化温度是49.5℃。

实施例4

最初将33.36克异佛尔酮二异氰酸酯、0.03克2,5-二叔丁基氢醌、0.076克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、0.076克对甲氧基苯酚、8.44克乙二醇、2.63克丙烯酸2-羟乙基酯和30.35克二季戊四醇五丙烯酸酯(Sartomer® SR399, Cray Valley, Paris La Defense Cedex, 法国)加入反应容器。在搅拌下,将温度维持在80℃下1h,然后维持在

90℃下2h。然后加入0.04克Desmorapid® Z (二月桂酸二丁基锡), 并且继续搅拌另外的30分钟。最后, 在搅拌下将混合物加热到100℃, 保持100分钟, 并且继续搅拌。获得了<0.02重量%的NCO含量。将反应混合物保留以便冷却。无定形的、玻璃状的、脆性的产物的玻璃化温度是52.3℃。

实施例5-20

以下实施例用和实施例3和4一样的方法进行制备。使用了相同量的稳定剂 (2,5-二叔丁基氢醌、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、对甲氧基苯酚) 和催化剂Desmorapid® Z (二月桂酸二丁基锡)。

表1: 用于基于具有反应性稀释剂的氨基甲酸酯丙烯酸酯的粉末涂料的本发明基料。

实施例	二醇	单醇	二异氰酸酯	反应性稀释剂	T _g /°C
5	10.78 g ED	7.68 g HEA	48.69 g IPDI	7.63 g TMPTA	64.7
6	10.18 g ED	7.26 g HEA	46.00 g IPDI	11.34 g TMPTA	56.6
7	9.58 g ED	6.82 g HEA	43.27 g IPDI	15.12 g TMPTA	49.0
8	8.97 g ED	6.39 g HEA	40.53 g IPDI	18.88 g TMPTA	41.4
9	9.57 g ED	6.82 g HEA	43.22 g IPDI	15.17 g TMPTA	51.8
10	10.17 g ED	7.25 g HEA	45.94 g IPDI	15.24 g IDMA	55.0
11	10.22 g ED	3.19 g HEA	40.39 g IPDI	27.5 g TMPTA	49.8
12	9.35 g ED	2.91 g HEA	43.77 g W	18.75 g TMPTA	49.1
13	10.24 g ED	3.19 g HEA	40.50 g IPDI	20.85 g TPGDA	53.6
14	10.17 g ED	7.25 g HEA	45.94 g IPDI	11.43 g IBOMA	57.0
15	10.64 g ED	3.32 g HEA	42.07 g IPDI	18.75 g HDDA	52.8
16	12.67 g ED	3.95 g HEA	39.26 g TDI	18.75 g TMPTA	44.0
17	7.74 g ED	2.70 g HPA	30.59 g IPDI	33.75 g DPEPA	50.7
18	10.07 g PD	7.32 g HEA	37.14 g IPDI	20.25 g DPEPA	42.7
19	11.04 g PD	8.03 g HEA	40.71 g IPDI	15.00 g DPEPA	54.6
20	9.33 g ED	8.31 g HEA	42.15 g IPDI	15.00 g TCDDMA	50.6

二醇: ED: 1,2-乙二醇; PD: 1,2-丙二醇

单醇: HEA: 丙烯酸羟乙基酯; HPA: 丙烯酸羟丙基酯

二异氰酸酯: IPDI: 异佛尔酮二异氰酸酯-1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己烷; W: 二异氰酸根合二环己基甲烷 (H12-MDI); TDI: 2,4-和2,6-二异氰酸根合甲苯的80:20混合物

反应性稀释剂: TMPTA: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯; TMPTMA: 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯; IDMA: 异癸基甲基丙烯酸酯; IBOMA: 异冰片基甲基丙烯酸酯; HDDA: 己二醇二丙烯酸酯; DPEPA: 二季戊四醇五丙烯酸酯; TCDDMA: 三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯

实施例21: 聚丙烯酸酯和反应性稀释剂

首先将27.0克Jonacryl®587 (OH值92、当量重量609和 $T_g=50^{\circ}\text{C}$ 的聚丙烯酸酯多元醇, S. C. Johnson Polymer BV., 荷兰)和3克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯加入具有玻璃顶部和内部温度计的铝烧杯, 并且加热到 120°C 。在搅拌1h之后, 将混合物冷却。产物的玻璃化转变温度为 38.3°C 。

实施例22a: 2-步骤方法

首先将87.88克季戊四醇三丙烯酸酯、24.31克丙烯酸羟丙酯、0.13克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、0.06克Desmorapid® Z (二月桂酸二丁基锡) (Bayer AG, Leverkusen, DE)和0.13克甲基对甲苯磺酸酯加入具有回流冷凝器和滴液漏斗的三颈烧瓶, 并且加热到 50°C 。然后在20分钟内滴加137.5克异佛尔酮二异氰酸酯, 在这期间将温度维持在 55°C 。继续搅拌另外的3.5小时, 得到的液态预聚物的NCO含量为14.1重量%。

实施例22b: 2-步骤方法

首先将107克实施例22a的产物、0.05克2,5-二叔丁基氢醌、0.09克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、0.12克对甲氧基苯酚和11.2克乙二醇加入反应容器, 所述反应容器由金属罐(优选铝的)、具有压力补偿和用于精确玻璃搅拌器的孔的玻璃盖组成, 通过将所述罐放在金属块中来控制温度。

然后在搅拌下将混合物加热到 90°C , 保持1h。然后加入0.09克Desmorapid® Z (二月桂酸二丁基锡), 并且在 120°C 继续搅拌另外的2小时。获得了0.02重量%的NCO含量。将反应混合物保留以便冷却。无定形的、玻璃状的、脆性的产物的玻璃化温度是 37.0°C 。

实施例23 (使用来自实施例3的基料的示例性的涂覆操作)

使用来自Alpine公司的型号10/6ROL的切削机将来自实施例1b的产物切割。将97.0重量%的该提出物、1.0重量%的流动调节剂Worléeadd 101(Worlée-Chemie GmbH, Lauenburg, DE)和2.0重量% Darocur® 1173光引发剂(Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE)称重到预混合容器中,并且在Prism Pilot 3预混合器(预混合设定60秒/1500rpm)中预混合。然后在APV挤出机(HP 19PC)中进行挤出,使用以下设定:区1:要求值RT/区2:要求值RT/速度:300rpm/熔体的实测温度:55℃/计量设定3.0/平均挤出机能力的利用:55%。在制冷器(Liebherr-Profi Line)中在4℃下将获得的切片冷却过夜,然后使用Neumarm & Esser磨,型号:ICM4:(分级器15m/s;转子60m/s)进行研磨,使用90微米筛进行筛分,并且使用ITW Gema喷雾枪(50-60mV;压力变量;计量变量)立即喷涂到钢Q板上。将粉末涂层在循环空气烘箱中在130℃下熔融20分钟,然后使用IST S131P-7F0仪器(CK常规;皮带速度10m/min)用UV光辐照所述热钢板。薄膜立刻变硬,在冷却到室温(RT)和保存60分钟之后进行评价。薄膜厚度为大于60微米,粒度 $x_{50\%}=30.3$ 微米。使用浸泡在丙酮中的一叠棉毛评价耐溶剂性,所述棉毛以大约1kg的压力在薄膜上移动100个双行程。所述薄膜是耐溶剂和刮伤的。

虽然上文中为了说明的目的已经对本发明进行了详细描述,应当理解这些细节仅仅为了说明的目的,并且本领域技术人员可以在不背离本发明精神和范围的情况下对其进行改变,除非这是被本发明权利要求限定的。