

[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 200480005189.8

[51] Int. Cl.

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335520C

[22] 申请日 2004.2.13

[21] 申请号 200480005189.8

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 26 [33] DE [31] 10308105.4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/001424 2004. 2. 13

[87] 国际公布 WO2004/076520 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

WO02068494A 2002. 9. 6

CN1113082A 1995. 12. 6

US3674716A 1972. 7. 4

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 顾 敏

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

包含四价钒催化剂的单组分聚氨酯涂料体系

[57] 摘要

本发明涉及单组分聚氨酯涂料体系、其制备方法以及用于制造清漆、涂料和粘合剂的应用。

1. 聚氨酯基单组分烘烤体系，其特征在于，它们包含：

- (a) 封端的多异氰酸酯；
- (b) 含有多异氰酸酯活性基团的聚合物；
- (c) 一种或多种钒氧化态至少为+4的钒的有机和/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. 如权利要求1所述的体系，其特征在于，所述钒化合物是选自乙酰基丙酮氧钒(IV) $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$ 、二(四甲基庚二酸)氧钒 $\text{VO}(\text{TMHD})_2$ 、钒酸的衍生物和/或原钒酸的衍生物的化合物。

3. 如权利要求2所述的体系，其特征在于，所述钒酸的衍生物选自钒酸铵、钒酸锂、钒酸钠、钒酸钾、钒酸镁或钒酸钙，所述原钒酸的衍生物选自原钒酸锂、原钒酸钠或原钒酸钾。

4. 如权利要求1所述的体系，其特征在于，所述钒化合物是选自钒酸锂 Li_3VO_4 、钒酸钠 Na_3VO_4 、钒酸钾 K_3VO_4 ，偏钒酸锂 LiVO_3 、偏钒酸钠 NaVO_3 、偏钒酸钾 KVO_3 、原钒酸锂、原钒酸钠或原钒酸钾的化合物。

5. 如权利要求1所述的体系，其特征在于，所述钒化合物是钒酸锂或钒酸钠。

6. 如权利要求1-5任一项所述的体系，其特征在于，使用脂族异氰酸酯作为封端的多异氰酸酯(a)。

7. 如权利要求1-5任一项所述的体系，其特征在于，使用芳族异氰酸酯作为封端的多异氰酸酯(a)。

8. 如权利要求1-5任一项所述的体系，其特征在于，使用基于1,6-己二烷二异氰酸酯、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/或混合物作为封端的多异氰酸酯(a)。

9. 如权利要求1-5任一项所述的体系，其特征在于，所述多异氰酸酯(a)经过亲水化处理。

10. 如权利要求1-9任一项所述体系的制备方法，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. 如权利要求 1-9 任一项所述体系的制备方法, 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. 如权利要求 1-9 任一项所述体系的制备方法, 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. 如权利要求 1-9 任一项所述体系在制备油漆、油墨和粘合剂的应用。

14. 涂有涂层的基材, 该涂层由如权利要求 1-8 任一项所述的体系制得。

包含四价钒催化剂的单组分聚氨酯涂料体系

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。

基于聚氨酯的单组分(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，封端的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耗。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，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℃ 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，封端的多(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 概述了基于有机锡的体系。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℃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 C_{11} - C_{36} 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℃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范围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，也可形成季铵盐基团。因此，树脂在原则上是含胺树脂，它不适用于形成汽车的二道底漆，因为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)(掺入进树脂中，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°C 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°C 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、封端的(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。同时还要考虑生态问题。

通过提供本发明基于某些钒化合物的催化剂可实现此目的。

至今从来没有利用钒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钒的高氧化态化合物。例如, 氧化态为 +5 的钒化合物(例如三乙基氧化钒, 作为制备聚氨酯类的钒酸盐(也见 DE-A 1921952)或 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。但是, DE-A 1921952 同时也排除了在包含水的体系中使用钒化合物(由于烷氧基氧化钒的水解趋势), 仅说明了三烷氧基氧化钒。因此, 在钒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°C 左右, 具体取决于所用封端剂。因此, 可使烘烤温度降低到 130°C 左右。但是, 本发明的催化剂在更低的温度, 例如 120°C 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钒氧化态至少为 +4 的钒的有机和/或无机化合物。

这些单组分体系的特征在于, 它们包含:

- (a) 封端的多异氰酸酯;
- (b) 含有多异氰酸酯活性基团的聚合物;

- (c) 一种或多种钒氧化态至少为+4的钒的有机和/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的多异氰酸酯(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。用来制备封端的多异氰酸酯(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-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)。芳族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-己二烷异氰酸酯、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(H₆XDI)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。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，交联异氰酸酯活性基团(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。

封端的多异氰酸酯(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。

用于本发明的封端的多异氰酸酯(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，使未封端的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。

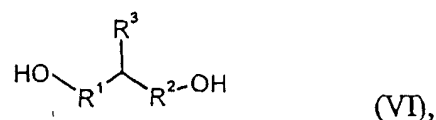
其它合适的合成组分 C 包括离子化合物或潜在离子化合物 C1)，和/或作为非离子亲水剂的化合物 C2。离子或潜在离子化合物 C1 的例子有单羟基和二羟基羧酸、单氨基和二氨基羧酸、单羟基和二羟基磺酸、单氨基和二氨基磺酸以及单羟基和二羟基磷酸和/或单氨基和二氨基磷酸，以及它们的盐，如二羟甲基丙酸、羟基三甲基乙酸、N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙磺酸、乙二胺-丙基-或丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺- β -乙基磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸、EP-A 0916647 实施例 1 中的亲水剂及其碱金属盐和/或铵盐；亚硫酸氢钠与 2-丁烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸盐、2-丁二醇与 NaHSO₃ 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包含羧基和/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(Cp⁺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 30 重量%-100 重量%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，

R¹ 和 R² 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，

R³ 是含非羟基端基的聚酯，或宜为聚醚。R³ 特别宜为含烷氧基端基的聚氧乙烯基团。

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基化而得到（例如 Ullmanns Encyclopadie der technischen chemie, 第 4 版，第 19 卷，Verlag Chemie, Weinheim 第 31-38 页）。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，如苧醇、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，适合烷氧基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基化反应。

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，环氧烷烃单元中至少有 30 摩尔%，宜至少有 40 摩尔%由环氧乙烷单元组成。优选的非离子化合物是单官能混和聚氧化烯聚醚，包含至少 40 摩尔%的环氧乙烷单元，不超过 60 摩尔%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基化产物和/或丙氧基化产物，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, 第 XIV/2 卷, G. Thieme-Verlag, 1963, 第 1-47 页所述。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。

可与封端的异氰酸酯反应的基团与封端的异氰酸酯基之比可在相当宽的范围变化, 通常为 0.5:1-2:1。优选比例为 1:1-1.5:1。

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

合适的钒化合物包括所有氧化态大于或等于+4 的已知钒化合物。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; 也可以采用不同钒化合物的混合物, 以及钒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。

优选的钒化合物例子是钒酸铵、钒酸锂、钒酸钠和钒酸钾、原钒酸锂、原钒酸钠和原钒酸钾、钒酸镁、钒酸钙、乙酰丙酮氧钒(IV) ($\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$)、二(四甲基庚二酸)氧钒($\text{VO}(\text{TMHD})_2$)以及钒酸。

本发明优选氧化态为+4 和+5 的钒化合物。因此, 优选钒酸和/或原钒酸的衍生物。钒化合物(尤其是原钒酸盐)根据所述溶液的 pH 能与本身进行缩合反应, 所述钒的氧化数没有任何变化。这些多钒阴离子的应用如本发明所述。此外, 获得制得具有不同量结晶水的原钒酸盐, 这对其作为催化剂的活性没有不利影响。尤其优选钒酸锂 Li_3VO_4 、钒酸钠 Na_3VO_4 和钒酸钾 K_3VO_4 , 优选偏钒酸锂 LiVO_3 、偏钒酸钠 NaVO_3 和偏钒酸钾 KVO_3 。

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。特别优选钒酸锂和钒酸钠。

以组分(a)、(b)和(e)之和计, 钒化合物的加入量为 0.01-5 重量%, 宜为 0.1-2 重量%, 特别宜为 0.2-1 重量%。可在制备过程中由组分(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钒化合物。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钒化合物。在含水体系中,将本发明的钒化合物加入各个组分中,特别优选将其加入各组分中,然后加入水分散。本发明的钒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)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得到。

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。

制备用于实施例 1-4 的自交联剂

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(HDI 三聚体, Desmodur® N 3300, Bayer AG, D-Leverkusen)中。在搅拌下, 在 60 分钟内以使所述温度不会超过 70℃的速度加入 374.9g(3.71 当量)二异丙胺。之后在 70℃下搅拌 60 分钟; 此后通过 IR 光谱法再也测不到异氰酸酯基。在 70℃下, 加入 2311g(5.29 当量羟基)的聚酯聚丙烯酸酯(由聚酯多元醇和丙烯酸制得, 所述聚酯多元醇由 1, 6-己二醇、三羟甲基丙烷、花生油脂肪酸、马来酸酐以及邻苯二甲酸酐制得, OH 数为 136, 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), 所述混合物搅拌 20 分钟。然后, 加入 115.5g(1.296 当量)的二甲基乙醇胺, 之后搅拌 10 分钟。

在 70℃下将表 6 所示量的原钒酸钠细粉加入各份 614g 的该反应混合物中, 之后, 搅拌 30 分钟。然后在所有情况下, 在剧烈搅拌下加入 70℃的 581g 去离子水, 此后所述分散液在搅拌条件下冷却。所得分散液具有 45%的固体含量, 并具有其它性质:

很明显, 使用钒催化剂可以带来更好的耐化学性。所述摆测硬度也增大。交联温度的降低总计约 20℃。

实施例 1-4

用 DIPA 封端的 PES/PAC/N 3300	无催化剂	0.75% 锡酸钠	0.75% 原钒酸钠	+0.75% 亚碲酸钠
An(DIN cup 4) 0 值 4 周后, 40℃	52s	61s 66	65s 85s	62s 67s
pH 0 值 4 周后, 40℃	9.2	9.5 9.3	9.5 9.3	9.3 9.1
透明涂层: 粘结剂+Additol XW 395(1.8%)+H2O				
An(DIN cup 4) 0 值 11 天后, 40℃	32s 27s	39s 39s	38s 42s	38s 39s
摆测硬度 30' 120℃ 30' 130℃ 30' 140℃	24s 29s 67s	27s 34s 64s	83s 92s 126s	29s 35s 55s
初始溶解性 1' 30' 120℃ 30' 130℃ 30' 140℃	4444 3344 1144	4444 3344 1144	1144 0124 0014	4444 3344 1144
在 40℃下储存 11 天之后的透明涂层试验				
摆测硬度 30' 120℃ 30' 130℃ 30' 140℃	29s 32s 63s	31s 32s 70s	69s 88s 134s	32s 36s 55s
初始溶解性 1' 30' 120℃ 30' 130℃ 30' 140℃	4444 3344 1144	4444 3344 1144	1144 1144 0014	4444 3344 1144

所述对比例证实, 在通过钒酸盐化合物催化固化之后, 涂层体系的耐溶剂性和摆测硬度增大各不相同。

实施例 5-11

催化剂	无	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
涂料体系: Desmodur® VP	无	偏钒酸钠	偏钒酸钠	硫酸钒氧化物	原钒酸钠	原钒酸锂
LS 2253+PES/PAC-多元醇	催化剂	(分散体中)	(熔体中)	VOSO ₄	(熔体中)	(熔体中)
An(DIN cup 4)						
0 值	143s	235s	189s	200s	270s	285s
pH						
0 值	8.1	8.6	8.6	8.3	9.0	8.9
透明涂层: 粘结剂+Additol® XW 395(1.8%)+H ₂ O						
An(DIN cup 4)						
0 值	36s	36s	36s	38s	38s	37s
7 天后, 40°C	20s	21s	21s	22s	27s	28s
摆测硬度,						
立即/-7 天之后, 40°C	粘住	粘住	粘住	粘住	粘住	粘住
30' 80°C	粘住	14s/n. m.	13s/n. m.	6s/n. m.	8s/n. m.	10s/n. m.
30' 90°C	8s/8s	45s/45s	46s/43s	20s/27s	36s/36s	39s/57s
30' 100°C	11s/11s	76s/63s	78s/77s	36s/53s	53s/87s	78s/73s
30' 110°C	39s/34s	129s/132s	136s/141s	106s/105s	127s/146s	143s/139s
30' 120°C	43s/55s	153s/151s	148s/148s	144s/129s	146s/150s	160s/147s
30' 130°C						

初始溶解性 1'							
立即/-7 天之后, 40℃	-	-	-	-	-	-	-
30' 80℃	-	5555/-	5555/-	5555/-	5555/-	5555/-	5555/-
30' 90℃	5555/5555	4444/4344	4444/4344	5555/4455	4455/4355	4445/4444	4445/4444
30' 100℃	5555/5555	2244/3244	2144/3244	4355/4355	2244/4355	2244/3144	2244/3144
30' 110℃	4344/4344	0044/0044	0044/0044	1144/1144	0044/0144	0044/0144	0044/0144
30' 120℃	4344/4244	0014/0044	0024/0044	0044/0144	0014/0044	0014/0124	0014/0124
30' 130℃							

所用封端多异氰酸酯是用 3, 5-二甲基吡唑封端的六亚甲基二异氰酸酯三聚体(Desmodur® VP LS 2253, Bayer AG)。所用多元醇是聚酯聚丙烯酸酯, 由聚酯多元醇和丙烯酸制得, 所述聚酯多元醇由 1, 6-己二醇、三羟甲基丙烷、花生油脂肪酸、马来酸酐以及邻苯二甲酸酐制得, OH 数为 136, 用丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸羟丙酯接枝。

实施例 12-14

催化剂: 涂料体系: Desmodur® VP LS 2253/Z 4470/LS 2056 (Ureth.mod. 聚酯-多元醇)	无催化剂	0.4%偏钒酸钠 (分散液中)	0.4%偏钒酸钠 (熔体中)
pH			
0 值	7.9	8.0	8.0
透明涂层: Additol® XW 395(1.8%)+H ₂ O			
An(DIN cup 4)			
0 值	35s	36s	34s
7 天后, 40℃	20s	19s	17s
摆测硬度,			
立即/-7 天之后, 40℃	粘住	29s/n. m.	35s/n. m.
30' 80℃	粘住	50s/n. m.	60s/n. m.
30' 90℃	57s/62s	88s/113s	91s/113s
30' 100℃	64s/81s	116s/134s	133s/146s
30' 110℃	109s/106s	151s/167s	167s/174s
30' 120℃	130s/133s	153s/165s	164s/172s
30' 130℃			
初始溶解性 1'			
立即/-7 天之后, 40℃	—	5555/-	5555/-
30' 80℃	—	5555/-	5555/-
30' 90℃	5555/5555	5555/5555	5555/5555
30' 100℃	5555/5555	3455/3455	3355/3455
30' 110℃	5555/5555	1244/1244	2244/2244
30' 120℃	3455/5455	1244/1244	1244/1144
30' 130℃			

所用封端多异氰酸酯是用 3, 5-二甲基吡唑封端的六亚甲基二异氰酸酯三聚体(Desmodur® VP LS 2253, Bayer AG), 并在以下所述和 PES-PUR 多元醇反应之前按比例混合异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI Z4470, Bayer AG, Leverkusen)。这时所用多元醇是所谓的 PES-PUR 多元醇(Bayhydrol VP LS 2056, Bayer AG, Leverkusen, OH 含量为 1.7 重量%), 由新戊二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、己二酸、间苯二甲酸、二羟甲基丙酸、六亚甲基二异氰酸酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙醇胺和水组成。所述固体含量为 47%。

在实施例 6-15 的情况中, 发现所述 1K 水性体系的烘烤温度在钒催化剂存在下可降低约 20°C。