



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104540897 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201380023180. 9

CO8G 71/04(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 08. 22

CO8G 18/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

CO9D 133/08(2006. 01)

1215049. 6 2012. 08. 23 GB

CO9D 175/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/SG2013/000364 2013. 08. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/031084 EN 2014. 02. 27

(71) 申请人 立时科技私人有限公司

地址 新加坡新加坡市

(72) 发明人 汪少锋 窦泽玲 萧瑞豪

(74) 专利代理机构 北京正理专利代理有限公司

11257

代理人 张文祎

(51) Int. Cl.

CO8L 75/04(2006. 01)

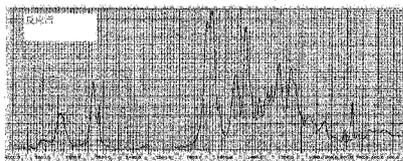
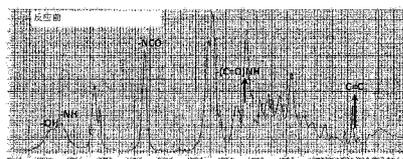
权利要求书5页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

一种形成双重可固化聚合物组合物

(57) 摘要

本公开提供一种制备双重可固化聚合物的方法,该方法包括以下步骤:(a) 树枝状聚合物的外围活性基团与具有两个或两个以上可湿固化官能团的交联剂化合物反应形成端基为可湿固化官能团的官能化树枝状聚合物;和 (b) 所述官能化树枝状聚合物和丙烯酸化合物反应形成具有丙烯酸酯官能团和至少一个外围可湿固化官能团的混合的取代的树枝状聚合物。



1. 一种制备双重可固化聚合物的方法,该方法包括以下步骤:
 - (a) 树枝状聚合物的外围活性基团与具有两个或两个以上可湿固化官能团的交联剂化合物反应形成端基为所述可湿固化官能团的官能化树枝状聚合物;和
 - (b) 所述官能化树枝状聚合物与丙烯酸酯化合物反应形成具有丙烯酸酯官能团和至少一个外围可湿固化官能团的混合的取代的树枝状聚合物。
2. 根据权利要求 1 所述方法,其中所述树枝状聚合物的所述活性基团选自包括羟基、氨基、羧基、氨基甲酸酯和卤素的组。
3. 根据权利要求 2 所述方法,其中所述交联剂化合物被选择以包括能够与所述丙烯酸酯化合物形成共价键的可湿固化官能团。
4. 根据权利要求 3 所述方法,其中所述可湿固化官能团选自包括异氰酸酯,封端异氰酸酯,单恶唑烷,双恶唑烷,及其组合物的组。
5. 根据权利要求 4 所述方法,其中所述交联剂化合物是聚异氰酸酯,选自包括二异氰酸酯,三异氰酸酯,所述聚异氰酸酯的二聚体,所述聚异氰酸酯的缩二脲二聚体,所述聚异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体,及其混合物的组。
6. 根据权利要求 5 所述方法,其中所述聚异氰酸酯选自包括甲苯二异氰酸酯(TDI),亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI),4'-4'-双环六亚甲基二异氰酸酯(H₁₂MDI),二甲苯二异氰酸酯,对苯二异氰酸酯(PPDI),六亚甲基二异氰酸酯(HDI),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI),HDI 的异氰脲酸酯三聚体,HDI 的二聚体,HDI 的缩二脲二聚体,IPDI 的二聚体,IPDI 的缩二脲二聚体,IPDI 的异氰脲酸酯三聚体和或其混合物的组。
7. 根据权利要求 5 所述方法,其中所述聚异氰酸酯是亲水性的聚异氰酸酯。
8. 根据前述权利要求中任一权利要求所述方法,其中所述交联剂化合物以化学计量过量与所述树枝状聚合物的外围活性基团反应。
9. 根据前述权利要求中任一权利要求所述方法,其中所述丙烯酸酯化合物包括至少一个能与所述可湿固化官能团反应的端部分。
10. 根据权利要求 9 所述方法,其中所述端部分选自包括-OH 和-NHR 的组,其中 R 选自氢,烷基,烯基,炔基,芳烷基,环烷基,杂环烷基,和芳基。
11. 根据权利要求 10 所述方法,其中所述丙烯酸酯化合物是端羟基丙烯酸酯。
12. 根据权利要求 11 所述方法,其中所述端羟基丙烯酸酯是 C₂-C₁₂的烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸烷基酯。
13. 根据权利要求 12 所述方法,其中所述端羟基丙烯酸酯是羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)。
14. 根据前述权利要求中任一权利要求所述方法,其中控制所述丙烯酸酯化合物的化学计量的量小于所述交联剂化合物的化学计量的量。
15. 根据前述权利要求中任一权利要求所述方法,其中选择所述树枝状聚合物以使每个树枝状聚合物包括 16、32、64 或 128 个外围羟基基团。
16. 根据前述权利要求中任一权利要求所述方法,其中该方法进一步包括所述聚合物组合物与以下添加物的一种或多种混合:
 - (i) 硅烷基固化剂;

- (ii) 光敏引发剂；
- (iii) 催化剂；
- (iv) 多元醇；和
- (V) 包括至少一个羟基官能团的溶剂。

17. 一种具有选自可 UV 固化官能团和可湿固化官能团的外围官能团的混合的树枝状聚合物，其中所述树枝状聚合物每个聚合物分子包括至少总共 8 至 128 个官能团，且其中所述可湿固化官能团包括至少一个外围可湿固化官能团。

18. 根据权利要求 17 所述树枝状聚合物，其中所述可 UV 固化官能团是丙烯酸酯基团。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述树枝状聚合物，其中所述可湿固化官能团是异氰酸酯基团。

20. 根据权利要求 15-17 中任一权利要求所述树枝状聚合物，其中所述可湿固化官能团和可 UV 固化官能团的数目比为 0.01:1 至 1:0.01。

21. 根据权利要求 17-19 中任一权利要求所述树枝状聚合物，其中所述可湿固化官能团和可 UV 固化官能团的数目比为 1:10 至 10:1。

22. 根据权利要求 17 所述树枝状聚合物，其中所述树枝状聚合物具有通式 1：



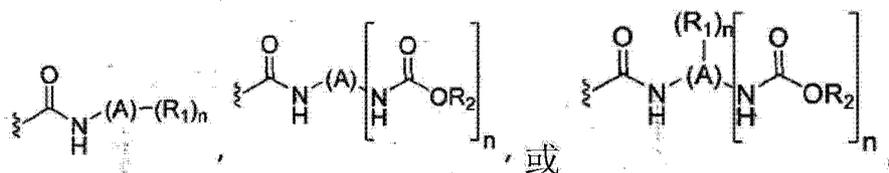
1

其中

X 是选自 8-128 的整数；

D 选自 1-4 代树枝状聚合物；

在每种情况下 R 独立地为氢，



其中

在每种情况下 n 独立地为选自 1-10 的整数；

A 是交联剂；

R₁是可湿固化基团；

R₂是可 UV 固化基团或 -D(OR)_{x-1}；且

其中通式 1 的化合物具有至少一个可湿固化基团和至少一个可 UV 固化基团，且其中至少一个可湿固化官能团是外围可湿固化官能团。

23. 根据权利要求 22 所述树枝状聚合物，其中 D 是超支化聚合物。

24. 根据权利要求 23 所述树枝状聚合物，其中所述超支化聚合物是聚酯多元醇。

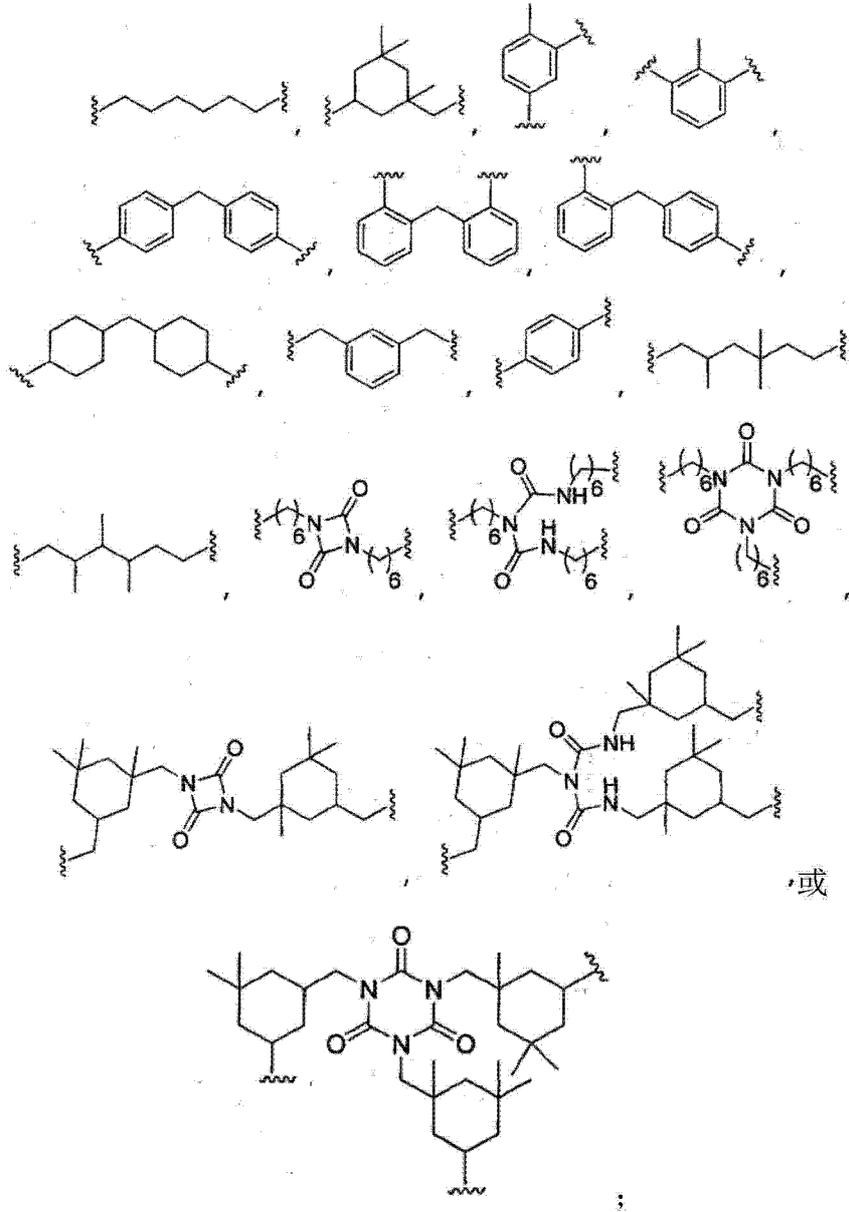
25. 根据权利要求 22 所述树枝状聚合物，其中所述超支化聚合物是 1、1.5、2、2.5 或 3 代。

26. 根据权利要求 22-25 中任一权利要求所述树枝状聚合物，其中 X 是 16、32 或 64。

27. 根据权利要求 22 所述树枝状聚合物，其中所述交联剂源自二异氰酸酯、三异氰酸

酯、聚异氰酸酯；或其二聚体、缩二脲二聚体或异氰脲酸酯三聚体；其中所述交联剂的至少一个异氰酸酯共价连接到所述树枝状聚合物上的羟基基团上以形成氨基甲酸酯。

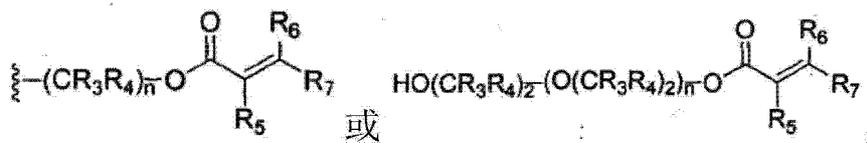
28. 根据权利要求 22 或 27 所述树枝状聚合物,其中所述交联剂是:



及其混合物。

29. 根据权利要求 22-28 中任一权利要求所述树枝状聚合物,其中所述可 UV 固化基团包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或苯乙烯。

30. 根据权利要求 29 所述树枝状聚合物,其中所述可 UV 固化基团是:



其中

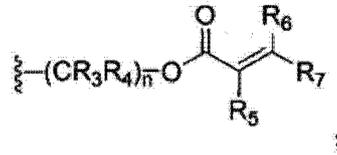
n 是选自 2-10 的整数;

在每种情况下 R₃和 R₄独立地是氢,烷基,烯基,炔基,环烷基,杂环烷基,芳基,或杂芳

基 ; 或者 R_3 和 R_4 与它们所连合的碳原子一起形成 3-7 元碳环 ; 且

在每种情况下 R_5 、 R_6 和 R_7 独立地是氢, 烷基, 烯基, 炔基, 环烷基, 杂环烷基, 芳基, 或杂芳基 ; 或者 R_5 和 R_7 与它们所连合的碳原子一起形成 3-7 元碳环 ; 或者 R_6 和 R_7 与它们所连合的碳原子一起形成 3-7 元碳环。

31. 根据权利要求 30 所述树枝状聚合物, 其中所述可 UV 固化基团是



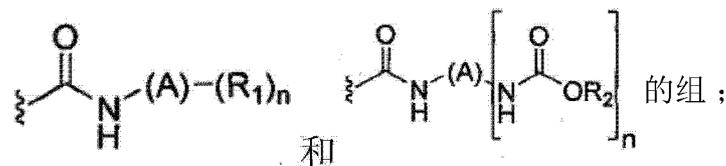
且 R_5 是氢或甲基, R_6 是氢, 且 R_7 是氢。

32. 根据权利要求 27 所述树枝状聚合物, 其中通过连接到所述可 UV 固化基团上的醇和交联剂上的至少一个异氰酸酯的反应以形成氨基甲酸酯基团, 所述可 UV 固化基团共价连接到所述交联剂上。

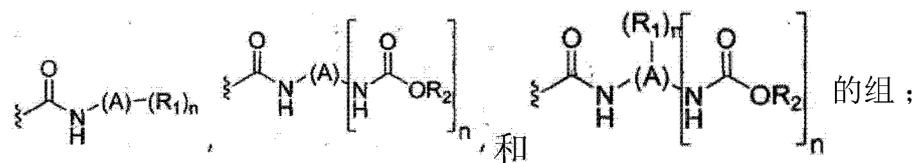
33. 根据权利要求 22-32 中任一权利要求所述树枝状聚合物, 其中所述可湿固化基团是异氰酸酯, 封端异氰酸酯, 单恶唑烷, 或双恶唑烷。

34. 根据权利要求 27 所述树枝状聚合物, 其中所述可湿固化基团是异氰酸酯且所述交联剂上的至少一个异氰酸酯是所述可湿固化基团。

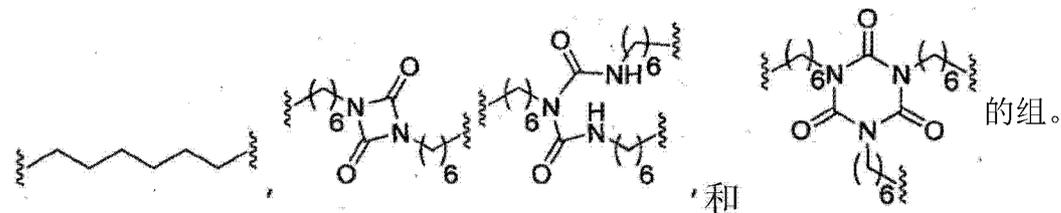
35. 根据权利要求 22 所述树枝状聚合物, 其中在每种情况下, R 独立地选自包括



36. 根据权利要求 22 所述树枝状聚合物, 其中在每种情况下, R 独立地选自包括



且在每种情况下, A 独立地选自包括



37. 根据权利要求 25 或 26 所述树枝状聚合物, 其中 D 是超支化聚酯多元醇且 X 等于 16、32 或 64。

38. 一种聚合物组合物, 包括权利要求 17-37 中任一权利要求所述树枝状聚合物和以下一种或多种 :

- (a) 催化剂；
- (b) 硅烷基固化化合物；
- (c) 多元醇；
- (d) 空间受阻胺类光稳定剂；
- (e) UV 吸收剂；
- (f) 光敏引发剂；和
- (g) 包括至少一个羟基官能团的溶剂。

一种形成双重可固化聚合物组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于形成双重可固化聚合物及其制备的组合物。方法。

背景技术

[0002] 对于许多行业如汽车和海洋产业,由于在防护涂料和粘合剂中的适用性,聚氨基甲酸酯分散体 (PUD) 已成为很多研究的主题。尤其是由于其独特的单分散性核结构和形成具有改进的机械性能和耐化学性的涂料的能力,包括树枝状聚合物的聚氨基甲酸酯分散体已得到关注。

[0003] 在许多国家日益严格的环保法规已导致推动呈现很少或者没有 VOC (“挥发性有机化合物”) 排放的可辐射固化 PUD 的使用。辐射固化的其他优势包括快速固化时间和低能量的需求。因此,水性可辐射固化聚合物组合物及其制备方法已经在目前工艺水平上得到讨论。

[0004] 在一种用于制备这种涂料的已知方法中,通过与脂肪酸反应,羟基官能树枝状聚合物首先被表面改性以将疏水部分引入到树枝状聚合物的外围表面上。然后通过聚乙二醇 (PEG) 与酸酐反应制备中间加合反应物。然后中间加合化合物与羟基官能树枝状聚合物反应形成具有亲水的 PEG 基团和疏水的脂肪酸酯链的两亲性树枝状聚合物。然后两亲性聚合物与丙烯酸的低聚物反应形成水性、可 UV 固化聚合物组合物。

[0005] 然而,以上方法制备的可 UV 固化聚合物组合物被可 UV 固化组合物的典型缺点所限制。例如,固化过程需要 UV 辐射的辐照而且仅仅被辐照的部分经历固化。因此,这种聚合物组合物不能在阴暗处固化或辐照不均匀的情况下可能会经历部分固化。

[0006] 另一种用于制备水性辐射可固化树枝状聚合物的已知方法,包括树枝状聚合物和酸酐反应,将外围羧基基团引入到树枝状聚合物上。然后再通过二异氰酸酯与丙烯酸乙酯 (“HEA”) 反应制备中间化合物。之后,羧基改性的树枝状聚合物与中间化合物反应形成有 -COOH 官能度和丙烯酸酯官能度的树枝状聚合物产品。任选地,可将氨基添加到树枝状聚合物中使 -COOH 基团电离成盐的形式以增加水溶性。

[0007] 同样地,通过上述方法制备的聚合物组合物也有在无辐射源的情况下无法固化的缺点,以及也可能在辐射源弱或应用到组合物上不均匀的情况下经历部分固化。

[0008] 因此,需要提供一种克服或至少改良上述技术缺点的制备可辐射固化聚合物组合物的方法。

发明内容

[0009] 在第一个方面中,本发明提供一种制备双重可固化聚合物的方法,该方法包括以下步骤:(a) 树枝状聚合物的外围活性基团与具有两个或两个以上可湿固化官能团的交联剂化合物反应形成端基为所述可湿固化官能团的官能化树枝状聚合物;和 (b) 所述官能化树枝状聚合物和丙烯酸酯化合物反应形成具有丙烯酸酯官能团和至少一个外围可湿固化官能团的混合的取代的树枝状聚合物。

[0010] 有利地,所公开的方法能够合成双重可固化(可湿固化和可 UV 固化)的聚合物组合物,该聚合物组合物包括由至少一种类型的可 UV 固化官能团如丙烯酸酯和至少一种类型的可湿固化官能团如异氰酸酯官能化的球状、单分散树枝状核结构。有利地,至少这两种类型官能团的存在导致“双重可固化”树枝状聚合物组合物的形成,即可湿固化和 / 或可辐射固化树枝状聚合物组合物的形成。

[0011] 有利地,根据上述方法制备的双重固化树枝状聚合物组合物将包括 UV 固化的所有技术优势,该优势包括但不限于,

[0012] 快速固化(在数秒内);

[0013] 由于固化的简易和速度,这种涂料有高收率 / 产量;

[0014] 小的固化单元;

[0015] 低能量要求;和

[0016] 可以配制成一锅(“1K”)组合物(没有贮存时间的顾虑,这与两锅(2K)系统中组合物混合后必须迅速使用相反)。

[0017] 有利地,双重固化树枝状聚合物组合物可以进一步表现出改进的机械性能(如高表面硬度)和耐化学性(如耐碱性、耐醇性)。

[0018] 仍有利地,通过上述方法制备的双重固化树枝状聚合物组合物还克服了 UV 固化的局限性。特别地,可湿固化基团可以与环境中自然产生的湿气或任选地与其它添加剂反应物(如多元醇)反应,以使在室温甚至无辐射源的情况下固化。此外,公开的双重固化聚合物对于三维基材上固化涂料的形成尤其有用,这是因为由其 3D 形态所导致的不对称暴露于 UV 辐射中,3D 基材典型地经历不均匀 UV 固化。具有双重可固化的涂料克服了这个问题。

[0019] 因此,所公开的方法是灵活的,在这个意义上来说树枝状聚合物组合物可以在阴暗处或者在 UV 源辐照下或者两者兼具的情况下固化。此外,所公开的方法提供了灵活性,对交联剂化合物进行选择性地选取以将亲水性或疏水性赋予到树枝状聚合物组合物上。因此,该方法可以用来制备水性双重固化树枝状组合物或溶剂型双重固化树枝状聚合物。

[0020] 在第二个方面中,本发明提供一种具有选自可 UV 固化官能团和可湿固化官能团的外围官能团的混合的树枝状聚合物,其中所述树枝状聚合物每个聚合物分子包括总共至少总共 8 到 128 个官能团。可湿固化官能团可包括至少一个外围可湿固化官能团。

[0021] 在另一方面中,本发明提供一种聚合物组合物,包括(a)根据以上所制备或所描述的双重可固化树枝状聚合物;(b)催化剂;和(c)光敏引发剂。此聚合物组合物可以被提供为一锅体系。

[0022] 在又另一方面中,本发明提供一种双组分、双重可固化组合物,包括方 A 和方 B,所述方 A 包括:(a)根据以上所制备或所描述的双重可固化树枝状聚合物;(b)固化催化剂;(c)光敏引发剂;且其中方 B 包括:(d)交联剂。

[0023] 在另一方面中,本发明提供一种根据第一个方面中的方法所制备的取代的树枝状聚合物。在另一方面中,本发明提供一种涂有上述所限定的双重可固化树枝状聚合物的基材。

[0024] 定义

[0025] 本文所用的下述词语和术语具有此处所定义的含义:

[0026] 如在本发明申请文件的语境中所使用,术语“可辐射固化聚合物”或“辐射固化聚合物”,应用来指这样一种聚合物,包括在暴露于包括紫外线(UV)辐射在内的电磁辐射时能够与扩链剂、交联剂、其他聚合物分子形成共价键的官能团从而形成交联聚合物网络。术语“可辐射固化”一词应据此解释。

[0027] 如在本发明申请文件的语境中所使用,术语“可湿固化聚合物”或“湿固化聚合物”应用来指这样一种聚合物,包括在与水反应时能够与相同的或不同的官能团形成共价键的官能团从而形成交联聚合物网络。术语“可湿固化”应据此解释。

[0028] 如在本发明申请文件的语境中所使用,术语“双重固化”或“双重可固化”应指包括可UV固化和可湿固化官能度的聚合物。

[0029] 如本文所用,术语“树枝状聚合物”指包括共价键合到多个树枝状结构(dendron)(或树状结构)的多价核的三维大分子物质。术语“树枝状结构”意思是指具有多重源自如多价核的焦点的分支层(或“代”)的树状结构。树枝状结构的每个随后的分支层或代从之前的一代扩展,和树枝状结构中的每个分支层或代有一个或多个端活性部位(或“端基官能团”),之后的代(如果有的话)可从该活性部位延伸,或在最后一代的情况下,该活性部位可以在树枝状聚合物上提供端基官能团。树枝状聚合物一般有大量的端基官能团,没有缠结且具有低的流体力学体积。进一步,如本文所使用,术语“树枝状聚合物”包含“树状高分子”和“超支化聚合物”。在某些实施方案中,术语“树枝状聚合物”仅包括超支化聚合物。在本文所使用,术语“树状高分子”指具有由给出基本上单分散分子量分布的可控过程得到的对称球状形状的树枝状聚合物。如本文所使用,术语“超支化聚合物”指具有一定程度的不对称和多分散分子量分布的树枝状聚合物。在某些情况下,超支化聚合物具有球状的形状。超支化聚合物可由Perstorp以Boltorn H20TM、Boltorn H30TM、Boltorn H40TM等商标销售的超支化聚合物举例说明。

[0030] 词语“基本上”不排除“完全地”,例如“基本上无”Y的组合物可以为完全没有Y。在一些情况下,必要时,词语“基本上”可以从本发明的定义中删除。

[0031] 除非特别说明,术语“包含”和“包括”及其语法上的变体旨在表示“开放式的”或“包含式的”语言,从而其包括所列举的成分,但也包括其它未列举的成分。

[0032] 如本文所用,术语“约”在所述制剂的组分浓度的语境中,通常为指所述数值的 $\pm 5\%$,更通常为指所述数值的 $\pm 4\%$,更通常为指所述数值的 $\pm 3\%$,更通常为指所述数值的 $\pm 2\%$,甚至更通常为指所述数值的 $\pm 1\%$,以及甚至更通常为指所述数值的 $\pm 0.5\%$ 。

[0033] 在整个公开中,某些实施方案可能以范围形式公开。应当理解,以范围形式的描述仅仅是为了便利和简要,而不应解释为对所公开范围的保护范围的硬性限制。因此,范围的描述应看作是已经明确公开了在该范围内的所有可能的子范围和单个数值。例如,诸如1-6的范围描述应看作是已经明确公开了的子范围如1-3、1-4、1-5、2-4、2-6、3-6等,以及该范围内的单个数值,例如1、2、3、4、5和6。该应用与范围的宽度无关。

[0034] 任选实施方案的公开

[0035] 用于制备双重可固化树枝状聚合物的方法的示例性且非限制性实施方案现公开如下:

[0036] 在一个实施方案中,本发明提供了一种制备双重可固化聚合物的方法,该方法包

括以下步骤:(a) 树枝状聚合物的外围活性基团与具有两个或两个以上可湿固化官能团的交联剂化合物反应形成端基为所述可湿固化官能团的官能化树枝状聚合物;和 (b) 所述官能化树枝状聚合物与丙烯酸酯化合物反应形成一种具有丙烯酸酯官能团和至少一个外围可湿固化官能团的混合的取代的树枝状聚合物。

[0037] 树枝状聚合物可包括活性基团选自包括羟基(-OH)、氨基(-NH₂)、羧基(-COOH)、氨基甲酸酯和卤素的组。在一个实施方案中,树枝状聚合物由设置于树枝状聚合物外围的周围的羟基活性基团组成。在一些实施方案中,树枝状聚合物是羟基官能的超支化聚酯。羟基官能的超支化聚酯的非限定实施例包括 Perstorp specialty Chemicals 以 Boltorn 商标售出的超支化聚酯,如 Boltorn H20、Boltorn H30 和 Boltorn H40。通常这些材料的平均分子量在 1000amu 和 4000amu 范围内。Boltorn H20、H40 和 H30,分别有平均 16、32 和 64 的端羟基。

[0038] 可对交联剂化合物进行选择以包括能够与所述丙烯酸酯化合物和设置于树枝状聚合物上的活性基团形成共价键的可湿固化官能团。示例性可湿固化官能团可选自但不限于包括异氰酸酯、封端异氰酸酯、单恶唑烷和双恶唑烷的组。应当理解,交联剂化合物的选择可取决于树枝状聚合物所具有的活性基团的类型。一旦可湿固化官能团与设置于树枝状聚合物上的活性基团形成共价键,进一步反应可能不会发生在已反应的官能团上。因此,已反应的官能团可能不会将可湿固化官能度赋予树枝状聚合物。另一方面,外围的未反应的官能团可以对进一步反应有效,从而可以将可湿固化官能度赋予官能化树枝状聚合物。因此有利地,双重可固化聚合物有至少一个外围可湿固化官能团,从而将可湿固化官能度赋予聚合物。

[0039] 下文提供的活性基团和交联剂的示例性结合是基于说明性而非限制性的。例如,有羟基官能度的树枝状聚合物可容易地与异氰酸酯和酸酐交联剂反应,然而具有氨基或羧基官能度的树枝状聚合物可容易地与环氧交联剂、碳二亚胺交联剂和氮丙啶交联剂反应。

[0040] 在一个实施方案中,交联剂化合物可以是聚异氰酸酯。聚异氰酸酯可以选自包括二异氰酸酯,三异氰酸酯,以及上述聚异氰酸酯的二聚体、缩二脲二聚体和异氰脲酸酯三聚体,及其混合物的组。

[0041] 聚异氰酸酯可以以不同低聚物的形式存在,如二聚体、缩二脲二聚体和异氰脲酸酯。这些聚异氰酸酯可以以如下所示结构表示,其中 R¹如以上所定义的。

[0042]



[0043] 在一个实施方案中, HDI 异氰脲酸酯用于官能化树枝状聚合物以使树枝状聚合物外围表面的异氰酸酯官能团的数量至少加倍。一种类型以上的聚异氰酸酯可用于化合中。

[0044] 聚异氰酸酯可以以通式 R¹(NCO)_n表示,其中 R¹是烷基,烯基,炔基,环烷基,杂环烷

基,芳基,二芳基,双环烷基,可由卤素、氧、氮或 C_2-C_{10} 烷基中的一个或多个任选取代的 5-6 元杂环化合物;且 n 是选自 2-30;选自 2-10;选自 2-10;或选自 3-7 的整数。

[0045] 在一个实施方案中, R^1 选自包括 C_1-C_{10} 烷基, C_1-C_{10} 烯基, C_1-C_{10} 炔基, C_3-C_7 环烷基, C_3-C_7 杂环烷基, C_6-C_{12} 双环烷基, C_6-C_{14} 芳基, C_6-C_{14} 杂芳基,三嗪类和异氰脲酸酯的组,每个可由 C_1-C_{10} 烷基、卤素或氧任选地取代。在一个实施方案中, R^1 可选自包括苯基,二苯基,亚甲基二苯基,环己基,二环己基,亚甲基二环己基,二甲苯,甲苯和取代的三嗪的组。

[0046] 在具体的实施方案中,聚异氰酸酯选自包括甲苯二异氰酸酯 (TDI),亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI),4'-4-双环六亚甲基二异氰酸酯 (H_{12} MDI),二甲苯二异氰酸酯,对苯二异氰酸酯 (PPDI),六亚甲基二异氰酸酯 (HDI),异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI),三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI),和上述聚异氰酸酯的二聚体、缩二脲二聚体和异氰脲酸酯三聚体,和/或其混合物的组。在一个实施方案中,聚异氰酸酯是包括 HDI 的异氰脲酸酯三聚体和 HDI 的二聚体的混合。

[0047] 在一个实施方案中,在与树枝状聚合物反应之前,聚异氰酸酯可被改性表现出亲水性。在一个实施方案中,聚异氰酸酯可被醚改性、聚酯改性或离子改性从而表现出亲水性。示例性的亲水聚异氰酸酯可以包括那些由 Bayer Material Science AG 以商标 Bayhydur® XP2547、Bayhydur® XP2655、Bayhydur® XP2759、Bayhydur® XP2487、Desmodur® N3300、Desmodur® N3390、Desmodur® N3400、Desmodur® N3600 等销售的产品。

[0048] 可适当调整已反应的交联剂化合物的量以获得端基为可湿固化官能团的基本上官能化的树枝状聚合物。交联剂化合物可以以化学计量过量与树枝状聚合物的外围活性基团反应。有利地,交联剂化合物的化学计量过量反应确保树枝状聚合物的每个外围活性基团可以基本上完全与交联剂化合物反应。

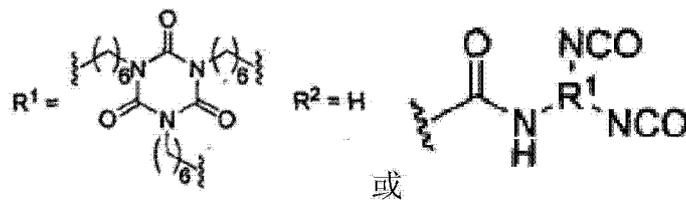
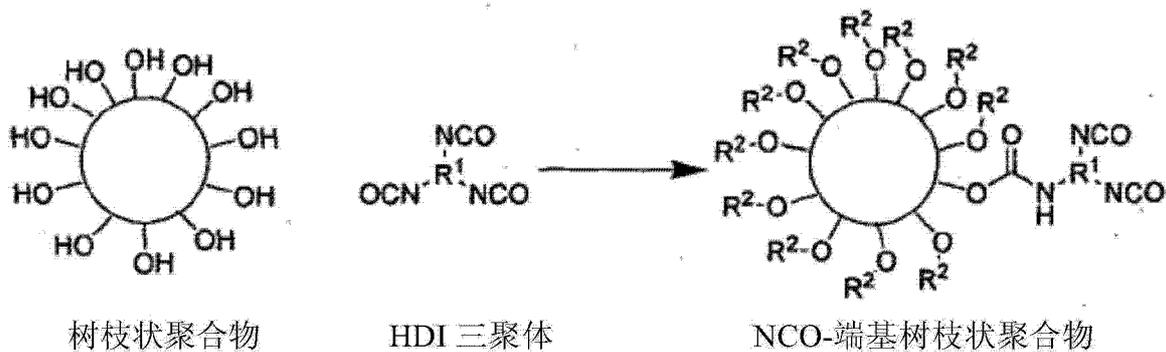
[0049] 在实施方案中,交联剂化合物的可湿固化官能团以化学计量过量与树枝状聚合物的外围活性基团反应,例如以约 1.5:1,或约 2:1,或约 3:1,或更高的化学计量比。在另一实施方案中,交联剂化合物的可湿固化官能团以化学计量比约 1:1 与树枝状聚合物的外围活性基团反应。

[0050] 树枝状聚合物可以选自每个树枝状聚合物分子具有理论数目为 16-128 个的外围活性基团的树枝状聚合物。外围活性基团的理论数目取决于树枝状聚合物的“代”。典型地,第二代树枝状聚合物预计有 16 个外围基团,第三代有 32 个,第四代有 64 个,以此类推。在一个实施方案中,树枝状聚合物被选择为每个树枝状聚合物分子约有 64 个外围羟基基团的第四代树枝状聚合物。有利地,更高代树枝状聚合物提供了更高密度的羟基基团用于反应和交联。然而,可交联官能团的密度过高也能导致过度粘性的聚合物组合物的形成,这些聚合物组合物可能不容易分散在水或有机溶剂内。这会对其作为涂料组合物的可应用性有不利影响。

[0051] 在一个实施方案中,聚异氰酸酯和端羟基树枝状聚合物的反应可由如下方案 I 示例说明。

[0052] 方案 I

[0053]



[0054] 从方案 I 可以看出, HDI 三聚体具有三个可用于反应的异氰酸酯基团。异氰酸酯官能团是 $-N=C=O$ 。HDI 三聚体可以以化学计量过量与位于树枝状聚合物上的每个外围羟基官能团反应。异氰酸酯官能团与树枝状聚合物上的羟基官能团形成至少一个氨基甲酸酯键, 得到端基为两个异氰酸酯基团的置换官能团。在 HDI 三聚体过量反应的情况下, 每个 R^2 可得到端基为两个异氰酸酯基团的置换官能团。在这种情况下, R^2 可以不是 H。

[0055] 一旦异氰酸酯官能团形成氨基甲酸酯键, 在已反应的官能团上不能再发生进一步的反应。因此, 已反应的官能团可能不将可湿固化官能度赋予树枝状聚合物。另一方面, 该两个外围未反应的异氰酸酯基团可用于进一步的反应, 从而将可湿固化官能度赋予官能化树枝状聚合物。

[0056] 有利地, 可以从以上反应方案看出, 具有至少三个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯的使用将有效地使树枝状聚合物的总外围官能度加倍。例如, 如果具有 64 个外围羟基基团的第四代树枝状聚合物与 64 当量的 HDI 三聚体反应, 反应产物将在树枝状聚合物外围具有理论总数为 128 个的异氰酸酯基团。

[0057] 在一个实施方案中, 丙烯酸酯化合物可以包括至少一个能够与所述可湿固化官能团反应的部分。该部分可以选自包括 $-OH$ 和 $-NHR$ 的组, 其中 R 是氢、烷基、烯基、炔基、芳烷基 (araalkyl)、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。在一个实施方案中, 丙烯酸酯化合物是端羟基丙烯酸酯 (即, 包含至少一个端 $-OH$ 部分)。有利地, 适当选择丙烯酸酯化合物的端部分以与设置于官能化树枝上的端可湿固化官能团形成共价键, 从而将丙烯酸酯官能度接枝到树枝状聚合物上。

[0058] 在一个实施方案中, 丙烯酸酯化合物包括羟基活性官能团, 其中羟基活性官能团能够与树枝状聚合物的至少一个羟基基团反应形成共价键。羟基活性官能团可包括但不限于异氰酸酯、酸酐、羧酸和羧基氯化物。适当改性的丙烯酸酯化合物与树枝状聚合物的羟基基团的反应允许 UV 固化基团直接连接到树枝状聚合物上。

[0059] 可适当调整与官能化树枝状聚合物反应的丙烯酸酯化合物的量, 以形成具有丙烯酸酯官能团和可湿固化官能团的混合的取代的树枝状聚合物。可控制丙烯酸酯化合物相对于交联剂化合物的量以形成双重可固化聚合物。在实施方案中, 控制丙烯酸酯化合物的化

学计量的量小于交联剂化合物的化学计量的量。在实施方案中,丙烯酸酯化合物与交联剂化合物的化学计量比小于 1。

[0060] 有利地,由于与交联剂化合物相比丙烯酸酯化合物的量较小,交联剂化合物的一些外围可湿固化官能团可能不与丙烯酸酯化合物反应。具有至少一个外围可湿固化官能团的取代的树枝状聚合物可以方便地获得。

[0061] 在一些情况下,所述丙烯酸酯化合物与所述交联剂化合物的化学计量比为约 0.01:1 至约 0.99:1。在实施方案中,所述丙烯酸酯化合物与所述交联剂化合物的化学计量比为约 0.01:1 至约 0.99:1,或约 0.05:1 至约 0.99:1,或约 0.05:1 至约 0.9:1。

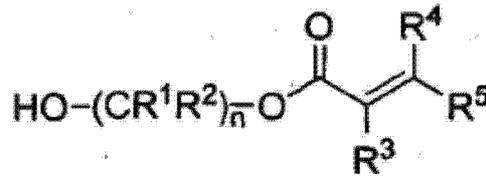
[0062] 可适当调整树枝状聚合物和丙烯酸酯化合物的摩尔浓度以获得想要的可 UV 固化与可湿固化的官能度比例。在一个实施方案中,可选择反应物的化学计量的量以产出取代的树枝状聚合物,该树枝状聚合物具有可湿固化官能团和可 UV 固化官能团的比为约 1:0.9 至约 1:0.05,约 1:0.9 至约 1:0.1,约 1:0.7 至约 1:0.05,约 1:0.5 至约 1:0.05,约 1:0.3 至约 1:0.05,约 1:0.2 至约 1:0.05,或约 1:0.1 至约 1:0.05。在某些实施方案中,可选择反应物的化学计量的量以产出取代的树枝状聚合物,该树枝状聚合物具有可 UV 固化官能团和可湿固化官能团的比为约 1:0.9 至约 1:0.05,约 1:0.9 至约 1:0.1,约 1:0.7 至约 1:0.05,约 1:0.5 至约 1:0.05,约 1:0.3 至约 1:0.05,约 1:0.2 至约 1:0.05,或约 1:0.1 至约 1:0.05。在其他实施方案中,可湿固化官能度和可 UV 固化官能度的比可以选自包括 1:0.9,1:0.8,1:0.7,1:0.6,1:0.5,1:0.4,1:0.3,1:0.2 和 1:0.1 的组。在另一个实施方案中,可选择反应物的化学计量的量以产出取代的树枝状聚合物,该树枝状聚合物具有可 UV 固化官能团和可湿固化官能团的比例为 1:0.9-1:0.1。在其它实施方案中,可湿固化官能度和可 UV 固化官能度的比可选自包括 1:0.9,1:0.8,1:0.7,1:0.6,1:0.5,1:0.4,1:0.3,1:0.2 和 1:0.1 的组。

[0063] 在一个实施方案中,端羟基丙烯酸酯是 C_2-C_{12} 的烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸烷基酯。端羟基丙烯酸酯可以从丙烯酸或甲基丙烯酸和二元醇、三元醇或多元醇反应得到,以形成一种含有至少一个游离的羟基基团的酯。适当的二元醇、三元醇和多元醇包括但不限于 2,2-二烷基-1,3-丙二醇,2-酰基-2-羟烷基-1,3-丙二醇和 2,2-二羟基-烷基-1,3-丙二醇。适当的二元醇类、三元醇类和多元醇类可以由如下示例说明:1,4-丁二醇,新戊二醇,2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇,二乙二醇,1,6-己二醇,三乙二醇,1,3-环己烷二甲醇,1,4-环己烷二甲醇,乙二醇,1,3-苯二甲醇,1,4-苯二甲醇,双羟乙基双酚 A,二甲醇三环癸烷,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,季戊四醇,双三羟甲基乙烷,双三羟甲基丙烷,二季戊四醇,脱水壬七醇,1,4-丁二醇-2,2-二-羟乙基对苯二酚双酚 A,双酚 F 和 / 或树枝状聚酯和 / 或聚醚多元醇。

[0064] 在一个实施方案中,合适的端羟基丙烯酸酯含有羟乙基(甲基)丙烯酸酯,羟丙基(甲基)丙烯酸酯,羟丁基(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯,环氧烷改性的丙三醇二(甲基)丙烯酸酯,环氧烷改性的三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯,环氧烷改性的季戊四醇二或三(甲基)丙烯酸酯,双三羟甲基丙烷二或三(甲基)丙烯酸酯和 / 或二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。所述环氧烷优选环氧乙烷和 / 或环氧丙烷。

[0065] 在一个实施例中,端羟基丙烯酸酯可以以化合物通式 2 表示:

[0066]



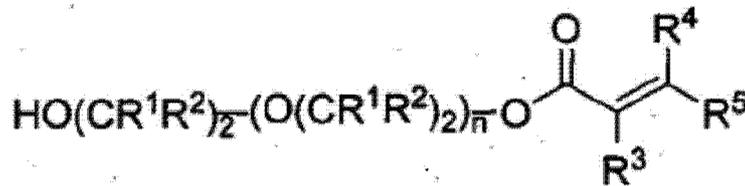
2

[0067] 其中, n 是选自 2-12 的整数; R¹和 R²在每一个实例中分别独立的选自包括氢, 烷基, 环烷基, 烯基, 炔基, 杂环烷基, 芳基, 和杂芳基的组; 或者 R¹和 R²合在一起可以形成 3-7 个碳环的环; 在每种情况下, R³, R⁴和 R⁵分别独立地选自包括氢, 烷基, 环烷基, 烯基, 炔基, 杂环烷基, 芳基和杂芳基的组; 或者 R³和 R⁴合在一起形成 5-6 个碳环的环; 或者 R⁴和 R⁵合在一起形成 5-6 个碳环的环。

[0068] 在一个更具体的实施例中, 端羟基丙烯酸酯是羟乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA)。

[0069] 在一些实施方案中, 端羟基丙烯酸酯可以用通式 3 表示:

[0070]



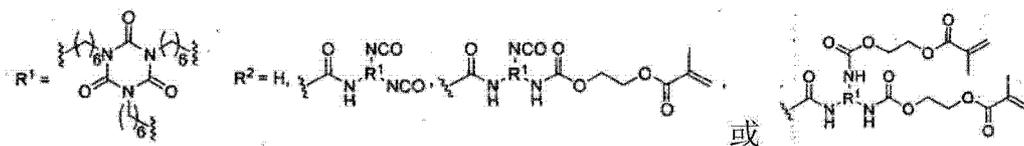
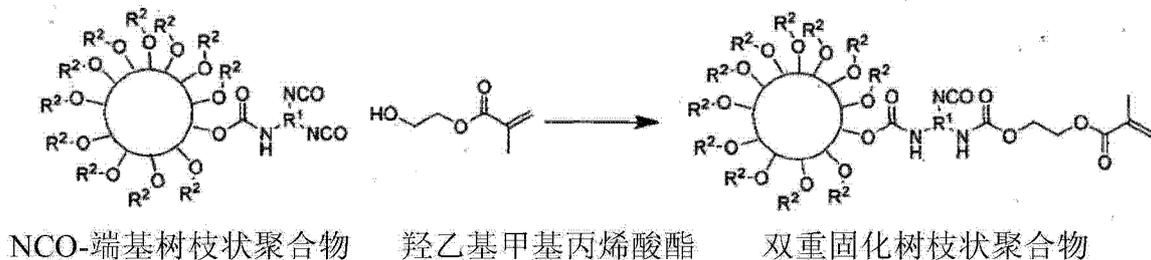
3

[0071] 其中, n 是选自 1-20 的整数; R¹和 R²在每种情况下独立选自包括氢, 烷基, 环烷基, 烯基, 炔基, 杂环烷基, 芳基和杂芳基的组; 或者 R¹和 R²可以合在一起形成 3-7 个碳环的环; R³, R⁴和 R⁵, 在每种情况下可以独立选自包括氢, 烷基, 环烷基, 烯基, 炔基, 杂环烷基, 芳基和杂芳基的组; 或者 R³和 R⁴合在一起形成 5-6 个碳环的环; 或者 R⁴和 R⁵合在一起形成 5-6 个碳环的环。

[0072] 端基为异氰酸酯的树枝状聚合物, 比如, 方案 I 的反应产物, 和一个羟基取代的丙烯酸化合物间的反应可以由下面的方案 II 举例说明。

[0073] 方案 II

[0074]



[0075] 从方案 II 可以看出,丙烯酸酯的羟基和在树枝状聚合物上的异氰酸酯基团形成氨基甲酸酯键以形成具有至少一个未反应的异氰酸酯基团和丙烯酸酯官能团的树枝状聚合物的产物。可对丙烯酸酯的量适当控制以确保至少一些异氰酸酯基团保持未反应。有利地,在终产物中具有未反应的异氰酸酯基团即使在没有辐射源的情况下,对于促进湿固化是有益的。

[0076] 交联剂,如 HDI 三聚体,对树枝状聚合物的外围羟基官能团的反应是化学计量比过量的情况下, R^2 可以不是氢。

[0077] 在这个实施方案中,在反应步骤 (b) 中,起始物料中的丙烯酸酯对异氰酸酯基团的化学计量比可以适当调整以形成具有任意比的异氰酸酯和丙烯酸酯官能团的树枝状聚合物的产物。在一个实施方案中,异氰酸酯对丙烯酸酯官能度的比约 0.01:1 至约 1:0.01; 约 1:0.9 至约 1:0.1; 约 1:10 至约 10:1; 或约 7:1 至约 1:0.5。在某些实施方案中,异氰酸酯对丙烯酸酯的比为约 0.01:1 至约 0.05:1。

[0078] 也可将催化剂添加到交联剂与树枝状聚合物的反应中,交联剂和树枝状聚合物的反应产物与丙烯酸酯的反应中,或者两种反应中均添加,以催化反应。合适的催化剂包括路易斯酸,如辛酸亚锡(锡(II)己酸乙酯),二月桂酸二丁基锡(DBTDL)。

[0079] 本发明所公开的方法可以进一步包括以下步骤,将方案 II 中获得的取代的树枝状聚合物组合物与任意一个或多个下列添加物混合以形成双重可固化树枝状聚合物组合物,添加物选自:(i) 硅烷基固化剂;(ii) 光敏引发剂;或(iii) 多元醇。

[0080] 在一个实施方案中,硅烷基固化剂可以包括甲基丙烯酰氧基和甲氧基硅烷官能度。有利地,甲基丙烯酰氧基可以通过与乙烯基丙烯酸基团共聚合促进随后的固化步骤产出可湿固化甲硅烷基聚合物。同样有利地,甲氧基硅烷官能度可以使聚合物组合物键合无机基材以改善聚合物组合物的粘结性能。值得注意的是,这样的硅烷基固化剂对涂料的应用有益。在一个实施方案中,硅烷基固化剂是 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。一个典型的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷是由 Momentive Performance Materials 以商标 Silquest 销售的一种。在另一个实施方案中,硅烷基固化剂是一个聚醚改性的聚二甲基硅氧烷。硅烷基固化剂还可以作为粘合促进剂。

[0081] 光敏引发剂是在一种与光子交互作用时形成能够引发自由基反应的活性中间体的典型的化合物。示例性的光敏引发剂包括但不限于诸如二苯甲酮,环己基苯基或其混合的化合物。在一个实施方案中,光敏引发剂是 1-羟基环己基苯基甲酮和二苯甲酮的等部分混合物。示例性光敏引发剂可以是由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 以商标 Irgacure® 销售的一种。

[0082] 一种或多种多元醇可以与从步骤 (b) 中获得的树枝状聚合物混合以形成涂料组合物。多元醇可以在环境湿度可能不足以引起固化的情况下用作固化剂。本领域技术人员公知的合适的多元醇可包括聚乙二醇(PEG),聚丙二醇(PPG),聚(四亚甲基醚)二醇,聚酯多元醇,聚丙烯酸酯多元醇和其混合物。

[0083] 一种或多种溶剂可以与从步骤 (b) 中获得的树枝状聚合物混合以形成涂料组合物。合适的溶剂可以包括含有至少一个羟基官能团的溶剂。含有至少一个羟基官能团的示例性溶剂,是由 Eastman 以商标 Texanol 销售的溶剂如 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯。

[0084] 现将公开双重可固化树枝状聚合物的示例性非限定性实施方案。

[0085] 在一个实施方案中,本发明提供的树枝状聚合物具有选自可 UV 固化官能团和可湿固化官能团的外围官能团的混合,其中所述树枝状聚合物包括每个聚合物分子至少总共有 8 到 128 个官能团。在一个实施方案中,可湿固化官能团包括至少一个外围可湿固化官能团。在一个实施方案中,可 UV 固化官能团是丙烯酸酯官能团。在另一个实施方案中,可湿固化官能团是异氰酸酯基团。

[0086] 在一个实施方案中,树枝状聚合物具有通式 1:

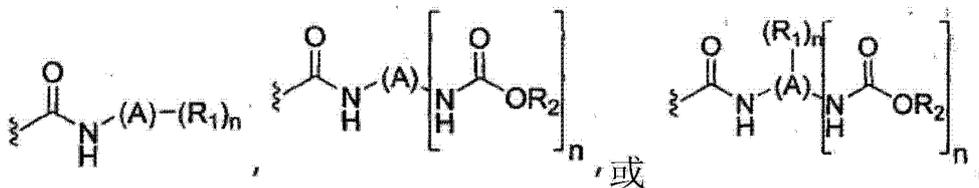
[0087] $D(OR)_x$

[0088] 1

[0089] 其中

[0090] X 是选自 8-128 的整数;D 选自 1-4 代树枝状聚合物;在每种情况下 R 独立地为氢,

[0091]



[0092] 其中在每种情况下 n 是独立地选自 1-10 的整数;A 是交联剂; R_1 是可湿固化基团; R_2 是可 UV 固化基团或 $-D(OR)_{x-1}$;其中,通式 1 中的化合物有至少一个可湿固化基团和至少一个可 UV 固化基团,并且其中至少一个可湿固化官能团是外围的可湿固化官能团。

[0093] 在某些实施方案中,具有通式 1 和 D 的树枝状聚合物是超支化聚合物。在某些实施方案中,超支化聚合物是一种聚酯多元醇。

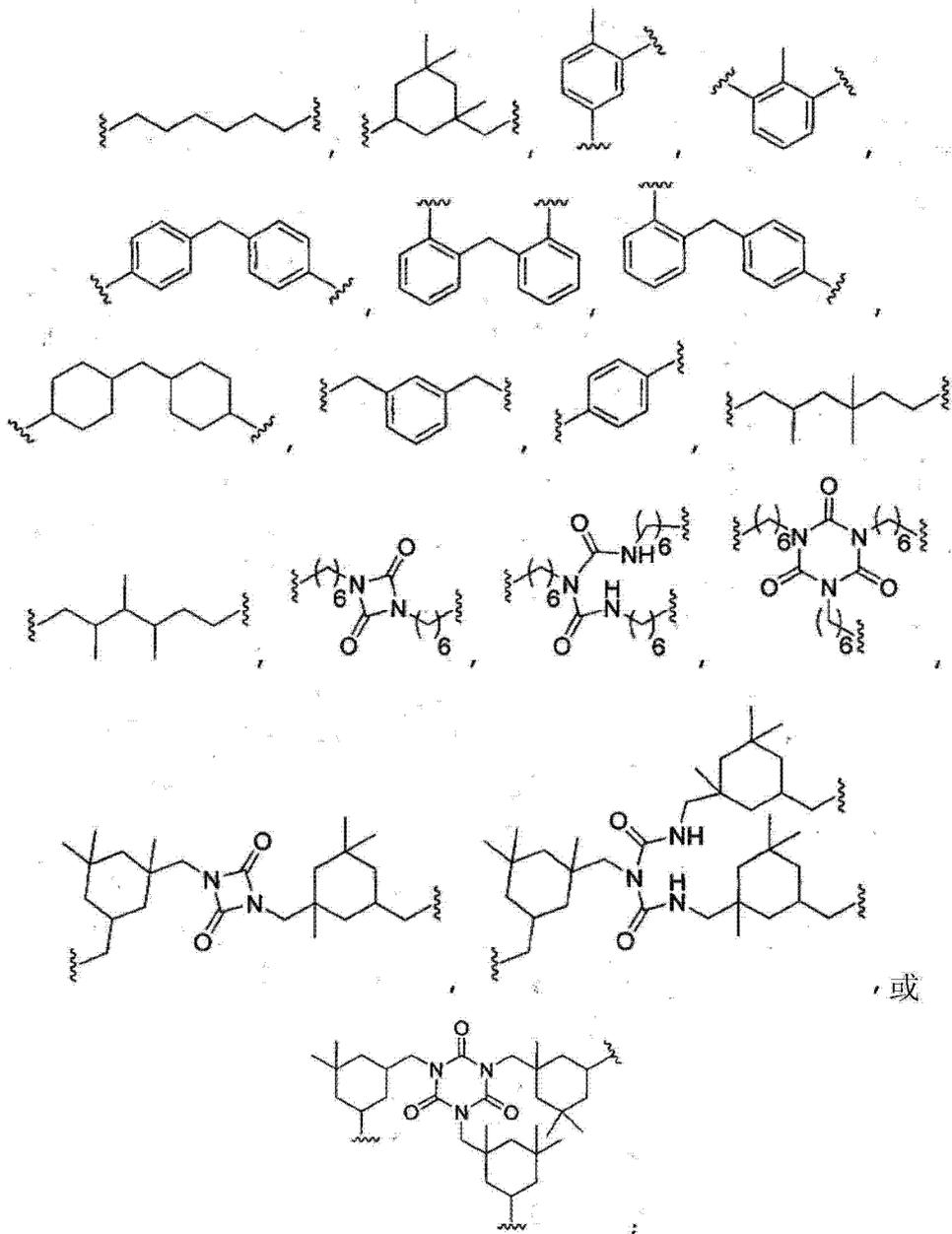
[0094] 某些实施方案涉及上述任一实施方案,其中超支化聚合物是 1、1.5、2、2.5 或 3 代。

[0095] 一个实施方案,有关上述任一实施方案,其中 X 是 16、32 或者 64。

[0096] 某些实施方案涉及上述任一实施方案,其中交联剂源自二异氰酸酯、三异氰酸酯、聚异氰酸酯;或者其二聚体,缩二脲二聚体或异氰脲酸酯三聚体;其中交联剂的至少一个异氰酸酯共价连接到树枝状聚合物的羟基基团上以形成氨基甲酸酯。

[0097] 某些实施方案涉及上述任一实施方案,其中交联剂是

[0098]

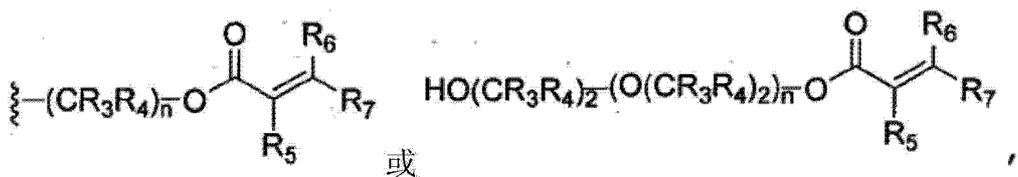


[0099] 和其混合物。

[0100] 某些实施方案涉及上述任一实施方案，其中可 UV 固化基团包括丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，或者苯乙烯。

[0101] 某些实施方案涉及上述任一实施方案，其中可 UV 固化基团是：

[0102]



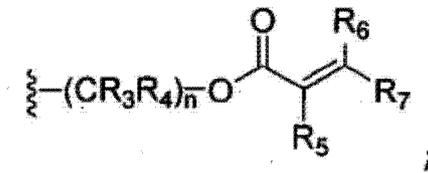
[0103] 其中

[0104] n 是选自 2-10 的整数；R₃和 R₄在每种情况下独立地是氢，烷基，烯基，炔基，环烷基，杂环烷基，芳基，或杂芳基；或者 R₃和 R₄与它们所连合的碳原子一起形成 3-7 元碳环；

R₅, R₆, R₇在每种情况下独立地是氢, 烷基, 烯基, 炔基, 环烷基, 杂环烷基, 芳基, 或杂芳基; 或者 R₅和 R₇与它们所连合的碳原子一起形成 3-7 元碳环; 或者 R₆和 R₇与它们所连合的碳原子一起形成 3-7 元碳环。

[0105] 某些实施方案涉及上述任一实施方案, 其中可 UV 固化基团是

[0106]



[0107] 且 R₅是氢或者甲基, R₆是氢, R₇是氢。

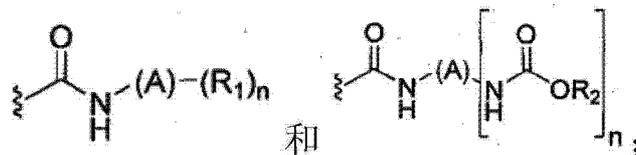
[0108] 某些实施方案涉及上述任一实施方案, 其中可 UV 固化基团, 通过连接到可 UV 固化基团上的醇和交联剂上的至少一个异氰酸酯的反应, 共价连接到交联剂上以形成氨基甲酸酯基团。

[0109] 某些实施方案涉及上述任一实施方案, 其中可湿固化基团是异氰酸酯, 封闭异氰酸酯, 单恶唑烷, 和双恶唑烷。

[0110] 某些实施方案涉及上述任一实施方案, 其中可湿固化基团是异氰酸酯且在交联剂上的至少一个异氰酸酯是可湿固化基团。

[0111] 某些实施方案涉及上述任一实施方案, 其中在每种情况下 R 独立地选自

[0112]

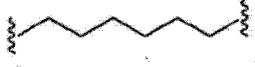
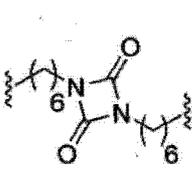
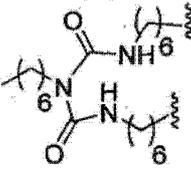
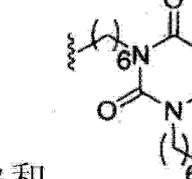


[0113] 且 A 是 

[0114] 某些实施方案涉及上述任一实施方案, 其中在每种情况下 R 独立地选自包括

[0115] $\xi-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-(\text{A})-(\text{R}_1)_n$, $\xi-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-(\text{A})-\left[\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_2\right]_n$, 和 $\xi-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-(\text{A})-\left[\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_2\right]_n$ 的组;

[0116] 且在每种情况下 A 独立地选自包括

[0117] , , , 和  的组。

[0118] 某些实施方案涉及上述任一实施方案, 其中 D 是超支化聚酯多元醇且 X 等于 16、32 或者 64。

[0119] 某些实施方案涉及聚合物组合物,包括上述任一实施方案和下列一个或多个:

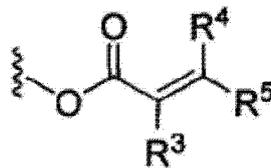
- [0120] (a) 催化剂;
- [0121] (b) 硅烷基固化化合物;
- [0122] (c) 多元醇;
- [0123] (d) 空间受阻胺类光稳定剂;
- [0124] (e) UV 吸收剂;
- [0125] (f) 光敏引发剂;和
- [0126] (g) 包括至少一个羟基官能团的溶剂。

[0127] 在某些实施方案中,包括至少一个羟基官能团的溶剂由 Eastman 以商标 Texanol 销售,如 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯。

[0128] 在一个实施方案中,在树枝状聚合物上连接的可湿固化官能团与可 UV 固化官能团的比可 1:0.9 至 1:0.1。在其他实施方案中,湿固化官能度与 UV 固化官能度的比可以选自包括约 0.01:1, 约 0.05:1, 约 1:0.9, 约 1:0.8, 约 1:0.7, 约 1:0.6, 约 1:0.5, 约 1:0.4, 约 1:0.3, 约 1:0.2 和约 1:0.1 的组。

[0129] 在其他实施方案中,本发明提供的聚合物组合物包括:(a) 具有至少 16-128 个外围官能团的树枝状聚合物,其外围官能团选自包括 $-R^1-NCO$, $-R^1-NHCO-O-(CH_2)_n-R^2$ 的组,其中 n 是从 1-10 的整数, R^1 如以上所定义的, R^2 是丙烯酸酯,或者是 C_{1-10} 的取代的烷基丙烯酸酯,或者是通式 4:

[0130]



4

[0131] 其中, R^3 , R^4 , 和 R^5 在每种情况下独立地选自包括氢,烷基,环烷基,烯基,炔基,杂环烷基,芳基和杂芳基的组;或者 R^3 和 R^4 合在一起形成 5-6 个碳环的环,或者 R^4 和 R^5 合在一起形成 5-6 个碳环的环。在某些实施方案中, R^3 是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。整数 n 可以选自 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或者 10,且可取决于用于将丙烯酸酯官能团引入到树枝状聚合物组合物中的丙烯酸酯化合物的类型。例如,如果在上述方法中丙烯酸羟乙酯 (HEA) 用来与 $-NCO$ 端基的树枝状聚合物反应,则 n 是 2。 R^1-NCO 官能团和 $R^1-NHCO-O-(CH_2)_n-R^2$ 官能团可以提供 1:0.9 到 1:0.1 的数目比。在一个实施方案中, R^1-NCO 官能团与 $R^1-NHCO-O-(CH_2)_n-R^2$ 官能团的数目比为 7:1。

[0132] 聚合物组合物可以进一步包括下列任意一个或多个添加物:催化剂;硅烷基固化化合物;多元醇;和光敏引发剂。示例性添加物如以上所公开。

附图说明

[0133] 所述附图说明公开的实施方案并用于解释该方案的原理。然而应理解为,所述附图近旨在用于说明的目的而非作为限制本发明的限定。

[0134] 图 1a 为与羟基丙烯酸酯反应前的双重可固化树枝状聚合物组合物傅里叶变换红

外图谱 (FTIR)。

[0135] 图 1b 为与羟基丙烯酸酯反应后的双重可固化树枝状聚合物组合物的 FTIR 图谱。

具体实施方式

[0136] 参考图 1, 示出不饱和树枝状聚合物反应前 (图 1a) 和反应后 (图 1b) 的 FTIR 图谱。特别是, 可以看到与羟基丙烯酸酯反应后, $-OH$ 带和 $-NCO$ 带的强度明显降低, 而 $-NH$ 和 $-(C=O)NH$ 带的强度增强。这些特征结果确认了异氰酸酯和羟乙基甲基丙烯酸酯的反应。比较反应之前和之后 $C=C$ 的量, 810cm^{-1} 处的带被选择为特征带, 765cm^{-1} 处的带被选择为内部带。

[0137] 在特征带和内部带 ($A_{810\text{cm}^{-1}}/A_{765\text{cm}^{-1}}$) 之间的吸收比对反应前后计算均是 0.32, 表明在反应中没有出现丙烯酸酯双键的消耗。

[0138] 实施例

[0139] 下面将参考具体实施例进一步详细地描述本发明的非限制性实例, 其不应以任何方式解释为限制本发明的保护范围。

[0140] 在实施例中使用的原料的清单

[0141] 1、Boltorn H40s™: 树枝状聚合物, 有理论上 64 个外围羟基官能团, 分子量约为 5100g/mol 。在有机溶剂中 50% 是固体。

[0142] 2、Desmodur N3600™: 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI), NCO 含量约 23%, 从 Bayer MaterialScience AG 采购。

[0143] 3、Bayhydur XP 2547: 可水分散的, 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI), NCO 当量约为 182, 从 Bayer MaterialScience AG 采购。

[0144] 4、Irgacure® 500™: 光敏引发剂, 包括环己基苯基甲酮和二苯甲酮, 从 Ciba Specialty Chemicals, Inc. 采购。

[0145] 5、BYK302: 聚醚改性的聚二甲基硅氧烷表面活性剂, 从 BYK Chemie 采购。

[0146] 实施例 1

[0147] 制备 $NCO-$ 端基的树枝状聚合物 (BBH40S-SUH)

[0148] 90g Boltorn H40s 和 400g 乙酸丁酯装在配备搅拌器、氮气进口和冷凝装置的四颈烧瓶中。温度在 30 分钟内从室温升高到 90°C 。

[0149] 添加 2.4g 的二月桂酸二丁基锡 (10% 的重量比, 乙酸丁酯中), 然后添加 500g Desmodur N3600。放热反应进行, 反应温度保持在 $89-91^\circ\text{C}$, 持续 20 分钟。

[0150] 实施例 2

[0151] 162.3g 实施例 1 (BBH40S-SUH) 的 $NCO-$ 端基的树枝状聚氨基甲酸酯预聚物装在配备搅拌器、氮气进口和冷凝装置的四颈烧瓶中。烧瓶的温度在 30 分钟内从室温升高到 50°C 。

[0152] 0.2g 的二月桂酸二丁基锡 (10% 的重量比, 乙酸丁酯中) 加入到反应混合液中, 然后是 37.5g 羟乙基甲基丙烯酸酯。放热反应进行, 反应温度保持在 49 至 51°C , 持续 1 个小时。

[0153] 实施例 3

[0154] 168.6g 实施例 1 (BBH40S-SUH) 的 $NCO-$ 端基的树枝状预聚物加入到配备搅拌器、氮

气进口和冷凝装置的四颈反应烧瓶中。温度在 30 分钟内从室温升高到 50°C。

[0155] 加入 0.2g 二月桂酸二丁基锡 (10% 的重量比, 乙酸丁酯中) 然后加入 31.2g 羟乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA)。放热反应随后发生, 反应温度保持在 49 至 51°C, 持续 1 个小时。

[0156] 实施例 4

[0157] 179.1g 实施例 1 (BBH40S-SUH) 的 NCO- 端基的树枝状聚氨基甲酸酯预聚物装在配备搅拌器、氮气进口和冷凝装置的四颈烧瓶中。温度在 30 分钟内从室温升高到 50°C。

[0158] 加入 0.2g 二月桂酸二丁基锡 (10% 的重量比, 乙酸丁酯中), 然后加入 20.7g 羟乙基甲基丙烯酸酯。放热反应随后发生, 反应温度保持在 49 至 51°C, 持续 1 个小时。

[0159] 实施例 1-4 的反应结果总结在下面表 1 中。

[0160] 表 1

[0161]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
NCO:OH 比例	7:1	1:1	1:0.8	1:0.5
非挥发性含量 (wt%)	51.5	68.2	66.2	64.2
游离的 NCO 含量 (wt%):	7.39	1.6	1.8	4.1
粘度 25 °C (cps)	50	660	750	610

[0162] 实施例 5

[0163] 制备可水分散的 NCO- 端基的树枝状聚合物 (BBWUH)

[0164] 90g Boltorn H40s 和 400g 乙酸丁酯装在一个配备搅拌器、氮气进口和冷凝装置的四颈烧瓶中。温度在 30 分钟内从室温升高到 90°C。

[0165] 添加 2.4g 的二月桂酸二丁基锡 (10% 的重量比, 乙酸丁酯中), 然后添加 500g Bayhydur XP2547。放热反应进行, 反应温度保持在 89 至 91°C, 持续 20 分钟。

[0166] 实施例 6

[0167] 156.8g 实施例 5 (BBH40S-WUH) 的 NCO- 端基的树枝状聚氨基甲酸酯预聚物装在配备搅拌器、氮气进口和冷凝装置的四颈烧瓶中。烧瓶的温度在 30 分钟内从室温升高到 50°C。

[0168] 0.2g 的二月桂酸二丁基锡 (10% 的重量比, 乙酸丁酯中) 添加, 然后是 43.0g 羟乙基甲基丙烯酸酯。放热反应进行, 反应温度保持在 49-51°C, 持续 1 个小时。

[0169] 实施例 7

[0170] 163.9g 实施例 5 (BBH40S-WUH) 的 NCO- 端基的树枝状预聚物加入到配备搅拌器、氮气进口和冷凝装置的四颈反应烧瓶中。温度在 30 分钟内从室温升高到 50°C。

[0171] 加入 0.2g 二月桂酸二丁基锡 (10% 的重量比, 乙酸丁酯中), 然后加入 35.9g 羟乙基甲基丙烯酸酯。放热反应随后发生, 反应温度保持在 49-51°C, 持续 1 个小时。

[0172] 实施例 8

[0173] 178.0g 实施例 5 (BBH40S-WUH) 的 NCO- 端基的树枝状聚氨基甲酸酯预聚物装在配

备搅拌器、氮气进口和冷凝装置的四颈烧瓶中。温度在 30 分钟内从室温升高到 50℃。

[0174] 加入 0.2g 二月桂酸二丁基锡 (10% 的重量比, 乙酸丁酯中), 然后加入 21.8g 羟乙基甲基丙烯酸酯。放热反应随后发生, 反应温度保持在 49-51℃, 持续 1 个小时。

[0175] 实施例 5-8 的反应结果总结在下面表 2 中。

[0176] 表 2

[0177]

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
NCO:OH 比例	7:1	1.15:1	1:0.9	1:0.5
非挥发性含量 (wt%)	52.1	67.1	67.0	61.4
游离的 NCO 含量, (wt%):	7.82	0	0.6	3.7
粘度 25 °C, (cps)	50	536	882	364

[0178] 实施例 9

[0179] 基于实施例 2、3、4、6、7 和 8 得到的不饱和的树枝状聚氨基甲酸酯 (UDP) 制备六种不同配方的可紫外线 (UV) 固化漆。它们相应的组合物在表 3 中示出。

[0180] 表 3

[0181]

	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 6	实施例 7	实施例 8
UDP 树脂 (g)	26.66	27.46	28.32	27.09	27.13	29.61
Silquest	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

[0182]

A174NT (g)						
BYK302 (g)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
Irgacure 500 (g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60

[0183] 可以调整每个配方的重量以基本上包含 UDP 树脂的相同固体量 (如, 18.18g)。

[0184] 对比例 10

[0185] 基于有竞争力的超支化聚酯丙烯酸酯低聚物“A”制备对比的可 UV 固化漆。对比漆的组合物在表 4 中示出。

[0186] 表 4

[0187]

成分	以 g 为单位的重量
树脂 A	18.18
Silquest A174NT	1.00
BYK302	0.22
Irgacure 500	0.60
乙酸丁酯	9.50

[0188] 已制备的含乙酸丁酯溶剂的漆涂于 220 目砂光镀锡板上,膜厚度为 100 μ (湿)。在 25 \pm 2 $^{\circ}$ C 和 70 \pm 5% 相对湿度条件下进行性能测试,包含铅笔硬度、耐冲击和附着力。下面是标准测试方法。

[0189] 铅笔硬度 -ASTM D3363-00

[0190] 耐冲击 -G14-88

[0191] 附着力测试 -ASTM D3359-02

[0192] 结果和讨论

[0193] 由实施例 9 中样品 4 和样品 8 制备的聚合物配方用于对比。两种样品中都有游离的异氰酸酯和丙烯酸官能团,且都为双重可固化聚合物系统。

[0194] 在没有 UV 辐射的情况下的测试结果在表 5 中示出,聚合物组合物可以在室温下固化。

[0195] 表 5

[0196]

7 天 室温		
样品	4	8
铅笔硬度 (标记)	HB	3B
耐冲击 (in/lb)	> 160	> 160
划格法附着力 (%面积剥落)	0	0

[0197] 对比测试结果在表 6 中示出,说明与由对比例 10 制得的对比超支化聚酯丙烯酸酯相比,根据本发明制备的双重可固化树枝状聚合物显示改进的铅笔硬度、耐冲击和附着力。

[0198] 表 6

[0199]

3 天 室温固化, 随后 450 秒 UV 辐照							450 秒 UV 辐照
样品	2	3	4	6	7	8	A
铅笔硬度 (标记)	3H	4H	4H	3H	3H	4H	H
耐冲击 (in/lb)	15	22	34	9	14	24	8
划格法附着力 (% 面积剥落)	70	60	15	70	80	70	100

[0200] 应用

[0201] 本发明所公开的用于制备双重可固化树枝状聚合物组合物的方法可以在至少以下几个方面看到实用性:木器涂料,地面涂料,工业 OEM 涂料和塑料涂料。

[0202] 由于其在室温条件下和没有外部辐射源的情况下的湿固化的能力,以本发明所公开的方法制备的双重可固化聚合物组合物克服了传统可 UV 固化组合物的缺点。这提供了改进的灵活性及全面降低能源成本。这也避免了在技术领域遇到的由于不均匀暴露于 UV 辐射下而导致的不均匀固化相关的问题。

[0203] 此外,通过选择合适的亲水聚异氰酸酯作为交联剂,本发明所公开的双重可固化聚合物组合物可为水分散的。结果是,取消有机溶剂的使用,使得所公开的组合物基本上减少或完全避免 VOC 的排放。

[0204] 显然,阅读上述公开的内容后,在不背离本发明的实质和保护范围下,本发明的各种其它变型和改变对本领域技术人员来说是显而易见的,这旨在表明所有这类修饰和改变均在所附权利要求书的保护范围内。

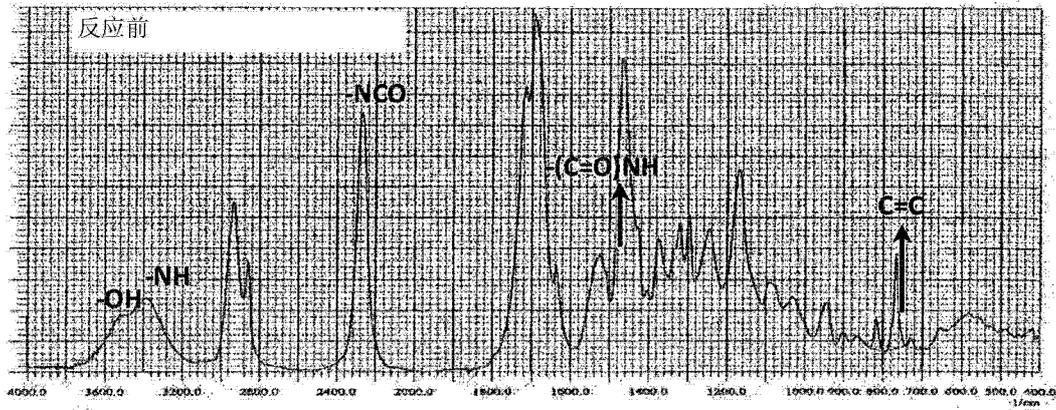


图 1A

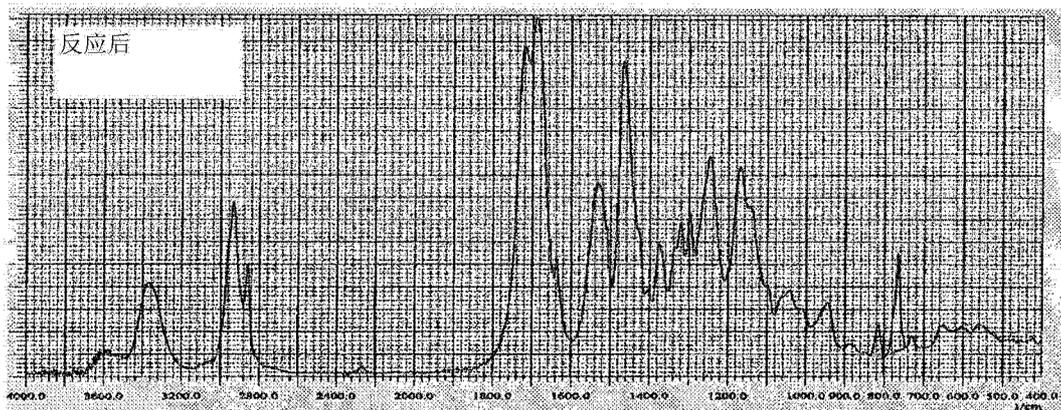


图 1B