



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103204983 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201310087440. 0

实施例 1-4.

(22) 申请日 2007. 10. 18

审查员 童晓晨

(30) 优先权数据

2006-283976 2006. 10. 18 JP

(62) 分案原申请数据

200710181185. 0 2007. 10. 18

(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 重森友和 片村广一 田华尚文

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 杨思捷

(51) Int. Cl.

C08G 18/10(2006. 01)

C09D 175/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1047871 A, 1990. 12. 19, 说明书第 7 页倒  
数第 2 段 - 第 19 页倒数第 2 段.

US 6080812 A, 2000. 06. 27, 说明书第 2 栏第  
39-54 行, 第 5 栏第 31-60 行, 第 28 栏第 15-30 行,

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

脂族聚异氰酸酯预聚物和使用其的聚氨基甲  
酸酯树脂涂料组合物

(57) 摘要

一种脂族聚异氰酸酯聚合物, 通过含有异氰  
脲酸酯基团的脂族聚异氰酸酯和短链二醇反应  
获得, 其氨基甲酸酯键的含量为预聚物重量的  
3. 0% 重量或更多, 溶解度参数为 11. 8 或更多。

1. 一种脂族聚异氰酸酯预聚物,包括含有异氰脲酸酯基团的脂族聚异氰酸酯和短链二醇的反应产物,其氨基甲酸酯键的含量为基于预聚物重量的 3.0%重量或更多,溶解度参数为 11.8 或更高。

2. 权利要求 1 的预聚物,其中含有异氰脲酸酯基团的脂族异氰酸酯由脂族二异氰酸酯制备。

3. 权利要求 2 的预聚物,其中脂族二异氰酸酯是 1,6- 亚己基二异氰酸酯。

4. 权利要求 1 的预聚物,其中短链二醇是具有 2 至 7 个碳原子的二醇。

5. 权利要求 1 的预聚物,其中短链二醇具有的碳原子数为 2 至 4 并且分子量为 100 或更小。

6. 权利要求 1 的预聚物,其中异氰酸酯基团的含量为 16.5%重量或更多。

7. 一种聚氨基甲酸酯树脂涂料组合物,包括任何权利要求 1 的预聚物和含有羟基的多元醇,多元醇羟基含量为基于多元醇重量的 5.0%重量或更多。

## 脂族聚异氰酸酯预聚物和使用其的聚氨基甲酸酯树脂涂料组合物

[0001] 本案是分案申请,其母案是申请日为2007年10月18日、申请号为200710181185.0、发明名称为“脂族聚异氰酸酯预聚物和使用其的聚氨基甲酸酯树脂涂料组合物”的申请。

[0002] 相关申请的交叉参照

[0003] 本申请根据35U.S.C. § 119(a-d)要求2006年10月18日提交的日本申请2006-283976的优先权。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及聚氨基甲酸酯树脂,特别是用作涂料、墨和胶粘剂的硬化剂的脂族聚异氰酸酯预聚物(aliphatic polyisocyanate prepolymer)。特别地,本发明涉及的脂族聚异氰酸酯预聚物具有优异的硬化性质和与含有羟基的多元醇的相容性,多元醇羟基含量为树脂重量的5.0%重量或更多,还涉及使用脂族聚异氰酸酯预聚物的聚氨基甲酸酯树脂涂料组合物。

[0005] 发明背景

[0006] 一般地,两组分聚氨基甲酸酯树脂涂料包括作为硬化剂的聚异氰酸酯预聚物组合物和作为基础树脂的多元醇组合物,具有非常高的耐磨性、耐化学性、耐污染性和柔韧性。

[0007] 通常,由脂族二异氰酸酯获得的脂族聚异氰酸酯在聚异氰酸酯预聚物组合物中用作硬化剂,丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、含氟多元醇等被广泛地用作多元醇组合物。

[0008] 使用脂族聚异氰酸酯预聚物的聚氨基甲酸酯树脂涂料尤其具有优异的耐天气性,因此在汽车、塑料、和建筑物外部材料领域中的需求变得更大。

[0009] 当通过使用脂族聚异氰酸酯预聚物作为硬化剂和含有羟基的多元醇作为基础树脂配制两组分聚氨基甲酸酯树脂涂料时,所形成的涂层含 有许多氨基甲酸酯键并且具有改善的耐天气性、耐磨性、耐化学性、耐溶剂性、耐污染性、耐水性、热稳定性等和更好的涂料特性。由于这些特性,人们认为这种两组分型聚氨基甲酸酯树脂涂料将会在需要优异涂层特性的领域,例如涂覆或修复汽车车身和各种塑料领域得到广泛的应用。

[0010] 由脂族二异氰酸酯获得的脂族聚异氰酸酯包括缩二脲聚异氰酸酯、加合聚异氰酸酯、和含有异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯。其中,含有异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯提供了比其他脂族聚异氰酸酯优异的耐天气性、耐磨性、耐化学性、耐污染性、柔韧性、和热稳定性。

[0011] 但是,含有异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯缺乏与含有羟基的多元醇组合物的相容性,因此无法提供具有稳定性质的涂层。在这样的情况下,需要开发包括含有异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯预聚物,该预聚物与含有羟基的多元醇具有改善的相容性。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明的一个目标是提供与含有羟基的多元醇具有优异的相容性的脂族聚异氰

酸酯预聚物和由于使用脂族聚异氰酸酯预聚物而产生的具有稳定和良好涂料特性的聚氨基甲酸酯树脂涂料组合物。

[0014] 因此,上述提及的问题可通过脂族聚异氰酸酯预聚物得到解决,该预聚物通过短链二醇与由脂族二异氰酸酯获得的含有异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯反应而获得,氨基甲酸酯键含量为脂族聚异氰酸酯预聚物重量的 3% 重量或更多,溶解度参数为 11.8 或更多。

[0015] 本发明提供了脂族聚异氰酸酯预聚物,该预聚物通过短链二醇与由脂族二异氰酸酯(特别是 1,6- 亚己基二异氰酸酯)衍生的含有脂族异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯反应而获得。预聚物的氨基甲酸酯键含量为预聚物重量的 3% 重量或更多,预聚物的溶解度参数为 11.8 或更多。

[0016] 本发明进一步提供了一种聚氨基甲酸酯涂料组合物,其包括上述提及的脂族聚异氰酸酯预聚物和基于多元醇重量羟基含量为 5.0% 重量或更多的多元醇。

[0017] 当本发明的脂族聚异氰酸酯预聚物在两组分聚氨基甲酸酯涂料中用作硬化剂时,改善了与含有羟基的多元醇的相容性,如此提供了能够提供稳定和良好特性的涂料。

[0018] 发明详述

[0019] 在下文中,将对本发明进行更为详细的描述。

[0020] 当在本文说明书和权利要求书使用时,包括在实施例使用时,除非另外确切地说明,对于所有数字的理解以词“大约”作为前缀,即使该术语没有确切地出现。在本文列举的任何数值范围也意欲包括其中包含的任何亚范围。

[0021] 优选地,在本发明中使用的脂族二异氰酸酯具有 4 至 30 个碳原子。脂族二异氰酸酯的实例包括四亚甲基二异氰酸酯、1,5- 亚戊基二异氰酸酯、1,6- 亚己基二异氰酸酯(在下文称作“HDI”)、2,2,4-(或 2,4,4-) 三甲基-1,6- 亚己基二异氰酸酯、赖氨酸异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4- 二异氰酸根合环己烷、1,3- 双(二异氰酸根合甲基)环己烷、和 4,4'- 二环己基甲烷二异氰酸酯。其中,由于耐天气性和可商购获得,HDI 是优选的。虽然可单独或组合使用以上提及的各脂族二异氰酸酯,但是优选单独使用。

[0022] 在由这些脂族二异氰酸酯获得的脂族聚异氰酸酯中,脲基甲酸酯双缩脲、含有酰胺基团的聚异氰酸酯和 TMP(三羟甲基丙烷)加合物与具有高羟基含量的多元醇的相容性并不次于含有异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯,但是涂料特性较次。

[0023] 因此,优选由脂族二异氰酸酯获得的脂族聚异氰酸酯预聚物不含有例如脲基甲酸酯键、双缩脲键或酰胺键,因此,优选单独使用含有异氰脲酸酯基团的脂族聚异氰酸酯。

[0024] 本发明的脂族聚异氰酸酯预聚物除了异氰脲酸酯键和氨基甲酸酯键外还优选不含有任何修饰基团(或含有氮原子的键),以使由脂族聚异氰酸酯预聚物和含有羟基的多元醇形成的涂层具有优异的耐天气性和耐热性。

[0025] 在氨基甲酸酯化反应(含有异氰脲酸酯基团的脂族聚异氰酸酯的氨基甲酸酯改性)中使用短链二醇。

[0026] 二醇可以是直链、支链或环状链,并且优选由碳原子、氢原子和氧原子组成的化合物。特别优选的是 C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> 二醇。

[0027] 适合的二醇的实例包括乙二醇、丙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,2- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、甲基戊二醇、甲基戊二醇、二乙二醇、

丙二醇和三乙二醇。

[0028] 这些二醇可分别单独或组合使用。

[0029] 二醇的分子量 (MW) 优选为 100 或更小。优选的二醇具有 2 至 4 个碳原子,特别是 3 或 4 个碳原子,分子量为 62 至 90。二醇的溶解度参数 (SP) 优选为 14.8 或更多,例如 14.8 至 17.8。

[0030] 具有 8 个或更多碳原子的二醇本身具有较低的 SP 值,因此使用这样的二醇不可能满足如下条件,即氨基甲酸酯改性后由脂族二异氰酸酯获得的含有异氰脲酸酯基团的脂族聚异氰酸酯的 SP 值为 11.8 或更多(预聚物中异氰酸酯基团含量为:16.5%重量)。因此,与含有羟基的多元醇的相容性变差。

[0031] 推荐不在形成异氰脲酸酯之前或同时进行氨基甲酸酯改性,因为聚异氰脲酸酯与二醇反应。

[0032] 制备脂族聚异氰酸酯预聚物的过程的进行可不依赖于溶剂的存在与否。当使用溶剂时,有必要选择对异氰酸酯基团无活性的溶剂。

[0033] 在氨基甲酸酯改性中,例如可以使用有机金属(例如锡、锌、铅和磷)盐、金属醇化物(例如,甲醇钠、乙醇钠、苯酚钠和甲醇钾)和叔胺作为催化剂。

[0034] 氨基甲酸酯改性一般在 -20 至 150°C,优选 0 至 100°C 的温度进行。在高于 150°C 进行氨基甲酸酯改性会不利地引起副反应,而在低于 -20°C 氨基甲酸酯改性反应速率显著延迟。另外,优选脂族聚异氰酸酯和短链二醇的反应逐渐进行,因为其与短链二醇的相容性低,优选由异氰酸酯基团和羟基形成氨基甲酸酯键而没有任何副反应。

[0035] 优选地,通过含有异氰脲酸酯基团的脂族聚异氰酸酯与短链二醇反应形成的氨基甲酸酯键的含量为脂族聚异氰酸酯重量的 3.0% 重量或更多,优选 4.0% 重量或更多,更优选 4.5% 重量或更多。当氨基甲酸酯键含量小于 3.0% 重量时,无法获得与含有羟基的多元醇的充分相容性。异氰酸酯的含量优选为 10% 重量或更多,特别是 16.5% 重量或更多。异氰酸酯基团含量的上限一般为预聚物重量的 25% 重量。

[0036] 含有异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯与短链二醇的氨基甲酸酯化反应优选在溶剂的存在下进行。

[0037] 根据最终用途,适合的溶剂包括烃,例如环己烷、矿物精(mineral spirit)、石脑油;酮,例如丙酮、甲基乙基酮、和甲基异丁基酮;和酯,例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、和丙二醇单甲醚乙酸酯。这些溶剂可分别单独或与至少一种选自以上的溶剂组合使用。优选地,溶剂组分是酯,例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、和丙二醇单甲醚乙酸酯,或酮,例如甲基乙基酮、和甲基异丁基酮。由于环境问题,例如病态建筑综合征,不希望使用芳香烃例如甲苯和二甲苯作为溶剂。溶剂的量可以为脂族聚异氰酸酯预聚物重量的 40 至 99.5% 重量,例如更优选 60 至 90% 重量。

[0038] 可根据以下公式计算本发明脂族聚异氰酸酯预聚物的氨基甲酸酯键含量:

[0039] 氨基甲酸酯键含量(%) = (X) x 59 / (改性前脂族聚异氰酸酯重量(g) 和二醇的重量(g) 总和) x 100

[0040] 其中 (X) 是二醇中与含有异氰脲酸酯基团的脂族聚异氰酸酯反应的羟基基团的摩尔数。

[0041] 根据以下 Fedors 主张的计算方法计算各种聚异氰酸酯化合物、由聚异氰酸酯化

合物获得的各种异氰酸酯或由脂族二异氰酸酯获得的聚异氰酸酯和在本发明中使用的脂族聚异氰酸酯预聚物（即含有氨基甲酸酯键的聚异氰酸酯）的 SP 值：

$$[0042] \quad \delta = [\Sigma (\Delta E1) / \Sigma (\Delta V1)]^{1/2}$$

[0043] 其中  $\Delta E1$  是每单位官能基团的内聚能， $\Delta V1$  是每单位官能基团的分子体积。

[0044] 根据该计算方法，聚异氰酸酯化合物基团中 SP 值以芳香化合物、脂族化合物和脂环族化合物的顺序变小。进一步地，SP 值以由聚异氰酸酯化合物获得的脲基甲酸酯、双缩脲、TMP 加合物和异氰脲酸酯聚异氰酸酯的顺序变小。

[0045] 由脂族二异氰酸酯（特别是 HDI）获得的聚异氰酸酯的 SP 值对于二聚体形式的 HDI uretodione 为 11.7，对于三聚体形式的 HDI 双缩脲或 HDI-TMP 加合物为 12.0，三聚体形式的 HDI 异氰脲酸酯为 11.7，三聚体形式的 IPDI 异氰脲酸酯为 10.9，三聚体形式的 TDI（亚甲基二异氰酸酯）异氰脲酸酯为 13.8。

[0046] 当由脂族二异氰酸酯获得的聚异氰酸酯的 SP 值是 11.7 或更小时，无法获得充分的结果，因为与含有羟基的多元醇的相容性被认为是低的。

[0047] 因此，使用三聚体形式的含有异氰脲酸酯基团的 HDI 聚异氰酸酯不会产生充分的结果，因为其 SP 值小于 11.7。

[0048] 当一种特定的具有 2 至 7 个碳原子的二醇与含有异氰脲酸酯基团的脂族聚异氰酸酯（优选由 HDI 衍生）以将所得脂族聚异氰酸酯预聚物 SP 值增加至 11.8 或更多时的特定比例反应时，可改善脂族聚异氰酸酯预聚物与含有羟基的多元醇的相容性。

[0049] 特别地，当以特定比例使用具有 2 至 4 个碳原子（或 MW 为 62 至 90 或 SP 值为 14.8 或更多）的特定二醇时，可进一步改善所得预聚物与含有羟基的多元醇的相容性。

[0050] 适合在本发明的涂料组合物中使用的含有羟基的多元醇包括在分子中具有至少 2 个羟基并且羟基含量为多羟基化合物重量的 5.0% 重量或更多的羟基化合物。优选地，多元醇中羟基含量为 7.0% 重量或更多，更优选 7.5% 重量或更多。羟基含量的上限一般为 10% 重量。

[0051] 适合的多羟基化合物的实例包括脂族烃多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸多元醇、环氧多元醇、聚碳酸酯多元醇和氨基甲酸酯多元醇。以上提及的多羟基化合物可分别单独或与选自以上的至少一种多羟基化合物组合作为混合物使用以使羟基含量为 5.0% 重量或更多。在这些多羟基化合物中，优选具有优异耐天气性的聚酯多元醇和丙烯酸多元醇。使用羟基含量小于 5.0% 重量的多羟基化合物不能提供含有充分量氨基甲酸酯键的聚氨基甲酸酯树脂涂料组合物，以致这样的涂料组合物无法具有充分的涂料特性。

[0052] 作为脂族烃多元醇，例如可提及羟基封端的聚丁二烯及其氢化产物。

[0053] 作为聚醚多元醇，例如可提及的有通过各环氧烷（例如环氧乙烷和环氧丙烷）或其混合物与各多元醇（例如甘油或丙二醇）和多官能团化合物（例如乙二胺或乙醇胺）或其混合物加成聚合获得的聚醚多元醇，和通过聚合使用聚四亚甲基二醇形成的丙烯酰胺和其作为介质的聚醚多元醇而获得的聚合物多元醇。

[0054] 作为聚酯多元醇，例如可提及的有由选自羧酸（例如琥珀酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、马来酸酐、富马酸酐、异酞酸和对苯二甲酸）的各二元酸或其混合物与各多元醇（例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷和丙三醇）或其混合物的缩合反应获得的聚酯多元醇树脂；由  $\epsilon$ -己内酯和多元醇的开环聚合获得的聚己酸内酯；和具有羟

基的脂族化合物例如蓖麻油与多元醇的酯。

[0055] 作为丙烯基多元醇,可以提及通过将在分子中均具有至少一个活性氢原子的可聚合单体与可和以上提及的单体共聚合的单体共聚合而获得的化合物。例如,丙烯基多元醇包括通过将以下物质聚合而获得的丙烯基多元醇树脂:(i)一种单体或至少两种单体的混合物,所述单体选自均具有活性氢原子的丙烯酸酯,例如丙烯酸 2-羟乙基酯、丙烯酸 2-羟丙基酯、丙烯酸 2-羟丁基酯;均具有活性氢原子的甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟丙基酯和甲基丙烯酸 2-羟丁基酯;和均具有多羟基活性氢的甲基丙烯酸和丙烯酸,例如丙三醇的单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的单丙烯酸酯或单乙基丙烯酸酯,和(ii)一种单体或至少 2 种单体的混合物,所述单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯;和甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸 2-己基酯,存在或不存在的(iii)一种单体或至少 2 种单体的混合物,所述单体选自不饱和羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸;不饱和酰胺例如丙烯酰胺和 N-羟甲基丙烯酰胺;和可聚合的单体例如苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯和丙烯腈。

[0056] 作为环氧多元醇,可以提及的有酚醛清漆、 $\beta$ -甲基环氧氯丙烷、环状环氧乙烷、缩水甘油醚、缩水甘油酯、二醇醚、环氧化脂族不饱和化合物、环氧化脂族酯、多价羧酸酯、氨基缩水甘油基和间苯二酚。

[0057] 作为聚碳酸酯多元醇,可以提及的有由芳香多羟基醇,例如双酚 A、或脂族或脂环族多羟基醇例如 1,6-己二醇作为原材料获得的聚碳酸酯多元醇。

[0058] 作为氨基甲酸酯多元醇,可以提及的有在其侧链或末端均具有氨基甲酸酯键和羟基的聚合物,该聚合物通过芳香族、脂族或脂环族二异氰酸酯与含有活性氢的化合物的聚加成反应来制备。

[0059] 作为涂料组合物的其他组分,可以使用以下在本技术领域通常使用的颜料、添加剂、溶剂等。颜料的实例包括有机颜料例如喹吖啶酮、偶氮或酞菁;无机颜料,例如二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、和二氧化硅;碳型颜料;金属箔颜料;和防锈颜料。添加剂的实例包括受阻胺、苯并三唑和二苯甲酮 UV 吸收剂;受阻酚、磷、硫和酰肼基抗氧化剂;锡基、锌基和胺基氨基甲酸酯化催化剂;流平剂(leveling agent);流变学控制剂;和颜料分散剂。

[0060] 当制备涂料组合物时,如果需要,可以根据最终用途选择合适的溶剂,溶剂选自烃(例如环己烷、矿物精、石脑油)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮、和甲基异丁基酮)、和酯(例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、和丙二醇单甲醚乙酸酯)。这些溶剂可分别单独或至少两种溶剂组合使用。优选地,用作溶剂的是酯,例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、和丙二醇单甲醚乙酸酯,和酮,例如甲基乙基酮、和甲基异丁基酮。由于病态建筑综合征等,不希望使用芳香烃例如甲苯和二甲苯作为溶剂。

[0061] 可根据最终涂层所需性质测定硬化剂中异氰酸酯基团的当量比(即在两组分聚氨基甲酸酯树脂涂料中,脂族聚异氰酸酯预聚物与多元醇羟基的比)。一般地,当量比选择范围为 0.8 至 1.8。

[0062] 如上所述,本发明的脂族聚异氰酸酯预聚物优选地通过将短链二醇与含有异氰脲酸酯基团的脂族聚异氰酸酯反应获得。作为二醇,具有 2 至 7 个碳原子的二醇是优选的,并且特别地,优选具有 2 至 4 个碳原子并且分子量为 100 或更小的二醇。

[0063] 优选地,脂族聚异氰酸酯预聚物含有的氨基甲酸酯键为基于脂族聚异氰酸酯预聚物重量的 3.0%重量或更多,并且溶解度参数为 11.8 或更多。优选地,异氰酸酯基团含量为 16.5%重量或更多。

[0064] 优选地,两组分聚氨基甲酸酯树脂涂料组合物包括本发明的脂族聚异氰酸酯预聚物作为硬化剂,和含有羟基的多元醇,所述多元醇羟基含量为 5.0%重量或更多,优选 7.0%重量或更多,特别是 7.5%重量或更多。

[0065] 由于本发明的脂族聚异氰酸酯预聚物与含有羟基的多元醇高度相容,因此使用这样的聚氨基甲酸酯树脂涂料能够提供稳定和优异的涂料特性。

[0066] 另外,由于芳香烃,例如甲苯和二甲苯在脂族聚异氰酸酯组合物中不能用作溶剂,因此所得聚氨基甲酸酯树脂涂料的作用安全性极好并且 鉴于抗 VOC、病态建筑综合征等方面对环境友好。

## 实施例

[0067] 下面将对本发明的实施例进行描述,但是本发明并不限于以下实施例。在这些实施例中,除非另外指出,份和%表示重量份和重量%。评价方法等如下:

### [0068] 脂族聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物相容性评价

[0069] 将脂族聚异氰酸酯组合物和含有羟基的丙烯酸多元醇组合物(用于试验研究的丙烯酸多元醇由 Bayer Material Science AG 制造,树脂中羟基含量为 8.1%,23℃粘度为 1800mPa. s,非挥发物含量 70%,溶剂:乙酸丁酯)混合以使异氰酸酯基团/羟基当量比为 1.0。

[0070] 以这样的方式获得涂料:将乙酸正丁酯/丙二醇单甲醚乙酸酯(重量比 50/50)的混合物作为稀释剂加入使混合物(1)(脂族聚异氰酸酯组合物和含有羟基的多元醇组合物)使得固体含量至 48%重量。

[0071] (3) 在搅拌涂料(2)后两分钟内,将其喷涂到用黑色两组分型氨基甲酸酯漆料涂布/烘烤的钢板上,在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟,取出在室温肉眼观察涂料的相容性情况。

[0072] (4) 设定如下标准:

[0073] ○(好):当涂料光亮时相容性好

[0074] ×(差):当涂料出现浑浊时相容性差

### [0075] 脂族聚异氰酸酯组合物热稳定性(耐热性)的评价

[0076] (1) 将按相容性评价相同方式制备的涂料喷涂到用白色两组分型氨基甲酸酯漆料涂布/烘烤的钢板上,在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟,取出在室温用光谱比色计(商品名:Color guide TM45/0,产品编号:6800, BYK-Chemie JaPan KK 制造)测定 b\* 值。

[0077] (2) 此后,在维持在 160℃的烘箱中再次烘烤 60 分钟,取出在室温测定 b\* 值,并且确定了与(1)的差值  $\Delta b^*$  值。

[0078] (3) 设定如下标准:

[0079] ○(好): $\Delta b^*$  值小于 1.0

[0080] ×(差): $\Delta b^*$  值不小于 1.0

### [0081] 脂族聚异氰酸酯组合物的硬化-1(耐化学性)的评价

[0082] 将按相容性评价相同方式制备的涂料喷涂到用黑色两组分型氨基甲酸酯漆料涂布 / 烘烤的钢板上,在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟,在 23℃、55RH%下放置一周。

[0083] 根据以下的方法进行耐化学性的评价,在各硬化的涂料上滴下 50 微升 1%硫酸的斑点,在保持在 35℃至 80℃的梯度烤箱(产品编号:2611, BYK-Chemie JapanKK 制造)中分别在 35℃至 80℃的温度烘烤 30 分钟以肉眼观察涂料情况。

[0084] 设定如下标准:

[0085] ○:好,因为在 45℃涂覆表面无变化

[0086] Δ:稍差,因为在 40 至 44℃在涂覆表面观察到滴痕

[0087] ×:差,因为在 40℃以下在涂覆表面观察到滴痕

[0088] 脂族聚异氰酸酯组合物的硬化-2(耐污染性)的评价

[0089] 将按相容性评价相同方式制备的涂料喷涂到用白色两组分型氨基甲酸酯漆料涂布 / 烘烤的钢板上,在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟,在 23℃、55RH%下放置一周。

[0090] 在滴下 50 微升红色墨水斑点后,在保持在 60℃烘箱中烘烤 15 分钟,然后用废布或脱脂棉擦去红色墨水,肉眼观察涂覆表面残留的红色墨水的情况。

[0091] 设定如下标准:

[0092] ○(好):在涂覆表面没有留下红色墨水

[0093] ×(差):在涂覆表面留下了红色墨水

[0094] 实施例 1

[0095] 在室温并且搅拌下,在氮气流下向配备温度计、搅拌桨和回流冷凝器的四颈烧瓶中加入 100 份 HDI 异氰脲酸酯型聚异氰酸酯(Sumidur N3300, Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. 制造,异氰酸酯基团含量为 21.8%,25℃粘度为 3000mPa. s,非挥发物含量为 100%,SP 值 11.7(计算值)),25.8 份丙二醇单甲醚乙酸酯和 0.53 份的溶解在丙二醇单甲醚乙酸酯中的 0.5%月桂酸二丁基锡溶液(0.003 份月桂酸二丁基锡),随后升温至 100℃。此后,逐渐加入 3.2 份乙二醇,继续反应 4 小时。

[0096] 所得 HDI 聚异氰酸酯组合物为透明液体,非挥发物含量 80%,异氰酸酯基团含量为 13.6%(树脂中异氰酸酯基团含量为 17.0%,考虑到 20%挥发物含量),在 HDI 聚异氰酸酯组合物中氨基甲酸酯键的含量为 5.8%(计算值),SP 值为 12.1(计算值)。

[0097] 将这种 HDI 聚异氰酸酯组合物和作为主要树脂的树脂中羟基含量为 8.1%的丙烯酸多元醇组合物混合以使异氰酸酯基团 / 羟基的当量比为 1.0,将乙酸正丁酯 / 丙二醇单甲醚乙酸酯(重量比 50/50)的混合物作为稀释剂加入其中以获得总树脂含量为 48%重量的涂料。

[0098] 在搅拌涂料后两分钟内,将其喷涂到用白色两组分型氨基甲酸酯漆料和黑色两组分型氨基甲酸酯漆料涂布 / 烘烤的钢板上,干燥膜厚度为 30-40 微米,在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟,取出,然后在室温目测评价涂料外观。

[0099] 涂料是透明的, HDI 聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性优异。还使用其一部分评价了涂料的耐化学性、耐热性和耐污染性。如表 1 所示,这些结果优异。

[0100] 实施例 2

[0101] 按实施例 1 相同的方式获得 HDI 聚异氰酸酯组合物,除了将乙二醇(二醇)换为

3.8 份丙二醇,丙二醇单甲醚乙酸酯的量变为 25.9 份。

[0102] 所得 HDI 聚异氰酸酯组合物为透明液体,非挥发物含量 80%,异氰酸酯基团含量为 13.6% (树脂中异氰酸酯基团含量为 17.0%,考虑到 20%挥发物含量),在 HDI 聚异氰酸酯组合物中氨基甲酸酯键的含量为 5.6% (计算值),SP 值为 12.1 (计算值)。

[0103] 按实施例 1 相同的方式使用这种 HDI 聚异氰酸酯组合物制备涂料进行涂料的评价。涂料是透明的,即使在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟,HDI 聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性优异。而且如表 1 所示,耐化学性、耐热性和耐污染性的评价全部优异。

[0104] 实施例 3

[0105] 按实施例 1 相同的方式获得 HDI 聚异氰酸酯组合物,除了将乙二醇(二醇)换为 4.4 份 1,4-丁二醇,丙二醇单甲醚乙酸酯的量变为 26.1 份。

[0106] 所得 HDI 聚异氰酸酯组合物为透明液体,非挥发物含量 80%,异氰酸酯基团含量为 13.6% (树脂中异氰酸酯基团含量为 17.0%,考虑到 20%挥发物含量),在 HDI 聚异氰酸酯组合物中氨基甲酸酯键的含量为 5.5% (计算值),SP 值为 12.0 (计算值)。

[0107] 按实施例 1 相同的方式使用这种 HDI 聚异氰酸酯组合物制备涂料进行涂料的评价。涂料是透明的,即使在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟,HDI 聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性优异。同样如表 1 所示,耐化学性、耐热性和耐污染性的评价全部优异。

[0108] 按实施例 1 相同的方式获得 HDI 聚异氰酸酯组合物,除了将乙二醇(二醇)换为 5.4 份 1,6-己二醇,丙二醇单甲醚乙酸酯的量变为 26.5 份。

[0109] 所得 HDI 聚异氰酸酯组合物为透明液体,非挥发物含量 80%,异氰酸酯基团含量为 13.6% (树脂中异氰酸酯基团含量为 17.0%,考虑到 20%挥发物含量),在 HDI 聚异氰酸酯组合物中氨基甲酸酯键的含量为 5.2% (计算值),SP 值为 11.9 (计算值)。

[0110] 按实施例 1 相同的方式使用这种 HDI 聚异氰酸酯组合物制备涂料进行涂料的评价。涂料是透明的,即使在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟,HDI 聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性优异。同样如表 1 所示,耐化学性、耐热性和耐污染性的评价全部优异。

[0111] 实施例 5

[0112] 按实施例 1 相同的方式获得 HDI 聚异氰酸酯组合物,除了将乙二醇(二醇)换为 5.9 份 2-乙基-2,4-戊二醇,丙二醇单甲醚乙酸酯的量变为 26.4 份。

[0113] 所得 HDI 聚异氰酸酯组合物为透明液体,非挥发物含量 80%,异氰酸酯基团含量为 13.6% (树脂中异氰酸酯基团含量为 17.0%,考虑到 20%挥发物含量),在 HDI 聚异氰酸酯组合物中氨基甲酸酯键的含量为 5.0% (计算值),SP 值为 11.9 (计算值)。

[0114] 按实施例 1 相同的方式使用这种 HDI 聚异氰酸酯组合物制备涂料进行涂料的评价。涂料是透明的,即使在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟,HDI 聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性 优异。同样如表 1 所示,耐化学性、耐热性和耐污染性的评价全部优异。

[0115] 比较实施例 1

[0116] 通过仅使用 HDI 异氰脲酸酯型聚异氰酸酯 (Sumidur N3300, Sumika Bayer

Urethane Co., Ltd. 制造, 异氰酸酯基团含量为 21.8%, 25℃粘度为 3000mPa. s, 非挥发物含量为 100%, SP 值 11.7 (计算值)), 按实施例 1 相同的方式制备涂料进行涂料评价。

[0117] 在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟后该涂料发生浑浊, HDI 异氰脲酸酯型聚异氰酸酯与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性差。而且, 由于涂层混浊并且经受了外观毁损, 所以没有对耐化学性、耐热性和耐污染性进行评价。

[0118] 比较实施例 2

[0119] 按实施例 1 相同的方式获得 HDI 聚异氰酸酯组合物, 除了将乙二醇 (二醇) 换为 3.4 份 2-乙基 -2,4 戊二醇。

[0120] 所得脂族聚异氰酸酯组合物为透明液体, 其非挥发物含量 80%, 异氰酸酯基团含量为 15.2% (树脂中异氰酸酯基团含量为 19.0%, 考虑到 20%挥发物含量), 在 HDI 聚异氰酸酯组合物中氨基甲酸酯键的含量为 2.9% (计算值), SP 值为 11.9 (计算值)。

[0121] HDI 聚异氰酸酯组合物的氨基甲酸酯键的含量为 5.3% (计算值)。

[0122] 按实施例 1 相同的方式使用这种 HDI 异氰酸酯组合物制备涂料进行涂料的评价。

[0123] 在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟后该涂层发生浑浊, HDI 聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性差。还由于涂层混浊并且经受了外观毁损, 所以没有对耐化学性, 耐热性和耐污染性进行评价。

[0124] 比较实施例 3

[0125] 按实施例 1 相同的方式获得 HDI 聚异氰酸酯组合物, 除了将乙二醇 (二醇) 换为 6.9 份 2-丁基 -2-乙基 -1,3-丙二醇, 丙二醇单甲醚乙酸酯的量变为 26.7 份。

[0126] 所得脂族聚异氰酸酯组合物为透明液体, 非挥发物含量 80%, 异氰酸酯基团含量为 13.6% (树脂中异氰酸酯基团含量为 17.0%, 考虑到 20%挥发物含量), 在 HDI 聚异氰酸酯组合物中氨基甲酸酯键的含量为 4.8% (计算值), SP 值为 11.7 (计算值)。

[0127] 按实施例 1 相同的方式使用这种 HDI 异氰酸酯组合物制备涂料进行涂料的评价。

[0128] 在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟后该涂料发生浑浊, HDI 聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性差。还由于涂层混浊并且经受了外观毁损, 所以没有对耐化学性, 耐热性和耐污染性进行评价。

[0129] 比较实施例 4

[0130] 通过仅使用 HDI-TMP 加合物型聚异氰酸酯 (Sumidur HT, Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. 制造, 异氰酸酯基团含量为 13.0%, 25℃粘度为 260mPa. s, 非挥发物含量为 75%, 溶剂: 乙酸丁酯, SP 值 12.0 (计算值)), 按实施例 1 相同的方式制备涂料进行涂料评价。

[0131] 在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟后该涂层透明, HDI-TMP 加合物型聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性优异, 耐热性也良好, 但是耐化学性差因为在小于 40℃时观察到滴痕。耐污染性评价也差, 因为在涂覆表面残存墨。

[0132] 比较实施例 5

[0133] 通过仅使用 HDI 双缩脲型聚异氰酸酯 (Desmodur N3200, Bayer Material Science AG 制造, 异氰酸酯基团含量为 23.0%, 23℃粘度为 1800mPa. s, 非挥发物含量为 100%, SP 值 12.0 (计算值)), 按实施例 1 相同的方式制备涂料进行涂料评价。

[0134] 在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟后该涂料透明, HDI 双缩脲型聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性优异。耐化学性差因为在 40 至 44℃观察

到滴痕,耐热性差因为  $\Delta b^*$  值为 1.3,耐污染性评价也差,因为在涂覆表面残存墨。

[0135] 比较实施例 6

[0136] 按实施例 1 相同的方式获得 HDI 聚异氰酸酯组合物,除了使用 100 份比较实施例 4 中使用的 HDI-TMP 加合物型聚异氰酸酯组合物、9.5 份丙二醇单甲醚乙酸酯、0.40 份的溶解在丙二醇单甲醚乙酸酯中的 0.5%月桂酸二丁基锡溶液(0.002 份月桂酸二丁基锡)和 5.5 份 1,6-己二醇作为二醇。

[0137] 所得脂族聚异氰酸酯组合物为透明液体,非挥发物含量 70%,异氰酸酯基团含量为 7.9% (树脂中异氰酸酯基团含量为 11.3%,考虑到 30%挥发物含量),在由 HDI-TMP 加合物型聚异氰酸酯组合物和 1,6-己二醇获得的 HDI 聚异氰酸酯组合物中氨基甲酸酯键的含量为 33.0% (计算值),SP 值为 12.2 (计算值)。

[0138] 按实施例 1 相同的方式使用这种 HDI 聚异氰酸酯组合物制备涂料进行涂料的评价。在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟后该涂料是透明的, HDI 型聚异氰酸酯组合物与含有羟基的丙烯酸多元醇组合物的相容性优异。

[0139] 进行耐化学性、耐热性和耐污染性评价发现虽然耐热性良好,但是耐化学性差因为在小于 40℃时观察到滴痕。耐污染性评价也差,因为在涂覆表面残存墨。

[0140] 比较实施例 7

[0141] 按实施例 1 相同的方式进行评价,除了使用树脂中羟基含量为 4.3%的丙烯酸多元醇化合物 (Desmophen A 870 BA, Bayer Material Science AG 制造,羟基含量为 3.0%, 23℃粘度为 3500mPa,非挥发物含量 70%,溶剂:乙酸丁酯)。

[0142] 在维持在 140℃的烘箱中烘烤 30 分钟后该涂料透明, HDI 聚异氰酸酯组合物与树脂中羟基含量为 4.3%的丙烯酸多元醇组合物的相容性优异。耐化学性和耐热性良好,但是耐污染性评价差,因为在涂覆表面残存墨。

[0143]

表 1

| 份数为重量份数                                                                           | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 | 比较实施例 1 | 比较实施例 2 | 比较实施例 3 | 比较实施例 4 | 比较实施例 5 | 比较实施例 6 | 比较实施例 7 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 脂族聚异氰酸酯 (份)<br>异氰尿酸酯型聚异氰酸酯<br>TMP 加合物型聚异氰酸酯<br>双缩脲型聚异氰酸酯                          | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     |
| 短链二醇 (份)<br>乙二醇<br>丙二醇<br>1,4-丁二醇<br>1,6-己二醇<br>2-乙基-2,4-戊二醇<br>2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇 | 3.2   | 3.8   | 4.4   | 5.4   | 5.9   |         | 3.4     | 6.9     |         |         | 5.5     | 5.4     |
| 0.5%月桂酸二丁基锡 (份)                                                                   | 0.53  | 0.53  | 0.53  | 0.53  | 0.53  |         | 0.53    | 0.53    |         |         | 0.40    | 0.53    |
| 溶剂组分 (份)<br>丙二醇单甲醚乙酸酯                                                             | 25.8  | 25.9  | 26.1  | 26.4  | 26.5  |         | 25.8    | 26.7    |         |         | 9.5     | 26.4    |

[0144]

| 脂族聚异氰酸酯组合物中<br>氨基甲酸酯键的含量（%）    | 5.8             | 5.6  | 5.5  | 5.2  | 5.0  | 0.0  | 2.9  | 4.8  | 27.0 | 0.0  | 33.0 | 5.2  |      |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|--|--|--|--|--|--|
|                                | 脂族聚异氰酸酯组合物 SP 值 | 12.1 | 12.1 | 12.0 | 11.9 | 11.9 | 11.7 | 11.9 | 11.7 | 12.0 | 12.0 | 12.2 | 11.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 作为主要树脂的多元醇组合物<br>树脂中的羟基基团含量（%） | 8.1             | 8.1  | 8.1  | 8.1  | 8.1  | 8.1  | 8.1  | 8.1  | 8.1  | 8.1  | 8.1  | 4.3  |      |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 两组分型涂料组合物                      |                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |  |  |  |  |  |  |  |
| （1）相容性                         | ○               | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | ×    | ×    | ○    | ○    | ○    | ○    |      |  |  |  |  |  |  |  |  |
| （2）耐热性                         | ○               | ○    | ○    | ○    | ○    | —    | —    | —    | ○    | ×    | ○    | ○    |      |  |  |  |  |  |  |  |  |
| （3）耐化学性                        | ○               | ○    | ○    | ○    | ○    | —    | —    | —    | ×    | △    | ×    | ○    |      |  |  |  |  |  |  |  |  |
| （4）耐污染性                        | ○               | ○    | ○    | ○    | ○    | —    | —    | —    | ×    | ×    | ×    | ×    |      |  |  |  |  |  |  |  |  |

[0145] 由于本发明的脂族聚异氰酸酯预聚物与含有羟基的多元醇具有优异的相容性,因此脂族聚异氰酸酯预聚物和含有羟基的多元醇的组合可提供具有优异涂料特性的两组分聚氨基甲酸酯树脂漆料。其可作为漆料用于汽车修复、汽车面涂漆、汽车塑料部件,以及家

电等的漆料,这些都需要优异的涂料膜特性。

[0146] 虽然本发明前文为了举例已对本发明进行了详细描述,但是应该理解这种详述仅用于该目的,本领域技术人员可以对其做出没有脱离本发明的精神和范围的变化,除如权利要求书所限以外。