



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199191.7

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1097602C

[22] 申请日 1996. 12. 16 [21] 申请号 96199191.7
 [30] 优先权
 [32] 1995. 12. 21 [33] DE [31] 19547974. 2
 [86] 国际申请 PCT/EP96/05634 1996. 12. 16
 [87] 国际公布 WO97/23536 德 1997. 7. 3
 [85] 进入国家阶段日期 1998. 6. 19
 [73] 专利权人 巴斯福股份公司
 地址 联邦德国路德维希港
 [72] 发明人 B·布鲁克曼 H·伦兹 G·莫尔哈特
 [56] 参考文献
 EP0585835A2 1994. 3. 9 C08G1879
 EP0682012A1 1995. 11. 15 C07D273/18
 审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
 标事务所
 代理人 吴亦华

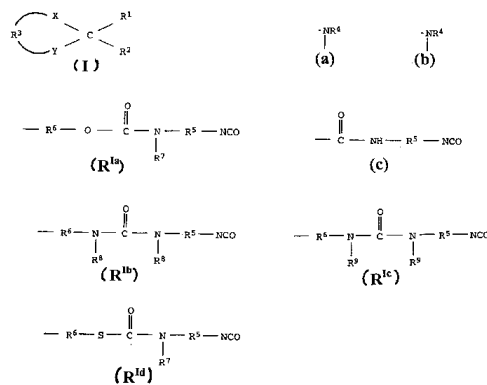
权利要求书 5 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 具有异氰酸酯基和封闭的、对异氰酸酯基团呈反应活性的基团的化合物

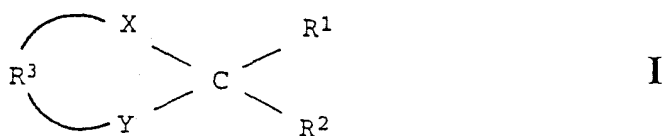
R^{1c}, 其中, 一个 R⁹ 与 R⁷ 的定义相同和另一个 R⁹ 与 R¹ 的定义相同, 或硫代脲基甲酸酯基 R^{1d} 替代。

[57] 摘要

通式 I 的具有异氰酸酯基和封闭的、对异氰酸酯基呈反应活性的基团的化合物, 其中 R¹、R²、R³、X 和 Y 具有如下含义: R¹ 和 R² 是氢, C₁-C₁₀-烷基, C₆-C₁₀-芳基或 C₇-C₁₀-芳烷基或 R¹ 和 R² 一起形成 C₃-C₁₀-链烷二基, X 和 Y 是 -O-, -S-, (a), 其中 R⁴ 是氢, C₁-C₂₀-烷基, 该烷基中未插入或被插入醚式氧原子, 或是 C₆-C₁₀-芳基或 C₇-C₁₀-芳烷基, R³ 是 C₁-C₁₀-链烷二基, 它与 -X-CR¹R²-Y- 一起形成 4-7-员环, 其中在 R³ 单元中的一个氢或在单元 (b) 中的基团 R⁴ 被脲基甲酸酯基团 R^{1a}, 其中 R⁵ 是二价脂族, 脂环族, 芳脂族或芳族 C₂-C₂₀ 烃单元, R⁶ 是单键或二价脂族, 脂环族, 芳脂族或芳族 C₁-C₂₀ 烃单元或单-或多(C₂-C₄-烯化氧) 单元, 和 R⁷ 是氨基甲酰基 (c), 或缩二脲基团 R^b, 其中, 一个 R⁸ 是氢和另一个 R⁸ 与 R⁷ 的定义相同, 或缩二脲基团



1、一种通式 I 表示的，带有异氰酸酯基和封闭的、对异氰酸酯基呈反应活性的基团的化合物：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 和 Y 具有如下含义：

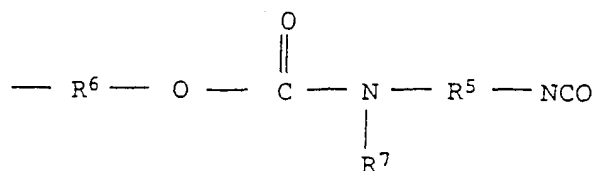
R^1 和 R^2 是氢， C_1 - C_{10} -烷基， C_6 - C_{10} -芳基或 C_7 - C_{10} -芳烷基或 R^1 和 R^2 一起形成 C_3 - C_{10} -链烷二基，

X 和 Y 是 $-O-$ ， $-S-$ ， $\begin{matrix} -NR^4 \\ | \end{matrix}$ ，其中 R^4 是氢， C_1 - C_{20} -烷基，该烷基中未插入或被插入醚式氧原子，或是 C_6 - C_{10} -芳基或 C_7 - C_{10} -芳烷基，

R^3 是 C_1 - C_{10} -链烷二基，它与 $-X-CR^1R^2-Y-$ 一起形成 4-7-元环，其中或者在

R^3 单元中的一个氢或在 $\begin{matrix} -NR^4 \\ | \end{matrix}$ 单元中的基团 R^4 被

脲基甲酸酯基团 R^{1a}

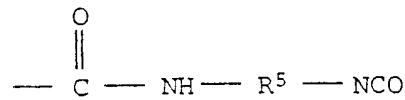


其中

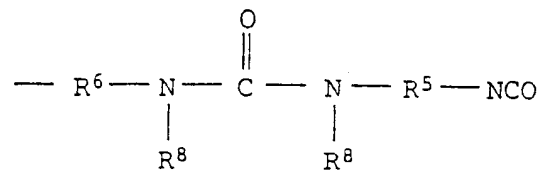
R^5 是二价脂族，脂环族，芳脂族或芳族 C_2 - C_{20} 烃单元，

R^6 是单键或二价脂族，脂环族，芳脂族或芳族 C_1 - C_{20} 烃单元或单-或多 (C_2 - C_4 -烯化氧)单元，和

R^7 是氨基甲酰基

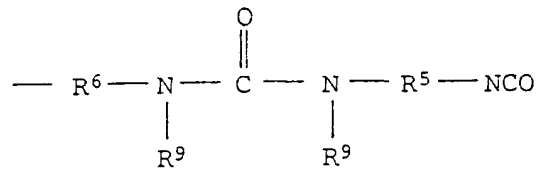


或缩二脲基团 R^{Ib}



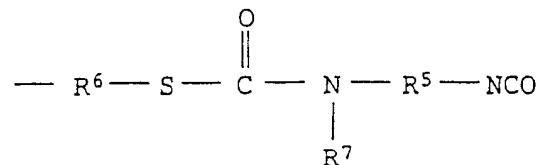
其中，一个 R⁸ 是氢和另一个 R⁸ 与 R⁷ 的定义相同

或缩二脲基团 R^{Ic}



其中，一个 R⁹ 与 R⁷ 的定义相同和另一个 R⁹ 与 R¹ 的定义相同

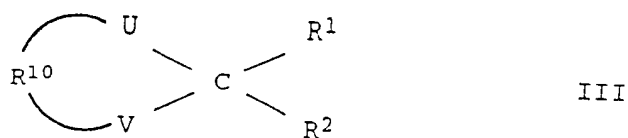
或硫代脲基甲酸酯基 R^{Id}



取代。

2、一种混合物，它包括：

- a) 0.2 - 100mol%的通式 I 化合物形式的异氰酸酯基，
- b) 0 - 99.8mol%的呈具有平均至少两个异氰酸酯基团的常规异氰酸酯即化合物 II 形式的异氰酸酯基，
- c) 0 - 58.2mol%的呈通式 III 化合物形式的异氰酸酯基

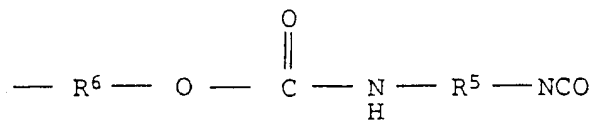


其中 R^1 、 R^2 、 R^{10} 、 U 和 V 具有如下含义:

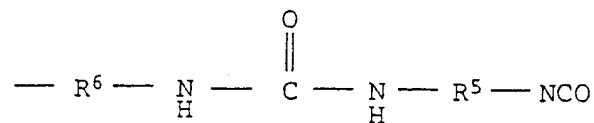
R^1 和 R^2 如通式 I 中所定义,

U 和 V 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\underset{|}{\text{N}}\text{R}^{11}$, 其中 R^{11} 是氢, C_1-C_{10} -烷基, 该烷基中未插入或被插入醚式氧原子, 或是 C_6-C_{10} -芳基或 C_7-C_{10} -芳烷基,

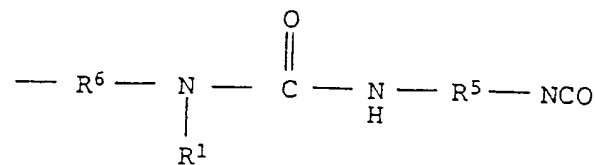
R^{10} 是 C_1-C_{10} -链烷二基, 它与 $-U-CR^1R^2-V-$ 一起形成 4-7-元环, 其中在 R^{10} 单元中的一个氢或在 $-\underset{|}{\text{N}}\text{R}^{11}$ 单元中的基团 R^{11} 被尿烷基 R^{IIIa}



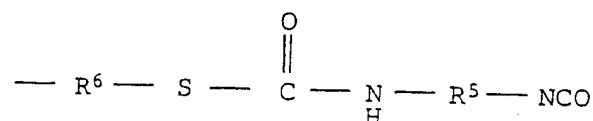
或脲基 R^{IIIb}



或脲基 R^{IIIc}

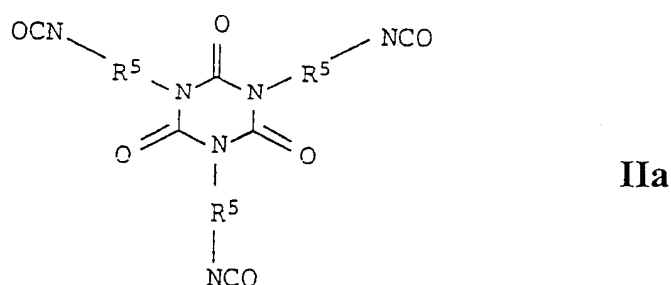


或硫代尿烷基 $R^{\text{III d}}$ 取代



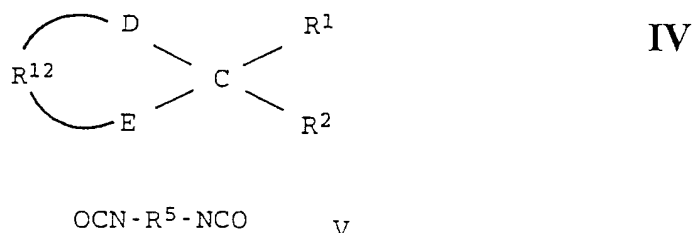
其中 R^1 、 R^5 和 R^6 如通式 I 中所定义。

3、根据权利要求2所要求的混合物，其中化合物II具有以下通式(IIa)



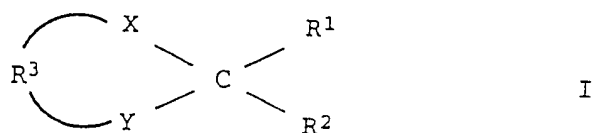
或由其衍生的低聚形式。

4、一种制备权利要求3所要求的混合物的方法，它包括让通式IV的化合物和通式V的化合物在温度为20 - 140℃下，通式IV的化合物与通式V的化合物的摩尔比为1: 1.5 - 1: 20的条件下反应制备的：



在通式IV的化合物中，R¹、R²、R¹²、D和E具有如下含义：

R¹和R²如通式I中所定义，



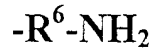
D和E是-O-，-S-， $\begin{matrix} -NR^{13} \\ | \end{matrix}$ ，其中R¹³是氢，C₁-C₁₀-烷基，该烷基中未插入或被插入醚式氧原子，或是C₆-C₁₀-芳基或C₇-C₁₀-芳烷基，和

R¹²是C₁-C₁₃-链烷二基，它与-D-CR¹R²-E-一起形成4-7-元环，其中在

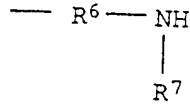
R¹²单元中的一个氢或在 $\begin{matrix} -NR^{13} \\ | \end{matrix}$ 单元中的基团R¹³被基团R^{IVa}

-R⁶-OH，

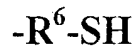
基团 R^{IVb}



或基团 R^{IVc}



或基团 R^{IVd}



所取代。

5、根据权利要求 4 的方法，其中，在反应结束后，除去通式 V 化合物的未反应部分至含量低于 1wt%。

6、一种双组分聚氨酯涂料组合物的 B 组分，它包括：

- 0.2 - 99.9mol% 的呈通式 I 的化合物形式的异氰酸酯基，
- 0.1 - 99.8mol% 的呈通式 II 的化合物形式的异氰酸酯基，和
- 0 - 58.2mol% 的呈通式 III 的化合物形式的异氰酸酯基。

7、一种双组分聚氨酯涂料组合物，它包括：

- 一种权利要求 6 所要求的 B 组分和
- 具有至少 2 个对 NCO 呈反应活性的基团的 A 组分

前提条件是由通式 I 和 III 的化合物中单元 X，Y，U 和 V 和 A 组分的对 NCO 呈反应活性的基团合计的总数与在通式 I，II 和 III 的化合物中异氰酸酯基的总数的摩尔比为 0.6：1 - 1.4：1。

8、一种单组分聚氨酯涂料组合物，它包括：

- 0.2 - 100mol% 的呈通式 I 的化合物形式的异氰酸酯基，
- 0 - 58.2mol% 的呈通式 II 的化合物形式的异氰酸酯基，和
- 0 - 58.2mol% 的呈通式 III 的化合物形式的异氰酸酯基。

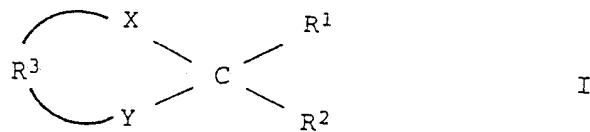
9、一种涂敷方法，它包括用权利要求 6 或 7 所要求的双组分聚氨酯涂料组合物涂敷物品。

10、一种涂敷方法，它包括用权利要求 8 所要求的单组分聚氨酯涂料组合物涂敷物品。

具有异氰酸酯基和封闭的、对
异氰酸酯基团呈反应活性的基团的化合物

技术领域

本发明涉及由通式 I 表示的，具有封闭的、对异氰酸酯呈反应活性基团的异氰酸根合化合物：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 和 Y 具有如下含义：

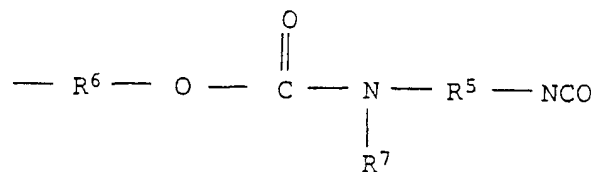
R^1 和 R^2 是氢， C_1 - C_{10} -烷基， C_6 - C_{10} -芳基或 C_7 - C_{10} -芳烷基或 R^1 和 R^2 一起形成 C_3 - C_{10} -链烷二基，

X 和 Y 是 $-O-$ ， $-S-$ ， $\begin{matrix} -NR^4 \\ | \end{matrix}$ ，其中 R^4 是氢， C_1 - C_{20} -烷基，该烷基中未插入或被插入醚式氧原子，或是 C_6 - C_{10} -芳基或 C_7 - C_{10} -芳烷基，

R^3 是 C_1 - C_{10} -链烷二基，它与 $-X-CR^1R^2-Y-$ 一起形成 4-7-元环，其中在 R^3 单

元中的一个氢或在 $\begin{matrix} -NR^4 \\ | \end{matrix}$ 单元中的基团 R^4 被

脲基甲酸酯基团 R^{1a}

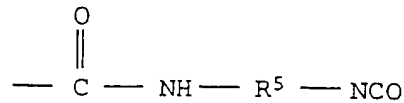


其中

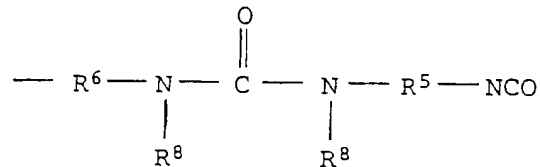
R^5 是二价脂族，脂环族，芳脂族或芳族 C_2 - C_{20} 烃单元，

R^6 是单键或二价脂族，脂环族，芳脂族或芳族 C_1 - C_{20} 烃单元或单-或多 (C_2 - C_4 -烯化氧) 单元，和

R⁷ 是氨基甲酰基

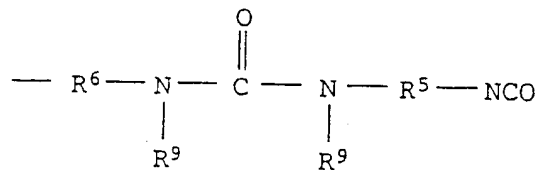


或缩二脲基团 R^{1b}



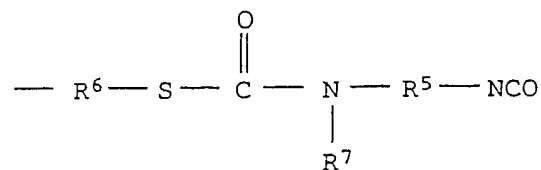
其中，一个 R⁸ 是氢和另一个 R⁸ 与 R⁷ 的定义相同

或缩二脲基团 R^{1c}



其中，一个 R⁹ 与 R⁷ 的定义相同和另一个 R⁹ 与 R¹ 的定义相同

或硫代脲基甲酸酯基 R^{1d}



替代。

本发明另外涉及包括通式 I 化合物的交联型聚氨酯涂料组合物和涉及其中使用这些聚氨酯涂料的涂覆方法。

背景技术

交联型聚氨酯涂料组合物通常是已知的，例如双组分物料形式(参见 *Kunststoff Handbuch*, 第七卷, 聚氨酯, 第二版, 1983, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, pp. 540 - 561)。这些双组分体系包括作为粘结剂的多元醇和作为交联组分的具有多个游离异氰酸酯基的化合物。

因为双组分被混合后会形成高分子量网络，所以它们仅仅在施涂于需

涂敷的工件之前被直接混合。对于该体系的加工者来说，这就意味着：各涂敷步骤就时间而言必须是顺利衔接，因为在各组分混合之后，确定量的涂敷材料必须在特定的时间内加工。

加工者接受这些体系的加工复杂性，因为所得到的涂料明显优于通过已知方法所获得的那些原则上能够储存很长时间的非交联单组分体系。

这种优异性特别与工作性能有关如

- 对机械应力如张力，拉伸，冲击或磨损的不敏感性
- 耐湿性(如蒸汽形式)和耐稀化学品性能
- 耐环境影响如温度波动和 UV 辐射
- 涂敷表面的高光泽

为了能够通过普通的技术如通过喷涂将涂料涂敷在被涂敷的表面上，它们应该具有有限的粘度。因此，基于双组分体系的涂料通常包括溶剂。然而，这些物料的溶剂含量会产生一些问题，因为加工者必须在技术上采取复杂的措施以避免在物料的涂敷和干燥中所释放的溶剂进入大气中。因此，已作了许多努力来从相冲突的目标中找到一种方法并提供双组分体系(该双组分体系不但具有低粘度和附带高固体含量，而且就以上工作性能而言具有高的特性分布(profile))。

EP-A-0 585 835 描述了双组分体系，其中异氰酸酯组分涉及包含异氰脲酸酯基的三聚二异氰酸酯，其中一些剩余的异氰酸酯基与一元醇反应形成脲烷基。

从二异氰酸酯和聚酯一元醇所形成的和包含异氰脲酸酯基和脲基甲酸酯基的多异氰酸酯被描述在 DE-A-O 15 155 中。这些多异氰酸酯在双组分聚氨酯涂料中能够被用作硬化剂。

另外地，为了减小双组分体系的粘度，已开发了所谓的反应活性稀释剂。这些化合物与溶剂对双组分体系的粘度具有类似的影响。然而，不象溶剂的是，在用作涂料的双组分体系的干燥或硬化过程中，反应活性稀释剂与其它粘结剂组分反应形成高分子量网络。

申请号为 p 19524046.4 的德国专利申请描述了反应活性稀释剂，它是一种包含一个异氰酸酯、一个尿烷、一个硫代氨基甲酸酯或脲基和两个封闭的、对异氰酸酯呈反应活性基的化合物。然而，这些化合物既不包含脲

基甲酸酯基也不包含缩二脲基。

尽管事实是，用以前已知的双组分体系已经有可能在减少溶剂方面取得一些进步，但是，在这方面的改进还有待继续。

发明内容

因此，本发明的目的是提供双组分体系，它同时具备高固体含量和低粘度并可被加工成具有良好性能的涂料，和提供用于这些体系的组分。本发明的目的也是提供交联型单组分体系，它同时具备高固体含量和低粘度，是储存稳定的并可被加工成质量至少同双组分体系所获得的那些相当的涂料，和提供用于这些单组分体系的组分。

我们发现，这些目的是通过在开始定义的包含封闭的、对异氰酸酯基呈反应活性的基团的异氰酸根合化合物(I)和通过包括这些化合物(I)的交联型单组分和双组分聚氨酯涂料组合物实现的。

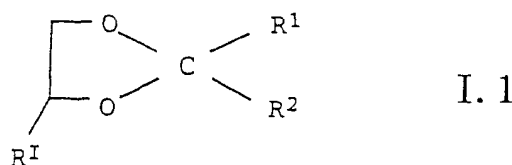
在通式 I 的新型化合物中，优选其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、X 和 Y 满足以下条件的

的那些：
 R^1 和 R^2 尤其是氢或 C_1 - C_6 -烷基，尤其是甲基，乙基，或异丙基。在 R^1 和 R^2 一起形成的 C_3 - C_{10} -链烷二基基团中，环戊基和环己基是优选的。

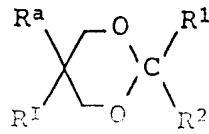
在基团 $-\overset{R^4}{N}$ (它是 X 和/或 Y) 中，优选的基团 R^4 是 C_1 - C_6 -烷基，例如是甲基，乙基，或正丙基或正丁基。特别合适的基团 R^3 是 C_2 - C_{10} -链烷二基，它与 $-X-CR^1R^2-Y-$ 一起形成 5-或 6-元环。

在通式 I 的化合物中，必要的是，或者 R^3 的一个氢或者 R^4 被脲基甲酸酯基 R^{1a} ，缩二脲基 R^{1b} ，缩二脲基 R^{1c} ，或硫代脲基甲酸酯基 R^{1d} 取代。因此，通式 I 的化合物带有选自 R^{1a} ， R^{1b} ， R^{1c} ，和 R^{1d} 的一个单个基团。能够为 R^{1a} ， R^{1b} ， R^{1c} ，和 R^{1d} 的基团在下面将称作 R^I 。

特别优选的是通式 I.1 的二氧戊环

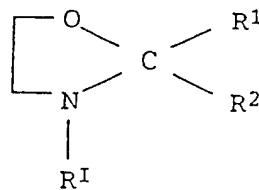


通式 I.2 的二噁烷



I.2

其中， R^a 是氢或 C_1 - C_{10} -烷基
或通式 I.3 的噁唑烷衍生物

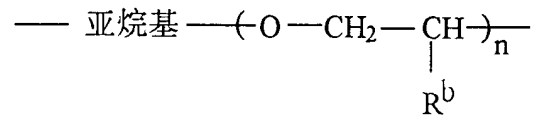


I.3

单元 R^5 (它是 R^1 的一部分) 优选是从常规二异氰酸酯通过减去两个异氰酸酯基团而衍生的单元 (参见 *Kunststoff Handbuch*, 第七卷, 聚氨酯, 第二版, 1983, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, 第 2.2.1)。

常规的二异氰酸酯的例子是脂族二异氰酸酯如四亚甲基二异氰酸酯, 六亚甲基二异氰酸酯 (1,6-二异氰酸根合己烷), 八亚甲基二异氰酸酯, 十亚甲基二异氰酸酯, 十二亚甲基二异氰酸酯, 十四亚甲基二异氰酸酯, 赖氨酸二异氰酸酯衍生物, 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯, 三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯, 环脂族二异氰酸酯如 1,4-, 1,3-或 1,2-二异氰酸根合环己烷, 4,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷, 1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸根合甲基)-环己烷-(异佛尔酮二异氰酸酯)或 2,4-或 2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷, 和芳族二异氰酸酯如 2,4-或 2,6-亚甲苯基二异氰酸酯, p-亚二甲苯基二异氰酸酯, 2,4'-或 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷, 1,3-或 1,4-亚苯基二异氰酸酯, 1-氯-2,4-亚苯基二异氰酸酯, 1,5-亚茶基二异氰酸酯, 亚联苯基 4,4'-二异氰酸酯, 4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基联苯, 3-甲基二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯, 或二苯基醚 4,4'-二异氰酸酯。也可以存在这些二异氰酸酯的混合物。优选的是六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯, 和 2,4-或 2,6-亚甲苯基二异氰酸酯和 2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

R^6 优选支化和未支化的 C_1 - C_4 -链烷二基, 特别是亚甲基或亚乙基。其它合适的单元 R^6 是下式的单或多(C_2 - C_4 -氧化烯)单元

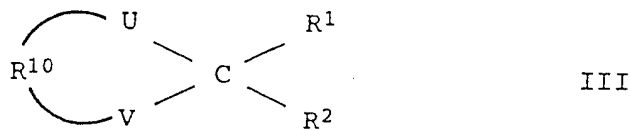


其中亚烷基是支化或未支化的 C_1 - C_4 -链烷二基, n 是 1 - 20 和 R^b 各自独立地是甲基, 乙基或氢。

在本文中, 从环氧乙烷, 环氧丙烷或环氧丁烷衍生的均聚和共聚单元是合适的。

通式 I 的新型化合物被用作常常是混合物 (B) 形式的双组分聚氨酯涂料组合物中的 B 组分, 该混合物包含:

- a) 通式 I 的化合物,
- b) 具有平均至少 2 个异氰酸酯基的常规异氰酸酯(化合物 II),
- c) 通式 III 的化合物

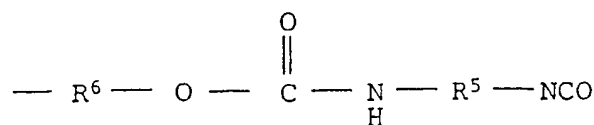


其中 R^1 、 R^2 、 R^{10} 、 U 和 V 具有如下含义:

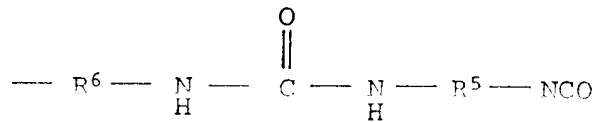
R^1 和 R^2 如通式 I 所定义,

U 和 V 是 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^{11}$, 其中 R^{11} 是氢, C_1 - C_{10} -烷基, 该烷基中未插入或被插入醚式氧原子, 或是 C_6 - C_{10} -芳基或 C_7 - C_{10} -芳烷基,

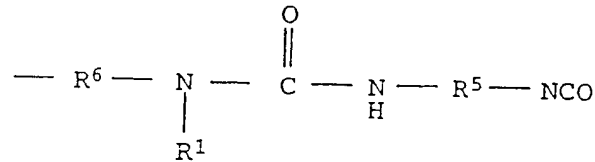
R^{10} 是 C_1 - C_{10} -链烷二基, 它与 $-\text{U}-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{V}-$ 一起形成 4-7-员环, 其中或者在 R^{10} 中的一个氢或在 $-\text{NR}^{11}$ 中的基团 R^{11} 被尿烷基 R^{IIIa}



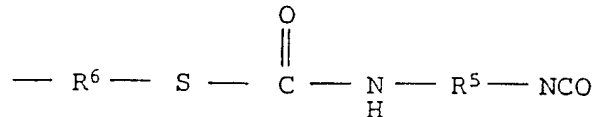
或脲基 R^{IIIb}



或脲基 R^{IIIc}



或硫代尿烷基 $\text{R}^{\text{III d}}$ 所取代



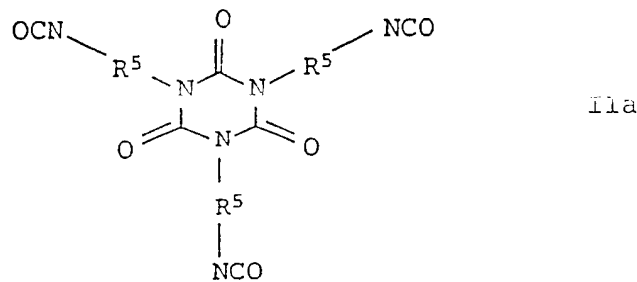
R^5 和 R^6 如通式 I 所定义。

合适的具有平均至少 2 个异氰酸酯基的常规异氰酸酯(化合物 II)的例子是三异氰酸酯如 2,4,6-三异氰酸根合甲苯, 三苯基甲烷三异氰酸酯或 2,4,4'-三异氰酸根合二苯基醚, 或二, 三, 或更高级多异氰酸酯的混合物, 它们是通过相应的苯胺/甲醛的缩合产物进行光气化反应得到和构成包含亚甲基桥的多苯基多异氰酸酯。

特别有益的化合物 II 是下列各组的常规多官能化脂族多异氰酸酯:

(a) 多异氰酸酯, 它包含异氰脲酸酯基并从脂族, 环脂族, 芳族和/或芳脂族二异氰酸酯衍生而来。在此特别优选的是基于六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的相应的异氰酸根合-异氰脲酸酯。本发明的异氰脲酸酯尤其涉及简单的三异氰酸根合烷基或三异氰酸根合环烷基异氰脲酸酯, 它们构成二异氰酸酯的环状三聚物, 或是与它们的包含一个以上的异氰脲酸酯环的更高级同系物的混合物。异氰酸根合-异氰脲酸酯通常具有 NCO 的含量为 10 - 30 重量%, 特别 15 - 25 重量%, 和 NCO 的平均官能度为 2.6 - 4.5。

特别合适的化合物 II 是通式(IIa)的异氰脲酸酯



或因此衍生的低聚形式，其中 R^5 如通式 I 化合物中所定义。

(b) 包含缩脲基二酮(Uretdion)并具有与芳族，脂族和/或环脂族结构相连的异氰酸酯基的二异氰酸酯，优选从六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯衍生的。在多缩脲基二酮二异氰酸酯的情况下，这些是二异氰酸酯的二聚产物。

(c) 包含缩二脲基并具有与脂族结构相连的异氰酸酯基的多异氰酸酯，特别是三(6-异氰酸根合己基)缩二脲或其与它的更高级同系物的混合物。这些包含缩二脲基团的多异氰酸酯通常具有 NCO 含量为 10 - 30wt%，优选 18 - 25wt%，和 NCO 的平均官能度为 2.8 - 4.5。

(d) 包含尿烷基和/或脲基甲酸酯基并具有与脂族或环脂族结构相连的异氰酸酯基的多异氰酸酯，它能够例如通过让过量的六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯与多元醇如三羟甲基丙烷，丙三醇，1,2-二羟基丙烷或它们的混合物反应而获得。这些包含尿烷基和/或脲基甲酸酯基的多异氰酸酯通常具有 NCO 含量为 12 - 25wt%，和 NCO 的平均官能度为 2.5 - 4.5。

(e) 多异氰酸酯，它包含噁二嗪三酮基并优选从六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯衍生。这类包含噁二嗪三酮基的多异氰酸酯能够通过二异氰酸酯和二氧化碳来制备。

(f) 碳化二亚胺或脲酮亚胺(Uretonimin)改性的多异氰酸酯。

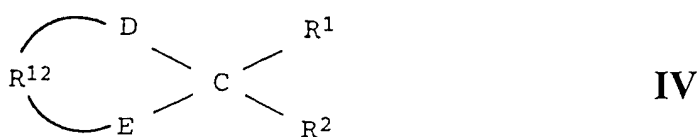
在上述多异氰酸酯(a) - (f)中的一些异氰酸酯基可与一元醇进行反应。

通式 III 的特别合适的化合物例如由卷号为 p. 195 24 046.4 的德国专利申请公开。

在通式 III 的化合物中优选的单元 R^1 ， R^2 ， R^5 和 R^6 是与通式 I 中相

应的单元相一致的。通常，在通式 III 中的单元 R^{10} , R^{11} , U 和 V 不同于通式 I 中相应的单元 R^3 , R^4 , X 和 Y, 只是因为它们带有基团 R^{IIIa} 而不是基团 R^{Ia} , 基团 R^{IIIb} 而不是基团 R^{Ib} , 基团 R^{IIIc} 而不是基团 R^{Ic} , 基团 R^{IIId} 而不是基团 R^{Id} 。

通式 I 的化合物是特别简单地通过让通式 IV 的化合物和通式 V 的化合物在温度为 20 - 140 °C 下, 按通式 IV 的化合物与通式 V 的化合物的摩尔比为 1: 1.5 - 1: 20 反应所制备的:

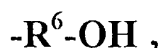


在通式 IV 中 R^1 , R^2 , R^{12} , D 和 E 具有如下含义:

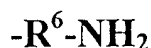
R^1 和 R^2 与通式 I 中的定义相同,

D 和 E 是 -O-, S, $\begin{array}{c} -\text{NR}^{13} \\ | \end{array}$, 其中 R^{13} 是氢, C_1 - C_{10} -烷基, 该烷基中未插入或被插入醚式氧原子, 或是 C_6 - C_{10} -芳基或 C_7 - C_{10} -芳烷基, 和

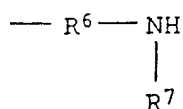
R^{12} 是 C_1 - C_{10} -链烷二基, 它与 $\text{D-CR}^1\text{R}^2\text{-E}$ 一起形成 4-7-员环, 其中 R^{12} 中的一个氢或在 $\begin{array}{c} -\text{NR}^{13} \\ | \end{array}$ 中的基团 R^{13} 被基团 R^{IVa}



基团 R^{IVb}



或基团 R^{IVc}



或基团 R^{IVd}

-R⁶-SH

所取代。

反应通常是在没有溶剂或在溶液中和优选在大气压下进行。

通过选择具有合适取代基 R^{IVa}, R^{IVb}, R^{IVc} 或 R^{IVd} 的起始化合物 IV, 可有针对性地制备本发明的通式 I 和通式 III 化合物。在起始化合物(化合物 IV)中的单元 D, E, R¹² 不同于目标化合物中的相应单元 U, V 和 R¹⁰(化合物 III)和 X, Y 和 R³(化合物 I), 一般来说, 只是因为它们各自带有不同的取代基 R^{IVa}, R^{IVb}, R^{IVc} 和 R^{IVd}(化合物 IV), R^{IIIa}, R^{IIIb}, R^{IIIc} 和 R^{IIId}(化合物 III), 和 R^{Ia}, R^{Ib}, R^{Ic} 和 R^{Id}(化合物 I), 分配在起始化合物和目标化合物的符号以及在其特征基团中的小字母 a, b, c, d, 以使得它们在起始化合物和因此所制备的目标化合物中相同(换句话说, 例如带有取代基为 R^{IVa} 的化合物产生 Ia, 其中 R¹, R², R⁵ 和 R⁷ 在起始和目标化合物中是相同的)。由于制备的简单性, 特别优选的是相应起始化合物 IV 和 V 反应所形成的化合物 I, II, 和如果合适的话, III 的混合物。

反应通常是当在反应混合物中通式 IV 的起始化合物被几乎定量地反应消耗时而结束。

其它反应参数对本技术领域中的熟练技术人员是熟悉的并按照, 例如在 EP-A-0 585 835, 0 496 208, 0 69 866, 和在 US 专利 5 124 427, 5 258 482 和 5 290 902, 以及 DE-A-40 15 155 中制备其它缩二脲, 脲基甲酸酯和异氰脲酸酯所述的来选择。

化合物 IV 和 V 的反应通常是催化剂存在下进行的, 该催化剂的优选量为 10 - 5000ppm (重量), 基于所使用的化合物 V 的用量。

合适的催化剂是对异氰酸酯基的三聚反应所已知的那些, 即, 例如在 EP-A-0 649 866 中所描述的氢氧化季铵, 例如 N,N,N-三甲基-N-(2-羟基丙基)氢氧化铵, 或 EP-A-0 182 203 中已知的羧酸季铵盐, 例如 2-乙基己酸 N,N,N-三甲基-N-(2-羟基丙基)铵或有机锌化合物(它是已知的用于脲基甲酸酯形成的催化剂), 例子是乙酰乙酸锌或 2-乙基己酸锌。

反应的进程是通过凝胶渗透色谱 (GPC) 或通过测定反应混合物中 NCO 的含量来监控。

反应通常是在几乎所有的起始化合物 IV 被转化, 即通过 GPC 不再检测出时结束。

反应通常是通过添加减活性剂结束的。合适的减活性剂的例子是无机或有机酸, 相应的酰卤和烷基化试剂。可提及的例子是磷酸, 一氯乙酸, 十二烷基苯磺酸, 苯甲酰氯和硫酸二甲酯, 和优选地, 磷酸二丁基酯和磷酸二(2-乙基己基)酯。减活性剂能够以 1 - 200mol%, 优选的 20 - 100mol%的量(相对催化剂的摩尔量而言)使用。

在反应结束后, 将可能未反应的通式 V 的化合物从反应混合物中分离, 优选直至小于 1.0wt%, 更优选小于 0.5wt%。如果通式 I 的化合物要从通式 III 的化合物中分离, 则可通过凝胶渗透色谱进行。然而, 分离对于大多数情况来说是不必要的, 因为两种化合物都能够以类似的目的用于双组分聚氨酯涂料组合物中。所得到的产物不存在处理问题和一般不需特别安全的措施就能够进行加工。

通式 I 的新型化合物, 单独地或与化合物 II 和 III 混合时, 用作双组分聚氨酯涂料组合物中的 B 组分, 作为 A 组分它一般包括不含异氰酸酯基的羟基官能化聚合物(A)。

羟基官能化聚合物(A)是, 例如, 具有羟基含量为 0.1 - 20wt%, 优选 0.5 - 10wt%的聚合物。聚合物的数均分子量 Mn 优选为 1000 - 100,000, 特别优选 2000 - 10,000。优选的聚合物是(甲基)丙烯酸 C₁-C₂₀-烷基酯, 具有至多 20 个碳原子的芳族乙烯基化合物, 具有至多 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯, 卤代乙烯, 具有 4 - 8 个碳原子和 1 - 2 个双键的非芳族烃, 不饱和腈, 和它们的混合物占 50 重量%以上的那些聚合物。特别优选的是 C₁-C₁₀-烷基(甲基)丙烯酸酯, 苯乙烯或它们的混合物的含量超过 60 重量%的那些聚合物。

另外, 聚合物(A)包括与以上羟基含量相一致的羟基官能化单体, 如果需要, 和其它单体, 例如烯属不饱和酸, 特别是羧酸, 酸酐或酸酰胺。

其它聚合物(A)的例子是通过缩合多羧酸(特别是二羧酸)和多醇(特别是二醇)所获得的聚酯醇。

其它合适的聚合物(A)是通过将环氧乙烷, 环氧丙烷或环氧丁烷加成到 H-活性组分上而制备的聚醚醇。丁二醇的缩聚产物也是合适的。

聚合物(A)当然也可以是具有伯或仲氨基的化合物。

提到的例子是所谓的 Jeffamine(杰夫胺), 即氨基封端的聚醚醇或噁唑烷。

除上述 A 和 B 组分外, 涂料组合物还可包括其它多异氰酸酯和具有多异氰酸酯反应活性基团的化合物, 此类化合物常常在双组分涂料组合物中存在。此类化合物特别优选的例子是用于制备通式 I 化合物的异氰酸酯。

双组分聚氨酯涂料组合物的 B 组分一般包含

- 0.2 - 99.9mol% 的呈通式 I 的化合物形式的异氰酸酯基,
- 0.1 - 99.8mol% 的呈通式 II 的化合物形式的异氰酸酯基, 和
- 0 - 58.2mol% 的呈通式 III 的化合物形式的异氰酸酯基。

优选的双组分聚氨酯涂料组合物作为 A 组分包括:

具有至少 2 个对异氰酸酯基呈反应活性的基团, 优选醇式羟基的聚合物(A),

由通式 I 和 III 的化合物中单元 X, Y, U, V 和聚合物(A)的对异氰酸酯基呈反应活性的基团合计的总数与在通式 I, II 和 III 的化合物中异氰酸酯基的总数的摩尔比为 0.6: 1 - 1.4: 1, 优选 0.7: 1 - 1.3: 1。

适合于用作双组分聚氨酯涂料组合物的 B 组分是通过以下步骤直接获得的, 如果化合物 IV 与化合物 V 以 1: 50 - 1: 1.5 的摩尔比进行反应, 直到几乎所有的对异氰酸酯呈反应活性的基团 R^{IV} 反应消耗完毕为止, 随后从反应混合物中除去化合物 V 的未反应部分。

能够用作单组分聚氨酯涂料组合物的混合物一般包含

- 0.2 - 100mol%, 优选 0.2 - 80mol% 的呈通式 I 的化合物形式的异氰酸酯基,
- 0 - 58.2mol%, 优选 10 - 49.9mol% 的呈通式 II 的化合物形式的异氰酸酯基, 和
- 0 - 58.2mol%, 优选 10 - 49.9mol% 的呈通式 III 的化合物形式的异氰酸酯基。

优选使用这样的涂料组合物, 其中

- 每摩尔通式 I 化合物
- 0.1 - 10mol, 优选 0.2 - 5mol 的通式 II 的化合物, 和

- 0.6 - 1.4mol, 优选 0.9 - 1.1mol 的通式 III 的化合物/摩尔在通式 II 的化合物中的 NCO 基团,

优选的混合物是这样的混合物, 它们的异氰酸酯基 (NCO 基团) 的真实含量是 1 - 40wt%, 特别优选 5 - 25wt% (取 NCO 基团的分子量为 42), 和理论的 NCO 含量是 -6 - +6 wt%, 特别优选 -3 - +3 wt%。

真实的 NCO 百分含量是通过测量 NCO 基团的摩尔量/单位重量 (它能够通过, 例如, 已知的滴定法来获得), 并用 100 和 42 (-NCO 的分子量) 乘该值来获得的。一般的滴定法被描述在 DIN 53185 中。

理论的 NCO 含量是通过计算来获得的, 从所测量的 NCO 基团的摩尔量/单位重量中减去与单元 X, Y, U 和 V 的摩尔量/单位重量相对应的 NCO 基团的摩尔量/单位重量, 再用 4200 相乘所得到的结果。

因此, 理论的 NCO 含量, 以百分比计, 是让被保护的对 NCO 反应活性的基团 (单元 X, Y, U 和 V) 与 NCO 基团定量反应所得到的 NCO 含量, 对于化合物 I 来说等于 0。

此类单组分体系实际具有无限的存储期, 只有在水存在下, 例如以湿气的形式存在时, 才会发生交联, 因为借助于水分, 被保护单元 X, Y, U 和 V 会被去保护, 即转化成对异氰酸酯基呈反应活性的基团。通过按照所定义的去选择单元 X, Y, U 和 V 与异氰酸酯基的化学计量比例, 能够确保化合物形成高分子量网络, 这是涂料获得高的应用工艺性能的前提。

多异氰酸酯 II 也能够全部或部分被其它可与反应活性组分反应的化合物取代。合适的此类化合物的例子是聚环氧化物, 含有酸酐基或 N-羟甲基的化合物, 包含醚化 N-羟甲基的那些化合物, 例子是脲树脂和蜜胺树脂, 它们能够与化合物 I 和 III 的去封闭的基团 X, Y, U 和 V 反应。

另外, 新型的涂料组合物可包含有机溶剂, 例如二甲苯, 乙酸丁酯, 甲基异丁基酮, 乙酸甲氧基丙基酯和 N-甲基吡咯烷酮。使用溶剂调制低粘度的涂料组合物, 这是加工过程时, 即施涂于基底上时所需要的。然而, 由于化合物 I 实际上只需要少得多的溶剂, 换句话说, 在较高固体含量时, 能够达到相对低的粘度。

当然, 涂料组合物也能够包括其它添加剂, 它们在涂料技术中是通用的, 例如颜料, 填料, 流平剂等。

它们也可含有尿烷形成用的催化剂，如二丁基锡二月桂酸酯。

双组分聚氨酯涂料组合物能够以已知的方法来制备。通常，A组分和B组分在涂料组合物在被施涂于基底之前被混合。所需要的粘度可通过溶剂来获得。

单组分聚氨酯涂料组合物能够在被涂敷之前的任何时刻来制备，因为交联不能自发发生，这是由于对异氰酸酯基呈反应活性的胺，硫醇和/或羟基以被保护的形式存在，即，作为基团X，Y和，如果需要的话，U和V形式存在。

在施涂后，当涂料组合物与水或湿气接触时，交联发生。

在水的影响下，在化合物I和III中封闭的、异氰酸酯反应活性基团被释放。之后，通式I和III的去封闭基团与多异氰酸酯的反应以已知的方式在室温下或在较高温度下进行。

单和双组分涂料组合物都能够以常规的方式，通过喷涂，流涂，辊涂，刷涂，刀涂等施涂于基底上。

涂料组合物特别适合于具有金属，塑料，木材，木制品等的表面的部件。

所获得的涂料具有良好的机械性能，尤其是高硬度，柔性和耐化学性。

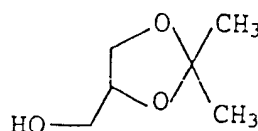
通式I的新型化合物具有特殊的优点：它们能够用来制备低粘度的高质量单和双组分聚氨酯涂料组合物。

化合物I的混合物和化合物I，II，III的混合物也适合用作双组分聚氨酯体系的活性稀释剂，因为它们能够参与交联反应同时对NCO基团对能与NCO基团反应的活性基团的化学计量比例几乎没有影响。

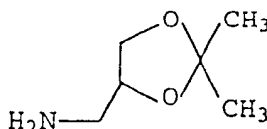
实施例

通式IV的起始化合物

IV.1 2,2-二甲基-4-羟基甲基-1,3-二氧戊环(异亚丙基甘油)



IV.2 4-氨基甲基-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环



从 F.S. Gibson, M.S. Park 和 H.Rapoport, J. Org. Chem. 1994, 59, 7503-7507 中已知。

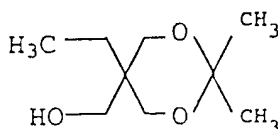
IV.3 3mol 环氧乙烷和化合物 IV.1 的反应产物

为了制备 IV.3, 将 1060g(8 mol)的异亚丙基甘油(IV.1)加入 5 升适合于制备聚醚醇的反应器中, 添加 4g 叔丁醇钾, 并将反应混合物加热到 110 °C。在此温度下, 添加 24mol 的环氧乙烷。继续该反应直到压力保持不变。

随后, 在减压下进行 30 分钟, 除去单体后, 反应器用氮气吹扫, 冷却到 50 °C 并排出产物。为了除去碱, 添加 3wt% 的硅酸镁(Ambusol 阳离子交换剂), 混合物在 100 °C 下被加热 2 小时。过滤掉硅酸盐并将最终产物用 0.15wt% 的 2,6-二-叔丁基对甲酚(Kerobit TBK)稳定。

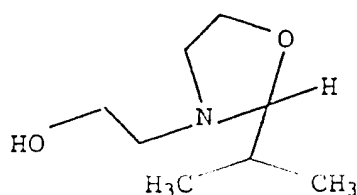
$$\text{OH 数} = 216$$

IV.4 2,2-二甲基-5-乙基-5-羟基甲基-1,3-二噁烷(异亚丙基-TMP)



为了制备 IV.4, 将 250g 三羟甲基丙烷用 750 ml 的石油醚(沸腾范围 30 - 75 °C), 750 ml 的丙酮和 0.15g 的对-甲苯磺酸一水合物回流 24 小时。随后使用水分离器除去所产生的反应水。冷却溶液, 添加 0.5g 的甲醇钠, 在室温下将混合物搅拌 1 小时。过滤溶液, 用旋转蒸发器除去溶剂, 将残余物在减压下蒸馏。产率: 理论值的 78 %, 沸点 71 - 72 °C(0.5mbar)。

IV.5 N-(2-羟基乙基)-2-异丙基噁唑烷



由 DE - A - 2245636 公开

A. 包括化合物 I 的双组分涂料组合物的 B 组分

将 2000g 六亚甲基二异氰酸酯(HDI)在氮气气氛下加入到反应器中, 添加根据表 1 的合适的量的化合物 IV.1 - IV.5。混合物被加热到 80 °C, 添加 0.4g 催化剂 DABCO TMR 1(Fa. Air Products 的商品名, 2-乙基己酸 N-(2-羟基丙基)三甲基铵), 各组分在此温度下进行反应和在混合物的 NCO 含量为 39 - 41wt% 时通过添加 0.4g 的磷酸二(2-乙基己基)酯来终止该反应。在产品 IV.2 的情况下, 反应混合物在未使用催化剂的条件下被加热到 120 °C。然后在薄膜蒸发器中和在油温度为 165 °C 和 2.5mbar 下将反应混合物蒸馏, 为的是除去单体 HDI。然后, 在最终产物中残余 HDI 单体的含量低于 0.3wt%。

对比产物, 现有技术

产物 1: BASONAT[®] HI 100, 真实 NCO 含量 = 22.0%, 在 25 °C 下的粘度 = 3900mPas (多异氰酸酯, BASF AG)

产物 2: BASONAT[®] P LR 8901, 真实的 NCO 含量 = 20.0%, 在 25 °C 下的粘度 = 790mPas (低粘度多异氰酸酯, BASF AG)

本发明产物

表 1: B 组分

产物	起始化合物 IV	摩尔比*	NCO 含量** (wt%)	25 °C 下的粘 度(mPas)
3	IV.1	2.5	21.1	1590
4	IV.1	5.0	20.1	810

5	IV.1	10.0	18.4	680
6	IV.2	10.0	18.5	1310
7	IV.3	10.0	15.9	460
8	IV.4	2.5	20.9	2150
9	IV.4	5.0	19.6	2040
10	IV.4	10.0	17.7	2260
11	IV.5	2.5	20.5	1540
12	IV.5	5.0	19.1	1040
13	IV.5	10.0	17.0	1410

*通式 IV 的起始化合物相对于 HDI 的比例[mol%]

**真实 NCO 含量

本发明多异氰酸酯的双组分透明涂料的制备和试验

根据化学计量 NCO: OH 的比例, 将表 1 的新型产物与羟基官能化乙烯基聚合物(LUMITOL[®]H136, 固体含量 = 70%, OHZ = 136, BASF AG)混合, 为了加速固化, 将混合物用 0.1%(基于固体含量)的二丁基锡二月桂酸酯(DBTL, Merck)进行催化。用乙酸丁基酯将粘度调整到 20s(DIN 53211 cup 4mm flow-out nozzle)。涂料的固体含量是根据 DIN V 53 216 部分 1 来测定的, 而 VOC 值是由质量/体积的比例来计算的。

膜拉伸框用于将涂料施涂于玻璃板上, 湿膜厚度为 200 μ m。所得到的透明涂层在标准的大气条件下被固化 7 天。所获得的涂层的性能被综述于表 2 中。为了对比, 试验了包含 BASONAT[®]HI 100 和 BASONAT[®]PLR 8901 (BASF AG)的透明涂料。

表 2: 基于新型多异氰酸酯与现有技术交联剂的透明涂料的对比试验

产物的透明 涂层	对比实 施例 1	对比实 施例 2	4	5	7	9	10	13
固体含量 [%]	45.6	50.9	53.6	58.7	61.0	53.1	64.5	52.7
VOC[g/l]	533	479	456	417	393	462	359	465

使用新型多异氰酸酯交联剂制备的涂料不仅具有优异的硬度(耐刮性)和韧性而且也具有相对于现有技术而言提高了的涂料固体含量,或较低的溶剂含量(VOC = 挥发性有机化合物)。

B. 包括化合物 I 的单组分聚氨酯涂料组合物和反应活性稀释剂

产物 14 - 17 的制备

将 6mol 的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)在氮气气氛下加入到反应器中,并根据表 3 添加 1.2mol 的化合物 IV.1 - IV.5。混合物被加热到 80 °C,添加 150ppm (重量)的催化剂 DABCO TMR 1(Fa. Air Products 的商品名, 2-乙基己酸 N-(2-羟基丙基)三甲基铵),混合物在此温度下进行反应,在混合物的 NCO 含量为 30 - 32wt%时通过添加相对于 HDI 而言 160 ppm (重量)的磷酸二(2-乙基己基)酯结束反应。随后,在薄膜蒸发器中和在油温度为 165 °C 和 2.5mbar 下将反应混合物蒸馏,以除去单体 HDI。此后,在最终产物中残余 HDI 单体的含量低于 0.3wt%。

产物 18 - 20 的制备

将 6mol 的 IPDI 在氮气气氛下加入到反应器中,并添加 1.2mol 的组分 IV。混合物被加热到 70 °C,添加 1200ppm(重量,基于二异氰酸酯)的催化剂 DABCO TMR 1,混合物在此温度下进行反应,在混合物的 NCO 含量为 25.5-26.5wt%时通过添加 1300 ppm(重量,基于二异氰酸酯)的磷酸二(2-乙基己基)酯结束反应。随后,在薄膜蒸发器中和在油温度为 165 °C 和 2.5mbar 下将反应混合物蒸馏,以除去单体 IPDI。

产物 21 和 22 的制备

将 6mol 的二异氰酸酯在氮气气氛下加入到反应器中,并添加 1.2mol 的异亚丙基甘油(IV.1)。混合物被加热到 80 °C,添加 250ppm(重量,基于二异氰酸酯)的催化剂 DABCO TMR 1,混合物在此温度下进行反应,在 BEPDI 情况下混合物的 NCO 含量为 24wt%,或在 IPCI 情况下,含量为 26wt%时通过添加 260 ppm(重量,基于二异氰酸酯)的磷酸二(2-乙基己基)酯结束反应。随后,在薄膜蒸发器中和在油温度为 165 °C 和 2.5mbar

下将反应混合物蒸馏，以除去单体二异氰酸酯。

表 3

产品号	异氰酸酯	起始化合物 IV	理论 NCO[wt%]	真实 NCO[wt%]	粘度(mPas)
14	HDI	IV.1	-1.7	16.2	490(25 °C)
15	HDI	IV.3	-0.3	13.8	510(25 °C)
16	HDI	IV.4	-1.3	15.2	2310(25 °C)
17	HDI	IV.5	-1.6	15.4	1220(25 °C)
18	IPDI	IV.1	-1.2	13.4	1470*(50 °C)
19	IPDI	IV.4	+0.1	13.7	2950*(50 °C)
20	IPDI	IV.5	-1.8	12.1	3040*(50 °C)
21	IPCI	IV.1	0.0	15.4	26240(25 °C)
22	BEPDI	IV.1	-1.8	12.0	19300(25 °C)

* = 90%的乙酸丁酯

HDI = 六亚甲基二异氰酸酯

IPDI = 异佛尔酮二异氰酸酯

IPCI = 2-异氰酸根合丙基环己基异氰酸酯

BEPDI = 2-丁基-2-乙基五亚甲基二异氰酸酯

单组分涂料组合物的制备和试验

将表 3 的新型产物与 Basonat[®] HI 100 (在负理论 NCO 含量下, 根据化学计量)混合, 为了加速固化, 添加 0.1%的二丁基锡二月硅酸酯(DBTL, Merck)。用乙酸丁基酯将涂敷粘度调整到 20s(DIN 53211 cup 4mm flow-out nozzle)。涂料的固体含量是根据 DIN V 53 216 部分 1 来测定的, 而 VOC 值是由质量/体积的比例来计算的。

涂料的固体含量被综述在表 4 中。为了对比, 试验了基于 Lumitol[®] H 136(羟基丙烯酸酯树脂, 在乙酸丁基酯中 70 % 浓度, OHZ = 135, BASF

AG)的, 用 BASONAT[®] HI 100(多异氰酸酯, 100%, 真实的 NCO 含量 = 22%, BASF AG) 交联的透明涂料。

表 4

来自异氰酸酯的透明涂料序号	对比	14	15	16	17	18	20	21	22
固体含量 [%]	45.6	81.2	80.0	77.4	77.0	69.9	69.3	76.6	75.3
VOC [g/l]	533	201	213	238	240	308	309	249	251

用新型异氰酸酯交联剂制备的涂料不仅具有优异的硬度(耐刮性)而且也具有相对于现有技术而言显著改进了的固体含量, 或较低的溶剂含量(VOC = 挥发性有机化合物)。

作为反应活性稀释剂的混合物的制备和试验

将异氰酸酯 No.14 与表 4 的对比实施例的涂料以各种比例混合, 为了加速固化, 使用 0.1% 的二丁基锡二月硅酸酯(DBTL, Merck)进行催化。用乙酸丁基酯将涂敷粘度调整到 20s(DIN 53211 cup 4mm flow-out nozzle)。涂料的固体含量是根据 DIN V 53 216 部分 1 来测定的, 而 VOC 值是由质量/体积的比例来计算的。膜拉伸框用于将涂料施涂于玻璃板上, 湿膜厚度为 150 μ m。所得到的透明涂层在标准的大气条件下被固化 7 天。所获得的涂料的性能被综述于表 5 中。

表 5

混合比*					
异氰酸酯 No.14	0	50	70	85	100
标准涂料	100	50	30	15	0

混合比**					
多异氰酸酯 No.1	0	56.4	75.1	88.0	100
标准涂料	100	43.6	24.9	12.0	0
埃里克森压痕 (mm) (Erichsentiefung)					
	8.9	9.9	10	10	10
附着力/划格法	0.5	0	0	0	0
耐刮性	0	0	0	0	0
固体含量[%]	45.6	62.4	69.5	75.5	81.2
VOC[g/l]	533	382	316	259	201

*所给出的数据是重量比

**所给出的数据是基于各组分固体含量的重量比