



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 107660228 B

(45) 授权公告日 2021.07.06

(21) 申请号 201680028744.1

(22) 申请日 2016.04.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107660228 A

(43) 申请公布日 2018.02.02

(30) 优先权数据
15169719.0 2015.05.28 EP
62/148,981 2015.04.17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/058590 2016.04.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/166382 EN 2016.10.20

(73) 专利权人 欧尼克斯荷兰有限公司

地址 荷兰, 贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 M·A·格斯纳
D·E·P·梅斯塔赫
R·苏布兰马尼安
W·J·德格耶尔 A·南达
E·M·麦克拉肯

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 顾小曼

(51) Int.Cl.
C09D 167/08 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C08L 67/08 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)

审查员 张浩

权利要求书6页 说明书17页

(54) 发明名称

用于固化RMA可交联树脂涂层的方法、其中使用的RMA可交联组合物和树脂

(57) 摘要

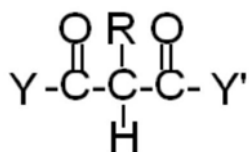
本发明涉及用于双固化RMA可交联树脂涂层的方法、用于所述方法中的RMA可交联组合物和树脂。

1. 一种用于固化真实迈克尔加成可交联组合物的涂层的方法,所述方法包括两种或更多种不同固化机制,所述真实迈克尔加成可交联组合物包含至少一种可交联组分,所述至少一种可交联组分包含各自含有至少2个反应性基团的反应性组分A和B,其中组分A的所述至少2个反应性基团是活化亚甲基或次甲基(真实迈克尔加成供体基团)中的酸性质子(C-H),并且组分B的所述至少2个反应性基团是活化不饱和基团(C=C)(真实迈克尔加成受体基团),所述反应性基团在碱催化剂C存在下发生反应以通过真实迈克尔加成反应实现交联,所述方法包括以下步骤:

- a. 提供真实迈克尔加成可交联组合物
- b. 涂覆所述真实迈克尔加成可交联组合物的层
- c. 通过真实迈克尔加成交联使所述层固化,
- d. 在所述真实迈克尔加成交联之前、期间或之后,应用第二交联反应步骤,其中所述两种或更多种不同固化机制包括
 - a. 真实迈克尔加成交联与第二交联反应的组合,所述第二交联反应在所述真实迈克尔加成可交联组分上的羟基与聚异氰酸酯或硅氧烷之间发生,或
 - b. 真实迈克尔加成交联与第二交联反应的组合,所述第二交联反应发生在:
 - 包含在真实迈克尔加成可交联组合物中的多元胺共组分与包含反应性组分B的可交联组分的活化不饱和基团之间,或
 - 所述多元胺与所述真实迈克尔加成可交联组分上的环氧基之间,
 - c. 真实迈克尔加成交联与第二交联反应的组合,所述第二交联反应基于所述真实迈克尔加成可交联组分上的不饱和基团的自动氧化干燥,或
 - d. 真实迈克尔加成交联与第二交联反应的组合,其中所述真实迈克尔加成可交联组合物包含用于热或辐射自由基交联的热或辐射自由基引发剂,以及相对于所述真实迈克尔加成可交联组合物中的反应性组分A过量的反应性组分B,并且其中包含所述反应性组分B的所述可交联组分和任选的其它自由基可交联聚合物组分通过自由基交联反应,通过UV固化或通过热固化而交联,或
 - e. 其组合

其中所述第二交联反应步骤在所述真实迈克尔加成固化之前、期间或之后进行,

其中所述真实迈克尔加成可交联组合物包含真实迈克尔加成可交联树脂,所述真实迈克尔加成可交联树脂含有选自脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪硫醇的群组中的一种或多种脂肪组分和作为活化亚甲基或次甲基中的酸性质子(C-H)的至少2个反应性基团,其中所述活化C-H反应性基团存在于具有根据式1的结构的一种或多种反应性组分A中:



式 1

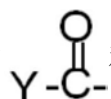
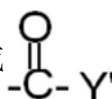
其中R是氢或烷基或芳基,并且Y和Y'是相同或不同的取代基,或其中 $\text{Y}-\text{C}(=\text{O})-$ 和/或



其中所述一种或多种反应性组分A主要是丙二酸酯。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述一种或多种脂肪组分是脂肪酸或脂肪醇。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述取代基是烷基、芳烷基或芳基(R*)，或烷氧基(-OR*)。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中  和/或  被不超过一个苯基替换。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中所述一种或多种反应性组分A是乙酰乙酸酯或丙二酸酯。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法，其中所述真实迈克尔加成可交联树脂包含具有不饱和基团、环氧基、羟基或其组合的脂肪组分。

7. 根据权利要求6所述的方法，其中所述脂肪组分是脂肪酸。

8. 根据权利要求6所述的方法，其中所述真实迈克尔加成可交联树脂包含包括C8到C18链的脂肪酸，其中20wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中所述真实迈克尔加成可交联组合物还包含催干剂盐。

10. 根据权利要求8所述的方法，其中25wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

11. 根据权利要求8所述的方法，其中30wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

12. 根据权利要求8所述的方法，其中40wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

13. 根据权利要求8所述的方法，其中60wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

14. 根据权利要求6所述的方法，其中所述真实迈克尔加成可交联树脂包含包括具有羟基的C8到C18链且/或在所述可交联组分上包含其它羟基的脂肪组分，并且所述真实迈克尔加成可交联组合物进一步包含用于与所述羟基交联的聚异氰酸酯或硅氧烷。

15. 根据权利要求14所述的方法，其中所述脂肪组分是脂肪酸。

16. 根据权利要求6所述的方法，其中所述真实迈克尔加成可交联树脂包含包括具有环氧基的C8到C18链的脂肪组分，并且所述真实迈克尔加成可交联组合物进一步包含多元胺。

17. 根据权利要求16所述的方法，其中所述脂肪组分是脂肪酸。

18. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法，其中所述真实迈克尔加成可交联树脂的一种或多种反应性组分A中超过50%的CH反应性基团来自丙二酸酯。

19. 根据权利要求18所述的方法，其中所述一种或多种反应性组分A主要由丙二酸酯组成，且乙酰乙酸酯或乙酰丙酮作为其余的组分A。

20. 根据权利要求18所述的方法，其中除丙二酸酯外，乙酰乙酸酯与所述丙二酸酯一起存在于聚合物树脂中，所述乙酰乙酸酯的含量最高为30%。

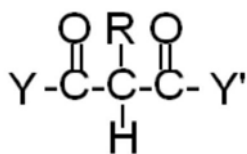
21. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中所述真实迈克尔加成可交联组合物包含自由基引发剂, 并且其中交联是在真实迈克尔加成固化之后进行, 以实现未反应组分B、特别是所述涂层的表面区域中的未反应组分B的进一步反应。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述交联是UV交联。

23. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中所述真实迈克尔加成可交联组合物包含自由基引发剂, 并且其中交联是在真实迈克尔加成固化之前进行, 以增加所述涂层在真实迈克尔加成固化之前的黏度。

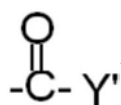
24. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述交联是UV交联。

25. 一种真实迈克尔加成可交联树脂, 所述真实迈克尔加成可交联树脂含有选自脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪硫醇的群组中的一种或多种脂肪组分, 和存在于具有根据式1的结构的一种或多种反应性组分A中的作为活化亚甲基或次甲基中的酸性质子 (C-H) 的至少2个反应性基团:



式 1

其中R是氢或烷基或芳基, 并且Y和Y'是相同或不同的取代基, 或其中 $\text{Y}-\text{C}(=\text{O})-$ 和/或



被CN或芳基替换, 其中所述一种或多种反应性组分A主要是丙二酸酯,

主要意指在可交联脂肪树脂中大于50%的C-H反应性基团来自丙二酸酯,

其中所述可交联脂肪树脂相对于所述可交联脂肪树脂的总重量包括5~40wt%的脂肪组分并且相对于所述可交联脂肪树脂的总重量包括10~40wt%的反应性组分A,

其中所述脂肪组分具有4~28的碳长度,

其中所述脂肪树脂的特征还在于:

- (a) 重均分子量Mw在2000~15000gr/mol之间,
- (b) 羟值OHV在20~300mgKOH/gr之间,
- (c) 酸值AV低于3mg KOH/g,
- (d) 每个反应性C-H基团的当量EQW在125~300gr/mol之间,
- (e) 定义为每个分子的反应性C-H基团的数目平均数的官能度在4到12之间,
- (f) 通过DSC所测量的玻璃态化温度Tg在220K到320K之间。

26. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中所述一种或多种脂肪组分是脂肪酸或脂肪醇。

27. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中所述取代基是烷基、芳烷基或芳基(R*), 或烷氧基(-OR*)。

28. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中 $\text{Y}-\text{C}(=\text{O})-$ 和/或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'$ 被不超过一个苯基替换。

29. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中所述一种或多种反应性组分A主要由丙二酸酯组成, 且乙酰乙酸酯或乙酰丙酮作为其余的反应性组分A。

30. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中所述一种或多种反应性组分A主要由丙二酸酯组成, 且乙酰乙酸酯作为其余的反应性组分A, 其中除丙二酸酯外, 乙酰乙酸酯存在于RMA可交联脂肪树脂中的含量最高为30%。

31. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其羟值OHV在50~300mg KOH/gr之间。

32. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其

a. 分子量Mw (重量平均) 在2500~10000gr/mol之间,

b. 羟值OHV在50~300mg KOH/g之间,

c. 酸值AV低于2mg KOH/g,

d. 当量EQW (每个C-H基团) 在125~200gr/mol之间,

e. 定义为每个分子的C-H基团的数目平均数的官能度在4到12之间, 且

f. 玻璃态化温度Tg=230~300K (如在10K/min的加热速率下通过DSC所测量)。

33. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其相对于所述可交联脂肪树脂的总重量包括10~40wt%的脂肪组分。

34. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中所述脂肪组分是源自生物基来源的脂肪酸。

35. 根据权利要求25所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中所述真实迈克尔加成可交联树脂包含具有不饱和基团、环氧基或羟基或其组合的脂肪组分。

36. 根据权利要求35所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中所述脂肪组分是脂肪酸。

37. 根据权利要求35所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中所述真实迈克尔加成可交联树脂包含包括C8到C18链的脂肪酸, 其中20wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

38. 根据权利要求37所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中25wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

39. 根据权利要求37所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中30wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

40. 根据权利要求37所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中40wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

41. 根据权利要求37所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中60wt%到99wt%的所述脂肪酸是用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸。

42. 根据权利要求35所述的真实迈克尔加成可交联树脂, 其中所述真实迈克尔加成可交联树脂包含包括具有羟基的C8到C18链且/或在所述可交联组分上包含其它羟基的脂肪组分。

43. 根据权利要求42所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中所述脂肪组分是脂肪酸。
44. 根据权利要求35所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中所述真实迈克尔加成可交联树脂包含包括具有环氧基的C8到C18链的脂肪组分。
45. 根据权利要求44所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中所述脂肪组分是脂肪酸。
46. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中所述真实迈克尔加成可交联树脂是经脂肪酸或脂肪醇和经反应性组分A改性的低聚物或聚合物,或其中所述真实迈克尔加成可交联树脂是经反应性组分A改性的低聚物或聚合物聚酯、聚氨酯、聚醚、丙烯酸类、环氧树脂或包含脂肪酸或脂肪醇的多元醇。
47. 根据权利要求46所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中所述树脂聚合物是聚酯、聚氨酯、丙烯酸类、环氧树脂或聚醚低聚物或聚合物,或其混合物或混合物。
48. 根据权利要求46所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中所述包含脂肪酸或脂肪醇的多元醇是醇酸树脂。
49. 根据权利要求46所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中所述改性通过反应性组分A的酯的酯化或转酯化来实现。
50. 根据权利要求25-36中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,按所述真实迈克尔加成可交联树脂的总重量计,所述真实迈克尔加成可交联树脂包含5wt%到40wt%的量的脂肪酸或脂肪醇,并且按所述真实迈克尔加成可交联树脂的总重量计,包含10wt%和40wt%之间的量的反应性组分A。
51. 根据权利要求50所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中按所述真实迈克尔加成可交联树脂的总重量计,所述真实迈克尔加成可交联树脂包含10wt%到40wt%的量的脂肪酸或脂肪醇。
52. 根据权利要求50所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中按所述真实迈克尔加成可交联树脂的总重量计,所述真实迈克尔加成可交联树脂包含20wt%到40wt%的量的脂肪酸或脂肪醇。
53. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中分子量Mw(重量平均)在2500到10000之间。
54. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中羟值OHV在20到200之间。
55. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中羟值OHV在50到150之间。
56. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中羟值OHV在75到125之间。
57. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中羟值OHV在80到115之间。
58. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中酸值AV低于2。
59. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中酸值AV低于1。
60. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中当量EQW(每

个C-H/C=C基团)在150到300之间。

61. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中当量EQW(每个C-H/C=C基团)在175到300之间。

62. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中玻璃态化温度 $T_g=230\sim 300K$ 。

63. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中玻璃态化温度 $T_g=240\sim 290K$ 。

64. 根据权利要求25-34中任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,其中玻璃态化温度 $T_g=250\sim 280K$ 。

65. 一种真实迈克尔加成可交联组合物,所述真实迈克尔加成可交联组合物包含至少一种可交联组分,所述至少一种可交联组分包含反应性组分A和B,所述组分A和B每种均包含至少2个反应性基团,其中组分A的所述至少2个反应性基团是活化亚甲基或次甲基中的酸性质子(C-H)(真实迈克尔加成供体基团),并且组分B的所述至少2个反应性基团是活化的不饱和基团(C=C)(真实迈克尔加成受体基团),反应性基团在碱催化剂C的存在下通过真实迈克尔加成反应进行反应以实现交联,包含反应性组分A的所述至少一种可交联组分是权利要求25-64任一项所述的真实迈克尔加成可交联树脂,任选地所述真实迈克尔加成可交联组合物进一步包含一种或多种反应性减速剂D、醇开放储存时间改善剂、有机溶剂T、水、可与反应性组分A或B反应的反应性溶剂、流挂控制剂E、粘附性促进剂P、涂料添加剂。

66. 根据权利要求65所述的真实迈克尔加成可交联组合物,其呈成套分装部分形式,所述成套分装部分包含一种或多种部分I和一种或多种部分II,所述部分I包含用于引发所述真实迈克尔加成交联反应的碱催化剂C,所述部分II不包含所述碱催化剂C,而包含所述真实迈克尔加成可交联组合物的其它剩余组分。

67. 根据权利要求65或66所述的真实迈克尔加成可交联组合物在涂料组合物中的用途,所述涂料组合物用于在常规密封剂层上涂覆表面涂料,所述密封剂层基于一种或多种树脂,包括环氧树脂、酚醛树脂、硅烷树脂、硅氧烷树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚天冬氨酸树脂和其混合物,或用于涂覆地板。

68. 根据权利要求67所述的用途,其中所述地板为实木地板、水泥地板、乙烯地板、水磨石地板、软木地板、酚醛树脂地板或金属地板。

69. 根据权利要求68所述的用途,其中所述实木地板是体育馆地板。

70. 根据权利要求67所述的用途,其用于在无密封剂层的情况下直接涂覆在水泥地板上。

用于固化RMA可交联树脂涂层的方法、其中使用的RMA可交联组合物和树脂

背景技术

[0001] 本发明涉及用于双固化RMA可交联树脂涂层的方法、用于所述方法中的RMA可交联组合物和树脂。RMA涂层方法和组合物能直接用于水泥涂覆、原木涂层和易清洁涂层、耐涂鸦涂层和可消毒涂层。

[0002] 在现有技术中已知可形成涂料组合物的粘结剂的多种不同类型树脂。当前使用的主要技术是环氧-胺和多元醇-聚异氰酸酯。由于所用化学物质(环氧树脂中的双酚A/F、胺固化剂、聚异氰酸酯硬化剂中的单体二异氰酸酯)存在有问题的毒理学概况,所以虽然这些树脂体系有其优点,但是它们也造成一些重要限制。多元醇-聚异氰酸酯地板涂料体系的另一缺点是它们在涂覆期间对湿气敏感。环氧-胺地板涂料体系的另一缺点是它们在低于15℃或10℃的相对低温下不能固化,这通常能在户外应用中发生。因此,期望涂料组合物具有更有利的毒理学概况、在低温下也可固化并且在潮湿条件中也可固化。

[0003] 涂层应用的另一个重要参数是操作时间。这是将基本成分混合之后的时间,在此期间能够涂覆和修整涂层而对其特性(如粘附性、压紧和表面修整)无不利影响。此特性与树脂的稠度极其相关。在混合之后,已处于液态的环氧-胺和多元醇-聚异氰酸酯体系将直接开始化学反应。这意味着混合液体树脂地板的黏度将开始增加,从而降低树脂地板流动和调平的流动性和能力。具有良好操作时间的涂料组合物为已知的。举例来说,醇酸树脂具有良好操作时间。然而,其固化和完全呈现最终用途所需的机械特性(服务时间)的时间相当长。这限制了比厚层硬化速度更快的相对较薄层的使用并且还让人期望所得固化涂层具有更好的机械特性和耐化学性。因此,仍然期望涂料组合物在操作时间和服务时间的反作用条件之间实现更有利的平衡。

[0004] 另一个期望为,出于安全、环境和健康原因,特别是在通风不充分的情况下(特别是室内)涂覆时,涂料组合物具有低挥发性有机物含量。此要求对通过使用挥发性有机溶剂实现更高流动性和改善的操作时间具有反作用。除非另外描述,否则所谓挥发性溶剂在本文中意指存在于准备使用的组合物中的沸点低于250℃的有机化合物。

[0005] 除以上要求之外,涂层优选地还具有对基材的非常良好粘附性并且具有良好耐水性和耐化学性,对冲击和磨蚀的高耐受性,在光学上有吸引力的表面,低污物粘着和粘附性并且易清洁。

发明内容

[0006] 期望改善的涂料组合物,所述涂料组合物不具有现有技术的上述缺点中的一个或多个。具体地说,期望可供RMA涂料组合物固化方法用的树脂,所述涂料组合物在上述要求的特性之间实现了更好的平衡。

[0007] 根据本发明,上述问题中的一个或多个是通过RMA可交联组合物的涂层固化方法来解决,所述方法涉及两种或更多种不同固化机制,所述RMA可交联组合物包含至少一种可交联组分,所述可交联组分包含各自含有至少2个反应性基团的反应性组分A和B,其中组分

A的至少2个反应性基团是活化亚甲基或次甲基(RMA供体基团)中的酸性质子(C-H)并且组分B的至少2个反应性基团是活化不饱和基团(C=C)(RMA受体基团),它们在碱催化剂(C)存在下通过真实迈克尔加成(RMA)反应发生反应以实现交联,所述方法涉及以下步骤:

[0008] a.提供RMA可交联组合物

[0009] b.涂覆所述RMA可交联组合物的层

[0010] c.通过RMA交联使层固化

[0011] d.在所述RMA交联之前、期间或之后,应用第二交联反应步骤,

[0012] 其中两种或更多种不同固化机制涉及

[0013] a.RMA交联与第二交联反应的组合,所述第二交联反应是在RMA可交联组分上的羟基与聚异氰酸酯或硅氧烷之间发生,或

[0014] b.RMA交联与第二交联反应的组合,所述第二交联反应是与多元胺、与包含组分B的可交联组分和/或与RMA可交联组分上的环氧基发生

[0015] c.RMA交联与第二交联反应的组合,所述第二交联反应是基于RMA可交联组分上的不饱和基团的自动氧化干燥,或

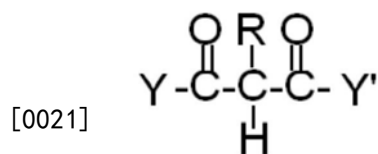
[0016] d.RMA交联与第二自由基交联反应的组合,所述第二自由基交联反应是所述RMA可交联组分和/或任选的其它自由基可交联聚合物组分中的反应性组分B优选与过氧基、优选通过UV固化或通过热固化而发生,或

[0017] e.其组合

[0018] 其中所述第二交联反应步骤在所述RMA固化之前、期间或之后执行。

[0019] 本发明人已发现,所述方法在涂层涂覆中具有非常有利的特性。发现RMA可交联组合物具有用于极高要求的涂层应用中例如在合成地板和地板涂层应用中的非常良好特性。发现双固化增加整个转化率并且将增强T_g、XLD、易清洁特性、耐化学性和机械耐受性。具体地说,辐射固化将增强表面T_g、表面XLD、抗粘连性、EtC特性、耐化学性。

[0020] 在方法的一个实施例中,RMA可交联组合物包含RMA可交联树脂,其含有选自脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪硫醇,优选地脂肪酸或脂肪醇的组中的一种或多种脂肪组分和作为在活化亚甲基或次甲基中的酸性质子(C-H)的至少2个反应性基团,其中所述活化C-H反应性基团在具有根据式1结构的一种或多种反应性组分A中:



式 1

[0022] 其中R为氢或烷基或芳基,并且Y和Y'为相同或不同取代基,优选地烷基、芳烷基或芳基(R*),或烷氧基(-OR*),或其中-C(=O)-Y和/或-C(=O)-Y'由CN或芳基、优选地由不超过一个苯基,优选地乙酰乙酸酯或丙二酸酯,最优选地丙二酸酯替换。

[0023] RMA可交联树脂包含脂肪化合物、优选地脂肪酸,具有不饱和基团、环氧基或羟基或其组合。所述脂肪化合物、优选地脂肪酸,包含C₈到C₁₈链,其中20wt%、25wt%、30wt%或40wt%到99wt%,优选地60wt%到99wt%的脂肪酸为用于自动氧化交联的不饱和脂肪酸,并且其中RMA可交联组合物优选地还包含较干燥的盐。

[0024] 在另一个实施例中,RMA可交联树脂包含脂肪化合物、优选地脂肪酸,包含具有羟基的C8到C18链且/或包含在可交联组分上的其它羟基,并且RMA可交联组合物进一步包含用于与羟基交联的聚异氰酸酯或硅氧烷。

[0025] 在另一个实施例中,RMA可交联树脂包含脂肪化合物、优选地脂肪酸,包含具有环氧基的C8到C18链,并且RMA可交联组合物进一步包含多元胺。

[0026] 在另一个实施例中,RMA可交联组合物包含用于热或辐射自由基交联的热或辐射自由基引发剂并且任选地还包含相对于在RMA可交联组合物中的反应性组分A的过量反应性组分B。

[0027] 在另一个实施例中,RMA可交联组合物包含自由基引发剂并且交联、优选地UV交联在RMA固化之后进行以实现特别是在涂层的表面区域中的不反应的组分B的进一步反应。

[0028] 在另一个实施例中,RMA可交联组合物包含自由基引发剂并且交联、优选地UV交联在RMA固化之前进行以增加在RMA固化之前涂层的黏度。

[0029] 在另一个实施例中,RMA可交联组合物包含大于60wt%,优选地大于70wt%、80wt%或90wt%自由基可固化组分,小于40wt%,优选小于30wt%、20wt%或10wt%的包含组分A和自由基引发剂的RMA可交联组分,所述自由基可固化组分和所述RMA可交联组分的总和为100wt%,并且其中交联、优选地UV交联在初始RMA固化之后进行以增加在UV固化之前涂层的黏度。

[0030] 在另一个实施例中,RMA可交联组合物包含作为组分B(受体)的丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯受体。

[0031] 本发明还涉及如本文所描述的RMA可交联组合物以及RMA可交联树脂。

[0032] 最优选树脂为RMA可交联树脂,其中一种或多种反应性组分A主要为丙二酸酯并且RMA可交联树脂的羟值OHV在20到300、优选地20到200或50到150、更优选地75到125、最优选地80到115之间。发现,这些树脂具有良好适用期、粘附性以及干燥时间特性。具体优选的RMA可交联树脂包含反应性组分A、优选地丙二酸酯或乙酰乙酸酯、最优选地丙二酸酯,或包含反应性组分B、优选地丙烯酰基,或这两者,所述RMA可交联脂肪树脂特征在于

[0033] a) 分子量Mw(重量平均)在1000到20000、优选地2000到15000、更优选地2500到10000之间

[0034] b) 羟值OHV在20到300、优选地20到200或50到150、更优选地75到125、最优选地80到115之间

[0035] c) 酸值AV低于5,优选地低于3、2或甚至1,

[0036] d) 当量EQW(/C-H/C=C基团)在85到1000、优选地100到750、更优选地125到500、150到400或甚至175到300之间,

[0037] e) 定义为每分子的C-H/C=C基团的数值平均数的官能度在2到30、优选地3到20、更优选地4到12之间

[0038] f) 玻璃态化温度Tg=220K到320K,优选地230K到300K,更优选地240K到290K,最优选地250K到280K(如在加热速率10K/min下通过DSC测量的)。

[0039] 这些脂肪树脂在与脂肪组分组合中的更高Tg和交联密度下(即,较低EQW和更高官能度)具有良好易清洁特性。

具体实施方式

[0040] RMA可交联组合物包含至少一种可交联组分,其包含各自包含至少2个反应性基团的反应性组分A和B,其中组分A的至少2个反应性基团为在活化亚甲基或次甲基(RMA供体基团)中的酸性质子(C-H),并且组分B的至少2个反应性基团为活化不饱和基团(C=C)(RMA受体基团)。在碱催化剂(C)存在下,这些反应性基团反应以通过在所述至少一种可交联组分之间的真实迈克尔加成(RMA)反应实现交联。这类RMA可交联组合物描述于EP2556108中。在本文中,描述具体催化剂C,其为经取代的碳酸酯催化剂,其在涂层中分解以生成从涂覆的固化涂层蒸发的二氧化碳和开始RMA交联反应的强碱。

[0041] 包含本发明组合物的树脂的RMA可交联组合物具有操作时间和服务时间的非常良好平衡并且还具有改善的涂层特性如粘附性和外观。据相信,脂肪酸主链有助于RMA可交联组合物渗透到多孔基材中以其更好地密封,并且还有助于在未着色涂层中带来基材的更好颜色活力。进一步发现,包含本发明的树脂的RMA可交联组合物具有良好粘附性并且具有非常有用的易清洁特性。

[0042] 一种或多种反应性组分A优选地主要包含一种类型反应性组分,主要意指大于50%、75%、90%并且最优选地100%的在可交联组分A中的C-H反应性基团来自一种类型反应性组分A并且反应性组分A优选地为丙二酸酯、乙酰乙酸酯、乙酰丙酮、乙酰乙酰胺或丙酰基乙酸酯,最优选地丙二酸酯。

[0043] 本发明的树脂优选地为1)用脂肪酸和反应性组分A或用反应性组分A改性的脂肪醇或脂肪酸油改性的多元醇低聚物或聚合物,或2)用脂肪酸和反应性组分A改性并且其中脂肪酸和反应性组分A优选地以酯键键结的聚酯、聚氨酯、丙烯酸、环氧树脂或聚醚低聚物或聚合物或混合物或其混合物,或3)其中树脂为用反应性组分A优选地通过酯化或转酯化来改性的低聚物或聚合物聚酯、聚氨酯、聚醚、丙烯酸、环氧树脂或包含羟基和脂肪酸的多元醇,优选地包含、脂肪链的醇酸树脂,包括聚酯氨基甲酸酯、聚酯酰胺。

[0044] 通常,脂肪组分,优选地酸的碳长度为4到28,优选地C6到C18且优选地衍生自生物基来源,优选地植物油。在特定实施例中,脂肪酸包含C8到C18链,其中小于20wt%、15wt%或10wt%的脂肪酸为不饱和脂肪酸。据发现,具有这些脂肪酸的树脂具有如所展示于实例中的改善的易清洁特性。这些组合物可通过组分B的自由基固化来固化。

[0045] 在另一个实施例中,本发明的树脂包含脂肪组分,优选地酸,包含C8到C18链,其中20wt%、25wt%、30wt%或40wt%到99wt%,优选地60wt%到99wt%的脂肪酸为不饱和脂肪酸。此树脂具有双固化特性并且可通过RMA反应以及通过与不饱和键的反应例如通过自动氧化或光化辐射交联来固化。

[0046] 在另一个实施例中,本发明的树脂包含以下脂肪酸:包含具有羟基的C8到C18链的脂肪酸,或包含具有环氧基的C8到C18链的脂肪酸。此树脂具有双固化特性并且可通过RMA反应以及通过与羟基或环氧基的反应来固化,例如通过与包含多元胺、-异氰酸酯、-环氧树脂或-羟基的共组分的交联反应来固化。应注意,也可通过将RMA与2个或更多不饱和的羟基或环氧基组合而使用多种固化机制。还要注意,对于双或多种固化特性,还可使用C4到C28或C6到C22,但是C8到C18为优选的,仅由于可用性的实际原因(椰子油)。

[0047] RMA可交联树脂包含脂肪酸并且包含反应性组分A,所述脂肪酸相对于RMA可交联树脂的总重量优选地呈5wt%到80wt%,优选地10wt%到60wt%并且最优选地20wt%到

40wt%的量,所述反应性组分A相对于RMA可交联树脂的总重量呈在1wt%和80wt%之间,优选地5wt%到70wt%,更优选地10wt%到40wt%之间的量。

[0048] RMA可交联树脂的优点还为,其可用于基于可再生资源的大部分。脂肪酸优选地衍生自生物基来源,优选地植物油。在优选实施例中,树脂基于醇酸树脂,其可具有其它生物基组分,特别是多元醇如丙三醇。理想地,树脂可含有至少30wt%,优选地40wt%或50wt%的衍生自可再生资源的组分的树脂重量。

[0049] RMA可交联树脂优选地具有至少250道尔顿的重均分子量 M_w 并且优选地为 M_w 在250道尔顿和10000道尔顿之间、更优选地在400道尔顿和5000道尔顿之间的聚合物,并且优选地在2和5之间的多分散性。

[0050] RMA可交联树脂必须具有低于5KOH/gr、优选地低于4KOH/gr、3KOH/gr、2KOH/gr并且最优选地低于1KOH/gr的酸值,因为RMA交联反应为碱催化的,而酸组分干扰碱催化剂C和在催化剂C与A以及任选地D之间的酸碱反应。RMA可交联树脂优选地以包含以下步骤的方法制备:a)提供包含酸值低于5KOH/gr、优选地低于4KOH/gr、3KOH/gr、2KOH/gr并且最优选地低于1KOH/gr的脂肪组分,优选地酸酯的树脂,和b)添加优选地具有至少一个酯基的反应性组分A并且更优选地丙二酸酯,和3)使反应性组分A的至少一部分与包含脂肪酯的树脂反应。此反应优选地为转酯化反应。

[0051] RMA可交联树脂可有利地用于制造涂料组合物、粘合剂组合物或封闭剂组合物,和作为在其中的组分。

[0052] 本发明还涉及RMA可交联组合物,其包含如上所述的本发明的RMA可交联树脂并且进一步包含包含反应性组分B的可交联组分,所述反应性组分B包含活化不饱和基团($C=C$) (RMA受体基团),所述活化不饱和基团在碱催化剂(C)存在下通过真实迈克尔加成(RMA)反应与在RMA可交联树脂中的组分A交联,其中反应性组分B优选地为丙烯酰基基团。

[0053] 在特定实施例中,RMA可交联组合物包含本发明的RMA可交联树脂,其包含具有反应性官能团,特别是可交联基团的脂肪酸,所述反应性官能团优选地选自不饱和基团、环氧基或羟基或其组合,因此提供2种或更多种不同交联机制。具有反应性官能团的脂肪酸可相对地容易通过衍生化不饱和脂肪酸的不饱和键而获得。举例来说,胺官能性脂肪酸也将可能的。

[0054] 这些组合物可通过RMA反应以及通过与羟基和/或环氧基的反应来固化,例如通过与包含多元胺、-异氰酸酯、-环氧树脂或-羟基的共组分的交联反应来固化。因此,本发明还涉及用于固化包含上述RMA可交联树脂的涂料组合物的方法,所述方法包含两个或更多个交联反应步骤的结合,所述两个或更多个交联反应步骤包括以任何次序的RMA交联反应步骤和在RMA交联反应之前、在RMA交联反应期间或在RMA交联反应之后并且以任何次序执行的选自自动氧化、过氧或辐射交联的一个或多个其它交联反应步骤,其中固化可通过RMA交联进行和固化通过与聚异氰酸酯或硅氧烷的羟基反应进行,或固化通过与胺环氧基反应进行。

[0055] 在特定实施例中,本发明涉及用于固化包含RMA可交联树脂(一般来说,但是本文所述的优选地RMA可交联树脂)的涂料组合物的方法,所述方法包含包括RMA交联反应步骤和自由基固化交联步骤的两个或更多个交联反应步骤的组合。自由基固化步骤可为辐射或热引发的自由基固化步骤。在辐射固化步骤中,优选地通过UV或用E-电子束引发来创建自

由基。还可借助也能够固化的日光(VIS)。辐射固化需要在辐射时创建自由基的制剂。E-电子束不必需要自由基形成剂。在热引发的自由基固化的情况下,热自由基引发剂用于可交联组合物。

[0056] 两个交联步骤的顺序可由于不同原因而变化。如下文详细描述中,自由基交联步骤可在RMA交联反应步骤之前、在RMA交联反应步骤期间或在RMA交联反应步骤之后或其组合。

[0057] 本发明人已经遇到在固化RMA可交联涂层中,特别是固化在较厚涂层(通常具有超过100微米的干燥厚度)中可发生的问题。问题为,涂层的机械和化学特性不如预期高。据发现,贯穿涂层的厚度上,涂层的固化不均匀,特别是在空气界面附近的涂层具有过低交联密度。据相信,这由于通过溶剂蒸发的玻璃化而发生,溶剂蒸发将在涂层的完全固化之后保持不反应的交联官能度。不利地此特性如其中对于涂层重要的机械和化学特性正好:在其表面处。一旦鉴别此问题,就发现其可通过随后自由基固化来解决。因此,在本发明的此方法的第一实施例中,用于固化涂料组合物的方法涉及在RMA交联反应步骤之后的自由基交联步骤(后自由基固化)。这优选地用辐射,最优选地用UV辐射进行。

[0058] 本发明人已经遇到在固化RMA可交联涂层并且特别是较厚涂层中可发生的另一个问题。所述问题为,在涂覆RMA可交联涂料组合物之后,不利地影响外观的流挂(sagging)可发生。这个问题可通过在RMA交联反应步骤之前的自由基固化/交联步骤来解决。在RMA交联反应开始之前,通过自由基诱发的初始交联增加未固化RMA可交联涂层的黏度。反应性减速剂D可用于提供足够的开放时间以还允许第一自由基固化步骤。必须小心以不过分地用完组分B并且用不平衡化学计量干扰RMA交联。过量的自由基可交联组分优选地用于预期在自由基固化中反应的量,以维持在自由基固化之后如本文中所述的RMA反应性组分A和B的良好平衡。这具有预防流挂和实现贯穿涂层的更为均匀交联的优点中的至少一个。因此,在本发明的第二实施例中,用于固化涂料组合物的方法涉及在RMA交联步骤之前的自由基交联步骤,以在RMA交联反应开始之前部分交联涂层(预自由基固化)。此方法还可用于制备无光泽或低光泽涂层。双固化方法还能是第一和第二实施例的组合:预固化和后固化。

[0059] 涉及根据第一或第二实施例或这两者的RMA固化步骤和自由基固化步骤这两者的双固化方法还可用于涂布需要待形成并且其中需要弹性涂层的基材,这涉及第一固化步骤和第二固化步骤以增加在基材形成过程之后的T_g和XLD(较低挠曲性)。

[0060] 方法的第一个实施例还可应用在具体情况中并且由于另一个原因而应用在此方法的具体第三实施例中。此方法还涉及在RMA交联反应步骤之后的自由基交联步骤,但是为用于通常低粘性的UV可固化涂料组合物的自由基固化的方法,所述UV可固化涂料组合物还包含RMA可交联组分并且其中RMA交联反应步骤使自由基固化步骤前进以在UV固化开始之前部分固化UV可固化组成物,从而快速地增加黏度,可能直到形成凝胶以防止涂料组合物的流挂。这对于具有复杂形状的对象UV固化特别有利,所述对象具有不可被容易地辐射的被遮蔽部分。RMA可交联组分可用于本申请,因为交联反应非常快速。

[0061] 与常规辐射固化(UV)相比,RMA交联提供用于交联荫蔽部分或更厚着色部分的选项,在所述着色部分中颜料防止紫外光穿透到更深层。

[0062] 在第一实施例中,RMA可交联组合物包含具有带有在如本文中所述的范围内的官能团C-H和C=C的组分A和B的可交联组分。在第二实施例中,RMA可交联组合物包含具有组

分A和B的可交联组分,其中官能团C-H和C=C可在如本文中所述的范围内,但是优选地在可交联组分B中具有化学计量过量的反应性基团C=C。在第三实施例中,UV可固化涂料组合物包含大于60wt%,优选地大于70wt%、80wt%或90wt%UV可固化组分和小于40wt%,优选小于30wt%、20wt%或10wt%的包含组分A的RMA可交联组分,所述UV可固化组分和所述RMA可交联组分的总和为100wt%。

[0063] 可优选地通过使用紫外光、通常200nm到400nm光,或使用低能量电子的电子束的自由基固化来进行自由基固化。在UV涂层中,人们在线提早使用UVA-TL03灯以部分胶化或玻璃化涂层,接着用UV-B完全固化以调节表面和完全固化。

[0064] 必须添加光引发剂,以吸收紫外光和生成自由基来开始如在可交联组合物的组分B中的例如丙烯酰基中的活化不饱和键之间的反应。E-电子束固化不需要光引发剂。如在脂肪酸中不活化的不饱和键不如此易于辐射交联。可使用的光引发剂为本领域中已知的并且包括安息香烷基醚;4,4'-双(二乙胺基)苯甲酮;丙酮和其它酮;苯甲酮和噻吨酮。

[0065] 在特定实施例中,双固化组合物包含丙烯酸酯受体以及甲基丙烯酸酯受体。前者将作为RMA很好地反应,后者不如此好,但是对于自由基固化非常有用。

[0066] RMA可交联组合物形成涂料组合物的最重要部分,即粘结剂体系。RMA可交联组合物可进一步包含与粘结剂体系的交联反应相关的添加剂例如一种或多种反应性减速剂D、作为适用期改善剂的醇、水、可与反应性组分A或B反应的反应性溶剂,而且还包含其它添加剂,如有机溶剂T、流挂控制剂E、粘附性促进剂P和常用其它涂层添加剂如调平剂、UV稳定剂、颜料、填充剂等。

[0067] 水可改善适用期,但优选地,含水量为至多5wt%。

[0068] 在涂覆之前不久混合催化剂C,并且因此RMA可交联组合物优选地呈包含一种或多种部分I和一种或多种部分II的一套部分的形式,所述部分I包含用于引发RMA交联反应的碱催化剂C,所述部分II不包含所述碱催化剂C,而包含RMA可交联组合物的其它剩余组分。

[0069] 因此,本发明还涉及用于涂布基材表面的方法,所述方法包含在涂覆之前不久混合RMA可交联组合物的一套部分的至少一种部分I和II,和在基材表面上涂敷所得组合物的层。

[0070] 本发明还涉及本发明的RMA可交联组合物在用于在常规密封剂层上方涂覆面涂料的涂料组合物中的用途,所述密封剂层基于一种或多种树脂,包括环氧树脂、酚醛树脂、硅烷树脂、硅氧烷树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚天冬氨酸树脂和其混合物。

[0071] 将RMA可交联组合物用于涂布原木地板特别是体育馆地板、水泥地板、乙烯地板、水磨石(terrazo)地板、软木地板、酚醛树脂地板或金属地板而获得良好结果。进一步发现,RMA可交联组合物可用于直接涂布在不含密封剂层的水泥地板上,这与多元醇/异氰酸酯固化粘结剂体系相比是非常有利的。

[0072] 本发明特别涉及上述RMA可交联组合物的用途,其中RMA可交联树脂包含带有小于20wt%或15wt%或10wt%不饱和脂肪酸的具有C8到C18链的脂肪酸,以便制造具有易清洁特性的涂料组合物,所述涂料组合物供用于特别是耐涂鸦涂层和用于医院以及马桶壁和地板的可消毒涂层中。实例示出相对于已知RMA涂层的不同优点。

[0073] 包含本发明的树脂的RMA可交联组合物适于多种涂层应用。含有反应性组分A特别是丙二酸酯的这些脂肪酸改性树脂适合用于形成快速干燥、极高交联的膜的多种涂层应用

中,所述膜可被配制成可调的适用期和良好的开放时间平衡。

[0074] 可实现具有显著更长适用期的地板涂层,其具有突出的耐化学性以及耐磨性。这特别适用于包括有效量反应性调节组分D的那些组合物,从而实现长适用期和短指触干燥时间(或操作时间和服务时间)。本发明进一步提供用于具有低VOC的地板涂料组合物中的RMA组合物(鉴于质量环境安全&健康(QESH)要求,所述组合物为有利的),特别是用于含有减少黏度但不有助于VOC的具体反应性溶剂的组合物,所述RMA组合物为尤其可用于具有高颗粒填充剂含量的组合物。

[0075] 在本发明中呈现的组合物为双包装(2K)体系。多种2K合成树脂体系适用于酸催化的胺基交联醇酸树脂、环氧-胺体系和多元醇-聚异氰酸酯体系的主要技术。RMA可交联树脂和其涂料组合物更快干燥,另外比这些其它技术中的任一种更为快得多地发展硬度。另外,本发明对水分不敏感,多元醇-异氰酸酯体系同样如此。适用期类似于胺基交联的醇酸树脂,然而比环氧-胺体系或多元醇-聚异氰酸酯体系长得多。本发明保持胺基交联醇酸树脂的良好外观和流动特性,但无甲醛。环氧-胺技术和多元醇-异氰酸酯技术均使用具有有问题的毒理学概况的化学物质:环氧树脂中的双-苯酚A/F、胺固化剂、在聚异氰酸酯硬化剂中的单体二异氰酸酯。与这些其它2K体系相比,本发明具有更为有利的毒理学概况。

[0076] 本发明还应用在其中卫生环境需要维持的区域中,如医院、护理室、手术中心、休息室等。另外,高交通公共区域如学校、购物商场、机场需要常常清洁和很好地维持。保护具有“易清洁”特征的表面的任何涂层为设施操作员和拥有者提供优点。此外,涂层将抗污渍并且在美观性上看起来良好。本发明的RMA可交联树脂的突出的易清洁特性对于在上述区域中的涂层应用为令人非常感兴趣的优点。

[0077] 本发明的详细说明

[0078] 数年来已经在涂层行业中利用了醇酸树脂。它们将极佳应用特性,包括良好流动、外观和表面湿润提供到多种基材。这是由于醇酸树脂的油/脂肪酸含量,这将醇酸树脂与“无油”聚酯区分。存在于醇酸树脂中的油/脂肪酸有助于减少树脂的表面张力,同时在内部使树脂塑化,从而在涂层膜老化的情况下给予挠曲性和对开裂/收缩的抗性。

[0079] 可供用于醇酸树脂中的脂肪酸和油允许关于成品聚合物的特性和官能度的选择性。由于亚油酸和亚油酸的更高水平,具有更高不饱和度水平的油和脂肪酸(例如,亚麻籽、桐树)通常产生更好的氧化固化。此不饱和度另外还可充当在辐射固化中的反应性部分。

[0080] 具有共轭不饱和度的更高水平的油/脂肪酸(例如,脱水蓖麻油)在辐射固化中将提供甚至更高水平的氧化固化和更好的反应性,因为共轭允许在氧化和辐射固化期间创建的基团的共振稳定。因此,油/脂肪酸的类型允许配制者在干燥和固化特性方面的选择性。

[0081] 具有较低水平不饱和度的油/脂肪酸,所谓的半干燥油(例如大豆油、妥尔油、向日葵油),仍然可氧化和经由辐射固化但在较低水平下而固化。这允许配制者掺入更硬的片段并且平衡氧化特性和辐射固化特性,同时仍然维持开放膜表面。这对于良好溶剂释放可为有利的。

[0082] 高饱和油/脂肪酸(例如椰子油、棕榈仁油、动物脂)允许配制者利用油在挠曲性和良好膜流动/外观方面赋予的良好特性,其中涂层老化时黄化水平较低。另外,借助高饱和油/脂肪酸,可减小或消除经由氧化固化的后固化,这为所期望的,因为在一些情况下后固化可导致开裂和剥离。这对于更为动态的基材如原木尤其重要。官能性油如蓖麻(羟基)、斑

鸬菊(vernonia) (环氧树脂,天然存在) 和环氧化大豆油(工业上制备) 允许配制者将各种交联和双固化部分构建到醇酸树脂聚合物中。

[0083] 参考EP2556108和EP2764035用于详细描述RMA可交联组合物中的组分A、B、C或D,其制备,在RMA可交联组合物中使用的量以及测量方法和定义,并且所述文献的说明书由此以引用的方式并入并且为可适用的,除非以其他方式在本文中描述。最重要的特征在下文概括地描述。

[0084] 优选的是,反应性组分A为丙二酸酯或乙酰乙酸酯并且反应性组分B为丙烯酰基。优选的是,在可交联组分中的一种或多种反应性组分A主要包含一种类型反应性组分,主要意指在可交联组分A中优选地大于50%、75%、90%并且最优选地100%的C-H反应性基团来自一种类型反应性组分A,优选地来自丙二酸酯或乙酰乙酸酯并且最优选地主要由丙二酸酯和乙酰乙酸酯组成,或乙酰丙酮作为剩余组分A。最优选反应性组分B为丙烯酰基。

[0085] 反应性组分A和B优选地构建到聚合物链中或垂悬或末端垂悬在聚合物链上。本发明的RMA可交联树脂为包含反应性组分A的可交联组分中的一种。任选地,包含反应性组分A的其它可交联组分可存在。优选地,一种或多种其它可交联组分为从以下组中选择的一种或多种聚合物:在主链、侧链、末端或其组合中含有组分A或B的聚酯、醇酸树脂、聚氨酯、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚酰胺和聚乙烯树脂。

[0086] 在RMA可交联组合物中的可交联组分的相对量经选择,使得在反应性组分B中的活化不饱和反应性基团C=C与在反应性组分A中的活化酸性反应性基团C-H的摩尔比在0.5和2之间并且优选地在0.75到1.5或0.8到1.2之间。

[0087] 倘若存在具有2个C-H反应性基团的反应性溶剂(例如丙二酸酯),则这些也包括于上文比率中的C-H的总量中,因为它们为可交联组分。然而,如果使用单官能反应性溶剂,则考虑C-H和C=C不用于计算值比率,因为它们不形成交联网络的一部分。另外,单官能材料的总量应当低,否则其将不利地影响涂层特性。优选地,总量单官能反应性溶剂小于10wt%,优选小于5wt%、3wt%或甚至2wt%。

[0088] RMA可交联组合物优选地进一步包含反应性减速剂D,其包含也为在催化剂C作用下可与组分B反应的迈克尔加成供体的X-H基团,其中X为C、N、P、O或S,或具有2到12个碳原子的醇或这两者以便改善在地板上地板涂料组合物涂覆的开放时间和因此操作时间。

[0089] 在组分D中的X-H基团,优选地含有组分的N-H基团,具有至少一个单位、优选地两个单元的pKa(在含水环境中定义),小于在主要组分A中的C-H基团的pKa,优选地在组分D中的X-H基团的pKa低于13,优选低于12,更优选地低于11,最优选地低于10;其优选地高于7,更优选地8,更优选地高于8.5。

[0090] 组分D优选地包含分子,所述分子含有作为基团-(C=O)-NH-(C=O)-或基团-NH-(O=S=O)或其中N-H基团的氮含于杂环环中的杂环的一部分的N-H,所述杂环环优选地从以下组中选择:经取代或未经取代的丁二酰亚胺、戊二酰亚胺、乙内酰脲、三唑、吡唑、咪唑或尿嘧啶,优选地从以下组中选择:琥珀酰亚胺、苯并三唑和三唑。

[0091] 相对于可交联组分A或B和组分D的总量,组分D以在0.1wt%和10wt%、优选地0.2wt%和7wt%、0.2wt%和5wt%、0.2wt%和3wt%、更优选地0.5wt%和2wt%之间的量存在。组分D以这样的量存在,使得相对于来自存在于可交联聚合物中的组分A的C-H供体基团,在组分D中X-H基团的量不超过30摩尔%,优选不超过20摩尔%,更优选地不超过10摩

尔%，最优选地不超过5摩尔%。

[0092] 在另外包含反应性基团X-H并且可与B反应的组分D存在的情况下，在反应性组分B中的活化不饱和反应性基团C=C与在反应性组分A中的反应性基团C-H和在组分D中的反应性基团X-H的总数的摩尔比在0.3和3之间，优选地0.5-2并且甚至更优选地0.75到1.5或0.8到1.2之间。

[0093] 如所描述，RMA可交联组合物包含催化剂C，其为碱并且仅在地板组合物的使用之前不久混合。催化剂C可为二氧化碳阻断的强碱催化剂，优选地季烷基碳酸氢铵-或烷基碳酸酯(如描述于EP2556108中)。因为此催化剂生成CO₂，所以其优选地用于厚度为至多500微米、400微米、300微米、200微米或150微米的涂层中。

[0094] 对于待用于厚层，特别是用于高构建并且高度填充的地板涂层中的组合物，催化剂C优选地为均匀活性强碱催化剂，即，非如上所述的表面解块类型。优选地，这类催化剂用于具有厚度为150微米、200微米或300微米至多2000微米、1500微米、1000微米或10,000微米的涂层。厚度的上限实际上仅由成本和预定用途确定。

[0095] 如描述于EP0326723中，合适均匀催化剂C为环氧化物与叔胺的反应产物。叔胺和环氧树脂组分在全部组分的组合期间或在其之前不久组合。可替代地，叔胺或环氧树脂与组合的组分A和B混合，并且催化剂的剩余成分添加到其中。优选的环氧化物组分含有环氧基作为缩水甘油酯、缩水甘油醚或 α 烯烃的环氧化产物。优选的叔胺为三亚乙基二胺。

[0096] 优选的均匀催化剂C为来自含有酸性X-H基团的化合物的碱性阴离子X⁻的盐，其中X为N、P、O、S或C，并且其中阴离子X⁻为可与组分B反应的迈克尔加成供体，并且阴离子X⁻特征在于两个以上单位的对应酸X-H的pK_a(C)，所述pK_a(C)低于大部分组分A的pK_a(A)并且低于10.5。此催化剂的详情描述于W02014166880A1中，其由此以引用的方式并入。此催化剂C尤其适用于其中没有可供用于允许CO₂蒸发的大表面的应用，如在厚膜应用的情况下。

[0097] 在这种情况下，催化剂C为根据式Cat⁺1⁻X⁻的盐，其中Cat⁺1⁻为非酸性阳离子，无抑制组分A和B的交联反应的能力。这意味着，如果任何质子与阳离子缔合，则其酸性不比在组分A中的主要C-H官能基的酸性大两个以上单位，优选地大不超过1个单位并且更优选地大不超过0.5pK_a单位。有用的阳离子的实例包括无机阳离子，优选地碱性或碱土金属阳离子，更优选地K⁺、Na⁺和Li⁺，或有机物阳离子、如四烷基铵和四烷基磷盐，以及具有质子但为极其非酸性的阳离子，例如强碱性有机碱(例如，1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)或四甲基胍)的质子化物质。这些碱将能够引发在组分A和B之间的交联反应，但不干扰以其质子化形式的反应(抑制)。

[0098] 这些催化剂组分C的额外优点为，它们可显著比已知RMA潜在碱催化剂便宜。举例来说，在大多数情况下，在二氧化碳阻断的潜在碱催化剂中需要的阳离子为昂贵得多的四烷基铵类型。由于阴离子X⁻，甚至用简单且便宜的阳离子如钾，盐组分C也具有足够的溶解度。

[0099] 鉴于RMA交联反应为碱催化的事实，酸性组分应当不用于组合物，使得在催化剂C和A及任选地D之间的酸碱反应不被干扰。优选地，组合物不含酸性组分。

[0100] RMA组合物可包含对于溶解某些组分或对于调节RMA组合物至适当操作黏度(例如用于喷雾涂覆)需要的一种或多种有机溶剂T。用于RMA可交联组合物中的有机溶剂为不含有酸杂质的常见涂层溶剂，如乙酸烷基酯(优选地乙酸丁酯或乙酸己酯)、醇(优选地C₂到C₆

醇)、N-烷基吡咯烷、乙二醇醚、二-丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、酮等。

[0101] 挥发性溶剂的量可在0wt%和60wt%、50wt%或40wt%之间,但鉴于QESH,优选地组合物具有低挥发性有机化合物(VOC)含量并且因此,相对于可交联组分A和B的总和,挥发性有机溶剂的量优选小于20wt%、15wt%、10wt%、5wt%并且最优选地小于2wt%或甚至1wt%。

[0102] 特别是在需要低黏度和低VOC的情况下,优选的是RMA可交联组合物包含与可交联组分A或B反应的一种或多种反应性溶剂。一种或多种反应性溶剂优选地选自下组:单体或二聚组分A、单体或二聚组分B、具有在活化亚甲基或次甲基中的仅1个反应性酸性质子(C-H)的化合物A',具有仅1个反应性不饱和基团(C=C)的化合物B',最优选地乙酰乙酸酯或丙二酸酯,最优选地丙二酸酯。相对于RMA组合物的总重量,挥发性有机溶剂加反应性溶剂的总量在0wt%和30wt%之间,并且挥发性有机溶剂小于5wt%。

[0103] RMA可交联组合物可用于不同应用,包括涂层、粘合剂、墨水、合成树脂地板或用作结构复合材料中的粘结剂,但优选地为任选地包含如对于设想应用可需要的另外常用涂层添加剂的涂料组合物(即涂料)。

[0104] 实例

[0105] 以下为仅借助于实例给出的本发明的某些实施例的描述。

[0106] 实例涉及包含RMA可交联醇酸树脂和二氧化碳(carbondioxide)阻断的碱催化剂的地板组合物,所述催化剂为季铵盐与经烷基取代的碳酸酯。表1示出催化剂组合物。

[0107] 如描述于下文实例1到实例5中,合成若干丙二酸酯化的(malonated)醇酸树脂。在实例1中,脂肪酸为椰子脂肪酸并且反应性组分A为丙二酸二甲酯。此树脂主要基于具有低黄化倾向的饱和脂肪酸。在实例2中,脂肪酸为大豆油脂脂肪酸并且反应性组分A为丙二酸二乙酯。此树脂具有大量不饱和度并且可用于RMA固化涂覆和双固化涂覆,特别是作为二级固化机理的自氧化。在实例3和实例4中,脂肪酸基于蓖麻油并且反应性组分A为丙二酸二甲酯。此树脂在链中具有官能性羟基并且可用于异氰酸酯-羟基固化以及RMA固化。其它羟基官能可交联组分可具有高羟值,并且可用于NCO(共)固化。这不特定于OH官能性脂肪树脂。在实例5中,脂肪酸为椰子脂肪酸和环氧化大豆甲酯,并且反应性组分A为丙二酸二甲酯。此树脂在链中具有官能性环氧基并且可用于环氧-胺固化以及RMA固化。

[0108] RMA可交联组合物的组分B为TMPTA或DiTMPTA,其在作为预混物的配制物中与颜料浆或单独地或同时混合。表2列出涂料组合物的组分。

[0109] 实例1:丙二酸酯化醇酸树脂1

[0110] 向配备有冷凝器、搅拌器、加热套、取样管、附接到热表的热电偶以及充装甲苯的迪安-斯达克(Dean-Stark)分水器的三升四颈式反应烧瓶中装入349.91份椰子脂肪酸、395.47份三羟甲基丙烷、62.73份季戊四醇、100.10份的邻苯二甲酸酐、93.60份的己二酸和0.94份的氧化二丁基锡,并且在无搅动的情况下用0.5标准立方英尺/小时(SCFH)的氮气鼓泡15分钟,接着搅动15分钟。然后,将反应混合物加热到450°F到455°F,在蒸馏开始时中断氮气流。将混合物保持在450°F到455°F,为了酸值<1,根据需要添加甲苯以维持稳定回流。一旦达到酸值,就将混合物在氮气层下冷却到180°F。将742.89份的丙二酸二甲酯添加到反应混合物中,将填充柱添加到反应器中且将迪安-斯达克分水器排水。将树脂加热到330°F且保持,直至甲醇蒸馏停止。然后,将氮气鼓泡增加到2.0SCFH以除去共沸物溶剂,并且将树

脂冷却且过滤。所得丙二酸酯官能性树脂含有11.4%残留丙二酸二甲酯并且具有Z1到Z2的加德纳-霍尔特 (Gardner-Holdt) 黏度,其中酸值为0.5并且APHA色彩为98。数均分子量为1490,重均分子量为8530。

[0111] 实例2:丙二酸酯化醇酸树脂2

[0112] 向配备有冷凝器;搅拌器;加热套;加料漏斗;附接到控制匣 (Love控制系列32A) 的热电偶;以及充装甲苯的迪安-斯达克分水器的四颈式反应烧瓶中装入26.4份(以重量计)的大豆油脂肪酸、29.9份的三羟甲基丙烷、4.7份的季戊四醇、14.3份的邻苯二甲酸酐、0.07份的氧化二丁基锡,并且在0.5SCFH(标准立方英尺/小时) (0.014m³hr⁻¹) 氮气流下加热到165℃。在165℃,水开始共沸蒸馏。将反应温度增加到230℃并且在此温度下维持直至达到酸值<1.0。将醇酸树脂冷却到110℃。将37.7份的丙二酸二乙酯添加到此树脂中,并且将温度增加到150℃。添加最小量的甲苯以共沸蒸馏乙醇。在150℃,乙醇开始蒸馏出。使反应温度增加到180℃并且在此温度下维持以收集全部乙醇。一旦乙醇停止馏出,就将反应冷却;氮气流增加到2SCFH (0.057m³hr⁻¹) 以除去全部甲苯。

[0113] 所得树脂具有96%的非挥发性材料 (NVM);密度9.38lb/加仑,加德纳-霍尔特黏度Z6到Z7,酸值0.37;数均分子量 (Mn) 2100;重均分子量 (Mw) 9000;和多分散性4.3。

[0114] 实例3:丙二酸酯化醇酸树脂3

[0115] 向配备有填充柱、充装甲苯的迪安-斯达克分水器、冷凝器、搅拌器、加热套、取样管和附接到热表的热电偶的三升、四颈式反应烧瓶中装入917.97份的蓖麻油、532.20份的三羟甲基丙烷、108.30份的季戊四醇、327.60份的邻苯二甲酸酐和2.50份的氧化二丁基锡,并且在无搅动的情况下内容物用氮气以0.5SCFH鼓泡15分钟,并且再搅动15分钟。然后,将反应器的内容物加热到375°F到380°F,一旦蒸馏开始,就中断氮气鼓泡。将混合物保持在375°F到380°F,为了酸值<1,根据需要添加甲苯以维持稳定回流。一旦达到酸值,就用0.5SCFH氮气层将反应器冷却到300°F。然后将831.70份的丙二酸二甲酯添加到树脂,并且迪安-斯达克分水器排水。然后,将反应混合物加热到330°F,在甲醇馏出时,收集甲醇,并且保持在330°F,直至反应完成。然后,除去填充柱,并且氮气鼓泡增加到2.0SCFH以蒸馏出共沸溶剂,在该点,反应混合物冷却并且过滤。所得丙二酸酯-官能性醇酸树脂含有4.1%残留丙二酸二甲酯。树脂具有350,000cPs的黏度,和332的APHA色彩。

[0116] 实例4:丙二酸酯化树脂4

[0117] 向配备有填充柱、冷凝器、未充装的迪安-斯达克分水器、搅拌器、加热套、附接到自动温控器的热电偶的三升、四颈式反应烧瓶中装入919.75份蓖麻油和369.98份的丙二酸二甲酯,并且在0.5SCFH于氮气层下加热到330°F。在蒸馏开始时,氮气流停止。树脂保持在330°F下,直至甲醇蒸馏停止,在该点时,将树脂冷却并且过滤。所得树脂为在丙二酸二甲酯中的90.5%NVM,其中黏度为600cps,酸值为1.5并且APHA色彩为551。

[0118] 实例5:丙二酸酯化醇酸树脂5

[0119] 向配备有冷凝器;搅拌器;加热套;加料漏斗;附接到控制匣 (Love控制系列32A) 的热电偶;以及充装甲苯的迪安-斯达克分水器的四颈式反应烧瓶中装入21.4份(以重量计)的椰子脂肪酸、29.2份的三羟甲基丙烷、11.6份的邻苯二甲酸酐、0.07份的氧化二丁基锡,并且在0.5SCFH(标准立方英尺每小时) (0.014m³hr⁻¹) 氮气流下加热到165℃。在165℃,水开始共沸地蒸馏。将反应温度增加到230℃并且维持在此温度下直至达到酸值<1.0。将醇酸

树脂冷却到110℃。将30.9份的丙二酸二甲酯添加到此树脂,并且将温度增加到180℃。添加最小量的甲苯以共沸地蒸馏甲醇。在150℃,甲醇开始蒸馏出。反应温度保持在180℃,以收集全部甲醇。一旦乙醇停止出来,就将反应冷却到110℃。向此树脂添加20.2份的甲基环氧树脂大豆油酸酯。将温度增加到180℃。由于在链末端处的甲酯的转酯化,甲醇开始馏出。反应保持在180℃,以蒸馏出全部甲醇。将氮气流增加到2SCFH (0.057m³hr⁻¹),以在冷却时除去全部甲苯。过滤并且储存环氧树脂官能性丙二酸酯化醇酸树脂。所得树脂具有98%的非挥发性材料(NVM);密度9.401b/加仑,加德纳-霍尔特黏度Z5到Z6,酸值0.42;数均分子量(Mn) 2500;重均分子量(Mw) 8500;和多分散性3.4。

[0120] 实例A:催化剂1到3的制备

[0121] 催化剂1和催化剂2分别为二氧化碳(carbondioxide)阻断的四丁基铵乙基-以及碳酸甲酯催化剂,并且如描述于EP2556108中制备(催化剂C5)。组合物在表1中列出:

组分	催化剂1	催化剂2
含水TBAH (55%)	44.60	0
甲醇中的TBAH (40%)	0	80
去离子水	4.90	0
碳酸二乙酯	20.10	0
碳酸二甲酯	0	17.2
正丙醇	30.40	0
甲醇	0	13

[0123] 催化剂3的制备

[0124] 催化剂3为根据W02014166880A1的均匀碱催化剂。电磁搅拌器置于含有74.26g的乙醇的烧瓶中。在轻缓混合下,添加17.49g的苯并三唑,并且然后缓慢添加8.25g的KOH。使溶液升温到49℃并且混合两小时,以制得KBZT催化剂(催化剂3)。通过滴定测定碱浓度为1.324meq/g。

[0125] 通过将如所指示的组分和预溶解组分混合,由在下表2中提到的组分制备涂层配制物。但涂层配制物不含有催化剂。其在稍后添加。不明确鉴别并且描述的常用涂层添加剂为熟知可商购的用于调平、消泡(Foamstar ST-2446)的组分、表面活性剂(Byk 310:315 1:4)、着色剂(Chroma Chem 844-9955)、表面调节剂(Silmer ACR-D2)。

[0126] 表2

涂料配方	A	B	C	D	E	F	G	H
丙二酸酯化椰子-醇酸树脂 1	41.33	30.43	44.61	15.57	47.3	47.08	31.03	0
丙二酸酯化大豆-醇酸树脂 2	0	0	0	0	0	0	0.00	48.24
三乙酰乙酸酯	7.29	0.19	0	0	8.32	0	0.20	8.48
颜料浆 1*	0	59.23	0	0	0	0	60.40	0
Miramir M300	15.42	0	0	0	35.25	0	0.00	33.96
Miramir M410	18.83	0.13	22.92	0	0	24.19	0.13	0
Setalux 17-7101 (正乙酸丁酯)**	0	0	0	84.33	0	0	0.00	0
Silmer ACR-D2	0.12	0.09	0.09	0.1	0.05	0.16	0.09	0.06
预溶解								
1,2,4-三唑	0	0.35	0	0	0	0	0.51	0

[0128]	N-甲基吡咯啉酮	0	0.56	0	0	0	0	0.83	0
	随后添加								
	ChromaChem 844-9955	0	0	0	0	0	0	0.99	0
	甲基丙基酮	17.02	9.01	32.38	0	0	0	0.00	0
	正丁基乙酸酯	0	0	0	0	0	28.56	0.00	0
	2-丙醇	0	0	0	0	0	0	0.00	9.26
	正丁醇	0	0	0	0	9.08	0	5.82	0
	总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0129] *颜料浆1将32.0%的Miramer M410与65.1%的Kronos 2310及2.9%的disperbyk 163混合,并且研磨直至粒度小于10 μ m A。

[0130] **聚合丙烯酰基

[0131] 实例B1

[0132] 100克的配制物A与5.82克的催化剂3混合,并且然后涂覆到钢板上。在40分钟之后,涂料彻底干燥(方法?)。混合涂料的适用期小于1小时。次日,测定考尼格摆撞硬度(Konig Pendulum Hardness)为大于30秒。MEK抗性测定为大于100次双摩擦,因此示出良好耐化学性。

[0133] 实例B2

[0134] 100克的配制物B与6.49克的催化剂3混合,并且然后涂覆到钢板上。在40分钟之后,涂料彻底干燥。混合涂料的适用期小于1小时。次日,测定考尼格摆撞硬度为大于40秒。MEK抗性测定为大于100次双摩擦,因此示出良好耐化学性。

[0135] 实例C1

[0136] 100克的配制物C与2.72克的催化剂2及0.5g的光引发剂Darcocur 4265混合,并且然后涂覆到钢板上。在40分钟之后,面板彻底干燥。混合涂料的适用期超过4小时。面板储存于暗处过夜。次日,遮蔽面板的一半并且整个面板暴露于紫外光。测定考尼格摆撞硬度;未暴露的涂料具有24秒的硬度,并且暴露区域具有29秒的硬度。对于未暴露涂料,残留丙烯酰基百分比测定为57%,而对于暴露涂料为44%。

[0137] 实例C2

[0138] 100克的配制物D与2.72克的催化剂2及0.5g的光引发剂Darcocur 4265混合,并且然后涂覆到钢板上。在40分钟之后,面板彻底干燥。混合涂料的适用期超过4小时。面板储存于暗处过夜。次日,遮蔽面板的一半并且整个面板暴露于紫外光。测定考尼格摆撞硬度;未暴露涂料具有22秒的硬度,并且暴露区域具有41秒的硬度。对于未暴露涂料,残留丙烯酰基百分比测定为28%,而对于暴露涂料为19%。因此,由于面板暴露于UV辐射,所以测定双键的转化率增加,并且测定具有增加的MEK抗性的硬度为大于100次双摩擦,因此示出良好耐化学性。

[0139] 实例D1

[0140] 100克的配制物E与5.12克的催化剂1混合,并且然后涂覆到钢板上。在40分钟之后,涂料彻底干燥。混合涂料的适用期超过4小时。次日,测定考尼格摆撞硬度为大于40秒。MEK抗性测定为大于100次双摩擦,因此示出良好耐化学性。

[0141] 实例D2

[0142] 100克的配制物F与3.49克的催化剂2混合,并且然后涂覆到钢板上。在40分钟之

后,涂料彻底干燥。混合涂料的适用期超过4小时。次日,测定考尼格摆撞硬度为大于20秒。MEK抗性测定为大于100次双摩擦,因此示出良好耐化学性。

[0143] 实例D3

[0144] 100克的配制物G与2.85克的催化剂1混合,并且然后涂覆到钢板上。在30分钟之后,涂料彻底干燥。混合涂料的适用期超过4小时。次日,测定考尼格摆撞硬度为大于40秒。MEK抗性测定为大于100次双摩擦,因此示出良好耐化学性。

[0145] 实例D4

[0146] 100克的配制物H与5.14克的催化剂1混合,并且然后涂覆到钢板上。在40分钟之后,涂料彻底干燥。混合涂料的适用期超过4小时。次日,测定考尼格摆撞硬度为大于40秒。MEK抗性测定为大于100次双摩擦,因此示出良好耐化学性。

[0147] 如下文所示配制可通过RMA固化的着色配制物Z。

[0148] 丙二酸酯化聚酯MPE1

[0149] MPE1制备如下:使382g的新戊二醇、262.8g的六氢邻苯二甲酸酐和0.2g的丁基锡酸进入具有以拉西环填充的蒸馏色谱柱的反应器中。混合物在240℃下,在氮气下聚合到0.2mg KOH/g的酸值。混合物冷却到130℃并且添加355g的丙二酸二乙酯。将反应混合物加热到170℃并且在减压下将乙醇除去。树脂进一步冷却并且用乙酸丁酯稀释到85%固体,以产生具有OH值16mgKOH/g、GPC Mn 1750和丙二酸酯当量350(活性C-H EQW 175)的材料。

[0150] 对于MPE1S材料,使用MPE1的合成,现在于140℃下添加11.2g丁二酰亚胺以允许完全溶解。

[0151] 催化剂4 (CAT4) 组合物(碱含量0.928mmol/g)

[0152]	组分	催化剂C
	含水TBAH (55%)	100
	碳酸二乙酯	45.1
	正丙醇	181

[0153]	组分	涂料Z
	MPE1	139.4
	MPE1S	192.2
	颜料浆*	565.5
	预溶解:	
	1,2,4-三唑	4.8
	正丙醇	27.0
	随后添加	
	Byk 310:315 1:4	2.8
	Tinuvin 292	4.6

[0154] *颜料浆的组合物:320.3克的DiTMPTA、650.7g的Kronos 2310颜料与29g的Disperbyk 163

[0155] 接着,制得配制物A、B和C。DEAEA表示2-(二乙胺基)丙烯酸乙酯,与苯甲酮充当共引发剂。

[0156]

样品	P-Z (g)	CAT4t (g)	丙醇 (g)	BuAc (g)	苯甲酮 (g)	DEAEA (g)	总计 (g)
A	50	1.33	2.08	2.95	0	0	56.36
B	25.00	0.67	1.04	1.48	0.12	0.17	28.48
C	25.00	0.67	1.04	1.48	0.36	0.51	29.06

[0157] 膜经涂覆,以在环境条件下固化,干燥层厚度为约50 μ m(指数2),或75 μ m(指数3)。通常,在此配制物中,在基材侧面处,丙烯酸基转化率可通过FTiR(809 cm^{-1} C=C波峰积分)测定为高(>90%),但是在最外顶表面处,丙烯酸基转化率有限。在日光下环境干燥一天之后,测定以下值

[0158]

样品	顶部转化率 (%)
A2	47
A3	43

[0159] 在日光下干燥一天之后,另外,对于包括光引发能力的B组合物和C组合物进行这种测量;另外,在暴露于UV灯(CleanLight 75瓦,UVC,30cm距离)30分钟之后,再次检验这些测量。可见,在日光下一天之后,顶侧转化率高于比较实例A2和比较实例A3。附加UV暴露导致转化率的进一步上升。经由附加自由基反应的膜的最外部分的更高转化率将导致更高Tg和XLD,以及伴随的预期更好耐化学性和机械耐受性。

[0160]

样品	UV时间(分钟)	顶部转化率 (%)	样品	UV时间(分钟)	顶部转化率 (%)
B2	0	65	B3	0	58
B2	30	72	B3	30	61
C2	0	62	C3	0	57
C2	30	71	C3	30	71

[0161]

表3

[0162]

涂料配方	I	J	K	L	M	N
丙二酸酯化醇酸树脂6	58.60	0		0		
丙二酸酯化醇酸树脂7	0	59.76	0	0		
丙二酸酯化醇酸树脂8	0	0	59.76	0		
AcAc醇酸树脂11				59.72		
丙二酸酯化醇酸树脂9					59.48	
丙二酸酯化醇酸树脂10						59.48
三乙酰乙酸酯	0	0	0	0	0	0
颜料浆1*	0	0	0	0	0	0
Miramir M300	29.69	30.28	30.28	31.23	30.28	30.28
BYK 3550	0	0.29	0.29	0.27	0.27	0.27
预溶解						
1,2,4-三唑	0	0	0	0	0	0
随后添加						
正丁基乙酸酯	4.23	2.04	2.04	1.15	2.34	2.34
正丙醇	7.48	7.63	7.63	7.63	7.63	7.63

正丁醇	0	0	0	0	0	0
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0163] *颜料浆1将32.0%的Miramer M410与65.1%的Kronos 2310及2.9%的disperbyk 163混合,并且研磨直至粒度小于10 μ m A。

[0164] 对于双固化的用途实例D5和D6(异氰酸酯实例和RMA固化涂层实例)

[0165] 实例D5

[0166] 100克的配制物I与3.7克的催化剂2混合,并且然后涂覆到钢板上。在40分钟之后,观测到涂料彻底干燥。MEK抗性测定为137次双摩擦,这示出良好耐化学性。

[0167] 实例D6

[0168] 100克的配制物I与3.7克的催化剂2和49g的Desmodur N3390异氰酸酯三聚物混合,并且彻底混合。此涂料涂覆到钢板。在40分钟之后,观测到涂料彻底干燥。MEK抗性测定为大于230次双摩擦,这示出良好耐化学性。下表示出为何丙二酸酯基团为用于在此专利中所要求的聚合物的-CH的优选来源。

[0169] 除了丙二酸酯之外,乙酰乙酸酯部分还可与聚合物中的丙二酸酯基团组合使用,直到30%水平乙酰乙酸酯以调节适用期和干燥时间。在聚合物中超过30%乙酰乙酸酯改性的情况下,用这些聚合物制得的膜示出不可接受的黄化水平。在下文示出的所有四个配制物中,-CH当量在175下保持恒定(不论-CH来源如何),羟基当量为550。

[0170] 为了制备涂层配制物D7到D10,将5.32g的催化剂1添加到100g的各个配制物I、M、N和L,并且充分混合。然后将它们涂覆在预处理的钢基材上并且评估。

有催化剂的涂料配方	无催化剂的涂料配制物	在使用乙酰乙酸酯制备的树脂中的活性-CH基团%	CH当量	羟基当量	适用期(小时)	色彩(RT固化)“b”	阶段3干燥(min)澄清	KPH(空气干燥)	KPH(烘烤)	MEK双摩擦空气干燥	MEK双摩擦烘烤150F
D7	I	0	175	550	7	2.14	24	48	88	158	230
D8	M	10	175	550	2	4.86	47	69	62	221	284
D9	N	30	175	550	1	5.51	51	79	59	208	320
D10	L	100	175	550	<1	8.08	>60	37	40	204	226

[0172] 在聚合物主链中-OH基团的影响可在下表中的示出。随着-OH基团的量降低,适用期降低并且干燥时间缩短。OHV 140对应于EQW 400。双EQW意指一半OHV。

[0173] 为了制备涂层配制物D7、D11和D12,将5.32g的催化剂1添加到100g的各个配制物I、J和K,并且充分混合。然后将它们涂覆在预处理的钢基材上并且评估。

有催化剂的涂料配方	无催化剂的涂料配制物	CH当量	羟基当量	适用期(小时)	阶段3干燥(min)澄清	KPH(空气干燥)	KPH(烘烤)	MEK双摩擦空气干燥	MEK双摩擦烘烤150F
D7	I	175	550	7	24	48	88	158	230
D11	J	175	1000	4	7	79	89	207	276
D12	K	175	2000	3.5	2	46	79	190	220