



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115776993 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 10

(21) 申请号 202180033859.0

(22) 申请日 2021.05.07

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2020/089504 2020.05.10 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.11.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2021/092164 2021.05.07

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/227952 EN 2021.11.18

(71) 申请人 湛新树脂(中国)有限公司

地址 215129 江苏省苏州市苏州高新区泰山路127号

(72) 发明人 刘军 许海波 E·德沃尔夫

戴顺安 付玉柱

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038

专利代理师 张钦

(51) Int.Cl.

C08F 216/04 (2006.01)

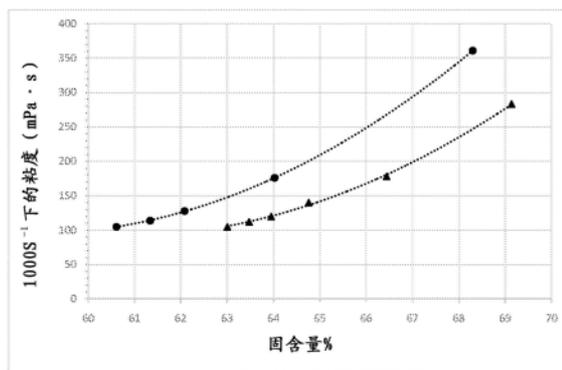
权利要求书4页 说明书31页 附图1页

(54) 发明名称

非水性可交联的组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一种聚丙烯酸酯多元醇(A1)的多元醇组分(A)、包含所述多元醇组分(A)的可交联的组合物及其在涂料中的用途。更具体地,多元醇组分(A)包含至少一种由(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)和(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)的单体获得的聚丙烯酸酯多元醇(A1),聚丙烯酸酯多元醇(A1)的Mn为为500-2000道尔顿和Mw为800-4000道尔顿。可交联的组合物包含多元醇组分(A)和可与聚丙烯酸酯多元醇(A1)反应的官能团的交联剂(C)。可交联的组合物特别适用于清漆和面漆应用。



1. 一种多元醇组分(A),其包含至少一种聚丙烯酸酯多元醇(A1),所述聚丙烯酸酯多元醇(A1)得自:

10-60wt%的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1),其中羟基化的烷基含有1-20个碳原子;
任选地,0-70wt%的线型或支化的烷基(甲基)丙烯酸酯单体(a2),其中烷基含有1-20个碳原子;

任选地,0-60wt%的乙烯基单体(a3);

5-50wt%的脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4),优选脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)中的脂环族基团含有5-16个碳原子;和

任选地,0-5wt%的(甲基)丙烯酸(a5);

基于(a1)、(a4)以及任选存在的(a2)、(a3)和(a5)的总和;

其中所述聚丙烯酸酯多元醇(A1)具有500-2000道尔顿的数均分子量Mn为,和800-4000道尔顿的重均分子量Mw。

2. 根据权利要求1所述的多元醇组分,其中所述聚丙烯酸酯多元醇(A1)是平均包含至少2个自由羟基的无规(共)聚合物。

3. 根据权利要求1或2所述的多元醇组分,其中用于获得(甲基)丙烯酸酯多元醇(A1)的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)为(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、或其混合物。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的多元醇组分,其中所述脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)是(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯、或其混合物。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的多元醇组分,其中所述聚丙烯酸酯多元醇(A1)的具有低于2000道尔顿的Mn为、低于4000道尔顿的Mw、低于4的多分散度、0-15mgKOH/g多元醇(A1)的酸值、高于-15°C的玻璃化转变温度,且包含5-50wt%的脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4),基于(a1)、(a4)和任选存在的(a2)、(a3)和(a5)的总和。

6. 根据权利要求5所述的多元醇组分,其中所述脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)是2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、或其混合物。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的多元醇组分,其中所述聚丙烯酸酯多元醇(A1)具有低于1600道尔顿的Mn为、低于2900道尔顿的Mw、低于4的多分散度、0-15mg KOH/g多元醇(A1)的酸值、高于-15°C的玻璃化转变温度,且包含5-50wt%的脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4),基于(a1)、(a4)和任选存在的(a2)、(a3)和(a5)的总和。

8. 根据权利要求7所述的多元醇组分,其中所述(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)是(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、或其混合物,且其中所述脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)是(甲基)丙烯酸异冰片酯、2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(取代的)环己基

(甲基)丙烯酸酯、或其混合物,优选脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)是(甲基)丙烯酸异冰片酯。

9.根据前述权利要求中任一项所述的多元醇组分,其包括:

35-100wt%的聚丙烯酸酯多元醇(A1),

0-50wt%的溶剂(A2),

0-10wt%的添加剂(A3),

0-40wt%的至少一种不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1)且包含至少两个自由羟基的多元醇(B),

0-5wt%的适用期延长剂(E),

0-20wt%的反应性稀释剂(F),和/或

0-15wt%的抗流挂剂(G),

相对于多元醇组分(A)的总重量。

10.根据权利要求9所述的多元醇组分,其包括:

35-100wt%,优选40-90wt%的聚丙烯酸酯多元醇(A1),和

10-40wt%,优选15-30wt%的溶剂(A2),和/或

0-10wt%,优选0.1-7wt%的添加剂(A3),

0-40wt%,优选5-25wt%的不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1)且包含至少两个自由羟基的多元醇(B),

0-5wt%,优选0.1-2wt%的适用期延长剂(E),

0-20wt%,优选1-10wt%的反应性稀释剂(F),

0-15wt%,优选1-8wt%的抗流挂剂(G),

相对于多元醇组分(A)的总重量。

11.一种可交联的组合物,其包含:

a)权利要求1-10中任一项所述的多元醇组分(A);

b)任选地,至少一种不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1)且包含至少两个自由羟基的多元醇(B);

c)至少一种交联剂(C),其包含可与聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)和/或任选的反应性稀释剂(F)反应的官能团;和

d)任选地,至少一种催化剂(D),用于催化聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、任选的反应性稀释剂(F)中的羟基与交联剂(C)中的官能团之间的反应,所述催化剂(D)的量为聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)、任选的催化剂(D)和任选的适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量的0-10wt%;

e)任选地,至少一种适用期延长剂(E);

f)任选地,至少一种反应性稀释剂(F),其具有62-4000道尔顿的数均分子量、1-3的多分散度Mw/Mn为和1-6的平均羟基官能度;

g)任选地,至少一种抗流挂剂(G),优选聚脲抗流挂剂(G1)。

12.根据权利要求11所述的可交联的组合物,其中基于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)、任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量,聚丙烯酸酯多元醇(A1)的含量为10-90wt%。

13. 根据权利要求11或12所述的可交联的组合物,其中存在多元醇(B),且其选自聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇及其混合物或杂合物。

14. 根据权利要求11-13中任一项所述的可交联的组合物,其中所述至少一种交联剂(C)选自异氰酸酯、封端的异氰酸酯、氨基树脂例如三聚氰胺-甲醛树脂和无甲醛基树脂、和氨基树脂与异氰酸酯的混合物。

15. 根据权利要求11-14中任一项所述的可交联的组合物,其中存在反应性稀释剂(F),且其为单官能的醇、二醇或三醇,所述反应性稀释剂(F)为包含2-40个碳原子的液体化合物,优选反应性稀释剂(F)是二醇或三醇类型。

16. 根据权利要求11-14中任一项所述的可交联的组合物,其中存在反应性稀释剂(F),且其是具有高于-60°C的熔点、高于200°C的沸点和5-12个碳原子的二醇类型。

17. 根据权利要求11-16中任一项所述的可交联的组合物,其包含:

10-90wt%的聚丙烯酸酯多元醇(A1),

任选地,0-90wt%的多元醇(B),

10-90wt%的多异氰酸酯交联剂(C),

任选地,0-10wt%的催化剂(D),

任选地,0-10%的适用期延长剂(E),

任选地,0-20wt%的反应性稀释剂(F),和

任选地,0-10wt%的抗流挂剂(G),优选聚脲抗流挂剂(G1),

基于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量。

18. 一种粘结剂模块,其包含权利要求11-17任一项中所述的至少一种聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选地至少一种溶剂(A2)、至少一种添加剂(A3)、多元醇(B)、催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)。

19. 一种提供涂层的方法,其包括以下步骤:

将权利要求11-17中任一项的可交联的组合物施涂到基材的至少一部分上,和在5-180°C的温度下固化所施涂的可交联的组合物。

20. 根据权利要求19所述的方法,其包括以下步骤:

1) 将权利要求11-17中任一项所述的可交联的组合物施涂到基材的至少一部分上,所述可交联的组合物包含:

聚丙烯酸酯多元醇(A1);

任选地,至少一种不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1)且包含至少两个自由羟基的多元醇(B);

至少一种多异氰酸酯交联剂(C),其优选包含自由异氰酸酯基团;和

任选地,至少一种催化剂(D),用于催化聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、任选的反应性稀释剂(F)中的羟基与交联剂(C)中的异氰酸酯基团之间的反应,其中催化剂(D)的存在量为聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)、任选的催化剂(D)和任选的适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量的0-10wt%;

任选地,一种或多种适用期延长剂(E);

任选地,至少一种反应性稀释剂(F);

任选地,至少一种抗流挂剂(G),优选聚脲抗流挂剂(G1),所述至少一种抗流挂剂(G)优选存在于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)中;和

2) 在70-110°C,优选80-100°C的温度下,固化所施涂的可交联的组合物。

21. 根据权利要求19所述的方法,其包括以下步骤:

在金属基材或电沉积层上,施涂第一水性着色层,

进行闪蒸、施涂水性底涂层、再次闪蒸的后续步骤,

施涂包含权利要求11-17中任一项所述的可交联的组合物清漆层,和

同时对所有层进行一个烘烤固化步骤,

其中所述闪蒸在低于90°C的温度下进行小于1小时,且所述烘烤固化步骤在125-180°C的温度下进行。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中将聚丙烯酸酯多元醇(A1)与多元醇(B)、优选三聚氰胺-甲醛树脂类型的交联剂(C)、优选封端的磺酸类型的催化剂(D)、反应性稀释剂(F)和聚脲抗流挂剂(G1)组合。

非水性可交联的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含聚丙烯酸酯多元醇的多元醇组分、包含所述多元醇组分的可交联的组合物及其在涂料中的用途。

背景技术

[0002] 目前涂料市场对挥发性有机组分 (VOC) 含量的监管要求越来越严格,尤其是在例如通用工业、船舶和防护涂料以及汽车应用中。这对于包含氨基树脂作为交联剂组分的单组分油漆来说尤其具有挑战性。因此,需要提高现代油漆的固含量。已知,增加固含量(从而配制高固体油漆组合物)可以通过降低存在于涂料制剂(或涂料组合物)中的粘结剂的分子量来实现。然而,较低的分子量将导致较低的粘结剂玻璃化转变温度 T_g 。因此,降低油漆制剂中粘结剂的分子量将严重影响所得油漆或涂料的性能 (Epple, U. and Vogel, K-H, European Coatings Journal, 07-08 (2005), 49页), 例如导致其硬度较低,并使涂层对重要化学品的耐受性降低。

[0003] 通常,在本领域所述的包含多元醇和氨基树脂或多异氰酸酯硬化剂的HS可交联的组合物中,使用聚丙烯酸酯多元醇,其包括丙烯酸和具有大的脂环族部分的醇的酯(例如甲基丙烯酸异冰片酯 (IBOMA)) 作为单体。

[0004] 在本说明书中,高固体 (HS) 可交联的涂料组合物是指挥发性有机化合物 (VOC) 含量低于460g/l的组合物,优选是指VOC低于460g/l,优选低于420g/l,更优选低于400g/l的未着色可交联的涂料组合物。

[0005] 包含(甲基)丙烯酸异冰片酯单体的树脂描述于例如EP0676423中。该文献证明了这样的趋势:含有此类具有IBOMA单体的树脂的油漆制剂的固含量随着多元醇(或成膜聚合物)的数均分子量的降低而增加。不幸的是,这也伴随着所得油漆的硬度下降。

[0006] US4605719描述了包含甲基丙烯酸异冰片酯的树脂的其他实例,以及它们在还包含三聚氰胺-甲醛树脂的油漆制剂中的用途。然而,这些油漆制剂在清漆制剂中也仅产生最大54.5%的固含量。在着色制剂中,可以将固含量(包括颜料)提高到63.5%,但这伴随着所得涂层的仅235的低Persoz硬度。

[0007] 此外,由于IBOMA通常得自自然资源,因此IBOMA的质量和纯度在当今的生产和纯化工艺中并不总是具有足够的可重复性来保证高质量的聚丙烯酸酯树脂。这可能导致例如聚丙烯酸酯树脂的颜色或气味有偏差,并使得在聚丙烯酸酯多元醇中使用这种大的单体在经济上对某些需要高质量的聚丙烯酸酯树脂的应用的吸引力降低。此外,由于IBOMA是一种生物基物质,其可用性随着时间的推移而降低。

[0008] IBOMA的几种替代单体在本领域中是已知的,例如在CN106752879中所述。然而,根据本文献的教导,本领域技术人员得到了数均分子量 M_n 大于10000道尔顿的树脂,这使得这些树脂非常不适用于高固体油漆体系。

[0009] 因此,仍然需要一种(超)高固体的(未着色的)可交联的涂料组合物,其测得的VOC低于460g/l,甚至更优选低于420g/l,最优选低于400g/l,所述组合物为所得涂层提供良好

的硬度、良好的或优选改善的外观、优异的抗流挂性和优异的耐化学性。

[0010] 发明概述

[0011] 因此,根据本发明的一个方面,提供包含至少一种聚丙烯酸酯多元醇(A1)的多元醇组分(A),如所附权利要求书中所述。

[0012] 根据本发明的另一方面,提供一种包含多元醇组分(A)的可交联的组合物,如所附权利要求书中所述。

[0013] 根据本发明的其他方面,还提供一种包含至少一种聚丙烯酸酯多元醇(A1)的粘结剂模块和提供涂层的方法,如所附权利要求书中所述。

[0014] 本发明的有利方面在(从属)权利要求中阐述且在下面的描述中进一步讨论。

[0015] 附图的简要说明

[0016] 现在将更详细地描述本发明的各个方面。在实施例中,参考附图,即图1显示了来自实施例5(三角形)和对比例6(圆形)的油漆粘度与计算的固含量的关系。

[0017] 发明详述

[0018] 申请人已经发现了克服了迄今为止在本领域中描述的组合物所遇到的缺点且提供了如上所述的性能组合的可交联的组合物。因此,根据本发明的一个方面,提供一种多元醇组分(A),其包含至少一种聚丙烯酸酯多元醇(或(甲基)丙烯酸多元醇)(A1),其中所述聚丙烯酸酯多元醇(A1)得自:

[0019] -10-60wt%的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1),优选10-55wt%,更优选15-50wt%,最优选20-40wt%,其中羟基化的烷基含有1-20个碳原子,优选1-12个碳原子;

[0020] -任选地,0-70wt%的线型或支化的烷基(甲基)丙烯酸酯单体(a2),优选10-60wt%,更优选15-50wt%,最优选15-40wt%,其中烷基含有1-20个碳原子,优选1-12个碳原子;

[0021] -任选地,0-60wt%,优选5-60wt%,更优选10-50wt%,甚至更优选10-40wt%的乙烯基单体(a3),优选(取代的)苯乙烯;

[0022] -5-50wt%的(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4),优选10-45wt%,更优选10-40wt%,最优选15-35wt%;优选(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)的脂环族基团含有5-16个碳原子,更优选6-12个碳原子,更优选(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯的脂环族基团(a4)包括(取代的)环烷基部分,(取代的)双环[x.y.z]烷基部分或(取代的)三环[x.y.z1.z2]烷基部分(x+y+z+2,或x+y+z1+z2+2之和等于脂环族部分中碳原子的总数);和

[0023] -任选地,0-5wt%的(甲基)丙烯酸(a5),优选0-3wt%的(甲基)丙烯酸,更优选0-1wt%的(甲基)丙烯酸,甚至更优选0-0.5wt%的(甲基)丙烯酸,最优选聚丙烯酸酯多元醇(A1)基本上不含(甲基)丙烯酸;

[0024] 基于(a1)、(a4)以及任选存在的(a2)、(a3)和(a5)的总和;

[0025] 聚丙烯酸酯多元醇(A1)具有:

[0026] -数均分子量Mn为500-2000道尔顿,优选550-1600道尔顿,更优选600-1400道尔顿,最优选700-1300道尔顿;

[0027] -重均分子量Mw为800-4000道尔顿,优选900-3500道尔顿,更优选1000-2900道尔顿,甚至更优选1000-2500道尔顿,甚至更优选1000-2200道尔顿,和最优选1000-2000道尔顿。

[0028] 在本说明书的上下文中, (取代的) 脂环族(甲基) 丙烯酸酯单体是指(取代的) 环烷基(甲基) 丙烯酸酯单体, 或是指(取代的) 双环[x.y.z] 烷基(甲基) 丙烯酸酯单体或(取代的) 三环[x.y.z1.z2] 烷基(甲基) 丙烯酸酯单体, $x+y+z+2$ (即 $x+y+z+2$, 或 $x+y+z1+z2+2$) 之和等于脂环族部分中碳原子的总数。(取代的) 脂环族(甲基) 丙烯酸酯单体是大单体。

[0029] 在本说明书的上下文中, “(取代的) 脂环族(甲基) 丙烯酸酯单体” 包括取代的和未取代的脂环族(甲基) 丙烯酸酯单体。取代的脂环族(甲基) 丙烯酸酯单体是指在其脂环族环上具有一个或多个取代基(取代基不同于氢原子) 的脂环族(甲基) 丙烯酸酯单体, 未取代的脂环族(甲基) 丙烯酸酯单体是指在其脂环族环上没有此类取代基的脂环族(甲基) 丙烯酸酯单体。

[0030] 在本说明书的上下文中, 可交联涂料组合物也称为可交联的组合物或涂料组合物或组合物。

[0031] 在本说明书中用于命名化合物时, 前缀“(甲基) 丙烯酸基” 包括“丙烯酸基” 和“甲基丙烯酸基”, 且是指包含至少一个 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}$ -基团或 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}$ -基团及其混合物的化合物, 和此类化合物的混合物。

[0032] 根据本发明的另一方面, 提供了一种可交联的组合物, 其包含:

[0033] a) 本发明的多元醇组分(A) (如上所述);

[0034] b) 任选地, 至少一种不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1) 且包含至少两个自由羟基的多元醇(B);

[0035] c) 至少一种交联剂(C), 其包含可与聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B) 和/或任选的反应性稀释剂(F) 反应的官能团; 和

[0036] d) 任选地, 至少一种催化剂(D), 用于催化聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、任选的反应性稀释剂(F) 中的羟基和交联剂(C) 中的官能团之间的反应, 该催化剂(D) 的量为聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)、任选的催化剂(D) 和任选的适用期延长剂(E), 反应性稀释剂(F) 和/或抗流挂剂(G) 的总量的0-10wt%, 优选0-3wt%。

[0037] e) 任选地, 至少一种适用期延长剂(E);

[0038] f) 任选地, 至少一种反应性稀释剂(F), 其数均分子量为62-4000道尔顿, 优选62-2000道尔顿, 更优选62-1000道尔顿, 多分散度 M_w/M_n 为1-3, 优选1-1.5, 更优选1-1.3, 甚至更优选1-1.25, 平均羟基官能度为1-6, 优选1.5-4, 更优选1.8-3.5;

[0039] g) 任选地, 至少一种抗流挂剂(G)。

[0040] 在本说明书的上下文中, 措辞“不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1) 的多元醇(B)” 是指与聚丙烯酸酯多元醇(A1) 相比具有不同单体组成和/或不同 M_n 和/或不同 M_w 和/或不同玻璃化转变温度 T_g 的多元醇(B)。

[0041] 本申请人已经发现, 使用此多元醇组分(A) 和可交联的组合物可以获得与低VOC (通过在多元醇组分(A) 中包含的至少一种聚丙烯酸酯多元醇(A1) 在70%固含量下小于400mPa.s的低粘度获得) 结合的具有良好硬度、良好或优选改进的外观、优异的抗流挂性和优异的耐化学性的涂层。更具体地, (未着色) 组合物非常适合在挥发性有机化合物含量非常低(即VOC含量低于460g/l, 甚至更优选低于420g/l, 最优选低于400g/l) 且无剧毒物质的情况下配制。此外, 所得交联的材料提供良好的抗阳光性、耐久性和良好的机械性能。特别令人惊讶的是, 与本领域中所述的可交联的组合物相比, 使用本发明的聚丙烯酸酯多元醇

(A1) 在VOC和硬度之间提供了更好的平衡。更具体地,在聚丙烯酸酯多元醇(A1)中包含(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)连同其低重均分子量Mw和高Tg导致低VOC、高固含量的制剂,从而避免需要用溶剂进一步稀释以进行喷涂,和因此避免增加组合物的VOC含量。此外,使用这种制剂,可以获得具有良好耐化学性的涂层。

[0042] 本发明的组合物还特别适用于配制低VOC、高固含量溶剂型清漆和面漆组合物,用于例如车辆修补漆、汽车OEM、运输车辆、一般工业应用以及地板应用。

[0043] 本发明的可交联的组合物优选为所谓的非水性组合物,其是指包含小于10%的水、优选小于5%的水、更优选小于1%的水或甚至基本上无水(即不含水)的组合物。

[0044] 本发明的多元醇组分(A)优选包含小于10%的水,更优选小于5%的水,最优选小于1%的水,或甚至基本上无水(即不含水)。

[0045] 在本说明书的上下文中,聚丙烯酸酯多元醇(A1)是指(甲基)丙烯酸多元醇(A1)。

[0046] 在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(A1)优选是(共)聚合物,更优选是无规(共)聚合物,平均包含至少2个自由羟基(-OH)基团。

[0047] 聚丙烯酸酯多元醇(A1)(或(甲基)丙烯酸多元醇(A1))优选在自由基引发剂存在下,通过以下单体及其量的(共)聚合获得(或聚丙烯酸酯多元醇(A1)包含以下单体及其量的(共)聚合形成的残基):

[0048] -10-60wt%的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1),优选10-55wt%,更优选15-50wt%,最优选20-40wt%,其中羟基化的烷基含有1-20个碳原子,优选1-12个碳原子,例如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和己内酯的加合物,或其混合物;

[0049] -任选地,0-70wt%的线型或支化的烷基(甲基)丙烯酸酯单体(a2),优选10-60wt%,更优选15-50wt%,最优选15-40wt%,其中烷基含有1-20个碳原子,优选1-12个碳原子,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸和醇的酯(例如,以商品名**ISOFOL**[®]获得)、或其混合物;

[0050] -任选地,0-60wt%,优选5-60wt%,更优选10-50wt%,甚至更优选10-40wt%的乙烯基单体(a3),例如苯乙烯或乙烯基甲苯,优选苯乙烯;

[0051] -5-50wt%的(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4),优选10-45wt%,更优选10-40wt%,最优选15-35wt%;优选(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)的脂环族基团含有5-16个碳原子,更优选6-12个碳原子,更优选(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)的脂环族基团包括(取代的)环烷基部分,(取代的)双环[x.y.z]烷基部分或(取代的)三环[x.y.z1.z2]烷基部分(x+y+z+2,或x+y+z1+z2+2之和等于脂环族部分中碳原子的总数);和

[0052] -任选地,0-5wt%的(甲基)丙烯酸(a5),优选0-3wt%的(甲基)丙烯酸,更优选0-1wt%的(甲基)丙烯酸,甚至更优选0-0.5wt%的(甲基)丙烯酸,最优选聚丙烯酸酯多元醇(A1)基本上不含(甲基)丙烯酸;

[0053] 基于(a1)、(a4)以及任选存在的(a2)、(a3)和(a5)的总和。

[0054] 优选地,(甲基)丙烯酸多元醇(A1)通过以下单体及其量的(共)聚合得到:

[0055] -10-60wt%的丙烯酸羟烷基酯单体(a1')或甲基丙烯酸羟烷基酯单体(a1''),优选

10-55wt%，更优选15-50wt%，最优选20-40wt%，其中羟基化的烷基含有1-20个碳原子，优选1-12个碳原子，例如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和己内酯的加合物，或其混合物；

[0056] -任选地，0-70wt%的线型或支化的烷基丙烯酸酯单体(a2')或线型或支化的烷基甲基丙烯酸酯单体(a2'')，优选10-60wt%，更优选15-50wt%，最优选15-40wt%或甚至小于20wt%，其中烷基含有1-20个碳原子，优选1-12个碳原子，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸和醇的酯(例如，以商品名**ISOFOL**[®]获得)、或其混合物；

[0057] -任选地，0-60wt%，优选5-60wt%，更优选10-50wt%，甚至更优选10-40wt%的乙烯基单体(a3)，例如苯乙烯或乙烯基甲苯，优选苯乙烯；

[0058] -5-50wt%的(取代的)脂环族丙烯酸酯单体(a4')或(取代的)脂环族甲基丙烯酸酯单体(a4'')，优选10-45wt%，更优选10-40wt%，最优选15-35wt%；优选地，(取代的)脂环族丙烯酸酯(a4')或(取代的)脂环族甲基丙烯酸酯(a4'')的脂环族基团含有5-16个碳原子，更优选6-12个碳原子；更优选地，(取代的)脂环族丙烯酸酯(a4')或(取代的)脂环族甲基丙烯酸酯(a4'')的脂环族基团包括(取代的)环烷基部分，(取代的)双环[x.y.z]烷基部分或(取代的)三环[x.y.z1.z2]烷基部分(x+y+z+2，或x+y+z1+z2+2之和等于脂环族部分中碳原子的总数)；所述烷基部分含有5-16个碳原子，优选6-12个碳原子，更优选6-9个碳原子，或者和最优选所述烷基部分包含10个碳原子；和

[0059] -任选地，0-5wt%的(甲基)丙烯酸(a5)，优选0-3wt%的(甲基)丙烯酸，更优选0-1wt%的(甲基)丙烯酸，甚至更优选0-0.5wt%的(甲基)丙烯酸，最优选聚丙烯酸酯多元醇(A1)基本上不含(甲基)丙烯酸；

[0060] 基于(a1')、(a1'')、(a4')、(a4'')和任选存在的(a2')、(a2'')、(a3)和(a5)的总和。优选地，在所使用的单体中，(丙烯酸酯单体(a1')+(a2')+(a4'))/(甲基丙烯酸酯单体(a1'')+(a2'')+(a4''))的比率为0-1，更优选0.1-1，甚至更优选0.2-0.95。

[0061] 在本说明书的上下文中，无规(共)聚合物是指其中单体残基随机地位于(共)聚合物分子中的(共)聚合物。制备无规(共)聚合物的合适方法对于本领域技术人员来说将是显而易见的。优选地，当聚丙烯酸酯多元醇(A1)为无规(共)聚合物时，制备无规(共)聚合物(A1)的方法不控制无规(共)聚合物(A1)的端基部分。更优选地，当聚丙烯酸酯多元醇(A1)是无规(共)聚合物时，无规(共)聚合物(A1)具有OH官能团在其聚合物链上的无规分布(除了单体残基无规地位于(共)聚合物分子之外，参见上文)，无规(共)聚合物(A1)不包含除(a1)至(a5)之外的包含C=C不饱和键的单体(更特别是无规(共)聚合物(A1)包含0wt%的聚丁二烯)，和/或无规(共)聚合物(A1)在侧链中不包含环氧官能团(的残基)(更特别地，无规(共)聚合物(A1)在侧链中包含0wt%的环氧官能团(的残基))，例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与长链(线型或支化的)羧酸的反应产物的残基。

[0062] 用于本发明的含有具有5-16个碳原子的脂环族基团的(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)的非限制性实例为(取代的)环戊基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)(甲基)丙烯酸环庚酯、柠檬烯(甲基)丙烯酸酯的异构体、香芹酮(甲基)丙烯酸酯的异构体、蒎烯(甲基)丙烯酸酯的异构体、异山梨醇(甲基)丙烯酸酯、3,3,5-

三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和羟基化(取代的)萘烷的酯、(甲基)丙烯酸和羟基化(取代的)双环烷基的酯、二甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、乙基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、乙基二甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、二乙基甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、降冰片基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)降冰片基(甲基)丙烯酸酯、双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基(甲基)丙烯酸酯的异构体、(取代的)金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)二环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(取代的)双环[2.2.2]辛基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)双环[4.2.0]辛基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)聚环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、或其混合物；优选(取代的)环戊基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)环庚基(甲基)丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(取代的)降冰片基(甲基)丙烯酸酯、双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基(甲基)丙烯酸酯的异构体、(取代的)金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)二环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(取代的)聚环戊二烯基(甲基)丙烯酸酯、或其混合物。单体(a4)中的(取代的)脂环族部分可进一步包含官能团,例如但不限于羟基、叔胺、醚、酯、环氧基、硫醇和/或羧基团。

[0063] 在一个实施方案中,(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)的脂环族基团是含有5-16个碳原子的(取代的)环戊基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯或(取代的)环庚基(甲基)丙烯酸酯,优选含有5-16个碳原子的(取代的)环戊基(甲基)丙烯酸酯或(取代的)环庚基(甲基)丙烯酸酯,或含有7-16个,优选9-15个碳原子,更优选10-14个碳原子的(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯。

[0064] 在一个优选的实施方案中,(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)的脂环族基团是含有6-9个碳原子的(取代的)双环[x.y.z]烷基部分。

[0065] 在另一个更优选的实施方案中,(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)的脂环族基团是含有10个碳原子的取代的双环[[x.y.z]烷基部分,优选a,b,c-三甲基双环[x.y.z]庚基部分,其中a,b和c表示双环[x.y.z]庚基环上甲基的位置,更优选a,b,c-三甲基双环[2.2.1]庚基或a,b,c-三甲基双环[3.1.1]庚基部分,甚至更优选2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基的异构体、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基或1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚基部分,最优选2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基或1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基部分的异构体,甚至最优选1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基部分的异构体。

[0066] 在一个替代的实施方案中,(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)的脂环族基团是含有11-16个碳原子的双环[x.y.z]烷基部分。

[0067] 在另一个替代实施方案中,(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)的脂环族基团是含有5-16个碳原子、优选7-14个碳原子、更优选9-13个碳原子、最优选11或12个碳原子的(取代的)三环[x.y.z1.z2]烷基部分。优选(取代的)三环[x.y.z1.z2]烷基部分包括(部分)氢化的(取代的)茛部分和/或至少一个(取代的)降冰片基部分,更优选(部分)氢化的(取代的)茛部分和至少一个(取代的)降冰片基部分,最优选(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基部分。此类包含(取代的)三环[x.y.z1.z2]烷基部分的(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯(a4)的实例是(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-

1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、或其混合物;优选(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的单酯、或其混合物。

[0068] 优选地,用于获得在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的(甲基)丙烯酸多元醇(A1)的(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)是(甲基)丙烯酸异冰片酯、2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯、或其混合物;更优选单体(a4)是(甲基)丙烯酸异冰片酯、2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯,(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、或其混合物;甚至更优选单体(a4)是2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、或其混合物;最优选单体(a4)是1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的单酯、或其混合物。

[0069] 在本发明更优选的实施方案中,(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)是2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、或其混合物,优选1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的单酯、或其混合物,以及用于获得在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的(甲基)丙烯酸多元醇(A1)的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)是(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、或其混合物。

[0070] 在本发明的一个替代实施方案中,(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)是(甲基)丙烯酸异冰片酯、2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯、或其混合物,优选(甲基)丙烯酸异冰片酯,以及用于获得在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的(甲基)丙烯酸多元醇(A1)的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)是(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、或其混合物,优选(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、或其混合物。

[0071] 在本发明的另一个替代和更优选的实施方案中,(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)是(甲基)丙烯酸异冰片酯、2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(取代的)环己基

(甲基)丙烯酸酯、或其混合物,优选(甲基)丙烯酸异冰片酯,以及用于获得在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的(甲基)丙烯酸多元醇(A1)的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)包含大于50wt%,优选大于60wt%,更优选大于80wt%,最优选大于90wt%或甚至100wt%的甲基丙烯酸羟烷基酯单体(a1”),基于(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)的总重量。优选地,甲基丙烯酸羟烷基酯单体(a1”)是甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、或其混合物,更优选甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、或其混合物。

[0072] (八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯也称为3-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基甲基(甲基)丙烯酸酯。

[0073] 八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇也称为三环[5.2.1.0^{2,7}]癸二甲醇。

[0074] 聚合步骤可以包括至少一种聚合引发剂和/或链转移剂。可以使用本领域技术人员已知的任何引发剂和/或链转移剂。聚合反应可以进一步在已知溶剂存在下在有机溶液中进行。此类溶剂的实例包括甲苯、二甲苯、乙酸正丁酯、乙酸乙酯、乙二醇乙酸酯、异构乙酸戊酯、乙酸己酯、乙酸甲氧基丙酯、四氢呋喃、二恶烷、丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。同样合适的是高沸点芳族化合物的混合物,例如溶剂石脑油溶剂、苯的同系物、Solvesso溶剂、Shellsol溶剂;以及高沸点脂族和脂环族烃,例如石油溶剂油、矿物松节油、Isopar溶剂、Nappar溶剂、四氢化萘和十氢化萘。也可以使用溶剂的混合物。当聚合在溶剂中进行时,优选的溶剂是乙酸正丁酯、乙酸甲氧基丙酯和二甲苯,以及这些溶剂的混合物。

[0075] 在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(A1)的重均分子量M_w小于4000道尔顿,优选小于3500道尔顿,更优选小于2500道尔顿,甚至更优选小于2200道尔顿,最优选小于2000道尔顿。

[0076] 聚丙烯酸酯多元醇(A1)的数均分子量M_n为至多2000道尔顿,优选为至多1600道尔顿,更优选为至多1400道尔顿,最优选为至多1300道尔顿。

[0077] 在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(A1)的多分散度(定义为M_w/M_n)优选小于4,更优选小于3,甚至更优选小于2.5,或最优选小于2。

[0078] 重均分子量M_w和数均分子量M_n根据ASTM D 3593标准通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准物测定,更特别地使用尺寸排阻色谱法测定。

[0079] 优选地,本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(A1)的玻璃化转变温度T_g高于-25°C,优选高于-15°C,更优选高于0°C(即玻璃化转变温度为0°C或更高),最优选高于5°C。聚丙烯酸酯多元醇(A1)的玻璃化转变温度T_g低于50°C,优选低于35°C,更优选低于30°C,最优选低于25°C。

[0080] 更优选地,在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(A1)的玻璃化转变温度T_g为0-50°C,甚至更优选0-35°C,最优选5-30°C。

[0081] T_g根据DIN EN ISO 16805和ISO 11357使用Mettler DSC 3+量热仪测定。

[0082] 优选地,在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(A1)的酸值(AV)低于20mg KOH/g多元醇(A1),优选低于15mg KOH/g多元醇(A1),更优选低于10mg KOH/g多元醇(A1),最优选低于8mg KOH/g多元醇(A1)或甚至低于7mg KOH/g多元醇(A1)。

[0083] 在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(A1)的羟值为60-300mg KOH/g多元醇(A1),优选80-280mg KOH/g多元醇(A1),更优选100-250mg KOH/g多元醇(A1),甚至更优选110-195mg KOH/g多元醇(A1),最优选120-180mg KOH/g多元醇(A1)。

[0084] 羟值根据ASTM E222-17标准方法测定。

[0085] 优选地,在本发明的多元醇组分(A)和可交联的组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(A1)的Mn低于2000道尔顿,优选低于1600道尔顿;Mw低于4000道尔顿,优选低于3500道尔顿,更优选低于2500道尔顿;多分散度低于4,优选低于3,更优选低于2.5;酸值为0-15mg KOH/g多元醇(A1),优选0-10mg KOH/g多元醇(A1),更优选0-8mg KOH/g多元醇(A1);玻璃化转变温度高于-15°C,优选高于0°C,且低于50°C,优选低于35°C,更优选低于30°C;且包含基于(a1)、(a4)和任选存在的(a2)、(a3)和(a5)的总和5-50wt%的(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4),优选(甲基)丙烯酸异冰片酯、2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯,(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯、或其混合物,更优选2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯,甚至更优选1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的单酯、或其混合物。用于获得(甲基)丙烯酸多元醇(A1)的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)优选为(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、或其混合物。

[0086] 或者,在本发明的多元醇组分(A)和组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(A1)(优选地是OH官能团在聚合物链上随机分布且不控制端基官能团的无规(共)聚合物)的Mn低于1600道尔顿,优选低于1400道尔顿,更优选低于1300道尔顿;Mw低于2900道尔顿,优选Mw低于2500道尔顿,更优选低于2200道尔顿,甚至更优选低于2000道尔顿;多分散度低于4,优选低于3,更优选低于2.5;酸值为0-15mg KOH/g多元醇(A1),优选0-10mg KOH/g多元醇(A1);玻璃化转变温度高于-15°C,优选高于0°C,且低于50°C,优选低于35°C,更优选低于30°C;且包含基于(a1)、(a4)和任选存在的(a2)、(a3)和(a5)的总和5-50wt%、优选10-45wt%、更优选10-40wt%、最优选15-35wt%的(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4),优选(甲基)丙烯酸异冰片酯、2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯、或其混合物,更优选(甲基)丙烯酸异冰片酯。用于获得(甲基)丙烯酸多元醇(A1)的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)优选为(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、或其混合物,更优选为(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯,最优选为(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、或其混合物。更优选地,用于获得(甲基)丙烯酸多元醇(A1)的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)包含大于50wt%,优选大于60wt%,更优选大于80wt%,最优选大于90wt%或甚至100wt%的甲基丙烯酸羟烷基酯单体(a1”),基于(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体(a1)的总重量。甚至更优选地,甲基丙烯酸羟烷基酯单体(a1”)是甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、或其混合物,最优选甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、或其混合物。

[0087] 在本说明书的上下文中,措辞“至少一个”是指一个、两个、三个或更多个。

[0088] 在本说明书的上下文中,措辞“至少一种聚丙烯酸酯多元醇(A1)”是指一种、或两种、三种或更多种聚丙烯酸酯多元醇。更具体地,它是指一种聚丙烯酸酯多元醇(A1),或两种、三种或更多种聚丙烯酸酯多元醇的混合物,例如上文关于聚丙烯酸酯多元醇(A1)所描述的,这种混合物中的聚丙烯酸酯多元醇被进一步表示为(A1-1)、(A1-2)、(A1-3)等,且各自具有彼此不同的单体组成和/或不同的Mn和/或不同的Mw。例如,两种聚丙烯酸酯多元醇的混合物包含聚丙烯酸酯多元醇(A1-1)和不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1-1)的聚丙烯酸酯多元醇(A1-2),更特别是具有不同的单体组成的聚丙烯酸酯多元醇(A1-1)和(A1-2)。

[0089] 本发明的多元醇组分(A)可以任选地包含溶剂(A2),其可以是与上述聚合反应期间使用的相同的溶剂,或者其可以是不同的溶剂。多元醇组分(A)中的溶剂(A2)也可以包括不同(类型)溶剂的混合物。通常,溶剂(A2)在大气压下的沸点为200°C或更低。

[0090] 本发明的多元醇组分(A)可以任选地包含一种或多种添加剂(A3)。添加剂还包括涂料组合物中常用的助剂。这些添加剂通常以较小的量使用,以改善某些重要的油漆性能。这些添加剂可以包含挥发性部分和非挥发性部分,其中挥发性部分包含在大气压下沸点为200°C或更低的溶剂。此类添加剂的例子是表面活性剂、流平剂、润湿剂、防缩孔剂、消泡剂、热稳定剂、光稳定剂、UV吸收剂、抗氧化剂。此外,多元醇组分(A)还可以包含多元醇(B)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G),如下所述。

[0091] 本发明的多元醇组分(A)优选包含:

[0092] -35-100wt%,优选40-90wt%,最优选50-85wt%的聚丙烯酸酯多元醇(A1);

[0093] -0-50wt%,优选10-40wt%,最优选15-30wt%的溶剂(A2);

[0094] -0-10wt%,优选0-8wt%,最优选0.1-7wt%的添加剂(A3);

[0095] -0-40wt%,优选0-30wt%,最优选5-25wt%的至少一种多元醇(B),其不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1)且包含至少两个自由羟基;

[0096] -0-5wt%,优选0-4wt%,最优选0.1-2wt%的适用期延长剂(E);

[0097] -0-20wt%,优选0-15wt%,最优选1-10wt%的反应性稀释剂(F);和/或

[0098] -0-15wt%,优选0-10wt%,最优选1-8wt%的抗流挂剂(G);

[0099] 相对于多元醇组分(A)的总重量。

[0100] 在本发明的一个更优选的实施方案中,多元醇组分(A)包含(或由以下组成):

[0101] -35-100wt%,优选40-90wt%,最优选50-85wt%的聚丙烯酸酯多元醇(A1),用于获得(A1)的(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)为2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、或其混合物,优选1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的单酯、或其混合物;

[0102] -10-40wt%,更优选15-30wt%的溶剂(A2),溶剂(A2)为乙酸正丁酯;和

[0103] -5-35wt%,优选5-25wt%的至少一种多元醇(B),多元醇(B)为聚酯多元醇并包含至少两个自由羟基;

[0104] 相对于多元醇组分(A)的总重量。

[0105] 在本发明的另一个优选实施方案中,多元醇组分(A)包含(或由以下组成):

[0106] -35-100wt%，优选40-90wt%，最优选50-85wt%的聚丙烯酸酯多元醇(A1)，用于获得(A1)的(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体(a4)为2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、或其混合物，优选1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的单酯、或其混合物；

[0107] -10-40wt%，更优选15-30wt%的溶剂(A2)，溶剂(A2)为乙酸正丁酯；和

[0108] -0-40wt%，优选0-30wt%，最优选5-25wt%的至少一种多元醇(B)，其不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1)且包含至少两个自由羟基；

[0109] -0-20wt%，优选0-15wt%，最优选1-10wt%的反应性稀释剂(F)；

[0110] 相对于多元醇组分(A)的总重量。

[0111] 基于多元醇组分的总重量，优选多元醇组分(A)中的残余单体含量小于15000ppm，更优选小于10000ppm，甚至更优选小于8000ppm，最优选小于5000ppm。残余单体含量可以通过S.Kossen, LC GC Europe, 2001年11月, 第2页公布的方法测定。

[0112] 多元醇组分(A)的闪点优选高于20°C，更优选高于22°C，进一步优选高于25°C，最优选27°C或更高。闪点可根据ISO 1523测定。

[0113] 聚丙烯酸酯多元醇(A1)在可交联的组合物中的含量优选为10-90wt%，更优选20-80wt%，最优选30-70wt%，基于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量。

[0114] 任选地，本发明的可交联的组合物包含至少一种多元醇(B)，其不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1)且包含至少两个自由羟基。

[0115] 任选存在的多元醇(B)优选选自聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇(或(甲基)丙烯酸多元醇)、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚氨酯多元醇、氨基树脂多元醇和其混合物(或杂合物)。此类聚合物通常是本领域技术人员已知的且是可商购的。更优选地，多元醇(B)选自聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、及其混合物(或杂合物)。

[0116] 合适的聚酯多元醇(B)可以例如通过一种或多种二和/或更高官能的羟基化合物与一种或多种二和/或更高官能的羧酸、任选地与一种或多种单官能羧酸和/或羟基化合物结合的缩聚反应获得。单羧酸的非限制性实例是包含4-30个碳原子的线型或支化的烷基羧酸，优选的是例如硬脂酸、2-乙基己酸或异壬酸。作为非限制性实例，二和/或更高官能的羟基化合物可以是一种或多种选自以下的醇：乙二醇、新戊二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、异山梨醇、螺二醇、三羟甲基丙烷、甘油、异氰脲酸三羟乙酯和季戊四醇。作为非限制性实例，二官能和/或更高官能的羧酸是选自以下的一种或多种：琥珀酸、己二酸、癸二酸、1,4-环己基二羧酸、六氢邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸及其功能等价物。聚酯多元醇可以由二和/或更高官能的羟基化合物和由羧酸和/或酸的酸酐和/或C1-C4烷基酯制备。

[0117] 合适的(甲基)丙烯酸多元醇(或聚丙烯酸酯多元醇)(B)可以例如通过羟基官能的(甲基)丙烯酸单体与其它烯键式不饱和共聚单体在自由基引发剂存在下(共)聚合来获得。作为非限制性实例，(甲基)丙烯酸多元醇可包括由一种或多种(甲基)丙烯酸的羟烷基酯聚

合形成的残基,例如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸的聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸的聚丙二醇酯以及(甲基)丙烯酸的混合聚乙二醇和聚丙二醇酯。(甲基)丙烯酸多元醇进一步优选包含不含羟基的单体,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(取代的)环戊基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)环庚基(甲基)丙烯酸酯、柠檬烯(甲基)丙烯酸酯的异构体、香芹酮(甲基)丙烯酸酯的异构体、蒎烯(甲基)丙烯酸酯的异构体、异山梨醇(甲基)丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和羟基化(取代的)萘烷的酯、(甲基)丙烯酸酯和羟基化(取代的)双环烷基的酯、二甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、乙基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、乙基二甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、二乙基甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、三甲基双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、三甲基双环[3.1.1]庚基(甲基)丙烯酸酯的异构体、(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基(甲基)丙烯酸酯、八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛二甲醇和(甲基)丙烯酸的异构体的酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(取代的)降冰片基(甲基)丙烯酸酯、双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基(甲基)丙烯酸酯的异构体、(取代的)金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)二环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(取代的)双环[2.2.2]辛基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)双环[4.2.0]辛基(甲基)丙烯酸酯,和(取代的)聚环戊二烯基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸;更优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(取代的)环戊基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)环己基(甲基)丙烯酸酯、(取代的)环庚基(甲基)丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(取代的)降冰片基(甲基)丙烯酸酯、双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基(甲基)丙烯酸酯的异构体、(取代的)(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(取代的)二环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、和(取代的)聚环戊二烯基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸。(甲基)丙烯酸多元醇任选地包含非(甲基)丙烯酸酯单体,例如苯乙烯、乙烯基甲苯或其他取代的苯乙烯衍生物、(支化)单羧酸的乙烯基酯、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸和马来酸的单烷基酯。优选地,相对于聚丙烯酸酯多元醇(B)的总单体组合物,(取代的)脂环族(甲基)丙烯酸酯单体的量小于15%,更优选小于10%,最优选小于5%。

[0118] 如果存在,本发明的组合物中使用的聚酯多元醇(B)的重均分子量 M_w 优选为至少600道尔顿,更优选至少800道尔顿。本发明的组合物中使用的聚酯多元醇(B)的重均分子量 M_w 优选为小于10000道尔顿,更优选小于9000道尔顿。聚酯多元醇(B)的数均分子量 M_n 优选高于500道尔顿,更优选高于600道尔顿。聚酯多元醇(B)的数均分子量 M_n 优选为至多6000道尔顿,更优选为至多5000道尔顿。

[0119] 如果存在,本发明的组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(B)的重均分子量 M_w 优选为至少800道尔顿、更优选为至少1000道尔顿、最优选为至少1200道尔顿。本发明的组合物中使用的聚丙烯酸酯多元醇(B)的重均分子量 M_w 优选为小于10000道尔顿,更优选为小于9000道尔顿。聚丙烯酸酯多元醇(B)的数均分子量 M_n 优选为高于500道尔顿、更优选为高于600道尔顿、最优选为高于700道尔顿。聚丙烯酸酯多元醇(B)的数均分子量 M_n 优选为至多6000道尔顿,更优选为至多5000道尔顿。

[0120] 本发明组合物中使用的任选的多元醇(B)的多分散度(定义为 M_w/M_n)优选小于5,更优选小于4,最优选小于3。

[0121] 本发明组合中使用的任选的多元醇(B)的玻璃化转变温度 T_g 优选高于 -70°C ,更优选高于 -60°C ,最优选高于 -50°C 。多元醇(B)的玻璃化转变温度优选不超过 90°C ,更优选不超过 75°C 。 T_g 根据DIN EN ISO 16805和ISO 11357使用Mettler DSC 3+量热计进行测定。

[0122] 如果存在,本发明组合中使用的多元醇(B)的羟值优选为40-400mg KOH/g多元醇(B),更优选为50-300mg KOH/g多元醇(B)和最优选为80-250mg KOH/g多元醇(B)。羟值根据ASTM E222-17标准方法进行测定。

[0123] 本发明组合中使用的任选的多元醇(B)的酸值(AV)优选低于20mg KOH/g多元醇(B),优选低于15mg KOH/g多元醇(B),更优选低于10mg KOH/g多元醇(B)。

[0124] 如果存在,本发明组合中使用的多元醇(B)的羟值优选为40-400mg KOH/g多元醇(B)和/或酸值优选为0-20mg KOH/g多元醇(B)。

[0125] 如果存在,多元醇(B)在组合物中的含量优选为0-90wt%,更优选10-80wt%,最优选20-70wt%,基于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂(G)的总量。

[0126] 交联剂(C)通常包括具有至少两个可与聚丙烯酸酯多元醇(A1)和/或任选的多元醇(B)和/或任选的反应性稀释剂(F)反应的官能团的低聚或聚合化合物。

[0127] 交联剂(C)优选选自异氰酸酯、封端的异氰酸酯、氨基树脂例如三聚氰胺-甲醛树脂和无甲醛树脂,以及氨基树脂与(封端的)异氰酸酯的混合物。

[0128] 三聚氰胺-甲醛树脂是众所周知的且早已商业化,且可以商品名 **CYMEL[®]** 和 **SETAMINE[®]** 从allnex获得。这些三聚氰胺-甲醛树脂,任选在相应的有机溶剂的溶液中,和包括具有不同羟甲基化程度、醚化程度或缩合程度(单环或多环)的产品。优选的三聚氰胺-甲醛树脂是以下述名称出售的树脂:**CYMEL[®]202、CYMEL[®]232、CYMEL[®]235、CYMEL[®]238、CYMEL[®]254、CYMEL[®]266、CYMEL[®]267、CYMEL[®]272、CYMEL[®]285、CYMEL[®]301、CYMEL[®]303、CYMEL[®]325、CYMEL[®]327、CYMEL[®]350、CYMEL[®]370、CYMEL[®]701、CYMEL[®]703、CYMEL[®]736、CYMEL[®]738、CYMEL[®]771、CYMEL[®]1141、CYMEL[®]1156、CYMEL[®]1158、CYMEL[®]1168、CYMEL[®]NF 2000、CYMEL[®]NF 2000A、SETAMINE[®]US-132BB-71、SETAMINE[®]US-134BB-57、SETAMINE[®]US-138BB-70、SETAMINE[®]US-144BB-60、SETAMINE[®]US-146BB-72、SETAMINE[®]US-148BB-70或其混合物。特别优选的是 **SETAMINE[®]US-138BB-70、CYMEL[®]327、CYMEL[®]NF2000、CYMEL[®]NF 2000A**或其混合物。**

[0129] 交联剂组分(C)还可以包括具有至少两个自由-NCO(异氰酸酯)基的异氰酸酯化合物。异氰酸酯交联剂是众所周知的且已在本领域中广泛描述。异氰酸酯化合物通常选自包含至少2个-NCO基的脂族、脂环族和芳香族多异氰酸酯及其混合物。交联剂(C)则优选选自亚己基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基亚己基二异氰酸酯、1,2-亚环己基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、4,4'-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、降冰片烷二异氰酸酯、间和对苯二异氰酸酯、1,3-和1,4-双(异氰酸酯甲基)苯、二甲苯二异氰酸酯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基苯二甲基二异氰酸酯(**TMXDI[®]**)1,5-二甲基-2,4-双(异氰酸酯甲基)苯,2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯,2,4,6-甲苯三异氰酸酯,4,4'-二亚

苯基二异氰酸酯甲烷、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、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和上述多异氰酸酯的混合物。其他优选的异氰酸酯交联剂是多异氰酸酯的加合物,例如缩二脲、异氰脲酸酯、亚氨基-恶二嗪二酮、脲基甲酸酯、脲二酮或其混合物。此类加合物的例子是2分子亚己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分子亚己基二异氰酸酯与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分子季戊四醇与4分子甲苯二异氰酸酯的加合物、亚己基二异氰酸酯的异氰脲酸酯(可以商品名 **DESMODUR**[®] (E) N3390 或 **TOLONATE**[®] HDT-LV 获得)、脲二酮和亚己基二异氰酸酯的异氰脲酸酯的混合物(商品名 **DESMODUR**[®] N3400)、亚己基二异氰酸酯的脲基甲酸酯(可以商品名 **DESMODUR**[®] LS 2101 获得)、和异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯(可以商品名 **VESTANAT**[®] T1890 获得)。此外,异氰酸酯官能的单体例如 α, α' -二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯的(共)聚合物也适用。如果需要,也可以使用疏水或亲水改性的多异氰酸酯来赋予涂层特定的性能。

[0130] 当具有足够低的解封端温度的封端剂用于封端任何上述多异氰酸酯交联剂组分(C)时,交联剂组分(C)也可包括封端的异氰酸酯。在那种情况下,交联剂组分(C)基本上不含未封端的含异氰酸酯基的化合物,且可交联的组合物可以配制成单组分制剂。可用于制备封端的异氰酸酯组分的封端剂是本领域技术人员熟知的。

[0131] 交联剂(C)在组合物中的含量优选为10-90wt%,更优选20-80wt%,最优选30-70wt%,基于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量。

[0132] 本发明的可交联的组合物优选包含聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、任选的反应性稀释剂(F)和多异氰酸酯交联剂(C),其含量使得异氰酸酯官能团与羟基的当量比优选为0.5-4.0,更优选0.7-3.0,最优选0.8-2.5。

[0133] 可交联的组合物可任选包含催化剂(D),用于催化聚丙烯酸酯多元醇(A1)和/或任选的多元醇(B)和/或任选的反应性稀释剂(F)中的-OH基和交联剂(C)之间的反应。本领域技术人员将知道催化剂(D)的类型通常取决于交联剂组分的类型。

[0134] 在一个实施方案中,催化剂(D)是有机酸,更特别地选自磺酸、羧酸、磷酸和/或酸性磷酸酯。优选的是磺酸。合适的磺酸的示例是十二烷基苯磺酸(DDBSA)、二壬基萘二磺酸(DNNSA)、对甲苯磺酸(pTSA)。酸催化剂也可以封端形式使用。因此,如已知的,包含封端的催化剂的组合物的保质期得到改善。用于封端酸催化剂的合适试剂的实例是胺,例如优选叔烷基化胺或杂环胺。封端的磺酸催化剂可以例如是封端的DDBSA、封端的DNNSA或封端的p-TSA。磺酸催化剂的这种封端例如同样通过胺发生,例如优选叔烷基化或杂环胺,例如2-氨基-2-甲基丙醇、二异丙醇胺、二甲基噁唑啉或三甲胺。或者,任性地溶解在有机溶剂或水中的 NH_3 可用于封端磺酸催化剂。也可以使用共价封端的磺酸催化剂。在这种情况下,例如使用共价键合性封端剂例如环氧化合物或环氧-异氰酸酯化合物进行封端。这些类型的封端的磺酸催化剂详细描述于专利公开美国专利号第5102961中。催化剂例如可以商品名 **CYCAT**[®] (allnex) 或 **NACURE**[®] 获得,且可以直接用于本发明的组合物中。

[0135] 在另一个实施方案中,催化剂(D)是金属基催化剂。金属基催化剂中的优选的金属包括锡、铋、锌、锆和铝。优选的金属基催化剂(D)是上述金属的羧酸盐或乙酰丙酮化物络合

物。任选用于本发明的优选的金属基催化剂(D)是羧酸锡、羧酸铋或羧酸锌,更特别优选的是二月桂酸二甲基锡、二叔碳酸二甲基锡、二油酸二甲基锡、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、辛酸锡、2-乙基己酸锌、新癸酸锌、2-乙基己酸铋或新癸酸铋。同样合适的是马来酸二烷基锡或乙酸二烷基锡。也可以使用金属基催化剂的混合物和组合、(封端的)酸催化剂的混合物、或金属基催化剂与(封端)酸催化剂的混合物。

[0136] 通常,催化剂(D)在本发明的组合物中的含量为聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的重量的0-10%,优选0.001-5%,更优选0.002-5%,甚至更优选0.002-3%,最优选0.005-1%。

[0137] 任选地,本发明的可交联的组合物包含至少一种适用期延长剂(E)。这可以是任何类型的适用期延长剂,且许多不同类型的适用期延长剂是本领域技术人员已知的。众所周知的是例如 β -二酮、 β -酮酯和 α -羟基酮类型的适用期延长剂。此类化合物的实例为2,4-戊二酮、1,1,1-三氟-2,4-戊二酮、1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮、2,4-己二酮、2,4-庚二酮、5-甲基-2,4-己二酮、2,4-辛二酮、5,5-二甲基-2,4-己二酮、3-乙基-2,4-戊二酮、2,4-癸二酮、2,2-二甲基-3,5-壬二酮、3-甲基-2,4-戊二酮、2,4-十三烷二酮、1-1-环己基-1,3-丁二酮、5,5-二甲基-1,3-环己二酮、1,3-环己二酮、1-苯基-1,3-丁二酮、1-(4-联苯)-1,3-丁二酮、1-苯基-1,3-戊二酮、3-苄基-2,4-戊二酮、1-苯基-5,5-二甲基-2,4-己二酮、1-苯基-2-丁基-1,3-丁二酮、1-苯基-3-(2-甲氧基苯基)-1,3-丙二酮、1-(4-硝基苯基)-1,3-丁二酮、1-(2-呋喃基)-1,3-丁二酮、1-(四氢-2-呋喃基)-1,3-丁二酮、二苯甲酰甲烷、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、 α -甲基乙基乙酰乙酸酯、 α -正丁基乙基乙酰乙酸酯、 α -仲丁基乙基乙酰乙酸酯、 α -乙基甲基乙酰乙酸酯、 α -乙基乙基乙酰乙酸酯、 α -乙酰基-丁内酯、二甲酮和1-羟基蒽醌、安息香、乙偶姻和 α -羟基苯乙酮。这类中特别优选的适用期延长剂化合物是2,4-戊二酮。

[0138] 另一类特别适用于本发明的可交联的组合物的适用期延长剂(E)是羧酸,优选单官能羧酸,例如乙酸、丁酸、丙酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙酸、苯甲酸、对甲基苯甲酸、对硝基苯甲酸、对氯苯甲酸、对甲氧基苯甲酸、异壬酸、2-乙基己酸、戊酸、3-甲基丁酸、新癸酸、叔碳酸、3-羟基-2,2-二甲基丙酸、2,2-二(羟甲基)丙酸、枞酸、1-甲基环己酸、二甲基丙二酸、乙基甲基丙二酸、二乙基丙二酸、2,2-二甲基丁二酸、2,2-二乙基丁二酸、2,2-二甲基戊二酸、2,2-二甲基丙酸、2,2-二甲基丁酸、2-乙基-2-甲基丁酸、2,2-二乙基丁酸、2,2-二甲基戊酸、2-乙基-2-甲基戊酸、2,2-二乙基戊酸、2,2-二甲基己酸、2,2-二乙基己酸、2,2-二甲基辛酸、2-乙基-2,5-二甲基己酸、3-甲基异柠檬酸、4,4-二甲基乌头酸、1-甲基环戊烷羧酸、1,2,2-三甲基-1,3-环戊烷二羧酸、1-甲基环己烷羧酸、2-甲基双环[2.2.1]-5-庚烯-2-羧酸、2-甲基-7-氧杂双环[2.2.1]-5-庚烯-2-羧酸、1-金刚烷羧酸、双环[2.2.1]庚烷-1-羧酸、双环[2.2.2]辛烷-1-羧酸或其混合物。优选的是乙酸、丙酸、异壬酸、苯甲酸或任何叔酸、或其混合物。

[0139] 在本发明的可交联的组合物中特别有用的另一种类型的适用期延长剂(E)是通式R-SH的化合物,其中R可以是烷基、链烯基、芳基或芳烷基。-SH基团可以是伯、仲或叔-SH基团。R可以是线型、环状或支化基团且可以包含一个或多个其他官能团,例如羟基、伯胺、仲胺或叔胺基团、硅烷或硅氧烷基团、醚基团、酯基团、羧酸基团。优选R是通式 $-C_nH_{2n+1}$ 的线型

或支化的烷基,其中n为4-40,更优选8-30。实例是 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ 、 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$ 、式 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SH}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ 和 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{SH}$ 的线型或支化的分子及其混合物,和 $(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ 。如果R包含一个以上其他官能团,这些官能团可以不同或相同。特别优选羟基或酯基作为其它官能团。在R含有酯基的情况下,R优选具有通式 $-(\text{CH}_2)_n(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{R}'$ 。这里,n可以在1-20的范围内选择,优选在1-10的范围内,特别优选n为1或2。R'可以是任何烷基、链烯基、芳基或芳烷基,优选含有1-24个碳原子,例如丁基、2-乙基己基、异辛基、十三烷基、十八烷基。特别优选的是式 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{R}'$ 的络合剂,其中n是1或2,且其中R'是含有3至20个碳原子的烷基。

[0140] 当选自R-SH类型时,适用期延长剂(E)可以包含多个-SH基团。优选的是式 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_x-\text{SH}$ 的化合物,其中 $x=1-20$,式 $(\text{HSCH}_2)_{4-m}\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH})_m$ 的化合物,其中 $m=1-4$,和类似的化合物,例如专利EP0665219和EP 0435306中所述的化合物。特别优选的其它络合剂(E)是来自SH-官能的酸,尤其是SH-官能的羧酸和多元醇的酯。不一定只限于缩合反应合成,此类产物可以通过在例如 $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (其中 $n=1-20$)和多元醇之间形成(聚)酯键来获得。优选的是式 $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (其中n为1-20)的羧酸与具有2或更大OH-官能度的多元醇的反应产物的那些。在这种情况下,多元醇通常具有2或更大OH-官能度,且可以是单体的、低聚的或聚合的。此类多元醇的非限制性实例可以是乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、新戊二醇、季戊四醇、二季戊四醇、乙氧基化三羟甲基丙烷、三(羟乙基)异氰脲酸酯、蓖麻油、OH官能的聚酯、OH官能的聚丙烯酸酯、聚己内酯、OH官能的聚碳酸酯、基于如专利US 6486298中所述的双环硫化物单体的聚合物。

[0141] 可以使用不同类型的适用期延长剂(E)的混合物,例如羧酸和式R-SH的化合物的混合物。

[0142] 优选地,适用期延长剂(E)在组合物中的含量为0-10wt%、更优选为0.1-5wt%、最优选为0.2-2wt%,基于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量。

[0143] 任选地,可交联的组合物还可包含反应性稀释剂(F)。反应性稀释剂通常是单体、低聚或聚合化合物,用于降低聚丙烯酸酯多元醇(A1)和/或任选的多元醇(B)的粘度,且可以与聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或交联剂(C)反应。优选地,反应性稀释剂(F)不挥发,因此对组合物的总挥发性有机化合物含量没有贡献。

[0144] 优选地,反应性稀释剂(F)的数均分子量为62-4000道尔顿,更优选为62-2000道尔顿,最优选为62-1000道尔顿,多分散度 M_w/M_n 为1-3,优选为1-1.5,更优选为1-1.3,甚至更优选为1-1.25,平均羟基官能度为1-6,优选1.5-4,更优选1.8-3.5。

[0145] 优选的反应性稀释剂是包含一个-OH基团的单体、低聚或聚合化合物,或包含2-5个-OH基团的单体、低聚或聚合化合物,或其混合物,其可以与聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)、和/或交联剂(C)反应,且其优选通常在催化剂(D)的影响下与交联剂(C)反应,且其用于降低聚丙烯酸酯多元醇(A1)和/或任选的多元醇(B)的粘度。优选类型的反应性稀释剂(F)是分别包含1、2或3-OH基团的单官能醇、二醇或三醇。优选地,反应性稀释剂(F)是二醇或三醇的类型,且是包含2-40个碳原子、优选2-20个碳原子、更优选2-12个碳原子的液体化合物。此二醇或三醇反应性稀释剂(F)的实例是乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,1-二甲基-1,2-乙二醇、二丙二醇、四甘醇、五甘醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-

戊二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,4-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、1,3-双(羟甲基)环己烷、1,3-环己二醇、甘油、摩尔重量在162-4500之间、优选250-2000之间的聚THF、摩尔重量在134-4000的聚-1,3-丙二醇(或聚丙二醇),或摩尔重量在200-2000之间的聚乙二醇,或其混合物。同样合适的还有以名称CARBOWAX™销售的市售二醇,例如平均分子量为约300-700的聚(乙二醇)和聚(丙二醇)。在另一个优选的实施方案中,反应性稀释剂(F)可以包括低聚或聚合多元醇。此类反应性稀释剂(F)是众所周知的,且例如以商品名**SETAL**® 1406商购获得。反应性稀释剂(F)还可以包括低聚或聚合多元醇与一种或多种上述二醇、三醇和/或任何液体单官能醇的混合物,优选低聚或聚合多元醇与一种或多种上述二醇或三醇的混合物。

[0146] 最优选的是熔点高于-60℃、优选高于-50℃和沸点高于200℃、优选高于220℃且具有5-12个碳原子,优选6-10个碳原子的二醇类型的那些反应性稀释剂(F)。

[0147] 优选地,反应性稀释剂(F)在可交联的组合物中的含量为0-20wt%、更优选为0-15wt%、最优选为5-15wt%,基于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量。

[0148] 本发明的组合物可以任选地包含一种或多种挥发性有机化合物。通常,这些是在大气压下沸点为200℃或更低的化合物,且它们用于将组合物稀释至适合施涂该组合物的粘度。因此,如果需要,适合施涂该组合物的粘度可以通过使用反应性稀释剂(F)或通过使用挥发性有机化合物、或反应性稀释剂(F)和挥发性有机化合物的混合物来获得。

[0149] 优选地,(未着色的)可交联的组合物包含基于总组合物小于460g/l、更优选小于420g/l、最优选小于400g/l的挥发性有机化合物。

[0150] 合适的挥发性有机化合物的实例是烃类例如甲苯、二甲苯、**SOLVESSO**®100,酮类,萜烯类例如二戊烯或松油,卤代烃类例如二氯甲烷,醚类例如乙二醇二甲醚,酯类例如乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸正丁酯,或醚酯例如乙酸甲氧基丙酯或丙酸乙氧基乙酯。此外,可以使用这些化合物的混合物。

[0151] 如果需要,可以在本发明的组合物中包含一种或多种所谓的“豁免溶剂”。豁免溶剂是指不参与大气光化学反应形成烟雾的挥发性有机化合物。它可以是一种有机溶剂,但由于在阳光下与氮氧化物反应需要很长时间,美国环境保护署认为其反应性可以忽略不计。批准用于油漆和涂料的豁免溶剂的例子包括丙酮、乙酸甲酯、对氯苯并三氟化物(可以名称**OXSOL**® 100商购)和挥发性甲基硅氧烷。此外,乙酸叔丁酯也被视为豁免溶剂。

[0152] 优选地,本发明的组合物在施涂粘度下的非挥发性含量(称为固含量)基于总组合物高于54wt%,更优选高于56wt%,甚至更优选高于58wt%,或最优选高于60wt%。

[0153] 在本申请中,(未着色的)组合物的固含量是指在施涂和固化(或交联)组合物之后以及在挥发性有机化合物随后蒸发之后产生的物质的量。施涂粘度下的固含量可以通过以下等式计算,等式(I):

[0154] 固含量[wt%] = {[(聚丙烯酸酯多元醇(A1) + 任选的多元醇(B) + 交联剂(C) + 任选的催化剂(D) + 任选的适用期延长剂(E) + 任选的反应性稀释剂(F) + 任选的抗流挂剂(G) + 任选的涂料添加剂的非挥发性部分的重量的总和) / [可喷涂组合物的总重量 - 颜料的重量 - 填料的重量]} * 100

[0155] 本发明的可交联的组合物可以与非常少量的挥发性组分一起使用和施涂,相对于(未着色的)可交联的组合物的总重量,优选小于15%,更优选小于10%,最优选小于5%或甚至没有挥发性组分,特别是当使用一种或多种如上所述的反应性稀释剂(F)时和/或在需要更高施涂粘度的应用中。

[0156] 用于测定施涂粘度(即适合于施涂组合物的粘度)的方法是本领域技术人员已知的。对于本领域技术人员来说,根据所需的涂料应用选择合适的方法是显而易见的。

[0157] 除了上述成分,本发明的可交联的组合物中还可以存在其他化合物。此类化合物可以是除了聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)之外的粘结剂,且可以包含可以与上述聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)、任选的反应性稀释剂(F)和/或交联剂(C)交联的反应性基团。此类其他化合物的实例是酮树脂和潜在氨基官能的化合物,例如恶唑烷、酮亚胺、醛亚胺和二亚胺。这些和其他化合物是本领域技术人员已知的,且尤其在US5214086中提及。

[0158] 本发明的可交联的组合物还可以包含其他成分、涂料组合物中常用的(涂料)添加剂或助剂,例如颜料、染料、表面活性剂、颜料分散助剂、流平剂、润湿剂、防缩孔剂、消泡剂、消光剂、抗流挂剂、抗氧化剂、自由基清除剂、热稳定剂、光稳定剂、UV吸收剂紫、自由基抑制剂、耐刮擦添加剂和填料。

[0159] 优选地,可交联的组合物还包含一种或多种抗流挂剂(G)。

[0160] 抗流挂剂(G)是为可交联的组合物提供触变性的流变活性化合物。这些抗流挂剂(G)是众所周知的,且通常选自粘土抗流挂剂、二氧化硅基抗流挂剂、微凝胶抗流挂剂、酰胺基抗流挂剂或基于聚脲产品的抗流挂剂。如果本发明的可交联的组合物包含抗流挂剂(G),优选地,可交联的组合物包含基于聚脲产品的抗流挂剂(在本说明书中称为聚脲抗流挂剂(G1))。

[0161] 如果存在,抗流挂剂(G)在组合物中的含量优选为0-10wt%、更优选为0.2-5wt%、甚至更优选为0.3-3wt%,或最优选为0.5-2.5wt%,基于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量。

[0162] 聚脲抗流挂剂(G1)通常通过多异氰酸酯、其异氰脲酸酯、缩二脲、脲二酮或其他缩合衍生物与至少一种单胺的反应制备,或者,通过有效单异氰酸酯(包括在一侧已选择性反应的二异氰酸酯)与多胺的反应制备。对多异氰酸酯和多胺使用前缀“多”表示至少两个上述官能团存在于各自的“多”化合物中。注意,当通过胺与多异氰酸酯的反应制备聚脲抗流挂剂(G1)时,优选制备二脲产物或三脲产物。

[0163] 多异氰酸酯优选选自脂族、脂环族、亚芳烷基和亚芳基多异氰酸酯,更优选选自取代或未取代的线型脂族多异氰酸酯(及其异氰脲酸酯、缩二脲、脲二酮)和取代或未取代的亚芳烷基和亚环己基多异氰酸酯。任选地,多异氰酸酯可包含其他官能团,例如醚官能团、酯官能团或氨基甲酸酯官能团。

[0164] 多异氰酸酯的NCO基团之间通常含有2-40个、优选4-12个碳原子。多异氰酸酯优选含有至多四个异氰酸酯基,更优选至多三个异氰酸酯基,最优选两个异氰酸酯基。甚至更优选使用对称的脂族或亚环己基二异氰酸酯。

[0165] 二异氰酸酯的合适实例优选选自亚丁基-1,4-二异氰酸酯、亚己基-1,6-二异氰酸

酯 (HMDI)、反式-亚环己基-1,4-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,5-二甲基-(2,4- ω -二异氰酸根合甲基)苯、1,5-二甲基(2,4- ω -二异氰酸根合乙基)苯、1,3,5-三甲基(2,4- ω -二异氰酸根合甲基)苯、1,3,5-三乙基(2,4- ω -二异氰酸根合甲基)苯、间苯二甲基二异氰酸酯、对苯二甲基二异氰酸酯、二环己基-二甲基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)。

[0166] 其他合适的多异氰酸酯优选选自基于HMDI的多异氰酸酯,包括HMDI的缩合衍生物,例如脲二酮、缩二脲、异氰脲酸酯(三聚体)和不对称三聚体等,其中许多以**Desmodur[®]N**和**Tolonate[®]HDB**和**Tolonate[®]HDT**销售。特别优选的多异氰酸酯选自HMDI、其异氰脲酸酯三聚体、其缩二脲(或其他缩合衍生物)、反式-亚环己基-1,4-二异氰酸酯、对-和间-苯二甲基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。

[0167] 最优选地,选择HMDI、其异氰脲酸酯或其他缩合衍生物。

[0168] 如本领域技术人员将理解的,也可以使用在原位产生两种或更多种异氰酸酯的常规的封端的多异氰酸酯,只要封端剂在裂解后不阻止本发明的流变改性剂的形成。在本文件中,术语“多异氰酸酯”用于命名所有多异氰酸酯和产生多异氰酸酯的化合物。

[0169] 本发明的一个优选实施方案,用于制备聚脲抗流挂剂(G1)的胺包括单胺。许多单胺可以与多异氰酸酯结合使用以产生聚脲反应产物。可以使用脂族胺和芳族胺,以及伯胺和仲胺。根据本发明,优选使用伯胺,其中正烷基胺和醚取代的正烷基胺特别有用。任选地,胺可以包含其他官能团,例如羟基、酯基、氨基甲酸酯基。优选的单胺包括正脂族胺,尤其是正烷基胺,例如己胺,环己胺,苄胺,3-甲氧基丙胺,S- α -甲基苄胺和2-苄乙胺,及其混合物。特别优选的聚脲抗流挂剂(G1)是HMDI(的缩合衍生物)和苄胺或S- α -甲基苄胺或苄胺和S- α -甲基苄胺的混合物的加合物,以及HMDI(的缩合衍生物)和3-甲氧基丙胺的加合物。使用二胺(例如乙二胺)作为仅次于单胺的组分也可是制备高熔点聚脲的一种选择。用于制备聚脲抗流挂剂(G1)的单胺或单胺的一部分可以是手性单胺,且如US8207268中所述的聚脲抗流挂剂被认为是本发明的一部分。

[0170] 聚脲形成反应可以在惰性溶剂例如丙酮、甲基异丁基酮、N-甲基吡咯烷酮、苯、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、脂肪烃例如石油醚、醇、水或其混合物存在下或在用于最终组合物的粘结剂或任何其他涂料制剂组分存在下进行。这里术语“惰性”表示溶剂不会显著干扰聚脲的形成过程,这意味着当存在溶剂时形成的聚脲的量是不存在溶剂时产生的量的至少80%。

[0171] 显然,如果在制备聚脲抗流挂剂(G1)期间存在的粘结剂与胺或异氰酸酯具有高反应性,则该粘结剂和该特定敏感化合物不能预混合。术语“高反应性”在此是指在混合胺和异氰酸酯以制备聚脲抗流挂剂(G1)之前,超过30%的敏感胺或异氰酸酯与粘结剂反应。

[0172] 根据本发明的一个优选实施方案,聚脲抗流挂剂(G1)在聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)存在下制备。这可以通过将聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)和异氰酸酯的混合物与胺组分混合来完成(即通过将胺组分添加到多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)和异氰酸酯的混合物中),或通过将异氰酸酯与聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)和胺组分的混合物混合(即通过将异氰酸酯添加到聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)和胺组分的混合物中),或通过将聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂

(F)和胺组分的(一种)混合物与聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或或反应性稀释剂(F)和NCO-组分的(一种)混合物混合(即,将聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)和胺组分的混合物添加到聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)和NCO-组分的混合物中)。

[0173] 也可以在聚脲抗流挂剂(G1)的制备反应中特意使用少量共反应性组分作为结晶改性剂,更具体地,以改变沉淀时的晶体尺寸或所得晶体的胶体稳定性。同样,分散剂和其他助剂可以存在于任何这些引入步骤中。聚脲抗流挂剂(G1)的制备可以任何方便的方式进行,通常在剧烈搅拌反应物的情况下,分批或以连续方法进行。可以将胺组分添加到异氰酸酯中,或者可以将异氰酸酯添加到胺组分中,以最方便的为准。

[0174] 或者,聚脲抗流挂剂(G1)可以在单独的反应中形成,并与聚丙烯酸酯多元醇(A1)混合,通常在适当搅拌下,形成本发明的多元醇组分(A)或可交联的组合物。

[0175] 胺/异氰酸酯的相对摩尔比通常在0.9-1.1之间,优选在0.95-1.05之间。

[0176] 根据ISO 1524测定,聚脲抗流挂剂(G1)的粒径优选小于15 μm 。

[0177] 耐刮擦添加剂通常是用于改善重要涂层性能例如耐洗车性、耐划伤性或耐摩擦性的添加剂。这些耐刮擦添加剂是众所周知的,通常选自蜡、硅氧烷改性的聚烯烃、有机或无机聚硅氧烷、硅烷改性的组分例如硅烷改性的多元醇、或硅烷改性的交联剂例如硅烷改性的三聚氰胺或异氰酸酯)、或基于纳米颗粒技术的耐刮擦剂。如果本发明的可交联的组合物包含耐刮擦添加剂,则优选可交联的组合物包含基于纳米颗粒技术的耐刮擦剂,更优选基于平均直径在1-400纳米的改性的纳米颗粒,最优选基于EP2106424B1中所述的纳米颗粒。特别优选的是聚丙烯酸酯多元醇(A1)、R-SH型适用期延长剂(E)和如EP2106424B1所述的纳米颗粒的组合,任选地包含本领域技术人员已知的流动和流平剂。

[0178] 本发明的涂料组合物优选包含:

[0179] -10-90wt%,优选20-80wt%,更优选30-70wt%的聚丙烯酸酯多元醇(A1),

[0180] -任选地,0-90wt%,优选10-80wt%,更优选20-70wt%的多元醇(B),

[0181] -10-90wt%,优选20-80wt%,更优选30-70wt%的多异氰酸酯交联剂(C),

[0182] -任选地,0-10wt%,优选0.001-5wt%,更优选0.002-5wt%,甚至更优选0.002-3wt%,最优选0.005-1wt%的催化剂(D),

[0183] -任选地,0-10wt%,优选0.1-5wt%,更优选0.2-2wt%的适用期延长剂(E),

[0184] -任选地,0-20wt%,优选0-15wt%,更优选5-15wt%的反应性稀释剂(F),和

[0185] -任选地,0-10wt%,优选0.2-5wt%,更优选0.3-3wt%,或者甚至更优选0.5-2.5wt%的抗流挂剂(G),优选聚脲抗流挂剂(G1),

[0186] 基于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量。

[0187] 涂料组合物优选包含总量50-100wt%的聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)和任选的催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G),基于涂料组合物的总量。

[0188] 对于单组分组合物,可交联的组合物可以适当地通过包括将多元醇组分(A)与任选的多元醇(B)、交联剂(C)、任选的催化剂(D)、任选的反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)混合的方法制备。或者,对于双组分组合物,可交联的组合物可以通过包括将多元醇组分

(A)与任选的多元醇(B)、任选的催化剂(D)、任选的适用期延长剂(E)、任选的反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)混合以形成粘结剂组分并将所述粘结剂组分与交联剂(C)混合的方法制备。

[0189] 通常,在交联剂(C)是异氰酸酯官能的交联剂的情况下,对于包含羟基官能粘结剂和异氰酸酯官能的交联剂的可交联的组合物,本发明的组合物具有有限的适用期。因此,该组合物可以适当地作为多组分组合物提供,例如作为双组分组合物或作为三组分组合物,其中一方面多元醇组分(A)、任选的多元醇(B)和任选的反应性稀释剂(F)和另一方面交联剂(C)是至少两种不同组分的部分。

[0190] 因此,本发明还涉及用于制备可交联的组合物多部分的套盒,其包括:

[0191] i. 粘结剂模块,其包含:

[0192] -至少一种本发明的聚丙烯酸酯多元醇(A1),和

[0193] -任选地:至少一种溶剂(A2)、至少一种添加剂(A3)、至少一种多元醇(B)、至少一种催化剂(D)、至少一种适用期延长剂(E)、至少一种反应性稀释剂(F),和/或至少一种抗流挂剂(G);和

[0194] ii. 交联剂模块,其包含至少一种交联剂(C)。

[0195] 或者,所述套盒可包括三个组分,其包括:

[0196] i. 粘结剂模块,其包含:

[0197] -至少一种本发明的聚丙烯酸酯多元醇(A1),和

[0198] -任选地:至少一种溶剂(A2)、至少一种添加剂(A3)和/或至少一种多元醇(B);和

[0199] ii. 交联剂模块,其包含至少一种交联剂(C),和

[0200] iii. 稀释剂模块,其包含挥发性有机稀释剂,

[0201] 其中,任选地,至少一种催化剂(D)、至少一种适用期延长剂(E)、至少一种反应性稀释剂(F)和/或至少一种抗流挂剂(G)可以分布在模块i)、ii)或iii)上,且其中至少一个模块任选地包含催化剂(D)。

[0202] 在交联剂(C)在储存温度下不易与聚丙烯酸酯多元醇(A1)和/或多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)反应的情况下,例如当交联剂(C)包括三聚氰胺-甲醛树脂和/或封端的异氰酸酯基团时,所有组分(A)至(G)可以一部分供应。

[0203] 只要模块表现出所需的储存稳定性,可交联的组合物中的其他组分可以如上所述以不同方式分布在模块上。在储存时相互反应的可交联的组合物中的各组分优选不组合在一个模块中。如果需要,涂料组合物中的各组分可以分布在更多模块上,例如4或5个模块。

[0204] 本发明的可交联的组合物提供了具有改进的流平性和外观的涂层,呈现出优异的抗流挂性,并提供了良好平衡的其他相关涂层特性,例如硬度、耐化学性、柔韧性和耐久性。该组合物非常适合在挥发性有机化合物含量极低且无剧毒物质的情况下配制。

[0205] 本发明的可交联的组合物可施用于任何基材。基材可以是例如金属(例如铁、钢、马口铁和铝)、塑料、木材、玻璃、合成材料、纸、皮革、混凝土或其它涂层。其它涂层可以由本发明的涂料组合物组成,也可以是不同的涂料组合剂。本发明的涂料组合物可特别用作清漆、底涂料、着色面漆、底漆和填料。

[0206] 本发明的可交联的组合物非常适合用作清漆。清漆基本上不含颜料,且对可见光透明。然而,清漆组合物可以包含消光剂,例如二氧化硅基消光剂,以控制涂层的光泽度。

[0207] 当本发明的可交联的组合物是清漆时,优选将其施涂在赋予颜色和/或效果的底涂层上。在这种情况下,清漆形成多层漆涂层的顶层,例如通常应用于汽车外部的涂层。底涂料可以是水性底涂料或溶剂型底涂料。本发明的可交联的组合物还适合作为着色面漆,用于涂覆诸如桥梁、管道、工业厂房或建筑物、石油和天然气装置或船舶的物体。该组合物特别适用于汽车和大型运输工具如火车、卡车、公共汽车和飞机的修整和修补。一般而言,本发明的可交联的组合物可以通过喷涂、刷涂、涂抹、基于喷射流或按需滴涂技术的无过喷应用、或任何其他将组合物转移到基材上的方法来施涂。

[0208] 因此,本发明还涉及一种提供涂层的方法,优选将涂层提供到基材的至少一部分(例如,运输车辆外表面的至少一部分)上,其中所述方法包括将本发明的涂料组合物施涂到基材的至少一部分(例如,施涂到运输车辆外表面的至少一部分)上,并优选在5-180°C的温度下固化所施涂的涂料组合物。本领域技术人员将知道,固化温度取决于所用交联剂(C)的类型,对于本领域技术人员所知的某些应用,固化例如可以在5-70°C、更优选在10-65°C、或甚至更优选在15-45°C下进行,或者,对于本领域技术人员所知的其他应用,在80-180°C,更优选在100-160°C,或者更优选在约140°C下进行(取决于所使用的交联剂(C))。对于本领域技术人员来说,根据所使用的交联剂(C)和所需的涂料应用选择合适的固化温度是显而易见的。

[0209] 市场上本领域技术的一个重要趋势(特别是对于OEM清漆)是希望用需要较少热能的方法烘烤这些清漆。本领域已知的需要较少热能的方法的典型烘烤温度通常在70-110°C,优选在80-100°C,而对于本领域中用于OEM清漆的传统烘烤方法,烘烤温度最优选在约140°C。众所周知,使用本领域已知的需要较少的热能的这种方法烘烤的OEM透明涂层,导致涂层的耐化学性劣化,硬度降低,尤其是当制剂的固含量较高时。然而,本申请人现在发现,本发明特别适合(用于)需要较少热能的方法。因此,本发明提供了一种方法:

[0210] 1) 将本发明的可交联的组合物施涂到基材(例如运输工具的外表面),所述可交联的组合物包含:

[0211] -聚丙烯酸酯多元醇(A1),

[0212] -任选地,至少一种不同于聚丙烯酸酯多元醇(A1)且包含至少两个自由羟基的多元醇(B),

[0213] -至少一种优选包含自由异氰酸酯基团的多异氰酸酯交联剂(C),和

[0214] -任选地,至少一种催化剂(D),用于催化聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、任选的反应性稀释剂(F)中的羟基和交联剂(C)的异氰酸酯基团之间的反应,催化剂(D)的存在量为聚丙烯酸酯多元醇(A1)、任选的多元醇(B)、交联剂(C)、任选的催化剂(D)和任选的适用期延长剂(E),反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)的总量的0-10wt%,优选0-3wt%;

[0215] -任选地一种或多种适用期延长剂(E),

[0216] -任选地,至少一种反应性稀释剂(F),

[0217] -任选地,至少一种抗流挂剂(G),优选聚脲抗流挂剂(G1),所述至少一种抗流挂剂(G)优选存在于聚丙烯酸酯多元醇(A1)、多元醇(B)和/或反应性稀释剂(F)中,和

[0218] 2) 在70-110°C,优选80-100°C的温度下固化施涂的可交联的组合物。

[0219] 优选地,固化所施涂的可交联的组合物步骤在15分钟至1小时、优选20-40分钟、

更优选约30分钟的时间间隔内进行。

[0220] 市场上本领域技术的另一个重要趋势(特别是对于OEM清漆)是希望减少涂层层数和减少烘烤固化步骤的数量。实际上,与本领域已知的标准施涂方式(其中通常在电沉积涂层上施涂底漆层,然后进行第一烘烤固化步骤,以及随后的施涂水性底涂层、进行闪蒸、施涂清漆层并进行第二次烘烤固化的步骤)相比,具有减少的烘烤固化步骤的方法和工艺在油漆量和能耗方面更为经济。在本领域已知的这些标准方法(所述标准方法包括至少两个烘烤固化步骤)中的烘烤固化通常在至少80°C、优选至少120°C、最优选约140°C的温度下进行。烘烤固化步骤通常在15分钟至1小时的时间间隔内进行。与本领域已知的标准工艺相比,具有减少的烘烤固化步骤的方法的特征通常在于消除施涂底漆层的步骤以及进行第一烘烤固化的步骤。

[0221] 现在令人惊讶地发现,本发明的涂料组合物特别适用于在与如上所述的这种标准工艺相比烘烤固化步骤的数量减少的方法和工艺中使用的可交联的清漆组合物。因此,本发明还提供了一种将涂层提供到基材的至少一部分(优选运输车辆的外表面的至少一部分)上的方法,其中该方法包括在金属基材(金属层)或电沉积层上(所述电沉积层施涂在金属基材上)施涂第一水性着色层的步骤,然后进行闪蒸、施涂水性底涂层、再进行闪蒸、然后施涂包含本发明的涂料组合物的清漆层、随后对所有层同时(对所有层一起)进行(仅)一次烘烤固化步骤。闪蒸时间短,更尤其是闪蒸进行不到1小时、优选不到30分钟的时间,更优选地,闪蒸进行5-20分钟,最优选5-10分钟,且在低温下,优选在低于90°C的温度下,更优选在80°C下进行闪蒸。一次烘烤固化在125-180°C,优选125-160°C,更优选130-150°C,甚至更优选130-145°C,最优选135-145°C的温度下进行。烘烤固化步骤在15分钟至1小时,优选20-40分钟,更优选约30分钟的时间间隔内进行。

[0222] 在本发明中,令人惊讶地发现,当聚丙烯酸酯多元醇(A1)与多元醇(B)、交联剂(C)和任选催化剂(D)、适用期延长剂(E)、反应性稀释剂(F)和/或抗流挂剂(G)组合时,本发明的聚丙烯酸酯多元醇(A1)特别适用于配制可交联的组合物,优选清漆组合物。当在上述具有减少的烘烤固化步骤的数量的方法中使用此类可交联的组合物时,所获得的涂层具有良好的外观、优异的抗流挂性和非常好的耐化学性。此外,特别令人惊讶地发现,当聚丙烯酸酯多元醇(A1)与多元醇(B)、优选三聚氰胺-甲醛树脂类型的交联剂(C)、优选封端的磺酸类型的催化剂(D)、反应性稀释剂(F)和聚脲抗流挂剂(G1)组合时,获得的涂层具有良好的外观、优异的抗流挂性、非常好的耐化学性和低VOC。

[0223] 本发明还涉及通过使用本发明的组合物或通过如上所述的本发明的方法获得的涂层和涂覆的基材。这种涂层结合了很好的外观和其他性能,如硬度、耐化学性、柔韧性和耐久性,使其特别适合于汽车应用。

实施例

[0224] 在实施例中,玻璃化转变温度 T_g 根据DIN EN ISO 16805和ISO 11357,使用Mettler DSC 3+量热计测定。更具体地说,首先在120°C下将7-15mg样品加热至 T_g 以上。将该温度保持5分钟,然后将温度降至-20°C,冷却速度为30°C/min。然后将样品在-20°C下冷却5分钟,随后将样品以10°C/分钟的升温速率加热到120°C。 T_g 是热流与温度关系图中基线的切线与最大负斜率的切线交点处的温度。

[0225] 分子量和分子量分布根据ASTM D 3593通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准物,更特别地使用尺寸排阻色谱法测定。使用的尺寸排阻装置是由泵、自动进样器和氦脱气器(来自Uniflows的Degasys DG-1210)组成的Alliance系统,配备PLgel 5 μ m MIXED-C 600x 7.5mm色谱柱和Plgel 5 μ m保护柱(50x 7.5mm-Polymer Laboratories)。柱温箱(Separations Analytical Instruments)设置在30 $^{\circ}$ C。四氢呋喃(THF-Extra Dry, Biosolve 206347)+2%乙酸(Baker 6052)用作洗脱液,流速为0.8ml/min。二硫化碳(Backer)用作标记物。Waters 410折射率用作检测器。注射体积为100 μ l,浓度为1.5mg/ml。聚苯乙烯标准(Polymer Laboratories,Easical PS-1,2010-0501(M为580-8500000g/mol)和EasicalPS-2,2010-0601(M为580-400000g/mol))用于使用三阶多项式进行校准。用于数据分析的软件是Empower(Waters)。在洗脱重量分数对如此获得的分子量的曲线图中,Mn是50%的分子已洗脱的分子量,Mw是总质量的50%已洗脱的分子量。

[0226] 实施例1

[0227] 由0.3份丙烯酸、35.1份甲基丙烯酸羟乙酯、7.5份丙烯酸丁酯、22.5份甲基丙烯酸丁酯、21.1份丙烯酸降冰片酯、1.1份甲基丙烯酸甲酯和12.3份苯乙烯的混合物的聚合制备本发明的(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为145mg KOH/g(以非挥发物含量计),酸值为6.0mg KOH/g(以非挥发物含量计),Mw为1735道尔顿和Mn为943道尔顿(GPC,聚苯乙烯标准物)和Tg为15 $^{\circ}$ C。聚合完成后,加入42.5份聚酯树脂,其Mw为2189道尔顿和Mn为1146道尔顿(GPC,聚苯乙烯标准物),Tg为-11 $^{\circ}$ C,羟值为172mg KOH/g,酸值为8mg KOH/g。将(甲基)丙烯酸多元醇-聚酯多元醇混合物溶解在乙酸丁酯中,得到不挥发物含量为78wt%的溶液。在使用乙酸丁酯稀释至70wt%的非挥发性含量时,根据ASTM D4287在100s⁻¹下的粘度为310mPa.s。

[0228] 对比例2

[0229] 由0.3份丙烯酸、30.2份甲基丙烯酸羟乙酯、7.5份丙烯酸丁酯、24.8份甲基丙烯酸丁酯和36.1份苯乙烯的混合物的聚合制备(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为132mg KOH/g(以非挥发物含量计)、酸值为2.4mg KOH/g(以非挥发物含量计)、Mw为2867和Mn为1 303(GPC,聚苯乙烯标准物)和Tg为-4 $^{\circ}$ C。将(甲基)丙烯酸多元醇溶解在乙酸丁酯中,得到不挥发物含量为78wt%的溶液。

[0230] 实施例3

[0231] 在配备有温度夹套和搅拌器的5升玻璃容器中,装入来自实施例1的树脂并加热至30 $^{\circ}$ C。然后将苄胺加入反应容器中,将混合物均化10-15分钟,随后用冰水冷却。将搅拌器速度增加到750rpm,并加入用乙酸丁酯稀释的亚己基二异氰酸酯。将反应混合物搅拌30分钟,并进一步用乙酸丁酯稀释至固含量为73.5%。所得树脂含有7.5wt%的聚脲抗流挂剂和66.0wt%的聚丙烯酸酯多元醇。发现使用ISO 1524方法测定的聚脲抗流挂剂的粒径小于15 μ m。

[0232] 对比例4

[0233] 重复实施例3,不同之处在于用对比例2的树脂代替实施例1的树脂。所得树脂的固含量为67.1%,含有7.1wt%的聚脲抗流挂剂和60.0wt%的聚丙烯酸酯多元醇。发现使用ISO 1524方法测定的聚脲抗流挂剂的粒径小于15 μ m。

[0234] 表1

	实施例 5	对比例 6
来自实施例 1 的树脂	142.31	
来自对比例 2 的树脂		135.90
SETAL® 1406	110.00	110.00
来自实施例 3 的树脂	154.41	
来自对比例 4 的树脂		176.57
CYMEL® 327	170.56	170.56
[0235] CYMEL® NF 2000A	41.00	41.00
乙酸丁酯	23.00	27.00
CYCAT® 600	3.00	3.00
氨水 (25%)	2.03	2.03
BYK® 315N	2.05	2.05
BYK® 310	0.51	0.51
正丁醇	27.64	27.64
二甲苯	40.03	25.33

[0236] SETAL® 1406是一种微支化的聚酯多元醇。

[0237] CYMEL® 327树脂是一种在异丁醇中提供的甲基化高亚氨基三聚氰胺交联剂。

[0238] CYMEL® NF 2000A树脂是一种在正丁醇中提供的独特的含有反应性氨基甲酸酯官能团的三官能的三聚氰胺基交联剂。

[0239] CYCAT® 600是一种在异丙醇中提供的基于十二烷基苯磺酸的强酸催化剂。

[0240] BYK® 315N是聚酯改性的聚甲基烷基硅氧烷在2-苯氧乙醇和乙酸2-甲氧基-1-甲基乙酯中的溶液。

[0241] BYK® 310是一种含硅氧烷的表面添加剂。

[0242] 根据表1中的数据制备油漆,随后用乙酸丁酯稀释,并在不同的添加量下,根据方程式(I)计算固含量,并测定了在 1000s^{-1} 下的粘度。结果如图1所示,显示了实施例5(三角形)和对比例6(圆形)中油漆的粘度与计算的固含量的关系。从这些结果可以清楚地看出,在相同的固含量下,实施例5中的油漆的粘度比比较实施例6的粘度低得多。

[0243] 随后,将油漆稀释至 $105\text{mPa}\cdot\text{s}$ (1000s^{-1})。固含量根据方程式(I)计算,且还通过用3ml乙酸丁酯将1g油漆稀释至 $105\text{mPa}\cdot\text{s}$ (1000s^{-1}),混合并在 140°C 加热0.5小时进行测定。随后,测定残留物的重量并与稀释油漆的起始重量关联。

[0244] 这些制剂随后用于烘烤固化步骤数量减少的工艺中:喷涂市售水性基料1,在室温下闪蒸3分钟后,湿对湿施涂黑色市售基料2。在室温下闪蒸7分钟后,将体系加热至 80°C ,保持10分钟。随后,施涂清漆制剂,然后在室温下闪蒸5分钟,然后将整个体系在 140°C 下固化24分钟。使用Byk Wavescan Dual测定Wb、Wd、DOI、长波和短波等外观特性。

[0245] 通过将可交联的组合物喷涂在 $47\times 30\text{cm}$ 的5块马口铁板上进行测定流挂极限。在长度的一半处,测试板包含13个直径为1厘米的孔,孔之间的距离为2.5厘米。将可交联制剂喷涂在此测试板上,层厚从左到右逐渐增加。在涂料固化后,测定孔下方每个撕裂的长度和每个孔上方的层厚度。抗流挂性被确定为其中(内插)撕裂长度为5mm的层厚度(μm)。

[0246] 通过将浸在二甲苯中的棉绒球放在干燥涂层上5分钟来测定耐二甲苯性。随后,取

下棉绒球,用干净的布擦拭涂层。通过用刮刀刮擦暴露的部分来目测确定涂层的突起和软化。突起和软化均以1(良好)至5(不良)的等级进行评价。

[0247] 结果如表2所示。

[0248] 表2

	实施例 5	对比例 6
固含量(根据等式(I)计算, $105\text{mPa}\cdot\text{s}, 1000\text{s}^{-1}$)	63.0	60.6
固含量(测定)(%)	59.6	56.5
抗流挂性(撕裂长度 5mm)(μm)	33	33
[0249] Wb(垂直干燥)	30.7	33.4
Wd(垂直干燥)	20.6	22.9
长波(垂直干燥)	10	15
短波(垂直干燥)	24	29
DOI(垂直干燥)	92	90
耐二甲苯性-软化	2	2
耐二甲苯性-突起	3	4

[0250] 表2中的数据表明,最重要的是与对比例6相比,实施例5的油漆在相同粘度下具有更高的固含量。特别是对比例6的油漆的测定固含量太低,无法获得VOC合规油漆(即,VOC合规是指VOC含量低于 $420\text{g}/\text{l}$),而实施例5的油漆是VOC合规的。此外,从对Wb、Wd、长波、短波测定的较低值和对DOI的较高值观察到,由实施例5获得的涂层具有更好的外观。此外,对于用来自实施例5的油漆获得的涂层,测定出类似于更好的耐二甲苯性。总之,实施例5的油漆显示出改进的性能,且比对比例6中的油漆具有更高的固含量。

[0251] 实施例7

[0252] 由0.3份丙烯酸、35.1份甲基丙烯酸羟乙酯、6.9份丙烯酸丁酯、23.2份甲基丙烯酸丁酯、21.1份丙烯酸降冰片酯、1.1份甲基丙烯酸甲酯和12.3份苯乙烯的混合物的聚合制备本发明的(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为 $135\text{mg KOH}/\text{g}$ (以非挥发物含量计)、酸值为 $0\text{mg KOH}/\text{g}$ (以非挥发物含量计)、 M_w 为1846和 M_n 为1155(GPC,聚苯乙烯标准物)和 T_g 为 17°C 。将(甲基)丙烯酸多元醇溶解在乙酸丁酯中,得到非挥发物含量为78wt%的溶液。在用乙酸丁酯稀释至70wt%的非挥发物含量时,根据ASTM D 4287在 100s^{-1} 下的粘度为 $290\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0253] 实施例8

[0254] 由31.0份甲基丙烯酸羟乙酯、17.7份丙烯酸丁酯、10.8份甲基丙烯酸异丁酯、20.0份丙烯酸异冰片酯和20.5份苯乙烯的混合物的聚合制备本发明的(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为 $133\text{mg KOH}/\text{g}$ (以非挥发物含量计),酸值为 $2.0\text{mg KOH}/\text{g}$ (以非挥发物含量计), M_w 为2797和 M_n 为1592(GPC,聚苯乙烯标准物)和 T_g 为 12°C 。将(甲基)丙烯酸多元醇溶解在乙酸丁酯中,得到非挥发物含量为74wt%的溶液。

[0255] 实施例9

[0256] 由31.0份甲基丙烯酸羟乙酯、17.7份丙烯酸丁酯、10.8份甲基丙烯酸异丁酯、20.0份1,3,3-三甲基双环[2.2.1]丙烯酸庚酯和20.5份苯乙烯的混合物的聚合制备本发明的(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为 $133\text{mg KOH}/\text{g}$ (以非挥发物含量计),酸值为 $1.9\text{mg KOH}/\text{g}$ (以非挥发物含量计), M_w 为2751和 M_n 为1574(GPC,聚苯乙烯标准物)和 T_g 为 13°C 。将(甲基)丙烯

酸多元醇溶解在乙酸丁酯中,得到非挥发物含量为74wt%的溶液。

[0257] 实施例10

[0258] 由30.6份甲基丙烯酸羟乙酯、17.5份丙烯酸丁酯、10.7份甲基丙烯酸异丁酯、20.9份(八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基)甲基丙烯酸酯和20.3份苯乙烯的混合物的聚合制备本发明的(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为132mg KOH/g(基于非挥发物含量),酸值为2.2mg KOH/g(基于非挥发物含量),M_w为2681和M_n为1496(GPC,聚苯乙烯标准物)和T_g为14℃。将(甲基)丙烯酸多元醇溶解在乙酸丁酯中,得到非挥发物含量为74wt%的溶液。

[0259] 实施例11

[0260] 由29.8份甲基丙烯酸羟乙酯、17.0份丙烯酸丁酯、10.4份甲基丙烯酸异丁酯、23.1份八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛基二甲醇和丙烯酸的单酯和19.7份苯乙烯的混合物聚合制备本发明的(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为128mg KOH/g(以非挥发物含量计),酸值为2.0mg KOH/g(以非挥发物含量计),M_w为2723和M_n为1574(GPC,聚苯乙烯标准物)和T_g为13℃。将(甲基)丙烯酸多元醇溶解在乙酸丁酯中,得到非挥发物含量为74wt%的溶液。

[0261] 对比例12

[0262] 由0.3份丙烯酸、35.1份甲基丙烯酸羟乙酯、1.2份甲基丙烯酸甲酯、7.5份丙烯酸丁酯、22.5份甲基丙烯酸丁酯和33.5份苯乙烯的混合物聚合制备(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为153mg KOH/g(以非挥发物含量计),酸值为2.2mg KOH/g(以非挥发物含量计),M_w为2123、M_n为1285(GPC,聚苯乙烯标准物)和T_g为1℃。将(甲基)丙烯酸多元醇溶解在乙酸丁酯中,得到非挥发物含量为78wt%的溶液。在用乙酸丁酯稀释至70wt%的非挥发物含量时,根据ASTM D 4287在100s⁻¹下的粘度为420mPa.s。

[0263] 对比例13

[0264] 制备US20190106527的树脂A,其M_n为1650,M_w为3100,T_g为31℃。在用乙酸丁酯稀释至70wt%的非挥发物含量时,根据ASTM D4287在100s⁻¹下的粘度为2200mPa.s。

[0265] 表3

	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	对比 例 19	对比 例 20	对比 例 21
来自实施例 7 的树脂	41.2							
来自实施例 8 的树脂		41.2						
来自实施例 9 的树脂			41.2					
来自实施例 10 的树脂				41.2				
来自实施例 11 的树脂					41.2			
来自对比例 2 的树脂						41.2		
来自对比例 12 的树脂							41.2	
来自对比例 13 的树脂								42.8
SETALUX [®] 91796 SS-69	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4
SETAMINE [®] US-138 BB-70	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7
NACURE [®] 5414	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
正丁醇	2	2	2	2	2	2	2	2
BYK [®] 315N	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BYK [®] 310	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
TINUVIN [®] 384-2	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
TINUVIN 123	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
甲基戊基酮	8	8	8	8	8	8	8	1.7
Solvesso 100	5	5	5	5	5	5	5	5
乙氧基乙基丙酸酯	5	5	5	5	5	5	5	5

[0266]

[0267] 在表3中:

[0268] SETALUX[®] 91796SS-69是一种热固性羟基化丙烯酸树脂,经抗流挂剂改性[0269] SETAMINE[®] US-138BB-70是一种非增塑三聚氰胺树脂溶液,具有极高的反应活性[0270] NACURE[®] 5414是一种聚合的封端的磺酸酯催化剂[0271] TINUVIN[®] 384-2是一种羟基苯基苯并三唑类液体紫外线吸收剂

[0272] TINUVIN 123是一种基于氨基醚官能团的液体HALS稳定剂。

[0273] Solvesso 100和Solvesso 150是芳香族溶剂的混合物。

[0274] 根据表3制备油漆,计算固含量,并测定DinCup 4粘度。

[0275] 结果如表4所示。

[0276] 表4

	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
固含量%(根据等式(I)计算)	59.7	59.7	59.7	59.6	59.7
DinCup 4粘度(s)	27	29	29	28	29
	对比例 19	对比例 20	对比例 21		
固含量%(根据等式(I)计算)	59.7	59.3	59.7		
DinCup 4粘度(s)	37	32	42		

[0277]

[0278] 表4中的数据清楚地表明,在这种高固含量下,由实施例14-18获得的油漆处于喷涂粘度,不需要进一步稀释。然而,由对比例19-21获得的油漆太粘,需要进一步稀释以使其

达到喷涂粘度。但是,如果这样做,VOC会变得太高(即高于420g/l),因此没有进一步研究这些油漆。

[0279] 将实施例14-18的油漆喷涂在预涂有黑色溶剂型底涂层的马口铁上,随后在140℃固化30分钟。发现硬度和外观都非常好,光泽度极佳。

[0280] 对比例22

[0281] 由0.7份丙烯酸、26.1份甲基丙烯酸羟乙酯、8.0份丙烯酸羟乙酯、4.6份丙烯酸丁酯、30.6份甲基丙烯酸异丁酯和30份苯乙烯的混合物的聚合制备(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为150mg KOH/g(非挥发物含量)、酸值为9mg KOH/g(非挥发物含量)、Mw为3790、Mn为1800(GPC,聚苯乙烯标准物)和Tg为10℃。将(甲基)丙烯酸多元醇溶解在乙酸丁酯中,得到非挥发物含量为75wt%的溶液。

[0282] 对比例23

[0283] 由0.75份丙烯酸、15份甲基丙烯酸羟乙酯、30份丙烯酸丁酯、14.25份甲基丙烯酸丁酯和40份苯乙烯的混合物的聚合制备(甲基)丙烯酸多元醇,其羟值为65mg KOH/g(以非挥发物含量计)、酸值为5.8mg KOH/g(以非挥发物含量计)、Mw为8759、Mn为2241(GPC,聚苯乙烯标准物)和Tg为13℃。将(甲基)丙烯酸多元醇溶解在乙酸丁酯和二甲苯的混合物中,得到非挥发物含量为80wt%的溶液。

[0284] 表5

[0285]		实施例 24	实施例 25	对比例 26	对比例 27
	来自实施例 1 的丙烯酸树脂	26.1	24.7		
	SETAL® 1406	2.3	2.2		
	来自对比例 22 的树脂			33	
	来自对比例 23 的树脂				38
	Ti-PURE™ R-706	44.5	44.5	44.5	44.5
	ADDITOL® 6577	1.3	1.3	1.3	1.3
	二甲苯			3	3
[0286]	溶剂混合物	5.1	5.1		
	甲氧基丙基乙酸酯			2	2
	ADDITOL® VXL 4930	0.2	0.2	0.2	0.2
	MODAFLOW® 9200	0.2	0.2	0.2	0.2
	DBTDL-1% 醋酸丁酯溶液	0.9	0.9	0.9	0.9
	TINUVIN® 292	0.3	0.3	0.3	0.3
	TINUVIN® 1130	0.3	0.3	0.3	0.3
	TOLONATE™ HDT-90	15.8	16.7	14.0	7.7

[0287] 溶剂混合物是58.8份二甲苯、39.2份甲氧基丙基乙酸酯和2份2-乙基-1,3-己二醇的混合物。

[0288] Ti-PURE™ R-706是一种金红石型二氧化钛颜料。

[0289] **ADDITOL® 6577**是一种用于含溶剂体系的润湿分散剂。

[0290] **ADDITOL® VXL 4930**是一种改性的硅氧烷,用于提高溶剂型油漆和水性油漆的流平性和表面光滑度。

[0291] DBTDL是二月桂酸二丁基锡。

[0292] **TINUVIN**[®] 292是一种专为涂料开发的液体受阻胺光稳定剂。

[0293] **TINUVIN**[®] 1130是羟基苯基苯并三唑类的液体紫外线吸收剂。

[0294] **TOLONATE**[™] HDT-90是一种脂族多异氰酸酯,基于HDI-三聚体(异氰脲酸酯),以90%的固含量在乙酸丁酯/高闪蒸芳烃溶剂(1:1重量)的混合物中供应。

[0295] 根据表5制备油漆,用乙酸丁酯将油漆稀释至20s DinCup 4,并计算固含量。结果如表6所示。

[0296] 表6

	实施例 24	实施例 25	对比例 26	对比例 27
[0297] 固含量(%) (根据等式(I)计算)	63.9	64.8	53.6	53.7

[0298] 耐二甲苯性	++	++	++	-
光泽度(20°)	87.6	87.5	84.1	92.3

[0299] 表6中的数据清楚地表明,与由对比例26-27获得的油漆的固含量相比,由实施例24-25获得的涂料的固含量要高得多。此外,观察到得自实施例24-25的涂层的耐二甲苯性比得自对比例27的涂层的耐二甲苯性要好得多。此外,特别令人惊讶的是,实施例24-25的光泽度明显高于对比例26中获得的光泽度。总之,本发明的实施例24-25的油漆平衡得更好,重要的是,满足更严格的VOC规定。

[0300] 根据表7制备油漆。根据ASTM G 53,喷涂油漆,并随后暴露在UV-B光下。定期测定光泽度。表8中的数据表明,与非本发明的对比例29相比,本发明的实施例28显示出更好的抗UV-B光性。

[0301] 表7

	实施例 28	对比例 29
来自实施例 1 的树脂	37.41	
来自对比例 2 的树脂		39.8
SETALUX [®] 91796 SS-69	20.81	13.97
CYMEL [®] 1168	14.78	
SETAMINE [®] US-138 BB-70	5.17	24.86
CYCAT [®] 6020	1.47	
NACURE [®] 5414		0.59
[0302] 正丁醇	4.16	2.97
BYK [®] 315N	0.05	0.05
BYK [®] 310	0.23	0.22
TINUVIN [®] 384-2	0.73	0.55
TINUVIN 123	0.73	0.55
甲基戊基酮	6.35	
Solvesso 150	3.12	8.24
二甲苯	1.86	5.49
丁二醇乙酸酯	3.12	2.75

[0303] 表8:UV暴露期间的光泽度(20°)发展

	时间 (h)	实施例 28	对比例 29
[0304]	0	91.8	96.5
	332	91.4	95.2
	487	91.8	97.3
[0305]	861	91.5	96.7
	1297	91.6	98.3
	1728	92.2	48.7
	2301	88.1	43

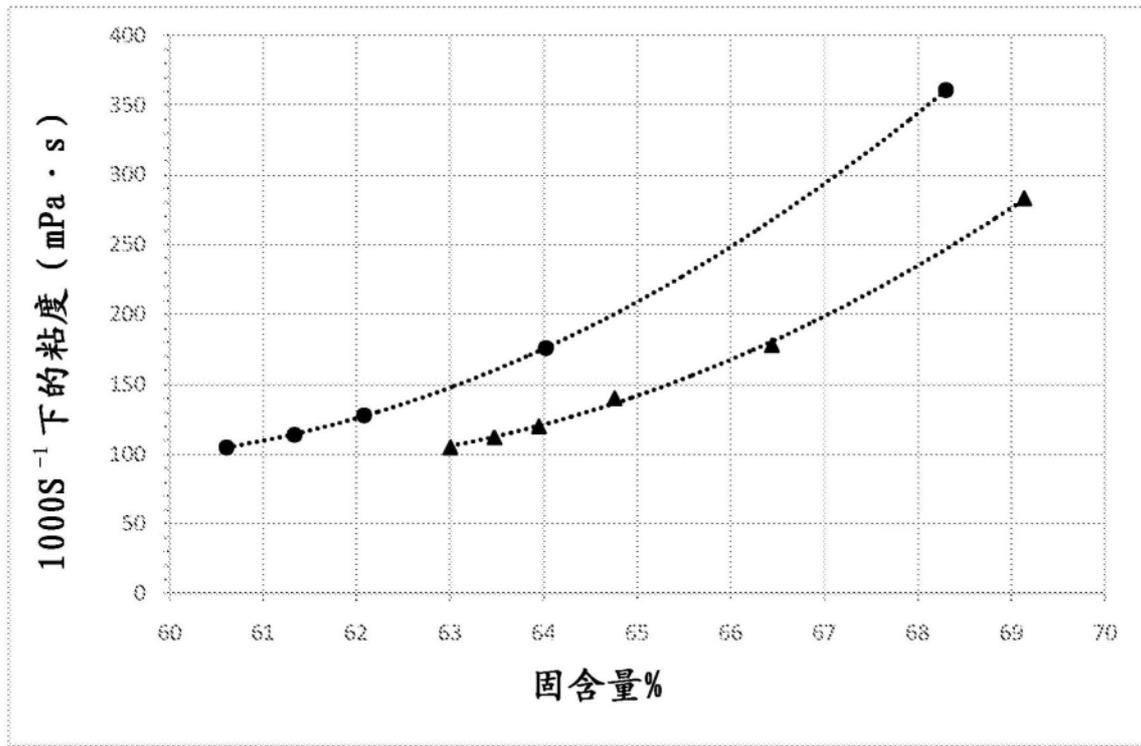


图1