

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/79

C09D175/04

C09D 5/03

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95100824.2

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1066745C

[22] 申请日 1995.2.27 [24] 颁证日 2001.2.3

[21] 申请号 95100824.2

[30] 优先权

[32] 1994.2.28 [33] DE [31] P4406445.4

[73] 专利权人 德古萨 - 希尔斯股份公司

地址 联邦德国马尔保罗

[72] 发明人 R·格拉斯 S·布兰特 K·比伦特
S·赫达

[56] 参考文献

EP317744 1989.5.31 C07D213/74

EP33927 1981.8.19 C08G18/79

EP45996 1982.2.17 C07D229/00

EP519734 1992.12.23 C08G18/08

GB1488631 1977.10.12 C07C119/04

US4413079 1983.11.1 C08G18/80

US4476054 1984.10.9 B01J31/02

US4483798 1984.11.20 C07D229/00

US4595709 1986.6.17 C08G18/76

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 吴大建

审查员 唐少华

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含有脲二酮基团的加聚物的制备方法及其在聚氨酯涂料体系中的应用

[57] 摘要

本发明涉及制备含有脲二酮基团的加聚物的方法,该方法采用至少具有两个游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯-脲二酮、二元醇和,如果需要的话,一元醇或一元胺为原料,其中含有脲二酮基团的加聚物是用无溶剂连续法制备的。反应在强力捏和设备/挤塑机中进行。本发明也涉及含有脲二酮基团的加聚物在 P UR 粉末涂料以及含溶剂的单组分烘瓷漆中的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 制备含有脲二酮基团的加聚物的方法，所述加聚物基于含有至少两个游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯-脲二酮和二元醇、以及任选的一元醇和一元胺，所述二元醇选自乙二醇、1,2-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、1,6-乙二醇、1,8-辛二醇、3-甲基戊二醇、2,2,4-(2,4,4)-三甲基己二醇、1,12-十二烷醇、1,18-十八烷醇、羟基新戊酸新戊二醇酯、反-和顺-1,4-环己二甲醇，其特征在于所述多异氰酸酯-脲二酮和所述二元醇的反应基于的 OH/NCO 比率为 0.5:1 至 1.5:1，并且所述含有脲二酮基团的加聚物是通过一种无溶剂的和连续的步骤来制备的，所述步骤在强力捏和设备中，在单-、双-或多螺杆挤塑机中进行，其中温度高达 190°C。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于反应在双螺杆挤塑机中进行。

3. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于在强力捏和设备或双螺杆挤塑机中的温度高达 180°C。

4. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于通过恰当配备混合室和螺杆几何形状的结构，使强力捏和设备一方面达到了强烈、快速的混合，导致高粘度的产物流，并伴随着强烈的热交换，另一方面实现了在纵向方向上的均匀流动，并具有尽可能均匀的停留时间。

5. 按照权利要求 1~4 任一权利要求的方法，其特征在于反应物和催化剂以单独的物流形式供给挤塑机。

6. 按照权利要求 1~4 任一权利要求的方法，其特征在于在多于两种物流的情况下，这些物流可以采用合并的方式供给。

7. 按照权利要求 1~4 任一权利要求的方法，其特征在于所述

二元醇和/或一元醇和/或一元胺和/或催化剂可以合并成一种物流。

8. 按照权利要求 1~4 任一权利要求的方法，其特征在于对于所述多异氰酸酯是惰性的添加剂可以与所用的多异氰酸酯合并成一种物流。

9. 按照权利要求 1~4 任一权利要求的方法，其特征在于产物流的加入可以依次变化，而输出则依时而定。

10. 按照权利要求 1~4 任一权利要求的方法，其特征在于可以附加后反应。

11. 按照权利要求 1~4 任一权利要求的方法，其特征在于根据离开强力混合器和/或挤塑机和/或后反应区的产物粘度来决定最终加工步骤的开始，首先进一步冷却到适合于后续装袋/装箱的温度，在装袋之前先进行粉碎，在该方法中，在冷却过程中可在适当部位将较好是以窄条状生产的产物进行预压痕，以便于随后将其粉碎成所希望的粒子尺寸/颗粒形状，并减少所得到的粉末数量。

说明书

含有脲二酮基团的加聚物的制备方法 及其在聚氨酯涂料体系中的应用

本发明涉及一种新颖、简易的制备含有脲二酮(uretdione, 指二聚异氰酸酯, 或异氰酸酯的二聚体, 下同)基团的多异氰酸酯的方法, 并涉及该多异氰酸酯在光稳定和耐气候的聚氨酯(PUR) 涂料体系中, 尤其在PUR粉末涂料中的应用。

DE - A 30 30 572 提出了制备含有脲二酮基团的加聚物的方法及由此制得的产物。这些产物是可由按照DE - A 30 30 513或DE - A 37 39 549制备的3 - 异氰酸根合甲基 - 3, 5, 5 - 三甲基环己基异氰酸酯(异佛二酮二异氰酸酯, IPDI)的不含异氰脲酯的二聚体与二元醇, 如果需要的话, 以及与一元醇或一元胺的反应产物。该反应可以在本体中或也可以在合适的溶剂中进行。迄今为止, 实际上, 以有经济意义和可出售数量的方式生产该类交联剂只能在合适的溶剂中, 在缓和的条件下, 在约60℃下进行, 以避免在合成中发生环的热裂解。本体制备方法以前一直没有超出实验室的范围, 因为在反应中, 粘度随着交联剂的分子质量的变化而提高到高数值; 正如DE - A 30 30 572所指出的, 提高温度是控制粘度的一种有限的方法。以前无溶剂制备含有脲二酮基团的加聚物的工业化生产并没有成功, 尽管并不缺少相应的解决这类问题的尝试。在溶剂中进行生产不仅具有在后续过程中必须再次将溶剂脱除的缺点, 而且还需要

长时间反应和复杂的、特殊的技术用来脱除溶剂；在真空、120℃下，使用薄膜蒸发器、膜挤压或挤压机将反应产物从溶剂中脱出。这使得该方法费用很高。

因此本发明的目的是寻找一种简单的、不太复杂的方法来制备含有脲二酮基团的多异氰酸酯，用于配制PUR涂料体系，这种方法没有前面所提到的缺点。

令人惊奇的是已经发现多异氰酸酯-脲二酮与二元醇，以及如果需要的话，与一元醇或一元胺的反应可以在一个强烈的混合器中，在本体中连续地进行，也就是说不必使用溶剂，条件是遵循某些工艺条件。

因此，本发明涉及用于制备含有脲二酮基团的多异氰酸酯的方法，并且以含有至少两个游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯-脲二酮、二元醇和，如果需要的话，一元醇或一元胺为原料，该方法的特征是含有脲二酮基团的加聚物由不使用溶剂的连续方法制得。

本方法的原理在于反应产物可以在强力捏和设备、单或多螺杆捏和设备，尤其在双螺杆挤出机中，在高温下连续地加热短暂的时间这一事实，这对于含有脲二酮基团的多异氰酸酯来说是不寻常的，但是对于无溶剂制备却是必要的。

令人惊奇的是合成温度也可以高于120℃，甚至达到190℃。这些温度正好在脲二酮不封端的范围内，因而能够从中预计到较高游离异氰酸酯含量或不可控制的反应步骤。然而，情况并非如此。

强力捏和设备或双螺杆挤出机中的温度可以达到190℃，较好地达到180℃和，最好达到170℃。

另一个原理是在工艺中，短暂的热曝射足以使反应物均匀混合，进行基本上或完全的反应。然后按照平衡的建立进行有控制的冷却，而且如果需要的话，完成转化。

通过恰当地配备混合室和 / 或螺杆几何形状的结构，强力捏和设备提供了尽可能强烈、快速的混合和高粘性的产物流，并伴随着强烈的热交换。另一方面，也保证了在纵向方向上的均匀流动，并具有尽可能均匀的停留时间。而且，也必定可以将设备各个室腔或部位设定到不同的温度。

在单个物流中，反应物计量地加入到强力捏和设备中；在多于两种物流的情况下，也可以使其以合并的方式供给。二元醇和 / 或一元醇和 / 或一元胺和 / 或催化剂和 / 或其它常用的涂料添加剂，如匀涂剂和稳定剂可以合并成一种物流；这种方式也同样适用于多异氰酸酯 - UD和那些对于异氰酸酯基团来说是惰性的组分：如上述提到的催化剂和，相应的涂料添加剂。

此外，也可以使产物流的进料依次变化并按照时间进行补偿。

后续的受控冷却可以使用：管族、旋管、冷却辊、空气输送机，尤其是金属传送带，而且它必须可以设置温度区。如果需要的话，在反应部位后续的受控冷却可以综合成多室腔装置的形式，如挤塑机或Conterna机器的情况。

最终加工步骤的开始取决于离开螺杆挤塑机和 / 或后反应区产物的粘度，首先采用上述提到的相应设备将产物进一步冷却到适当的温度便于后面的装袋 / 装箱，在装袋之前先进行粉碎。在冷却过程中，在一个合适的部位，将较好是以窄条状生产的产物用辊筒式压碎机、针碾机、锤碾机或诸如此类的设备进行预压痕，以便于随

后将该产物粉碎成所希望的粒子尺寸或颗粒形状并减少所得到的粉尘数量。如果使用编码的辊筒床层，这种预压痕可以与冷却合并进行，而且随后收集的粉末可以直接返回进料并再合并到产物中。

令人惊奇的是，就其物理和化学性质及其工艺性质来说，以所知的方法，在合适的溶剂中，在温和的条件下制得的交联剂与按照本发明合成的交联剂仅在误差范围内不同。

作为按照本发明合成交联剂的起始化合物，不仅可以使二异氰酸酯的二聚体(脲二酮)或由两种不同的二异氰酸酯制得的脲二酮，即所谓的混合二聚物(脲二酮)，也可以使用各种脲二酮的混合物。本发明上下文中的二异氰酸酯是脂肪族的，(环)脂族的和芳脂族的二异氰酸酯，例如在Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [有机化学方法]，卷14 / 2，61 ~ 70页和由W. Siefken在Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, 75 ~ 136页文中所述的，如1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲基戊亚甲基二异氰酸酯、2,2,4(2,4,4)-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(TMDI)、环己烷-1,3-和1,4-二异氰酸酯、3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯[异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)]、六氢化杜烯二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合-二环己基甲烷(HMDI)、邻-或对-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)及六氢化二甲苯基1,4-和1,3-二异氰酸酯。异佛尔酮二异氰酸酯的二聚体(脲二酮)是特别合适的。二异氰酸酯-脲二酮由公知的异氰酸酯化学的方法来制备。

对于制备含有脲二酮基团的加聚物，可使用二元醇。此类二元醇的例子是乙二醇(E)、丙二醇，如1,2-和1,3-丙二醇，2-甲基-

1,3-丙二醇(MP)、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(NPG)、1,4-丁二醇(B)、二甘醇(DEG)、己二醇(HD)、1,8-辛二醇、3-甲基戊二醇(Pm)、2,2,4-(2,4,4)-三甲基己二醇(TMH-d)、1,12-十二烷二醇,1,18-十八烷二醇、羟基新戊酸新戊二醇酯(Eg),以及反-和顺-1,4-环己烷二甲醇(DMC)。

对于含有按照本发明合成的脲二酮基团的加聚物来说,多异氰酸酯-脲二酮/二醇的反应按照0.5~1.5:1的OH/NCO比例来进行,在这种情况下,剩余的游离NCO基团,如果需要的话,可以完全或部分与一元醇或一元胺反应。

合适的一元醇是甲醇(M)、乙醇(Et)、正丙醇或异丙醇、正丁醇、2-乙基己醇(EH)、正癸醇和环己醇。合适的一元胺是正丙胺、正丁胺、正己胺、二丁胺(DBA)和二环己胺。

为了加速异氰酸酯的加聚反应,可以使用催化剂。合适的催化剂是有机锡(II)和锡(IV)化合物,如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、月桂酸锡(II)、二月桂酸二丁锡(DBTL)、二乙酸二丁锡、马来酸二丁锡或二乙酸二辛锡,或辛酸锌以及其它在异氰酸酯化学中已知的和常用的化合物。催化剂的浓度以最终产物的重量为基准计在0.01~2%之间,较好在0.05~1%之间。

本发明也涉及按照本发明制备的含有脲二酮基团的加聚物在存储稳定的、可热固化的PUR粉末涂料和含溶剂的单组分PUR烘瓷漆配方中的应用。

对于PUR粉末涂料,适用的共反应物是含有那些在固化过程中与异氰酸酯基团的反应与温度和时间有关的官能基团的化合物,例如含有羟基、羧基、巯基、氨基、尿烷和(硫)脲基团的化合物。可

以使用的聚合物是聚合物、缩聚物和加聚物。

优选的组分主要是聚醚、聚硫醚、聚缩醛、聚酯酰胺、在分子中含有羟基基团的环氧树脂、氨基树脂及其与多官能团醇类的改性产物，以及多偶氮甲亚胺、聚氨酯、聚砜酰胺、三聚氰胺衍生物、纤维素酯和醚，部分水解的乙烯基酯的均聚物和共聚物，尤其是聚酯和聚丙烯酸酯树脂。

所用的含有羟基基团的聚酯的羟基官能度为2.5 ~ 5，较好为3 ~ 4.2，平均分子量为1,800 ~ 5,000，较好为2,300 ~ 4,500，羟值为25 ~ 180毫克KOH / 克，较好为30 ~ 140毫克KOH / 克，160℃的粘度为小于80,000毫帕·秒，较好为小于60,000毫帕·秒，而更好为小于40,000毫帕·秒，而熔点为 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 和 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ ，较好为 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 和 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ 。

用于制备聚酯的较好的羧酸在属性上可以是脂肪族的、环脂族的、芳香族的和 / 或杂环族的，而且如果需要的话，可以由卤素原子取代的和 / 或不饱和的。其例子有琥珀酸、己二酸(AS)、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸(Ts)、间苯二甲酸(Is)、偏苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、六氢化对苯二甲酸、二氯和四氯邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸、戊二酸、马来酸和富马酸，而且易于理解的是，及其酸酐、对苯二甲酸二甲酯(DMT)、对苯二甲酸二醇酯以及环状一元羧酸，如苯甲酸、对-叔丁基苯甲酸或六氢化苯甲酸。

适用的多元醇的实例是乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和2,3-丁二醇、双- β -羟乙基丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、环己二醇、1,4-二(羟甲基)-环己烷、

2,2-二(4-羟基环己基)丙烷、2,2-二[4-(β -羟基乙氧基)苯基]丙烷、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4(2,4,4)-三甲基-1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,2,6-己三醇、1,2,3-丁三醇、三(β -羟乙基)异氰脲酸酯、季戊四醇、甘露糖醇和山梨(糖)醇,以及二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、亚二甲苯基二甲醇和羟基新戊酸新戊二醇酯。

也可使用诸如 ϵ -己内酯之类的内酯的单酯和聚酯或诸如羟基新戊酸、 ω -羟基癸酸、 ω -羟基己酸的羟基羧酸的单酯或聚酯。其它适用的有上述提到的多元羧酸或其衍生物与多酚,如对苯二酚、双酚A,4,4'-二羟基联苯或二(4-羟基苯基)砒的聚酯;由对苯二酚、二酚基丙烷、对亚二甲苯基二甲醇、乙二醇、丁二醇或1,6-己二醇和其它多元醇,例如与光气或碳酸二乙酯或碳酸二苯酯通过常规的缩合反应得到的羧酸的聚酯,或由环状的碳酸酯,如碳酸乙二醇酯或碳酸亚乙烯酯,采用已知的聚合方法得到的羧酸的聚酯。此外,可以使用的其它化合物是硅酸的聚酯、磷酸的聚酯、例如甲烷-、乙基-、 β -氯乙基-、苯基-或苯乙烯基磷酸或相应的磷酰氯或磷酸酯和上述类型的多元醇或多酚;硼酸的聚酯;聚硅氧烷,如由二烷基二氯硅烷与水进行水解,再用多元醇进行处理得到的产物,以及由聚硅氧烷二氢化物与诸如烯丙醇或丙烯酸等链烯进行加成反应得到的产物。

其它优选的聚酯是,例如,多元羧酸与缩水甘油基化合物的反应产物,例如在DE-A 24 10 513 所描述的。

可以使用的缩水甘油基化合物的实例是2,3-环氧-1-丙醇与含

有4~18个碳原子的一价酸形成的酯，如十六烷酸缩水甘油酯，月桂酸缩水甘油酯和硬脂酸缩水甘油酯，含有4~18个碳原子的氧化亚烷基，如环氧丁烷和诸如辛基缩水甘油基醚之类的缩水甘油醚。

本方法中可以使用的二元羧酸是所有列于下面第Ⅱ项的多元羧酸；使用一元羧酸也是可以的，举例列于下面第Ⅲ项。

其它优选组分是单体酯，例如二元羧酸的二-羟基(醇)酯，一元羧酸与具有2官能度以上的多元醇所形成的酯，和可以由颜料化学中常用的原材料通过缩合反应制备的低级酯。被认为是常用的原料的实例是：

I 含有2~24，更好含2~10个碳原子和2~6个连接在非芳族碳原子上的羟基基团的醇类，例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丁二醇、新戊二醇、己二醇、己三醇、全氢化双酚、二羟甲基环己烷、丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、双季戊二醇和甘露糖醇；

II 含有4~36个碳原子和2~4个羧基基团的二-和多羧酸及其酯化衍生物，如酸酐和酯，例如邻苯二甲酸(酐)，间苯二甲酸、对苯二甲酸、烷基四氢化邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐、己二酸、琥珀酸、马来酸、富马酸、二聚脂肪酸、偏苯三酸、1,2,4,5-苯四酸和壬二酸；

III 含有6~24个碳原子的一元羧酸，例如辛酸、2-乙基己酸、苯甲酸、对-叔丁基苯甲酸、六氢化苯甲酸、取自天然油料和脂肪的一元羧酸的混合物，如椰子脂肪酸、豆油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸、加氢和异构化的脂肪酸，如“Konjuvandol”脂肪酸及其混合

物；也可采用脂肪酸作为甘油酯，并通过酯基转移和 / 或脱水作用使其反应。

IV 含有1~18个碳原子的一元醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇、环己醇、苯甲醇、异癸醇、壬醇、辛醇和油醇。

聚酯可以通过本身已知的缩合反应制得，反应是在惰性气体中，在100~260℃的温度，更好在130~220℃进行的，采用熔融或共沸方法，例如在Methoden der Organischen Chemie [有机化学方法] (Houben-Weyl), 卷14 / 2, 1~5、21、23、40、44页, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 或在 C.R. Martens, Alkyd Resins, 51 ~ 59 页, Reinhold Plastics appl. Series, Reinhold Publishing Comp., New York 1961中所叙述的方法。

可以用作羟基组分的优选的丙烯酸酯树脂是均聚物或共聚物，可以选为原料的单体的实例如下：丙烯酸和甲基丙烯酸与含有2~4个碳原子的二元饱和脂肪醇所形成的酯，例如丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯以及相应的甲基丙烯酸酯；醇组分中含有1~18个碳原子的丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十八烷酯以及相应的甲基丙烯酸酯；丙烯酸和甲基丙烯酸的环己酯；丙烯腈和甲基丙烯腈，丙烯酸酰胺和甲基丙烯酸酰胺；以及N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酸酰胺。

特别优选的丙烯酸酯树脂是由如下单体形成的共聚物：

a. 0~50%重量的丙烯酸或甲基丙烯酸与二元醇或多元醇所形成的酯，如一丙烯酸-1,4-丁二醇酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯；以及

乙二醇、乙烯基硫代乙醇、烯丙醇和1,4-丁二醇单乙烯基醚;

b. 5 ~ 95 % 重量的丙烯酸或甲基丙烯酸与含有1 ~ 12个碳原子的一元醇所形成的酯, 例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸2-乙基己酯;

c. 0 ~ 50 % 重量的芳族乙烯基化合物, 如苯乙烯、甲基苯乙烯或乙烯基甲苯;

d. 0 ~ 20 % 重量的具有官能基团的其它单体, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、马来酸酐、马来酸单酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈或N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯, 基团a. 和 / 或b. 的重量比例至少为5%.

丙烯酸酯树脂可由常规的方法制备, 即通过溶液、悬浮、乳液或沉淀等聚合方法, 但更好是通过本体聚合, 这种聚合可用紫外光引发.

可以采用的其它聚合引发剂是可用的过氧化物或偶氮化合物, 例如过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯或偶氮二异丁腈. 例如, 可以采用叔十二烷硫醇之类的含硫化合物来调节分子量.

优选的聚醚可以由以下方法制备, 例如, 通过环氧化物的加聚反应, 如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧杂环丁烷、3,3-二(氯甲基)氧杂环丁烷、四氢呋喃、氧化苯乙烯、二酚基丙烷的二(2,5-环氧丙基)醚或表氯醇与其自身, 在例如三氟化硼存在下进行加聚反应来制备, 或通过这些环氧化物, 如果需要的话, 以混合物形式不断地与含有活泼氢原子的起始组分进行加成反应来制备, 这些原料包括, 如醇或胺, 例如水、乙二醇、1,3-丙二醇或1,2-丙二

醇、戊二醇、己二醇、癸二醇、三羟甲基丙烷、4,4'-二羟基联苯基丙烷、苯胺、氨、乙醇胺、乙二胺、二(β -羟丙基)甲胺、二(β -羟乙基)苯胺、联氨、以及羟烷基取代的苯酚，例如二(β -羟乙氧基)间苯二酚等。

也可采用含有羟基基团的聚脲和 / 或聚氨酯。

作为多羟基化合物，当然也可采用两种或更多种物质的混合物。

含有羟基基团的聚合物与异氰酸酯组分的混合比例一般应这样来选择，使得按每个羟基计含有0.6~1.2个，较好含0.8~1.1个，更好含1.0个游离和 / 或封端的NCO基团。

对于PUR粉末涂料的生产，将异氰酸酯组分在熔融下与合适的含羟基基团的聚合物，如果需要的话，和催化剂以及颜料、填料和匀涂剂，例如硅油，和丙烯酸酯树脂一起混合和均化。这可以在合适的设备中，例如可加热的捏和设备，但更好通过挤压来进行，在这种情况下上限温度极限不应超过130~140℃。当挤出的组合物冷却到室温并适当地粉碎后，将其磨碎成现成的喷涂粉末。将现成的喷涂粉末涂布在适当的基质上的方法可按已知工艺进行，例如通过静电粉末喷涂、硫化床的烧结，或静电硫化床的烧结。当粉末涂布完毕之后，将涂布的半制品在160~220℃加热60~10分钟，更好在180~210℃加热30~10分钟以使其固化。

对于含有溶剂的单组分PUR烘瓷漆的生产，可以将异氰酸酯组分溶解在合适的溶剂中并与适合该应用领域的含有羟基基团的聚酯一起进行均化，而且可以用上面所提到的添加剂按已知的方法进行配制。按照本发明适用于单组分烘瓷漆的溶剂是那些具有约100℃

较低沸点的溶剂。溶剂的沸点的上限取决于各自的烘烤温度。如果烘烤在较高的温度下进行，所用的溶剂的沸点必须是较高的。合适的溶剂列举如下：烃类，如甲苯、二甲苯、Solvesso[®]100、150和200(购自Esso公司的混合芳族化合物)、1,2,3,4-四氢化萘、十氢化萘，酯类，例如乙酸丁酯和乙酸己酯、乙酸乙二醇酯、乙酸丁二醇酯、乙酸甲氧基丙酯(MOP-A)等，和酮类，例如甲基异丁基酮、二异丁基酮和异佛尔酮。所提到的溶剂也可以以混合物的形式使用。

单组分PUR烘瓷涂料特别适用于涂布金属表面，也同样适用于涂布由诸如玻璃或塑料等其它物质制得的制品。按照本发明的涂料也发现可用于线圈的涂布，用于耐气候的单涂层和双涂层体系。含有溶剂和任选地加有颜料的涂料体系可用刮涂、辊涂、喷涂、浇涂等方法进行涂布。按照本发明的单组分PUR烘瓷漆的固化依据涂布方法而定，可在160~350℃，更好在180~300℃，在30分钟~30秒时间内进行。涂层膜表现出独特的工艺性质，尤其在柔韧性和耐候性方面。

下面参考实例对本发明的方法进行说明。在这些实例中，反应组分的计量可采用常规的计量泵和/或带称来进行，而不具体详述。

A. 按照本发明的工艺产物的制备

一般制备过程

由IPDI制备的脲二酮进料到在60~110℃温度的双螺杆挤塑机的进料室，二醇、二醇混合物或二醇/一元醇混合物同时以25~110℃

的温度计量进料。羟基组分或脲二酮含有，如果合适的话，按照终产品所需数量的催化剂。

所用的挤塑机由10个室腔组成，它们是由5个加热区加热控制的。加热区的温度调节如下：第一区60~180℃，第二区60~170℃，第三区60~150℃，第四区80~150℃，而第五区70~150℃。

所有的温度代表所要求的温度；捏和装置室腔的温度调节由电加热和气冷来完成。用油恒温器加热模头组件。

由输送单元到捏和单元整个长度组成的双螺杆的旋转速度是50~380转/分。

反应物的比例是OH / NCO比为1: 0.5~1.5，一般为1: 1。二元醇 / 一元醇混合物的比例为1.75~2: 1。

以10~180公斤/小时的速率得到的反应产物既可进行冷却，然后再进行粉碎或成型和包装，也可以将熔体进行成型、冷却和包装。

按照本发明，以这种方法制得的样品的物理和化学的性质概括在表1中。

所用的脲二酮-多异氰酸酯具有下列特征：

IPDI-UD NCO含量

游离的：16.8~18.5%重量

总计：37~37.7%重量

HDI-UD NCO含量

游离的：20~21.5%

总计：35.5~37.8%

表1 含有脲二酮基团的加聚产物

实例A	摩尔组成			化学和物理性质			
	多异氰酸酯 脲二酮	二元醇	一元醇	NCO含量 重量%		熔点范围 ℃	玻璃化转 变温度 ℃
				游离	合计		
1	3(IPDI)	2B		4.4	21.9	85-89	43-58
2	5(IPDI)	4B		2.3	19.1	103-109	50-62
3	4(IPDI)	5B		0	10.9	116-118	75-100
4	4(IPDI)	3HD		3.1	19.9	76-84	47-52
5	4.5(IPDI)	3.5Pm		2.5	18.8	78-83	45-51
6	5(IPDI)	4MP		2.5	19.2	100-107	52-61
7	4.5(IPDI)	3.5E		2.6	19.9	87-91	48-59
8	4.5(IPDI)	3.5Eg		2.5	16.2	85-93	47-55
9	4(IPDI)	3DMC		2.7	18.7	89-94	51-59
10	4.5(IPDI)	3.5B	1EH	1.1	17.9	107-114	60-69
11	4.5(IPDI)	3.5B	2EH	0.5	16.3	102-108	60-69
12	4(IPDI)	3Eg	2M	0.4	14.6	86-92	49-58
13	4.5(IPDI)	3.5E	2EH	0.4	16.6	111-121	63-74
14	4(IPDI)	3B	2M	0.5	16.9	95-99	57-63
15	4.5(IPDI)	3.5MP	2EH	0.6	16.1	108-113	64-71
16	4.5(IPDI)	3.5B	2Et	0.5	16.8	108-113	63-71
17	4.5(IPDI)	3.5HD	2EH	0.6	16.0	100-108	55-62
18	4.5(IPDI)	3.5B	2DBA	0	15.5	115-126	69-76
19	4(IPDI) 0.5(HDI)	3.5E	2EH	0.5	16.8	107-116	59-68
20	4(IPDI) 0.5(HDI)	3.5B	2Et	0.7	17.0	102-109	57-65

B. 多元醇组分

一般制备过程

将起始组分 - 对苯二酸 (Ts) 和 / 或间苯二酸 (Is) 和 / 或对苯二甲酸二甲酯 (DMT)、1,6-己二醇 (HD) 和 / 或新戊二醇 (NPG) 和 / 或1,4-二羟甲基环己烷 (DMC) 和 / 或2,2,4(2,4,4)-三甲基己二醇 (TMH-d) 和三羟甲基丙烷 (TMP) 加入到反应器中并用油浴进行加热。当物料已经大部分熔化后, 在160℃下加入作为催化剂的0.05%重量的氧化二正丁锡。在约170℃开始发生甲醇消去反应。在6~8小时时间内将温度从200℃升到230℃, 再经过12~15小时的时间, 反应结束。将聚酯冷却到200℃并抽真空(1.33毫巴)经过30~45分钟时间使其基本上不含挥发组分。在整个反应期间, 搅拌底部产物, 让氮气缓慢流过反应混合物。

下表列出聚酯组合物及其相应的物理和化学性质。

表2 聚酯

实例	起 始 组 分						化学和物理性质				
	Ts mol	DMT mol	HD mol	NPG mol	DMC mol	TMP mol	羟值 mg KOH/g	酸值 mg KOH/g	熔点范围 ℃	DTA* ℃	160℃粘度 mPa.s
B											
1	10	10	6.25	10.5	2	2.9	55~60	3~4	75	50	25000
2	购自Hoechst AG ALPTALAT AN 739聚酯						55~60	2~3	70	50	28000
3	9	9	3	13	3	1	52~55	2~4	73~75	50	10000
	IS		TMH-d ₄								
4	7	-	5	1	-	2	105~112	<2	-	(-3) - (+9)	-

C. 聚氨酯粉末涂料

一般制备过程

将粉碎的产物、交联剂、聚酯、匀涂剂，如果适合的话，和催化剂母料一起，如果需要的话，与白色颜料一起，在轮碾机中进行充分混合，然后在80 ~ 120℃下于挤塑机中均化。当混合物冷却后，将挤出物进行分级并用针碾机粉碎到小于100微米的粒径。用60千伏静电粉末喷射装置将由此制得的粉末涂布在经脱酯并任选地经预处理的铁板上，然后在180 ~ 220℃温度下，在循环空气干燥箱中进行烘烤。

匀涂剂母料

将10%重量的匀涂剂(一种可从商业渠道得到的丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙基己酯共聚物)在熔化状态下，在相应的聚酯中进行均化，并在凝固后进行粉碎。

催化剂母料

将5%重量的催化剂(DBTL)在熔化状态下，在相应的聚酯中进行均化，并在凝固后进行粉碎。

下表中缩写词表示:

LT = 层厚度，以微米表示

HK = König硬度(秒) (DIN 53 157)

HB = Buchholz 硬度 (DIN 53 153)

EI = 伊利其逊压痕(毫米) (DIN 53 156)

CH = Crosshatch 试验 (DIN 53 151) GG 20° <

GG 60° < = 加德纳光泽度测量 (ASTM-D 523)

Imp. rev. = 反面冲击，以克·米计

表3 有颜料的粉末涂料

实例 C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
配方								*O		O		*O
按照A的交联剂	19.04	27.4	30.2	17.97	20.27	20.85	20.06	17.41	22.44	22.44	21.6	18.06
(实例)	(2)	(3)	(3)	(5)	(8)	(10)	(10)	(10)	(11)	(11)	(11)	(11)
按照B1的聚酯	-	-	69.8	-	-	79.15	-	82.59	77.56	77.56	-	-
按照B2的聚酯	80.96	-	-	-	-	-	79.94	-	-	-	78.4	81.94
按照B3的聚酯	-	72.6	-	82.03	79.73	-	-	-	-	-	-	-
备注	所有配方中含有40%重量二氧化钛(白色颜料),而且每种配方中具有0.5%重量匀涂剂和 苯乙醇酮; OH/NCO比为1:1; o=0.15% DBTL; • OH/NCO=1:0.8											
涂料数据												
LT	50-70	60-75	55-75	60-70	65-75	60-70	60-75	55-75	50-60	60-70	55-65	60-70
HK	187	185	186	189	182	183	180	184	187	185	181	183
HB	100	111	100	100	111	111	111	100	111	125	100	111
CH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GG	88	90	86	89	88	89	88	89	90	92	89	87
EI	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
IMP. rev	806.4	>944.6	>944.6	>944.6	806.4	806.4	>944.6	>944.6	>944.6	>944.6	891.2	944.6
备注	固化条件: 200℃/15分钟(对o)或20分钟											

表4 有颜料的粉末涂料

实例 C	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
配方	o		*o		o		o			o		
按照A的交联剂	21.6	22.3	18.51	21.92	21.92	21.1	21.1	22.77	21.92	21.92	21.92	19.69
(实例)	(11)	(13)	(13)	(16)	(16)	(16)	(16)	(17)	(17)	(17)	(19)	(19)
按照B1的聚酯	-	77.87	81.49	78.08	78.08	-	-	77.23	-	-	78.08	-
按照B2的聚酯	78.4	-	-	-	-	78.9	78.9	-	78.08	78.08	-	-
按照B3的聚酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80.31
备注	所有配方中含有40%重量二氧化钛(白色颜料), 而且每种配方中具有0.5%重量匀涂剂和二苯乙醇酮; OH/NCO比为1:1; o=0.15% DBTL; * OH/NCO=1:0.8											
涂料数据												
LT	60-70	50-60	60-65	70-80	60-75	70-80	60-70	50-65	55-70	60-75	70-80	60-70
HK	185	185	189	183	179	178	181	178	180	184	177	179
HB	111	111	111	100	100	100	100	111	100	111	100	100
CH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GG	86	89	89	91	90	89	88	93	90	88	88	90
EI	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
IMP. rev	>944.6	>806.4	>944.6	806.4	>944.6	691.2	806.4	806.4	806.4	944.6	806.4	944.6
备注	固化条件: 200℃/15分钟(对o)或20分钟											

D. 单组分聚氨酯烘瓷漆

I. 交联剂溶液的制备

将按照A I 或 A II 制备的600重量份的封端多异氰酸酯加合物在搅拌下溶解在50 ~ 60℃的400重量份的溶剂混合物中, 流动时间按DIN 4杯模流动试验在20℃测定或用旋转粘度计在25℃测定.

(a) A12

(MOP-A / Solvesso 100 =1:2) 10 500毫帕·秒

(a) A3

(MOP-A / Solvesso 100 =1:2) 22 000毫帕·秒

(a) A14

(MOP-A / Solvesso 100 =1:2) 45 500毫帕·秒

(a) A11

(MOP-A / Solvesso 100 =1:2) 55 000毫帕·秒

II. 聚酯溶液的制备

将按照B4和B5的600重量份的聚酯在搅拌下溶解在80 ~ 90℃的400重量份溶剂混合物中, 流动时间按DIN 4杯模流动试验在20℃测定.

(a) B4

(MOP-A / Solvesso 100 =1:2) 410秒

III. 单组分PUR烘瓷漆的制备

(a) 基料瓷漆溶液

将60%重量聚酯溶液在搅拌下与计算量为60%重量的交联剂在50 ~ 60℃下进行均化, 流动时间按DIN 4杯模流动试验在20℃测定.

- (1) 按照实例DIa和实例D II = 370秒
 - (2) 按照实例DIb和实例D II = 1150秒
 - (3) 按照实例DIc和实例D II = 850秒
 - (4) 按照实例DId和实例D II = 950秒
- (b) 加颜料的瓷漆溶液

将按照D III (a) 制得的基料瓷漆溶液，如果需要的话，与更多的对应于基料溶液的溶剂混合物进行掺和，然后将PUR化学中常用的白色颜料(二氧化钛)和消泡剂及匀涂剂一起在搅拌的球磨机中分散在其中。

将这些加颜料的瓷漆涂布在经脱酯和 / 或预处理过的0.8 ~ 1毫米钢板上和 / 或铝板上；在循环空气实验室干燥箱中进行固化；固化温度在180 ~ 250℃之间；瓷漆膜的厚度是25 ~ 50微米，取决于每次涂布量。

表5

实例 D III b		1	2	3	4
配方					
按照D I a的交联剂溶液		21.6	—	—	—
按照D I b的交联剂溶液		—	17.7	—	—
按照D I c的交联剂溶液		—	—	19.5	—
按照D I d的交联剂溶液		—	—	—	19.7
按照D II的聚酯溶液		40.9	38.6	41.2	40.3
按照所用的烘瓷漆溶液的溶剂混合物		7	9.7	9.7	9.9
白色颜料(二氧化钛)		29.4	28.5	28.5	29.0
消泡剂(Byk-特种的)		1.0	1.0	1.0	1.0
匀涂剂(硅油)		0.1	0.1	0.1	0.1
涂料性质					
HK		197	207	203	205
HB		125	125	111	125
GG 20°C <		71	82	81	79
GG 60°C <		88	89	90	89
EI		8.3	8.6	8.0	8.1
CH		0	0	0	0
铅笔硬度		2H	2H	2H	2H
备注		固化250°C /150秒			