

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 175/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410048513.6

[45] 授权公告日 2008年8月20日

[11] 授权公告号 CN 100412148C

[22] 申请日 2004.6.7

[21] 申请号 200410048513.6

[30] 优先权

[32] 2003.6.6 [33] DE [31] 10325669.5

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 B·-P·迪特里希

R·哈尔帕亚普 C·伊尔勒

M·尼斯滕 J·蒂拉克

[56] 参考文献

EP0693512A1 1996.1.24

US5143994A 1992.9.1

US2002/0082341A1 2002.6.27

US5258482A 1993.11.2

US4424296A 1984.1.3

GB2379664A 2003.3.19

CN1391589A 2003.1.15

US4243705A 1981.1.6

审查员 韩涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 徐雁漪

权利要求书2页 说明书15页

[54] 发明名称

耐光性聚氨酯清漆

[57] 摘要

本发明提供了用于制备高质量不泛黄涂层的新型无溶剂双组分聚氨酯涂层剂及其制备方法。该涂层剂包括粘结剂混合物，后者含有具有2,000 - 150,000mPas的粘度(23℃)，14 - 23wt%的NCO含量和至少2.8的计算平均NCO官能度的多异氰酸酯组分；具有<3的平均OH官能度，5,000 - 150,000mPas的粘度(23℃)和400 - 700mg KOH/g的羟基值的多元醇组分；和任选的一种或多种催化剂。

1、含有以下组分的粘结剂混合物:

A) 具有在 23℃ 为 2,000 - 150,000mPas 的粘度、14 - 23wt% 的 NCO 含量和至少 2.8 的计算平均 NCO 官能度的多异氰酸酯组分, 该多异氰酸酯组分包括:

A1) 40 - 80wt% 的一种或多种以六亚甲基二异氰酸酯为基础的多异氰酸酯即 HDI 多异氰酸酯, 其 NCO 含量为 16 - 24wt%, 和

A2) 20 - 60wt% 的一种或多种以环脂族二异氰酸酯为基础的多异氰酸酯, 其 NCO 含量为 10 - 22wt%;

B) 具有 <3 的平均 OH 官能度、在 23℃ 为 5,000-150,000mPas 的粘度和 400 - 700mg KOH/g 的羟基值的多元醇组分, 该多元醇组分包括:

B1) 50 - 80wt% 的一种或多种以芳族羧酸为基础并且不含醚基的聚酯多元醇, 其具有 <3 的平均 OH 官能度、200 - 500mg KOH/g 的羟基值和 200 - 900g/mol 的数均分子量, 和

B2) 20 - 50wt% 的一种或多种不含醚基且不同于组分 B1) 中的化合物的羟基官能化合物, 其具有至少 1.8 的平均 OH 官能度和 32 - 1,000g/mol 的数均分子量 Mn; 和

C) 任选的一种或多种催化剂。

2、根据权利要求 1 的粘结剂混合物, 其中组分 A) 具有 3 - 5 的平均 NCO 官能度。

3、根据权利要求 1 的粘结剂混合物, 其中在组分 A1) 中使用含有异氰脲酸酯基和/或亚氨基噁二嗪二酮基团, 具有在 23℃ 为 300 - 1,400mPas 的粘度和具有 20 - 24wt% 的异氰酸酯基含量的 HDI 多异氰酸酯。

4、根据权利要求 1 的粘结剂混合物, 其中在组分 A2) 中使用具有 13 - 19wt% 的异氰酸酯基含量的、以含异氰脲酸酯基的异佛尔酮二异氰酸酯和/或 2,4'-和 4,4'-二异氰酸根-二环己基甲烷为基础的多异氰酸酯。

5、根据权利要求 1 的粘结剂混合物, 其中组分 B) 具有 2.0-2.5 的平

均 OH 官能度、在 23℃为 10,000 - 70,000mPas 的粘度和 450 - 650mg KOH/g 的羟基值。

6、根据权利要求 1 的粘结剂混合物，其中在组分 B1)中使用具有 2.0-2.5 的平均 OH 官能度、200 - 400mg KOH/g 的羟基值和 200 - 750g/mol 的数均分子量的化合物。

7、根据权利要求 1 的粘结剂混合物，其中在组分 B2)中使用具有 32 - 1,000g/mol 的数均分子量和 1.8-6.0 的平均 OH 官能度的羟基官能化合物。

8、制备根据权利要求 1 的粘结剂混合物的方法，该方法包括任选在升高的温度下，将组分 A)-B)、任选的组分 C) 和任选的组分 D) 助剂和/或添加剂混合。

9、涂料，其包含如权利要求 1 所述的粘结剂混合物和一种或多种选自表面活性物质、内分离剂、填料、着色剂、阻燃剂、防水解剂、微生物杀伤剂、流动性控制剂、抗氧化剂和它们的混合物的材料。

10、根据权利要求 9 的涂料，其中所述着色剂为颜料。

11、用根据权利要求 9 的涂料涂敷的基材。

12、根据权利要求 1 的粘结剂混合物，该混合物进一步包含一种或多种选自表面活性物质、内分离剂、填料、着色剂、阻燃剂、防水解剂、微生物杀伤剂、流动性控制剂、抗氧化剂和它们的混合物的助剂和/或添加剂。

13. 根据权利要求 12 的粘结剂混合物，其中所述着色剂为颜料。

耐光性聚氨酯清漆

相关专利申请的相互参照

本专利申请要求 2003 年 6 月 6 日提出的德国专利申请 No.103 25669.5 的在 35 U.S.C. § 199(a)-(d)下的优先权。

技术领域

本发明提供了用于制备高质量不泛黄涂层或模塑部件的新型无溶剂双组分聚氨酯粘剂混合物，及其制备方法。

背景技术

聚氨酯体系（PUR 体系）及其用于制备模塑部件和涂层的用途是普遍已知的，例如描述在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol.A21, Polyurethanes, Dieterich, Uhlig, 1992p. 665-716 中。

由于与 VOC 相关的问题，无溶剂和无散发的 PUR 体系具有重要意义，因为它们能够在施涂之后大量固化，不会散发出挥发性成分。另外，对溶剂敏感的基材能够以这种方式施涂。因为生态的原因，而且因为溶剂的完全散发在同时形成均匀而无气泡的涂层下不可能，所以对无溶剂粘剂混合物存在着大量需求，尤其在厚(high-build)涂层应用中。

实心模塑部件能够通过公知的方法如手工浇铸或通过 RIM（反应注塑）方法来制备。其中将涂料组分施涂于对应于所要涂布和固化的物体的模具的所谓模内涂敷（IMC）技术对于制备非常厚的涂层具有特殊优点。涂层基材的表面光泽例如能够通过后续抛光来改进。IMC 技术的重大优点是快速加工时间和非常低的原料损失。

对于透明涂层，例如汽车制造工业或家具工业中的透明涂层来说，特别重要的是耐刮性，高光泽和特别低的粘剂变黄的倾向性。具有 >70℃ 的玻璃化转变温度的漆在这里是特别有利的，因为它们能够在后续阶段例如通过抛光来机械加工。

EP-A 0 943 637 和 0 978 523 描述了具有 >70℃ 的 T_g 的透明聚氨酯

涂层, 该涂层以二异氰酸酯和/或多异氰酸酯与聚醚多元醇和/或聚酯多元醇和任选的低分子量多官能醇为基础。除此之外, 所述文件还披露, 多元醇组分必须具有 >3 的平均羟基官能度, 以便获得相应地高 T_g 。然而, 缺点是它们泛黄的敏感性, 所以它们不能够用作高质量耐光基材涂层。

EP-A 0 693 512 披露了通过使用 HDI 多异氰酸酯和以环脂族二异氰酸酯为基础的异氰脲酸酯多异氰酸酯的混合物制备耐光、耐磨和无溶剂聚氨酯涂层。聚酯、聚醚、聚碳酸酯或聚酯碳酸酯类的多羟基化合物以及蓖麻油和其衍生物作为交联用的异氰酸酯反应性组分公开。

发明内容

现在, 本发明的目的是提供可以以无溶剂方式施用和获得足够硬度的不泛黄、可后续抛光的涂层 ($T_g > 70^\circ\text{C}$) 的粘结剂混合物。

本发明涉及含有以下组分的粘结剂混合物:

A) 具有在 23°C 下 $2,000 - 150,000\text{mPas}$ 的粘度, $14 - 23\text{wt}\%$ 的 NCO 含量和至少 2.8 的计算平均 NCO 官能度的多异氰酸酯组分, 该多异氰酸酯组分包括:

A1) $40 - 80\text{wt}\%$ 的、具有 $16 - 24\text{wt}\%$ 的 NCO 含量的、以六亚甲基二异氰酸酯为基础的一种或多种多异氰酸酯 (HDI 多异氰酸酯), 和

A2) $20 - 60\text{wt}\%$ 的以具有 $10 - 22\text{wt}\%$ 的 NCO 含量的环脂族二异氰酸酯为基础的一种或多种多异氰酸酯,

B) 具有 <3 的平均 OH 官能度, 在 23°C 下 $5,000 - 150,000\text{mPas}$ 的粘度和 $400 - 700\text{mg KOH/g}$ 的羟基值的多元醇组分, 该多元醇组分包括:

B1) $50 - 80\text{wt}\%$ 的以芳族羧酸为基础并且不含醚基, 具有 <3 的平均 OH 官能度, $200 - 500\text{mg KOH/g}$ 的羟基值和 $200 - 900\text{g/mol}$ 的数均分子量的一种或多种聚酯多元醇, 和

B2) $20 - 50\text{wt}\%$ 的不含醚基和不同于组分 B1) 中的化合物, 具有至少 1.8 的平均 OH 官能度和 $32 - 1,000\text{g/mol}$ 的数均分子量 M_n 的一种或多种羟基官能化合物, 和

C) 任选的一种或多种催化剂。

本发明还涉及含有上述粘结剂混合物和选自表面活性物质, 内分离剂 (internal separating agent), 填料, 着色剂, 颜料, 阻燃剂, 防水剂, 微生物杀伤剂, 流动性控制剂, 抗氧化剂和它们的混合物中的一

种或多种材料的涂层和涂料组合物。

本发明进一步涉及用上述涂料涂敷的基材。

除了的操作实施例中，或在另有规定的场合以外，在说明书和权利要求书中使用的成分的量，反应条件等的所有数值或表述应该认为在所有情况下用词语“大约”来修饰。

现已发现，以六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 为基础的多异氰酸酯和以环脂族多异氰酸酯为基础的多异氰酸酯的混合物与以低分子量多羟基化合物和芳族羧酸的聚酯多元醇为基础的不含醚基并且具有 <3 的平均 OH 官能度的多元醇混合物的结合获得了 $T_g > 70^\circ\text{C}$ 的特别低的泛黄漆层。

本发明提供了含有以下组分的粘结剂混合物：

A) 具有在 23°C 下 2,000 - 150,000mPas 的粘度, 14 - 23wt% 的 NCO 含量和至少 2.8 的计算平均 NCO 官能度的多异氰酸酯组分，该组分包括：

A1) 40 - 80wt% 的、具有 16 - 24wt% 的 NCO 含量的、以六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 为基础的一种或多种多异氰酸酯，和

A2) 20 - 60wt% 的以具有 10 - 22wt% 的 NCO 含量的环脂族二异氰酸酯为基础的一种或多种多异氰酸酯，

B) 具有 <3 的平均 OH 官能度，在 23°C 下 5,000-150,000mPas 的粘度和 400 - 700mg KOH/g 的羟基值的多元醇组分，该组分包括：

B1) 50 - 80wt% 的以芳族羧酸为基础并且不含醚基，具有 <3 的平均 OH 官能度，200 - 500mg KOH/g 的羟基值和 200 - 900g/mol 的数均分子量的一种或多种聚酯多元醇，和

B2) 20 - 50wt% 的不含醚基和不同于组分 B1) 中的化合物，具有至少 1.8 的平均 OH 官能度和 32 - 1,000g/mol 的数均分子量 Mn 的一种或多种羟基官能化合物，和

C) 任选的一种或多种催化剂，

D) 任选的助剂和/或添加剂。

分别优先选择组分 A1) 和 A2) 以及 B1) 和 B2) 的量，使得它们的总和为 100wt%。

本发明还提供了制备根据本发明的粘结剂混合物的方法，其中将组分 A) - D) 混合，任选在升温下，例如高于环境温度的温度下。

本发明还提供了根据本发明的粘结剂混合物用于制备模塑件和涂层的用途。

组分 A) 优选具有 3 - 5 的平均 NCO 官能度。

多异氰酸酯 A1) 是本身已知的多异氰酸酯，它含有以 HDI 为基础的脲基甲酸酯，缩二脲，异氰脲酸酯，亚氨基噁二嗪二酮，噁二嗪三酮，脲二酮和/或脲烷基(urethane)，并且具有在 23℃ 下 100 - 12,000mPas 的粘度，16 - 24wt% 的异氰酸酯基团含量和少于 0.5wt% 的单体 HDI 含量。

它们例如描述在 Laas 等人，J. Prakt.Chem. 336,1994, 185-200, EP-A0 798 299 和 DE-A 167 066 6 中。

组分 A1) 中的多异氰酸酯优选是具有在 23℃ 下 100 - 1,600mPas 的粘度和 18 - 24wt% 的异氰酸酯基含量的具有脲二酮、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪三酮结构的上述那类以 HDI 为基础的多异氰酸酯。

组分 A1) 中的多异氰酸酯尤其优选是具有在 23℃ 下 300 - 1,400mPas 的粘度和 20 - 24wt% 的异氰酸酯基含量的具有异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮基团的上述那类 HDI 多异氰酸酯。

组分 A2) 中的多异氰酸酯是具有 10 - 22wt% 的异氰酸酯基含量和少于 0.5wt% 的单体二异氰酸酯含量的以环脂族二异氰酸酯为基础的含有脲基甲酸酯、缩二脲、异氰脲酸酯、脲二酮和/或脲烷基团的本身已知的多异氰酸酯，其中在 23℃ 下，这些多异氰酸酯以固体形式存在或具有超过 200,000mPas 的粘度。以下化合物可以在这方面作为环脂族二异氰酸酯的例子提及：1-异氰酸根(isocyanato)-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯；IPDI)，2,4'-和 4,4'-二异氰酸根-二环己基甲烷，1,3-和 1,4-二异氰酸根环己烷，2(4)-甲基-1,3-二异氰酸根环己烷，1,3-和 1,4-二异氰酸根-甲基环己烷，1-异氰酸根-1-甲基-4(3)-异氰酸根甲基环己烷，以及这些二异氰酸酯的任何混合物。

组分 A2) 中的多异氰酸酯优选是本身已知的，并且例如在 Laas 等人，J. Prakt. Chem. 336,1994, 185-200 和本文最初提及的文献中有描述的刚才所述那类具有异氰脲酸酯基的化合物。

组分 A2) 中的多异氰酸酯尤其优选是具有 13 - 19wt% 的异氰酸酯基含量的以 IPDI 和/或 2,4'-和 4,4'-二异氰酸根二环己基甲烷为基础的

刚才所述类型的那些。

组分 A2)中的多异氰酸酯更尤其优选是以 IPDI 为基础和具有 15 - 18wt% 的异氰酸酯基含量的刚才所述类型的那些。

至于组分 A1)和 A2)的母体异氰酸酯，它们是通过光气方法还是无光气方法制备并不是重要的。

多元醇组分 B)具有 <3.0，优选 2.0-2.5 的平均 OH 官能度，在 23℃ 下 5,000 - 150,000mPas，优选 10,000 - 100,000mPas，尤其优选 10,000 - 70,000 的粘度，以及 400 - 700mg KOH/g，优选 450 - 650mg KOH/g 的平均羟基值。

适合作为多元醇组分 B)的成分的组分 B1)中的无醚基的聚酯多元醇是具有 <3.0，优选 2.0-2.5 的平均 OH 官能度，200 - 500mg KOH/g，优选 200 - 400mg KOH/g 的羟基值和 200 - 900g/mol，优选 200 - 750g/mol 的数均分子量的那些，例如能够以已知方式通过让多元醇与不足摩尔数的多元羧酸，羧酸酐，内酯或低分子量 C₁-C₄ 醇的多羧酸酯反应来制备的那些。

为了制备组分 B1)中的聚酯多元醇，使用一种或多种芳族多元羧酸或它们的酸酐，内酯或酯衍生物，任选与一种或多种脂族或环脂族多元羧酸或它们的衍生物混合。尤其适合的是具有 118 - 300g/mol 的数均分子量和 ≥2 的平均羧基官能度的化合物，如丁二酸，己二酸，癸二酸，邻苯二甲酸，间苯二甲酸，对苯二甲酸，1,2,4-苯三酸，邻苯二甲酸酐，四氢邻苯二甲酸，马来酸，马来酸酐，对苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸双乙二醇酯或它们的酸酐，内酯和酯衍生物。己二酸和间苯二甲酸的混合物是优选的。

适合于制备这些聚酯多元醇的多元醇优选是具有 62 - 400g/mol 的数均分子量的那些，例如 1,2-乙二醇，1,2-和 1,3-丙二醇，异构丁二醇类，戊二醇类，己二醇类，庚二醇类和辛二醇类，1,2-和 1,4-环己二醇，1,4-环己烷二甲醇，4,4'-(1-甲基乙叉基)-双环己醇，1,2,3-丙三醇，1,1,1-三羟甲基乙烷，1,2,6-己三醇，1,1,1-三羟甲基丙烷，2,2-双-(羟甲基)-1,3-丙二醇，1,3-丁二醇，新戊二醇和/或三羟甲基丙烷是优选的。

为了制备聚酯多元醇，所述多元羧酸和/或它们的酸酐，内酯或酯衍生物，以及多元醇在无催化剂的情况下或任选在酯化催化剂的存在下，适当地在惰性气体如氮、二氧化碳、氩、氦的氛围中，在 150 - 220

℃, 优选 180-220℃ 的温度的熔体中, 任选在减压下缩聚, 直到达到所需的酸值 (有利地小于 10, 优选小于 5mg KOH/g) 为止。适合的酯化催化剂例如是金属、金属氧化物或金属盐形式的铁, 镉, 钴, 铅, 锌, 铋, 镁, 钛和锡催化剂。然而, 缩聚还可以在液相中在稀释剂和/或夹带剂, 如苯, 甲苯, 二甲苯或氯苯的存在下进行, 以便通过缩合水的蒸馏来共沸脱除。

无醚基的羟基官能化组分 B2) 含有不同于 B1) 中的化合物和具有 32-1,000g/mol 的数均分子量, 至少 1.8, 优选 1.8-6.0 的平均 OH 官能度的一种或多种羟基化合物。它们要么是低分子量一元醇或多元醇, 要么是以对应于以上给出的数据的聚酯为基础的高分子量多元醇。

例如, 使用具有 32-350g/mol 的分子量的低分子量羟基化合物, 如 1,2-乙二醇, 1,2-丙二醇, 1,3-丁二醇, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3-, 1,5-戊二醇, 3-甲基-1,5-戊二醇, 1,6-己二醇, 2-乙基-1,3-己二醇, 2-甲基-1,3-丙二醇, 2,2-二甲基-1,3-丙二醇, 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇, 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇, 1,8-辛二醇, 具有 9-18 个碳原子的高分子量 α,ω -链烷二醇, 环己烷二甲醇, 环己二醇, 甘油, 三羟甲基丙烷, 1,2,4-丁三醇, 1,2,6-己三醇, 双(三羟甲基丙烷), 季戊四醇, 甘露醇或甲基糖苷。还可以使用少量, 但不优选的一元醇如甲醇, 乙醇, 丙醇或丁醇。

组分 B2) 中的高分子量聚酯型多元醇可以例如使用内酯如 ϵ -己内酯, β -丙内酯, γ -丁内酯, γ -和 δ -戊内酯, 3,5,5-和 3,3,5-三甲基己内酯或这些内酯的任意混合物由在 B1) 下所述的低分子量醇来制备。

优选的组分 B2) 的化合物是三羟甲基丙烷, 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇, 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇, 环己烷二甲醇, 1,2-丙二醇和/或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (新戊二醇), 以及它们彼此的任何混合物。

环己烷二甲醇, 1,2-丙二醇和/或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇和它们彼此的任意混合物是特别优选的。

用作组分 B2) 的更尤其优选的化合物是环己烷二甲醇和 1,2-丙二醇的混合物。

要明确指出的是, 使用含有醚基的化合物, 例如聚环氧烷, 聚醚多元醇作为组分 B) 的成分不在本发明的范围内。

在根据本发明的粘结剂混合物中, 组分 A) 和 B) 以使得 NCO:OH 基

团是 0.7:1.5, 优选 0.9:1.1, 尤其优选 1.0 的比率的相对量使用。

可以任选使用的催化剂 C) 可以是在聚氨酯化学中用于促进 NCO/OH 反应的本身已知的化合物 (参看 “Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane”, Carl-Hanser-Verlag, Munich-Vienna, 1984, 97-98 页)。

它们例如可以是: 叔胺类, 如三乙胺, 吡啶, 甲基吡啶, 苄基二甲胺, N,N-内亚乙基哌嗪, N-甲基哌啶, 五甲基-二亚乙基三胺, N,N-二甲基氨基环己烷, N,N'-二甲基哌嗪或金属盐如氯化铁 (III), 氯化锌, 2-乙基己酸锌, 辛酸锡 (II), 乙基己酸锡 (II), 棕榈酸锡 (II), 二月桂酸二丁基锡 (IV) 和羧乙酸钼或这些催化剂的任意混合物。锡化合物和叔胺优选用作组分 C) 中的化合物。

如果有的话, 催化剂组分 C) 以 0.001 - 5wt%, 优选 0.01 - 1wt% 的量使用, 相对于单个组分 A) 和 B) 的量。

任选存在的助剂或添加剂 D) 例如可以是表面活性物质, 内分离剂, 填料, 着色剂, 颜料, 阻燃剂, 防水解剂, 微生物杀伤剂, 流动性控制剂, 抗氧化剂如 2,6-二叔丁基-4-甲基酚, 在氮原子上取代或未取代的 2-羟基苯-苯并三唑类 UV 吸收剂或 HALS 化合物类的光稳定剂, 如 Tinuvin[®] 292 和 Tinuvin[®] 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, Germany) 或其它商购稳定剂如在 “Lichtschutzmittel für Lacke” (A. Valet, Vincentz Verlag, Hanover, 1996 和 “Stabilization of Polymeric Materials”, H.Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, 181-213 页) 中所述的那些, 或这些化合物的任意混合物。

在本发明的优选实施方案中, 制备根据本发明的粘结剂混合物, 通过反应注塑技术在封闭模具内任选施涂和任选固化, 例如用来生产模塑件。在这方面, 还优选不使用封闭模具用于上述技术, 其中直接将现用现涂 (ready-to-apply) 粘结剂混合物施涂于适合的基材, 例如金属, 玻璃, 木材或塑料上, 以及任选在升温的作用下固化。在此之后, 这些固化涂层可以任选通过机械方法, 例如抛光来后处理。

用根据本发明的粘结剂混合物涂敷的适合基材尤其是金属, 玻璃, 木材或塑料。它们还尤其适合于涂敷车辆制造工业中的内部构件, 例如任选在一个或多个表面具有高级木饰面板的仪表板, 门或其它平面, 方向盘或类似物的覆层。

实施例

所有百分数数据被认为是重量百分率 (wt%)，除非另有规定。

在实施例和对比实施例中所述的树脂的 NCO 含量通过根据 DIN 53 185 的滴定来测定。

粘度在 23 °C 下使用旋转粘度计 (速度 40s^{-1}) (ViscoTester® 550, Thermo Haake GmbH, D-76227 Karlsruhe) 来测定。

玻璃化转变温度 T_g 通过 DSC (差示扫描量热法) 使用 Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, Germany) 以 $10\text{°C}/\text{min}$ 的加热速度来测定。

所生产的涂层的泛黄通过使用刮漆框 (spreader frames) 将粘结剂混合物施涂于白色耐光载板上，然后在 100°C 下烧制 5 分钟来测定。该板然后在 23°C 下贮存 24 小时，然后在 90°C 下调理 7 天。利用根据 DIN 6174 和 DIN 6176 或 ISO DIS 7724 部分 3 的 CIELAB 测量法，测定在升温下贮存之前和之后的 ΔE 值，作为泛黄的衡量标准。

实施例 1

A) 类多异氰酸酯的制备

多异氰酸酯 A1-I:

根据 EP-A 330 966 的实施例 11 制备具有异氰脲酸酯基的 HDI 多异氰酸酯 A1-I，其中使用 2-乙基己醇代替 2-乙基-1,3-己二醇作为催化剂溶剂。在通过薄层蒸馏法分离出过量的单体 HDI 之后，获得了具有 22.9% 的 NCO 含量， $1,200\text{mPas}$ 的粘度 (23°C) 和 3.1 的平均 NCO 官能度的 HDI 多异氰酸酯 (由 NCO 含量和数均分子量计算；通过 GPC 测量法测定)。

多异氰酸酯 A1-II:

在具有回流冷凝器，催化剂的计量设备，内温度计和气体进口的 6L 四颈烧瓶搅拌装置中，首先将 4000g (23.8mol) 的六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 加热到 60°C ，再通过 20毫巴 下搅拌 1 小时来除去溶解气体。然后，当温度升高大约 $1-2\text{°C}$ 时，在该装置中充入氮气，以及在搅拌和通入氮气流的同时，通过按份添加二氟化氢四丁基磷， $n\text{-Bu}_4\text{P}^+[\text{HF}_2]^-$ 在异丙醇/甲醇 (2:1) 中的 50wt% 溶液来开始三聚过程。通过使用购自 Index Instruments, UK 的 GPR 11-37 在 20°C 下折射分析检验折光指数 ($n_{D(20)} = n_{D(\text{HDI})} = 1.4523, 20\text{°C}$) 来跟踪反应的进程。在获得所需的 NCO 转化率 ($n_{D(20)}^{\text{终止}} = 1.4600$) 之后，通过添加 0.48g 的对甲

苯磺酸在异丙醇中的 60wt% 溶液/g 上述所用催化剂溶液来终止反应。所得粗产物通过薄层蒸馏在短路蒸发器类的实验室薄层蒸发器中在 0.2 毫巴的真空和 130 - 150℃ 的温度下在加热介质中分别在预蒸发器和主蒸发器中后处理。获得了具有 23.7% 的 NCO 含量, 65mPas 的粘度 (23℃), 少于 0.15% 的 HDI 单体含量和 3.2 的平均 NCO 官能度 (由 NCO 含量和数均分子量计算; 通过 GPC 测量法测定) 的含有异氰脲酸酯和亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯。

多异氰酸酯 A2-I:

将 4000g 的 IPDI 在真空和 40℃ 下脱气, 再在 N₂ 氛围下, 将 25g 的氢氧化三甲基苄基铵在正丁醇/甲醇(9:1)中的 5wt% 溶液按份添加到其中, 并在 70℃ 下反应, 直到获得 30% 的 NCO 含量为止。通过添加 5g 的磷酸二丁酯在 IPDI 中的 25wt% 溶液来终止反应, 并在 60℃ 下继续搅拌另外 1 小时。然后使用薄层蒸发器在 180 - 190℃ 和 0.2 毫巴下通过蒸馏脱除单体 IPDI, 其中获得了 1,600g 的具有 16.7% 的 NCO 含量和 3.3 的平均 NCO 官能度 (由 NCO 含量和数均分子量计算; 通过 GPC 测量法测定) 的固体树脂。

多异氰酸酯 A2-II:

使用 6g 的氢氧化三甲基苄基铵在 2-乙基乙醇:甲醇(5:1)中的 10wt% 溶液, 将 2620g 的 4,4'-二异氰酸根二环己基甲烷在 60℃ 下三聚至 26.8% 的 NCO 含量。为了终止三聚反应, 添加 0.5g 的双-(磷酸 2-乙基乙基酯)。然后, 将 130g 的根据 EP-A 330 966 的实施例 12 获得的以 HDI 为基础的异氰脲酸酯多异氰酸酯加入到该透明的粗溶液中, 再通过 200℃ 和 0.15 毫巴下的薄层蒸馏去除单体 4,4'-二异氰酸根二环己基甲烷。获得了具有 15.1% 的 NCO 含量, 100℃ 的熔点, <0.2% 的单体二异氰酸酯含量和 3.5 的平均 NCO 官能度 (由 NCO 含量和数均分子量计算; 通过 GPC 测量法测定) 的微淡黄色固体树脂。

A)类多异氰酸酯:

将以环脂族二异氰酸酯为基础的 A2)类固体多异氰酸酯粗略地压碎, 再与 A1)类的液体 HDI 多异氰酸酯一起投入到室温和 N₂ 氛围下的反应容器内。为了溶解固体树脂和均化混合物, 将该整体加热到 100 - 140℃ 并搅拌, 直到获得基本透明溶液为止。然后, 将混合物冷却到 50℃, 再用 200μm 过滤器过滤。

以这种方式制备以下多异氰酸酯。

多异氰酸酯 A-I:

70wt%的 HDI 三聚体 A1-I 和 30wt%的 IPDI 三聚体 A2-I 的混合物, NCO 含量: 21.2%, 23℃粘度: 20,000mPas, NCO 官能度: 3.2。

多异氰酸酯 A-II:

60wt%的 HDI 三聚体 A1-I 和 40wt%的 IPDI 三聚体 A2-I 的混合物, NCO 含量: 20.3wt%, 23℃粘度: 140,000mPas, NCO 官能度: 3.2。

多异氰酸酯 A-III:

70wt%的 HDI 三聚体 A1-II 和 30wt%的 IPDI 三聚体 A2-I 的混合物, NCO 含量: 21.7%, 23℃粘度: 12,100mPas, NCO 官能度: 3.2。

多异氰酸酯 A-IV:

60wt%的 HDI 三聚体 A1-II 和 40wt%的 IPDI 三聚体 A2-I 的混合物, NCO 含量: 21.1wt%, 23℃粘度: 46,000mPas, NCO 官能度: 3.2。

多异氰酸酯 A-V:

70wt%的 HDI 三聚体 A1-II 和 30wt%的二环己基甲烷三聚体 A2-II 的混合物, NCO 含量: 20.8%, 23℃粘度: 19,800mPas, NCO 官能度: 3.3。

多异氰酸酯 A-VI:

IPDI 和三羟甲基丙烷起始的聚环氧丙烷多元醇的预聚物, OH 值 878 (聚醚 V250, Bayer AG, Leverkusen)。

在 1 小时的过程中, 在 80℃和搅拌下, 将 13g 的聚醚 V250 接枝于 87g 的 IPDI 上, 其中 NCO 与 OH 的比率是 3.8。在完成该加成之后, 反应在相同的温度下用 2 小时完成, 直到获得 24.4%的理论 NCO 含量为止。

该预聚物具有 24.4%的 NCO 含量, 13,100mPas 的在 23℃下的粘度和 11.7%的游离 IPDI 含量。

多异氰酸酯 A-VII:

70wt%的 HDI 脲二酮/三聚体 (根据 EP-A 0377177 的实施例 2 制备, NCO 含量 22.5%, 23℃粘度 170mPas, 由 GPC 和 NCO 含量获得的 NCO 官能度: 2.5) 和 30wt%的 IPDI 三聚体 A2-I 的混合物, NCO 含量 20.0%, 23℃粘度 3,000mPas, 单体含量<0.5%, NCO 官能度: 2.7。

实施例 2**B)类多元醇的制备****B1)类聚酯**

根据以下给出的表格，将制备聚酯的各反应剂称量到装有搅拌器、加热装置、自动温度调节装置、氮气进口、柱子、水分离器和贮存容器的反应器中，在搅拌和通入氮气的同时加热到 200℃，并使得柱头温度不超过 103℃。在蒸馏完理论计算量的反应水之后，水分离器用蒸馏桥(distillation bridge)代替，在 200℃下搅拌反应混合物，直到柱头的温度下降到 90℃以下为止。移走柱子，产物被进一步缩合到≤5mg KOH/g 的酸值。

表 1: 聚酯 B1-I - B1-IV(数据按重量份计)。

| 组成 | B1-I | B1-II | B1-III | B1-IV |
|-------------|-------|--------|--------|--------|
| 三羟甲基丙烷 | 20.55 | 19.02 | 19.57 | 19.44 |
| 1,3-丁二醇 | 24.90 | 23.05 | 23.71 | 23.55 |
| 新戊二醇 | 14.82 | 13.80 | 14.11 | 14.02 |
| 己二酸 | 53.74 | 0 | 20.10 | 10.3 |
| 间苯二甲酸 | 0 | 56.35 | 35.00 | 45.00 |
| 反应水 | -13.3 | -12.22 | -12.49 | -12.31 |
| 特性 | | | | |
| 平均官能度 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 |
| OH 值(-) | 314 | 281 | 287 | 294 |
| 23℃粘度(mPas) | 4,000 | n.m. | n.m. | n.m. |

n.m. 不能测定，室温粘度太高 (>300,000mPas)

B 类多元醇的制备

现在，根据下表，将先前制备的聚酯与醇 (B2) 在 100℃下混合，再在 100℃下继续搅拌 2 小时。

表 2: 多元醇 B-I 到 B-IV(数据按重量份计)

| 组成 | B-I | B-II | B-III | B-IV |
|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 聚酯 B1-I | 53.9 | | | |
| 聚酯 B1-II | | 53.9 | | |
| 聚酯 B1-III | | | 66.9 | |
| 聚酯 B1-IV | | | | 66.9 |
| 三羟甲基丙烷 | 9.2 | 9.2 | | |
| 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇 | 17.4 | 17.4 | | |
| 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇 | 19.5 | 19.5 | | |
| 环己烷二甲醇 | | | 23.15 | 23.15 |
| 1,2-丙二醇 | | | 9.93 | 9.93 |
| 特性 | | | | |
| 平均官能度 | 2.4 | 2.4 | 2.5 | 2.5 |
| OH 值(-) | 512 | 538 | 518 | 515 |
| 23℃粘度(mPas) | 1,900 | 37,000 | 14,400 | 38,800 |

聚酯 B-V

657 的 OH 值和 10,600mPas 的 23℃粘度的多元醇混合物,由 50wt% 的具有 878 的 OH 值和 6,100mPas 的 23℃粘度的三羟甲基丙烷起始的聚环氧丙烷(聚醚 V250, Bayer AG, Leverkusen), 25wt%的具有 792 的 OH 值和 33,000MPas 的 23℃粘度的乙二胺起始的聚环氧丙烷多元醇(聚醚 E810, Bayer AG, Leverkusen)和 25wt%的具有 60 的 OH 值, 2.7 的平均 OH 官能度的以己二酸, 二甘醇和三羟甲基丙烷为基础的聚酯多元醇(Desmohen[®] 2015W, Bayer AG, Leverkusen)组成。

多元醇 B-VI

在 23℃下为固体的以邻苯二甲酸酐, 乙二醇和三羟甲基丙烷为基础的聚酯多元醇, 具有 386 的 OH 值和 3.4 的平均官能度。

多元醇 B-VII

以己二酸、二甘醇和三羟甲基丙烷为基础的具有 60 的 OH 值和 2.7 的平均官能度的聚酯多元醇, 75℃粘度为 1,000mPas(Desmophen[®] 2015W, Bayer AG, Leverkusen)。

实施例 3

涂料（根据本发明）

在搅拌下，将作为催化剂的 100ppm（基于总配制料）的 DBTL 加入到 100g 的特定的 B)类多元醇中。然后，将该多元醇组分、A)类多异氰酸酯组分和该应用所需的全部设备加热到 50℃，之后合并该两种组分。用 800 μ m 刮漆框将这样获得的涂层剂施涂于玻璃板上，再于 100℃下固化 5 分钟。

表 3: 涂层剂 3-1 到 3-7（量按重量份计）

| 实施例 | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 3-4 | 3-5 | 3-6 | 3-7 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 多元醇 B-II | 100 | | | | | | |
| 多元醇 B-III | | 100 | 100 | | | 100 | 100 |
| 多元醇 B-IV | | | | 100 | 100 | | |
| 多异氰酸酯 A-I | 190 | 183 | | 182 | | | |
| 多异氰酸酯 A-II | | | 185 | | 184 | | |
| 多异氰酸酯 A-III | | | | | | 162 | |
| 多异氰酸酯 A-IV | | | | | | | 185 |
| DBTL(ppm) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Tg(℃) | 75 | 76 | 86 | 78 | 81 | 71 | 81 |
| 贮存之后的黄色指数, 7d/90℃ | 1.09 | 0.99 | 0.57 | 1.26 | 0.95 | 0.34 | 0.39 |
| 外观 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 |

根据本发明的涂料 3-1 到 3-7 是透明的，并且以高 Tg(>70℃)和平滑的表面与同时非常低的泛黄倾向性 ($\Delta E < 1.5$) 为特征。

实施例 4

涂层（对比）

在搅拌的同时将作为催化剂的 DBTL 加入到特定多元醇中，再将混合物加热到 50℃。然后在搅拌下添加也加热到 50℃的多异氰酸酯组分。用 800 μ m 刮漆框将这样获得的涂层剂施涂于玻璃板上，再于 100℃下固化 5 分钟。

表 4: 涂层剂 4-1 到 4-5 (量按重量份计)

| 实施例 | 4-1 | 4-2 | 4-3 | 4-4 | 4-5 |
|-----------------------|------|----------|------|------|------|
| 多元醇 B-I | | | | | 100 |
| 多元醇 B-III | | | | 100 | |
| 多元醇 B-V | 100 | | | | |
| 多元醇 B-VI | | | 100 | | |
| 多元醇 B-VII | | 100 | | | |
| 多异氰酸酯 A-I | | 21.4 | 137 | | 183 |
| 多异氰酸酯 A-VI | 200 | | | | |
| 多异氰酸酯 A-VII | | | | 198 | |
| DBTL(ppm) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Tg(°C) | 119 | n.m. | n.m. | 62 | 54 |
| 贮存之后的黄色指数, 7d/90°C | 5.19 | <1.5 | <1.5 | <1.5 | <1.5 |
| 外观 | 透明 | 柔软 无光 | 浑浊 | 透明 | 透明 |

n.m.: 不能测定, 涂层软, 没有在室温以上可测定的 Tg

根据对比实施例 4-1 的涂料(EP-A 0 943 637 的实施例 3 的再加工)具有相对高的泛黄度, 这意味着该配制料不适于制备高质量不泛黄涂层。

以根据本发明使用的多异氰酸酯与具有 2.7 的平均 OH 官能度的以脂族羧酸为基础的聚酯多元醇(多元醇 B-VII)为基础的实施例 4-2 的涂料获得了非常柔软和无光的涂膜。

当与根据本发明的多异氰酸酯一起使用时, 含有具有 3.4 的官能度的邻苯二甲酸型聚酯的对比实施例 4-3 的涂料获得了浑浊的膜。

当与根据本发明的多异氰酸酯一起使用时, 具有 2.7 的平均官能度的以己二酸为基础的根据对比实施例 4-5 的涂料导致了 54°C 的太低的 Tg。

当与 EP 0 693 512B1 的多异氰酸酯一起使用时, 具有 2.7 的平均官能度的以根据本发明的己二酸/间苯二甲酸多元醇为基础的根据对比实施例 4-4 的涂料获得了 62°C 的低 Tg。

虽然在前面为了举例说明的目的而描述了本发明, 但应该认识

到，这些细节仅仅用于该目的，以及在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域的那些技术人员可以在其中做出改变，只是所以本发明可受权利要求书的限制。