

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96136076

※ 申請日期： 96.9.28

※IPC 分類： 608G18/37 (2006.01)

609D 175/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以聚胺酯分散液為基質之水性塗覆組成物

AQUEOUS COATING COMPOSITIONS BASED ON
POLYURETHANE DISPERSIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾/PERCHENEK, NILS

2. 包彼得/BAILLY, PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 穆湯瑪/MUENZMAY, THOMAS

2. 巴哈納/BLUM, HARALD

3. 康理帕/KLIPPERT, UWE

4. 裴陶坦/POHL, TORSTEN

5. 雷松坦/RISCHE, THORSTEN

國 籍：(中文/英文)

1.-5.皆為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 09 月 29 日；10 2006 046 650.0

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1.-5.皆為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 09 月 29 日；10 2006 046 650.0

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

相關申請的交叉參照

該申請根據 35 U.S.C. §119(a)-(d) 要求於 2006 年 9 月 29 日提交的德國申請 DE 10 2006 046 650.0 的優先權。

5

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及含有醯胺結構單元的水稀釋性羥基官能聚胺酯及其製備方法，涉及由該聚胺酯製備的水性塗料組合物、以及該塗料組合物在塗布基材中的應用。

10

【先前技術】

近年來，在客車製造業人們為了減輕重量越來越多地在內部裝飾中使用塑膠。因為美學和技術方面的要求，汽車內的塑膠部件通常需要塗層，以便保護塑膠免受外部影響，例如日光和化學品、熱和機械接觸，以便得到一定的色度和色彩效果，以便掩蓋塑膠表面的缺陷，或者以便使塑膠表面產生令人愉悅的感覺(觸感)。為了提高汽車內飾塑膠部件的觸感性質，近年來越來越多地使用所謂的柔軟感塗料。對於本發明來說，“柔軟感效果”指的是經過塗布的表面所具有的特別的觸覺感覺(觸感)。這種觸感可以使用如“天鵝絨似的”、“柔軟的”、“橡膠似的”和“溫暖的”之類的詞語來描述，然而，例如，經過油漆的汽車車身表面或未經過油漆的聚合片或樹脂玻璃或類似的用常規的透明塗料或面漆塗料塗布的板或樹脂玻璃使人感覺又冷又平滑。

15

20

例如，EP-A 0669352 中揭示了基於聚胺酯化學性質的水性柔軟感塗料。這些塗料不僅具有極佳的柔軟感效果，而且還產生高穩定性和對塑膠基材具有保護性效果的塗層。

5 在介入期，對用於汽車內飾部分柔軟感塗料提出的要求，特別是在對用於皮膚保護和皮膚養護的乳油(例如防曬霜或防曬液)的耐受性方面的要求，已經提高到使用現有技術的塗料完全無法達到，或者只有降低柔軟感效果的情況下才能實現的程度。

10 人們仍需要找到某種水性塗料組合物，該組合物要具有良好耐受性，特別是對用於皮膚保護和皮膚養護的乳油具有良好的耐受性，同時又具有突出的柔軟感效果。

令人驚喜的是，目前已經發現，包含醯胺結構單元的水稀釋性羥基官能聚胺酯適用於生產具有以下性質的塗料：對於用於皮膚保護和皮膚養護的乳油(例如防曬霜或防
15 曬液)具有極佳的耐受性，同時具有突出的柔軟感效果。

US-A 5780559 揭示了含有端醯胺基並且可使用蜜胺樹脂交聯的成膜聚胺酯。該塗料的耐酸性和硬度都非常高。但是，該專利所揭示的聚胺酯不適合用於水性體系。此外，
20 所描述的成膜聚合物不適合用於汽車內部部分，因為該交聯所需的溫度不能用於汽車內部部分中常用的塑膠。

US-A 2002/0068789 揭示了含有醯胺基的聚胺酯的水性分散體，但是該分散體同樣不具有本發明的結構。該分散體能夠與對醯胺基具有反應性的交聯劑反應。獲得可熱固

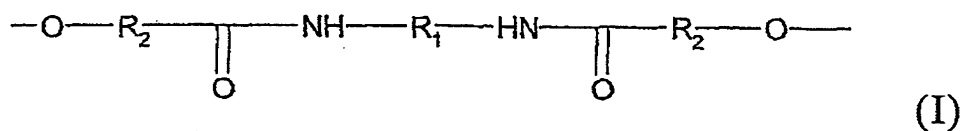
化的單組分體系，該體系可特別作為 OEM 塗料用於客車製造業。

因此，本發明的目的是提供一種合適的聚胺酯組分，當該組分與異氰酸酯交聯劑結合時，產生具有柔軟感效果、同時又特別對用於皮膚保護和皮膚養護的乳油(特別是防曬乳油)具有耐受性的塗料組合物。

通過本發明的水稀釋性聚胺酯實現此目的。

【發明內容】

本發明提供包含通式(I)的結構單元的水稀釋性羥基官能聚胺酯：



其中，

R₁是具有2至18個碳原子的脂族或環脂族基，

R₂是具有3至5個碳原子的脂族基。

【實施方式】

本發明的聚胺酯具有的醯胺基團含量以(CO)NH 計算為2.0重量%至20重量%，優選為2.0重量%至15重量%，更優選為3.0重量%至10重量%。

優選的水稀釋性羥基官能聚胺酯含有以下作為合成組

分的：

A1) 25 重量%至 80 重量%、優選 30 重量%至 60 重量%的至少一種含鹽胺基的多元醇，分子量 M_n 為 314 至 5000 Da，

A2) 0 重量%至 60 重量%、優選 10 重量%至 50 重量%的至少一種選自聚酯、聚碳酸酯或聚醚的多元醇，數均分子量 M_n 為 400 至 6000 Da，

A3) 0 重量%至 20 重量%、優選 1 重量%至 15 重量%的至少一種具有至少兩個羥基的低分子量多元醇，數均分子量為 62 至 400 Da，

A4) 2 重量%至 10 重量%、優選 3 重量%至 8 重量%的至少一種具有至少兩個對異氰酸酯基具有反應性的基團和至少一個能夠形成陰離子的基團的化合物，及

A5) 5 重量%至 50 重量%、優選 8 重量%至 30 重量%的一種或多種多異氰酸酯，

組分 A1)至 A5)的總和為 100%。

適合作為組分 A1)的含有鹽胺基的多元醇的例子是由二醇、(如果合適)三醇和四醇與二羧酸、(如果合適)三羧酸和四羧酸或羥基羧酸或內酯合成的聚酯多元醇。為了製備聚酯多元醇，還可使用相應的多羧酸酐或相應的低級醇的多羧酸酯來替代游離的多羧酸。

合適的二醇的例子是乙二醇、二甘醇、三甘醇、多亞烷基二醇如聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇和異構體、新戊二醇，

優選的是上述最後三種化合物。在此，如果合適也可以使用多元醇的例子是三羥甲基丙烷、丙三醇、赤蘚醇、季戊四醇或三羥乙基異氰酸酯。

合適的二羧酸的例子包括：鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、環己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基丁二酸以及它們的可能酸酐。因此，對於本發明，酸酐包括在“酸”的表述中。還可以使用一元羧酸，例如苯甲酸和己酸，前提是多元醇的平均 OH 官能度 ≥ 2 。優選的是飽和脂肪酸或芳香酸，例如己二酸、鄰苯二甲酸、六氫和四氫鄰苯二甲酸或間苯二甲酸。如果合適的話，可以使用相對少量的多元羧酸，例如苯偏三酸。

可以在製備聚酯多元醇時用作共反應物的具有端羥基的羥基羧酸的例子是羥基己酸和羥基丁酸。合適的內酯例如是己內酯、丁內酯、及其同系物。

但是，對本發明來說至關重要的是在製備本發明的聚胺酯時使用一種或多種含醯胺基的多元醇組分。合適的含醯胺基的多元醇可(例如)通過多胺與內酯反應得到。優選的多胺是脂族二胺，例如乙二胺、1,6-己二胺、2-甲基-1,5-二胺基戊烷(Dytec[®] A, DuPont/Bad Homburg)、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺甲基環己烷(異佛爾酮二胺)、呱嗪、1,4-二胺基環己烷或二(4-胺基環己基)甲烷的異構體、和它們的混合物，以及 Laromin[®] C260 (4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷，

BASF AG，德國)。合適的內酯是可以工業規模得到的所有內酯，特別是 ϵ -己內酯。

5 本發明的聚胺酯優選包含選自下組的化合物與 ϵ -己內酯的反應產物：1,6-己二胺、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺甲基環己烷(異佛爾酮二胺)、二(4-胺基環己基)甲烷的異構體、以及它們的混合物。通常在此情況中，對於胺的每個胺基，至少添加 1 個、優選 1-5 個、更優選 1 個 ϵ -己內酯分子。

10 後描述的二胺與 ϵ -己內酯的反應產物不需要進一步反應，可直接作為合成組分 A1)。

在另一個優選的實施方式中，含鹽胺基的多元醇組分可用作形成適用於組分 A1)的含鹽胺基的聚酯多元醇的合成組分。

15 組分 A1)包括通式(I)的結構單元，其鹽胺基含量以(CO)NH計算至少為 7.5 重量%，優選至少為 9 重量%。含鹽胺基的多元醇 A1)的數均分子量 M_n 為 314 至 5000 Da，優選為 398 至 2000 Da，更優選為 398 至 1250 Da。

20 可用作組分 A2)的聚酯多元醇的數均分子量 M_n 為 400 至 6000 Da，優選為 600 至 3000 Da，更優選為 1500 至 2200 Da；它們的羥值為 20 至 400 毫克 KOH/克，優選為 50 至 200 毫克 KOH/克，更優選為 80 至 160 毫克 KOH/克，它們的 OH 官能度為 1.5 至 3.5，優選為 1.8 至 2.7，更優選為 1.95 至 2.5。

非常合適的例子是二醇、(如果合適)多元醇和二酸、(如

果合適)多元羧酸或羥基羧酸或內酯的常規縮聚產物，如在 A1)中已經提及者。

也適合作為多元醇組分的是內酯的均聚物或共聚物，
優選通過內酯或內酯混合物(例如 γ -丁內酯， ϵ -己內酯和/或
5 甲基- ϵ -己內酯)與合適的官能度等於或大於 2 的起始分子
(例如在上述聚酯多元醇的合成組分中提及的低分子量多元
醇)進行加成反應得到。

還適合作為組分 A2)的是含羥基的聚碳酸酯，可通過例
如碳酸衍生物如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或
10 光氣與多元醇(優選二醇)反應得到。合適的這類二醇包括，
例如，丁烷-1,4-二醇和己烷-1,6-二醇，以及內酯改性的二
醇。特別優選作為組分 A2)的是羥值為 20-172 毫克 KOH/
克、更優選為 28 至 112 毫克 KOH/克，平均官能度為 1.6
至 3、優選為 1.9 至 2.3、更優選為 1.95 至 2 的聚碳酸酯多
15 元醇。

用於合成聚胺酯樹脂的低分子量多元醇 A3)通常具有
硬化和/或支化聚合物鏈的作用，並且數均分子量通常在 62
至 400 Da 之間，優選在 62 至 200 Da 之間。合適的多元醇
可含有脂族基、環脂族基或芳族基。可提及的每分子中最
20 多有約 20 個碳原子的低分子量多元醇是例如乙二醇、二甘
醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁
二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇，氫醌二
羥乙基醚、雙酚 A(2,2-二(4-羥基苯基)丙烷)、氫化雙酚 A
(2,2-二(4-羥基環己基)丙烷)和它們的混合物，以及三羥甲基

丙烷、丙三醇或季戊四醇。也可以使用酯二醇，例如 δ -羥丁基- ϵ -羥基己酸酯、 ω -羥己基- γ -羥基丁酸酯、 β -羥乙基己二酸酯或二(β -羥乙基)對苯二甲酸酯。

適合作為組分 A4)的離子型或潛離子型化合物是例如二羥基羧酸、二胺基羧酸、二羥基磺酸、二胺基磺酸以及它們的鹽，例如 2-(2-胺基乙基胺基)乙磺酸、乙二胺丙基-或-丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺- β -乙磺酸、3,5-二胺基苯甲酸和來自 EP-A 0 916 647 的實施例 1 的親水試劑、以及它們的鹼金屬鹽和/或銨鹽；亞硫酸氫鈉和丁-2-烯-1,4 二醇的加合物、2-丁烯二醇和 NaHSO_3 的丙氧基化加合物(例如在 DE-A 2 446 440 (第 5-9 頁，通式 I-III)中描述的)，作為親水性合成組分。優選的離子型或潛離子型化合物 A4)是那些具有羧酸或羧酸鹽(酯)基的化合物。優選的離子型化合物 A4)是二羥基羧酸，特別是 α, α -二羥甲基烷酸，例如 2,2-二羥甲基乙酸、2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、2,2-二羥甲基戊酸或二羥基丁二酸。特別優選的是 2,2-二羥甲基丙酸和 2,2-二羥甲基丁酸。

合適的組分 A5)的多異氰酸酯是本領域技術人員已知的芳族、芳脂族、脂族或脂環族多異氰酸酯，其異氰酸酯官能度優選 ≥ 2 ，還可含有亞胺基噁二嗪二酮、異氰脲酸酯、脲二酮(uretdione)、胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、脲、噁二嗪三酮、噁唑烷酮、醯基脲和/或碳二醯亞胺結構。這些多異氰酸酯可單獨使用，或者相互混合以任何所需的混合物使用。

合適的多異氰酸酯的例子是 1,6-己二異氰酸酯(HDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基-1,6-己二異氰酸酯、同分異構的二環己基甲烷 4,4'-二異氰酸酯或它們的混合物、4-異氰酸甲酯基-1,8-辛二異氰酸酯和 1,4-環己基二異氰酸酯、1,4-苯二異氰酸酯、2,4-和/或 2,6-甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)的異構體，或者基於上述二異氰酸酯的具有脲二酮、異氰脲酸酯、胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮結構且具有兩個以上異氰酸酯基的衍生物。

優選的上述種類的多異氰酸酯或多異氰酸酯混合物是只含有與脂族和/或環脂族基連接的異氰酸酯基的那些。特別優選的是 1,6-己二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷 4,4'-二異氰酸酯的異構體、以及它們的混合物。

通過原理已知的方法製備本發明的水稀釋性聚胺酯。例如，可通過以下步驟製備：首先由組分 A5)和組分 A1)-A4)中的一種或多種化合物製備異氰酸酯官能預聚物，然後在第二反應步驟中，與 A1)-A4)的化合物中的一種(優選 A3)和 A4))在非水性介質中反應，得到 OH 官能聚胺酯。或者，如 EP-A 0427028 中第 4 頁第 54 行至第 5 頁第 1 行中所述的，通過組分 A1)-A5)以相應的摩爾比例在非水性介質中反應直接形成含 OH 的聚胺酯樹脂來製備本發明的水稀釋性聚胺酯。

根據所使用的異氰酸酯的反應性，胺基甲酸酯化反應或預聚物製備通常在 30°C 至 140°C 的溫度下進行。為了加

快胺基甲酸酯化反應，可以使用本領域技術人員已知的能夠加快 NCO-OH 反應的催化劑。催化劑的例子是叔胺如三乙胺、有機錫化合物如氧化二丁基錫、二月桂酸二丁基錫或二(2-乙基己酸)錫、或其他有機金屬化合物。

5 胺基甲酸酯化反應也可以在對異氰酸酯呈惰性的溶劑存在下進行。特別適合用於此目的的溶劑是與水相容的溶劑，例如醚、酮和酯，以及 N-甲基-或 N-乙基吡咯烷酮。在各情況中都以聚胺酯樹脂和溶劑的總重量為基準計，溶劑的合適量是不超過 30 重量%，優選 ≤ 25 重量%，更優選
10 ≤ 10 重量%。可以將多異氰酸酯加入到剩餘組分的溶液中。

通過組分 A4)結合到聚胺酯樹脂中的酸基團可以至少部分地予以中和。特別適合用於中和作用的是叔胺，例子是每個烷基中具有 1 至 12 個、優選 1 至 6 個碳原子的三烷基胺。例子是三甲胺、三乙胺、甲基二乙基胺、三丙胺和二異丙基乙基胺。烷基還可以例如帶有羥基，例如二烷基單烷醇胺、烷基二烷醇胺和三烷醇胺。例子是二甲基乙醇胺，優選用作中和劑。如果合適，還可以使用無機鹼作為中和劑，例如氨或氫氧化鈉或氫氧化鉀。中和劑的用量通常是與預聚物的酸基團的摩爾比為 0.3:1 至 1.6:1，優選為
15 0.5:1 至 1.3:1。
20

可以在胺基甲酸酯化反應之前、反應之中或反應之後中和 COOH 基團。中和步驟優選在胺基甲酸酯化反應之後進行，通常在室溫至 120°C、優選 60 至 100°C 之間進行。還可以提供非中和形式的水稀釋性聚胺酯樹脂，僅僅在製

備水性塗料組合物，例如在本發明的水稀釋性聚胺酯結合到基本不含 OH 的聚胺酯分散體中時，進行中和。

5 本發明的水稀釋性聚胺酯樹脂的數均分子量 M_n 為 1000 至 30000 Da，優選為 1500 至 10000 Da，酸值為 10 至 80、優選為 15 至 40，OH 值為 15 至 165 毫克 KOH/克，優選為 30 至 125 毫克 KOH/克。

10 本發明的聚胺酯樹脂可以水性分散體和水稀釋性有機溶液的形式使用。在後一種情況中，水稀釋性聚胺酯的固體含量為 50 重量%至 90 重量%，優選為 70 重量%至 90 重量%，更優選為 75 重量%至 90 重量%。100 重量%中的其餘部分由上述種類的溶劑和塗料中常見的助劑和添加劑(如果合適)組成。

15 因此，本發明提供包含本發明的水稀釋性羥基官能聚胺酯的有機溶液，其水稀釋性聚胺酯固體含量為 50 重量%至 90 重量%，100 重量%中的其餘部分由有機溶劑和塗料中常見的助劑和添加劑(如果合適)組成。

20 在需要本發明的聚胺酯樹脂是水性分散體形式的情形中，在用上述中和劑至少部分地中和羧酸基團後，通過加入水或將它們引入到水中，很容易轉化為穩定的水性分散體。水性分散體的固體含量為 35 重量%至 70 重量%，優選為 40 重量%至 65 重量%，更優選為 50 重量%至 60 重量%。

本發明還提供包含本發明的水稀釋性羥基官能聚胺酯的分散體，其水稀釋性聚胺酯固體含量為 35 重量%至 70

重量%，100 重量%中的其餘部分由水、有機溶劑(如果合適)和塗料中常見的助劑和添加劑(如果合適)組成。

5 可以將本發明的水稀釋性聚胺酯處理成水性塗料組合物。因此，本發明還提供包含本發明的聚胺酯樹脂和至少一種交聯劑—優選多異氰酸酯交聯劑，更優選具有游離異氰酸酯基的多異氰酸酯交聯劑—的聚胺酯樹脂。

合適的交聯劑的例子是多異氰酸酯交聯劑、醯胺和胺-甲
10 醛樹脂、酚醛樹脂、醛類樹脂和酮類樹脂，諸如苯酚-甲
醛樹脂、可溶酚醛樹脂、呋喃樹脂、脲樹脂、胺基甲酸酯
(carbamidic ester)樹脂、三嗪樹脂、蜜胺樹脂、苯胍胺樹脂、
15 氰胺樹脂或苯胺樹脂。

優選使用的交聯劑是具有游離和/或封端異氰酸酯基的多異
15 異氰酸酯。優選的是基於異佛爾酮二異氰酸酯、1,6-己二
異氰酸酯或二(4-異氰酸基環己烷)甲烷或它們的混合物的
具有未封端的異氰酸酯基的交聯劑樹脂，以及經過改性具
有脲二酮、異氰脲酸酯、胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二
脲、碳二醯亞胺、亞胺基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮結構
20 的上述多異氰酸酯的交聯劑樹脂。

特別優選使用在合適的情況下經過親水改性的上述種
20 類的低黏度多異氰酸酯。多異氰酸酯的親水化作用可以通
過例如與化學計量比數量的一元醇、親水性聚醚醇反應來
進行。例如，EP-A 0540985(第3頁第55行至第4頁第5行)
中描述了這類親水化多異氰酸酯的製備。同樣十分合適的
是 EP-A 959 087(第3頁第39-51行)中描述的含有脲基甲酸

酯基的多異氰酸酯，該多異氰酸酯通過低單體含量的多異
氰酸酯與聚乙二醇聚醚醇在脲基甲酸酯化條件下反應來製
備。同樣合適的是 DE-A 100 078 21 (第 2 頁第 66 行-第 3
頁第 5 行)中描述的基於三異氰酸基壬烷的水分散性多異
5 氰酸酯混合物，以及 DE-A 100 24 624 (第 3 頁第 13-33 行)中
描述的用離子基團(磺酸根、磷酸根)親水改性的多異氰酸
酯。

這些異氰酸酯在 23°C 的黏度通常為 200 至
15000mPas，優選為 500 至 7500mPas。如果需要，這些異
10 氰酸酯可以與少量惰性溶劑作為混合物使用，以將黏度降
低到所述的範圍內。也可以單獨或者作為混合物使用三異
氰酸基壬烷作為交聯劑組分。

這樣得到的包含本發明的聚胺酯的水性塗料組合物適
合用於所有對於水性漆和塗料體系所應用的膜的表面品質/
15 耐受性有嚴格要求的領域，諸如礦物建築材料表面的塗
層、木材和木材基材料的上漆和密封、金屬表面的塗層(金
屬塗層)、柏油或瀝青覆蓋面的塗層和油漆、各種塑膠表面
的油漆和密封(塑膠塗層)以及高光澤清漆。但是，本發明的
塗料特別用於生產柔軟感效果的塗料，能夠保證具有高耐
20 溶劑性，同時又特別地對防曬液具有高耐受性(在防曬液測
試中)。此類塗料優選用於塗布塑膠或木材，通常在室溫至
130°C 的溫度下發生固化。

包含本發明的水稀釋性聚胺酯的水性塗料組合物通常
用於一道末道漆或用於多塗層結構的透明塗層或面漆(最上

部塗層)中。

可使用單組分噴塗設備，或者如果合適的話使用雙組分噴塗設備，通過許多噴塗方法來生產塗層，這些方法包括空氣加壓噴塗、無空氣噴塗或靜電噴塗法。但是，包含本發明的黏合劑分散體的油漆和塗料組合物也可以通過其他方法來施塗，例如通過刷塗、輥塗或刮塗來進行。

實施例

除非另有指示，所有百分數為重量百分數。

依據 DIN 53019，在 40 秒^{-1} 的剪切速率下，使用 Paar-Physica MRC 51 錐板式黏度儀(Anton Paar, Stuttgart, Germany)進行黏度測量。

使用鐳射關聯光譜 (Zetasizer®1000, Malvern Instruments, Herrenberg, 德國)測量平均粒度。

羥值(OH-N)：單位為毫克 KOH/克；依據 DIN 53240 測量。

酸值(A-N)：單位為毫克 KOH/克；依據 DIN ISO 3682 測量。

原料：

Acematt® OK 412： 削光劑(Degussa, Frankfurt)

Aquacer® 535： 蠟乳化液(Byk Chemie, Wesel)

Bayblend® T65： 基於聚碳酸酯(PC)和丙烯腈-丁二

烯-苯乙烯(ABS)的無定形熱塑性
聚合物混合物(Bayer MaterialScience,
Leverkusen)

Bayferrox® 318 M : 顏料(Lanxess AG, Leverkusen)

Bayhydrol® PR 650 : 50%水性脂族聚胺酯樹脂分散體
(Bayer MaterialScience, Leverkusen)

Bayhydrol® PT 355 : 55%水性脂族羥基官能聚酯-聚胺
酯分散體, OH 含量為 1.5%(固
體)(Bayer MaterialScience, Leverkusen)

Bayhydur® 3100 : 親水改性的脂族多異氰酸酯(Bayer
MaterialScience, Leverkusen)

Byk® 348 : 潤濕劑(Byk Chemie, Wesel)

Desmophen® C 線型脂族聚碳酸酯-聚酯, OH-N=
1200 : 56(Bayer MaterialScience, Leverkusen)

Desmorapid® SO : 胺基甲酸酯化催化劑(Bayer
MaterialScience, Leverkusen)

Entschäumer DNE : 消泡劑(K. Obermayer, Bad Berleburg)

PACM® 20 : 二(4-胺基環己基)甲烷的異構體混
合物(DuPont, Bad Homburg)

Pergopak® M3 : 填料消光劑(Martinswerk, Bergheim)

Silitin® Z 86 : 填料(Hoffmann & Söhne, Neuburg)

Talc IT Extra : 填料(Norwegian Talc, Frankfurt)

Tego® Wet KL 245 : 潤濕劑(50%，在水中；Tego Chemie, Essen)

實施例 1：含醯胺基的二醇

向帶有攪拌器、加熱套、溫度計、蒸餾柱和氮氣進口的 5 升反應容器中加入 460 克 ϵ -己內酯，在氮氣流量為 10-12 升/小時的情況下將該初始加料加熱到 140°C。然後，以使溫度不超過 160°C 的速率滴加 420 克 PACM® 20。在 140°C 繼續攪拌 4 小時。冷卻至室溫，得到作為透明黏性樹脂的二胺二醇。

醯胺基含量(基於 CONH)：19.6 重量%

實施例 2：含醯胺基的二醇

向帶有攪拌器、加熱套、溫度計、蒸餾柱和氮氣進口的 5 升反應容器中加入 460 克 ϵ -己內酯，在氮氣流量為 10-12 升/小時的情況下，將該初始加料加熱到 140°C。然後，以使溫度不超過 160°C 的速率滴加 340 克 1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺甲基環己烷(異佛爾酮二胺)。在 140°C 繼續攪拌 4 小時。冷卻至室溫，得到作為透明黏性樹脂的二胺二醇。

醯胺基含量(基於 CONH)：21.5 重量%

實施例 3：含醯胺基的聚酯二醇

向帶有攪拌器、加熱套、溫度計、蒸餾柱和氮氣進口的 5 升反應容器中加入 970 克 ϵ -己內酯和 893 克 PACM®20，在氮氣流量為 10 至 12 升/小時的情況下，將該
5 初始加料在 120°C 熔化。然後進行攪拌，在 2 小時內將溫度升高到 140°C。將混合物在 140°C 攪拌 6 小時。然後加入 252 克鄰苯二甲酸酐、994 克己二酸、1034 克己烷-1,6-二醇和 133 克新戊二醇，在 8 小時內將反應混合物加熱到 220°C。保持在 220°C，直到酸值(A-N)降低到 3 以下。這樣得到 A-N
10 為 2.7、OH-N 為 176 的高黏度透明聚酯樹脂。

醯胺基含量(基於 CONH)：9.1 重量%

實施例 4：含醯胺基的聚酯二醇

向帶有攪拌器、加熱套、溫度計、蒸餾柱和氮氣進口的 15 的 5 升反應容器中加入 1797 克 ϵ -己內酯和 1656 克 PACM®20，在氮氣流量為 10 至 12 升/小時的情況下，將該
● 初始加料在 120°C 熔化。然後進行攪拌，在 2 小時內將溫度升高到 140°C。將混合物在 140°C 攪拌 6 小時。然後加入 156 克鄰苯二甲酸酐、614 克己二酸、366 克己烷-1,6-二醇和 82
20 克新戊二醇，在 8 小時內將反應混合物加熱到 220°C。保持在 220°C，直到酸值(A-N)降低到 3 以下。這樣得到 A-N 為 2.5、OH-N 為 165 的高黏度透明聚酯樹脂。

醯胺基含量(基於 CONH)：15.0 重量%

實施例 5：本發明聚胺酯

在氮氣氣氛下，向帶有冷卻、加熱和攪拌裝置的 5 升反應容器中加入 570 克 Desmophen® C 1200、585 克來自實施例 3 的醯胺基官能聚酯、60 克二羥甲基丙酸和 45 克三羥甲基丙烷，並將該初始加料加熱到 130°C，均化 30 分鐘。冷卻至 80°C，在劇烈攪拌下加入 1.1 克 Desmorapid® SO 和 240 克 1,6-己二異氰酸酯。利用反應放出的熱量，混合物的溫度升高到 140°C。保持在該溫度，直到不再檢測到異氰酸酯基為止。

然後，所得聚胺酯冷卻到 90 至 100°C，加入 19 克二甲基乙醇胺，在室溫下用 1230 克水進行分散。所得分散體的固體含量為 55 重量%(基於樹脂固體)，OH-N 為 53，A-N 為 18.1。

醯胺基含量(基於 CONH)：3.5 重量%

實施例 6：本發明聚胺酯

在氮氣氣氛下，向帶有冷卻、加熱和攪拌裝置的 5 升反應容器中加入 1084 克來自實施例 3 的醯胺基官能聚酯、60 克二羥甲基丙酸和 45 克三羥甲基丙烷，並將該初始加料加熱到 130°C，均化 30 分鐘。冷卻至 80°C，在劇烈攪拌下加入 1.1 克 Desmorapid® SO 和 310 克 1,6-己二異氰酸酯。利用反應放出的熱量，混合物的溫度升高到 140°C。保持在該溫度，直到不再檢測到異氰酸酯基為止。

然後，所得聚胺酯冷卻到 90 至 100°C，加入 19 克二甲

基乙醇胺，在室溫下用 1045 克水進行分散。所得分散體的固體含量為 59 重量%(基於樹脂固體)，OH-N 為 50，A-N 為 18.8。

醯胺基含量(基於 CONH)：6.8 重量%

5

實施例 7：本發明聚胺酯

在氮氣氣氛下，向帶有冷卻、加熱和攪拌裝置的 5 升反應容器中加入 570 克 Desmophen® C 1200、585 克來自實施例 4 的醯胺基官能聚酯、60 克二羥甲基丙酸和 45 克三羥甲基丙烷，並將該初始加料加熱到 130°C，均化 30 分鐘。冷卻至 80°C，在劇烈攪拌下加入 1.1 克 Desmorapid® SO 和 240 克 1,6-己二異氰酸酯。利用反應放出的熱量，混合物的溫度升高到 140°C。保持在該溫度，直到不再檢測到異氰酸酯基為止。

10

15

然後，所得聚胺酯冷卻到 90 至 100°C，加入 19 克二甲基乙醇胺，在室溫下用 1160 克水進行分散。所得分散體的固體含量為 55 重量%(基於樹脂固體)，OH-N 為 46，A-N 為 18.1。

醯胺基含量(基於 CONH)：5.9 重量%

20

實施例 8：本發明聚胺酯

在氮氣氣氛下，向帶有冷卻、加熱和攪拌裝置的 5 升反應容器中加入 570 克 Desmophen® C 1200、585 克來自實施例 1 的醯胺基官能二醇、60 克二羥甲基丙酸和 45 克三羥

甲基丙烷，並將該初始加料加熱到 130℃，均化 30 分鐘。冷卻至 80℃，在劇烈攪拌下加入 1.1 克 Desmorapid® SO 和 240 克 1,6-己二異氰酸酯。利用反應放出的熱量，混合物的溫度升高到 140℃。

5 保持在該溫度，直到不再檢測到異氰酸酯基為止。然後，所得聚胺酯冷卻到 90 至 100℃，加入 19 克二甲基乙醇胺，在室溫下用 1160 克水進行分散。所得分散體的固體含量為 54 重量％(基於樹脂固體)，OH-N 為 72.5，A-N 為 18.1。醯胺基含量(基於 CONH)：7.6 重量％

10

應用實施例

2-組分柔軟感塗料的配方組成

實施例		9	10	11	12
實施例 5	組分 1	62.3	-	-	-
實施例 6		-	68.1	-	-
實施例 7		-	-	65.8	-
Bayhydrol®PT 355		-	-	-	72.7
Bayhydrol®PR 650	組分 2	80.0	80.0	80.0	80.0
Entschäumer DNE 01	添加劑	0.6	0.6	0.6	0.5
Tego® Wet KL 245，50%， 在水中		0.9	0.9	0.9	0.9
Byk®348		1.4	1.4	1.4	1.4
Aquacer®535		4.0	4.0	4.0	4.0

Sillitin®Z 86		14.0	13.9	13.9	13.9
Talc IT extra		11.2	11.1	11.1	11.1
Bayferrox® 318		37.3	37.1	37.1	36.9
Acematt® OK 412		7.5	7.4	7.4	7.4
水，脫礦質的		40.0	57.1	49.3	40.0
Bayhydur®3100，75%，在 MPA 中	組分 3	17.7	17.0	17.0	16.5

●

柔軟感塗料的分散體：

5 為了生產塗料，在球磨機(bead mill)中，按照表 1 所示
的量，用表 1 所示的添加劑和脫礦質水分散表 1 所示的黏
合劑(組分 1 和 2)，得到水性研磨料(millbase)。在室溫下靜
置 16 小時後，使用溶解器將濃度為 75%的多異氰酸酯交聯
劑 Bayhydur® 3100 的乙酸甲氧基丙酯的溶液(組分 3，表 1
所示的量)加入到該研磨料中。

● 10 通過噴塗將這樣得到的塗料施塗到平表面上(乾膜厚度
40 微米至 50 微米)，在 55%的相對大氣濕度下閃蒸 10 分鐘
後，在 80℃乾燥 30 分鐘，然後在 60℃乾燥 16 小時。

這樣得到具有突出的柔軟感效果的均一消光塗層，這
種柔軟感效果可以描述為天鵝絨般平滑。

15 耐溶劑性的測量

為了確定耐溶劑性，按照所描述的方法將表 1 的柔軟
感效果的塗料施塗到玻璃上，乾燥。為了測試的目的，將

浸泡了溶劑的棉墊放置到塗層上。如果是低沸點溶劑，棉墊還要用錶面皿遮蓋。在接觸 1 分鐘後，進行評價。移走棉墊，使用纖維布擦去殘餘的溶劑。然後通過觀察和用指甲刮擦立即評價測試區域(評價結果如下)。

5

實施例		EtAc	MPA	二甲苯	EtOH	SB	H ₂ O
9	實施例 5	2	0	0	1	1	0
10	實施例 6	3	1	1	1	1	0
11	實施例 7	3	1	1	0	1	0
12	Bayhydrol®PT 355	4	3	3	2	2	2

EtAc = 乙酸乙酯，MPA = 乙酸甲氧基丙酯，EtOH = 乙醇，SB = 優質汽油

評價

0 無變化，無損害

10 1 痕量變化(溶脹環非常弱，只有在光照下通過反射才能看到，用指甲感覺不到軟化)

2 輕微改變(溶脹環在光照下可見，指甲擦痕可見)

3 明顯改變(可以非常清楚地看到完整的溶脹環，指甲擦痕可見，並且可以感覺到軟化)

15 4 嚴重改變(可以非常明顯的觀察到完整的溶脹環，指甲擦痕可以直達基材，變黏)

5 破壞(塗層表面裂開/破壞)。

實施例 9-11 的含有醯胺基官能聚胺酯樹脂的塗料明顯具有比標準(實施例 12)更佳的耐溶劑性。

耐乳油性的測定

為了確定耐溶劑性，按照上文所述，將表 1 所示的柔軟感塗料施塗到 Bayblend® T65 測試片上，乾燥。

將大約各 1 毫升的測試介質(Coppertone Waterbabies SPF30 防水，製造商：Schering-Plough HealthCare Products Inc.; Delial Plus Vitamin SF30 防水，製造商：L'Oreal Deutschland GmbH, 40474 Düsseldorf Kamill Classic Hand & Nail Cream, 製造商：Burnus GmbH, 40474 Düsseldorf)施塗到直徑為 2 釐米的金屬環內的柔軟感塗料上。在 80℃ 接觸 1 小時後，用棉布擦去乳油(creams)，根據以下標準視覺評價損害程度。

評價

實施例		Coppertone Waterbabies SPF30 防水	Delial Plus Vitamin SF30 防水	Kamill Classic Hand & Nail Cream
9	實施例 5	3	3	3
10	實施例 6	3	3	3
11	實施例 7	3	3	3
12	Bayhydrol®PT 355	4	4	4

評價：

- 1－ 無變化
- 2－ 臨時損害
- 3－ 留下斑紋/損失光澤/顏色改變
- 5 4－ 軟化
- 5－ 起泡/與基材分離
- 6－ 破碎

雖然在前文中為了說明起見對本發明進行了詳細的描述，但應理解，這些詳細描述僅僅是為了說明，在不偏離本發明的精神和範圍的情況下本領域技術人員可對其進行修改，本發明僅由申請專利範圍限定。

10

五、中文發明摘要：

本發明涉及含有醯胺結構單元的水稀釋性羥基官能聚
胺酯及其製備方法，以及由該聚胺酯製備的水性塗料組合
5 物，以及該塗料組合物在塗布基材中的應用。

10

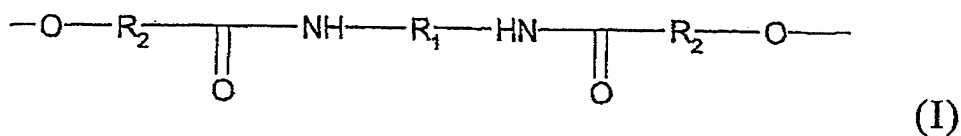
六、英文發明摘要：

15

The invention relates to water-dilutable, hydroxyl-
functional polyurethanes containing amide structural units,
to a process for preparing them, to aqueous coating
compositions prepared from them, and to their use for
coating substrates.

十、申請專利範圍：

1. 一種水稀釋性羥基官能聚胺酯，其包含至少一個通式 (I) 的結構單元：



其中，

R₁ 是具有 2-18 個碳原子的脂族或環脂族基，及
R₂ 是具有 3-5 個碳原子的脂族基。

2. 如申請專利範圍第 1 項的水稀釋性羥基官能聚胺酯，其中，所述聚胺酯的醯胺基含量以 (CO)NH 計算為 2.0 重量%至 20 重量%。

3. 如申請專利範圍第 1 項的水稀釋性羥基官能聚胺酯，其中，所述聚胺酯是以下物質的反應產物：

A1) 25 重量%至 80 重量%的至少一種含醯胺基的多元醇，其數均分子量 M_n 為 314 至 5000 Da，

A2) 0 重量%至 60 重量%的至少一種選自聚酯、聚碳酸酯或聚醚的多元醇，其數均分子量 M_n 為 400 至 6000 Da，

A3) 0 重量%至 20 重量%的至少一種具有至少兩個羥基的低分子量多元醇，其數均分子量為 62 至 400 Da，

A4) 2 重量%至 10 重量%的至少一種具有至少兩個

對異氰酸酯基具有反應性的基團和至少一個能夠形成陰離子的基團的化合物，

A5) 5 重量%至 50 重量%的多異氰酸酯，

組分 A1)至 A5)的總和為 100%。

- 5 4. 如申請專利範圍第 1 項的水稀釋性羥基官能聚胺酯，其中，組分 A1)包含 a)與 b)的反應產物，其中 a)為一種或多種選自下組的化合物：1,6-己二胺、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺甲基環己烷(異佛爾酮二胺)、二(4-胺基環己基)甲烷的異構體、以及它們的混合物；b)是 ϵ -己內酯。
- 10 5. 如申請專利範圍第 1 項的水稀釋性羥基官能聚胺酯，其中，所述組分 A1)是含有醯胺基的聚酯多元醇。
- 15 6. 如申請專利範圍第 1 項的水稀釋性羥基官能聚胺酯，其中，組分 A1)包含通式(I)的結構單元，並且組分 A1)的醯胺基含量以(CO)NH 計算至少為 7.5 重量%。
- 20 7. 一種包含如申請專利範圍第 1 項所述的水稀釋性羥基官能聚胺酯的有機溶液，其中所述水稀釋性聚胺酯的固體含量為 50 重量%至 90 重量%，100 重量%中的其餘部分包括有機溶劑和任選的助劑和添加劑。
8. 一種包含如申請專利範圍第 1 項所述的水稀釋性羥基官能聚胺酯的分散體，其中所述水稀釋性聚胺酯的固體含量為 35 重量%至 70 重量%，100 重量%中的其餘部分包括水、有機溶劑和任選的助劑和添加劑。
9. 一種水性塗料組合物，其包含如申請專利範圍第 8 項

所述的分散體和至少一種交聯劑。

10. 如申請專利範圍第 9 項的水性塗料組合物，其中，所述交聯劑是多異氰酸酯。
11. 如申請專利範圍第 10 項的水性塗料組合物，其中，所述多異氰酸酯是非封端形式。
12. 一種具有透明塗料或面漆材料的多層塗料組合物，其包含如申請專利範圍第 1 項所述的水稀釋性羥基官能聚胺酯作為最上層。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無