

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480005190.0

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1324062C

[22] 申请日 2004.2.13

[21] 申请号 200480005190.0

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 26 [33] DE [31] 10308104.6

[86] 国际申请 PCT/EP2004/001420 2004. 2. 13

[87] 国际公布 WO2004/076519 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 J·马赞克

J·佩策尔特 H·施米特

S·诺瓦克

[56] 参考文献

CN1278288A 2000. 12. 27

US5053373A 1991. 8. 27

CN1066465C 2001. 5. 30

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 22 页

[54] 发明名称

聚氨酯涂料体系

[57] 摘要

本发明涉及新颖的单组分聚氨酯体系及其制备方法，和用于制备清漆，油漆和粘合剂的用途。

1. 聚氨酯基单组分烘烤体系，该体系包含：

(a)封端多异氰酸酯；

(b)含有多异氰酸酯活性基团的聚合物；

(c)一种或多种钼和/或钨氧化态至少为+4 的钼和/或钨的有机和/或无机化合物；

(d)水和/或有机溶剂或溶剂混合物；

(e)如果需要，还包含其它添加剂和辅剂；

其中(a)+(b)的量为 20—89.9 重量份，(c)的量为 0.01—5 重量份，(d)的量为 10—70 重量份，(e)的量为 0—10 重量份，(a)–(e)各组分的重量份数之和为 100。

2. 权利要求 1 所述的体系，其特征在于钼和/或钨化合物选自钼酸铵、钼酸锂、钼酸钠、钼酸钾、钼酸铷、钼酸铯、仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、二乙酰丙酮氧钼 $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$ 、四甲基庚二酸二氧化钼 $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$ ，由 1,2-、1,3-或 1,4-二醇形成的烷氧基钼，钼氧化物、钼酸四乙胺、钨酸钠、钼酸镁、钼酸钙、钨酸、钨酸锂和磷钨酸。

3. 权利要求 2 所述的体系，其特征在于所述 1,2-、1,3-或 1,4-二醇选自乙二醇、丙二醇或 1,4-丁二醇。

4. 权利要求 1 所述的体系，其特征在于钼和/或钨化合物是选自钼酸铵、钼酸锂、钼酸钠、钼酸钾、钼酸铷、钼酸铯、仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、二乙酰丙酮氧钼 $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$ 、四甲基庚二酸二氧化钼 $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$ ，由 1,2-、1,3-或 1,4-二醇形成的烷氧基钼，钼氧化物、钼酸四乙胺和钨酸钠的化合物。

5. 权利要求 4 所述的体系，其特征在于所述 1,2-、1,3-或 1,4-二醇选自乙二醇、丙二醇或 1,4-丁二醇。

6. 权利要求 1—5 中任一项所述的体系，其特征在于用脂族异氰酸酯作为封端多异氰酸酯(a)。

7. 权利要求 1—5 中任一项所述的体系，其特征在于用芳族异氰酸酯作为封端多异氰酸酯(a)。

8. 权利要求 1—5 中任一项所述的体系，其特征在于用基于 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、它们的衍生物和/或混合物作为封端多异氰酸酯(a)。

9. 权利要求 1—5 所述的体系，其特征在于封端多异氰酸酯(a)经过亲水化处理。

10. 权利要求 1—9 中任一项所述的体系的制备方法，其特征在于先将组分(c)加入组分(a)和/或(b)中，然后将其分散或溶解在组分(d)中。

11. 权利要求 1—9 中任一项所述的体系的制备方法，其特征在于先将组分(c)加入组分(d)中，然后将组分(a)和/或(b)分散或溶解在其中。

12. 权利要求 1—9 中任一项所述聚氨酯基单组分烘烤体系的含水或水分散性体系的制备方法，其特征在于将组分(c)加入组分(a)、(b)、(d)和/或(e)中的一个或多个中，然后再加水分散。

13. 权利要求 1—9 中任一项所述的体系在制备油漆、油墨和粘合剂中的应用。

14. 涂层的基材，该涂层可由权利要求 1—9 中任一项所述的体系制得。

聚氨酯涂料体系

本发明涉及新型单组分聚氨酯体系及其制备方法，以及它们在制备油漆、油墨和粘合剂中的应用。

聚氨酯基单组分(1K)烘烤体系是可热固化材料，在室温下贮存时稳定，可用于制备油漆、油墨和粘合剂。它们通常由封端的多异氰酸酯组成，封端多异氰酸酯在热固化过程中因与含羟基的聚酯、聚丙烯酸酯、其它羟基官能聚合物和/或不同聚合物的混合物反应而消。获得在室温下具有贮存稳定性的烤干瓷漆原料的另一种可能途径是部分封闭聚合物中的异氰酸酯基团，所述聚合物包含封端的异氰酸酯基和羟基。

用来封闭多异氰酸酯和 1K 烘烤体系的主要化合物是 ϵ -己内酰胺、甲乙酮肟(丁酮肟)、仲胺及三唑和吡唑衍的生物，如 EP-A 0576952、EP-A 0566953、EP-A 0159117、US-A 4482721、WO 97/12924 或 EP-A 0744423 所述。也可以用丙二酸酯进行封闭。但是，进行这种封闭时，封端剂断开后不会变回原来的物质，而是在丙二酸二乙酯基团上发生酯基转移反应。

随着所用封端剂的不同，在由 1K PU 烘烤体系制备涂料时采用 100—160 °C 的温度。但是，为特定体系选择合适的封端剂时不仅仅要考虑烘烤温度。其它因素，如体系泛黄的倾向、气味和贮存稳定性等也起重要作用。特别是近期，人们开始关注必须将涂料体系的烘烤温度降低到最小，所以有必要在所有情况下综合考虑涂料的组成和涂料的性质。因此很明显，需要一种新型烘烤体系，即使在较低的烘烤温度下，它也具有最佳性能。

过去已经进行过大量实验，目的是通过催化剂的使用来降低 1K 体系的烘烤温度。举例来说，EP-A 0761705 就曾提出有机铋化合物能催化部分或完全封端的多异氰酸酯。US-A 5859165 介绍了用锰、钴、镍、铜、锌、锆、铈或铋和/或它们的氧化物作催化剂时，封端多(硫代)异氰酸酯的反应产物。EP-A 0726284 从总体上介绍了金属盐和/或金属配合物对封端的多异氰酸酯与多元醇的反应的催化作用，但实施例仅具体介绍了二月桂酸二丁基锡和乙酸二丁基锡。

为了减少有机溶剂的使用，从而减少这些溶剂向环境中的排放，同时为了

通过减少溶剂排放来改善涂装线的工作条件，近年开发了包含水为主要溶剂组分的 1K 涂料体系。此项技术的综述见 D.A. Wicks 和 Z.W. Wicks, *Progress in Organic Coatings* 2001, 41(1-3), 1-83。这项技术正在传开。含水溶剂和/或分散介质的存在催化剂的使用方面提出了与所谓的溶剂型体系不同的要求。因此在后面的体系中，如果使用催化剂，就无需确保所用的催化剂对水稳定或对水解稳定。因此，溶剂型 1K 体系所用普通催化剂通常不能用于所谓的含水体系。具有高度活性(即能显著降低烘烤温度)的这种催化剂的已知代表包括 2-乙基己酸铋和有机锡(IV)化合物，如二月桂酸二丁基锡(DBTL)。除了这些以外，还介绍了许多其它化合物，见述于上面提到的 Wicks 等的文献。还已知，羧酸铋在水中水解。

到目前为止只有公开几个催化剂可用来加快含水单组分体系的固化。WO 95/04093 概述基于有机锡的体系。这些催化剂是特别用于电泳漆体系，其固化通常发生在约 170°C 或以上的高温下。所有情况下所用封端剂和多异氰酸酯在实施例中没有说明。但是，出于生态考虑，用有机锡催化剂不妥。上述及其它催化剂相对于其它催化剂体系的活性也在后面的应用中作了介绍。

WO 00/47642 在第 4 页提到了用于 1K 含水应用的催化剂的非常具体的例子，介绍了有机锡化合物和铅化合物，但是从生态角度看，它们不适用于涂料。

WO 00/47642 也提到了用于含水单组分体系的催化剂，该体系基于氧化铋与碳链长度为 C₁₁-C₃₆ 的羧酸的反应。虽然此体系中的催化剂也发生水解，但据说该催化剂在超过 165—180°C 的较高烘烤温度下可从各组分中重新形成，并具有高催化活性。但是，此催化剂体系的使用仅限于非常具体的几种树脂和/或醇组分。

仅介绍了所述催化剂体系对于几种具体树脂的活性——在此情况下为阳离子亲水化树脂，即通过含联苯 A 的环氧树脂与胺的反应得到的树脂。根据所用胺(伯胺、仲胺、叔胺)的不同，在过量环氧树脂和水及用于中和的酸存在下，也可形成季铵基团。因此，树脂在原则上是含胺树脂，它不适用于形成汽车的第二道底漆，因为第二道底漆应不易泛黄，且具有长期稳定性。

作为阳离子亲水化作用的另一个方法，可通过加入表面活性剂或乳化剂来制备含水 1K PU 体系。上述文献没有说明所介绍的催化剂体系是否用于此类涂料体系。

也可以通过用阴离子亲水剂(例如羧酸)或非离子亲水剂(例如聚醚)(掺入树

脂中,而不是作为单独的组分,像乳化剂那样)等进行亲水化制备含水 1K 体系。但是,上述文献同样没有说明所介绍的催化剂体系是否用于此类涂料体系。

根据使 1K 体系发生亲水化的不同可能途径(阳离子、乳化剂、阴离子或非离子亲水化),WO 00/47642 所述催化剂体系在阳离子亲水化体系以外的体系中的应用活性不明显。例如,阳离子亲水化作用可通过起稳定作用的配体铵盐实现。没有经过阳离子亲水化的 1K 体系缺乏这种稳定作用。

此外,前述文献仅介绍了用醇封端的异氰酸酯。封闭该文献唯一介绍的异氰酸酯——(聚合型)MDI(亚甲基-苯基二异氰酸酯)的典型封端剂是丁氧基乙氧基乙醇(丁基卡必醇)。另外还提到了 2-乙氧基乙醇和 2-甲氧基乙醇。消除这种封端剂(实际上是氨基甲酸酯断裂)需要较高温度:烘烤在 165—180℃ 下进行 20 分钟。

为了将涂料组合物用于轿车,需要找到一种催化剂,它能使单组分体系在不超过 140℃ 的温度下固化,宜在更低的温度下固化。

因此,目前还没有一种催化剂可用在基于众多封端剂、封端多异氰酸酯和亲水化方法的含水体系中,使烘烤温度降低到所需水平。

因此,研究目的是寻找适于一般应用的催化剂,它在较低烘烤温度下且在较多的封端剂、树脂和亲水剂存在下有效。同时还应考虑生态问题。

通过提供本发明基于某些钼和/或钨化合物的催化剂可实现此目的。

至今从来没有利用钼化合物和/或钨化合物催化封端的多异氰酸酯和单组分烘烤体系。特别合适的催化剂是钼和/或钨的高氧化态化合物。例如,氧化态为 +6 的钼化合物(例如钼酸锂和钼酸钠;见制备聚氨酯泡沫材料的 US-A 2916464,或者 Saunders/Frisch: High Polymers, Vol. XVI(1962), p.169)已经用来催化未封端的异氰酸酯与醇的反应。因此,在钼化合物存在下加快封端的异氰酸酯与多元醇的反应在现有技术中尚未提及。

业已发现,通过将本发明催化剂用于在基于封端的异氰酸酯的 1K 体系中,有可能使烘烤温度降低 20℃ 左右,具体取决于所用封端剂。因此,可使烘烤温度降低到 130℃ 左右。但是,本发明的催化剂在更低的温度,例如 120℃ 下也具有足够的活性,如下面实施例所示。

本发明提供了聚氨酯基单组分烘烤体系,其特征在于它们包含一种或多种钼和/或钨氧化态至少为 +4 的钼和/或钨的有机和/或无机化合物。

这些单组分体系的特征在于，它们包含：

(a)封端多异氰酸酯；

(b)含有多异氰酸酯活性基团的聚合物；

(c)一种或多种钼和/或钨氧化态至少为+4 的钼和/或钨的有机和/或无机化合物；

(d)水和/或有机溶剂或溶剂混合物；

(e)如果需要，还包含其它添加剂和辅剂。

其中(a)+(b)的量为 20—89.9 重量份，(c)的量为 0.01—5 重量份，(d)的量为 10—70 重量份，(e)的量为 0—10 重量份，(a)–(e)各组分的重量份数之和为 100。

本发明还提供了具有一般组分(a)–(e)的单组分烘烤体系的制备方法。

本发明还提供了本发明的单组分烘烤体系在制备油漆、油墨和其它烘烤体系如粘合剂或弹性体时的应用，并提供了由此产生的涂料。

本发明的 1K 烘烤体系包含作为交联剂组分的封端多异氰酸酯(a)，可通过常用方式，让任何合适的有机多异氰酸酯 A)与任何合适的封端剂 B)，必要的话加上合成组分 C)反应而得到。用来制备封端多异氰酸酯(a)的合适多异氰酸酯 A)是已知来自常用聚氨酯体系的任何合适的有机多异氰酸酯，用于交联含有活性氢的化合物，即包含至少两个异氰酸酯基的脂族多异氰酸酯(包括环脂族多异氰酸酯)、芳族多异氰酸酯和杂环多异氰酸酯，以及它们的混合物。合适的多异氰酸酯 A)的典型实例有脂族异氰酸酯，如二异氰酸酯或三异氰酸酯，例如丁烷二异氰酸酯(BDI)、戊烷二异氰酸酯、己烷二异氰酸酯(HDI)、4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(三异氰酸根合壬烷，TIN)；或环体系，如 4,4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯)(Desmodur[®] W, Bayer AG, Leverkusen)、3,5,5-三甲基-1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI)和 ω, ω' -二异氰酸根合-1,3-二甲基环己烷(H₆XDI)。芳基多异氰酸酯的例子有 1,5-萘二异氰酸酯、二异氰酸根合二苯基甲烷(MDI)或粗 MDI、二异氰酸根合甲基苯(TDI)，特别是 2,4-和 2,6-异构体，以及两种异构体的工业级混合物，还有 1,3-二(异氰酸根合甲基)苯(XDI)。同样极为合适的多异氰酸酯可通过二异氰酸酯或三异氰酸酯经由异氰酸酯基团与自身反应得到，如脲二酮或碳二亚胺化合物，或者如异氰脲酸酯或亚氨基噁二嗪二酮(oxadiazine dione)，它们通过三异氰酸酯基团反应得到。

其它合适的多异氰酸酯包括含有缩二脲、脲基甲酸酯和酰基脲结构单元的

多异氰酸酯低聚物，以及所述多异氰酸酯的任何合适的混合物。也可采用含有所述结构单元的多异氰酸酯的混合物和/或改性多异氰酸酯与异氰酸酯单体的混合物。这样改性的多异氰酸酯也可与其它异氰酸酯活性基团按比例预聚合。按比例改性的多异氰酸酯更适合。同样极为合适的是平均每个分子包含1个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯预聚物。它们可通过摩尔过量的上述二异氰酸酯、三异氰酸酯或多异氰酸酯和改性多异氰酸酯中的一种与每个分子至少包含两个活性氢原子的有机材料发生初步反应而得到，其中活性氢原子可以是羟基形式。类似地，它们可按比例发生预聚合反应，如下一节所述。

其它合适的多异氰酸酯是包含氨基甲酸酯基团的低分子量多异氰酸酯，可通过过量的二异氰酸酯(优选 IPDI 或 TDI)与分子量在 62—300 范围内的简单多元醇，特别是三羟甲基丙烷或甘油反应得到。

合适的多异氰酸酯 A)还包含已知的包含异氰酸酯端基的预聚物，尤其可通过上述简单多异氰酸酯，特别是二异氰酸酯与不足化学计量的具有至少两个异氰酸酯活性官能团的有机化合物反应得到。在这些已知的预聚物中，异氰酸酯基与 NCO 活性氢原子的比例为 1.05:1—10:1，宜为 1.1:1—3:1，其中氢原子宜来自羟基。用来制备 NCO 预聚物的原料的性质和比例也宜这样选择，使得 NCO 预聚物中平均 NCO 官能度为 2—3，数均分子量为 500—10000，宜为 800—4000。

优选的多异氰酸酯 A)包括脲二酮、异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮、酰基脲、氨基甲酸酯、缩二脲或脲基甲酸酯结构，宜为那些基于 1,6-己二异氰酸酯、3,5,5-三甲基-1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI)、 ω, ω' -二异氰酸根合-1,3-二甲基环己烷(H_6XDI)和 4,4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯)(Desmodur[®] W, Bayer AG, Leverkusen)。

适用于本发明的其它多异氰酸酯 A)有基于聚氨酯、聚酯和/或聚丙烯酸酯的聚合物，它们含有游离异氰酸酯基团。若合适的话，还包括它们的混合物，其中只有部分游离异氰酸酯基团与封端剂反应，而剩下的与过量的含羟基聚酯、聚氨酯和/或聚丙烯酸酯以及它们的混合物(若合适的话)，在加热到合适的烘烤温度时反应，形成包含游离羟基的聚合物，无需加入其它组分，交联能与异氰酸酯基团反应的基团(自交联单组分烘烤体系)。

上述所有多异氰酸酯也可以彼此形成任何所需混合物，或与其它交联剂如蜜胺树脂形成混合物，以制备油漆、油墨和其它制剂。

合适的封端剂 B)包括 N-H 或 O-H 官能化合物，它们因与异氰酸酯反应而

消耗，在合适温度下可与其它 N-H 或 O-H 官能化合物发生交联反应。合适的封端剂的例子有二甲基吡唑、二异丙基胺、叔丁基苯甲胺、丁酮肟、 ϵ -己内酰胺、乙氧基乙醇、异丙氧基乙醇和其它醇，如卡必醇。也可采用仲胺，如二丁基胺，或其它肟，如环己酮肟或丙酮肟。对原则上合适的封端剂的综述见 Wick 等，*Progress in Organic Coatings* 1975, 3, pp.73-79; 1981, 9, pp.3-28 和 1999, 36, pp.148-172。优选使用 3,5-二甲基吡唑、二异丙基胺、叔丁基苯甲胺、丁酮肟和乙氧基乙醇。

异氰酸酯基与封端剂的比例通常为 1:1，但也可采用 0.5:1—2:1 之间的数值。该比例宜为 0.9:1—1.1:1，特别优选是 0.95:1—1:1。

封端多异氰酸酯(a)可通过常用方法制备。例如，可以开始装入一种或多种多异氰酸酯，然后在搅拌下计量加入封端剂(例如，在约 10 分钟的时间内)。继续搅拌，直到再也检测不到游离异氰酸酯。也可用两种或多种封端剂(包括不在本发明范围内的合适封端剂)的混合物封闭一种或多种多异氰酸酯。封端的多异氰酸酯当然也可在溶剂中制备。这些溶剂在后面的制备步骤中可蒸馏掉，也可保留在产品中。

用于本发明的封端多异氰酸酯(a)的另一种制备方法包括，根据常用工艺，用离子方法、非离子方法或两种方法同时使用，使它们亲水化，然后加水，将它们溶解或分散在水中。在制备多异氰酸酯时，也可采用催化剂、助溶剂和其它辅剂及添加剂。含水单组分烘烤体系也可这样制备，使未封端或仅部分封端的多异氰酸酯与含亲水基团的聚酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸酯改性和聚氨酯改性的聚酯混合，然后转化成分散体。

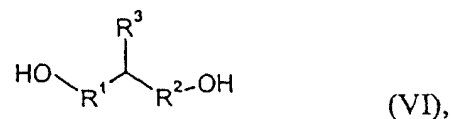
其它合适的合成组分 C 包括离子化合物或潜在离子化合物 C1)，和/或作为非离子亲水剂的化合物 C2。离子或潜在离子化合物 C1 的例子有单羟基和二羟基羧酸、单氨基和二氨基羧酸、单羟基和二羟基磺酸、单氨基和二氨基磺酸以及单羟基和二羟基磷酸和/或单氨基和二氨基磷酸，以及它们的盐，如二羟甲基丙酸、羟基三甲基乙酸、N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙烷磺酸、乙二胺-丙基-或丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺- β -乙基磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸、EP-A 0916647 实施例 1 中的亲水剂及其碱金属盐和/或铵盐；亚硫酸氢钠与 2-丁烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸盐、2-丁二醇与 NaHSO_3 的丙氧基化加合物(例如在 DE-A 2446440, pp. 5-9, 化学式 I-III)，还有可转化为阳离子基团的单元，如 N-甲基二乙醇胺，作为亲水合成组分。

优选的离子或潜在离子化合物 C1 是包含羧基或羧酸盐基和/或磺酸盐基和/或铵离子的化合物。特别优选的离子化合物为保含羧基和/或磺酸盐基作为离子或潜在离子基团的化合物，如 N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸的盐、2-(2-氨基-乙基氨基)乙磺酸的盐，EP-A 0916647 实施例 1 中亲水剂的盐和二羟甲基丙酸的盐。

在合成组分 C3 时，也可采用下面介绍化合物(b)时提到的化合物。

所述组分 C1、C2 和 C3 中包含的羟基组分可包含双键，双键可来自长链脂族羧酸或脂肪醇等。可以进行烯类双键官能化，例如通过加入烯丙基或丙烯酸或甲基丙烯酸以及它们的酯。利用这些物质，就更有可能在后面的氧化交联过程中，在空气氧存在下，用干燥剂(Co^{3+})或通过 UV 辐射进一步进行交联。

组分(a)-(e)分散在水中后，通过它们之间的相互作用和/或与水的反应，可得到所谓的 PU 分散体，它本质上是含水 1K PU 涂料体系。这些 PU 分散体还可包含非离子亲水化合物 C2，如至少含有一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。这些聚醚包含 30wt%—100wt%来自氧乙烯的单元。合适的聚合物包括具有线型结构、官能度为 1—3 的聚醚，也可以是具有通式(VI)的化合物，



其中

R^1 和 R^2 各自为含 1—18 个碳原子的二价脂基、环脂基或芳基，中间可插入氧原子和/或氮原子，

R^3 是含非羟基端基的聚酯，或宜为聚醚。 R^3 特别宜为含烷氧基端基的聚环氧乙烯基团。

用作另一个合成组分 C2 的非离子亲水化合物也包括单价聚氧化烯聚醚醇，每个分子平均包含 5—70 个，宜为 7—55 个氧乙烯单元，这些醇可通过用常用方法使合适的原料分子发生烷氧化而得到(例如 Ullmanns Encyclopadie der technischen chemie, 4th edition, vol.19, Verlag Chemie, Weinheim pp.31-38)。合适的原料分子的例子包括饱和一元醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、戊醇异构体、己醇、辛醇、壬醇、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、环己醇、甲基环己醇或羟甲基环己烷异构体、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷或四氢化呋喃甲醇；二甘醇单烷基醚，如二甘醇单

丁基醚；不饱和醇，如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇；芳醇，如苯酚、甲酚或甲氧基苯酚异构体，芳基脂肪醇，如苜醇、茴香醇或肉桂醇；仲单胺，如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基和N-乙基环己胺或二环己胺，杂环仲胺，如吗啉、吡咯烷、哌啶或1H-吡唑。

优选的原料分子是饱和一元醇以及二甘醇单烷基醚。特别适合采用二甘醇单丁基醚或甲基醚作为原料分子。

特别地，适合烷氧化化反应的氧化烯烃有环氧乙烷和环氧丙烷，可以任意顺序或混合物用于烷氧化化反应。

聚氧化烯聚醚醇可以是纯聚环氧乙烷聚醚或混和聚氧化烯聚醚，对于后者，氧化烯单元中至少有30mol%，宜至少有40mol%由环氧乙烷单元组成。优选的非离子化合物是单官能混合聚氧化烯聚醚，包含至少40mol%的环氧乙烷单元，不超过60mol%的环氧丙烷单元。

本发明的PU分散体也可用离子和非离子亲水剂进行亲水化处理。或者，也可以采用阳离子亲水剂。如果是前者，则宜组合采用阴离子和非离子亲水剂。

如上所述，多异氰酸酯是用于包含多异氰酸酯活性基团(b)的任何所需化合物的自交联聚合物或其它交联剂。合适的所述类型(b)的化合物包括如下一些(它们也可以混合物形式使用)：

多羟基聚酯、多羟基聚醚或含羟基加成聚合物，例子有已知的多羟基聚丙烯酸酯。所述化合物的羟基值数通常为20-200，宜为50-130(以100%形式的产物计)。

多羟基聚丙烯酸酯是苯乙烯与丙烯酸和/或甲基丙烯酸简单酯的常用共聚物，为了引入羟基，另用羟基烷基酯，如这些酸的2-羟乙基，2-羟丙基，2-、3-或4-羟丁基酯。

合适的聚醚多元醇是合适的二价-四价原料分子，如水、乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油和/或季戊四醇等的乙氧化化产物和/或丙氧化化产物，这是聚氨酯化学领域本来已知的。

特别地，合适的聚酯多元醇的例子是多元醇，例如烷基多元醇，就是刚才所列举的类型的多元醇与过量多元羧酸和/或多元羧酸酐，特别是二元羧酸和/或二元羧酸酐的反应产物，它们是聚氨酯化学中本来已知的。合适的多元羧酸和多元羧酸酐的例子有己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、马来酸、马来酸酐、它们与环戊二烯的

Diels-Alder 加成产物、富马酸或二聚和/或三聚脂肪酸。在制备聚酯多元醇时，当然可以采用所列举的多元醇的任何所需混合物或所列举的酸和酸酐的任何所需的混合物。

聚酯多元醇用已知方法制备，如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, pp.1-47 所述。必要的话，可用常用方法对这些多羟基化合物进行亲水改性，如 EP-A 0157291 或 EP-A 0427028 所述。

也可以采用这些多元醇的混合物或其它组合、聚丙烯酸酯改性和/或聚氨酯改性的聚酯。

适用于本发明单组分体系的多元醇组分(b)也包括不含酯基的二元醇至六元醇和/或它们的混合物。典型的例子有 1,2-乙二醇，1,2-和 1,3-丙二醇，1,4-、1,2-或 2,3-丁二醇，1,6-己二醇，1,4-二羟基环己烷，甘油，三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，季戊四醇和山梨醇。当然，也可以采用具有离子基团或可以转化为离子基团的基团的醇。例如，优选 1,4-或 1,3-丁二醇，1,6-己二醇和/或三羟甲基丙烷。

在制备本发明的单组分烘烤体系时，组分(b)也可采用含有氨基的化合物，如乙醇胺及其衍生物。也可采用诸如六亚甲基二胺、乙二胺、异佛尔酮二胺或胍和/或它们的衍生物这样的二胺。

可与封端异氰酸酯反应的基团与封端异氰酸酯基团之比可在相当宽的范围内变化，通常为 0.5:1—2:1。优选比例为 1:1—1.5:1。

本发明单组分烤士瓷漆包含有机和/或无机钼化合物，作为加速交联反应的催化剂(c)。

合适的钼化合物和/或钨化合物包括所有氧化态大于或等于+4，例如+5和+6的已知钼化合物和/或钨化合物。它们可以是可溶于，也可以是部分可溶于，或者不溶于单组分烘烤催化体系。它们在性质上可以是有机物或者无机物；也可以采用不同钼化合物和/或钨化合物的混合物，以及钼化合物和/或钨化合物与其它催化剂，如胺和/或锡化合物或铋化合物的混合物。

可用于本发明的钼和/或钨化合物的实例可选自钼酸铵、钼酸锂、钼酸钠、钼酸钾、钼酸铷、钼酸铯、仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、二乙酰丙酮氧钼 $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$ 、四甲基庚二酸二氧化钼 $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$ ，由 1,2-、1,3-或 1,4-二醇如乙二醇、丙二醇或 1,4-丁二醇形成的烷氧基钼，钼酸，钼氧化物、钼酸

四乙胺、钨酸钠、钼酸镁、钼酸钙、钨酸、钨酸锂和磷钨酸。

本发明优选氧化态为+6的钼和/或钨化合物。因此，优选钼和/或钨酸衍生物。例如，这些化合物选自钼酸铵、钼酸锂、钼酸钠、钼酸钾、钼酸铷、钼酸铯、仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、二乙酰丙酮氧钼 $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$ 、四甲基庚二酸二氧化钼 $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$ ，由1,2-、1,3-或1,4-二醇如乙二醇、丙二醇或1,4-丁二醇形成的烷氧基钼，钼酸，钼氧化物，钼酸四乙胺和钨酸钠。

这些尤其宜为钼酸铵、钼酸锂、钼酸钠、钼酸钾，钨酸铵，钨酸锂，钨酸钠和钨酸钾，仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、二乙酰丙酮氧钼 $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$ 、四甲基庚二酸二氧化钼 $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$ ，由1,2-、1,3-或1,4-二醇如乙二醇、丙二醇或1,4-丁二醇形成的烷氧基钼和钼酸。

除了上述化合物外，所讨论的物质可包含与醇、酚、糖、有机酸、(聚)醚等的配合物。特别优选钼酸锂和钼酸钠。

以组分(a)、(b)和(e)之和计，钼化合物和/或钨化合物的加入量为0.01—5wt%，宜为0.1—2wt%，特别宜为0.2—1wt%。可在制备过程中向组分(a)、(b)、(d)或(e)中的任一组分或者它们的混合物中或者制备之后向各组分或成品的涂料中加入钼化合物和/或钨化合物。优选在制备过程中向组分(a)或(b)中或它们的混合物中加入钼化合物和/或钨化合物。在含水体系中，将本发明的钼化合物和/或钨化合物加入各组分中，特别优选将其加入各组分中然后加入水分散。本发明的钼化合物和/或钨化合物可以磨细固体加入，以在所需液体中的悬浮液或溶液加入。

本发明的单组分烘烤体系包含溶剂(d)水和/或有机溶剂或它们的混合物。

作为有机溶剂，可以采用所有已知的溶剂。优选油漆工业中使用的溶剂，如二甲苯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、丁二醇乙酸酯、乙酸甲氧基丙酯、烃(如 Solvesso 100[®] (Exxon Chemicals))、N-甲基吡咯烷酮。

除了封端的多异氰酸酯(a)和多元醇(b)外，可以在制剂中加入常用添加剂和其它辅剂(e)(例子有颜料、填料、流平剂、消泡剂、催化剂)，如果需要，可加入(c)以外的催化剂。

油漆、油墨和其它制剂可用常用方法由本发明的单组分烘烤体系制备。不管选用什么制备方法，本发明的单组分烘烤体系包含上述各组分(a)–(e)，(a)+(b)的量为20—89.9重量份，(c)的量为0.01—5重量份，(d)的量为10—75重量份，(e)的量为0—10重量份，条件是(a)–(e)各组分的重量份数之和为100。

本发明的单组分烘烤体系宜包含上述各组分(a)–(e)，条件是它们的总和是100重量份，(a)+(b)的量为30–69.9重量份，(c)的量为0.01–2重量份，(d)的量为30–70重量份，(e)的量为0–8重量份。

本发明的单组分烘烤体系可用来制备烤干瓷漆、用于工业涂料和轿车的OEM涂装。这些烤干瓷漆可以是底涂料、二道底漆和面层涂料。烤干瓷漆可包含颜料，也可以是纯的面涂层材料。为此，本发明的涂料组合物可通过刮涂、浸涂、喷涂(如压缩空气喷涂或无空气喷涂)和静电涂敷的方法施涂，例如高速旋转钟式涂敷。干膜涂层厚度可以是例如10–120 μm 。干膜可通过在90–160 $^{\circ}\text{C}$ ，宜在110–140 $^{\circ}\text{C}$ ，特别宜在120–130 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内的烘烤来固化。

本发明还提供了涂有涂层的基材，所述涂层可由基于本发明单组分烘烤体系的制剂制得。

以下实施例用来说明本发明。

实施例

在以下实施例中，所有的百分数都是重量百分数。

实施例 1–4

下面组合物的透明涂料可通过剧烈混合表1所列组分来制备。封端异氰酸酯基与OH基的当量比为1:1。

表 1: 透明涂料

组 分		
(a)	Desmodur [®] VP LS 2253 ¹⁾ , Bayer AG, Leverkusen	29.5wt%
(b)	Desmophen [®] A 870 ²⁾ , 70%(在乙酸丁酯中)	41.8wt%
(e)	Baysilone [®] OL 17, 10%(在二甲苯中), Borchers GmbH, Monheim	0.5wt%
(e)	Modaflow [®] , 1%(在二甲苯中)	0.5wt%
(e)	Tinuvin [®] 292, 10%(在二甲苯中), Ciba, Basle	5.2wt%
(e)	Tinuvin [®] 1130, 10%(在二甲苯中), Ciba, Basle	10.3wt%
(d)	1-甲氧基-2-丙基乙酸酯/溶剂石脑油 100(1:1)	12.2wt%

1)封端剂: 3,5-二甲基吡唑。这是 1,6-己二异氰酸酯三聚体, 75wt%(在 MPA/SN 100(8:17)中), 封端 NCO 含量为 10.5mol%

2)聚丙烯酸酯多元醇, 70wt%(在乙酸丁酯中), OH 含量约为 3wt%

各种钼化合物与这些涂料混合, 然后喷涂到玻璃板上, 再在 140°C 烘烤 30 分钟。为作比较, 同时研究了催化剂 DBTL 和无催化剂体系。所得膜的性质列于表 2:

表 2: 性能测定和比较例

实施例	1	2	3(比较例)	4(比较例)
催化剂	乙酰丙酮氧钼	MoO ₂ (TMHD) ₂	DBTL	无
催化剂用量(固体/固体)(%)	0.50	0.50	0.50	—
烘烤条件	30', 140°C	30', 140°C	30', 140°C	30', 140°C
对涂膜的目视评价	满意	满意	满意	满意
Konig 摆杆阻尼 (摆动次数)	140	148	137	101
(s)	196	207	192	141
耐溶剂性 (X/MPA/EA/Ac) ¹⁾ (等级)				
1min	0012	0023	1123	2244
5min	2124	2234	2244	3344

1)评定: 0—好, 5—差; TMHD=四甲基庚二酸根; 溶剂测试: X=二甲苯,

MPA=乙酸甲氧基丙酯, EA=乙酸乙酯, Ac=丙酮

显然, 本发明催化剂的活性远高于现有技术(DBTL), 从耐溶剂性的提高可以看出。

实施例 5-8

通过剧烈混合表 3 所列组分制备以下组合物的透明涂料:

表 3: 透明涂料

组 分		
(a)	Desmodur [®] BL 3175 ¹⁾ , Bayer AG, Leverkusen	29.1wt%
(b)	Desmophen [®] A 870, 70%(在乙酸丁酯中)	42.5wt%
(e)	Baysilone [®] OL 17, 10%(在二甲苯中), Borchers GmbH, Monheim	0.5wt%
(e)	Modaflow [®] , 1%(在二甲苯中)	0.5wt%
(e)	Tinuvin [®] 292, 10%(在二甲苯中), Ciba, Basle	5.1wt%
(e)	Tinuvin [®] 1130, 10%(在二甲苯中), Ciba, Basle	10.3wt%
(d)	1-甲氧基-2-丙基乙酸酯/溶剂石脑油 100(1:1)	12.0wt%

1)封端剂: 丁酮肟。这是 1,6-己二异氰酸酯三聚体, 约 75wt%(在溶剂石脑油 100 中), 封端 NCO 含量为 11.1mol%。Desmophen[®] A 870: 聚丙烯酸酯多元醇, 70wt%(在乙酸丁酯中), OH 含量约为 3wt%

不同的钼化合物与这些涂料相混合, 然后喷涂到玻璃板上, 再在 140°C 烘烤 30 分钟。同样为作比较, 采用了用 DBTL 催化的清漆和无催化剂的清漆。所得膜的性质列于表 4:

表 4: 性能测定和比较例

实施例	5	6	7 (比较例)	8 (比较例)
催化剂	乙酰丙酮氧钼	MoO ₂ (TMHD) ₂	DBTL	无
催化剂用量(固体/ 固体)(%)	0.50	0.50	0.50	—
烘烤条件	30', 140°C	30', 140°C	30', 140°C	30', 140°C
对涂膜的目视评价	满意	满意	满意	满意
Konig 摆杆阻尼 (摆动次数)	141	143	125	75
(s)	197	200	175	105
耐溶剂性 (X/MPA/EA/Ac) ¹⁾ (等级)				
1min	1022	0123	2234	3344
5min	2234	2334	3344	4444

1) 评定: 0—好, 5—差; TMHD=四甲基庚二酸根; 溶剂测试: X=二甲苯, MPA=乙酸甲氧基丙酯, EA=乙酸乙酯, Ac=丙酮

显然, 与 DBTL 标准催化剂相比, 加入含钼催化剂得到的膜在 140°C 烘烤后有更好的耐溶剂性。

制备用于实施例 11—12 的含水自交联剂的说明(封端剂叔丁基苯甲胺/BEBA)

将 26.8g (0.4mol) 二羟甲基丙酸在 77.84g N-甲基吡咯烷酮中的溶液在 80°C 加入到 104.8g (0.8mol) 二(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷(Desmodur[®] W, Bayer AG, Leverkusen)中。然后加入 94.0g (0.72mol) Desmodur[®] W、112.3g (0.345mol) 线型聚己内酯聚酯、11.25g (0.01mol) 平均分子量为 2250 的单官能聚醚、6.70g (0.1mol) 三羟甲基丙烷和 4.50g (0.1mol) 1,4-丁二醇, 反应混合物在 80°C 搅拌 7 小时, 直到异氰酸酯基团含量达到 4.66%(计算值 4.79%)。然后将混合物冷却到 70°C, 在此温度下, 在 60 分钟内加入 65.31g (0.4mol) 叔丁基苯甲胺。再搅拌 30 分钟; NCO 含量为 0.75%(计算值 0.83%)。然后加入 230.0g (0.575 当量 OH) 支链聚酯(Desmophen[®] 670, 4.25wt% OH 基, Bayer AG), 在 70°C 搅拌混合物 2

小时，直到没有游离 NCO 基团存在。然后加入 17.83g (0.20mol) N-二甲基乙醇胺，继续搅拌 10 分钟。此后在剧烈搅拌下，于 70℃加入 880.3g 去离子水，接着在 70℃搅拌 1 小时，然后在搅拌下冷却到室温。所得分散体具有如下性质：

固体含量:	40%
粘度(23℃, 旋转粘度计):	1100mPas
粒度(LCS):	52nm

这样得到的分散体用在表 5 所列实施例 11 和 12 中。实施例 9—10 的制备说明将在下面介绍。催化剂各自都在将树脂分散到水中之前加入。

透明涂料用实施例 9—12 的分散体制备，然后加入 Additol[®] 395(1.8%，固体/固体)流平剂，用去离子水将粘度调节到约 35s (DIN 4 粘度杯)，然后将这些材料喷涂到玻璃板上。用各种方法测定所得膜，并与没有采用本发明催化剂所得到的膜相比较。结果列于表 5。

Additol[®] XW 395 是流平、润湿和消泡剂，用于可用水稀释的涂料体系。它包含 58wt%活性物质。生产商：Vianova Resins AG。

表 5 在钼催化剂存在下含水自交联剂的烘烤温度——性能测试

实施例	9 DIPA 封端	10 DIPA 封端 + 钼酸锂 (0.75%)	11 BEBA 封端	12 BEBA 封 端 + 钼酸 锂(0.75%)	12a BEBA 封 端 + 钨酸 钠(1%)
透明涂料：粘结剂 + Additol [®] XW 395(1.8%) + H ₂ O					
摆杆硬度					
30' 120℃	28s	42s	43s	59s	43s
30' 130℃	36s	48s	50s	62s	53s
30' 140℃	53s	59s	53s	56s	54s
耐溶剂性 (X/MPA/EA/Ac) ¹) (等级)					
1 分钟后					
30' 120℃	5555	3333	1144	1133	1134
30' 130℃	3455	1133	1134	1133	1133
30' 140℃	1113	1113	1113	1112	1113

1) 评定：0—好，5—差；溶剂测试：X=二甲苯，MPA=乙酸甲氧基丙酯，EA=乙酸乙酯，Ac=丙酮

实施例 9—10、13—17

实施例 9—10、13—17、18—21、22—23(比较例)和 24(比较例)中自交联剂的制备

将 336.7g N-甲基吡咯烷酮加入 789.8g (3.71 当量 NCO)脂族多异氰酸酯 (Desmodur[®] N3300, Bayer AG, D-Leverkusen)。在 60 分钟的时间内，在搅拌下加入 374.9g(3.71 当量)二异丙胺，控制加入速度，使温度不超过 70℃。在 70℃继续搅拌 60 分钟；此后用 IR 光谱法再也检测不到异氰酸酯基。在 70℃加入 2311g(5.29 当量羟基)聚酯聚丙烯酸酯，搅拌混合物 20 分钟，其中聚酯聚丙烯酸酯由聚酯多元醇制备，而聚酯多元醇由 1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、花生油脂肪酸、马来酸酐和邻苯二甲酸酐制备，OH 数为 136，并用丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸羟丙酯的混合物接枝。然后加入 115.5g(1.296 当量)二甲基乙醇胺，接着搅拌 10 分钟。

将各份 614g 此反应混合物，在 70℃下与钼酸锂细粉混合，钼酸锂的用量列于表 6，搅拌混合物 30 分钟。然后在每种情况下，加入 70℃的 581g 去离子水，同时剧烈搅拌，接着搅拌 60 分钟并冷却，冷却时继续搅拌。所得分散体的固体含量为 45wt%，其它性质如下：

表 6

实施例	催化剂	催化剂加入量(g) (或%固体/固体)	粘度 (mPas)	粒度 (LCS)(nm)	pH
13	钼酸锂	1.62(0.3)	410	128	9.3
14	钼酸锂	2.16(0.4)	390	124	9.2
15	钼酸锂	2.70(0.5)	380	115	9.3
16	钼酸锂	4.06(0.75)	590	121	9.3
17	钼酸锂	5.41(1.00)	4000	250	9.4

实施例 18—21

重复实施例 13—17 所述步骤，但采用表 7 所列催化剂。所得分散体具有

如下性质:

表 7

实施例	催化剂	催化剂加入量(g) (或%固体/固体)	粘度 (mPas)	粒度 (LCS)(nm)	pH
18	钼酸钠	0.26	320	113	9.1
19	钼酸钠	1.00	1800	108	9.3
20	钼酸钾	0.60	350	137	9.2
21	钼酸四丁胺	0.60	260	115	9.1

实施例 22—23

重复实施例 17 和 19 所述步骤, 但将催化剂加入成品的分散体中。所得分散体的性质如下:

表 8

实施例	粘度	催化剂	粒度 (LCS, nm)	pH
22	4500	钼酸锂	130	9.4
23	2000	钼酸钠	110	9.3

实施例 24(比较例)

重复实施例 13—23 所述步骤, 但不加任何钼化合物。所得分散体具有如下性质:

固体含量:	45wt%
粘度(23°C):	390mPas
粒度(LCS):	133nm
PH	9.2

实施例 25—36

透明涂料用实施例 13—23 的分散体制备, 然后加入 Additol® 395(1.8%, 固体/固体)流平剂, 用去离子水将粘度调节到约 35s (DIN 4 粘度杯), 然后将这些涂料喷涂到玻璃板上。用各种方法测定所得膜, 并与没有采用本发明催化剂所得到的膜相比较。结果列于表 9 和 10。

表 9: 透明涂料的性能测试

透明涂料实施例	26	27	28	29	30	25	38
实施例	制备产品的分散体所在实施例						
	13	14	15	16	17	24 (比较例)	37 (比较例)
涂料流出时间							
0 值	39s	35s	38s	39s	38s	32s	31s
40°C 下 11 天之后	47s	48s	64s	63s	43s	27s	26s
摆杆硬度							
30' 120°C	53s	60s	70s	76s	84s	24s	49s
30' 130°C	76s	70s	85s	87s	115s	29s	64s
30' 140°C	95s	97s	102s	108s	125s	67s	113s
初始溶解性							
1'							
30' 120°C	3344	3344	3344	3344	2244	4444	3444
30' 130°C	2244	1144	1144	1144	1144	3344	2344
30' 140°C	1134	1134	1144	1144	1144	1144	1144
40°C 贮存 11 天后的透明涂层测试							
摆杆硬度							
30' 120°C	67s	53s	76s	74s	84s	29s	48s
30' 130°C	80s	60s	80s	91s	95s	32s	62s
30' 140°C	87s	83s	102s	102s	111s	63s	109s
耐溶剂性 (X/MPA/EA/Ac) ¹⁾ (等级)							
1' 后							
30' 120°C	1144	1144	1144	1144	2244	4444	2344
30' 130°C	1144	1144	1144	1144	1144	3344	2234
30' 140°C	1144	1144	1144	1144	1144	1144	1144

溶剂测试: X=二甲苯, MPA=乙酸甲氧基丙酯, EA=乙酸乙酯, Ac=丙酮

显然, 通过在分散体中加入钼酸盐催化剂, 可以降低烘烤温度和/或提高耐溶剂性。此种改进表现在降低烘烤温度约 20°C。

表 10: 透明涂料的性能测试

透明涂料实施例	31	32	33	34	35	36	25	38
实施例	制备产品的分散体所在实施例							
	18	19	20	21	22	23	24 (比较例)	37 (比较例)
流出时间 (DIN-杯 4)								
0 值	35s	34s	28s	29s	38s	35s	32s	31s
40°C 下 7 天之后	27s	28s	26s	28s	46s	27s	27s	26s
摆杆硬度								
30' 120°C	66s	62s	52s	39s	67s	94s	24s	49s
30' 130°C	91s	115s	92s	48s	92s	123s	29s	64s
30' 140°C	122s	122s	105s	112s	111s	125s	67s	113s
耐溶剂性 (X/MPA/EA/Ac) ¹⁾ (等级)								
1'后								
30' 120°C	2344	3344	3344	3344	4344	2144	4444	3444
30' 130°C	2234	1144	2244	1244	1144	1144	3344	2344
30' 140°C	1144	1144	1144	1144	1144	1144	1144	1144
40°C 贮存 7 天后的透明涂层测试								
摆杆硬度								
30' 120°C	85s	62s	67s	53s	69s	84s	29s	48s
30' 130°C	91s	91s	81s	59s	112s	116s	32s	62s
30' 140°C	108s	106s	106s	106s	98s	132s	63s	109s
耐溶剂性 (X/MPA/EA/Ac) ¹⁾ (等级)								
1'后								
30' 120°C	4344	3344	3344	2244	2244	2244	4444	3444
30' 130°C	2244	2144	2244	2144	1144	1144	3344	2344
30' 140°C	2244	1144	1144	1144	1144	1144	1144	1144

溶剂测试: X=二甲苯, MPA=乙酸甲氧基丙酯, EA=乙酸乙酯, Ac=丙酮

显然, 通过在分散体中加入钨酸盐催化剂, 可以降低烘烤温度且/或提高耐

溶剂性。这些分散体即使存储较长时间，也能得到此种效应。

实施例 37(比较例)

重复实施例 13—23 所述步骤，但用 1.0g 二月桂酸二丁基锡代替钼化合物。

所得分散体具有如下性质：

固体含量:	45wt%
粘度(23℃):	990mPas
粒度(LCS):	138nm
PH	9.2

实施例 39—43

用二甲基吡唑或丁酮肟封闭且可通过 PES/PAC 体系(基于支链聚酯和含羟基官能水分散性丙烯酸酯)分散于水中的封端多异氰酸酯实施例。所用封端多异氰酸酯是用 3,5-二甲基吡唑封端的 1,6-己二异氰酸酯三聚物(Desmodur[®] VP LS 2253, Bayer AG, Leverkusen)和用丁酮肟封端的 1,6-己二异氰酸酯三聚物(Desmodur[®] BL 3175, Bayer AG)。这些封端多异氰酸酯与聚酯/聚丙烯酸酯树脂混合(见上)，然后分散在水中。加入二甲基乙醇胺，将分散体搅拌 10 分钟，然后加入钼酸锂。为更好地掺入，反复搅拌。下面列出了每种情况下所用催化剂的百分数。

表 11: 透明涂料的性能测试

实施例	39 PES/PAC/L S 2253 无催化剂	40 PES/PAC/ LS 2253 +0.75% 钼酸锂	41 PES/PAC/L S 2253+ 0.26%钼酸 钠	42 PES/PAC/ BL3175 无催化剂	43 PES/PAC/ BL3175+1 %钼酸锂
pH 0 值 40°C 4 周后	8.3	8.1	8.1	8.4	8.5
透明涂料: 粘结剂+Additol® XW 395(1.8%)+H ₂ O					
Ft (DIN-杯 4)					
0 值	39s	36s	36s	35s	38s
40°C 7 天后	24s	24s	25s	24s	29s
摆杆硬度 即时/					
7 天后 40°C					
30' 120°C	24s/36s	66s/78s	43s/69s	6s/7s	7s/13s
30' 130°C	38s/53s	97s/98s	62s/91s	11s/18s	27s/36s
30' 140°C	126s/106s	139s/108s	118s/95s	94s/45s	127s/106s
30' 150°C	-	-	-	120s/73s	147s/134s
耐溶剂性 (X/MPA/EA/ Ac) ¹⁾ (等级)1' 即时/之后					
7 天后 40°C					
30' 120°C	3344/4344	2144/1144	3344/4344	5555/5555	4455/4445
30' 130°C	1144/1144	1144/1144	2244/1144	4444/4444	2244/4345
30' 140°C	1144/1144	1144/1144	3244/1144	4344/2244	1144/1144
30' 150°C	-	-	-	1144/1144	1144/1144

0—好, 5—差; Ft=流动时间。溶剂测试: X=二甲苯, MPA=乙酸甲氧基丙酯, EA=乙酸乙酯, Ac=丙酮

Additol® XW 395 是流平、润湿和消泡剂, 用于可用水稀释的涂料体系。它

包含 58wt%活性物质。生产商：Vianova Resins AG。

用激光相关光谱法(仪器：Malvern Zetasizer 1000, Malvern Instruments Ltd.)
测定 PU 分散体的平均粒度(所列为数值平均值)。