

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 18/34

C09D 5/03 B05D 7/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410062044.3

[43] 公开日 2005年2月9日

[11] 公开号 CN 1576291A

[22] 申请日 2004.6.25

[21] 申请号 200410062044.3

[30] 优先权

[32] 2003.6.26 [33] DE [31] 10328663.2

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 H·-J·拉斯 C·居尔特勒

R·哈尔帕普 M·格拉尔

P·托梅策克 J·劳林斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 徐雁漪

权利要求书2页 说明书18页

[54] 发明名称 多异氰酸酯改性的多羧酸

[57] 摘要

通过用异氰酸酯官能化合物转化不含酸酐基团的多羧酸来制备多异氰酸酯改性的多羧酸的方法。该方法包括使 A) 不含酸酐基的多羧酸组分与 B) 具有(平均)异氰酸酯官能度为至少 1.8 的异氰酸酯官能组分以羧酸基:异氰酸酯基团为 1.2:1-120:1 的当量比反应。该多异氰酸酯改性的多羧酸在 40℃ 以下为固态,在 130℃ 以上为液态,并具有至少为 1.8 的平均羧酸官能度,4.0wt.%-80.0wt.% 的游离羧酸基含量和 0.4wt.%-32.5wt.% 的酰胺基含量。

ISSN 1008-4274

- 1、制备多异氰酸酯改性的多羧酸的方法，包含使
- A) 不含酸酐基的多羧酸组分与
- B) 具有(平均)异氰酸酯官能度为至少 1.8 的异氰酸酯官能组分
- 5 以羧酸基: 异氰酸酯基团为 1.2:1-120:1 的当量比反应;
- 其中多异氰酸酯改性的多羧酸在 40℃以下为固态, 在 130℃以上为液态, 且具有
- a) 至少为 1.8 的平均羧酸官能度,
- b) 4.0wt.%-80.0wt.%的游离羧酸基含量(按-COOH 测定; 分子量
- 10 =45), 和
- c) 0.4wt.%-32.5wt.%的酰胺基含量(按-CONH-测定; 分子量 =43)。
- 2、权利要求 1 的方法, 其中将具有 4-20 个碳原子的饱和脂肪族和/或脂环族二羧酸或其混合物用作多羧酸组分 A)。
- 15 3、权利要求 1 的方法, 其中将具有 5-12 个碳原子的饱和线性脂肪族二羧酸或其混合物用作多羧酸组分 A)。
- 4、权利要求 1 的方法, 其中异氰酸酯官能组分 B) 包含只具有脂肪族和/或脂环族方式结合的异氰酸酯基团的化合物。
- 5、权利要求 1 的方法, 其中异氰酸酯官能组分 B) 选自 1,6-亚己基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,5,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、其多异氰酸酯、其 NCO 预聚物, 及其混合物。
- 20 6、权利要求 1 的方法, 在熔体中以无溶剂方式进行。
- 7、权利要求 1 的方法, 在溶剂或溶剂混合物中进行。
- 25 8、权利要求 7 的方法, 其中溶剂选自乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、1-甲氧基丙基-2-乙酸酯、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮、甲苯、丙酮、丙二醇二乙酸酯、二甘醇二甲醚、二甘醇乙基醚乙酸酯、二甘醇丁基醚乙酸酯、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二氯甲烷及其混合物。
- 30 9、按照权利要求 1 的方法制备的多异氰酸酯改性的多羧酸。
- 10、包含权利要求 9 的多异氰酸酯改性的多羧酸和含有缩水甘油

基的粉末漆用粘合剂的组合物。

11、一种组合物，包含权利要求 9 的多异氰酸酯改性的多羧酸、一或多种漆用粘合剂和一或多种选自以下的辅助性物质和添加剂：颜料、填料、流动性控制剂、光稳定剂、UV-吸收剂、颜色稳定剂及其组合。

12、一种涂覆基底的方法，包含将权利要求 10 的组合物施涂到包含金属、塑料、木材和/或玻璃的基底上。

13、按照权利要求 12 制备的涂覆基底。

14、一种涂覆基底的方法，包含将权利要求 11 的组合物施涂到包含金属、塑料、木材和/或玻璃的基底上。

15、按照权利要求 14 制备的涂覆基底。

## 多异氰酸酯改性的多羧酸

### 相关专利申请的交叉引用

- 5 根据 35 U.S.C. § 119(a)-(d), 本专利申请要求 2003 年 6 月 26 日提交的德国专利申请 No.103 28 663.2 的优先权。

### 发明领域

本发明涉及通过用异氰酸酯官能化合物转化不含酸酐基团的多羧酸来制备多异氰酸酯改性的多羧酸的方法, 还涉及将其产物作为漆用  
10 粘合剂的交联剂组分或作为具有能与羧基反应的基团的漆用粘合剂的组分的应用, 特别是用作基于环氧树脂的粉末漆用粘合剂的交联剂。

### 发明背景

基于环氧官能粘合剂的粉末漆, 例如甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 是已知的并且是大量出版物 (参见, 例如 EP-B 0 509 393,  
15 第 2 页, 第 6-17 行) 的主题。

多羧酸, 特别包括脂肪族二羧酸, 其酸酐和聚酐, 或者甚至是羧基官能团聚酯或聚丙烯酸酯, 被作为此类粉末漆粘合剂合用的交联剂的实例进行了描述。在曾经提出的大量可能的交联剂组分当中, 在当  
20 今的实践中发现几乎只有十二烷二酸或其聚酐具有用途。用十二烷二酸固化的粉末涂料在相当适中的烘烤温度下以其良好的光学性能而显著, 特别是其卓越的流动性, 因此它们同时也在汽车初始喷漆中用作清喷漆。

但是, 尽管其具有良好的光学性能, 基于环氧官能粘合剂和二羧酸或二羧酸酐作为交联剂的粉末漆的性能常常不能满足高质量涂层所  
25 提出的实际需求。特别地, 由这些粉末漆体系不能获得例如已知可由多异氰酸酯固化的常规聚氨酯漆获得的高耐化学品性能或高耐机械载荷性能。一方面, 这是由于所用交联剂组分具有严格的二官能度和与之相关的低交联密度, 以及, 另一方面, 由于体系的交联只经由酯键发生, 与氨基甲酸酯键不同, 酯键具有例如明显较高的对水解或受  
30 化学物质影响的敏感性。

因此, 人们也曾试图通过用多异氰酸酯改性来改进羧基官能和酸酐官能的交联剂的性能。

例如, EP-A 0 695 771 描述了采用二羧酸(聚)酐转化多异氰酸酯的产物, 其可以任选地存在于含有纯二羧酸最高为 50wt.% 的混合物中, 作为基于环氧树脂的粉末漆用粘合剂的交联剂组分。为了调节分子量, 在这些交联剂的合成过程中, 任选地加入了低分子胺、醇或氨基醇。极为相似的由二羧酸多酐制备多异氰酸酯改性的多羧酸的方法是 EP-A 0 874 010 的主题, 然而, 其中向反应混合物中加入了水来替换氨基官能和/或羟基官能的分子量调节剂, 以通过水解选择性地调节至少一部分酸酐结构的分子量。用这两种方法都有可能获得支链交联剂, 其与常规的环氧官能团粉末漆用粘合剂组合在一起产生出高质量涂料。然而, 用乙酸酐对二羧酸的转化需要作为中间步骤的多酐的合成, 同时需要通过蒸馏除去乙酸, 这使得以技术规模制备这些多异氰酸酯改性的二羧酸(多)酐极为繁琐和昂贵。特别地, 由于其高昂的成本, EP-A 0 695 771 和 EP-A 0 874 010 的改性多羧酸迄今未能获得市场接受, 尽管其具有良好的交联剂性能。

US-A 5 371 167 也描述了羧基官能的多异氰酸酯衍生物, 其通过多异氰酸酯和具有至少一个羧基和至少一个不同于羧基的、能与异氰酸酯反应的基团的化合物, 优选羧基羧酸或氨基羧酸来制备, 将其在含有溶剂的漆体系中用作多元醇、多环氧化合物、多碳化二亚胺或蜜胺甲醛树脂的交联剂。只能在溶液中于极温和的条件下制备这些羧基官能聚氨酯或聚脲。为了用作粉末漆的交联剂, 因此必须在附加的工艺步骤中使产物除去溶剂, 这又是昂贵的。在熔体中制备是不可能的, 因为与异氰酸酯相比, 羧基与羟基或氨基之间在反应中的差异相对较小。

因此, 本发明的目的是提供新型的制备多异氰酸酯改性的羧基官能化合物的方法, 采用该方法, 从易得的原料开始, 可以容易地进行操作, 即无需例如在熔体中的繁琐工艺步骤如蒸馏。该方法获得的产物, 作为与商业的基于环氧树脂的粉末漆用粘合剂组合的粉末漆交联剂, 特别是与缩水甘油基官能聚丙烯酸酯组合, 能够制备出高质量粉末涂料。

### 30 发明概述

本发明涉及多异氰酸酯改性的多羧酸的制备方法, 包括使

A) 不含酸酐基的多羧酸组分与

B) 具有 (平均) 异氰酸酯官能度为至少 1.8 的异氰酸酯官能组分以羧基: 异氰酸酯基团为 1.2:1-120:1 的当量比反应, 其中的多异氰酸酯改性的多羧酸在 40℃ 以下为固态, 在 130℃ 以上为液态, 且具有

- 5 a) 至少为 1.8 的平均羧酸官能度,  
b) 4.0wt. %-80.0wt. % 的游离羧基含量 (按 -COOH 测定; 分子量 =45), 和  
c) 0.4wt. %-32.5wt. % 的酰胺基含量 (按 -CONH- 测定; 分子量 =43) .

本发明还涉及按照上述方法制备的多异氰酸酯改性的多羧酸。

- 10 本发明另外涉及一种组合物, 其包括本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸和一或多种漆用粘合剂, 一个非限制性实例是含有缩水甘油基的粉末漆用粘合剂, 和任选的一或多种选自以下的辅助性物质和添加剂: 颜料、填料、流动性控制剂、光稳定剂、UV 吸收剂、颜色稳定剂及其组合。

- 15 本发明还提供了涂覆基底的方法以及按照该方法涂覆的基底, 所述方法包括将上述的组合物施涂到包括金属、塑料、木材和/或玻璃的基底上。

#### 发明详述

- 20 除了在操作实施例中的或另有说明的情况外, 在说明书和权利要求中所用的指成份的量、反应条件等所有的数字或表达, 在所有情况下都应理解成被术语“约”所修饰。

- 通过提供下述的方法, 本发明的目的会得到实现。已经发现, 通过用异氰酸酯官能化合物转化不含酸酐基的多羧酸, 获得了合用作粉末漆交联剂的固体产物, 其以低熔体粘度而与众不同, 而且这可以形  
25 成具有高光泽度和良好的耐机械和化学品性能的涂层。

因此, 本发明提供了制备多异氰酸酯改性的多羧酸的方法, 其在 40℃ 以下是固体, 在 130℃ 以上是液体, 具有

- a) 至少为 1.8 的平均羧基官能度,  
b) 4.0wt. %-80.0wt. % 的游离羧基含量 (按 -COOH 测定; 分子量  
30 =45), 和  
c) 0.4wt. %-32.5wt. % 的酰胺基含量 (按 -CONH- 测定; 分子量=43),  
该方法是通过将

A) 不含酸酐基的多羧酸组分组用

B) 具有(平均)异氰酸酯官能度为至少 1.8 的异氰酸酯官能组分的转化实现的, 须使羧基: 异氰酸酯基的当量比为 1.2:1-120:1。

5 本发明还提供了将以此方式获得的多异氰酸酯改性的多羧酸作为漆用粘合剂交联剂组分的应用, 所述漆用粘合剂具有可与羧基反应的基团, 特别是包含缩水甘油基的粉末漆用粘合剂。

制备本发明多异氰酸酯改性的多羧酸的起始组分 A) 是任何不含酸酐基的脂肪族、脂环族、芳族和/或杂芳族性质的羧酸, 其可以任选地被例如卤原子取代和/或其是不饱和的。术语“不含酸酐基”这里不排除所用羧酸可能含有少量(作为不希望的杂质)酸酐基的情况。在本发明的意义上, “不含酸酐基”仅指以酸酐形式存在的羧基的比例低于 5mol.%, 优选低于 2mol.%, 特别优选低于 1mol.%。合用的起始组分 A) 为例如二官能团和三官能团的、分子量在 104-370 范围内的羧酸, 例如丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸、二十烷二酸、异构环己烷二甲酸、马来酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、偏苯三酸、异构吡啶二羧酸或这些羧酸的任意混合物。除这些二羧酸和三羧酸外, 在起始组分 A) 中也可以任选存在次要量的一元羧酸。合用的一元羧酸为例如分子量在 118-132 范围内的那些, 例如己酸、辛酸、壬酸、月桂酸、十四酸、十六酸、硬脂酸、二十碳酸、油酸、苯甲酸或其混合物。这些一元羧酸在起始组分 A) 中的比例通常最高为 10wt.%。

25 特别合用的起始组分 A) 为 4-20 个碳原子的饱和脂肪族和/或脂环族二羧酸或其混合物。极特别优选 5-12 个碳原子的上述饱和线性脂族二羧酸或其混合物。

在制备本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸时, 作为起始组分 B), 使用(平均)官能度为至少 1.8 的任意的异氰酸酯官能化合物。

30 合用的为例如带有脂肪族、脂环族和/或芳族方式结合的异氰酸酯基团的单体二异氰酸酯和三异氰酸酯, 其可以通过任意方法制备, 例如通过光气化作用或通过不含光气的方法, 例如氨基甲酸酯的离解, 特别是分子量在 140-400 范围内的那些, 例如 1,4-丁烷二异氰酸酯、

1, 6-二异氰酸根合己烷(六亚甲基二异氰酸酯, HDI)、1, 5-二异氰酸根合-2, 2-二甲基戊烷、1, 10-二异氰酸根合癸烷、2, 2, 4-或 2, 4, 4-三甲基-1, 6-二异氰酸根合己烷、1, 3-和 1, 4-二异氰酸根合环己烷、1, 3-和 1, 4-二(异氰酸根合甲基环己烷)、1-异氰酸根合-3, 3, 5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI, 异佛尔酮二异氰酸酯)、1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸根合甲基环己烷、2, 4'-和 4, 4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、1, 3-二异氰酸根合-2(4)-甲基环己烷、4-异氰酸根合甲基-1, 8-辛烷二异氰酸酯(三异氰酸根合壬烷, TIN)、1, 3-和 1, 4-苯二异氰酸酯、1, 3-和 1, 4-双(异氰酸根合甲基苯)、四甲基二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)、2, 4-和 2, 6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-2, 4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯和萘-1, 5-二异氰酸酯或其混合物。

合用的起始组分 B) 也是通过这些二异氰酸酯或三异氰酸酯改性制备的多异氰酸酯, 具有 uretdione、异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪三酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲和/或噁二嗪三酮结构, 如以举例方式描述于例如 J. Prakt. Chem. 336(1994)185-200 或 DE-A 16 70 666、DE-A 1 954 093、DE-A 2 414 413、DE-A 2 452 532、DE-A 2 641 380、DE-A 3 700 209、DE-A 3 900 053、DE-A 3 928 503、EP-A 0 336 205、EP-A 0 339 396 和 EP-A 0 798 299 中的。

也合用作起始组分 B) 的是 NCO 官能预聚物, 其平均 NCO 官能度为 2.0-4.0, 可由官能度和 NCO 含量计算的平均分子量为 350-5000, 优选 400-2000, 极特别优选 450-1200, 如可以按已知方式通过用低于化学计量量的多元醇转化上述的二异氰酸酯、三异氰酸酯和/或多异氰酸酯获得, 特别是那些分子量在 62-2000 范围内的。合用于预聚反应的多元醇清楚地描述在例如 EP-A 1 063 251 中, 从第 4 页, 第 5 栏, 第 50 行至第 5 页第 7 栏第 37 行。特别优选作为起始组分 B) 的预聚物是基于描述于 EP-A 1 063 251 中聚酯多元醇的那些。

以上列举的合用作制备本发明多异氰酸酯改性的多羧酸的起始组分 B) 的单体二异氰酸酯、三异氰酸酯、多异氰酸酯和 NCO 预聚物当然也可以以相互之间的任意混合物的形式应用。为了调节特定性能, 例如官能度或熔体粘度, 也可以任选伴随着采用单异氰酸酯作为异氰酸酯官能组分 B) 的成分。合用的单异氰酸酯例如为异氰酸丁酯、异氰酸



正戊酯、异氰酸正己酯、异氰酸正庚酯、异氰酸正辛酯、异氰酸十一烷基酯、异氰酸十二烷基酯、异氰酸十四烷基酯、异氰酸十六烷基酯、异氰酸硬脂基酯、异氰酸环戊酯、异氰酸环己酯、异氰酸3-和4-甲基环己酯或这些单异氰酸酯的任意混合物。

- 5 但是，在伴随使用单异氰酸酯的情况下，后者以这样的最大量使用，要使起始组分B)的(平均)异氰酸酯官能度至少达1.8。该异氰酸酯官能组分B)优选的(平均)异氰酸酯官能度为2.0-6.0，特别优选2.0-4.5。

10 优选的起始组分B)是只具有脂肪族和/或脂环族方式结合的NCO基团的上述类型的那些。极特别优选的是HDI、IPDI和4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷以及基于这些二异氰酸酯的多异氰酸酯和NCO预聚物。

15 为了制备本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸，通常在高于起始组分A)和B)的熔程的温度下使其相互反应，优选温度范围为90℃-180℃，特别优选为100℃-150℃，同时使羧基与NCO基团的当量比为1.2:1-120:1，优选2:1-50:1，特别优选4:1-25:1，优选进行直至CO<sub>2</sub>放出结束，这通常是自发开始的。

在该情况下，可以向起始化合物中任选地加入其它的辅助性物质和添加剂。

- 20 为了加速转化，例如可以伴随使用从聚氨酯化学知悉的常用催化剂；例如，叔胺如三乙胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲基胺、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亚铁(II)、三(乙酰乙氧基)铝、氯化锌、正辛酸锌(II)、锌(II)-2-乙基-1-己酸盐、  
25 锌(II)-2-乙基己酸盐、硬脂酸锌(II)、环烷酸锌(II)、乙酰丙酮锌(II)、正辛酸锡(II)、2-乙基-1-己酸锡(II)、乙基己酸锡(II)、月桂酸锡(II)、棕榈酸锡(II)、氧化二丁基锡(IV)、二氯化二丁基锡(IV)、二乙酸二丁基锡(IV)、二马来酸二丁基锡(IV)、二月桂酸二丁基锡(IV)、二乙酸二辛基锡(IV)或甘醇酸  
30 钼。优选使用的催化剂是能加速羧基和异氰酸酯反应的金属盐和由EP-A 1 238 993知悉的，特别是涉及元素周期表第二和第三主族元素的盐，例如硬脂酸钙或镁、高氯酸钙或镁、三氟甲磺酸镁、三乙醇铝

以及镧系元素盐，例如乙酸镧(III)或三氟甲磺酸镧(III)。当然，以上示范性列举的化合物的任意混合物也是合用的催化剂。

5 这些催化剂在本发明多异氰酸酯改性的多羧酸的制备中任选以0.001wt.%-2wt.%的量使用，优选0.005wt.%-0.5wt.%，相对于起始组分A)和B)的总重计。

在本发明的方法过程中可以向起始化合物中加入的其它辅助物质和添加剂是例如，从粉末漆技术知悉的流动性控制剂，例如，聚丙烯酸丁酯或基于聚硅氧烷的那些，光稳定剂，例如位阻胺类，UV-吸收剂，例如苯并三唑或二苯酮，以及为抵御因烘烤过度而致黄变风险的颜色稳定剂，例如三烷基、三芳基和/或三烷基苯基亚磷酸酯，其任  
10 选地含有惰性取代基。

本发明的方法通常在熔体中以无溶剂的方式进行。但是，转化当然也可以任选在对异氰酸酯基呈惰性的适当的溶剂中进行。在这一不太优选进行的方式中合用的溶剂是，例如常用的漆用溶剂，已知为，  
15 例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、1-甲氧基丙基-2-乙酸酯、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮、甲苯或其混合物，还有溶剂如丙酮、丙二醇二乙酸酯、二甘醇二甲醚、二甘醇乙基醚乙酸酯、二甘醇丁基醚乙酸酯、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和二氯甲烷或  
20 这些溶剂的混合物。

转化发生以后，借助于适当的方法，将这些任选伴随使用的溶剂从本发明的工艺产物中分离出去，例如通过沉淀法和通过抽吸、喷雾干燥或在蒸发螺杆中熔体挤出而简单地除去。

无论按照什么实施方式，采用本发明的方法，根据所选择的羧基：  
25 异氰酸酯基的当量比，以简单的方式获得了多异氰酸酯改性的多羧酸，其具有至少为1.8的平均羧基官能度，优选2.0-6.0，特别优选2.0-5.0，4.0wt.%-80.0wt.%的游离羧基含量（按-COOH计；分子量=45），优选6.0wt.%-70.0wt.%，特别优选8.0wt.%-60.0wt.%，且0.4wt.%-32.5wt.%的酰胺基含量（按-CONH-计；分子量=43），优选  
30 0.6wt.%-24.0wt.%，特别优选1.2wt.%-15.5wt.%，其在40℃以下是固体，在150℃以上是液体，且其特别具有按差热分析(DTA)测定介于40℃-130℃的温度范围内的熔点或熔程，特别优选介于50℃-125

℃的温度范围内。

本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸极为适合用作漆用粘合剂的交联剂组分，特别是具有能与羧基反应的基团的粉末漆用粘合剂。

在这一点上，可以考虑例如已知的环氧官能粉末漆用粘合剂，优选含有环氧基的聚丙烯酸酯树脂，其可以按照由文献知悉的方法制备：使至少一种分子中含有至少一个环氧基的烯属不饱和单体与至少一种分子中不含有环氧基的其它烯属不饱和单体共聚。合用的含有环氧基的聚丙烯酸酯树脂描述在例如 EP-A 0 299 420、DE-A 2 214 650、DE-A 2 749 576、US-A 4 091 048 和 US-A 3 781 379 中。

10 用于制备环氧官能粉末漆用粘合剂的环氧官能单体特别地是丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚。举例而言，分子中不含环氧基的烯属不饱和单体如下：烷基残基中具有至多 18 个，优选至多 8 个碳原子的丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯，例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸新戊酯、甲基丙烯酸新戊酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的环己基、异冰片基、3,3,5-三甲基环己基、苄基、苜基或 2-苄基酯，还有烷基残基中含有至多 8 个碳原子的马来酸或富马酸的二烷基酯或环烷基酯，例如马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二异丙酯、马来酸二异丁酯、马来酸二叔丁酯、马来酸二环己酯和相应的富马酸二烷基酯。

25 分子中不含有环氧基的烯属不饱和单体的其它实例是酰胺，例如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，乙烯基芳族化合物，例如苯乙烯、甲基苯乙烯和乙烯基甲苯，腈，例如丙烯腈和甲基丙烯腈，乙烯基和亚乙烯基卤化物，例如氯乙烯和 1,1-二氯乙烯，乙烯基酯，例如醋酸乙烯酯以及在羟烷基残基中含有 2-8 个，优选 2-4 个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的羟烷基酯，例如丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯，特别是环氧丙烷在丙烯酸或甲基丙烯酸上的加成产物，和 2-或 4-羟丁基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

作为本发明多异氰酸酯改性的多羧酸的共反应剂而优选使用的环氧官能聚丙烯酸酯树脂通常具有按差示扫描量热法(DSC)测定的20℃-100℃的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>), 优选为30℃-90℃, 以及按采用聚苯乙烯作为标准物的凝胶渗透色谱法测定的1500-30,000的平均分子量(M<sub>w</sub>), 优选2000-20,000。环氧当量为365-2840, 优选430-1420。

原则上也适合作为环氧官能粉末漆用粘合剂的是环氧官能缩聚树脂, 例如采用多元酚的表氯醇的已知转化产物以及基于苯酚的线型酚醛清漆。

在由本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸制备粉末漆时, 任选地伴随采用其它辅助性物质和添加剂, 例如固化催化剂、颜料、填料或流动性控制剂。

针对任选地伴随使用以加速固化的催化剂, 通常可以考虑由文献已知合用于加速羧基和环氧基之间反应的常用化合物, 例如四烷基铵盐, 例如氯化、溴化或碘化四丁基铵, 氯化、溴化或碘化四乙基铵, 氯化三甲基苄基铵、碘化十二烷基二甲基(2-苯氧基乙基)铵、氯化三甲基苄基铵、溴化十二烷基二甲基(2-苯氧基乙基)铵或溴化二乙基(2-羟乙基)甲基铵, 带有咪唑结构的催化剂, 例如咪唑、2-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑, 2[(N-苄基苯胺基)甲基]-2-咪唑啉磷酸盐或2-苄基-2-咪唑啉盐酸盐, 叔胺, 例如N,N-二甲基环己胺、N,N-二乙基环己胺、N-甲基哌啶、N-甲基吗啉、五甲基二亚乙基三胺、N,N'-二甲基哌嗪或1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷或以上已经列举的任选伴随用于本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸制备并且是从聚氨酯化学知悉的催化剂, 以及这些催化剂的任意混合物。

可以任选地将这些催化剂以0.01wt.%-5.0wt.%的量添加, 优选0.05wt.%-2.0wt.%, 相对于有机粘合剂的总量计, 即多异氰酸酯改性的多羧酸加上环氧官能粉末漆用粘合剂, 但不包括任选使用的其它辅助性物质和添加剂。

在粉末漆制备中可以任选地添加的其它辅助性物质和添加剂, 例如常规颜料和填料、流动性控制剂、光稳定剂、UV-吸收剂或颜色稳定剂, 它们是由粉末漆技术知悉的和以上提及的作为在本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸制备中任选地伴随使用的辅助性物质和添加剂。

为生产即用型粉末漆, 将本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸加入

到上述具有可与羧基反应的基团和任选其它辅助性物质和添加剂的粉末漆用粘合剂中，并在例如挤出机或捏和机中混合，通常是在高于各组分

5 的熔程的温度下，例如 70℃-130℃ 的温度，优选 70℃-110℃，以形成均质材料。在该情况下，本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸与具有可与羧基反应的基团的粘合剂以这样的量相互混合：该量相应于羧基与能与羧基反应的基团（特别是环氧基）的当量比为 1.5:1-0.7:1，优选 1.3:1-0.8:1，特别优选 1.1:1-0.9:1。

如上所述，粉末漆的制备优选在熔体中按无溶剂法实施。但是，当然也可以在适当的溶剂或溶剂混合物中将粉末漆体系的所有各组分

10 以溶解的形式相互混合。

这一不太优选的实施方式的合用溶剂为例如已经在上面列举的任选地伴随应用于本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸的制备中的常规漆用溶剂。

在各组分的均质化进行之后，借助于适当的方法，将这些任选地

15 伴随使用的溶剂从本发明的粉末漆中分离出去，例如通过沉淀和通过抽吸、喷雾干燥、或在蒸发螺杆中熔体挤出而简单地除去。

无论所选择的粉末漆制备方法为何，对挤出熔体冷却后或者除去伴随使用的溶剂后得到的固体随后进行研磨，并用筛选法除去大于所需颗粒尺寸的颗粒部分，例如大于 0.1mm 的。

20 可以通过常规的粉末施涂方法，例如静电粉末喷涂或漩流烧结将用此方式制备的即用即喷雾型粉末漆施涂到待覆盖的基底上。根据本发明，可以涂覆任意的耐热基底，例如由金属、塑料、木材或玻璃制成的那些。根据本发明制备的粉末漆配方优选用于制备汽车用途的涂料，特别用于生产汽车清漆。

25 通过加热至 110℃-220℃ 的温度实现涂层的固化，优选 130℃-180℃，例如进行 10 分钟-60 分钟的时间，优选 10 分钟-30 分钟。获得了坚硬且具有弹性的涂层，其具有良好的耐溶剂性能和耐化学品性能，而且具有优异的流动性。如以下实施例所示，在基于缩水甘油基官能粉末漆用粘合剂的粉末漆中使用本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸作为交联剂所获得的涂层，与涉及现有技术的在先已知的多异氰酸酯改性的交联剂固化的那些涂层相比，具有至少程度等同的良好耐化学品

30 和机械载荷性能，但区别之处还在于其明显卓越的光泽度。

### 实施例

以下实施例用来进一步说明本发明。所有的百分数均指重量百分数，除非另有说明。

异氰酸酯官能起始组分 A)

5 A1) 按与 EP-A 336 205 实施例 5 相似的方式制备基于 HDI、含有异氰酸酯基团的聚酯改性多异氰酸酯。

NCO 含量: 11.0%

单体 HDI: 0.1%

官能度: 3.9

10 粘度 (按 DIN53018 测定): 6100mPas (23℃)

A2) 低单体异氰酸酯官能预聚物, 通过在 100℃ 用 1,10-癸二醇 (1mol) 转化 2,4'-和 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的混合物 (约 13:87) 并随后通过液膜蒸馏 (180℃/0.3mbar) 除去未转化的单体二异氰酸酯来制备。

15 NCO 含量: 10.6%

单体二异氰酸根合二环己基甲烷: 0.3%

官能度: 2.0

熔点: 82-91℃

20 A3) 按与 EP-A 0 330 966 实施例 7 相似的方式制备基于 HDI、含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯。

NCO 含量: 23.0%

单体 HDI: 0.1%

官能度: 3.2

粘度 (按 DIN53 018 测定): 1200mPas (23℃)

25 A4) 2,4'-和 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷, 单体态 (约 13:87)

NCO 含量: 32.0%

官能度: 2.0

30 A5) 按与 EP-A 693 512 相似的方式制备的, 基于 HDI 和 IPDI、含有异氰脲酸酯和 uretdione 基团的无溶剂多异氰酸酯 (多异氰酸酯组分 1)。

NCO 含量: 20.2%

单体 HDI:	0.1%
单体 IPDI:	0.2%
官能度:	2.7
粘度 (按 DIN53 018 测定):	2900mPas (23℃)

5 A6) 含单体的异氰酸酯官能预聚物, 在 100℃, 用  $\epsilon$ -己内酯聚酯二醇转化 2,4'-和 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的混合物 (约 13:87) (10mol) 来制备, 用 1,4-丁二醇引发, 分子量为 250(3mol)。

NCO 含量: 17.4%

官能度: 2.0

10 熔程: 35-40℃

#### 实施例 1

在干燥氮气下将 800 克 (10.96 克当量) 己二酸加料到磨口接头容器中并在 155℃ 的温度下熔化。此时在搅拌下, 用时 30 分钟, 加入对应于羧基: 异氰酸酯基为 21.1:1 的当量比的 200 克 (0.52 克当量) 的异氰酸酯官能组分 A1), 开始加入多异氰酸酯后立即开始形成 CO<sub>2</sub>。气体放出结束后, 再强力搅拌反应混合物 5 分钟, 随后将其倒在金属板上冷却。冷却至室温后, 获得了具有以下特征数据的本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸:

20 羧基含量:	50.6%
当量:	89 克/克当量 COOH
羧基官能度 (计算值):	2.04
酰胺基含量 (计算值):	2.3%
熔点:	120-123℃

#### 实施例 2-8

25 按照上述方法, 采用不同的二羧酸和异氰酸酯官能结构组分 A1) -A5) 制备多异氰酸酯改性的多羧酸。下表显示了本发明产物的组成和特征数据。

30

实施例	2	3	4	5	6	7	8
十二烷二酸	85	-	-	-	-	-	-
壬二酸	-	-	64	64	64	64	42
癸二酸	-	80	16	16	16	16	28
异氰酸酯 A1)	-	-	20	-	-	-	-
异氰酸酯 A2)	15	-	-	-	-	-	-
异氰酸酯 A3)	-	20	-	-	-	-	-
异氰酸酯 A4)	-	-	-	20	-	-	-
异氰酸酯 A5)	-	-	-	-	20	-	30
异氰酸酯 A6)	-	-	-	-	-	20	-
当量比	19.4	7.2	16.0	5.5	8.7	10.1	5.0
羧基含量	32.6	33.3	36.0	28.7	35.4	36.6	28.5
当量	138	135	125	157	127	123	158
羧基官能度	2.00	2.19	2.07	2.00	2.07	2.00	2.14
酰胺基含量	1.7	6.3	2.3	7.0	4.3	3.7	6.6
熔点	124-126	122-129	82-88	85-90	81-87	78-82	77-90



### 实施例 9

(对比, 根据 EP-B 0 695 771 的多异氰酸酯改性的多酐)

5 在干燥氮气下将 1000 克十二烷二酸与 260 克乙酸酐一起加热 2 小时。随后, 在水喷射真空下, 在 130℃ 将生成的乙酸蒸馏掉。在 45 分钟内, 向此时存在的十二烷二酸多酐熔体中加入 200 克 (1.09 克当量) 多异氰酸酯 A3) 并持续搅拌直至约 2 小时后用红外光谱不能再检测到游离的异氰酸酯基团。将熔体倒在金属板上冷却, 获得了具有以下特征数据的多异氰酸酯改性的多酐:

	羧基含量:	10.2%
10	羧酸酐含量:	16.6%
	当量:	128 克/克当量 COOH
	酰胺基含量:	4.2%
	熔点:	87-101℃

### 实施例 10

15 (对比, 根据 EP-A 0 874 010 的多异氰酸酯改性的多羧酸)

在干燥氮气下将 1000 克十二烷二酸与 260 克乙酸酐一起加热 2 小时。随后, 在水喷射真空下, 在 130℃ 将生成的乙酸蒸馏掉。在 45 分钟内, 向此时存在的十二烷二酸多酐熔体中加入 368 克 (2.02 克当量) 多异氰酸酯 A3) 并持续搅拌直至约 2 小时后用红外光谱不能再检测到游离的异氰酸酯基团。现在在 15 分钟内逐滴加入 21 克水, 并在另外的 2 小时后, 加入 158 克多异氰酸酯 A3)。气体放出结束后, 将反应熔体再搅拌 30 分钟, 随后倒在金属板上冷却。获得了具有以下特征数据的多异氰酸酯改性的多羧酸:

	羧基含量:	10.0%
25	羧酸酐含量:	7.2%
	当量:	232 克/克当量 COOH
	酰胺基含量:	9.0%
	熔点:	89-95℃

### 实施例 11 (应用)

30 将 84.7 重量份含有缩水甘油基、环氧含量为 7.8wt% (当量为 551 克/克当量环氧) 的商购聚丙烯酸酯 (Almatex® PD 7610, Anderson Development Company, Adrian, MI) 与 13.7 重量份实施例 1 的多异氰

酸酯改性的多羧酸（对应于羧基：缩水甘油基的当量比为 1: 1），1.0 重量份的商购流动性控制剂（Worlée® Add101, Worlée-Chemie GmbH, Hamburg）、0.3 重量份作为催化剂的棕榈酸锡（II）和 0.3 重量份的苯偶姻充分混合，随后借助于 APV Baker Inc. (Grand Rapids, MI) 制造的 MP 19 PC 型双螺杆挤出机在 300rpm 和加工部分的套温度为 100℃-110℃ 下将其均质化。冷却后，研磨凝固的熔体并借助于具 90 μm 筛的带分级器的超微粉碎 ICM 4 (Neumann & Esser Deutschland GmbH & CO. KG, Ubach-Palenberg) 进行筛分。

将以此方式获得的粉末漆用 ESB 带罐喷枪在 70kV 的高压下喷涂到脱脂的、灰色-预涂覆 (grey-precoated) 钢板上并在 145℃ 的温度固化 30 分钟。在约 70 μm 的涂层厚度中，发现了以下的漆性能：

凝胶时间 / 160 °C	[s]	131
流动 (目测) <sup>a)</sup>		+
摆测硬度 <sup>b)</sup>	[s]	175
光泽度 <sup>c)</sup>	20°	84.0
	60°	92.1
	85°	104.3
黄变 <sup>d)</sup> Δb		0.29
丙酮试验 <sup>e)</sup>	DS	50
	判定	0

<sup>a)</sup> 评估：++ 极好，+ 好，0 中等，- 差

<sup>b)</sup> 摆测硬度按照 König (DIN 53157) 测定

15 <sup>c)</sup> 光泽度=按照 Gardner 测定的光泽度；20°、60° 和 85° 反射角

<sup>d)</sup> 底层表面的 b 值：-4.27

<sup>e)</sup> DS=浸渍棉拭双向行程的次数

判定：0=薄膜未受损

1=薄膜表面轻度软化

20 2=薄膜溶胀透至底层表面

3=薄膜被溶解

m=无光泽（光泽度丧失）

实施例 12-20（根据本发明和对比）

由含有缩水甘油基并描述于实施例 11 的聚丙烯酸酯 Almatex® PD 7610 和实施例 2-8 的多异氰酸酯改性的多羧酸开始，通过实施例 11 描述的方法制备了透明粉末漆。为进行对比，以相似的方式制备了含有对比实施例 9 和 10 的多异氰酸酯改性的交联剂的粉末漆。

- 5 将配制好的即用型粉末漆均用 ESB 带罐喷枪在 70kV 的高压下喷涂到脱脂的、灰色-预涂覆钢板上并在 145℃ 固化 30 分钟。下表显示了粉末漆的组成（重量份）以及与所获得涂层有关的漆技术数据（按实施例 11 进行评估）。

- 10 所有涂层在丙酮试验中均未显示出不利的结果（在 50 次双向行程的情况下，评估值为 0），即它们是耐溶剂的。可从下表中收集到的其余的漆性能证实含有本发明的多异氰酸酯改性的多羧酸的涂层与采用与现有技术有关的已知多异氰酸酯改性交联剂固化的那些涂层相比，具有优异的光泽度，在其它方面性能相当。

实施例	12	13	14	15	16	17	18	19	20 (对比)
<b>Almatex® PD 7610</b>	78.7	79.0	80.2	76.6	80.0	80.4	76.5	79.9	69.2
交联剂, 来自实施例2	19.7	-	-	-	-	-	-	-	-
交联剂, 来自实施例3	-	19.4	-	-	-	-	-	-	-
交联剂, 来自实施例4	-	-	18.2	-	-	-	-	-	-
交联剂, 来自实施例5	-	-	-	21.8	-	-	-	-	-
交联剂, 来自实施例6	-	-	-	-	18.4	-	-	-	-
交联剂, 来自实施例7	-	-	-	-	-	18.0	-	-	-
交联剂, 来自实施例8	-	-	-	-	-	-	21.9	-	-
交联剂, 来自对比实施例9	-	-	-	-	-	-	-	18.5	-
交联剂, 来自对比实施例10	-	-	-	-	-	-	-	-	29.2
<b>Worlée® Add 101</b>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
苯偶姻	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
樟桐酸锡 (II)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
凝胶时间 160 °C [s]	110	99	113	111	135	105	122	88	95
层厚 [ $\mu\text{m}$ ]	67-71	55-63	43-46	55-58	42-48	60-65	50-67	55-62	45-57
摆测硬度 <sup>b)</sup> [s]	173	169	164	175	169	168	165	168	170
流动性(目测) <sup>a)</sup>	+	++	++	++	++	++	++	++	+
光泽度 <sup>c)</sup>									
20°	84.3	83.0	85.3	82.3	84.3	85.2	80.0	73.8	79.7
60°	92.3	92.3	92.5	91.1	92.5	91.9	88.0	88.1	90.2
85°	103.8	105.2	106.1	104.9	103.4	106.4	104.7	103.9	102.9
黄变 <sup>d)</sup> $\Delta b$	0.31	0.29	0.31	0.37	0.30	0.35	0.31	0.29	0.30

---

虽然前面为了说明的目的对本发明进行了详细描述，但应该认为这些细节只用于该目的，而且在不背离权利要求书限定的本发明的精神和范围的情况下，本领域的熟练技术人员能够做出改动。