



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106977890 B

(45)授权公告日 2019.07.12

(21)申请号 201610033536.2

(22)申请日 2016.01.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106977890 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(73)专利权人 广东华润涂料有限公司

地址 528303 广东省佛山市顺德高新技术
开发区科技产业园

(72)发明人 陈晓锐 甘延长 谭永志 赵熙
段刚

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51)Int.Cl.

C08L 67/06(2006.01)

C08G 63/91(2006.01)

C08G 63/52(2006.01)

C08G 63/676(2006.01)

C08F 283/01(2006.01)

C08F 222/20(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

C09D 167/00(2006.01)

C09D 167/06(2006.01)

C09D 7/65(2018.01)

(56)对比文件

JP 特开平11-197502 A,1999.07.27,

JP 特开平11-197502 A,1999.07.27,

CN 1659209 A,2005.08.24,

CN 101061192 A,2007.10.24,

WO 2014/191573 A1,2014.12.04,

US 2008/0135060 A1,2008.06.12,

CN 103055465 A,2013.04.24,

审查员 姜方志

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

适用于可UV固化涂料组合物的具有除甲醛
功能的不饱和聚酯

(57)摘要

本发明涉及一种适用于可UV固化涂料组合物的具有除甲醛功能的不饱和聚酯,一种包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物及其制备方法。具体地,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯含有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架和化学键合到所述分子骨架上的乙酰乙酰基官能团,其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,至少2wt%的所述烯属不饱和基团,并且其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总量,至少20wt%的乙酰乙酰基官能团。上述可固化树脂组合物可用于配制涂料组合物。

1. 一种可固化树脂组合物,其包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯含有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架和化学键合到所述分子骨架上的乙酰乙酰基官能团,其中所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯树脂是通过如下得到的:

(i) 使羧酸组分与醇组分进行酯化反应,其中所述羧酸组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元不饱和羧酸,并且所述醇组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元醇,并且所述羧酸组分或所述醇组分还额外地包含一种或多种三元或更多元的羧酸或醇,从而形成羟值为350mg KOH/g或更高并且具有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架的不饱和聚酯,其中,所述醇与所述羧酸的摩尔当量比为1.5:1或更高;并且

(ii) 使所述不饱和聚酯与乙酰乙酸烷基酯进行酯交换反应,从而形成乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,其中,所述不饱和聚酯中羟基基团与所述乙酰乙酸烷基酯中的酯基基团的摩尔当量比在1.01:1至1.2:1的范围内,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯具有在5至80mg KOH/g范围内的羟值;

其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,3wt%至6wt%的所述烯属不饱和基团;

其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总量,至少20wt%的乙酰乙酰基官能团。

2. 如权利要求1所述的可固化树脂组合物,其中,所述羧酸组分还包含一种或多种二元或更多元饱和羧酸。

3. 如权利要求2所述的可固化树脂组合物,其中,所述羧酸组分包含,相对于所述羧酸组分的总摩尔量,10-100mol%的不饱和羧酸。

4. 如权利要求1所述的可固化树脂组合物,其中,所述羧酸组分包含,相对于所述羧酸组分的总摩尔量,0.1-50mol%的三元或更多元羧酸。

5. 如权利要求1所述的可固化树脂组合物,其中,所述醇组分包含,相对于所述醇组分的总摩尔量,0.1-50mol%的三元或更多元醇。

6. 如权利要求1所述的可固化树脂组合物,其中,所述乙酰乙酸烷基酯选自乙酰乙酸C₁-C₈烷基酯。

7. 如权利要求1所述的可固化树脂组合物,其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯具有1000g/mol或更高的数均分子量。

8. 一种预混物,其包含权利要求1-7中任意一项所述的可固化树脂组合物;和一种或多种具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂。

9. 如权利要求8所述的预混物,其中,所述具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂选自由乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化三(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及其组合组成的组。

10. 一种涂料组合物,其包含,相对于所述涂料组合物的总重,

(i) 1至20重量份的权利要求1至7中任意一项所述的可固化树脂组合物;

(ii) 20至98.99重量份的一种或多种不同于组分(i)的具有烯属不饱和基团的树脂;

(iii) 0.01至5重量份的一种或多种引发剂;

(iv) 0至5重量份的可选的一种或多种具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂;和

(v) 0至70重量份的可选的附加添加剂。

11. 如权利要求10所述的涂料组合物,其是可UV固化的。

12. 由权利要求10或11所述的涂料组合物形成的固化涂层,其具有甲醛清除能力。

13. 一种涂料组合物,其包含:相对于所述涂料组合物的总重,

1-20重量份的权利要求1至7中任意一项所述的可固化树脂组合物作为甲醛清除添加剂;和

80-99重量份的成膜树脂组合物和多异氰酸酯固化剂的混合物,所述成膜树脂组合物包含含活泼氢聚合物、填料和任选的附加添加剂。

适用于可UV固化涂料组合物的具有除甲醛功能的不饱和聚酯

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物及其制备方法。本发明还涉及一种含有上述可固化树脂组合物的预混物和涂料组合物。

背景技术

[0002] 近年来,随着人们越来越关注身体健康以及环境问题,要求在室内外使用的产品不仅能够提供产品功能、带来便利,而且具有更低的毒性和更好的环境友好性能。可UV固化的涂料组合物已广泛用于木质产品的表层装饰。然而,由于有机化合物的降解,这种涂料组合物本身不可避免地包含少量甲醛,而且由此形成的涂层也必然会向空气中释放甲醛。因此,人们期望减少上述涂料组合物中的甲醛含量。

[0003] 业已开发了多种用于除去游离甲醛的技术。具体而言,现有技术中已经公开了具有活性亚甲基的小分子化合物和高分子聚合物,这些试剂可以作为甲醛清除剂与制品中的游离甲醛发生反应。然而,这些产品在涂料组合物中,特别是可UV固化涂料组合物中的应用有限。

[0004] 因此,现有技术仍需要适用于可UV固化涂料组合物的具有除甲醛功能的组分。

发明内容

[0005] 本发明一方面提供了一种可固化树脂组合物,其包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯含有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架和化学键合到所述分子骨架上的乙酰乙酰基官能团,其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,至少2wt%的所述烯属不饱和基团,并且其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总量,至少20wt%的乙酰乙酰基官能团。在本发明的优选实施方式中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯具有在5至80mg KOH/g范围内的羟值。

[0006] 在本发明的优选实施方式中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯树脂是通过如下得到的:(i)使羧酸组分与醇组分进行酯化反应,其中所述羧酸组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元不饱和羧酸,并且所述醇组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元醇,并且所述羧酸组分或所述醇组分还额外地包含一种或多种三元或更多元的羧酸或醇,从而形成羟值为350mg KOH/g或更高并且具有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架的不饱和聚酯,其中,所述醇与所述羧酸的摩尔当量比为1.5:1或更高;并且(ii)使所述不饱和聚酯与乙酰乙酸烷基酯进行酯交换反应,从而形成所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯。

[0007] 本发明还要另一方面提供了一种预混物,其包含本文所公开的包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物;和一种或多种具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂。

[0008] 本发明还要另一方面提供了一种涂料组合物,其包含本文所公开的包含乙酰乙酰

基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物、与本发明的可固化树脂组合物不同的具有烯属不饱和基团的树脂、引发剂、可选的具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂和可选的附加添加剂。

[0009] 在根据本发明的可固化树脂组合物中,乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯不仅包含含有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架,还包含化学键合到所述分子骨架上的乙酰乙酰基官能团。因此,这种乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯可以作为添加剂用于清除涂料组合物中的游离甲醛,还可以与涂料组合物中的其他可聚合组分发生聚合,而得到的涂层性能未受影响。

[0010] 本发明人惊讶地发现,这种乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯具有特定的支化的分子骨架,使得更多的乙酰乙酰基基团以端基或悬挂基团的形式连接到该骨架上,从而其可以更有利地消除或减少体系中存在的游离甲醛。

[0011] 本发明人还惊讶地发现,这种乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,当作为树脂组分被添加到可UV或可热固化涂料组合物中时,不仅可以与涂料组合物中的其他可聚合组分发生聚合,而且由此形成的固化涂层仍然具有甲醛清除能力,这是出乎预料的。

[0012] 本发明的一个或多个实施方案的细节在以下的说明书中阐明。根据说明书和权利要求,本发明其它特征、目的和优点将变得清楚。

具体实施方式

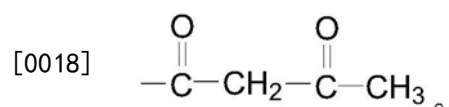
[0013] 在本文中使用时,“一种(a,an)”、“这种(the)”、“至少一种”和“一种或多种”可互换使用。因此,例如包含“一种”添加剂的涂料组合物可以被解释为表示涂料组合物包含“一种或多种”添加剂。

[0014] 在组合物被描述为包括或包含特定组分的情况下,预计该组合物中并不排除本发明未涉及的可选组分,并且预计该组合物可由所涉及的组分构成或组成,或者在方法被描述为包括或包含特定工艺步骤的情况下,预计该方法中并不排除本发明未涉及的可选工艺步骤,并且预计该方法可由所涉及的工艺步骤构成或组成。

[0015] 为了简便,本文仅明确地公开了一些数值范围。然而,任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围;以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围,同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外,尽管未明确记载,但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而,每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0016] 当针对乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯使用时,术语“支化的分子骨架”是指这样的分子骨架,其具有一个或多个从主分子链突出的分枝,该分枝还可以具有一个或多个子分枝。

[0017] 当针对乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯使用时,术语“乙酰乙酰基”是指具有如下结构的乙酰乙酰基官能团:



[0019] 术语“烯属不饱和基团”在本文中是指,具有顺式-或反式-构型的反应性碳-碳双键不饱和基团,但不包括芳族不饱和基团、碳-碳三键、碳-杂原子不饱和基团。

[0020] 表达“固化涂层…具有甲醛清除能力”在本文中被理解为,所述固化涂层,当采用加热固化时,能够清除70ppm或更多的游离甲醛每克固化涂层;当采用UV固化时,能够清除80ppm或更多的游离甲醛每克固化涂层。

[0021] 当出现在本说明书和权利要求中时,术语“包含”和“包括”及其变体不具有限制性含义。

[0022] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本发明实施方案。然而,在相同或其他情况下,其他实施方案也可能是优选的。另外,一个或多个优选的实施方案的叙述不意味着其他实施方案是不可用的,并且不旨在将其他实施方案排除在本发明范围外。

[0023] 包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物

[0024] 根据本发明的第一方面,本发明提供了一种可固化树脂组合物,其包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯含有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架和化学键合到所述分子骨架上的乙酰乙酰基官能团,其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,至少2wt%的所述烯属不饱和基团,并且其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总量,至少20wt%的乙酰乙酰基官能团。所述可固化树脂组合物可以包含具有宽分子量分布且其中含有烯属不饱和基团的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯。优选地,本文所公开的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯可以具有在1000至20,000g/mol范围内、优选在1500至20,000g/mol范围内、更优选在2000至20,000g/mol范围内的数均分子量。所述数均分子量可以使用GPC来测定。

[0025] 在一个实施方式中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯还优选具有在5至80mg KOH/g范围内的羟值、更优选在20至80mg KOH/g范围内、甚至更优选在30至80mg KOH/g范围内、或最好在40至80mg KOH/g范围内。上述羟值根据标准GB/T 12008.3-2009测定。

[0026] 在一个实施方式中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,至少15wt%的乙酰乙酰基官能团。优选地,乙酰乙酰基官能团的含量,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,为至少20wt%、至少25wt%、至少30wt%或更高。根据本发明,乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯具有较高浓度的乙酰乙酰基官能团是优选的,但是考虑到实际条件,乙酰乙酰基官能团的浓度,相对于乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,小于55重量%。上述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯中的乙酰乙酰基官能团的浓度可由下式确定:

[0027] $C_{\text{乙酰乙酰基}}(\text{重量}\%) = n \times M_{\text{乙酰乙酰基}} / W_{\text{不饱和聚酯}}$

[0028] 其中:

[0029] $C_{\text{乙酰乙酰基}}$ 表示乙酰乙酰基官能团的浓度;

[0030] n 表示用于制备乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的乙酰乙酸烷基酯中乙酰乙酰基官能团的总摩尔数;

[0031] $M_{\text{乙酰乙酰基}}$ 表示乙酰乙酰基的摩尔质量;

[0032] $W_{\text{不饱和聚酯}}$ 表示所制备的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重量。

[0033] 落在上述范围内的乙酰乙酰基官能团的含量足以提供具有所需甲醛清除能力的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯。

[0034] 在一个实施方式中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯可以适当地包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,至少2wt%的烯属不饱和基团。优选地,烯属不饱和基团的浓度,相对于乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,在3wt%至6wt%、更优选3.5wt%至5.5wt%、甚至更优选4wt%至5wt%的范围内。上述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯中的烯属不饱和基团的浓度可由下式确定:

[0035] $C_{C=C}(\text{重量}\%) = n \times M_{C=C} / W_{\text{不饱和聚酯}}$

[0036] 其中:

[0037] $C_{C=C}$ 表示烯属不饱和基团的浓度;

[0038] n 表示用于制备乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的原料中的烯属不饱和基团的总摩尔数;

[0039] $M_{C=C}$ 表示碳-碳双键的摩尔质量;

[0040] $W_{\text{不饱和聚酯}}$ 表示所制备的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重量。

[0041] 落在上述范围内的烯属不饱和基团的含量足以使,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯可作为涂料组合物(例如可UV固化涂料组合物)中的树脂组分用于实现固化。

[0042] 众所周知,乙酰乙酰基官能团包含活性亚甲基因而具有强反应性,当在诸如UV辐射或加热的活化条件下容易与反应体系中的C=C双键发生Michael加成反应。因而,通常难以实现乙酰乙酰基官能团对含有烯属不饱和基团的树脂组分的改性,而且,经乙酰乙酰基官能团改性的树脂,当与其他含有烯属不饱和基团的组分进行固化时,通常难以保持乙酰乙酰基官能团的活性。

[0043] 令人惊奇的是,本发明人成功地获得了乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,而且所获得的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,在与含有烯属不饱和基团的其他组分发生固化之后,所形成的固化涂层依旧保持甲醛清除能力。

[0044] 并不希望束缚于任何理论,发明人提供如下解释,以使本发明能够被更好地理解。

[0045] 在本发明的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的制备中,乙酰乙酸烷基酯与不饱和聚酯中的羟基发生酯交换反应,从而实现改性。在改性过程中,处于分子骨架中的烯属不饱和基团,由于空间位阻的作用,难以与乙酰乙酸烷基酯中的活性亚甲基发生Michael加成反应。相反,处于分子骨架末端的羟基容易与乙酰乙酸烷基酯发生酯交换。因此,成功地实现了乙酰乙酰基官能团对不饱和聚酯的改性。

[0046] 在本发明的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的应用中,乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯可以与含有烯属不饱和基团的其他组分发生固化,并且保持乙酰乙酰基官能团的活性。在固化时,乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,由于包含一定量的烯属不饱和基团,因而更容易与其他烯属不饱和组分进行C-C双键的聚合,避免了Michael加成反应的发生。因而,所形成的固化涂层不仅具有良好的涂层性能,并且仍保留相当量的乙酰乙酰基官能团。

[0047] 乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的制备

[0048] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于制备包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物的方法,所得到的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯含有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架和化学键合到所述分子骨架上的乙酰乙酰基官能团,其

中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,至少2wt%的所述烯属不饱和基团,并且其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总量,至少20wt%的乙酰乙酰基官能团。

[0049] 根据本发明的方法包括:i)使羧酸组分与醇组分进行酯化反应的步骤,其中所述羧酸组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元不饱和羧酸,并且所述醇组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元醇,并且所述羧酸组分或所述醇组分还额外地包含一种或多种三元或更多元的羧酸或醇,从而形成羟值为350mg KOH/g或更高并且具有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架的不饱和聚酯,其中,所述醇组分与所述羧酸组分的摩尔当量比为1.5:1或更高;以及ii)使所述不饱和聚酯与乙酰乙酸烷基酯进行酯交换反应从而形成所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的步骤。

[0050] 在上述步骤i)中,羧酸组分与醇组分进行酯化反应。所述醇组分相对于所述羧酸组分过量。具体地,所述醇组分与所述羧酸组分的摩尔当量比为1.5:1或更高,更优选为1.55:1或更高,更优选为1.6:1或更高。但是,考虑到实际操作性,所述醇组分与所述羧酸组分的摩尔当量比为至多2.0:1或更低。由此形成了具有至少350mg KOH/g树脂、具体至少360mg KOH/g树脂、更具体至少380mg KOH/g树脂羟值的羟基官能化的聚酯树脂。

[0051] 在本发明中,“羧酸组分”被理解为,能够提供羧酸基团或潜在羧酸基团的组分。当在与醇组分形成酯的情况下使用时,术语“羧酸组分”还包括其成酯衍生物,即能够与醇组分反应形成羧酸酯的化合物。羧酸的成酯衍生物是本领域技术人员已知的,包括羧酸酐、酰卤、羧酸与低级烷醇的酯或类似物。

[0052] 根据本发明,羧酸组分可以包含一种或多种二元或更多元不饱和羧酸。其例子选自马来酸、富马酸、中康酸、柠康酸、衣康酸、二氯马来酸,其酸酐和其组合组成的组。优选地,可以使用马来酸、马来酸酐或其组合。

[0053] 根据本发明,羧酸组分还可以包含一种或多种二元或更多元饱和羧酸,诸如脂族的、芳族的或其组合,优选脂族的。作为饱和羧酸的适当实例,可以使用邻苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、其酸酐或其任意组合。优选地,可以使用己二酸、邻苯二甲酸、其酸酐及其组合。

[0054] 在本发明的一个实施方式中,所述羧酸组分包含,相对于所述羧酸组分的总摩尔量,10-100mol%的不饱和羧酸,优选40-80mol%的不饱和羧酸。在本发明的一个实施方式中,所述羧酸组分包含,相对于所述羧酸组分的总摩尔量,0-50mol%的饱和羧酸,优选10-50mol%的饱和羧酸。尽管饱和羧酸的存在不是必须的,但是它的存在有利于降低反应体系的粘度并且提高不饱和聚酯的柔韧性。

[0055] 根据本发明,所述羧酸组分还可以额外地包含一种或多种三元或更多元的羧酸,从而产生具有支化的分子骨架的不饱和聚酯。作为三元或更多元羧酸的实例,可以使用乌头酸、偏苯三酸、其酸酐或其混合物。优选地,所述羧酸组分包含,相对于所述羧酸组分的总摩尔量,0.1-50mol%、优选10-40mol%的三元或更多元羧酸。

[0056] 在本发明中,“醇组分”被理解为,能够提供羟基基团的组分,包括具有一个、两个或更多个羟基的化合物、低聚物或聚合物。

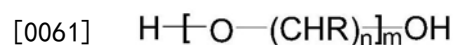
[0057] 根据本发明,醇组分可以包含一种或多种二元或更多元醇。作为二元醇的实例,可

以使用乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基丙二醇、2-丁基-2-乙基丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、1,3-新戊二醇、2,2-二甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、1,2-和1,4-环己二醇、1,2-和1,4-双(羟甲基)环己烷、双(4-羟基环己基)甲烷、醚醇(例如二乙二醇、三乙二醇、或二丙二醇)或其任意组合。

[0058] 根据本发明,所述醇组分还可以额外地包含一种或多种三元或更多元的醇,从而产生具有支化的分子骨架的不饱和聚酯。作为三元或更多元醇的实例,可以使用季戊四醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基己烷、丙三醇、己三醇、甘露糖醇、山梨糖醇及其组合。优选地,所述醇组分包含,相对于所述醇组分的总摩尔量,0.1-50mol%、优选10-40mol%的三元或更多元醇。

[0059] 根据本发明,上述醇组分可以包含具有两个或更多个羟基的低聚物和/或聚合物。适当的多羟基低聚物和/或聚合物的非限制实例包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烃多元醇、或其组合。优选地,醇组分可以包含聚醚多元醇、碳酸酯多元醇、聚烯烃多元醇或其组合,更优选地,醇组分可以包含聚烯烃多元醇。

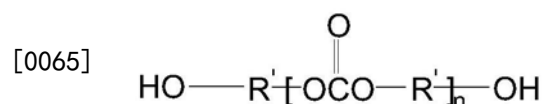
[0060] 作为聚醚多元醇的实例,可以例如使用具有下式结构的聚醚二醇:



[0062] 其中R是氢或具有至多6个碳原子的任选取代的烷基基团,n是2-6的整数,m是10至120的整数。其具体实例包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚(乙二醇-丙二醇)共聚物、聚四亚甲基二醇。特别优选具有1500至4000g/mol、优选1800至3000g/mol、更优选2000至2500g/mol分子量的聚乙二醇。

[0063] 作为聚酯多元醇的实例,可以例如使用通过多元羧酸或其酸酐与多羟基化合物的酯化制成的聚酯多元醇。其制备方法是本领域已知的。多元羧酸和多羟基化合物可以是脂族的、芳族的或其组合。适当的多羟基化合物包括亚烷基二醇,诸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、2,2-双(4'-羟基环己基)丙烷;以及更多元醇,例如三羟烷基烷烃(例如三羟甲基丙烷)或四羟烷基烷烃(例如季戊四醇)。也可以使用其他适用于酯化的多羟基化合物。适当的多元羧酸包括分子中具有2至18个碳原子的多元羧酸,诸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、戊二酸、六氯庚烷二羧酸、四氯邻苯二甲酸等等。也可以使用其他适用于酯化的多元羧酸。

[0064] 作为聚碳酸酯多元醇的实例,可以例如使用具有下式结构的聚碳酸酯二醇:



[0066] 其中R'是亚烷基,n是10至120的整数。这些羟基官能化的聚碳酸酯可以通过多元醇(诸如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-二羟基-甲基环己烷、2,2-双(4'-羟基环己基)丙烷、新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇及其任意组合)与碳酸二酯(诸如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯)或者与碳酰氯的反应来制备。其制备方法是本领域已知的。

[0067] 作为聚烯烃多元醇的实例,其通常例如源自低聚型或聚合型烯烃,优选为具有至少两个末端羟基的低聚型或聚合型烯烃。 α , ω -二羟基聚丁二烯是优选的。

[0068] 步骤i)中所实施的反应的适当条件取决于各种因素,包括所用羧酸组分或醇组分的类型、催化剂存在与否、如果存在的催化剂的类型等等,这些可由本领域技术人员依经验确定。

[0069] 在本发明的一个具体实施方式中,羧酸组分包含马来酸酐、邻苯二甲酸酐、己二酸的混合物,醇组分包含季戊四醇、乙二醇和丙二醇的混合物。优选地,在这个实施方式的步骤i)中,马来酸酐、邻苯二甲酸酐和己二酸与季戊四醇、乙二醇、丙二醇在高温下以及不存在催化剂的情况下进行反应。羧酸组分和醇组分各自以这样的量加料,结果醇组分与羧酸组分的摩尔当量比在1.5:1至1.8:1的范围内,从而得到羟基官能化的具有支化分子骨架的不饱和聚酯。

[0070] 由此得到的产物,即步骤i)得到的不饱和聚酯,可以直接用于本发明的步骤ii)中。

[0071] 在步骤ii)中,采用乙酰乙酸烷基酯对步骤i)的不饱和聚酯进行官能化,从而形成乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯。

[0072] 作为乙酰乙酸烷基酯的适当实例,可以使用乙酰乙酸C₁-C₈烷基酯。优选地,乙酰乙酸烷基酯选自由乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸烯丙基酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸叔丁酯或其组合组成的组,更优选地为乙酰乙酸叔丁酯。

[0073] 在本发明的方法中,乙酰乙酸烷基酯与带有羟基的不饱和聚酯经由酯交换反应进行反应,从而乙酰乙酰基官能团以末端基或悬垂基团的形式连接到不饱和聚酯的分子骨架上。优选地,不饱和聚酯中羟基基团与乙酰乙酸烷基酯中的酯基基团的摩尔当量比在1.01:1至1.2:1、更优选地1.05:1至1.15:1、还更优选地1.07:1至1.15:1、甚至还更优选地1.07:1至1.10:1的范围内。

[0074] 步骤ii)中所实施的反应的适当条件取决于各种因素,包括所用不饱和聚酯或乙酰乙酸烷基酯的类型、催化剂存在与否、如果存在的话催化剂的类型等等,这些可由本领域技术人员以经验确定。

[0075] 优选地,步骤ii)的酯交换反应是在抗氧剂的存在下实施的。在本发明的一个实施方式中,抗氧剂为氢醌(对苯二酚)。优选地,相对于乙酰乙酸烷基酯的重量,抗氧剂以0.01重量%至2.0重量%、更优选地0.02重量%至1.5重量%、甚至更优选地0.03重量%至1重量%、0.05重量%至0.8重量%的量存在。

[0076] 在本发明的一个具体实施方式中,使用乙酰乙酸叔丁酯对优选由上述马来酸酐、邻苯二甲酸酐、己二酸和季戊四醇、乙二醇和丙二醇的反应所产生的不饱和聚酯进行官能化。

[0077] 由本文所公开的方法得到的含有乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物可以直接用于所期望的应用,诸如用于配制预混物或涂料组合物。

[0078] 预混物

[0079] 在本发明的另一方面中,提供了一种预混物,其包含本发明的含有乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物、一种或多种具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂。

[0080] 本发明的含有乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物的含量,相对于预混物的总重,在75至90重量份的范围内,或在80至88重量份的范围内。

[0081] 作为具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂的实例,可以使用乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化三(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及其组合。在本发明的一个实施方式中,使用三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯作为具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂。

[0082] 具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂的含量,相对于预混物的总重,在10至25重量份的范围内,或在12至20重量份的范围内。

[0083] 以上预混物可以直接用于所期望的应用,诸如用于配制涂料组合物。

[0084] 涂料组合物

[0085] 在本发明的另一方面中,提供了一种涂料组合物,其包含本文所公开的包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物、不同于本发明的可固化树脂组合物的具有烯属不饱和基团的树脂、引发剂、可选的具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂和可选的附加添加剂。

[0086] 具体地,所述涂料组合物,包含,相对于所述涂料组合物的总重,(i) 1至20重量份含有乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物;(ii) 20至98.99重量份的一种或多种不同于组分(i)的具有烯属不饱和基团的树脂;(iii) 0.01至5重量份的一种或多种引发剂;(iv) 0至5重量份的可选的一种或多种具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂;和(v) 0至70重量份的可选的附加添加剂。

[0087] 本发明的包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物的含量,相对于涂料组合物的总重,在1至20重量份的范围内,或在3至20重量份的范围内,或在4至16重量份的范围内,或在4至12重量份的范围内。

[0088] 作为具有烯属不饱和基团的树脂,可以使用不同于组分(i)的具有烯属不饱和基团的聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、氯化聚烯烃、丙烯酸类树脂、聚酯、及其混合物或其共聚物。

[0089] 具有烯属不饱和基团的树脂的含量,相对于涂料组合物的总重,适宜在20至98.99重量份的范围内,或优选在40至90重量份的范围内,或更优选在50至80重量份的范围内,或在60至80重量份的范围内,或在64至76重量份的范围内,或最好在64至72重量份的范围内。

[0090] 在根据本发明的涂料组合物中,引发剂可以包括光引发剂、热引发剂或其组合。

[0091] 在涂料组合物包含光引发剂的情况下,该涂料组合物暴露于UV光下发生固化反应。基于涂料组合物的总重量,光引发剂优选地以约0.1重量份至约5重量份的量存在。适合于本发明的涂料组合物的光引发剂是 α -裂解型光引发剂和夺氢型光引发剂。光引发剂可以包含有助于光化学引发反应的其他试剂,例如共引发剂或光引发剂增效剂。

[0092] 合适的裂解型光引发剂包括 α , α -二乙氧基苯乙酮(DEAP)、二甲氧基苯基苯乙酮(以商品名IRGACURE 651商购自Ciba Corp.,Ardsley,NY)、羟基环己基苯基酮(以商品名IRGACURE 184商购自Ciba Corp.)、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(以商品名DAROCUR 1173商购自Ciba Corp.)、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮的25:75的共混物(以商品名IRGACURE1700商购自Ciba Corp.)、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮和2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦的50:50的共混物(TPO,以商品名DAROCUR4265商购自Ciba Corp.)、2,4,6-三甲基苯甲酰基膦氧

化物(以商品名IRGACURE 819、IRGACURE 819DW和IRGACURE 2100商购自Ciba Corp.)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(以商品名LUCIRIN商购自BASF Corp.,Mount Olive,NJ)、以及70%的低聚2-羟基-2-甲基-4-(1-甲基乙烯基)苯基丙烷-1-酮和30%的2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮的混合物(以商品名KIP 100商购自Sartomer,Exton,PA)。合适的夺氢型光引发剂包括二苯甲酮;取代的二苯甲酮(例如以商品名ESCACURE Tzt商购自Fratelli-Lamberti,由Sartomer,Exton,PA出售);和其他的二芳基酮,例如咕吨酮、噻吨酮、米蚩酮;苯偶酰类;醌类;以及所有上述的取代衍生物。优选的光引发剂包括DAROCUR 1173、KIP 100、二苯甲酮和IRGACURE 184。一种特别优选的引发剂混合物以商品名IRGACURE 500商购自Ciba Corp.,其为比例为1:1的IRGACURE 184和二苯甲酮的混合物。这是 α -裂解型光引发剂和夺氢型光引发剂的混合物一个很好的例子。光引发剂的其他混合物也可以用于本发明的涂料组合物。樟脑醌是适用于通过可见光来固化涂料组合物的光引发剂的一个例子。

[0093] 作为共引发剂或光引发剂的增效剂的适宜实例,可以使用脂肪族叔胺(如甲基二乙醇胺和三乙醇胺)、芳族胺(如对二甲氨基苯甲酸戊酯、2-正丁氧乙基-4-(二甲氨基)苯甲酸酯、苯甲酸2-(二甲氨基)乙酯、4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯、2-乙基己基-4-(二甲氨基)苯甲酸酯)、(甲基)丙烯酸酯化的胺(例如以商品名EBECRYL7100和UVECRYL P104和P115商购的那些,所有均来自UCB RadCure Specialties,Smyrna,GA)、和氨基官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯树脂或低聚物的共混物(如以商品名EBECRYL3600或EBECRYL3703商购的那些,均来自UCB RadCure Specialties)。也可以使用以上各类化合物的组合。

[0094] 优选地,光引发剂包括二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸酯、苯基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、 α,α -二乙氧基苯乙酮、羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、及其组合。

[0095] 在涂料组合物包含热引发剂的情况下,所述热引发剂通过自由基固化机理使涂层固化,一般包括过氧化物或偶氮化合物。基于涂料组合物的总重量,热引发剂优选地以约0.1重量份至约5重量份的量存在。

[0096] 作为适用于本发明的过氧化物,可以使用过苯甲酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊酯、枯烯过氧化氢、过辛酸叔戊酯、甲基乙基甲酮过氧化物、苯甲酰过氧化物、环己酮过氧化物、2,4-戊二酮过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯或其混合物。作为适用于本发明的偶氮化合物,可以使用2,2-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2-偶氮二(2-甲基丙腈)或其混合物。

[0097] 特别优选地,根据本发明的涂料组合物包含光引发剂,通过UV光进行固化。

[0098] 根据本发明的涂料组合物还可选地包含一种或多种具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂。优选地,本发明的涂料组合物包含上述反应性稀释剂。

[0099] 作为具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂的实例,可以使用乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化三(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及其组合。优选地,可以使用三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0100] 基于涂料组合物的总重量,反应性稀释剂以约0至约5重量份的量存在,优选以0.1至5重量份的量存在,更优选以0.5至5重量份的量存在。

[0101] 涂料组合物还可以包含一种或多种附加添加剂。适用于涂料组合物的附加添加剂的实例包括表面活性剂、分散剂、蜡助剂、消泡剂、流变改性剂、着色剂(包括颜料和染料)、填料、热稳定剂、流动/流平剂、消光剂、沉降抑制剂、光稳定剂、生物试剂、增塑剂、溶剂及其组合。

[0102] 在一个实施方式中,涂料组合物包含分散剂、蜡助剂、消光剂、流平剂、消泡剂和溶剂作为附加添加剂。作为分散剂的实例,可以使用购自BYK公司的BYK 103。作为蜡助剂的实例,可以使用购自BYK公司的BYK-Ceraflour 950。作为消光剂的实例,可以使用购自美国格蕾丝公司的GRACE 7000。作为流平剂的实例,可以使用购自BYK公司的BYK 358。作为消泡剂的实例,可以使用购自BYK公司的BYK-071。作为溶剂的实例,可以使用二甲苯、丙二醇单甲醚醋酸酯、乙酸丁酯、以及适用于涂料组合物的其他溶剂或其任意组合。

[0103] 附加添加剂的含量,相对于涂料组合物的总重,在0.1至25重量份的范围内,或者更优选在0.3至20重量份的范围内。

[0104] 在本发明的还要另一方面中,提供了一种涂料组合物,其包含本文所公开的包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物作为甲醛清除剂。该涂料组合物的主体部分由成膜树脂组合物;和多异氰酸酯固化剂的混合物构成,所述成膜树脂组合物包含含有含活泼氢聚合物、填料和任选的附加添加剂。

[0105] 术语“成膜树脂组合物”在本文中指构成涂层的主体的树脂组合物,其可以包含含活泼氢聚合物、填料以及任选的附加添加剂。

[0106] 根据本发明,使用含活泼氢聚合物。已知的是,活泼氢与异氰酸酯基团具有反应性,其可以由诸如-COOH、-OH、-SH、仲氨基和伯氨基的官能团来提供。此外,一些官能团,例如酯基(尤其是羧酸酯基)、硫醚基或酸酐基团(尤其是羧酸酐基团)可以例如通过水解转化成能够提供活泼氢的官能团。因此,本文所用的术语“含活泼氢聚合物”指本身含有能够提供活泼氢的官能团的任意聚合物和/或含有在水性封闭剂体系制备和/或应用期间能够转化成能够提供活泼氢的官能团的任意聚合物。

[0107] 优选地,所述成膜树脂组合物,相对于所述成膜树脂组合物的总重,包含约20重量%至约55重量%、优选约35重量%至约55重量%的含活泼氢聚合物。具体地,所述成膜树脂组合物,相对于所述成膜树脂组合物的总重,包含约25重量%、约30重量%、约35重量%、约40重量%、约45重量%或约50重量%的含活泼氢聚合物。

[0108] 以上所公开的含活泼氢聚合物可以采用本领域普通技术人员所熟知的适当的聚合方法制备。

[0109] 适当的成膜树脂组合物优选进一步包含一种或多种填料。本文使用的术语“填料”指任何体积增量剂,其例如颗粒形式的有机或无机体积增量剂。填料的体积可以在宽范围内变化,例如在约50微米至约10纳米的范围内变化。适当的示例性填料例如包括滑石、碳酸钙、硫酸钡、硅酸镁铝、氧化硅及其任意组合。在本发明的优选实施方式中,使用具有高透明度的硅酸镁铝作为填料。

[0110] 填料在所述成膜树脂组合物中的用量可以在宽范围内变化。优选地,所述成膜树脂组合物,相对于所述成膜树脂的总重,包含约20重量%至约70重量%、优选约40重量%至

约65重量%的填料。具体地,所述成膜树脂组合物,相对于所述成膜树脂组合物的总重,包含约25重量%、约30重量%、约35重量%、约45重量%、约50重量%、约55重量%或约60重量%的填料。

[0111] 在本发明的实施方式中,所述成膜树脂组合物可以进一步包含常用在涂料组合物中的附加添加剂。适当的附加添加剂可以包括稀释剂、润湿分散剂、消泡剂、增稠剂、颜料或其任意组合中的一种或多种。

[0112] 本文使用的术语“多异氰酸酯固化剂”指多异氰酸酯化合物、异氰酸酯低聚物或其组合。所述多异氰酸酯固化剂含有两个或更多个异氰酸酯官能团,其能够与活泼氢聚合物发生扩链和交联反应,从而在涂层中形成三维网络结构。

[0113] 适当的多异氰酸酯固化剂包括脂族多异氰酸酯、芳族多异氰酸酯或其任意组合。本文使用的术语“脂族多异氰酸酯”指异氰酸酯基直接连接到脂族链或环上的多异氰酸酯化合物。本文使用的术语“芳族多异氰酸酯”指异氰酸酯基直接连接到芳族环上的多异氰酸酯化合物。

[0114] 作为适当的多异氰酸酯化合物的实例,可以使用六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、环戊烷-1,3-二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯、联苯-4,4'-二异氰酸酯、苯-1,2,4-三异氰酸酯、二甲苯-1,4-二异氰酸酯、二甲苯-1,3-二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、丁烷-1,2,3-三异氰酸酯或多亚甲基多苯基多异氰酸酯。

[0115] 作为适当的异氰酸酯低聚物的实例,可以使用以上列举的任意多异氰酸酯化合物的聚氨酯型预聚物、以上列举的任意多异氰酸酯化合物的聚酯型预聚物或以上列举的任意多异氰酸酯化合物的聚醚型预聚物及其任意组合。聚氨酯型预聚物、聚酯型预聚物或聚醚型预聚物可以通过本领域普通技术人员已知的任何适当方法制成。例如,聚氨酯型预聚物可以通过如下制成:使多元醇单体与多异氰酸酯化合物中的一种或多种在适当的条件下进行反应;聚酯型预聚物或聚醚型预聚物可以通过如下制成:使聚酯多元醇或聚醚多元醇与多异氰酸酯化合物中的一种或多种在适当的条件下进行反应。或者,作为聚氨酯型预聚物、聚酯型预聚物或聚醚型预聚物,可以使用任何适当的商品。

[0116] 在本发明的实施方式中,作为成膜树脂组合物的实例,可以使用任合适当的可商购产品,诸如广东华润涂料有限公司的JN8805半光清面漆。在该实施方式中,可以使用任何适当的可商购的多异氰酸酯固化剂,例如购自Bayer, Germany的BAYTEC® ME 120或BAYTEC® ME 230;或者购自广东华润涂料有限公司的PR55。

[0117] 根据本发明,成膜树脂组合物与多异氰酸酯固化剂的重量比可以在100:3至100:10的范围内变化。

[0118] 可以利用常规涂覆技术将涂料组合物涂覆到各种不同基材上。适当基材的实例包括木材、水泥、水泥纤维板、木材-塑料复合物、瓦片、金属、塑料、玻璃和纤维玻璃。优选地,本发明的涂料组合物特别适于用在木质基材上。适当的木质基材包括由木质材料得到的基材,诸如橡木(例如白橡木和红橡木)、松木(例如白松和南方黄松)、白杨、云杉、樱桃、胡桃、红木、雪松、枫木、桃花心木、白桦、山胡桃木、胡桃、岑木等。用于木质基材的优选木材包括显色且易于UV光变色的那些木材,诸如橡木、松木、枫木等。此外,木质基材可以是工程木制品,其中,该基材由木材片(例如片材、碎片、薄片、纤维、丝条)制成。

[0119] 由上述本发明的涂料组合物形成的涂层在暴露于诸如UV辐射或加热的活化条件下得到的固化涂层仍包含乙酰乙酰基官能团,并且具有良好的甲醛清除能力。

[0120] 实施方式

[0121] 下面提供了一些额外的非限制性实施方式,用于进一步举例说明本发明。

[0122] 实施方式1:一种可固化树脂组合物,其包含乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架和化学键合到所述分子骨架上的乙酰乙酰基官能团,

[0123] 其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,至少2wt%的所述烯属不饱和基团,并且

[0124] 其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总量,至少20wt%的乙酰乙酰基官能团。

[0125] 实施方式2:如实施方式1所述的可固化树脂组合物,其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯还具有在5至80mg KOH/g范围内的羟值。

[0126] 实施方式3:如实施方式1或2所述的可固化树脂组合物,其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重,3wt%至6wt%的所述烯属不饱和基团。

[0127] 实施方式4:如实施方式1或2所述的可固化树脂组合物,其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯包含,相对于所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总量,30wt%或更高的乙酰乙酰基官能团。

[0128] 实施方式5:如实施方式1-4中任意一项所述的可固化树脂组合物,其中所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯树脂是通过如下得到的:

[0129] (i) 使羧酸组分与醇组分进行酯化反应,其中所述羧酸组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元不饱和羧酸,并且所述醇组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元醇,并且所述羧酸组分或所述醇组分还额外地包含一种或多种三元或更多元的羧酸或醇,从而形成羟值为350mg KOH/g或更高并且具有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架的不饱和聚酯,其中,所述醇组分与所述羧酸组分的摩尔当量比为1.5:1或更高;并且

[0130] (ii) 使所述不饱和聚酯与乙酰乙酸烷基酯进行酯交换反应,从而形成乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯。

[0131] 实施方式6:如实施方式5所述的可固化树脂组合物,其中,所述羧酸组分还包含一种或多种二元或更多元饱和羧酸。

[0132] 实施方式7:如实施方式5所述的可固化树脂组合物,其中,所述不饱和羧酸选自由马来酸、富马酸、中康酸、柠康酸、衣康酸、二氯马来酸及其组合组成的组。

[0133] 实施方式8:如实施方式6所述的可固化树脂组合物,其中,所述羧酸包含,相对于所述羧酸的总摩尔量,10-100mol%的不饱和羧酸。

[0134] 实施方式9:如实施方式5所述的可固化树脂组合物,其中,所述羧酸组分包含,相对于所述羧酸组分的总摩尔量,0.1-50mol%的三元或更多元羧酸。

[0135] 实施方式10:如实施方式5所述的可固化树脂组合物,其中,所述醇组分包含,相对于所述醇的总摩尔量,0.1-50mol%的三元或更多元醇。

[0136] 实施方式11:如实施方式5所述的可固化树脂组合物,其中,所述三元或更多元羧酸选自乌头酸、偏苯三酸、其酸酐及其组合组成的组。

[0137] 实施方式12:如实施方式5所述的可固化树脂组合物,其中,所述三元或更多元醇选自季戊四醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、丙三醇、己三醇及其组合组成的组。

[0138] 实施方式13:如实施方式5所述的可固化树脂组合物,其中,所述乙酰乙酸烷基酯选自乙酰乙酸C₁-C₈烷基酯。

[0139] 实施方式14:如实施方式5所述的可固化树脂组合物,其中,所述不饱和聚酯中羟基基团与所述乙酰乙酸烷基酯中的酯基基团的摩尔当量比在1.01:1至1.2:1的范围内。

[0140] 实施方式15:如实施方式1-4中任意一项所述的可固化树脂组合物,其中,所述乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯具有1000g/mol或更高的数均分子量。

[0141] 实施方式16:一种用于制备含有乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的可固化树脂组合物的方法,所述方法包括:

[0142] (i) 使羧酸组分与醇组分进行酯化反应,其中所述羧酸组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元不饱和羧酸,并且所述醇组分的至少一部分包含一种或多种二元或更多元醇,并且所述羧酸组分或所述醇组分还额外地包含一种或多种三元或更多元的羧酸或醇,从而形成羟值为350mg KOH/g或更高的具有支化的其中含有烯属不饱和基团的分子骨架的不饱和聚酯;并且

[0143] (ii) 使所述不饱和聚酯与乙酰乙酸烷基酯进行酯交换反应,从而形成乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯。

[0144] 实施方式17:如实施方式16所述的方法,其中,所述酯化反应在抗氧剂的存在下实施。

[0145] 实施方式18:如实施方式16所述的方法,其中,所述羧酸组分还包含一种或多种二元或更多元饱和羧酸。

[0146] 实施方式19:如实施方式18所述的方法,其中,所述羧酸组分包含,相对于所述羧酸的总摩尔量,10-100mol%的不饱和羧酸。

[0147] 实施方式20:如实施方式16所述的方法,其中,所述羧酸组分包含,相对于所述羧酸的总摩尔量,0.1-50mol%的三元或更多元羧酸。

[0148] 实施方式21:如实施方式16所述的方法,其中,所述醇包含,相对于所述醇的总摩尔量,0.1-50mol%的三元或更多元醇。

[0149] 实施方式22:一种预混物,其包含实施方式1-15中任意一项所述的可固化树脂组合物或者通过如实施方式16至21中任意一项所述的方法得到的可固化树脂组合物;和一种或多种具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂。

[0150] 实施方式23:如实施方式22所述的预混物,其包含,相对于所述预混物的总重,

[0151] (i) 75至90重量份的所述可固化树脂组合物;和

[0152] (ii) 10至25重量份的所述反应性稀释剂。

[0153] 实施方式24:如实施方式22所述的预混物,其中,所述具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂选自乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化三(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)

丙烯酸酯及其组合组成的组。

[0154] 实施方式25:一种涂料组合物,其包含,相对于所述涂料组合物的总重,

[0155] (i) 1至20重量份的实施方式1至15中任意一项所述的可固化树脂组合物或通过如实施方式16至21中任意一项所述的方法得到的可固化树脂组合物;

[0156] (ii) 20至98.99重量份的一种或多种不同于组分(i)的具有烯属不饱和基团的树脂;

[0157] (iii) 0.01至5重量份的一种或多种引发剂;

[0158] (iv) 0至5重量份的可选的一种或多种具有两个或更多个烯属不饱和基团的反应性稀释剂;和

[0159] (v) 0至70重量份的可选的附加添加剂。

[0160] 实施方式26:如实施方式25所述的涂料组合物,其中所述烯属不饱和基团官能化的树脂选自具有烯属不饱和基团的聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、氯化聚烯烃、丙烯酸类树脂、聚酯、及其混合物或其共聚物。

[0161] 实施方式27:如实施方式25所述的涂料组合物,其中,所述引发剂包括光引发剂、热引发剂或其组合。

[0162] 实施方式28:如实施方式25至27中任意一项所述的涂料组合物,其是可UV固化的。

[0163] 实施方式29:由实施方式25至28中任意一项所述的涂料组合物经由UV辐射或热固化形成的固化涂层,其具有甲醛清除能力。

[0164] 实施方式30:一种涂料组合物,其包含:相对于所述涂料组合物的总重,1-20重量份的实施方式1至15中任意一项所述的可固化树脂组合物作为甲醛清除添加剂;和80-99重量份的a)成膜树脂组合物和b)多异氰酸酯固化剂的混合物,所述成膜树脂组合物包含含活泼氢聚合物、填料和任选的附加添加剂。

[0165] 测试方法:

[0166] 粘附性

[0167] 根据GB/T 1720-1979的标准测试方法测定。

[0168] 铅笔硬度

[0169] 根据ASTM D3363的标准测试方法测定。

[0170] 耐溶剂性测试

[0171] 根据ASTM D 5402 93的标准测试方法测定。

[0172] 贮存稳定性

[0173] 根据GB/T 6753.3-1986的标准测试方法测定。

[0174] 耐磨性

[0175] 根据HG/T 3655.5-2012的标准测试方法测定。

[0176] 透明度

[0177] 根据GB/T 1721-2008的标准测试方法测定。

[0178] 甲醛含量:

[0179] 样品的甲醛含量通过如下测定:将样品溶于1:1的四氢呋喃(THF)和乙腈(ACN)的混合物中,接着采用2,4-二硝基苯肼衍生,然后通过具有UV检测仪的高效液相色谱(HPLC)(Waters 1525Pump,2487UV检测仪,色谱柱XTerra C18)进行测定。

[0180] 检测条件如下:流动相:A(甲醇):B(超纯水)=(65:35)(v/v),流速1.0mL/min,检测波长365nm,柱温35℃;进样体积20μL。

[0181] 实施例

[0182] 下述实施例更具体地描述了本发明公开的内容,这些实施例仅仅用于阐述性说明,因为在本发明公开内容的范围内进行各种修正和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明,以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计,而且实施例中使用的所有试剂都可商购并且可直接使用而无需进一步处理。

[0183] 材料

[0184] 所使用的材料列于下表1中。

[0185] 表1:所使用的材料及相关信息

[0186]

组分	供应商	简要描述
乙酰乙酸甲酯(MAA)	Aladdin	CAS: 105-45-3
马来酸酐(MA)	Aladdin	CAS: 108-31-6
邻苯二甲酸酐(PA)	Aladdin	CAS: 85-44-9
己二酸(AA)	Alfa Aesar	CAS: 124-04-9
衣康酸(ITA)	Alfa Aesar	CAS: 97-65-4
乙二醇(EG)	Aladdin	CAS: 107-21-1
季戊四醇(PER)	Alfa Aesar	CAS: 115-77-5
丙二醇(PG)	Aladdin	CAS: 57-55-6
二乙二醇(DEG)	Aladdin	CAS: 111-46-6
三羟甲基丙烷(TMP)	Alfa Aesar	CAS: 682-09-7
氢醌(HQ)	Aladdin	抗氧化剂
二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)	百灵威科技有限公司	CAS: 42978-66-5

[0187] 实施例1:

[0188] 采用下表2中所列各成分及其用量,来制备根据本发明的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯。

[0189] 表2

[0190]

编号	成分	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
1	MA	185.2	—	185.2	185.2	185.2
2	PA	93.3	93.3	—	93.3	—
3	AA	92.0	92.0	184.0	92.0	184.0
4	EG	81.9	81.9	41.0	—	81.9
5	PER	179.6	179.6	269.4	179.6	—
6	PG	86.3	86.3	86.3	—	86.3
7	HQ	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
8	MAA	640.5	640.5	640.5	640.5	640.5
9	TPGDA	353.0	311.5	205.8	320.2	412.9

10	ITA		245.8			
11	DEG				260.3	
12	TMP					353.9

[0191] 合成例1:

[0192] 在室温下,将表2中的成分1-7添加到安装有温度计、顶部搅拌器、气体入口和蒸馏装置的四口烧瓶中。将反应混合物加热至160-200℃。通过共沸蒸馏,从反应混合物中去除反应所生成的水。当酸值达到57.4mgKOH/g时,将混合物冷却至90℃,得到羟值为393.3mg KOH/g的羟基封端的具有支化分子骨架的不饱和聚酯。

[0193] 向烧瓶中加入表2中的成分8。继续加热,直至反应混合物的温度升高至120-160℃。通过共沸蒸馏,从反应混合物中去除所产生的甲醇。蒸馏期间,柱头温度介于80±2℃。接近甲醇的理论馏出量时,柱头温度将下降至50℃以下。由此得到了含有乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的混合物。经GPC测定,所得混合物具有1000g/mol以上的数均分子量。

[0194] 接着,使反应混合物的温度下降低于90℃,并添加表1中的成分9,得到亮黄色透明液体。该共混物可用于配制涂料组合物。

[0195] 经滴定测定,乙酰乙酰基官能团的含量为24.3wt%,相对于所得乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的总重。

[0196] 合成例2

[0197] 重复合成例1的方法,不同之处在于用成分10代替成分1,并且调整成分9的用量。

[0198] 合成例3

[0199] 重复合成例1的方法,不同之处在于调整成分2、3、5和9的用量。

[0200] 合成例4

[0201] 重复合成例1的方法,不同之处在于用成分11代替成分4和6,并且调整成分9的用量。

[0202] 合成例5

[0203] 重复合成例1的方法,不同之处在于用成分12代替成分5,并且调整成分9的用量。

[0204] 实施例2:甲醛清除测试

[0205] 向100mL的分别含有0ppm、10ppm和40ppm甲醛的以UA 5002牌号销售的可UV固化涂料组合物中,加入5wt%的合成例1得到的样品。静置4天后,分别检测混合物中的游离甲醛含量。未添加合成例1样品的涂料组合物作为对照例。

[0206] 结果如下面的表3所示:

[0207] 表3.

[0208]

编号	样品	游离甲醛含量/ppm (不含样品)	游离甲醛含量/ppm (含有样品)
1	UA 5002	28.0	7.0
2	UA 5002+10 ppm 甲醛	36.3	15.7
3	UA 5002+40 ppm 甲醛	66.7	28.3

[0209] 从上表中可以看出,根据本发明的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯在涂料组合物中显示优异的甲醛清除能力。

[0210] 实施例3:UV固化涂层

[0211] 将合成例1制得的亮黄色液体与市售的可UV固化涂料组合物(商购自广东华润涂料有限公司的UA5002)进行混合,从而形成涂料组合物,其中,相对于可UV固化涂料组合物的总重,合成例1的样品的用量为5wt%。以0.5米/分钟的速度暴露于功率密度为80W/mm的UV喷涂机(其中UV区域长度为1.2m)下进行固化,从而得到UV固化涂层。根据测试方法中所列举的方法,测定固化涂层的性能,结果示于下表4中。

[0212] 表4:固化涂层的性能

[0213]

	对比例 不含合成例 1 的试剂	实施例 包含 5%的合成例 1 的试剂
固化速度	8 m/min	8 m/min
铅笔硬度	2H	2H
粘附性	良好	良好
透明度	良好	良好
打磨性	良好	良好

[0214]

抗 MEK 性	>100	>100
贮存稳定性 (60°C,15 天)	OK	OK

[0215] 由上表可以看出,根据本发明的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯在与市售的可UV固化涂料组合物混合并通过UV固化之后,获得了性能优异的涂层。

[0216] 实施例4:固化涂层的甲醛清除测试

[0217] 与实施例2类似,将合成例1制得的样品与市售的聚酯涂料组合物(PE Coating,可商购广东华润涂料有限公司的好家系列PE底漆JD401)分别进行混合,从而形成涂料组合物,其中,相对于可UV固化涂料组合物的总重,合成例1样品的用量为5wt%。由其形成的涂层在环烷酸钴和过氧化甲基乙基甲酮的存在下在室温下进行固化,从而得到PE涂层。

[0218] 对上述得到的PE涂层以及实施例3的UV涂层进行甲醛清除测试。向20g分别含有40ppm和80ppm的甲醛水溶液中,分别加入1.0g上述PE涂层以及UV涂层。采用pH调节剂,将pH值调节至大于9,从而使溶液混合充分。接着,在室温下静置1天,并分别检测混合物中的游离甲醛含量。结果示于下表5中。

[0219] 表5:

[0220]

编号	待测涂层	水中的甲醛含量	游离甲醛含量 (mg/kg)
1	UV涂层	40.0	ND*
2	UV涂层	80.0	ND*
3	PE涂层	40.0	ND*
4	PE涂层	80.0	1.1

[0221] *表示低于检测极限1mg/kg

[0222] 由以上结果可见,含有本发明的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯的涂料组合物在

例如暴露于UV辐射下固化后依然具有显著的甲醛清除能力。

[0223] 实施例5:涂料组合物

[0224] 将合成例1制得的样品与市售的聚氨酯涂料(JN8805半光清面漆,来自广东华润涂料有限公司)、固化剂(PR55,来自广东华润涂料有限公司)、稀释剂(PX801,来自广东华润涂料有限公司)进行混合,从而形成涂料组合物,其中,相对于涂料组合物的总重,合成例1的样品的用量为5wt%。将该涂料组合物喷涂或者刷涂到木板基材上,在室温下干燥4小时,从而得到固化涂层(PU涂层)。

[0225] 对上述得到的固化涂层进行甲醛清除测试。向20g分别含有40ppm和80ppm的甲醛水溶液中,分别加入1.0g上述固化涂层。采用pH调节剂,将pH值调节至大于9,从而使溶液混合充分。接着,在室温下静置1天,并检测混合物中的游离甲醛含量。结果示于下表6中。

[0226] 表6:

[0227]

编号	待测涂层	水中的甲醛含量	游离甲醛含量 (mg/kg)
1	PU涂层	40.0	1.7
2	PU涂层	80.0	12.8

[0228] 由以上结果可见,本发明的乙酰乙酰基官能化的不饱和聚酯在常规市售的聚氨酯涂料中作为甲醛清除剂实现了良好的甲醛清除效果。

[0229] 尽管本发明参照大量实施方式和实施例进行描述,但是本领域普通技术人员根据本发明公开的内容能够认识到可以设计其它实施方式,这并未脱离本发明的保护范围和精神。