



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104583268 B

(45)授权公告日 2017.07.04

(21)申请号 201380041057.X

(22)申请日 2013.08.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104583268 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据

12180163.3 2012.08.10 EP

61/691,857 2012.08.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/066515 2013.08.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/023751 EN 2014.02.13

(73)专利权人 阿克佐 诺贝尔国际涂料股份有
限公司

地址 荷兰阿纳姆

(72)发明人 S·A·尼克松 S·普里查德

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.

C08G 63/127(2006.01)

C08L 67/08(2006.01)

C09D 167/08(2006.01)

C09D 175/06(2006.01)

(56)对比文件

WO 9602585 A1,1996.02.01,说明书第1页
第30行-第2页第10行,第2页第31行,第3页第22-
25行,第5页第4-7行,第6页第10-13行,第7页第
1-3行,第8页第6-7行、第23-24行,第11页实施例
5,第12页实施例6,第13页第25-35行,第15页实
施例10,第16页20行-第18页第3行.

CN 1216927 C,2005.08.31,全文.

US 2004157986 A1,2004.08.12,全文.

US 4382114 A,1983.05.03,全文.

审查员 冯慧

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

聚酯多醇

(57)摘要

本发明提供一种涂料组合物,其具有大于70
重量%的固体含量和/或小于250g/l的挥发性有
机物含量(VOC),且包含新颖聚酯多醇及固化剂,
其中该涂料组合物能够于环境温度下固化,且其
提供具有优良耐久性的涂层。

1. 一种涂料组合物,其具有大于70重量%的固体含量和/或小于250g/l的挥发性有机物含量(VOC),且包含聚酯多醇,所述聚酯多醇自包含以下物质的反应物制备:

(a) 10重量%至40重量%的一种或多种每分子包含3个或更多个羟基的多醇;

(b) 10重量%至40重量%的一种或多种每分子包含2个或更多个酸基团的芳族多羧酸或其相应酯和/或酐,及

(c) 30重量%至75重量%的一种C₆-C₂₀单元脂肪酸或其混合物,其中所述一种C₆-C₂₀单元脂肪酸或其混合物具有小于30cg/g的碘值且遵照ASTM(1996)D4359-90为液体,

其中所述聚酯多醇具有大于60mgKOH/g且小于200mgKOH/g的羟基值(OHV),且每一组分(a)、(b)或(c)的重量%为所述组分的重量占(a)+(b)+(c)的总重量的百分比,

及至少一种异氰酸酯官能基固化剂,且

其中所述涂料组合物能够于环境温度下固化。

2. 如权利要求1的涂料组合物,其中所述聚酯多醇自包含以下物质的反应物制备:

10重量%至40重量%的组分(a),

10重量%至30重量%的组分(b),及

35重量%至75重量%的组分(c),

其中每一组分(a)、(b)或(c)的重量%为所述组分的重量占(a)+(b)+(c)的总重量的百分比。

3. 如权利要求1的涂料组合物,其中所述聚酯多醇自包含以下物质的反应物制备:

17重量%至30重量%的组分(a),

14重量%至25重量%的组分(b),及

46重量%至67重量%的组分(c),

其中每一组分(a)、(b)或(c)的重量%为所述组分的重量占(a)+(b)+(c)的总重量的百分比。

4. 如权利要求1-3中任一项的涂料组合物,其中包含3个或更多个羟基的所述多醇为新戊四醇。

5. 如权利要求1-3中任一项的涂料组合物,其中所述一种C₆-C₂₀单元脂肪酸或其混合物为一种C₆-C₁₄脂肪酸或其混合物。

6. 如权利要求1-3中任一项的涂料组合物,其中所述一种C₆-C₂₀单元脂肪酸或其混合物为一种C₈-C₁₀脂肪酸或其混合物。

7. 如权利要求1-3中任一项的涂料组合物,其中所述一种或多种芳族多羧酸包含一种间苯二甲酸、对苯二甲酸及邻苯二甲酸或其混合物。

8. 如权利要求1-3中任一项的涂料组合物,其中至少50摩尔%的所述一种或多种多羧酸为间苯二甲酸。

9. 如权利要求1-3中任一项的涂料组合物,其中所述聚酯多醇具有1000至5000范围内的数量平均分子量(Mn)。

10. 如权利要求1-3中任一项的涂料组合物,其中所述聚酯多醇具有1500至2500范围内的数量平均分子量(Mn)。

11. 如权利要求1-3中任一项的涂料组合物,其于25℃下具有1至20泊范围内的粘度。

12. 如权利要求1的涂料组合物,其中异氰酸酯基团:羟基的化学计量比在0.5:1至3:1

范围内。

13. 一种基材,其经如权利要求1-12中任一项的涂料组合物涂布。

14. 一种涂布基材的方法,其通过将如权利要求1-12中任一项的涂料组合物施加至基材,并容许涂料组合物在环境温度下固化以在基材上形成涂布层来完成。

15. 如权利要求1-12中任一项的涂料组合物,其呈双包装组合物形式,一个包装包含固化剂且另一包装包含聚酯多醇。

聚酯多醇

[0001] 本申请提供新颖聚酯多醇及包含这些聚酯多醇且具有高固体含量、低VOC的涂料组合物,其快速固化且具有优良耐久性。

[0002] 业内已知聚酯多醇及包含聚酯多醇的涂料组合物。

[0003] 美国专利申请第2004/0186247号公开包含聚酯多醇的涂料组合物,聚酯多醇自至少一种多醇、至少一种环状多羧酸及至少一种单羧酸制备。在此情形下,已教导,多醇必须具有200-400mg KOH/g范围内的羟基值。美国专利申请第2004/0186247号中所公开的所有涂料组合物在环境温度以上(即60℃)下固化,且均具有大于300g/l的高挥发性有机物含量(VOC)。本申请的发明者已发现,与美国专利申请第2004/0186247号中所教导的羟基值为200或更大的涂料组合物相比,包含羟基值小于200 [mg KOH/g] 且自所主张反应物的选择制备的聚酯多醇的组合物惊人地产生具有优异耐久性的涂层。本申请的涂料组合物能够于环境温度下快速固化且具有较美国专利申请第2004/0186247号中例示的组合物低的VOC。

[0004] 美国专利申请2010/0041820阐述风干醇酸基涂料组合物,其包含作为组分之一的自复数种不饱和脂肪酸酯制备的聚酯多醇。在脂肪酸酯上存在不饱和碳链对于美国专利申请2010/0041820的醇酸涂料组合物的氧化交联机制为必要的。然而,本申请的发明者已发现,不饱和的一个缺陷在于其损害涂料组合物的耐久性。本申请的聚酯多醇自一种实质上饱和和/或饱和C₆-C₁₈单元脂肪酸或其混合物、一种作为液体的单元脂肪酸或其混合物制备;因此,已发现包含这些聚酯多醇的涂料组合物具有优异耐久性。

[0005] US 6,251,985公开包含聚酯多醇及聚异氰酸酯组分的水性涂料组合物。US 5,869,566公开包含含活性氢基团的聚合物(尤其含活性氢基团的聚合物可包括聚酯多醇)及聚-异氰酸酯固化剂的涂料组合物。两个美国专利皆阐述可用于制备聚酯多醇的单体/组分的多个实施例。未表明如先前所主张的组分的组合可用于制备用于具有优良耐久性的高固体、低VOC涂料组合物中的聚酯多醇。

[0006] DE 43 28 092 A1公开低固体水基多层涂料体系。涂料体系的基底涂布层源自氨基甲酸酯改性的聚酯和/或氨基甲酸酯改性的醇酸。基底涂布层可任选地包含固化剂,其为嵌段聚异氰酸酯或氨基塑料固化剂。然而,业内已众所周知嵌段聚异氰酸酯或氨基塑料交联剂需要热量来实现固化。因此,DE 43 28 092的实施例的涂料组合物经热固化。DE 4328 092 A1中未表明,如先前所主张的组分的组合可用于制备用于高固体涂料组合物中的聚酯多醇,该涂料组合物能够于环境温度下固化且具有优良耐久性。

[0007] 与DE 43 28 092 A1一样,US 6,166,111A、US 4,040,995、GB1513769及W099/29760还公开需要热量来固化的涂料组合物。在这些文档中未教导或表明如何制备具有高固体/低VOC及优良耐久性的环境温度可固化涂料组合物。

[0008] 本发明涉及包含聚酯多醇及克服与先前技术相关的缺点的新颖聚酯多醇的涂料组合物。本申请的涂料组合物在经催化时于环境温度下快速固化(甚至固化至其可在10℃至30℃范围内的温度下在小于4小时内干燥的程度),具有高固体含量(大于70重量%)且具有低VOC(小于250克溶剂/升组合物g/l),其能够形成良好膜,且具体而言已发现与先前技术的组合物相比具有优良耐久性。

[0009] 本发明的涂料组合物具有大于70重量%的固体含量和/或小于250g/l的挥发性有机物含量,且包含自包含以下的如下反应物制备的聚酯多醇:

[0010] (a) 约10重量%至约40重量%的一种或多种每分子包含3个或更多个羟基的多醇;

[0011] (b) 约10重量%至约40重量%的一种或多种每分子包含2个或更多个酸基团的多羧酸或其相应酯和/或酐,及

[0012] (c) 约30重量%至约75重量%的一种饱和和/或实质上饱和C₆-C₂₀单元脂肪酸或其混合物,其中该一种饱和和/或实质上饱和单元C₆-C₂₀脂肪酸或其混合物为液体,

[0013] 其中聚酯多醇具有大于60mgKOH/g且小于200mgKOH/g的羟基值(OHV),且每一组分(a)、(b)或(c)的重量%为该组分的重量占(a)+(b)+(c)的总重量的百分比,及

[0014] 固化剂,且

[0015] 其中涂料组合物能够于环境温度下固化。

[0016] 优选地,本发明的涂料组合物具有大于70重量%的固体含量和/或小于250g/l的挥发性有机物含量,且包含

[0017] 自包含以下的如下反应物制备的聚酯多醇:(a) 约10重量%至约40重量%的一种或多种每分子包含3个或更多个羟基的多醇;(b) 约10重量%至约30重量%的一种或多种每分子包含2个或更多个酸基团的多羧酸或其相应酯和/或酐;及(c) 约35重量%至约75重量%的一种饱和和/或实质上饱和C₆-C₂₀单元脂肪酸或其混合物,其中该一种饱和和/或实质上饱和单元C₆-C₂₀脂肪酸或其混合物为液体;其中聚酯多醇具有大于60mgKOH/g且小于200mgKOH/g的羟基值(OHV),且每一组分(a)、(b)或(c)的重量%为该组分的重量占(a)+(b)+(c)的总重量的百分比;

[0018] 固化剂,且

[0019] 其中涂料组合物能够于环境温度下固化。

[0020] 能够于环境温度下(或“在环境条件下”)固化的涂料组合物为无需人工加热来实现固化的涂料组合物。因此,本发明的涂料能够在其无额外加热情况下施加时固化以在基材上形成涂层膜。环境温度在业内通常也已知为0℃至30℃范围内的温度。

[0021] 本发明的涂料组合物通常于环境温度下足够快速硬化,以使40-400μm的典型干燥膜厚度在12小时后及甚至8或6小时后施加后根据ASTM D 5895如通过BK干燥追踪记录器量测为干燥的。对于顶部涂层而言,涂层的典型干燥膜厚度介于40-100μm。对于底漆涂层或底漆-顶部涂层而言,涂层的典型干燥膜厚度介于100-500μm。

[0022] 因此,用于制备聚酯多醇的组分(a)、(b)及(c)的量必须经选择以使聚酯多醇具有大于60mg KOH/g且小于200mg KOH/g(此对应于290-920g/当量的羟基等效重量范围)的OHV。优选地,OHV为70mg KOH/g至190mg KOH/g。最优选地,OHV为70mg KOH/g至100mg KOH/g。

[0023] 可根据ASTM方法E222(修订版10)的测试方法A以实验方式测定羟基值。

[0024] 羟基值(OHV)为等效于1克多醇中的羟基含量的氢氧化钾的毫克数。

[0025] 即,羟基数目=56.1×1000/羟基等效重量,其中56.1为氢氧化钾的原子量,1000为1克试样中的毫克数且羟基等效重量为1当量反应性OH基团所需具有的多醇的克数。

[0026] 涂料技术领域熟知,在已知用于制备聚酯多醇的反应物及其量时,可容易地计算聚酯多醇的理论羟基值(OHV)。

[0027] 举例而言,若考虑本申请的实施例1的聚酯配制剂,则此配制剂含有37.40g新戊四醇、30.71g间苯二甲酸及83.70g Edenor V85 (C8-C10饱和脂肪酸的混合物-酸值=359-367)。

[0028] 新戊四醇的分子质量为136.15g/mol且每分子含有4个羟基。因此,配制剂含有0.274 (37.4/136.15) 摩尔新戊四醇,为配制剂贡献1.096 (0.274*4) 当量羟基。

[0029] 间苯二甲酸的分子质量为166g/mol且每分子含有2个酸基团。因此,配制剂贡献0.185摩尔 (30.71/166) 间苯二甲酸,其等于0.37 (0.185*2) 当量羧酸。

[0030] Edenor V85 (使用酸值说明的中点=>363mgKOH/g,经计算酸等效重量为155g,其产生155g/mol的计算摩尔质量) 贡献0.54摩尔 (83.70/155) 脂肪酸,其等于0.54当量羧酸。

[0031] 因此,实施例1的配制剂含有总共1.096当量羟基对0.91 (0.37+0.54) 当量羧酸,因此,配制剂中存在过量羟基,且聚酯可为羟基官能基。

[0032] 聚酯的预期产率为小于聚合期间移除的水 (分子质量为18) 的量 ($18 \times 0.91 = 16.38\text{g}$) 的单体的重量的和 ($37.40\text{g} + 30.71\text{g} + 83.70\text{g} = 151.81\text{g}$)。在此情形下,预期产率为135.4g ($151.81 - 16.38$)。

[0033] 于100%羧酸反应时,未反应羟基的当量数为0.186 ($1.096 - 0.91 = 0.186$)。在此配制剂中,聚酯 (于100%羧酸反应时) 可具有728.1g ($135.43 / 0.186$) 的羟基等效重量。因此,聚合物的羟基值为77.0mg KOH/g ($56100 / 728.1$)。

[0034] 优选地,本发明的涂料组合物包含小于250克溶剂/升组合物 (g/l) 的挥发性有机物含量 (VOC) 和/或以所有涂料组合物的总重量计组合物高于75重量%、优选高于80重量%的固体含量。

[0035] 可根据ASTM方法D2697测定涂料组合物的体积固体含量。

[0036] 可根据EPA联邦方法24测定涂料组合物的挥发性有机物含量 (VOC)。

[0037] 在所有实施方案中,优选地,聚酯多醇的酸值小于约10,优选小于5。

[0038] 本发明的聚酯多醇自包含以下物质的反应物制备:

[0039] 约10重量%至约40重量%的一种或多种每分子包含3个或更多个羟基的多醇 (组分(a)),

[0040] 约10重量%至约40重量%的一种或多种每分子包含2个或更多个酸基团的多羧酸或其相应酯和/或酐 (组分(b)),及

[0041] 约30重量%至约75重量%的一种饱和和/或实质上饱和C₆-C₂₀单元脂肪酸或其混合物,其中该一种饱和和/或实质上饱和单元C₆-C₂₀脂肪酸或其混合物为液体 (组分(c)),

[0042] 其中组分(a)、(b)或(c)的重量%为该组分的重量占(a)+(b)+(c)的总重量的百分比,

[0043] 且其中聚酯多醇具有大于60mgKOH/g且小于200mgKOH/g的羟基值(OHV)。

[0044] 优选地,聚酯多醇自包含以下物质的反应物制备:约10重量%至约40重量%组分(a);约10重量%至约30重量%组分(b);及约35重量%至约75重量%组分(c);其中每一组分(a)、(b)或(c)的重量%为该组分的重量占(a)+(b)+(c)的总重量的百分比。且其中聚酯多醇具有大于60mgKOH/g且小于200mgKOH/g的羟基值(OHV)。

[0045] 本发明的聚酯多醇可自基本上由以下组成的反应物制备:约10重量%至约40重量%的一种或多种每分子包含3个或更多个羟基的多醇 (组分(a))、约10重量%至约30重

量%的一种或多种每分子包含2个或更多个酸基团的多羧酸或其相应酯和/或酐(组分(b))及约35重量%至约75重量%的一种饱和和/或实质上饱和C₆-C₂₀单元脂肪酸或其混合物,其中该一种饱和和/或实质上饱和单元C₆-C₂₀脂肪酸或其混合物为液体(组分(c)),其中组分(a)、(b)或(c)的重量%为该组分的重量占(a)+(b)+(c)的总重量的百分比,且其中聚酯多醇具有大于60mgKOH/g且小于200mgKOH/g的羟基值(OHV)。

组分的重量

[0046] 即:

$$\text{组分的重量}\% = \frac{\text{(a)+(b)+(c)的重量}}{\text{总重量}} \times 100$$

[0047] 对于所有实施方案而言,优选地,组分(a)的重量%在17至30范围内。

[0048] 对于所有实施方案而言,优选地,组分(b)的重量%在14至25范围内。

[0049] 对于所有实施方案而言,优选地,组分(c)的重量%在46至67范围内。

[0050] 或者,对于所有实施方案而言,组分(a)的重量%在20至40范围内;组分(b)的重量%在20至40范围内;且组分(c)的重量%在30至60范围内。

[0051] 在一个实施方案中,一种或多种包含3个或更多个羟基的多醇可为一种或多种具有2至14个碳原子的脂族多醇。包含3个或更多个羟基的多醇的实例包括甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、新戊四醇、三新戊四醇、二新戊四醇、三羟甲基丙烷、丙氧基化新戊四醇、乙氧基化新戊四醇、乙氧基化三羟甲基丙烷、木糖醇、山梨醇、葡萄糖、果糖及蔗糖。

[0052] 在尤其适宜的实施方案中,一种或多种包含3个或更多个羟基的多醇包含新戊四醇、三羟甲基丙烷及甘油,最优选为新戊四醇。

[0053] 一种或多种包含3个或更多个羟基的多醇可自(例如)相应环氧官能基化合物原位制备。

[0054] 一种或多种每分子包含2个或更多个酸基团的多羧酸包括环状多羧酸及其酯或酐及非环状多羧酸及其酯或酐。

[0055] 环状多羧酸的实例包括芳族多羧酸及环脂族多羧酸。

[0056] 芳族多羧酸的实例包括间苯二甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸酐及苯偏三酸酐。

[0057] 环脂族多羧酸的实例包括1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、四氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸及甲基六氢邻苯二甲酸及其酯或酐(例如四氢邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐及甲基六氢邻苯二甲酸酐)。

[0058] 非环状多羧酸的实例包括丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛烯基琥珀酸、十二烯基琥珀酸、壬二酸、癸二酸及其酯或酐,例如丙二酸的二甲基酯及二乙基酯、琥珀酸酐、辛烯基琥珀酸酐及十二烯基琥珀酸酐。

[0059] 在优选实施方案中,一种或多种每分子包含2个或更多个酸基团的多羧酸包含芳族二羧酸或其相应酯/酐。芳族二羧酸的实例包括间苯二甲酸、对苯二甲酸及邻苯二甲酸。

[0060] 在尤其适宜的实施方案中,至少50摩尔%的一种或多种每分子包含2个或更多个酸基团的多羧酸为间苯二甲酸和/或其相应酯。

[0061] 聚酯多醇自一种饱和和/或实质上饱和C₆-C₂₀单元脂肪酸或其混合物制备,其中该

一种饱和和/或实质上饱和单元C₆-C₂₀脂肪酸或其混合物为液体。

[0062] 化合物的饱和程度可由碘值定义。实质上饱和意指脂肪酸具有小于30cg/g的碘值。碘值为如根据ASTM方法D5768-02 (2010) 量测的由1克脂肪酸或脂肪酸混合物吸收的碘的量(以厘克表示)(由于存在不饱和键)。

[0063] 优选地,一种饱和和/或实质上饱和C₆-C₂₀脂肪酸或其混合物具有小于50cg/g、更优选小于20cg/g且最优选小于10cg/g的碘值。

[0064] 液体意指遵照ASTM (1996) D4359-90 (即测定材料为液体或固体的标准测试方法) 定义的液体材料。在此测试方法中,将测试下的材料固持于38℃下的紧密封闭罐中。去除盖并将罐倒置。观察罐的材料的流动以测定其为固体或液体。将在3分钟内流动总共50mm或更小的材料视为固体。否则将其视为液体。在一个实施方案中,一种饱和和/或实质上饱和C₆-C₁₈脂肪酸或其混合物为一种C₆-C₁₀饱和和/或实质上饱和脂肪酸或其混合物。优选地,一种饱和和/或实质上饱和C₆-C₁₈脂肪酸或其混合物为一种C₈-C₁₀饱和和/或实质上饱和脂肪酸或其混合物。

[0065] 根据ASTM (1996) D4359-90,较短链饱和和/或实质上饱和单元脂肪酸(例如C₆、C₇、C₈、C₉、C₁₀、C₁₁饱和和/或实质上饱和单元脂肪酸)为液体。随着单元脂肪酸中的碳链长度增加,脂肪酸的粘度增加直至其不再为液体但为蜡状固体为止。举例而言,在本发明上下文中,将纯硬脂酸(C₁₈)视为蜡状固体;因此,使用纯硬脂酸制备聚酯多醇在本发明范畴外。

[0066] 然而,可使用较短链(例如C₆-C₁₁)及较长链(例如C₁₂-C₂₀)饱和和/或实质上饱和单元脂肪酸的混合物,前提为根据ASTM方法D5768-02 (2010),脂肪酸的混合物为液体。

[0067] 在优选实施方案中,一种饱和和/或实质上饱和C₆-C₂₀脂肪酸或其混合物为:一种C₆-C₁₈饱和和/或实质上饱和脂肪酸或其混合物、或一种C₆-C₁₄饱和和/或实质上饱和脂肪酸或其混合物、或一种C₆-C₁₀饱和和/或实质上饱和脂肪酸或其混合物,或最优选地,一种C₈-C₁₀饱和和/或实质上饱和脂肪酸或其混合物,前提为根据ASTM方法D5768-02 (2010),一种饱和和/或实质上饱和脂肪酸或其混合物为液体。

[0068] C₆-C₁₀饱和脂肪酸的混合物可以液体形式购得,例如自Emery Oleochemicals购得的Edenor V85。

[0069] 任选地,涂料组合物包含一种或多种每分子包含小于3个羟基(例如每分子2个羟基(二醇))或1个羟基(单醇))的多醇。这些多醇可为直链和/或具支链、脂族和/或芳族。二醇的实例包括脂族C₁-C₁₀脂族二醇,例如:1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、3-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、二羟甲基丙酸、1,4-环己烷二甲醇及新戊二醇。

[0070] 聚酯多醇优选具有1000至5000、优选1500至2500范围内的数量平均分子量(Mn)。

[0071] 可根据ASTM方法D5296-11使用凝胶渗透层析量测数量平均分子量数。

[0072] 聚酯多醇自一种或多种多醇、一种多羧酸混合物或其混合物及一种饱和和/或实质上饱和单元脂肪酸或其混合物通过标准缩合方法制备。在一种方法中,将脂肪酸装入配备有迪安及斯塔克装置(Dean and Stark apparatus)、塔顶搅拌器及热电偶的反应容器;将多羧酸、多醇及任选地催化剂分散于液体脂肪酸中。任选地,添加抗氧化剂(例如三苯基膦)以减少产物褪色。将反应温度缓慢升至240℃的最大温度,同时将反应混合物保持于惰性气氛下。自反应混合物蒸馏水以促进酯化反应。将反应混合物处理至<5mg KOH/g的酸值,可添加二甲苯或其他共沸溶剂以有利于去除水以达成靶酸值。随后将聚酯冷却至室温

且(若需要)可任选地用溶剂稀释。

[0073] 于室温(25℃)下,未稀释的本发明聚酯多醇的粘度优选为10-200泊。有利地,本发明的聚酯多醇可容易地调配成于室温(25℃)下最大粘度为约15泊的涂料组合物,其可用于调配体积固体含量>70重量%且更优选>75重量%、>80重量%或>85重量%的涂层。

[0074] 有利地,本发明的聚酯多醇可容易地调配成于室温(25℃)下最大粘度为20泊且体积固体含量>70重量%且更优选>75重量%、>80重量%且最优选>85重量%的涂料组合物。

[0075] 本申请的粘度可测定为利用锥体及板型粘度计测量测的高剪切粘度。高剪切粘度可(例如)使用高剪切粘度计根据ASTM D 4287 00以10,000-12,000s⁻¹的剪切速率量测。

[0076] 6泊或更小的混合粘度(于25℃下)对于不通风喷射施加为可接受的,而大于6泊至20泊的混合粘度(于25℃下)对刷或辊施加为可接受的。因此,涂料组合物的粘度适宜,以使其可通过习用方式(例如通过喷枪、刷或辊,喷射优选)施加至基材。

[0077] 如本文中已经提及,涂料组合物包含聚酯多醇及固化剂。固化剂可为一种或多种固化剂。在聚酯多醇与固化剂混合在一起且随后施加至基材时,固化剂与聚酯多醇反应以在基材上形成固化涂布层。

[0078] 能够与聚酯多醇上的羟基反应以形成固化涂布层的固化剂必须包含至少一个羟基反应性基团。优选羟基反应性基团的实例为异氰酸酯基团及酞基团。因此,用于固化本发明的聚酯多醇的优选固化剂的实例为聚异氰酸酯固化剂及聚酞固化剂。

[0079] 优选聚酞固化剂为含有酞官能基的聚合物。

[0080] 优选地,固化剂为一种或多种异氰酸酯官能基物质/固化剂。

[0081] 可用作异氰酸酯官能基固化剂的异氰酸酯化合物的实例包括脂族、脂环族及芳族聚异氰酸酯。举例而言,三亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、 α,α' -二丙基醚二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯(例如DDI 1410,购自Henkel)、1,3-亚环戊基二异氰酸酯、1,2-亚环己基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、4-甲基-1,3-亚环己基二异氰酸酯、4,4'-二亚环己基二异氰酸酯甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二亚环己基二异氰酸酯甲烷、降苡烷二异氰酸酯、间-及对-亚苯基二异氰酸酯、1,3-及1,4-双(异氰酸酯甲基)苯、1,5-二甲基-2,4-双(异氰酸酯甲基)苯、1,3,5-三异氰酸酯苯、2,4-及2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4,6-甲苯三异氰酸酯、 $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -四甲基邻-、间-及对-亚二甲苯基二异氰酸酯、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯甲烷、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4-异氰酸基甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯及上述聚异氰酸酯的混合物。

[0082] 其他异氰酸酯化合物为聚异氰酸酯(例如缩二脲)、异氰尿酸酯、脲基甲酸酯、缩脲二酮及其混合物的加合物。这些加合物的实例为2分子六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯与二醇(例如乙二醇)的加合物、3分子六亚甲基二异氰酸酯与1分子水的加合物、1分子三羟甲基丙烷与3分子异佛尔酮二异氰酸酯的加合物、1分子新戊四醇与4分子甲苯二异氰酸酯的加合物、六亚甲基二异氰酸酯的异氰尿酸酯(可自Bayer以商标名Desmodur(注册商标N3390)购得)、缩脲二酮与六亚甲基二异氰酸酯的异氰尿酸酯的混合物(可自Bayer以商标名Desmodur(注册商标N3400)购得)、六亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯(可自Bayer

以商标名Desmodur (注册商标LS 2101) 购得) 及异佛尔酮二异氰酸酯的异氰尿酸酯(可自Huls以商标名Vestanat T1890购得)。此外, 异氰酸酯官能基单体(例如异氰酸 α, α' -二甲基-间-异丙烯基苄基酯)的(共)聚合物适于使用。

[0083] 涂料组合物中的聚酯多醇及固化剂的量应使得固化剂的羟基反应性基团(例如异氰酸酯基团)对聚酯多醇的羟基的化学计量比在0.5:1至2.5:1、优选0.7:1至2:1、最优选0.9:1至1.1:1范围内。

[0084] 任选地, 本发明的涂料组合物中可存在其他化合物。这些化合物可为粘合剂和/或包含反应性基团的反应性稀释剂, 这些反应性基团可与上述聚酯低聚物及聚异氰酸酯交联。实例包括羟基官能基粘合剂, 例如, 聚酯多醇、聚醚多醇、聚丙烯酸酯多醇、聚酯聚丙烯酸酯杂合多醇、聚氨基甲酸酯多醇、聚酯氨基甲酸酯多醇、聚脲多醇、乙酰丁酸纤维素、羟基官能基环氧树脂、醇酸及树枝状多醇, 例如W0 93/17060中所述。也可存在羟基官能基低聚物及单体, 例如蓖麻油、三羟甲基丙烷。最终, 可存在酮树脂、天冬胺酸酯及潜在或非潜在氨基官能基化合物(例如咪唑啉、酮亚胺、醛亚胺、仲胺及聚胺)。这些及其他化合物已为本领域熟练技术人员所知且尤其于US 5,214,086中提及。优选地, 可向本发明的涂料组合物中添加聚丙烯酸酯多醇、聚酯多醇、咪唑啉(例如Incozol 2, LV, EH 4(注册商标LV, 购自Industrial Copolymers有限公司)及Zoldine RD20(购自Angus Chemical公司))、酮亚胺(例如异佛尔酮二胺及甲基异丁基酮的酮亚胺, 以Desmophen VP LS 2965购自Bayer)、醛亚胺(例如异佛尔酮二胺及异丁醛的醛亚胺, 以Desmophen VP LS 2142购自Bayer)、购自Bayer的天冬胺酸酯Desmophen VP LS 2973及其混合物。

[0085] 本发明的涂料组合物为溶剂型组合物。优选地, 涂料组合物包含一种或多种有机溶剂; 更优选地, 涂料组合物为不含或仅包含以总涂料组合物计至多20重量%有机溶剂的高固体组合物。适宜溶剂的实例包括脂族及芳族烃, 例如Solvesso (注册商标)、甲苯、及二甲苯、醇(例如丁醇及丙二醇单甲基醚)、酯(例如乙酸丁基酯、乙酸乙酯、乙酸甲氧基丙基酯及丙酸乙氧基乙基酯)、酮(例如丙酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮及甲基乙基酮)或任何这些物质的混合物。

[0086] 任选地, 本发明的固化剂为统包含催化剂。本领域熟练技术人员已知加速羟基反应性基团(例如异氰酸酯基团)及羟基固化的催化剂。催化剂的实例包括锡(IV)催化剂(例如二月桂酸二甲基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及油酸锡)、胍、经取代胍催化剂(例如四甲基胍)、油酸锌、油酸铅、螯合铝、二甲基二氯化锡、三乙胺、三乙二胺、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯及1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯及其混合物。

[0087] 优选催化剂为锡(IV)催化剂或胍催化剂。

[0088] 在将催化剂纳入固化剂体系中时, 涂料组合物能够在低于环境温度下固化。举例而言, 本发明的涂料组合物可在低于10℃及低至5℃或更低的温度下固化(即组合物甚至可在亚环境温度中固化)。

[0089] 在一个实施方案中, 催化剂以占涂料配制剂中的羟基的总摩尔数0摩尔%至10摩尔%、优选0.001摩尔%至5摩尔%的量、更优选以0.01摩尔%至3摩尔%的量使用。

[0090] 本发明涂料组合物可含有一种或多种其他成份。其可含有一种或多种颜料, 例如二氧化钛(白色颜料)、彩色颜料(例如黄色或红色铁氧化物)或酞菁颜料和/或一种或多种强化颜料(例如云母铁氧化物或结晶二氧化硅)和/或一种或多种抗腐蚀颜料(例如金属锌、

磷酸锌、硅灰石或铬酸盐、钼酸盐或膦酸盐)和/或填充颜料(例如重晶石、滑石粉或碳酸钙)。

[0091] 本发明的涂料组合物的颜料体积浓度优选在10%至30%范围内。

[0092] 组合物可含有增稠剂,例如微粒二氧化硅、膨润土黏土、氢化蓖麻油或聚酰胺蜡。组合物也可含有增塑剂、颜料分散剂、稳定剂、流动助剂、除气剂、消泡剂、受阻胺光稳定剂、UV吸收剂或稀释溶剂。

[0093] 本文阐述涂料组合物用于涂布基材的用途。本发明涉及经涂料组合物涂布的基材。基材可为(例如)金属、塑料、木头、玻璃、陶瓷或另一涂布层。优选地,基材为另一涂布层或钢。另一涂布层可包括本发明的涂料组合物或其可为不同涂料组合物(例如底漆涂布层或中间涂布层)。

[0094] 可将本发明的涂料组合物以一个或多个涂布层形式施加至基材。一个或多个自本发明的涂料组合物形成的涂布层的总干燥膜厚度可介于40-500 μm 。

[0095] 本发明的涂料组合物展现作为具有高耐久性的顶部涂层的特定用途。术语“顶部涂层”应理解为其常见意义,即其为施加至基材的涂料体系的最终涂布层,即,在其顶部上不施加其他涂布层。

[0096] 聚酯多醇及固化剂为分开包装且在欲将涂料施加至基材之前立刻混合,从而容许在环境温度下固化涂料组合物(通过固化剂与聚酯多醇的反应)。

[0097] 因此,本发明的涂料组合物的组分优选为包装在一起成为所谓的双包装组合物。因此,本发明的一个实施方案涉及一种双包装组合物。一个包装包含一种或多种固化剂(例如包含羟基反应性基团的固化剂),且另一包装包含聚酯多醇。

[0098] 如本文中先前提及,本发明的涂料组合物的一优势在于其能够于环境温度下(例如0 $^{\circ}\text{C}$ 至30 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度,例如约10 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下)固化,且因此适于应用至热固化不实际的大结构。或者,本发明的涂料组合物可于高温(例如30 $^{\circ}\text{C}$ 或50 $^{\circ}\text{C}$ 至80 $^{\circ}\text{C}$ 高达100 $^{\circ}\text{C}$ 或130 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度)下固化以加速固化,但此并非必需且应用至大结构并不实际。

[0099] 本发明还涉及经如上文所定义的涂料组合物涂布的基材及涂料组合物用于涂布基材的用途。

[0100] 本发明的另一实施方案为一种通过将如本文中定义的涂料组合物施加至基材,及容许涂料组合物于环境温度下固化以在基材上形成涂布层来涂布基材的方法。

[0101] 参照以下实施例阐明本发明。这些实施例意欲阐释本发明,但不应理解为以任何方式限制本发明的范畴。

实施例

[0102] 实施例中所用的测试方法

[0103] 通过将已知重量(0.3g)聚合物溶液置于预称重的铝盘中并于105 $^{\circ}\text{C}$ 下将试样在炉中加热30分钟并重新称重该盘来测定非挥发性含量(NVC/固体含量%)。可自加热前及加热后试样(ASTM方法D2697)之间的重量差计算非挥发性含量。

[0104] 使用高剪切粘度计根据ASTM D 428700以10,000-12,000 s^{-1} 的剪切速率量测粘度。

[0105] 根据EPA联邦方法24测定涂料组合物的挥发性有机物含量(VOC)。

[0106] 通过BK干燥追踪记录器(ASTM D 5895)量测涂层干燥的时间。

[0107] 实施例1-4:本发明的聚酯多醇的制备

[0108] 表1-用于制备实施例1-4的聚酯多醇的每一试剂的量(克)

	聚酯多醇			
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
[0109] 新戊四醇	37.40	39.55	43.29	44.88
间苯二甲酸	30.71	34.43	34.14	36.52
Edenor V85	83.70	77.78	73.79	69.75
二丁基氧化锡	0.15	0.15	0.15	0.15

[0110] 实施例1-4的聚酯多醇自如表1中所列举的多醇、多羧酸、脂肪酸及二丁基氧化锡根据以下程序制备。

[0111] 对于每一实施例而言,将Edenor V85装入配备有迪安及斯塔克装置、塔顶搅拌器、氮源及热电偶的反应容器。将多羧酸、多醇及催化剂分散于液体脂肪酸中。将反应温度缓慢升至240℃的最大温度,同时将反应混合物保持于惰性氮气氛下。自反应混合物蒸馏水以促进酯化反应。将反应混合物处理至<5mgKOH/g的酸值。(可添加共沸溶剂以有助于在反应的稍后阶段中去除水)。将聚酯冷却至50℃并在二甲苯中稀释至标称80%w/w固体。。

[0112] 每一聚酯多醇皆为具有表2中所提供的量测粘度、量测NVC及理论OHV的液体。

[0113] 表2

	聚酯多醇			
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
[0114] 非挥发性含量(NVC) (重量%)	81.8	79.7	80.4	80.2
粘度(泊)	9.4	17.1	24.1	14.5
理论 OHV (于 100%固体下)	77.0	102.3	160.1	192.0

[0115] 实施例5-8-简单涂料及固化涂层的制备

[0116] 表3

	涂料			
	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
聚酯多醇	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
聚酯多醇溶液重量(g)	95.31	91.92	79.42	74.49
[0117] 二氧化钛重量(g)	41.00	41.00	41.00	41.00
二甲苯重量(g)	7.62	6.34	9.42	10.03
以重量计的涂料基质: Desmodur N3300 的混合比*	3.70	2.85	1.82	1.51

[0118] *OH:NCO的化学计量比为1:1

[0119] 使用聚酯多醇溶液、二氧化钛及二甲苯以表3中所列举的量根据以下程序制备实施例5-8的涂料。

[0120] 对于每一涂料而言,将二氧化钛缓慢添加至搅拌聚酯聚合物溶液中并在高剪切下分散直至颜料的粒径小于20 μm (如通过Hegman计量测)为止。添加二甲苯以稀释涂料。

[0121] 为制备固化涂层,将实施例5-8的涂料与Desmodur N3300(六亚甲基二-异氰酸酯三聚体固化剂,购自Bayer)混合。量测混合涂料的粘度(「混合粘度」)。通过BK干燥追踪记录器(ASTM D 5895)量测涂层的干燥时间。这些量测值与每一涂料组合物的计算VOC及体积固体一起提供于表4中。

[0122] 表4

	涂料			
	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
[0123] 混合粘度 (泊, 于 25℃下)	6.9	4.6	10.5	6.5
VOC (g/l)	208	194	199	197
固体含量(重量%)	75.7	77.4	76.8	77.1
干燥时间 (小时, 于 25℃下)	4	6	2	3

[0124] 对比例9:使用非液体脂肪酸的比较聚酯多醇的制备

[0125] 表5-对比例9的聚酯多醇的配制剂

[0126]

	重量 (g)
新戊四醇	106.0
间苯二甲酸	57.5
硬脂酸	336.5
二丁基氧化锡	0.5

[0127] 将硬脂酸(蜡状固体)装入配备有迪安及斯塔克装置、塔顶搅拌器、氮源及热电偶的反应容器并升温以使其熔融;将多羧酸、多醇及催化剂分散于液体脂肪酸中。将反应温度缓慢升至240℃的最大温度,同时将反应混合物保持于惰性氮气氛下。自反应混合物蒸馏水以促进酯化反应。将反应混合物处理至<5mgKOH/g的酸值。(可添加共沸溶剂以有助于在反应的稍后阶段中去除水)。将聚酯冷却至50℃并在二甲苯中稀释至标称77%w/w固体。

[0128] 产物为具有150mg KOH/g的理论羟基值(于100%固体下)的蜡状固体。

[0129] 不可将聚酯多醇调配成于室温(25℃)下粘度<10泊且固体含量大于70重量%的涂料组合物。

[0130] 对比例10:羟基值为220mgKOH/g的聚酯多醇的制备

[0131] 表6-对比例10的聚酯多醇的配制剂

[0132]

	重量 (g)
新戊四醇	228.0
间苯二甲酸	124.5

Edenor V85	407.4
二丁基氧化锡	0.5

[0133] 将Edenor V85装入配备有迪安及斯塔克装置、塔顶搅拌器、氮源及热电偶的反应容器。将多羧酸、多醇及催化剂分散于液体脂肪酸中。将反应温度缓慢升至240℃的最大温度,同时将反应混合物保持于惰性氮气氛下。自反应混合物蒸馏水以促进酯化反应。(可添加共沸溶剂以有助于在反应的稍后阶段中去除水)。将反应混合物处理至<5mgKOH/g的酸值。将聚酯冷却至50℃。

[0134] 产物为具有110泊的无溶剂粘度及210的理论羟基值(于100%固体下)的液体。

[0135] 对比例11-使用实施例10的聚合物的简单涂料及固化涂层的制备

[0136] 表7-对比例11的涂料的配制剂

[0137]

组分	重量(g)
实施例10聚合物	83.2
二氧化钛	102.0
二甲苯	18.7

[0138] 将二氧化钛缓慢添加至搅拌聚酯聚合物溶液中并在高剪切下分散直至颜料的粒径小于20μm(如通过Hegman计量测)为止。添加二甲苯以稀释回涂料。

[0139] 将50重量分数上述涂料与15.1份Desmodur N3300(六亚甲基二-异氰酸酯三聚体固化剂,购自Bayer)混合。混合涂料具有14.74泊的混合粘度与112g/l的量测VOC于25℃下且具有30分钟的硬化干燥时间。

[0140] 耐久性测试-对UV风化的抗性

[0141] 根据ASTM D4587测定实施例5至8及11中制备的涂层关于对UV风化的抗性的耐久性。

[0142] 通过随暴露时间变化的光泽变化评定性能。将测试3000小时后保留50%其起始光泽的涂层视为具有良好耐久性。测试结果示于图1中。

[0143] 图1证实涂层的耐久性与聚酯多醇的OHV有关。在与包含OHV大于200的聚酯多醇的比较涂层比较时,包含本发明(实施例5至8)的聚酯多醇的涂层具有优良耐久性且还显示具有优异耐久性。

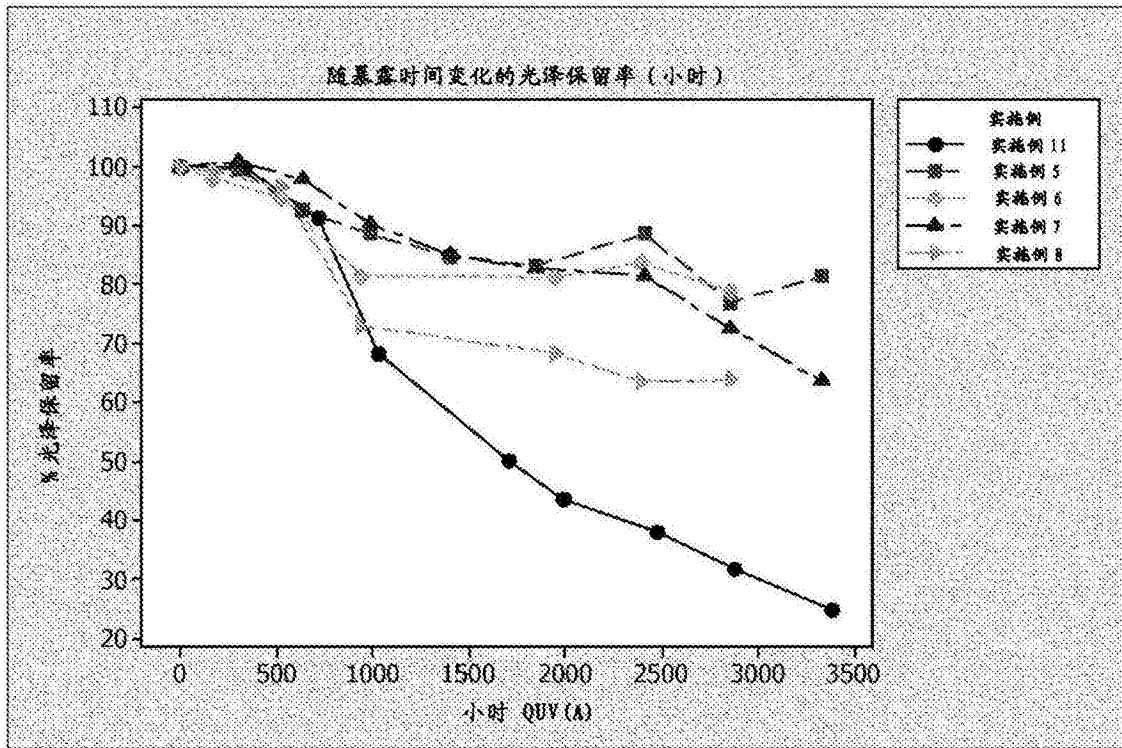


图1