



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1778826 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200510125567. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 11. 25

C08G 18/81 (2006. 01)

C09D 175/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102004056849. 9 2004. 11. 25 DE

(56) 对比文件

US 4732960 A, 1988. 03. 22, 实施例 11.

US 6624238 B1, 2003. 09. 23, 实施例 2.

US 6017998 A, 2000. 01. 25, 实施例 5.

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 C·瓦姆普雷希特 M·梅尔希奥斯  
J·施密茨

审查员 李开扬

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001

代理人 刘元金 邹雪梅

权利要求书 1 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

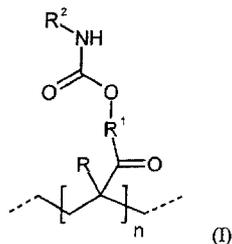
新的多异氰酸酯混合物, 其制备方法及其在  
涂料组合物中的应用

(57) 摘要

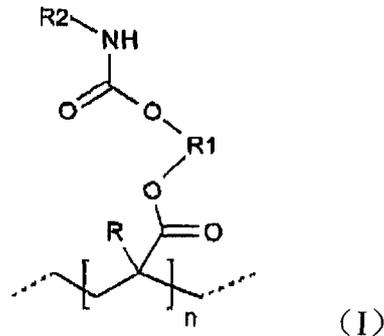
新的多异氰酸酯混合物, 其制备方法及其在  
涂料组合物中的应用本发明涉及多丙烯酸酯改性  
的多异氰酸酯, i) 其制备自 NCO 含量为 5wt%~  
25wt%、NCO 官能度 ≥ 2、以不含溶剂的树脂在  
23°C 测定的粘度为 150 ~ 200, 000mPa·s 的芳族、  
芳脂族、环脂族和 / 或脂族多异氰酸酯 ; 和 ii) 其  
含有至少一个通式 (I) 结构单元, 其中 :R 为氢或  
甲基基团, R<sup>1</sup> 为任选含杂原子的烃基, 和 R<sup>2</sup> 为含有  
至少一个异氰酸酯基团和任选氨基甲酸酯、脲基  
甲酸酯、缩二脲、异氰酸酯二聚体、异氰脲酸酯和  
/ 或亚氨基噁二嗪二酮基团的烃基, n 为 ≥ 1 的数  
字。本发明还涉及一种制备这些多异氰酸酯的方  
法, 和涉及含有可以进行亲水改性的这些多异氰  
酸酯和具有 NCO 反应性基团的化合物的基料组合

CN 1778826 B

物。



1. 一种制备多丙烯酸酯改性的多异氰酸酯的方法,所述多丙烯酸酯改性的多异氰酸酯  
 i) 制备自 NCO 含量为 5wt% ~ 25wt%、NCO 官能度  $\geq 2$ 、以不含溶剂的树脂在 23°C 采用旋转  
 粘度计按照 DIN 53019 进行测定的粘度为 150 ~ 200,000mPa·s 的芳族、芳脂族、环脂族和  
 / 或脂族多异氰酸酯;和 ii) 含有至少一个通式 (I) 结构单元,



其中:

R 为氢或甲基基团,

R<sup>1</sup> 为任选含杂原子的烃基,和

R<sup>2</sup> 为含有至少一个异氰酸酯基团和任选氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、异氰酸酯二  
 聚体、异氰脲酸酯或亚氨基脲二嗪二酮基团的烃基,和

n 为  $\geq 1$  的数字,

该方法包括:

使起始多异氰酸酯 A) 的部分异氰酸酯基团与

含有丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯基团的一元醇 B) 反应,形成氨基甲酸酯基团,和

氨基甲酸酯化作用之后,或与氨基甲酸酯化作用同时,使所得反应产物的不饱和基团  
 通过自由基引发聚合任选与其它不饱和单体 C) 进行反应。

2. 权利要求 1 的方法,其中起始多异氰酸酯 A) 包括含有氨基甲酸酯、异氰酸酯二聚体、  
 脲基甲酸酯、缩二脲、异氰脲酸酯或亚氨基脲二嗪二酮基团以及 NCO 基团的多异氰酸酯,所  
 述 NCO 基团排它地与脂族和 / 或环脂族基团结合。

## 新的多异氰酸酯混合物，其制备方法及其在涂料组合物中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及基于多异氰酸酯和多丙烯酸酯单元的改性多异氰酸酯混合物，其制备方法及其在聚氨酯涂料组合物中作为固化组分的应用。

### 背景技术

[0002] 对于聚氨酯涂料组合物而言，特别是如果将它们应用于机动车、工业或家具行业，一般说，特别大的价值在于这类涂料组合物对各种环境影响的耐受性。其指标常常是硬度，耐化学性和耐溶剂性，耐刮性，包括所谓的“再流平”，光稳定性和耐候性。

[0003] 所谓“再流平”意指固化涂层（薄膜）弥补微小薄膜损伤（在  $\mu\text{m}$  范围内）的能力，这种损伤由刮擦或冲击薄膜引起，这种弥补作用通过涂料组合物冷流到损伤部位来进行。

[0004] 为了改善耐刮性，常常应用基于作为多异氰酸酯组分的六亚甲基二异氰酸酯（HDI）的低聚多异氰酸酯。从这类组分制备的聚氨酯涂料组合物，通常是坚韧和有弹性的，同时具有良好的再流平性。这类涂料组合物的缺点包括：在室温和稍高的温度下干燥稍微缓慢，还有耐酸性仅居中等。具有很好耐酸性的、硬的、快速干燥的聚氨酯涂料组合物，一般采用基于异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）的多异氰酸酯固化剂来得到。然而，这类涂料组合物的耐刮性和再流平性一般是不足的。另外，基于 IPDI 的多异氰酸酯又具有高粘度和较低的多异氰酸酯含量。

[0005] US-A 4, 419, 513 叙述了通过 HDI 和 IPDI 的混合三聚得到的异氰脲酸酯多异氰酸酯。该专利公开了该混合三聚体在硬度和弹性方面具有理想的性能。采用这类混合三聚体的缺点方面的结论是，因为对于所需要的硬度和快速物理干燥说必须的 IPDI 份额，使异氰酸酯基团的量（相对于分子量来说）低于在纯 HDI 三聚体的情况下的数值，还有伴随着的经济方面的缺点。

[0006] EP-A 0 646 608 涉及通过至少一种脂族或脂环族二异氰酸酯的成环三聚得到的多异氰酸酯，该成环三聚或者在其与多官能醇反应之后或者通过在这类醇存在下三聚进行。虽然这类多异氰酸酯具有高官能度，但是多官能醇在所制备的多异氰酸酯分子中的份额使每个分子中异氰酸酯基团的重量份额降低，和，因为形成的氨基甲酸酯基团，使粘度产生显著增加。就多异氰酸酯应用而言，这样就需要在经济上不理想的大量多异氰酸酯固化剂，和为调节涂料组合物的施工粘度而增加溶剂体积。

[0007] US-A 4, 454, 317 叙述了通过 HDI 三聚可获得的、含有异氰酸酯基团的多异氰酸酯。举例叙述了 HDI 三聚体的 NCO 含量为 20.8wt%，室温下的粘度为 14Pas。该专利没有公开任何关于采用如此高粘度的多异氰酸酯与适当多元醇组合制备具有改进耐化学性的聚氨酯涂料组合物的可能性的资料。

[0008] DE-A 100 13 187 中公开的改性多异氰酸酯混合物，在高异氰酸酯官能度方面，是值得注意的，但是这基本上是靠牺牲相应多异氰酸酯的多异氰酸酯含量而得到的。在通过以

已知异氰酸酯反应如缩二脲化作用、氨基甲酸酯化作用、三聚作用和脲基甲酸酯化作用进行二异氰酸酯低聚制备高官能度或高分子量多异氰酸酯中，一般说大量异氰酸酯基团消耗于这些增加分子量并构成官能度的异氰酸酯反应中。一般说，多异氰酸酯的分子量越高，最终产物中的异氰酸酯含量降低越大。这种情况隐匿着经济方面的缺点。

[0009] 所以，本发明的目的是，提供新的多异氰酸酯组合物，该组合物在聚氨酯涂料组合物中起固化组分的作用，和，如此实施，能够满足所需要的各种涂料性能，并且不出现所述的先有技术多异氰酸酯的缺点。这些新的多异氰酸酯组合物应该是可变的，并且应该在可得到的异氰酸酯含量、分子量和官能度方面显示最佳值。

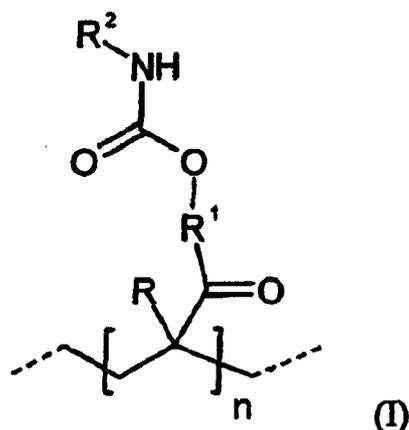
[0010] 这个目的通过采用本发明的多丙烯酸酯改性的多异氰酸酯得以实现，所述多异氰酸酯显示了所需要的性能。这类新的多异氰酸酯可以通过下述反应制得，即，已知多异氰酸酯与羟官能基不饱和化合物的部分反应，形成氨基甲酸酯基团，和随后不饱和基团的聚合，和任选与其它不饱和化合物进行共聚。这些新的多异氰酸酯混合物能够在其组成、其分子量和其官能度方面，因此在其综合性能方面，发生广泛的变化。

[0011] 本发明的改性多异氰酸酯混合物与许多多元醇具有非常好的相容性，能够配制成具有各种性能的聚氨酯涂料组合物。已经证实，当与相应基础多异氰酸酯比较时，特别优越之处在于，相应聚氨酯涂料组合物，特别是基于 HDI 者，具有显著改善的物理干燥性能以及大大提高的耐溶剂性和耐化学性，并且没有韧度损失和弹性损失，还具有良好的再流平性或高的耐刮性。

## 发明内容

[0012] 本发明涉及多丙烯酸酯改性的多异氰酸酯，i) 其制备自 NCO 含量为 5wt% ~ 25 wt%、NCO 官能度  $\geq 2$ 、以不含溶剂的树脂在 23°C 测定的粘度为 150 ~ 200,000mpa·s 的芳族、芳脂族、环脂族和 / 或脂族多异氰酸酯；和 ii) 其含有至少一个通式 (I) 结构单元，

[0013]



[0014] 其中：

[0015] R 为氢或甲基基团，

[0016] R<sup>1</sup> 为任选含杂原子的烃基，和

[0017] R<sup>2</sup> 为含有至少一个异氰酸酯基团和任选氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、异氰酸酯二聚体、异氰脲酸酯和 / 或亚氨基噁二嗪二酮基团的烃基，和

[0018] n 为  $\geq 1$  的数字。

[0019] 本发明还涉及一种制备这类多异氰酸酯的方法,该方法包括:

[0020] 使起始多异氰酸酯 A) 的部分异氰酸酯基团与

[0021] 含有丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯基团的一元醇 B) 反应,形成氨基甲酸酯基团,和随后进行氨基甲酸酯化作用,或该反应与氨基甲酸酯化作用同时进行,使所得反应产物的不饱和基团通过自由基引发聚合任选与

[0022] 其它不饱和单体 C) 进行反应。

[0023] 本发明还涉及含有下述组分的基料组合物即,含有本发明多丙烯酸酯改性多异氰酸酯,其任选具有保护住了的 NCO 基团,和具有 NCO 反应性基团的化合物。

[0024] 本发明还涉及可水稀释的或含水的基料组合物,其含有本发明多丙烯酸酯改性多异氰酸酯,后者中部分 NCO 基团已经过采用聚醚单元的亲水改性,和还含有具有 NCO 反应性基团的化合物。

### 具体实施方式

[0025] 烃基  $R^2$  优选基于芳族、环脂族、芳脂族和 / 或脂族二 - 和 / 或多异氰酸酯,和优选含有至少一个被认为是任选的结构单元。

[0026] 起始多异氰酸酯 A) 包括在聚氨酯化学中已知的二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯。这些异氰酸酯是用光气还是通过无光气方法制备并不重要。优选的起始多异氰酸酯是含有氨基甲酸酯、异氰酸酯二聚体、脲基甲酸酯、缩二脲、异氰脲酸酯和 / 或亚氨基噁二嗪二酮基团的,并自单体二 - 或三异氰酸酯制备的漆用多异氰酸酯。

[0027] 能够单独或以混合物使用的单体异氰酸酯包括 1,6- 二异氰酸根络己烷,1- 异氰酸根络 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸甲酯基环己烷 ( 异佛尔酮二异氰酸酯 ),4,4' - 二异氰酸二环己基甲烷,4- 异氰酸甲酯基 -1,8- 辛烷二异氰酸酯,1,4- 二异氰酸根络环己烷,1- 甲基 -2,4- 二异氰酸根络环己烷及其混合物,其中最高达 35wt% ( 以总混合物为基准计 )1- 甲基 -2,6- 二异氰酸根络环己烷,和 2,4- 二异氰酸根络甲苯 (TDI) 及其混合物,其中最高达 35% ( 以总混合物为基准计 )2,6- 二异氰酸根络甲苯。

[0028] 优选,漆用多异氰酸酯用作组分 A) 。它们包括含有氨基甲酸酯基团的漆用多异氰酸酯,后者通过下述反应制备,即,例如,使 2,4- 和优选 2,6- 二异氰酸根络甲苯或 1- 甲基 -2,4- 和任选 1- 甲基 -2,6- 二异氰酸根络环己烷与亚化学计量的三羟甲基丙烷或其与单体二醇如异构的丙二醇或丁二醇的混合物反应。这些实际上无单体形式的含有氨基甲酸酯基团的漆用多异氰酸酯的制备叙述在,例如,DE-A 109 0196 中。

[0029] 含有缩二脲基团的漆用多异氰酸酯包括,尤其是,基于 1,6- 二异氰酸根络己烷的那些,后者的制备如,例如,在 EP-A 0 003 505,DE-B1 101 394,US-B 3 358 010 或 US-B 3 903 127 中所述。

[0030] 含有异氰脲酸酯基团的漆用多异氰酸酯包括:如上文举例说明的二异氰酸酯的三聚体或混合三聚体,例如,基于 TDI 的含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯,如在 GB-A 1 060 430,GB-A 1 506 373 或 GB-A1 485 564 中所述;和 TDI 与 1,6- 二异氰酸根络己烷的混合三聚体,叙述在,例如,DE-A 164 480 9 或 DE-A 314 467 2 中。优选的含有异氰脲酸酯基团的漆用多异氰酸酯是,基于 1,6- 二异氰酸根络己烷和 / 或异佛尔酮二异氰酸酯的脂族、脂族 / 环脂族和 / 或环脂族三聚体或混合三聚体,其制备,例如,如在 US-B 4 324 879, US-B

4 288 586, DE-A 310 026 2, DE-A 310 026 3, DE-A 303 386 0 或 DE-A 314 4672 中所述。

[0031] 其它适宜的漆用多异氰酸酯是含有亚氨基噁二嗪二酮基团的那些,其可以如,例如,在 EP-A 798 299, EP-A 896 009, EP-A 962454 和 EP-A 962 455 中所述进行制备。

[0032] 特别优选的起始多异氰酸酯是含有氨基甲酸酯、异氰酸酯二聚体、脲基甲酸酯、缩二脲、异氰脲酸酯和 / 或亚氨基噁二嗪二酮基团的和排他地含有脂族和 / 或环脂族基团结合的 NCO 基团的多异氰酸酯。

[0033] 起始多异氰酸酯 (A) 优选具有 NCO 基团含量 5wt% ~ 25wt%, 平均 NCO 官能度 2.0 ~ 5.0, 优选 2.8 ~ 4.0, 和残余单体二异氰酸酯含量小于 1wt%, 优选小于 0.5wt%。起始多异氰酸酯具有粘度 150 ~ 200,000mpa · s, 在 23℃ 下, 采用旋转粘度计按照 DIN 53019 进行测定。

[0034] 优选的含有丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯基团的一元醇 B) 包括丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的羟基官能的酯。适宜的酯包括丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯 (在环氧丙烷与丙烯酸的加成反应中形成的异构体混合物)、甲基丙烯酸羟丙酯 (在环氧丙烷与甲基丙烯酸的加成反应中形成的异构体混合物) 和单丙烯酸丁二醇酯。

[0035] 也适合的是上述丙烯酸或甲基丙烯酸的羟基酯与不同量环内酯或单环氧化物的反应产物。优选的环内酯是  $\epsilon$ -己内酯, 优选的单环氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物。

[0036] 作为羟基官能化合物 B) 也适合的是丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯与单羧酸的反应产物, 或者丙烯酸或甲基丙烯酸与单环氧化物的反应产物。

[0037] 除了 (甲基) 丙烯酸酯官能的一元醇外, 其它适宜的化合物 B) 包括烯丙醇或其烷氧化产物, 如一 -、二 - 或多乙氧化烯丙醇。然而, 优选, 排它地应用前述 (甲基) 丙烯酸酯官能的醇作为化合物 B)。

[0038] B) 中除了羟基官能不饱和醇外, 还能加入非官能烯键式不饱和单体, 例如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯腈等。这些单体不与起始多异氰酸酯 (A) 反应, 但是能使后者与醇 B) 的不饱和基团共聚。

[0039] A) 和 B) 的反应能在溶剂不存在下或在溶剂存在下进行。适宜的溶剂是不与异氰酸酯基团或羟基基团反应的那些。实例包括脂族、环脂族和 / 或芳族烃, 例如, 烷基苯、甲苯和二甲苯; 酯, 例如, 乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸正己酯、乙酸 2-乙基己酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丙酸戊酯、乙二醇单乙醚乙酸酯和相应的甲基醚乙酸酯; 醚, 例如, 乙二醇乙酸酯单甲、单乙和单丁醚; 酮, 例如, 丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮和甲基正戊基酮; 以及这些溶剂的混合物。

[0040] 在氨基甲酸酯化反应中, A) 和 B) 彼此以仅消耗 A) 的一些 NCO 基团的比例进行反应。优选, 使用组分 B) 的量使得以在起始多异氰酸酯 A) 中异氰酸酯基团的摩尔数为基础的不大于 40mol% 转化成氨基甲酸酯基团, 优选不大于 30mol%, 更优选不大于 25mol%, 最优选不大于 20mol%。

[0041] 氨基甲酸酯化作用可以在室温 (23℃) 下进行, 但是也能够高于或低于该温度下进行。为了加速该反应, 它也能在最高 160℃ 下进行。较高温度是不优选的, 因为会发生丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的非受控聚合。

[0042] 优选, 直到氨基甲酸酯化作用终止之后, 不饱和的 (甲基) 丙烯酸酯基团才通过自

由基（共）聚合进行反应。

[0043] 不饱和的氨基甲酸酯化多异氰酸酯 C) 的不饱和基团, 和如果需要还有非官能化合物的不饱和基团, 进行（共）聚合所用的适宜引发剂是下述的基于偶氮或过氧化化合物的已知自由基引发剂, 即, 其在下文规定的温度范围内具有持续时间足以进行聚合的半衰期, 即半衰期为约 5 秒至约 60 分。适当的例子包括偶氮二异丁腈、偶氮双-2-甲基戊腈、2, 2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、2, 2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1, 1'-偶氮双(环己腈)、对称二酰基过氧化物(如乙酰基、丙酰基或丁酰基过氧化物)、苯甲酰过氧化物(如溴、硝基、甲基或甲氧基基团取代者)、月桂酰过氧化物、过氧二碳酸酯(如二乙基、二异丙基、二环己基和二苯甲酰基过氧二碳酸酯)、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化-3, 5, 5-三甲基己酸酯、过苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧化二乙基乙酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、氢过氧化物(例如叔丁基氢过氧化物和氢过氧化枯烯)、二烷基过氧化物(例如过氧化二枯基、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化二叔丁基和过氧化二叔戊基)、1, 1-二叔丁基过氧化-3, 3, 5-三甲基环己烷和 1, 1-二叔丁基过氧化环己烷。

[0044] 优选聚合反应在 50 ~ 240°C 下进行, 更优选 60 ~ 220°C, 最优选 70 ~ 200°C。聚合能够在压力最高达 15bar 下进行。

[0045] 引发剂用量为 0.05wt% ~ 15wt%, 优选为 0.1wt% ~ 10wt%, 更优选 0.2wt% ~ 8wt%, 以 B) 中不饱和化合物总量为基准计。

[0046] 为了进行聚合反应, 将氨基甲酸酯改性的多异氰酸酯混合物 C) 加热至所需的聚合温度。然后将自由基引发剂计量加入到反应混合物中, 通过自由基引发剂分解引发的自由基聚合在设定聚合温度下进行。该聚合温度也能按需要改变以便进行特定的分子量调节。在聚合终止之后, 将反应混合物冷却至室温。所得本发明多丙烯酸酯改性多异氰酸酯一般是浅颜色粘稠液体或者如果使用溶剂则为溶液。

[0047] 在聚合进行期间也能向反应混合物中计量加入此后能够与不饱和多异氰酸酯 C) 共聚的其它非官能不饱和单体。

[0048] 在本发明方法中也能加入已知添加剂如 PU 催化剂, 例如, N, N-二甲基苄胺、N-甲基吗啉、辛酸锌、辛酸锡(II) 或二月桂酸二丁基锡。

[0049] 本发明多丙烯酸酯改性多异氰酸酯构成用来制备生产基于聚氨酯的涂料、粘合剂或密封组合物的基料组合物的有价值的原料。

[0050] 本发明多丙烯酸酯改性多异氰酸酯的活性异氰酸酯基团, 可以用封端剂保护, 然后用作 1K(一罐装) 聚氨酯(PU) 涂料组合物中的交联剂。适宜的封端剂包括  $\epsilon$ -己内酰胺、丁酮肟、苯酚和 / 或苯酚衍生物、仲胺、3, 5-二甲基吡唑、丙二酸烷基酯或烷基一元醇。

[0051] 含有 NCO 反应性基团的适宜化合物是自涂料技术的已知 OH 和 / 或 NH 官能树脂。实例包括聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚脲、聚碳酸酯或聚醚。还适宜的是各种羟官能树脂的杂化物树脂或混合物。

[0052] 优选所用树脂是羟基官能的和 / 或氨基官能的, 并且可以含有羧酸基团和 / 或磺酸基团或环氧基团。也能够使用以物理或氧化方式干燥的非官能树脂, 其单独或与羟基官能树脂组合作为用于本发明多异氰酸酯混合物的基料化合物和反应参与物。

[0053] 这些树脂的羟基含量为 0.5wt% ~ 15.0wt%, 优选 0.5wt% ~ 12.0wt%, 更优选 1.0wt% ~ 10.0wt%, 最优选 1.0wt% ~ 8.0wt%, 以树脂固体为基准计。固体树脂的酸值为

50mg KOH/g 以下, 优选为 30mgKOH/g 以下, 更优选为 20mg KOH/g 以下, 最优选为 15mg KOH/g 以下。

[0054] 基于加成聚合物和 / 或聚酯, 特别基于聚丙烯酸酯的前述树脂对于在汽车 OEM、汽车重涂和大机动车精加工修饰、一般工业涂料、塑料涂料、腐蚀控制以及木材和家具涂料领域中技术规格水平而论是特别重要的。在结构领域中或涂布矿物基材, 优选使用基于聚醚的树脂。

[0055] 在本发明基料组合物中, 在基料中游离和保护住了的 NCO 基团与 NCO- 反应性基团的当量比为 5 : 1 至 1 : 2, 优选 2 : 1 至 1 : 2, 更优选 1.5 : 1 至 1 : 1.5, 最优选 1.2 : 1 至 1 : 1.2。

[0056] 如果本发明的多丙烯酸酯改性多异氰酸酯的 NCO 基团没有保护住, 那么基料组合物仅有有限的加工寿命约 3 ~ 24hr, 其加工或者以其本身 (透明涂料组合物), 或者优选与已知添加剂的辅助应用一起进行。这些任选添加剂能够加入到或者混合物中或者在混合之前的各个组分中。

[0057] 适宜的添加剂包括溶剂如乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸正己酯、乙酸正庚酯、乙酸 2- 乙基己酯、乙酸甲氧基丙酯、甲乙酮、甲基·异丁基甲酮、甲苯、二甲苯、高级芳烃混合物、石油溶剂和其混合物。

[0058] 其它添加剂包括增塑剂如磷酸三甲苯酯, 邻苯二甲酸二酯和氯化石蜡, 颜料和填料如二氧化钛, 硫酸钡, 白垩和碳黑; 催化剂如 N, N- 二甲基苄胺, N- 甲基吗啉、辛酸锌、辛酸锡 (II) 和二月桂酸二丁基锡; 流动性控制剂; 增稠剂; 稳定剂如取代酚; 有机官能硅烷作为增粘剂; 光稳定剂; 和紫外吸收剂。光稳定剂的例子是空间位阻胺, 如例如在 DE-A 2 417 353 和 DE-A 2 456 864 中所述。优选的光稳定剂是双 (1, 2, 2, 6, 6- 五甲基哌啶 -4- 基) 癸二酸酯, 双 (2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 癸二酸酯, 和双 (1, 2, 2, 6, 6- 五甲基哌啶 -4- 基) 正丁基 (3, 5- 二叔丁基 -4- 羟基苄基) 丙二酸酯。

[0059] 在填料和颜料中存在的水份能够通过预先进行干燥除去, 或者通过另外使用吸水剂如分子筛沸石除去。

[0060] 自本发明基料组合物得到的涂料能够在室温下进行干燥而不需要任何温度增加从而得到在本文开头叙述的最佳性能。然而, 在将基料用作重涂涂料组合物时, 将温度增加到约 60 ~ 100°C, 优选 60 ~ 80°C, 经 20 ~ 60 分钟常常是适当的, 从而缩短干燥时间和固化时间。

[0061] 值得注意的是所得涂料薄膜硬度高、弹性好、气候稳定性优良、耐化学性优良以及光泽高。尤其是, 初始物理干燥和化学交联两者的固化时间很短, 即比当采用未多丙烯酸改性的多异氰酸酯时短, 因此涂层保养制品很快就具有耐溶剂性和耐化学性并能投入使用。

[0062] 按照本发明使用的涂料组合物特别适用于大机动运输工具的精加工涂装, 如飞机、轨道车辆、吊车和卡车体。另外的优选应用领域是汽车重涂和塑料涂层。涂料组合物还适于控制腐蚀用途 (如桥梁和电线杆涂料)、木材家具涂料、一般工业涂料和汽车 OEM 涂料。

[0063] 这些涂料组合物采用惯用方法涂布, 例如, 喷涂、浇注涂装、浸涂、刷涂、喷射或辊涂。本发明涂料组合物适用于生产底漆和生产过渡涂层, 尤其适于生产在涂漆基材上的着色面漆, 还有底涂层和透明涂层。

[0064] 通过如下实施例进一步举例说明本发明, 但是无意受限于它们, 实施例中所有份

数和百分数均按重量计,除非另有说明。

[0065] 实施例

[0066] 所用缩写及成份:

[0067] HEA:丙烯酸羟乙酯

[0068] HEMA:甲基丙烯酸羟乙酯

[0069] HPMA:甲基丙烯酸羟丙酯

[0070] Desmodur® HL BA:基于甲苯二异氰酸酯/六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的芳族-脂族多异氰酸酯,在乙酸丁酯中含60%,NCO含量10.5%,得自Bayer MaterialScience AG, Leverkusen DE。

[0071] Desmodur® IL BA:基于甲苯二异氰酸酯的芳族多异氰酸酯,在乙酸丁酯中含51%,NCO含量8.0%,得自Bayer MaterialScience AG, Leverkusen DE。

[0072] Desmodur® 3200:基于HDI的脂族含有缩二脲基团的多异氰酸酯,不含溶剂,NCO含量23.0%,得自Bayer MaterialScience AG, Leverkusen DE。

[0073] Desmodur® N 3300:基于HDI的含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯,不含溶剂,NCO含量21.8%,得自Bayer MaterialScience AG, Leverkusen DE。

[0074] Desmodur® N 3600:低粘度、基于HDI的含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯,不含溶剂,NCO含量23.0%,得自Bayer MaterialScienceAG, Leverkusen DE。

[0075] Desmodur® N 75BA:基于HDI的脂族含有缩二脲基团的多异氰酸酯,在乙酸丁酯中含75%,NCO含量16.5%,得自BayerMaterialScience AG, Leverkusen DE。

[0076] Desmodur® Z 4470BA:基于异佛尔酮二异氰酸酯的含异氧脲酸酯基团的多异氰酸酯,在乙酸丁酯中含70%,NCO含量11.9%,得自BayerMaterialScience AG, Leverkusen DE。

[0077] Desmodur® XP 2410:低粘度,基于六亚甲基二异氰酸酯的含亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯,不含溶剂,NCO含量23.7%,得自Bayer MaterialScience AG, Leverkusen DE。

[0078] Peroxan® PO 49B:叔丁基过氧-2-乙基己酸酯,在乙酸丁酯中含49%,得自Pergan GmbH, Bocholt DE。

[0079] 测定如下性能:固体含量(厚膜法:密封盖,1g样品,1h 125°C,对流烘箱,根据DIN EN ISO 3251);粘度(旋转粘度计VT 550,自Haake GmbH, Karlsruhe, DE, MV-DIN杯,用于粘度< 10,000mPa·s/23°C;SV-DIN杯,用于粘度> 10,000mpa·s/23°C);NCO含量(溶剂:丙酮,二丁胺过量,脲形成,用1mol/l HCl滴定,根据DIN EN ISO11909);和Hazen色值(Hazen色值:根据DIN 53995, Lico® 400色值测定仪, Dr. Lange GmbH, Berlin, DE)。

[0080] 多丙烯酸酯改性多异氰酸酯的制备

[0081] 向装有搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的1-升三颈瓶中加入相应的起始多异氰

酸酯,和,在合适时,作溶剂的乙酸丁酯,并将该起始加料在氮气氛围下加热至 130℃。然后将不饱和一元醇计量加入历时 10min,随后再在 130℃下搅拌 1hr,然后调定所需聚合温度 (T)。在达到该温度时,加入一部分聚合引发剂,Peroxan<sup>®</sup> PO 49B,此后在调定的聚合温度下搅拌 1hr。然后冷却所得混合物至室温,得到浅色粘稠多异氰酸酯 (PICs)。

[0082] 下表 1 列出相应原料、比例和反应条件。量以克为单位。

PIC	乙酸丁酯 [g]	Desmodur N 3300 [g]	Desmodur N 3600 [g]	HEA [g]	HEMA [g]	Peroxan <sup>®</sup> [g]	T [°C]
1	75	412.25	-	12.11	-	0.64	130
2	75	412.25	-	12.11	-	0.64	100
3	-	679.00	-	19.95	-	1.05	130
4	75	408.00	-	16.15	-	0.85	130
5	75	408.00	-	16.15	-	0.85	100
6	-	672.00	-	26.60	-	1.40	130
7	-	672.00	-	26.60	-	1.40	100
8	75	-	412.25	12.11	-	0.64	130
9	75	-	412.25	12.11	-	0.64	100
10	-	-	679.00	19.95	-	1.05	130
11	75	-	408.00	16.15	-	0.85	130
12	75	-	408.00	16.15	-	0.85	100
13	-	-	672.00	26.60	-	0.85	130
14	-	-	672.00	26.60	-	0.85	100
15	-	676.62	-	-	22.33	1.05	130
16	-	668.78	-	-	29.82	1.40	130
17	-	-	676.62	-	22.33	1.05	130
18	-	-	668.78	-	29.82	1.40	130

[0083] 下表 2 列出本发明多异氰酸酯 PIC 1 ~ 18 的性能。

PIC	固体含量 [wt%]	粘度, 在 23°C 下 [mPa·s]	NCO 含量 [wt%]	Hazen 色值 {APHA}
1	84.7	593	16.8	0
2	85.2	726	16.8	0
3	99.9	13,012	20.0	0
4	85.0	948	16.3	0
5	84.6	1510	16.6	11
6	99.9	27,308	19.5	11
7	99.8	92,062	18.5	11
8	85.3	250	17.8	6
9	84.7	314	17.8	0
10	100.0	3703	21.1	11
11	85.1	440	17.4	9
12	85.4	664	17.4	0
13	99.9	8489	20.6	8
14	100	12,311	20.5	10
15	99.8	8958	20.8	2
16	99.9	12,511	20.4	11
17	99.9	3032	21.0	9
18	100	6706	20.5	11

[0084] 改性多异氰酸酯 PIC 19 的制备

[0085] 采用所述多异氰酸酯 1 ~ 18 的程序, 使 604.8g Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 在 35.0g 乙酸丁酯中与 23.94g HEA 反应, 随后通过加入在 35.64g 乙酸丁酯中的 0.62g 叔丁基过氧化 2-乙基己酸酯在 100°C 下使所得产物聚合。得到的无色多异氰酸酯混合物固体含量为 90wt%, 粘度为 1181mPa·s, 异氰酸酯含量为 19.8wt%, 色值为 16APHA。

[0086] 改性多异氰酸酯 PIC 20 的制备

[0087] 采用所述多异氰酸酯 1 ~ 18 的程序, 使 676.63g Desmodur<sup>®</sup> Z 4470 与 15.63g HPMA 在 7.00g 溶剂石脑油 100 中进行反应, 随后通过加入 0.74g 过氧化二叔丁基在 150°C 下使所得产物进行聚合。得到的淡色多异氰酸酯混合物固体含量为 72.6wt%, 粘度为 2602mpa·s, 异氰酸酯含量为 10.6wt%, 色位为 54APHA。

[0088] 改性多异氰酸酯 PIC 21 的制备

[0089] 采用所述多异氰酸酯 1 ~ 18 的程序, 使 676.62g Desmodur<sup>®</sup> N 3200 与 22.33g 单丙烯酸丁二醇酯进行反应, 随后通过加入 1.05g 过氧化二叔丁基在 160°C 下使所得产物进行聚合。得到的浅色多异氰酸酯混合物固体含量为 98.8wt%, 粘度为 46,272mpa·s, 异

氰酸酯含量为 21.7wt%，色值为 50 APHA。

[0090] 改性多异氰酸酯 PIC 22 的制备

[0091] 采用所述多异氰酸酯 1~18 的程序，使 676.65g Desmodur<sup>®</sup> N 75 与 16.75g HPMA 在 5.81g 的 1 : 1 乙酸甲氧基丙酯 (MPA)/ 二甲苯中进行反应，随后通过加入 0.79g 过氧化二叔丁基在 145℃ 下使所得产物进行聚合。得到的浅色多异氰酸酯混合物固体含量 74.9wt%，粘度 308 mpa·s，异氰酸酯含量 15.6wt%，色值为 16 APHA。

[0092] 改性多异氰酸酯 PIC 23 的制备

[0093] 采用所述多异氰酸酯 1~18 的程序，使 676.59g Desmodur HL<sup>®</sup> 与 13.40g HPMA<sup>3)</sup> 在 9.38g 乙酸丁酯中进行反应，随后使所得产物在 130℃ 下通过加入 0.63g 叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯，以在乙酸丁酯中含 50%，进行聚合。得到的浅色多异氰酸酯混合物固体含量为 62.3wt%，粘度为 2182mpa·s，异氰酸酯含量为 10.3wt%，色值为 39APHA。

[0094] 改性多异氰酸酯 PIC 24 的制备

[0095] 采用所述多异氰酸酯 1~18 的程序，使 676.60g Desmodur IL<sup>®</sup> 与 13.39g HPMA 在 11.48g 乙酸丁酯中进行反应，随后使所得产物在 130℃ 下通过加入 0.54g 叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯，以在乙酸丁酯中含 50%，进行聚合。得到的浅色多异氰酸酯混合物固体含量为 51.2wt%，粘度为 2522mpa·s，异氰酸酯含量为 7.35wt%，色值为 94APHA。

[0096] 改性多异氰酸酯 PIC 25 的制备

[0097] 采用所述多异氰酸酯 1~18 的程序，使 601.9g Desmodur<sup>®</sup> N 3600 在 35.0g 乙酸丁酯中的溶液与 13.42g HEMA 进行反应。此后加入 13.42g 苯乙烯，随后通过加入在 35.64g 乙酸丁酯中的 0.62g 叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯在 100℃ 下使所得混合物聚合。得到的无色多异氰酸酯混合物的固体含量为 89.7wt%，粘度为 1531mpa·s，异氰酸酯含量为 18.7wt%，色值为 9APHA。

[0098] 改性多异氰酸酯 PIC 26 的制备

[0099] 采用所述多异氰酸酯 1~18 的程序，使 601.9g Desmodur<sup>®</sup> N 3600 在 35.0g 乙酸丁酯中与 13.42g HEMA 进行反应。此后加入 13.42g 甲基丙烯酸甲酯，随后通过加入在 35.64g 乙酸丁酯中的 0.62g 叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯在 100℃ 下使所得混合物聚合。得到的无色多异氰酸酯混合物的固体含量为 89.9wt%，粘度为 2662mPa·s，异氰酸酯含量为 18.9wt%，色值为 15APHA。

[0100] 改性多异氰酸酯 PIC 27 的制备

[0101] 采用所述多异氰酸酯 1~18 的程序，使 601.9g Desmodur<sup>®</sup> N 3600 在 35.0g 乙酸丁酯中与 13.42g HEMA 进行反应。此后加入 13.42g 苯乙烯，随后通过加入在 35.64g 乙酸丁酯中的 0.62g 叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯在 100℃ 下使所得混合物进行聚合。得到的无色多异氰酸酯混合物固体含量为 89.7wt%，粘度为 1531mpa·s，异氰酸酯含量为 18.7wt%，色值为 9APHA。

[0102] 改性多异氰酸酯 PIC 28 的制备

[0103] 采用所述多异氰酸酯 1~18 的程序，使 601.9g Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 与 35.0g 乙

酸丁酯中与 13.42g HEMA 反应。此后加入 13.42g 苯乙烯,随后通过加入在 35.64g 乙酸丁酯中的 0.62g 叔丁基过氧化 2-乙基己酸酯在 100℃下使所得混合物进行聚合。得到的无色多异氰酸酯混合物固体含量为 89.8wt%,粘度为 1010mpa·s,异氰酸酯含量为 18.65wt%,色值为 16APHA。

[0104] 改性多异氰酸酯 PIC 29 的制备

[0105] 采用所述多异氰酸酯 1~18 的程序,使 601.9g Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 在 35.0g 乙酸丁酯中与 13.42g HEMA 反应。此后加入 13.42g 甲基丙烯酸甲酯,随后通过加入在 35.64g 乙酸丁酯中的 0.62g 叔丁基过氧化 2-乙基己酸酯在 100℃下使所得混合物进行聚合。得到的多异氰酸酯混合物固体含量为 90.0wt%,粘度为 919mpa·s,异氰酸酯含量为 19.2wt%,色值为 11APHA。

[0106] 应用实施例

[0107] 这些实施例叙述了,与相应未经多丙烯酸酯改性的起始多异氰酸酯比较,可以应用的基于多异氰酸酯 PIC 的涂料组合物的制备,这些涂料组合物的应用和所得涂料薄膜的测试。

[0108] 通过制备透明清漆评估涂料的一般性能。为此多异氰酸酯各个地与多元醇以 NCO/OH 当量比 1:1 进行混合。所用多元醇是 Desmophen<sup>®</sup> A870,它是一种自 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen DE,得到的多丙烯酸酯多元醇,其固体含量为在乙酸丁酯中含 70%,粘度在 23℃为 3500mpa·s,酸值为 7.5mgKOH/g(以所供应的形式为基准计)和 OH 含量为 2.95wt%(以所供应的形式为基准计)。基于树脂固体(多元醇和多异氰酸酯的固体份额之和)计,应用如下量添加剂。

成分	wt%,
	固体/固体
Dabco 33 LV (PU 催化剂, 自 Air products, 10%在乙酸丁酯中)	0.3
BYK 331 (流动控制剂, 自 BYK-Chemie Wesel, DE, 50%在乙酸丁酯中)	0.3
BYK 141 (硅氧烷消泡剂, 自 BYK-Chemie Wesel, DE, 3%在 11:2 烷基苯/异丁醇中)	0.03
Tinuvin 292 (光稳定剂, 自 Ciba Geigy Basel, CH, 50%在二甲苯中)	1.0

[0109] 加入溶剂石脑油 100、乙酸甲氧基丙酯、二甲苯和乙酸正丁酯(1:1:1:1)的混合物,这样得到基料含量为 56wt%,添加剂含量为 2wt%。所得清漆的流平时间(DIN 53 211, 4mm 喷嘴)为 25 秒。该清漆是可以喷涂的配方,VOC(挥发有机化合物)含量为 3.51bs/gal。

[0110] 活化寿命通过测定清漆粘度在 7hr 内的增加进行测试。

[0111] 在 23℃、50%相对湿度下将所得清漆涂布在玻璃板上,在室温和 60℃两种情况下

干燥 30min, 其间测定干燥速度 (DIN 53 150), 然后贮存在室温下 7 天。干燥薄膜厚度为 55 ~ 60  $\mu\text{m}$ 。然后测试 K ö nig 硬度 (DIN 53 157)、在 20° 角下格氏光泽、Haze (DIN 67 530) 以及耐水性和耐溶剂性, 后者采用水、超级汽油、乙酸甲氧基丙酯和二甲苯进行测试 (在 60°C 下固化 30min 之后, 即刻以及 1, 4 和 7 天之后)。

[0112] 下表 3 说明了本发明试验清漆和比较清漆的测试结果。

[0113]

表3: 透明2K PU清漆检测结果 (B1 =<sup>®</sup>Desmodur N 3300, B2 =<sup>®</sup>Desmodur N 3600)

基干多异氰酸酯的清漆 粘度	PIC 1	PIC 2	PIC 4	PIC 5	PIC 8	PIC 9	PIC 11	PIC 12	B1	B2
即刻	24	24	25	25	25	25	24	25	25	25
在 1h 后	24	26	25	25	25	25	25	25	25	25
在 2h 后	25	26	25	26	25	25	25	25	25	25
在 3h 后	26	26	26	26	26	25	25	25	25	26
在 4h 后	26	26	27	26	26	26	26	26	27	27
在 5h 后	27	27	28	28	27	27	27	28	27	27
在 6h 后	28	29	28	28	28	27	28	28	29	28
光泽 (<20°)	91	91	90	91	90	90	91	92	92	92
光雾度	<10	<10	14	10	14	12	<10	<10	<10	<10
干燥 (h)	T1	1.5	1.5	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5
	T2	5.0	4.0	4.0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	8.0
	T3	5.5	5.5	5.0	6.5	6.5	7.0	6.0	8.0	>8
	T4	7.5	7.0	7.5	7.5	8.0	8.0	8.0	>8	>8
摆杆阻尼 (s)	37	39	38	36	58	51	34	31	32	21
在 30 min 后, 在 60°C 下	131	141	127	130	137	134	124	112	124	98
4d RT	167	177	167	166	157	157	151	148	164	141
7d RT	171	181	173	170	161	163	162	152	164	145
耐水性 <sup>1)</sup>	2	2	2	2	2	2	2	2	3	4
在 30 min 后, 在 60°C 下	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4d RT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7d RT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16h 50°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

<sup>1)</sup> 暴露时间: 60 min

<sup>2)</sup> 0=最佳值 (没有任何损失), 5=最劣值 (薄膜溶解)

基于多异氰酸酯的清漆	PIC 1	PIC 2	PIC 4	PIC 5	PIC 8	PIC 9	PIC 11	PIC 12	B1	B2
耐超级 汽油性 <sup>1)2)</sup> 在 30 min 后, 在 60°C 下	4	4	4	4	4	4	4	4	4-5	4-5
4d RT	2	1-2	1-2	2	2	2	1-2	2	2-3	2-3
7d RT	0	0	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0-1
16h 50°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
耐 MPA 性 <sup>1)2)</sup> 在 30 min 后, 在 60°C 下	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
4d RT	2	3	2	2	3	2	3	3	3	4
7d RT	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1
16h 50°C	1	0-1	0	1	1	1	1	1	1	1
耐 二甲苯性 <sup>1)2)</sup> 在 30 min 后, 在 60°C 下	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
4d RT	3	3	2	2	3	2	3	3	3	4
7d RT	1	1	0-1	1	1	1	1	0	1	1
16h 50°C	0-1	0-1	0-1	0	0	0	0-1	0	1	0
硫酸, 2% <sup>1)2)</sup> 浓度	0	0	0	0	0	0	0	0	0-1	0
氢氧化钠溶液, 2% <sup>1)2)</sup> 浓度	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

1) 暴露时间: 5 min

2) 0=最佳值 (没有任何损失), 5=最劣值 (薄膜溶解)

3) d=天

[0114] 本发明的基于多丙烯酸酯改性多异氰酸酯的清漆和基于多异氰酸酯 B) 的比较清漆都具有长的加工寿命, 其间没有显著粘度增加, 并且都生产了具有很低先雾度 (Haze) 值

的高光泽清漆薄膜。试验还说明,本发明的基于PIC 1,2,4和5的涂料,与基于未改性的多异氰酸酯B1的比较清漆相反,显示了较快的干燥性能,较高的硬度和稍微好的耐溶剂性。本发明的基于PIC 8,PIC 9,PIC 11和PIC 12的清漆,在与基于未改性多异氰酸酯B2的比较清漆比较时,也得到相同结果。这些试验结果说明本发明清漆的明显优点,尤其在干燥速度、硬度及早期耐水性和耐溶剂性等重要性能方面,它们尤其在汽车重涂中起重要作用。

[0115] 虽然上文为了举例说明的目的详述了本发明,但是总会理解,这些详述只是为了这个目的,本领域技术人员在不偏离本发明精神和范围的条件下,只要可以受限于本权利要求书,就能够进行多项变更。