

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200580006197.9

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100471891C

[22] 申请日 2005.2.15

[21] 申请号 200580006197.9

[30] 优先权

[32] 2004.2.28 [33] DE [31] 102004009818.2

[86] 国际申请 PCT/EP2005/001488 2005.2.15

[87] 国际公布 WO2005/082967 德 2005.9.9

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.28

[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 M·尼斯坦 J·利斯 J·西蒙

G·鲁特曼

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

疏水性低粘度多元醇

[57] 摘要

本发明涉及新型的低粘度疏水性多元醇及其制备方法，以及基于该疏水性多元醇的特别适用于地板涂料底漆的无溶剂粘合剂混合物。

1.一种制备疏水性多元醇的方法,所述疏水性多元醇的OH值为140至220毫克KOH/克,23℃的粘度为1000至4000mPas,所述方法包括使A)与B)反应,其中:

A)为具有以下特征的混合物:

OH含量为180至300毫克KOH/克,

23℃的粘度为5000至20000mPas,

平均OH官能度为2.8至4.5,并且A)包含:

5至20重量%的3-十五碳二烯基苯酚,

5至10重量%的3-十五碳二烯基间苯二酚和

1至5重量%的2-甲基-3-十五碳二烯基间苯二酚,

B)为环氧烷烃,

使组分B)的环氧烷烃单体加成到组分A)的环氧烷烃-活性基团上,

A)与B)的用量之比为1:9至9:1。

2.如权利要求1所述的制备疏水性多元醇的方法,其特征在于,在A)中使用由腰果壳液生产腰果酚的过程中所得的剩余物。

3.如权利要求1或2所述的制备疏水性多元醇的方法,其特征在于,在B)中使用环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们的混合物。

4.如权利要求1至2中任一项所述的制备疏水性多元醇的方法,其特征在于,A)与B)的用量之比为1:5至5:1。

5.如权利要求3所述的制备疏水性多元醇的方法,其特征在于,A)与B)的用量之比为1:5至5:1。

6.通过权利要求1至5中任一项所述的方法制得的疏水性多元醇。

7.聚氨酯体系,至少包含:

a)一种或多种权利要求6所述的疏水性多元醇,和

b)一种或多种多异氰酸酯。

8.使用权利要求6所述的疏水性多元醇得到的涂料、粘合剂、密封剂或模

塑化合物。

9.涂布有权利要求 8 所述的涂料的基材。

疏水性低粘度多元醇

本发明涉及新型的疏水性低粘度多元醇及其制备方法,以及基于该疏水性低粘度多元醇的特别适用于地板涂料底漆的无溶剂粘合剂混合物。

现有技术中的无溶剂两组分(2K)涂料体系基本上分为环氧树脂(2K EP)体系和聚氨酯(2K PU)体系。

基于 2K EP 体系的涂料具有良好的机械强度,同时又对溶剂和化学品具有高耐受性。另外,它们以极好的基材粘合性而著名。这种涂料明显的缺点是弹性差,特别是在低温时更是如此。这种脆性导致涂层遮蔽裂缝的能力差,以至于会在基材上发生侵蚀。另一个缺点是该涂料对有机酸的耐受性非常低。这是应用于地板行业中最主要的问题,因为在该行业中有有机酸常作为废弃物释放。

另一方面,硬度和弹性兼而有之是 2K PU 涂料的突出特点,也是比 2K EP 涂料优越的最突出之处。而且,在对溶剂和化学品的耐受性差不多的情况下,2K PU 涂料对有机酸的耐受性要明显好于 2K EP 涂料。

考虑到环境方面的原因,涂料组合物应该是不含溶剂的,特别是在厚浆型(high-build)应用中,诸如地板涂料。这意味着粘合剂组分的固有粘度应该低。

在基于 2K PU 体系的厚浆型应用中,由于水-异氰酸酯反应形成 CO_2 ,存在形成气泡的风险。因此,原料具有非常低的吸水率以至于此类涂料即使在潮湿环境下也可以无泡地施涂,这一点非常重要。因为羟基官能组分一般来说比多异氰酸酯组分更亲水,所以使用疏水性羟基-官能组分显得尤为重要。

可以各种类型的化学结构为基础建立 2K PU 涂料的羟基-官能粘合剂组分。

虽然聚酯多元醇以低粘度和相对低吸水率而著名,但是它们的水解稳定性低,因而严重限制了它们在金属基材的耐腐蚀保护和涂布矿物(碱性)基材中的应用。

基于聚丙烯酸酯多元醇的 2K PU 涂料虽然以有效的耐水解性而著名,但是它们有粘度较高的缺点。因此,总是需要加入溶剂或活性稀释剂如聚醚多元醇或多官能醇来调节粘度。与聚醚多元醇单独用作交联剂时一样,这通常会提高吸水率。

现有技术中通过使用蓖麻油能够使无溶剂多元醇具有足够的疏水性(例如, Saunders, Frisch; Polyurethanes, Chemistry and Technology, 第一部分 Chemistry, 第 48 至 53 页)。但是,这样生产的 2K PU 涂料对水解不稳定。

由腰果壳液(CNSL; 腰果壳油)得到的树脂用于油漆和涂料(Shukia 等人,在 Paintindia 中, 2002 年 2 月, 第 29-32 页, Nayak, Natural Oil-Based Polymers: Opportunities and Challenges, 在 J.M.S.-Rev.Macromol.Chem.Phys.中, C40(1), 12-18, 2000)。这类产品疏水性非常强,并且因为没有酯键,所以它们对水解稳定。CNSL 基树脂含有酚类 OH 基,可用来通过与多异氰酸酯反应而发生交联。但是,缺点是形成的基于苯酚的氨基甲酸酯键是不稳定的,在潮湿、碱性条件下会再裂解。

J48-29530 描述了 CNSL-醛或腰果酚-醛缩合物与环氧烷烃如环氧丙烷的反应,其中酚类 OH 基与羟基通过脂族基连接。这些产品的缺点是粘度较高,必须加入溶剂以提高可操作性。

因此,本发明的目的是提供一种疏水性低粘度多元醇组分,该组分可进一步加工为无溶剂的粘合剂混合物,基于该粘合剂混合物的涂料没有上述的欠缺耐受性的缺点,特别是在厚浆型应用中。

目前已经发现,环氧烷烃与腰果酚贫化的 CNSL 的特定组成加合物具有所需的多元醇性质。

本发明提供一种制备疏水性多元醇的方法,所述疏水性多元醇的 OH 值为 140 至 220 毫克 KOH/克, 23°C 的粘度为 1000 至 4000mPas,所述方法包括使 A)与 B)反应,其中:

A)为具有以下特征的混合物:

OH 含量为 180 至 300 毫克 KOH/克,

23°C 的粘度为 5000 至 20000mPas,

平均 OH 官能度为 2.8 至 4.5, 并且 A) 包含:

5 至 20 重量%的腰果酚(3-十五碳二烯基(pentadecadienyl)苯酚),

5 至 10 重量%的强心酚(3-十五碳二烯基间苯二酚)和

1 至 5 重量%的 6-甲基强心酚(2-甲基-3-十五碳二烯基间苯二酚),

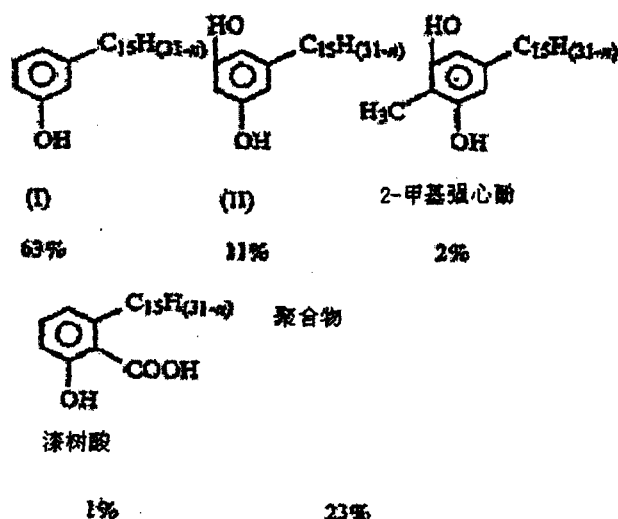
B) 为环氧烷烃(AO), AO 单体加成到组分 A) 的 AO-活性基团上,

A) 与 B) 的用量之比为 1:9 至 9:1, 腰果酚、强心酚和 6-甲基强心酚加上组分 A) 的剩余成分的量之和为 100 重量%。

另外, 本发明提供依据本发明的方法制备的多元醇。

工业上, 腰果酚(3-十五碳二烯基苯酚)由腰果核的壳和/或其含有的 CNSL 得到。

从腰果的核和壳之间的层中提取 CNSL。该中间层主要含有漆树酸(2-羧基-3-十五碳二烯基苯酚)和双键含量不同的相关酸, 以及强心酚(间-十五碳二烯基间苯二酚)。通过加热从该中间层中提取液体, 在此过程中, 脱去酸的羧基。这样得到的产物包含腰果酚(I)、强心酚(II)和双键数不同的相关化合物。这种提取物的典型组成如下:



饱和或顺式-不饱和的侧链可以进一步反应, 通过聚合反应形成高分子量化合物(“聚合物”)。

最后, 通过蒸馏从 CNSL 中分离出腰果酚。余下的剩余物中不仅含有高分

子量有机化合物，而且通常含有 5 至 20 重量%的腰果酚剩余物、5 至 10 重量%的强心酚(3-十五碳二烯基间苯二酚)和 1 至 5 重量%的 6-甲基强心酚(2-甲基-3-十五碳二烯基间苯二酚)。

A)中优选使用由腰果壳液(CNSL)制备腰果酚中得到的这种剩余物。该剩余物含有所述量的腰果酚、强心酚和 6-甲基强心酚，通常还含有 60 至 80 重量%、优选 65 至 75 重量%的数均分子量 $M_n > 700$ 克/摩尔的可能酚类 OH-官能有机化合物，所用剩余物的所述组分的量之和为 100 重量%。

较佳地，组分 A)的混合物的 OH 含量为 200 至 270 毫克 KOH/克。

较佳地，组分 A)的混合物 23℃的粘度为 5000 至 20000mPas，优选平均 OH 官能度为 3 至 4。

这种由腰果酚制备中得到的剩余物可从比利时的 Cardolite Chemica N.V. 以牌号 NX-4670 购得。它们的 OH 含量为 207 至 250 毫克 KOH/克，23℃的粘度为 5000 至 20000mPas。

较佳地，在本发明方法中，A)与 B)的用量之比为 1:5 至 5:1。

通过将组分 B)的化合物加聚到组分 A)的含有活性氢原子的基团上来进行组分 A)的烷氧基化反应。

使用的环氧烷烃优选为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和它们的混合物。当使用两种或更多种环氧烷烃类型时，它们可以发生嵌段或者无规加聚。其它详细描述见“Ulmans Encyclopädie der industriellen Chemie”，第 A21 卷，1992，第 670f 页。

加聚反应可在无催化剂或使用催化剂下进行。适用于此目的是本领域技术人员已知的催化剂体系和化合物，例如，碱金属氢氧化物或双金属氰化物催化剂(DMC 催化剂)。

环氧烷烃加聚到含有活性氢的化合物上的步骤是本领域技术人员熟悉的。通常首先加入组分 A)，组分 B)在加聚的过程中加入。

本发明的方法一般在 20 至 200℃、优选 40 至 180℃、更优选 50 至 150℃ 的温度下进行。反应可以在总压为 0.001 至 20 巴的条件下进行。加聚反应可以连续或不连续进行，例如以间歇或半间歇过程进行。

由本发明方法得到的多元醇在 23℃ 的粘度优选为 1000 至 3500mPas, OH 值为 150 至 220 毫克 KOH/克。

按照此方式得到的本发明的多元醇的疏水性非常高。因此,它们特别适用于制备用于例如建筑行业中厚浆型应用的 2-K 聚氨酯涂料体系(2-K PU 体系)。

因此,本发明还提供聚氨酯体系(PU 体系),优选为 2K PU 体系,该体系至少包含:

- a)一种或多种本发明的多元醇,和
- b)一种或多种多异氰酸酯。

使用的组分 b)的多异氰酸酯通常是平均 NCO 官能度至少为 2、分子量至少为 140 克/摩尔的有机多异氰酸酯。特别合适的是(i)分子量为 140 至 300 克/摩尔的未改性有机多异氰酸酯、(ii)分子量为 300 至 1000 克/摩尔的漆用多异氰酸酯和(iii)分子量超过 1000 克/摩尔的含有氨基甲酸酯基的 NCO 预聚物,或(i)至(iii)的混合物。

组(i)的多异氰酸酯的例子是 1,4-丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)、1-异氰酸根合-1-甲基-4-(3)-异氰酸甲酯基环己烷、双-(4-异氰酸根合环己基)甲烷、1,10-癸二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、环己烷 1,3-和 1,4-二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯异构体、三异氰酸根合壬烷(TIN)、2,4-甲苯二异氰酸酯或它与 2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物(该混合物优选含有以混合物为基准计最多 35 重量%的 2,6-甲苯二异氰酸酯)、2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或二苯基甲烷系列的工业级多异氰酸酯混合物或所述异氰酸酯的任何所需混合物。优选采用二苯基甲烷系列的多异氰酸酯,更优选的是异构体混合物的形式。

组(ii)的多异氰酸酯是本领域技术人员已知的漆用多异氰酸酯。术语“漆用多异氰酸酯”在本发明的叙述中是指通过(i)所列举的简单二异氰酸酯的常规低聚反应得到的化合物或化合物的混合物。合适的低聚反应的例子包括碳二亚胺化反应、二聚化反应、三聚化反应、缩二脲化反应、脲形成反应、氨基甲酸酯化反应、脲基甲酸酯化反应和/或形成噁二嗪结构的成环反应。在“低聚化反

应”的过程中，通常上述的两种或更多种反应同时或相继进行。

优选的“漆用多异氰酸酯”(ii)是基于简单二异氰酸酯的缩二脲多异氰酸酯、含有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯、含有异氰脲酸酯基和脲二酮(uretdione)基的多异氰酸酯混合物、含有氨基甲酸酯基和/或脲基甲酸酯基的多异氰酸酯、或含有异氰脲酸酯基和脲基甲酸酯基的多异氰酸酯混合物。

这种漆用多异氰酸酯的制备是已知的，且在例如 DE-A 1595273、DE-A 3700209 和 DE-A 3900053 或 EP-A-0330966、EP-A 0259233、EP-A-0377177、EP-A-0496208、EP-A-0524501 或 US-A 4385171 中有所描述。

组(iii)的多异氰酸酯是基于上述简单二异氰酸酯和/或基于漆用多异氰酸酯(ii)和分子量超过 300 克/摩尔的有机多羟基化合物的常规异氰酸酯官能预聚物。虽然组(ii)的含有氨基甲酸酯基的漆用多异氰酸酯是分子量为 62 至 300 克/摩尔的低分子量多元醇(合适的多元醇例如乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、丙三醇或这些醇的混合物)的衍生物，但是组(iii)的 NCO 预聚物使用分子量 M_n 大于 300 克/摩尔、优选大于 500 克/摩尔、更优选为 500 至 8000 克/摩尔的多羟基化合物制备。优选的此类多羟基化合物是每个分子中含有 2 至 6 个、优选 2 至 3 个羟基的化合物，选自醚多元醇、酯多元醇、硫醚多元醇、碳酸酯多元醇和聚丙烯酸酯多元醇和此类多元醇的混合物。

在 NCO 预聚物(iii)的制备中，所述高分子量多元醇可以与所述低分子量多元醇混合使用，直接得到含有氨基甲酸酯基的低分子量漆用多异氰酸酯(ii)和高分子量 NCO 预聚物(iii)的混合物。

为了制备 NCO 预聚物(iii)或其与漆用多异氰酸酯(ii)的混合物，上述例举的二异氰酸酯(i)或(ii)中例举的漆用多异氰酸酯与高分子量羟基化合物或其与所述低分子量多羟基化合物的混合物反应，形成氨基甲酸酯，其中观察到 NCO/OH 当量比为 1.1:1 至 40:1，优选为 2:1 至 25:1。任选地，使用过量的可蒸馏原料二异氰酸酯，可以在反应后通过蒸馏除去此二异氰酸酯，得到不含单体的 NCO 预聚物，即原料二异氰酸酯(i)与纯 NCO 预聚物(iii)的混合物。

所述多异氰酸酯优选以未封端形式使用，这样得到 2K PU 体系。或者，也可以使用封端剂对上述的多异氰酸酯的 NCO 基团进行封端，这样它们可以

与本发明的必要多元醇一起配制，得到能稳定储存的 1K PU 体系。

在本发明的 PU 体系中，对组分 a)、b)和任选的其它成分的量加以选择，使得 NCO:OH 的当量比为 0.5:1 至 2.0:1，优选为 0.8:1 至 1.5:1。

除了 a)和 b)外，本发明的 PU 体系可还包含其它成分，例如其它高分子量或低分子量多元醇、催化剂或助剂和添加剂。

可以使用聚氨酯化学领域的技术人员已知的用以加快 NCO/OH 反应的化合物作为催化剂(参考，“Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane” Carl-Hanser-Verlag, Munich-Vienna, 1984, 第 97-98 页)。

这些催化剂可包括例如以下所列：叔胺，诸如三乙胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲基胺、N,N-桥亚乙基哌嗪、N-甲基哌啶、五甲基二亚乙基三胺、N,N-二甲基氨基环己烷、N,N'-二甲基哌嗪，或金属盐，诸如氯化铁(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)和乙醇酸铝或这些催化剂的任意所需的混合物。优选使用锡化合物作为组分 C)的化合物。

可用于 PU 体系的助剂或添加剂的例子包括表面活性剂、内脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、防水解剂、杀真菌剂、流平助剂、抗氧化剂如 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚、2-羟基苯基苯并三唑类的紫外吸收剂，或氮原子上取代或未取代的 HALS 化合物类的光稳定剂如 Tinuvin®292 和 Tinuvin®770DF(Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, 德国)或其它商用的普通稳定剂，例如“Lichtschutzmittel für Lacke”(A.Valet, Vincentz Verlag, Hanover, 1996)和“Stabilization of Polymeric Materials”(H.Zweifel, Springer Verlag, 柏林, 1997, 附录 3, 第 181-213 页)中所述。

为了制备本发明的 PU 体系，将组分 a)、b)和任选的其它交联剂组分相互混合，使得 NCO:OH 的当量比为 0.5:1 至 2.0:1，优选为 0.8:1 至 1.5:1。在各组分混合的过程中或混合之后，如果需要的话，可以与所述助剂和添加剂以及催化剂混合。

本发明的 PU 体系的施涂可通过本领域技术人员已知的常规技术进行，例如，刷涂、刮涂、喷涂或浸涂。

本发明 PU 体系的低吸水率非常突出, 优选小于 7 重量%, 更优选小于 4 重量%。为了确定吸水率, 将一样品在 23℃和 97%大气湿度的条件下敞开储存 21 天, 测量重量的增加。基于此杰出的品质, 这些体系也可以无泡地施涂并且固化, 即使在厚膜的情况下也是如此。

膜厚度优选为 0.5 至 10 毫米, 优选为 0.7 至 6 毫米, 尽管这并不排除生产更薄或更厚的涂层。

原则上, 本发明的 PU 体系可用来涂布所有种类的材料。可提及的例子包括玻璃、木材、金属和矿物基材, 诸如混凝土。

PU 体系优选用来生产保护金属基材抵制机械损害和腐蚀以及保护矿物基材如混凝土抵制环境影响和机械损害的涂层。

实施例

除非另有指示, 否则所有百分数都为重量百分数。

依据 DIN 53019 在 23℃使用旋转粘度计(Viscotester 550, Thermo Hakke GmbH, D-76227 Karlsruhe)测量动态粘度, 剪切速率为 40s⁻¹。

依据 DIN 53505 确定肖氏 D(Shore D)硬度。

根据样品在 23℃和 97%的大气湿度下敞开放置 21 天后重量的增加来确定吸水率。

根据以下等式计算吸水率:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{100 \times \text{重量}_{21\text{天}} - \text{重量}_{\text{初始}}}{\text{重量}_{\text{初始}}}$$

Cardolite®NX-4670:

腰果酚制备过程的副产物, 含有酚类 OH 基, OH 值为 207 至 250 毫克 KOH/克, 23℃的粘度为 5000 至 20000mPas, Cardolite Chemical N.V., Belgium。

Desmodur®VL:

基于 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的多异氰酸酯, NCO 含量为 31.5 重量%, 23℃的粘度为 90mPas, Bayer AG, Leverkusen, 德国。

多元醇 A-I 的制备

将 4000 克 pH 为 11 的 Cardolite®NX-4670 加入到 10 升反应器中。用氮气使该反应器内的环境变成惰性，加热到 130℃。然后在 4 小时内加入 2000 克环氧丙烷。在反应结束后，使产物冷却，从反应器中排出。然后将 2000 克该产物与 66.6 克水和 12% 浓度的硫酸在 80℃ 混合 60 分钟。加入硫酸，直到 pH 达到 7 为止。所制得终产物的 OH 值为 188 毫克 KOH/克，23℃ 的粘度为 1770mPas，pH 为 7.1，吸水率为 5.1 重量%。

多元醇 A-II 的制备

将 4800 克 pH 为 11 的 Cardolite®NX-4670 加入到 10 升反应器中。用氮气使该反应器内的环境变成惰性，加热到 130℃。然后在 4 小时内加入 1200 克环氧丙烷。在反应结束后，使产物冷却，从反应器中排出。然后将 2000 克该产物与 66.6 克水和 12% 浓度的硫酸在 80℃ 混合 60 分钟。加入硫酸，直到 pH 达到 7 为止。然后通过蒸馏除去存在的水，使用德国 Seitz 的深型过滤器 T850 过滤除去产物中的沉淀盐。终产物的 OH 值为 200 毫克 KOH/克，23℃ 的粘度为 1416mPas，pH 为 6.7，吸水率为 3.5 重量%。

多元醇 A-III 的制备实施例

将 2000 克 Cardolite®NX-4670 与水混合，加入 12% 浓度的硫酸中和，使 pH 达到 7。随后通过蒸馏除去存在的水，使用德国 Seitz 的深型过滤器 T850 过滤除去产物中的沉淀盐。终产物的 OH 值为 250 毫克 KOH/克，粘度为 2099mPas，pH 为 7.9。

实施例 1 至 3

为了制备本发明的 2-K PU 体系，将多元醇组分与多异氰酸酯组分以 NCO/OH 为 1:1 的比例混合，然后通过将该混合物倒到塑料基材上来施涂该混合物，膜厚为 3 至 5 毫米。然后在室温下进行固化。

实施例(1, 2 本发明, 3 对比例)

组成(重量%)	1	2	3
多元醇 A-I	70.2		
多元醇 A-II		67.8	
多元醇 A-III			63.0
Desmodur®VL	30.8	32.2	37.0
处理时间*(分钟)	50	65	-
硬度(肖氏 D)	67	70	-
在 70℃在水中储存			
测试样在以下天数后未受损伤			
1 天	是	是	否
7 天	是	是	否
14 天	是	是	否
在 70℃在 10%浓度的氢氧化钠溶液中储存			
测试样在以下天数后未受损伤			
1 天	是	是	否
7 天	是	是	否
14 天	是	是	否

*时间, 在该时间内混合物仍然为流体, 可手工操作

如对比例 3 所示, 不进行烷氧基化反应, 就没有对潮湿和碱性环境的充分耐受性。